



(10) 申请公布号 CN 118922487 A

(43) 申请公布日 2024.11.08

(21) 申请号 202380026480.6

(22) 申请日 2023.03.28

(30) 优先权数据

2022-059750 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/012569 2023.03.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190543 JA 2023.10.05

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 小松千紘 藤泽充 宝谷洋平

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 钟海胜 胡玉美

(51) Int.Cl.

C08L 23/04 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

乙烯系聚合物组合物及其用途

(57) 摘要

本发明的乙烯系聚合物组合物含有:在135°C的十氢化萘溶剂中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为1.5~10dl/g且密度为930~980kg/m³的乙烯系聚合物成分(A)100质量份、以及碳纤维(B)1~100质量份,上述乙烯系聚合物成分(A)包含在135°C的十氢化萘溶剂中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为10~40dl/g的超高分子量乙烯系聚合物(a1)。

1. 一种乙烯系聚合物组合物,其含有:在135°C的十氢化萘溶剂中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为1.5~10dl/g且密度为930~980kg/m³的乙烯系聚合物成分(A)100质量份、以及碳纤维(B)1~100质量份,

所述乙烯系聚合物成分(A)包含在135°C的十氢化萘溶剂中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为10~40dl/g的超高分子量乙烯系聚合物(a1)。

2. 根据权利要求1所述的乙烯系聚合物组合物,所述乙烯系聚合物成分(A)包含在135°C的十氢化萘溶剂中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为0.1~9dl/g的低分子量或高分子量乙烯系聚合物(a2)。

3. 根据权利要求2所述的乙烯系聚合物组合物,所述乙烯系聚合物成分(A)包含乙烯系聚合物成分(AI)10~90质量%、以及乙烯系聚合物成分(AII)90~10质量%,其中,将成分(AI)和成分(AII)的合计量设为100质量%,

所述乙烯系聚合物成分(AI)为多段聚合物,该多段聚合物包含:超过35质量%且90质量%以下的所述超高分子量乙烯系聚合物(a1)、以及10质量%以上且小于65质量%的所述低分子量或高分子量乙烯系聚合物(a2),其中,将聚合物(a1)和聚合物(a2)的合计量设为100质量%,

所述乙烯系聚合物成分(AII)包含在135°C的十氢化萘溶剂中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为0.1~2.9dl/g的乙烯系聚合物(a3)。

4. 根据权利要求3所述的乙烯系聚合物组合物,所述乙烯系聚合物成分(AI)通过多段聚合法而获得,所述多段聚合法包括:生成所述超高分子量乙烯系聚合物(a1)的工序、以及生成所述低分子量或高分子量乙烯系聚合物(a2)的工序。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的乙烯系聚合物组合物,所述碳纤维(B)是经表面处理的碳纤维。

6. 根据权利要求5所述的乙烯系聚合物组合物,所述碳纤维(B)的表面处理是使用烯烃系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物、尼龙系聚合物或环氧系聚合物的上浆处理。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的乙烯系聚合物组合物,从所述乙烯系聚合物组合物提取的所述碳纤维(B)的平均纤维长度为100 μ m以上且400 μ m以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的乙烯系聚合物组合物,从所述乙烯系聚合物组合物提取的所述碳纤维(B)中,纤维长度100 μ m以上且300 μ m以下的碳纤维的比例为30%以上。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的乙烯系聚合物组合物,其包含改性烯烃系聚合物(C)。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的乙烯系聚合物组合物,相对于所述乙烯系聚合物成分(A)100质量份,所述碳纤维(B)的含量为20~60质量份。

11. 一种成型体,其包含权利要求1~10中任一项所述的乙烯系聚合物组合物。

12. 根据权利要求11所述的成型体,所述成型体所含的所述碳纤维(B)中,针状比为1.5以上的碳纤维的比例为30%以上。

13. 根据权利要求11或12所述的成型体,所述成型体的长度方向和宽度方向的收缩率均为2.0%以下。

14. 根据权利要求11~13中任一项所述的成型体,所述成型体的弯曲弹性模量为5000MPa以上。

15. 根据权利要求11~14中任一项所述的成形体,所述成形体在35MPa的振动疲劳试验中的位移量达到8mm时的重复次数为1500次以上。

16. 根据权利要求11~15中任一项所述的成形体,其为注射成形体。

17. 根据权利要求11~16中任一项所述的成形体,其为被覆材料或滑动材料。

乙烯系聚合物组合物及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及乙烯系聚合物组合物及其用途。

背景技术

[0002] 聚乙烯树脂由于成形成容易、各种物性优异、且具有经济性,因此被广泛用作成形材料。例如专利文献1中公开了包含高密度聚乙烯树脂和层状硅酸盐的高密度聚乙烯树脂组合物、以及该组合物的注射成形品等。另外,专利文献2中公开了由聚烯烃树脂(聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等)、多层碳纳米管和无机填料构成的树脂组合物、以及该组合物的成形品。

[0003] 另一方面,专利文献3中公开了包含超高分子量聚乙烯和低分子量或高分子量聚乙烯的乙烯系聚合物、以及含有碳纳米管的乙烯系聚合物组合物,并记载了:该树脂组合物的表面电阻率和体积电阻率低、且具有良好的导热性;由该乙烯系聚合物组合物获得的成形体具有良好的滑动性、且具有刚性。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2014-19733号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2010-196012号公报

[0008] 专利文献3:国际公开第2022/038941号

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 然而,包含无机填料、碳纳米管的以往的乙烯系聚合物组合物的成形性未必充分,另外,从获得刚性、导电性、耐磨损性和耐热性优异的成形体的观点考虑,还有进一步改善的空间。

[0011] 因此,本发明的目的在于提供一种成形性优异并且能够获得刚性、导电性、耐磨损性和耐热性优异的成形体的乙烯系聚合物组合物及其成形体。

[0012] 用于解决课题的方法

[0013] 本发明的例子如下所示。

[0014] [1]一种乙烯系聚合物组合物,其含有:在135°C的十氢化萘溶剂中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为1.5~10dl/g且密度为930~980kg/m³的乙烯系聚合物成分(A)100质量份、以及碳纤维(B)1~100质量份,

[0015] 上述乙烯系聚合物成分(A)包含在135°C的十氢化萘溶剂中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为10~40dl/g的超高分子量乙烯系聚合物(a1)。

[0016] [2]根据项[1]所记载的乙烯系聚合物组合物,上述乙烯系聚合物成分(A)包含在135°C的十氢化萘溶剂中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为0.1~9dl/g的低分子量或高分子量乙烯系聚合物(a2)。

[0017] [3]根据项[2]所记载的乙烯系聚合物组合物,上述乙烯系聚合物成分(A)包含乙

烯系聚合物成分(AI) 10~90质量%、以及乙烯系聚合物成分(AII) 90~10质量%(将成分(AI)和成分(AII)的合计量设为100质量%),

[0018] 上述乙烯系聚合物成分(AI)为多段聚合物,该多段聚合物包含:超过35质量%且90质量%以下的上述超高分子量乙烯系聚合物(a1)、以及10质量%以上且小于65质量%的上述低分子量或高分子量乙烯系聚合物(a2)(将聚合物(a1)和聚合物(a2)的合计量设为100质量%),

[0019] 上述乙烯系聚合物成分(AII)包含在135°C的十氢化萘溶剂中测定的特性粘度 $[\eta]$ 为0.1~2.9dl/g的乙烯系聚合物(a3)。

[0020] [4]根据项[3]所记载的乙烯系聚合物组合物,上述乙烯系聚合物成分(AI)通过多段聚合法而获得,该多段聚合法包括:生成上述超高分子量乙烯系聚合物(a1)的工序、以及生成上述低分子量或高分子量乙烯系聚合物(a2)的工序。

[0021] [5]根据项[1]~[4]中任一项所记载的乙烯系聚合物组合物,上述碳纤维(B)是经表面处理的碳纤维。

[0022] [6]根据项[5]所记载的乙烯系聚合物组合物,上述碳纤维(B)的表面处理是使用烯烃系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物、尼龙系聚合物或环氧系聚合物的上浆处理。

[0023] [7]根据项[1]~[6]中任一项所记载的乙烯系聚合物组合物,从上述乙烯系聚合物组合物提取的上述碳纤维(B)的平均纤维长度为100 μm 以上且400 μm 以下。

[0024] [8]根据项[1]~[7]中任一项所记载的乙烯系聚合物组合物,从上述乙烯系聚合物组合物提取的上述碳纤维(B)中,纤维长度100 μm 以上且300 μm 以下的碳纤维的比例为30%以上。

[0025] [9]根据项[1]~[8]中任一项所记载的乙烯系聚合物组合物,其包含改性烯烃系聚合物(C)。

[0026] [10]根据项[1]~[9]中任一项所记载的乙烯系聚合物组合物,相对于上述乙烯系聚合物成分(A)100质量份,上述碳纤维(B)含量为20~60质量份。

[0027] [11]一种成形体,其包含项[1]~[10]中任一项所记载的乙烯系聚合物组合物。

[0028] [12]根据项[11]所记载的成形体,上述成形体所含的上述碳纤维(B)中,针状比为1.5以上的碳纤维的比例为30%以上。

[0029] [13]根据项[11]或[12]所记载的成形体,上述成形体的长度方向和宽度方向的收缩率均在2.0%以下。

[0030] [14]根据项[11]~[13]中任一项所记载的成形体,上述成形体的弯曲弹性模量为5000MPa以上。

[0031] [15]根据项[11]~[14]中任一项所记载的成形体,上述成形体在振动疲劳试验(35MPa)中的位移量达到8mm时的重复次数为1500次以上。

[0032] [16]根据项[11]~[15]中任一项所记载的成形体,其为注射成形体。

[0033] [17]根据项[11]~[16]中任一项所记载的成形体,其为被覆材料或滑动材料。

[0034] 发明效果

[0035] 根据本发明,可提供一种成形性优异且能够获得刚性、导电性、耐磨损性和耐热性优异的成形体的乙烯系聚合物组合物及其成形体。

附图说明

[0036] [图1]图1是用于说明在实施例中评价取向时从ASTM D671 TypeA型试验片(成形体)采集观察用样品的位置以及观察用样品的观察面的概略图。

具体实施方式

[0037] 以下,对本发明进行详细说明。需要说明的是,本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指包含“~”前后所记载的数值作为下限值和上限值的范围。

[0038] 本发明的乙烯系聚合物组合物(以下也简称为“本发明的组合物”)的特征在于,含有:特性粘度 $[\eta]$ 为1.5~10dl/g且密度为930~980kg/m³的乙烯系聚合物成分(A)100质量份、以及碳纤维(B)1~100质量份,上述乙烯系聚合物成分(A)包含特性粘度 $[\eta]$ 为10~40dl/g的超高分子量乙烯系聚合物(a1)。

[0039] 需要说明的是,本发明中,所谓特性粘度 $[\eta]$,只要没有特别说明,就是在135°C的十氢化萘溶剂中测定的特性粘度 $[\eta]$ 。

[0040] <乙烯系聚合物成分(A)>

[0041] 上述乙烯系聚合物成分(A)为乙烯的均聚物、或乙烯与 α -烯烃的共聚物,是一般被称为高压法低密度聚乙烯(HP-LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、超高分子量乙烯系聚合物等的以乙烯为主体的聚合物。

[0042] 在上述乙烯系聚合物成分(A)为共聚物的情况下,可以为无规共聚物,也可以为嵌段共聚物。

[0043] 可与乙烯进行共聚的 α -烯烃优选为碳原子数3~20的 α -烯烃,具体而言可列举:丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、9-甲基-1-癸烯、11-甲基-1-十二碳烯以及12-乙基-1-十四碳烯等。这些 α -烯烃可以单独使用一种,或者组合使用两种以上。

[0044] 上述乙烯系聚合物成分(A)可以为单独一种聚合物,也可以为两种以上的乙烯系聚合物的组合物(混合物)。

[0045] 上述乙烯系聚合物成分(A)的特性粘度 $[\eta]$ 为1.5~10dl/g、优选为2.0~8.0dl/g、更优选为2.5~7.0dl/g。通过上述乙烯系聚合物成分(A)具有上述范围内的特性粘度 $[\eta]$,能够由本发明的组合物获得耐磨损性、自润滑性、冲击强度、耐化学试剂性、外观和成形性等特性的平衡优异的成形体。

[0046] 上述乙烯系聚合物成分(A)的密度(根据ASTM D1505测定)为930~980kg/m³、优选为940~970kg/m³。通过上述乙烯系聚合物成分(A)具有上述范围内的密度,能够获得耐磨损性和柔软性优异的成形体。

[0047] 上述乙烯系聚合物成分(A)包含特性粘度 $[\eta]$ 为10~40dl/g的超高分子量乙烯系聚合物(a1)(以下也记载为“聚合物(a1)”)。由于上述乙烯系聚合物成分(A)包含上述聚合物(a1),因此能够由本发明的组合物获得耐磨损性、自润滑性、冲击强度、耐化学试剂性等优异的成形体。

[0048] 上述聚合物(a1)的特性粘度 $[\eta]$ 优选为15~35dl/g,更优选为20~35dl/g。

[0049] 上述乙烯系聚合物成分(A)也可以包含特性粘度 $[\eta]$ 为0.1~9dl/g的低分子量或

高分子量乙烯系聚合物(a2) (以下也记载为“聚合物(a2)”)。上述聚合物(a2)也可以为蜡。

[0050] 上述聚合物(a2)的特性粘度 $[\eta]$ 优选为0.1~5dl/g,更优选为0.5~3.0dl/g,特别优选为1.0~2.5dl/g。

[0051] 本发明的组合物优选:作为上述乙烯系聚合物成分(A),含有作为多段聚合物的乙烯系聚合物成分(AI)10~90质量%以及特性粘度 $[\eta]$ 为0.1~2.9dl/g的乙烯系聚合物成分(AII)90~10质量%(将成分(AI)和成分(AII)的合计量设为100质量%),该多段聚合物包含:超过35质量%且90质量%以下的上述超高分子量乙烯系聚合物(a1)、以及10质量%以上且小于65质量%的上述低分子量或高分子量乙烯系聚合物(a2)(将聚合物(a1)和聚合物(a2)的合计量设为100质量%)。

[0052] 上述乙烯系聚合物成分(AI)优选可以通过多段聚合法来获得,该多段聚合法包含:生成上述超高分子量乙烯系聚合物(a1)的工序、以及生成上述低分子量或高分子量乙烯系聚合物(a2)的工序。

[0053] 上述多段聚合法中,通常在第一阶段生成上述聚合物(a1),接着在第2阶段生成上述聚合物(a2)。

[0054] 上述乙烯系聚合物成分(AI)的比例优选为15~90质量%,更优选为20~80质量%,进一步优选为26.7~49质量%,上述乙烯系聚合物成分(AII)的比例优选为85~10质量%,更优选为80~20质量%,进一步优选为73.3~51质量%(将成分(AI)和成分(AII)的总量设为100质量%)。

[0055] 《乙烯系聚合物成分(AI)》

[0056] 构成上述乙烯系聚合物成分(AI)的上述超高分子量乙烯系聚合物(a1)通常可通过多段聚合法中的第一阶段的聚合而获得。

[0057] 构成上述乙烯系聚合物成分(AI)的上述低分子量或高分子量乙烯系聚合物(a2)通常可在多段聚合法中在上述聚合物(a1)的聚合后通过第2阶段的聚合而获得。

[0058] 上述乙烯系聚合物成分(AI)可以通过在催化剂存在下使乙烯和根据需要的 α -烯烃进行多段聚合而制造,多段聚合可以通过与日本特开平2-289636号公报所记载的聚合方法同样的方法来进行。

[0059] 另外,通过将上述聚合物(a1)聚合,接着将上述聚合物(a2)后聚合,从而上述乙烯系聚合物成分(AI)与上述乙烯系聚合物成分(AII)的相容性优异。其结果是,在本发明的组合物中,上述超高分子量乙烯系聚合物(a1)均匀分散,上述超高分子量乙烯系聚合物(a1)与上述乙烯系聚合物成分(AII)结合。即,上述聚合物(a1)与上述乙烯系聚合物成分(AII)之间的界面强度提高。因此,本发明的组合物通过包含上述成分(AI)和上述成分(AII),从而耐磨损性、自润滑性、冲击强度、耐化学试剂性、外观和成形性等特性的平衡优异,特别是耐磨损性、外观和成形性的平衡优异。

[0060] 上述乙烯系聚合物成分(AI)中,上述超高分子量乙烯系聚合物(a1)以优选超过35质量%且90质量%以下、更优选超过40质量%且80质量%以下、进一步优选41~75质量%的量含有,上述低分子量或高分子量乙烯系聚合物(a2)以优选10质量%以上且小于65质量%、更优选20质量%以上且小于60质量%、进一步优选25~59质量%的量含有。

[0061] 通过使聚合物(a1)与聚合物(a2)的比例在上述范围内,成分(AI)与成分(AII)的相容性提高,本发明的组合物的特别是耐磨损性、外观和成形性优异。

[0062] 上述乙烯系聚合物成分(AI)实质上仅包含超高分子量乙烯系聚合物(聚合物(a1))、以及低分子量或高分子量乙烯系聚合物(聚合物(a2))而成。

[0063] 上述成分(AI)中,也可以添加有通常添加在聚烯烃中的添加剂(例如耐热稳定剂、耐候稳定剂等稳定剂;交联剂、交联助剂、抗静电剂、爽滑剂、防粘连剂、防雾剂、润滑剂、染料、矿物油系软化剂、石油树脂、蜡等),本发明的组合物也可以在不损害本发明效果的范围内包含添加于上述成分(AI)中的添加剂。

[0064] 上述乙烯系聚合物成分(AI)的密度(根据ASTM D1505测定)通常为 $930 \sim 980\text{kg/m}^3$,优选为 $940 \sim 970\text{kg/m}^3$ 。

[0065] 上述乙烯系聚合物成分(AI)的特性粘度 $[\eta]$ 通常为 $3.0 \sim 10.0\text{dl/g}$,优选为 $3.0 \sim 8.0\text{dl/g}$,更优选为 $3.0 \sim 7.0\text{dl/g}$ 。

[0066] 上述乙烯系聚合物成分(AI)通过具有上述那样的密度,从而成形体的动摩擦系数变小,因此能够获得自润滑性优异的成形体。

[0067] 另外,上述乙烯系聚合物成分(AI)通过具有上述范围内的特性粘度 $[\eta]$,从而上述乙烯系聚合物成分(AI)与乙烯系聚合物成分(AII)的分散状态变得良好。

[0068] 即,通过上述乙烯系聚合物成分(AI)所含的上述聚合物(a2)与利用挤出机等进行熔融混合的乙烯系聚合物成分(AII)相互微细分散,从而分散状态变得均匀,因此,通过使用上述乙烯系聚合物成分(AI),能够由本发明的组合物获得耐磨损性、自润滑性、冲击强度、耐化学试剂性、外观和成形性等优异的成形体。

[0069] 《乙烯系聚合物成分(AII)》

[0070] 上述乙烯系聚合物成分(AII)优选包含特性粘度 $[\eta]$ 为 $0.1 \sim 2.9\text{dl/g}$ 的乙烯系聚合物(a3)。

[0071] 作为上述乙烯系聚合物(a3),可列举:高压法聚乙烯(HP-LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、乙烯/ α -烯烃共聚物、乙烯/乙烯醇共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物皂化物、乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯/ α -烯烃/二烯(三烯、多烯)三元共聚物等。这里,作为 α -烯烃,可例示碳原子数为 $3 \sim 20$ 的丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、4-甲基-1-戊烯以及3-甲基-1-戊烯等。另外,作为二烯(三烯、多烯),可例示包含共轭或非共轭二烯、三烯、多烯的5-亚乙基-2-降冰片烯、乙烯基降冰片烯等。

[0072] 上述乙烯系聚合物成分(AII)可以为单独一种乙烯系聚合物(a3),或者可以为两种以上乙烯系聚合物(a3)的组合物,也可以为乙烯系聚合物(a3)与聚烯烃(聚丙烯、聚丁烯等)的组合物。另外,上述乙烯系聚合物成分(AII)也可以为蜡。

[0073] 作为上述乙烯系聚合物(a3),上述中优选为高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE),更优选为高密度聚乙烯(HDPE)。

[0074] 上述乙烯系聚合物(a3)的密度(根据ASTM D1505测定)通常为 $820 \sim 980\text{kg/m}^3$,优选为 $930 \sim 980\text{kg/m}^3$,更优选为 $950 \sim 980\text{kg/m}^3$ 。

[0075] 上述乙烯系聚合物(a3)的特性粘度 $[\eta]$ 通常为 $0.1 \sim 2.9\text{dl/g}$,优选为 $0.3 \sim 2.8\text{dl/g}$,更优选为 $0.5 \sim 2.5\text{dl/g}$,进一步优选为 $1.0 \sim 2.5\text{dl/g}$ 。

[0076] 上述乙烯系聚合物成分(AII)由于包含上述乙烯系聚合物(a3),因此在与上述乙烯系聚合物成分(AI)混合时良好地分散。即,在利用挤出机等进行熔融混合时,通过乙烯系

聚合物成分(AII)与乙烯系聚合物成分(AI)中所含的低分子量或高分子量乙烯系聚合物(a2)相互微细分散,从而分散状态变得均匀。因此,通过使用乙烯系聚合物成分(AI)与乙烯系聚合物成分(AII)作为乙烯系聚合物成分(A),能够获得耐磨损性、自润滑性、冲击强度、耐化学试剂性、外观、柔软性和成形性等优异的成形体。

[0077] 上述成分(AII)中,也可以添加有通常添加于聚烯烃中的添加剂(例如耐热稳定剂、耐候稳定剂等稳定剂;交联剂、交联助剂、抗静电剂、爽滑剂、防粘连剂、防雾剂、润滑剂、染料、矿物油系软化剂、石油树脂、蜡等),本发明的组合物也可以在不损害本发明效果的范围内包含添加于上述成分(AII)中的添加剂。

[0078] <碳纤维(B)>

[0079] 作为上述碳纤维(B),没有特别限定,可以使用公知的各种碳纤维,例如可列举聚丙烯腈系、人造纤维系、沥青系、聚乙烯醇系、再生纤维素系、由中间相沥青制造的沥青系等碳纤维。它们可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0080] 上述碳纤维(B)可以为通用纤维,也可以为高强度纤维。另外,上述碳纤维(B)也可以为长纤维、短纤维、短切纤维、再生纤维。

[0081] 上述碳纤维(B)优选为经表面处理的碳纤维。作为碳纤维的表面处理方法,只要使用一般常用的公知方法即可,例如可列举:利用酸或碱性的水溶液对碳纤维进行电解表面处理从而对碳纤维表面赋予官能团的方法;以及使用上浆剂进行处理的方法等。其中,优选列举使用烯炔系聚合物、环氧系聚合物、尼龙系聚合物和氨基甲酸酯系聚合物等的上浆处理。

[0082] 上述碳纤维(B)的平均长度、即平均纤维长度优选为0.1mm以上且15.0mm以下,更优选为0.3mm以上且13.0mm以下,进一步优选为0.5mm以上且13.0mm以下。在平均纤维长度为上述下限以上时,具有可充分显现由碳纤维带来的机械物性增强效果的倾向。在平均纤维长度在上述上限以下时,具有通过乙烯系聚合物组合物中的碳纤维分散而使成形体外观变得良好的倾向。

[0083] 从本发明的组合物提取的上述碳纤维(B)的平均纤维长度优选为100 μ m以上且400 μ m以下,更优选为120 μ m以上且380 μ m以下,进一步优选为150 μ m以上且360 μ m以下。通过从本发明的组合物提取的上述碳纤维(B)的平均纤维长度为上述范围,从而成形体制作时的加工性变得良好。另一方面,如果平均纤维长度处于上述范围外,则在成形时碳纤维与树脂难以均匀混炼,有时成为组合物和成形体的物性降低的主要原因。

[0084] 另外,从本发明的组合物提取的上述碳纤维(B)中,纤维长度为100 μ m以上且300 μ m以下的碳纤维的比例优选为30%以上,更优选为35~99%,进一步优选为40~98%。通过纤维长度为100 μ m以上且300 μ m以下的碳纤维比例为上述范围,能够提高机械强度,能够获得耐磨损性优异的成形体。

[0085] 从本发明的组合物提取的上述碳纤维(B)的纤维长度和平均纤维长度例如可以通过后述的实施例中记载的方法来求出。

[0086] 上述碳纤维(B)的平均直径优选为0.5 μ m以上且30 μ m以下,更优选为1 μ m以上且21 μ m以下,进一步优选为1 μ m以上且19 μ m以下。在碳纤维的平均直径为上述下限以上时,在成形时碳纤维不易破损,另外有所获得的成形体的冲击强度提高的倾向。在碳纤维的平均直径在上述上限以下时,成形体的外观变得良好,另外,碳纤维的纵横比不会降低,有成形体的

刚性、耐热性等机械物性可获得充分增强效果的倾向。

[0087] 本发明的组合物中,如果将上述乙烯系聚合物成分(A)的含量设为100质量份,则上述碳纤维(B)的含量为1~100质量份,优选为4~70质量份,更优选为7~65质量份,进一步优选为10~60质量份,特别优选为20~60质量份。如果上述碳纤维(B)的含量为上述范围,则本发明的组合物的成形性优异,并且能够由本发明的组合物获得刚性、导电性、耐磨损性、耐热性优异的成形体。

[0088] 作为碳纤维(B)的市售品,例如可列举:株式会社帝人制TENAX(HT P802(聚烯烃系聚合物上浆剂)、HT C605(尼龙系聚合物上浆剂)、HT C503(氨基甲酸酯系聚合物上浆剂));东丽株式会社制Torayca短纤维T008-006(环氧系聚合物上浆剂);日本聚合物产业株式会社EX-1LC(环氧系聚合物上浆剂)等。

[0089] <改性烯烃系聚合物(C)>

[0090] 本发明的组合物也可以包含改性烯烃系聚合物(C)。

[0091] 上述改性烯烃系聚合物(C)例如可作为用于提高上述乙烯系聚合物成分(A)与上述碳纤维(B)的相容性的相容剂使用。

[0092] 作为上述改性烯烃系聚合物(C),没有特别限定,例如可列举乙烯与碳原子数3~12的 α -烯烃的均聚物或共聚物的酸改性物(例如马来酸酐改性物)、空气氧化物、或苯乙烯改性物。这些中,优选为选自由乙烯系聚合物(乙烯均聚物以及乙烯与从碳原子数3~12的 α -烯烃中选择的至少一种 α -烯烃的共聚物)、以及丙烯系聚合物(丙烯均聚物以及丙烯与从碳原子数4~12的 α -烯烃中选择的至少一种 α -烯烃的共聚物)组成的组中的聚合物的改性物。

[0093] 此处,作为上述 α -烯烃(碳原子数3~12的 α -烯烃或碳原子数4~12的 α -烯烃)的例子,可列举丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯。

[0094] 上述改性烯烃系聚合物(C)优选为改性乙烯系聚合物。

[0095] 上述改性烯烃系聚合物(C)更优选为下述乙烯系聚合物(c1)利用不饱和羧酸或其衍生物进行接枝改性而得的改性乙烯系聚合物(c11)。

[0096] 上述乙烯系聚合物(c1)优选:密度为 $930 \sim 975 \text{kg/m}^3$,且根据ASTM D1238测定的 190°C 、2.16kg载荷下的熔体流动速率(MFR)为 $0.1 \sim 10 \text{g}/10$ 分钟,或根据ASTM D1238测定的 190°C 、10kg载荷下的熔体流动速率(MFR)为 $0.1 \sim 20 \text{g}/10$ 分钟。

[0097] 乙烯系聚合物(c1)的密度优选为 $940 \sim 970 \text{kg/m}^3$ 。如果密度处于上述范围,则乙烯系聚合物成分(A)与碳纤维(B)的相容性高。

[0098] 乙烯系聚合物(c1)的熔体流动速率(根据ASTM D1238, 190°C 、2.16kg载荷)优选为 $0.2 \sim 8 \text{g}/10$ 分钟,更优选为 $0.5 \sim 6 \text{g}/10$ 分钟,进一步优选为 $0.5 \sim 3 \text{g}/10$ 分钟。乙烯系聚合物(c1)的熔体流动速率(根据ASTM D1238, 190°C 、10kg载荷)优选为 $0.1 \sim 15 \text{g}/10$ 分钟,更优选为 $0.1 \sim 10 \text{g}/10$ 分钟,进一步优选为 $0.1 \sim 8 \text{g}/10$ 分钟。如果熔体流动速率处于上述范围,则乙烯系聚合物成分(A)与碳纤维(B)的相容性高。

[0099] 改性乙烯系聚合物(c11)中的不饱和羧酸或其衍生物的接枝量通常为 $0.01 \sim 10$ 质量%,优选为 $0.02 \sim 10$ 质量%。如果接枝量处于上述范围,则乙烯系聚合物成分(A)与碳纤维(B)的相容性高。

[0100] 作为上述不饱和羧酸或其衍生物,可列举:(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、纳迪克酸(内顺式-双环[2.2.1]庚-5-烯-二羧酸)等不饱和羧酸及其衍生物,例如酰卤、酰胺酰亚胺、无水物、酯等。作为上述衍生物的具体例,例如可列举:马来酰氯、马来酰亚胺、马来酸酐、柠康酸酐、马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、马来酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、马来酸单乙酯、马来酸二乙酯、富马酸单甲酯、富马酸二甲酯、衣康酸单甲酯、衣康酸二乙酯等酯和半酯等。这些中,优选为不饱和二羧酸及其酸酐,更优选为马来酸、纳迪克酸和它们的酸酐。

[0101] 上述改性乙烯系聚合物(c11)可以通过各种公知的方法制造。例如可以采取如下方法,即:将乙烯系聚合物溶解于有机溶剂中,接着在所获得的溶液中加入不饱和羧酸或其衍生物、以及根据需要的有机过氧化物等自由基引发剂,通常以60~350℃、优选以80~190℃的温度反应0.5~15小时、优选为1~10小时的方法;或者使用挤出机等,在无溶剂下,加入乙烯系聚合物、不饱和羧酸或其衍生物、以及根据需要的有机过氧化物等自由基引发剂,通常在乙烯系聚合物的熔点以上、优选在160~350℃反应0.5~10分钟的方法。

[0102] 改性前的乙烯系聚合物可以通过公知的方法,例如高压法或者使用齐格勒型Ti系催化剂、Co系催化剂或茂金属系催化剂等的低压法来制造。

[0103] 乙烯系聚合物(c1)可以分别包含单独一种乙烯系聚合物,也可以包含两种以上的乙烯系聚合物。

[0104] 在乙烯系聚合物(c1)包含两种以上的乙烯系聚合物的情况下,该两种以上的乙烯系聚合物分别满足上述乙烯系聚合物(c1)的密度和熔体流动速率的要件。

[0105] 在本发明的组合物包含上述改性烯烃系聚合物(C)的情况下,如果将上述乙烯系聚合物成分(A)的含量设为100质量份,则上述本发明的组合物中的上述改性烯烃系聚合物(C)的含量优选为0.1~10质量份,更优选为0.3~8质量份,进一步优选为0.5~7质量份。如果上述改性烯烃系聚合物(C)的含量处于上述范围,则能够使上述乙烯系聚合物成分(A)和上述碳纤维(B)良好地相容化。

[0106] <任意成分>

[0107] 本发明的乙烯系聚合物组合物除上述乙烯系聚合物成分(A)、碳纤维(B)以及改性烯烃系聚合物(C)以外,也可以根据需要在不损害本发明效果的范围内包含碳纤维(B)以外的无机填料、耐热稳定剂、耐候稳定剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、蜡、润滑剂、爽滑剂、成核剂、防粘连剂、抗静电剂、防雾剂、染料、分散剂、阻燃剂、阻燃助剂、增塑剂、相容剂等通常聚烯烃所使用的各种添加剂、或弹性体等冲击强度改性剂、聚酰胺等聚合物。

[0108] 在本发明的乙烯系聚合物组合物包含上述添加剂或聚合物的情况下,其量没有特别限定,例如为0.01~30质量%的范围。

[0109] 作为上述添加剂,优选为蜡。作为蜡的例子,可列举聚乙烯系蜡(相当于上述乙烯系聚合物成分(AII)的物质除外)、聚丙烯系蜡。

[0110] 如果本发明的乙烯系聚合物组合物包含蜡,则能够抑制乙烯系聚合物成分(A)中的碳纤维(B)的凝聚,因此容易混炼,可认为碳纤维(B)容易分散于乙烯系聚合物成分(A)中。

[0111] 在本发明的乙烯系聚合物组合物包含蜡的情况下,其量相对于组合物整体的量优选为0.01~10质量%的范围。

[0112] 本发明的乙烯系聚合物组合物的根据JIS K 7210-1:2014在190°C、10kg载荷下测定的MFR优选为0.01~20g/10分钟,更优选为0.01~10g/10分钟。

[0113] <乙烯系聚合物组合物的制造方法>

[0114] 本发明的乙烯系聚合物组合物可以通过将上述乙烯系聚合物成分(A)、上述碳纤维(B)、任意的上述改性烯烃系聚合物(C)以及任意的上述任意成分通过以往的公知方法进行混合,例如将各成分进行干式混合,接着利用单螺杆或双螺杆挤出机进行熔融混炼,以线料状挤出并造粒成颗粒来获得。

[0115] 上述碳纤维(B)也可以预先与上述乙烯系聚合物成分(A)等聚合物成分进行混合并以母料形态使用。

[0116] <成型体>

[0117] 本发明的成型体包含上述乙烯系聚合物组合物。作为成型体的制造方法(成型方法),具体而言可列举以往公知的聚烯烃成型方法,例如挤出成型、注射成型、膜成型、吹胀成型、吹塑成型、挤出吹塑成型、注射吹塑成型、压制成型、真空成型、粉末搪塑成型(powder slush molding)、压延成型、发泡成型等公知的热成型方法。优选利用注射成型对上述乙烯系聚合物组合物进行加工,从而能够获得包含上述乙烯系聚合物组合物的成型体。

[0118] 上述成型体可以为由上述乙烯系聚合物组合物形成的成型体,另外也可以为具有由上述乙烯系聚合物组合物形成的部分、例如表层的成型体。

[0119] 本发明的成型体所包含的上述碳纤维(B)中,针状比为1.5以上的碳纤维的比例优选为30%以上,更优选为30~70%,进一步优选为31~65%,特别优选为32~60%。通过碳纤维的针状比为1.5以上的碳纤维比例为上述范围,能够提高成型体的机械强度,能够获得刚性、耐疲劳性优异的成型体。针状比为1.5以上的碳纤维的比例可以通过后述的实施例中记载的方法来求出。

[0120] 本发明的成型体的长度方向和宽度方向收缩率优选均为2.0%以下,更优选为1.5%以下,进一步优选为0.05~1.0%。上述收缩率可以通过后述的实施例中记载的方法来求出。

[0121] 本发明的成型体的弯曲弹性模量优选为5000MPa以上,更优选为6000~20000MPa,进一步优选为7000~15000MPa。上述弯曲弹性模量可以通过后述的实施例中记载的方法来求出。

[0122] 本发明的成型体在振动疲劳试验(35MPa)中的位移量达到8mm时的重复次数优选为1500次以上,更优选为2000次以上,进一步优选为5000次以上。上述重复次数的上限越多越好,因此没有特别限定,优选为1000万次,更优选为100万次,进一步优选为50万次。上述重复次数可以通过后述的实施例中记载的方法来求出。

[0123] 成型体可用于例如日用品、娱乐用途等家庭用品、一般产业用途、工业用品这样的广泛用途中。作为成型体的具体例,可列举:家电材料部件、通信设备部件、电气部件、电子部件、汽车部件、其他的车辆部件、船舶、飞机材料、机械机构部件、建材相关构件、土木构件、农业资材、电动工具部件、食品容器、膜、片、纤维。

[0124] 本发明的成型体可广泛用于以往公知的聚乙烯用途,特别是由于耐磨损性、刚性、自润滑性、冲击强度、薄壁成型等特性的平衡优异,因此作为要求这些的用途,例如可列举:钢管、电线、汽车滑门轨等金属的被覆材料(层叠);耐压橡胶管、汽车门用垫片、无尘室门用

垫片、汽车玻璃窗导槽密封条、汽车门窗防水条等各种橡胶的被覆材料(层叠);料斗、滑槽等内衬用;齿轮、轴承、辊、带盘、各种导轨、升降机导轨、各种保护衬垫材料等滑动材料等。

[0125] 本发明的成形体由于导电性也优异,因此能够抑制各种机械部件、滑动构件的带电性,可适合用于要求导电性/抗静电的用途。

[0126] 实施例

[0127] 以下,基于实施例对本发明进行更具体说明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0128] [测定方法]

[0129] 实施例等中使用的聚合物、实施例等中获得的组合物、以及使用该组合物制作的成形体的物性的测定方法如下所示。

[0130] [特性粘度 $[\eta]$]

[0131] 在135°C、十氢化萘中测定。

[0132] [密度]

[0133] 乙烯系聚合物成分(A)的密度是根据ASTM D1505通过密度梯度法测定。

[0134] 实施例或比较例中获得的组合物的密度是根据JIS Z8807:2012通过液中称量法在23°C、水中测定。

[0135] [从乙烯系聚合物组合物提取的碳纤维(B)的纤维解析]

[0136] <前处理>

[0137] 将实施例或比较例中获得的颗粒状组合物在大气气氛下,在500°C的电炉内加热30分钟。

[0138] <碳纤维(B)的图像解析>

[0139] 将通过前处理所获得的灰分的一部分取出至载玻片上,利用油进行展开后,盖上盖玻片,将所得标本设为观察样品。使用Olympus(株)制“实体显微镜SZX16”,以透镜倍率4倍观察上述样品的反射明视野图像。从观察视野中选定包含100 μm 以上的纤维的视野,取得图像后,利用图像解析软件(MITANI Corporation制“Win ROOF 2018”)进行解析,求出碳纤维(B)的纤维长度和纤维数。

[0140] <碳纤维(B)的平均纤维长度>

[0141] 基于通过上述图像解析所获得的结果,算出组合物中所包含的碳纤维的平均纤维长度。

[0142] <纤维长度为100~300 μm 的碳纤维(B)的比例>

[0143] 基于通过上述图像解析所获得的结果,算出所解析的全部纤维中纤维长度为100~300 μm 的纤维比例。

[0144] [取向]

[0145] <ASTM D671 TypeA型试验片的制作>

[0146] 将实施例或比较例中获得的组合物投入芝浦机械(株)制“EC-75SXIII型成形机”的料斗部中,在230°C使其熔融,通过向模具中注射成形而制作具有如图1所示外形的板状的ASTM D671 TypeA型试验片(成形体)。将注射成形时的模具温度设为30~50°C、注射压设为90~110MPa、保压设为55~65MPa。

[0147] <观察用样品的制作>

[0148] 针对图1中示出了概略图的ASTM D671 TypeA型试验片(成型体),首先沿着与注射成形时的流动方向(注射成形方向)相同的方向、即图1中的A-A线方向切取,并且切取试样采集区域的部位。接着,将所切取的试样采集区域的部位进行树脂包埋后,研磨A-A线方向的切断面,进一步利用切片机切成所需厚度,最后进行碳蒸镀,从而制作观察用样品。

[0149] <观察和解析>

[0150] 对于所制作的观察用样品,使用(株)日立高新技术制“扫描型电子显微镜S-3700N”,以加速电压10kV、倍率150倍观察反射电子图像。观察用样品的观察方向如图1所示,将从成型体切取的部位的被研磨面设为正面方向,以从该观察方向看到的观察面与拍摄画面上的长边平行的方式进行拍摄。所拍摄的图像中,将距成型体表面(上表面)0.7~0.8mm的深度设为图像中心。

[0151] 取得图像后,利用图像解析软件(MITANI Corporation制“Win ROOF 2018”)进行解析。从图像中二值化提取碳纤维(CF),算出所提取的全部CF的针状比,并求出其平均值。针状比由所观察到的椭圆形状的CF的绝对最大长度、以及绝对最大长度与垂直的对角宽度之比(绝对最大长度/对角宽度)算出。

[0152] [导电性(表面电阻率、体积电阻率)]

[0153] <长度120mm×宽度130mm×厚度3mm的试验片的制作>

[0154] 将实施例或比较例中获得的组合物投入芝浦机械(株)制“EC-75SXIII型成形机”的料斗部中,在230℃使其熔融,通过向模具中注射成形而制作长度120mm×宽度130mm×厚度3mm的试验片。将模具温度设为50~70℃、注射压设为90~110MPa、保压设为40~70MPa。

[0155] <表面电阻率、体积电阻率的测定>

[0156] 使用长度120mm×宽度130mm×厚度3mm的试验片,利用(株)ADC制“数码超高电阻/微粒电流计8340A”,通过双环法,在23℃、湿度:50%、施加电压:500V、施加时间:60秒的条件下测定表面电阻率和体积电阻率。

[0157] 需要说明的是,针对上述测定中的表面电阻率为 1.0×10^7 以下的水平,根据JIS K7194:1994,使用(株)日东精工Analytech公司制“LORESTA-GX-MCP-T700低阻电阻率计”,在施加电流:1mA、施加时间:10秒、温度:23℃、湿度:50%的条件下进行测定。

[0158] [耐热性(热变形温度HDT)]

[0159] 根据ISO-75-1,2,将试验片形状设为JIS K7162 1A中记载的形状,求出热变形温度。此处,热变形温度的测定分别针对将弯曲应力设为0.45MPa的情况(HDT 0.45MPa)和设为1.80MPa的情况(HDT 1.80MPa)进行。

[0160] [成形性(成形收缩率)]

[0161] 通过与上述同样的方法,利用注射成形制作长度120mm×宽度130mm×厚度3mm的试验片,算出成形3天后的试验片尺寸(长度方向和宽度方向的长度)相对于模具尺寸(长度方向和宽度方向的长度)的尺寸变化,设为成形性的评价。具体而言,将注射成形后的成型体(试验片)从模具中拆下,在室温中静置3天后,针对四边测定试验片的长度方向和宽度方向的各边长度与注射模具的长度方向和宽度方向的各边长度之差。针对该四边分别求出相对于模具边长之差的百分率,将这些百分率的平均值设为成形收缩率。将长度方向的成形收缩率设为收缩率MD,将宽度方向的成形收缩率设为收缩率TD。

[0162] [滑动性(动摩擦系数)和耐磨损性(相对磨损量)]

[0163] 将通过与上述同样的方法所制作的长度120mm×宽度130mm×厚度3mm的试验片进行冲孔,制作长度30mm×宽度30mm×厚度3mm的试验片。使用该试验片,根据JIS K7218“塑料的滑动磨损试验A法”,使用松原式摩擦磨损试验机测定动摩擦系数和相对磨损量。

[0164] 试验条件设为对象材料:S45C、速度:50cm/秒、距离:3km、载荷:15kg、测定环境温度:23°C。

[0165] [拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率和拉伸弹性模量]

[0166] 根据ISO 527-1,2,将试验片形状设为JIS K7162 1A中记载的形状,将拉伸速度设为50mm/分钟,求出拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率。另外,根据ISO 527-1,2,将试验片形状设为JIS K7162 1A中记载的形状,将拉伸速度设为1mm/分钟,求出拉伸弹性模量。

[0167] [弯曲强度、弯曲弹性模量]

[0168] <JIS K7162 1A试验片的制作>

[0169] 将实施例或比较例中获得的组合物投入芝浦机械(株)制“EC-75SXIII型成形机”的料斗部中,以230°C使其熔融,通过向模具中注射成形而制作JIS K71621A试验片。将模具温度设为50~70°C、注射压设为80~120MPa、保压设为60~90MPa。其中,仅在比较例1中获得的情况,将注射压变更为70~90MPa、保压变更为25~45MPa。

[0170] <弯曲强度、弯曲弹性模量的测定>

[0171] 使用JIS K7162 1A试验片,根据ISO 178,将上述试验片形状设为80mm(长度)、10mm(宽度)、4mm(厚度),以跨距间距离64mm、试验速度2mm/分钟求出弯曲强度和弯曲弹性模量。

[0172] [弯曲疲劳试验]

[0173] <ASTM D671 TypeA型试验片的制作>

[0174] 将实施例或比较例中获得的组合物投入芝浦机械(株)制“EC-75SXIII型成形机”的料斗部中,以230°C使其熔融,通过向模具中注射成形而制作ASTM D671 TypeA型试验片。将模具温度设为30~50°C、注射压设为90~110MPa、保压设为55~65MPa。

[0175] <振动疲劳次数的测定>

[0176] 将ASTM D671 TypeA型试验片安装于东洋精机制作所公司制“B70型重复振动疲劳试验机”中,在室温、频率30Hz、压力35MPa的条件下进行振动疲劳试验。求出位移量达到8mm时的重复次数,作为耐疲劳性(次)。

[0177] [原料]

[0178] 实施例或比较例中使用的原料如下所示。

[0179] (乙烯系聚合物成分(AI))

[0180] 《乙烯系聚合物成分(AI-1)的制造》

[0181] 通过常规方法,利用二段聚合,以质量比(聚合物(a1)/聚合物(a2))成为41/59的比例利用第一阶段的聚合来生成特性粘度 $[\eta]$ 为30dl/g的超高分子量乙烯系聚合物(聚合物(a1)),接着利用第二阶段的聚合来生成特性粘度 $[\eta]$ 为1.5dl/g的低分子量乙烯系聚合物(聚合物(a2)),获得特性粘度 $[\eta]$ 4.4dl/g的乙烯系聚合物成分(AI-1)。

[0182] 《乙烯系聚合物成分(AI-2)的制造》

[0183] 通过常规方法,利用二段聚合,以质量比(聚合物(a1)/聚合物(a2))成为75/25的比例利用第一阶段的聚合来生成特性粘度 $[\eta]$ 为30dl/g的超高分子量乙烯系聚合物(聚合

物(a1)),接着利用第二阶段的聚合来生成特性粘度 $[\eta]$ 为1.5dl/g的低分子量乙烯系聚合物(聚合物(a2)),获得特性粘度 $[\eta]$ 6.9dl/g的乙烯系聚合物成分(AI-2)。

[0184] (乙烯系聚合物成分(AII))

[0185] 使用以下的乙烯系聚合物成分。

[0186] 乙烯系聚合物成分(AII-1):特性粘度 $[\eta]$ 为1.1dl/g、密度 $965\text{kg}/\text{m}^3$ 的高密度低分子量聚乙烯((株)Prime Polymer公司制“HI-ZEX 1700J”)

[0187] (乙烯系聚合物成分(A))

[0188] 《乙烯系聚合物成分(A-1)的制造》

[0189] 将乙烯系聚合物成分(AI-1)和乙烯系聚合物成分(AII-1)以质量比((AI-1)/(AII-1))成为49/51的比例配合,使用池贝铁工制PCM双螺杆挤出机进行熔融混合,获得颗粒状的特性粘度 $[\eta]$ 为3.0dl/g、密度为 $968\text{kg}/\text{m}^3$ 的乙烯系聚合物成分(A-1)。乙烯系聚合物成分(A-1)中的超高分子量乙烯系聚合物(聚合物(a1))含量为20质量%。

[0190] 《乙烯系聚合物成分(A-2)的制造》

[0191] 将乙烯系聚合物成分(AI-2)和乙烯系聚合物成分(AII-1)以质量比((AI-2)/(AII-1))成为33/67的比例配合,使用池贝铁工制PCM双螺杆挤出机进行熔融混合,获得颗粒状的特性粘度 $[\eta]$ 为5.8dl/g、密度为 $966\text{kg}/\text{m}^3$ 的乙烯系聚合物成分(A-2)。乙烯系聚合物成分(A-2)中的超高分子量乙烯系聚合物(聚合物(a1))含量为25质量%。

[0192] (碳纤维(B))

[0193] 使用以下的碳纤维。

[0194] 碳纤维(B-1):帝人株式会社制“TENAX HT P802”(聚烯烃系聚合物上浆处理、纤维长度:3mm、直径: $7\mu\text{m}$ 、碳纤维的比例:98质量%)

[0195] 碳纤维(B-2):帝人株式会社制“TENAX HT C605”(尼龙系聚合物上浆处理、纤维长度:6mm、直径: $7\mu\text{m}$ 、碳纤维的比例:95.5质量%)

[0196] 碳纤维(B-3):东丽株式会社“TORAYCA T008-006”(环氧系聚合物上浆处理、纤维长度:6mm、直径: $7\mu\text{m}$ 、碳纤维的比例:99质量%)

[0197] (其他的碳系填料)

[0198] 使用以下的碳纳米管。

[0199] 碳纳米管:NANOCYL公司制“NC7000”(平均直径:9.5nm、平均长度:1.5 μm)

[0200] 《碳纳米管母料的制作》

[0201] 将上述碳纳米管15质量%、乙烯系聚合物成分(A-1)75质量%以及蜡(聚乙烯系蜡)10质量%利用现有方法进行混合,制作含碳纳米管的母料。

[0202] (改性烯烃系聚合物(C))

[0203] 将以下的改性烯烃系聚合物用作相容剂。

[0204] 改性烯烃系聚合物(C-1):基于国际公开第2019/208169号、[0042]~[0043]段所记载的乙烯系聚合物PE-0的制造方法制造的马来酸改性乙烯系聚合物(密度: $965\text{kg}/\text{m}^3$ 、MFR(190 $^{\circ}\text{C}$ 、2.16kg载荷):5g/10分钟、改性度:2.4)

[0205] 改性烯烃系聚合物(C-2):基于日本特开2019-218568号公报的[0083]段所记载的改性聚烯烃组合物的制造方法制造的马来酸改性乙烯系聚合物(密度 $967\text{kg}/\text{m}^3$ 、特性粘度 $[\eta]$ 5dl/g $[\eta]$ 、MFR(190 $^{\circ}\text{C}$ 、10kgf):6.2、改性度:0.8)

[0206] [实施例1]

[0207] 以乙烯系聚合物成分(A-1)78质量%、碳纤维(B-1)20质量%以及改性烯烃系聚合物(C-1)2质量%的比例进行干式混合后,使用株式会社PARKER CORPORATION公司制双螺杆混炼挤出机“HK-25D”,在机筒温度260°C、螺杆转速200rpm以及排出量12kg/h的条件下进行熔融挤出而获得组合物。所获得的组合物中的各成分的配合量(将乙烯系聚合物的总量设为100质量份。)如表1所示。另外,通过上述方法测定所获得的组合物的物性。结果如表1所示。

[0208] [实施例2]

[0209] 除了以乙烯系聚合物成分(A-1)、碳纤维(B-1)、改性烯烃系聚合物(C-1)的量成为表1所示的配合量的方式进行调制以外,与实施例1同样地操作而制造组合物,并测定其物性。结果如表1所示。

[0210] [实施例3]

[0211] 除了代替改性烯烃系聚合物(C-1)而使用改性烯烃系聚合物(C-2),并且以乙烯系聚合物成分(A-1)、碳纤维(B-1)、改性烯烃系聚合物(C-2)的量成为表1所示的配合量的方式进行调制以外,与实施例1同样地操作而制造组合物,并测定其物性。结果如表1所示。

[0212] [实施例4]

[0213] 除了代替乙烯系聚合物成分(A-1)而使用乙烯系聚合物成分(A-2),并且以乙烯系聚合物成分(A-2)、碳纤维(B-1)、改性烯烃系聚合物(C-1)的量成为表1所示的配合量的方式进行调制以外,与实施例1同样地操作而制造组合物,并测定其物性。结果如表1所示。

[0214] [实施例5]

[0215] 除了代替碳纤维(B-1)而使用碳纤维(B-2),并且以乙烯系聚合物成分(A-1)、碳纤维(B-2)、改性烯烃系聚合物(C-1)的量成为表1所示的配合量的方式进行调制以外,与实施例1同样地操作而制造组合物,并测定其物性。结果如表1所示。

[0216] [实施例6]

[0217] 除了代替碳纤维(B-1)而使用碳纤维(B-3),并且以乙烯系聚合物成分(A-1)、碳纤维(B-3)、改性烯烃系聚合物(C-1)的量成为表1所示的配合量的方式进行调制以外,与实施例1同样地操作而制造组合物,并测定其物性。结果如表1所示。

[0218] [比较例1]

[0219] 除了代替乙烯系聚合物成分(A-1)而使用乙烯系聚合物成分(AII-1),并且以乙烯系聚合物成分(AII-1)、碳纤维(B-1)、改性烯烃系聚合物(C-1)的量成为表1所示的配合量的方式进行调制以外,与实施例1同样地操作而制造组合物,并测定其物性。结果如表1所示。

[0220] [比较例2]

[0221] 除了不使用碳纤维(B-1)和改性烯烃系聚合物(C-1),而仅使用乙烯系聚合物成分(A-1)以外,与实施例1同样地操作而制造组合物,并测定其物性。结果如表1所示。

[0222] [比较例3]

[0223] 以乙烯系聚合物成分(A-2)40质量%和碳纳米管母料60质量%的比例进行干式混合后,使用株式会社PARKER CORPORATION公司制双螺杆混炼挤出机“HK-25D”,在机筒温度260°C、螺杆转速200rpm以及排出量12kg/h的条件下进行熔融挤出而获得组合物。组合物中

的各成分的配合量(将乙烯系聚合物的总量设为100质量份。)如表1所示。另外,通过上述方法测定所获得的组合物的物性。结果如表1所示。

[0224] [表1]

[0225]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2	比较例3	
配合	乙烯系聚合物成分(A)	种类	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1	AII-1	A-1	A-2	
		kg/m ³	968	968	968	966	968	968	965	968	
		质量份	100	100	100	100	100	100	100	100	
	碳纤维(B)	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-1	-	-
		质量份	25.1	43.2	25.1	25.1	24.5	25.4	25.1	-	-
		碳纳米管	-	-	-	-	-	-	-	-	10.6
	改性烯烃系聚合物(C)	质量份	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1
		种类	C-1	C-1	C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	-	-
		质量份	2.6	2.9	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	-	-
	物性	密度	1020	1040	1050	1020	1040	1020	1040	960	1000
纤维		μm	330	201	315	267	271	300	N.D.	<100	
取向		%	46	91	52	68	48	64	61	0	
导电性		组合物密度	45.2	32.8	44.5	52.5	40.4	58.2	51.3	N.D.	0
		平均纤维长度	Ω/cm	8.7E+02	3.1E+01	1.1E+03	6.3E+02	3.8E+03	4.2E+04	8.1E+01	5.7E+06
耐热性		针状比>1.5的比例	Ω·cm	2.6E+02	9.0E+00	3.3E+02	1.9E+02	1.3E+04	2.4E+01	2.1E+17	2.9E+03
		表面电阻率	℃	129	130	129	129	129	130	77	78
成形性		HDT 0.45MPa	℃	116	120	116	115	105	123	50	51
		HDT 1.80MPa	%	0.29	0.18	0.27	0.3	0.32	0.16	2.9	2.7
滑动性		收缩率MD	%	0.13	0.22	0.13	0.14	0.17	0.16	1.9	2.2
	收缩率TD	μd	0.20	0.17	0.22	0.22	0.22	0.20	0.17	0.19	
耐疲劳性	动摩擦系数	10 ⁻³ mm ³ /kgf·km	56	32	32	20	60	320	220	110	
	相对磨损量	MPa	66	70	70	60	60	75	30	40	
刚性	拉伸断裂强度	%	1.4	1.2	1.5	1.3	1.2	1.6	1.9	12	
	拉伸断裂伸长率	MPa	9099	12336	9404	9145	9080	11402	1241	1585	
	弯曲强度	MPa	90	100	90	90	85	80	100	30	
耐疲劳性	拉伸弹性模量	MPa	10150	14500	10000	10600	10400	11100	130	1770	
	弯曲弹性模量	次	5520	159000	11110	12500	2000	28000	<1000	<1000	
	振动疲劳次数										

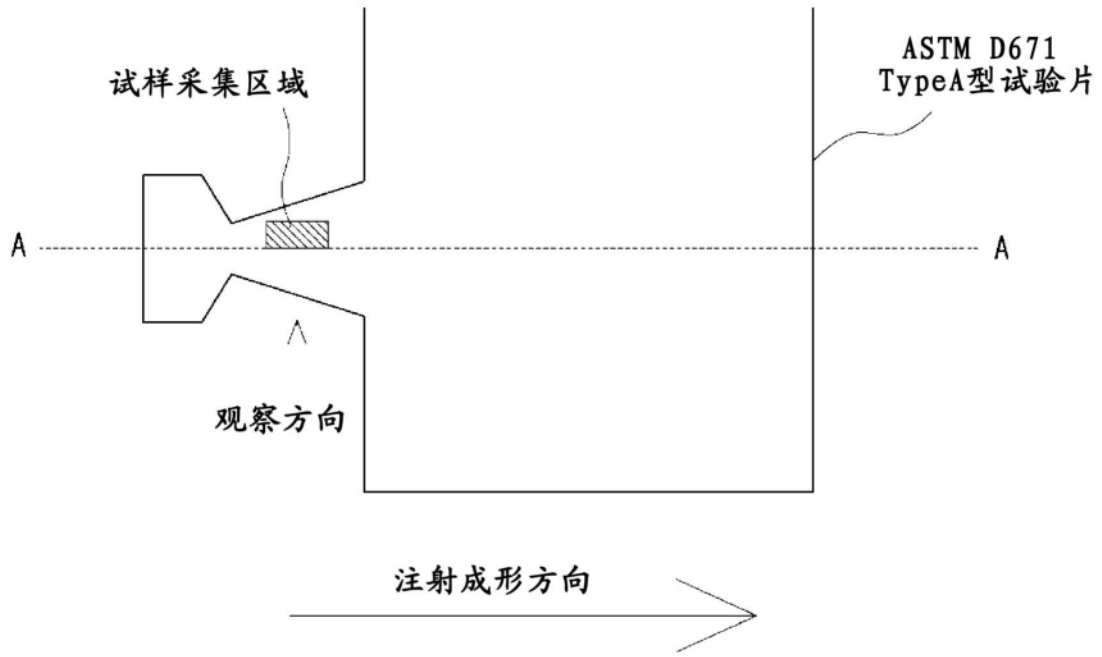


图1