



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103436012 B

(45) 授权公告日 2015.05.13

(21) 申请号 201310405628.5

审查员 相欣

(22) 申请日 2013.09.06

(73) 专利权人 南京立汉化学有限公司

地址 211100 江苏省南京市江宁开发区梅林街2号

(72) 发明人 袁锦瑶 别群梅 张伟 邱添福
曹璽

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207
代理人 蒋海军

(51) Int. Cl.

C08L 77/06(2006.01)

C08L 51/06(2006.01)

C08F 255/02(2006.01)

B29B 9/06(2006.01)

B29C 47/92(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种超高分子量聚乙烯改性尼龙66及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种超高分子量聚乙烯改性尼龙66及其制备方法,采用超高分子量聚乙烯粉料颗粒表面非均相接枝马来酸酐作为尼龙66耐磨改性剂,降低尼龙66的磨耗。由10-30%超高分子量聚乙烯、68-88%尼龙66、0.1-0.3%复合抗氧化剂和0.5-1.7%润滑剂组成,所述的超高分子量聚乙烯为非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯,上述组分经平行同向双螺杆挤出机挤出造粒。方法简单易行,保留了超高分子量聚乙烯本来的耐磨性,又使其和尼龙66“铆合”为一体,便于加入尼龙66中去,显著地提高了尼龙66的耐磨性。

1. 一种超高分子量聚乙烯改性尼龙 66, 由以下各质量百分比的组分组成:

超高分子量聚乙烯	10-30%
尼龙 66	68-88%
复合抗氧剂	0.1-0.3%
润滑剂	0.5-1.7%;

其特征在于, 所述的超高分子量聚乙烯为非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯, 其平均分子量 100-600 万, 密度为 0.936-0.946g/cm³, 颗粒度: 80-100 目。

2. 根据权利要求 1 中所述的超高分子量聚乙烯改性尼龙 66, 其特征在于, 所述非均相表面接枝马来酸酐的超高分子量聚乙烯, 其粉料颗粒制造方法是采用酮类或酸酐为介质, 马来酸酐为接枝剂, 过氧化苯甲酰、双叔丁基过氧化异丙苯、2,5 二甲基 2,5 二叔丁基过氧化己炔中的一种或两种以上混合物为引发剂, 进行非均相接枝, 反应温度为 80-120℃, 制得总体马来酸酐接枝率为 0.5-0.8% 的非均相表面接枝马来酸酐的超高分子量聚乙烯。

3. 根据权利要求 2 所述的超高分子量聚乙烯改性尼龙 66, 其特征在于, 所述酮类为丁酮、2-戊酮; 所述酸酐为乙酸酐或丙酸酐。

4. 根据权利要求 1 所述的超高分子量聚乙烯改性尼龙 66, 其特征在于, 所述复合抗氧剂为抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 按照质量比例 1:1 的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的超高分子量聚乙烯改性尼龙 66, 其特征在于, 所述的润滑剂为乙撑双硬脂酸酰胺、季戊四醇硬脂酸酯、硬脂酸或硬脂酸锌的一种或两种及以上的混合物。

一种超高分子量聚乙烯改性尼龙 66 及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及改性尼龙 66, 特别涉及一种超高分子量聚乙烯改性尼龙 66 及其制备方法。

背景技术

[0002] 尼龙 66 是一种机械强度高, 耐溶剂性好, 价格适中的通用工程塑料。广泛应用于机械制造, 汽车部件, 电子电器, 运动器材等领域。但在一些特殊要求的情况下仍需提高其耐磨耗性。为了提高其耐磨耗性, 往往需要加入耐磨材料, 如石墨, 二硫化钼, 聚四氟乙烯等。石墨, 二硫化钼为无机填料, 但无机填料和尼龙的亲和力差, 会大幅度地降低机械性能。而且给尼龙带来“着色”的不良效果; 同时聚四氟乙烯和尼龙也没有可结合的基团, 将其进行表面改性也十分困难。

[0003] 《现代塑料加工应用》1993 年第 3 期 26-30 页, 公开了马来酸酐接枝聚乙烯的制备方法, 也记载了应用于尼龙 66 可以具有很好的抗冲击性能; 尽管超高分子量聚乙烯具有耐磨性, 不失为一种尼龙的有效耐磨改性剂, 但它和尼龙也不具备亲和力, 也没有文件记载与尼龙 66 如何结合具有更好的耐磨性。中国发明专利号 ZL200610117789.4 公开了一种提高超高分子量聚乙烯和尼龙 6 亲和力的方法, 即将超高分子量聚乙烯用环氧树脂包覆, 后者与尼龙 6 有较强的亲和力。开发了超高分子量聚乙烯增韧铸型尼龙 6, 提高了铸型尼龙 6 的耐磨能力。然而, 环氧树脂包覆超高分子量聚乙烯的过程复杂, 且只适用于铸型尼龙 6 聚合过程中改性。不适用于尼龙 66 的共混改性。南京农业大学吴贺贺(《合成材料老化与应用》2010 年第 39 卷第 3 期 12 页) 曾研究了挤出过程中加入超高分子量聚乙烯改性尼龙 6, 但因为超高分子量聚乙烯未经过表面改性, 与尼龙 6 的亲和力差, 只有当添加量不超过 10% 时才有效果。为了克服这一缺点可使超高分子量聚乙烯颗粒表面化学改性, 在许多非均相接枝改性的方法中, 如固相接枝, 悬浮接枝方法中, 多使用可溶解聚烯烃的二甲苯之类做界面剂。

[0004] 中国专利申请号: 201010226880.6, 发明名称: 一种用于电吹风外壳的增韧尼龙 66 及其制备方法, 文件公开记载了尼龙 66 的增韧技术, 采用尼龙 66 切片: 60 ~ 85 份; 马来酸酐接枝乙烯-丙烯酸丁酯共聚物: 1 ~ 10 份; 乙烯类弹性体: 4 ~ 30 份; 抗氧剂: 0.1 ~ 1 份; 润滑剂: 0.1 ~ 1 份。该方法是将尼龙切片 66 干燥; 将尼龙切片 66、增韧剂、抗氧剂和润滑剂按重量份比例加入到高速混合机中混合均匀后通过失重称加入到双螺杆挤出机中熔融, 挤出造粒后冷却, 干燥, 得到用于电吹风外壳的增韧尼龙 66。但其并不能应用于耐磨性要求较高的工业生产中, 因此显著提高尼龙 66 的耐磨性, 成为工业生产中必须面对的问题。

发明内容

[0005] 1、发明要解决的技术问题

[0006] 针对现有技术存在尼龙 66 耐磨性差的缺陷, 本发明提供了一种超高分子量聚乙

烯改性尼龙 66 及其制备方法,既保留了超高分子量聚乙烯本来的耐磨性,又使其和尼龙 66 “铆合”为一体,便于加入尼龙 66 中去,显著地提高了尼龙 66 的耐磨性。

[0007] 2、技术方案

[0008] 一种超高分子量聚乙烯改性尼龙 66,由以下各质量百分比的组分组成:

[0009] 超高分子量聚乙烯 10-30%

[0010] 尼龙 66 68-88%

[0011] 复合抗氧剂 0.1-0.3%

[0012] 润滑剂 0.5-1.7%

[0013] 各种物料的质量总和为 100%。所述的尼龙 66 的相对粘度为 2.5-2.8,所述的超高分子量聚乙烯为非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯,其平均分子量 100-600 万,密度为 0.936-0.946g/cm³,颗粒度:80-100 目。

[0014] 所述非均相表面接枝马来酸酐的超高分子量聚乙烯,其粉料颗粒制造方法是采用酮类或酸酐为介质,马来酸酐为接枝剂,过氧化苯甲酰、双叔丁基过氧化异丙苯、2,5 二甲基 2,5 二叔丁基过氧化己炔中的一种或两种以上混合物为引发剂,进行非均相接枝,反应温度为 80-120℃,制得总体马来酸酐接枝率为 0.5-0.8% 的非均相表面接枝马来酸酐的超高分子量聚乙烯;所述酮类为丁酮或 2-戊酮;所述酸酐为乙酸酐或丙酸酐或其混合物,非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯的制备方法按《现代塑料加工应用》1993 年第 3 期 26-30 页实施。

[0015] 所述的复合抗氧剂为抗氧剂 1010 (四 [3-(3'5'-二叔丁基-4'羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)和抗氧剂 168 (三 [2.4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯),按照质量比例 1:1 的混合物。

[0016] 所述的润滑剂为乙撑双硬脂酸酰胺(EBS)、季戊四醇硬脂酸酯(PETS)、硬脂酸或硬脂酸锌的一种或两种及以上的混合物。

[0017] 超高分子量聚乙烯改性尼龙 66,其制备方法,步骤为:将上述全部物料按比例加入高速混合机混合均匀,转入 $\phi 36-65\text{mm}$, L/D=36-42 的平行同向双螺杆挤出机挤出造粒,各段温度设定为:190℃,220℃,260℃,280℃,260℃,260℃,250℃,机头 250℃,制备得到超高分子量聚乙烯改性尼龙 66。

[0018] 3. 有益效果

[0019] 本发明使用聚烯烃的不良溶剂作为介质,采用非均相马来酸酐接枝超高分子量聚乙烯颗粒表面,只在超高分子量聚乙烯的颗粒表面接枝具有与尼龙强烈反应的酸酐活性基团而不改变超高分子量聚乙烯颗粒的物理性质。既保留了超高分子量聚乙烯本来的耐磨性,又使其和尼龙 66 “铆合”为一体,便于加入尼龙 66 中去,显著地提高了尼龙 66 的耐磨性。

具体实施方式

[0020] 实施例 1

[0021] 称取质量分数为 10% 非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯,88% 尼龙 66,0.3% 复合抗氧剂,1.7% 润滑剂,所述尼龙 66 的相对粘度为 2.5,非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯,其平均分子量 100 万,密度为 0.936-0.946g/cm³,颗粒度:80-100 目,非均相表面

接枝马来酸酐的超高分子量聚乙烯粉料颗粒制造方法是采用乙酸酐为介质,马来酸酐为接枝剂,过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,进行非均相接枝,反应温度为80-120℃,按《现代塑料加工应用》1993年第3期26-30页记载的方法,制得马来酸酐接枝率为0.5%的非均相表面接枝马来酸酐的超高分子量聚乙烯;所述的复合抗氧剂为抗氧剂1010(四[3-(3'5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)和抗氧剂168(三[2.4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯),按照质量比例1:1的混合所得;所述的润滑剂为乙撑双硬脂酸酰胺(EBS)。

[0022] 先将尼龙66和非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯在105℃烘干4小时;再将全部物料按上述比例加入高速混合机混合均匀,转入 ϕ 36-65mm, L/D=36-42的平行同向双螺杆挤出机挤出造粒,各段温度设定为:190℃,220℃,260℃,280℃,260℃,260℃,250℃,机头250℃,制备得到超高分子量聚乙烯改性尼龙66。

[0023] 制备的本发明的性能测试标准为:断裂拉伸强度按照ISO527标准,弯曲强度:ISO178,弯曲弹性模量:ISO178,缺口冲击强度:ISO180,熔体流动速率(MFR):ISO1133,泰伯摩耗:ASTM D1044-08^{E1}磨轮:CS-10;负荷:500g/轮;转数:2000转。所得超高分子量聚乙烯改性尼龙66性能参数见表一。

[0024] 实施例2

[0025] 称取质量分数为20%非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯,79.4%尼龙66,0.1%复合抗氧剂,0.5%润滑剂,所述尼龙66的相对粘度为2.6,非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯,其平均分子量300万,密度为0.936-0.946g/cm³,颗粒度:80-100目,非均相表面接枝马来酸酐的超高分子量聚乙烯粉料颗粒制造方法是采用丁酮为介质,马来酸酐为接枝剂,双叔丁基过氧化异丙苯为引发剂,进行非均相接枝,反应温度为80-120℃,按《现代塑料加工应用》1993年第3期26-30页记载的方法,制得马来酸酐接枝率为0.8%的非均相表面接枝马来酸酐的超高分子量聚乙烯;所述的复合抗氧剂为抗氧剂1010(四[3-(3'5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)和抗氧剂168(三[2.4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯),按照质量比例1:1的混合物;所述的润滑剂为季戊四醇硬脂酸酯(PETS)。

[0026] 制备方法同实施例1,制得超高分子量聚乙烯改性尼龙66的产品性能参数见表一。

[0027] 实施例3

[0028] 称取质量分数为30%非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯,68%尼龙66,0.3%复合抗氧剂,1.7%润滑剂,所述尼龙66的相对粘度为2.8,非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯,其平均分子量600万,密度为0.936-0.946g/cm³,颗粒度:80-100目,非均相表面接枝马来酸酐的超高分子量聚乙烯粉料颗粒制造方法是采用丙酸酐为介质,马来酸酐为接枝剂,2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己炔为引发剂,进行非均相接枝,反应温度为80-120℃,按《现代塑料加工应用》1993年第3期26-30页记载的方法,制得马来酸酐接枝率为0.6%的非均相表面接枝马来酸酐的超高分子量聚乙烯;所述的复合抗氧剂为抗氧剂1010(四[3-(3'5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)和抗氧剂168(三[2.4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯),按照质量比例1:1的混合物;所述的润滑剂为硬脂酸和硬脂酸锌的混合物。制备方法同实施例1,制得的产品性能参数见表一。

[0029] 实施例4

[0030] 称取质量分数为18%非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯,80.8%尼龙66,

0.2%复合抗氧剂,1%润滑剂,所述尼龙66的相对粘度为2.7,非均相马来酸酐接枝的超高分子量聚乙烯,其平均分子量600万,密度为0.936-0.946g/cm³,颗粒度:80-100目,非均相表面接枝马来酸酐的超高分子量聚乙烯粉料颗粒制造方法是采用2-戊酮为介质,马来酸酐为接枝剂,2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己炔和(BPO)为引发剂,进行非均相接枝,反应温度为80-120℃,按《现代塑料加工应用》1993年第3期26-30页记载的方法,制得马来酸酐接枝率为0.6%的非均相表面接枝马来酸酐的超高分子量聚乙烯;所述的复合抗氧剂为抗氧剂1010(四[3-(3'-5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)和抗氧剂168(三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯),按照质量比例1:1的混合物;所述的润滑剂为乙撑双硬脂酸酰胺(EBS)和季戊四醇硬脂酸酯(PETS)的混合物。制备方法同实施例1,制得超高分子量聚乙烯改性尼龙66。

[0031] 对比例1:

[0032] 具体组分和制备方法同实施例1,不同之处在于,超高分子量聚乙烯为未改性的超高分子量聚乙烯(UHMWPE),所制备得到的产品,性能参数见表一。

[0033] 对比例2:

[0034] 具体组分和制备方法同实施例2,不同之处在于,超高分子量聚乙烯为未改性的超高分子量聚乙烯(UHMWPE),所制备得到的产品,性能参数见表一。

[0035] 对比例3:

[0036] 具体组分和制备方法同实施例3,不同之处在于,超高分子量聚乙烯为未改性的超高分子量聚乙烯(UHMWPE),所制备得到的产品,性能参数见表一。

[0037] 对比例4:

[0038] 将105℃烘干4小时的20000克尼龙66,100克抗氧剂1010+抗氧剂168,200克EBS,高速混合,转入φ65mm,L/D=42的平行同向双螺杆挤出机挤出造粒。各段挤出温度为190,220,260,280,260,260,250,机头250℃,制得对比例4产品,性能参数见表一。

[0039] 将上述各例所挤出的粒料,注塑成试片,进行泰伯磨耗试验,结果见表1。

[0040] 表1 超高分子量聚乙烯改性尼龙66与对比例产品性能试验结果:

[0041]

检测项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4
拉伸强度(MPa)	68	55	50(牵条正常)	56	60	40(表面不光滑)	21(牵条困难)	71
弯曲强度(MPa)	72	65	55	65	62	45	31	75
弯曲弹性模量(MPa)	2250	2160	2040	2180	2010	1820	1580	2450
艾佐冲击强度(缺口) KJ/m ²	6.5	6.6	7.1	6.6	5.7	5.0	4.2	6.9
MFR	45.2	42.1	40.5	43.2	40.2	32.1	28.4	45.6
泰伯磨耗(损失量mg)	3.5	3.0	2.5	3.2	4.2	5.1	5.6	4.8(磨痕明显)