



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117924906 B

(45) 授权公告日 2024.08.30

(21) 申请号 202410105255.8

C08L 27/12 (2006.01)

(22) 申请日 2024.01.25

C08K 3/38 (2006.01)

C08K 3/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117924906 A

(56) 对比文件

US 2020166077 A1, 2020.05.28

CN 103788403 A, 2014.05.14

(43) 申请公布日 2024.04.26

(73) 专利权人 清协华和(苏州)科技有限公司

地址 215300 江苏省苏州市昆山市开发区

章基路135号6号楼1层、2层

审查员 张嘉慧

(72) 发明人 谢续明 翁习生 陈宾 朱威

(74) 专利代理机构 苏州周智专利代理事务所

(特殊普通合伙) 32312

专利代理师 钱志亮

(51) Int. Cl.

C08L 71/10 (2006.01)

C08L 61/16 (2006.01)

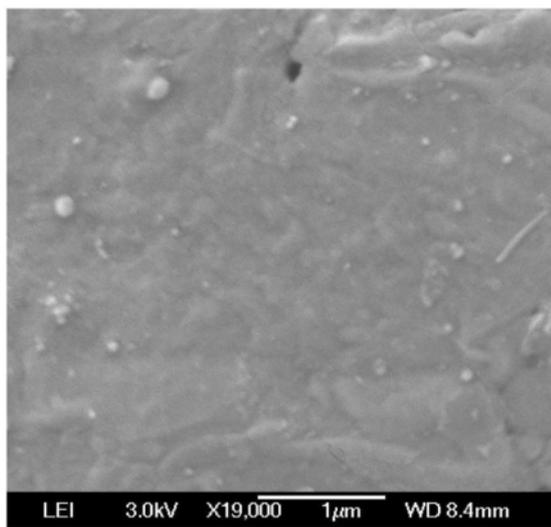
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

纳米复合高性能自润滑耐磨工程塑料组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米复合高性能自润滑耐磨工程塑料组合物,包括芳香族聚醚酮树脂、氟树脂和纳米材料,所述芳香族聚醚酮树脂与所述氟树脂的质量比为99:1~70:30,所述芳香族聚醚酮树脂和所述氟树脂的总和与所述纳米材料的质量比为99.9:0.1~95:5,所述氟树脂呈微米或纳米颗粒状均匀分布在所述芳香族聚醚酮树脂中,所述纳米材料呈粒状以纳米尺度分散在所述芳香族聚醚酮树脂和氟树脂中,所述芳香族聚醚酮树脂、所述氟树脂和所述纳米材料组合物整体呈均匀分布,所述纳米材料包括六方氮化硼和过渡金属硫化物中的至少一种。本发明可大幅度降低树脂复合物的动摩擦系数,提高其自润滑性和耐摩擦能力。



1. 一种纳米复合高性能自润滑耐磨工程塑料组合物,其特征在于:包括芳香族聚醚酮树脂、氟树脂和纳米材料;

所述芳香族聚醚酮树脂与所述氟树脂的质量比为99:1~70:30,所述芳香族聚醚酮树脂和所述氟树脂的总和与所述纳米材料的质量比为99.9:0.1~95:5;

所述氟树脂呈微米或纳米颗粒状均匀分布在所述芳香族聚醚酮树脂中,所述纳米材料呈粒状以纳米尺度分散在所述芳香族聚醚酮树脂和氟树脂中,所述芳香族聚醚酮树脂、所述氟树脂和所述纳米材料组合物整体呈均匀分布;

所述氟树脂熔融后分散在所述芳香族聚醚酮树脂中;

所述纳米材料包括六方氮化硼和过渡金属硫化物中的至少一种;

所述过渡金属硫化物包括二硒化钼、二硫化钨和二硫化钼中的至少一种;

所述氟树脂为全氟乙烯丙烯共聚物、乙烯四氟乙烯共聚物中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的纳米复合高性能自润滑耐磨工程塑料组合物,其特征在于:纳米片的横向或纵向尺寸小于600nm。

3. 根据权利要求1所述的纳米复合高性能自润滑耐磨工程塑料组合物,其特征在于:所述芳香族聚醚酮树脂为聚醚醚酮、聚醚酮、聚醚酮酮和聚醚砜酮共聚树脂中的至少一种。

4. 一种成型品,其特征在于:其由权利要求1至3中的任意一项所述的纳米复合高性能自润滑耐磨工程塑料组合物经模压、挤出或注射成型所制得。

5. 根据权利要求4所述的成型品,其特征在于:成型品用作高性能自润滑和耐磨部件。

6. 根据权利要求4或5所述的成型品,其特征在于:成型品用作变速传动、转向零部件,也可用于制造人工关节、骨骼、牙科用材料。

纳米复合高性能自润滑耐磨工程塑料组合物

技术领域

[0001] 本发明属于复合树脂技术领域,特别是涉及一种纳米复合芳香族聚醚酮树脂及其成型品。

背景技术

[0002] 自润滑耐磨工程塑料是一种摩擦系数很低、耐磨性能优良且有自润滑性的高分子材料,广泛应用于制造耐磨零部件,如齿轮、轴承、活塞环等在汽车、家用电器、机械等领域代替金属和传统复合材料。在生物材料领域也有广泛用途,与人体相容性好的自润滑耐磨材料,还可用于制造人工关节和骨骼、牙科用材料等。

[0003] 通常,可以作为自润滑耐磨工程塑料基体材料的热塑性聚合物有超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、尼龙(PA)、聚甲醛(POM)以及聚醚醚酮(PEEK)等高分子材料。可作为自润滑以及耐磨损的高分子材料必须满足基体材料在特定环境与工况条件下对耐温性、承载力等性能的要求。随着社会技术水平和需求的不断提高,减摩耐磨等工程塑料在各种领域的应用变得更加广泛,单一的工程塑料往往不能同时满足系统对材料自润滑性和耐磨性能的需求,因而需要针对服役环境与工况特点,对工程塑料材料进行改性,以满足更加广泛的使用需求。因此改善工程塑料的自润滑性和耐磨性能已成为人们长期关心和重视的课题。

[0004] 芳香族聚醚酮树脂,如聚醚醚酮是一种半结晶态芳香族热塑性工程塑料,其分子结构中含有大量的刚性苯环、柔性醚键和强化分子间作用力的羰基,赋予了材料优异的耐热性,长期耐热温度超过250°C,以及出色的耐腐蚀、耐辐射、耐疲劳性和尺寸稳定性,无毒无臭,可采用注塑成型、挤出成型、模压成型、熔融沉积成型、3D打印等多种方式加工成棒、管、片材、薄膜及纤维等多种制品,被广泛应用于航空航天、电子设备、医疗、汽车制造等领域。即便在齿轮、轴承等滑动部件中,也有采用由工程塑料制造的滑动部件来取代金属制造的滑动部件。但在高负荷、高温、高速旋转等条件下使用的滑动部件中,包括如上所述的热塑性树脂会出现滑动性不充分或发生磨损、表面生热熔融、破坏等问题。有鉴于此,为防止在高载、高速或高温条件下材料表面的变形与磨损,人们做出了各种努力去提高热塑性树脂的润滑性,以便将其更广泛地适用于滑动部件。例如,通过加入玻纤、碳纤维、芳纶纤维以及石墨等改性的PEEK。

[0005] 工程塑料,或者聚合物的摩擦磨损特性主要取决于聚合物材料的化学成分、分子结构等固有特性,通过复合的方法,可以调节材料表面的化学组成,在改善表面摩擦磨损性的同时,也进一步改善材料的力学性能。改善和提高工程塑料的表面摩擦性能主要有以下两种方法。第一,在聚合物基体中添加具有低剪切强度和自润滑性的润滑粒子,以降低材料的摩擦系数。第二,在聚合物基体中添加硬质颗粒或纤维,以提高材料的耐磨性。随着工程应用领域对工程塑料摩擦磨损性能要求的进一步提高,采用耐磨剂与润滑剂共同添加的方式,以期获得具有良好综合性能的自润滑耐磨工程塑料。

[0006] 聚醚醚酮树脂与其它热塑性树脂相比较,已经显示出相对良好的表面润滑性,实际应用于齿轮、轴承等一些机械的滑动部件中。但在高负荷等一些苛刻的应用条件下,其表

面润滑性和耐磨性有时也不足。因此,急需研发出一种自润滑耐磨工程塑料组合物,以提高材料的润滑性和耐磨性。

发明内容

[0007] 本发明主要解决的技术问题是提供一种纳米复合高性能自润滑耐磨工程塑料组合物,所制备的纳米复合材料的动摩擦系数可低至0.2以下甚至0.11,实现超级自润滑和耐摩擦。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明采用的一个技术方案是:一种纳米复合高性能自润滑耐磨工程塑料组合物,包括芳香族聚醚酮树脂、氟树脂和纳米材料;

[0009] 所述芳香族聚醚酮树脂与所述氟树脂的质量比为99:1~70:30,所述芳香族聚醚酮树脂和所述氟树脂的总和与所述纳米材料的质量比为99.9:0.1~95:5;

[0010] 所述氟树脂呈微米或纳米颗粒状均匀分布在所述芳香族聚醚酮树脂中,所述纳米材料呈粒状以纳米尺度分散在所述芳香族聚醚酮树脂和氟树脂中,所述芳香族聚醚酮树脂、所述氟树脂和所述纳米材料组合物整体呈均匀分布;

[0011] 所述纳米材料包括六方氮化硼和过渡金属硫化物中的至少一种。

[0012] 进一步地说,所述氟树脂以粉末状态或熔融后分散在所述芳香族聚醚酮树脂中。

[0013] 进一步地说,所述六方氮化硼的纳米片的厚度为十几纳米到几十纳米,纳米片的横向或纵向尺寸小于600nm。

[0014] 进一步地说,所述过渡金属硫化物包括二硒化钼、二硫化钨和二硫化钼中的至少一种。

[0015] 进一步地说,所述二硫化钼的纳米片的厚度为几十纳米,纳米片的横向尺寸为几百纳米到十几微米。

[0016] 进一步地说,所述芳香族聚醚酮树脂为聚醚醚酮、聚醚酮、聚醚酮酮和聚醚砜酮共聚树脂中的至少一种。

[0017] 进一步地说,所述氟树脂为聚四氟乙烯、全氟乙烯丙烯共聚物、乙烯四氟乙烯共聚物、全氟丙基全氟乙氧基醚与聚四氟乙烯的共聚物中的至少一种。

[0018] 本发明还提供一种成型品,由纳米复合高性能自润滑耐磨工程塑料组合物经模压、挤出或注射成型所制得。

[0019] 进一步地说,成型品用作高性能自润滑和耐磨部件。

[0020] 进一步地说,成型品用作变速传动、转向零部件,也可用于制造人工关节、骨骼、牙科用材料。

[0021] 本发明的有益效果至少具有以下几点:

[0022] 本发明的氟树脂呈微米或纳米颗粒状均匀分布在芳香族聚醚酮树脂基体中,且纳米材料呈粒状以纳米尺度分散在芳香族聚醚酮树脂和氟树脂中,芳香族聚醚酮树脂、氟树脂和纳米材料组合物整体呈均匀分布,所制备的纳米复合材料的动摩擦系数可低至0.2以下甚至0.11,可大幅度降低树脂复合物的动摩擦系数,提高其自润滑性和耐摩擦能力,且纳米复合后原本优秀的PEEK力学性能得以保持。

附图说明

- [0023] 图1是PEEK/MoS₂ (99/0.1) 的扫描电镜图；
[0024] 图2是PEEK/氟树脂共混物的SEM照片；
[0025] 图3是PEEK/FEP/MoS₂ (80/20/0.5) 样品的动摩擦系数 (COF) 随摩擦时间的变化；

具体实施方式

[0026] 下面结合附图对本发明的较佳实施例进行详细阐述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解,从而对本发明的保护范围做出更为清楚明确的界定。

[0027] 实施例:一种纳米复合高性能自润滑耐磨工程塑料组合物,包括芳香族聚醚酮树脂、氟树脂和纳米材料;

[0028] 所述芳香族聚醚酮树脂与所述氟树脂的质量比为99:1~70:30,所述芳香族聚醚酮树脂和所述氟树脂的总和与所述纳米材料的质量比为99.9:0.1~95:5;通过将其设置在上述范围,可制备出动摩擦系数低且力学性能得以保持的成型品,如果纳米材料与芳香族聚醚酮树脂的质量比超过5%,强度将下降,更优选范围为99.9:0.1~95:3;

[0029] 所述氟树脂呈微米或纳米颗粒状均匀分布在所述芳香族聚醚酮树脂中,所述纳米材料呈粒状以纳米尺度分散在所述芳香族聚醚酮树脂和氟树脂中,所述芳香族聚醚酮树脂、所述氟树脂和所述纳米材料组合物整体呈均匀分布,如果平均分散粒径过大,则无法获得足够的润滑性和保持良好的力学性能;

[0030] 为复合改性后保持芳香族聚醚酮树脂原有的优良力学性能,氟树脂和纳米颗粒的添加越少,强度性能保持越好,但氟塑料和少量的纳米材料的添加,还可以使拉伸性能稍改善,提高韧性和耐热性;

[0031] 所述纳米材料包括六方氮化硼(h-BN)和过渡金属硫化物中的至少一种。

[0032] 所述氟树脂以粉末状态或熔融后分散在所述芳香族聚醚酮树脂中。

[0033] 所述六方氮化硼的纳米片的厚度为十几纳米到几十纳米,纳米片的横向或纵向尺寸小于600nm;

[0034] 作为过渡金属硫化物,从表面润滑的角度考虑,所述过渡金属硫化物包括二硒化钼(MoSe₂)、二硫化钨(WS₂)和二硫化钼(MoS₂)中的至少一种;

[0035] 优选的,所述过渡金属硫化物为二硫化钼。

[0036] 具体实施时,作为优选,纳米六方氮化硼和二硫化钼一起使用。

[0037] 所述二硫化钼的纳米片的厚度为几十纳米,纳米片的横向尺寸为几百纳米到十几微米。六方氮化硼和过渡金属硫化物的二硫化钼,统称为无机石墨烯类似物,优选的,所述纳米材料的颗粒尺寸小于300nm;

[0038] 从可获得低的动摩擦系数和防止树脂表面熔融的角度考虑,优选为导热性高的纳米六方氮化硼材料。

[0039] 所述芳香族聚醚酮树脂为聚醚醚酮、聚醚酮、聚醚酮酮和聚醚砜酮共聚树脂中的至少一种;

[0040] 优选的,所述芳香族聚醚酮树脂为聚醚醚酮(PEEK)和聚醚砜酮(PESK)共聚树脂中的至少一种;

[0041] 更佳优选为聚醚醚酮。

[0042] 上述芳香族聚醚酮树脂及其复合物,可在370~400°C的条件下进行熔融加工以获得低摩擦系数。

[0043] 上述芳香族聚醚酮树脂的熔点优选为300°C以上,更优选为320°C以上。通过将熔点设置在上述范围,可提高获得的模塑品的耐热性,上述熔点通过差示扫描量热仪(DSC)测定。

[0044] 所述氟树脂为聚四氟乙烯(PTFE)、全氟乙烯丙烯共聚物(FEP)、乙烯四氟乙烯共聚物(ETFE)、全氟丙基全氟乙基醚与聚四氟乙烯的共聚物(PFA)中的至少一种。

[0045] 从表面润滑性和加工性上考虑,优选为可熔融挤出加工的氟塑料。

[0046] 一种成型品,由纳米复合高性能自润滑耐磨工程塑料组合物经模压、挤出或注射成型所制得。本实施例中,作为制备本发明树脂复合物的方法,可使用通常用于将塑料进行复合和共混的成型加工设备,例如密炼机、捏合机、螺杆挤出机等混合机,在通常的条件下进行复合。优选为双螺杆挤出机,特别优选为具有L/D大的螺纹结构的双螺杆挤出机;

[0047] 作为本发明树脂复合物的制备方法,例如,优选为将芳香族聚醚酮树脂、氟树脂及纳米材料按一定比例干混后,在熔融状态下进行混炼的方法。通过将芳香族聚醚酮树脂与纳米材料充分熔融混炼,可获得具有所需分散状态的本发明树脂复合物。由于分散状态对成型品的动摩擦系数及力学性能产生影响,所以应恰当地选择混炼方法,保证氟塑料和纳米材料在树脂复合物中的均匀细微分散状态;

[0048] 上述氟树脂和纳米材料,可预先添加于芳香族聚醚酮树脂中然后进行熔融混炼,也可在芳香族聚醚酮树脂熔融混炼过程时添加;

[0049] 根据上述树脂复合物,可将由该树脂复合物成型所得的成型体的动摩擦系数控制在0.2以下甚至0.11,更加适用于作为高性能自润滑耐磨工程塑料部件应用。

[0050] 根据本发明的树脂组合物成型所得的模塑品,兼具良好的润滑性与力学性能、耐热性、耐药品性、耐溶剂性,无毒无味。所述成型品,在航空航天、电子设备、医疗、汽车制造等领域应用。可作为齿轮、轴承、活塞、轴承、密封部件使用。也可用于制造人工关节和骨骼、牙科用材料等;

[0051] 本发明的成型品,在芳香族聚醚酮树脂熔融温度以上,根据要制作的成型品的种类、用途、形状,可通过注射成型、热压成型、挤塑成型、吹塑成型、压延成型、机械切削加工等通常的用于热塑性树脂组合物的成型方法进行加工成型。此外,也可采用上述成型方法的组合。

[0052] 成型品用作高性能自润滑和耐磨部件。

[0053] 成型品用作变速传动、转向零部件,如齿轮、轴承、活塞环、密封部件等在汽车、家用电器、机械等领域代替金属和传统复合材料,也因为其与人体相容性好,也可用于制造人工关节、骨骼、牙科用材料。

[0054] 氟塑料具有许多优异的性能,如优异的表面润滑性,良好的阻燃性、稳定性,优良的电绝缘性能、机械性能,超高的耐热性,突出的耐油性、耐溶剂和耐磨性能,良好的耐湿性和耐低温性等优异性能。

[0055] 此外,纳米h-BN具有良好的化学稳定性和极高的导热性,可以防止摩擦生热而导致的树脂表面熔化进而提高材料的摩擦性能。而本体MoS₂一直就因为其本身的润滑性而可制备成润滑脂用于降低材料表面的摩擦和磨耗。与本体MoS₂不同,单层或少层的纳米MoS₂还

具有负的压缩效应以及本征的压电现象以及极高的热稳定性和化学稳定性,其在材料表面的分散,利于减小摩擦系数,从而提升耐磨性能。

[0056] 为了进一步改善PEEK的表面润滑性,除了添加氟塑料颗粒或与氟塑料共混复合来提高摩擦与磨损性能的方法外,利用上述纳米材料的高比表面积,少量加入和良好的分散,制备聚醚酮树脂/氟树脂/纳米材料复合材料有望进一步降低其动摩擦系数、提高其表面润滑性;

[0057] 结合实施例对本发明进行说明如下,但本发明不仅仅局限于涉及的实施例。

[0058] <模压成型品的制备>

[0059] 通过热压机在390°C、5MPa的条件下模压成型,制作厚度为1mm、直径为20mm的圆片。

[0060] <动摩擦系数的测定>

[0061] 从上述方法制备的片材,切出长3cm、宽3cm、厚3cm的测试片,使用Bruker多功能摩擦磨损试验机(UMT—Tribolab公司制造),以直径为4mm的钢球为摩擦副,往复测试。室温、频率5Hz、往复行程5mm、载荷5~20N的条件下来测得动摩擦系数。

[0062] <计算平均分散粒径>

[0063] 将模压制备的片材用液氮冷却后脆断,其脆断面用作扫描电子显微镜观察。

[0064] 利用场发射扫描电子显微镜(JEOLJSM—7401),对喷金后的脆断片材断面进行观察。将通过显微镜观察获得的图像进行统计处理,求得分散相的平均分散粒径。

[0065] 在实施例及比较例中使用了下述材料:

[0066] 芳香族聚醚酮树脂:聚醚醚酮(商品名:550P、吉林中研高分子材料股份有限公司生产);

[0067] 氟树脂(商品名:DS601、山东东岳神州生产)等;

[0068] 六方氮化硼(h-BN)和二硫化钼(MoS₂) (麦克林公司产品);

[0069] <实施例1到4>

[0070] 将芳香族聚醚酮树脂、氟树脂与纳米材料,以表1所示的比例(质量比)预先进行混合,使用双螺杆挤出机(L/D=50), (商品名:U2双螺杆挤出机、江苏越升科技公司制造),在温度390°C、螺杆转速为400rpm的条件下,熔融混炼制得树脂复合物。将获得的树脂复合物通过上述方法制作圆片,并测定动摩擦系数、由模压片材冷冻脆断,电镜观察断面,图像分析计算纳米材料的平均分散粒径。另外,拉伸样条按ASTMD638标准模压制备并使用GOTECH—2000测试拉伸强度。

[0071] 仅使用芳香族聚醚酮树脂,以上述方法制作测试片,并测定动摩擦系数、屈服强度等。

[0072] 图1为PEEK/h-BN、MoS₂(99/0.1)的扫描电镜图,看见的一些最小的点点为h-BN纳米颗粒。

[0073] 图2为PEEK/氟树脂共混物的SEM照片。氟树脂以很小的尺寸均匀分散在PEEK基体中,其中A:PEEK,B:PEEK/氟树脂(90/10),C:PEEK/氟树脂(80/20),D:PEEK/氟树脂(70/30)。

[0074] <比较例1到2>

[0075] 使用芳香族聚醚酮树脂和芳香族聚醚酮树脂/氟树脂复合物,以上述方法制作测试片,并测定动摩擦系数、屈服强度等。

[0076] 表1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
聚醚醚酮树脂	80	80	80	80	80	80	100
氟树脂	20	20	20	20	20	20	
六方氮化硼 h-BN	0.5	1.0			0.5		
二硫化钼 MoS ₂			0.5	1.0	0.5		
动摩擦系数(载 荷 10N)	0.21	0.18	0.13	0.12	0.16	0.29	0.35
动摩擦系数(载 荷 15N)	0.27	0.21	0.12	0.11	0.14	0.26	0.35
屈服强度(MPa)	86	87	88	89	88	88	98

[0077] 通过表1可知,和比较例1和2的结果对比表明,加入纳米粒子可以有效改善降低动摩擦系数,强度变化很小。

[0078] 图3为PEEK/FEP/MoS₂ (80/20/0.5)样品的动摩擦系数(COF)随摩擦时间的变化。

[0079] 本发明的纳米改性树脂复合物,作为成型材料可适用于要求高润滑耐磨性的汽车部件、机械部件等中,作为齿轮、轴承、活塞、轴承、密封部件使用。也可用于制造人工关节和骨骼、牙科用材料等。

[0080] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

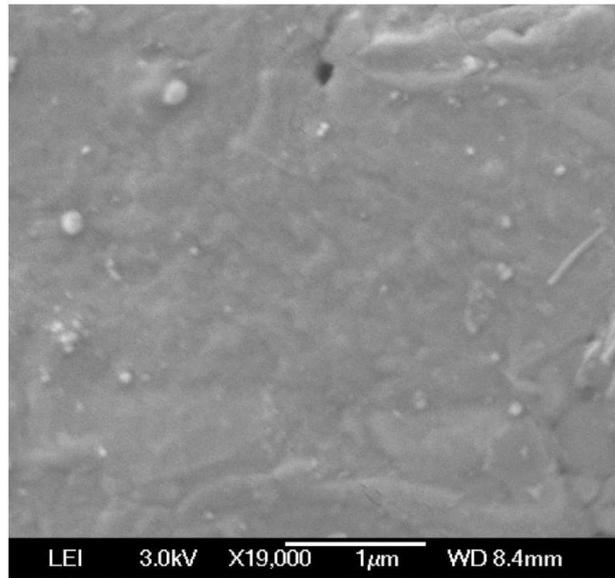


图1

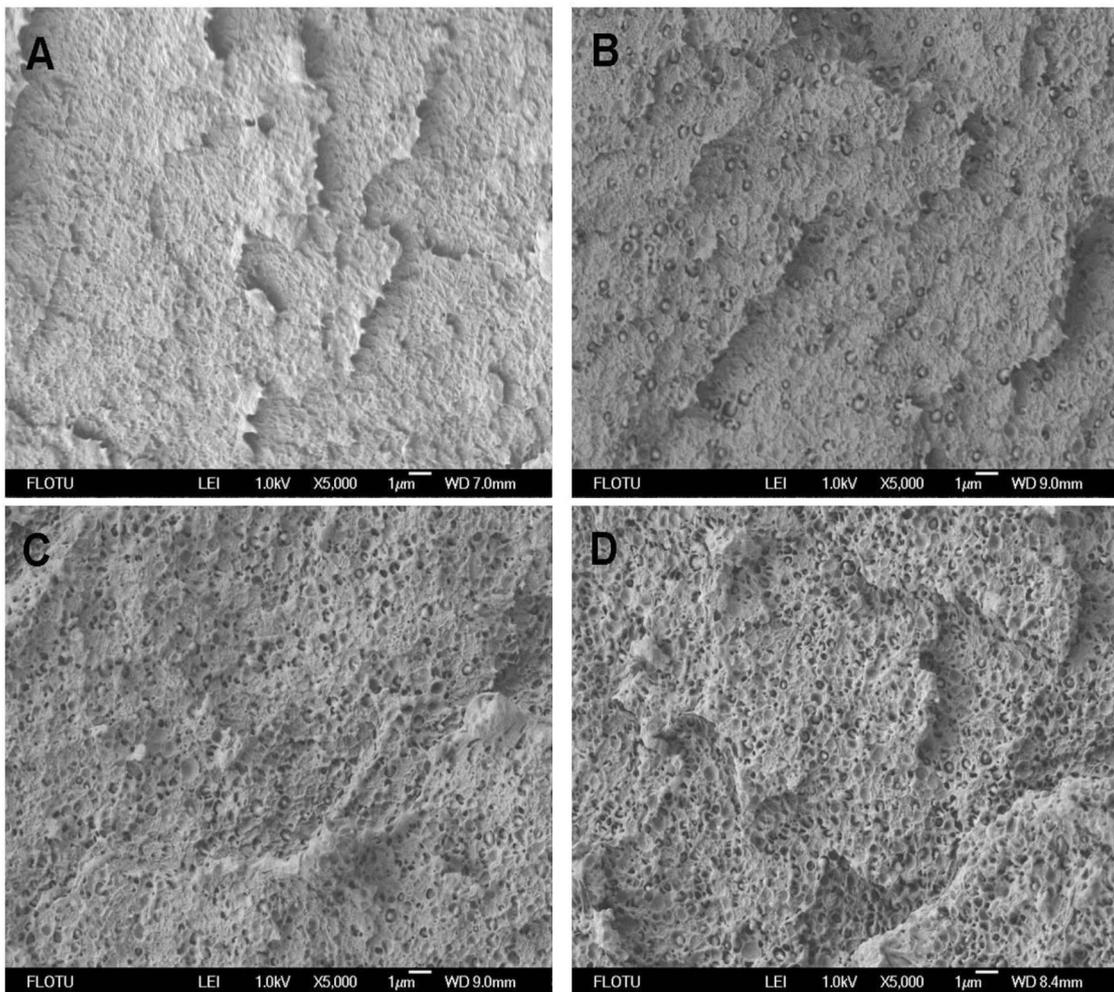


图2

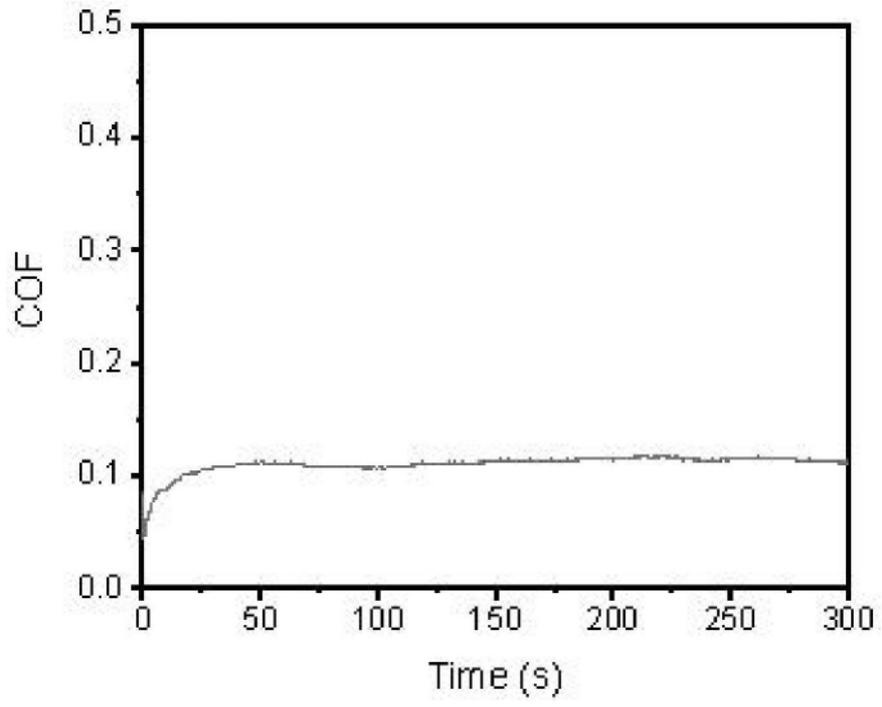


图3