



Fluorkunststoffe: Enabler für die Wasserstoffherstellung und Elektromobilität

Polymere für die schwierigen Fälle

Fluorpolymere kommen im Vergleich zu anderen Kunststoffklassen nur in geringen Mengen zum Einsatz. Aufgrund ihrer sehr guten Eigenschaften übernehmen sie aber gerade in vielen der aktuellen Trendfelder wichtige Funktionen. Eine entscheidende Rolle bei der Weiterentwicklung der Technologien spielen sie etwa bei der Wasserstoffherstellung und bei Lithiumionenbatterien von Elektrofahrzeugen.

Die Industrie sieht sich gerade vielen tiefgreifenden Veränderungen gegenüber. Die Wechsel zur Elektromobilität, der Ausbau von Wasserstofftechnologien als weitere Komponente der Energieversorgung und klimaneutrale Produktionsprozesse sind nur einige der Entwicklungen. All diese haben auch einen Einfluss auf den Markt für Fluorpolymere und ihre Anwendungen. Aber auch die Fertigungsprozesse werden umgestellt: Manuelle Prozesse weichen automatisierten Abläufen, die allerdings nur durch eine große Datenmenge beherrschbar sind. Schon in naher Zukunft wird außerdem der „Carbon Footprint“ ein stärkeres Verkaufsargument sein, als das bisher technische Werte für Reißfestigkeit oder -dehnung waren.

Derzeit werden in Europa ca. 40 000 – 45 000 t/a an Fluorkunststoffen verarbeitet. Die Produktion der europäischen Hersteller liegt etwa in derselben Größenordnung. Da jedoch in Europa auch für den Weltmarkt produziert wird, sind europäische Verarbeiter von Fluorpolymeren auch auf Importe angewiesen. Bedeutende Anteile davon stammen aus China und Russland. Daneben dominiert insbesondere das indische Unternehmen Gujarat Fluorochemicals den europäischen Importmarkt und hat inzwischen einen Marktanteil von etwa 20-25 % erreicht, mit steigender Tendenz. Ohne diese Importe könnte der europäische Fluorpolymermarkt nicht wie gewohnt kontinuierlich wachsen. Die durchschnittliche Wachstumsrate wird langfristig bei ungefähr 2,5 % pro Jahr liegen.

Nach wie vor ist Polytetrafluorethylen (PTFE) das Hauptprodukt der Fluorpolymerproduktpalette (Bild 1). Die Verarbeitung von PTFE erfolgt einerseits über Pressen, Sintern und Zerspanen und andererseits durch Pastenextrusion.



PFA ist ein Schlüsselwerkstoff für das Handling von sehr reinen Chemikalien bei der Herstellung von Computerchips. © Chemours International Operations

Dabei spielt zunehmend die erforderliche Zugabe von Kohlenwasserstoffgleitmitteln für die E-Polymerisatverarbeitung eine entscheidende Rolle. Die zugegebenen ca. 20 Gewichtsteile an Kohlenwasserstoff müssen nach der Verarbeitung wieder zurückgewonnen werden, um unerwünschte Emissionen zu vermeiden. Die erforderlichen Aufwendungen stellen eine zusätzliche Herausforderung dar gegenüber anderen Fluorpolymeren, bei denen diese Zuschlagstoffe nicht erforderlich sind. Dazu gehören Fluorthermoplaste wie Perfluoralkoxy (PFA), Perfluorethylenpropylen (FEP) und Polyvinylidenfluorid (PVDF), die ohne zusätzliche Gleitmittel, kontinuierlich über Extrusion oder im Spritzgießen verarbeitbar sind. PVDF ist der mengenmäßig wichtigste Fluorthermoplast. Seine Hauptanwendungen liegen bei der Reinstwasserversorgung für die Chip-Industrie und bei witterungsbeständigen Außenbeschichtungen von Industriebauwerken.

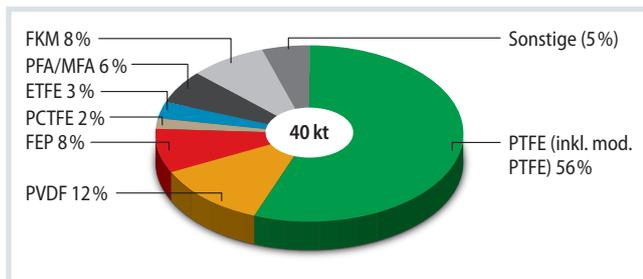
Als Absatzmärkte führend in Europa sind nach wie vor die chemische und die

Automobilindustrie (Bild 2). Die chemische Industrie setzt für Korrosionsschutzanwendungen neben PFA hauptsächlich auf ungefüllte Suspensions- und Emulsions-PTFE (S- und E-PTFE) vor allem in ihren chemisch modifizierten Ausführungen. Im Gegensatz dazu finden in der Automobilindustrie insbesondere Compounds auf Basis von Fluorpolymeren Anwendung, die zur Verminderung von Abrieb bzw. der Erhöhung der thermischen oder elektrischen Leitfähigkeit durch zusätzliche Füllstoffe den jeweiligen Anforderungen angepasst sind.

Die Fertigung von integrierten Schaltkreisen für die Computerindustrie ist praktisch nur in einer reinen Fluorpolymerumgebung möglich, da Fremdionen die Halbleitereigenschaften von Reinstsilizium stören würden. PVDF ist wie erwähnt der Werkstoff für die Reinstwasserversorgung der Chip-Fabriken. PFA ist hingegen zur Handhabung der flüssigen aggressiven Prozesschemikalien der bevorzugte Werkstoff. Das Polymer ist aktuell sehr knapp verfügbar, da die gegenwärtige Rückverlagerung der

Bild 1. Marktanteile der verschiedenen Fluorpolymere im Jahr 2020 in Europa: Insgesamt wurden 40 kt in dem Jahr verarbeitet.

Quelle: Conversio;
Grafik: © Hanser



Chip-Produktion von Asien nach Europa große zusätzliche Mengenbedarfe generiert. Die moderne Datenübertragung, etwa im 5G-Format, funktioniert ebenfalls nur in Gegenwart vollfluorierter Fluorpolymere wie PTFE oder FEP. Andere Werkstoffe würden die Signalübertragung im Gigahertz-Bereich durch Dämpfung oder Verbreiterung der Signale mindern.

Der Marktanteil der Luftfahrtindustrie fällt mit 2 % vergleichsweise gering aus. Dennoch würde kein Flugzeug ohne die Verwendung von mit PTFE-Wickelbändchen isolierten Kabeln fliegen können. Nur Fluorpolymere garantieren die notwendige Fehlerfreiheit gegen elektrische Durchschläge und Koaxialität der Kabelanlage. Auch bei Mobiltelefonen kommen die Werkstoffe zum Einsatz. Die Geräte überstehen schadlos den halbstündigen Aufenthalt am Boden eines 3 m tiefen Schwimmbeckens, ohne dass Wasser durch die biaxial-gereckten PTFE-Membranen eindringt.

Generell ist die Art der Endprodukte und Anwendungen für Fluorkunststoffe extrem vielfältig (Bild 3). PTFE-Schläuche werden beispielsweise nicht nur bei der minimalinvasiven Chirurgie eingesetzt,

sondern sind auch in Kaffeemaschinen unersetzlich. Sie sorgen dafür, dass bei Produktwechsel im Getränk kein Geschmack ‚verschleppt‘ wird. Der Schutz von metallischen Rohren in Chemieanlagen vor Korrosion und von Wärmeverchiebungssystemen in Abgasreinigungsanlagen von kohlebefeuerten Kraftwerken und von Müllverbrennungsanlagen sind heutzutage in der Standardausführung aus Fluorpolymeren hergestellt.

Recycling von Fluorkunststoffen

Auch bei dieser Kunststoffklasse spielt das Thema Recycling eine immer wichtigere Rolle. Anwendungen wie die erwähnten, bei denen große Mengen Fluorpolymere eingesetzt werden, eignen sich sehr gut für chemische Recyclingverfahren wie etwa das von Dyneon in Zusammenarbeit mit InverTec entwickelte UpCycling-Verfahren. Dabei handelt es sich um ein chemisches Recyclingverfahren, das End-Of-Life-Produkte wieder in die Monomeren zurückführt und einer erneuten Polymerisation zugänglich macht. Dadurch werden Ressourcen geschont, der Carbon Foot-

print gesenkt und Kreislaufwirtschaft bei Fluorpolymeren wird dadurch zur Realität. Auch eine Hauptforderung der aktuell von der EU-Kommission ausgearbeiteten Neuregulierung von kurzkettigen Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS), Produkte nach dem Ende der Anwendung nicht zu Fluoremissionen werden zu lassen, wird dadurch in idealer Weise erfüllt. Die Verfahren sind entwickelt und stehen zur breiten Markteinführung bereit. Bei systematischer Einführung in Europa könnten nach aktuellen Schätzungen der FPS GmbH ca. 20 % der Fluorpolymeranwendungen einer Kreislaufwirtschaft zugeführt werden.

War die Industrie bisher skeptisch gegenüber der Verwendung von Fluorpolymeren als permanente Implantate im menschlichen Körper, so hat sich diesbezüglich die Meinung mittlerweile geändert: Stents in der Herzchirurgie oder Ersatzblutgefäße werden typischerweise unter Verwendung von Fluor- »

Info

Text

Dr. Michael Schlipf ist Geschäftsführer der Fluorcarbon Polymer Solutions (FPS) GmbH und Vorsitzender der Fachgruppe Fluorkunststoffe des Industrieverbands Halbzeuge und Konsumprodukte aus Kunststoff pro-K; mschlipf@fps-solutions.de

Digitalversion

Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/onlinearchiv

Ihr Spezialist für spektrale Farbmessstechnik

In-Prozess für eine 100%ige Kontrolle ... auch von Granulaten



Wir sind auf der K-2022

Halle: 11
Stand: 104

ColorLite GmbH

Am Mühlengraben 1
37191 Katlenburg-Lindau
Tel.: +49 5552 999-580
sales@colorlite.de
www.colorlite.de

- Persönlicher Service & Support
- Spektrale Farbmessstechnik
- Mobil | Labor | In-Prozess

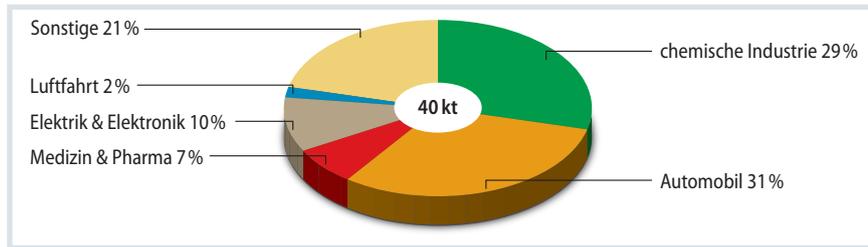
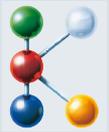


Bild 2. Anteile der Industriesegmente an der 2020 in Europa verarbeiteten Fluorpolymermenge von 40 kt: Die Automobil- und die chemische Industrie dominieren mit weitem Abstand.

Quelle: Conversio; Grafik: © Hanser

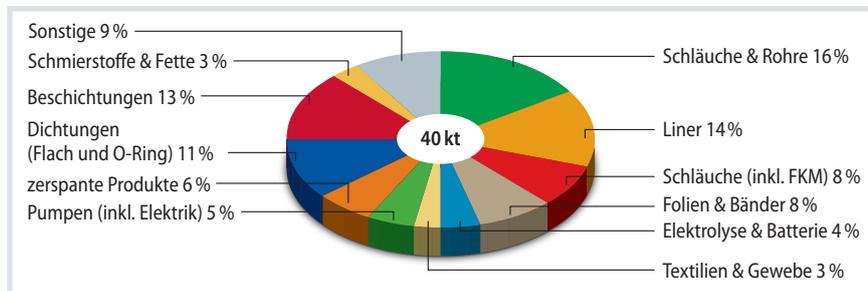


Bild 3. Überblick über die Anteile der Produkte und Anwendungen aus Fluorpolymeren in Europa im Jahr 2020: Auf Schläuche, Liner und Beschichtungen entfallen die größten Mengen der insgesamt verarbeiteten 40 kt. Quelle: Conversio; Grafik: © Hanser

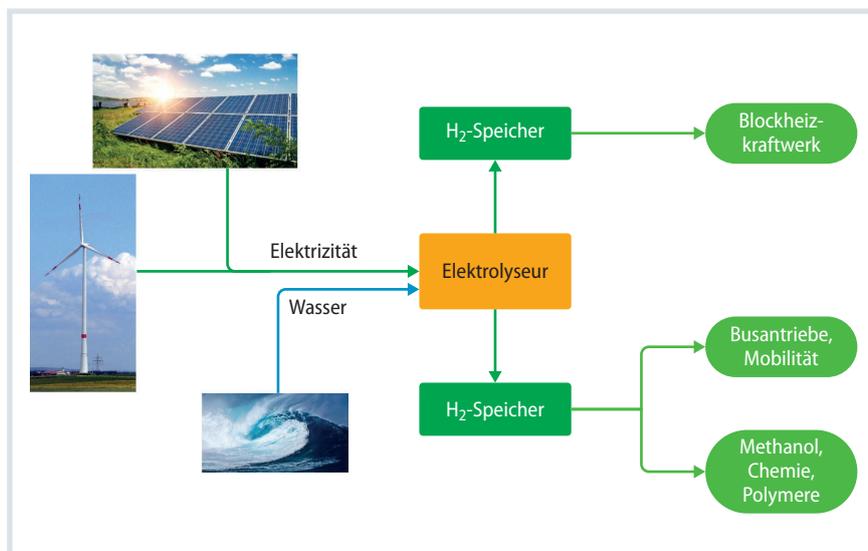


Bild 4. Szenario für grünen Wasserstoff: Aus den regenerativen Quellen Windenergie und Photovoltaik wird über Elektrolyse Wasserstoff hergestellt, der als Energieträger für Mobilität, Heizung und andere Anwendungen in der Industrie eingesetzt wird. Quelle: FPS; Grafik: © Hanser

polymeren hergestellt. Ihr Verbleib im menschlichen Körper ermöglicht lange Nutzungsintervalle, Abwehrreaktionen treten normalerweise nicht auf.

Dichtungen, in Form von Flachdichtungen bei Flanschverbindungen, oder O-Ringen sind eine weitverbreitete Fluorpolymeranwendung in der chemischen, der Pharma- und der Lebensmittelindustrie sowie allgemein im Maschinenbau. Lediglich die Möglichkeit der Reinigung und Sterilisation im Feld (CIP,

Cleaning in place und SIP, Sterilization in place) bei O-Ringkonstruktionen stellt noch eine Herausforderung für die Konstruktionsingenieure dar.

Die EU-Kommission arbeitet gegenwärtig wie erwähnt an der Neuregulierung von PFAS. Dabei handelt es sich um Substanzen, die entweder CF_2 - oder CF_3 -Gruppen enthalten. Circa 4700 dieser Substanzen sind bekannt, 38 davon sind Polymere. Die Anstrengungen konzentrieren sich im Fluorkunststoffbereich

insbesondere auf Emissionen niedermolekularer Fluorverbindungen, die als Hilfsstoffe bei der Polymerisation eingesetzt werden. Mehr als die Hälfte aller Fluorpolymeren wird gegenwärtig bereits ohne die Verwendung fluorierter Emulgatoren hergestellt. Darüber hinaus werden wässrige PTFE-Dispersionen und E-PTFE-Polymerisate, ebenfalls ohne Fluoremulgatoren hergestellt und aktuell durch Gujarat Fluorochemicals am Markt eingeführt.

Werden Fluorpolymere nach dem Ende ihrer Verwendung zu Emissionsquellen von Fluorverbindungen? Das ist die zweite Problemstellung, mit der sich die Regulatoren der fünf Länder und ECHA im Rahmen der Neuregulierung befassen. Während die Fluorpolymerhersteller sich mit der Aufgabe der Reduzierung von Emissionen bei der Herstellung der Kunststoffe befassen müssen, liegt die Verantwortung über Fluoremissionen bei der Verarbeitung, während der Anwendung, und nach Erreichen des End-of-Life in den Händen der Downstream-user und der Anwender. Während ihrer vorgesehenen Anwendung erfüllen fast alle Fluorpolymere die Kriterien der PLC (Product of low concern). Darunter versteht man Produkte, von denen keine Gefahren ausgehen und die deshalb keiner aktualisierten Regulierung bedürfen.

PFAS-Neuregulierung verlangt Kreislaufwirtschaft

Abfälle aus der Bearbeitung von Fluorpolymeren müssen gesammelt und durch verschiedene Methoden der Wiederverwendung zugeführt werden. Bei der thermischen Verwertung von Fluorpolymeren ist zu beachten, dass diese bei 800 °C und höher vollständig zersetzt werden und die Bildung von niedermolekularen PFAS, als Folge unvollständiger Verbrennung, ausgeschlossen ist. Der Anstoß zum Aufbau einer Kreislaufwirtschaft für Produkte nach dem Erreichen ihres Lebensendes ist einer der zentralen Punkte des PFAS-Regulierungsprozesses. Alle Beteiligten an der Wertschöpfungskette für Fluorpolymere müssen dabei gemeinsam dafür sorgen, dass Fluorpolymere nach ihrem End-of-Life nicht zu Quellen von Fluoremissionen werden.

Die systematische Suche nach Alternativwerkstoffen für Fluorpolymere und PTFE-Compounds hat gezeigt, dass

Einzelanforderungen einer Anwendung in einigen Fällen von Alternativwerkstoffen erfüllt werden können. Die Summe der Eigenschaften von Fluorpolymeren lässt sich jedoch in der Regel durch Alternativwerkstoffe nicht erfüllen. Fluorpolymere können deshalb in ihren technischen Anwendungen als nicht substituierbar bezeichnet werden.

Erfolgreiche Wasserstoffherstellung

Der Ersatz fossiler Energieträger wie Kohle, Öl oder Erdgas durch Wasserstoff ist derzeit einer der größten Trends. Die Herstellung von Wasserstoff kann auf verschiedene Weise erfolgen: Bei der Umsetzung von Flüssigerdgas (LNG), Biomethan oder Biomasse zu Wasserstoff spricht man von „blauem Wasserstoff“, wenn das bei der Produktion frei werdende CO₂ anschließend gespeichert oder weiterverarbeitet wird. Erfolgt die Herstellung mit Strom aus Atomkraft, dann handelt es sich um „violetten Wasserstoff“. Erfolgt die Elektrolyse von Wasser zur Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Strom aus erneuerbaren Quellen spricht man vom „grünen Wasserstoff“ (Bild 4). Beim Elektrolyseverfahren für grünen Wasserstoff übernehmen großdimensionierte Dichtungen aus modifiziertem PTFE eine wichtige Rolle. Sie wirken dabei mit weiteren Anlagenkomponenten in der Elektrolysetechnik zusammen.

Bei dem Verfahren wird mithilfe von erneuerbaren Energien, gewonnen aus Photovoltaik und Windenergie, und unter Verwendung von Wasser als Rohstoff Wasserstoff hergestellt. Dieser kann nun, nach Zwischenspeicherung, für verschiedene Zwecke eingesetzt werden: zum Beispiel für die Gebäudeheizung über Blockheizkraftwerke, als Treibstoff in der Mobilität und als Rohstoff für die Synthese verschiedener Chemikalien wie Methanol oder von Polymeren. Die Umsetzung mit CO₂ zu „CO₂-neutralen“ Kraftstoffen ist möglich, ebenso die Eliminierung von Koks Kohle in der Stahlindustrie zur Reduzierung von Eisenerzen. Wasserstoff kann somit wesentlich zur Erreichung der EU-Klimaziele beitragen.

Fluorpolymere verbessern die Elektrolyse

Fluorkunststoffe unterstützen bei der Umsetzung. Beispielsweise werden die Funktion, eine lange Lebensdauer und eine hohe Betriebssicherheit von Elektrolysezellen (Bild 5), die bei der Herstellung von Wasserstoff die Spaltung des Wassers übernehmen, durch Dichtungen aus PTFE und modifiziertem PTFE abgedichtet. Anoden- und Kathodenraum sind durch eine ionenpermeable Fluorpolymermembran getrennt, die mithilfe funktioneller Gruppen, zumeist R-SO₃H-Moleküle, den Protonenaustausch zwischen beiden Zellbereichen ermöglicht.

Die Flachdichtungen haben typischerweise eine Abmessung von ca. 1,5 m x 2,5 m. Der rechteckige Dichtungsquerschnitt weist ca. 1 - 2 x 60 mm auf. Aufgrund der sehr guten Schweißbarkeit von modifiziertem PTFE ist eine Fertigung mittels Schweißverfahren möglich. Dabei entstehen nur sehr geringe Abfallanteile. Alternative Fertigungsverfahren, etwa das Ausstanzen aus Schälfolien, würden lediglich bei einer Materialausbeute von < 5 % liegen. Der reduzierte Kaltfluss von modifiziertem PTFE garantiert eine hohe Dichtigkeit gegenüber Gasen und Flüssigkeiten über die üblichen Nutzungsintervalle, »

The image shows a trade show stand for SISE. At the top, the SISE logo is displayed in large blue letters. Below it, the main headline reads 'INDUSTRIEPROZESSE UNTER KONTROLLE'. A row of five circular icons represents different industrial sectors: automotive, food, pharmaceuticals, and others. A central graphic shows a molecular model and the text '2022 Halle 1 / E30'. The main theme is 'WERKZEUGTEMPERIERUNG' (Tool Temperature Control), with a sub-headline 'Neue Generation!' (New Generation!). Several digital displays are shown, each displaying a temperature setpoint (90, 71, 66) and various technical parameters. At the bottom, two pieces of industrial equipment, labeled 'W90', are shown on a white platform. The stand is branded with 'e.THERM' on the side. The website 'www.sise-plastics.com' and contact information 'verkauf.de@sise-plastics.com - Tel. +49 621 5458 1654' are provided at the bottom.



die bei circa 2 Jahren liegen. Er gleicht außerdem Fertigungstoleranzen der in Metall ausgeführten Anoden- und Kathodenräume aus. Wegen der Weichheit des Dichtungswerkstoffes wird die ionenpermeable Fluorpolymermembran zwischen den beiden Teilzellen schonend von der Dichtung aufgenommen. Das garantiert Dichtigkeit ohne schädigend auf den empfindlichen Membranwerkstoff zu wirken. Die Rahmendichtungen werden nach dem Erreichen des End-of-Life recycelt.

Fluorpolymere kommen auch bei Elektrofahrzeugen zum Einsatz. Als nichtleitendes Polymer fungiert PVDF etwa als Bindemittel für die Folien und Platten von Anoden und Kathoden in Lithiumionenbatterien. Dünnere und gleichzeitig fehlerfrei Folien helfen bei der Reichweitenerhöhung von Elektrofahrzeugen. Eine Reichweite von 1000 km mit einer Batterieladung könnte damit bald möglich sein. Die Verwendung als Bindemittel in Batterien ist der Grund, dass PVDF in den letzten Jahren zum am stärksten wachsenden Fluorpolymer überhaupt geworden ist.

Competibilizer für Composites

Neben den bekannten Anwendungen findet eine kontinuierliche Erweiterung der Einsatzgebiete von Fluorpolymeren statt. Sie ergibt sich häufig aus den neuen Anforderungsprofilen der aktuellen Megatrends. Elektrofahrzeuge werden beispielsweise nicht mehr zum Regelservice in die Werkstatt kommen, sondern „on demand“ gewartet werden. Die servicefreie Funktion vieler Automobilteile bis zum Erreichen des End-of-Life ist deshalb das Ziel vieler Neukonstruktio-

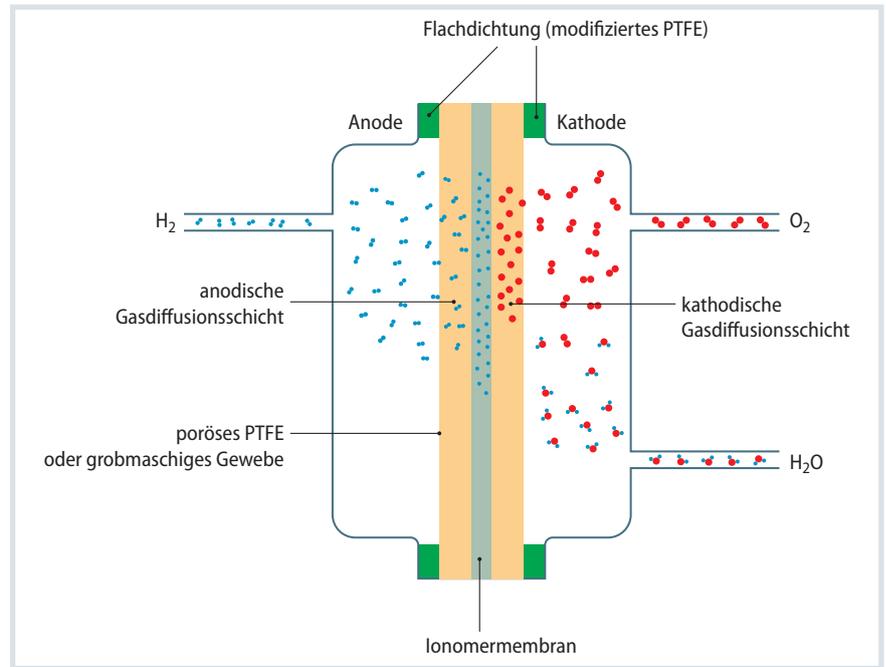


Bild 5. Grundschemata einer Elektrolysezelle: Die Zelle zur Herstellung von Wasserstoff enthält verschiedene Fluorpolymerkomponenten wie Rahmendichtungen, die ionenpermeable Membran, Elektrodenkomponenten und die Gasdiffusionsschichten. Quelle: FPS; Grafik: © Hanser

nen. Dafür sind auch neue Werkstoffe gefordert.

Polymercomposites, bei denen Füllstoffe nicht als Störkomponente agieren, sondern über oberflächenaktive Compatibilizer einen feinverteilten Festverbund zwischen Polymermatrix und Füllstoffen bilden, lösen diese Aufgabenstellung.

Bild 6 zeigt die Wirkung von Fluorcopolymeren in der Funktion eines Compatibilizers: In der linken Abbildung ist die grobkörnige Verteilung von PTFE-Füllstoff in Polyphthalamid (PPA) dargestellt. Die mittlere und rechte Abbildung zeigen hingegen homogen feinverteilte PTFE-Füllstoffe, die zusätzlich durch oberflächenaktive Fluorcopolymeren in

die PPA-Matrix integriert sind. Der Abrieb des PPA-Compounds kann durch diese chemische Modifizierung um bis zu 70 % reduziert werden, was zu einer signifikanten Verlängerung der Lebensdauer führt. Die Reduzierung des Reibungskoeffizienten vermindert zusätzlich die erforderliche Antriebsleistung und verbessert dadurch den Carbon Footprint der ‚In-Use-Phase‘ des Bauteils. Durch die Feinverteilung des PTFE-Füllstoffs müssen keine Kompromisse mehr in Bezug auf die physikalischen Werte des Bauteils in Kauf genommen werden. Wartungsfreiheit bis ans Ende der Bauteilnutzung ist die erfreuliche Folge dieser Werkstoffentwicklung von AGC Chemicals. ■

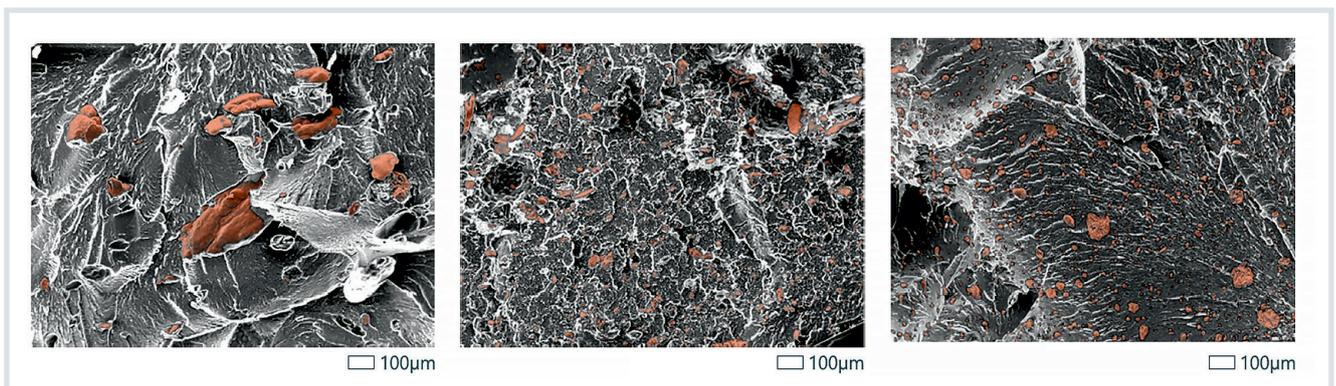


Bild 6. Fluorcopolymeren als Compatibilizer vermindern den Abrieb von PPA-Compounds, erhöhen die Bauteillebensdauer und senken den Reibungskoeffizienten. Dadurch vermindert sich der CO₂-Fußabdruck während der Nutzungsdauer von Bauteilen. © AGC Chemicals