

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**

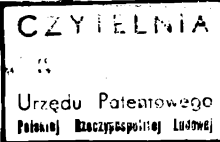


**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

100091

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy



Int. Cl.² C08G 69/48

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.07.75 (P. 182360)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1979

Twórcy wynalazku: Krzysztof Pierkowski, Andrzej Kasznia, Jerzy P. Gawłowski,
Konstanty Makal

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. Feliksa Dzierżyńskiego w Tarnowie,
Tarnów (Polska)

Sposób modyfikowania tworzywa poliamidowego za pomocą sproszkowanych substancji pochodzenia mineralnego

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikowania tworzywa poliamidowego za pomocą sproszkowanych substancji pochodzenia mineralnego, zwłaszcza za pomocą proszku grafitowego.

Dla uzyskania tworzywa poliamidowego nadającego się do przetwarzania metodą wtrysku i wytłaczania na różne detale pracujące w warunkach suchego tarcia, to jest bez użycia smaru, opracowano i wdrożono do produkcji przemysłowej nowe gatunki polikaproamidu hydrolitycznego, modyfikowane dodatkami grafitu, sadzy i dwusiarczku molibdenu. Jednakże okazało się, że ten asortyment modyfikowanego poliamidu nie jest w stanie zadość uczynić szczególnym wymaganiom stawianym wobec łożysk ślizgowych, kół zębatach, przekładni ciernych i innych tego rodzaju elementów pracujących przy dużych obciążeniach. Ponadto, jeżeli zachodzi potrzeba wytworzenia jednej lub kilku sztuk nietypowych detali, to dla takich przypadków wykonawstwo odpowiednich form wtryskowych nie byłoby opłacalne, a do obróbki skrawaniem wspomniane tworzywo się nie nadaje ze względu na swoją rozdrobnioną postać.

Korzystniejsze własności wytrzymałościowe od poliamidu hydrolitycznego posiada poliamid blokowy, wytwarzany na drodze niskotemperaturowej polimeryzacji anionowej kaprolaktamu. W tym jednak przypadku próby modyfikacji poliamidu blokowego przez dodatek pylistych substancji pochodzenia mineralnego, jak np. grafitu, w celu polepszenia zdolności tworzywa do pracy w warunkach tarcia suchego, to jest bez użycia smaru, kończą się bądź niepowodzeniem bądź otrzymywaniem bloków o niższym stopniu polimeryzacji i zaniżonych własnościach wytrzymałościowych.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że można uzyskać tworzywo poliamidowe, nadające się do wytwarzania przez obróbkę skrawaniem różnych elementów maszyn i urządzeń o wysokich własnościach wytrzymałościowych i polepszonych własnościach ślizgowych, poprzez modyfikację polikaproamidu blokowego za pomocą sproszkowanych substancji pochodzenia mineralnego szczególnie za pomocą proszku grafitowego, jeśli do mieszanki polimeryzacyjnej wprowadzony zostanie proszek grafitowy w postaci mieszaniny z obojętnym olejem mineralnym lub organicznym.

Szczególnie korzystne okazało się stosowanie dla powyższego celu proszku grafitowego zmieszanego z olejem silikonowym, utartego na gęstą papkę, wygrzanego w ciągu 1–2 godzin w temperaturze 150–200°C i ochłodzonego do temperatury otoczenia. Stwierdzono także, że w przypadku wytwarzania bloków poliamidowych z wypełniaczami mineralnymi korzystnie jest zwiększyć szybkość polimeryzacji alkalicznej kaprolaktamu poprzez zwiększenie stężenia inicjatora polimeryzacji do 0,25–0,40% molowych w mieszaninie polimeryzacyjnej, przy czym dolna granica zawartości katalizatorów przy polimeryzacji blokowej z dodatkiem wypełniaczy wynosi 0,20% molowych w gotowej mieszaninie polimeryzacyjnej.

Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymanie modyfikowanego tworzywa poliamidowego, posiadającego obok wysokich wskaźników wytrzymałościowych także doskonałe własności ślizgowe, umożliwiające wykonywanie z tego tworzywa elementów maszyn pracujących w warunkach tarcia pod dużymi obciążeniami, bez użycia smarów. Otrzymane tworzywo nadaje się do obróbki przez skrawanie, co umożliwia wytwarzanie z niego pojedynczych, niestandardowych elementów maszyn.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. W zlewce szklanej o pojemności 2 litry umieszczono 0,5 kg oleju metylofenylosilikonowego, ogrzano do temperatury 200°C na płytce elektrycznej z osłoniętą spiralą grzewczą i następnie po zdjęciu zlewki z płyty stopniowo dodawano 0,5 kg proszku grafitowego i równocześnie starannie mieszano zawartość zlewki bagietką szklaną. Wytworzoną tym sposobem pastę zaimpregnowanego proszku grafitowego pozostawiono do ostygnięcia do temperatury otoczenia. Tak przygotowana pasta może być przechowywana przez okres 2–3 tygodni z zachowaniem pełnej przydatności do celów modyfikacji. Po napełnieniu pieca mieszaną polimeryzacyjną dodano przygotowaną wcześniej porcję pasty zaimpregnowanego proszku grafitowego wprost do gniazda, w którym zamierzano otrzymać blok poliamidu modyfikowanego i zawartość gniazda dokładnie wymieszano za pomocą strumienia suchego azotu. Proces polimeryzacji prowadzono w sposób stosowany dla zwykłych bloków poliamidowy ch.

Przykład II. Przygotowano 100 kg zaimpregnowanego proszku grafitowego przez ucieranie w temperaturze otoczenia: 50 kg proszku grafitowego, 50 kg oleju metylofenylosilikonowego. Otrzymaną pastę grafitową wygrzewano w mieszalniku w temperaturze 150–200°C przez 2 godziny. Następnie ochładzano do temperatury otoczenia i dozując do mieszalnika kaprolaktam oraz mieszając zawartość mieszalnika mieszadłem mechanicznym wprowadzono zaimpregnowany grafit do destylatora, w którym następnie znany sposób sporządzono sól sodową kaprolaktamu o stężeniu 0,5% molowych. Dalszy proces technologiczny wytwarzania bloków, polegający na zmieszaniu tak przygotowanego roztworu inicjatora polimeryzacji anionowej kaprolaktamu z roztworem aktywatora w stosunku objętościowym 1 + 1 oraz na wygrzewaniu tej mieszaniny w odpowiednich formach prowadzono w zwykły sposób.

Tabela
Własności bloków poliamidowych modyfikowanych grafitem

Sposób dodawania grafitu	Zawartość grafitu % wag.	Lepkość względna	Twardość kg/cm ²	Temperatura mięknienia ¹ wg Vicata °C	Uwagi
Blok niemodyfikowany	0	5,80	1930	212	próba porównawcza
Grafit nieimpregnowany dodano do roztworu inicjatora	5	—	—	—	polimeryzacja nie nastąpiła
Grafit nieimpregnowany dodano do kaprolaktamu przed przygotowaniem inicjatora	5	4,59	1415	208	
	10	4,05	998	207	
Grafit impregnowany dodano do roztworu inicjatora	5	4,59	1694	212	
	10	4,10	1311	215	
Grafit impregnowany dodano do gotowej mieszanki polimeryza- cyjnej	5	5,08	1769	215	
	10	4,53	1367	206	

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikowania tworzywa poliamidowego za pomocą sproszkowanych substancji pochodzenia mineralnego, zwłaszcza za pomocą proszku grafitowego, z n a m i e n n y t y m, że do mieszanki polimeryzacyjnej wprowadza się sproszkowaną substancję pochodzenia mineralnego, korzystnie sproszkowany grafit, w postaci mieszaniny z obojętnym olejem mineralnym lub organicznym, korzystnie z olejem silikonowym.
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że sproszkowany grafit przed wprowadzeniem do mieszanki polimeryzacyjnej, uciera się na gęstą papkę z olejem silikonowym, wygrzewa w ciągu 1 do 2 godzin w temperaturze 150 do 200°C i schładza do temperatury otoczenia.
3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że polimeryzację w obecności sproszkowanego grafitu z olejem prowadzi się przy użyciu inicjatora polimeryzacji w ilości 0,25 do 0,40% molowych, nie niżej jednak niż 0,20% molowych.