Study of some Structural and Mechaneical porperties of PTFE polymer (UAE)source

Dr. May A.S Mohammed Najeeb Rind B. Lutfi

Dept.of physics/ College of Education For Pure Science (Ibn Al-Haitham) University of Baghdad

Abstract:

In this study a pure polytetrafluoroethylene polymer (PTFE) $[C_2F_4]_n$. United Arab Emirates (UAE) source prepared from solution cast as film and strip have been studied by structural (X-ray diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC)) and Mechanical properties, subjected to different temperature heating cycle. This polymer show variation in the scattered X-ray intensity of the basal plane (100) as the temperature of heating cycle is changed and show increasing in crystallinity with the increase of temperature .Moreover, the enthalpy increase with the increase of temperature, and show different in mechanical properties for PTFE (Young's modulus, stress at break, stress at yield, elongation at yield and elongation at break) when the temperature is change ,The heat treatment of polymer to different temperatures in order to know its properties and resistance to environmental conditions results showed that the mechanical properties increase linearly with the increase of temperature.

Keywords: PTFE, degree of crystallinity, DSC, mechanical properties.

دراسة بعض الخصائص التركيبية والميكانيكية لـ(بولي تيترافلورواثيلين) الاماراتي المنشأ

د. مي عبد الستار محمد نجيب رند باسم لطفي

جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) / قسم الفيزياء

الخلاصة :

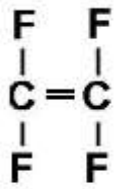
درس في هذا العمل بوليمر بولي تيترافلورواثيلين (PTFE) النقي الاماراتي بطريقة صب المحلول كأفلام رقيقة واشرطة ، بواسطه الخواص التركيبية (حيود الاشعه السينية ومسعرية المسح التفاضلي) وايضا الخصائص الميكانيكية بدلاله درجات حراره مختلفة للدوره الحرارية . يبين البوليمر تغير في الشدة المستطارة من المستوى القاعدي (١٠٠) عند تغير درجة حرارة الدورة

الحرارية واظهر زيادة ملحوظة في التبلورية مع زيادة درجة الحرارة .كذلك اختلاف في الانثالبي عند اختلاف درجات الحرارة حيث لوحظ زيادة الانثالبي بزيادة درجة الحرارة واختلاف في الخصائص الميكانيكية (معامل يونك والاجهاد والانفعال عند نقطة الخضوع ونقطة الكسر) للبوليمر حيث أظهرت المعالجة الحرارية للبوليمر بدرجات حرارة مختلفة من أجل معرفة خصائصه ومقاومته إلى الظروف البيئية حيث أظهرت النتائج ان الخواص الميكانيكية تزداد زيادة خطيا مع زيادة درجة الحرارة .

الكلمات المفتاحية : بولي تيترافلوروثيلين ، درجة التبلورية ، مسعريه المسح التفاضلي ،الخصائص الميكانيكية.

المقدمة :

البوليمر قيد الدراسة في هذا البحث هو بولي تيترافلوروثيلين أختير لعدة اسباب منها استخدامه كمادة هندسية مشتركة لأجزاء صغيرة عالية الأداء وتوفره في العديد من الشركات المصنعة. بينما درس على نطاق واسع في الماضي ، لكنه تلقى القليل من الاهتمام في البحوث على مدى السنوات ال ٢٥ الماضية. لقد اخترنا لإعادة النظر في هذه المادة بسبب التعقيد الهيكلي ولأهميتها في نواح كثيرةكما أنه يسلك خصائص مفيدة على نطاق واسع من درجات الحرارة من أي بوليمر. PTFE المعروف بالاسم التجاري تفلون (Teflon) له مقاومة كيميائية جيدة، مقاوم للضوء والطقس. هذه الخصائص تجعله مادة جذابة للاستخدام في الهواء الطلق [١]. التركيب الكيميائي للوحدات المتكررة Tetrafluoroethylene (PTFE) في الشكل[١]



شكل (١) الوحدات المتكررة لبولي تيترافلوروثيلين (PTFE)

ان فهمنا لدرجة تبلور للبوليمر مهم نتيجة تأثيرها على الخصائص الفيزيائية للبوليمرمثل معامل النفاذية، والكثافة، ودرجة الأنصهار .في حين أن معظم هذه المظاهر من التبلور يمكن قياسها مباشرة مثل درجة التبلور يوفر خاصية أساسية من خلال الخصائص المادية الأخرى [٢]

ان حيود الأشعة السينية هي تقنية لقياس الكثافة داخل أو خارج المواد بوصفها دالة لزاوية براك . الكثافة تسجل كنسب مئوية للتبلورية عن طريق معايرة الشدة الملاحظة إلى شدة العينة % ١٠٠ البلورية لنفس البوليمر [٣].

تعد مسعرية المسح التفاضلي (DSC) تقنية قياس تدفق الحرارة داخل أو خارج المادة بوصفها دالة للزمن أو درجة الحرارة. تبلورية البوليمر يمكن تحديدها بجهاز DSC عن طريق قياس الحرارة

المرتبطة بذوبان (الانصهار) البوليمر. وتسجل هذه الحرارة كنسبة مئوية للتبلورية من نسبة حرارة انصهار العينة البلورية % ١٠٠ من نفس المادة، أو النسب الاكثر شيوعا من البوليمرات المعروفه التبلورية للحصول على النسب . [٤]

اما الخصائص الميكانيكية للبوليمر فهي تلك التي تظهرها المواد عندما تتعرض لقوة ميكانيكية خارجية . بعبارة أخرى، ان الخواص الميكانيكية تعبر عن رد فعل المادة للقوة المؤثرة عليها .

يعد أختبار الشد أكثراختبار طبيعي من خصائص المواد الميكانيكية والتي يكون شكل المادة شريط أو اسطوانة ، وذات طول L ومساحة المقطع العرضي A، ويرتكز في نهاية واحدة وتعرض لحمل P المحوري – الحمل تؤثر جنبا إلى جنب على طول محور العينة الطويل – في الطرف الآخر.

ان قياس اختبار الشد هو مقاومة المواد الساكنة للقوة المطبقة وان معدلات الانفعال في اختبار الشد عادة ما تكون صغيرة [٥،٦].

بشكل عام يوصف الاجهاد بأنه قوة مؤثرة على وحدة المساحة خلال تطبيق القوة كما ويعرف الانفعال بالتغير في البعد لكل وحدة طول ويعبرعن الإجهاد عادة بوحدة الباسكال (Pa) أما الانفعال فهو بدون أبعاد [٧].

الجانب العملي :

أجريت عملية مسح حيود الأشعة السينية على جهاز (Shimadzu ٦٠٠٠) مزودة بالإشعاع CuKα أحادي اللون بسرعة مسح من (٠,٠٢ درجة.ثانية$^{-١}$) وزاوية براك θ بين (١٠– 70)درجة. قيست أربعة انماط لحيود الاشعه السينية لدرجات حرارية مختلفة تعرضت لها العينات من (درجة حرارة الغرفة و ١٠٠ و ٢٠٠ و ٢٥٠) درجة مئوية لتحديد متوسط تكامل الشدة للانعكاس (١٠٠) .

لحساب درجة التبلور للبوليمر يتوجب تحديد الذروة من خلال تكامل المساحة المقابلة في أنماط الأشعة السينية . أولا تم ايجاد المساحة الكلية للمنطقة البلورية والعشوائية (بعد طرح الاستطارة غير المنسقة منها) ثم تم حساب الشدة المتكاملة لقمم الانماط البلورية أما مساحة المنطقة غير المتبلورة تم تحديدها من خلال الفرق بين المساحة الكلية والبلورية.

أختيرت الشدة المتكاملة للانعكاس في زاوية (١٨,٠٥)=θ باعتبارها تملك اعلى قمة بلورية من باقي القمم وأجري تحليل مسحوق الحيود الكمي للأشعة السينية باستخدام نظرية هيرماس ويدنكر [9,8] .

لتكن I_c وI_a المساحة تحت المنحني للقمة المختارة للمناطق البلورية والعشوائية على التوالي ، وبذلك يمكن حساب درجة التبلورية من خلال المعادلات ادناه [11,10]:

$$X_C = \frac{Ic}{Ic+Ia} \text{ .....(1)}$$

$$X_C = 1 + \frac{Ic}{Ia} \text{ ..... (2)}$$

$$Xc = (1+\frac{Ia}{Ic})^{-1} \text{ ……. (3)}$$

اجريت مسعرية المسح التفاضلي بجهاز (STA.PT.1000.plant) الالماني المنشأ وتكون العينة محتواه بداخل حوض صغير معدني وتحتوي على حوض اخر مرجعي غالبا مايكون فارغا وتوضع على انظمة اساسية في قرص الخلية اللدنة . كما يتم نقل الحرارة من خلال القرص ويتم مراقبة تدفق الحرارة التفاضلية للعينة والمرجعية بواسطة المزدوجات الحرارية .[12]

تم حساب مسعرية المسح التفاضلي لاربعة عينات تعرضت لدرجات حرارية مختلفة (بدرجةحرارة الغرفة وكذلك عند ١٠٠ و ٢٠٠ و ٢٥٠ درجة مئوية).

وقد تم التحليل بدرجة اعلى من 400 C° ومعدلات التسخين المبرمجة كانت 10 C/min° والغاز المستخدم حول العينة هو غاز النتروجين ومن تأثير التاريخ الحراري المسبق للبوليمريمكن حساب التبلورية من المعادلة التالية :

$$X_c\% = \frac{\Delta H}{\Delta Ho} * 100\ \% \text{…… (4)}$$

حيث ΔH هو المحتوى الحراري للعينة و ΔH_o هو المحتوى الحراري لنفس العينة في حالة البلورية الكلية.[10]

وايضا أخضعت العينات التي تعرضت لدرجات حرارة مختلفه لأختبار الشد لمعرفة الخصائص الميكانيكية للبوليمر بأخذ شريط من PTFE وحضرت المجموعه بشكل مستطيل و بأبعاد (١,٩x١٤ سم) و بأستخدام جهاز (50HKT) المنتج من قبل (Tinius Olsen / UK).

وتم تحميل العينة بسرعه 5min/ mm والتي وضعت بين مقبضين وتم حساب الاختبار بواسطه الحاسوب الالي و سجلت منحنيات الحمل والاستطالة وتم حساب إجهاد الخضوع الانفعالي على النقاط المقابلة لمنحنى الحمل–الاستطالة، أيضا تم حساب قيمة الانفعال من خلال تحديد الفرق بين ألاطوال الأولية والنهائية التي تحدث في عملية السحب عندما تقطع العينة و تحديد معامل يونك اعتمادا على الجزء الخطي من منحني الاجهاد–الانفعال [13,14] باستخدام المعادلات التالية :

وبأستخدام المعادلات ايضا :

$$S = \frac{\Delta L}{L} \text{…… (5)}$$

$$E = \frac{stress}{strain} \text{…. (6)}$$

حيث E معامل يونك و ΔL التغير في الطول و L الاطول الاصلي للعينة

الحسابات والنتائج :

تم تطبيق حيود الأشعة السينية للزاوية الواسعه (WAXRD) في حساب التركيب البلوري للبوليمر PTFE (Tetrafluoroethylene) لكل العينات المستخدمة . والاشكال (٢) و (٣) تبين انماط الحيود للعينات الاربعة المختلفة في درجات الحرارة لعينات PTFE على التوالي. يلاحظ من الشكلين أربع قمم مميزة في أطياف الحيود وبأستخدام معادلة النظام البلوري ثلاثي الميل يمكننا ايجاد فسح السطوح (d). كما مبين في الجدول رقم (١)

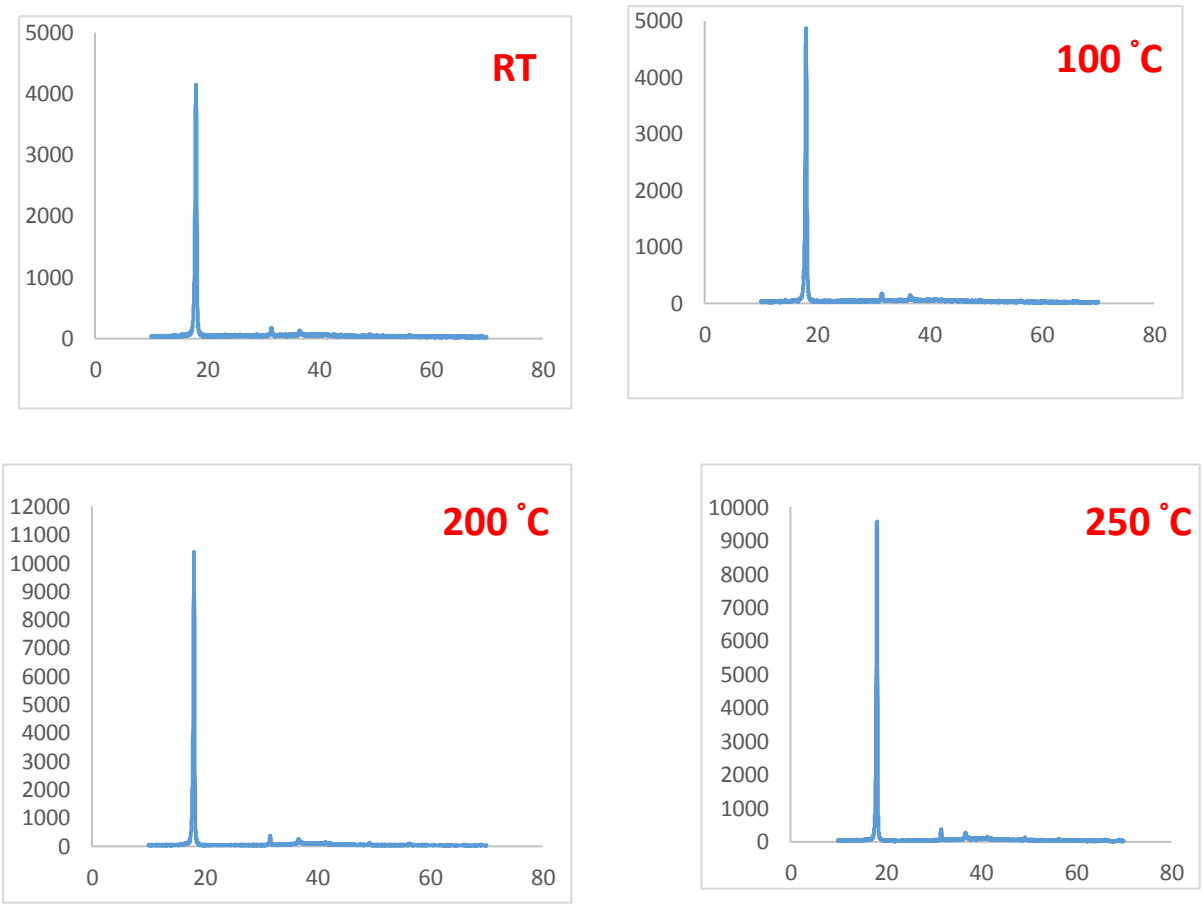
جدول رقم (١): معاملات ميلر (hkl) لقمم الطيف في حيود الأشعة السينية للبولي (Tetrafluoroethylene) PTFE

2 θ (deg)	$d_{obs.}$(nm)	$d_{calc.}$(nm)	hkl
18.047	4.90	4.915	(100)
31.6	4.83	2.830	(110)
36.57	2.43	2.423	(200)
41.55	2.18	2.182	(108)

اختير النمط (١٠٠) لامتلاكه أعلى قيمة في الشدة عن القمم الأخرى. وفي هذه الكثافة تستمر زيادة الشدة مع زيادة درجة حرارة المعالجة الحرارية وذلك بسبب إعادة توجيه في السلاسل الجزيئية الناتجة عن دورة الحرارية للبوليمر. في جانب آخر طريقة اعداد هذا النوع والتاريخ الحراري للبوليمر و تأثيره على اتجاه السلاسل الجزيئية، في حين يتم زيادة دورة الحرارية ترتيب اتجاه سلاسل التوجه البلوري في البوليمر وبزيادة درجه حرارة المعالجة الحرارية وهذا يعني زيادة في درجة التبلور للبوليمر بسبب طريقة إعداد هذه الأنواع مع زيادة الدورة الحرارية. ودرجة التبلور المحسوبة من المعادلة (٣) موضحة في الجدول (٢) الذي يوضح نقاوة النوع المستخدم نتيجة زيادة درجة التبلور مع زيادة درجة الحرارة

جدول (٢)
درجة التبلوريه المحسوبة من حيود الاشعه السينية لأربع درجات حرارية مختلفة لبوليمر PTFE

Type	2 θ of peak (100)	T °C	X_C %
(1)	18.0315	RT	٨٣,٥
	١٨,٠٤٧٦	١٠٠	٨٦,٥٤
	١٨,١٤٧٨	٢٠٠	٨٨,٦٣
	١٨,١٨٩٢	٢٥٠	٨٩,٤٤



شكل (2) يوضح درجة التبلوريه بأختلاف درجات الحرارة لبوليمر PTFE

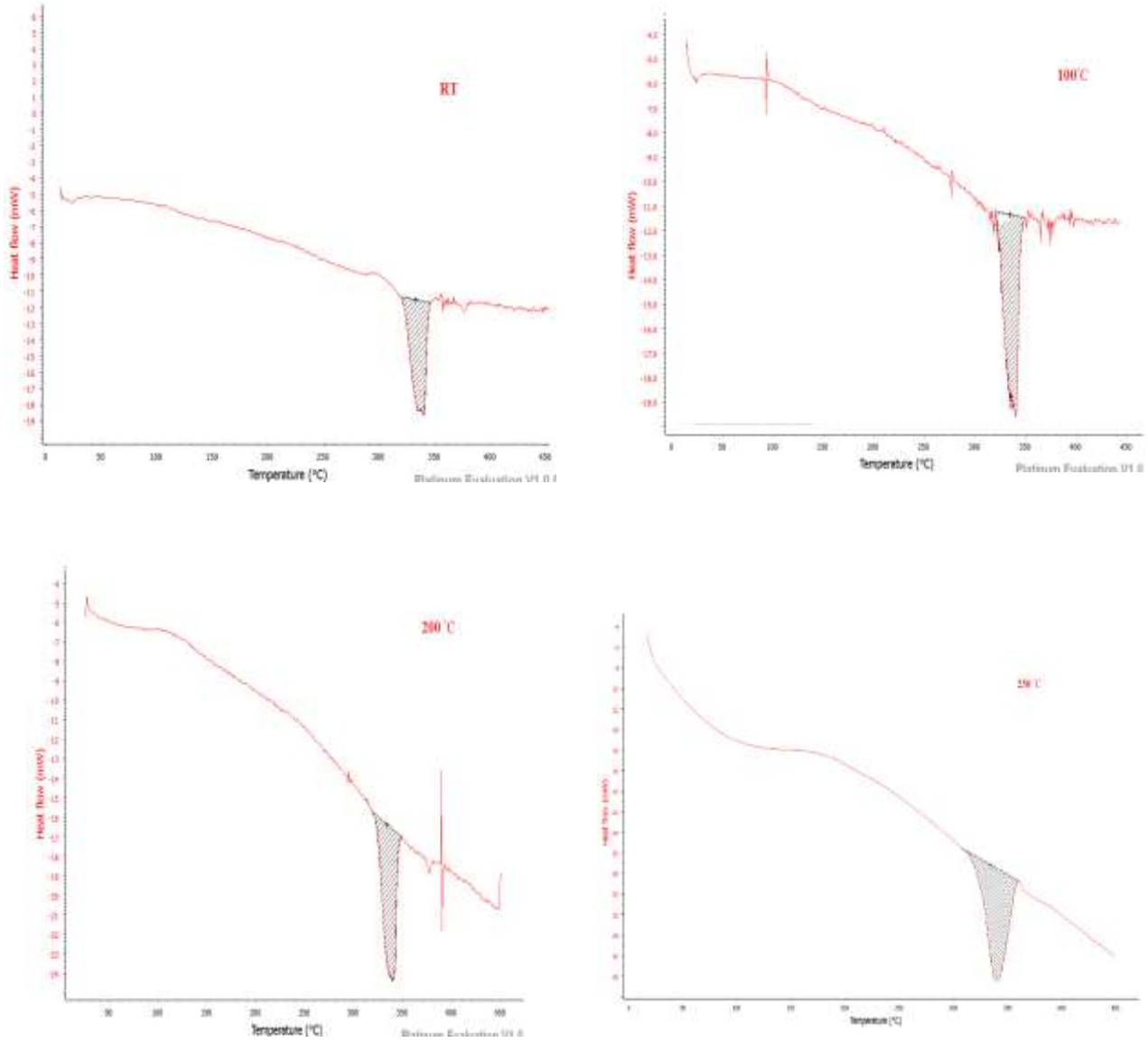
مسعرية المسح التفاضلي DSC:

يبين الشكل (٣) المنحني الماص للحرارة ودرجة انصهار بوليمر (Tetrafluoroethylene) للعينات أثناء التسخين الاولي . باستخدام معادلة (٤) لحساب درجة التبلورية بالاعتماد على (ΔH_o) والتي تساوي (٨٢) جول/غم للمادة البلورية ١٠٠٪ لنفس البوليمر [١٢]. النتائج للعينات الاربعه التي تم اختبارها موضحة بالجدول (٣):

جدول (٣) درجة التبلورية من مسعرية المسح التفاضلي لاربع درجات حرارية مختلفة لبوليمر PTFE

T ˚C	Melt outset temperature (˚C)	peak maximum (°C)	Enthalpy j/g	X_C %
RT	320.3	٣٣٩,٥	٦٥,٦٩	٧٩,٦٢
100	٣٢٢,٧	٣٤٠	٦٧,١٤	٨١,٣٨
٢٠٠	٣٢٤,٧	٣٣٨,٧	٦٨,٥١	٨٣,٠٤
٢٥٠	٣٣١,٨	٣٣٩,٥	٦٨,٥٥	٨٤,٣

تبين النتائج زيادة درجة التبلورية مع زيادة درجة الحرارة وهذا يرجع لنقاوة العينة وطريقة اعدادها والتخلص من اثار التاريخ الحراري المسبق والتي يفترض لكل بوليمر يملك خصائص نهائية مماثلة .



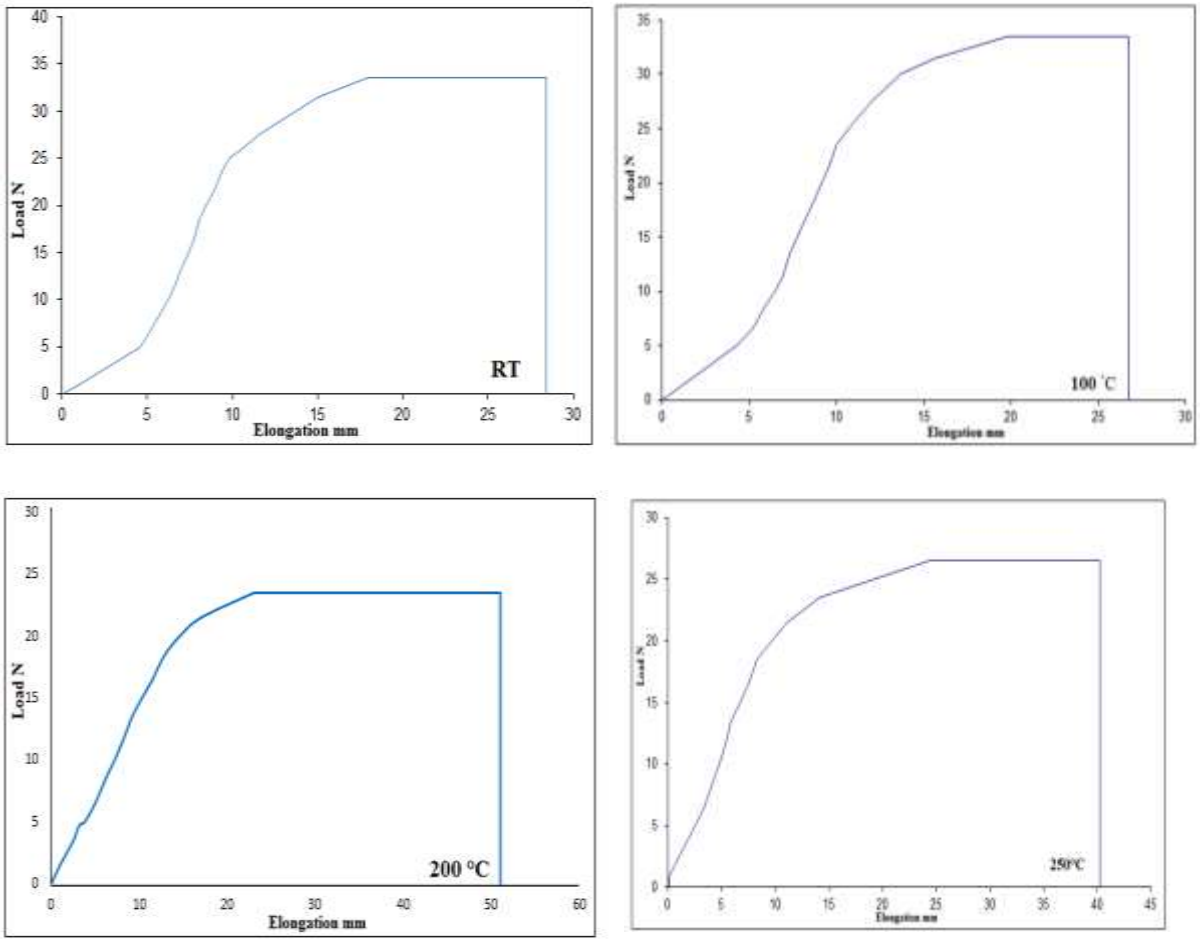
الشكل (٣) اختبار DSC لأربع عينات من PTFE بأختلاف درجات الحرارة

اختبار الشد :

وتظهر منحنيات الحمل–الاستطالة لاربع عينات PTFE أمكانية الحصول من هذه المنحنيات على معامل يونك، والإجهاد عند نقطه الكسرو الاجهاد عند نقطه الخضوع ، والاستطالة عند نقطة الكسر. والاستطالة عند نقطة الخضوع ، يوضح الجدول (٤)هذه القيم و بأستخدام معادلة (٥) و (٦) يمكن معرفة الخصائص الميكانيكية للبوليمر .

جدول (٤) اختبار الشد لبولي تيترافلوراثيلين

T (°C)	Y (Mpa)	σ_B (pa)	σ_y (pa)	ε_B (%)	ε_y (%)
RT	1.409	18190	16447	0.356	0.118
100	1.142	22461	24896	0.421	0.21
200	0.81	46735	29886	1.645	0.419
250	1.094	٤٧٧٤٧	٣٧٨٣٧	2.056	0.5



الشكل (٥) عينات اختبار الشد باختلاف درجات الحرارة لبولي تيترافلوروإثيلين

يلاحظ من الجدول تناقص معامل يونك مع زيادة درجة الحرارة للعينات بسبب زيادة في الاجهاد مع تناقص الانفعال

النتائج :

ان درجة التبلور للعينات تزداد مع زيادة درجة حرارة المعالجة الحرارية نتيجة لنقاوة العينة وطريقة تحضيرها في اختبار XRDو DSC.

بصورة عامة للبوليمر النقي فأن افضل طريقة قياس للتبلورية هي قياس الانثالبي للعينة ومقارنتها مع العينة القياسية للقيم النظرية بحاله التبلور الكلي .

ان نتائج المعالجة الحرارية للبوليمر باختلاف درجات الحرارة لمعرفة خصائصه ومقاومته للظروف البيئية أظهرت النتائج بأن الخواص الميكانيكية تزداد زيادة خطية مع زيادة درجة الحرارةتؤدي المعالجة الحرارية لتحسين الخواص الميكانيكية وقد أدى تسخين البوليمر إلى (٢٥٠ درجة مئوية) لكسر الروابط وتشكيل حالة التشابك مما يجعلها أفضل وبالتالي تحسين خصائصه مع الظروف البيئية المناسبة.

المصادر :

1-P.J. Raea et al. "The properties of poly (tetrafluoroethylene) (PTFE) in compression", Science direct, 45, USA, 2004.

2-T.R.Crompton, "Polymer Reference Book", p433, UK, 2006

3-May abdul sattar et al." structural and mechanical different between met and UV stabilize poly amide 6,6 subjected to heat treatment", college of science of al-mustansiriya,v.24,n1,p.127-134,2013

4-G.W.H.Höhne"DifferentialScanningCalorimetry:AnIntroduction for Practitioners."Springer Berlin Heidelberg,Germany, 1996.

5- D Roylance" Introduction to elasticity" Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, 2000.

6- A.F.Liu " Mechanics and Mechanisms of Fracture : An Introduction" , 1 st Edition , USA , (2005).

7- E. J. Hearn, "Mechanics of Materials I", Third Edition, Butterworth- Heinemann, UK, 1997.

٨ - N. S. murthy "recent development in polymer characterization using X-ray diffraction ,the rigkku journal v. 21, N. 1, USA, 2004.

٩-Y.Nig "Determination of the crystallinity in different poly (Oxyethylene- stryrene) block copolymer by X-ray diffraction method" Chinese journal of polymer science, N.4, 1989.

10-R. Jenkins " X-ray Techniques: Overview" Encyclopedia of Analytical Chemistry, USA, 2000.

11- S.Kaevsh et al. "Meaning and Measurement of Crystallinity Polymers" Polymer engineering and science, Chicago, 1969.

12-T. Hatakeyama et al. "Handbook of Thermal Analysis", England, 1999.

13- B.S. Mitchell, "An Introduction to Materials Engineering and Science", John Wiley & Sons, Inc. and Hoboken, New Jersey, Canada, 2004.

14- Meyers and Chawla, "Mechanical Behavior of Materials", Cambridge University Press, UK, 2009.