



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102675819 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201210164300. 4 *C08K 3/34* (2006. 01)
 (22) 申请日 2012. 05. 24 *C08K 5/3492* (2006. 01)
 (73) 专利权人 兖矿鲁南化肥厂 *C08K 5/31* (2006. 01)
 地址 277527 山东省枣庄市滕州市木石镇 *C08K 5/21* (2006. 01)
 (72) 发明人 芮胜波 叶林 陈爱忠 赵晓文 *C08K 5/25* (2006. 01)
 石家新 徐胜 王广义 候世荣 *C08K 3/22* (2006. 01)
 李峥 *C08K 5/521* (2006. 01)
 审查员 李春生

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 杨琪

(51) Int. Cl.
C08L 59/00 (2006. 01)
C08L 75/04 (2006. 01)
C08K 13/06 (2006. 01)
C08K 9/06 (2006. 01)
C08K 9/04 (2006. 01)
C08K 3/26 (2006. 01)
C08K 3/36 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种耐磨自润滑聚甲醛及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种耐磨自润滑聚甲醛,是由以下组分经以下制备方法制备得到的:将POM树脂100份与抗氧剂0.1~0.3份、甲醛吸收剂0.05~2份、甲酸吸收剂0.05~0.5份、热塑性含氟聚氨酯弹性体5~30份、聚四氟乙烯微粉10~30份、经表面处理的无机纳米粒子0.1~5份和润滑剂0.05~0.5份加入高速混合机中混合,再用排气式双螺杆挤出机熔融混炼,挤出造粒,即得,其中,螺杆转速50~200转/分,料筒温度140~220℃。本发明采用具有优异强韧性、与POM、PTFE相容性较好的热塑性含氟聚氨酯弹性体及无机纳米粒子与POM、PTFE复合,拉伸强度可达45MPa,缺口冲击强度可达20KJ/m²。

1. 一种耐磨自润滑聚甲醛,其特征在于:是由以下组分组成的:POM树脂 10Kg; N, N'-双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]己二胺 30g;双氰胺 150g;氧化镁 40g;聚四氟乙烯微粉 3Kg;热塑性含氟聚酯弹性体 2Kg;偶联剂处理的二氧化硅 200g;季戊四醇三硬脂酸酯 40g;所述 POM 的熔融指数为 9-27g/10min。

2. 权利要求 1 所述的一种耐磨自润滑聚甲醛的制备方法,其特征在于:将 POM 树脂 10Kg 与 N, N'-双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]己二胺 30g、双氰胺 150g、氧化镁 40g、聚四氟乙烯微粉 3Kg、热塑性含氟聚酯弹性体 2Kg、偶联剂处理的二氧化硅 200g、季戊四醇三硬脂酸酯 40g 加入高速混合机中混合,再用排气式双螺杆挤出机熔融混炼,挤出造粒,即得耐磨自润滑聚甲醛,其中,螺杆转速:100 转/分;料筒各段温度:160~220℃;所述偶联剂处理的二氧化硅是通过以下方法制备得到的:将磷酸酯偶联剂 30g 与二氧化硅 300g 分散在乙醇溶液中,在 50℃下超声处理 1h,然后抽滤、干燥,得到表面处理无机纳米粒子。

3. 一种耐磨自润滑聚甲醛,其特征在于:是由以下组分组成的:POM树脂 10Kg; N, N'-双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]己二胺 20g;双氰胺 10g;氧化镁 10g;聚四氟乙烯微粉 3Kg;热塑性含氟聚酯弹性体 3Kg;偶联剂处理的二氧化硅 200g;双硬酯酰胺 20g;所述 POM 的熔融指数为 9-27g/10min。

4. 权利要求 3 所述的一种耐磨自润滑聚甲醛的制备方法,其特征在于:将 POM 树脂 10Kg 与 N, N'-双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]己二胺 20g、双氰胺 10g、氧化镁 10g、聚四氟乙烯微粉 3Kg、热塑性含氟聚酯弹性体 3Kg、偶联剂处理的二氧化硅 200g、双硬酯酰胺 20g 加入高速混合机中混合,再用排气式双螺杆挤出机熔融混炼,挤出造粒,即得耐磨自润滑聚甲醛,螺杆转速,150 转/分;料筒各段温度,160~220℃;所述偶联剂处理的二氧化硅的表面处理方法为:将硅烷偶联剂 25g 与无机纳米粒子二氧化硅 500g 分散在乙醇溶液中,在 50℃下超声处理 1h,然后抽滤、干燥,得到表面处理无机纳米粒子。

一种耐磨自润滑聚甲醛及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐磨自润滑聚甲醛及其制备方法,属于高分子材料加工领域。

背景技术

[0002] 聚甲醛(POM)是以 $[-CH_2-O-]$ 为主链、无支化、高熔点、高密度、高结晶的热塑性工程塑料,具有很高的强度和刚度、优秀的耐蠕变性、耐疲劳性、固有润滑性、耐磨损性和耐化学药品性等,是工程塑料中最接近金属的品种,可用以代替铜、铝、锌等有色金属及合金制品,广泛应用于电子电气、汽车、轻工、机械、化工、建材等领域。

[0003] 随 POM 在航空、汽车、电子电气、机械、建筑等行业的广泛应用以及各种器械向小型化、高性能化、高速度等方向的发展,对其韧性、刚性、耐热性、尺寸稳定性、摩擦磨损性等提出了更高要求。为适应高速、高负荷场下摩擦件的使用,常采用自润滑性优异的聚四氟乙烯(PTFE)与 POM 复合制备 POM/PTFE 合金,可获得兼具 PTFE 独特的自润滑特性及 POM 优异力学性能的材料,并提高了 POM 的耐温性、尺寸稳定性等。中国发明专利 ZL200910052913.7 以 N,N 二甲基甲酰胺为分散剂,采用溶液法制备了 POM/PTFE 共混合合金,但 PTFE 的加入对 POM 力学性能有较大削弱,使其力学强度和韧性大幅降低。中国发明专利 ZL03151026.4 在制备 POM/PTFE 合金时采用聚氨酯弹性体、钛酸钾晶须、玻璃微珠对其增强增韧,但 PTFE 表面自由能非常低,与 POM 及其它材料相容性差,必须对 PTFE 进行特殊的表面处理。对 POM/PTFE 共混材料体系,POM、PTFE、弹性体、无机填料等各组分界面相容性和粘结强度对改善材料整体性能至关重要。

发明内容

[0004] 针对上述现有技术的不足,本发明提供了一种耐磨自润滑聚甲醛及其制备方法,本发明的耐磨自润滑聚甲醛是采用具有优异强韧性、与 POM、PTFE 相容性较好的热塑性含氟聚氨酯弹性体及无机纳米粒子与 POM、PTFE 复合,研究制备的具有优异力学性能的耐磨自润滑聚甲醛。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种耐磨自润滑聚甲醛,是由以下重量份的组分组成的:

[0007]

POM 熔融指数 9-27 g/10min	100 份;
抗氧化剂	0.1~0.3 份;
甲醛吸收剂	0.05~2 份;

[0008]

甲酸吸收剂	0.05~0.5 份;
热塑性含氟聚氨酯弹性体	5~30 份;
聚四氟乙烯微粉	10~30 份;
润滑剂	0.05~0.5 份;
无机纳米粒子	0.1~5 份;
偶联剂	0.005~0.5 份。

[0009] 所述抗氧剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(即:Irganox1010),N,N'-双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]己二胺(即:Irganox 1098), β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸十八醇酯(即:Irganox 1076),2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(即:BHT(264))中的任一种。

[0010] 所述甲醛吸收剂为三聚氰胺、双氰胺、尿素、酰肼中的任一种。

[0011] 所述甲酸吸收剂为氧化镁、硅酸钙、甘油磷酸钙、氢氧化镁、碳酸钙中的任一种。

[0012] 所述润滑剂为甘油单硬脂酸酯、双硬脂酰胺、季戊四醇三硬脂酸酯中的任一种。

[0013] 所述无机纳米粒子为碳酸钙、二氧化硅、滑石粉、蒙脱土中的任一种。

[0014] 所述偶联剂为硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、磷酸酯偶联剂中的任一种。

[0015] 所述耐磨自润滑聚甲醛的制备方法为:

[0016] (1) 无机纳米粒子的表面处理:

[0017] 将偶联剂 0.005 ~ 0.5 份与无机纳米粒子 0.1 ~ 5 份分散在乙醇溶液(水和乙醇的体积比为 1 : 9)中,在 50℃下超声处理(超声的频率是 20KH ~ 120KH)0.5 ~ 2h,然后抽滤、干燥,得到表面处理的无机纳米粒子;

[0018] (2) 耐磨自润滑聚甲醛的制备方法:

[0019] 将 POM 100 份与抗氧剂 0.1 ~ 0.3 份、甲醛吸收剂 0.05 ~ 2 份、甲酸吸收剂 0.05 ~ 0.5 份、热塑性含氟聚氨酯弹性体 5 ~ 30 份、聚四氟乙烯微粉 10 ~ 30 份、经表面处理的无机纳米粒子 0.1 ~ 5 份和润滑剂 0.05 ~ 0.5 份加入高速混合机中混合,再用排气式双螺杆挤出机熔融混炼,挤出造粒,螺杆转速 50 ~ 200 转/分,料筒温度 140 ~ 220℃,即获得耐磨自润滑聚甲醛。

[0020] 本发明制备的耐磨自润滑聚甲醛,兼具优异的耐磨自润滑性及力学性能,拉伸强度可达 45MPa,缺口冲击强度可达 20KJ/m²。

[0021] 本发明为改善 POM/PTFE 共混材料体系各组分界面相容性及材料整体综合性能,采用具有优异强韧性、与 POM、PTFE 相容性较好的热塑性含氟聚氨酯弹性体及无机纳米粒子与 POM、PTFE 复合,具有如下特点:

[0022] (1) 热塑性含氟聚氨酯弹性体兼具热塑性聚氨酯弹性体和含氟聚合物的分子结构特点,与 POM 分子可形成氢键作用,与 PTFE 具有相似基团,从而使复合体系各组分具有较好的分子相容性,更好地发挥聚氨酯弹性体对 POM 的增韧作用及 PTFE 的自润滑作用。

[0023] (2) 无机纳米粒子的加入可调控 POM 结晶性能,在一定程度上增强 POM,从而获得具有优异力学性能的耐磨自润滑 POM。

具体实施方式

[0024] 下面通过实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是,本实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术熟练人员可以根据上述本发明的内容对本发明做出一些非本质的改进和调整。

[0025] 下述实施例 1-3 中,无机纳米粒子的表面处理方法为:

[0026] 将硅烷偶联剂 25g 与无机纳米粒子(碳酸钙、二氧化硅、滑石粉) 500g 分散在乙醇溶液(水和乙醇的体积比为 1:9)中,在 50℃下超声处理(超声功率 200W) 1h,然后抽滤、干燥,得到表面处理无机纳米粒子。

[0027] 耐磨自润滑 POM 的制备方法:

[0028] 实施例 1 制备耐磨自润滑聚甲醛

[0029] 将 POM 树脂 10Kg 与四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯 30g、三聚氰胺 20g、氢氧化镁 20g、聚四氟乙烯微粉 2Kg、热塑性含氟聚酯弹性体 1.5Kg、偶联剂处理的碳酸钙 100g、甘油单硬脂酸酯 10g 加入高速混合机中混合,再用排气式双螺杆挤出机熔融混炼,挤出造粒,即得耐磨自润滑聚甲醛,其中,螺杆转速:50 转/分;料筒各段温度:140~200℃。该产品拉伸强度 45MPa,缺口冲击强度 10KJ/m²。

[0030] 实施例 2 制备耐磨自润滑聚甲醛

[0031] 将 POM 树脂 10Kg 与 N,N'-双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]己二胺 20g、双氰胺 10g、氧化镁 10g、聚四氟乙烯微粉 3Kg、热塑性含氟聚酯弹性体 3Kg、偶联剂处理的二氧化硅 200g、双硬酯酰胺 20g 加入高速混合机中混合,再用排气式双螺杆挤出机熔融混炼,挤出造粒,即得耐磨自润滑聚甲醛,螺杆转速,150 转/分;料筒各段温度,160~220℃。该产品拉伸强度 33MPa,缺口冲击强度 20KJ/m²。

[0032] 实施例 3 制备耐磨自润滑聚甲醛

[0033] 将 POM 树脂 10Kg 与 β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸十八醇酯 10g、尿素 70g、硅酸钙 7g、聚四氟乙烯微粉 1Kg、热塑性含氟聚酯弹性体 2.5Kg、偶联剂处理的滑石粉 400g、季戊四醇三硬脂酸酯 30g 加入高速混合机中混合,再用排气式双螺杆挤出机熔融混炼,挤出造粒,即得耐磨自润滑聚甲醛,螺杆转速,100 转/分;料筒各段温度,170~210℃。该产品拉伸强度 35MPa,缺口冲击强度 15KJ/m²。

[0034] 实施例 4 制备耐磨自润滑聚甲醛

[0035] 将 POM 树脂 10Kg 与 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 20g、酰肼 200g、甘油磷酸钙 50g、聚四氟乙烯微粉 2Kg、热塑性含氟聚酯弹性体 0.5Kg、偶联剂处理的蒙脱土 500g、甘油单硬脂酸酯 50g 加入高速混合机中混合,再用排气式双螺杆挤出机熔融混炼,挤出造粒,即得耐磨自润滑聚甲醛,其中,螺杆转速:200 转/分;料筒各段温度:140~200℃。该产品拉伸强度 40MPa,缺口冲击强度 13KJ/m²。

[0036] 所述偶联剂处理的蒙脱土是通过以下方法制备得到的:将钛酸酯偶联剂 50g 与蒙脱土 500g 分散在乙醇溶液(水和乙醇的体积比为 1:9)中,在 50℃下超声处理(超声功率 200W) 2h,然后抽滤、干燥,得到表面处理无机纳米粒子。

[0037] 实施例 5 制备耐磨自润滑聚甲醛

[0038] 将 POM 树脂 10Kg 与四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯 10g、三聚氰胺 100g、硅酸钙 30g、聚四氟乙烯微粉 2Kg、热塑性含氟聚酯弹性体 1Kg、偶联剂

处理的碳酸钙 50g、双硬酯酰胺 5g 加入高速混合机中混合,再用排气式双螺杆挤出机熔融混炼,挤出造粒,即得耐磨自润滑聚甲醛,其中,螺杆转速:50 转/分;料筒各段温度:160 ~ 220℃。该产品拉伸强度 43MPa,缺口冲击强度 12KJ/m²。

[0039] 所述偶联剂处理的碳酸钙是通过以下方法制备得到的:将铝酸酯偶联剂 10g 与碳酸钙 300g 分散在乙醇溶液(水和乙醇的体积比为 1 : 9)中,在 50℃下超声处理(超声功率 200W) 1h,然后抽滤、干燥,得到表面处理无机纳米粒子。

[0040] 实施例 6 制备耐磨自润滑聚甲醛

[0041] 将 POM 树脂 10Kg 与 N,N'-双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]己二胺 30g、双氰胺 150g、氧化镁 40g、聚四氟乙烯微粉 3Kg、热塑性含氟聚酯弹性体 2Kg、偶联剂处理的二氧化硅 200g、季戊四醇三硬脂酸酯 40g 加入高速混合机中混合,再用排气式双螺杆挤出机熔融混炼,挤出造粒,即得耐磨自润滑聚甲醛,其中,螺杆转速:100 转/分;料筒各段温度:160 ~ 220℃。该产品拉伸强度 45MPa,缺口冲击强度 18KJ/m²。

[0042] 所述偶联剂处理的二氧化硅是通过以下方法制备得到的:将磷酸酯偶联剂 30g 与二氧化硅 300g 分散在乙醇溶液(水和乙醇的体积比为 1 : 9)中,在 50℃下超声处理(超声功率 200W) 1h,然后抽滤、干燥,得到表面处理无机纳米粒子。