



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 038 929 B4 2010.01.14**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 038 929.0**

(22) Anmeldetag: **13.08.2007**

(43) Offenlegungstag: **19.02.2009**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **14.01.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 81/02 (2006.01)**
C08J 5/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
e.V., 01069 Dresden, DE**

(74) Vertreter:
Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

(72) Erfinder:
Lehmann, Dieter, Dr., 01640 Coswig, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 56 84 088 A
US 53 76 996 A

(54) Bezeichnung: **Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien und Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien, bestehend aus einem über Schmelzmodifizierung hergestellten Material aus einer Polyphenylensulfid-Polymer-Matrix (PPS-Polymer-Matrix) mit darin (poly-)dispers verteilten modifizierten (Per-)Fluorpolymeren, wobei die Modifizierung der (Per-)Fluorpolymere mit funktionellen Gruppen realisiert ist, und die modifizierten (Per-)Fluorpolymer-Partikel über chemische Kopplungen mit der PPS-Polymer-Matrix gebunden vorliegen, wobei die chemischen Kopplungen während der Schmelzmodifizierung durch Reaktion mit bereits vorhandenen funktionellen, reaktiven Gruppen der (Per-)Fluorpolymere und/oder mit während der Schmelzmodifizierung entstandenen funktionellen Gruppen aus persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikalen der (Per-)Fluorpolymere und/oder mit während der Schmelzmodifizierung entstandenen funktionellen (re-)aktiven Gruppen der (Per-)Fluorpolymere erfolgt sind.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien, die beispielsweise als Tribomaterialien für z. B. Gleitlager, Zahnräder oder als tribologisch beanspruchtes Material in der Luft- und Raumfahrt, im Automobilbereich z. B. für Kugellagerschalen in Gelenken sowie in der Technik in Bauteilen mit hohen Anforderungen (z. B. als Kugellagerkäfige) und tribologisch beanspruchte Sportartikel-Laufflächen eingesetzt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] Polyphenylensulfide (PPS) als Hochleistungswerkstoffe werden mit verschiedenen Füll- und Verstärkungsstoffen kommerziell modifiziert angeboten. Bei gefüllten und verstärkten PPS sind diese Füll- und Verstärkungsstoffe in der PPS-Polymermatrix nach dem Stand der Technik physikalisch eingelagert.

[0003] Zu den Werkstoffen mit besonderen tribologischen Eigenschaften zählen die (Per-)Fluorpolymere wie z. B. das Polytetrafluorethylen (PTFE) und das FEP.

[0004] In bekannten Verfahren zur Modifizierung von PTFE wird eine chemische Aktivierung von PTFE mit (1.) Natriumamid in flüssigem Ammoniak und (2.) mit metallorganischen Verbindungen in aprotischen inerten Lösungsmitteln erreicht. Über diese Modifizierungen können reaktiv oder auch nur über adsorptive Kräfte verbesserte Grenzflächenwechselwirkungen erreicht werden.

[0005] Weiterhin sind als Verfahren die strahlenchemische Modifizierung von (Per-)Fluorpolymeren in Abwesenheit oder in Gegenwart von Agenzien wie z. B. (Luft-)Sauerstoff und/oder die plasmachemische Modifizierung von (Per-)Fluorpolymeren sowie der thermomechanische Abbau von PTFE bekannt [A. Heger et al., Technologie der Strahlenchemie an Polymeren, Akademie-Verlag Berlin 1990; PTFE-Mikropulver TF9205, Dyneon].

[0006] Weiterhin ist die Modifizierung oder Funktionalisierung von PTFE-Partikeln durch Monomerpfpfung oder Kopplung mit Polymeren bekannt (US 5,576,106, DE 198 23 609 A1, DE 103 51 813 A1, DE 103 51 814 A1). Da die Schmelzetemperaturen während der thermoplastischen (Weiter-)Verarbeitung (z. B. durch Extrusion) oder bei der Formgebung von PPS bei $> 300^{\circ}\text{C}$ liegen, sind die bekannten PTFE-Modifikate mit aliphatisch gepfropften, funktionellen Gruppen und/oder Polymeren aufgrund der bekannten niedrigen thermischen Stabilität dieser aliphatischen Verbindungen für die Kopplung mit PPS unter Schmelzeverarbeitungsbedingungen nicht einsetzbar.

[0007] Eine Kompatibilisierung von PTFE mit PPS, im Rahmen dieser Erfindung soll darunter eine chemische Kopplung verstanden werden, ist bisher nicht beschrieben worden.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien anzugeben, die ein verbessertes tribologisches Verhalten aufweisen und ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung.

[0009] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0010] Polyphenylensulfid (PPS) wird großtechnisch aus 1,4-Dichlorbenzol und Natriumsulfid hergestellt. In der Polymersynthese werden Chlorbenzol-Endgruppen bevorzugt, um unerwünschte Nachkondensationsreaktionen in der Schmelze zu höheren Molmassen zu vermeiden bzw. zu minimieren. Im kommerziellen/technischen PPS-Endprodukt sind in niedrigen Konzentrationen Thiol-/Thiophenol- und/oder Na-Thiolat/Na-Thiophenolat-Endgruppen vorhanden. Analytisch lassen sich diese niedrigen Konzentrationen an Thiol-Endgruppen aufgrund der Löslichkeit von PPS (unlöslich in den meisten Lösemitteln) nur schwer erfassen.

[0011] Wichtig sind diese Gruppen für die Kopplung der PPS-Matrixkomponente mit dem PTFE. Für eine Erhöhung der Kopplungsrate wäre die Bereitstellung von PPS mit einer höheren Konzentration an Thiol-/Thiophenol- und/oder Na-Thiolat/Na-Thiophenolat-Gruppen sinnvoll.

[0012] Bekannt ist aus der organischen Chemie sowie der Vulkanisationschemie, dass solche Gruppen sehr leicht mit Doppelbindungen reagieren. In der Grundlagenliteratur (z. B. Organikum, Kap. 7.4.2. „Addition von Wasser, Schwefelwasserstoff, Alkoholen und Mercaptanen an α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen“ 13. Auflage, VEB Dt. Verlag d. Wiss., Berlin 1974) werden solche Reaktionen ausführlich abgehandelt.

[0013] Es ist bekannt, dass bei der Bestrahlung von PTFE funktionelle Gruppen in Form von Carbonylfluorid entstehen, die in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit leicht zur Carbonsäure hydrolysieren. Ferner entstehen auch in geringem Maß perfluorolefinische Doppelbindungen im PTFE. Im Festkörper-NMR treten die Perfluorolefingruppen schwach aus dem Untergrundrauschen hervor, sind analytisch nachweisbar. Nur bei höheren Bestrahlungsdosen erscheinen diese Perfluorolefingruppen als größerer Peak im Spektrum. Perfluorolefingruppen entstehen auch durch thermische Aktivierung, d. h. Abbau von PTFE-Carbonsäuregruppen durch Decarboxylierung bei Temperaturen verstärkt ab ca. 290°C. Es entstehen intermediär $\sim\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$ Endgruppen, die in einer HF-Eliminierungsreaktion in Perfluorolefingruppen überführt werden.

[0014] Während der Herstellung der PPS-PTFE-Materialien entstehen folglich aus PTFE-Carbonsäuregruppen über thermische Decarboxylierung Perfluorolefingruppen zur Kopplung mit den Thiol-/Thiolat-Endgruppen im PPS. Die Konzentrationen sind gering aber zur Kompatibilisierung zu chemisch gekoppelten PPS-PTFE-Materialien ausreichend.

[0015] Auch können Thiol- und/oder Thiolat-Gruppen neben der Reaktion mit Doppelbindungen mit Carbonylfluorid-Gruppen zu den Thioestern reagieren. Eine Reaktion mit Carbonsäuregruppen ist aufgrund der niedrigen Reaktivität trotz der hohen Verarbeitungstemperaturen auszuschließen – dafür aber können die Thiol- und/oder Thiolat-Gruppen mit den sich in-situ aus der Decarboxylierungsreaktion gebildeten Perfluorolefingruppen zu den erfindungsgemäßen PPS-PTFE-Materialien, gekoppelt über Thioetherbindungen, reagieren.

[0016] Die erfindungsgemäßen Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien bestehen aus einem über Schmelzmodifizierung hergestellten Material aus einer Polyphenylensulfid-Polymer-Matrix (PPS-Polymer-Matrix) mit darin (poly-)dispers verteilten modifizierten (Per-)Fluorpolymeren, wobei die Modifizierung der (Per-)Fluorpolymere mit funktionellen Gruppen realisiert ist, und die modifizierten (Per-)Fluorpolymer-Partikel über chemische Kopplungen mit der PPS-Polymer-Matrix gebunden vorliegen, wobei die chemischen Kopplungen während der Schmelzmodifizierung durch Reaktion mit bereits vorhandenen funktionellen, reaktiven Gruppen der (Per-)Fluorpolymere und/oder mit während der Schmelzmodifizierung entstandenen funktionellen Gruppen aus persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikalen der (Per-)Fluorpolymere und/oder mit während der Schmelzmodifizierung entstandenen funktionellen (re-)aktiven Gruppen der (Per-)Fluorpolymere erfolgt sind.

[0017] Vorteilhafterweise liegen die (Per-)Fluorpolymere über Thioether- und/oder Thiolester-Bindung(en) mit der PPS-Polymer-Matrix chemisch gekoppelt vor Ebenfalls vorteilhafterweise sind als PPS-Matrix lineare und/oder verzweigte Polymere vorhanden.

[0018] Weiterhin vorteilhafterweise sind als (Per-)Fluorpolymere Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) und/oder Polyethylen-co-tetrafluorethylen (ETFE) und/oder Polychlorotrifluorethylen (PCTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-perfluoralkylvinylether) (TFA oder PFA) vorhanden.

[0019] Und auch vorteilhafterweise liegen die als Nukleierungsmittel/Kristallkeimbildner fungierenden chemisch gekoppelten (Per-)Fluorpolymere fein verteilt in der PPS-Polymer-Matrix vor.

[0020] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polyphenylensulfid-(Per)Fluorpolymer-Materialien werden Polyphenylensulfid (PPS) mit Thiol- und/oder Thiolat-Gruppen mit einem oder mehreren modifizierten (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulvern ein- oder mehrstufig in Schmelze reaktiv compoundingiert, wobei weitere thermoplastische oder duromere (Hochleistungs-)Polymere und/oder Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe und/oder Additive zugegeben werden können.

[0021] Vorteilhafterweise werden modifizierte (Per-)Fluorpolymer-Pulver mit olefinisch ungesättigten Gruppen und/oder mit Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylaten und/oder Carbonsäurehalogenidgruppen, noch vorteilhafterweise mit Perfluoralkylengruppen oder die Carbonsäurehalogenidgruppen in Form von Carbonsäurefluoridgruppen eingesetzt.

[0022] Ebenfalls vorteilhafterweise werden modifizierte (Per-)Fluorpolymer-Pulver mit persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikalen, noch vorteilhafterweise werden modifizierten (Per-)Fluorpolymer-Pulver mit persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikalen eingesetzt, die durch strahlenchemische Modifizierung von (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikel unter Sauerstoffeinfluss hergestellt worden sind.

- [0023]** Weiterhin vorteilhafterweise werden (Per-)Fluorpolymere mit thermisch instabilen, funktionellen Gruppen eingesetzt.
- [0024]** Und auch vorteilhafterweise werden als modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) und/oder Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen) (ETFE) und/oder Polychlorotrifluorethylen (PCTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-perfluoralkylvinylether) (TFA oder PFA) eingesetzt, wobei noch vorteilhafterweise als modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver strahlenchemisch abgebautes PTFE und noch vorteilhafterweise unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch abgebautes PTFE eingesetzt wird.
- [0025]** Vorteilhafterweise wird als strahlenchemisch abgebautes PTFE ein mit mindestens 20 kGy, noch vorteilhafterweise mit mindestens 100 kGy strahlenchemisch abgebautes und modifiziertes PTFE eingesetzt wird.
- [0026]** Vorteilhaft ist es auch, wenn als modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver ein thermisch/thermomechanisch modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikel eingesetzt wird.
- [0027]** Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn PPS mit reaktiven Thiol- und/oder Thiolatgruppen in linearer und/oder verzweigter Form eingesetzt wird.
- [0028]** Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn PPS-Polymere mit einer geringen Anzahl an Thiol- und/oder Thiolatgruppen im Verhältnis zu thiol- und/oder thiolatgruppenreichen PPS-Polymeren von 99:1 bis 1:99 eingesetzt werden.
- [0029]** Auch vorteilhaft ist es, wenn als PPS-Polymere mit einem geringen Anteil an Thiol- und/oder Thiolatgruppen PPS-Polymere mit $\leq 1\%$ Thiolgruppen an den PPS-Kettenenden eingesetzt werden.
- [0030]** Von Vorteil ist es auch, wenn als PPS-Polymere mit einem hohen Anteil an Thiol- und/oder Thiolatgruppen PPS-Polymere mit $> 1\%$ Thiolgruppen an den PPS-Kettenenden eingesetzt werden.
- [0031]** Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn 1 bis 99 Ma.-%, noch vorteilhafterweise 5 bis 50 Ma.-% und nochmals vorteilhafterweise 10 bis 30 Ma.-% an modifiziertem (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikeln, bezogen auf das PPS-Polymer, eingesetzt werden.
- [0032]** Weiterhin von Vorteil ist es, wenn weitere thermoplastische oder duromere (Hochleistungs-)Polymere und/oder Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe vor oder während oder nach der reaktiven Compoundierung zugegeben werden.
- [0033]** Und auch von Vorteil ist es, wenn die reaktive Compoundierung in einem Schmelzemischer und/oder in einem Kneiter und/oder einem Zwei- oder Mehrwellenextruder und/oder in einem Planetwalzenextruder durchgeführt wird.
- [0034]** Vorteilhaft ist es auch, wenn die reaktive Compoundierung bei Schmelzverarbeitungstemperaturen von mindestens der oder über der Schmelztemperatur des PPS-Materials durchgeführt wird.
- [0035]** Vorteilhafterweise wird die reaktive Compoundierung bei Schmelzverarbeitungstemperaturen von mindestens der oder über der Schmelztemperatur des (Per-)Fluorpolymer-Materials durchgeführt.
- [0036]** Auch vorteilhaft ist es, wenn eine weitere reaktive Umsetzung während und/oder nach der reaktiven Compoundierung durchgeführt wird.
- [0037]** Ebenfalls vorteilhafterweise wird das modifizierte (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver während der Compoundierung an einer oder mehreren Dosierstellen in die Schmelze zugesetzt.
- [0038]** Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn das modifizierte (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver als Gemisch aus unmodifizierten und modifizierten (Per-)Fluorpolymeren eingesetzt wird.
- [0039]** Die erfindungsgemäße Verwendung von Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien erfolgt als Kompaksubstanz und/oder als Zusatz/Bestandteil von Gleitlagern und/oder in oleophoben und/oder hydrophoben oder damit ausgerüsteten Teil- oder Kompaktmaterialien und/oder in Formteilen und/oder als Oberflächenmodifizierungskomponente in (Gleit-)Filmen oder als Beschichtung und/oder in (Gleit-)Folien und/oder als

Blendkomponente und/oder als Additiv.

[0040] Vorteilhafterweise werden die Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien zur Weiterverarbeitung zu einer Thermoplastschmelze und/oder zu einer reaktiven Masse und/oder zu einer Dispersion verwendet.

[0041] Durch die vorliegende Erfindung wird es möglich, chemisch gekoppelte Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien über eine reaktive Umsetzung in Schmelze mit einer stabilen Verarbeitungsmorphologie und einer feindispersen (Per-)Fluorpolymer-Komponente in der PPS-Matrixkomponente anzugeben, welche zu Bauteilen verarbeitet werden kann, die Gleitreibungswerten vergleichbar dem PTFE und niedrige Verschleißkoeffizienten aufweisen. Dadurch erreichen derartige Bauteile eine höhere Lebensdauer.

[0042] Die erfindungsgemäßen Compounds aus PPS und (Per-)Fluorpolymer werden durch reaktive Umsetzung in beispielsweise einem Schmelzemischer erhalten. Danach liegt die modifizierte (Per-)Fluorpolymer-Komponente nicht nur homogen verteilt in der PPS-Matrix vor, sondern sie ist mit der PPS-Matrixkomponente durch chemische Kopplung kompatibel, d. h. chemisch gekoppelt. Dies führt zu den vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Materialien.

[0043] Der Nachweis über die chemische Kopplung wird über die Abtrennung der ungebundenen PPS-Matrixkomponente von der unlöslichen (Per-)Fluorpolymer-Komponente geführt, wonach erfindungsgemäß nicht mehr das reine (Per-)Fluorpolymer erhalten wird, sondern ein (Per-)Fluorpolymer-Produkt, das an der Oberfläche chemisch gekoppelte und nach dem Trennvorgang modifizierte PPS-Polymerketten aufweist.

[0044] Durch Verarbeitung der PPS-Matrixmaterialien mit dem modifizierten (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver sind homogen dispergierte Compounds direkt herstellbar, in denen nicht wie bisher bekannt, die (Per-)Fluorpolymer-Komponente nur als unlösliche und unverträgliche Zweitkomponente eingelagert vorliegt. Die (Per-)Fluorpolymer-Komponente steht erfindungsgemäß nun in direkter Wechselwirkung mit dem PPS-Matrixpolymer über kovalent gebundene PPS-Polymerketten, wodurch eine homogene Verteilung und eine stabile Verarbeitungsmorphologie erreicht werden. Über mechanische Kräfte, wie z. B. unter Gleitreibungsbedingungen können die (Per-)Fluorpolymer-Partikel aufgrund der chemischen Bindung über die PPS-Polymerketten im Gegensatz zu physikalischen Mischungen und Einlagerungen nicht mehr einfach aus dem Matrixmaterial herausgerieben werden.

[0045] Einen wesentlichen Einfluss auf die Kopplungsreaktionen haben neben der Konzentration an reaktiven Gruppen am PPS und am (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver auch die Schmelzeverarbeitungsbedingungen, da die reaktiven Gruppen nur im direkten Kontakt miteinander reagieren können. Deshalb ist eine möglichst gute Durchmischung der Reaktionskomponenten zu realisieren.

[0046] Reaktive Gruppen am PPS sind die Thiol- und/oder Thiolat-Gruppen der linearen oder verzweigten PPS-Polymere, die vorzugsweise als Endgruppen vorhanden sind. Die reaktiven Gruppen im (Per-)Fluorpolymer sind olefinisch ungesättigte Doppelbindungen, die zur Addition mit den Thiol- und/oder Thiolat-Gruppen im PPS befähigt sind. Weiterhin können während der reaktiven Umsetzung in Schmelze die Schmelzeverarbeitungsbedingungen so eingestellt werden, dass durch Eliminierung/Eliminierungsreaktionen solche reaktiven olefinischen Doppelbindungen in der (Per-)Fluorpolymerkomponente gebildet werden. Dazu wird Halogenwasserstoff und vorzugsweise Fluorwasserstoff abgespalten und/oder vorhandene Carbonsäuregruppen reagieren unter Abspaltung von CO₂ und gleichzeitige oder anschließende Eliminierung von Fluorwasserstoff und es werden so in-situ reaktive Kopplungszentren gebildet.

[0047] Eine weitere Kopplungsreaktion ist die Reaktion der Thiol- und/oder Thiolat-Gruppen am PPS mit Carbonylfluoridgruppen am (Per-)Fluorpolymer, die z. B. während der Strahlenmodifizierung z. B. mit Elektronen- und/oder Gammastrahlen in Gegenwart von Sauerstoff entstehen.

[0048] Eine weitere Möglichkeit ist die Umwandlung von persistenten/langlebigen Perfluor-(peroxy-)Radikalzentren im (Per-)Fluorpolymer zu reaktiven Kopplungsgruppen in Schmelze/unter Schmelzeverarbeitungsbedingungen, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass auch diese Radikale direkt mit dem PPS unter Kopplung reagieren können.

[0049] Derartige persistente/langlebige Perfluor-(peroxy-)Radikalzentren im (Per-)Fluorpolymer sind während der Polymerisationsreaktion des (Per-)Fluorpolymer entstanden oder können auch zusätzlich durch strahlenchemische und/oder plasmachemische Modifizierung von (Per-)Fluorpolymeren erzeugt werden.

[0050] Insgesamt werden bei den erfindungsgemäßen Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien die (Per-)Fluorpolymer-Partikel über chemische Bindungen mit der PPS-Matrix kompatibelisiert, d. h. verträglich gemacht.

[0051] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien, d. h. während der Schmelzeverarbeitung der(Per-)Fluorpolymerpartikel mit Polyphenylensulfid wird durch entsprechend große Scherung eine Zerteilung und Durchmischung der Ausgangsstoffe erreicht, so dass die funktionellen Gruppen im (Per-)Fluorpolymerpartikel, die zum großen Teil durch (Per-)Fluorpolymerketten sterisch abgeschirmt sind, frei gelegt werden. Durch diese Maßnahme gelangen die bereits vorhandenen und/oder auch entstandenen funktionellen Gruppen und/oder persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikale der (Per-)Fluorpolymere in direkten Kontakt mit den funktionellen Gruppen des Polyphenylensulfids. Nur im direkten Kontakt miteinander kann die chemische Bindung/Kopplung des (Per-)Fluorpolymer(partikel)s mit dem Polyphenylensulfid erfolgen.

[0052] Das (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver kann entweder zusammen mit der PPS-Komponente aufgeschmolzen werden oder direkt in die PPS-Schmelze gegeben werden. Die erfindungsgemäßen Materialien entstehen überraschenderweise direkt in der Schmelzereaktion, wobei vorteilhafterweise direkt weiterverarbeitbare Materialien erhalten werden.

[0053] Die reaktive Umsetzung in der Schmelze wird bei PPS-Verarbeitungstemperaturen durchgeführt. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien können alle PPS-Materialien in reiner Form und/oder auch gefüllt und/oder verstärkt eingesetzt werden. Ebenso können weitere Polymere zugegeben werden. Diese Materialien können als Ausgangsmischung eingesetzt werden und/oder während der Schmelzeverarbeitung und/oder in einem Folgeschritt, beispielsweise einer Blendbildung, zugegeben werden. Das Herstellungsverfahren kann als ein- oder mehrstufiges Verfahren realisiert werden.

[0054] Die hergestellten Materialien können als Kompaktsubstanz und/oder als Zusatz/Bestandteil von Gleitlagern und/oder in oleophoben und/oder hydrophoben oder damit ausgerüsteten Teil- oder Kompaktmaterialien und/oder in Formteilen und/oder als Oberflächenmodifizierungskomponente z. B. in Gleitfilmen oder -folien und/oder als Beschichtung und/oder als Blendkomponente und/oder als Additiv z. B. in Gleitlacken angewandt werden.

[0055] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

[0056] In einem Doppelschneckenextruder ZSK30 (Werner&Pfleiderer) werden X kg/h PPS (Fortron, Ticona) und Y kg/h PTFE (s. Tabelle 1) in den Trichter dosiert. Der Doppelschneckenextruder wird mit dem unten aufgeführten Temperaturprofil und einer Drehzahl von 200 U/min betrieben. Der Schmelzestrang wird nach der Wasserbadkühlung granuliert.

[0057] Das erhaltene Material wird durch Spritzgießen zu Halbzeugen und Probekörpern weiterverarbeitet. aus denen die Probekörper hergestellt und an denen die nachfolgenden Eigenschaften bestimmt wurden.

Tabelle 1: Parameter zur Herstellung der PPS+PTFE-cg-Materialien ZSK-30 – 41 L/D

[0058]

Verarbeitungstemperatur: 290 – 330 – 330 – 330 – 300 – 280 – D:270°C
 Drehzahl: 200 rpm
 Durchsatz: 8 kg/h Materialien, PPS, natur, Fortron, Ticona) – s. Tabelle 2 × Entlüftung/Entgasung, Granulierdüse, Wasserbadkühlung, Granulator

Versuch	Werkstoff	X kg/h PPS (natur, Ticona)	Y kg/h PTFE
PPS 1	PPS+20TF2025(500)-cg	6,4 kg/h PPS Fortron 0205 P4	1,6 kg/h TF2025 (mit 500 kGy elektronenbestrahlt)
PPS 2	PPS+30TF2025(500)-cg	5,6 kg/h PPS Fortron 0205 P4	2,4 kg/h TF2025 (mit 500 kGy elektronenbestrahlt)
PPS 3	PPS+20TF9205-cg	6,4 kg/h PPS Fortron 0205 P4	1,6 kg/h TF9205

cg ... chemisch gekoppelt/kompatibilisiert
TF2025 und TF9205 ... Hersteller Dyneon

[0059] Die Materialkennwerte aus der physikalischen Prüfung sind in Tabelle 2 dargestellt. Die hergestellten Materialien weisen trotz Zugabe des „weichen“ PTFE in der Größenordnung von 20 und 30 Ma.-% einen nur geringen Abfall der E-Modul-Werte auf. Analog verhalten sich die Werte für die Zugfestigkeit. Überraschend sind die Werte für die Schlagzähigkeit und die Kerbschlagzähigkeit. Durch die chemische Kopplung/Kompatibilisierung wirkt das PTFE nicht als Fremdstoff sondern als eine Art Schlagzähmodifikator.

Tabelle 2: Mechanische Kennwerte der PPS- bzw. PPS+PTFE-cg-Materialien (Prüfung ca. 240 h nach Fertigung der Probekörper)

Versuch	Werkstoff	E_t [GPa]	σ_M [MPa]	ϵ_M [%]	σ_B [MPa]	ϵ_B [%]	a_{cU} [kJ/m ²]	a_{cA} [kJ/m ²]
PPS 0	PPS Sackware (Vergleich)	3,73	61,2	1,7	60,5	1,7	21,8	2,3
PPS 1	PPS+20TF2025 (500)-cg	3,40	56,1	2,0	55,4	2,0	25,3	3,3
PPS 2	PPS+20TF2025 (500)-cg	3,03	50,6	2,5	50,5	2,5	20,6	3,0
PPS 3	PPS+20TF9205-cg	3,35	53,0	2,0	52,0	2,0	27,5	3,1

[0060] Die tribologischen Eigenschaften der PPS+PTFE-cg-Materialien weisen ein dem PTFE ähnliches Gleitreibungsverhalten auf. Gegenüber dem reinen PPS wird eine Senkung der Verschleißwerte auf 27 bis 30% bei der Zugabe von 20 Masse-% an PTFE und auf 18 bis 21% bei Zugabe von 30 Masse-% PTFE festgestellt.

Patentansprüche

1. Polyphenylsulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien, bestehend aus einem über Schmelzmodifizierung hergestellten Material aus einer Polyphenylsulfid-Polymer-Matrix (PPS-Polymer-Matrix) mit darin (poly-)dispers verteilten modifizierten (Per-)Fluorpolymeren, wobei die Modifizierung der (Per-)Fluorpolymere mit funktionellen Gruppen realisiert ist, und die modifizierten (Per-)Fluorpolymer-Partikel über chemische Kopplungen mit der PPS-Polymer-Matrix gebunden vorliegen, wobei die chemischen Kopplungen während der Schmelzmodifizierung durch Reaktion mit bereits vorhandenen funktionellen, reaktiven Gruppen der (Per-)Fluorpolymere und/oder mit während der Schmelzmodifizierung entstandenen funktionellen Gruppen aus persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikalen der (Per-)Fluorpolymere und/oder mit während der Schmelzmodifizierung entstandenen funktionellen (re-)aktiven Gruppen der (Per-)Fluorpolymere erfolgt sind.

2. Materialien nach Anspruch 1, bei denen die (Per-)Fluorpolymere über Thioether- und/oder Thioester-Bindung(en) mit der PPS-Polymer-Matrix chemisch gekoppelt vorliegen.

3. Materialien nach Anspruch 1, bei denen als PPS-Matrix lineare und/oder verzweigte Polymere vorhanden sind.

4. Materialien nach Anspruch 1, bei denen als (Per-)Fluorpolymere Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) und/oder Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen) (ETFE) und/oder Polychlortrifluorethylen (PCTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-perfluoralkylvinylether) (TFA

oder PFA) vorhanden sind.

5. Materialien nach Anspruch 1, bei denen die chemisch gekoppelten (Per-)Fluorpolymere fein verteilt als Nukleierungsmittel/Kristallkeimbildner in der PPS-Polymer-Matrix fungieren und vorliegen.

6. Verfahren zur Herstellung von Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien, bei dem Polyphenylensulfid (PPS) mit Thiol- und/oder Thiolat-Gruppen mit einem oder mehreren modifizierten (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulvern ein- oder mehrstufig in Schmelze reaktiv compoundiert werden, wobei weitere thermoplastische oder duromere (Hochleistungs-)Polymere und/oder Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe und/oder Additive zugegeben werden können.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem modifizierte (Per-)Fluorpolymer-Pulver mit olefinisch ungesättigten Gruppen und/oder mit Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylaten und/oder Carbonsäurehalogenidgruppen eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem modifizierte (Per-)Fluorpolymer-Pulver mit Perfluoralkylengruppen eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Carbonsäurehalogenidgruppen in Form von Carbonsäurefluoridgruppen eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem modifizierte (Per-)Fluorpolymer-Pulver mit persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikalen eingesetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die modifizierten (Per-)Fluorpolymer-Pulver mit persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikalen durch strahlenchemische Modifizierung von (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikel unter Sauerstoffeinfluss hergestellt worden sind.

12. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem (Per-)Fluorpolymere mit thermisch instabilen, funktionellen Gruppen eingesetzt werden.

13. Verfahren nach den Anspruch 6, bei dem als modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) und/oder Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen) (ETFE) und/oder Polychlorotrifluorethylen (PCTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-perfluoralkylvinylether) (TFA oder PFA) eingesetzt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem als modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver strahlenchemisch abgebautes PTFE eingesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch abgebautes PTFE eingesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem als strahlenchemisch abgebautes PTFE ein mit mindestens 20 kGy strahlenchemisch abgebautes und modifiziertes PTFE eingesetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem als strahlenchemisch abgebautes PTFE ein mit mindestens 100 kGy strahlenchemisch abgebautes und modifiziertes PTFE eingesetzt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem als modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver ein thermisch/thermomechanisch modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikel eingesetzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem PPS mit reaktiven Thiol- und/oder Thiolatgruppen in linearer und/oder verzweigter Form eingesetzt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem PPS-Polymere mit einer geringen Anzahl an Thiol- und/oder Thiolatgruppen im Verhältnis zu thiol- und/oder thiolatgruppenreichen PPS-Polymeren von 99:1 bis 1:99 eingesetzt werden.

21. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem als PPS-Polymere mit einem geringen Anteil an Thiol- und/oder Thiolatgruppen PPS-Polymere mit $\leq 1\%$ Thiolgruppen an den PPS-Kettenenden eingesetzt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem als PPS-Polymere mit einem hohen Anteil an Thiol- und/oder Thiolatgruppen PPS-Polymere mit > 1% Thiolgruppen an den PPS-Kettenenden eingesetzt werden.
23. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem 1 bis 99 Ma.-% an modifiziertem (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikeln, bezogen auf das PPS-Polymer, eingesetzt werden.
24. Verfahren nach Anspruch 23, bei dem 5 bis 50 Ma.-% an modifiziertem (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikeln, bezogen auf das PPS-Polymer, eingesetzt werden.
25. Verfahren nach Anspruch 24, bei dem 10 bis 30 Ma.-% an modifiziertem (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikeln, bezogen auf das PPS-Polymer, eingesetzt werden.
26. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem weitere thermoplastische oder duromere (Hochleistungs-)Polymere und/oder Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe vor oder während oder nach der reaktiven Compoundierung zugegeben werden.
27. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die reaktive Compoundierung in einem Schmelzemischer und/oder in einem Knetter und/oder einem Zwei- oder Mehrwellenextruder und/oder in einem Planetwalzenextruder durchgeführt wird.
28. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die reaktive Compoundierung bei Schmelzverarbeitungstemperaturen von mindestens der oder über der Schmelztemperatur des PPS-Materials durchgeführt wird.
29. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die reaktive Compoundierung bei Schmelzverarbeitungstemperaturen von mindestens der oder über der Schmelztemperatur des (Per-)Fluorpolymer-Materials durchgeführt wird.
30. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem eine weitere reaktive Umsetzung während und/oder nach der reaktiven Compoundierung durchgeführt wird.
31. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem das modifizierte (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver während der Compoundierung an einer oder mehreren Dosierstellen in die Schmelze zugesetzt wird.
32. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem das modifizierte (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver als Gemisch aus unmodifizierten und modifizierten (Per-)Fluorpolymeren eingesetzt wird.
33. Verwendung von Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 und hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 32 als Kompaktsubstanz und/oder als Zusatz/Bestandteil von Gleitlagern und/oder in oleophoben und/oder hydrophoben oder damit ausgerüsteten Teil- oder Kompaktmaterialien und/oder in Formteilen und/oder als Oberflächenmodifizierungskomponente in (Gleit-)Filmen oder als Beschichtung und/oder in (Gleit-)Folien und/oder als Blendkomponente und/oder als Additiv.
34. Verwendung nach Anspruch 33 zur Weiterverarbeitung zu einer Thermoplastschmelze und/oder zu einer reaktiven Masse und/oder zu einer Dispersion.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen