Forschungsvorhaben auf dem Gebiet
„Exploratorische Materialforschung mit
Nachwuchswissenschaftlerinnen und Nachwuchswissenschaftlern
(„Hot-Topics“)

Projekt: NMT/V/03N8635

Laufzeit: 04/2001 – 09/2002

Abschlußbericht

Thema:

„Grundlegende Untersuchungen zur Entwicklung von Hochtemperaturthermoplastblends mit verbesserter Phasenanbindung“

Verbundvorhaben zwischen:

dem Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Str.6, 01069 Dresden
Betreuer: Frau PD Dr. rer. nat. habil. Doris Pospiech
Projektleiter: Herr Dr. rer. nat. Thorsten Hoffmann

und

der Universität Bayreuth, Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften, Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, IMA II, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth
Betreuer: Herr Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt

Frau Vollberg
Forschungszentrum Jülich GmbH, PTJ
Leo-Brandt-Str.
52428 Jülich

Geschäftsbereich NMT

Dr. Thorsten Hoffmann 0351-4658 564 Dresden, den 26.03.03

Abschlußbericht

für F+E-Vorhaben **NMT/V/03N8635**

Thema: *Grundlegende Untersuchungen zur Entwicklung von Hochtemperaturthermoplast-blends mit verbesserter Phasenanbindung*

Sehr geehrte Frau Vollberg,

anbei erhalten Sie den Abschlußbericht für o.g. Forschungsthema in vierfacher Ausfertigung. Die Angaben zu den Punkten I bis IV sind gesondert aufgeführt.

Mit freundlichen Grüßen

Dr. Thorsten Hoffmann Dr. Doris Pospiech

P.S. Ein Exemplar des Abschlußberichtes wurde per e-mail der TIB zugeleitet.

I Kurze Darstellung

I.1 Aufgabenstellung

Das Ziel dieses Projektes war es, grundlegende Untersuchungen zur Entwicklung von hochtemperaturbeständigen Polymerblends durchzuführen. Der wissenschaftliche Ansatz zur Erreichung des Projektzieles bestand darin, die Mischbarkeit zwischen den Blendpartnern (Hochtemperaturthermoplaste), ihre Phasenanbindung sowie die Festigkeit der Grenzschicht zu erhöhen und eine bessere Dispergierung der Phasen zu erreichen. Dadurch können die mechanischen Kennwerte der Hochtemperaturthermoplastblends verbessert werden.

Dies sollte mit Hilfe speziell synthetisierter Multiblockcopolymere $(A\text{-}B)_n$ erfolgen, deren Segmente chemisch vergleichbar sind mit den Homopolymeren im Blend [1].

Im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses standen Mischungen von Polyetheretherketon (PEEK) mit Polysulfon (PSU). Die Blendbildung sollte zur Entwicklung eines hochtemperaturbeständigen Materials für den Luftfahrtbereich führen, das zum einen eine bessere Verarbeitbarkeit als reines PEEK besitzt und zum anderen kostengünstiger ist, wobei das sehr hohe Eigenschaftsniveau von reinem PEEK weitgehend beibehalten werden sollte.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Thematik des Vorhabens bezog sich auf den Förderungsschwerpunkt „Neue Materialeigenschaften durch gezielte Manipulation der inneren Grenzflächen“ des BMBF.

Das Projekt wurde im Verbund mit dem Institut für Polymerforschung Dresden e.V. und der Universität Bayreuth, Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften, Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe (Prof. Altstädt) durchgeführt. Aufgrund des hohen Grades an Interdisziplinarität der Untersuchungen war die Arbeitsteilung mit dem AK von Prof. Altstädt eine unbedingte Voraussetzung für das Erreichen des Projektzieles.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben ist gemäß Projektantrag geplant und durchgeführt worden. Es traten keine wesentlichen Veränderungen ein, die zu einer vom Projektantrag abweichenden Planung geführt hätten. Im folgenden ist der Ablauf des Vorhabens stichpunktartig beschrieben:

[1] J. Noolandi, Macromol.Chem., Theory and Simul.1, 295 (1992)

- Synthese und Charakterisierung von PEEK- und PSU-Oligomeren mit reaktiven Endgruppen in unterschiedlichen Molekulargewichten.
- Synthese von PEEK/PSU-Multiblockcopolymeren auf Basis der reaktiven PEEK- und PSU-Oligomere im Labor und im Schmelzkneter (Brabender Plasticorder PL 2000) und deren Charakterisierung.

  Charakterisierung des Phasenseparationszustandes der Blockcopolymere mit DSC und TEM sowie unter Einbeziehung von Modellierungsarbeiten (Mean-Field-Modellierung).
- Herstellung von Blends aus PEEK- und PSU-Homopolymeren im Zwei-Schnecken-Extruder (Micro 27, Leistritz, Deutschland) bei 360 °C und im Zwei-Schnecken-Microcompounder (DACA, DACA-Instruments, USA) bei 370 °C und Kompatibilisierung durch Zusatz von PEEK/PSU-Multiblockcopolymeren oder PEEK-PSU-Oligomermischungen (reaktive Extrusion) in jeweils unterschiedlichen Anteilen (0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 5 und 9 Gew.-%). Spritzguß von Schulterstäben (DIN 53 455) bei 380 °C (Ergotech 100/420-310, Demag, Deutschland). Systematische Untersuchung des Einflusses dieser Multiblockcopolymere in PEEK/PSU-Blends unter Einbeziehung von DSC und REM und der mechanischen Charakterisierung von Schulterstäben.
- Prüfung der mechanischen Eigenschaften der kompatibilisierten PEEK/PSU-Blends (Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA und Zugfestigkeit nach ISO 527-2 an Schulterstäben) und der bruchmechanischen Kennwerte (K_IC-Messungen an spritzgegossenen Platten, 80 x 80 x 4 mm) sowie deren Schmelzviskositäten am extrudierten Polymergranulat (ARES Viskosimeter, Rheometrics, USA).

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an dem angeknüpft wurde

I.4.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

- Nucleophile aromatische Substitution zur Synthese von carboxyl-funktionalisierten PEEK-Oligomeren [2] und hydroxy-funktionalisierten PSU-Oligomeren [3] mit unterschiedlichen Molmassen.
- Acetylierung der OH-PSU-Oligomere durch Acetylchlorid in Methylenchlorid mit Dimethylaminopyridin/Triethylamin als Katalysator nach Auman und Percec [4].

[2] W. Waehamad, J. E. McGrath, Polym. Prepr., 30, 252 (1989)
[3] R. Viswanathan, J. E. McGrath, Polym. Prepr., 20, 365 (1979)
[4] B. C. Auman, V. Percec, Polymer, 29, 938 (1988)

- Umacetylierungspolykondensation in der Schmelze unter Vakuum im Labor und im Schmelzkneter zur Synthese von PEEK/PSU-Multiblockcopolymeren anhand von funktionalisierten PEEK- und PSU-Oligomeren [5].

I.4.2 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

- STN Service Zentrum Europa
- Deutsches Bibliothekinstitut (DBI)
- Technische Informationsbibliothek (TIB)
- Fachinformationszentrum Chemie GmbH
- Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH
- Fachinformationszentrum Technik e.V.
- W.O.D. Datenbanken für Naturwissenschaft, Technik, Patente 1998
- Recherche in Current Contents
- Recherche in Zeitschriften, z.B. in „High Performance Polymers“ und „Polymer“

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

- Universität Bayreuth, AK von Prof. Altstädt (TEM- und K_IC-Untersuchungen an kompatibilisierten PEEK/PSU-Blends)
- Fa. Lehmann & Voss & Co., Hamburg (Lieferung von PEEK- und PSU-Homopolymeren (PEEK: Victrex® 150p, Victrex® 450p; PSU: Udel 1700) für die Herstellung der PEEK/PSU-Blends)
- Fa. Polyscience, Lieferung des PSU-Homopolymer: PSU (Polyscience)
- Prof. Kricheldorf, Universität Hamburg, Diskussion der Ergebnisse zur Oligomersynthese
- Prof. J. E. McGrath, Virginia Tech, Blacksburg, Diskussion der Ergebnisse zur Oligomersynthese

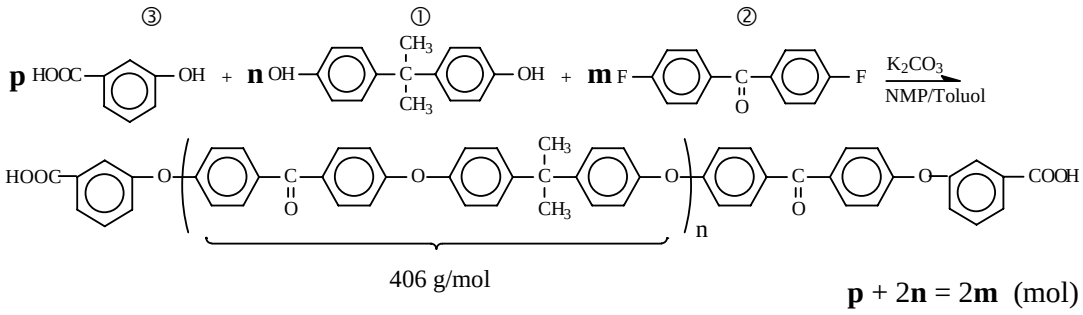
[5] D. Pospiech, L. Häußler, B. Voit, F. Böhme, H. R. Kricheldorf, ACS Symp. Series, 713, Chap. 2 (1998)

II Eingehende Darstellung

II.1 Erzielte Ergebnisse

II.1.1 Erfolgreiche und reproduzierbare Synthese von PEEK- und PSU-Oligomeren mit reaktiven Endgruppen im diskontinuierlich betriebenen Zwei-Liter-Rührreaktor (Juchheim, Deutschland).

Die COOH-terminierten PEEK-Oligomere wurden durch nucleophile Substitution gemäß **Gleichung 1** sowohl in Dimethylsulfoxide (DMSO)/N,N-Dimethylacetamid (DMAc) im Verhältnis 2:1 als auch in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) synthetisiert. Toluol wurde jeweils zum Entfernen des während des vierstündigen Rückflusses gebildeten Wassers durch azeotrope Destillation (140 °C) verwendet. Dabei erzeugt das verwendete Kaliumcarbonat das Phenoxid-Ion vom Bisphenol A ① *in situ*. Nach dem Entfernen des Toluols reagiert das gebildete Phenoxid-Ion mit 4,4'-Difluorbenzophenon ② bei 170 °C für weitere vier Stunden (Polymeraufbaureaktion). Die vollständige Terminierung mit COOH-Gruppen gelang mit 3-Hydroxybenzoesäure ③. Das Schema der Reaktion wird durch **Gleichung 1** widergegeben.



(Gl. 1)

Tab. 1: Gewählte Reaktionsbedingungen für die PEEK-Oligomersynthese.

Proben	molares Verhältnis (BPA/DFB/HBA)	Lösungsmittel	Verhältnis der Monomere zum Lösungsmittel /Gew.-%
PEEK-1	1/1.1/0.2	DMSO/DMAc	6
PEEK-2	1/1.05/0.1	DMSO/DMAc	5
PEEK-3	1/1.05/0.1	NMP	13
PEEK-4	1/1.034/0.06	DMSO/DMAc	5
PEEK-5	1/1.025/0.05	DMSO/DMAc	5
PEEK-6	1/1.025/0.05	NMP	14

Das Molekulargewicht der synthetisierten Oligomere kann durch das Verhältnis der reaktiven Gruppen (-F/-OH) kontrolliert werden (**Tab. 1**). Die vollständige Terminierung mit COOH-Gruppen wurde durch 3-HBA (im Gegensatz zu 4-HBA) erreicht und durch ^{1}H NMR Spektroskopie überprüft (Signale bei 7,46 ppm, 7,60 ppm und 8,02 ppm). Die phenolische Hydroxygruppe von 3-HBA verschwand vollständig. Die Position der

Hydroxygruppe vom HBA verursacht die unterschiedliche Reaktivität [6]. Die synthetisierten Molekulargewichte der COOH-PEEK Oligomeren wurden bestimmt mit ^{1}H NMR Spektroskopie, GPC und potentiometrischer Endgruppentitration (**Tab. 2**, **3**). Die Inhärentviskositäten und die Glassübergangstemperaturen sind ebenfalls in **Tabelle 3** aufgeführt.

Tab. 2: Charakterisierung von COOH-terminierten PEEK-Oligomeren (I).

Probe	M g/mol (theoret.)	[COOH] [a] $\cdot 10^{-4}$ mol/g	M_n [b] g/mol (Titration)	DP [c]	M_n [d] g/mol (NMR)
COOH-PEEK-1	4500	3,065	6500	15	4900
COOH-PEEK-2	8600	1,851	10800	25	8200
COOH-PEEK-3	8600	1,937	10300	24	10300
COOH-PEEK-4	12600	1,398	14300	34	12300
COOH-PEEK-5	16700	1,254	(22900)	(55)	(21200)
COOH-PEEK-6	16700	0,553	(35200)	(86)	(30900)

[a] Potentiometrische Endgruppentitration in KOH mit n-Butanol (0,1 mol/l).
[b] M_n bestimmt durch potentiometrische Endgruppentitration.
[c] Polymerisationsgrad bestimmt aus M_n der potentiometrischen Endgruppentitration und der Wiederholungseinheit *n* (406 g/mol).
[d] ^{1}H NMR-Spektroskopie in TFA-d/$CDCl_3$.

Tab. 3: Charakterisierung von COOH-terminierten PEEK-Oligomeren (II).

Probe	M_n [a] g/mol (GPC)	M_w [a] g/mol (GPC)	$\eta_{inh.}$ [b] dl/g	T_g [c] °C
COOH-PEEK-1	1800	3800	0,17	139
COOH-PEEK-2	2300	5600	0,22	146
COOH-PEEK-3	6500	26600	0,28	149
COOH-PEEK-4	2400	6200	0,32	149
COOH-PEEK-5	5600	40000	0,54	154
COOH-PEEK-6	6400	12700	0,51	156

[a] Molekulargewicht, bestimmt durch GPC in PFP/$CHCl_3$ (1/2 v/v), relativ zu eng verteilten PS-Standards.
[b] Bestimmung der Inhärentviskosität bei 25 °C in Chloroform (0,5 g/dl).
[c] Ermittelt durch DSC, unter Verwendung der Halbstufenmethode, 2. Aufheizen mit 20 K/min

Während der PEEK-Oligomersynthese entstehen cyclische Polyetherverbindungen aus den Monomeren Bisphenol A und 4,4'-Difluorbenzophenon, die keine Endgruppen tragen. Diese wurden mit MALDI-TOF MS (Matrix: 2,5-Dihydroxybenzoesäure) und indirekt durch potentiometrische Titration der Carboxyl-Endgruppen nachgewiesen. Folglich waren die Konzentrationen an Endgruppen im Vergleich zum stöchiometrischen Verhältnis stets zu gering und das aus der Titration berechnete Molekulargewicht zu hoch.

[6] I. Eilks, B. Ralle, *Chemkon,*. 1, 13f (1996)

Mit Hilfe von MALDI-TOF MS wurden COOH-PEEK-Oligomere mit 2,5-Dihydroxybenzoesäure in Tetrahydrofuran untersucht. Die in der **Abbildung 1** dargestellten Spektren unterscheiden sich sowohl in den Peaks des cyclischen Nebenproduktes (1) als auch in den der linearen COOH-terminierten PEEK Oligomere (2). Die Struktur dieses Nebenproduktes ist dem des linearen COOH-terminierten PEEK-Oligomeren (2) sehr ähnlich (**Tab. 4**). Beide Verbindungen besitzen die gleiche Wiederholungseinheit n und unterscheiden sich nur durch die Molmassen zweier Endgruppen.

Tab. 4: Verbindungen, die während der PEEK-Oligomersynthese entstehen (nachgewiesen durch MALDI-TOF MS).

Verbindung	Struktur [a)]	Massenzahl (m/z)
1 (cyclisch)	$-(O\text{-}K\text{-}O\text{-}P)_n-$	$(406)_n$
2 (linear)	$A\text{-}O\text{-}(K\text{-}O\text{-}P\text{-}O)_n\text{-}K\text{-}O\text{-}A$	$(406)_n + 454$

[a)] O= Phenylsauerstoff, K= Diphenylketon von 4,4'-Difluorbenzophenon, P= Phenoxid-Gruppe des Bisphenol A, A= COOH-Gruppe der 3-Hydroxybenzoesäure, n= Wiederholungseinheit.

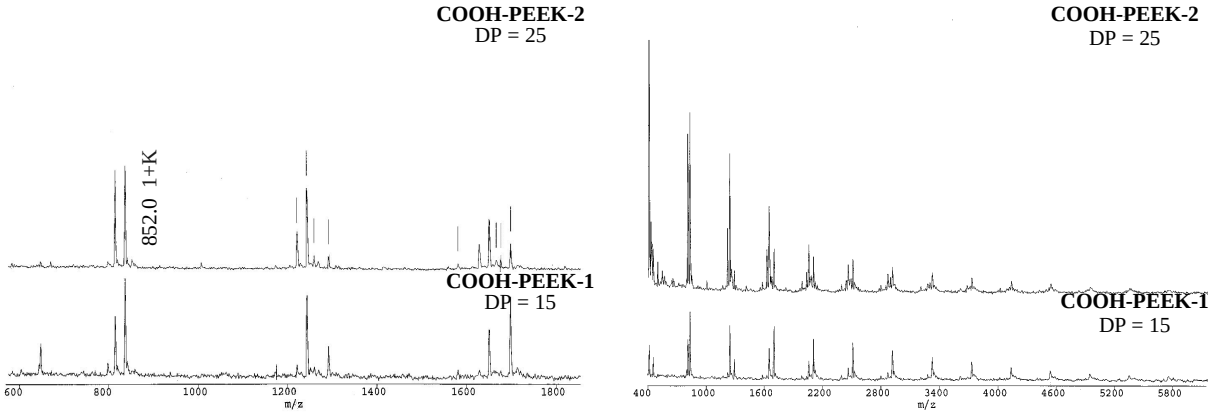


Abb. 1: MALDI-TOF MS Spektren von zwei PEEK-Oligomeren (COOH-PEEK-1, COOH-PEEK-2), (Matrix: 2,5-Dihydroxybenzoesäure).

Jedoch ist eine qualitative Abschätzung der cyclischen Verbindungen im Vergleich mit den linearen COOH-terminierten PEEK Oligomeren aus MALDI-TOF MS schwierig, da im Prinzip keine Aussagen über die Vergleichbarkeit der Ionisierbarkeit der cyclischen und linearen Addukte getroffen werden können.

Dennoch wurde eine qualitative Abschätzung von Cyclen und Endgruppen aus den MALDI-TOF MS Spektren in Abhängigkeit von der Häufigkeit ihres Auftretens vorgenommen (**Abb. 2**). In dieser Abbildung sind PEEK Oligomere mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad (DP) aufgeführt, die sich darin unterscheiden, bis zu welchem Molekulargewicht Cyclen auftreten. Im Oligomer mit dem höchsten Polymerisationsgrad

(DP = 86) sind nur noch Cyclen im MALDI-Spektrum feststellbar. Dieses Ergebnis korreliert mit der sehr geringen Konzentration an COOH-Endgruppen.

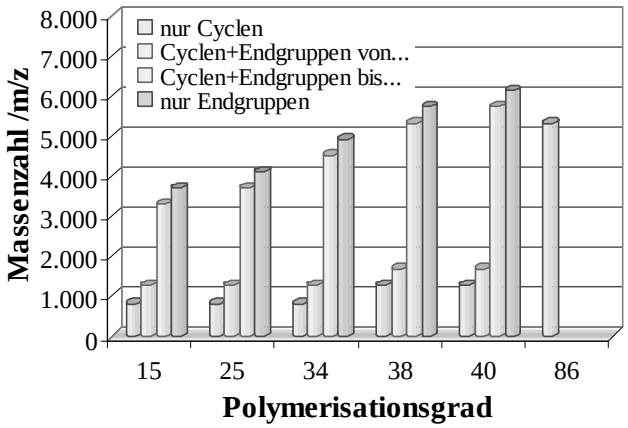


Abb. 2: Einfluß des Polymerisationsgrades der synthetisierten PEEK-Oligomere auf das Ausmaß der Nebenprodukte, bestimmt durch MALDI-TOF MS. Qualitative Abschätzung von Cyclen und Endgruppen aus den Spektren in Abhängigkeit von der Häufigkeit ihres Auftretens (vgl. **Tab. 2**, außer DP = 38 und DP = 40).

Der Anteil an Cyclen innerhalb der Oligomersynthese erhöht sich anscheinend mit der Vergrößerung des berechneten Molekulargewichtes und steigt anscheinend stark an bei hohen Polymerisationsgraden. Deshalb verringerte sich das Molekulargewicht der linearen COOH-terminierten PEEK-Oligomere scheinbar. Dementsprechend sollte die Optimierung der Synthesebedingungen zu hohen Molmassen die Endgruppenkonzentration negativ beeinflussen und folglich die Bildung von Cyclen fördern.

Sowohl die Monomerkonzentration (Gew.-%) im verwendeten Lösungsmittel als auch das molare Verhältnis beeinflussen das Ausmaß an cyclischen Verbindungen. Bei konstanten molaren Verhältnis und geringer Monomerkonzentration wurde eine erhöhte Bildung von cyclischen Verbindungen bei hohen DP beobachtet (vgl. in **Tab. 1**, PEEK-5 mit PEEK-6). Im Fall niedrigerer Molekulargewichte ist der Einfluß der Cyclisierung vernachlässigbar (vgl. in **Tab. 1**, PEEK-2 mit PEEK-3). Andererseits, bei konstanter Monomerkonzentration, führt die Veränderung des molaren Verhältnisses zu hohen Polymerisationsgraden auch zu einem großen Ausmaß an cyclischen Verbindungen (vgl. **Tab. 1**, PEEK-3 mit PEEK-6).

Dieses Ergebnis wird in **Abbildung 3** zusammengefaßt, die die Abweichungen zwischen titriertem und berechnetem Molekulargewicht der PEEK Oligomere darstellt. Diese Abweichungen treten nur bei hohen Molmassen auf (Fehler während der Endgruppentitration und zunehmender Einfluß der Cyclen).

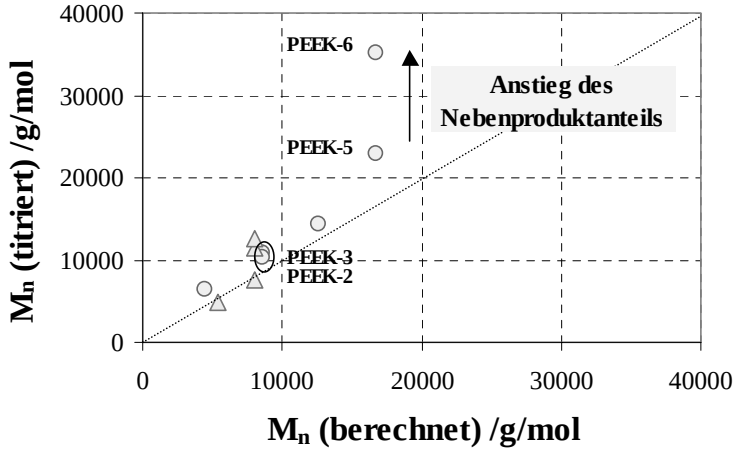


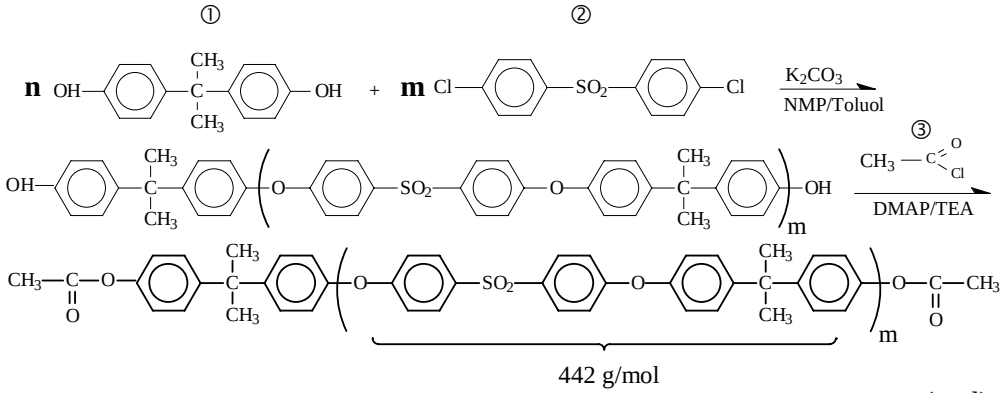
Abb. 3: Vergleich von berechneten und titrierten Molekulargewichten von PEEK- und PSU-Oligomeren (○ COOH-PEEK-Oligomere, △ Ac-PSU-Oligomere).

Werden die berechneten mit den experimentellen Molmassen der synthetisierten PEEK Oligomere verglichen, ist eine deutliche Abhängigkeit zwischen dem molaren Verhältnis (berechnetes Molekulargewicht) und dem Ausmaß an Cyclisierung (titriertes Molekulargewicht) nur für PEEK-6 (im Vergleich zu PEEK-5) erkennbar, infolge der erhöhten Cyclenbildung wegen des nachteiligen Verhältnisses zwischen Monomeren und Lösungsmittel (Verdünnungseffekt). Die Ergebnisse der mit MALDI-TOF MS untersuchten COOH-terminierten PEEK-Oligomere stehen in Einklang mit Arbeiten von Kricheldorf [7].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß innerhalb der PEEK-Oligomersynthese eine vollständige Terminierung mit COOH-Gruppen erreicht wurde. Insbesondere bei niedrigeren Oligomermolmassen (bis 15000 g/mol) ist der Einfluß der Cyclisierung auf das Molekulargewicht bzw. auf die Endgruppenkonzentration gering.
Zur Steuerung des Molekulargewichtes der PEEK-Oligomere ist neben dem molaren Verhältnis auch das Monomerverhältnis im Lösungsmittel (Gew.-%) entscheidend.

[7] H.-R. Kricheldorf, M. Rabenstein, D. Langanke, G. Schwarz, M. Schmidt, M. Maskos, R-P Krüger, High Performance Polymers, 13 (2), 123-136 (2001)

Die OH-terminierten PSU-Oligomere wurden ebenfalls durch nucleophile Substitution in NMP und Toluol (1:1), gemäß **Gleichung 2**, hergestellt. Die azeotrope Destillation erfolgte ebenfalls bei 140 °C für vier Stunden, in denen das Kaliumcarbonat mit dem Bisphenol A ① unter *in situ*-Bildung des Phenoxid-Ions reagiert.



(Gl. 2)

Im Anschluß beginnt nach dem Entfernen des Toluols die Polymeraufbaureaktion, indem das 4,4'-Dichlordiphenylsulfon ② bei 170 °C für weitere vier Stunden mit dem Phenoxid-Ion des Bisphenol A reagiert (**Gl. 2**). Bisphenol A wurde im Überschuß verwendet, damit ausschließlich OH-terminierte Oligomere entstehen. Die Acetylierung der OH-terminierten PSU-Oligomere erfolgte nach Auman und Percec [4] durch Acetylchlorid ③ in Methylenchlorid mit Dimethylaminopyridin (DMAP) und Triethylamin (TEA) als Katalysator.

Tab. 5: Gewählte Reaktionsbedingungen für die OH-PSU-Oligomersynthese.

Proben	molares Verhältnis (BPA/DCDPS)	Lösungsmittel	Verhältnis der Monomere zum Lösungsmittel /Gew.-%
PSU-1	1,10/1	NMP	14
PSU-2	1,05/1	NMP	17
PSU-3	1,05/1	NMP	15
PSU-4	1,05/1	NMP	11

Die chemische Charakterisierung der Oligomere wurde neben der potentiometrischen Endgruppentitration und MALDI-TOF MS mit ^{1}H, ^{13}C und ^{19}F NMR-Spektroskopie, Differential Scanning Calorimetry (DSC) und mit Gelpermeationschromatographie (GPC) vorgenommen (**Tab. 6**).

Tab. 6: Synthetisierte OH- bzw. Ac-terminierte PSU-Oligomere.

Probe	OH-PSU					Ac-PSU				
	M g/mol (theoret.)	[OH] [a] $\cdot 10^{-4}$ mol/g	M_n [b] g/mol (Titration)	DP [c]	M_n [d] g/mol (NMR)	M_n [d] g/mol (NMR)	M_n [e] g/mol (GPC)	M_w [e] g/mol (GPC)	$\eta_{inh.}$ [f] dl/g	T_g [g] °C
PSU-1	5400	3,989	4800	10	5700	6000	2400	4000	0,16	158
PSU-2	8000	2,631	7600	16	6200	9500	2700	4700	0,17	163
PSU-3	8000	1,739	11500	25	9300	11500	8400	28200	0,29	177
PSU-4	8000	1,574	12700	28	11200	12200	3600	8200	0,29	178
PSU-5	[h]	1,369	14600	32	12500	14600	11700	21500	0,27	180

[a] Potentiometrische Endgruppentitration in DMF mit Tetrabutylammoniumhydroxid (0,1 mol/l).
[b] M_n, bestimmt durch potentiometrische Endgruppentitration.
[c] Polymerisationsgrad bestimmt aus M_n der potentiometrischen Endgruppentitration und der Wiederholungseinheit *m* (442 g/mol).
[d] ^{1}H NMR-Spektroskopie in $CDCl_3$.
[e] Molekulargewicht bestimmt durch GPC in PFP/$CHCl_3$ (1/2 v/v), relativ zu eng verteilten PS-Standards.
[f] Bestimmung der Inhärentviskositäten bei 25 °C in Chloroform (0,5 g/dl).
[g] Ermittelt durch DSC, unter Verwendung der Halbstufenmethode, 2 Aufheizen mit 20 K/min.
[h] Kommerzielles Produkt (PSU Ultrason® S, BASF AG, OH-terminiert).

Innerhalb der Synthese von hydroxy-terminierten PSU-Oligomeren können ebenfalls cyclische Nebenprodukte als Dimere von Bisphenol A und 4,4‘-Dichlordiphenylsulfon auftreten [8].[9] Das Ausmaß ist jedoch zu vernachlässigen (**Abb. 3**), wie in Vorarbeiten mit MALDI TOF-MS bereits gezeigt werden konnte.

Die Funktionalisierung von PEEK- und PSU-Oligomeren wurde durch ^{1}H NMR-Spektroskopie in Trifluoressigsäure/Chloroform (1:1) bestimmt. In den Spektren der Oligomere wurden keine unumgesetzten Monomere (DFB für PEEK, DCDPS für PSU) nachgewiesen.

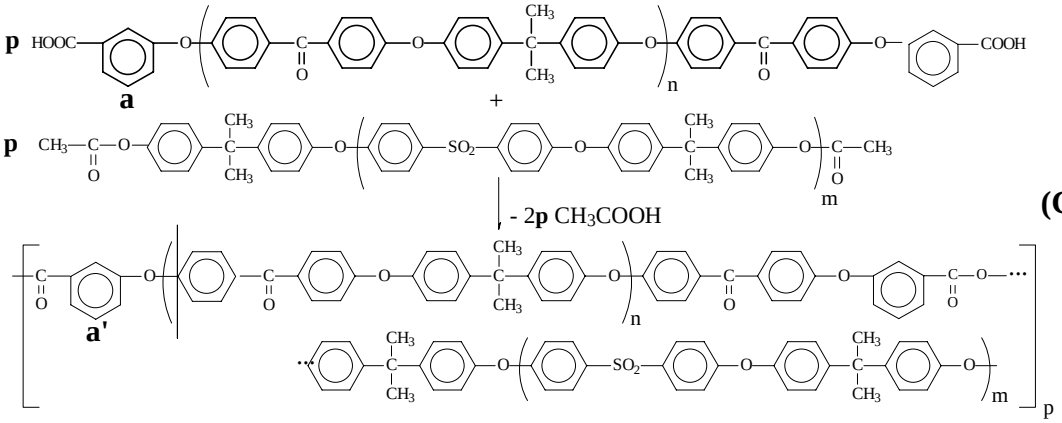
Die vollständige Terminierung dieser reaktiven Oligomere ermöglichte es, Multiblockcopolymere mit definierter Zusammensetzung zu synthetisieren.

[8] G. W. Becker, D. Braun, Kunststoff-Handbuch, 3.Technische Thermoplaste, 3.Hochleistungskunststoffe, Hanser Verlag, Kap.3.2, 149 (1994)
[9] D. Pospiech, L. Häußler, H. Komber, D. Voigt, D. Jehnichen, A. Janke, A. Baier, K. Eckstein, F. Böhme, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 62, 1819-1833 (1996)

II.1.2 Erfolgreiche Synthese von Multiblockcopolymeren auf Basis der reaktiven PEEK- und PSU-Oligomere durch Umacetylierungspolykondensation

Die Multiblockcopolymere wurden durch Umesterungspolykondensation unter Verwendung von Ac-terminierten PSU- und COOH-terminierten PEEK-Oligomeren in der Schmelze unter Vakuum und Stickstoff hergestellt (**Gl. 3**) [5].

Die Ansätze für die Multiblockcopolymersynthese nach **Gleichung 3** wurden aus dem titrierten Molekulargewicht der COOH-PEEK- und der OH-PSU-Oligomere berechnet. Die durch GPC bestimmten Molekulargewichte konnten nicht verwendet werden, da sie nur relative Werte liefern.



(Gl. 3)

Die Multiblockcopolymersynthese wurde sowohl im Labor (BCP 1-3 und 5-7) bei 340 °C für 165 Minuten unter Stickstoff und Vakuum (1-5 mbar) als auch im Schmelzkneter (BCP 4) bei 260 °C für 90 Minuten unter leicht reduziertem Druck (110-150 mbar) mit Stickstoffspülung durchgeführt. Dazu wurde an den Schmelzkneter eine Vakuumlinie aus Kleinflanschen angebaut, die der hohen Wärmebelastung der vakuumführenden Teile gerecht wurde.

COOH-terminierte PEEK- und Ac-terminierte PSU-Oligomere wurden, bezogen auf ihre Molekulargewichte, im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 verwendet. Die sich daraus ergebenden Multiblockcopolymere (BCP 1-7) wurden durch GPC, ^{1}H und ^{13}C NMR Spektroskopie, DSC und TEM charakterisiert. Ihre Eigenschaften sind in **Tabelle 7** zusammengestellt.

Tab. 7. Eigenschaften von synthetisierten Multiblockcopolymeren (BCP).

Proben (PEEK/PSU-Oligomere)	M_n [a)] g/mol (GPC)	M_w [a)] g/mol (GPC)	$\frac{M_w}{M_n}$ [a)]	T_g [b)] °C	Phasenverhalten
BCP 1 (PEEK-1/ PSU-1)	6300	41700	6,6	172	Nicht phasenseparіert
BCP 2 (PEEK-1/ PSU-2)	13300 [d)]	181800 [d)]	13,6	169	Nicht phasenseparіert
BCP 3 (PEEK-1/ PSU-4)	19800 [d)]	202000 [d)]	10,2	177	Nicht phasenseparіert
BCP 4 (PEEK-3/ PSU-3)	15500 [d)]	135300 [d)]	8,7	169	Nicht phasenseparіert
BCP 5 (PEEK-2/ PSU-2)	5300	18100	3,4	168	Nicht phasenseparіert
BCP 6 (PEEK-4/ PSU-1)	4200	15700	3,7	166	Nicht phasenseparіert
BCP 7 (PEEK-5/ PSU-2)	5300	27600	5,2	165	Nicht phasenseparіert

[a)]Molekulargewicht, bestimmt durch GPC in PFP/$CHCl_3$ (1/2 v/v), relativ zu eng verteilten PS-Standards.
[b)]Bestimmt durch DSC, unter Verwendung der Halbstufenmethode, 2. Aufheizen mit 20 K/min.
[c)]Überprüfung des Phasenverhaltens durch DSC und TEM.
[d)]Bimodal verteilte Elutionskurven: M_n und M_w wurden aus beiden Molekulargewichtsverteilungen berechnet.

Die GPC-Untersuchung in PFP/$CHCl_3$ (1/2 v/v) führte zu bimodal verteilten Elutionskurven für die BCP 2, 3 und 4, die auf die Anwesenheit von nicht vollständig umgesetzten Oligomeren hinweisen und in Übereinstimmung mit der ^{1}H NMR Spektroskpie steht. In der ^{1}H NMR Spektroskopie verschwanden die Signale der Endgruppen von PEEK- und PSU-Oligomeren nach der Umesterungspolykondensation zugunsten einer neuen Esterbindung, die durch die Signale bei 7,62, 7,63 und 7,65 ppm charakterisiert wird. Das Ausmaß an umgesetzten PEEK- und PSU-Oligomeren kann abgeschätzt werden durch das Integralverhältnis der unumgesetzten Endgruppen. Während der Multiblockcopolymersynthese werden die COOH-Gruppen der PEEK-Oligomere vollständig umgesetzt. Jedoch sind unumgesetzte CH_3COO-Gruppen von Ac-PSU-Oligomeren im Bereich von 15 bis 34 Prozent, bezogen auf die Estergruppe, durch ^{1}H NMR bei 2,23 ppm nachgewiesen worden.

Die Synthese eines Multiblockcopolymeren (BCP 4) erfolgte im Schmelzkneter (**Abb. 4**). Die Proben (a) und (b) sind Zwischenprodukte, die während der Synthese nach 30 und 60 Minuten entnommen wurden. Innerhalb von 90 Minuten zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg des Drehmoments, der das wachsende Molekulargewicht des Multiblockcopolymeren während der Synthese anzeigt. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch ^{1}H NMR-Spektren der Zwischenprodukte (a) und (b), die während der Synthese aus dem Schmelzkneter entnommen wurden, und des Endprodukts (BCP 4) verfolgt. Die Reaktion wurde beendet, als der Anstieg der Drehmomentkurve verflachte (**Abb. 4**).

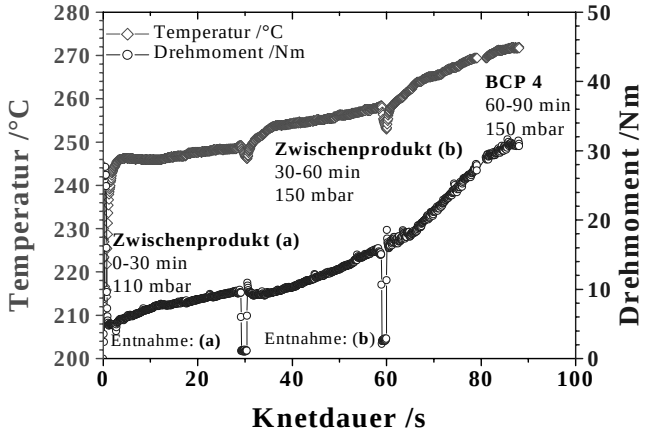


Abb. 4: Verfolgung der Umesterungspolykondensation von BCP 4 im Schmelzkneter in Abhängigkeit von Knetdauer und Temperatur innerhalb der Knetzelle (W50 HT).

Diese Methode erlaubt die Synthese größerer Mengen an Multiblockcopolymer (~ 45 g), die direkt zur Kompatibilisierung von PEEK/PSU-Blends im technischem Maßstab eingesetzt werden können. Die synthetisierten Multiblockcopolymere besitzen ein hohes Molekulargewicht. Die Bildung der Estergruppe ließ sich mittels ^{1}H NMR durch ein neues Signal bei 7,63 ppm ($H_{a'}$ in **Gl. 3**) überprüfen, da es sich während der Reaktion vergrößerte. Das entsprechende Signal des aromatischen Protons, nahe der COOH-Gruppe bei 7,59 ppm (H_a in **Gl. 3**) verkleinert sich. Das Intensitätsverhältnis beider Signale ist in **Tabelle 8** dargestellt. Im Fall des BCP 4 wurden keine COOH-Gruppen jedoch 34 Prozent unumgesetzter CH_3COO-Gruppen des Ac-PSU, bezogen auf die neu gebildete Estergruppe, bestimmt (^{1}H NMR-Signal bei 2,23 ppm). Zusätzlich war das Ester-Kohlenstoffsignal bei 168,43 ppm im ^{13}C NMR-Spektrum nachweisbar.

Tab. 8. Eigenschaften von BCP 4 und der entnommenen Zwischenprodukte (a) und (b), bestimmt durch ^{1}H NMR-Spektroskopie und GPC.

Proben	H (Ester) [a] $H_{a'}$ bei 7,63 ppm (NMR)	H (Säure) [a] H_a bei 7,59 ppm (NMR)	M_n [b] g/mol (GPC)	M_w [b] g/mol (GPC)	$\frac{M_w}{M_n}$ [b]
(a)	0,32	1	11300	40000	3,54
(b)	0,92	1	12400	62700	5,05
BCP 4	1	0	15500	135300	8,72

[a] ^{1}H NMR-Spektroskopie in TFA-d/$CDCl_3$ (1/1 v/v).
[b] Molekulargewicht, bestimmt durch GPC in PFP/$CHCl_3$ (1/2 v/v), relativ zu eng verteilten PS-Standards.

Das Phasenverhalten der Multiblockcopolymere wurde durch DSC und TEM untersucht. Die Morphologien der Multiblockcopolymere und der Blends wurden im Arbeitskreis von Herrn Prof. Altstädt (Universität Bayreuth) durch TEM-Untersuchungen anhand von Dünnschnitten charakterisiert. In allen Fällen, selbst nach Kontrastierung der Dünnschnitte mit OsO_4, waren keine eindeutig phasenseparierten Strukturen erkennbar.

Durch DSC-Analysen konnte nachgewiesen werden, daß Multiblockcopolymere einen synergistischen Effekt auf den T_g verursachen, wenn sie PSU-Segmente bis zu einer Molmasse von 8000 g/mol enthalten. Demzufolge kann eine erhöhte Thermostabilität dieser Multiblockcopolymere erwartet werden. Eine Phasenseparation, in Form von zwei von einander getrennten Glasübergangstemperaturen, wurde ebenfalls nicht nachgewiesen.

Anhand der Mean-Field-Modellierung [10] für polydisperse Blockcopolymere gelang erstmals die Berechnung eines Phasendiagramms für $(PSU\text{-}PEEK)_n$-Multiblockcopolymere und der Vergleich mit den synthetisierten Multiblockcopolymeren (1-7) (**Abb. 5**, **Abb. 6**).

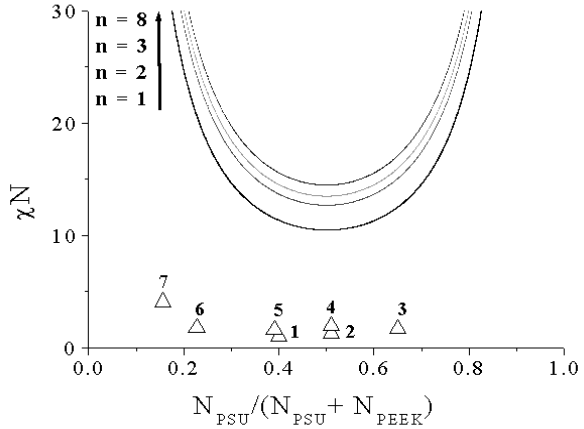


Abb. 5: Phasendiagramm für $(PSU\text{-}PEEK)_n$ Multiblockcopolymere mit Spinodal-Kurven für n = 1, 2, 3 und 8 (monodispers) im Vergleich mit synthetisierten Multiblockcopolymeren (Δ).

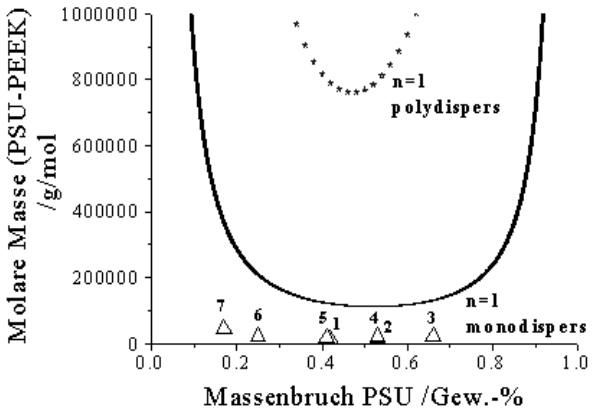


Abb. 6: Phasendiagramm für $(PSU\text{-}PEEK)_n$ Multiblockcopolymere für monodisperse (-) und polydisperse (⋆) Blockcopolymere im Vergleich mit synthetisierten Multiblockcopolymeren (Δ).

Die Berechnung des χ-Parameters für PEEK/PSU Multiblockcopolymere erfolgte nach Fedors (0,04). Alle synthetisierten Multiblockcopolymere, unabhängig vom Molekulargewicht der eingebauten Blöcke, waren homogen - durch DSC- und TEM-Untersuchungen ließ sich keine Phasenseparation feststellen - und lagen somit unterhalb der berechneten Spinodalen (**Abb. 5**, **Abb. 6**). Die Ursachen sind sowohl der sehr kleine χ-

[10] P. Friedel, A. John, D. Pospiech, D. Jehnichen, R.R. Netz, Macromol. Theory Simul. 11 (7) 785-793 (2002)

Parameter - aufgrund der ähnlichen Struktur von PEEK und PSU - als auch die zu geringe Molmasse der synthetisierten Oligomere, die jedoch vom praktischen Gesichtspunkt her bereits an der oberen Grenze für vollständig umsetzbare endgruppenterminierte Oligomere liegt. Eine zweite Ursache besteht in der Polydispersität der Blöcke und der Blockcopolymere, die die Spinodalen für unterschiedliche *n* noch weiter nach oben verschiebt (vgl. **Abb. 6**).

II.1.3 Herstellung von Blends aus PEEK- und PSU-Homopolymeren (70/30 Gew.-%) mit und ohne Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern (BCP 4, BCP 5, PEEK- und PSU Oligomermischungen OM 1, OM 2, OM 3)

Zur Herstellung von PEEK/PSU-Blends (Blendtypen 1-3) wurden folgende Homopolymere verwendet: PEEK 1 (Victrex® 150p), PEEK 2 (Victrex® 450p), PSU 1 (Udel 1700) und PSU 2 (Polyscience) für den Blendtyp 4 (**Tab. 9**). Für die Blends wurde als Verhältnis 70 % PEEK zu 30 % PSU gewählt, zum einen, weil es sich hier um eine anwendungsnahe Zusammensetzung handelt, und zum anderen, weil hier eine disperse PSU-Phase zu erwarten ist, was eine Interpretation der TEM-Aufnahmen erleichtern sollte. Die Verarbeitung der Homopolymere im Mischungsverhältnis 70/30 (PEEK/PSU) zu Blends erfolgte in einem Zwei-Schnecken Extruder (Micro 27, Leistritz, Deutschland) bei 360 °C (Blendtypen 1-3) mit Vakuumentgasung und im Zwei-Schnecken Microcompounder (DACA, DACA-Instruments, USA) bei 370 °C unter Normaldruck (Blendtyp 4). Als Verträglichkeitsvermittler dienten sowohl Multiblockcopolymere (BCP4, BCP5) als auch reaktive PEEK-PSU-Oligomermischungen (OM 1, OM 2, OM 3) in verschiedenen Mengen. Auf diese Weise entstanden PEEK/PSU-Blends mit unterschiedlichen Anteilen an Multiblockcopolymer bzw. an *in situ* erzeugtem Multiblockcopolymer durch reaktive Umsetzung der PEEK- und PSU-Oligomere im Extruder (**Tab. 9**).

Tab. 9: Eigenschaften von PEEK/PSU-Blends mit unterschiedlichen Anteilen an Verträglichkeitsvermittlern (BCP 4, BCP 5, OM 1, OM 2, OM 3 und Masterbatch).

Probe	Materialien [a]	Zusammensetzung	T_g [b]	
			PEEK	PSU
		Gew.-%	°C	
Blendtyp 1	PEEK 1/PSU 1/BCP 4	100/0/0	146,3	-
	(Victrex® 150p/Udel 1700)	0/100/0	-	186,4
		70/30/0	153,5	184,7
		70/30/1 BCP 4	155,3	185,0
		70/30/2,5 BCP 4	154,9	184,8
		70/30/5 BCP 4	152,8	183,0
Blendtyp 2	PEEK 2/PSU 1/Oligomere [c]	100/0/0	150,4	-
	(Victrex® 450p/Udel 1700)	0/100/0	-	186,4
		70/30/0	155,0	185,7
		70/30/0,5 OM 2	154,5	186,7
		70/30/1 OM 1	155,9	186,7
		70/30/1,5 OM 2	155,5	185,1
		70/30/2 OM 2	155,1	185,6
		70/30/2,5 OM 1	155,4	185,7
		70/30/5 OM 1	155,4	183,7
		70/30/9 OM 3	154,9	185,6
Blendtyp 3	PEEK 2/PSU 1/Masterbatch [d]	100/0/0	150,4	-
	(Victrex® 450p/Udel 1700)	0/100/0	-	186,4
		70/30/0	155,0	185,7
		70/30/0,5 Masterbatch	154,8	186,0
Blendtyp 4	PEEK 1/PSU 2/BCP 5	100/0/0	146,3	-
	(Victrex® 150p/Polyscience)	0/100/0	-	188,3
		70/30/0	157,1	187,4
		70/30/5 BCP 5	155,3	184,5

[a] GPC in PFP/$CHCl_3$ (1/2 v/v): PEEK 1 (Victrex® 150p), M_n:23000 g/mol; PEEK 2 (Victrex® 450p), M_n:30000 g/mol; PSU 1 (Udel 1700), M_n:21000 g/mol, PSU 2 (Polyscience), M_n:30000 g/mol .

[b] DSC, unter Verwendung der Halbstufenmethode (2. Aufheizen mit 20 K/min): Multiblockcopolymere: BCP 4 = 168,9 °C, BCP 5 = 168,7 °C.

[c] Verwendete PEEK-PSU-Oligomermischungen: OM 1: (COOH-PEEK-3: 10300 g/mol + Ac-PSU-3: 11500 g/mol), OM 2: (COOH-PEEK-3: 10300 g/mol + Ac-PSU-5: 14600 g/mol), OM 3: (COOH-PEEK-5: 22900 g/mol + Ac-PSU-5: 14600 g/mol)

[d] Masterbatch aus PSU-Homopolymer (PSU 1) und BCP 4, im Schmelzkneter vorgemischt (340 °C, 7 Minuten).

Im Anschluß an die Verarbeitung der Blendtypen 1-3 erfolgte das Spritzgießen von Schulterstäben (DIN 53 455) bei 380 °C mit einer Werkzeugtemperatur von 125 °C (Ergotech 100/420-310, Demag, Deutschland). Zur Charakterisierung fanden DSC- und Schmelzviskositätsmessungen am extrudierten Granulat sowie REM- und TEM-Untersuchungen an den Schulterstäben Anwendung.

Die durchgeführten DSC-Messungen zeigten ein Schmelzen der Blends bei 370 °C. In den Blends verzögert PSU die Kristallisation im Vergleich zum PEEK Homopolymer

geringfügig. Durch die Zugabe von Multiblockcopolymer wird das Schmelz- und Kristallisationsverhalten nicht beeinflußt.
Zusätzlich wurden Wechselwirkungen zwischen den Homopolymeren innerhalb des amorphen Bereiches der Homopolymerblends nachgewiesen, die durch die Verschiebung der T_g-Werte zu einander gekennzeichnet sind. Eine Zunahme dieser Wechselwirkungen durch den vergrößerten Zusatz an Multiblockcopolymer kann innerhalb der DSC nicht mehr nachgewiesen werden (**Tab. 7**). Jedoch leitet sich aus den positiven Ergebnissen der mechanischen Prüfung von Spritzgußkörpern ab, daß diese Multiblockcopolymere eine verträglichkeitsvermittelnde Wirkung, bezogen auf das Homopolymerblend, besitzen. Deshalb ist zu vermuten, daß bei größeren Anteilen von Multiblockcopolymer im Blend (ca. 25-30 Gew.-%) diese Wechselwirkungen auch innerhalb der DSC zunehmen werden.

Die Schmelzviskositätsuntersuchungen wurden am Rheometer ARES (Rheometrics, USA) bei 370 °C unter N_2-Atmosphäre durchgeführt (Geometrie: Parallele Platte, ∅ = 25 mm) zur Bestimmung der Schmelzviskosität in Abhängigkeit von der Frequenz (0,1-100 rad/s). Das Ziel war, Blends zu erzeugen, die eine bessere Verarbeitbarkeit als reines PEEK besitzen (niedrigere Schmelzviskosität) und das hohe Eigenschaftsprofil von PEEK weitgehend beibehalten. Es wurden PEEK/PSU-Blends im Gewichtsverhältnis 70/30 mit und ohne Verträglichkeitsvermittler (BCP 4, OM 1 zu je 5 Gew.-% und Masterbatch zu 0,5 Gew.-%) im Vergleich zu den Homopolymeren untersucht. Beide PEEK-Homopolymere besitzen unterschiedliche Schmelzviskositäten, die die Verarbeitbarkeit im Extruder beeinflussen.
In den **Abbildungen 7a** und **7b** sind die Schmelzviskositäten der untersuchten PEEK/PSU-Blends sowie der PEEK- und PSU-Homopolymere in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt. In der **Abbildung 7a** tritt der Einfluß der Kompatibilisierung auf die Lage der Schmelzviskositätskurve des PEEK-Homopolymer (Victrex® 150p) deutlich hervor. Das unkompatibilisierte PEEK/PSU-Blend zeigt eine höhere Schmelzviskosität über den untersuchten Frequenzbereich und damit eine verbesserte Verarbeitbarkeit. Darüberhinaus erhöht sich die Schmelzviskosität durch den Zusatz des Verträglichkeitsvermittlers (BCP 4, 5 Gew.-%) nochmals. Blasenbildung im Bereich niedriger Frequenzen (~ 0,1 rad/s) verfälschte die Schmelzkurven des Homopolymerblends und des kompatibilisierten Blends (PEEK 1/PSU 1 + 5 Gew.-% BCP 4).

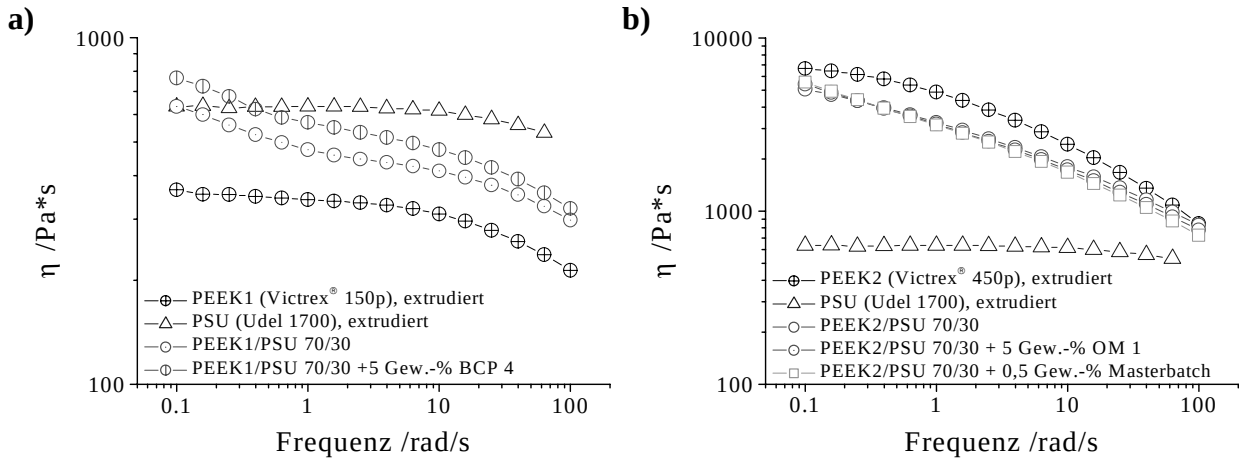


Abb. 7: Schmelzrheologische Untersuchungen an PEEK/PSU-Blends bei 370 °C. Bestimmung des Einflusses des Verträglichkeitsvermittlers auf die Schmelzviskosität der Blends.

Im Gegensatz zum PEEK Victrex® 150p wird die hohe Schmelzviskosität des PEEK Victrex® 450p durch PSU Udel 1700 im Blend verringert. Eine Modifizierung des Blends mit unterschiedlichen Verträglichkeitsvermittlern (Masterbatch mit 0,5 Gew.-% und OM 1 mit 5 Gew.-%) beeinflußt die Lage der Schmelzviskositätskurve der kompatibilisierten Blends nicht mehr (**Abb. 7b**). Zusätzlich ist eine starke Frequenzabhängigkeit der Schmelzkurven zu beobachten.

Die REM-Untersuchungen verdeutlichten die verträglichkeitsvermittelnde Wirkung des Multiblockcopolymeren im PEEK/PSU-Blend durch Erzeugung einer feineren und stabileren Morphologie. Die **Abbildungen 8a** und **8b** zeigen in flüssigem Stickstoff kryogebrochene und in Chloroform geätzte Oberflächen von Schulterstäben unkompatibilisierter PEEK/PSU-Blends. Durch das Ätzen wird die in Chloroform lösliche PSU-Phase aus dem Blend herausgelöst. Dies ist in den **Abbildungen 8 - 10** an schwarzen Hohlräumen erkennbar.

Die PEEK/PSU-Blends (Blendtypen 1 und 2) sind eindeutig unmischbar, trotz des geringen χ-Parameters von 0,04. Eine phasenseparierte Struktur - getrennt in Matrix und disperse Phase - zeigt **Abbildung 8a**. Ausgehend von Zusammensetzung und Schmelzviskosität (s. **Abb. 7a**) ist davon auszugehen, daß PEEK die Matrix ist und PSU die disperse Phase bildet.

Im Gegensatz dazu zeigt **Abbildung 8b** eine co-kontinuierliche Struktur bei der gleichen Blendzusammensetzung wie in **Abbildung 8a**. Das heißt, in diesem Blend existieren zwei Phasen, die sich gegenseitig durchmischen und sich nicht in Matrix und in disperse Phase

trennen. Dies muß auf die höhere Schmelzviskosität von PEEK 2 (Victrex® 450p) im Vergleich zum PSU 1 (Udel 1700) zurückgeführt werden. Allgemein bildet der Blendpartner mit der höheren Schmelzviskosität die disperse Phase. In diesem Fall bildet PEEK trotz höherer Schmelzviskosität jedoch die Matrix (s. **Abb. 7b**).

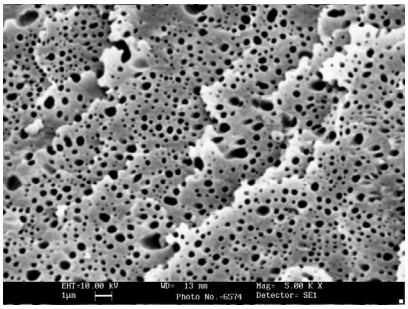
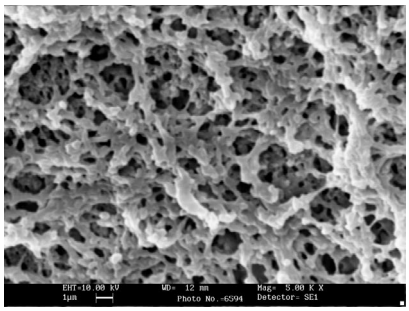
a)  **b)** 

Abb. 8: REM-Bilder von kryogebrochenen (-170 °C) und in Chloroform geätzten (30 min) Schulterstäben von unkompatibilisierten PEEK/PSU-Homopolymerblends (70/30 Gew.-%): **a)** Blendtyp 1, **b)** Blendtypen 2 und 3 in 5000facher Vergrößerung.

Die in Abbildung 8 gezeigten unmischbaren Blends können erfolgreich durch Multiblockcopolymere oder durch Mischungen von reaktiven PEEK- und PSU-Oligomeren (OM 1) kompatibilisiert werden. Derart kompatibilisierte PEEK/PSU-Blends sind in den **Abbildungen 9a** und **9b** dargestellt. Die feinere Morphologie dieser Blends im Vergleich zu den **Abbildungen 8a** und **8b** kennzeichnet in beiden Fällen den Einfluß der Kompatibilisierung. Sowohl das Multiblockcopolymer als auch die PEEK/PSU-Oligomermischung (OM 1) verhalten sich als Verträglichkeitsvermittler und ermöglichen eine besser verteilte disperse PSU-Phase im Blend.

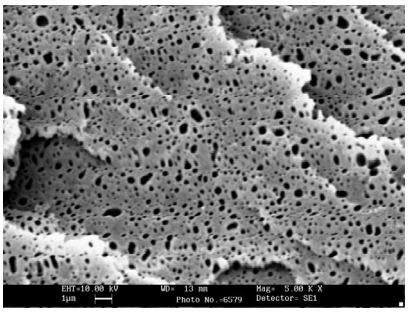
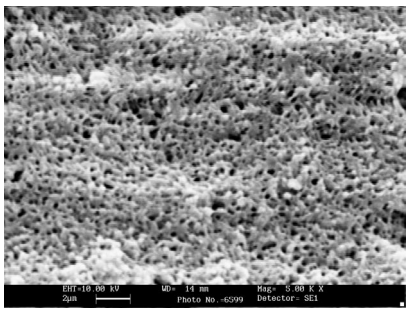
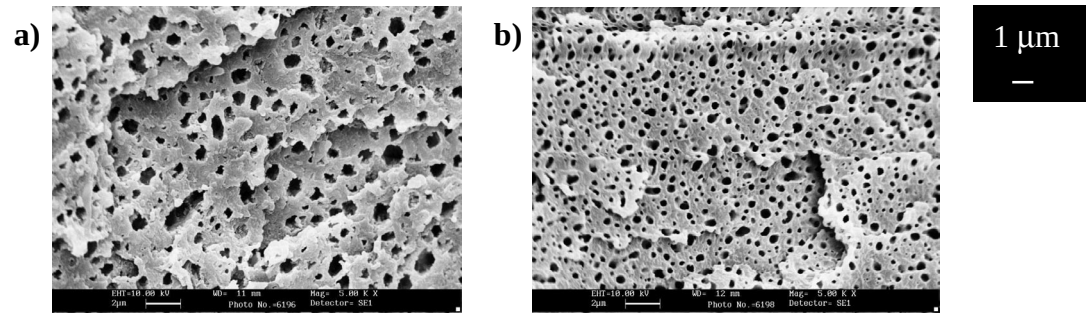
a)  **b)** 

Abb. 9: REM-Bilder von kryogebrochenen (-170 °C) und in Chloroform geätzten (30 min) Schulterstäben von kompatibilisierten PEEK/PSU-Blends (70/30 Gew.-%): **a)** Blendtyp 1 + 1 Gew.-% BCP 4, **b)** Blendtyp 2 + 1 Gew.-% PEEK/PSU-Oligomermischung (OM 1) (reaktive Extrusion) in 5000facher Vergrößerung.

Die Wirkung der Multiblockcopolymere in PEEK/PSU-Blends ist auch bei denen zu finden, die im Zwei-Schnecken-Microcompounder bei 370 °C nach 10 Minuten Knetdauer hergestellt wurden. Die REM-Aufnahmen in **Abbildung 10** zeigen den Einfluß des Multiblockcopolymeren (BCP 5) deutlich. Im Vergleich zum Homopolymerblend (**Abb.**

10a) ist die disperse PSU-Phase im kompatibilisierten Blend signifikant feiner verteilt (**Abb. 10b**). Somit ist das Multiblockcopolymer in der Lage, eine besser verteilte disperse Phase im Blend zu erzeugen und somit als Verträglichkeitsvermittler zu wirken.

Abb. 10: REM-Bilder von kryogebrochenen (-170 °C) und in Chloroform geätzten (30 min) Stränge von PEEK/PSU-Blends (70/30 Gew.-%): **a)** Blendtyp 4, unkompatibilisiert **b)** Blendtyp 4 + 5 Gew.-% Multiblockcopolymer (BCP 5) in 5000facher Vergrößerung.



Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen am Blendtyp 4 an Dünnschnitten von extrudierten Strängen korrelieren mit den Aussagen, die durch die REM-Aufnahmen erhalten wurden. Die disperse PSU-Phase (weiße Ellipsen) wird durch das verwendete Multiblockcopolymer (BCP 5) in der PEEK-Matrix feiner verteilt (**Abb. 11b)**. Außerdem ist in beiden Blends eine starke Vorzugsrichtung erkennbar.

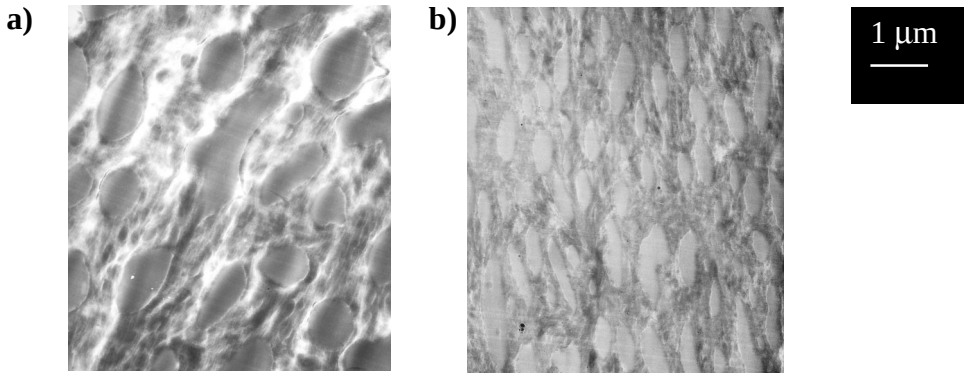


Abb. 11: TEM-Mikrobilder (Dünnschnitte) von PEEK 1/PSU 2-Blends (70/30 Gew.-%), hergestellt im Zwei-Schnecken-Microcomounder: **a)** Blendtyp 4, unkompatibilisiert **b)** Blendtyp 4 + 5 Gew.-% Multiblockcopolymer (BCP 5) in 12000facher Vergrößerung.

An den Spritzgußkörpern (Schulterstab, DIN 53455) wurden Zugfestigkeit (ISO 527-2) und Kerbschlagzähigkeit (ISO 179/1eA) als charakteristische mechanische Kennwerte bei 23 °C bestimmt, um den Einfluß der Kompatibilisierung zu erkennen. Die Ergebnisse dieser Prüfmethoden wurden durch Einzelmessungen von jeweils 10 Schulterstäben pro Zusammensetzung gebildet, deren Mittelwerte in den **Tabellen 10** und **11** zusammengefaßt sind. Zusätzlich erfolgte ein Vergleich der Mittelwerte und der Standardabweichungen für alle geprüften Blendzusammensetzungen mit Hilfe eines t-Tests (Konfidenzintervall = 95

%). Damit ließ sich prüfen, ob die mechanischen Kennwerte untereinander vergleichbar sind und somit eine Interpretation gestatten. Die durchgeführten paarweisen Vergleiche von Mittelwert und Standardabweichung ergaben, daß alle untersuchten Differenzen statisitisch signifikant und damit interpretierbar waren.

Ergebnisse zum Blendtyp 1:

Die Festigkeitswerte (σ_y, E_t) der unkompatibilisierten Blends liegen stets unter dem mechanischen Kennwertniveau des reinen PEEK, was auf den Zusatz des amorphen PSU zurückzuführen ist. Durch den Zusatz von Multiblockcopolymer wurden diese Werte leicht verbessert. In der Probe mit 5 Gew.-% BCP 1 wird eine gegenüber dem PEEK/PSU-Homopolymerblend verbesserte Kerbschlagzähigkeit gefunden, die auf die vorhandene Phasenanbindung des Multiblockcopolymerzusatzes hindeutet (**Tab. 10**).

Tab. 10: Mechanische Eigenschaften von PEEK/PSU Blendtyp 1 (**Abb. 12**).

Probe	Zugfestigkeit /Mpa	E-Modul /GPa	Bruchdehnung /%	Kerbschlagzähigkeit (Charpy) /kJ/m²
PEEK 1	**94,36** (100 [11])	**3,34** (4,0 [11])	**4,34** (5,0 [11])	**6,63** (- [11])
70/30/0	84,53	2,90	5,33	7,21
70/30/1	85,39 (+ 1,0 %)	2,83 (- 2,4 %)	4,85 (- 9,0 %)	6,89 (- 4,4 %)
70/30/2,5	83,96 (- 0,6 %)	2,68 (- 7,5 %)	5,06 (- 5,0 %)	6,95 (- 3,6 %)
70/30/5	84,25 (- 0,3 %)	2,76 (- 4,8 %)	4,42 (- 17,0 %)	7,25 (+ 0,5 %)
PSU 1	**72,59** (70 [12])	**2,41** (2,48 [12])	**5,73** (5,5 [12])	**7,10** (6,90 [12])

Die Verarbeitung von PEEK 1 (Victrex® 150p) in Blends mit PSU 1 (Udel 1700) ist aufgrund der niedrigen Schmelzviskosität des PEEK 1-Homopolymeren im Extruder bei 360 °C schwierig (vgl. **Abb.7a**). Es treten wegen der schlechteren Durchmischung Granulateinschlüsse von PSU (**Abb. 15**) auf, die sich insbesondere auf die Zugfestigkeit negativ auswirkten. Dieser Zusammenhang ließ sich durch Auflichtmikroskopie an den Bruchstellen der untersuchten Schulterstäbe nachweisen.

[11] http://www.victrex.com
[12] http://www.kern-gmbh.de

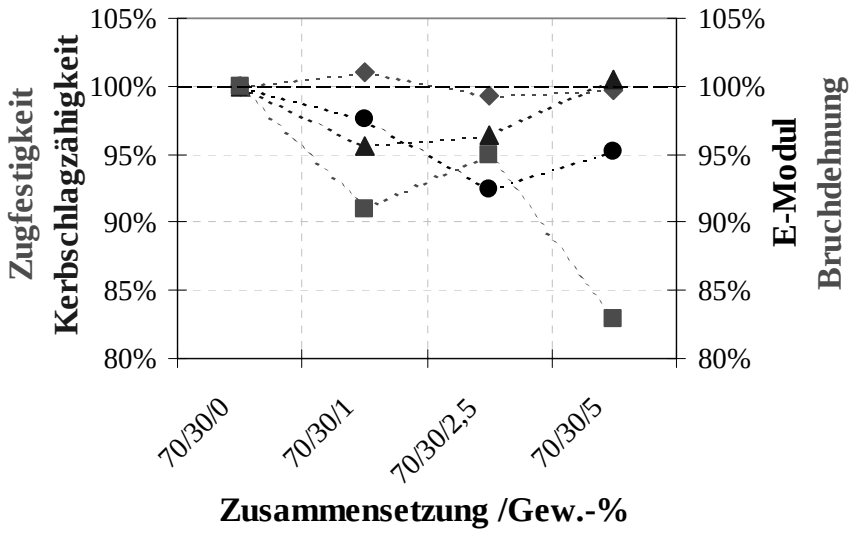


Abb. 12: Einfluß der Kompatibilisierung auf die mechanischen Eigenschaften des Blendtyps 1. Darstellung der prozentualen Veränderungen in Abhängigkeit von der Kompatibilisierung, bezogen auf das Homopolymerblend 70/30/0 (= 100 %), vgl. **Tab. 9** und **Tab. 10**.

Die in **Abbildung 12** dargestellten Ergebnisse demonstrieren, daß neben der erwähnten Besonderheit in der Verarbeitung von PEEK 1 auch die Durchmischung der Homopolymere mit dem PEEK/PSU-Multiblockcopolymer (BCP 4) einen Einfluß auf die mechanischen Kennwerte hat. In allen drei unterschiedlichen Zusammensetzungen dieser PEEK 1/PSU 1-Blends (Blendtyp 1) erwies sich die verträglichkeitsvermittelnde Wirkung des Multiblockcopolymeren als zu gering, um die mechanischen Eigenschaften positiv zu beeinflussen. Dieses Ergebnis wurde auf die schlechte Durchmischung des Multiblockcopolymeren im Blend während des Extrudierens zurückgeführt. Deshalb sollte das vorherige Vermischen (Schmelzkneter, 340 °C, 7 Minuten) des Blockcopolymers (BCP 4) mit dem PSU-Homopolymer (PSU 1) als Masterbatch Abhilfe schaffen.

Aufgrund der starken Streuung der Einzelmeßwerte vom Blendtyp 1 innerhalb der Zugfestigkeitsprüfung (von 45 bis 95 MPa) wurden -wie bereits erwähnt- die Bruchstellen der Schulterstäbe sowohl vom Blendtyp 1 als auch von den Blendtypen 2 und 3 mit Hilfe eines Auflichtmikroskops (Axiotech 100 HD, Carl Zeiss Jena, Deutschland) untersucht, um Schwachstellen aufzufinden und den jeweiligen Verarbeitungsschritten (Extrusion, Spritzguß) zuzuordnen.

Als Schwachstellen traten Granulateinschlüsse, hervorgerufen durch zu geringe Scherkräfte im Extrusionsprozeß, und Lunker, als vom Spritzgießen verursachte Schrumpfungserscheinungen, auf. Im Vergleich der untersuchten Schulterstäbe zeigten

sich die meisten Schwachstellen im Homopolymer PEEK 1 (Victrex® 150p), deren Art und Ausmaß mit den erreichten Zugfestigkeitswerten korrelieren. Ein Grund dafür ist die geringe Schmelzviskosität, die ein vollständiges Aufschmelzen der Granulatkörner im Extruder bei 360 °C verhindert. Im Homopolymer PEEK 2 (Victrex® 150p) treten in den Bruchstellen der Zugstäbe nur Lunker auf, die die Zugfestigkeit kaum beeinflussen.
Daher sollte die Optimierung der Extrusions- und Spritzgußbedingungen diese Fehler minimieren.

Im Vergleich mit den erzielten Zugfestigkeiten von Schulterstäben aus dem Homopolymer PEEK 1 (Victrex® 150p) und den beobachteten Schwachstellen läßt sich schlußfolgern, daß Granulateinschlüsse die Zugfestigkeit stärker als Lunker beeinflussen (**Abb. 13** und **Abb. 14** in 5facher Vergrößerung).

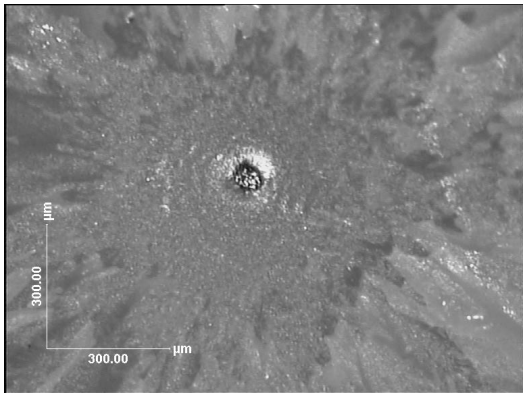


Abb. 13: Lunker in Bruchstelle eines Schulterstabes aus PEEK 1 (Victrex® 150p) in 5facher Vergrößerung.
Zugfestigkeit = 94 MPa → (100 MPa [10]).

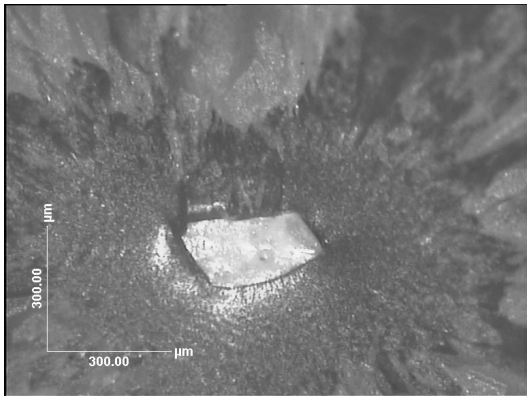


Abb. 14: Granulateinschluß in Bruchstelle eines Schulterstabes aus PEEK 1 (Victrex® 150p) in 5facher Vergrößerung.
Zugfestigkeit = 41 MPa → (100 MPa [10]).

Ergebnisse zu den Blendtypen 2 und 3:

Die Verarbeitungstemperatur von 360 °C erwies sich für das PEEK 2-Homopolymer (Victrex® 450p) wegen der höheren Schmelzviskosität im Vergleich zu PEEK 1 als optimal (vgl. **Abb. 7b**). Es traten keine Granulateinschlüsse wie im PEEK 1-Homopolymer auf.
Die mechanischen Kennwerte der unterschiedlich kompatibilisierten Blendtypen 2 und 3 liegen, bis auf wenige Ausnahmen, über dem Niveau des unkompatibilisierten PEEK 2 / PSU 1-Blends.
Die Kerbschlagzähigkeitswerte der Proben mit 0,5 Gew.-% OM 2, 1,5 Gew.-% OM 2 und 9 Gew.-% OM 3 sind sogar gegenüber dem reinem PEEK verbessert, was auf eine

vorhandene Phasenanbindung des *in situ* gebildeten Multiblockcopolymeren hinweist (**Tab. 11**).

Tab. 11: Mechanische Eigenschaften der PEEK /PSU Blendtypen 2 und 3 (**Abb. 15**).

Probe	Zugfestigkeit /Mpa	E-Modul /Gpa	Bruchdehnung /%	Kerbschlagzähigkeit (Charpy) /kJ/m²
PEEK 2	**91,83** (97 [10])	**3,42** (4,1 [10])	**4,97** (5,0 [10])	**9,40** (8,2 [10])
70/30/0	78,04	2,76	5,56	8,29
70/30/0,5	82,26 (+ 5,4 %)	3,00 (+ 8,7 %)	5,30 (- 4,6 %)	9,30 (+ 12,2 %)
70/30/0,5	81,73 (+ 4,7 %)	2,95 (+ 6,8 %)	5,27 (- 5,2 %)	9,37 (+ 13,0 %)
70/30/1	83,28 (+ 6,7 %)	2,93 (+ 6,1 %)	5,11 (- 8,1 %)	8,83 (+ 6,5 %)
70/30/1,5	81,36 (+ 4,2 %)	2,94 (+ 6,5 %)	5,31 (- 4,5 %)	9,43 (+ 13,7 %)
70/30/2	81,56 (+ 4,5 %)	2,97 (+ 7,6 %)	5,28 (- 5,0 %)	9,13 (+ 10,1 %)
70/30/2,5	82,73 (+ 6,0 %)	2,72 (- 1,4 %)	5,19 (- 6,6 %)	8,81 (+ 6,2 %)
70/30/5	82,92 (+ 6,2 %)	2,77 (+ 0,3 %)	5,19 (- 6,6 %)	8,80 (+ 6,1 %)
70/30/9	80,77 (+ 3,5 %)	2,85 (+ 3,2 %)	5,32 (- 4,3 %)	9,44 (+ 13,8 %)
PSU 1	**72,59** (70 [11])	**2,41** (2,48 [11])	**5,73** (5,5 [11])	**7,10** (6,90 [11])

Im Blendtyp 2 (PEEK 2/PSU 1) ergaben sich durch den Einsatz von reaktiven PEEK- und PSU-Oligomermischungen verbesserte mechanische Eigenschaften (Zugfestigkeit 5%, Kerbschlagzähigkeit 5-14%). Insbesondere wurde die Kerbschlagzähigkeit der kompatibilisierten Blends im Vergleich zum Homopolymerblend erhöht (**Abb. 15**). Neben der besseren Verarbeitbarkeit dieses Blendtyps (keine Granulateinschlüsse) sind vor allem die bessere Durchmischung der Homopolymere mit den Verträglichkeitsvermittlern (OM 1, OM 2, OM 3, Masterbatch) Voraussetzungen für die gestiegene Kerbschlagzähigkeit in den kompatibilisierten Blends.

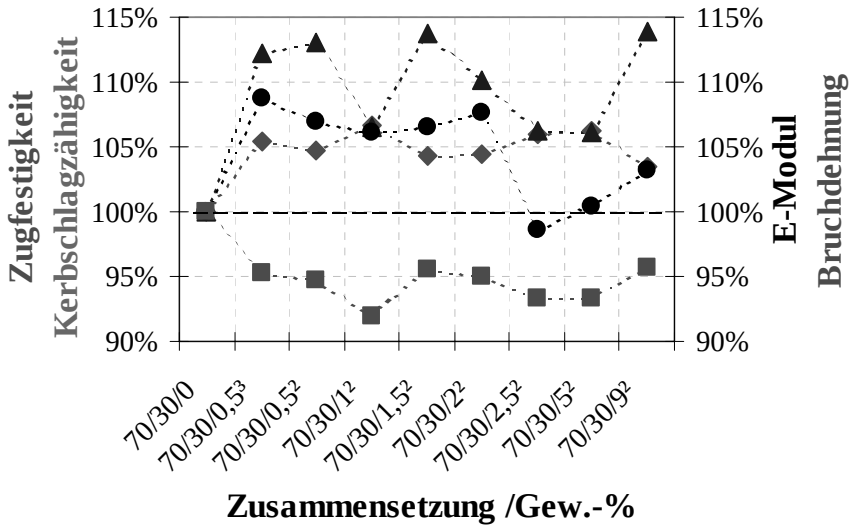


Abb. 15: Einfluß der Kompatibilisierung auf die mechanischen Eigenschaften der Blendtypen 2 (^{2}) und 3 (^{3}). Darstellung der prozentualen Veränderungen in Abhängigkeit von der Kompatibilisierung, bezogen auf das Homopolymerblend 70/30/0 (= 100 %), vgl. **Tab. 9** und **Tab. 11**.

Die mechanischen Eigenschaften vom Blendtyp 4 konnten nicht untersucht werden, da die am Microcompounder extrudierte Menge an Blend zu gering war (ca. 3 g).

Die Ergebnisse der K_IC-Messungen am kompatibilisierten Blendtyp 2 und 3 (PEEK 2/PSU 1) wiesen auf eine eindeutige Vorzugsrichtung der spritzgegossenen Platten hin (Plattengeometrie: 80 x 80 mm, Dicke: 4 mm). Ein gültiger K_IC-Wert konnte nicht ermittelt werden, da die Blends sehr zäh sind. So konnte lediglich der K_Q- und der G_Q-Wert ermittelt werden. Quer zur Spritzrichtung sind K_Q (Spannungsintensität)- und G_Q (Energiefreisetzungsrate)-Werte größer als längs zur Spritzrichtung (**Abb. 16**, **Abb. 17**).

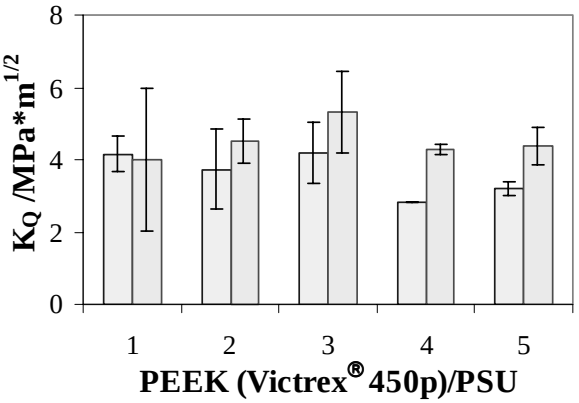


Abb. 16: Kritischer Spannungsintensitäts-faktor K_Q, bestimmt an unterschiedlich kompatibilisierten Blendtypen 2 und 3.

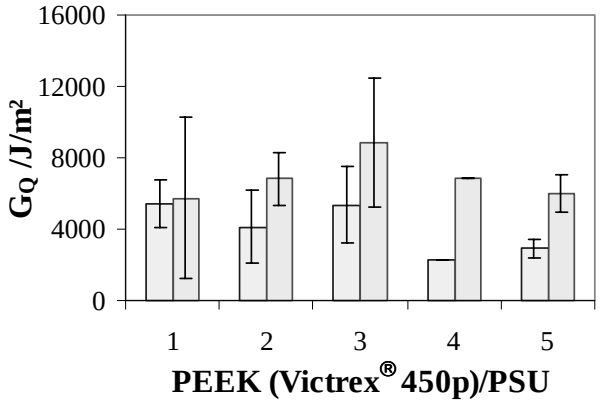


Abb. 17: Energiefreisetzungsrate G_Q, bestimmt an unterschiedlich kompatibilisierten Blendtypen 2 und 3.

1 = 70/30/0 (Homopolymerblend); **2** = 70/30/0,5 Gew.-% Masterbatch; **3** = 70/30/0,5 Gew.-% Oligomermischung (OM 2); **4** = 70/30/1,5 Gew.-% Oligomermischung (OM 2); **5** = 70/30/2 Gew.-% Oligomermischung (OM 2).
Quer zur Spritzrichtung: □ Längs zur Spritzrichtung: □

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem Kerbschlagzähigkeitstest zeigen die Blendtypen 2 und 3 die höchste Zähigkeit, wenn sie mit 0,5 Gew.-% OM 1 oder mit 0,5 Gew.-% Masterbatch (PSU 1/BCP 4) kompatibilisiert wurden. Beide unterschiedlich kompatibilisierten PEEK 2/PSU 1 Blendtypen zeigen damit bruchmechanische Eigenschaften, die mit den Ergebnissen aus dem Kerbschlagzähigkeitstest übereinstimmen. Dies weist darauf hin, daß sowohl die *in situ* erfolgte Multiblockcopolymerbildung innerhalb der Extrusion (reaktive Extrusion) als auch das Vormischen des Multiblockcopolymeren mit dem PSU-Homopolymer im Schmelzkneter (Masterbatch) eine bessere Verteilung des Verträglichkeitsvermittlers im Blend hervorruft.

Insbesondere ist hervorzuheben, daß die Spannungsintensität und die Energiefreisetzungsrate quer zur Spritzrichtung signifikant durch die Kompatibilisierung verbessert werden. Das deutet auf die verbesserte Phasenanbindung durch

Multiblockcopolymere hin. Damit kann festgestellt werden, daß das im Antrag ausgeführte Projektziel erreicht wurde!

Die mit diesen Multiblockcopolymeren kompatibilisierten PEEK/PSU-Blends besitzen im Vergleich zu ihren Homopolymerblends dennoch leicht verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Kerbschlagzähigkeit. Diese neuen Eigenschaften der kompatibilisierten Blends werden der feineren Morphologie sowie der ausreichenden Verteilung des Multiblockcopolymergranulats in den Homopolymeren während des Extrudierens zugeschrieben. Letzteres konnte sowohl durch das Verwenden von reaktiven Oligomermischungen als auch in Form eines Masterbatchs (BCP 4 + PSU 1, hergestellt im Schmelzkneter bei 340 °C und 7 Minuten Knetdauer) erreicht werden. Einen noch größeren kompatibilisierenden Effekt würden phasenseparierte Multiblockcopolymere bewirken. Jedoch wären dazu sehr hohe Molmassen im Bereich von 380000 g/mol erforderlich (**Abb. 6**). Solche Molmassen sind für Polykondensate nicht realistisch.

II.2 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinn des fortgeschriebenen Verwertungsplans

- Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Altstädt über das Projektende hinaus (neues DFG-Projekt „Entwicklung kombinierter FST- und Zähmodifier für Verbundwerkstoffe durch Funktionalisierung von Hochleistungspolymeren“ im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Vom Molekül zum Bauteil“ ist in Bearbeitung).
- Zusammenarbeit mit Rohstoffherstellern und mit Unternehmen, die die Blockcopolymersynthese durchführen.
- Es hat sich als erfolgreich erwiesen, die Blockcopolymere *in situ* in einer reaktiven Extrusion zu erzeugen. Damit könnte die Umsetzung direkt beim Hersteller der Blends (Fa. Lehmann & Voss & Co.) erfolgen. Die verbesserten Blends können als Matrixmaterialien mit verbesserter Querfestigkeit für faserverstärkte Teile im Automobilbau und im Luftfahrtbereich von Interesse sein.
- Die Eignung der Materialien würde in einem nachfolgenden Schritt von der Fa. Lehmann & Voss und deren Kooperationspartnern (z.B. Airbus) getestet.
- Verbesserte Thermostabilität von Multiblockcopolymeren mit PSU-Segmenten, die eine Blocklänge bis zu 8000 g/mol besitzen. Diese neue Eigenschaft von PEEK/PSU-

Multiblockcopolymeren kann industriell für Anwendungen mit hoher Wärmeformbeständigkeit interessant sein.

II.3 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

- M. Burger, Dissertation A, TU München, Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, „Poly(etherketon)e mit Phenylindangruppen als Membranen zur Gastrennung“ (2001)
- Ralf Thorwirth, Dissertation A, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, „Aromatische Polyetherketone mit funktionellen Seitenketten: Synthese, Modifizierung, Eigenschaften“ (1999)
- H. R. Kricheldorf, M. Rabenstein, D. Langanke, G. Schwarz, M. Schmidt, M. Maskos, R.-P. Krüger: „Ring-closing polycondensations“, High Performance Polymers, 13 (2), 123-136 (2001)
- S. Gronewald, P. E. Cassidy, J. W. Fitch, J. Arbaugh, H. Herbold, D. Jurek, Polymer Research Group, Department of Chemistry, Southwest Texas State University, San Marcos, TX 78666, USA: „Poly(aryl ether ketones) bearing alkyl side chains“, High Perform. Polym. 13, No 2, 117-121 (2001)
- G. Maier, S. Banerjee, J. Haußmann, R. Sezi: „High-temperature polymers for advanced microelectronics“, High Performance Polymers 13 (2), 107-115 (2001)
- D. Pospiech, L. Häußler, K. Eckstein, H. Komber, D. Voigt, D. Jehnichen, P. Friedel, A. Gottwald, W. Kollig, H. R. Kricheldorf: „Synthesis and phase behaviour of high performance multiblock copolymers“, High Performance Polymymers, 13 (2) 275-292 (2001)
- B. S. Huang, L. L. Chang, E. M. Woo: „Analysis of dual melting behavior in cold-crystallized poly(ether diphenyl ether metaketone)“, Colloid and Polymer Science, Vol.279, Issue 9, 887-897 (2001)
- P. Finocchiaro, G. Montaudo, P. Mertoli, F. Samperi; „Synthesis and NMR characterization of a series of linear monodisperse poly(aryl ether ketone) and poly(aryl ether sulfone) oligomers“, Macromol. Chem. Phys., 195, 2779-2789 (1994)

<u>Posterbeiträge auf „7th European Symposium on Polymer Blends“, Lyon (2002):</u>

- T. Sabu et al. „Cure kinetics and morphology of blends of epoxy resin modified with polyether ether ketone containing pendant tertiary butyl groups“, India (2002)

- M. Naffkah et al. „The melting behaviour of thermoplastic thermotropic liquid crystal polymer blends: PEEK/Vectra®“, CSIC, Spain (2002)

  Der Schwerpunkt dieser Arbeiten betraf Teilaspekte der laufenden Untersuchungen, ohne sich auf die Kompatibilisierung von PEEK/PSU-Blends durch Blockcopolymere zu beziehen. Damit haben sie nicht den innovativen Charakter unseres Forschungsvorhabens gefährdet. Beispielsweise beschäftigten sich die angeführten Zeitschriftenbeiträge mit der Synthese von unterschiedlich modifiziertem Polyetheretherketon für verschiedene Anwendungen, beispielsweise als Membran in der Gastrennung oder in der Mikroelektronik.

- Zusätzlich wurde eine Literaturrecherche durchgeführt (Current Contents).

II.4 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

II.4.1 Veröffentlichung in Zeitschriften

- T. Hoffmann, D. Pospiech, L. Häußler, A. John, H. Komber, D. Voigt, P. Werner, V. Altstädt: „Synthesis of PEEK/PSU Multiblock Copolymers”, High Performance Polymers, 2003, eingereicht
- T. Hoffmann, D. Pospiech, L. Häußler, P. Pötschke, H. Komber, D. Voigt, U. Reuter, P. Werner, V. Altstädt: „Compatibilization of PEEK/PSU Blends using Multiblock Copolymers, High Performance Polymers, 2003, in Vorbereitung

II.4.2 Veröffentlichung in Tagungsbänden

- T. Hoffmann, D. Pospiech, L. Häußler, H. Komber, P. Pötschke, D. Voigt, P. Werner, V. Altstädt: „Compatibilization of High Performance Polymer Blends using Block Copolymers“, 2002, anläßlich der Materials Week 2002, München, als Proceedings auf CD-ROM, 2002, akzeptiert

II.4.3 Veröffentlichung als Vortrag

- T. Hoffmann, D. Pospiech, L. Häußler, H. Komber, P. Pötschke, D. Voigt, P. Werner, V. Altstädt: „Compatibilization of High Performance Polymer Blends using Block Copolymers“, Materials Week 2002, München (2002)

II.4.4 Veröffentlichungen als Poster

- T. Hoffmann, D. Pospiech, L. Häußler, H. Komber, D. Voigt, D. Jehnichen, P. Friedel, P. Werner, V. Altstädt: „Kompatibilisierung von Hochtemperaturthermoplastblends durch Blockcopolymere“, GDCh-Fachgruppentagung Chemie, Darmstadt (2002)
- T. Hoffmann, D. Pospiech, L. Häußler, H. Komber, D. Voigt, P. Friedel, P. Werner, V. Altstädt: „Development of High Performance Polymer Blends using Block Copolymers“, 7th European Symposium on Polymer Blends, Lyon (2002)
- T. Hoffmann, D. Pospiech, L. Häußler, H. Komber, D. Voigt, P. Werner, V. Altstädt: „Synthesis of PEEK/PSU Multiblock Copolymers for Compatibilization of PEEK/PSU Blends“, Polycondensation 2002, Hamburg (2002)

II.4.5 Veröffentlichungen als Bericht

- T. Hoffmann, D. Pospiech, L. Häußler, H. Komber, D. Voigt, Jahresbericht 2001/2002 Materialforschung - Neue Materialien - MaTech für BMBF, CD-ROM (2002)
- T. Hoffmann, D. Pospiech, L. Häußler, H. Komber, D. Voigt, Jahresbericht 2002/2003 Materialforschung - Neue Materialien - MaTech für BMBF, CD-ROM (2003)

III Erfolgskontrollbericht

III.1 Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen des Förderprogramms/-schwerpunkts/-konzepts

- Das Vorhaben war stark grundlagenorientiert, da ausgehend von prinzipiellen Ansätzen der Verträglichkeitsvermittlung durch Blockcopolymere zunächst ein grundlegendes Verständnis des Mischungszustandes (z.B. χ-Parameter) im Blend erreicht wurde, so daß nachfolgend die gezielte Optimierung dieser Blends in Form industrieller F+E erfolgen kann (z.B. durch Fa. Lehmann & Voss & Co.).
- Die Thematik des Vorhabens war in den Grenzgebieten der Chemie und der Materialwissenschaft angesiedelt und erforderte einen hohen Grad an Interdisziplinarität, die durch die enge Zusammenarbeit von Wissenschaftlern aus dem Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (AK PD Dr. Pospiech) und der Universität Bayreuth (AK Prof. Altstädt) sowie der TU Hamburg-Harburg und Lehmann & Voss & Co. erfolgte.

III.2 Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens, erreichte Nebenergebnisse und gesammelte wesentliche Erfahrungen

- Es hat sich als erfolgreich erwiesen, die Blockcopolymere *in situ* in einer reaktiven Extrusion zu erzeugen, damit diese Umsetzung direkt beim Hersteller der Blends (Fa. Lehmann & Voss & Co.) erfolgen kann. Die verbesserten Blends können als neue Matrixmaterialien für faserverstärkte Teile im Automobilbau und im Luftfahrtbereich von Interesse sein.
- Die umfangreiche Charakterisierung der PEEK-Oligomere mit MALDI-TOF MS bezüglich der Cyclenbildung während der Synthese und deren Bewertung nach Struktur und Häufigkeit ihres Auftretens wird als ein wichtiges Nebenergebnis betrachtet. Die Häufigkeit des Auftretens der Cyclen wird dabei sowohl vom molaren Verhältnis der Monomere als auch von der Monomerkonzentration im gewählten Lösungsmittel während der Oligomersynthese bestimmt.
- Erhöhte Thermostabilität von PEEK/PSU-Multiblockcopolymeren mit PSU-Segmenten, die eine Blocklänge bis zu 8000 g/mol besitzen. Diese neue Eigenschaft kann industriell für Anwendungen mit hoher Wärmeformbeständigkeit genutzt werden.

III.3 Fortschreibung des Verwertungsplanes

III.3.1 Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom Zuwendungsempfänger oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten

- Zum bisherigen Zeitpunkt sind keine Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen durchgeführt worden. Demzufolge wurden keine Schutzrechte erteilt.

  Erkennbare Verwertungsmöglichkeiten sind im Verwertungsplan innerhalb der Vorhabensbeschreibung dargelegt worden. Es wurden mit unserem Projektpartner Prof. Altstädt periodisch Besprechungen über den Stand der Ergebnisse geführt. Aus der Zusammenarbeit des Projektpartners mit der Fa. Lehmann & Voss & Co. kann die Umsetzung der Ergebnisse in eine Produktentwicklung erfolgen.

III.3.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - z.B. funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für Anwender in Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien

- Die untersuchten PEEK-PSU-Multiblockcopolymere können als Phasenvermittler in PEEK/PSU-Blends eingesetzt werden (insbesondere in PEEK 1/PSU-Blends wirksam). Noch effektiver ist die *in situ*- Erzeugung der Multiblockcopolymere während der Extrusion, indem mit den reaktiven Oligomeren gearbeitet wird (s. **II.2**).
- Jedoch ist die Wirksamkeit der synthetisierten Multiblockcopolymere bezogen auf Festigkeitsverbesserungen aufgrund der fehlenden Phasenseparation noch nicht hoch genug. Die Gründe sind sowohl die große strukturelle Ähnlichkeit zwischen PEEK und PSU (χ-Parameter = 0,04) als auch die zu geringe Molmasse der synthetisierten Oligomere, die aber bereits an der oberen Grenze für vollständig umsetzbare endgruppenterminierte Oligomere liegt. Phasenseparierte Multiblockcopolymere würden eine viel größere kompatibilisierende Wirkung in PEEK/PSU-Blends verursachen.
- Als sehr positiv sind die kritischen Spannungsintensitätswerte bzw. die Energiefreisetzungsraten der Blends unter Zusatz von Multiblockcopolymer quer zur Spritzrichtung sowie die z. T. über das Niveau von PEEK gestiegene Kerbschlagzähigkeit zu betrachten.
- Die Verwertung der erbrachten Ergebnisse wird durch Fa. Lehmann & Voss & Co. geprüft. Eine Auslagerung der Synthese der Blockcopolymere in KMU oder Startup-Unternehmen, die sich mit Polymersynthese beschäftigen, ist z. Z. nicht geplant, könnte aber bei Verwertung der Ergebnisse durch Fa. Lehmann & Voss & Co. von großem Interesse sein bzw. nachträglich erfolgen.

III.3.3 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - u.a. wie die geplanten Ergebnisse in anderer Weise (etwaige Zusammenarbeit mit Firmen oder anderen Einrichtungen) genutzt werden können.

- Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Altstädt über das Projektende hinaus (DFG-Projekt in Bearbeitung, s. S. 27).

  Diskussion der Ergebnisse mit Fa. Lehmann & Voss & Co. inbezug auf eine mögliche industrielle Verwertung.

III.3.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlußfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse.

- Die wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlußfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase wird zunächst durch die Fa. Lehmann & Voss & Co. anhand der erbrachten Ergebnisse beurteilt (insbesondere die Verwertungsmöglichkeiten der Ergebnisse).

III. 4 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

- Die Synthese von carboxylterminierten PEEK-Oligomeren mit Hilfe von p-Hydroxybenzoesäure führte nur zu einer einseitigen Funktionalisierung mit COOH-Gruppen, da die Reaktivität der p-Hydroxybenzoesäure für eine vollständige Funktionalisierung mit COOH-Gruppen zu niedrig ist [6].

III.5 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer - z.B. Anwenderkonferenzen

- Vortrag über erzielte Ergebnisse zur Kompatibilisierung von PEEK/PSU-Blends (insbesondere mechanische und strukturelle Eigenschaften) auf der Tagung „Materials Week 2002“ in München (30.09.-02.10.2002).
- Veröffentlichung als Proceedings auf CD-ROM (Materials Week 2002) [13]
- Diverse Poster (s. II.4.4)

III.6 Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

- Die ursprüngliche Arbeits- und Zeitplanung wurde eingehalten. Aus der recherchierten Literatur haben sich keine grundlegend neuen Aspekte ergeben. Die Ausgabenplanung wurde mit Zustimmung des Zuwendungsgebers geändert.

[13] T. Hoffmann, D. Pospiech, L. Häußler, H. Komber, P. Pötschke, D. Voigt, P. Werner, V. Altstädt, als Proceedings auf CD-ROM, Materials Week 2002, München (30.09. – 02.10.2002), akzeptiert

IV Kurzfassung („Berichtsblatt“)

- Synthese von beidseitig funktionalisierten PEEK- und PSU-Oligomeren im Zwei-Liter-Rührreaktor (Juchheim, Deutschland) im halbtechnischen Maßstab. Optimierung der EEK-Oligomersynthese (vollständige COOH-Terminierung und kürzere Reaktionszeiten).

- Erfolgreiche Durchführung der PEEK/PSU-Multiblockcopolymersynthese:
  - Vollständige Umsetzung der Carboxyl-Gruppen der PEEK-Oligomere und unvollständige Umsetzung der Acetoxy-Gruppen der PSU-Oligomere (15-34 %, bezogen auf die neu gebildete Estergruppe des Multiblockcopolymer) durch ^{1}H NMR (2,23 ppm) nachgewiesen.
  - PEEK/PSU-Multiblockcopolymere wurden als Verträglichkeitsvermittler während der PEEK/PSU-Blendherstellung eingesetzt.
  - DSC-Messungen zeigen für alle Multiblockcopolymere nur einen T_g und damit keine Phasenseparation. Dieses Ergebnis stimmt mit den aus TEM-Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen überein.
  - Multiblockcopolymere, die PSU-Segmente mit einem Molekulargewicht bis zu 8000 g/mol besitzen, verursachen einen synergistischen Effekt auf die Glasübergangstemperatur T_g. Daher wird für diese Multiblockcopolymere eine höhere Thermostabilität erwartet.
  - Das Fehlen der Phasenseparation kann durch das berechnete Phasendiagramm erklärt werden, das auf dem sehr kleinen χ-Parameter (0,04) beruht (sehr hohe Ähnlichkeit der PEEK- und PSU-Strukturen). Sämtliche synthetisierten Multiblockcopolymere befanden sich im homogenen Bereich des Phasendiagramms.
  - Daraus läßt sich schließen, daß phasenseparierte Multiblockcopolymere nur erhalten werden, wenn die Segmentlängen der PEEK- und PSU-Oligomere deutlich größer sind (~ 380000 g/mol). Solche Molmassen sind für Polykondensate nicht realistisch.
  - Dennoch führt die Verwendung von Multiblockcopolymeren zur Verträglichkeitsvermittlung von PEEK/PSU-Blends.

- Herstellung von PEEK/PSU-Blends

  Herstellung von PEEK/PSU-Blends im Extruder (Leistritz):

  - mit PEEK/PSU-Multiblockcopolymer (BCP 4),
  - mit einem Masterbatch aus vorextrudiertem PSU-Homopolymer (PSU 1) und Multiblockcopolymer (BCP 4) und
  - mit Mischungen aus reaktiven PEEK- und PSU-Oligomeren.

  Herstellung von PEEK/PSU-Blends im Zwei-Schnecken-Microcompounder (DACA):

  - mit PEEK/PSU-Multiblockcopolymer (BCP 5).

  Ergebnisse:

  - DSC-Messungen zeigten ein Schmelzen der Blends bei 370 °C. Zusätzlich wurden Wechselwirkungen zwischen den Homopolymeren innerhalb des amorphen Bereiches der Homopolymerblends nachgewiesen, die durch die Verschiebung der T_g-Werte zu einander gekennzeichnet sind. Eine Zunahme dieser Wechselwirkungen durch den Zusatz von Multiblockcopolymer kann innerhalb der DSC nicht mehr nachgewiesen werden.
  - REM-Aufnahmen von kompatibilisierten Blends zeigen eine verfeinerte disperse PSU-Phase im Vergleich zu den Homopolymerblends.
  - Die Aussagen der bruchmechanischen Untersuchung (K_IC) korrelieren mit den Ergebnissen der Kerbschlagszähigkeitsprüfung und zeigen eine verbesserte Bruchmechanik der kompatibilisierten Blends insbesondere quer zur Spritzrichtung, was auf eine verbesserte Phasenhaftung hinweist.
  - Kerbschlagzähigkeiten von kompatibilisierten Blends (insbesondere Blendtypen 2 und 3) befinden sich z. T. über dem Niveau von reinem PEEK.
  - Durch Kompatibilisierung der PEEK/PSU-Blends wurde eine bessere Balance zwischen Festigkeit und Zähigkeit erreicht.

V Zusammenfassung

In der Summe der Ergebnisse zeigt sich, daß die synthetisierten Verträglichkeitsvermittler (Multiblockcopolymere, Masterbatch sowie reaktive PEEK-PSU-Oligomermischungen) PEEK/PSU-Homopolymerblends kompatibilisieren und deren mechanische Eigenschaften verbessern können. Neben den untersuchten Verträglichkeitsvermittlern spielen die Schmelzviskosität der PEEK-Homopolymere und die Verarbeitungsbedingungen im Extruder für die erreichten Eigenschaften eine entscheidende Rolle.

Aber: Die Effektivität der untersuchten Verträglichkeitsvermittler ist dennoch noch nicht optimal. Phasenseparierte Multiblockcopolymere würden eine viel größere kompatibilisierende Wirkung in PEEK/PSU-Blends ergeben. Jedoch sind derartige Multiblockcopolymere nicht synthetisierbar wegen den folgenden Gründen:

1) endgruppenterminierte Oligomere mit Molekulargewichten um 380000 g/mol sind nicht durch Polykondensation zugänglich und
2) falls sie dennoch synthetisierbar wären, würde die Schmelzviskosität während der Multiblockcolymersynthese zu hoch sein, um den Endgruppen die Diffusion zueinander zu ermöglichen.