



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101432359 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 07

(21) 申请号 200780014902. 9

C08J 5/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 04. 24

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

120698/2006 2006. 04. 25 JP

264577/2006 2006. 09. 28 JP

JP 特开 2004-277481 A, 2004. 10. 07, 说明书全文.

JP 特开 2004-346092 A, 2004. 12. 09, 说明书全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 10. 24

JP 特开平 11-43546 A, 1999. 02. 16, 实施例 1.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/058876 2007. 04. 24

JP 特开平 11-43546 A, 1999. 02. 16, 实施例 1.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/125926 JA 2007. 11. 08

JP 特开 2003-238657 A, 2003. 08. 27, 权利要求书, 表 1, 表 2, 第 38-50 段.

JP 特开 2003-238657 A, 2003. 08. 27, 权利要求书, 表 1, 表 2, 第 38-50 段.

(73) 专利权人 横滨橡胶株式会社

地址 日本东京都

JP 昭 63-221122 A, 1989. 09. 14, 说明书全文.

(72) 发明人 高坂崇 伊藤友裕 岩田充宏

三好刚一郎

JP 平 2-67333 A, 1990. 03. 07, 说明书全文.

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

审查员 石浩

代理人 段承恩 田欣

(51) Int. Cl.

C08L 63/00 (2006. 01)

B32B 3/12 (2006. 01)

B32B 27/04 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

纤维强化复合材料用环氧树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,其使要提高蜂窝板的面板用预浸料使用的基体树脂的自接合强度时所必需的韧性得到提高。本发明是含有环氧树脂 (A)、热塑性树脂 (B)、固体树脂微粒 (C) 和固化剂 (D) 的环氧树脂组合物,其特征在于,该环氧树脂组合物固化后的形态是:所述环氧树脂 (A) 和热塑性树脂 (B) 形成双连续相,在该双连续相中至少在所述环氧树脂 (A) 的连续相中分散有所述固体树脂微粒 (C)。

1. 一种纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,是含有环氧树脂(A)、热塑性树脂(B)、固体树脂微粒(C)和固化剂(D)的环氧树脂组合物,构成所述固体树脂微粒(C)的树脂的分子量是10,000~100,000,该环氧树脂组合物固化后的形态是:所述环氧树脂(A)和热塑性树脂(B)形成双连续相,在该双连续相中至少在所述环氧树脂(A)的连续相中分散有所述固体树脂微粒(C)。

2. 根据权利要求1所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述热塑性树脂(B)在分子末端具有反应性官能团。

3. 根据权利要求1或2所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述热塑性树脂(B)是聚醚砜树脂粒子和/或聚醚酰亚胺树脂的粒子,其粒径为200 μm以下。

4. 根据权利要求1或2所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述固体树脂微粒(C)是由常温下为固体的环氧树脂、马来酰亚胺树脂、或异氰酸酯树脂形成的。

5. 根据权利要求1或2所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述固体树脂微粒(C)是由热塑性树脂形成的。

6. 根据权利要求1或2所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述固体树脂微粒(C)是由分子量为10,000~35,000的环氧树脂形成的。

7. 根据权利要求1或2所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述固体树脂微粒(C)是由环氧当量为1000~8000g/eq的双酚A型环氧树脂形成的。

8. 根据权利要求1或2所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述固体树脂微粒(C)是由分子末端具有环氧基的苯氧基骨架型树脂形成的。

9. 根据权利要求8所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述苯氧基骨架型树脂的分子量是50,000~60,000。

10. 根据权利要求8所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述苯氧基骨架型树脂的环氧当量是8,000~20,000g/eq。

11. 根据权利要求9所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述苯氧基骨架型树脂的环氧当量是8,000~20,000g/eq。

12. 根据权利要求1或2所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,在所述环氧树脂组合物固化后的形态中,所述固体树脂微粒(C)的粒径是0.1~2 μm。

13. 根据权利要求1或2所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述固化剂(D)包括二氨基二苯基砜和/或潜性固化剂。

14. 根据权利要求1或2所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,在所述环氧树脂组合物固化后,按照ASTM D5045-91测定的破坏韧性值是 $1.8 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$ 以上。

15. 根据权利要求1或2所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,在所述环氧树脂组合物中,相对于所述环氧树脂(A)100重量份,配合有所述热塑性树脂(B)20~60重量份,所述固体树脂微粒(C)2~20重量份。

16. 根据权利要求1或2所述的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,所述环氧树脂组合物的最低粘度是10~150Pa·s,所述最低粘度定义为:在以2℃/分钟的升温速度使温度从25℃升温至200℃、频率10rad/秒、变形1%的条件下的动态粘弹性测定中测得的复粘度的最低值。

17. 一种纤维强化预浸料,是以权利要求 1 ~ 16 的任一项所述的环氧树脂组合物为基体树脂,与强化纤维复合而成的。

18. 根据权利要求 17 所述的纤维强化预浸料,所述固体树脂微粒 (C) 的粒径为 $100\ \mu\text{m}$ 以下。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述的纤维强化预浸料,所述基体树脂的含量是 30 ~ 50 重量%。

20. 根据权利要求 17 或 18 所述的纤维强化预浸料,所述强化纤维是碳纤维。

21. 一种蜂窝夹芯板,叠层有权利要求 17 ~ 20 的任一项所述的纤维强化预浸料和蜂窝芯。

22. 根据权利要求 21 所述的蜂窝夹芯板,所述蜂窝芯是选自芳族聚酰胺蜂窝、铝蜂窝、纸蜂窝、和玻璃蜂窝中的任一种。

纤维强化复合材料用环氧树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,更详细地说,涉及蜂窝板的面板用自接合性预浸料中使用的环氧树脂组合物。

背景技术

[0002] 以环氧树脂组合物为基体树脂的纤维强化复合材料,由于其优异的力学物性等因素而被广泛用于飞机、汽车等产业用途中。特别是对于飞机用结构材料和内装材而言,从轻量化的观点来考虑,作为蜂窝板的面板使用纤维强化复合材料的实例增多。

[0003] 一直以来,蜂窝板是通过所谓的共固化成型(co-cure moulding)来制造的,即在蜂窝芯的两面上通过介由薄膜状接合剂来叠层作为面板的预浸料(未固化的纤维强化复合树脂材料),使构成预浸料的树脂固化,并同时使面板与蜂窝芯接合。近年来,为了进一步使蜂窝板轻量化并降低成型成本,正在探求使蜂窝芯与预浸料直接接合的所谓自接合技术。

[0004] 为了使预浸料发挥出自接合性,重要的是在加热固化时在蜂窝芯与预浸料的接合面由预浸料树脂形成润湿的角接,即形成所谓的芯皮粘合,提高其形状和强度。芯皮粘合是在蜂窝芯的厚度方向上树脂沿着蜂窝芯壁从预浸料下垂或攀爬形成的状态,该形状与树脂粘度关系密切,另外,芯皮粘合强度受构成预浸料的基体树脂的韧性影响。

[0005] 专利文献1公开了由热固性树脂和热塑性树脂形成的热固化性树脂组合物,通过在固化后形成双连续相的形态来改善热固性树脂的韧性。尽管该热固化性树脂组合物可以一定程度改进热固性树脂的韧性,但在将蜂窝芯与预浸料直接接合的情况中,为了提高形成的芯皮粘合的强度而进行的韧性提高未必充分。

[0006] 专利文献1:日本特开平2-305860号公报

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,其使在要提高蜂窝板的面板用预浸料使用的基体树脂的自接合强度时所必需的韧性得到提高。

[0008] 实现上述目的的本发明的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,是含有环氧树脂(A)、热塑性树脂(B)、固体树脂微粒(C)和固化剂(D)的环氧树脂组合物,其特征在于,该环氧树脂组合物固化后的形态是:所述环氧树脂(A)和热塑性树脂(B)形成双连续相,在该双连续相中至少在所述环氧树脂(A)的连续相中分散有所述固体树脂微粒(C)。

[0009] 本发明的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,环氧树脂(A)与热塑性树脂(B)分别形成细微交错的双连续相,从而提高韧性,进而被溶解并细微化的固体树脂微粒(C)至少在环氧树脂(A)的连续相中细微分散,所以可以进一步提高韧性。因此,通过在基体树脂中使用该环氧树脂组合物,可以进一步提高预浸料的自接合强度。

具体实施方式

[0010] 对本发明的环氧树脂组合物而言,对环氧树脂(A)没有特别限定,可以优选列举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、萘型环氧树脂、二苯基茌型环氧树脂、三缩水甘油基氨基苯酚树脂、三缩水甘油基氨基甲酚树脂、四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷树脂、四缩水甘油基间苯二甲胺树脂、N,N-二氨基甲酚树脂、苯酚线型酚醛清漆型环氧树脂、甲酚线型酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、和它们的各种改性环氧树脂、以及结晶性环氧树脂、单分子的结晶性环氧树脂等。作为环氧树脂(A),为了提高与热塑性树脂(B)的相容性,在加热混合时切实溶解热塑性树脂(B),优选使用液体环氧树脂,可以从上述环氧树脂中适当地选择分子量低型的环氧树脂。另外,按照预浸料要求的特性,环氧树脂(A)优选单独使用上述树脂中的一种、或组合使用2种以上,以使固化后的形态表现出上述形态。

[0011] 环氧树脂(A)的性质和状态,优选常温下为液体,在温度25℃下的粘度优选为1~100泊,更优选为5~50泊。通过使粘度在该范围内,可以在配合热塑性树脂(B)后容易地使环氧树脂组合物的粘度处在合适的范围,另外,可以在固化后形成双连续相。其中,温度25℃的粘度是使用BH型旋转粘度计测定的值,具体地讲,将装有环氧树脂的罐放入到温度25℃的恒温槽中,取BH旋转粘度计的负荷稳定时的刻度作为测定的值。

[0012] 另外,相对于环氧树脂(A),可以在不损害本发明的效果的范围内配合半固体或固体的环氧树脂。例如相对于环氧树脂(A)100重量份,可以配合20重量份以下比例的半固体或固体的环氧树脂。

[0013] 热塑性树脂(B)在加热混合时溶解在环氧树脂(A)中,固化时出现相分离而形成细微交错的双连续相。因此,要求热塑性树脂(B)与环氧树脂(A)的相容性高,优选热塑性树脂(B)在分子末端具有反应性官能团。反应性官能团没有特别限定,可以优选列举出羟基、羧基、氨基等,特别优选羟基。

[0014] 对热塑性树脂(B)的种类没有特别限定,优选为选自聚醚砜树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚醚树脂、聚酯树脂、聚砜树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚丙烯酸酯树脂、聚芳醚树脂、聚苯醚树脂、和聚醚醚酮树脂中的1种以上。其中优选聚醚砜树脂、或聚醚酰亚胺树脂,特别是聚醚砜树脂,由于其与环氧树脂的相容性优异,容易形成双连续相,且可提高韧性,所以优选。

[0015] 热塑性树脂(B)优选使用粒状的,更优选其粒径为200μm以下,进而优选为5~100μm。作为热塑性树脂(B),通过使用具有这样粒径的细微粒子,在配合到环氧树脂中时可以避免大粒子不能全部溶解而残留,使粒子迅速均匀溶解,因而容易在固化后形成双连续相。即,通过设定细微粒子的粒径为200μm以下,可以使热塑性树脂(B)均匀溶解在环氧树脂(A)中,易于形成双连续相,充分提高韧性。对调制粒径200μm以下的细微粒子的方法没有特别限定,但优选使用冲击粉碎法、喷雾干燥法进行细微化。

[0016] 本发明的环氧树脂组合物,其特征在于,固化后环氧树脂(A)与热塑性树脂(B)彼此交错形成双连续相,在该双连续相中的至少所述环氧树脂(A)的连续相中分散有固体树脂微粒(C)。由于至少在环氧树脂(A)的连续相中由固体树脂微粒(C)形成更细微的分散相,所以可以使环氧树脂(A)相的内部应力集中在整体中分散而提高韧性。通过提高该环氧树脂组合物的韧性,可以改进芯皮粘合的强度,提高预浸料的自接合强度。另外,固体树脂微粒(C)只要至少在环氧树脂(A)的连续相中分散即可,还可以在热塑性树脂(B)的

连续相中分散。

[0017] 构成固体树脂微粒 (C) 的树脂, 只要是至少与环氧树脂 (A) 的亲水性高的树脂即可, 可以是热固性树脂或热塑性树脂中的任一种, 也可以同时使用两者。具体地讲, 作为热固性树脂, 优选由环氧树脂、马来酰亚胺树脂、异氰酸酯树脂等形成, 其中更优选环氧树脂。作为环氧树脂, 没有特殊限定, 可以列举出双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、苯酚线型酚醛清漆型环氧树脂、甲酚线型酚醛清漆型环氧树脂、二环戊二烯骨架型环氧树脂、或萘骨架的环氧树脂, 特别优选双酚 A 型环氧树脂。

[0018] 作为构成固体树脂微粒 (C) 的环氧树脂, 更优选通过对双酚型环氧树脂进行精制来同时提高其纯度和分子量, 从而调制出的分子末端具有环氧基的苯氧基骨架型树脂。通过使分子末端具有环氧基, 可以提高与环氧树脂 (A) 的亲水性, 苯氧基骨架型树脂优选为由选自双酚 A 骨架和双酚 F 骨架中的至少一种骨架形成的苯氧基型树脂, 其可以提高软化点, 同时提高韧性。

[0019] 另外, 对作为构成固体树脂微粒 (C) 的热塑性树脂没有特别限定, 但分子末端具有反应性官能团的热塑性树脂, 韧性的提高效果好, 所以优选。

[0020] 构成固体树脂微粒 (C) 的树脂的分子量优选为 10,000 ~ 100,000。通过使分子量在 10,000 ~ 100,000 的范围内, 可以防止在环氧树脂组合物固化时固体树脂微粒不能完全溶解而残留, 使固体树脂微粒均匀溶解, 同时通过使固体树脂微粒均匀分散, 可以提高环氧树脂组合物的韧性。另外, 在本发明中分子量是使用 GPC 分析测定出的重均分子量。

[0021] 构成固体树脂微粒 (C) 的环氧树脂, 优选高分子量型的, 更优选重均分子量为 10,000 ~ 35,000 的环氧树脂。重均分子量在 10,000 ~ 35,000 的范围内时, 容易使用冲击粉碎法等制造出细微粒子, 并在环氧树脂组合物的加热固化过程中使粒子容易分散, 所以优选。

[0022] 固体树脂微粒 (C) 使用的分子末端具有环氧基的苯氧基骨架型树脂, 其重均分子量优选为 50,000 ~ 60,000。这是由于在使苯氧基骨架型树脂的重均分子量在 50,000 ~ 60,000 的范围内时, 容易使用冲击粉碎法等制造出细微粒子, 并在环氧树脂组合物的加热固化过程中使该粒子容易分散的缘故。

[0023] 另外, 分子末端具有环氧基的苯氧基骨架型树脂, 其环氧当量优选为 8,000 ~ 20,000g/eq。当使环氧当量为 8,000g/eq 以上时, 可以在加热固化前在环氧树脂 (A) 中不完全相容的情况下, 固化后分散在环氧树脂 (A) 的连续相中形成分散相, 另外, 使环氧当量为 2,000g/eq 以下时, 可以在加热固化时容易溶解在环氧树脂 (A) 中。

[0024] 构成固体树脂微粒 (C) 的环氧树脂优选由常温下为固体的双酚 A 型环氧树脂形成。这样的双酚 A 型环氧树脂可以通过对双酚型环氧树脂进行精制以同时提高其纯度和分子量来调制, 由于其软化点高, 所以可以改善预浸料的操作性, 同时改善韧性的效果好, 所以优选。

[0025] 双酚 A 型环氧树脂, 其环氧当量优选为 1000 ~ 8000g/eq, 更优选为 2000 ~ 6000g/eq。当使环氧当量为 1000g/eq 以上时, 可以在加热固化前在环氧树脂 (A) 中不完全相容的情况下, 固化后分散在环氧树脂 (A) 的连续相中形成分散相, 另外, 使环氧当量为 8000g/eq 以下时, 可以在加热固化时容易溶解在环氧树脂 (A) 中。

[0026] 为了使固体树脂微粒 (C) 在加热固化时在环氧树脂 (A) 中完全溶解, 固体树脂微

粒 (C) 优选使用粒径为 $100\ \mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\sim 100\ \mu\text{m}$ 的粒子。通过使固体树脂微粒 (C) 的粒径在该范围内,可以在加热固化工序中达到一定的温度时,使环氧树脂 (A) 容易溶解在固体树脂微粒 (C) 中,所以可以调节合适的环氧树脂组合物的粘度,同时在环氧树脂相中分散,提高固化物的韧性。

[0027] 环氧树脂组合物固化后的固体树脂微粒 (C) 的粒径优选为 $0.1\sim 2\ \mu\text{m}$,更优选为 $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 。当使固体树脂微粒 (C) 的粒径在 $0.1\sim 2\ \mu\text{m}$ 的范围内、在环氧树脂 (A) 的连续相中分散时,树脂固化物韧性提高的效果变大,所以优选。

[0028] 固化剂 (D) 的种类,只要是具有可与环氧基反应的活性基团的化合物,就没有特殊限定,可以优选列举出芳香族多胺、脂肪族多胺、咪唑化合物、四甲基胍、硫脲加成胺、羧酸酐、羧酸酰肼、羧酸酰胺、多酚化合物、线型酚醛清漆树脂、多硫醇化合物等。特别是,从提高树脂固化物的机械特性的观点来看,优选芳香族多胺,特别优选使用 3,3'-二氨基二苯基砜 (3,3'-DDS) 或 4,4'-二氨基二苯基砜 (4,4'-DDS) 等二氨基二苯基砜。

[0029] 另外,固化剂 (D) 更优选使用潜性固化剂。潜性固化剂优选选自有机酸二酰肼、双氰胺、胺酰亚胺、叔胺盐、咪唑盐、路易斯酸和布朗斯台德酸中的至少一种,特别优选有机酸二酰肼或双氰胺。通过使用潜性固化剂,可以提高树脂固化物的韧性,即提高芯皮粘合的强度,提高预浸料的自接合强度。其中,作为固化剂 (D) 特别优选使用选自二氨基二苯基砜和潜性固化剂中的至少一种固化剂。

[0030] 本发明的环氧树脂组合物配合比例是,相对于环氧树脂 (A) 100 重量份,含有优选为 20~60 重量份、更优选为 30~50 重量份的热塑性树脂 (B),和优选为 2~20 重量份、更优选为 5~15 重量份的固体树脂微粒 (C)。

[0031] 通过使热塑性树脂 (B) 的配合量在 20~60 重量份的范围内,可以使环氧树脂组合物的粘度适当,形成良好的芯皮粘合形状,通过使热塑性树脂 (B) 的配合量在 60 重量份以下,可以提高胶粘性和悬垂性等预浸料的操作性。固体树脂微粒 (C) 的配合量为 2 重量份以上时,可以得到固化物的韧性提高的效果,另外,为 20 重量份以下时,可以使预浸料的硬度适当,提高胶粘性和悬垂性。

[0032] 固化剂 (D),相对于上述环氧树脂 (A) 100 重量份,优选配合 25~50 重量份,更优选 30~45 重量份。通过使固化剂 (D) 的配合量为 25~50 重量份,可以提高树脂固化物作为面板所要求的强度、韧性、和耐热性等物性。

[0033] 本发明的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物以上述 (A)~(D) 成分为必须成分,在无损本发明的效果的范围内,还可以根据需要配合除了上述 (A)~(D) 成分以外的其它的公知固化剂、填充剂、稳定剂、阻燃剂、颜料等各种添加剂。

[0034] 本发明的环氧树脂组合物,其固化物的破坏韧性值是依据 ASTM D5045-91 测定的破坏韧性值,优选为 $1.8\ \text{MPa}\cdot\sqrt{m}$ 以上,更优选为 $1.8\sim 2.5\ \text{MPa}\cdot\sqrt{m}$,进而优选为 $2.0\sim 2.5\ \text{MPa}\cdot\sqrt{m}$ 。环氧树脂组合物的固化物的破坏韧性值在 $1.8\ \text{MPa}\cdot\sqrt{m}$ 以上时,芯皮粘合部分的韧性高,可以提高剥离强度,在面板(预浸料)与蜂窝芯自接合后的剥离试验中蜂窝芯材料出现破裂。

[0035] 本发明的环氧树脂组合物,通过在升温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 下进行的动态粘弹性测定得到的最低粘度优选是 $10\sim 150\text{Pa}\cdot\text{s}$,更优选为 $20\sim 150\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。使通过升温过程测定的动

态粘弹性的最低粘度处于上述范围内,对于发挥预浸料的生产性和自接合性是重要的,最低粘度为 $10\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上时,可以形成良好的芯皮粘合,提高自接合性,最低粘度为 $150\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下时,可以在保持芯皮粘合的形成性的同时,使树脂组合物在制造预浸料时容易浸渗到强化纤维中。另外,本发明中通过动态粘弹性测定得到的最低粘度,是指以环氧树脂组合物为试样,以 $2^\circ\text{C}/\text{s}$ 的升温速度使温度从 25°C 升温至 200°C 时,频率 $10\text{rad}/\text{s}$,变形 1% 的动态粘弹性测定中的复粘度的最低值。

[0036] 本发明的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物,其固化物的形态是:环氧树脂(A)和热塑性树脂(B)彼此交错形成3元网状结构的连续相,进而至少在环氧树脂(A)的连续相中由固体树脂微粒(C)形成细微的分散相,因而,与仅由环氧树脂(A)和热塑性树脂(B)形成双连续相的情况相比,可以发挥显著优异的韧性。即,通过使环氧树脂(A)和热塑性树脂(B)形成具有3元网状结构的双连续相,在应力容易集中的两树脂的界面形成3元的连续结构,使应力容易在整体中分散,并且借助两树脂的良好的相容性提高树脂界面的接合力,另外通过使韧性优异的热塑性树脂(B)成为连续相,改进了树脂固化物的韧性。除此以外,还可以认为,通过使固体树脂微粒(C)变成微细的分散相,在环氧树脂(A)的连续相中分散,可以使负荷的应力在环氧树脂(A)相的内部分散,提高环氧树脂(A)相的韧性,由此进一步提高树脂固化物整体的韧性。

[0037] 对本发明的纤维强化复合材料用环氧树脂组合物中使用的原料没有特殊限定,但优选包含液态的环氧树脂(A)、分子末端具有反应性官能团的热塑性树脂(B)、粒径为 $100\mu\text{m}$ 以下的固体树脂微粒(C)、和固化剂(D)。通过使环氧树脂(A)使用液态的环氧树脂,可以提高与热塑性树脂(B)的相容性,在加热混合时使热塑性树脂(B)切实溶解。

[0038] 另外,通过使热塑性树脂(B)使用分子末端具有反应性官能团的热塑性树脂,可以提高与环氧树脂(A)的相容性,在固化时形成彼此交错的双连续相。进而,热塑性树脂(B)优选使用粒状的,更优选其粒径为 $200\mu\text{m}$ 以下。通过使用这样的热塑性树脂的细微粒子,在配合到环氧树脂中时,可以避免不能完全溶解而残留,使其迅速均匀溶解,所以容易在固化后形成双连续相。

[0039] 另外,通过使固体树脂微粒(C)的粒径为 $100\mu\text{m}$ 以下,在加热固化工序中达到一定的温度时,固体树脂微粒(C)切实且均匀地溶解,所以可以调节环氧树脂组合物的粘度,同时在固化后分散在环氧树脂相中,进一步提高韧性。

[0040] 对纤维强化复合材料用环氧树脂组合物的制造方法没有特别限定,但优选在环氧树脂(A)中加热混合热塑性树脂(B),使其溶解,然后降低该混合树脂的温度,在其中将固体树脂微粒(C)以分散的方式配合。通过这样,可以确保环氧树脂组合物的粘度适当,在预浸料的成型时易于浸渗到强化纤维中,所以优选。接着,如果将得到的预浸料进行热固化,则加热中固体树脂微粒(C)溶解在环氧树脂(A)中,固化后至少环氧树脂(A)的连续相成为海,固体树脂微粒(C)在其中进一步细微均匀分散成为岛(分散相)。

[0041] 具体地讲,将热塑性树脂(B)加热混合并溶解在环氧树脂(A)中的温度优选设定为温度 $95 \sim 150^\circ\text{C}$,更优选为温度 $100 \sim 125^\circ\text{C}$,使用行星混合机搅拌混合约 $0.5 \sim 3$ 小时至均匀混合较好。较理想地是,将该混合树脂优选冷却至温度 $60 \sim 90^\circ\text{C}$,更优选为温度 $70 \sim 80^\circ\text{C}$,然后加入固体树脂微粒(C)和固化剂(D),使它们在混合树脂中均匀分散混合,从而调制出环氧树脂组合物。通过这样的制造方法可以使热塑性树脂(B)切实溶解,并且

使固体树脂微粒 (C) 无偏差地均匀分散,从而可以在固化后形成特定的形态,提高韧性,提高预浸料的自接合强度。

[0042] 本发明的纤维强化预浸料,是以上述纤维强化复合材料用环氧树脂组合物为基体树脂,将该基体树脂与强化纤维复合而成的。强化纤维可以优选列举出碳纤维、石墨纤维、芳族聚酰胺纤维、玻璃纤维等,其中特别优选碳纤维和由它制成的碳纤维织物。

[0043] 纤维强化预浸料,基体树脂的含量优选为 30 ~ 50 重量%,更优选为 35 ~ 45 重量%。如果纤维强化预浸料中基体树脂的比率在这样的范围内,则可以提高预浸料的自接合性,同时提高操作性和外观品质,进而充分发挥碳纤维强化复合材料的机械特性。

[0044] 纤维强化预浸料的制造方法,优选热熔法,即将本发明的环氧树脂组合物涂布在脱模纸上成薄膜状,将制成的所谓的树脂薄膜配置在强化纤维的上下两侧,通过加热和加压使环氧树脂组合物浸渗到强化纤维中。这样得到的预浸料,由于使用了特定的环氧树脂组合物,所以胶粘性和悬垂性优异,预浸料操作性良好,所以可以提高预浸料的生产效率。

[0045] 将这样得到的纤维强化预浸料叠层在蜂窝芯的两个面上,可以通过通常的高压釜成型或热压成型等热固化成型,制造出纤维强化复合材料。该纤维强化复合材料不仅可形成良好的芯皮粘合,预浸料与蜂窝芯的接合性优异,而且预浸料的表面平滑性优异,具有表面凹凸少的优异外观和表面性。

[0046] 本发明中使用的蜂窝芯优选是选自芳族聚酰胺蜂窝、铝蜂窝、纸蜂窝、和玻璃蜂窝中的任一种,其中更优选芳族聚酰胺蜂窝。

[0047] 纤维强化预浸料,由于固体树脂微粒 (C) 以 100 μm 以下的粒径分散,所以在加热固化工序中达到一定的温度时,固体树脂微粒 (C) 可切实且均匀地溶解,因而可以调节适当的环氧树脂组合物的粘度,同时在固化完成后分散在环氧树脂相中,并进一步提高树脂固化物的韧性。

[0048] 下面,通过实施例来进一步说明本发明,但本发明的范围并不受这些实施例限定。

实施例

[0049] [实施例 1 ~ 5 和比较例 1 ~ 2]

[0050] 作为环氧树脂 (A)、热塑性树脂 (B)、固体树脂微粒 (C) 和固化剂 (D),分别按照表 1 的实施例 1 ~ 5、比较例 1 ~ 2 所记载的比例使用下述物质,从而调制环氧树脂组合物,评价其特性。首先,使用温度设定在 125℃ 的行星混合机,将环氧树脂 (A) 和热塑性树脂 (B) 的全部量搅拌混合 75 分钟,直至成为均匀溶液。然后,将该行星混合机的温度设定在 70℃,在树脂温度变均匀时,向该溶液中加入固体树脂微粒 (C) 和固化剂 (D) 的全部量,搅拌混合调制出环氧树脂组合物。

[0051] • 环氧树脂 (A)

[0052] 树脂 A-1 :N, N, 0- 三缩水甘油基 - 对氨基苯酚 (ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社制 MY-0510), 常温为液体,温度 25℃ 的粘度为 7 泊。

[0053] 树脂 A-2 :三缩水甘油基化烷基氨基苯酚树脂 (住友化学社制 ELM-100), 常温为液体,温度 25℃ 的粘度为 10 泊。

[0054] 树脂 A-3 :双酚 F 型环氧树脂 (东都化成社制 YDF-170), 常温为液体,温度 25℃ 的粘度为 35 泊。

[0055] • 热塑性树脂 (B)

[0056] 树脂 (B-1): 聚醚砜树脂 (住友化学社制 スミカエクスセル PES5003P) 经冲击粉碎得到的粒径为 100 μm 以下的细微粒子。

[0057] • 固体树脂微粒 (C)

[0058] 粒子 C-1: 双酚 A 型环氧树脂 (东都化成社制 YD-019) 经冲击粉碎得到的粒径为 100 μm 以下的细微粒子。

[0059] 粒子 C-2: 双酚 A 型环氧树脂 (东都化成社制 YD-020N) 经冲击粉碎得到的粒径为 100 μm 以下的细微粒子。

[0060] 粒子 C-3: 苯氧基型双酚环氧树脂 (东都化成社制 YP-70) 经冲击粉碎得到的粒径为 100 μm 以下的细微粒子。

[0061] • 固化剂 (D)

[0062] 固化剂 D-1: 3,3'-二氨基二苯基砜 (ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社制 ARADUR9719-1)

[0063] 固化剂 D-2: 双氰胺 (ジヤパンエポキシレジン社制 エピキユア DICY15), 潜性固化剂。

[0064] 使用下述方法, 分别对上述得到的 7 种环氧树脂组合物 (实施例 1~5、比较例 1~2) 评价环氧树脂组合物的最低粘度、预浸料的胶粘性 and 悬垂性、固化物的形态观察、破坏韧性值、和蜂窝板的剥离强度, 表 1 示出了该结果。

[0065] [环氧树脂组合物的最低粘度]

[0066] 以得到的环氧树脂组合物为试样, 以 2°C / 分钟的升温速度从温度 25°C 升温至 200°C, 在频率 10rad/ 秒、变形 1% 的条件下在动态粘弹性测定中测定复粘度的最低值。

[0067] [预浸料的胶粘性和悬垂性]

[0068] 使用得到的环氧树脂组合物在脱模纸上形成树脂薄膜, 通过加热加压使该薄膜转印给碳纤维平纹织物 (东レ社制 T-300-3K), 使树脂含量为 41 重量%, 从而得到预浸料。

[0069] 按照下面的三段标准, 通过手摸来评价得到的预浸料的胶粘性和悬垂性。

[0070] 预浸料的胶粘性评价

[0071] ○: 感到充分的粘合性。

[0072] △: 稍微感到粘合性。

[0073] ×: 基本感觉不到粘合性。

[0074] 预浸料的悬垂性的评价

[0075] ○: 感到充分的柔软性。

[0076] △: 稍微感到柔软性。

[0077] ×: 基本感觉不到柔软性。

[0078] [固化物的形态观察]

[0079] 使用得到的环氧树脂组合物, 在程控烘箱中温度 180°C 下固化 2 小时, 得到树脂固化物。

[0080] 使用锋利的刀具切断得到的树脂固化物, 使用扫描电镜观察该剖面, 以 5000 倍的倍率对环氧树脂 (A) 和热塑性树脂 (B) 的形态、固体树脂微粒 (C) 的分散径进行形态观察。

[0081] [固化物的破坏韧性]

[0082] 依照 ASTM D5045-91, 由上述得到的树脂固化物制作试样, 测定在 23℃ (干燥状态) 下的破坏韧性值($\text{MPa} \cdot \sqrt{m}$)。

[0083] [蜂窝板的剥离强度]

[0084] 将由得到的环氧树脂组合物制成的 2 片预浸料叠层配置在蜂窝芯 (昭和飞行机工业社制 ノーメツクスハニカム SAH-1/8-8.0) 的两个面上, 然后放入袋中, 在高压釜内温度 180℃ 下加热 2 小时 (升温速度 2.8℃ / 分钟) 使其固化, 从而制作蜂窝板。其间, 通过压缩空气使高压釜内加压至 0.32MPa。

[0085] 对得到的蜂窝板依照 ASTM D1781, 分别将在加热固化工序中配制在蜂窝芯的上侧和下侧的面板加工成规定大小, 在温度 23℃ (干燥状态) 下测定上侧面板和下侧面板的试片的剥离强度 (lb-in/3in)。

[0086]

表 1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2
树脂A-1	重份量	60	60	60	60	60	60
树脂A-2	重份量	—	50	—	—	—	—
树脂A-3	重份量	40	50	40	40	40	40
树脂B-1	重份量	40	40	40	40	40	—
树脂C-1	重份量	18	—	—	—	—	—
树脂C-2	重份量	—	18	10	—	—	20
树脂C-3	重份量	—	—	—	10	—	—
固化剂D-1	重份量	34	34	34	34	34	34
固化剂D-2	重份量	2	2	2	2	2	2
最低粘度	Pa·s	23	26	24	18	15	3
预浸料的胶粘性		○	○	○	○	○	○
预浸料的悬垂性		○	○	○	○	○	○
环氧树脂与热塑性树脂的形态	双连续	双连续	双连续	双连续	双连续	双连续	—
固体树脂微粒的分散径 μm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2
破坏韧性值 $\text{MPa} \cdot \sqrt{m}$	2.1	2.2	2.2	2.1	2.2	1.8	1.1
上侧面板的剥离强度 $\text{lb-in}/3\text{in}$	25.2	24.9	25.3	24.2	25.4	19.0	10.1
下侧面板的剥离强度 $\text{lb-in}/3\text{in}$	25.8	24.5	25.9	24.5	25.1	18.9	9.3

[0087] 从表1的结果可发现,本发明的实施例1~5呈现的形态是:环氧树脂(A)和热塑性树脂(B)形成细微的双连续相,固体树脂微粒(C)在环氧树脂(A)的连续相中以 $0.2\mu\text{m}$ 的粒径分散。另外还发现,实施例1~5的破坏韧性值为 $2.1\sim 2.2\text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$,非常高。

[0088] 而另一方面,比较例1的树脂固化物,虽然环氧树脂(A)和热塑性树脂(B)形成了细微的双连续相,但由于没有配合固体树脂微粒(C),所以环氧树脂(A)没有被强化,破坏韧性值低至 $1.8\text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$,比较例2的树脂固化物由于没有配合热塑性树脂(B),没有形成双连续相,破坏韧性值更低。

[0089] 另外,本发明的实施例1~5,预浸料的胶粘性和悬垂性、蜂窝板的剥离强度均显

示出优异的特性。与此相对的,还发现的结果是:没有配合固体树脂微粒(C)的比较例 1、和没有配合热塑性树脂(B)的比较例 2,它们的蜂窝板的剥离强度不好。