

# Poly(tetrafluorethylen)/Polyamid (PTFE/PA)- Compounds – Charakterisierung der dispersen PTFE-Phase und der *In-situ*-Reaktion zwischen PTFE und Polyamid

*Compounds of polyamide-6 (PA) as matrix and poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) micropowder as dispersed phase were prepared by reactive extrusion [1], to combine the excellent sliding properties of PTFE and the materials properties of PA with the advantage of an effective processing [2-4]. During processing both the transamidation between functional groups of the components and a breaking-down process of agglomerates of PTFE micropowder take place, influenced by the functionality of PTFE changed by electron irradiation [5, 6]. The development of the dispersion degree of the PTFE phase and of the effectiveness of transamidation were characterised in dependence on PTFE functionality. For the analysis of formation of blockcopolymers the compounds were extracted in hexafluoroisopropanol. The soluble and the insoluble parts were investigated using DSC and FTIR. With both methods PA segments in the insoluble PTFE-rich part and PTFE segments in the soluble PA-rich part can be detected, the content of which increased with the PTFE functionality. It was also shown that PTFE particle size in the compound decreases strongly with increasing irradiation dose. As an example, the initial particle size  $d_p$  of PTFE, irradiated at a dose of 2000 kGy, with dominant values of 2 and 12  $\mu\text{m}$  was diminished in the compound to  $d_p \approx 800 \text{ nm}$ .*

*These results prove conclusively the expected behaviour and can be used for an improvement of the processing conditions and for a qualitative explanation of the mechanical properties, e. g. the impact toughness.*

## Einleitung

In vielen technischen Einsatzgebieten findet Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) aufgrund seiner hervorragenden Gleitreibungseigenschaften Anwendung. Die Verarbeitung des PTFE zu komplizierten Formteilen ist jedoch auf kommerziellen Kunststoffverarbeitungsanlagen nicht möglich. Um sowohl den Materialeinsatz des hochwertigen PTFE als auch dessen effektive Verarbeitung in einem Spritzgießverfahren zu ermöglichen, entwickelten Lehmann und Mitarbeiter ein Verfahren [1], das der verarbeitenden Industrie eine ökonomisch bessere Lösung anbietet. Das Ziel war die Herstellung von Spritzgießkörpern komplizierter Geometrie mit antiadhäsiven Eigenschaften bei geringem PTFE-Materialaufwand.

Dem Verfahren lag die Idee zu Grunde, Compounds durch chemische Kopplung von PTFE und Polyamid-6 (PA) über reaktive Extrusion zu entwickeln. Die Verarbeitung kann somit im Spritzgießverfahren mit für PA typischen Temperaturen erfolgen. Entscheidend dabei war der Einsatz von carbonsäuremodifizierten PTFE-Mikropulvern als PTFE-Komponente. Die Verbesserung der Verträglichkeit der beiden unmischbaren Komponenten wurde durch die gezielte *In-situ*-Reaktion zwischen dem PA und dem strahlenchemisch funktionalisierten PTFE während der Extrusion erreicht [1, 2]. Die günstigen Gleitreibungseigenschaften dieser so erzeugten Compounds, die mit unterschiedlichen Polyamid- und PTFE-Typen hergestellt werden können, finden bereits vielseitiges industrielles Interesse [2-4]. Die Materialeigenschaften der PTFE/PA-Compounds bestimmenden Prozesse sind während der reaktiven Extrusion die Morphologieentwicklung der verwendeten

## Keywords

poly(tetrafluoroethylene) micropowder  
polyamide  
electron beam irradiation  
compounds  
reactive extrusion  
transamidation  
morphology

## Bearbeiter

G. Pompe  
L. Häußler  
G. Adam  
K.-J. Eichhorn  
D. Voigt  
P. Pötschke  
A. Janke  
B. Hupfer  
G. Reinhardt  
D. Lehmann

## Kooperation

Dr. P. Wilhelm, Dr. A. Gupper  
Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie, Technische Universität Graz und Zentrum für Elektronenmikroskopie Graz, Österreich

PTFE-Mikropulver und die ablaufenden Umamidisierungsreaktionen. Diese beiden Prozesse werden insbesondere durch die Funktionalität des PTFE-Mikropulvers bestimmt, die durch Elektronenbestrahlung eingestellt werden kann [5, 6]. Für die weitere Entwicklung und Verbesserung der Verarbeitungstechnologie ist das Verständnis dieser Prozesse wichtig. Ein Problem ist, dass ein direkter Beweis der während der Extrusion stattfindenden Umamidisierung schwierig ist, da der Gehalt der Reaktionsprodukte sehr gering ist. Zur Zeit liegen nur für spezielle Compounds vereinzelt Ergebnisse zur Partikelgröße des PTFE im Compound und zum Nachweis der Reaktionsprodukte [2, 4, 7] vor. Ziel der vorliegenden Studien war es, durch eine umfassende analytische Charakterisierung dieser interessanten Materialien den Grad der chemischen Reaktion einerseits und die Morphologieentwicklung der dispersen PTFE-Phase andererseits in Abhängigkeit von der Funktionalisierung der eingesetzten PTFE-Mikropulver zu untersuchen. Für den Nachweis eindeutiger Tendenzen war es wichtig, dass das Emulsionspolymerisat TF 2025 mit gezielt veränderter Funktionalität als gut charakterisiertes PTFE-Ausgangsmaterial [5, 6, 8, 9] zur Verfügung stand. Von den Ergebnissen werden vertiefende Erkenntnisse zu den bei der reaktiven Extrusion wirkenden Vorgängen erwartet, um damit Schlussfolgerungen für die weitere Verbesserung der Verarbeitungstechnologie zu erhalten. Gleichzeitig können die erhaltenen Resultate verwendet werden, um die Materialeigenschaften dieser Compounds, wie z. B. die Kerbschlagzähigkeit [10], besser zu verstehen.

#### **Zum Verfahren und zu Problemen der Herstellung von PTFE/PA-Compounds**

Die vorliegenden Untersuchungen wurden an Compounds durchgeführt, in denen PA SH3 (Miramid, Leuna GmbH, Deutschland) als Matrix verwendet wurde. Für die disperse Phase wurde unterschiedlich bestrahltes PTFE TF 2025 (Dyneon GmbH, Deutschland) eingesetzt. Die im IPF durchgeführte Elektronenbestrahlung des Emulsionspolymerisates erfolgte bei Raumtemperatur in Gegenwart von Luftsauerstoff. Die Bestrahlungsdosis variiert von 500 bis 2000 kGy. Mit anwachsender Dosis nimmt der Polymerisationsgrad  $X_n$  ab und die Anzahl der funktionellen Endgruppen –COF und –COOH im PTFE zu [5, 6].

Die Herstellung der PTFE/PA-Compounds der Zusammensetzung PTFE/PA = 50/50 Ma.-% = 30/70 Vol.-% erfolgte im Doppelschneckenextruder ZSK 30 bei einer Masstemperatur von etwa 280 °C. Die Tab. 1 enthält eine Übersicht zu den Eigenschaften des in den untersuchten Compounds verwendeten PTFE-Mikropulvers. Eine wichtige Größe ist die Funktionalität  $N_{e,r}$ , die sich aus der Summe aller funktionellen Gruppen (–COF, –COOH) bezogen auf die Anzahl der  $CF_2$ -Ketteneinheiten berechnet. Diese Größe sollte mit der Effektivität der während der Herstellung stattfindenden Umamidisierung korrelieren.

PTFE/PA-Compound (30/70 Vol.-%)	Bestrahlungsdosis [kGy]	Funktionalität $N_{e,r}$	Polymerisationsgrad $X_n$
C-500	500	$1,4 \cdot 10^{-3}$	572
C-1000	1000	$2,0 \cdot 10^{-3}$	290
C-2000	2000	$3,5 \cdot 10^{-3}$	176

Tab. 1:  
Übersicht zu den PTFE/PA-Compounds und zu den wichtigsten Materialeigenschaften der verwendeten PTFE-Mikropulver

Bei der verwendeten Massetemperatur von etwa 280 °C werden die PTFE-Mikropulver, deren Schmelztemperatur in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis variiert und zwischen 300 und 325 °C liegt [8, 9], im größtenteils nichtaufgeschmolzenen Zustand in die aufgeschmolzene PA-Matrix eingearbeitet. Die Partikelverteilung der durch Bestrahlung erzeugten PTFE-Mikropulver im Ausgangszustand ist bimodal mit Maxima bei etwa 2 und 12 µm [4]. Bemerkenswert ist, dass die Variation der Bestrahlungsdosis zwischen 500 und 2000 kGy keine starke Änderung dieser Verteilung bedingt. Der im Compound nach der Extrusion erreichte Dispersionsgrad der PTFE-Phase wird durch die Scherrate bedingt, die verfahrenstechnisch durch die Schneckenkonfiguration und die Viskosität der PA-Schmelze bestimmt wird. Da diese Parameter bei den hier vorgestellten Compounds konstant gehalten wurden, kann der Einfluss der Bestrahlungsdosis auf den nach der Herstellung im Compound vorliegenden Dispersionsgrad der PTFE-Phase gezielt untersucht werden.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass die Effektivität der erwarteten chemischen Reaktion nicht nur durch die Anzahl der potenziell vorhandenen funktionellen Gruppen bestimmt wird, sondern auch durch die Wahrscheinlichkeit, dass die funktionellen Gruppen des PTFE und PA durch ihre räumliche Nachbarschaft miteinander reagieren können (sterische Voraussetzung). Für das PTFE heißt das u. a., dass nur die funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Partikel potenziell in der Lage sind, eine chemische Reaktion mit der Amidgruppe des benachbarten PA-Moleküls einzugehen. Dieser Aspekt zeigt, wie der Prozess der Morphologieentwicklung der dispersen PTFE-Phase mit der Effektivität der chemischen Reaktion in Hinsicht auf die zu erzielende Verträglichkeit zusammenhängt.

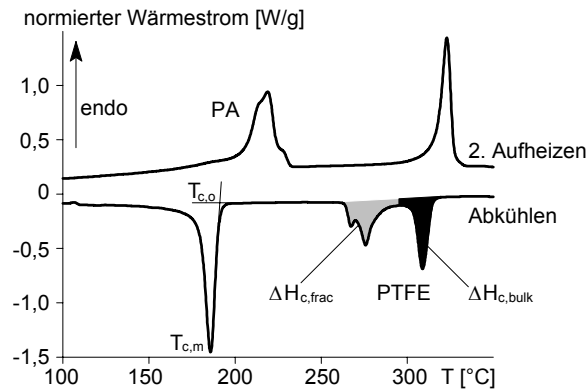
## **Untersuchungen zur Morphologie der dispersen PTFE-Phase in den PTFE/PA-Compounds**

### **Methoden**

Eine qualitative Analyse der Morphologieentwicklung ist unter Verwendung der *Differential-Scanning-Kalorimetrie* (DSC) möglich. Der Einsatz dieser Methode ist sehr vorteilhaft, denn bei geringem Aufwand für die Probenpräparation erhält man simultan Ergebnisse zum Schmelz- und Kristallisationsverhalten der beiden Komponenten im Compound. In verschiedenen Arbeiten [11-14] konnte gezeigt werden, dass das Kristallisationsverhalten der dispersen Phase in Blends von der Partikelgröße  $d_p$  abhängt. In grob dispersen Phasen kristallisiert das disperse Polymer bei Temperaturen  $T_{c,bulk}$ , wie sie im reinen Polymer beobachtet werden. Mit abnehmender Partikelgröße findet man, dass die Kristallisation eines Teils des dispersen Polymers – abhängig von der Partikelverteilung – erst bei tieferen Temperaturen, die bis zu 40 K niedriger als  $T_{c,bulk}$  sein können, stattfindet. Das heißt, feindisperse Partikel mit einer Partikelgröße  $d_p$  kleiner als ein kritischer Wert  $d_{p,kr}$  verhalten sich bezüglich der Kristallisationstemperatur anders als das reine Polymer.

Abb. 1 soll diesen Effekt am Beispiel des Compounds C-500 veranschaulichen. Dargestellt ist der Wärmestrom des Abkühl- und des sich daran anschließenden Aufheizscans. Während das PA als Matrix das erwartete Kristallisationsverhalten zeigt, kristallisiert das disperse PTFE in zwei Stufen. Diese sogenannte *fraktionierte Kristallisation* kann zur qualitativen Beurteilung der Morphologieveränderung in Abhängigkeit von speziellen Parametern (z. B. Re-

Abb. 1:  
Wärmestrom des Abkühl- und des nachfolgenden Aufheizlaufes des Compounds C-500,  
Scanrate =  $\pm 20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$



Quantitative Angaben zur Partikelgröße sind mit diesen DSC-Untersuchungen jedoch nicht möglich. Da die Analyse der *fraktionierten Kristallisation* im Abkühllauf des aufgeschmolzenen Compounds erfolgt, beschreibt die *fraktionierte Kristallisation* die für den Compound charakteristische *intrinsische Morphologie*, und nicht die durch die speziellen Herstellungsbedingungen möglicherweise beeinflusste Morphologie, wie sie nach der Herstellung bei Raumtemperatur vorliegt. Es ist jedoch zu erwarten, dass es während des kurzfristigen Aufschmelzens der Compounds zu keinen gravierenden Änderungen der Morphologie kommt, da die Schmelze im DSC-Pfännchen keinen Scherkräften ausgesetzt ist.

Bei der Verwendung der Rasterelektronenmikroskopie (REM) an Schnitten ergaben sich Probleme aufgrund der durch das PTFE bedingten Schmiereigenschaften. Erfolgreicher war die mikroskopische Analyse von Kryobrüchen.

Mit TEM/EELS (*Transmission Electron Microscopy/Electron Energy Loss Spectroscopy*) wurden Untersuchungen an 50 nm dicken Ultra-Kryomikrotomschnitten des C-500 durchgeführt [16]. Im TEM wurden die EELS-Spektren der beiden Phasen ortsaufgelöst aufgenommen. Mit dem Signal bei 685 eV, das durch den Übergang von 1s Elektronen im Fluor erzeugt wird, kann die Fluor-Elementverteilung bildlich dargestellt werden.

Die quantitative PTFE-Partikelgrößenverteilung im Compound wurde mit der dynamischen Lichtstreuung (DLS) ermittelt. Für die DLS-Messungen wurden aus den Compounds durch die Behandlung mit Hexafluorisopropanol Gemische aus ungelösten PTFE-Partikeln und gelösten PA erzeugt.

## Ergebnisse und Diskussion

Abb. 2a zeigt den Einfluss der Bestrahlungsdosis auf das Kristallisations- und Schmelzverhalten der PTFE-Komponente im Compound (DSC-Scanrate  $\pm 20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Bekanntermaßen erfolgt durch die Elektronenbestrahlung eine Erniedrigung der Kristallisations- und Schmelztemperatur des PTFE [8, 9].

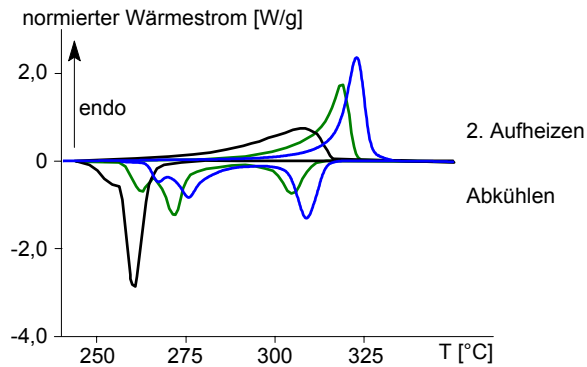


Abb. 2a:  
Einfluss der Bestrahlungsdosis auf das Kristallisations- und Schmelzverhalten der PTFE-Phase in den PTFE/PA-Compounds C-500 (—), C-1000 (—) und C-2000 (—),  
Scanrate =  $\pm 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

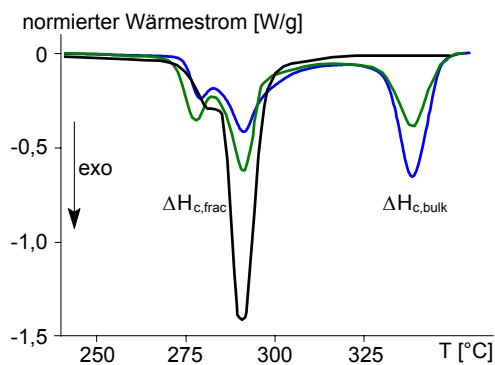


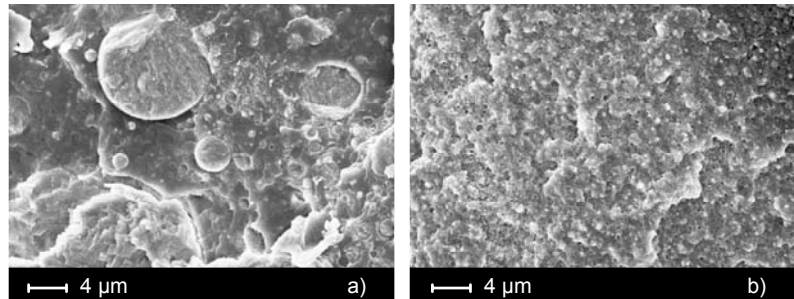
Abb. 2b:  
Darstellung des Einflusses der Bestrahlungsdosis auf das Kristallisationsverhalten der PTFE-Phase in den PTFE/PA-Compounds C-500 (—), C-1000 (—) und C-2000 (—) (die Wärmestromkurven wurden auf der T-Achse verschoben)

Um die Änderung des Grades der *fraktionierten Kristallisation* besser darstellen zu können, sind in Abb. 2b die Wärmestromkurven des Kühllaufes um einen entsprechenden Betrag auf der Temperaturachse verschoben worden. Man erkennt, dass im Compound C-2000 nahezu keine Kristallisation des PTFE bei den Temperaturen stattfindet, bei denen das PTFE als Ausgangsmaterial, d. h. im *Bulk*-Zustand, kristallisieren würde. Der Grad der *fraktionierten Kristallisation* wächst von 48 % für C-500 über 74 % für C-1000 auf 98 % für C-2000.

Der Effekt, dass der Kristallisationsvorgang des PTFE bei den tieferen Temperaturen selbst zweistufig vonstatten geht, wurde nur im Falle des Einsatzes von PA6 SH3 als Matrix beobachtet. Offensichtlich liegen in diesem Fall in der Matrix Kristallisationskeime vor, die – zusätzlich zu den im PTFE-Partikel vorhandenen Kristallisationskeimen – eine Kristallisation des PTFE von der Oberfläche des PTFE-Partikels aus gestatten [17, 18].

Die Abb. 3 zeigt die REM-Aufnahmen von Kryobrüchen der Compounds C-500 (a) und C-2000 (b), die im DSC als Granulatstückchen thermisch vorbehandelt wurden. Diese thermische Vorbehandlung ermöglicht eine bessere Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der *fraktionierten Kristallisation*. Im Compound C-500 wird eine breite PTFE-Partikelgrößenverteilung beobachtet. Neben einigen wenigen Teilchen mit einem Durchmesser  $d_p$  von etwa  $12 \mu\text{m}$  sind auch Partikel mit  $d_p < 1 \mu\text{m}$  zu sehen. Im Compound C-2000 liegt dagegen eine sehr homogene Partikelgrößenverteilung vor. Die dominierende Partikelgröße ist wesentlich geringer und beträgt etwa  $d_p \approx 800 \text{ nm}$ . Diese Ergebnisse entsprechen den Resultaten, die mittels REM an thermisch unbehandelten Granulaten [16] erhalten wurden. Damit bestätigt sich die Annahme, dass der kurzzeitige Aufschmelzvorgang im DSC zu keinen bemerkenswerten Morphologieänderungen der dispersen PTFE-Phase führt.

Abb. 3:  
REM-Aufnahmen von Kryobrüchen  
an im DSC thermisch behandelten  
Granulaten der Compounds C-500  
(a) und C-2000 (b)



In Abb. 4 ist die mittels TEM/EELS erhaltene Elementverteilung im Compound C-500 dargestellt. Die Helligkeit ist ein Maß für die Fluorkonzentration, d. h. das abgebildete Partikel ist eindeutig dem PTFE zuordenbar. Dunkle Stellen innerhalb der hellen, fluorreichen Phase (PTFE) bedeuten eine Verarmung an Fluor und können als eine lokale Vermischung mit PA-Molekülen interpretiert werden [16].

Abb. 4:  
Fluor-Elementverteilung eines  
Schnittes vom Compound C-500  
(bestimmt mit Energie filternder  
TEM)

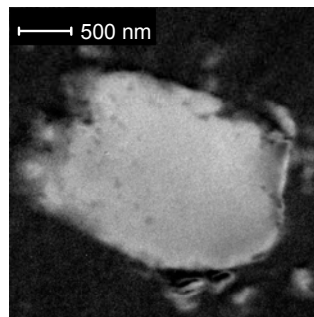
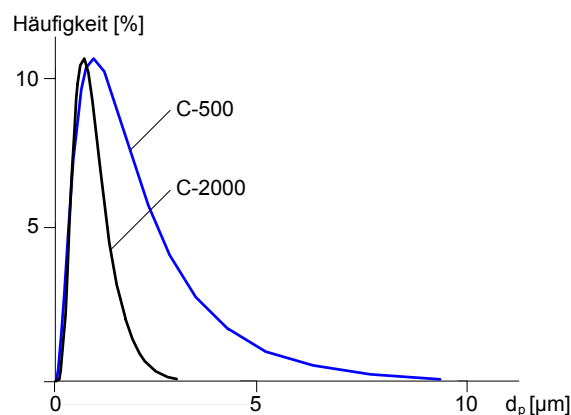


Abb. 5 zeigt die mittels DLS bestimmten Partikelgrößenverteilungen für die Compounds C-500 und C-2000, die für die Sedimentationszeit von etwa 60 min repräsentativ sind. Die Partikelverteilung in C-500 ist stark asymmetrisch. Die dominierende Partikelgröße liegt bei etwa 1,1 µm, ebenso sind auch Partikel bis zu  $d_p \approx 10 \mu\text{m}$  nachweisbar. Im Gegensatz dazu ist die Verteilungsfunktion für den Compound C-2000 nahezu symmetrisch. Es werden keine Partikel mit  $d_p \approx \geq 3 \mu\text{m}$  beobachtet und die maximale Häufigkeit liegt bei  $d_p \approx 800 \text{ nm}$ . Beim Vergleich beider Compounds ist zu beachten, dass durch die Standzeit des Gemisches von etwa 60 min größere PTFE-Partikel bereits sedimentiert sind, d. h. im Ausgangszustand des Compounds C-500 können durchaus PTFE-Partikel mit  $d_p \approx > 10 \mu\text{m}$  vorhanden sein. Die Werte als auch die Form der Partikelgrößenverteilung bestätigen die Ergebnisse der REM-Untersuchungen.

Abb. 5:  
PTFE-Partikelgrößenverteilung der  
in Hexafluorisopropanol gelösten  
Compounds C-500 und C-2000,  
repräsentativ für Sedimentationszeit  
 $t_s \approx 60 \text{ min}$  (bestimmt mit DLS)



Desgleichen kann festgestellt werden, dass der Grad der *fraktionierten Kristallisation* die Entwicklung des PTFE-Dispersionsgrades im Compound sehr gut widerspiegelt. Der Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Methoden gestattet die Abschätzung der kritischen Partikelgröße  $d_{p,kr}$  von etwa  $1 \mu\text{m}$ . Das heißt, die Kristallisation der PTFE-Partikel mit  $d_p \leq d_{p,kr} \approx 1 \mu\text{m}$  setzt erst bei tieferen Temperaturen als  $T_{c,bulk}$  ein.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass trotz ähnlicher Partikelverteilung der als Ausgangsmaterial eingesetzten PTFE-Mikropulver der PTFE-Dispersionsgrad im Compound stark von der Bestrahlungsdosis abhängt. Offensichtlich nimmt die Bruchenergie der PTFE-Agglomerate im Ausgangszustand durch die anwachsende Anzahl der Kettenbrüche mit wachsender Bestrahlungsdosis ab. Dies führt zu einem Anwachsen der Effektivität des Zerteilungsprozesses, der durch die Scherkräfte während der Extrusion stattfindet.

### Untersuchungen zur Effektivität der während der Extrusion stattfindenden chemischen Reaktion im PTFE/PA-Compound

Für den indirekten Nachweis der Reaktionsprodukte wurden die Compounds mit Hexafluorisopropanol extrahiert. Eine Blockcopolymerbildung sollte mit dem Nachweis von PTFE-Strukturen im löslichen und PA-Strukturen im unlöslichen Anteil bestätigt werden können. Es wird erwartet, dass der Gehalt der jeweiligen Cokomponente mit anwachsender Funktionalisierung des PTFE anwächst. Aus nicht reaktiven physikalischen Modellmischungen konnten unter den gleichen Bedingungen beide Komponenten unverändert und quantitativ wieder separiert werden (Blindversuch). Der lösliche, PA-reiche und der unlösliche, PTFE-reiche Anteil, die nach viermaliger Extraktion vorlagen, wurden mittels FTIR und DSC untersucht.

Abb. 6a zeigt die charakteristischen Amid-I- und II-Banden der im unlöslichen PTFE-reichen Teil vorhandenen PA-Segmente. In Abb. 6b sind die  $\text{CF}_2$ -Banden der im löslichen Anteil detektierbaren Fluorpolymerstrukturen zu erkennen (Differenzspektrum).

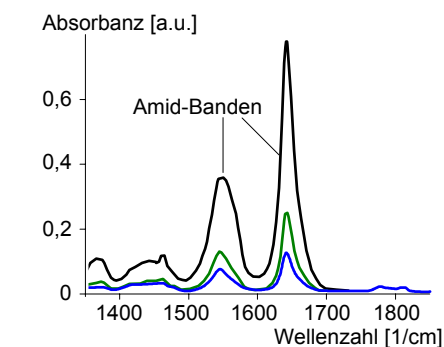


Abb. 6a:  
FTIR-Spektren des unlöslichen, PTFE-reichen Anteils der Compounds C-500 (—), C-1000 (---) und C-2000 (---) im Bereich der Amidbanden

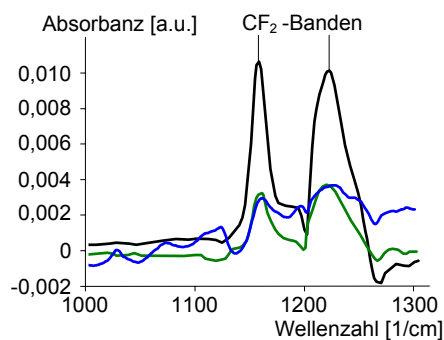


Abb. 6b:  
FTIR-Differenzspektren des löslichen, PA-reichen Anteils der Compounds C-500 (—), C-1000 (---) und C-2000 (---) im Bereich der  $\text{CF}_2$ -Banden

Wie erwartet, nimmt mit anwachsender Bestrahlungsdosis die Intensität der jeweiligen Banden zu. Da die Ungenauigkeit in den Differenzspektren (Abb. 6b) hoch ist, ist der Unterschied zwischen dem löslichen Teil von C-500 und C-1000 nicht sehr deutlich.

Die in Abb. 7 dargestellten DSC-Messungen bestätigen die FTIR-Ergebnisse, wobei vor allem die Tendenz des PTFE-Anteils im löslichen PA-Teil (Abb. 7b) klarer als in Abb. 6b zu erkennen ist. In Abb. 7a wurde zusätzlich der Wärmestrom des unlöslichen Teils des Compounds C-1000 (verarbeitet mit höherer Scherrate) dargestellt, um zu zeigen, dass in Compounds mit dem 1000 kGy bestrahlten PTFE auch höhere kristalline PA-Anteile als im verwendeten C-1000 nachweisbar sind.

Abb. 7a:  
Wärmestromkurven des unlöslichen, PTFE-reichen Anteils der Compounds C-500 (—), C-1000 (—), C-1000 (verarbeitet mit höherer Scherrate) (—) und C-2000 (—) im Temperaturbereich des PA-Schmelzens

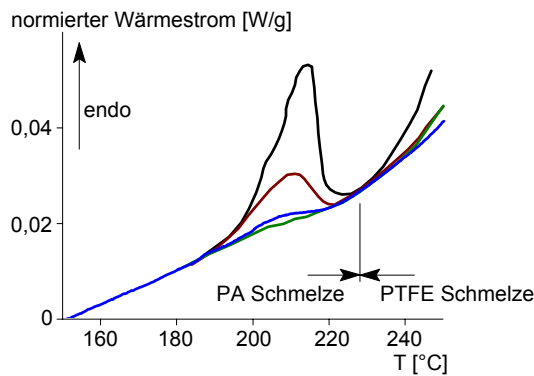
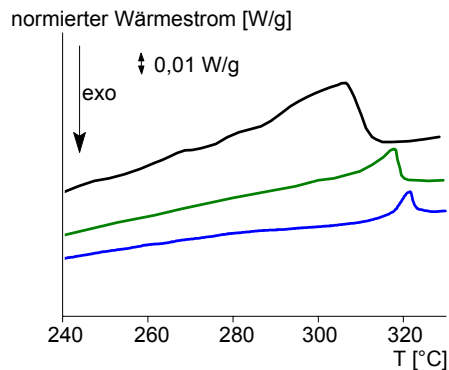


Abb. 7b:  
Wärmestromkurven des löslichen, PA-reichen Anteils der Compounds C-500 (—), C-1000 (—) und C-2000 (—) im Temperaturbereich des PTFE-Schmelzens



Es sei darauf hingewiesen, dass durch die Analyse des Kristallisations- und Schmelzverhaltens der jeweiligen Komponenten nur Angaben zum kristallinen PA- bzw. PTFE-Anteil in den Blockcopolymeren erhalten werden können, während mittels FTIR der gesamte Gehalt ermittelt wird. Möglicherweise ist dies die Ursache für das unterschiedliche Verhalten des PA-Anteils des Compounds C-1000 in der DSC- und der FTIR-Analyse. Die DSC-Methode hat jedoch den Vorteil, dass über die kalkulierbaren Übergangswärmen quantitative Angaben zum Gehalt möglich sind.

Mittels AFM und einer gezielt gewählten thermischen Behandlung von 4h bei 190 °C, eine Temperatur nahe der Schmelztemperatur des PA (etwa 210 °C), konnte sichtbar gemacht werden, dass sich auf der Oberfläche der PTFE-Partikel im unlöslichen Anteil kristallisationsfähige PA-Segmente der gebildeten Blockcopolymeren befinden. Die Abb. 8 zeigt exemplarisch ein PTFE-Partikel des unlöslichen Anteils von C-2000 vor (a) und nach der thermischen Behandlung (b). Durch die Rekristallisation während der thermischen Behandlung entstehen auf der Oberfläche des PTFE-Teilchens gut erkennbare Lamellen, die nur dem ungelösten PA-Teil der Blockcopolymeren zugeordnet werden können.



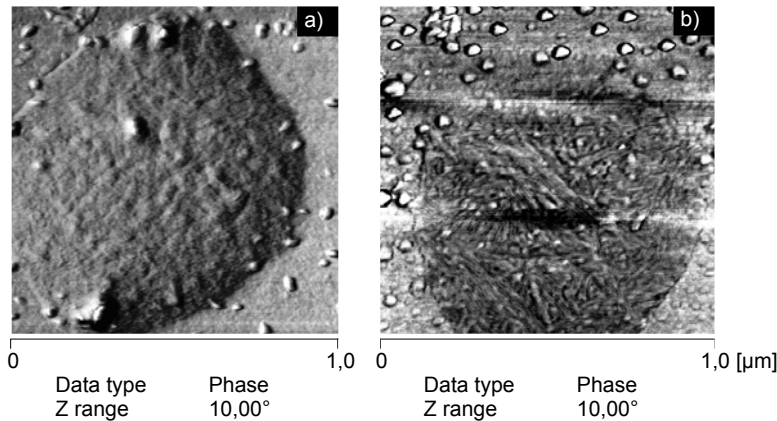


Abb. 8:  
AFM-Bilder eines PTFE-Partikels des unlöslichen Anteils des Compounds C-2000, vor (a) und nach der thermischen Behandlung bei 190 °C für 4 h (b)

In Abb. 9 werden die Ergebnisse beider Methoden gegenübergestellt. Als quantitative Größe der FTIR-Analyse wird die über die beiden Amid- bzw. CF<sub>2</sub>-Banden gemittelte integrale Absorbanz verwendet. Man erkennt, dass beide Methoden übereinstimmend zeigen, dass der Gehalt des PA im unlöslichen PTFE-reichen Anteil und des PTFE im löslichen PA-reichen Anteil des Compounds mit zunehmender Funktionalität des eingesetzten PTFE anwachsen, d.h. die Effektivität der chemischen Reaktion zeigt die erwartete Abhängigkeit.

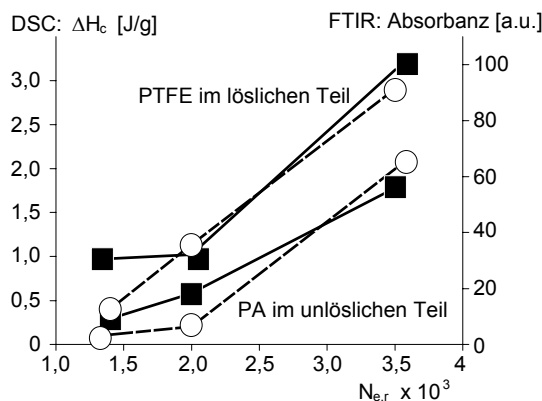


Abb. 9:  
Kristallisationswärme (DSC-Achse, ○) und FTIR-Absorbanz (FTIR-Achse, ■) der PA-Segmente im unlöslichen PTFE-reichen und der PTFE-Segmente im löslichen PA-reichen Anteil der Compounds in Abhängigkeit von der Funktionalität  $N_{e,r}$  der PTFE-Mikropulver

Mittels der Schmelzwärmen kann die Zusammensetzung der löslichen und unlöslichen Anteile der Compounds abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass die Kristallinität des PA und PTFE in den löslichen und unlöslichen Anteilen gleich der im Granulat bestimmten Kristallinität ist und unter Verwendung der Angaben zu den Schmelzwärmen des 100%ig kristallinen Materials ( $\Delta H_f^\circ(\text{PA}) = 230 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [19],  $\Delta H_f^\circ(\text{PTFE}) = 82 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [20]) erhält man im Falle des Compounds C-2000 für den unlöslichen Anteil die Zusammensetzung PTFE/PA = 97/3 Ma.-% und für den löslichen Anteil PTFE/PA = 5/95 Ma.-%. Diese Angaben haben einen orientierenden Charakter. Eine Abschätzung des Blockcopolymergehaltes erfordert Angaben zum Molekulargewicht der Blockcopolymeren, die nicht vorliegen.

### Zusammenfassung

Mittels eines breiten Spektrums von Analysemethoden wurden PTFE/PA-Compounds umfangreich charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Agglomerate der unterschiedlich bestrahlten PTFE-Mikropulver, deren Größenverteilung im Ausgangszustand etwa gleich ist, im PTFE/PA-Compound während der Extrusion unterschiedlich stark zerkleinert werden.

Da für die untersuchte Compoundserie die Herstellungsbedingungen etwa gleich waren, kann dies nur auf die mit anwachsender Bestrahlungsdosis abnehmende Bruchenergie der PTFE-Agglomerate zurückgeführt werden. Die mit anwachsender Funktionalität des PTFE erwartete zunehmende Blockcopolymerbildung konnte durch DSC- und FTIR-Untersuchungen am unlöslichen und löslichen Teil der Compounds indirekt nachgewiesen werden. Mit diesen Ergebnissen können sowohl die Herstellungsbedingungen optimiert werden als auch das Verhalten der mechanischen Eigenschaften, wie z.B. der Kerbschlagzähigkeit beschrieben werden.

## Literatur

- [1] Patent DE 198 23 609 (1998).
- [2] Hupfer, B.; Lehmann, D.; Reinhardt, G.; Lappan, U.; Geißler, U.; Lunkwitz, K.; Kunze, K.: *Kunststoffe* 91 (2001), S. 96.
- [3] Hupfer, B.; Lehmann, D.; Lappan, U.; Geißler, U.; Reinhardt, G.; Lunkwitz, K.; Kunze, K.: *Technomer '99* (1999), TU Chemnitz.
- [4] Lehmann, D.; Lappan, U.; Hupfer, B.; Häußler, L.; Pompe, G.; Jehnichen, D.; Janke, A.; Simon, F.; Lunkwitz, K.: *Makromolekulares Kolloquium* (2001), Freiburg.
- [5] Lappan, U.; Geißler, U.; Scheler, U.: *IPF Jahresbericht* 2001, S. 74.
- [6] Lappan, U.; Fuchs, B.; Geißler, U.; Scheler, U.; Lunkwitz, K.: *Polymer* 43 (2002), S. 4325.
- [7] Lehmann, D.; Lappan, U.; Pompe, G.; Hupfer, B.; Jehnichen, D.; Lunkwitz, K.: *Tagungsband (CD-ROM) PPS – 18<sup>th</sup> Annual Meeting of Polymer Processing Society* (2002), Guimares, Portugal.
- [8] Bürger, W.; Lunkwitz, K.; Pompe, G.; Petr, A.; Jehnichen, D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 48 (1993), S. 1973.
- [9] Pompe, G.; Lappan, U.; Häußler, L.: *Thermochimica acta* 391 (2002), S. 257.
- [10] Pompe, G.; Voigt, D.; Pötschke, P.; Häußler, L.; Adam, G.; Gupper, A.; Wilhelm, P.; Lehmann, D.; Hupfer, B.; Reinhardt, G.: "Reaction extruded PTFE/PA Compounds – characterisation of the phase morphology and analysis of the impact toughness". – *Polymer*, in Vorbereitung.
- [11] Frensch, H.; Harnischfeger, P.; Jungnickel, B.-J.: "Multiphase Polymers: Blends and Ionomers" / Editors: L.A. Utracki, R.A. Weiss. – Washington (USA) : ACS Symposia Series, American Chemical Society, 1989, Chapter 5.
- [12] Frensch, H.; Jungnickel, B.-J.: *Colloid Polymer Science* 267 (1989), S. 16.
- [13] Everaert, V.; Groeninckx, G.; Aerts, L.: *Polymer* 41 (2000), S. 1409.
- [14] Pompe, G.; Pötschke, P.; Pionteck, J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002), S. 3445.
- [15] Häußler, L.; Pompe, G.; Lehmann, D.; Lappan, U.: *Macromol. Symp.* 164 (2001), S. 411.
- [16] Gupper, A.; Wilhelm, P.; Kothleitner, G.; Eichhorn, K.J.; Pompe, G.: *Macromol. Symp.* 205 (2004), S. 171
- [17] Häußler, L.; Pompe, G.; Lehmann, D.; Hupfer, B.; Lappan, U.; Reinhardt, G.: *7<sup>th</sup> European Symposium on Polymer Blends* (2002), Lyon, France.
- [18] Pompe, G.; Häußler, L.; Adam, G.; Voigt, D.; Janke, A.; Hupfer, B.; Reinhardt, G.; Lehmann, D.: "DSC investigations of PTFE/PA compounds: characterisation of the dispersed PTFE phase of the reaction between PTFE and PA and the correlation to other methods". – *Polymer*, in Vorbereitung.
- [19] Gaur, U.; Lau, S.F.; Wunderlich, B.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 12 (1983), S. 88.
- [20] Lau, S.F.; Suzuki, H.; Wunderlich, B.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 22 (1984), S. 379