



Doctoral Thesis

Melt-processable poly(tetrafluoroethylene)s

Author(s):

Gössi, Matthias

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005205064> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 16632

Melt-Processable Poly(tetrafluoroethylene)s

A dissertation submitted to the
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by
Matthias Daniel Gössi
Dipl. Werkstoff-Ing. ETH
born December 25, 1974
citizen of Küsnacht am Rigi, SZ

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Paul Smith, examiner
Prof. Dr. Ulrich W. Suter, co-examiner
Dr. ir. Leon E. Govaert, co-examiner
Dr. ir. Theo A. Tervoort, co-examiner

Zürich, 2006

Summary

The present thesis is concerned with the characterization and processing of a new family of melt-processable tetrafluoroethylene-based polymers. A series of 20 experimental poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) grades with relatively narrow monomodal molar mass distributions comprising minor amounts of perfluoro(propylvinylether) (PPVE; 0.034 - 0.752 mol%) was studied. This comonomer content range was chosen to bridge the gap between strictly linear PTFE homopolymers and commercial, melt-processable perfluoroalkoxy copolymers (PFA), which contain typically 1.5 - 2 mol% of PPVE.

Molar mass distributions of the experimental PTFE and PFA grades were determined by means of dynamic mechanical analysis (DMA) of the molten polymers, which is presently the only applicable method due to the insolubility of these polymers in common solvents. All polymers exhibited narrow distributed molar masses with polydispersities between 1.5 and 2 and weight-average molar masses (M_w) ranging from 77 – 292 kg/mol. Unfortunately, the molar mass distribution of commercial ultra-high molar mass PTFE homopolymer remained obscure due to the impossibility to determine its viscoelastic response in the relevant transition range from the power law to the linear regime.

The solid-state structure of melt-processed polymer samples was analyzed by small-angle (SAXS) and wide-angle (WAXS) X-ray scattering, principally with the aim to determine the lamellar crystal thickness (C) as a function of PPVE-content. The results revealed a pronounced dependency of this microstructural characteristic dimension on already minor amounts of PPVE, enabling the control of C of melt-processable PTFE over a wide range.

Mechanical characterization of the polymers was conducted both in tension and compression, and the results obtained were correlated with the molar mass and lamellar thickness of the samples. The yield behavior was analyzed according to an isothermal yield criterion based on the widely accepted Eyring viscosity theory but which was modified to incorporate the influence of hydrostatic stresses. Thus, the yield stresses were observed to depend mainly on the pressure dependency factor (μ) and therewith directly on the PPVE-content of the polymers. The tensile strength (σ_B) and the strain to break (ε_B), were discussed in terms of a macromolecular network connected by physical crosslinks, such as tie-molecules and trapped entanglements. It was established that the number of such crosslinks, which is a simple function of molar mass and lamellar thickness (i.e. PPVE-content), uniquely dictates σ_B and ε_B . An “engineering plot” was advanced enabling the tailoring of PTFE grades with regard to melt-processability (e.g. MFI), PPVE-content and tensile strength (PPVE-content and MFI). The data collected in this plot

clearly demonstrate that PPVE-contents higher than 0.5 mol% (such as found in PFAs) to be superfluous, because the combination of excellent mechanical properties *and* melt-processability can already be realized at PPVE-contents below 0.5 mol%. Advantageously, lower PPVE-contents of such melt-processable PTFE grades compromise the thermal stability to a lesser extent than observed for PFA and significantly reduces the costs of the raw material.

The experimental melt-processable PTFE grades were melt-spun, which yielded important information about their extrusion- and drawing behavior. Smooth monofilaments with circular cross-sections and linear densities as low as 0.7 tex ($\text{\O} = 20 \mu\text{m}$) were produced, exhibiting tenacities and Young's moduli of up to 12.0 cN/tex (258 MPa) and 91.7 cN/tex (1972 MPa), respectively. In addition, popular filler materials, such as carbon black and graphite, were introduced into melt-processable PTFE by powder mixing and melt-compounding. An improved state of dispersion was detected in extruded compounds, not only compared to the powder-mixed compounds of melt-processable PTFE but, importantly, also to commercial available sintered compounds.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung sowie der Verarbeitung von neuartigen Tetrafluorethylen-basierten Polymeren. Dazu wurden 20 experimentelle Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) Typen mit relativ enger Molmassenverteilung, welche kleinste Mengen des perfluorierten Comonomers Propylvinylether (PPVE; 0.034 - 0.752 mol%) enthalten untersucht. Diese Spanne im Comonomeranteil wurde im Hinblick auf die Schliessung der Lücke zwischen linearem PTFE und den kommerziellen, schmelzverarbeitbaren Perfluoroalkoxy-Copolymeren (PFAs) gewählt, welche üblicherweise 1.5 – 2 mol% PPVE enthalten.

Die Molmassenverteilung der experimentellen PTFE Typen und PFA wurde mittels dynamisch mechanischer Analyse (DMA) der polymeren Schmelze eruiert, welche aufgrund der Unlöslichkeit dieser Polymere in bekannten Lösungsmitteln die zurzeit einzige anwendbare Methode darstellt. Für alle hier verwendeten Polymere wurden Gewichtsmittel (M_w) zwischen 77 und 292 kg/mol sowie enge Molmassenverteilungen, die Polydispersitäten (PD) zwischen 1.5 und 2 entsprachen, bestimmt. Die Molmasse des linearen PTFE Hochpolymeren blieb aufgrund der Unzugänglichkeit des entscheidenden Frequenzbereichs im DMA Spektrum, welcher den Übergang vom strukturviskosen zum newtonschen Plateaubereich abdeckt, leider ungewiss.

Die Festkörperstruktur schmelzverarbeiteter Polymerproben wurde mittels Kleinwinkel- (SAXS) und Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) analysiert, hauptsächlich um die Dicke der lamellenartigen Kristalle (C) in Abhängigkeit des PPVE-Gehaltes zu bestimmen. Die Auswertung ergab eine ausgeprägte Empfindlichkeit dieser kennzeichnenden mikrostrukturellen Grösse für bereits geringste Mengen von PPVE, was die Kontrolle von C der schmelzverarbeitbaren PTFE Typen über einen weiten Bereich ermöglicht.

Die mechanischen Eigenschaften der Polymere, gemessen in Zug- wie auch in Druckrichtung, wurden in Zusammenhang gestellt mit den Molmassen und den Lamellendicken der entsprechenden Proben. Die Streckgrenze wurde anhand eines isothermen Fliesskriteriums, basierend auf der allgemein akzeptierten Eyring'schen Viskositätstheorie, untersucht, welches zur Berücksichtigung der hydrostatischen Spannungen modifiziert wurde. Dabei wurde festgestellt, dass die Streckgrenze im wesentlichen vom Druckabhängigkeitsfaktor (μ) und somit vom PPVE-Gehalt bestimmt wird. Die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung wurden anhand eines makromolekularen Netzwerkes erörtert, welches von physikalischen

Verknüpfungen, z. B. sog. tie-Moleküle oder gefangenen Verhakungen (trapped entanglements), zusammengehalten wird. Eine ausschliessliche Abhängigkeit der Zugfestigkeit sowie der Bruchdehnung von der Anzahl dieser physikalischen Verknüpfungen, welche ihrerseits von der Molmasse und der Lamellendicke bestimmt wird, wurde dabei ermittelt. Ein „Konfektionsgraph“ wurde erstellt, mittels welchem PTFE-Typen im Hinblick auf Schmelzverarbeitbarkeit (d.h. MFI), PPVE-Gehalt und Zugfestigkeit optimiert bzw. konfektioniert werden können. Dieser Graph verdeutlicht, dass PPVE-Gehalte über 0.5 mol% (wie sie für PFA ermittelt wurden) nutzlos sind, da die Kombination von hervorragenden mechanischen Eigenschaften *und* Schmelzverarbeitbarkeit bereits bei tieferen PPVE-Gehalten erreicht werden kann. Zweckmässigerweise verursacht der tiefere PPVE-Gehalt eine geringere Einbusse der thermischen Beständigkeit und verringert wesentlich die Kosten des Copolymeren.

Die experimentellen PTFE Typen wurden aus der Schmelze zu Fasern versponnen, wodurch wichtige Informationen zum Extrusions- sowie Verzugsverhalten gewonnen werden konnten. Die gesponnenen Monofilamente hatten einen runden Querschnitt und eine glatte Oberfläche bei linearen Dichten von minimal 0.7 tex ($\varnothing = 20 \mu\text{m}$) sowie Zugfestigkeiten und Elastizitätsmoduli von maximal 12 cN/tex (258 MPa) bzw. 91.7 cN/tex (1972 MPa). Im weiteren wurden den Polymeren auch gängige Füllstoffe, z. B. Russ oder Graphit, beigemischt. Die dazu verwendeten Verfahren umfassten sowohl das Mischen in der Festkörperphase wie auch in der viskosen Phase. Eine gesteigerte Mischgüte wurde in den viskos hergestellten Mischungen festgestellt, nicht nur im Vergleich zu Festkörpermischungen mit dem identischen schmelzverarbeitbaren PTFE-Typ, sondern auch im Vergleich zu kommerziell erhältlichen, gesinterten Mischungen.