(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0047452
(43) 공개일자 2020년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/04 (2006.01) *C08J 7/046* (2020.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/047 (2013.01)
C08J 5/042 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7038820
(22) 출원일자(국제) 2018년09월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년12월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/032554
(87) 국제공개번호 WO 2019/049816
국제공개일자 2019년03월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-169953 2017년09월05일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
요시히로 카즈키
일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쵸 9-1 도레이 카부시키가이샤 나고야 지교죠 나이
미츠츠지 유키
일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쵸 9-1 도레이 카부시키가이샤 나고야 지교죠 나이
츠치야 아츠키
일본국 아이치켄 나고야시 미나토쿠 오에쵸 9-1 도레이 카부시키가이샤 나고야 지교죠 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **섬유 강화 열가소성 수지 성형품**

(57) 요 약

충격 강도 및 굽힘 강도가 우수한 섬유 강화 열가소성 수지 성형품을 제공하기 위해서, 탄소 섬유(A), 스트랜드 강도가 1500MPa 이상인 유기 섬유(B) 및 열가소성 수지(C)를 포함하는 섬유 강화 열가소성 수지 성형품으로서, 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B) 및 열가소성 수지(C)의 합계 100중량부에 대하여, 탄소 섬유(A)를 5~45중량부, 유기 섬유(B)를 1~45중량부, 열가소성 수지(C)를 20~94중량부 함유하고, 유기 섬유(B)의 임계 섬유 길이 L_{co}와 유기 섬유(B)의 수평균 섬유 길이 l_{no}의 비(L_{co}/l_{no})가 0.9 이상 2.0 이하이고, 또한 유기 섬유(B)와 열가소성 수지(C)의 계면 전단 강도가 3.0MPa 이상 50MPa 이하인 섬유 강화 열가소성 수지 성형품을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08J 7/046 (2020.01)
C08J 2323/12 (2013.01)
C08J 2367/00 (2013.01)
C08J 2381/02 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소 섬유(A), 스트랜드 강도가 1500MPa 이상인 유기 섬유(B) 및 열가소성 수지(C)를 포함하는 섬유 강화 열가소성 수지 성형품으로서, 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B) 및 열가소성 수지(C)의 합계 100중량부에 대하여, 탄소 섬유(A)를 5~45중량부, 유기 섬유(B)를 1~45중량부, 열가소성 수지(C)를 20~94중량부 포함하고, 유기 섬유(B)의 임계 섬유 길이 L_{co}와 유기 섬유(B)의 수평균 섬유 길이 l_{no}의 비(L_{co}/l_{no})가 0.9 이상 2.0 이하이고, 또한 유기 섬유(B)와 열가소성 수지(C)의 계면 전단 강도가 3.0MPa 이상 50MPa 이하인 섬유 강화 열가소성 수지 성형품.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 섬유(B)의 단사 강력이 50cN 이상인 섬유 강화 열가소성 수지 성형품.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 탄소 섬유(A)의 임계 섬유 길이 L_{cc}와 상기 유기 섬유(B)의 임계 섬유 길이 L_{co}의 비(L_{cc}/L_{co})가 0.1 이상 0.4 이하인 섬유 강화 열가소성 수지 성형품.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 섬유(B)가 액정 폴리에스테르 섬유, 아라미드 섬유 및 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸 섬유로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 섬유 강화 열가소성 수지 성형품.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 수지(C)가 폴리프로필렌 수지, 폴리에스테르 수지 및 폴리아릴렌술피드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 섬유 강화 열가소성 수지 성형품.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 섬유(B)의 섬유 수평균 섬유 길이 l_{no}가 2000㎛ 이상, 15000㎛ 이하인 섬유 강화 열가소성 수지 성형품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 섬유 강화 열가소성 수지 성형품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 강화 섬유와 열가소성 수지를 포함하는 성형품은 경량이고 우수한 역학 특성을 갖기 때문에, 스포츠 용품 용도, 항공 우주 용도 및 일반 산업 용도 등에 널리 사용되고 있다. 이들의 성형품에 사용되는 강화 섬유로서는 알루미늄 섬유나 스테인레스 섬유 등의 금속 섬유, 실리콘 카바이드 섬유, 탄소 섬유 등의 무기 섬유, 아라미드 섬유나 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸(PBO) 섬유 등의 유기 섬유 등이 열거된다. 비강도, 비강성 및 경량성의 밸런스의 관점으로부터 탄소 섬유가 바람직하다.

[0003] 탄소 섬유가 우수한 비강도 및 비강성을 갖는 점으로부터, 탄소 섬유로 강화된 성형품은 뛰어난 경량성과 역학 특성을 갖는다. 이 때문에, 전자기기 케이싱이나 자동차 부재 등의 여러가지 분야에서 널리 사용되고 있다. 그러나, 상술한 용도에 있어서는 보다 한층의 경량화나 박형화가 요구되고 있고, 특히 케이싱 등의 성형품에 있어서는 더욱 역학 특성(특히 굽힘 강도와 충격 특성)이 요구되고 있다.

[0004] 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 성형품의 충격 특성을 높이는 수단으로서는 예를 들면, 올레핀계 수지, 유기 장섬유, 탄소 섬유를 함유해서 이루어지는 장섬유복합 수지 조성물이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 또한, 강성 및 내충격성이 우수한 펠릿으로서, 열가소성 수지에 유기 섬유와 탄소 섬유를 2종 이상 포함하고, 상기 섬유가 꼬아진 상태에서 열가소성 수지와 함께 존재하는, 복합 섬유 강화 열가소성 수지 펠릿이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조). 또한, 충격 강도 및 저온 충격 강도가 우수한 섬유 강화 열가소성 수지 성형품으로서, 탄소 섬유, 유기 섬유 및 열가소성 수지를 포함하는 섬유 강화 열가소성 수지 성형품에 있어서, 탄소 섬유와 유기 섬유의 평균 섬유 길이가 각각 특정한 범위에 있고, 또한 탄소 섬유와 유기 섬유의 평균 섬유 단부간 거리와 평균 섬유 길이가 특정한 관계에 있는 섬유 강화 열가소성 수지 성형품이 제안되어 있다(예를 들면, 특허 문헌 3 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2009-114332호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 2009-24057호 공보

(특허문헌 0003) 국제공개 제2014/098103호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 1~3에 기재되는 기술에서는 여전히 역학 특성, 특히 굽힘 강도 및 충격 강도가 불충분했다. 이와 같이, 종래 기술에서는 열가소성 수지를 매트릭스로 한 섬유 강화 열가소성 수지 성형품에 있어서, 높은 역학 특성, 특히 굽힘 강도와 충격 강도를 양립한 섬유 강화 열가소성 수지 성형품은 얻어지지 않고, 이러한 섬유 강화 열가소성 수지 성형품의 개발이 요구되고 있었다. 본 발명은 종래 기술이 갖는 상기 과제를 감안하여, 역학 특성(특히, 충격 강도와 굽힘 강도)이 우수한 섬유 강화 열가소성 수지 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기의 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 주로 이하의 구성으로 이루어진다. 탄소 섬유(A), 스트랜드 강도가 1500MPa 이상인 유기 섬유(B) 및 열가소성 수지(C)를 포함하는 섬유 강화 열가소성 수지 성형품으로서, 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B) 및 열가소성 수지(C)의 합계 100중량부에 대하여, 탄소 섬유(A)를 5~45중량부, 유기 섬유(B)를 1~45중량부, 열가소성 수지(C)를 20~94중량부 함유하고, 유기 섬유(B)의 임계 섬유 길이 L_{co}와 유기 섬유(B)의 수평균 섬유 길이 l_{no}의 비(L_{co}/l_{no})가 0.9 이상 2.0 이하이고, 또한 유기 섬유(B)와 열가소성 수지(C)의 계면 전단 강도가 3.0MPa 이상 50MPa 이하인 섬유 강화 열가소성 수지 성형품.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 섬유 강화 열가소성 수지 성형품은 탄소 섬유, 유기 섬유, 열가소성 수지를 포함하고, 유기 섬유의 L_{co}/l_{no} 및 유기 섬유와 열가소성 수지의 계면 전단 강도를 특정한 범위로 함으로써, 성형품이 충격을 받을 때에, 유기 섬유의 인발에 따르는 에너지 흡수가 커지고, 높은 굽힘 강도 및 충격 강도를 갖는 성형품을 얻을 수 있다. 이러한 성형품은 본 발명의 섬유 강화 열가소성 수지 성형 재료를 사용함으로써 얻을 수 있다. 그리고, 이러한 성형품은 전기·전자 기기, OA 기기, 가전 기기, 케이싱 및 자동차의 부품 등에 매우 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 실시예 및 비교예에 있어서의 접착성 평가일 때의 단사를 고정 지그에 똑바로 제 1 공정의 일례를 나타내는 개략도이다.

도 2는 실시예 및 비교예에 있어서의 접착성 평가일 때의 고정 지그 부착 단사의 일례를 나타내는 개략도이다.

도 3은 실시예 및 비교예에 있어서의 접착성 평가 샘플의 제 2 공정의 일례를 나타내는 개략도이다.

도 4는 실시예 및 비교예에 있어서의 접착성 평가일 때의 제 3 공정의 단사인발 시험의 일례를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 섬유 강화 열가소성 수지 성형품(이하, 「성형품」이라고 약기한다)은 적어도 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B), 열가소성 수지(C)를 포함한다.

[0011] 섬유 강화 열가소성 수지 성형품이 충격을 받는 경우, 충격 에너지의 흡수에 기여하는 인자의 하나로서 섬유 인발 시의 마찰 저항이 있다. 보다 구체적으로 설명하면 성형품이 충격을 받으면, 발생한 크랙이 섬유를 파단해서 직선적으로 진행해서 취성적인 파괴를 이끈다. 한편, 발생한 크랙이 섬유와의 계면에서 방향을 변경하고, 열가소성 수지로부터의 섬유의 인발이 발생하기 쉬우면, 섬유가 인발할 때의 마찰 저항에 의해 충격 에너지가 흡수되기 쉽다.

[0012] 본 발명자들은 유기 섬유(B)의 임계 섬유 길이(L_{co})와, 성형품 중의 유기 섬유의 수평균 섬유 길이(l_{no})의 비가 특정한 비율로 있는 경우, 성형품이 충격을 받았을 때의 재료 파괴에 있어서, 유기 섬유의 섬유 파단보다도 계면 박리에 의한 섬유 인발이 우선으로 일어나는 것을 확인했다. 또한, 섬유 인발 시에 발생한 유기 섬유/수지 계면에서의 마찰에 의해, 충격 에너지 흡수량이 커지고, 성형품의 충격 강도가 향상하는 것을 발견했다. 또한, 열가소성 수지와 유기 섬유(B)의 계면 전단 강도가 특정 범위인 경우, 성형품의 굽힘 강도 등의 정적인 역학 강도 향상에 기여하는 것을 발견했다.

[0013] 이상과 같이, 본 발명자들은 유기 섬유의 임계 섬유 길이(Lco)와, 성형품 중의 유기 섬유의 수평균 섬유 길이(lno)를 특정한 범위로 하고, 또한 열가소성 수지(C)와 유기 섬유(B)의 계면 파단 강도를 특정한 범위로 함으로써, 높은 굽힘 강도, 충격 강도를 양립하는 것을 발견했다.

[0014] <탄소 섬유(A)에 대해서>

[0015] 본 발명에 있어서의 탄소 섬유(A)는 열가소성 수지(C)에 대한 섬유 보강 효과에 의해, 역학 특성을 향상할 수 있는 것이다. 또한, 탄소 섬유가 도전성이나 열전도성 등, 고유의 특성을 갖는 경우, 열가소성 수지(C) 단체에서는 할 수 없는 그들의 성질도 부여할 수 있다.

[0016] 탄소 섬유로서는 특별히 제한은 없지만, PAN계 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유, 레이온계 탄소 섬유, 셀룰로오스계 탄소 섬유, 기상 성장계 탄소 섬유, 이들의 흑연화 섬유 등이 예시된다. PAN계 탄소 섬유는 폴리아크릴로니트릴 섬유를 원료로 하는 탄소 섬유이다. 피치계 탄소 섬유는 석유 타르나 석유 피치를 원료로 하는 탄소 섬유이다. 셀룰로오스계 탄소 섬유는 비스코스 레이온이나 아세트산 셀룰로오스 등을 원료로 하는 탄소 섬유이다. 기상 성장계 탄소 섬유는 탄화 수소 등을 원료로 하는 탄소 섬유이다.

[0017] 또한, 탄소 섬유로서는 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 섬유 표면의 산소(O)와 탄소(C)의 원자수의 비인 표면 산소 농도비[O/C]가 0.05~0.5인 것이 바람직하다. 표면 산소 농도비가 0.05 이상인 것에 의해, 탄소 섬유 표면에 충분한 관능기량을 확보할 수 있고, 열가소성 수지(C)와 보다 강고한 접착성을 얻을 수 있다는 점으로부터, 성형품의 굽힘 강도 및 인장 강도가 보다 향상한다. 표면 산소 농도비는 0.08 이상이 보다 바람직하고, 0.1 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 표면 산소 농도비의 상한에는 특별히 제한은 없지만, 탄소 섬유의 취급성, 생산성의 밸런스로부터, 일반적으로 0.5 이하가 바람직하다. 표면 산소 농도비는 0.4 이하가 보다 바람직하고, 0.3 이하가 더욱 바람직하다.

[0018] 탄소 섬유의 표면 산소 농도비는 X선 광전자 분광법에 의해, 다음 수순으로 함에 따라서 구해지는 것이다. 우선, 탄소 섬유 표면에 사이징제 등이 부착되어 있는 경우에는 용제에 그 사이징제 등을 제거한다. 탄소 섬유를 20㎜로 커팅하고, 동제의 시료 지지대에 펼쳐서 나열한 후, X선원으로서 AlKα 1, 2를 사용하고, 시료 챔버 중을 1×10^{-8}Torr로 유지한다. 측정 시의 대전에 따르는 피크의 보정값으로서 C_{1s}의 주 피크의 운동에너지 값(K.E.)을 1202eV에 맞춘다. C_{1s} 피크 면적을, K.E.로서 1191~1205eV의 범위에서 직선의 베이스라인을 그리는 것

에 의해 구한다. O_{1s} 피크 면적을, K.E.로서 947~959eV의 범위에서 직선의 베이스라인을 그리는 것에 의해 구한다.

[0019] 여기서, 표면 산소 농도비[O/C]는 상기 O_{1s} 피크 면적과 C_{1s} 피크 면적의 비로부터 장치 고유의 감도 보정값을 이용하여 원자수비로서 산출한다. X선 광전자 분광 장치로서, KOKUSAI DENKI사 제작 모델 ES-200을 사용하고, 감도 보정값을 1.74로 한다.

[0020] 표면 산소 농도비[O/C]를 0.05~0.5로 조정하는 수단으로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 전해 산화 처리, 약액 산화 처리 및 기상 산화 처리 등의 방법을 들 수 있다. 그 중에서도 전해 산화 처리가 바람직하다.

[0021] 탄소 섬유(A)의 평균 섬유 직경은 특별하게 한정되지 않지만, 성형품의 역학 특성과 표면 외관의 관점으로부터, 1~20㎛가 바람직하고, 3~15㎛가 보다 바람직하다. 탄소 섬유속으로 한 경우의 단섬유 수는 특별히 제한은 없지만, 100~350,000개가 바람직하고, 생산성의 관점으로부터, 20,000~100,000개가 보다 바람직하다.

[0022] 탄소 섬유(A)와 열가소성 수지(C)의 접착성을 향상하는 등의 목적에서, 탄소 섬유는 표면 처리된 것이어도 상관없다. 표면 처리의 방법으로서는 예를 들면, 전해 처리, 오존 처리, 자외선 처리 등을 들 수 있다.

[0023] 탄소 섬유의 보풀이 일어나는 것을 방지하거나, 탄소 섬유와 열가소성 수지(C)의 접착성을 향상하는 등의 목적에서, 탄소 섬유는 사이징제가 부여된 것이어도 상관없다. 사이징제를 부여함으로써, 탄소 섬유 표면의 관능기 등의 표면 특성을 향상시키고, 접착성 및 컴포지트 종합 특성을 향상시킬 수 있다. 사이징제로서는 예를 들면, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리에틸렌글리콜, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 유화제 또는 계면활성제 등이 열거된다. 이들을 2종 이상 사용해도 된다. 사이징제는 수용성 또는 수분산성인 것이 바람직하다. 탄소 섬유와의 젖음성이 우수한 에폭시 수지가 바람직하고, 다관능 에폭시 수지가 보다 바람직하다. 보다 구체적으로는 후술하는 유기 섬유의 표면 처리제로서 예시된 것을 사용해도 된다.

[0024] 사이징제의 부착량은 사이징제와 탄소 섬유의 합계 100중량% 중, 0.01~10중량%가 바람직하다. 사이징제 부착량이 0.01중량% 이상이면, 열가소성 수지(C)와의 접착성을 보다 향상시킬 수 있다. 사이징제 부착량은 0.05중량% 이상이 보다 바람직하고, 0.1중량% 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 사이징제 부착량이 10중량% 이하이면, 열가소성 수지(C)의 물성을 보다 높은 레벨로 유지할 수 있다. 사이징제 부착량은 5중량% 이하가 보다 바람직하고, 2중량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0025] 사이징제의 부여 수단으로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 사이징제를 용매(분산시키는 경우의 분산매를 포함한다) 중에 용해(분산도 포함한다)한 사이징 처리액을 조제하고, 상기 사이징 처리액을 탄소 섬유에 부여한 후에, 용매를 건조·기화시켜 제거하는 방법이 열거된다. 사이징 처리액을 탄소 섬유에 부여하는 방법으로서는 예를 들면, 롤러를 통해서 탄소 섬유를 사이징 처리액에 침지하는 방법, 사이징 처리액이 부착된 롤러에 탄소 섬유를 접하는 방법, 사이징 처리액을 안개 형상으로 해서 탄소 섬유에 블로잉하는 방법 등이 열거된다. 또한, 사이징제의 부여 수단은 배치식 및 연속식 중 어느 하나이어도 되지만, 생산성이 좋고, 편차가 작을 수 있는 연속식이 바람직하다. 이 때, 탄소 섬유에 대한 사이징제의 부착량이 적정 범위 내에서 균일해지도록, 사이징 처리액 농도, 온도, 사조 장력 등을 조정하는 것이 바람직하다. 또한, 사이징 처리제 부여 시에 탄소 섬유를 초음파로 가진시키는 것이 보다 바람직하다.

[0026] 건조 온도와 건조 시간은 화합물의 부착량에 의해 조정해야 하지만, 사이징 처리액에 사용하는 용매를 완전하게 제거하여 건조에 요하는 시간을 짧게 하고, 또한, 사이징제의 열에 의한 열화를 방지하여 사이징 처리된 탄소 섬유가 단단해져서 퍼짐성이 악화하는 것을 방지하는 관점으로부터, 건조 온도는 150℃ 이상 350℃ 이하가 바람직하고, 180℃ 이상 250℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0027] 사이징 처리액에 사용하는 용매로서는 예를 들면 물, 메탄올, 에탄올, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 아세톤 등이 열거된다. 취급이 용이한 것 및 방재의 관점으로부터, 물이 바람직하다. 따라서, 물에 불용 또는 난용의 화합물을 사이징제로서 사용하는 경우에는 유화제, 계면활성제를 첨가하고, 수분산해서 사용하는 것이 바람직하다. 구체적인 유화제 또는 계면활성제로서는 스티렌-무수 말레산 공중합체, 올레핀-무수 말레산 공중합체, 나프탈렌 술폰산염의 포르말린 축합물, 폴리아크릴산 소다 등의 음이온계 유화제, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐이미다졸린 등의 양이온계 유화제, 노닐페놀에틸렌옥사이드 부가물, 폴리비닐알콜, 폴리옥시에틸렌에테르에스테르 공중합체, 소르비탄에스테르에틸옥사이드 부가물 등의 비이온계 유화제 등을 사용할 수 있다. 상호 작용이 작은 비이온계 유화제가, 사이징제에 포함되는 관능기의 접착성 효과를 저해하기 어려워 바람직하다.

[0028] 본 발명의 성형품은, 탄소 섬유(A)의 함유량은 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B), 열가소성 수지(C)의 합계 100중량부에 대하여, 5~45중량부(5중량부 이상 45중량부 이하)이다. 탄소 섬유(A)의 함유량이 5중량부 미만이면, 성형품의 충격 강도가 저하한다. 탄소 섬유(A)의 함유량은 10중량부 이상이 바람직하고, 20중량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 탄소 섬유(A)의 함유량이 45중량부를 초과하면, 섬유의 분산성이 저하하기 때문에, 섬유끼리의 엉킴이 증가한다. 그 결과, 섬유 파손이 일어나기 때문에, 섬유 길이가 짧아져, 충격 강도가 저하한다. 탄소 섬유(A)의 함유량은 30중량부 이하가 바람직하다.

[0029] <열가소성 수지(C)에 대해서>

[0030] 본 발명에 있어서 열가소성 수지(C)는 성형품을 구성하는 매트릭스 수지이다. 열가소성 수지(C)로서는 성형 온도(용융 온도)가 200~450℃인 것이 바람직하고, 폴리올레핀 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리아미드 수지, 할로겐화 비닐 수지, 폴리아세탈 수지, 포화 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리아릴술폰 수지, 폴리아릴케톤 수지, 폴리아릴렌에테르 수지, 폴리아릴렌술파이드 수지, 폴리아릴에테르케톤 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리아릴렌술파이드술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리아미드 수지 등이 열거된다. 이들을 2종 이상 사용할 수도 있다. 폴리올레핀 수지로서는 폴리프로필렌 수지가 바람직하다.

[0031] 상기 열가소성 수지(C) 중에서도, 경량 또한 역학 특성이나 성형성의 밸런스가 우수한 폴리프로필렌 수지, 폴리에스테르 수지 및 폴리아릴렌술피드 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, 범용성이 우수하다는 점으로부터 폴리프로필렌 수지가 더욱 바람직하다. 폴리프로필렌 수지는 무변성의 것이어도, 변성된 것이어도 된다.

[0032] 무변성의 폴리프로필렌 수지로서는 구체적으로는 프로필렌의 단독 중합체나, 프로필렌과 α-올레핀, 공역 디엔, 비공역 디엔 및 다른 열가소성 단량체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체와의 공중합체 등이 열거된다. 공중합체로서는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체 등이 열거된다. α-올레핀으로서는 예를 들면, 에틸렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-헥센, 1-노넨, 1-옥텐, 1-헵텐, 1-헥센, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센 등의, 프로필렌을 제외한 탄소수 2~12개의 α-올레핀 등이 열거된다. 공역 디엔 또는 비공역 디엔으로서는 예를 들면, 부타디엔, 에틸리덴노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 1,5-헥사디엔 등이 열거된다. 이들을 2종 이상 사용해도 된다. 예를 들면, 폴리프로필렌, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 프로필렌·1-부텐 공중합체, 에틸렌·프로필렌·1-부텐 공중합체 등이 바람직한 것으로서 열거된다. 프로필렌의 단독 중합체는 성형품의 강성을 향상시키는 관점으로부터 바람직하다. 프로필렌과 α-올레핀, 공역 디엔 및 비공역 디엔으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 단량체와의 랜덤 또는 블록 공중합체는 성형품의 충격 강도를 보다 향상시키는 관점으로부터 바람직하다.

[0033] 또한, 변성 폴리프로필렌 수지로서는 산변성 폴리프로필렌 수지가 바람직하고, 중합체 쇄에 결합한 카르복실산 및/또는 카르복실산 염기를 갖는 산변성 폴리프로필렌 수지가 보다 바람직하다. 상기 산변성 폴리프로필렌 수지는 여러가지 방법으로 얻을 수 있다. 예를 들면, 무변성의 폴리프로필렌 수지에, 중화되어 있거나 중화되어 있지 않은 카르복실산기를 갖는 단량체 및/또는 비누화되어 있거나, 비누화되어 있지 않은 카르복실산 에스테르기를 갖는 단량체를, 그래프트 중합함으로써 얻을 수 있다.

[0034] 여기서, 중화되어 있거나, 중화되어 있지 않은 카르복실산기를 갖는 단량체,또는 비누화되어 있거나, 비누화되어 있지 않은 카르복실산 에스테르기를 갖는 단량체로서는 예를 들면, 에틸렌계 불포화 카르복실산, 그 무수물, 에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르 등이 열거된다.

[0035] 에틸렌계 불포화 카르복실산으로서는 예를 들면, (메타)아크릴산, 말레산, 푸마르산, 테트라히드로프탈산, 이타콘산, 시트라콘산, 크로톤산, 이소크로톤산 등이 예시된다. 그 무수물로서는 나드산 TM(엔드시스-비시클로[2,2,1]헵토-5-엔-2,3-디카르복실산), 무수 말레산, 무수 시트라콘산 등을 예시할 수 있다.

[0036] 에틸렌계 불포화 카르복실산 에스테르로서는 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, iso-부틸(메타)아크릴레이트, tert-부틸(메타)아크릴레이트, n-아밀(메타)아크릴레이트, 이소아밀(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트, 라우로일(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 이소보로닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 에스테르류, 히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메

타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 락톤 변성 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트 등의 수산기 함유 (메타)아크릴산 에스테르류, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 메틸글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 에폭시기 함유 (메타)아크릴산 에스테르류, N, N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N, N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N, N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, N, N-디프로필아미노에틸(메타)아크릴레이트, N, N-디부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N, N-디히드록시에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 등의 아미노 알킬(메타)아크릴레이트류 등이 열거된다.

[0037] 이들을 2종 이상 사용할 수도 있다. 이들 중에서도, 에틸렌계 불포화 카르복실산 무수물류가 바람직하고, 무수 말레산이 보다 바람직하다.

[0038] 폴리에스테르 수지로서는 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 및 이들의 공중합체가 열거된다.

[0039] 폴리아릴렌술피드 수지로서는 예를 들면, 폴리페닐렌술피드(PPS) 수지, 폴리페닐렌술피드술폰 수지, 폴리페닐렌술피드케톤 수지, 이들의 랜덤 또는 블록 공중합체 등이 열거된다. 이들을 2종 이상 사용해도 된다. 그 중에서도 폴리페닐렌술피드 수지가 특히 바람직하게 사용된다.

[0040] 폴리아릴렌술피드 수지는 예를 들면, 일본특허공고 소 45-3368호 공보에 기재되는 비교적 분자량이 작은 중합체를 얻는 방법, 일본특허공고 소 52-12240호 공보나 일본특허공개 소 61-7332호 공보에 기재되는 비교적 분자량이 큰 중합체를 얻는 방법 등, 임의의 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0041] 얻어진 폴리아릴렌술피드 수지에, 공기 중 가열에 의한 가교/고분자량화, 질소 등의 불활성 가스 분위기 하 또는 감압 하에서의 열처리, 유기 용매, 열수, 산수용액 등에 의한 세정, 산무수물, 아민, 이소시아네이트, 관능기 함유 디술피드 화합물 등의 관능기 함유 화합물에 의한 활성화 등의 여러가지 처리를 실시해도 좋다.

[0042] 폴리아릴렌술피드 수지를 가열에 의해 가교/고분자량화하는 방법으로서는 예를 들면, 공기, 산소 등의 산화성 가스 분위기 하 또는 상기 산화성 가스와 질소, 아르곤 등의 불활성 가스와의 혼합 가스 분위기 하에서, 가열 용기 중에서 소정의 온도에 있어서, 희망하는 용융 점도가 얻어지기까지 가열을 행하는 방법을 예시할 수 있다. 가열 처리 온도는 200~270℃의 범위가 바람직하고, 가열 처리 시간은 2~50시간의 범위가 바람직하다. 처리 온도와 처리 시간을 조정함으로써, 얻어지는 폴리머의 점도를 소망의 범위로 조정할 수 있다. 가열 처리 장치로서는 통상의 열풍 건조기, 회전식 또는 교반 날개가 있는 가열 장치 등이 열거된다. 효율적으로 보다 균일하게 가열 처리하는 관점으로부터, 회전식 또는 교반 날개가 있는 가열 장치를 사용하는 것이 바람직하다.

[0043] 폴리아릴렌술피드 수지를 감압 하에서 처리하는 경우, 압력은 7,000Nm^{-2} 이하가 바람직하다. 가열 처리 장치로서는 통상의 열풍 건조기, 회전식 또는 교반 날개가 있는 가열 장치 등이 열거된다. 효율적으로 보다 균일하게 가열 처리하는 관점으로부터, 회전식 또는 교반 날개가 있는 가열 장치를 사용하는 것이 바람직하다.

[0044] 폴리아릴렌술피드 수지를 유기 용매로 세정하는 경우, 유기 용매로서는 예를 들면, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 질소 함유 극성 용매; 디메틸술폭시드, 디메틸술폰 등의 술폭시드·술폰계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 아세토페논 등의 케톤계 용매; 디메틸에테르, 디프로필에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매; 클로로포름, 염화 메틸렌, 트리클로로에틸렌, 2염화 에틸렌, 디클로로에탄, 테트라클로로에탄, 클로로벤젠 등의 할로겐계 용매; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 페놀, 크레졸, 폴리에틸렌글리콜 등의 알콜 또는 페놀계 용매; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매 등이 열거된다. 이들을 2종 이상 사용해도 된다. 이들의 유기용매 중에서도, N-메틸피롤리돈, 아세톤, 디메틸포름아미드 및 클로로포름 등이 바람직하게 사용된다. 유기용매에 의한 세정 방법으로서는 예를 들면, 유기 용매 중에 폴리아릴렌술피드 수지를 침지시키는 방법 등이 열거된다. 필요에 의해, 적당하게 교반 또는 가열하는 것도 가능하다. 유기 용매 중에서 폴리아릴렌술피드 수지를 세정할 때의 세정 온도는 상온~150℃가 바람직하다. 또한, 유기 용매 세정을 실시한 폴리아릴렌술피드 수지는 잔류하고 있는 유기 용매를 제거하기 위해서, 물 또는 온수로 수회 세정하는 것이 바람직하다.

[0045] 폴리아릴렌술피드 수지를 열수로 세정하는 경우, 열수 세정에 의한 폴리아릴렌술피드 수지의 바람직한 화학적 변성의 효과를 발현하기 위해서, 사용하는 물은 증류수 또는 탈이온수인 것이 바람직하다. 열수 세정은 통상, 소정량의 물에 소정량의 폴리아릴렌술피드 수지를 투입하고, 상압에서 또는 압력 용기 내에서 가열, 교반함으로써 행해진다. 폴리아릴렌술피드 수지와 물의 비율은 바람직하게는 물 1리터에 대하여, 폴리아릴렌술피드 수지

200g 이하의 욕비가 선택된다.

[0046] 폴리아릴렌술피드 수지를 산처리하는 방법으로서는 예를 들면, 산 또는 산의 수용액에 폴리아릴렌술피드 수지를 침지시키는 방법 등이 열거된다. 필요에 따라, 적당하게 교반 또는 가열하는 것도 가능하다. 산으로서는 예를 들면 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산 등의 지방족 포화 모노 카르복실산; 클로로아세트산, 디클로로아세트산 등의 할로 치환 지방족 포화 카르복실산, 아크릴산, 크로톤산 등의 지방족 불포화 모노 카르복실산; 벤조산, 살리실산 등의 방향족 카르복실산; 옥살산, 말론산, 숙신산, 프탈산, 푸말산 등의 디카르복실산; 및 황산, 인산, 염산, 탄산, 규산 등의 무기산성 화합물 등이 열거된다. 이들의 산 중에서도, 아세트산 또는 염산이 바람직하게 사용된다. 산처리를 실시한 폴리아릴렌술피드 수지는 잔류하고 있는 산 또는 염 등을 제거하기 위해서, 물 또는 온수로 수회 세정하는 것이 바람직하다. 세정에 사용하는 물은 증류수 또는 탈이온수인 것이 바람직하다.

[0047] 폴리아릴렌술피드 수지의 용융 점도는 310℃, 전단 속도 1000/초의 조건 하에서 80Pa·s 이하인 것이 바람직하고, 20Pa·s 이하인 것이 보다 바람직하다. 용융 점도의 하한에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 5Pa·s 이상인 것이 바람직하다. 용융 점도가 다른 2종 이상의 폴리아릴렌술피드 수지를 병용해도 좋다. 또한, 용융 점도는 캐필로그래프(Toyo Seiki Seisaku-Sho Co., ltd. 제작) 장치를 사용하고, 다이스 길이 10mm, 다이스 구멍 직경 0.5~1.0mm의 조건에 의해 측정할 수 있다.

[0048] 폴리아릴렌술피드 수지로서, Toray Industries, Inc. 제작 “도레리나" (등록 상표), DIC(주) 제작 “DIC. PPS"(등록 상표), Polyplastics Co., Ltd. 제작 “쥬라파이드" (등록 상표) 등으로서 출시되어 있는 것을 사용할 수도 있다.

[0049] 본 발명의 성형품에 있어서의 열가소성 수지(C)의 함유량은 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B) 및 열가소성 수지(C)의 합계 100중량부에 대하여, 20~94중량부(20중량부 이상 94중량부 이하)이다. 열가소성 수지(C)의 함유량이 20중량부 미만인 경우, 성형품에 있어서의 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 섬유 분산성이 저하하고, 충격 강도가 저하한다. 열가소성 수지(C)의 함유량은 30중량부 이상이 바람직하다.한편, 열가소성 수지(C)의 함유량이 94중량부를 초과하는 경우, 상대적으로 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B)의 함유량이 적어지기 때문에, 섬유에 의한 보강 효과가 낮아져, 충격 강도가 저하한다. 열가소성 수지(C)의 함유량은 85중량부 이하가 바람직하고, 75중량부 이하가 보다 바람직하다.

[0050] <유기 섬유(B)에 대해서>

[0051] 본 발명의 성형품은 상술한 탄소 섬유(A)에 더해서, 유기 섬유(B)를 함유한다. 탄소 섬유(A) 등의 탄소 섬유는 강직하여 부서지기 쉽기 때문에, 엉킴이 어렵고 꺾이기 쉽다. 그 때문에 탄소 섬유만으로 이루어지는 섬유속은 성형품의 제조 중에 끊어지기 쉽거나, 성형품으로부터 탈락하기 쉽다고 하는 문제가 있다. 그래서, 유연하여 꺾이기 어려운 유기 섬유(B)를 포함함으로써, 성형품의 충격 강도를 대폭 향상시킬 수 있다.

[0052] 유기 섬유(B)는 성형품의 역학 특성을 크게 저하시키지 않는 범위에서 적당하게 선택할 수 있다. 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지, 나일론 6, 나일론 66, 방향족 폴리아미드, 아라미드 등의 폴리아미드계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 폴리테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로에틸렌·프로펜 코폴리머, 에틸렌·테트라플루오로에틸렌 코폴리머 등의 불소 수지, 액정 폴리에스테르, 액정 폴리에스테르아미드 등의 액정 폴리머, 폴리에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸, 폴리페닐렌술파이드 등의 폴리아릴렌술피드, 폴리아크릴로니트릴 등의 수지를 방사해서 얻어지는 섬유를 들 수 있다. 이들을 2종 이상 사용해도 된다.

[0053] 또한, 본 발명에 있어서는 스트랜드 강도가 1500MPa 이상의 유기 섬유를 사용한다. 스트랜드 강도가 1500MPa 미만의 유기 섬유를 사용하는 경우, 충격 시험에서의 유기 섬유의 파단이 일어나기 쉬워지고, 인발이 일어나기 어려워지기 때문에, 얻어지는 성형품의 내충격성은 불충분해진다. 3000MPa 이상이 보다 바람직하고, 5000MPa 이상이 더욱 바람직하다. 7000MPa 미만이 바람직하다. 스트랜드 강도가 7000MPa를 초과하면, 성형품이 충격을 받은 경우이어도, 실질적으로 섬유 파단이 일어나지 않기 때문에, 성형품의 충격 강도가 향상하는 경우는 없다.

[0054] 상기한 유기 섬유 중에서도, 스트랜드 강도가 1500MPa 이상의 유기 섬유로서는 예를 들면, 「방향족 폴리아미드, 아라미드 등의 폴리아미드계 수지, 폴리테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로에틸렌·프로펜 코폴리머, 에틸렌·테트라플루오로에틸렌 코폴리머 등의 불소 수지, 액정 폴리에스테르, 액정 폴리에스테르아미드 등의 액정 폴리머, 폴리에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸 등의 수지를 방사해서 얻어지는 섬유」가 열거된다.

[0055] 유기 섬유(B)의 단섬유 섬도는 0.1~10dtex가 바람직하다.

[0056] 본 발명에 있어서, 성형품에 있어서의 유기 섬유(B)의 함유량은 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B) 및 열가소성 수지(C)의 합계 100중량부에 대하여, 1~45중량부이다. 유기 섬유(B)의 함유량이 1중량부 미만인 경우, 성형품의 충격 강도가 저하한다. 유기 섬유(B)의 함유량은 3중량부 이상이 바람직하고, 5중량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 유기 섬유(B)의 함유량이 45중량부를 초과하는 경우, 섬유끼리의 엉킴이 증가하여 성형품 중에 있어서의 유기 섬유(B)의 분산성이 저하하고, 성형품의 충격 강도의 저하를 야기하는 경우가 많다. 유기 섬유(B)의 함유량은 20중량부 이하가 바람직하고, 10중량부 이하가 보다 바람직하다.

[0057] <기타 성분에 대해서>

[0058] 본 발명의 성형품은 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서, 상기 (A)~ (C)에 더해서 기타 성분을 포함해도 된다. 기타 성분의 예로서는 열경화성 수지, 탄소 섬유 이외의 무기 충전재, 난연제, 결정 핵제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 제진제, 항균제, 방충제, 방취제, 착색 방지제, 열안정제, 이형제, 대전방지제, 가소제, 윤활제, 착색제, 안료, 염료, 발포제, 제포제 또는 커플링제 등이 열거된다. 또한, 예를 들면 후술하는 성형 재료에 사용되는 성분(D)을 함유하고 있어도 된다.

[0059] <본 발명의 성형품 L_{co}/l_{no}에 대해서>

[0060] 본 발명의 성형품은 유기 섬유(B)의 임계 섬유 길이 L_{co}와 섬유 강화 열가소성 수지 성형품 중의 유기 섬유(B)의 수평균 섬유 길이 l_{no}의 비(L_{co}/l_{no})가 0.9 이상 2.0 이하이다. 상기 범위에 있으면 성형품이 충격을 받은 경우이어도, 유기 섬유의 파단보다 유기 섬유의 인발이 우선으로 일어나기 때문에, 섬유 인발에 따르는 충격 에너지 흡수가 커지고, 높은 굽힘 강도와 충격성을 갖는 성형품을 얻을 수 있다. (L_{co}/l_{no})가 0.9 미만에서는 유기 섬유의 파단이 우선으로 일어나고, 인발이 일어나기 어려워지기 때문에, 충격 강도가 낮아진다. 1.0 이상이 보다 바람직하고, 1.1 이상이 더욱 바람직하다. L_{co}가 작기 때문에, (L_{co}/l_{no})이 2.0을 초과하면, 유기 섬유(B)/열가소성 수지(C)의 접착성이 불충분해져 성형품의 굽힘 강도가 저하한다. 또는 유기 섬유의 섬유 길이 l_{no}가 작아져, 충격 강도가 저하한다. 1.4 이하가 보다 바람직하고, 1.2 이하가 더욱 바람직하다.

[0061] L_{co}/l_{no}를 상기 범위로 조정하는 수단으로서는 상기한 바와 같이 L_{co}를 조정, l_{no}를 조정하는 수단이 열거된다. 이하에 상세하게 설명한다.

[0062] 임계 섬유 길이(L_c)에 대해서

[0063] 여기서, 임계 섬유 길이란 섬유/매트릭스 수지 계면에 있어서, 파단이 일어나는 섬유의 최소 길이이고, 임계 섬유 길이 미만의 섬유 길이에서는 이론상 섬유파단은 일어나지 않는다. 이하, L_{cc}를 탄소 섬유(A)의 임계 섬유 길이, L_{co}를 유기 섬유(B)의 임계 섬유 길이를 말한다.

[0064] 탄소 섬유(A)의 임계 섬유 길이 L_{cc}는 2500㎛ 이하인 것이 바람직하다. 2500㎛ 이하이면 탄소 섬유(A)와 열가소성 수지(C)의 접착성이 충분하고, 성형품의 굽힘 강도가 향상하기 때문에 바람직하다. 1500㎛ 이하가 보다 바람직하다. 탄소 섬유(A)의 임계 섬유 길이 L_{cc} 500㎛ 이상에서 성형품의 충격 강도가 향상하기 때문에 바람직하다.

[0065] 유기 섬유(B)의 임계 섬유 길이(L_{co})는 3000㎛ 이상인 것이 바람직하다. 3000㎛ 이상이면 충격 시험에서의 섬유 파단보다 섬유 인발이 일어나기 쉬워지고, 성형품의 충격 강도가 향상하기 때문에 바람직하다. 유기 섬유(B)의 임계 섬유 길이 L_{co}는 5000㎛ 이상이 보다 바람직하고, 7000㎛ 이상이 더욱 바람직하다. 유기 섬유(B)의 임계 섬유 길이 L_{co}는 15000㎛ 이하에서는 성형품의 굽힘 강도가 향상하기 때문에 바람직하다.

[0066] 본 발명에 있어서는 탄소 섬유(A)의 임계 섬유 길이 L_{cc}와 유기 섬유(B)의 임계 섬유 길이 L_{co}의 비(L_{cc}/L_{co})가 0.1 이상 0.4 이하인 것이 바람직하다. (L_{cc}/L_{co})가 0.1 이상이면 성형품의 굽힘 강도가 향상하기 때문에 바람직하다. 0.3 이상이 보다 바람직하다. (L_{cc}/L_{co})가 0.4 이하이면 충격 강도가 향상하기 때문에, 바람직하다. 또한, 하기한 바와 같이, 임계 섬유 길이는 섬유/매트릭스 수지 계면에서의 전단 강도(τ)에 의해 변화되기 때문에, L_{cc}/L_{co}를 구하는 경우에는 탄소 섬유와 유기 섬유는 동일한 매트릭스 수지를 이용하여 계면 전단 강도를 측정하는 것이 바람직하다.

[0067] 다음에 임계 섬유 길이(L_c)의 산출 방법에 관하여 설명한다. 여기서 계면에 있어서의 전단 응력이 섬유 길이에 따라 일정하다고 하면, 임계 섬유 길이 L_c는 다음 식으로 나타내어진다.

[0068] $L_c=(\sigma f\times df)/2\tau$

[0069] 여기서, τ, σf 및 df는 각각 섬유/매트릭스 수지 계면에서의 계면 전단 강도, 단사 강도 및 섬유 직경을 나타낸다. 하기 각각에 대해서 상세하게 기재한다.

[0070] τ: 섬유/매트릭스 수지 계면에서의 전단 강도

[0071] 계면 전단 강도 τ는 섬유 표면과 매트릭스 수지 계면의 계면 전단 강도를 나타내고, 다음 방법에 의해 측정할 수 있다. 또한, 표면 처리제를 도포한 섬유를 사용하는 경우의 계면 전단 강도는 표면 처리제를 포함하는 섬유 표면과 매트릭스 수지 계면의 전단 강도를 말한다.

[0072] 우선, 히터 상에서 가열한 열가소성 수지의 상부로부터 섬유 단사를 하강시켜 섬유가 직선이 되도록 수지 중에 매립한다. 이 때, 직선 방향의 섬유 매립 깊이를 H로 한다. 수지에 섬유 단사를 매립한 수지를 상온까지 냉각한 후, 매립되어 있지 않은 섬유단을 인발 시험기에 고정하고, 섬유의 직선 방향 또한 섬유가 인발하는 방향으로 0.1~100㎛/초의 속도로 인발하고, 하중의 최대치 F를 구한다.

[0073] F를 이하의 식에 기초하여 매립 깊이 H 및 섬유 둘레 길이($\pi\cdot df$)로 나눔으로써 계면 전단 강도 τ를 구할 수 있다.

[0074] $\tau=F/(\pi\cdot df\cdot H)$

[0075] 여기서 π는 원주율을 나타내고, 섬유 직경 df(이하, 단섬유 직경이라고도 한다)는 인발 측정 전의 섬유를 광학 현미경(200~1000배)으로 관찰하고, 무작위로 선택한 3점 이상의 섬유 직경의 평균을 이용하여 산출할 수 있다.

[0076] 또한, 2종 이상의 섬유를 사용한 성형품에서는 각각의 섬유 성분에 대해서, Lc 및 τ를 구한 후, 이하의 식에 기초하여 산출할 수 있다.

[0077] $L_c=L_{c1}\cdot w_1+L_{c2}\cdot w_2+L_{c3}\cdot w_3\cdots$

[0078] $\tau=\tau_1\cdot w_1+\tau_2\cdot w_2+\tau_3\cdot w_3\cdots$

[0079] 여기서, L_{c1}, L_{c2}, $L_{c3}\cdots$ 및 w_1, w_2, $w_3\cdots$은 각각 1성분째의 L_c, 2성분째의 L_c, 3성분째의 $L_c\cdots$ 및 성형품 중에 있어서의 전 섬유의 중량을 1로 한 경우의 1성분째의 섬유 중량 비율, 2성분째의 섬유 중량 비율, 3성분째의 섬유중량 비율 …이다.

[0080] σf: 섬유의 단사 강도

[0081] 단사 강도는 단사의 단위 단면적당의 강도이고, 단사 강력을 섬유 단면적으로 나눈 값이다. 또한, 스트랜드 강도는 스트랜드의 강력을 스트랜드에 포함되는 섬유 단면적으로 나눈 값이기 때문에 본 발명에 있어서는 상기의 식에 있어서의 단사 강도 σf로서 스트랜드 강도를 사용할 수 있다.

[0082] 스트랜드 강도는 JIS-R-7608(2004)의 수지 함침 스트랜드 시험법에 준거하여 구할 수 있다. 수지 처방으로서는 셀록사이드(등록 상표)" 2021P(Daicel Corporation 제작)/3불화 붕소 모노에틸 아민(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제작)/아세톤=100/3/4(중량부)를 사용하고, 경화 조건으로서는 130℃, 30분을 사용한다. 또한, 섬유 단면적은 후술하는 df(섬유 직경)을 이용하여 산출할 수 있다.

[0083] df: 섬유 직경

[0084] 섬유 직경 df는 상기 기재한 바와 같이, 섬유를 광학 현미경(200~1000배)으로 관찰하고, 무작위로 선택한 3점 이상의 섬유 직경의 평균을 이용하여 산출할 수 있다.

[0085] L_c의 조정 방법

[0086] 상술한 바와 같이, 임계 섬유 길이(L_c)는 ($\sigma f\times df)/2\tau$에 의해 구할 수 있기 때문에, 계면 전단 강도(τ), 섬유의 단사 강도(σf), 섬유 직경(df)을 조정함으로써 임계 섬유 길이(L_c)를 조정할 수 있다. 이하, 각각에 대해서 설명한다.

[0087] 계면 전단 강도

[0088] 본 발명에 있어서의 유기 섬유(B)의 계면 전단 강도는 3.0MPa 이상 50MPa 이하이다. 계면 전단 강도가 3.0MPa 미만인 경우, 매트릭스 수지와 유기 섬유(B)의 접착성이 낮아지기 때문에, 성형품의 굽힘 강도가 저하한다. 3.3MPa 이상이 보다 바람직하고, 4.0MPa 이상이 더욱 바람직하다. 5.0MPa 이상이 더욱 바람직하다. 50MPa를 초과하는 경우, L_{co}가 작아지기 때문에, 성형품의 충격 강도에 열악하다. 계면 전단 강도는 30MPa 이하가 바람직하고, 10MPa 이하가 더욱 바람직하고, 6MPa이하가 보다 바람직하다.

[0089] 섬유/매트릭스 수지 계면의 계면 전단 강도는 상술한 방법에 의해 측정할 수 있다. 계면 전단 강도를 조정하는 방법으로서는 예를 들면, 섬유 표면에 부착되는, 표면 처리제의 양이나 종류를 조정하는 것이 열거된다.

[0090] 탄소 섬유의 표면 처리제(소위, 사이징제)는 상술한 것을 사용할 수 있다. 유기 섬유의 표면 처리제는 이하의 것이 예시된다. 또한, 탄소 섬유의 표면 처리제로서, 하기 유기 섬유의 표면 처리제로서 예시된 것을 사용할 수도 있지만, 탄소 섬유와 유기 섬유의 표면 처리제는 동일한 것을 사용해도 되고, 다른 것을 사용해도 된다.

[0091] 예를 들면, 유기 섬유의 표면 처리제로서, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리에틸렌글리콜, 폴리우레탄 등의 개질제를 사용함으로써 계면 전단 강도를 향상시키고, 굽힘 강도를 향상시킬 수 있다. 그 중에서도, 유기 섬유(B)와의 젖음성이 우수한 에폭시 수지가 바람직하고, 다관능 에폭시 수지가 보다 바람직하다.

[0092] 다관능 에폭시 수지로서는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지 등이 열거된다. 그 중에서도, 열가소성 수지(C)와의 접착성을 발휘하기 쉬운 지방족 에폭시 수지가 바람직하다. 지방족 에폭시 수지는 유연한 골격 때문에, 가교 밀도가 높아도 인성이 높은 구조가 되기 쉽다. 또한, 지방족 에폭시 수지는 섬유/열가소성 수지 사이에 존재시킨 경우, 유연하고 박리되기 어렵게 하기 때문에 성형품의 강도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0093] 다관능의 지방족 에폭시 수지로서는 예를 들면, 디글리시딜에테르 화합물, 폴리글리시딜에테르 화합물 등이 열거된다. 디글리시딜에테르 화합물로서는 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르류, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르류, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜디글리시딜에테르류, 폴리알킬렌글리콜디글리시딜에테르류 등이 열거된다. 또한, 폴리글리시딜에테르 화합물로서는 글리세롤폴리글리시딜에테르, 디글리세롤폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르류, 소르비톨폴리글리시딜에테르류, 아라비톨폴리글리시딜에테르류, 트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르류, 트리메틸올프로판글리시딜에테르류, 펜타에리스리톨폴리글리시딜에테르류, 지방족 다가 알콜의 폴리글리시딜에테르류 등이 열거된다.

[0094] 상기 지방족 에폭시 수지 중에서도, 3관능 이상의 지방족 에폭시 수지가 바람직하고, 반응성이 높은 글리시딜기를 3개 이상 갖는 지방족의 폴리글리시딜에테르 화합물이 보다 바람직하다. 지방족의 폴리글리시딜에테르 화합물은 유연성, 가교밀도, 열가소성 수지(C)와의 상용성의 밸런스가 좋고, 접착성을 보다 향상시킬 수 있다. 이 중에서도, 글리세롤폴리글리시딜에테르, 디글리세롤폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르류, 폴리에틸렌글리콜글리시딜에테르류, 폴리프로필렌글리콜글리시딜에테르류가 더욱 바람직하다.

[0095] 실리콘 유제 등의 개질제를 사용함으로써 L_c가 증대하고, 성형품의 충격 강도를 향상시킬 수 있다.

[0096] 또한, 폴리에스테르, 유화제 또는 계면활성제 등을 이용하여도 되고, 상기 이들을 2종 이상 사용해도 된다. 표면 처리제는 수용성 또는 수분산성인 것이 바람직하다.

[0097] 상기 표면처리제의 부착량은 유기 섬유 100중량부에 대하여 0.1중량부 이상, 5.0중량부 이하가 바람직하다. 0.1중량부 이상이면 성형품 중에서의 유기 섬유의 분산성이 향상하기 때문에, 충격 강도, 굽힘 강도가 향상한다. 0.3중량부 이상이 바람직하고, 0.5중량부 이상이 더욱 바람직하다. 과잉으로 표면 처리제가 부착된 경우에도 유기 섬유의 분산을 저해하기 때문에, 5.0중량부 이하이면 성형품 중에서의 유기 섬유의 분산성이 향상하기 때문에, 굽힘 강도가 향상한다. 3.0중량부 이하가 바람직하고, 1.5중량부 이하가 더욱 바람직하다.

[0098] 또한, 탄소 섬유(A)의 계면 전단 강도는 5MPa 이상이 바람직하다. 계면 전단 강도가 5MPa 이상인 경우, 탄소 섬유(A)와 열가소성 수지(C)의 접착성이 높게 되어 성형품의 굽힘 강도가 향상한다. 6MPa 이상이 보다 바람직하고, 10MPa 이상이 더욱 바람직하다. 탄소 섬유(A)의 계면 전단 강도가 50MPa 이하에서는 성형품의 충격 강도가 향상하기 때문에 바람직하다. 30MPa 이하가 보다 바람직하다.

[0099] 탄소 섬유(A)의 계면 전단 강도의 측정 방법은 유기 섬유(B)의 측정 방법을 사용할 수 있다. 또한, 탄소 섬유

(A)의 계면 전단 강도의 조정 방법으로서는 사이징제의 양이나 종류를 조정하는 것이 열거된다.

[0100] 또한, 계면 전단 강도는 섬유와 매트릭스 수지 계면의 접착 강도의 지표이기 때문에, 매트릭스 수지의 변성도 및 그 변성도에 따른 유기 섬유의 선택에 의해서도 조정할 수 있다.

[0101] 아라미드 섬유, 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸 섬유 등의 저접착 섬유에서는 성형품의 굽힘 강도를 향상시키기 위해서, 폴리올레핀 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지 등의 고접착 수지가 충격 강도 및 굽힘 강도향상의 관점으로부터 바람직하다. 그 중에서도, 폴리프로필렌 수지 및/또는 폴리에스테르 수지가 바람직하다. 특히, 매트릭스 수지로서, 폴리올레핀 수지 중에서도 폴리프로필렌 수지를 사용하는 경우에는 무변성 폴리프로필렌 수지이어도 변성 폴리프로필렌 수지이어도 되지만, 계면 전단 강도 향상을 위해서는 무변성 폴리프로필렌 수지와 변성 폴리프로필렌 수지를 함께 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 아라미드 섬유, 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸 섬유 등의 저접착 섬유에서는 계면 전단 강도 향상을 위해 무변성 폴리프로필렌 수지와 변성 폴리프로필렌 수지의 중량비가 99/1~90/10이 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 97/3~95/5, 더 바람직하게는 97/3~96/4이다.

[0102] 한편, 액정 폴리에스테르(LCP) 섬유 등의 고접착 섬유에서는 폴리올레핀 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리아릴술폰 수지, 폴리아릴케톤 수지, 폴리아릴렌에테르 수지, 폴리아릴렌술피드 수지, 폴리아릴에테르케톤 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리아릴렌술파이드술폰 수지 등의 저접착 수지가 충격 강도 및 굽힘 강도 향상의 관점으로부터 바람직하다. 그 중에서도, 폴리올레핀 수지 및/또는 폴리아릴렌술피드 수지가 바람직하다. 특히, 매트릭스 수지로서, 폴리올레핀 수지 중에서도, 폴리프로필렌 수지를 사용하는 경우에는 무변성 폴리프로필렌 수지이어도 변성 폴리프로필렌 수지이어도 되지만, 계면 전단 강도 향상을 위해서는 무변성 폴리프로필렌 수지와 변성 폴리프로필렌 수지를 함께 사용하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 무변성 폴리프로필렌 수지와 변성 폴리프로필렌 수지의 중량비가 100/0~97/3이 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 충격 강도와 굽힘 강도의 밸런스로부터, 100/0~99/1이 보다 바람직하다.

[0103] 단사 강도, 섬유 직경, 단사 강력

[0104] 단사 강도는 단사의 단위 단면적당의 강도이고, 단사 강력을 섬유 단면적으로 나눈 값이고, 섬유종에 의한다.

[0105] 본 발명에 있어서, 유기 섬유(B)의 단사 강력은 50cN 이상이다. 유기 섬유(B)의 단사 강력이 50cN 미만인 경우, (L_{co}/l_{no})이 작고, 또한 충격 시험에서의 섬유 파단보다 섬유 인발이 일어나기 어렵고, 충격 강도가 향상하기 어렵다. 70cN 이상이 바람직하고, 120cN 이상이 더욱 바람직하다. 특히 상한은 없지만, 250cN 이하가 바람직하다.

[0106] 단사 강력 50cN 이상을 충족시키는 섬유로서는 액정 폴리에스테르 섬유, 아라미드 섬유 및 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸 섬유로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0107] 본 발명에 있어서의 스트랜드 강도 1500MPa 이상의 유기 섬유로서 예시되는 액정 폴리에스테르 섬유에서는 섬유 직경은 6㎛ 이상 1000㎛ 이하인 것이 바람직하다. 6㎛ 이상에서는 임계 섬유 길이(L_{co})가 증대하고, 충격 강도가 향상하기 때문에 바람직하다. 10㎛ 이상이 더욱 바람직하다. 1000㎛ 이하에서는 성형 시의 유동성이 향상하고, 성형성이 양호해지기 때문에 바람직하다.

[0108] l_n에 대해서

[0109] 여기서, 본 발명에 있어서의 「수평균 섬유 길이(l_n)」란 수평균 분자량의 산출 방법을 섬유 길이의 산출에 적용하고, 하기 식으로부터 산출되는 평균 섬유 길이를 나타낸다. 단, 하기의 식은 탄소 섬유(A)나 유기 섬유(B)의 섬유 직경 및 밀도가 일정한 경우에 적용된다.

[0110] 수평균 섬유 길이=Σ(Mi)/(N)

[0111] Mi: 섬유 길이(mm)

[0112] N: 섬유의 개수.

[0113] 상기 수평균 섬유 길이의 측정은 다음 방법에 의해 행할 수 있다. ISO형 덤벨 시험편을 200~300℃로 설정한 핫스테이지 상에 유리판 사이에 끼운 상태에서 가열하고, 필름 형상으로 해서 균일 분산시킨다. 섬유가 균일 분산한 필름을, 광학현미경(50~200배)으로 관찰한다. 무작위로 선택한 1000개의 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 섬유 길이를 계측하고, 상기 식으로부터 탄소 섬유(A)의 수평균 섬유 길이 및 유기 섬유(B)의 수평균 섬유 길이를 산출한다.

[0114] 본 발명에서는 탄소 섬유(A)의 수평균 섬유 길이 l_{nc}는 100㎛ 이상인 것이 바람직하다. 100㎛ 이상이면 성형품의 탄성률이 향상하고, 굽힘 강도가 향상하기 때문에 바람직하다. 200㎛ 이상인 것이 보다 바람직하고, 500㎛ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 하한은 특별히 없지만, 50㎛ 이하에서 굽힘 강도가 포화할 가능성이 있다.

[0115] 본 발명에서는 유기 섬유(B)의 수평균 섬유 길이 l_{no}는 2000㎛ 이상 15000㎛ 이하인 것이 바람직하다. 2000㎛ 이상이면 (L_{co}/l_{no})가 향상하고, 충격 강도가 향상하기 때문에 바람직하다. 3000㎛ 이상인 것이 보다 바람직하고, 5000㎛ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 6000㎛ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 15000㎛ 이하이면 성형 시의 유동성이 향상하고, 성형성이 양호해지고, 또한 충격 강도가 향상하기 때문에 바람직하다.

[0116] 또한, 성형품 중에 있어서의 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 수평균 섬유 길이는 예를 들면, 성형 조건, 성형 재료의 길이 등에 의해 조정할 수 있다. 이러한 성형 조건으로서는 예를 들면, 사출 성형의 경우, 배압이나 보압력 등의 압력 조건, 사출 시간이나 보압 시간 등의 시간 조건, 실린더 온도나 금형 온도 등의 온도 조건 등이 열거된다. 구체적으로는 배압 등의 압력 조건을 증가시킴으로써 실린더 내에서의 전단력을 높일 수 있기 때문에 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 수평균 섬유 길이를 짧게 할 수 있다. 또한, 사출 시간을 짧게 하는 경우라도 사출 시의 전단력을 높게 할 수 있고, 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 수평균 섬유 길이를 짧게 할 수 있다. 또한, 실린더 온도나 금형 온도 등의 온도를 내림으로써 유동하는 수지 점도를 높일 수 있어 전단력을 높일 수 있기 때문에, 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 평균 섬유 길이를 짧게 할 수 있다. 구체적인 사출 성형의 조건으로서는 특별히 규정은 없지만, 예를 들면, 사출 시간:0.5초~10초, 보다 바람직하게는 2초~10초, 배압:0.1MPa~10MPa, 보다 바람직하게는 2MPa~8MPa, 보압력:1MPa~50MPa, 보다 바람직하게는 1MPa~30MPa, 보압 시간:1초~20초, 보다 바람직하게는 5초~20초, 실린더 온도:200℃~320℃, 금형 온도:20℃~100℃의 조건이 바람직하다. 여기서, 실린더 온도란 사출 성형기의 성형 재료를 가열 용융하는 부분의 온도를 나타내고, 금형 온도란 소정의 형상으로 하기 위한 수지를 주입하는 금형의 온도를 나타낸다. 이들의 조건, 특히 사출 시간, 배압 및 금형 온도를 적당하게 선택함으로써, 성형품 중의 탄소 섬유 및 유기 섬유의 섬유 길이를 용이하게 조정할 수 있다.

[0117] 또한, 성형 재료의 길이가 길면 이러한 성형 재료를 이용하여 성형품을 성형하면, 성형품 중에 잔존하는 탄소 섬유 및 유기 섬유의 섬유 길이도 길어지기 때문에 성형품 중에 있어서의 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 수평균 섬유 길이가 길어진다.

[0118] 성형 재료의 길이로서는 3㎜ 이상 30㎜ 이하가 바람직하다. 3㎜ 이상인 경우, 성형품 중에 잔존하는 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 섬유 길이가 길어지고, 충격 강도가 향상하기 때문에 바람직하다. 7㎜ 이상이 더욱 바람직하다. 30㎜ 이하인 경우, 성형 시에 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 분산이 양호해지고, 충격 강도가 향상하기 때문에 바람직하다.

[0119] 본 발명에 있어서는 상기한 바와 같이 조건을 적당하게 변경함으로써, 성형품 중에 있어서의 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 수평균 섬유 길이를 소망의 범위로 할 수 있다.

[0120] 본 발명에 있어서의 성형품을 얻기 위해서, 예를 들면 하기하는 성형 재료를 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서 「성형 재료」란 성형품을 사출 성형 등으로 성형할 때에 사용하는 원료재를 의미한다.

[0121] 본 발명의 성형 재료는 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B), 열가소성 수지(C)에 더해서 성형품의 섬유 분산을 양호하게 하기 위해서 성분(D)를 포함해도 좋다. 성형 재료에 있어서의 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B) 및 열가소성 수지(C)는 상술한 것을 사용할 수 있다.

[0122] 성분(D)는 저분자량인 경우가 많고, 상온에 있어서는 통상, 비교적 부서지기 쉬워 파쇄하기 쉬운 고체나 액체인 경우가 많다. 성분(D)은 저분자량이기 때문에, 고유동성이고, 탄소 섬유(A)와 유기 섬유(B)의 열가소성 수지(C) 내로의 분산 효과를 높일 수 있다. 성분(D)로서는 에폭시 수지, 페놀 수지, 테르펜 수지, 환상 폴리아릴렌술파이드 수지 등이 열거된다. 이들을 2종 이상 함유해도 좋다. 성분(D)로서는 열가소성 수지(C)와의 친화성이 높은 것이 바람직하다. 열가소성 수지(C)와의 친화성의 높은 성분(D)을 선택함으로써, 성형 재료의 제조 시나 성형 시에 열가소성 수지(C)와 효율적으로 상용하기 때문에, 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 분산성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0123] 성분(D)는 열가소성 수지(C)와의 조합에 따라 적당하게 선택된다. 예를 들면, 성형 온도가 150℃~270℃의 범위이면, 테르펜 수지가 적합하게 사용된다. 성형 온도가 270℃~320℃의 범위이면, 에폭시 수지, 페놀 수지, 환상 폴리아릴렌술파이드 수지가 적합하게 사용된다. 구체적으로는 열가소성 수지(C)가 폴리프로필렌 수지인 경우에

는 성분(D)은 테르펜 수지가 바람직하다. 열가소성 수지(C)가 폴리카보네이트 수지나 폴리아릴렌술파이드 수지인 경우는, 성분(D)는 에폭시 수지, 페놀수지, 환상 폴리아릴렌술파이드 수지가 바람직하다. 열가소성 수지(C)가 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지인 경우는, 성분(D)는 테르펜 페놀 수지가 바람직하다.

[0124] 성분(D)의 200℃에 있어서의 용융 점도는 0.01~10Pa·s가 바람직하다. 200℃에 있어서의 용융 점도가 0.01Pa·s 이상이면, 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 내부에 함침된 성분(D)의 응집을 막을 수 있어 성분(D)를 균일하게 부착할 수 있다. 이 때문에 본 발명의 성형 재료를 성형할 때, 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 분산성을 보다 향상시킬 수 있다. 용융 점도는 0.05Pa·s 이상이 보다 바람직하고, 0.1Pa·s 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 200℃에 있어서의 용융 점도가 10Pa·s 이하이면, 성분(D)의 함침 속도가 상승하기 때문에, 성분(D)를 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)를 균일하게 부착할 수 있는 용융 점도는 5Pa·s 이하가 바람직하고, 2Pa·s 이하가 보다 바람직하다. 여기서, 열가소성 수지(C) 및 성분(D)의 200℃에 있어서의 용융 점도는 40㎜의 패럴렐 플레이트를 이용하여, 0.5Hz에서, 점탄성 측정기에 의해 측정할 수 있다.

[0125] 또한, 본 발명의 성형 재료를 제조함에 잇어서는 후술한 바와 같이, 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)에 성분(D)을 부착시켜 일단, 복합 섬유속(E)을 얻는 것이 바람직하지만, 성분(D)을 공급할 때의 용융 온도(용융 버스 내의 온도)는 100~300℃가 바람직하다. 그래서, 성분(D)의 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)로의 함침성의 지표로서, 성분(D)의 200℃에 있어서의 용융 점도에 착안했다. 200℃에 있어서의 용융 점도가 상기의 바람직한 범위이면, 이러한 바람직한 용융 온도 범위에 있어서, 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)로의 함침성이 우수하기 때문에, 성형품에 있어서의 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 분산성을 보다 향상시켜, 성형품의 역학 특성, 특히 충격 강도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0126] 성분(D)의 수평균 분자량은 200~50,000이 바람직하다. 수평균 분자량이 200이상이면, 성형품의 역학 특성, 특히 충격 강도를 보다 향상시킬 수 있다. 수평균 분자량은 1,000 이상이 보다 바람직하다. 또한, 수평균 분자량이 50,000 이하이면, 성분(D)의 점도가 적절하게 낮은 점으로부터, 성형품 중에 포함되는 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)로의 함침성이 우수하고, 성형품 중에 있어서의 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 분산성을 보다 향상시킬 수 있다. 수평균 분자량은 3,000 이하가 보다 바람직하다. 또한, 이러한 화합물의 수평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정할 수 있다.

[0127] 성분(D)는 성형 온도에 있어서의 10℃/분 승온(공기 중)에 있어서의 가열 감량이 5중량% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 3중량% 이하이다. 이러한 가열 감량이 5중량% 이하인 경우, 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)로 함침했을 때에 분해 가스의 발생을 억제할 수 있어 성형했을 때에 보이드의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 특히 고온에 있어서의 성형에 있어서, 발생 가스를 억제할 수 있다.

[0128] 또한, 본 발명에 있어서의 가열 감량이란 가열 전의 성분(D)의 중량을 100%로 하고, 상기 가열 조건에 있어서의 가열 전후에서의 성분(D)의 중량 감량률을 나타내고, 하기 식에 의해 구할 수 있다. 가열 전후의 중량은 백금 샘플판을 이용하여, 공기 분위기 하, 승온 속도 10℃/분의 조건으로, 성형 온도에 있어서의 중량을 열중량 분석(TGA)에 의해 측정함으로써 구할 수 있다.

[0129] 가열 감량[중량%]={(가열 전 중량-가열 후 중량)/가열 전 중량}×100.

[0130] 또한, 성분(D)의 200℃에 있어서의 2시간 가열 후의 용융 점도 변화율은 2% 이하인 것이 바람직하다. 용융 점도 변화율을 2% 이하로 함으로써 장시간에 걸쳐 복합 섬유속(E)을 제조하는 경우에 있어서도, 부착 불균일 등을 억제하고, 복합 섬유속(E)을 안정하게 제조할 수 있다. 용융 점도 변화율은 1.5% 이하가 보다 바람직하고, 1.3% 이하가 더욱 바람직하다.

[0131] 여기서, 성분(D)의 용융 점도 변화율은 다음 방법에 의해 구할 수 있다. 우선, 40㎜의 패럴렐 플레이트를 이용하여, 0.5Hz로, 점탄성 측정기에 의해 200℃에 있어서의 용융 점도를 측정한다. 또한 성분(D)를 200℃의 열풍 건조기에 2시간 정치한 후, 마찬가지로 200℃에 있어서의 용융 점도를 측정하고, 하기 식에 의해 점도 변화율을 산출한다.

[0132] 용융 점도 변화율[%]={|(200℃로 2시간 가열 전의 200℃에 있어서의 용융 점도-200℃로 2시간 가열 후의 200℃에 있어서의 용융 점도)|/(200℃로 2시간 가열 전의 200℃에 있어서의 용융 점도)}×100.

[0133] 본 발명에 있어서, 성분(D)으로서 바람직하게 사용되는 에폭시 수지란 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물로서, 실질적으로 경화제가 포함되어 있지 않고, 가열해도, 소위 3차원 가교에 의한 경화를 하지 않는 것을 말한다. 에폭시 수지는 에폭시기를 가짐으로써, 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)와 상호 작용하기 쉬워진다. 그 때문에 함침 시에 복합 섬유속(E)을 구성하는 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)와 융합되기 쉽다. 또한, 성형 가공 시의 탄

소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 분산성이 보다 향상한다.

[0134] 여기서, 성분(D)으로서 바람직하게 사용되는 에폭시 수지로서는 예를 들면, 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지가 열거된다. 이들을 2종 이상 사용해도 된다.

[0135] 글리시딜에테르형 에폭시 수지로서는 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지, 할로겐화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 레조르시놀형 에폭시 수지, 수첨 비스페놀 A형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 에테르 결합을 갖는 지방족 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 비페닐 아랄킬형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 등이 열거된다.

[0136] 글리시딜 에스테르형 에폭시 수지로서는 예를 들면, 헥사히드로프탈산 글리시딜에스테르, 다이머산 디글리시딜에스테르 등이 열거된다.

[0137] 글리시딜아민형 에폭시 수지로서는 예를 들면, 트리글리시딜이소시아누레이트, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 테트라글리시딜메타크실렌디아민, 아미노페놀형 에폭시 수지 등이 열거된다.

[0138] 지환식 에폭시 수지로서는 예를 들면, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸카르복실레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸카르복실레이트 등이 열거된다.

[0139] 그 중에서도, 점도와 내열성의 밸런스가 우수하기 때문에, 글리시딜에테르형 에폭시 수지가 바람직하고, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지가 보다 바람직하다.

[0140] 또한, 성분(D)로서 사용되는 에폭시 수지의 수평균 분자량은 200~5000인 것이 바람직하다. 에폭시 수지의 수평균 분자량이 200 이상이면, 성형품의 역학 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 800 이상이 보다 바람직하고, 1000 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 에폭시 수지의 수평균 분자량이 5000 이하이면, 복합 섬유속(E)을 구성하는 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)로의 함침성이 우수하고, 성형품에 있어서의 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 분산성을 보다 향상시킬 수 있다. 수평균 분자량은 4000 이하가 보다 바람직하고, 3000 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 에폭시 수지의 수평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정할 수 있다.

[0141] 또한, 테르펜 수지로서는 예를 들면, 유기 용매 중에서 프리델크라프츠(Friedel-Crafts)형 촉매 존재 하, 테르펜 단량체를 필요에 따라서, 방향족 단량체 등과 중합해서 얻어지는 중합체 또는 공중합체 등이 열거된다.

[0142] 테르펜 단량체로서는 예를 들면, α-피넨, β-피넨, 디펜텐, d-리모넨, 미르센, 알로오시멘, 오시멘, α-펠란드렌, α-테르피넨, γ-테르피넨, 테르피놀렌, 1,8-시네올, 1,4-시네올, α-테르피네올, β-테르피네올, γ-테르피네올, 사비넨, 파라멘타디엔류, 카렌류 등이 열거된다. 또한, 방향족 단량체로서는 예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌 등이 열거된다. 그 중에서도, α-피넨, β-피넨, 디펜텐, d-리모넨이 열가소성 수지(C)와의 상용성이 뛰어나기 때문에 바람직하고, 또한, 이들의 테르펜 단량체의 단독 중합체가 보다 바람직하다.

[0143] 또한, 이들 테르펜 수지를 수소 첨가 처리해서 얻어지는 수소화 테르펜 수지나, 테르펜 단량체와 페놀류를, 촉매 존재 하에서 반응시켜서 얻어지는 테르펜 페놀수지를 사용할 수도 있다. 여기서, 페놀류로서는 페놀의 벤젠환 상에 알킬기, 할로겐 원자 및 수산기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 치환기를 1~3개 갖는 것이 바람직하게 사용된다. 그 구체예로서는 크레졸, 크실레놀, 에틸페놀, 부틸페놀, t-부틸페놀, 노닐페놀, 3,4,5-트리메틸페놀, 클로로페놀, 브로모페놀, 클로로크레졸, 히드로퀴논, 레조르시놀, 오르시놀 등이 열거된다. 이들을 2종 이상 사용해도 된다. 이들 중에서도, 페놀 및 크레졸이 바람직하다. 이들 중에서도, 수소화 테르펜 수지가 열가소성 수지(C), 특히 폴리프로필렌 수지와의 상용성에 보다 우수하기 때문에 바람직하다.

[0144] 또한, 테르펜 수지의 유리 전이 온도는 특별하게 한정되지 않지만, 30~100℃인 것이 바람직하다. 유리 전이 온도가 30℃ 이상이면 성형 가공 시에 성분(D)의 취급성이 우수하다. 또한, 유리 전이 온도가 100℃ 이하이면 성형 가공 시의 성분(D)의 유동성을 적절하게 억제하고, 성형성을 향상시킬 수 있다.

[0145] 또한, 테르펜 수지의 수평균 분자량은 200~5000인 것이 바람직하다. 수평균 분자량이 200 이상이면, 성형품의 역학 특성, 특히 충격 강도를 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 수평균 분자량이 5000 이하이면, 테르펜 수지의 점도가 적절하게 낮은 점으로부터 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 함침성이 우수하고, 성형품 중에 있어서의 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 분산성을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 테르펜 수지의 수평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정할 수 있다.

[0146] 본 발명의 성형 재료에 있어서의 성분(D)의 함유량은 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B), 열가소성 수지(C) 및 성분(D)의 합계 100중량부에 대하여, 1~20중량부가 바람직하다. 성분(D)의 함유량이 1중량부 이상이면, 성형품 제조시에 있어서의 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 유동성이 보다 향상하고, 분산성이 보다 향상한다. 성분(D)의 함유량은 2중량부 이상이 바람직하고, 4중량부 이상이 바람직하고, 7중량부 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 성분(D)의 함유량이 20중량부 이하이면, 성형품의 굽힘 강도, 인장 강도 및 충격 강도를 보다 향상시킬 수 있다. 15중량부 이하가 바람직하고, 12중량부 이하가 보다 바람직하고, 10중량부 이하가 더욱 바람직하다.

[0147] 본 발명의 성형 재료는 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B)가 축방향에 거의 평행하게 정렬되어 있고, 또한 상기 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B)의 길이와 성형 재료의 길이가 실질적으로 동일한 것이 바람직하다. 섬유속의 길이가 성형 재료의 길이와 실질적으로 동일함으로써, 그것을 이용하여 제조하는 성형품에 있어서의 탄소 섬유(A)와 유기 섬유(B)의 섬유 길이를 제어하기 쉽다. 보다 구체적으로는 하기하는 성형 조건을 변경함으로써, 상기 성형 재료를 이용하여 제조하는 성형품 중에 있어서의 탄소 섬유(A)와 유기 섬유(B)의 섬유 길이를 제어하기 쉬워, 보다 뛰어난 역학 특성의 성형품을 얻을 수 있다.

[0148] 이어서, 본 발명의 성형 재료의 제조 방법에 관하여 설명한다. 본 발명의 성형 재료는 예를 들면, 다음의 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0149] 우선, 탄소 섬유(A)의 로빙 및 유기 섬유(B)의 로빙을 섬유 길이 방향에 대하여 병렬로 합사하고, 탄소 섬유(A)와 유기 섬유(B)를 갖는 섬유속을 제작한다. 이어서, 용융된 성분(D)을 상기 섬유속에 함침시켜서 복합 섬유속(E)을 제작한다. 또한, 용융된 열가소성 수지(C)를 포함하는 조성물로 채워진 함침 다이에 복합 섬유속(E)을 안내하고, 열가소성 수지(C)를 포함하는 조성물을 복합 섬유속(E)의 외측에 피복시켜, 노즐을 통하여 인발한다. 냉각 고화 후에 소정의 길이로 펠레타이즈하여 성형 재료를 얻는 방법이 열거된다(형태 I). 열가소성 수지(C)는 적어도 복합 섬유속(E)의 외측에 포함되어 있으면, 섬유속 중에 함침되어 있어도 된다.

[0150] 또한, 상기 방법에 의해 제작한 복합 섬유속(E)을, 열가소성 수지(C)를 포함하는 조성물로 피복한 성형 재료와, 열가소성 수지(C)를 포함하는 펠릿(탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)를 포함하지 않는 펠릿)을 펠릿 블렌드하여 성형 재료 혼합물을 얻어도 좋다(형태 II). 이 경우, 성형품 중에 있어서의 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B)의 함유량을 용이하게 조정할 수 있다. 또한, 탄소 섬유(A)를 열가소성 수지(C)를 포함하는 조성물로 피복한 성형 재료와 유기 섬유(B)를, 열가소성 수지(C)를 포함하는 조성물로 피복한 성형 재료를, 펠릿 블렌드해서 성형 재료 혼합물을 얻어도 좋다(형태 III). 성분(D)는 탄소 섬유(A) 및/또는 유기 섬유(B)에 함침시키는 것이 바람직하다. 또한, 성분(D)는 탄소 섬유(A)에 후술하는 성분(G)을 유기 섬유(B)에 함침시키는 것이 보다 바람직하다. 여기서, 펠릿 블렌드란 용융 혼련과는 달리, 복수의 재료를 수지 성분이 용융하지 않는 온도에서 교반·혼합하고, 실질적으로 균일한 상태로 하는 것을 나타내고, 주로 사출 성형이나 압출 성형 등, 펠릿 형상의 성형 재료를 사용하는 경우에 바람직하게 사용된다.

[0151] 형태 III의 성형 재료 혼합물에 대해서, 더욱 상세하게 설명한다. 성형 재료 혼합물로서는 적어도 열가소성 수지(C), 탄소 섬유(A) 및 성분(D)을 포함하는 탄소 섬유 강화 열가소성 수지 성형 재료(X)(「탄소 섬유 강화 성형 재료(X)」라고 하는 경우가 있다)와, 적어도 열가소성 수지(F), 유기 섬유(B) 및 성분(G)(「성분(G)」라고 하는 경우가 있다)을 포함하는 유기 섬유 강화 열가소성 수지 성형 재료(Y) (「유기 섬유 강화 성형 재료(Y)」라고 하는 경우가 있다)로 나누어서 준비하고, 이들을 펠릿 블렌드하는 것이 바람직하다. 탄소 섬유 강화 성형 재료(X)는 탄소 섬유(A)에 성분(D)을 함침시켜 이루어지는 복합 섬유속(H)을 포함하고, 복합 섬유속(H)의 외측에 열가소성 수지(C)를 포함하는 구성을 갖는 것이 바람직하다. 탄소 섬유(A)의 길이와 탄소 섬유 강화 성형 재료의 길이가 실질적으로 같은 것이 바람직하다. 탄소 섬유(A)는 탄소 섬유 강화 성형 재료(X)의 축심 방향으로 거의 평행하게 배열되어 있는 것이 바람직하다. 탄소 섬유 강화 성형 재료(X)의 길이는 3㎜이상이 바람직하고, 7㎜ 이상이 더욱 바람직하다. 30㎜ 이하가 바람직하다. 또한, 유기 섬유 강화 성형 재료(Y)는 유기 섬유(B)에 성분(G)을 함침시켜서 이루어지는 복합 섬유속(I)을 포함하고, 복합 섬유속(I)의 외측에 열가소성 수지(F)를 포함하는 구성을 갖는 것이 바람직하다. 유기 섬유(B)의 길이와 유기 섬유 강화 성형 재료의 길이가 실질적으로 같은 것이 바람직하다. 유기 섬유(B)는 유기 섬유 강화 성형 재료(Y)의 축심 방향으로 거의 평행하게 배열되어 있는 것이 바람직하다. 유기 섬유 강화 성형 재료(Y)의 길이는 3㎜ 이상이 바람직하고, 7㎜ 이상이 더욱 바람직하다. 30㎜ 이하가 바람직하다. 또한, 성분(G)은 앞에서 설명한 성분(D)에 있어서 예시한 화합물을 사용할 수 있고, 성분(D)과 성분(G)는 동일한 화합물이어도, 다른 화합물이어도 된다. 열가소성 수지(F)는 앞에서 설명한 열가소성 수지(C)에 있어서 예시한 수지를 사용할 수 있고, 열가소성 수지(C)와 열가소성 수지(F)는 동일한 화합물이어도 다른 화합물이어도 된다.

[0152] 탄소 섬유 강화 성형 재료(X)는 탄소 섬유(A), 열가소성 수지(C) 및 성분(D)의 합계 100중량부에 대하여, 탄소 섬유(A)를 5~45중량부, 열가소성 수지(C)를 10~94중량부, 성분(D)을 1~20중량부 포함하는 것이 바람직하다. 유기 섬유 강화 성형 재료(Y)는 유기 섬유(B), 열가소성 수지(F) 및 성분(G)의 합계 100중량부에 대하여, 유기 섬유(B)를 1~45중량부, 열가소성 수지(F)를 10~98중량부, 성분(G)을 1~20중량부 포함하는 것이 바람직하다.

[0153] 탄소 섬유 강화 성형 재료(X)와 유기 섬유 강화 성형 재료(Y)의 합계 100중량부에 대하여, 탄소 섬유 강화 성형 재료(X)를 50~80중량부, 유기 섬유 강화 성형 재료(Y)를 20~50중량부 배합하는 것이 바람직하다. 즉, 탄소 섬유 강화 성형 재료(X)와 유기 섬유 강화 성형 재료(Y)를 펠릿 블렌드(혼합물)로 하는 경우는, 혼합물 전체로서, 탄소 섬유(A), 유기 섬유(B), 열가소성 수지(C) 및 성분(D)의 합계100중량부에 대하여, 탄소 섬유(A)가 5~45중량부, 유기 섬유(B)가 1~45중량부, 열가소성 수지(C)를 10~93중량부 및 성분(D)를 1~20중량부가 되도록 조제하는 것이 바람직하고, 또한, 이러한 비율을 산출함에 있어서는 열가소성 수지(F)로서 사용하는 열가소성 수지를 열가소성 수지(C)로서 사용하고, 성분(G)으로서 성분(D)에 상당하는 것을 사용하는 경우에는 그 성분(G)을 성분(D)로서 사용한다.

[0154] 다음에 본 발명의 성형품의 제조 방법에 관하여 설명한다. 상술의 본 발명의 성형 재료를 이용하여 성형함으로써, 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)의 분산성이 우수하고, 굽힘 강도, 충격 강도가 우수한 성형품을 얻을 수 있다. 성형 방법으로서는 금형을 사용한 성형 방법이 바람직하고, 사출 성형, 압출 성형, 프레스 성형 등, 여러가지 성형 방법을 사용할 수 있다. 특히, 사출 성형기를 사용한 성형 방법에 의해, 연속적으로 안정한 성형품을 얻을 수 있다. 사출 성형의 조건으로서는 특별히 규정은 없지만, 예를 들면 사출 시간: 0.5초~10초, 보다 바람직하게는 2초~10초, 배압: 0.1MPa~10MPa, 보다 바람직하게는 2MPa~8MPa, 보압력: 1MPa~50MPa, 보다 바람직하게는 1MPa~30MPa, 보압 시간: 1초~20초, 보다 바람직하게는 5초~20초, 실린더 온도: 200℃~320℃, 금형 온도: 20℃~100℃의 조건이 바람직하다. 여기서, 실린더 온도란 사출 성형기의 성형 재료를 가열 용융하는 부분의 온도를 나타내고, 금형 온도란 소정의 형상으로 하기 위한 수지를 주입하는 금형의 온도를 나타낸다. 이들의 조건, 특히 사출 시간, 배압 및 금형 온도를 적당하게 선택함으로써, 성형품 중의 탄소 섬유 및 유기 섬유의 섬유 길이를 용이하게 조정할 수 있다.

[0155] 본 발명의 성형품은 역학 특성, 특히 굽힘 강도나 충격 강도가 우수하다. 보다 구체적으로는 본 발명의 성형품의 바람직한 굽힘 강도로서는 140MPa 이상 300MPa 이하가 바람직하다. 굽힘 강도가 140MPa 이상이면 성형품의 내구성을 향상시킬 수 있다. 150MPa 이상이 보다 바람직하고, 160MPa 이상이 더욱 바람직하다. 300MPa 이하이면 성형품의 충격 강도가 향상하기 때문에 바람직하다. 여기서 굽힘 강도는 ISO178에 준거해서 측정할 수 있다.

[0156] 본 발명의 성형품의 바람직한 충격 강도로서는 25kJ/m^2 이상 50kJ/m^2 이하가 바람직하다. 충격 강도가 25kJ/m^2 이상이면 성형품의 내구성을 향상시킬 수 있다. 27kJ/m^2 이상이 보다 바람직하고, 29kJ/m^2 이상이 더욱 바람직하다. 50kJ/m^2 이하이면 굽힘 강도가 향상하기 때문에 바람직하다. 여기서, 충격 강도는 ISO179에 준거해서 V노치가 있는 샤르피 충격 시험을 실시하여 측정할 수 있다.

[0157] 성형품의 굽힘 강도 또는 충격 강도를 상술의 범위로 하는 방법으로서, 예를 들면 유기 섬유(B)의 스트랜드 강도를 상술의 범위로 하는 방법, 계면 전단 강도를 상술의 범위로 하는 방법, (L_{co}/l_{no})을 상술의 범위로 하는 방법 등이 열거된다.

[0158] 성형품의 굽힘 강도 또는 충격 강도 중 어느 하나가 상술의 범위에 들어가는 것이 바람직하고, 굽힘 강도 및 충격 강도가 모두 상술의 범위에 들어가는 것이 바람직하다.

[0159] 본 발명의 성형품 및 성형 재료의 용도로서는 인스트루먼트 패널, 도어 빔, 언더 커버, 스패어 타이어 커버, 프런트 엔드, 구조용 부재, 내부 부품 등의 자동차 부품이나, 전화, 팩시밀리, VTR, 복사기, 텔레비젼, 전자레인지, 음향 기기, 토일리트리 용품, 레이저디스크(등록 상표), 냉장고, 에어콘 등의 가정·사무 전기 제품 부품, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화 등에 사용되는 케이싱이나, 퍼스널 컴퓨터의 내부에서 키보드를 지지하는 키보드 지지체에 대표되는 전기·전자기기용 부재 등 이 열거된다.

[0160] **실시예**

[0161] 이하에 실시예를 나타내고, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예의 기재에 한정되는 것은 아니다. 우선, 본 실시예에서 사용하는 각종 특성의 평가 방법에 관하여 설명한다.

[0162] (1) 수평균 섬유 길이의 측정

[0163] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 ISO형 덤벨 시험편을 200~300℃에 설정한 핫 스테이지 상에 유리판 사이에 끼운 상태에서 가열하고, 필름 형상으로 해서 균일 분산시켰다. 탄소 섬유(A) 및 유기 섬유(B)가 균일 분산한 필름을, 광학 현미경(50~200배)으로 관찰했다. 무작위로 선택한 1000개의 탄소 섬유(A)와, 마찬가지로 무작위로 선택한 1000개의 유기 섬유(B)에 대해서, 각각 섬유 길이를 계측하고, 하기 식으로부터 수평균 섬유 길이를 산출했다.

[0164] 수평균 섬유 길이=Σ(Mi)/N

[0165] Mi: 섬유 길이(mm)

[0166] N: 섬유의 갯수

[0167] (2) 성형품의 굽힘 강도 측정

[0168] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 ISO형 덤벨 시험편에 대해서, ISO 178에 준거하고, 3점 굽힘 시험 지그(압자 반경 5mm)을 이용하여 지점 거리를 64mm에 설정하고, 시험 속도 2mm/분의 시험 조건으로 굽힘 강도를 측정했다. 시험기로서, “인스트론(등록 상표)" 만능 시험기 5566형(INSTRON사 제작)을 사용했다.

[0169] (3) 성형품의 샤르피 충격 강도 측정

[0170] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 ISO형 덤벨 시험편의 평행부를 잘라내고, TOKYO KOKI TESTING MACHINE CO., LTD. 제작 C1-4-01형 시험기를 사용하고, ISO 179에 준거해서 V노치가 있는 샤르피 충격 시험을 실시하고, 충격 강도(kJ/m^2)를 산출했다.

[0171] (4) 성형품의 섬유 분산성 평가

[0172] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진, 80mm×80mm×2mm 두께의 시험편 표리 각각의 면에 존재하는 미분산 탄소 섬유(CF)속의 갯수를 육안으로 카운트했다. 평가는 50매의 성형품에 대해서 행하고, 그 합계 갯수에 대해서 섬유 분산성의 판정을 이하의 기준으로 행하고, A 및 B를 합격으로 했다.

[0173] A: 미분산 CF속이 1개 미만

[0174] B: 미분산 CF속이 1개 이상

[0175] C: 미분산 CF속이 3개 이상

[0176] (5) 접착성 평가

[0177] <제 1 공정>

[0178] 우선, 취급하기 쉬운 길이로 절단한 단사 또는 섬유속을 준비하고, 섬유속의 경우는 섬유속으로부터 단사를 추출했다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 고정 지그(1)에 추출한 단사(2)를 접착제(3)로 똑바로 접착했다. 접착제 경화 후, 고정 지그(1)의 양단으로부터 똑바로 밀려나온 단사 길이가 최대가 되도록, 단사를 절단했다. 상기의 공정에서, 도 2에 나타내는 바와 같은, 고정 지그(1)의 양단으로부터 단사가 똑바로 밀려나온 고정 지그가 있는 단사를 얻었다. 인출한 섬유를 광학 현미경(200배)을 이용하여 관찰하고, 섬유 직경 방향의 길이를 3점 측정하고, 그 평균을 섬유 직경(df)으로 했다.

[0179] <제 2 공정>

[0180] 히터 상에서 가열한 열가소성 수지(6)의 상부로부터 제 1 공정에서 얻어진 단사(2)를 하강시켜서 수지 중에 매립했다. 이 때, 마이크로미터를 이용하여 약 300㎛에 매립하여 깊이를 제어했다. 단사(2)를 매립한 수지를 상온까지 냉각한 후, 단사가 수지로부터 몇mm 밀려나온 위치에서 단사를 절단하고, 베이스마다 인출하여 도 3에 나타내는 바와 같은 샘플을 얻는다.

[0181] <제 3 공정>

[0182] 제 2 공정에서 제작한 샘플을, 도 4에 나타내는 바와 같이 종형의 인발 시험기의 스테이지에 접착제(3)을 사용해서 고정하고, 1㎛/초의 속도로 섬유 전체가 수지로부터 인발되는 변위까지 시험을 행했다. 그 때의 하중을 로드셀로 측정하고, 하중의 최대값을 F로 했다.

[0183] 매립 깊이(H)를 매립 시의 베이스로부터 단사 선단까지의 거리(X) 및 매립 완료 후의 모재 높이(Y)를 이용하여, 매립 깊이(H)를 다음 식으로 구했다.

[0184] H=Y-X

[0185] 계면 전단 강도(τ) 및 임계 섬유 길이(L_c)는 다음 식을 이용하여 취득했다.

[0186] $\tau = F/(\pi \cdot df \cdot H)$

[0187] $L_c=(\sigma f \times df)/2\tau$

[0188] 여기서, τ, π, σf 및 df는 각각 섬유/매트릭스 수지 계면에서의 계면 전단 강도, 원주율 및 단사 강도 및 섬유 직경(단섬유 직경)을 나타내고, 단사 강도는 스트랜드 강도를 사용했다.

[0189] 스트랜드 강도는 JIS-R-7608(2004)의 수지 함침 스트랜드 시험법에 준거하여 구할 수 있다. 수지 처방으로서는 셀록사이드(등록 상표)" 2021P(Daicel Corporation 제작)/3불화 붕소 모노에틸아민(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제작)/아세톤=100/3/4(중량부)을 사용하고, 경화 조건으로서는 130℃, 30분을 사용했다. 섬유 직경(df)은 상술한 방법에서 측정한 값을 사용했다.

[0190] 참고예 1. 탄소 섬유(A-1)의 제작

[0191] 폴리아크릴로니트릴을 주성분으로 하는 공중합체로부터 방사, 소성 처리, 표면 산화 처리를 행하고, 총단사수 24,000개, 단섬유 직경 7㎛, 단위 길이당의 질량 1.6g/m, 비중 1.8g/cm^3, 표면 산소 농도비[O/C]가 0.2인 연속 탄소 섬유를 얻었다. 이 연속 탄소 섬유의 스트랜드 강도는 5000MPa, 스트랜드 인장 탄성률은 225GPa이었다. 이어서, 다관능성 화합물로서 글리세롤폴리글리시딜에테르를 2중량%가 되도록 물에 용해시킨 사이징제 모액을 조제하고, 침지법에 의해 탄소 섬유에 사이징제를 부여하고, 230℃에서 건조를 행했다. 이렇게 해서 얻어진 탄소 섬유의 사이징제 부착량은 1.0중량%이었다.

[0192] 유기 섬유(B)

[0193] (B-1)

[0194] 폴리에스테르 섬유(Toray Industries, Inc.제작, “Tetoron(등록 상표)" 1700T-288-702C, (단섬유 직경: 23㎛).

[0195] (B-2)

[0196] 폴리에스테르 섬유(Toray Industries, Inc.제작, “Tetoron(등록 상표)" 1100T-360-704M, (단섬유 직경: 17㎛).

[0197] (B-3)

[0198] 폴리에스테르 섬유(Toray Industries, Inc. 제작, “Tetoron(등록 상표)" 1700T-144-702C, (단섬유 직경: 32㎛)

[0199] (B-4)

[0200] 액정 폴리에스테르 섬유(Toray Industries, Inc. 제작 “시베라스" (등록 상표) 1700T-288f, 단섬유 섬도 5.7dtex, 융점 330℃)를 사용했다.(단섬유 직경: 23㎛)

[0201] (B-5)

[0202] 폴리글리시딜에테르계 에폭시 수지를 부착시킨 액정 폴리에스테르 섬유(Toray Industries, Inc. 제작 “시베라스" (등록 상표) 1700T-288f 100중량부에 대하여, 폴리글리시딜에테르계 에폭시 수지를 1중량부 도포(단섬유 직경:23㎛))

[0203] (B-6)

[0204] 파라계 아라미드 섬유(DU PONT-TORAY CO.,LTD.제작 “케블라" (등록 상표) 29, 단섬유 섬도 1.6dtex, 융점 없음)을 사용했다. (단섬유 직경: 12㎛)

[0205] (B-7)

[0206] 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸 섬유(Toyobo Co., Ltd. 제작 “자이론" (등록 상표))를 사용했다.(단섬유 직경:12㎛).

[0207] 열가소성 수지(C)

[0208] (C-1) 폴리프로필렌 수지(Prime Polymer Co., Ltd.제작 “프라임 폴리프로"(등록 상표) J137G)

[0209] (C-2) 말레산 변성 폴리프로필렌 수지(Prime Polymer Co., Ltd. 제작 “프라임 폴리프로"(등록 상표) J137G/Mitsui Chemicals, Inc. 제작 “아도머"(등록 상표) QE840을 중량비 99/1로 블렌드)

[0210] (C-3) 말레산 변성 폴리프로필렌 수지(Prime Polymer Co., Ltd. 제작 “프라임 폴리프로"(등록 상표) J137G/Mitsui Chemicals, Inc.제작 “아도머" (등록 상표) QE840을 중량비 97/3으로 블렌드)

[0211] (C-4) 말레산 변성 폴리프로필렌 수지(Prime Polymer Co., Ltd. 제작 “프라임 폴리프로"(등록 상표) J137G/Mitsui Chemicals, Inc.제작 “아도머" (등록 상표) QE840을 중량비 95/5로 블렌드)

[0212] (C-5) 말레산 변성 폴리프로필렌 수지(Prime Polymer Co., Ltd. 제작 “프라임 폴리프로"(등록 상표) J137G/Mitsui Chemicals, Inc.제작 “아도머" (등록 상표) QE840을 중량비 90/10으로 블렌드)

[0213] (C-6) 말레산 변성 폴리프로필렌 수지(Prime Polymer Co., Ltd. 제작 “프라임 폴리프로"(등록 상표) J137G/Mitsui Chemicals, Inc.제작 “아도머" (등록 상표) QE840을 중량비 80/20으로 블렌드).

[0214] 성분(D)

[0215] (D-1)

[0216] 고체의 수첨 테르펜 수지(YASUHARA CHEMICAL CO., LTD. 제작 “클리 아론"(등록 상표) P125, 연화점 125℃).

[0217] (실시예 1)

[0218] 상술의 접착성 평가의 순서를 따라서 (A-1) 또는 (B-4)를 (C-1)에 매립하고, 측정을 행했다.

[0219] Japan Steel Works, Ltd.제작 TEX-30α형 2축 압출기(스크류 직경 30㎜, L/D=32)의 선단에 설치된 전선 피복법용의 코팅 다이를 설치한 장섬유 강화 수지 펠릿 제조 장치를 사용하고, 압출기 실린더 온도를 220℃에 설정하고, 상기에 나타낸 열가소성 수지(C-1)를 메인 호퍼로부터 공급하고, 스크류 회전수 200rpm으로 용융 혼련했다. 200℃로 가열 용융된 성분(D)을, (A)~(C)의 합계 100중량부에 대하여, 8.7중량부가 되도록 토출량을 조정하고, 탄소 섬유(A-1) 및 유기 섬유(B-4)로 이루어지는 섬유속에 부여해서 복합 섬유속(E)으로 한 후, 용융한 열가소성 수지(C-1)를 포함하는 조성물을 토출하는 다이스구(직경 3㎜)로 공급하고, 탄소 섬유(A-1) 및 유기 섬유(B-4)의 주위를 피복하도록 연속적으로 배치했다. 얻어진 스트랜드를 냉각 후, 커터로 펠릿 길이 8㎜로 절단하고, 장섬유 펠릿으로 했다. 이 때, (A)~(C)의 합계 100중량부에 대하여, 탄소 섬유(A)가 20중량부, 유기 섬유(B-4)가 4중량부가 되도록 인취 속도를 조정했다.

[0220] 이렇게 해서 얻어진 장섬유 펠릿을, 사출 성형기(Japan Steel Works, Ltd. 제작 J110AD)를 이용하여, 사출 시간: 2초, 배압 5MPa, 보압력: 20MPa, 보압 시간: 10초, 실린더 온도: 230℃, 금형 온도: 60℃의 조건에서 사출 성형함으로써, 성형품으로서의 ISO형 덤벨 시험편 및 80㎜×80㎜×2㎜의 시험편을 제작했다. 여기서, 실린더 온도란 사출 성형기의 성형 재료를 가열 용융하는 부분의 온도를 나타내고, 금형 온도란 소정의 형상으로 하기 위한 수지를 주입하는 금형의 온도를 나타낸다. 얻어진 시험편(성형품)을, 온도 23℃, 50% RH에 조정된 항온 항습실에 24시간 정치 후에 특성 평가에 제공했다. 상술의 방법에 의해 평가한 평가 결과를 정리해서 표 1에 나타냈다.

[0221] (실시예 2~8, 10)

[0222] 표 1에 기재한 바와 같이 조성 등을 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 접착성 평가 및 성형품 평가를 행했다. 평가 결과는 정리해서 표 1에 나타냈다.

[0223] (실시예 9)

[0224] 펠릿 길이 4㎜로 절단하고, 열가소성 수지(C)의 종류를 (C-2)로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 접착성 평가 및 성형품 평가를 행했다. 평가 결과는 정리해서 표 1에 나타냈다.

[0225] (비교예 1~14)

[0226] 표 2 및 3에 기재한 바와 같이 조성 등을 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 접착성 평가 및 성형품 평가를 행했다. 평가 결과는 정리해서 표 2 및 3에 나타냈다.

[0227] (비교예 15)

[0228] 사출 성형 시의 성형 배압 및 유기 섬유(B)의 종류 또는 열가소성 수지(C)의 종류를 표 3에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 성형품을 제작하고, 평가를 행했다. 평가 결과는 정리해서 표 3에 나타냈다.

표 1

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
원료	탄소섬유 (A)	종류	—	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		배합량	중량부	20	20	20	20	20	10	30	20	20
		스트랜드 강도	MPa	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
		섬유 직경	μm	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	유기섬유 (B)	종류	—	B-4	B-4	B-4	B-5	B-6	B-4	B-4	B-4	B-4
		배합량	중량부	4	4	4	4	4	2	6	4	20
		스트랜드 강도	MPa	3500	3500	3500	3500	2800	3500	3500	3500	3500
		섬유 직경	μm	23	23	23	23	12	23	23	23	23
		단사 강력	cN	150	150	150	150	40	150	150	150	150
	열가소성 수지 (C)	종류	—	C-1	C-2	C-3	C-1	C-3	C-1	C-1	C-2	C-1
		배합량	중량부	76	76	76	76	76	88	64	76	60
	첨가물 (D)	종류	—	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		배합량	중량부	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	4.4	13.1	8.7	8.7
성형조건	배압		MPa	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
성형품	임계 섬유 길이	Lcc	μm	2800	2100	1400	2800	1400	2800	2800	2100	2800
		Lco	μm	8600	7200	6400	8000	2700	5100	8600	8600	7200	8600
	수평균 섬유길이	lnc	μm	520	530	520	520	520	520	520	520	350	520
		lno	μm	6700	6700	6700	6700	2300	5200	6700	6700	3700	6700
	Lco/lno		—	1.3	1.1	1.0	1.2	1.2	1.0	1.3	1.3	1.9	1.3
	Lcc/Lco		—	0.3	0.3	0.2	0.4	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(A)성분의 계면 전단 강도 τ		MPa	6.3	8.3	12.5	6.3	12.5	12.5	6.3	8.3	6.3	6.3
	(B)성분의 계면 전단 강도 τ		MPa	4.7	5.6	6.3	5.0	6.2	6.8	4.7	5.6	4.7	4.7
평가 항목	흡수성		—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	샤르피 충격 강도		kJ/m²	30	30	28	28	23	25	15	34	20	35
	굽힘 강도		MPa	140	150	160	150	160	160	90	150	140	150

[0229]

표 2

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9
원료	탄소섬유 (A)	종류	–	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		배합량	중량부	20	20	20	20	20	20	20	20	50
		스트랜드 강도	MPa	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
		섬유 직경	μm	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	유기섬유 (B)	종류	–	B-1	B-2	B-2	B-3	B-1	B-4	B-4	B-1	B-4
		배합량	중량부	4	4	4	4	4	4	4	20	4
		스트랜드 강도	MPa	1000	1000	1000	1000	1000	3500	3500	1000	3500
		섬유 직경	μm	23	17	17	32	23	23	23	23	23
		단사 강력	cN	45	25	25	90	45	150	150	45	150
	열가소성 수지 (C)	종류	–	C-3	C-3	C-5	C-5	C-1	C-4	C-6	C-3	C-3
		배합량	중량부	76	76	76	76	76	76	76	60	46
	성분 (D)	종류	–	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		배합량	중량부	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	9.2	8.7
성형조건	배압		–	MPa	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
물성	임계 섬유길이		Lcc	μm	1400	1400	790	790	2800	1000	800	1400	1400
			Lco	μm	3800	2600	2200	5000	4300	5500	2400	3800	6400
	수평균 섬유길이		Inc	μm	550	520	530	510	520	520	540	550	410
			Ino	μm	3900	3000	2800	2800	3900	6700	6700	3900	3900
	Lco/Ino		–	–	1.0	0.9	0.8	1.8	1.1	0.8	0.4	1.0	1.6
	Lcc/Lco		–	–	0.4	0.5	0.4	0.2	0.7	0.2	0.3	0.4	0.2
	(A)성분의 계면 전단 강도 τ		–	MPa	12.5	12.5	22.2	22.2	6.3	17.5	21.9	12.5	12.5
	(B)성분의 계면 전단 강도 τ		–	MPa	3.0	3.3	3.9	3.2	2.7	7.3	16.8	3.0	6.3
평가 결과	분산성		–	–	A	A	A	A	A	A	A	B	C
	샤르피 충격 강도		–	kJ/m²	26	20	18	18	28	16	15	28	5
	굽힘 강도		–	MPa	160	160	190	190	120	190	200	140	230

[0230]

표 3

			비교예 10	비교예 11	비교예 12	비교예 13	비교예 14	비교예 15
원료	탄소섬유 (A)	종류	–	A-1	–	A-1	A-1	A-1
		배합량	중량부	20	–	10	30	20
		스트랜드 강도	MPa	5000	–	5000	5000	5000
		섬유 직경	μm	7	–	7	7	7
	유기섬유 (B)	종류	–	–	B-4	–	–	B-4
		배합량	중량부	–	4	–	2	4
		스트랜드 강도	MPa	–	3500	–	1000	3500
		섬유 직경	μm	–	23	–	23	23
		단사 강력	cN	–	150	–	45	150
	열가소성 수지 (C)	종류	–	C-3	C-3	C-1	C-1	C-3
		배합량	중량부	80	96	90	88	76
	보강재 (D)	종류	–	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		배합량	중량부	7.3	1.5	4.4	4.4	8.7
성형조건	배압		MPa	5.0	5.0	5.0	5.0	30.0
성형품	임계 섬유 길이	Lco	μm	1400	–	2800	2800	1400
	수평균 섬유길이	Lco	μm	–	6400	–	4300	6400
		lno	μm	550	–	520	520	150
	Lco/lno		–	–	3900	–	3900	3000
	Lco/Lco		–	–	–	–	–	2.1
	(A) 성분의 계면 전단 강도 τ		MPa	12.5	–	6.3	6.3	0.7
	(B) 성분의 계면 전단 강도 τ		MPa	–	6.3	–	2.7	–
평가 결과	분산성		–	A	A	A	A	A
	시트피 충격 강도		kJ/m^2	5	7	5	12	10
	굽힘 강도		MPa	160	80	90	90	150
								120

[0231]

[0232] 실시예 1~10 중 어느 쪽의 성형품도, 유기 섬유의 L_{co}/l_{no}가 특정한 범위에 있고, 또한 유기 섬유의 스트랜드 강도 및 유기 섬유와 열가소성 수지의 계면 전단 강도가 특정한 범위이기 때문에, 성형품은 높은 굽힘 강도나 충격 강도를 나타냈다. 한편, 비교예 1~4, 8, 13은 유기 섬유의 스트랜드 강도가 1500MPa 미만이었기 때문에 충격 강도가 낮은 결과가 되었다. 비교예 5는 유기 섬유(B)와 열가소성 수지(C)의 계면 전단 강도가 3.0MPa 미만이었기 때문, 굽힘 강도가 불충분했다. 비교예 6, 7은 L_{co}/l_{no}가 0.9 미만이었기 때문에, 충격 강도가 낮은 결과가 되었다. 탄소 섬유(A)의 함유량을 많게 한 비교예 9에서는 탄소 섬유(A)끼리가 엉켜 섬유의 분산성이 열악하고, 또한 성형품 내에서 유기 섬유의 파단이 일어나기 때문에, 충격 강도가 낮은 결과가 되었다. 비교예 10, 12, 14에서는 유기 섬유(B)를 포함하지 않기 때문에, 충격 강도가 낮은 결과가 되었다. 비교예 11에서는 탄소 섬유(A)를 포함하지 않기 때문에, 충격 강도 및 굽힘 강도가 낮은 결과가 되었다. 비교예 15에서는 성형 시의 배압을 높게 함으로써 유기 섬유(B)의 섬유 길이가 짧아져, L_{co}/l_{no}를 만족시키지 않기 때문에, 충격 강도가 낮은 결과가 되었다.

부호의 설명

[0233] 1: 고정 지그

2: 단사

3: 접착제

4: 중앙선

5: 다이 시트

6: 열가소성 수지

7: 상하 가동부

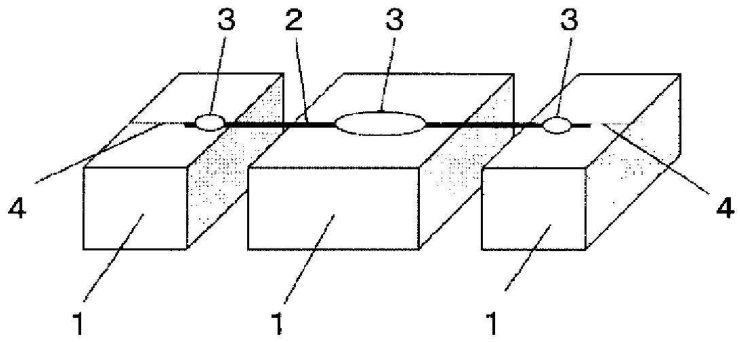
8: XY 스테이지

9: 베이스

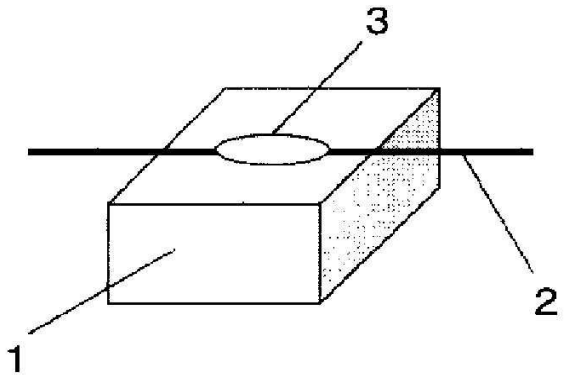
10: 인발 시험기 단사 접착 지그

도면

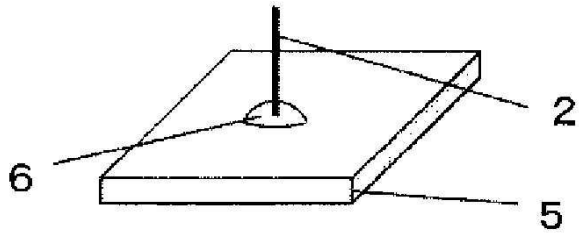
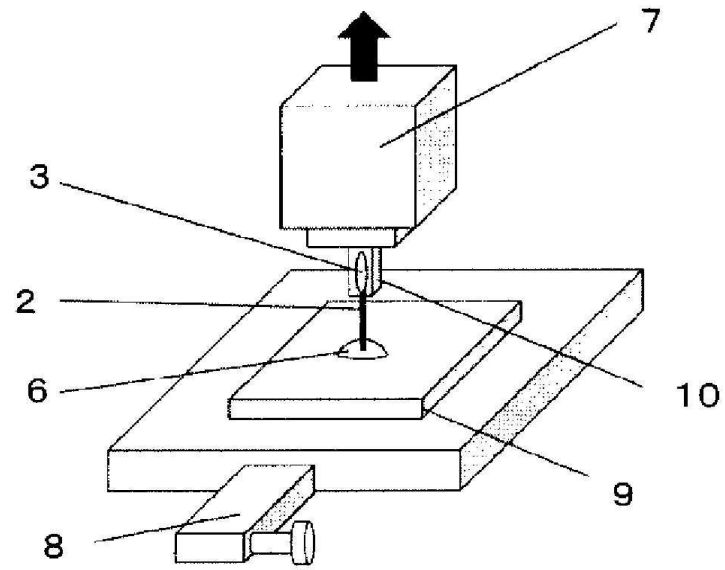
도면1



도면2



도면3



도면4