

明 細 書

発明の名称： プリプレグ用エポキシ樹脂組成物およびプリプレグ 技術分野

[0001] 本発明は、プリプレグ用エポキシ樹脂組成物およびプリプレグに関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂をはじめとする熱硬化性樹脂をマトリックスとした繊維強化複合材料が知られている。例えば特許文献1には、マトリックスとしてのエポキシ樹脂と、粘度調整のための熱可塑性樹脂と、フィラーと、硬化剤とを含有するエポキシ樹脂組成物が開示され、また該組成物と強化繊維とを複合させて得られるプリプレグが開示されている。

[0003] しかし、従来のプリプレグ用エポキシ樹脂組成物は、粘度調整が困難であり、室温では高い粘度を有するものの硬化加熱時に低粘度化してしまうという問題点がある。この問題点によって、プリプレグを加熱硬化する時に樹脂組成物が強化繊維から流れ出てしまい、得られた繊維強化複合材料に樹脂欠損が生じ、厚みが不均一となる。硬化時の樹脂流れを抑制するためには、樹脂組成物の粘度をより高くする必要があるが、この場合、室温時の樹脂組成物の粘度が高くなりすぎるため、プリプレグ成型時の作業性が悪化してしまう。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-99094号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] したがって本発明の目的は、加熱硬化時の樹脂フローを抑制でき、樹脂欠損や厚みの不均一を解消し、かつ優れた作業性を有するプリプレグ用エポキシ樹脂組成物およびこれを用いたプリプレグを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は鋭意研究を重ねた結果、エポキシ樹脂に、硬化剤もしくは硬化促進剤、シリカ微粒子およびコアシェルゴム粒子を配合し、前記シリカ微粒子とコアシェルゴム粒子の配合量および両者の配合比率を特定化することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明は、(A) エポキシ樹脂、
(B) 硬化剤もしくは硬化促進剤、
(C) シリカ微粒子、および
(D) コアシェルゴム粒子を含有し、
前記(A) エポキシ樹脂100質量部に対し、前記(C) シリカ微粒子を
1～5質量部および前記(D) コアシェルゴム粒子を2～10質量部含み、
前記(C) シリカ微粒子と前記(D) コアシェルゴム粒子の質量比が(C)
／(D) として1／1～1／5である、
ことを特徴とするプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、(A) エポキシ樹脂に、(B) 硬化剤もしくは硬化促進剤、(C) シリカ微粒子、および(D) コアシェルゴム粒子を配合し、前記シリカ微粒子とコアシェルゴム粒子の配合量および両者の配合比率を特定化しているので、加熱硬化時の樹脂フローを抑制でき、樹脂欠損や厚みの不均一を解消し、かつ優れた作業性を有するプリプレグ用エポキシ樹脂組成物およびこれを用いたプリプレグを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態についてさらに詳細に説明する。

[0010] (A) エポキシ樹脂

本発明で使用される(A) エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールAF型、ビフェニル型のようなビスフェニル基を有するエポキシ化合物、ポリアルキレングリコール型、アルキレングリコール型のエポキシ化合物、ナフタレン環を有するエポキ

シ化合物、フルオレン基を有するエポキシ化合物のような2官能タイプのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型、3官能型、テトラフェニロールエタン型のような多官能タイプのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ダイマー酸のような合成脂肪酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、窒素原子を含まないエポキシ樹脂を使用することにより、理由は定かではないが、本発明の効果をさらに高めることができる。

[0011] (B) 硬化剤もしくは硬化促進剤

本発明で使用される(B)硬化剤もしくは硬化促進剤としては、とくに制限されないが、例えば、アミン、酸無水物、ノボラック樹脂、フェノール、メルカプタン、ルイス酸アミン錯体、オニウム塩、及びイミダゾールなどが挙げられる。

[0012] (C) シリカ微粒子

本発明で使用される(C)シリカ微粒子としては、親水性のシリカ微粒子が好ましく、沈殿法シリカ、ゲル法シリカ、熱分解法シリカ、熔融シリカのような非晶質合成シリカ；結晶合成シリカ；天然シリカ等が挙げられる。

シリカ微粒子の形状は特に制限されない。例えば、球状、粒状、不規則形状(不規則な形状を有するもの、不定形のもの)のものが挙げられる。耐熱性、靱性および前記粘度特性を同時に満たすという観点から、球状、粒状および不規則形状であるのが好ましい。

(C)シリカ微粒子は、市販されているものの中から適宜選択することができ、例えばキャボット社製CAB-O-SIL M5(親水性ヒュームドシリカ)、日本アエロジル社製商品名AEROSIL 200(平均粒子径12nm)等が挙げられる。

(C)シリカ微粒子の平均粒子径は、5~100nmであることが好ましく、50nm以下であるのがさらに好ましい。

[0013] (D) コアシェルゴム粒子

本発明で使用される(D)コアシェルゴム粒子は公知であり、例えば架橋

されたゴム状ポリマーを主成分とする粒子状コア成分の表面に、コア成分とは異種のシェル成分ポリマーをグラフト重合した粒子であることができる。

コア成分としては、例えばブタジエンゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ブチルゴム、NBR、SBR、IR、EPR等が挙げられる。

シェル成分としては、例えばアクリル酸エステル系モノマー、メタクリル酸エステル系モノマー、芳香族系ビニルモノマー等から選択されたモノマーを重合させた重合体が挙げられる。

(D) コアシェルゴム粒子の平均粒子径は、例えば10nm～10μmであり、100nm～500nmが好ましい。

(D) コアシェルゴム粒子は市販されているものの中から適宜選択することができ、例えば株式会社カネカ製MX-153（エポキシ樹脂（ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル）／コアシェルゴム粒子マスターバッチ；ブタジエン系コアシェルゴム粒子を33質量%含む；平均粒子径＝100～200nm）、MX-154（エポキシ樹脂（ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル）／コアシェルゴム粒子マスターバッチ；ブタジエン系コアシェルゴム粒子を40質量%含む；平均粒子径＝100～200nm）、MX-257（エポキシ樹脂（ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル）／コアシェルゴム粒子マスターバッチ；ブタジエン系コアシェルゴム粒子を37質量%含む；平均粒子径＝100～200nm）、株式会社カネカ製商品名MX-125（エポキシ樹脂（ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル）／コアシェルゴム粒子マスターバッチ；SBR系コアシェルゴム粒子を25質量%含む；平均粒子径＝100～200nm）等が挙げられる。

なお、上記マスターバッチを用いる場合、そこに含まれるエポキシ樹脂は、上記（A）エポキシ樹脂の量に算入するものとする。

なお、本発明における平均粒子径とは、電子顕微鏡、レーザー顕微鏡等を用いて測定した円相当径の平均値をいい、例えば、レーザー回折散乱式粒子径分布測定装置LA-300（堀場製作所社製）、レーザー顕微鏡VK-8710（キーエンス社製）などで測定することができる。

[0014] 本発明では必要に応じて熱可塑性樹脂を配合することもできる。

熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルサルホン(PES)、ポリイミド、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリアミドイミド、ポリサルホン、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ナイロン6、ナイロン12、非晶性ナイロンなどのポリアミド、アラミド、アリレート、ポリエステルカーボネート、フェノキシ樹脂等が挙げられる。

中でも、前記粘度特性をさらに高める得るという観点から、フェノキシ樹脂が好ましい。

[0015] (配合割合)

本発明のプリプレグ用エポキシ樹脂組成物は、(A)エポキシ樹脂100質量部に対し、(C)シリカ微粒子を1～5質量部および(D)コアシェルゴム粒子を2～10質量部含み、前記(C)シリカ微粒子と前記(D)コアシェルゴム粒子の質量比が(C)/(D)として1/1～1/5である。

(C)シリカ微粒子の前記配合割合が1質量部未満または(D)コアシェルゴム粒子の前記配合割合が2質量部未満では、加熱硬化時の樹脂フローの抑制が不十分であり、本発明の効果を奏することができない。

(C)シリカ微粒子の前記配合割合が5質量部を超えると、室温での樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎて、プリプレグ成型時の作業性が悪化する。

(D)コアシェルゴム粒子の前記配合割合が10質量部を超えると、加熱硬化時の樹脂フローの抑制が不十分であり、また成型されたプリプレグの機械的強度が不十分となる。

(C)シリカ微粒子と(D)コアシェルゴム粒子の質量比が(C)/(D)として1/1を超える場合、すなわち(C)成分に対して(D)成分の配合量が少ない場合、加熱硬化時の樹脂フローの抑制が不十分であり、本発明の効果を奏することができない。

(C)シリカ微粒子と(D)コアシェルゴム粒子の質量比が(C)/(D)として1/5未満の場合、すなわち(C)成分に対して(D)成分の配合量が多すぎる場合、室温での樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎて、プリプレ

グ成型時の作業性が悪化する。

また、(B) 硬化剤もしくは硬化促進剤は、硬化剤の種類に応じて適量配合すればよく、その量の決定は当業者にとって容易である。

[0016] 本発明において、(A) エポキシ樹脂 100 質量部に対する (C) シリカ微粒子の配合量は、2～4 質量部がさらに好ましく、(D) コアシェルゴム粒子の配合量は、4～8 質量部がさらに好ましく、(C) シリカ微粒子と (D) コアシェルゴム粒子の質量比は、(C) / (D) として 1 / 1.5～1 / 4 がさらに好ましい。

[0017] 熱可塑性樹脂を使用する場合、その配合量は、(A) エポキシ樹脂 100 質量部に対し、5～50 質量部が好ましく、10～30 質量部がさらに好ましい。

[0018] 本発明のプリプレグ用エポキシ樹脂組成物は、平行板にて温度 70℃、周波数 1 Hz で粘弾性測定した際、歪 1% の $\tan \delta$ が 1 未満であり、かつ歪み 100% の $\tan \delta$ が 1 より大きいことにより、加熱硬化時の樹脂フローが抑制され、樹脂欠損や厚みの不均一が生じにくくなり、作業性もとくに優れたものとなる。なお、粘弾性の測定は、ティー・エー・インスツルメント社製、商品名 ARES 等を用いることにより測定できる。また該粘弾性は、(A) エポキシ樹脂に対する (C) シリカ微粒子および (D) コアシェルゴム粒子の配合量を上記の範囲内で適切に設定することにより達成できる。

[0019] 本発明のプリプレグ用エポキシ樹脂組成物は、必要に応じてその他の添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、充填剤、老化防止剤、溶剤、難燃剤、反応遅延剤、酸化防止剤、顔料（染料）、可塑剤、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、界面活性剤（レベリング剤を含む）、分散剤、脱水剤、接着付与剤、帯電防止剤等が挙げられる。

[0020] 本発明のプリプレグは、前記本発明のプリプレグ用エポキシ樹脂組成物と強化繊維とからなる。本発明のプリプレグは、前記本発明のプリプレグ用エポキシ樹脂組成物と強化繊維とからなるものであるもので、樹脂欠損や厚みの不均一も抑制されていることから、機械的強度にも優れる。

具体的には、本発明のプリプレグは、本発明のプリプレグ用エポキシ樹脂

組成物を強化繊維に含浸させることにより得られるものである。

本発明のプリプレグに使用される強化繊維は、特に制限されず、例えば、従来公知のものが挙げられる。なかでも、強度の観点から、炭素繊維、ガラス繊維及びアラミド繊維からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

繊維は、その形態について特に制限されず、ロービング、ロービングを一方方向に引きそろえたもの、織物、不織布、編物、チュールなどが挙げられる。

[0021] 本発明のプリプレグは、その製造方法について特に制限されない。例えば、溶剤を使用するウェット法、無溶剤法であるホットメルト法が挙げられる。溶剤の使用量は、乾燥時間を短縮しようという観点から、プリプレグ用エポキシ樹脂組成物の固形分100質量部に対して、80～200質量部であるのが好ましい。

[0022] 本発明のプリプレグにおいて、プリプレグ用エポキシ樹脂組成物の含有量は、得られる繊維強化複合材料の機械的性質の観点から、プリプレグ中の30～60質量%であるのが好ましい。

[0023] 本発明のプリプレグは、その用途について特に制限されない。本発明のプリプレグを硬化させることによって、例えば、従来公知の繊維強化複合材料を得ることができる。具体的には、例えば、フェアリング、フラップ、リーディングエッジ、フロアパネル、プロペラ、胴体などの航空機部品；オートバイフレーム、カウル、フェンダー等の二輪車部品；ドア、ボンネット、テールゲート、サイドフェンダー、側面パネル、フェンダー、エネルギー吸収部材、トランクリッド、ハードトップ、サイドミラーカバー、スポイラー、デッドウェザー、スキーキャリアー、エンジンシリンダーカバー、エンジンフード、シャーシ、エアースポイラー、プロペラシャフト等の自動車部品；先頭車両ノーズ、ルーフ、サイドパネル、ドア、台車カバー、側スカートなどの車両用外板；荷物棚、座席等の鉄道車両部品；インテリア、ウイングトラックにおけるウイングのインナーパネル、アウターパネル、ルーフ、フロア

一等、自動車や単車に装着するサイドスカートなどのエアロパーツ；ノートパソコン、携帯電話等の筐体用途；X線カセット、天板等のメディカル用途；フラットスピーカーパネル、スピーカーコーン等の音響製品用途；ゴルフヘッド、フェースプレート、スノーボード、サーフィンボード、プロテクター等のスポーツ用品用途；板バネ、風車ブレード、エレベーター（籠パネル、ドア）のような一般産業用途が挙げられる。

[0024] また、本発明のプリプレグと他の部材（例えば、ハニカムコア）とを積層して繊維強化複合材料を作製することができる。本発明のプリプレグと他の部材とを積層して作製することができる繊維強化複合材料としては、例えば、ハニカムサンドイッチパネルが挙げられる。

実施例

[0025] 以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

[0026] 下記例では、以下の材料を使用した。

（A）エポキシ樹脂1：新日鉄住金化学株式会社製YD-128（ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル（DEGBA）。25℃の粘度＝10000～15000mPa・s）；

（A）エポキシ樹脂2：新日鉄住金化学株式会社製YD-014（ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル（DEGBA）。軟化点：100℃）

（B）硬化剤：三菱化学株式会社製DICY-15（ジシアンジアミド）

（B）硬化促進剤：CVC Thermoset Specialties社製OMICURE24（ウレア）

（C）シリカ微粒子：キャボット社製CAB-0-SIL M5（親水性ヒュームドシリカ）

（C）シリカ微粒子：日本アエロジル社製AEROSIL 200（親水性ヒュームドシリカ）

（D）コアシェルゴム粒子：株式会社カネカ製MX-153（ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル（DEGBA）／コアシェルゴム粒子マスター

バッチ；ブタジエン系コアシェルゴム粒子を33質量%含む)

(D) 株式会社カネカ製MX-154 (ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル (DEGBA) / コアシェルゴム粒子マスターバッチ；ブタジエン系コアシェルゴム粒子を40質量%含む；平均粒子径=100~200nm)

(D) 株式会社カネカ製MX-257 (エポキシ樹脂 (ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル) / コアシェルゴム粒子マスターバッチ；ブタジエン系コアシェルゴム粒子を37質量%含む；平均粒子径=100~200nm)

(D) 株式会社カネカ製商品名MX-125 (ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル (DEGBA) / コアシェルゴム粒子マスターバッチ；SBR系コアシェルゴム粒子を25質量%含む；平均粒子径=100~200nm)

熱可塑性樹脂：日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製YP-75 (フェノキシ樹脂)

[0027] 下記表1に示す配合割合(質量部)にしたがい、各材料をニーダーを用いて70℃で混練し、各種プリプレグ用エポキシ樹脂組成物を調製した。

得られた各種プリプレグ用エポキシ樹脂組成物に対し、次の測定を行った。

[0028] 粘弾性：ティー・エー・インスツルメント社製、ARESを用い、平行板にて温度70℃、周波数1Hzの条件下、歪1%または100%での $\tan \delta$ を測定した。

[0029] プリプレグの成型

プリプレグ用エポキシ樹脂組成物フィルム(樹脂重量104g/m²)をガラス繊維織物(繊維目付量156g/m²)に含浸させてプリプレグを成型した。成型したプリプレグ中のプリプレグ用エポキシ樹脂組成物は、40質量%である。

[0030] 作業性：プリプレグ用エポキシ樹脂組成物フィルム作製時およびガラス繊維織物への含浸時における作業性を、下記評価基準により評価した。

○：フィルム作製が良好かつガラス繊維織物への含浸性良好

×：フィルム作製が困難のため、プリプレグの成型ができない

[0031] 寸法安定性：300mm×300mmに裁断したプリプレグを10枚積層し、オートクレーブにて120℃にて2時間硬化させて得られた繊維強化複合材料の厚さを測定した。

下記評価基準により評価した。

○：最大厚さと最小厚さの差が最大厚さの5%以下であり、成型性（寸法安定性）は良好である。

×：最大厚さと最小厚さの差が最大厚さの5%を超え、成型性（寸法安定性）は不良である。

[0032] 硬化時樹脂フロー：100mm×100mmに裁断したプリプレグを6枚積層し、0.8mm厚さの金属スペーサーと共に金属板に挟んで、150℃、圧力3kgf/cm²で5分プレスした後、繊維からはみ出した樹脂硬化物重量を測定し、下式により樹脂フローを算出した。

樹脂フロー（%）＝（はみ出した樹脂硬化物重量）／（プレス前の積層物重量）×100

下記評価基準により評価した。

○： 6-10%

×： 上記○以外（樹脂フロー少の場合、成型品に欠損は起こらないが、所定の厚さが得られない（スペーサーの厚さまでプレスされない）。また樹脂フロー多の場合、成型品に欠損が起こる、厚みのバラツキがでる。）

結果を表1に示す。

[0033]

[表1]

材料	商品名	詳細	(質量部)									
			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A) エポキシ樹脂	YD-128	DEGBA	68	69	68.2	56	60	59	75	75	60	55
	YD-014	DEGBA(固形)	20	25	25	20	20	35	25	25	20	25
熱可塑性樹脂	YP-75	フェノキシ樹脂	20	20	20	20	20	—	25	20	25	20
(B) 硬化剤または硬化促進剤	DICY-15	ジシアジアミド	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(B) 硬化剤または硬化促進剤	OMICURE24	ウレア	5	5	5	5	5	2	5	5	5	5
(C) シリカ微粒子	CAB-O-SIL M5	シリカ微粒子	3	2	1	3	—	—	—	—	—	—
(C) シリカ微粒子	AEROSIL 200	シリカ微粒子	—	—	2	—	4	—	—	8	—	1.5
(D) コアシェルゴム粒子	MX-153	DEGBA/BR (33%)	18(6)	—	—	—	30(10)	—	—	—	30(10)	45(15)
(D) コアシェルゴム粒子	MX-154	DEGBA/BR (40%)	—	10(4)	—	—	—	10(4)	—	—	—	—
(D) コアシェルゴム粒子	MX-257	DEGBA/BR (37%)	—	—	10.8(4)	—	—	—	—	—	—	—
(D) コアシェルゴム粒子	MX-125	DEGBA/SBR (25%)	—	—	—	32(8)	—	—	—	—	—	—
粘弾性(至1%)	—	—	0.4	0.3	0.5	0.7	0.9	0.3	36.3	1.9	3.3	3.4
粘弾性(至100%)	—	—	1.3	2.7	1.5	2.3	1.7	2.2	34.2	2.0	2.5	3.9
作業性	—	—	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
寸法安定性	—	—	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
樹脂フロー	—	—	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

[0034] 表1の結果から、(A)エポキシ樹脂に、(B)硬化剤もしくは硬化促進剤、(C)シリカ微粒子および(D)コアシェルゴム粒子を添加し、(A)エポキシ樹脂に対する(C)シリカ微粒子および(D)コアシェルゴム粒子の配合割合を本発明で規定する範囲に特定化した各実施例のプリプレグ用エポキシ樹脂組成物は、加熱硬化時の樹脂フローを抑制でき、樹脂欠損や厚みの不均一を解消し、かつ優れた作業性を有することが判明した。また、各実施例のプリプレグ用エポキシ樹脂組成物は、平行板にて温度70℃、周波数1Hzで粘弾性測定した際、歪1%の $\tan \delta$ が1未満であり、かつ歪み100%の $\tan \delta$ が1より大きいであることから、低歪で固形的($\tan \delta < 1$)であり、加熱硬化時の樹脂フローを抑制でき、また高歪で液体的($\tan \delta \geq 1$)であり、フィルム塗工や含浸時の作業性が良好となる。

これに対し、比較例1は、(C)シリカ微粒子および(D)コアシェルゴム粒子を添加していないので、寸法安定性および硬化時樹脂フローの結果が悪化した。

比較例2は、(C)シリカ微粒子の添加量が本発明で規定する上限を超え、また(D)コアシェルゴム粒子を添加していないので、作業性、寸法安定性および硬化時樹脂フローの結果が悪化した。

比較例3は、(C)シリカ微粒子を添加していないので、寸法安定性および硬化時樹脂フローの結果が悪化した。

比較例4は、前記(C)／(D)が本発明の範囲外であるので、硬化時樹脂フローの結果が悪化した。

比較例5は、(D)コアシェルゴム粒子の添加量が本発明で規定する上限を超えているので、作業性および硬化時樹脂フローの結果が悪化した。