



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103998501 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 01

(21) 申请号 201280061784. 8

(22) 申请日 2012. 12. 17

(30) 优先权数据

61/577212 2011. 12. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/070206 2012. 12. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/096231 EN 2013. 06. 27

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 T. D. 克里赞 S. H. 蒂尔福德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08K 3/00(2006. 01)

C08K 3/04(2006. 01)

C08K 3/38(2006. 01)

C08L 79/08(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4898905 , 1990. 02. 06,

CN 1261382 A, 2000. 07. 26,

CN 101321818 A, 2008. 12. 10,

CN 101522808 A, 2009. 09. 02,

审查员 李胤

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

聚酰亚胺树脂组合物

(57) 摘要

本文公开了具有包封氮化硼和包封石墨的聚酰亚胺树脂组合物,所述组合物具有热氧化稳定性,适用于机动车和涡轮发动机部件中。

1. 聚酰亚胺树脂组合物,其包含以所述聚酰亚胺树脂组合物的重量计:
0.5 重量%至 10 重量%的氮化硼;
10 重量%至 60 重量%的石墨;和
30 重量%至 85 重量%的聚酰亚胺树脂,其中所述聚酰亚胺树脂包封所述氮化硼并且包封所述石墨。
2. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺树脂组合物,其中所述氮化硼具有 0.7 微米的平均粒度。
3. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺树脂组合物,其中所述氮化硼具有六方体形式。
4. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺树脂组合物,其中所述氮化硼的含量在 1 重量%至 3 重量%范围内。
5. 根据权利要求 4 所述的聚酰亚胺树脂组合物,其中所述氮化硼的含量为 3 重量%。
6. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺树脂组合物,其包含 0.5 重量%至 5 重量%的氮化硼;43 重量%至 50 重量%的石墨;和 47 重量%至 50 重量%的聚酰亚胺树脂。
7. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺树脂组合物,其包含 3 重量%的氮化硼,47 重量%的石墨,和 50 重量%的聚酰亚胺树脂。
8. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺树脂组合物,其中所述聚酰亚胺由 3,3',4,4'-联苯二酸酐与对苯二胺和间苯二胺的 70/30 混合物形成。
9. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺树脂组合物,其为模塑制品的形式,其中根据 ASTM G 133-05 (2005)所测定,所述制品在 427°C 下具有 $1,371 \times 10^8$ 立方英寸至 $2,338 \times 10^8$ 立方英寸范围内的磨损体积损失。
10. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺树脂组合物,其为模塑制品的形式,其中根据 ASTM G 133-05 (2005)所测定,所述制品在 427°C 下具有 $1,624 \times 10^8$ 立方英寸的平均磨损体积损失。
11. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺树脂组合物,其中所述组合物存在于压缩机的至少一个部件中。
12. 根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺树脂组合物,其中所述组合物存在于机动车发动机或涡轮发动机中。
13. 制品,其包含权利要求 1 所述的组合物。
14. 根据权利要求 13 所述的制品,其中所述制品选自轴衬、隔片、阀门、密封环和垫圈、压缩机中的部件、机动车发动机中的组件、涡轮发动机中的组件。
15. 制品,其包含权利要求 6 所述的组合物。
16. 根据权利要求 15 所述的制品,其中所述制品选自轴衬、隔片、阀门、密封环和垫圈。

聚酰亚胺树脂组合物

发明领域

[0001] 本公开一般涉及聚酰亚胺树脂组合物,并且更具体地讲,涉及具有包封氮化硼和包封石墨的聚酰亚胺树脂组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 由于将飞机中的金属替换为性能与所替换金属相比得到改善或相当的更轻材料的趋势,近年来航空工业中聚酰亚胺的使用增加。

[0004] 发明概述

[0005] 本发明的一个方面涉及聚酰亚胺树脂组合物,所述组合物包含:

[0006] 以所述聚酰亚胺树脂组合物的重量计约 0.5 重量百分比(重量%)至约 10 重量%的氮化硼;约 10 重量%至约 60 重量%的石墨;和约 30 重量%至约 85 重量%的聚酰亚胺树脂,其中所述聚酰亚胺树脂包封所述氮化硼并且包封所述石墨。

[0007] 本发明的第二方面涉及制品,所述制品选自轴衬、隔片、阀门、密封环和垫圈,其中所述制品包含:以所述聚酰亚胺树脂组合物的重量计约 0.5 重量百分比(重量%)至约 10 重量%的氮化硼;约 10 重量%至约 60 重量%的石墨;和约 30 重量%至约 85 重量%的聚酰亚胺树脂,其中所述聚酰亚胺树脂包封所述氮化硼并且包封所述石墨。

[0008] 本发明的例证性方面旨在解决本文所述问题和/或未论述的其它问题。

[0009] 发明详述

[0010] 聚酰亚胺树脂组合物可用于经受应力、磨损并且最终更换的应用中。此类组合物或包含它们的制品可通过化学或物理变化而发生劣化。这可逐渐产生故障且必须进行昂贵的预防性维修或更换(例如,由于制品中的组合物或降解的组合物的腐蚀造成的故障或故障风险),或产生重大损失(例如,由于降解或腐蚀的制品的强度损失造成突然的、可能无法挽回的功能损失)。

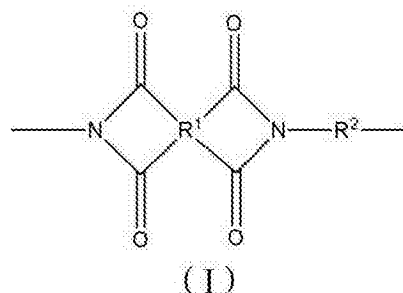
[0011] 已发现,本文所述聚酰亚胺树脂组合物一些实施例的实践中可实现的优点在于,包含被聚酰亚胺树脂包封的氮化硼和石墨的聚酰亚胺树脂组合物在环境温度和至多约 475℃ 的高温,或在氧化气氛如空气中,或二者情况下,可在高磨损下保持强度和长寿命的组合。

[0012] 根据本发明的聚酰亚胺树脂组合物的实施例描述于本文中。聚酰亚胺树脂组合物可包含聚酰亚胺树脂、氮化硼和石墨。

[0013] 在一个实施例中,所述聚酰亚胺树脂可包含聚酰亚胺,其中重复单元之间约 80% 的连接基团为酰亚胺基团。在另一个实施例中,所述聚酰亚胺树脂可包含聚酰亚胺,其中重复单元之间约 90% 的连接基团为酰亚胺基团。在另一个实施例中,所述聚酰亚胺树脂可包含聚酰亚胺,其中重复单元之间约 98% 的连接基团为酰亚胺基团。在一个实施例中,所述聚酰亚胺可为芳族聚酰亚胺。

[0014] 本文所述聚酰亚胺可为有机聚合物,其中其聚合物链中约 60 摩尔%至约 100 摩尔%的重复单元具有由下式(I)表示的结构:

[0015]



[0016] 其中 R^1 为四价芳族基并且 R^2 为二价芳族基,如下所述。在另一个实施例中,聚合物链中具有式 (I) 的重复单元的摩尔%可为约 70 摩尔%。在另一个实施例中,聚合物链中具有式 (I) 的重复单元的摩尔%可为约 80 摩尔%。

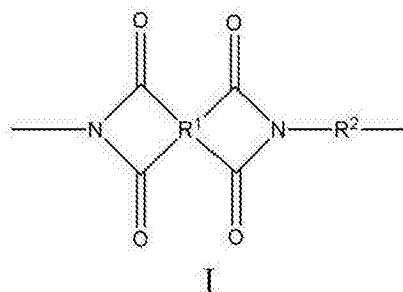
[0017] 本文所述聚酰亚胺树脂的实施例可通过使例如芳族二胺化合物单体或其衍生物与芳族四甲酸化合物单体或其衍生物反应来合成,从而所述四甲酸化合物可为四甲酸自身或相应的二酐、或四甲酸衍生物如二酐二酸或二酐二酰氯。根据原料的选择,芳族二胺化合物与芳族四甲酸化合物的反应可生成相应的聚酰胺酸 (“PAA”)、酰胺酯、酰胺酸酯、或其它反应产物。芳族二胺通常可优先于四甲酸与二酐聚合,并且在此反应中,除了溶剂以外还可使用催化剂。含氮碱、苯酚或两性物质可用作此类催化剂。

[0018] 作为聚酰亚胺前体的 PAA 可通过在有机极性溶剂中,使芳族二胺化合物与芳族四甲酸化合物聚合来获得,所述有机极性溶剂一般为高沸点溶剂如吡啶、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、或它们的混合物。在一个实施例中,所述芳族二胺化合物和所述芳族四甲酸化合物可基本上等摩尔。溶剂中所有单体的量以单体和溶剂的合并重量计可在约 5 重量%至约 40 重量%范围内。在一个实施例中,所述单体可在约 6 重量%至约 35 重量%范围内。在另一个实施例中,所述单体可在约 8 重量%至约 30 重量%范围内。反应温度可一般不高于约 100°C ,并且可在约 10°C 至约 80°C 范围内。聚合反应时间可在约 0.2 小时至 60 小时范围内。

[0019] 然后可经由热处理、化学脱水或二者,实现亚胺化以生成聚酰亚胺,即使聚酰胺酸闭环,然后除去缩合物(通常为水或醇)。例如,可通过环化剂实现闭环,所述环化剂如吡啶和乙酸酐;甲基吡啶和乙酸酐;2,6-二甲基吡啶和乙酸酐等。

[0020] 在由此获得的聚酰亚胺的各种实施例中,其聚合物链中约 60 摩尔%至约 100 摩尔%的重复单元具有由下式 (I) 表示的聚酰亚胺结构:

[0021]



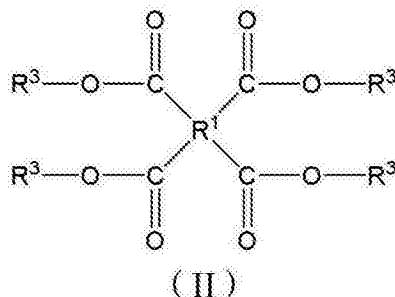
[0022] 其中 R^1 为来源于四甲酸化合物的四价芳族基团;并且 R^2 为来源于二胺化合物的二价芳族基团,其通常可表示为 $\text{H}_2\text{N}-R^2-\text{NH}_2$ 。在另一个实施例中,聚合物链中具有式 (I) 的重复单元的摩尔%可为约 70 摩尔%。在另一个实施例中,聚合物链中具有式 (I) 的重复单元

的摩尔%可为约 80 摩尔%。

[0023] 用于制备本文所述聚酰亚胺树脂中聚酰亚胺的二胺化合物可为一种或多种芳族二胺,可由结构 $H_2N-R^2-NH_2$ 表示,其中 R^2 为二价芳族基团,包含至多 16 个碳原子,并且任选在芳环上包含一个或多个(但通常仅仅一个)杂原子,杂原子选自例如 -N-、-O- 或 -S-。在一个实施例中, R^2 可为亚联苯基。适用于制备本文所述聚酰亚胺树脂的芳族二胺的例子包括但不限于 2,6-二氨基吡啶、3,5-二氨基吡啶、1,2-二氨基苯、1,3-二氨基苯(还称为间苯二胺或“MPD”)、1,4-二氨基苯(还称为对苯二胺或“PPD”)、2,6-二氨基甲苯、2,4-二氨基甲苯、和联苯胺类如联苯胺和 3,3'-二甲基对二氨基联苯。本文所公开的芳族二胺可单独或组合使用。在一个实施例中,所述芳族二胺可为 1,4-二氨基苯(还称为对苯二胺或“PPD”)、1,3-二氨基苯(还称为间苯二胺或“MPD”)、或它们的混合物。

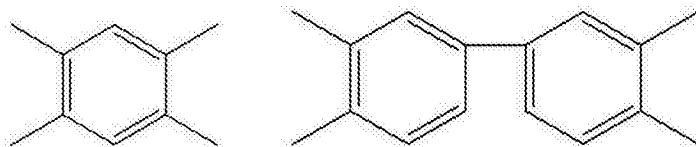
[0024] 适用于制备本文所述聚酰亚胺树脂的芳族四甲酸化合物可包括但不限于芳族四甲酸、其酸酐、其盐以及其酯。芳族四甲酸化合物可由式 (II) 表示:

[0025]



[0026] 其中 R^1 可为四价芳基,并且每个 R^3 可独立地为氢或低级烷基(例如正规或支链的 $C_1 \sim C_{10}$ 、 $C_1 \sim C_8$ 、 $C_1 \sim C_6$ 、或 $C_1 \sim C_4$) 基团。在一个实施例中,烷基可为 C_1 至 C_3 烷基。在另一个实施例中,四价有机基团 R^1 可具有由下式之一表示的结构:

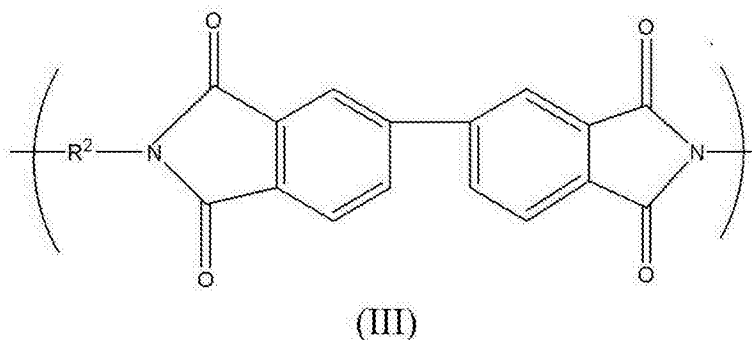
[0027]



[0028] 适宜芳族四甲酸的例子包括但不限于 3,3',4,4'-联苯四甲酸、2,3,3',4'-联苯四甲酸、均苯四甲酸、和 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸。芳族四甲酸可单独或组合使用。在一个实施例中,芳族四甲酸化合物可为芳族四甲酸二酐,如 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(“BPDA”)、均苯四甲酸二酐(“PMDA”)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、或它们的混合物。

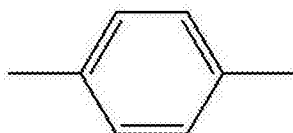
[0029] 在本文所述聚酰亚胺树脂的一个实施例中,聚酰亚胺聚合物可由作为芳族四甲酸化合物的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酸酐(“BPDA”)与作为芳族二胺化合物的约 60 摩尔%至约 85 摩尔%对苯二胺(“PPD”)和约 15 摩尔%至约 40 摩尔%的间苯二胺(“MPD”)制得。此类聚酰亚胺描述于美国专利 5,886,129 中,将所述文献全文以引用的方式并入本文,并且此类聚酰亚胺的重复单元还可由下式 (III) 中大致所示的结构表示:

[0030]



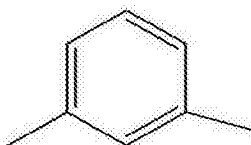
[0031] 其中约 60 摩尔%至约 85 摩尔%的 R²基团为对亚苯基：

[0032]



[0033] 并且约 15 摩尔%至约 40 摩尔%为间亚苯基：

[0034]



[0035] 在另一个实施例中,适宜的聚酰亚胺聚合物可由作为四甲酸化合物二酞衍生物的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酞 (“BPDA”)与作为二胺化合物的 70 摩尔%对苯二胺和 30 摩尔%间苯二胺制得。

[0036] 本文所述聚酰亚胺可为刚性聚合物。当聚酰亚胺重复单元中没有或具有微量(例如小于约 10 摩尔%,小于约 5 摩尔%,小于约 1 摩尔%,或小于约 0.5 摩尔%)的柔性连接基时,则可认为聚酰亚胺聚合物是刚性的。柔性连接基为可主要由少量原子组成并且具有简单结构(例如直链而不是支链或环状),从而可在所述连接基位置处较易使聚合物链弯曲或扭曲的部分。柔性连接基的例子包括但不限于: -O-、-N(H)-C(O)-、-S-、-SO₂-、-C(O)-、-C(O)-O-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_n-和 -NH(CH₃)_n-。在一个实施例中,这些或其它柔性连接基当存在时,可有时存在于芳族二胺化合物的 R₂ 部分中。

[0037] 在另一个实施例中,所述聚酰亚胺树脂可包含美国专利 3,179,614 中所述的聚酰亚胺,将所述文献全文以引用的方式并入本文。本文所述聚酰亚胺可由至少一种二胺和至少一种酸酞制得。所述至少一种二胺可包括但不限于:MPD、PPD、二氨基二苯醚(ODA)、二苯氨基甲烷(MDA)、和甲苯二胺(TDA)。所述至少一种二酸酞可包括但不限于:BPDA、偏苯三甲酸酞(TMA)、PMDA、马来酸酞(MA)、和纳迪克酸酞(NA)。

[0038] 用于聚酰亚胺树脂中的聚酰亚胺的实施例包括但不限于下列酸酞和二胺组合:BTDA-MPD;MA-MDA;BTDA-TDA-MPD;BTDA-MDA-NA;TMA-MPD&TMA-ODA;BPDA-ODA;BPDA-MPD;BPDA-PPD;BTDA-4,4'-二氨基二苯甲酮;和 BTDA-双(对氨基苯氧基)-p,p'-联苯。在一个实施例中,所述聚酰亚胺可由 PMDA-ODA 制得。

[0039] 在一个实施例中,所述聚酰亚胺树脂可为颗粒形式。在另一个实施例中,所述颗粒可具有约 1 微米至约 1mm 范围内的尺寸。

[0040] 聚酰亚胺树脂组合物中的聚酰亚胺树脂的含量可为聚酰亚胺树脂组合物总重量的约 30 重量%至约 85 重量%。在一个实施例中,聚酰亚胺树脂的含量可为聚酰亚胺树脂组合物总重量的约 47 重量%至约 50 重量%。在另一个实施例中,聚酰亚胺树脂的含量可为聚酰亚胺树脂组合物总重量的约 50 重量%。

[0041] 用于本发明中的石墨可合成生成或天然生成。通常,存在三类天然生成的可商购获得的石墨:片状石墨,无定形石墨和晶体矿脉石墨。在一个实施例中,所述石墨可为人造石墨。

[0042] 人造石墨可由衍生自石油或煤炭的焦炭和/或沥青产生。人造石墨可通常具有高于天然石墨的纯度,但是没有晶状石墨纯。人造石墨的例子为人工石墨,其可由电炉中煅烧石油焦和煤焦油沥青制得。人造石墨的另一个例子可通过将煅烧石油沥青加热至 2,800℃ 来制得。人造石墨趋于具有比天然石墨更低的密度、更高的孔隙率、以及更高的电阻。

[0043] 聚酰亚胺树脂组合物中的石墨的含量可为聚酰亚胺树脂组合物总重量的约 10 重量%至约 60 重量%。在另一个实施例中,所述石墨的含量可为聚酰亚胺树脂组合物总重量的约 43 重量%至约 50 重量%。在一个实施例中,所述石墨的含量可为约 45 重量%。在另一个实施例中,所述石墨的含量可为约 47 重量%。在另一个实施例中,所述石墨的含量可为约 48 重量%。在另一个实施例中,所述石墨的含量可为约 49 重量%。在一个实施例中,所述石墨可为人造石墨。在另一个实施例中,所述石墨可为人造石墨,并且含量为聚酰亚胺树脂组合物总重量的约 47 重量%。

[0044] 用于本发明中的氮化硼(BN)可为立方体 BN、六方体 BN、无定形 BN、斜方六面体 BN、或另一种同素异形体。BN 可为粉末、附聚物或纤维形式。在一个实施例中,BN 可为六方体形式。BN 可具有约 0.1 微米(μm)至约 7 μm 的平均粒度。在一个实施例中,BN 可具有 2 μm 平均粒度。在另一个实施例中,BN 可为具有 0.7 μm 平均粒度的六方体。

[0045] 聚酰亚胺树脂组合物中 BN 的含量可为聚酰亚胺树脂组合物总重量的约 0.5 重量%至约 10 重量%。在另一个实施例中,BN 的含量可为约 0.5 重量%至约 5 重量%。在一个实施例中,氮化硼的含量可为约 1 重量%。在另一个实施例中,石墨的含量可为约 3 重量%。在另一个实施例中,石墨的含量可为约 5 重量%。在一个实施例中,氮化硼可为六方体,可具有 0.7 μm 平均粒度,并且含量可为聚酰亚胺树脂组合物总重量的约 3 重量%。

[0046] 对本领域普通技术人员而言显而易见的,本文所述聚酰亚胺树脂组合物还可包含不降低聚酰亚胺树脂组合物总体特性的添加剂、填料和干润滑剂。

[0047] 添加剂、填料和干润滑剂可包括但不限于一种或多种下列材料:颜料;抗氧化剂;赋予低热膨胀系数的材料,如碳纤维;赋予高强度特性的材料,如玻璃纤维、陶瓷纤维、硼纤维、玻璃小珠、晶须、石墨晶须或金刚石粉末;赋予热耗散或耐热特性的材料,如芳族聚酰胺纤维、金属纤维、陶瓷纤维、晶须、二氧化硅、碳化硅、氧化硅、氧化铝、镁粉或钛粉;赋予耐电晕性的材料,如天然云母、合成云母、或氧化铝;赋予导电性的材料,如炭黑、银粉、铜粉、铝粉、或镍粉。可在部件制造之前,将填料以干粉形式加入到最终树脂中。

[0048] 实例

[0049] 六方体 BN(NX1 级)得自 Momentive Performance Materials,具有 0.7 微米平均粒度和 20 m^2/g 表面积。

[0050] 石墨为具有最大 0.05% 灰分和约 8 μm 中值粒度的人造石墨。所有颗粒具有小于

10 的纵横比。通过电感耦合等离子体分析测定,铁含量为约 6ppm。

[0051] 如下所述,聚酰亚胺由聚酰亚胺前体:得自 Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. (Tokyo, Japan) 的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐以及得自 E. I. duPont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware, USA) 的 MPD 和 PPD 制得。

[0052] 无水级吡啶得自 Aldrich Company。

[0053] 本文所公开的聚酰亚胺树脂组合物的实施例可由下列方法制得。

[0054] 可制得聚酰亚胺树脂组合物的实施例,所述组合物包含 50 重量%聚酰亚胺树脂、47 重量%石墨和 3 重量% BN。根据美国专利 5,886,129 中所述的方法,制得基于 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐 (BPDA)、间苯二胺 (MPD) 和对苯二胺 (PPD) 的聚酰亚胺树脂,将所述文献全文以引用方式并入本文。组分的量包括 8.77g MPD (81.1mmol)、20.47g (189mmol) PPD、和 79.55g (270mmol) BPDA。将 BPDA 加入到 MPD 和 PPD 的吡啶溶液中。在 41.92g 石墨和 2.68g BN 存在下将制得的聚酰胺酸溶液亚胺化,以获得包含 47 重量%石墨和 3.0 重量% BN 的聚合物。将聚酰亚胺树脂组合物分离、洗涤并且干燥。干燥后,使用 Wiley 研磨机使聚酰亚胺树脂组合物研磨通过 20 目筛网以形成粉末。

[0055] 如上所述制备聚酰亚胺树脂组合物的其它实施例,并且列于表 1 中所示的表中。

[0056] 本文所述聚酰亚胺树脂组合物具有由聚酰亚胺树脂包封于其中的 BN 和石墨,通过将 BN 和石墨悬浮于吡啶中,然后将聚酰胺酸溶液加入到反应容器中,而造成所述包封。在亚胺化过程期间,BN 和石墨可涂覆有聚酰亚胺树脂,然后可被聚酰亚胺树脂完全包封。可采用红外光谱分析显示包封 BN 与未包封 BN 之间的聚酰亚胺吸光度差异。

[0057] 已发现,本文所述聚酰亚胺树脂组合物一些实施例的实践中可实现的另一个优点在于,聚酰亚胺树脂组合物显示出磨损降低。

[0058] 已发现,本文所述聚酰亚胺树脂组合物一些实施例的实践中可实现的另一个优点在于,聚酰亚胺树脂组合物显示出摩擦系数降低。

[0059] 在表 1 中所示表项 1-22 中提供由本文所述方法制得的聚酰亚胺树脂组合物的实例以及聚酰亚胺树脂组合物的性能特性。聚酰亚胺树脂的性能特性包括但不限于热氧化稳定性 (TOS) 重量损失、磨损速率和摩擦系数 (COF)。表 1 中所示表项 21 和 22 包括“树脂 #2”,其为由美国专利 3,179,614 (‘614) 中公开的方法以及与 ‘614 相关的上述方法形成的聚酰亚胺。报导的 TOS 值为对每种聚酰亚胺树脂组合物两次测试的平均值。

[0060] 根据 ASTM E8 (2006),“Standard Tension Test Specimen for Powdered Metal Products-Flat Unmachined Tensile Test Bar”,通过在室温和 100,000psi (690MPa) 成型压力下直接成型,将干燥的聚酰亚胺树脂组合物制成拉力试棒。使用氮气吹扫,将拉力试棒在 405°C 下烧结 3 小时。

[0061] 如下测定热氧化稳定性 (“TOS”):首先称量拉力试棒,然后对于每种拉力试棒,在空气中,在 88psia (0.61MPa) 的压力下使两根所述拉力试棒在 800° F (427°C) 的温度下暴露 25 小时。然后进行最后重量测量,并且根据下式计算每根拉力试棒的重量损失百分比:

[0062]

$$\text{重量损失}\% = \frac{\text{初始重量} - \text{之后重量}}{\text{之后重量}} \times 100$$

[0063] 并且计算和报导的百分比为重量损失百分比。然后对两根中每一根的重量损失百

分比取平均,并且报导平均重量损失百分比

[0064] 在这些测试中,在 2 磅负载下使钢珠轴承在测试样本表面上摩擦 3 小时。在实验结束时,测定测试样本上所得磨痕的体积(“树脂磨损度”)。由光学轮廓测量技术测定树脂磨损度,由此可测得磨痕的体积。树脂磨损度的结果以损失重量的体积形式报导,以 in^3 或 cm^3 为单位表示。采用 ASTM G133-05(2005) “Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear”中所述的测试方法,通过使用控温烘箱,同时在计算机上采集摩擦力数据对所述方法进行改进,进行所有测量。

[0065] 采用 Falex 环块磨损试验机测试聚酰亚胺树脂组合物。根据 ASTM D2714 和美国专利 5,789,523(4-5 栏)中所述的方法,采用 25,000 和 100,000psi-fpm 的 PV(压力 × 速度)条件实施测试,将所述文献全文以引用的方式并入本文。

[0066] 与不具有由聚酰亚胺树脂包封的 BN 和石墨和/或由干混方法或不致使组合物中具有包封 BN 和包封石墨的其它方法制得的相关组合物相比,本文所述聚酰亚胺树脂组合物具有改善的 TOS 重量损失和改善的磨损速率性能特性。

[0067] 由本文所述方法制得的聚酰亚胺树脂组合物的比较例(CE)以及 CE 聚酰亚胺树脂组合物的性能特性列于表 1 中所示表项 23 中。CE 聚酰亚胺树脂的性能特性包括热氧化稳定性(TOS)重量损失、磨损速率和摩擦系数(COF)。

[0068] 根据美国专利 5,886,129 中所述方法制备基于 BPDA、PPD 和 MPD 的聚酰亚胺树脂颗粒,将所述文献全文以引用方式并入本文。根据日本专利申请 H1-259063(A) 中实例 1 和 2 以及比较例 1 至 4 中提出的方法,制备这些聚酰亚胺颗粒(25.0g, 50 重量%)、石墨(23.5g, 47 重量%)和氮化硼(1.5g, 3 重量%)的干混物,并且通过使用 Wiley 研磨,三次碾磨通过 10 目筛网充分混合,形成表 1 中所示表项 23 中所列的比较例(CE)聚酰亚胺树脂组合物。由 CE 聚酰亚胺树脂组合物制得一组 5 根拉力试棒。四根试棒过于易碎而无法测试,第五根试棒具有 1.5kpsi 的测得拉伸强度和 0.2% 的伸长率。800 下的 TOS 重量损失为 27.10%,并且 800 下的磨损重量损失为 894410^{-8}in^3 。在 PV 100000 磨损测试中, $K_w = 17.2$ 并且 $\text{CoF} = 0.06$ 。

[0069] 与本发明聚酰亚胺树脂组合物的性能特性相比,CE 聚酰亚胺树脂组合物的性能特性显著低下。可从表 1 中所示表中看出,CE 聚酰亚胺树脂在 800 下的 TOS 重量损失显著大于本发明的聚酰亚胺树脂组合物,材料损失量增加约 20 倍,并且 CE 聚酰亚胺树脂在 800 下的 TOS 磨损重量损失比本发明聚酰亚胺树脂组合物小约 4 倍。CE 聚酰亚胺树脂组合物低下的性能特性归因于 CE 聚酰亚胺树脂组合物中未被树脂包封的石墨和氮化硼填料。未包封不仅导致低下的性能特性,而且造成不佳的结构特性,如包含 CE 聚酰亚胺树脂组合物的四根拉伸试棒过于易碎而无法经历测试。CE 聚酰亚胺树脂与本发明实例之间 Falex 磨损数据的类似性归因于 Falex 磨损测试是没有 800F 磨损测试精确的测试,并且对由不良粘合颗粒如所测 CE 聚酰亚胺树脂(项 23)形成的测试样本更宽松。

[0070] 包含或由本文所述聚酰亚胺树脂组合物制得的制品可用于航空航天应用,如飞机发动机零件(如衬套(如可变的风扇导流叶片衬套))、轴承、垫圈(如推力垫圈)、密封环、衬垫、垫磨片、齿条、防磨条、缓冲器和滑块。这些航空航天应用部件可用于所有类型的飞机发动机中,例如往复式活塞发动机,尤其是喷气发动机。航空航天应用的其它实例包括但不限于:涡轮增压器;遮板,飞机子系统例如推力反向器、机舱、襟翼系统和阀门、以及飞机紧

固件 ; 用于驱动发生器、液压泵、以及其它设备的飞机齿条联轴节 ; 使飞机发动机与发动机外壳上的液压管线、热空气管线和 / 或电线连接的管夹 ; 控制连接组件、舱门机构、以及火箭和卫星组件。

[0071] 当其中存在制品的设备装配并且正常使用时, 包含或由本文所述聚酰亚胺树脂组合物制得的制品可至少部分时间与金属接触。所述设备可包括但不限于压缩机、机动车发动机和涡轮发动机。

[0072] 本文术语“第一”、“第二”等不代表任何顺序、数量或者重要性, 而是用于将一个元件与另一个元件进行区分, 并且本文术语“一个”和“一种”不代表数量限制, 而是代表存在至少一个所指事物。与数量相关联使用的修饰词“约”包括所述值在内, 并且具有上下文指定的含义 (例如包括与颗粒数量测量相关的误差度)。如本文所用, 后缀“(s)”旨在包括其修饰的事物的单数和复数, 从而包括一个或多个该事物 (例如金属(s) 包括一种或多种金属)。本文公开的范围包括端值在内, 并且是可独立合并的 (例如“至约 25 重量%, 或更具体地讲约 5 重量%至约 20 重量%”包括端值在内, 以及“约 5 重量%至约 25 重量%”范围内的所有中间值等)。

[0073] 虽然本文描述了许多实施例, 但是从说明书将意识到, 要素、其变型或改进的各种实施例可由本领域的技术人员进行, 并且在本发明的范围之内。此外, 可根据本发明教导内容进行许多改进以适应特定情况或材料, 而不脱离其基本范畴。因此, 本发明不旨在限于公开作为预计实施本发明最佳模式的具体实施例, 而是本发明将包括属于所附权利要求范畴内的所有实施例。

[0074] 表 1

[0075]

项	配方	TOS (700°F)	TOS (800°F)	磨损度 (800°F)	PV100000	
#	%聚酰亚胺/%石墨/%氮化硼	%重量 损失	%重量 损失	Vol (10^{-8}in^3)	kw	CoF
1	50 树脂/47 石墨/3 BN	0.75	2.22	1435		
2	50 树脂/47 石墨/3 BN	0.63	2.02	1417		
3	50 树脂/45 石墨/5 BN	0.75	2.86	1371	25	0.06
4	50 树脂/47 石墨/3 BN	0.83	2.43	1756		
5	50 树脂/47 石墨/3 BN	0.70	2.31	1798		
6	50 树脂/47 石墨/3 BN	0.74	2.37	1714		
7	50 树脂/48 石墨/2 BN	0.99	2.97	1697		
8	50 树脂/47 石墨/3 BN	0.73	2.03	1675	34.7	0.07
9	50 树脂/49 石墨/1 BN	1.48	3.71	2309		
10	50 树脂/47 石墨/3 BN	0.68	1.77	1511	21.7	0.07
11	50 树脂/47 石墨/3 BN	0.93	2.27	1658		
12	50 树脂/40 石墨/10 BN	0.90	3.6	2338		
13	50 树脂/45 石墨/5 BN	0.62	2.18	1658	18.6	0.06
14	50 树脂/45 石墨/5 BN	0.56	2.69	1431		
15	100 树脂/0 石墨/0 BN	8.47	87.08	6043		
16	50 树脂/47 石墨/3 BN	0.58	2.32	1763	16.4	0.04
17	50 树脂/49 石墨/1 BN	0.49	2.07	1535	17.5	0.06
18	50 树脂/49.5 石墨/0.5 BN	0.75	2.66	1748	26.2	0.07
19	50 树脂/47 石墨/3 BN	0.70				
20	50 树脂/47 石墨/3 BN	0.70				
21	85 树脂#2/12 石墨/3 BN	18.38			38.7	0.13
22	63 树脂#2/34 石墨/3 BN	11.02			26.2	0.07
23	CE 50 树脂/47 石墨/3 BN	-	27.10	8944	17.2	0.06