(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118922480 A
(43)申请公布日 2024.11.08

(21)申请号 202380029399.3

(22)申请日 2023.06.20

(30)优先权数据
2022-105339 2022.06.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/022694 2023.06.20

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/004748 JA 2024.01.04

(71)申请人 东丽株式会社
地址 日本

(72)发明人 平田慎 吉弘一贵 滨口美都繁 小林诚

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李照明 段承恩

(51)Int.Cl.
C08J 5/04(2006.01)
D02G 3/16(2006.01)
D02G 3/36(2006.01)

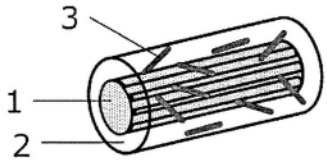
权利要求书2页 说明书19页 附图2页

(54)发明名称

纤维增强树脂成型材料和成型品

(57)摘要

一种纤维增强树脂成型材料,其是包含增强纤维(A)与热塑性树脂(B)的纤维增强树脂成型材料,相对于(A)和(B)的合计100重量份,该纤维增强树脂成型材料包含1～30重量份的增强纤维(A),且包含70～99重量份的热塑性树脂(B),增强纤维(A)包含增强纤维(A-1)与束状增强纤维(A-2),增强纤维(A-1)的长度为3～15mm,且增强纤维(A-1)与成型材料的长度方向朝向一致,增强纤维(A-1)的长度与成型材料的长度方向的长度相同,束状增强纤维(A-2)由10条以上长度为0.5～2.9mm的单丝构成。本发明能够实现兼顾优异的流动性与力学特性及尺寸精度的纤维增强树脂成型材料和纤维增强树脂成型品。



CN 118922480 A

1.一种纤维增强树脂成型材料,其是包含增强纤维(A)与热塑性树脂(B)的纤维增强树脂成型材料,

相对于(A)和(B)的合计100重量份,该纤维增强树脂成型材料包含1～30重量份的增强纤维(A),且包含70～99重量份的热塑性树脂(B),

所述增强纤维(A)包含增强纤维(A-1)与束状增强纤维(A-2),

所述增强纤维(A-1)的长度为3～15mm,且所述增强纤维(A-1)与成型材料的长度方向朝向一致,增强纤维(A-1)的长度与成型材料的长度方向的长度相同,

所述束状增强纤维(A-2)由10条以上长度为0.5～2.9mm的单丝构成。

2.如权利要求1所述的纤维增强树脂成型材料,

所述纤维增强树脂成型材料包含纤维增强树脂成型材料(X)与纤维增强树脂成型材料(Y),

纤维增强树脂成型材料(X)包含增强纤维(A-1)与热塑性树脂(B-1),

增强纤维(A-1)与纤维增强树脂成型材料(X)的长度方向朝向一致,

纤维增强树脂成型材料(Y)包含束状增强纤维(A-2)与热塑性树脂(B-2)。

3.如权利要求1所述的纤维增强树脂成型材料,

所述纤维增强树脂成型材料具有芯鞘结构,

所述芯鞘结构的芯结构包含增强纤维(A-1),且增强纤维(A-1)与成型材料的长度方向朝向一致,

所述芯鞘结构的鞘结构是包含束状增强纤维(A-2)和热塑性树脂(B)的纤维增强树脂组合物(C),

所述鞘结构被覆于所述芯结构。

4.如权利要求1所述的纤维增强树脂成型材料,所述增强纤维(A-1)和束状增强纤维(A-2)均为碳纤维。

5.如权利要求2所述的纤维增强树脂成型材料,相对于增强纤维(A)100重量份,所述增强纤维(A-1)和束状增强纤维(A-2)的含量是:

增强纤维(A-1)为50～99重量份,束状增强纤维(A-2)为1～50重量份。

6.如权利要求1～5中任一项所述的纤维增强树脂成型材料,树脂成分(D)附着于所述束状增强纤维(A-2)的纤维束表面。

7.如权利要求6所述的纤维增强树脂成型材料,所述树脂成分(D)为热固性树脂,

相对于束状增强纤维(A-2)100重量份包含7重量份以上的所述树脂成分(D)。

8.如权利要求1所述的纤维增强树脂成型材料,所述热塑性树脂(B)包含选自聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯硫醚树脂和聚丙烯树脂中的至少1种。

9.一种纤维增强树脂成型品,其是包含增强纤维(A')与热塑性树脂(B)的纤维增强树脂成型品,

相对于(A')和(B)的合计100重量份,该纤维增强树脂成型品包含1～30重量份的增强纤维(A'),且包含70～99重量份的热塑性树脂(B),

增强纤维(A')的重均纤维长度Lw(A')为0.1～2.9mm,

增强纤维(A')包含由10条以上长度为0.5～2.9mm的单丝构成的束状增强纤维(A-2')。

10.如权利要求9所述的纤维增强树脂成型品,所述增强纤维(A')中的纤维长度为0.3

～1.0mm的增强纤维的比例为40％以上。

11.如权利要求10所述的纤维增强树脂成型品,相对于增强纤维(A')100重量份,包含1～50重量份的所述束状增强纤维(A-2')。

12.如权利要求9所述的纤维增强树脂成型品,所述增强纤维(A')为碳纤维。

13.如权利要求9～12中任一项所述的纤维增强树脂成型品,树脂成分(D)附着于所述束状增强纤维(A-2')的纤维束表面。

14.如权利要求13所述的纤维增强树脂成型品,所述树脂成分(D)为热固性树脂,

相对于束状增强纤维(A-2')100重量份包含7重量份以上的所述树脂成分(D)。

15.如权利要求9～12中任一项所述的纤维增强树脂成型品,所述热塑性树脂(B)包含选自聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯硫醚树脂和聚丙烯树脂中的至少1种。

纤维增强树脂成型材料和成型品

技术领域

[0001] 本发明涉及包含增强纤维与热塑性树脂的成型材料、和包含增强纤维与热塑性树脂的成型品。

背景技术

[0002] 作为将连续的增强纤维与热塑性树脂当作基质的成型材料,公知有热塑性的预浸渍物、纱、玻璃毡(GMT)等各种各样的形态。如此的成型材料,因发挥热塑性树脂的特性,而成型容易,不需要如热固性树脂那样的储存负荷,且具有所得的成型品的韧性高的特征。特别是,加工成颗粒状的成型材料适用于注射成型或冲压成型等的经济性、生产性优异的成型法,作为工业材料是有用的。

[0003] 专利文献1中公开了将由增强纤维与热塑性树脂构成的成型材料与注射成型品进行粉碎,通过将所得的组合有纤维增强热塑性树脂成型材料的成型材料进行注射成型,而得到力学特性与流动性优异的成型品。此外,专利文献2、3中公开了使具有长的纤维长度的增强纤维与具有短的纤维长度的2种增强纤维,通过与热塑性树脂组合并注射成型,而得到力学特性与外观质量优异的成型品。

[0004] [现有技术文献]

[0005] [专利文献]

[0006] [专利文献1]日本特开2006-181776号公报

[0007] [专利文献2]日本特开2012-116917号公报

[0008] [专利文献3]日本特开平4-175108号公报

发明内容

[0009] [发明要解决的课题]

[0010] 然而,近年来,随着成型品的小型化、薄壁化、复杂化进展,对成型材料要求更高精度的成型性,要求以高度的平衡来兼顾可应对小型、薄壁、复杂成型品的优异流动性与力学特性及成型品的尺寸精度。以往,包含增强纤维的热塑性树脂成型材料,会因为增强纤维的长度变长,而有流动性差的问题。另一方面,当增强纤维的长度短时,虽然流动性优异,但增强纤维在注射成型时会折损,因此有力学特性、成型品的尺寸精度降低的问题,这些难以兼顾。因此,在要求小型、薄壁、复杂成型品的用途中,必须包含力学特性优异的长的增强纤维,且具有优异的流动性。

[0011] 因此本发明的课题在于:鉴于上述问题及必要性,而提供一种能兼顾优异的流动性与力学特性及尺寸精度的纤维增强树脂成型材料及纤维增强树脂成型品。

[0012] [用以解决课题的手段]

[0013] 为了解决上述课题,本发明具有以下的构成。

[0014] [1].一种纤维增强树脂成型材料,其是包含增强纤维(A)与热塑性树脂(B)的纤维增强树脂成型材料,

[0015] 相对于(A)和(B)的合计100重量份,该纤维增强树脂成型材料包含1～30重量份的增强纤维(A),且包含70～99重量份的热塑性树脂(B),

[0016] 所述增强纤维(A)包含增强纤维(A-1)与束状增强纤维(A-2),

[0017] 所述增强纤维(A-1)的长度为3～15mm,且所述增强纤维(A-1)与成型材料的长度方向朝向一致,增强纤维(A-1)的长度与成型材料的长度方向的长度相同,

[0018] 所述束状增强纤维(A-2)由10条以上长度为0.5～2.9mm的单丝构成。

[0019] [2].如[1]所述的纤维增强树脂成型材料,

[0020] 所述纤维增强树脂成型材料包含纤维增强树脂成型材料(X)与纤维增强树脂成型材料(Y),

[0021] 纤维增强树脂成型材料(X)包含增强纤维(A-1)与热塑性树脂(B-1),

[0022] 增强纤维(A-1)与纤维增强树脂成型材料(X)的长度方向朝向一致,

[0023] 纤维增强树脂成型材料(Y)包含束状增强纤维(A-2)与热塑性树脂(B-2)。

[0024] [3].如[1]或[2]所述的纤维增强树脂成型材料,

[0025] 所述纤维增强树脂成型材料具有芯鞘结构,

[0026] 所述芯鞘结构的芯结构包含增强纤维(A-1),且增强纤维(A-1)与成型材料的长度方向朝向一致,

[0027] 所述芯鞘结构的鞘结构是包含束状增强纤维(A-2)和热塑性树脂(B)的纤维增强树脂组合物(C),

[0028] 所述鞘结构被覆于所述芯结构。

[0029] [4].如[1]～[3]中任一项所述的纤维增强树脂成型材料,所述增强纤维(A-1)和束状增强纤维(A-2)均为碳纤维。

[0030] [5].如[1]～[4]中任一项所述的纤维增强树脂成型材料,相对于增强纤维(A)100重量份,所述增强纤维(A-1)和束状增强纤维(A-2)的含量是:

[0031] 增强纤维(A-1)为50～99重量份,束状增强纤维(A-2)为1～50重量份。

[0032] [6].如[1]～[5]中任一项所述的纤维增强树脂成型材料,树脂成分(D)附着于所述束状增强纤维(A-2)的纤维束表面。

[0033] [7].如[6]所述的纤维增强树脂成型材料,所述树脂成分(D)为热固性树脂,

[0034] 相对于束状增强纤维(A-2)100重量份,包含7重量份以上的所述树脂成分(D)。

[0035] [8].如[1]～[7]中任一项所述的纤维增强树脂成型材料,所述热塑性树脂(B)包含选自聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯硫醚树脂和聚丙烯树脂中的至少1种。

[0036] [9].一种纤维增强树脂成型品,其是包含增强纤维(A')与热塑性树脂(B)的纤维增强树脂成型品,

[0037] 相对于(A')和(B)的合计100重量份,该纤维增强树脂成型品包含1～30重量份的增强纤维(A'),且包含70～99重量份的热塑性树脂(B),

[0038] 增强纤维(A')的重均纤维长度Lw(A')为0.1～2.9mm,

[0039] 增强纤维(A')包含由10条以上长度为0.5～2.9mm的单丝构成的束状增强纤维(A-2')。

[0040] [10].如[9]所述的纤维增强树脂成型品,所述增强纤维(A')中的纤维长度为0.3～1.0mm的增强纤维的比例为40％以上。

[0041] [11].如[9]或[10]所述的纤维增强树脂成型品,相对于增强纤维(A')100重量份,包含1～50重量份的所述束状增强纤维(A-2')。

[0042] [12].如[9]～[11]中任一项所述的纤维增强树脂成型品,所述增强纤维(A')为碳纤维。

[0043] [13].如[9]～[12]中任一项所述的纤维增强树脂成型品,树脂成分(D)附着于所述束状增强纤维(A-2')的纤维束表面。

[0044] [14].如[13]所述的纤维增强树脂成型品,所述树脂成分(D)为热固性树脂,

[0045] 相对于束状增强纤维(A-2')100重量份,包含7重量份以上的所述树脂成分(D)。

[0046] [15].如[9]～[14]中任一项所述的纤维增强树脂成型品,所述热塑性树脂(B)包含选自聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯硫醚树脂和聚丙烯树脂中的至少1种。

[0047] [发明效果]

[0048] 根据本发明,能够得到一种能兼顾优异的流动性与力学特性及尺寸精度的成型材料。本发明的成型材料成型加工时的流动性优异,可容易制造力学特性及尺寸精度优异的成型品,因此不限于应用于注射成型、传递成型、吹塑成型、插入成型等的成型方法,也可应用于柱塞成型、加压成型、冲压成型等广泛的成型方法。

[0049] 作为将本发明的成型材料进行成型而得的成型品,可以列举出止推垫圈、滤油器、密封件、轴承、齿轮、气缸盖、轴承护圈、进气歧管、踏板等的汽车零件;硅晶片载体、IC晶片托盘、电解电容器托盘、绝缘薄膜等的半导体·液晶制造装置零件;泵、阀、密封件等压缩机零件、飞机的机舱内装零件等的产业机械零件;灭菌器具、管柱、配管等的医疗器具零件、食品·饮料制造设备零件。此外,如果使用本发明的成型材料,则可比较容易地得到0.5～2mm的薄壁的成型品。作为要求如此的薄壁成型的物件,例如可列举:作为在个人电脑的内部并支撑键盘的构件的键盘支撑体等电气电子机器用构件。如此的电气电子机器用构件,当在增强纤维中使用具有导电性的碳纤维时可赋予电磁波遮蔽性,因此优选。

附图说明

[0050] 图1是显示本发明的一实施方案的成型材料的轴心方向剖面的形状的一例的示意图。

[0051] 图2是显示本发明的另一实施方案的成型材料的轴心方向剖面的形状的一例的示意图。

[0052] 图3是显示本发明的又另一实施方案的成型材料的相对轴心呈正交方向剖面的形状的一例的示意图。

[0053] 图4是显示本发明的又另一实施方案的成型材料的相对轴心呈正交方向剖面的形状的一例的示意图。

[0054] 图5是显示本发明的又另一实施方案的成型材料的相对轴心呈正交方向剖面的形状的一例的示意图。

[0055] 图6是显示本发明的又另一实施方案的成型材料的形状的一例的示意透视斜视图。

[0056] 图7是显示本发明的又另一实施方案的成型材料的形状的一例的示意透视斜视图。

[0057] 图8是显示本发明的又另一实施方案的成型材料的形状的一例的示意透视斜视图。

具体实施方式

[0058] 以下,对于本发明连同实施方式一起详细地说明。

[0059] ＜成型材料＞

[0060] 本发明的成型材料包含增强纤维(A)与热塑性树脂(B)。通过包含增强纤维(A),可保持长的增强纤维的纤维长度,可展现优异的力学特性。

[0061] [增强纤维(A)]

[0062] 说明本发明中的增强纤维(A)。

[0063] 关于本发明中的增强纤维(A)的种类,并无特别的限制,例如可使用:碳纤维、玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维、氧化铝纤维、碳化硅纤维、硼纤维、金属纤维、天然纤维、矿物纤维等,这些可使用1种,或并用2种以上。其中,从得到轻量且高强度、高弹性模量的成型品的观点来看,优选使用PAN(聚丙烯腈)系、沥青系、人造丝系等的碳纤维。特别是,从高强度的观点来看,优选抗拉强度为4000MPa以上的增强纤维,更优选为5000MPa以上。从高弹性模量的观点来看,优选拉伸弹性模量为200GPa以上的增强纤维,更优选为400GPa以上。特别是,较难保持长的纤维长度的弹性模量为400GPa以上的增强纤维,由于更能展现后述本发明的成型材料的效果,因此优选。

[0064] 此外,从提高所得的成型品的经济性的观点来看,优选使用玻璃纤维,尤其从机械特性与经济性的平衡来看,优选并用碳纤维与玻璃纤维。再者,从提高所得的成型品的冲击吸收性或赋形性的观点来看,优选使用芳香族聚酰胺纤维,尤其从机械特性与冲击吸收性的平衡来看,优选并用碳纤维与芳香族聚酰胺纤维。此外,从提高所得的成型品的导电性的观点来看,也可使用被覆有镍、铜、镱等金属的增强纤维、沥青系碳纤维。

[0065] 优选为集束剂附着于增强纤维(A)。这是因为通过使集束剂附着于增强纤维(A),可提高增强纤维的移送时的处理性、在制造成型材料的过程中的加工性。对于集束剂的种类没有特别的限定,但可使用1种或并用2种以上的环氧树脂、氨基甲酸酯树脂、丙烯酸树脂或各种的热塑性树脂等的集束剂。

[0066] 相对于成型材料100重量份,增强纤维(A)优选为1～30重量份。更优选为2～25重量份,尤其优选为5～20重量份。增强纤维(A)小于1重量份时,所得的成型品的力学特性及尺寸精度会变不充分,超过30重量份时,流动性会降低。

[0067] 在本发明中的增强纤维(A)中,包含增强纤维(A-1)与束状增强纤维(A-2)。增强纤维(A-1)的长度优选为3～15mm,更优选为5～10mm。增强纤维(A-1)优选为单纤维朝单向排列的状态。作为优选的形态,可例示一方向性纤维束、二方向性纤维束、多方向性纤维束等,但从制造成型材料的过程中的生产性的观点来看,更优选使用一方向性纤维束。增强纤维(A)从增强纤维的单丝数越多则越有利于经济性来看,当将成型材料例如形成为颗粒状时,1颗粒内的单纤维优选为10,000条以上。另一方面,有增强纤维的单丝数越多则越不利于基质树脂的含浸性的倾向,因此从谋求兼具经济性与含浸性的观点来看,更优选使用15,000条以上100,000条以下,特优选使用20,000条以上50,000条以下。

[0068] 此外,增强纤维(A-1)优选为:在成型材料中,增强纤维(A-1)与成型材料的长度方

向朝向一致,且增强纤维(A-1)的长度与成型材料的长度实质上相同。此处,与成型材料的长度方向朝向一致,是指增强纤维(A-1)的长轴的轴线与成型材料的长轴的轴线指向相同方向的状态,轴线彼此的角度的偏移优选为20°以下,更优选为10°以下,尤其优选为5°以下。此外,实质上相同的长度的意思是,例如在颗粒状的成型材料中,增强纤维(A-1)没有在颗粒内部的途中被切断,或实质上不包含比颗粒全长有意义的短的增强纤维(A-1)。再者,颗粒全长,是颗粒中的增强纤维(A-1)取向方向的长度。由于增强纤维(A-1)具有与成型材料实质上相同的长度,所以能够增长成型品中的增强纤维长度,能够得到优异的力学特性及尺寸精度。

[0069] 束状增强纤维(A-2)的长度优选为0.5～2.9mm,更优选为0.6～2.7mm,尤其优选为0.7～2.5mm。束状增强纤维(A-2)的长度小于0.5mm时,由于成型品的力学特性及尺寸精度差,因此不宜。另一方面,束状增强纤维(A-2)的长度比2.9mm长时,由于流动性差,因此不宜。此外,束状增强纤维(A-2)由10条以上的增强纤维单丝构成。构成束状增强纤维(A-2)的增强纤维单丝优选为10条以上,更优选为15条以上,尤其优选为20条以上。束状增强纤维(A-2)的单丝条数小于10条时,由于在注射成型时会发生纤维折损,因此成型品的力学特性及尺寸精度差而不宜。单丝条数的上限没有特别的规定,但优选为100,000条以下,更优选为80,000条以下。单丝条数超过100,000条时,由于成型品表面的外观质量差,因此不宜。

[0070] 作为熔融混炼时使用的束状增强纤维(A-2)的形态,只要是能添加至熔融混炼装置的形态,就没有限制,可列举出预先裁断的短切股束(chopped strand)、破碎纤维、连续长纤维等,从生产性的观点来看,优选利用短切股束。作为短切股束,可为将纤维增强树脂成型物进行粉碎,将基质树脂进行热分解而得的回收短切股束。作为得到回收短切股束的方法,可通过公知的制法而得。例如,将对纤维增强树脂成型物进行破碎及分级过的废片,在金属盘上均匀地铺展,置入电气马弗炉内,一边将氮气导入至炉内,一边将处理温度保持在特定温度而进行热处理。其后,同样地一边将空气导入至炉内,一边将处理温度保持在特定温度而进行热处理,能够得到回收短切股束。

[0071] 此外进而,热处理步骤中的空气环境下的热处理温度优选为300℃～700℃。如果空气环境下热处理温度超过700℃,则后述的树脂成分(D)会完全消失,而成为仅有增强纤维的状态,增强纤维束(束状增强纤维(A-2))的收束性消失,无法作为束状增强纤维残存,因此纤维折损增加,力学特性或尺寸精度差,因此不宜。相反地若热处理温度低于300℃,则树脂成分(D)会变多,导致作为基质树脂的韧性降低,力学特性差,因此不宜。

[0072] 此外,优选在空气环境中实施最终次的热处理。如果初次在氮气环境下以700℃热处理2小时,则树脂成分(D)成为7重量份以上。在惰性氮气环境下,即使进行热处理超过2小时,树脂成分(D)也不会变化。通过在活性的空气环境下进行最终的热处理,能够得到具有所需的树脂成分(D)的回收短切股束。

[0073] 本发明中,可使用将纤维增强树脂成型物进行破碎过的,而当进行破碎时,如果考虑其后的加工性,则粉碎后的最大长度优选破碎至20mm以下。作为如此的纤维增强树脂成型物的破碎机,可采用剪切式破碎机、冲击式破碎机、切断式破碎机、压缩式破碎机。使用任何的破碎机都无问题,也可加以组合。此外,作为破碎品的分级机,可采用振动筛选机、旋转式筛选机、离心式筛选机。优选配合破碎机的破碎能力及破碎物的形态而使用。

[0074] 本发明所用的增强纤维(A-1)及束状增强纤维(A-2)的种类没有特别的限定,也可

使用具有纤维状的形状的任何填充材。具体而言,可列举出:玻璃纤维;PAN系、沥青系的碳纤维;不锈钢纤维、铝纤维、黄铜纤维等的金属纤维;芳香族聚酰胺纤维等的有机纤维;石膏纤维、陶瓷纤维、石绵纤维、氧化锆纤维、氧化铝纤维、二氧化硅纤维、氧化钛纤维、碳化硅纤维、岩绵、钛酸钾晶须、氮化硅晶须、硅灰石、氧化铝硅酸盐等的纤维状、晶须状填充材;经金属(镍、铜、钴、银、铝、铁及它们的合金等)被覆的非金属纤维(玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维、聚酯纤维、碳纤维等)等。在所述短纤维状填充材中,PAN系、沥青系的碳纤维系被作为优选例而举出,特优选例为PAN系碳纤维。

[0075] 本发明的增强纤维(A-1)与束状增强纤维(A-2)的含量优选为:相对于增强纤维(A)100重量份,包含50～99重量份的增强纤维(A-1)、1～50重量份的束状增强纤维(A-2)。如果所述增强纤维(A-1)的含量小于50重量份,则成型品的力学特性及尺寸稳定性差,因此不宜。此外,如果增强纤维(A-1)的含量超过99重量份,则注射成型时的流动性差,因此不宜。增强纤维(A-1)的含量更优选为60～95重量份,尤其优选为70～90重量份。如果所述束状增强纤维(A-2)的含量小于1重量份,则成型品的力学特性及尺寸精度差,因此不宜。如果所述束状增强纤维(A-2)的含量超过50重量份,则力学特性差,因此不宜。

[0076] [热塑性树脂(B)]

[0077] 相对于增强纤维(A)及热塑性树脂(B)的合计100重量份,本发明的成型材料含有70～99重量份的热塑性树脂(B)。

[0078] 本发明中,热塑性树脂(B)优选成型温度(熔融温度)为200～450℃的,可列举出:聚烯烃树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、卤代乙烯树脂、聚缩醛树脂、饱和聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚芳基砜树脂、聚芳基酮树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、聚芳醚酮树脂、聚醚砜树脂、聚苯硫砜树脂、聚芳酯树脂、聚酰胺树脂等,这些都相当于电绝缘体。也可使用其中的2种以上。

[0079] 在所述热塑性树脂(B)中,更优选轻量且力学特性、成型性的平衡优异的聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂及聚芳硫醚树脂。

[0080] 此处所言的聚烯烃树脂,也包含未改性的、改性过了的。例如,未改性的聚丙烯树脂,具体而言为丙烯的均聚物或丙烯与至少1种的α-烯烃、共轭二烯、非共轭二烯等的共聚物。作为α-烯烃,例如可列举出:乙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4二甲基-1-己烯、1-壬烯、1-辛烯、1-庚烯、1-己烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯等的不包括丙烯的碳原子数2～12的α-烯烃等。作为共轭二烯、非共轭二烯,例如可列举出:丁二烯、亚乙基降冰片烯、二环戊二烯、1,5-己二烯等。也可使用其中的2种以上。作为未改性聚丙烯树脂的骨架结构,可列举出丙烯的均聚物、丙烯与所述其它单体的无规或嵌段共聚物、或丙烯与其它热塑性单体的无规或嵌段共聚物等。作为合适的,例如可列举出:聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、丙烯-1-丁烯共聚物、乙烯-丙烯-1-丁烯共聚物等。从进一步提高成型品的刚性的观点来看,优选为丙烯的均聚物,从进一步提高成型品的冲击强度的观点来看,优选为丙烯与所述其它单体的无规或嵌段共聚物。

[0081] 此外,作为改性聚丙烯树脂,优选为酸改性聚丙烯树脂,更优选为具有键结于聚合物链的羧酸及/或其盐的基的聚丙烯树脂。上述酸改性聚丙烯树脂可用各种的方法获得。例如,可通过使具有被中和了的或未中和的羧酸基的单体及/或具有经皂化了的或未皂化的羧酸酯的单体,接枝聚合于聚丙烯树脂而获得。

[0082] 此处,作为具有被中和了的或未中和的羧酸基的单体或具有经皂化了的或未皂化的羧酸酯基的单体,例如可列举出:烯属不饱和羧酸、其酐、它们的酯化物等。再者,也可列举出:具有烯烃以外的不饱和乙烯基的化合物等。

[0083] 作为烯属不饱和羧酸,可例示:(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、四氢邻苯二甲酸、衣康酸、柠康酸、巴豆酸、异巴豆酸等。作为其酐,可例示:纳迪克酸TM(内顺式-双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸)、马来酸酐、柠康酸酐等。

[0084] 作为烯属不饱和羧酸的酯化物,可列举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸十三酯、(甲基)丙烯酸月桂酰酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯等的(甲基)丙烯酸酯类;丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、内酯改性(甲基)丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯等的含羟基的(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯酸环氧丙酯、(甲基)丙烯酸甲基环氧丙酯等的含环氧基的(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二丙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二羟基乙基氨基乙酯等的(甲基)丙烯酸氨基烷酯类等。

[0085] 作为具有烯烃以外的不饱和乙烯基的单体,可列举出:乙烯基异氰酸酯、异丙烯基异氰酸酯等的含有异氰酸酯基的乙烯基类;苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、叔丁基苯乙烯等的芳香族乙烯基类;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、马来酸酰胺等的含有酰胺基的乙烯基类;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等的乙烯酯类;苯乙烯磺酸、苯乙烯磺酸钠、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等的不饱和磺酸类;单(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酸式磷酸酯、单(2-丙烯酰氧基乙基)酸式磷酸酯等的不饱和磷酸类等。

[0086] 也可使用这些中的2种以上。此外,在这些中,优选烯属不饱和羧酸酐类,更优选马来酸酐。

[0087] 此处,为了提高成型品的弯曲强度及抗拉强度,优选同时使用未改性聚丙烯树脂与改性聚丙烯树脂。尤其从阻燃性及力学特性的平衡的观点来看,优选以未改性聚丙烯树脂与改性聚丙烯树脂的重量比成为95/5～75/25的方式使用。更优选为95/5～80/20,尤其优选为90/10～80/20。

[0088] 此外,聚酰胺树脂是以氨基酸、内酰胺、或二胺与二羧酸作为主要原料的树脂。作为该主要原料的代表例,例如可列举出:6-氨基己酸、11-氨基十一酸、12-氨基十二酸、对氨基甲基苯甲酸等的氨基酸;ε-己内酰胺、ω-月桂内酰胺等的内酰胺;四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-/2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、5-甲基九亚甲基二胺等的脂肪族二胺;间苯二甲基二胺、对苯二甲基二胺等的芳香族二胺;1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1-氨

基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、双(氨基丙基)哌嗪、氨基乙基哌嗪等的脂环族二胺;己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸等的脂肪族二羧酸;对苯二甲酸、间苯二甲酸、2-氯对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸、5-钠磺基间苯二甲酸、六氢对苯二甲酸、六氢间苯二甲酸等的芳香族二羧酸;1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸等的脂环族二羧酸等。也可使用这些中的2种以上。

[0089] 本发明中,从耐热性或强度优异的视角来看,具有200℃以上的熔点的聚酰胺树脂特别有用。作为其具体例,可列举出:聚己酰胺(尼龙6)、聚六亚甲基己二酰胺(尼龙66)、聚己酰胺/聚六亚甲基己二酰胺共聚物(尼龙6/66)、聚四亚甲基己二酰胺(尼龙46)、聚六亚甲基癸二酰胺(尼龙610)、聚六亚甲基十二酰胺(尼龙612)、聚十亚甲基癸二酰胺(尼龙1010)、聚十亚甲基十二酰胺(尼龙1012)、聚十二亚甲基十二酰胺(尼龙1212)、聚十一酰胺(尼龙11)、聚十二酰胺(尼龙12)、聚六亚甲基对苯二甲酰胺/聚己酰胺共聚物(尼龙6T/6)、聚六亚甲基己二酰胺/聚六亚甲基对苯二甲酰胺共聚物(尼龙66/6T)、聚六亚甲基己二酰胺/聚六亚甲基间苯二甲酰胺共聚物(尼龙66/6I)、聚六亚甲基己二酰胺/聚六亚甲基对苯二甲酰胺/聚六亚甲基间苯二甲酰胺共聚物(尼龙66/6T/6I)、聚六亚甲基对苯二甲酰胺/聚六亚甲基间苯二甲酰胺共聚物(尼龙6T/6I)、聚六亚甲基对苯二甲酰胺/聚十二酰胺共聚物(尼龙6T/12)、聚六亚甲基对苯二甲酰胺/聚(2-甲基五亚甲基)对苯二甲酰胺共聚物(尼龙6T/M5T)、聚间苯二甲基己二酰胺(尼龙XD6)、聚九亚甲基对苯二甲酰胺(尼龙9T)及它们的共聚物等。也可使用这些中的2种以上。在这些当中,更优选尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙11、尼龙12及尼龙9T。

[0090] 这些聚酰胺树脂的聚合度没有特别的限制,但优选在25ml的98%浓硫酸中溶解有0.25g的聚酰胺树脂的溶液于25℃测定的相对粘度为1.5～5.0的范围的聚酰胺树脂,尤其更优选为2.0～3.5的范围的聚酰胺树脂。

[0091] 此外,聚碳酸酯树脂是使二元酚类与碳酸酯前体反应而得的。也可为使用2种以上的二元酚类或2种以上的碳酸酯前体而得的共聚物。作为反应方法的一例,可列举出:界面聚合法、熔融酯交换法、碳酸酯预聚物的固相酯交换法、及环状碳酸酯化合物的开环聚合法等。该聚碳酸酯树脂其本身为公知,例如,可使用日本特开2002-129027号公报中记载的聚碳酸酯树脂。

[0092] 作为二元酚,例如可列举出:1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、双(4-羟基苯基)烷(双酚A等)、2,2-双{(4-羟基-3-甲基)苯基}丙烷、α,α'-双(4-羟基苯基)-间二异丙基苯、9,9-双(4-羟基-3-甲基苯基)芴等。也可使用这些中的2种以上。在这些当中,优选双酚A,其能够得到冲击强度更优异的聚碳酸酯树脂。另一方面,使用双酚A与其它的二元酚类所得的共聚物在高耐热性或低吸水率的方面优异。

[0093] 作为碳酸酯前体,例如可使用:羰基卤、碳酸二酯或卤代甲酸酯等。具体而言,可列举出:光气、碳酸二苯酯或二元酚类的二卤甲酸酯等。

[0094] 由上述二元酚类与碳酸酯前体来制造聚碳酸酯树脂时,视需要也可使用催化剂、末端封闭剂、防止二元酚类氧化的抗氧化剂等。

[0095] 此外,在本发明的聚碳酸酯树脂中,包含共聚合有三官能以上的多官能性芳香族化合物的分支聚碳酸酯树脂、共聚合有芳香族或脂肪族(包含脂环族)的二官能性羧酸的聚

酯碳酸酯树脂、共聚合有二官能性醇(包含脂环族)的共聚合聚碳酸酯树脂、以及同时共聚合有二官能性羧酸及二官能性醇的聚酯碳酸酯树脂。这些聚碳酸酯树脂也为公知。此外,也可使用这些中的2种以上聚碳酸酯树脂。

[0096] 聚碳酸酯树脂的分子量没有限定,但粘度平均分子量优选为10,000～50,000。如果粘度平均分子量为10,000以上,则可进一步提高成型品的强度。更优选为15,000以上,尤其优选为18,000以上。另一方面,如果粘度平均分子量为50,000以下,则成型加工性提高。更优选为40,000以下,尤其优选为30,000以下。使用2种以上的聚碳酸酯树脂时,优选至少1种的粘度平均分子量在上述范围。此时,优选使用粘度平均分子量超过50,000(优选超过80,000)的聚碳酸酯树脂作为其它的聚碳酸酯树脂。该聚碳酸酯树脂的熵弹性高,有利于并用气体辅助成型等的情况,而且发挥来自高熵弹性的特性(滴落防止特性、垂落特性及喷射改良等的改良熔融特性的特性)。

[0097] 聚碳酸酯树脂的粘度平均分子量(M)是通过从在100ml的二氯甲烷中溶解有0.7g聚碳酸酯树脂的溶液,求出在20℃的比粘度(η_{sp}),将其代入下式而求得的。

[0098] $\eta sp/c=[\eta]+0.45\times[\eta]^2c$(其中,[η]为极限粘度)

[0099] $[\eta]=1.23\times10^{-4}M^{0.83}$

[0100] $c=0.7$

[0101] 本发明中,作为聚芳硫醚树脂,例如可列举出:聚苯硫醚(PPS)树脂、聚苯硫醚砜树脂、聚苯硫醚酮树脂、它们的无规或嵌段共聚物等。也可使用这些中的2种以上。其中,特优选使用聚苯硫醚树脂。

[0102] 聚芳硫醚树脂例如可通过日本特公昭45-3368号公报中记载的得到比较小分子量的聚合物的方法、日本特公昭52-12240号公报、日本特开昭61-7332号公报中记载的得到比较大分子量的聚合物的方法等的任意方法来制造。

[0103] 对于所得的聚芳硫醚树脂也可施予下述各种处理:通过在空气中加热进行的交联/高分子量化;在氮气等的惰性气体环境下或减压下进行的热处理;利用有机溶剂、热水、酸水溶液等的洗净;利用酸酐、胺、异氰酸酯、含官能基的二硫化物化合物等的含官能基的化合物进行的活性化等。

[0104] 聚芳硫醚树脂的熔融粘度在310℃、剪切速度1000/秒的条件下优选为80Pa·s以下,更优选为20Pa·s以下。对于下限没有特别的限制,但优选为5Pa·s以上。可并用熔融粘度不同的2种以上聚芳硫醚树脂。再者,熔融粘度,可使用Capillograph(东洋精机(株)公司制)装置,通过模长10mm、模孔直径0.5～1.0mm的条件进行测定。

[0105] 作为聚芳硫醚树脂,可使用:作为东丽(株)制“Torelina”(注册商标)、DIC(株)制“DIC.PPS”(注册商标)、POLYPLASTICS(株)制“Durafide”(注册商标)等售卖的聚苯硫醚树脂。

[0106] 本发明的成型材料例如包含纤维增强热塑性树脂成型材料(X)与纤维增强热塑性树脂成型材料(Y)。纤维增强热塑性树脂成型材料(X)由所述增强纤维(A-1)与热塑性树脂(B-1)构成,增强纤维(A-1)优选与纤维增强热塑性树脂成型材料(X)的长度方向朝向一致。再者,所述热塑性树脂(B-1)可与所述热塑性树脂(B)种类相同。此外,纤维增强热塑性树脂成型材料(X)的长度,从处理性的观点来看,成型材料优选为3～15mm,更优选为5～10mm。通过制成该长度的长纤维颗粒,可成为通用性高的注射成型用的颗粒,通过注射成型时的流

动性、处理性的提高及能够增长成型品中的增强纤维长度,而可充分提高成型品的力学特性。

[0107] 此外,纤维增强热塑性树脂成型材料(X)所含有的增强纤维(A-1),可成为有与热塑性树脂(B)不同的化合物附着的状态的复合体。所述复合体,是指在增强纤维(A-1)的各单纤维间充满了树脂的状态的复合体,也即,增强纤维(A-1)如岛般分散于化合物的海中的状态的复合体。虽希望增强纤维(A-1)被化合物所完全地含浸,但由增强纤维(A-1)与化合物构成的复合体中也可存在某种程度的空隙。该复合体的空隙率优选为0~40%的范围,更优选为0~20%以下。如果空隙率为该范围,则含浸·纤维分散促进的效果优异。空隙率是通过ASTM D2734(1997)试样法测定复合体的部分。此外,对于被覆的形态,没有特殊的限制,但例如可列举出热塑性树脂(B)被覆股束状复合体周围的一部分或全部的形态。在该形态的情况下,优选被覆股束状复合体周围的50%以上的形态,更优选被覆股束状复合体周围的80%以上的形态,最优选为热塑性树脂(B)被覆股束状复合体周围的全部的形态。通过热塑性树脂(B)被覆复合体,成型材料的处理性提高。如果复合体与热塑性树脂(B)接合,则复合体与热塑性树脂(B)的边界的状态虽没有特别的限制,但优选为:在复合体与热塑性树脂(B)的边界附近热塑性树脂(B)部分地进入复合体的一部分,而与复合体中的化合物相容的状态;或者浸渍在增强纤维(A-1)的状态。如果为该状态,则被覆的热塑性树脂(B)不易从复合体剥离,能够得到处理性良好的成型材料,成型时的供料稳定,可实现均匀的塑化,可展现优异的流动性。

[0108] 图1~2示意性地显示出本发明的成型材料的轴心方向剖面的形状,图3~5示意性地显示本发明的成型材料的正交方向剖面的形状。

[0109] 成型材料的剖面形状不限定于图示,但优选如轴心方向剖面的图1所示,优选以增强纤维(A-1)1为芯材且被热塑性树脂(B)2层状地夹持的方式来配置的构成。

[0110] 此外,如作为透视斜视图表示的图6、8所示,增强纤维(A-1)1为芯结构,热塑性树脂(B)2为鞘结构。成型材料优选为所述热塑性树脂(B)被覆增强纤维(A-1)周围的芯鞘结构的构成。通过形成如此结构的成型材料,可在将成型材料进行成型时,使长的增强纤维束残存于成型品中,能够提高作为本发明的效果的力学特性。再者,也可为以热塑性树脂(B)被覆多条增强纤维(A-1)的方式来配置的多芯鞘结构,此时,增强纤维(A)的数量优选为2条以上6条以下。

[0111] 从成型材料的处理性的视角来看,重要的是:复合体与热塑性树脂(B)在进行成型前不分离,并保持着热塑性树脂(B)被覆复合体的形态。化合物由于是低分子量,所以大多是比较脆且容易破碎的固体。因此,希望以保护复合体的方式来配置热塑性树脂(B),使化合物不因成型之前的材料运搬、处理时的冲击、摩擦等而破碎、飞散。

[0112] 纤维增强热塑性树脂成型材料(Y)由束状增强纤维(A-2)与热塑性树脂(B-2)构成。纤维增强热塑性树脂成型材料(Y)可通过熔融混炼而颗粒化(例如,如图7、图8所示的包含束状增强纤维(A-2)3的形态)。再者,所述热塑性树脂(B-1)可与所述热塑性树脂(B)同种类。

[0113] 所述纤维增强热塑性树脂成型材料(X)与(Y)可进行干式掺混而形成为成型材料混合物。此时,可容易地调整成型品中的增强纤维(A)的含量。此处干式掺混,其与熔融混炼不同,而是指将多种材料在树脂成分不熔融的温度下进行搅拌·混合,形成实质上均匀的

状态,主要适用于注射成型、挤出成型等的使用颗粒形状成型材料的情况。

[0114] 本发明的成型材料优选为包含增强纤维(A-1)与束状增强纤维(A-2)及热塑性树脂(B)的芯鞘结构。具体而言,优选为:所述芯鞘结构的芯结构包含增强纤维(A-1),且增强纤维(A-1)与成型材料的长度方向朝向一致,另外所述芯鞘结构的鞘结构为包含束状增强纤维(A-2)与热塑性树脂(B)的纤维增强树脂组合物(C)。再者,所述增强纤维(A-1)优选为被覆所述纤维增强热塑性树脂组合物(C)的形态(例如图8)。

[0115] 在本发明的成型材料中,通过形成在增强纤维(A-1)的各单纤维间充满了化合物(E)的状态,可在将成型材料进行成型时提高增强纤维的分散性。

[0116] 上述化合物(E)优选为熔融粘度比热塑性树脂(B)低。通过化合物(E)的熔融粘度比热塑性树脂(B)低,在将成型材料进行成型时,化合物(E)的流动性高,可进一步提高增强纤维(A-1)于热塑性树脂(B)内的分散效果。此外,化合物(E)优选与热塑性树脂(B)的亲和性高。通过选择与热塑性树脂(B)亲和性高的含浸树脂,在成型材料的制造时、成型时,会与热塑性树脂(B)效率良好地相容,所以能够进一步提高增强纤维的分散性。

[0117] 作为上述化合物(E),优选为选自环氧树脂、酚树脂、萜烯树脂及环状聚苯硫醚中的树脂。通过使化合物(E)预先含浸至增强纤维(A-1),可在成型材料的成型时提高增强纤维的分散性,因此优选使用。

[0118] 化合物(E)的数均分子量优选为200~5000。如果数均分子量为200以上,则可进一步提高成型品的弯曲强度及抗拉强度。数均分子量更优选为1000以上。此外,如果数均分子量为5,000以下,则化合物的粘度为适度地低,因此对于增强纤维(A)的含浸性优异,可进一步提高成型品中的增强纤维的分散性。数均分子量更优选为3,000以下。再者,该化合物的数均分子量可使用凝胶渗透色谱(GPC)测定。

[0119] 相对于成型材料100重量份,化合物(E)优选为0.1~20重量份,更优选为3~10重量份。通过设为该范围,能够得到成型性与处理性优异的成型材料。

[0120] [树脂成分(D)]

[0121] 本发明的束状增强纤维(A-2)优选树脂成分(D)附着于纤维束表面。

[0122] 相对于束状增强纤维(A-2)100重量份,树脂成分(D)优选被包含7重量份以上。所述树脂成分(D)小于7重量份时,束状增强纤维(A-2)的收束性降低,例如在注射成型时会成为纤维折损增加的原因,力学特性降低,因此不宜。更优选为8重量份以上,尤其优选为9重量份。上限没有限制,但优选为20重量份以下,更优选为17重量份以下,尤其优选为15重量份以下。

[0123] 所述树脂成分(D)优选为热固性树脂。通过使树脂成分(D)成为热固化树脂,在与作为基质树脂的热塑性树脂(B)或(B-2)进行熔融混炼等时可抑制树脂成分(D)熔融而收束性降低,因此优选。

[0124] <成型品>

[0125] 本发明的纤维增强树脂成型品,其是包含增强纤维(A')与热塑性树脂(B)的成型品,其相对于所述(A')及(B)的合计100重量份,含有1~30重量份的增强纤维(A')、70~99重量份的热塑性树脂(B)。

[0126] [成型品所含有的增强纤维]

[0127] 成型品所含有的增强纤维(A')的重均纤维长度Lw(A')为0.1~2.9mm,优选为0.3

～2.5mm,更优选为0.5～2.0mm。通过将增强纤维(A')的重均纤维长度设为0.1mm以上,可充分展现成型品的力学特性。另一方面,通过将增强纤维的重均纤维长度设为2.9mm以下,可提高成型时的流动性,可抑制成型品的外观不良。

[0128] 此处,本发明中的「重均纤维长度」,是指将重均分子量的算出方法应用于计算纤维长度,不是单纯地取得数均值,而是考虑了纤维长度的贡献而由下述式所计算出的重均纤维长度。其中,下述式适用于增强纤维(A')的纤维直径及密度为一定的情况。

[0129] 重均纤维长度＝Σ(Mi^2×Ni)/Σ(Mi×Ni)

[0130] Mi:纤维长度(mm)

[0131] Ni:纤维长度Mi的增强纤维的个数

[0132] 上述重均纤维长度的测定可通过以下方法进行。使用附有热载置台的光学显微镜,从成型品适宜地切出试验片,配合所用的热塑性树脂(B)的熔融温度,在适当设定在150～350℃的热载置台上,以夹于玻璃板间的状态进行加热,形成薄膜状使其均匀分散,在热塑性树脂(B)已熔融的状态,用光学显微镜(50～200倍)进行观察。计测任意选出的1000条增强纤维(A')的纤维长度,并由上述式计算出重均纤维长度Lw(A')。或者,将从成型品切出的试验片投入至热塑性树脂(B)会溶解的溶剂中,适宜地予以加热处理,制作增强纤维(A')已均匀分散的溶液。之后,过滤该溶液,以光学显微镜(50～200倍)观察分散在滤纸上的增强纤维(A')。计测任意选出的1000条增强纤维(A')的纤维长度,并由上述式计算出重均纤维长度(LwA')。此外,作为此时使用的滤纸,可列举出ADVANTECH公司制的定量滤纸(型号:No.5C)等。

[0133] 对于增强纤维(A')的种类没有特别的限制,可例示在成型材料的增强纤维(A)的说明中所述的增强纤维。此外,优选的增强纤维的种类、组合也相同,其优选的理由也相同。

[0134] 相对于所述(A)及(B)的100重量份,所述增强纤维(A')优选为1～30重量份。更优选为5～25重量份。增强纤维小于1重量份时,所得的成型品的力学特性有时会变不充分,超过30重量份时,成型品的外观有时会变不良。

[0135] 此外,增强纤维(A')优选包含:由10条以上具有0.5～2.9mm的长度的单丝构成的束状增强纤维(A-2')。包含束状增强纤维(A-2')时的效果,与在成型材料的束状增强纤维(A-2)的说明中所述的理由相同。

[0136] 通过将束状增强纤维(A-2')的重均纤维长度设为0.5mm以上,可充分展现成型品的力学特性。另一方面,通过将束状增强纤维(A-2')的重均纤维长度设为2.9mm以下,可提高成型时的流动性,可抑制成型品的外观不良。更优选为0.3～2.5mm,尤其优选为0.5～2.0mm。

[0137] 本发明中的所述增强纤维(A')优选为:具有0.3～1.0mm的纤维长度的增强纤维的比例为40％以上。增强纤维(A')的纤维长度比例,可通过计测从成型品取出的增强纤维(A')的条数400条所得到的分布而计算出。通过具有0.3～1.0mm的纤维长度的增强纤维的比例为40％以上,可增长成型品中所含有的增强纤维(A')的纤维长度,因此成型品的力学特性及尺寸稳定性优异。

[0138] 相对于增强纤维(A')100重量份,本发明的成型品优选包含1～50重量份的束状增强纤维(A-2')。如果所述束状增强纤维(A-2')的含量小于1重量份,则成型品的力学特性及尺寸精度差,因此不宜。如果所述束状增强纤维(A-2')的含量超过50重量份,则力学特性

差,因此不宜。

[0139] 本发明的成型品是力学特性及尺寸精度优异的纤维增强热塑性树脂成型品,作为由本发明的成型材料构成的成型品的用途,作为电气/电子机器、家电机器、汽车的部件及运动用途的部件等是极为有用的。就电气/电子机器部件而言,适合以电视、录像带播放器、DVD播放器、相机、音频设备等的框体、连接器、扬声器、麦克风、耳机、小型电动机、计算机相关部件等为代表的电子部件用途。就家电机器而言,可列举:VTR部件、电视部件、熨斗、吹风机、电饭锅部件、微波炉部件、音响部件、音频设备、激光光盘(注册商标)、光盘、DVD等音频影像机器部件、照明部件、冰箱部件、空调机部件、打字机部件、文字处理机部件等。此外,就光学仪器、精密机械相关部件而言,可列举:办公计算机相关部件、电话机相关部件、传真机相关部件、复印机相关部件、双筒望远镜、相机、钟表等。就汽车用部件、车辆相关部件等而言,可列举:门垫(door pad)、支柱、操纵台盒(console box)、各种电动机外壳、车顶纵梁(roof rai l)、挡泥板、装饰物(garnish)、保险杆、门板、顶板(roof panel)、引擎盖板(hood panel)、后车箱盖(trunk l id)、后视镜支架(door mirror stay)、扰流板、引擎盖百叶窗(hood louver)、轮罩、轮盖、格栅裙板罩架(gri l l apron cover frame)、灯框(lamp bezel)、门把手、车门饰条(door molding)、后侧围板、雨刷等。此外,本发明的组合物也适合作为运动用品,可合适地使用于:高尔夫球棍(golf club)和杆身(shaft)、握柄、高尔夫球等高尔夫相关用品、网球球拍和网球、羽毛球球拍和其拍线及羽毛球等的球拍运动相关用品、美式足球和棒球、垒球等的面罩、头盔、护胸、护肘、护膝等运动用身体保护用品、运动鞋的鞋底材料等鞋相关用品、钓竿、卷线轴(reel)、鱼饵(lure)等钓具相关用品、冲浪等夏季运动相关用品、双板滑雪板、单板滑雪板等冬季运动相关用品、以及其它室内及室外运动相关用品等。

[0140] [实施例]

[0141] 以下显示实施例来更具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的记载限定。首先,说明本实施例所用的各种特性的评价方法。

[0142] (1)重均纤维长度

[0143] 将从成型品切出的试验片投入至各实施例、比较例所用的热塑性树脂(B)会溶解的溶剂中,适宜地予以加热处理,得到增强纤维(A)已均匀分散的溶液。之后,使用ADVANTECH公司制的定量滤纸(No.5C)过滤溶液,以光学显微镜(50～200倍)观察分散在滤纸上的增强纤维(A)。计测经任意选出的1,000条增强纤维(A)的纤维长度,并由下述式计算出重均纤维长度(Lw)。

[0144] 平均纤维长度＝Σ (Mi^2×Ni)/Σ (Mi×Ni)

[0145] Mi:纤维长度(mm)

[0146] Ni:纤维长度Mi的纤维的个数

[0147] (2)成型品的夏比冲击强度测定

[0148] 将各实施例及比较例所得的ISO型哑铃形试验片的平行部切出,使用Tokyo Testing Machine Inc.制C1-4-01型试验机,依据ISO179实施附有V字型缺口的夏比冲击试验,计算出冲击强度(kJ/cm^2)。

[0149] (3)成型品的弯曲弹性模量的测定

[0150] 对于将成型材料进行注射成型而得的ISO型哑铃形试验片,依照ISO178(1993)测

定弯曲特性。使用3点弯曲试验夹具(压头半径5mm),将支点距离设定成64mm,在试验速度2mm/分钟的试验条件下测定弯曲弹性模量。作为试验机,使用“INSTRON(注册商标)”万能试验机5566型(INSTRON公司制)。

[0151] (4)成型品的尺寸评价(翘曲量的评价)

[0152] 对于各实施例及比较例所得的80mm×80mm×1mm厚的试验片,评价该试验片从侧面来观看时的该试验片中央部的高度(t1)与从侧面观看到的端部的高度(t2)的差(t2-t1)。对于试验片每1片进行3次测定,将其平均值使用于各实施例及比较例的评价。用以下基准进行判定,将A、B当作合格。

[0153] A:(t2-t1)=小于3mm

[0154] B:(t2-t1)=小于5mm

[0155] C:(t2-t1)=5mm以上

[0156] (5)流动性的评价(螺旋流动长)

[0157] 以注射成型机,使用宽度10mm、2mmt的模具,在实施例所示的温度条件、射出速度100mm/sec、射出压力80MPa将成型材料进行成型,测定该成型时的流动长。流动长为20发(shot)的平均值。将其平均值使用于各实施例及比较例的评价,用以下基准进行判定,将A、B当作合格。

[0158] A:100mm以上

[0159] B:50mm以上

[0160] C:小于50mm

[0161] 参考例1

[0162] 增强纤维(A-1)(碳纤维(A-1))的制作

[0163] 从以聚丙烯腈为主成分的共聚物来进行纺丝、锻烧处理、表面氧化处理,得到总单丝数24,000条、单纤维直径7μm、每单位长度的质量1.6g/m、比重1.8g/cm^3、表面氧浓度比[O/C]0.2的连续碳纤维。此连续碳纤维的股束抗拉强度为4,880MPa,股束拉伸弹性模量为225GPa。接着,调制以使作为多官能性化合物的甘油聚环氧丙基醚成为2重量%的方式溶解于水中而成的上浆剂母液,通过浸渍法将上浆剂赋予至碳纤维,在230℃进行干燥。如此所得的碳纤维的上浆剂附着量为1.0重量%。

[0164] 参考例2

[0165] 束状增强纤维(A-2)-(1)的制作

[0166] 将进行破碎及分级过的废CFRP(CFRP:碳纤维增强塑料)片200g,在金属盘上均匀地铺展,置入内容积59公升的电马弗炉中,一边将氮气导入至炉内,一边将处理温度保持在特定温度(400℃),以处理时间1小时进行热处理。其后同样地,一边将空气导入至炉内,一边将处理温度保持在特定温度(300℃),以处理时间1小时进行热处理,而得到回收碳纤维短切纱。测定所得的树脂成分(D),结果热固性树脂附着了10重量份。

[0167] 参考例3

[0168] 束状增强纤维(A-2)-(2)的制作

[0169] 将进行破碎及分级过的废CFRP片200g,在金属盘上均匀地铺展,置入内容积59公升的电马弗炉中,一边将氮气导入至炉内,一边将处理温度保持在特定温度(500℃),以处理时间2小时进行热处理。其后同样地,一边将空气导入至炉内,一边将处理温度保持在特

定温度(300℃),以处理时间2小时进行热处理,而得到回收碳纤维短切纱。测定所得的树脂成分(D),结果热固性树脂附着了5重量份。

[0170] 参考例4

[0171] 聚苯硫醚(B-2)的制作

[0172] 在装有搅拌机的20公升高压釜中加入47质量%的氢硫化钠水溶液2383g(20.0摩尔)、氢氧化钠(纯度96质量%)848g(20.4摩尔)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)3271g(33摩尔)、乙酸钠541g(6.6摩尔)及离子交换水3000g,一边在常压下通氮气,一边历时约3小时徐徐地加热至225℃,馏出水4200g及NMP 80g后,将反应容器冷却至150℃。每1摩尔加入的氢硫化钠的硫化氢的飞散量为0.018摩尔。其次,添加对二氯苯(p-DCB)2940g(20摩尔)、NMP 2620g(26.2摩尔),在氮气下密封反应容器,一边以400rpm搅拌,一边以0.8℃/分钟的速度升温到227℃,其后以0.6℃/分钟的速度升温到270℃,在270℃下保持170分钟。其后以0.4℃/分钟的速度冷却到180℃,然后骤冷至室温附近。取出内容物,以10公升的NMP稀释后,以筛子(80mesh)过滤分离溶剂与固形物,以20公升的温水数次洗净所得的粒子,过滤分离,得到聚苯硫醚(B-1)。将其在80℃下进行热风干燥,在120℃下减压干燥。

[0173] <束状增强纤维(A-2)>

[0174] (碳纤维(A-2)-(3))

[0175] 使用碳纤维“Torayca”cut fiber TV14-006(东丽株式会社制)。

[0176] <热塑性树脂(B)>

[0177] (B-1)

[0178] 使用聚碳酸酯树脂(帝人化成(株)制,「“Panlite”(注册商标)L-1225L」)。

[0179] (B-2)

[0180] 使用参考例4所制作的聚苯硫醚树脂。

[0181] (B-3)

[0182] 使用将聚丙烯树脂(PRIME POLYMER(株)制“Prime Polypro”(注册商标)J137)与马来酸改性聚丙烯树脂(三井化学(株)制“Admer”(注册商标)QE840)以重量比85/15进行了颗粒掺混而成者。

[0183] (B-4)

[0184] 使用聚酰胺610树脂(尼龙610树脂「“AMILAN”(注册商标)CM2001」)。

[0185] <化合物(E)>

[0186] (E-1)

[0187] 使用环氧树脂(三菱化学(株)公司制,“jER”828)。

[0188] (E-2)

[0189] 使用萜烯系树脂(YASUHARA CHEMICAL(株)公司制,“Clearon M105”)。

[0190] (E-3)

[0191] 使用萜烯酚树脂(YASUHARA CHEMICAL(株)公司制,“YS Polystar N125”)。

[0192] (实施例1)

[0193] 使用在日本制钢所(株)制TEX-30α型双轴挤出机(螺杆直径30mm,L/D=32)的前端设有电线树脂被覆法用涂布模头的长纤维增强树脂颗粒制造装置,将挤出机料筒温度设定在230℃,从主料斗供给上述所示的聚碳酸酯树脂(B-1),以螺杆旋转数200rpm进行熔融混

炼。将在250℃加热熔融的化合物(E-1),以相对于(A)、(B)的合计100质量份而言成为6质量份的方式调整吐出量。其后吐出(F-1),含浸赋予至由碳纤维(A-1)构成的纤维束后,对于吐出熔融了的聚碳酸酯树脂(B-1)的模口(直径3mm),供给被赋予了化合物(E-1)的碳纤维(A-1)的纤维束,以聚碳酸酯树脂(B-1)被覆碳纤维(A-1)周围的方式连续地配置。此时的纤维束内部剖面是碳纤维(A-1)的至少一部分与聚碳酸酯树脂(B-1)相接。将所得的股束冷却后,以切刀切断成颗粒长度7mm,形成纤维增强热塑性树脂成型材料(X)。此时,以相对于(A-1)、(B-1)的合计100质量份而言碳纤维(A-1)成为30质量份的方式,调整牵引速度。所得的纤维增强热塑性树脂成型材料(X)的碳纤维(A-1)的长度与颗粒长度实质上相同,且碳纤维束平行于成型材料的轴心方向地并列。

[0194] 其次,对另一双轴挤出机(日本制钢所制TEX30α)主料斗供给热塑性树脂(B-1)后,将束状增强纤维(A-2)-(1)从侧进料器供给至熔融树脂中,将螺杆旋转数设定在200rpm。将从模头吐出的股束在水中冷却,通过股束切刀切割成长度3.0mm而实施颗粒化,得到纤维增强热塑性树脂成型材料(Y-1)颗粒。此时,以相对于(A-2)、(B-1)的合计100质量份,束状增强纤维(A-2)-(1)成为30质量份的方式,调整束状增强纤维(A-2)-(2)投入量。同样地,得到相对于(A-2)、(B-1)的合计100质量份而言束状增强纤维(A-2)-(1)成为10质量份的纤维增强热塑性树脂成型材料(Y-2)颗粒及相对于(A-2)、(B-1)的合计100质量份而言束状增强纤维(A-2)-(1)成为5质量份的纤维增强热塑性树脂成型材料(Y-3)颗粒。

[0195] 将如此所得的纤维增强热塑性树脂成型材料(X)及(Y-1)以表1中所示的比例进行干式掺混,形成为中间原料的混合体,使用注射成型机(日本制钢所(株)制J110AD),在射出时间:2秒、背压力5MPa、保压力:40MPa、保压时间:10秒、料筒温度:260℃、模具温度:80℃的条件进行注射成型,进行成型品的ISO型哑铃形试验片、80mm×80mm×1mm厚的翘曲量评价的制作及测定螺旋流动长。表1的(A-1)、(A-2)(B)及化合物(E)的组成比是以干式掺混的比例进行调整。此处,料筒温度,表示注射成型机的加热熔融成型材料的部分的温度,模具温度表示为了成为特定形状而注入树脂的模具的温度。将所得的试验片(成型品)在调整至温度23℃、50%RH的恒温恒湿室中静置24小时后,供特性评价。汇总通过所述方法所评价的评价结果,显示于表1中。

[0196] (实施例2~5、11及12、比较例1~4)

[0197] 除了设为表1、表2中记载的各成分的比率以外,与上述实施例1同样地得到成型材料及成型品片。

[0198] (实施例6)

[0199] 除了将制作纤维增强热塑性树脂成型材料(Y)时的双轴挤出机螺杆旋转数设定在500rpm以外,与上述实施例1同样地得到成型材料及试验片。将评价结果汇总记载于表1中。

[0200] (实施例7)

[0201] 除了将组成比或使用的树脂种类、化合物种类变更为如表1中记载,将料筒温度设定在320℃,将模具温度设定在130℃以外,与实施例1同样地制作成型品,进行评价。将评价结果汇总记载于表1中。

[0202] (实施例8)

[0203] 除了将组成比或使用的树脂种类、化合物种类变更为如表1中记载,将料筒温度设定在220℃,将模具温度设定在60℃以外,与实施例1同样地制作成型品,进行评价。将评价

结果汇总记载于表1中。

[0204] (实施例9)

[0205] 除了将组成比或使用的树脂种类、化合物种类变更为如表1中记载,将料筒温度设定在270℃,将模具温度设定在60℃以外,与实施例1同样地制作成型品,进行评价。将评价结果汇总记载于表1中。

[0206] (实施例10)

[0207] 使用在日本制钢所(株)制TEX-30α型双轴挤出机(螺杆直径30mm,L/D=32)的前端设有电线树脂被覆法用涂布模头的长纤维增强树脂颗粒制造装置,将挤出机料筒温度设定在230℃,合并上述所示的束状增强纤维(A-2)-(1)与聚碳酸酯树脂(B-1),从主料斗供给,以螺杆旋转数200rpm进行熔融混炼而形成纤维增强树脂组合物(C-1)。将在250℃加热熔融的化合物(E-1),以相对于(A)、(B)的合计100质量份而言成为6质量份的方式调整吐出量。其后,吐出(E-1),含浸赋予至由碳纤维(A-1)构成的纤维束后,对于吐出经熔融的纤维增强树脂组合物(C-1)的模口(直径3mm),供给被赋予了化合物(E-1)的碳纤维(A-1)的纤维束,以纤维增强树脂组合物(C-1)被覆碳纤维(A-1)周围的方式连续地配置。此时的纤维束内部剖面是碳纤维(A-1)的至少一部分与纤维增强树脂组合物(C-1)相接。将所得的股束冷却后,以切刀切断成颗粒长7mm,形成复合型长纤维颗粒。此时,以相对于(A-1)、(B-1)的合计100质量份而言碳纤维(A-1)成为20质量份且(A-2)成为10重量份的方式,调整束状增强纤维(A-2)-(1)的投入量及牵引速度。所得的复合型长纤维颗粒的碳纤维(A-1)的长度与颗粒长度实质上相同,且碳纤维束是平行于成型材料的轴心方向地并列。除此以外与实施例1同样地制作成型品,进行评价。将评价结果汇总记载于表1中。

[0208] 实施例1～6、11及12为力学特性、尺寸精度及流动性优异的结果。实施例7～9中即使改变树脂种类、化合物种类,仍然是力学特性、尺寸精度及流动性仍同样地优异的结果。实施例10中即使成为复合型长纤维颗粒时,仍然是力学特性、尺寸精度及流动性仍同样地优异的结果。

[0209] 另一方面,比较例1由于不含束状增强纤维(A-2),所以为流动性差的结果。比较例2由于不含增强纤维束(A-1),所以为成型品的冲击强度差的结果。比较例3由于附着于束状增强纤维束(A-2)上的树脂成分(D)的量少,所以在成型品中不成为束状,为成型品的力学特性、尺寸精度差的结果,再者由于以单丝分散,所以注射成型时的纤维接触变多,阻碍树脂流动,因此为流动性也差的结果。比较例4由于使用一般的短切纱,所以在成型品中不成为束状,为成型品的力学特性、尺寸精度差的结果,再者由于以单丝分散,所以注射成型时的纤维接触变多,阻碍树脂流动,因此为流动性也差的结果。

[0210]

表1

				实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
原料	纤维增强热塑性树脂成型材料(X)		重量份	67.0	97.0	83.0	50.0	17.0	67.0	67.0	67.0	67.0	—	33	23
	纤维增强热塑性树脂成型材料(Y)	种类		(Y-1)	(Y-1)	(Y-1)	(Y-1)	(Y-1)	(Y-1)	(Y-1)	(Y-1)	(Y-1)	—	(Y-2)	(Y-3)
		重量份		33.0	3.0	17.0	50.0	83.0	33.0	33.0	33.0	33.0	—	67	77
	增强纤维(A-1)	种类		(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
		重量份		20.0	29.0	25.0	15.0	5.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	10	7
	束状增强纤维(A-2)	种类		(A-2)-(1)	(A-2)-(1)	(A-2)-(1)	(A-2)-(1)	(A-2)-(1)	(A-2)-(1)	(A-2)-(1)	(A-2)-(1)	(A-2)-(1)	(A-2)-(1)	(A-2)-(1)	(A-2)-(1)
		重量份		10.0	1.0	5.0	15.0	25.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	6.7	3.9
	热塑性树脂(B)	种类		(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-1)	(B-1)	(B-1)
		重量份		70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	83.3	89.1
	化合物(E)	种类		(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-2)	(E-3)	(E-1)	(E-1)	(E-1)
		含量		6.0	8.7	7.5	4.5	1.3	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	3.0	2.1
成型材料	增强纤维(A)	长度	mm	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
		形态	—	束	束	束	束	束	束	束	束	束	束	束	束
	束状增强纤维(A-2)	长度	mm	2.5	2.5	2.5	2.5	0.5	0.5	2.5	2.5	2.5	1.0	2.5	2.5
		形态	—	束	束	束	束	束	束	束	束	束	束	束	束
	材料形态(被覆/掺混)		—	掺混	掺混	掺混	掺混	掺混	掺混	掺混	掺混	掺混	被覆	掺混	掺混
	树脂成分(D)	附着量	重量份	10.0	10.0	10.0	10.0	8.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		—	—	热固化	热固化	热固化	热固化	热固化	热固化	热固化	热固化	热固化	热固化	热固化	热固化
成型品评价结果	成型品中的纤维长度 L_{wA}'		mm	1.0	0.7	0.7	1.0	0.6	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	1.1	1.1
	弯曲弹性模量		GPa	22.0	25.0	24.0	22.0	19.0	19.0	25.0	17.0	20.0	21.0	14.0	11.0
	具有缺口的夏比冲击强度		kJ/m^2	15.0	19.0	17.0	12.0	7.0	10.0	10.0	10.0	16.0	13.0	12.0	10.0
	翘曲		—	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	B	B
	流动性		—	A	B	B	A	B	A	A	A	A	A	A	A

[0211]

表2

					比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
原料	纤维增强热塑性树脂成型材料(X)			重量份	100.0	0.0	67.0	67.0
	纤维增强热塑性树脂成型材料(Y)			种类	(Y-1)	(Y-1)	(Y-1)	(Y-1)
				重量份	0.0	100.0	33.0	33.0
	增强纤维(A-1)			种类	(A-1)	—	(A-1)	(A-1)
				重量份	30.0	0.0	20.0	20.0
	束状增强纤维(A-2)			种类	—	(A-2)-(1)	(A-2)-(2)	(A-2)-(3)
				重量份	0.0	30.0	10.0	10.0
	热塑性树脂(B)			种类	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)
				重量份	70.0	70.0	70.0	70.0
	化合物(E)			种类	(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-1)
				含量	7.5	0.0	5.0	5.0
成型材料	增强纤维(A-1)	长度		mm	7.0	—	7.0	7.0
		形态		—	束	—	束	束
	束状增强纤维(A-2)	长度		mm	—	2.5	0.4	0.2
		形态		—	—	束	单丝	单丝
	材料形态(被覆/掺混)			—	—	—	掺混	掺混
	树脂成分(D)	附着量		重量份	—	8.0	5.0	—
		—		—	—	热固化	热固化	—
成型品评价结果	成型品中的纤维长度LwA'			mm	1.1	—	1.0	0.2
	弯曲弹性模量			GPa	23.0	24.0	15.0	15.0
	具有缺口的夏比冲击强度			kJ/m^2	13.0	5.0	6.0	6.0
	翘曲			—	A	C	C	C
	流动性			—	C	A	C	C

[0212] 附图标记说明

[0213] 1:增强纤维(A-1)

[0214] 2:热塑性树脂(B)

[0215] 3:束状增强纤维(A-2)

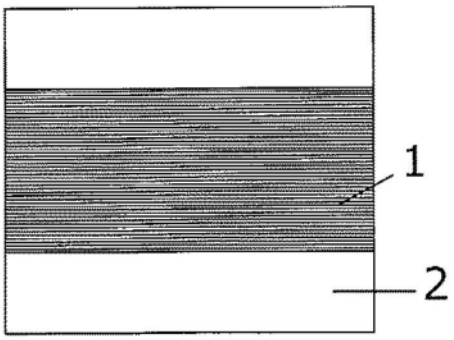


图1

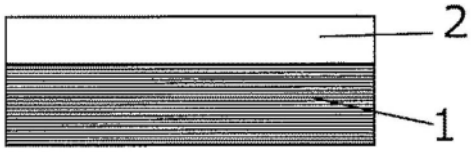


图2

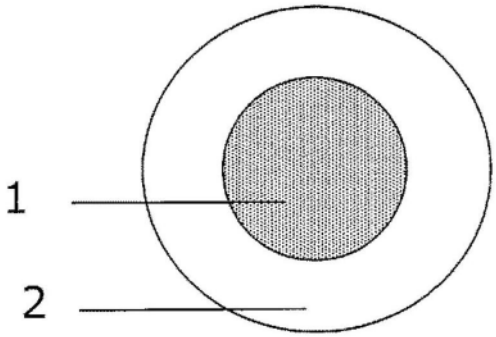


图3

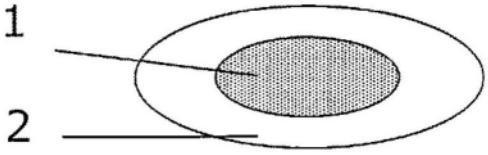


图4

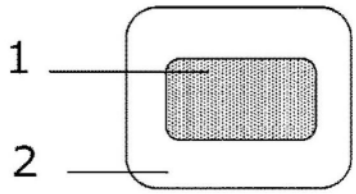


图5

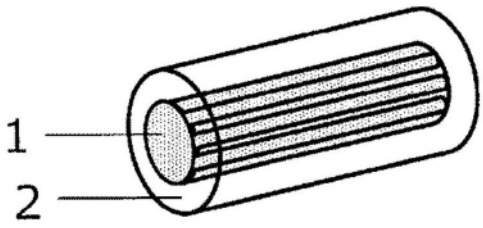


图6

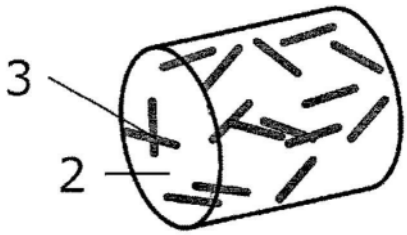


图7

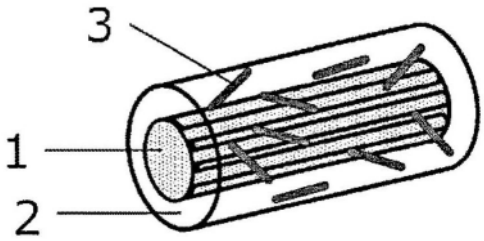


图8