

**Eruieren geeigneter  
Charakterisierungsmethoden zur  
Bestimmung des Gleitmittelrückhaltever-  
mögens von PTFE während der  
Pastenextrusion**

**Masterarbeit**

von

**Regina Deisl, BSc**

erstellt am

**Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe  
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Brandstätter

Begutachtung: Univ.-Prof. Dr. Gerald Pinter

Leoben, Mai 2015

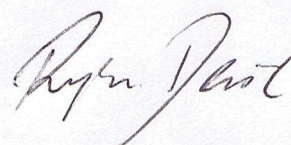
## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubter Hilfsmittel bedient habe.

## AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

**LEOBEN, Mai 2015**



## KURZFASSUNG

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es eine Charakterisierungsmethode zu finden, mit der am aussagekräftigsten bestimmt werden kann, wie viel Gleitmittel, ein Paraffinöl, im Polytetrafluorethylen (PTFE) Polymer während der Pastenextrusion gebunden bleibt. Diese Eigenschaft wurde mit dem Begriff des „Gleitmittelrückhaltevermögens“ definiert. Das Gleitmittelrückhaltevermögen sagt also aus, wie viel Gleitmittel das Pastenpulver aufnimmt und es in den ersten Prozessschritten hält. PTFE-Typen und sogar Chargen weisen ein unterschiedliches Gleitmittelrückhaltevermögen auf. Dieser Sachverhalt wurde bisher in der Literatur noch nicht untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte festgestellt werden, in welchem Prozessschritt man das Gleitmittelrückhaltevermögen aussagekräftig messen kann, wobei alle Versuche an folgenden Produktionsstufen durchgeführt wurden: Pulvermischung nach Reifezeit („Pulver“), Presspuppe („Puppe“), extrudierter Strang („Strang“) und an der nassen Folie („Folie“). Es wurden zwei thermoanalytische Verfahren, die Thermogravimetrische Analyse (TGA) und die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), angewendet. Da PTFE ein hervorragender Raman-Strahler ist und das verwendete Paraffinöl eine ausgeprägte Raman-schwingung im Wellenbereich des PTFE besitzt, wurde auch die Ramanspektroskopie in Betracht gezogen. Darüber hinaus wurde an der trockenen Folie die Zugfestigkeit gemessen, damit man auch Aussagen darüber treffen konnte, wie sich der Gleitmittelgehalt auf die Qualität der Folie und somit des Garnes auswirkt. Alle Versuche wurden an sieben verschiedenen Formulierungen durchgeführt, die sich jeweils in Type bzw. Charge unterscheiden.

Der Gleitmittelgehalt ist im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen am ehesten mit der Raman-Spektroskopie nachweisbar. Mit zunehmendem Paraffingehalt kommt es zu einem Abfall der Folienfestigkeit, wobei die Ergebnisse aus den Raman-Messungen gut mit den gemessenen Festigkeiten korrelieren. Die beiden Prozessschritte unmittelbar vor der Folienausformung „Puppe“ und „Strang“ eignen sich am besten für den Nachweis des Gleitmittelrückhaltevermögens.

## ABSTRACT

In the course of this work a basic characterisation method for the content of lubricant in polytetrafluoroethylene (PTFE) during the paste extrusion process should be determined. The content of lubricant in PTFE powder during the paste extrusion was called „lubricant-restraining-capability“. Different material types and lots are restraining the lubricant differently. This aspect has not been studied in literature yet.

The characterisation methods thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and Raman spectroscopy were used to investigate different production stages, namely PTFE powder after the lubricant migration („Pulver“), pressed billet („Puppe“), extruded line („Strang“) and lubricant-wet film („Folie“). Raman spectroscopy was selected, because PTFE is a very good Raman emitter as well as the used lubricant shows a pronounced Raman vibration near the PTFE waveband. In addition, the tensile strength of the dry film was measured. In total, seven different formulations that are based on distinct types and lots were tested.

Raman spectroscopy was found to be the best method for the determination of lubricant content in PTFE. Moreover, the results of the Raman-measurements are in good correlation with the tensile strength values, which means that with an increasing content of lubricant the tensile strength of the film becomes lower. Generally, the most reliable results can be reached by corresponding measurement of the billets („Puppe“) and extruded lines („Strang“).

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>DANKSAGUNG</b> .....	<b>I</b>
<b>KURZFASSUNG</b> .....	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>III</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS</b> .....	<b>IV</b>
Symbole und Abkürzungen.....	1
Bilderverzeichnis.....	3
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNGEN</b> .....	<b>6</b>
<b>2 GRUNDLAGEN</b> .....	<b>7</b>
2.1 Der Werkstoff PTFE .....	7
2.1.1 Allgemeine Grundlagen zu PTFE.....	7
2.1.2 Struktur und Kristallisation.....	10
2.1.3 Thermische Eigenschaften.....	11
2.1.4 Mechanische Eigenschaften.....	13
2.1.5 Elektrische Eigenschaften.....	16
2.1.6 Alterung und Verhalten gegenüber Chemikalien.....	17
2.1.7 Anwendungen.....	18
2.1.8 PTFE Pastenpulver.....	20
2.2 Herstellung von PTFE Garnen.....	21
2.2.1 Bedeutung der Gleitmittelaufnahme im Verarbeitungsprozess.....	24
2.3 Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung der Gleitmittelaufnahme von PTFE Pastenpulver.....	24
2.3.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	25
2.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	26
2.3.3 Raman- Spektroskopie .....	28
2.3.4 Zugprüfung an trockenen PTFE-Folien.....	31
<b>3 EXPERIMENTELLES</b> .....	<b>33</b>

3.1	Werkstoff.....	33
3.1.1	PTFE Pastenpulver.....	33
3.1.2	Gleitmittel.....	34
3.2	Versuchsvorbereitung.....	35
3.3	Probenentnahme.....	35
3.4	Prüfmethoden.....	37
3.4.1	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	37
3.4.2	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	38
3.4.3	Raman- Spektroskopie .....	39
3.4.4	Festigkeitsmessungen .....	41
<b>4</b>	<b><u>ERGEBNISSE</u></b> .....	<b>42</b>
4.1	Thermische Methoden.....	42
4.1.1	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	42
4.1.2	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	49
4.2	Raman- Spektroskopie .....	55
4.3	Festigkeitsmessungen .....	64
4.4	Interpretation der Ergebnisse.....	67
4.4.1	Vergleich aller Formulierungen.....	67
4.4.2	Vergleich der Formulierungen 2, 3 und 7.....	72
4.4.3	Vergleich der Formulierungen 4 und 5.....	72
4.4.4	Vergleich der Formulierungen 1 und 4.....	72
4.5	Vergleich der Analyseverfahren.....	73
<b>5</b>	<b><u>ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOGERUNGEN UND AUSBLICK</u></b> .....	<b>77</b>
<b>6</b>	<b><u>LITERATUR</u></b> .....	<b>79</b>

**SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN**

Polytetrafluorethylen	PTFE
Tetrafluorethylen	TFE
Perfluorooctansäure	PFOA
Polypropylen	PP
Ethylentetrafluorethylen	ETFE
Polychlorotrifluorethylen	PCTFE
Polystyrol	PS
Polyvinylchlorid	PVC
Polyethylen-Low-Density	PE-LD
Polyethylen-High-Density	PE-HD
Polyamid-6	PA6
Perfluoralkoxy-Polymer	PFA
Hexafluorpropylen	HFP
Ammoniumperfluoroktanuat	APFO
Thermogravimetrische Analyse	TGA
Dynamische Differenzkalorimetrie	DSC
Rasterelektronenmikroskop	SEM
Enthalpieänderung	$\Delta H$
Spezifische Wärmekapazität	$c_p$
Wärmemenge pro Zeiteinheit	$\dot{Q}$
Heizrate	$v$
Dipolmoment	$P$
Polarisierbarkeit	$\alpha$
Elektrische Feld	$E$
Frequenz des Lichtes	$\nu_0$

---

Kraft	F
Längenänderung einer Probe	$\Delta l$
Querschnittsfläche einer Probe	$A_0$
Nennspannung	$\sigma_n$
Normative Dehnung	$\varepsilon_t$
Ausgangslänge einer Probe	$l_0$
Kohlenstoff	C
Fluor	F
Wasserstoff	H



**BILDERVERZEICHNIS**

Abb. 1.1: Anwendungsbeispiel für textile Architekturgarne aus PTFE (11).....	6
Abb. 2.1: Links: Mikroskopbild e. Sekundärpartikels; Mitte u. Rechts: SEM Mikroskopaufnahmen von der Oberfläche von Sekundärpartikeln in unterschiedlichen Größen.....	20
Abb. 2.2: Irreversible Deformation der Paste, dem PTFE Gleitmittelgemisch, während der Extrusion; RV= Reduktionsverhältnis.....	22
Abb 2.3: Entstehung erster Fibrillen während der Strangextrusion.....	23
Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer horizontalen Thermowaage.....	25
Abb. 2.5: Schematische Darstellung einer DSC Kurve mit den möglichen Effekten.....	26
Abb. 2.6: Schematischer Aufbau eines Wärmestrom-Differenzkalorimeters ( $T_R$ = Referenztemperatur, $T_P$ = Proben­temperatur, $\dot{Q}_{OR}$ = Wärmestrom v. Ofen zum Referenz­ziegel, $\dot{Q}_{OP}$ = Wärmestrom v. Ofen zum Proben­ziegel).....	28
Abb. 2.7: Darstellung eines Raman- Experiments, das den starken Effekt der Rayleigh Streuung im Vergleich zur Raman Streuung zeigt.....	30
Abb. 2.8: Energieniveaus des Raman- Experiments, welche die Stokes- und Anti- Stokes Linien, sowie die IR- Energieniveaus darstellen.....	30
Abb. 2.9: Energieniveaus des Raman- Experiments (Wikipedia, Stand April 2015).....	31
Abb. 3.1: Auswertung des Raman Spektrum des Pulvers der Formulierung 1.....	40
Abb. 3.2: Kraft- Dehnungsdiagramm der fünf Einzelmessungen für die Längsfestig­keiten bei Folie 1.....	41
Abb. 4.1: Massenabnahme über die Zeit aller sieben Formulierungen bei dem Pro­zessschritt Pulver.....	43
Abb. 4.2: Massenabnahme über die Temperatur aller sieben Formulierungen bei dem Prozessschritt Pulver.....	43
Abb. 4.3: Massenverlust über die Temperatur aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Pulver, detailliert.....	44
Abb. 4.4: Massenverlust über die Zeit aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Puppe.....	45

Abb. 4.5: Massenverlust über die Temperatur aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Puppe.....	45
Abb. 4.6: Massenverlust über die Temperatur aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Puppe, detailliert.....	46
Abb. 4.7: Massenverlust über die Zeit aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Strang.....	46
Abb. 4.8: Massenverlust über die Temperatur aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Strang, detailliert.....	47
Abb. 4.9: Massenverlust über die Zeit aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Folie.....	47
Abb. 4.10: Massenverlust über die Temperatur aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Folie, detailliert.....	48
Abb. 4.11: Repräsentative DSC Kurve des PTFE Pulvers der Formulierung 1.....	49
Abb. 4.12: Darstellung der Verdampfungsenthalpie für das Gleitmittel, aus dem ersten Lauf der DSC Messungen beim Prozessschritt Pulver.....	50
Abb. 4.13: Darstellung der Verdampfungsenthalpie für das Gleitmittel, aus dem ersten Lauf der DSC Messungen beim Prozessschritt Puppe.....	51
Abb. 4.14: Darstellung der Verdampfungsenthalpie für das Gleitmittel, aus dem ersten Lauf der DSC Messungen beim Prozessschritt Strang.....	52
Abb. 4.15: Darstellung der Verdampfungsenthalpien für das Gleitmittel, aus dem ersten Lauf der DSC Messungen beim Prozessschritt Folie.....	53
Abb. 4.16: Darstellung der Verdampfungsenthalpie für das Gleitmittel, aus dem ersten Lauf aller DSC Messungen.....	54
Abb. 4.17: Spektrum und Auswertung des Raman Spektrums von Puppe 2.....	55
Abb. 4.18: Spektren aller sieben Pulver, überlappend.....	57
Abb. 4.19: Spektren aller sieben Pulver.....	57
Abb. 4.20: Verhältnisse aller sieben Pulver.....	58
Abb. 4.21: Spektren aller sieben Puppen, überlappend.....	58
Abb. 4.22: Spektren aller sieben Puppen.....	59

Abb. 4.23: Verhältnisse aller sieben Puppen.....	59
Abb. 4.24: Spektren aller sieben Stränge, überlappend.....	60
Abb. 4.25: Spektren aller sieben Stränge.....	60
Abb. 4.26: Verhältnisse aller sieben Stränge.....	61
Abb. 4.27: Spektren aller sieben Folien, überlappend.....	61
Abb. 4.28: Spektren aller sieben Folien.....	62
Abb. 4.29: Verhältnisse aller sieben Folien.....	62
Abb. 4.30: Wasserfallexperiment mit Folie 1; 30 Messungen alle 2 min.....	63
Abb. 4.31: Kraft- Dehnungs- Diagramm der fünf Messungen mit Folie 3.....	64
Abb. 4.32: Längsfestigkeiten aller sieben Folien.....	65
Abb. 4.33: Querfestigkeiten aller sieben Folien.....	66
Abb. 4.34: Ergebnisse der DSC Messungen verglichen mit den Ergebnissen der Zugprüfung beim Prozessschritt Puppe.....	73
Abb. 4.35: Ergebnisse der DSC Messungen verglichen mit den Ergebnissen der Zugprüfung beim Prozessschritt Strang.....	74
Abb. 4.36: Ergebnisse der Raman Messungen verglichen mit den Ergebnissen der Zugprüfung beim Prozessschritt Puppe.....	74
Abb. 4.37: Ergebnisse der Raman Messungen verglichen mit den Ergebnissen der Zugprüfung beim Prozessschritt Strang.....	75
Abb. 4.38: Ergebnisse der TGA Messungen verglichen mit den Ergebnissen der Zugprüfung beim Prozessschritt Puppe.....	75
Abb. 4.39: Ergebnisse der TGA Messungen verglichen mit den Ergebnissen der Zugprüfung beim Prozessschritt Strang.....	76

## 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Polytetrafluorethylen (PTFE) ist durch seine hervorragende UV- Beständigkeit, sowie schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften, der geeignete Rohstoff für Sonnensegeln und Sonnenschutz. Die Firma Lenzing Plastics GmbH und Co KG nützt mit ihrer High- Performance- Faser LENZING PROFILEN® genau diese Eigenschaften. Dank der Schwerentflammbarkeit bzw. Flexibilität von LENZING PROFILEN® findet das Produkt auch in der textilen Architektur seine Anwendung.

Die Herstellung einer LENZING PROFILEN® Faser verläuft in einem aufwendigen Prozess. Das Verfahren der Pastenextrusion ist auf Grund vieler Faktoren ein sehr sensibles. Die Folien- bzw. Garneigenschaft hängt vom Gleitmittelgehalt während des Prozesses ab, darum ist es wichtig, den Gleitmittelgehalt analysieren zu können. Daher war es Ziel der vorliegenden Arbeit die Gleitmittelaufnahme, die sehr unterschiedlich erscheint, verschiedener Pastenpulverchargen und -typen mit möglichst einfachen Charakterisierungsmethoden zu definieren. Dafür wurde die Thermogravimetrische Analyse (TGA), die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und die Raman Spektroskopie herangezogen. Darüber hinaus sollte untersucht werden, wie sich die Gleitmittelaufnahme, im Speziellen das Gleitmittelrückhaltevermögen, auf eine mechanische Eigenschaft, die Zugfestigkeit, auswirkt.

Darüber hinaus lässt sich der Produktionsabfall nicht recyceln. Es ist also im Sinne der Nachhaltigkeit, besonders aus ökologischen und aus ökonomischen Gründen, dass so wenig Abfall wie möglich entsteht. Dies gelingt bewusst nur, wenn man über genaue Kenntnis über das Material und den Prozess verfügt.



**Abb. 1.1:** Anwendungsbeispiel für textile Architekturgarne aus PTFE (Lenzing Plastics GmbH und Co KG, Homepage: <http://www.lenzing-plastics.com/lenzing-plastics/lenzing-profilenr-ptfe/technische-anwendungen/textile-architektur.html>).

## 2 GRUNDLAGEN

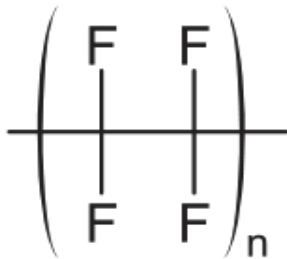
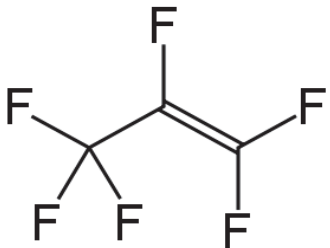
In diesem Kapitel werden die für die Arbeit relevanten Produktionsschritte der Pastextrusion von PTFE, der Kunststoff PTFE im Speziellen, also seine Eigenschaften und Anwendungen, sowie die für die Arbeit notwendigen Analyse- und Prüfverfahren, Thermogravimetrische Analyse, Differential Scanning Calorimetrie, Raman Spektroskopie und der Zugversuch, beschrieben.

### 2.1 Der Werkstoff PTFE

#### 2.1.1 Allgemeine Grundlagen zu PTFE

Polytetrafluorethylen (PTFE) gehört zu der Familie der Polyhalogenolefine. Sein elementarer Aufbau und seine chemische Struktur sind in Tab. 2.1 beschrieben. In dieser Tabelle ist auch die Strukturformel von Hexafluorpropylen (HFP) angegeben, da es zu allen PTFE Pastenpulvertypen mit einem Anteil von 0,2 % aufgrund besserer Verarbeitung beigefügt wird.

**Tabelle 2.1:** Elementarer Aufbau und chemische Struktur von PTFE und dessen Bestandteile, sowie von Hexafluorpropylen (HFP).

Bezeichnung	PTFE	HFP
elementarer Aufbau	C, F	
chemische Struktur		

Polytetrafluorethylen (PTFE,  $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ ) ist ein teilkristalliner Kunststoff mit durchschnittlich 50-70% Kristallinität und ist ähnlich wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder Polystyrol (PS) ein stark unpolares Polymer (Feyerabend B., 2013). Trotz der Dipolbildung zwischen Kohlenstoff- und Fluoratomen (Elektronegativität nach Pauling: C 2,5/ F 4,0), leisten die Dipole keinen Beitrag zur Polarität, weil sie sich in ihrer vektoriellen (räumlichen) Wirkung aufheben (Ehrenstein G.W. 2009). Es zeigt sich allgemein, dass mit sinkender Polarität auch Eigenschaften wie z.B. Festigkeit, Steifigkeit, Härte, Wärmeformbeständigkeit, Wasser- und Feuchtaufnahme, Durchlässigkeit von polaren Gasen und Dämpfen (z.B. Wasserdampf) sowie Klebbarkeit und Haftung an Metallteilen abnehmen.

Gleichzeitig steigen aber die Wärmedehnung, das elektrische Isoliervermögen (auch bei hoher Luftfeuchtigkeit), Neigung zur elektrostatischen Aufladung und Permeabilität von unpolaren Gasen (z.B. Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid) mit sinkender Polarität an (Kaiser W., 2007). Ebenso beeinflussen auch die anderen Nebervalenzkräfte (Sekundärbindungen) wichtige Eigenschaften wie Löslichkeit, chemische Beständigkeit, Dichte und thermisch mechanisches Verhalten (Erweichungsvorgänge, Schmelzbarkeit) maßgeblich. Dazu zählen als van-der-Waals-Kräfte die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie Dispersions- und Induktionskräfte. Bei einer Temperaturerhöhung führt die zunehmende Brownsche Molekularbewegung zur Verringerung mechanischer Eigenschaften wie Festigkeit oder Elastizitätsmodul durch kleiner werdende Dispersionskräfte, da die Dispersionskräfte  $W$  nach Glg. 2.1 abhängig vom Abstand der Molekülketten  $r$  sind. Das ist auch der Grund, warum die kristallinen Teilbereiche im Polymer eine besonders hohe Stabilität aufweisen (Feyerabend B., 2013).

$$W \approx \frac{1}{r^2} \quad 2.1$$

Die Induktionswechselwirkungen entstehen durch thermisch bewegte Dipole, so dass bei unpolaren Atomgruppen Ladungsschwerpunkte induziert werden. Das Homopolymer PTFE wird durch radikalische Polymerisation des gasförmigen Monomers Tetrafluorethylen (TFE) unter katalytischer Wirkung von Persulfaten, organischen Peroxiden oder Mangansäuren synthetisiert. Die Polymerisation erfolgt meist diskontinuierlich in wäßrigem Zustand bei Drücken zwischen 10 und 30 bar und Temperaturen von 10 °C bis 80 °C. Die Suspensionspolymerisation ermöglicht schnelle Wärmeabfuhr der stark exothermen Reaktion durch das Wasser. Darüber hinaus können die entstehenden Polymerperlen gut abfiltriert werden. Der gering anhaftende Wasseranteil kann zudem leicht getrocknet werden. Es fallen dabei unregelmäßige PTFE-Teilchen mit 1-3 mm Durchmesser an, die durch Mahlen zu nicht rieselfähigen Pulvern mit Teilchendurchmesser von 15-25 µm (für direkten Press- und Sintervorgang) aufgearbeitet werden. Granulate werden durch mechanische Bewegung in Lösungsmitteln wie Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen erhalten (Granulierstufe). Die Emulsionspolymerisation liefert Pastenwaren durch Ausfällen der Primärdispersionen. Die Teilchengrößen liegen bei Pasten zwischen 200-300 nm und bei Pulver zwischen 400-600 µm (Keim W., 2006). Nachteil der Emulsionspolymerisation liegt in der Notwendigkeit der Verwendung von Lösungsvermittlern. Diese wasserstofffreien Emulgatoren wie z.B. Perfluorooctansäure (PFOA, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>-COOH) müssen wegen ihrer Persistenz und

Bioakkumulation von PFOA nach der Polymerisation aus dem Reaktionssystem entfernt und wieder aufgearbeitet werden (Umweltbundesamt, 2009).

In der Technik werden für die Polymerisationsreaktionen überwiegend Rührreaktoren sowie Röhrenreaktoren mit Rührung eingesetzt. Die Weiterverarbeitung der Suspensionspolymerisate (Pulvertyp) erfolgt durch Verpressen (Verdichten) in passenden Formen bei 70 bis 700 bar für ungefüllte und bei 350 bis 1200 bar für gefüllte Massen bei 20°C bis 30°C (Dauer: 5 bis 30 Minuten). Der Vorformling wird anschließend bei 360°C bis 380°C gesintert, entweder in Form oder frei. Das Abkühlen erfolgt dann unter definierten Bedingungen, die die Kristallinität und damit die mechanischen, thermischen, elektrischen und optischen Eigenschaften des Fertigteils beeinflussen. Diese PTFE- Formkörper werden beispielsweise für die Herstellung von Schälfolien oder –garnen verwendet. Bei Emulsionspolymerisaten (Dispersionspulvertypen) erfolgt die Weiterverarbeitung durch Vermischen mit Gleitmittel (Benzin, Leichtöl) und einem Formprozess, der sich anschließt, unter hohem Druck (bis 1000 bar). Die damit herstellbaren Rohre, Schläuche, Bänder, Kabelummantelungen etc. werden nach Entfernung des Gleitmittels (Trocknen) bei ca. 360°C gesintert. Auch ein Pastenextrusionsverfahren ist zur Verarbeitung der Dispersionspulvertypen zu dünnwandigen Schläuchen oder Kabelummantelungen möglich. Hierbei wird meist chargenweise das Pulver mit Gleitmittel zur Paste verarbeitet, zu Vorformen gepresst und anschließend in einem Extruder durch eine Düse bei Raumtemperatur bzw. bis zu 60°C ausgepresst. Das Extrudat wird nach der Formgebung in einer Trockenzone vom Gleitmittel befreit und gesintert.

Wässrige Emulsionspolymerisate werden direkt zur Beschichtung von Glas, Keramik oder Metallen und auch für Lacksysteme eingesetzt. Aufgrund der hohen Scherempfindlichkeit von PTFE oberhalb von 327 °C ist die Verarbeitung mittels Spritzgießen, Extrudieren (als Schmelze), Schweißen oder Warmumformen unmöglich (Domininghaus H., 2004). Hingegen ist das Schlagpressen, Heißprägen, Pulverextrusion (Ram-Extrusion) sowie die Folienherstellung mittels Gießen aus wässrigen Dispersionen möglich (Hellerich et al.2010). Ein Kleben mit Zweikomponentenkleber auf Epoxidbasis oder Bedrucken von PTFE ist aufgrund der Antihafwirkung des stark unpolaren Materials nur nach Aktivierung der Oberfläche durch nasschemisches Ätzen (Natrium in flüssigem Ammoniak), Plasmabehandlung oder Behandlung mit ionisierender Strahlung möglich. Durch die Ätzung wird der Fluorgehalt an der Oberfläche reduziert. Die Plasmabehandlung führt zur Strukturierung und somit zur Vergrößerung der Oberfläche (Feyerabend B, 2013).

### 2.1.2 Struktur und Kristallisation

PTFE kommt in zwei verschiedenen Strukturmodifikationen vor. Unterhalb von 19°C ist die triklone (pseudo-hexagonale) Modifikation stabil. Aufgrund von sterischer Hinderung durch das Volumen der Fluoratome ist eine ebene Zick-Zack-Anordnung (ähnlich der von PE) unmöglich, weshalb die helikale Anordnung bevorzugt wird. Unterhalb von 19°C liegen die Polymerketten als 13/6-Helix vor. Das heißt die Helix benötigt 13 CF<sub>2</sub>-Gruppen für 6 Windungen (Hahn H., Kielblock W., 1977). Die Kristalldichte beträgt 2,30. Zwischen 19 und 30 °C ordnen sich die Polymerketten in einer 15/7 Helix an (Lechner et al., 2010). Die Kristalldichte beträgt hier 2,35. Über 30 °C werden die Röntgenreflexe diffus. Bei der Kristallisation eines Polymers gibt es zwei wesentliche Mechanismen: Keimbildung und Kristallwachstum. Infolge der Brownschen Molekularbewegung lagern sich einzelne Polymerketten zu kristallähnlichen Gebilden zusammen. Diese Embryonen sind oberhalb der Schmelztemperatur  $T_m$  instabil, unterhalb dieser existiert eine kritische Größe der Embryonen. Besitzen bestimmte Embryonen eine kleinere Freie Enthalpie als die Schmelze, so wachsen diese. D.h. die entstehenden Embryonen sind größer als die kritischen Embryonen. Keime entstehen. Die Anderen lösen sich in der Schmelze wieder auf.

Bei der Keimbildung werden zwei Arten unterschieden. Die homogene Keimbildung betrachtet das zufällige Zusammenlagern mehrerer Polymerketten zu einem Cluster ohne Beteiligung anderer Stoffe. Bei der heterogenen Keimbildung werden Polymerketten an fremdartige Stoffe wie z.B. Staubpartikel oder Keimbildner angelagert. Diese Form der Keimbildung kommt viel häufiger vor. Die Keimanzahl wird über die Kristallisationstemperatur  $T_k$  entschieden. Ist  $T_k$  nur minimal kleiner als  $T_m$ , so entstehen wenige Keime. Diese wachsen aber langsam zu großen Kristalliten heran. Sehr viele kleine Kristallite entstehen dann, wenn  $T_k$  deutlich niedriger ist als  $T_m$  (Lechner et al., 2010). Der Kristallisationsgrad von Kunststoffen ist entscheidend für deren physikalischen Eigenschaften. Darum beeinflusst der Kristallisationsgrad von PTFE u.a. die Dichte des Werkstoffes sowie dessen mechanisches Verhalten im Zugversuch. Der Kristallisationsgrad handelsüblicher PTFE-Formteile liegt im Bereich zw. 60% und 80%, kann aber auch bis zu 94% betragen (Dominghaus H., 2004). Während die Dichte des kristallinen PTFE einen Wert von 2,35 g/cm<sup>3</sup> aufweist, zeigt der amorphe Anteil eine Dichte von 2,00 g/cm<sup>3</sup> (Ehrenstein G.W., 2009).



Da die Kristallinität abhängig von der Verarbeitungstemperatur ist, kann die Dichte und auch der Anteil des Leestellenvolumens von PTFE- Werkstoffen über die Verarbeitungsbedingungen gesteuert werden. Während langsames Abkühlen die Kristallinität erhöht, führt schnelles Abkühlen zum frühzeitigen Erstarren der Schmelze und damit zu einem Anstieg des amorphen Anteils. Die übliche Dichte liegt im Bereich von 2,1 bis 2,2 g/cm<sup>3</sup> (Feyerabend B., 2013).

### 2.1.3 Thermische Eigenschaften

Fluorpolymere haben eine sehr hohe Thermostabilität. Der Dauergebrauch von PTFE liegt zw. -200 °C und +260 °C (Carlowitz B., 1986), kurzzeitig kann die obere Anwendungstemperatur auf bis zu 300 °C erhöht werden (Domininghaus H., 2004). Eine Zersetzung von PTFE tritt offensichtlich erst bei Temperaturen oberhalb von 350 °C auf (Domininghaus H., 2004). PTFE- Polymerisate sind nicht schmelzbar. Der Kunststoff geht bei Erhöhung der Temperatur in einen thermoelastischen Bereich über. Dieser ist jedoch trotz Aufschmelzen der kristallinen Teilbereiche nicht thermoplastisch verarbeitbar. Daher wird reines PTFE auch als Thermoelast bezeichnet. Die Kristallitschmelztemperatur von gesintertem PTFE liegt bei 327 °C, während ungesintertes PTFE eine Kristallitschmelztemperatur von 345 °C aufweist (Fluorpolymergroup, 2011). Dieses unterschiedliche Kristallitschmelzverhalten dient auch der einfachen Charakterisierung des Werkstoffes in DSC-Messungen. Einerseits zeigt sich eine Abhängigkeit der Kristallitschmelztemperatur  $T_m$  vom Molekulargewicht, andererseits ist eine Erniedrigung von  $T_m$  nach dem ersten Heizzyklus zu verzeichnen (Feyerabend B., 2013). Die Schmelzwärme  $\Delta H_m$  ist also umso niedriger, je höher das Molekulargewicht von PTFE ist. Die Verschiebung der Kristallitschmelztemperatur zu niedrigeren Temperaturen im zweiten Lauf ist begründet in der Probenvorbehandlung durch Schmelzen bzw. Sinterung. Im 1. Lauf wird die Vorgeschichte ausgelöscht. Das im Abkühlvorgang neu entstehende teilkristalline Gefüge schmilzt typischerweise bei niedrigerer Temperatur. Die Schmelzenthalpie eines theoretisch 100% kristallinen PTFE- Werkstoffes beträgt 82 J/g (Kurtz S.M., 2009), wobei dieser Wert für die Bestimmung des jeweiligen Kristallinitätsgrades in der DSC verwendet wird. Teilkristalline Polymere zeigen keine definierte Schmelztemperatur, sondern schmelzen in einem Temperaturintervall. Sowohl Intervallbreite als auch Schmelztemperatur  $T_m$  werden bestimmt von der Heizrate, Polymerstruktur und Molekulargewichtsverteilung. Auch der Glasübergang ist abhängig von der Aufheiz- bzw. Abkühlrate, da er kinetisch gesteuert ist. Je kleiner die

Heiz- bzw. Abkühlrate ist, desto breiter wird der Übergangsbereich. Da der metastabile Glasübergang nicht thermisch gesteuert ist, d.h. kein Gleichgewichtsübergang ist, sind Aufheiz- und Abkühlprozess nicht äquivalent. Dadurch unterscheiden sich auch Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien aus Heiz- und Abkühlphase voneinander (Feyerabend B., 2013). Diese Hauptrelaxation ist ein Fest-Flüssig-Übergang der amorphen Phase aktiviert durch mikrobrownsche Molekularbewegungen (Grellmann W., 2005). Durch eine Wechselwirkung mit der kristallinen Phase ist diese gehindert und die Glasübergangstemperatur nach 130°C verschoben (Wortmann F.J., 1999).

Die Orientierung der amorphen Teilbereiche bei Abkühlung mit gleichzeitiger Unterdrückung der Kristallisation wird als unterkühlte Schmelze bezeichnet. D.h. die Kristallisation beginnt beim Abkühlen erst bei niedrigen Temperaturen als der Schmelztemperatur  $T_m$  von 327 °C. In einer unterkühlten Schmelze liegen daher kristallisierbare Polymerbereiche in einem thermodynamisch metastabilen Zustand vor, während amorphe Teilbereiche in einem thermodynamisch stabilen Zustand vorliegen (Worch H. et al., 2011). Der Bereich der unterkühlten Schmelze wird nach oben begrenzt von der Schmelztemperatur  $T_m$ , nach unten von der Glasübergangstemperatur bei 127 °C (Feyerabend B., 2013). Für die Verarbeitung von PTFE sehr bedeutsam ist die Umwandlung der triklinen Packung in die, weniger dicht gepackte, hexagonale Struktur bei 19°C (Domininghaus H., 2004). Diese  $\beta$ -Relaxation ist mit einer Volumenvergrößerung der Kristallite um 1,2 Vol- % bzw. 0,0058 cm<sup>3</sup>/g zu verzeichnen. Dabei richtet sich die Gesamtvolumenzunahme nach dem Verhältnis kristalliner zu amorpher Bereiche. Darum erfolgt die Verarbeitung von PTFE meist oberhalb von 23 °C. Im Bereich zwischen 30 °C und 34,5 °C ist ein weiterer Übergang der kristallinen Bereiche zu erkennen, der einen zunehmenden Verlust der Ordnung in der Helix bewirkt. Doch die Volumenänderung beträgt nur mehr ein Zehntel der Volumendifferenz des 19 °C- Übergangs (Blumm J. et al., 2010). Besonders bei technischen Anwendungen ist es von Bedeutung, dass sich PTFE-Werkstoffe beim Abkühlen von 23°C auf -196°C um 2% zusammenziehen und sich um 4% ausdehnen, wenn man sie von 23°C auf 249°C erhitzt (Ebnesajjad S., Khaladkar P.R., 2005). Dabei ist die Glasübergangstemperatur druckabhängig und steigt mit 0,013 K/bar. Die Umwandlungswärme beträgt 13,4 kJ/kg (Domininghaus H., 2004). Im Vergleich zu anderen Kunststoffen besitzt PTFE einen hohen linearen Ausdehnungskoeffizienten. Der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient beträgt  $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Füllstoffe wie etwa Glasfasern, Graphit, Bronze oder MoS<sub>2</sub> verändern den Expansionskoeffizienten teilweise drastisch. So führt ein Füllstoffanteil von 25% zu einer Reduktion des Expansionskoeffizienten um die Hälfte (Feyerabend B., 2013).

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  ist ein Maß für den Transport von Wärmeenergie durch den Werkstoff. In Metallen erfolgt dieser Transport durch die freien Elektronen. Daher ist die Wärmeleitfähigkeit in Metallen sehr groß. Diese liegt z.B. bei unlegiertem Stahl bei 48-58 W/(mK). Bei Kunststoffen hingegen erfolgt der Wärmetransport durch elastische Schwingungen im Festkörper (Phononen) und dem Energieaustausch durch Zusammenstoßen der Polymerketten. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von PTFE ist mit 0,25 W/(mK) in einem breiten Temperaturbereich von -128 °C bis +182 °C konstant. Bei -253 °C erreicht PTFE einen Wert der Wärmeleitfähigkeit von 0,13 W/(mK) (Domínguez H., 2004).

#### 2.1.4 Mechanische Eigenschaften

Bei Überlegung der Einsatzgebiete von Werkstoffen spielen Eigenschaften wie die Zugfestigkeit, Reißdehnung, der E- Modul, sowie die Schlagzähigkeit, Verformbarkeit und Härte eine sehr wichtige Rolle. Der E-Modul von PTFE beträgt ca. 750 MPa (Carlowitz B., 1986). Im Zugversuch wird eine Abhängigkeit des E-Moduls von der Kristallinität und von der Temperatur deutlich. Mit steigendem Kristallisationsgrad steigt auch der E-Modul. Ein höherer Anteil an kristallinen Bereichen im Kunststoff geht mit steigender Ordnung und damit mit einer Steigerung der hemmenden Bereiche einher. Diese Kristallvernetzungen beruhen auf der Wirkung der Kristallite als Vernetzungsstellen zwischen den amorphen Bereichen in der Polymermatrix. Diese physikalische Vernetzung ist jedoch thermoreversibel, da die Kristallite thermisch labil sind und an ihrem Schmelzpunkt aufschmelzen. Der hemmende Einfluss vergrößert sich mit zunehmendem Kristallisationsgrad. Deshalb steigt auch die Zugfestigkeit mit Vergrößerung des Kristallisationsgrades. Hingegen sinkt die Reißdehnung aufgrund der Festigkeitssteigerung. Die Kriechneigung verringert sich. Die durchschnittliche Zugfestigkeit von PTFE liegt zw. 22 MPa und 30 MPa und die Reißdehnung zw. 250- 400 %. Im Vergleich dazu zeigt ein ataktisches PP eine Zugfestigkeit von 40 MPa und eine Reißdehnung von etwa 700 % bei einer Prüftemperatur von 20 °C (Carlowitz B., 1986; Tietze W., 2003).

PTFE besitzt im Vergleich zu den anderen Fluorpolymeren eine der höchsten Zugfestigkeiten. Nur Ethylentetrafluorethylen (ETFE), sowie Polychlorotrifluorethylen (PCTFE) weisen mit 45 MPa sowie 32 bis 35 MPa höhere Zugfestigkeiten auf. Auch Polyvinylidenfluorid (PVDF) weist mit 43-50 MPa eine höhere Zugfestigkeit als PTFE auf (Carlowitz B., 1986). Kunststoffe zeigen im Gegensatz zu den Metallen aufgrund der Viskoelastizität auch im

niedrigen Beanspruchungsbereich nur näherungsweise linear-elastisches bzw. Hook'sches Verhalten. Erst im Bereich tiefer Temperaturen zeigt auch PTFE ein annähernd linear-elastisches Verhalten, das dem von harten und spröden Kunststoffen wie z.B. PS und PVC ähnelt. Je stärker der näherungsweise linear-elastische Bereich ausgeprägt ist, d.h. je steiler der Kurvenanstieg im Zug-Dehnungsverhalten ist, desto höher ist auch der E-Modul (Feyerabend B., 2013). Bei und über der Raumtemperatur weisen Spannungsdehnungskurven von PTFE einen vergleichsweise flachen Verlauf ohne stark ausgeprägtes Maximum bzw. Streckgrenze auf. Das bedeutet eine hohe Reißdehnung  $\epsilon_R$  bei gleichzeitig niedriger Zugfestigkeit  $\sigma_R$ . Weiche und elastische Materialien (z.B. PE-LD oder bestimmte Polyurethane) zeigen ein ähnliches Verhalten mit deutlich höheren Reißdehnungen von mehreren 1000 %. Ideal elastische Werkstoffe (z.B. Metalle) verformen sich im rein energie-elastischen Bereich ohne zeitliche Verzögerung reversibel bei Einwirken einer Kraft um einen bestimmten Betrag, der unabhängig von der Dauer der Belastung ist. D.h., dass die Verformbarkeit in Form potentieller Energie im Werkstoffkörper gespeichert ist.

Für Kunststoffe im Allgemeinen und auch PTFE ist dieser Bereich, besonders bei hohen Temperaturen, nicht vorhanden. Aufgrund der Viskoelastizität polymerer Werkstoffe, d.h. der Zeit- und auch Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften nimmt die reversible Verformung hier mit zeitlicher Verzögerung unter Krafteinwirkung zu (Kriechverhalten). Es folgt eine Ausrichtung der Polymerketten in Richtung der einwirkenden Kraft mit steigender Ordnung bzw. sinkender Entropie. Aufgrund der Wärmebewegung der Polymerketten entsteht aber eine Rückstellkraft (Elastizität), die auf der Entropieänderung durch die Verformung beruht. Die Verformungsarbeit ist also zum Teil auch in Form von Wärmeenergie im Werkstoffkörper gespeichert. Ausgeprägt viskoelastische Werkstoffe weisen i.A. einen deutlich niedrigeren E-Modul auf. Das Werkstück kann dafür jedoch ohne Schaden deutlich höheren Dehnungen ausgesetzt werden (Feyerabend B., 2013).

Füllstoffe verstärken den Effekt, dass bei einer Belastung im zweiten Zyklus bei gleichbleibender Krafteinwirkung eine höhere Verformung erfolgt als im ersten Belastungszyklus (Röthemeyer F., Sommer F., 2006). Die Eigenschaftsänderungen sind dabei abhängig von Art, Größe und Struktur der Füllstoffteilchen sowie deren Oberflächenaktivität und dem Füllgrad. Gerade Füllstoffe verändern die mechanischen Eigenschaften eines Kunststoffes erheblich. Füllstoffe reduzieren meist die guten Gleiteigenschaften von PTFE. Der Reibungskoeffizient steigt an. Dabei entsteht Reibungswärme, die sich jedoch negativ auf die Abriebbeständigkeit auswirkt. Abriebbeständigkeit und Festigkeit lassen sich aber von PTFE-Kunststoffen nur durch Zusatzstoffe wie Fasern (z.B. Glas, Graphit) erhöhen. Dage-

gen kann eine gezielte Auswahl weiterer Füllstoffe (z.B.  $\text{MoS}_2$ ) den durch Faserverstärkung erhöhten Reibungskoeffizienten kompensieren. Dabei beruht der Schmiereffekt des Trockenschmiermittels  $\text{MoS}_2$  (Pulver mit 0,1-40  $\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser) auf den leicht gegeneinander verschiebbaren Molybdän-Schwefel-Doppelschichten.

Der Gleitreibungskoeffizient  $\mu$  ist abhängig von der Flächenpressung, der Gleitgeschwindigkeit, dem Gegenlaufpartner, der Temperatur, dem Feuchtegehalt und der Zusatzschmierung (Feyerabend B., 2013). Unterhalb einer Gleitgeschwindigkeit von 30 m/min wird der Slip-Stick-Effekt nicht beobachtet. Es erfolgt hier ein starker Anstieg der Gleitreibzahl. Der Gleitreibungskoeffizient ist grundsätzlich proportional zur Gleitreibgeschwindigkeit und indirekt proportional zum Druck.

Grundsätzlich gilt, dass PTFE von allen Polymerwerkstoffen die niedrigsten Gleitreibungszahlen bei 3,5 MPa Flächenpressung gegen Stahl mit Werten von 0,05 bis 0,08 aufweist (Domininghaus H., 2004). Der allgemein niedrige Reibungskoeffizient von PTFE ist die Folge der kristallinen Polymerbereiche, die als Trockenschmierstoff wirken. Der PTFE Abrieb bildet dabei einen Schmierfilm zwischen den Gleitpartnern, der aber den Verbrauch des PTFE-Materials bedingt (Tanaka K. et al., 1982). Tanaka et al. zeigten, dass eher Polymere mit ausgeprägt visko-elastischen Eigenschaften wie PTFE, PE-HD, PE-LD und PA6 kohärente Schmierfilme bei Reibung gegen Glasoberflächen mit verschiedensten Geschwindigkeiten ausbilden. Diese hohe Verschleißrate ist bei PTFE unabhängig von der Gleitflächentemperatur, aber proportional zum Druck und zur Gleitgeschwindigkeit. Gerade bei den Gleitpaarungen Kunststoff/Metall oder Kunststoff/Kunststoff zeigen semikristalline Thermoplaste einen starken Anstieg des Verschleißes oberhalb einer bestimmten Grenzflächentemperatur (Feyerabend B., 2013). In Bezug auf die Gleitreibungseigenschaften von PTFE ist bemerkenswert, dass dieser Werkstoff keinen Slip-Stick-Effekt aufweist (Haftgleiteffekt). Der Rückgleiteffekt von gegeneinander bewegten Körpern tritt vor allem dann auf, wenn sich Haft- und Gleitreibungszahl deutlich unterscheiden. PTFE weist generell wesentlich kleinere zwischenmolekulare Kräfte auf als andere Kunststoffe. Die Gründe dafür sind u.a. die hohe Bindungsenergie zw. Kohlenstoff- und Fluoratomen und die niedrige Polarisierbarkeit des Fluors. Darauf beruht auch die anti-adhäsive Wirkung des PTFE (Tietze W., 2003).

Die Härteprüfung von Kunststoffen wird meist mittels der Methode nach Shore ermittelt. Beim Shore- D Wert wird der mindestens 6 mm dicke Prüfkörper mit einer Nadel (30° Winkel, kugelförmige Spitze mit 0,1 mm Durchmesser) für 15 s mit einer Auflagelast von

5 kg belastet und anschließend die Eindringtiefe gemessen. Eine Shore- D Härte von 0 bedeutet, dass die Spitze mindestens 2,5 mm eingedrungen ist, während ein Wert von 100 eine Eindringtiefe von 0 mm anzeigt. D.h., je härter ein Kunststoff, desto höher ist der Härtewert nach Shore- D. Mit einer Shore- D- Härte von 50 bis 60 zeigt PTFE im Vergleich zu anderen Fluorpolymeren einen relativ niedrigen Härtewert (PFA 60-62, PCTFE 77-79). Wird dem PTFE bis zu 60 % Bronze hinzugegeben, kann die Härte auf einen Shore- D- Wert von 64-65 steigen. Hart-PVC zeigt eine Härte nach Shore D von 83-85 auf (Carlowitz B., 1986).

Das Langzeitverhalten von PTFE ähnelt denen anderer Thermoplasten. Für das Zeitstandverhalten sind neben Temperatur auch Art, Stärke und Dauer der Belastung entscheidend. Das Zeitstandverhalten wird mittels Zugbeanspruchung durch einachsige Belastung ermittelt (Domininghaus H., 2004).

### **2.1.5 Elektrische Eigenschaften**

Durch den dielektrischen Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  wird allgemein das Verhältnis von Imaginärteil zu Realteil bei elektromagnetischen Schwingungen beschrieben. In der Elektrotechnik ist damit der Verlust an Energie gemeint, der durch Umwandlung von elektromagnetischer Energie bei gegebener Temperatur und Frequenz in Wärmeenergie auftritt. Dielektrika in Hochfrequenzanwendungen sollten einen möglichst kleinen dielektrischen Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  aufweisen. PTFE besitzt wegen des unpolaren Grundcharakters einen dielektrischen Verlustfaktor von 0,0002 (Domininghaus H., 2004).

Der Durchgangswiderstand ist der Quotient aus Spannung und Stromstärke zwischen zwei Elektroden unter Vernachlässigung von Polarisierungseffekten an den Elektroden und dem Stromfluss über die Oberfläche. Hier wird der Stromfluss bei angelegter Gleichspannung zwischen zwei Elektroden, die an sich gegenüberliegenden Flächen eines Probekörpers befestigt sind, gemessen. Der spezifische Durchgangswiderstand ist der Quotient einer Gleichstromfeldstärke und der Stromdichte in einem Isolator. PTFE gehört mit  $>10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$  zu den Kunststoffen mit dem höchsten spezifischen Durchgangswiderstand, gemeinsam mit PCTFE, Perfluorethylenpropylen (FEP) und Perfluoralkoxy-Polymer (PFA) (Domininghaus H., 2004).

### 2.1.6 Alterung und Verhalten gegenüber Chemikalien

PTFE gehört zu den Kunststoffen mit der höchsten Chemikalienbeständigkeit. Da es nicht nur hydrophob, sondern auch oleophob ist, übertrifft es damit sogar nichtrostende Stähle und Edelmetalle (Hellerich et al., 2010). Der Grund für die außerordentlich hohe Chemikalienbeständigkeit ist die hohe Bindungsstärke der Kohlenstoff-Fluor-Bindung. Die Fluor-Atome schützen sowohl die Kohlenstoffatome, sowie die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Darum kommt es zu keiner chemischen Veränderung, selbst wenn die thermodynamischen Bedingungen dafür gegeben wären (Meysenhug C.-M.v., 1978). Unter 300 °C ist PTFE in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich. PTFE ist auch beständig gegen Ester und Ketone. Es quillt in fluorhaltigen Lösungsmitteln bereits bei RT, ist unbeständig gegenüber elementarem Fluor, Alkalimetallschmelzen und gelösten Alkalimetallen, und gegenüber Chlortrifluorid  $\text{CF}_3$  bei erhöhten Temperaturen. Grundsätzlich gilt, dass die Löslichkeit mit steigendem Polymerisationsgrad sinkt (Ehrenstein G.W., Pongratz S., 2007). PTFE wird wegen seiner Hydrophobizität von Wasser nicht benetzt. Auch nach Jahren der Lagerung in Wasser ist keine Gewichtsveränderung bemerkbar. Wegen der hohen Chemikalienbeständigkeit und der hohen Zähigkeit ist PTFE sehr stabil gegen Spannungsrisssbildung. Spannungsrisse im Werkstoff ruft lediglich in Ammoniak gelöstes Natrium hervor (Meysenhug C.-M.v., 1978).

Fluorpolymere sind sehr witterungsstabil (Ehrenstein G.W., Pongratz S., 2007). Nach durchgehender Freibewitterung in Florida (engl. South Florida Exposure, feucht-warmes Klima) über 25 Jahre wurden sowohl bei PTFE als auch bei PCTFE keine Anzeichen für einen witterungsbedingten Abbau festgestellt (Meysenhug C.-M.v., 1978). Wegen der hohen UV-Beständigkeit ist der Zusatz von spezifischen Stabilisatoren nicht notwendig. Die notwendige Schwarzfärbung des Produktes durch Kohlenstoffzusatz stellt aber in bestimmten Anwendungen ein Problem dar (Massey L.K., 2007).

### 2.1.7 Anwendungen

Dies alles ist der Grund für ein breites Anwendungsgebiet, wie etwa die Beschichtung von Küchenpfannen ([http://www2.dupont.com/Teflon/de\\_DE/index.html](http://www2.dupont.com/Teflon/de_DE/index.html)) oder Sportbekleidung (<http://www.gore-tex.de/remote/Satellite/inhalt/gore-tex-material#!>). Weiters wird PTFE angewendet in Verpackungen, statischen und dynamischen Dichtungen, für Dehnungselemente, Faltenbälge, Kolbenringe oder plattenförmige Auflager. Außerdem wird es

angewendet für Rohe, Schläuche, Armaturen, Drahtisolationen, Isolierfolien, Tiegel, wartungsfreie Lager (Folien-, Mehrschichtverbund- und Gewebelager sowie Wälzlagerkäfige) und Beschichtungen mit abweisender Oberfläche. Ferner findet PTFE Anwendung als Substrate für gedruckte Schaltungen und imprägnierte Gewebe aus Asbest, Glas- oder Aramidfasern (Dominingshaus H., 2004).

Der Produktbereich PTFE der Lenzing Plastics GmbH und Co KG erstreckt sich auf die Entwicklung und Herstellung von Garnen, Fasern, Filamenten, Bändchen und Folien aus PTFE und Fluorthermoplasten. Lenzing Plastics bietet als Entwicklungspartner Nischenlösungen vor allem im Bereich Bau und Isolierung, Kabelindustrie, Verpackung sowie technischer, medizinischer und textiler Fluorpolymer-Anwendungen (Feyerabend B., 2013).

Materialien aus LENZING PROFILEN® der Lenzing Plastics sind Stapelfasern, Garne und Bändchen aus 100 % PTFE. Diese werden eingesetzt in technischen Industrieanwendungen, Funktions- und paramedizinischen Textilien, Medizin, elektrische Anwendungen, als Nähgarne und in der textilen Architektur. Ebenso werden im Bereich der Dichtungspackungen (Packungsgarne) Filament-, Sandwich- und Hybridgarne sowohl aus kompaktem als auch aus hochverstrecktem PTFE hergestellt. Die Vorteile dieser Filamentgarne aus kompaktem PTFE sind ihre äußerst hohe Druck- und Extrusionsbeständigkeit bei sehr guter Dimensionsstabilität. Zusätzlich werden diese als graphit- und talkum-verstärkte Filamentgarne mit besserer Wärmeleitfähigkeit angeboten. Sandwichgarne aus PTFE zeigen ausgezeichnete Wärmeleitfähigkeiten bei gleichzeitig geringem Abrieb durch fast 50 % Füllstoffgehalt.

Darüber hinaus bietet Lenzing Plastics sogenannte Hybridgarne an. Hier werden weiße und graphitierte PTFE-Filamentgarne durch festere Fasern aus p- und m- Aramid sowie PPS verstärkt. Vorteil dieser faserverstärkten Packungsgarne sind die hohe Druckbeständigkeit und Abriebfestigkeit bei gleichzeitig guter Dichtfähigkeit, HT- und Chemikalienbeständigkeit. Weiters werden Kombigeflechte aus PTFE-Filamentgarnen und PTFE-Sandwichgarnen hergestellt. Hierzu dient das weichere und geschmeidigere PTFE-Garn zum Flechten, während das härtere und höher druckbeständigere PTFE-Filamentgarn als Einlauf verwendet wird. Stapelfaser aus PTFE wird u.a. in Filtrationsanwendungen unter kritischen und aggressiven Bedingungen eingesetzt, z.B. in Haus-, Industrie-, und Sondermüllverbrennungsanlagen. LENZING PROFILEN® findet in Form von Kabelbändchen auch in der Kabelindustrie dort Einsatz, wo hohe Temperaturresistenz und Chemikalienbeständigkeit gefragt sind. Diese Typen eignen sich auch zur Isolation von dünnsten und



sehr flexiblen Leiterdrähten in der Medizintechnik, Luftfahrt und Hochfrequenztechnik. Eine weitere wichtige Anwendung von LENZING PROFILEN® ist der Bereich der Angelschnüre. Aufgrund der hohen Dichte von PTFE ist es möglich schnell sinkende Schnüre zu flechten, die zudem exzellente Abrasions-, UV-, und Salzwasserbeständigkeit aufweisen. Diese fibrillierten Garne und gedrehten Bändchen werden in vielen Farben angeboten. Als Wundnähgarn für dauerhafte Implantate wie z.B. künstliche Herzklappen, findet LENZING PROFILEN® in der Medizin Anwendung. Hier werden anti-adhäsiver Charakter, hohe Produktreinheit und äußerst geringe Reibung zu einem High-Tech-Produkt mit exzellenter Biokompatibilität vereint (<http://www.lenzing-plastics.com/lenzing-plastics/lenzing-profilenr-ptfe.html>). Es wird dadurch auch ein Verkleben von medizinischen Textilien mit Haut und Gewebe vermieden. Im Bereich chirurgischen Nahtmaterials bietet Lenzing Plastics Nahtmaterial aus 100% PTFE an, das sich durch besondere Weichheit für ausgezeichnete Handhabung und hohe Knotenzugfestigkeit auszeichnet. Hauptanwendungsbereiche dafür sind Knochentransplantationen und –aufbau, Weichgewebetransplantationen, Implantat- und Parodontal-Chirurgie, Gewebeerneuerung und Wundverschluss. Als Zahnseide bietet Lenzing Plastics Bändchen aus 100% PTFE an, die sanft zwischen den Zähnen hindurchgleiten ohne das Zahnfleisch zu verletzen. Sie lassen sich zudem individuell beschichten und einfärben. Für paramedizinische Textilien sind Eigenschaften wie geringe Reibung, geringe Bakterienadhärenz und thermische Beständigkeit, sowie geringes Feuchtigkeits- und Wärmemanagement entscheidend. Besonders für Dekubitus-Patienten oder Menschen mit besonderen Hauterkrankungen werden hochwertigste Textilien aus PTFE hergestellt, die zur Linderung von Schmerzen und zum besseren Wohlbefinden beitragen. Beispiel hierfür sind Bettlaken aus LENZING PROFILEN®, die eine besondere Textilstruktur ähnlich einer Punktrasteroberfläche aufweisen und dadurch geringere Berührungspunkte mit der Haut haben. Dies ist auch verantwortlich für eine verbesserte Feuchtaufnahme.

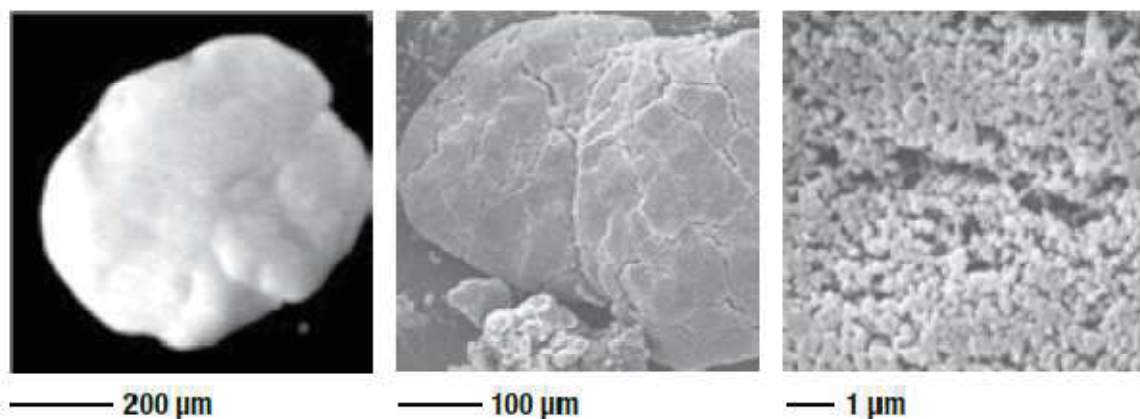
In Funktionstextilien werden Spinngarne aus LENZING PROFILEN® eingesetzt, damit Reibung reduziert wird und ein geringerer Abrieb erhalten wird. Beispielsweise wird dies für Socken mit geringem Abrieb im Zehen- und Fersenbereich und sehr guten Trageeigenschaften angewendet. Im Bereich der textilen Architektur bietet die Lenzing Plastics GmbH und Co KG PTFE-Garne mit hervorragenden Zug- und Reißigenschaften. Darüber hinaus zeigen diese textilen Membrane aus LENZING PROFILEN® ausgezeichnete Witterungs- und UV-Beständigkeit bei hoher Langlebigkeit (Feyerabend B., 2013). Für ebensol-

che Architekturwendungen werden die Garne aus PTFE Pastenpulver aus vorliegender Arbeit eingesetzt.

### 2.1.8 PTFE Pastenpulver

Das mittels Emulsionspolymerisation hergestellte Pastenpulverkorn besteht aus mehreren Primärpartikeln, die ungefähr 180 – 250 nm Durchmesser groß sind und zu Sekundärpartikeln von etwa 400 bis 600 µm Durchmesser Größe agglomerieren. Das feine Pastenpulver ist sehr schersensibel, da die agglomerierten Partikel wenig beanspruchbar sind. Aufgrund der Agglomeration der Primärpartikel zu einem Sekundärpartikel ist dieses sehr porös. Mit einem spezifischen Gewicht von ungefähr 500 g/l füllt es etwa 25 % des Raumes aus, so befinden sich also in einem Liter Pastenpulver ungefähr 750 ml Luft.

Bei der Beigabe von Gleitmittel werden genau diese Poren gefüllt, das Gleitmittel migriert also in das Pastenpulverkorn (Dyneon, 2013).



**Abb. 2.1:** Links: Mikroskopbild eines Sekundärpartikels; Mitte und Rechts: SEM Mikroskopaufnahmen von der Oberfläche von Sekundärpartikeln in unterschiedlichen Größen (Dyneon, 2013).

## 2.2 Herstellung von PTFE Garnen

Es gibt mehrere Verfahren zur Herstellung textiler oder technischer Garne aus PTFE-Pastenpulver. Für die Verarbeitung von PTFE zu technischen Garnen, die als Filterschläuche oder Kabelummantelungen verwendet werden, wird das von der Lenzing Plastics GmbH und Co KG entwickelte Sinterverfahren angewendet. Bei diesem Verfahren werden zunächst große PTFE-Blöcke gesintert und anschließend wird der Block in bestimmten Ab-

ständen eingeritzt und abgeschält. Die abgeschälten Filamente werden sodann verstreckt, gedreht und aufgewickelt.

Zur Verarbeitung von PTFE- Pastenpulver zu textilen Garnen wird die Pastenextrusion angewendet. Bei dieser wird zunächst ein Pastenpulver mit einem Gleitmittel vermischt bis diese Mischung gereift ist, das heißt das Gleitmittel benötigt genügend Zeit um in das Pastenpulverkorn zu migrieren, anschließend zu einer Puppe gepresst, zu einem Strang extrudiert und zu einer Folie kalandriert. Diese Folie wird anschließend wiederum in Bändchen geschnitten, gedreht und gezwirnt (Dyneon, 2013).

#### Mischung und Reifen:

Bei der Herstellung textiler Garne wird das Pastenpulver zunächst mit einer optimalen Dosis an Gleitmittel versetzt. Dieser Mischvorgang muss bei weniger als 19 °C durchgeführt werden, da das PTFE- Pastenpulver bei mehr als 19 °C auf Grund seiner morphologischen Struktur sehr scherempfindlich ist.

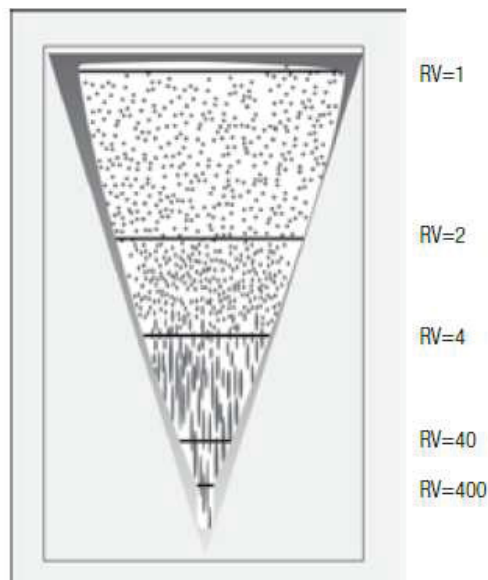
Mit dem optimalen Anteil an Gleitmittel versetzt kommt das Pulver nun in den Reiferaum, wo es bei ca. 30 °C so lange aufbewahrt wird, bis das Gleitmittel vollständig in das PTFE-Korn migriert ist. Ein PTFE- Pastenpulverkorn besteht aus vielen 200 nm im Durchmesser großen Primärpartikeln, die nach dem Polymerisationsprozess zu einem im Durchschnitt 500 µm dicken Pastenpulverkorn koaguliert sind. Aufgrund dieser Zusammenstellung ist das Pastenpulverkorn porös und in eben diesen Poren soll das Gleitmittel migrieren (Dyneon, 2013).

#### Vorpressen:

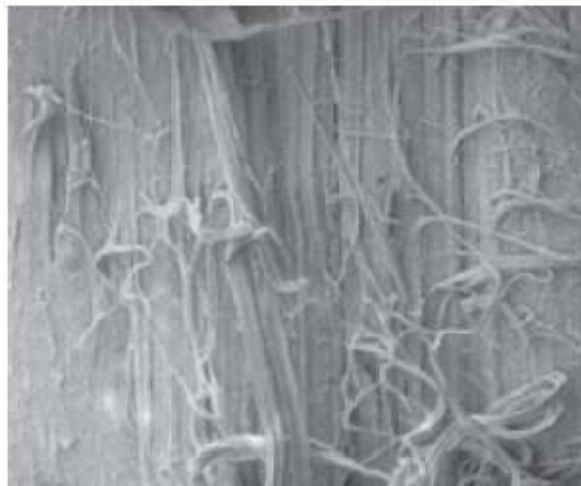
Das vermischte und gereifte Pulver wird anschließend mit Hilfe eines bestimmten Pressprofils zu einer Presspuppe leicht vorgepresst. In diesem Prozessschritt entstehen erste kleine Fibrillverbindungen, indem sich die Kristalllamellen der Primärpartikel entwinden und sich mit den entwundenen Lamellen anderer Primärpartikel zu so genannten Fibrillen verbinden. Diese Form von Fibrillen werden intermolekulare Fibrillen genannt, weil sich mehrere Moleküle mit anderen Molekülen verbinden, im Gegensatz zu intramolekularen Fibrillen, die einfache Kristalllamellen als Teil eines teilkristallinen Thermoplasten darstellen (Dyneon, 2013).

Extrudieren:

Die Presspuppe, der Vorformer, anschließend nur noch Puppe genannt, wird durch eine Düse gedrückt und das Pulver somit mit einem bestimmten Reduktionsverhältnis zu einem Strang gepresst bzw. extrudiert. Die PTFE- Pastenpulverhersteller geben meist je nach PTFE- Type das optimale Reduktionsverhältnis vor. Das Reduktionsverhältnis wird ausgedrückt, indem man die Querschnittsfläche der Presspuppe durch die Querschnittsfläche des extrudierten Stranges dividiert. Dieses ist wichtig, denn je nachdem, wie stark die Querschnittsfläche des Stranges reduziert wird entstehen die intermolekularen Fibrillen in diesem Prozess. Und die Quantität, sowie die Qualität der Fibrillen sind ausschlaggebend für die Festigkeit der Folien und somit auch für die Festigkeit der Garne. In diesem Prozessschritt gibt es noch weitere wichtige Einflussfaktoren für eine optimale Garnqualität, wie etwa das Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis der Düse oder der Einlaufwinkel der Düse.



**Abb. 2.2:** Die Irreversible Deformation der Paste, dem PTFE Gleitmittelgemisch, während der Extrusion; RV= Reduktionsverhältnis (Dyneon, 2013).



**Abb. 2.3:** Entstehung erster Fibrillen während der Strangextrusion (Dyneaon, 2013).

#### Kalandrieren:

Der aus der Düse stammende Strang wird nun mit Hilfe eines Fischschwanzverteilers in die Kalandrierwalzen geführt. Wieder wird die Querschnittsfläche des Stranges auf die Querschnittsfläche der Folie reduziert. Das Reduktionsverhältnis ist diesmal von der Breite des Fischschwanzverteilers, der letztendlich die Breite der Folie bestimmt, und von der Dicke der Folie, die durch den Abstand der Kalandrierwalzen bestimmt wird, abhängig. Das nach wie vor in dem Strang vorhandene Gleitmittel gibt die entscheidende Viskosität vor. Diese ist weiters von der Temperatur abhängig und ist ebenso entscheidend für eine optimale Garnqualität. Denn ist die Viskosität in dem Strang zu niedrig, so werden beim Walzprozess die Fibrillen zu sehr beschädigt (Dyneaon, 2013).

#### Trocknung:

Nun wird die noch mit Gleitmittel versetzte Folie durch einen Trockner geleitet, der bei bestimmten Temperaturen, die dem Siedebereich des Gleitmittels angepasst sind, das Gleitmittel vollständig aus der Folie entfernen soll. Im Falle vorliegender Probenvorbereitung wurde als Gleitmittel eine paraffine Flüssigkeit verwendet, die laut Hersteller einen Siedebereich um 170°C aufweist. Die Folie wird nun in dünne, gleichmäßige Bändchen geschnitten (Dyneaon, 2013).

Verstreckung:

Damit Folien und Fasern eine optimale Längsdehnung erreichen, werden diese uniaxial, in Laufrichtung, verstreckt. Das geschieht bei Temperaturen über dem Schmelzbereich, wo vorwiegend amorphe Strukturen vorherrschen. Durch die Verstreckung werden die amorphen Anteile in die Längsrichtung gezogen, wo sie in Reihen angeordnet einfrieren sollen, in dem die Bändchen wieder abgekühlt werden. Dies geschieht durch Kühlwalzen. Anschließend werden die Bändchen gedreht, wodurch das fertige Garn entsteht (Dynea, 2013).

### **2.2.1 Bedeutung der Gleitmittelaufnahme im Verarbeitungsprozess**

Die Beifügung des Gleitmittels spielt im Pastenextrusionsprozess eine wichtige Rolle. Das PTFE- Pastenpulver ist sehr scherempfindlich, das heißt, würde man es ohne Gleitmittel durch die Düse drücken, so würde das gesamte Material beschädigt werden. Durch die enorme Reibung brechen die Kristalllamellen, es entstehen wenig bzw. schlechte Fibrillen und die Folie reißt. Nicht nur das Gleitmittel selbst ist entscheidend, sondern vor allem auch der Anteil des Gleitmittels. Wenn das Gleitmittel nicht im optimalen Prozentbereich beigefügt wird, entstehen keine bzw. schlechte Fibrillen und die Folie reißt ab.

Das Gleitmittel:

Da PTFE unpolar ist, benötigt man eine Gleitmittelart, die der des PTFE chemisch ähnlich ist. Üblich sind dabei Paraffinöle, die sich durch ihre Siedepunkte, aber auch durch ihre Dichten und Viskositäten unterscheiden. Gleitmittel mit unterschiedlichen Viskositäten können unterschiedlich schnell in die Poren des Pastenpulverkornes migrieren. Deshalb ist es von Bedeutung den optimalen Gleitmitteltyp für den jeweiligen Prozess zu finden. Aus Geheimhaltungsgründen werden Type und Hersteller des Paraffinöls nicht bekannt gegeben.

## **2.3 Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung der Gleitmittelaufnahme von PTFE- Pastenpulver**

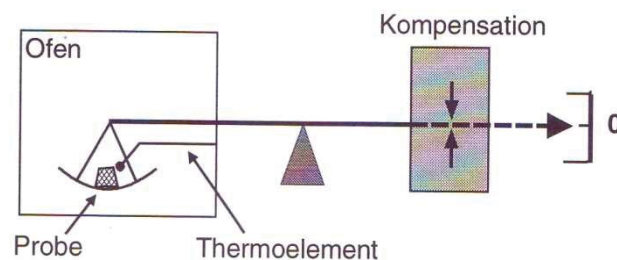
Ziel war es, eine schnelle und aussagekräftige Analyseverfahren für die Gleitmittelaufnahme bzw. den Gleitmittelgehalt verschiedener PTFE-Pastenpulvertypen und -chargen zur Qualitätssicherung zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden drei analytische Verfahren

ausgewählt, mit denen der Gleitmittelgehalt nach den wichtigsten Prozessschritten bestimmt werden kann. Daraus erhoffte man sich eine aussagekräftige Methode zu finden. Damit die Formulierung, die das Gleitmittel am besten aufgenommen hat, bestimmt werden kann, wurden zuletzt die Festigkeiten der trockenen Folien bestimmt.

### 2.3.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Masse bzw. die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und /oder Zeit bestimmt. Massenänderungen treten primär bei Verdampfung, Zersetzung und chemischen Reaktionen und ferner bei magnetischen oder elektrischen Umwandlungen auf. Es werden inerte oder oxidierende Spülgase verwendet, wie z.B. Stickstoff, Helium, Argon, Sauerstoff oder Luft. Die Wärmeübertragung auf die Probe ist von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases abhängig.

Durch eine elektromagnetisch oder optoelektrisch kompensierende Waage wird die auftretende Massenänderung der Probe während der Messung ausgeregelt. Aus dem Kompensationssignal wird die Masse der Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit bestimmt. In Abb. 2.4 ist eine horizontal aufgebaute Thermowaage dargestellt. Es werden auch vertikal aufgebaute thermogravimetrische Apparaturen eingesetzt.



**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung einer horizontalen Thermowaage (Ehrenstein G.W. et al., 1998).

Zur Probenvorbereitung werden die einzelnen Proben in kleinen Messtiegeln aus temperaturstabilem und inertem Material (meist Platin oder Aluminium) gegeben.

Die Massenänderung kann einstufig oder mehrstufig erfolgen. Weiters kann die Massenänderung einer Probe entweder absolut in mg oder relativ in % bezogen auf die Ausgangsmasse, über die Temperatur oder die Zeit aufgetragen werden. Bei der vorliegenden

Arbeit wurde stets eine einstufige Massenänderung erhalten (Ehrenstein G.W. et al., 1998).

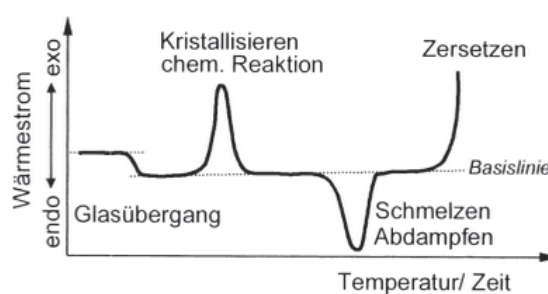
### 2.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Wie in G. W. Ehrensteins „Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen“ sehr gut beschrieben, wird mit Hilfe der Kalorimetrie die Wärmemenge bestimmt, die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes aufgebracht werden muss oder entsteht. Dementsprechend ändert sich die innere Energie des Stoffes, die bei konstantem Druck als Enthalpie  $H$  bezeichnet wird. Für praktische Anwendungen ist vor allem die Enthalpieänderung  $\Delta H$  zwischen zwei Zuständen relevant.

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (2.1)$$

In Glg. 2.1 wird die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck mit  $c_p$  abgekürzt,  $dT$  beschreibt die Temperaturdifferenz.

Vorgänge, die zu einer Erhöhung der Enthalpie (Schmelzen, Verdampfen, Glasübergänge) führen, werden als endotherm, Vorgänge, welche die Enthalpie erniedrigen (Kristallisation, Härtingsverlauf, Zersetzen), als exotherm bezeichnet (siehe Abb. 2.5).



**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung einer DSC Kurve mit den möglichen Effekten (Ehrenstein G.W. et al., 1998).

Die Änderung der Enthalpie wird mit Hilfe eines Kalorimeters als abweichender Verlauf des Wärmestroms  $\dot{Q}$  von der Basislinie gemessen. Unter der Basislinie versteht man den Teil der Kurve außerhalb des Reaktions- oder Umwandlungsbereichs. In diesem Bereich



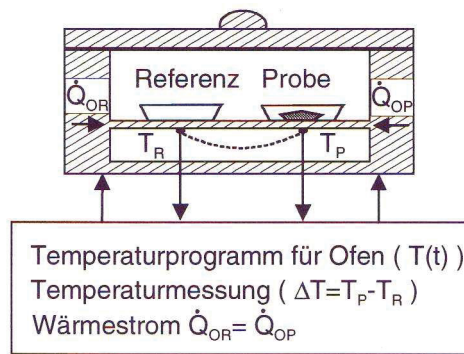
selbst wird eine Gerade angelegt, von der man annimmt, dass die Reaktions- und/oder Umwandlungswärme gleich Null ist.

Die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  gibt an, wie viel Energie aufgewendet werden muss, um 1 g eines Stoffes um 1 °C bei konstantem Druck zu erwärmen. Da die Bestimmung von  $c_p$  gerätetechnisch aufwendig ist, wird bei der Dynamischen Differenzkalorimetrie die Wärmemenge  $\dot{Q}$ , das heißt die Wärmemenge pro Zeiteinheit  $t$  und Masse  $m$ , ermittelt. Diese ist der spezifischen Wärmekapazität direkt proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist die Heizrate  $v$ .

$$\frac{\dot{Q}}{m} = v \cdot c_p \quad (2.3)$$

Anhand der dargestellten Größen, werden die Zusammenhänge zwischen den wichtigsten Einflussgrößen – Heizrate und Masse  $m$  – deutlich.

Bei der Dynamischen Wärmestrom - Differenzkalorimetrie besteht die Messzelle aus einem Ofen, in dem Probe und Referenz zusammen nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm aufgeheizt bzw. abgekühlt werden. Die Temperatur beider Messstellen, die sich auf einer wärmeleitenden Metallscheibe befinden, wird kontinuierlich gemessen. Solange Probe und Referenz dem Temperaturprogramm gleichermaßen folgen können, sind die Wärmeströme vom Ofen in die Probe  $\dot{Q}_{OP}$  und in die Referenz  $\dot{Q}_{OR}$  konstant – die Temperaturdifferenz zwischen beiden Messstellen ist somit konstant. Wäre beispielsweise Eis das Probematerial, bleibt dessen Temperatur während des eigentlichen Schmelzvorgangs, trotz eines dynamischen Heizprogramms, aufgrund der latenten Wärme bei 0 °C konstant. Demzufolge hängt die Proben temperatur der Referenztemperatur nach, bis genügend Wärme zum vollständigen Aufschmelzen zugeführt wurde. Demgegenüber erwärmt sich die Referenzprobe dem vorgegebenen Heizprogramm entsprechend gleichmäßig weiter. Aus der Differenz der beiden Temperaturen ( $\Delta T$ ) resultiert die Wärmestromänderung  $\Delta \dot{Q}$ .



**Abb. 2.6:** Schematischer Aufbau eines Wärmestrom-Differenzkalorimeters ( $T_R$  = Temperatur der Referenz,  $T_P$  = Temperatur der Probe,  $\dot{Q}_{OR}$  = Wärmestrom vom Ofen zum Referenztiegel,  $\dot{Q}_{OP}$  = Wärmestrom vom Ofen zum Probentiegel) (Ehrenstein G.W. et al., 1998)

Die Vorteile der Wärmestrom- Differenzkalorimeter liegen vor allem in der meist relativ robusten Bauart, in der einfachen Handhabung und der problemlosen Messung auch von ausgasenden Proben. Die gemessenen Kurven zeichnen sich durch eine stabile Basislinie aus und ermöglichen recht deutliche Messungen von Glasübergängen (Ehrenstein G.W. et al., 1998).

### 2.3.3 Raman- Spektroskopie

Wie bei jeder Spektroskopiemethode wird auch bei der Raman- Spektroskopie Licht eingesetzt, dessen Strahlung nach bestimmten Eigenschaften wie Energie, Wellenlänge, Masse, etc. zerlegt wird, woraus sich Materialeigenschaften schließen können. Die Raman- Spektroskopie hängt von der Fähigkeit des Materials ab durch Veränderung induzierter Dipolmomente bzw. durch Polarisierbarkeit bei Rotation oder Schwingung des Moleküls Raman- Streuung zu produzieren (König J.L., 1992).

Wenn ein Lichtstrahl auf ein Molekül trifft, kann es entweder absorbiert oder gestreut werden. Die Streuung kann entweder elastisch oder unelastisch erfolgen. Wird Licht elastisch gestreut, so spricht man auch von Rayleigh- Streuung, was bedeutet, dass der einfallende Lichtstrahl die gleiche Energie besitzt wie der austretende Lichtstrahl. Die unelastische Streuung wird Raman- Streuung genannt, wobei das emittierte Streulicht entweder eine höhere oder eine niedrigere Frequenz als der eintretende Lichtstrahl besitzt.

Das elektrische Feld des eintreffenden Lichtstrahls induziert im Molekül ein Dipolmoment  $P$ , gegeben als

$$P = \alpha * E \quad (2.4)$$

Wobei  $E$  das elektrische Feld darstellt und  $\alpha$  die Polarisierbarkeit des Moleküls. Weil das elektrische Feld schwingt während es ein Molekül durchdringt, schwingt auch das induzierte Dipolmoment. Dieses oszillierende Dipolmoment strahlt Licht in der Frequenz der Schwingung aus und zwar in alle Richtungen außer in die der Wirkungslinie des Dipols. Die Schwingung des elektrischen Feldes ist abhängig von der Frequenz des Lichtes,  $\nu_0$ , entsprechend

$$E = E_0 * \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.5)$$

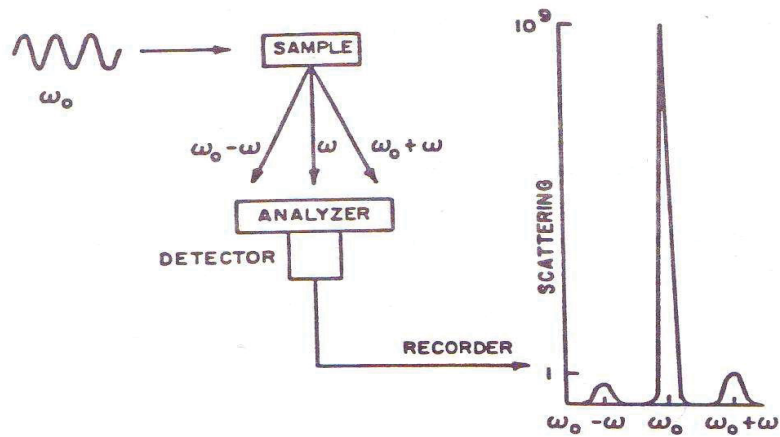
Wobei  $E_0$  das eindringende Feld darstellt, sowie  $t$  die Zeit.

Die Substitution in die Glg. 2.4 ergibt

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.6)$$

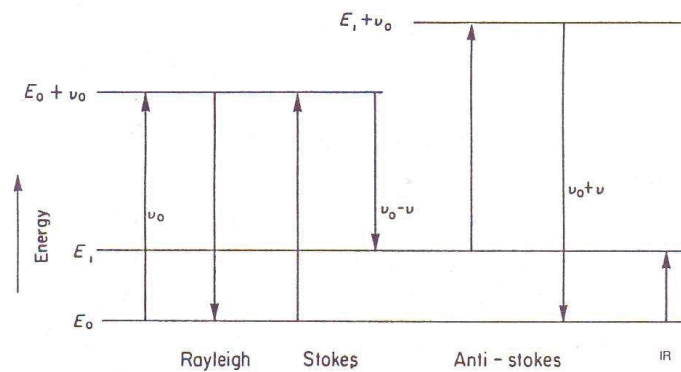
Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist abhängig von der Bewegung der Atome im Molekül. Grundsätzlich kann man sagen, dass ein Licht, das von einem 2-atomigen Molekül gestreut wird, in drei Richtungen vorausgesagt werden kann. Die Veränderung der Polarisation durch die Schwingungsbewegungen des Atoms ist die Grundlage für die Ramanaktivität eines schwingenden Moleküls. Das Molekül streut Licht in der Frequenz des einfallenden Lichtes. Jedoch schwingt das Molekül auch in seiner eigenen Frequenz. Falls diese molekularen Bewegungen Veränderungen in der Polarität verursachen, so wird das Molekül eher mit dem Licht interagieren, indem es seine Schwingungsfrequenzen mit dem gestreuten Licht überlagert, entweder bei höheren oder niedrigeren Frequenzen.

Wenn ein Photonenstrahl auf ein Molekül trifft, so werden die meisten Photonen elastisch gestreut. Diese elastische Streuung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Die Rayleigh Streuung ist auch dafür verantwortlich, dass der Himmel blau erscheint, da diese Streuung bei niedrigen Wellenlängen effizienter ist. Aber einige Photonen werden unelastisch gestreut, also Raman gestreut.

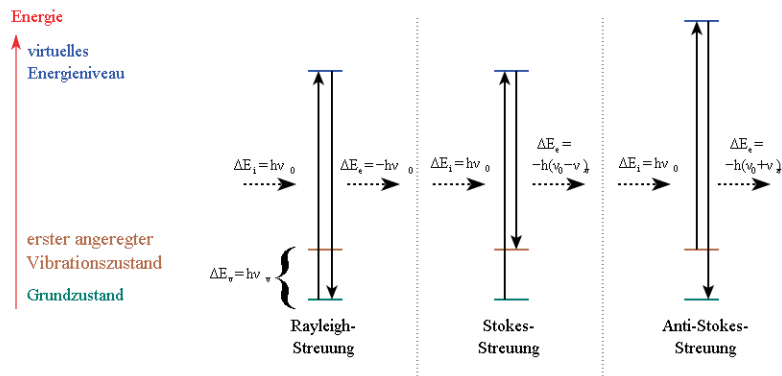


**Abb. 2.7:** Darstellung eines Raman- Experiments, das den starken Effekt der Rayleigh Streuung im Vergleich zur Raman Streuung zeigt. (König J.L., 1992).

Diese Raman- gestreuten bzw. unelastisch gestreuten Photonen haben unterschiedliche Frequenzen und produzieren ein Frequenzspektrum des gestreuten Lichtstrahls, das das Raman Spektrum des Moleküls darstellt.



**Abb. 2.8:** Energieniveaus des Raman- Experiments 1, welche die Stokes- und Anti- Stokes Linien, sowie die IR- Energieniveaus darstellen. (König J.L., 1992).



**Abb. 2.9:** Energieniveaus des Ramanexperiments 2 (Wikipedia, Stand April 2015).

Die Photonen, die Energie verlieren, erscheinen auf der Seite der Energielinien mit niedrigerer Frequenz und werden Stokes Linien genannt und die Photonen, die Energie dazugewinnen, erscheinen mit höherer Frequenz und werden Anti-Stokes Linien genannt. Der Unterschied zwischen den beiden Energieniveaus ist die IR- Frequenz, was bedeutet, dass die Raman Spektroskopie aus den gleichen Energieniveaus entstammt wie die IR Spektroskopie, jedoch durch unterschiedliche Wege erreicht wird (König J.L., 1992).

### 2.3.4 Zugprüfung an trockenen PTFE- Folien

Im Zugversuch werden geometrisch standardisierte Proben, im vorliegenden Fall betriebsintern standardisiert, mit definierten Querschnittsflächen bis zum Bruch gedehnt. Während des Versuches werden die Kraft  $F$  an der Probe sowie die Längenänderung  $\Delta l$  in der Messstrecke der Probe ständig gemessen. Aus dieser Kraft und der Querschnittsfläche der Probe zu Probenbeginn  $A_0$  wird die Nennspannung  $\sigma_n$  berechnet

$$\sigma_n = \frac{F}{A_0} \tag{2.7}$$

Und aus der Längenänderung wird die normative Dehnung  $\varepsilon$  bezogen auf die Ausgangslänge  $l_0$  berechnet

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{2.8}$$

Das Ergebnis des Zugversuchs ist das Kraft- Dehnungs- Diagramm, aus dem alle relevanten Werkstoffgrößen abgeleitet werden können (Grellmann W., Seidler S., 2015).

Beim Zugversuch wird ein Ende der Folie in eine fixe Vorrichtung an der Zugprüfmaschine befestigt und das andere Ende der Folie in die bewegliche Vorrichtung eingespannt und mit einer konstanten Ziehgeschwindigkeit gedehnt.

## 3 EXPERIMENTELLES

### 3.1 Werkstoffe

#### 3.1.1 PTFE Pastenpulver

Wie im Grundlagenteil bereits erwähnt, liegt das Molekül bei einer Temperatur unter 19 °C in der 13<sub>6</sub>- Struktur vor, was bedeutet, dass sich in einer Translationsperiode 13 CF<sub>2</sub>-Gruppen auf einer sechsmal um die Helixachse gewundenen Schraubenlinie befinden. Zwischen 19 °C und 30 °C wird von einer 15<sub>7</sub>- Helix berichtet während über 30 °C die Röntgenreflexe diffus werden (Hahn H., Kielblock W., 1977). Auf Grund dieser Phasenübergänge ist das Material unter 19 °C weniger schereempfindlich, es wurde in diesem Zustand transportiert und gelagert, während die Migration des Gleitmittels in die Poren bei über 30 °C von Statten ging.

In der vorliegenden Arbeit wurden sieben Formulierungen von PTFE Pastenpulver aus Emulsionspolymerisation untersucht. Diese wurden zur Gänze von der Firma Lenzing Plastics GmbH und Co KG zur Verfügung gestellt. Aus Geheimhaltungsgründen werden die genauen Typenbezeichnungen der verschiedenen Materialien nicht bekannt gegeben. Damit das Material zur Pastenextrusion verwendet werden kann, muss es stets mit weniger als 0,2 % mit Hexafluorpropylen (HFP) modifiziert werden, was bei allen sieben Formulierungen der Fall ist. Die verschiedenen Formulierungen unterscheiden sich teilweise im Reduktionsverhältnis, das vom Hersteller empfohlen wurde, in der Schüttdichte und im so genannten Extrusionsdruck, ein Wert, der von sämtlichen Herstellern der Spezifikation beigelegt wird und der besagt, mit wie viel Druck eine bestimmte Menge an Pulver mit einer bestimmten Menge an Gleitmittel versetzt durch eine Düse mit bestimmten Durchmesser gedrückt werden muss. Das Verfahren zur Bestimmung des Extrusionsdruckes ist nicht genormt, was bedeutet, dass man den Wert verschiedener Hersteller nicht vergleichen kann. Nichts desto trotz stellt er einen wichtigen Richtwert in der Produktion dar.

Die sieben Formulierungen sowie die Gründe für deren Auswahl werden in der Tabelle 3.2 dargestellt. Bei der Herstellung von Fluorpolymeren verwenden verschiedene Hersteller Ammoniumperfluoroktanoate (APFO). Das Derivat der Perfluoroktansäure (PFOA), das sich in der Umwelt anreichert, wird bisher für die Produktion bestimmter fluorierter Kunststoffe sowie einzelner fluorierter Elastomere als Polymerisationsmittel eingesetzt (Dyneon, 2013). Bei der Formulierung F1 verzichtet der Lieferant auf die Ammoniumperfluoroktano-

tate bei der Herstellung und verwendet stattdessen selbst entwickelte Emulgatoren. Außerdem wurde keine der für diese Arbeit verwendeten Formulierungen eingefärbt.

**Tabelle 3.1:** Auflistung der verwendeten Pastenpulverchargen.

Formulierungstyp		Grund der Auswahl
Formulierung 1	F1	APFO frei
Formulierung 2	F2	Die gesamte Charge erscheint bei Einfärbung mit roter Farbe in einem anderen Farbton als erwartet
Formulierung 3	F3	Die gesamte Charge erscheint bei Einfärbung mit roter Farbe in einem anderen Farbton als erwartet
Formulierung 4	F4	Das Pulver der gesamte Charge verhält sich während des Prozesses störungsfrei; man spricht von einem guten Lauf
Formulierung 5	F5	Das Pulver der gesamten Charge verhält sich während des Prozesses störungsanfällig; man spricht von einem schlechten Lauf
Formulierung 6	F6	Die einzige Formulierung eines anderen Herstellers
Formulierung 7	F7	Die gesamte Charge erscheint bei Einfärbung mit blauer Farbe in einem anderen Farbton als erwartet

### Reduktionsverhältnis

Das Reduktionsverhältnis (RR) beschreibt das Verhältnis des Puppenquerschnitts zum Verhältnis des Düsenquerschnittes. Bei der Pastenextrusion gibt es mehrere etablierte Düsenformen, wie etwa die Runddüse, welche bei allen Versuchen verwendet wurden, oder die Breitschlitzdüse.

### 3.1.2 Gleitmittel

Das Gleitmittel ist eine klare, paraffine Flüssigkeit mit weniger als 1 ppm Benzene und weniger als 1 ppm Schwefel. Die chemische Bezeichnung lautet: Kohlenwasserstoff, C11-C12, Isoalkane mit weniger als 2 % Aromaten. Es trägt die CAS-Nr.: [64742-48-9] für



Naphtha (petroleum) und die CAS-Nr.: [90622-57-4] für Isoalkane C9-C12. Es hat einen Siedepunkt bei 181 °C und eine Dichte von 0,761 g/ml (Technisches Datenblatt).

### 3.2 Versuchsvorbereitung

Damit am besten dargestellt werden kann, wie sich das Gleitmittelrückhaltevermögen über die Prozessschritte ergibt, wurden nach folgenden Verarbeitungsschritten Proben entnommen:

- Gleitmittel/Pulvermischung nach der Migrationszeit (Pulver),
- Presspuppe (Puppe),
- Strang und
- nasse Folie (Folie).

Alle sieben Formulierungen wurden mit einem bestimmten Gewichtsprozent an Gleitmittel versehen, worauf aus Geheimhaltungsgründen nicht näher eingegangen wird. Dies entspricht in etwa der Menge, mit der alle der sieben Formulierungen im Prozess gut fahrbar sind.

### 3.3 Probenentnahme

Da als Gleitmittel ein Paraffinöl verwendet wurde und dieses sehr flüchtig ist, wurden alle Proben möglichst gleichzeitig und sehr rasch entnommen und sogleich gemessen. Die Proben wurden jeweils nach vier Produktionsschritten entnommen, siehe Tab. 3.3.

**Tabelle 3.3:** Plan für Probenentnahme

Prozessschritt	Aufbewahrung und Transport
Pulver	dicht verschlossener PP- Behälter
Puppe	mit Wasser gefüllter PP- Behälter
Strang	mit Wasser gefüllter PP- Behälter
Folie	mit Wasser gefüllter PP- Behälter

Das Wasser dient als Barriere, es kann sich nicht mit dem Gleitmittel vermischen und wirkt daher hemmend auf den Gleitmittelaustritt. Das Pulver ist so fein, dass es unmöglich ist, es im Wasser zu lagern und anschließend wassertrocken messen zu können. Aus die-

sem Grunde wurde das Pulver in einem Polypropylen (PP)- Behälter dicht verschlossen aufbewahrt und so rasch wie möglich gemessen.

Das Pulver wird in einer Menge von 25 kg in Trommeln, also großen Behältern, angeliefert. In diesen Trommeln geht auch der Reifeprozess von Statten, was bedeutet, dass das Pulver nach der Vermischung mit dem Gleitmittel wieder in dieselbe Trommel aus PP gegeben wird. Um eine möglichst homogene Probenentnahme voraussetzen zu können, wurde das Pulver in den Behältern nach der Reifezeit noch einmal durchmischt und anschließend erst eine entsprechende Menge für alle Messungen entnommen.

Die Puppe wird, wie bereits erwähnt, an Hand eines bestimmten Pressprofils geformt, sodass auch die ersten Fibrillen entstehen. Zur aussagekräftigen Versuchsdurchführung wurden aus verschiedenen Bereichen der Puppe circa 2 cm hohe zylinderförmige Proben entnommen und diese in Wasser zum Transport aufbewahrt. Für die TGA- und DSC- Proben wurden aus den zylinderförmigen Stücken ausreichend kleine Mengen mit einem Labormesser herausgeschnitten. Für die Raman Proben wurde ein 2 mm dünnes Blatt herausgeschnitten.

Der extrudierte Strang wurde direkt nach der Düse abgetrennt und jeweils ein 10 cm langes zylinderförmiges Stück davon abgetrennt und wiederum in einem Wasserbehälter zum Transport aufbewahrt. Für die Strangproben galt der gleiche Vorgang zur Probenvorbereitung wie für die Puppenproben.

Die frisch kalandrierte, noch nasse Folie wurde ebenfalls schnellstmöglich abgetrennt und in Wasser aufbewahrt, wobei hier die meiste Vorsicht empfohlen war. Die Folie besitzt die größte Oberfläche, hat also den größten Luftkontakt und das Gleitmittel kann daher am ehesten entfliehen. Daher wurde darauf geachtet, dass sich bei der Aufbewahrung in Wasser keine Luftblasen an der Folienoberfläche bildeten. Für die TGA- und DSC- Proben wurde die größte mögliche in die Tiegel passende Menge an Folie verwendet. Für die Raman Proben wurde ein 2 mal 2 cm großes Folienstück mit einem Labormesser abgetrennt.

Nachdem die Folie durch den Trockner, der auf die Siedetemperatur des Gleitmittels eingestellt ist, gelaufen ist und aufgewickelt wurde, wurden aus dieser Folie gleich lange Streifen geschnitten, um sie auf Zugfestigkeit zu prüfen. Diese Streifen hatten eine Breite von 15 mm und eine Länge von 195 mm. Für die Längsfestigkeit wurden die Folienstreifen in Laufrichtung geschnitten, für die Querfestigkeit somit gegen die Laufrichtung.

### 3.4 Prüfmethoden

#### 3.4.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Für die thermoanalytischen Untersuchungen wurden einerseits die thermogravimetrische Analyse (TGA) und andererseits die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) herangezogen. Für erstere Untersuchungen wurde ein Thermogravimeter des Typs TGA 500 der Firma LECO- Instrumente GmbH (Mönchengladbach, D) verwendet. Da dieses Messgerät über keine elektronische Schnittstelle verfügte, wurden die Wiegeergebnisse per Hand aufgenommen und in den Computer übertragen. Der Prüfling wurde mit einem Labormesser aus dem vorbereiteten zylinderförmigen Stück vorsichtig herausgeschnitten, wobei jeweils an allen Flächen ein in etwa 2 mm großes Stück vorerst entfernt wurde, auf die Gefahr hin, dass an den Flächen bereits etwas Gleitmittel entfliehen hätte können. Um ein möglichst aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten, sollte der Probekörper so schwer wie möglich sein. Auf Grund des Volumens der verschiedenen Probenarten entschied man sich schließlich für ca. 3 g. Der Prüfling wurde an Hand einer Analysewaage des Typs BA61 (Fa. Sartorius, Göttingen, D) eingewogen und in die vorgesehenen Keramiktiegel gelegt. Die Prüflinge wurden so rasch wie möglich vorbereitet und anschließend wurde die Prüfung sofort gestartet, damit das Gleitmittel sich nicht verflüchtigen konnte.

Alle Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, vor allem aus Sicherheitsgründen, da das Gleitmittel sehr leicht bei den Temperaturen, die vor allem gegen Ende der Messungen erreicht wurden, entflammbar ist. Der Temperaturbereich für die Messungen wurde zwischen 20 °C und 220 °C festgesetzt. 220 °C aus dem Grund, damit man sichergehen konnte, dass das gesamte Gleitmittel vollständig verschwunden war. Im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 110 °C wurde mit einer Aufheizrate von 3 K/min geprüft, zwischen 110 °C und 220 °C mit einer Aufheizrate von 1 K/min. Die vorerst schnellere Temperaturerhöhung wurde rein aus Zeitgründen so festgelegt, da in diesem Temperaturbereich keine relevanten Effekte zu erwarten waren. Es wurde jeweils eine Messung durchgeführt.

#### 3.4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Dynamische Differenzkalorimetrie wurde auf einem Messgerät des Types Netsch DSC 204 durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der Software Proteus Software for Thermal Analysis 4.8.4. Die Prüflinge wurden mit Hilfe eines Labormessers in

die richtige Größe gebracht, in Aluminiumtiegel (25  $\mu$ l) gelegt und gemeinsam mit den Tiegel auf einer Laborwaage des Typs BA61 (Fa. Sartorius, Göttingen, D) im Bezug auf deren Nettogewicht gewogen. Anschließend wurde der Tiegel in einer Tiegelpresse mit dem mittels drei Nadelstrichen perforierten Deckel verschlossen. Die Nadelstiche waren aus dem Grund notwendig, damit das abdampfende Gleitmittel sich verflüchtigen konnte. Es wurde davon ausgegangen, dass bei dieser Art von Verwendung der DSC eine möglichst große Menge an Prüfkörper von Vorteil sei. Auf Grund der verschiedenen Gegebenheiten der Prüflinge, hat man sich schließlich dafür entschieden, jeweils die dem Volumen angepasste Menge zu verwenden. Wie viel Menge für welchen Prüfling verwendet wurde, kann der Tabelle 3.2 entnommen werden.

**Tabelle 3.3:** Gewicht der einzelnen Prüfkörper für die DSC- Messungen.

Bezeichnung	Pulver	Puppe	Strang	Folie
Gewicht	ca. 45 mg	ca. 40 mg	ca. 50 mg	ca. 27 mg

Die Dynamische Differenzkalorimetrie wurde nicht wie in konventionellen Anwendungen für Schmelzbereich- oder Kristallinitätsbestimmungen des Kunststoffes verwendet, sondern um die Verdampfungsenthalpie des Gleitmittels um den Siedebereich zu erhalten, die schließlich Auskunft über den Gleitmittelgehalt selbst gibt. Deshalb wurde folgendes Aufheiz- und Abkühlverhalten festgesetzt:

**Tabelle 3.4:** Temperaturprofil der DSC- Messungen.

	Temperatur <sub>Beginn</sub>	Temperatur <sub>Ende</sub>	Temperaturrate
	[°C]	[°C]	K/min
<b>1. Lauf</b>	- 15	220	3
<b>Abkühlkurve</b>	220	- 15	10
<b>2.Lauf</b>	- 15	220	10

Die Anfangstemperaturen bei den DSC- Messungen wurden deshalb so tief festgelegt, damit man die beiden Phasenübergänge bei 19 °C und bei 30 °C auch darstellen konnte. Das Gleitmittel verflüchtigt sich beim 1. Lauf bereits, und um dies zu beweisen, wurde sowohl eine Abkühlkurve erstellt, als auch ein 2.Lauf durchgeführt. Weil es darum ging,

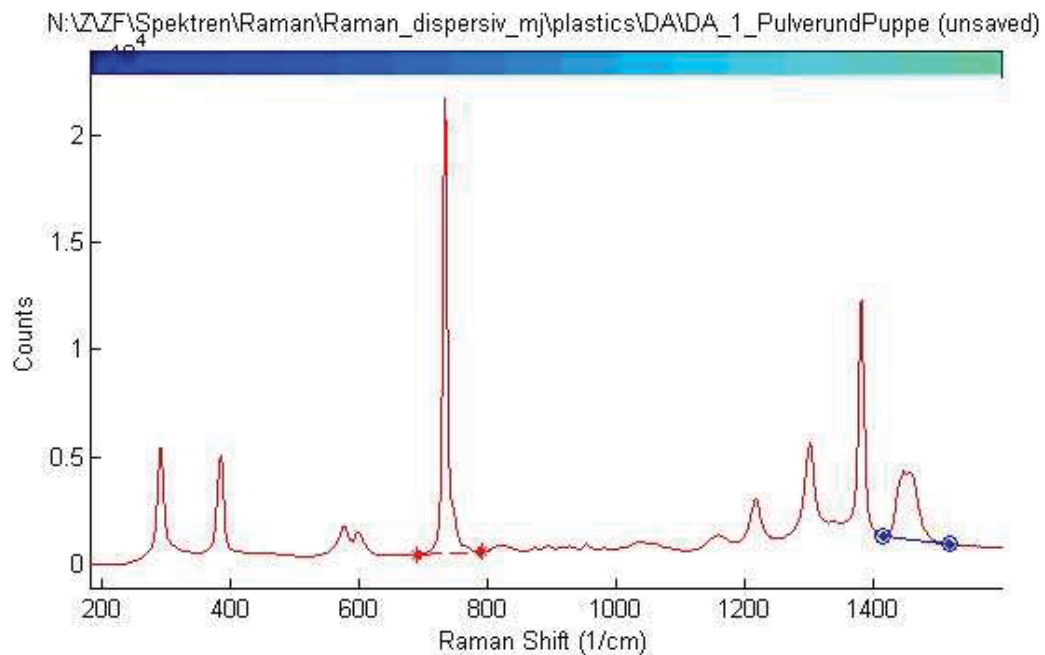
eine möglichst einfache und schnelle Methode der Bestimmung des Gleitmittelgehaltes zu finden, wurde auf ein Aufheizen bis zum Schmelzbereich, der bei ca. 327 °C zu den Hochtemperaturbereichen der Kunststoffe gehört, verzichtet. Die höhere Abkühl- bzw. Aufheizrate von 10 K/min für die Abkühlkurve und den zweiten Lauf kann ebenfalls damit begründet werden, dass diese beiden Kurven ohnehin nur für den Zweck durchgeführt wurden, damit man beweisen konnte, dass das Gleitmittel beim ersten Lauf sich bereits verflüchtigt hatte und der Versuch somit schneller von Statten gehen konnte. Es wurde jeweils eine Messung durchgeführt.

### **3.4.3 Raman- Spektrometrie**

Die optischen Untersuchungen wurden mit einem HoloLab Series 5000 Modular Raman Spektrometer (HL5R) von Kaiser Optical Systems AG (USA) durchgeführt. Die Software, mit der die Messungen durchgeführt wurden, heißt Holograms 4.0 und als Auswertesoftware wurde Holomap 2.3.5 verwendet. Es handelte sich dabei um einen 785 nm Diodenlaser, der eine Leistung von 400 mW erreichen konnte.

Die Untersuchung erfolgte stets an der Oberfläche, das heißt, dass je nach Prüfkörper ein in etwa 2 mm hohes prismenartiges Stück aus dem Prüfling mit einem Labormesser herausgeschnitten wurde und auf dem vorgesehenen Metallteller befestigt wurde. Bei der Folie, die keine 2 mm dünn war, musste besonders Acht gegeben werden, dass der Schwingungskegel die Folie nicht durchdrang und somit das Metall auch gemessen wurde. Dies zeigte sich durch ein Rauschen und somit durch ein unbrauchbares Spektrum.

Die Messungen wurden rasch durchgeführt, wobei jede Probe so oft gemessen wurde, bis ein ordentliches und repräsentatives Spektrum erhalten wurde. In Abb. 3.1 ist schematisch ein Raman Spektrum des PTFE Pulvers der Formulierung 1 dargestellt, gemischt mit dem Gleitmittel.



**Abb. 3.1:** Auswertung des Raman Spektrum des Pulvers der Formulierung 1.

Die Temperatur in dem Raum, in dem das Ramangerät stand, betrug 20 °C, jedoch geht aus Lehnert R.J. „Crystallinity of poly(tetrafluoroethylene) using Raman spectroscopy“ hervor, dass die Prüftemperatur und somit auch die verschiedenen Strukturen von PTFE unter 19 °C, zwischen 19 °C und 30 °C und über 30 °C das Raman Spektrum, also weder die Banden noch die Intensitäten, nennenswert beeinflussen (Lehnert R.J. et al., 1995).

Sechs Banden aus dem dargestellten Spektrum in Abb. 3.1 sind sehr starke PTFE Banden, nämlich bei 386, 576, 732, 1216, 1301, 1381  $\text{cm}^{-1}$  (Lehnert R.J. et al, 1995; Mihaly J. et al., 2006). Laut Mihaly J. „FTIR and FT-Raman Spectroscopic Study on Polymer Based High Pressure Digestion Vessels“ ist die sehr deutliche Bande bei 732  $\text{cm}^{-1}$  eine symmetrische Streckschwingung der  $\text{CF}_2$  Bande. Aufgrund der Größe und Stabilität dieser Streckschwingungsbande entschloss man sich für vorliegende Arbeit, diese Bande als Referenz für PTFE zu verwenden. Es wurde also die Fläche unter dieser Bande durch Integration ermittelt, wie in Abb. 3.1 ersichtlich. Weiters entdeckte man eine sehr charakteristische Bande für das Gleitmittel zwischen 1400  $\text{cm}^{-1}$  und 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Laut Mihaly J., 2006, handelt es sich hierbei um eine  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  Deformationsschwingung bei 1458  $\text{cm}^{-1}$ . Es wurde ebenfalls die Fläche unter dieser Bandenintensität mittels Integration berechnet. Anschließend

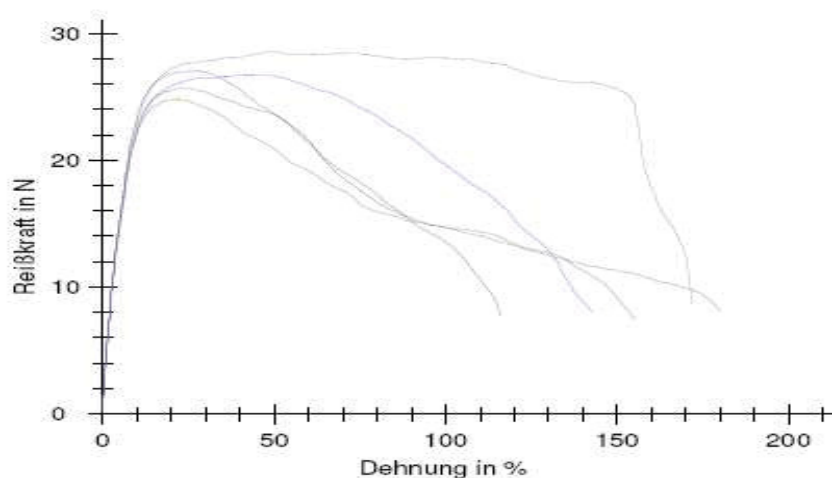
wurde stets die Bandenintensität der  $\text{CF}_2$  Bande bei  $732\text{ cm}^{-1}$  mit der Bandenintensität der  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  Bande bei  $1458\text{ cm}^{-1}$  ins Verhältnis gesetzt, also:

$$\frac{A_{\text{CH}_2}}{A_{\text{CF}_2}} \quad (3.1)$$

Demnach bedeutet dies, dass, je höher der Wert des Verhältnisses der Ramanintensitäten ist, desto höher ist der Anteil an Gleitmittel, das Verhältnis ist also direkt proportional zur Gleitmittelmenge. Es wurde stets der Mittelwert von mindestens 3 Messungen herangezogen.

#### 3.4.4 Festigkeitsmessungen

Die Festigkeitsmessungen an den trockenen Folien wurden an einer Universalprüfmaschine Zwick B2.5/TH1S durchgeführt. Die Bezeichnung der ausgeführten Software lautet: textXpert V10.1. Aus den Folien wurden jeweils fünf in Längsrichtung und fünf in Querichtung angeordnete Streifen herausgeschnitten. Die Folie war stets ca.  $100\text{ }\mu\text{m}$  dick. Diese Streifen waren  $15\text{ mm}$  breit und  $195\text{ mm}$  lang. Die Messungen für die Längsfestigkeit wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von  $100\text{ mm/min}$  durchgeführt, die Messungen für die Querfestigkeiten konnten mit einer Prüfgeschwindigkeit von  $50\text{ mm/min}$  durchgeführt werden. Die Prüftemperatur betrug  $23^\circ\text{C}$ . In Abb. 3.2 ist ein Kraft- Dehnungsdiagramm aus den Messungen zur Längsfestigkeit repräsentativ dargestellt.



**Abb. 3.2:** Kraft- Dehnungsdiagramm der fünf Einzelmessungen für die Längsfestigkeiten bei Folie 1.

## 4 ERGEBNISSE

Im Folgenden werden die Ergebnisse der thermischen und spektrometrischen Untersuchungen der sieben Formulierungen über den Prozessverlauf sowie die Festigkeitsmessungen der Garne dargestellt und diskutiert. Bei der Beschreibung der Ergebnisse wird zuerst auf die Resultate der Versuche eingegangen und erst im Weiteren auf die praktische Bedeutung der Ergebnisse.

### 4.1 Thermische Methoden

#### 4.1.1 Thermogravimetrische Analyse

Im Folgenden werden die thermogravimetrischen Untersuchungen der sieben Formulierungen dargestellt. Von Abb. 4.1 bis Abb. 4.10 sind die Ergebnisse der sieben Formulierungen über die vier Prozessschritte dargestellt. Zunächst wird der Massenverlust über die Zeit dargestellt, anschließend der Massenverlust über die Temperatur. In Tab. 4.1 werden die Einwaagen aller Messungen dargestellt.

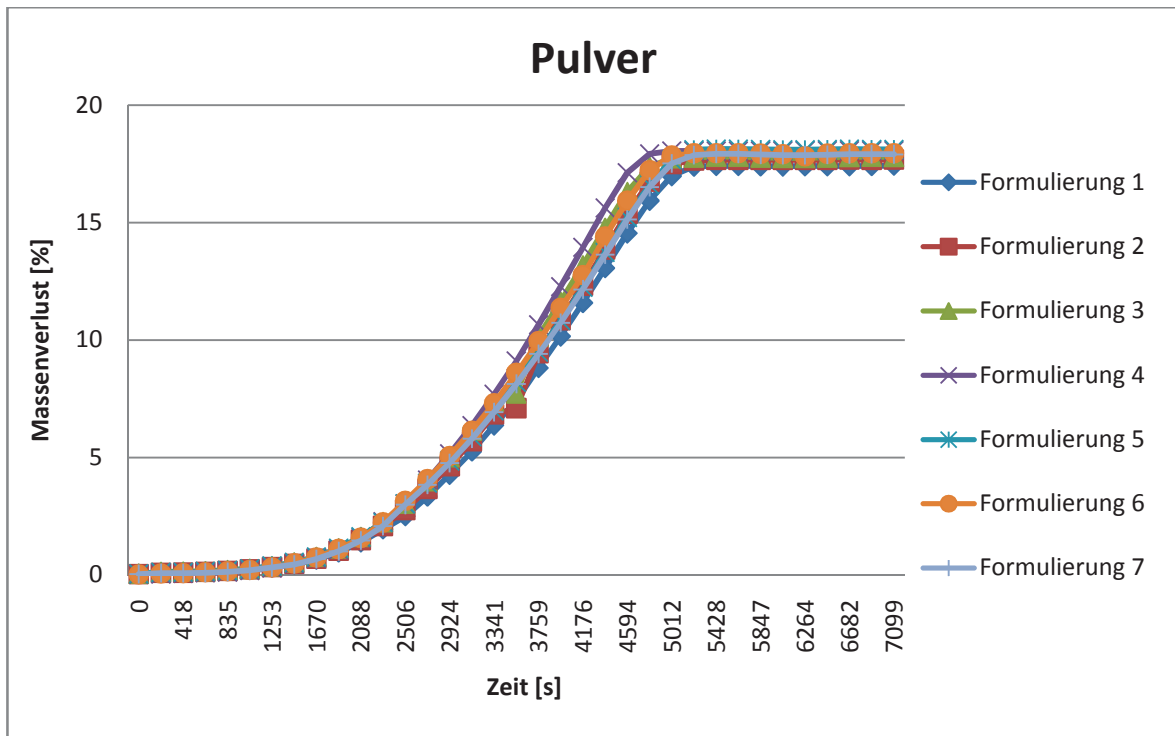
**Tabelle 4.1:** Übersicht der Einwaagen aller TGA- Messungen.

Formulierungen	1	2	3	4	5	6	7
	Gewicht [g]						
Pulver	3,137	2,953	2,736	2,407	3,315	3,04	3,258
Puppe	6,189	9,788	9,265	9,133	12,863	8,73	11,369
Strang	3,009	2,9	3,235	2,841	2,975	2,539	2,997
Folie	2,626	3,189	2,979	3,053	2,806	2,135	2,286

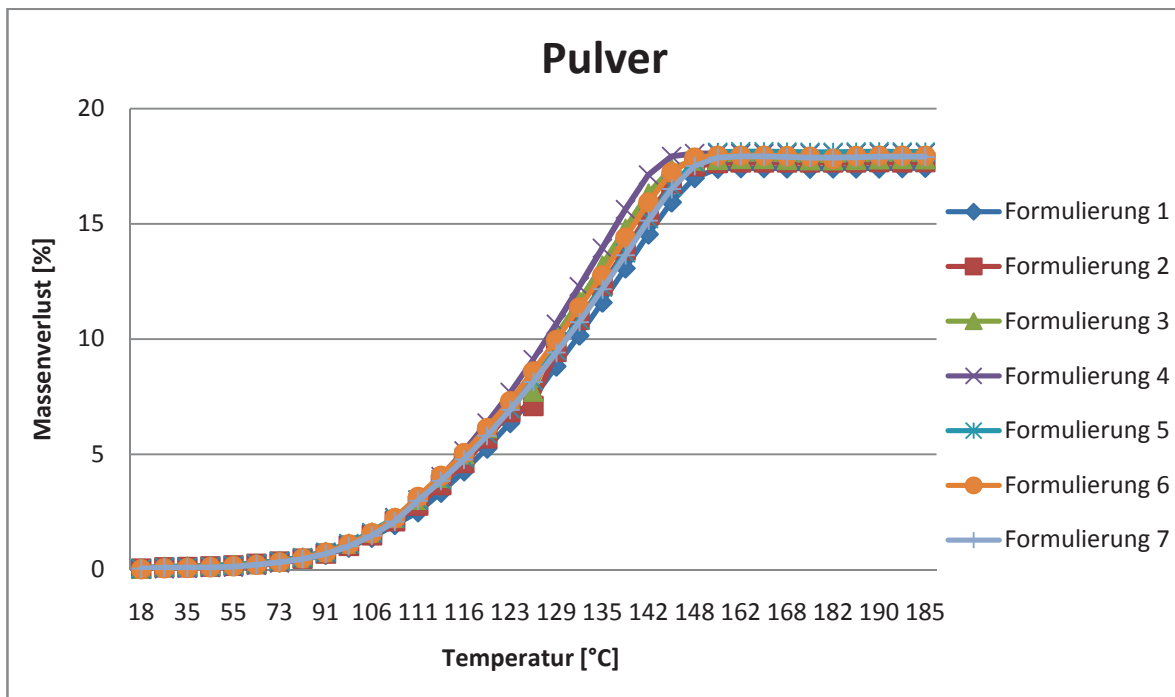
Bei allen Abbildungen erkennt man einen steilen Anstieg des Massenverlustes, was bedeutet, dass das Gleitmittel kontinuierlich aus dem Prüfling verschwindet, bis sich am Ende des Siedebereiches ein Plateau einstellt und das gesamte Gleitmittel sich somit verflüchtigt hat. In allen Messungen stellt sich das Plateau nach spätestens 7000 Sekunden ein, wo der Datenbereich des Diagramms der besseren Sichtbarkeit halber beendet wurde. Aus Abb. 4.1 und 4.2 lässt sich erkennen, dass alle sieben Formulierungen in etwa den gleichen Massenverlust aufweisen, den gleichen Anstieg an Massenverlust anzeigen, was



bedeutet, dass das Gleitmittel in allen sieben Formulierungen ungefähr gleich schnell aus dem Material verschwindet.

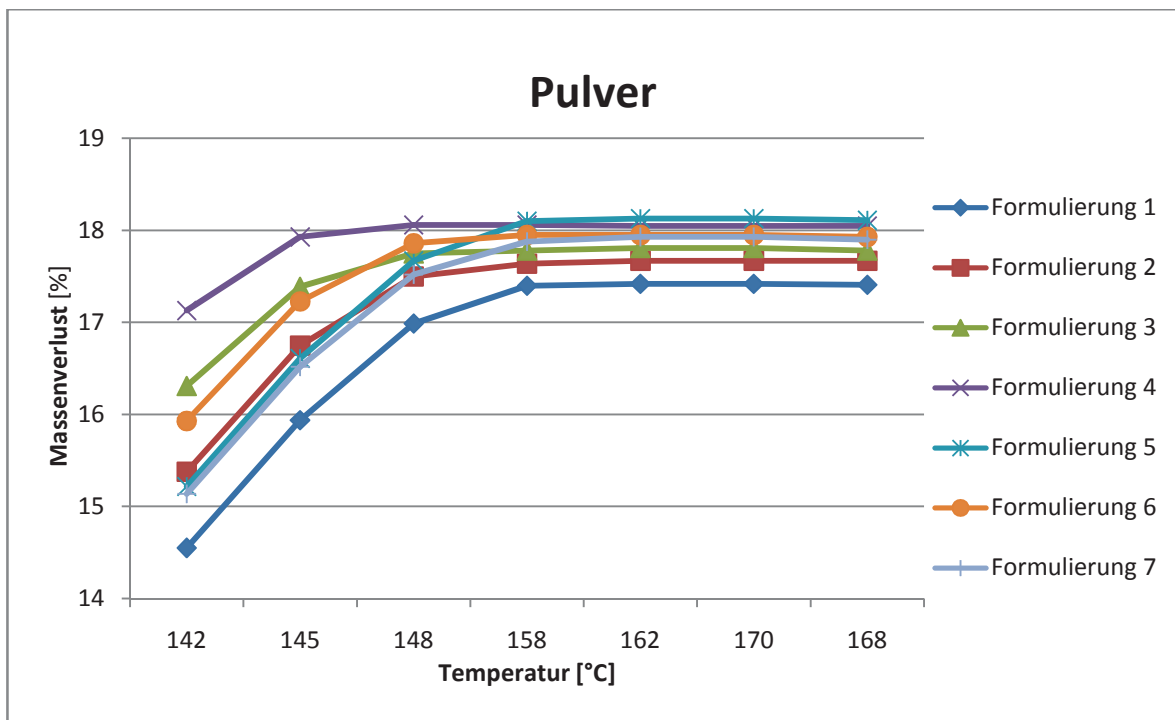


**Abb 4.1:** Massenabnahme über die Zeit aller sieben Formulierungen bei dem Prozessschritt Pulver.



**Abb. 4.2:** Massenabnahme über die Temperatur aller sieben Formulierungen bei dem Prozessschritt Pulver.

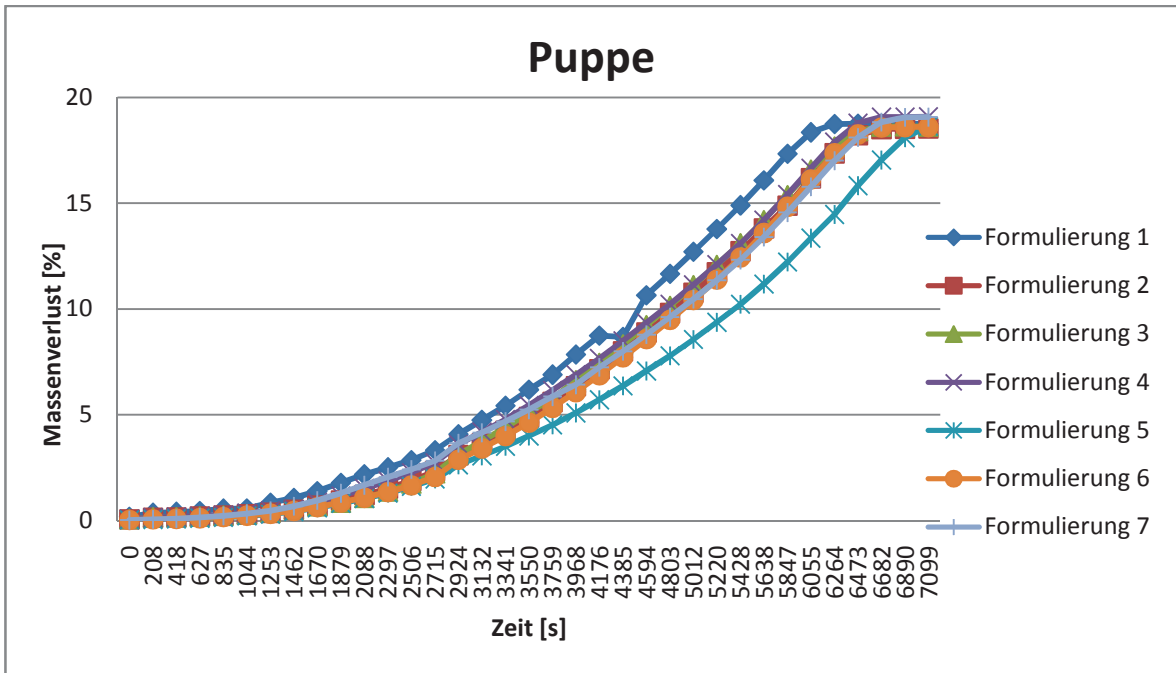
Um eine genauere Ausarbeitung der Ergebnisse zu erzielen, wurde in Abb. 4.3 ein detaillierter Ausschnitt der Ergebnisse aus Abb. 4.2 dargestellt.



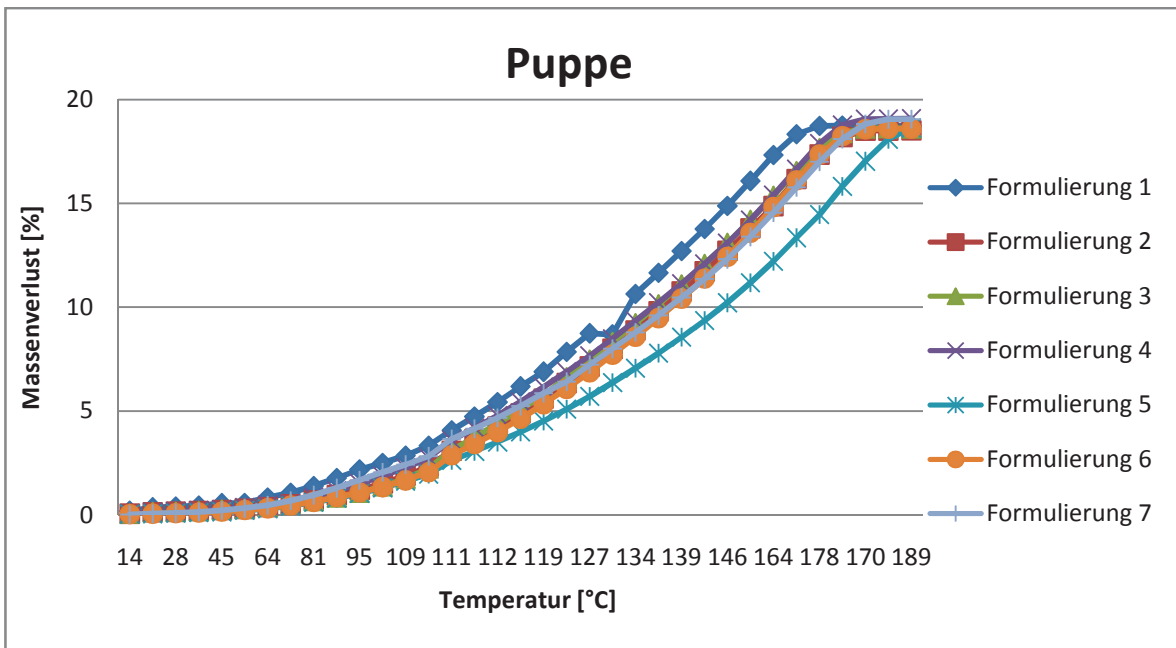
**Abb. 4.3:** Massenverlust über die Temperatur aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Pulver, detailliert.

Dabei wird ersichtlich, dass sich im Pulver der Formulierung 1 am wenigsten Gleitmittel befunden haben muss, im Pulver der Formulierung 5 am meisten. Grundsätzlich liegen die Massenverluste am Ende der Messung mit einem Unterschied zwischen den Formulierungen von 17,4 % und 18,1 % relativ nahe beieinander (Tab. 4.2). In Abb. 4.4 und 4.5 erkennt man bereits deutliche Unterschiede.

In Abb. 4.6 ist der Unterschied in der Detaildarstellung nochmals verdeutlicht. Das Gleitmittel der Formulierung 1 verlässt das Material um einiges schneller als das Gleitmittel der Formulierung 5. Zwischen Abb. 4.4 und Abb. 4.5 ist kein wesentlicher Informationsgewinn gegeben. Die Massenverluste der gesamten Messung werden in dieser Arbeit nicht länger über die Temperaturen dargestellt. Es handelt sich bei diesem Analysegerät um ein älteres Modell, das die Temperaturen anzeigt, während es diese zu den Solltemperaturen regelt, weshalb es auch zur unkonventionellen Abszisse in Abb. 4.3, 4.6, 4.8 und 4.10 kommt. Deshalb entstehen dabei keine brauchbaren Diagramme bzw. sind die Darstellungen der Massenverluste über die Zeit deutlicher.

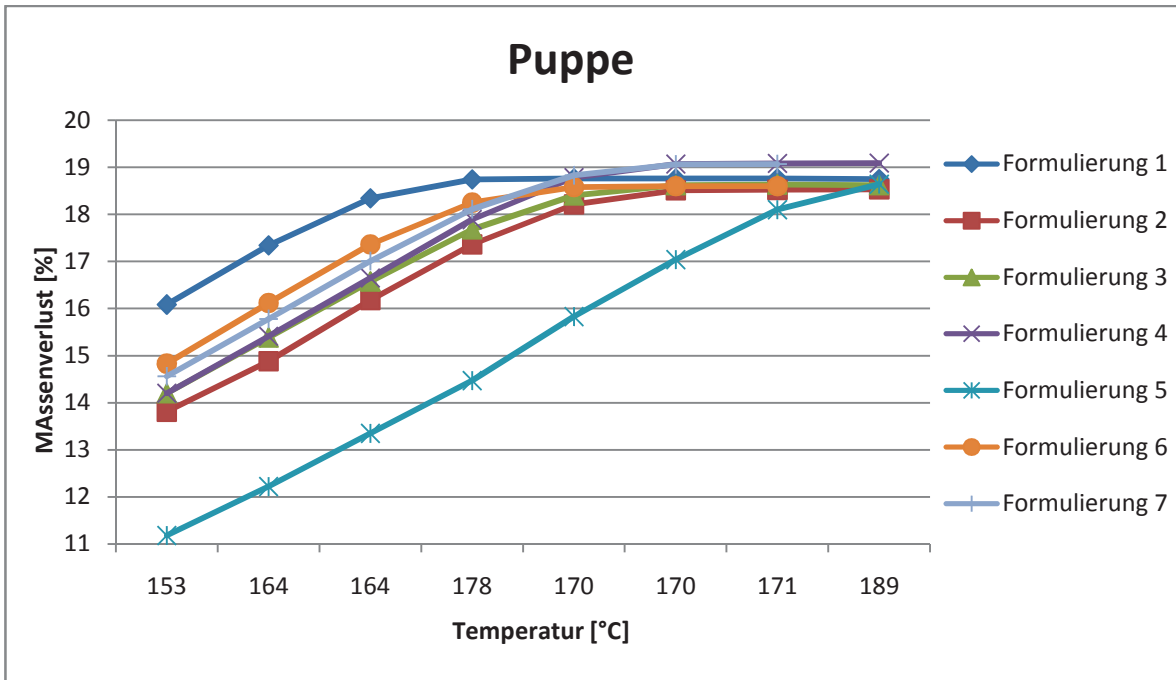


**Abb. 4.4:** Massenverlust über die Zeit aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Puppe.

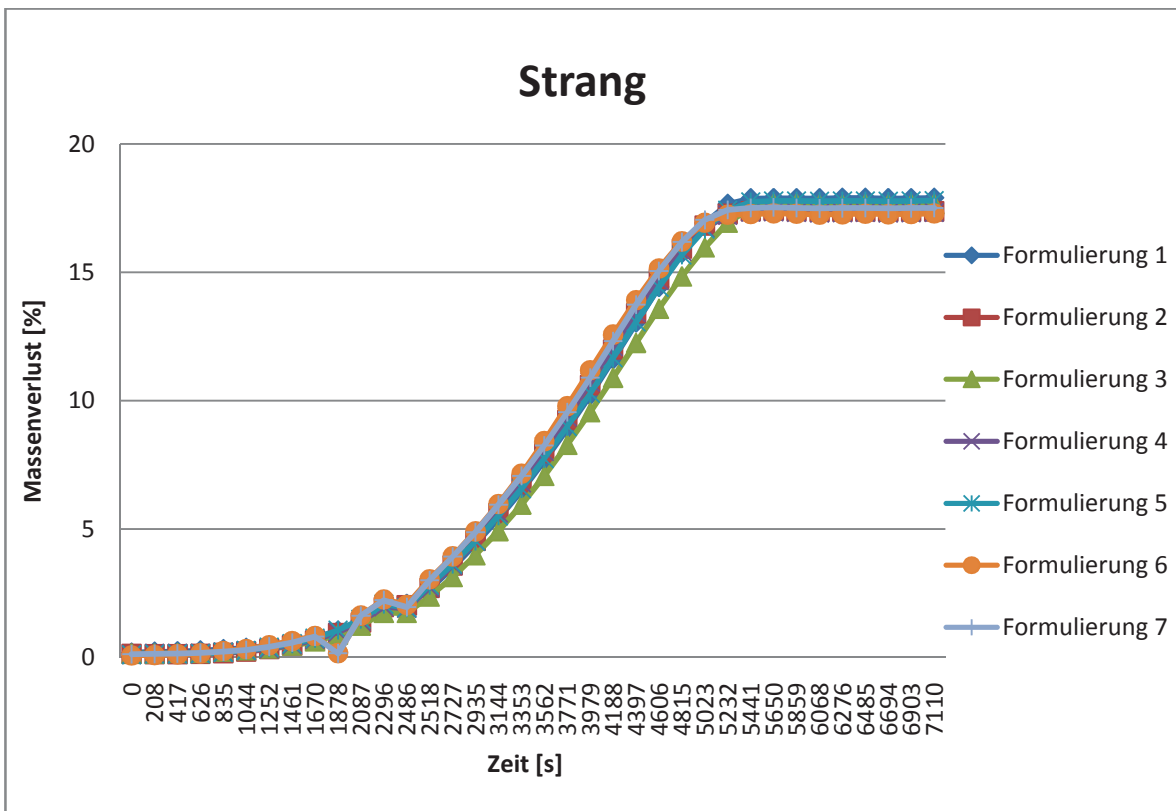


**Abb. 4.5:** Massenverlust über die Temperatur aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Puppe.

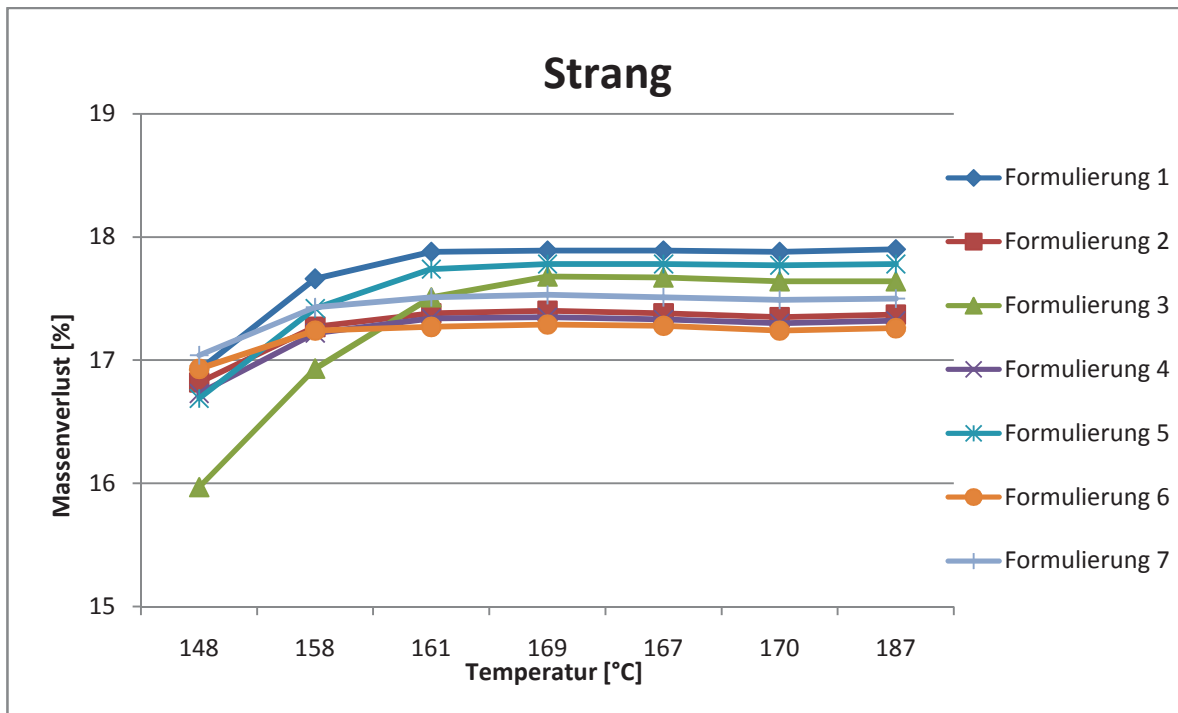
Die Massenverluste am Ende der Messung der Formulierungen unterscheiden sich zwischen 17,3 % und 17,9 % und liegen daher sehr nahe beieinander (Tabelle 4.2).



**Abb. 4.6:** Massenverlust über die Temperatur aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Puppe, detailliert.

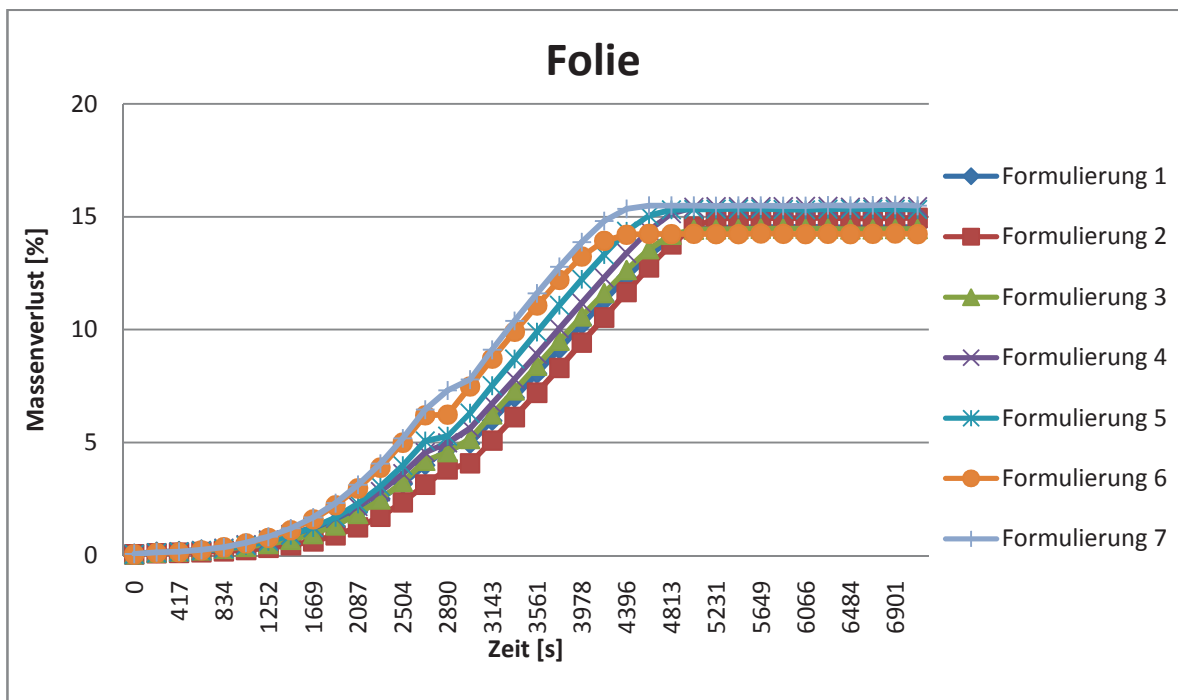


**Abb. 4.7:** Massenverlust über die Zeit aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Strang.



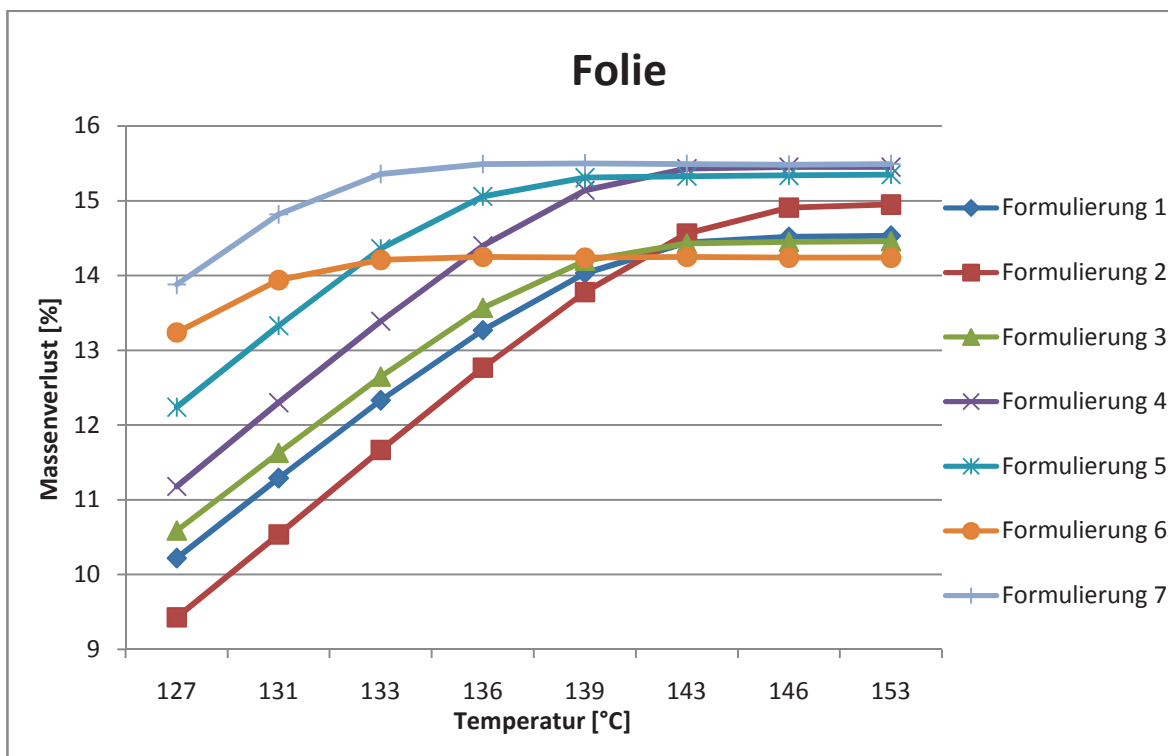
**Abb. 4.8:** Massenverlust über die Temperatur aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Strang, detailliert.

Die Massenverluste am Ende der Messung der Formulierungen unterscheiden sich zwischen 18,5 % und 19,1 % und liegen wieder nahe beieinander (Tabelle 4.2).



**Abb. 4.9:** Massenverlust über die Zeit aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Folie.

In Abb. 4.9 und 4.10 ist erkennbar, dass die Formulierung 6 am wenigsten Gleitmittel in der Folie enthält, wogegen die in der Folie der Formulierung 7 am meisten Gleitmittel enthalten ist. Die Massenverluste am Ende der Messung der Formulierungen unterscheiden sich zwischen 14,3 % und 15,5 % und zeigen damit, dass in den Folien bereits deutlich weniger Gleitmittel vorhanden ist als in den Prozessschritten davor.



**Abb. 4.10:** Massenverlust über die Temperatur aller sieben Formulierungen beim Prozessschritt Folie, detailliert.

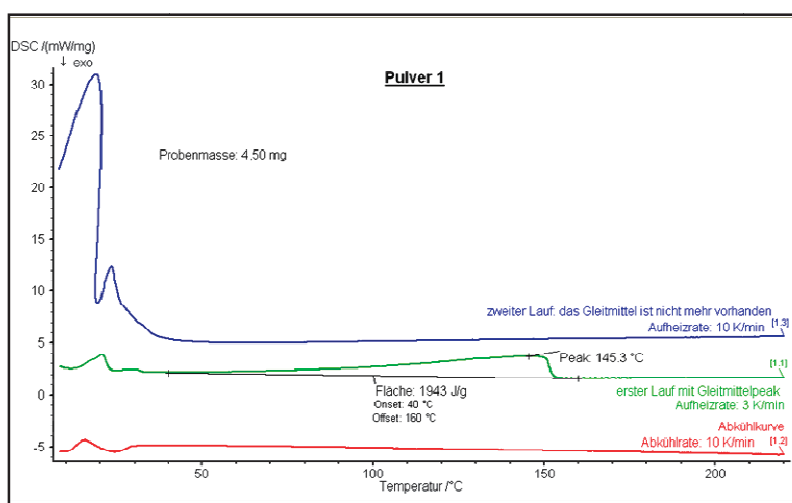
In Tab. 4.2 werden nun die absoluten Massenverluste angegeben. Es fällt sofort auf, dass alle Ergebnisse des Prozessschrittes Puppe deutlich mehr Gleitmittelgehalt zeigen, als eigentlich vorhanden sein sollte. Dies könnte eventuell an einer schlechten Durchmischung, an der Probenentnahme oder an der Signifikanz der Entnahmeposition liegen. Von der Überlegung, dass das PTFE während der Lagerung Wasser in den Poren aufnehmen hätte können und dieses Wasser nun mitgemessen wurde, wurde Abstand genommen, da ansonsten bereit viel eher ein Massenverlust eintreten hätte müssen bzw. ein zweistufiger Massenverlust auftreten hätte müssen.

**Tabelle 4.2:** Massenverluste am Ende der TGA-Messungen aller Formulierungen.

Formulierungen	1	2	3	4	5	6	7
	Massenverlust [%]						
Pulver	17,41	17,67	17,8	18,07	18,12	17,95	17,91
Puppe	18,75	18,51	18,62	19,08	18,73	18,6	19,06
Strang	17,92	17,38	17,68	17,33	17,77	17,26	17,49
Folie	14,55	14,95	14,47	15,47	15,35	14,25	15,5

#### 4.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

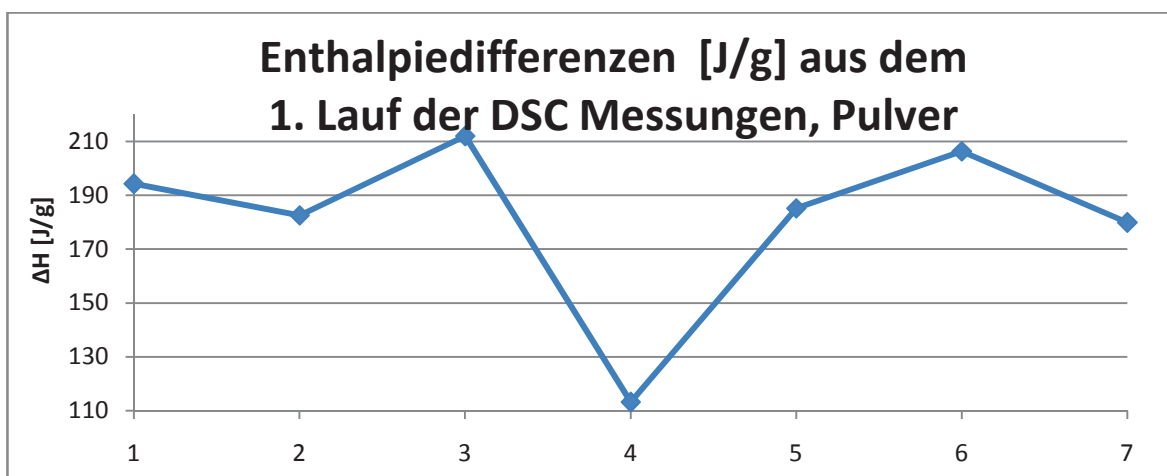
Bei den DSC- Messungen wurde die freiwerdende Energie während der Verflüchtigung des Gleitmittels dokumentiert und genutzt. Die Differenz der Verdampfungsenthalpie der einzelnen Formulierungen kann somit verglichen werden, während die Enthalpiedifferenzen der Prozessschritte nicht miteinander verglichen werden können. Zum Einen liegt dies daran, dass für die Prozessschritte nicht die gleiche Einwaage verwendet werden konnte und zum anderen setzen die Energieanstiege derartig unterschiedlich ein, dass man sich bei der Auswertung für fixe Start- und Endpunkte nur innerhalb der Formulierungen entscheiden konnte. In Abb. 4.11 wird für Formulierung 1, Pulver die Auswertung dieser thermischen Untersuchung dargestellt. Der Kurvenverlauf von Beginn bis etwa 30°C deutet auf die Strukturumwandlung um 19°C und 30°C hin. Auf die Darstellung aller 28 DSC-Kurven wurde verzichtet, da die Kurven in Gestalt und Aussage grundsätzlich sehr ähnlich sind. Die Auswertung ist in den Tab. 4.3, 4.4, 4.5 und 4.6 ersichtlich.

**Abb. 4.11:** Repräsentative DSC Kurve des PTFE Pulvers der Formulierung 1.

In Tab. 4.3 ist ersichtlich, dass bei der Auswertung aller Formulierungen als Onset- Temperatur, das ist die Start- Temperatur, die für die Gleitmittelkurve gewählt wurde also die Temperatur, bei der das Gleitmittel zu verdampfen beginnt, stets 40 °C verwendet wurde. Die Offset- Temperatur, also die End- Temperatur jeder Gleitmittelkurve bzw. die Temperatur, bei der das gesamte Gleitmittel das Pulver verlassen hat, musste individuell platziert werden, damit die Fläche darunter und somit die Enthalpiedifferenz aus der Gleitmittelverdampfung bestimmt werden konnte. In Abb. 4.12 wird das Ergebnis der Enthalpiedifferenzen noch grafisch dargestellt. Im Pulver der Formulierung 4 war somit am wenigsten Gleitmittel vorhanden, da dort der Wert deutlich geringer ausgefallen ist als bei allen anderen Formulierungen. Das Pulver der Formulierung 3 hat mit einer Enthalpiedifferenz von 212 J/g somit am meisten Gleitmittel beinhaltet. Der Siedepunkt in Tab. 4.3 soll den Peak, also den höchsten Punkt in der Gleitmittelkurve, anzeigen, was bedeutet, dass zu dieser Temperatur am meisten Gleitmittel verdampft wurde.

**Tabelle 4.3:** Einwaagen, Enthalpiedifferenzen und Gleitmittelpeaks (Siedepunkt) aller Formulierungen beim Prozessschritt Pulver.

Pulver		1	2	3	4	5	6	7
Einwaage	mg	45	45,1	45	45,8	45,3	45	45
$\Delta H$	J/g	194,3	182,6	212	113,1	185,2	206,4	179,9
Onset	°C	40	40	40	40	40	40	40
Offset	°C	160	165	165	145	155	145	160
Siedepunkt	°C	145,3	154,8	158	130,6	137,1	137,1	150,4

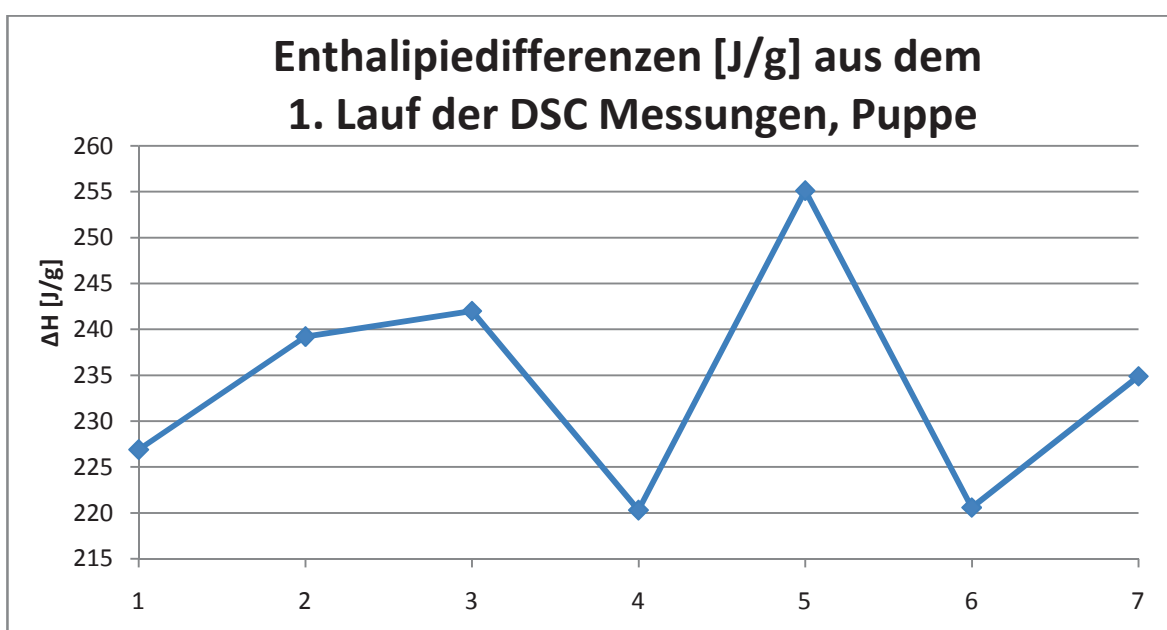


**Abb. 4.12:** Darstellung der Verdampfungsenthalpien für das Gleitmittel, aus dem ersten Lauf der DSC Messungen beim Prozessschritt Pulver.



**Tabelle 4.4:** Einwaagen, Enthalpiedifferenzen und Gleitmittelpeaks (Siedepunkt) aller Formulierungen beim Prozessschritt Puppe.

Puppe		1	2	3	4	5	6	7
Einwaage	mg	40	40,5	39,7	40,5	39,7	40	39,9
$\Delta H$	J/g	226,9	239,2	242	220,3	255,1	220,6	234,9
Onset	°C	40	40	40	40	40	40	40
Offset	°C	160	163	160	155	160	158	160
Siedepunkt	°C	152,6	152,8	153,7	147,3	152,5	149,4	149,9

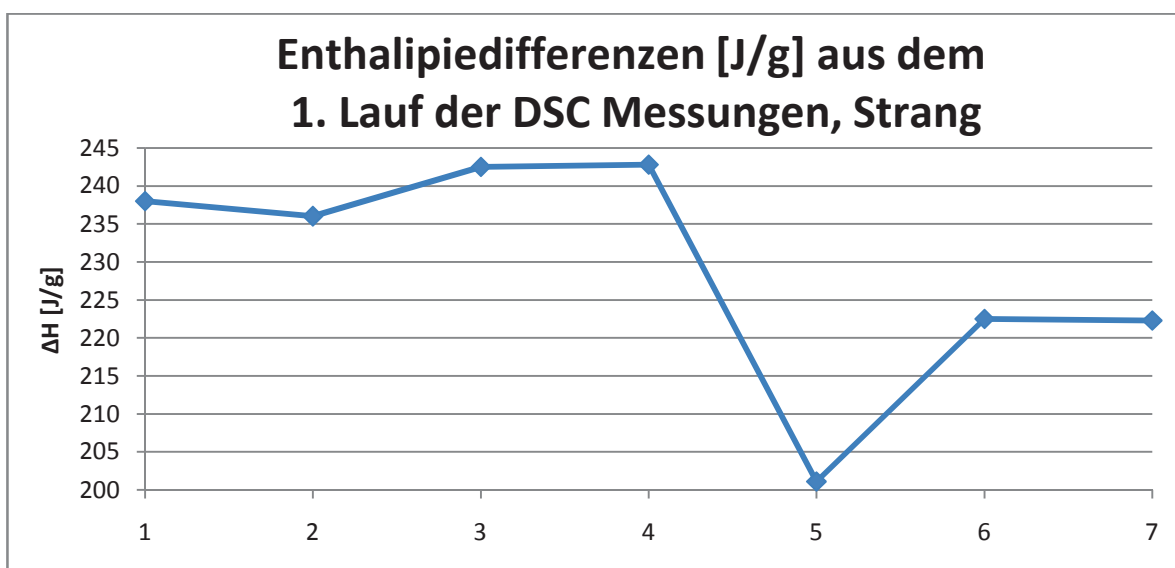


**Abb. 4.13:** Darstellung der Verdampfungsenthalpien für das Gleitmittel, aus dem ersten Lauf der DSC Messungen beim Prozessschritt Puppe.

Die Ergebnisse aus dem Prozessschritt Puppe sind in Tab. 4.4 aufgelistet und in Abb. 4.13 dargestellt. Die Onset-Temperatur wurde wieder stets mit 40 °C festgelegt, die Offset-Temperatur variiert hier zwischen 155 °C und 163 °C. In der Formulierung 4 ist mit 220,3 J/g und in Formulierung 6 mit 220,6 J/g die Enthalpiedifferenz am geringsten, also am wenigsten Gleitmittel enthalten. In Formulierung 5 ist mit einer Enthalpiedifferenz von 255,1 J/g am meisten Gleitmittel enthalten.

**Tabelle 4.5:** Einwaagen, Enthalpiedifferenzen und Gleitmittelpeaks (Siedepunkt) aller Formulierungen beim Prozessschritt Strang.

Strang		1	2	3	4	5	6	7
Einwaage	mg	50	49,3	50,2	50,6	50,8	50,1	51
$\Delta H$	J/g	238	236	242,5	242,8	201,1	222,5	222,3
Onset	°C	45	45	40	40	45	40	40
Offset	°C	163	160	170	165	165	165	160
Siedepunkt	°C	151	150	160	150	158	156	149

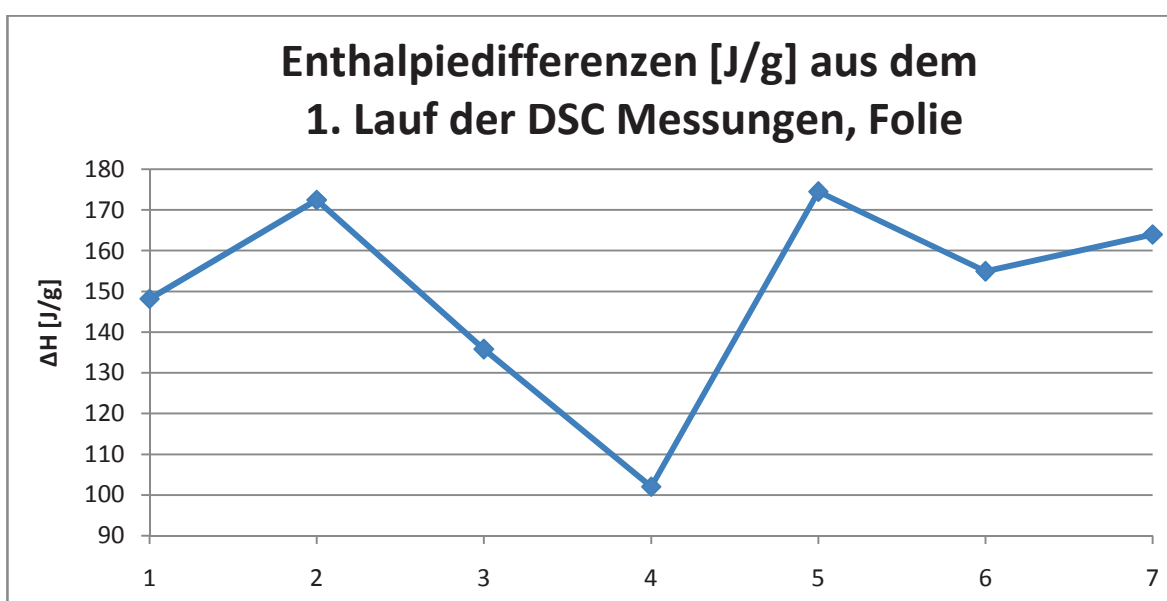


**Abb. 4.14:** Darstellung der Verdampfungsenthalpien für das Gleitmittel, aus dem ersten Lauf der DSC Messungen beim Prozessschritt Strang.

In Tab. 4.5 sind die Einwaage, sowie die Ergebnisse und Auswertungsparameter der Messungen aus dem Prozessschritt Strang aufgelistet. In Abb. 4.14 sind die Enthalpiedifferenzen aus diesem Prozessschritt dargestellt. Die Onset- Temperaturen mussten zwischen 40 °C und 45 °C variiert werden und die Offset- Temperaturen mussten zwischen 160 °C und 170 °C variiert werden. Bei den Messungen der Formulierungen aus dem Prozessschritt Strang konnte festgestellt werden, dass die Formulierung 5 mit einer Enthalpiedifferenz von 201,1 J/g am wenigsten Gleitmittel enthält. Diesmal ist in der Formulierung 4 mit einer Enthalpiedifferenz von 242,8 J/g am meisten Gleitmittel enthalten.

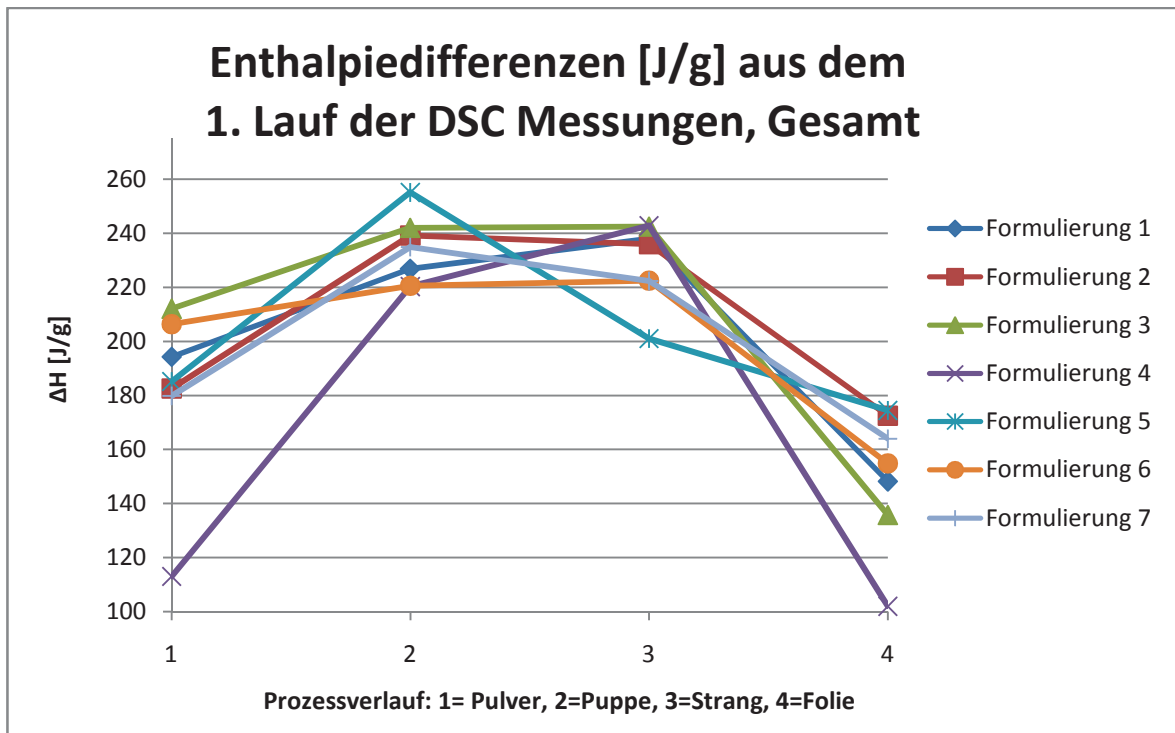
**Tabelle 4.6:** Einwaagen, Enthalpiedifferenzen und Gleitmittelpeaks (Siedepunkt) aller Formulierungen beim Prozessschritt Folie.

Folie		1	2	3	4	5	6	7
Einwaage	mg	27,3	26,7	27,2	26,5	27,1	26,7	27,2
$\Delta H$	J/g	148,2	172,5	135,8	102	174,5	154,9	164
Onset	°C	40	58	40	40	40	40	40
Offset	°C	145	145	145	145	145	160	145
Siedepunkt	°C	130,2	135,3	130,9	124,3	133,3	133,1	133,4



**Abb. 4.15:** Darstellung der Verdampfungsenthalpien für das Gleitmittel, aus dem ersten Lauf der DSC Messungen beim Prozessschritt Folie.

In Tab. 4.6 und Abb. 4.15 sind die Einwaagen, sowie die Ergebnisse der DSC Messungen des Prozessschrittes Folie erkennbar. Die Onset- Temperaturen variieren zwischen 40 °C und 58 °C. Für die Offset- Temperaturen wurde ein Wert zwischen 145 °C und 160 °C als Endtemperatur angenommen. Hier konnte wieder festgestellt werden, dass die Formulierung 4 mit einer Enthalpiedifferenz von 102 J/g am wenigsten Gleitmittel enthalten hat. In Formulierung 5 wiederum war am meisten Gleitmittel enthalten, da die Enthalpiedifferenz einen Wert von 174,5 J/g ergab.



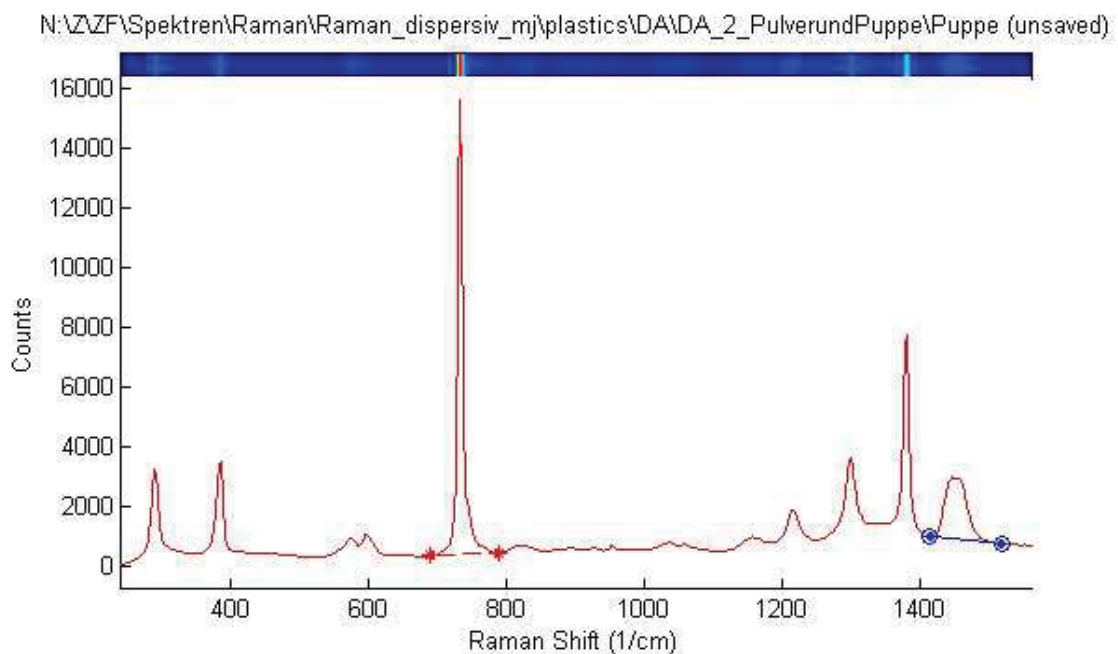
**Abb. 4.16:** Vergleichende Darstellung der Verdampfungsenthalpien aus dem ersten Lauf der DSC Messungen für alle sieben Formulierungen.

In Abb. 4.16 sind alle Ergebnisse aus den DSC Messungen zusammengefasst. Es ist erkennbar, dass mit Ausnahme der Messungen aus dem Prozessschritt Strang die Formulierung 4 stets am wenigsten Gleitmittel enthält.

Auch bei dieser Untersuchung wurde von der Überlegung, dass PTFE während der Lagerung Wasser aufnehmen hätte können, Abstand genommen, da das Verdampfen von Wasser in einem charakteristischen Verdampfungspeak im DSC-Kurvenverlauf sichtbar sein müsste.

## 4.2 Raman Spektroskopie

Wie unter dem Punkt 3.4.3 beschrieben wurde bei der Auswertung der Raman Spektren das Verhältnis einer PTFE- Bande zu einer Gleitmittelbande zu Hilfe genommen. In Abb. 4.17 ist nochmals exemplarisch ein Raman- Spektrum einer PTFE- Puppe der Formulierung 2 dargestellt.

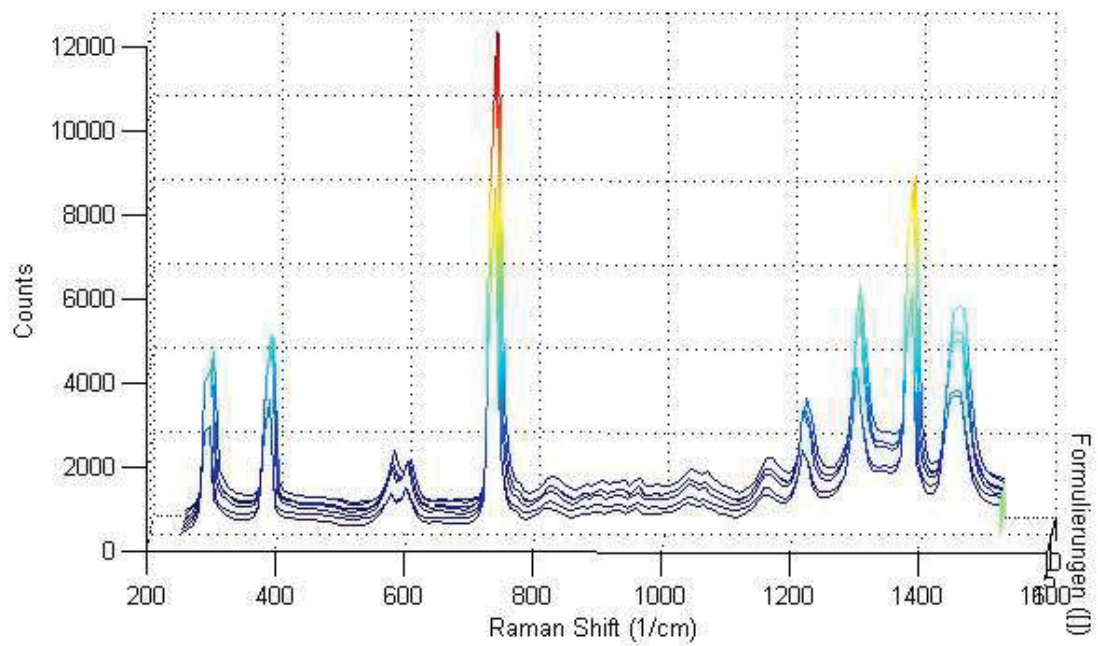


**Abb. 4.17:** Spektrum und Auswertung des Raman Spektrums von Puppe 2.

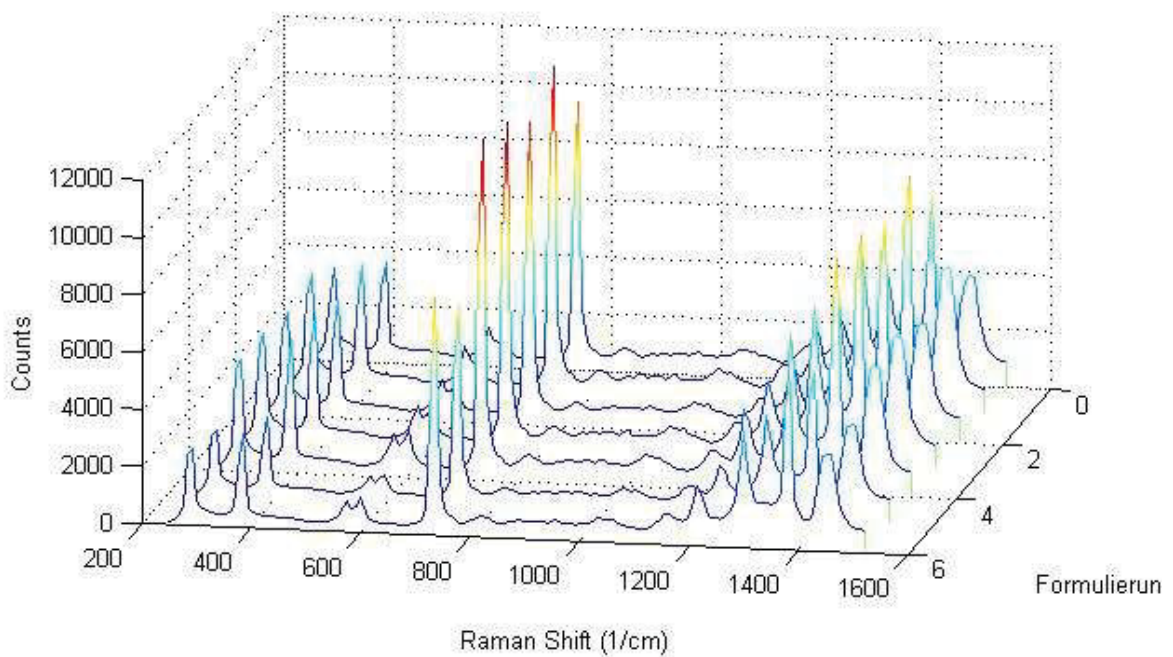
In Tab. 4.7 sind alle Ergebnisse entsprechend Glg. 3.1 ersichtlich. Die Verhältniszahlen wurden unter Verwendung der Auswertesoftware Holomap 2.3.5 entsprechend Glg. 3.1 ermittelt, wobei aus dem Verhältnis der Ramanintensitäten sehr große Zahlenwerte resultierten. Für eine bessere Ersichtlichkeit und Vergleichbarkeit wurde diese Zahl in Tab. 4.7, sowie in den Abb. 4.10, 4.23, 4.26 und 4.29, durch  $10^{15}$  dividiert.

**Tabelle 4.7:** Ergebnisse aus den Raman-Spektren.

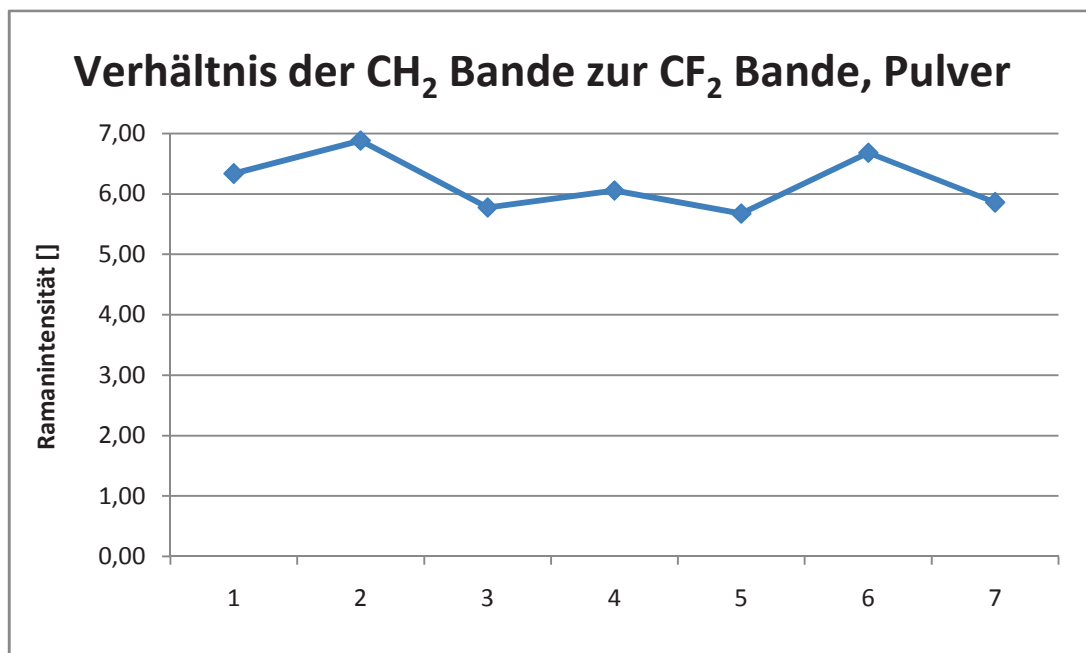
Formulierung		Ramanintensität	
		Verhältnis beider Banden lt. Glg. 3.1	Verhältnis durch $10^{15}$
Pulver			
	1	6336487331573120	6,34
	2	6887117948339170	6,89
	3	5776937573395430	5,78
	4	6057183649464820	6,06
	5	5677421997793960	5,68
	6	6684084386365660	6,68
	7	5860177968251020	5,86
Puppe			
	1	4409142406561630	4,41
	2	4707090923793880	4,71
	3	4753925242258800	4,75
	4	4516882863146990	4,52
	5	5059539305186110	5,06
	6	4933391508340810	4,93
	7	5002322802958190	5,00
Strang			
	1	4761335192787760	4,76
	2	4219436655168030	4,22
	3	4295998717787860	4,30
	4	4093061524834490	4,09
	5	4239809745257860	4,24
	6	4386799337021600	4,39
	7	3995652110359600	4,00
Folie			
	1	2458063241699950	2,46
	2	2257685384394780	2,26
	3	2606892037752780	2,61
	4	2824527312565760	2,82
	5	2871372749027360	2,87
	6	2736658734276110	2,74
	7	2800157250192180	2,80



**Abb. 4.18:** Spektren aller sieben Pulver, überlappend.

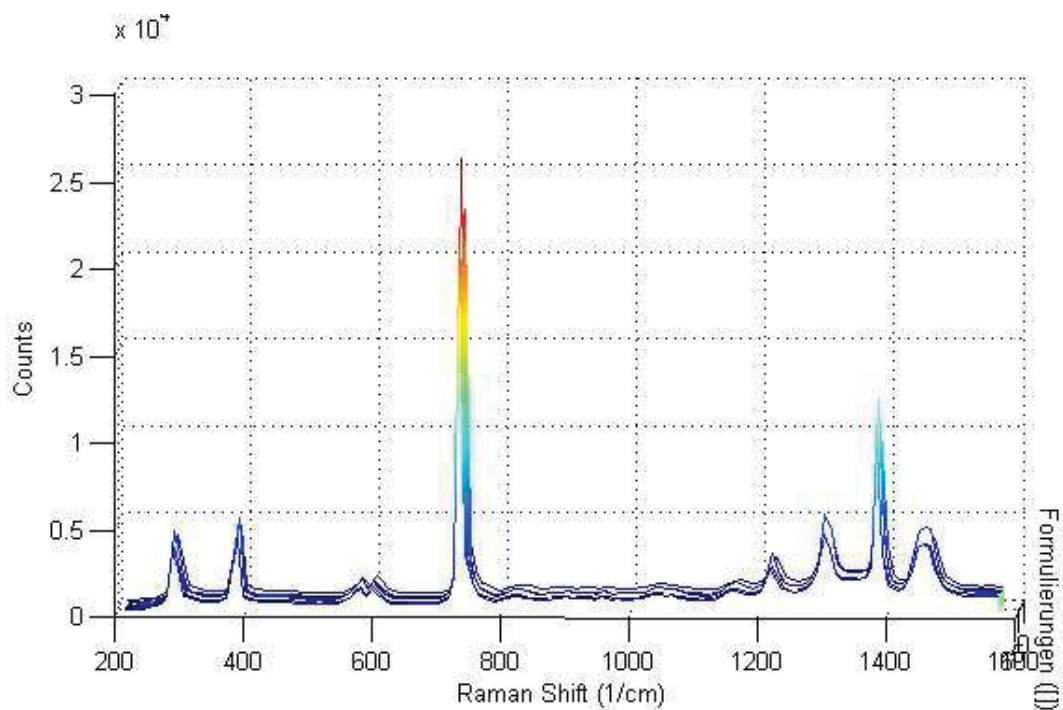


**Abb. 4.19:** Spektren aller sieben Pulver.



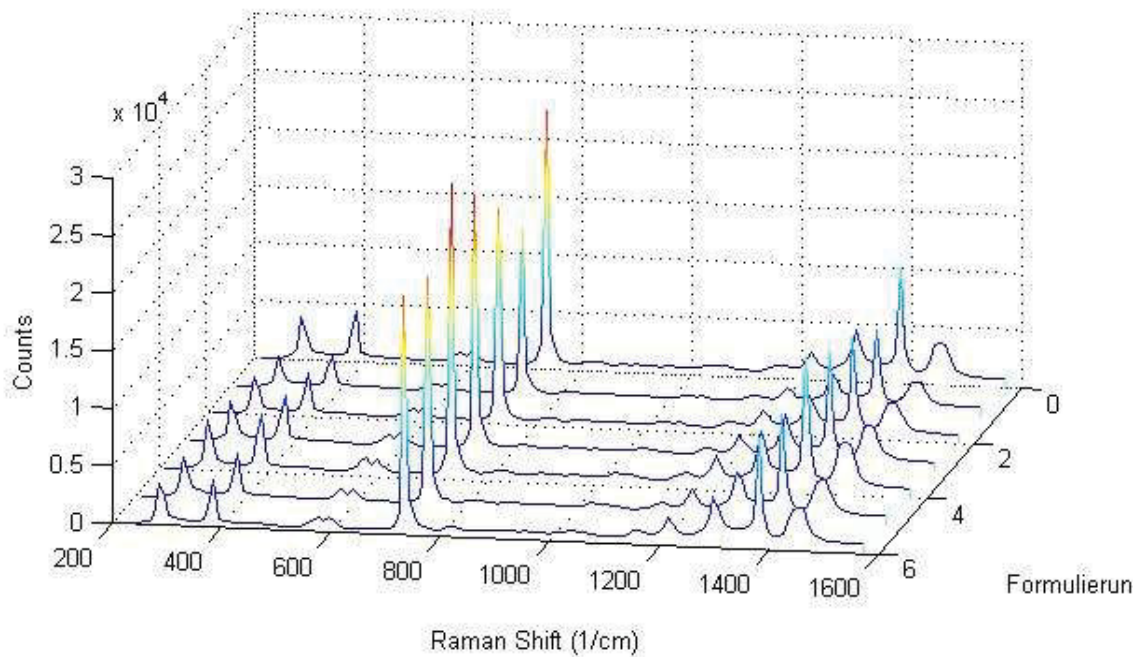
**Abb. 4.20:** Verhältnisse aller sieben Pulver.

In Tab. 4.7, sowie in den Abb. 4.18 bis 4.20 ist ersichtlich, dass im Prozessschritt Pulver, die Formulierungen 3 und 5 am wenigsten Gleitmittel enthalten. Die Formulierungen 2 und 6 jedoch weisen den höchsten Gleitmittelgehalt auf.

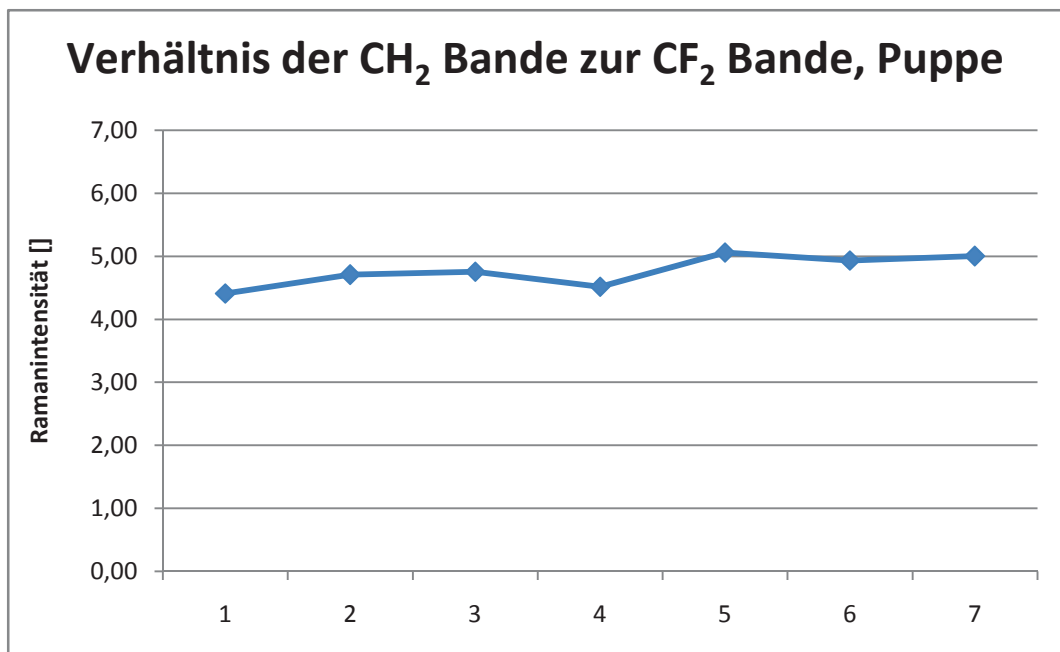


**Abb. 4.21:** Spektren aller sieben Pulver, überlappend.





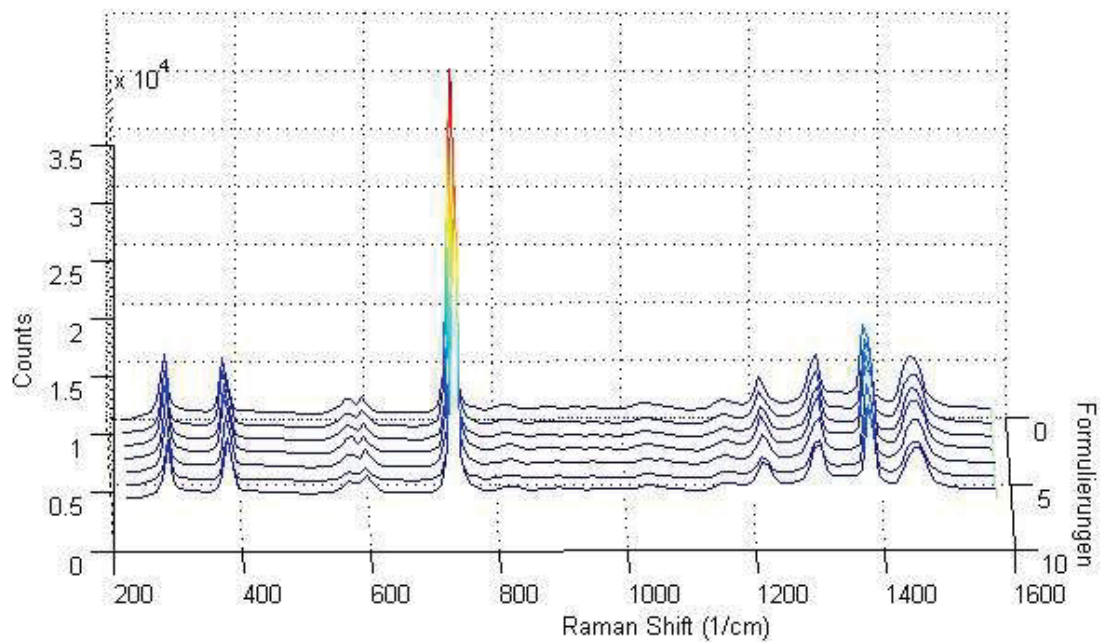
**Abb. 4.22:** Spektren aller sieben Puppen.



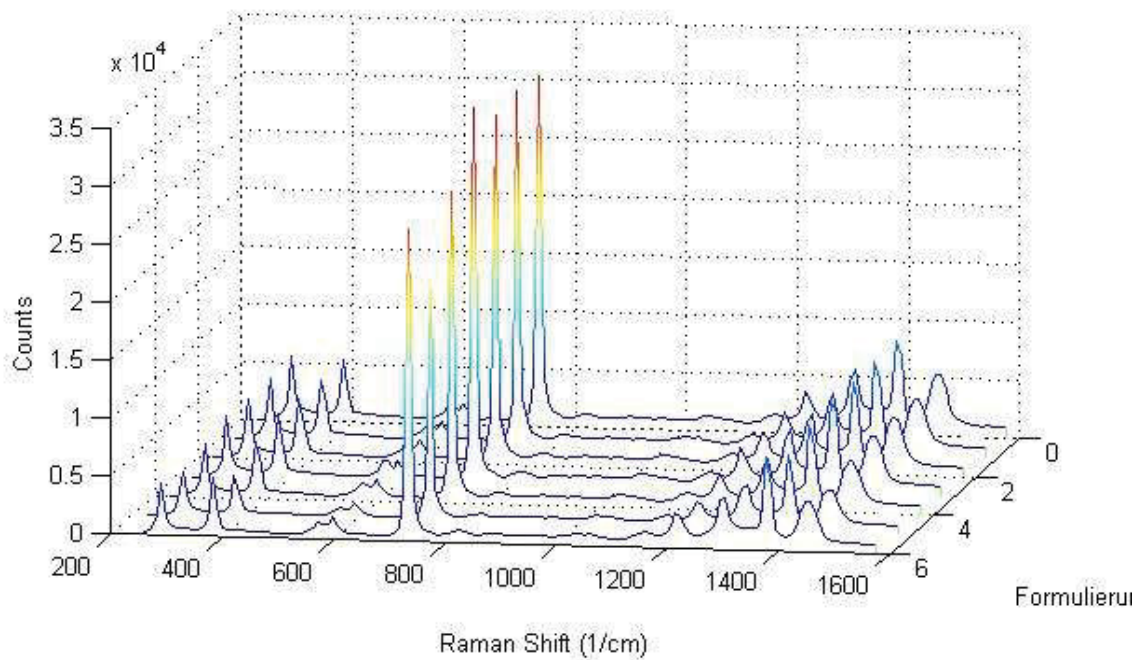
**Abb. 4.23:** Verhältnisse aller sieben Puppen.

Laut Tab. 4.7 und den Abb. 4.21 bis 4.23 geht hervor, dass im Prozessschritt Puppe in der Formulierung 1 am wenigsten Gleitmittel vorhanden war. In der Formulierung 5 und 7

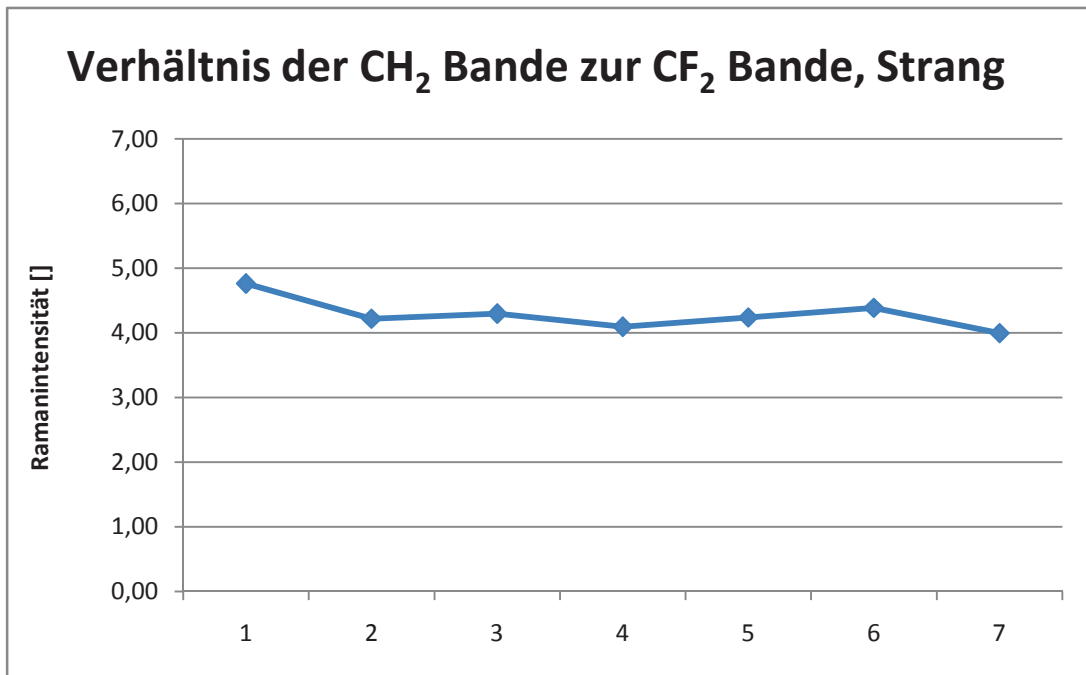
war am meisten Gleitmittel enthalten. Grundsätzlich war in den Puppen bereits weniger Gleitmittel als in den Pulvern vorhanden.



**Abb. 4.24:** Spektren aller sieben Stränge, überlappend.

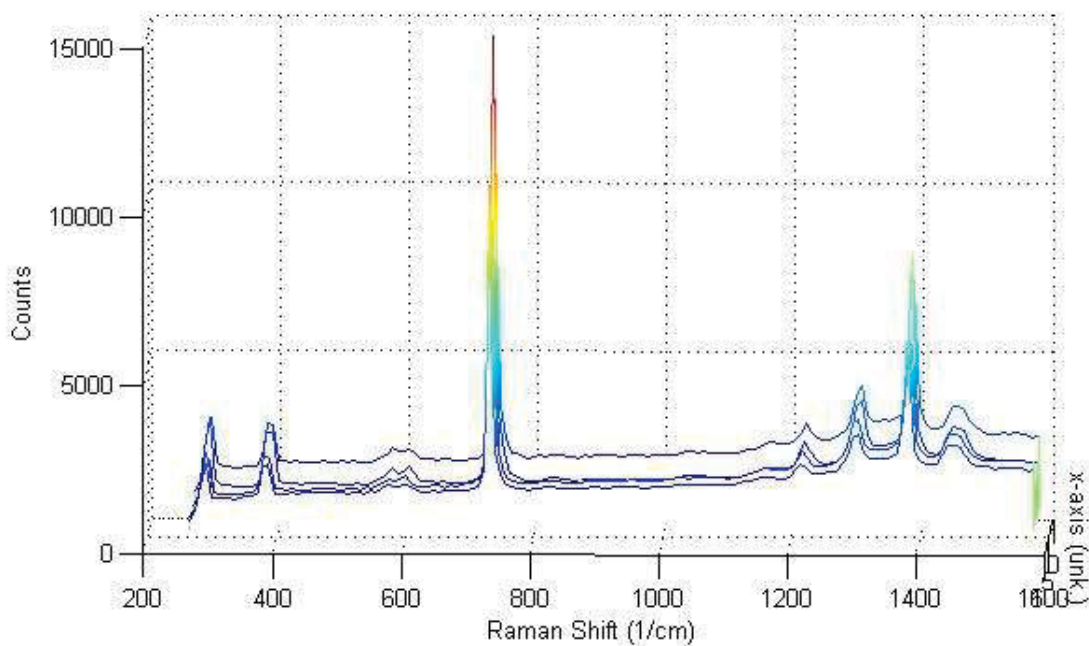


**Abb. 4.25:** Spektren aller sieben Stränge.

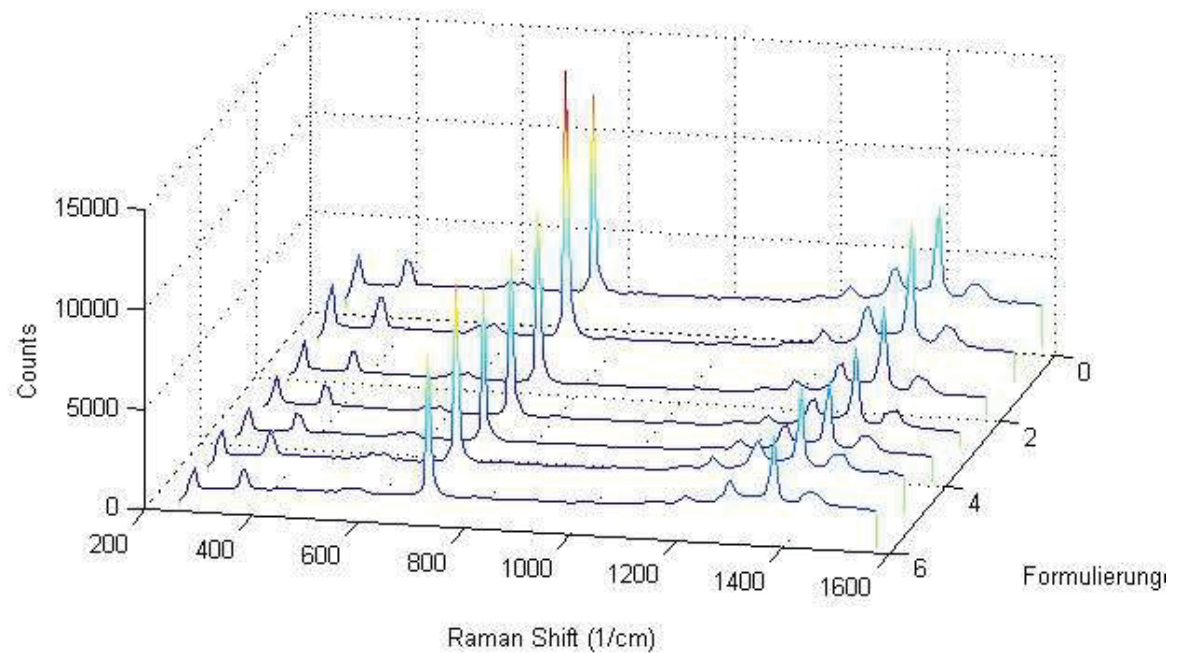


**Abb. 4.26:** Verhältnisse aller sieben Stränge.

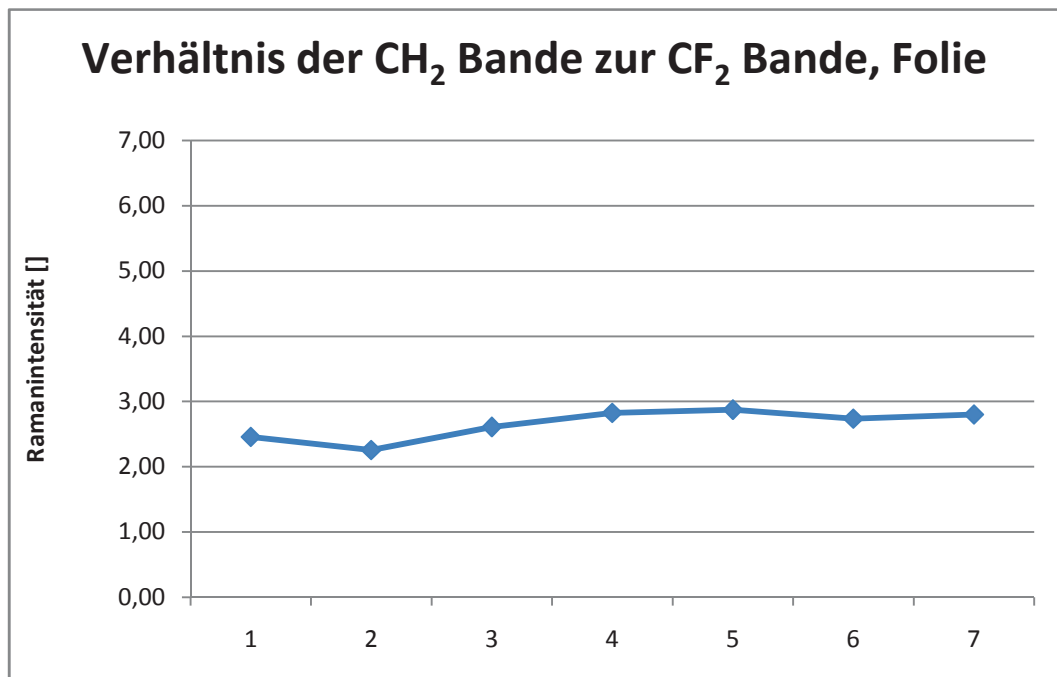
Aus Tab. 4.7 und den Abb. 4.24 bis 4.26 geht hervor, dass im Prozessschritt Strang in der Formulierung 7 am wenigsten Gleitmittel vorhanden war und in der Formulierung 1 am meisten.



**Abb. 4.27:** Spektren aller sieben Folien, überlappend.



**Abb. 4.28:** Spektren aller sieben Folien.

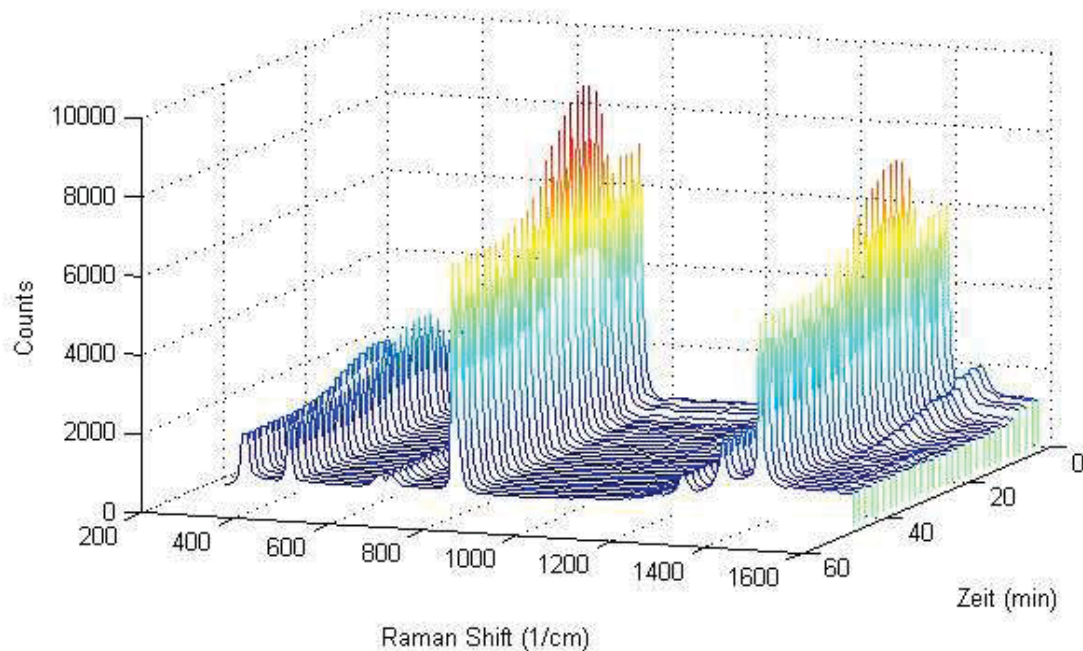


**Abb. 4.29:** Verhältnisse aller sieben Folien.

In Tab. 4.7 sowie den Abbildungen 4.27 bis 4.29 ist ersichtlich, dass im Prozessschritt Folie in der Formulierung 2 am wenigsten Gleitmittel vorhanden war. In der Formulierung 5 jedoch war am meisten Gleitmittel enthalten.

### Zeitabhängige Bestimmung des Ramanspektrums

Um zu beweisen, dass es sich bei der Bande um  $1458\text{ cm}^{-1}$  wirklich um eine Gleitmittelbande handelt, wurde ein weiteres Experiment durchgeführt. Man ging davon aus, dass aus einer Folie das Gleitmittel sehr schnell entweicht. Darum wurde die Folie der Formulierung 1 verwendet, um alle 2 Minuten so lange ein Spektrum zu machen, bis kein Gleitmittel mehr in der Folie vorhanden war. Wie in Abb. 4.30 ersichtlich war der Gleitmittelpeak um  $1458\text{ cm}^{-1}$  nach 30 Messungen, das entspricht einer Zeit von 60 Minuten, nicht mehr vorhanden bzw. die Gleitmittelbande nahm bis zu diesem Zeitpunkt kontinuierlich ab.

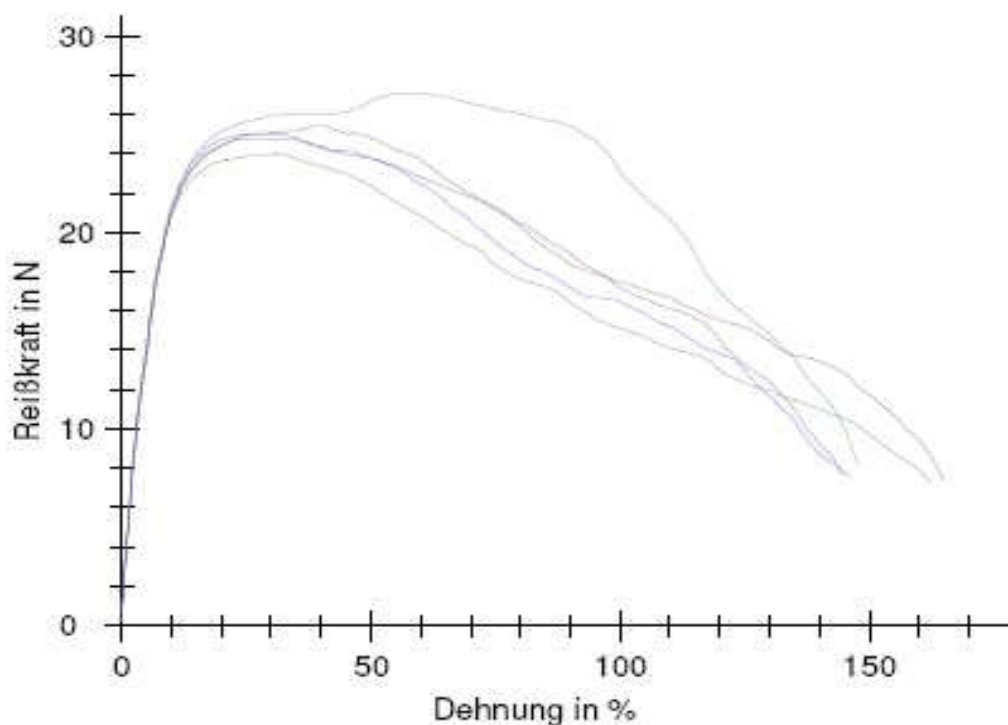


**Abb. 4.30:** Zeitabhängige Bestimmung des Ramanspektrums (30 Messungen alle 2 Minuten) für Folie 1.

### 4.3 Festigkeitsmessungen

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der Festigkeitsmessungen der Folien erläutert. Mit den Puppen, den Strängen und den nassen Folien und natürlich dem Pulver konnten keine Festigkeitsmessungen durchgeführt werden. Während bei Puppe und Strang bereits einige intermolekulare Fibrillen entstanden sind, so ist das Gefüge als ganzes doch noch sehr brüchig und für eine Zugprüfung ungeeignet. Wenn man denn so wollte, könnte man Puppen bzw. Stränge mit der bloßen Hand zerreiben. Anstatt die noch mit Gleitmittel vermengten nassen Folien zu messen, entschied man sich, wie in einer Routinemessung auch, gleich die getrockneten Folien zu messen.

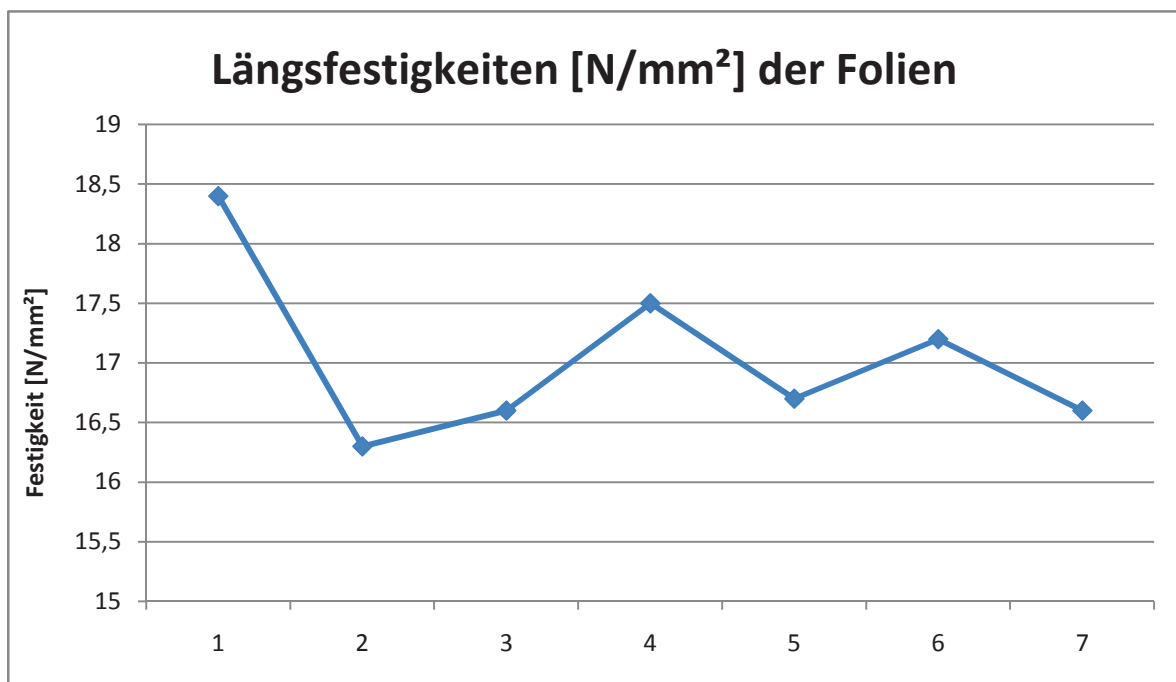
In Abb. 4.31 ist das Kraft- Dehnungsdiagramm der Längsmessungen mit der Folie 3 exemplarisch dargestellt. Auf die Darstellung weiterer Kraft- Dehnungsdiagramme wurde verzichtet, da sie sich in Erscheinungsbild sehr ähnlich sind und die Ergebnisse ohnehin alle in Tab. 4.8 ersichtlich sind.

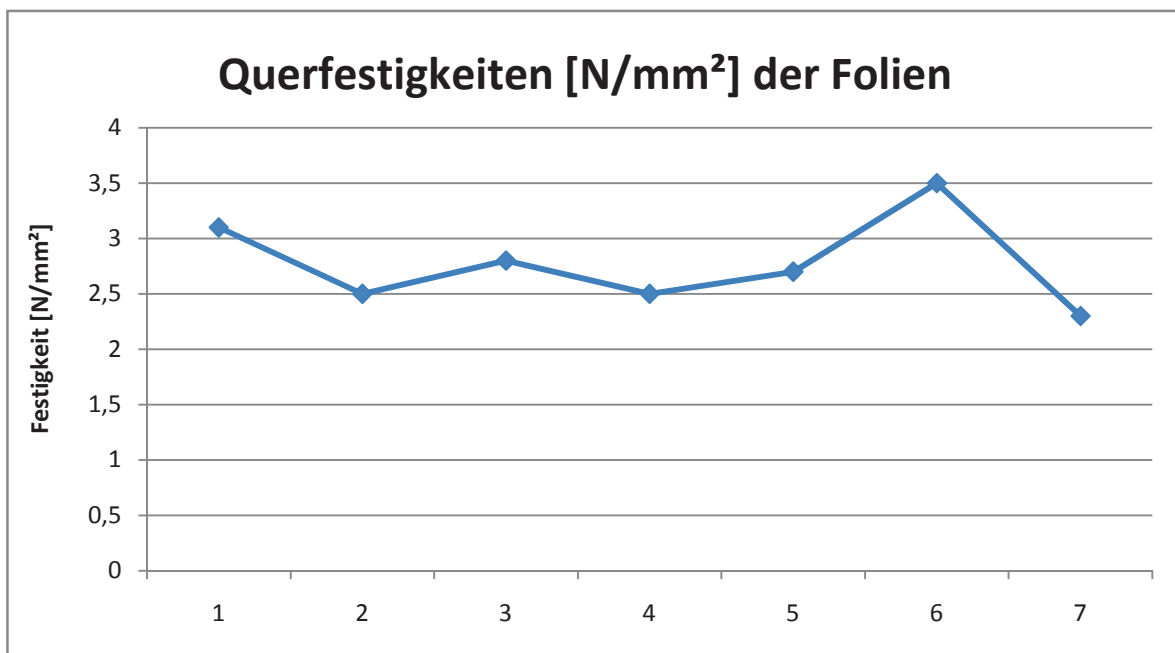


**Abb. 4.31:** Kraft- Dehnungs- Diagramm der fünf Messungen mit Folie 3.

**Tabelle 4.8:** Festigkeitswerte  $\sigma_M$  [MPa] aus allen Zugversuchen in Längs- und Querrichtung der Folien.

Längsfestigkeiten		1	2	3	4	5	Mittelwert
Folie	1	17,9	17,3	18,4	19,8	18,6	18,4
	2	14,4	16,1	17,1	17	16,8	16,3
	3	16,2	15,9	16,5	17,7	16,6	16,6
	4	16,9	17,9	17,8	17,7	17,1	17,5
	5	16,9	16,9	17,3	17,8	14,6	16,7
	6	16,7	16,6	18,3	17,5	17	17,2
	7	16,5	16,7	17,1	17,2	15,4	16,6
Querfestigkeiten		1	2	3	4	5	Mittelwert
Folie	1	3,2	3	3,1	3,1	3	3,1
	2	2,6	2,3	2,2	2,6	2,7	2,5
	3	2,8	2,9	2,9	2,6	2,6	2,8
	4	2,7	2,5	2,6	2,3	2,5	2,5
	5	2,8	2,8	2,7	2,8	2,5	2,7
	6	3,1	3,7	3,5	3,9	3,2	3,5
	7	1,9	2	2,5	2,6	2,5	2,3

**Abb. 4.32:** Längsfestigkeiten aller sieben Folien.



**Abb. 4.33:** Querfestigkeiten aller sieben Folien.

Die Längsfestigkeiten, also die Festigkeiten der Folie in Prozessrichtung, sind in der Regel viel höher als die Querfestigkeiten. Dies liegt daran, dass sich die intermolekularen Fibrillen ebenfalls in Prozessrichtung ausbilden, was sich positiv auf die Festigkeit auswirkt. Demnach ist der Wert der Längsfestigkeiten auch von höherer Bedeutung als der Wert der Querfestigkeiten, welche zusätzlich gemessen wurden, um dies zu bestätigen.

Aus Tab. 4.8 und den Abb. 4.32 und 4.33 geht hervor, dass die Folien 2, 3 und 7 die geringste Längsfestigkeit aufweisen. Die Folien 1 und 4 zeigen die höchste Längsfestigkeit. Weiters ist ersichtlich, dass die Folien 2, 4 und 7 die geringste Querfestigkeiten zeigen, wobei die Folie 6 und 1 am meisten Zugkraft standhielt. Es sind im Sinne einer möglichst homogenen Folieneigenschaft auch hohe Querfestigkeiten anzustreben. Für die Anwendungseigenschaften von Bändchen und Garnen sind jedoch primär die Längsfestigkeiten von Bedeutung, so dass diese als Kriterium für die weiteren Formulierungsvergleiche herangezogen wurden.



## 4.4 Interpretation der Ergebnisse

### 4.4.1 Vergleich aller Formulierungen

In Tab. 4.9 wurden nochmals alle Ergebnisse zusammengefasst. Betrachtet man die Formulierung 1, so fällt sofort auf, dass diese die höchste Längsfestigkeit mit  $18,4 \text{ N/mm}^2$  erzielen konnte. Zieht man Bilanz über die Messungen des Pulvers der Formulierung 1, so ergibt sich aus den DSC- Messungen mit  $194,3 \text{ J/g}$  ein eher hoher Wert, was einen hohen Gleitmittelgehalt bedeutet, aus den Raman- Messungen mit 6,34 Zählern ein mittelmäßiger Wert im Vergleich zu den anderen Formulierungen und in den TGA- Messungen mit  $17,4 \%$  Massenverlust ein eher niedriger Gleitmittelgehalt. Diese Werte lassen demnach nicht darauf schließen, ob ein niedriger bzw. hoher Gleitmittelgehalt im Pulver sich positiv auf die Längsfestigkeit auswirkt. Wobei man beachten sollte, dass das Pulver mit seiner großen Oberfläche bereits lange an der Luft war, bis es zur Probenvorbereitung gekommen ist und auch während der Probenvorbereitung konnten bestimmt bereits unterschiedliche Mengen an Gleitmittel entweichen.

Geht man nun auf die Ergebnisse der Messungen der Puppe ein, so zeigt sich mit  $226,9 \text{ J/g}$  eine eher niedrige Enthalpiedifferenz, mit 4,41 Zählern ein eher geringer Gleitmittelpeak in der Raman- Messung und mit  $18,8\%$  Massenverlust ein im Vergleich im Mittel liegender Gleitmittelgehalt aus der TGA- Messung. Dies deutet eher darauf hin, dass sich ein geringer Gleitmittelgehalt positiv auf die Längsfestigkeiten auswirkt.

Nun werden die Ergebnisse des Stranges 1 betrachtet. Mit einer Enthalpiedifferenz von  $238 \text{ J/g}$  erhielt man einen im Vergleich mittelmäßig hohen Wert, mit 4,76 Zählern des Verhältnisses aus den Raman- Messungen den höchsten Wert im Vergleich mit den anderen Formulierungen und mit  $17,9 \%$  Massenverlust den höchsten Wert aus den TGA- Messungen. Dies würde bedeuten, dass sich zumindest bei Messung des Stranges 1, ein hoher Gleitmittelgehalt positiv auf die Längsfestigkeit auswirkt, was jedoch keineswegs mit den Ergebnissen der Messungen der Puppen übereinstimmt.

Aus der DSC- Messung der Folie 1 geht hervor, dass mit  $148,2 \text{ J/g}$  ein eher mittelmäßig hoher Gleitmittelgehalt vorhanden war. Mit 2,46 Zählern aus dem Raman- Verhältnis zeigt sich ein im Vergleich mittelmäßig hoher Gleitmittelgehalt und die Folie 1 zeigte mit  $14,6 \%$  Massenverlust einen eher niedrigen Gleitmittelgehalt. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich kein Zusammenhang zwischen Gleitmittelgehalt und Längsfestigkeit.

Die Längsfestigkeiten der Folie 2 sind mit  $16,3 \text{ N/mm}^2$  am niedrigsten im Vergleich zu den anderen Formulierungen. Die Pulver der Formulierung 2 zeigen im DSC- Ergebnis mit einer Enthalpiedifferenz von  $182,6 \text{ J/g}$  einen im Mittel liegenden Gleitmittelgehalt, mit einem Raman- Verhältnis von  $6,89$  Zählern den höchsten Gleitmittelgehalt und mit einem Massenverlust von  $17,7 \%$  einen niedrigen Gleitmittelgehalt. Die Ergebnisse der Messungen der Puppe 2 sagen Folgendes aus: die Enthalpiedifferenz von  $239,2 \text{ J/g}$  ist mittelmäßig, der Ramanvergleich von  $4,71$  Zählern ebenfalls und mit einem Massenverlust von  $18,5 \%$  zeigt sich der geringste Gleitmittelgehalt. Aus diesen Ergebnissen kann also keine klare Aussage getroffen werden. Betrachtet man die Ergebnisse des Stranges 2, so ergibt sich eine Enthalpiedifferenz von  $236 \text{ J/g}$ , die im Vergleich zu den anderen Formulierungen im Mittel liegt, ein Raman- Verhältnis von  $4,22$  Zählern, was ebenfalls mittelmäßig ist und einen eher niedrigen Massenverlust von  $17,4 \%$ . Durch diese Ergebnisse kann ebenfalls kein signifikanter Zusammenhang zwischen Gleitmittelgehalt und Festigkeit erkannt werden. Zuletzt werden die Ergebnisse von Folie 2 analysiert. Mit einer Enthalpiedifferenz von  $172,5 \text{ J/g}$  ergibt sich ein relativ hoher Wert, beim Raman- Verhältnis zeigt sich ein niedriger Wert von  $2,26$  Zählern und im TGA- Ergebnis erscheint ein mittelmäßiger Massenverlust von  $15\%$ . Durch die Ergebnisse der Formulierung 2 kann kein Zusammenhang zwischen Gleitmittelgehalt und Festigkeit der Folien erkannt werden.

Bei allen Analysemethoden, nämlich DSC, Raman und TGA, ergeben sich stets dem Prozessverlauf abfallende Gleitmittelgehälter, was ein realistisches Ergebnis darstellt, da während des Prozesses stets etwas Gleitmittel verloren geht.

Die Folie 3 zeigt mit einer Längsfestigkeit von  $16,6 \text{ N/mm}^2$  eine eher geringe. Mit einer Enthalpiedifferenz von  $212 \text{ J/g}$  ergibt sich bei Pulver 3 der höchste Gleitmittelgehalt, mit einem Raman- Verhältnis von  $5,78$  Zählern ein eher geringer Gleitmittelgehalt und mit  $17,8 \%$  Massenverlust ein mittelmäßiger Gleitmittelgehalt. Die Ergebnisse von Pulver 3 sind demnach nicht dienlich für eine Aussage, dass sich der Gleitmittelgehalt auf die Festigkeit auswirkt. Betrachtet man die Ergebnisse der Puppe 3, so zeigt sich mit einer Enthalpiedifferenz von  $242 \text{ J/g}$  eine eher hohe, mit einem Raman- Verhältnis von  $4,75$  Zählern ebenfalls ein eher hohes Ergebnis und mit einem Massenverlust von  $18,6 \%$  ein mittelmäßiger Wert.

**Tabelle 4.9:** Zusammenfassung aller Ergebnisse.

Formulierungen		1	2	3	4	5	6	7
<b>Längsfestigkeiten [N/mm<sup>2</sup>]</b>		18,4	16,3	16,6	17,5	16,7	17,2	16,6
<b>DSC</b>								
<b>Pulver</b>								
<b>ΔH</b>	<b>J/g</b>	194,3	182,6	212	113,1	185,2	206,4	179,9
<b>Puppe</b>								
<b>ΔH</b>	<b>J/g</b>	226,9	239,2	242	220,3	255,1	220,6	234,9
<b>Strang</b>								
<b>ΔH</b>	<b>J/g</b>	238	236	242,5	242,8	201,1	222,5	222,3
<b>Folie</b>								
<b>ΔH</b>	<b>J/g</b>	148,2	172,5	135,8	102	174,5	154,9	164
<b>Raman</b>								
<b>Pulver</b>								
<b>Verhältnis</b>	<b>[ ]</b>	6,34	6,89	5,78	6,06	5,68	6,68	5,86
<b>Puppe</b>								
<b>Verhältnis</b>	<b>[ ]</b>	4,41	4,71	4,75	4,52	5,06	4,93	5,00
<b>Strang</b>								
<b>Verhältnis</b>	<b>[ ]</b>	4,76	4,22	4,30	4,09	4,24	4,39	4,00
<b>Folie</b>								
<b>Verhältnis</b>	<b>[ ]</b>	2,46	2,26	2,61	2,82	2,87	2,74	2,80
<b>Massenverlust [%]</b>								
<b>Pulver</b>		17,4	17,7	17,8	18,1	18,1	18,0	17,9
<b>Puppe</b>		18,8	18,5	18,6	19,1	18,7	18,6	19,1
<b>Strang</b>		17,9	17,4	17,7	17,3	17,8	17,3	17,5
<b>Folie</b>		14,6	15,0	14,5	15,5	15,4	14,3	15,5

Bei Betrachtung der Ergebnisse des Stranges 3, so zeigt sich mit einer Enthalpiedifferenz von 242,5 J/g ein hoher Wert, mit 4,3 Zählern ein mittelmäßig hoher Wert im Raman-Verhältnis und mit 17,7 % ein relativ hoher Massenverlust. Die Ergebnisse der Folie 3

sehen folgendermaßen aus: mit einer Enthalpiedifferenz von 135,8 J/g zeigt sich ein eher geringer Gleitmittelgehalt, mit einem Raman- Verhältnis von 2,61 Zählern ein mittelmäßiger Wert und mit 14,5 % Massenverlust ebenfalls ein eher geringer Gleitmittelgehalt. Geht man nun davon aus, dass durch die erschwerte Probenvorbereitung bei den Pulver- und Folienmessungen der Messfehler höher ist und man nur den Ergebnissen von Puppe und Strang Glauben schenkt, so deuten die Ergebnisse aus Formulierung 3 darauf hin, dass ein hoher Gleitmittelgehalt sich negativ auf die Längsfestigkeiten auswirkt.

Mit einer Längsfestigkeit von 17,5 N/mm<sup>2</sup> zeigt die Folie 4 einen eher hohen Festigkeitswert. Das Pulver 4 hat mit einer Enthalpiedifferenz von 113,1 J/g den niedrigsten Gleitmittelgehalt, mit einem Raman- Verhältnis von 6,06 Zählern einen mittelmäßig hohen Wert und mit einem Massenverlust von 18,1 % den höchsten Gleitmittelanteil. Die Ergebnisse der Puppe 4 zeigen folgendes: Mit einer Enthalpiedifferenz von 220,3 J/g war darin am wenigsten Gleitmittel enthalten, mit einem Raman- Verhältnis von 4,52 Zählern ebenfalls eher wenig, jedoch mit einem Massenverlust von 19,1 % war in Puppe 4 am meisten Gleitmittel enthalten. Die Enthalpiedifferenz aus Strang 4 ergibt sich mit 242,8 J/g im Formulierungsvergleich am höchsten, das Raman- Verhältnis zeigt mit 4,09 Zählern einen niedrigen Gleitmittelgehalt und der Massenverlust beträgt hohe 15,5 %. Die Folie 4 weist mit 102 J/g den niedrigsten Gleitmittelgehalt auf, mit 2,82 Zählern im Raman- Verhältnis einen eher hohen Wert und mit 15,5 % Massenverlust einen sehr hohen Gleitmittelanteil. Die Ergebnisse aus Formulierung 4 lassen leider wieder darauf schließen, dass der Gleitmittelgehalt nicht mit der Längsfestigkeit korreliert.

Die Folie 5 zeigte mit 16,7 N/mm<sup>2</sup> eine im Formulierungsvergleich mittelmäßig hohe Längsfestigkeit. Das Pulver 5 wies mit 185,2 J/g Enthalpiedifferenz einen im Mittel liegenden Gleitmittelgehalt, mit einem Raman- Verhältnis von 5,68 Zählern einen niedrigen und mit einem Massenverlust von 18,1% einen sehr hohen Gleitmittelgehalt auf. Die Puppe 5 erhielt in der DSC- Messung den höchsten Wert, nämlich 255,1 J/g, sowie im Raman- Vergleich mit 5,06 Zählern ebenfalls den höchsten Wert und mit einem Massenverlust von 18,7 % einen eher niedrigen Gleitmittelgehalt. Die Ergebnisse des Stranges 5 lauten folgendermaßen: eine Enthalpiedifferenz von 201,1 J/g zeigt den niedrigsten Wert, das Raman- Verhältnis von 4,24 Zählern einen eher niedrigen Wert und der Massenverlust mit 17,8 % einen eher hohen Gleitmittelgehalt. Die Folie 5 erhielt die höchste Enthalpiedifferenz von 174,5 J/g, den höchsten Gleitmittelgehalt im Raman- Verhältnis mit 2,87 Zählern und einen hohen Massenverlust von 15,4 %. Die Ergebnisse aus Formulierung 5 sind wie-

der sehr unterschiedlich und erlauben keine Bestätigung, dass der Gleitmittelgehalt die Längsfestigkeiten beeinflusst.

Eine Längsfestigkeit von 17,2 N/mm<sup>2</sup> besaß die Folie der Formulierung 6. Das Pulver 6 wies mit einer Enthalpiedifferenz von 206,4 J/g einen eher hohen Gleitmittelgehalt, mit einem Raman- Verhältnis von 6,68 Zählern ebenfalls einen eher hohen und mit einem Massenverlust von 18 % ebenfalls einen eher hohen Gleitmittelgehalt auf. Die Puppe der Formulierung 6 zeigte mit einer Enthalpiedifferenz von 220,6 J/g den niedrigsten Wert, mit einem Raman- Verhältnis von 4,93 Zählern einen im Mittel liegenden Wert und mit einem Massenverlust von 18,6 % ebenfalls einen eher niedrigen Gleitmittelgehalt. Der Strang 6 erhielt eine Enthalpiedifferenz von 22,5 J/g, der im Formulierungsvergleich eher im Mittel liegt, ein Raman- Verhältnis von 4,39 Zählern, das ebenfalls im Mittel liegt und einen niedrigen Massenverlust von 17,3 %. Die Folie 6 konnte mit einer Enthalpiedifferenz von 154,9 J/g einen im Mittel liegenden Gleitmittelgehalt aufweisen. Das Raman- Verhältnis von 2,74 Zählern zeigte einen mittelmäßigen Gleitmittelgehalt und der Massenverlust der Folie 6 betrug mit 14,3 % am wenigsten. Auch die Ergebnisse der Formulierung 6 zeigten keine signifikante Abhängigkeit der Längsfestigkeiten mit dem Gleitmittelgehalt.

Zuletzt werden noch die Ergebnisse der Formulierung 7 betrachtet. Mit einer Längsfestigkeit von 16,6 N/mm<sup>2</sup> wies die Folie 7 eine eher niedrige Zugfestigkeit auf. Das Pulver der Formulierung 7 zeigte eine im Mittel liegende Enthalpiedifferenz von 179,9 J/g, ein ebenfalls im Mittel liegendes Raman- Verhältnis von 5,86 Zählern und einen mittelmäßigen Massenverlust von 17,9 %. Die Puppe 7 wies eine mittelmäßig hohe Enthalpiedifferenz von 234,9 J/g, ein eher hohes Raman- Verhältnis von 5 Zählern und einen hohen Massenverlust von 19,1 % auf. Der Strang 7 erhielt eine eher niedrige Enthalpiedifferenz von 222,3 J/g, ein niedriges Raman- Verhältnis von 4 Zählern und einen eher niedrigen Massenverlust von 17,5 %. Die Folie der Formulierung 7 zeigte eine im Mittel liegende Enthalpiedifferenz von 164 J/g, ein eher hohes Raman- Verhältnis von 2,8 Zählern und einen ebenfalls eher hohen Massenverlust von 15,5 %. Betrachtet man wiederum nur die eher verlässlicheren Ergebnisse der Puppe und des Stranges, so deutet dies darauf hin, dass ein hoher Gleitmittelgehalt eine niedrigere Längsfestigkeit bewirken könnte.

Nur bei Betrachtungsweise der Puppen und Stränge aus Formulierung 3 und 7 lässt sich also ein Zusammenhang darlegen, der besagt, dass ein hoher Gleitmittelgehalt auf eine geringere Längsfestigkeit schließen könnte.

#### **4.4.2 Vergleich der Formulierungen 2, 3 und 7**

Die Chargen der Formulierungen 2, 3 und 7 wurden aus dem Grund ausgewählt, weil sie jeweils unterschiedliche Einfärbungen zeigten, obwohl die gleiche Menge an Pigmenten verwendet wurde als bei anderen Chargen. Man vermutete, dass diese unterschiedliche Einfärbung mit einem geringeren oder höherem Gleitmittelrückhaltevermögen zu tun habe.

Tatsächlich zeigen die Formulierungen 2, 3 und 7 eine tendenziell niedrige Längsfestigkeit und somit eine mittelmäßig bis hohe Gleitmittelaufnahme. Dies könnte darauf hindeuten, dass Chargen bzw. Typen, die das Gleitmittel eher rückhalten, also während des Prozesses mehr Gleitmittel beinhalten, die Pigmente unterschiedlich aufnehmen bezogen auf „normale“ Chargen.

#### **4.4.3 Vergleich der Formulierungen 4 und 5**

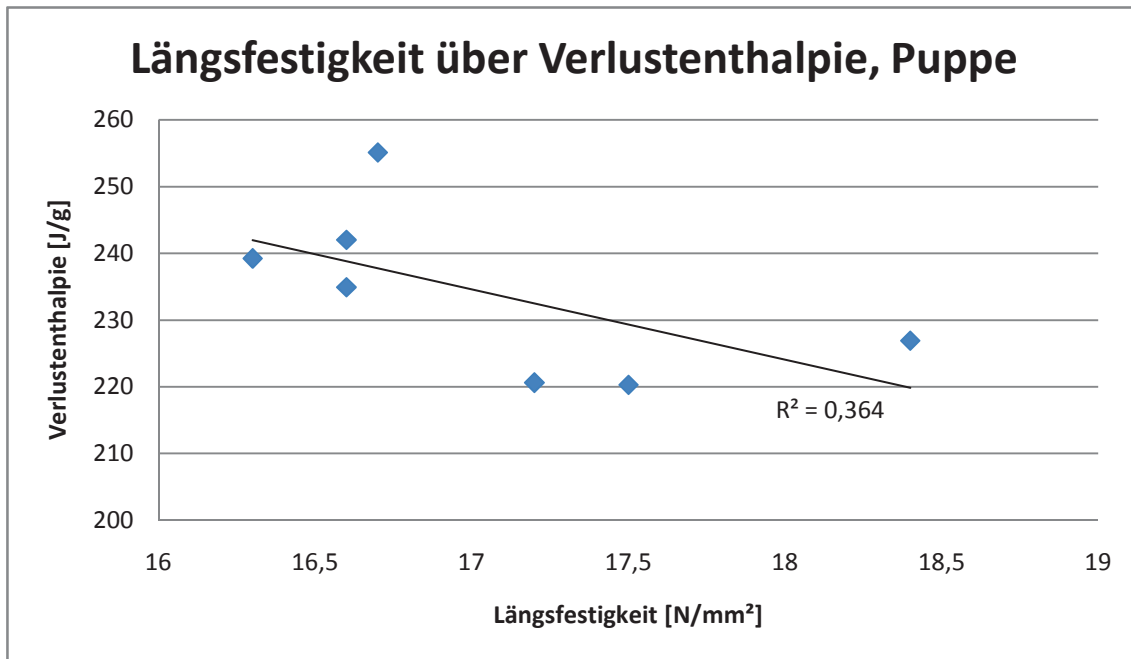
Die Chargen der Formulieren 4 zeigten wenige bis keine Probleme während des Prozesses. Man spricht von einem guten Lauf. Die Chargen der Formulierung 5 hingegen lösten mehrere Störungen während des Prozesses aus, darum spricht man bei dieser Charge von einem schlechten Lauf. Die Längsfestigkeiten der Folie 4 sind mit 17,5 N/mm<sup>2</sup> eher hoch und die Längsfestigkeiten der Folie 5 mit 16,5 N/mm<sup>2</sup> eher niedrig, jedoch kann aus den Ergebnissen aus diesen Formulierungen nicht abgeleitet werden, ob die Chargen ein gutes bzw. schlechtes Gleitmittelrückhaltevermögen aufweisen.

#### **4.4.4 Vergleich der Formulierungen 1 und 4**

Die Formulierung 1 besteht aus einer APFO- freien PTFE- Pastenpulvertypen, die Formulierung 4 aus gleicher, aber nicht APFO freier Typen. Die beiden Formulierungen weisen eine eher hohe Längsfestigkeit auf. Aus den Ergebnissen der Analysemethoden kann jedoch nicht geschlossen werden, ob es sich bei diesen Formulierungen um Chargen mit gutem oder schlechtem Gleitmittelrückhaltevermögen handelt. Dass eine Typen APFO frei ist, wirkt sich vermutlich nicht auf das Gleitmittelrückhaltevermögen aus.

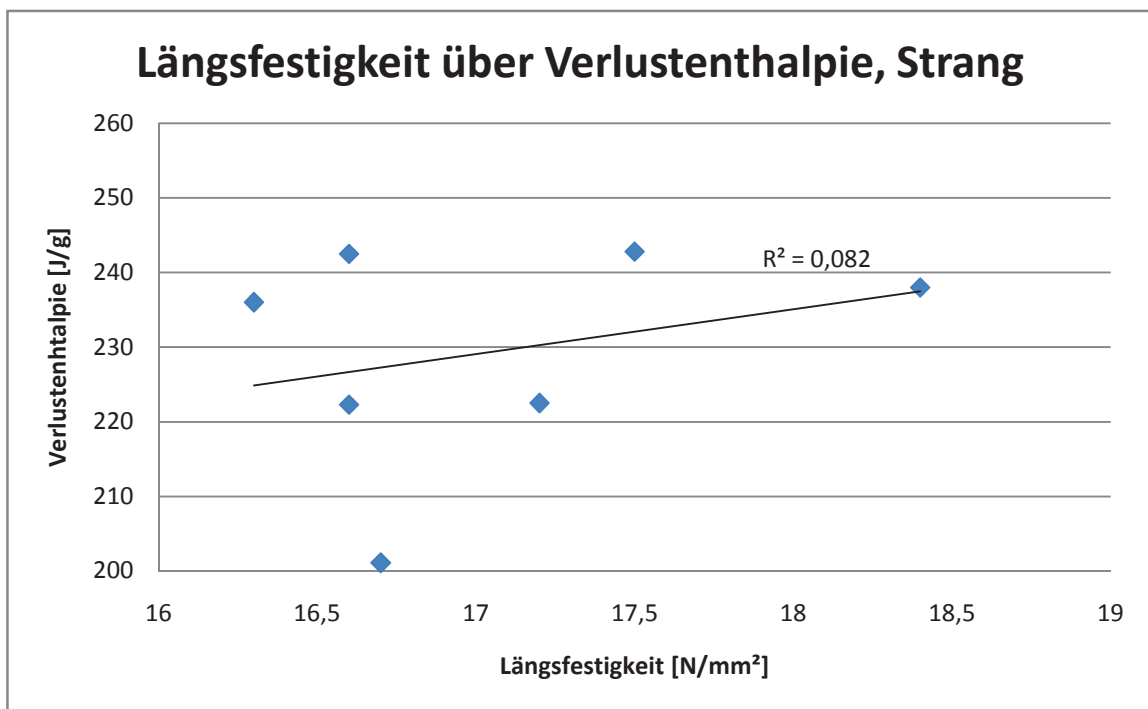
#### 4.5 Vergleich der Analyseverfahren

Aufgrund der Interpretationen aus vorangegangenem Kapitel, werden zum Vergleich der Analyseverfahren nur die Ergebnisse der Puppen und Stränge verwendet. Die Werte aus den folgenden Abbildungen sind in Tab. 4.9 ersichtlich.

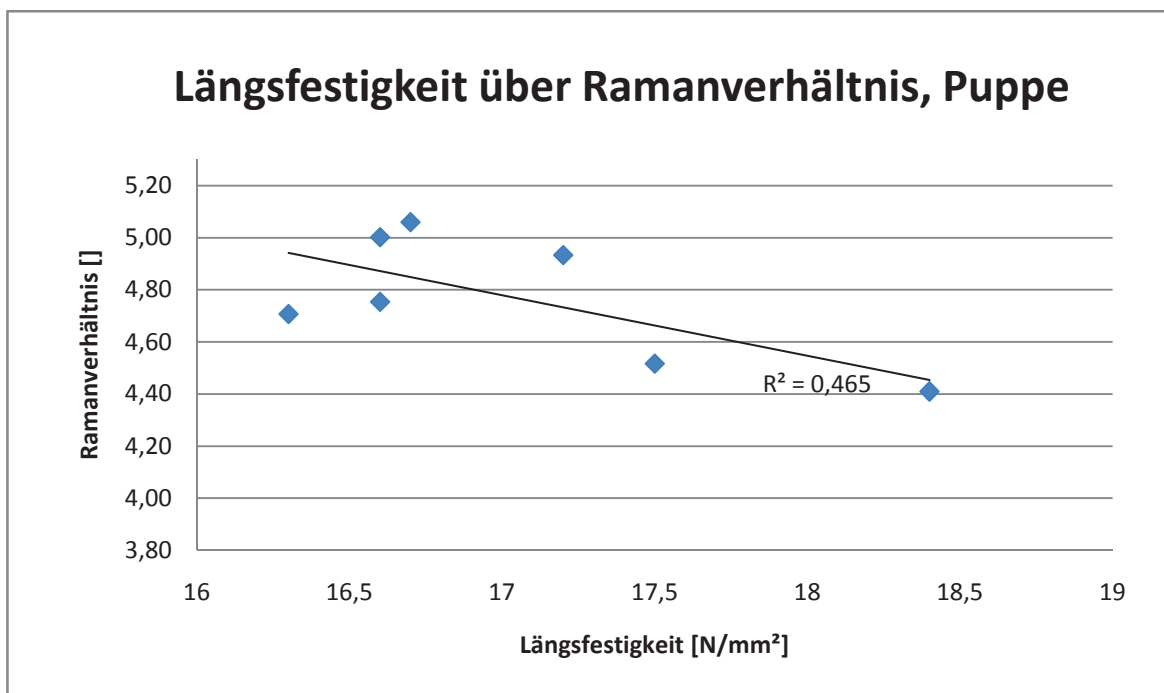


**Abb. 4.34:** Ergebnisse der DSC Messungen verglichen mit den Ergebnissen der Zugprüfung beim Prozessschritt Puppe.

Wird das Quadrat des Korrelationskoeffizienten  $R^2$  nach Pearson von der Verlustenthalpie und der Längsfestigkeit berechnet, so ergibt sich ein Wert von 0,364 beim Prozessschritt Puppe und ein Wert von 0,082 beim Prozessschritt Strang. Dies bedeutet, dass nur ein sehr geringer linearer Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der beiden Messmethoden besteht. Die Ergebnisse der beiden Verfahren sind demnach nicht signifikant. Wird  $R^2$  von dem Verhältnis aus den Raman-Banden und der Längsfestigkeit berechnet, so ergibt sich beim Prozessschritt Puppe ein Wert von 0,465 und beim Prozessschritt Strang ein Wert von 0,508. Wieder kann man nicht von einem linearen Zusammenhang sprechen.

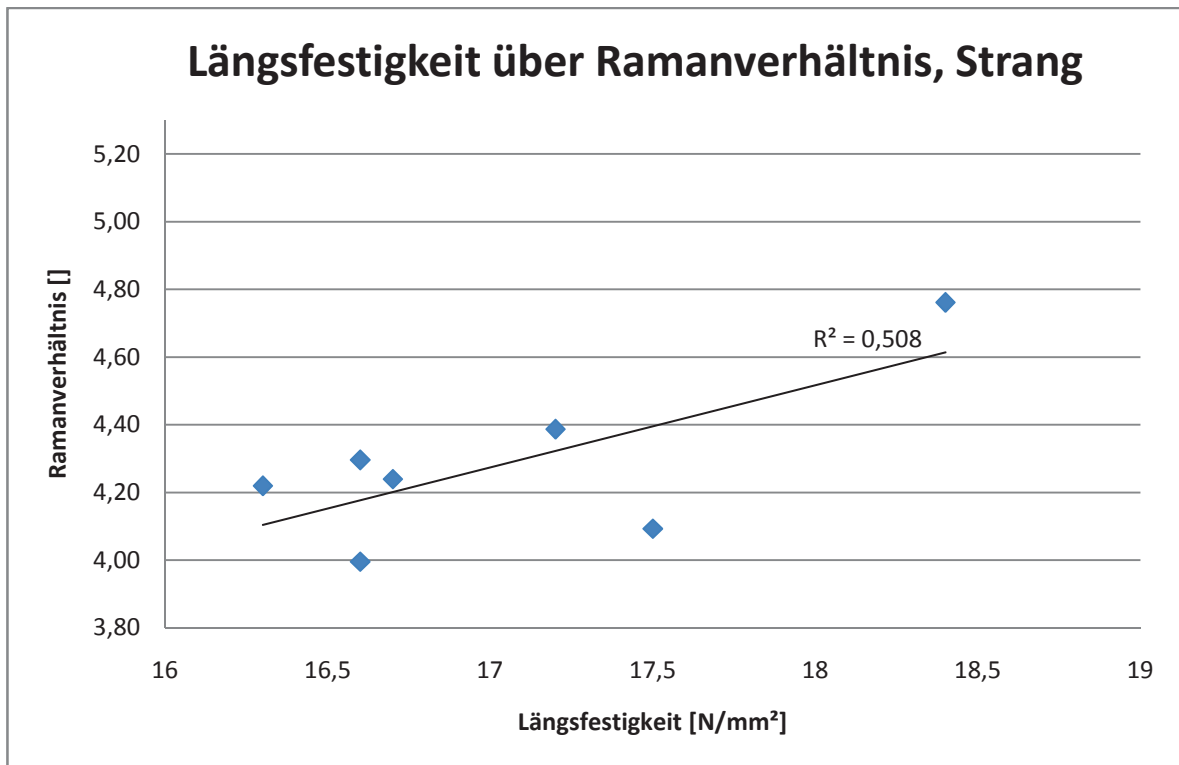


**Abb. 4.35:** Ergebnisse der DSC Messungen verglichen mit den Ergebnissen der Zugprüfung beim Prozessschritt Strang.

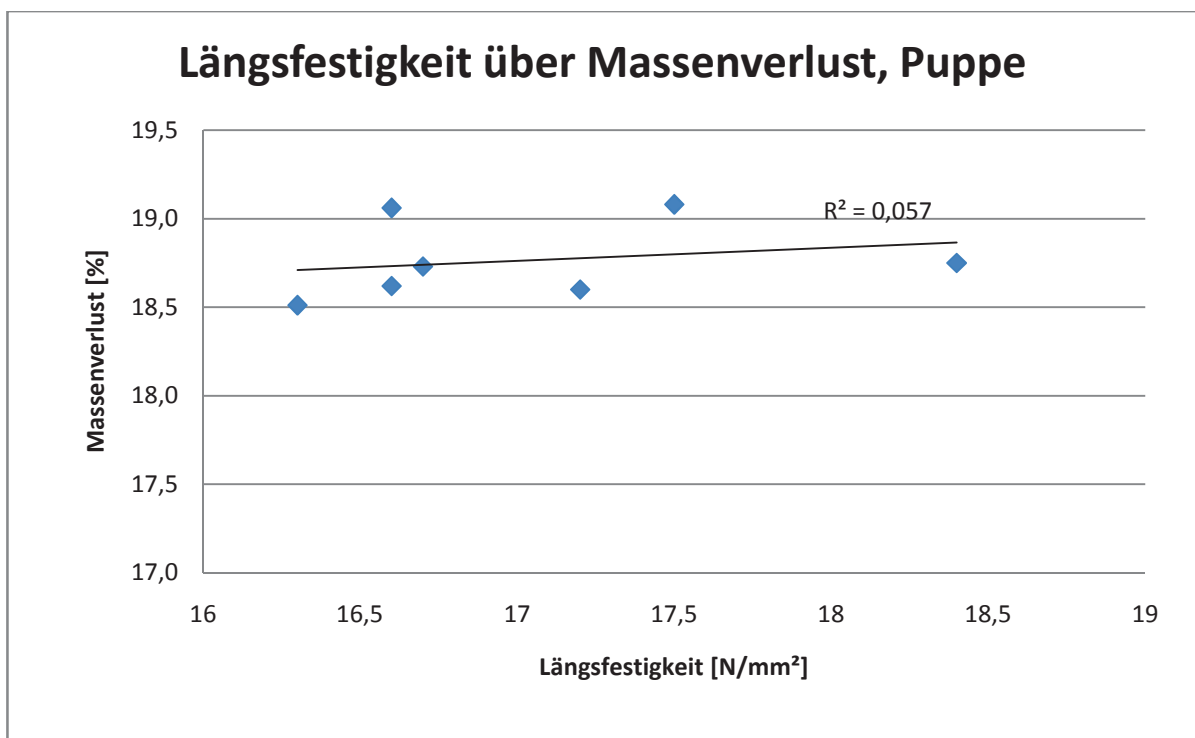


**Abb. 4.36:** Ergebnisse der Raman Messungen verglichen mit den Ergebnissen der Zugprüfung beim Prozessschritt Puppe.

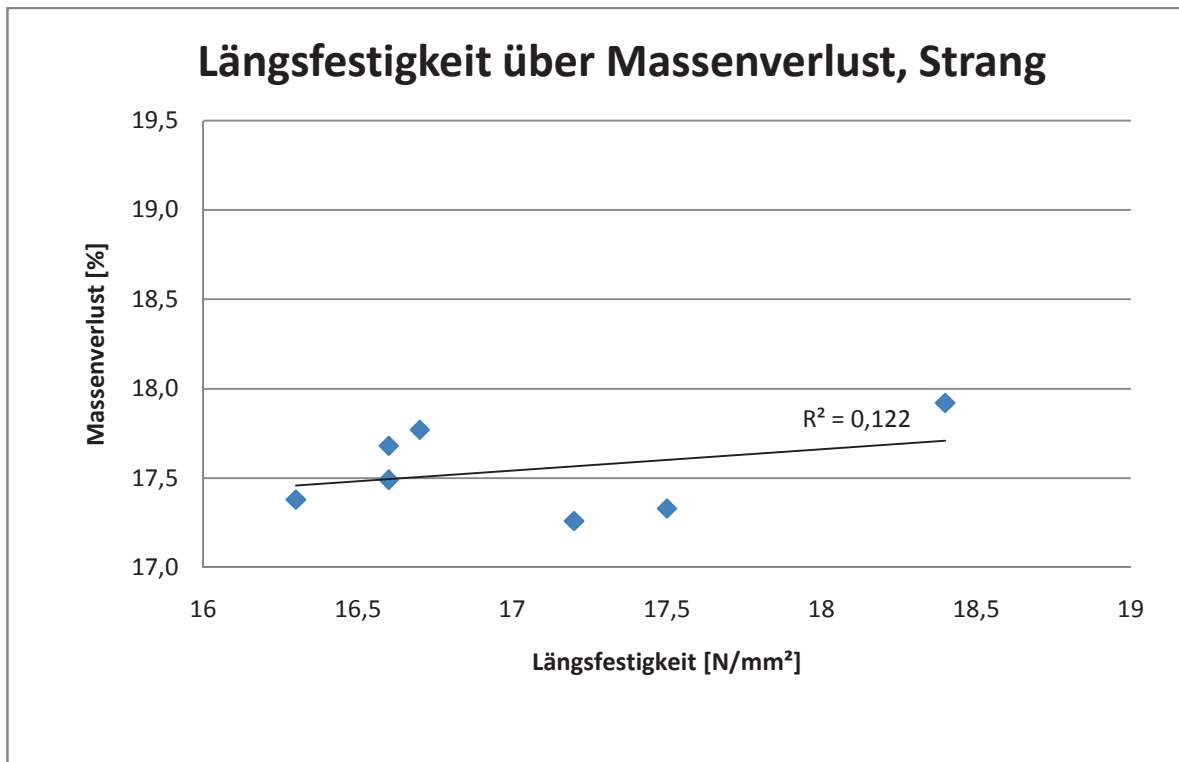




**Abb. 4.37:** Ergebnisse der Raman Messungen verglichen mit den Ergebnissen der Zugprüfung beim Prozessschritt Strang.



**Abb. 4.38:** Ergebnisse der TGA Messungen verglichen mit den Ergebnissen der Zugprüfung beim Prozessschritt Puppe.



**Abb. 4.39:** Ergebnisse der TGA Messungen verglichen mit den Ergebnissen der Zugprüfung beim Prozessschritt Strang.

Zuletzt wird das Quadrat des Korrelationskoeffizienten  $R^2$  nach Pearson vom Massenverlust aus den TGA- Messungen und den Längsfestigkeiten betrachtet. Es zeigt sich beim Prozessschritt Puppe ein sehr geringer Wert von 0,057 und beim Prozessschritt Strang ein Wert von 0,122. Die Ergebnisse der beiden Verfahren sind wieder zufällig und nicht signifikant.

Grundsätzlich kann man davon ausgehen, dass am ehesten die Ergebnisse der Raman-Messung bzw. das Verhältnis der Gleitmittelbande zur PTFE- Bande mit den Festigkeiten korrelieren. Da die DSC und TGA Messungen jedoch keine Ergebnisse liefern, die einen eindeutigen Zusammenhang zeigen, ist es weiterführend ratsam, zusätzliche Messungen durchzuführen, wie etwa die Wiederholung der Messungen mit TGA, DSC und Raman Spektroskopie, jedoch mit mehr Ausgangsformulierungen und jeweils mehr Einzelmessungen.

## **5 ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK**

Da in der bestehenden Literatur keine Daten über das Gleitmittelrückhaltevermögen vorliegen bzw. da kaum der Gleitmittelgehalt während des Pastenextrusionsprozesses erarbeitet wurde, entschloss man sich in vorliegender Arbeit diese zu untersuchen. Es wurden sieben verschiedene Formulierungen ausgesucht, die sich in PTFE-Type bzw. Charge oder Hersteller unterscheiden. Diese sieben Formulierungen unterscheiden sich ebenso in deren Prozessverhalten. Darüber hinaus wurden aus vier verschiedenen Bereichen während des Prozesses die Proben entnommen, damit man feststellen konnte, in welchem Prozessschritt der Gleitmittelgehalt am ehesten zu beurteilen ist. Diese vier Bereiche waren das mit Gleitmittel vermischte Pulver nach der Reifezeit („Pulver“), die gepresste Puppe („Puppe“), der extrudierte Strang („Strang“), sowie die noch nicht getrocknete Folie („Folie“). Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse (TGA), der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) und der Ramanspektroskopie (RAMAN). Es sollte festgestellt werden, mit welcher dieser Methoden sich der Gleitmittelgehalt am besten darstellen läßt. Darüber hinaus wurde der Zusammenhang zwischen dem Gleitmittelgehalt während des Prozesses und den Längsfestigkeiten der trockenen Folien bestimmt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass mit den Untersuchungsmethoden TGA und DSC kein signifikanter linearer Zusammenhang zwischen den Gleitmittelgehalten während des Pastenextrusionsprozesses und den Längsfestigkeiten der trockenen Folien besteht. Am ehesten korrelieren die Ergebnisse aus den Raman-Messungen (Verhältnis der Banden Gleitmittel zu PTFE) mit den Ergebnissen aus der Zugprüfung. Die Ergebnisse aus den Raman-Messungen von Puppe und Strang sind am aussagekräftigsten.

Bei Betrachtungsweise der Puppen und Stränge aus Formulierung 3 und 7 lässt sich ein Zusammenhang darlegen, der besagt, dass ein hoher Gleitmittelgehalt auf eine geringere Längsfestigkeit schließt. Die Längsfestigkeiten der Formulierung 3 und 7 wurden beide mit 16,6 N/mm<sup>2</sup> niedrig gewertet, das Raman-Verhältnis der Puppen war bei Formulierung 3 4,75 und bei Formulierung 7 5. Im Gegensatz dazu ergab die Längsfestigkeit der Folie 1 mit 18,4 N/mm<sup>2</sup> den höchsten Wert und das Raman-Verhältnis der Puppe betrug 4,41, was den niedrigsten Wert bedeutete. Die Formulierungen 3 und 7 entstammen unterschiedlicher Chargen, haben aber die gleiche PTFE-Type und wurden deshalb gewählt, weil sie jeweils bei Einfärbung mit Pigmenten unterschiedliche Farbnuancen zeigten. Es

wurde vermutet, dass diese unterschiedliche Farbaufnahme ebenfalls am Gleitmittelrückhaltevermögen liegt.

Für weiterführende Schlussfolgerungen der Zusammenhänge sind zusätzliche Messungen und Analysen notwendig, wie etwa die Messungen anderer Formulierungen und vor allem mit jeweils mehr Einzelmessungen.

## 6 LITERATUR

*Blumm J. et al.* (2010). „Characerization of PTFE using Advanced Thermal Analysis Techniques“, *Int. J. of Thermophysics* 31:p.1919-1927.

*Carlowitz B.* (1986). „Kunststoff-Tabellen“, Hanser, München.

*Domininghaus H.* (2004). „Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen“, Springer, Berlin.

*DuPont de Nemours*, Stand April 2015, Homepage:  
[http://www2.dupont.com/Teflon/de\\_DE/index.html](http://www2.dupont.com/Teflon/de_DE/index.html).

*Dyneon GmbH* (2013), „Dyneon PTFE Fine Powder“, Broschüre, Stand 09/2013.

*Ebnesajjad S., Khaladkar P.R.* (2005). „Fluoropolymers Applications in Chemical Processing Industries. The Definitive User's Guide and Databook“, PDL Handbook Series, William Andrew Publishing, Norwich.

*Ehrenstein G.W.* (2009). „Polymer Werkstoffe: Struktur – Eigenschaften – Anwendung“, Hanser, München, D.

*Ehrenstein G.W.* (2011). „Polymer Werkstoffe“, Hanser, München.

*Ehrenstein G.W., Pongratz S.* (2007). „Beständigkeit von Kunststoffen“, Hanser, München.

*Ehrenstein G.W., Riedel G., Trawiel P.* (1998). „Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen“, Hanser, München.

*Feyerabend B.* (2013), „Alternative Polymerwerkstoffe zum PTFE. Eigenschaftsspezifische und anwendungsorientierte Betrachtungen unter dem Aspekt einer möglichen Werkstoffsubstitution“, Diplomarbeit, Institut für Werkstoffwissenschaften und –technik, TU Wien.

*Fluoropolymergroup* (2011), „Qualitätsanforderungen und Prüfrichtlinien für PTFE-Produkte“, Technisches Merkblatt, pro-K Industrieverband Halbzeuge und Konsumprodukte aus Kunststoffe e.V.: Frankfurt/Main.

*Grellmann W, Seidler S.* (2015). „Kunststoffprüfung“, Hanser, München.

*Hahn H., Kielblock W.* (1977). „ein „Bond-Charge“- Modell für das Schwingungsverhalten von PTFE“, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Braunschweig.

*Hellerich W., Harsch G., Bauer E.* (2010). „Werkstoff-Führer Kunststoffe. Eigenschaften, Prüfung, Kennwerte“, Hanser, München.

*Kaiser W.* (2007). „Kunststoffchemie für Ingenieure“ 2. Ed., Hanser, München.

*Keim W.* (2006). „Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen“, Wiley-VCH, Weinheim.

König J.L. (1992). „Spectroscopy of polymers“, ACS Professional Reference Book Washington, DC, USA.

Kurtz S.M. (2009). „UHMWPE Biomaterials Handbook“, Academic Press, Burlington- San Diego- London.

Lechner M.D., Gehrke K., Nordmeier E.H. (2010). „Makromolekulare Chemie“, Birkhäuser, Berlin.

Lehnert R.J., Hendra P.J., Everall N. (1995). „Crystallinity of poly(tetrafluoroethylene) using Raman Spectroscopy“, Elsevier Science Ltd.

Lenzing Plastics GmbH und Co KG, Stand April 2015, Homepage: <http://www.lenzing-plastics.com/lenzing-plastics/lenzing-profilenr-ptfe.html>.

Lenzing Plastics GmbH und Co KG, Stand April 2015; Homepage: <http://www.lenzing-plastics.com/lenzing-plastics/lenzing-profilenr-ptfe/technische-anwendungen/textile-architektur.html>.

Massey L.K. (2007). „The Effects of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers“, William Andrew Publishing, Norwich.

Meysenhug C.M.v. et al (1978). „Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi“, Hanser, München.

Mihaly J., Sterkel S., Ortner H.M., Kocsos L., Hajba L., Furdyga E., Mink J. (2006). „FTIR and FT-Raman Spectroscopic Study on Polymer Based High Pressure Digestion Vessels“, Croatia Chemica Acta.

Resch K. (2011). „Skriptum für Werkstoffprüfung der Kunststoffe“, WPK SS 2011.

Röthemeyer F., Sommer F. (2006). „Kautschuk-Technologie. Werkstoffe, Verarbeitung, Produktion“, Hanser, München.

Tanaka K. et al. (1982). „Transfer of semicrystalline polymers sliding against a smooth steel surface“, Wear, 75:p.183-199.

Tietze W. (2003). „Handbuch Dichtungspraxis“, Vulkan, Essen.

Umweltbundesamt (2009). „Referenzwerte für Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) im Blutplasma“, Bundesgesundheitsblatt, 52 (8):p 878-885.

W.L. Gore & Associates GmbH, Stand April 2015, Homepage: <http://www.gore-tex.de/remote/Satellite/inhalt/gore-tex-material#!>.

Wikipedia, Stand April 2015, Homepage: <http://de.wikipedia.org/wiki/Raman-Streuung>.

Woebcken W. (1992). „Kunststoff Taschenbuch“, Hanser, München.

Worch H., Pompe W., Schatt W. (2011). „Werkstoffwissenschaft“, Wiley-VCH, Weinheim.

*Wortmann F.J.* (1999). „Modeling the dynamic performance of poly(tetrafluoro ethylene) in the  $\alpha$  transition region“, *Polymer* 40 (6):p. 1611-1615.

