



(10) 授权公告号 CN 111902469 B

(45) 授权公告日 2023.04.14

(21) 申请号 201980019577.8

(22) 申请日 2019.02.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111902469 A

(43) 申请公布日 2020.11.06

(30) 优先权数据
2018-052156 2018.03.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.09.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/007549 2019.02.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/181402 JA 2019.09.26

(73) 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 古川浩司 川崎顺子 吉崎聪一
佐野健太郎 釜江俊也

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

专利代理人 牛蔚然

(51) Int. Cl.
C08J 5/24 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1954024 A, 2007.04.25
CN 105324417 A, 2016.02.10
CN 102770474 A, 2012.11.07

审查员 刘央央

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

预浸料坯及纤维增强复合材料

(57) 摘要

本发明的课题在于提供粘性和固化后的树脂强度及非纤维方向强度优异的预浸料坯以及使用该预浸料坯的纤维增强复合材料。本发明的预浸料坯包含增强纤维和树脂组合物,该树脂组合物包含下述构成要素[A]~[C],该树脂组合物于25℃时的粘度为1000Pa·s以上。[A]:环氧树脂,[B]:双氰胺,[C]:熔点为130℃以下且溶解度参数与[B]的溶解度参数之差为8以内的化合物。

1. 预浸料坯,其包含增强纤维和树脂组合物,所述树脂组合物包含下述[A]~[C],相对于100质量份的构成要素[A]而言包含1~10质量份的构成要素[C],相对于100质量份的构成要素[B]而言包含30~250质量份的构成要素[C],所述树脂组合物于25℃时的粘度为1000Pa·s以上,

[A]:环氧树脂,

[B]:双氰胺,

[C]:熔点为130℃以下、沸点为150℃以上、且溶解度参数与[B]的溶解度参数之差为8以内的化合物,并且是选自醚类、酰胺类、亚砷类、酰亚胺类的化合物。

2. 根据权利要求1所述的预浸料坯,其中,构成要素[A]的平均环氧当量为115~200g/eq。

3. 根据权利要求1所述的预浸料坯,其中,构成要素[A]100质量份中含有40~90质量份的分子内具有氮原子的3官能以上的环氧树脂。

4. 纤维增强复合材料,其为权利要求1~3中任一项所述的预浸料坯固化而成的。

预浸料坯及纤维增强复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及粘性和固化后的树脂强度及非纤维方向强度优异的预浸料坯以及使用该预浸料坯的纤维增强复合材料。

背景技术

[0002] 将碳纤维、芳族聚酰胺纤维等用作增强纤维的纤维增强复合材料利用其高比强度、比弹性模量而被广泛利用于飞机、汽车等的结构材料,网球拍、高尔夫球杆、钓鱼竿、自行车、壳体等运动、一般工业用途等。纤维增强复合材料的制造方法中可使用如下方法:将多片预浸料坯(其为将未固化的树脂组合物含浸于增强纤维而成的片状的成型材料)层叠后,使其加热固化的方法;向模具中配置的增强纤维中流入液态树脂并使其加热固化的树脂传递模塑法;等等。这些制造方法中,使用预浸料坯的方法能够严格控制增强纤维的取向,另外由于层叠结构的设计自由度高而具有容易得到高性能的纤维增强复合材料的优点。作为上述预浸料坯中使用的树脂组合物,从耐热性、生产率的观点考虑,主要使用热固性树脂,其中从与增强纤维的粘接性等力学特性的观点考虑,优选使用环氧树脂。另外,由于得到的固化物的机械特性、耐热性优异,因此多使用双氰胺作为固化剂。

[0003] 近年来,对于在要求更加轻质化的高尔夫球杆、钓鱼竿、自行车、汽车用部件、工业用部件等中应用纤维增强复合材料,要求提高各种物性。例如,对于高尔夫球杆、钓鱼竿等圆筒状成型体中使用的预浸料坯而言,为了防止赋形为圆筒形状时的预浸料坯的卷绕剥离,要求表面具有高粘性。这样的预浸料坯的粘性受到与增强纤维组合使用的树脂组合物的粘度特性的影响,为了呈现出良好的粘性需要将树脂组合物的粘度调整为一定值以上。

[0004] 另外,为了在圆筒状成型体中表现优异的弯曲强度,使用的纤维增强复合材料需要高的非纤维方向强度(以下,有时表示为“90°拉伸强度”),但非纤维方向强度较大地受到树脂固化物自身的强度影响。

[0005] 专利文献1中公开了使用将双氰胺用作固化剂的树脂组合物、具有良好的粘性的预浸料坯。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2017-20004号公报。

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 但是,专利文献1中使用的树脂组合物的粘度高,树脂固化时在作为固化剂使用的双氰胺完全溶解前即丧失流动性,存在固化物中残留双氰胺而成为缺陷的情况。其结果,树脂组合物的固化物的强度降低,进而损害所得纤维增强复合材料的非纤维方向强度。另外,当降低树脂组合物的粘度以减少固化物中的固化剂的溶解残存时,得到的预浸料坯的粘性低于所期望的粘性,操作性变差。像这样,一直以来,兼具预浸料坯的优异的粘性与固化后

的树脂强度及非纤维方向强度是极为困难的。

[0011] 本发明的课题在于提供粘性高、固化后的树脂强度及非纤维方向强度优异的预浸料坯以及使用该预浸料坯的纤维增强复合材料。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 为了解决上述课题,本发明采用如下所示的手段。即,本发明的预浸料坯为包含增强纤维和树脂组合物的预浸料坯,该树脂组合物包含下述构成要素[A]~[C],该树脂组合物于25℃时的粘度为1000Pa·s以上。

[0014] [A]:环氧树脂,

[0015] [B]:双氰胺,

[0016] [C]:熔点为130℃以下且溶解度参数与[B]的溶解度参数之差为8以内的化合物。

[0017] 另外,本发明的纤维增强复合材料为由上述预浸料坯固化而成的纤维增强复合材料。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本发明,能够得到粘性和固化后的树脂强度、及非纤维方向强度优异的预浸料坯,和使用该预浸料坯的纤维增强复合材料。

具体实施方式

[0020] 作为本发明的预浸料坯及纤维增强复合材料中使用的增强纤维,可优选出碳纤维、石墨纤维、芳族聚酰胺纤维、玻璃纤维等,特别优选碳纤维。对于增强纤维的形态、排列没有限制,例如可使用沿一个方向并纱而得的长纤维、单一的丝束(tow)、机织物、针织物和编带等纤维结构物。作为增强纤维可以使用2种以上碳纤维、或与玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、硼纤维、PBO纤维、高强度聚乙烯纤维、氧化铝纤维和碳化硅纤维等组合使用。

[0021] 作为碳纤维,具体而言,可举出丙烯酸系、沥青系和人造丝系等碳纤维,特别优选使用拉伸强度高的丙烯酸系的碳纤维。

[0022] 作为碳纤维的形态,可使用有捻丝、解捻丝和无捻丝等,在有捻丝的情况下,构成碳纤维的长丝的取向不平行,因此成为所得的碳纤维增强复合材料的力学特性降低的原因,因此优选使用碳纤维增强复合材料的成型性与强度特性的平衡性良好的解捻丝或无捻丝。

[0023] 碳纤维的拉伸弹性模量优选为200~440GPa的范围。碳纤维的拉伸弹性模量受构成碳纤维的石墨结构的结晶度影响,结晶度越高则弹性模量越高。如果为该范围则碳纤维增强复合材料的刚性、强度中的全部以高水平平衡,因而优选。更优选的弹性模量在230~400GPa的范围内,进一步优选在260~370GPa的范围内。此处,碳纤维的拉伸弹性模量是基于JIS R7601(2006)而测得的值。

[0024] 本发明的预浸料坯中所含的树脂组合物包含构成要素[A]~[C]作为必需成分。需要说明的是,本发明中所谓的“构成要素”是指组合物中所含的化合物。

[0025] 本发明中的构成要素[A]为构成本发明的预浸料坯的树脂组合物中所含的环氧树脂。构成要素[A]为1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂的情况下,对树脂组合物进行加热固化所得的固化物的玻璃化转变温度变高,耐热性提高,因而优选。在对本发明的预浸料坯、纤维增强复合材料的耐热性、力学特性不产生严重不利影响的范围内,也可以混合1分

子中具有1个环氧基的环氧树脂。

[0026] 作为所述环氧树脂,例如可举出二氨基二苯甲烷型、二氨基二苯砜型、氨基苯酚型、间二甲苯二胺型、1,3-双氨基甲基环己烷型、异氰脲酸酯型和乙内酰脲型等环氧树脂,酚醛清漆型(phenol novolac type)、邻甲酚酚醛清漆型(orthocresol novolac type)、三羟苯基甲烷型和四羟苯基乙烷型等环氧树脂。其中,从物性的平衡性良好的方面考虑,特别优选使用二氨基二苯甲烷型和氨基苯酚型的环氧树脂。

[0027] 这些环氧树脂可以单独使用,也可以适当地配合使用。

[0028] 本发明中的构成要素[A]中,优选100质量份的构成要素[A]中包含40~90质量份的分子内具有氮原子的3官能以上的环氧树脂。通过使分子内具有氮原子的3官能以上的环氧树脂的配合量为40质量份以上,能够得到弹性模量、耐热性优异的固化物。另外,通过使分子内具有氮原子的3官能以上的环氧树脂的配合量为90质量份以下,能够得到伸长率、强度、韧性优异的固化物。

[0029] 作为分子内具有氮原子的3官能以上的环氧树脂,例如可举出异氰脲酸型环氧树脂、氨基苯酚型环氧树脂、二氨基苯基甲烷型环氧树脂、二氨基二苯砜型环氧树脂、间二甲苯二胺型环氧树脂、氨基甲基环己烷型环氧树脂等。

[0030] 作为异氰脲酸型环氧树脂的市售品,可举出“TEPIC(注册商标)”S(日产化学工业(株)制)、G(日产化学工业(株)制)、Araldite(注册商标)PT9810(Huntsman Advanced Materials(株)制)等。

[0031] 作为氨基苯酚型环氧树脂的市售品,可举出ELM120(住友化学(株)制)、ELM100(住友化学(株)制)、“jER(注册商标)”630(三菱化学(株)制)和“Araldite(注册商标)”MY0510(Huntsman Advanced Materials(株)制)、“Araldite(注册商标)”MY0600(Huntsman Advanced Materials(株)制)等。

[0032] 作为二氨基二苯甲烷型环氧树脂的市售品,可举出ELM434(住友化学(株)制)、“Araldite(注册商标)”MY720(Huntsman Advanced Materials(株)制)、“Araldite(注册商标)”MY721(Huntsman Advanced Materials(株)制)、“Araldite(注册商标)”MY9512(Huntsman Advanced Materials(株)制)、“Araldite(注册商标)”MY9663(Huntsman Advanced Materials(株)制)和“Epotohoto(注册商标)”YH-434(东都化成(株)制)等。

[0033] 作为二氨基二苯砜型环氧树脂的市售品,可举出TG3DAS(三井化学Fine(株)制)等。

[0034] 作为间二甲苯二胺型环氧树脂的市售品,可举出“TETRAD(注册商标)”-X(三菱气体化学(株)制)。

[0035] 作为氨基甲基环己烷型环氧树脂的市售品,可举出“TETRAD(注册商标)”-C(三菱气体化学(株)制)。

[0036] 本发明的构成要素[B]为双氰胺。双氰胺在对环氧树脂固化物赋予高机械特性、耐热性的方面优异,被广泛用作各种环氧树脂的固化剂。另外,由于环氧树脂组合物的保存稳定性优异而优选使用。作为所述双氰胺的市售品,可举出DICY7(三菱化学(株)制)、DICY15(三菱化学(株)制)等。

[0037] 本发明的树脂组合合物中,相对于100质量份的构成要素[A]而言,优选包含4~16质量份的构成要素[B],更优选为6~10质量份。通过使构成要素[B]的配合量在所述范围内,

能够得到耐热性和机械特性的平衡性优异的环氧树脂固化物。

[0038] 本发明中的构成要素[C]是熔点为130℃以下,且溶解度参数与构成要素[B]的溶解度参数之差为8以内的化合物。通过减小其溶解度参数之差,从而促进作为构成要素[B]的双氰胺的溶解。通过配合构成要素[C],双氰胺的溶解性提高。未溶解的双氰胺减少,从而缺陷减少,其结果能够得到强度优异的树脂固化物及纤维增强复合材料。另外,本发明的构成要素[C]的熔点为130℃以下,更优选为100℃以下,进一步优选为80℃以下。配合双氰胺作为固化剂的情况下,树脂组合物的固化反应在80℃~130℃开始,因此若构成要素[C]的熔点在上述温度范围内,则对树脂组合物、预浸料坯进行固化时,树脂组合物中构成要素[C]以液态存在,双氰胺的溶解性提高。另外,构成要素[C]的熔点越为低温,则对树脂组合物进行固化时构成要素[C]从更低的温度起成为液态,能够得到双氰胺的优异的溶解效果,因而优选。

[0039] 本发明的构成要素[B]的溶解度参数 B_{SP} 与构成要素[C]的溶解度参数 C_{SP} 之差为8以内,更优选为6以内,进一步优选为4以内。此处,溶解度参数是于25℃时的值,单位为 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。需要说明的是, $1.00(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 为 $2.05(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

[0040] B_{SP} 与 C_{SP} 的值越接近,构成要素[B]与构成要素[C]的亲合性越高,从而能够减少树脂固化物中残留的未溶解的双氰胺,因此所得固化物的强度优异。

[0041] 此处,溶解度参数可通过使用计算机软件Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP) (<http://www.hansen-solubility.com>),由构成要素[B]或构成要素[C]的化学结构唯一地计算出于25℃时的值。本发明中,使用HSPiP ver.5.0.06(映像工房クエスチョン公司市售品),由构成要素[B]及构成要素[C]的化学结构分别计算出于25℃时的溶解度参数 B_{SP} 和 C_{SP} 。

[0042] 作为构成要素[C],例如可举出二乙二醇单乙醚、乙基苯基醚、乙二醇二乙醚等醚类,二甲基甲酰胺等酰胺类,二甲基亚砷等亚砷类,琥珀酰亚胺等酰亚胺类,等。它们可以单独使用,也可以2种以上并用。

[0043] 本发明的树脂组合物中,优选相对于100质量份的构成要素[A]而言包含1~10质量份的构成要素[C],更优选为2~8质量份,进一步优选为3~6质量份。通过相对于100质量份的构成要素[A]而言为构成要素[C]的优选下限值以上,双氰胺溶解效果有效地发挥作用,从而能够减少在固化物中成为缺陷的未溶解的双氰胺,能够得到强度优异的固化物。另外,通过相对于100质量份的构成要素[A]而言为上述说明的构成要素[C]的优选上限值以下,能够防止由树脂组合物中的环氧树脂与固化剂的浓度降低而引起的对固化反应的抑制,能够抑制固化物的弹性模量、耐热性降低。

[0044] 本发明的树脂组合物中,优选相对于100质量份的构成要素[B]而言包含30~250质量份的构成要素[C],更优选为50~150质量份,进一步优选为60~100质量份。

[0045] 通过相对于100质量份的构成要素[B]为上述说明的构成要素[C]的优选下限值以上,双氰胺溶解效果有效地发挥作用,从而能够减少在固化物中成为缺陷的未溶解的双氰胺,能够得到强度优异的固化物。另外,通过相对于100质量份的构成要素[B]而言为上述说明的化合物[C]的上限值以下,能够防止由树脂组合物中的环氧树脂与固化剂的浓度降低而引起的对固化反应的抑制,能够抑制固化物的弹性模量、耐热性降低。

[0046] 本发明的该树脂组合物中含有的全部构成要素[C]的沸点优选为125℃以上,更优

选为150℃以上。通过使构成要素[C]的沸点在所述范围内,在对预浸料坯进行固化时,构成要素[C]不易挥发,能够得到孔隙少且机械强度优异的固化物,并且即使构成要素[C]的配合量为少量,也能够得到固化物的强度提高效果。

[0047] 本发明中,作为构成要素[A]的环氧树脂的平均环氧当量优选在115~200g/eq的范围内,更优选在115~150g/eq的范围内。通过使平均环氧当量为以上说明的优选下限值以上,环氧树脂固化时不易发生反应失控,因此能够抑制得到的固化物的机械强度降低,能够得到稳定品质的碳纤维增强复合材料。另外,通过使平均环氧当量为以上说明的优选上限值以下,能够得到弹性模量、耐热性优异的固化物。

[0048] 对于构成要素[A]的平均环氧当量而言,在并用n种环氧树脂,环氧树脂的总质量份为G,且配合有W_x质量份的环氧当量为E_x(g/eq)的环氧树脂X的情况下,可通过下式(1)计算(此处,x=1,2,3,……,n)。

[0049] [数学式1]

$$\text{平均环氧当量 [g/eq]} = \frac{G}{\left\{ \left(\frac{W_1}{E_1} \right) + \left(\frac{W_2}{E_2} \right) \dots + \left(\frac{W_x}{E_x} \right) \dots + \left(\frac{W_n}{E_n} \right) \right\}} \quad \dots \text{式 (1)}$$

[0051] 本发明的构成要素[C]特别优选与平均环氧当量为200g/eq以下的构成要素[A]组合而进行配合。当构成要素[A]的平均环氧当量为200g/eq以下时,树脂组合物中所含的环氧基数增加,因此作为固化剂的双氰胺的优选配合量也增加。由此,虽然容易在固化物中生成成为缺陷的未溶解的双氰胺,但通过配合构成要素[C],能够减少未溶解的双氰胺,与未配合构成要素[C]的情况相比,能得到树脂固化物及纤维增强复合材料的显著的强度提高效果。

[0052] 从控制固化速度的观点考虑,本发明的预浸料坯中使用的树脂组合物也可以配合固化促进剂。作为固化促进剂,可举出脲化合物、咪唑化合物等。从环氧树脂组合物的保存稳定性的观点考虑,特别优选使用脲化合物。

[0053] 作为脲化合物,可举出3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-(4-氯苯基)-1,1-二甲基脲、苯二甲基脲、甲苯双二甲基脲等。另外,作为芳香族脲化合物的市售品,可使用DCMU99(保土谷化学工业(株)制)、“Omicure(注册商标)”24(PTI Japan(株)制)等。

[0054] 本发明的预浸料坯中使用的树脂组合物可以配合热塑性树脂。通过在树脂组合物中配合热塑性树脂,不会损害纤维增强复合材料的耐热性,且能够控制树脂组合物的粘度、控制预浸料坯的粘性、控制对预浸料坯进行加热固化时的树脂组合物的流动性。作为所述热塑性树脂,优选使用与环氧树脂的相溶性高、且具有能够改善树脂与增强纤维的粘接性的氢键合性官能团的热塑性树脂。

[0055] 本发明的预浸料坯中的树脂组合物于25℃时的粘度为1000Pa·s以上,更优选为10000Pa·s以上,进一步优选为25000Pa·s以上。此处,所谓粘度,是指使用动态粘弹性测定装置(例如RheometerRDA2(Rheometrics公司制)、Rheometer ARES(TA INSTRUMENTS公司制)),用直径40mm的平行板,并以频率0.5Hz、Gap(间隙)1mm进行测定而得的复数粘度 η^* 。通过使25℃时的粘度在所述范围内,制成预浸料坯时树脂在室温下不易流动,从而能够抑制增强纤维含量的不均,并且能够得到对于成型时的操作而言具有适当的粘性的预浸料坯。所谓粘性,是制成预浸料坯时的粘合性。若粘性足够高,则能够对使预浸料坯与成型模具粘

接时、使预浸料坯彼此粘接时的剥离进行抑制,操作性优异,因而优选。另外,若预浸料坯彼此的粘接性高,则层叠而成的预浸料坯之间不易产生孔隙,因而优选。

[0056] 本发明的预浸料坯可通过各种已知的方法制造。例如,可通过如下方法制造预浸料坯:不使用有机溶剂而通过对树脂组合物进行加热使其低粘度化,并将其含浸于增强纤维中的热熔法等方法。其中,相比于使用有机溶剂的湿法,成型品中不易产生孔隙,因而优选热熔法。

[0057] 另外,热熔法中,能够使用下述方法:使通过加热而低粘度化的树脂组合物直接含浸于增强纤维的方法,或者,首先制作暂时将树脂组合物涂布在脱模纸等上而得的带有树脂膜的脱模纸片材(以下,也简称为“树脂膜”),接下来从增强纤维的两侧或单侧将树脂膜重叠于增强纤维侧,进行加热加压从而使树脂组合物含浸于增强纤维的方法,等等。

[0058] 预浸料坯中的增强纤维的含有率优选为30~90质量%,更优选为35~85质量%,进一步优选为65~85质量%。若纤维的质量含有率小,则树脂的量过多,难以得到比强度和比弹性模量优异的纤维增强复合材料的优点。另外,存在纤维增强复合材料成型时、固化时产生的热量过高的情况。另一方面,若纤维质量含有率过大,则可能发生树脂的含浸不良,得到的复合材料可能具有较多的孔隙。另外,有可能损害预浸料坯的粘性。

[0059] 对于本发明的纤维增强复合材料而言,作为一例,可通过以下方法制造:将上述本发明的预浸料坯以规定的形态进行层叠,加压·加热后使树脂固化的方法。此处,对于施加加热及压力的方法而言,可采用加压成型法、高压釜成型法、袋成型法、缠绕带(wrapping tape)法、内压成型法等。

[0060] 本发明的纤维增强复合材料可广泛用于一般工业用途和运动用途。更具体而言,一般工业用途中,优选使用于汽车、船舶和铁路用车等结构体等。运动用途中,优选使用于高尔夫球杆、钓鱼竿、网球或羽毛球的球拍用途。

[0061] 实施例

[0062] 以下,通过实施例来详细地说明本发明。但是,本发明的范围不限于这些实施例。需要说明的是,只要没有特别说明,组成比的单位“份”表示质量份。另外,只要没有特别说明,各种特性(物性)的测定在温度为23℃、相对湿度为50%的环境下进行。

[0063] <实施例及比较例中使用的材料>

[0064] (1) 增强纤维

[0065] • “TORAYCA(注册商标)”T1100G-24K(纤维数24000根、拉伸弹性模量:324GPa、密度1.8g/cm³、东丽(株)制)。

[0066] (2) 构成要素[A]:环氧树脂

[0067] • “Araldite(注册商标)”MY0500(氨基苯酚型环氧树脂、环氧当量:118g/eq、官能团数:3、Huntsman Advanced Materials(株)制)

[0068] • “Araldite(注册商标)”MY0600(氨基苯酚型环氧树脂、环氧当量:118g/eq、官能团数:3、Huntsman Advanced Materials(株)制)

[0069] • “Sumiepoxy(注册商标)”ELM434(二氨基二苯甲烷型环氧树脂、环氧当量:120g/eq、官能团数:4、住友化学工业(株)制)

[0070] • “TEPIC(注册商标)”S(异氰脲酸型环氧树脂、环氧当量:100g/eq、官能团数:3、日产化学工业(株)制)

[0071] • “AER(注册商标)”4001(异氰酸酯改性环氧树脂、环氧当量:290g/eq、旭化成E-materials(株)制)

[0072] • “EHPE(注册商标)”3150(脂环式环氧树脂、环氧当量:180g/eq、(株)大赛璐制)

[0073] • “jER(注册商标)”828(双酚A型环氧树脂、环氧当量:170g/eq、三菱化学(株)制)

[0074] • “jER(注册商标)”4004P(双酚F型环氧树脂、环氧当量:550g/eq、三菱化学(株)制)。

[0075] (3) 构成要素[B]:双氰胺

[0076] • DICY7(双氰胺、 B_{SP} :16.0、三菱化学(株)制)。

[0077] (4) 构成要素[C]:

[0078] • 二乙二醇单乙醚(熔点:-80°C、沸点:196°C、 C_{SP} :10.5、东京化成工业(株)制)

[0079] • 二甲基甲酰胺(熔点:-61°C、沸点:153°C、 C_{SP} :12.0、东京化成工业(株)制)

[0080] • 二甲基亚砷(熔点:19°C、沸点:189°C、 C_{SP} :12.1、Nakarai Tesque(株)制)

[0081] • 乙基苯基醚(熔点:-30°C、沸点:173°C、 C_{SP} :9.4、东京化成工业(株)制)

[0082] • 乙二醇二乙醚(熔点:-74°C、沸点:121°C、 C_{SP} :8.3、东京化成工业(株)制)

[0083] • 琥珀酰亚胺(熔点:124°C、沸点:287°C、 C_{SP} :15.5、东京化成工业(株)制)。

[0084] • 二丁醚(熔点:-98°C、沸点:141°C、 C_{SP} :7.8、东京化成工业(株)制)(对比用。不属于本发明中限定的构成要素[C])。

[0085] • 甲基环戊烷(熔点:-142°C、沸点:72°C、 C_{SP} :7.8、东京化成工业(株)制)(对比用。不属于本发明的构成要素[C])。

[0086] (5) 固化促进剂

[0087] • 2,4-甲苯双(二甲基脲) (“Omicure(注册商标)”24、Emerald Performance Materials,LLC制、熔点188°C)。

[0088] (6) 热塑性树脂

[0089] • “Vinylec(注册商标)”K(聚乙烯醇缩甲醛、JNC(株)制)。

[0090] <各种评价方法>

[0091] 使用以下的测定方法,对各实施例的环氧树脂组合物及预浸料坯进行测定。

[0092] (1) 树脂组合物的粘度测定

[0093] 树脂组合物的粘度使用动态粘弹性装置ARES-2KFRTN1-FC0-STD(TA Instrument公司制)进行测定。上下部测定夹具使用直径为25mm的平板的平行板,以使上部与下部的夹具间距离成为1mm的方式设置该环氧树脂组合物,然后在扭转模式(测定频率:0.5Hz)下进行测定。以1°C/分钟的速度从20°C起升温直至30°C,将25°C时的复数粘弹性模量作为树脂组合物的25°C时的粘度。

[0094] (2) 树脂固化物的3点弯曲测定

[0095] 将未固化的树脂组合物在真空中脱泡后、在利用2mm厚的“Teflon(注册商标)”制间隔件以厚度成为2mm的方式设定的模具中,以1.7°C/分钟的速度从30°C起进行升温,于90°C的温度保持60分钟,然后,以2.0°C/分钟的速度进行升温,于135°C的温度进行120分钟的固化,得到厚度为2mm的板状的树脂固化物。从该树脂固化物中切出宽10mm、长60mm的试验片,使用INSTRON万能试验机(INSTRON公司制),使间距为32mm、十字头速度为100mm/分钟、样品数 $n=6$,并依照JIS K7171(1994)实施3点弯曲,将强度及弹性模量的平均值分别作为

树脂固化物的弯曲强度、树脂固化物的弯曲弹性模量。

[0096] (3) 树脂固化物的玻璃化转变温度测定

[0097] 将环氧树脂组合物注入模具中,然后在热风干燥机中以1.7℃/分钟的速度从30℃起进行升温,于90℃的温度保持60分钟后,以2.0℃/分钟的速度进行升温,于135℃的温度进行120分钟固化,从而制作厚度为2mm的树脂固化板。从制得的树脂固化板中切出宽12.7mm、长55mm的试验片,然后依照SACMA SRM18R-94,利用DMA法求出玻璃化转变温度。在储能弹性模量G' 曲线中,将玻璃状态下的切线与转变状态下的切线的交点温度值作为玻璃化转变温度。此处,在升温速度为5℃/分钟、频率为1Hz的条件下进行测定。

[0098] (4) 预浸料坯的粘性测定

[0099] 使用粘性测试仪(PICMA粘性测试仪II:东洋精机(株)制)对预浸料坯的粘性进行测定。以0.4kgf(3.9N)的力将18mm×18mm的玻璃盖板(cover glass)在预浸料坯上压接5秒,然后以30mm/分钟的速度垂直拉伸,将剥离时的阻力作为粘性值。

[0100] (5) 纤维增强复合材料的90°的定义

[0101] 如JIS K7017(1999)所记载,将单向纤维增强复合材料的纤维方向作为轴向,将轴向定义为0°轴时的与轴垂直的方向定义为90°。

[0102] (6) 纤维增强复合材料的90°拉伸强度测定

[0103] 将单向预浸料坯的纤维方向对齐并层叠20层,使用高压釜在0.7MPa的压力下,以1.7℃/分钟的速度从30℃起进行升温,于90℃的温度保持60分钟后,以2.0℃/分钟的速度进行升温,于135℃的温度进行120分钟的成型,制作厚度为2mm的单向材料的CFRP。90°拉伸强度依照JIS K7073(1988)进行测定。由固化板制作长150±0.4mm、宽20±0.2mm、厚2±0.2mm的单向90°拉伸试验片。以试验片拉伸试验机的十字头速度为1mm/分钟进行测定。样品数n=5进行测定,将平均值作为90°拉伸强度。

[0104] (7) 树脂固化物的偏光显微镜观察

[0105] 将未固化的树脂组合物在真空中脱泡后,在利用2mm厚的“Teflon(注册商标)”制间隔件以使得厚度成为2mm的方式设定的模具中,以1.7℃/分钟的速度从30℃起进行升温,于90℃的温度保持60分钟后,以2.0℃/分钟的速度进行升温,于135℃的温度进行120分钟的固化,得到厚度2mm的板状的观察用树脂固化物。通过偏光光学显微镜(Keyence(株)制;VHX-5000,带有偏光滤波器)进行树脂固化物的偏光透射观察,将具有双折射的3μm以上的结晶性固体物视为双氰胺评价其残存量。双氰胺的溶解残存的评价以3个阶段进行判定,若1mm×1mm的观察范围内残存的双氰胺为0~60个,则为“A”;若为61~120个,则为“B”;若为121个以上,则为“C”。

[0106] <实施例1>

[0107] (树脂组合物的制作)

[0108] 通过以下的方法制作树脂组合物。

[0109] 向混炼装置中投入属于表1中记载的构成要素[A]的环氧树脂及热塑性树脂,升温至150℃,于150℃的温度进行1小时的加热混炼,使热塑性树脂溶解。然后,继续混炼的同时降温至55~65℃的温度,加入表1中记载的构成要素[B]、构成要素[C]、固化促进剂并搅拌30分钟,得到树脂组合物。

[0110] (预浸料坯的制作)

[0111] 使用刮刀涂布机,将上述得到的树脂组合物涂布于脱模纸上,制作2片树脂单位面积重量为 $21\text{g}/\text{m}^2$ 的树脂膜。接着,将2片得到的树脂膜从碳纤维的两面重叠于碳纤维(其以成为纤维单位面积重量为 $125\text{g}/\text{m}^2$ 的片状的方式单向排列),在温度为 110°C 、最大压力为 1MPa 的条件下进行加热加压而使环氧树脂组合物含浸,得到预浸料坯。

[0112] 得到的预浸料坯中所占构成要素[A]~[C]的构成如下所示。

[0113] • 构成要素[A];

[0114] “Araldite(注册商标)”MY0500:35份

[0115] “TEPIC(注册商标)”S:35份

[0116] “jER(注册商标)”828:10份

[0117] “jER(注册商标)”4004P:20份

[0118] • 构成要素[B];

[0119] DICY7:8.0份

[0120] • 构成要素[C];

[0121] 二乙二醇单乙醚:5份。

[0122] 此时,相对于100质量份的构成要素[A]而言,构成要素[C]为5质量份,相对于100质量份的构成要素[B]而言,构成要素[C]为63质量份。另外,构成要素[A]的平均环氧当量为 $135\text{g}/\text{eq}$,100质量份的[A]中,分子内具有氮原子的3官能以上的环氧树脂的配合量为70质量份。

[0123] 对于得到的树脂组合物而言,依照上述各种评价方法的“(1)树脂组合物的粘度测定”进行测定,结果树脂组合物于 25°C 时的粘度为 $54200\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0124] 另外,对于得到的树脂组合物而言,依照上述各种评价方法的“(2)树脂固化物的3点弯曲测定”进行测定,结果弯曲弹性模量为 5.3GPa ,弯曲强度为 187MPa 。与后述的比较例1(未配合构成要素[C])相比,没有损害弹性模量,得到了优异的树脂弯曲强度。另外,依照“(3)树脂固化物的玻璃化转变温度测定”进行测定,结果玻璃化转变温度为 131°C 。

[0125] 对于得到的预浸料坯而言,依照上述的各种评价方法的“(4)预浸料坯的粘性测定”进行测定,结果预浸料坯的粘性值为 $0.30\text{kgf}/\text{cm}^2$ (0.029MPa),得到了良好的粘性。另外,将预浸料坯进行层叠时,预浸料坯彼此容易适当地粘附,操作性良好。

[0126] 对于得到的预浸料坯而言,依照上述的各种评价方法的“(6)纤维增强复合材料的 90° 拉伸强度测定”进行测定,结果拉伸强度为 93MPa ,得到了良好的拉伸强度。与后述的比较例1相比可知,通过配合构成要素[C],纤维增强复合材料的 90° 拉伸强度提高。

[0127] <实施例2~22>

[0128] 依照表1~4的配合比并通过与上述实施例1相同的步骤得到树脂组合物和预浸料坯。使用得到的树脂组合物和预浸料坯,进行上述的“(1)树脂组合物的粘度测定”、“(2)树脂固化物的3点弯曲测定”、“(3)树脂固化物的玻璃化转变温度测定”、“(4)预浸料坯的粘性测定”、“(6)纤维增强复合材料的 90° 拉伸强度测定”。实施例的各种测定结果如表1、2所示,即使在如实施例2~22这样改变树脂组合物的配合的情况下,仍能够得到优异的树脂固化物的弯曲强度、预浸料坯的粘性、及纤维增强复合材料的 90° 拉伸强度。

[0129] <比较例1~5>

[0130] 依照表5的配合比并通过与上述实施例1相同的步骤得到树脂组合物和预浸料坯。

使用得到的树脂组合物和预浸料坯,进行上述的“(1)树脂组合物的粘度测定”、“(2)树脂固化物的3点弯曲测定”、“(3)树脂固化物的玻璃化转变温度测定”、“(4)预浸料坯的粘性测定”、“(6)纤维增强复合材料的90°拉伸强度测定”。

[0131] 比较例1中,没有配合相当于构成要素[C]的物质。将比较例1与实施例1相比较,可知通过配合构成要素[C],双氰胺的溶解残存减少,树脂固化物的弯曲强度及纤维增强复合材料的90°拉伸强度飞跃性地提高。比较例2、比较例3中,代替构成要素[C]分别配合了二丁醚和甲基环戊烷。这些化合物不具有与[B]的溶解度参数之差为8以内的溶解度参数。将比较例2与实施例1、比较例3与实施例1相比较,可知通过使构成要素[C]的溶解度参数与[B]的溶解度参数之差为8以内,双氰胺的溶解残存减少,树脂固化物的弯曲强度及纤维增强复合材料的90°拉伸强度飞跃性地提高。

[0132] 比较例4、比较例5中,树脂组合物于25℃时的粘度低。比较例4中得到的预浸料坯的粘性值低,将预浸料坯进行层叠时预浸料坯彼此难以粘接而操作性差。由此可知,本发明中,通过满足特定的粘度从而能够对得到的预浸料坯赋予优异的粘性。另外,比较例5中,构成要素[C]的配合量过多。因此,在与实施例1相同的固化条件下,树脂的凝胶化无法充分地进行,无法对各种物性进行测定。另外树脂组合物的粘度低,不能制作树脂膜,因此无法对预浸料坯特性进行测定。

[0133] [表1]

[0134] [表1]

[0135]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
构成要素[A]	“Araldite” MY0500	35	35	35	35	35
	“Araldite” MY0600					
	“Sumiepoxy” ELM434					
	“TEPIC”S	35	35	35	35	35
	“AER”4001					
	“EHPE”3150					
	“JER”154					
	“JER”828	10	10	10	10	10
“JER”4004P	20	20	20	20	20	
构成要素[B]	DICY7	8	8	8	8	8
构成要素[C]	二乙二醇单乙醚	5				
	二甲基甲酰胺		5			
	二甲基亚砷			5		
	乙基苯基醚				5	
	乙二醇二乙醚					5
	琥珀酰亚胺					
	二丁醚 (对比用)					
	甲基环戊烷 (对比用)					
固化促进剂	“Omicure”24	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
热塑性树脂	“Vinylec” K	13	13	13	13	13
材料特性 树脂组合物特性	[A]的平均环氧当量 (g/eq)	135	135	135	135	135
	[B]的 B_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]的 C_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	10.5	12.0	12.1	9.4	8.3
	B_{SP} 与 C_{SP} 之差 (cal/cm^3) ^{1/2}	5.5	4.0	3.9	6.6	7.7
	于25℃时的粘度(Pa·s)	54200	52600	54000	53700	55900
	固化物的弯曲强度(MPa)	187	186	190	188	178
	固化物的弯曲弹性模量(GPa)	5.3	5.3	5.4	5.4	5.3
	固化物的玻璃化转变温度(℃)	131	130	130	131	129
	双氰胺的溶解残存	A	A	A	A	A
预浸料坯特性	粘性值(kgf/cm ²)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.31
纤维增强 复合材料特性	90°拉伸强度(MPa)	93	93	95	94	88

[0136] [表2]

[0137] [表2]

[0138]

		实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
构成要素[A]	“Araldite” MY0500				35	35
	“Araldite” MY0600	35	35	35		
	“Sumiepoxy” ELM434					
	“TEPIC” S	35	35	35	35	35
	“AER” 4001					
	“EHPE” 3150					
	“jER” 154					
	“jER” 828	10	10	10	10	30
“jER” 4004P	20	20	20	20		
构成要素[B]	DICY7	8	8	8	8	6
构成要素[C]	二乙二醇单乙醚	1.5	8	13		
	二甲基甲酰胺				2	15
	二甲基亚砜					
	乙基苯基醚					
	乙二醇二乙醚					
	琥珀酰亚胺					
	二丁醚 (对比用)					
	甲基环戊烷 (对比用)					
固化促进剂	“Omicure” 24	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
热塑性树脂	“Vinylec” K	13	13	13	13	15
材料特性 树脂组合物特性	[A]的平均环氧当量 (g/eq)	135	135	135	135	121
	[B]的 B_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]的 C_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	10.5	10.5	10.5	12.0	12.0
	B_{SP} 与 C_{SP} 之差 (cal/cm^3) ^{1/2}	5.5	5.5	5.5	4.0	4.0
	于25℃时的粘度(Pa·s)	67200	50200	37900	59200	48700
	固化物的弯曲强度(MPa)	179	188	191	179	190
	固化物的弯曲弹性模量(GPa)	5.6	5.4	5.4	5.3	5.2
	固化物的玻璃化转变温度(℃)	134	126	119	133	120
	双氰胺的溶解残存	B	A	A	B	A
预浸料坯特性	粘性值(kgf/cm ²)	0.36	0.29	0.24	0.32	0.26
纤维增强 复合材料特性	90°拉伸强度(MPa)	89	94	95	89	95

[0139] [表3]

[0140] [表3]

		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
构成要素[A]	“Araldite” MY0500	35				35	35
	“Araldite” MY0600			50	40		
	“Sumiepoxy” ELM434		50	10			
	“TEPIC”S	35	35			35	35
	“AER”4001				10		
	“EHPE”3150				20		
	“jER”154						
	“jER”828	30	15		30	15	10
“jER”4004P			40		15	20	
构成要素[B]	DICY7	6	8	8	9	8.0	8
构成要素[C]	二乙二醇单乙醚					5	5
	二甲基甲酰胺	17					
	二甲基亚砜		5	5	5		
	乙基苯基醚						
	乙二醇二乙醚						
	琥珀酰亚胺						
	二丁醚 (对比用)						
甲基环戊烷 (对比用)							
固化促进剂	“Omicure”24	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
热塑性树脂	“Vinylec” K	15	16	10	13		6
材料特性 树脂组合物特性	[A]的平均环氧当量(g/eq)	121	117	172	151	135	135
	[B]的 B_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]的 C_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	12.0	12.1	12.1	12.1	10.5	10.5
	B_{SP} 与 C_{SP} 之差 (cal/cm^3) ^{1/2}	4.0	3.9	3.9	3.9	5.5	5.5
	于25℃时的粘度(Pa·s)	44100	59600	46800	48300	1200	9800
	固化物的弯曲强度(MPa)	190	188	184	187	192	190
	固化物的弯曲弹性模量(GPa)	5.3	5.4	4.8	5.0	5.2	5.3
	固化物的玻璃化转变温度(℃)	118	134	135	130	132	130
双氰胺的溶解残存	-	-	-	-	-	-	
预浸料坯特性	粘性值(kgf/cm ²)	0.24	0.33	0.27	0.28	0.10	0.14
纤维增强 复合材料特性	90°拉伸强度(MPa)	95	94	91	94	96	95

[0141] [表4]

[0142] [表4]

[0143]

		实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22
构成要素[A]	“Araldite” MY0500	35		50	25		35
	“Araldite” MY0600		25				
	“Sumiepoxy” ELM434					60	
	“TEPIC”S	35	15	40	10	35	35
	“AER”4001		15		35		
	“EHPE”3150						
	“jER”154						
	“jER”828	10		10	5		10
构成要素[B]	“jER”4004P	20	45		25	5	20
	DICY7	8	6	10	6	10	8
构成要素[C]	二乙二醇单乙醚	5					
	二甲基甲酰胺		5	5	5	5	
	二甲基亚砷						
	乙基苯基醚						
	乙二醇二乙醚						
	琥珀酰亚胺						5
	二丁醚 (对比用)						
甲基环戊烷 (对比用)							
固化促进剂	“Omicure”24	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
热塑性树脂	“Vinylec” K	10	8	15	10	13	13
材料特性 树脂组合物 特性	[A]的平均环氧当量(g/eq)	135	202	113	197	116	135
	[B]的 B_{SP} (cal/cm ³) ^{1/2}	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]的 C_{SP} (cal/cm ³) ^{1/2}	10.5	12.0	12.0	12.0	12.0	15.5
	B_{SP} 与 C_{SP} 之差 (cal/cm ³) ^{1/2}	5.5	4.0	4.0	4.0	4.0	0.5
	于25℃时的粘度(Pa·s)	24900	62100	55800	51600	52500	53100
	固化物的弯曲强度(MPa)	190	178	176	184	175	173
	固化物的弯曲弹性模量(GPa)	5.3	4.5	5.4	4.7	5.5	5.3
固化物的玻璃化转变温度(℃)	131	121	129	120	136	134	
双氰胺的溶解残存	-	-	B	-	-	B	
预浸料坯特性	粘性值(kgf/cm ²)	0.21	0.34	0.31	0.29	0.29	0.30
纤维增强 复合材料特性	90°拉伸强度(MPa)	95	87	87	91	86	86

[0144] [表5]

[0145] [表5]

[0146]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
构成要素[A]	"Araldite" MY0500	35	35	35	35	
	"Araldite" MY0600					
	"Sumiepoxy" ELM434					
	"TEPIC" S	35	35	35	30	
	"AER" 4001					
	"EHPE" 3150					
	"jER" 154					35
	"jER" 828	10	10	10	35	35
"jER" 4004P	20	20	20		30	
构成要素[B]	DICY7	8	8	8	6	4
构成要素[C]	二乙二醇单乙醚				5	
	二甲基甲酰胺					113
	二甲基亚砷					
	乙基苯基醚					
	乙二醇二乙醚					
	琥珀酰亚胺					
	二丁醚 (对比用)		3			
	甲基环戊烷 (对比用)			3		
固化促进剂	"Omicure" 24	1.5	1.5	1.5	1.5	4
热塑性树脂	"Vinylec" K	8	8	8		5
材料特性 树脂组合物特性	[A]的平均环氧当量(g/eq)	135	135	135	125	220
	[B]的 B_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]的 C_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	—	7.8	7.8	10.5	12.0
	B_{SP} 与 C_{SP} 之差 (cal/cm^3) ^{1/2}	—	8.2	8.2	5.5	4.0
	于25℃时的粘度(Pa·s)	62300	52900	53600	900	2
	固化物的弯曲强度(MPa)	158	156	159	189	—
	固化物的弯曲弹性模量(GPa)	5.5	5.4	5.4	5.0	—
	固化物的玻璃化转变温度(℃)	133	126	125	126	—
双氰胺的溶解残存	C	C	C	A	—	
预浸料坯特性	粘性值(kgf/cm ²)	0.34	0.30	0.30	0.05	—
纤维增强 复合材料特性	90°拉伸强度(MPa)	81	80	79	93	—