

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5321464号
(P5321464)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8G 59/20 (2006.01)	CO8G 59/20	
CO8G 59/44 (2006.01)	CO8G 59/44	
CO8G 59/50 (2006.01)	CO8G 59/50	
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24	CFC
CO8J 5/04 (2006.01)	CO8J 5/04	

請求項の数 9 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2009-532075 (P2009-532075)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成21年2月26日 (2009. 2. 26)	(74) 代理人	100089118 弁理士 酒井 宏明
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/053500	(74) 代理人	100113398 弁理士 寺崎 直
(87) 国際公開番号	W02009/107697	(72) 発明者	富岡 伸之 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社 名古屋事業場内
(87) 国際公開日	平成21年9月3日 (2009. 9. 3)	(72) 発明者	本田 史郎 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東 レ株式会社 愛媛工場内
審査請求日	平成23年10月3日 (2011. 10. 3)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-43904 (P2008-43904)		
(32) 優先日	平成20年2月26日 (2008. 2. 26)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記 [A]、[B]、[C]、[D] を、下記式 (1) ~ (4) を満たす含有比で含むエポキシ樹脂組成物。

[A] 分子量が 1500 以上であるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

[B] 構造ユニットとしての溶解性パラメータ値が、[A] の構造ユニットとしての溶解性パラメータ値より $1.5 \sim 6.5 \left(\text{cal} / \text{cm}^3 \right)^{1/2}$ 高いエポキシ樹脂

[C] 分子量が 500 ~ 1200 であるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

[D] エポキシ樹脂硬化剤

$$0.2 \quad A / (A + B + C + E) \quad 0.6 \quad (1)$$

$$0.2 \quad B / (A + B + C + E) \quad 0.6 \quad (2)$$

$$0.15 \quad C / (A + B + C + E) \quad 0.4 \quad (3)$$

$$0 \quad E / (A + B + C + E) \quad 0.2 \quad (4)$$

(各式中、A、B、C は、それぞれ [A]、[B]、[C] の重量、E は [A]、[B]、[C] 以外のエポキシ樹脂の重量)

【請求項2】

[B] がアミン型エポキシ樹脂である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】

[D] がジシアンジアミドまたはその誘導体である請求項1または2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を、硬化したエポキシ樹脂硬化物であって、少なくとも[A]リッチ相と[B]リッチ相を有する相分離構造を有し、下記測定方法(I)又は(II)により測定した該相分離構造の構造周期が0.01～5μmであるエポキシ樹脂硬化物。

〔測定方法(I)〕：相分離構造が両相連続構造の場合、顕微鏡写真の上に所定の長さの直線を引き、その直線と相界面の交点を抽出し、隣り合う交点間の距離を測定し、これらの数平均値を相分離構造の構造周期とする。ここで、所定の長さとしては、a)構造周期が0.01μmオーダー(0.01μm以上0.1μm未満)と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ(サンプル上1μmの長さ)3本を選出し、b)構造周期が0.1μmオーダー(0.1μm以上1μm未満)と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ(サンプル上10μmの長さ)3本を選出し、c)構造周期が1μmオーダー(1μm以上10μm未満)と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ(サンプル上100μmの長さ)3本を選出する。測定した構造周期が予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて対応する長さを再度測定する。

10

測定方法(II)：相分離構造が海島構造の場合、所定の領域内に存在する島相と島相の距離の数平均値を相分離構造の構造周期とする。島相が楕円形、不定形、または、二層以上の円または楕円になっている場合は、島相と島相の最短距離を用いる。ここで、所定の領域としては、a)構造周期が0.01μmオーダー(0.01μm以上0.1μm未満)と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに4mm四方の領域(サンプル上0.2μm四方の領域)3箇所を選出し、b)構造周期が0.1μmオーダー(0.1μm以上1μm未満)と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに4mm四方の領域(サンプル上2μm四方の領域)3箇所を選出し、c)構造周期が1μmオーダー(1μm以上10μm未満)と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに4mm四方の領域(サンプル上20μm四方の領域)3箇所を選出する。測定した構造周期が予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて対応する領域を再度測定する。〕

20

【請求項5】

請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を、硬化したエポキシ樹脂硬化物であって、少なくとも[A]リッチ相と[B]リッチ相を有する海島構造の相分離構造を有し、下記測定方法により測定した島相の径が0.01～5μmであるエポキシ樹脂硬化物。

〔測定方法〕：所定の領域内に存在する全ての島相の長径を測定し、これらの数平均値を求め、島相の径とする。ここで、島相の長径としては、島相が楕円形の場合は長径を、島相が不定形の場合は外接する円の直径を、島相が二層以上の円または楕円になっている場合は最外層の円の直径または楕円の長径を用いる。所定の領域としては、a)海島構造の相分離構造の構造周期が0.01μmオーダー(0.01μm以上0.1μm未満)と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに4mm四方の領域(サンプル上0.2μm四方の領域)3箇所を選出し、b)海島構造の相分離構造の構造周期が0.1μmオーダー(0.1μm以上1μm未満)と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに4mm四方の領域(サンプル上2μm四方の領域)3箇所を選出し、c)海島構造の相分離構造の構造周期が1μmオーダー(1μm以上10μm未満)と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに4mm四方の領域(サンプル上20μm四方の領域)3箇所を選出する。海島構造の相分離構造の構造周期は、前記所定の領域内に存在する島相と島相の距離の数平均値を示し、島相が楕円形、不定形、または、二層以上の円または楕円になっている場合は、島相と島相の最短距離を用いる。構造周期が予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて対応する領域を再度測定する。〕

30

40

50

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物をマトリックスとした繊維強化複合材料用プリプレグ。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のプリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料。

【請求項 8】

請求項 4 に記載のエポキシ樹脂硬化物と、強化繊維基材を組み合わせる繊維強化複合材料。

【請求項 9】

請求項 5 に記載のエポキシ樹脂硬化物と、強化繊維基材を組み合わせる繊維強化複合材料。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、その硬化物がスポーツ用途、航空機用途および一般産業用途に適した繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として好適に用いられるエポキシ樹脂組成物、これをマトリックス樹脂としたプリプレグおよび該プリプレグを硬化して得た繊維強化複合材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

炭素繊維やアラミド繊維などを強化繊維として用いた繊維強化複合材料は、その高い比強度および比弾性率を利用して、航空機や自動車などの構造材料や、テニスラケット、ゴルフシャフト、釣り竿などのスポーツおよび一般産業用途などに広く利用されている。

20

【0003】

繊維強化複合材料の製造方法には、強化繊維に未硬化のマトリックス樹脂が含浸されたシート状中間材料であるプリプレグを用い、それを複数枚積層した後、加熱硬化させる方法や、モールド中に配置した強化繊維に液状の樹脂を流し込み加熱硬化させるレジン・トランスファー・モールド法などが用いられている。

【0004】

これらの製造方法のうちプリプレグを用いる方法は、強化繊維の配向を厳密に制御でき、また積層構成の設計自由度が高いことから、高性能な繊維強化複合材料を得やすい利点がある。このプリプレグに用いられるマトリックス樹脂としては、耐熱性や生産性の観点から、主に熱硬化性樹脂が用いられ、中でも強化繊維との接着性などの力学特性の観点からエポキシ樹脂が好適に用いられる。

30

【0005】

エポキシ樹脂は、熱可塑性樹脂に比べて弾性率が高いが、韌性に劣るため、繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分であった。

【0006】

従来、エポキシ樹脂の韌性を向上させる方法としては、韌性に優れるゴム成分や熱可塑性樹脂を配合し、エポキシ樹脂と相分離構造を形成させる方法などが試されてきた。しかし、これらの方法では、弾性率、耐熱性の低下や、増粘によるプロセス性の悪化、ポイド発生等の品位低下といった問題があった。例えば、スチレン - ブタジエン - メタクリル酸メチルからなる共重合体や、ブタジエン - メタクリル酸メチルからなるブロック共重合体などのブロック共重合体を添加することにより、エポキシ樹脂の硬化過程で微細な相分離構造を安定して形成し、エポキシ樹脂の韌性を大きく向上させる方法が提案されている（特許文献 1）。また、フェノキシ樹脂やポリエーテルスルホンの様な熱可塑性樹脂を大量に配合し、これらを相分離させることで、韌性を大きく向上でき、かつ最低粘度が大きく上昇するため、八ニカムパネルの面板用自己接着性プリプレグに用いた場合、八ニカムコアとの接合面に十分なフィレット（隅肉）が形成され高い自己接着性が得られると開示されている（特許文献 2）。しかし、例えば、さらに高い力学特性および長期信頼性が求め

40

50

られる航空機一次構造材用プリプレグに用いる場合、熱可塑性樹脂の配合に伴う粘度上昇により、成形体にボイドや繊維配向の乱れが生じやすく、十分な性能が発現出来ない等、汎用性に劣るものであった。

【 0 0 0 7 】

また、エポキシ樹脂は、様々なエポキシ樹脂を組み合わせることで、短所を補い合い、単一成分の樹脂に比べてバランスの取れた特性を発現することができるが、通常、相分離構造は形成しないため、靱性の向上は小さく、繊維強化複合材料の耐衝撃性はほとんど改善されなかった。例えば、エポキシ樹脂の中でも靱性の高いビスフェノール A 型エポキシ樹脂に、弾性率の高いアミン型エポキシ樹脂を配合しても、靱性、弾性率は両成分の中間的な値となり、衝撃強度については改善が見られないことが課題であった。

10

例えば、特許文献 3 および特許文献 4 では、ビスフェノール型エポキシ樹脂に高弾性率なアミン型エポキシ樹脂を配合することで、繊維方向圧縮強度と相関関係の強い繊維方向曲げ強さや層間剪断強度に顕著な向上が見られているが、樹脂靱性や耐衝撃性に関しては十分な向上が見られなかった。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】国際公開 2 0 0 6 / 0 7 7 1 5 3 号

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 3 1 4 7 5 3 号公報

【特許文献 3】特開昭 6 2 - 1 7 1 7 号公報

【特許文献 4】特開昭 6 2 - 1 7 1 9 号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を改良し、優れた弾性率と靱性を併せ持つ硬化物を形成するエポキシ樹脂組成物、および該エポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグ、繊維強化複合材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

前記課題を解決するために、本発明は下記エポキシ樹脂組成物を提供する。

〔 1 〕 下記〔 A 〕、〔 B 〕、〔 C 〕、〔 D 〕を、下記式 (1) ~ (4) を満たす含有比で含むエポキシ樹脂組成物。

30

〔 A 〕 分子量が 1 5 0 0 以上であるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

〔 B 〕 構造ユニットとしての S P 値が、〔 A 〕の構造ユニットとしての S P 値より 1 . 5 ~ 6 . 5 高いエポキシ樹脂

〔 C 〕 分子量が 5 0 0 ~ 1 2 0 0 であるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

〔 D 〕 エポキシ樹脂硬化剤

$$0 . 2 \quad A / (A + B + C + E) \quad 0 . 6 \quad (1)$$

$$0 . 2 \quad B / (A + B + C + E) \quad 0 . 6 \quad (2)$$

$$0 . 1 5 \quad C / (A + B + C + E) \quad 0 . 4 \quad (3)$$

$$0 \quad E / (A + B + C + E) \quad 0 . 2 \quad (4)$$

(各式中、 A 、 B 、 C は、それぞれ〔 A 〕、〔 B 〕、〔 C 〕の重量、 E は〔 A 〕、〔 B 〕、〔 C 〕以外のエポキシ樹脂の重量)

40

〔 2 〕 〔 B 〕 がアミン型エポキシ樹脂である、上記〔 1 〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔 3 〕 〔 D 〕 がジシアンジアミドまたはその誘導体である、上記〔 1 〕または〔 2 〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔 4 〕 上記〔 1 〕から〔 3 〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を、硬化したエポキシ樹脂硬化物であって、少なくとも〔 A 〕リッチ相と〔 B 〕リッチ相を有する相分離構造を有し、その構造周期が 0 . 0 1 ~ 5 μ m であるエポキシ樹脂硬化物。

〔 5 〕 上記〔 1 〕から〔 3 〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を、硬化したエポキシ樹脂硬化物であって、少なくとも〔 A 〕リッチ相と〔 B 〕リッチ相を有する海島構造の相分離構造を有し、島相の径が 0 . 0 1 ~ 5 μ m であるエポキシ樹脂硬化物。

50

〔 6 〕 上記〔 1 〕 から〔 3 〕 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物をマトリックスとした繊維強化複合材料用プリプレグ。

〔 7 〕 上記〔 6 〕 に記載のプリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料。

〔 8 〕 上記〔 4 〕 に記載のエポキシ樹脂硬化物と、強化繊維基材を組み合わせてなる繊維強化複合材料。

〔 9 〕 上記〔 5 〕 に記載のエポキシ樹脂硬化物と、強化繊維基材を組み合わせてなる繊維強化複合材料。

【 0 0 1 1 】

なお、本明細書中〔 A 〕は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる含有成分（ component ）の1つを示す。同様に、〔 B 〕、〔 C 〕、〔 D 〕および〔 E 〕は、それぞれ本発明のエポキシ樹脂組成物中に含まれる含有成分の1つを示す。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、硬化時にエポキシ樹脂の微細な相分離構造が形成され、高弾性率、かつ靱性の高い硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物を提供できる。また、得られた繊維強化複合材料は、優れた静的強度特性と耐衝撃性を併せ持つ。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 3 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、分子量の異なる2種のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と、構造ユニットとしてのSP値が所定の値を満たすエポキシ樹脂と、所定の硬化剤とを含有する。本発明のエポキシ樹脂組成物の実施形態としては、次に示すような実施形態が挙げられる。

20

【 0 0 1 4 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、含有成分として下記〔 A 〕、〔 B 〕、〔 C 〕および〔 D 〕を、下記式（ 1 ）～（ 4 ）を満たす含有比で含むエポキシ樹脂組成物である。

〔 A 〕 分子量が1500以上であるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

〔 B 〕 構造ユニットとしてのSP値が、〔 A 〕の構造ユニットとしてのSP値より1.5～6.5高いエポキシ樹脂

〔 C 〕 分子量が500～1200であるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

〔 D 〕 エポキシ樹脂硬化剤

30

$$0.2 \quad A / (A + B + C + E) \quad 0.6 \quad (1)$$

$$0.2 \quad B / (A + B + C + E) \quad 0.6 \quad (2)$$

$$0.15 \quad C / (A + B + C + E) \quad 0.4 \quad (3)$$

$$0 \quad E / (A + B + C + E) \quad 0.2 \quad (4)$$

（各式中、A、B、Cは、それぞれ〔 A 〕、〔 B 〕、〔 C 〕の重量、Eは〔 A 〕、〔 B 〕、〔 C 〕以外のエポキシ樹脂の重量）

【 0 0 1 5 】

本発明のエポキシ樹脂組成物において、上記式（ 1 ）～（ 4 ）は、次のことを表している。即ち、本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂としては〔 A 〕分子量が1500以上であるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、〔 B 〕の構造ユニットとしてのSP値が〔 A 〕の構造ユニットとしてのSP値よりも1.5～6.5高いエポキシ樹脂、〔 C 〕分子量が500～1200であるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を含むことが必須であり、〔 A 〕、〔 B 〕、〔 C 〕およびこれら以外のエポキシ樹脂〔 E 〕（以降、全エポキシ樹脂と記す）100重量部のうち、〔 A 〕を20～60重量部、〔 B 〕を全エポキシ樹脂100重量部のうち20～60重量部、〔 C 〕を全エポキシ樹脂100重量部のうち15～40重量部含むことが必要である。また、〔 A 〕、〔 B 〕、〔 C 〕以外のエポキシ樹脂〔 E 〕は全エポキシ樹脂中100重量部のうち20重量部以下であることが必要である。

40

【 0 0 1 6 】

本発明者らは、前記特定の含有比を有する樹脂組成により、硬化反応前には均一相溶状

50

態を呈しつつ、その硬化反応過程で複数種のエポキシ樹脂成分が相分離を引き起こし、それにより繊維強化複合材料の含浸成形性と、耐衝撃性を始めとする機械特性の両立を可能になることを見出した。そこで、鋭意検討の結果、上述の要件を満たすことにより、硬化反応過程でエポキシ樹脂同士の相分離が起こり、所望の特性を有する繊維強化複合材料が得られることを見出した。

【0017】

[E]は、上記の通り、[A]～[C]以外のエポキシ樹脂である。[E]としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ピフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂などが挙げられる。好ましい範囲は、0～15重量部である。

10

また、本発明の効果を損なわない範囲において、[A]～[E]以外に、その他の成分を含んでも構わない。その他の成分としては、エポキシ樹脂に可溶性の熱可塑性樹脂や、ゴム粒子及び熱可塑性樹脂粒子等の有機粒子や、無機粒子等が挙げられ、好ましい範囲としては、0～20重量部、さらに好ましくは0～15重量部である。

【0018】

かかるエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物は、弾性率と靱性の双方の性質について両立したものとすることができる。エポキシ樹脂硬化物の実施形態としては、[A]リッチ相と、[B]リッチ相を有する相分離構造を有し、相分離構造周期が0.01～5μmであるものが挙げられ、かかる相分離構造を有することに因り、弾性率と靱性の両立が可能となる。

20

【0019】

本発明の樹脂組成物においては[A]～[E]が均一に相溶しているが、成形時の硬化反応の過程で両者の分子量増加に伴い、[A]リッチ相と[B]リッチ相に相分離を起こす、いわゆる反応誘発型相分離により、上記[A]リッチ相と[B]リッチ相を有する相構造を形成する。本発明において相分離構造とは、異なる成分を主成分とする相が、0.01μm以上の構造周期を有する構造をいう。これに対し、分子レベルで均一に混合している状態を、相溶状態といい、本発明においては異なる成分を主成分とする相が0.01μm未満の相分離構造周期である場合は、相溶状態と見なすものとする。相分離構造を示すか否かは、電子顕微鏡、位相差光学顕微鏡、その他種々の方法によって判断することができる。

30

【0020】

本発明のエポキシ樹脂硬化物の好ましい一実施形態としては、[A]リッチ相と[B]リッチ相を有する相分離構造を有し、その構造周期が0.01～5μmであるエポキシ樹脂硬化物が挙げられる。ここで、相分離の構造周期は、次のように定義するものとする。なお、相分離構造には、両相連続構造と海島構造があるのでそれぞれについて定義する。両相連続構造の場合、顕微鏡写真の上に所定の長さの直線を引き、その直線と相界面の交点を抽出し、隣り合う交点間の距離を測定し、これらの数平均値を構造周期とする。かかる所定の長さとは、顕微鏡写真を基に以下のようにして設定するものとする。構造周期が0.01μmオーダー(0.01μm以上0.1μm未満)と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ(サンプル上1μmの長さ)3本を選出したものをいい、同様にして、相分離構造周期が0.1μmオーダー(0.1μm以上1μm未満)と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ(サンプル上10μmの長さ)3本を選出したものをいい、相分離構造周期が1μmオーダー(1μm以上10μm未満)と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ(サンプル上100μmの長さ)3本を選出したものをいうものとする。もし、測定した相分離構造周期が予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて対応する長さを再度測定し、これを採用する。海島構造の場合、顕微鏡写真上の所定の領域内に存在する島相と島相の距離の数平均値である。島相が楕円形、不定形、または、二層以上の円または楕円

40

50

になっている場合であっても、島相と島相の最短距離を用いるものとする。

【0021】

本発明のエポキシ樹脂硬化物の好ましい他の実施形態としては、[A]リッチ相と[B]リッチ相を有する海島構造の相分離構造を有し、島相の径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であるエポキシ樹脂硬化物が挙げられる。ここで、島相の径とは、海島構造における島相の大きさを示すものであり、所定の領域における数平均値である。島相が楕円形の場合は、長径をとり、不定形の場合は外接する円の直径を用いる。また、二層以上の円または楕円になっている場合には、最外層の円の直径または楕円の長径を用いるものとする。なお、海島構造の場合、所定の領域内に存在する全ての島相の長径を測定し、これらの数平均値を島相の径とする。

10

[A]と[B]の含有比によっては、構造周期がエポキシ樹脂硬化物の特性の良否を反映せず、むしろ島相の径の方が特性を反映し好ましい場合がある。具体的には、[A]の含有量が少ない場合には、島相の径の方が特性を反映する傾向にある。

【0022】

上記のように、相分離の構造周期および島相の径を測定する際には、所定の領域の顕微鏡写真を撮影する。かかる所定の領域とは、顕微鏡写真を基に以下のようにして設定するものとする。相分離構造周期が $0.01 \mu\text{m}$ オーダー（ $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 未満）と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに4mm四方の領域（サンプル上 $0.2 \mu\text{m}$ 四方の領域）3箇所を選出した領域をいう。同様にして、相分離構造周期が $0.1 \mu\text{m}$ オーダー（ $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 未満）と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに4mm四方の領域（サンプル上 $2 \mu\text{m}$ 四方の領域）3箇所を選出した領域をいう。さらに同様に、相分離構造周期が $1 \mu\text{m}$ オーダー（ $1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 未満）と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに4mm四方の領域（サンプル上 $20 \mu\text{m}$ 四方の領域）3箇所を選出した領域をいうものとする。もし、測定した相分離構造周期が予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて対応する領域を再度測定し、これを採用する。

20

【0023】

この樹脂硬化物の相分離構造は、樹脂硬化物の断面を走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により観察することができる。必要に応じて、オスミウムなどで染色しても良い。染色は、通常の方法で行うことができる。

30

【0024】

かかる構造周期および島相の径は、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましく、さらに好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。構造周期が $0.01 \mu\text{m}$ に満たない場合、樹脂硬化物の靱性が不足する場合があります。構造周期が $5 \mu\text{m}$ を超える場合、繊維強化複合材料の、単糸間領域より相分離構造周期が大きくなり、繊維強化複合材料とした際に、十分な靱性向上効果が発揮できない場合がある。

【0025】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記の条件を満たすように各含有成分を配合することで反応誘発型相分離するものであるが、本発明のエポキシ樹脂組成物の含有成分などの実施形態について、以下さらに詳細に説明する。

40

【0026】

本発明のエポキシ樹脂組成物における[A]として、分子量が1500以上のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を、全エポキシ樹脂100重量部のうち20~60重量部含むことが必要であり、全エポキシ樹脂100重量部のうち30~50重量部含むことが好ましい。20重量部に満たない場合、硬化物が相分離構造を形成することが難しく、靱性が不足する。60重量部を超える場合は、硬化物の弾性率が不足するとともに、耐熱性が不足し、繊維強化複合材料の成形時や使用時に歪みや変形を招く恐れがある。

【0027】

[A]の分子量は1500に満たない場合、硬化物が相分離構造を形成することが難し

50

く、靱性が不足し、繊維強化複合材料の耐衝撃性が不足する。また、[A]の分子量は、5000以下であることが、樹脂組成物の強化繊維への含浸性、および繊維強化複合材料の耐熱性の観点から好ましい。[A]の分子量の上限は好ましくは5000以下である。靱性という観点からは[A]の分子量の上限は特に定める必要性は低い、5000を超える場合は、硬化物の相分離構造が粗大となるとともに、耐熱性が不足し、繊維強化複合材料の耐衝撃性が不足するとともに、使用時に歪みや変形を招く恐れがある。また、[A]の分子量が5000を超える場合、樹脂組成物の最低粘度が高くなりすぎ、航空機1次構造材向けプリプレグに用いた場合、プリプレグ化工程で含浸不良が発生し、成形体にポイドが発生する等の問題が生じる傾向がある。

【0028】

本発明で[A]として用いられるエポキシ樹脂としては、それぞれ所定の分子量のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂であれば特に限定されるものではないが、とりわけビスフェノール型エポキシ樹脂が好適に使用できる。一般的に、エポキシ樹脂の市販品は、製造プロセス上、ある程度の分子量分布を有する。ここで、エポキシ樹脂の分子量は、ポリスチレン標準サンプルを用いて、GPC(Gel Permeation Chromatography)により求められる相対分子量を指す。かかるビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、ビスフェノールS型、もしくはこれらビスフェノール型エポキシ樹脂の芳香族環のハロゲン、アルキル置換体、芳香族環の水添品等が用いられる。また、これらを複数組み合わせ用いても構わない。上述の如く、一般的に、エポキシ樹脂の市販品は、ある程度の分子量分布を有するので、このようなエポキシ樹脂を原料として所定量の[A]を含有する樹脂組成物を調製するためには、分子量が1500以上であるビスフェノール型エポキシが主成分であるエポキシ樹脂を原料として用いることが好ましい。ここで、エポキシ樹脂の分子量は、ポリスチレン標準サンプルを用いて、GPCにより求められる相対分子量を指す。

【0029】

かかるエポキシ樹脂の具体例として以下のものが挙げられる。

【0030】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、jER1004、jER1004F、jER1004AF、jER1005F、jER1007、jER1009(以上、ジャパンエポキシレジン(株)製、“jER”は同社の登録商標(以下同じ))などが挙げられる。

【0031】

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、jER5057(以上、ジャパンエポキシレジン(株)製)などが挙げられる。

【0032】

水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ST4100D、ST5100(以上東都化成(株)製)などが挙げられる。

【0033】

ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、jER4004P、jER4005P、jER4007P(以上ジャパンエポキシレジン(株)製)エポトートYDF2004(以上東都化成(株)製、“エポトート”は同社の登録商標)などが挙げられる。

【0034】

中でも、耐熱性と弾性率、靱性のバランスが良いことから、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましい。

【0035】

本発明のエポキシ樹脂組成物における[B]としては、その構造ユニットとしてのSP値が[A]の構造ユニットとしてのSP値よりも1.5~6.5高いエポキシ樹脂を、全エポキシ樹脂100重量部のうち20~60重量部含むことが必要であり、全エポキシ樹

10

20

30

40

50

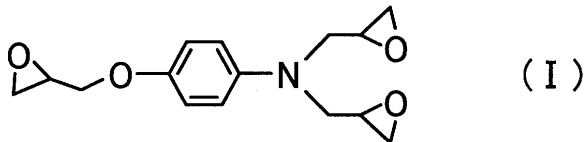
脂 100 重量部のうち 30 ~ 50 重量部含むことが好ましい。20 重量部に満たない場合、硬化物の弾性率が不足すると共に、相分離構造を形成することが難しく、靱性が不足する。また、60 重量部を超える場合、硬化物の伸度が不十分となり、靱性が不足する。

【0036】

ここで構造ユニットとは、エポキシ樹脂硬化剤との硬化反応を経て生成したエポキシ樹脂硬化物の中で、かかるエポキシ樹脂成分に由来する部分的化学構造のことである。例えば、化学式 (I) のエポキシ樹脂成分の構造ユニットは、化学式 (II) の通りである。

【0037】

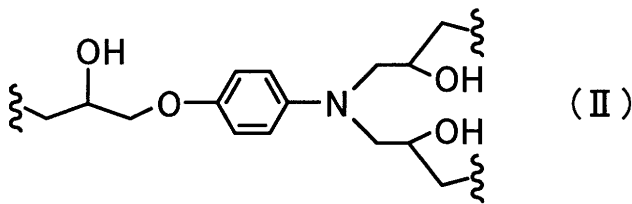
【化1】



10

【0038】

【化2】



20

【0039】

かかる SP 値は、一般に知られている溶解性パラメータのことであり、溶解性および相溶性の指標となる。蒸発熱等の物性から SP 値を算出する方法と、分子構造から SP 値を推算する方法がある。ここでは、Polym. Eng. Sci., 14 (2), 147 - 154 (1974) に記載された、Fedors の方法に基づき、分子構造から算出した SP 値を用いるものとし、その単位は、 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ を用いることとする。

【0040】

[B] の構造ユニットとしての SP 値から [A] の構造ユニットとしての SP 値を引いた差の値が 1.5 以上高くない場合、その硬化物は相分離を形成しない均一構造となり、靱性が不足する。他方、[B] の構造ユニットとしての SP 値から [A] の構造ユニットとしての SP 値を引いた数値が 6.5 を越えて高い場合、硬化物の相分離構造が粗大なものとなり、樹脂組成物の調合時に両者が相溶せず、不均一な樹脂組成物となり、強化繊維への含浸性に悪影響を及ぼす場合がある。

30

【0041】

[B] は、一般に知られているエポキシ樹脂の中でも、特に構造ユニットとしての SP 値が高い部類に属するものである。従って、極性の高い骨格を有するエポキシ樹脂、あるいは、エポキシ基を多く含む、すなわちエポキシ当量が高いものが好適に使用できる。

【0042】

具体的には、ウレタン変性エポキシ樹脂、イソシアヌレート環含有エポキシ樹脂等の高極性エポキシ樹脂、および、アミン型エポキシ樹脂、多官能ノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族多官能エポキシ樹脂等のエポキシ当量の低いエポキシ樹脂が挙げられる。

40

【0043】

上記の具体例の中でも、[B] としては、アミン型エポキシ樹脂が、樹脂組成物の均一相溶性と硬化物の相分離形成性に優れ、また弾性率や耐熱性に優れることから好ましい。また、アミン型エポキシ樹脂のうちでも、3 官能アミン型エポキシ樹脂を用いることにより、硬化物における弾性率と靱性のバランス良く両立させやすい。

【0044】

かかるアミン型エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、ジグリシ

50

ジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルキシリレンジアミンや、これらのハロゲン、アルキル置換体、水添品などを使用することができる。前記テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンとしては、“スミエポキシ(登録商標)” E L M 4 3 4 (住友化学工業(株)製)、Y H 4 3 4 L (東都化成(株)製)、“j E R (登録商標)” 6 0 4 (ジャパンエポキシレジン(株)製)、“アラルガイド(登録商標)” M Y 7 2 0、M Y 7 2 1 (ハンツマン・アドバンズド・マテリアルズ社製)等を使用することができる。トリグリシジルアミノフェノール又はトリグリシジルアミノクレゾールとしては、“スミエポキシ(登録商標)” E L M 1 0 0、E L M 1 2 0 (住友化学工業(株)製)、“アラルガイド(登録商標)” M Y 0 5 0 0、M Y 0 5 1 0、M Y 0 6 0 0 (ハンツマン・アドバンズド・マテリアルズ社製)、“j E R (登録商標)” 6 3 0 (ジャパンエポキシレジン(株)製)等を使用することができる。ジグリシジルアニリンとしては、G A N (日本化薬(株)製)等を使用することができる。ジグリシジルトルイジンとしては、G O T (日本化薬(株)製)等を使用することができる。テトラグリシジルキシリレンジアミンおよびその水素添加品として、“T E T R A D (登録商標)” - X、“T E T R A D (登録商標)” - C (三菱ガス化学(株)製)等を使用することができる。中でも3官能アミノフェノール型エポキシ樹脂が、低粘度で、かつ硬化物の弾性率と靱性のバランスが良く、より好ましい。

10

【0045】

本発明のエポキシ樹脂組成物における[C]としては、分子量が500~1200であるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を、全エポキシ樹脂100重量部のうち15~40重量部含むことが必要であり、全エポキシ樹脂100重量部のうち20~35重量部含むことが好ましい。[C]は[A]、[B]両エポキシ樹脂どちらとも相溶するため、[A]リッチ相と[B]リッチ相の相分離開始を遅くするため、相分離構造が粗大化する前に硬化反応が終了するようにでき、相分離構造周期を5 μ m以下で固定することができる。そのために、優れた機械特性を得ることができる。

20

【0046】

ここで、[C]の分子量が500に満たない場合、いずれかの相に容易に取り込まれてしまうため、相溶化効果が不十分となり、相分離構造が粗大化もしくは均一相溶し、繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分となる。また、分子量が1200を超える場合、[A]リッチ相に取り込まれやすく、相分離構造の粗大化を遅くする効果が少ない。

30

【0047】

また、[C]の含有量が15重量部に満たない場合、相分離構造周期を5 μ m以下にすることが難しく、繊維強化複合材料の、単糸間領域より相分離構造周期が大きくなり、繊維強化複合材料とした際に、十分な靱性向上効果が発揮できない。また、40重量部を超える場合も、相分離構造を0.01 μ m以上にすることが難しく、硬化物の靱性が不足するため、やはり繊維強化複合材料とした際に、十分な靱性向上効果が発揮できない。

【0048】

相分離構造周期は、相分離形成速度と硬化反応速度のバランスで決定されるものであるため、[C]の適正含有量は、硬化剤の種類に応じて、15~40重量部の範囲内で適宜調整する。

40

【0049】

[C]のエポキシ樹脂としては、所定の分子量の範囲にあるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂であれば特に限定されるものではないが、とりわけビスフェノール型エポキシ樹脂が好適に使用できる。かかるビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、ビスフェノールS型、もしくはこれらビスフェノール型エポキシ樹脂のハロゲン、アルキル置換体、水添品等が用いられる。なお、かかる分子量は[A]と同じくポリスチレン標準サンプルを用いて、GPCにより求められる。

【0050】

[C]の主成分として好適に適用できる、分子量が1200以下のジグリシジルエーテ

50

ル型エポキシ樹脂が主成分である市販品として、以下のものが挙げられる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、jER825、jER826、jER827、jER828、jER834、jER1001、jER1002（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製、「jER」：登録商標）などが挙げられる。臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、Epc152、Epc153（以上、大日本インキ（株）製）、jER5050、jER5051（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）などが挙げられる。水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、デナコールEX-252（ナガセケムテックス（株）製、「デナコール」は同社の登録商標）、ST3000、ST5080、ST4000D（以上東都化成（株）製）などが挙げられる。ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としてはjER806、jER807、jER4002P（以上ジャパンエポキシレジン（株）製）エポトートYDF2001（以上東都化成（株）製、「エポトート」は同社の登録商標）などが挙げられる。

10

【0051】

[C]の含有成分としては、上記のうちでも、耐熱性と弾性率、靱性のバランスが良いことから、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましい。

【0052】

本発明のエポキシ樹脂組成物における[D]のエポキシ樹脂硬化剤は、エポキシ樹脂を硬化させるために必要な成分である。エポキシ樹脂を硬化させるものであれば特に限定はなく、アミン、無水酸等の付加反応する硬化剤であってもよいし、カチオン重合、アニオン重合等の付加重合を引き起こす硬化触媒であってもよい。

20

【0053】

本発明のエポキシ樹脂組成物における[D]エポキシ樹脂硬化剤としては、力学特性や耐熱性に優れる脂肪族アミン型エポキシ樹脂硬化剤、特に、ジシアンジアミドまたはその誘導体は、弾性率、伸度のバランスに優れ、また、樹脂組成物の保存安定性に優れることから、スポーツ用途を中心に好適に使用できる。

【0054】

かかるジシアンジアミドの誘導体は、ジシアンジアミドに各種化合物を結合させたものであり、エポキシ樹脂との反応物、ビニル化合物やアクリル化合物との反応物などが挙げられる。

30

【0055】

[D]としてジシアンジアミドまたはその誘導体を用いる場合、その配合量は、耐熱性や力学特性の観点から、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂100重量部に対して1~10重量部とすることが好ましく、2~8重量部であればより好ましい。1重量部に満たない場合、硬化物の架橋密度が十分でないため、弾性率が不足し、機械特性に劣る場合がある。10重量部を超える場合、硬化物の架橋密度が高くなり、塑性変形能力が小さくなり、耐衝撃性に劣る場合がある。

【0056】

また、[D]としてジシアンジアミドまたはその誘導体を粉体として樹脂に配合することは、室温での保存安定性や、プリプレグ化時の粘度安定性の観点から好ましい。ジシアンジアミドまたはその誘導体を粉体として樹脂に配合する場合、その平均粒径は10 μ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは、7 μ m以下である。10 μ mを超えると、例えばプリプレグ用途で使用する場合、加熱加圧により強化繊維束に樹脂組成物を含浸させる際、ジシアンジアミドまたはその誘導体が強化繊維束中に入り込まず、繊維束表面に取り残される場合がある。

40

【0057】

ジシアンジアミドの市販品としては、DICY-7、DICY-15（以上ジャパンエポキシレジン（株）製）などが挙げられる。

【0058】

ジシアンジアミドは、単独で用いても良いし、ジシアンジアミドの硬化触媒や、その他

50

のエポキシ樹脂の硬化剤と組み合わせて用いても良い。組み合わせるジシアンジアミドの硬化触媒としては、ウレア類、イミダゾール類、ルイス酸触媒などが挙げられ、エポキシ樹脂硬化剤としては、芳香族アミン硬化剤や、脂環式アミン硬化剤、酸無水物硬化剤などが挙げられる。ウレア類の市販品としては、DCMU99（保土ヶ谷化学（株）製）、Omicure 24、Omicure 52、Omicure 94（以上CVC Specialty Chemicals, Inc. 製）などが挙げられる。イミダゾール類の市販品としては、2MZ、2PZ、2E4MZ（以上、四国化成（株）製）などが挙げられる。ルイス酸触媒としては、三フッ化ホウ素・ピペリジン錯体、三フッ化ホウ素・モノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素・トリエタノールアミン錯体、三塩化ホウ素・オクチルアミン錯体などの、ハロゲン化ホウ素と塩基の錯体が挙げられる。

10

【0059】

また、レジン・トランスファー・モールディング法などの低粘度な液状樹脂組成物が好適に使用される成形法においては、硬化剤として、液状脂肪族アミン、液状脂環式アミン、液状芳香族アミン等の液状アミン硬化剤を適用可能である。

【0060】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物には未硬化時の粘弾性を調整して作業性を向上させたり、樹脂硬化物の弾性率や耐熱性を向上させる目的で、[E]のエポキシ樹脂を、相分離構造に影響しない範囲で添加してもよい。上記の通り、[E]は、本発明のエポキシ樹脂組成物における[A]～[D]以外の任意の含有成分である。[E]は、1種類だけでなく、複数種組み合わせて添加しても良い。[E]のエポキシ樹脂として具体的には、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ピフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂などが挙げられる。

20

【0061】

フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては“エピコート（登録商標）”152、“エピコート（登録商標）”154（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、“エピクロン（登録商標）”N-740、“エピクロン（登録商標）”N-770、“エピクロン（登録商標）”N-775（以上、大日本インキ化学工業（株）製）などが挙げられる。

30

【0062】

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン（登録商標）”N-660、“エピクロン（登録商標）”N-665、“エピクロン（登録商標）”N-670、“エピクロン（登録商標）”N-673、“エピクロン（登録商標）”N-695（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S（以上、日本化薬（株）製）などが挙げられる。

【0063】

レゾルシノール型エポキシ樹脂の具体例としては、“デナコール（登録商標）”EX-201（ナガセケムテックス（株）製）などが挙げられる。

【0064】

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の市販品としては“エピクロン（登録商標）”HP7200、“エピクロン（登録商標）”HP7200L、“エピクロン（登録商標）”HP7200H（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、Tactix 558（ハンツマン・アドバンスト・マテリアル社製）、XD-1000-1L、XD-1000-2L（以上、日本化薬（株）製）などが挙げられる。

40

【0065】

ピフェニル骨格を有するエポキシ樹脂の市販品としては、“エピコート（登録商標）”YX4000H、“エピコート（登録商標）”YX4000、“エピコート（登録商標）”YL6616（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、NC-3000（日本化薬（株）製）などが挙げられる。

50

【 0 0 6 6 】

ウレタンおよびイソシアネート変性エポキシ樹脂の市販品としては、オキサゾリドン環を有する A E R 4 1 5 2 (旭化成エポキシ(株)製)や A C R 1 3 4 8 (旭電化(株)製)などが挙げられる。

【 0 0 6 7 】

また、レジン・トランスファー・モールドイング法などの低粘度な液状樹脂組成物が好適に使用される成形法には、[E]として、脂肪族エポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂等の低粘度エポキシ樹脂を適用可能である。

【 0 0 6 8 】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物には粘弾性を制御しプリプレグのタックやドレーブ特性を改良したり、繊維強化複合材料の耐衝撃性などの力学特性を改良するため、エポキシ樹脂に可溶性の熱可塑性樹脂や、ゴム粒子及び熱可塑性樹脂粒子等の有機粒子や、無機粒子等を配合することができる。

10

【 0 0 6 9 】

エポキシ樹脂に可溶性の熱可塑性樹脂としては、樹脂と強化繊維との接着性改善効果が期待できる水素結合性の官能基を有する熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。

【 0 0 7 0 】

水素結合性官能基としては、アルコール性水酸基、アミド結合、スルホニル基などを挙げることができる。

【 0 0 7 1 】

アルコール性水酸基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリビニルホルマールやポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール、フェノキシ樹脂、アミド結合を有する熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニルピロリドン、スルホニル基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホン等のポリスルホンを挙げることができる。ポリアミド、ポリイミドおよびポリスルホンは主鎖にエーテル結合、カルボニル基などの官能基を有してもよい。ポリアミドは、アミド基の窒素原子に置換基を有してもよい。

20

【 0 0 7 2 】

特に、ポリビニルホルマールとポリエーテルスルホンは、エポキシ樹脂との相溶性に優れ、[A]と[B]の間で適正なサイズの相分離構造を確保しつつ配合できることから好適に使用できる。ポリビニルホルマールの市販品として、“デンカホルマール(登録商標)”(電気化学工業株式会社製)、“ビニレック(登録商標)”(チッソ(株)製)などが挙げられる。また、ポリエーテルスルホンの市販品として、“スミカエクセル(登録商標)” P E S 5 2 0 0 P、“スミカエクセル(登録商標)” P E S 4 7 0 0 P、“スミカエクセル(登録商標)” P E S 3 6 0 0 P、“スミカエクセル(登録商標)” P E S 5 0 0 3 P(以上、住友化学(株)製)などが挙げられる。

30

【 0 0 7 3 】

エポキシ樹脂に可溶で、水素結合性官能基を有する熱可塑性樹脂の市販品としては、ポリビニルアセタール樹脂として、デンカブチラールおよび“デンカホルマール(登録商標)”(電気化学工業株式会社製)、“ビニレック(登録商標)”(チッソ(株)製)、フェノキシ樹脂として、“UCA R(登録商標)” P K H P(ユニオンカーバイド社製)、ポリアミド樹脂として“マクロメルト(登録商標)”(ヘンケル白水株式会社製)、“アミラン(登録商標)” C M 4 0 0 0(東レ株式会社製)、ポリイミドとして“ウルテム(登録商標)”(ジェネラル・エレクトリック社製)、“Matrimid(登録商標)” 5 2 1 8(チバ社製)、ポリスルホンとして“V i c t r e x(登録商標)”(三井化学株式会社製)、“UDE L(登録商標)”(ユニオンカーバイド社製)、ポリビニルピロリドンとして、“ルピスコール(登録商標)”(ピーエーエスエフジャパン(株)製)を挙げることができる。

40

【 0 0 7 4 】

また、アクリル系樹脂はエポキシ樹脂との相溶性が高く、粘弾性制御のために好適に用

50

いられる。アクリル樹脂の市販品としては、“ダイヤナール（登録商標）”BRシリーズ（三菱レイヨン（株）製）、“マツモトマイクロスフェアー（登録商標）”M, M100, M500（松本油脂製薬（株）製）などを挙げることができる。

【0075】

ゴム粒子としては、架橋ゴム粒子、及び架橋ゴム粒子の表面に異種ポリマーをグラフト重合したコアシェルゴム粒子が、取り扱い性等の観点から好ましく用いられる。

【0076】

架橋ゴム粒子の市販品としては、カルボキシル変性のブタジエン-アクリロニトリル共重合体の架橋物からなるFX501P（日本合成ゴム工業社製）、アクリルゴム微粒子からなるCX-MNシリーズ（日本触媒（株）製）、YR-500シリーズ（東都化成（株）製）等を使用することができる。

10

【0077】

コアシェルゴム粒子の市販品としては、例えば、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合物からなる“パラロイド（登録商標）”EXL-2655（呉羽化学工業（株）製）、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体からなる“スタフィロイド（登録商標）”AC-3355、TR-2122（武田薬品工業（株）製）、アクリル酸ブチル・メタクリル酸メチル共重合物からなる“PARALOID（登録商標）”EXL-2611、EXL-3387（Rohm&Haas社製）、“カネエース（登録商標）”MXシリーズ（カネカ（株）製）等を使用することができる。

【0078】

熱可塑性樹脂粒子としては、ポリアミド粒子やポリイミド粒子が好ましく用いられ、ポリアミド粒子の市販品として、SP-500（東レ（株）製）、“オルガソール（登録商標）”（アルケマ社製）等を使用することができる。

20

【0079】

本発明では、ゴム粒子及び熱可塑性樹脂粒子等の有機粒子は、得られる樹脂硬化物の弾性率と靱性を両立させる点から、全エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1~30重量部が好ましく、1~15重量部配合するのがさらに好ましい。

【0080】

本発明のエポキシ樹脂組成物の調製には、ニーダー、プラネタリーミキサー、3本ロールおよび2軸押し機などが好ましく用いられる。エポキシ樹脂成分を投入、混練後、攪拌しながらエポキシ樹脂混合物の温度を130~180の任意の温度まで上昇させ、硬化剤と硬化触媒以外の残りの成分をエポキシ樹脂混合物に溶解もしくは分散させる。その後、攪拌しながら好ましくは100以下、より好ましくは80以下の温度まで下げて硬化剤ならびに硬化触媒を添加し混練、分散させる。この方法は、保存安定性に優れるエポキシ樹脂組成物を得ることができるため好ましく用いられる。

30

【0081】

上記本発明のエポキシ樹脂組成物は、これを硬化して得られるエポキシ樹脂硬化物、これをマトリックスとする繊維強化複合材料用プリプレグおよびその硬化物、並びに、エポキシ樹脂硬化物と強化繊維基材を組み合わせる強化繊維複合材料などとして利用される。

40

【0082】

本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化することにより得られる硬化物の好ましい実施形態として、少なくとも[A]リッチ相と[B]リッチ相を有する相分離構造を有し、その構造周期が0.01~5μmであるエポキシ樹脂硬化物が提供される。上記でも既に説明したとおり、このような相分離構造を有することにより、これまで両立が困難であった弾性率と靱性との双方について、優れた性質を発揮するエポキシ樹脂硬化物とすることができる。

【0083】

本発明のエポキシ樹脂組成物をプリプレグのマトリックス樹脂として用いる場合、タックやドレープなどのプロセス性の観点から、80における粘度が0.1~200Pa・

50

sであることが好ましく、より好ましくは0.5~100 Pa・s、さらに好ましくは1~50 Pa・sの範囲にあることが望ましい。80における粘度が0.1 Pa・sに満たない場合、プリプレグの形状保持性が不十分となり割れが発生する場合があります、また成形時の樹脂フローが多く発生し、強化繊維含有量にばらつきを生じたりする場合があります。80における粘度が200 Pa・sを超える場合、エポキシ樹脂組成物のフィルム化工程でかすれを生じたり、強化繊維への含浸工程で未含浸部分が発生する場合があります。

【0084】

また、特に、航空機1次構造材用プリプレグに用いる場合、本発明のエポキシ樹脂組成物の最低粘度は0.05~20 Pa・sであることが好ましく、より好ましくは0.1~10 Pa・sの範囲にあることが望ましい。最低粘度が0.05 Pa・sに満たない場合、プリプレグの形状保持性が不十分となり割れが発生する場合があります、また成形時の樹脂フローが多く発生し、強化繊維含有量にばらつきを生じたりする場合があります。最低粘度が20 Pa・sを超える場合、エポキシ樹脂組成物のフィルム化工程でかすれを生じたり、強化繊維への含浸工程で未含浸部分が発生する場合があります。

【0085】

ここでいう粘度は、動的粘弾性測定装置(レオメーターRDA2:レオメトリックス社製)を用い、直径40mmの平行プレートを用い、昇温速度2/minで単純昇温し、周波数0.5 Hz、Gap 1mmで測定を行った複素粘弾性率^{*}のことを指している。

【0086】

本発明のエポキシ樹脂組成物から、硬化物を得るための硬化温度や硬化時間は特に限定されず、配合する硬化剤や触媒に応じて、コストや生産性、また得られる硬化物の力学特性、耐熱性、品位等の観点から適宜選択できる。例えば、ジシアンジアミドとDCMUを組み合わせた硬化剤系では、135の温度で2時間硬化させるのが好適であり、ジアミノジフェニルスルホンを用いた場合には、180の温度で2時間硬化させるのが好適である。

【0087】

ここで、硬化物の樹脂曲げ弾性率測定は、次のようにして得たサンプルを用い、万能試験機(インストロン社製)を用い、スパン間長さを32mm、クロスヘッドスピードを2.5mm/分とし、JIS K7171(1994)に従って3点曲げにより測定し、サンプル数n=5の平均値として得るものとする。硬化物の樹脂曲げ弾性率測定サンプルは、未硬化のエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、2mm厚の“テフロン(登録商標)”製スパーサーにより厚み2mmになるように設定したモールド中で所定の硬化条件で硬化させることでポイドのない板状硬化物を得、これをダイヤモンドカッターにより幅10mm、長さ60mmに切り出す。

【0088】

また、硬化物の樹脂靱性測定は、次のようにして得たサンプルを用い、万能試験機(インストロン社製)を用い、ASTM D5045(1999)に従って測定し、サンプル数n=5の平均値として得るものとする。硬化物の樹脂靱性測定サンプルは、未硬化のエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、6mm厚の“テフロン(登録商標)”製スパーサーにより厚み6mmになるように設定したモールド中で所定の硬化条件で硬化させることでポイドのない板状硬化物を得、これをダイヤモンドカッターにより幅12.7mm、長さ150mmに切り出し、幅方向の片端から5~7mmの予亀裂を導入して作製した。試験片への初期の予亀裂の導入は、液体窒素温度まで冷やした剃刀の刃を試験片にあてハンマーで剃刀に衝撃を加えることで行った。

【0089】

本発明に用いられる強化繊維は特に限定されるものではなく、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維等が用いられる。これらの繊維を2種以上混合して用いても構わない。この中で、軽量かつ高剛性な繊維強化複合材料が得られる炭素繊維を用いることが好ましい。中でも、引張弾性率が100~900 GPa

10

20

30

40

50

aの炭素繊維が好ましく、より好ましくは200～800GPaの炭素繊維であることが望ましい。

【0090】

このような高弾性率の炭素繊維を本発明のエポキシ樹脂組成物と組み合わせた場合に、本発明の効果が特に顕著に現れる傾向がある。

【0091】

強化繊維の形態は特に限定されるものではなく、たとえば、一方向に引き揃えた長繊維、トウ、織物、マット、ニット、組み紐、10mm未満の長さにチョップした短繊維などが用いられる。ここでいう、長繊維とは実質的に10mm以上連続な単繊維もしくは繊維束のことをさす。また、短繊維とは10mm未満の長さに切断された繊維束である。また、特に、比強度、比弾性率が高いことを要求される用途には強化繊維束が単一方向に引き揃えられた配列が最も適しているが、取り扱いの容易なクロス（織物）状の配列も本発明には適している。

10

【0092】

本発明のプリプレグは、前記本発明のエポキシ樹脂組成物を繊維基材に含浸させてなるものである。含浸させる方法としてはエポキシ樹脂組成物をメチルエチルケトン、メタノール等の溶媒に溶解して低粘度化し、含浸させるウェット法と、加熱により低粘度化し、含浸させるホットメルト法（ドライ法）等を挙げることができる。

【0093】

ウェット法は、強化繊維をエポキシ樹脂組成物の溶液に浸漬した後、引き上げ、オープン等を用いて溶媒を蒸発させる方法であり、ホットメルト法は、加熱により低粘度化したエポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させる方法、又は一旦エポキシ樹脂組成物を離型紙等の上にコーティングしたフィルムを作製しておき、次いで強化繊維の両側又は片側から前記フィルムを重ね、加熱加圧することにより強化繊維に樹脂を含浸させる方法である。ホットメルト法によれば、プリプレグ中に残留する溶媒が実質上皆無となるため好ましい。

20

【0094】

プリプレグは、単位面積あたりの強化繊維量が70～200g/m²であることが好ましい。かかる強化繊維量が70g/m²未満では、繊維強化複合材料成形の際に所定の厚みを得るために積層枚数を多くする必要があり、作業が繁雑となることがある。一方で、強化繊維量が200g/m²を超えると、プリプレグのドレープ性が悪くなる傾向にある。また、繊維重量含有率は、好ましくは60～90重量%であり、通常は65～85重量%の範囲で使用される。繊維重量含有率が60重量%未満では、樹脂の比率が多すぎて、比強度と比弾性率に優れる繊維強化複合材料の利点が得られなかったり、繊維強化複合材料の成形の際、硬化時の発熱量が高くなりすぎることがある。また、繊維重量含有率が90重量%を超えると、樹脂の含浸不良が生じ、得られる複合材料はボイドの多いものとなる恐れがある。

30

【0095】

プリプレグを賦形および/または積層後、賦形物および/または積層物に圧力を付与しながら樹脂を加熱硬化させる方法等により、本発明にかかる複合材料が作製される。

40

【0096】

ここで熱及び圧力を付与する方法には、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バッグング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等を適宜使用することができる。

【0097】

オートクレーブ成形法は、所定の形状のツール版にプリプレグを積層して、バッグングフィルムで覆い、積層物内を脱気しながら加圧、加熱硬化させる方法であり、繊維配向が精密に制御でき、またボイドの発生が少ないため、力学特性に優れ、また高品位な成形体を得られる。

【0098】

ラッピングテープ法は、マンドレル等の芯金にプリプレグを巻回して、繊維強化複合材

50

料製の管状体を成形する方法であり、ゴルフシャフト、釣り竿等の棒状体を作製する際に好適な方法である。より具体的には、マンドレルにプリプレグを巻回し、プリプレグの固定及び圧力付与のため、プリプレグの外側に熱可塑性フィルムからなるラッピングテープを巻回し、オープン中で樹脂を加熱硬化させた後、芯金を抜き取って管状体を得る方法である。

【0099】

また、内圧成型法は、熱可塑性樹脂製のチューブ等の内圧付与体にプリプレグを巻回したプリフォームを金型中にセットし、次いで内圧付与体に高圧の気体を導入して圧力を付与すると同時に金型を加熱せしめ、成形する方法である。本方法は、ゴルフシャフト、パッド、テニスやバドミントン等のラケットの如き複雑な形状物を成形する際に好ましく用いられる。

10

【0100】

本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物をマトリックス樹脂として用いた繊維強化複合材料は、スポーツ用途、一般産業用途および航空宇宙用途に好適に用いられる。より具体的には、スポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニスやバドミンツンのラケット用途、ホッケー等のスティック用途、およびスキーポール用途に好適に用いられる。さらに一般産業用途では、自動車、船舶および鉄道車両等の移動体の構造材、ドライブシャフト、板バネ、風車ブレード、圧力容器、フライホイール、製紙用ローラ、屋根材、ケーブル、および補修補強材料等に好適に用いられる。航空宇宙用途では、主翼、尾翼およびフロアビーム等の航空機一次構造材用途、フラップ、エルロン、カウル、フェアリングおよび内装材等の二次構造材用途、ロケットモーターケースおよび人工衛星構造材用途等に好適に用いられる。

20

【0101】

本発明のプリプレグを管状に硬化させてなる繊維強化複合材料製管状体は、ゴルフシャフト、釣り竿などに好適に用いることができる。

【実施例】

【0102】

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。各種物性の測定は次の方法によった。なお、これらの物性は、特に断わりのない限り、温度23℃、相対湿度50%の環境で測定した。

30

【0103】

(1) エポキシ樹脂組成物の調製

ニーダー中に、硬化剤および硬化促進剤以外の成分を所定量加え、混練しつつ、160℃まで昇温し、160℃、1時間混練することで、透明な粘調液を得た。80℃まで混練しつつ降温させた後、硬化剤および硬化促進剤を所定量添加え、混練しエポキシ樹脂組成物を得た。各実施例、比較例の原料配合比は、表1-1、表1-2、表2-1および表2-2に示す通りである。また得られたエポキシ樹脂組成物における[A]、[B]、[C]、[D]および[E]の含有量も表1-1、表1-2、表2-1および表2-2に示す通りである。各表中、EEWはエポキシ当量を、官能基数は平均エポキシ基数を、Mnは数平均分子量を、SPは溶解度パラメーターを示す。

40

各エポキシ樹脂組成物を調製するために用いた各原料のエポキシ当量、平均エポキシ基数等は以下に示す通りである。

【0104】

<ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂>

- ・ビスフェノールF型エポキシ樹脂(“エピクロン(登録商標)”Epc830、エポキシ当量:170、2官能、大日本インキ(株)製)
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(“jER(登録商標)”828、エポキシ当量:189、2官能、ジャパンエポキシレジン(株)製)
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(“jER(登録商標)”834、エポキシ当量:250、2官能、ジャパンエポキシレジン(株)製)

50

- ・ビスフェノールF型エポキシ樹脂(“エポトート(登録商標)”YDF2001、エポキシ当量：475、2官能、東都化成(株)製)
- ・ビスフェノールF型エポキシ樹脂(“jER(登録商標)”4004P、エポキシ当量：880、2官能、ジャパンエポキシレジン(株)製)
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(“jER(登録商標)”1007、エポキシ当量：1975、2官能、ジャパンエポキシレジン(株)製)
- ・ビスフェノールF型エポキシ樹脂(“jER(登録商標)”4007P、エポキシ当量：2270、2官能、ジャパンエポキシレジン(株)製)
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(“jER(登録商標)”1009、エポキシ当量：2850、2官能、ジャパンエポキシレジン(株)製)

10

【0105】

<その他のエポキシ樹脂>

- ・トリグリシジル-m-アミノフェノール(“スミエポキシ(登録商標)”ELM120、エポキシ当量：118、3官能、住友化学工業(株)製)
- ・トリグリシジル-p-アミノフェノール(“アラルダイド(登録商標)”MY0510、エポキシ当量：101、3官能、ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ社製)
- ・テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(“スミエポキシ(登録商標)”ELM434、エポキシ当量：120、4官能、住友化学工業(株)製)
- ・TEPIC変性品(エポキシ当量：349、2.6官能)

TEPIC-P(トリグリシジルイソシアヌレート、エポキシ当量：106、3官能、日産化学(株)製)100重量部をトルエン3000重量部に溶解し、プロピオン酸無水物16重量部を加え、120にて攪拌し、完全に反応させた後、トルエンを除去して得た。

20

- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂(“jER(登録商標)”154、エポキシ当量：178、6.5官能、ジャパンエポキシレジン(株)製)
- ・トリフェノールメタン型エポキシ樹脂(TM574、エポキシ当量：214、3官能、住友化学工業(株)製)
- ・トリグリシジルイソシアヌレート(TEPIC-P、エポキシ当量：106、3官能、日産化学(株)製)

【0106】

<硬化剤>

- ・ジシアンジアミド(硬化剤、DICY-7、ジャパンエポキシレジン(株)製)
- ・4,4'-DDS(硬化剤、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、スミキュアS、住友化学工業(株)製)
- ・3,3'-DDS(硬化剤、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイブ(株)製)

30

【0107】

<その他の成分>

- ・“ビニレック(登録商標)”K(ポリビニルホルマール、チッソ(株)製)
- ・DCMU99(3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア、硬化促進剤、保土ヶ谷化学工業(株)製)
- ・PES(ポリエーテルスルホン“スミカエクセル(登録商標)”PES5003P(住友化学(株)製))

40

【0108】

(2)分子量測定

エポキシ樹脂をTHFに、濃度0.1mg/mlで溶解させ、HLC-8220GPC(東ソー株式会社製)、検出器としてUV-8000(254nm)を用いて、ポリスチレン標準サンプルを用いて、相対分子量測定を行った。カラムにはTSK-G4000H(東ソー株式会社製)を用い、流速1.0ml/min、温度40にて測定した。面積比から含まれるエポキシ樹脂分子量の重量比を算出した。

50

【0109】

(3) 各エポキシ樹脂原料の構造ユニットとしてのSP値計算

各エポキシ樹脂原料の硬化物を想定した場合の構造ユニットについて、Polym. Eng. Sci., 14(2), 147-154(1974)に記載された、Fedorsの方法に基づき、分子構造からSP値を算出した。その単位は、 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ を用いた。

【0110】

(4) エポキシ樹脂組成物の粘度測定

エポキシ樹脂組成物の粘度は、動的粘弾性測定装置(レオメーターRDA2:レオメトリックス社製)を用い、直径40mmの平行プレートを用い、昇温速度2/minで単純昇温し、周波数0.5Hz、Gap 1mmで測定を行い、複素粘性率の最低値を測定した。

【0111】

(5) エポキシ樹脂硬化物の曲げ弾性率

未硬化の樹脂組成物を真空中で脱泡した後、2mm厚のテフロン(登録商標)製スペーサーにより厚み2mmになるように設定したモールド中で特に断らない限り、135の温度で2時間硬化させ、厚さ2mmの樹脂硬化物を得た。この樹脂硬化物から、幅10mm、長さ60mmの試験片を切り出し、インストロン万能試験機(インストロン社製)を用い、スパン間長さを32mm、クロスヘッドスピードを2.5mm/分とし、JISK7171(1994)に従って3点曲げを実施し、曲げ弾性率を得た。サンプル数n=5とし、その平均値で比較した。

【0112】

(6) エポキシ樹脂硬化物の靱性(K_{IC})の測定

未硬化のエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、6mm厚のテフロン(登録商標)製スペーサーにより厚み6mmになるように設定したモールド中で特に断らない限り、135の温度で2時間硬化させ、厚さ6mmの樹脂硬化物を得た。この樹脂硬化物を12.7×150mmでカットし、試験片を得た。インストロン万能試験機(インストロン社製)を用い、ASTM D5045(1999)に従って、試験片の加工実験をおこなった。試験片への初期の予亀裂の導入は、液体窒素温度まで冷やした剃刀の刃を試験片にあてハンマーで剃刀に衝撃を加えることで行った。ここでいう、樹脂硬化物の靱性とは、変形モード1(開口型)の臨界応力強度のことをさしている。

【0113】

(7) 構造周期の測定

上記(6)で得られた樹脂硬化物を染色後、薄片化し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて下記の条件で透過電子像を取得した。染色剤は、ホルホルジーに十分なコントラストが付くよう、OsO₄とRuO₄を樹脂組成に応じて使い分けた。

- ・装置: H-7100透過型電子顕微鏡(日立製作所(株)製)
- ・加速電圧: 100kV
- ・倍率: 10,000倍

【0114】

これにより、[A]リッチ相と[B]リッチ相の構造周期を観察した。[A]と[B]の種類や比率により、硬化物の相分離構造は、両相連続構造や海島構造を形成するのでそれぞれについて以下のように測定した。表1-1~表2-2の各表において、樹脂硬化物の相構造周期は相構造サイズ(μm)欄に示されるとおりである。

【0115】

両相連続構造の場合、顕微鏡写真の上に所定の長さの直線を引き、その直線と相界面の交点を抽出し、隣り合う交点間の距離を測定し、これらの数平均値を構造周期とした。かかる所定の長さとは、顕微鏡写真を基に以下のようにして設定した。構造周期が0.01μmオーダー(0.01μm以上0.1μm未満)と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ(サンプル上1μmの長さ)3本

10

20

30

40

50

を選出し、同様に、相分離構造周期が $0.1\mu\text{m}$ オーダー($0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満)と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに 20mm の長さ(サンプル上 $10\mu\text{m}$ の長さ)3本を選出し、相分離構造周期が $1\mu\text{m}$ オーダー($1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満)と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに 20mm の長さ(サンプル上 $100\mu\text{m}$ の長さ)3本を選出した。もし、測定した相分離構造周期が予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて対応する長さを再度測定し、これを採用した。

【0116】

海島構造の場合、所定の領域内に存在する島相と島相の距離の数平均値を構造周期とした。島相が楕円形、不定形、または、二層以上の円または楕円になっている場合は、島相と島相の最短距離を用いた。かかる所定の領域とは、顕微鏡写真を基に以下のようにして設定した。相分離構造周期距離が $0.01\mu\text{m}$ オーダー($0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 未満)と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに 4mm 四方の領域(サンプル上 $0.2\mu\text{m}$ 四方の領域)3箇所を選出し、同様に、相分離構造周期距離が $0.1\mu\text{m}$ オーダー($0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満)と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに 4mm 四方の領域(サンプル上 $2\mu\text{m}$ 四方の領域)3箇所を選出し、相分離構造周期が $1\mu\text{m}$ オーダー($1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満)と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに 4mm 四方の領域(サンプル上 $20\mu\text{m}$ 四方の領域)3箇所を選出した。もし、測定した相分離構造周期が予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて対応する領域を再度測定し、これを採用した。

【0117】

また、海島構造の場合、所定の領域内に存在する全ての島相の長径を測定し、これらの数平均値を求め、島相の径とした。島相が楕円形、不定形、または、二層以上の円または楕円になっている場合は、最外層の円の直径または楕円の長径を用いた。かかる所定の領域とは、顕微鏡写真を基に以下のようにして設定した。相分離構造周期が $0.01\mu\text{m}$ オーダー($0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 未満)と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに 4mm 四方の領域(サンプル上 $0.2\mu\text{m}$ 四方の領域)3箇所を選出し、同様に、相分離構造周期が $0.1\mu\text{m}$ オーダー($0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満)と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに 4mm 四方の領域(サンプル上 $2\mu\text{m}$ 四方の領域)3箇所を選出し、相分離構造周期が $1\mu\text{m}$ オーダー($1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満)と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに 4mm 四方の領域(サンプル上 $20\mu\text{m}$ 四方の領域)3箇所を選出した。もし、測定した相分離構造周期が予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて対応する領域を再度測定し、これを採用した。

【0118】

(8) 複合材料製管状体のシャルピー衝撃試験

実施例1~11、および比較例1~12について、以下の手順で試験を行った。

【0119】

<プリプレグの作製>

上記(1)に従って作製したエポキシ樹脂組成物を、リバースロールコーターを使用し離型紙状に塗布し、樹脂フィルムを作製した。次に、シート状に一方向に整列させた炭素繊維“トレカ(登録商標)”T800HB-12K(東レ(株)製、引張弾性率:294GPa、引張強度:5490MPa)に樹脂フィルム2枚を炭素繊維の両面から重ね、加熱加圧して樹脂組成物を含浸させ、単位面積辺りの炭素繊維重量 $125\text{g}/\text{m}^2$ 、繊維重量含有率75%の、T800HB使い一方向プリプレグを作製した。

【0120】

さらに、補強繊維として炭素繊維トレカM40SC-12K(東レ(株)製、引張弾性率:380GPa、引張強度:4900MPa)を使用した以外は同一の手順で、単位面積辺りの炭素繊維重量 $125\text{g}/\text{m}^2$ 、繊維重量含有率75%のM40SC使い一方向プ

10

20

30

40

50

リプレグを作製した。

【0121】

< シャルピー衝撃試験用複合材料製管状体の作製 >

次の(a)～(e)の操作により、M40SC使い一方向プリプレグを、繊維方向が円筒軸方向に対して45°および-45°になるよう、各3plyを交互に積層し、さらにT800H使い一方向プリプレグを、繊維方向が円筒軸方向に対して平行になるよう、3plyを積層し、内径が6.3mmの複合材料製管状体を作製した。マンドレルは、直径6.3mm、長さ1000mmのステンレス製丸棒を使用した。

【0122】

(a) 上記(8)に従い作製したM40SC使い一方向プリプレグから、縦68mm×横800mmの長方形形状(長辺の方向に対して繊維軸方向が45度となるように)に2枚切り出した。この2枚のプリプレグの繊維の方向をお互いに交差するように、かつ短辺方向に16mm(マンドレル半周分)ずらして張り合わせた。

10

【0123】

(b) 離型処理したマンドレルに張り合わせたプリプレグの長方形形状の長辺とマンドレル軸方向が同一方向になるように、マンドレルを捲回した。

【0124】

(c) その上に、上記(8)に従い作製したT800HB使い一方向プリプレグを縦80mm×横800mmの長方形形状(長辺方向が繊維軸方向となる)に切り出したものを、その繊維の方向がマンドレル軸の方向と同一になるように、マンドレルに捲回した。

20

【0125】

(d) さらに、その上から、ラッピングテープ(耐熱性フィルムテープ)を巻きつけて捲回物を覆い、硬化炉中、特に断らない限り、130℃で90分間、加熱成形した。なお、ラッピングテープの幅は15mm、張力は3.0kg、巻き付けピッチ(巻き付け時のずれ量)は1.0mmとし、これを2plyラッピングした。

【0126】

(e) この後、マンドレルを抜き取り、ラッピングテープを除去して複合材料製管状体を得た。

【0127】

< 複合材料製管状体のシャルピー衝撃試験 >

30

上記で得たシャルピー衝撃試験用複合材料製管状体を長さ60mmに切断し、内径6.3mm、長さ60mmの試験片を作製した。秤量29.4N・mで管状体の側面から衝撃を与えてシャルピー衝撃試験を行った。振り上がり角から、下記の式：

$$E = WR [(\cos \theta - \cos \theta') - (\cos \theta'' - \cos \theta''') (\theta + \theta'') / (\theta + \theta''')]$$

E：吸収エネルギー(J)

WR：ハンマーの回転軸の周りのモーメント(N・m)

θ ：ハンマーの持ち上げ角度(°)

θ' ：ハンマーの持ち上げ角から空振りさせたときの振り上がり角(°)

θ'' ：試験片破断後のハンマーの振り上がり角(°)

に従って衝撃の吸収エネルギーを計算した。

40

なお、試験片にはノッチ(切り欠き)は導入していない。測定数はn=5で行い平均値で比較した。

【0128】

(9) 繊維強化複合材料の衝撃後圧縮強度と湿熱環境下での有孔板圧縮強度の試験実施例7、10～11、および比較例9～12について、以下の手順で試験を行った。

【0129】

< プリプレグの作製 >

上記(1)で作製したエポキシ樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて離型紙上に塗布して樹脂フィルムを作製した。次に、シート状に一方向に配列させた東レ(株)製、炭素繊維“トレカ(登録商標)”T800G-24K-31E(繊維数24000本、引張強

50

度 5.9 GPa、引張弾性率 290 GPa、引張伸度 2.0%) に、樹脂フィルム 2 枚を炭素繊維の両面から重ね、加熱加圧により樹脂を含浸させ、炭素繊維の目付が 190 g/m²、マトリックス樹脂の重量分率が 35.5% の一方向プリプレグを作製した。

【0130】

< 繊維強化複合材料の作成と衝撃後圧縮強度 >

上記(8)により作製した一方向プリプレグを、(+45°/0°/-45°/90°)3s構成で、擬似等方的に24プライ積層し、オートクレーブにて、180 の温度で2時間、0.59 MPaの圧力下、昇温速度1.5 /分で成型して積層体を作製した。この積層体から、縦150 mm×横100 mmのサンプルを切り出し、SACMA SRM 2R-94に従い、サンプルの中心部に6.7 J/mmの落錘衝撃を与え、衝撃後圧縮強度を求めた。

10

【0131】

< 繊維強化複合材料の作成と湿熱環境下での有孔板圧縮強度 >

上記(8)により作製した一方向プリプレグを、(+45°/0°/-45°/90°)2s構成で、擬似等方的に16プライ積層し、オートクレーブにて、180 の温度で2時間、0.59 MPaの圧力下、昇温速度1.5 /分で成型して積層体を作製した。この積層体から、縦305 mm×横25.4 mmのサンプルを切り出し、中央部に直径6.35 mmの孔を穿孔して有孔板に加工した。この有孔板を72 の温度の温水中に2週間浸漬し、SACMA SRM 3R-94に従い、82 の温度の雰囲気下で圧縮強度を求めた。

20

【0132】

上記方法により各実施例、比較例についてエポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料管状体を作製し、特性を測った結果を表1-1から表2-2にまとめて示す。なお、本実施例および比較例に用いた各ビスフェノール型エポキシ樹脂は、予め個別に分子量測定を実施し、分子量が500~1200のものの含有量と分子量が1500以上のものの含有量を得ておき、表記載の分子量の比率となるように各ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の配合量を決定した。また、実施例7, 10~11、および比較例9~12については、(5)樹脂硬化物の曲げ弾性率、(6)樹脂硬化物の韌性(K_{IC})の測定におけるエポキシ樹脂組成物またはプリプレグの硬化温度を、135 から180 に変更した。

30

【0133】

(実施例1)

表1-1に示す通り、[A]が主成分であるjER1007を用い、[B]として、ELM120を用い、[C]が主成分であるjER834を用いた場合、微細な相分離構造周期を有し、管状体の力学特性は良好であった。

【0134】

(実施例2)

jER1007に代えて、jER1009([A]が主成分)を用い、表1-1に示す配合比率とし、[A]を規定範囲の上限付近に設定したこと以外は、実施例1と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。実施例1に比べて樹脂弾性率がやや低下した結果、管状体の力学特性もやや低下したが問題ないレベルであった。

40

【0135】

(実施例3)

その他のエポキシ樹脂として、jER154を追加し、表1-1に示す配合比率とし、[E]を規定範囲の上限付近に設定したこと以外は、実施例2と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。実施例2に比べて、樹脂弾性率が向上したが韌性は低下した結果、管状体の力学特性も同レベルであった。

【0136】

(実施例4)

jER1007に代えて、jER4004P([A]が主成分)を用い、jER834

50

に代えて、YDF2001（[C]が主成分）を用い、表1-1に示す配合比率とし、[C]を規定範囲の下限に設定したこと以外は、実施例1と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。実施例1に比べて大きな相分離構造周期となったため、管状体の力学特性がやや低下したが問題ないレベルであった。

【0137】

（実施例5）

ELM120の一部をYDF2001に置き換え、表1-1に示す配合比率とし、[C]を規定範囲の上限付近に設定したこと以外は、実施例4と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。実施例3に比べて、極めて微細な相分離構造周期を有し、管状体の力学特性も大きく向上した。

10

【0138】

（実施例6）

jER4004Pに代えて、jER4007Pを用い、[B]として、ELM434を用い、その他の成分として、jER828を用い、表1-1に示す配合比率とし、[A]と[B]のSP値の差を1.9と、規定範囲の下限付近に設定したこと以外は、実施例4と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。実施例5に比べて、樹脂弾性率が低下し、管状体の力学特性がやや低下したが十分なレベルであった。

【0139】

（実施例7）

[D]として、DICY-7に代えて、4,4'-DDSを用い、DCMU99を除き、表1に示す配合比率とすると共に、(3)樹脂硬化物の曲げ弾性率、(4)樹脂硬化物の靱性(K_{IC})の測定、(7)シャルピー衝撃試験用複合材料製管状体の作製等におけるエポキシ樹脂またはプリプレグの硬化温度を180としたこと以外は、実施例5と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。実施例5に比べて、大きな相分離構造周期となり樹脂靱性も低下したため、管状体の力学特性が低下したが問題ないレベルであった。また、繊維強化複合材料平板の力学特性において、航空機1次構造材にとって重要な衝撃後圧縮強度は非常に高い値を示し、湿熱環境下有孔板圧縮強度も問題ないレベルであった。

20

【0140】

（実施例8）

表1-2に示すとおり、[B]としてTEPIC変性品を、[D]としてDICY-7を使用し、[A]と[B]のSP値の差を5.3と、高めに設定した結果、相分離構造が4 μ mと大きめとなったが、管状体の力学特性は許容できるレベルであった。

30

【0141】

（実施例9）

[A]、[B]、[C]の含有量等を最適な領域に設定した結果、微細な相分離構造が得られ、靱性が1.8と非常に高く、管状体の力学特性は極めて良好であった。

【0142】

（実施例10）

硬化剤を3,3'-DDSとし、各成分の含有量を表1-2記載の値に設定した結果、非常に微細な相分離構造となり、靱性が1.1と許容できるレベルであり、繊維強化複合材料平板の力学特性も問題ないレベルであった。

40

【0143】

（実施例11）

硬化剤を3,3'-DDSとし、各成分の含有量を表1-2記載の値に設定した結果、微細な相分離構造が得られ、靱性が1.4と非常に高く、繊維強化複合材料平板の力学特性は極めて良好であった。

【0144】

（比較例1）

表2-1に示すとおり、エポキシ樹脂として、[B]のELM120のみを100重量部用いたこと以外は、実施例1と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。樹脂硬化物

50

は相分離せず均一なものとなり、樹脂弾性率は極めて高いが、樹脂靱性が低下した結果、管状体の力学特性が大きく低下し、不十分となった。

【 0 1 4 5 】

(比較例 2)

[C] が主成分であるエポキシ樹脂を用いなかったこと、及び、[A]、[B] の含有比率を変更した以外は、実施例 2 と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。相分離構造周期が粗大となり、樹脂靱性が大きく低下した結果、管状体の力学特性が大きく低下し、不十分となった。

【 0 1 4 6 】

(比較例 3)

j E R 8 3 4 を 5 0 重量部とし、j E R 1 0 0 9 と、E L M 1 2 0 をともに 2 5 重量部とし、[C] を規定範囲を上回る領域に設定したこと以外は、実施例 2 と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。樹脂硬化物は相分離せず均一なものとなり、樹脂靱性が大きく低下した結果、管状体の力学特性が大きく低下し、不十分となった。

【 0 1 4 7 】

(比較例 4)

j E R 1 0 0 9 を 1 0 重量部、E L M 1 2 0 を 7 0 重量部とし、[B] を規定範囲を上回る領域に設定したこと以外は、実施例 2 と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。樹脂硬化物は相分離せず均一なものとなり、樹脂靱性が大きく低下した結果、管状体の力学特性が大きく低下し、不十分となった。

【 0 1 4 8 】

(比較例 5)

E L M 1 2 0 を配合しない代わりに、j E R 8 2 8 を 4 0 重量部配合し、[B] を規定範囲を下回る領域に設定したこと以外は、実施例 1 と同様にして熱硬化性樹脂組成物を調製した。樹脂硬化物は相分離せず均一なものとなり、樹脂弾性率と樹脂靱性が低下し、管状体の力学特性が不十分となった。

【 0 1 4 9 】

(比較例 6)

表 2 - 2 に示すとおり、[A] として j E R 4 0 0 4 P を用いた場合に、S P 値の差が 1 . 0 と、規定範囲の下限である 1 . 5 を下回る T M H 5 7 4 を [B] に代えて使用した結果、樹脂硬化物は相分離せず均一なものとなり、樹脂靱性が大きく低下し、管状体の力学特性が不十分なものとなった。

【 0 1 5 0 】

(比較例 7)

ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂として j E R 8 2 8 と j E R 4 0 0 4 P を組み合わせ、[C] を規定範囲を下回る領域に設定した結果、樹脂硬化物は相分離せず均一なものとなり、樹脂弾性率と樹脂靱性が大きく低下し、管状体の力学特性が不十分となった。

【 0 1 5 1 】

(比較例 8)

ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂として j E R 8 2 8 と j E R 1 0 0 9 を組み合わせ、[C] を 4 重量部と適正範囲外に設定した結果、樹脂硬化物は相分離せず均一なものとなり、樹脂弾性率と樹脂靱性が大きく低下し、管状体の力学特性が不十分となった。

【 0 1 5 2 】

(比較例 9)

硬化剤を 3 , 3 ' - D D S とし、また [A] として j E R 4 0 0 4 P を用いた場合に、S P 値の差が 8 . 3 と、規定範囲の上限である 6 . 5 を上回る T E P I C - P を [B] に代えて使用した結果、相分離構造周期が粗大となり、樹脂靱性が低下し、繊維強化複合材料平板の衝撃後圧縮強度が全く不十分なものとなった。

【 0 1 5 3 】

(比較例 1 0)

10

20

30

40

50

ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としてjER834とjER1009を組み合わせ、[C]を規定範囲を下回る領域に設定した結果、樹脂硬化物は相分離せず均一なものとなり、樹脂靱性が大きく低下し、繊維強化複合材料平板の衝撃後圧縮強度が全く不十分となった。

【0156】

(比較例11)

ポリエーテルスルホンを配合しないこと以外は、特許文献1の実施例1と同等の樹脂組成にて樹脂組成物を調製した結果、樹脂硬化物は相分離せず均一なものとなり、樹脂靱性が大きく低下し、繊維強化複合材料平板の衝撃後圧縮強度が全く不十分となった。

【0157】

(比較例12)

特許文献1の実施例1と同等の樹脂組成にて樹脂組成物を調製した結果、最低粘度が適正範囲を大きく上回り、成形体内部にボイドが多数発生したため、繊維強化複合材料平板の衝撃後圧縮強度、湿熱環境下有孔板圧縮強度とも不十分となった。

【0158】

【表1-1】

表1-1

	エポキシ樹脂組成物の原料	EEW	官能基数	Mn	SP	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂	Epc830	170	2	340	13.5							
	jER828	189	2	378	12.8						10	
	jER834	250	2	500	12.7	20	20	20				
	YDF2001	475	2	950	13.2				10	30	25	30
	jER4004P	880	2	1760	13.0				40	40		40
	jER1007	1975	2	3950	12.2	40						
	jER4007P	2270	2	4540	13.0						30	
	jER1009	2850	2	5700	12.2		60	30				
その他のエポキシ樹脂	ELM120	118	3	354	15.3	40	20	40	50	30		30
	MY0510	101	3	303	15.3							
	ELM434	120	4	480	14.9						35	
	TEPIC変性品	349	2.6	907	18.3							
	jER154	178	6.5	1157				10				
	TMH574	214	3	642	14.0							
	TEPIC-P	106	3	318	21.3							
[D]硬化剤	DICY-7					5	5	5	5	5	5	
	4,4'-DDS											30
	3,3'-DDS											
その他の成分	ビニレックK					3	3	3	3	3	3	3
	PES											
	DCMU99					3	3	3	3	3	3	
[A]と[B]のSP値の差						3.1	3.1	3.1	2.3	2.3	1.9	2.3
[A]含有量(重量部)						35	55	25	35	32	33	32
[B]含有量(重量部)						40	20	40	50	30	35	30
[C]含有量(重量部)						18	20	20	15	35	27	35
[E]含有量(重量部)						7	5	15	0	3	5	3
エポキシ樹脂組成物の最低粘度(Pa・s)						-	-	-	-	-	-	0.82
硬化物特性	曲げ弾性率(GPa)					4.2	4.0	4.5	4.8	4.6	4.5	4.5
	靱性(MPa・m ^{0.5})					1.4	1.6	1.5	1.3	1.8	1.5	1.5
	構造周期(μm)					0.3	0.5	0.4	1.5	0.1	0.2	1.2
	島相の径(μm)					0.1	0.4	0.1	0.4	-	0.08	0.3
コンポジット特性	シャルピー衝撃値(J)					11.9	11.4	11.3	11.5	12.9	12.2	11.3
	衝撃後圧縮強度(MPa)					-	-	-	-	-	-	254
	湿熱環境下有孔板圧縮強度(MPa)					-	-	-	-	-	-	251

【0159】

【表1-2】

10

20

30

40

表1-2

	エポキシ樹脂組成物の原料	EEW	官能基数	Mn	SP	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂	Epc830	170	2	340	13.5				
	jER828	189	2	378	12.8				
	jER834	250	2	500	12.7	20		40	
	YDF2001	475	2	950	13.2		30		30
	jER4004P	880	2	1760	13.0	40			
	jER1007	1975	2	3950	12.2			30	30
	jER4007P	2270	2	4540	13.0		35		
	jER1009	2850	2	5700	12.2				
その他のエポキシ樹脂	ELM120	118	3	354	15.3		35	20	40
	MY0510	101	3	303	15.3				
	ELM434	120	4	480	14.9				
	TEPIC変性品	349	2.6	907	18.3	40			
	jER154	178	6.5	1157				10	
	TMH574	214	3	642	14.0				
	TEPIC-P	106	3	318	21.3				
[D]硬化剤	DICY-7					5	5		
	4, 4'-DDS								
	3, 3'-DDS							30	30
その他の成分	ビニレック								
	PES								
	DCMU99					3	3		
[A]と[B]のSP値の差						5.3	2.3	3.1	3.1
[A]含有量(重量部)						38	29	28	26
[B]含有量(重量部)						40	35	20	40
[C]含有量(重量部)						17	31	36	29
[E]含有量(重量部)						5	5	16	5
エポキシ樹脂組成物の最低粘度(Pa·s)						-	-	5.5	6.8
硬化物特性	曲げ弾性率(GPa)					4.3	4.4	4	4.5
	靱性(MPa·m ^{0.5})					1.3	1.8	1.1	1.4
	構造周期(μm)					4	0.2	0.04	0.3
	島相の径(μm)					0.8	0.9	-	0.1
コンポジット特性	シャルピー衝撃値(J)					10.7	12.9	-	-
	衝撃後圧縮強度(MPa)					-	-	246	271
	湿熱環境下有孔板圧縮強度(MPa)					-	-	260	279

10

20

【 0 1 6 0 】

【 表 2 - 1 】

30

表2-1

	エポキシ樹脂組成物の原料	EEW	官能基数	Mn	SP	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂	Epc830	170	2	340	13.5					
	jER828	189	2	378	12.8					40
	jER834	250	2	500	12.7			50	20	20
	YDF2001	475	2	950	13.2					
	jER4004P	880	2	1760	13.0					
	jER1007	1975	2	3950	12.2					40
	jER4007P	2270	2	4540	13.0					
	jER1009	2850	2	5700	12.2		50	25	10	
その他のエポキシ樹脂	ELM120	118	3	354	15.3	100	50	25	70	
	MY0510	101	3	303	15.3					
	ELM434	120	4	480	14.9					
	TEPIC変性品	349	2.6	907	18.3					
	jER154	178	6.5	1157						
	TMH574	214	3	642	14.0					
	TEPIC-P	106	3	318	21.3					
[D]硬化剤	DICY-7					5	5	5	5	5
	4, 4'-DDS									
	3, 3'-DDS									
その他の成分	ビニレックK					3	3	3	3	3
	PES									
	DCMU99					3	3	3	3	3
[A]と[B]のSP値の差							3.1	3.1	3.1	-
[A]含有量(重量部)						0	45	22	8	40
[B]含有量(重量部)						100	50	25	70	0
[C]含有量(重量部)						0	3	50	19	19
[E]含有量(重量部)						0	2	3	3	41
エポキシ樹脂組成物の最低粘度(Pa・s)						-	-	-	-	-
硬化物特性	曲げ弾性率(GPa)					5	4.4	4.3	4.8	3.3
	靱性(MPa・m ^{0.5})					0.8	1.2	1.1	1	1.3
	構造周期(μm)					均一	8	均一	均一	均一
	島相の径(μm)					-	6	-	-	-
コンポジット特性	シャルピー衝撃値(J)					8.5	9.8	10.2	9.2	10.5
	衝撃後圧縮強度(MPa)					-	-	-	-	-
	湿熱環境下有孔板圧縮強度(MPa)					-	-	-	-	-

10

20

【 0 1 6 1 】

【 表 2 - 2 】

表2-2

	エポキシ樹脂組成物の原料	EEW	官能基数	Mn	SP	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂	Epc830	170	2	340	13.5						34	34
	jER828	189	2	378	12.8		30	30		30		
	jER834	250	2	500	12.7	30			30			
	YDF2001	475	2	950	13.2							
	jER4004P	880	2	1760	13.0	40	30		40			
	jER1007	1975	2	3950	12.2							
	jER4007P	2270	2	4540	13.0							
	jER1009	2850	2	5700	12.2			30		30	15	15
その他のエポキシ樹脂	ELM120	118	3	354	15.3			40		40		
	MY0510	101	3	303	15.3						51	51
	ELM434	120	4	480	14.9		40					
	TEPIC変性品	349	2.6	907	18.3							
	jER154	178	6.5	1157								
	TMH574	214	3	642	14.0	30						
	TEPIC-P	106	3	318	21.3				30			
[D]硬化剤	DICY-7					5	5	5			2	2
	4, 4'-DDS											
	3, 3'-DDS								30	30	29	29
その他の成分	ビニレックK					3	3	3				
	PES											34
	DCMU99					3	3	3				
[A]と[B]のSP値の差						-	1.9	3.1	-	3.1	3.1	3.1
[A]含有量(重量部)						33	22	27	32	26	13	13
[B]含有量(重量部)						0	40	40	0	40	51	51
[C]含有量(重量部)						27	6	4	28	5	3	3
[E]含有量(重量部)						40	32	29	40	29	33	33
エポキシ樹脂組成物の最低粘度(Pa·s)						-	-	-	0.49	0.73	0.56	33
硬化物特性	曲げ弾性率(GPa)					3.6	3.9	3.8	4.1	4.1	4.4	4.3
	靱性(MPa·m ^{0.5})					0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	1.2
	構造周期(μm)					均一	均一	均一	>10	均一	均一	0.2
	島相の径(μm)					-	-	-	5	-	-	0.07
コンポジット特性	シャルピー衝撃値(J)					8.6	8.5	9.0	-	-	-	-
	衝撃後圧縮強度(MPa)					-	-	-	211	208	213	219
	湿熱環境下有孔板圧縮強度(MPa)					-	-	-	249	252	259	244

10

20

【産業上の利用可能性】

【0162】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、高い室温弾性率を有しながら、靱性に優れた硬化物を与えるため、特に引張弾性率の高い強化繊維を組み合わせた場合でも、静的強度特性に優れ、かつ耐衝撃性に優れた繊維強化複合材料を得ることが出来る。これにより、これまで適用が難しかった用途、部位への高弾性率繊維の適用が可能となり、各方面で繊維強化複合材料の更なる軽量化が進展することが期待される。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 三辻 祐樹
愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 東レ株式会社 愛媛工場内
- (72)発明者 水木 麻紀
愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 東レ株式会社 愛媛工場内
- (72)発明者 今岡 孝之
愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 東レ株式会社 愛媛工場内

審査官 細井 龍史

- (56)参考文献 特開平 0 7 - 2 8 8 4 1 2 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 3 3 1 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 5 2 3 8 5 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 7 7 2 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 2 5 9 8 2 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 2 7 0 4 3 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 9 4 9 6 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 8 / 1 4 3 0 4 4 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 8 2 9 8 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
B 2 9 B 1 1 / 1 6 , 1 5 / 0 8 - 1 5 / 1 4
C 0 8 J 5 / 0 4 - 5 / 1 0 , 5 / 2 4