

## Fluorelasztomer tömítések hő- és hidegállósága

Fluorkopolimer- és fluorterpolimer-minták feszültségrelaxációját és tömítési tulajdonságait vizsgálták. Az eredményeket a megfelelő tulajdonságú tömítések kiválasztásánál lehet hasznosítani.

*Tárgyszavak: fluorelasztomerek; hőállóság; hidegállóság; deformáció; feszültségrelaxáció; tömítés; vizsgálati módszer.*

### Fluorkopolimerek és terpolimerek kifejlesztése

1938-ban a **Du Pont** cégnél teljesen véletlenül fedezték fel a poli(tetrafluor-etilént) (PTFE), amely később inkább kereskedelmi nevein (*Teflon*, *Hostaflon*) vált ismertté. Ez volt az első lépés azon a hosszú úton, amely később a fluorelasztomerek családjának kifejlesztéséhez vezetett. A második világháború után egyre nagyobb lett az igény a hőálló elasztomerek iránt mind a repülőgépipar, mind a hadiipar részéről. Az első fluorelasztomerek 1956-ban jelentek meg, ezek a *3M* cég *Fluorel 2140* és a **Du Pont** *Viton-A* márkanevű termékei. A **Kellogg** cégnél (amelyet később a *3M* felvásárolt) kifejlesztettek egy vinilidén-fluorid-klór-trifluor-etilén kopolimert, amelyet *KEL-F* néven forgalmaztak. Később a **Kellogg** cég az USA hadseregének anyagi támogatásával kifejlesztette a *Fluorcarbon Elastomer 214* nevű kopolimert, amely kb. 70% vinilidén-fluoridot és 30% hexafluor-propilént tartalmaz. Ez a kopolimer ma is (lényegében változatlan összetétellel) az egyik legnagyobb mennyiségben előállított fluorkopolimer. A fluorterpolimereket (háromféle monomerből felépülő kopolimereket) a **Du Pont** cégnél fejlesztették ki az 1950-es évek végén. A 20% tetrafluor-etilént tartalmazó változat 1958-ban *Viton B* néven jelent meg. Míg a kétkomponensű kopolimerekben a komonomerek aránya világszerte gyakorlatilag állandó, úgyhogy lényegében egy típusról beszélhetünk, addig a terpolimerekben a harmadik monomer aránya 8–25% között változik. *Az alkalmazott monomerek típusait és mennyiségi arányait az 1. táblázat mutatja be.*

### A tömítési jellemzők függése az összetételtől

*A tömítésként használt elasztomerek egyik legfontosabb jellemzője (a vegyszerállóság mellett) a hőmérséklet függvényében mutatott viselkedés: a hőállóság és a hidegállóság. A terpolimereket egy már létező kopolimertípushoz igazítják hozzá olyan módon, hogy az általában meghatározott gumijellemzők nagyjából állandók maradjanak (2. táblázat). A térhálósűrűség beállításához emelni kell a térhálósító mennyiségét,*

ezért a Shore A keménység valamelyest nő a kopolimerhez képest. Ez a tartós vizsgálatoknál kedvezően, kissé csökkenti a maradó nyomás alatti deformációt. Térhálósítóként biszfenolt és foszfóniumsókat alkalmaztak.

1. táblázat

A fluortartalmú kopolimerekben és terpolimerekben leggyakrabban alkalmazott monomerek típusai és arányai

Kopolimer		mol%
Vinilidén-fluorid	$CF_2=CH_2$	72
Hexafluor-propilén	$CF_3-CF=CF_2$	28
Terpolimer		
Vinilidén-fluorid	$CF_2=CH_2$	51–72
Hexafluor-propilén	$CF_3-CF=CF_2$	16–23
Tetrafluor-etilén	$CF_2=CF_2$	10–25

2. táblázat

Egy tipikus fluortartalmú kopolimer és terpolimer jellemzőinek összehasonlítása

Jellemző	Egység	Szabvány	Terpolimer	Kopolimer	ASTM D 2000 határérték
Shore A keménység	fokozat	DIN 53505	85	82	80±5
Sűrűség	g/cm <sup>3</sup>	DIN 53479	1,863	1,89	
Feszültség (100%-os nyúlásnál)	MPa	DIN 53504	7,3	6,2	
Szakítószilárdság	MPa	DIN 53504	15,5	8,6	>8
Szakadási nyúlás	%	DIN 53504	196	145	>150
<b>Maradó deformáció:</b> 22 h/175 °C bélyeg Ø29x12,5	%	DIN ISO 815	9,4		max. 50
22 h/175 °C rétegzett Ø29x12,5				12	max. 50
22 h/175 °C bélyeg Ø29x12,5			13,1		max. 50
22 h/175 °C rétegzett Ø29x12,5				14	max. 50
22 h/200 °C rétegzett Ø3x2			23,4	29,9	
22 h/200 °C rétegzett Ø3x2			20,3	22,2	
22 h/1000 °C rétegzett Ø3x2			75,8	80,8	
<b>Hidegállóság</b> (Törésvizsgálat 3 perc 25 °C-on)				Megfelel	Nem törik

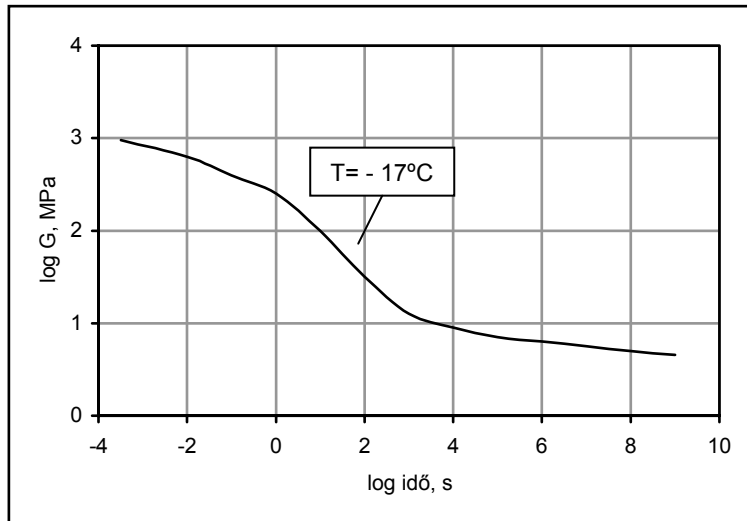
A termikus viselkedést leginkább a viszkoelasztikus jellemzők (többek között a feszültségrelaxáció) mérésével lehet követni. Az adott deformáció eléréshez szükséges erő polimerek esetében függ a behatás sebességétől és a hőmérséklettől. Minél gyorsabb a behatás és minél alacsonyabb a hőmérséklet, annál nagyobb erőt kell alkalmazni. Ennek oka az, hogy a polimerek deformációja a láncszegmensek hőaktivált elmozdulásával van összefüggésben, az ehhez rendelhető elemi elmozdulások magasabb hőmérsékleten gyakrabban következnek be, ezért kisebb az ellenállás a deformációval szemben. A szakítógörbék (vagyis az állandó deformációs sebesség mellett felvett erő-elmozdulás görbék) és az ún. feszültségrelaxációs görbék (az adott deformáció fenntartásához szükséges erő időfüggése) között egyértelmű megfelelés található a linearitás határai között, megadott mechanikai modellt feltételezve. A feszültségrelaxációt több hőmérsékleten, izoterm körülmények között szokták megmérni. Az időben csökkenő feszültségből és az állandó deformációból kiszámítják az ún. feszültségrelaxációs modulust, és azt ábrázolják az idő logaritmusának függvényében. Ha az ún. hőmérséklet-idő szuperpozíciós elv érvényesül, akkor a különböző hőmérsékleten felvett feszültség-relaxációs görbéket vízszintesen eltolva a  $\log t$  tengely mentén ún. mestergörbe szerkeszthető, amelyből a teljes hőmérséklet-intervallumra sokkal hosszabb időtartományra kiszámítható a feszültségrelaxációs függvény.

Jelen esetben 130 mm hosszú, 20 mm széles, 1 mm vastag csíkokat nyújtottak meg 1%-kal, és a szükséges erőt 3 s és 10 min között mérték. A méréseket az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) fölött és alatt is elvégezték, de az utóbbi esetben csak 0,5%-os deformációt alkalmaztak. A véges izotermákból egy illesztő program segítségével állították elő a „mestergörbét”, és egyben meg is határozták a referencia-hőmérséklethez képest mért eltolódási tényezőket, sőt rögtön illesztették is az eltolódási függvényt az ún. Williams-Landel-Ferry (WLF) összefüggéssel az üvegesedési hőmérséklet feletti és az ún. Arrhenius összefüggéssel az üvegesedési hőmérséklet alatti tartományban. A program azt is lehetővé teszi, hogy a mestergörbe felhasználásával meghatározzák az ún. relaxációs időeloszlást (és a relaxációs időkhöz tartozó ún. relaxációs erősségeket), ami a feszültségrelaxáció nem-exponenciális időfüggését magyarázza.

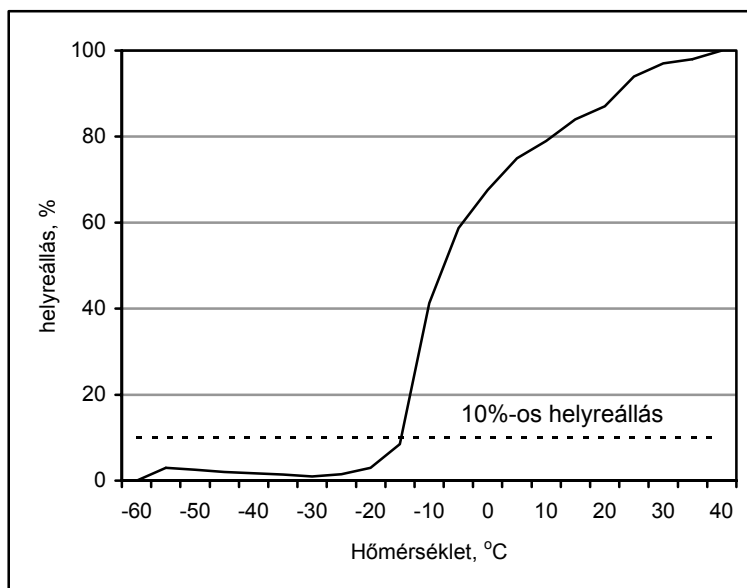
Az 1. ábrán látható egy kiválasztott kopolimermintára fenti módszerrel összeállított feszültségrelaxációs mestergörbéje. A terpolimer mestergörbéje hasonló lefutású, azonban a hosszú időtartamoknál valamelyest lassúbb a helyreállítás, aminek az alacsony hőmérsékletű tömítési tulajdonságoknál van nagy jelentősége.

A tömítési tulajdonságok jellemzésekor egy planparallel gumimintára egy 4 mm átmérőjű gömböt nyomnak 1000 mN erővel, majd a mintát egyenletes sebességgel  $-120\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtik, ahol a deformációk biztosan befagynak. Ezután a nyomóerőt 7 mN-ra csökkentik (ami épp a deformációméréshez szükséges érintkezéshez elég) és azonos sebességgel visszamelegítik a mintát, miközben figyelik a deformáció helyreállítását. A tapasztalatok szerint a 10%-os helyreálláshoz rendelhető hőmérséklet jó korrelációt mutat az ASTM szabvány által előírt visszahúzóási hőmérséklettel ( $TR_{10}$ ;  $TR = \text{temperature retraction}$ ). A feszültségrelaxációs mestergörbék felhasználásával a helyreállási görbe is szimulálható egy végeelem program közbeiktatásával. A 2. ábrán látható egy ilyen szimulált görbe a kopolimer mintára. Az itt nem ábrázolt, de egyéb-

ként vizsgált terpolimer helyreállása valamivel alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik, mint a kopolimermintáé, de magasabb hőmérsékleten lemarad ahhoz képest. Ez egyébként már magáról a mestergörbéről is leolvasható, és az elvégzett helyreállási mérések is igazolják.



1. ábra  
Egy fluorkopolimer minta feszültségrelaxációs mestergörbéje. (A beírt hőmérséklet az ún. referenciahőmérséklet, amelyre az időskála vonatkozik.)



2. ábra  
Szimulált helyreállási görbék egy kopolimer minta esetében. [10% helyreállítás, (TR10) = -14 °C]

*Mikrogolyó-benyomódási kísérletekben (0,4 mm-s golyót és 153 mN nyomóerőt alkalmaznak, a benyomódást és annak helyreállását vizsgálják izoterm körülmények között az idő függvényében) -10 °C-on is azt figyelték meg, hogy a terpolimerminta jóval lassabban állt helyre, mint a kopolimerminta. Szobahőmérsékleten ugyanakkor mindkét minta helyreállása igen gyors.*

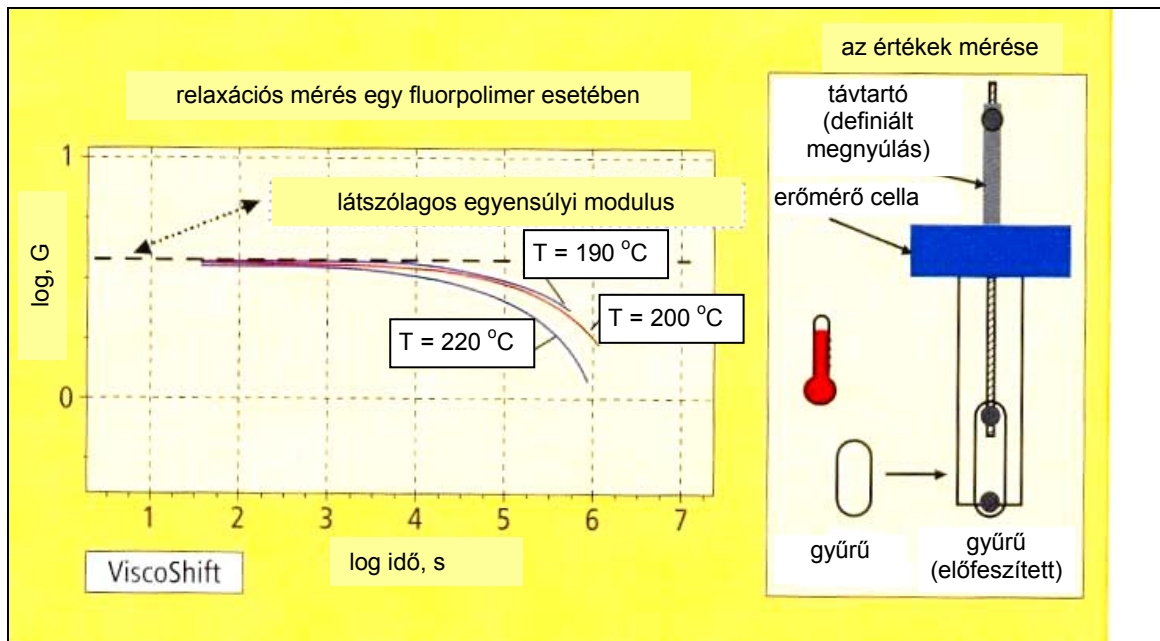
## A tömítés vizsgálata magas hőmérsékleten és különböző közegek jelenlétében

*Hőre lágyuló műanyagokban az adott deformáció fenntartásához szükséges feszültség elvben idővel nullára csökken, térhálós elasztomerekben azonban a háromdimenziós térháló jelenléte miatt egy kisebb, de véges maradó feszültség mérhető.* Ez is lassú változást mutat azonban a térháló degradációja (felszakadása) miatt. Ha egy feszültségnek kitett gumimintát magas hőmérsékleten vizsgálunk, azt fogjuk tapasztalni, hogy a feszültség csökken – minél magasabb a hőmérséklet, annál gyorsabban. A hőmérséklet, ill. a környezetben levő molekulák hatására a térhálópontok vagy az azokat összekötő molekulák felszakadnak. Ezzel egyidejűleg azonban új kötések is létesülnek, amelyek szuperponálódnak a meglévő térhálóra, és ellene hatnak a további deformációnak – de ezzel a hatással most nem foglalkozunk. A 3. ábrán látható egy ilyen „kémiai feszültségrelaxációs” mérés vázlata. A kiértékelésnél figyelembe kell venni, hogy ilyenkor két különböző időállandójú relaxációs folyamat szuperponálódik egymásra: egy gyors, fizikai feszültségrelaxáció, amelynek eredményeként a rendszer kvázi egyensúlyba kerül, és egy lassú kémiai relaxáció, amelynek eredményeként az egyensúlyi érték, amelyhez a fizikai relaxáció tendál, lassan csökken (végül nullához tart). A kémiai relaxáció oka, mint fentebb láttuk, a láncok fokozatos degradációja. A láncszakadás folytán a belső feszültségek felszabadulnak. A két folyamatnak az időállandója és a hőmérsékletfüggése is eltérő, hiszen a fizikai relaxációnál csak a láncszegmensek átrendeződéséről, a kémiai relaxációnál pedig kémiai kötések felbomlásáról van szó, aminek az aktiválási energiája jóval nagyobb. A térhálósűrűség csökkenését lényegében a kémiai relaxáció sebességéből lehet kiszámítani. A kémiai relaxációra is alkalmazható a hőmérséklet-idő szuperpozíciós elv, vagyis egy mestergörbét lehet kapni a görberészek horizontális eltolásával. Természetesen ennek az eltolódási faktornak a hőmérsékletfüggése egészen más, mint a fizikai relaxációé. Az így kapott mestergörbék relaxációs időeloszlása egyszerűbb, mint a fizikai relaxációé: itt elegendő volt mindössze két különböző relaxációs időt használni az illesztéshez, a fizikai relaxáció esetében viszont kb. húsz relaxációs időt kellett használni.

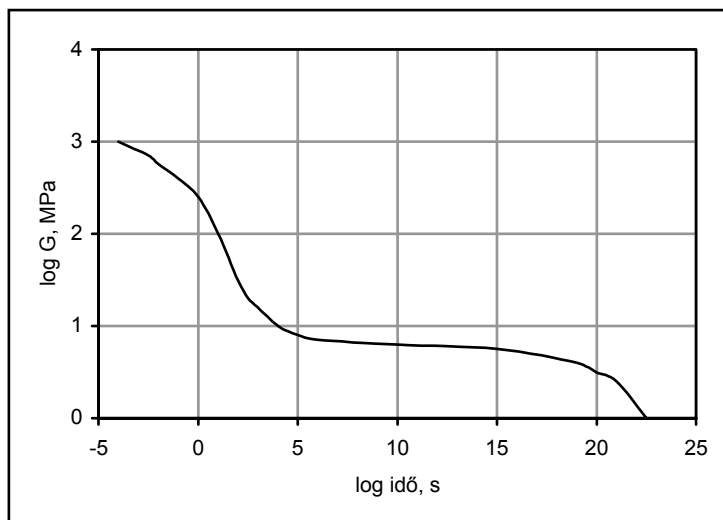
*A kopolimer teljes (kémiai relaxációt is figyelembe vevő) mestergörbáját a megfelelő üvegesedési hőmérsékleteken a 4. ábra mutatja.* Látható, hogy két, időben jól elkülönülő relaxációs folyamat jelentkezik: rövidebb időknél a fizikai, hosszabb időknél a kémiai relaxáció. Ez utóbbi esetében a modulus 0-ra csökken, azaz a feszültség teljesen eltűnik. Az eltolódási faktorok ismeretében a teljes feszültségrelaxációs görbe kiszámítható különböző hőmérsékletekre. Az 5. ábrán látható, hogy 130 °C-on a kémiai relaxáció kb. egy év után indul be. Ezzel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy ezzel a módszerrel nem lehet figyelembe venni az új térhálópontok képződését, csak a régiak lebomlását. Megállapították, hogy a kopolimerminta gyorsabban relaxál, mint a terpolimer.

Összefoglalóan tehát azt lehet mondani, hogy a kopolimerminta a tömítésekben kedvezőbben viselkedik a terpolimermintánál alacsony hőmérsékleten, viszont az utóbbinak jobb az ellenálló képessége az ún. kémiai relaxációval (a térháló lebomlásá-

val) szemben. A cikkhez a szerzők 18 irodalmi hivatkozást csatoltak, és ajánlanak a téma további tanulmányozása céljából.



3. ábra A „kémiai” feszültségrelaxációs mérés vázlatja

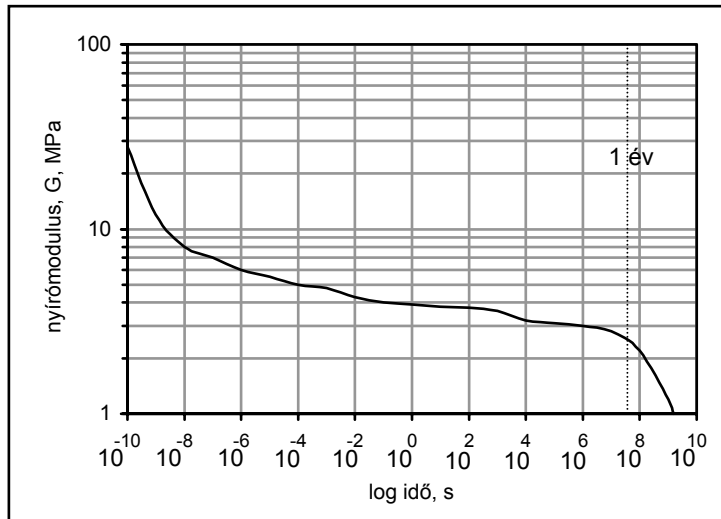


4. ábra  
Egy fluortartalmú kopolimer minta fizikai és kémiai relaxációt is figyelembe vevő feszültségrelaxációs mester-görbéje. (Az ún. referencia-hőmérséklet  $-17^\circ\text{C}$ , amelyre az időskála vonatkozik.)

### Rendkívül hidegálló fluorelasztomer

A Dyneon cég *Dyneon LTFE 6400 X* néven új fluorelasztomert vezetett be a piacra, amelynek  $TR_{10}$  értéke rendkívül alacsony,  $-40^\circ\text{C}$ . Ez annak köszönhető, hogy az elasztomer előállításához újonnan kifejlesztett monomert is használnak. Vegyi ellenállása és fizikai jellemzői összemérhetők az eddig ismert fluorelasztomer típusokkal. A

fő vevőkör az autó- és repülőgépipar, valamint az űrhajózás lehet. Az ezekben az iparágakban használt kenőanyagokban alig duzzad, és az eddig ismert anyagoknál jobb az aminállósága. Kicsi a maradó deformációja, jó a feszültségrelaxációs viselkedése és kitűnő az alacsony hőmérsékleten mutatott csillapító hatása. Lehetséges alkalmazása pl. injektáló szelepek O-gyűrűje és dinamikus tömítések gyártása.



5. ábra  
Egy fluorkopolimer minta fizikai és kémiai relaxációt is figyelembe vevő feszültségrelaxációs mester-görbéje 130 °C-on

Összeállította: Dr. Bánhegyi György  
[www.polygon-consulting.ini.hu](http://www.polygon-consulting.ini.hu)T

Streit, G.; Duarte, J.; Achenbach, M.: Vergleich der Dichtfunktion von Co- und Terfluor-Polymerwerkstoffen. = GAK Gummi Fasern Kunststoffe, 57. k. 11. sz. 2004. p. 706–714.  
Keine Angst vor arktischen Temperaturen. = Kunststoffe, 94. k. 2. sz. 2004. p. 75.

## Szerszámban nyújtott szupererős PP csövek

Ha a meleg víz vezetésére szánt PP csöveket még a szerszámban megnyújtják, azok hidrosztatikus nyomással szembeni ellenállása és ütésállósága rendkívüli módon megnő. Ennek módszerét a **Leeds-i Egyetem**, a **Sabic** és a **DSM** cég közösen fejlesztette ki. Egy eredetileg 6 mm belső és 26 mm külső átmérőjű csövet kétirányú nyújtással 28 mm belső és 32 mm külső átmérőjűvé növeltek. Az ilyen módon orientált cső 16 MPa hidrosztatikus nyomást 20 °C-on >2000 óra hosszat viselt el sérülés nélkül. A nyújtás nélküli csövek hasonló igénybevételkor 20–50 óra alatt eltörték. 3,5 MPa nyomással 95 °C-on élettartamuk a 100 órás követelménnyel szemben 2300 óra volt.

Plastics Technology, 51. k. 8. sz. 2005. p. 17.

P. K-né