

Fluoropolymergroup



Technisches Merkblatt 04

Qualitätsanforderungen und Prüfrichtlinien für PTFE-Produkte

Dezember 2011

Das vorliegende Technische Merkblatt ersetzt in Teilen und erweitert das vom Gesamtverband Kunststoffverarbeitende Industrie (GKV) herausgegebene Merkblatt „Qualitätsanforderungen, Prüfrichtlinien und Toleranzen für PTFE-Produkte“ von 1993.

Vorwort

Das vollfluorierte Hochleistungspolymer Polytetrafluorethylen (PTFE) ist der am meisten eingesetzte Fluorkunststoff und hat sich aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften als unverzichtbarer Werkstoff in der modernen Industriegesellschaft etabliert.

Als außergewöhnliche Eigenschaften von PTFE sind die hervorragende und breite Chemikalienbeständigkeit, der breiteste Temperatureinsatzbereich, die exzellenten (di)elektrischen Eigenschaften, die Beständigkeit gegen Versprödung, die Alterungsbeständigkeit sowie die hohe Reinheit des Werkstoffes hervorzuheben.

Dieses Technische Merkblatt informiert über die Qualitätsanforderungen und Prüfrichtlinien zur Beurteilung von Halbzeugen aus Polytetrafluorethylen, PTFE, welches die Voraussetzungen sind für qualitativ einwandfreie PTFE-Erzeugnisse.

Das vorliegende Technische Merkblatt ersetzt in Teilen und erweitert das vom Gesamtverband Kunststoffverarbeitende Industrie (GKV), herausgegebene Merkblatt „Qualitätsanforderungen, Prüfrichtlinien und Toleranzen für PTFE-Produkte“ von 1993.

Das Technische Merkblatt wird von der pro-K Fluoropolymergroup herausgegeben. Das Merkblatt gibt den Wissensstand von Dezember 2011 wieder.

An der Erstellung dieses Merkblattes waren folgende Unternehmen beteiligt:



www.dyneon.com



www.elringklinger.de



www.fietz.com



www.heutecomp.de



www.kudernak.de



www.k-u-w.com



www.sglgroup.de



www.teadit.at



www.teku-gmbh.de



www.3p-plastiquesperformants.com



www.solvaysolexis.com



www.ptfe-nuenchritz.com

1. Geltungsbereich

Diese Qualitätsanforderungen und Prüfrichtlinien dienen zur Beurteilung von Halbzeugen aus Polytetrafluorethylen. Die aufgeführten Forderungen bezeichnen die Grenzwerte, die Voraussetzung für qualitativ einwandfreie PTFE-Erzeugnisse sind.

Gelegentlich finden sich in der Praxis noch so genannte „Durchschnittswerte“; die Schwankungsbreite der Abweichungen kann dabei sehr groß sein. In solchen Fällen ist eine genaue Eingrenzung des für den Durchschnitt geltenden Toleranzbereichs zu fordern, damit die physikalischen Eigenschaftswerte verglichen werden können.

Die im Folgenden beschriebenen Prüfungen sind bei Normalklima 23 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$), 50 % ($\pm 10\%$) Luftfeuchtigkeit durchzuführen (DIN EN ISO 291 "Kunststoffe - Normalklimate für Konditionierung und Prüfung").

Bis einschließlich Abschnitt 6. gelten die Werte für Erzeugnisse aus ungefülltem PTFE.

2. Dichte

2.1 Prüfverfahren

DIN EN ISO 12086 Kunststoffe - Fluorpolymerdispersionen, Formmassen und Extrusionsmaterialien - Teil 2: Herstellung von Probekörpern und Bestimmung von Eigenschaften (Subclause 8.4).

2.2 Forderungen:

Werte: 2,12 - 2,20 g/cm³

2.3 Erläuterung

PTFE-Halbzeuge mit niedrigem Molekulargewicht haben eine höhere Dichte bzw. solche mit höherem Molekulargewicht weisen eine niedrigere Dichte auf. Das bedeutet, dass man bei der Beurteilung der Dichte den Einfluss des verwendeten Pulvers beachten muss.

Geringe Dichte deutet auf ein niedrig-kristallines und damit flexibles Material hin. Werte unterhalb 2,12 g/cm³ sprechen für geringe Verdichtung und hohe Porosität.

Hohe Dichte deutet auf ein höher-kristallines und damit steiferes Material hin. Dichtewerte oberhalb der Toleranz sprechen für veränderte physikalische Werte, die von dem Rohstoff oder aus einer Übersinterung herrühren können und u. a. auf einen thermischen Abbau schließen lassen.

Compounds mit Beimischungen von Glas, Graphit, Kohle, Bronze weisen füllstoffbezogene eine andere Dichte auf.

3. Reißfestigkeit und Reißdehnung

3.1 Prüfverfahren

DIN EN ISO 527-1:1996-04 Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze

Der Zugversuch nach dieser Norm dient zur Beurteilung des Verhaltens von Fluorkunststoffen bei einachsiger Beanspruchung auf Zug. Die Prüfung wird an bestimmten Probekörpern unter festgelegten Bedingungen für die Vorbehandlung, das Prüfklima und die Prüfgeschwindigkeit durchgeführt. Der Zugversuch dient in erster Linie zur Qualitätskontrolle und unter Verwendung folgender Probekörper: (Prüfgeschwindigkeit: 50 mm/min.).

Empfehlung für die Dicken der Probekörper: 1,0 mm für PTFE und 1,5 mm für Compound.

Probekörper zur Prüfung von Schälfolien und Platten:

Für Folien von 0,5 bis 3 mm Dicke: Probekörper ähnlich SPI-Standard FD-105 (Bild 1).

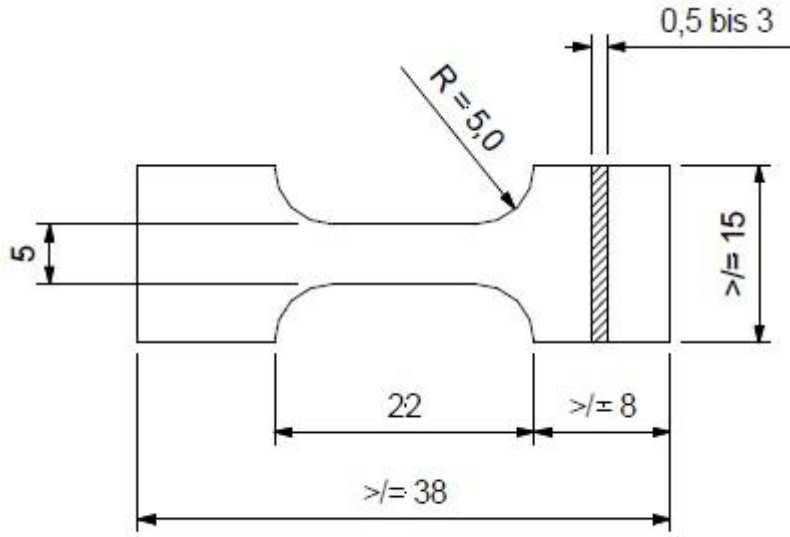


Bild 1: Probekörper gemäß SPI-Standard FD-105.

Für Folien von 0,5 bis 3 mm Dicke: Probekörper nach SPI-Standard FD-105 (Bild 1) oder (Bild 2).

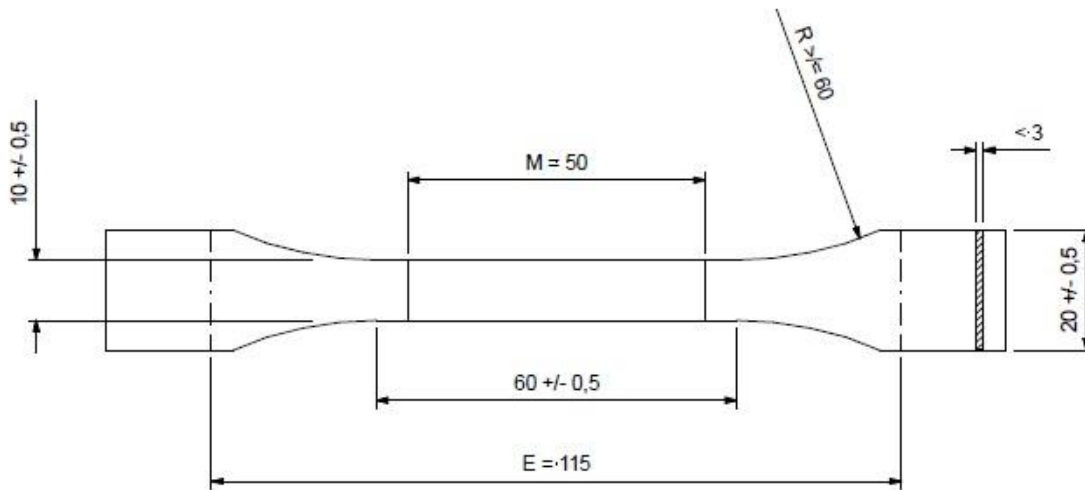


Bild 2: Probekörper 1B nach DIN EN ISO 527-2.

M = Messlänge

E = Einspannlänge

3.1.1 Mechanische Bearbeitung von Probekörpern

Es gelten die Vorgaben der DIN EN ISO 2818:1996, Kunststoffe - Herstellung von Probekörpern durch mechanische Bearbeitung.

3.2 Reißfestigkeit und Reißdehnung - Mindestwerte

Hinweis: Seitens der pro-K Fluoropolymergroup wird empfohlen, folgende Dicken bei den Probekörpern zu verwenden: 1,0 mm bei PTFE und 1,5 mm bei Compound.

	Folien und Platten, gepresstes PTFE		Ramextrudiertes PTFE						Pastenextrudiertes PTFE (gemessen quer zur Extrusionsrichtung)
			aus nicht vorgesintertem PTFE-Pulver		aus vorgesintertem PTFE-Pulver		aus Regenerat		
	rieselfähiges Granulat	nicht rieselfähiges Pulver	Extrusionsrichtung		Extrusionsrichtung		Extrusionsrichtung		
			längs	quer	längs	quer	längs	quer	
Reißfestigkeit N/mm ²	23,0	28,5	22,0	25,5	19,0	20,0	11,0	13,0	26,0
Reißdehnung %	260	300	230	265	190	210	90	110	275

4. Kugeldruckhärte H 132/30 und Shore-Härte D

4.1 Prüfverfahren

Kugeldruckhärte gemäß ISO 2039

Probendicke: Mindestens 4 mm; Abstand zum Rand größer 10 mm. Prüfzeit: 30 Sek.

Shore-Härte D gem. DIN 53505:2000-08

Prüfung von Kunststoffen - Härteprüfung nach Shore D

Probendicke: Mindestens 6 mm. Prüfzeit: 3 Sek.

Forderung: Die nachstehenden Werte gelten nur für ungeschichtete Proben.

Probendicke: Mindestens 4 mm

Abstand zum Rand: Größer 10 mm

Kugeldruckhärte: Mindestens 22,0 N/mm²

Shore-Härte D: Mindestens 54

5. Porengehalt

5.1 Prüfverfahren

5.1.1 Stabilisierte Gleichspannung*

Die Prüfung wird mit einem geeigneten Porensuchgerät mit stabilisierter Gleichspannung durchgeführt. Dazu werden Bürstenelektroden empfohlen. Die Prüfspannung (in Volt) ist von der Prüfkörperdicke abhängig.

Sie sollte sich bei einer Materialdicke zwischen 0,4 und 4,2 mm wie folgt errechnen:

Zu einer Grundspannung von 1,5 KV ist eine Zusatzspannung zu addieren; sie ergibt sich aus der in mm gemessenen Prüfkörperdicke, multipliziert mit 2,5 KV.

*In Abstimmung mit dem Anwender kann auch in Wechselfeldspannung geprüft werden.

Hinweis:

Bei 0,4 mm würde somit die Prüfspannung $1,5 \text{ KV} + 0,4 \times 2500 \text{ V} = 2500 \text{ V}$ betragen, bei 1 mm entsprechend 4,0 KV.
Siehe auch VDE-Normen und ATEX-Richtlinie.

5.1.2 Forderung (nach Erfahrungswerten):

$$\text{max. Porenzahl pro m}^2 = \frac{1,0}{\text{Materialdicke (mm)} \times 2}$$

(Teilwerte sind auf volle Zahlen aufzurunden.)

5.1.3 Hinweis

Die Mindestdicke von Folien sollte nicht kleiner sein als der mittlere Korndurchmesser des eingesetzten Pulvers.

5.1.4 Porositätsindikatoren

Zur Feststellung von Poren und Rissen wird die gesamte Oberfläche des zu prüfenden Teils nach Bedarf mit einem Reinigungsmittel entfettet. Nach dem Trocknen wird sie mit einer handelsüblichen Eindringfarbe durch Tauchen oder Aufsprühen überzogen. Nach ca. 5 Minuten wird das Tränkungsmittel durch gründliches Abwischen mit Papiertüchern oder durch Abspülen entfernt. Sobald die Oberfläche trocken ist, wird sie visuell auf Poren/Risse untersucht.

6. Durchschlagsfestigkeit, Durchgangswiderstand und spezifischer Oberflächenwiderstand

6.1 Prüfverfahren

DIN EN ISO 12086

Plastics - Fluoropolymer dispersions and moulding and extrusion materials.

Part 2: Subclauses 8.1.1, 8.1.2 und 8.1.3

IEC 60093

Prüfverfahren für Elektroisolationstoffe, spezifischen Durchgangswiderstand und spezifischen Oberflächenwiderstand von festen, elektrisch isolierenden Werkstoffen.

Bei Angabe der festgestellten Prüfwerte ist die verwendete Elektrodenform aufzuführen.

Bei Angabe der Durchschlagsfestigkeit ist zusätzlich die Dicke der Probe anzugeben, an der die Messung durchgeführt wurde.

Aufgrund der exzellenten Isolationseigenschaften der PTFE-Produkte ergeben sich für die Durchschlagsfestigkeit hohe absolute Messwerte. Um Umgebungseinflüsse auszuschließen, sollte deshalb die Prüfung bei größeren Wandstärken ($\geq 0,5 \text{ mm}$) im Medium Halocarbonöl durchgeführt werden.

6.2 Forderung

Mindestens 50 KV/mm (gemessen an Proben mit einer maximalen Dicke von 0,5 mm).

6.3 Hinweis:

Der Wert für die Durchschlagsfestigkeit nimmt mit zunehmender Foliendicke deutlich ab.

7. Halbzeuge aus gefülltem PTFE

Ergänzend zu den Abschnitten 2. (Dichte), 3. (Reißfestigkeit und Reißdehnung) sowie 4. (Kugeldruckhärte) gelten für Halbzeuge aus gefülltem PTFE (Compounds) die folgenden Mindestwerte. Die Angaben für Kohle-Compounds beziehen sich auf den Füllstoff „graphitierte Kohle“. Aus Gründen der Vergleichbarkeit ist in der nachfolgenden Tabelle nur riesefähiges Material aufgeführt.

		Deformation unter Last 15 N/mm ² 24h		Gepresste Halbzeuge		Ramextrudierte Halbzeuge		Kugel- druckhärte	Shore D
				Reiß- festigkeit	Reiß- dehnung	Reiß- festigkeit	Reiß- dehnung		
Messverfahren	DIN 53479	entspr. pro-K*		DIN EN ISO 527	DIN EN ISO 527	DIN EN ISO 527	DIN EN ISO 527	ISO 2039	DIN 53505
Dimension	[g/cm ³]	[%]		[N/mm ²]	[%]	[N/mm ²]	[%]	[N/mm ²]	
		23°C	100°C						
PTFE virginal	2,16 ± 0,04	18	33	23	260	19	190	22	54
PTFE modifiziert virginal	2,16 ± 0,04	9	23	22	360	18	300	23	56
PTFE + 10 % Kohle	2,14 ± 0,04	14	19	16	180	14	160	26	61
PTFE + 15 % Kohle	2,13 ± 0,04	10	14	14	150	12	130	27	62
PTFE + 25 % Kohle	2,09 ± 0,04	8	22	13	100	11	90	34	63
PTFE modifiziert + 25 % Kohle	2,09 ± 0,04	4	-	9	45	8	35	34	63
PTFE + 33 % Kohle	2,09 ± 0,04	6	15	9	25	6	15	35	65
PTFE modifiziert + 33 % Kohle	2,09 ± 0,04	3	-	7	5	6	15	35	65
PTFE + 15 % Graphit	2,16 ± 0,04	11	-	20	200	16	120	-	63
PTFE + 10 % Glas	2,19 ± 0,04	19	26	17	210	16	200	23	57
PTFE + 15 % Glas	2,21 ± 0,04	14	30	15	200	14	180	25	58
PTFE + 20 % Glas	2,22 ± 0,04	16	21	14	180	12	160	26	58
PTFE + 25 % Glas	2,23 ± 0,04	12	30	14	160	11	140	27	59
PTFE modifiziert + 25 % Glas	2,23 ± 0,04	6	-	16	220	18	200	-	59/54
PTFE + 40 % Bronze	3,10 ± 0,10	13	26	13	150	10,5	140	27	63
PTFE + 60 % Bronze	3,85 ± 0,15	8	20	12	120	9,5	100	30	65
PTFE + 55 % Bronze + 5 % MoS ₂	3,85 ± 0,15	-	-	14	55	-	-	-	72/68
PTFE + 50 % VA	3,35 ± 0,10	4	-	16	200	20	200	-	69/65
PTFE + 20 % PEEK	1,92 ± 0,04	5	-	18	200	16	180	-	68/62
PTFE + 10 % aromatisches Polyester	2,07 ± 0,04	11	-	24	340	20	270	-	63/57
PTFE + 20 % aromatisches Polyester	1,95 ± 0,04	-	-	18	200	-	-	-	64/60
PTFE + 10 % Kohlefaser	2,09 ± 0,04	-	-	22	260	23	250	-	65/60
PTFE + 20 % Kohlefaser	1,98 ± 0,04	-	-	14	140	14	140	-	67/63
PTFE + 7 % Polyimid	2,06 ± 0,04	-	-	22	250	26	280	-	60/54
PTFE + 10 % Polyimid	2,03 ± 0,04	-	-	16	250	-	-	-	68/60

*gemäß ASTM D 621 wird die bleibende Deformation nach 24 h + 100 h unter Last und 24 h Relaxation bestimmt.

8. Bestimmung des Füllstoffgehalts von PTFE-Compounds

Die folgende Methode beschreibt eines der gebräuchlichsten Verfahren zur Bestimmung des Füllstoffgehalts in PTFE-Compounds auf der Basis von z. B. Glas, Kohle, Graphit oder Metallen.

Es wird empfohlen, zur Bestimmung des Füllstoffgehaltes die TGA-Methode (**TGA** = **T**hermal **G**ravimetric **A**nalysis) unter Einsatz inerter und oxidierender Atmosphären anzuwenden.

Der Einsatz der TGA-Methode erfolgt typischerweise im Anschluss an eine DSC-Untersuchung (**DSC** = **D**ifferential **S**canning **C**alorimetry).

Die Durchführung der DSC-Analyse an PTFE-Compounds erfolgt in Anlehnung an ISO 11357-3:1999: Plastics differential scanning calorimetry.

Empfohlene Probenmenge: 5 – 10 mg.

Die Untersuchung beginnt unter Stickstoff-Inertgasatmosphäre.

Bei der DSC-Methode wird die Probe zunächst in einem ersten Aufheizvorgang auf 390 °C erwärmt, wobei das Kristallitschmelzverhalten bei ca. 327 °C (gesintertes PTFE) bzw. 345 °C (ungesintertes PTFE) zur Charakterisierung des Werkstoffes dient. Ermittelt werden der Temperaturbereich der Schmelzkurve (°C) und die Schmelzenthalpie (J/g). Besonderheiten des Produktes bzw. der Sinterung im Verarbeitungsprozess werden dabei erkannt.

Anschließend wird die Probe mit definierter Abkühlrate bis unter den Kristallitschmelzpunkt abgekühlt. Beim zweiten Aufschmelzen werden bleibende Produktveränderungen, z. B. bedingt durch Übersintern, erkannt.

Beim zweiten Aufschmelzen wird die Aufheizung bis 650 °C weitergeführt, wobei sowohl PTFE als auch bis zu dieser Temperatur thermisch zersetzbare Füllstoffe abgebaut werden.

Anhand des ermittelten Temperaturverlustes werden der PTFE-Anteil und die Anteile der thermisch nicht-oxidativ abbaubaren Füllstoffe ermittelt.

Bei 650 °C erfolgt die Umstellung auf Sauerstoff-Atmosphäre. Anschließend wird bis auf 850 °C aufgeheizt. Dabei wird anhand des weiteren Gewichtsverlustes der Anteil an oxidativ abbaubaren Füllstoffkomponenten ermittelt.

Oxidierbare, thermisch nicht abbaubare Füllstoffe, z. B. Bronzen, erkennt man an dem oxidationsbedingten Gewichtsanstieg.

Beispiel für ein kombiniertes DSC/TGA- Programm:

1. 1. Aufheizung: 30 °C - >390 °C (10 K/min)
2. Isothermes Segment 390 °C (5 min)
3. Abkühlen 390 °C - >150 °C (5 K/min)
4. Isothermes Segment (5 min)
5. 2. Aufheizung 150 °C - >650 °C (10 K/min)
6. Umschalten auf Sauerstoff O₂, Aufheizen 650 °C - >850 °C (10 K/min)

Die Untersuchungen sind unter Berücksichtigung entsprechender Sicherheitsvorkehrungen, insbesondere einer wirksamen Absaugeinrichtung, durchzuführen.

9. Deformation unter Last

Die Messung der Deformation unter Last ist nicht Bestandteil der allgemeinen Qualitätsprüfung. Sie bedarf der gesonderten Vereinbarung zwischen Lieferant und Abnehmer.

9.1 Prüfverfahren

Ein zylindrischer Probekörper (Außendurchmesser 10 mm, Höhe 10 mm), der frei von Restspannung ist, wird in die Prüfkammer der in Bild 4 dargestellten Prüfvorrichtung gebracht. Materialdicken über 10 mm sind entsprechend abzuarbeiten. Der bei Normalklima konditionierte Probekörper (ASTM D621/64) wird zwischen den beiden Druckstempeln platziert. Bei Probekörpern ist auf plane Seitenflächen zu achten. Bei Normklima beträgt der Prüfdruck $15 \pm 0,5$ N/mm². Bei abweichenden Temperaturen ist er entsprechend anzupassen.

Es erfolgt je eine Prüfung bei (23 ± 1) °C sowie bei (100 ± 1) °C; abweichende Temperaturen sind in jedem Fall zu protokollieren.

Die Messung erfolgt nach 100 h Belastung und anschließenden 24 h Entlastung.

9.2 Auswertung

Die Verformung unter Last wird für beide Prüftemperaturen wie folgt berechnet:

$$\frac{B-A}{B} \times 100 (\%)$$

Dabei gilt (Messgenauigkeit 1/100 mm):

A = Probekörperhöhe nach dem Prüfzyklus

B = Ursprüngliche Höhe des Probekörpers

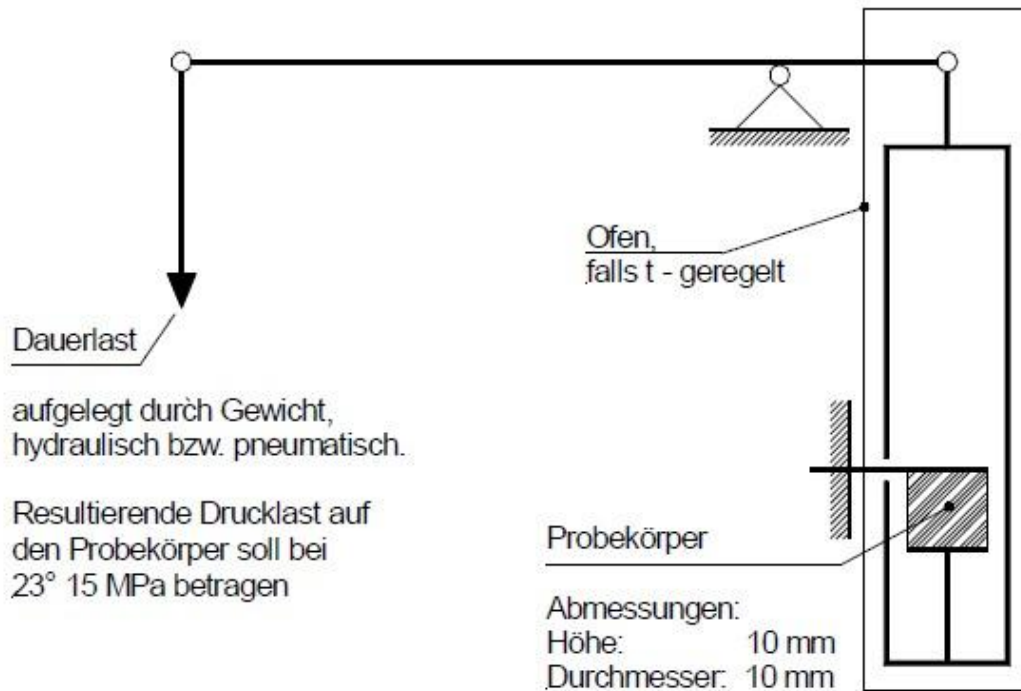


Bild 4: Prüfvorrichtung zur Deformationsmessung (Prinzipische Skizze).

Wichtiger Hinweis:

Diese Ausarbeitung dient lediglich Informationszwecken. Die in dieser Ausarbeitung enthaltenen Informationen wurden nach derzeitigem Kenntnisstand und nach bestem Gewissen zusammengestellt. Der Autor und pro-K übernehmen jedoch keine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit der Informationen. Jeder Leser muss sich daher selbst vergewissern, ob die Informationen für seine Zwecke zutreffend und geeignet sind.

Stand: Dezember 2011

Fluoropolymergroup

Die Fluoropolymergroup ist eine Fachgruppe von pro-K Industrieverband Halbzeuge und Konsumprodukte aus Kunststoff e.V., Städelstraße 10, D-60596 Frankfurt am Main; Tel.: 069 - 2 71 05-31; Fax 069 - 23 98 37;

E-Mail: info@pro-kunststoff.de; www.pro-kunststoff.de