



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211077

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 22 12 79
(21) (PV 9248-79)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 79/08

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 15 05 84

(75)

Autor vynálezu

FENCL MILOSLAV ing., KOREČEK ZDENĚK, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy lisovacích kompozic pro antifrikční materiály
se zvýšenou tepelnou odolností

Vynález přispívá k odstranění zhoršené tepelné odolnosti a nízkých mechanických vlastností při trvalých teplotách, použití 180 až 200 °C a krátkodobě i při 250 až 270 °C. Toho se dosáhne tím, že se nejprve podrobí vzájemné reakci N,N'-arylenbismaleinimid a aromatický diamin při teplotě 100 až 180 °C po dobu 1 až 50 minut. Získané polyaminobismaleinimidová pryskyřice se za současné homogenizace nechá reagovat s epoxidovou pryskyřicí (v množství 0,1 až 1 epoxyekvivalent připadá na 1 sekundární aminoskupinu polyaminobismaleinimidové pryskyřice) při teplotě 50 až 160 °C během 1 až 40 minut. Takto připravený reakční produkt se po případném ochlazení a rozemletí smísí s antifrikčním plnivem, tepelně odolnými ztužujícími vlákny a dalšími aditivami. Tato směs se homogenizuje při teplotě 70 až 180 °C po dobu 2 až 30 minut. Získaný produkt se ochladí, rozele a případně upraví působením tepla na požadovanou hodnotu mezního lisovacího tlaku. Délka obsažených vláken musí být v rozmezí 0,01 až 0,6 mm. Antifrikční plnivo se případně může přidat již do směsi obou výchozích složek před jejich reakcí.

Předmět vynálezu se týká nového způsobu přípravy lisovacích kompozic pro antifrikční materiály s trvalou tepelnou odolností při zvýšených teplotách do 200 °C a odolností proti krátkodobému tepelnému zatížení na 250 až 270 °C při zachování dobrých mechanických vlastností.

Obecně se připravují tyto antifrikční materiály za použití různých polymerů jako pojiva, grafitu a sirníku molybdeničitého jako plniva. Např. podle sov. autorského osvědčení 533 609 se připravují tyto materiály na bázi pryskyřic fenolformaldehydových, epoxidových resp. furfuralových s obsahem do 18 % hmot. grafitu a uhlíkových vláken a až do 88 % hmot. termosantracitu. Tepelná stabilita je udávána 170 °C. Kromě mechanických vlastností je udávána porozita 9,7 %, která je nevýhodná, zejména při namáhání ve vlhkém prostředí.

Podle japonského patentu 5 2069 965 a dalších se připravují tyto materiály na bázi fluorovaných polymerů. Je obecně známo, že tyto fluorované polymery nemají při zvýšených teplotách dostatečnou konstrukční tuhost. Zvýšenou tepelnou odolnost popisují japonské patenty 5 1028 145 a 5 1063 900. Prvý na bázi polyfenylsulfidu udává mechanickou pevnost do 240 °C, druhý na bázi bismaleinimidoizokyanurátu vyšší tepelné odolnosti neudává. Podobně další japonský patent 7 7037 495 používá polyaminobismaleinimidovou pryskyřici, grafit a polytetrafluoretylen a rovněž neudává trvalou tepelnou odolnost. V mnoha případech, např. v sov. autorském osvědčení 579 291 se impregnace plniv provádí roztokem polymeru v rozpouštědle, které se pak musí odstraňovat.

Některé z nedostatků doposud známých postupů odstraňuje vynález, jehož předmětem je způsob přípravy lisovacích kompozic pro antifrikční materiály se zvýšenou tepelnou odolností na bázi reakčních produktů N,N'-arylenbismaleinimidů s aromatickými diaminy a epoxidovými pryskyřicemi, plniv s antifrikčními vlastnostmi, tepelně odolných ztužujících vláken a případně další aditiv. Podstata spočívá v tom, že se podrobí vzájemné reakci 1 až 5 molů N,N'-arylenbismaleinimidu s 1 molem aromatického diaminu a 0,01 až 1 % vztaženo na hmotnost směsi, inhibitoru polymerace, s výhodou hydrochinonu, při teplotě 100 až 180 °C po dobu 1 až 50 minut.

K polyaminobismaleinimidové pryskyřici získané tímto způsobem se pak přidá epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A nebo epoxidovaného novolaku v takovém množství, aby 0,1 až 1 epoxyekvivalent připadal na 1 sekundární aminoskupinu polyaminobismaleinimidové pryskyřice, a směs se za současné homogenizace nechá reagovat při teplotě 50 až 160 °C 1 až 40 minut. Potom se reakční produkt po případném ochlazení a rozemletí smísí v množství 20 až 70 hmot. dílů s 5 až 35 hmot. díly antifrikčního plniva, zejména grafitu a/nebo sirníku molybdeničitého, 5 až 40 hmot. díly uhlíkových a/nebo skleněných vláken a 0,5 až 1 hmot. dílem separátoru, s výhodou montánního vosku, stearinu nebo stearátu kovu 2. skupiny periodického systému prvků.

Směs se zhomogenizuje při teplotě 70 až 180 °C po dobu 2 až 30 minut, načež se získaný produkt ochladí a rozele tak, aby délka obsažených vláken byla 0,01 až 6 mm, a případně se ještě upraví dodatečným působením tepla na požadovanou hodnotu mezního lisovacího tlaku. Antifrikční plnivo se případně přidá již do směsi obou výchozích složek před jejich reakcí.

Výhodou lisovacích kompozic připravených podle vynálezu je jejich dlouhodobá tepelná odolnost. Dosahují kluzných vlastností obdobných hmotám plněným grafitem a sirníkem molybdeničitým, mají však daleko vyšší mechanické vlastnosti, zejména při zvýšených teplotách. Trvalá teplota použití je 180 až 200 °C a krátkodobě 250 až 270 °C.

Z výchozích složek jako N,N'-arylenbismaleinimidy se používají, např. 4,4'-diaminodifenylmetanbismaleinimid, 4,4'-diaminodifenyléterbismaleinimid apod.

Z aromatických diaminů jsou to např. 4,4'-diaminodifenylmetan, 4,4'-diaminodifenyléterbismaleinimid apod.

Jako epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A se používají, např. výrobky n. p. Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Ústí nad Labem, Epoxy 1/33, Epoxy 1/16, Epoxy 1/8, Epoxy 15 apod.

Pokud jsou používány epoxidové novolaky jedná se především o nízkomolekulární epoxynovolaky s epoxyekvivalentem 0,45 až 0,60 na 100 g.

Obecný postup přípravy lisovacích kompozic pro antifrikční materiály podle vynálezu je následující: 1 až 5 molů N,N' -arylenbismaleinimidu se zhmogenizuje s 1 molem arylendiaminu a 0,01 až 1 % vztaženo na hmotnost směsi, inhibitoru polymerace a podrobí se reakci při teplotě 100 až 180 °C, po dobu 1 až 50 minut, a to tak, že se buď nejprve roztaví N,N' -arylenbismaleinimid a pak se přidá arylendiamin, nebo se za studena míchaná směs obou surovin taví společně na uvedenou teplotu. Tavení se provádí v běžných kondenzačních aparaturách nebo je možno použít zejména v druhém případě i jiných homogenizačních zařízení, jako např. extrudry, malaxery, kalandry apod.

Pak se přidává epoxidová pryskyřice, a to buď při původní teplotě nebo při teplotě snížené k dolní hranici, v množství 0,1 až 1 epoxyekvivalent na 1 sekundární aminovou skupinu vzniklé polyaminobismaleinimidové pryskyřice a ponechá se reagovat při teplotě 50 až 160 °C po dobu 1 až 40 minut. Takto připravená pryskyřice se po ochlazení roze mele a smíchá s plnivem. Na 20 až 70 hmot. dílů této pryskyřice se přidá 5 až 35 hmot. dílů grafitu a/nebo sirníku molybdeničitého a 5 až 40 hmot. dílů uhlíkových a/nebo skleněných vláken. Pro snazší vyjímání výlisků se přidává 0,5 až 3 hmot. díly mazadla, např. stearátu zinečnatého, stearinu, montánního vosku apod. Nebo je možné přidávat tato plniva přímo do taveniny pryskyřice. S výhodou se takto připravená směs kalandruje na válcích s teplotou 70 až 180 °C, přičemž jeden z válců má vždy o 10 až 50 °C nižší teplotu. Doba kalandrace je 2 až 30 minut.

Je též možné postupovat tak, že se polyaminobismaleinimidová pryskyřice připraví kalandrací směsí 1 až 5 molů N,N' -arylenbismaleinimidu a 1 molu arylendiaminu při teplotách 100 až 180 °C po dobu 1 až 50 minut, s výhodou za přítomnosti 5 až 35 hmot. dílů grafitu a/nebo sirníku molybdeničitého na 20 až 70 hmot. dílů vzniklé polyaminobismaleinimidové pryskyřice. Pak se při teplotě 50 až 160 °C přidá epoxidová pryskyřice v množství 0,1 až 1 epoxyekvivalent na 1 sekundární aminoskupinu polyaminobismaleinimidové pryskyřice a kalandruje se ještě 1 až 40 minut. Vyztužující uhlíková a/nebo skleněná vlákna se přidávají ke konci kalandrace, která trvá ještě 2 až 10 minut. Pak se kalandrovaná hmota ochladí a roze mele na takový stupeň zrnitosti, aby vláknitá výztuž měla zachovanou délku 0,01 až 6 mm. Pokud je tekutost odpovídající meznímu lisovacímu tlaku menší než 0,2 MPa podrobí se tepelnému zpracování, např. v sušárně při teplotě 70 až 160 °C do dosažení hodnoty 0,2 až 0,6 MPa.

Konkrétní způsoby provedení jsou doplněny následujícími příklady:

P ř í k l a d 1

Do roztavené směsi 70,2 g (0,1959 molu) 4,4'-diaminodifenylmetanbismaleinimidu a 0,3 g hydrochinonu se při teplotě 160 °C přidá za míchání 4,85 g (0,0749 molu) 4,4'-diaminodifenylmetanu. Teplota poklesne po tomto přidavku na 130 až 140 °C a při této teplotě se směs udržuje 1 až 8 minut. Pak se přidá za míchání 68,0 g pryskyřice Epoxy 1/33 s epoxyekvivalentem 0,2/100 g předeřáté na 135 ± 5 °C a směs se ještě udržuje 1 až 10 minut při 130 ± 5 °C. Pak se produkt vylíje a ochladí. Po ochlazení se roze mele. Ke 150 g této mleté pryskyřice se přidá 112,5 g grafitu, 112,5 g uhlíkových vláken a 3,75 g stearátu zinečnatého. Tato směs se kalandruje na válcích o teplotě 80 až 125 °C po dobu 2 až 10 minut, do dosažení hodnoty mezního lisovacího tlaku 0,2 až 0,6 MPa. 100 g této lisovací hmoty se lisuje v lisovací formě rozměrů 120 x 120 mm, separované polypropylenovým olejem, při teplotě 200 °C, za tlaku 30 MPa po dobu 30 min. Výlisek se vyjímá za tepla. Z destičky tloušťky

4 mm se připraví zkušební tělíska. Pevnost v ohybu je 90 MPa, po expozici teplotě 250 °C po dobu 100 hodin je pokles pevnosti v ohybu na 80 až 82 MPa.

P ř í k l a d 2

Zhomogenizovaná směs 70,2 g 4,4'-diaminodifenylmetanbismaleinimidu (0,1959), 16,9 g 4,4'-diaminodifenylmetanu (0,085 mol) a 0,2 hydrochinonu se zahřívá do roztavení na teplotu 150 až 160 °C a tavenina se udržuje při teplotě 155 ± 5 °C po dobu 1 až 6 minut. Pak se přidá 33,5 g epoxynovolaku s obsahem epoxyekvivalentu 0,54 na 100 g a tavenina se udržuje ještě dalších 1 až 6 minut při 130 °C. Pak se produkt ochladí a rozeemele.

Směs 100 g rozemleté diaminodifenylmetanbismaleinimidoepoxidové pryskyřice, 50 g sirníku molybdeničitého, 39 g uhlíkových vláken a 1 g montánního vosku se kalendruje na válciích o teplotě 90 až 130 °C do dosažení hodnoty mezního lisovacího tlaku 0,2 až 0,6 MPa. Rozemletá hmota se lisuje při teplotě 220 °C, tlaku 30 MPa po dobu odpovídající 2 minutám na 1 mm stěny výlisku. Výlisky po 100 hodinové expozici teplotě 250 °C zaznamenaly mírný vzestup mechanických vlastností. Pevnost v ohybu z 95 MPa na 97 MPa.

P ř í k l a d 3

Zhomogenizovaná směs 180 g 4,4'-diaminodifenyléterbismaleinimidu (0,5 molu), 20 g 4,4'-diaminodifenyléteru (0,1 molu) a 2 g hydrochinonu se roztaví při teplotě 160 až 180 °C, teplota se udržuje 1 až 5 minut a pak se přidá 40 g Epoxy 15 s 0,5 epoxyekvivalentem na 100 g a drží se ještě 1 až 5 minut při teplotě 130 až 150 °C. Pak se produkt ochladí a rozeemele. K 240 g této mleté pryskyřice se přidá 70 g grafitu, 35 g sekaných skleněných vláken a 2,5 g stearinu. Tato směs se kalendruje na válciích 100 až 140 °C teplotách, do dosažení hodnoty mezního lisovacího tlaku 0,2 až 0,6 MPa. Po rozemletí se hmota lisuje podobně jako v příkladu 1 a 2. Pevnost v ohybu těchto výlisků je 85 MPa a po expozici 100 hodin teplotě 250 °C dosahuje ještě 80 MPa.

P ř í k l a d 4

Směs 150 g (0,42 mol) 4,4'-diaminodifenylmetanbismaleinimidu 19,8 g (0,1 mol) 4,4'-diaminodifenylmethanu, 6,5 g (0,06) směsi m- a p-fenylendiaminu, (poměr meta:para je přibližně 1:3), 150 g grafitu a 4 g stearátu vápenatého se kalendruje na válciích teplých 100 až 150 °C 10 až 20 minut. Pak se přidá na kalandr 100 g pryskyřice Epoxy 1/16 a 0,12 epoxyekvivalentu na 100 g a kalendruje se ještě 3 až 5 minut při uvedené teplotě válců. Nakonec se do kalandrované směsi přidá 60 g uhlíkových vláken a po době 2 až 3 minuty se kalendrace ukončí. Po rozemletí se hmota tepelně upraví při teplotě 100 až 130 °C na požadovanou hodnotu mezního lisovacího tlaku. Pevnost v ohybu je 100 MPa a po expozici teplotě 250 °C po dobu 100 hodin je ještě 90 až 95 MPa.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy lisovacích kompozic pro antifrikční materiály se zvýšenou tepelnou odolností na bázi reakčních produktů N,N'-arylenbismaleinimidů s aromatickými diaminy a epoxidovými pryskyřicemi, plniv s antifrikčními vlastnostmi, tepelně odolných ztužujících vláken a případně dalších aditiv, vyznačující se tím, že se podrobí vzájemné reakci 1 až 5 molů N,N'-arylenbismaleinimidu s 1 molem aromatického diaminu a 0,01 až 1 % vztaženo na hmotnost směsi, inhibitoru polymerace, s výhodou hydrochinonu, při teplotě 100 až 180 °C po dobu 1 až 50 minut, k polyaminobismaleinimidové pryskyřici získané tímto způsobem se pak přidá epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A nebo epoxidovaného novolaku v takovém množství, aby 0,1 až 1 epoxyekvivalent připadal na 1 sekundární aminovou skupinu polyaminobismaleinimidové pryskyřice, a směs se za současné homogenizace nechá reagovat při

teplotě 50 až 160 °C 1 až 40 minut, potom se reakční produkt po případném ochlazení a rozemletí směsí v množství 20 až 70 hmotnostních dílů s 5 až 35 hmotnostními díly antifrikčního plniva, zejména grafitu a/nebo sirníku molybdeničitého, 5 až 40 hmotnostními díly uhlíkových a/nebo skleněných vláken a 0,5 až 3 hmotnostními díly separátoru, s výhodou montánního vosku, stearinu nebo stearátu kovu 2. skupiny periodického systému prvků, a směs se zhomogenizuje při teplotě 70 až 180 °C po dobu 2 až 30 minut, načež se získaný produkt ochladí a rozemele tak, aby délka dosažených vláken byla 0,01 až 6 mm, a případně se ještě upraví dodatečným působením tepla na požadovanou hodnotu mezního lisovacího tlaku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že antifrikční plnivo se případně přidá již do směsi obou výchozích složek před jejich reakcí.