ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1972

Seria: Mechanika z. 49 Nr kol. 358

Jerzy Bursa
Klaudia Bąk-Scelina
Instytut Budowy Maszyn
Zakład Maszyn do Przetwórstwa
Tworzyw Sztucznych

BADANIA NIEKTÓRYCH WŁASNOŚCI POLICZTEROFLUOROETYLENU

Streszczenie. Zbadano wpływ parametrów procesu przetwórstwa na stopień krystaliczności i takie własności mechaniczne jak: wytrzymałość na rozciąganie, udarność i twardość policzterofluoroetylenu w postaci proszku produkcji włoskiej. Przedstawiono wyniki badań i wskazano wynikające z nich wnioski.

1. Wstęp

Policzterofluoroetylen C_2F_4 zalicza się do polimerów fluorowęglowych i występuje pod różnymi nazwami handlowymi, jak np.: teflon (USA), fluon (Wielka Brytania), hostaflon TF (NRF), fluorocarbon (NRD), soreflon (Francja), ftoropłast-4 (ZSRR), algoflon (Włochy).

Polimer ten dostarczany jest jako: czysty proszek, proszek z wypełniaczami, dyspersja w odpowiednich cieczach do wytłaczania albo wodna dyspersja do impregnacji lub tworzenia powłok. Stanowi on produkt polimeryzacji czterofluoroetylenu. Policzterofluoroetylen w postaci proszku jest pulchny, włóknisty, lekko zbrylający się i w czasie prasowania na zimno tworzący spoiste i trwałe tabletki. Przy nagrzewaniu policzterofluoroetylen zachowuje się odmiennie niż inne tworzywa termoplastyczne. Nie wykazuje wyraźnego płynięcia plastycznego, a jedynie mięknie. W temperaturze 360 do 400°C tabletki spiekają się w spoistą masę koloru białego lub szarego, z lekka przeświecającą. Powierzchnia spieczonego polimeru jest śliska, w dotyku przypominająca parafinę. Policzterofluoroetylen nagrzany powyżej 327°C przy wolnym chłodzeniu krystalizuje.

Policzterofluoroetylen ma największy z tworzyw sztucznych ciężar właściwy, wynoszący 20,6-24,5 $\frac{kN}{m^3}$ (2,1-2,5 $\frac{G}{cm^3}$).

Jest jednym z lepszych dielektryków. Jego własności dielektryczne nie zależą ani od temperatury, ani od częstotliwości prądu elektrycznego. Ma bardzo mały współczynnik tarcia - od 0,02 przy współpracy tworzywo - stal, do 0,19 przy współpracy tworzyw - tworzywo. Współczynnik ten jest jednak zależny od obciążenia i temperatury. Ścieralność policzterofluoroetylenu jest także bardzo mała.

Policzterofluoroetylen jest jednym z bardziej trwałych materiałów stosowanych dla ochrony od korozji w agresywnych ośrodkach. Nawet tak agresywne chemiczne substancje jak: kwasy, stężone roztwory alkalii,mocne substancje utleniające nie wykazują na policzterofluoroetylenie żadnego działania w zakresie temperatur jego stosowania. Policzterofluoroetylen nie zwilża się wodą, jest trwały w warunkach tropikalnych i nie ulega działaniu grzybków. Znalazł on zastosowanie w wielu dziedzinach. Stosuje się go głównie w budowie maszyn, elektronice, lotnictwie, przemyśle chemicznym, chłodnictwie, przemyśle spożywczym, w farmaceutyce i medycynie. Jest to jednak tworzywo stosunkowo drogie, dlatego należy je stosować tylko tam, gdzie jego własności zostaną w pełni wykorzystane.

2. Badania własne

2.1. Materiał do badań

Badania przeprowadzono na policzterofluoroetylenie o nazwie handlowej algoflon, produkcji włoskiej, koncernu Montecatini.

Pierwszym etapem badań było otrzymanie z proszku tabletek w kształcie płytek prostopadłościennych, stosując przy ich wytwarzaniu różne parametry przetwórstwa.

Prasowanie tabletek odbywało się w formie zamontowanej na prasie hydraulicznej. Prasowano z trzema różnymi ciśnieniami: 32,138; 28,645 i 22,955 $\frac{MN}{m^2}$ (327,292 i 234 kG/cm^2) z 3 minutowym wytrzymaniem tabletki pod ciśnieniem. W zależności od ciśnienia prasowania współczynnik zagęszczenia,zwany stopniem sprasowania i wyrażający się ilorazem objętości tworzywa przed i po tabletkowaniu, był równy (4,20; 4,16; 4,11). Prasowanie odbywało się w stałej temperaturze 19 $\pm$ 2°C.

Sprasowane tabletki po wyjęciu z formy i obcięciu wypływek spiekano w suszarce. Przyjęto cztery warianty spiekania:

- tabletki umieszczone w suszarce o temperaturze pokojowej, nagrzewane do 375°C i wygrzewane przez 4 godziny, (wariant 1);
- tabletki umieszczone w suszarce nagrzanej do temperatury 375°C spiekano przez 4 godziny, (wariant 2);
- tabletki umieszczone w suszarce nagrzanej do temperatury 385°C spiekano przez 4 godziny, (wariant 3);
- tabletki umieszczone w suszarce nagrzanej do temperatury 400°C spiekano przez 4 godziny, (wariant 4).

Tabletki po spiekaniu chłodzono z różnymi szybkościami,a w szczególności:

- oziębianie w wodzie, (wariant A);
- chłodzenie na wolnym powietrzu, (wariant B);

- chłodzenie wraz z suszarką do 200°C, a następnie na wolnym powietrzu, (wariant C);
- chłodzenie stopniowe z suszarką kolejno do 330°C i 280°C z wygrzewaniem w tych temperaturach przez 1 godzinę, chłodzenie do 200°C, a następnie na wolnym powietrzu, (wariant D).

2.2. Przebieg badań

Oznaczanie stopnia krystaliczności

Wyznaczenie stopnia krystaliczności zrealizowano metodą rentgenograficzną przez planimetrowanie diagramów całkowitej intensywności rozproszenia w zakresie kątowym.

Badania rentgenograficzne przeprowadzono na aparacie do badań strukturalnych. Parametry pracy aparatu dla wszystkich próbek były jednakowe. Rentgenogramem całkowicie bezpostaciowej próbki policzterofluoroetylenu nie dysponowano, dlatego część bezpostaciową widma od krystalicznej oddzielono poprzez ekstrapolację. Ekstrapolację przeprowadzono najpierw dla próbki o najmniejszym stopniu krystaliczności. Ułatwiało to wykreślenie fazy bezpostaciowej na diagramach pozostałych próbek.

Jako wielkość proporcjonalną do udziału fazy bezpostaciowej w ogólnej masie próbki polimeru przyjęto powierzchnię samego tylko "garbu" bezpostaciowego P_g w zakresie kątowym $2\vartheta_1 = 10^\circ$ i $2\vartheta_2 = 60^\circ$. Suma powierzchni leżących w zakresie interferencji krystalicznych stanowiła wielkość proporcjonalną do udziału fazy krystalicznej w układzie.

Stopień krystaliczności wyznaczono posługując się równaniem:

$$\alpha = \frac{\int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I_k(\vartheta)\, d\vartheta}{\int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I_c(\vartheta)\, d\vartheta},$$

gdzie

ϑ - kąt Bragga;

$I_k(\vartheta)$ - intensywność w krystalicznej części widma;

$I_c(\vartheta)$ - całkowita intensywność widma;

$I_c(\vartheta) = I_k(\vartheta) + I_g(\vartheta)$;

$I_g(\vartheta)$ - intensywność w bezpostaciowej części widma.

Założono, że powierzchnia odpowiadająca zawartości fazy krystalicznej w układzie jest proporcjonalna do intensywności w krystalicznej części widma

$$P_k \sim \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I_k(\vartheta)\, d\vartheta,$$

a powierzchnia "garbu" bezpostaciowego - do intensywności w bezpostaciowej części widma

$$P_g \sim \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I_g(\vartheta)\, d\vartheta.$$

Biorąc pod uwagę powyższe założenia, na stopień krystaliczności otrzymano zależność

$$\alpha = \frac{P_k}{P_g + P_k} \cdot 100\%.$$

Próby rozciągania wykonano na maszynie wytrzymałościowej firmy Instron. Do badań wytrzymałości na rozciąganie wycięto z każdej tabletki trzy próbki. Temperatura i wilgotność względna powietrza w czasie wykonywania pomiarów była zgodna z normą. Prędkość posuwu uchwytu w czasie oznaczania wynosiła 5 mm/min. Z wykresu rozciągania wyznaczono maksymalne siły zrywające P_r i wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie wg PN-68/C-89034.

Próby udarności przeprowadzono dla próbek z karbem na aparacie Dynstat. Do badań wycięto z każdej tabletki trzy próbki o wymiarach 15 x 10 x 4 mm. Udarność próbek z karbem wyznaczono wg PN-68/C-89028.

Próby twardości przeprowadzono metodą Brinella, polegającej na statycznym wgniataniu kulki stalowej w badane tworzywo. Stosunek siły obciążającej do powierzchni odcisku wgniecionego w badanym tworzywie określa jego twardość. Jednak liczne tworzywa sztuczne charakteryzują się zbyt szybkim powrotem poodkształceniowym, aby móc zmierzyć dokładnie średnicę d odcisku po zdjęciu obciążenia. Dlatego pomiar twardości tworzyw sztucznych przeprowadza się mierząc głębokość odcisku h przy trwającym obciążeniu. Z zależności pomiędzy głębokością, a powierzchnią kulistego odcisku oblicza się twardość

$$HK = \frac{P}{\pi D h} \ \mathrm{kG/mm^2},$$

gdzie

D - średnica kulki w mm,
h - głębokość odcisku w mm,
P - obciążenie w kG.

Odcisk powstający w tworzywie sztucznym pod wpływem wybranego obciążenia jest sumą odkształcenia plastycznego i sprężystego. Po zdjęciu obciążenia następuje szybki powrót poodkształceniowy odcisku w zakresie odkształcenia sprężystego. Przebieg powrotu poodkształceniowego można obserwować przy pomiarze twardości, mierząc głębokość h w czasie próby i h_o w określonym czasie po zdjęciu obciążenia.

Stosunek wielkości odkształcenia sprężystego do plastycznego

$$X = \frac{h - h_o}{h_o},$$

przy założonych z góry warunkach określa własności sprężystolepkie.

Oznaczenie twardości policzterofluoroetylenu przeprowadzono na aparacie Brinella typu HP 250, zgodnie z PN-68/C-89030. Badania wykonano na próbkach o wymiarach 15 x 45 x 4 mm, w temperaturze 20$\pm$ 2°C. Zastosowano obciążenie P = 31,25 kG oraz kulkę o średnicy D = 5 mm.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

Szczegółowe wyniki przeprowadzonych badań zestawiono w tablicach 1-3 jako średnią arytmetyczną z trzech pomiarów.

Stopień krystaliczności zależy zarówno od temperatury spiekania, jak i warunków studzenia. Przy tych samych warunkach studzenia stopień krystaliczności jest niższy dla niższej temperatury spiekania. Wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia tabletek stopień krystaliczności maleje.

Twardość tabletek jest uzależniona od stopnia krystaliczności. Przy wzroście stopnia krystaliczności rośnie twardość tabletek.

Prędkość ogrzewania tabletek w zasadzie nie wpływa na ich wytrzymałość na rozciąganie i twardość. Ma natomiast niewielki wpływ na udarność.

Stosunek wielkości odkształcenia sprężystego do plastycznego określa w pewnym stopniu własności lepkosprężyste. Próbki chłodzone wolno są mniej sprężyste od chłodzonych szybko. Także mniej sprężyste są próbki spiekane w wysokiej temperaturze niż próbki spiekane w niskiej temperaturze, lecz prasowane i chłodzone w tych samych warunkach.

Stopień sprasowania policzterofluoroetylenu jest uzależniony od ciśnienia jednostkowego prasowania. Im ciśnienie wyższe, tym wyższy stopień sprasowania. Na własności mechaniczne ciśnienie prasowania nie wpływa.

Tablica 1

Wyniki badań stopnia krystaliczności i własności mechanicznych w zależności od warunków spiekania i chłodzenia

Ciśnienie jednostkowe prasowania: 32,138 MN/m^2 (327,6 kG/cm^2)

Średni stopień sprasowania: 4,20

Lp.	Warunki spiekania (wariant)	Warunki studzenia (wariant)	Wytrzymałość na rozciąganie R_m MN/m^2	Udarność z karbem a_k kJ/m^2	Twardość $HK_{31,25}$ MN/m^2	Stosunek wielkości odkształcenia sprężystego do trwałego X %	Stopień krystaliczności %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	A	18,16	12,714	37,83	55,4	
2	2	A	16,78	16,236	35,47	54,2	21,7
3	3	A	24,51	16,432	39,23	55,4	
4	4	A	17,81	13,920	39,02	45,4	25,2
5	1	B	24,02	14,205	41,42	47,4	
6	2	B	21,53	10,919	40,84	37,2	25,4
7	3	B	21,95	18,178	36,40	31,1	
8	4	B	16,68	9,604	37,30	30,0	30,7
9	1	C	19,36	12,172	46,16	33,4	
10	2	C	23,33	10,350	43,67	33,6	35,2
11	3	C	20,78	10,487	45,89	32,1	
12	4	C	19,69	8,417	43,81	26,8	44,0
13	1	D	23,50	13,028	45,29	39,0	
14	2	D	21,55	9,977	42,69	35,0	40,7
15	3	D	20,15	10,516	43,04	32,1	
16	4	D	14,79	10,977	50,62	23,3	46,5

Tablica 2

Wyniki badań własności mechanicznych w zależności od warunków spiekania i chłodzenia

Ciśnienie jednostkowe prasowania: 28,645 MN/m^2 (292 kG/cm^2)

Średni stopień sprasowania: 4,16

Lp.	Warunki spiekania (wariant)	Warunki studzenia (wariant)	Wytrzymałość na rozciąganie R_m MN/m^2	Udarność z karbem a_k kJ/m^2	Twardość $HK_{31,25}$ MN/m^2	Stosunek wielkości odkształcenia sprężystego do trwałego X %
1	2	3	4	5	6	7
1	1	A	27,40	14,960	35,20	51,1
2	2	A	23,66	12,655	38,26	57,7
3	3	A	23,12	13,136	36,27	55,2
4	4	A	19,42	9,673	37,76	42,9
5	1	B	23,06	12,380	40,99	46,4
6	2	B	23,92	12,164	41,65	46,5
7	3	B	21,31	10,045	39,63	39,1
8	4	B	15,40	10,673	36,23	30,7
9	1	C	17,24	13,391	45,82	39,9
10	2	C	20,30	10,938	42,94	38,2
11	3	C	17,66	11,664	47,85	32,6
12	4	C	17,26	12,066	48,03	22,6
13	1	D	22,70	11,075	45,60	38,0
14	2	D	21,11	13,695	45,40	38,7
15	3	D	18,63	11,625	44,72	33,8
16	4	D	15,58	12,184	49,38	25,5

Tablica 3

Wyniki badań własności mechanicznych w zależności od warunków spiekania i chłodzenia

Ciśnienie jednostkowe prasowania: 22,955 MN/m^2 (234 kG/cm^2)

Średni stopień sprasowania: 4,11

Lp.	Warunki spiekania (wariant)	Warunki studzenia (wariant)	Wytrzymałość na rozciąganie R_m MN/m^2	Udarność z karbem a_k kJ/m^2	Twardość $HK_{31,25}$ MN/m^2	Stosunek wielkości odkształcenia sprężystego do trwałego X %
1	2	3	4	5	6	7
1	1	A	21,59	18,806	33,20	52,3
2	2	A	24,23	17,481	35,76	58,1
3	3	A	23,30	19,031	36,99	46,5
4	4	A	22,26	12,135	36,77	42,0
5	1	B	21,30	11,821	40,61	49,2
6	2	B	21,53	13,047	43,28	45,2
7	3	B	22,44	9,987	39,89	37,4
8	4	B	14,85	13,577	41,64	33,5
9	1	C	20,35	12,174	43,87	39,1
10	2	C	20,77	12,606	43,16	38,1
11	3	C	21,40	10,291	44,14	30,6
12	4	C	16,65	10,055	43,87	25,6
13	1	D	22,70	11,615	43,29	35,6
14	2	D	20,68	10,673	43,70	37,2
15	3	D	19,43	10,977	46,25	33,5
16	4	D	14,52	10,565	50,28	24,0

Wytrzymałość na rozciąganie jest największa dla próbek chłodzonych szybko i maleje wraz z przedłużaniem się czasu chłodzenia. Różnice jednak są niewielkie. Wytrzymałość na rozciąganie maleje wraz ze wzrostem temperatury spiekania.

Z wyników tych powinno się korzystać przy opracowywaniu procesów technologicznych wytwarzania konkretnych wyrobów. I tak np. celem uzyskania uszczelek o dobrej sprężystości należy chłodzić szybko, tzn. doprowadzić polimer do stanu, w którym posiada on niski stopień zawartości fazy krystalicznej. Na łożyska lepszy będzie polimer o większej zawartości fazy krystalicznej, czyli twardszy.

4. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono że:

- wzrost temperatury spiekania tabletek powoduje zmniejszenie ich wytrzymałości na rozciąganie, udarności i sprężystości oraz wzrost stopnia krystaliczności i twardości;
- przedłużanie czasu chłodzenia tabletek wpływa na zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie i sprężystości oraz wzrost stopnia krystaliczności i twardości wyrobu.

LITERATURA

1. Broniewski T. i in. - Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa, 1970.
2. Czegodajew D.D. i in. - Ftoropłasty, Goschomizdat, Leningrad, 1960.
3. Porżickij I.I. i in. - Piererabotka płasticzeskich mass, Chimija, Moskwa, 1966.
4. Gorina A.A. i in. - Chim. Prom. 2, 1959, 42.
5. Hermans P.H., Weidinger A. - Die Makromol. Chemie, 44-46, 1961, 24;50, 1961, 98.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Р е з ю м е

Исследовано влияние параметров процесса переработки на кристаллизационную способность и механические свойства как: сопротивление растяжению, сопротивление удару и твёрдость политетрафторэтилена. Представлены эфекты исследований и показано следовательные из них выводы.

THE TESTING OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE PROPERTIES

S u m m a r y

The influence of processing parameters on the crystallization degree and such mechanical properties as: tensile strength, impact and hardness of polytetrafluoroethylene have benn investigated. The results of investigations have been presented and the conclusions drawn from them have been shown.