

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

F02F 5/00 (2006.01)

F16J 9/26 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03817213.5

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1330873C

[22] 申请日 2003.7.24 [21] 申请号 03817213.5

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 25 [33] JP [31] 216840/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/009390 2003. 7. 24

[87] 国际公布 WO2004/011793 日 2004. 2. 5

[85] 进入国家阶段日期 2005. 1. 19

[73] 专利权人 株式会社理研

地址 日本东京

[72] 发明人 村松晓 井上茂夫

[56] 参考文献

JP2001 - 31906A 2001. 2. 6

JP2002 - 53883A 2002. 2. 19

WO01/05862A1 2001. 1. 25

JP1 - 307568A 1989. 12. 12

审查员 李 晓

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 汪惠民

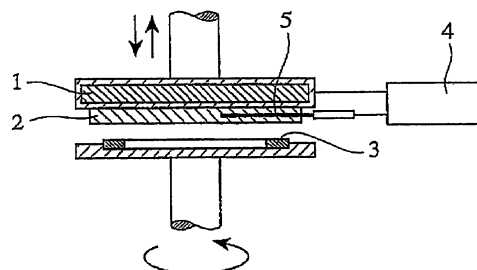
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

活塞环

[57] 摘要

本发明提供一种内燃机用活塞环，在至少一个侧面上具有由分散有固体润滑剂的耐热性材料构成的被膜，耐热性材料是由聚酰胺酰亚胺 - 二氧化硅混合材料以及聚酰亚胺 - 二氧化硅混合材料当中的至少一种构成。根据本发明的活塞环，可以防止在活塞环沟槽和活塞环之间产生的铝胶粘，或其延迟效果大于以往的铝胶粘防止被膜。



1. 一种活塞环，所述活塞环使用于由铝合金构成的活塞，所述活塞环是内燃机用活塞环，并在至少一个侧面上具有由分散了固体润滑剂的耐热性材料构成的被膜，其特征在于：

所述耐热性材料是由聚酰胺酰亚胺-二氧化硅混合材料以及聚酰亚胺-二氧化硅混合材料中的至少一种构成。

2. 根据权利要求1所述的活塞环，其特征在于：

所述的固体润滑剂是由无机化合物、无机单体以及氟树脂中的至少一种构成，所述的固体润滑剂的平均粒径为 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求2所述的活塞环，其特征在于：

所述的固体润滑剂是从二硫化钼、二硫化钨、氮化硼、石墨、聚四氟乙烯树脂、以及四氟乙烯·全氟烷基乙烯醚共聚物树脂当中选择的至少一种。

4. 根据权利要求1~3中任意一项所述的活塞环，其特征在于：

所述的固体润滑剂的含有率为所述整个被膜质量的 $5\sim 80\%$ 。

5. 根据权利要求1~3中任意一项所述的活塞环，其特征在于：

在活塞环母材的表面形成厚 $3\sim 120\mu\text{m}$ 的氮化层。

活塞环

技术领域

本发明涉及一种覆盖有低摩擦系数的树脂被膜的内燃机用活塞环。

背景技术

在内燃机中，通过燃烧室中的燃料的燃烧使活塞的往返运动反复进行，与此相伴，在活塞的活塞环沟槽和活塞环之间反复进行冲突。通过燃烧，汽油机的顶环（top ring）附近的温度上升至 250℃ 附近，而在柴油机中则会进一步上升至高温。当在这样的高温下由活塞环进行冲击时，由铝合金构成的活塞的活塞环沟槽表面出现疲劳断裂，并出现表面剥离，有小铝块脱落。进而出现脱落的铝合金片、或由脱落引起的露出面的铝合金胶粘在活塞环侧面上的现象。这被称之为铝胶粘。如果出现这种铝胶粘，则活塞环粘合在活塞环沟槽，损坏活塞环的密封性能，出现所谓高压燃烧气体从燃烧室流出到曲柄箱的“漏气”的现象，造成发动机功率降低。另外，也丧失油封功能，因此引起油耗的增加。

为了防止铝胶粘导致的这种活塞环沟槽和顶部活塞环之间的粘合，一直以来有很多不使顶环和铝合金制的活塞直接接触的方法。

作为活塞侧的对策，如同特开昭 63-170546 号所公开的内容，可以举出对活塞环沟槽部实施阳极氧化处理（氧化铝膜处理）、进而在其微细孔中填充润滑性物质的方法。通过氧化铝膜处理，在活塞环沟槽表面上生成以氧化铝为主成分的硬质的氧化被膜，从而可以防止铝粉的脱落，避免发生在活塞环上的胶粘。但是，对活塞的氧化铝膜处理具有成本高的缺点。

作为活塞环侧的对策，可以举出实开昭 60-82552 号或特开昭 62-233458 号公开的方法。在实开昭 60-82552 号所公开的方法中，在活塞环侧面上形成磷酸盐被膜或四氧化三铁被膜，在其上形成使二硫化钼、石墨、碳、氮化硼等固体润滑材料分散的四氟乙烯树脂或羟基苯甲酰聚酯树脂的

耐热、耐磨性树脂被膜。另外，在特开昭 62-233458 号公开的方法中，在活塞环侧面上形成将二硫化钼等固体润滑材料分散在环氧类树脂、酚醛树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂等耐热性树脂中的被膜。作为固体润滑材料的二硫化钼的含量优选 60~95 质量%，而且，通过固体润滑材料自身的裂开而降低活塞环沟槽和活塞环侧面之间的摩擦系数。但是，作为被膜基材的耐热性树脂比较柔软，因此即使通过固态润滑材料可以缓和活塞环沟槽的磨损，也不能完全抑制磨耗。为此，关于由该方法制作的活塞环，对初期时的铝胶粘对策有效的材料的耐久性却不够充分。特别是在高功率发动机中，通过高温和强冲击可以在比较短的时间内磨损树脂被膜，并进行铝胶粘以使活塞环沟槽的铝合金和活塞环侧面接触。

特开平 9-184079 号公开了以改善耐久性为目的的被膜。该被膜具有比以往粗糙的磷酸锰衬底被膜，分散到衬底被膜中二硫化钼微粒的粒径为 1~2 μm ，因此主要是二硫化钼微粒堆积在衬底被膜的凹部，而且能够长时间防止铝的胶粘。但问题是，尽管改善耐久性，但磷酸锰衬底被膜的凸部早期就接触铝，因此铝胶粘的防止效果较低。

作为铝胶粘对策，以往被膜使用的粘合剂主要是聚酰胺酰亚胺 (PAI)。聚酰胺酰亚胺是具有良好的耐热性和柔软性的树脂，且因是极性分子因此吸湿性高。为此，在发动机内，通过在碳氢类燃料的燃烧所生成的水蒸气 and 高温下进行接触而有可能出现吸湿现象。吸湿了的聚酰胺酰亚胺与吸湿前相比，机械强度、柔软性、与衬底之间的密合性等显著劣化，因此将聚酰胺酰亚胺作为粘合剂的被膜在发动机内的高温条件下的激烈冲击和滑动而容易地被破坏，或者出现剥离，被膜磨损。有关聚酰亚胺 (PI) 也是同样的。由此，以往的树脂被膜不具有充分的耐久性有可能是因为粘合剂的吸湿作用。

另外，聚酰胺酰亚胺或聚酰亚胺是有机高分子化合物，因此在高温下容易被氧化或分解。因此，具有在燃烧温度高的发动机中耐久性劣化的问题，有可能不能与活塞环温度的上升相对应，其中，该活塞环温度与以对发动机的高功率化或严格的排气限制相对应为目的的活塞环的海托普化相伴随。

最近，作为兼具有机化合物和无机化合物双方优点的材料，备受瞩目

的是有机无机混合材料。特开 2001-240670 号公开了维持聚酰胺酰亚胺原有的柔软性或伸长性且改善机械强度或耐热性的聚酰胺酰亚胺-二氧化硅混合材料。该聚酰胺酰亚胺-二氧化硅混合材料能够通过硅烷改性聚酰胺酰亚胺树脂进行热处理而获得，其中，所述的树脂是在末端具有羧基（-COOH）或酸酐基的聚酰胺酰亚胺上进行烷氧基硅烷的接枝化而调制的。在“Polymer Preprint, Japan”, Vol. 49, No. 14 (2000) 中，记载有该聚酰胺酰亚胺-二氧化硅混合材料的吸湿率低于聚酰胺酰亚胺自身的吸湿率。

“Plastics Age”, Mar. 2002, 130-132、以及“Polymer Preprint, Japan”, Vol. 50, No.11 (2001) 记载了通过对硅烷改性聚酰胺酸进行热处理，由聚酰亚胺自身可以得到断裂强度和张力弹性率非常高的聚酰亚胺-二氧化硅混合材料，其中，所述的硅烷改性聚酰胺酸是在由苯均四酸和噁二苯胺构成的聚酰胺酸的侧链上接枝化甲氧基硅烷而调制的。

但是，尽管聚酰胺酰亚胺-二氧化硅混合材料以及聚酰亚胺-二氧化硅混合材料具有出色的耐热性以及机械强度，但不一定能满足铝胶粘防止效果。

发明内容

因此，本发明的目的在于提供一种通过在活塞环侧面上形成将耐热性以及机械强度高、吸湿性低的材料作为粘合剂的固体润滑剂分散被膜，从而可以在长时间内持续高的铝胶粘防止效果的活塞环。

本发明者鉴于上述课题进行了潜心研究，结果发现，使用由聚酰胺酰亚胺-二氧化硅混合材料和聚酰亚胺-二氧化硅混合材料中的至少一方构成的耐热性材料，以取代在以往的树脂被膜中被用作耐热性材料的聚酰胺酰亚胺或聚酰亚胺，从而，可以在改善树脂被膜的耐热性、机械强度以及与衬底之间的密合性的同时，降低吸湿性，并由此能够减缓树脂被膜的磨损速度，且能经长时间防止对活塞环侧面的铝胶粘。基于以上结果，想到了本发明。

即，本发明的内燃机用活塞环，是用于由铝合金构成的活塞，并在至少一个侧面上具有由分散了固体润滑剂的耐热性材料构成的被膜的内燃

机用活塞环，其特征在于，上述耐热性材料是由聚酰胺酰亚胺—二氧化硅混合材料以及聚酰亚胺—二氧化硅混合材料中的至少一种构成。

固体润滑剂优选是由无机化合物、无机单体以及氟树脂中的至少一种构成，且其平均粒径为 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 。具体地说，固体润滑剂优选从二硫化钼、二硫化钨、氮化硼、石墨、聚四氟乙烯树脂、以及四氟乙烯·全氟烷基乙烯醚共聚物树脂中选择的至少一种。另外，固体润滑剂的含量优选为整个被膜的 $5\sim 80$ 质量%。

具有上述被膜的活塞环可以在活塞环母材的表面形成厚 $3\sim 120\mu\text{m}$ 的氮化层。

附图说明

图 1 是表示胶粘试验机的概略剖视图。

图 2 是表示直到在带有各树脂被膜的活塞环中出现铝胶粘时的冲击次数的图。

具体实施方式

[1] 活塞环母材

对活塞环母材没有特别限制，但优选由耐久性良好的材料构成的母材。作为优选的材料，可以列举出钢、马氏体类不锈钢、奥氏体类不锈钢、高级铸铁、钛合金等。另外，可以对活塞环母材预先进行氮化、磷酸盐化、镀敷等处理。

[2] 树脂被膜

树脂被膜含有由聚酰胺酰亚胺—二氧化硅混合材料以及聚酰亚胺—二氧化硅混合材料中的至少一种构成的耐热性材料、和充分分散在耐热性材料中固体润滑剂微粒。

(1) 耐热性材料

耐热性材料是由聚酰胺酰亚胺—二氧化硅混合材料以及聚酰亚胺—二氧化硅混合材料中的至少一种构成，且作为粘合剂而构成树脂被膜。这里使用的用语“混合材料”是指对有机材料和金属氧化物进行复合化或结合的所谓有机无机混合材料。有机无机混合材料不是单纯的有机化合物和

无机化合物的混合物，而是两者在合成阶段时以分子水平复合化而成的材料。作为混合材料，优选对硅烷改性树脂进行热处理，将硅烷氧化成二氧化硅的材料。硅烷改性树脂是使聚酰胺酰亚胺和/或聚酰亚胺和含有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷部分缩合物发生反应而得到。作为耐热性材料含有有机无机混合材料的被膜，其吸湿性低，耐热性、机械强度以及与衬底之间的密合性高，且富于柔软性，因此耐久性高。为了得到耐久性优良的被膜，优选混合材料中含有的二氧化硅的比率为 0.2~30 质量%。当不到 0.2 质量%时，难以得到吸湿性降低效果和机械强度改善效果，当超过 30 质量%时，被膜变脆，通过冲击容易剥离。

(2) 固体润滑剂

作为固体润滑剂，优选分别单独使用无机固体润滑剂以及氟树脂，或者合并使用。无机固体润滑剂通过在被膜滑动时自己裂开而使被膜的摩擦系数降低，因此分散它们的被膜的耐磨性高，能够长时间防止铝胶粘。作为无机固体润滑剂，可以列举出二硫化钼、二硫化钨、氮化硼等无机化合物，以及石墨等无机单体。

氟树脂与其他物质之间的反应性低，另外氟树脂彼此之间的反应性也低，因此摩擦系数低，具有作为固体润滑剂的功能。作为优选的例子，可以列举出作为四氟乙烯 ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) 的直链聚合物的聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯·全氟烷基乙烯醚共聚物树脂 (PFA) 等。聚四氟乙烯 (PTFE) 在氟树脂当中尤其具有良好的固体润滑功能，摩擦系数低。另外，氟树脂具有延展性，因此通过冲击和滑动容易扩大滑动面。因此，分散有氟树脂的被膜的耐磨性高。特别是当氟树脂含量高时，由氟树脂的延展而生成的薄膜覆盖整个被膜，因此成为摩擦系数更低且耐久性优良的被膜，能够进一步长时间地持续耐铝胶粘效果。

固体润滑剂的平均粒径优选 $0.1\sim 20\ \mu\text{m}$ ，更优选 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ 。当小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 时，作为固体润滑剂的功能降低，当大于 $20\ \mu\text{m}$ 时，容易从被膜脱落，加快被膜磨损。

(3) 其他添加剂

在用于本发明的活塞环的树脂被膜上，可以适当添加树脂固化剂、三氧化铋等增强剂。

[3] 活塞环的制作

(1) 前处理

优选对活塞环母材进行氮化处理、表面活性剂处理等前处理。氮化处理是在母材表面上形成硬质氮化层，因此能够改善活塞环外周面的耐磨性，而且能够改善和作为对照材料的铝合金制的气缸之间的耐磨损性。能够对氮化处理使用气体氮化、离子氮化、盐浴氮化、硫化氮化等方法。优选氮化层的厚度形成 $3\sim 120\mu\text{m}$ 。当比 $3\mu\text{m}$ 薄时，无法获得充分的耐磨性，当比 $120\mu\text{m}$ 厚时，活塞环容易折损。

进行氮化处理后，根据需要利用碱、碳化氢等进行脱脂而去除表面的油分。脱脂后根据需要最好进行酸清洗、磷酸盐处理等前处理。

(2) 混合材料的调制

混合材料能够采用公知的方法调制。例如，在硅烷改性树脂的情况下优选使用特开 2001-240670 号、“Plastics Age”，Mar. 2002, 130-132、“Polymer Preprint, Japan”，Vol. 50, No. 11 (2001) 等所述的方法。例如，通过四甲氧基硅烷部分缩合物和缩水甘油的脱醇反应制作含有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷部分缩合物，通过使分子末端具有羧基和/或酸酐基的聚酰胺酰亚胺和/或聚酰亚胺和含有缩水甘油醚基的烷氧基硅烷部分缩合物，能够得到硅烷改性聚酰胺酰亚胺树脂和/或硅烷改性聚酰亚胺树脂。

硅烷改性聚酰胺酰亚胺以及硅烷改性聚酰亚胺作为硅烷偶合剂发挥作用。硅烷在聚酰胺酰亚胺或聚酰亚胺分子中没有过分不足而是均匀存在，因此即使不对活塞环实施特别的前处理，也能够 在活塞环母材和固体润滑被膜之间得到牢固的密接。

(3) 涂敷液的调制

混合在以 N-甲基-2-吡咯烷酮等为主成分的溶剂中溶解了聚酰胺酰亚胺-二氧化硅混合材料和/或聚酰亚胺-二氧化硅混合材料的清漆、和固体润滑剂或其分散液，能够调制固体润滑剂分散清漆（涂敷液）。固体润滑剂的添加量优选是干燥后的被膜质量的 $5\sim 80$ 质量%，更优选 $30\sim 70$ 质量%。当低于 5 质量%时，因无法充分降低摩擦系数，因此被膜容易磨损，当高于 80 质量%时，因耐热性材料不能够充分保持固体润滑剂，因此固体润滑剂容易脱落，结果成为耐磨性差的被膜。

(4) 树脂被膜的形成

可将已调制的涂敷液涂敷在活塞环的上下面的至少一个面上。为了更有效地防止因活塞环沟槽和活塞环之间的冲突而产生铝胶粘，优选在活塞环的两个侧面或整个活塞环上涂敷。另外，从增强耐铝胶粘性的观点来看，可以只在磨耗特别剧烈的部位涂敷。例如，一般可以只在冲击磨耗剧烈的活塞环的下面涂敷涂敷液。

作为涂敷方法，优选使用喷溅涂敷、浸渍涂敷、旋转涂敷、辊涂敷、静电涂敷、印刷等公知的方法。考虑到抑制涂敷斑、提高溶剂的去除效率，尤其优选喷溅涂敷。另外，考虑到提高涂敷效率和精度以及减少环境污染，更优选网板印刷的印刷法。

能够在涂敷后进行固化处理以形成被膜。固化条件因耐热性材料树脂的种类而异，在将聚酰胺酰亚胺-二氧化硅混合材料作为耐热性材料的被膜的情况下，优选在 170~300℃ 下加热 30~120 分钟并进行固化处理。当固化温度低于 170℃ 时，因为没有充分进行固化反应，因此无法获得耐热性材料原有的机械强度和耐吸湿性，当高于 300℃ 时，生成的被膜发生氧化分解，因此质量降低。另外，当固化处理时间短于 30 分钟时，因为无法充分进行固化反应，因此无法获得耐热性材料原有的机械强度和耐吸湿性，当长于 120 分钟时，由于不再进行被膜的固化反应，因此浪费时间和能量。

树脂被膜的厚度优选形成 3~40 μm ，更优选形成 5~15 μm 。当不到 3 μm 时，耐磨性不足，当超过 40 μm 时，难以安装在活塞环沟槽上。

如上所述，作为粘合剂，使用由聚酰胺酰亚胺-二氧化硅混合材料和聚酰亚胺-二氧化硅混合材料当中的至少一种构成的耐热性树脂，并至少在活塞环的侧面上形成使固体润滑剂分散在耐热性树脂中的被膜，由此能够得到可以有效防止在活塞环和活塞环沟槽之间产生的铝胶粘的活塞环。

通过下面的实施例进一步详细说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。

[实施例 1]

(1) 前处理

使用气体氮化法对由马丁体类不锈钢构成的顶环母材的表面实施氮化处理,然后通过市售的碱性脱脂液进行脱脂。接着水洗,然后充分干燥。

(2) 涂敷液的调制

作为耐热性材料,在以质量比 80: 20 混合 N-甲基-2-吡咯烷酮和二甲苯而成的溶剂中溶解硅烷改性聚酰胺酰亚胺树脂形成清漆(荒川化学工业(株)制,コンポセラン H901),以使聚酰胺酰亚胺以及二氧化硅的总浓度为 30 质量%,在所述的清漆中添加作为固体润滑剂的平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的二硫化钼以及平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 的石墨,并使固态成分中的含量分别为 30 质量%以及 10 质量%,充分搅拌,调制固体润滑剂均匀分散的涂敷液。接着,用以 N-甲基-2-吡咯烷酮和二甲苯为主成分的混合液进行稀释、搅拌,制成喷溅用涂敷液。

(3) 树脂被膜的形成

采用喷溅法将得到的涂敷液涂敷在已进行前处理的顶环母材的单侧面上,然后在 250°C 下进行 1 个小时的固化处理,形成由分散了固体润滑剂的聚酰胺酰亚胺-二氧化硅混合材料构成的树脂被膜。固化被膜的组成以及厚度如表 1 所示。

[实施例 2]

使用在以质量比 80: 20 混合 N-甲基-2-吡咯烷酮和二甲苯而成的溶剂中溶解硅烷改性聚酰胺树脂所形成的清漆(荒川化学工业(株)制,コンポセラン H800),其中,聚酰胺以及二氧化硅的总浓度为 18 质量%。除了固化温度为 300°C 之外,其他与实施例 1 同样地、在顶环母材的单侧面上涂敷涂敷液,进行固化处理,形成由分散了固体润滑剂的聚酰胺-二氧化硅混合材料构成的树脂被膜。固化被膜的组成以及厚度如表 1 所示。

[实施例 3]

为了使固化处理后的聚酰胺酰亚胺-二氧化硅混合材料和聚酰胺-二氧化硅混合材料的质量比为 1: 1,在以质量比 80: 20 混合 N-甲基-2-吡咯烷酮和二甲苯而成的溶剂中,溶解实施例 1 中使用的硅烷改性聚酰胺酰亚胺树脂和实施例 2 中使用的硅烷改性聚酰胺树脂,形成清漆。

使用所述的清漆，且除了固化处理温度为 300℃之外，和实施例 1 同样地在顶环母材的单侧面上涂敷涂敷液，进行固化处理，形成由分散了固体润滑剂的聚酰胺酰亚胺—二氧化硅混合材料构成的树脂被膜。固化被膜的组成以及厚度如表 1 所示。

[比较例 1]

(1) 前处理

使用气体氮化法对由马丁体类不锈钢构成的顶环母材的表面实施氮化处理，然后通过市售的碱性脱脂液进行脱脂。接着水洗，然后充分干燥，再使用三氯乙烯进行清洗。

(2) 树脂被膜的形成

使用喷溅法将市售的固体润滑剂分散树脂液（河邑研究所制，デフリック HMB-2）涂敷在顶环母材的单侧面上，其中，所述的树脂液是在聚酰胺酰亚胺中分散有将二硫化钼和石墨作为主成分的固体润滑剂，然后在 190℃下进行 1 个小时的固化处理，形成树脂被膜。固化被膜的组成以及厚度如表 1 所示。

[比较例 2]

除了将聚酰胺酰亚胺用作耐热性材料之外，和实施例 1 同样地在顶环母材的单侧面上形成树脂被膜。固化被膜的组成以及厚度如表 1 所示。

[比较例 3]

除了将聚酰亚胺用作耐热性材料之外，和实施例 3 同样地在顶环母材的单侧面上形成树脂被膜。固化被膜的组成以及厚度如表 1 所示。

[比较例 4]

将聚酰胺酰亚胺和聚酰亚胺的混合物（质量比 1:1）用作耐热性材料，并将固化处理温度作为 300℃之外，和实施例 1 同样地在顶环母材的单侧面上涂敷涂敷液。固化被膜的组成以及厚度如表 1 所示。

表 1

No.	耐热性材料 ⁽¹⁾	固体润滑剂的含量 ⁽²⁾ (质量%)		被膜的厚度 (μm)	
		MoS ₂	石墨	A ⁽³⁾	B ⁽⁴⁾
实施例 1	PAI-SiO ₂ (2%)	30	10	10	9
实施例 2	PI-SiO ₂ (8%)	30	10	10	10
实施例 3	[PAI-SiO ₂ + PI-SiO ₂](5%)(质量 比 1: 1)	30	10	11	10
比较例 1	PAI	NA ⁽⁵⁾	NA ⁽⁵⁾	10	8
比较例 2	PAI	30	10	9	9
比较例 3	PI	30	10	9	10
比较例 4	PAI+PI (质量比 1: 1)	30	10	10	10

注：(1) 括弧内的数值是耐热性材料中的 SiO₂ 的含量 (质量%)。

(2) 将整个树脂被膜设定为 100 质量%时的比例 (质量%)。

(3) 关于被膜 A，制成后马上进行铝胶粘试验。

(4) 关于被膜 B，在吸湿试验之后进行铝胶粘试验。

(5) 没有数据。

对实施例 1~实施例 3 以及比较例 1~比较例 4 的树脂被膜进行以下的试验。

[A] 吸湿试验

在形成被膜之前，在温度为 25℃、相对湿度为 30%的恒温槽中，保管实施例 1~实施例 3 以及比较例 1~比较例 4 中使用的顶环母材 24 小时，然后用电子天平进行称量。将此时的质量作为 m_1 。接着，在涂敷涂敷液之后，在温度为 25℃、相对湿度为 30%的恒温槽中保管 24 小时，然后用电子天平进行称量。将此时的质量作为 m_2 。接着，在温度为 50℃、相对湿度为 90%的恒温槽中保管各项环 24 小时，然后用电子天平进行称量。将此时的质量作为 m_3 。按照计算式： $a=100 \times (m_3 - m_2) / (m_2 - m_1)$ ，计算各被膜的吸湿率 a 。

使用了实施例 1~实施例 3 以及比较例 1~比较例 4 的顶环的吸湿试验的结果如表 2 所示。与聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺以及它们的混合物作为粘合剂的被膜相比，将聚酰胺酰亚胺—二氧化硅混合材料、聚酰亚胺—二氧化硅混合材料以及它们两者的混合材料作为粘合剂的被膜的吸湿率更低。

表 2

顶环	吸湿率 (%)
实施例 1	0.83
实施例 2	0.78
实施例 3	0.77
比较例 1	1.64
比较例 2	1.75
比较例 3	1.55
比较例 4	1.58

[B] 密合性试验

对 30mm×30mm×1mm 的平板煮沸 24 小时，其中，所述的平板是使用与在实施例 1~实施例 3 以及比较例 1~比较例 4 所述的顶环母材涂敷的材料相同的材料，且采用相同的处理形成被膜。在 100℃下充分干燥，室温放置 24 小时之后，采用网格胶带试验测量被膜的密合性。密合性试验的结果如表 3 所示。

表 3

试样	剥离数量 (100 个中的数量)
实施例 1	0
实施例 2	0
实施例 3	0
比较例 1	27
比较例 2	15
比较例 3	30
比较例 4	24

[C] 铝胶粘试验

使用图 1 所示的铝胶粘试验机,对实施例 1~实施例 3 以及比较例 1~比较例 4 中制作的顶环进行铝胶粘试验。在铝胶粘试验中,向活塞材料 2 插入热电偶 5,在使用温度控制器 4 进行控制的同时,使由加热器 1 加热的活塞材料 2 上下往复活动,冲击已形成树脂被膜的顶环 3 的侧面,进而以一定的速度使顶环 3 旋转,并施以滑动。活塞材料 2 是铝合金[JIS AC8A (T6)]制圆盘(直径:100mm),顶环 3 的外径为 75mm。顶环外周的旋转速度为 3.3mm/s,冲击时的表面压力为 0.57MPa,冲击周期为 3.3Hz。没有使用润滑油。

直至在实施例 1~实施例 3 以及比较例 1~比较例 4 的顶环上产生铝胶粘的冲击次数如图 2 所示。由图 2 可知,和形成将聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺以及聚酰胺酰亚胺+聚酰亚胺作为粘合剂的固体润滑剂分散被膜的比较例 1~比较例 4 的环相比,形成将 PAI-SiO₂ 混合材料、PI-SiO₂ 混合材料以及它们的混合材料作为粘合剂的固体润滑剂分散被膜的实施例 1~实施例 3 的顶环具有更高的耐铝胶粘性。

在比较例 1~比较例 4 的环中,直至吸湿后的胶粘的冲击次数(耐铝胶粘性)降低至吸湿前的 1/2~2/3,与此相对,在实施例 1~实施例 3 的顶环中,几乎没有吸湿造成的耐铝胶粘性的降低。因此,可以说实施例 1~实施例 3 的环的耐水性优于比较例 1~比较例 4 的环。

本发明的活塞环,将机械强度以及柔软性出色且吸湿性低的聚酰胺酰亚胺-二氧化硅混合材料、聚酰亚胺-二氧化硅混合材料以及它们的混合材料用作固体润滑剂分散被膜的粘合剂,且在活塞环的至少一个侧面上具有该固体润滑剂的分散被膜。为此,防止在活塞环沟槽和活塞环之间产生的铝胶粘,或其延迟效果大于以往的铝胶粘防止被膜。

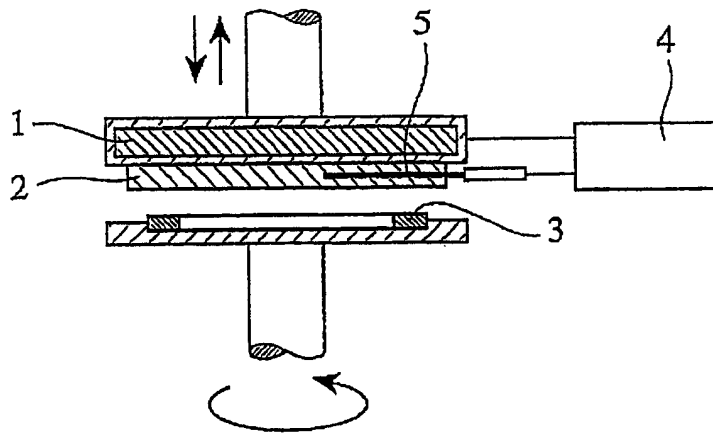


图 1

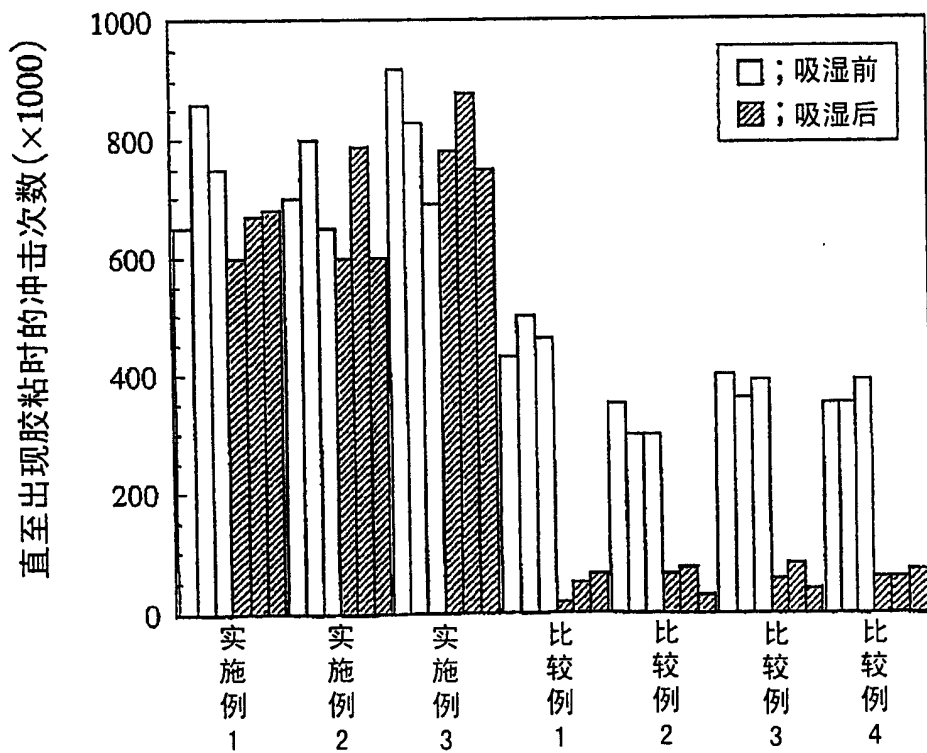


图 2