



(10) 授权公告号 CN 115052920 B

(45) 授权公告日 2024.05.03

(21) 申请号 202180011336.6

(22) 申请日 2021.01.27

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115052920 A

(43) 申请公布日 2022.09.13

(30) 优先权数据  
2020-015995 2020.02.03 JP  
2020-027904 2020.02.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.07.27

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2021/002756 2021.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/157442 JA 2021.08.12

(73) 专利权人 东丽株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 松川滉 小柳静惠 平野则则  
富冈伸之

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

专利代理师 李渊茹 段承恩

(51) Int.Cl.  
C08J 5/24 (2006.01)  
C08K 7/06 (2006.01)  
C08G 18/00 (2006.01)  
C08G 59/40 (2006.01)  
C08K 7/14 (2006.01)  
C08K 9/04 (2006.01)  
C08L 63/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 103261290 A, 2013.08.21  
EP 0119617 A1, 1984.09.26  
JP 2002194670 A, 2002.07.10  
JP 2010037694 A, 2010.02.18  
JP S5659747 A, 1981.05.23  
US 4564651 A, 1986.01.14  
US 4631306 A, 1986.12.23

审查员 王雅

权利要求书2页 说明书28页

(54) 发明名称

成型材料及纤维增强复合材料

(57) 摘要

本发明的目的是提供可获得具有优异的耐冲击性和抗拉强度的碳纤维增强复合材料的成型材料,以及提供可获得具有高抗弯强度和耐冲击性,并且耐候性优异,即,能够抑制吸水后的抗弯强度降低的玻璃纤维增强复合材料的成型材料。为了实现上述目的,本发明的成型材料是包含环氧树脂组合物、以及碳纤维和/或玻璃纤维的成型材料,环氧树脂组合物包含下述[A]~[C]的全部,碳纤维满足下述条件[a]和[b],玻璃纤维具有能够与异氰酸酯基形成共价键的表面官能团。[A]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂[B]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂[C]催化剂[a]具有实质上为正圆状

的截面[b]平均纤维直径在4.0~8.0 μm的范围。

1. 一种成型材料,其包含环氧树脂组合物、以及碳纤维和/或玻璃纤维,环氧树脂组合物包含下述[A]~[C]的全部,碳纤维满足下述条件[a]、[b]和[c],玻璃纤维具有能够与异氰酸酯基形成共价键的表面官能团,并且,玻璃纤维的表面官能团通过用选自硅烷偶联剂、钛偶联剂、铝偶联剂、和锆偶联剂中的至少1种处理而形成,

[A]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[B]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[C]催化剂

[a]具有实质上为正圆状的截面

[b]平均纤维直径在4.0~8.0 $\mu\text{m}$ 的范围

[c]表面比氧浓度O/C在0.05~0.15的范围

其中,表面比氧浓度通过在X射线光电子能谱法中,由 $O_{1s}$ 峰面积 $[O_{1s}]$ 和 $C_{1s}$ 峰面积 $[C_{1s}]$ 算出表面比氧浓度O/C来规定,其中, $O/C = ([O_{1s}]/[C_{1s}]) / (\text{灵敏度校正值})$ ,

所述成型材料在一边以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟从30 $^{\circ}\text{C}$ 升温一边进行固化时,固化度Y达15~25%的范围下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.01~1的范围,

并且,所述成型材料在一边以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟从30 $^{\circ}\text{C}$ 升温一边进行固化时,固化度X达85~95%的范围下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.4~1的范围,

其中,吸光度比通过在ATR法的FT-IR中,由起因于噁唑烷酮环的羧基的C=O双键的吸收的吸光度 $D_a$ 、和起因于异氰脲酸酯环的羧基的C=O双键的吸收的吸光度 $D_b$ 算出吸光度比 $=D_a/(D_a+D_b)$ 来规定;此外,固化度通过由利用以10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速度进行的DSC而获得的环氧树脂组合物的总放热量QT、和其固化物的残存放热量QR算出固化度 $= (QT-QR)/QT \times 100$ 来规定,其中,固化度的单位是%。

2. 根据权利要求1所述的成型材料,其由环氧树脂组合物和碳纤维构成。

3. 根据权利要求1所述的成型材料,其由环氧树脂组合物和玻璃纤维构成。

4. 根据权利要求1或3所述的成型材料,依照JIS K7171-1994的弯曲试验中的抗弯强度为250MPa以上。

5. 根据权利要求1或3所述的成型材料,将依照JIS K7171-1994的弯曲试验后的断裂面用扫描型电子显微镜-能量色散型X射线光谱法即SEM-EDX进行观察时获得的元素映射图像中的玻璃纤维表面的硅元素的面积率S1在0~0.90的范围。

6. 根据权利要求1或3所述的成型材料,玻璃纤维的表面官能团为选自羟基、环氧乙烷基、氨基、硫醇基、和羧基中的至少1种官能团。

7. 一种纤维增强复合材料,其吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 在0.4~1的范围,其是使权利要求1~6中任一项所述的成型材料固化而成的,

其中,吸光度比通过在ATR法的FT-IR中,由起因于噁唑烷酮环的羧基的C=O双键的吸收的吸光度 $D_a$ 、和起因于异氰脲酸酯环的羧基的C=O双键的吸收的吸光度 $D_b$ 算出吸光度比 $=D_a/(D_a+D_b)$ 来规定。

8. 一种纤维增强复合材料,其由以1mmol/g以上包含噁唑烷酮环的环氧树脂固化物、和满足下述条件[a]、[b]和[c]的碳纤维构成,

[a]具有实质上为正圆状的截面

[b]平均纤维直径在4.0~8.0 $\mu\text{m}$ 的范围

[c]表面比氧浓度O/C在0.05~0.15的范围

其中,表面比氧浓度通过在X射线光电子能谱法中,由 $O_{1s}$ 峰面积 $[O_{1s}]$ 和 $C_{1s}$ 峰面积 $[C_{1s}]$ 算出表面比氧浓度O/C来规定,其中, $O/C = ([O_{1s}]/[C_{1s}]) / (\text{灵敏度校正})$ ,

所述纤维增强复合材料的吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ 在0.4~1的范围,

其中,吸光度比通过在ATR法的FT-IR中,由起因于噁唑烷酮环的羧基的C=O双键的吸收的吸光度 $D_a$ 、和起因于异氰脲酸酯环的羧基的C=O双键的吸收的吸光度 $D_b$ 算出吸光度比 $= D_a / (D_a + D_b)$ 来规定。

9.一种纤维增强复合材料,其包括:以1mmol/g以上包含噁唑烷酮环的环氧树脂固化物、和具有与环氧树脂固化物中的异氰酸酯基共价键合的表面官能团的玻璃纤维,并且,玻璃纤维的表面官能团通过用选自硅烷偶联剂、钛偶联剂、铝偶联剂、和锆偶联剂中的至少1种处理而形成,将依照JIS K7171-1994的弯曲试验后的断裂面用扫描型电子显微镜-能量色散型X射线光谱法即SEM-EDX进行观察时获得的元素映射图像中的玻璃纤维表面的硅元素的面积率 $S_1$ 在0~0.90的范围,

所述纤维增强复合材料的吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ 在0.4~1的范围,

其中,吸光度比通过在ATR法的FT-IR中,由起因于噁唑烷酮环的羧基的C=O双键的吸收的吸光度 $D_a$ 、和起因于异氰脲酸酯环的羧基的C=O双键的吸收的吸光度 $D_b$ 算出吸光度比 $= D_a / (D_a + D_b)$ 来规定。

## 成型材料及纤维增强复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及成型材料以及纤维增强复合材料。

### 背景技术

[0002] 由增强纤维和基体树脂构成的纤维增强复合材料(FRP)由于可以进行发挥了增强纤维和基体树脂的优点的材料设计,因此以航空宇宙领域为代表,用途被扩大到体育领域和一般产业领域等中。

[0003] 作为增强纤维,使用玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、碳纤维和硼纤维等。此外,作为基体树脂,使用热固性树脂和热塑性树脂中的任一者,但从耐热性、生产性的观点考虑,往往使用热固性树脂。作为热固性树脂,使用环氧树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、酚树脂、双马来酰亚胺树脂和氰酸酯树脂等。其中,从树脂与增强纤维的粘接性、尺寸稳定性、和所得的复合材料的强度、刚性这样的力学特性的观点考虑,适合使用环氧树脂。

[0004] 在纤维增强复合材料面向汽车、航空器、风车发电用叶片那样的大型构件而被使用的情况下,对纤维增强复合材料要求轻量并且高强度。此外,由于它们往往在室外被使用,因此要求即使暴露于雨、湿气等的水分中,也不发生强度降低。因此,对这些纤维增强复合材料所使用的基体树脂和增强纤维基材要求良好的含浸性。

[0005] 在纤维增强复合材料的成型中,应用预浸料法、手糊法、纤维缠绕法、拉挤成型法和RTM(Resin Transfer Molding:树脂注入成型)法、膜袋成型法、压制成型法等方法。特别是,在要求生产性的情况下,优选使用生产性优异的RTM法、膜袋成型法、压制成型法。

[0006] 上述那样的纤维增强复合材料的成型方法所使用的基体树脂为了使对增强纤维基材的含浸充分,因此使用在常温下为液态、半固体、即低分子的热固性树脂。热固性树脂的固化物与热塑性树脂相比,韧性一般而言低,因此使用了这样的热固性树脂的纤维增强复合材料成为耐冲击性相对低的材料是课题。

[0007] 在上述增强纤维中,从可获得轻量并且强度、弹性模量等力学物性优异的纤维增强复合材料这样的理由考虑,适合使用碳纤维。为了使碳纤维与基体树脂的粘接性提高,往往通过将碳纤维进行电化学、化学处理,从而在表面导入羟基、羧基等官能团。然而,在基体树脂固化时,不与碳纤维表面的官能团有效率地反应,作为结果,碳纤维与基体树脂的粘接性不提高,耐冲击性低是课题。

[0008] 例如,在引用文献1中,以使用胺固化环氧树脂作为基体树脂,为了使韧性提高而添加核壳橡胶粒子作为特征。此外,在引用文献2中,以使用酸酐固化环氧树脂作为基体树脂,具有低粘度并且快速固化性作为特征。

[0009] 此外,在面向上述大型构件时,从能够低成本化并且轻量化考虑,也适合使用玻璃纤维作为增强纤维。要求具有成型时的树脂对增强纤维基材的含浸性,为了即使在苛刻的使用环境下也能够长期耐受,所得的纤维增强复合材料具有高强度和耐候性。

[0010] 例如,引用文献3以通过使用规定的环氧树脂成分和胺化合物作为纤维增强复合材料的基体树脂,从而具有低粘度并且低吸水性作为特征。此外,引用文献4以使用酸酐固

化环氧树脂作为基体树脂,具有低粘度并且快速固化性作为特征。

- [0011] 现有技术文献
- [0012] 专利文献
- [0013] 专利文献1:国际公开第2011/077094号
- [0014] 专利文献2:国际公开第2016/158757号
- [0015] 专利文献3:日本特开2017-226773号公报
- [0016] 专利文献4:国际公开第2016/158757号

## 发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 引用文献1的环氧树脂依然韧性差,通过核壳橡胶粒子的添加而注入温度下的粘度高,含浸性也差。进一步,引用文献1的环氧树脂与增强纤维的粘接性也缺乏,使用其而获得的纤维增强复合材料的耐冲击性也差。引用文献2的环氧树脂的韧性、与增强纤维的粘接性不可以说是充分的,使用其而获得的纤维增强复合材料的耐冲击性的提高具有课题。

[0019] 此外,引用文献3的环氧树脂虽然具有低粘度和低吸水性,但是在与增强纤维组合时的粘接性依然不充分,使用其而获得的纤维增强复合材料的强度具有课题。进一步,引用文献4的环氧树脂虽然树脂对增强纤维基材的含浸性优异,但是吸水性、与增强纤维的粘接性不可以说是充分的,使用其而获得的纤维增强复合材料的强度、耐候性具有课题。

[0020] 本发明的目的是提供使用具有良好的含浸性的环氧树脂组合物,获得具有优异的耐冲击性和抗拉强度的碳纤维增强复合材料的成型材料。此外,提供通过使用具有良好的含浸性的环氧树脂组合物、和与这样的环氧树脂组合物的粘接性优异的玻璃纤维,从而获得具有高抗弯强度和耐冲击性,并且耐候性优异,即,能够抑制吸水后的抗弯强度降低的玻璃纤维增强复合材料的成型材料。

[0021] 用于解决课题的方法

[0022] 用于解决上述课题的本发明的成型材料是包含环氧树脂组合物、以及碳纤维和/或玻璃纤维的成型材料,环氧树脂组合物包含下述[A]~[C]的全部,碳纤维满足下述条件[a]和[b],玻璃纤维具有能够与异氰酸酯基形成共价键的表面官能团。

[0023] [A]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[0024] [B]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[0025] [C]催化剂

[0026] [a]具有实质上为正圆状的截面

[0027] [b]平均纤维直径在4.0~8.0 $\mu\text{m}$ 的范围

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明,通过将满足特定的条件的碳纤维、与特定的构成的环氧树脂组合物组合使用,从而可获得使用具有良好的含浸性的环氧树脂组合物和增强纤维基材,并且耐冲击性和抗拉强度优异的纤维增强复合材料。此外,通过将满足特定的条件的玻璃纤维、与特定的构成的环氧树脂组合物组合使用,从而可获得使用具有良好的含浸性的环氧树脂组合物和增强纤维基材,并且具有高抗弯强度和耐冲击性,并且能够抑制吸水后的抗弯强度降低的纤维增强复合材料。

## 具体实施方式

[0030] 本发明的成型材料是包含环氧树脂组合物、和碳纤维和/或玻璃纤维的成型材料,环氧树脂组合物包含下述[A]~[C]的全部,碳纤维满足下述条件[a]和[b],玻璃纤维具有能够与异氰酸酯基形成共价键的表面官能团。

[0031] [A]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[0032] [B]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[0033] [C]催化剂

[0034] [a]具有实质上为正圆状的截面

[0035] [b]平均纤维直径在 $4.0 \sim 8.0\mu\text{m}$ 的范围。

[0036] 本发明的成型材料的第1优选方案由环氧树脂组合物和碳纤维制成。

[0037] 在本发明的成型材料中,碳纤维必须具有实质上为正圆状的截面。这里,所谓截面形状实质上为正圆状,是指使用光学显微镜测定的单丝的截面的长径R与短径r之比( $r/R$ )为0.9以上。这里,所谓长径R,是指单丝的截面形状的外接圆的直径,所谓短径r,是指单丝的截面形状的内接圆的直径。在不是正圆状的情况下,有时基体树脂向使用了这样的碳纤维的增强纤维基材的注入时间变长,成为产生未含浸区域的原因。

[0038] 此外,在本发明的成型材料中,碳纤维的使用光学显微镜测定的平均纤维直径必须在 $4.0 \sim 8.0\mu\text{m}$ 的范围,优选在 $5.0 \sim 7.0\mu\text{m}$ 的范围,更优选在 $5.3 \sim 7.0\mu\text{m}$ 的范围。如果平均纤维直径小于 $4.0\mu\text{m}$ ,则使用了这样的碳纤维的纤维增强复合材料的耐冲击性降低。另一方面,如果这样的平均纤维直径超过 $8.0\mu\text{m}$ ,则使用了这样的碳纤维的纤维增强复合材料的抗拉强度降低。

[0039] 在本发明的成型材料中,优选碳纤维进一步满足下述条件[c]。

[0040] [c]表面比氧浓度O/C在0.03~0.20的范围。

[0041] 这里,表面比氧浓度通过在X射线光电子能谱法中,由 $O_{1s}$ 峰面积 $[O_{1s}]$ 、和 $C_{1s}$ 峰面积 $[C_{1s}]$ 算出表面比氧浓度 $O/C = ([O_{1s}]/[C_{1s}]) / (\text{灵敏度校正})$ 来规定。表面比氧浓度O/C更优选在0.05~0.20的范围,进一步优选在0.05~0.15的范围。如果O/C为0.20以下,则使用了这样的碳纤维的纤维增强复合材料易于具有充分的抗拉强度。如果O/C为0.05以上,则使用了这样的碳纤维的纤维增强复合材料易于具有充分的耐冲击性。作为用于使表面比氧浓度O/C为上述范围的手段,可举出例如,变更电解氧化处理时的电解液的种类、浓度、变更电量这样的方法。

[0042] 在本发明的第1优选方案的成型材料中,除了碳纤维以外,还可以在不损害本发明的效果的程度,例如,将玻璃纤维、金属纤维、陶瓷纤维等无机纤维、聚酰胺纤维、聚酯系纤维、聚烯烃系纤维、酚醛纤维等有机合成纤维、由金、银、铜、青铜、黄铜、磷青铜、铝、镍、钢、不锈钢等形成的金属线、金属网、金属无纺织物等组合使用。

[0043] 在本发明的第1优选方案的成型材料中,在全部纤维中,碳纤维的含有率优选为30质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为70质量%以上。如果碳纤维的含有率为上述范围,则可获得轻量并且耐冲击性、强度、弹性模量等力学特性优异的纤维增强复合材料,因此是优选的。

[0044] 在本发明的成型材料中,碳纤维可以为短纤维、连续纤维中的任一者,也可以将两者并用。为了获得高Vf的纤维增强复合材料,优选为连续纤维。

[0045] 在本发明的成型材料中,碳纤维有时也以丝束的形态使用,但适合使用由将碳纤维加工为毡、机织物、针织物、编带、单向片等形态的碳纤维制成的基材。其中,适合使用易于获得高Vf的纤维增强复合材料,并且操作性优异的机织物。

[0046] 将碳纤维自身的体积相对于机织物的表观体积之比设为机织物的填充率。机织物的填充率由目付W(单位:g/m<sup>2</sup>)、厚度t(单位:mm)、碳纤维的密度 $\rho_f$ (单位:g/cm<sup>3</sup>)通过 $W/(1000t \cdot \rho_f)$ 的式子而求出。机织物的目付和厚度按照JIS R 7602:1995而求出。机织物的填充率高时易于获得高Vf的纤维增强复合材料,因此优选机织物的填充率为0.10~0.85,优选为0.40~0.85,更优选为0.50~0.85的范围。

[0047] 本发明的成型材料的第2优选方案由环氧树脂组合物和玻璃纤维制成。

[0048] 在本发明的成型材料中,玻璃纤维必须具有能够与异氰酸酯基形成共价键的表面官能团。已知在玻璃纤维的表面存在被称为硅烷醇基的结合有羟基的硅(Si-OH),并已知通过根据需要对硅烷醇基结合具有各种官能团的偶联剂等,从而可以改良玻璃纤维表面的化学特性。这里,所谓具有能够与异氰酸酯基形成共价键的表面官能团,是指在玻璃纤维的表面,存在至少1个以上能够与异氰酸酯基通过化学反应而形成共价键的官能团。在玻璃纤维具有能够与异氰酸酯基形成共价键的表面官能团的情况下,环氧树脂组合物所包含的[B]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂、与玻璃纤维能够化学结合,在所得的纤维增强复合材料中玻璃纤维与环氧树脂组合物的粘接性提高,易于表现高强度。然而,如果玻璃纤维与环氧树脂组合物的粘接性过度提高,则如后述那样有时耐冲击性降低,玻璃纤维的表面优选使用偶联剂等进行适度处理。

[0049] 在本发明的成型材料中,玻璃纤维的表面官能团优选为选自羟基、环氧乙烷基、氨基、硫醇基、和羧基中的至少1种官能团。通过玻璃纤维具有上述那样的表面官能团,从而在玻璃纤维与环氧树脂组合物的界面中易于表现优异的粘接性。其中,从适度使粘接强度提高这样的观点考虑,从易于与环氧树脂组合物融合,易于与[B]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂适度形成共价键考虑,优选玻璃纤维的表面官能团为氨基。

[0050] 在本发明的成型材料中,玻璃纤维优选在其表面存在具有活性氢的官能团。这里所谓活性氢,是指在有机化合物中与氮、氧、硫结合而反应性高的氢原子。例如,1个氨基具有2个活性氢。作为具有活性氢的官能团的例子,可举出羟基、氨基、硫醇基、羧基等。

[0051] 在本发明的成型材料中,玻璃纤维的表面官能团优选使用选自硅烷偶联剂、钛偶联剂、铝偶联剂、和锆偶联剂中的至少一种进行处理而形成。偶联剂可以单独使用1种也可以组合使用2种以上。如果在玻璃纤维表面的表面硅烷醇基过多,则环氧树脂组合物所包含的[B]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂、与玻璃纤维被牢固地化学结合而粘接性提高,但有时在施加冲击而断裂时不能利用纤维的强度,环氧树脂破坏,因此耐冲击性降低。因此,玻璃纤维的表面优选适度用偶联剂等进行处理。

[0052] 在本发明的成型材料中,作为玻璃纤维所使用的硅烷偶联剂,可以举出 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三异丙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -(2-氨基乙基)氨基丙基三异丙氧基硅烷、 $\gamma$ -脲基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基- $\gamma$ -氨基

丙基三甲氧基硅烷、N-乙基苄基- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷等含有氨基的硅烷类； $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基甲基二乙氧基硅烷等含有巯醇基的硅烷类； $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷等含有环氧乙烷基的硅烷类； $\beta$ -羧基乙基三乙氧基硅烷、 $\beta$ -羧基乙基苄基双(2-甲氧基乙氧基)硅烷、N- $\beta$ -(羧基甲基)氨基乙基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷等含有羧基的硅烷类；等。

[0053] 作为钛偶联剂,可举出异丙基三(N-氨基乙基-氨基乙基)钛酸酯、四辛基双(二(十三烷基)亚磷酸酯)钛酸酯、四(2,2-二烯丙基氧基甲基-1-丁基)双(二(十三烷基))亚磷酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸)氧基乙酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸)亚乙基钛酸酯、异丙基三辛酰基钛酸酯、异丙基二甲基丙烯酰基异硬脂酰基钛酸酯、异丙基三(十二烷基)苯磺酰基钛酸酯、异丙基异硬脂酰基二丙烯酰基钛酸酯、异丙基三(二辛基磷酸酯)钛酸酯、异丙基三枯基苯基钛酸酯、四异丙基双(二辛基亚磷酸酯)钛酸酯等。

[0054] 其中,为了可以易于与环氧树脂组合物融合,适度使粘接强度提高而提高耐冲击性,优选为含有氨基的硅烷类的硅烷偶联剂。

[0055] 在本发明的成型材料包含偶联剂的情况下,相对于玻璃纤维100质量份优选为0.01~5质量份,更优选为0.05~4质量份,进一步优选为0.1~3质量份。如果偶联剂的含有率为上述范围,则环氧树脂组合物对玻璃纤维的润湿性提高,粘接性和含浸性适度提高而能够提高耐冲击性,因此是优选的。

[0056] 作为偶联剂层的形成方法,可举出例如,在将包含偶联剂的溶液涂布在玻璃纤维基材的表面后,进行热处理的方法。作为偶联剂的溶液化所使用的溶剂,只要不与偶联剂反应,就没有特别限定,可举出例如,己烷那样的脂肪族烃系溶剂、苯、甲苯、二甲苯那样的芳香族系溶剂、四氢呋喃那样的醚系溶剂、甲醇、丙醇那样的醇系溶剂、丙酮那样的酮系溶剂、水等,可使用这些溶剂中的1种或2种以上的混合物。

[0057] 在本发明的成型材料中,玻璃纤维可以根据用途而使用所有种类的玻璃纤维。作为玻璃纤维的例子,可举出由E玻璃、A玻璃、C玻璃、D玻璃、R玻璃、S玻璃、ECR玻璃、NE玻璃、石英和一般作为无氟和/或无硼的E玻璃衍生物而已知的能够纤维化的玻璃组合物调制而得的物质等。除了玻璃纤维以外,在不损害本发明的成型材料的第2优选方案的效果的程度,可以组合使用例如,碳纤维、金属纤维、陶瓷纤维等无机纤维、聚酰胺纤维、聚酯系纤维、聚烯烃系纤维、酚醛纤维等有机合成纤维、由金、银、铜、青铜、黄铜、磷青铜、铝、镍、钢、不锈钢等形成的金属线、金属网、金属无纺织物等。

[0058] 在本发明的成型材料的第2优选方案中,在全部纤维中,玻璃纤维的含有率优选为30质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为70质量%以上。如果玻璃纤维的含有率为上述范围,则可获得耐冲击性、强度等力学特性、耐候性优异的纤维增强复合材料,因此是优选的。

[0059] 在本发明的成型材料中,玻璃纤维可以为连续纤维、短纤维中的任一者,也可以将两者并用。此外,可以将连续纤维切断而制成短切原丝(短纤维)。

[0060] 作为玻璃纤维的形态,可以作为加工为丝束、毡、无纺织物、机织物、针织物、编带、单向片等的基材等而适合使用。其中,从易于获得高纤维体积含有率(Vf)的纤维增强复合

材料,并且操作性优异考虑,适合使用机织物。

[0061] 在将玻璃纤维以机织物使用的情况下,可以使用以往公知的二维机织物。作为这样的结构,优选为选自平纹织物、斜纹织物、纱罗织物、充纱罗织物、斜纹织物、双层织物、和缎纹织物中的任一者,可以将这些编织结构单独或组合使用。

[0062] 将玻璃纤维自身的体积相对于机织物的表观体积之比设为机织物的填充率。机织物的填充率由目付 $W$ (单位: $\text{g}/\text{m}^2$ )、厚度 $t$ (单位: $\text{mm}$ )、玻璃纤维的密度 $\rho_f$ (单位: $\text{g}/\text{cm}^3$ )通过 $W/(1000t \cdot \rho_f)$ 的式子而求出。机织物的目付和厚度按照JIS R 7602:1995而求出。在机织物中,填充率高时易于获得高纤维体积含有率( $V_f$ )的纤维增强复合材料,因此机织物的填充率优选为0.10~0.85,优选为0.40~0.85,更优选为0.50~0.85的范围。

[0063] 在将玻璃纤维以短切原丝使用的情况下,其平均纤维长度没有限定,但为1~20mm,优选为3~10mm。如果短切原丝的平均纤维长度在该范围,则具有玻璃纤维增强复合材料中的平均纤维长度变得适当、抗弯强度等物性提高、或与环氧树脂组合物混合时的操作提高的倾向。

[0064] 本发明的成型材料包含环氧树脂组合物。这样的环氧树脂组合物必须包含[A]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂(以下,有时称为构成要素[A])。通过具有这样的结构,从而可以获得纤维增强复合材料的力学特性、成型性。其中,从为低粘度且对增强纤维的含浸性优异,此外制成纤维增强复合材料时的耐热性和弹性模量等力学物性优异考虑,优选构成要素[A]为数均分子量200~800的范围,并且骨架包含芳香族的环氧树脂。另外,环氧树脂的数均分子量例如使用聚苯乙烯标准样品,通过GPC(凝胶渗透色谱, Gel Permeation Chromatography)而求出。关于环氧当量已知的环氧树脂,也可以使用由环氧当量与环氧官能团数之积算出的数值。

[0065] 作为环氧树脂,可举出双酚型环氧树脂、胺型环氧树脂等。

[0066] 作为双酚型环氧树脂,可举出例如,双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、或它们的卤素、烷基取代体、氢化物等。作为这样的环氧树脂的具体例,可举出以下物质。

[0067] 作为双酚A型环氧树脂的市售品,可举出“jER(注册商标)”825、“jER(注册商标)”827、“jER(注册商标)”828(以上,三菱ケミカル(株)制)、“EPICLON(注册商标)”840、“EPICLON(注册商标)”850(以上,DIC(株)制)、“エポトート(注册商标)”YD-128、“エポトート(注册商标)”YD-8125、“エポトート(注册商标)”YD-825GS(日铁ケミカル&マテリアル(株)制)、“DER(注册商标)”331、“DER(注册商标)”332(以上,ダウケミカル(株)制)等。

[0068] 作为双酚F型环氧树脂的市售品,可举出例如,“jER(注册商标)”806、“jER(注册商标)”807、“jER(注册商标)”4004P(以上,三菱ケミカル(株)制)、“EPICLON(注册商标)”830(DIC(株)制)、“エポトート(注册商标)”YD-170、“エポトート(注册商标)”YDF-8170C、“エポトート(注册商标)”YDF-870GS(以上,日铁ケミカル&マテリアル(株)制)等。

[0069] 作为双酚AD型环氧树脂的市售品,可举出例如,EPOX-MK R710、EPOX-MK R1710(以上,プリンテック(株)制)等。

[0070] 作为胺型环氧树脂,可举出例如,四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、四缩水甘油基二氨基二苯基砷、三缩水甘油基氨基苯酚、三缩水甘油基氨基甲酚、二缩水甘油基苯胺、二缩水甘油基甲苯胺、四缩水甘油基苯二甲胺、或它们的卤素、烷基取代体、氢化物等。作为这

样的环氧树脂的具体例,可举出以下物质。

[0071] 作为四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷的市售品,可举出“スミエポキシ(注册商标)”ELM434(住友化学工业(株)制)、YH434L(日铁ケミカル&マテリアル(株)制)、“jER(注册商标)”604(三菱ケミカル(株)制)、“アラルダイト(注册商标)”MY720、“アラルダイト(注册商标)”MY721(以上,ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ社制)等。

[0072] 作为四缩水甘油基二氨基二苯基砒的市售品,可举出TG3DAS(三井化学ファイン(株)制)等。

[0073] 作为三缩水甘油基氨基苯酚或三缩水甘油基氨基甲酚的市售品,可举出“スミエポキシ(注册商标)”ELM100、“スミエポキシ(注册商标)”ELM120(以上,住友化学工业(株)制)、“アラルダイト(注册商标)”MY0500、“アラルダイト(注册商标)”MY0510、“アラルダイト(注册商标)”MY0600(以上,ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ社制)、“jER(注册商标)”630(三菱ケミカル(株)制)等。

[0074] 作为二缩水甘油基苯胺的市售品,可举出GAN(日本化药(株)制)、PxGAN(東レ・ファインケミカル(株)制)等。

[0075] 作为二缩水甘油基甲苯胺的市售品,可举出GOT(日本化药(株)制)等。

[0076] 作为四缩水甘油基苯二甲胺及其氢化品的市售品,可举出“TETRAD(注册商标)”-X、“TETRAD(注册商标)”-C(以上,三菱ガス化学(株)制)等。

[0077] 其中,在兼备高弹性模量和高耐热性方面,优选使用四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷和三缩水甘油基二氨基苯酚。

[0078] 在本发明中使用的环氧树脂组合物必须包含[B]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂(以下,有时称为构成要素[B])。通过这样的异氰酸酯基主要与构成要素[A]的环氧乙烷基反应,从而形成咪唑烷酮环的结合点,可以表现高耐热。其中,从获得更高耐热性考虑,优选构成要素[B]包含芳香族结构。

[0079] 作为构成要素[B],可举出例如,乙二异氰酸酯、1,3-丙二异氰酸酯、1,12-十二碳二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、1,4-丁二异氰酸酯、1,5-戊二异氰酸酯、1,2-丙二异氰酸酯、2,3-二甲基丁二异氰酸酯、1,2-丁二异氰酸酯、1,3-丁二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯己烷、环戊烯-1,3-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,2,3,4-四异氰酸酯丁烷、丁烷-1,2,3-三异氰酸酯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯等脂肪族异氰酸酯、对苯撑二异氰酸酯、1-甲基亚苯基-2,4-二异氰酸酯、萘-1,4-二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基-4,4-二异氰酸酯、苯-1,2,4-三异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、二苯基丙烷二异氰酸酯、四亚甲基苯二甲基二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯等芳香族异氰酸酯、亚甲基二异氰酸酯、1,3-丙二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯等脂肪族异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、异亚丙基二环己基二异氰酸酯等脂环式异氰酸酯、具有将它们用亚甲基等连接而成的结构的物质等。另外,可以将这些多异氰酸酯化合物等单独使用或混合使用2种以上。

[0080] 作为脂肪族异氰酸酯的市售品,可举出HDI(以上,東ソー(株)制)、“デュラネート(注册商标)”D101、“デュラネート(注册商标)”D201(以上,旭化成(株)制)等。

[0081] 作为芳香族异氰酸酯的市售品,可举出“ルプラネート(注册商标)”MS、“ルプラネ

ート(注册商标)MI、“ルプラネート(注册商标)M20S、“ルプラネート(注册商标)M11S、“ルプラネート(注册商标)M5S、“ルプラネート(注册商标)T-80、“ルプラネート(注册商标)MM-103、“ルプラネート(注册商标)MM-102、“ルプラネート(注册商标)MM-301(以上,BASF INOACポリウレタン(株)制)、“ミリオネート(注册商标)MT、“ミリオネート(注册商标)MT-F、“ミリオネート(注册商标)MT-NBP、“ミリオネート(注册商标)NM、“ミリオネート(注册商标)MR-100、“ミリオネート(注册商标)MR-200、“ミリオネート(注册商标)MR-400、“コロネート(注册商标)T-80、“コロネート(注册商标)T-65、“コロネート(注册商标)T-100(以上,東ソー(株)制)、“コスモネート(注册商标)PH、“コスモネート(注册商标)M-50、“コスモネート(注册商标)T-80(三井化学ファイン(株)制)等。

[0082] 作为脂环式异氰酸酯的市售品,可举出“タケネート(注册商标)600、“フォルティモ(注册商标)1,4-H6XDI(以上,三井化学(株)制)等。

[0083] 也可以在组合物中混配使这些环氧树脂与环氧树脂固化剂、或它们的一部分进行了预反应的物质。该方法有时对于粘度调节、保存稳定性提高是有效的。

[0084] 在本发明中使用的环氧树脂组合物必须包含[C]催化剂。这样的催化剂包含能够促进[A]的环氧乙烷基与[B]异氰酸酯基的固化反应的化合物。通过包含这样的催化剂,从而生产性优异,并且高活性且高选择性的咪唑烷酮环化反应进行,可以表现平衡优异的机械特性。

[0085] 在本发明中使用的催化剂没有特别限定,但优选使用碱性催化剂,更优选使用胺类或其衍生物或铵盐、咪唑类或其衍生物或咪唑鎓盐。这些催化剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0086] 本发明的成型材料优选在一边从30°C以10°C/分钟升温一边进行固化时,固化度X下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.4~1的范围的某特定的固化度X存在于85~95%的范围。即,优选在一边从30°C以10°C/分钟升温一边进行固化时,固化度X为85~95%的范围的任一者(例如,固化度90%)下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.4~1的范围。

[0087] 这里说明的所谓吸光度比,是指使用Attenuated Total Reflection(全反射测定法,以下,也有时简称为“ATR法”)的FT-IR,由环氧树脂组合物的固化物的、起因于咪唑烷酮环的羧基的C=O双键的吸收的吸光度 $D_a$ 、和起因于异氰酸酯环的羧基的C=O双键的吸收的吸光度 $D_b$ 以吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 算出的值。例如,可以通过FT-IR(ATR法),在将分辨率设为 $4\text{cm}^{-1}$ ,将累计次数设为32次而进行了测定时,由将 $1760\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收的吸光度设为 $D_a$ ,将 $1710\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收的吸光度设为 $D_b$ 来算出。

[0088] 上述特定的固化度X下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 优选为0.4~1的范围,更优选为0.5~1的范围,进一步优选为0.7~1的范围,从而维持耐热性,同时形成交联点少的结构,易于获得高强度、高韧性的固化物。另外,吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 越接近于1,则越具有低交联并且耐热性优异的倾向,是优选的。作为用于使吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为上述范围的手段,可举出例如,增加构成要素[A]的含量、提高固化温度这样的方法。

[0089] 在本发明中使用的环氧树脂组合物优选在一边从30°C以10°C/分钟升温一边进行固化时,固化度Y下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.01~1的范围的某特定的固化度Y存在于15~25%的范围。作为用于使固化度Y为上述范围的手段,可举出例如,增加构成要素[A]的

含量、提高固化温度这样的方法。即,优选在一边从30°C以10°C/分钟升温一边进行固化时,固化度Y为15~25%的范围的任一者(例如,固化度20%)下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.01~1的范围。

[0090] 通过上述特定的固化度Y下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 成为0.01~1的范围,优选成为0.05~1的范围,更优选成为0.1~1的范围,从而能够抑制优先进行而产生的交联点易于变多的反应,所得的纤维增强复合材料不易变脆。此外,由于可以避免固化初期的显著的增稠,因此表面品质更提高。

[0091] 本发明的成型材料的第2优选方案是通过将特定的玻璃纤维与环氧树脂组合物组合使用,从而在所得的纤维增强复合材料中能够表现高抗弯强度。一般而言,所谓抗弯强度,是由使长方体状的试验片为水平,支持试验片的两端,将中央部用压头进行了压缩时的应变与应力的关系计算的值,表示对弯曲负荷发生龟裂、破坏的应力。作为在对纤维增强复合材料施加了弯曲负荷时发生破坏的位置,可举出纤维与树脂的界面或树脂内部等,如果纤维与树脂的界面粘接牢固或树脂脆,则在树脂内部破坏(凝集破坏),相反如果纤维与树脂的界面粘接低或树脂牢固,则在纤维与树脂的界面发生破坏(界面破坏)。即抗弯强度能够成为表示纤维与树脂的界面粘接和树脂本身的强度两者的指标。

[0092] 本发明的成型材料的第2优选方案由于具有玻璃纤维与环氧树脂组合物的界面中的优异的粘接性、和环氧树脂组合物本身具有高抗弯强度,因此使用了固化度85~95%的范围的任一者(例如固化度90%)的长条状的试验片(长度60mm,宽度10mm,厚度2mm)的弯曲试验中的抗弯强度优选为250MPa以上,更优选为260MPa以上,进一步优选为270MPa以上。上述抗弯强度的上限值没有特别限定,例如为1000MPa。因此,本发明的成型材料的上述抗弯强度例如为250~1000MPa、260~1000MPa、270~1000MPa等。作为用于使抗弯强度为上述范围的手段,可举出例如,变更硅烷偶联剂的种类、硅烷偶联剂溶液的浓度、对硅烷偶联剂溶液的浸渍时间、使用具有芳香族结构的物质作为构成要素[A]和构成要素[B]这样的方法。

[0093] 此外,本发明的成型材料的第2优选方案由于玻璃纤维和环氧树脂组合物都具有低吸水性,因此可以抑制吸水前后的抗弯强度降低。由将固化度85~95%的范围的任一者(例如固化度90%)的长条状的试验片(长度60mm,宽度10mm,厚度2mm)在98°C的恒温水槽中浸渍了48小时后进行的弯曲试验获得的抗弯强度的保持率优选为75%以上,更优选为80%以上,进一步优选为85%以上。由于吸水后的抗弯强度的保持率优异,从而在例如风车发电用叶片等在室外长期使用的用途中也可以适合使用。

[0094] 另外,本发明的成型材料的第2优选方案中的弯曲试验除了使试验片的长度为60mm,使厚度为2mm以外,依照JIS K7171-1994进行。

[0095] 本发明的成型材料的第2优选方案中的玻璃纤维与环氧树脂组合物的界面的优异的粘接性也可以通过弯曲试验后的试验片的断裂面中露出的玻璃纤维表面的树脂附着量来评价。如果玻璃纤维与环氧树脂组合物的界面的粘接性优异,则弯曲试验中的破坏模式不是界面破坏而是凝集破坏,树脂大量附着在弯曲试验后的试验片的断裂面中露出的玻璃纤维表面上。另一方面,如果玻璃纤维与环氧树脂组合物的界面的粘接性不充分,则弯曲试验中的破坏模式不是凝集破坏而是界面破坏,在弯曲试验后的试验片的断裂面中露出的玻璃纤维表面附着的树脂变为少量。

[0096] 上述本发明的成型材料的第2优选方案中的弯曲试验(依照JIS K7171-1994)后的

试验片的断裂面露出的玻璃纤维表面的树脂附着量可以通过在利用扫描型电子显微镜-能量色散型X射线光谱法 (SEM-EDX) 观察试验片的断裂面整体而获得的元素映射图像中,使用图像解析软件 (メディアサイバネティクス社 イメージプロプラス Ver3.0) 算出将硅元素显示为白色、将碳元素显示为黑色时的以白色显示的部分的面积率来判断。硅元素的面积率越大,则意味着越能检测到玻璃纤维表面的硅元素,玻璃纤维表面露出而树脂未附着。另外,观察到的试验片的所谓“断裂面整体”,是观察试验片断裂而分割为试验片1和试验片2时的、试验片1和试验片2的断裂面两者 (相当于宽度10mm×厚度4mm)。

[0097] 在判断本发明的成型材料的第2优选方案中的弯曲试验 (依照JIS K7171-1994) 后的试验片的断裂面露出的玻璃纤维表面的树脂附着量的情况下,可以使用下述 (式1)。

[0098]  $S1 = S / (Vf / 100) \cdots \cdots$  (式1)

[0099] S1:玻璃纤维表面的硅元素的面积率

[0100] S:断裂面整体的硅元素的面积率

[0101] Vf:玻璃纤维增强复合材料的纤维体积含有率 (%)。

[0102] 例如,在玻璃纤维增强复合材料的Vf为18%,断裂面整体的硅元素的面积率为0.15的情况下,玻璃纤维表面的硅元素的面积率成为 $S1 = 0.15 / (18 / 100) = 0.83$ 。本发明的成型材料的第2方案由于玻璃纤维与环氧树脂组合物的粘接性优异,因此将弯曲试验 (依照JIS K7171-1994) 后的断裂面用扫描型电子显微镜-能量色散型X射线光谱法 (SEM-EDX) 进行观察时获得的元素映射图像中的玻璃纤维表面的硅元素的面积率 (S1) 优选在0~0.90的范围,更优选在0~0.85的范围,进一步优选在0~0.80的范围。作为用于使硅元素的面积率 (S1) 为上述范围的手段,可举出例如,变更硅烷偶联剂的种类、硅烷偶联剂溶液的浓度、对硅烷偶联剂溶液的浸渍时间这样的方法。

[0103] 本发明的纤维增强复合材料的第1方案是使本发明的成型材料固化而成的。

[0104] 本发明的纤维增强复合材料的第2方案由以1mmol/g以上包含噁唑烷酮环的环氧树脂固化物、和满足下述条件[a]和[b]的碳纤维构成。

[0105] [a]具有实质上为正圆状的截面

[0106] [b]平均纤维直径在4.0~8.0 $\mu\text{m}$ 的范围。

[0107] 本发明的纤维增强复合材料的第3方案包括:以1mmol/g以上包含噁唑烷酮环的环氧树脂固化物、和具有与环氧树脂固化物中的异氰酸酯基共价键合的表面官能团的玻璃纤维,将说明书所记载的弯曲试验 (依照JIS K7171-1994) 后的断裂面用扫描型电子显微镜-能量色散型X射线光谱法 (SEM-EDX) 进行观察时获得的元素映射图像中的玻璃纤维表面的硅元素的面积率 (S1) 在0~0.9的范围。

[0108] 在本发明中使用的环氧树脂组合物具有初始粘度上升小,能够注入的时间长,并且,可以在短时间固化这样的特征。因此,最适于将从注入到脱模为止的模温保持恒定的RTM法,但能够应用在树脂注入后升温使其固化的RTM法、除RTM法以外的手糊、拉挤成型、纤维缠绕等使用液态热固性树脂的所有成型法中,在任一成型法中都具有成型时间缩短、对增强纤维的含浸性提高的效果。此外,作为其它成型法,可举出将一边使清漆含浸于增强纤维基材一边堆起来而成型,盖上用于使压力作用的柔性的模,并进行了气密封的物质进行真空 (减压) 成型的真空袋法;将预先使含有增强纤维的环氧树脂组合物制成片状的成型材料 (例如,片状模塑料 (SMC)) 用模具进行压缩成型的压制法等。

[0109] 作为制造本发明的成型材料和纤维增强复合材料的方法,举出上述RTM法作为例子进一步详细地说明。可举出将加温了的上述环氧树脂组合物注入到配置在加热了的成型模内的由增强纤维制成的基材中,进行含浸从而制造成型材料,此外将其在该成型模内进行固化从而制造纤维增强复合材料的方法。

[0110] 从对由增强纤维制成的基材的含浸性方面考虑,将环氧树脂组合物加温的温度由环氧树脂组合物的初始粘度与粘度上升的关系确定。具体而言,将环氧树脂组合物加温的温度优选为30~100℃,更优选为40~80℃。

[0111] 另外,环氧树脂组合物的成型温度(加热固化温度)优选在100~200℃的范围,更优选在120~180℃的范围。通过在上述范围,从而避免固化初期时的显著的增稠,同时也缩短固化所需要的时间,同时,使脱模后的热收缩松弛,从而可以获得表面品质良好的纤维增强复合材料。此外,由于环氧树脂组合物的固化物的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 变高,因此可以获得韧性与耐热性的平衡优异的纤维增强复合材料。

[0112] 此外,在这样的成型方法中,使用成型模具有多个注入口的物质,将环氧树脂组合物从多个注入口同时注入、或设置时间差而依次注入等,根据想要获得的纤维增强复合材料来选择适当的条件由于具有可以与各种形状、大小的成型品对应的自由度,因此是优选的。对这样的注入口的数、形状没有限制,但为了能够以短时间注入,注入口越多越好,其配置优选为根据成型品的形状而可以使树脂的流动长度短的位置。

[0113] 注入环氧树脂组合物时的注入压力通常为0.1~1.0MPa,从注入时间和设备的经济性方面考虑,优选为0.1~0.6MPa。此外,也可以使用将模内抽真空而注入环氧树脂组合物的VaRTM(真空辅助树脂传递模塑Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding)法。在进行加压注入的情况下,如果在注入环氧树脂组合物前预先将模内抽为真空,则也抑制空隙的发生,是优选的。

[0114] 在判断本发明的纤维增强复合材料的第3方案中的弯曲试验(依照JIS K7171-1994)后的试验片的断裂面露出的玻璃纤维表面的树脂附着量的情况下,也可以使用上述(式1)。本发明的纤维增强复合材料的第3方案由于玻璃纤维与环氧树脂组合物的粘接性优异,因此玻璃纤维表面的硅元素的面积率(S1)为0~0.90,优选为0~0.85,更优选为0~0.80。用于使硅元素的面积率(S1)为上述范围的手段如上所述。

[0115] 本发明的纤维增强复合材料优选吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 在0.4~1的范围,更优选在0.5~1的范围,进一步优选在0.7~1的范围。在吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 低于0.4的情况下,交联点过多,强度、韧性降低。另外,吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 越接近于1,则越具有低交联并且耐热性优异的倾向,是优选的。

[0116] 这里,吸光度比可以通过在FT-IR(ATR法)中,由起因于咪唑烷酮环的羧基的C=O双键的吸收的吸光度 $D_a$ 、和起因于异氰尿酸酯环的羧基的C=O双键的吸收的吸光度 $D_b$ 算出吸光度比 $=D_a/(D_a+D_b)$ 来规定。此外,使包含环氧树脂组合物和增强纤维的成型材料以特定的固化度固化而成的纤维增强复合材料的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 与上述环氧树脂组合物在该特定的固化度下的固化物的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 几乎相等,在本发明中,可以将环氧树脂组合物在特定的固化度下的固化物的吸光度比设为该特定的固化度下的纤维增强复合材料的吸光度比。

[0117] 另外,在本发明中,使包含环氧树脂组合物和增强纤维的成型材料固化而成的纤

维增强复合材料的固化度、与上述纤维增强复合材料所包含的上述环氧树脂组合物的固化物的固化度设为相同值。

[0118] 本发明的纤维增强复合材料为了具有高比强度、或比弹性模量,在其纤维体积含有率 $V_f$ 在增强纤维为碳纤维的情况下优选为40~85%的范围,更优选为45~85%的范围。此外,在增强纤维为玻璃纤维的情况下优选为15~85%的范围,更优选为20~80%的范围。另外,这里所谓的纤维增强复合材料的纤维体积含有率 $V_f$ ,是依照ASTM D3171:1999,通过以下被定义、被测定的值,是指对由增强纤维制成的基材注入环氧树脂组合物、进行了固化后的状态下的值。即,纤维增强复合材料的纤维体积含有率 $V_f$ 可以由纤维增强复合材料的厚度 $h$ ,使用下述(式2)而算出。

[0119]  $V_f(\%) = (A_f \times N) / (\rho_f \times h) / 10 \dots \dots \dots$  (式2)

[0120]  $A_f$ :由增强纤维制成的基材每1片 $\cdot 1m^2$ 的质量( $g/m^2$ )

[0121]  $N$ :由增强纤维制成的基材的叠层片数(片)

[0122]  $\rho_f$ :增强纤维的密度( $g/cm^3$ )

[0123]  $h$ :纤维增强复合材料(试验片)的厚度(mm)。

[0124] 另外,为了由纤维增强复合材料规定由增强纤维制成的基材每1片 $\cdot 1m^2$ 的质量 $A_f$ 、由增强纤维制成的基材的叠层片数 $N$ 、增强纤维的密度 $\rho_f$ ,只要通过基于JIS K 7075:1991的燃烧法或硝酸分解法、硫酸分解法中的任一者,将由增强纤维制成的基材从纤维增强复合材料分离而取出即可。在该情况下使用的增强纤维的密度使用基于JIS R 7603:1999而测定的值。

[0125] 纤维增强复合材料的厚度 $h$ 如JIS K 7072:1991所记载地那样,优选用JIS B 7502:1994所规定的测微计或具有与其同等以上的精度的仪器进行测定。在纤维增强复合材料形成复杂的形状、难以测定的情况下,可以从纤维增强复合材料切出样品(作为测定用的具有某程度的形状和大小的样品)而测定。

[0126] 此外,作为纤维体积含有率( $V_f$ )的其它算出方法,也有将纤维增强复合材料用电炉等进行加热而将基体树脂等有机物烧掉的方法。例如,从纤维增强复合材料切出数 $g$ 试验片,在测定其质量后,将试验片在加热到 $500^\circ C$ 的电炉中加热1小时而将基体树脂等有机物烧掉,冷却直到室温后,测定残留的增强纤维的质量。可以测定增强纤维的质量相对于将基体树脂等有机物烧掉前的样品的质量的比率,从基体树脂的密度和玻璃纤维的密度求出各自的体积,测定增强纤维的体积含有率。

[0127] 作为本发明的纤维增强复合材料的优选的形态之一,可举出单板。此外,作为其它优选的形态,可举出单板状的纤维增强复合材料被配置在芯材的两面的夹层结构体、由单板状的结构体覆盖周围而成的中空结构体、单板状的纤维增强复合材料被配置在芯材的一面的所谓开式三明治结构体等。

[0128] 作为夹层结构体、开式三明治结构体的芯材,可举出由铝、芳族聚酰胺制成的蜂窝芯、将聚氨酯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氯乙烯、酚树脂、丙烯酸系树脂、环氧树脂等作为原材料的泡沫芯、白塞木等木材等。其中,作为芯材,基于可获得轻量的纤维增强复合材料这样的理由,适合使用泡沫芯。

[0129] 本发明的纤维增强复合材料的第2方案、和第3方案包括:以 $1mmol/g$ 以上包含噁唑烷酮环的环氧树脂固化物。环氧树脂固化物中的噁唑烷酮环的含量优选为 $1.5mmol/g$ 以

上,更优选为2mmol/g以上。含量的上限没有特别限定,通常为10mmol/g左右。通过含量为上述范围,从而表现优异的力学物性的平衡。这样的噁唑烷酮环的含量例如可以由红外分光法(IR)的结果算出。作为用于使噁唑烷酮环的含量为上述范围的手段,可举出例如,增加构成要素[A]的含量、提高固化温度这样的方法。

[0130] 在本发明中,只有将上述碳纤维与上述环氧树脂组合物组合,才可以获得耐冲击性和抗拉强度优异的纤维增强复合材料。这样的环氧树脂组合物所包含的异氰酸酯基与羟基等官能团的反应性高,在环氧树脂组合物固化时与碳纤维表面的羟基等官能团有效率地反应。即,即使使用通常粘接性低的碳纤维,也能够获得表现与基体树脂的良好的粘接性、以高水平兼有耐冲击性和抗拉强度的纤维增强复合材料。此外,通过将上述玻璃纤维与上述环氧树脂组合物组合,才可以获得抗弯强度、耐冲击性、耐候性优异的纤维增强复合材料。这样的环氧树脂组合物所包含的异氰酸酯基与氨基等官能团的反应性高,在环氧树脂组合物固化时与存在于玻璃纤维表面的表面官能团有效率地反应。即,能够获得表现玻璃纤维与基体树脂的适度的粘接性,抗弯强度、耐冲击性、耐候性优异的纤维增强复合材料。

[0131] 实施例

[0132] 以下,通过实施例对本发明进一步详细地说明,但本发明不限于实施例。

[0133] 关于实施例1~7、比较例1~6,如以下(包含表1、表2)记载的那样。

[0134] (1) 碳纤维的表面比氧浓度O/C的测定

[0135] 表面比氧浓度O/C按照以下步骤通过X射线光电子能谱法而求出。

[0136] 首先,从要进行测定的碳纤维束,用溶剂除去上浆剂等后,切割为5mm左右,在不锈钢制的试样支持台上摊开而排列后,在下述条件下测定。

[0137] • 光电子出射角度:90度 • X射线源:MgK $\alpha$ 1,2

[0138] • 试样室内真空度: $1 \times 10^{-8}$ 托

[0139] 接下来,为了进行伴随测定时带电的峰的校正,使C<sub>1s</sub>的主峰的结合能值B.E.与284.6eV一致。

[0140] 接着,C<sub>1s</sub>峰面积[C<sub>1s</sub>]在282~296eV的范围引出直线的基线而求出,O<sub>1s</sub>峰面积[O<sub>1s</sub>]在528~540eV的范围引出直线的基线而求出。

[0141] 表面比氧浓度O/C由上述O<sub>1s</sub>峰面积[O<sub>1s</sub>]、C<sub>1s</sub>峰面积[C<sub>1s</sub>]之比、和装置固有的灵敏度校正值,通过下式而求出。

[0142]  $O/C = ([O_{1s}]/[C_{1s}]) / (\text{灵敏度校正值})$

[0143] 另外,这里,使用岛津制作所(株)制ESCA-750作为测定装置,将上述装置固有的灵敏度校正值设为2.85。试验样品数设为n=3,采用了其平均值。

[0144] (2) 碳纤维的平均纤维直径的测定

[0145] 将碳纤维束用包埋用环氧树脂进行包埋,使用砂纸沿与纤维正交方向进行了研磨后,用光学显微镜以倍率1000倍观察了截面。从视场中随机选择单丝20根,测定它们的长径R和短径r,算出各自的平均值,将{(R的平均值)+(r的平均值)}/2设为平均纤维直径。此外,在(r的平均值)/(R的平均值)超过0.9的情况下,判断为实质上为正圆状。

[0146] (3) 碳纤维的制作

[0147] 通过下述制法而制作了碳纤维[I]~[V]。

[0148] <碳纤维[I]>

[0149] 使用由丙烯腈99.4mol%和甲基丙烯酸0.6mol%形成的共聚物,通过干湿式纺丝法获得了单纤维纤度0.08tex、长丝(filament)数12000的丙烯酸系前体纤维。

[0150] 将该前体纤维在空气中在240~280℃下以拉伸比1.05进行加热,转变为耐燃化纤维,进一步在氮气气氛中将300~900℃的温度区域的升温速度设为200℃/分钟,以拉伸比1.10进行了加热,然后烧成直到1400℃而进行了碳化。所得的碳纤维的目付为0.50g/m,密度为1.80g/cm<sup>3</sup>。

[0151] 接下来,将浓度1.0mol/L的碳酸氢铵水溶液作为电解液而在电量3C/g·槽中进行了电解氧化处理。接着,将该电解氧化处理后的碳纤维进行水洗,在150℃的空气中进行干燥,获得了碳纤维[I]。

[0152] 碳纤维[I]的表面比氧浓度O/C为0.08,平均纤维直径为5.5μm,截面形状的r/R为0.95,实质上为正圆状。

[0153] <碳纤维[II]>

[0154] 使电解氧化处理时的电量为30C/g·槽,除此以外,在与碳纤维[I]相同的条件下制作,获得了碳纤维[II]。

[0155] 碳纤维[II]的表面比氧浓度O/C为0.18,平均纤维直径为5.5μm,截面形状的r/R为0.95,实质上为正圆状。

[0156] <碳纤维[III]>

[0157] 使电解氧化处理时的电量为1C/g·槽,除此以外,在与碳纤维[I]相同的条件下制作,获得了碳纤维[III]。

[0158] 碳纤维[III]的表面比氧浓度O/C为0.03,平均纤维直径为5.5μm,截面形状的r/R为0.95,实质上为正圆状。

[0159] <碳纤维[IV]>

[0160] 使电解氧化处理时的电量为100C/g·槽,除此以外,在与碳纤维[I]相同的条件下制作,获得了碳纤维[IV]。

[0161] 碳纤维[IV]的表面比氧浓度O/C为0.22,平均纤维直径为5.5μm,截面形状的r/R为0.95,实质上为正圆状。

[0162] <碳纤维[V]>

[0163] 将丙烯酸系前体纤维的纺丝法变更为湿式纺丝法,所得的丙烯酸系前体纤维的单纤维纤度为0.09tex,除此以外,在与碳纤维[I]相同的条件下制作,获得了碳纤维[V]。所得的碳纤维的目付为0.50g/m,密度为1.80g/cm<sup>3</sup>。

[0164] 碳纤维[V]的表面比氧浓度O/C为0.05,平均纤维直径为5.4μm,截面形状为r/R为0.8的扁平的形状。

[0165] (4) 碳纤维机织物的制作

[0166] 将上述获得的碳纤维作为经纱进行并丝而形成了单向性片状增强纤维束组。作为纬纱,使用玻璃纤维ECE225 1/0 1Z(日东纺(株)制),沿与上述单向性片状增强纤维束组正交的方向以3根/cm的密度排列,使用织机以该经纱与该纬纱互相交叉的方式织入,获得了实质上碳纤维沿一个方向被排列了的、目付为190g/m<sup>2</sup>的碳纤维机织物。

[0167] (5) 无纺布物的制作

[0168] 通过熔喷法制作了由“UBESTA”(商标注册)3014U(聚酰胺12,宇部兴产(株)制)制

成的无纺布物。所得的无纺布物的目付为 $7\text{g}/\text{m}^2$ , 平均的纤维直径为 $8\mu\text{m}$ 。

[0169] (6) 环氧树脂固化板的制作

[0170] 将环氧树脂组合物在真空中进行了脱泡后, 浇铸到进行了预加热的板, 使用动态粘弹性试验装置(ATD: アルファテクノロジーズLLC制), 从 $30^\circ\text{C}$ 以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 升温直到规定温度, 从而制作出环氧树脂固化板。

[0171] 这里, 规定温度利用下述(7)所记载的测定来确定。

[0172] (7) 环氧树脂固化板的固化度测定

[0173] 取环氧树脂组合物 $5\text{mg}$ , 使用差示扫描量热测定装置(DSC2910: TAインスツルメンツ社制), 以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度从 $30^\circ\text{C}$ 进行升温测定直到 $350^\circ\text{C}$ , 取得放热曲线, 将其放热峰进行积分, 从而算出了热固性树脂的总放热量 $Q_T$ 。在观察到由分解反应等引起的放热或吸热的峰的情况下, 在这些峰以下的温度范围进行测定。

[0174] 取在上述(6)中制作的环氧树脂固化板 $10\text{mg}$ , 使用差示扫描量热测定装置(DSC2910: TAインスツルメンツ社制), 以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度从 $30^\circ\text{C}$ 进行升温测定直到 $350^\circ\text{C}$ , 取得放热曲线, 将其放热峰进行积分, 从而算出了环氧树脂固化物的残存放热量 $Q_R$ 。在观察到由分解反应等引起的放热或吸热的峰的情况下, 在这些峰以下的温度范围进行测定。

[0175] 这里, 通过DSC而获得的固化度(%)通过 $\text{固化度}(\%) = (Q_T - Q_R) / Q_T \times 100$ 而求出。

[0176] 此外, 通过该测定, 算出了环氧树脂组合物达到特定的固化度X(在本实施例中, 固化度90%)、和特定的固化度Y(在本实施例中, 固化度20%)的温度。

[0177] (8) 特定的固化度X和Y下的吸光度比测定

[0178] 采取在上述(6)中制作的特定的固化度X(在本实施例中, 固化度90%)和特定的固化度Y(在本实施例中, 固化度20%)的环氧树脂固化物, 使用FT-IR装置(7000FT-IR: Varian制), 实施了FT-IR(ATR法)。测定条件是, 将分辨率设为 $4\text{cm}^{-1}$ , 将累计次数设为32次。

[0179] 另外, 吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ 由起因于噁唑烷酮环的羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 双键的 $1760\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收的吸光度 $D_a$ 、和起因于异氰酸酯环的羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 双键的 $1710\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收的吸光度 $D_b$ 算出。

[0180] (9) 环氧树脂组合物的调制

[0181] 通过下述制法而调制出树脂组合物[i] ~ [iii]。这里所使用的原料如以下所示的那样。

[0182] [A] 分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[0183] • “jER(注册商标)”828(双酚A型环氧树脂, 三菱ケミカル(株)制)

[0184] [B] 分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[0185] • “ルプラネート(注册商标)”M20S(BASF INOACポリウレタン(株)制)

[0186] [C] 催化剂

[0187] • “DBU(注册商标)”(1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯, サンアプロ(株)制)

[0188] • TMAB(四甲基溴化铵, 东京化成工业(株)制)。

[0189] 除[A]以外的环氧树脂

[0190] • 4-叔丁基苯基缩水甘油基醚(东京化成工业(株)制)

[0191] 除[B]以外的具有异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

- [0192] • 2-苯基乙基异氰酸酯(东京化成工业(株)制)
- [0193] 除[B]以外的环氧树脂固化剂
- [0194] • 3,3'-DAS(3,3'-二氨基二苯基砒,三井化学ファイン(株)制)
- [0195] • HN-5500(甲基六氢邻苯二甲酸酐,日立化成(株)制)。
- [0196] <树脂组合物[i]>
- [0197] 将“jER(注册商标)”828 100质量份、“DBU(注册商标)”4质量份混炼,获得了透明的粘调液,然后,添加“ルプラネート(注册商标)”M20S72质量份、进一步混炼,获得了环氧树脂组合物。
- [0198] 在将树脂组合物[i]一边从30℃以10℃/分钟升温一边进行固化时,固化度20%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.13,固化度90%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.71。
- [0199] <树脂组合物[ii]>
- [0200] 将4-叔丁基苯基缩水甘油基醚100质量份、“DBU(注册商标)”4质量份混炼,获得了透明的粘调液,然后,添加“ルプラネート(注册商标)”M20S 66质量份,进一步混炼,获得了环氧树脂组合物。
- [0201] 在将树脂组合物[ii]一边从30℃以10℃/分钟升温一边进行固化时,固化度20%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.06,固化度90%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.19。
- [0202] <树脂组合物[iii]>
- [0203] 将“jER(注册商标)”828 100质量份、“DBU(注册商标)”4质量份混炼,获得了透明的粘调液,然后,添加2-苯基乙基异氰酸酯78质量份,进一步混炼,获得了环氧树脂组合物。
- [0204] 在将树脂组合物[iii]一边从30℃以10℃/分钟升温一边进行固化时,固化度20%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.06,固化度90%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.18。
- [0205] <树脂组合物[iv]>
- [0206] 将“jER(注册商标)”828 100质量份、“ルプラネート(注册商标)”M20S 72质量份混炼,获得了环氧树脂组合物。
- [0207] 将树脂组合物[iv]从30℃以10℃/分钟进行了升温,但得不到固化度90%的固化物。
- [0208] <树脂组合物[v]>
- [0209] 将“jER(注册商标)”828 100质量份、3,3'-DAS 33质量份混炼,获得了环氧树脂组合物。
- [0210] 在将树脂组合物[v]一边从30℃以10℃/分钟升温一边进行固化时,固化度20%和90%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0。
- [0211] <树脂组合物[vi]>
- [0212] 将HN-5500 89质量份、TMAB 6质量份在80℃下混炼,获得了透明的固化剂液。将其添加于“jER(注册商标)”828 100质量份中,进一步混炼,获得了环氧树脂组合物。
- [0213] 在将树脂组合物[vi]一边从30℃以10℃/分钟升温一边进行固化时,固化度20%和90%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0。
- [0214] (10)纤维增强复合材料的制作、和冲击后压缩强度的测定
- [0215] 在具有400mm×400mm×4.8mm的板状模腔的模具中,放置如下获得的叠层物:对于切出为395mm×395mm的上述获得的碳纤维机织物,将碳纤维方向设为0°,一边每1片夹入无

纺织物一边将(45°/0°/-45°/90°)重复3次而叠层12片,然后一边每1片夹入无纺物一边将(90°/-45°/0°/45°)重复3次而叠层12片来获得,用压制装置进行了合模。接下来,保持于规定的注入温度,通过真空泵,减压到大气压-0.1MPa,将预先加温到规定的注入温度的环氧树脂组合物以0.2MPa的压力注入。以5°C/分钟升温直到规定的固化温度,在经过规定的固化时间后打开模具,脱模,获得了纤维增强复合材料。

[0216] 此外,相对于所得的纤维增强复合材料,依照JIS K 7089:1996,测定了冲击后压缩强度。

[0217] (11) 纤维增强复合材料的制作、和拉伸断裂强度的测定

[0218] 在具有400mm×400mm×1.2mm的板状模腔的模具中,放置如下获得的叠层物:对于将上述获得的碳纤维机织物切为395mm×395mm而得的机织物,使碳纤维方向一致,一边每1片夹入无纺物一边叠层了6片而获得,用压制装置进行了合模。接下来,保持于规定的注入温度,通过真空泵,减压到大气压-0.1MPa,将预先加温到规定的注入温度的环氧树脂组合物以0.2MPa的压力注入。以5°C/分钟升温直到规定的固化温度,在经过规定的固化时间后打开模具,脱模,获得了纤维增强复合材料。

[0219] 此外,相对于所得的纤维增强复合材料,依照ASTM D3039,测定了拉伸断裂强度。

[0220] (12) 对增强纤维的树脂含浸性

[0221] 关于制作上述(10)的纤维增强复合材料时的树脂注入工序中的含浸性,以纤维增强复合材料中的空隙量作为基准通过以下3个等级进行了比较评价。如果纤维增强复合材料中的空隙量小于1%,则将空隙实质上不存在的情况设为“好”,将纤维增强复合材料的外观确认不到树脂未含浸部分但纤维增强复合材料中的空隙量为1%以上的情况设为“合格”,将纤维增强复合材料的外观确认到树脂未含浸部分的情况设为“差”。

[0222] 关于纤维增强复合材料中的空隙量,将研磨为平滑了的纤维增强复合材料截面用落射型光学显微镜进行观察,由纤维增强复合材料中的空隙的面积率算出。

[0223] (实施例1~4)

[0224] 使用[I]作为碳纤维,使用[i]作为环氧树脂组合物,在表1所记载的固化条件下制作出纤维增强复合材料。在任一情况下,所得的纤维增强复合材料的冲击后压缩强度和拉伸断裂强度都优异。此外,未见树脂未含浸部分和空隙,含浸性优异。

[0225] (实施例5)

[0226] 使用了[II]作为碳纤维,除此以外,与实施例4同样地操作而制作出纤维增强复合材料。所得的纤维增强复合材料的冲击后压缩强度优异,拉伸断裂强度为没有问题的水平。此外,未见树脂未含浸部分和空隙,含浸性优异。

[0227] (实施例6)

[0228] 使用了[III]作为碳纤维,除此以外,与实施例4同样地操作而制作出纤维增强复合材料。所得的纤维增强复合材料的冲击后压缩强度为没有问题的水平,拉伸断裂强度优异。此外,未见树脂未含浸部分和空隙,含浸性优异。

[0229] (实施例7)

[0230] 使用了[IV]作为碳纤维,除此以外,与实施例4同样地操作而制作出纤维增强复合材料。所得的纤维增强复合材料的冲击后压缩强度优异,拉伸断裂强度为没有问题的水平。此外,未见树脂未含浸部分和空隙,含浸性优异。

[0231] (比较例1)

[0232] 使用了[v]作为碳纤维,除此以外,与实施例4同样地操作而制作出纤维增强复合材料。通过使用了截面形状扁平的碳纤维,从而所得的纤维增强复合材料的冲击后压缩强度略差,拉伸断裂强度差。此外,树脂组合物的注入需要时间,所得的纤维增强复合材料的截面观察到空隙。

[0233] (比较例2)

[0234] 使用了[ii]作为环氧树脂组合物,除此以外,与实施例4同样地操作而制作出纤维增强复合材料。由于使用单官能环氧树脂,因此冲击后压缩强度、拉伸断裂强度大幅差。含浸性也有问题。

[0235] (比较例3)

[0236] 使用了[iii]作为环氧树脂组合物,除此以外,与实施例4同样地操作而制作出纤维增强复合材料。由于使用了单官能异氰酸酯,因此冲击后压缩强度、拉伸断裂强度大幅差。含浸性也有问题。

[0237] (比较例4)

[0238] 使用了[iv]作为环氧树脂组合物,但在表2所记载的固化条件下得不到固化度90%的固化物。

[0239] (比较例5)

[0240] 使用[I]作为碳纤维,使用[v]作为环氧树脂组合物,在表1所记载的固化条件下制作出纤维增强复合材料。所得的纤维增强复合材料不形成噁唑烷酮环,冲击后压缩强度差。此外,树脂组合物的注入需要时间,所得的纤维增强复合材料的截面观察到空隙。

[0241] (比较例6)

[0242] 使用[I]作为碳纤维,使用[vi]作为环氧树脂组合物,在表1所记载的固化条件下制作出纤维增强复合材料。所得的纤维增强复合材料不形成噁唑烷酮环,冲击后压缩强度差。

[0243]

表 1

	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
碳纤维	[I]	[I]	[I]	[I]	[II]	[III]	[IV]
环氧树脂组合物	[i]	[i]	[i]	[i]	[i]	[i]	[i]
注入温度	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃
固化条件	90℃120分钟 +180℃120分钟	120℃120分钟 +180℃120分钟	150℃120分钟 +180℃120分钟	180℃240分钟	180℃240分钟	180℃240分钟	180℃240分钟
冲击后压缩强度 [MPa]	320	330	340	340	340	310	340
拉伸断裂强度 [MPa]	1020	1020	1010	1010	920	1020	890
Da/(Da+Db)[-]	0.26	0.43	0.64	0.78	0.78	0.78	0.78
含浸性	好	好	好	好	好	好	好

[0244]

表 2

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
碳纤维	[V]	[I]	[I]	[I]	[I]	[I]
环氧树脂组合物	[I]	[ii]	[iii]	[iv]	[v]	[v]
注入温度	80℃	80℃	80℃	80℃	100℃	50℃
固化条件	180℃240分钟	180℃240分钟	180℃240分钟	180℃240分钟	180℃240分钟	100℃60分钟
冲击后压缩强度 [MPa]	300	110	120	-	280	260
拉伸断裂强度 [MPa]	780	700	710	-	1040	1000
Da/(Da+Db)[-]	0.78	0.15	0.15	-	0	0
含浸性	合格	合格	合格	-	合格	好

[0245] 关于实施例8~15、比较例7~13,如以下(包含表3、表4)记载的那样。

[0246] (1) 玻璃纤维

[0247] 通过下述制法,准备了玻璃纤维[I]~[VII]。

[0248] <玻璃纤维[I]>

[0249] 作为玻璃纤维基材,准备KS7781(日东纺(株)制,目付303g/m<sup>2</sup>,经纱密度58根/25mm,纬纱密度53根/25mm)的未处理布,切割为3mm长度。

[0250] <玻璃纤维[II]>

[0251] 作为玻璃纤维基材,准备KS7781(日东纺(株)制,目付303g/m<sup>2</sup>,经纱密度58根/25mm,纬纱密度53根/25mm)的未处理布,切割为3mm长度。将切割了的玻璃纤维在作为偶联剂的3-环氧丙基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业社制,商品名:KBM-403)的甲醇溶液(1质量%)中浸渍7小时后,在110℃的热风炉内使其干燥5小时而除去了溶剂。

[0252] <玻璃纤维[III]>

[0253] 使偶联剂为3-氨基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业社制,商品名KBM-903),除此以外,在与玻璃纤维[II]相同的条件下制作,获得了玻璃纤维[III]。

[0254] <玻璃纤维[IV]>

[0255] 使偶联剂为3-巯基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业社制,商品名KBM-803),除此以外,在与玻璃纤维[II]相同的条件下制作,获得了玻璃纤维[IV]。

[0256] <玻璃纤维[V]>

[0257] 使偶联剂为3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐(信越化学工业社制,商品名X-12-967C),除此以外,在与玻璃纤维[II]相同的条件下制作,获得了玻璃纤维[V]。

[0258] <玻璃纤维[VI]>

[0259] 使偶联剂为乙烯基三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制,商品名KBM-1003),除此以外,在与玻璃纤维[II]相同的条件下制作,获得了玻璃纤维[VI]。

[0260] <玻璃纤维[VII]>

[0261] 使偶联剂为甲基三甲氧基硅烷(关东化学株式会社制),除此以外,在与玻璃纤维[II]相同的条件下制作,获得了玻璃纤维[VII]。

[0262] (2) 环氧树脂固化板的制作

[0263] 将环氧树脂组合物在真空中进行了脱泡后,浇铸到进行了预加热的板,使用动态粘弹性试验装置(ATD:アルファテクノロジーズLLC制),从30℃以10℃/分钟升温直到规定温度,从而制作出环氧树脂固化板。

[0264] 这里,规定温度利用下述(3)所记载的测定来确定。

[0265] (3) 环氧树脂固化板的固化度测定

[0266] 取环氧树脂组合物5mg,使用差示扫描量热测定装置(DSC2910:TAインスツルメンツ社制),以10℃/分钟的升温速度从30℃进行升温测定直到350℃,取得放热曲线,将其放热峰进行积分,从而算出了热固性树脂的总放热量QT。在观察到由分解反应等引起的放热或吸热的峰的情况下,在这些峰以下的温度范围进行测定。

[0267] 采取在上述(2)中制作的环氧树脂固化板10mg,使用差示扫描量热测定装置(DSC2910:TAインスツルメンツ社制),以10℃/分钟的升温速度从30℃进行升温测定直到350℃,取得放热曲线,将其放热峰进行积分,从而算出环氧树脂固化物的残存放热量QR。在观察到由分解反应等引起的放热或吸热的峰的情况下,在这些峰以下的温度范围进行了测定。

[0268] 这里,通过DSC而获得的固化度(%)由 $\text{固化度}(\%) = (QT - QR) / QT \times 100$ 求出。

[0269] 在本实施例中,这样操作而求出的环氧树脂固化板的固化度与该环氧树脂固化板中包含玻璃纤维的纤维增强复合材料的固化度设为相同值。

[0270] 此外,通过该测定,算出环氧树脂组合物达到特定的固化度X(在本实施例中,固化度90%)、和特定的固化度Y(在本实施例中,固化度20%)的温度。

[0271] (4) 特定的固化度X和Y下的吸光度比测定

[0272] 采取在上述(2)中制作的特定的固化度X(在本实施例中,固化度90%)和特定的固化度Y(在本实施例中,固化度20%)的环氧树脂固化物,使用FT-IR装置(7000FT-IR:Varian制),实施了FT-IR(ATR法)。测定条件是,将分辨率设为 $4\text{cm}^{-1}$ ,将累计次数设为32次。

[0273] 另外,吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 由起因于咪唑烷酮环的羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 双键的 $1760\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收的吸光度 $D_a$ 、和起因于异氰酸酯环的羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 双键的 $1710\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收的吸光度 $D_b$ 算出。

[0274] 在本实施例中,这样操作而求出的环氧树脂固化板在特定的固化度下的吸光度比与该环氧树脂固化板中包含玻璃纤维的纤维增强复合材料在该特定的固化度下的吸光度比设为相同值。

[0275] (5) 环氧树脂组合物的调制

[0276] 通过下述制法而调制出树脂组合物[i]~[vi]。这里所使用的原料如以下所示的那样。

[0277] [A]分子内具有至少2个环氧乙烷基的环氧树脂

[0278] • “jER(注册商标)”828(双酚A型环氧树脂,三菱ケミカル(株)制)

[0279] [B]分子内具有至少2个异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[0280] • “ルプラネート(注册商标)”M20S(BASF INOACポリウレタン(株)制)

[0281] [C]催化剂

[0282] • “DBU(注册商标)”(1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯,サンアプロ(株)制)

[0283] • TMAB(四甲基溴化铵,东京化成工业(株)制)。

[0284] 除[A]以外的环氧树脂

[0285] • 4-叔丁基苯基缩水甘油基醚(东京化成工业(株)制)

[0286] 除[B]以外的具有异氰酸酯基的环氧树脂固化剂

[0287] • 2-苯基乙基异氰酸酯(东京化成工业(株)制)

[0288] 除[B]以外的环氧树脂固化剂

[0289] • 3,3'-DAS(3,3'-二氨基二苯基砜,三井化学ファイン(株)制)

[0290] • HN-5500(甲基六氢邻苯二甲酸酐,日立化成(株)制)。

[0291] <树脂组合物[i]>

[0292] 将“jER(注册商标)”828 100质量份、“DBU(注册商标)”4质量份混炼,获得了透明的粘调液,然后,添加“ルプラネート(注册商标)”M20S72质量份,进一步混炼,获得了环氧树脂组合物。

[0293] 在将树脂组合物[i]一边从 $30^\circ\text{C}$ 以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 升温一边进行固化时,固化度20%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.13,固化度90%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.71。

[0294] <树脂组合物[ii]>

[0295] 将4-叔丁基苯基缩水甘油基醚100质量份、“DBU(注册商标)”4质量份混炼,获得了透明的粘调液,然后,添加“ルプラネート(注册商标)”M20S 66质量份,进一步混炼,获得了环氧树脂组合物。

[0296] 在将树脂组合物[ii]一边从 $30^\circ\text{C}$ 以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 升温一边进行固化时,固化度20%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.06,固化度90%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.19。

[0297] <树脂组合物[iii]>

[0298] 将“jER(注册商标)”828 100质量份、“DBU(注册商标)”4质量份混炼,获得了透明的粘调液,然后,添加2-苯基乙基异氰酸酯78质量份,进一步混炼,获得了环氧树脂组合物。

[0299] 在将树脂组合物[iii]一边从30℃以10℃/分钟升温一边进行固化时,固化度20%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.06,固化度90%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0.18。

[0300] <树脂组合物[iv]>

[0301] 将“jER(注册商标)”828 100质量份、“ルプラネート(注册商标)”M20S 72质量份混炼,获得了环氧树脂组合物。

[0302] 将树脂组合物[iv]从30℃以10℃/分钟进行了升温,但得不到固化度90%的固化物。

[0303] <树脂组合物[v]>

[0304] 将“jER(注册商标)”828 100质量份、3,3'-DAS 33质量份混炼,获得了环氧树脂组合物。

[0305] 将树脂组合物[v]一边从30℃以10℃/分钟升温一边进行固化时,固化度20%和90%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0。

[0306] <树脂组合物[vi]>

[0307] 将HN-5500 89质量份、TMAB 6质量份在80℃下混炼,获得了透明的固化剂液。将其添加到“jER(注册商标)”828 100质量份中,进一步混炼,获得了环氧树脂组合物。

[0308] 在将树脂组合物[vi]一边从30℃以10℃/分钟升温一边进行固化时,固化度20%和90%下的吸光度比 $D_a/(D_a+D_b)$ 为0。

[0309] (6) 纤维增强复合材料的制作

[0310] 将在上述(1)中制作的玻璃纤维、和在上述(5)中调制的环氧树脂组合物以纤维增强复合材料中的纤维质量含有率(Wf)成为30%的方式混合,放置在具有400mm×400mm×2.4mm的板状模腔的模具中,用压制装置进行了合模。将其以5℃/分钟升温直到规定的固化温度,在经过规定的固化时间后打开模具,脱模,获得了纤维增强复合材料。另外,此时的依照ASTM D3171:1999而测定的Vf为18%。

[0311] (7) 抗弯强度的测定

[0312] 从在上述(6)中制作的纤维增强复合材料切出长度60mm、宽度10mm的长条状的试验片,使用英斯特朗万能试验机,将跨距长度设为32mm,将十字头速度设为2.0mm/分钟,按照JIS K7171(1999)实施3点弯曲,测定了抗弯强度( $\sigma_1$ )。

[0313] (8) 吸水后的抗弯强度的保持率的测定

[0314] 从在上述(6)中制作的纤维增强复合材料切出长度60mm、宽度10mm的长条状的试验片,在98℃的恒温水槽中浸渍了48小时。将其使用英斯特朗万能试验机,将跨距长度设为32mm,将十字头速度设为2.0mm/分钟,按照JIS K7171(1999)实施3点弯曲,测定了吸水后的抗弯强度( $\sigma_2$ )。

[0315] 这里,吸水后的抗弯强度的保持率(%)由保持率(%)= $\sigma_2/\sigma_1 \times 100$ 求出。

[0316] (9) 断裂后的对玻璃纤维表面的树脂附着量

[0317] 对于对在上述(7)中破坏了的试验片的断裂面中的露出了的玻璃纤维表面的树脂附着量,由通过扫描型电子显微镜-能量色散型X射线光谱法(SEM-EDX)观察到的元素映射

图像以以下4个等级进行了比较评价。将玻璃纤维表面的硅元素的面积率(S1)为0以上且0.85以下的情况设为“非常好”，将超过0.85且为0.90以下的情况设为“好”，将超过0.90且为0.95以下的情况设为“合格”，将超过0.95且为1.0以下的情况设为“差”。

[0318] 另外,SEM的观察条件如下所述。装置:株式会社日立ハイテクノロジーズ制的“SU8220”,加速电压:5kV,WD设定:10~15mm,电流:10mA,倍率:2000倍。此外,采用EDX的测定条件如下所述。装置:BRUKER制的“Xflash5060”,加速电压:5kV,WD设定:10~15mm,电流:5~15mA,倍率:2000倍。

[0319] (10)对增强纤维的树脂含浸性

[0320] 关于制作上述(6)的纤维增强复合材料时的树脂注入工序中的含浸性,以纤维增强复合材料中的空隙量作为基准通过以下3个等级进行了比较评价。将纤维增强复合材料中的空隙量小于1%、和空隙实质上不存在的情况设为“好”,将纤维增强复合材料的外观未观察到树脂未含浸部分但纤维增强复合材料中的空隙量为1%以上的情况设为“合格”,将纤维增强复合材料的外观观察到树脂未含浸部分的情况设为“差”。

[0321] 关于纤维增强复合材料中的空隙量,将研磨地平滑了的纤维增强复合材料截面用落射型光学显微镜进行观察,由纤维增强复合材料中的空隙的面积率算出。

[0322] (11)却贝冲击值的测定

[0323] 从在上述(6)中制作的纤维增强复合材料切出长度80mm、宽度10mm的长条状的试验片,使用英斯特朗振子型试验机,按照ISO179/1eA锤击试验片缺口背面,测定了却贝冲击值。

[0324] (实施例8~11)

[0325] 使用[I]作为玻璃纤维,使用[i]作为环氧树脂组合物,在表3所记载的固化条件下制作出纤维增强复合材料。所得的纤维增强复合材料的抗弯强度和吸水后的抗弯强度的保持率都优异,却贝冲击值为没有问题的水平。此外,断裂面的树脂附着量充分,未见树脂的未含浸部分和空隙,含浸性优异。

[0326] (实施例12)

[0327] 使用了[II]作为玻璃纤维,除此以外,与实施例11同样地操作而制作出纤维增强复合材料。所得的纤维增强复合材料的却贝冲击值优异,抗弯强度和吸水后的抗弯强度的保持率为没有问题的水平。此外,虽然断裂面的树脂附着量稍微差,但是未见树脂未含浸部分和空隙,含浸性优异。

[0328] (实施例13)

[0329] 使用了[III]作为玻璃纤维,除此以外,与实施例11同样地操作而制作出纤维增强复合材料。所得的纤维增强复合材料的抗弯强度和吸水后的抗弯强度的保持率都非常优异,却贝冲击值优异。此外,断裂面的树脂附着量充分,未见树脂未含浸部分和空隙,含浸性优异。

[0330] (实施例14)

[0331] 使用了[IV]作为玻璃纤维,除此以外,与实施例11同样地操作而制作出纤维增强复合材料。所得的纤维增强复合材料的抗弯强度、却贝冲击值和吸水后的抗弯强度的保持率都优异。此外,断裂面的树脂附着量充分,未见树脂的未含浸部分和空隙,含浸性优异。

[0332] (实施例15)

[0333] 使用了[V]作为玻璃纤维,除此以外,与实施例11同样地操作而制作出纤维增强复合材料。所得的纤维增强复合材料的抗弯强度、却贝冲击值优异,吸水后的抗弯强度的保持率为没有问题的水平。此外,断裂面的树脂附着量充分,未见树脂的未含浸部分和空隙,含浸性优异。

[0334] (比较例7)

[0335] 使用了[VI]作为玻璃纤维,除此以外,与实施例11同样地操作而制作出纤维增强复合材料。通过使用了具有不与异氰酸酯基形成共价键的表面官能团的玻璃纤维,从而所得的纤维增强复合材料的抗弯强度和却贝冲击值差。此外,断裂面的树脂附着量不充分,所得的纤维增强复合材料的截面观察到空隙。

[0336] (比较例8)

[0337] 使用了[VII]作为玻璃纤维,除此以外,与实施例11同样地操作而制作出纤维增强复合材料。通过使用了具有不与异氰酸酯基形成共价键的表面官能团的玻璃纤维,从而所得的纤维增强复合材料的抗弯强度和却贝冲击值差。此外,断裂面的树脂附着量不充分,所得的纤维增强复合材料的截面观察到空隙。

[0338] (比较例9)

[0339] 使用了[ii]作为环氧树脂组合物,除此以外,与实施例11同样地操作而制作出纤维增强复合材料。由于使用了分子内具有1个环氧乙烷基的单官能环氧树脂,因此抗弯强度、却贝冲击值和吸水后的抗弯强度的保持率大幅差。

[0340] (比较例10)

[0341] 使用了[iii]作为环氧树脂组合物,除此以外,与实施例11同样地操作而制作出纤维增强复合材料。由于使用分子内具有1个异氰酸酯基的单官能异氰酸酯固化剂,因此抗弯强度、却贝冲击值和吸水后的抗弯强度的保持率大幅差。

[0342] (比较例11)

[0343] 使用了[iv]作为环氧树脂组合物,但在指定的条件下得不到固化度90%的固化物。

[0344] (比较例12)

[0345] 使用[I]作为玻璃纤维,使用[v]作为环氧树脂组合物,在表4所记载的固化条件下制作出纤维增强复合材料。所得的纤维增强复合材料未形成噁唑烷酮环,此外,树脂组合物的注入需要时间,所得的纤维增强复合材料的截面观察到空隙。

[0346] (比较例13)

[0347] 使用[I]作为玻璃纤维,使用[vi]作为环氧树脂组合物,在表4所记载的固化条件下制作出纤维增强复合材料。所得的纤维增强复合材料未形成噁唑烷酮环,与玻璃纤维的粘接性也差,因此抗弯强度和却贝冲击值差。

[0348]

表 3

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
玻璃纤维	[I]	[I]	[I]	[I]	[II]	[III]	[IV]	[V]
环氧树脂组合物	[I]	[I]	[I]	[I]	[I]	[I]	[I]	[I]
注入温度	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃
固化条件	90℃120分钟 +180℃120分钟	120℃120分钟 +180℃120分钟	150℃120分钟 +180℃120分钟	180℃240分钟	180℃240分钟	180℃240分钟	180℃240分钟	180℃240分钟
抗弯强度 [MPa]	250	260	270	270	250	280	260	260
吸水后的抗弯强度的保持率 [%]	80	80	80	80	80	85	80	75
却贝冲击强度 [KJ/m <sup>2</sup> ]	8	8	9	9	11	11	11	11
Da/(Da+Db)[-]	0.26	0.43	0.64	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
断裂面的树脂附着量	好	好	非常好	非常好	合格	非常好	好	好
含浸性	好	好	好	好	好	好	好	好

[0349]

表 4

	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13
玻璃纤维	[VI]	[VII]	[I]	[I]	[I]	[I]	[I]
环氧树脂组合物	[I]	[I]	[II]	[III]	[IV]	[V]	[VI]
注入温度	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	100℃	50℃
固化条件	180℃240分钟	180℃240分钟	180℃240分钟	180℃240分钟	180℃240分钟	180℃240分钟	100℃60分钟
抗弯强度 [MPa]	210	200	190	190	-	220	210
吸水后的抗弯强度的保持率 [%]	80	80	70	70	-	70	60
却贝冲击强度 [KJ/m <sup>2</sup> ]	4	5	5	5	-	4	4
Da/(Da+Db)[-]	0.78	0.78	0.15	0.15	-	0	0
断裂面的树脂附着量	差	差	合格	合格	-	差	合格
含浸性	合格	合格	合格	合格	-	合格	好

[0350] 产业可利用性

[0351] 本发明由于环氧树脂组合物为低粘度,并且碳纤维具有正圆状的截面形状,因此环氧树脂组合物对增强纤维注入时含浸性优异,进一步这样的环氧树脂组合物的固化物具有优异的力学物性,因此能够提供兼备了高耐冲击性和高抗拉强度的纤维增强复合材料。

由此,特别是纤维增强复合材料向航空器、汽车构件用途的应用推进,进一步可以期待对由轻量化带来的在能耗提高、地球温室气体排出减少方面的贡献。

[0352] 此外,由于环氧树脂组合物为低粘度,并且玻璃纤维具有能够与异氰酸酯基形成共价键的表面官能团,因此环氧树脂组合物对增强纤维注入时含浸性优异,进一步这样的增强纤维与环氧树脂组合物的粘接性适度提高,因此能够提供具有高抗弯强度和耐冲击性的纤维增强复合材料。此外,本发明所使用的环氧树脂组合物的吸水性低,因此能够提供抑制吸水后的抗弯强度降低的纤维增强复合材料。由此,可以适合作为汽车外板、航空器的1次结构材料和2次结构材料、风车、宇航设备、铁道车辆、船舶等的结构材料而使用。此外,也可以适合于半导体、IC托盘、笔记本个人电脑等电子材料用途。