

**PVDF im Chemieanlagenbau-
Erfahrungen mit einem neuen Werkstoff**
von Egon Barth und Rudolf Schommer, Dynamit Nobel AG,
Veröffentlicht in: „Werkstoffe und Korrosion“, 4/80, 1980

Ein Produkt der Dynamit Nobel

Werkstoffe

Trovidur®

**PVDF im Chemieanlagenbau –
Erfahrungen mit einem neuen Werkstoff**

E. Barth und R. Schommer

PVDF im Chemieanlagenbau – Erfahrungen mit einem neuen Werkstoff

Von E. Barth und R. Schommer*)

Fluorkunststoffe wurden erstmals 1934 bei den Farbwerken Hoechst polymerisiert (Polytrifluorchlorethylen); inzwischen ist eine Vielzahl von Fluorkunststoffen im Einsatz, z.B. Polytetrafluorethylen und Polyvinylfluorid. 1961 wurde in den USA erstmals Polyvinylidenfluorid (PVDF oder auch PVF₂) synthetisiert, und 1973 brachte Dynamit Nobel PVDF unter der Bezeichnung Dyflor 2000 auf den Markt.

PVDF-Dyflor[®] 2000 ist ein teilfluorierter, teilkristalliner, thermoplastischer Kunststoff mit guter Verarbeitbarkeit und interessanten anwendungstechnischen Eigenschaften.

Mit dem Grundbaustein CH₂-CF₂, also mit zwei Fluoratomen in der Monomereinheit, gehört PVDF zu einer Werkstoffreihe, die vom fluorfreien PE über PVDF mit zwei Fluoratomen zum PTFE mit vier Fluoratomen führt. Bei dieser Betrachtungsweise wird verständlich, daß PVDF ähnlich gute Verarbeitungseigenschaften wie PE mit ausgezeichnete Chemikalienbeständigkeit verbindet, die der des PTFE sehr nahe kommt und auch bei höheren Temperaturen erhalten bleibt.

Wegen seiner hohen Temperaturbeständigkeit, der sehr guten Chemikalienbeständigkeit, der relativ hohen Festigkeit bei gutem Langzeitverhalten, wurde Dyflor[®] 2000 unter der Bezeichnung Trovidur[®] PVDF auch in die Trovidur-Halbzeug-Palette für den Apparatebau aufgenommen. Nach fünf Jahren praktischer Erfahrungen mit diesem Material im Apparatebau sollen im folgenden wichtige Eigenschaftswerte mitgeteilt und Hinweise für Verarbeitung und Anwendung der Halbzeuge gegeben werden. Zur besseren Beurteilung des PVDF werden dazu seine Eigenschaften mit anderen thermoplastischen Konstruktionswerkstoffen verglichen.

Eigenschaften

Für die Beurteilung eines Werkstoffs ist besonders das Langzeitverhalten maßgebend. Da nun die Verformung von Thermoplasten stark von Spannung, Temperatur und Zeit abhängig ist, muß dieser Umstand beim Einsatz besonders berücksichtigt werden. Für die Berechnung selbsttragender Konstruktionen wählt der Konstrukteur den Elastizitätsmodul des Werkstoffs als Basisgröße. Je nach Belastungsfall wird für Stabilitätsberechnungen der im Kurzzeitversuch ermittelte E-Modul oder der im Langzeitversuch ermittelte Kriechmodul in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Spannung zugrunde gelegt.

Die nach DIN 53457 im Zugversuch ermittelten E-Moduln verschiedener Werkstoffe sind als Funktion der Prüftemperatur in Abb. 1 aufgezeichnet. Bereits diese Kurzzeitwerte helfen dem Konstrukteur bei der Auswahl des hinsichtlich der Festigkeit geeigneten Werkstoffs. In vielen Fällen genügen die Kurzzeitwerte jedoch nicht. Vielmehr muß das Langzeitverhalten der Kunststoffe in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur, Spannung und Chemikalieneinwirkung berücksichtigt werden.

Das Langzeitverhalten von Trovidur[®] PVDF wurde durch Messen des Biegekriechmoduls und durch Zeitstand-Innendruckversuche an Rohren und Immersionsversuche in kritischen Angriffsmitteln unter-

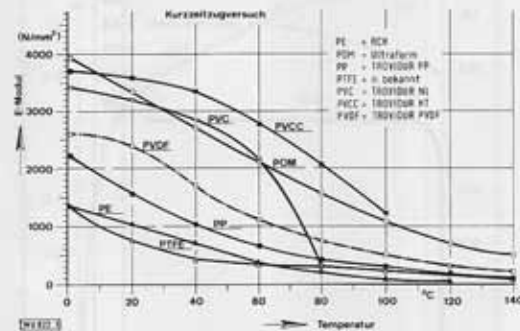


Abb. 1. Elastizitätsmodul verschiedener Kunststoffe in Abhängigkeit von der Temperatur (gem. DIN 53457)

*) Dipl.-Phys. E. Barth, Ing. (grad.) Rudolf Schommer, Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf.

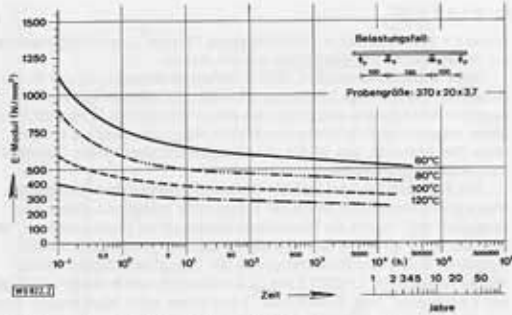


Abb. 2. Biege-Kriechmodul von PVDF, Spannungsbereich: 2 - 10 N/mm²

sucht. Die Ergebnisse der bei Temperaturen von 20 bis 120 °C in Luft durchgeführten Biegeversuche sind in Abb. 2 als Funktion der Zeit dargestellt. Die längste Versuchsdauer liegt bei fünf Jahren (die Kurven sind auf 10⁴ h extrapoliert). Die Biegekriechversuche wurden im Spannungsbereich 2 bis 10 N/mm² durchgeführt.

Aus den Ergebnissen der Zeitstand-Innendruckversuche geht hervor, daß PVDF anderen z. Z. im Apparatebau eingesetzten Thermoplasten (PVC, PE, PP, PVC-C) im Bereich höherer Temperaturen überlegen ist. In Abb. 3 sind die Vergleichsspannungen verschiedener Rohrkunststoffe für eine Belastungsdauer von 10⁵ h bei 20 bis 120 °C angegeben.

Aus umfangreichen Zeitstand-Innendruckversuchen an Rohren, Formstücken und Rohrverbindungen aus PVDF bis zu 140 °C wurden Zeitstandkennlinien ermittelt (Abb. 4). Sowohl die graphische als auch die statistische Auswertung der bisher vorliegenden Bruchpunkte bis zu Standzeiten von 40000 h führen zu linearen Zeitstandkurven

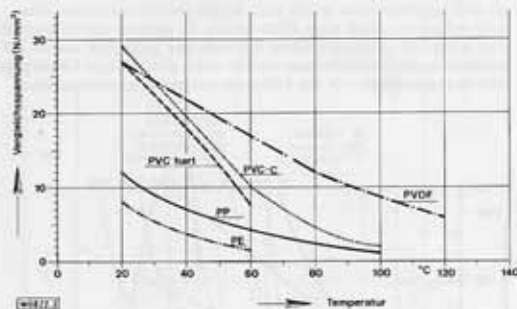


Abb. 3. Zeitstandfestigkeit (Vergleichsspannung) verschiedener Rohrkunststoffe für 10⁵ h

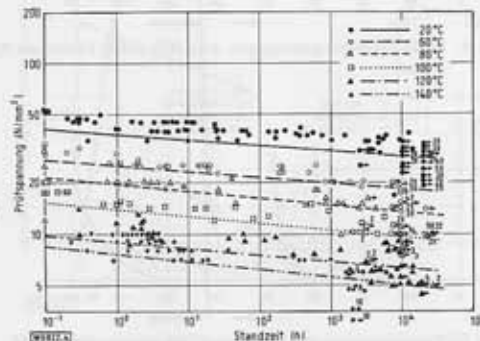


Abb. 4. Innendruckzeitstandverhalten von PVDF-Rohren

$$\lg \sigma = n + m \lg t$$

wobei t = Standzeit (h), σ = Prüfspannung (N/mm^2), m = Steigungsmaß, n = Schnittpunkt der Kennlinien mit der Achse.

Diese Zeitstandkennlinien stellen die untere Begrenzung der Bruchpunkte für die jeweilige Prüftemperatur dar. Bei statistischer Auswertung der Bruchpunkte zeigt sich, daß die so ermittelten Zeitstandkennlinien recht gut den für drei σ ermittelten Regressionskurven entsprechen. Das bedeutet, daß 99,6% aller Bruchwerte über diesen Zeitstandkennlinien liegen werden.

Der Elastizitätsmodul und die Zeitstandfestigkeit von Thermoplasten werden wesentlich durch die Temperatur beeinflusst. Diese Abhängigkeit wird durch die Wärmeformbeständigkeit gekennzeichnet, die normalerweise als Vicat-Erweichungstemperatur gemäß DIN 53460, Verfahren B 50 (Druckbelastung) und die Formbeständigkeit in der Wärme nach ISO/R 75 (DIN 53461), Verfahren A und B (Biegebelastung mit $1,85 N/mm^2$ bzw. $0,46 N/mm^2$) angegeben wird. Eine bessere Aussage über die Temperaturabhängigkeit des Verformungsverhaltens erhält man, wenn nicht nur der mit den genannten Prüfverfahren definierte Punkt der Verformungskurve, sondern deren Gesamtverlauf als Funktion der Temperatur aufgezeichnet wird. Die in Abb. 5 und 6 wiedergegebenen Kurven zeigen, daß die Verformung von der Belastungsart und deren Größe abhängt. Ein Vergleich der Verformungskurven von PVC hart und PP zeigt, daß bei beiden Prüfverfahren PP zwar die höheren Endwerte erreicht, daß aber die Verformung bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als bei PVC hart beginnt. Die Verformungscharakteristik des PVDF ist danach zwischen PP und PVC hart einzuordnen.

Das entscheidende Kriterium für den Einsatz im chemischen Apparatebau ist natürlich das Verhalten gegen Chemikalieneinwirkung. Auch in dieser Hinsicht ist das PVDF als sehr gut zu beurteilen.

Kriterien für die Beurteilung des Verhaltens von Kunststoffen gegen Chemikalieneinwirkung werden seit 1976 sowohl in der ISO als auch im FNK bearbeitet; zur Zeit werden zwei Prüfverfahren diskutiert. Ein von der DECHEMA unterstütztes Prüfverfahren ermittelt das Verhalten der Kunststoffe bei gleichzeitiger mechanischer Belastung und Chemikalieneinwirkung durch Innendruckzeitstandversuche an Rohren, die mit den Angriffsmitteln gefüllt sind. Solche Innendruckzeitstandversuche erfordern jedoch lange Prüfzeiten (u. U. mehrere Jahre). Deshalb wird in der ISO an einem zweiten Prüfverfahren gearbeitet, um die aufwendigen Innendruckzeitstandversuche unter gleichzeitiger Chemikalieneinwirkung wenigstens in den Fällen zu vermeiden, in welchen schon

durch Tauchversuche eine Schädigung des Kunststoffes feststellbar ist. Bei diesen Versuchen benutzt man Proben ohne äußere Spannungen. Die Entwürfe oder Prüfbedingungen liegen bereits für PE und PVC hart vor; sie lassen sich aber sinngemäß auch auf andere Thermoplaste übertragen.

In einer ersten geschlossenen Versuchserie wurde das Verhalten von PVDF bei Einwirkung von 23 Angriffsmitteln nach diesem Verfahren untersucht, wobei die Versuchsdauer bis zu 224 Tage betrug und die Temperaturen zwischen 20 und $100^\circ C$ lagen.

Die Abb. 7 bis 11 zeigen die Änderungen einiger Eigenschaften von PVDF bei Einwirkung verschiedener Medien als zeitliche Abhängigkeit von Gewicht, Streckspannung und Reißdehnung. Wasser bewirkt danach auch nur eine geringe Veränderung der Eigenschaftswerte (Abb. 7); der Verlauf der Gewichtänderung deutet darauf hin, daß die Wasseraufnahme nach der Sättigung der Oberflächenzone nur noch sehr gering ist. Auch die Zugfestigkeit und Reißdehnung haben sich nach 28 Tagen stabilisiert. Aufgrund dieser Charakteristik kann PVDF als beständig gegen die Einwirkung von Wasser bei $100^\circ C$ bezeichnet werden. Diese Beurteilung wurde durch Zeitstand-Innendruckversuche bestätigt. Ähnlich verlaufen die Veränderungen bei der Einwirkung von Salpetersäure: bei $70^\circ C$ tritt zwischen dem 14. und 28. Tag eine Stabilisierung ein, allerdings bei einer Gewichtszunahme von 1,5%; das läßt jedoch ebenfalls erwarten, daß 65%ige Salpetersäure keine Schädigung des PVDF bewirkt (Abb. 8).

Bei Einwirkung von Tetrachlorethylen bei $70^\circ C$ ist die Flüssigkeits-sättigung erst nach 224 Tagen erreicht (Abb. 9), doch läßt diese Stabilisierung ein gutes Verhalten auch gegen dieses Angriffsmittel erwarten. Auch bei Essigsäureanhydrid flacht die Gewichtszunahme stark ab, doch liegt der flache Kurvenast um etwa den Faktor 20 höher als bei Wasser (Abb. 10), d. h. daß das Material quillt und als Folge davon die Zugfestigkeit steil abfällt, während die Reißdehnung zunimmt. PVDF ist also gegen Acetanhydrid nicht als beständig anzusehen.

Ein völlig anderes Bild ergibt die Einwirkung von Ethylendiamin: nach kurzzeitiger starker Quellung wird PVDF unter starkem Gewichtsverlust aufgelöst (Abb. 11), wobei auch Zugfestigkeit und Reißdehnung stark abnehmen, so daß PVDF auch in diesem Fall als unbeständig zu bezeichnen ist. Wie diese wenigen Beispiele zeigen, gibt also schon der Tauchversuch eine gute Möglichkeit der Vorauswahl bezüglich der Einsatzmöglichkeiten von PVDF.

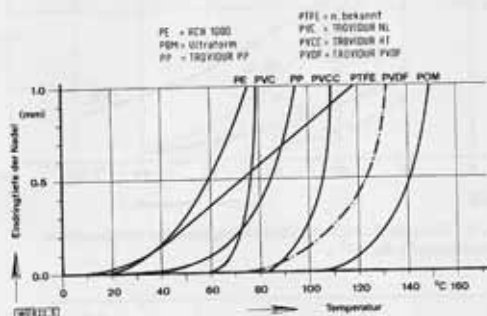


Abb. 5. Vicat-Erweichungstemperatur gem. DIN 53460 (Verfahren B)

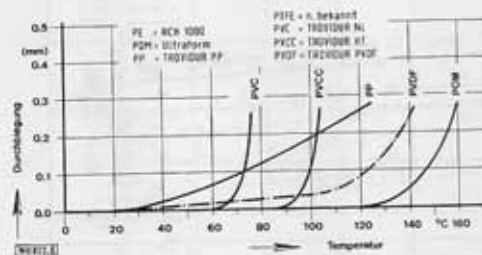


Abb. 6. Formbeständigkeit in der Wärme (ISO 75) gem. DIN 53461 (Verfahren B)

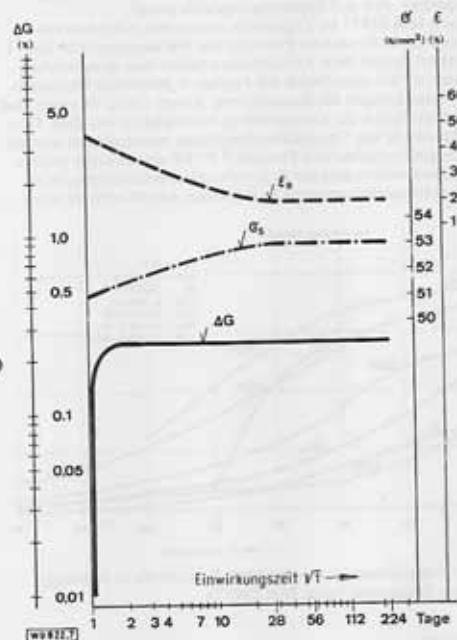


Abb. 7. Änderung der Zugfestigkeit und Dehnung von PVDF bei Einwirkung von Wasser ($100^\circ C$)

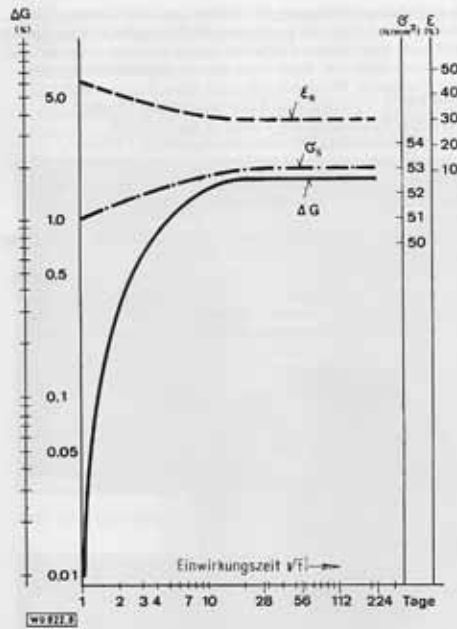


Abb. 8. Änderung der Zugfestigkeit und Dehnung von PVDF bei Einwirkung von 65%iger HNO_3 (70°C)

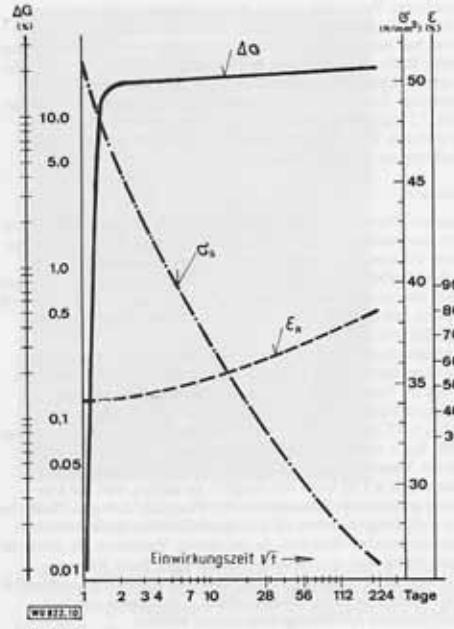


Abb. 10. Änderung der Zugfestigkeit und Dehnung von PVDF bei Einwirkung von Acetanhydrid (50°C)

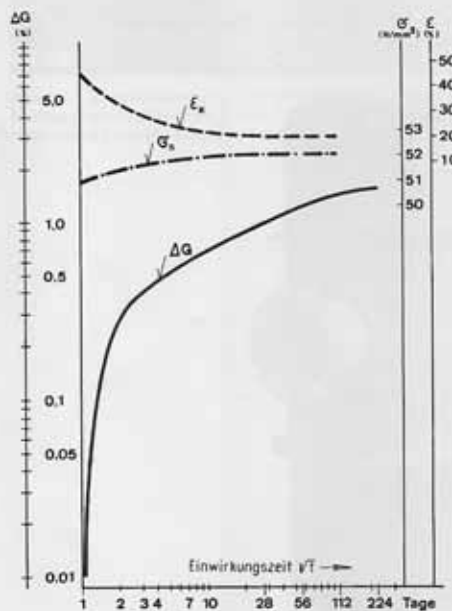


Abb. 9. Änderung der Zugfestigkeit und Dehnung von PVDF bei Einwirkung von Tetrachlorethylen (70°C)

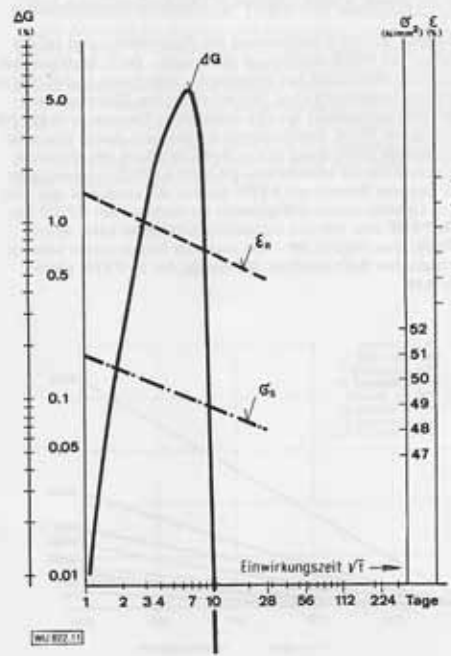


Abb. 11. Änderung der Zugfestigkeit und Dehnung von PVDF bei Einwirkung von Ethylendiamin (70°C)

Mechanischer Verschleiß hat im Apparatebau normalerweise nur untergeordnete Bedeutung, er spielt jedoch beim Transport abrasiver Medien und bei mechanischer Reibung zwischen bewegten Teilen eine maßgebliche Rolle. Um eine erste Beurteilung des PVDF in dieser Hinsicht zu ermöglichen, wurde der Abrieb von verschiedenen Thermoplasten mit dem Taber-Abraser gemessen; mit Schmirgel S 33 wurden die in Abb. 12 wiedergegebenen Gewichtsverluste ermittelt. Im Vergleich zu anderen Thermoplasten erweist sich PVDF auch bei dieser Beanspruchung als von guter Standfestigkeit.

Verarbeitung

Wie andere Thermoplaste ist auch PVDF nach den herkömmlichen Methoden bearbeitbar. Aufgrund des teilkristallinen Aufbaus ergeben sich bei der Verarbeitung Ähnlichkeiten mit den bekannten teilkristallinen Polyolefinen wie Polyethylen und Polypropylen. Ebenso kann PVDF nach den in der Thermoplastverarbeitung angewandten Schweißverfahren und mit den auf dem Markt befindlichen Maschinen und Geräten gefügt werden.

Schweißspannungen und Winkelverzug, wie sie besonders von der Polyolefin-Verarbeitung her bekannt sind, treten bei PVDF verstärkt auf, weil der im Vergleich zu Polyolefinen höhere Elastizitätsmodul und die höhere Verarbeitungstemperatur eine höhere Spannung $\sigma = \alpha_m \cdot E_m \cdot \Delta T$ ergeben (α_m = mittlerer linearer Wärmeausdehnungskoeffizient, E_m = mittlerer Elastizitätsmodul, T = Temperaturdifferenz). Bei der Verarbeitung ist dem durch besondere Maßnahmen zu begegnen. Um ΔT so klein wie möglich zu halten, darf die Umgebungstemperatur beim Schweißen nicht unter 20 °C liegen. Nach den bisherigen Erfahrungen treten die geringsten Verzüge im Schweißstell beim Heizelementschweißen auf, da bei diesem Verfahren die Schweißspannungen gering und symmetrisch verteilt sind. Beim Wärmegaschweißen wird die Verzugsminderung durch wechselseitig geschweißte X-Nähte erreicht. Alle Schweißnähte sollen – wo immer möglich – bis zur vollständigen Abkühlung eingespannt bleiben.

Beim Schweißen mit Schweißzusatz sind hohe Fertigkeitwerte (Wertigkeiten bis 1 gemessen im Kurzzeitversuch im Temperaturbereich bis 120 °C) ohne Schwierigkeiten erreichbar. Bei Zeitstand-Innendruckversuchen an untereinander und mit Formstücken heizelementgeschweißten Röhren im Temperaturbereich von 20 bis 120 °C wurden auch in Langzeitversuchen (bis über 35 000 h) keine Brüche unterhalb der in Abb. 4 wiedergegebenen Zeitstandkennlinien festgestellt.

Erkenntnisse aus der Warmformung von Polyolefinen sind auf die Warmformung von PVDF-Halbzeugen übertragbar. Beide Stoffgruppen sind teilkristallin und gehen fast übergangslos vom festen in den thermoplastischen Zustandsbereich über. Der bei amorphen Thermoplasten ausgeprägte thermoelastische Bereich fehlt. Diese Tatsache muß bei der Warmformung von PVDF berücksichtigt werden und macht eine möglichst gleichmäßige Erwärmung und exakte Einhaltung der optimalen Verformungstemperatur erforderlich, die beim Kristallschmelzpunkt liegen soll. Größere Bauteile aus PVDF werden aus statischen und wirtschaftlichen Gründen zweckmäßigerweise im Verbund mit GF-UP hergestellt. Da PVDF aber mit den bekannten Haftharzen keine ausreichende Verbindung eingeht, ist – wie auch von Polypropylen bekannt – ein mechanischer Haftvermittler notwendig, der im PVDF eingebettet sein muß.

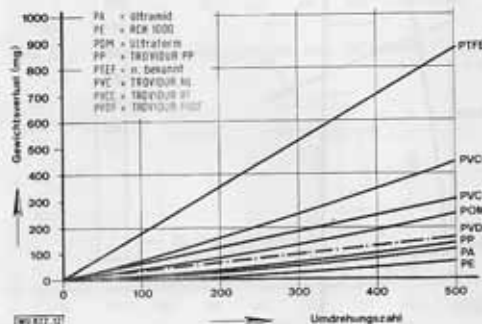


Abb. 12. Abriebverhalten verschiedener Kunststoffe beim Taber-Test (Gewichtsverlust)

Nach mehrjähriger Fertigung von Halbzeugen mit Glasvlies- und Glasgewebebeschichtung und praktischen Erfahrungen in ihrer Anwendung steht nach einer längeren Erprobungszeit auch ein neuer mechanischer Haftvermittler auf Basis eines thermoplastischen Polyester-Vlieses zur Verfügung. Der damit erhaltene neue Verbundwerkstoff (Trovidur®-PVDF-V) bietet eine Reihe besonderer Vorzüge:

- gleichmäßige Einbettung des Vlieses in das Substrat
- hohe und gleichmäßige Stirnabzugsfestigkeit ($\geq 7 \text{ N/mm}^2$)
- bedingte Warmformbarkeit (die Herstellung von Klöpperböden ist möglich, und die aufwendige Segmentbauweise kann entfallen)
- angenehmere Verarbeitung beim Linerbau durch Vermeiden von Glasstaub
- Fertigung auch von dünneren Tafeln (1 mm Dicke) zur Verklebung z. B. mit Holz oder anderen Werkstoffen.

Um das Verhalten des Verbundes PVDF-V/GF-UP unter Wechseltemperaturbelastung zu prüfen, wurde ein Klöpperboden (Durchmesser 600 mm, Thermoplast-Linerdicke 3 mm, Harzdicke 5 mm, Harztype: Leguval® W 16) Wechseltemperaturen ausgesetzt (8 h Wasser

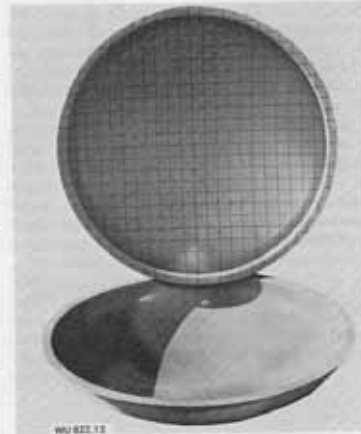


Abb. 13. Durch Umformen hergestellter Klöpperböden aus glasvliesverstärktem PVDF

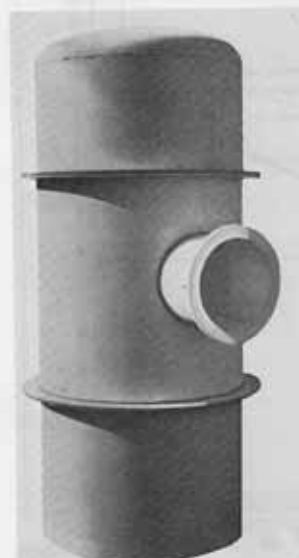


Abb. 14. Linerkonstruktion eines Apparateteils aus PVDF

95 °C, dann 1 h Wasser bei 14 °C). Nach 50 Wechseln zeigten sich noch keine Ablösungserscheinungen.

Anwendungsbeispiele

An den folgenden Anwendungsbeispielen sollen die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Trovidur PVDF gezeigt werden. PVDF-V, zu einem Klöpperboden verformt, zeigt Abb. 13. Die gleichmäßige Ma-



Abb. 15. Dreiteilige Haube aus PVDF, verstärkt mit GF-UP



Abb. 16. Ventilatorlaufrad aus PVDF (Außendurchmesser 285 mm, Umfangsgeschwindigkeit 84,3 m/sec, für Belastung mit Säure- und organischen Lösemitteldämpfen bei 50 °C)

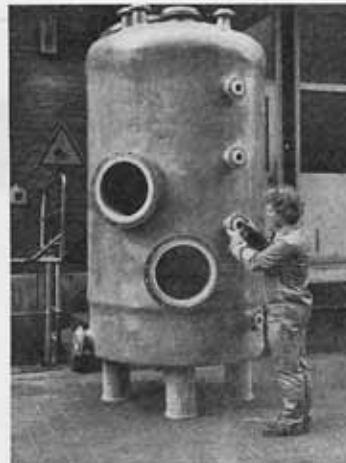


Abb.17. Absorber aus PVDF, verstärkt mit GF-UP, für ethylen- und chlorhaltige Luft (max. 130 °C)

terialverteilung nach der Verformung einer PVDF-V-Tafel zu einem Klöpperboden ist an dem aufgezeichneten Raster gut zu erkennen.

Eine fertige Linerkonstruktion eines Apparatebaus aus PVDF-V zeigt Abb. 14.

Die in Abb. 15 gezeigten dreiteiligen Hauben aus PVDF, verstärkt mit GF-UP (Legaval®), stehen unter Einwirkung von Luft (100% rel. Feuchte) mit Spuren von Hydrazinhydrat bei 110 °C.

Das Ventilatorlaufrad aus PVDF in Abb. 16 hat einen Außendurchmesser von 285 mm und läuft bei 50 °C mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 84,3 m/s. Es wird chemisch belastet durch Salzsäure-, Schwefeldioxid-, Chlorbenzol-, Toluol- und Methanol-Dämpfe.

Der Absorber für ethylen- und chlorhaltige Abluft mit Spuren von Toluol in Abb. 17 arbeitet bei einer Betriebstemperatur von 110 °C mit Spitzen bis zu 130 °C. Die Werkstoffkombination besteht bei diesem Bauteil ebenfalls aus Trovidur®-PVDF/GF-UP (Legaval®). Nicht nur aus diesen wenigen Beispielen ist die Tendenz zu erkennen, größere Bauteile aus PVDF mit GF-UP zu verstärken, weil dies bei Erhalten der günstigen materialspezifischen Eigenschaften von PVDF auch zu preislich günstigen Konstruktionen und damit zu wirtschaftlichen Lösungen führt. – WU 822

10.1 Zeitstandfestigkeit-Diagramme

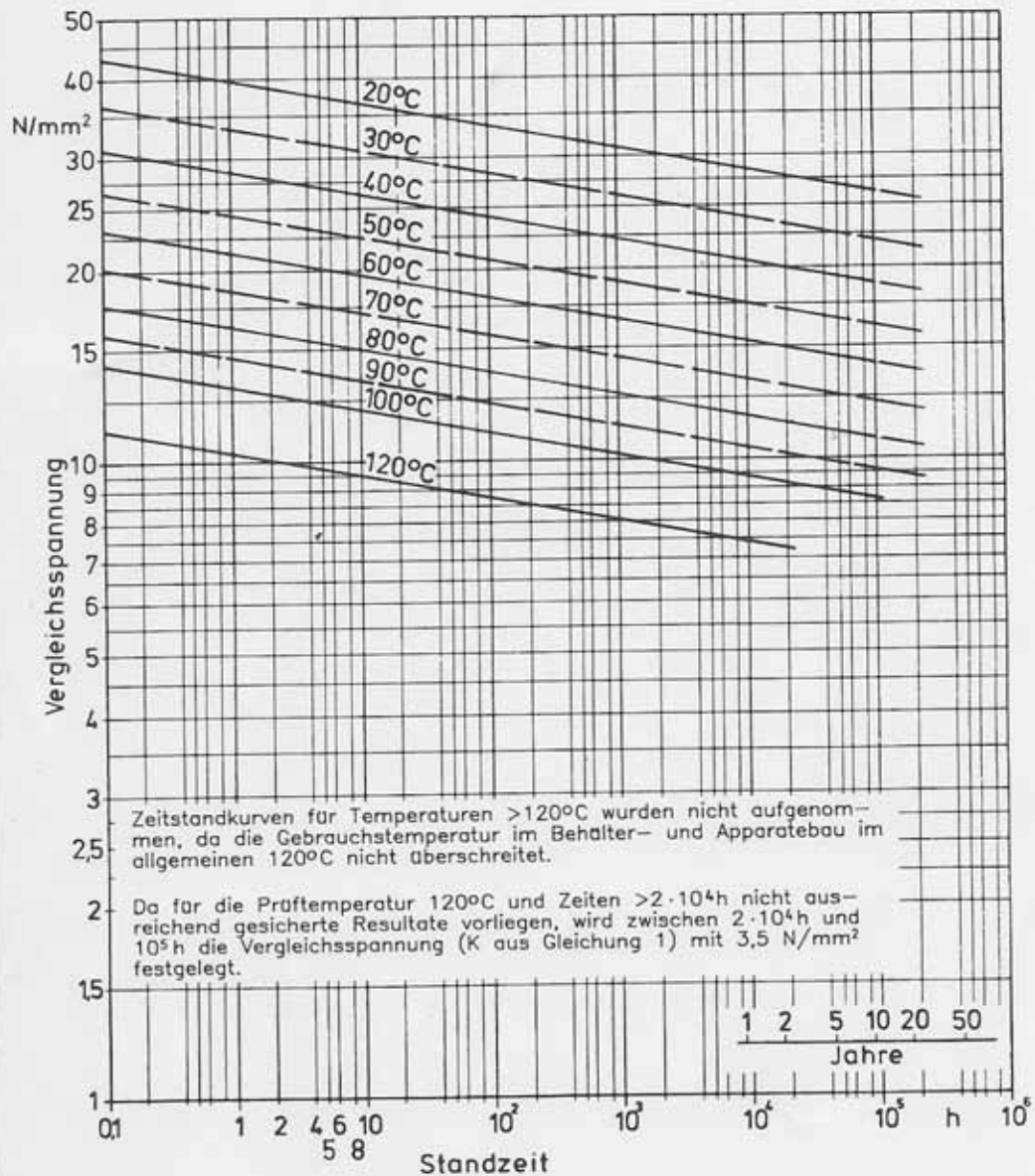


Bild 12. Zeitstandfestigkeit von Rohren aus Polyvinylidenfluorid (PVDF).

Zeitstandfestigkeit von PVDF-Rohren