



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0101660
(43) 공개일자 2012년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 7/04 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7013661
(22) 출원일자(국제) 2010년10월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년05월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/054288
(87) 국제공개번호 WO 2011/056651
국제공개일자 2011년05월12일
(30) 우선권주장
61/255,147 2009년10월27일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시
마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
모랄레즈, 지저스 지
미국 19808 텔라웨어주 월밍تون 호간 드라이브
4834
필포드, 수잔 에이치.
미국 08638 뉴저지주 유잉 와일드 체리 로드 4
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

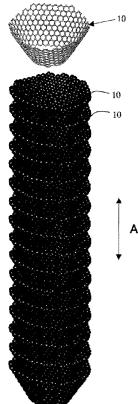
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 고온 마모 용도를 위한 폴리이미드 수지

(57) 요 약

말단-캡핑된 강성 방향족 폴리이미드, 흑연 및 탄소 필라멘트를 포함하는 폴리이미드 수지 조성물은 고온에서 낮은 마모를 나타냄이 밝혀졌다. 그러한 조성물은 고온에서 마모 조건에 노출되는 성형 물품, 예를 들어 항공기 엔진 부품에 특히 유용하다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

버치, 로버트 레이

미국 19341 펜실베니아주 엑스톤 우디드 이글 코트
102

수브라모니, 쉐카르

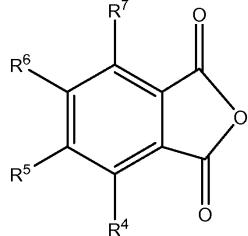
미국 19707 델라웨어주 호케신 스텔라 드라이브
425

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 IV:

[화학식 IV]



(여기서, R^4 , R^5 , R^6 , 및 R^7 은 각각 독립적으로 H, Br, Cl, F, 알킬, 알콕시, 또는 플루오로알킬임)의 구조로 나타내어지는 프탈산 무수물 또는 프탈산 무수물의 유도체로 말단-캡핑된 약 40 중량부 이상 및 약 92 중량부 이하의 강성 폴리이미드;

- (b) 약 8 중량부 이상 및 약 60 중량부 이하의 흑연; 및
- (c) 약 0.5 중량부 이상 및 약 10.0 중량부 이하의 탄소 필라멘트를 혼합물 형태로 포함하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄소 필라멘트는 다층상(multilayered) 구조를 갖는 기상 성장 탄소 섬유인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 탄소 필라멘트는 필라멘트의 길이의 적어도 일부를 따라 연장되는 중공 구멍(hollow bore)을 갖는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 탄소 필라멘트는 중량 기준으로 약 150 ppm 미만의 철을 함유하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 탄소 필라멘트는 탄소 1 몰당 약 0.0005 몰 이상의 봉소를 함유하는 조성물.

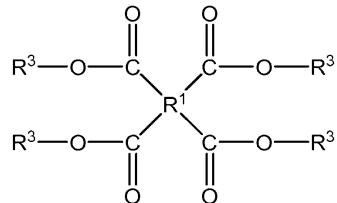
청구항 6

제1항에 있어서, 탄소 필라멘트는 하기 특성들, 즉 약 70 내지 약 400 nm의 평균 직경, 약 5 내지 약 100 μm 의 평균 길이, 및 약 50 이상의 종횡비(aspect ratio) 중 하나 이상을 갖는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 폴리이미드는 하기 화학식 II로 나타내어지는 방향족 테트라카르복실산 화합물 또는 그 유도체로부터 제조되는 조성물:

[화학식 II]



(여기서, R^1 은 4가 방향족 기이고, 각각의 R^3 은 독립적으로 수소 또는 $\text{C}_{1\sim\text{C}_{10}}$ 알킬 기, 또는 그 조합임).

청구항 8

제1항에 있어서, 폴리이미드는 $3,3',4,4'$ -바이페닐테트라카르복실산, $3,3',4,4'$ -바이페닐테트라카르복실산 2무수물, $2,3,3',4'$ -바이페닐테트라카르복실산, $2,3,3',4'$ -바이페닐테트라카르복실산 2무수물, 파이로멜리트산, 파이로멜리트산 2무수물, $3,3',4,4'$ -벤조페논테트라카르복실산, $3,3',4,4'$ -벤조페논테트라카르복실산 2무수물, $2,3,6,7$ -나프탈렌테트라카르복실산, $1,4,5,8$ -나프탈렌테트라카르복실산, $2,3,6,7$ -나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, $1,4,5,8$ -나프탈렌테트라카르복실산 2무수물 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방향족 테트라카르복실산 화합물로부터 제조되는 조성물.

청구항 9

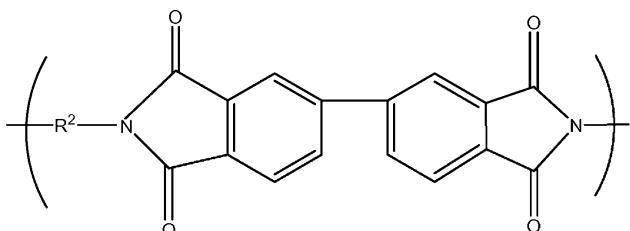
제1항에 있어서, 폴리이미드는 구조식 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ (여기서, R^2 는 최대 16개의 탄소 원자를 함유하고, 선택적으로 $-\text{N}-$, $-\text{O}-$ 및 $-\text{S}-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 해테로원자를 방향족 고리 내에 함유하는 2가 방향족 라디칼임)로 나타내어지는 다이아민 화합물로부터 제조되는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 폴리이미드는 2,6-다이아미노피리딘, 3,5-다이아미노피리딘, 1,2-다이아미노벤젠, 1,3-다이아미노벤젠, 1,4-다이아미노벤젠, 2,6-다이아미노톨루엔, 2,4-다이아미노톨루엔, 벤지딘, $3,3'$ -다이메틸벤지딘, 나프탈렌다이아민, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 다이아민 화합물로부터 제조되는 조성물.

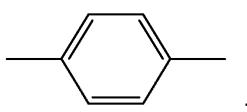
청구항 11

제1항에 있어서, 폴리이미드는 하기 반복 단위를 포함하는 조성물:



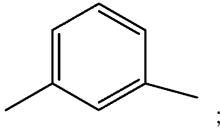
(여기서, R^2 는

p-페닐렌 라디칼,



;

m-페닐렌 라디칼,



및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택됨).

청구항 12

제11항에 있어서, R^2 기의 60 몰% 초과 내지 약 85 몰%는 p-페닐렌 라디칼을 포함하고, 약 15 몰% 내지 40 몰% 미만은 m-페닐렌 라디칼을 포함하는 조성물.

청구항 13

제11항에 있어서, R^2 기의 약 70 몰%는 p-페닐렌 라디칼을 포함하고, R^2 기의 약 30 몰%는 m-페닐렌 라디칼을 포함하는 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 폴리이미드는 $-O-$, $-N(H)-C(O)-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-(CH_2)-$ 및 $-NH(CH_3)-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 결합을 10 몰% 미만으로 포함하는 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 안료; 산화방지제; 낮아진 열팽창 계수를 부여하기 위한 물질; 고강도 특성을 부여하기 위한 물질; 방열 또는 내열 특성을 부여하기 위한 물질; 내코로나성(corona resistance)을 부여하기 위한 물질; 전기 전도성을 부여하기 위한 물질; 및 마모 또는 마찰계수를 감소시키기 위한 물질로 이루어진 군의 구성원으로부터 선택되는 약 5 중량% 내지 약 70 중량%의 하나 이상의 첨가제를 구성하는 성분 (d) [전체 (a)+(b)+(c)+(d) 조성물의 중량을 기준으로 함]를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 16

제1항에 따른 조성물을 포함하는 물품.

청구항 17

제16항에 있어서, 부싱(bushing), 시일 링(seal ring), 스프링, 벨브 시트, 베인(vane), 와셔, 베튼, 롤러, 클램프, 와셔, 개스킷, 스플라인, 마모 스트립(wear strip), 범퍼, 슬라이드 블록(slide block), 스팔(spool), 포펫(poppet), 벨브 플레이트, 래비린스 시일(labyrinth seal) 또는 트러스트 플러그(thrust plug)로서 제작되는 물품.

명세서

기술 분야

[0001]

본 출원은, 모든 목적을 위하여 본 명세서의 일부로서 전체적으로 참고로 포함된, 2010년 10월 27일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/255,147호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하의 우선권을 주장하고 상기 가특허 출원의 이익을 주장한다.

[0002]

본 발명은 항공기 엔진 부품과 같은 고온 마모 용도에 유용한 충전된 폴리이미드 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

응력 하에서와 고온에서의 폴리이미드 조성물의 독특한 성능은 높은 내마모성을 요하는 용도, 특히 고압 및 고속 조건에서 그들을 유용하게 만들었다. 그러한 용도의 일부 예는 항공기 엔진 부품, 항공기 마모 패드, 자동 변속기 부싱(bushing) 및 시일 링(seal ring), 텐터 프레임(tenter frame) 패드 및 부싱, 재료 가공 장비 부품, 및 펌프 부싱 및 시일이다.

[0004]

전형적으로, 전술한 용도에서의 폴리이미드 부품은 희생(sacrificial) 부품 또는 소모성(consumable) 부품으로 기능하여, 더 값비싼 결합 부품 또는 이웃 부품이 일부 다른 부품에 대하여 결합되었다면 이 부품이 겪었을 마모 또는 손상을 방지하거나 감소시키고자 하는 것이다. 그러나, 폴리이미드 부품이 마모됨에 따라, 생성되는 간격 증가는 (공기압 또는 유체의) 누출 증가 또는 소음 증가와 같은 다른 역효과로 이어져서, 폴리이미드 부품이 포함된 전체 시스템의 작업 효율을 감소시킬 수 있다. 원래의 작업 효율로 시스템을 복구시키는 것은 새로운 미사용 폴리이미드 부품으로 마모된 폴리이미드 부품을 교체할 것을 필요로 한다. 그러한 교체는 시스템의 해체, 재조립, 시험 및 재보정("서비스")을 필요로 하여, 작업 중단 시간(down-time)과 노동 측면에서 상당한 비용으로 이어질 수 있다. 따라서, 낮은 마모율을 나타내는 폴리이미드 부품이 교체와 서비스 빈도를 감소시켜 비용을 감소시키는 것이 바람직하다.

[0005]

말단-캡핑(end-capping)의 결과로서 열산화 안정성(thermooxidative stability; "TOS")의 개선은 가요성 결합(flexible linkage)을 함유하는 폴리이미드에서 확인되었다 (예를 들어, 문헌[Meador et al., *Macromolecules*, 37 (2004), 1289-1296] 참조). 그러나, 말단-캡핑은 소정의 강성 방향족 폴리이미드 조성물에서는 TOS를 감소시키는 것으로 실제로 밝혀졌다. 이미 이용해 왔던 다양한 폴리이미드 조성물 및 이들 조성물을 위한 충전제에도 불구하고 그리고 당업계에서의 이전의 연구에도 불구하고, 성형 부품으로서, 항공기 엔진 부품과 같은 용도에 현재 필요로 하는 더 높은 온도와 증가된 압력 속도 하중(pressure velocity load)에서의 바람직하게 높은 정도의 내마모성을 나타내면서 폴리이미드 재료의 다른 유리한 속성을 유지하는 폴리이미드 조성물에 대한 필요성이 여전히 남아 있다.

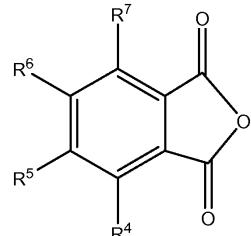
발명의 내용

[0006]

일 실시 형태에서, 본 발명은 (a) 하기 화학식 IV:

[0007]

[화학식 IV]



[0008]

(여기서, R^4 , R^5 , R^6 , 및 R^7 은 각각 독립적으로 H, Br, Cl, F, 알킬, 알콕시, 또는 플루오로알킬임)의 구조로 나타내어지는 프탈산 무수물 또는 프탈산 무수물의 유도체로 말단-캡핑된 약 40 중량부 이상 및 약 92 중량부 이하의 강성 폴리이미드; (b) 약 8 중량부 이상 및 약 60 중량부 이하의 흑연; 및 (c) 약 0.5 중량부 이상 및 약 10.0 중량부 이하의 탄소 필라멘트를 혼합물 형태로 포함하는 조성물을 제공한다.

[0010]

다른 실시 형태에서, 본 발명은 (a) 프탈산 무수물 또는 프탈산 무수물의 유도체로 말단-캡핑된 약 40 중량부 이상 및 약 92 중량부 이하의 방향족 폴리이미드, (b) 약 8 중량부 이상 및 약 60 중량부 이하의 흑연, 및 (c) 약 0.5 중량부 이상 및 약 10 중량부 이하의 탄소 필라멘트를 포함하는 조성물 - 여기서, (a), (b) 및 (c)의 함께 합한 중량부는 총 100 중량부임 - 을 제공한다.

[0011]

소정의 다른 실시 형태에서, 탄소 필라멘트는 하기 특성들, 즉 약 70 내지 약 400 nm의 평균 직경, 약 5 내지 약 100 μm 의 평균 길이, 및 약 50 이상의 종횡비(aspect ratio) 중 하나 이상을 가질 수 있다.

[0012]

전술한 조성물로부터 제작된 물품이 또한 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0013]

본 발명의 다양한 특징부 및/또는 실시 형태가 후술하는 바와 같이 도면에 도시되어 있다. 이들 특징부 및/또는 실시 형태는 단지 대표적인 것이며, 도면에 포함되는 이들 특징부 및/또는 실시 형태의 선택은 도면에 포함되지 않은 본 발명의 요지(subject matter)가 본 발명을 실시하기에 적합하지 않다거나 도면에 포함되지 않은 요지가 첨부된 특허청구범위 및 이의 등가물의 범주로부터 배제된다는 표시로서 해석되어서는 안 된다.

<도 1>

도 1은, 가장 위에 당업계에 알려진 테이퍼진(tapered) 튜브로서의 6각형의 그래핀(graphene) 층, 및 아래에 약 16개의 그러한 튜브의 적층체(stack)를 보여주는 컴퓨터 그래픽.

<도 2>

도 2는 당업계에 알려진 8개의 테이퍼진 튜브의 적층체의 개략적인 부분 절결도.

<도 3>

도 3은 도 2에서와 같은 적층체의 외부 표면 위의 탄소 필름의 3개의 영역의 개략도.

<도 4>

도 4는 당업계에 알려진 동심형 다중벽 탄소 나노튜브의 일 단면의 개략도.

<도 5>

도 5는 당업계에 알려진 나선형으로 감긴 다중벽 탄소 나노튜브의 일 단면의 개략도.

<도 6>

도 6은 탄소 필라멘트 유형을 생성하는, 당업계에 알려진 촉매의 스테이지(stage)의 개략도.

<도 7>

도 7은 탄소 필라멘트 및 철 입자를 보여주는, 혼합물 CF-CN의 투과 전자 현미경 이미지.

<도 8>

도 8은 적층된 전등갓(lampshade) 형상을 가지며 때때로 다중벽 축방향 탄소 층의 외부 층을 구비한 탄소 필라멘트, 및 결함 부위를 갖는 구별되는 굽힘부(bend)를 구비한 탄소 필라멘트를 보여주는, CF-CN의 혼합물 투과 전자 현미경 이미지.

<도 9>

도 9는 좁은 구멍(bore)을 갖는 파손된 탄소 필라멘트를 보여주는, 혼합물 CF-A의 투과 전자 현미경 이미지.

<도 10a 및 도 10b>

도 10a 및 도 10b는 전등갓 적층을 갖지 않는 다중벽 축방향 탄소 필라멘트의 2개의 확대도 - 여기서 화살표는 결함 부위를 가리킴 - 를 보여주는, 혼합물 CF-A의 투과 전자 현미경 이미지.

<도 11a 및 도 11b>

도 11a 및 도 11b는 도 10에서와 같이 다른 탄소 필라멘트를 도시하는 도면.

<도 12a 및 도 12b>

도 12a 및 도 12b는 필라멘트 외경에 대하여 상대적으로 큰 직경의 구별되는 구멍을 갖는 탄소 필라멘트의 2개의 확대도 - 여기서, 화살표는 결함 부위를 가리킴 - 를 보여주는, 혼합물 CF-CN의 투과 전자 현미경 이미지를 도시한 도면.

<도 13a 및 도 13b>

도 13a 및 도 13b는 필라멘트 외경에 대하여 상대적으로 작은 직경의 구별되는 구멍을 갖는 굽혀진 탄소 필라멘트의 2개의 확대도 - 여기서, 화살표는 결함 부위를 가리킴 - 를 보여주는, 혼합물 CF-CN의 투과 전자 현미경 이미지를 도시한 도면.

<도 14a 및 도 14b>

도 14a 및 도 14b는 탄소 필라멘트의 2개의 확대도 - 여기서, 화살표는 각진(angled) 그래핀 내부 층을 둘러싸는 외부 다중벽 축방향 그래핀 층들 또는 스크롤 상에 있는 미소한 결함 부위를 가리킴 - 를 보여주는, 혼합물 CF-CP의 투과 전자 현미경 이미지를 도시한 도면.

<도 15a 및 도 15b>

도 15a 및 도 15b는 탄소 필라멘트의 2개의 확대도 - 여기서, 화살표는 각진 그래핀 내부 층을 둘러싸는 외부

다중벽 그래핀 층들 또는 스크롤 상에 있는 결합 부위를 가리킴 - 를 보여주는, 혼합물 CF-CP의 투과 전자 현미경 이미지를 도시한 도면.

<도 16a 및 도 16b>

도 16a 및 도 16b는 탄소 필라멘트의 2개의 확대도 - 여기서, 수직 화살표는 "대나무형"(bamboo-like) 탄소 필라멘트의 외부 다중벽 그래핀 층 상에 있는 각진 결합 부위를 가리킴 - 를 보여주는, 혼합물 CF-CP의 투과 전자 현미경 이미지를 도시한 도면.

<도 17a 내지 도 17e>

도 17a 내지 도 17e는 혼합물 CF-A의 주사 전자 현미경 이미지.

<도 18a 내지 도 18c>

도 18a 내지 도 18c는 혼합물 CF-A의 투과 전자 현미경 이미지.

<도 19a 내지 도 19e>

도 19a 내지 도 19e는 혼합물 CF-CP의 주사 전자 현미경 이미지.

<도 20a 내지 도 20c>

도 20a 내지 도 20c는 혼합물 CF-CP의 투과 전자 현미경 이미지.

<도 21a 내지 도 21d>

도 21a 내지 도 21d는 혼합물 CF-CN의 주사 전자 현미경 이미지.

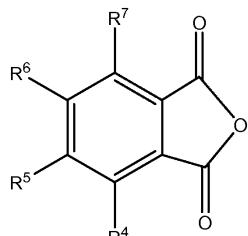
<도 22a 내지 도 22c>

도 22a 내지 도 22c는 혼합물 CF-CN의 투과 전자 현미경 이미지.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 명세서에는, (a) 하기 화학식 IV:

[화학식 IV]



[0016]

[0017] (여기서, R⁴, R⁵, R⁶, 및 R⁷은 각각 독립적으로 H, Br, Cl, F, 알킬, 알콕시, 또는 플루오로알킬임)의 구조로 나타내어지는 프탈산 무수물 또는 프탈산 무수물의 유도체로 말단-캡핑된 약 40 중량부 내지 약 92 중량부의 강성 폴리이미드; (b) 약 8 중량부 내지 약 60 중량부의 흑연; 및 (c) 약 0.5 중량부 내지 약 10.0 중량부의 탄소 필라멘트를 혼합물 형태로 포함하는 조성물이 개시된다.

[0018]

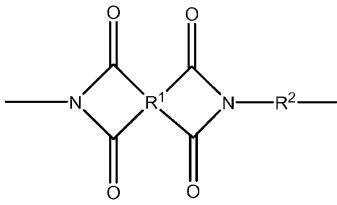
또한, 본 명세서에는, (a) 프탈산 무수물 또는 프탈산 무수물의 유도체로 말단-캡핑된 강성 방향족 폴리이미드, (b) 흑연, 및 (c) 약 70 내지 약 400 nm의 평균 직경, 약 5 내지 약 100 μm의 평균 길이 및/또는 약 50 이상의 종횡비(즉, 길이/직경)를 갖는 탄소 필라멘트를 포함하는 조성물이 개시된다.

[0019]

본 발명의 조성물 내의 성분 "(a)"로서 사용된 폴리이미드는 반복 단위들 사이의 연결 기(linking group)의 약 80% 이상, 바람직하게는 약 90% 이상, 그리고 더욱 바람직하게는 본질적으로 전부 (예를 들어, 약 98% 이상)가 이미드 기인 중합체이다. 본 발명에 사용된 방향족 폴리이미드는 그 중합체 사슬의 반복 단위의 약 60 내지 약 100 몰%, 바람직하게는 약 70 몰% 이상, 그리고 더욱 바람직하게는 약 80 몰% 이상이 하기 화학식 I로 나타내어지는 구조를 갖는 유기 중합체를 포함한다:

[0020]

[화학식 I]



[0021]

[0022]

(여기서, R^1 은 4가 방향족 라디칼이고, R^2 는 2가 방향족 라디칼이며, 이는 후술하는 바와 같음).

[0023]

본 발명에 사용된 폴리이미드는 강성, 바람직하게는 방향족 폴리이미드이다. 폴리이미드 중합체는 폴리이미드 반복 단위 내에 가요성 결합이 없거나 또는 소량(예를 들어, 10 몰% 미만, 5 몰% 미만, 1 몲% 미만 또는 0.5 몲% 미만)일 때 강성으로 간주된다. 가요성 결합은 주로 적은 수의 원자로 구성되며, 단순한 구조(예를 들어, 분지형 또는 환형보다는 직쇄)를 가지며, 따라서 결합 위치에서 상대적으로 쉽게 중합체 사슬이 굽혀지거나 비틀리게 하는 부분이다. 가요성 결합의 예에는 $-O-$, $-N(H)-C(O)-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-(CH_2)-$, 및 $-NH(CH_3)-$ 가 제한 없이 포함된다.

[0024]

본 발명에 사용하기에 적합한 폴리이미드 중합체는, 예를 들어, 단량체 방향족 다이아민 화합물(그 유도체를 포함함)을 단량체 방향족 테트라카르복실산 화합물(그 유도체를 포함함)과 반응시킴으로써 합성될 수 있으며, 따라서 테트라카르복실산 화합물은 테트라카르복실산 그 자체, 상응하는 2무수물, 또는 다이에스테르 이산 또는 다이에스테르 2산클로라이드와 같은 테트라카르복실산의 유도체일 수 있다. 방향족 다이아민 화합물과 방향족 테트라카르복실산 화합물의 반응은 상응하는 폴리아믹산("PAA"), 아믹 에스테르, 아믹산 에스테르, 또는 출발 재료의 선택에 따라 다른 반응 생성물을 생성한다. 방향족 다이아민은 전형적으로 테트라카르복실산에 우선하여 2무수물과 중합되며, 그러한 반응에서 용매에 더하여 종종 촉매가 사용된다. 질소-함유 염기, 페놀 또는 양쪽성 물질이 그러한 촉매로서 사용될 수 있다.

[0025]

폴리이미드의 전구체로서 폴리아믹산은 방향족 다이아민 화합물과 방향족 테트라카르복실산 화합물을, 피리딘, N-메틸피롤리돈, 다이메틸아세트아미드, 다이메틸포름아미드 또는 그 혼합물과 같은 일반적으로 고비점 용매인 유기 극성 용매 내에서 바람직하게는 실질적으로 동물량으로 중합시킴으로써 얻어질 수 있다. 용매 내의 모든 단량체의 양은, 단량체와 용매의 합한 중량을 기준으로, 약 5 내지 약 40 중량% 범위, 약 6 내지 약 35 중량% 범위, 또는 약 8 내지 약 30 중량% 범위일 수 있다. 반응을 위한 온도는 일반적으로 약 100°C 이하이며, 약 10°C 내지 80°C 범위일 수 있다. 중합 반응 시간은 일반적으로 약 0.2 내지 60시간의 범위이다.

[0026]

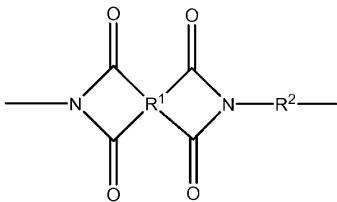
이어서, 폴리이미드를 생성하기 위한 이미드화, 즉 폴리아믹산에서의 폐환(ring closure)은 열처리(예를 들어, 미국 특허 제5,886,129호에 기재된 것과 같음), 화학적 탈수 또는 이들 둘 모두, 그리고 이에 이어지는 축합물(전형적으로, 물 또는 알코올)의 제거를 통해 이루어질 수 있다. 예를 들어, 폐환은 피리딘과 아세트산 무수물, 피콜린과 아세트산 무수물, 2,6-루티딘과 아세트산 무수물 등과 같은 환화제(cyclization agent)에 의해 이루어질 수 있다.

[0027]

그렇게 얻어진 폴리이미드의 다양한 실시 형태에서, 그 중합체 사슬의 반복 단위의 약 60 내지 100 몰%, 바람직하게는 약 70 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 약 80 몰% 이상은 하기 화학식 I의 구조로 나타내어지는 폴리이미드 구조를 갖는다:

[0028]

[화학식 I]



[0029]

[0030]

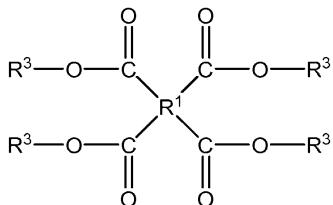
(여기서, R^1 은 테트라카르복실산 화합물로부터 유도되는 4가 방향족 라디칼이고; R^2 는 전형적으로 $H_2N-R^2-NH_2$ 로

나타내어질 수 있는 다이아민 화합물로부터 유도되는 2가 방향족 라디칼임).

[0031] 본 발명의 조성물을 위한 폴리이미드를 제조하기 위해 사용되는 다이아민 화합물은 구조 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ 로 나타내어 질 수 있는 방향족 다이아민 중 하나 이상일 수 있으며, 여기서 R^2 는 최대 16개의 탄소 원자를 함유하고, 선택적으로 방향족 고리 내에 하나 이상의 (그러나 전형적으로 단지 하나의) 헤테로원자를 함유하는 2가 방향족 라디칼이며, 헤테로원자는 예를 들어 $-\text{N}-$, $-\text{O}-$ 또는 $-\text{S}-$ 로부터 선택된다. R^2 가 바이페닐렌 기인 R^2 기가 또한 본 발명에 포함된다. 본 발명의 조성물을 위한 폴리이미드를 제조하기 위해 사용하기에 적합한 방향족 다이아민의 예에는 2,6-다이아미노페리딘, 3,5-다이아미노페리딘, 1,2-다이아미노벤젠, 1,3-다이아미노벤젠 (m -페닐렌다이아민 또는 "MPD"로도 알려짐), 1,4-다이아미노벤젠 (p-페닐렌다이아민 또는 "PPD"로도 알려짐), 2,6-다이아미노톨루엔, 2,4-다이아미노톨루엔, 나프탈렌다이아민, 및 벤지딘, 예를 들어 벤지딘 및 3,3'-다이메틸벤지딘이 제한 없이 포함된다. 이 방향족 다이아민은 단독으로 또는 조합하여 이용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 방향족 다이아민 화합물은 1,4-다이아미노벤젠 (p-페닐렌다이아민 또는 "PPD"로도 알려짐), 1,3-다이아미노벤젠 (m -페닐렌다이아민 또는 "MPD"로도 알려짐), 또는 그 혼합물이다.

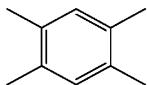
[0032] 본 발명의 조성물을 위한 폴리이미드를 제조하기 위해 사용하기에 적합한 방향족 테트라카르복실산 화합물에는 방향족 테트라카르복실산, 그 산 무수물, 그 염 및 그 에스테르가 제한 없이 포함될 수 있다. 방향족 테트라카르복실산 화합물은 하기 화학식 II의 구조로 나타내어질 수 있다:

[0033] [화학식 II]

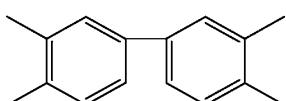


[0034]

[여기서, R^1 은 4가 방향족 기이며 각각의 R^3 은 독립적으로 수소 또는 저급 알킬(예를 들어, 노말 또는 분지형 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$, $\text{C}_1\sim\text{C}_8$, $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$) 기임]. 다양한 실시 형태에서, 알킬기는 C_1 내지 C_3 알킬기이다. 다양한 실시 형태에서, 4가 유기기 R^1 은 하기 화학식 중 하나로 나타내어지는 구조를 가질 수 있다:



[0036]



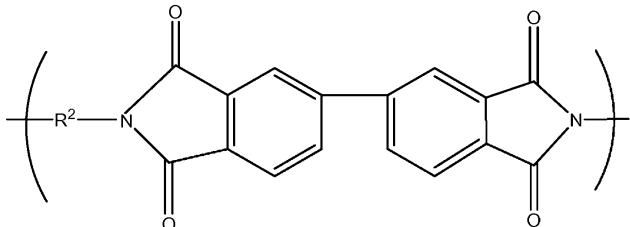
[0037]

[0038] 적합한 방향족 테트라카르복실산의 예에는 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산, 2,3,3',4'-바이페닐테트라카르복실산, 파이로멜리트산, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산, 및 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산이 제한 없이 포함된다. 방향족 테트라카르복실산은 단독으로 또는 조합하여 이용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 방향족 테트라카르복실산 화합물은 방향족 테트라카르복실산 2무수물이다. 예에는 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 2무수물 ("BPDA"), 파이로멜리트산 2무수물 ("PMDA"), 3,3,4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산, 및 그 혼합물이 제한 없이 포함된다.

[0039] 본 발명의 조성물의 일 실시 형태에서, 적합한 폴리이미드 중합체는 방향족 테트라카르복실산 화합물로서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 2무수물 ("BPDA")로부터 그리고 방향족 다이아민 화합물로서 p-페닐렌다이아민 ("PPD") 및 m-페닐렌다이아민 ("MPD")의 혼합물로부터 제조될 수 있다. 일 실시 형태에서, 방향족 다이아민 화합물은 60 몰% 초과 내지 약 85 몰%의 p-페닐렌다이아민 및 15 몰% 내지 40 몰% 미만의 m-페닐렌다이아민이다. 그러한 폴리이미드는 미국 특허 제5,886,129호 (이는 모든 목적을 위하여 본 명세서의 일부로서 전체적으로 참고로 포함됨)에 기재되어 있으며, 그러한 폴리이미드의 반복 단위는 또한 하기 화학식 III의 구조로 나

타내어질 수 있다:

[0040] [화학식 III]



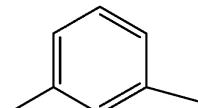
[0041]

[0042] (여기서, R² 기의 60 몰% 초과 내지 약 85 몰%는 p-페닐렌 라디칼;



[0043]

[0044] 이고, 15 몰% 내지 40 몰% 미만은 m-페닐렌 라디칼:



[0045]

[0046] 임). 대안적 실시 형태에서, 적합한 폴리이미드 중합체는 테트라카르복실산 화합물의 2무수물 유도체로서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 2무수물 ("BPDA")과, 다이아민 화합물로서 70 몰%의 p-페닐렌다이아민 및 30 몰%의 m-페닐렌다이아민으로부터 제조될 수 있다.

[0047]

본 발명에 사용된 폴리이미드는 바람직하게는 불용융성(infusible) 중합체인데, 이는 그것이 분해되는 온도 미만에서 용융되지 않는 (즉, 액화되거나 유동하지 않는) 중합체이다. 전형적으로, 불용융성 폴리이미드의 조성 물로부터 제조된 부품은 열과 압력 하에서 형성되며, 대략 분말형 금속이 부품으로 형성된다 (예를 들어, 미국 특히 제4,360,626호에 기재되며, 이 특허는 모든 목적을 위하여 본 명세서의 일부로서 참고로 포함됨).

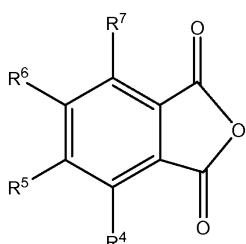
[0048]

본 발명에 사용된 폴리이미드는 바람직하게는 열적 산화에 대해 고도의 안정성을 가진다. 따라서, 승온에서 이 중합체는 전형적으로 공기와 같은 산화제와의 반응을 통한 연소는 거치지 않지만, 대신 열분해 반응에서 기화될 것이다.

[0049]

본 발명에 사용된 강성 방향족 폴리이미드는 하기 화학식 IV의 구조로 나타내어지는 프탈산 무수물 또는 프탈산 무수물의 유도체로 말단-캡핑된다:

[0050] [화학식 IV]



[0051]

[0052] (여기서, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 H, Br, Cl, F, 알킬, 알콕시, 또는 플루오로알킬임). 일 실시 형태에서, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 H이다 (프탈산 무수물). 다른 실시 형태에서, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 Br이다 (테트라브로모프탈산 무수물).

[0053]

말단-캡핑 반응은 임의의 편리한 방법에 의해 수행되는데, 예를 들어 말단-캡핑제 [즉, 화학식 IV의 구조로 나타내어지는 프탈산 무수물 또는 프탈산 무수물의 유도체]를 약 0.005 이상, 약 0.0065 이상, 약 0.008 이상 및

약 0.03 이하, 약 0.025 이하 또는 약 0.02 이하의 말단-캡핑제 대 방향족 테트라카르복실산 화합물의 몰비로 첨가함으로써 수행된다.

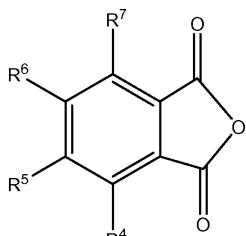
[0054] 말단-캡핑제 (즉, 프탈산 무수물 또는 프탈산 무수물의 유도체)는 폴리이미드의 제조의 다양한 스테이지들 중 임의의 스테이지에서 첨가될 수 있다. 예를 들어, 스리니바스(Srinivas) 등은 문헌[Macromolecules, 30 (1997), 1012-1022]에서 BPDA 및 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠으로부터 폴리이미드의 제조시 말단-캡핑제를 다이아민의 용액에 첨가하고, 이어서 2무수물을 첨가하고 25°C에서 24시간 동안 반응이 진행되게 하고, 그럼으로써 말단-캡핑된 폴리아믹산 - 이는 이후에 이미드화됨 - 을 생성하는 것을 보고하였다. 대안적으로, 그리고 하기 실시예 1에 대체로 설명되는 바와 같이, 말단-캡핑제 및 방향족 테트라카르복실산 화합물 (예를 들어, 2무수물)은 가열된 다이아민 용액 (예를 들어, 약 70°C)에 함께 첨가되고 약 2시간 동안 반응되게 하고, 그럼으로써 말단-캡핑된 폴리아믹산을 생성할 수 있으며, 이 말단-캡핑된 폴리아믹산은 이후에 이미드화된다.

[0055] 폴리이미드 그 자체의 말단-캡핑은 또한 보고되어 있는데, 예를 들어 일본 특허 제2004-123,857A호에서 이미드화가 완료된 후에 폴리이미드에 4-클로로프탈산 무수물이 첨가되었다. 본 발명의 폴리이미드를 캡핑하거나 또는 본 발명의 폴리이미드의 중합체 성장을 정지시키기 위한 말단-캡핑제의 사용은 말단-캡핑된 폴리이미드를 생성한다. 이에 상응하여, 말단-캡핑제가 혼입되지 않은 폴리이미드는 비캡핑된 폴리이미드이다.

[0056] 본 발명의 말단-캡핑된 폴리이미드는 바람직하게는 중합도 ("DP")가 약 60 이상, 또는 일부 실시 형태에서 약 80 이상, 또는 일부 실시 형태에서 약 60 내지 약 150의 범위, 또는 일부 실시 형태에서 약 80 내지 약 120의 범위일 것이다. DP는 폴리아믹산이 가공 불가능한 수준으로 폴리아믹산의 점도를 상승시킬 만큼 높아서는 안 된다. 중합도는 캐로더스 방정식(Carothers Equation)에 따라 계산되는데, 이 캐로더스 방정식은 문헌 [Carothers, Wallace (1936) "Polymers and Polyfunctionality", Transaction of the Faraday Society 32: 39-49]; 문헌[Cowie, J.M.G., "Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials (2nd edition, Blackie 1991) p. 29]; 및 문헌[Allcock, Lampe and Mark, "Contemporary Polymer Chemistry" (3rd ed., Pearson 2003) p. 324]과 같은 출처(source)에 논의되어 있다.

[0057] 내마모성 폴리이미드의 일 제조 방법은 (a) 방향족 테트라카르복실산 화합물, 방향족 다이아민 화합물 및 하기 화학식 IV:

[0058] [화학식 IV]



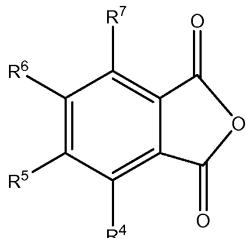
[0059]

[0060] (여기서, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 H, Br, Cl, F, 알킬, 알콕시, 또는 플루오로알킬로부터 선택됨)의 구조로 나타내어지는 프탈산 무수물 또는 그 유도체를 용매 중에서 접촉시켜 폴리아믹산을 생성하는 단계; 및 (b) 폴리아믹산을 이미드화하는 단계를 포함한다. 이러한 방법에서, 흑연은 또한 단계 (b)의 이미드화 전에 폴리아믹산과 혼합될 수 있다.

[0061] 내마모성 폴리이미드의 다른 제조 방법은 (a) 중합도 ("DP")가 약 50 미만인 강성 방향족 폴리이미드를 하기 화학식 IV:

[0062]

[화학식 IV]



[0063]

[0064]

(여기서, R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 H, Br, Cl, F, 알킬, 알콕시 또는 플루오로알킬임)의 구조로 나타내어지는 프탈산 무수물 또는 프탈산 무수물의 유도체로 말단-캡핑하여 말단-캡핑된 폴리이미드를 형성하는 단계; 및 (b) 말단-캡핑된 폴리이미드와 DP가 약 60 초파인 비캡핑된 강성 방향족 폴리이미드를 중량 기준으로 약 1부의 말단-캡핑된 폴리이미드 대 약 3 내지 약 10부의 비캡핑된 폴리이미드의 비로 혼합하는 단계를 포함한다. 이러한 방법에서, 비캡핑된 폴리이미드에 대한 말단-캡핑된 폴리이미드의 비는 추가로 약 1/10 이상, 또는 약 1/6 이상 또는 약 1/5 이상, 및 약 1/3 미만, 또는 약 1/5 미만, 또는 약 1/6 미만일 수 있다.

[0065]

이어서, 내마모성 폴리이미드는 예를 들어 앞서 언급된 미국 특허 제4,360,626호에 기재된 바와 같이 열 및 압력을 가함으로써 부품으로 제작될 수 있다.

[0066]

흑연은 본 발명의 조성물의 성분 "(b)"로서 사용된다. 흑연은 전형적으로 폴리이미드 조성물에 첨가되어 마모 및 마찰 특성을 개선하고 열팽창계수(CTE)를 조절한다. 따라서, 그러한 목적을 위하여 폴리이미드 조성물에 사용되는 흑연의 양은 때때로 유리하게는 결합 부품의 CTE에 매칭되도록 선택된다.

[0067]

흑연은 미세 분말과 같은 다양한 형태로 구매가능하며, 그리고 흑연은 매우 다양한 평균 입자 크기를 가질 수 있지만, 평균 입자 크기는 종종 약 5 내지 약 75 마이크로미터 범위이다. 일 실시 형태에서, 평균 입자 크기는 약 5 내지 약 25 마이크로미터 범위이다. 다른 실시 형태에서, 본 발명에 사용된 흑연은 약 0.15 중량% 미만의 반응성 불순물, 예를 들어 황화제2철, 황화바륨, 황화칼슘, 황화구리, 산화바륨, 산화칼슘, 및 산화구리로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 함유한다.

[0068]

본 발명에 사용하기에 적합한 흑연은 자연 발생 흑연 또는 합성 흑연일 수 있다. 천연 흑연은 일반적으로 넓은 범위의 불순물 농도를 갖는 한편, 저농도의 반응성 불순물을 갖는 합성적으로 생성된 흑연이 구매가능하다. 허용할 수 없을 만큼 고농도의 불순물을 함유하는 흑연은, 예를 들어, 광산(mineral acid)을 이용한 화학적 처리를 비롯한 다양한 임의의 공지된 처리에 의해 정제될 수 있다. 예를 들어, 승온 또는 환류 온도에서 황산, 질산 또는 염산을 이용한 순수하지 않은 흑연의 처리는 원하는 수준으로 불순물을 감소시키기 위해 사용될 수 있다.

[0069]

본 발명의 조성물에 성분 "(c)"로서 사용되는 탄소 필라멘트는 직경에 비하여 상대적으로 길이가 긴 신장된 탄소 구조물이며, 따라서 필라멘트는 종횡비(길이를 직경으로 나눈 값)가 약 10 초파이거나, 약 10^2 초파이거나, 약 10^4 초파이거나, 약 10^6 초파이고, 약 10^9 미만이거나, 약 10^7 미만이거나, 약 10^5 미만이거나, 약 10^3 미만일 수 있다.

[0070]

종횡비에서 언급되는 직경은 필라멘트의 외경인데, 그 이유는 필라멘트가 소정 실시 형태에서 관형 형상일 수 있어서 필라멘트의 내부에서의 구멍, 예를 들어 환형 개구(annular opening)의 크기를 설명하는 내경을 또한 가질 수 있기 때문이다. 이 구멍에는 탄소가 없을 수 있고/있거나 이 구멍은 비어 있거나 소기가능(evacuable)할 수 있거나, 또는 이 구멍은 그 안에 탄소 가교(carbon bridge)를 포함할 수 있다. 중공 구멍은 필라멘트의 길이의 적어도 일부를 따라 연장될 수 있거나, 또는 본질적으로 필라멘트의 전체 길이를 따라 연장될 수 있다. 그러나, 다른 실시 형태에서, 필라멘트는 어느 정도 상당한 범위로 구멍 또는 내부 환형 개구를 갖지 않는다.

[0071]

대부분의 탄소 필라멘트가 형상이 상대적으로 규칙적이고 직경이 거의 일정하지만, 그럼에도 불구하고 내경이든 외경이든 필라멘트에 대해 언급된 직경 값은 필라멘트의 선택된 길이에 대해 측정된 평균 직경 값이다. 본 발명에 사용된 탄소 필라멘트의 외경은 약 1 nm 초파, 또는 약 5 nm 초파, 또는 약 10 nm 초파, 또는 약 100 nm 초파일 수 있으며, 약 500 nm 미만, 또는 약 250 nm 미만, 또는 약 100 nm 미만, 또는 약 10 nm 미만일 수 있다. 구멍을 갖는 이들 탄소 필라멘트의 경우, 본 발명에 사용된 필라멘트의 내경은 약 1 nm 초파, 또는 약 5

nm 초과, 또는 약 10 nm 초과, 또는 약 50 nm 초과일 수 있으며, 약 300 nm 미만, 또는 약 100 nm 미만, 또는 약 50 nm 미만, 또는 약 25 nm 미만일 수 있다.

[0072] 탄소 필라멘트의 단면은 원통형, 또는 본질적으로 원통형인 형상 또는 다면체인 형상을 형성할 수 있다. 외경이 더 작은 크기 범위, 예를 들어 약 1 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 10 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 5 nm인 필라멘트는 거의 정확히 원통형인 형상을 가지며, 따라서 거의 정확히 원형인 단면을 갖는다. 탄소 필라멘트는 연속 또는 불연속일 수 있다.

[0073] 본 발명에 사용하기에 적합한 탄소 필라멘트는 탄소 표적(carbon target)의 레이저 어블레이션(laser ablation) 또는 증착과 같은 다양한 공정에 의해 제조될 수 있다. 기상 성장 필라멘트는 전이 금속 촉매의 존재 하에서 유기 화합물, 특히 탄화수소 가스, 예를 들어 벤젠, 틀루엔, 또는 자일렌의 열분해에 의해 제조될 수 있다. 필라멘트는 촉매 원소 둘레에 하나 이상의 그래핀 층 - 이들 층은 기하학적 형상 및 서로에 대한 배향이 다양하게 상이할 수 있음 - 이 형성됨으로써 얻어진다. 적합한 촉매에는 니켈 및 철이 포함된다. 하나 초파의 그래핀 층이 존재할 때, 그 층들은 흔히 규칙적으로 반복되는 패턴으로 배열된다.

[0074] 본 발명에 사용된 탄소 필라멘트에서, 혹연 탄소 원자는 응집, 결정, 층, 동심 층, 상이하게 배향된 층, 수상(tree-like) 구조, 또는 중공 구조 중 하나 또는 그 조합을 포함하는 다양한 배열을 가질 수 있다. 축방향 배열로서 알려진 것의 그래핀 시트는 필라멘트의 축에 대해 평행하게 또는 본질적으로 평행하게 놓일 수 있으며, 단면에서 바라볼 때 원형 또는 본질적으로 원형인 것으로 여겨질 것이다. 이러한 유형의 배열이 도 4 및 도 5에 도시되어 있다. 그러나, 다른 실시 형태에서, 그래핀 시트는 축에 대해 일정 각도로 놓여서, "각진" 것으로 여겨지는 배열으로 필라멘트의 축으로부터 나팔모양으로 벌어질 수 있다. 이러한 배열의 그래핀 시트는 적층된 컵 또는 뒤집어진 전등갓을 형성하는 것으로 여겨지며, 이는 도 1 내지 도 3에 도시되어 있다.

[0075] 본 발명에 사용하기에 적합한 탄소 필라멘트에는 때때로 탄소 원섬유(fibril), 미세 탄소 섬유(fiber) 또는 탄소 나노섬유(nanofiber)로 불리는 구조물들이 포함되는데, 이들 중 어느 하나는 실제로 개별 필라멘트들의 다발(bundle)일 수 있다. 그러한 것과 같은 탄소 구조물은 전형적으로 외경이 약 50 nm 내지 약 300 nm 범위이거나 또는 약 100 nm 내지 약 250 nm 범위이다. 본 발명에 사용하기에 적합한 탄소 필라멘트에는 또한 때때로 탄소 나노튜브로 불리는 구조물이 포함되는데, 이는 단일벽 나노튜브 또는 다중벽 나노튜브일 수 있다. 단일벽 탄소 나노튜브는 전형적으로 외경이 약 1 nm 내지 약 5 nm 범위이고; 다중벽 탄소 나노튜브는 벽의 개수에 따라 전형적으로 외경이 약 2 nm 내지 약 100 nm 또는 약 5 nm 내지 약 10 nm 범위이다.

[0076] 일 실시 형태에서, 본 발명에 사용된 탄소 필라멘트는 약 70 내지 약 400 nm의 평균 직경, 약 5 내지 약 100 μm의 평균 길이 및/또는 약 50 이상의 종횡비(길이/직경)를 가질 수 있다.

[0077] 상이한 종류의 탄소 필라멘트들의 혼합물이 또한 본 발명에 사용하기에 적합한데, 여기서 상기 혼합물의 다양한 성분들은 직경, 종횡비, 형상, 그래핀 시트의 층화(layering) 정도, 그래핀 시트의 배열, "롤업된"(rolled-up) 그래핀 시트로부터 형성된튜브 상의 폐쇄 단부의 존부, 및 결합 및 오염물의 존부에 관해 상이할 수 있다. 전형적인 결합은 그래핀 에지 - 이는 시트로부터 형성된 구조로부터 돌출된 그래핀 시트 내의 6각형 고리의 에지인데, 이 고리가 상기 에지를 따라 인접 고리에 결합되지 않기 때문임 - 와; 그래핀 시트 내의 바람직한 6각형 고리보다는 5각형 또는 7각형 탄소 고리의 존재이다. 결합 부위는 그 위치의 필라멘트가 더 열산화되기 쉽기 때문에 요구되지 않는다. 전형적인 오염물은 제작 작업으로부터의 촉매 잔류물(예컨대, 철 입자), 제조 작업으로부터 얻어진 외래의 원하지 않는 생성물(예컨대, 무정형 탄소), 또는 오염물(예컨대, "용해된" 철)이다.

[0078] 바람직한 실시 형태에서, 본 발명에 사용된 탄소 필라멘트는 단지 미량(약 10 pph (parts per hundred) 미만, 약 5 pph 미만, 약 1 pph 미만, 약 0.5 pph 미만, 또는 약 0.1 pph 미만)의 다른 원소, 예를 들어 붕소, 규소, 철 또는 수소를 가질 것이다. 바람직하게는, 본 발명에 사용된 필라멘트와 그들을 포함하는 조성물은 0.5 중량% 미만의 반응성 불순물, 예를 들어 황화제2철, 황화바륨, 황화칼슘, 황화구리, 산화바륨, 산화칼슘, 또는 산화구리, 또는 바륨, 구리, 칼슘 원소들의 화합물, 또는 철, 바륨, 구리 또는 칼슘 원소들의 화합물을 가질 것이다.

[0079] 철의 경우에, 탄소 섬유에 존재하는 상기 원소가 약 0.02 중량% 미만인 것이 바람직하다. 그러나, 철이 임의의 수준으로 존재할 때, 철은 탄소에 의해 캡슐화되거나 또는 철 입자 둘레에 있는 탄소 층으로 인해 보호되는 것이 바람직하다. 그러한 경우에, 필라멘트에 존재하는 철은 쉽게 산화되지 않는다. 예를 들어, 본 명세서에 기재된 탄소 필라멘트 혼합물 CF-A 또는 CF-B는 혼합물 내의 철 불순물이 탄소 필라멘트 혼합물 CF-CN 또는 CF-CP에 대한 경우보다 덜 광범위하고 덜 반응성인 한에는 바람직하다. 불순물 함량은 탄소 필라멘트의 샘플의 투과

전자 현미경("TEM")의 시각적 검사에 의해 그리고 평가된 샘플의 크기에 대한 관찰된 불순물의 계수(number count) 측면으로의 불순물 함량의 계산에 의해 결정될 수 있다.

[0080] 결함 밀도 (즉, 결함 함량)는 또한 탄소 필라멘트의 샘플의 TEM의 시각적 검사에 의해 그리고 평가된 샘플의 크기에 대한 관찰된 결함 부위의 계수 측면으로의 결함 밀도의 계산에 의해 결정될 수 있다. 필요하다면, 전체 결함 밀도의 계산시 상이한 종류의 결함에는 상이한 가중치(weighting)가 주어질 수 있다. 예를 들어, 에지 부위는 5각형 부위의 2배만큼 바람직하지 않은 것으로 그리고 7각형 부위의 3배만큼 바람직하지 않은 것으로 가중 될 수 있을 것이다. 내부 부위와 비교하여 필라멘트의 표면 상에 위치된 결함 부위 또는 각진 (컵-인-컵(cup-in-cup) 또는 전등갓) 그래핀 시트와 비교하여 축방향 그래핀 시트 상에 위치된 결함 부위에는 상이한 가중치가 주어질 수 있다. 결함 밀도는 약 50 내지 약 100 나노미터의 필라멘트 길이에 1개의 결함, 바람직하게는 약 100 내지 약 200 나노미터의 필라멘트 길이에 1개의 결함, 그리고 더욱 바람직하게는 약 250 내지 약 1000 나노미터의 필라멘트 길이에 1개의 결함이 있는 그런 범위일 수 있다.

[0081] 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 다양한 탄소 필라멘트에는 하기가 포함된다:

[0082] (i) 기상 성장 미세 탄소 섬유 - 이는 내부에 섬유를 따라 중공 공간을 포함하고, 다층 구조를 가지며, 외경이 2 내지 500 nm이고, 종횡비가 10 내지 15,000임 (이는 모든 목적을 위하여 본 명세서의 일부로서 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,730,398호에 추가로 기재되어 있음);

[0083] (ii) 단리된 흑연 다면체 결정 - 이는 복수의 층으로 배열된 흑연 시트를 포함하여, 장축과 직경을 가지며 실질적으로 장축의 길이를 따르는 7개 이상의 외부 면(external facet)을 갖는 신장된 구조를 형성하며, 여기서 직경은 5 nm 내지 1000 nm이고, 외부 소면은 실질적으로 동일한 크기이고, 상기 결정은 고리, 원추, 이중 선단 피라미드(double tipped pyramid), 나노로드(nanorod) 및 위스커(wisker)의 형태일 수 있음 (이는 모든 목적을 위하여 본 명세서의 일부로서 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,740,403호에 추가로 기재되어 있음);

[0084] (iii) 미세 탄소 섬유 - 이 섬유의 각각의 섬유 필라멘트의 본체(main body)는 외경이 약 1 내지 약 500 nm이고 종횡비가 약 10 내지 약 15,000이며, 그 중심축을 따라 연장되는 중공 공간 및 복수의 탄소 층으로 이루어진 다층 시스(sheath) 구조 (이들 층은 동심 고리를 형성함)를 포함하며, 여기서 상기 섬유 필라멘트는 외측으로 돌출하는 탄소 층으로 형성되거나 국소적으로 증가된 수의 탄소 층으로 형성되는 결절부(nodular portion)를 가짐 - 와; 유사한 미세 탄소 섬유 - 여기서, 섬유 필라멘트는 반복적으로 확대된 돌출부를 갖고 필라멘트 직경은 필라멘트의 길이를 따라 변하며, 이때 외측으로 확대된 부분이 존재하지 않는 위치에서 측정된 섬유의 섬유 필라멘트의 직경 (d)에 대한 외측으로 확대된 부분에서 측정된 섬유의 섬유 필라멘트의 직경 (d'')의 비, 즉 d''/d 는 약 1.05 내지 약 3임 (이들 둘 모두는 모든 목적을 위하여 본 명세서의 일부로서 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,844,061호에 추가로 기재되어 있음);

[0085] (iv) 기상-성장 공정을 통해 생성되는 미세 탄소 섬유 혼합물 - 이는 미세 탄소 섬유를 포함하며, 섬유의 각각의 섬유 필라멘트는 외경이 1 내지 500 nm이고 종횡비가 10 내지 15,000이며, 중심축을 따라 연장되는 중공 공간 및 복수의 탄소 층으로 이루어진 다층 시스 구조를 포함함 (이는 모든 목적을 위하여 본 명세서의 일부로서 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제6,974,627호에 추가로 기재되어 있음);

[0086] (v) VGCF(등록상표) 탄소 필라멘트 (쇼와 덴코 가부시키 가이샤 (Showa Denko K.K.)의 제품, 평균 섬유 직경: 150 nm, 평균 섬유 길이: 9 μm, 종횡비: 60, BET 비표면적: 13 m²/g, d₀₀₂ = 0.339 nm, 및 Id/Ig = 0.2); 및 VGCF-S (평균 섬유 직경: 100 nm, 평균 섬유 길이: 13 μm, 종횡비: 130, BET 비표면적: 20 m²/g, d₀₀₂ = 0.340 nm, 및 Id/Ig = 0.14) (이는 모든 목적을 위하여 본 명세서의 일부로서 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제7,569,161호에 추가로 기재되어 있음);

[0087] (vi) 2개 이상의 인접한 동심 그래핀 튜브를 가질 수 있거나 또는 스크롤된 또는 롤업된 타입의 구조를 가질 수 있는 다중벽 축방향 탄소 필라멘트 - 여기서, 탄소 나노튜브는 하나 이상의 흑연 층을 포함하며, 이들 흑연 층은 한 층이 다른 층의 상부에 배열된 2개 이상의 그래핀 층으로 구성되고, 이들 흑연 층은 롤업된 구조를 형성 하며, 탄소 나노튜브는 단면 형태에서 이들 흑연 층의 나선형 배열을 나타내며, 탄소 나노튜브는 3 내지 100 nm의 평균 직경을 나타냄 (이는 모든 목적을 위하여 본 명세서의 일부로서 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2009/0124705호에 추가로 기재되어 있음); 및

[0088] (vii) 하나의 다중벽 탄소 나노튜브 내에 공존하는 스크롤 및 포개진(nested) 튜브 - 여기서, 스크롤된 구조에 서, 이들 층은 길이 축 A에 대해 본질적으로 평행하게 배향되고, 상기 축과의 각도를 전형적으로 0도, 또는 20

도 미만, 10도 미만 또는 5도 미만 중 적어도 하나로 이루거나; 또는 A 축에 대해 평행한 튜브 또는 스크롤의 길이 치수는 A축에 대해 수직한 외경보다 5배, 10배, 20배, 40배, 80배, 160배 또는 300배 더 긴 길이 중 적어도 하나임 (이는 문헌[S. Iijima, Nature, 354 (1991) 56-58]; 및 문헌["Scrolls and nested tubes in multiwall carbon nanotubes" by J. Gerard Lavina, Shekhar Subramoney, Rodney S. Ruoff, Savas Berber, and David Tomčínek in Carbon 40 (2002) 1123-1130]에 추가로 기재되어 있음).

[0089] 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 다른 탄소 필라멘트에는 본 명세서의 다양한 도면에 도시된 것들이 포함되며, 이들 도면은 하기와 같이 추가로 설명될 수 있다:

[0090] 도 1: 전등갓 그래핀 구조물(10), 및 길이 A에 걸쳐 그러한 많은 층들의 적층체. 전등갓 그래핀 구조물(10)은 또한 바닥없는 컵(bottomless cup)이라 할 수 있다. 도 1a에서, 길이 A에 대해 수직한 전등갓 그래핀 구조물(10)의 표면의 각도는 탄소 필라멘트 내의 그래핀 층의 배향의 태양(aspect)을 보여준다.

[0091] 도 2: 부분 절결된 8개의 전등갓 그래핀 구조물의 적층체(14). 전등갓 그래핀 구조물(20)의 절결부는 적층체의 길이 벡터 A에 대해 약 45도의 각도를 보여준다.

[0092] 도 3: 적층된 전등갓 그래핀 구조물의 내측 부분(30)과 탄소질 재료, 예를 들어 무정형 탄소의 외측 부분(12)을 갖는 필라멘트(1)의 일부.

[0093] 도 4: 3개의 동심 그래핀 튜브를 갖는 다중벽 축방향 탄소 필라멘트의 일부. 다중벽 축방향 탄소 필라멘트는 축 A의 길이에 대해 본질적으로 평행하게 배향되는 2개 이상의 인접한 동심 그래핀 튜브(또는 스크롤)를 가지며, 여기서 "본질적으로 평행한"은 축과 이룬 각도가 전형적으로 0도, 또는 20도 미만, 10도 미만, 또는 5도 미만 중 적어도 하나이다. 평행한 배향이 또한 존재할 수 있는데, 여기서 A 축에 대해 평행한 튜브 또는 스크롤의 길이 치수는 A축에 대해 수직한 외경보다 5배, 10배, 20배, 40배, 80배, 160배 또는 300배 더 긴 길이 중 적어도 하나이다.

[0094] 도 5: 2개 초과 및 5개 미만의 층을 갖는 것으로서 기술되는, 단일 나선형 그래핀 시트로 형성된 다중벽 축방향 탄소 필라멘트의 길이방향 절결도.

[0095] 도 6: 철(Fe) 촉매 (a) 또는 (b)는 짧은 다중벽 축방향 탄소 필라멘트 (c), 또는 일 단부가 그래핀에 의해 그리고 일 단부는 촉매 (d)에 의해 캡핑된 단일벽 캡핑된 탄소 필라멘트 (e), 또는 축방향 다중벽을 갖고 수직한 (90도의) 단일벽 그래핀을 갖는 다중벽 탄소 필라멘트 (f), (g) - 이는 "대나무형" 다중벽 탄소 필라멘트라고 통상 불림 - 를 생성한다.

[0096] 도 7: 나노스트럭처드 앤드 아모퍼스 머티리얼스 임크.(Nanostructured & Amorphous Materials Inc.; 나노아모르(NanoAmor), 미국 텍사스주 휴스턴 소재)로부터 입수한 혼합물 CF-CN. 이 샘플의 철 함량은 제조업체가 측정했을 때 약 73 ppm이었다. 샘플 CF-CN 내의 필라멘트는 직경이 약 80 nm에서 200 nm이고 길이가 10 nm에서 40 마이크로미터인 흑연화된 탄소 나노섬유였다. 섬유의 대부분에 걸쳐 구멍이 존재하며, 이는 섬유의 다층 그래핀 부분에 대해 필라멘트 외경의 약 50%인 내경을 제공한다. 필라멘트의 다수는 대나무형 구조를 갖지만, 매우 소수는 다층 전등갓 적층부를 갖는다.

[0097] 도 10a 및 도 10b: 쇼와 텐코 가부시키 가이샤 (일본 도쿄 소재)로부터 입수한, 다중벽 축방향 탄소 필라멘트인 혼합물 CF-A. 샘플 밀도는 약 2.1 g/cm³이다. 이 샘플은 표면적이 약 13 m²/g인 것으로 보고되었다. 철 함량은 유도 결합 플라즈마 분석(inductively coupled plasma analysis)에 의해 약 13 ppm인 것으로 확인되었다. 후술되는 등온 에이징(isothermal aging) 시험은 이 샘플에 대해 0.882%의 중량 손실을 보여주었다. CF-A의 필라멘트는 전형적으로 직경이 약 150 nm - 이때, 약 10% 미만은 직경이 170 nm 초파이며, 거의 전부는 350 nm 미만임 - 인 다중벽 탄소 나노튜브가 대부분 (50% 초파)이었다. 평균 필라멘트 길이는 약 10 nm에서 20 마이크로미터였다. 각각의 섬유는 약 10 nm의 관찰 가능한 좁은 중공 구멍을 갖거나 관찰 가능한 구멍을 갖지 않았으며, 존재한다면 그 구멍은 외관상으로는 섬유의 하나의 좁은 단부를 통해 연장되었지만 섬유의 양 단부 모두를 통해 연장되지는 않았다 (일 단부는 캡핑된 것으로 그리고 타 단부는 비캡핑된 것으로 나타났다). 섬유는 비분지형이었다. 이 샘플은 종횡비가 약 1이고 길이가 약 100 nm에서 300 nm인 다면체 탄소 입자를 함유하였다. 필라멘트의 약 10% 미만은 전등갓 그래핀 또는 대나무형 그래핀이었다.

[0098] 도 14a 및 도 14b: 파이로그라프 프로덕츠 임크(Pyrograf Products Inc; 미국 오하이오주 세다빌 소재)로부터 입수한 혼합물 CF-CP. 이 샘플의 철 함량은 제조업체가 측정했을 때 약 168 ppm이었다. 후술되는 등온 에이징 시험은 이 샘플에 대해 2.082%의 중량 손실을 보여주었다. 이 필라멘트는 직경이 100 nm에서 200 nm (약 150 nm)이고 길이가 30 nm에서 100 마이크로미터이고 표면적이 15 nm에서 25 m²/g인 흑연화된 탄소 나노섬유가 대부분 (약

50% 초과)이었다. 대부분의 필라멘트는 명백한 적층된 전등갓 형태(morphology)를 가졌는데, 이 형태는 흔히 다중 축방향 외부 시스 내에 있었다.

[0099] 이를 탄소 필라멘트의 일부는 구매가능한데, 예를 들어 쇼와 덴코, 가부시키 가이샤 (일본 도쿄 소재)로부터의 VGCF(등록상표), VGCF(등록상표)-H, VGCF(등록상표)-S, 및 VGCF(등록상표)-X 기상 성장 탄소 필라멘트; 및 파이로그라프 프로덕츠, 인크. (미국 오하이오주 세다빌 소재)로부터의 파이로그라프(등록상표) III 탄소 나노섬유이다.

[0100] 본 발명의 조성물 및 물품에 사용될 때, 흑연, 즉 성분 (b) 및 탄소 필라멘트, 즉 성분 (c)은 전술한 바와 같이 PAA 중합체 용액 (또는 다른 유형의 단량체의 경우 다른 용액)의 전달 전에 가열된 용매 내로 종종 혼입되어, 생성되는 폴리이미드가 성분 (b) 및 성분 (c)의 존재 하에서 침전되어 조성물 내로 혼입되게 된다.

[0101] 본 발명의 조성물에서, 다양한 성분의 함량에는 하기 양으로부터 형성될 수 있는 모든 가능한 범위가 포함된다:

[0102] 성분 (a), 즉 프탈산 무수물 또는 프탈산 무수물의 유도체로 말단-캡핑된 강성 방향족 폴리이미드는 약 40 중량부 이상, 또는 약 42 중량부 이상, 또는 약 44 중량부 이상, 또는 약 46 중량부 이상의 양으로, 그리고 약 92 중량부 이하, 또는 약 85 중량부 이하, 또는 약 70 중량부 이하, 또는 약 55 중량부 이하, 또는 약 50 중량부 이하의 양으로 존재할 수 있으며;

[0103] 성분 (b), 즉 흑연은 약 8 중량부 이상, 또는 약 15 중량부 이상, 또는 약 30 중량부 이상, 또는 약 45 중량부 이상, 또는 약 50 중량부 이상, 또는 약 52 중량부 이상의 양으로, 그리고 약 60 중량부 이하, 또는 약 58 중량부 이하, 또는 약 56 중량부 이하, 또는 약 54 중량부 이하의 양으로 존재할 수 있으며;

[0104] 성분 (c), 즉 탄소 필라멘트는 약 0.5 중량부 이상, 또는 약 1.0 중량부 이상, 또는 약 2.0 중량부 이상, 또는 약 3.0 중량부 이상, 또는 약 4.0 중량부 이상, 또는 약 5.0 중량부 이상의 양으로, 그리고 약 10.0 중량부 이하, 또는 약 9.0 중량부 이하, 또는 약 8.0 중량부 이하, 또는 약 7.0 중량부 이하, 또는 약 6.0 중량부 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0105] 본 발명의 조성물에서, 전술한 범위로부터 취해진, 임의의 특정 제형으로 함께 배합된 3가지 성분의 각 중량부의 양은 총합이 100 중량부가 될 수 있지만 그럴 필요는 없다.

[0106] 본 발명의 조성물은, 전술한 바와 같이, 조성물의 임의의 한 성분에 대해 다양한 최대치와 최소치의 임의의 조합 및 다른 2가지 성분 중 하나 또는 둘 모두에 대한 최대치와 최소치의 임의의 그러한 조합에 의해 조성 함량이 표현될 수 있는 모든 제형을 포함한다.

[0107] 하나 이상의 첨가제가 본 발명의 조성물의 선택적인 성분 "(d)"로서 사용될 수 있다. 사용될 경우, 첨가제 (들)는 4-성분 [(a)+(b)+(c)+(d)] 조성물 내의 모든 4가지 성분의 총 중량을 기준으로 약 5 내지 약 70 wt% 범위의 양으로 사용될 수 있으며, 3-성분 [(a)+(b)+(c)] 조성물 내의 3가지 성분의 총 중량은 4-성분 [(a)+(b)+(c)+(d)] 조성물 내의 모든 4가지 성분의 총 중량을 기준으로 약 30 내지 약 95 wt% 범위이다.

[0108] 본 발명의 조성물에 선택적으로 사용하기에 적합한 첨가제에는 하기 중 하나 이상이 제한 없이 포함될 수 있다: 안료; 산화방지제; 낮아진 열팽창 계수를 부여하기 위한 물질, 예를 들어 탄소 섬유; 고강도 특성을 부여하기 위한 물질, 예를 들어 유리 섬유, 세라믹 섬유, 봉소 섬유, 유리 비드, 위스커, 흑연 위스커 또는 다이아몬드 분말; 방열 또는 내열 특성을 부여하기 위한 물질, 예를 들어 아라미드 섬유, 금속 섬유, 세라믹 섬유, 위스커, 실리카, 탄화규소, 산화규소, 알루미나, 마그네슘 분말 또는 티타늄 분말; 내코로나성(corona resistance)을 부여하기 위한 물질, 예를 들어 천연 운모, 합성 운모 또는 알루미나; 전기 전도성을 부여하기 위한 물질, 예를 들어 카본 블랙, 은 분말, 구리 분말, 알루미늄 분말 또는 니켈 분말; 마모 또는 마찰계수를 더 감소시키기 위한 물질, 예를 들어 질화붕소 또는 폴리(테트라플루오로에틸렌) 단일중합체 및 공중합체. 충전체는 부품 제작에 앞서 건조한 분말로서 최종 수지에 첨가될 수 있다.

[0109] 본 발명의 조성물에 사용하거나 또는 본 발명의 조성물을 제조하기에 적합한 물질 자체는 당업계에 공지된 공정에 의해 제조될 수 있거나, 또는 알파 에이사(Alfa Aesar; 미국 매사추세츠주 워드힐 소재), 시티 케미칼(City Chemical; 미국 코네티컷주 웨스트 헤이븐 소재), 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific; 미국 뉴저지주 페어몬트 소재), 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich; 미국 미주리주 세인트루이스 소재) 또는 스텐포드 머티리얼스(Stanford Materials; 미국 캘리포니아주 알리소 비에조 소재)와 같은 공급처로부터 구매가능하다.

[0110] 다른 불용용성 중합체 재료로부터 제조된 제품과 마찬가지로, 본 발명의 조성물로부터 제작된 부품은 열 및 압력을 가하는 것을 포함하는 기술에 의해 제조될 수 있다 (예를 들어, 미국 특허 제4,360,626호 참조). 적합한

조건에는, 예를 들어, 주위 온도에서 대략 345 내지 690 MPa (50,000 내지 100,000 psi) 범위의 압력이 포함될 수 있다. 본 조성물로부터 성형된 물품의 물리적 특성은 전형적으로 약 300°C 내지 약 450°C 범위의 온도에서 실시될 수 있는 소결에 의해 추가로 개선될 수 있다.

[0111] 본 발명의 조성물로부터 제조된 부품 및 다른 물품은 말단-캡핑되지 않은 폴리이미드를 포함하는 비교할 만한 조성물에 비하여 개선된 마모 특성을 나타내고, 예를 들어 항공우주 용도, 운송 용도, 및 재료 취급 및 가공 장비 용도에 유용하다. 이들 부품에는 부싱, 시일 링, 스프링, 밸브 시트, 베인(vane), 와셔, 버튼, 롤러, 클램프, 와셔, 개스킷, 스플라인, 마모 스트립(wear strip), 범퍼, 슬라이드 블록(slide block), 스플(spool), 포켓(pocket), 밸브 플레이트, 래비린스 시일(labyrinth seal) 또는 트러스트 플러그(thrust plug)가 포함된다.

[0112] 본 발명의 조성물로부터 제조된 부품 및 다른 물품은 항공우주 용도, 예를 들어 항공기 엔진 부품, 예를 들어 부싱(예컨대, 가변 스테이터 베인 부싱), 베어링, 와셔(예컨대, 트러스트 와셔), 시일 링, 개스킷, 마모 패드, 스플라인, 마모 스트립, 범퍼, 및 슬라이드 블록에 유용하다. 이들 항공우주 용도의 부품은 왕복 피스톤 엔진 및 특히 제트 엔진과 같은 모든 유형의 항공기 엔진에 사용될 수 있다. 항공우주 용도의 다른 예에는 터보차저(turbocharger); 슈라우드(shroud), 항공기 서브시스템, 예를 들어 역추진 장치(thrust reverser), 엔진실(nacelle), 플랩 시스템(flaps system) 및 밸브, 및 항공기 체결구; 발전기, 수압 펌프, 및 다른 장비를 구동시키는 데 사용되는 비행기 스플라인 커플링; 수압 라인, 고온 공기 라인, 및/또는 전기 라인을 엔진 하우징에 부착시키기 위한 항공기 엔진용 튜브 클램프; 컨트롤 링키지(control linkage) 부품, 도어 기구, 및 로켓 및 위성 부품이 제한 없이 포함된다.

[0113] 본 발명의 조성물로부터 제조된 부품 및 다른 물품은 또한 운송 용도에 유용한데, 예를 들어, 자동차, 레저 차량, 오프-로드 차량, 군용 차량, 상용 차량, 농장 및 건설 장비 및 트럭으로 한정되지 않으나 이와 같은 차량 내의 부품으로서 유용하다. 차량 부품의 예에는 제한 없이 하기가 포함된다: 자동차 및 다른 유형의 내연기관; 다른 차량 서브시스템, 예를 들어 배기ガ스 재순환 시스템 및 클러치 시스템; 연료 시스템(예컨대, 부싱, 시일 링, 밴드 스프링, 밸브 시트); 펌프(예컨대, 진공 펌프 베인); 트랜스미션 부품(예컨대, 트러스트 와셔, 밸브 시트, 및 시일 링, 예를 들어 연속 가변 트랜스미션에서의 시일 링), 트랜스액슬 부품, 드라이브-트레인 부품, 비-항공기 제트 엔진; 엔진 벨트 텐션너; 점화 배전기에서의 러빙 블록(rubbing block); 파워트레인 용도(예컨대, 배기ガ스 부품, 가변 밸브 시스템, 터보차저(예컨대, 볼 베어링 리테이너, 웨이스트게이트 부싱), 공기 도입 모듈); 드라이브라인 용도(예컨대, 수동 및 이중 클러치 트랜스미션, 트랜스퍼 케이스(transfer case) 내의 시일 링, 트러스트 와셔 및 포크 패드); 중작업용(heavy-duty) 오프-로드 트랜스미션 및 수압 모터용 시일 링 및 트러스트 와셔; 전지형 만능차(all-terrain vehicle; "ATV") 및 스노우모빌에서의 연속 가변 트랜스미션을 위한 부싱, 버튼, 및 롤러; 및 스노우모빌 기어 케이스용 체인 텐션너; 브레이크 시스템(예컨대, 마모 패드, 잠김 방지 브레이킹 시스템용 밸브 부품); 도어 헌지 부싱; 기어 스틱 롤러; 휠 디스크 너트, 스티어링 시스템, 공조 시스템; 서스펜션 시스템; 흡기 및 배기 시스템; 피스톤 링; 및 속 업소버(shock absorber).

[0114] 본 발명의 조성물로부터 제조된 부품 및 다른 물품은 또한 재료 취급 장비 및 재료 가공 장비, 예를 들어 사출 성형기 및 압출 장비(예컨대, 플라스틱 사출 성형 및 압출 장비용 절연체, 시일, 부싱 및 베어링), 컨베이어, 벨트 프레스 및 텐터 프레임; 및 필름, 시일, 와셔, 베어링, 부싱, 개스킷, 마모 패드, 시일 링, 슬라이드 블록 및 푸시 핀, 유리 취급 부품, 예를 들어 클램프 및 패드, 알루미늄 캐스팅기에서의 시일, 밸브(예컨대, 밸브 시트, 스플), 가스 압축기(예컨대, 피스톤 링, 포켓, 밸브 플레이트, 래비린스 시일), 수압 터빈, 계량 장치, 전기 모터(예컨대, 부싱, 와셔, 트러스트 플러그), 핸드헬드 공구 기구 모터 및 팬용 소형-모터 부싱 및 베어링, 토크 절연체, 및 낮은 마모가 바람직한 다른 용도에 유용하다.

[0115] 본 발명의 조성물로부터 제조된 부품 및 다른 물품은 또한 음료 캔, 예를 들어 캔 형상을 형성하는 몸체 제조기(body maker)의 부싱, 진공 매니폴드 부품, 및 쉘 프레스 밴드 및 플러그의 제조시에, 부싱 및 맨드릴 라이너로서 강철 및 알루미늄 압연기(rolling mill) 산업에; 가스 및 오일 탐사 및 정제 장비에; 그리고 텍스타일 기계(예컨대, 직조기용 부싱, 편물기(knitting loom)용 볼 컵(ball cup), 텍스타일 마무리 기계용 마모 스트립)에 유용하다.

[0116] 일부 용도에서는, 본 발명의 조성물로부터 제조된 부품 또는 다른 물품은 그것이 존재하는 장치가 조립되고 정상적으로 사용되는 시간의 적어도 일부 동안 금속과 접촉한다.

실시예

[0118] 본 발명의 조성물의 유리한 속성 및 효과를 후술하는 바와 같이 실시예(실시예 1)에서 알 수 있다. 이 실시예

가 기초한 이 조성물의 실시 형태는 단지 대표적인 것이며, 본 발명을 예시하기 위한 그 실시 형태의 선택은 이 실시예에 기재되지 않은 재료, 구성요소, 반응물, 성분, 제형 또는 사양이 본 발명을 실시하는 데 적합하지 않거나 또는 이 실시예에 기재되지 않은 요지가 첨부된 특허청구범위 및 그 등가물의 범주에서 배제됨을 나타내는 것은 아니다. 본 실시예의 중요성은 본 실시예로부터 얻어진 결과를 소정의 시험적 실행으로부터 얻어진 결과와 비교함으로써 더 잘 이해되며, 상기 시험적 실행은 대조 실험(비교예 A 내지 비교예 C)으로서의 역할을 하고 그러한 비교에 대한 기초를 제공하도록 설계되는데, 이는 이 조성물이 말단-캡핑된 폴리이미드와 기상 성장 탄소 필라멘트의 조합을 함유하지 않기 때문이다.

[0119] 실시예에서는 하기의 약어가 사용된다: "BPDA"는 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 무수물로 정의되며, "cm"은 센티미터로 정의되며, "g"는 그램으로 정의되며, "in"은 인치로 정의되며, "mmol"은 밀리몰로 정의되며, "MPa"는 메가파스칼로 정의되며, "MPD"는 m-페닐렌다이아민으로 정의되며, "nm"은 나노미터로 정의되며, "μm"은 마이크로미터로 정의되며, "PPD"는 p-페닐렌다이아민으로 정의되며, "psi"는 제곱인치당 파운드로 정의되며, "PA"는 프탈산 무수물로 정의되며, "TOS"는 열산화 안정성으로 정의되며, "중량%"는 중량 퍼센트(백분율)로 정의된다.

[0120] 재료

[0121] 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 무수물은 미츠비시 가스 케미칼 컴퍼니, 잉크.(Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.; 일본 도쿄 소재)로부터 입수하였다. m-페닐렌다이아민 및 p-페닐렌다이아민은 듀폰(DuPont; 미국 델라웨어주 월밍턴 소재)으로부터 입수하였다. 사용된 흑연은 합성 흑연이었으며, 최대 0.05% 회분(ash)이며, 중위 입자 크기는 약 8 μm였다. 프탈산 무수물(99% 이상의 순도)은 시그마-알드리치(미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 입수하였다.

[0122] 탄소 필라멘트의 샘플(샘플 CF-A)은 쇼와 덴코 가부시키 가이샤 (일본 도쿄 소재)로부터 입수하였다. 샘플 밀도는 약 2.1 g/cm³로 보고되어 있다. 이 샘플은 표면적이 약 13 m²/g인 것으로 보고되었다. 철 함량은 유도 결합 플라즈마 분석에 의해 약 13 ppm인 것으로 확인되었다. 후술되는 등온 에이징 시험은 이 샘플에 대해 0.882%의 중량 손실을 보여주었다.

[0123] CF-A의 필라멘트는 전형적으로 직경이 약 150 nm - 이때, 명백히 10% 미만은 직경이 170 nm 초과이며, 거의 전부는 350 nm 미만임 - 인 다중벽 탄소 나노튜브가 대부분(50% 초과)이었다. 평균 필라멘트 길이는 약 10 내지 20 마이크로미터였다. 각각의 섬유는 약 10 nm의 관찰가능한 좁은 중공 구멍을 갖거나 관찰가능한 구멍을 갖지 않았으며, 존재한다면 그 구멍은 외관상으로는 섬유의 하나의 좁은 단부를 통해 연장되었지만 섬유의 양 단부 모두를 통해 연장되지는 않았다(일 단부는 폐쇄된 것으로 그리고 타 단부는 개방된 것으로 나타났다). 섬유는 비분지형이었다. 이 샘플은 종횡비가 약 1이고 길이가 약 100 내지 300 nm인 다면체 탄소 입자를 함유하였다. 필라멘트의 약 10% 미만은 현미경법에 의해 관찰된 바와 같이 전등갓 그래핀 또는 대나무형 그래핀이었다.

[0124] 방법

[0125] 건조 폴리이미드 수지를, 실온과 690 MPa (100,000 psi) 성형 압력에서 규격[ASTM E8 (2006), "Standard Tension Test Specimen for Powdered Metal Products-Flat Unmachined Tensile Test Bar"]에 따라 직접 성형함으로써 TOS 측정을 위한 인장 바아(tensile bar)로 제작하였다. 인장 바아를 질소 페징하면서 3시간 동안 405°C에서 소결하였다.

[0126] 미국 특허 제4,360.626호(특히, 컬럼 2, 54행 내지 60행)에 기재된 절차에 실질적으로 따른 절차를 사용하여 직접 성형함으로써 건조 폴리이미드 수지를 2.5 cm 직경 및 약 0.5 cm 두께의 디스크인 마모 시편으로 제작하였다.

[0127] 온도 제어식 오븐을 사용함으로써 수정된 규격[ASTM G 133-05 (2005), "Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear"]에 기재된 시험 절차를 사용하여 디스크에 대한 고온 마모를 측정하였으며, 이 경우 마찰력 데이터는 컴퓨터 상에서 획득된다. 이들 시험에서, 강철 볼 베어링을 3시간의 기간 동안 300 사이클/분으로 요동하는 8.9 N (2 파운드) 하중 하에서 지정된 온도에서 시험 시편의 표면에 대고 문질렀다. 실험의 마지막에, 시험 시편 상의 생성된 마모 흔적의 부피를, 마모 흔적의 부피를 측정하는 옵티컬 프로필로메트리(optical profilometry)에 의해서 측정하였다. 마모 흔적의 부피는 지시된 시험 조건 하에서의 마모율로서 보고한다.

[0128] 실시예 1. 47 중량%의 흑연 및 3 중량%의 CF-A를 함유하는, 1% 프탈레이트 말단-캡핑을 갖는 폴리이미드 수지

의 제조

[0129]

모든 목적을 위하여 본 명세서의 일부로서 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제5,886,129호에 기재된 방법에 따라 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 2무수물 (BPDA), m-페닐렌 다이아민 (MPD) 및 p-페닐렌 다이아민 (PPD) 기재 폴리이미드 수지를 제조하였다. 성분들은 8.77 g (81.1 mmol)의 MPD, 20.47 g (189 mmol)의 PPD, 79.55 g (270 mmol)의 BPDA, 및 말단-캡핑제로서의 0.40 g (2.70 mmol)의 프탈산 무수물 (PA)이었다. PA 대 BPDA의 몰비는 1:100이었다. BPDA 및 PA를 MPD 및 PPD의 피리딘 용액에 첨가하였다. 생성된 폴리아믹산 용액을 41.92 g의 흑연 및 2.68 g의 CF-A의 존재 하에서 이미드화하여 46.9 중량%의 흑연 및 3.0 중량%의 CF-A를 함유하는 수지를 생성하였다. 생성된 폴리이미드 수지를 단리하고, 세척하고, 건조시켰다. 건조 후, 윌리 밀 (Wiley mill)을 사용하여 20-메시 스크린을 통해 수지를 분쇄하여 분말을 형성하였다.

[0130]

건조된 폴리이미드 수지를 전술한 바와 같이 직경이 2.5 cm이고 두께가 약 0.5 cm인 디스크의 시험 시편으로 제작하였다. 전술한 바와 같이 ASTM G133에 의해 측정된 시험 시편의 마모율이 표 1에 주어져 있으며, 이는 10^{-7} cm 3 (10^{-8} in 3)의 단위로 마모 흔적 부피로서 보고되어 있다. 0.5 MPa (5 기압) 하에서 열산화 안정성 (TOS)을 측정하였으며, 427°C (800°F)에서 25시간 후의 중량 손실이 표 1에 주어져 있다. 이 측정은 4개의 수지 배치 (batch)의 평균이다 (즉, 4개의 디스크를 시험하였는데, 이를 각각은 상이한 수지 배치로부터의 것이다).

[0131]

비교예 A. 50 중량%의 흑연을 함유하는 비개질된 폴리이미드의 제조.

[0132]

이러한 제조시 프탈산 무수물을 또는 CF-A 중 어느 것도 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1의 방법에 의해 이 수지를 제조하였다. 전술한 바와 같이 ASTM G133에 의해 측정된, 생성된 수지의 마모율이 그 표에 주어져 있다. 이러한 측정은 5개의 수지 배치의 평균이다. 표준 편차는 표 1에 나타낸 바와 같이 약 15%인데, 이는 조사 결과의 통계학적 유의성의 지표를 제공한다. 생성된 수지의 TOS가 표 1에 주어져 있으며, 이는 14개의 수지 배치의 평균이다.

[0133]

비교예 B. 50 중량%의 흑연을 함유하는, 1% 프탈레이트 말단-캡핑을 갖는 폴리이미드 수지의 제조.

[0134]

이러한 제조시 CF-A를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1의 방법에 의해 이 수지를 제조하였다. 전술한 바와 같이 ASTM G133에 의해 측정된, 생성된 수지의 마모율이 그 표에 주어져 있다. 생성된 수지의 TOS가 표 1에 주어져 있으며, 이는 수지의 동일한 배치에 대한 5개의 측정치의 평균이다.

[0135]

비교예 C. 47 중량%의 흑연 및 3 중량%의 CF-A를 함유하는 비개질된 폴리이미드의 제조.

[0136]

이러한 제조시 프탈산 무수물을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1의 방법에 의해 이 수지를 제조하였다. 전술한 바와 같이 ASTM G133에 의해 측정된, 생성된 수지의 마모율이 그 표에 주어져 있다. 이러한 측정은 5개의 수지 배치의 평균이다. 생성된 수지의 TOS가 표 1에 주어져 있으며, 이는 10개의 수지 배치의 평균이다.

[0137]

표 1에 나타난 결과는 1% 말단-캡핑 만으로는 (전술한 바와 같이) ASTM G133에 의해 측정했을 때 마모율은 낮추었지만 (개선하였지만) TOS를 증가시켰으며 (손상시켰으며), 말단-캡핑 없이 3 중량%의 CF-A의 첨가는 마모율 및 TOS를 본질적으로 변화시키지 않았지만 3 중량%의 CF-A 및 말단-캡핑의 조합은 마모율 및 TOS 둘 모두를 낮추었음 (개선하였음)을 입증한다.

표 1

샘플	설명	$10^{-7} \text{ cm}^3 (10^{-8} \text{ in}^3)$ 단위의 427 °C (800 °F)에서의 마모율	% 중량 순실로서의 427 °C (800 °F)에서의 TOS
실시 예 1	PA 말단-캡핑됨, 3 중량%의 CF-A	3033 (1851)	2.10 0.23
비교 예 A	말단-캡핑되지 않음, CF-A 없음	3858 ± 587 (2354 ± 358)	2.96 ± 0.77
비교 예 B	PA 말단-캡핑됨, CF-A 없음	3023 (1845)	5.97 0.49
비교 예 C	말단-캡핑되지 않음, 3 중량%의 CF-A	3688 (2251)	2.92 0.61

[0138]

본 발명에서 수치 값의 범위가 언급될 때, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 개별 정수와 분수를 포함하며, 또한 언급된 범위 내의 값의 더 큰 군의 하위군을 형성하기 위한 이들 종점 및 내부 정수 및 분수의 모든 가능한 다양한 조합에 의해 형성된 그 안의 더 좁은 범위의 각각을 동일한 정도로, 마치 이들 더 좁은 범위의 각각이 명백하게 언급된 것처럼 포함된다. 수치 값의 범위가 기술된 값보다 큰 것으로 본 명세서에서 기술될 경우, 그 범위는 그럼에도 불구하고 유한하며, 그 범위는 본 명세서에 개시된 본 발명의 내용 내에서 작동 가능한 값에 의해 그 범위 상한에서의 경계가 이루어진다. 수치 값의 범위가 기술된 값 미만인 것으로 기술될 경우, 그 범위는 그럼에도 불구하고 0이 아닌 값에 의해 그 범위 하한에서의 경계가 이루어진다.

[0140]

본 명세서에서, 명백하게 달리 기술되거나 사용 맥락에 의해 반대로 지시되지 않으면, 본 명세서의 요지의 실시 형태가 소정의 특징부 또는 요소를 포함하거나, 비롯하거나, 함유하거나, 갖거나, 이로 이루어지거나 이에 의해 또는 이로 구성되는 것으로서 기술되거나 설명된 경우에, 명백하게 기술되거나 설명된 것들에 더하여 하나 이상의 특징부 또는 요소가 실시 형태에 존재할 수 있다. 그러나, 본 명세서의 요지의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 본질적으로 이루어지는 것으로서 기술되거나 설명될 수 있는데, 이 실시 형태에서는 실시 형태의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 특징부 또는 요소가 구현에 내에 존재하지 않는다. 본 명세서의 요지의 추가의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 이루어지는 것으로서 기술되거나 설명될 수 있는데, 이 실시 형태에서 또는 그의 크지 않은 변형예에서는 구체적으로 기술되거나 설명된 특징부 또는 요소만이 존재한다.

[0141]

본 명세서에서, 달리 명백하게 기술되거나 용법의 맥락에서 반대로 표시되지 않는다면,

[0142]

(a) 본 명세서에서 언급된 양, 크기, 범위, 제형, 파라미터 및 다른 양과 특징은, 특히 용어 "약"에 의해 수식될 때, 정확할 필요는 없으며, 또한 허용오차, 변환 인자, 반올림, 측정 오차(measurement error) 등, 및 본 발명의 내용 내에서 기술된 값과 기능적 등가성 및/또는 작동 가능한 등가성을 갖는 그 바깥의 값들을 기술된 값 내에 포함시킨 것을 반영하여 근사값이고/하거나 기술된 것보다(원하는 바대로) 더 크거나 작을 수 있으며;

[0143]

(b) 부, 백분율 또는 비의 모든 수치 양은 중량 기준의 부, 백분율 또는 비로서 주어지며;

[0144]

(c) 본 발명의 요소 또는 특징부의 존재의 기술 또는 설명과 관련하여 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 요소 또는 특징부의 존재를 개수에 있어서 하나로 한정하지 않으며;

[0145]

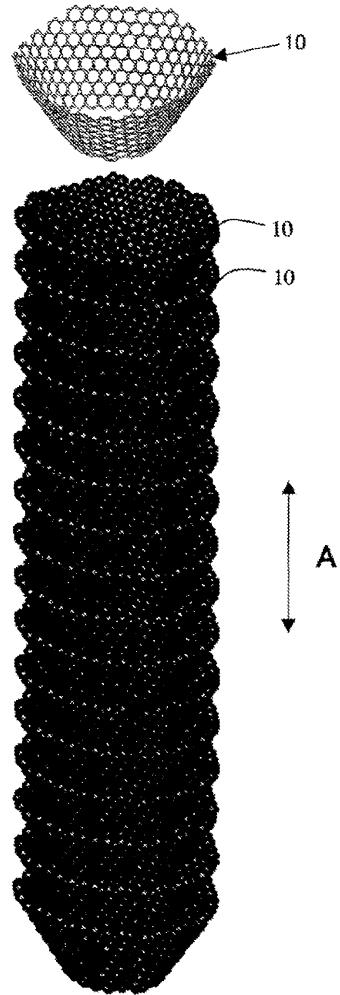
(d) 단어 "포함하다" 및 "포함하는"은 그들이 "제한 없이"라는 어구가 뒤따른 것처럼 읽혀지고 해석되어야 하며, 사실상 그러한 경우가 아니더라도 그러하다.

[0146]

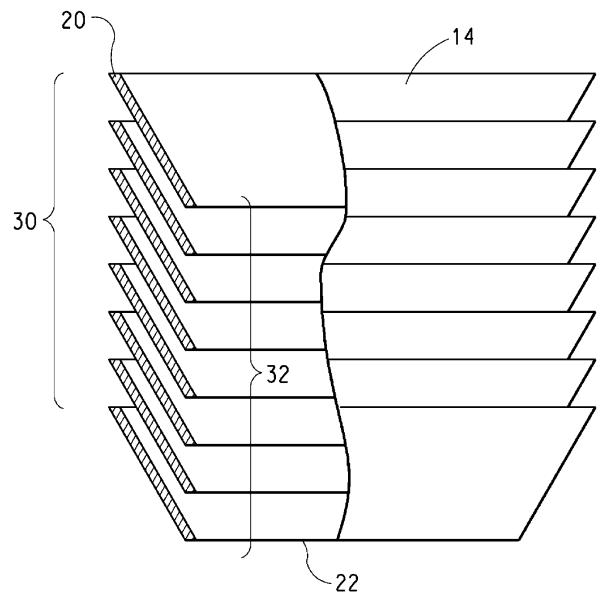
본 개시 내용에 포함된 미국 특허청의 문현 및 간행물에 대한 모든 언급은 마치 전체 문현 또는 간행물이 본 명세서에 나와 있는 것처럼 참고로 포함된다.

도면

도면1

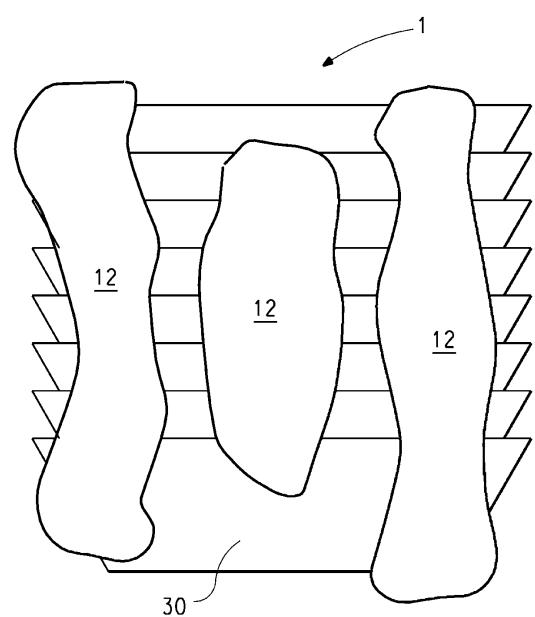


도면2



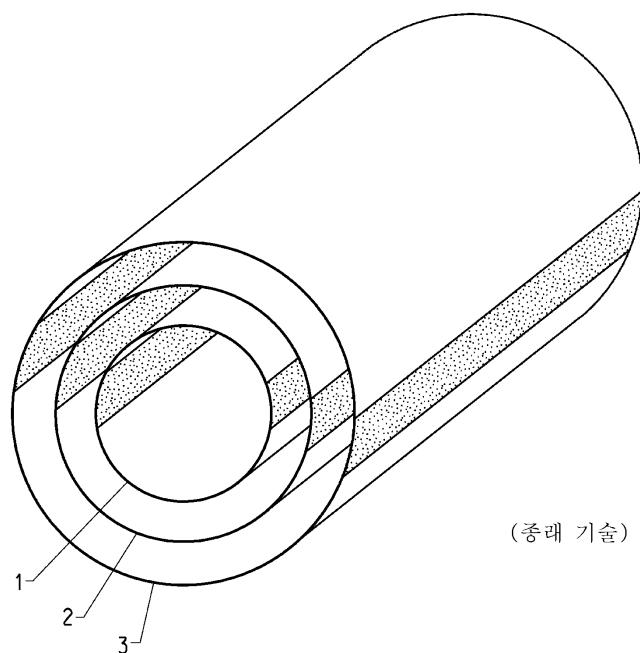
(종래 기술)

도면3

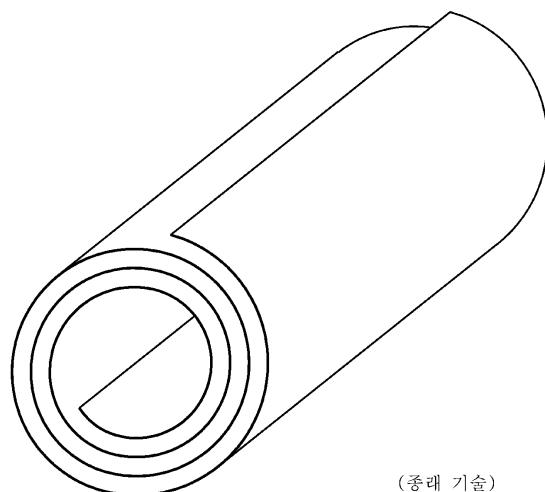


(종래 기술)

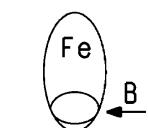
도면4



도면5

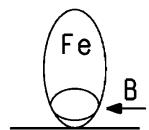


도면6a



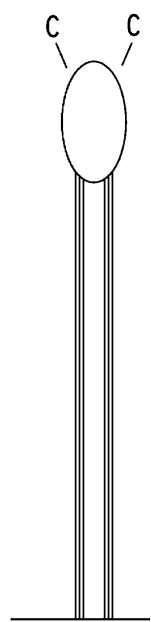
(종래 기술)

도면6b



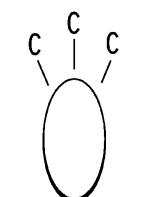
(종래 기술)

도면6c



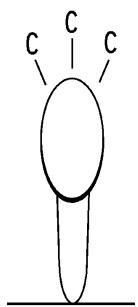
(종래 기술)

도면6d



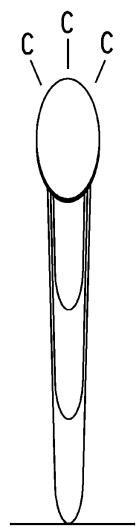
(종래 기술)

도면6e



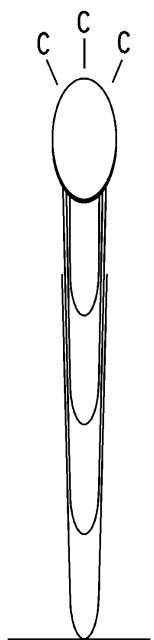
(종래 기술)

도면6f



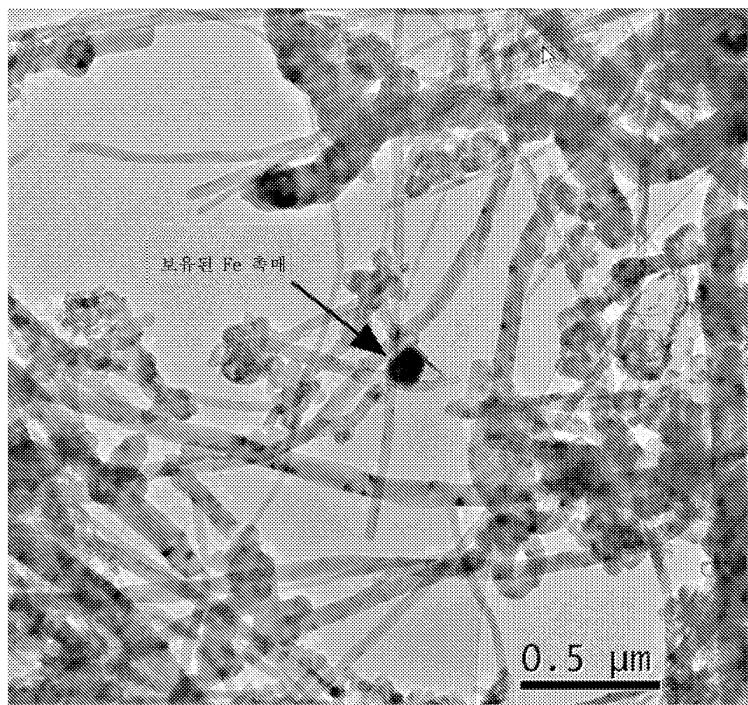
(종래 기술)

도면6g

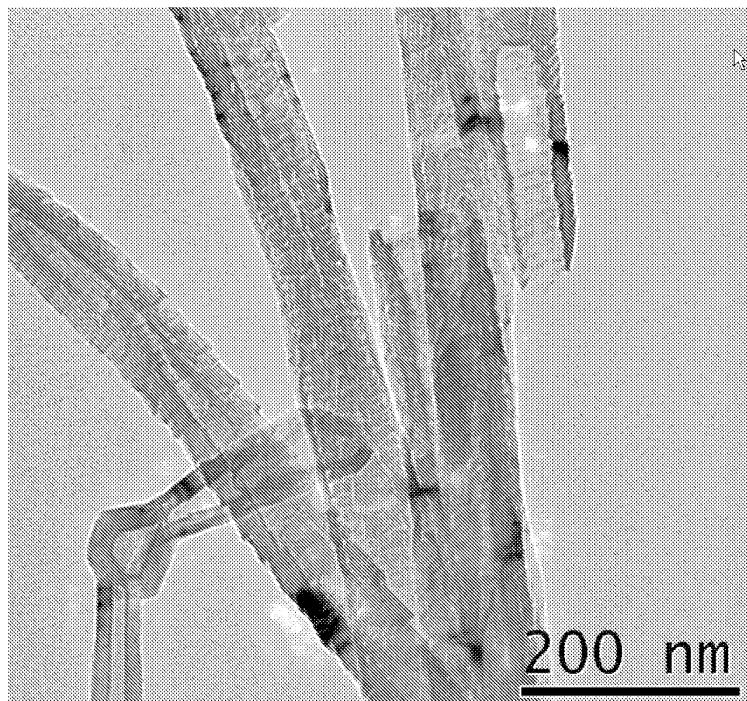


(종래 기술)

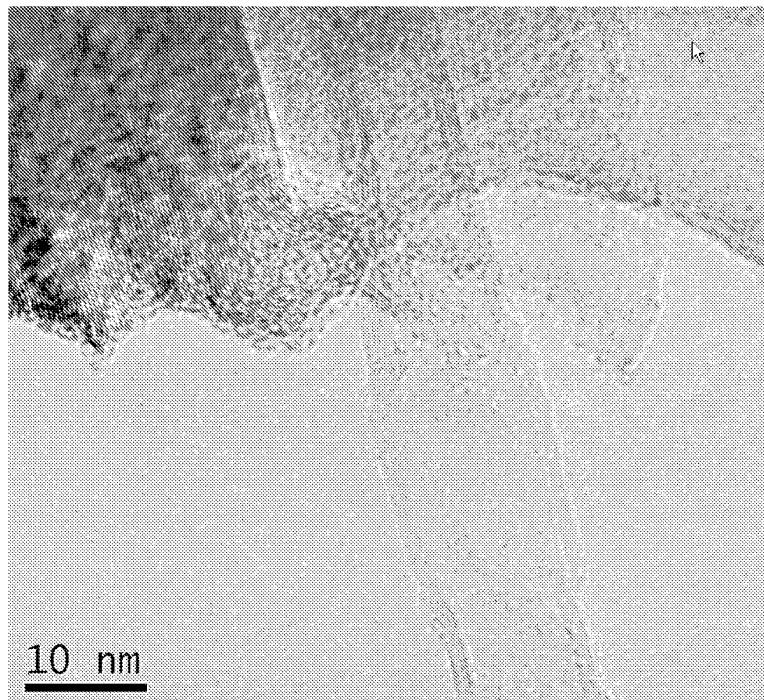
도면7



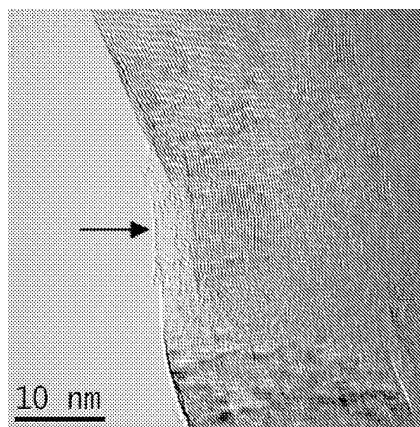
도면8



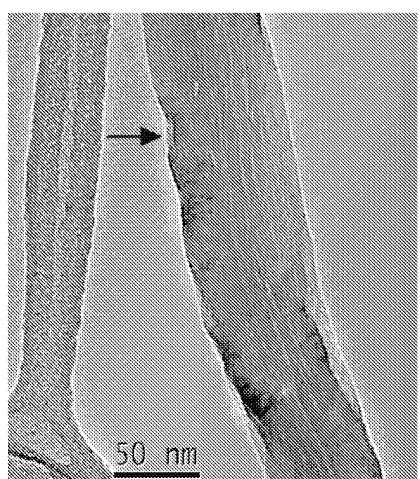
도면9



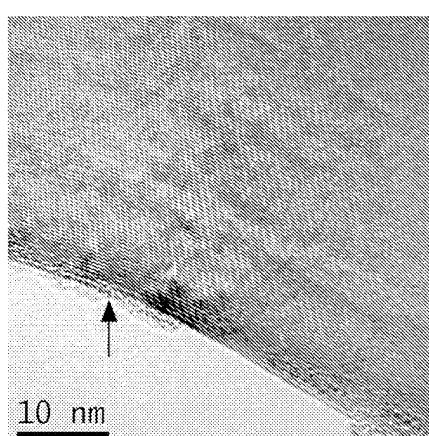
도면10a



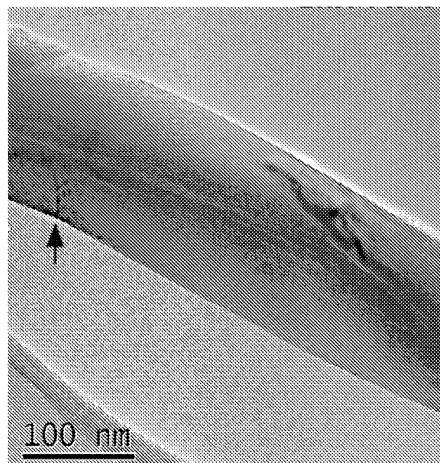
도면10b



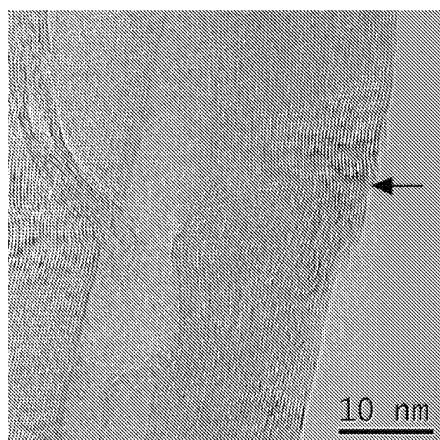
도면11a



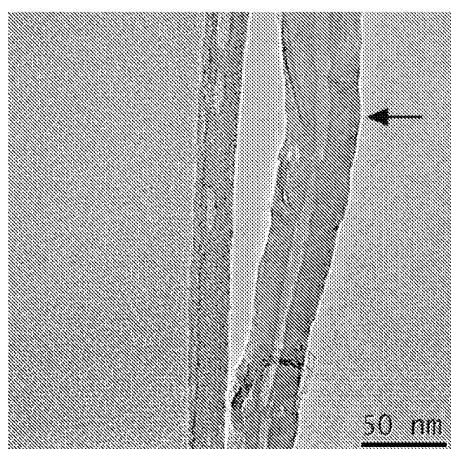
도면11b



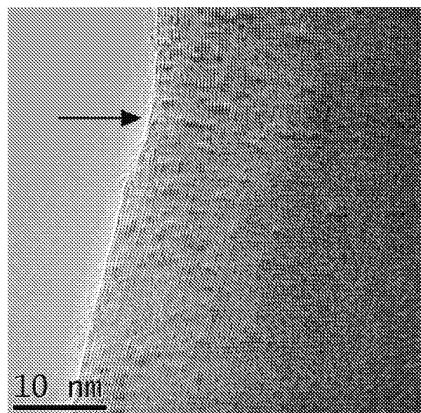
도면12a



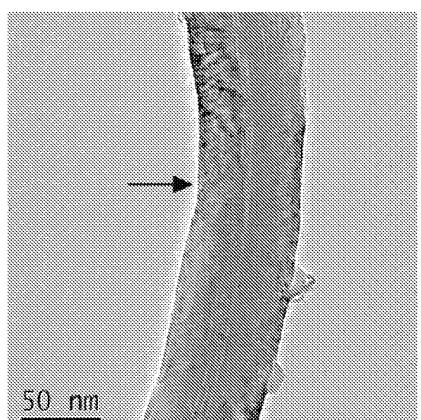
도면12b



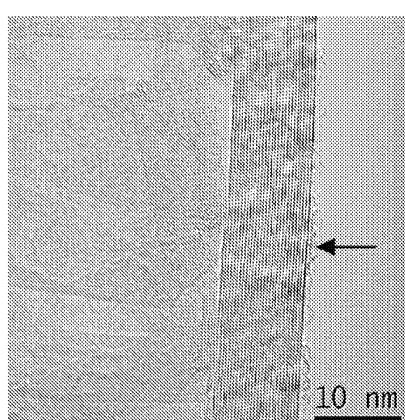
도면13a



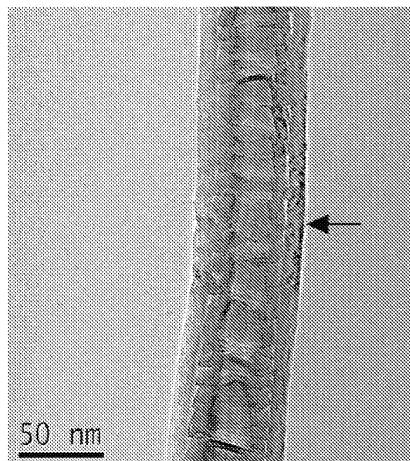
도면13b



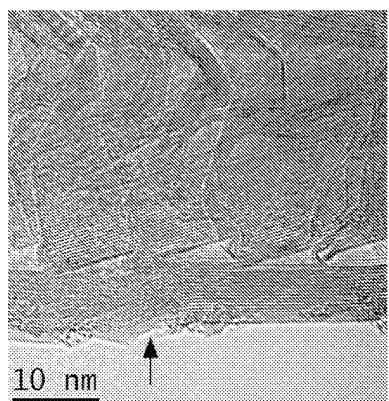
도면14a



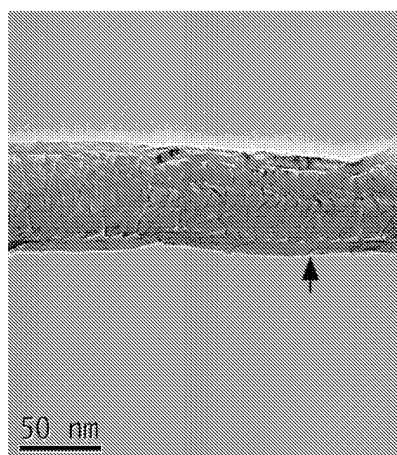
도면14b



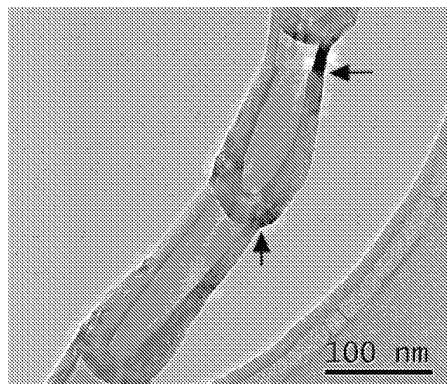
도면15a



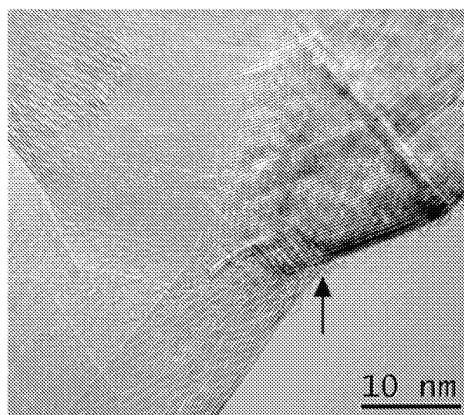
도면15b



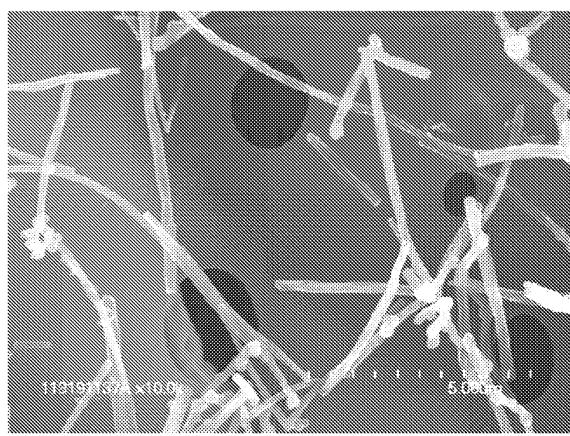
도면16a



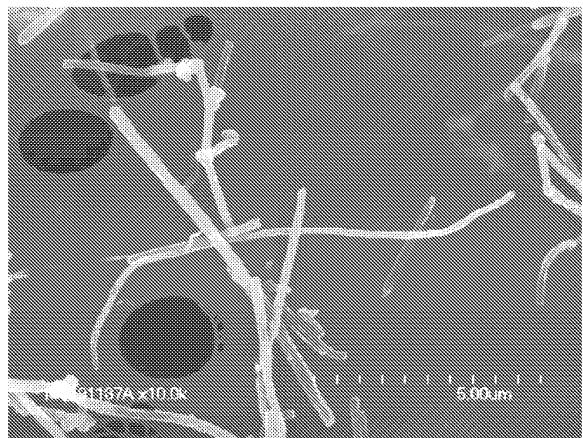
도면16b



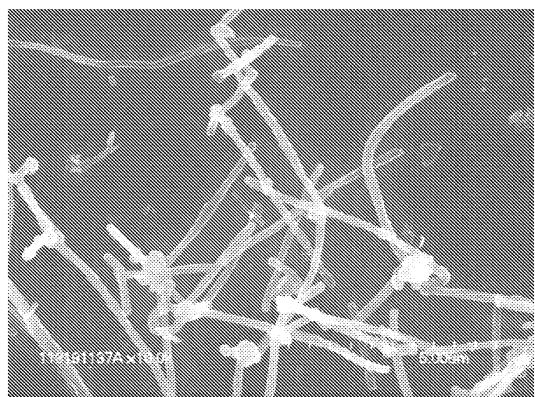
도면17a



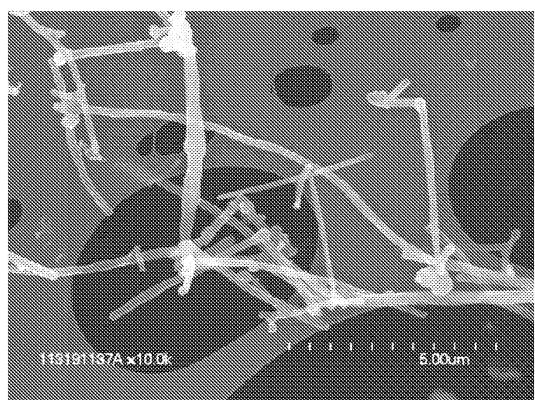
도면17b



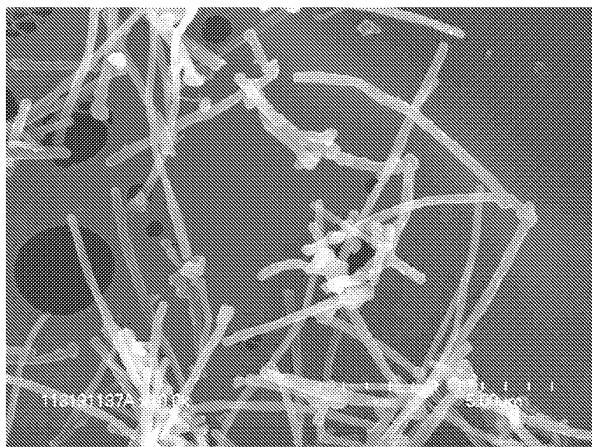
도면17c



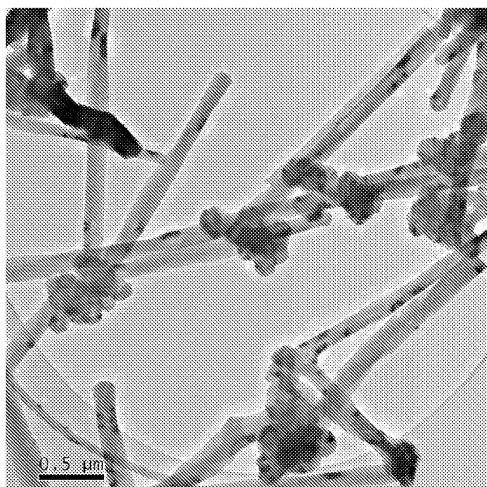
도면17d



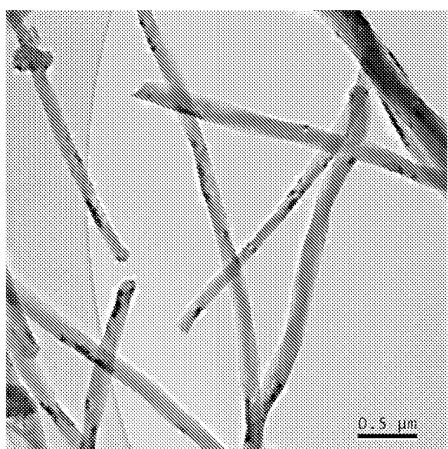
도면17e



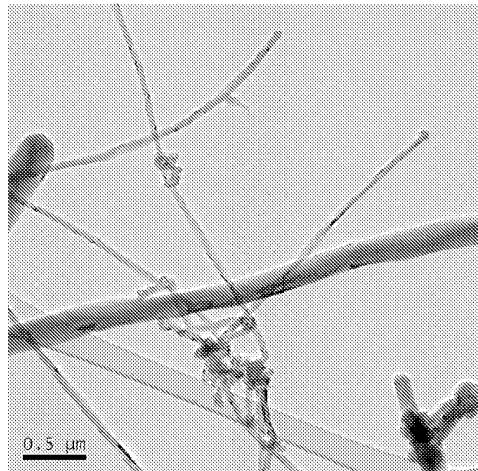
도면18a



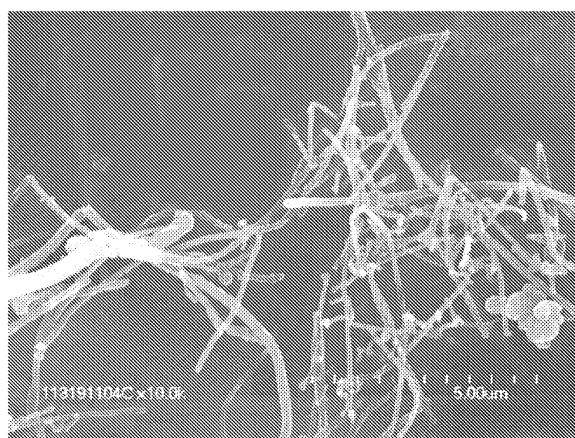
도면18b



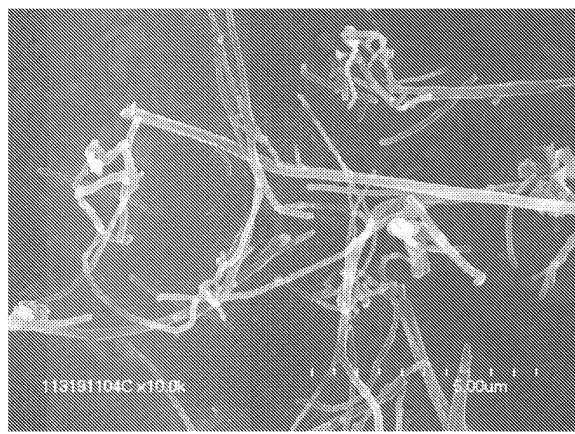
도면18c



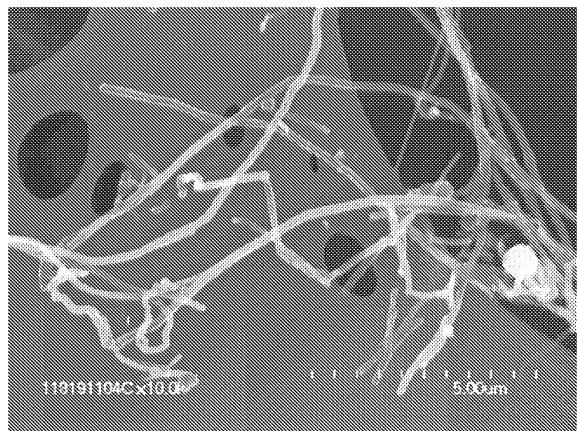
도면19a



도면19b



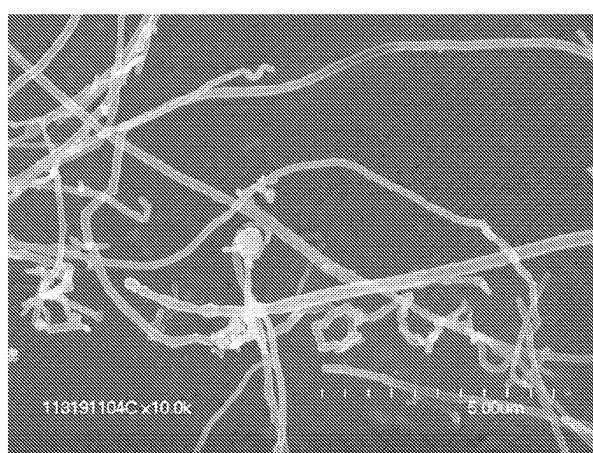
도면19c



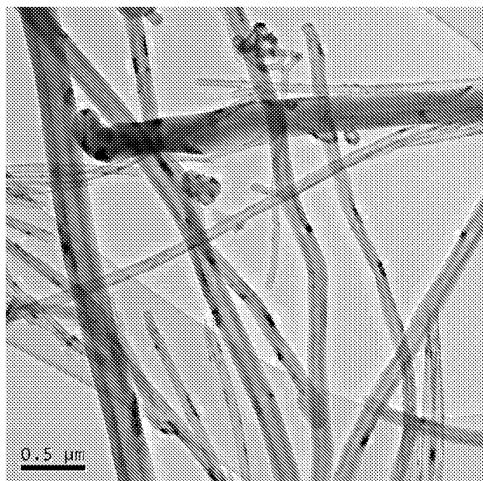
도면19d



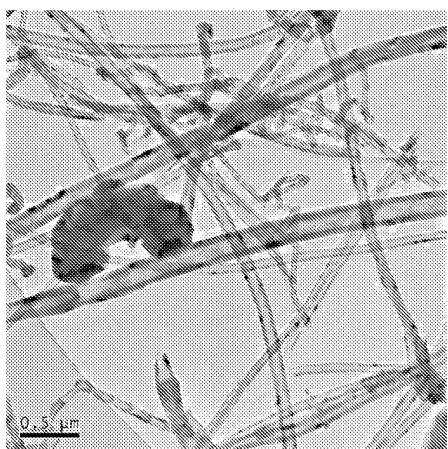
도면19e



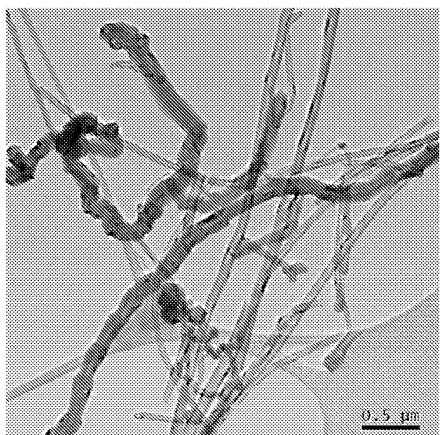
도면20a



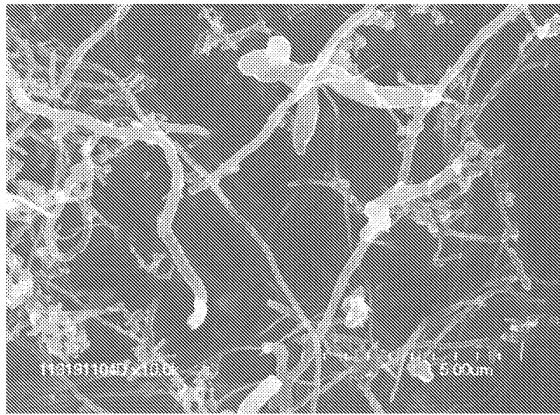
도면20b



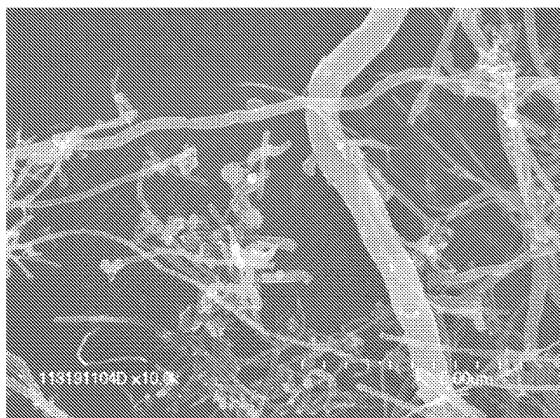
도면20c



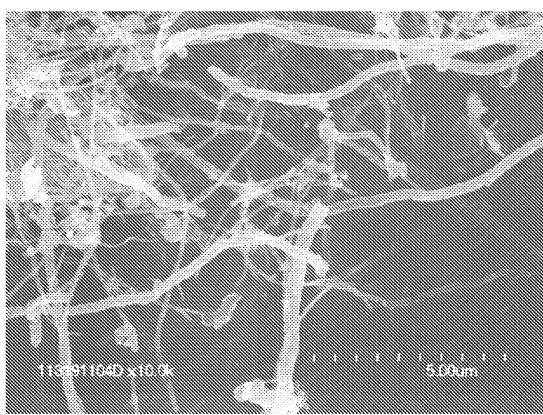
도면21a



도면21b



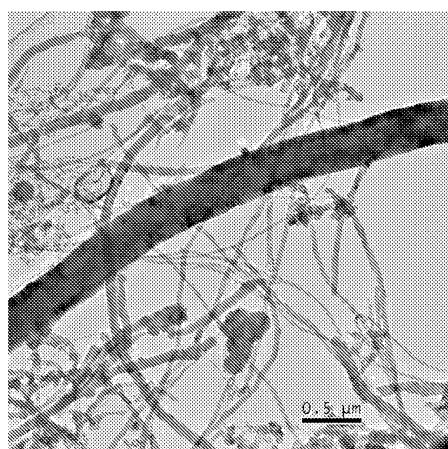
도면21c



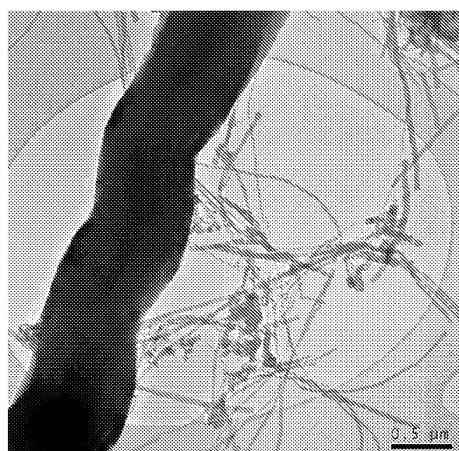
도면21d



도면22a



도면22b



도면22c

