



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116438069 A

(43) 申请公布日 2023.07.14

(21) 申请号 202180075946.2

(22) 申请日 2021.10.27

(30) 优先权数据

2020-191462 2020.11.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/039650 2021.10.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/107563 JA 2022.05.27

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 三角润 筱原响子 本间雅登

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 杨宏军

(51) Int.Cl.

B32B 27/04 (2006.01)

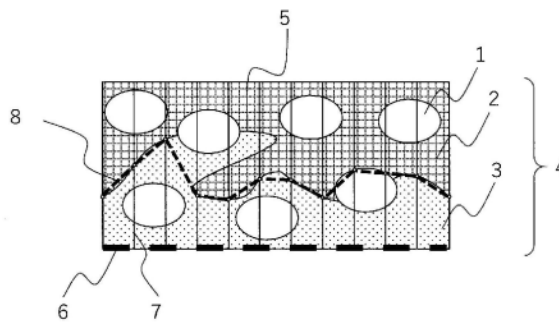
权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

纤维增强树脂及一体化成型品

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种纤维增强树脂，其能介由热塑性树脂与其他部件熔接、并且即使在高温下实施熔接时也不易产生损伤。纤维增强树脂，其包含增强纤维、并且具有环氧树脂固化物区域和形成于表面的热塑性树脂区域，其中，构成前述环氧树脂固化物区域的环氧树脂固化物的芳香环比例为50%以上90%以下。



1. 纤维增强树脂,其包含增强纤维、并且具有环氧树脂固化物区域和形成于表面的热塑性树脂区域,其中,构成环氧树脂固化物的全部分子中的芳香环比例为50%以上90%以下,该环氧树脂固化物是构成所述环氧树脂固化物区域的环氧树脂固化物。

2. 如权利要求1所述的纤维增强树脂,其中,所述环氧树脂固化物区域与所述热塑性树脂区域各自形成层状而邻接。

3. 如权利要求1或2所述的纤维增强树脂,其中,所述增强纤维的导热率为 $3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上 $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下。

4. 如权利要求3所述的纤维增强树脂,其中,所述增强纤维的导热率为 $3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上 $50\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下。

5. 如权利要求1至4中任一项所述的纤维增强树脂,其中,使用通过威廉米法测定的表面自由能为 $10\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上 $50\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下的增强纤维作为所述增强纤维。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的纤维增强树脂,其中,所述环氧树脂固化物是包含具有多环芳香族烃骨架或联苯骨架的环氧树脂的环氧树脂组合物的固化物。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的纤维增强树脂,其中,所述环氧树脂固化物是全部环氧树脂的平均环氧当量为 $160\text{g}/\text{eq.}$ 以上 $255\text{g}/\text{eq.}$ 以下的环氧树脂组合物的固化物。

8. 如权利要求1至7中任一项所述的纤维增强树脂,其中,所述环氧树脂固化物是包含平均活性氢当量为 $55\text{g}/\text{eq.}$ 以上 $100\text{g}/\text{eq.}$ 以下的多胺化合物的环氧树脂组合物的固化物。

9. 如权利要求1至8中任一项所述的纤维增强树脂,其中,所述环氧树脂固化物是将通过 180°C 、120分钟的加热而得到的固化物于 300°C 保持2分钟时的热质量减少率为1.0%以下、且玻璃化转变温度为 180°C 以上 350°C 以下的环氧树脂组合物的固化物。

10. 如权利要求1至9中任一项所述的纤维增强树脂,其中,存在有跨越所述热塑性树脂区域与所述环氧树脂固化物区域的边界面而与这两个树脂区域相接的所述增强纤维。

11. 如权利要求1至10中任一项所述的纤维增强树脂,其中,所述环氧树脂固化物区域与所述热塑性树脂区域的边界面的粗糙度平均长度 R_{Sm} 为 $100\mu\text{m}$ 以下、粗糙度平均高度 R_c 为 $3.5\mu\text{m}$ 以上。

12. 一体化成型品,其是权利要求1至11中任一项所述的纤维增强树脂介由所述热塑性树脂区域与其他部件熔接而成的。

纤维增强树脂及一体化成型品

技术领域

[0001] 本发明涉及纤维增强树脂、以及纤维增强树脂与其他部件熔接而成的一体化成型品。

背景技术

[0002] 对于使用环氧树脂等热固性树脂作为基体、且与碳纤维、玻璃纤维等增强纤维组合而得的纤维增强树脂而言,其不仅轻质,而且强度、刚性等力学特性、耐热性、及耐腐蚀性优异,因此逐渐被应用于航空·航天、汽车、铁路车辆、船舶、土木建筑、体育用品、电子部件等众多领域。另一方面,使用了热固性树脂的纤维增强树脂并不适于复杂的状的成型,为了制造复杂形状的部件、结构体,需要在将比较简单的形状的纤维增强树脂部件成型的基础上,与由该纤维增强树脂同种或不同种的材料形成的其他部件(以下,简称为“其他部件”)一体化。

[0003] 作为将纤维增强树脂与其他部件一体化的方法,采用了螺栓、铆钉、螺钉等机械性接合方法、使用粘接剂的接合方法。然而,由于机械性接合方法需要开孔等预先加工接合部分的工序,因此存在引起制造工序的长时间化及制造成本的增加的问题、由于加工而材料强度降低的问题。在使用粘接剂的接合方法中,由于需要包括粘接剂的准备、粘接剂的涂布操作的粘接工序及固化工序,因此存在引起制造工序的长时间化的问题、在粘接强度方面也难以得到充分的可靠性的问题。

[0004] 作为这样的问题的解决方案,近年来开发出了在使用热固性树脂的纤维增强树脂的表面形成有热塑性树脂层的纤维增强树脂(专利文献1)。这样的纤维增强树脂利用介由热塑性树脂层的熔接而能容易地与其他部件接合。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2004/060658号

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 特别地,在要求耐热性的用途等中,在作为形成了这样的热塑性树脂层的纤维增强树脂的热塑性树脂层而使用超级工程塑料这样的高熔点树脂的情况下,为了与其他部件熔接,需要升温至300℃以上的高温,此时,周边的环氧树脂也将同样地被暴露于300℃以上。由于环氧树脂自300℃附近起具有分解迅速地进行的倾向,因此在实施300℃附近的高温下的熔接的情况下,有产生起因于环氧树脂分解的损伤的风险。

[0010] 本发明的目的在于提供一种能介由热塑性树脂与其他部件熔接、并且即使在实施这样的高温下的熔接的情况下也不易产生损伤的纤维增强树脂。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 为了解决上述课题,本发明的纤维增强树脂是包含增强纤维、并且具有环氧树脂

固化物区域和形成于表面的热塑性树脂区域的纤维增强树脂,其中,构成前述环氧树脂固化物区域的环氧树脂固化物的芳香环比例为50%以上90%以下。

[0013] 发明效果

[0014] 通过使用本发明的纤维增强树脂,在热塑性树脂区域与其他部件的熔接时不易发生损伤,能够制作具有优异的拉伸剪切接合强度的一体化成型品。

附图说明

[0015] [图1]是与本发明的纤维增强树脂的面垂直的截面的示意图,是有助于说明后述的粗糙度平均长度 R_{Sm} 及粗糙度平均高度 R_c 的测定方法的图。

具体实施方式

[0016] 以下,在本说明书中,“~”表示包含其两端的数值的范围。

[0017] 本发明的纤维增强树脂是包含增强纤维、并且具有环氧树脂固化物区域和形成于表面的热塑性树脂区域的纤维增强树脂,其中,构成环氧树脂固化物的全部分子中的芳香环比例为50%以上90%以下,该环氧树脂固化物是构成前述环氧树脂固化物区域的环氧树脂固化物。

[0018] 本发明的纤维增强树脂通过具有形成于表面的热塑性树脂区域而能够使其他部件熔接于表面的热塑性树脂区域,从而制作一体化成型品。需要说明的是,“其他部件”没有特别限定,可举出包含热塑性树脂的部件、由金属材料形成的部件,其他部件也可以是本发明的纤维增强树脂。需要说明的是,有时也将与本发明的纤维增强树脂的表面的热塑性树脂区域熔接而制成一体化成型品时的其他部件称为被粘物。作为这样的热塑性树脂区域中所含的热塑性树脂,没有特别限制,例如可举出:聚酯系树脂(聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、液晶聚酯等)、聚烯烃系树脂(聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等)、苯乙烯系树脂、氨基甲酸酯树脂、以及聚甲醛、聚酰胺系树脂(聚酰胺6、聚酰胺66等脂肪族聚酰胺、半芳香族聚酰胺、脂环式聚酰胺等)、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚苯硫醚、聚苯醚、改性聚苯醚、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚砜、改性聚砜、聚醚砜、聚酮、聚亚芳基醚酮(聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮等)、聚芳酯、聚醚腈、酚系树脂、苯氧基树脂等。此外,这些热塑性树脂也可以是上述树脂的共聚物、改性体、及/或2种以上共混而成的树脂等。其中,从得到耐热性优异的纤维增强树脂的观点考虑,特别优选聚酮、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮等聚亚芳基醚酮、脂环式聚酰胺、半芳香族聚酰胺、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚砜、改性聚砜、聚酰胺酰亚胺。

[0019] 特别地,本发明的纤维增强树脂中,后述的环氧树脂固化物区域与表面的热塑性树脂区域各自形成层状而邻接是优选的。所谓形成层状而邻接是指,例如如图1所示,在与预浸料坯平面方向垂直地切割而得到的截面中,在面方向上连续的热塑性树脂区域2与环氧树脂固化物区域3形成界面5并且密合地存在的状态。在热塑性树脂不是以层状连续的状态、而是以粒子状、纤维状、无纺布状等存在的情况下,在表面中环氧树脂露出的面积的比例增加,最表面中的热塑性树脂的被覆率降低,因此有熔接性降低的倾向。

[0020] 热塑性树脂区域的单位面积重量为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以上时,表现出与被粘物的优异的接合强度,因此优选。热塑性树脂区域的单位面积重量更优选为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 。上限值没有特别限定,

但为了热塑性树脂的量与增强纤维相比不会变得过多、且可得到比强度和比弹性模量优异的纤维增强树脂，热塑性树脂区域的单位面积重量优选为 $500\text{g}/\text{m}^2$ 以下。这里，所谓热塑性树脂区域的单位面积重量，是指每 1m^2 的纤维增强树脂中所含的构成热塑性树脂区域的热塑性树脂的质量(g)。

[0021] 作为本发明的纤维增强树脂中所含的增强纤维，能够使用玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、芳香族聚酰胺纤维、聚芳酰胺纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、硼纤维、玄武岩纤维等。它们可以单独使用，也可以并用2种以上而使用。

[0022] 作为增强纤维，优选使用比重小、高强度、高弹性模量的碳纤维。作为碳纤维的市售品，可举出“Torayca (注册商标)”T800G-24K、“Torayca (注册商标)”T800S-24K、“Torayca (注册商标)”T700G-24K、“Torayca (注册商标)”T700S-24K、“Torayca (注册商标)”T300-3K、“Torayca (注册商标)”T1100G-24K、“Torayca (注册商标)”M30S-18K、“Torayca (注册商标)”M40J-12K、及“Torayca (注册商标)”M60J-6K(以上为东丽(株)制)等。

[0023] 本发明的纤维增强树脂所使用的增强纤维的导热率为 $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下是优选的。若增强纤维的导热率为 $100\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下时，则在熔接时对纤维增强树脂施加热时，传递到纤维增强树脂中的环氧树脂固化物的热量被抑制得低，环氧树脂的热分解被抑制，因此成为优选的方式。具有上述导热率的增强纤维为碳纤维是更优选的。上述导热率更优选为 $50\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下，进一步优选为 $30\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下。对于增强纤维的导热率，下限没有特别限定，若为通常的碳纤维，则下限为 $3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

[0024] 此外，本发明的纤维增强树脂所使用的增强纤维的根据JIS R7608(2007)的树脂含浸线束试验法所测定的线束拉伸强度为 5.5GPa 以上时，可得到除了拉伸强度以外、还具有优异的接合强度的纤维增强树脂，因此优选。若该线束拉伸强度为 5.8GPa 以上，则进一步优选。这里所说的接合强度是指，介由表面的热塑性树脂区域来与其他部件通过熔接而接合时的接合强度，是按照ISO4587:1995(JIS K6850(1994))而求出的拉伸剪切接合强度。

[0025] 这些增强纤维也可以是实施了表面处理的纤维。作为表面处理，有金属的被粘处理、利用偶联剂的处理、利用上浆剂的处理、添加剂的附着处理等。

[0026] 特别地，作为增强纤维，使用通过威廉米法(Wilhelmy法)测定的表面自由能为 $10\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上 $50\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下的增强纤维是优选的。通过控制为该范围，前述增强纤维与前述环氧树脂及前述热塑性树脂表现出高亲和性，在介由表面的热塑性树脂区域与其他部件熔接而接合的情况下，表现出优异的拉伸剪切接合强度。此外，抑制前述增强纤维彼此的聚集，增强纤维在成型品中的分散变得良好，拉伸剪切接合强度的偏差(变异系数)变小。前述增强纤维的表面自由能优选为 $15\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上 $40\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下，更优选为 $18\text{mJ}/\text{m}^2$ 以上 $35\text{mJ}/\text{m}^2$ 以下。作为控制前述增强纤维的表面自由能的方法，有下述方法：对表面进行氧化处理，来调整羧基、羟基这样的含氧官能团的量来进行控制的方法；使单个或多个化合物附着于表面来进行控制的方法。在使多种化合物附着于表面的情况下，也可以将表面自由能高的化合物和表面自由能低的化合物混合并附着。表面自由能可以由分别测定增强纤维对3种溶剂(纯化水、乙二醇、磷酸三甲苯酯)的接触角、然后根据使用欧文斯近似公式(Owens approximation formula)算出表面自由能的方法来进行计算。以下示出步骤，但测定设备、详细的方法并非限定于以下情况。

[0027] 使用DataPhysics公司制DCAT11,首先,从增强纤维束中取出1根单纤维,切成8根长度为 $12 \pm 2\text{mm}$ 的单纤维,然后使单纤维间以 $2 \sim 3\text{mm}$ 而平行地贴附于专用固定器FH12(表面由粘合物涂覆的平板)。之后,将单纤维的前端切齐并设于固定器的DCAT11。如下进行测定:使装有各溶剂的槽以 0.2mm/s 的速度接近8根单纤维的下端,浸渍至距单纤维的前端 5mm 处。之后,以 0.2mm/s 的速度拉起单纤维。将该操作重复4次以上。用电子天秤测定浸渍在液体中时的单纤维所受到的力 F 。使用该值来根据下式算出接触角 θ 。

[0028] $\text{COS}\theta = (8\text{根单纤维所受到的力}F(\text{mN})) / ((8(\text{单纤维的数量}) \times \text{单纤维的周长}(\text{m}) \times \text{溶剂的表面张力}(\text{mJ/m}^2))$

[0029] 需要说明的是,对从3处增强纤维束的不同位置抽出的单纤维实施测定。即,对一个增强纤维束求出合计24根单纤维的接触角的平均值。

[0030] 增强纤维的表面自由能 γ_f 作为表面自由能的极性成分 γ_f^p 、及表面自由能的非极性成分 γ_f^d 之和而被算出。表面自由能的极性成分 γ_f^p 是通过将各液体的表面张力的成分、接触角代入下式所示的欧文斯近似公式(由各溶剂固有的表面张力的极性成分与非极性成分、还有接触角 θ 所构成的式子)并标绘于 X, Y 后,通过利用最小二乘法进行直线拟合时的斜率 a 的平方而求出。表面自由能的非极性成分 γ_f^d 通过截距 b 的平方而求出。增强纤维的表面自由能 γ_f 为斜率 a 的平方与截距 b 的平方之和。

[0031] $Y = a \cdot X + b$

[0032] $X = \sqrt{(\text{溶剂的表面张力的极性成分}(\text{mJ/m}^2))} / \sqrt{(\text{溶剂的表面张力的非极性成分}(\text{mJ/m}^2))}$

[0033] $Y = (1 + \text{COS}\theta) \cdot (\text{溶剂的表面张力的极性成分}(\text{mJ/m}^2)) / 2 \sqrt{(\text{溶剂的表面张力的非极性成分}(\text{mJ/m}^2))}$

[0034] 增强纤维的表面自由能的极性成分 $\gamma_f^p = a^2$

[0035] 增强纤维的表面自由能的非极性成分 $\gamma_f^d = b^2$

[0036] 总的表面自由能 $\gamma_f = a^2 + b^2$ 。

[0037] 各溶剂的表面张力的极性成分及非极性成分如下所述。

[0038] • 纯化水

[0039] 表面张力 72.8mJ/m^2 、极性成分 51.0mJ/m^2 、非极性成分 $21.8(\text{mJ/m}^2)$

[0040] • 乙二醇

[0041] 表面张力 48.0mJ/m^2 、极性成分 19.0mJ/m^2 、非极性成分 $29.0(\text{mJ/m}^2)$

[0042] • 磷酸三甲酚酯

[0043] 表面张力 40.9mJ/m^2 、极性成分 1.7mJ/m^2 、非极性成分 $39.2(\text{mJ/m}^2)$ 。

[0044] 关于增强纤维的形态、排列,可以从:增强纤维沿单向排列的形态;或增强纤维沿单向排列而成的物体的层叠物;或者机织物、针织品、无纺布、毡、编带的形态等中进行适当选择,但为了得到轻质且耐久性处于更高的水平的纤维增强树脂,在各预浸料坯中,为增强纤维沿单向排列而成的长纤维(纤维束)或机织物等连续纤维的形态是优选的。此外,从赋形性及成型时的形状追随性的观点考虑,使用不连续的增强纤维的无纺布或毡的形态也是优选的。

[0045] 本发明的纤维增强树脂的增强纤维的质量含有率优选为30质量%以上90质量%以下,更优选为35质量%以上85质量%以下,进一步优选为40质量%以上80质量%以下。增

强纤维的质量含有率为30质量%以上时,树脂的量与纤维相比不会变得过多,变得容易得到比强度和比弹性模量优异的纤维增强树脂。此外,增强纤维的质量含有率为90质量%以下时,不易产生树脂的含浸不良,所得到的纤维增强树脂的孔隙容易变少。

[0046] 构成本发明的纤维增强树脂的环氧树脂固化物区域的环氧树脂固化物中,芳香环比例为50%以上90%以下。芳香环比例小于50%时,在高温环境下环氧树脂固化物容易热分解,作为纤维增强树脂的压缩强度等力学特性、以及与其他部件熔接时的拉伸剪切接合强度的降低变得显著。芳香环比例为90%以上时,环氧树脂固化物的柔软性受损,因此作为纤维增强树脂的力学特性降低。环氧树脂固化物的芳香环比例为55%以上80%以下更优选。

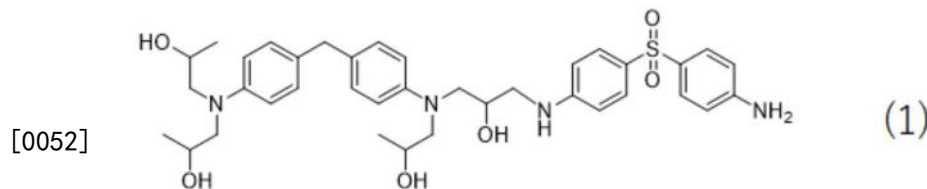
[0047] 本说明书中的环氧树脂固化物的芳香环比例是构成环氧树脂固化物的化学结构中的芳香环的质量比例,通过将“全部化学结构式中的全部芳香环的合计质量”除以“全部化学结构式中的全部分子的合计质量”而算出。需要说明的是,在甲基等取代基存在于芳香环的情况下,芳香环的质量中不含取代基的质量。作为例子,苯的结构以芳香环质量为78.1g/mol来计算,甲苯的结构以芳香环质量为77.1g/mol来计算。

[0048] 在明确了构成作为环氧树脂固化物的固化前的状态的环氧树脂组合物的各化合物的化学结构的情况下,环氧树脂固化物的芳香环比例可以由该化学结构算出。此外,在其不明的情况下,可以通过利用热解气相色谱质谱法鉴定环氧树脂固化物的化学结构来算出。此外,作为例子,在环氧树脂固化物由以下的式(1)和式(2)的化学结构构成、且分别为整体的70%和30%的分子数比例的情况下,环氧树脂固化物的芳香环比例成为:

[0049] $(76.1 \times 4 \times 0.70 + (126.2 + 76.1 \times 2) \times 0.3) /$

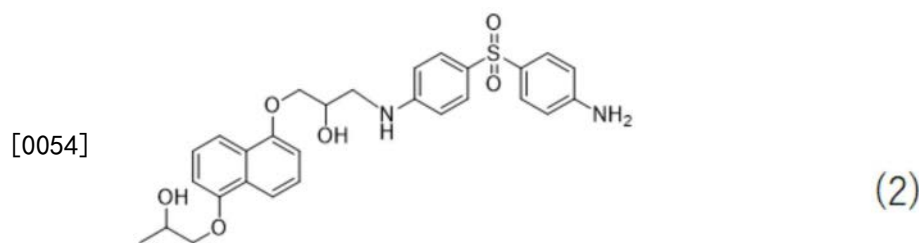
[0050] $(676.9 \times 0.7 + 522.6 \times 0.3) = 47.1\%$ 。

[0051] [化学式1]



分子量: 676.9

[0053] [化学式2]



分子量: 522.6

[0055] 从对高温下的热解的耐性提高的方面考虑优选的是,本发明中的环氧树脂固化物为包含具有多环芳香族烃骨架或联苯骨架的环氧树脂的环氧树脂组合物的固化物。

[0056] 作为具有多环芳香族烃骨架的环氧树脂,有具有萘骨架的环氧树脂、具有蒽骨架的环氧树脂、具有菲骨架的环氧树脂、具有芘骨架的环氧树脂、具有并四苯骨架的环氧树脂

等。作为例子,有亚萘基醚型环氧树脂、萘二醇型环氧树脂、亚甲基二萘酚型环氧树脂、二萘酚型环氧树脂、萘酚苯基芳烷基型环氧树脂、萘酚联苯基芳烷基型环氧树脂、蒽二醇型环氧树脂等。作为具有联苯骨架的环氧树脂,有联苯酚二缩水甘油基醚、苯酚联苯基芳烷基型环氧树脂等。

[0057] 此外,本发明中的环氧树脂固化物是全部的环氧树脂的平均环氧当量为160g/eq.以上255g/eq.以下的环氧树脂组合物的固化物,这对于高温下的热分解的耐性提高和在表现出优异的玻璃化转变温度方面是优选的。平均环氧当量为180g/eq.以上、255g/eq.以下是更优选的。这里,作为例子,在包含环氧树脂1和环氧树脂2这两种成分的情况下,平均环氧当量如下计算。需要说明的是,在本说明书中,环氧当量是指通过JIS K7236(2009)中记载的方法求出的值。

[0058] 平均环氧当量(g/eq.) = (环氧树脂1的质量份数×环氧树脂1的环氧当量+环氧树脂2的质量份数×环氧树脂2的环氧当量)/(环氧树脂1的质量份数+环氧树脂2的质量份数)

[0059] 此外,在含有三种成分以上的环氧树脂的情况下也是同样的计算方式,在含有从环氧树脂1至环氧树脂N的N个环氧树脂成分的情况下,如下进行计算。

[0060] 平均环氧当量(g/eq.) = (环氧树脂1的质量份数×环氧树脂1的环氧当量+环氧树脂2的质量份数×环氧树脂2的环氧当量+•••+环氧树脂N的质量份数×环氧树脂N的环氧当量)/(环氧树脂1的质量份数+环氧树脂2的质量份数+•••+环氧树脂N的质量份数)

[0061] 本发明中的环氧树脂固化物是包含平均活性氢当量为55g/eq.以上100g/eq.以下的多胺化合物的环氧树脂组合物的固化物,由此能提高对于高温下的热分解的耐性,因此优选。本说明书中,所谓多胺化合物,是指具有2个以上的氨基的化合物的统称,例如可举出双氰胺、脂肪族胺化合物、芳香族胺化合物、四甲基胍、硫脲加成胺、羧酸酰肼等。需要说明的是,本说明书中,多胺化合物的活性氢当量是指通过液相色谱质谱法(LC/MS法)来鉴定化学结构及其比例而算出的活性氢当量。这里,作为例子,在包含多胺化合物1和多胺化合物2这两种成分的情况下,平均活性氢当量如下以下计算。

[0062] 平均活性氢当量(g/eq.) = (多胺化合物1的质量份数×多胺化合物的活性氢当量+多胺化合物2的质量份数×多胺化合物2的活性氢当量)/(多胺化合物1的质量份数+多胺化合物2的质量份数)

[0063] 在包含三种成分以上的多胺化合物的情况下,可与上述环氧树脂的情况同样地进行计算。

[0064] 在含有具有多环芳香族烃骨架的环氧树脂或具有联苯骨架的环氧树脂以外的环氧树脂的情况下,作为这样的环氧树脂,例如可以举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等双酚型环氧树脂、四溴代双酚A二缩水甘油基醚等溴化环氧树脂、具有双环戊二烯骨架的环氧树脂、苯酚Novolac型环氧树脂、甲酚Novolac型环氧树脂等Novolac型环氧树脂、N,N,0-三缩水甘油基-间氨基苯酚、N,N,0-三缩水甘油基-对氨基苯酚、N,N,0-三缩水甘油基-4-氨基-3-甲基苯酚、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-亚甲基二苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-2,2'-二乙基-4,4'-亚甲基二苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺、N,N-二缩水甘油基苯胺、N,N-二缩水甘油基-邻甲苯胺等缩水甘油胺型环氧树脂、间苯二酚二缩水甘油基醚、三缩水甘油基异氰脲酸酯等。

[0065] 作为多胺化合物,使用具有2个以上的氨基的芳香族胺化合物,由此可得到良好的反应性和作为固化物的优异的力学特性及耐热性,因此优选。作为具有2个以上的氨基的芳香族胺化合物,例如可举出二氨基二苯基砵、二氨基苯甲酰苯胺、二氨基二苯甲酮、二氨基二苯基甲烷等、以及它们的异构体及脂肪族烃、卤素基团的加成物。

[0066] 本发明的纤维增强树脂中的环氧树脂固化物是将通过180℃、120分钟的加热而得到的固化物于300℃保持2分钟时的热质量减少率为1.0%以下的环氧树脂组合物的固化物是优选的。此外,优选的是,同样的固化物的玻璃化转变温度为180℃以上350℃以下的环氧树脂组合物的固化物。通过使固化物具有这样的特性,在介由纤维增强树脂的表面的热塑性树脂层与其他部件熔接时,能够抑制熔接时的损伤的产生。于300℃保持2分钟时的更优选的热质量减少率为0.7%以下,进一步优选为0.5%以下。

[0067] 环氧树脂固化物的热质量减少率可以基于JIS K7120(1987)而求出。此外,玻璃化转变温度可以基于JIS K7244-7(2007)而求出。

[0068] 本发明的纤维增强树脂中,前述环氧树脂固化物区域与前述热塑性树脂区域的边界面的粗糙度平均长度 RS_m 为100 μm 以下、粗糙度平均高度 R_c 为3.5 μm 以上是优选的。这里,关于前述环氧树脂固化物区域与前述热塑性树脂区域的边界面的粗糙度平均长度 RS_m 及粗糙度平均高度 R_c ,定义为:在与纤维增强树脂平面方向垂直地切割而得到的截面中,两树脂区域密合的界面所形成的界面曲线的由JIS B0601(2001)所定义的粗糙度平均长度 RS_m 及粗糙度平均高度 R_c 。界面曲线的粗糙度平均长度 RS_m 为100 μm 以下时,不仅施加化学性或者/以及物理性的结合力,还施加交织这样的机械性的结合力,环氧树脂固化物区域与包含热塑性树脂的树脂区域不易剥离,因而优选。 RS_m 的下限值没有特别限定,但从避免由应力集中引起的机械性的结合力降低这样的观点考虑,优选为15 μm 以上。此外,通过使界面曲线的粗糙度平均高度 R_c 为3.5 μm 以上,不仅表现出基于交织的机械性的结合力,在边界面上存在的增强纤维与环氧树脂及热塑性树脂化学性或者/以及物理性地结合,环氧树脂固化物区域与包含热塑性树脂的树脂区域的密合力提高,因此优选。作为界面曲线的粗糙度平均高度 R_c 的更优选范围,为增强纤维变得容易与两树脂区域相接且密合力进一步提高的10 μm 以上,特别优选为20 μm 以上。 R_c 的上限值没有特别限定,但从避免由应力集中引起的机械性的结合力降低这样的观点考虑,优选为100 μm 以下。

[0069] 这里,作为界面曲线的粗糙度平均高度 R_c 及粗糙度平均长度 RS_m 的测定方法,可使用已知的方法。例如可举出:由使用X射线CT而取得的截面图像进行测定的方法;由利用能量分散型X射线分光器(EDS)的元素分析映射图像进行测定的方法;或者由利用光学显微镜或者扫描电子显微镜(SEM)或者透射型电子显微镜(TEM)的截面观察图像进行测定的方法。在观察中,环氧树脂及/或热塑性树脂可以经染色以调整对比度。在通过上述任一方法得到的图像中,在500 μm 见方的范围内,对界面曲线的粗糙度平均高度 R_c 及粗糙度平均长度 RS_m 进行测定。

[0070] 使用图1来示出界面曲线的粗糙度平均高度 R_c 及粗糙度平均长度 RS_m 的测定方法的一例(界面曲线要素的测定方法1)。将长方形型的观察图像4的环氧树脂固化物区域侧的端部6作为基准线,从环氧树脂固化物区域3向热塑性树脂区域2以5 μm 间隔描绘垂基线7。标绘出从基准线描绘出的垂基线初次与热塑性树脂区域2相交的点,将连结所标绘出的点而成的线设为界面曲线8。对于得到的界面曲线8,进行基于JIS B0601(2001)的筛选处理,算

出界面曲线8的粗糙度平均高度Rc及粗糙度平均长度RSm。

[0071] 此外,就本发明的纤维增强树脂而言,优选的是,存在跨越前述环氧树脂固化物区域与前述热塑性树脂区域的边界面而与这两个树脂区域相接的增强纤维。存在这样的增强纤维的情况可以通过观察与平面方向垂直地切割而得到的截面而确认。例如,在图1所示的截面的观察图像4中,在热塑性树脂区域2与环氧树脂固化物区域3的边界面5上存在多根增强纤维1。边界面5上的增强纤维1既与热塑性树脂区域2相接,又与环氧树脂固化物区域3相接。这样热塑性树脂及环氧树脂与增强纤维的周围相接的状态,可以说是增强纤维“跨越边界面而与这两个树脂区域相接”的状态。

[0072] 通过存在跨越环氧树脂固化物区域与热塑性树脂区域的边界面而与这两个树脂区域相接的增强纤维,从而热塑性树脂区域的强度提高,接合强度提高。此外,通过跨越边界面而存在的增强纤维与加热固化后的环氧树脂固化物及热塑性树脂化学性或者/以及物理性地结合,从而加热固化后的环氧树脂固化物区域与热塑性树脂区域的密合力也会提高,接合强度提高。

[0073] 对于本发明的纤维增强树脂,为了提高耐冲击性,可以在环氧树脂固化物或热塑性树脂中添加弹性体或橡胶成分。此外,根据用途等,在不损害本发明的目的的范围,环氧树脂固化物或热塑性树脂也可以适当含有其他填充材料、添加剂。作为它们的例子,可举出:无机填充材料、阻燃剂、导电性赋予剂、成核剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、振动阻尼剂、抗菌剂、防虫剂、除臭剂、防着色剂、热稳定剂、脱模剂、抗静电剂、增塑剂、润滑剂、着色剂、颜料、染料、发泡剂、消泡剂、偶联剂等。

[0074] 本发明的纤维增强树脂的制法的一例是通过下述方法制造的:使用包含环氧树脂固化物的固化前的环氧树脂组合物和增强纤维、且在表面具有热塑性树脂区域的预浸料坯,根据需要对与其他预浸料坯一同层叠而得的预制件进行加压·加热而使其固化的方法。对于进行加压·加热的方法,例如可以使用压制成型法、高压釜成型法、袋模成型法、包带缠绕法、内压成型法、手糊成型法。作为本发明的纤维增强树脂的其他制法的例子,可以采用长丝缠绕法、拉挤成型法、树脂注射成型法、树脂传递成型法等。

[0075] 此外,本发明的一体化成型品是本发明的纤维增强树脂介由前述热塑性树脂区域与其他部件熔接而成的,通过为介由热塑性树脂区域与其他部件熔接而成的成型品,从而纤维增强树脂部分与其他部件的粘接部位具有优异的拉伸剪切接合强度。

[0076] 实施例

[0077] 以下,利用实施例来详细地说明本发明。但是,本发明的范围并不限于这些实施例。需要说明的是,对于组成比的单位“份”而言,只要没有特别注释则是指质量份。此外,对于各种测定而言,只要没有特别注释,则在温度23℃、相对湿度50%的环境下进行。

[0078] <实施例及比较例中使用的材料>

[0079] [环氧树脂]

[0080] • 亚萘基醚型环氧树脂(“EPICLON”(注册商标)HP-6000、DIC(株)制、环氧当量:250g/eq.)

[0081] • 联苯基芳烷基型环氧树脂(NC-3000、日本化药(株)制、环氧当量:275g/eq.)

[0082] • 四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷(“Sumiepoxy”(注册商标)ELM434、住友化学(株)制、环氧当量:120g/eq.)

[0083] • 双酚F型环氧树脂 (“EPICLON” (注册商标) 830、DIC (株) 制、环氧当量:172 (g/eq.))

[0084] • 萘酚苯基芳烷基型环氧树脂型环氧树脂 (NC-7000L、日本化药 (株) 制、环氧当量:230g/eq.)。

[0085] [多胺化合物]

[0086] • 4,4'-二氨基二苯基砒 (Seikacure S、和歌山精化工业 (株) 制、活性氢当量:62g/eq.)。

[0087] [粘度调节剂(可溶于环氧树脂的热塑性树脂)]

[0088] • 聚醚砒 (“Sumikaexcel” (注册商标) PES5003P住友化学 (株) 制)。

[0089] [增强纤维]

[0090] 参照日本特开2010-255168号公报,将共聚有衣康酸的丙烯腈共聚物进行纺丝・烧成,由此得到导热率不同的碳纤维1~4(上浆剂涂布前)。制作将上浆剂用化合物1与丙酮混合、溶解而成的1质量%的溶液,利用浸渍法将各化合物涂布于上述碳纤维1~4,然后进行210℃、90秒热处理,以各化合物的附着量相对于各化合物所附着的碳纤维100质量份而言成为0.5质量份的方式进行调整,由此得到表面自由能为20mJ/m²的碳纤维1~4。各碳纤维的特性如下。

[0091] • 碳纤维1:线束拉伸强度5.9GPa、线束拉伸弹性模量294GPa、导热率10W/(m·K)

[0092] • 碳纤维2:线束拉伸强度5.5GPa、线束拉伸弹性模量294GPa、导热率22W/(m·K)

[0093] • 碳纤维3:线束拉伸强度4.4GPa、线束拉伸弹性模量377GPa、导热率69W/(m·K)

[0094] • 碳纤维4:线束拉伸强度4.1GPa、线束拉伸弹性模量475GPa、导热率105W/(m·K)

[0095] 此外,通过与上述同样的方法使上浆剂用化合物2~6分别附着于碳纤维1(上浆剂涂布前),得到表面自由能不同的碳纤维。

[0096] 用于各碳纤维的上浆剂用化合物及上浆剂涂布后的表面自由能如下。

[0097] • 上浆剂用化合物1:聚乙二醇二缩水甘油基醚 (“Denacol” (注册商标) EX-841、Nagase ChemteX Corporation制)、表面自由能:20mJ/m²

[0098] • 上浆剂用化合物2:双酚A型二缩水甘油基醚 (“jER” (注册商标) 828、Mitsubishi Chemical Corporation制)、表面自由能:9mJ/m²

[0099] • 上浆剂用化合物3:山梨醇聚缩水甘油醚 (“Denacol” (注册商标) EX-614B、Nagase ChemteX Corporation制)、表面自由能:32mJ/m²

[0100] • 上浆剂用化合物4:双酚A环氧丙烷24摩尔加成物、表面自由能:18mJ/m²

[0101] • 上浆剂用化合物5:聚烯丙基胺 (PAA-01、(株)日本触媒公司制)、表面自由能:32mJ/m²

[0102] • 上浆剂用化合物6:聚乙烯亚胺 (SP-012、(株)日本触媒公司制)、表面自由能:33mJ/m²

[0103] [热塑性树脂]

[0104] • PPS:由聚苯硫醚 (“Torelina” (注册商标) A900 (东丽 (株) 公司制、熔点278℃、玻璃化转变温度92℃) 形成的单位面积重量为120g/m²的膜

[0105] • PEEK:由聚醚醚酮 (PEEK 450G (Vitrex公司制、熔点343℃、玻璃化转变温度143℃) 形成的单位面积重量为120g/m²的膜

[0106] • PEKK:由聚醚酮酮(“KEPSTAN”(注册商标)6002(Arkema公司制、熔点300℃、玻璃化转变温度160℃))形成的单位面积重量为120g/m²的膜

[0107] • PEI:由聚醚酰亚胺(“ULTEM”(注册商标)1010SABIC公司制、玻璃化转变温度217℃)形成的单位面积重量为120g/m²的膜

[0108] • 半芳香族PA:由聚酰胺6T(熔点320℃、玻璃化转变温度125℃))形成的单位面积重量为120g/m²的膜。

[0109] 需要说明的是,热塑性树脂的熔点基于JIS K7121(2012)、使用差示扫描量热计(DSC)来测定。在混合物等中观测到多个熔点的情况下,采用最高的熔点作为该热塑性树脂的熔点。

[0110] <评价方法>

[0111] [环氧树脂固化物特性]

[0112] 将由后述的各参考例制备的环氧树脂组合物注入模具,在热风干燥机中,从30℃以1.5℃/分钟的速度升温至180℃,加热固化120分钟后,以2.5℃/分钟的速度降温至30℃,制作了厚度2mm的板状的环氧树脂固化物。

[0113] 从由上述的方法制作的树脂固化物板中,切出宽度12.7mm、长度45mm的试验片,将试验片在60℃真空烘箱中干燥24小时,按照JIS K7244-7(2007),利用动态粘弹性试验得到储能弹性模量曲线,在上述储能弹性模量曲线中,将玻璃状态下的切线与转变状态下的切线的交点处的温度的值设为玻璃化转变温度。

[0114] 此外,将由上述的方法制作的板状的树脂固化物粉碎,采集评价试样约10mg,使用热重量差示热分析装置,按照JIS K7120(1987)进行热质量减少率的测定。此外,在全部测定中,流入气体均使用空气。关于从室温升温至300℃以及从室温升温至350℃时的热质量减少率的评价,在升温速度:50℃/分钟、测定温度范围:25℃~400℃的条件下进行测定,测定到达300℃或350℃时的质量减少率。在等温测定中,从200℃起进行升温,到达300℃后,于300℃保持2分钟,测定热质量减少率。

[0115] [纤维增强树脂的结构观察]

[0116] 在与平面方向垂直地切割纤维增强树脂而得到的观察截面中,使用光学显微镜,拍摄1000倍的图像。在得到的图像中,若增强纤维存在于热塑性树脂区域与环氧树脂固化物区域的边界面、且该增强纤维既与热塑性树脂区域相接、又与环氧树脂固化物区域相接,则作为存在“跨越边界面的方式而与两树脂区域相接的增强纤维”的状态。在得到的图像中的任意的500μm见方的观察范围中,利用前述界面曲线要素的测定方法1对所得到的界面曲线要素的由JIS B0601(2001)定义的粗糙度平均长度RSm及粗糙度平均高度Rc进行测定。

[0117] [纤维增强树脂的压缩强度]

[0118] 按照SACMA-SRM 1R-94将翼片(tab)粘接至纤维增强树脂之后,以增强纤维轴向作为试验片的长度方向,切出长度80mm、宽度15mm的矩形试验片。将得到的试验片在60℃的真空烘箱中干燥24小时后,在以下3种测定条件下,按照SACMA-SRM 1R-94,使用材料万能试验机(Instron Japan Company, Ltd制、“Instron”(注册商标)5565型P8564)来测定压缩强度。

[0119] 1) 不进行试验片的处理,在23℃环境下实施压缩强度测定。(未处理条件)

[0120] 2) 进行了用保持于300℃的热板夹持试验片2分钟的高温暴露处理之后,在23℃环

境下实施压缩强度测定。

[0121] 3) 进行了在71℃热水中浸渍14天的吸水处理之后,在120℃的高温环境下实施压缩强度测定。

[0122] 基于上述2)的测定结果,如下进行评价。将结果示于表2~6。

[0123] 1.4GPa以上:A

[0124] 1.2GPa以上且小于1.4GPa:B

[0125] 1.0GPa以上且小于1.2GPa:C

[0126] 小于1.0GPa:D(不合格)

[0127] 此外,基于上述3)的测定结果,如下进行评价。将结果示于表2~6。

[0128] 1.2GPa以上:A

[0129] 1.0GPa以上且小于1.2GPa:B

[0130] 0.8GPa以上且小于1.0GPa:C

[0131] 小于0.8GPa:D(不合格)

[0132] [一体化成型品的拉伸剪切接合强度]

[0133] 按照ISO4587:1995(JIS K6850(1994))将翼片粘接至制成的一体化成型品,以宽度25mm进行切割,由此得到目标试验片。

[0134] 将得到的试验片在真空烘箱中干燥24小时,基于ISO4587:1995(JIS K6850(1994)),在环境温度23℃的条件下测定拉伸剪切接合强度,基于测定结果,如下进行评价。变异系数是由拉伸剪切接合强度的5次测定结果求出标准偏差和平均值、并将标准偏差除以平均值而算出的。将结果示于表2~6。

[0135] 28MPa以上:A

[0136] 25MPa以上且小于28MPa:B

[0137] 20MPa以上且小于25MPa:C

[0138] 小于20MPa:D(不合格)。

[0139] <参考例1~7:环氧树脂组合物的制备>

[0140] 在混炼装置中投入表1中记载的环氧树脂、多胺化合物及粘度调节剂,进行加热混炼,使粘度调节剂溶解。需要说明的是,对于表1中的针对这些组成的数字表示以全部的环氧树脂为100质量份时的质量份。接下来,在保持持续混炼的状态下降温至100℃以下的温度,加入从表1中记载的多胺化合物及其他固化剂中适当选择出的物质并搅拌,得到成为参考例1~7的环氧树脂组合物。

[0141] [表1]

[0142]

[表1]

	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7
环氧树脂 /环氧当量(g/eq)	EPICLON HP - 6000 / 250	50	35	100			20
	NC - 3000 / 275	50					
	ELM434 / 120	50	65		50	50	80
	EPICLON830 / 172					50	
	NC - 7000L / 230						
多胺化合物	4,4' - 二氨基二苯基砒	38	42	25	39	44	46
	PES5003P	10	10	10	10	10	10
粘度调节剂							
芳香环比例 (wt%)	54	55	51	64	51	49	48
平均环氧当量 (g/eq.)	185	198	166	250	175	146	146
平均活性氢当量 (g/eq.)	62	62	62	62	62	62	62
环氧树脂 固化物特性	玻璃化转变温度 (°C)	214	197	220	199	191	228
	室温→300°C热质量减少率 (%)	0.68	0.89	0.93	0.37	0.90	1.25
	室温→350°C热质量减少率 (%)	1.14	1.57	1.65	0.50	1.62	2.27
	300°C保持2分钟后的热质量减少率 (%)	0.38	0.53	0.77	0.07	0.71	1.14

[0143] <纤维增强树脂·一体化成型品的制作>

[0144] [实施例1~5、比较例1、2:环氧树脂固化物的芳香环比例的影响]

[0145] 使用刮刀涂布机,将参考例1~7的环氧树脂组合物以 $100\text{g}/\text{m}^2$ 的树脂单位面积重量涂覆于脱模纸上,制作了环氧树脂膜。在拉出将碳纤维1(已涂布上浆剂用化合物1)沿单向排列而成的增强纤维片(单位面积重量为 $193\text{g}/\text{m}^2$)并使其沿单向移动的同时,将由热塑性树脂(PPS)形成的单位面积重量为 $120\text{g}/\text{m}^2$ 的树脂片配置在该增强纤维片上,用IR加热器进行加热而使热塑性树脂熔融,并使其附着于增强纤维片单面的整个面。然后,用表面温度被保持在比热塑性树脂的熔点低 100°C 的温度的夹持辊进行加压,使PPS含浸于增强纤维片,进行冷却,得到中间体。接着,在上述中间体中的与含浸有热塑性树脂的相反的表面叠置上述环氧树脂膜,在利用热辊进行加热加压的同时使环氧树脂组合物含浸于中间体,得到预浸料坯[I]。

[0146] 使用刮刀涂布机,将参考例1~7的环氧树脂组合物以 $50\text{g}/\text{m}^2$ 的树脂单位面积重量涂覆于脱模纸上,制作了环氧树脂膜。将该环氧树脂膜叠合在将碳纤维1沿单向并丝而成的增强纤维片(单位面积重量为 $193\text{g}/\text{m}^2$)的两侧,使用热辊进行加热加压的同时使环氧树脂组合物含浸于增强纤维,得到预浸料坯[II]。

[0147] 将如上所述制作而成的预浸料坯[I]及[II]切割成规定的大小,得到2片预浸料坯[I]和4片预浸料坯[II]。以两面各自的最外层的2片为预浸料坯[I]、在中间夹着预浸料坯[II]、以全部成为相同的增强纤维方向的方式将共计6片层叠,制作预制件。此时,以预制件的两面各自的最外层的2片成为预浸料坯[I]的方式、且预制件的两面的表层成为热塑性树脂(PPS)层的方式进行层叠。即,以2片预浸料坯[I]夹持4片预浸料坯[II]的方式、且预浸料坯[I]的含浸有PPS的面成为外侧的方式进行配置。将该预制件设置于压制成型模具,根据需要使用夹具、间隔件,在维持该形状的状态下用压制机施加 0.6MPa 的压力,于 180°C 加热120分钟,由此得到压缩强度评价及截面观察用的纤维增强树脂。

[0148] 将如上所述制作而成的预浸料坯[I]及[II]切割成规定的大小,得到2片预浸料坯[I]和6片预浸料坯[II]。将增强纤维的轴向设为 0° ,将轴正交方向定义为 90° ,以 $[0^\circ/90^\circ]_{2s}$ (符号s表示镜面对称)进行层叠来制作预制件。此时,以预制件的两面各自的最外层的2片成为预浸料坯[I]的方式、且预制件的两面的表层成为热塑性树脂(PPS)层的方式进行层叠。即,以2片预浸料坯[I]夹持6片预浸料坯[II]的方式、且预浸料坯[I]的含浸有PPS的面成为外侧的方式进行配置。将该预制件设置于压制成型模具,根据需要使用夹具、间隔件,在维持该形状的状态下用压制机施加 0.6MPa 的压力,于 180°C 加热120分钟,由此得到拉伸剪切接合强度评价用的纤维增强树脂。

[0149] 此外,以 0° 方向为试验片的长度方向,将拉伸剪切接合强度评价用的所得纤维增强树脂切成2片宽度 250mm 、长度 92.5mm 的形状,在真空烘箱中干燥24小时。之后,将切成宽度 250mm 、长度 92.5mm 的形状的2片板以 0° 方向为长度方向、以宽度 $250\text{mm}\times$ 长度 12.5mm 的方式进行叠合,于 300°C 施加 3MPa 的压力,保持2分钟,从而将重合的面熔接,得到拉伸剪切接合强度评价用的一体化成型品。

[0150] 将纤维增强树脂、一体化成型品的物性等评价结果示于表2。

[0151] [表2]

[0152]

[表 2]

环氧树脂组合物		参考例编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
芳香环比例 (%)		54	55	51	64	51	64	49	48
热塑性树脂									
增强纤维									
碳纤维 1									
存在									
纤维增强树脂	跨越界面而与两树脂区域相接的增强纤维								
	边界的粗糙度平均长度 RSm (μm)	48	49	48	46	47	45	46	46
	边界的粗糙度平均高度 Rc (μm)	21	22	22	22	22	24	26	26
纤维增强树脂	1) 压缩强度 (未处理条件) (GPa)	1.62	1.58	1.64	1.60	1.58	1.56	1.65	1.65
	120°C	9.1					9.1		
	2) 300°C 暴露后的压缩强度 (GPa)	A	A	A	A	A	D	D	D
纤维增强树脂	300°C 暴露后的压缩强度/未处理压缩强度 (%)	1.58	1.51	1.50	1.60	1.47	0.55	0.60	0.60
	3) 吸水后的 120°C 压缩强度 (GPa)	98	96	91	100	93	35	36	36
	吸水后的 120°C 压缩强度 (GPa)	A	B	A	A	B	B	B	B
一体化成型品	拉伸剪切强度 (MPa)	1.22	1.15	1.20	1.28	1.13	1.16	1.15	1.15
	拉伸剪切强度的变异系数(CV) (%)	B	B	B	B	B	D	D	D
		27.1	26.9	26.7	27.3	26.2	18.6	19.2	19.2
	4.7	4.9	4.9	4.7	5.2	5.2	5.2	5.4	

[0153] [实施例6~8:增强纤维的导热率的影响]

[0154] 使用参考例1的环氧树脂组合物,将构成增强纤维片的碳纤维种类如表3中记载的

进行变更,除此以外,与实施例1同样地操作,得到纤维增强树脂及一体化成型品。

[0155] 将纤维增强树脂、一体化成型品的物性等评价结果与实施例1的评价结果一并示于表3。

[0156] [表3]

[0157]

[表 3]

		实施例 1	实施例 6	实施例 7	实施例 8
环氧树脂组合物		参考例 1			
热塑性树脂		PPS			
增强纤维	增强纤维 导热率 (mJ/m ²)	碳纤维 1	碳纤维 2	碳纤维 3	碳纤维 4
纤维增强 树脂	1)压缩强度 (未处理条件) (GPa) 120°C	1.62 9.1	1.44	1.32 9.1	1.18 9.1
	2)300°C暴露后的压缩强度 (GPa)	A 1.58	B 1.35	C 1.18	C 1.02
	3)300°C暴露后的压缩强度/未处理压缩强度 (%)	98	94	89	86
一体化成 型品	吸水后的 120°C/压缩强度 (GPa)	A 1.22	B 1.10	B 1.03	C 0.85
	拉伸剪切合强度 (MPa)	B 27.1	B 26.4	B 25.3	C 23.8
	拉伸剪切合强度的变异系数(CV) (%)	4.7	5.1	5.5	5.8

[0158] [实施例9~12、比较例3、4:热塑性树脂种类的影响]

[0159] 使用参考例1、6及7的环氧树脂组合物,将热塑性树脂种类如表4中记载的进行变更,与此相伴,将得到一体化成型品时的熔接温度也如表4进行变更。除此以外,与实施例1同样地操作,得到纤维增强树脂及一体化成型品。

[0160] 将纤维增强树脂、一体化成型品的物性等评价结果与实施例1的评价结果一并示于表4。

[0161] [表4]

[0162]

[表 4]

环氧树脂组合物	实施例 I	实施例 9	实施例 10 参考例 I		实施例 II	实施例 12	比较例 3	比较例 4
	PPS	PEEK	PEKK	PEI	半芳香族 PA	PEEK	参考例 6	参考例 7
热塑性树脂	碳纤维 I							
增强纤维	存在							
纤维增强树脂	跨越界面而与两树脂区域相接的增强纤维							
	50	47	42	47	44	44	44	48
	22	21	23	22	22	22	23	23
	1.62	1.63	1.63	1.62	1.61	1.61	1.58	1.65
	A	A	A	A	A	A	D	D
	1.58	1.60	1.60	1.59	1.58	1.58	0.57	0.59
	98	98	98	98	98	98	36	36
	A	A	A	A	A	A	B	B
	1.22	1.23	1.23	1.22	1.21	1.18	1.18	1.18
	300	360	320	300	320	360	360	320
	B	A	A	A	A	D	D	D
	27.1	30.4	30.1	29.1	30.1	15.2	16.3	16.3
	4.7	4.8	4.7	4.7	4.7	5.0	5.3	5.3

[0163] [实施例13:跨越环氧树脂固化物区域和热塑性树脂区域的增强纤维的影响]

[0164] 实施例13的不存在跨越界面而与两树脂区域相接的增强纤维的纤维增强树脂

通过以下方法进行制作。将使用参考例1的环氧树脂组合物、并通过与实施例1同样的方法制作的预浸料坯[II]切成规定的大小,以全部成为同一增强纤维方向的方式层叠共计6片,然后在两表面贴附PPS的单位面积重量为120g/m²的膜,制作了预制件。之后,与实施例1同样地操作,用压制机进行加热加压,得到压缩强度评价及截面观察用的纤维增强树脂。

[0165] 将由上述得到的预浸料坯[II]切成规定的大小,将增强纤维的轴向设为0°,将轴正交方向定义为90°,以[0°/90°]_{2s}(符号s表示镜面对称)进行层叠后,在两表面贴附PPS的单位面积重量为120g/m²的膜,制作了预制件。之后,与实施例1同样地操作,用压制机进行加热加压,得到拉伸剪切接合强度评价用的纤维增强树脂后,通过与实施例1同样的方法进行熔接,得到一体化成型品。

[0166] 将纤维增强树脂、一体化成型品的物性等评价结果与实施例1的评价结果一并示于表5。

[0167] [表5]

[0168] [表5]

		实施例 1	实施例 13
环氧树脂组合物		参考例 1	
热塑性树脂		PPS	
增强纤维		碳纤维 1	
[0169] 纤维增强树脂	跨越边界面而与两树脂区域相接的增强纤维	存在	无
	边界面的粗糙度平均长度 RSm (μm)	46	181
	边界面的粗糙度平均高度 Rc (μm)	24	2
一体化成型品	熔接温度 (°C)	300	
	保持时间 (分钟)	2	
	拉伸剪切接合强度 (MPa)	B	C
		27.1	21.2
拉伸剪切接合强度的变异系数(CV) (%)	4.7	4.8	

[0170] [实施例14~18:增强纤维的表面自由能的影响]

[0171] 使用参考例1的环氧树脂组合物,将构成增强纤维片的碳纤维种类如表6中记载的进行变更,除此以外,与实施例1同样地操作,得到纤维增强树脂及一体化成型品。

[0172] 将纤维增强树脂、一体化成型品的物性等评价结果与实施例1的评价结果一并示于表6。

[0173] [表6]

[0174]

[表 6]

		实施例 1	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
环氧树脂组合物		参考例 1					
热塑性树脂		PPS					
增强纤维		碳纤维 1					
上浆剂用化合物		上浆剂 1	上浆剂 2	上浆剂 3	上浆剂 4	上浆剂 5	上浆剂 6
表面自由能 (mJ/m ²)		20	9	32	18	32	33
1) 压缩强度 (未处理条件) (GPa)		1.62	1.61	1.63	1.61	1.62	1.62
120°C		9.1	9.1		9.1	9.1	9.1
2) 300°C 暴露后的压缩强度 (GPa)		A	A	A	A	A	A
300°C 暴露后的压缩强度/未处理压缩强度 (%)		1.58	1.57	1.59	1.57	1.58	1.58
3) 吸水后的 120°C 压缩强度 (GPa)		98	98	98	98	98	98
拉伸剪切强度 (MPa)		A	A	A	A	A	A
拉伸剪切强度的变异系数(CV) (%)		1.22	1.21	1.23	1.21	1.22	1.22
		B	C	A	B	A	A
		27.1	23.5	31.2	25.8	29.8	30.5
		4.7	9.3	4.5	7.2	5.1	5.4

[0175] 附图标记说明

[0176] 1: 增强纤维

[0177] 2: 热塑性树脂区域

- [0178] 3:环氧树脂固化物区域
- [0179] 4:观察图像
- [0180] 5:边界面
- [0181] 6:基准线
- [0182] 7:垂基线
- [0183] 8:界面曲线

