



(10) **DE 10 2004 016 873 B4** 2014.09.25

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 016 873.3**

(22) Anmeldetag: **29.03.2004**

(43) Offenlegungstag: **20.10.2005**

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: **25.09.2014**

(51) Int Cl.: **C08F 259/08** (2006.01)

Innerhalb von neun 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, DE

(72) Erfinder:

**Lehmann, Dieter, Dr., 01640 Coswig, DE; Klüpfel,
Bernd, Dr., 01277 Dresden, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

| | | |
|-----------|-------------------|-----------|
| DE | 103 51 814 | A1 |
| DE | 198 23 609 | A1 |
| DE | 696 09 002 | T2 |
| US | 3 940 455 | A |
| EP | 0 166 187 | A2 |

(54) Bezeichnung: **Radikalisch gekoppelte Perfluorpolymer-Polymer-Materialien und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Radikalisch gekoppelte Perfluorpolymer-Polymer-Materialien, bestehend aus Perfluorpolymer in Form von Polytetrafluorethylen [PTFE], Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) [FEP], Poly(tetrafluorethylen-co-perfluorpropylvinylether) [PFA], Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor-2,2-dimethyldioxol) und/oder Poly(chlortrifluorethylen) [PCTFE], an deren Perfluorpolymerketten Polymere mit olefinisch ungesättigten Gruppen in der Hauptkette und/oder in der Seitenkette in Schmelze über eine reaktive Umsetzung chemisch radikalisch gekoppelt sind, wobei die zur radikalischen Kopplung notwendigen Radikale im Perfluorpolymer persistente aktive oder reaktivierbare Perfluoralkyl-(peroxy-) Radikale und/oder Radikale aus thermisch zerfallenen Gruppen sind, die nicht aus einem Bestrahlungsprozess und/oder einer Plasmamodifizierung stammen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft radikalisch gekoppelte Perfluorpolymer-Polymer-Materialien, die beispielsweise als Tribowerkstoffe zur Anwendung kommen können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] ...Ungesinterte und unverpreßte PTFE-Emulsions- und -Suspensionspolymerisate sind von faserig-filzigem Charakter. Eine Übertragung z. B. der antiadhäsiven und Gleiteigenschaften des PTFE auf andere Medien durch Einarbeitung in wäßrige oder organische Dispersionen, Polymere, Farben, Lacke, Harze oder Schmierstoffe ist nicht möglich, weil dieses PTFE sich nicht homogenisieren läßt, sondern zur Klumpenbildung neigt, agglomeriert, aufschwimmt oder sich absetzt.

[0003] Wegen der Unlöslichkeit des PTFE und seiner Abbauprodukte (mit Ausnahme der sehr niedermolekularen Produkte) können die üblichen Methoden der Molmassenbestimmung nicht angewandt werden. Die Molmassenbestimmung muß auf indirektem Wege erfolgen." [A. Heger et al., Technologie der Strahlenchemie an Polymeren, Akademie-Verlag Berlin 1990]

[0004] Nachteilig wirkt sich vielfach die Unverträglichkeit mit anderen Materialien aus. Durch eine chemische Aktivierung von PTFE durch die bekannten Verfahren mit (1.) Natriumamid in flüssigem Ammoniak und (2.) Alkali-alkyl- und Alkali-Aromaten-Verbindungen in aprotischen inerten Lösungsmitteln ist eine Modifizierung zu erreichen. Über diese Modifizierungen können reaktiv oder auch nur über adsorptive Kräfte verbesserte Grenzflächenwechselwirkungen erreicht werden.

[0005] Die Verwertung der Produkte des PTFE-Abbaus erfolgt in vielfältigen Einsatzgebieten – so auch als Additiv zu Kunststoffen zum Zwecke der Erzielung von Gleit- oder Antihafteigenschaften. Die Feinpulversubstanzen liegen mehr oder minder fein dispergiert als Füllstoffkomponente in einer Matrix vor [Ferse et al., Plaste u. Kautschuk, 29 (1982), 458; Ferse et al. DD-PS 146 716 (1979)]. Beim Lösen der Matrixkomponente ist das PTFE-Feinpulver eliminierbar bzw. wird unverändert zurückerhalten.

[0006] Obwohl in den Einsatzgebieten von PTFE-Feinpulver eine Verbesserung der Eigenschaften im Vergleich zu den kommerziellen fluorcarbonfreien Additiven erreicht wird, ist die Unverträglichkeit, die Unlöslichkeit, die Einlagerung und auch inhomogene Verteilung für viele Einsatzgebiete von Nachteil.

[0007] Weiterhin bekannt sind gepfropfte fluorhaltige Kunststoffe (US 5,576,106), die aus fluorhaltigen Kunststoffpartikeln bestehen, an deren Oberflä-

che eine nichthomopolymerisierte ethylenisch ungesättigte Verbindung angepfropft ist. Dabei können die nichthomopolymerisierten ethylenisch ungesättigten Verbindungen Säuren, Ester oder Anhydride sein.

[0008] Hergestellt werden diese gepfropften fluorhaltigen Kunststoffe, indem das fluorhaltige Kunststoffpulver in Gegenwart der ethylenisch ungesättigten Verbindung einer Quelle von ionisierender Strahlung ausgesetzt wird. Dabei erfolgt die Anbindung der ethylenisch ungesättigten Verbindungen an die Oberfläche der fluorhaltigen Kunststoffpartikel.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, Perfluorpolymer-Polymer-Materialien anzugeben, welche bei vergleichbaren Gleiteigenschaften verbesserte Verschleißfestigkeiten aufweisen und dadurch die Lebensdauer der Bauteile aus diesen Materialien verlängert ist, und weiterhin ein einfaches und leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung derartiger Materialien anzugeben.

[0010] Die erfindungsgemäßen, radikalisch gekoppelten Perfluorpolymer-Polymer-Materialien bestehen aus Perfluorpolymer, an deren Perfluorpolymerketten, Polymere in Schmelze über eine reaktive Umsetzung chemisch radikalisch gekoppelt sind, wobei die zur radikalischen Kopplung notwendigen Radikale persistente aktive oder reaktivierbare Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikale und/oder Radikale aus thermisch zerfallenen Gruppen sind, die nicht aus einem Bestrahlungsprozess und/oder einer Plasmamodifizierung stammen.

[0011] Vorteilhafterweise stammen die persistenten reaktiven und/oder reaktivierbaren Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikale und/oder die Radikale aus thermisch zerfallenen Gruppen aus einem Polymerisationsprozess.

[0012] Dabei ist vorteilhafterweise die Bindungsstelle der Polymere mit der Perfluorpolymerkette an der Polymerkette statistisch verteilt.

[0013] Vorteilhafterweise sind als Polymere solche Polymere radikalisch gekoppelt, die olefinisch ungesättigte Gruppen in der Hauptkette und/oder in der Seitenkette besitzen.

[0014] Derartig vorteilhafte Polymere sind radikalisch gekoppelte SBS, ABS, SBR, NBR, NR sowie weitere Butadien- und/oder Isopren- und/oder Chloropren-Homo-, -Cooder -Ter-Polymere.

[0015] Von Vorteil ist auch, wenn die Perfluorpolymere PTFE und/oder FEP sind.

[0016] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von radikalisch gekoppelten Perfluorpolymer-Polymer-Materialien werden Perfluorpoly-

mer mit persistenten aktiven oder reaktivierbaren Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen und/oder Radikalen aus thermisch zerfallenen Gruppen, die nicht aus einem Bestrahlungsprozess und/oder aus einer Plasmabehandlung stammen, in Schmelze unter Zugabe von olefinisch ungesättigten Polymeren reaktiv umgesetzt.

[0017] Vorteilhafterweise ist es, wenn das Perfluorpolymer als Mikropulver eingesetzt wird.

[0018] Vorteilhafterweise ist es auch, wenn als Perfluorpolymer PTFE und/oder FEP eingesetzt werden.

[0019] Und auch von Vorteil ist es, wenn die Reaktion in Schmelze in einem Schmelzemischer, vorzugsweise in einem Extruder, realisiert wird.

[0020] Weiterhin vorteilhafterweise werden als Polymere solche Polymere, die olefinisch ungesättigte Gruppen in der Hauptkette und/oder in der Seitenkette besitzen, eingesetzt.

[0021] Als derartig vorteilhafte Polymere werden SBS, ABS, SBR, NBR, NR sowie weitere Butadien- und/oder Isopren- und/oder Chloropren-Homo-, -Co- oder -Ter-Polymere eingesetzt.

[0022] Die erfindungsgemäße radikalische Kopplung von Perfluorpolymer mit olefinisch ungesättigten Polymeren über eine (Schmelze-)Modifizierungsreaktion führt zur Kompatibilisierung und festen Einbindung in einer Matrix, was vorteilhaft für Tribowerkstoffe ausgenutzt werden kann. So können spezielle Thermoplaste, Elastomere und spezielle Duomere mit Perfluorpolymer über reaktive Umsetzung/Extrusion in der Form modifiziert werden, dass neben einer verbesserten Gleitreibung auch eine erhöhte Verschleißfestigkeit erreicht wird, im Vergleich zu den reinen Ausgangsstoffen und den physikalischen Mischungen mit Perfluorpolymer.

[0023] Bei der Herstellung von Perfluorpolymer, die nicht durch einen Bestrahlungsprozess und/oder einer Plasmamodifizierung modifiziert worden sind, entstehen persistente aktive oder reaktivierbare Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikale und/oder Radikale aus thermisch zerfallenen Gruppen, die überraschenderweise zur Kopplung mit olefinisch ungesättigten Polymeren in einer reaktiven Umsetzung befähigt sind. Die Kopplung erfolgt dabei über Radikalreaktionen und die eingesetzten olefinisch ungesättigten Polymere liegen als Polymere vor, die auch noch nach der radikalischen Kopplung olefinisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen können.

[0024] Dabei erfolgt die Herstellung der Perfluorpolymere vorteilhafterweise in einem Polymerisationsprozess. Dass die dabei entstehenden persistenten aktiven oder reaktivierbaren Perfluoralkyl-(peroxy-)

Radikale und/oder Radikale aus thermisch zerfallenen Gruppen für die Kopplung mit olefinisch ungesättigten Polymeren in einer reaktiven Umsetzung geeignet sind, war besonders überraschend.

[0025] Über IR-Spektroskopie wurde nach der Schmelzmodifizierung im Laborknetter beispielsweise für SBS, ABS und auch olefinisch ungesättigte Elastomere, wie SBR, NBR, NR, Polybutadien mit einem nicht aus einem Bestrahlungsprozess und/oder einer Plasmamodifizierung stammenden Perfluorpolymer und nach Abtrennung der ungebundenen Matrix eine chemische Kopplung nachgewiesen. Die olefinisch ungesättigten Polymere waren über Extraktion von diesem Perfluorpolymer (beispielsweise Zonyl MP 1600 und TF 9207) nicht mehr abtrennbar. Im Vergleich zu physikalischen Mischungen aus thermisch abgebautem Perfluorpolymer (beispielsweise TF 9205), bei denen das Perfluorpolymer unverändert quantitativ abgetrennt werden konnte.

[0026] In einer weiteren Variante der Erfindung kann nach Herstellung des Perfluorpolymers, welches nicht durch einen Bestrahlungsprozess und/oder einer Plasmamodifizierung modifiziert worden ist, zur Erhöhung und/oder Einstellung einer Konzentration an Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen für den jeweiligen Anwendungsfall eine strahlenchemische und/oder Plasmabehandlung durchgeführt werden.

[0027] Diese strahlenchemische und/oder Plasmabehandlung dient jedoch ausschließlich zur Optimierung der radikalischen Kopplung des erfindungsgemäßen Perfluorpolymer-Polymer-Materials. Der erfindungsgemäße Effekt, dass eine derartige Kopplung überhaupt zwischen einem Perfluorpolymer, welches nicht durch einen Bestrahlungsprozess und/oder einer Plasmamodifizierung modifiziert worden ist, und olefinisch ungesättigten Polymeren erreicht werden kann, wird auch ohne eine strahlenchemische und/oder Plasmabehandlung erreicht. Erfindungsgemäß hergestellt werden die radikalisch gekoppelten Perfluorpolymer-Polymer-Materialien, indem beispielsweise ein PTFE-Polymerisat (Zonyl[®]MP 1600 oder TF 9207) eingesetzt wird. Dieses PTFE-Polymerisat ist in einem Polymerisationsprozess hergestellt worden. Dabei sind persistente aktive oder reaktivierbare Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren und/oder thermisch zu Radikalen zerfallenden Gruppen entstanden, die in dem nachfolgenden Schmelzmodifizierungsprozess mit den olefinisch ungesättigten Polymeren eine radikalische Kopplung eingehen.

[0028] Die erfindungsgemäße radikalische Kopplung des Perfluorpolymer und die dadurch erfolgte Einbindung/Kompatibilisierung in eine Matrix führt zur Verbesserung der Material- und der Gleitreibungseigenschaften sowie zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit im Vergleich zu den unmodifizierten

Ausgangsstoffen und den physikalischen Mischungen mit Perfluorpolymer. Zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit ist es weiter vorteilhaft, die chemisch gekoppelten Perfluorpolymer-Partikel gleichzeitig als Speichermedium für das PFPE-Additiv (PFPE = Perfluorpolyether) zu nutzen, das mit der Polymermatrix unverträglich ist und zur Erniedrigung des Reibungskoeffizienten bei gleichzeitiger Erhöhung der Verschleißfestigkeit beiträgt.

[0029] Durch die chemische Kopplung weisen diese Produkte verbesserte mechanische und tribologische Eigenschaften auf. Diese Produkte sind vor allem von Interesse für Gleitreibungsprozesse. Durch die radikalische Modifizierung/Kompatibilisierung des Perfluorpolymer-Partikels mit dem Matrix-Material wird eine gute Anbindung und eine Verbesserung der Verschleißfestigkeit erreicht, da das Perfluorpolymer-Korn nicht durch mechanische Beanspruchung aus dem Matrix-Material herausgerieben werden kann.

[0030] Da das Perfluorpolymer-Korn in direkter Wechselwirkung mit der Matrix steht, werden im Vergleich zu den physikalischen Mischungen je nach Anbindungsgrad auch verbesserte Materialeigenschaften beobachtet.

[0031] Mit der chemischen Kopplung des Perfluorpolymer in der Matrix werden neue Materialien erhalten, die bei vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten verbesserte Verschleißfestigkeiten, d. h. eine erhöhte Lebensdauer in den Anwendungen aufweisen. Ferner wird durch Zugabe von PFPE eine weitere Erniedrigung der Gleitreibungskoeffizienten und eine spürbare Verbesserung der Verschleißfestigkeit erzielt, wobei das chemisch gekoppelte Perfluorpolymer zusätzlich als Speichermedium fungiert.

[0032] Zu den Perfluorpolymeren werden folgende Substanzen gezählt:

- Polytetrafluorethylen [PTFE],
- Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) [FEP],
- Poly(tetrafluorethylen-co-perfluorpropylvinylether) [PFA],
- Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor-2,2-dimethyldioxol) sowie auch das
- Poly(chlortrifluorethylen) [PCTFE].

[0033] Im Weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1: Schmelzmodifizierung von SBS mit PTFE-Mikropulver,

[0034] 40 g SBS (Cariflex TR 1102 S, stabilisiert) wird bei 160°C im Laborknetter mit 60 U/min aufgeschmolzen. Nach 3 Minuten werden 20 g thermisch abgebauten PTFE-Polymerisat TF 9205 (Dyneon, unbestrahlt) zudosiert. 5 Minuten nach der PT-

FE-Zugabe wird der Versuch abgebrochen und das Material aus der Kneterkammer entfernt. Das SBS-Matrixmaterial wird durch Lösen in Methylenchlorid und Zentrifugieren vom PTFE-Festprodukt abgetrennt. Das Festprodukt/der Rückstand wird erneut mit Methylenchlorid aufgeschlämmt. Das Lösen/Extrahieren und Zentrifugieren wurde 4-mal wiederholt, dann das PTFE-Festprodukt abgetrennt und getrocknet.

[0035] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab kein chemisch gekoppeltes PTFE-SBS-Material. Es werden keine SBS Absorptionen im IR-Spektrum gefunden. Diese physikalische PTFE-SBS-Mischung dient als Standard für die Messung des Gleitreibungskoeffizienten und der Verschleißfestigkeit im Rahmen der tribologischen Untersuchungen.

Beispiel 1: Schmelzmodifizierung von SBS mit PTFE-Mikropulver TF 9207 (Dyneon)

[0036] Die Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 1, es wurden jedoch 20 g PTFE-Emulsionspolymerisat TF 9207 (Dyneon) anstelle des thermisch abgebauten PTFE-Polymerisats TF 9205 (Dyneon, unbestrahlt) verwendet.

[0037] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab eine nachweisbare SBS-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-SBS-Material.

[0038] Im Vergleichsbeispiel 1 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

[0039] Die tribologischen Untersuchungen ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-SBS-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zur physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 65% im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 1) auf.

Beispiel 2: Schmelzmodifizierung von SBS mit PTFE-Mikropulver Zonyl® MP 1600 (DuPont)

[0040] Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 1, es werden jedoch 20 g PTFE Zonyl® MP 1600 (DuPont) anstelle des thermisch abgebauten PTFE-Polymerisats TF 9205 (Dyneon, unbestrahlt) verwendet.

[0041] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers er-

gab eine nachweisbare SBS-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-SBS-Material. Im Vergleichsbeispiel 1 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar. Die tribologischen Untersuchungen ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-SBS-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zur physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 68% im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 1) auf.

Vergleichsbeispiel 2: Schmelzmodifizierung von SBR mit PTFE-Mikropulver

[0042] 40 g SBR-Elastomer werden kleingeschnitten bei 140°C im Laborknetter mit 60 U/min plastifiziert. Nach 2 Minuten werden 20 g thermisch abgebauten PTFE-Polymerisat TF 9205 (Dyneon, unbestrahlt) zudosiert. 5 Minuten nach der PTFE-Zugabe wird der Versuch abgebrochen und das Material aus der Kneterkammer entfernt. Das SBR-Matrixmaterial wird durch Lösen in Methylenchlorid und Zentrifugieren vom PTFE-Festprodukt abgetrennt. Das Festprodukt/der Rückstand wird erneut mit Methylenchlorid aufgeschlämmt. Das Lösen/Extrahieren und Zentrifugieren wurde 4-mal wiederholt, dann das PTFE-Festprodukt abgetrennt und getrocknet.

[0043] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab kein chemisch gekoppeltes PTFE-SBR-Material. Es werden keine SBS-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden. Diese physikalische PTFE-SBR-Mischung dient nach Vulkanisation als Standard für die Messung des Gleitreibungskoeffizienten und der Verschleißfestigkeit im Rahmen der tribologischen Untersuchungen.

Beispiel 3: Schmelzmodifizierung von SBR mit PTFE-Mikropulver

[0044] Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 2, es werden jedoch 20 g PTFE-Emulsionspolymerisat TF 9207 (Dyneon) anstelle des thermisch abgebauten PTFE-Polymerisats TF 9205 (Dyneon, unbestrahlt) verwendet.

[0045] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab nachweisbare SBS-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-SBR-Material. Im Vergleichsbeispiel 2 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

[0046] Die tribologischen Untersuchungen wurden an vulkanisierten Probekörpern durchgeführt – die Versuche ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-SBR-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 2) aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 70% auf.

[0047] Als weiterführende tribologische Untersuchung wurde kurz vor Abbruch des Laborkneterversuchs noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluorpolyether, Dupont) zugegeben, was ergab, dass die vulkanisierten Probekörper Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 2) einen um ca. 30% niedrigeren Wert aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 25% auf.

Beispiel 4: Schmelzmodifizierung von SBR mit PTFE-Mikropulver

[0048] Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 2, es werden jedoch 20 g PTFE Zonyl® MP 1600 (Dupont) anstelle des thermisch abgebauten PTFE-Polymerisats TF 9205 (Dyneon, unbestrahlt) verwendet.

[0049] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab nachweisbare SBS-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-SBR-Material. Im Vergleichsbeispiel 2 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

[0050] Die tribologischen Untersuchungen wurden an vulkanisierten Probekörpern durchgeführt – die Versuche ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-SBR-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 2) aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung um 20% auf.

[0051] Als weiterführende tribologische Untersuchung wurde kurz vor Abbruch des Laborkneterversuchs noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluorpolyether, Dupont) zugegeben, was ergab, dass die vulkanisierten Probekörper Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 2) einen um ca. 30% niedrigeren Wert aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 60% auf.

Vergleichsbeispiel 3: Schmelzmodifizierung
von ABS mit PTFE-Mikropulver,

[0052] 40 g ABS werden bei 160°C im Laborknetter mit 60 U/min aufgeschmolzen. Nach 3 Minuten werden 20 g thermisch abgebautes PTFE-Polymerisat TF 9205 (Dyneon, unbestrahlt) zudosiert. 5 Minuten nach der PTFE-Zugabe wird der Versuch abgebrochen und das Material aus der Kneterkammer entfernt. Das ABS-Matrixmaterial wird durch Lösen in Methylenchlorid und Zentrifugieren vom PTFE-Festprodukt abgetrennt. Das Festprodukt/der Rückstand wird erneut mit Methylenchlorid aufgeschlämmt. Das Lösen/Extrahieren und Zentrifugieren wurde 4-mal wiederholt, dann das PTFE-Festprodukt abgetrennt und getrocknet.

[0053] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab kein chemisch gekoppeltes PTFE-ABS-Material. Es werden keine ABS-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden. Diese physikalische PTFE-ABS-Mischung dient als Standard für die Messung des Gleitreibungskoeffizienten und der Verschleißfestigkeit im Rahmen der tribologischen Untersuchungen.

Beispiel 5: Schmelzmodifizierung
von ABS mit PTFE-Mikropulver

[0054] Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 3, es werden jedoch 20 g PTFE TF 9207 (Dyneon) anstelle von thermisch abgebautem PTFE-Polymerisat TF 9205 (Dyneon, unbestrahlt) verwendet.

[0055] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab nachweisbare ABS-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-ABS-Material. Im Vergleichsbeispiel 3 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

[0056] Die tribologischen Untersuchungen ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-ABS-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zur physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 70% im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 3) auf.

Beispiel 6: Schmelzmodifizierung
von ABS mit PTFE-Mikropulver

[0057] Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 3, es werden jedoch 20 g PTFE Zonyl® MP 1600 (Du-

Pont) anstelle von thermisch abgebautem PTFE-Polymerisat TF 9205 (Dyneon, unbestrahlt) verwendet.

[0058] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab nachweisbare ABS-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-ABS-Material. Im Vergleichsbeispiel 3 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

[0059] Die tribologischen Untersuchungen ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-ABS-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zur physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 75% im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 3) auf.

Vergleichsbeispiel 4: Schmelzmodifizierung
von NBR mit PTFE-Mikropulver,

[0060] 40 g NBR-Elastomer werden kleingeschnitten bei 80°C im Laborknetter mit 50 U/min plastifiziert. Nach 2 Minuten werden 20 g thermisch abgebautes PTFE-Polymerisat TF 9205 (Dyneon, unbestrahlt) zudosiert. 5 Minuten nach der PTFE-Zugabe wird der Versuch abgebrochen und das Material aus der Kneterkammer entfernt. Das NBR-Matrixmaterial wird durch Lösen in Methylenchlorid und Zentrifugieren vom PTFE-Festprodukt abgetrennt. Das Festprodukt/der Rückstand wird erneut mit Methylenchlorid aufgeschlämmt. Das Lösen/Extrahieren und Zentrifugieren wurde 4-mal wiederholt, dann das PTFE-Festprodukt abgetrennt und getrocknet.

[0061] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab kein chemisch gekoppeltes PTFE-NBR-Material. Es werden keine NBR-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden. Diese physikalische PTFE-NBR-Mischung dient nach Vulkanisation als Standard für die Messung des Gleitreibungskoeffizienten bzw. der Verschleißfestigkeit im Rahmen der tribologischen Untersuchungen.

Beispiel 7: Schmelzmodifizierung
von NBR mit PTFE-Mikropulver

[0062] Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 4, es werden jedoch 20 g PTFE TF 9207 (Dyneon) anstelle von thermisch abgebautem PTFE-Polymerisat TF 9205 (Dyneon, unbestrahlt) verwendet.

[0063] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab nachweisbare NBR-Absorptionen neben denen

des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-NBR-Material. Im Vergleichsbeispiel 4 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

[0064] Die tribologischen Untersuchungen wurden an vulkanisierten Probekörpern durchgeführt – die Versuche ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-NBR-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 4) aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 65% auf.

[0065] Als weiterführende tribologische Untersuchung wurde kurz vor Abbruch des Laborkneterversuchs noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluorpolyether, Dupont) zugegeben, was ergab, dass die vulkanisierten Probekörper Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 4) einen um ca. 30% niedrigeren Wert aufweist und dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 65% auf.

Beispiel 8: Schmelzmodifizierung von NBR mit PTFE-Mikropulver

[0066] Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 4, es werden jedoch 20 g PTFE Zonyl® MP 1600 (Dupont) anstelle von thermisch abgebautem PTFE-Polymerisat TF 9205 (Dyneon, unbestrahlt) verwendet.

[0067] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab nachweisbare NBR-Absorptionen neben denen des PTFE als Nachweis für chemisch gekoppeltes PTFE-NBR-Material. Im Vergleichsbeispiel 4 (physikalische Mischung) war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

[0068] Die tribologischen Untersuchungen wurden an vulkanisierten Probekörpern durchgeführt – die Versuche ergaben, dass das chemisch gekoppelte PTFE-NBR-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 4) aufweist, dass aber eine wesentlich erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 72% auf.

[0069] Als weiterführende tribologische Untersuchung wurde kurz vor Abbruch des Laborkneterversuchs noch 0,5 Ma.-% PFPE (Perfluorpolyether, Dupont) zugegeben, was ergab, dass die vulkanisierten Probekörper Gleitreibungskoeffizienten im Vergleich zu der physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 4) einen um ca. 30% niedrigeren Wert aufweist und

dass eine Zunahme der Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch wies eine Senkung auf 48% auf.

Vergleichsbeispiel 5: Schmelzmodifizierung von SBS mit FEP

[0070] 40 g SBS (Cariflex TR 1102 S, stabilisiert) wird bei 160°C im Laborkneteter mit 60 U/min aufgeschmolzen. Nach 3 Minuten werden 20 g FEP-Polymerisat (thermisch abgebaut und nachbehandelt, unbestrahlt) zudosiert. 5 Minuten nach der FEP-Zugabe wird der Versuch abgebrochen und das Material aus der Kneterkammer entfernt. Das SBS-Matrixmaterial wird durch Lösen in Methylenchlorid und Zentrifugieren vom FEP-Festprodukt abgetrennt. Das Festprodukt/der Rückstand wird erneut mit Methylenchlorid aufgeschlämmt. Das Lösen/Extrahieren und Zentrifugieren wurde 4-mal wiederholt, dann das FEP-Festprodukt abgetrennt und getrocknet.

[0071] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten gereinigten FEP ergab reines FEP und kein chemisch gekoppeltes FEP-SBS-Material. Es werden keine SBS-Absorptionen im IR-Spektrum gefunden. Diese physikalische FEP-SBS-Mischung dient als Standard für die Messung des Gleitreibungskoeffizienten und der Verschleißfestigkeit im Rahmen der tribologischen Untersuchungen.

Beispiel 9: Schmelzmodifizierung von SBS mit FEP

[0072] Die Versuchsdurchführung und Abtrennung der Polymer-Matrix erfolgte analog Vergleichsbeispiel 1, es wurden jedoch 20 g FEP-Polymerisat anstelle des thermisch abgebauten FEP-Polymerisats (unbestrahlt) verwendet.

[0073] Die IR-spektroskopische Untersuchung des abgetrennten und gereinigten FEP ergab eine nachweisbare SBS-Absorptionen neben denen des FEP als Nachweis für chemisch gekoppeltes FEP-SBS-Material.

[0074] Im Vergleichsbeispiel 1 (physikalische Mischung) war nur reines FEP im IR-Spektrum nachweisbar.

[0075] Die tribologischen Untersuchungen ergaben, dass das chemisch gekoppelte FEP-SBS-Material einen vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten zur physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material weist eine Senkung auf 76% im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 1) auf.

Patentansprüche

1. Radikalisch gekoppelte Perfluorpolymer-Polymer-Materialien, bestehend aus Perfluorpolymer in Form von Polytetrafluorethylen [PTFE], Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) [FEP], Poly(tetrafluorethylen-co-perfluorpropylvinylether) [PFA], Poly(tetrafluorethylen-co-perfluor-2,2-dimethyldioxol) und/oder Poly(chlortrifluorethylen) [PCTFE], an deren Perfluorpolymerketten Polymere mit olefinisch ungesättigten Gruppen in der Hauptkette und/oder in der Seitenkette in Schmelze über eine reaktive Umsetzung chemisch radikalisch gekoppelt sind, wobei die zur radikalischen Kopplung notwendigen Radikale im Perfluorpolymer persistente aktive oder reaktivierbare Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikale und/oder Radikale aus thermisch zerfallenen Gruppen sind, die nicht aus einem Bestrahlungsprozess und/oder einer Plasmamodifizierung stammen.

2. Radikalisch gekoppelte Perfluorpolymer-Polymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen die persistenten reaktiven und/oder reaktivierbaren Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikale und/oder die Radikale aus thermisch zerfallenen Gruppen aus einem Polymerisationsprozess stammen.

3. Radikalisch gekoppelte Perfluorpolymer-Polymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen die Bindungsstelle der Polymere mit der Perfluorpolymerkette an der Polymerkette statistisch verteilt ist.

4. Radikalisch gekoppelte Perfluorpolymer-Polymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen als Polymere SBS, ABS, SBR, NBR, NR sowie weitere Butadien- und/oder Isopren- und/oder Chloropren-Homo-, -Co- oder -Ter-Polymere radikalisch gekoppelt sind.

5. Radikalisch gekoppelte Perfluorpolymer-Polymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen die Perfluorpolymere PTFE und/oder FEP sind.

6. Verfahren zur Herstellung von radikalisch gekoppelten Perfluorpolymer-Polymer-Materialien, bei dem Perfluorpolymer mit persistenten aktiven oder reaktivierbaren Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen und/oder Radikalen aus thermisch zerfallenen Gruppen, die nicht aus einem Bestrahlungsprozess und/oder einer Plasmamodifizierung stammen, in Schmelze unter Zugabe von olefinisch ungesättigten Polymeren reaktiv umgesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem als Perfluorpolymer PTFE oder FEP eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem das Perfluorpolymer als Mikropulver eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Reaktion in Schmelze in einem Schmelzemischer realisiert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Reaktion in Schmelze in einem Extruder realisiert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem Polymere mit olefinisch ungesättigten Gruppen in der Hauptkette und/oder in der Seitenkette eingesetzt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem als Polymere SBS, ABS, SBR, NBR, NR sowie weitere Butadien- und/oder Isopren- und/oder Chloropren-Homo-, -Co- oder -Ter-Polymere zugegeben werden.

Es folgen keine Zeichnungen