

Fluoropolymergroup



Technisches Merkblatt 02

EINFÜHRUNG IN DIE VERARBEITUNG VON PTFE-KUNSTSTOFFEN

Stand Juli 2010

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.

Die vorliegende Einführung gibt einen Überblick über Geschichte und Herstellung von PTFE, geht auf die unterschiedlichen Polymerisationsverfahren ein und beschreibt Eigenschaftsprofile von Suspensions-PTFE, modifiziertem Suspensions-PTFE, PTFE-Compounds sowie Pasten-PTFE.

Darüber hinaus werden Verarbeitungsverfahren erläutert und Einsatzmöglichkeiten aufgezeigt.

Das Technische Merkblatt wird von der pro-K Fluoropolymergroup herausgegeben und ist von Herrn Andreas Neupauer, Dyneon GmbH & Co. KG, fachlich ausgearbeitet worden.

Das Merkblatt gibt den Wissensstand von Juli 2007 wieder.

Inhalt

1. Historie
2. Herstellung von PTFE
3. Allgemeine Eigenschaften von PTFE
 - 3.1 PTFE
 - 3.2 Modifiziertes PTFE
 - 3.3 Compounds auf Basis von virginalem PTFE und modifiziertem PTFE
 - 3.3.1 Definition
 - 3.3.2 Modifikationsmöglichkeiten und Eigenschaftsprofile
 - 3.3.3 Anwendungsbeispiele für PTFE-Compounds
 - 3.3.4 Verarbeitung von PTFE-Compounds
4. Verarbeitung von Suspensions-PTFE
 - 4.1 Grundlagen und allgemeine Pressverarbeitung
 - 4.1.1 Pressen
 - 4.1.2 Sintern
 - 4.1.3 Abkühlen
 - 4.2 Automatisches Pressen
 - 4.3 Isostatisches Pressen
 - 4.4 Ram-Extrusion
5. Verarbeitung von Emulsions-PTFE (Pasten-PTFE)
 - 5.1 Grundlagen
 - 5.2 Vorbereiten der Extrusionsmischung
 - 5.3 Verpressen des Vorformlings
 - 5.4 Extrusion
 - 5.5 Herstellung von Folien, Bändchen und Dichtschnüren
 - 5.5.1 Extrusion von Profilen
 - 5.5.2 Kalandrieren
 - 5.5.3 Trocknen der Folie
 - 5.5.4 Verstrecken der Folie
 - 5.5.5 Herstellen von unverstreckten und verstreckten Dichtschnüren
 - 5.6 Herstellen von Schläuchen
 - 5.6.1 Gleitmittel für die Schlauchextrusion
 - 5.6.2 Schlauchextrusion - Pastenextruder
 - 5.6.3 Trocknen und Sintern des Schlauches
 - 5.6.4 Einsatzmöglichkeiten für PTFE-Schläuche

- 5.7 Herstellen von dickwandigen Rohren
 - 5.7.1 Probenvorbereitung und Gleitmittel
 - 5.7.2
 - 5.7.2 Linerextruder
 - 5.7.3 Linerextrusion
 - 5.7.4 Trocknen und Sintern
- 5.8 Herstellen von Kabelisolationen
 - 5.8.1 Vorbereiten der Extrusionsmischung
 - 5.8.2 Kabelextruder
 - 5.8.3 Kabelextrusion
 - 5.8.4 Trocknen und Sintern
- 6. PTFE Anwendungen

Anhang

Physikalische Eigenschaften von Kunststoffen

1. Historie

Die Geschichte von Polytetrafluorethylen begann mehr oder weniger durch einen Zufall während Forschungen mit fluorierten Kältemitteln. Beim Versuch, ein sicheres, geruchloses, ungiftiges und unbrennbares Kältemittel aus Tetrafluorethylen (TFE) zu synthetisieren, entstand jedoch ein weißes, wachartiges Pulver – die Geburtsstunde von PTFE, verbunden mit dem Namen Dr. Roy Plunkett (DuPont), der somit 1938 zum Erfinder dieses wichtigsten aller Fluorpolymere wurde.

Heute, viele Jahrzehnte nach seiner Erfindung, ist PTFE in vielfältigsten Pulvervariationen mit unterschiedlichen Rezepturzusammensetzungen und Co-Monomergehalten aus dem modernen Leben nicht mehr wegzudenken.

2. Herstellung von PTFE

Flussspat dient als Ausgangsmaterial zur Synthetisierung von Tetrafluorethylen (TFE) – dem monomeren Ausgangsstoff zur Herstellung von PTFE.

Hierbei wird der Flussspat anfänglich mit Schwefelsäure zu Fluorwasserstoff und Kalziumsulfat umgesetzt, wonach der Fluorwasserstoff in folgenden Reaktionen mit Chloroform sowie unter Anwesenheit von hohen Temperaturen letztendlich zu TFE umgesetzt wird.

Die radikalische Polymerisation von TFE wird mit Hilfe eines Initiatorsystems und anderer Polymerisationshilfsmittel gestartet bzw. gesteuert.

Hierbei entsteht in einer stark exothermen Reaktion eine große Energiemenge. Diese muss während der Polymerisation kontrolliert und verlässlich abgeführt werden.

Grundsätzlich kann bei der Polymerisation von TFE zu PTFE zwischen der sogenannten Emulsions-Polymerisation sowie der Suspensions-Polymerisation unterschieden werden.

Während bei der Herstellung von Emulsions-PTFE, auch Pasten-PTFE genannt, die Polymerisation von TFE in einem wässrigen Dispersions-Medium unter Gegenwart von Emulgatoren und Dispergierhilfsmitteln durchgeführt wird, vollzieht sich die Suspensions-Polymerisation in einem wässrigen Suspensions-Medium ohne Emulgator.

In Folge der unterschiedlichen Polymerisations- und Aufbereitungsverfahren weist Emulsions-PTFE eine Kornstruktur auf, welche aus sehr feinteiligen Primärteilchen (Größenordnung 200 nm) und einer übergeordneten Sekundärteilchenstruktur (Coagulat) mit einer Korngrößenverteilung von 400 – 600 µm besteht.

Das Suspensions-PTFE hingegen besteht anfangs aus unregelmäßig geformten, bis 2 mm großen massiven Polymerkörnern, den sogenannten Reaktorbeads, welche im Anschluss mit speziellen Mühlen auf eine Feinheit von bis zu 10 µm gemahlen oder optional in einem zusätzlichen Verfahrensschritt wieder zu rieselfähigen Agglomeraten mit Partikelgrößen zwischen 100 und 700 µm aufgebaut werden.

Feinteiliges S-PTFE wird als „nicht-rieselfähig“ oder „standard-flow“ bezeichnet, wohingegen die Agglomerate Attribute wie „rieselfähig“ oder „free-flow“ tragen.

Je nach Polymerisationsart, Rezeptur und Pulverbeschaffenheit ergeben sich bestimmte Verarbeitungsverfahren und letztendlich auch die Eignung für den konkreten Anwendungsfall.

Um bestimmte Eigenschaftsmerkmale spezifisch zu verbessern, werden S-PTFE aber auch Emulsions-PTFE (E-PTFE bzw. Pasten-PTFE) je nach Anwendungsfall und Anforderungsprofil auch mit Füll- oder Verstärkungstoffen verschiedenster Art und Menge versetzt.

Diese PTFE-Compounds auf Basis von Standard-PTFE oder chemisch modifiziertem PTFE erweitern die Anwendungsmöglichkeiten im Maschinenbau, in der Automobilindustrie und insbesondere im chemischen Anlagenbau.

3. Allgemeine Eigenschaften von PTFE

3.1 PTFE

PTFE ist ein teilkristallines Polymer, welches als unverarbeiteter Rohstoff einen Kristallisationsschmelzpunkt von ca. 342 °C sowie eine sehr hohe Kristallinität von 92 – 96 % aufweist. Oberhalb des Kristallisationsschmelzpunktes wird PTFE in hohem Maße transparent, unterhalb dagegen erscheint es weiß und undurchsichtig.

Die Dichte porenfrei verarbeiteter Fertigteile aus PTFE liegt je nach Verarbeitungsbedingungen bei 2,13 bis 2,20 g/cm³ - entsprechend einem Kristallisationsgrad zwischen 50 und 70 %. Gesinterte Fertigteile weisen einen Schmelzpunkt von ca. 327 °C auf.

PTFE weist einige Kristallitumwandlungen auf, wobei die ausgeprägteste Kristallitumwandlung bei 19 °C stattfindet. Hierbei ändert sich die Kristallitform von triklin nach hexagonal – einhergehend mit einer deutlichen Volumenzunahme von ca. 1 %.

Die grundlegenden Eigenschaften von PTFE leiten sich von der speziellen linearen helixförmigen Molekularstruktur der Fluor- und Kohlenstoffatome ab.

Beide Bindungen - Kohlenstoff-Kohlenstoff sowie Kohlenstoff-Fluor - weisen eine extrem starke Bindung auf. Darüber hinaus ist das Kohlenstoffgerüst hermetisch durch Fluoratome abgeschirmt, was einen chemischen Angriff sehr erschwert und das PTFE folglich chemikalienresistent und stabil macht.

Weitere Eigenschaften, die im Wesentlichen auf der Linearität, der Unpolarität, der hohen Bindungsenergie bzw. dem Mantel aus Fluoratomen beruhen, sind die exzellenten (di)elektrischen Eigenschaften, die geringe Oberflächenspannung, der äußerst niedrige Reibungskoeffizient oder auch die hervorragende Temperatur- und Flammbeständigkeit.

Im Folgenden seien die Basis-Eigenschaften des PTFEs zusammengefasst, aufgrund derer sich dieser Werkstoff seit vielen Jahren erfolgreich für den Einsatz in anspruchsvollen Anwendungen bei kritischen und extremen Umgebungsbedingungen empfiehlt:

- Hohes Molekulargewicht und hoher Schmelzpunkt
- Sehr großer Temperatureinsatzbereich von -250 bis +260 °C
- Nahezu universelle Chemikalienbeständigkeit sowie chemische Unlöslichkeit
- Antiadhäsive Oberfläche und extrem niedriger Reibungskoeffizient
- Exzellente (di)elektrische Eigenschaften
- Keine Wasseraufnahme
- Hohe UV- und Witterungsbeständigkeit (keine Versprödung oder Alterung)
- Sehr hohe Reinheit; frei von Additiven
- Hohe Flammbeständigkeit
- Physiologische Unbedenklichkeit

3.2 Modifiziertes PTFE

Eine Weiterentwicklung des PTFEs findet sich in dem modifizierten PTFE.

Dieses PTFE der sog. 2. Generation enthält einen geringen Anteil eines perfluorierten Modifiers, Perfluorpropylether (PPVE), und weist nur mehr ein Fünftel des Molekulargewichtes von Standard-PTFE auf. Die im Vergleich zu Standard-PTFE kürzeren Molekülketten haben eine höhere Tendenz zum Kristallisieren. Dadurch würden sich die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes verschlechtern. Der Modifier stört allerdings die Kristallisation wirkungsvoll. Dadurch gelingt es bei modifiziertem PTFE bestimmte thermoplastische Eigenschaftskomponenten - bedingt durch die kürzeren Molekülketten - mit den guten mechanischen Eigenschaften von Standard-PTFE zu vereinen.

In modifiziertem PTFE führt die kleinere durchschnittliche Kristallitgröße sowie eine enger werdende Kristallitgrößenverteilung zu einer homogeneren und feiner verteilten Korngefügestruktur, u. a. auch erkennbar an einer höheren Transparenz.

Mit der Modifizierung gelang es, einige inhärente Eigenschaftsdefizite des PTFEs, wie beispielsweise den Porengehalt, die hohe Permeation oder das stark ausgeprägte Kaltflussverhalten, z. T. drastisch zu reduzieren.

Somit steht ein PTFE mit wesentlich verbessertem Eigenschaftsprofil zur Verfügung, welches neue Anwendungsmöglichkeiten und Einsatzgebiete erschließt und seit Jahren bereits seinen festen Platz in industriellen Anwendungen einnimmt.

Haupteinsatzgebiete sind der chemische Anlagenbau, die Halbleiter- und Biotechnologie sowie die Transportindustrie.

Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen allgemeinen Eigenschaften von PTFE weist modifiziertes PTFE insbesondere folgende Eigenschaftsverbesserungen auf:

- Dichteres, porenärmeres Polymergefüge
- Geringere Permeation
- Verbesserte mechanische Eigenschaften wie z. B. Streck-/Reißdehnung und Steifigkeit – insbesondere bei höherer Temperatur
- Substantiell geringere Deformation unter Last („Kaltfluss“) und größeres Rückstellverhalten
- Geringeres Kriechverhalten, v. a. bei höheren Temperaturen und/oder höheren Belastungen
- Glattere Oberflächen und höhere Transparenz
- Gute Verschweißbarkeit mit speziellen Schweißverfahren

Im Folgenden seien vier wesentliche Eigenschaftsvorteile im Vergleich zu PTFE dargestellt:

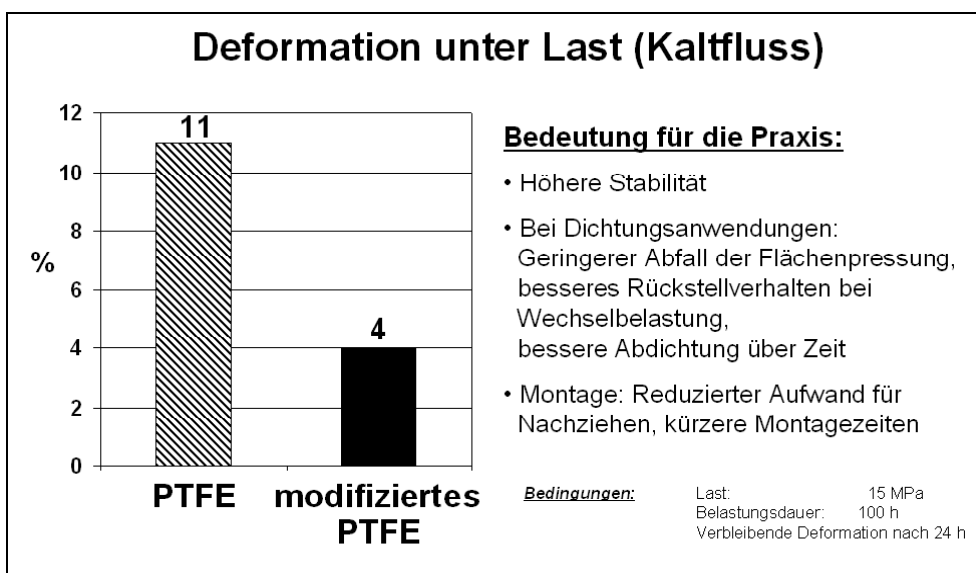


Abb. 1: Reduzierte Deformation unter Last („Kaltflussverhalten“) von modifiziertem PTFE

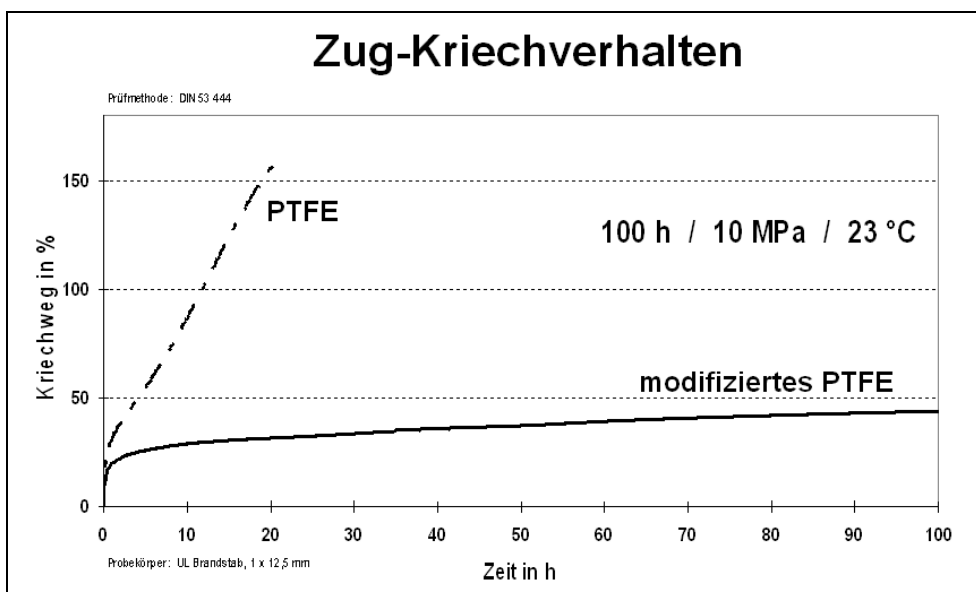


Abb. 2: Reduziertes Zug-Kriechverhalten von modifiziertem PTFE

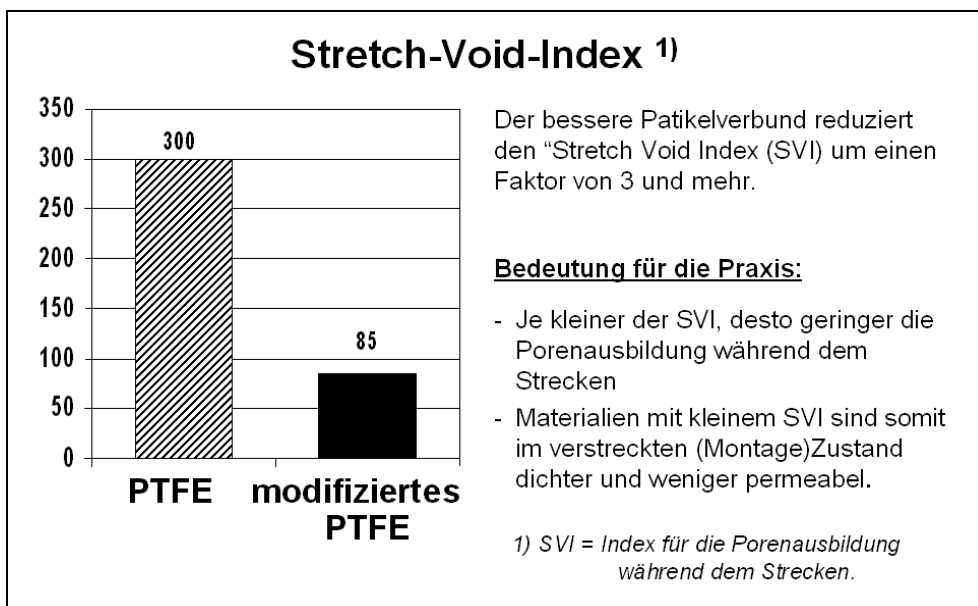


Abb. 3: Reduzierter Stretch-Void-Index von modifiziertem PTFE

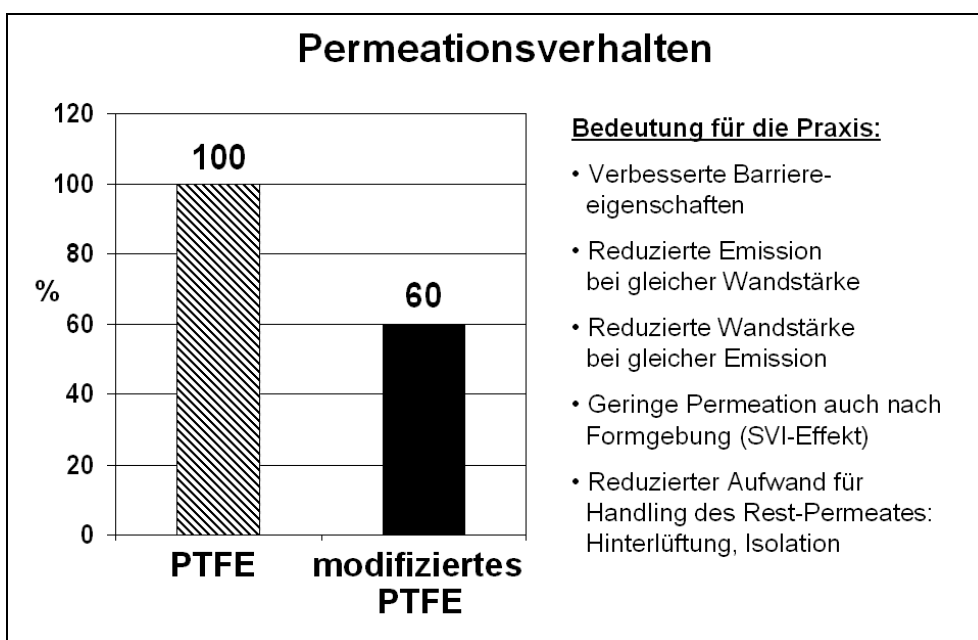


Abb. 4: Reduziertes Permeationsverhalten von modifiziertem PTFE

Um bestimmte Eigenschaftsmerkmale anwendungsspezifisch zu verbessern, kann modifiziertes PTFE auch mit Füllstoffen verschiedenster Art und Menge versetzt werden. Diese Compounds vereinen sowohl die Vorteile der Polymermatrix aus modifiziertem PTFE als auch die individuellen Vorteile der (des) gewählten Füll- oder Verstärkungsstoffe(s).

Abgeleitet aus diesen Eigenschaftsverbesserungen ergeben sich zahlreiche Vorteile in Anwendungen wie z. B.:

- Höhere Bauteillebensdauer
- Geringere Stillstandszeiten oder längere Serviceintervalle
- Höhere Anlagenverfügbarkeit
- Größere Anlagen- oder Betriebssicherheit
- Gesamtkostenvorteile aufgrund von Verschweißbarkeit

3.3 Compounds auf Basis von virginalem PTFE und modifiziertem PTFE

3.3.1 Definition

Unter PTFE-Compounds versteht man physikalische Gemische von PTFE oder modifiziertem PTFE mit Füll- oder Verstärkungsstoffen verschiedenster Art. Wie bei ungefülltem Suspensions-PTFE, sind PTFE-Compounds in nicht-rieselfähiger sowie rieselfähiger Pulverform verfügbar.

Ungefülltes PTFE weist – neben seiner Vielzahl an herausragenden Eigenschaften – auch einige polymerbedingte Nachteile auf.

Hervorzuheben sind die relativ geringe Härte sowie eine geringe Verschleißfestigkeit bzw. ein hoher Abrieb von ungefülltem PTFE. Auch das Kaltflussverhalten bei ungefülltem PTFE kann für bestimmte Anwendungen nachteilig sein.

3.3.2 Modifikationsmöglichkeiten und Eigenschaftsprofile

Wie in 3.2 erläutert, lassen sich bestimmte Schwächen von PTFE durch den Einsatz von modifiziertem PTFE reduzieren. Signifikante Vorteile ergeben sich z. B. beim Kaltflussverhalten oder der Kriechneigung. Folglich bieten sich bei PTFE-Compounds Modifizierungsmöglichkeiten über die Wahl der Basispolymere (virginale PTFE oder modifiziertes PTFE) und über die Auswahl des Füll- oder Verstärkungsstoffes und dessen prozentualen Anteil an.

Durch Kombination dieser Möglichkeiten und insbesondere durch gleichzeitigen Einsatz verschiedener Füllstoffe lassen sich nahezu unbegrenzte und auf die jeweilige Anwendung maßgeschneiderte Compound-Formulierungen mit selektiv optimiertem Eigenschaftsprofil herstellen.

Füll- oder Verstärkungsstoffe für PTFE können organischer oder anorganischer Natur sein – müssen jedoch in jedem Falle den hohen Temperaturen bei der Sinterverarbeitung standhalten.

Folgende Grafik fasst die Möglichkeiten zur Beeinflussung des Eigenschaftsprofils sowie den qualitativen Effekt darauf zusammen.

Einflussgröße	Zug-Eigenschaften	Kaltfluss	Reibungskoeffizient	Abrieb	Chemikalienbeständigkeit	Ausdehnungskoeffizient	Therm. Leitfähigk.
Matrix-Polymer: virginale PTFE ↓ modifiziertes PTFE	→ / ↗ (o/+)	↓ (+)	→ / ↗ (o/--)	→ (o)	→ / ↗ (o/+)	→ (o)	→ (o)
Füllstoff Anorg. od. organ.	↓ (--)	↓ (+)	↗ (--)	↘↘ (+)	↓ (--)	↓ (+)	↗ (+)

Trends: (o) = neutral, (+) = positiv, (--) = negativ

Abb. 5: Beeinflussung des Eigenschaftsprofils von PTFE-Compounds

Häufig eingesetzte anorganische Füllstoffe sind:

- Glas (Fasern, Sphären, Hohlkugeln, Mahlglass)
- Kohlenstoff (Koks-Kohle, elektrographitierte Kohle, Leitpigment, Graphit, Kohlefasern)
- Bronze (sphärisch, spratzig, dendritisch, oxidierend, nicht-oxidierend)
- Molybdändisulfid (MoS₂)
- Stahlpulver, Edelstahl
- Keramik (z. B. Aluminiumoxid)
- Wollastonit
-

Häufig eingesetzte organische Füllstoffe sind:

- Polyphenylensulfid PPS
- Polyetheretherketon PEEK
- Aromatische Polyester
- Polyimid PI
- Polyphenylsulfon PPSO₂
- Polyamidimid PAI
- Aramid

Je nach Füllstoffart werden bestimmte Eigenschaften selektiv verändert. Die folgende Tabelle gibt hierzu einen Einblick:

Eigenschaft	Füllstoff						
	Glas (bis 40 %)	Kohle (bis 35 %)	Hartkohle (bis 35 %)	Graphit (bis 15 %)	MoS ₂ (bis 5 %)	Bronze (bis 60 %)	Stahl (bis 60 %)
Verschleiß	↘	↘	↘↘	↘	→	↘↘	↘
Abrieb (Gegenlaufpartner)	↗	→	→	↘	↘	→	↗↗
Chemische Beständigkeit	↘	↘	↘	↘	↘	↘	→
Wärmeleitfähigkeit	→	↗	↗	↗	→	↗	↗
Gleiteigenschaften	→	→	→	↗	↗↗	→	→
Reibungskoeffizient	↗	↗	↗	↘	↘	↗	↗
Härte	↗	↗	↗↗	↘	→	↗	↗
Steifigkeit	↗	↗	↗	→	→	→	→
Trockenlaufeigenschaften	→	↗	↗	↗	↗	→	→

Trends: blau = neutral, grün = positiv, rot = negativ

Abb. 6: Einfluss von Füllstoffen auf das Eigenschaftsprofil

3.3.3 Anwendungsbeispiele für PTFE-Compounds

Eigenschaftsvorteil

PTFE mit Glasfasern

- Höhere Druck- und Verschleißfestigkeit
- Bessere Wärmeleitfähigkeit

Einsatzgrenzen: Bedingt alkalibeständig, bedingt säurebeständig, beständig gegen organische Lösemittel

PTFE mit Kohle

- Hohe Druckfestigkeit und Härte
- Gute Gleit- und Verschleißigenschaften
- Gute Wärmeleitfähigkeit
- Niedriger Durchgangs- und Oberflächenwiderstand

Einsatzgrenzen: Je nach Kohleart z. T. spröde, u. U. Angriff des Füllstoffes durch oxidierende Medien

PTFE mit Kohlefasern

- Sehr geringer Kaltfluss
- Gute Verschleißfestigkeit
- Gute elektrische Leitfähigkeit

Anwendungsbeispiele

- Dichtkegel und Ventilsitze für Armaturen
- Isolierteile für den Elektromaschinenbau
- Anlaufscheiben

- Konstruktionsteile mit antistatischen Anforderungen
- Gleitlager, Ventilgehäuse, Ventilsitze für den chemischen Apparatebau
- Kolbendicht-/Führungselemente für Trockenlaufverdichter
- Radialwellendichtungen

- Gleitlager
- Walzenbeschichtungen

PTFE mit Graphit

- Gute Gleiteigenschaften u. niedriger Reibungsbeiwert
- Bessere Wärme- und elektrische Leitfähigkeit
- Keine statische Aufladung
- Gleitfolien bei antistatischen Anforderungen

Einsatzgrenzen: Hoher Abrieb bei harten Metallen/Gegenlaufpartnern, Angriff des Füllstoffes durch stark oxidierende Medien

PTFE mit Bronze

- Gute Gleit- und Verschleißigenschaften
- Hohe Druckfestigkeit
- Geringer Kaltfluss
- Gute Wärmeleitfähigkeit
- Gleitführungen im Maschinenbau
- Gleitlager

Einsatzgrenzen: Angriff durch Säuren und Wasser möglich

3.3.4 Verarbeitung von PTFE-Compounds

Bezüglich der Verarbeitung von PTFE-Compounds gilt im Wesentlichen das Gleiche wie generell für Suspensions-PTFE. Unterschiede bestehen bezüglich des aufzuwendenden Pressdruckes (Compounds benötigen aufgrund des Füllstoffanteils i. A. höhere spezifische Pressdrucke als ungefülltes PTFE) sowie – bei manchen Compound-Typen – der maximalen Sintertemperatur.

Manche Füllstoffe oder Füllstoffkombinationen sollten bei einer maximalen Sintertemperatur von nur 360 °C bis 365 °C - also 10 bis 15 °C unterhalb der sonst üblichen PTFE Sintertemperatur - verarbeitet werden, um unerwünschte Reaktionen oder Füllstoffschädigungen zu vermeiden.

Nähere Informationen zur Verarbeitung von PTFE-Compounds sind von den Fluorpolymer-Rohstoffherstellern erhältlich.

4. Verarbeitung von Suspensions-PTFE

4.1 Grundlagen und allgemeine Pressverarbeitung

Obwohl ein Thermoplast, können PTFE und modifiziertes PTFE aufgrund des überaus hohen Molekulargewichtes und der hohen Schmelzviskosität nicht wie andere Thermoplaste aus der Schmelze, sondern nur mittels verschiedener Press- und Sinter Techniken verarbeitet werden. Die wesentlichen Verarbeitungsschritte sind hierbei:

4.1.1 Pressen

Das pulverförmige Polymer sollte bei Raumtemperatur (23 °C +/- 2 °C) zu einem Vorformling – auch „Preform“ oder „Grünling“ genannt – verpresst werden. Hierbei wird die lockere Pulverschüttung verdichtet und mit einem bestimmten Pressdruck kompaktiert.

Der maximale Pressdruck richtet sich nach der Beschaffenheit des Pulvers; ein nicht-rieselfähiger S-PTFE-Typ bedingt etwa 150 bar, wohingegen eine rieselfähige Type eines Pressdruckes von 250-350 bar bedarf. PTFE-Compounds werden in Abhängigkeit ihres Füllstofftyps und -gehaltes bei bis zu 800 bar verpresst. Der Pressvorgang sollte langsam, gleichmäßig und ohne Unterbrechung erfolgen. Nach dem Erreichen des maximalen Druckes sollte darüber hinaus eine Druckhaltezeit berücksichtigt werden, um ein Partikelfließen zu ermöglichen und um interne Spannungsspitzen oder Unregelmäßigkeiten abzubauen. Nach einer langsamen Entspannung wird der Pressling idealerweise für eine bestimmte Zeit spannungsfrei gelagert, um weitere Entlüftung bzw. Spannungsausgleich zu ermöglichen. Je größer der Presskörper, desto wichtiger werden eine gleichmäßige Verpressung des Grünlings und ein Abbau von Pressspannungen.

4.1.2 Sintern

Nach dem Pressen werden die Presslinge einem definierten Sinterzyklus ausgesetzt. Hierbei erfolgt ein definiertes und dem Pressling angepasstes Aufheizen und letztendlich eine zeitgesteuerte Sinterung bei einer max. Temperatur von 370 - 380 °C. Nach Überschreiten des Kristallisationsschmelzpunktes bei etwa 342 °C geht das PTFE in den amorphen Zustand über und die zuvor kompaktierten Pulverteilchen sintern zu einem homogenen Gefüge zusammen.

Dieses Sintern erfolgt in genau kontrollierten und geregelten Sinteröfen nach individuellen Sinterprogrammen. Insbesondere bei größeren Pressteilen empfiehlt sich ein langsames Durchlaufen des Schmelztemperaturbereiches, da hier eine überproportionale Volumenzunahme des Materials erfolgt und u.U. große Spannungen auftreten können.

Trotz Erreichen bzw. Überschreiten des Schmelz-/Gelpunktes erfolgt das Sintern der Pressteile sog. „formfrei“, da aufgrund des hohen Molekulargewichtes die Gelstabilität von PTFE sehr hoch ist.

4.1.3 Abkühlen

Nach dem vollständigen Sintern des Pressteiles wird unter genau definierten und in den meisten Fällen sehr langsamen Bedingungen abgekühlt. Insbesondere der Temperaturbereich zwischen der Sinter-temperatur und ca. 260 °C sollte langsam und vorsichtig durchfahren werden – optional empfehlen sich auch Haltezeiten im Bereich 300 - 315 °C. Mit Erreichen der Kristallisationstemperatur schrumpfen die Pressteile und können mitunter sehr große Spannungen aufbauen. Insbesondere sollten auch Temperaturunterschiede im Pressteil aufgrund unterschiedlicher Kühlbedingungen, z. B. innen/außen, reduziert werden.

Je gleichmäßiger der Presskörper abgekühlt wird, umso geringer das Spannungsniveau und umso unwahrscheinlicher treten Risse auf.

Nach dem vollständigen Abkühlen der Pressteile werden diese zumeist einer weiteren spanabhebenden Formgebung wie dem Schälern, Drehen, Bohren oder Fräsen unterzogen.

Diese grundsätzlichen Verarbeitungsschritte von S-PTFE finden sich sowohl beim konventionellen Pressen mit hydraulischen Pressen als auch - in etwas abgewandelter Form – bei weiteren Verfahren wie dem automatischen Pressen, dem isostatischen Pressen oder der Ram-Extrusion wieder.

4.2 Automatisches Pressen

Das automatische Pressen wird bei hohen Stückzahlen und eher einfacheren Bauteilgeometrien eingesetzt. Ausschließlich gut rieselfähiges S-PTFE Pulver wird aus einem Vorratsbehälter mittels Dosiereinrichtung in die Pressform(en) gefüllt, wonach ein automatischer Pressvorgang sowie Ausstoß der Presslinge erfolgt. Danach wiederholt sich der beschriebene Vorgang.

Die erzeugten Presslinge werden daraufhin separat in einem Sinterofen gesintert.

4.3 Isostatisches Pressen

Beim isostatischen Pressen wird PTFE-Pulver in einem Werkzeug mit gleichmäßigem hydrostatischem Druck, welcher durch eine Flüssigkeit auf eine elastische deformierbare Blase bzw. Membran wirkt, verdichtet.

Mit diesem Verfahren lassen sich kompliziert geformte Pressteile mit hoher Homogenität und unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten fertigen.

Dem Pressen schließt sich selbstverständlich wiederum ein definierter Sinterzyklus an.

4.4 Ram-Extrusion

Bei der Ram-Extrusion wird rieselfähiges S-PTFE Pulver aus einem Vorratsbehälter über eine Dosiereinrichtung einer Einfüllöffnung zugeführt, woraufhin ein vertikal beweglicher Pressstempel die Pulvermenge in dem formgebenden Extrusionszylinder verdichtet. Nach einer gewissen Verweilzeit des Stempels auf dem Pulver wird der Stempel angehoben, neues Pulver nachgefüllt und der Pressvorgang wiederholt sich.

Das Pressen hat auch hier die Aufgabe, das Pulver zu verdichten, die im Pulver enthaltene Luft entweichen zu lassen und gleichzeitig die im Werkzeug komprimierte Pulvermenge weiter zu befördern.

Da im weiteren Verlauf des Ram-Extrusionswerkzeuges Heizelemente angebracht sind, werden die einzelnen Dosierchargen beim Durchgleiten der Heizzone zu einem kontinuierlichen Extrudat zusammengesintert, wobei sich aufgrund von Wandreibung und Polymereigenschaften ein spezifischer Extrusionsdruck einstellt.

Die Formgebung erfolgt generell durch die Form des Extrusionszylinders, wobei z. B. bei der Rohrherstellung ein Dorn verwendet wird, der den inneren Durchmesser ergibt.

Wie erwähnt, müssen gut rieselfähige PTFE-Typen verwendet werden.

Insbesondere speziell vorgesinterte S-PTFE-Typen werden bei der Extrusion dünnwandiger Profile oder Stäbe kleiner Durchmesser eingesetzt.

Bei Anwendungen mit höherem Anforderungsprofil hat sich auch bei der Ram-Extrusion das modifizierte PTFE etabliert.

Mit Hilfe der Ram-Extrusion werden stangen- oder profilmäßige Halbzeuge oder u. a. auch Rohre, Liner und Schläuche quasi-kontinuierlich und wirtschaftlich hergestellt.

5. Verarbeitung von Emulsions-PTFE (Pasten-PTFE)

5.1 Grundlagen

Wie in Abschn. 2 erläutert, besteht Pasten-PTFE aus sehr feinteiligen Primärpartikeln, welche schneeballartig zu einem Sekundärkorn von ca. 500 µm Durchmesser zusammengeballt wurden. Dieses PTFE-Korn erweist sich als äußerst scherempfindlich und wird deshalb vor der Verarbeitung – hier spricht man von der sog. Pastenextrusion – mit einem Gleitmittel (Benzin) versetzt. Dieses Gleitmittel diffundiert in sämtliche Hohlräume und Zwickelvolumina der PTFE-Körner und wirkt bei der darauffolgenden Scherbeanspruchung in der Extrusion als eine Art Abstandhalter und beeinflusst den Grad der eingebrachten Scherenergie.

Aufgrund der Querschnittsverkleinerung beim Durchlaufen der Extrusionsdüse wird das PTFE-Gleitmittel-Gemisch einer scherbedingten Deformation ausgesetzt. Abhängig von Art und Geometrie der Düse findet hier die Formgebung des Extrudates statt. Im Anschluss an diesen Extrusionsprozess finden – je nach Endanwendung - weitere Verarbeitungsschritte statt, welche ein Sintern des PTFEs beinhalten können aber nicht zwingend erforderlich machen.

Im Folgenden finden sich Detailangaben zu diesen Verarbeitungsschritten bzw. in Kombination mit den Endartikeln.

5.2 Vorbereiten der Extrusionsmischung

Zum Erhalt bestimmter verarbeitungsrelevanter Eigenschaften empfiehlt sich die Lagerung beim Verarbeiter in gekühlten Räumen, idealerweise bei 15 °C, also unterhalb des Kristallitumwandlungspunktes von 19 °C.

Sollten trotz der getroffenen Maßnahmen die Pastenpulver verklumpt sein oder Agglomerate enthalten, dann können die Agglomerate abgeseiht werden (Vorsicht: kein Quetschen der Partikel, kein Verschmutzen). Die abgetrennten Agglomerate werden zwei bis drei Tage im Kühlschrank bei einer Temperatur zwischen 5 °C und 10 °C gekühlt, anschließend geschüttelt, um die Agglomerate zu zerkleinern, und bei Temperaturen kleiner 19 °C gesiebt. Die Agglomerate zerfallen dabei zu leicht rieselfähigen Pulvern.

Abb. 7 zeigt die Abkühlkurve einer 30 °C warmen Pastentrommel mit 25 kg Inhalt bei einer Lager-temperatur von 15 °C. Der dargestellte Temperaturverlauf wurde hierbei über einen mittig in der Pasten-PTFE-Trommel steckenden Temperaturfühler ermittelt.

Es dauert mehr als 35 Stunden bis das Pastenmaterial wieder unter die maximal empfohlene Verarbeitungstemperatur von 19 °C gekühlt wurde.

Es wird deshalb empfohlen, Pasten-PTFE-Trommeln vor der Verarbeitung zwei oder mehr Tage bei 12 – 15 °C zu lagern.

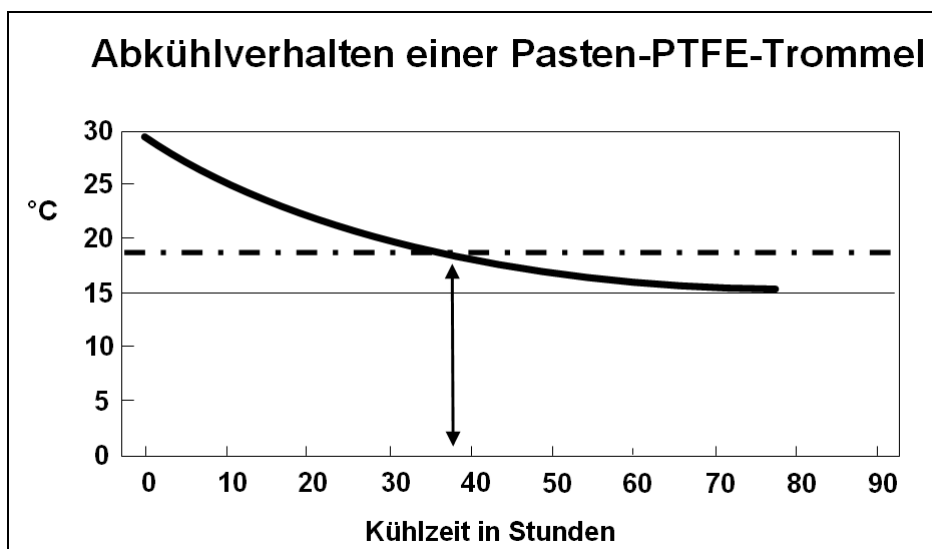


Abb. 7: Abkühlzeit einer 25 kg Pasten-PTFE-Trommel bei einer Lagertemperatur von 15 °C

Um Fehlstellen an den Fertigteilen zu vermeiden, muss bei der Verarbeitung der Pastenpulver darauf geachtet werden, dass es zu keiner übermäßigen mechanischen Beanspruchung der Pulver kommt, da diese äußerst scherempfindlich sind. Es empfiehlt sich, die Pulver vorsichtig zu schütten oder mit einer Schaufel zu entnehmen, um ein Quetschen der Teilchen zu vermeiden.

Vor dem Einfüllen in das Mischgefäß wird das Pastenpulver gesiebt, um Agglomerate zu zerstören und das Pulver aufzulockern. Die Maschenweite des Siebes sollte 3 - 4 mm betragen. Ebenso sind Rüttelsiebe möglich, bei denen auch stärkere Agglomerate zerfallen. Größere Klumpen, die nicht zerfallen, sollten vom Sieb entfernt werden und in einem separaten Gefäß gesammelt werden. Die ausgeschiedenen Agglomeratteilchen können durch Kühlung und nochmaliges Sieben wieder aufbereitet werden. Es ist wichtig, dass beim offenen Siebprozess auf höchste Sauberkeit geachtet wird. Eine Feuchtigkeitsaufnahme durch Luftkondensation ist zu vermeiden, indem die Trommel Umgebungstemperatur hat und sofort nach der Pulverentnahme wieder geschlossen wird. Bei optimaler Lösung weisen Lagerräume und Probenvorbereitungsräume die gleichen Temperaturbedingungen auf.

PTFE ist ein guter elektrischer Isolator. Deshalb ist bei der Dosierung des PTFEs darauf zu achten, dass keine hohen Schüttgeschwindigkeiten auftreten, da sich das Material elektrostatisch aufladen und in Verbindung mit Gleitmittel verpuffen kann.

Es empfiehlt sich daher, alle mit PTFE und PTFE-Gleitmittel in Verbindung kommenden Geräte zu erden sowie metallene Gefäße zu verwenden.

Als Gleitmittel für die Pastenextrusion haben sich aliphatische Kohlenwasserstoffe (Vorsicht: brennbar) unterschiedlicher Siedebereiche bewährt. Die Auswahl des Gleitmittels erfolgt nach Art des Extrudates.

Gewöhnlich werden für Anwendungen im dünnwandigen Bereich, die einen Kalandrierprozess erfordern, z. B. Folien, Gleitmittel mit höherem Siedebereich eingesetzt. Für dickwandige Extrudate, z. B. Liner, kommen Gleitmittel mit einem niedrigeren Siedebereich zur Anwendung.

Das gewählte Gleitmittel sollte vom Pastenpulver gut aufgenommen und nach der Extrusion ebenso leicht abgegeben werden. Es darf auch beim Sintern nicht zu Verfärbungen führen.

Je nach Anwendung und Art des Gleitmittels beträgt der Gleitmittelgehalt 17 bis 25 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Pasten-PTFE. Die Zugabe des Gleitmittels zum Pulver erfolgt in der Mitte des Mischbehälters und nicht am Rand. Der Mischvorgang sollte bei Temperaturen unterhalb 19 °C durchgeführt werden, da das Pastenpulver bei diesen Temperaturen eine stabilere Kornstruktur aufweist und somit eine möglichst vollständige Durchdringung der Sekundärkörner bzw. der Zwickelvolumina zwischen den Primärkörner mit Gleitmittel gewährleistet ist.

Je nach Art des Mixers (Rollbock oder Taumelmischer) beträgt die Mischzeit 20 - 30 Minuten, wobei die Drehzahl im Bereich von 20 - 30 Umdrehungen pro Minute gewählt werden sollte. Die Pulvermischung soll im Mischbehälter rieseln und nicht schleudern.

Das Gleitmittel wird vom Pulver gleichmäßig aufgenommen. Die Mischbehälter sind dicht zu verschließen, um Verdunstungsverluste zu vermeiden. Der Mischbehälter wird maximal zu 2/3 seines Volumens gefüllt, um eine gute Durchmischung zu erreichen.

Beim Mischen der Pastenpulver mit dem brennbaren Gleitmittel ist wegen der Verpuffungsgefahr der Gleitmitteldämpfe, z. B. bei Entzündung durch elektrostatische Aufladung, auf Erdung zu achten. Die Gleitmittelkonzentrationen in den Arbeitsräumen sind mit geeigneten Raumluftüberwachungsgeräten zu kontrollieren. Zudem ist für eine gute Belüftung zu sorgen.

Eine homogene Gleitmittelverteilung im PTFE erreicht man durch das nachfolgende „Reifen“ der Mischung bei leicht erhöhten Temperaturen (z. B. 30 – 40 °C). Hierbei erfolgt die vollständige Durchwärmung des Gemisches und eine Vervollständigung der Durchdringung der Zwickelvolumina mit Gleitmittel.

Der Reifeprozess sollte mindestens fünf Stunden oder am besten über Nacht in dicht verschlossenen Behältern andauern. Längere Zeiten sind nicht notwendig. Eine homogene Verteilung des Gleitmittels sowie die vollständige Durchwärmung des PTFE-Gleitmittel-Gemisches sind unabdingbare Voraussetzung einer homogenen und gleich bleibenden Extrusions- bzw. Endartikelqualität.

5.3 Verpressen des Vorformlings

Im Anschluss an den Reifeprozess findet das Pressen der Vorform statt.

Bei diesem Verarbeitungsschritt wird die Mischung aus PTFE Pastenpulver und Gleitmittel in einer Vorformpresse zu einer zylindrischen Vorform verdichtet.

Ziel des Pressens ist es, die in der Pastenpulver-Gleitmittel-Mischung enthaltene Luft zu entfernen und die Mischung in eine Form zu bringen, die ein problemloses Einführen in den Extrusionszylinder ermöglicht. Der Zylinder der Vorformpresse sollte die dreifache Länge der Vorform haben, da das Pulver auf 1/3 seines Volumens zusammengepresst wird. Das Gemisch aus Pulver und Gleitmittel wird möglichst langsam verdichtet, damit die Luft aus der Mischung im Vorformzylinder vollständig entweichen kann. Eventuell kann ein angelegtes Vakuum an den Entlüftungsbohrungen den Prozess unterstützen.

Das Vorpressen erfolgt einige Minuten lang bei 10 - 50 bar.

Die Qualität der Endprodukte hängt u. a. von einer rissfreien Vorform ab. Deshalb wird der Pressdruck nur sehr langsam abgesenkt und die Vorform vorsichtig aus dem Vorformzylinder entnommen. Der Pressling muss unmittelbar danach verarbeitet werden, damit an der Oberfläche der Vorform möglichst wenig Gleitmittel verdunsten kann. Inhomogene Gleitmittelverteilung führt zu Qualitäts- und Dimensionsschwankungen am Fertigprodukt.

Die Vorform wird in den Pastenextruder eingeführt, dessen Zylinder einen 1 - 2 mm größeren Durchmesser aufweisen sollte als der Außendurchmesser der Vorform.

5.4 Extrusion

Auf das Thema „Extrusion“ wird wegen der unterschiedlichen Handhabung separat in den nachfolgenden Kapiteln eingegangen. Bei der Pastenextrusion bedient man sich relativ einfach konstruierter Kolbenstrangpressen, mit denen die Vorform mit Hilfe eines Kolbens durch eine Extrusionsdüse gepresst wird.

5.5 Herstellen von Folien, Bändern und Dichtschnüren

Die Herstellung von Folien, Bändern und Dichtschnüren mit Pasten-PTFE kann unverstreckt, verstreckt, ungesintert oder gesintert erfolgen.

Nachstehende Anwendungen sind üblich:

Gewindedichtbändchen; mehrlagige Flach- oder Plattendichtungen;
Elektroisolerbändchen für Wickelisolationen; Bandkabel und Garne.

Die wesentlichen Verarbeitungsschritte zur Herstellung von Folien und Bändchen sind:

- Vorbereiten der Extrusionsmischung (Abschnitt 5.1)
- Vorform pressen (Abschnitt 5.2)
- Profil extrudieren
- Folie kalandrieren
- Folie trocknen
- Folie mono- oder biaxial verstrecken
- gegebenenfalls Folie sintern, schneiden und konfektionieren

Der Gleitmittelgehalt beträgt 18 bis 25 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile PTFE.

Im Vergleich zur Schlauchextrusion werden höher siedende Gleitmittel (Siedebereich 180 °C bis 250 °C) eingesetzt, um Gleitmittelverluste beim Kalandrieren zu vermeiden.

Darüber hinaus wird das Kalandrierverhalten (Randverlauf, Spleißneigung) günstig beeinflusst.

5.5.1 Extrusion von Profilen

Der Aufbau eines Extruders zur Herstellung eines Profiles kann relativ einfach sein. Im Prinzip genügt ein Zylinder mit Düse, ein Kolben mit einem mechanischen oder hydraulischen Antrieb, der druckunabhängig mit gleichbleibender Geschwindigkeit läuft. Dies ist notwendig, da sich der Druck während der Extrusion ändern kann. Für die Profilextrusion genügt ein kleindimensionierter Extruder, um das zur Profilextrusion erforderliche RV von max. 100 : 1 zu erreichen.

Um Materialverluste gering zu halten, die prinzipbedingt im Konus des Extruders bleiben, ist es möglich, Vorform auf Vorform zu setzen. Die sich berührenden Flächen der beiden Vorformen müssen mit einer Gabel oder ähnlichem aufgerauht werden, damit der Materialverbund verbessert wird. Ansonsten entsteht im Profil eine Sollbruchstelle.

Das formgebende Werkzeug besteht aus einem konischen Übergangsteil und einer Düse mit einer Parallelführung. Der eingeschlossene Winkel des Konus liegt bei 20 bis 40°. In der Praxis hat sich als Extrusionsprofil der Rundstrang bewährt. Für breitere Bänder ist ein Rechteck - oder „Hundeknochen“-Profil vorzuziehen.

Die Werkzeuge oder Flächen, die mit der Vorform in Berührung kommen, sollten glatt poliert und aus rostfreiem Stahl sein. Ebenso sind Stufen oder Kanten beim Übergang „Zylinder/Konus“ zu vermeiden. Die qualitativ hochwertigsten Profile wurden erreicht, wenn der Extrusionszylinder und die Düse auf ca. 30 - 40 °C temperiert waren. Nach der Extrusion wird der Strang aufgewickelt oder kalandriert. Sollte der Strang gelagert werden müssen, so muss dies in einem dichtschießenden Behälter geschehen, damit kein Gleitmittel entweicht.

5.5.2 Kalandrieren

Zum Kalandrieren der Profile werden Zweiwalzenkalander verwendet, die eine geeignete Strangführung besitzen. Die Form der Führung ähnelt dem eines Fischschwanz- oder Kleiderbügelprofils.

Die Kalandrierwalzen haben meist Durchmesser von 300 mm bis 400 mm und Breiten von etwa 400 mm. Für die Werkzeugoberfläche wird eine Temperatur von ca. 40 °C und eine Walzengeschwindigkeit von ca. 30 Umdrehungen pro Minute (abhängig vom Walzendurchmesser) empfohlen. Für die Einstellung der Foliendicke ist eine möglichst genaue Feineinstellung des Walzenspaltes über die Folienbreite erforderlich.

Die Walzenoberfläche sollte nicht hochglanzpoliert sein, sondern eine leichte Rauigkeit bzw. einen Querschleiff aufweisen, um ein besseres Breitlaufverhalten der Folie zu ermöglichen. Dies kann beispielsweise durch Behandeln mit Schleifpapier 200er Körnung erreicht werden.

Das Kalandrieren vom Profil zur Folie geschieht meist in einem Arbeitsgang. Er kann jedoch bei dickwandigen Profilen in mehreren Stufen bis zur erforderlichen Breite und Dicke durchgeführt werden. Die kalandrierte Folienbreite ist sowohl vom PTFE-Typ als auch von folgenden Faktoren abhängig:

- Form des Profils
- Art und Form der Fischschwanzführung und deren Abstand zum Walzenspalt
- Foliendicke
- Gleitmittelgehalt
- Walzenoberfläche

Üblicherweise werden mit einem „Hundeknochenprofil“ und einem Kalander der oben geschilderten Bauart, bei einer Banddicke von 100 µm, Folienbreiten von 240 - 270 mm erreicht.

5.5.3 Trocknen der Folie

Die Folie wird bei Temperaturen von 160 - 200 °C getrocknet. Die Durchlaufgeschwindigkeit oder die Länge des Ofens ist so zu wählen, dass das Gleitmittel vollständig entfernt wird. Kalandrieren und Trocknen sollten unabhängig voneinander durchgeführt werden, da die beiden Arbeitsschritte meist mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten optimal laufen.

Vorsicht: Beim Trocknen der Folie können zündfähige Benzin-Luft-Gemische im Bereich von 0,8 Vol-% bis 6,5 Vol-% Benzin entstehen (siehe auch Sicherheitsdatenblatt des jeweiligen Gleitmittels sowie Sicherheitsvorschriften über den Umgang mit brennbaren Lösemitteln bzw. Dämpfen).

Bei einem hohen Luftdurchsatz im Trockenofen können keine zündfähigen Gleitmittel-Luft-Gemische entstehen. Die untere Explosionsgrenze wird deutlich unterschritten.

5.5.4 Verstrecken der Folie

Für bestimmte Anwendungen werden die getrockneten Folien oder Bändchen verstreckt. In der Praxis hat sich die Verstreckung der freilaufenden PTFE-Folie bei Temperaturen zwischen 280 °C und 300 °C bewährt (Einsatzgebiet Gewindedichtbändchen).

Bei der Verstreckung wird die Folie durch zwei unterschiedlich schnell drehende Walzensysteme in Laufrichtung gedehnt. Das Festhalten der Folie erfolgt durch Walzensysteme, die aus Kombinationen von Stahl- und Gummirollen bestehen.

Die Folie kann je Pasten-PTFE Typ bis zu einem Verhältnis 1:10 bis 1:15 ohne Bildung von Fehlstellen verstreckt werden, wobei nur eine geringe Breiten- und Dickenreduzierung erfolgt. Das Material wird hochporös. Die Verstreckung führt zu einer erheblichen Reduzierung des spezifischen Gewichtes der Folie.

Man unterscheidet bei verstreckten Folien zwischen mono- und biaxialer Verstreckung. Monoaxial gestrecktes PTFE wird als Gewindedichtbändchen eingesetzt. Biaxial gestrecktes PTFE findet in der Bekleidungsbranche große Verwendung als atmungsaktive, wasserundurchlässige Membran. Der Faserabstand ist so groß, dass Wasserdampf durch die Membran dringen kann (atmungsaktiv), jedoch so klein, dass Wassertropfen außen vor bleiben (wasserundurchlässig).

Des Weiteren können Folien oder Bändchen auch gesintert und erst nach dem Sinterprozess verstreckt werden, um hochfeste Folien, Bändchen oder Garne zu erhalten.

5.5.5 Herstellen von unverstreckten und verstreckten Dichtschnüren

Unter Dichtschnüren versteht man in der Regel runde oder rechteckig extrudierte Stränge, die je nach Anwendung verstreckt oder unverstreckt eingesetzt werden. Zur Herstellung von Dichtschnüren bedient man sich einer ähnlichen Technologie wie bei der Bändchenherstellung.

Die Profile werden analog der Bandherstellung durch Extrusion gefertigt, wobei je nach Profildimension entsprechende Düsen verwendet werden. Anschließend wird der Strang getrocknet. Für verstreckte Dichtschnüre werden die Stränge in Reckanlagen verstreckt, wobei ähnliche Anlagen und Bedingungen wie bei der Folienverstreckung herangezogen werden. Angestrebt wird eine Dichte des Endproduktes von etwa 0,65 g/cm³, was einem Reckverhältnis von ca. 1:3 bis 1:4 entspricht. Man erhält gleichmäßige Schnurdimensionen, wenn die Stränge durch spezielle Kalibrierwalzen geführt werden. Im gleichen Verarbeitungsschritt kann ein Klebeband aufgebracht werden, um eine Fixierhilfe der Dichtschnüre beim Einbau zu erreichen.

5.6 Herstellen von Schläuchen

Mit Hilfe der Pastenextrusion werden extrem dünnwandige Mikro- und Spaghettischläuche sowie dünnwandige Industrieschläuche aus Pastenware hergestellt. Die Abmessungen reichen von etwa 0,1 mm bis etwa 25 mm Innendurchmesser mit Wanddicken von etwa 0,1 bis 2 mm. Durch weitere Verarbeitungsschritte können aus den extrudierten Schläuchen Schrumpfschläuche, Wellschläuche und umklöpelte Schläuche hergestellt werden.

Die einzelnen Verarbeitungsschritte sind:

Vorarbeiten zur Schlauchextrusion: Sieben, Gleitmittelzugabe, Lagern → Vorformen.

Schlauchextrusion: Extrudieren, Trocknen, Sintern → Endprodukte

5.6.1 Gleitmittel für die Schlauchextrusion

Im Gegensatz zur Bändchenherstellung werden für die Schlauchextrusion Gleitmittel mit einem niedrigeren Siedebereich (100 - 150 °C) eingesetzt, damit das Gleitmittel während der kurzen Durchlaufzeit im Trockenofen leichter entweicht.

5.6.2 Schlauchextrusion - Pastenextruder

Das Herstellen von Pastenschläuchen erfolgt mit speziellen Kolbenstrangpressen (Extrudern) mit einem Innendorn, der den Innendurchmesser des Schlauches bestimmt, die sowohl horizontal als auch vertikal angeordnet sein können. Anschließend wird getrocknet und gesintert. Die Probenvorbereitung und Herstellung der Vorformen ist in den Abschnitten 6.1 und 6.2 beschrieben.

Der Extrusionsvorgang ist diskontinuierlich. Nach jeder extrudierten Vorform wird die Extrusion angehalten, der Extrusionsstempel zurückgefahren und eine neue Vorform eingesetzt. Große Pastenextruder können in einem Arbeitsgang mehrere Vorformen mit einem Gesamtgewicht bis 100 kg verarbeiten. Es ist nicht möglich, den Durchmesser der Vorform beliebig zu vergrößern, da dies unter Umständen zu überhöhten Reduktionsverhältnissen führt und infolge hoher lokaler Scherung des Materials ein fehlerhaftes Extrudat auftritt. Hier sind von der Materialseite Grenzen gesetzt, da hohe Reduktionsverhältnisse hohe Extrusionsdrücke ergeben. So muss man je nach Schlauchdimension auch den passenden Zylinderdurchmesser zu Verfügung haben. Die Zylinderdurchmesser können durchaus im Bereich von 25 mm bis 250 mm schwanken. Denn die verschiedenen Schlauchtypen weisen unterschiedliche maximale Reduktionsverhältnisse auf.

Der Extruderantrieb muss gewährleisten, dass die eingestellte Extrusionsgeschwindigkeit unabhängig vom sich ändernden Extrusionsdruck konstant bleibt. Dies ist notwendig, um im anschließenden Durchlaufofen konstante Trocken- und Sinterbedingungen und damit gleichbleibende Schlauchdimensionen und Qualitäten zu erreichen. Der Extruderantrieb kann sowohl hydraulisch als auch mechanisch erfolgen. Die Erfahrung besagt, dass hydraulisch betriebene Extruder mittlerweile exaktere Extrusionsbedingungen liefern und mit geringerem maschinellen Aufwand herstellbar sind.

Im Gegensatz zur Profilextrusion ist für die Extrusion von Schläuchen zusätzlich ein Dorn im Extrusionswerkzeug erforderlich. Dieser wird an einem Querhaupt oder einer Rahmenplatte befestigt und ohne Befestigung im Düsenbereich frei geführt. Während der Extrusion presst der Kolben das Material über den Dorn. Um eine gleichmäßige Wanddicke des Schlauches zu erreichen, ist eine exakte Zentrierung der Dornspitze in der Düse erforderlich. Diese wird durch die selbständige Zentrierung des Dornes und den Materialfluss erreicht. Gute Erfahrungen wurden mit flexiblen Dornspitzen gemacht, die zum Beispiel aus Polyacetal oder Polyimid hergestellt wurden. Das Werkzeug besteht aus einem konischen Übergangsteil und der Düse mit Parallelführung (Bügelänge).

Um eine glatte Oberfläche des Schlauches zu erhalten, wird die Düse und / oder der Zylinder auf eine Temperatur von etwa 30 bis 60 °C erwärmt. Die Werkzeuge oder Flächen, die mit dem Produkt in Berührung kommen, sollten glatt poliert und aus rostfreiem Stahl sein. Der zur Extrusion erforderliche Extrusionsdruck hängt in erster Linie vom Reduktionsverhältnis und Produkttyp, in zweiter Linie vom Gleitmittelgehalt, Temperatur, Düsenwinkel, Bügelänge und der Extrusionsgeschwindigkeit ab. Im Falle zu hohen Extrusionsdruckes kann es neben der hohen Belastung für den Extruder zu Überscherungen im Schlauch (Risse, Deformationen etc.) kommen.

Bei zu niedrigem Extrusionsdruck kann das Extrudat Fehler in Form von Oberflächenrauigkeiten aufweisen.

Die Extrusionsgeschwindigkeit richtet sich nach der Schlauchdimension bzw. Wanddicke und nach der Länge des Trocken- und Sinterofens. Sie kann im Bereich von 1 bis 20 m/min liegen.

5.6.3 Trocknen und Sintern des Schlauches

Der extrudierte Schlauch wird in einem Durchlaufofen getrocknet und gesintert. In der Trockenzone wird das Gleitmittel oberhalb des Siedepunktes des Gleitmittels und unterhalb der Sintertemperatur des PTFE (150 bis 250 °C) verdampft und abgesaugt. Die Geschwindigkeit des Verdampfens hängt von der Temperatur des Ofens, der Durchlaufgeschwindigkeit, der Wandstärke und der Schlauchdimension ab.

Die Bildung von explosiven Benzin-Luft-Gemischen ist durch eine ausreichende Absaugung zu vermeiden.

Nach dem Trocknen wird der Schlauch bei einer Temperatur von 360 bis 380 °C gesintert. Bei hohen Extrusionsgeschwindigkeiten sind höhere Ofentemperaturen oder längere Öfen erforderlich.

Die Sinterbedingungen werden bestimmt von der Schlauchdimension, der Extrusionsgeschwindigkeit, der Ofentemperatur sowie der Ofenlänge.

Beim Trocken- und Sintervorgang ändert sich die Dimension des Schlauches. Man rechnet mit einem Querschrumpf von 0 - 15 % sowie einem Längsschrumpf von 15 - 25 %. Diese Dimensionsänderung muss bei der Wahl des Extrusionswerkzeuges berücksichtigt werden und wird beeinflusst vom Gleitmittelgehalt, der Temperaturführung und dem Schlauchgewicht, das an der Extrusionsdüse zieht.

5.6.4 Einsatzmöglichkeiten für PTFE-Schläuche

Chemische Industrie:

Für aggressive Medien, zum Beispiel für Tankfahrzeuge, Schnüffell-Leitungen für die Betriebsüberwachung, Laborgeräte

Pharma- und Lebensmittelindustrie:

Maschinenbau:

Dampfleitungen für Furnier- und Vulkanisierpressen, Extruder, Kalander, Reinigungsanlagen, Kunststoffschäumenanlagen, Farbspritz- und Lackieranlagen, Klebstoffleitungen für Holzverarbeitung, Hydraulik, Klima- und Kälteanlagen

Fahrzeugindustrie und Motorenbau:

Abgasrückführung, Bowdenzüge, Treibstoffleitungen

Elektro- und Elektronikindustrie:

Isolationen für elektronische Bauteile

5.7 Herstellen von dickwandigen Rohren

Liner sind dickwandige Rohre mit Wanddicken von ca. 2 bis 15 mm zur korrosionsfesten Auskleidung von Stahlrohren. Im Nachfolgenden wird ausschließlich die Herstellung nahtloser Linerrohre durch Pastenextrusion beschrieben. Auf die alternativen Auskleidungen mit PTFE-Suspensionspolymerisaten (isostatisches Pressen, Ram-Extrusion, Schälfolien) und ungesinterten Wickelbändern aus PTFE-Emulsionspolymerisaten wird hier nicht eingegangen.

5.7.1 Probenvorbereitung und Gleitmittel

Die Probenvorbereitung unterscheidet sich nicht von der Schlauchherstellung. Die dort beschriebenen Gleitmittel können ebenfalls für die Linerherstellung verwendet werden.

Bei der Linerextrusion sind niedrige Reduktionsverhältnisse von 10 bis 50 üblich. Sie sind Ursache für niedrigen Extrusionsdruck und niedrige Grünfestigkeit der Linerrohre. Die Grünfestigkeit eines Liners ist die Stabilität des extrudierten PTFE Rohres unmittelbar nach Verlassen der Extrusionsdüse. Zu diesem Zeitpunkt enthält das PTFE noch Gleitmittel und ist sehr empfindlich gegen mechanische Belastung. Um den Extrusionsdruck und damit die Grünfestigkeit anzuheben, besitzen PTFE Linertypen einen hohen Eigendruck. Zusätzlich werden relativ niedrige Gleitmittelmengen eingesetzt, die erfahrungsgemäß 17 bis 20 Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile PTFE betragen.

5.7.2 Linerextruder

Für die Linerextrusion kommen, wie bei der Schlauchextrusion beschrieben, Kolbenstrangextruder zum Einsatz. Die Extruder sind wegen des hohen Eigengewichtes der Linerrohre in der Regel horizontal aufgebaut und benötigen wegen der großen Abmessungen der Rohre deutlich größere Extrusionszylinder. Der extrudierte Liner wird bei Bedarf über ein Innenstützrohr gezogen und in eine Halbschale gelegt. Hier trägt man der geringen Grünfestigkeit Rechnung. Rohr und Schale müssen korrosionsfest sein, da ansonsten Verfärbungen am Liner zu beobachten sind.

Im Unterschied zur Schlauchextrusion kann der Dorndurchmesser größer sein als die Dornstange, um die großen Linerdimensionen zu erreichen. Dies erfordert groß dimensionierte Dornstangen aus hochfesten Stählen, da die mechanische Belastung sehr groß sein kann.

5.7.3 Linerextrusion

Aufgrund des hohen Eigengewichtes und der Brüchigkeit quer zur Extrusionsrichtung der Linerrohre direkt nach der Extrusion bei relativ großem Durchmesser werden die Linerrohre auf Innenstützrohre extrudiert, um ein Zusammenfallen zu vermeiden. Kleinere Dimensionen werden in Schutzrohre extrudiert, um Beschädigungen auszuschließen. Bei der Dimensionierung der Stützrohre ist die Volumenänderung des PTFE während des Trocknens und Sinterns zu berücksichtigen. Die Stützrohre sind wegen der hohen Sinteremperaturen aus korrosionsfestem Material zu fertigen.

5.7.4 Trocknen und Sintern

Die bis zu ca. 10 m langen Rohrabschnitte werden horizontal im Ofen sowohl getrocknet als auch gesintert. Die Rohre werden mit dem inneren Stützrohr in Metallhalbschalen gelegt, um ein Verformen der Linerrohre während des Trocknens und Sinterns zu vermeiden.

Die Trockenbedingungen müssen mit den Dimensionen des Halbzeuges und dem Siedebereich des Gleitmittels so abgestimmt werden, dass das Gleitmittel während des Trocknens vollständig entfernt wird und kein Gleitmittel das Sintern beeinflusst. Zurückbleibende Gleitmittelreste können zu Verfärbungen, Rissen und Blasen führen.

Zum Trocknen und Sintern der Linerrohre empfehlen sich in Abhängigkeit von Wanddicke und Durchmesser folgende Zeiten und Temperaturen:

Trocknen: Zwei bis drei Stunden bei 150 bis 200 °C

Sintern: Ein bis drei Stunden bei 360 bis 380 °C

Je nach gewünschtem Kristallinitätsgrad wird schnell oder langsam abgekühlt. Wesentlich ist die Geschwindigkeit des Durchlaufens des Gelpunktes bei 310 - 320 °C. Schnelles Abkühlen erniedrigt die Kristallinität und verbessert die Flexibilität. Langsames Abkühlen erhöht die Kristallinität, erhöht die Dichte und reduziert die Permeabilität.

Aus Sicherheits- und Gesundheitsgründen ist es wichtig, für eine gute Absaugung der Dämpfe zu sorgen, die während des Trocknens und Sinterns entstehen.

5.8 Herstellen von Kabelisolationen

Die hervorragenden dielektrischen Eigenschaften von PTFE, in Verbindung mit hoher Temperaturbeständigkeit, universeller Chemikalienbeständigkeit und Unbrennbarkeit, sind ausschlaggebend für die Verwendung als Draht- und Kabelisulationsmaterial. Analog zur Schlauchextrusion hat sich als Verarbeitungsverfahren die Pastenextrusion mit speziellen Draht-Kabel-Extrudern bewährt. Die einzelnen Arbeitsschritte sind nachfolgend beschrieben.

5.8.1 Vorbereiten der Extrusionsmischung

Speziell für die Kabelherstellung wird die vorbereitete Pastenmischung, die schon Gleitmittel enthält, nochmals durch ein Sieb der Maschenweite 3 - 5 mm in die Vorformpresse gesiebt. Kabelisolationen haben meist eine geringe Wandstärke, so dass nicht entfernte größere Agglomerate in der Isolierung Fehlstellen verursachen. Anschließend ist zu beachten, dass beim Vorpressen möglichst langsam verdichtet wird, damit die Luft vollständig aus dem gleitmittelhaltigen Pastenpulver entweichen kann. Außerdem sollte der Druck, mit dem die Vorform zusammengepresst wird, 80 bar nicht übersteigen und ca. 5 - 10 min gehalten werden. Die Güte der Draht- und Kabelisolierung hängt in hohem Maße von der fehlerfreien Herstellung der Vorform ab, der deswegen die höchste Aufmerksamkeit gewidmet werden sollte. Die Vorform wird langsam entspannt, um Risse zu vermeiden. Sie sollte unmittelbar verarbeitet oder in einem Gefäß luftdicht verschlossen werden, um Gleitmittelverluste durch Verdunsten zu vermeiden.

Es werden bevorzugt Gleitmittel mit niedrigem Siedebereich gewählt, da die Verweilzeit im Trockenofen wegen der hohen Extrusionsgeschwindigkeit gering ausfällt. Die Gleitmittelmenge kann über einen weiten Bereich variiert werden, um so den Extrusionsdruck bei sehr hohen Reduktionsverhältnissen zu reduzieren. Jedoch gibt es nur einen geringen Bereich optimaler Gleitmittelmenge, um die Anzahl der elektrischen Durchschläge zu minimieren.

5.8.2 Kabelextruder

Das Extrusionssystem bzw. die Kabelisolutionsanlage besteht aus einer Drahtabwicklung und Tänzereinrichtung, dem Extruder, einem Trocken- und Sinterofen, einer Umlenkrolle, einer Drahtabzugsvorrichtung, dem elektrischen Durchschlagprüfgerät und der Drahtaufwicklung.

Der Kabelextruder kann sowohl vertikal als auch horizontal angeordnet werden. Anstelle eines Extrusionsdornes in der Mitte des Extrusionszylinders wird ein Drahtführungsrohr verwendet, um eine gleichmäßig dicke Kabelisolierung zu gewährleisten. Auf Grund der hohen Extrusionsgeschwindigkeit bei der Produktion von Kabelisolierungen sind lange Trocken- und Sinteröfen erforderlich. Diese stehen in der Regel zur besseren Raumnutzung parallel zueinander und benötigen eine Umlenkrolle. Aus baulichen Gründen ist es jedoch oft erforderlich, den Draht nach Verlassen des Trockenofens um 180 Grad umzulenken und anschließend durch den Sinterofen zu führen. Alternativ kann der Draht auch im Ofen mehrfach umgelenkt werden, damit sich die Verweilzeit des Drahtes im Ofen erhöht. Nach Verlassen der Sinterstrecke durchläuft der umhüllte Draht ein Dickenmessgerät und wird anschließend auf elektrische Durchschlagsfestigkeit geprüft.

5.8.3 Kabelextrusion

Die Vorform mit Innenbohrung wird in den Extrusionszylinder eines Pastenextruders eingesetzt und mit einem Kolben durch eine Düse gepresst. Das extrudierte Pastenmaterial ummantelt dabei den Draht, der gleichzeitig durch den Extruderkopf geführt wird. Da sich während des Verarbeitungsprozesses der Extrusionsdruck ändert, ist bei der Maschinenauslegung darauf zu achten, dass die Geschwindigkeit des Kolbens und damit die Extrusionsgeschwindigkeit konstant bleibt. Dies ist besonders wichtig, wenn hohe Reduktionsverhältnisse bei der Extrusion vorliegen. Der Extrudatdurchmesser ist nach Verlassen der Düse größer als der Düseninnendurchmesser. Man spricht in diesem Fall von der „Schwellrate“ des PTFE, die sich mit der Freisetzung der elastischen Deformationsenergie der Partikel erklären lässt.

Um elektrische Durchschläge zu minimieren, soll die Raumtemperatur ca. 25 °C betragen. Außerdem ist es empfehlenswert, den Extrusionszylinder und die Extrusionsdüse zu beheizen (40 bis 60 °C), um eine möglichst glatte Extrudatoberfläche zu erhalten.

5.8.4 Trocknen und Sintern

Nach der Extrusion muss die Isolierung bei ca. 150 - 200 °C getrocknet werden. Verbleibt Gleitmittel im Extrudat, so kann das beim Sintern zu bräunlichen Verfärbungen, zu Rissen und elektrischen Fehlstellen führen. Der Sintervorgang wird bei Temperaturen oberhalb 327 °C durchgeführt, vorzugsweise bei 360 bis 380 °C.

Mit zunehmender Dicke der Isolation muss der ummantelte Draht langsamer gefahren werden. PTFE ist ein guter Wärmeisulator und verhindert bei zu kurzer Trocken- und Sinterzeit sowie zu niedriger Trocken- und Sintertemperatur, dass die Kabelisolierung vollständig getrocknet oder gesintert wird. Es ist auf ausreichende Absaugung zu achten, da bei dicken Isolierungen große Mengen an Gleitmittel freiwerden können.

6 PTFE-Anwendungen

Aufgrund seiner chemischen und thermischen Beständigkeit werden Suspensions- aber auch Emulsions-PTFE seit Jahren im chemischen Anlagen- und Apparatebau eingesetzt, wo sie für hoch korrosions- und temperaturbeständige Auskleidungen und Linierrohre verwendet werden.

Insbesondere das modifizierte PTFE leistet hier aufgrund seiner höheren Dichtigkeit und Porenarmut einen wesentlichen Beitrag zur Langlebigkeit von chemischen Anlagen.

In Armaturen und Absperrorganen werden sowohl virginales als auch modifiziertes PTFE eingesetzt, wobei letzteres vor allem für Membranen und Faltenbälge mit geringer Permeabilität verwendet wird.

Ebenso im Dichtungs- und Lagerbereich ist PTFE seit vielen Jahren etabliert, wobei die verbesserten Eigenschaften von modifiziertem PTFE zu geringeren Leckage-/Emissionsraten, zu längerer Standzeit und somit letztendlich zu besserer Anlagenverfügbarkeit beitragen können.

In der Halbleiterindustrie findet PTFE Anwendung wegen seiner extremen Reinheit bzw. seinem geringen Restionengehalt.

Neben Reinheit und physiologischer Unbedenklichkeit wird PTFE in der Lebensmittelindustrie sowie Biotechnologie aufgrund seiner antiadhäsiven Oberflächeneigenschaften sowie der hervorragenden Abreinigbarkeit geschätzt. Auch hier wird jedoch in zunehmendem Maße modifiziertes PTFE verwendet.

In der Elektro- und Elektronikindustrie werden PTFE bzw. modifiziertes PTFE eingesetzt, da sie sich durch hohe Isolationsfähigkeit und elektrische Durchschlagsfestigkeit auszeichnen.

Die hervorragenden dielektrischen Eigenschaften sowie die inhärente Flammwidrigkeit sind für Kabelisolierungen, die z. B. für sichere Datenübertragung oder in der Automobil- und Flugzeugindustrie eingesetzt werden, von besonderer Bedeutung.

Als verstrecktes Membranmaterial findet PTFE Anwendung in wasserabweisenden und atmungsaktiven Textilien.

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: Juli 2010

Fluoropolymergroup

Die Fluoropolymergroup ist eine Fachgruppe von pro-K Industrieverband Halbzeuge und Konsumprodukte aus Kunststoff e.V., Stadelstraße 10, D-60596 Frankfurt am Main; Telefon 069 - 2 71 05-31 . Fax 069 - 23 98 37 . E-Mail : info@pro-kunststoff.de
www.pro-kunststoff.de