

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380106664.6

[51] Int. Cl.

C08K 3/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 2 月 1 日

[11] 公开号 CN 1729238A

[22] 申请日 2003.12.16

[21] 申请号 200380106664.6

[30] 优先权

[32] 2002.12.18 [33] US [31] 60/434,260

[86] 国际申请 PCT/US2003/040242 2003.12.16

[87] 国际公布 WO2004/058866 英 2004.7.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.17

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·S·布鲁姆

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

含填料的低摩擦系数热塑性组合物

[57] 摘要

一种为低摩擦系数至少含石墨、云母和碳纤维的热塑性组合物及由其制造的制品。此外还能加入粒状聚酰亚胺作为填料。该热塑性组合物的摩擦系数低于或等于 0.2。

1.一种包含带填料热塑性材料的组合物,其中所述填料包含(A)1~20 重量%石墨;(B)4~30 重量%碳纤维;和(C)1~20 重量%云母,所述组合物的摩擦系数小于或等于0.20。

5 2.按照权利要求1的组合物,它还包含(D)0~15 重量%粒状聚酰亚胺。

3.按照权利要求2的组合物,其中所述热塑性材料占45~92 重量%。

10 4.按照权利要求3的组合物,其中所述热塑性材料优选占50~86 重量%。

5.按照权利要求4的组合物,其中所述热塑性材料最优选占65~70 重量%。

6.按照权利要求1或2的组合物,其中所述热塑性材料包含液晶聚酯(LCP)、聚酰亚胺或聚醚酮酮(PEKK)。

15 7.按照权利要求1或3的组合物,其中碳纤维被切成长度约1/3 英寸(8.2 mm)。

8.按照权利要求7的组合物,其中碳纤维优选要进行碾磨,且其平均长度至少150 μ m。

9.由按照权利要求1~8之一的组合物制造的制品。

20

含填料的低摩擦系数热塑性组合物

技术领域

- 5 本发明涉及一种具有低摩擦性能的热塑性组合物及其制造的制品。更具体地说，本发明涉及一种低摩擦系数材料用的至少含石墨、云母和碳纤维的热塑性组合物及其制造的制品。

背景技术

- 10 以下的公开可能与本发明的多个方面相关并可扼要概括如下：

授予 Long 等的 U.S.专利 5,969,083 公开了一类选出的包含聚酯与玻璃纤维的液晶聚酯和模塑组合物。液晶聚酯的主要组分是(1)主要由(i)环己烷二羧酸残余物和(ii)其它二元酸残余物、2,6-萘二羧酸残余物或它们的混合物组成的二元酸残余物；(2)主要由对苯二酚残余物、4,4'-
15 双酚残余物或它们的混合物组成的二元醇残余物；以及,任选地,(3)对羟基苯甲酸残余物。在以上定义中，二元醇残余物的摩尔数等于二元酸残余物的摩尔数以及(1)、(2)和(3)的总摩尔百分数等于 100。由差示扫描量热法测得的液晶聚酯的熔点等于或低于 360℃。

授予 Hughes 的 U.S.专利 5,844,036 公开了一种可注塑高填充聚合物组合物，它在基体聚合物玻璃化转变温度以上的温度下具有高的尺寸稳定性。组合物的热变形温度接近于基体聚合物的晶体熔融温度。该复合材料包括聚芳醚酮基体和至少两种填料，每种填料都提供独特的性能。第一种填料是增强纤维填料，它提供高的强度与刚度。第二种填料是一种为固定部分结晶聚芳醚酮中非晶相部分并防止高温变形的非热塑性固定填料。尽管其力学性能与耐热性得到了提高，但该组
25 合物仍然是可模塑的，因此能以低成本制造。

授予 Nakamura 等的 U.S.专利 5,830,940 公开了一种液晶聚合物的成形制品，液晶聚合物含(A)100 重量份能形成各向异性熔体的液晶聚酯和/或液晶聚酯酰胺和(B)0.01~2 重量份烯烃聚合物，并具有 15~
30 100%的熔结强度保留率，它具有优良的热稳定性、力学性能、尺寸稳定性和脱模性，且适合于多种应用，如电气和电子相关设备、精密机械相关设备、办公相关设备、汽车相关零件。

授予 George 等的 U.S.专利 5,789,523 公开了聚酰亚胺组合物, 这类组合物通过在其中加入无机、低硬度、热稳定的片状硅酸盐如白云母、滑石和高岭土能得到明显提高, 从而获得提高的耐磨性和减小的摩擦系数。

5 授予 Bloom 的 U.S.专利 5,700,863 公开了聚酰亚胺聚合物共混物, 它们在复合期间环境友好, 而且从其制造的成形制品具有改进的摩擦系数, 这种共混物是通过将至少 90% 酰亚胺化、基本无溶剂、平均颗粒尺寸约 30 μ m 或更小的多种聚酰亚胺与至少一种可熔体加工的热塑性液晶聚合物或聚酰胺及润滑剂进行共混而得到的。

10 授予 Needham 的 U.S.专利 4,115,283 公开了一种适用于轴承的耐磨组合物, 它包含聚亚烃化硫、固体润滑组分、增强材料和一种与其它组分相容的填料, 在填料中, 常用的三氧化铋填料全部或部分地被替代填料如碳酸钙、二氧化钛、硫酸钡、水解硅酸铝、红色氧化铁、炭黑或硅藻土所取代。

15 热塑性塑料应用在包括模塑树脂在内的许多应用中。热塑性塑料之所以用在许多应用中, 是因为它们具有其它聚合物无法比拟的理想(综合)性能。有许多应用要求低摩擦系数(COF), 如轴套与轴承, 在这些地方低摩擦系数导致较低的发热和提高的应用寿命。

最好使热塑性材料的摩擦系数改进到低于或等于 0.2。

20

发明内容

扼要地说并按照本发明的一个方面, 要提供一种包含带填料热塑性材料的组合物, 其中所述填料包含: (A) 1~20 重量% 石墨; (B) 4~30 重量% 碳纤维; 和(C) 1~20 重量% 云母, 所述组合物的摩擦系数
25 小于或等于 0.20。

按照本发明的另一个方面, 要提供一种由包含带填料热塑性材料的组合物制成的制品, 其中所述填料包含: (A) 1~20 重量% 石墨; (B) 4~30 重量% 碳纤维, 和(C) 1~20 重量% 云母, 所述组合物的摩擦系数小于或等于 0.20。

30 虽然本发明要结合一个优选的实施方案进行描述, 但应理解无意将本发明限于该实施方案。相反, 有意包括可能包括在由所附权利要求定义的本发明精神与范围内的所有变更、修改和等代方案。

具体实施方式

定义:

给出下述定义以参考它们是如何用在本说明书内容和所附权利要求书5 中的。

1.PV=压力×速度。

2.Pareto 图是以大小示意信息的条形图。Pareto 图用来鉴别对体系具有最大累积效果的因素。

3.为本申请的目的,提供下面的符号表,示意与实施例或 Pareto 10 图中所用材料的描述相符的大写字母:

CF	碳纤维; Amoco [®] VMX26, Amoco 制造(碾磨碳纤维)
G	石墨纤维; 4767 合成石墨(Asbury Graphite Mills, Inc.制造)
M	云母; Alsibronz [®] 10, Engelhard 公司制造
PP	粒状聚酰亚胺; Vespel [®] SP-1, 杜邦公司制造

许多聚酰亚胺适合于按照本发明的用途,包括 U.S.专利 3,179,614 15 中所述的那些,该专利的思路包括于此供参考。其中所述聚酰亚胺由至少一种二胺和至少一种酸酐制成。能用的优选二胺包括间苯二胺(MPD)、对苯二胺(PPD)、氧化二苯胺(ODA)、二苯氨基甲烷(MDA)和甲苯二胺(TDA)。能用的优选酸酐包括苯酮四羧酸二酐(BTDA)、联苯二酐(BPDA)、1,2,4-苯三酸酐(TMA)、1,2,4,5-苯四酸二酐(PMDA)、马来酸酐(MA)和纳迪克(nadic)酸酐(NA)。

优选的聚酰亚胺包括从下列酸酐与二胺的组合制备的那些:
BTDA-MPD、MA-MDA、BTDA-TDA-MPD、BPDA -MDA-NA、
20 TMA-MPD & TMA-ODA、BPDA-ODA、BPDA-MPD、BPDA-PPD、BTDA-4,4'-二氨基苯酮以及 BTDA-双(对苯氧基)-p,p'联苯。一种适用于本发明特别令人满意的聚酰亚胺是从 1,2,4,5-苯四酸二酐与 4,4'-氧化二苯胺(PMDA- ODA)制备的聚酰亚胺。

高性能成形制品要从本发明的热塑性塑料通过适当的包括但不限于 25 于注塑或模压法在内的热塑性模塑操作成形。成形条件必须选择到防止聚合物降解并形成凝固良好的结构。

用于本发明的热塑性塑料包括聚丙烯、聚乙烯、氯化聚乙烯、聚

对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰胺、聚砜、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚亚苯基砜、聚对苯硫醚、聚醚酮、聚醚醚酮(PEEK)、聚缩醛、聚碳酸酯、乙烯-四氟乙烯共聚物、芳族聚酯、接枝聚苯醚树脂、液晶聚合物及它们的混合物。

- 5 由本发明的组合物制成的制品是本发明的另一个实施方案。典型制品包括,但不限于,轴承、齿轮、轴套和刷式清洗机。

本发明要通过下列实施例进一步说明,其中份数和百分数都指重量,除非另有说明。在实施例中磨耗样品由机械加工所述组合物的试块制成。将磨耗/摩擦试块上宽 6.35 mm(0.25 英寸)的接触面机械加工
10 成一个与外径 35mm(1.38 英寸)×宽 9.74 mm(0.34 英寸)的金属接合环相符的曲面。这些试块要用烘箱烘干并保存在干燥器内直到试验。

磨耗试验用 Falex 1#环-块磨耗与摩擦试验机进行。该设备在 ASTM 试验方法 D2714 中有所描述。称重后把干燥试块吻合地安装在旋转金属环上并对其施加选定的试验压力。环的旋转速度设定在所要求的速度。在吻合表面之间不用润滑剂。环是 SAE 4620 钢、Rc 58-63、
15 6-12 RMS。每次试验要用一个新环。试验时间为 24 小时,除非摩擦磨耗很高,在这种情况下试验要提前终止。连续记录摩擦力。在试验时间终点,卸下试块,称重并按下面的公式计算磨耗体积:

磨耗因子计算

- 20 磨耗因子($\text{cm}^3/\text{小时}$)= $\text{失重}(\text{g})/(\text{材料密度}(\text{g}/\text{cm}^3) \times \text{试验时间}(\text{小时}) \times \text{载荷}(\text{kg}) \times \text{速度}(\text{m}/\text{s}))$ 。

磨耗因子由以上计算确定。在比较树脂时磨耗因子允许考虑进压力与速度。对于磨耗因子,希望其值低,对于摩擦系数,希望其值低或范围窄。摩擦系数优选<0.20。当认为样品的磨耗试验失败时,样品
25 发生熔化,从而无法计算有用的失重且 COF 值得怀疑,因为磨耗样品已不再是已知尺寸。

实施例

- 30 Tm(即熔融温度)和熔化开始温度用 DuPont 1090 型双样差示扫描仪或 TA Instrument 2010 型差示扫描量热仪按 ASTM D3418 以 25℃/min 的升温速率确定。用差示扫描量热法测量时,取第二次加热中熔融吸热峰为熔点。

表 1: 熔化开始温度和 Tm

LCP	开始温度(℃)	Tm(℃)
Zenite [®] 4000(杜邦公司制造)	250	323
Zenite [®] 6000(杜邦公司制造)	286	337
Zenite [®] 7000(杜邦公司制造)	285	348
Zenite [®] 9100(杜邦公司制造)	303	318
Sumitomo [®] E5000(Sumitomo 制造)	332	399
Xydar [®] RC-210B (Solvay Advanced Polymers,LLC 制造)	351	407
Zenite [®] 9900HT (杜邦公司制造)	364	434

除了表 1 中的 LCP 材料以外, 还试验了 Cypek[®] DS-E(Cytect Industries, Inc.制造), 目的是在本发明中提供非液晶基体材料与液晶基体材料的比较。Cypek[®] DS-E 是一种聚醚酮酮(PEKK), 其熔化开始温度为 280℃ 以及 Tm 为 307℃。

实施例 1:

将 65 重量% 液晶聚酯(Zenite[®] 7000)与 10 重量% 4767 合成石墨、10 重量% Amoco VMX26 碾磨碳纤维、5 重量% 云母(Alsibronz[®] 10)和 10 重量% 粒状聚酰亚胺树脂(Vespel[®] SP-1)共混。共混用一台 30-mm 双螺杆挤出机进行, 料筒温度设在 320℃, 口模温度 335℃, 在 4 区和 8 区有排气孔。淬火用水喷进行。料条用标准旋转叶片切割机切割成颗粒。用一台能力为 170g、锁模压力为 145 吨的注塑机将粒料模塑成 6.4 mm 厚的标准 ASTM(D638)拉伸试片。温度分布如下: 后段 335℃, 中段 340℃, 前段 340℃, 喷嘴 345℃。增压 1.5 秒, 注射 5 秒, 保压 15 秒, 注射压力 5.5MPa, 柱塞速度快, 螺杆转速 115 rpm 以及背压 0.3 MPa。

样品用机械加工制成试样。磨耗试验在 PV(压力×速度)下进行。取磨耗试验期间未熔化样品的 COF, 结果示于表 1。该样品包括碳纤维、云母、石墨和粒状聚酰亚胺填料。填料与液晶聚酯(LCP)的组合提供了本发明的低 COF(<或=0.2), 如表 1 所示。

表 1

样品号	PV(MPa-m/s)	磨耗因子($\text{cm}^3\text{-s/m-kg-h})\times 10^6$	摩擦系数
1	1.75	30.7	0.07
1	2.63	27.4	0.075
1	3.5	熔化	熔化

实施例 2:

5 利用统计设计实验来确定实施例 1 中所用填料与摩擦系数(COF)之间的关系。实施例 2 中采用的样品制备方法与实施例 1 中所用的相同，但改变不同的填料量。用一个 4 中点、2 水平、32 次、4 变数的正交设计。每种填料组分定在 0~12 重量%，总填料量不超过 48 重量%。测定不同组合物在 PV 为 1.75 MPa-m/s 时的摩擦系数。即使样品无法承受整个 24 小时的试验，仍要获得摩擦系数值。表 2 列出了配方和对每种样品 2 次磨耗试验的摩擦系数(COF)。

表 2

样品号	PP	G	CF	M	COF 第1次	COF 第2次
2	0	0	0	0	0.36	0.41
3	12	0	0	0	0.77	0.51
4	0	12	0	0	0.4	0.42
5	0	0	12	0	0.21	0.24
6	0	0	0	12	0.37	0.32
7	12	0	0	0	0.31	0.41
8	0	12	0	0	0.67	0.53
9	0	0	12	0	0.08	0.11
10	0	0	0	12	0.48	0.4
11	12	0	0	12	0.29	0.46
12	0	12	0	12	0.39	0.44
13	6	6	6	6	0.34	0.063
14	0	0	12	12	0.33	0.23
15	12	12	0	0	0.38	0.34
16	12	0	12	0	0.27	0.39
17	6	6	6	6	0.35	0.046
18	0	12	12	0	0.1	0.23
19	12	12	12	12	0.03	0.025
20	12	12	0	0	0.37	0.49
21	12	0	0	12	0.34	0.38
22	0	12	0	12	0.32	0.22
23	6	6	6	6	0.34	0.02
24	12	0	12	0	0.14	0.15
25	0	12	12	0	0.09	0.25
26	0	0	12	12	0.04	0.038
27	6	6	6	6	0.35	0.026
28	12	12	12	0	0.074	0.25
29	12	0	12	12	0.06	0.23
30	0	12	12	12	0.06	0.058
31	12	12	0	12	0.29	0.31
32	12	12	12	0	0.074	0.19

样品号	PP	G	CF	M	COF 第1次	COF 第2次
33	12	12	0	12	0.31	0.31
34	12	0	12	12	0.37	0.06
35	0	12	12	12	0.04	0.055
36	12	12	12	12	0.03	0.042
37	0	0	0	0	0.35	0.36

用这些数据计算不同组分的作用并以 Pareto 图表示在图 1 中。从表 2 所示统计确定的数据，图 1 中的 Pareto 图画出了填料(横轴)及其对摩擦系数(纵轴)的影响。图中的水平线指示计算的置信控制界限(CCL)0.04。在 0.04CCL 以上的影响被认为是特殊原因变量并认为具有重要意义。正如由图可见，碳纤维(CF)填料的存在对获得低摩擦系数(例如低于或等于 0.02)至关重要。云母(M)和石墨(G)也被认为是重要的，因为从 Pareto 图上，它们的值大于 CCL。此外，也确定 PP(粒状聚酰亚胺)与 G(石墨)的组合对决定摩擦系数也具有重要意义。

图 1

摩擦系数的 Pareto 图

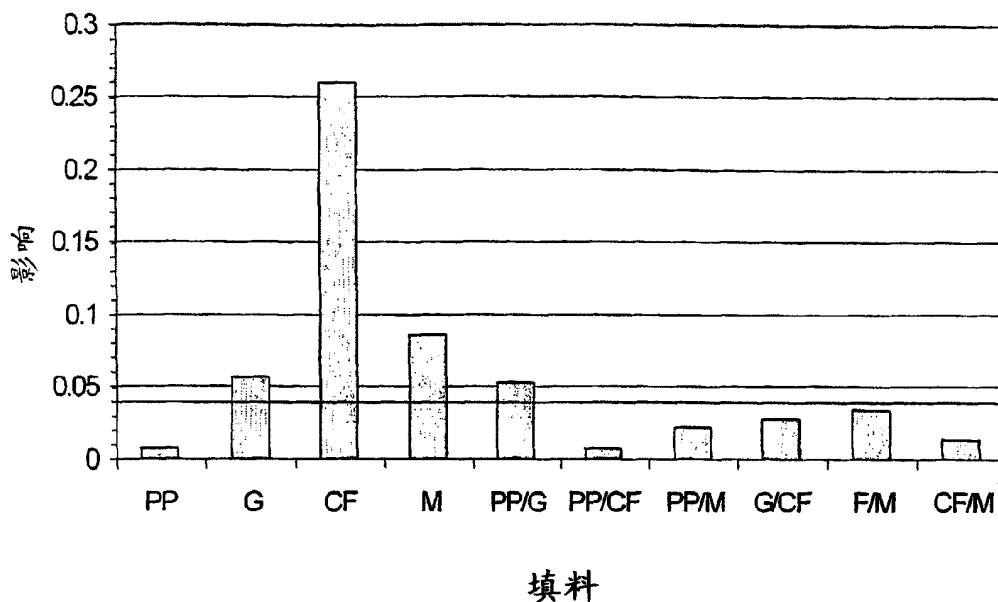


图 1 下面的线性模型代表这种关系并能用来预测一定量重要组分的 COF:

预测 $\text{COF} = 0.274 - 0.033(\text{石墨}) - 0.128(\text{碳纤维}) - 0.039(\text{云母}) - 0.024(\text{聚酰亚胺/石墨})$

当每一组分的量用整数表示,使+1=12重量%和-1=0重量%时,以上方程中的各因子有一个范围为-1~+1代码值。在本发明中用该方程统计地确定了要达到期望摩擦系数的填料量。

实施例 3:

在实施例 3 中样品的制备方法与实施例 1 中所用的方法相同。将 75 重量%液晶聚酯(杜邦的 Zenite® 7000)与 10 重量% 4767 合成石墨、10 重量% Amoco VMX26 碾磨碳纤维和 5 重量% 云母(Alsibronz® 10)进行共混(样品 38)。对于样品 38, 磨耗试验在 1.75MPa·m/s 下进行, 所得磨耗因子是 $30.4 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{s/m} \cdot \text{kg} \cdot \text{小时}$ 和摩擦系数为 0.115。由实施例 2 中的方程预测的值是 0.098。(注: 实施例 2 和表 2 中所述的模型基于实施例 3 中的树脂。改变树脂和/或填料范围时, 需修改模型。)

实施例 4:

样品制备方法与实施例 1 中所用的相同。将 65 重量%聚醚酮酮(Cypek® DS-E)与 10 重量% 4767 合成石墨、10 重量% Amoco VMX26 碾磨碳纤维、10 重量% 粒状聚酰亚胺树脂(Vespel® SP-1)和 5 重量% 云母(Alsibronz® 10)进行共混(样品 39)。工艺条件与实施例 1 中所用工艺条件相当并使模塑制品保持其无定形特点。对于该样品 39, 磨耗试验在 1.4 MPa·m/s 下进行, 所得磨耗因子是 $19.2 \times 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{s/m} \cdot \text{kg} \cdot \text{小时}$ 和摩擦系数为 0.124。

实施例 5:

将 65 重量%液晶聚酯(杜邦 Zenite® 9900HT)与 10 重量% 4767 合成石墨、10 重量% Amoco VMX26 碾磨碳纤维、5 重量% 云母(Alsibronz® 10)和 10 重量% 粒状聚酰亚胺树脂(Vespel® SP-1)进行共混。共混用一台 30-mm 双螺杆挤出机进行, 料筒温度在 2~5 区设在 390℃, 6~9 区设在 385℃以及口模温度设在 410℃, 8 区有一个排气孔。淬火用水喷进行。料条用标准旋转叶片切割机切割成颗粒。用一台注射能力为 170g、锁模压力为 145 吨的注塑机, 将粒料模塑成 6.4mm 厚的标准 ASTM(D638)拉伸试片。温度分布如下: 后段 370℃, 中段 400℃, 前段 405℃, 喷嘴 405℃。模温设在 130℃。注射条件是增压 1 秒, 注射 15 秒, 保压 15 秒, 注射压力 3.4 MPa, 柱塞速度快, 螺

杆转速 120 rpm 和背压尽量小。

用机械加工法将样品制成试样。磨耗试验在表 3 所示的 PV(压力×速度)下进行。所得小于 0.20 的 COF 也示于表 3。而且, COF 不随 PV 而变, 与授予 George 等的 U.S.专利 5,789,523 中的先有技术同。

5

表 3

样品号	PV (MPa-m/s)	磨耗因子 (cm ³ -s/m-kg-小时)×10 ⁻⁶	摩擦系数
40	1.75	23.6	0.14
40	3.5	25.2	0.13

实施例 6:

在该实施例中所用的试样制备方法与实施例 1 中所用的相同。将 65 重量% 液晶聚酯(杜邦 Zenite® 7000)与 10 重量% 4767 合成石墨、10 重量% 表 4 中“纤维制造厂”和“纤维类型”栏内所示的纤维、5 重量% 云母(Alsibronz® 10)和 10 重量% 粒状聚酰亚胺树脂(Vespel® SP-1)进行共混。

10

工艺条件与实施例 1 中所用的相当。磨耗试验在 1.75 MPa-m/s 下进行, COF 报告在表 4 内。基于其高磨耗因子, 样品 44 被认为是磨耗试验失败的样品, 因此其摩擦系数不可靠。

15

表 4

样品号	纤维 制造厂	纤维 类型	磨耗因子 (cm ³ -s/m-kg-小时) ×10 ⁻⁶	摩擦 系数
41	Amoco	VMX26 碳纤维	3.8	0.064
42	Kureha	石墨化纤维 M-207S	10.9	0.034
43	Kureha	石墨化纤维 M-2007S	15.9	0.042
44	DuPont	Nomex®	227	0.18
45	Zoltek	Panex 33 8.2 mm 短切 碳纤维	40.3	0.18

实施例 7:

所用的样品制备方法与实施例 1 中所用的相同。将液晶聚酯 (Zenite[®] 7000)与表 5 所示不同重量百分数的粒状聚酰亚胺树脂(Vespel[®] SP-1)、石墨(4767 合成)、云母(Alsibronz[®] 10)和碳纤维(Zoltek 制造的 Panex 33MF)进行共混。工艺条件与实施例 1 中所用的相当。磨耗试验在 1.75 MPa-m/s 下进行并报告在表 5 中。

表 5

样品号	聚酰亚胺 (%)	石墨 (%)	碳纤维 (%)	云母 (%)	磨耗因子 (cc-s/m-kg- 小 时) $\times 10^{-6}$	摩擦系数
46	0	10	10	10	20.1	0.14
47	10	10	10	5	27.4	0.17
48	0	20	10	10	24.3	0.17
49	0	10	20	10	57.6	0.21
50	0	10	10	20	39.2	0.17
51	15	10	10	5	54.0	0.18
52	0	10	30	10	42.0	0.18

实施例 8:

在实施例 8 中所用的样品制备方法与实施例 1 中所用的相同。将 65 重量 % 液晶聚酯(Zenite[®] 7000)与 10 重量 % 的粒状聚酰亚胺树脂 Vespel[®] SP-1)、10 重量 % Asbury Graphite Mills, Inc.制造的 M990 天然石墨、10 重量 % Panex 33MF 碾磨碳纤维(Zoltek 制造)和 5 重量 % 云母(Alsibronz[®] 10)进行共混(样品 53)。磨耗试验在 1.75 MPa-m/s 下进行, 样品 53 的磨耗因子为 $45.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{-s/m-kg-小时}$, 摩擦系数为 0.18。

因此, 很显然本发明已提供了一种含碳纤维、云母和石墨及, 任选地, 粒状聚酰亚胺的组合物, 以提供低于或等于 0.20 的摩擦系数, 这完全满足前文提出的目的和优点。虽然本发明已结合一个具体实施方案进行了描述, 但对于本领域内的技术人员来说, 许多更改、修正

和变化是显而易见的。因此，本发明旨在包括落在所附权利要求精神与宽阔范围内的所有更改、修正和变化。