



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I868082 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：108138916

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08L101/00 (2006.01)

C08L23/00 (2006.01)

C08L25/06 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

C08L71/00 (2006.01)

C08L77/00 (2006.01)

(30)優先權：2019/02/28 日本

2019-037036

(71)申請人：日本商出光興產股份有限公司(日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：安田浩 YASUDA, HIROSHI (JP)；郡洋平 KOORI, YOHEI (JP)；須藤健 SUDO,

KEN (JP)；千賀実 SENGA, MINORU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 107531914A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 55 頁

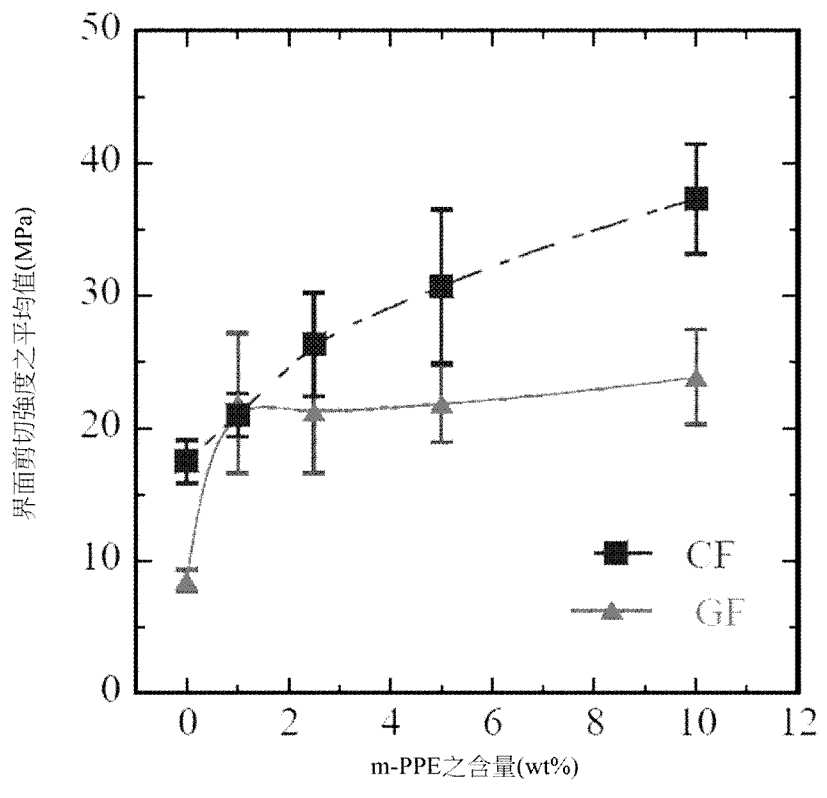
(54)名稱

樹脂組合物、成形體及其之製造方法、積層體、樹脂成形體及其之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種樹脂組合物，其含有包含經官能基改性之聚伸芳基醚(A)及熱塑性樹脂(B)之樹脂(S)、及碳纖維(C)。

指定代表圖：



【圖1】



I868082

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組合物、成形體及其之製造方法、積層體、樹脂成形體及其之製造方法

【中文】

本發明提供一種樹脂組合物，其含有包含經官能基改性之聚伸芳基醚(A)及熱塑性樹脂(B)之樹脂(S)、及碳纖維(C)。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂組合物、成形體及其之製造方法、積層體、樹脂成形體及其之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種樹脂組合物及其成形體。

【先前技術】

【0002】 近年來特別是於汽車領域中，正研究藉由減輕其重量以改善燃料效率。例如，藉由纖維強化塑膠來代替先前之金屬製構造構件之動向變得活躍，而要求具有優異之強度之纖維強化塑膠。

【0003】 作為用於強化之纖維，碳纖維(以下有時簡記為CF)作為最低密度之補強纖維之一種為人所知。然而，CF由於纖維表面之官能基之數量較少，故而存在不易提高纖維與樹脂之接著力、即界面剪切強度之問題。作為碳纖維複合材，已知有以環氧樹脂作為基質之碳纖維強化複合材料(碳纖維強化塑膠；以下有時簡記為CFRP)，並逐漸用於航空機等(專利文獻1)。使用熱硬化性之環氧樹脂之CFRP由於未硬化之環氧樹脂本身具有反應性官能基，而於硬化過程中界面剪切強度會變高，故而可具有優異之製品強度。然而，由於硬化時間較長；成形加工繁雜；不易再生；成本較高等，故而應用於具有通用性之用途時存在問題。

【0004】 另一方面，以熱塑性樹脂作為基質之碳纖維複合材料(碳纖維強化熱塑性樹脂；以下有時簡記為CFRTP)之優點在於易於成形加工、易於再生，而進行面向實用化之研究(專利文獻2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻1：日本專利特開2008-208201號公報

專利文獻2：日本專利特開2018-145245號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 於使用熱塑性樹脂作為基質之情形時，雖如上所述，具有易於成形加工、易於再生等優點，但所得之構件之強度存在問題。

熱塑性樹脂由於不具有反應性官能基而與CF之界面剪切強度較低，故而使用藉由對碳纖維之上漿劑下工夫、添加具有反應性官能基之熱塑性樹脂等來提高碳纖維與樹脂之接著的方法。然而，例如於考慮到應用於汽車構件之情形時，仍然無法獲得充分之製品強度，從而要求改良界面剪切強度以提高製品物性。

[解決問題之技術手段]

【0007】 本發明人等鑒於上述問題，為了獲得於樹脂與碳纖維之界面具有較高之界面剪切強度並且成形性及機械強度優異的樹脂組合物而進行了研究。其結果發現，含有包含經官能基改性之聚伸芳基醚及熱塑性樹脂之樹脂、及碳纖維之樹脂組合物可解決上述問題。進而發現，藉由如下製造方法可解決上述問題，該方法包括：製作包含未經官能基改性之聚伸芳基醚及碳纖維之碳構件之步驟、及將熱塑性樹脂加入至上述碳構件之步驟。即，本發明係關於以下。

【0008】 [1]一種樹脂組合物，其含有包含經官能基改性之聚伸芳基醚(A)及熱塑性樹脂(B)之樹脂(S)、及碳纖維(C)。

[2]如上述[1]記載之樹脂組合物，其中上述經官能基改性之聚伸芳基醚(A)為二羧酸改性聚伸芳基醚。

[3]如上述[2]記載之樹脂組合物，其中上述二羧酸改性聚伸芳基醚為反丁烯二酸改性聚伸芳基醚或順丁烯二酸酐改性聚伸芳基醚。

[4]如上述[1]至[3]中任一項記載之樹脂組合物，其中上述樹脂(S)100質量%中，包含上述經官能基改性之聚伸芳基醚(A)0.5~30質量%。

[5]如上述[1]至[4]中任一項記載之樹脂組合物，其相對於上述樹脂(S)100質量份，包含上述碳纖維(C)1~500質量份。

[6]如上述[1]至[4]中任一項記載之樹脂組合物，其相對於上述樹脂(S)100質量份，包含上述碳纖維(C)1~50質量份。

[7]如上述[1]至[6]中任一項記載之樹脂組合物，其中上述熱塑性樹脂(B)為選自由聚碳酸酯系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚醯胺及聚烯烴所組成之群中之至少1種。

[8]如上述[7]記載之樹脂組合物，其中上述熱塑性樹脂(B)為聚苯乙烯系樹脂。

[9]如上述[1]至[8]中任一項記載之樹脂組合物，其中上述碳纖維(C)為選自由PAN(Polyacrylonitrile，聚丙烯腈)系碳纖維、瀝青系碳纖維、熱硬化系碳纖維、酚系碳纖維、氣相生長碳纖維、再生碳纖維(RCF)所組成之群中之至少1種碳纖維。

[10]一種成形體，其包含如上述[1]至[9]中任一項記載之樹脂組合物。

[11]如上述[10]記載之成形體，其為射出成形體。

[12]如上述[10]記載之成形體，其為單向纖維強化材料。

[13]如上述[10]記載之成形體，其包含選自由織物狀碳纖維及不織布狀碳纖維所組成之群中之至少1種構件。

[14]一種積層體，其係將複數個如上述[10]至[13]中任一項記載之成形體積層而成。

[15]一種如上述[10]至[13]中任一項記載之成形體之製造方法，其包括：製作包含上述經官能基改性之聚伸芳基醚(A)及上述碳纖維(C)之碳構件之步驟；及將上述熱塑性樹脂(B)加入至上述碳構件之步驟。

[16]一種樹脂成形體之製造方法，其包括：製作包含未經官能基改性之聚伸芳基醚及碳纖維之碳構件之步驟；及將熱塑性樹脂加入至上述碳構件之步驟。

[17]如上述[16]記載之樹脂成形體之製造方法，其中上述碳構件具有選自織物、不織布或單向材料中之至少1種形態。

[18]一種樹脂成形體，其係藉由如上述[16]或[17]記載之製造方法所獲得。

[19]一種積層體，其係將複數個如上述[18]記載之成形體積層而成。

[發明之效果]

【0009】 根據本發明，可獲得於樹脂與碳纖維之界面具有較高之界面剪切強度並且成形性及機械強度優異之樹脂組合物及其成形品、以及複合材。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖1係表示利用微滴法之界面剪切強度之行為之曲線圖。

【實施方式】

【0011】 於本發明之第一實施形態中，提供一種樹脂組合物、其成形體(亦包括積層體)、以及成形體之製造方法，該樹脂組合物含有包含經

官能基改性之聚伸芳基醚(A)及熱塑性樹脂(B)之樹脂(S)、及碳纖維(C)。

於本發明之第二實施形態中，提供一種樹脂成形體之製造方法、其成形體及積層體。於第二實施形態中，使用未經官能基改性之聚伸芳基醚、碳纖維、及熱塑性樹脂作為成形體材料為特徵之一。

【0012】 以下，對本發明之樹脂組合物及其成形品、以及複合材進行詳述。於本說明書中，視為較佳之規定可任意地採用，較佳者彼此之組合更佳。於本說明書中，「XX~YY」之記載意味著「XX以上YY以下」。

【0013】 於本發明之第一實施形態中，「組合物」一詞係指含有上述樹脂(S)及碳纖維(C)者，且含有之方法並無限定。例如可列舉調配有樹脂(S)與碳纖維(C)者、使包含碳纖維(C)之構件浸漬樹脂(S)而成者等。於碳纖維(C)具有織物、不織布或單向材料之形態之構件之情形時，於本發明中之「組合物」亦包括使該碳纖維構件浸漬樹脂(S)所得之複合材。

再者，於第一實施形態及第二實施形態中均共通，於本說明書中，於使碳纖維或碳構件「浸漬」樹脂等之情形時，包括於碳纖維(碳構件)中加入樹脂成分等之所有形態。例如僅進行浸泡、浸漬、含浸、液浸等，添加方法並無限定。

【0014】 於本發明之第二實施形態中，碳構件只要為自製作包含未經官能基改性之聚伸芳基醚及碳纖維之碳構件之步驟所得者即可，具體之碳構件之製作方法並無特別限定。

【0015】

1.本發明之第一實施形態

[樹脂(S)]

本發明之第一實施形態之樹脂組合物所含之樹脂(S)包含經官能基改

性之聚伸芳基醚(A)及熱塑性樹脂(B)。

【0016】

<經官能基改性之聚伸芳基醚(A)>

第一實施形態之樹脂組合物中所含之經官能基改性之聚伸芳基醚(A)可藉由使下述所記載之聚伸芳基醚與下述所記載之改性劑反應而獲得。

【0017】 用作第一實施形態之樹脂組合物中所含之經官能基改性之聚伸芳基醚(A)之原料的聚伸芳基醚並無特別限定。

作為聚伸芳基醚，例如可列舉：聚(2,3-二甲基-6-乙基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-氯甲基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-羥乙基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-正丁基-1,4-苯醚)、聚(2-乙基-6-異丙基-1,4-苯醚)、聚(2-乙基-6-正丙基-1,4-苯醚)、聚(2,3,6-三甲基-1,4-苯醚)、聚[2-(4'-甲基苯基)-1,4-苯醚]、聚(2-苯基-1,4-苯醚)、聚(2-氯-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-1,4-苯醚)、聚(2-氯-6-乙基-1,4-苯醚)、聚(2-氯-6-溴-1,4-苯醚)、聚(2,6-二-正丙基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-異丙基-1,4-苯醚)、聚(2-氯-6-甲基-1,4-苯醚)、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-苯醚)、聚(2,6-二溴-1,4-苯醚)、聚(2,6-二氯-1,4-苯醚)、聚(2,6-二乙基-1,4-苯醚)、聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)等。或者美國專利第3,306,874號、美國專利第3,306,875號、美國專利第3,257,357號及美國專利第3,257,358號之各說明書所記載之聚合物及共聚物亦適當。進而，例如可列舉聚苯乙烯等乙烯基芳香族化合物與上述聚苯醚之接枝共聚物及嵌段共聚物。該等之中，尤其是可較佳地使用聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)。

【0018】 聚伸芳基醚之聚合度並無特別限制，可視使用目的等而適當選定，通常可自60~400之範圍內選定。若聚合度為60以上，則可提高包含經官能基改性之聚伸芳基醚(A)之樹脂組合物之強度，於下文進行詳

述。若聚合度為400以下，可維持良好之成形性。

【0019】 作為對上述聚伸芳基醚進行改性之改性劑，可列舉酸改性劑、含胺基之改性劑、磷化合物、含羥基之改性劑、含鹵素之改性劑、含環氧基之改性劑、含不飽和烴基之改性劑等。作為酸改性劑，例如例示二羧酸及其衍生物。

【0020】 作為可用作改性劑之二羧酸，可列舉順丁烯二酸酐及其衍生物、反丁烯二酸及其衍生物。順丁烯二酸酐之衍生物為於同一分子內具有乙烯性雙鍵、及羧基或酸酐基之類之極性基之化合物。具體而言，例如可列舉：順丁烯二酸、順丁烯二酸單酯、順丁烯二酸二酯、順丁烯二醯亞胺及其N取代物(例如N-取代順丁烯二醯亞胺、順丁烯二酸單醯胺、順丁烯二酸二醯胺等)、順丁烯二酸之銨鹽、順丁烯二酸之金屬鹽、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯等。作為反丁烯二酸衍生物之具體例，可列舉：反丁烯二酸二酯、反丁烯二酸金屬鹽、反丁烯二酸銨鹽、反丁烯二酸鹵化物等。該等之中，可尤佳地使用反丁烯二酸或順丁烯二酸酐。

【0021】 上述經官能基改性之聚伸芳基醚(A)可藉由使上述之聚伸芳基醚與改性劑反應而獲得。作為經官能基改性之聚伸芳基醚，較佳為二羧酸改性聚伸芳基醚，更佳為反丁烯二酸改性聚伸芳基醚或順丁烯二酸改性聚伸芳基醚。具體而言，可列舉：(苯乙烯-順丁烯二酸酐)-聚苯醚-接枝聚合物、順丁烯二酸酐改性聚苯醚、反丁烯二酸改性聚苯醚、甲基丙烯酸縮水甘油酯改性聚苯醚、胺改性聚苯醚等改性聚苯醚系聚合物等。其中，較佳為改性聚苯醚，更佳為順丁烯二酸酐改性聚苯醚或反丁烯二酸改性聚苯醚，尤佳為反丁烯二酸改性聚苯醚。

【0022】 經官能基改性之聚伸芳基醚(A)之改性程度(改性度或改性量)可藉由紅外線(IR)吸收分光法或滴定法而求出。

於自紅外線(IR)吸收分光法求出改性度之情形時，可自表示用作改性劑之化合物之吸收之峰強度、與表示相應之聚伸芳基醚之吸收之峰強度之光譜的強度比而求出。例如於反丁烯二酸改性聚苯醚之情形時，自表示反丁烯二酸之吸收之 1790 cm^{-1} 之峰強度(A)與表示聚苯醚(PPE)之吸收之 1704 cm^{-1} 之峰強度的比(B)，使用式：改性度=(A)/(B)之式而求出。經官能基改性之聚伸芳基醚(A)之改性度較佳為0.05~20。

【0023】 於藉由滴定求出改性量之情形時，可自依據JIS K 0070-1992所測得之中和滴定量，以酸含量之形式求出改性量。關於經官能基改性之聚伸芳基醚(A)之改性量，可使用相對於聚伸芳基醚質量較佳為0.1~20質量%、更佳為0.5~15質量%、進而較佳為1.0~10質量%、尤佳為1.0~5.0質量%之改性量者。

【0024】 進一步進行詳述。經官能基改性之聚伸芳基醚(A)可藉由任意於溶劑或其他樹脂之存在下，使聚伸芳基醚與各種改性劑於自由基產生劑之存在下或不存在下進行反應而製備。作為改性方法，已知有溶液改性或者熔融改性。

【0025】 於使用上述反丁烯二酸或其衍生物作為改性劑之情形時，可藉由任意於芳香族烴溶劑及其他樹脂之存在下，使聚伸芳基醚與反丁烯二酸或其衍生物於自由基產生劑之存在下或者不存在下反應，而獲得反丁烯二酸改性聚伸芳基醚。作為芳香族烴溶劑，只要為使聚伸芳基醚、反丁烯二酸或其衍生物、及任意使用之自由基產生劑溶解且對於產生自由基而言為惰性者即可，並無特別限定。具體而言，例如可列舉苯、甲苯、乙基

苯、二甲苯、氯苯、第三丁基苯等作為適宜者。其中，較佳為使用鏈轉移常數較小之苯、甲苯、氯苯、第三丁基苯。溶劑可單獨使用、亦可將2種以上混合使用。芳香族烴溶劑之使用比率亦無特別限制，只要視狀況來適當選定即可。一般而言，只要於相對於所使用之聚伸芳基醚為1~20倍(質量比)之範圍內決定即可。

【0026】 關於用作改性劑之反丁烯二酸或其衍生物之使用比率，相對於聚伸芳基醚100質量份，較佳為1~20質量份，更佳為3~15質量份。若為1質量份以上，則可獲得充分之改性量(改性度)。若為20質量份以下，則可適當地進行改性後之精製等後處理。

【0027】 可任意地用於聚伸芳基醚之溶液改性之自由基產生劑並無特別限定。為了具有適於反應溫度之分解溫度，有效地進行改性劑對聚伸芳基醚之接枝，較佳為奪氫能力較大者。具體而言，例如可列舉：過氧化二第三丁基、過氧化二異丙苯、1,1-雙(過氧化第三丁基)環己烷、1,1-雙(過氧化第三丁基)-3,3,5-三甲基環己烷、過氧化苯甲醯、過氧化癸醯等。自由基產生劑之使用比率相對於聚伸芳基醚100質量份，較佳為設為15質量份以下。若自由基產生劑為15質量份以下，則不易產生不溶成分，故而較佳。若於自由基產生劑之不存在下進行上述改性，則可獲得改性量(改性度)較低(例如改性量為0.3~0.5質量%)之聚伸芳基醚。

【0028】 於對聚伸芳基醚進行溶液改性之情形時，具體而言，使聚伸芳基醚及作為改性劑之例如反丁烯二酸或其衍生物溶解於芳香族烴溶劑，於變得均一後使用自由基產生劑，於該情形時，在自由基產生劑之半衰期為1小時以下之任意溫度下加入自由基產生劑，以該溫度進行反應。如所使用之自由基產生劑之半衰期超過1小時之溫度由於需要較長之反應

時間，故而欠佳。

反應時間可適當選擇，但為了使自由基產生劑有效地作用，較佳為於規定之反應溫度下進行自由基產生劑之半衰期之3倍以上之時間的改性反應。

反應結束後，將反應溶液加入至甲醇等聚伸芳基醚之不良溶劑中，回收所析出之改性聚伸芳基醚並進行乾燥，可獲得目標之經官能基改性之聚伸芳基醚。

【0029】 於對聚伸芳基醚進行熔融改性之情形時，可藉由於自由基產生劑之存在下或者不存在下，使用擠出機對聚伸芳基醚、及作為改性劑之例如反丁烯二酸或其衍生物進行熔融混練，而獲得經官能基改性之聚伸芳基醚。反丁烯二酸或其衍生物之使用比率相對於聚伸芳基醚100質量份，較佳為1~5質量份，更佳為2~4質量份。若為1質量份以上，則改性量(改性度)變得充分，若為5質量份以下，則可保持反丁烯二酸或其衍生物之改性效率良好，抑制顆粒中所殘留之反丁烯二酸等之量。

【0030】 可用於聚伸芳基醚之熔融改性之自由基產生劑較佳為呈現半衰期1分鐘之溫度為300℃以上者。若為呈現半衰期1分鐘之溫度未達300℃者、例如過氧化物或偶氮化合物等，則聚伸芳基醚之改性效果並不充分。

作為自由基產生劑，具體而言，例如有2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、2,3-二乙基-2,3-二苯基丁烷、2,3-二乙基-2,3-二苯基己烷、2,3-二甲基-2,3-二(對甲苯基)丁烷等。其中，可適宜地使用呈現半衰期1分鐘之溫度為330℃之2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷。

自由基產生劑之使用比率係於相對於聚伸芳基醚100質量份，較佳為

0.1~3質量份、更佳為0.5~2質量份之範圍內選定。若為0.1質量份以上，則可獲得較高之改性效果，若為3質量份以下，則可高效率地對聚伸芳基醚進行改性，亦不易產生不溶成分。

【0031】 作為對聚伸芳基醚進行熔融改性之方法，例如可列舉如下方法：將聚伸芳基醚、反丁烯二酸或其衍生物、及自由基產生劑於室溫下均一地乾摻後，實質上於作為聚伸芳基醚之混練溫度之300~350°C之範圍內進行熔融反應。若為300°C以上，則可適當地維持熔融黏度，若為350°C以下，則可抑制聚伸芳基醚之分解。

【0032】 於藉由以上詳述之方法所獲得之經官能基改性之聚伸芳基醚中尤佳之反丁烯二酸改性聚伸芳基醚之情形時，藉由上述滴定法所求出之改性量(改性劑含量)較佳為0.1~20質量%，更佳為0.5~15質量%，進而較佳為1~10質量%，尤佳為1.0~5.0質量%。若改性量為0.1質量%以上，則可獲得具有充分之力學物性、耐熱性之聚伸芳基醚。該改性量為20質量%以下即足夠。

【0033】

<熱塑性樹脂(B)>

本發明之第一實施形態之樹脂組合物所含有之熱塑性樹脂(B)並未特別限定，具體而言，可列舉聚醯胺樹脂、丙烯酸樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚烯烴、聚縮醛樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚胺基甲酸酯、聚對苯二甲酸丁二酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)樹脂、改性聚苯醚樹脂、苯氧基樹脂、聚砵、聚醚砵、聚醚酮、聚醚醚酮、芳香族聚酯等。其中，較佳為選自由聚碳酸酯系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚醯胺及聚烯烴所組成之群中之至少1種，更佳為聚醯胺、聚碳酸酯系樹

脂或聚苯乙烯系樹脂。根據一態樣，熱塑性樹脂(B)為聚苯乙烯系樹脂或聚醯胺。

【0034】聚苯乙烯系樹脂並無特別限定，可列舉：苯乙烯系化合物之均聚物、2種以上之苯乙烯系化合物之共聚物、及於包含苯乙烯系化合物之聚合物之基質中橡膠狀聚合物粒子狀地分散而成之橡膠改性聚苯乙烯樹脂(耐衝擊性聚苯乙烯)等。作為原料之苯乙烯系化合物，例如可列舉：苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、 α -甲基-對甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、單氯苯乙烯、對第三丁基苯乙烯等。

【0035】聚苯乙烯系樹脂亦可為併用2種以上苯乙烯系化合物所獲得之共聚物，其中，較佳為單獨使用苯乙烯並進行聚合所得之聚苯乙烯。例如可列舉：雜排聚苯乙烯、同排聚苯乙烯、對排聚苯乙烯等具有立體規則結構之聚苯乙烯。作為本發明之樹脂組合物所含有之熱塑性樹脂(B)，其中較佳為對排聚苯乙烯。

【0036】對排聚苯乙烯意味著具有高度之對排結構之苯乙烯系樹脂(以下有時簡記為SPS)。於本說明書中，「對排」意味著相鄰之苯乙烯單元中之苯基環被交替地配置於由聚合物嵌段之主鏈所形成之平面(以下記載為間規性)之比率較高。

立體規整性可藉由利用同位素碳之核磁共振法(^{13}C -NMR法)進行定量鑑定。藉由 ^{13}C -NMR法，可將連續之複數個結構單元、例如連續之2個單體單元作為二元組，將連續之3個單體單元作為三元組，將連續之5個單體單元作為五元組來定量其存在比率。

【0037】「具有高度之對排結構之苯乙烯系樹脂」意味著具有外消

旋二元組(r)中通常為75莫耳%以上、較佳為85莫耳%以上、或外消旋五元組(rrrr)中通常為30莫耳%以上、較佳為50莫耳%以上之間規性的聚苯乙烯、聚(烴取代苯乙烯)、聚(鹵代苯乙烯)、聚(鹵代烷基苯乙烯)、聚(烷氧基苯乙烯)、聚(乙烯基苯甲酸酯)、該等之氫化聚合物或者混合物、或以該等為主成分之共聚物。

【0038】 作為聚(烴取代苯乙烯)，可列舉：聚(甲基苯乙烯)、聚(乙基苯乙烯)、聚(異丙基苯乙烯)、聚(第三丁基苯乙烯)、聚(苯基)苯乙烯、聚(乙烯基萘)及聚(乙烯基苯乙炔)等。作為聚(鹵代苯乙烯)，可列舉：聚(氯苯乙烯)、聚(溴苯乙烯)及聚(氟苯乙烯)等，作為聚(鹵代烷基苯乙烯)，可列舉：聚(氯甲基苯乙烯)等。作為聚(烷氧基苯乙烯)，可列舉：聚(甲氧基苯乙烯)及聚(乙氧基苯乙烯)等。

【0039】 上述苯乙烯系聚合物中，作為尤佳者，可列舉：聚苯乙烯、聚(對甲基苯乙烯)、聚(間甲基苯乙烯)、聚(對第三丁基苯乙烯)、聚(對氯苯乙烯)、聚(間氯苯乙烯)、聚(對氟苯乙烯)。

進而可列舉：苯乙烯與對甲基苯乙烯之共聚物、苯乙烯與對第三丁基苯乙烯之共聚物、苯乙烯與二乙烯苯之共聚物等。

【0040】 上述對排聚苯乙烯之分子量並無特別限制，就成形時之樹脂之流動性及所獲得之成形體之機械性質之觀點而言，重量平均分子量較佳為 1×10^4 以上 1×10^6 以下，更佳為50,000以上500,000以下，進而較佳為50,000以上300,000以下。若重量平均分子量為 1×10^4 以上，則可獲得具有充分之機械性質之成形品。另一方面，若重量平均分子量為 1×10^6 以下，則成形時之樹脂之流動性亦無問題。

於溫度 300°C 、負載1.2 kgf之條件下進行對排聚苯乙烯之MFR(Melt

Flow Rate，熔體流動速率)測定之情形時，該MFR為2 g/10分鐘以上，較佳為4 g/10分鐘以上，若於該範圍內，則成形時之樹脂之流動性亦無問題。若上述MFR為50 g/10分鐘以下、較佳為40 g/分以下、進而較佳為30 g/分以下，則可獲得具有充分之機械性質之成形品。

【0041】 作為聚醯胺，可使用公知之所有聚醯胺。

作為適當之聚醯胺，例如可列舉：聚醯胺-4、聚醯胺-6、聚醯胺-6,6、聚醯胺-3,4、聚醯胺-12、聚醯胺-11、聚醯胺-6,10、聚醯胺-4T、聚醯胺-6T、聚醯胺-9T、聚醯胺-10T、以及由己二酸及間苯二甲胺所獲得之聚醯胺等。其中，較佳為聚醯胺-6,6。

【0042】

[碳纖維(C)]

本發明之第一實施形態之樹脂組合物所含有之碳纖維(C)並無特別限定，可使用以聚丙烯腈作為原料之PAN系、以石油或煤中之煤焦油瀝青作為原料之瀝青系、以熱硬化性樹脂、例如酚樹脂作為原料之酚系等之各種碳纖維。碳纖維(C)可為藉由氣相生長法所獲得者，亦可為再生碳纖維(RCF)。如上所述，碳纖維(C)並無特別限定，較佳為選自由PAN系碳纖維、瀝青系碳纖維、熱硬化系碳纖維、酚系碳纖維、氣相生長碳纖維、再生碳纖維(RCF)所組成之群中之至少1種碳纖維。

碳纖維雖存在根據製造時之原料品質或焙燒溫度而改變了石墨化度者，但能夠不依賴石墨化度而使用。碳纖維(C)之形狀並無特別限定，可使用具有選自由磨碎纖維、集束切斷狀(切股)、短纖維狀、粗紗、長絲、絲束、鬚晶、奈米管等所組成之群中之至少1種形狀之碳纖維。於集束切斷狀(切股)之情形時，可較佳地使用平均纖維長度為0.1~50 mm、平均纖

維直徑為5~20 μm 者。

碳纖維之密度並無特別限定，較佳為1.75~1.95 g/cm^3 。

【0043】 碳纖維(C)之形態可為單絲纖維，亦可為纖維束，亦可單絲纖維與纖維束兩者混合存在。構成各纖維束之情形時之單絲纖維之數量於各纖維束中可大致均一，或者亦可不同。碳纖維(C)之平均纖維直徑係根據形態而不同，但例如可使用平均纖維直徑較佳為0.0004~15 μm 、更佳為3~15 μm 、進而更佳為5~10 μm 之碳纖維。

【0044】 如上所述，於本說明書中，第一實施形態之「組合物」只要含有樹脂(S)及碳纖維(C)即可，且含有之方法並無限定。於本發明之「組合物」及「包含組合物之成形品」中亦包括使包含碳纖維(C)之構件浸漬樹脂(S)而成者(複合材)。可列舉使具有織物、不織布或單向材料之形態之碳纖維構件浸漬樹脂(S)而成者。

又，預先於碳纖維(C)中加入官能基改性聚伸芳基醚(A)後，加入熱塑性樹脂(B)，結果可製成含有樹脂(S)及碳纖維(C)之組合物。

【0045】 於包含碳纖維(C)之構件為織物、不織布或單向材料之情形時，可使用平均纖維直徑較佳為3~15 μm 、更佳為5~7 μm 之單絲纖維。又，於包含碳纖維(C)之構件具有織物、不織布或單向材料之形態之情形時，可使用將碳纖維單向捆紮而成者(纖維束)。該包含碳纖維(C)之構件可直接使用將自碳纖維製造商供給之碳纖維之單絲纖維6000根(6K)、12000根(12K)、24000根(24K)、或60000根(60K)等捆紮而成之製品作為纖維束，亦可使用將其等進一步捆紮而成者作為纖維束。纖維束可為無撚紗、有撚紗、解撚紗之任一種。該纖維束可以開纖為成形體之狀態包含，亦可不開纖而以纖維束之形式包含。於包含碳纖維(C)之構件為織

物、不織布或單向材料之情形時，可藉由使該構件浸漬樹脂(S)而獲得成形體。

【0046】 包含碳纖維(C)之構件、尤其是織物、不織布、單向材料較佳為厚度較薄者。就獲得較薄之碳纖維複合材之觀點而言，包含碳纖維(C)之構件之厚度較佳為3 mm以下。尤其於單向材料之情形時，厚度較佳為0.2 mm以下。包含碳纖維(C)之構件之厚度之下限並無特別限定，可為7 μm以上，就品質穩定之觀點而言，較佳為10 μm以上，更佳為20 μm以上。

【0047】

(上漿劑)

本發明之樹脂組合物所含有之碳纖維(C)亦可為於表面附著有上漿劑者。於使用附著有上漿劑之碳纖維之情形時，該上漿劑之種類可視碳纖維及熱塑性樹脂之種類而適當選擇，並無特別限定。碳纖維為經環氧系上漿劑、胺基甲酸酯系上漿劑、聚醯胺系上漿劑處理者、或者不包含上漿劑者等經各種製品化，但於本發明中不論上漿劑之種類、有無均能夠使用。

【0048】 就提高上述樹脂(S)與碳纖維(C)之界面剪切強度之觀點而言，上述樹脂(S)100質量%中，包含上述經官能基改性之聚伸芳基醚(A)較佳為0.5~30質量%、更佳為0.8~15質量%、進而較佳為1.0~10質量%。若樹脂(S)中之經官能基改性之聚伸芳基醚(A)之量為0.5質量%以上，則可獲得優異之界面剪切強度。若聚伸芳基醚(A)之量為30質量%以下，則可良好地保持所得之成形品之機械強度或耐熱性。

【0049】 於本發明之樹脂組合物中，相對於樹脂(S)100質量份，包含之碳纖維(C)較佳為1~500質量份、更佳為1~400質量份、進而較佳為

1~350質量份、進而更佳為1~200質量份、進而更佳為1~100質量份、進而更佳為1~50質量份。又，為了獲得優異之強度，較佳為如下情況，即包含碳纖維(C)較佳為15質量份以上、進而較佳為20質量份以上。若碳纖維(C)之量為上述範圍內，則包含本發明之樹脂組合物之成形品或複合材具有優異之機械強度。

【0050】

2.本發明之第二實施形態

本發明之第二實施形態係關於一種樹脂成形體之製造方法、以及藉由該製造方法所獲得之成形體及積層體。於第二實施形態中，使用未經官能基改性之聚伸芳基醚、碳纖維、及熱塑性樹脂作為成形體材料為特徵之一。具體而言，特徵在於包括：製作包含未經官能基改性之聚伸芳基醚及碳纖維之碳構件之步驟、及將熱塑性樹脂加入至上述碳構件之步驟。

【0051】

<未經官能基改性之聚伸芳基醚>

於本實施形態中，作為碳構件所含有之未經官能基改性之聚伸芳基醚(以下有時亦僅稱為「未改性聚伸芳基醚」)，可列舉作為經官能基改性之聚伸芳基醚(A)之原料於第一實施形態中所詳述者。其中，與第一實施形態相同，作為聚伸芳基醚，可較佳地使用聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)。

未改性聚伸芳基醚之聚合度並無特別限制，可視使用目的等而適當選定，通常可自60~400之範圍內選定。

【0052】

<碳纖維>

本實施形態中作為碳構件所含有之碳纖維，可列舉與第一實施形態

中所詳述者相同者。與第一實施形態同樣，並無特別限定，較佳為選自由PAN系碳纖維、瀝青系碳纖維、熱硬化系碳纖維、酚系碳纖維、氣相生長碳纖維、再生碳纖維(RCF)所組成之群中之至少1種碳纖維。

【0053】與第一實施形態同樣地，碳纖維之形狀亦無特別限定，可使用具有選自由磨碎纖維、集束切斷狀(切股)、短纖維狀、粗紗、長絲、絲束、鬚晶、奈米管等所組成之群中之至少1種形狀之碳纖維。碳纖維之形態亦與第一實施形態同樣地，可為單絲纖維，亦可為纖維束，亦可單絲纖維與纖維束兩者混合存在。構成各纖維束之情形時之單絲纖維之數量於各纖維束中可大致均一，或者亦可不同。碳纖維之平均纖維直徑係根據形態而不同，例如可使用平均纖維直徑較佳為 $0.0004 \sim 15 \mu\text{m}$ 、更佳為 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、進而更佳為 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 之碳纖維。碳纖維之密度並無特別限定，較佳為 $1.75 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$ 。

與第一實施形態同樣地，亦可於碳纖維之表面附著有上漿劑。

【0054】於本發明之第二實施形態中，碳構件只要為自製作包含未改性聚伸芳基醚及碳纖維之碳構件之步驟獲得者即可，具體之碳構件之製作方法並無特別限定。

將未改性聚伸芳基醚加入至碳纖維之方法並無特別限定。例如可列舉：於適當之溶劑之存在下使碳纖維浸漬未改性聚伸芳基醚之方法、將未改性聚伸芳基醚粉末直接加入至碳纖維之方法、將碳纖維與未改性聚伸芳基醚混合並施加壓力之方法等。

【0055】

<熱塑性樹脂>

本實施形態之熱塑性樹脂亦無特別限定，可列舉與上述第一實施形

態中所詳述者相同者。其中，較佳為選自由聚碳酸酯系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚醯胺及聚烯烴所組成之群中之至少1種，更佳為聚醯胺、聚碳酸酯系樹脂或聚苯乙烯系樹脂。根據一態樣，熱塑性樹脂為聚苯乙烯系樹脂或聚醯胺。

【0056】 聚苯乙烯系樹脂並無特別限定，較佳之態樣係與第一實施形態相同，其中，同樣較佳為對排聚苯乙烯。對排聚苯乙烯之詳細內容係如第一實施形態所記載。

聚醯胺亦無特別限定，可列舉第一實施形態所記載者。其中，於本實施形態中亦同樣適宜為聚醯胺-6,6。

【0057】 於本發明之第二實施形態中，上述熱塑性樹脂與未改性聚伸芳基醚之合計100質量%中，包含上述未改性聚伸芳基醚較佳為0.5~30質量%、更佳為0.8~15質量%、進而較佳為1.0~10質量%。若未改性聚伸芳基醚之量為0.5質量%以上，則可獲得優異之界面剪切強度。若未改性聚伸芳基醚之量為30質量%以下，則可良好地保持所得之成形品之機械強度或耐熱性。

【0058】 於本發明之第二實施形態中，相對於熱塑性樹脂與未經官能基改性之聚伸芳基醚之合計100質量份，包含碳纖維較佳為1~500質量份、更佳為1~400質量份、進而較佳為1~350質量份、進而更佳為1~200質量份、進而更佳為1~100質量份、進而更佳為1~50質量份。為了獲得優異之彎曲強度，較佳為如下情況，即包含碳纖維較佳為15質量份以上、進而較佳為20質量份以上、進而更佳為40質量份以上。若碳纖維之量為上述範圍內，則藉由本發明之第二實施形態所獲得之成形品或複合材具有優異之機械強度。

【0059】 本發明之第一實施形態之樹脂組合物含有包含上述經官能基改性之聚伸芳基醚(A)及熱塑性樹脂(B)之樹脂(S)、及碳纖維(C)。如先前所定義，使本樹脂組合物含有該等成分之方法並無限定。本發明之第二實施形態之樹脂成形體之製造方法只要包括製作包含未改性聚伸芳基醚及碳纖維之碳構件之步驟、及將熱塑性樹脂加入至該碳構件之步驟即可，具體之碳構件之製作方法並無限定。

【0060】 雖不受特定之理論約束，但於第一實施形態中，本發明人等發現，一般而言，相容性較低之碳纖維(C)與熱塑性樹脂(B)藉由使經官能基改性之聚伸芳基醚(A)介存而表現較高之界面剪切強度。於使用玻璃纖維而並非碳纖維之情形時，有時使用酸改性聚伸芳基醚作為相容劑，但認為其理由在於：藉由玻璃纖維表面之官能基(鹼性)與酸改性聚伸芳基醚之反應，可提高對於熱塑性樹脂之相容性。另一方面，認為由於在碳纖維表面幾乎不存在如玻璃纖維之官能基，故而以與上述不同之機制表現出較高之界面剪切強度。亦令人吃驚的是，不論有無碳纖維(C)之上漿劑處理，該樹脂(S)與碳纖維(C)之較高之界面剪切強度均表現。上漿劑由於具有大量官能基，故而一般有提高與樹脂成分之親和性之傾向，但本發明人等發現，於本發明之體系中該官能基之有無不影響。

圖1之曲線圖係橫軸表示經官能基改性之聚伸芳基醚量，縱軸表示自利用微滴法之試驗算出之界面剪切強度值。「CF」表示碳纖維之行為，「GF」表示玻璃纖維之行為。根據圖1可知以下情況。於玻璃纖維(GF)之情形時，於經官能基改性之聚伸芳基醚量於2質量%時，界面剪切強度幾乎未產生變化。相對於此，於碳纖維(CF)之情形時，界面剪切強度隨著經官能基改性之聚伸芳基醚量而上升。由此亦認為，界面剪切強度之表現機

制係與玻璃纖維不同。

上述效果於未經官能基改性之聚伸芳基醚之情形時未獲得。

【0061】 於本發明之第二實施形態中，亦值得關注的是，不論有無碳纖維之上漿劑處理，本形態中所獲得之成形體(包括積層體)均具有較高之機械強度。雖不受特定之理論約束，詳細之機制並不明確，但如上所述，認為由於在碳纖維表面幾乎不存在官能基，故而本形態之製造方法中所得之成形體以與玻璃纖維之情形時不同之機制表現出較高之機械強度。

【0062】

<其他成分>

於本發明之第一實施形態之樹脂組合物、或第二實施形態之碳構件或者熱塑性樹脂中，於不妨礙本發明之目的之範圍內，可添加一般使用之橡膠狀彈性體、抗氧化劑、除上述碳纖維(C)或碳纖維以外之填充劑、交聯劑、交聯助劑、成核劑、脫模劑、塑化劑、相容劑、著色劑及/或抗靜電劑等其他成分。於以下例示幾個其他成分。

【0063】 作為橡膠狀彈性體，可使用多種。例如可列舉：天然橡膠、聚丁二烯、聚異戊二烯、聚異丁烯、氯丁二烯橡膠、多硫化物橡膠、聚硫橡膠、丙烯酸系橡膠、胺基甲酸酯橡膠、矽酮橡膠、表氯醇橡膠、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBR)、氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、氫化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物(SIR)、氫化苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物(SEP)、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、氫化苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-丁二烯無規共聚物、氫化苯乙烯-丁二烯無規共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯無規共聚物、苯乙烯-

乙烯-丁烯無規共聚物、乙烯丙烯橡膠(EPR)、乙烯丙烯二烯橡膠(EPDM)、或者丙烯腈-丁二烯-苯乙烯-核殼橡膠(ABS)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯-核殼橡膠(MBS)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-苯乙烯-核殼橡膠(MAS)、丙烯酸辛酯-丁二烯-苯乙烯-核殼橡膠(MABS)、丙烯酸烷基酯-丁二烯-丙烯腈-苯乙烯核殼橡膠(AABS)、丁二烯-苯乙烯-核殼橡膠(SBR)、以甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯矽氧烷為首之含矽氧烷核殼橡膠等核殼型之粒子狀彈性體；或對該等進行改性所得之橡膠等。

該等之中，尤其是可較佳地使用SBR、SBS、SEB、SEBS、SIR、SEP、SIS、SEPS、核殼橡膠或對該等進行改性所得之橡膠等。

【0064】作為經改性之橡膠狀彈性體，例如可列舉：藉由具有極性基之改性劑對苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物橡膠、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBR)、氫化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、氫化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物(SIR)、氫化苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物(SEP)、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、氫化苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-丁二烯無規共聚物、氫化苯乙烯-丁二烯無規共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯無規共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯無規共聚物、乙烯丙烯橡膠(EPR)、乙烯丙烯二烯橡膠(EPDM)等進行改性所得之橡膠等。

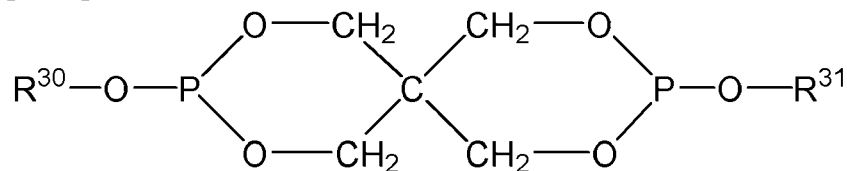
【0065】作為填充劑，除碳纖維(C)或者碳纖維以外，亦可添加有機填料。作為有機填料，可列舉有機合成纖維、天然植物纖維等。作為有機合成纖維之具體例，可列舉全芳香族聚醯胺纖維、聚醯亞胺纖維等。上述有機填料可使用1種，亦可組合2種以上使用，其添加量相對於上述樹脂

(S)100質量份、或未改性聚伸芳基醚與熱塑性樹脂之合計100質量份，較佳為1~350質量份，更佳為5~200質量份。若為1質量份以上，則可充分地獲得填充劑之效果，若為350質量份以下，則分散性不會變差而不會對成形性產生不良影響。

【0066】 作為抗氧化劑，存在各種者，尤佳為亞磷酸三(2,4-二-第三丁基苯基)酯、亞磷酸三(單及二-壬基苯基)酯等單亞磷酸酯或二亞磷酸酯等磷系抗氧化劑及酚系抗氧化劑。

作為二亞磷酸酯，較佳為使用通式所表示之磷系化合物

[化1]



(式中， R^{30} 及 R^{31} 分別獨立表示碳數為1~20之烷基、碳數為3~20之環烷基或者碳數為6~20之芳基)。

【0067】 作為上述通式所表示之磷系化合物之具體例，可列舉：二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯；二辛基季戊四醇二亞磷酸酯；二苯基季戊四醇二亞磷酸酯；雙(2,4-二-第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯；雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯；二環己基季戊四醇二亞磷酸酯等。

【0068】 作為酚系抗氧化劑，可使用已知者，作為其具體例，可列舉：2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚；2,6-二苯基-4-甲氧基苯酚；2,2'-亞甲基雙(6-第三丁基-4-甲基苯酚)；2,2'-亞甲基雙-(6-第三丁基-4-甲基苯酚)；2,2'-亞甲基雙[4-甲基-6-(α -甲基環己基)苯酚]；1,1-雙(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷；2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-環己基苯酚)；2,2'-亞

甲基雙(4-甲基-6-壬基苯酚)；1,1,3-三(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷；2,2-雙(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巰基丁烷；乙二醇-雙[3,3-雙(3-第三丁基-4-羥基苯基)丁酸酯]；1,1-雙(3,5-二甲基-2-羥基苯基)-3-(正十二烷基硫代)-丁烷；4,4'-硫代雙(6-第三丁基-3-甲基苯酚)；1,3,5-三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)-2,4,6-三甲基苯；2,2-雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙二酸二-十八烷基酯；正十八烷基-3-(4-羥基-3,5-二-第三丁基苯基)丙酸酯；四[亞甲基(3,5-二-第三丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)]甲烷等。

除上述磷系抗氧化劑、酚系抗氧化劑以外，可將胺系抗氧化劑、硫系抗氧化劑等單獨使用、或者混合複數種使用。

【0069】 上述抗氧化劑相對於上述樹脂(S)100質量份、或未改性聚伸芳基醚與熱塑性樹脂之合計100質量份，通常為0.005質量份以上5質量份以下。若抗氧化劑之調配比率為0.005質量份以上，則可抑制熱塑性樹脂(A)或熱塑性樹脂之分子量降低。若為5質量份以下，則可良好地維持機械強度。於在組合物中包含複數種抗氧化劑作為抗氧化劑之情形時，較佳為以合計量成為上述範圍之方式進行調整。抗氧化劑之調配量相對於樹脂(S)100質量份、或未改性聚伸芳基醚與熱塑性樹脂之合計100質量份，更佳為0.01~4質量份，進而較佳為0.02~3質量份。

【0070】 作為成核劑，可自以二(對第三丁基苯甲酸)鋁為首之羧酸之金屬鹽、以亞甲基雙(2,4-二-第三丁基苯酚)酸式磷酸鈉為首之磷酸之金屬鹽、滑石、酞菁衍生物等公知者中任意地選擇來使用。作為具體之商品名，可列舉ADEKA股份有限公司製造之Adekastab NA-10、Adekastab NA-11、Adekastab NA-21、Adekastab NA-30、Adekastab NA-35、

Adekastab NA-70、大日本油墨化學工業股份有限公司製造之PTBBA-AL等。該等成核劑可僅單獨使用一種，或組合兩種以上使用。成核劑之調配量並無特別限定，相對於樹脂(S)100質量份、或未改性聚伸芳基醚與熱塑性樹脂之合計100質量份，較佳為0.01～5質量份，更佳為0.04～2質量份。

【0071】作為脫模劑，可自聚乙烯蠟、聚矽氧油、長鏈羧酸、長鏈羧酸金屬鹽等公知者中任意地選擇來使用。該等脫模劑可僅單獨使用一種，或組合兩種以上使用。脫模劑之調配量並無特別限定，相對於樹脂組合物100質量份、或樹脂成形體材料合計100質量份，較佳為0.1～3質量份，更佳為0.2～1質量份。

【0072】

<樹脂組合物>

製備本發明之樹脂組合物之方法並無特別限定，可利用公知之混合機進行混合，亦可利用擠出機等進行熔融混練。亦可使包含碳纖維之構件浸漬所熔融之樹脂。例如可將添加有樹脂(S)、碳纖維(C)、及視需要之上述各種成分之組合物進行成形，進行射出成形。於射出成形之情形時，只要使用規定形狀之模具進行成形即可，於擠出成形之情形時，只要將膜及片材進行T模成形，對所得之膜及片材進行加熱熔融，將所得者擠出而形成規定形狀即可。

若使用利用雙軸混練機將碳纖維側進料之方法、或使碳纖維粗紗浸漬於熔融樹脂中並進行引伸成形後切成所需之顆粒長度的所謂長纖維顆粒之製造方法，則可抑制碳纖維之折損，故而較佳。亦可對樹脂組合物進行加壓成形，且可使用冷壓法、熱壓法等已知之方法。

於使包含碳纖維(C)之構件浸漬樹脂(S)而獲得複合構件之情形時，具體而言，使包含碳纖維(C)之構件(織物、不織布、UD (unidirectional, 單向)材料等)浸漬樹脂(S)之溶液。成為浸漬樹脂之對象之構件可為1片，亦可為積層有2片以上之積層體。

【0073】 本發明之樹脂組合物為包含樹脂(S)及碳纖維(C)之以熱塑性樹脂為基質之碳纖維複合材料(CFRTP)。如上所述，其機制並未特定，但具有樹脂(S)與碳纖維(C)之較高之界面剪切強度。上述界面剪切強度例如可藉由「微滴法」進行評價。

【0074】 「微滴法」係如下方法，即，使樹脂粒(微滴)附著於單絲纖維，

固定微滴後，進行單絲纖維自微滴之引伸試驗，

藉此對單絲纖維與樹脂之界面接著性進行評價。

於微滴法中，自下述式算出界面剪切強度。

$$\tau = F / (\pi DL)$$

式中， τ 為界面剪切強度，F為最大引伸負載，L為嵌埋於微滴之部分之單絲纖維之長度，D為纖維直徑。

【0075】 本發明之樹脂組合物不論有無碳纖維(C)之上漿處理均具有較高之界面剪切強度。例如，於使用對排聚苯乙烯作為熱塑性樹脂(B)，使用反丁烯二酸改性聚伸芳基醚作為經官能基改性之聚伸芳基醚(A)，於抽拉速度0.12 mm/分鐘、荷重元最大負載1 N之條件下進行利用微滴法之試驗時，具有較佳為20 MPa以上、更佳為23 MPa以上之界面剪切強度。利用微滴法之試驗係進行20~30次，其結果算出所求出之界面剪切強度之平均值。關於上述條件下之利用微滴法之試驗，具體而言，可

使用東榮產業(股)公司製造之複合材料界面特性評價裝置MODEL HM410而進行。本發明之樹脂組合物由於成形性亦優異，故而亦適於應用於汽車構件用途等各種用途，具體而言適於應用於大型之成形品。

【0076】

<樹脂成形體之製造方法>

本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體如上所述，可藉由將樹脂(S)與碳纖維(C)進行混合、熔融混練、或浸漬而將組合物成形並獲得。作為其他方法，亦可藉由如下方法而成形成形體，該方法包括：製作包含經官能基改性之聚伸芳基醚(A)及上述碳纖維(C)之碳構件之步驟、及將上述熱塑性樹脂(B)加入至上述碳構件之步驟。

【0077】 製作包含經官能基改性之聚伸芳基醚(A)及碳纖維(C)之碳構件之方法並無特別限定。例如可列舉：於適當之溶劑下使碳纖維浸漬經官能基改性之聚伸芳基醚之方法、將於適當之媒劑中混合聚伸芳基醚(A)所得之混合物塗佈於碳纖維之方法、於上漿材中混合經官能基改性之聚伸芳基醚(A)並加入至碳纖維中之方法等。於使用該方法之情形時，作為碳纖維(C)之形態，可列舉選自切股、織物、不織布或單向材料中之至少1種形態。

【0078】 於後續步驟中將熱塑性樹脂(B)加入至藉由上述步驟所獲得之碳構件中。於碳構件中加入熱塑性樹脂(B)之方法並無限定，熱塑性樹脂(B)可為溶液狀態，亦可為熔融狀態。具體而言，可列舉：於適當之溶劑下使碳構件浸漬熱塑性樹脂(B)之方法；積層包含熱塑性樹脂(B)之膜並進行熔融加壓之方法；藉由將熱塑性樹脂(B)之粉末直接加入至碳構件後使之熔融來進行添加之方法等。

碳構件只要包含經官能基改性之聚伸芳基醚(A)及碳纖維(C)即可，可於織物、不織布或單向材料之形態下加入熱塑性樹脂(B)，亦可將具有織物等形態之碳構件切短而成為短切之形態後，加入熱塑性樹脂(B)。於碳構件中加入熱塑性樹脂(B)後，可藉由下述各種成形法而製造成形體。

【0079】 根據本發明之第二實施形態，可藉由包括製作包含未改性聚伸芳基醚及碳纖維之碳構件之步驟、及將熱塑性樹脂加入至上述碳構件之步驟之方法而製造成形體。

包含未改性聚伸芳基醚及碳纖維之碳構件之製作方法係與上述第一實施形態之碳構件之製作方法相同。作為於藉由該步驟所獲得之碳構件中加入熱塑性樹脂之方法，亦可列舉與上述第一實施形態相同之方法。作為碳纖維之形態，可列舉選自織物、不織布或單向材料中之至少1種形態。於碳構件中加入熱塑性樹脂後，可藉由上述各種成形法而製造成形體。

【0080】

<成形體>

包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體、或藉由第二實施形態之製造方法所獲得之成形體之形狀並無特別限定，例如可列舉：片材、膜、纖維、織物、不織布、單向材料(UD材料)、容器、射出成形品、吹塑成形體等。包含本發明之樹脂組合物之成形體如上所述亦可為射出成形體。根據所使用之碳纖維之形態，上述成形體亦可為包含選自單向纖維強化材料、或織物狀碳纖維及不織布狀碳纖維中之至少1種構件之成形體。亦可將複數個該成形體積層而製成積層體。於本說明書中「成形體」亦包括該積層體。

【0081】 本發明之包含選自由單向纖維強化材料、織物狀碳纖維及

不織布狀碳纖維所組成之群中之至少1種構件之成形體具有較高之機械強度。例如，依據 ISO 178：2010 於支點間距離 4 cm、試驗速度 2 mm/min、溫度 23°C 下所測得之彎曲強度具有成為 250 MPa 以上、更佳為 300 MPa 以上之機械強度。

【0082】將本發明之第一實施形態之樹脂組合物成形而成之成形體、或藉由第二實施形態之製造方法所獲得之成形體係作為電性、電子材料(連接器、印刷基板等)、產業結構材料、汽車零件(車輛搭載用連接器、輪罩、汽缸頭蓋等)、家電品、各種機械零件、管、片材、盤、膜等產業用材料適宜。

【0083】包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體或藉由第二實施形態之製造方法所獲得之成形體具體而言，可作為熱塑性碳纖維增強塑膠(CFRTP)於要求進一步輕量化之汽車/航空機/運動用品等廣泛用途中展開。該用途之成形體能夠應用於要求於高負載、高溫等高負荷環境下之耐性之工程塑膠之改良。包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體或藉由第二實施形態之製造方法所獲得之成形體由於成形時間亦較短，再生性優異，成形時之樹脂浸漬容易，機械強度充分，故而能夠實際應用於廣泛用途。

【0084】具體而言，可列舉：汽車用途、二輪車/腳踏車用途、熱水器及熱泵熱水器相關用途、家電用途/電子設備用途、建築材料用途、日用品用途。

作為汽車用途，可例示齒輪等滑動零件、汽車用面板構件、毫米波天線罩、IGBT(insulated gate bipolar transistor，絕緣閘極雙極電晶體)殼、散熱器格柵、儀錶罩、擋泥板支架、前引擎蓋、前撐桿板、變速箱中

央管道、散熱器芯支架、前儀錶、門內板、後備箱後面板、後備箱側面板、後備箱地板、後備箱分區、天窗、門框支柱、座椅靠背、頭枕支架、引擎零件、碰撞吸能盒、前地板通道、前地板鑲板、底蓋、底部支持桿、防撞梁、前罩、前撐桿等汽車用零件。

【0085】 包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體或藉由第二實施形態之製造方法而得之成形體可適宜地構成例如動力電子單元、急速充電用插頭、車載充電器、鋰離子電池、電池控制單元、動力電子控制單元、三相同步馬達、家庭充電用插頭等。

【0086】 包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體或藉由第二實施形態之製造方法所獲得之成形體進而可適宜地構成例如曙暮光感測器、交流發電機、EDU(electronic injector driver unit, 電子噴射器驅動器單元)、電子節流閥、縱渦控制閥、節流閥開度感測器、散熱器風扇控制器、自保線圈(stick coil)、A/C管接頭、柴油微粒子捕獲過濾器、頭燈反射板、增壓空氣管道、增壓空氣冷卻頭、進氣溫度感測器、汽油燃料壓力感測器、凸輪/曲軸位置感測器、組合閥、機油壓力感測器、傳動齒輪角度感測器、無段變速機油壓感測器、ELCM(Evaporative Leak Check Module, 蒸發洩漏檢查模組)泵、水泵葉輪、轉向輓連接器、ECU(Engine Computer Unit, 引擎電腦單元)連接器、ABS(Anti-lock Brake System, 防鎖死剎車系統)貯液器活塞、致動器蓋等。

【0087】 包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體或藉由第二實施形態之製造方法所獲得之成形體進而亦可適宜地用作例如用於密封車載感測器模組所具備之感測器的密封材料。該感測器並無特別限定，具體而言，可列舉(例如高海拔修正用)大氣壓感測器、(例如燃料噴射控

制用)升壓壓力感測器、(IC(integrated circuit，積體電路)化)大氣壓感測器、(例如氣囊用)加速度感測器、(例如座椅狀況控制用)表壓感測器、(例如燃料箱洩漏檢測用)箱內壓力感測器、(例如空調控制用)冷媒壓力感測器、(例如點火線圈控制用)線圈驅動器、EGR(exhaust gas recirculation，廢氣再循環)閥感測器、(例如燃料噴射控制用)氣流感測器、(例如燃料噴射控制用)進氣管壓(MAP)感測器、油盤、散熱器蓋、進氣歧管等。

【0088】 包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體或藉由第二實施形態之製造方法所獲得之成形體並不限定於上述所例示之汽車零件，亦可適宜地用於例如高電壓(線束)連接器、毫米波天線罩、IGBT(絕緣閘極雙極電晶體)殼、電池保險絲端子、散熱器格柵、儀錶罩、變流器冷卻用水泵、電池監控單元、構造零件、進氣歧管、高電壓連接器、馬達控制ECU(引擎電腦單元)、變流器、配管零件、過濾罐(canister)沖洗閥、動力單元、匯流排、馬達減速機、過濾罐等。

包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體或藉由第二實施形態之製造方法所獲得之成形體亦可適宜地用於二輪車零件、腳踏車零件，更具體而言，可列舉機車用構件、二輪車用整流罩、腳踏車用構件等。作為二輪車/腳踏車用途，可列舉機車用構件、二輪車用罩、腳踏車用構件。

【0089】 包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體或藉由第二實施形態之製造方法所獲得之成形體由於耐化學品性亦優異，故而亦可用於各種電器。亦較佳為構成例如熱水器、具體而言作為所謂「EcoCute(註冊商標)」等為人所知之自然冷媒熱泵熱水器之零件。作為

該零件，例如可列舉：噴水器零件、泵零件、配管零件等，更具體而言，可列舉：一口循環連接配件、洩氣閥、混合閥單元、耐熱存水彎管、泵套管、複合水閥、進水配件、樹脂接頭、配管零件、樹脂減壓閥、水栓用彎頭等。

【0090】 包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體或藉由第二實施形態之製造方法所獲得之成形體亦可適宜地用於家電用途、電子設備，更具體而言，可列舉：電話、行動電話、微波爐、冰箱、吸塵器、OA(Office Automation，辦公自動化)設備、電動工具零件、電氣零件用途、防靜電用途、高頻電子零件、高散熱性電子零件、高電壓用零件、電磁波屏蔽用零件、通信設備製品、AV(audiovisual，視聽)設備、電腦、暫存器、電扇、排風扇、縫紉機、油墨周邊零件、色帶盒、空氣淨化器零件、溫水沖洗馬桶座零件、馬桶座、馬桶蓋、電鍋零件、光學拾取器設備、照明器具用零件、DVD(Digital Versatile Disc，數位多功能光碟)、DVD-RAM(Random Access Memory，隨機存取記憶體)、DVD拾取器零件、DVD用拾取器基片、開關零件、插座、顯示器、攝錄影機、燈絲、插頭、高速彩色影印機(雷射印表機)、變流器、空調、鍵盤、變頻器、電視、傳真機、光連接器、半導體晶片、LED(light-emitting diode，發光二極體)零件、洗衣機、烘乾機零件、洗碗機、烘碗機用零件等構成構件。

包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體或藉由第二實施形態之製造方法所獲得之成形體亦可適宜地用於建築材料，更具體而言，可列舉外壁板、背板、間壁板、信號燈、應急燈、壁材等構成構件。

【0091】 包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體或藉由

第二實施形態之製造方法所獲得之成形體亦可適宜地用於雜貨、日用品等，更具體而言，可列舉筷子、便當盒、食器容器、食品盤、食品包裝用材料、水槽、箱、玩具、運動用品、衝浪板、門蓋、門階、彈球機零件、遙控車、遙控裝置盒、文具、樂器、滾筒、啞鈴、頭盔箱製品、用於相機等之快門用葉片構件、乒乓球用或網球用等之球拍構件、滑雪用或滑雪板用等之板構件等構成構件。

以上所說明之各種零件各自可一部分或全部由包含本發明之第一實施形態之樹脂組合物之成形體或藉由第二實施形態之製造方法所獲得之成形體所構成。

[實施例]

【0092】 藉由實施例對本發明進一步具體地進行說明，但本發明不受該等任何限制。

【0093】

製造例1

乾摻聚伸芳基醚[BLUESTAR NEW CHEMICAL MATERIALS Co. LTD.製造：LXR040；聚(2,6-二甲基-1,4-苯醌)]100質量份、自由基產生劑(日油(股)製造：Nofmer BC90；2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷)4質量份、改性劑(反丁烯二酸)1質量份，使用具有32 mm之機筒直徑之雙軸混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)，於螺桿轉速200 rpm、設定溫度300°C下進行熔融混練。此時之樹脂溫度約為330°C。

將線料冷卻後進行顆粒化，獲得反丁烯二酸改性聚伸芳基醚。為了測定改性程度(改性量)，自依據JIS K 0070-1992所測得之中和滴定量求出以酸含量計之改性量。改性量為1.60質量%。

【0094】

製造例2

將改性劑之量設為2質量份，除此以外，在與製造例1相同之條件下製作顆粒，亦測定改性量。經官能基改性之聚伸芳基醚之改性量為1.74質量%。

【0095】

製造例3

將改性劑之量設為3質量份，除此以外，在與製造例1相同之條件下製作顆粒，亦測定改性量。經官能基改性之聚伸芳基醚之改性量為2.05質量%。

【0096】

<微滴試驗>

為了對樹脂組合物中之樹脂與碳纖維之界面剪切強度進行評價，藉由以下之微滴法進行試驗。

針對藉由製造例1~3所得之經官能基改性之聚伸芳基醚、或下述之反丁烯二酸改性聚苯醚(出光興產(股)製造：CX-1)、對排聚苯乙烯(出光興產(股)製造：XAREC 300ZC，MFR = 30 g/10分鐘)，使用機筒直徑為32 mm之雙軸混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)而獲得樹脂(S)。使用微滴法對所獲得之樹脂(S)與碳纖維(C)之間之界面剪切強度進行測定。以下，有時將對排聚苯乙烯簡記為「SPS」。

上述利用微滴法之試驗係使用東榮產業(股)製造之MODEL HM410，於氮氣氛圍中以微滴製作溫度270°C、抽拉速度0.12 mm/分鐘、荷重元最大負載1 N來實施。試驗係進行20次，自其平均值求出界面剪切

強度。

【0097】

<MFR>

實施例及比較例中所使用之樹脂之熔體流動速率(MFR)係依據JIS K 7210-1：2014於測定溫度300℃、負載2.16 kg下所測得。單位為g/10分鐘。

【0098】

比較例1

相對於包含SPS(出光興產(股)製造：XAREC 300ZC，MFR：30 g/10分鐘)100質量%之樹脂100質量份，將碳纖維(三菱化學(股)製造：TR50S15L，長絲直徑7 μm)30質量份使用機筒直徑為32 mm之雙軸混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)進行側進料並進行混練，而獲得組合物。

為了對構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度進行測定，而進行上述微滴試驗。具體而言，利用雙軸混練機將上述SPS 100質量%混練後，利用微滴法測定該樹脂與上述碳纖維之間之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為18 MPa。

【0099】

實施例1

相對於包含SPS(出光興產(股)製造：XAREC 300ZC，MFR：30 g/10分鐘)99質量%、及製造例1中所獲得之經官能基改性之聚伸芳基醚(改性量：1.60質量%)1質量%之樹脂100質量份，將碳纖維(三菱化學(股)製造：TR50S15L，長絲直徑7 μm)30質量份使用機筒直徑為32 mm之雙軸

混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)進行側進料並進行混練，而獲得組合物。

為了對構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度進行測定，進行上述微滴試驗。具體而言，使用雙軸混練機將上述SPS 99質量%、與製造例1中所獲得之經官能基改性之聚伸芳基醚1質量%進行混練後，利用微滴法測定該樹脂與上述碳纖維之間之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為23 MPa。

【0100】

實施例2

將SPS之量設為95質量%，將經官能基改性之聚伸芳基醚(製造例1)之量設為5質量%，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得組合物。以與實施例1相同之方式測定構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為30 MPa。

【0101】

實施例3

相對於包含SPS(出光興產(股)製造：XAREC 300ZC，MFR：30 g/10分鐘)99質量%、及製造例2中所得之經官能基改性之聚伸芳基醚(改性量：1.74質量%)1質量%之樹脂100質量份，將碳纖維(三菱化學(股)製造：TR50S15L，長絲直徑7 μm)30質量份使用機筒直徑為32 mm之雙軸混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)進行側進料並進行混練，而獲得組合物。

為了對構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度進行測定，進行上述微滴試驗。具體而言，利用雙軸混練機將上述SPS 99質量%、與製

造例2中所獲得之經官能基改性之聚伸芳基醚1質量%進行混練後，利用微滴法測定該樹脂與碳纖維之間之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為24 MPa。

【0102】

實施例4

將SPS之量設為95質量%，將經官能基改性之聚伸芳基醚(製造例2)之量設為5質量%，除此以外，藉由與實施例3相同之方法而獲得組合物。與實施例3相同地對構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度進行測定。如表1所示，界面剪切強度為31 MPa。

【0103】

實施例5

使用機筒直徑為32 mm之雙軸混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)將碳纖維(三菱化學(股)製造：TR50S15L，長絲直徑7 μm)30質量份側進料，並將其與包含SPS(出光興產(股)製造：XAREC 300ZC，MFR：30 g/10分鐘)99質量%、及製造例3中所得之經官能基改性之聚伸芳基醚(改性量：2.05質量%)1質量%之樹脂100質量份進行混練，而獲得組合物。

為了對構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度進行測定，進行上述微滴試驗。具體而言，使用雙軸混練機將上述SPS 99質量%、與製造例3中所獲得之經官能基改性之聚伸芳基醚1質量%混練後，利用微滴法測定該樹脂與碳纖維之間之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為23 MPa。

【0104】

實施例6

將SPS之量設為95質量%，將經官能基改性之聚伸芳基醚(製造例3)之量設為5質量%，除此以外，藉由與實施例5相同之方法獲得組合物。以與實施例5相同之方式測定構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為32 MPa。

【0105】

比較例2

相對於包含SPS(出光興產(股)製造：XAREC 300ZC，MFR：30 g/10分鐘)99質量%、及未經官能基改性之聚伸芳基醚(BLUESTAR NEW CHEMICAL MATERIALS Co. LTD.製造：LXR040，聚苯醚)1質量%之樹脂100質量份，將碳纖維(三菱化學(股)製造：TR50S15L，長絲直徑7 μm)30質量份使用機筒直徑為32 mm之雙軸混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)進行側進料並進行混練，而獲得組合物。

為了對構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度進行測定，進行上述微滴試驗。具體而言，利用雙軸混練機將上述SPS 99質量%、與上述未經官能基改性之聚伸芳基醚1質量%混練後，利用微滴法測定該樹脂與碳纖維之間之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為17 MPa。

【0106】

比較例3

將SPS之量變為95質量%，將未經官能基改性之聚伸芳基醚之量變為5質量%，除此以外，藉由與比較例2相同之方法獲得組合物。以與比較例2相同之方式測定構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為18 MPa。

【0107】

實施例7

相對於包含SPS(出光興產(股)製造：XAREC 300ZC，MFR：30 g/10分鐘)99質量%、及反丁烯二酸改性聚苯醚(出光興產(股)製造：CX-1、改性量1.7質量%)1質量%之樹脂100質量份，將碳纖維(三菱化學(股)製造：TR50S15L，長絲直徑7 μm)30質量份使用機筒直徑為32 mm之雙軸混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)進行側進料並進行混練，而獲得組合物。為了對構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度進行測定，進行上述微滴試驗。具體而言，使用雙軸混練機將上述SPS 99質量%、與反丁烯二酸改性聚苯醚1質量%混練後，利用微滴法測定該樹脂與碳纖維之間之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為21 MPa。

【0108】

實施例8

將SPS之量設為97.5質量%，將反丁烯二酸改性PPE量設為2.5質量%，除此以外，藉由與實施例7相同之方法獲得組合物。以與實施例7相同之方式測定構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為25 MPa。

【0109】

實施例9

將SPS之量設為95質量%，將反丁烯二酸改性PPE量設為5質量%，除此以外，藉由與實施例7相同之方法獲得組合物。以與實施例7相同之方式測定構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為30 MPa。

實施例10

將SPS之量設為90質量%，將反丁烯二酸改性PPE量設為10質量%，除此以外，藉由與實施例7相同之方法獲得組合物。以與實施例7相同之方式測定構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為39 MPa。

【0110】

實施例11

將SPS之量設為90質量%，將反丁烯二酸改性PPE量設為10質量%，並使用去除了上漿劑(退漿處理)之碳纖維，除此以外，藉由與實施例7相同之方法獲得組合物。以與實施例7相同之方式測定構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度。如表1所示，界面剪切強度為40 MPa。碳纖維之上漿去除係藉由丙酮洗淨來進行。

【0111】

實施例12

相對於包含SPS(出光興產(股)製造：XAREC 130ZC，MFR：15 g/10分鐘)98質量%、反丁烯二酸改性PPE(出光興產(股)製造：CX-1，改性量1.7質量%)2質量%之樹脂100質量份，將碳纖維(三菱化學公司製造：TR06UB4E，短切碳纖維)30質量份使用機筒直徑為32 mm之雙軸混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)進行側進料並進行混練。所獲得之顆粒係使用射出成形機[NIIGATA MACHINE TECHNO股份有限公司製造，MD100]於機筒溫度290℃、模具溫度80℃之條件下進行射出成形，而獲得試片。模具係使用ISO(International Organization for Standardization，國際標準化組織)模具。

使用該試片，依據ISO 527-1：2012(第2版)並利用拉伸試驗機(島津製作所公司製造，商品名：Autograph AG5000B)在初期夾具間距離100 mm、拉伸速度5 mm/分鐘之室溫條件下進行拉伸試驗，而測定拉伸強度(MPa)。如表1所示，拉伸強度為79 MPa。

【0112】

實施例13

將SPS之量變為96質量%，將反丁烯二酸改性PPE量變為4質量%，除此以外，藉由與實施例12相同之方法測定射出成形後所獲得之試片之拉伸強度。如表1所示，拉伸強度為91 MPa。

實施例14

將SPS之量變為92質量%，將反丁烯二酸改性PPE量變為8質量%，除此以外，藉由與實施例12相同之方法測定射出成形後所獲得之試片之拉伸強度。如表1所示，拉伸強度為118 MPa。

【0113】 [表1]

表1

	樹脂(S)(100質量份)								評價結果		
	熱塑性樹脂(B)		改性聚伸芳基醚(A)				未改性 PAE	碳纖維(C)			界面 剪切 強度
	SPS 300ZC	SPS 130ZC	製造例 1	製造例 2	製造例 3	CX-1	PAE				
	(質量 %)	(質量 %)	(質量 %)	(質量 %)	(質量 %)	(質量 %)	(質量 %)	(質量 份)	表面 狀態	(MPa)	(MPa)
比較例 1	100	-	0	0	0	0	0	-	胺基甲 酸酯系 上漿劑 處理	18	-
實施例 1	99	-	1	-	-	-	-	-		23	-
實施例 2	95	-	5	-	-	-	-	-		30	-
實施例 3	99	-	-	1	-	-	-	-		24	-
實施例 4	95	-	-	5	-	-	-	-		31	-
實施例 5	99	-	-	-	1	-	-	-		23	-
實施例 6	95	-	-	-	5	-	-	-		32	-
比較例 2	99	-	-	-	-	-	1	-		17	-
比較例 3	95	-	-	-	-	-	5	-		18	-
實施例 7	99	-	-	-	-	1	-	-		21	-
實施例 8	97.5	-	-	-	-	2.5	-	-		25	-
實施例 9	95	-	-	-	-	5	-	-		30	-
實施例 10	90	-	-	-	-	10	-	-		39	-
實施例 11	90	-	-	-	-	10	-	-		退漿處 理	40
實施例 12	-	98	-	-	-	2	-	30	胺基甲 酸酯系 上漿劑 處理	-	79
實施例 13	-	96	-	-	-	4	-	30		-	91
實施例 14	-	92	-	-	-	8	-	30		-	118

【0114】 可知具有本發明之組成之實施例由於具有較高之界面剪切強度，樹脂與碳纖維之界面剪切強度較高，故而機械物性優異。自不包含聚伸芳基醚之比較例1、或包含未經官能基改性之聚伸芳基醚之比較例2及3可知，於經官能基改性之聚伸芳基醚(A)之不存在下，未表現較高之界面剪切強度。根據實施例10及實施例11之結果可知，不受碳纖維表面之上漿劑之有無之影響，於樹脂與碳纖維之界面具有較高之界面剪切強度。

自實施例12~14可知，包含本發明之組合物之成形體具有較高之機械物性。

【0115】

實施例15

相對於包含SPS(出光興產(股)製造：XAREC 300ZC，MFR：30 g/10分鐘)95質量%、及反丁烯二酸改性PPE(出光興產(股)製造：CX-1，改性量1.7質量%)5質量%之樹脂100質量份，將碳纖維(三菱化學公司製造：TR06UB4E，短切碳纖維)28質量份使用機筒直徑為32 mm之雙軸混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)進行側進料並進行混練，而獲得組合物。

為了對構成該組合物之樹脂與碳纖維之界面剪切強度進行測定，進行上述微滴試驗。具體而言，使用雙軸混練機將上述SPS 95質量%、與反丁烯二酸改性PPE 5質量%混練後，利用微滴法測定該樹脂與碳纖維之間之界面剪切強度。

【0116】

<機械特性試驗>

使用射出成形機[住友重機械股份有限公司製造，SH100]，將利用雙

軸混練機混練所得之顆粒於機筒溫度300℃、模具溫度150℃之條件下進行射出成形，而獲得試片。模具係使用ISO模具。使用該試片進行以下之試驗。

1. 拉伸強度試驗

依據ISO 527-1：2012(第2版)並利用拉伸試驗機(島津製作所公司製造，商品名：Autograph AG5000B)於初期夾具間距離115 mm、拉伸速度5 mm/分鐘之室溫條件下進行拉伸試驗，而測定拉伸強度(MPa)。如表1所示，拉伸強度為79 MPa。

2. 彎曲試驗

使用所獲得之顆粒於上述條件下進行射出成形，而製作彎曲試片(4 mm厚)。依據ISO 178：2010於支點間距離4 cm、溫度23℃、彎曲速度2 mm/min之條件下測定彎曲強度(MPa)及彎曲彈性模數(%)。數值越大，表示彎曲特性越良好。

3. 耐衝擊性試驗

將所獲得之顆粒於上述條件下進行射出成形，而製作夏比試片(4 mm厚)。使用利用後處理對該試片賦予缺口($r = 0.25 \text{ mm} \pm 0.05 \text{ mm}$)所得之試片，依據ISO 179-1：2010測定23℃下之夏比衝擊強度。

【0117】

實施例16及17

將SPS之量及反丁烯二酸改性PPE之量設為如表所示，除此以外，藉由與實施例15相同之方法獲得組合物。以與實施例15相同之方式進行微滴試驗、拉伸強度試驗、彎曲試驗及耐衝擊試驗。將結果示於表2。

【0118】

比較例4

不包含反丁烯二酸改性PPE，除此以外，使用表中記載之組成比並藉由與實施例15相同之方法獲得組合物。以與實施例15相同之方式進行微滴試驗、拉伸強度試驗、彎曲試驗及耐衝擊試驗。將結果表示於表2。

【0119】

實施例18

相對於包含SPS(出光興產(股)製造：XAREC 300ZC，MFR：30 g/10分鐘)28質量%、聚醯胺樹脂(尼龍6,6：Ascend Performance Materials公司製造，Vydyne(註冊商標)50BWFS)68質量%、及反丁烯二酸改性PPE(出光興產(股)製造：CX-1，改性量1.7質量%)4質量%之樹脂100質量份，將碳纖維(三菱化學公司製造：TR06UB4E，短切碳纖維)27質量份使用機筒直徑為32 mm之雙軸混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)進行側進料並進行混練，而獲得組合物。以與實施例15相同之方式進行微滴試驗、拉伸強度試驗、彎曲試驗及耐衝擊試驗。將結果示於表2。

【0120】

比較例5

相對於聚醯胺樹脂(尼龍6,6：Ascend Performance Materials公司製造，Vydyne(註冊商標)50BWFS)100質量份，將碳纖維(三菱化學公司製造：TR06UB4E，短切碳纖維)27質量份使用機筒直徑為32 mm之雙軸混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)進行側進料並進行混練，而獲得組合物。以與實施例15相同之方式進行微滴試驗、拉伸強度試驗、彎曲試驗及耐衝擊試驗。將結果示於表2。

【0121】

比較例6

相對於聚醯胺樹脂(尼龍6,6：Ascend Performance Materials公司製造，Vydyne(註冊商標)50BWFS)100質量份，將玻璃纖維(日東紡織股份有限公司製造，CS 3 DE-456 S，短切玻璃纖維)40質量份使用機筒直徑為32 mm之雙軸混練機(Coperion公司製造：ZSK32MC)進行側進料並進行混練，而獲得組合物。以與實施例15相同之方式進行微滴試驗、拉伸強度試驗、彎曲試驗及耐衝擊試驗。將結果示於表2。

【0122】

比較例7

代替碳纖維，將玻璃纖維(日東紡織股份有限公司製造，CS 3 DE-456 S，短切玻璃纖維)40質量份進行側進料，除此以外，藉由與實施例18相同之方法獲得組合物。以與實施例15相同之方式進行微滴試驗、拉伸強度試驗、彎曲試驗及耐衝擊試驗。將結果表示於表2。

【0123】 [表2]

表2

	樹脂(S)(100質量份)			碳纖維(C)/玻璃纖維				評價結果					
	熱塑性樹脂 (B)		改性 PAE(A)					種類	質量 份	體積 部	表面狀 態	界面 剪切 強度	拉伸 強度
	SPS 300ZC	PA66 Vydyne 50 BWFS	CX-1	MPa	MPa	Gpa	MPa						
(單位)	質量%	質量%	質量%										
實施例 15	95	-	5	碳纖維	28	14	胺基甲 酸酯系 上漿劑 處理	30	119	17	185	5.4	
實施例 16	90	-	10		28	14		39	129	17	190	5.7	
實施例 17	85	-	15		28	14		49	139	17	215	5.8	
比較例 4	100	-	0		28	14		18	74	17	120	5.0	
實施例 18	28	68	4		27	14		-	220	15	330	8.0	
比較例 5	-	100	0	27	14	-	210	14	320	7.0			
比較例 6	-	100	0	玻璃纖 維	40	14	-	190	9	275	11.0		
比較例 7	28	68	4		40	14	-	175	9	250	11.0		

碳纖維(C)：三菱化學公司製造：TR06UB4E，短切碳纖維

玻璃纖維：日東紡織股份有限公司製造，CS 3 DE-456 S，短切玻璃纖維

【0124】 可知本發明之實施例由於具有較高之界面剪切強度，樹脂與碳纖維之界面剪切強度較高，故而機械物性優異。根據實施例18之結果可知，即便於熱塑性樹脂為SPS樹脂與聚醯胺之混合物之情形時，本發明之成形體亦具有較高之機械物性。

【0125】

實施例19

使用加壓用模具，使包含SPS(出光興產(股)製造：XAREC 300ZC，MFR：30 g/10分鐘)95質量%、及反丁烯二酸改性聚苯醚(出光興產(股)製

造：CX-1、改性量1.7質量%)5質量%之樹脂顆粒首先於300°C下熔融並滯留2分鐘，施加1 MPa之壓力1分鐘並保持，於40°C下冷卻1分鐘，獲得厚度為200 μm之樹脂膜、及厚度100 μm之樹脂膜。此時，為了調整樹脂膜之厚度，適當使用Kapton膜或鋁板作為間隔件。將所獲得之膜切割成10 cm×8 cm，而準備樹脂膜構件。

準備碳纖維布(三菱化學公司製造：PYROFIL織物，TR 3110 M，單位面積重量200 g/m²，每1片之厚度為0.23 mm)作為碳纖維，使用丙酮進行退漿處理後，風乾12小時後，於60°C之烘箱內乾燥60分鐘。將退漿後之碳纖維布切割成10 cm×8 cm而準備碳構件。

將所得之樹脂膜構件7片與碳構件6片以碳構件位於樹脂膜構件間之方式交替地積層。此時，於最外層配置有100 μm之樹脂膜。針對積層所得之構件，利用真空加壓機，於真空度-0.1 MPa以下、330°C之條件下，並於加壓壓力0 MPa下20分鐘、5 MPa下10分鐘、15 MPa下28分鐘、60 MPa下2分鐘之條件下階段性地進行加壓，其後恢復至大氣壓並冷卻至20°C後，獲得樹脂積層體。所得之樹脂積層體之厚度為1.6 mm。

使用金剛石切割器將上述樹脂積層體切割成1 cm寬，進行退火(於120°C下乾燥12小時)而製作試片。使用該試片，依據ISO 178：2010於溫度23°C、壓頭之半徑5 mm、支點間距離4 cm、試驗速度2 mm/分鐘之條件下測定彎曲強度(MPa)。將結果示於表3。

【0126】

實施例20

使用加壓用模具，使SPS(出光興產(股)製造：XAREC 300ZC，MFR：30 g/10分鐘)首先於300°C下熔融並滯留2分鐘，施加1 MPa之壓力

1分鐘並保持，於40°C下冷卻1分鐘，而獲得厚度為200 μm 之樹脂膜、及厚度為100 μm 之樹脂膜。此時，為了調整樹脂膜之厚度，適當使用Kapton膜或鋁板作為間隔件。將所獲得之膜切割成10 cm \times 8 cm，而製備樹脂膜構件。

準備碳纖維布(三菱化學公司製造：PYROFIL織物，TR 3110 M，單位面積重量200 g/m²，每1片之厚度為0.23 mm)作為碳纖維，使用丙酮進行退漿處理後，風乾12小時後，於60°C之烘箱內乾燥60分鐘。將退漿後之碳纖維布於5質量%之反丁烯二酸改性聚苯醚/氯仿溶液中浸漬6小時後，取出。使用改性量為1.7質量%之出光興產(股)製造之CX-1作為反丁烯二酸改性聚苯醚。將浸漬有反丁烯二酸改性PPE之碳纖維布風乾12小時後，於60°C之烘箱內乾燥60分鐘後，切割成10 cm \times 8 cm而製備碳構件。

將所獲得之樹脂膜構件7片與碳構件6片以與實施例19相同之方式進行積層而獲得積層體。以與實施例19相同之方式測定彎曲強度(MPa)。將結果示於表3。

【0127】

實施例21

將退漿後之碳纖維布於5質量%之未改性聚苯醚(三菱化學股份有限公司製造，Lupiac PX100L，聚苯醚)/氯仿溶液中浸漬6小時，除此以外，藉由與實施例20相同之方法獲得積層體。以與實施例19相同之方式測定彎曲強度(MPa)。將結果示於表3。

【0128】

比較例8

使用加壓用模具，使包含SPS(出光興產(股)製造：XAREC 300ZC，

MFR：30 g/10分鐘)100質量%之樹脂構件首先於300°C下熔融及滯留2分鐘，施加1 MPa之壓力1分鐘並保持，於40°C下冷卻1分鐘，而獲得厚度為200 μm之樹脂膜、及厚度為100 μm之樹脂膜。此時，為了調整樹脂膜之厚度，適當使用Kapton膜或鋁板作為間隔件。將所得之膜切割成10 cm×8 cm而準備樹脂膜構件。

準備碳纖維布(三菱化學公司製造：PYROFIL織物，TR 3110 M，單位面積重量200 g/m²，每1片之厚度為0.23 mm)作為碳纖維，使用丙酮進行退漿處理後，風乾12小時後，於60°C之烘箱內乾燥60分鐘。乾燥後，切割成10 cm×8 cm而準備碳構件。

將所獲得之樹脂膜構件與碳構件利用與實施例20相同之方法進行積層，而獲得積層體。以與實施例19相同之方式測定彎曲強度(MPa)。將結果示於表3。

【0129】 [表3]

表3

	樹脂(100質量份)							碳纖維			評價結果
	熱塑性樹脂		改性聚伸芳基醚(A)				未改性PAE*				彎曲強度
	SPS 300ZC	SPS 130ZC	製造 例1	製造例 2	製造例 3	CX-1	PAE	狀態	質量 份	表面 狀態	
(單位)	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	狀態	質量 份	表面 狀態	MPa
實施例 19	95	-	-	-	-	5	-	-	52	退漿 處理	360
實施例 20	95	-	-	-	-	5	-	浸漬改 性PAE	52		416
實施例 21	95	-	-	-	-	-	5	浸漬 PAE	52		346
比較例 8	100	-	-	-	-	-	-	-	52		248

*PAE = 聚伸芳基醚

碳纖維：碳纖維布(三菱化學公司製造：PYROFIL織物，TR 3110 M，單位面積重量200g/m²，每1片之厚度為0.23 mm)

【0130】 根據實施例可知，即便於碳纖維為織物狀之情形時，本發明之成形體亦具有優異之機械物性。進而可知，藉由本發明之具有製作包含聚伸芳基醚及碳纖維之碳構件之步驟、及於該碳構件中加入熱塑性樹脂之步驟的製造方法所獲得之成形體藉由具有該步驟，而不論聚伸芳基醚之改性/未改性，機械強度均優異。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種樹脂組合物，其含有包含經官能基改性之聚伸芳基醚(A)及聚苯乙烯系樹脂之樹脂(S)、及碳纖維(C)，

上述經官能基改性之聚伸芳基醚(A)為反丁烯二酸改性聚伸芳基醚；

上述樹脂(S)100質量%中，包含上述聚苯乙烯系樹脂85～99質量%。

【第2項】

如請求項1之樹脂組合物，其中上述樹脂(S)100質量%中，包含上述經官能基改性之聚伸芳基醚(A)0.5～30質量%。

【第3項】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中相對於上述樹脂(S)100質量份，包含上述碳纖維(C)1～500質量份。

【第4項】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中相對於上述樹脂(S)100質量份，包含上述碳纖維(C)1～50質量份。

【第5項】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中上述碳纖維(C)為選自由聚丙烯腈(polyacrylonitrile(PAN))系碳纖維、瀝青系碳纖維、熱硬化系碳纖維、酚系碳纖維、氣相生長碳纖維、再生碳纖維(RCF)所組成之群中之至少1種碳纖維。

【第6項】

一種成形體，其包含如請求項1至5中任一項之樹脂組合物。

【第7項】

如請求項6之成形體，其為射出成形體。

【第8項】

如請求項6之成形體，其為單向纖維強化材料。

【第9項】

如請求項6之成形體，其包含選自由織物狀碳纖維及不織布狀碳纖維所組成之群中之至少1種構件。

【第10項】

一種積層體，其係將複數個如請求項6至9中任一項之成形體積層而成。

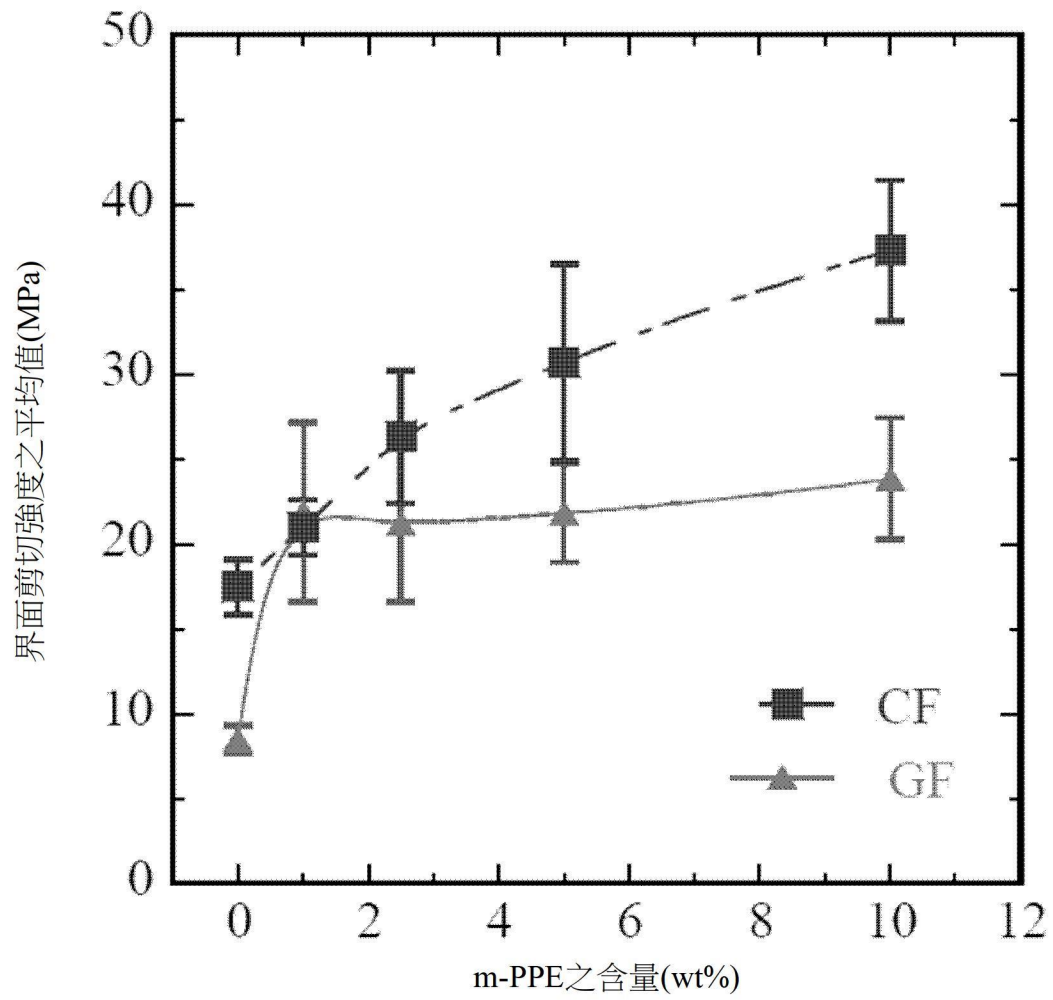
【第11項】

一種如請求項6至9中任一項之成形體之製造方法，其包括：

製作包含上述經官能基改性之聚伸芳基醚(A)及上述碳纖維(C)之碳構件之步驟；及

將聚苯乙烯系樹脂加入至上述碳構件之步驟。

【發明圖式】



【圖1】