



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.07.75 (P. 182350)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

Int. Cl.²
C08G 69/48

Twórcy wynalazku: Krzysztof Pieńkowski, Andrzej Kasznia, Jerzy P.
Gawłowski, Konstanty Makal, Urszula Bajorska

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego w Tar-
nowie, Tarnów (Polska)

Sposób modyfikowania tworzywa poliamidowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikowania tworzywa poliamidowego, zwłaszcza tworzywa polikaproamidowego, celem polepszenia jego własności ślizgowych.

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 zadośćuczynić szczególnym wymaganiom stawianym wobec łożysk ślizgowych, kół zębatach, przekładni ciernych oraz 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

2

polepszenia zdolności tworzywa do pracy w warunkach tarcia suchego, to jest bez użycia smarów, 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, przez modyfikację polikaproamidu blokowego za pomocą spiekanego proszku policzterofluoroetyleny. W tym celu przygotowuje się wsad proszku policzterofluoroetyleny, mającego ziarnistość $< 0,4$ mm, przez zmieszanie go z ciekłym względnie ciekłymi składnikami środowiska polimeryzacji i przez homogenizację pod zmniejszonym ciśnieniem dla dokładnego zwilżenia proszku policzterofluoroetylenowego i następnie wprowadza się tak przygotowany wsad do mieszaniny polimeryzacyjnej.

Można uniknąć odrębnego przygotowywania w opisany sposób wsadu proszku policzterofluoroetyleny o ile polimeryzację blokową kaprolaktamu z domieszką proszku policzterofluoroetyleny będzie się prowadziło przy bardzo intensywnym mieszaniu w początkowej fazie polimeryzacji. Ilość proszku policzterofluoroetyleny wprowadzona do środowiska polimeryzacji może sięgać 60% wagowych, przy czym o ile wspomniana ilość przekracza 40%,

wówczas nie zachodzi konieczność ciągłego mieszania podczas polimeryzacji.

Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymanie modyfikowanego tworzywa poliamidowego posiadającego obok wysokich wskaźników wytrzymałościowych także doskonałe własności ślizgowe, umożliwiające budowę 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, nietypowych elementów maszyn.

Przedmiot wynalazku pokazany jest w przykładach wykonania.

Przykład I. Do 440 g E-kaprolaktamu osuszonego na drodze destylacji próżniowej dodaje się 0,5 g (0,0125 mola) stałego NaOH i po jego rozpuszczeniu oddestylowuje pod próżnią 40 g E-kaprolaktamu. Do tak przygotowanego roztworu inicjatora dodaje się 100 g spiekanego proszku policzterofluoroetylenowego i mieszaninę poddaje się działaniu próżni, aż do jej całkowitego zhomogenizowania i usunięcia bąbelczek gazu zaadsorbowanego na powierzchni cząstek proszku policzterofluoroetylenu. Następnie do mieszaniny dodaje się 1,94 g (0,0115 mola) N-acetylokaprolaktamu i po wymieszaniu wlewa do formy w kształcie walca o wymiarach ϕ 80×150, termostатовanej w temperaturze 150°C. Zawartość formy miesza się mechanicznie do momentu wyraźnego wzrostu lepkości mieszaniny polimeryzującej, po czym usuwa się mieszadło i pozostawia mieszaninę do całkowitego spolimeryzowania. Po zakończeniu polimeryzacji otrzymany blok chłodzi się powoli do temperatury poniżej 100°C i usuwa z formy.

Otrzymane tworzywo posiada twardość wg Brinella 1720 kG/cm² i temperaturę mięknienia wg Vicata 217°C. Otrzymane w analogiczny sposób tworzywo niemodyfikowane posiada twardość wg Brinella 1930 kG/cm² i temperaturę mięknienia wg Vicata 212°C.

Przykład II. Do 350 g roztworu inicjatora otrzymanego wg przykładu I, dodaje się 1,55 g (0,01 mola) N-acetylokaprolaktamu i po wymieszaniu zalewa do formy termostатовanej w temperaturze 80—110°C. Do formy dodaje się porcjami 150 g spiekanego proszku policzterofluoroetylenu. Po dodaniu każdej porcji zawartość formy miesza się bardzo intensywnie aż do momentu

kiedy proszek z zaadsorbowanymi pęcherzykami gazu przestaje wypływać na powierzchnię. Po dodaniu całej ilości proszku policzterofluoroetylenu formę podgrzewa się do temperatury 150°C i jej zawartość miesza do momentu wyraźnego wzrostu lepkości mieszaniny polimeryzującej po czym usuwa mieszadło i dalej postępuje się jak w przykładzie I.

Otrzymane tworzywo posiada twardość wg Brinella 1627 kG/cm² i temperaturę mięknienia wg Vicata 214°C.

Przykład III. Do 275 g roztworu inicjatora otrzymanego wg przykładu I, dodaje się 1,33 g (0,01165 mola) N-acetylokaprolaktamu i po wymieszaniu zalewa do formy termostатовanej w temperaturze 80—110°C. Do formy dodaje się porcjami 225 g spiekanego proszku policzterofluoroetylenu. Po dodaniu każdej porcji zawartość formy miesza się bardzo intensywnie do momentu kiedy proszek przestanie wypływać na powierzchnię. Po dodaniu całej ilości proszku policzterofluoroetylenowego mieszanina ma konsystencję gęstej papki a proszek nie wykazuje tendencji do sedymentacji. Zawartość formy po usunięciu mieszadła podgrzewa się do temperatury 150°C i pozostawia do całkowitego spolimeryzowania po czym postępuje się jak w przykładzie I.

Otrzymane tworzywo posiada twardość wg Brinella 1397 kG/cm² i temperaturę mięknienia wg Vicata 211°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób modyfikowania tworzywa poliamidowego, zwłaszcza tworzywa polikaproamidowego, celem polepszenia jego własności ślizgowych, **znamienny tym**, że do mieszaniki polimeryzacyjnej, przeznaczonej do otrzymywania tworzywa poliamidowego, wprowadza się bezpośrednio wsad proszku policzterofluoroetylenowego, mającego wielkość ziarna korzystnie poniżej 0,4 mm, lub wprowadza się wymieniony wsad po uprzednim zmieszaniu tego proszku z ciekłymi składnikami mieszaniny polimeryzacyjnej, po czym prowadzi się polimeryzację w znany sposób, przy czym w pierwszym przypadku, gdy wsad proszku policzterofluoroetylenowego został wprowadzony bezpośrednio do mieszaniny polimeryzacyjnej, wówczas stosuje się szczególnie intensywne mieszanie w początkowej fazie polimeryzacji.