



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104870511 B

(45)授权公告日 2017.04.26

(21)申请号 201380066030.6

(22)申请日 2013.10.31

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104870511 A

(43)申请公布日 2015.08.26

(30)优先权数据  
2013-004347 2013.01.15 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2013/079609 2013.10.31

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/112180 JA 2014.07.24

(73)专利权人 东丽株式会社  
地址 日本东京都

(72)发明人 三角润 荒井信之 大鼓宽  
上野静惠

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256  
代理人 杨宏军 焦成美

(51)Int.Cl.  
C08G 59/32(2006.01)  
C08G 59/10(2006.01)  
C08G 59/54(2006.01)  
C08J 5/24(2006.01)

(56)对比文件  
CN 102822227 A,2012.12.12,  
JP 2011079983 A,2011.04.21,  
JP 5214658 B2,2013.06.19,  
WO 0127190 A1,2001.04.19,  
审查员 贺勇

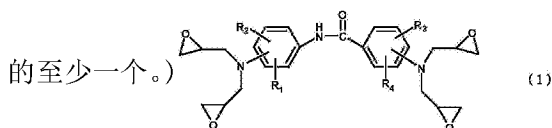
权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

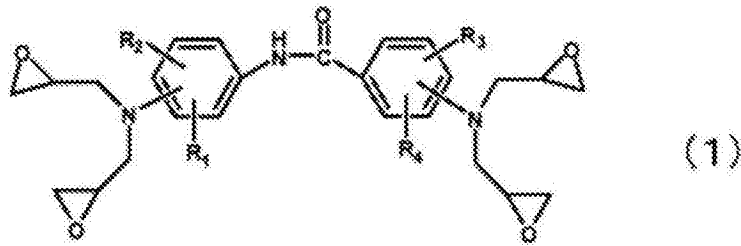
环氧树脂组合物、预浸料坯及碳纤维增强复合材料

(57)摘要

本发明提供一种能够制造拉伸强度和压缩强度优异、适合作为结构材料的碳纤维增强复合材料的环氧树脂组合物、及预浸料坯、碳纤维增强复合材料。一种环氧树脂组合物、及使用了其的预浸料坯、碳纤维增强复合材料,所述环氧树脂组合物的特征在于,至少包含[A]:具有式(1)所示结构的环氧树脂,[B]:具有1个以上的胺型缩水甘油基或醚型缩水甘油基、于40℃呈液态的环氧树脂,[C]:固化剂。(其中,式中,R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>表示选自自由氢原子、碳原子数1~4的脂肪族烃基、碳原子数4以下的脂环式烃基及卤原子组成的组中的至少一个。)



1. 一种环氧树脂组合物,其特征在于,至少包含如下构成要素 [A]、[B]、[C],  
[A]:具有式(1)所示结构的环氧树脂,



其中,式中, $R_1 \sim R_4$ 表示选自由氢原子、碳原子数1~4的脂肪族烷基、碳原子数4以下的脂环式烷基及卤原子组成的组中的至少一个,

- [B]:具有1个以上的胺型缩水甘油基或醚型缩水甘油基、在40℃时呈液态的环氧树脂,  
[C]:固化剂。

2. 如权利要求1所述的环氧树脂组合物,其中,相对于环氧树脂组合物中的环氧树脂总量100质量%, [A]的配合量为40~90质量%, [B]的配合量为10~60质量%。  
3. 如权利要求1或2所述的环氧树脂组合物,其中, [C]固化剂为芳香族胺固化剂。  
4. 如权利要求1或2所述的环氧树脂组合物,其中, [A]为四缩水甘油基二氨基苯甲酰苯胺。

5. 如权利要求1或2所述的环氧树脂组合物,其中, [C]固化剂为二氨基苯甲酰苯胺。

6. 如权利要求1或2所述的环氧树脂组合物,其中,还包含下述 [D],

[D]:可溶于环氧树脂的热塑性树脂。

7. 如权利要求1或2所述的环氧树脂组合物,其中,于180℃固化2小时而成的环氧树脂固化物的弯曲弹性模量为4.5GPa以上,并且,橡胶状态弹性模量为23MPa以下,

其中,所述弯曲弹性模量按以下方法进行测定,

从厚2mm的树脂固化板中切出长60mm、宽10mm的试验片,使用材料万能试验机,以试验速度2.5mm/分钟、支点间距离32mm进行三点弯曲试验,按照JIS K7171-1994求出弯曲弹性模量,测定温度设定为25℃,

所述橡胶状态弹性模量按以下方法进行测定,

从厚2mm的树脂固化板中切出长55mm、宽12.7mm的试验片,按照2007年的JIS K7244-7,使用动态粘弹性测定装置,在扭转振动频率1.0Hz、产生的转矩 $3.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}$ 、升温速度5.0℃/min的条件下,在-40~300℃的温度范围进行动态扭转测定,求出-30~290℃温度范围内的储能弹性模量,在得到的温度-储能弹性模量曲线中,将低温侧的基线与在储能弹性模量急剧地变化部分的曲线的斜率变成最大的点处画出的切线的交点的温度作为玻璃化温度,将高出玻璃化温度50℃的温度时的储能弹性模量作为橡胶状态弹性模量。

8. 如权利要求1或2所述的环氧树脂组合物,其中,还包含热塑性树脂粒子 [E]。

9. 一种预浸料坯,是使权利要求1~8中任一项所述的环氧树脂组合物含浸在碳纤维中而成的。

10. 一种碳纤维增强复合材料,是使权利要求9所述的预浸料坯固化而得到的。

11. 一种碳纤维增强复合材料,是包含树脂固化物及碳纤维而成的,所述树脂固化物是

---

将权利要求1~8中任一项所述的环氧树脂组合物固化而成的。

## 环氧树脂组合物、预浸料坯及碳纤维增强复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种环氧树脂组合物、预浸料坯及碳纤维增强复合材料。更详细而言，涉及一种能够制造具有优异的拉伸强度和压缩强度、适合作为结构材料的碳纤维增强复合材料的环氧树脂组合物、及预浸料坯、碳纤维增强复合材料。

### 背景技术

[0002] 近年来，将碳纤维用作增强纤维的碳纤维增强复合材料利用其高比强度和比弹性模量，逐渐被用于航空器或汽车等的结构材料、网球拍、高尔夫球杆及钓鱼竿等体育用品、以及一般产业用途等。

[0003] 对于所述碳纤维增强复合材料的制造方法而言，可以使用以下方法：使用预浸料坯（即，将未固化的基体树脂含浸到增强纤维中而成的片状中间材料），使其固化的方法；在配置于模具中的增强纤维中浇注液态的树脂而得到中间体，使其固化的树脂传递模塑成型法等。这些制造方法中，对于使用预浸料坯的方法而言，通常在将多片预浸料坯层合后，通过加热加压得到碳纤维增强复合材料。作为该预浸料坯中使用的基体树脂，从加工性等生产率方面考虑，多使用热固性树脂，特别是环氧树脂。

[0004] 其中，在航空器、汽车等的结构材料用途中，近年来，随着使用例的增多，对所述碳纤维增强复合材料的特性要求越发严格，越发要求高拉伸强度和压缩强度。另一方面，碳纤维增强复合材料的拉伸强度和压缩强度多形成此消彼长（trade-off）的关系，使拉伸强度和压缩强度高度共存是非常困难的。

[0005] 对于提高碳纤维增强复合材料的拉伸强度而言，增强纤维的高强度化、高纤维体积率化（高Vf化）是有效的。到目前为止，提出了获得高强度的增强纤维的方法（参见专利文献1）。通常，存在越是使增强纤维高强度化，则越难以利用纤维本来的强度的趋势，但该方案并没有提及形成碳纤维增强复合材料时所呈现出的强度。此外，已知即使对于相同强度的增强纤维而言，其拉伸强度利用率也会根据所组合的基体树脂、其成型条件而大幅变动。特别是若固化的温度条件达到180℃以上，则存在因其固化时残留于碳纤维增强复合材料中的热应力应变而难以呈现高强度的问题，因此，即使能够得到这样高强度的碳纤维，也需要为了呈现出作为碳纤维增强复合材料的强度而进一步解决技术上的问题。

[0006] 此外，公开了如果基体树脂的拉伸断裂伸长率和断裂韧度 $K_{IC}$ 满足特定的关系，则能够得到高拉伸强度利用率（参见专利文献2）。但是，若为了提高断裂韧度 $K_{IC}$ 而在基体树脂中配合大量热塑性树脂、橡胶成分，则有时粘度上升，损害制造预浸料坯的加工性、操作性。

[0007] 此外，将碳纤维增强复合材料用作结构材料的情况下，压缩强度也是重要的特性。作为能够制造压缩强度优异的碳纤维增强复合材料的树脂组合物，公开了含有四缩水甘油基二氨基二苯甲烷和双酚A型环氧树脂、二缩水甘油基间苯二酚等二官能环氧树脂、以及3,3'-二氨基二苯砜的环氧树脂组合物（参见专利文献3）；含有多官能环氧树脂和二缩水甘油基苯胺衍生物、以及4,4'-二氨基二苯砜的环氧树脂组合物（参见专利文献4）；含有多官能环氧树脂和具有特殊骨架的环氧树脂、以及3,3'-二氨基二苯砜的环氧树脂组合物（参见专

利文献5)。它们能够实现压缩强度的提高,但是难以以高水平同时实现压缩强度和拉伸强度。

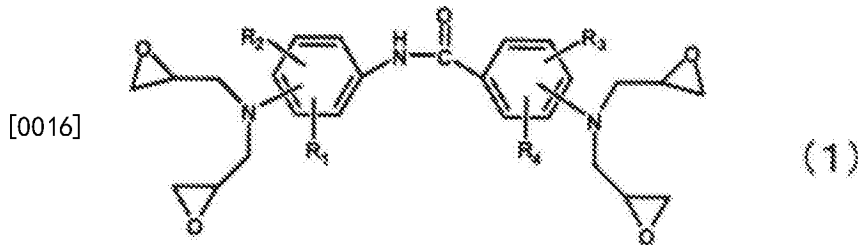
- [0008] 专利文献1:日本特开平11-241230号公报  
 [0009] 专利文献2:日本特开平9-235397号公报  
 [0010] 专利文献3:国际公开第1996/17006号  
 [0011] 专利文献4:日本特开2003-26768号公报  
 [0012] 专利文献5:日本特开2002-363253号公报

### 发明内容

[0013] 因此,本发明的目的在于提供一种能够制造拉伸强度和压缩强度优异、适合作为结构材料的碳纤维增强复合材料的环氧树脂组合物、及预浸料坯、碳纤维增强复合材料。

[0014] 为了实现上述目的,本发明具有以下任意构成。即,一种环氧树脂组合物,其特征在于,至少包含如下构成要素[A]、[B]、[C]。

[0015] [A]:具有式(1)所示结构的环氧树脂,



[0017] (其中,式中, $R_1 \sim R_4$ 表示选自由氢原子、碳原子数1~4的脂肪族烃基、碳原子数4以下的脂环式烃基及卤原子组成的组中的至少一个。)

[0018] [B]:具有1个以上的胺型缩水甘油基或醚型缩水甘油基、在40℃时呈液态的环氧树脂,

[0019] [C]:固化剂。

[0020] 此外,本发明中,可以制成含有树脂固化物(将上述环氧树脂组合物固化而成)及碳纤维而成的碳纤维增强复合材料,使上述环氧树脂组合物含浸到碳纤维中而成的预浸料坯,进一步可以使所述预浸料坯固化而制成碳纤维增强复合材料。

[0021] 根据本发明,可以得到弯曲弹性模量和韧性优异的环氧树脂组合物。通过将该环氧树脂组合物和碳纤维组合,可以得到预浸料坯,此外,通过使该预浸料坯固化,可以得到拉伸强度和压缩强度优异的碳纤维增强复合材料。

### 具体实施方式

[0022] 以下,对本发明的环氧树脂组合物、预浸料坯及碳纤维增强复合材料进行详细地说明。本发明人深入研究了碳纤维增强复合材料的拉伸特性和压缩特性的强度表现机理,结果发现,通过在环氧树脂组合物中包含上述具有式(1)所示结构的环氧树脂[A]、具有1个以上的胺型缩水甘油基或醚型缩水甘油基、在40℃时呈液态的环氧树脂[B]及固化剂[C],可以得到最适合使具有此消彼长关系的拉伸强度和压缩强度以高水平共存的结构。

[0023] 本发明的环氧树脂组合物中含有的具有式(1)所示结构的环氧树脂[A]的 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 各自为氢原子、碳原子数为1~4的脂肪族烃基、碳原子数为4以下的脂环族烃基,它们

可以相同也可以不同。若 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 的结构过大,则有时环氧树脂组合物的粘度会变得过高而损害操作性,或者有时损害与环氧树脂组合物中的其它成分的相容性,不能得到强度提高的效果。

[0024] 作为环氧树脂[A],例如,可举出四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-4,4'-二氨基-3,3',5,5'-四乙基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-4,4'-二氨基-3,3',5,5'-四溴苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-3,4'-二氨基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-3,3'-二氨基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-4,4'-二氨基-2,2'-二甲基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-4,4'-二氨基-2,3'-二甲基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-4,4'-二氨基-3,3'-二甲基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-3,4'-二氨基-5-甲基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-3,4'-二氨基-2'-甲基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-3,4'-二氨基-3'-甲基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-3,4'-二氨基-5,2'-二甲基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-3,4'-二氨基-5,3'-二甲基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-3,3'-二氨基-5-甲基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-3,3'-二氨基-5,5'-二甲基苯甲酰苯胺等。

[0025] 其中,从对其他环氧树脂的相容性的观点考虑, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 优选为氢原子,环氧树脂[A]优选为四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-3,4'-二氨基苯甲酰苯胺、四缩水甘油基-3,3'-二氨基苯甲酰苯胺。此外,从阻燃性的观点考虑, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 中的一部分被Cl、Br之类的卤原子取代也是优选的方式。

[0026] 环氧树脂[A]在室温25℃时多为固态,若配合量过多,则环氧树脂组合物的粘度变大,有时在形成预浸料坯时会损害粘性、悬垂性。此外,若配合量过少,则有时得不到足够的强度提高效果。因此,相对于本发明的环氧树脂组合物所含的环氧树脂总量,环氧树脂[A]的配合量优选为40~90质量%,更优选为50~90质量%。

[0027] 本发明的环氧树脂组合物所含的环氧树脂[B]是用于调整环氧树脂组合物的粘度及预浸料坯的粘性和悬垂性所必需的成分。此处,所谓在40℃时为液态是指,基于JIS K7121(1987)而求出的熔点或玻璃化温度小于40℃,40℃时呈现流动性。若环氧树脂[B]的配合量过少,则环氧树脂组合物的粘度变大,有时在形成预浸料坯时会损害粘性、悬垂性。此外,若配合量过多,则有时得不到足够的强度提高效果。因此,相对于本发明的环氧树脂组合物所含的环氧树脂总量,环氧树脂[B]的配合量优选为10~60质量%。

[0028] 作为环氧树脂[B],例如,可举出双酚A型、双酚F型、间苯二酚型、二氨基二苯基甲烷型、氨基苯酚型、间苯二甲胺型、1,3-二氨基甲基环己烷型、二缩水甘油基苯胺型等。作为环氧树脂[B]的市售品,可举出如下所示的物质。

[0029] 作为双酚A型环氧树脂的市售品,可举出“jER(注册商标)”825(三菱化学(株)制)、“Epiclon(注册商标)”850(DIC(株)制)、“Epotolto(注册商标)”YD-128(新日铁住金化学(株)制)等。

[0030] 作为双酚F型环氧树脂的市售品,可举出“jER(注册商标)”806,“jER(注册商标)”807(以上,三菱化学(株)制)、“Epiclon(注册商标)”830(DIC(株)制)及“Epotolto(注册商标)”YD-170(新日铁住金化学(株)制)等。

[0031] 作为间苯二酚型环氧树脂的市售品,可举出“Denacol(注册商标)”EX-201(Nagase Chemtex(株)制)等。

[0032] 作为二氨基二苯基甲烷型的环氧树脂的市售品,可举出ELM434(住友化学(株)

制)，“Araldite (注册商标)”MY720、“Araldite (注册商标)”MY721、“Araldite (注册商标)”MY9512、“Araldite (注册商标)”MY9663 (以上,Huntsman Advanced Materials公司制)及“Epotolto (注册商标)”YH-434 (新日铁住金化学 (株) 制) 等。

[0033] 作为间苯二甲胺型的环氧树脂的市售品,可举出TETRAD-X (三菱瓦斯化学 (株) 制)。作为1,3-二氨基甲基环己烷型的环氧树脂的市售品,可举出TETRAD-C (三菱瓦斯化学 (株) 制)。

[0034] 作为氨基苯酚型环氧树脂的市售品,可举出ELM120、ELM100 (以上,住友化学 (株) 制)，“jER (注册商标)”630 (三菱化学 (株) 制) 及“Araldite (注册商标)”MY0510、“Araldite (注册商标)”MY0600 (以上,Huntsman Advanced Materials公司制) 等。作为二缩水甘油基苯胺型环氧树脂的市售品,可举出GAN、GOT (以上,日本化药 (株) 制)、TORAY EPOXY PG-01 (二缩水甘油基对苯氧基苯胺、东丽精细化工 (株) 制) 等。

[0035] 本发明的环氧树脂组合物所含的固化剂 [C] 是具有能与环氧基进行反应的活性基团的化合物。作为固化剂,例如,可举出双氰胺、芳香族胺固化剂、氨基苯甲酸酯类、各种酸酐、苯酚Novolacs树脂、甲酚Novolacs树脂、多酚化合物、咪唑衍生物、脂肪族胺、四甲基胍、硫脲加成胺、甲基六氢化邻苯二甲酸酐之类的羧酸酐、羧酸酰肼、羧酸酰胺、聚硫醇以及三氟化硼乙胺络合物之类的路易斯酸络合物等。

[0036] 其中,通过使用芳香族胺固化剂,可以得到耐热性良好的环氧树脂固化物。特别地,芳香族胺固化剂中,二氨基二苯基砷的各种异构体、二氨基苯甲酰苯胺的各种异构体是适于用以得到耐热性和拉伸强度、压缩强度等力学特性优异的环氧树脂固化物的固化剂。从高度地同时实现所得的碳纤维增强复合材料的拉伸强度和压缩强度的观点考虑,特别优选使用二氨基苯甲酰苯胺的各种异构体。

[0037] 此外,通过使用双氰胺与尿素化合物 (例如,3,4-二氯苯基-1,1-二甲基脲) 的组合、或者使用咪唑类作为固化剂,可以于比较低的温度一边固化一边获得高耐热耐水性。使用酸酐将环氧树脂固化与胺化合物固化相比,能够提供吸水率较低的固化物。另外,通过使用这些固化剂的潜在物质 (例如,微囊化的固化剂),即使放置在室温下,预浸料坯的保存稳定性、特别是粘性或悬垂性也不易发生变化。

[0038] 固化剂的添加量的最适值根据环氧树脂和固化剂的种类而异。例如,对于芳香族胺固化剂而言,通过使芳香族胺固化剂的活性氢量相对于环氧树脂的环氧基量之比为0.7~1.3左右,可以获得耐热性及拉伸强度、压缩强度等力学特性优异的环氧树脂固化物,为优选的方案。这些固化剂可以单独使用也可以多种并用。

[0039] 作为芳香族胺固化剂的市售品,可举出4,4'-DABAN、3,4'-DABAN (以上,日本纯良药品 (株) 制)、Seikacure S (和歌山精化工业 (株) 制)、MDA-220 (三井化学 (株) 制)、“jER Cure (注册商标)”W (三菱化学 (株) 制) 及3,3'-DAS (三井化学 (株) 制)、Lonzacure (注册商标) M-DEA、“Lonzacure (注册商标)”M-DIPA、“Lonzacure (注册商标)”M-MIPA及“Lonzacure (注册商标)”DETDA 80 (以上,Lonza (株) 制) 等。

[0040] 此外,也可以将这些环氧树脂和固化剂、或者它们的一部分预反应后的产物配合到组合物中。该方法有时对粘度调节、保存稳定性的提高有效。

[0041] 此处,对于碳纤维增强复合材料的力学特性与环氧树脂固化物的力学特性之间的关联性而言,碳纤维增强复合材料的0°压缩强度与环氧树脂固化物的弯曲弹性模量存在正

相关关系。此外,碳纤维增强复合材料的0°拉伸强度与环氧树脂固化物的弯曲弹性模量存在正相关关系,与环氧树脂固化物的橡胶状态弹性模量存在负相关关系。一般而言,在通过增加环氧树脂固化物的交联密度来提高弯曲弹性模量的情况下,橡胶状态弹性模量上升,存在此消彼长的关系,所以为了呈现优异的0°拉伸强度,环氧树脂固化物的弯曲弹性模量与橡胶状态弹性模量的均衡性是重要的,抑制交联密度的增加并且提高弯曲弹性模量是优选的。

[0042] 由以上观点可知,为了呈现优异的碳纤维增强复合材料的拉伸强度和压缩强度,将本发明所得到的环氧树脂组合物于180℃固化2小时而成的环氧树脂固化物的弯曲弹性模量优选为4.5GPa以上,更优选为4.7GPa以上,进一步优选为4.9GPa以上。

[0043] 此外,由于橡胶状态弹性模量与环氧树脂固化物的交联密度存在正相关关系,韧性与环氧树脂固化物的交联密度存在负相关关系,所以橡胶状态弹性模量和韧性形成负相关关系。对于呈现优异的0°拉伸强度而言,提高树脂的韧性是有效的,橡胶状态弹性模量为23MPa以下时,交联密度足够低,可以得到韧性优异的环氧树脂固化物。为了呈现优异的碳纤维增强复合材料的0°拉伸强度,于180℃固化2小时而成的环氧树脂固化物的橡胶状态弹性模量优选为23MPa以下,更优选为20MPa以下,进一步优选为15MPa以下,特别优选为12MPa以下。

[0044] 在本发明中,可以含有[A]、[B]以外的环氧树脂、环氧树脂与热固性树脂的共聚物等。作为与环氧树脂共聚而使用的上述热固性树脂,例如,可举出不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、环氧树脂、苯并噁嗪树脂、酚醛树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂及聚酰亚胺树脂等。这些树脂组合物、化合物可以单独使用,也可以适当配合使用。

[0045] 作为用作[A]、[B]以外的环氧树脂的环氧树脂,可举出室温时呈固态的双酚A型环氧树脂、室温时呈固态的双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、氨基甲酸酯改性环氧树脂、苯酚Novolacs型、邻甲酚Novolacs(orthocresol novolac)型、三羟基苯基甲烷型、四苯酚基乙烷(tetraphenylol ethane)型、异氰脲酸酯型、乙内酰脲型等。

[0046] 此外,与液态双酚A型环氧树脂相比,室温呈固态的双酚A型环氧树脂提供交联密度较低的结构,所以虽然耐热性降低,但可得到韧性更高的结构。具有萘骨架的环氧树脂可提供低吸水性且高耐热性的固化树脂。此外,联苯型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂及二苯基茆型环氧树脂也可以提供低吸水率的固化树脂,故适于使用。氨基甲酸酯改性环氧树脂及异氰酸酯改性环氧树脂可提供断裂韧度和伸长率高的固化树脂。

[0047] 作为室温呈固态的双酚A型环氧树脂的市售品,可举出“jER(注册商标)”1001、“jER(注册商标)”1004、“jER(注册商标)”1007(以上,三菱化学(株)制)等。作为双酚F型环氧树脂的市售品,可举出“jER(注册商标)”4005P、“jER(注册商标)”4007P(以上,三菱化学(株)制)、“Epotohito(注册商标)”YDF-2001(新日铁住金化学(株)制)等。作为异氰脲酸酯型的环氧树脂市售品,可举出TEPIC-P(日产化学公司制)。作为三羟基苯基甲烷型的环氧树脂市售品,可举出Tactix742(Huntsman Advanced Materials公司制)。作为四苯酚基乙烷型的环氧树脂市售品,可举出“jER(注册商标)”1031S(三菱化学(株)制)。作为联苯型环氧树脂的市售品,可举出NC-3000(日本化药(株)制)等。作为二环戊二烯型环氧树脂的市售品,

可举出“Epiclon(注册商标)”HP7200(DIC(株)制)等。作为氨基甲酸酯改性环氧树脂的市售品,可举出AER4152(旭化成环氧(株)制)等。作为苯酚Novolacs型环氧树脂的市售品,可举出DEN431、DEN438(以上,Dow Chemical公司制)及“jER(注册商标)”152(三菱化学(株)制)等。作为邻甲酚Novolacs型的环氧树脂市售品,可举出EOCN-1020(日本化药公司制)、“Epiclon(注册商标)”N-660(DIC(株)制)等。作为乙内酰胺型的环氧树脂市售品,可举出AY238(Huntsman Advanced Materials公司制)。

[0048] 在本发明中,包含可溶于环氧树脂的热塑性树脂[D]也是优选的方案。此处所述的“可溶于环氧树脂”是指,将热塑性树脂[D]混合于由[A]、[B]形成的环氧树脂组合物中,对得到的混合物进行加热或加热搅拌时,存在有形成均匀相的温度区域。此处,“形成均匀相”是指,可以得到至少在目视下没有分离的状态。只要在某个温度区域内形成均匀相即可,在所述温度区域以外(例如室温下)发生分离亦可。此外,热塑性树脂[D]可溶于由[A]、[B]形成的环氧树脂组合物也可以利用如下方法进行评价。即,将热塑性树脂[D]的粉末混合于由[A]、[B]形成的环氧树脂组合物中,于比热塑性树脂[D]的熔点低的温度等温保持数小时(例如2小时),对此时的粘度变化进行评价时,在能够观察到实质上粘度发生变化的情况下,可以判断为热塑性树脂[D]可溶于由[A]、[B]形成的环氧树脂组合物中。如此,热塑性树脂[D]只要具有可溶于由[A]、[B]形成的环氧树脂组合物中的性质即可,在使树脂固化的过程中,热塑性树脂[D]也可以发生相分离,但是从提高固化而得到的环氧树脂固化物及碳纤维增强复合材料的耐溶剂性的观点考虑,更优选在固化过程中不发生相分离。此外,从提高得到的碳纤维增强复合材料的力学特性、耐溶剂性等的观点考虑,更优选使热塑性树脂[D]预先溶解在由[A]、[B]形成的环氧树脂组合物中并进行混合。通过使其溶解并进行混合,从而易于均匀地分散在环氧树脂组合物中。

[0049] 作为这样的热塑性树脂,一般优选为主链上具有选自碳-碳键、酰胺键、酰亚胺键、酯键、醚键、碳酸酯键、氨基甲酸酯键、硫醚键、砜键以及羰基键中的键的热塑性树脂。此外,该热塑性树脂也可以部分地具有交联结构,可以具有结晶性也可以为非晶性。特别地,优选选自自由聚酰胺、聚碳酸酯、聚缩醛、聚苯醚、聚苯硫醚、聚芳酯、聚酯、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、具有苯基三甲基茚满结构的聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚芳酰胺、聚醚腈以及聚苯并咪唑组成的组中的至少一种树脂混合或溶解于上述环氧树脂组合物中所含的任意环氧树脂中。

[0050] 其中,为了得到良好的耐热性,热塑性树脂的玻璃化温度(Tg)至少为150℃以上,优选为170℃以上。若配合的热塑性树脂的玻璃化温度小于150℃,则有时用作成型体时容易发生由热导致的变形。进一步,作为该热塑性树脂的末端官能团,优选使用能够与阳离子聚合性化合物反应的羟基、羧基、巯基、酸酐等基团。具体而言,可以使用作为聚醚砜的市售品的“Sumikaexcel(注册商标)”PES3600P、“Sumikaexcel(注册商标)”PES5003P、“Sumikaexcel(注册商标)”PES5200P、“Sumikaexcel(注册商标)”PES7600P(以上,住友化学工业(株)制)、“VIRANTAGE(注册商标)”VW-10700RFP(Solvay Advanced Polymers(株)制)等,此外,可举出如日本特表2004-506789号公报中记载的聚醚砜和聚醚醚砜的共聚物低聚物、以及作为聚醚酰亚胺的市售品的“Ultem(注册商标)”1000、“Ultem(注册商标)”1010、“Ultem(注册商标)”1040(以上,Solvay Advanced Polymers(株)制)等。低聚物是指10个至100个左右的有限个单体键合而成的分子量比较低的聚合物。

[0051] 环氧树脂和热塑性树脂的混合物与单独使用它们的情况相比,通常可提供更良好的结果。利用热塑性树脂的强韧性补偿环氧树脂的脆性,且利用环氧树脂补偿热塑性树脂的难以成型性,形成均衡性良好的基体树脂。对于环氧树脂和热塑性树脂的使用比例(质量份)而言,从均衡性的观点考虑,相对于配合的环氧树脂的总计100质量份,热塑性树脂的配合量优选为1~40质量份的范围,更优选为3~30质量份的范围。

[0052] 本发明中,还优选在本发明的环氧树脂组合物中配合热塑性树脂粒子[E]。通过配合热塑性树脂粒子[E],形成碳纤维增强复合材料时,基体树脂的韧性提高,耐冲击性提高。

[0053] 作为热塑性树脂粒子[E],可以使用下述热塑性树脂:与先前示例过的各种热塑性树脂相同,可以在环氧树脂组合物中混合使用。其中,最优选为聚酰胺,聚酰胺中,尼龙12、尼龙6、尼龙11、尼龙66、尼龙6/12共聚物、日本特开平01-104624号公报的实施例1记载的经环氧化合物进行半IPN(互穿聚合物网络结构、Interpenetrating Polymer Network)化而成的尼龙(半IPN尼龙)可以提供特别良好的与环氧树脂的粘接强度。作为该热塑性树脂粒子[E]的形状,可以为球状粒子,也可以为非球状粒子,还可以为多孔粒子,但从因不使树脂的流动特性降低故粘弹性优异、而且没有应力集中的起点从而可以提供高耐冲击性的观点考虑,球状粒子是优选的方案。作为聚酰胺粒子的市售品,可以使用SP-500、SP-10、TR-1、TR-2、842P-48、842P-80(以上,东丽(株)制)、“Toraypearl(注册商标)”TN(东丽(株)制)、“Orgasol(注册商标)”1002D、2001UD、2001EXD、2002D、3202D、3501D、3502D(以上,ARKEMA(株)制)等。

[0054] 在不妨碍本发明的效果的范围,本发明的环氧树脂组合物可以配合偶联剂、热固性树脂粒子、或者硅胶、炭黑、粘土、碳纳米管、碳粒子、金属粉末这样的无机填料等。

[0055] 对于本发明中使用的碳纤维,根据用途可以使用所有种类的碳纤维,但从同时实现耐冲击性、拉伸强度及压缩强度的观点考虑,碳纤维的拉伸弹性模量优选为至少200GPa,更优选在200~600GPa的范围内,进一步优选在250~450GPa的范围内。此外,从碳纤维强度的观点考虑,因为可获得具有高刚性、高拉伸强度及高压缩强度等力学特性的复合材料,所以优选使用拉伸强度为4.0GPa以上的碳纤维,更优选在4.0~7.5GPa的范围内,进一步优选在5.0~7.0GPa的范围内。此外,拉伸伸长率也是重要的要素,优选拉伸伸长率为1.5%以上的高伸长率的碳纤维。因此,兼具拉伸弹性模量至少200GPa以上、拉伸强度至少4.0GPa以上、拉伸伸长率至少1.5%以上的特性的碳纤维最适合。

[0056] 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)”T810G-24K、“Torayca(注册商标)”T700G-24K、“Torayca(注册商标)”T300-3K、及“Torayca(注册商标)”T700S-12K(以上东丽(株)制)等。

[0057] 对于碳纤维的形态、排列,可以从在单向上并纱后的长纤维或织物等中适当地选择,但是为了得到轻质且耐久性为更高水准的碳纤维增强复合材料,碳纤维优选为在单向上并纱后的长纤维(纤维束)、织物等连续纤维的形态。

[0058] 对于本发明中使用的碳纤维束而言,一个纤维束中的长丝数优选在2500~50000根的范围。若长丝数小于2500根,则纤维排列容易发生弯曲,易成为强度降低的原因。此外,若长丝数大于50000根,则制作预浸料坯时或成型时,有时难以含浸树脂。长丝数更优选在2800~36000根的范围。

[0059] 基于本发明的预浸料坯是将本发明的环氧树脂组合物含浸到碳纤维中得到的。该

预浸料坯的碳纤维质量分数优选为40~90质量%，更优选为50~80质量%。若碳纤维质量分数过低，则得到的复合材料的重量变得过大，有时破坏比强度及比弹性模量优异的碳纤维增强复合材料的优点，此外，若碳纤维质量分数过高，则有时产生树脂组合物的含浸不良，得到的碳纤维增强复合材料容易产生大量空隙，其拉伸强度、压缩强度等力学特性大大降低。

[0060] 本发明的预浸料坯优选为如下结构：富含热塑性树脂粒子[E]的层、即在观察其剖面时能够明确地确认到热塑性树脂粒子[E]局部存在的状态的层（以下有时简记作粒子层）形成于预浸料坯的表面附近部分。

[0061] 通过采用这样的结构，从而在层合预浸料坯并使环氧树脂固化而形成碳纤维增强复合材料的情况下，在预浸料坯层（即复合材料层）之间容易形成树脂层，据此，使得复合材料层彼此的粘接性、密合性提高，得到的碳纤维增强复合材料呈现出高度的耐冲击性。

[0062] 从这样的观点考虑，优选地，相对于预浸料坯的厚度100%，上述粒子层优选存在于距预浸料坯的表面、在以表面为起点的厚度方向上20%的深度的范围内，更优选存在于10%的深度的范围内。此外，可以使粒子层仅存在于一面，但是由于预浸料坯形成表面背面，所以需要注意。如果弄错预浸料坯的层合而存在具有粒子的层间和没有粒子的层间，则会形成耐受冲击较弱的复合材料。为了消除表面背面的区别、容易地进行层合，粒子层最好存在于预浸料坯的表面背面两面。

[0063] 进而，相对于预浸料坯中的热塑性树脂粒子[E]的总量100质量%，存在于粒子层内的热塑性树脂粒子[E]的存在比例优选为90~100质量%，更优选为95~100质量%。

[0064] 对于热塑性树脂粒子[E]的存在率而言，例如，可以利用下述方法进行评价。即，将预浸料坯挟持在2片表面平滑的聚四氟乙烯树脂板之间并使其密合，经7天使温度缓缓上升到固化温度并使其凝胶化、固化从而制作板状的预浸料坯固化物。在上述预浸料坯固化物的两面，从预浸料坯固化物的表面开始在厚20%的深度位置画出与预浸料坯表面平行的2条线。然后，求出存在于预浸料坯的表面与上述线之间的热塑性树脂粒子[E]的总面积、和存在于整个预浸料坯厚度上的热塑性树脂粒子[E]的总面积，相对于预浸料坯的厚度100%，计算存在于从预浸料坯的表面开始至20%的深度范围内的热塑性树脂粒子[E]的存在率。此处，热塑性树脂粒子[E]的总面积是从剖面照片中挖出热塑性树脂粒子[E]部分，根据其质量换算求出的。拍摄分散于树脂中的热塑性树脂粒子[E]的照片后难以判断时，也可以采用将热塑性树脂粒子[E]染色的方法。

[0065] 本发明的预浸料坯可以通过以下方法适宜地制造：将本发明的环氧树脂组合物溶解到甲乙酮、甲醇等溶剂中，进行低粘度化，使其含浸到碳纤维中的湿法；以及通过将环氧树脂组合物加热而进行低粘度化，使其含浸到碳纤维中的热熔法等。

[0066] 湿法是将碳纤维浸渍到环氧树脂组合物的溶液中，然后取出，使用烘箱等使溶剂蒸发从而得到预浸料坯的方法。

[0067] 热熔法为如下方法：使经加热而低粘度化的环氧树脂组合物直接含浸到碳纤维中的方法；或者预先在脱模纸等上涂布环氧树脂组合物来制作树脂膜，然后从碳纤维的两侧或一侧叠放该树脂膜，通过加热加压，使环氧树脂组合物转印含浸，得到预浸料坯的方法。由于就该热熔法而言，实质上完全没有残留在预浸料坯中的溶剂，所以为优选的方案。

[0068] 此外，本发明的碳纤维增强复合材料可以通过下述方法等进行制造：将利用上述

方法制造的复数个预浸料坯层合后,对得到的层合体赋予热和压力,同时使环氧树脂组合物加热固化。

[0069] 作为赋予热和压力的方法,可以使用加压成型法、热压罐成型法、袋模成型法、布带缠绕(wrapping tape)法以及内压成型法等。特别在成型体育用品时,优选使用布带缠绕法和内压成型法。

[0070] 布带缠绕法是在心轴等芯棒上卷绕预浸料坯、成型碳纤维增强复合材料制的管状体的方法,其为制作高尔夫球杆、钓鱼竿等棒状体时优选的方法。更具体而言,是在心轴上卷绕预浸料坯,为了固定预浸料坯以及赋予压力,在预浸料坯的外侧卷绕由热塑性树脂膜形成的包带,在烘箱中使环氧树脂组合物加热固化,然后抽去芯棒得到管状体的方法。

[0071] 此外,内压成型法是在热塑性树脂制的管等内压赋予体上卷绕预浸料坯,将得到的预成型体安装在模具中,然后向该内压赋予体导入高压气体来赋予压力,同时将模具加热,成型管状体的方法。该内压成型法在成型高尔夫球杆、球棒、以及网球或羽毛球等的球拍之类复杂的形状物时,特别优选使用。

[0072] 本发明的碳纤维增强复合材料可以通过下述方法作为一个例子进行制造,即将上述本发明的预浸料坯以规定的形态层合,加压·加热使环氧树脂固化的方法。

[0073] 本发明的碳纤维增强复合材料也可以通过使用所述环氧树脂组合物、不经过预浸料坯的方法来制造。

[0074] 作为这样的方法,例如,可以使用将本发明的环氧树脂组合物直接含浸到碳纤维中然后加热固化的方法,即,手糊工成型法(hand lay-up method)、长丝缠绕法、拉挤成型法、树脂注射成型法以及树脂传递模塑成型法等。这些方法中,优选采用将由环氧树脂形成的1个以上的主剂和1个以上的固化剂在即将使用前混合来制备环氧树脂组合物的方法。

[0075] 本发明的碳纤维增强复合材料优选用于航空器结构构件、风车的翼、汽车外板以及IC托盘或笔记本电脑的壳体(外壳)等的计算机用途、以及高尔夫球杆或网球拍等体育用品用途。

[0076] 实施例

[0077] 以下,通过实施例,对本发明的环氧树脂组合物、使用了该环氧树脂组合物的预浸料坯及碳纤维增强复合材料进行更具体地说明。实施例中使用的碳纤维、树脂原料及环氧树脂固化物、预浸料坯、碳纤维增强复合材料的制作方法,环氧树脂固化物的弯曲弹性模量、橡胶状态弹性模量的评价方法,碳纤维增强复合材料的0°拉伸强度、0°压缩强度的评价方法如下所示。在没有特别说明的情况下,实施例的预浸料坯的制作环境和评价在温度25℃±2℃、相对湿度50%的气氛中进行。

[0078] <碳纤维>

[0079] • “Torayca(注册商标)”T800G-24K-31E(长丝数24,000根、拉伸强度5.9GPa、拉伸弹性模量294GPa、拉伸伸长率2.0%的碳纤维,东丽(株)制)。

[0080] <环氧树脂[A]>

[0081] • 利用下述方法合成的四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺

[0082] 室温下,在具有搅拌机、温度计及冷却机的2L四颈瓶中加入4,4'-二氨基苯甲酰苯胺136.4g(0.60mol)、表氯醇666.1g(7.20mol)及水27.2g(1.5mol),进行氮吹扫,同时于70℃使其反应2小时。之后升温到80℃,再使其反应24小时。反应结束后,冷却到30℃,添加四

丁基硫酸氢铵6.1g (0.02mol), 一边以保持为 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度的方式进行调整一边经30分钟滴加48%氢氧化钠水溶液300.0g (3.60mol), 以相同温度使其反应2小时。在反应液中加入水341g (18.9mol) 及四氢呋喃341g (4.73mol), 搅拌5分钟, 进行分液(油层为上层)。在得到的油层中加入水341g (18.9mol), 再次进行清洗及分液(油层为下层)。将油层过滤, 然后在减压条件下浓缩, 除去四氢呋喃及表氯醇。在得到的有机物中加入甲苯150g (1.63mol), 再次在减压条件下浓缩, 除去甲苯, 由此得到包含作为目标的四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺的褐色粘性固体290g。

[0083] • 利用下述方法合成的四缩水甘油基-3,4'-二氨基苯甲酰苯胺

[0084] 将用作合成的环氧树脂前体的化合物变更为3,4'-二氨基苯甲酰苯胺, 除此之外, 利用与上述四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺同样的反应条件和步骤来进行缩水甘油基化反应, 得到目标产物四缩水甘油基-3,4'-二氨基苯甲酰苯胺。

[0085] <环氧树脂[B]>

[0086] • “jER(注册商标)”825(三菱化学(株)制)

[0087] • “EPICLON(注册商标)”830(双酚F型环氧树脂、DIC(株)制)。

[0088] • “Araldite(注册商标)”MY721(四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、Huntsman Advanced Materials公司制)

[0089] • “Araldite(注册商标)”MY0600(三缩水甘油基间氨基苯酚、Huntsman Advanced Materials公司制)

[0090] • “Araldite(注册商标)”MY0510(三缩水甘油基对氨基苯酚、Huntsman Advanced Materials公司制),

[0091] • TORAY EPOXY PG-01(二缩水甘油基对苯氧基苯胺、东丽精细化工(株)制)

[0092] <固化剂[C]>

[0093] • 4,4'-DABAN(4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、日本纯良药品(株)制)

[0094] • 3,4'-DABAN(3,4'-二氨基苯甲酰苯胺、日本纯良药品(株)制)

[0095] • Seikacure S(4,4'-二氨基二苯基砜、和歌山精化工业(株)制)

[0096] • 3,3'-DAS(3,3'-二氨基二苯基砜、MITSUI FINE CHEMICALS.INC制)。

[0097] <热塑性树脂[D]>

[0098] • “VIRANTAGE(注册商标)”VW-10700RFP(聚醚砜、Solvay Advanced Polymers(株)制)。

[0099] <热塑性树脂粒子[E]>

[0100] • 利用下述制造方法得到的半IPN尼龙粒子A

[0101] 将透明聚酰胺(商品名“Grilamid(注册商标)”-TR55、Ems Chemie • Japan Corp. 制)90质量份、环氧树脂(商品名“jER(注册商标)”828(三菱化学(株)制))7.5质量份及固化剂(商品名“TOHMIDE(注册商标)”#296、富士化成工业(株)公司制)2.5质量份添加到氯仿300质量份和甲醇100质量份的混合溶剂中, 得到均匀溶液。接着, 使用涂饰用喷枪将得到的均匀溶液制成雾状, 充分搅拌, 朝向3000质量份的正己烷的液面进行吹喷, 使溶质析出。将析出的固体过滤分离, 利用正己烷进行充分清洗后, 于 $100^\circ\text{C}$ 的温度进行24小时的真空干燥, 得到平均粒径为 $13.0\mu\text{m}$ 的圆球状半IPN尼龙粒子A。

[0102] (1) 环氧树脂组合物的制备方法

[0103] 在混炼装置中,将表1~5中记载的组成和比例的环氧树脂及热塑性树脂于160℃混炼2小时,通过目视确认到热塑性树脂已经溶解后,冷却到70℃,配合固化剂并进行混炼,制备环氧树脂组合物。

[0104] (2) 制作环氧树脂组合物的固化物(环氧树脂固化物)

[0105] 将利用上述(1)的方法得到的环氧树脂组合物注入具备厚2mm的板状模腔的模具内,利用以下条件在烘箱中进行加热固化,得到树脂固化板。

[0106] (1) 以速度1.5℃/min由30℃升温到180℃。

[0107] (2) 于180℃保持2小时。

[0108] (3) 以速度2.5℃/min由180℃降温到30℃。

[0109] (3) 环氧树脂固化物的弯曲弹性模量测定

[0110] 从利用上述(2)的方法得到的厚2mm的树脂固化板中切出长60mm、宽10mm的试验片,使用材料万能试验机(Instron·Japan Corp.制,“Instron”(注册商标)5565型P8564),以试验速度2.5mm/分钟、支点间距离32mm进行三点弯曲试验,按照JIS K7171-1994求出弯曲弹性模量。测定温度设定为25℃。

[0111] (4) 环氧树脂固化物的橡胶状态弹性模量测定

[0112] 从利用上述(2)的方法得到的厚2mm的树脂固化板中切出长55mm、宽12.7mm的试验片,按照JIS K7244-7(2007),使用动态粘弹性测定装置(TA Instruments公司制、ARES-2KFRTN1-FC0-STD),在扭转振动频率1.0Hz、产生的转矩 $3.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}$ 、升温速度5.0℃/min的条件下,在-40~300℃的温度范围进行动态扭转测定(DMA测定),求出-30~290℃温度范围内的储能弹性模量。在得到的温度-储能弹性模量曲线中,将低温侧的基线与在储能弹性模量急剧地变化部分的曲线的斜率变成最大的点处画出的切线的交点的温度作为玻璃化温度,将高出玻璃化温度50℃的温度时的储能弹性模量作为橡胶状态弹性模量。

[0113] (5) 预浸料坯的制作

[0114] 使用刮刀涂布机将利用上述(1)的方法得到的环氧树脂组合物以树脂单位面积重量50g/m<sup>2</sup>涂布到脱模纸上,制作树脂膜。将该树脂膜叠放在单向并纱后的碳纤维(单位面积重量200g/m<sup>2</sup>)的两侧,使用热辊,在温度100℃、1个大气压的条件下加热加压,同时使环氧树脂组合物含浸到碳纤维中,得到预浸料坯。

[0115] (6) 碳纤维增强复合材料的0°的定义

[0116] 如JIS K7017(1999)所记载,将单向的碳纤维增强复合材料的纤维方向作为轴向,在将轴向定义为0°轴时,将与轴垂直的方向定义为90°。

[0117] (7) 碳纤维增强复合材料的0°拉伸强度测定

[0118] 将单向的预浸料坯切成规定的尺寸,在单向上层合6片后,进行真空包装(vacuum bag),使用高压釜,在温度180℃、压力6kg/cm<sup>2</sup>的条件下固化2小时,得到单向增强材料(碳纤维增强复合材料)。按照ASTM D3039-00在该单向增强材料上粘接引板后,以0°方向为试验片的长度方向,切出长254mm、宽12.7mm的矩形试验片。将得到的0°方向拉伸试验片置于23℃环境下,按照ASTM D3039-00,使用材料万能试验机(Instron·Japan Corp.制,“Instron”(注册商标)5565型P8564),以试验速度1.27mm/min实施拉伸试验。

[0119] (8) 碳纤维增强复合材料的0°压缩强度测定

[0120] 将单向的预浸料坯切成规定的尺寸,在单向上层合6片后,进行真空包装,使用高压釜,在温度180℃、压力6kg/cm<sup>2</sup>的条件下固化2小时,得到单向增强材料(碳纤维增强复合材料)。按照SACMA-SRM1R-94在该单向增强材料上粘接引板后,以0°方向为试验片的长度方向,切出长80.0mm、宽15.0mm的矩形试验片。将得到的0°方向压缩试验片置于23℃环境下,按照SACMA-SRM 1R-94,使用材料万能试验机(Instron • Japan Corp.制、“Instron”(注册商标)5565型P8564),以试验速度1.0mm/min实施压缩试验。

[0121] (实施例1)

[0122] 在混炼装置中,将70质量份的四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺和30质量份的jER825及3质量份的“VIRANTAGE(注册商标)”VW-10700RFP于160℃混炼2小时,通过目视确认到“VIRANTAGE(注册商标)”VW-10700RFP溶解后,冷却到70℃,配合34质量份的4,4'-DABAN并进行混炼,得到环氧树脂组合物。组成和比例示于表1(表1中,数字表示质量份。)

[0123] 由得到的环氧树脂组合物,利用上述(2)制作环氧树脂组合物的固化物中记载的方法得到环氧树脂固化物。使用得到的环氧树脂固化物,利用上述(3)环氧树脂固化物的弯曲弹性模量测定、(4)环氧树脂固化物的橡胶状态弹性模量测定中记载的方法测定弯曲弹性模量及橡胶状态弹性模量。

[0124] 此外,由得到的环氧树脂组合物,利用上述(5)预浸料坯的制作中记载的方法,得到预浸料坯。使用得到的预浸料坯,利用上述(7)碳纤维增强复合材料的0°拉伸强度测定、(8)碳纤维增强复合材料的0°压缩强度测定中记载的方法,测定0°拉伸强度、0°压缩强度。结果示于表1。

[0125] (实施例2~6、比较例1~8)

[0126] 将环氧树脂和固化剂的种类及配合量按照表1、4所示进行变更,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作环氧树脂固化物及预浸料坯,测定弯曲弹性模量、橡胶状态弹性模量、0°拉伸强度、0°压缩强度。结果示于表1、4。在实施例1~6中,通过使用四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺作为成分[A],从而呈现出低橡胶状态弹性模量和高弯曲弹性模量。进而,0°拉伸强度、0°压缩强度均显示为高值。在使用MY721、MY0600、MY0510来替代四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺的比较例1~8中,与实施例1~6相比,弯曲弹性模量低,0°拉伸强度、0°压缩强度均为低值。

[0127] (比较例9)

[0128] 将环氧树脂和固化剂的种类及配合量按照表4所示进行变更,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作环氧树脂固化物,测定弯曲弹性模量、橡胶状态弹性模量。利用上述(4)的方法制作预浸料坯时,由于环氧树脂组合物的粘度过高,所以环氧树脂组合物向碳纤维的含浸性差,利用上述(7)、(8)的方法制作碳纤维增强复合材料时,不能切割预浸料坯,得不到碳纤维增强复合材料。

[0129] (实施例7~10)

[0130] 将环氧树脂和固化剂的种类及配合量按照表1所示进行变更,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作环氧树脂固化物及预浸料坯,测定弯曲弹性模量、橡胶状态弹性模量、0°拉伸强度、0°压缩强度。结果示于表1。实施例7~10呈现出低橡胶状态弹性模量和高弯曲弹性模量。由于将四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺的配合量由70质量份减少到40质量份,所以与实施例1~6相比,可见弯曲弹性模量有少许降低,但仍能呈现出优异的0°

拉伸强度、0°压缩强度。

[0131] (实施例11~15、比较例10~14)

[0132] 将环氧树脂和固化剂的种类及配合量按照表2、5所示进行变更,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作环氧树脂固化物及预浸料坯,测定弯曲弹性模量、橡胶状态弹性模量、0°拉伸强度、0°压缩强度。结果示于表2、5。在实施例11~15中,呈现出低橡胶状态弹性模量和高弯曲弹性模量,0°拉伸强度、0°压缩强度均显示为高值。随着四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺的比例增加,弯曲弹性模量、橡胶状态弹性模量均显示出上升的趋势,可见0°压缩强度提高的趋势。在使用MY721来替代四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺的比较例10~14中,与实施例11~15相比,弯曲弹性模量低,0°拉伸强度、0°压缩强度均为低值。

[0133] (实施例16、17)

[0134] 将环氧树脂和固化剂的种类及配合量按照表2所示进行变更,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作环氧树脂固化物及预浸料坯,测定弯曲弹性模量、橡胶状态弹性模量、0°拉伸强度、0°压缩强度。结果示于表2。在实施例16、17中,呈现出低橡胶状态弹性模量和高弯曲弹性模量,0°拉伸强度、0°压缩强度均显示为高值。通过将四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺变更为四缩水甘油基-3,4'-二氨基苯甲酰苯胺,与实施例1、6相比,橡胶状态弹性模量没有大幅变化,弯曲弹性模量提高,0°拉伸强度、0°压缩强度提高。

[0135] (实施例18~24、比较例15~17)

[0136] 将环氧树脂和固化剂的种类及配合量按照表3、5所示进行变更,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作环氧树脂固化物及预浸料坯,测定弯曲弹性模量、橡胶状态弹性模量、0°拉伸强度、0°压缩强度。结果示于表3、5。在实施例18~24中,呈现出低橡胶状态弹性模量和高弯曲弹性模量,0°拉伸强度、0°压缩强度均显示为高值。在将固化剂从4,4'-DABAN变更为3,4'-DABAN的实施例18、19、22中,与实施例1、16、6相比,橡胶状态弹性模量没有大幅变化,弯曲弹性模量提高,0°压缩强度提高。在将固化剂从4,4'-DABAN变更为Seikacure S的实施例20、23中,与实施例1、6相比,弯曲弹性模量降低,0°压缩强度降低。在使用MY721来替代四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺的比较例15~17中,与实施例18、20、21相比,弯曲弹性模量低,0°拉伸强度、0°压缩强度均为低值。

[0137] (实施例25、26)

[0138] 将环氧树脂和固化剂的种类及配合量按照表3所示进行变更,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作环氧树脂固化物及预浸料坯,测定弯曲弹性模量、橡胶状态弹性模量、0°拉伸强度、0°压缩强度。结果示于表3。在实施例25、26中,呈现出低橡胶状态弹性模量和高弯曲弹性模量,0°拉伸强度、0°压缩强度均显示为高值。从实施例25到26,“VIRANTAGE(注册商标)”VW-10700RFP的配合量增加,因而0°拉伸强度提高。

[0139] (实施例27)

[0140] 基于提高碳纤维增强复合材料的耐冲击性的目的,按照表3所示追加热塑性树脂粒子,除此之外,利用与实施例1同样的方法制作环氧树脂固化物及预浸料坯,测定弯曲弹性模量、橡胶状态弹性模量、0°拉伸强度、0°压缩强度。结果示于表3。实施例27呈现出与实施例1同等的弯曲弹性模量、0°拉伸强度及0°压缩强度。

[0141]

[表 1]

成分 [A]	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	实施例 8	实施例 9	实施例 10
四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺	70	70	70	70	70	70	40	40	40	40
四缩水甘油基-3,3',4,4'-二氨基苯甲酰苯胺										
成分 [B]										
双酚 A 型环氧树脂 (JER825)	30							30		
双酚 F 型环氧树脂 (EPICLON830)		30								
四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷 (MY731)			30				30	30	30	
三缩水甘油基间氨基苯胺 (MY0600)				30						30
三缩水甘油基对氨基苯胺 (MY0510)					30					
二缩水甘油基对苯氧基苯胺 (TORAY EPOXY PG-01)						30			30	30
成分 [C]										
4,4'-二氨基苯甲酰苯胺 (4,4'-DABAN)	34	34	39	38	40	34	41	37	37	37
3,4'-二氨基苯甲酰苯胺 (3,4'-DABAN)										
4,4'-二氨基二苯基砜 (Sekacure S)										
3,3'-二氨基二苯基砜 (3,3'-DAS)										
成分 [D]										
聚醚砜 (VIRANTAGE VVW-10700RFP)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
弯曲弹性模量 (GPa)	4.9	5.0	5.2	5.5	5.4	5.4	4.9	4.5	4.9	5.0
橡胶状态弹性模量 (MPa)	15.5	15.3	22.8	21.8	22.5	10.3	22.0	15.8	9.8	9.5
0°拉伸强度 (MPa)	3095	3122	2971	3019	3005	3523	2948	3055	3433	3464
0°压缩强度 (MPa)	1880	1911	1970	2049	2021	2011	1890	1810	1888	1910

环氧树脂组合物

树脂固化物特性

复合材料特性

[0142]

[表 2]

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
成分 [A]							
四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺	30	40	50	60	90		
四缩水甘油基-3,4'-二氨基苯甲酰苯胺						70	70
成分 [B]							
双酚 A 型环氧树脂 (JER825)	35	30	25	20	5	30	
双酚 F 型环氧树脂 (EPICLON830)							
四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷 (MY721)							
三缩水甘油基间氨基苯酚 (MY0600)	35	30	25	20	5		
三缩水甘油基对氨基苯酚 (MY0510)							
二缩水甘油基对氨基苯胺 (TORAY EPOXY PG-01)							30
成分 [C]							
4,4'-二氨基苯甲酰苯胺 (4,4'-DABAN)	36	36	36	36	36	34	34
3,4'-二氨基苯甲酰苯胺 (3,4'-DABAN)							
4,4'-二氨基二苯基砒 (Seikacure S)							
3,3'-二氨基二苯基砒 (3,3'-DAS)							
成分 [D]							
聚砒 (VIRANTAGE VW-10700RFP)	3	3	3	3	3	3	3
树脂固化物特性	4.4	4.6	4.8	5.0	5.7	5.1	5.7
弯曲弹性模量 (GPa)	14.9	15.6	17.3	19.4	22.8	15.9	10.7
橡胶状态弹性模量 (MPa)	3090	3083	3078	3070	3054	3102	3541
0°拉伸强度 (MPa)	1770	1810	1870	1906	2112	1934	2108
0°压缩强度 (MPa)							

[0143]

[表 3]

	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27
成分 [A]										
四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺	70		70	70	70	70	70	70	70	70
四缩水甘油基-3,3',4,4'-二氨基苯甲酰苯胺		70								
成分 [B]										
双脲 A 型环氧树脂 (JER825)	30	30	30	30				30	30	30
双脲 F 型环氧树脂 (EPICLON830)										
四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷 (MY721)										
三缩水甘油基间氨基苯酚 (MY0690)										
三缩水甘油基对氨基苯酚 (MY0510)										
二缩水甘油基对氨基苯胺 (TORAY EPOXY PG-01)				30	30	30	30			
成分 [C]										
4,4'-二氨基苯甲酰苯胺 (4,4'-DABAN)								34	34	34
3,4'-二氨基苯甲酰苯胺 (3,4'-DABAN)	34	34		34						
4,4'-二氨基二苯基砜 (Sulfone S)			37							
3,3'-二氨基二苯基砜 (3,3'-DAS)				37			37			
成分 [D]										
聚醚砜 (VIRANTAGE VVW-10700RFP)	3	3	3	3	3	3	3		6	3
成分 [E]										
半 IPN 壳壳粒子 A										20
树脂固化物特性										
弯曲弹性模量 (GPa)	5.0	5.2	4.7	4.8	5.5	5.2	5.3	4.9	4.8	4.8
橡胶态弹性模量 (MPa)	15.6	16.2	15.7	16.0	10.8	10.1	10.7	15.7	15.3	15.4
0°拉伸强度 (MPa)	3099	3110	3082	3089	3533	3475	3483	3075	3120	3097
0°压缩强度 (MPa)	1918	1952	1840	1860	2052	1970	1995	1890	1855	1878

[0144]

[表 4]

成分 [A]	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酸胺									100
四缩水甘油基-3,4'-二氨基苯甲酸胺									
成分 [B]									
双酚 A 型环氧树脂 (JER825)	30					30	30		
双酚 F 型环氧树脂 (EPICLON830)		30							
四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷 (MY721)	70	70	70	70	70				
三缩水甘油基间氨基苯酚 (MY0600)			30			70		100	
三缩水甘油基对氨基苯酚 (MY0510)				30			70		
二缩水甘油基对苯氧基苯胺 (TORAY EPOXY PG-01)					30				
成分 [C]									
4,4'-二氨基苯甲酸胺 (4,4'-DABAN)	41	41	45	47	41	39	44	44	35
3,4'-二氨基苯甲酸胺 (3,4'-DABAN)									
4,4'-二氨基二苯基砜 (Sulfone S)									
3,3'-二氨基二苯基砜 (3,3'-DAS)									
成分 [D]									
聚酰胺 (VIRANTAGE VW-10700RFP)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
弯曲弹性模量 (GPa)	3.6	3.7	4.3	4.2	4.2	4.2	4.0	4.7	5.8
橡胶状态弹性模量 (MPa)	16.1	15.8	23.1	23.4	10.3	15.2	15.6	24.5	23.8
0°拉伸强度 (MPa)	2970	2990	2920	2890	3240	2990	2980	2860	不能成形
0°压缩强度 (MPa)	1526	1554	1718	1691	1702	1708	1636	1830	不能成形
树脂固化物特性									
复合材料特性									

[0145]

[表 5]

成分 [A]	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13	比较例 14	比较例 15	比较例 16	比较例 17
四缩水甘油基-4,4'-二氨基苯甲酰苯胺								
四缩水甘油基-3,4'-二氨基苯甲酰苯胺								
成分 [B]								
双酚 A 型环氧树脂 (JER825)	35	30	25	20	5	30	30	30
双酚 F 型环氧树脂 (EPICLON830)								
四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷 (MY721)	30	40	50	60	90	70	70	70
三缩水甘油基间氨基苯酚 (MY0600)	35	30	25	20	5			
三缩水甘油基对氨基苯酚 (MY0510)								
二缩水甘油基对苯氧基苯胺 (TORAY EPOXY PG-01)								
成分 [C]								
4,4'-二氨基苯甲酰苯胺 (4,4'-DABAN)	39	40	41	42	45			
3,4'-二氨基苯甲酰苯胺 (3,4'-DABAN)						41		
4,4'-二氨基二苯基砜 (Seikacure S)							45	
3,3'-二氨基二苯基砜 (3,3'-DAS)								45
成分 [D]								
聚醚砜 (VIRANTAGE VW-10700RFP)	3	3	3	3	3	3	3	3
树脂固化物特性								
弯曲弹性模量 (GPa)	3.8	3.8	3.9	4.0	4.1	3.8	3.3	3.6
橡胶状态弹性模量 (MPa)	15.0	15.7	17.5	19.5	22.7	16.3	15.5	15.9
0°拉伸强度 (MPa)	3012	3004	2985	2950	2920	2976	2955	2962
0°压缩强度 (MPa)	1582	1592	1611	1639	1664	1585	1458	1520

[0146] 产业上的可利用性

[0147] 利用本发明的环氧树脂组合物得到的碳纤维增强复合材料具有高拉伸强度和压

缩强度,因此特别适合用于结构材料。例如,在航空航天用途中,适用于主翼、尾翼以及横梁(floor beam)等的航空器一次结构材料用途,襟翼、副翼、引擎罩(cowl)、整流罩以及内部装饰材料等二次结构材料用途,火箭发动机壳体以及人造卫星结构材料用途等。另外,在一般产业用途中,适用于汽车、船舶以及铁路车辆等移动体的结构材料,传动轴、板簧、风车叶片、压力容器、飞轮、制纸用辊、屋顶材料、电缆、钢筋、以及修复加固材料等土木·建筑材料用途等。进而在运动用途中,适用于高尔夫球杆、钓鱼竿、网球、羽毛球以及壁球等的球拍用途、曲棍球等的球棒用途、以及滑雪杖(ski pole)用途等。