

29231

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİDE PTFE KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met.Müh. Cumhur ATASOY

İSTANBUL 1993

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İÇİNDEKİLER

ÖZET

SUMMARY

1. GİRİŞ	1
2. PTFE`NİN GENEL ÖZELLİKLERİ	1
2.1. PTFE`NİN YAPISI	1
2.2. PTFE`NİN ÜRETİMİ	2
2.3. TFE`NİN POLİMERİZASYONU	4
2.4. MOLEKÜLER YAPISI.....	5
2.4.1. ZİNCİR YAPISI	5
2.4.2. UÇ GRUPLAR	6
2.4.3. MOLEKÜL AĞIRLIĞI	6
2.5. KRİSTALİN YAPISININ İNCELENMESİ YÖNTEMLERİ.....	7
2.5.1. X-IŞINLARI DİFRAKSİYONU İLE	7
2.5.2. ENFRARED SPEKTRA İLE	9
2.5.3. MİKROSKOP İLE	10
2.6. TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ	12
2.6.1. DÜŞÜK SICAKLIKLARDA ISI KAPASİTESİ	12
2.6.2. DÜZENSİZ KRİSTAL GEÇİŞLERİ	122
2.6.3. ERGİTME	13
2.7. MEKANİK ÖZELLİKLERİ	14
2.7.1. GERİLME-GERİNME İLİŞKİLERİ	14
2.7.2. DARBE DAYANIMI.....	14
2.7.3. VİSKOELASTİK DAVRANIŞI	23
2.7.4. MUKAVEMET VE SERTLİĞİ	23
2.8. YÜZEY ÖZELLİKLERİ	24
2.9. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ	26
2.10. KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	29
2.10.1. AYIRIÇ VE SOLVENTLERE KARŞI DAYANIMI	29
2.10.2. RADYASYONA KARŞI DAYANIMI	29
2.11. ISIL ÖZELLİKLERİ	29
2.11.1. ERGİME NOKTASI	29
2.11.2. ISIL GENLEŞME	30
2.11.3. ISIL İLETKENLİĞİ	30
2.11.4. ISIL KARARLIĞI	32
3. YAPISI VE ÖZELLİKLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİLER	32

4. KULLANILDIĞI YERLER	34
4.1. GENEL KULLANIM ALANLARI	35
4.1.1. KİMYA SANAYİİNDE KULLANIMI	35
4.1.2. ELEKTRİK-ELEKTRONİK SANAYİİNDE KULLANIMI	35
4.1.3. ÇEŞİTLİ SANAYİ DALLARINDA KULLANIMI	36
4.2. TEFLON YATAKLAR	36
4.3. TEFLON KAPLAMALAR	39
4.4. TEFLON SEGMANLAR	40
4.4.1. TEGLON AŞINMA RİNGLERİ-SİYİRİCİ KEÇELER,KIZAK VE SUBAP YUVALARI	42
4.5. TEFLON KILIFLI ÜRÜNLER VE KULLANIM ALANLARI	43
4.5.1. PTFE KULLANIMI	49
5. SONUÇ	51
REFERANSLAR.....	53

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında engin bilgileri ve yönlendirmeleri ile her zaman desteğini veren değerli hocam Sayın Prof.M.Ali TOPBAŞ`a, Plastik Malzemeler konusunda tecrübeleri ile yardımcı olan Metalurji Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr.~~Muzyen~~ MARŞOĞLU`na, Teknik yardımlarını esirgemeyen Sayın Bülent AKMAN`a ve tezin yazılmasındaki özverili çalışmalarından dolayı sevgili Nalan TAYMAZ`a teşekkür borç bilirim.

Met.Müh. Cumhur ATASOY

ÖZET

Bu çalışmada, bir sanayi plastiği olan politetrafloretillen (teflon) öncelikle genel özellikleri verilmiştir. Üretimi, yapısı, polimerizasyonu araştırılmış, kristalin yapısının incelenme yöntemleri irdelenmiştir. Fiziksel, kimyasal, elektriksel, yüsey, ısı, mekanik ve termodinamik özellikleri belirtilmeye çalışılmıştır. Moleküler yapısı belirtilerek incelenme yöntemleri ayrı ayrı ele alınmıştır. Termodinamik özellikleri ve bu özelliklerin ısıyla değişimi, mekanik özellikleri gerinme-gerilme ilişkileri, darbe dayanımı, mukavemet ve sertliği ile birlikte açıklanmıştır. Elektriksel özelliklerinin sağladığı avantajlar, kimyasal özelliklerinin bir sonucu olan korozyon dayanımı belirtilmiştir. Isıl özellikleri, iletkenliği ve kararlılığı ile birlikte açıklanmıştır. Son olarak PTFE'nin genel kullanım alanları kimya, elektrik-elektronik ve diğerleri şeklinde gruplanmıştır. Özel olarak kullanılmakta olan parçalar tanıtılmış, özel uygulamalar belirtilmiş ve otomotiv endüstrisindeki kullanımı nedenleri ile birlikte verilmeye çalışılmıştır.

SUMMARY

In this study, the general properties of polytetrafluoroethylene, an industrial plastic, having been first pointed out. Its production, structure and polymerization are researched, as are the methods of investigation of its crystallinity, e.g. microscopy, x-ray diffraction and infrared spectra. Physical, chemical, electrical, surface, thermal, mechanical and thermodynamic properties are clarified. The molecular structure of it is described with the investigation methods. Thermodynamic properties and the changing of these properties by variance in temperatures are recorded. Mechanical properties are given together with strain-stress relationships, strength and hardness. The advantages from the electrical properties and corrosion durability due to the chemical properties are summarized. Thermal properties are pointed out together with conductivity and stability.

Finally, the general uses range which are chemical, electric-electronic and others are grouped. Particular possible further applications are pin-pointed in the automotive industry together with supporting evidence for these conclusions.

1. GİRİŞ

Politetrafloretillen (PTFE), bilinen herhangi bir polimerin en geniş sıcaklık aralığındaki faydalı özelliklerini sergiler. Sıcaklık aralığının bir ucunda; -273°C a kadar inen sıcaklıklarda bu polimer görülmedik bir dayanıma sahiptir. PTFE polimer bir madde için alışılmadık yükseklikte bir ergime noktasına (342°C), oldukça yüksek viskoziteye (380°C de 10^{11} poise) ve yüksek ısıl kararlılığına sahiptir. Kristalin halde ergime noktası 327°C olduğundan 600 derecelik bir sıcaklık sahasında kullanılabilir. Elektriksel özelliklerinin bileşimi yüksek bir yalıtkanlık gücü ve oldukça düşük seviyede yalıtkanlık kaybını getirir. Polimer`i bilinen solventlerde çözülmez ve kimyasal etkilere son derece mukavimdir. Dielektrik katsayısı oldukça düşük, yanmaz ve yapışmaz olmasının yanında sürtünme katsayısı da oldukça düşüktür. Bu mükemmel özellikler bir çok teknolojik avantajlar sunmasına rağmen polimerin moleküler yapısını tayin etmek ve kullanışlı şekilde işlemek için özel teknikler gerekmektedir.

2. PTFE`NİN GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. PTFE`NİN YAPISI

PTFE renksiz, kokusuz, -76.3°C ta atmosferik basınçta kaynayan ve -142.5°C ta donan bir gazdır. Kritik sıcaklık ve basıncı 33.3°C ve 390 Atm dir. (1) Oluşum ısısı -636 kJ/mol ve polimerizasyon ısısı ise -172.1 kJ/mol olup diğer polimerizasyon reaksiyonlarına fazlaca ekzotermiktir. PTFE moleküllerin lineer olarak uzun zincirler oluşturması ile oluşur. Lineerlik infrared spektra ile gözlemlenebilir. Sinterlenmiş PTFE kristallerinin ergime noktası 327°C ve sinterlenmiş malzemenin ise $332-346^{\circ}\text{C}$ tır, ancak 19 ve 30°C gibi düşük sıcaklıklarda belirgin iki modifikasyon mevcuttur. Bu modifikasyonlarda % 1 yoğunluk değişimi vardır. Atmosferik bir basınçta üç kristalin faz gözlenir.

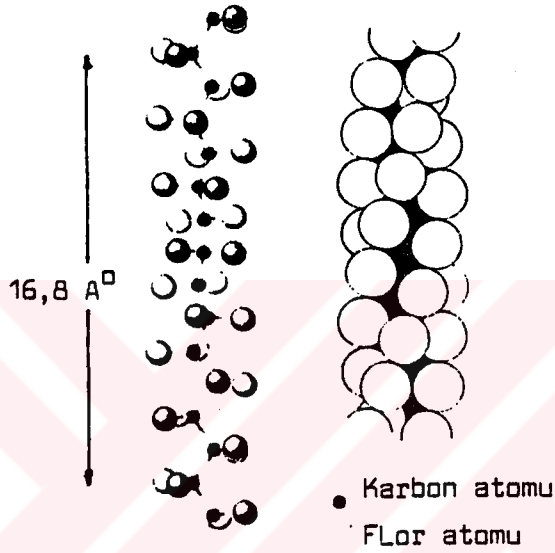
1. FAZ ($< 19^{\circ}\text{C}$)

2. FAZ ($19-30^{\circ}\text{C}$)

3. FAZ ($> 30^{\circ}\text{C}$)

19°C nin altında (1. Fazda) zincir tekrar aralığı 16.8 Å dir ve CF_2 gurupları zincir boyunca eşit dağılım gösterirken her 13 C atomundan sonra 180° lik helisler meydana gelir. 19 ve 30°C arasında (2. Fazda)

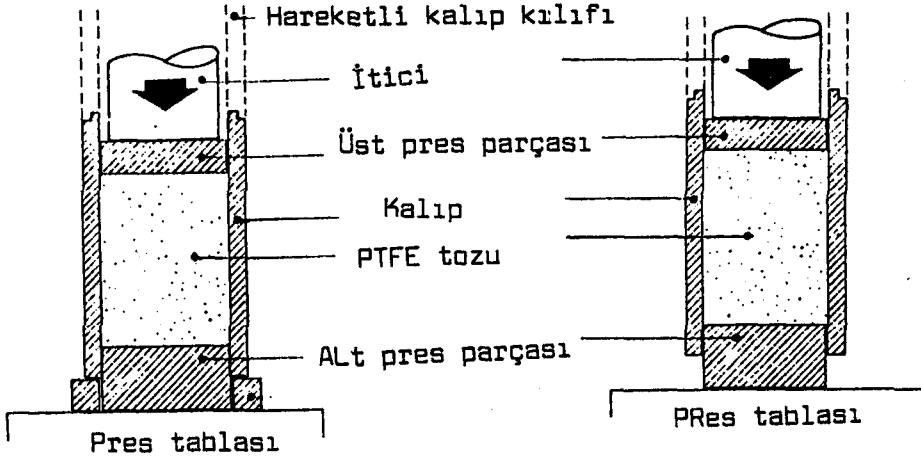
tekrar aralığı 15 C atomundan sonraki bükülme sonucu 19.5 Å a çıkar. 30°C ın üzerinde (3.Fazda) yapı tamamen düzenlenir ve herhekadar moleküler modifikasyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşiyorsa da sıcaklığın yükselmesiyle zincirler yeniden düzenlenir yada yönlendirilir. Şekil 1`de PTFE`nin molekül yapısı görülmektedir.Burada helisel yapının nedeni büyük flor atomlarının yerleşebilmesi gerekliliğidir.(2,3,4)



Şekil 1: PTFE`nin molekül yapısı

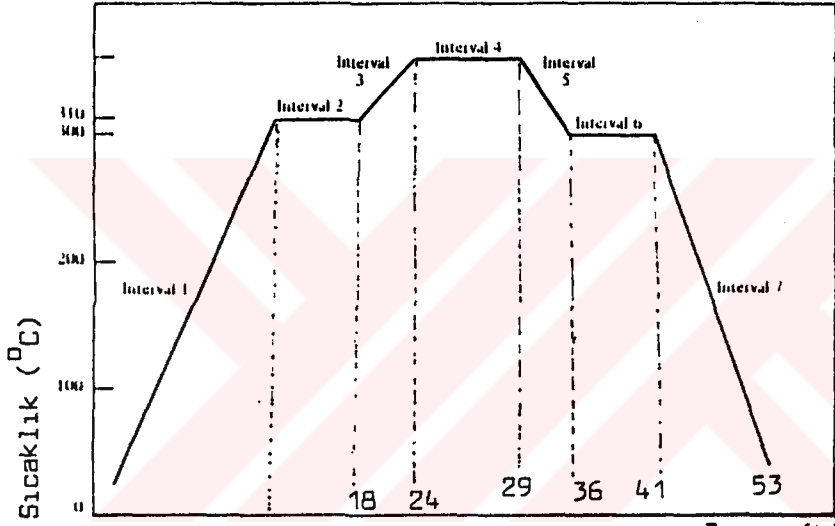
2.2. PTFE`NİN ÜRETİMİ

Tetrafloretilen polimerleri TFE-florokarbon reçinelerinden genellikle soğuk şekillendirme ve sinterleme yöntemleri ile üretilir. Tetrafloretilen-heksaflorpropilen kopolimerleri FEP-Florokarbon reçinelerinden genellikle sıcak ekstrüzyon yada enjeksiyon dökümle üretilir.TFE ve FEP reçinelerinin son kullanım özellikleri hemen hemen aynıdır.Ancak FEP reçinelerinin çalışma sıcaklıkları biraz daha düşüktür.(204°C FEP, 260°C TFE).Ergime noktasına yakın sıcaklıklarda yüksek viskozitesi nedeniyle bilinen ekstrüzyon ve kalıplama yöntemleri ile işlenebilir.Sinter tekniğinde ise önce istenen alaşımdaki PTFE tozları presle kalıplanır.Sonra ergime noktasının üzerine ısıtma yapılarak sinterleme işlemi gerçekleştirilir.Böylece yoğun ve homojen ürün elde edilir. Şekil 2a`da tek yönlü,2b`de çift yönlü pres ve Şekil 3`de sinterleme çevrimi görülmektedir. Ayrıca Şekil 4`de sinterleme çevriminde zaman-kesit kalınlığı ilişkisi verilmiştir.

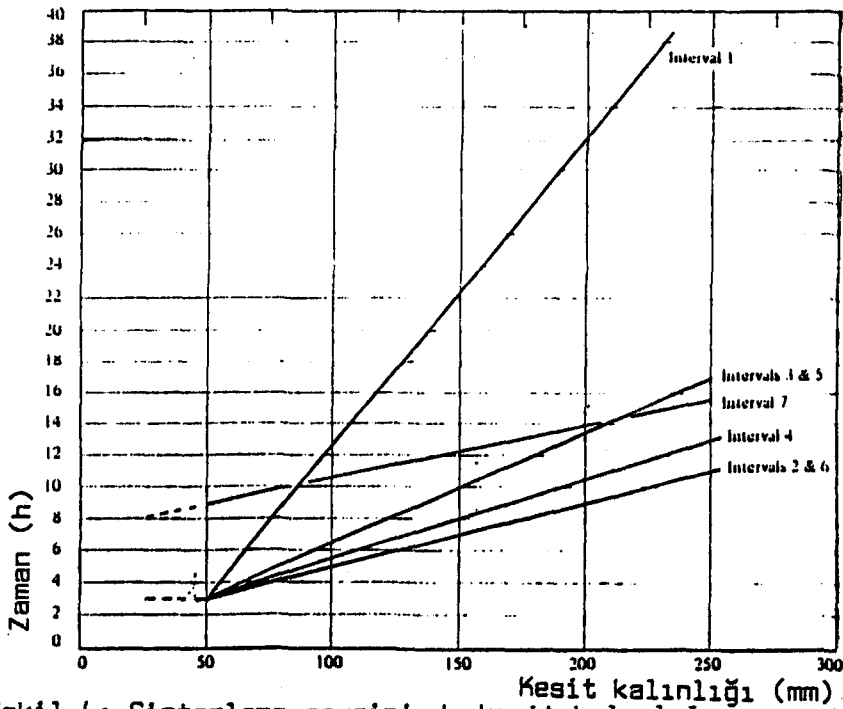


Şekil 2a: Tek yönlü presleme

Şekil 2b: Çift yönlü presleme



Şekil 3 : Sinterleme çevrimi



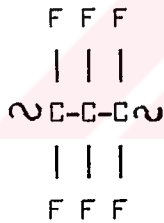
Şekil 4: Sinterleme çevriminde kesit kalınlığı-zaman ilişkisi

Burada uygulanan metod toz metalurjisinin aynıdır.Ön karışım basıncı, sinterleme zamanı,ısıtma ve soğutma hızı,boşluk içeriği ve kristallik seviyesi ürün özelliklerine etki edebilecek bazı faktörlerdir.Mekanik elektrik ve kimyasal özellikler döküm ve sinterleme koşullarından etkilenirler.

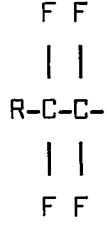
Ayrıca özel döküm teknikleri ürünün kullanım amacına yönelik olarak geliştirilmiştir.(1)

2.3. TFE`NİN POLİMERİZASYONU

Polimerizasyon ilk olarak 1941 yılında gerçekleştirilmiştir.Sonraları denenmiş çeşitli yöntemler özel koşulları gerektirmektedir.Uygun başlatıcı olarak amonyum, sodyum ve potasyum persülfat hidrojen peroksit ve oksijen ve bazı organik bileşikler kullanılabilir.Susuz ortamlar denenmesine karşılık,yüksek atmosferik basınçta (700-7000 Atm) sıvı ortamlar tercih edilmektedir. $CF_2=CF_2$ şeklinde formülüne edilen TFE`de tıpkı etilen gibi polimerize olur.Karbonlar arasındaki çift bağ açılır ve aynı reaksiyona giren merlerle birleşme sağlanır.



Polimerizasyon yüksek basınç altında ve uygun bir başlatıcı yardımıyla gerçekleştirilir. Anılan başlatıcılar serbest kök veya açık bağlı kökler oluştururlar. Adisyon olayını başlattıkları gibi çift bağların açılmasında da katalizör görevi yaparlar. Başlatıcı serbest köklere bozunur ve serbest kök kendisini çift bağ açılmış ve bir mer`e bağlar. Bu durumda mer`in bir açık bağı kalır.Buraya çift bağı açılmış bir başka mer`in bağlanmasıyla polimerizasyon sürer.(1,6)



R= Serbest kök

Başlatıcı polimer zincirinin oluşumunu durdurabilir ve polimerizasyon ayrılma yada zincir transferi yerine birleşme ile tamamlanır.

2.4. MOLEKÜLER YAPISI

2.4.1. ZİNCİR YAPISI

PTFE tamamen lineer, çapraz bağırsız bir polimerdir. Kesin bir ergime noktasının olmayışı, polimerleştikçe kristalize olması ve şekillendirilebilme yeteneğinin artması, bunun en büyük kanıtlarıdır. Lineer yapı oluşumunda en önemli etken yüksek seviyeli kristalliktir. PTFE'nin yoğunluğu $\sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ iken amorf ve kristalin bölgelerde yoğunluk $\sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ tür. TFE'nin polimerizasyonlarının çoğunda eriyikten çok katı polimer direkt olarak monomerden oluşur. Ergimemiş ham polimer polimerleştikçe % 93-98 arasında bir kristalliğe sahip olur. Yüksek polimerlerin morfolojisinde bulunan yüksek kristallik seviyesi genellikle dallanmamış zincir yapılarından elde edilir.

% 93-98 mertebesindeki kristallik için yoğunluk $2.28-2.295 \text{ g/cm}^3$ arasındadır.

Polietilende dallanma polimerizasyon sırasında polimere zincir transferi ile oluşur. Bunun benzeri bir reaksiyon olarak PTFE'de C-F bağının kopması gerekir. Termodinamik esaslara göre zincir dallanması olanaksızdır.

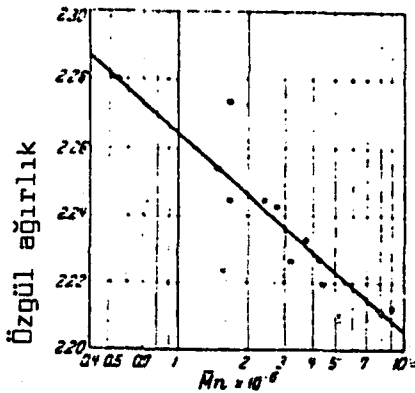
Çünkü herhangi bir polimerizasyon mekanizması çok kuvvetli olan C-F bağının kopmasını gerektirirki bu olay 460 kJ/mol civarında bir ayrışma enerjisini gerektirmektedir.(7)

2.4.2. UÇ GURUPLAR

Radyoaktif kükürt (S^{35}) içeren bisülfid veya persülfat başlatıcılarla PTFE polimerize edildiğinde persülfat başlatıcı içersindeki kükürt polimerde görülmez. Halbuki Polimerler polimerizasyon sırasında hidrolize edilmemiş kükürt içeren uç grupların hakim olduğu bisülfitten oluşurlar. Yapılan çalışmalar göstermiştirki PTFE`nin her molekülü kullanılan başlatıcının türüne bağlı olarak iki sulfonik veya karboksil uç gurubu içerirler. Floroalkil sülfirik asit ester uç gruplarının hidrolizi ile karboksil gurupları ortaya çıkar. Karboksil gurubunun infrared spektrumlarında peroksidisülfat ile başlatılmış polimerler durumunda karboksil uç guruplarının bulunduğu ortaya çıkmıştır. (14)

2.4.3. MOLEKÜL AĞIRLIĞI

Yüksek polimerlerin molekül ağırlıklarını ölçmek için seyreltik çözeltilerin kullanıldığı klasik yöntemler PTFE`ye uygulanamaz. Bunun nedeni PTFE için bilinen genel bir çözücünün bilinmeyesidir. Kantitatif olarak molekül ağırlığının tahmini sadece başlatıcıdan türemiş uç guruplarının konsantrasyonunun tespiti esasına dayanmaktadır. Yaklaşık bir fikir veren bu prosedürün geçerliliği daha önceki tahminlerin doğruluğuna bağlıdır.



ŞEKİL 5: Standart Özgöl ağırlığın radyoaktif sülfatla uç guruplarının konsantrasyonundan hesaplanan molekül ağırlığına bağımlılığı

TFE polimerlerinin bağıl molekül ağırlığı hesapları standart fabrikasyon ürünü olan bir numunenin özgül ağırlığı ölçülerek yapılır. Molekül ağırlığının artması ile kristalizasyon hızı azaldığından yavaş ve sabit bir hızla soğutulur. Yüksek molekül ağırlıklı polimerin özgül ağırlığı, aynı hızla soğutulan düşük molekül ağırlıklı polimerinkinden daha düşüktür.

TFE polimerlerinin bu standart özgül ağırlık testi ASTM D-1457-69 spesifikasyonunda verilmiştir. Standart numunelerin eşit boşluklu olduğunu varsayar. Porozite özgül ağırlığı etkileyeceğinden infrared tekniklerle miktarı saptanır. Standart özgül ağırlık ile ortalama molekül ağırlığı arasındaki ilişki şekil 5`te verilmiştir.

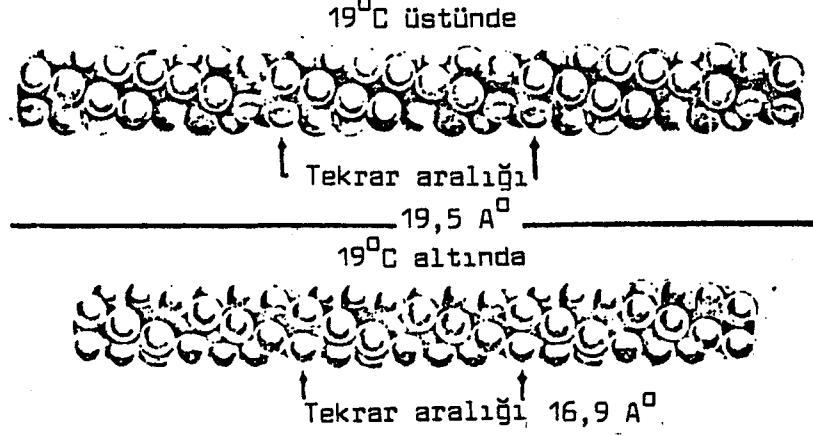
Bütün ticari PTFE numuneleri oldukça yüksek molekül ağırlıklıdır. Molekül ağırlığını ölçmeye yönelik en iyi metod ergime noktasının üzerindeki bazı sıcaklıklarda viskozitenin ölçülmeye çalışılmasıdır. Ancak bunu başarabilmek için çok özel teçhizatlara ihtiyaç vardır. PTFE ergime noktasından kontrollü olarak soğutulduğunda polimer kristalleri molekül ağırlığından bağımsızdır.(8)

2.5. KRİSTALİN YAPISININ İNCELENME YÖNTEMLERİ

2.5.1. X- IŞINLARI DİFRAKSİYONU İLE

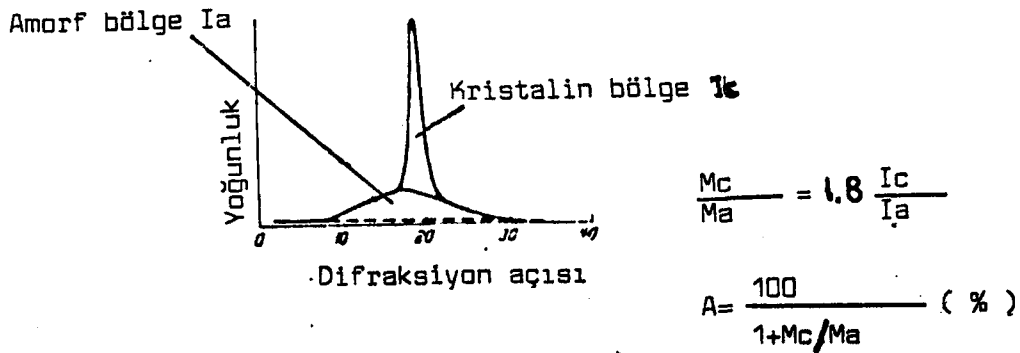
Kristalin yapı; atomların dizilişi ve moleküllerin kristal formda paketlenmesi ile tanımlanmıştır. Zincir uyuşmaları atomların düzenli olarak uzun heliseler halinde dizilmesiyle, silindirik koordinatların üniteyi tamamlayacak şekle yaklaşması ile oluşur. Zincirlerin paketlenmesi moleküllerarası mesafenin tanımlanması ile karakterize edilmiştir. X- ışınlarının etkisinde PTFE`nin kristal yapısı 19 ve 30°C lerde iki belirgin modifikasyon gösterir. Bunlar ilk kristalin geçişleridir. 19 °C`ın altında 16.9 Å aralıklarla her 13 adet CF₂ gurubunda 180 °`lık bükülme yapan zigzag şeklinde bir molekül yapısı gözlenir. x- ışınları paterninde diğer katmanlar zayıf yada görünmez iken altıncı ve yedinci katmanlar görülmektedir. Difraksiyon hücrenin büküldüğünü ve büyük olasılıkla triklinik olduğunu gösterir. Diğer taraftan sıfır mer hattındaki yansımalar göstermektedir ki moleküller 5,62 Å`lık mesafe ve yaklaşık heksagonal düzenle çubuksu paketler halindedirler. 19°C`ın altında ve üstünde molekül uyuşması molekül

modellerinin de çizimiyle şekil 6`da verilmiştir.(9)



Şekil 6: 19°C modifikasyonunun altında ve üzerinde
PTFE zincirlerinin modelleri

19°C`ın üzerinde triklinik birim hücre heksagonala dönüşür. Paterndeki koyuluk dağılımı moleküllerin bükülmüş zigzag formunu kurduğunu ifade eder. Bu durumda 19,5 Å aralıklarla her 15 CF<sub>2</sub> gurubunda 160°lik bükülme gözlenir.Zincirler arası ise 5,66 Å`dır. 30°C geçildikten sonra heksagonal birim hücre görülmez. Yan yönlerdeki çubuksu heksagonal paketlenme kalır.Yönlenmemiş numunelerden alınan difraksiyon paternlerinde yapı tamamen amorf tur. Şekil 7`de görüldüğü gibi, amorf yapı yüzdesi difraksiyon paterninin iki bölümünün yoğunluklarının karşılaştırılması ile hesaplanabilir. Amorf kısım büyüdüğünde, ergiyik halden düşük sıcaklıklara kadar ani soğutulmuş numunelerde olduğu gibi, kristal yapı önemli ölçüde dağıtılabilir.(10)

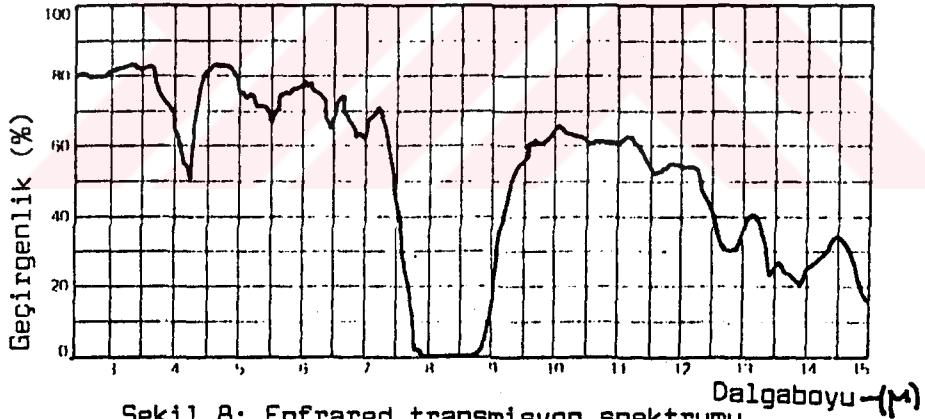


Şekil 7: X- ışınları difraksiyon paterninden amorf PTFE
içeriğinin hesaplanması

X-ışınları kristalografik bilgileri % 100 kristalin PTFE'nin 0 °C'ta 2,347 g/cm³ ve 25 °C'ta 2,302 g/cm³ yoğunlukta olduğunu göstermektedir. Kristallik derecesi x-ışınları veya enfrared metodlarla belirlendikten sonra teorik yoğunluk hesaplanabilir. Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki fark porozite tahminine yardımcı olabilir. Ancak ne x-ışınları ne de enfrared metodlarla kesin kristallik yüzdesi belirlenemez. Anfrared metodlarla bulunan kristallik yüzdesi x-ışınlarından genellikle yüksek çıkar (10,11)

2.5.2. ENFRARED SPEKTRA İLE

PTFE görünür bölgede belirgin bir absorblama yapmaz. Ancak 8-87 μ m dalga boyunda C-F bağından dolayı kuvvetli bir yarı geçirgenlik gözlenir. (Şekil 8). Polimer moleküllerinin uzun olması ve kristal yapının iyi tanımlanmış olması grup teori ile yapılan analiz sonucu yüksek polimerlerin enfrared spektrumu basitleşir. Eğer numune kısmen kristal yapıdaysa, kristallenme derecesiyle değişen bölgeler saptandıktan sonra bu spektrumun % 100 kristal yapıya extrapole edilmesi gerekir. (9,15)



Şekil 8: Enfrared transmissiyon spektrumu

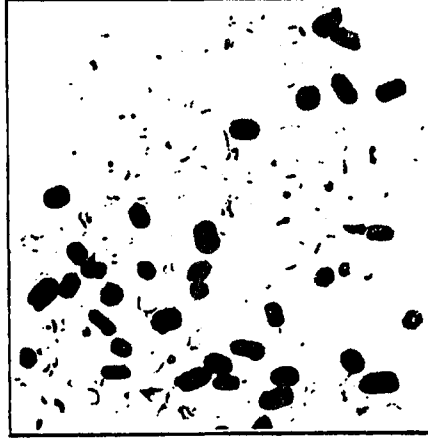
(numune kalınlığı 0,05 mm)

PTFE spektrumları bu temel esas baz alınarak hazırlanmıştır. 11,7-14,3 μ m dalga boyları arasında artan kristalizasyon absorbsiyon ile düzenli olarak azalır ki bu da polimerin amorf kısımlarından kaynaklanır. PTFE için 12,85 μ m'deki absorbsiyon egrisinin uzunluğu, numune yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Bu egrinin sıfır absorbsiyona extrapole edilmesi 2,304 $\pm$ 0.006 g/cm³ değerinde bir yoğunluk verir.

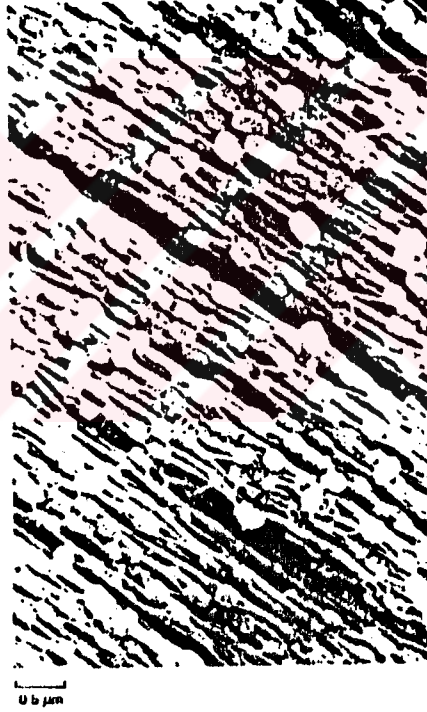
Bu sonuç x-ışınları ile belirlenen 2.301 g/cm^3 değerindeki kristal yoğunluğu ile tam bir uyum göstermektedir. Daha sonra yapılan çalışmalar enffrared metodla ölçülen kristallik derecesinin x-ışınları ile ölçülene nazaran daha fazla olduğunu göstermiştir. % 90 kristal yapıda bu fark % 5 iken, % 50 kristal yapıda % 10'a ulaşır. Boşluk miktarının belirlenmesinde enffrared teknik daha kullanışlıdır. Pratikte, 12,85 ve 4,22 μm 'deki absorpsiyon şiddetlerinin oranları ölçülür. Enffrared metodla belirlenen yoğunluk ile suya batırarak bulunan mutlak yoğunluk arasındaki fark mikroboşluk miktarını verir. Bu boşluklar hacmin yaklaşık % 2'si kadardır. (12,13)

2.5.3. MİKROSKOP İLE

PTFE'nin mikroyapısını tetkik için elektron ve ışık mikroskopları kullanılır. Granül polimer 380°C 'a ısıtılır, yavaş soğutulur ve sıvı azot içinde parçalanır. Parçalanma ürünü yüzeyler 0,2-1mm kalınlığında uzun bandlara sahiptirler. Numunelerde polimer zincirlerinin işaretli bandlara paralel ve uzun bantlara dik oldukları görülmektedir. X-ışınları difraksiyon paterni kristallerin arasının en az $100 \text{ \AA}$ olduğunu açıklamaktadır. Bir polimerin 500°C 'a ısıtılıp ve ardından soğutulması ile bandlar bilinen diğer polimerlere benzer bir yapı ortaya çıkarır. Buna dayanılarak ergime noktasının üzerindeki yapının önemli bir kısmının kendini koruduğu sonucuna varılmıştır. PTFE partikülleri transmisyon elektron mikroskobunda düşük elektron yoğunluğu ile çalışmak suretiyle rahatlıkla incelenebilir. Zira yüksek elektron yoğunluğu ile çalışıldığında partiküller aniden transparan bir hal alırlar. Bu durumda kristallik kaybolur(görülmez). Elektron difraksiyon paternleri ve karanlık saha mikrografları sayesinde partiküllerin mini-tek kristaller demeti halinde oldukları anlaşılmaktadır (şekil 9). Soğuk ekstrüzyon sonrası bünye şekil 10'da görülmektedir. Şekil 11'de ise granül polimerin iç ve dış yapısı verilmiştir. (15)



Şekil 9: Polimer partiküllerinin toplanması



Şekil 10: Soğuk ekstrüzyon sonrası yapı



Şekil 11: Granül polimerin iç ve dış yapısı

2.6. TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ

2.6.1. DÜŞÜK SICAKLIKLARDA ISI KAPASİTESİ

Yapılan araştırmalar yaklaşık -113°C 'a kadar farklı ısı karakterli numunelerin hemen hemen aynı ısı kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda düşük kristallliğe sahip numunelerde ısı kapasitesi biraz yükselir. Bunun anlamı camsı geçişin -113°C civarında olduğudur. PTFE bünyesindeki karbonun ısı kapasitesi polietilen bünyesindeki karbonun ısı kapasitesinden önemli ölçüde yüksektir. Bu CF_2 'nin CH_2 'ye göre büyük kütlelerinin kafes frekansını düşürmesi ve bu yüzden düşük sıcaklıklarda ısı tutuculuğun artması nedeniyledir. Ayrıca, çok düşük sıcaklıklarda CF bağları CH bağlarından daha duyarlıdır. Örneğin -193°C civarında rijit CF_2 gruplarının ısı kapasitesi yüksek beklenir. PTFE'nin çekilebilirliği hidrokarbonlar arasındaki ısı hareket miktarı ile ilgilidir. (16)

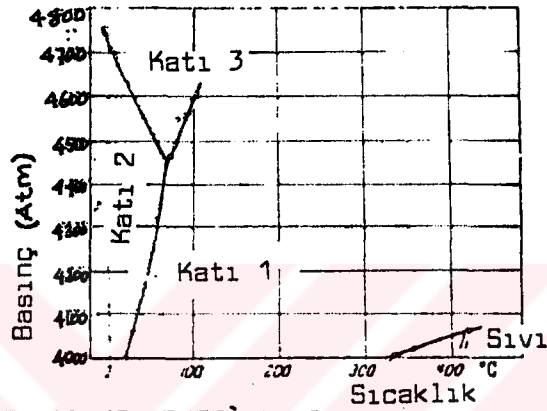
2.6.2. DÜZENSİZ KRİSTAL GEÇİŞLERİ

Önceleri kristal genleşmeleri ile açıklanan prensipler daha sonraları dilatometre ve kalorimetre kullanımıyla teyit edilmişlerdir. 19°C 'taki geçiş $0,0058 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'lık bir genleşmeyi gerektirir. Geçiş sıcaklığı basınçla artarken, gizli ısı yaklaşık $13,3 \text{ J/g}$ 'dır. Bu değerler kristal ve kristalin içeriği düşük oranlar içindir. 30°C 'taki geçiş 1/10 kadar daha fazladır. Bu geçişler sırasında entropideki toplam artış yaklaşık $0,0171 \text{ J/C}^{\circ} \cdot \text{g}$ 'dır. Hacimdeki artışla ilgili kısım $(\alpha/\beta) \cdot \Delta V$ 'dir.

α : Hacimsal ısı genleşme katsayısı

β : Sıkıştırılabilirlik

Kristalin sıkıştırılabilirliği henüz bilinmediğinden, miktarı da verilememektedir. Tüm polimeraltı ve üstü geçişlerinin entropisi için α ve β değerlerinin aritmetik ortalaması kullanılarak, $(\alpha/\beta) \cdot \Delta V$ formülüyle 0,0171 J/C°.g bulunur. Bir düzeltme faktörü kullanıldığında geçiş entropisi 0.028 J/C°.g olarak elde edilir.



Şekil 12: PTFE'nin faz diyagramı

Şekil 12 deki faz diyagramı atmosferik basınçta 19°C modifikasyonu ile ayrılmış iki kristalin faza ek olarak yüksek basınçlarda bir üçüncü fazın varlığını gösterir. Bu üçüncü faz 4500 Atm ve 70°C sıcaklıklarda oluşmaktadır. (16)

2.6.3. ERGİTME

Politetrafloretillen, CF_2 guruplarına 2868 J/mol kadar ergitme ısısı vermekle 327°C'ta ergir. Bu durumda ergime entropisi 4.77 J/mol.C° olur. PTFE'nin yüksek ergime noktası füzyonun düşük entropisinden dolayıdır. Ergitme noktasını yükselten bir başka etken basıncın artmasıdır. Burada basınç, hacim ve sıcaklık arasında aşağıdaki gibi bir ilişki kurulmuştur.

$$(P+a)(V-b)=B(T-c)$$

$$a= 400 \text{ atmosfer}$$

$$b= 0,500 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$c= 144 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$B= 0,306 \text{ cm}^3\text{-atm/g.C}^{\circ}$$

Yüksekmoleköl ağırlıklı numune için spesifik hacim çok düşüktür ve bu durumda C değeri 156°C 'a ulaşır. Bu da polimer'in ergime elastisitesini yükseltir.(17)

2.7. MEKANİK ÖZELLİKLERİ

PTFE'nin mekanik özellikleri zaman, sıcaklık ve kristal yüzdesi ile değişim gösterir. Ancak üretim metodu da özellikler üzerinde etkili olabilir.

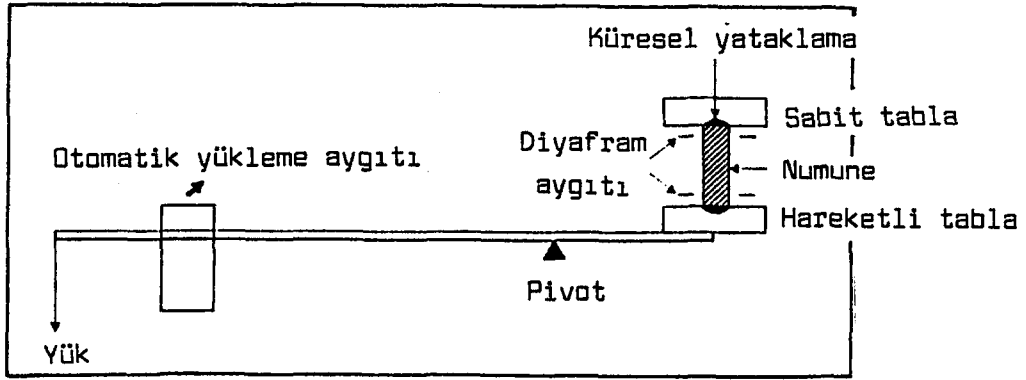
2.7.1. GERİLME-GERİNME İLİŞKİLERİ

Metallerin çekme dayanımı elastik bölgede gerilmenin gerinmeye oranı olarak bilinir ve bu sabittir. Takviyesiz plastiklerde gerilme/gerinme oranı ve böylesi bir bölge olmadığından çoğu plastikler için çekme dayanımı sabit olmayacak ancak gerilmenin uygulandığı zaman ve gerinme sonucuna bağlı olacaktır. Gerinmenin zamana bağımlılığı sürünme davranışı olarak algılanabilir. Sürünme davranışını incelemek amacıyla Şekil:13 deki gibi bir aparat geliştirilmiştir. Bu aparatla sabit sıcaklıktaki gerilme-gerinme-zaman ilişkileri ya sabit gerilim altında gerinme-zaman ilişkisi(Sürünme)(şekil 14) yada sabit zamanda gerilme-gerinme ilişkisi izlenerek incelenebilir.(izochronous gerilme-gerinme egrisi)(şekil15.) 380°C 'ta sinterlenmiş ve 16 MN/m^2 basınçla şekillendirilmiş FLUON G 163'e ait diagramlar şekil 16,17,18,19'te verilmiştir. Şekil 16'da zamanın gerilme-gerinmeye etkisi görülmektedir. Oldukça düşük gerinmelerde bile egrinin lineer olmaması dayanımın artan gerinme ile düştüğünü gösterir. Şeil 19'dan yüksek gerilme sonrası geri dönüşün daha yavaş olduğu anlaşılmaktadır.(18,19)

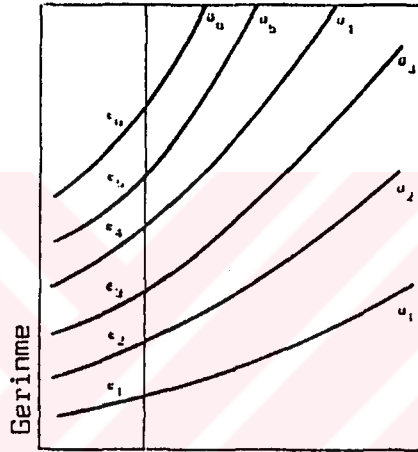
Takviyeli PTFE'nin ise dayanımı daha iyidir ve aynı gerilme için daha düşük deformasyon görülür. Cam takviyeli FLUON VG 25 ile FLUON G 163'ün 20°C ve sabit gerilme altındaki sürünme davranışları şekil 20'de verilmiştir. Şekil 21'de sıcaklığa bağlı olarak genel çıkma karakteristiği verilmiştir. Akma sınırına sıcaklığın etkisi ise Şekil 22'den izlenebilir. Plastik malzemelerin mekanik özellikleri Cetvel 1'de verilmiştir.(20)

2.7.2. DARBE DAYANIMI

Plastiklerin darbe koşullarındaki davranışı sıcaklık ve uygulanan darbenin türüne bağlıdır. Çentiksiz PTFE numuneleri -196°C gibi düşük sıcaklıklarda tok olmalarına rağmen darbeye karşı dayanıklıdırlar.

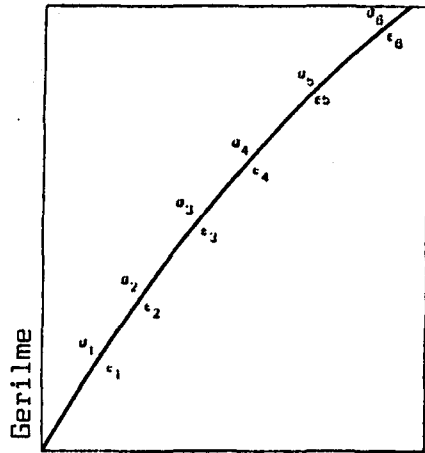


Şekil 13: Basit sürünme testi cihazı



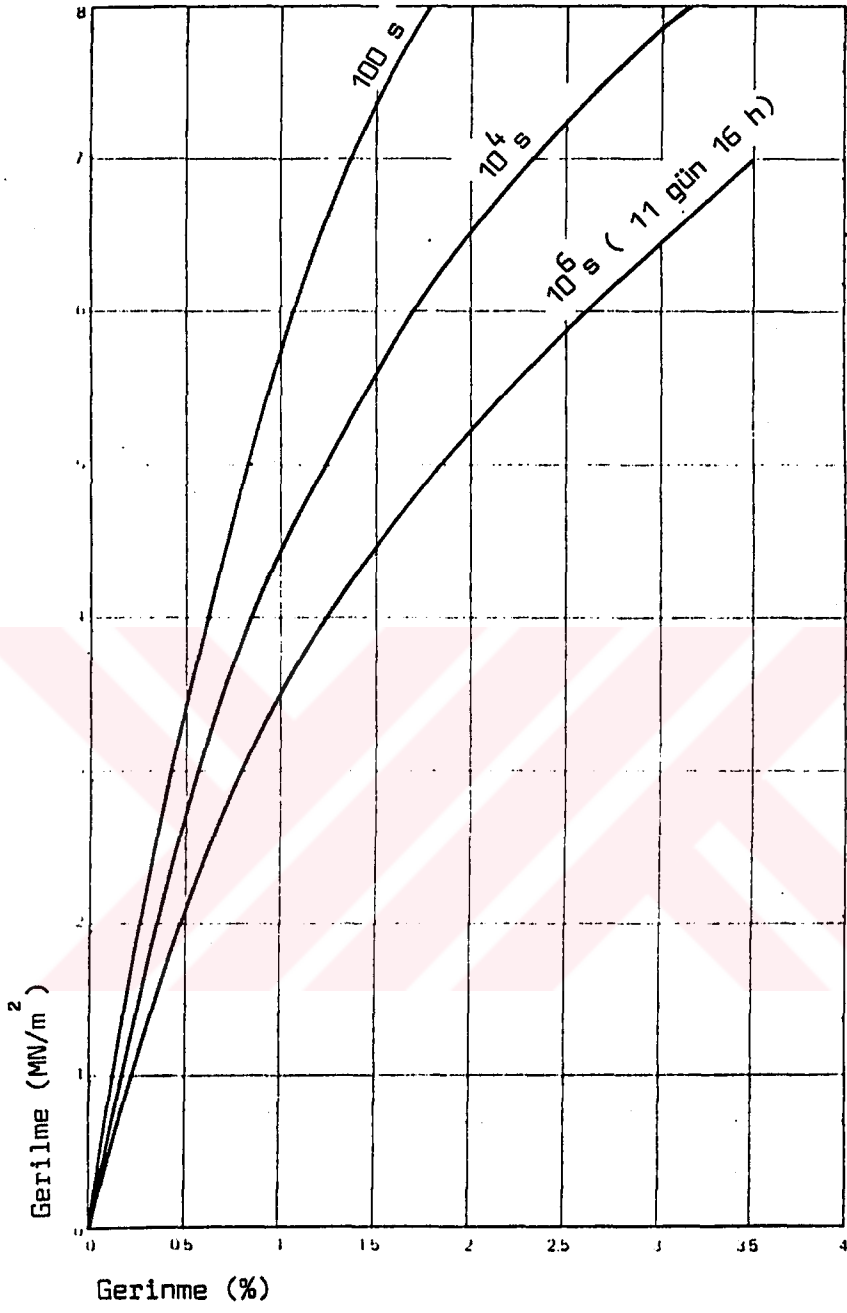
Zaman (t) (log skala)

Şekil 14: Basınçlı sürünme

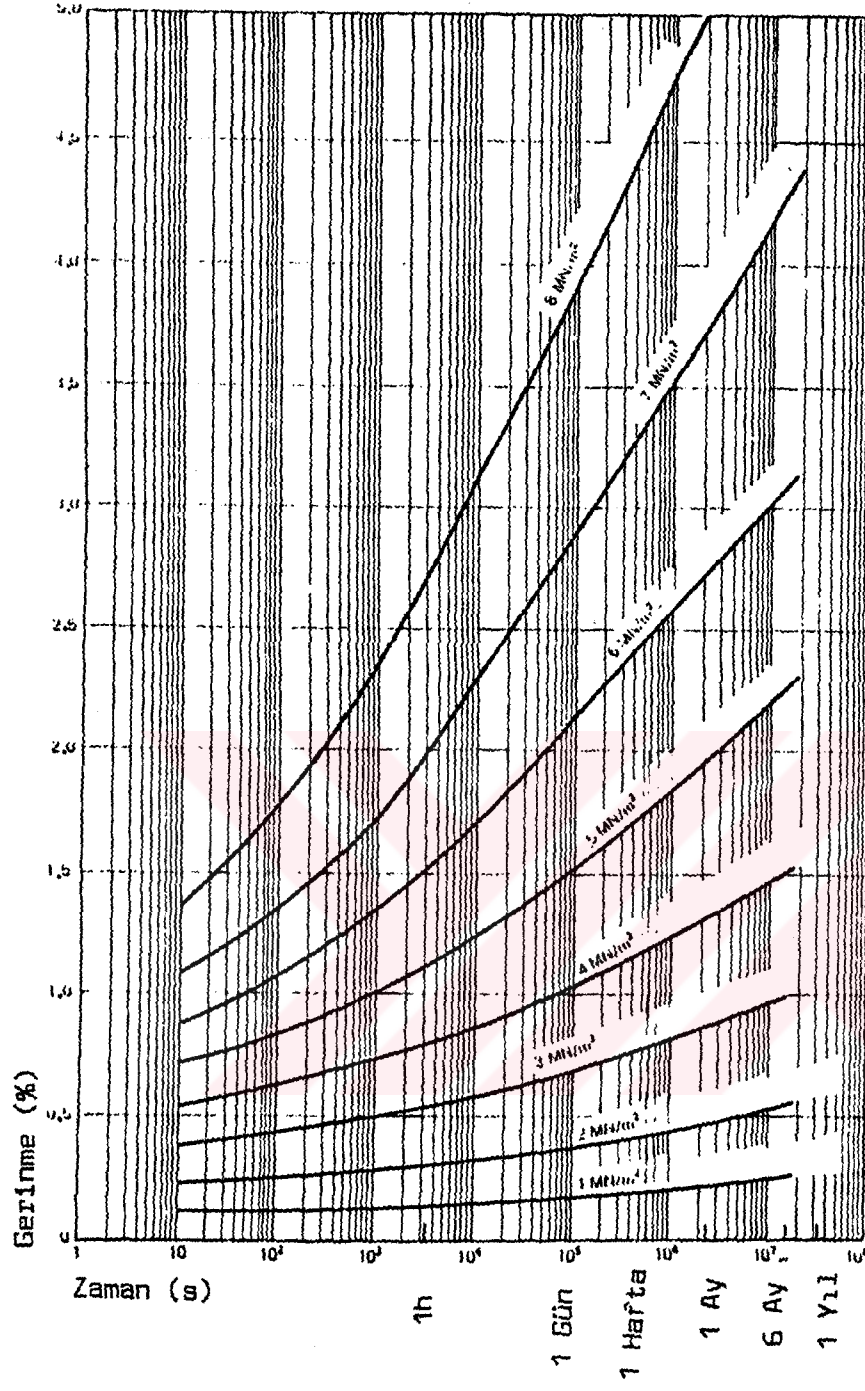


Zamanla gerilme (t)

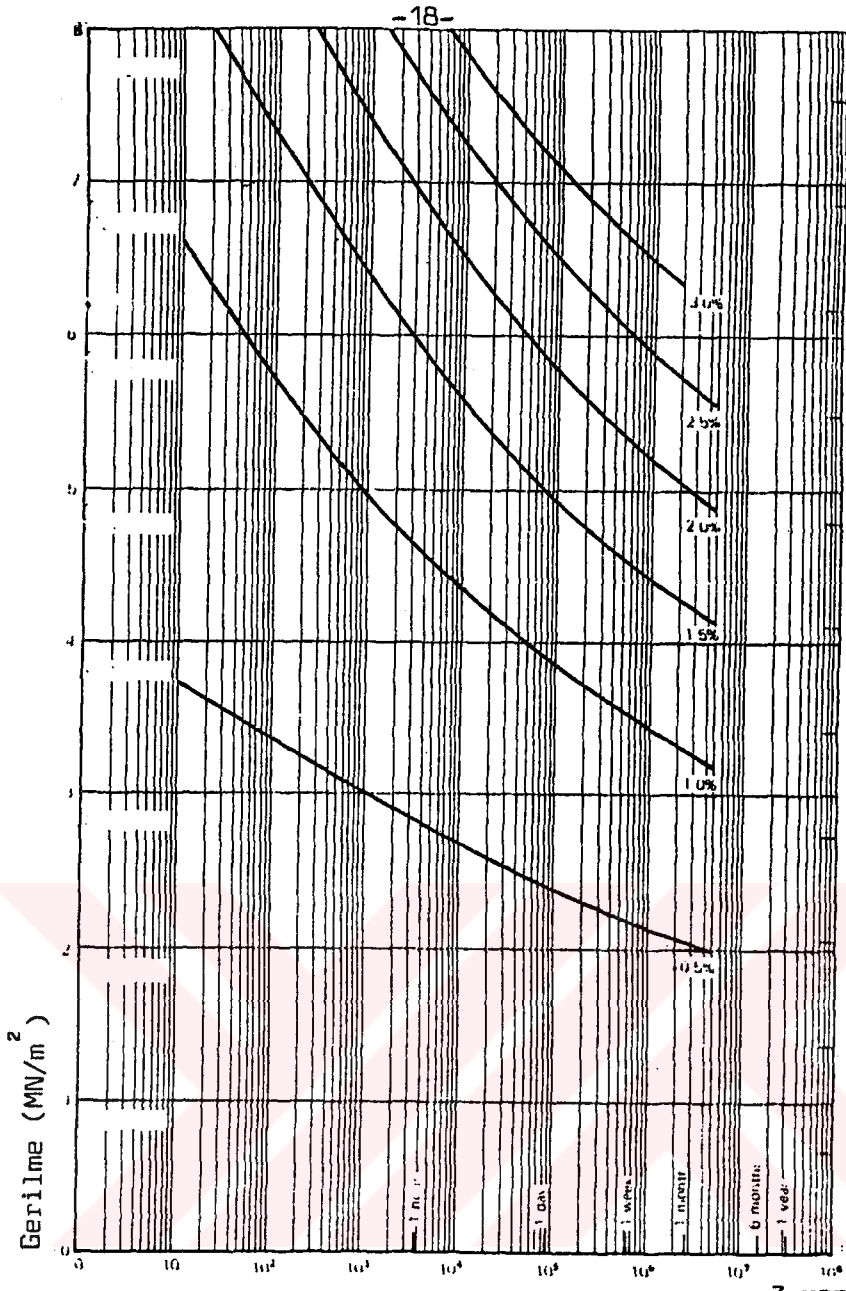
Şekil 15 : Basınç altında izokronüs gerileme-gerinme ilişkisi



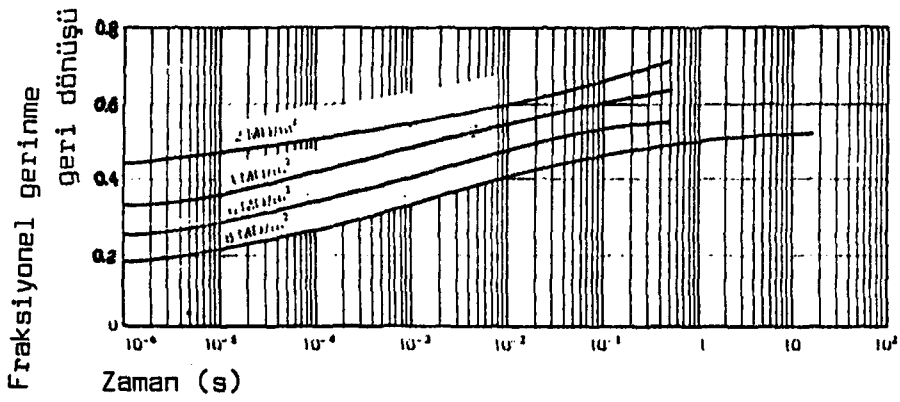
Şekil 16: 25°C ve basınçta izokronüs gerilme-gerilme eğrileri



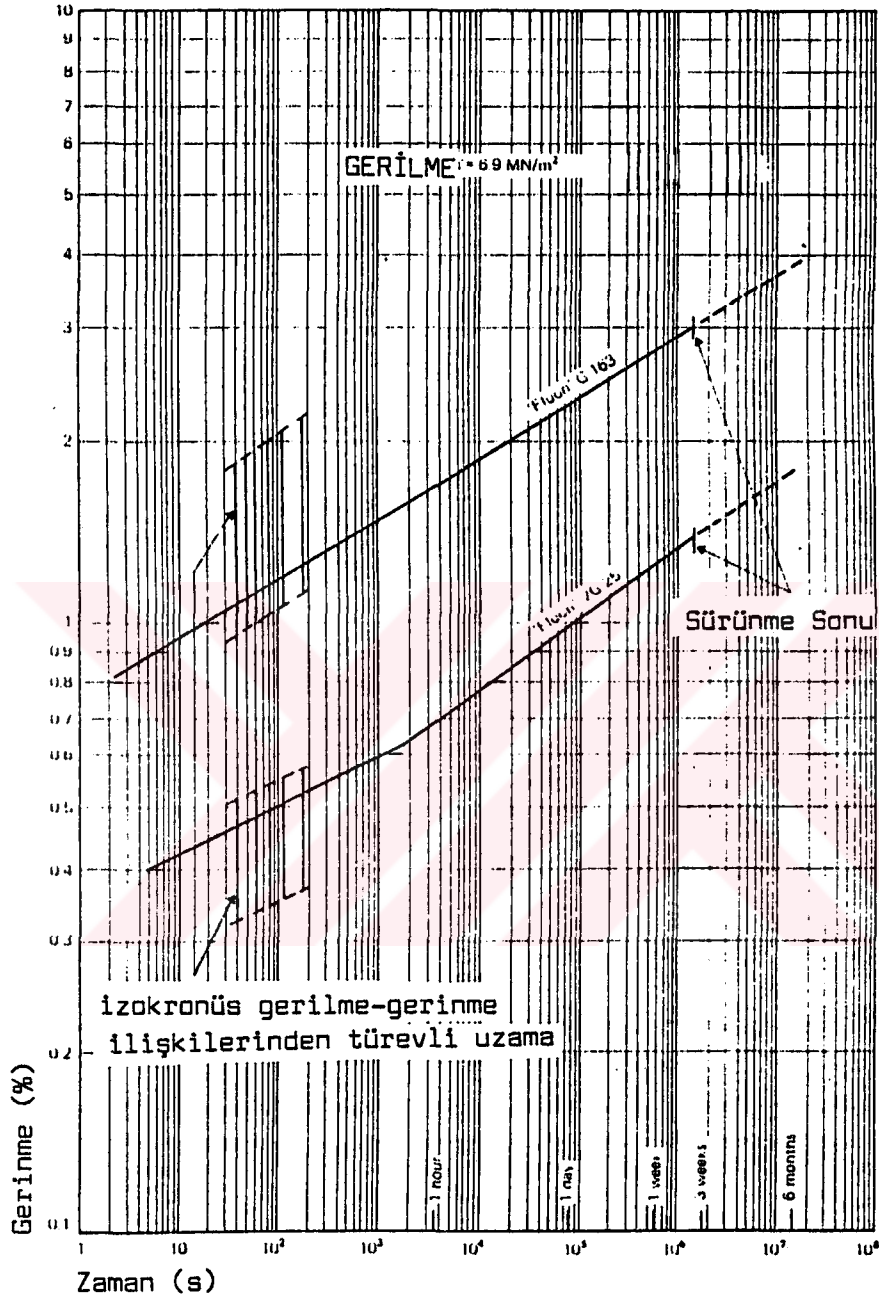
Şekil 17: 25°C ve basınçta sürünme



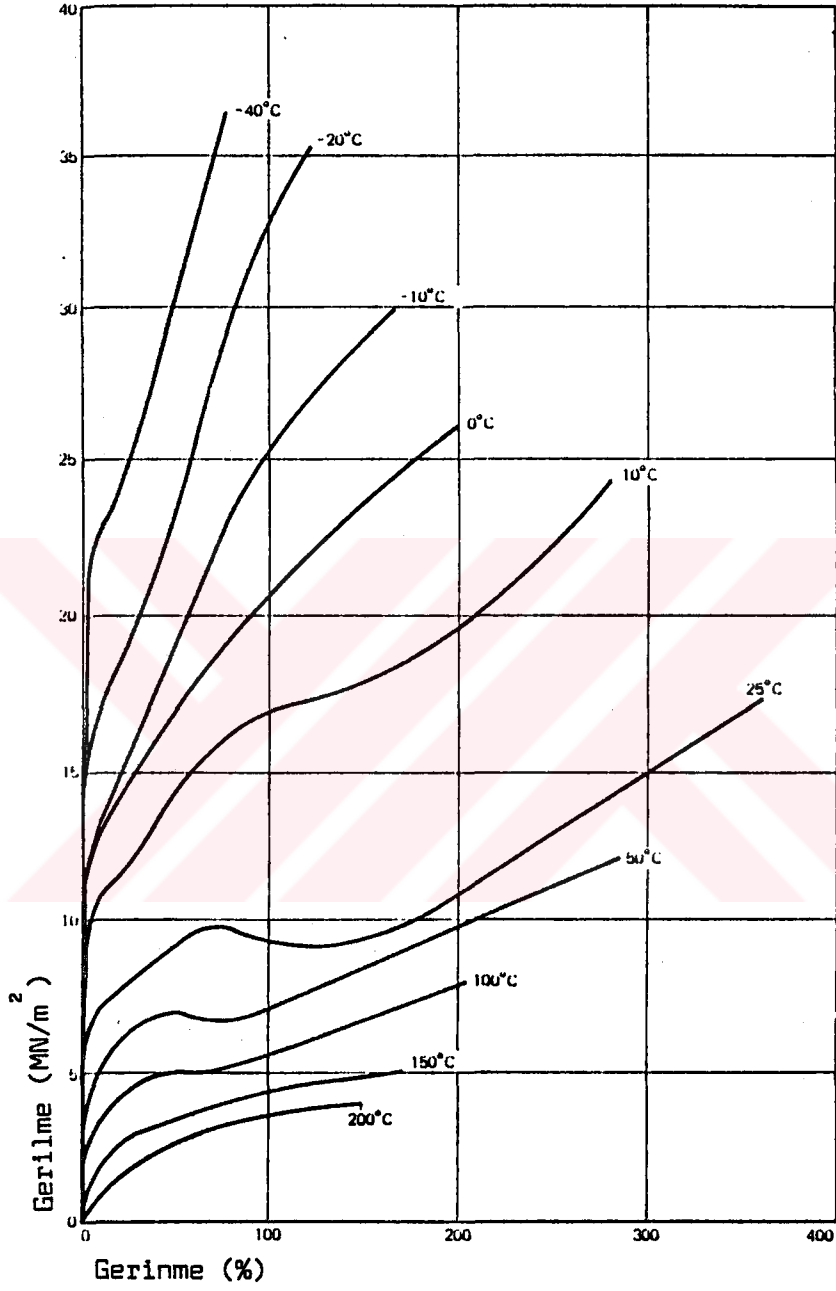
Şekil 18: 25°C ve basınçta izometrik gerileme-gerinme eğrileri ve çeşitli gerilme seviyeleri



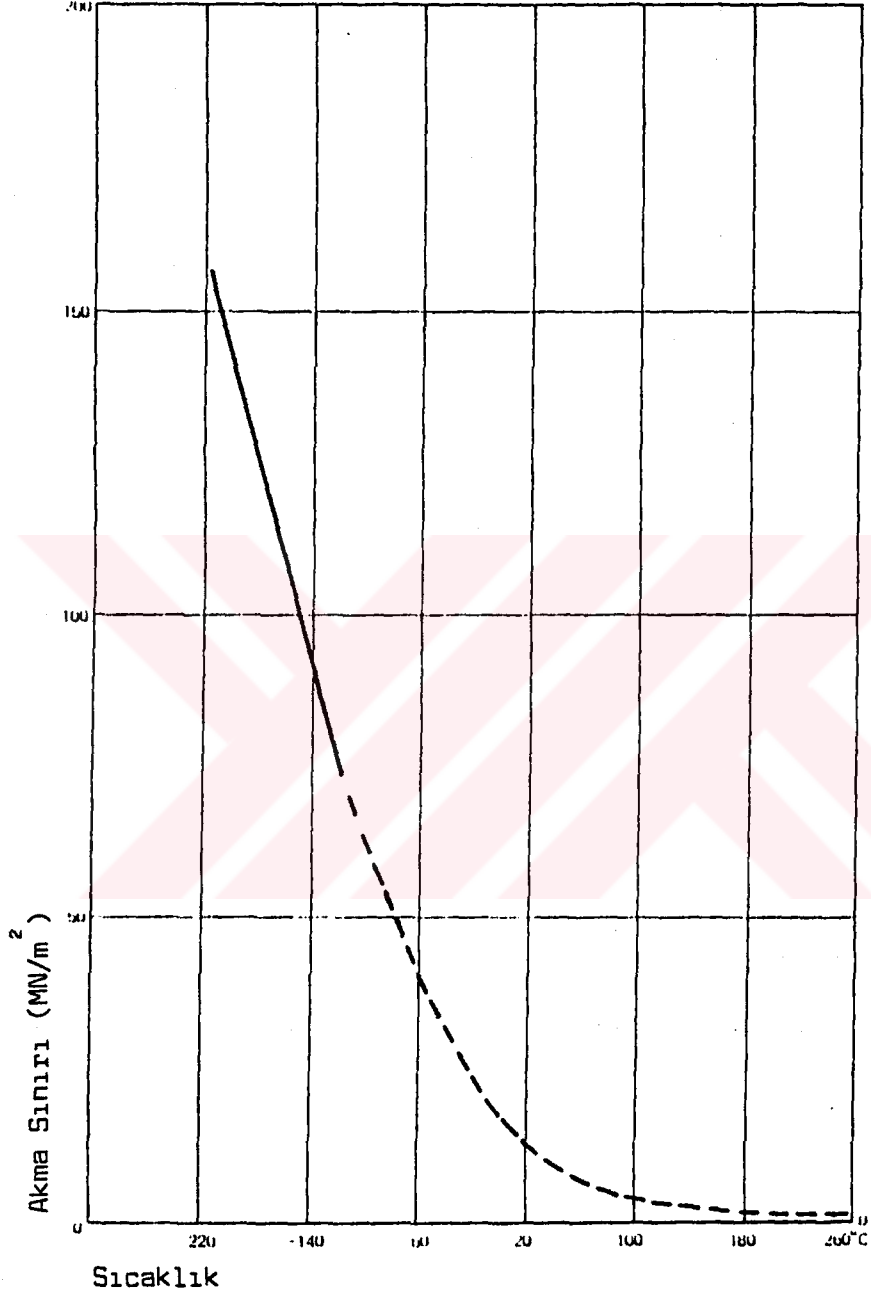
Şekil 19: 25°C ve basınçtan geri dönüş



Şekil 20 : 20°C ve sabit gerilme altında sürünme davranışları



Şekil 21: Çekme dayanımı-gerinme egrilerine sıcaklığın etkisi



Şekil : 22: Akma sınırına sıcaklığın etkisi

Malzeme	Çekme dayanımı	E-Modülü	Kopma uzaması	Darbeli eğme dayanımı	Çentik darbe dayanımı
	σ_B N/mm ²	E kN/mm ²	ϵ %	α_k kJ/m ²	α_k kJ/m ²
PE-ND	10...18	0,15...0,5	300...1000	o. B.	o. B.
PE-HD	18...32	0,6...1,4	100...600	o. B.	5...20
PE vernetzt	—	0,17	>400	o. B.	o. B.
PP	28...38	1,1...1,3	700...800	o. B.	3...15
PB-1	22...25	0,45...0,6	250...280	o. B.	o. B....40
PS	40...60	3,1...3,3	3...4	12...20	2
SB	30...50	2...3	20...50	40...85	4...9
SAN	70...80	≈3,6	≈5	20...25	3
ABS	30...55	1,8...2,7	15...30	o. B.	8...40
ASA	44...52	2,3...2,6	15...20	o. B.	7...14
PVC-H	50...65	2,9...3,4	20...50	o. B.	2...4
PVC-W	10...40	—	50...350	o. B.	o. B.
PVC-SZ	35...50	1,8...2,6	20...50	o. B.	5...50
PTFE	20...40	0,43...0,75	250...500	o. B.	16
PCTFE	37	0,9...1,4	160...190	o. B.	8...10
PMMA	80	3,3	5...6	12	≈2
AMMA	90	4,8	>80	50...60	≈4
PMMA/PS	68	3,8	—	22	1,8
POM	68...70	3...7	10...14	o. B.	3,4...3,5
POM (30% GF)	95...100	9	5...6	38	4,5...5
PPO/PS	50...65	2,2...2,5	60	o. B.	—
PPO/PS (30% GF) 120		8,4	4...6	30	8
PC	60...65	2,0...2,2	80...120	o. B.	20...30
PC (30% GF)	90	6	3,5	40	8
PETP	55...74	2,8...3,1	50...150	o. B.	4
PETP (30% GF)	150	11	2...3	25...30	≈8
PA6 kuru	75...85	2,5...3,2	50...130	o. B.	3...10
PA6 nemli	35...50	0,9...1,4	160...250	o. B.	46...o. B.
PA6 (30% GF, kuru)	180	8,5	3	50	12
PA6 (30% GF, nemli)	100...125	5	4	60	18

*) o. B. kısaltması, "kırılma yok" anlamında kullanılmıştır.

Cetvel 1: Plastik malzemelerin mekanik özellikleri

İyi kalite ürünler 185 MN/m^2 darbeye dayanabilirlerken düşük kaliteli ürünler 135 MN/m^2 gibi darbelerde kırılabilirler. Çentiksiz PTFE numunelerinde de tam kırılmalar görülmez. Menteşe kırılması tabir edilen türde ayrılmalar mevcuttur. Takviyeli PTFE numunelerinde ise düşük kristallliğe sahip numuneler darbeye daha dayanıklıdır. Kısaca takviyeli ya da takviyesiz bütün PTFE türleri her türlü test koşullarında (örneğin -20°C ve keskin çentikle) darbelere karşı tokurlar.

2.7.3. VİSKOELASTİK DAVRANIŞI

-269°C tan 327°C a kadarki sıcaklık aralığında üç gevşeme safhası mevcuttur. Polimerin amorf yada kristalin olması durumuna göre bu gevşemeler;

- a- maksimum ıslatma yüksekliğinin kristallikle değişimlerine
- b- Modulün değişimindeki büyüklüğe veya
- c- Diğer deneylerden elde edilen sonuçlara göre değişir. Polimerin amorf bölgelerinde görülen gevşemeler -97 ve 127°C geçişlerinde kristallığın azalmasıyla artar. Yaklaşık 20°C civarındaki düzensiz kristal geçişi sıcaklığı sahasında gevşeme etkileri kristallığın artmasıyla artar ve polimerin kristalin bölgelerinde oluşur. Sonuç olarak kristalitlerin ergimesiyle ilgili olarak 327°C 'ın hemen altında küçük bir gevşeme görülür.

-97°C 'taki amorf geçiş ilk olarak spesifik ısı ile algılanmıştır. Dielektriksel çalışmalarla da algılanabilir. Geçiş için aktivasyon enerjisi 79 KJ/mol ve aktivasyon entropisi her mol için 45 entropi birimi kadardır.

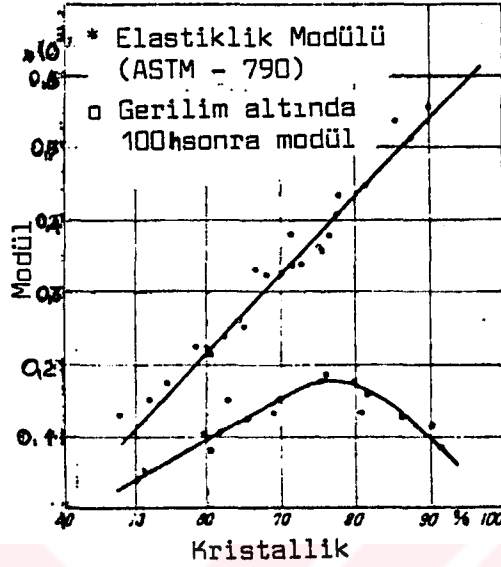
127°C 'taki amorf geçiş 14 mole kadar her yüzde hekzaflorpropilen ile TFE nin kopolimerlerinde düşük sıcaklıklara doğru azalır. Bu yüzden CF_2 gurupları uzarlar.

Nükleer manyetik rezonans PTFE'nin moleküler hareketlerinde içsel sürtünmeye iyi yaklaşımlar sağlar. Anizotropinin 12°C üzerinde fazlaştığı bu yöntemle belirlenmiştir. (21,22)

2.7.4. MUKAVEMET VE SERTLİĞİ

Çoğu polimerlerde molekül yapısının değiştirilmesi ile kristalin içeriği oldukça değiştirilebilir. PTFE'de değişik kristallik dereceleri elde etmek polimeri ergiyik halden belli hızlarda soğutmakla mümkündür. Kristalin içeriği bir anlamda özellikler için belirleyicidir. Örneğin, şekil 23'te görüldüğü gibi elastiklik modülü (flexural modulus) kristallik

yüzdesine son derece bağımlıdır. Benzeri bir ilişki bükülme modülü içinde geçerlidir.



Şekil 23: Modülün % kristalliliğe bağımlılığı

Yalnızca fiziksel özellikler değil, mekanik özellikler de kristallik yüzdesine bağlı olarak kullanım için anlam kazanırlar. Bazı özellikler kristallik yüzdesinin artmasıyla orantılı olarak maksimum ve minimum'a gider. 4395 g/cm^2 gerilme altında 100 saatlik sürünme sonrası modüldeki değişiklik bir örnektir. Bu özellik % 75-80 kristallikte maksimuma ulaşır. Bu tip bir davranış şöyle açıklanabilir; Kauçukta kristallik yüzdesinin artması çapraz bağların sayısının artmasına benzerdir. Yüksek kristallik seviyelerinde gerilmeler belli noktalarda toplanarak kaymayı arttırmaya ve sürünme sonrası modülü düşürme eğilimindedirler.

Yüksek kristallik dereceli PTFE numuneleri düşük bir akma gerilmesi ve deformasyon sonrası kurşunumsu bir davranışı gösterirler. Diğer polimerlerin aksine kristallik yüzdesinin artmasıyla akma gerilemesi kristallik yüzdesinin artmasıyla artmaz ancak oda sıcaklığında hemen hemen sabit kalır. Düşük sıcaklıklarda akma gerilmesi kristallik yüzdesinin artması ile azalır. (19,23)

Belli bir molekül ağırlığına kadar fiziksel özellikler kristalliliğe bağlı iken diğer özellikler molekül ağırlığı ve boşluk içeriğinden bağımsızdır.

2.8. YÜZEY ÖZELLİKLERİ

PTFE sürtünme katsayısının düşük olması nedeniyle yağlama ihtiyacını gideren bir malzemedir. Kinetik sürtünme katsayısının (f_k) yüklemeye

(w) bağımlılığı aşağıdaki gibi formüllendirilmiştir.

$$f_k = 0,178 w^{-0,5}$$

Sürtünme katsayısının 0,762 m/s kayma hızına kadar artmasında kayma hızının etkisi çok azdır. PTFE molibden disülfid ile takviye edildiğinde sürtünme katsayısı aynı koşullar altında saf polimerlerden daha düşük sürtünme katsayısı gösterir. Bunun nedeni karışımın sertliğinin pul-pul yapıları molibden disülfid kadar artmasıdır. Her ne kadar bazı numuneler 19°C modifikasyonundan soğutulduklarında sürtünme katsayısı aniden düşse de oda sıcaklığının üzerinde sıcaklıktan nispeten bağımsızdır. Çoğu plastiklerin sürtünme özellikleri kesme dayanımının sertliğe oranlaması ile açıklanabilir. PTFE'nin sürtünme katsayısı bu hesaplama ile formülle bulunandan 2-3 kat daha düşük çıkar. Bu gelişkiye komşu polimer zincirleri arasındaki zayıf kohezif kuvvetler ve yapışma kaymasının yokluğu neden olur. Küçük flor atomları moleküler kohezyonu düşürerek ara düzeydeki kesme kuvvetini azaltır.

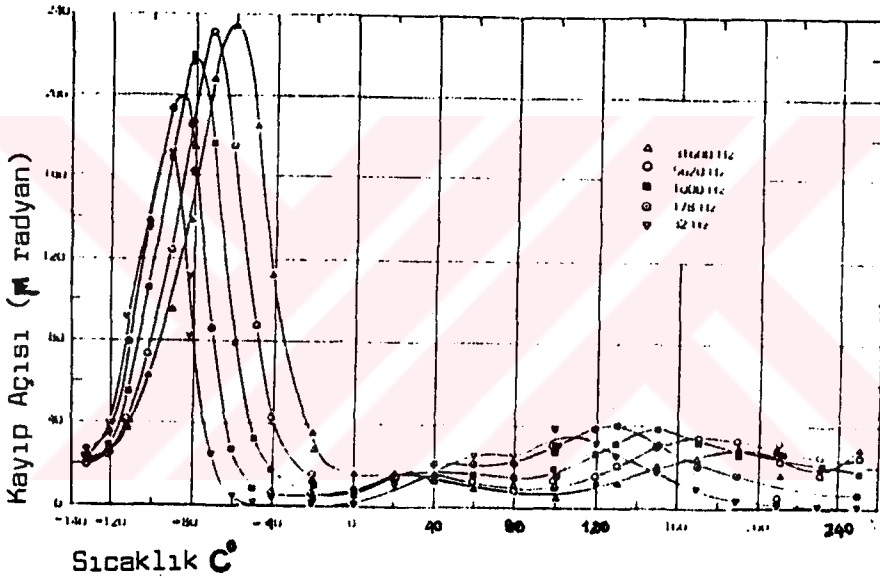
PTFE yüzeylerine farklı sıvılar damlatıldığında kontakt açısı lineer olarak değişir. Sıvılar $2 \cdot 10^{-5}$ N/M'nin altında yüzey gerilimine sahiptirler. Bu durumda perflorokarbon asitlerinin çözeltileri polimeri ıslatacaktır. Suyun damlatılması ile oluşturulan kontakt açılarının histerezisi artan yüzey pürüzlülüğü ile artar. Bazı sıvıların kontakt açıları aşağıda verilmiştir.

<u>SIVI</u>	<u>KONTAKT AÇISI</u>
Su	108°
Toluen	43°
Benzen	46°
Karbon tetraklorür	36°
Civa	150°
Gliserol	100°

Alkali metaller gerektiren yüzey işlemleri bazen karakteristik yüzey özelliklerini elemine etmek ve PTFE ve diğer maddeler arasındaki adhezyonu ilerletmektedir. Bu işlemler yüzeyin polaritesinde farklı sıvılarla kontakt açısı ölçülmüş gibi önemli bir artış üretirler. Ayrıca sürtünme katsayısını arttırırlar. (24)

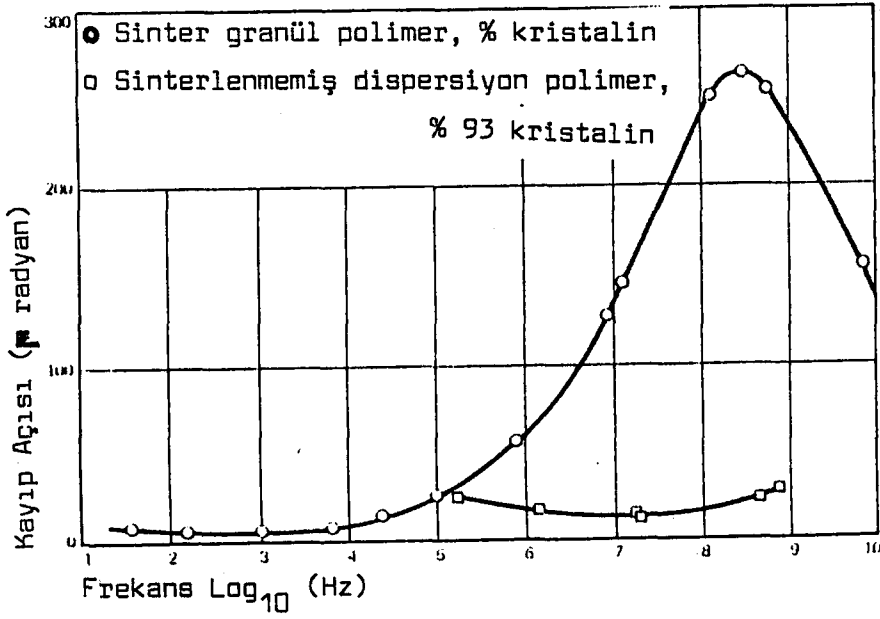
2.9. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

PTFE'nin bir çok önemli uygulaması süper elektriksel özelliklerinden dolayıdır. Bu özellikler tam simetrik yapısının bir sonucudur. Karbon zincirinin tam florinasyonu çok düşük bir dielektrik sabiti ve elektriksel kayıp faktörü aşıkâr olan elektriksel dipollerin tam dengesiyle sonuçlanır. 24 ila 314°C arasında iletkenliğin 2.0'dan 1.8'e düşmesi yoğunluk değişiminin varlığıyla açıklanabilir. Frekansın değişimi iletkenliği ekilemez. Sıcaklıkta kayıp açısının değişimi -140 ila 240°C için şekil 24'te verilmiştir. Ayrıca kayıp açısının oda sıcaklığında frekansla değişimi ise şekil 25'de verilmiştir. (25)



Sıcaklık C°

Şekil 24: Sinter PTFE(%60 kristalin)için altın elektrodlar kullanıldığında sıcaklıkla kayıp açısının değişimi



Şekil 25: PTFE'nin oda sıcaklığında frekansla kayıp açısının değişimi

Tamamen deneysel tekniklerden elde edilen bu bilgiler yüksek kayıp değerlerinin polar emprüterlerden kaynaklandığını göstermektedir. Clausius-Mossotti formülü kullanılarak PTFE'nin dielektrik kaybının tam değer olarak hesaplanandan %0,5 kadar düşük olduğu kaydedilmiştir.

$$\frac{e-1}{e+2} = k.d \quad (\text{Clausius-Mossotti formülü})$$

e= iletkenlik
k= sabit, 0.119
d= yoğunluk

Clausius-Mossotti formülünden e çekilirse:

$$e = \frac{1+2 kd}{1-Kd} \quad \text{bulunur. Böylece } 2.174 \text{ g/cm}^3 \text{ yoğunlukta iletkenliğin } 2.05 \text{ olduğu görülür.}$$

PTFE'nin ark resistansı oldukça iyidir. Dielektrik dayanımı 50-250°C arasında sıcaklıktan bağımsızdır. Optimum dielektrik dayanım boşlukların durumuna bağlıdır. PTFE çok düşük boşluk yüzdesi ile üretildiğinde dielektrik dayanım 200 volt/mil kadar düşük olur. Maksimum dielektrik kayıp bazı sıcaklık ve frekanslarda maksimum mekanik kayıpla aynıdır. Bu özellik 2.cam geçişi için önemli faydalar sağlar. Bu sıcaklık ve frekans sahalarındaki elektriki kayıp genellikle 10^{-3} ten azdır ve sadece özel cihazlarla tespit edilebilir. Bu geçişteki elektriki

Malzeme	Sembol	Temas edilen malzeme											
		Zayıf asit	Kuvvetli asit	Zayıf baz	Kuvvetli baz	Alkol	Keton	Ester	Klorize edilmiş hidrokarbon	Alifatik hidrokarbon	Aromatik hidrokarbon	Yakıt + yağ	Gerilim çatlağı korozyonu
Plastikler	Polyethylen düşük yoğunluklu	PE-ND	+	+	+	+	0	0	0	-	0	-	-
	Polyethylen yüksek yoğunluklu	PE-HD	+	+	+	+	+	0	-	0	0	0	0
	Polypropylen	PP	+	0	+	0	0	0	-	-	-	0	+
	Polyisobutylen	PIB	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+
	Ethylen-Vinylasetat-Kopolymerizat		+	+	+	+	+	+	-	+	0	+	0
	Polyvinylchlorid-Sert	PVC-H	+	+	+	+	+	-	-	+	-	+	+
	Polyvinylchlorid-Yumuşak	PVC-W	+	0	+	0	-	-	-	-	-	0	-
	Polytetrafluorethylen	PTFE	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Polychlorotrifluorethylen	PCTFE	+	+	+	+	+	0	0	-	+	+	+
	Polystyren-Homopolymerizat	PS	+	-	+	0	0	-	-	-	-	+	-
	Polystyren-Darbeye dayanıklı	SB	+	-	+	+	-	-	-	+	-	+	+
	Styrol-Akrylnitril-kopolymerizat	SAN	+	0	+	+	+	+	-	-	+	+	+
	Akrylnitril-Butadien-Styren-Kopolymerizat	ABS	+	0	+	+	0	-	-	+	-	+	0
	SAN-Vinylkarbazol-Kopolymerizat		+	0	+	0	0	-	-	-	-	0	-
	Polyvinylkarbazol	PCV	+	+	+	+	+	+	0	+	0	+	-
	Polymethymethakrylat	PMMA	+	0	+	-	0	-	-	-	-	+	-
	Polyamide	PA	0	-	+	0	+	0	+	-	-	-	-
	Polyethylenteraophthalat	PETP	0	+	0	-	+	+	-	-	0	-	-
	Polykarbonat	PC	+	0	0	-	-	-	0	-	-	-	-
	Polyoxymethylen	PCM	0	+	0	-	-	0	0	-	-	-	+
	Selüloz nitrat	CN	-	-	-	-	0	-	-	0	0	-	-
	Selülozasetat	CA	-	-	-	-	0	-	-	0	0	-	-
	Selülozasetatobutyrat	CAB	0	-	0	-	-	-	-	0	-	-	-
	Selülozopropionat	CP	0	-	0	-	-	-	-	0	-	-	-
	Polyonenylenoxid	PPO	+	+	+	+	-	0	-	+	-	-	+
	Poly-p-xylylen	PPX	+	+	+	+	-	0	-	-	-	-	-
	Polysulfone		+	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-
Dürümler	Pheno-formaldehid-reçine	PF	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+
	Melamin-formaldehid-reçine	UF,MF	0	-	0	-	+	+	+	-	+	+	+
	Epoxid reçine	EP	+	+	+	+	+	-	0	-	0	-	-
	Dovmamış polyester reçine	UP	0	0	0	0	0	-	0	-	0	+	-
	Ağ yapılı polyurethane	PUR	0	0	-	-	+	0	0	-	0	-	-
Elastomer	Polybutadien	BR	+	-	+	-	0	0	0	-	-	-	0
	Butadien-Styren-Kopolymerizat	Buna SB	+	-	+	-	0	0	0	-	-	-	0
	Butadien-Akrylnitril-Kopolymerizat	Buna NB	+	-	+	-	0	0	0	+	+	+	+
	Silikon kauçuk	SI	+	-	+	-	+	+	+	+	0	-	+

İşaretlerin açıklaması :

(+) : dayanıklı, çözülmez. (0) : az dayanıklı, şişme yapabilir, (-) : dayanıksız, çözülür

Cetvel 2: Yüksek polimer malzemelerin korozyon dayanımları

kaybın kaynağı bilinmemektedir. Ancak ilgisiz(yabancı) bir kaç dipolün varlığı olabilir. Bu öneriyi destekleyen bir gerçek her araştırmacının farklı kayıp miktarları bulmasıdır.(26)

2.10. KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

2.10.1.AYIRAC VE SOLVENTLERE KARŞI DAYANIMI

Politetrafloretillen, koroziy etkisi yüksek olan maddelere ve ortamların çoğuna son derece dayanıklıdır. Kaynayan hidrokarbonlar, ketonlar, esterler, alkoller, hidroflorik asit, nitrik asit veya sülfirik asit bunlara tesir etmez. Yalnızca belli sıcaklık ve basınçlarda sodyum, potasyum gibi alkaliler ve bunların çözeltileri, klortriflorür ve gaz flor katı PTFE'ye etki edebilirler.

PTFE`nin kimyasal inertliği karbon-flor bağından kaynaklanmamaktadır. Yani flor atomları karbon zincirini kimyasal etkilerden korur. Yüksek polimer malzemelerin korozyon dayanımları Cetvel 2` de verilmiştir.(27)

2.10.2. RADYASYONA KARŞI DAYANIMI

PTFE oksijenli ortamda iyonizasyon radyasyonuna tabi tutulduğunda çapraz bağların azaldığı görülmektedir. Bu da ergiliğin viskozitesini düşürür ve elektriksel iletkenliği yükseltir. Görünür molekül ağırlığının düşmesi de ergime noktasının üzerine ısıtılıp soğutulmuş radyasyonsuz polimer yoğunluğunun yükselmesine bağlanmaktadır.Bazı bilim adamları oksijenin ortamdan uzaklaştırılması ile bu denli düşüşün olmayacağını savunmaktadırlar. Radyasyonun ikincil kökler oluştururken karbonflor bağlarını kopardığına inanılmaktadır.Bu kökler vakumda çapraz bağ oluşturacak şekilde biraraya gelebilirler ancak bunlar diğer maddelere karşı oldukça reaktiftirler. Oksijenle reaksiyon zincir parçalanmasında ve devamında ilk ürün gibi monomer küçülmesiyle sonuçlanır. Diğer alefinlerle reaksiyon sıkı kopolimerler meydana getirir.

2.11. ISIL ÖZELLİKLERİ

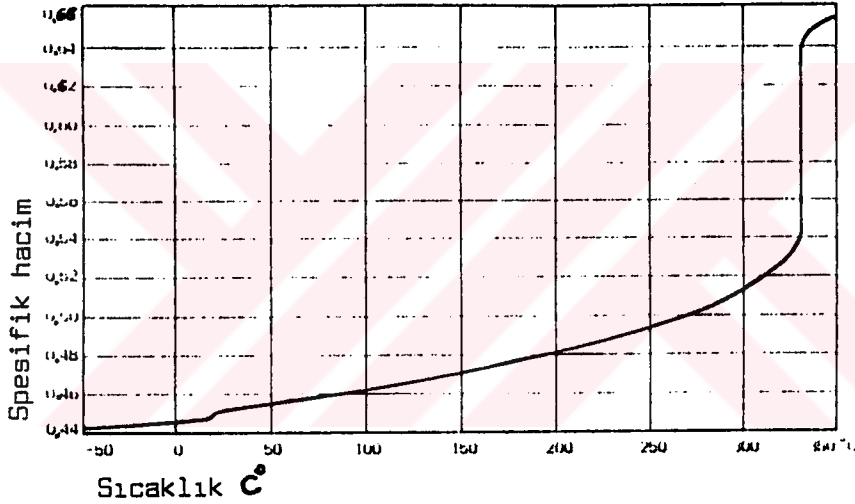
2.11.1 ERGİME NOKTASI

Polimerize edilmiş PTFE`nin ergime noktası molekül ağırlığının artması ile yükselir. Ancak molekül ağırlığının bu etkisi polimerin sinterlenmesinden sonra oldukça azalır ve sinter sonrası 16°C/dk hızla yeniden ısıtma yapıldığında 325-330 °C arasında ergime gerçekleşir.Ergime noktasına bir diğer etkiyi de basınç yapar. Basınçla ergime noktasının değişimi şöyledir.

1 Atm	324°C
69 Atm	335°C
207 Atm	356°C
615 Atm	419°C

2.11.2. ISIL GENLEŞME

Yüksek kristalin PTFE'nin hacim/sıcaklık ilişkisi şekil 26'da görülmektedir. Grafikte 19°C dönüşümünün varlığı açıkça anlaşılmaktadır. 15°C'in üzerinde genleşme katsayısı sıcaklıkla artar. Takviye malzemelerinin çoğunun ısı genleşmesi PTFE'den düşüktür. Oluşan kompozitin genleşmesi ise bu iki bileşenin genleşmeleri arasındadır. Yani takviyeli PTFE takviyesizden az genleşir.



Şekil 26: Spesifik hacmin sıcaklıkla değişimi

2.11.3. ISIL İLETKENLİĞİ

25-30°C sıcaklık seviyesinin üzerinde TFE'nin ısı iletkenliği 2.6×10^{-3} J/cm.s.C°' tır. Farklı sıcaklıklarda (0,20,50,70°C) ölçülen ısı iletkenlik yaklaşık olarak aynıdır. Sıcaklık aralığı -180°C ila 90°C arasında alındığında bile sonuç hemen hemen aynıdır. Isıl iletkenlik değerinin $2,6 \times 10^{-3}$ J/cm.s.C° kadar düşük olması PTFE'nin iyi bir izolasyon malzemesi olduğunu gösterir. Takviye malzemesi olarak kullanılabilecek yüksek ısı iletkenlikli metal ve metal oksitler PTFE matrisi içinde yer alacaklarından kompozitin iletkenliği yine düşük kalacaktır. (27)

Malzeme	Mekanik zorlama olmaksızın kul- lanma sıcaklığı		Lineer ısııl genleşme $\frac{1}{K} \cdot 10^4$	Isı iletme kabil. W/mK	Özgü ısı KJ/kgK
	kısa süreli °C	sürekli °C			
PE-ND	80...90	60...75	250	0,32...0,40	2,1...2,5
PE-HD	90...120	70...80	200	0,38...0,51	2,1...2,7
PP	140	100	150	0,17...0,22	2,0
PR-1	130	90	150	0,20	1,8
PS	60...80	50...70	70	0,18	1,3
SB	80	60...80	50...70		
SAN	95	85	80	0,18	1,3
ABS	85...100	75...85	60...110	0,18	1,3
ASA	85...90	70...75	100	0,18	1,3
PVC-H	75...100	65...85	70...80	0,14...0,17	0,85...0,9
PVC-W	55...65	50...55	150...210	0,15	0,9...1,8
PVC-SZ	70	60	70...80	0,17	0,9
PTFE	300	250	100	0,25	1,0
PCTFE	180	150	60	0,22	0,9
PMMA	85...100	65...90	70	0,18	1,47
AMMA	85	70	65	0,18	1,47
POM	110...140	90...110	90	0,8	1,4
POM (30% GF)	110...150	90...110	30	1,5	—
PC	160	135	60...70	0,21	1,17
PC (30% GF)	180	145	25...30	0,26	1,09
PETP	200	100	70	0,24	1,05
PETP (30% GF)	220	100	—	—	—
PA6	140...180	80...100	80	0,29	1,80
PA6 (30% GF)	180...220	100...130	30	0,23	1,70
PA11	140...150	70...80	130	0,23	2,5
PA610	140...180	80...110	110	0,23	1,8
CA	80...120	60...115	110...130	0,21	1,7
CAB	80...120	60...115	120	0,21	1,6
UP	200	150	20...40	0,70	1,2
EP	180	130	11...35	0,88	0,8
PF/Tahta talaşlı	140	110	30...50	0,35	1,3
MF/Selüloz fazlı	120	80	50...60	0,50	1,20

Cetvel 3: Plastik malzemelerin ısııl özellikleri

2.11.4. ISIL KARARLILIĞI

PTFE'nin ısı kararlılığının tayininde prolize başvurulur. İnce PTFE numunelerinin 360-510°C arasında vakum prolizi monomerin ana bozunma üretimine başlangıç oluşturduğunu göstermektedir. Bunun hız sabiti ne molekül ağırlığına ne de polimerin tipine bağlı değildir ve 347,5 kJ/mol.lük bir aktivasyon entalpisi ve $3 \times 10^{19} \text{ sn}^{-1}$ lik bir frekans faktörü ile birlikte karakterize edilmektedir. Proliz süresince ergiyiğin viskozitesi azalmaktadır.

Kalın numunelerin Vakum prolizinde hız monomer difüzyonu ile kontrol edilir. Prolizin gidişatı gaz proliz ürünleri veya monomer basıncı ile yönlendirilebilir. Ağırlık kaybı ile ölçülen proliz hızı ve düşük çevirtim de (dönüşümde) ergiyik viskozitesinin aniden düştüğü görülür. Bazı bilim adamlarına göre, PTFE'nin vakum prolizinde olası mümkün mekanizması tesadüfi zincir parçalanması, kısa zincir uzunluğu ile ilerleme ve oransızlık ile sonuçlanmalıdır. Monomerin basıncı radikal bir zincir dengesinde 327°C'ta 0,639 Pa'dan 510°C'ta 1.01 Pa'ya yükselir. Cetvel 3'te plastik malzemelerin ısı özellikleri verilmiştir. (20,28)

3. YAPISI İLE ÖZELLİKLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİLER

Yüksek TFE polimerlerinde dikkat çeken birçok özellik vardır ve bu özellikler geniş bir sıcaklık aralığında değişmez. PTFE'nin gösterdiği mükemmel kimyasal dayanım, yüksek sıcaklık dayanımı, çözünmezlik, elektriksel yalıtım, yapışmama özelliği ve düşük sürtünme katsayısı perflorokarbon yapısının bir sonucudur. Bu perflorokarbon yapısı karbon ile flor bileşiminden ortaya çıkar. Benzemeyen atomlarla birleşmediği takdirde, bilinen en etkin elementtir. Reaksiyona girdiğinde benzersiz dayanıklılıkta bileşikler oluşturur. Valans kuvvetlerinin C-F bağı organik bileşikler içinde bilinen en kuvvetli bağıdır. Diğer bir kuvvetli bağ ise, polimer zincirinin iskeletini oluşturan C-C bağıdır. Bu iki bağın birlikteliği, PTFE'e olağanüstü özellikler kazandırmaktadır. Flor'un diğer bir özelliği olan " etkin büyüklük " PTFE'nin özelliklerinin saptanmasında önemli rol oynar.

Makromolekül içinde atomları birbirine bağlayan bağlar kuvvetli kovalent bağlardır. Ancak politetrafloretillen termoplastik bir malzemedir. Tetrafloretilende (yani monomerde) 4 tane flor atomu C ile kovalent bağ yapar.

Bilindiği gibi F holojendir. Monomerde florlar simetrik dizilmişlerdir. Dolayısıyla PTFE'nin kararlılığı buradan ileri gelmektedir. Flor atomları polimer zincirinin omurgasını oluşturan karbon iskeletinin üzerinde sıkı ve koruyucu bir tabaka oluşturur. Karbon zincirine bağlanan atomlar büyük olduklarında, birbirleri üzerine gelerek düz bir kılıf oluşturmazlar. Oysa küçük atomlar koruyucu kılıfın içinde boşluklar oluştururlar.

Diğer kristal polimerlerde olduğu gibi, PTFE'de de moleküller arası çekim kuvveti sayesinde düzenli bir bağlanma sağlanır. Poliamidler gibi bazı polimerlerde, moleküller arası ikincil valans kuvvetler çok yüksek olup polimere dayanım kazandırır. PTFE'de ise moleküller arası kuvvet daha düşüktür, ancak bu polimere bazı olumlu özellikler kazandırır. Perflorokarbonların bazı özellikleri bilindiği takdirde PTFE'nin özellikleri daha iyi anlaşılabilir. Bunlar;

- a-) Polimer zincirindeki atomlar arasındaki "primer" bağlar çok kuvvetlidir.
- b-) Bitişik polimer zincirleri arasındaki "sekonder" valans kuvveti daha düşüktür.
- c-) flor atomlarının simetrik düzeni karbon zincirini koruyan, düz eylemsiz bir kılıf oluşturur.

PTFE yüksek sıcaklıklarda bile en güçlü aşındırıcı kimyasal maddelere karşı oldukça dirençlidir. Yüksek sıcaklıklardaki kararlılığı nedeniyle 260°C 'a kadar kullanılabilir. 300°C 'ın altında PTFE'yi absorblayacak yada çözündürecek bir çözücü yoktur. Kimyasal dayanıklılık, ısıya dayanıklılık ve çözünmezlik perflorokarbonların yukarıda belirtilen özelliklerinden kaynaklanır. C ve F atomları çok güçlü primer bağlarla bağlanmışlardır ve yalnızca yüksek sıcaklıklarda C-C bağları koparılabilir. Daha kolay koparılabilen C iskeleti, F atomlarının oluşturduğu kılıfla korunduğundan genellikle kimyasal polimer zincirine etki edemez. Perflorokarbonlarla diğer moleküller arasındaki çekimin çok zayıf olması, çözünmezlik sonucunu getirir. Çözünecek malzeme ile çözücü arasındaki sekonder valans çekimler kuvvetli ise çözünme gerçekleşir. Eğer moleküller arası çekim zayıf ise çözünürlük düşük olur. Molekül ağırlık ve kristal yapı arttıkça çözünürlük azalır. Zayıf moleküller arası çekim, uzun moleküler zincir yapısı ve yüksek kristal yapı nedeniyle PTFE gerçekten çözünmez duruma gelir.

PTFE'nin yalıtkanlık sabiti ve azaltma faktörü bilinen bütün katı maddelerin en düşükleridir. Yalıtkanlık sabiti, malzemenin elektrostatik enerjiyi vakuma göre depo etme özelliğidir. Azaltma faktörü ise, yalıtkan maddenin elektrik alanına girdiğinde enerjinin absorblanabilme ölçüsüdür. Organik yalıtkan maddelerin molekülleri elektriksel olarak nötrdür. Ancak dengeli pozitif ve negatif yükler ayrılarak, pozitif ve negatif kutuplar veya bir dipol moment yaratabilirler. Ayrılan yükler zayıfsa aralarındaki çekim ve uygulanan elektrik alanı az olacaktır. Böylece malzemenin elektrostatik enerjiyi depolama özelliği ve yalıtkanlık sabiti düşük olacaktır. Elektriksel enerjiyi azaltma eğilimi olmayacak ve böylece enerji kaybı veya azaltma faktöründe düşük olacaktır. Flor atomları uzun zincirler üzerinde düzenli bir şekilde dağıldığından, PTFE simetrik bir yapıya sahiptir. Bu nedenle dipol kuvvetler nötrleşir. Böylece elektriksel özellikler geniş bir sıcaklık ve frekans aralığında değişikliğe uğramazlar.

TFE polimerlerinin sürtünme katsayıları ve yapışmama özellikleri vardır. Bu sekonder moleküller arası çekim kuvvetinden kaynaklanır. Sonuçta yaklaşan iki malzeme ara yüzeyinde kopma görülür., sürtünme katsayısı düşer. Moleküller arası çekim çok düşük olduğundan farklı maddeler PTFE malzemelere yapışmazlar. (29,23)

4. KULLANILDIĞI YERLER

Teflon bilinen bütün sanayi plastikleri içinde en geniş sıcaklık aralığına (-260°C ile $+270^{\circ}\text{C}$) sahip oluşu, endüstride kullanılan bütün kimyasal maddelere, neme ve ortam şartlarına tam ve sonsuz dayanımı, bütün katılar içinde en düşük statik ve dinamik sürtünme katsayısına sahip oluşu, üstün elektriksel izolasyon özelliği, yapışmazlık, yanmama ve bu özelliklerin yanısıra mekanik özelliklerinin yeterli oluşu Teflonun bir çok kullanım alanında diğer malzemelere tercih edilmesine, çoğu durumda sadece teflon kullanılabilmesine neden olmaktadır. Ayrıca aşınmaya ve yük altında doformasyona karşı direncini büyük oranda arttırmak, ısı genleşme katsayısını düşürmek, ısı ve elektriksel iletkenlik gibi özellikler kazandırmak amacıyla, cam elyaf, karbon, grafit, bronz, molibden disülfür gibi çeşitli takviye maddeleri, ihtiyaca göre çeşitli oranlarda katılarak yapılan alaşımlamalarla kullanım sahasını genişletmek mümkündür.

Genel olarak PTFE, kimyasal imalat yapan fabrikalarda yağlanmayan dişlilerde, her tip kayma dirençli yataklarda, lehimleme ile erimeyen yumuşamayan ve yanmayan tel yalıtma maddesi yapımında kullanılır. Sürtünme katsayısı düşük olduğundan kutup askerlerini taşıyan araçların kayaklarını kaplamada, tutkal nakleden hortumlarda, bazı yemek tencerelerinde yapışmayı azaltmak için kullanılır.

4.1. GENEL KULLANIM ALANLARI

4.1.1. KİMYA SANAYİİNDE KULLANIMI

Sanayide kullanılanlar tüm kimyasal maddelere ve korozyona tam dayanımı ve çok geniş sıcaklık aralığında kullanılabilmesi nedeniyle teflon, kimya sanayi için çok değerli bir malzemedir. Bazı kullanma yerleri şunlardır.

- Conta, keçe, O-ring, V-ring, salmastra, bant, vana seti vb sızdırmazlık elemanları
- Diyaframlar
- Boru bağlantı parçaları, vana ve pompa kılıfları
- Kazan, reaktör kılıfları
- Karıştırıcılar
- Hortum, körük vb.
- Laboratuvar cihazları
- Gözenekli filtreler
- Yapışkan, korozyif ve yüksek sıcaklık ortamları için taşıyıcı bantlar ve benzerleri

4.1.2. ELEKTRİK-ELEKTRONİK SANAYİİNDE KULLANIMI

Yüksek dielektriksel dayanımı, düşük dielektriksel kayıp faktörü, ark direncin yüksek oluşu, bu özelliklerinin nem ve frekanstaki değişimlerinden etkilenmemesi teflonun elektrik-elektronik sanayinde de geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlamaktadır. Bazı kullanma yerleri şunlardır.

- Her türlü kablo izolasyonu
- Trafo, Anten, Transformatör, radar parçaları, bağlantı parçaları, bobin, jeneratör vb izolasyonu
- Yüksek gerilim izolatörleri
- Kapasitör ve transformatörler için hava geçirmez keçeler
- Yakıt hücreleri için elektrodlar

- Yüksek frekans kabloları için bağlantı kutusu

4.1.3. ÇEŞİTLİ SANAYİ DALLARINDA KULLANIMI

Teflonun düşük sürtünme, yapışmazlık gibi fiziksel özellikleri, yüksek ve düşük sıcaklıklara dayanımı, nem ve hava şartlarından etkilenmemesi ve mekanik özellikleri çeşitli sanayi kollarında pek çok uygulama alanı bulmasına neden olur. Bazı kullanım yerleri şunlardır:

- Yağlamasız yataklar ve burçlar
- Köprü, bina vb için kayar yataklar
- segmanlar, aşınma ringleri, sıyırıcı keçeler
- Tekstil sanayiinde; kurutma ve haşıl tamburlarına yapışmayan yüzeyler
- çeşitli pnömatik ve hidrolik ekipman parçaları vb.

4.2. TEFLON YATAKLAR

Metal yatakların kullanıldığı sistemlerde yağlayıcı kullanma zorunluluğu ve yağlayıcının neden olduğu sorunlar, yağlamasız kullanabilen teflon yatakların sürekli genişleyen bir uygulama alanına sahip olmasını sağlamaktadır.

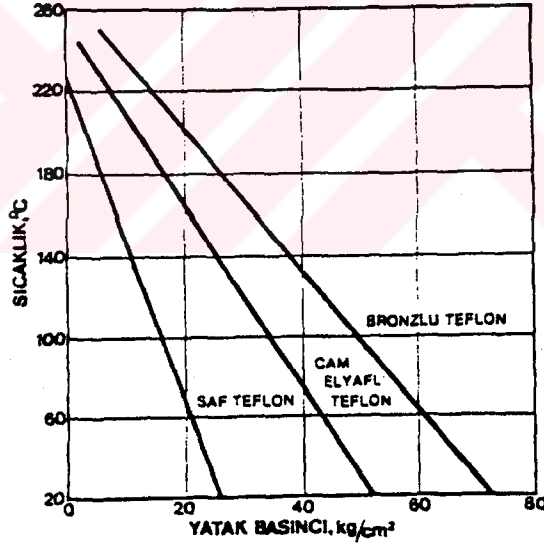
Çok düşük sürtünme katsayıları, geniş sıcaklık aralığında kullanılmaları, mükemmel kimyasal dayanımları ve yeterli mekanik özellikleri nedeniyle teflon malzemeler yatak olarak kullanılırlar. Saf teflon yataklar alaşımlı teflon yatakların kimyasal dayanımlarının yetersiz olduğu yerlerde ve daha çok düşük hız ve düşük yükte çalışan sistemlerde kullanılırlar. Aşağıda belirtilen avantajları sağlarlar.

- Yağlama gerektirmez, dolayısıyla yağlayıcıların neden olduğu sorunları ortadan kaldırır.
- Kimyasal maddelere ve korozyona dayanıklıdır.
- Eş çalıştıkları mil yüzeyini bozmazlar, aşındırmazlar.
- Sürtünmeyi azaltırlar
- İlk harekette statik durumdan dinamik duruma geçerken tutukluk olayı görülmez, dolayısıyla motorlarda ilk harekette aşırı yüklenme olmaz.
- Titreşimsiz ve gürültüsüz çalışırlar
- Kullanılan takviye malzemesine bağlı olarak, elektriksel izolasyon ve iletkenlik özelliği gösterirler.
- Bakım gerektirmeden uzun süre çalışırlar.

Teflon yataklar çeşitli teflon takoz, içi boş takoz, çubuk ve bunun benzeri yarı mamüllerden mekanik işleme ile üretilirler.

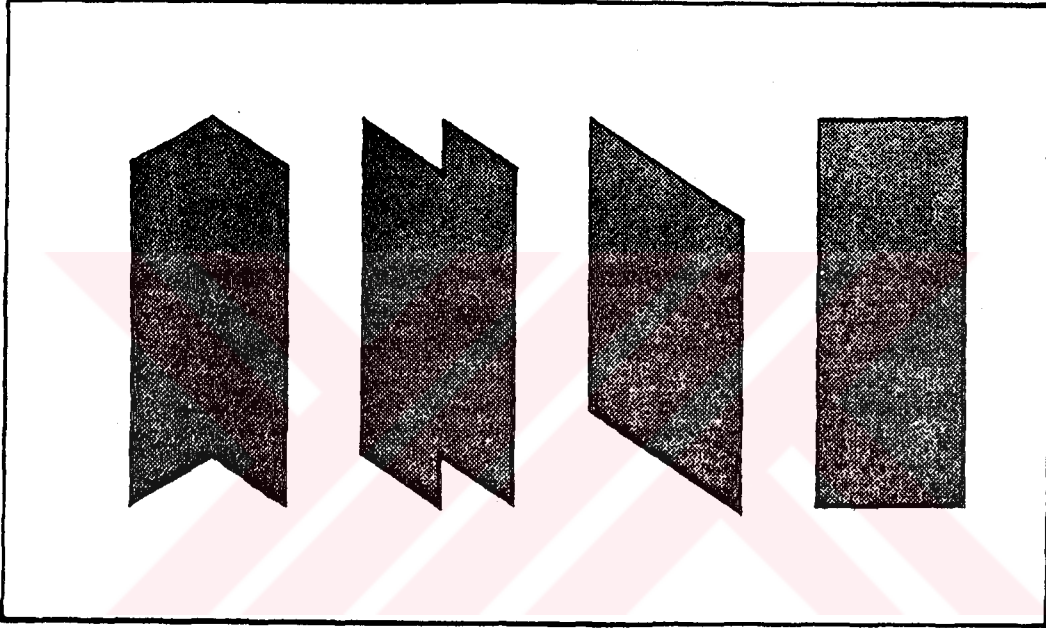
Teflon yatakların eş çalıştıkları yüzey teflon veya çelik ise sürtünme katsayısı düşüktür. Ancak karşı yüzeyin teflon olması tercih edilmez. Zira düşük olan ısı iletkenliğinden sürtünmeden oluşan ısı dağıtılamaz. Bu durum aşınmanın artmasına neden olabilir. Karşı yüzeyin çelik vb. metaller olması idealdir. Ayrıca karşı yüzey temizliği önemlidir. Karşı yüzey uygun temizlikte ise çalışma sırasında teflon yüzeyinden bazı partiküller karşı yüzeye yapışarak bir süre sonra ince bir teflon filmi oluşturur. Böylelikle teflon,teflon üzerinde çalışmaya başlar. Bundan dolayı belli bir kullanımdan sonra en düşük sürtünme katsayısı ile çalışma sağlanır.

Teflon yataklara uygulanabilen maksimum yük "Birim Yük Limiti" olarak bilinir ve yatak kalınlığı, takviye madde cinsi, sıcaklık ve yüzeyel hıza bağlı olarak 25-80 kg/cm² arasında değişir. Birim yük limitlerinin çevre sıcaklığına bağımlılığı şekil 27` de verilmiştir.



Şekil 27: Birim yük limitleri

Malzemeden tasarruf sağlanması, imalat kolaylığı ve her çapta yatağın yapılabilmesi nedeniyle teflon filmler de yatak olarak kullanılabilir. Teflon bant yatağın yük altında deformasyonu minimum olup kalınlığının az olması nedeniyle de ısı dağıtımı için iyidir. Ayrıca bant yatağın serbest dönmesi bölgesel aşınmaları önler. Aşınma ve yük altındaki dayanımlarının iyi olması nedeniyle alaşımlı PTFE tercih edilir. Bant kalınlığı genellikle 0,5-2 mm'dir. Şekil 28'de teflon bant yataklarının uç kesme tipleri görülmektedir.



Şekil 28: Teflon bant yatakların uç kesme şekilleri

Teflon yatakların kullanma yerleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Gıda tekstil, kağıt ve ilaç sanayileri gibi ürün temizliğinin önemli olduğu alanlar
- Yağlama özelliği olmayan sıvı ortamlar
- Kuvvetli asit ve alkaliler gibi korozyif ortamlar
- Bakım gerektirmeden uzun süre çalışma ömrü aranan yerler. Örneğin; çamaşır makineleri, elektrik motorları
- Yağlamanın yapılamadığı, çok düşük sıcaklıklarda çalışan ekipmanlar. Örneğin; sıvı azot ekipmanları
- Normal yağların ayrıştığı veya buharlaştığı sıcaklıklarda (+270°C'a kadar) çalışan ekipmanlar.
- Millerin yataklara yapışması ve tutukluluk ihtimali olan yerler
- Gürültü ve titreşimlerin istenmediği yerler

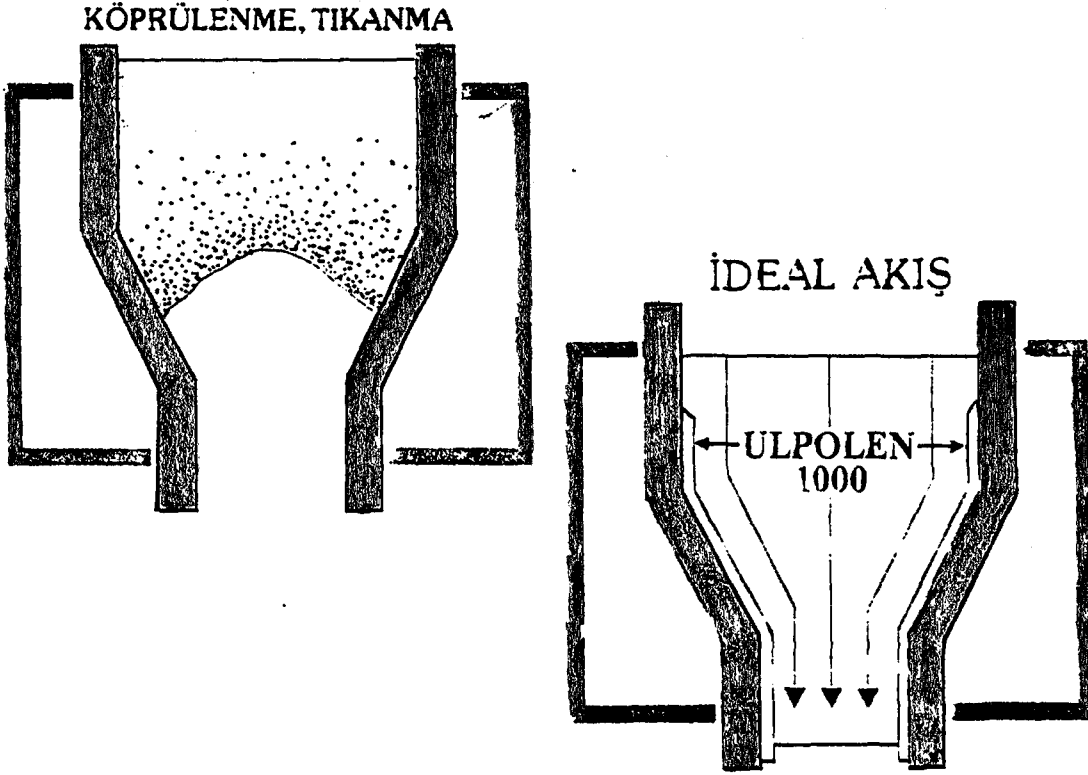
- Minimum sürtünme istenen yerler
- Yağlamanın zor veya imkansız olduğu yerler
- Ağırlıktan tasarruf ve boyutların önemli olduğu yerler.Örneğin; Ölçü Kontrol Cihazları, kamera ve slayt projektörleri,
- Elektriksel izolasyon gerektiren yerler (30%)

4.3. TEFLON KAPLAMALAR

Teflon kaplamalarda, teflonun yapışmazlık özelliğinin yanısıra ısı ve kimyasal dayanımı, kararlılığı, düşük sürtünme katsayısı ve belli elektriksel özelliklerinden yararlanılır. Kimyasal dayanımın önemli olduğu yerler ve tehlikeli kimyasalların aktarılmasında PTFE kaplama yoluna gidilir.Yapışmazlık özelliğinden yararlanılarak pişirme aletlerinde PTFE kullanılır. Ayrıca fabrika binalarında uçak hangarlarında ve diğer bina dış kaplamalarında metallerin korunması florokarbonlarla yapılır ancak PTFE kullanımı ekonomik değildir.Mutfak pişirme cihazları, tost makineleri,ütü gibi küçük fakat uzun ömürlü kullanım gerektiren sahalarında PTFE kaplama ekonomiktir.

PTFE flor ve karbon içeriğinden dolayı oldukça kuvvetli moleküler bağlara sahiptir.Bu yüzden çeşitli seviyelerde kaplama dereceleri elde edilebilir.Bu kaplama malzemesi maksimum çalışma sıcaklığı dışında PTFE nin genel özelliklerini taşır.PTFE kaplamalarından otomotiv endüstrisinde de yararlanmak mümkündür. Bunun en tipik örneği pistonlar için aşınma ringleridir. Bu kaplama sayesinde temas yüzeyi pislik tutmaz ve uzun ömürlü çalışma sağlanır. Bir başka otomotiv uygulaması olarakta karbüratör sübap şaftlarının PTFE kaplanması gösterilebilir.Kelebek valfine yapılacak bu kaplama iyi bir kuru yağlama,solvent dayanımı ve sıcaklık dayanımı sağlayacaktır.

Kömür,çimento,kum,kireç taşı,tuz,kil,hububat ve benzeri malzemelerin bunker ve silolarda depolanması ve nakliyesinde sık sık ortaya çıkan aşınma ve akış problemleri PTFE ile çözümlenir.Buradaki en büyük problemler olan malzeme sıkışması sonucu kesikli ve düzensiz akış, tesisin durdurulması ve köprünün zor kırılması problemleri PTFE kaplama önlenir. Kesit daralması ve köprü oluşumuna imkan vermez.Mükemmel yapışmama ve çok düşük sürtünme katsayısı sayesinde akış düzenli olarak gerçekleşir. (Şekil 29)



Şekil 29: Silolarda PTFE kaplama

Sudan hafif olması montajında büyük kolaylık sağlar. Montaj genellikle havşa başlı vida veya civatalarla yapılır. Kum aşındırma testine göre malzemelerin aşınmaları karşılaştırmalı olarak aşağıda belirtilmiştir. En küçük rakam en az aşınmayı, en yüksek aşınma dayanımını gösterir.

PTFE (ULPOLEN 1000)	: 100
Yüksek yoğunluklu PE	: 800
Alçak yoğunluklu PE	: 1600
Çelik (st 37)	: 320
Paslanmaz çelik	: 550
Bronz	: 1260
Naylon	: 220
Poliasetol	: 800 (30, 31)

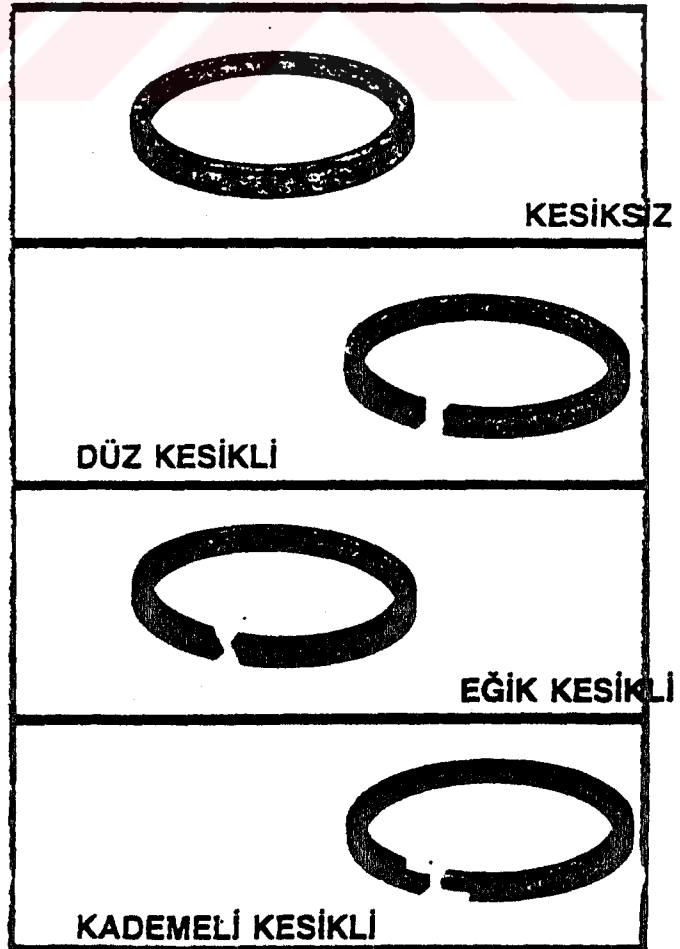
4.4. TEFLON SEGMANLAR

Metal metal segmanların kullanıldığı kompresörlerde sürtünme ve aşınmayı azaltmak için mutlaka yağlama gereklidir. Yağlama kaçığının kaçınılmaz olduğu bu sistemlerde bazı sorunlar ortaya çıkar. Özellikle oksijen kompresörlerinde bir damla yağ bile yanma ve patlama tehlikesi yaratır. Bu yüzden metal segmanların yerine yağlamasız çalışacak segmanlar düşünülmüş ve önceleri bunun için karbon segmanlar kullanılmıştır. Ancak

karbon segmanların kırılğan ve kısa ömürlü olmaları,düşük basınç ve hızlarda çalıştırılabilirmeleri geniş çapta kullanılmalarını önlemiştir. Teflon segmanlar çok düşük sürtünme katsayısı ve geniş sıcaklık kullanım aralığına sahip olmaları,kırılmamaları,esnek oluşları,aşınmaya ve yük altında deformasyona karşı yüksek dirençleri,yağlanalı ve yağlamasız sistemlerde başarı ile kullanılırlar. Aşağıda belirtilen avantajları sağlarlar.

- Uzun ömür,kopmama,kırılmama
- Yağlama gerektirmeme
- Kesin sızdırmazlık
- Esneklik; en küçük çaplı pistonlara bile kolayca takılabilir.
- Basit ve ucuz piston kullanımına imkan verme
- Silindir yüzeyini aşındırmaz.Teflon,teflon sürtünmesi sağlanır.
- -190°C 'teki sıvılaştırılmış gazlara, $+250^{\circ}\text{C}$ 'deki korozif gazlara kadar her sıcaklık ve ortama dayanım
- Yanma ve patlama tehlikesini önleme
- Temasta oldukları ortamı kirletmeme .Gıda ve ilaç sanayilerinde tereddütsüz kullanılırlar
- Ortamdaki katı partikülleri emerek silindir yüzeyinin çizilmesini önleme

Teflon segmanlar şekil 30`da görüldüğü gibi kesiksiz,düz kesikli olarak imal edilirler.

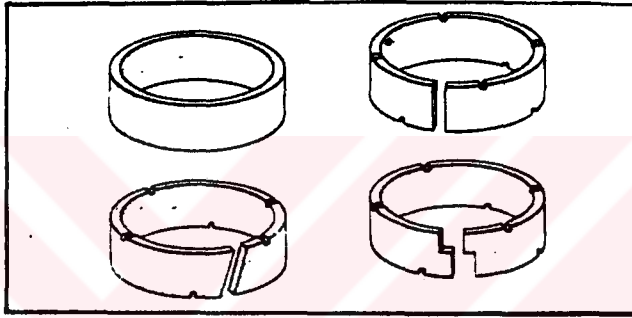


Şekil 30 :Segman tipleri

Bunların dışında, özel kullanım yerleri ve farklı şartlar için yaylı, parçalı ve çoklu segmanlar da imal edilebilir. En çok kullanılan segman malzemesi karbonlu teflondur. (K-25, K-35). Özellikle yük altında deformasyon ve aşınma dayanımının önemli olduğu yerlerde kullanılır. Kimyasal dayanımın önemli olduğu yerlerde cam elyafı teflon (C-15, C-25) tavsiye edilir. Isıl iletkenliğin önemli olduğu yerlerde ise bronzlu teflon (B-40, B-60) kullanılır.

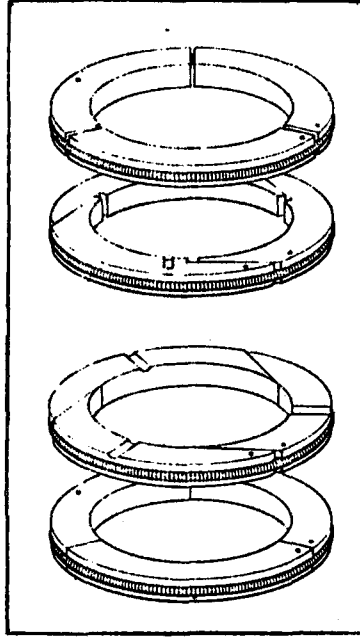
4.4.1. TEFLON AŞINMA RİNGLERİ-SIYIRICI KEÇELER, KIZAK VE SUPAP YUVALARI

Piston ve silindir arasındaki metal-metal sürtünmesini önlemek için Şekil 31'deki gibi bir veya birkaç teflon aşınma ringi kullanılır.



Şekil 31: Teflon aşınma ringleri

Aşınma ringlerinin en önemli görevi, piston ağırlığını taşıyarak segmanlara yataklama yükü iletmemeleri ve piston-silindir temasını önlemeleridir. Bu ringler segman olarak çalıştırılmaz, kompresyon tutmazlar. Aşınma ringlerine gelecek olan yük "Piston ağırlığı + Piston kolu ağırlığının yarısı" olmalıdır. Teflon sıyrıcı keçeler, kompresör ve benzeri makinaların piston millerinde yağ sıyrıcı olarak görev yaparlar. Dıştan yaylı, 1, 2, 3 ve 6 parçalı olabilirler (Şekil 32) Düz eğik ve tegetsel olabilirler. Segman malzemesine uygun keçe seçilmelidir.



Şekil 32: Teflonsıyırıcı keçeler

Özellikle yağlamasız kompresörlerde en fazla aşınmaya maruz kalan parçalardan biri süpaplardır. Kompresör vanalarının kızak ve supap yuvalarında teflon kullanılır. Kompresör supaplarında metal-metal sürtünmesini ortadan kaldırmak, dolayısıyla aşınmayı azaltma amacıyla teflon kullanılmaktadır.

Teflon segmanlar, aşınma ringleri, sıyırıcı keçeler, kızak ve supap yuvaları;

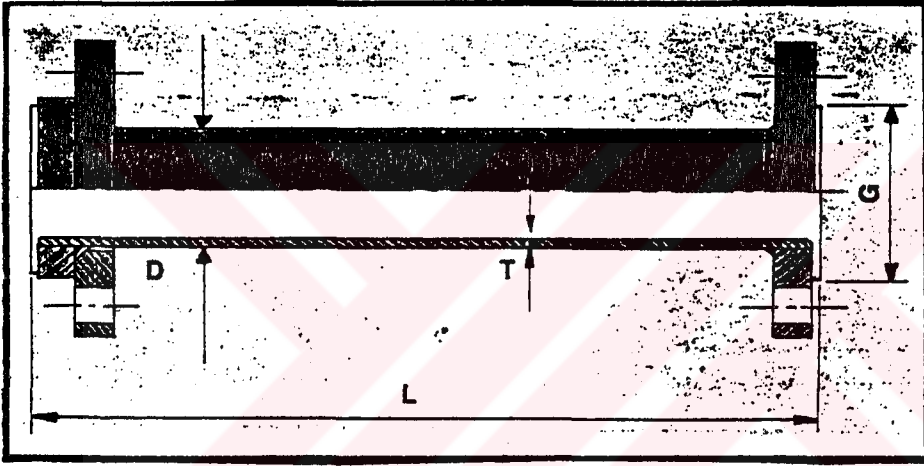
- Hava, oksijen, hidrojen, karbondioksit, amonyak vb. gaz kompresörlerinde
- Bütan, propan vb. sıvılaştırılmış gaz kompresörlerinde
- Hidrolik ve pnomatik silindirlerde
- Sıvı oksijen pompalarında
- Korozyif sıvı ve gaz ileten pistonlu pompalarda
- Akışkanlığı yüksek sıvı pompalarında
- Dozaj pompalarında ve benzeri ekipmanlarda kullanılır.

4.5. TEFLON KILIFLI ÜRÜNLER VE KULLANIM ALANLARI

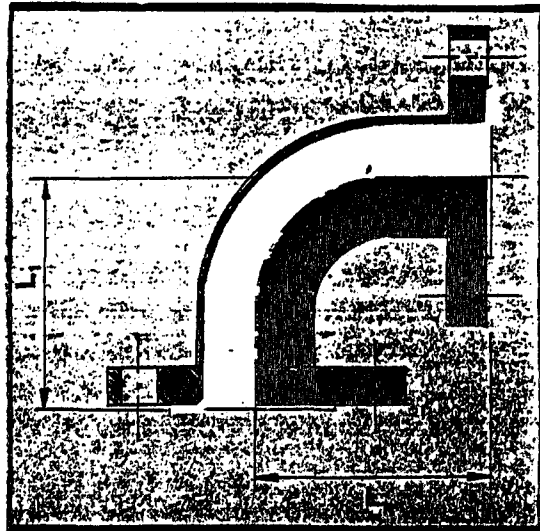
Teflon kılıflı mamüller, teflonun mükemmel sıcaklık ve kimyasal dayanımı ile çeliğin mukavemetini bir araya getirerek korozyif kimyasalların iletimi için ideal bir ortam yaratırlar. Teflona hiçbir malzemenin yapışmaması, boruların temiz kalmasını ve tıkanmamasını sağlarken iyi bir izolasyon malzemesi oluşu kimyasal maddelerin boru hatlarında donmamasını

ve dış koşullardan etkilenmemesini sağlar.Teflon kısmın eksik ve kalın etli olması uzun ömür,sıcaklık,basınç ve vakum dayanımı açısından ön önemli faktörlerdir.

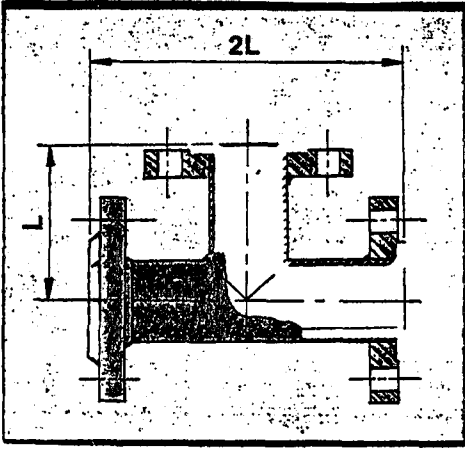
Teflon kılıflı borular 10 bar nominal kullanma basıncına ve 200°C sürekli kullanım sıcaklığına uygun olarak imal edilirler.Dış metal standart olarak karbon çeliğinden imal edilir.Boruların(şekil33)yanında dirsekler ve ara parçalar (şekil34,35), T enstrüman ve krosalar(şekil35,36),redüksiyon flanşlar(şekil 37) gibi genel kullanım alanları dışında karıştırıcılar(şekil 38),santrifüj pompalar (şekil 39) vanalar(şekil40,41) gibi özel kullanım alanlarıda mevcuttur.



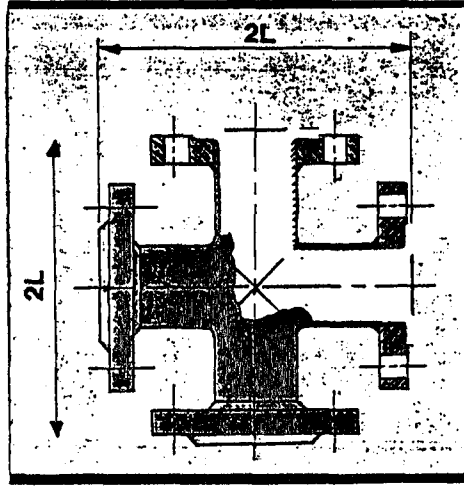
Şekil 33 :Borularda teflon kaplama



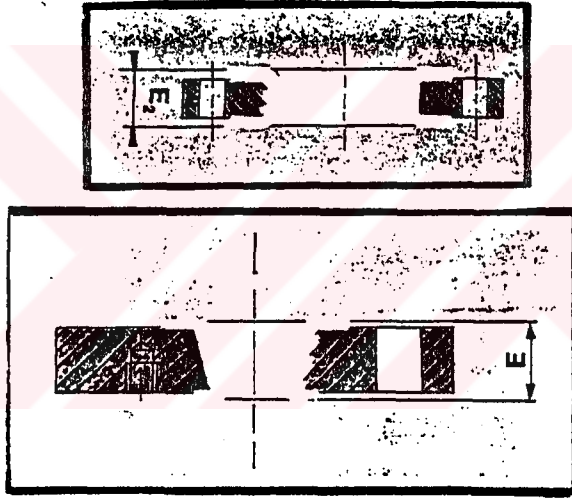
Şekil 34 :Dirseklerde teflon kaplama



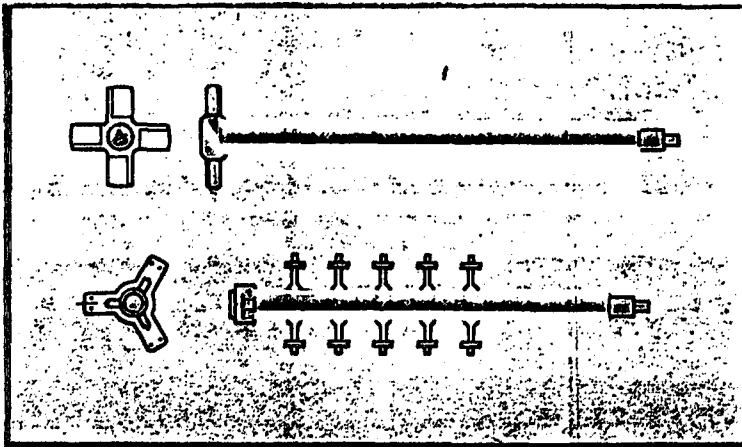
Şekil 35: Flanşlı ara parça



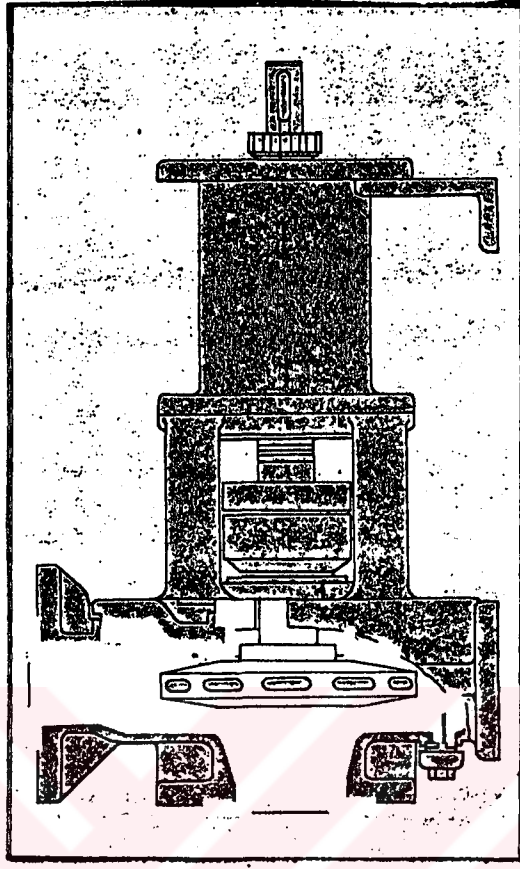
Şekil 36: Kros



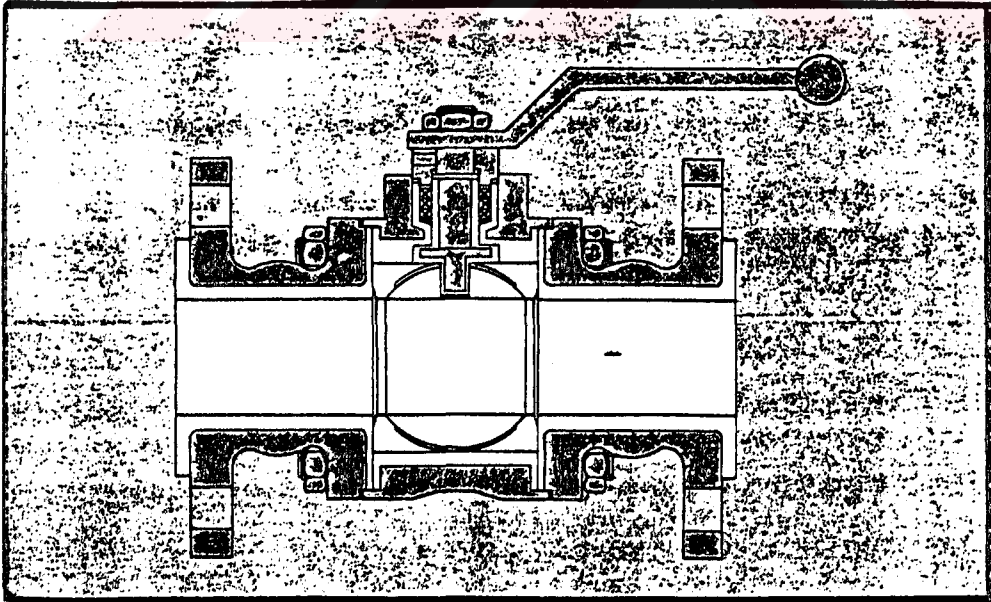
Şekil 37: Redüksiyon Flanş



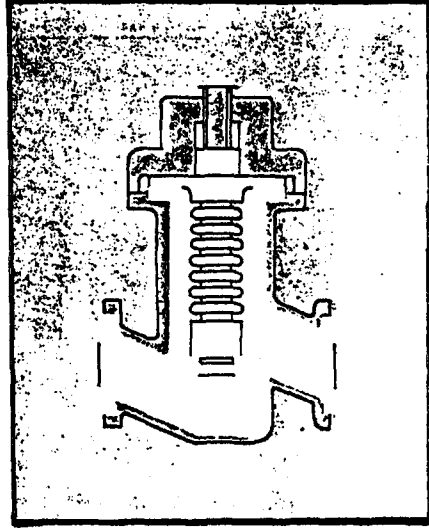
Şekil 38: Karıştırıcılar



Şekil 39: Santrifüj Pompa



Şekil 40: Küresel Vana

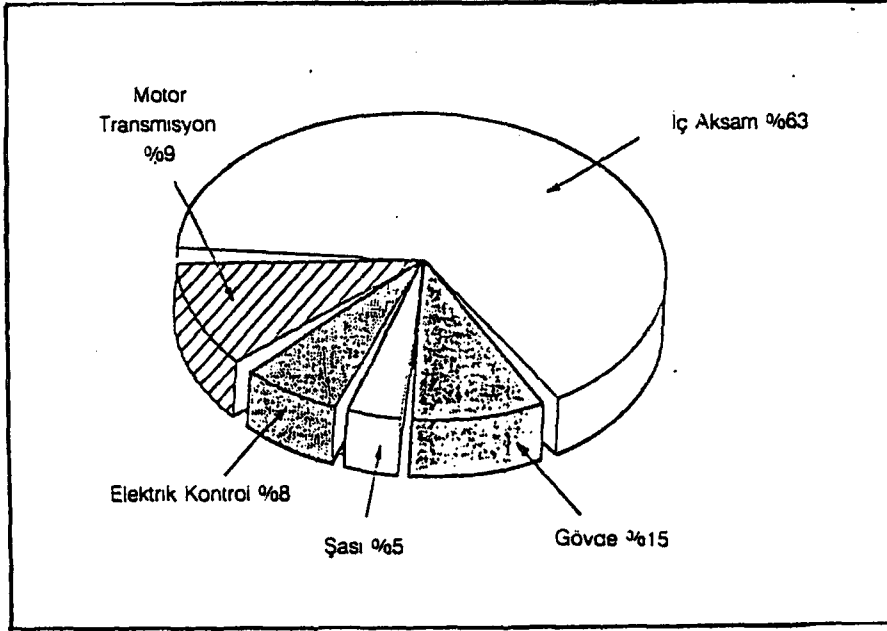


Şekil 41 Körüklü Vana

4.5. OTOMOBİLLERDE PLASTİK KULLANIMI

Avrupada ve Amerikada üretilmekte olan otomobillerde ortalama otomobil ağırlıkları giderek azalmaktadır. Avrupa da üretilen otomobillerin ağırlıkları 1975-1985 yılları arasında 850 Kg.den 765 Kg` a kadar düşürülmüş olup bu değerin 1992 sonunda 725 Kg` a inmesi beklenmektedir. Buna paralel olarak, otomobillerde kullanılan plastik malzemenin toplam malzeme içindeki payı 1973-1985 yılları arasında % 5` ten % 9,2` ye yükselmiştir. Bu değerin 1992 sonunda % 13.5 olması beklenmektedir. ABD` De ise ortalama otomobil ağırlığı 1978-1987 yılları arasında 1590 Kg den 1275 Kg` a düşmüş olup, plastik kullanımı aynı yıllar için % 5,3 den % 9` a yükselmiştir.

Avrupada üretilen otomobillerde, otomobil başına ortalama olarak 80-100 kg plastik malzeme kullanılmaktadır. Şekil 42. den de görüldüğü gibi bu malzemenin önemli bir bölümü otomobillerin iç aksamının üretilmesinde kullanılmaktadır.



Şekil 42: Otomobillerde plastik kullanımı

İç aksam üretiminde başlıca kullanılan plastik türleri polipropilen (PP), ABS ve PUR'dur. Tamponların üretiminde yüksek miktarda polipropilen kullanılır. Koltukların yapımında ve ses izolasyonunda poliüretan kullanılmaktadır. Kontrol panelleri için ABS, benzin deposu için PE, halı ve döşeme için ise PVC kullanılmaktadır.

Plastik madde kullanımını sınırlayıcı faktörler arasında yüzeylerin iyi hazırlanamaması, ısıyla genleşme, boyutsal kararlılık ve her seferinde aynı kalitede panellerin üretilmemesi sayılabilir. Otomobillerde plastik kullanımını arttırmak ve kârı optimize etmek için otomotiv sanayine malzeme sağlayan üreticilerle, otomobil üreticileri arasında çok iyi bir koordinasyon kurulması gerekmektedir. Bir başka gelişme de otomobillerde kullanılan elektronik malzeme ile ilgilidir. Halen otomobil maliyetlerinin % 15'ini oluşturan elektronik malzemenin yakın gelecekte % 22'ye yükselmesi ve buna paralel olarak otomobillerde plastik kullanımının da artmasına katkıda bulunması beklenmektedir. (32)

4.5.1. PTFE KULLANIMI

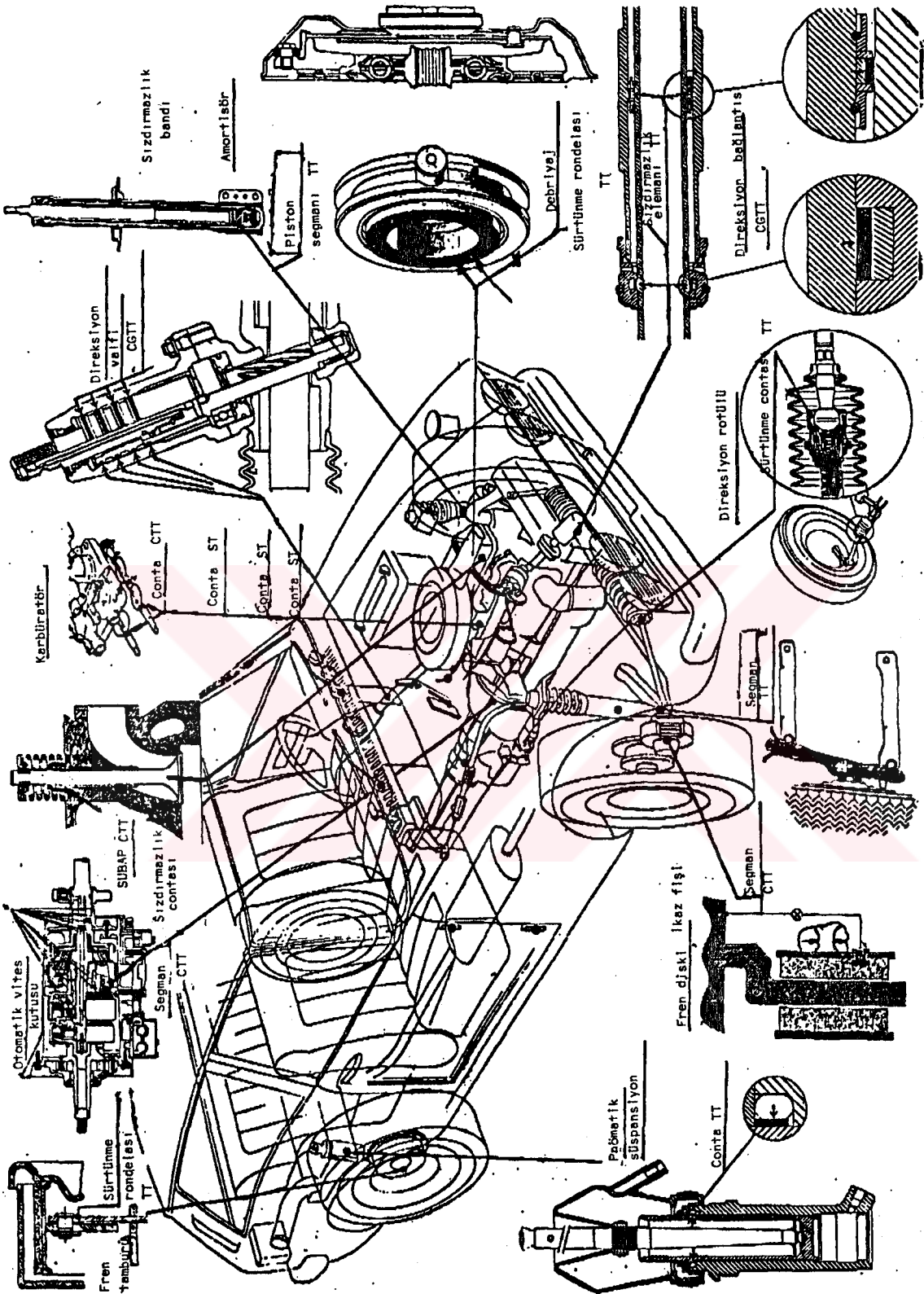
Otomotiv endüstrisinde teflon kullanımı teflonun süper özelliklerini gösterdiği uygulama alanıdır. Otomobil toplam ağırlığında diğer plastiklere nazaran oldukça küçük bir kullanım yüzdesi olmasına rağmen kullanıldığı yerlerin önemi çok büyüktür. Aynı görevi yapan diğer elemanlara göre daha pahalıdır ancak performans ve ömür olarak bu elemanlardan daha iyi sonuçlar vermektedir. Direksiyon rotillerinde conta olarak takviyeli PTFE kullanılmaktadır. Sürtünme contası adıyla da anılan bu eleman sürtünme katsayısının düşüklüğü nedeniyle kullanılmaktadır. Fren tamburlarında takviyeli teflon malzemeden imal edilmiş sürtünme rondelaları kullanılmaktadır. Otomatik vites kutularında ve süpaplarda teflon sızdırmazlık contaları kullanılmaktadır. Karbüratörde ise cam takviyeli ve saf teflon parçalar sızdırmazlık elemanı olarak kullanılmaktadır. Direksiyon valflerinde cam-grafit takviyeli teflon, amortisörlerde ise sızdırmazlık bantları ve takviyeli PTFE`den imal piston segmanları kullanılmaktadır. Süspansiyonlarda da takviyeli PTFE contalar kullanılır. Fren disklerinde ikaz fişleri PTFE ile yalıtılır. Bunların yanında bazı özel kllanımlar ise birkaç büyük otomobil firması tarafından gizlilik esasıyla uygulanmaktadır. Otomobil parçaları modelle birlikte şekil 43` te verilmiştir.

TT:Takviyeli teflon

CTT:Cam takviyeli teflon

ST:Saf teflon

CGTT:Cam-grafit takviyeli teflon



Şekil 43:Otomobillerde PTFE kullanımı

5. SONUÇ

Politetrafloretillen verilen özellikleri, performansı ile sağ olarak oldukça geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Saflığın yetersiz kaldığı durumlarda ise, karbon,bronz,molibden,disülfür ve cam takviyesi (alaşımlaması) yoluna gidilerek yetersiz yada eksik kalan yönleri istenilen yönde iyileştirilir.

Özellik iyileştirme işlemlerinde amaç yalıtkanlığı etkilemekse ve iletkenliği iyileştirici takviye mümkündür. Malzemenin mekanik özelliklerini istenen seviyeye getirmek için karbon,cam elyaf gibi katkı malzemeleri kullanılabilir. Ancak yapılacak alaşımlama bir nevi dolgu olduğu için yapı genelinde yine de PTFE'nin özelliklerinin hakimiyeti altındadır.

Politetrafloretillen flor atomları ile doymuş uzun ve ilneer bir karbon zincirinden oluşan molekül yapısı ve karbon ile flor atomları arasındaki çok kuvvetli kimyasal bağlar nedeniyle başka hiç bir plastikte birarada bulunmayan özelliklere sahiptir.

Bu bağların.koparılması oldukça zor olduğundan teflon'un dayanım özellikleri kendisini korur. Bu nedenle koroziif ortamlara dayanımı en iyi malzemedir. Sanayide kullanılmakta olan bütün kimyasal maddelere, neme ve ortak şartlarına dayanımı son derece iyidir. Çok geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilmektedir. Sıcaklık yepazesininin bir ucunda -260°C gibi düşük sıcaklık diğer ucunda ise $+ 270^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek bir sıcaklık limiti vardır ve bu uç sıcaklıklar arasında genel özellikleri çok fazla değişime uğramaz. Bu yönüyle fazlaca tercih edilmektedir. Bütün katılar içinde en düşük statik ve dinamik sürtünme katsayısına sahiptir. Bu özelliği ile yağlama gerektirmeden dişli segman vb. parçaların görevini yapabilir. Yağlamanın istenmediği durumlarda ki buralarda ürün temizliği son derece önemlidir,(örneğin tekstil) alternatifi yoktur.

Yapışmazlık özelliğinden ötürü mutfak aletleri, gıda sanayiinde karıştırıcılarında çok yaygın kullanıma sahiptir. Alev almaması nedeniyle de tercih edilmektedir.

Normal şartlar altında mekanik özellikleri yeterlidir. Ancak 150-200°C gibi yüksek sıcaklıklarda yük altında dayanımı iyi değildir. Dolayısıyla yük altında sıcaklığın da etkisiyle mekanik özelliklerinden bir kayıp söz konusudur.

Bu olumlu özellikleriyle bir çok kullanım sahasında diğer malzemelere tercih edilmekte. Diğer malzemelerle birlikte kullanılabilmekte ve çoğu durumda ise tek başına kullanılabilir.

Ancak bütün bu avantajların yanısıra azda olsa olumsuzluklar mevcuttur. En büyük dezavantajı yeterince tanınmamış bir malzeme olmasıdır. Zira hakkında yeterli bilgi yoktur ve mevcut literatür 1950'li yıllara aittir. Teorik ve deneysel gelişmeler ise çok dar bir çevre bilmekte, dahası bir sır gibi saklanmaktadır. Bu bilgilerin literatüre geçmemesi, bu konuda çalışan firmaların tekeline neden olmaktadır. Bu durumda ürün fiyatı yükselmekte ve kullanıcıyı ucuz çözümler aramaya yöneltmektedir. Her şeye rağmen fiyat-ömür ilişkisi kurulduğunda sonuç başarılı ise ve özelliklerinden dolayı kullanılması gerekiyorsa PTFE tercih edilecektir. Yeterli bilginin literatüre aktarılması takiben plastik malzeme çağına başlayacağı ve burada PTFE'nin en önemli malzemelerden biri olacağı inancını bütün bilim adamları paylaşmaktadır.

REFERANSLAR

- 1- MARŞOĞLU, M.Doç.Dr. "Plastik Malzemeler" İstanbul 1986
- 2- BUNN,C.W. and HOWELLS,E.R. "Structures of molecules and crystals of fluorocarbons" Nature,174,4429, 18th September 1954
- 3- PIERCE,R.H.H.,CLARK,E.S.,WHITNEY,J.F.,and BRYANT. W.D.D."Crystal structure of polytetrafluoroethylene" Abstracts of 130th Amer. chem. soc.meeting, Atlantic city, September, 1956.
- 4- BUTENUTH,G."Structure of polytetrafluoroethylene" Kolloid-Ges., 18, 1958
- 5- THOMAS,P.E.,LONTZ,J.F.,SPERATI,C.A. and McPHERSON.J.L., "Effects of fabrication on the properties of Teflon." SPE Journal,12,June 1956.
- 6-HANFORD,W.E. and JOYCE,R.M., "Polytetrafluoroethylene", J.Amer.chem.soc.1946
- 7- BUNN,C.W., and HOLMES,D.R., "Chain configuration in crystals of simple Linear polymers", Disc.Faraday Soc.25,1958.
- 8- DOBAN,R.C.,KNIGHT, A.C. PETERSON,J.H. and SPERATI,C.A. "Molecular weight of polytetrafluoroethylene", Abstracts of 130th Amer.Chem.soc.meeting, Atlantic city,September,1956
- 9- LIVERSAGE,L.W. "The effects of x-rays on the insulation properties of polytetrafluoroethylene" Brit.J.Radiol.,25,1952
- 10- CLARS,E.S. and MUSS,L.T."Partial disordering and crystal transitions in polytetrafluoroethylene". Zcrit.Krist.,117,1962,119-127
- 11- WEIR,C.E., "Transitions and phases of polytetrafluoroethylene" J.Res.Nat.Bur.stand.,50,2,February 1953,95-97.
- 12- HARRINGTON,R. and GIBERSON H.R., "Chemical and physical changes in gamma-irradiated plastics". Modern plastics, 36 November 1958,199-221, 3143,317.
- 13- LIANG,C.Y. and KRIMM,S."Infared spectra of high polymers III polytetrafluoroethylene and polychlorotrifluoroethylene",J.Chem. physics 25,1956,563-571.
- 14- SPERATI,C.A., "End groups in tetrafluoroethylene polymers"., J.Polimer Sci.38,1959,189-205
- 15- BUNN,C.W.,COBBOLD, A.J. and PALMER,R.P."The Fine structure of polytetrafluoroethylene". J.poly.sic.,28,1958,365-376

- 16- MARX,P.and DOME,M."Specific heat of syrthetic high polimers,port 5: A study of the order-disorder transition in polytetrafluoroethylene". J.Amer.chem.soc.,77, 1955,4771-4774.
- 17- PISTORIUS,C.W.F.T." Transitions and melting of polytetrafluoroethylene under pressure.",Polymer,5, 1964,315-317
- 18- YASUDA,T. and ARAKI,Y."Effect of pressure on the roomtemperature transition of polytetrafluoroethylene and its heat of transition", J.App.Poly.Sci.,5, 15, 1961,331-336
- 19- KING,R.K. and TABOR,D. " The effect of temperature on the mechanical properties and the fiction of plastics". Proc.phys.Soc.,66B, 1953, 728-736
- 20- TOPBAŞ,M.Ali.Prof."Endüstri malzemeleri ders notları".1989.
- 21- McLAREN,K.G., and TABOR,D."Visco-elastic properties and the friction of solids". Nature, 197, 1964,464-466
- 22- NISHIOKA,A and WATANABE,M."Viscosity and plasticity of polytetrafluoroethylene resina above the melting point" J.Poly.Sci.,24, 106, 1957,298-300
- 23- SPEERSCHNEIDER,C.J. and LI,C.H."Some observations of mechanical properties and microstructure of PTFE at various temperatures." J.App.phys.,34, 10, October 1963.
- 24- FOX,H.W. and ZISMAN,W.A. "The spreading of liquids on low energy surfaces, part 1: PTFE,J.colloid sci. 57, 1954
- 25-EHRLICH,P."Dielectric properties of "teflon" from room temperature to 314°C and from frequencies of 10^2 to 10^5 c/s ". Nat.Bur.stand.,51.4.October 1953
- 26- MIKHAILOV,G.P.,KABIN,S.P. and SMOLYANSKII,A.L."Dielectric Losses of PTFE".Zhur.Tekh.Fiz.,25, 1955
- 27- KLINE,D.E."Thermal conductivity studies of polymers" J.Poly.Sci., 50. 1961,441-450.
- 28- LEWIS,E.E. and NAYLOR,M.A."Pyrolysis of PTFE".J.Amer.Chem. Soc.,69, 1947, 1968-1970
- 29- SPEERSCHNEIDER,C.J. and LI,C.H."Some observations on the structure of PTFE" J.App.physics,35.5.May 1962, 1871-1875

- 30- POLİKİM A.Ş. Firma Katalogları, İstanbul
- 31- Fundamentals of plastics and elastomers, part 9, 3-16
- 32- SAVAŞCI, Tunç.Doç.Dr. "Otomobillerde plastik kullanımı"
Plastik Dergisi, Temmuz 1990, 20-22



ÖZGEÇMİŞ

01.01.1966 Trabzon doğumluyum. İlk ve Orta öğrenimimi Trabzonda tamamladıktan sonra 1985 yılında Yıldız Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde başladığım Lisans eğitiminden 1989 yılında Metalurji Mühendisi olarak mezun oldum. Aynı yıl başladığım Yüksek Lisans programını da bu tez çalışması ile noktalamaktayım. 1989 yılından itibaren özel firmalarda mühendis olarak görev yaptım.

