

# Umfassende thermische Charakterisierung von PTFE – Die Kombination von DSC, DMA und Rotationsrheometrie

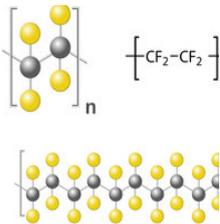
Claire Strasser und Dr. Stefan Schmölzer

### Einleitung

PTFE (Polytetrafluorethylen), allgemein bekannt als Teflon, ist ein Polymer, mit spiralförmiger, linearer Struktur, bei der die Fluoratome die Kohlenstoffatome umgeben und eine Schutzschicht bilden (siehe Strukturformel). Dies erklärt seine außergewöhnlichen Eigenschaften in Bezug auf thermische Stabilität, Isolierungsvermögen und chemische Beständigkeit usw. [1].

Die Eigenschaften von PTFE sind temperaturabhängig und schließen die für teilkristalline Materialien typische Eigenschaften wie z.B. Glasübergang und Schmelzen ein. Außerdem scheint die spiralförmige Struktur verantwortlich für das Auftreten von Kristall-Kristall-Übergängen bei Raumtemperatur zu sein [2].

Im Folgenden wurde eine PTFE-Probe mittels DSC, DMA und Rotationsrheometrie untersucht. Diese drei Methoden gehen Hand in Hand: Während die DSC Aufschluss über die thermischen Eigenschaften eines Materials gibt, können mit der DMA und Rotationsrheometrie die viskoelastischen Eigenschaften einer Probe durch Auswertung der Antwort auf ein oszillierendes Signal bestimmt werden.



### Definitionen

DMA:	$E^*$ : Komplexer Elastizitätsmodul $E'$ : Speichermodul, elastischer Beitrag zu $E^*$ $E''$ : Verlustmodul, viskoser Beitrag zu $E^*$ $\tan \delta$ : Verlustfaktor
Rheometrie:	$G^*$ : Komplexer Schubmodul $G'$ : Speicherschubmodul, elastischer Beitrag zu $G^*$ $G''$ : Verlustschubmodul, viskoser Beitrag zu $G^*$ $\delta$ : Phasenwinkel

### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) – Funktionsprinzip

DSC ist eine Technik, bei der der Unterschied zwischen der Wärmeflussrate in einen Probenziegel und der Wärmeflussrate in einen Referenzziegel in Abhängigkeit von der Zeit und/oder Temperatur gemessen wird. Dabei werden Probe und Referenz demselben geregelten Temperaturprogramm und einer definierten Atmosphäre ausgesetzt.

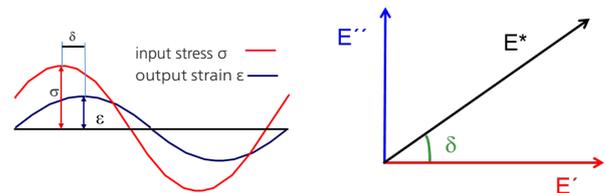
*Ergebnis:* Bestimmung der thermischen Eigenschaften wie Schmelzen, Kristallisation, Glasübergang, Kristallinitätsgrad und Vernetzungsreaktionen (Aushärtung)<sup>1</sup> usw.

### Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) – Funktionsprinzip

Auf die Probe wird eine sinusförmige Kraft (Spannung  $\sigma$ , Eingang) aufgebracht, was eine sinusförmige Verformung (Dehnung  $\epsilon$ , Ausgang) zur Folge hat.

Das Antwortsignal (Dehnung  $\epsilon$ ) wird in einen "In-Phase" und einen "Außer-Phase"-Anteil aufgeteilt. Der "In-Phase"-Anteil bezieht sich auf die elastischen Eigenschaften ( $\rightarrow E'$ , Speichermodul), der "Außer-Phase"-Anteil ( $\rightarrow E''$ , Verlustmodul) auf die viskoelastischen Eigenschaften.

*Ergebnis:* Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften einer Probe, insbesondere ihr komplexer Modul  $E^{*2}$ .



1 Funktionsprinzip DMA

<sup>1</sup>Weitere Information über die dynamische Differenz-Kalorimetrie unter [DSC](#)

<sup>2</sup>Weitere Informationen über die dynamisch-mechanische Analyse unter [DMA](#)

## APPLICATIONNOTE Umfassende Charakterisierung von PTFE – Die Kombination von DSC, DMA und Rotationsrheometrie

### Rotationsrheometrie (Oszillationsmessung) – Funktionsprinzip

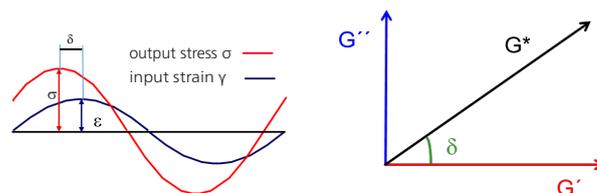
Die obere Geometrie oszilliert bei einer definierten Frequenz  $f$  [Hz] (oder  $\omega$  [rad/s]) und Amplitude [%] (oder Scher-deformation  $\gamma$  [%]).

Die für diese Oszillation erforderliche komplexe Schubspannung  $\sigma^*$  [Pa] wird bestimmt und in einen "In-Phase"- und einen "Außer-Phase"-Anteil aufgeteilt.

Der "In-phase"-Anteil bezieht sich auf die elastischen Eigenschaften der Probe ( $\rightarrow G'$ , Speicherschubmodul), der "Außer-Phase"-Anteil auf die viskosen Eigenschaften ( $\rightarrow G''$ , Verlustschubmodul) des viskoelastischen Materials.

*Ergebnis:* Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften der Probe, insbesondere ihres komplexen Schubmoduls  $G^*$  und ihrer komplexen Scherviskosität  $\eta^*$  [Pa·s]<sup>3</sup>:

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega}$$



1 Funktionsprinzip Rotationsrheometrie

In Tabelle 2 sind die Bedingungen der drei Messungen zusammengefasst.

Tabelle 1 Test Conditions

Method	DSC	DMA	Rotationsrheometrie
Tiegel/Geometrie	Concavus (Aluminium), geschlossen mit gelochtem Deckel	3-Punkt-Biegung, 40 mm	Torsion
Probeneinwaage/-dimensionen	11,88 mg	Länge: 40 mm Breite: 9,98 mm Höhe: 2,1 mm	Länge: 42,5 mm Breite: 10,01 mm Höhe: 2,09 mm
Temperaturbereich	-70 °C bis 380 °C	-170 °C bis 150 °C	5 °C bis 150 °C
Heizrate	10 K/min	2 K/min	1 K/min
Amplitude/ Schubspannung	-	60 µm	4,10 <sup>-3</sup> % <sup>4</sup>
Frequenz	-	1 Hz	1 Hz
Atmosphäre	Stickstoff (100 ml/min)	Luft, statisch	Stickstoff (2 l/min)

<sup>3</sup>Weitere Informationen zur Rheometrie unter [RHEOMETER](#)

<sup>4</sup>Durch einen vorherigen Amplitudensweep-Test, bei dem eine geeignete Scherdeformation aufgebracht wurde, wurde sichergestellt, dass die Oszillationsmessungen zerstörungsfrei sind. Während der gesamten Frequenzmessung blieb die Deformation im linearen viskoelastischen Bereich (LVER) des Materials, in dem Schubspannung und Deformation proportional sind.

## APPLICATIONNOTE Umfassende Charakterisierung von PTFE – Die Kombination von DSC, DMA und Rotationsrheometrie

In Abbildungen 3 bis 5 sind die Ergebnisse der Messungen mit DSC, DMA und Rotationsrheometer dargestellt.

### Phasenübergang im Tieftemperaturbereich

Die DMA-Messung (Abbildung 3) zeigt, dass sich der Elastizitätsmodul des Polymers -160 °C auf nahezu 6500 MPa beläuft. Während der Aufheizung auf -100 °C fällt er auf mehr als die Hälfte seines ursprünglichen Werts ab. Diese starke Abnahme, verbunden mit Peaks bei -110 °C und -105 °C in der Kurve des Verlustmoduls  $E''$  (blau) bzw. Verlustfaktors  $\tan \delta$  (grün), ist wahrscheinlich auf eine Strukturänderung im rein amorphen Bereich zurückzuführen und wird  $\gamma$ -Relaxation genannt [3].

### Kristall-Kristall Übergänge bei Raumtemperatur

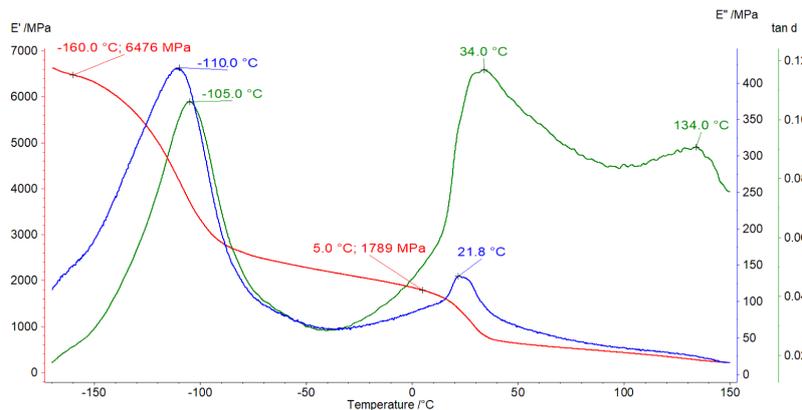
Die in Abbildung 4 dargestellte DSC-Messung zeigt einen Peak bei 21 °C mit einer Schulter bei 30 °C. Dies ist auf die zwei Kristall-Kristall-Übergänge (von gut geordneter

zu teilweise geordneter hexagonaler Struktur und von teilweise geordneter zu ungeordneter Struktur) zurückzuführen [4]. Dies entspricht einem Abfall im  $E'$ -Modul, verbunden mit einem Peak bei 34 °C im  $\tan \delta$  der DMA-Messung (Abbildung 3).

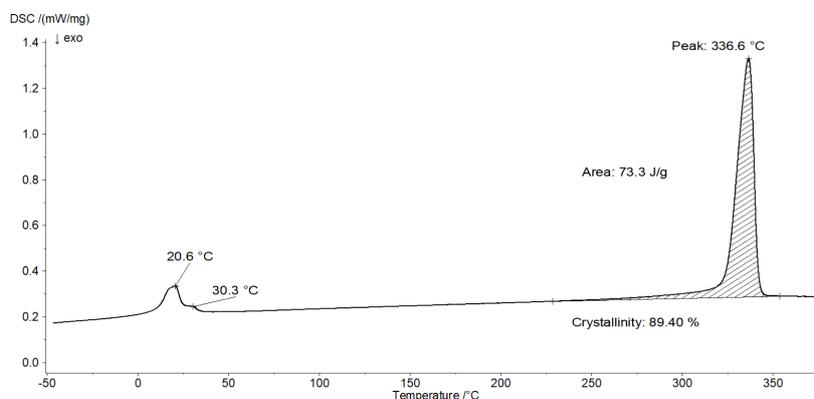
Die Messung mit dem Rotationsrheometer stimmt gut mit diesen Ergebnissen überein (Abbildung 5). Die Fest-Fest-Übergänge führen zu einer Abnahme der  $G'$  Kurve (rot) sowie zu einem Doppelpeak in den  $G''$ - (blau) und  $\delta$ -Kurven (grün).

### Amorpher und kristalliner Bereich: Glasübergang und Schmelzen

Ein weiterer Peak wurde bei 134 °C in der Verlustfaktor-kurve,  $\tan \delta$  (Abbildung 3), und bei 127 °C in der Phasenwinkelkurve  $\delta$  (Abbildung 5) detektiert. Dies entspricht dem Glasübergang von PTFE, bei der der amorphe Anteil des Polymers von einem glasartigen in einen gummiartigen Zustand übergeht.



3 DMA-Messung. Rot: Speichermodul  $E'$ . Blau: Verlustmodul. Grün: Verlustfaktor  $\tan \delta$ .



4 DSC-Messung: Der Kristallinitätsgrad errechnet sich aus der gemessenen Schmelzenthalpie dividiert durch die Enthalpie eines 100% rein amorphen PTFE-Materials.

## APPLICATIONNOTE Umfassende Charakterisierung von PTFE – Die Kombination von DSC, DMA und Rotationsrheometrie

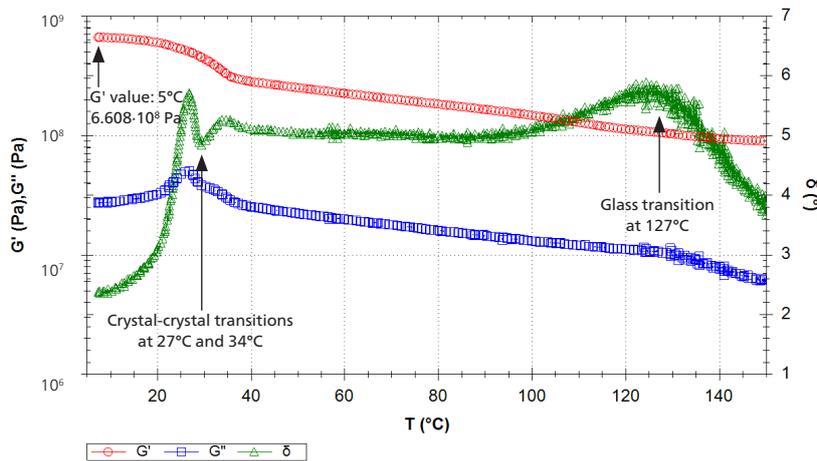
Des Weiteren ist der bei 337 °C detektierte endotherme Peak (Abb. 4) auf das Schmelzen der kristallinen Phase von PTFE zurückzuführen [4]. Durch Auswertung der Schmelzenthalpie (73 J/g) lässt sich der Kristallinitätsgrad des Materials bestimmen. Dieses PTFE weist eine Kristallinität von nahezu 90 % auf. Der amorphe Anteil ist demnach mit 10 % nur schwach ausgeprägt.

Der Kristallinitätsgrad eines semikristallinen Polymers errechnet sich wie folgt:

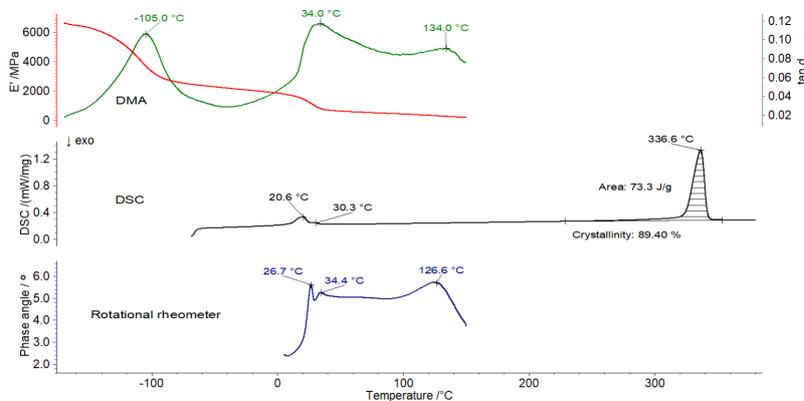
$$\text{Kristallinitätsgrad [\%]} = \frac{\text{gemessene Schmelzenthalpie}}{\text{Schmelzenthalpie des 100 \% kristallinen Materials}} \cdot 100$$

Der Glasübergang ist aufgrund des geringen amorphen Anteils mittels DSC nicht ohne weiteres detektierbar. Jedoch eignen sich hier die alternativen Methoden DMA sowie Rotationsrheometrie. Der Glasübergang

wird sowohl durch einen Peak im Verlustfaktor bei 134 °C als auch in einem Peak in der Phasenwinkelkurve bei 127 °C deutlich angezeigt. Abbildung 6 vereint die mit allen drei Methoden erhaltenen Ergebnisse.



5 Oscillationsmessung mit dem Rotationsrheometer. Rot: Elastischer Schubmodul  $G'$ , blau: Viskoser Schubmodul  $G''$ , grün: Phasenwinkel  $\delta$



6 DSC-, DMA- und Rheometer-Messergebnisse: schwarz: DSC; rot: Speichermodul  $E'$  (DMA); grün: Verlustfaktor  $\tan \delta$  (DMA); blau: Phasenwinkel  $\delta$  (Rotationsrheometer).

## APPLICATIONNOTE Umfassende Charakterisierung von PTFE – Die Kombination von DSC, DMA und Rotationsrheometrie

### Wie verknüpft man E' und G'? Komplexe Methoden – einfache Antworten

Wie bereits erwähnt (siehe <sup>4</sup> auf Seite 2), lagen die aufgetragenen Deformationen im linear-viskoelastischen (LVR) Bereich des Materials. In diesem Fall sind Elastizitätsmodul E' (DMA) und elastischer Schubmodul G' (Rotationsrheometrie) durch folgende Gleichung verbunden:

$$E' = 2 \cdot G' \cdot (1 + \nu)$$

wobei  $\nu$  die Poissonzahl ist und für PTFE 0,42 beträgt [5].

Bei 5 °C  $\rightarrow E' = 1789$  MPa

Bei 5 °C  $\rightarrow G' = 661$  MPa

$2 \cdot G' (1 + \nu) = 1876$  MPa

Der gemessene E'-Wert stimmt gut mit dem Wert überein, der aus dem Verhältnis zwischen Speichermodul und Poissonzahl berechnet wurde.

### Zusammenfassung

Ein ungefülltes, hochkristallines PTFE-Material wurde mittels DSC, DMA und Rotationsrheometrie untersucht. Mit allen drei Methoden konnten die Kristall-Kristall-Übergänge identifiziert werden. Der sehr schwache Glasübergang ließ sich mittels DMA und Rotationsrheometrie detektieren. Darüber hinaus konnte eine gute Korrelation zwischen den mittels DMA bestimmten Elastizitätsmodul und dem mittels Rheometer ermittelten elastischen Schubmodul festgestellt werden.

Auch die Charakterisierung des  $\gamma$ -Übergangs, des Schmelzens und des Kristallinitätsgrads war möglich.

Die Kombination der mit unterschiedlichen Methoden erhaltenen Ergebnisse bestätigt nicht nur die Gültigkeit der Resultate, sondern liefert auch tiefere Einblicke in die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Materials.

### Literaturverzeichnis

- [1] Structure and properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) fibers, Ruiliu Wang, Guangbiao Xu und Yuechao He (e-Polymers)
- [2] Polymer Characterization, Vincent J. McBrierty, in Comprehensive Polymer Science and Supplements, 1989, 19.8.1 Fluorocarbon Polymers
- [3] Analyse der viskoelastischen Eigenschaften im Bereich des  $\beta$ -Übergangs, Klaus Hying, Pd.D. thesis, 2003 <https://d-nb.info/969582668/34>
- [4] Characterization of PTFE Using Advanced Thermal Analysis Techniques, Int J Thermophys 31, 1919–1927 (2010), J. Blumm, A. Lindemann, M. Meyer, C. Strasser
- [5] Relations Between Moduli (polymerdatabase.com)