

Kopplung von Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) und Kautschuk: eine neue elastomere Werkstoffklasse

The initial point for the development of chemically coupled PTFE-materials is the formation of PTFE-polyamide blockcopolymers in a transamination reaction from irradiated PTFE micro powders and polyamide (PA) in a reactive extrusion process. These materials show extraordinary wear resistance values and a low coefficient of friction. For chemical coupling of PTFE with other matrix polymers, in particular composition rubber, a further modification of the carboxylic acid functionalised PTFE with other functional groups is presented here. This aim is achieved either by further transformations using the COOH groups or by graft copolymerisation with diverse monomers, taking advantage of the persistent radicals produced by the irradiation of PTFE. These radicals can also be used for a direct coupling of olefinic unsaturated matrix polymers like styrene-butadiene-styrene block copolymers (SBS), acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS), acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) etc. during a reactive extrusion process. First investigations exhibit that the coupling activity depends on the nature of the PTFE-polymerisate (→ morphology), irradiation dose and processing temperature. Analysis of the PTFE-coupling activity is performed by FT-IR spectroscopy after removal of the soluble polymer matrix, where strong absorption bands of the matrix polymer are observed. Support for a chemical coupling via radicals comes from experiments with non-irradiated PTFE powders which were processed and analysed in a similar way and the PTFE is recovered unmodified. On the basis of these results, developments of novel materials for high performance tribological applications can be realised by simple and competitive irradiation and extrusion processes.

1 Chemische Kopplung von Polyamid mit strahlen-modifiziertem PTFE [1]

Eine chemische Kopplung des inerten PTFE mit polaren Polymeren wie Polyamiden (PA) über eine Schmelzmodifizierungsreaktion schien aufgrund der Erfahrungen mit diesen Werkstoffen noch vor kurzer Zeit nicht realisierbar. Die Basis für eine solche Kopplung bilden modifizierte PTFE-Mikropulver mit Carbonsäuregruppen, die bei der Elektronen- oder Gamma-Bestrahlung von PTFE in Gegenwart von Luftsauerstoff entstehen. Bei Polyamidschmelzverarbeitungsbedingungen reagieren diese Carbonsäuregruppen unter Kopplung von Polyamidketten nach einem allgemeingültigen Mechanismus (Abb. 1) und kompatibilisieren dadurch das PTFE in der Polyamidmatrix [2].

Der Nachweis dieser Kopplung wurde durch Lösen der PA-Matrix in Ameisensäure und die IR-spektroskopische Untersuchung der unlöslichen PTFE-Komponente durchgeführt. Chemisch gekoppelte PTFE-PA-Materialien wurden über reaktive Extrusion mit verschiedenen PA-Typen (Polyamid-6; Polyamid-6,6; Polyamid-12; Polyamid-4,6) hergestellt und untersucht. Als besondere Eigenschaft wurde in tribologischen Untersuchungen festgestellt, dass die chemisch gekoppelten PTFE-PA-Materialien im Reibspalt unter Ausbildung einer tribomodifizierten Schicht sehr gute Gleit-

Keywords

poly(tetrafluoroethylene)
chemical coupling
rubber
elastomer
tribological properties

Bearbeiter

D. Lehmann
B. Klüpfel
G. Heinrich

Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation

C. Linhart, E. Haberstroh,
Rheinisch-Westfälische Technische
Hochschule Aachen, Institut für
Kunststoffverarbeitung
K. Kunze, W. Hufenbach,
Technische Universität Dresden,
Institut für Leichtbau und Kunst-
stofftechnik
C. Dallner, G.W. Ehrenstein,
Universität Erlangen-Nürnberg,
Lehrstuhl für Kunststofftechnik

reibungseigenschaften und vor allem eine exzellente Verschleißfestigkeit im Fall der Trockenreibung aufwiesen. Damit stehen neuartige PA-Funktionswerkstoffe zur Verfügung, bei denen das PTFE nicht wie bei den kommerziellen physikalischen Blends nur in der Matrix dispergiert und eingelagert vorliegt. Durch die chemische Kopplung des PTFE wird eine deutliche Verbesserung der Verschleißseigenschaften im Vergleich zu kommerziellen Produkten erreicht. Im Fall, dass die chemische Kopplung auch mit anderen Matrixpolymeren wie z.B. Elastomeren bzw. Kautschuk realisiert werden kann, sollten analog zu den chemisch gekoppelten PTFE-PA-Materialien Produkte mit vorteilhaften Eigenschaften in tribologischen Anwendungsbereichen herstellbar sein. Die Arbeiten zu den chemisch gekoppelten PTFE-PA-Materialien bilden somit den Ausgangspunkt für die Entwicklung neuer Tribowerkstoffe.

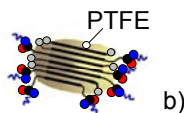
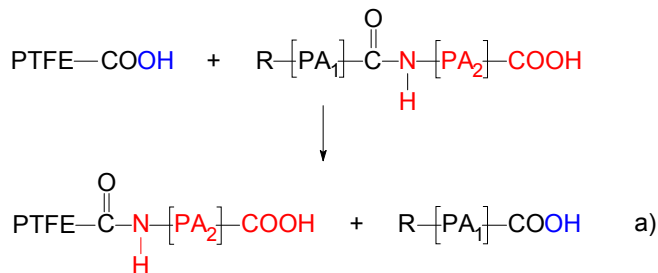


Abb. 1:
Mechanismus der chemischen Kopplung von PTFE mit Polyamiden (a) und Modell eines modifizierten PTFE-Partikels (b):
○ CF_3 ; ● C; ● O; ● H; ● $-\text{C}(\text{O})\text{NH-PA}$

2 Funktionalisierung der PTFE-Mikropulver zur Kopplung mit Kautschuk [3]

Für eine chemische Kopplung von PTFE mit Kautschuk sind funktionelle Gruppen notwendig, die während des Mastikations- und/oder des Vulkanisationsprozesses unter Kopplung reagieren können. Hierzu ist eine weitere chemische Modifizierung der PTFE-Mikropulver mit olefinischen Doppelbindungen notwendig. Durch Umsetzung des bestrahlten PTFE-Mikropulvers mit ϵ -Caprolactam entstehen oligoamid-modifizierte PTFE-Pulver (PTFE-OA) mit Carbonsäureendgruppen. Diese Modifizierung ist notwendig, um sicherzustellen, dass in späteren Verarbeitungsschritten die Bindung des PTFE mit dem Kautschuk durch Nebenreaktionen mit Additiven nicht zerstört wird. PTFE-OA als stabile Verbindung lässt sich mit Glycidylmethacrylat in einer basenkatalysierten Reaktion umsetzen, was dann zu einem Methacrylat-funktionalisierten PTFE (PTFE-MA) führt, d.h. an der PTFE-Partikeloberfläche liegen reaktionsfähige Doppelbindungen für die Kopplung mit dem Kautschuk vor:

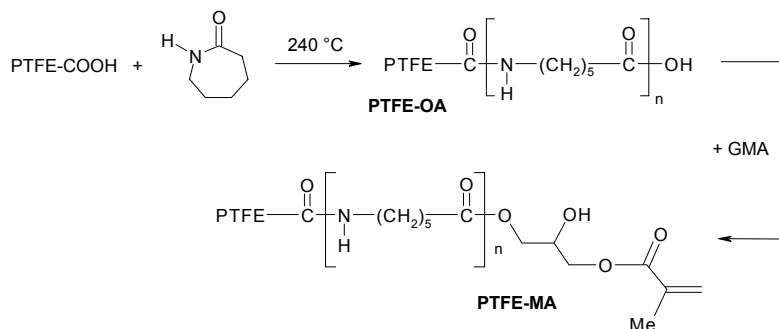


Abb. 2:
Modifizierung strahlenmodifizierter PTFE-Mikropulver mit olefinischen Doppelbindungen

Eine direkte Umsetzung der PTFE-Carbonsäuregruppen mit Glycidymethacrylat zu den Estern ist möglich – nur sind diese Bindungen sehr reaktiv, und es kann in weiteren Verarbeitungsschritten leicht zur Reaktion mit Feuchtigkeit oder Additiven unter Abspaltung des Fluoropolymers kommen, sodass das PTFE dann wieder ungebunden in der Matrix vorliegen würde. Aus der organischen Chemie ist bekannt, dass Perfluorcarbonsäureester aktivierte Bindungen besitzen, die leicht Reaktionen eingehen.

Das PTFE-MA wurde durch IR-Spektroskopie charakterisiert. Als Modellreaktion zum Nachweis der Funktionalisierung und der Aktivität der gekoppelten olefinischen Doppelbindungen wurde eine radikalische Copolymerisation mit Methylmethacrylat/ α, α' -Azobis(isobutyronitril) (AIBN) durchgeführt. Die erfolgreiche Kopplung von PMMA an PTFE-MA wurde wiederum über die IR-Spektroskopie nachgewiesen und belegt, dass ein reaktives PTFE-Mikropulver für die chemische Kopplung mit Kautschuk vorliegt. Im Rahmen eines Verbundprojekts der Deutschen Forschungsgemeinschaft wurde das PTFE-MA in einem speziellen Mischprozess mit NBR verarbeitet und so eine chemische Kopplung von PTFE und NBR nachgewiesen.

PTFE-OA ist leicht herstellbar und bildet die chemische Basis für gezielt funktionalisierte Derivate. Durch die Modifizierung des PTFE-OA mit funktionellen Epoxy-Verbindungen kann eine Kopplung von PTFE mit einer Vielzahl von Matrixpolymeren realisiert werden.

3 Neue Synthesemöglichkeiten durch Radikalreaktionen

Die Existenz von persistenten (langlebigen) Radikalen in bestrahltem PTFE ist seit längerer Zeit bekannt, wurde bisher jedoch nicht für eine chemische Modifizierung von PTFE-Mikropulvern genutzt. Durch die Bestrahlung von PTFE mit ionisierenden Strahlen an Luft wird PTFE oxidativ abgebaut. Es kommt nicht nur zur Bildung von Carbonsäuregruppen, sondern es entstehen auch persistente (Peroxy-)Radikale, die durch die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR, Abb. 3) quantitativ nachweisbar sind:

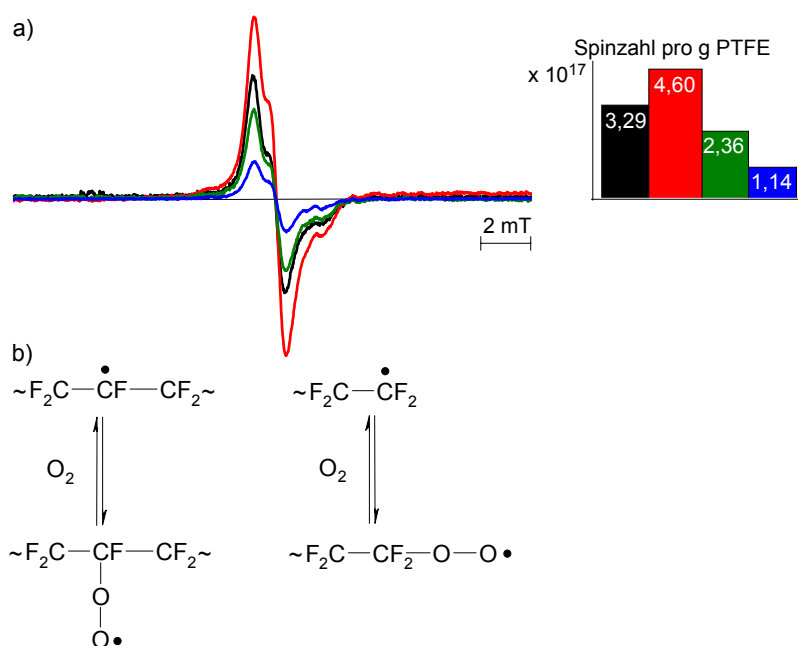


Abb. 3:
ESR-Spektren von elektronen-
bestrahltem PTFE verschiedener
Dosen (a) und Modellvorstellungen
zur Struktur solcher Radikalzentren
(b)

3.1 PTFE-Pfropfcopolymere durch Polymeraufbaureaktion

Die persistenten Radikale in den PTFE-Mikropulvern können durch die Umsetzung mit olefinischen Monomeren Polymerisationen ohne Zusatz eines Radikalstarters initiieren, was die direkte Bildung von PTFE-Pfropfcopolymeren ermöglicht. Bei Verwendung von funktionellen Monomeren stellt dies eine völlig neuartige Art der Funktionalisierung von PTFE-Mikropulvern dar, in denen die Pfropfäste kovalent am PTFE gekoppelt vorliegen. Wie oben bereits am PTFE-OA dargestellt, können nun die funktionellen Gruppen der radikalisch gekoppelten Pfropfäste in einer Schmelzmodifizierungsreaktion als Kopplungspunkte des PTFE mit weiteren Matrixpolymeren dienen. Auf diese Weise kann Kautschuk mit funktionellen Gruppen wie z.B. ACM, mit PTFE chemisch gekoppelt werden, was im Vergleich zu physikalischen Mischungen eine neue Qualität darstellt. Das PTFE-Korn kann unter Gleitreibungsbedingungen nicht aus der (Matrix-)Oberfläche herausgerieben werden, da es fest mit der Matrix verankert vorliegt.

Mit solchen PTFE-Mikropulvern als Initiator kann in Pfropfreaktionen der Gehalt an Pfropfcopolymer in Abhängigkeit von:

- Bestrahlungsdosis (→ Radikalgehalt),
- Monomerkonzentration,
- Reaktionszeit,
- Reaktionstemperatur und
- Morphologie der eingesetzten PTFE-Polymerisate

gezielt eingestellt werden. Für die Modellreaktion Pfropfung von Styren an PTFE konnte für das PTFE-Polystyren-Pfropfcopolymer ein Polystyren-Gehalt von bis zu 6 Gew.-% mittels Thermo-gravimetrie nachgewiesen werden.

Für unbestrahlte PTFE-Mikropulver wurde keine Bildung von PTFE-Pfropfcopolymeren beobachtet. Nach dieser Synthesvariante konnten Monomere wie Vinylacetat, (Meth-)Acrylsäure, Methylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, 2-Hydroxymethylmethacrylat, Acrylnitril usw. umgesetzt werden. Ferner konnten auch Monomergemische wie z.B. Styren/Maleinsäureanhydrid oder Styren/Acrylnitril eingesetzt werden. Einer Funktionalisierung von PTFE-Mikropulvern mit Copolymerpfropfästen sind keine Grenzen gesetzt. Im Rahmen des DFG-Verbundprojektes wurden z.B. solche PTFE-Pfropfcopolymere für die Herstellung von chemisch gekoppelten PTFE-Duomer-Materialien eingesetzt. Hydroxyfunktionalisierte PTFE-Mikropulver wurden in Form des PTFE-*g*-Poly(vinylalkohols) und des PTFE-*g*-Poly-(2-hydroxyethylmethacrylats) in Polyurethan-Vergussmassen reaktiv gekoppelt und getestet. Erste tribologische Tests zeigten eine Erniedrigung der Gleitreibungszahlen und eine deutliche Erhöhung der Verschleißfestigkeit.

3.2 Kopplung von PTFE mit olefinisch ungesättigten Polymeren

Eine synthetische Nutzung der persistenten Radikale ist nicht nur auf die Monomerpfropfreaktion am PTFE-Mikropulver beschränkt. Im Rahmen dieser Entwicklungsarbeiten war es eine besondere Überraschung, dass auch eine radikalische Addition von olefinisch ungesättigten Polymeren an PTFE-Mikropulver möglich war. Durch reaktive Extrusion gelang eine direkte Kompatibilisierung der strahlenlenmodifizierten PTFE-Partikel in der Polymermatrix durch chemische Bindung, wie es das Modell in Abb. 4 veranschaulicht:

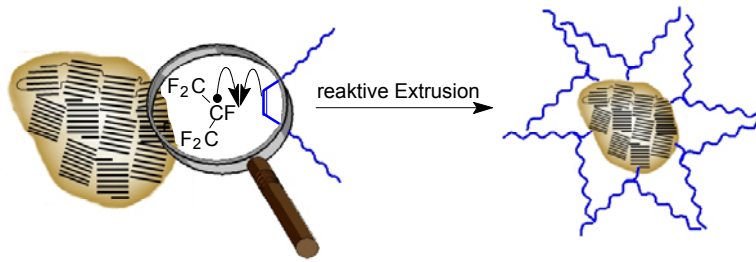


Abb. 4:
Modell der chemischen Kopplung olefinisch ungesättigter Polymere an bestrahlten PTFE-Mikropulver

Als Modellreaktion für die PTFE-Elastomerkopplung wurde SBS im Laborkneter mit verschiedenen PTFE-Mikropulvern umgesetzt und nach vollständiger Abtrennung der löslichen SBS-Matrix die PTFE-Komponente IR-spektroskopisch untersucht (Abb. 5).

Der Gehalt an SBS am PTFE war direkt proportional zur Kopplungsaktivität der entsprechenden Mikropulver, abzulesen an der Intensität der C-H-Banden bei 2800 bis 3100 cm^{-1} , da PTFE an dieser Stelle keine IR-Absorptionen zeigt. Es konnte eine Abhängigkeit des am PTFE gekoppelten SBS-Gehalts von der

- Art des PTFE-Polymerisats (\rightarrow Morphologie),
- Verarbeitungstemperatur (\rightarrow Schmelzeviskosität/Scherung) und
- Bestrahlungsdosis (siehe obiges Beispiel)

festgestellt werden. Damit ist es technisch möglich, Kopplungsgrad und Kopplungsdichte am PTFE gezielt einzustellen. Die Kompatibilisierung des antiadhäsiven PTFE durch chemische Bindung mit dem Matrixpolymer ist demzufolge in einer Schmelzmodifizierungsreaktion (reaktive Extrusion) realisierbar.

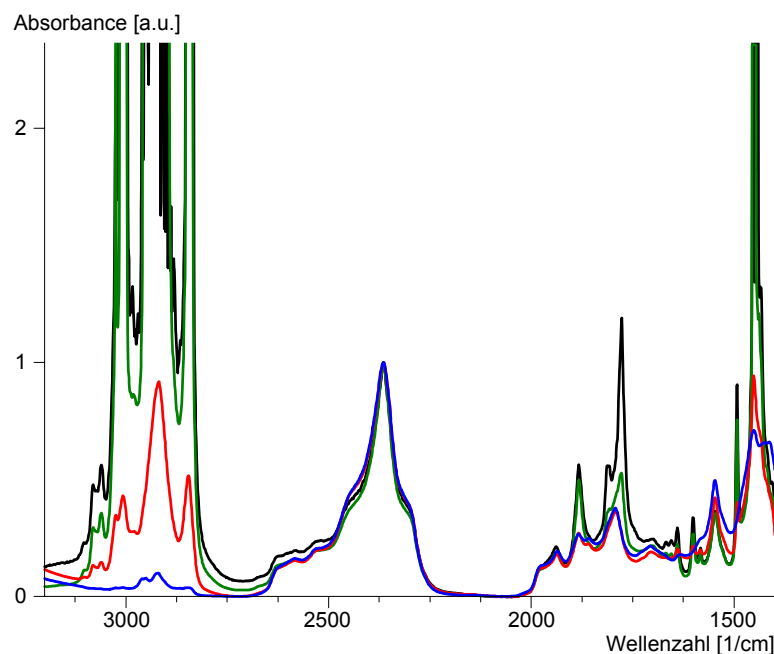


Abb. 5:
IR-Spektren von chemisch gekoppeltem SBS an PTFE-Mikropulvern: PTFE-Emulsionspolymerisat unbestrahlte (—); PTFE-Emulsionspolymerisat mit 100 kGy bestrahlt (—); PTFE-Emulsionspolymerisat mit 500 kGy bestrahlt (—); PTFE-Emulsionspolymerisat mit 1000 kGy bestrahlt (—)

Dieses Verfahren ist im Vergleich zur chemischen Modifizierung in Abschnitt 2 wesentlich einfacher und somit kostengünstiger. Als einziger Modifizierungsschritt bezüglich der PTFE-Komponente ist die Bestrahlung des PTFE notwendig. Als Nachweis für die chemische Kopplung im Fall der Verwendung der bestrahlten PTFE-Mikropulver ist anzuführen, dass beim Einsatz von unbestrahltem PTFE-Mikropulvern in die Schmelzsetzung nach der Abtren

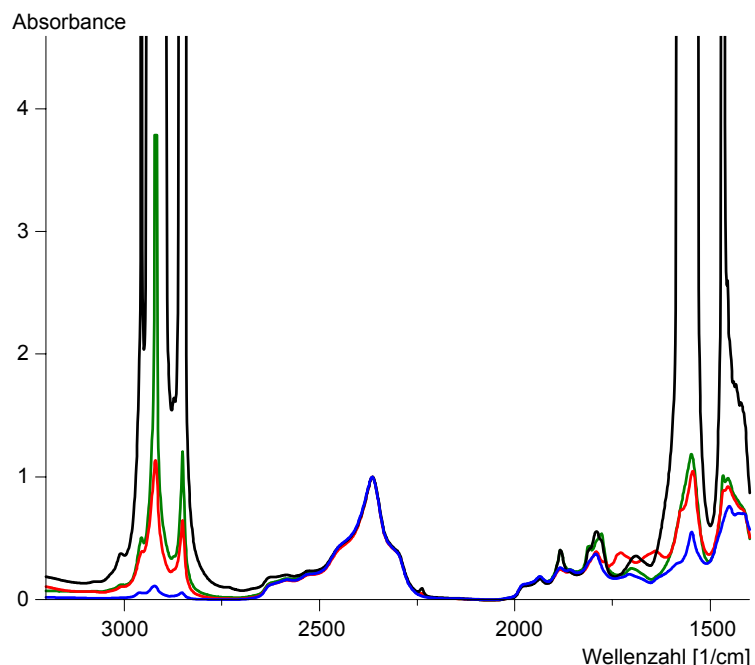
nung der löslichen Matrixkomponente nur das unmodifizierte PTFE-Mikropulver isolierbar war. Im IR-Spektrum traten keine Absorptionsbanden für das Matrixpolymer auf. Analoge Ergebnisse wurden für die chemische Kopplung von PTFE mit ABS erhalten. Auch dieser schlagzähe Thermoplast mit der olefinisch ungesättigten Polybutadienkomponente koppelte mit bestrahlten PTFE-Mikropulvern. Erste Muster wurden über reaktive Extrusion auf einer ZSK-30 hergestellt und werden derzeit hinsichtlich ihrer mechanischen und tribologischen Eigenschaften untersucht.

Im Rahmen eines DFG-Verbundprojektes wurden sowohl die strahlen- als auch chemisch modifizierten PTFE-Mikropulver mit NBR während des Mastikationsprozesses im Laborkneteter umgesetzt. Nach Abtrennung der löslichen NBR-Matrix wurde die PTFE-Komponente mittels IR-Spektroskopie analysiert (Abb. 6). Der für die Verwendung von kommerziellem Zonyl[®] MP 1100 (DuPont, Emulsionspolymerisat, 500 kGy) festgestellte Gehalt an NBR ist wesentlich höher als für Zonyl[®] MP 1200 (DuPont, Suspensionspolymerisat, 500 kGy), was wiederum den Einfluss der Morphologie der PTFE-Polymerisate auf die Kopplungsaktivität zeigt.

Die Kopplungsaktivität des im Abschnitt 2 vorgestellten Methacrylat-modifizierten PTFE (PTFE-MA) liegt deutlich unter denen der bestrahlten PTFE-Mikropulver, da diese nach den Modifizierungsreaktionen keine aktiven Radikale mehr besitzen.

Während der Mastikation des NBR mit dem PTFE-MA entstehen im NBR nur geringe Radikalkonzentrationen, sodass auch nur eine geringe Kopplung in diesem Prozess erwartet wurde. Entsprechend des Arbeitskonzepts soll eine Kopplung des PTFE-MA mit der NBR-Matrix während des Vulkanisationsprozesses ablaufen, wofür es nach ersten Untersuchungen entsprechende Hinweise gibt.

Abb. 6:
IR-Spektren der chemisch gekoppeltem PTFE-NBR-Materialien nach der Abtrennung des löslichen NBR:
PTFE-Emulsionspolymerisat unbestrahlt (—); PTFE-MA (—); PTFE-Suspensionspolymerisat mit 500 kGy bestrahlt (—); PTFE-Emulsionspolymerisat mit 1000 kGy bestrahlt (—)



Auch in diesem Fall wurde durch die Verwendung von unbestrahlten PTFE-Pulvern nachgewiesen, dass keine Kopplung mit NBR erfolgte. Nach Abtrennen der löslichen NBR-Matrix war im IR-Spektrum nur die reine, unmodifizierte PTFE-Komponente nachweisbar, d. h. die ausgebliebene Kopplung belegt die Notwendigkeit der Bestrahlung bzw. der chemischen Modifizierung (Abb. 6) für eine erfolgreiche chemische Kopplung. Analog lässt sich für

HNBR und auch für EPDM, die olefinische Doppelbindungen besitzen, mit bestrahlten PTFE-Emulsionspolymerisaten eine Kopplung erzielen. Für HNBR, das wesentlich weniger Doppelbindungen als NBR besitzt, wird allerdings eine weit weniger intensive Kopplung beobachtet. Für EPM, welches nahezu keine Doppelbindungen enthält, ist erwartungsgemäß keine chemische Kopplung mit PTFE zu beobachten.

Als weitere Möglichkeit, den Kopplungsgrad von bestrahlten PTFE-Pulvern mit Kautschuk zu steuern, wird der Einsatz von PTFE-Poly(butadien)-Pfcopolymeren angesehen. In diesem Fall findet die chemische Kopplung mit der Matrix hauptsächlich im Vulkanisationsprozess statt, was zu deutlich unterschiedlichen Materialeigenschaften führen könnte. Eine chemische Analyse der vulkanisierten Proben wird als sehr schwierig eingeschätzt.

4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die in diesem Beitrag beschriebenen Methoden zur chemischen Kopplung und Kompatibilisierung von modifizierten PTFE-Mikropulvern mit verschiedenen Matrixpolymeren sind der Ausgangspunkt für die Entwicklung von neuartigen Tribowerkstoffen, insbesondere für Dichtungsmaterialien auf Kautschuk-Basis.

Der direkte Einsatz von bestrahlten PTFE-Mikropulvern, die aktive Radikalzentren besitzen, bildet einen vielversprechenden Ansatz, kostengünstige Tribowerkstoffe auf Kautschuk-Basis mit vorteilhaften Materialeigenschaften durch eine reaktive Umsetzung herzustellen. Die weiterführenden Untersuchungen im Rahmen eines Verbundprojektes zum DFG-Schwerpunktprogramm *Vom Molekül zum Material* werden sich nach Erarbeitung der chemischen Grundlagen hauptsächlich mit den komplexen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen befassen. Im Fokus hierbei stehen die Einflüsse von

- PTFE-Morphologie (Art der PTFE-Polymerisation, Mikropulverstruktur),
- PTFE-Matrixpolymer-Kopplungsgrad (als Maß für die Kompatibilisierung),
- Kristallinitätsgrad des PTFE und
- Verarbeitungsbedingungen

auf die Material- und tribologischen Eigenschaften der neuen Werkstoffe.

Literatur

- [1] Lehmann, D.; Hupfer, B.; Lappan, U.; Pompe, G.; Häußler, L.; Jehnichen, D.; Janke, A.; Geißler, U.; Reinhardt, R.; Lunkwitz, K.; Franke, R.; Kunze, K.: *Designed Monomers and Polymers* 5 (2002), S. 317-324
- [2] Lunkwitz, K.; Lappan, U.; Lehmann, D.: *Radiat. Phys. Chem.* 57 (2000) S. 373-376
- [3] Klüpfel, B.; Lehmann, D.: *Functionalization of irradiated PTFE micro-powders with methacryl or hydroxy groups for chemical coupling of PTFE with different matrix polymers.*– *J. Appl. Polym. Sci.* (2004), im Druck

