

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 79/08 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02818667.2

[45] 授权公告日 2006年5月17日

[11] 授权公告号 CN 1256387C

[22] 申请日 2002.7.26 [21] 申请号 02818667.2

[30] 优先权

[32] 2001.7.26 [33] US [31] 60/308,048

[32] 2002.2.28 [33] US [31] 60/359,901

[86] 国际申请 PCT/US2002/023653 2002.7.26

[87] 国际公布 WO2003/010237 英 2003.2.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.24

[71] 专利权人 索尔维先进聚合物有限责任公司

地址 美国乔治亚州

[72] 发明人 G·昂德伍德

审查员 贺勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

改进的聚酰胺-酰亚胺模塑树脂及其制备方法

[57] 摘要

含聚酰亚胺和氟聚合物润滑剂如 PTFE 的模塑树脂制剂，所述制剂可用于加工制备用于摩擦和耐磨应用的模塑制品，当将所述制剂与高模量、高石墨含量的沥青基碳纤维一起配混时，具有改进的耐磨性和良好的表面润滑性。

1. 一种组合物, 所述组合物含 57 重量%至 90 重量%聚酰胺-酰亚胺树脂、3 重量%至 10 重量%氟聚合物、以及高于 5 重量%至 40 重量%包含至少 50 重量%石墨碳的沥青基碳纤维。
5
2. 权利要求 1 的组合物, 所述组合物含 10 重量%至 30 重量%包含至少 50 重量%石墨碳的沥青基碳纤维和 0 至 30 重量%石墨。
3. 权利要求 1 的组合物, 其中所述含至少 50 重量%石墨碳的沥青基碳纤维的导热系数为 400W/mK 至 700W/mK, 平均长度为 200 微米。
10
4. 权利要求 1 的组合物, 所述组合物含 65 重量%至 75 重量%聚酰胺-酰亚胺树脂、5 重量%至 10 重量%聚四氟乙烯、以及 10 重量%至 30 重量%包含至少 50 重量%石墨碳的沥青基碳纤维。
5. 权利要求 1 的组合物, 所述组合物还包含无机、低硬度、热稳定的片状硅酸盐。
15
6. 权利要求 5 的组合物, 所述组合物含 65 重量%至 75 重量%聚酰胺-酰亚胺树脂、3 重量%至 10 重量%聚四氟乙烯、10 重量%至 30 重量%包含至少 50 重量%石墨碳的沥青基碳纤维、以及 5 重量%至 10 重量%云母。
20
7. 权利要求 1-6 中任一项的组合物, 其中所述沥青基碳纤维含高于 75 重量%石墨碳。
8. 权利要求 1-6 中任一项的组合物, 其中所述沥青基碳纤维含 100 重量%石墨碳。
9. 一种含聚酰胺-酰亚胺树脂和聚四氟乙烯的注塑组合物, 其特征在于所述组合物还包含高于 5 重量%至 40 重量%的包含至少 50 重量%石墨碳的沥青基碳纤维。
25
10. 一种提高含聚酰胺-酰亚胺树脂和聚四氟乙烯的注塑组合物的耐磨性的方法, 所述方法包括将所述组合物与高于 5 重量%至 40 重量%的包含至少 50 重量%石墨碳的沥青基碳纤维一起熔融配混。

-
11. 权利要求 10 的方法，其中所述沥青基碳纤维含高于 75 重量 % 石墨碳。
 12. 权利要求 10 的方法，其中所述沥青基碳纤维含 100 重量 % 石墨碳。
 - 5 13. 一种制品，所述制品通过将权利要求 1 的组合物注塑形成。
 14. 一种制品，所述制品通过将权利要求 5 的组合物注塑形成。
 15. 一种制品，所述制品通过将权利要求 7 的组合物注塑形成。
 16. 一种制品，所述制品通过将权利要求 8 的组合物注塑形成。

改进的聚酰胺-酰亚胺模塑树脂及其制备方法

5 本发明涉及具有良好摩擦性和耐磨性的可模塑组合物。更具体地讲，本发明涉及含聚酰胺-酰亚胺树脂、氟聚合物和高石墨含量、沥青基碳纤维的可模塑树脂制剂，这种制剂具有改进的机械性能和良好的表面润滑性，可用于要求在极端的条件下具有优异的耐磨性的应用中。

10

发明背景

在汽车和工业市场的许多应用中要求使用具备润滑性金属具有的强度和耐磨性的材料。由于内润滑性聚合物容易进行二次加工、具有更高的性能、很少或几乎不依赖于外用润滑剂以及更低的整体成本，因此，它们被用作这些应用中金属的替代品。

15

为了开发出适用于这些应用的改进的材料，已经进行了大量的工作。含高性能树脂，如聚酰亚胺和芳族聚酰胺的树脂的组合物被广泛用于要求具有一定强度、刚性和高使用上限温度的商品中。很久以来就使用氟聚合物作为表面润滑剂，改进多种磨损应用的润滑性，同时还与高使用性能树脂配混，以改进模塑制品等的摩擦性和耐磨性。含聚酰亚胺以及至多 60 重量%氟聚合物(如聚四氟乙烯)的组合物具有显著改进的耐磨性。但是，这种聚酰亚胺树脂的强度由于加入氟聚合物而显著降低，当氟聚合物的含量高时更是如此。

20

已将聚酰亚胺与石墨、硫化钼、氮化铍等多种润滑剂混合来改进苛刻条件下的耐磨性。含聚酰亚胺、石墨和氟聚合物的组合物在多种要求良好的摩擦和耐磨性的应用中得到认可。但是，当参与混合的添加剂的量达到获得所需的摩擦和耐磨性所要求的量时，这些材料的强度同样被降低。

25

还已知含聚酰胺和云母的组合物，有公开报导这类组合物具有良好的耐磨性和摩擦性，尤其是在苛刻的条件下和在高表面速率下更是如此。据称再加入少量的碳纤维和石墨可改善这些制剂的耐磨性和尺寸稳定性。

5 用于摩擦和磨损应用的材料，尤其是那些含非常高熔点的树脂(如聚酰胺)的材料通常难于模塑。

将材料配制成在多种操作条件下具有良好耐磨性，同时保持良好机械强度和刚性，并且可通过注塑进行二次加工的研究工作将在本领域得到广泛的关注。

10

发明概述

本发明涉及含聚酰胺-酰胺树脂、氟聚合物和碳纤维的可模塑组合物以及含这种组合物的模塑制品。更具体地讲，本发明的组合物为含聚酰胺-酰胺树脂、氟聚合物和高石墨含量、沥青基碳纤维的可模塑树脂制剂。本发明组合物具有良好的强度，同时表现出良好的表面润滑性和优异的耐磨性。

15

往含聚酰胺-酰胺和氟聚合物的注塑树脂制剂中加入高石墨含量、沥青基碳纤维显著改进了耐磨性。因此，本发明的特征还在于涉及一种改进这种组合物的摩擦性和耐磨性的方法。

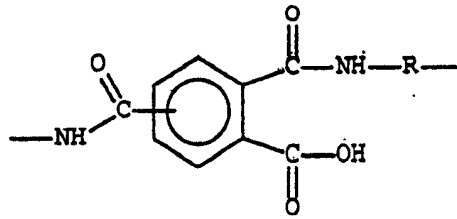
20

发明详述

本发明的制剂包含作为树脂组分的聚酰胺-酰胺和氟聚合物，以及高石墨含量、沥青基碳纤维。

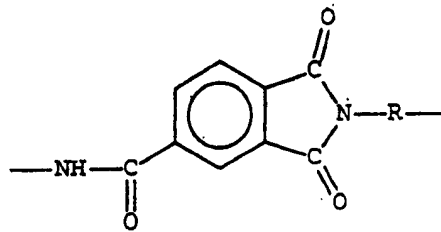
25

适用于本发明的聚酰胺-酰胺树脂为本领域所熟知，并且已有许多描述和公开，例如美国专利 5,230,956、4,224,214 和 4,136,085，这些专利文献通过引用结合到本文中。所述聚酰胺-酰胺树脂还可描述为一种聚合物材料，所述聚合物材料包括由以下结构式 A 和 B 表示的酰胺-酰胺单元的混合物：



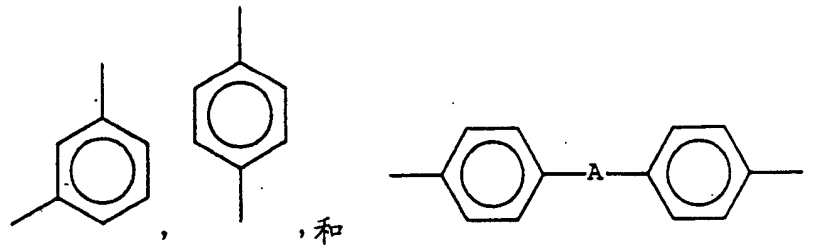
A

其中所述两个酰氨基与芳环的连接应理解为表示 1,3 和 1,4 聚酰胺-酰胺酸构型；



B

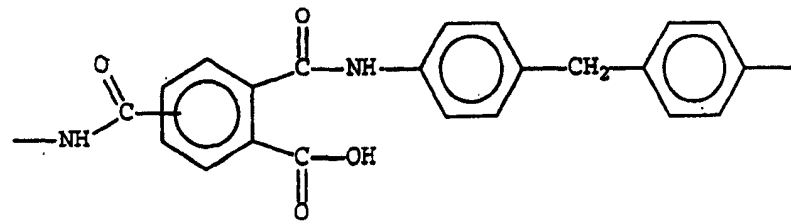
- 5 式中 R 为衍生自芳族二胺组分的部分；R 还可为选自以下的取代或未取代二价亚芳基部分：



其中 A 为二价基团，例如选自 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 和化学键。具有其它连接基的芳族二胺为本领域所熟知，它们被用作制备聚酰胺-酰胺树脂的单体，并且它们中大部分适用于本发明。

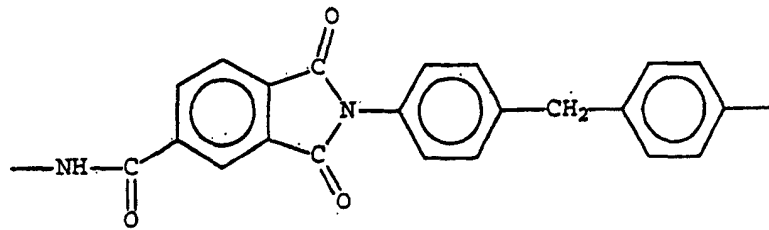
10

例如，本发明的聚酰胺-酰胺酸中芳族二胺组分为 4,4'-亚甲基二苯胺(MDA)，单元 A 和 B 可更具体地由以下结构式表示：



和

A



B

所述聚酰胺-酰胺酸的数均分子量通常大于约 1000 至约 20,000g/mol。在本发明的某些实施方案中，所述聚酰胺-酰胺酸的数均分子量为约 4,000 至约 10,000g/mol。

- 5 通常而言，聚酰胺-酰胺酸容易通过至少一种合适的芳族聚羧酸或其活性衍生物与一种或多种芳族二胺的缩聚反应制备。所述聚合反应可在基本无水条件下，在极性溶剂中和低于约 150°C 温度下，采用基本化学计算量的活性羧酸组分和胺组分方便地进行。如果需要，为了控制分子量，可采用稍微化学计算量过量、通常过量约 0.5 至 5% 10 摩尔的任一种单体组分，优选羧酸酐组分；或者，为了此目的及提高稳定性，可采用单官能的反应剂作为封端剂。

- 15 由活性偏苯三酸化合物或类似的三元羧酸化合物制备的聚酰胺-酰胺酸理论上每个三元羧酸重复单元将包含一个酰胺酸基团。将所述树脂热酰亚胺化或固化可使所述酰胺酸基团环化形成二酰亚胺键，由此减少了酰胺酸官能度，也因此减少了酸值。

更具体地讲，所述聚酰胺-酰胺酸树脂可通过偏苯三酸或其衍生物与至少一种芳族二胺反应制备，偏苯三酸或其衍生物的例子有偏苯三酸酐的低级烷基酯或偏苯三酸酰卤，优选偏苯三酸酐酰氯 (TMAC)；芳族二胺的例子有对苯二胺、间苯二胺(mPDA)、二苯胺

醚(ODA)、联苯胺、1,5-二氨基萘、二(2-甲基苯胺)醚、2,2-双[4-(对氨基苯氧基)苯基]丙烷、双[4-(对氨基苯氧基)]苯、双[4-(3-氨基苯氧基)]苯和 4,4'-亚甲基二苯胺。其它可用的芳族伯二胺的例子在美国专利 3,494,890(1970)和美国专利 4,016,140(1977)中有描述, 这两篇专利通过引用结合到本文中。在本发明的一些实施方案中, 使用各种芳族二胺的混合物。一种这类特别有效的混合物为 70:30(摩尔比率)的 ODA:mPDA 的混合物。

芳族二胺还可与四羧酸二酐(如二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、均苯四酸二酐(PMDA))等按照本领域已知的方法聚合, 得到聚酰胺酸。固化时, 这些聚酰胺酸形成了聚酰亚胺树脂涂膜。在本领域中公开的用于制备聚酰亚胺的这些和类似的芳族二酸酐同样是已知的, 并且在本领域中还有公开将其与 TMAC 一起使用得到聚酰胺-酰胺酸树脂。例如参见美国专利 4,879,345。其中最高可达 25%摩尔 TMAC 单体被一种或多种这类其它的二酸酐单体替代的聚酰胺-酰胺酸树脂同样可用于本发明。或者, 也可用包含所述优选的聚酰胺-酰胺酸树脂和最高可达 25 重量%的现有技术聚酰胺树脂的有用共混物。

偏苯三酸酰卤和芳族二胺(例如 TMAC 和 MDA)反应形成聚酰胺-酰胺酸, 这种反应可在合适的溶剂, 如 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中方便地进行, 也可使用其它极性溶剂如 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丁酮(MEK)和 N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)和六甲基磷酰胺(HMPA)。

MDA 与 TMAC 的摩尔比率优选为约 0.9:1 至约 1.1:1。所述聚合反应通常如下进行: 首先, 在反应容器中将 MDA 混合并溶解在溶剂中, 随后在搅拌下加入 TMAC 单体。该反应为放热反应, 可通过调节反应剂加入反应容器的速率和外部冷却等方法方便地控制温度。保持反应物温度低于 150°C、优选约 20°C 至约 50°C、更优选约 27°C (80°F)至约 50°C (120°F)以避免发生固化。约 1 至约 10 小时后, 聚合完全。反应时间不是关键, 可根据反应温度进行约 1 到 24 小时, 优选在 30°C 至约 50°C 下反应约 2 至约 4 小时。

如上所述，形成聚酰胺-酰胺酸的聚合应在基本无水的条件下进行，以避免前体以及聚酰胺-酰胺酸发生水解。本领域技术人员会理解聚酰胺酸对水敏感，特别当保持在中性或酸性 pH 值下时更是如此。在这些条件下，酰胺酸基团的酰胺官能团发生水解，断开聚合物链，导致分子量降低。相信由于水解形成的芳族二羧酸官能团可能会热环化，形成酸酐官能团，对胺端基具有活性。加热固化将重新构成聚合物链，由此“接合(healing)”聚合物。从结构式 A 清楚可见，包括那些优选用于本发明的聚酰胺-酰胺酸在内，各种聚酰胺-酰胺酸除了含有酰胺酸基团外，均还含有酰胺官能团。这第二个酰胺官能团在酸性条件下，在水中容易水解形成基本无活性的芳族羧酸基团。由于该水解步骤导致的分子量降低是不可逆的，会导致聚酰胺-酰胺酸的完全解聚。因此可理解高度要求在这些会导致聚酰胺-酰胺酸水解的条件下，应尽可能减少聚酰胺-酰胺酸与水接触。

在适合模塑的聚酰胺-酰亚胺树脂中，一般大约 95% 的酰胺酸基团被酰亚胺化。合适的聚酰胺-酰亚胺模塑树脂是可通过市场购得的不同等级的商品，特别是购自 Solvay Advanced Polymers，商品名为 Torlon® 的树脂。在本发明的某些实施方案中，Torlon® 4000T 树脂特别适合使用。

适用于本发明的氟聚合物可为本领域已知的任何适合用作润滑剂的氟聚合物，优选为聚四氟乙烯(PTFE)。PTFE 树脂以其耐化学品性能、润滑性和韧性著称。很久以来就使用 PTFE 粉来改进多种材料的润滑性。PTFE 球粒或珠粒被作为内润滑剂掺入模塑树脂制剂，得到光滑、平滑的表面，同时具有增强的摩擦和耐磨性能。合适的氟聚合物树脂可通过市场由许多来源容易地购得，这些来源包括 DuPont Company 的 Zonyl® 含氟添加剂、Daikin America Inc 的 Daikin-Polyflon™ PTFE、Ausimont 的 Polymist® PTFE 和 Dyneon 的 Polylube PA 5956。

本发明的制剂通常将包括聚酰胺-酰亚胺(PAI)和 PTFE, PAI:PTFE

的重量比率为约 80:20 至 97.5:2.5。在本发明的某些实施方案中，PAI:PTFE 的重量比率为约 85:15 至 95:5。在本发明的其它实施方案中，PAI:PTFE 的重量比率为约 90:10 至 95:5。

本领域已有公开在组合物中包含高含量的 PTFE 以得到良好的耐磨性。但是，在高使用性能的树脂制剂(如聚酰胺-酰亚胺树脂)中，即使是中等含量的 PTFE 也会对其强度造成不良影响并降低刚性。对于含有高于约 10 重量%PTFE 的组合物来说，这些机械性能的降低将是显著的，严重限制了它们在各种其韧性和刚性相当重要的应用中的使用。因此，对于这些应用来说，这些组合物并不优选。

适用于本发明的碳纤维包括由沥青制备的高石墨含量碳纤维，这种碳纤维具有高的导热系数和负或低的热膨胀系数。本文中所用的术语“碳纤维”将包括石墨化、部分石墨化和未石墨化的碳增强纤维或其混合物。优选的碳纤维为沥青基碳纤维，通常其导热系数为约 140W/mK 或以上。优选碳纤维的导热系数高于约 300W/mK。在本发明的某些实施方案中，碳纤维的导热系数高于约 600W/mK。其它实施方案使用导热系数高于 900W/mK 及高于 1000W/mK 的碳纤维。还可使用具有更高导热系数，从 1300W/mK 至最高可达单晶石墨的导热系数 1800W/mK 及以上的纤维。

石墨化的沥青基碳纤维可通过商业渠道容易地购得，它们含有至少约 50 重量%的石墨碳、高于约 75 重量%的石墨碳以及最高可达基本 100%的石墨碳。特别适用于本发明的高石墨含量的碳纤维还具有高传导性特征，这种通常使用的碳纤维具有约 80 至 120 百万磅/平方英寸，即百万 lbs/in²(MSI) ($5.6245-8.4368 \times 10^{10}$ kg/m²)的模量。在某些实施方案中，所述高石墨含量的碳纤维的模量为约 85 至 120MSI ($5.9761-8.4368 \times 10^{10}$ kg/m²)，在其它实施方案中，其模量为约 100 至 115MSI ($7.0307-8.0853 \times 10^{10}$ kg/m²)。

具有各种强度和传导性的沥青基碳纤维可通过商业渠道容易地购得。导热系数为 300W/mK 至高于 1100W/mK、密度为 2.16 至高于

2.2g/cc 并且具有 110×10^6 psi 至高于 120×10^6 psi 的非常高拉伸模量的纤维可通过商业渠道容易地购得,如 Cytec Carbon Fibers 的 Thorne1[®] 沥青基碳纤维。

5 碳纤维可以短切碳纤维形式或以特殊形式,如通过研磨或粉碎纤维得到的形式使用。适用于本发明的粉碎石墨化碳纤维可购自商品,包括购自 Cytec Carbon Fibers 的 ThermalGraph[®] DKD X 和 CKD X 级别的沥青基碳纤维和 Mitsubishi Carbon Fibers 的 Dialead 碳纤维。

已知低石墨含量以及由此产生的低传导性的沥青基纤维在本领域中用于增强高性能树脂。但是,这种纤维材料通常会降低耐磨性。同时,发现一般导热系数为 10-20W/mK 的 PAN-基碳纤维作为提高耐磨性的添加剂没有效果。因此不优选这种纤维。

本发明的制剂还可包含本领域中所公开的用于进一步提高耐磨性的任何固体润滑剂,具体包括石墨、云母等。

适用于本发明制剂的石墨可为球形或薄片状,并且为了获得更好的耐磨性,其粒径优选为 250 μ m 或以下。可使用合成及天然石墨,15 这些石墨可从多种商业渠道购得。虽然含高石墨含量(通常高于约 30 重量%)的组合物已在本领域中公开用于摩擦应用,但是,按照本发明添加石墨碳纤维将显著改善含少至 5 重量%石墨的制剂的耐磨性。当含 PTFE 和约 5 至 20pbw 石墨/1 百份聚酰胺-酰亚胺及 PTFE 树脂20 组分总和)或约 10 重量%至 30 重量%石墨(基于总重量计算)的聚酰胺-酰亚胺制剂与本发明的石墨碳纤维配混时,将显著提高所述制剂在多种条件下的耐磨性。

在本领域已有公开往在高压力和高表面速度(高 PV)下运行的聚酰亚胺树脂中加入无机、低硬度、热稳定的片状硅酸盐,如白云母,25 将显著提高其磨损和摩擦特性。在本发明制剂中,每百份聚酰胺-酰亚胺和 PTFE 树脂组分总和包含约 5 至约 20pbw 这种片状二氧化硅添加剂可有利于得到打算在这种苛刻条件下使用的材料。

通过以下的示例性实施例和对比实施例可更好地理解本发明,

这些实施例仅为举例说明，而非对本发明作出限定。在实施例中，除非另有声明，否则所有的份数和百分数均以重量计。

在以下实施例中使用的材料包括：

PAI: 聚酰胺-酰亚胺树脂，得自 Solvay Advanced Polymers, L.L.C. 的 Torlon[®] 4000T 聚酰胺-酰亚胺树脂。

PTFE: 聚四氟乙烯粉末树脂，得自 Dyneon 的 Polyube PA 5956 聚四氟乙烯微粉。

石墨: 得自 Superior Graphite Company 的#4735 级石墨。

CF1: 经粉碎的高模量石墨化沥青基碳纤维，导热系数为 400-700W/mK，平均长度 200 微米，得自 Cytec Carbon Fibers 的 ThermalGraph[®] DKD X 碳纤维。

CF2: 经短切的的高模量石墨化沥青基碳纤维，导热系数为 400-700W/mK，平均长度 1 英寸(254 微米)，得自 Cytec Carbon Fibers 的 ThermalGraph[®] CKD X 碳纤维。

PAN CF: PAN 基碳纤维，1/8"短切纤维，得自 AKZO 的 Fortafil 124 碳纤维。

P-CF: 经研磨的低模量沥青基碳纤维，导热系数为 22 W/mK，得自 Cytec Carbon Fibers 的 VMX-24 碳纤维。

云母: 白云母，标称粒径 1-20 微米，得自 AZCO Mining Inc. 的 BC1-20 级云母。

将各制剂预混合、经滚桶掺混并直接进料至 ZSK 螺杆配混挤出机的挤出料斗中，进料速率 75-85lbs/hr(34.019-38.555 kg/hr)，螺杆速率 70rpm，熔融温度 625-650°F(329-343 °C)。使用旋转刀片，在模头面将挤出物切割成颗粒，用于模塑。

在 Engel 250 吨 5-8 盎司(0.142-0.227 kg)注模压机上，使用四腔工具(four cavity tool)模塑用于摩擦测试的止推垫圈。同样注塑出用于测定机械性能的试样。在模塑后，将经模塑的试样和止推垫圈热固化。

按照 ASTM D3702 进行摩擦测试。将止推垫圈在 25,000PV(ft-lb/min-in²)(2.23 m·kg/min·m²)下, 以 200ft/min(60.96 m/min)的速率进行磨擦 20 小时。接着分别在 25,000、50,000 及 75,000 的 PV(2.23、4.16、6.69 m·kg/min·m²)下, 均以 200ft/min(60.96 m/min)的速率进行测试。

5 实施例 11 和对比实施例 13 还以 50ft/min(15.24 m/min)及 800ft/min(243.84 m/min)的速率进行测试。各测试时间根据材料的耐磨性而定, 成功的材料在测试方案中进行 20 小时。

10 线性热膨胀系数(CLTE)分析使用所述经模塑及固化的止推垫圈来进行。通过在室温至 255°C(491°F)下(以 5°C/min 的升温速率), 垂直测定止推垫圈平面来计算膨胀率。

导热系数通过采用打磨成 1 1/8"直径圆片的止推垫圈进行测量。测试按照 ASTM C177, 采用防护热板法(guarded hot plate method)在室温下进行。

15 按照标准 ASTM 法测试机械性能。所制备的组合物及测试结果总结于下表中。

表 1 包含高石墨含量碳纤维的聚酰胺-酰亚胺和 PTFE 耐磨制剂

实施例编号:	1	2	3	4	5	6	7	C1	C2	C3
PAI (%)	65.0	75.0	65.0	65.0	65.0	70.0	70.0	85.0	77.0	71.5
PTFE (%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	10.0	3.0	3.0	7.5
石墨 (%)	-	-	10.0	15.0	28.6	10.0	10.0	12.0	20.0	21.0
CF1 (%)	30.0	20.0	20.0	15.0	10.0	10.0	-	-	-	-
CF2 (%)	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-
拉伸强度 (Kpsi)	18.4	21.2	17.3	17.15	15.5	13.5	13.0	18.9	23.7	15.7
伸长率 (%)	5.0	7.3	5.9	5.9	6.1	4.6	4.7	5.9		5.7
拉伸模量 (Mpsi)		1.3	1.9	1.6	1.5	1.3		0.93		
挠曲模量 (Mpsi)	2.6	2.1	2.6	2.4	2.2	1.7	1.4	1.1	1.0	1.2
挠曲强度 (Kpsi)	27.0	30.1	24.5	22.9	21.5	21.0	18.0	30.2	31.2	20.0
传导性 (W/(mK))	1.080	0.484	1.350		1.200	1.050	0.835	0.878	0.407	0.936
CLTE $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$	23.4						25.7	30.6	31.4	32.0
摩擦系数 @ 25K PV	0.250	0.234	0.200	0.212	0.248	0.276	0.260	0.245	0.349	0.238
@ 50K PV	0.124	0.188	0.289	0.210	0.384	0.101	0.295	0.212	0.250	0.232
@ 75K PV	0.092		0.326		0.162		0.152	0.166	0.164	0.160
磨损系数 @ 25K PV	31	36	42	31	32	65	33	34	122	42
@ 50K PV	26	126	48	219	62	35	51	80	137	83
@ 75K PV	37	81	329		71	104	94	122	227	47

可见含聚酰胺-酰亚胺、PTFE 和石墨的耐磨制剂具有良好的表面润滑性和良好的耐磨特性。但是，加入足于获得良好耐磨性的 PTFE 将显著降低强度和刚性。参见对比实施例 C1-C3。如实施例 1 和 2 所示，用高石墨含量的沥青基碳纤维代替石墨组分得到的组合物具有
5 优异的耐磨性和良好的润滑性，这可由在较宽范围的压力和速率(PV)下的摩擦系数反映出来。或者，如实施例 2-7 所示，往含石墨的耐磨制剂中加入高石墨含量的沥青基碳纤维同样得到比对比实施例 C1-C3 的对照制剂显著提高的耐磨性。

比较实施例 5-7 与实施例 1-4 的机械性能，明显可见，含高含量
10 PTFE 和石墨的组合物的强度和刚性显著降低。

表2 含云母的摩擦和耐磨组合物

实施例编号	8	9	10
PAI (%)	70.0	75.0	70.0
PTFE (%)	5.0	5.0	5.0
石墨 (%)	20.0	10.0	15.0
CF1 (%)	5.0	10.0	10.0
云母 (%)	5.0	10.0	5.0
拉伸强度 (Kpsi)	15.6	17.7	16.2
伸长率 (%)	4.9	4.8	5.8
拉伸模量 (Mpsi)	1.3	1.7	1.4
挠曲模量 (Mpsi)	1.9	2.1	2.2
挠曲强度 (Kpsi)	22.2	23.4	21.6
传导性 (W/(mK))	0.877	0.778	0.962
摩擦系数			
@ 25K PV	0.403	0.307	0.396
@ 50K PV	0.192	0.170	0.126
@ 75K PV		0.086	0.076
磨耗系数			
@ 25K PV	73	88	98
@ 50K PV	40	46	42
@ 75K PV	31	30	27

由表可见，再往摩擦和耐磨制剂中加入云母将提高磨耗系数和表面润滑性，这可由这些耐磨制剂的摩擦系数反映。但是，低速率和低压下的摩擦性和耐磨性受到不利的影响。

5

表 3 聚酰胺-酰亚胺和 PTFE 耐磨制剂

实施例编号		C13	11
PAI	(%)	75	65
PTFE	(%)	3	5
石墨	(%)	21	15
CF1	(%)	-	10
云母	(%)	-	5
拉伸强度	(Kpsi)	16.9	15.5
伸长率	(%)	3	6
拉伸模量	(Kpsi)	1280	1400
挠曲模量	(Kpsi)	1060	2200
挠曲强度	(Kpsi)	30.0	22.0
传导性	(W/(mK))	0.65	1.2
CLTE	$\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$	31	32
比重		1.51	1.59
Tg	($^\circ\text{C}$)	280	280
HDT	($^\circ\text{C}$)	280	280
磨损系数			
速率 (ft/min)	PV (ft-lb/min-in ²)		
50	50K	50	27
	75K	28	20
	100K	24	20
200	50K	74	33
	75K	222	21
	100K	熔融	20
800	50K	118	92
	75K	214	77
	100K	熔融	52

续表 3		C13	11
速率 (ft/min)	PV (ft-lb/min-in ²)		
50	50K	0.1800	0.1300
	75K	0.1133	0.0967
	100K	0.0833	0.0700
200	50K	0.2100	0.1367
	75K	0.1533	0.1000
	100K	熔融	0.0833
800	50K	0.2467	0.1533
	75K	0.2650	0.1167
	100K	熔融	0.1000

对比实施例 C13 和实施例 11 分别对应于实施例 PAI-1 和 PAI-2(参见 Underwood 的 *Wear Performance of Ultra-Performance Engineering Polymers*, 通过引用该文献的全部内容结合到本文中来)。对比实施例 C13 和实施例 11 还对应于购自 Solvay Advanced Polymers L.L.C. 的 Toron[®] 4275 和 Torlon[®] 4435 树脂。

往摩擦和耐磨制剂 C13 中加入高石墨含量的沥青基碳纤维, 稍微提 PTFE 含量, 调节石墨含量并加入云母表现出耐磨性和表面润滑性得到提高, 如实施例 11 制剂的低磨损系数和低摩擦系数所反映。

表 4 添加了沥青基纤维的耐磨组合物

实施例编号	C4	C5
PAI (%)	72.5	72.5
PTFE (%)	7.5	7.5
石墨 (%)	10.0	-
P-CF (%)	10.0	20.0
拉伸强度 (Kpsi)	17.1	17.8
伸长率 (%)	6.8	7.3
挠曲模量 (Mpsi)	1.4	1.6
挠曲强度 (Kpsi)	25.0	27.0
传导性 (W/(mK))	0.626	0.475
CLTE $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$	28	31.9
摩擦系数		
@ 25K PV	0.398	0.413
@ 50K PV	0.363	0.202
@ 75K PV		0.215
磨损系数		
@ 25K PV	84	151
@ 50K PV	281	104
@ 75K PV		7485

如对比实施例 C4，往含石墨耐磨制剂中加入低传导性沥青纤维，或如对比实施例 C5，往不含石墨制剂中加入低传导性沥青纤维均可明显看出不改善磨损特性。

5

表 5 添加了 PAN 纤维的耐磨组合物

实施例编号		C6	C7	C8	C9	C10	C11
PAI	(%)	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	80.8
PTFE	(%)	5.0	10.0	5.0	5.0	10.0	-
石墨	(%)	-	-	10.0	10.0	10.0	12.0
CF1	(%)	20.0	10.0	10.0	10.0	-	-
PAN CF	(%)	5.0	10.0	5.0	5.0	10.0	-
云母	(%)	-	-	-	-	-	7.2
拉伸强度	(Kpsi)	22.4	16.4	19.7	20.3	16.1	18.9
伸长率	(%)	6.7	4.9	5.8	6.4	5.3	7.4
挠曲模量	(Mpsi)	2.1	1.7	2.5	2.0	1.7	1.2
挠曲强度	(Kpsi)	31.0	24.0	29.0	30.0	25.0	29.0
CLTE	$\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$	30.3	31.3	28.8	27.1	28.9	36.5
传导性	(W/(mK))	0.667	0.528	1.030	0.862	0.658	0.544
摩擦系数							
	@ 25K PV	0.398	0.367	0.492	0.414	0.433	0.248
	@ 50K PV	0.323	0.202	0.311	0.206	0.170	0.139
	@ 75K PV						0.109
磨耗系数							
	@ 25K PV	64	204	102	112	117.0	150.0
	@ 50K PV	1237	1140	452	579	219.0	55.0
	@ 75K PV						72.0

如对比实施例 C10 所示，并与表 1 实施例 6 和 7 的性能作对比，可见以 PAN 纤维代替高石墨含量纤维将极大地损害耐磨性。如对比实施例 C8 和 C9 所示，往含石墨的耐磨制剂中加入 PAN 基碳纤维，以及如对比实施例 C6 和 C7 所示，往不含石墨的耐磨制剂中加入 PAN 基碳纤维同样显著降低了耐磨性，即使是对于提高了 PTFE 含量的组合物也是如此。本领域中描述了含聚酰亚胺、石墨和云母的组合物在高 PV 条件下的应用。由对比实施例 C11 可见，往聚酰胺-酰亚胺制剂中加入云母，在高负载和高速率(高 PV)下并不改善耐磨性和润

滑性。但是在低 PV 条件下的性能反而降低了。

由此可见，本发明涉及具有良好摩擦性和耐磨性的、含聚酰胺-酰亚胺树脂、氟聚合物和高石墨含量的沥青基碳纤维的可模塑组合物。

5 可更具体地将本发明的组合物描述为包含约 57 重量%至 90 重量%聚酰胺-酰亚胺树脂、约 3 重量%至 10 重量%PTFE 或其它合适氟聚合物、以及高于 5 重量%至约 40 重量%高石墨含量的沥青基碳纤维，其中重量百分数基于组合物的总重量计算。在本发明的某些实施方案中，所述聚酰胺-酰亚胺树脂的含量为约 60 重量%至 90 重量
10 %。含 57 重量%至约 85 重量%聚酰胺-酰亚胺树脂、3 重量%至约 7.5 重量%PTFE、10 重量%至约 40 重量%高石墨含量的沥青基碳纤维以及 0 重量%至约 30 重量%石墨的组合物特别适合用作在宽范围的表面速率和压力下具有优异的摩擦和耐磨性能的模塑树脂，其中重量百分数基于组合物的总重量计算。在本发明的某些实施方案中，石
15 墨的含量为 10 重量%至约 35 重量%。所述制剂在高压和高速率下摩擦性能可通过加入无机、低硬度、热稳定的片状硅酸盐如白云母来进一步提高。

本发明的特征还在于涉及提高含聚酰胺-酰亚胺树脂和氟聚合物(如 PTFE)，并任选包括石墨以及约 10 至 40 重量%的高石墨含量的
20 沥青基碳纤维的模塑树脂制剂的摩擦和耐磨性的方法，其中 PAI 与 PTFE 的重量比率为约 80:20 至约 97.5:2.5，在本发明的某些实施方案中，PAI 与 PTFE 的重量比率为约 85:15 至约 95:5，在其它实施方案中，PAI 与 PTFE 的重量比率为约 90:10 至约 95:5，其中重量百分数基于组合物的总重量计算。

25 虽然已经使用具体的树脂、碳纤维和固体润滑剂对本发明作出描述和举例说明，但本发明不限于这些制剂。本领域技术人员容易理解本文中阐述实施例仅作为举例说明，而并不限定本发明的范围，本发明的范围由附加的权利要求书所限定。