(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117178025 A
(43)申请公布日 2023.12.05

(21)申请号 202280027890.8
(22)申请日 2022.03.17
(30)优先权数据
2021-069111 2021.04.15 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.10.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/012143 2022.03.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/220007 JA 2022.10.20
(71)申请人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 住野隆彦 佐藤勇希
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 石腾飞
(51)Int.Cl.
C08L 79/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书19页

(54)发明名称

热塑性聚酰亚胺树脂组合物和成形品

(57)摘要

一种热塑性聚酰亚胺树脂组合物,其含有热塑性聚酰亚胺树脂(A)30～60质量%、碳纤维(B)5～50质量%、氟树脂(C)5～20质量%、和无机填充材料(D)1～40质量%,以及包含该热塑性聚酰亚胺树脂组合物的成形品。

CN 117178025 A

1.一种热塑性聚酰亚胺树脂组合物,其含有:热塑性聚酰亚胺树脂(A)30～60质量%、碳纤维(B)5～50质量%、氟树脂(C)5～20质量%、和无机填充材料(D)1～40质量%。

2.根据权利要求1所述的热塑性聚酰亚胺树脂组合物,其中,所述成分(D)为含有钙元素的无机填充材料。

3.根据权利要求1或2所述的热塑性聚酰亚胺树脂组合物,其中,所述成分(D)为选自由碳酸钙及硅灰石组成的组中的至少1种。

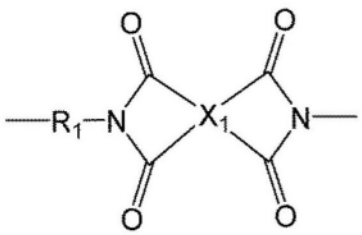
4.根据权利要求1～3中任一项所述的热塑性聚酰亚胺树脂组合物,其中,所述热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的所述成分(D)的含量为5～30质量%。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的热塑性聚酰亚胺树脂组合物,其中,所述热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的所述成分(B)的含量为10～30质量%。

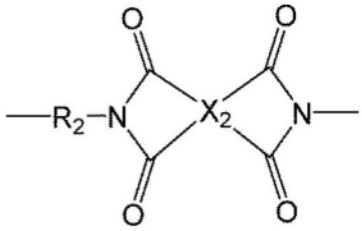
6.根据权利要求1～5中任一项所述的热塑性聚酰亚胺树脂组合物,其中,所述成分(C)为聚四氟乙烯。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的热塑性聚酰亚胺树脂组合物,其进一步含有石墨(E)0.1～15质量%。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的热塑性聚酰亚胺树脂组合物,其中,所述成分(A)为聚酰亚胺树脂(A1),该聚酰亚胺树脂(A1)包含下述式(1)所示的重复结构单元及下述式(2)所示的重复结构单元,相对于该式(1)的重复结构单元与该式(2)的重复结构单元的总计,该式(1)的重复结构单元的含有比为20～70摩尔%,



(1)



(2)

R_1为包含至少1个脂环式烃结构的碳数6～22的2价脂肪族基团,R_2为碳数5～16的2价链状脂肪族基团,X_1及X_2分别独立地为碳数6～22的4价芳香族基团。

9.一种成形品,其包含权利要求1～8中任一项所述的热塑性聚酰亚胺树脂组合物。

热塑性聚酰亚胺树脂组合物和成形品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种热塑性聚酰亚胺树脂组合物和成形品。

背景技术

[0002] 聚酰亚胺树脂由于分子链的刚性、共振稳定化、强化学键,是具有高热稳定性、高强度、高耐溶剂性的有用的工程塑料,被应用于广泛的领域中。另外,具有结晶性的聚酰亚胺树脂可以进一步提高其耐热性、强度、耐药品性,因此期待作为金属代替等的利用。虽然聚酰亚胺树脂为高耐热性,但另一方面,具有不显示热塑性,成形加工性低的问题。

[0003] 作为聚酰亚胺成形材料已知有高耐热树脂Vespel(注册商标)等(专利文献1),即使在高温下流动性也极低,因此成形加工较为困难,从需要在高温、高压条件下进行长时间成形这一点来说,成本上也不利。与此相对,若为结晶性树脂那样具有熔点、且在高温下具有流动性的树脂,则可以容易且廉价地成形加工。

[0004] 另外,近年来有报道具有热塑性的聚酰亚胺树脂。热塑性聚酰亚胺树脂在聚酰亚胺树脂原本具有的耐热性的基础上,成形加工性也优异。因此热塑性聚酰亚胺树脂也可以适用于通用的热塑性树脂即尼龙、聚酯无法适用的严苛的环境下使用的成形体。

[0005] 例如专利文献2中公开了一种包含规定的重复结构单元的热塑性聚酰亚胺树脂,其可以由包含至少1个芳香环的四羧酸和/或其衍生物、包含至少1个脂环式烃结构的二胺和链状脂肪族二胺反应而得到。

[0006] 在工程塑料领域中,以物性的改良、根据用途赋予功能等为目的,也研究了使用多种添加剂。

[0007] 例如专利文献3中公开了一种阻燃性聚酰亚胺成形材料,其含有半芳香族聚酰亚胺树脂,进而以规定量含有石墨、或含有选自由石墨、氟树脂、和碳纤维组成的组中的2种以上的组合。另外,专利文献4中公开了一种聚酰亚胺树脂组合物,其含有包含规定的重复单位的热塑性聚酰亚胺树脂、和满足规定的要件的氟树脂,并且可以制作成形加工容易、具有高滑动性且外观良好的成形体。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2005-28524号公报

[0011] 专利文献2:国际公开第2013/118704号

[0012] 专利文献3:国际公开第2021/024624号

[0013] 专利文献4:国际公开第2021/024625号

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 专利文献4所述的聚酰亚胺树脂组合物中记载了:以改善滑动性、机械强度、以及阻燃性等诸多特性为目的、进而可以含有选自由碳纤维和石墨组成的组中的至少1种。然

而,若在该聚酰亚胺树脂组合物中包含碳纤维或石墨,则有比磨损率增加的倾向,在这一点上有进一步改善的余地。特别是在现有技术中,在滑动性的指标之中,将动摩擦系数保持为较低水平且降低比磨损率较为困难。

[0016] 本发明的课题在于,提供一种热塑性聚酰亚胺树脂组合物,其可以制作刚性高、且动摩擦系数低、比磨损率少的高滑动性的成形品,以及包含该热塑性聚酰亚胺树脂组合物的成形品。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人等发现分别以规定量含有热塑性聚酰亚胺树脂、碳纤维、氟树脂、和无机填充材料的树脂组合物能够解决上述课题。

[0019] 即,本发明涉及下述内容。

[0020] [1]一种热塑性聚酰亚胺树脂组合物,其含有热塑性聚酰亚胺树脂(A)30~60质量%、碳纤维(B)5~50质量%、氟树脂(C)5~20质量%、和无机填充材料(D)1~40质量%。

[0021] [2]一种成形品,其含有上述[1]所述的热塑性聚酰亚胺树脂组合物。

[0022] 发明的效果

[0023] 根据本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物,可以制作刚性高、且动摩擦系数低、比磨损率少的高滑动性的成形品。该树脂组合物和成形品可以适宜地用于要求优异的刚性和滑动特性的用途,例如汽车用轴承、复印机用轴承等各种轴承、齿轮、轴承、衬套、机械密封件、传动用密封件等。

具体实施方式

[0024] [热塑性聚酰亚胺树脂组合物]

[0025] 本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物(以下也简称为“本发明的组合物”)含有热塑性聚酰亚胺树脂(A)30~60质量%、碳纤维(B)5~50质量%、氟树脂(C)5~20质量%、和无机填充材料(D)1~40质量%。

[0026] 根据本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物,可以制作刚性高、且动摩擦系数低、比磨损率少的高滑动性的成形品。需要说明的是,本发明中对于“刚性”,设为以弯曲模量为指标者,对于“机械强度”或“强度”,设为以弯曲强度为指标者。另外,对于滑动性,以动摩擦系数和比磨损率为指标,是指动摩擦系数和比磨损率为低的值则为高滑动性。

[0027] 本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物中可以得到上述效果的理由尚不明确,但考虑如下。

[0028] 本发明的组合物通过含有热塑性聚酰亚胺树脂(A),成为具有热塑性、且作为热塑性树脂组合物具有相对较高的耐热性和滑动性者。另外,碳纤维(B)有助于提高刚性,氟树脂(C)有助于提高滑动性,通过在本发明的组合物中以规定量含有他们,可以赋予高的刚性和滑动性。

[0029] 然而由含有碳纤维(B)的树脂组合物形成的成形品虽然刚性提高,但即使含有氟树脂(C)也有比磨损率增大的倾向。认为本发明的组合物通过进一步含有规定量的无机填充材料(D),得到的成形品的硬度提高,由此抑制了比磨损率的增大。

[0030] <热塑性聚酰亚胺树脂(A)>

[0031] 本发明中使用的热塑性聚酰亚胺树脂(A)(以下,也简称为“成分(A)”)为热塑性,

作为其形态优选为粉末或粒料。对于热塑性聚酰亚胺树脂,例如与如下聚酰亚胺树脂区别开:以聚酰胺酸等聚酰亚胺前体的状态成形后将酰亚胺环闭环而形成的、不具有玻璃化转变温度(Tg)的聚酰亚胺树脂,或者在比玻璃化转变温度更低的温度下分解的聚酰亚胺树脂。

[0032] 作为成分(A),例如可以举出全芳香族热塑性聚酰亚胺树脂、半芳香族热塑性聚酰亚胺树脂、脂肪族热塑性聚酰亚胺树脂。

[0033] 作为全芳香族热塑性聚酰亚胺树脂,可以举出主要包含源自芳香族四羧酸成分和芳香族二胺成分的重复结构单元的热塑性聚酰亚胺树脂。作为芳香族四羧酸成分,可以使用芳香族四羧酸或其衍生物(酸酐或烷基酯体)。

[0034] 作为全芳香族热塑性聚酰亚胺树脂的市售品,例如可以举出三井化学株式会社制“AURUM”。

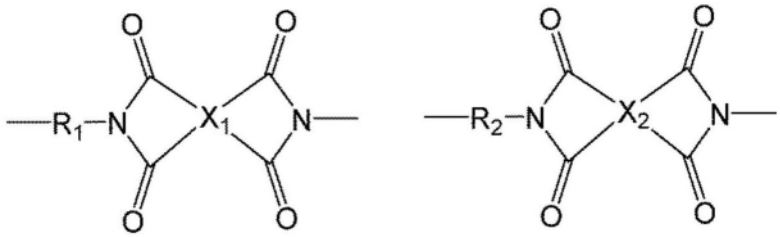
[0035] 作为半芳香族热塑性聚酰亚胺树脂,可以举出主要包含源自芳香族四羧酸成分和脂肪族二胺成分的重复结构单元的热塑性聚酰亚胺树脂,以及主要包含源自脂肪族四羧酸成分和芳香族二胺成分的重复结构单元的热塑性聚酰亚胺树脂。该脂肪族二胺成分可以为链状脂肪族二胺、包含环状结构的脂肪族二胺中的任意者。另外,作为该脂肪族四羧酸成分,可以使用链状脂肪族四羧酸、包含环状结构的脂肪族四羧酸、和它们的衍生物(酸酐或烷基酯体)。

[0036] 作为脂肪族热塑性聚酰亚胺树脂,可以举出主要包含源自脂肪族四羧酸成分和脂肪族二胺成分的重复结构单元的热塑性聚酰亚胺树脂。对于上述脂肪族四羧酸成分和脂肪族二胺成分,与前述内容相同。

[0037] 需要说明的是,此处提及的“主要包含”是指相对于构成聚酰亚胺树脂的主链的、源自四羧酸成分和二胺成分的重复结构单元的总计,优选包含50~100摩尔%,更优选包含75~100摩尔%,进一步优选包含80~100摩尔%,更进一步优选包含85~100摩尔%,也可以根据需要包含其他结构单元。

[0038] 出于兼顾耐热性和成形加工性的观点,作为本发明中使用的成分(A),优选半芳香族热塑性聚酰亚胺树脂,更优选主要包含源自芳香族四羧酸成分和脂肪族二胺成分的重复结构单元的半芳香族热塑性聚酰亚胺树脂。

[0039] 更优选的是,成分(A)为聚酰亚胺树脂(A1),该聚酰亚胺树脂(A1)包含下述式(1)所示的重复结构单元和下述式(2)所示的重复结构单元,且相对于该式(1)的重复结构单元与该式(2)的重复结构单元的总计,该式(1)的重复结构单元的含有比为20~70摩尔%。

[0040] 

(1) (2)

[0041] (R_1为包含至少1个脂环式烃结构的碳数6~22的2价脂肪族基团。R_2为碳数5~16的2价链状脂肪族基团。X_1和X_2分别独立地为碳数6~22的4价芳香族基团。)

[0042] 以下,也将该聚酰亚胺树脂简称为“聚酰亚胺树脂(A1)”,并以聚酰亚胺树脂(A1)为例进行详细说明。

[0043] 首先,以下对式(1)的重复结构单元进行详述。

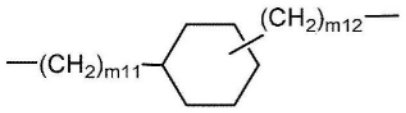
[0044] R_1为包含至少1个脂环式烃结构的碳数6～22的2价脂肪族基团。此处,脂环式烃结构是指由脂环式烃化合物衍生的环,该脂环式烃化合物可以为饱和,也可以为不饱和,可以为单环,也可以为多环。

[0045] 作为脂环式烃结构,例示出环己烷环等环烷烃环、环己烯等环烯烃环、降冰片烷环等二环烷烃环、和降冰片烯等二环烯烃环,但不限于此。它们之中,优选环烷烃环,更优选碳数4～7的环烷烃环,进一步优选环己烷环。

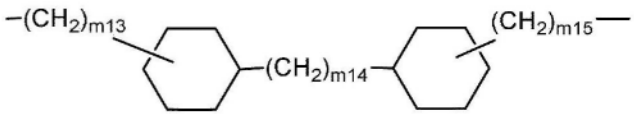
[0046] R_1的碳数为6～22,优选为8～17。

[0047] R_1包含至少1个脂环式烃结构,优选包含1～3个。

[0048] R_1优选为下述式(R1-1)或(R1-2)所示的2价基团。

[0049] 

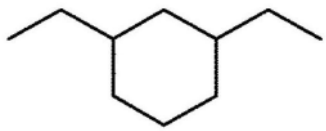
(R1-1)



(R1-2)

[0050] (m_{11}和m_{12}分别独立地为0～2的整数,优选为0或1,更优选为1。m_{13}～m_{15}分别独立地为0～2的整数,优选为0或1。)

[0051] R_1特别优选为下述式(R1-3)所示的2价基团。

[0052] 

(R1-3)

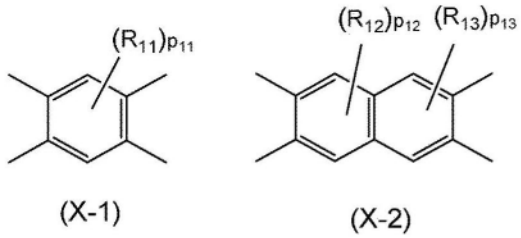
[0053] 需要说明的是,上述式(R1-3)所示的2价基团中,2个亚甲基相对于环己烷环的位置关系可以为顺式,也可以为反式,另外顺式与反式的比可以为任意的值。

[0054] X_1为碳数6～22的4价芳香族基团。前述芳香族基中的芳香环可以为单环,也可以为稠环,例示出苯环、萘环、蒽环、和并四苯环,但不限于此。它们之中,优选为苯环和萘环,更优选为苯环。

[0055] X_1的碳数为6～22,优选为6～18。

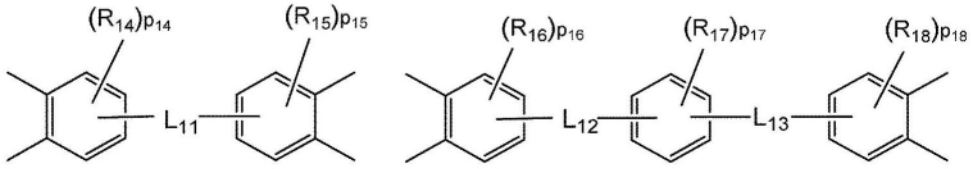
[0056] X_1包含至少1个芳香环,优选包含1～3个。

[0057] X_1优选为下述式(X-1)～(X-4)中任意者所示的4价基团。



(X-1) (X-2)

[0058]



(X-3) (X-4)

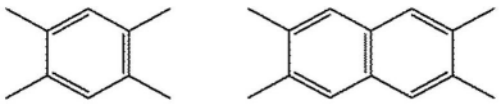
[0059] (R_{11}～R_{18}分别独立地为碳数1～4的烷基。p_{11}～p_{13}分别独立地为0～2的整数,优选为0。p_{14}、p_{15}、p_{16}和p_{18}分别独立地为0～3的整数,优选为0。p_{17}为0～4的整数,优选为0。L_{11}～L_{13}分别独立地为单键、醚基、羰基或碳数1～4的亚烷基。)

[0060] 需要说明的是,X_1为碳数6～22的4价芳香族基团,因此式(X-2)中的R_{12}、R_{13}、p_{12}和p_{13}可以以式(X-2)所示的4价芳香族基团的碳数落入10～22的范围的方式进行选择。

[0061] 同样地,式(X-3)中的L_{11}、R_{14}、R_{15}、p_{14}和p_{15}可以以式(X-3)所示的4价芳香族基团的碳数落入12～22的范围的方式进行选择,式(X-4)中的L_{12}、L_{13}、R_{16}、R_{17}、R_{18}、p_{16}、p_{17}和p_{18}可以以式(X-4)所示的4价芳香族基团的碳数落入18～22的范围的方式进行选择。

[0062] X_1特别优选为下述式(X-5)或(X-6)所示的4价基团。

[0063]



(X-5) (X-6)

[0064] 接着,以下对式(2)的重复结构单元进行详述。

[0065] R_2为碳数5～16的2价链状脂肪族基团,优选为碳数6～14,更优选为碳数7～12,进一步优选为碳数8～10。此处,链状脂肪族基团是指由链状脂肪族化合物衍生的基团,该链状脂肪族化合物可以为饱和,也可以为不饱和,可以为直链状,也可以为支链状,也可以包含氧原子等杂原子。

[0066] R_2优选为碳数5～16的亚烷基,更优选为碳数6～14,进一步优选为碳数7～12的亚烷基,其中优选为碳数8～10的亚烷基。前述亚烷基可以为直链亚烷基,也可以为支链亚烷基,但优选为直链亚烷基。

[0067] R_2优选为选自由八亚甲基和十亚甲基组成的组中的至少1种,特别优选为八亚甲基。

[0068] 另外,作为R_2的其他适宜的方式,可以举出包含醚基的碳数5～16的2价链状脂肪族基团。该碳数优选为碳数6～14,更优选为碳数7～12,进一步优选为碳数8～10。其中优选下述式(R2-1)或(R2-2)所示的2价基团。

$$-(CH_2)_{m21}-O-(CH_2)_{m22}- \qquad -(CH_2)_{m23}-O-(CH_2)_{m24}-O-(CH_2)_{m25}-$$

[0069]

(R2-1) (R2-2)

[0070] (m_{21}和m_{22}分别独立地为1～15的整数,优选为1～13,更优选为1～11,进一步优选为1～9。m_{23}～m_{25}分别独立地为1～14的整数,优选为1～12,更优选为1～10,进一步优选为1～8。)

[0071] 需要说明的是,R_2为碳数5～16(优选碳数6～14,更优选碳数7～12,进一步优选碳数8～10)的2价链状脂肪族基团,因此式(R2-1)中的m_{21}和m_{22}可以以式(R2-1)所示的2价基团的碳数落入5～16(优选碳数6～14,更优选碳数7～12,进一步优选碳数8～10)的范围的方式进行选择。即,$m_{21}+m_{22}$为5～16(优选6～14,更优选7～12,进一步优选8～10)。

[0072] 同样地,式(R2-2)中的m_{23}～m_{25}可以以式(R2-2)所示的2价基团的碳数落入5～16(优选碳数6～14,更优选碳数7～12,进一步优选碳数8～10)的范围的方式进行选择。即,$m_{23}+m_{24}+m_{25}$为5～16(优选碳数6～14,更优选碳数7～12,进一步优选碳数8～10)。

[0073] X_2与式(1)中的X_1同样地定义,优选方式也相同。

[0074] 相对于式(1)的重复结构单元与式(2)的重复结构单元的总计,式(1)的重复结构单元的含有比为20～70摩尔%。式(1)的重复结构单元的含有比为上述范围时,即使在通常的注射成型周期中,也可使聚酰亚胺树脂充分结晶化。若该含量比为20摩尔%以上,则成形加工性良好,若为70摩尔%以下,则结晶性高,耐热性优异。

[0075] 出于表现高结晶性的观点,相对于式(1)的重复结构单元与式(2)的重复结构单元的总计,式(1)的重复结构单元的含有比优选为65摩尔%以下,更优选为60摩尔%以下,进一步优选为50摩尔%以下。

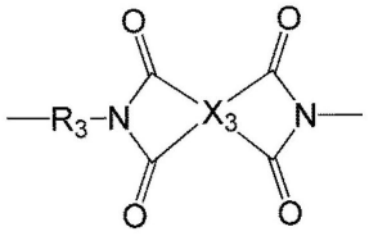
[0076] 其中,相对于式(1)的重复结构单元与式(2)的重复结构单元的总计,式(1)的重复结构单元的含有比优选为20摩尔%以上且小于40摩尔%。若为该范围,则聚酰亚胺树脂(A1)的结晶性变高,可以得到耐热性更优异的成形品。

[0077] 出于成形加工性的观点,上述含有比优选为25摩尔%以上,更优选为30摩尔%以上,进一步优选为32摩尔%以上,出于表现高结晶性的观点,更进一步优选为35摩尔%以下。

[0078] 相对于构成聚酰亚胺树脂(A1)的全部重复结构单元,式(1)的重复结构单元与式(2)的重复结构单元的总计的含有比优选为50～100摩尔%,更优选为75～100摩尔%,进一步优选为80～100摩尔%,更进一步优选为85～100摩尔%。

[0079] 聚酰亚胺树脂(A1)可以进一步含有下述式(3)的重复结构单元。在该情况下,相对于式(1)的重复结构单元与式(2)的重复结构单元的总计,式(3)的重复结构单元的含有比优选为25摩尔%以下。另一方面,下限没有特别限定,大于0摩尔%即可。

[0080] 出于耐热性的提高这样的观点,前述含有比优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,另一方面,出于维持结晶性的观点,优选为20摩尔%以下,更优选15摩尔%以下。

[0081] 

(3)

[0082] (R_3为包含至少1个芳香环的碳数6～22的2价基团。X_3为包含至少1个芳香环的碳数6～22的4价基团。)

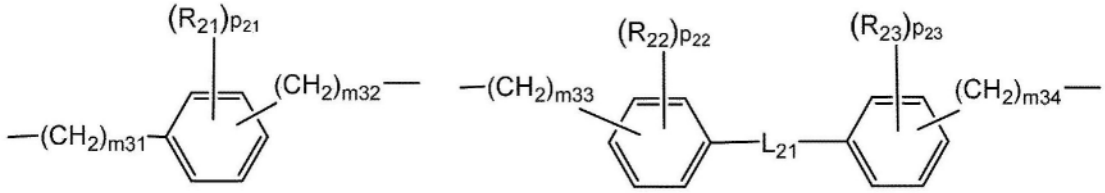
[0083] R_3为包含至少1个芳香环的碳数6～22的2价基团。前述芳香环可以为单环,也可以为稠环,例示出苯环、萘环、蒽环、和并四苯环,但不限于此。它们之中,优选苯环和萘环,更优选苯环。

[0084] R_3的碳数为6～22,优选为6～18。

[0085] R_3包含至少1个芳香环,优选包含1～3个。

[0086] 另外,前述芳香环上可以键合有1价或2价的吸电子基团。作为1价的吸电子基团,可以举出硝基、氰基、对甲苯磺酰基、卤素、卤代烷基、苯基、酰基等。作为2价的吸电子基团,可以举出氟代亚烷基(例如-C(CF_3)$_2$-、-(CF_2)$_p$-(此处,p为1～10的整数))那样的卤代亚烷基以外,还可以举出-CO-、-SO_2-、-SO-、-CONH-、-COO-等。

[0087] R_3优选为下述式(R3-1)或(R3-2)所示的2价基团。

[0088] 

(R3-1) (R3-2)

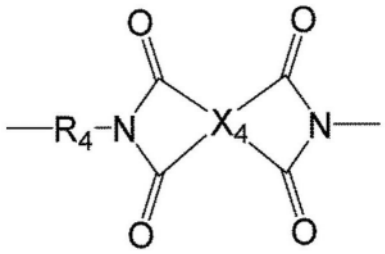
[0089] (m_{31}和m_{32}分别独立地为0～2的整数,优选为0或1。m_{33}和m_{34}分别独立地为0～2的整数,优选为0或1。R_{21}、R_{22}和R_{23}分别独立地为碳数1～4的烷基、碳数2～4的烯基、或碳数2～4的炔基。p_{21}、p_{22}和p_{23}为0～4的整数,优选为0。L_{21}为单键、醚基、羰基或碳数1～4的亚烷基。)

[0090] 需要说明的是,R_3为包含至少1个芳香环的碳数6～22的2价基团,因此式(R3-1)中的m_{31}、m_{32}、R_{21}和p_{21}可以以式(R3-1)所示的2价基团的碳数落入6～22的范围的方式进行选择。

[0091] 同样地,式(R3-2)中的L_{21}、m_{33}、m_{34}、R_{22}、R_{23}、p_{22}和p_{23}可以以式(R3-2)所示的2价基团的碳数落入12～22的范围的方式进行选择。

[0092] X_3与式(1)中的X_1同样地定义,优选方式也相同。

[0093] 聚酰亚胺树脂(A1)可以进一步含有下述式(4)所示的重复结构单元。

[0094] 

(4)

[0095] (R_4为包含-SO_2-或-Si(R_x)(R_y)O-的2价基团,R_x和R_y分别独立地表示碳数1～3的链状脂肪族基团或苯基。X_4为包含至少1个芳香环的碳数6～22的4价基团。)

[0096] X_4与式(1)中的X_1同样地定义,优选方式也相同。

[0097] 聚酰亚胺树脂(A1)的末端结构没有特别限制,但优选在末端具有碳数5～14的链状脂肪族基团。

[0098] 该链状脂肪族基团可以为饱和,也可以为不饱和,可以为直链状,也可以为支链状。若聚酰亚胺树脂(A1)在末端具有上述特定的基团,则可以得到耐热老化性优异的成形品。

[0099] 作为碳数5～14的饱和链状脂肪族基团,可以举出正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、月桂基、正十三烷基、正十四烷基、异戊基、新戊基、2-甲基戊基、2-甲基己基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、异辛基、2-乙基己基、3-乙基己基、异壬基、2-乙基辛基、异癸基、异十二烷基、异十三烷基、异十四烷基等。

[0100] 作为碳数5～14的不饱和链状脂肪族基团,可以举出1-戊烯基、2-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、1-庚烯基、2-庚烯基、1-辛烯基、2-辛烯基、壬烯基、癸烯基、十二烯基、十三烯基、十四烯基等。

[0101] 其中,上述链状脂肪族基团优选为饱和链状脂肪族基团,更优选为饱和直链状脂肪族基团。另外,出于得到耐热老化性的观点,上述链状脂肪族基团优选碳数为6以上,更优选碳数为7以上,进一步优选碳数为8以上,优选碳数为12以下,更优选碳数为10以下,进一步优选碳数为9以下。上述链状脂肪族基团可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0102] 上述链状脂肪族基团特别优选选自由正辛基、异辛基、2-乙基己基、正壬基、异壬基、正癸基、和异癸基组成的组中的至少1种,进一步优选选自由正辛基、异辛基、2-乙基己基、正壬基、和异壬基组成的组中的至少1种,最优选选自由正辛基、异辛基、和2-乙基己基组成的组中的至少1种。

[0103] 另外,出于耐热老化性的观点,优选的是,聚酰亚胺树脂(A1)除了具有末端氨基和末端羧基以外,在末端仅具有碳数5～14的链状脂肪族基团。在末端具有上述以外的基团时,其含量优选相对于碳数5～14的链状脂肪族基团为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下。

[0104] 出于表现优异的耐热老化性的观点,相对于构成聚酰亚胺树脂(A1)的全部重复结构单元的总计100摩尔%,聚酰亚胺树脂(A1)中的上述碳数5～14的链状脂肪族基团的含量优选为0.01摩尔%以上,更优选为0.1摩尔%以上,进一步优选为0.2摩尔%以上。另外,为了确保充分的分子量并得到良好的机械强度,相对于构成聚酰亚胺树脂(A1)的全部重复结构单元的总计100摩尔%,聚酰亚胺树脂(A1)中的上述碳数5～14的链状脂肪族基团的含量

优选为10摩尔%以下,更优选为6摩尔%以下,进一步优选为3.5摩尔%以下。

[0105] 聚酰亚胺树脂(A1)中的上述碳数5～14的链状脂肪族基团的含量可以通过将聚酰亚胺树脂(A1)解聚从而求出。

[0106] 优选的是,聚酰亚胺树脂(A1)具有360℃以下的熔点,且具有150℃以上的玻璃化转变温度。出于耐热性的观点,聚酰亚胺树脂(A1)的熔点更优选为280℃以上,进一步优选为290℃以上,出于表现高成形加工性的观点,优选为345℃以下,更优选为340℃以下,进一步优选为335℃以下。另外,出于耐热性的观点,聚酰亚胺树脂(A1)的玻璃化转变温度更优选为160℃以上,更优选为170℃以上,出于表现高成形加工性的观点,优选为250℃以下,更优选为230℃以下,进一步优选为200℃以下。

[0107] 聚酰亚胺树脂(A1)的熔点、玻璃化转变温度均可以通过差示扫描量热计测定,具体而言可以通过实施例记载的方法测定。

[0108] 另外,出于提高结晶性、耐热性、机械强度、耐药品性的观点,对于聚酰亚胺树脂(A1),通过差示扫描量热计测定,将该聚酰亚胺树脂熔融后,以降温速度20℃/分钟冷却时观测到的结晶放热峰的热量(以下,也简称为“结晶放热量”)优选为5.0mJ/mg以上,更优选为10.0mJ/mg以上,进一步优选为17.0mJ/mg以上。结晶放热量的上限值没有特别限定,通常为45.0mJ/mg以下。对于聚酰亚胺树脂(A1)的结晶放热量,具体而言,可以通过实施例记载的方法测定。

[0109] 聚酰亚胺树脂(A1)的0.5质量%浓硫酸溶液在30℃下的对数粘度优选为0.2～2.0dL/g,更优选为0.3～1.8dL/g的范围。若对数粘度为0.2dL/g以上,则将得到的聚酰亚胺树脂组合物制成成形品时可以得到充分的机械强度,若为2.0dL/g以下,则成形加工性和操作性变得良好。对数粘度μ使用坎农-芬克斯粘度计,在30℃下分别测定浓硫酸和上述聚酰亚胺树脂溶液的流动时间,通过下述式可以求出。

[0110] $\mu = \ln(ts/t_0)/C$

[0111] t_0:浓硫酸的流动时间

[0112] ts:聚酰亚胺树脂溶液的流动时间

[0113] C:0.5(g/dL)

[0114] 聚酰亚胺树脂(A1)的重均分子量Mw优选为10,000～150,000,更优选为15,000～100,000,进一步优选为20,000～80,000,更进一步优选为30,000～70,000,更进一步优选为35,000～65,000的范围。若聚酰亚胺树脂(A1)的重均分子量Mw为10,000以上,则机械强度变得良好,若为150,000以下则成形加工性为良好。

[0115] 聚酰亚胺树脂(A1)的重均分子量Mw可以以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为标准试样,通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定。

[0116] (热塑性聚酰亚胺树脂(A)的制造方法)

[0117] 热塑性聚酰亚胺树脂(A)可以通过使四羧酸成分与二胺成分反应而制造。以下,以聚酰亚胺树脂(A1)的制造方法为例进行说明。

[0118] 聚酰亚胺树脂(A1)的制造中,该四羧酸成分含有芳香族四羧酸和/或其衍生物,该二胺成分含有:包含至少1个脂环式烃结构的脂肪族二胺、和链状脂肪族二胺。

[0119] 芳香族四羧酸为4个羧基直接键合于芳香环的化合物,在结构中可以包含烷基。另外,芳香族四羧酸优选为碳数6～26者。作为芳香族四羧酸,优选均苯四甲酸、2,3,5,6-甲苯

四羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-联苯四羧酸、1,4,5,8-萘四羧酸等。其中更优选均苯四甲酸。

[0120] 作为芳香族四羧酸的衍生物,可以举出芳香族四羧酸的酸酐或烷基酯体。前述四羧酸衍生物优选为碳数6～38者。作为芳香族四羧酸的酸酐,可以举出均苯四甲酸一酐、均苯四甲酸二酐、2,3,5,6-甲苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐等。作为芳香族四羧酸的烷基酯体,可以举出均苯四甲酸二甲酯、均苯四甲酸二乙酯、均苯四甲酸二丙酯、均苯四甲酸二异丙酯、2,3,5,6-甲苯四羧酸二甲酯、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二甲酯、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二甲酯、3,3',4,4'-联苯四羧酸二甲酯、1,4,5,8-萘四羧酸二甲酯等。上述芳香族四羧酸的烷基酯体中,烷基的碳数优选1～3。

[0121] 对于芳香族四羧酸和/或其衍生物,可以将选自上述中的至少1个化合物单独使用,也可以将2个以上化合物组合使用。

[0122] 包含至少1个脂环式烃结构的脂肪族二胺的碳数优选6～22,例如优选1,2-双(氨基甲基)环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,2-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-亚甲基双(2-甲基环己基胺)、香芹酮二胺(carvone diamine)、柠檬烯二胺、异佛尔酮二胺、降冰片烷二胺、双(氨基甲基)三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷等。这些化合物可以单独使用,也可以将选自它们中的2种以上化合物组合使用。它们之中,可以适宜地使用1,3-双(氨基甲基)环己烷。需要说明的是,包含脂环式烃结构的脂肪族二胺通常具有结构异构体,顺式体/反式体的比率没有限定。

[0123] 链状脂肪族二胺可以为直链状,也可以为支链状,优选碳数5～16,更优选6～14,进一步优选7～12。另外,若链部分的碳数为5～16,则在其间可以包含醚键。作为链状脂肪族二胺例如优选1,5-五亚甲基二胺、2-甲基戊烷-1,5-二胺、3-甲基戊烷-1,5-二胺、1,6-六亚甲基二胺、1,7-七亚甲基二胺、1,8-八亚甲基二胺、1,9-九亚甲基二胺、1,10-十亚甲基二胺、1,11-十一亚甲基二胺、1,12-十二亚甲基二胺、1,13-十三亚甲基二胺、1,14-十四亚甲基二胺、1,16-十六亚甲基二胺、2,2'-(亚乙基二氧代)双(亚乙基胺)等。

[0124] 链状脂肪族二胺可以使用1种或将多种混合使用。它们之中,可以适宜地使用碳数8～10的链状脂肪族二胺,可以特别适宜地使用选自由1,8-八亚甲基二胺和1,10-十亚甲基二胺组成的组中的至少1种。

[0125] 在制造聚酰亚胺树脂(A1)时,相对于包含至少1个脂环式烃结构的脂肪族二胺与链状脂肪族二胺的总计量,包含至少1个脂环式烃结构的脂肪族二胺的投入量的摩尔比优选为20～70摩尔%。该摩尔量优选为25摩尔%以上,更优选为30摩尔%以上,进一步优选为32摩尔%以上,出于表现高结晶性的观点,优选为60摩尔%以下,更优选为50摩尔%以下,进一步优选小于40摩尔%,进一步优选为35摩尔%以下。

[0126] 另外,上述二胺成分中可以含有包含至少1个芳香环的二胺。包含至少1个芳香环的二胺的碳数优选6～22,例如可以举出邻苯二甲胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、1,2-二乙炔基苯二胺、1,3-二乙炔基苯二胺、1,4-二乙炔基苯二胺、1,2-二氨基苯、1,3-二氨基苯、1,4-二氨基苯、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、α,α'-双(4-氨基苯基)1,4-二异丙基苯、α,α'-双(3-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯、2,2-双〔4-(4-

氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,6-二氨基萘、1,5-二氨基萘等。

[0127] 含有包含至少1个芳香环的二胺时,相对于包含至少1个脂环式烃结构的脂肪族二胺与链状脂肪族二胺的总计量,包含至少1个芳香环的二胺的投入量的摩尔比的下限没有特别限定,大于0摩尔%即可。出于耐热性提高这样的观点,优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。

[0128] 另外,上述摩尔比优选为25摩尔%以下,出于维持结晶性的观点,优选为20摩尔%以下,更优选为15摩尔%以下。需要说明的是,出于减少聚酰亚胺树脂的着色的观点,上述摩尔比优选为12摩尔%以下,更优选为10摩尔%以下,进一步优选为5摩尔%以下,更进一步优选为0摩尔%。

[0129] 在制造聚酰亚胺树脂(A1)时,前述四羧酸成分与前述二胺成分的投入量比优选为相对于四羧酸成分1摩尔,二胺成分为0.9~1.1摩尔。

[0130] 另外,在制造聚酰亚胺树脂(A1)时,除前述四羧酸成分、前述二胺成分以外,优选还混合封端剂。作为封端剂,优选选自由单胺类和二羧酸类组成的组中的至少1种。封端剂的使用量为可以在聚酰亚胺树脂(A1)中导入期望量的末端基团的量即可,优选相对于前述四羧酸和/或其衍生物1摩尔为0.0001~0.1摩尔,更优选为0.001~0.06摩尔,进一步优选为0.002~0.035摩尔。

[0131] 其中,作为封端剂优选单胺类封端剂,出于在聚酰亚胺树脂(A1)的末端导入前述碳数5~14的链状脂肪族基团而提高耐热老化性的观点,更优选具有碳数5~14的链状脂肪族基团的单胺,进一步优选具有碳数5~14的饱和直链状脂肪族基团的单胺。

[0132] 封端剂特别优选为选自由正辛胺、异辛胺、2-乙基己胺、正壬胺、异壬胺、正癸胺、和异癸胺组成的组中的至少1种,进一步优选为选自由正辛胺、异辛胺、2-乙基己胺、正壬胺、和异壬胺组成的组中的至少1种,最优选选自由正辛胺、异辛胺、和2-乙基己胺组成的组中的至少1种。

[0133] 作为用于制造热塑性聚酰亚胺树脂(A)的聚合方法,可以适用公知的聚合方法。例如作为聚酰亚胺树脂(A1)的制造方法,可以使用国际公开第2016/147996号记载的方法。

[0134] <碳纤维(B)>

[0135] 出于提高刚性的观点,本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物含有碳纤维作为成分(B)。

[0136] 作为用于本发明的组合物的成分(B),例如可以举出聚丙烯腈系碳纤维、沥青系碳纤维。碳纤维的形态没有特别限制,可以根据得到的热塑性聚酰亚胺树脂组合物和成形品的形态使用连续纤维、短纤维中的任一者,也可以将两者组合使用。

[0137] 对于热塑性聚酰亚胺树脂组合物的形态如后所述,但例如该组合物为粒料时,出于挤出成形性等的观点,成分(B)优选为平均纤维长小于10mm的短纤维。作为短纤维的成分(B)的平均纤维长更优选为0.5~8mm,进一步优选为2~8mm。

[0138] 成分(B)的平均纤维径优选为1~100μm,更优选为3~50μm,进一步优选为4~20μm。若成分(B)的平均纤维径在该范围内,则成为加工容易、得到的成形品的刚性优异者。

[0139] 需要说明的是,成分(B)的平均纤维长(短纤维的情况)和平均纤维径可以通过扫描电子显微镜(SEM)等随机选出50根以上的纤维进行观察、计测,算出个数平均从而求出。

[0140] 成分(B)的单纤维数通常为500~100,000的范围,优选为5,000~80,000,更优选

为10,000～70,000。

[0141] 为了提高与热塑性聚酰亚胺树脂(A)的润湿性、表面密合性,成分(B)优选通过表面处理剂进行了表面处理者。该表面处理剂也为包括集束剂、上浆剂在内的概念。

[0142] 作为表面处理剂,例如可以举出环氧系材料、氨基甲酸酯系材料、丙烯酸系材料、聚酰胺系材料、聚酯系材料、乙烯酯系材料、聚烯烃系材料、和聚醚系材料,可以使用它们之中的1种或将2种以上组合使用。出于得到更高的刚性的观点,作为表面处理剂优选选自由环氧系材料和氨基甲酸酯系材料组成的组中的至少1种。

[0143] 对于成分(B)的基于表面处理剂的处理量,可以根据表面处理剂的种类、碳纤维的形态等适宜选择。例如使用短纤维作为成分(B)时,出于提高对热塑性聚酰亚胺树脂(A)的分散性的观点,优选通过上浆剂进行了表面处理者,该上浆剂的附着量优选为1.5～10质量%,更优选为2～5质量%的范围。

[0144] 作为成分(B),也可以使用市售品。作为市售的碳纤维(短纤维),例如可以举出Nippon Polymer Sangyo Co.,Ltd.制的短切纤维“CFUW”、“CFEPP”、“CFEPU”、“CFA4”、“FX1”、“EX1”、“BF-WS”、“CF-N”系列、三菱化学株式会社制“Pyrofil Chopped fiber”系列、帝人株式会社制“Tenax Chopped Fibers”系列。

[0145] <氟树脂(C)>

[0146] 出于提高滑动性的观点,本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物含有氟树脂作为成分(C)。

[0147] 作为本发明的组合物中使用的成分(C),例如可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物(FEP)、四氟乙烯与全氟烷基乙烯基醚的共聚物(PFA)、四氟乙烯与乙烯的共聚物(ETFE)、四氟乙烯与全氟烷氧基乙烯的共聚物等,可以使用它们中的1种或2种以上。其中,出于提高滑动性和耐热性的观点,优选聚四氟乙烯。

[0148] 出于对成分(A)的分散性和操作性的观点,本发明中使用的成分(C)优选为粉末状。成分(C)为粉末状时,其平均粒径(D50)没有特别限制,但出于对成分(A)的分散性和操作性的观点,优选为1～50μm,更优选为2～40μm,进一步优选为3～30μm,更进一步优选为5～20μm。

[0149] 上述平均粒径(D50)可以通过激光衍射散射式粒度分布测定器测定。

[0150] 作为成分(C),也可以使用市售品。作为市售的氟树脂中的聚四氟乙烯,例如可以举出株式会社喜多村制“KT-300M”、“KT-400M”、“KT-600M”、“KTL-450A”、“KTL-450”、“KTL-610”、“KTL-610A”、“KTL-620”、“KTL-20N”、“KTL-10N”、“KTL-10S”、“KTL-9N”、“KTL-9S”、“KTL-8N”、“KTL-4N”、“KTL-2N”、“KTL-1N”、“KTL-8F”、“KTL-8FH”、“KTL-500F”、3M Japan Limited制3M Dyneon PTFE微粉“TF9201Z”、“TF9205”、“TF9207”、DAIKIN INDUSTRIES,LTD.,制“POLYFLON PTFE-M”系列、“POLYFLON PTFE-F”系列、“POLYFLON PTFE Lubron”系列等。

[0151] <无机填充材料(D)>

[0152] 出于降低得到的成形品的比磨损率的观点,本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物含有无机填充材料作为成分(D)。需要说明的是,本发明中的成分(D)中不包含石墨(黑鉛)、Graphite(グラファイト)等仅由碳原子形成的填充材料。

[0153] 本发明的组合物中使用的成分(D)的形状没有特别限定,例如可以举出球状、板状、纤维状者。

[0154] 作为成分(D),例如可以举出二氧化硅、氧化铝、高岭土、硅灰石(硅酸钙)、云母、滑石、粘土、绢云母、碳酸镁、碳酸钙、硫酸镁、酸化钙、酸化钛、碳化硅、三硫化锑、硫化锡、硫化铜、硫化铁、硫化铋、硫化锌、金属粉末、玻璃粉末、玻璃鳞片、玻璃微珠、玻璃中空微球、金属纤维、二氧化硅纤维、二氧化硅/氧化铝纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维、氮化硼纤维、氮化硅纤维、硼纤维、钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、镁系晶须、硅系晶须等,可以使用它们之中的1种或2种以上。

[0155] 上述之中,出于得到的成形品的比磨损率更加降低的观点,成分(D)优选含有钙元素的无机填充材料,更优选选自由碳酸钙和硅灰石组成的组中的至少1种,进一步优选为硅灰石。含有钙元素的无机填充材料具有适度高的莫氏硬度,认为可以提高得到的成形品的硬度,并且通过成形品的摩耗所产生的摩耗粉作为研磨剂发挥作用而引起的摩耗量的增大得到抑制,因此比磨损率可以更加降低。

[0156] 成分(D)的大小根据无机填充材料的形状而不同。例如球状或板状的无机填充材料的情况下,出于机械强度提高、比磨损率降低、和对成分(A)的分散性提高的观点,其平均粒径优选为0.01～50μm,更优选为0.1～30μm,进一步优选为0.2～20μm,更进一步优选为0.2～15μm,更进一步优选为0.2～10μm,更进一步优选为0.5～5μm。该平均粒径可以通过与成分(C)相同的方法测定。

[0157] 另外,纤维状的无机填充材料的情况下,出于机械强度提高、比磨损率降低、和对成分(A)的分散性提高的观点,其平均纤维长优选为5～300μm,更优选为10～180μm,平均纤维径优选为0.1～100μm,更优选为0.2～50μm,进一步优选为0.2～20μm。纤维状的无机填充材料的平均纤维长和平均纤维径可以通过与成分(B)相同的方法测定。

[0158] <含量>

[0159] 出于得到刚性高、且动摩擦系数低、比磨损率少的高滑动性的成形品的观点,本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(A)～(D)的含量优选为以下的范围。

[0160] 热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(A)的含量为30～60质量%,优选为35～60质量%,更优选为40～55质量%。若热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(A)的含量为30质量%以上,则成形加工性为良好,若为60质量%以下,则刚性和滑动性为良好。

[0161] 热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(B)的含量为5～50质量%,优选为5～40质量%,更优选为10～35质量%,进一步优选为10～30质量%。若热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(B)的含量为5质量%以上,则可以得到刚性提高的效果,若为50质量%以下,则可以抑制成形加工性的降低、比磨损率和动摩擦系数的增加。

[0162] 热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(C)的含量为5～20质量%,优选为5～15质量%。若热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(C)的含量为5质量%以上,则可以得到滑动性提高的效果,若为20质量%以下,则可以维持刚性。

[0163] 热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(D)的含量为1～40质量%,优选为5～40质量%,更优选为5～30质量%,进一步优选为10～30质量%。若热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(D)的含量为1质量%以上,则可以降低比磨损率,若为40质量%以下,则可以维持成形加工性。

[0164] 出于得到本发明的效果的观点,热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(A)～(D)的总计含量优选为50质量%以上,更优选为65质量%以上,进一步优选为70质量%以上,更进一步优选为80质量%以上,更进一步优选为90质量%以上,更进一步优选95质量%以上,另外,为100质量%以下。

[0165] <石墨(E)>

[0166] 出于赋予黑色度、阻燃性等诸多特性的观点,本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物可以进一步含有石墨作为成分(E)。

[0167] 作为成分(E)使用的石墨可以为天然石墨和人造石墨中的任意者,例如可以举出鳞片状石墨(Flake Graphite)、鳞状石墨(也称为块状石墨的Vein Graphite)、土状石墨、球状石墨等天然石墨、将鳞片状石墨通过浓硫酸等进行化学处理后加热而得到的膨胀石墨、通过将膨胀石墨在高温下进行加热处理而得到的膨胀化石墨、以及人造石墨。

[0168] 上述之中,作为用于成分(E)的石墨,优选天然石墨,更优选选自由鳞片状石墨和鳞状石墨组成的组中的1种以上。

[0169] 在不损害本发明的效果的范围内,成分(E)也可以为通过硅烷偶联剂、钛酸酯系偶联剂、铝酸酯系偶联剂等进行了表面处理者。

[0170] 成分(E)的平均粒径没有特别限制,但出于提高黑色度、阻燃性等诸多特性的观点、对成分(A)的分散性和操作性的观点,优选为1～50μm,更优选为2～40μm,进一步优选为3～30μm,更进一步优选为5～20μm。

[0171] 上述平均粒径可以通过与成分(C)相同的方法测定。

[0172] 作为成分(E)的石墨,也可以使用市售品。作为市售的石墨,例如可以举出Chuetsu Graphite Works Co.,Ltd.制鳞片状石墨“BF-3AK”、“BF-15AK”、“FBF”、“CBR”、“CPB-6S”、“CPB-3”、“96L”、“96L-3”、“K-3”、鳞状石墨“BF-10AK”、“HLP”、球状石墨“WF-15C”、Nippon Graphite Industries,Co.,Ltd.制鳞状石墨粉末CP系列、CB系列、F#系列、土状石墨粉末“青P”、“AP”、“P#1”、人造石墨粉末PAG系列、HAG系列、球状化石墨粉末CGC系列、CGB系列、薄片化石墨粉末“GR-15”、“CMX-40”、“UP-20”、“UP-35N”、“UP-15N”、“UP-5N”、以及ACP系列、ACB系列、SP系列等。

[0173] 热塑性聚酰亚胺树脂组合物含有成分(E)时,热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(E)的含量优选为0.1～15质量%,更优选为1～15质量%,进一步优选为5～15质量%,更进一步优选为5～10质量%。若热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(E)的含量为0.1质量%以上,则容易得到黑色度、阻燃性等诸多特性的赋予效果,若为15质量%以下,则可以抑制成形加工性的降低。

[0174] 需要说明的是,重视得到的成形品的机械强度和滑动性改善时,热塑性聚酰亚胺树脂组合物中的成分(E)的含量优选小于10质量%,更优选为5质量%以下。

[0175] <添加剂等>

[0176] 本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物中可以根据需要配混消光剂、成核剂、增塑剂、抗静电剂、抗着色剂、抗凝胶化剂、着色剂、抗氧化剂、导电剂、树脂改性剂、阻燃剂等添加剂。

[0177] 上述添加剂的配混量没有特别限制,出于不损害本发明的效果而表现出添加剂的效果的观点,热塑性聚酰亚胺树脂组合物中,一般为50质量%以下,优选为35质量%以下,

更优选为0.0001～30质量%,进一步优选为0.001～15质量%,更进一步优选为0.01～10质量%,更进一步优选为0.01～5质量%。

[0178] 另外,本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物中,在不损害其特性的范围,可以配混成分(A)以外的树脂。作为该树脂,例如可以举出聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚亚苯基醚酰亚胺树脂、聚苯硫醚树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚芳酯树脂、液晶聚合物、聚醚醚酮树脂、聚醚酮树脂、聚醚酮酮树脂、聚醚醚酮酮树脂、聚苯并咪唑树脂等。

[0179] 组合使用成分(A)以外的树脂时,只要在不损害热塑性聚酰亚胺树脂组合物的特性的范围内,则其配混比率没有特别限制。

[0180] 本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物可为任意形态,但出于提供给挤出成形而制造成形品的观点,优选为粉末或粒料,更优选为粒料。

[0181] 由热塑性聚酰亚胺树脂组合物形成的粒料例如可以如下制作。首先,添加成分(C)、成分(D)、根据需要使用的成分(E)、以及其他各种任意成分进行干混。接着,对预先在挤出机内熔融的成分(A)侧进料该干混物和成分(B),并熔融混炼而挤出线料,将线料切割从而可以得到。将该粒料导入各种成形机并通过后述方法进行热成形,从而可以容易地制造具有期望形状的成形品。

[0182] [成形品]

[0183] 本发明提供包含前述热塑性聚酰亚胺树脂组合物的成形品。

[0184] 本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物具有源自成分(A)的热塑性,因此可以通过热成形而容易地制造本发明的成形品。例如,将通过前述方法得到的热塑性聚酰亚胺树脂组合物的粒料干燥后,导入各种成形机而热成形,可以制造具有期望形状的成形品。作为热成形方法,可以举出注射成形、挤出成形、片挤出成形、吹塑成形、热压成形、真空成形、压空成形、激光成形、嵌入成形、焊接、熔接等,若为经过热熔融工序的成形方法,则任意方法均可成形。其中注射成形可以将成形温度不设定为例如超过400℃的高温而成形,故优选。

[0185] 本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物的成形加工性优异,并且可以制作刚性高、且动摩擦系数低、比磨损率少的高滑动性的成形品。该成形品可以适用于要求优异的刚性和滑动特性的用途,例如适用于汽车用轴承、复印机用轴承等各种轴承、齿轮、轴承、衬套、机械密封件、传动用密封件等。

[0186] 实施例

[0187] 以下举出实施例对本发明进行进一步具体的说明。对于以下的实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等,只要不脱离本发明的主旨,就可以适当变更。因此,本发明的范围不受到以下所示的具体例的限定。

[0188] 另外,各制造例和实施例中的各种测定、评价如下进行。

[0189] <红外光谱分析(IR测定)>

[0190] 热塑性聚酰亚胺树脂的IR测定使用日本电子株式会社制“JIR-WINSPEC50”进行。

[0191] <对数粘度μ>

[0192] 将热塑性聚酰亚胺树脂在190～200℃下干燥2小时后,将该聚酰亚胺树脂0.100g溶解于20mL浓硫酸(96%,KANTO CHEMICAL CO.,INC.制)而成的聚酰亚胺树脂溶液作为测定试样,使用坎农-芬克斯粘度计在30℃下进行测定。对数粘度μ通过下述式求出。

[0193] $\mu = \ln(ts/t_0)/C$

[0194] t_0:浓硫酸的流动时间

[0195] ts:聚酰亚胺树脂溶液的流动时间

[0196] C:0.5g/dL

[0197] <熔点、玻璃化转变温度、结晶温度、结晶放热量>

[0198] 热塑性聚酰亚胺树脂的熔点Tm、玻璃化转变温度Tg、结晶温度Tc、和结晶放热量ΔHm使用差示扫描量热计装置(SII NanoTechnology Inc.制"DSC-6220")进行测定。

[0199] 在氮气气氛下,使热塑性聚酰亚胺树脂经过下述条件的热历程。热历程的条件为,第1次升温(升温速度10℃/分),之后冷却(降温速度20℃/分),之后第2次升温(升温速度10℃/分)。

[0200] 对于熔点Tm,读取在第2次升温时观测到的吸热峰的峰顶值而决定。对于玻璃化转变温度Tg,读取在第2次升温时观测到的值而决定。对于结晶温度Tc,读取在冷却时观测到的放热峰的峰顶值而决定。

[0201] 另外,对于结晶放热量ΔHm(mJ/mg),由在冷却时观测到的放热峰的面积算出。

[0202] <半结晶时间>

[0203] 热塑性聚酰亚胺树脂的半结晶时间使用差示扫描量热计装置(SII NanoTechnology Inc.制"DSC-6220")进行测定。

[0204] 在氮气气氛下、420℃下保持10分钟,将热塑性聚酰亚胺树脂完全熔融后,进行冷却速度70℃/分钟的骤冷操作时,计算从观测到的结晶峰出现时至达到峰顶所用的时间。需要说明的是,表1中,半结晶时间为20秒以下的情况记为"<20"。

[0205] <重均分子量>

[0206] 热塑性聚酰亚胺树脂的重均分子量(Mw)使用Showa Denko K.K.制凝胶渗透色谱(GPC)测定装置"Shodex GPC-101",按照下述条件进行测定。

[0207] 色谱柱:Shodex HFIP-806M

[0208] 流动相溶剂:含三氟乙酸钠2mM的HFIP

[0209] 色谱柱温度:40℃

[0210] 流动相流速:1.0mL/min

[0211] 试样浓度:约0.1质量%

[0212] 检测器:IR检测器

[0213] 注入量:100μm

[0214] 标准曲线:标准PMMA

[0215] <弯曲强度和弯曲模量>

[0216] 将各例中制造的粒料在150℃下干燥6小时后,使用注射成形机(FANUC CORPORATION制"ROBOSHOTα-S30iA"),以机筒温度380℃、模具温度200℃的条件进行注射成形,制作ISO多目的试验片。

[0217] 在注射成形中,树脂流速以由ISO拉伸试验片中央部的截面积计算成为300mm/s的方式进行设定。另外,注射条件以将树脂填充至相对于模具为80%时成为二次压力(VP)切换的方式进行设定,切换至保压。保压设为在一次压的80%进行15秒。

[0218] 将ISO多目的试验片切割成80mm×10mm×4mm厚后,依据ISO178,使用前述切削试

验片在温度23℃下测定弯曲强度(单位:MPa)和弯曲模量(单位:GPa)。

[0219] <比磨损率和动摩擦系数>

[0220] 将各例中制造的粒料在150℃下干燥6小时后,使用注射成形机(日精树脂工业株式会社制"PNX60"),在机筒温度385℃、模具温度200℃的条件下进行注射成形,制作JIS K7218:1986A方法规定的中空圆筒试验片。

[0221] 依据JIS K7218:1986A方法,使用前述中空圆筒试验片,作为对象材料使用S45C板,通过摩擦摩耗试验机(A&D Company,Limited制"MODEL EMF-III-F")测定比磨损率和动摩擦系数。测定在23℃、50%R.H.环境下,以试验速度:0.5m/s、载荷:80N、试验时间:6小时的条件进行。

[0222] [制造例1]热塑性聚酰亚胺树脂1的制造

[0223] 在设置有迪安-斯达克榻分水器装置、李比希冷却管、热电偶、和4片搅拌叶片的2L分离式烧瓶中,导入2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇(日本乳化剂株式会社制)500g和均苯四甲酸二酐(三菱瓦斯化学株式会社制)218.12g(1.00mol),氮气吹扫后,以150rpm搅拌至成为均匀的悬浊溶液。另一方面,使用500mL烧杯,将1,3-双(氨基甲基)环已烷(三菱瓦斯化学株式会社制、顺式/反式比=7/3)49.79g(0.35mol)、1,8-八亚甲基二胺(KANTO CHEMICAL CO.,INC.制)93.77g(0.65mol)溶解于2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇250g中,制备混合二胺溶液。将该混合二胺溶液使用柱塞泵缓缓加入烧瓶中。由于滴加引起发热,但以内温控制在40~80℃的方式进行调整。混合二胺溶液的滴加中一直设为氮气吹扫状态,搅拌叶片转速设为250rpm。滴加结束后,添加2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇130g、作为封端剂的正辛胺(KANTO CHEMICAL CO.,INC.制)1.284g(0.010mol)并进一步搅拌。在该阶段,得到淡黄色的聚酰胺酸溶液。接着,将搅拌速度设为200rpm后,将2L分离式烧瓶中的聚酰胺酸溶液升温至190℃。在进行升温的过程中,液温在120~140℃之间时确认到聚酰亚胺树脂粉末的析出、和伴随酰亚胺化的脱水。在190℃下保持30分钟后,自然冷却至室温,进行过滤。将得到的聚酰亚胺树脂粉末通过2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇300g和甲醇300g清洗,并进行过滤后,使用干燥机在180℃下进行10小时干燥,得到317g的热塑性聚酰亚胺树脂1的粉末。

[0224] 测定热塑性聚酰亚胺树脂1的IR光谱时,确认到在ν(C=O)1768、1697(cm^{-1})处的酰亚胺环的特征吸收。对数粘度为1.30dL/g,Tm为323℃,Tg为184℃,Tc为266℃,结晶放热量为21.0mJ/mg,半结晶时间为20秒以下,Mw为55,000。

[0225] 将制造例1中的热塑性聚酰亚胺树脂1的组成和物性测定结果示于表1。需要说明的是,表1中的四羧酸成分和二胺成分的摩尔%为由聚酰亚胺树脂制造时的各成分的投入量算出的值。

[0226] [表1]

[0227] 表1

[0228]

		四羧酸成分(全部四羧酸成分中的摩尔%)	二胺成分(全部二胺成分中的摩尔%)		(1)/[(1)+(2)](摩尔%)*1	Tm(℃)	Tg(℃)	Tc(℃)	结晶放热量ΔHm(mJ/mg)	半结晶时间(秒)	Mw
		PMDA	1,3-BAC	OMDA							
制造例1	热塑性聚酰亚胺树脂1	100	35	65	35	323	184	266	21.0	<20	55,000

[0229] *1:相对于热塑性聚酰亚胺树脂1中的式(1)的重复结构单元与式(2)的重复结构单元的总计的、

[0230] 式(1)的重复结构单元的含有比(摩尔%)

[0231] 表中的简称如下所述。

[0232] • PMDA;均苯四甲酸二酐

[0233] • 1,3-BAC;1,3-双(氨基甲基)环己烷

[0234] • OMDA;1,8-八亚甲基二胺

[0235] 实施例1～8、比较例1～4(热塑性聚酰亚胺树脂组合物的制造和评价)

[0236] 以成为后述表2所示的组成的方式分别称量各成分。将氟树脂、无机填充材料和石墨通过桶混机混合。从双螺杆挤出机(PARKER CORPORATION制"HK-25D",螺杆径25mmΦ、L/D=41)的基部投入制造例1中得到的热塑性聚酰亚胺树脂1,在熔融后依次将前述混合成分和碳纤维侧进料并熔融混炼,挤出线料。挤出机的温度设定为340℃,螺杆转速设定为150rpm。

[0237] 将从挤出机挤出的线料空气冷却后,通过造粒机(Hoshi Plastic Co.,Ltd.制"Fan Cutter FC-Mini-4/N")粒料化,制作由树脂组合物形成的粒料(比较例3为由热塑性聚酰亚胺树脂1形成的粒料)。

[0238] 使用得到的粒料,如上所述制作试验片并进行各种评价。将结果示于表2。

[0239] [表2]

[0240] 表2

[0241]

		实施例								比较例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
(A)热塑性聚酰亚胺树脂		50	40	50	50	55	50	45	50	70	50	100	80
(B)碳纤维		10	10	30	30	25	25	25	30	10	30		10
(C)氟树脂		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		10
(D1)无机填充材料(硅灰石)		20	30										
(D2)无机填充材料(硅灰石)					10	10	15	20					
(D3)无机填充材料(碳酸钙)				10									
(D4)无机填充材料(钛酸钾晶须)									10				
(E)石墨		10	10							10	10		
机械特性	弯曲模量(GPa)	17.0	20.5	21.7	24.1	20.2	21.9	23.3	23.5	10.8	24.6	3.0	7.8
	弯曲强度(MPa)	176	150	262	276	271	267	254	293	179	217	81	194
滑动特性	比磨损率($10^{-4}mm^3/N\cdot km$)	12.0	8.5	11.3	8.6	9.4	8.9	9.6	7.1	25.0	13.6	≧2150	29.3
	动摩擦系数	0.283	0.287	0.423	0.323	0.285	0.240	0.246	0.551	0.157	0.647	0.860	0.288

[0242] 表2所示的各成分的详情如下所述。

[0243] <(A)热塑性聚酰亚胺树脂>

[0244] 制造例1中得到的热塑性聚酰亚胺树脂1

[0245] <(B)碳纤维>

[0246] Nippon Polymer Sangyo Co.,Ltd.制"EX1-MC C-6",上浆剂:环氧系,上浆剂量:3.0质量%,平均纤维径:7μm,平均纤维长:6mm,单纤维数:12,000

[0247] <(C)氟树脂>

[0248] 株式会社喜多村制"KT-600M",聚四氟乙烯粉末,平均粒径(D50):14μm

[0249] <(D)无机填充材料>

[0250] (D1)IMERYS制"NYGLOS8 10013",硅灰石,平均纤维径:12μm,平均纤维长:156μm

[0251] (D2)IMERYS制“NYAD M1250”,硅灰石,平均纤维径:4μm,平均纤维长:12μm

[0252] (D3)NITTO FUNKA KOGYO K.K.制“碳酸钙NS#100”,平均粒径:2.1μm

[0253] (D4)大塚化学株式会社制“Tismo D-102”,平均纤维径:0.3～0.6μm,平均纤维长10～20μm

[0254] <(E)石墨>

[0255] Chuetsu Graphite Works Co.,Ltd.制“BF-10AK”,鳞状石墨,平均粒径(D50):10μm

[0256] 如表2所示,由本实施例的热塑性聚酰亚胺树脂形成的成形品的比磨损率为12.0($10^{-4}mm^3/N\cdot km$)以下,与比较例1～4中得到的成形品相比,比磨损率少,并且动摩擦系数也达成了0.600以下。另外,本实施例的成形品的机械特性也良好,特别是在弯曲模量中示出了比比较例1、3、4更高的值。需要说明的是,从实施例4与比较例2的对比可知,代替成分(D)使用石墨时滑动性较差。

[0257] 产业上的可利用性

[0258] 根据本发明的热塑性聚酰亚胺树脂组合物,可以制作刚性高,且动摩擦系数低、比磨损率少的高滑动性的成形品。该树脂组合物和成形品可以适宜地用于要求优异的刚性和滑动特性的用途,例如可以适宜地用于汽车用轴承、复印机用轴承等各种轴承、齿轮、轴承、衬套、机械密封件、传动用密封件等。