

Hydrolysebeständiges PBT. Thermoplastische Polyester wie Polybutylenterephthalat sind hydrolyseempfindliche Werkstoffe. Feuchtigkeit, besonders bei hohen Temperaturen schadet ihnen. Das kann vor allem für Elektronikteile im Auto kritisch sein. Eine spezifische feuchtigkeits- bzw. hydrolysebeständige Ausrüstung des Polyesters kann hier Abhilfe schaffen. Die Wirksamkeit wurde anhand der Veränderung von mechanischen Eigenschaften und Molmasse überprüft.

PETER EIBECK

ie Anforderungen der Automobilindustrie an Bauteile steigen kontinuierlich und schaffen so auch für die verwendeten Materialien immer wieder neue Herausforderungen. Auch Stecker, Steckverbinder und Gehäuse von Elektronikbauteilen (Titelbild), zu umspritzende Sensoren, die im Auto unter der Motorhaube eingesetzt werden und oft aus Polybutylenterephthalat (PBT) gefertigt sind, müssen daher immer härtere Tests bestehen. Feuchtigkeit – besonders bei höheren Temperaturen – führt zu einer Schädigung von PBT-Werkstoffen und damit zu Änderungen ihrer Materialeigenschaften. Dass Feuchtigkeit und Temperatur kritisch sein können, ist Ver-

ARTIKEL ALS PDF unter www.kunststoffe.de Dokumenten-Nummer KU111010

arbeitern von PBT bekannt. Denn ohne ausreichende Vortrocknung des Granulats können schon spritzfrische Bauteile verspröden und unbrauchbar sein. Bei Temperaturen unter 100°C macht sich der schädliche Einfluss von Feuchtigkeit jedoch erst spät bemerkbar. Unter den typischen Klimabedingungen der Erde bewahren oft auch nicht speziell modifizierte PBT-Werkstoffe ihre Materialeigenschaften über viele Jahre hinweg auf prak-



Kontakt

BASF SE Fachpressestelle Performance Polymers D-67056 Ludwigshafen TEL +49 621 60-43348

→ www.plasticsportal.eu

tisch konstantem Niveau. Gerade im Automobil treten aber zumindest zeitweise Temperatur- und Feuchtebedingungen auf, die für die verwendeten Werkstoffe weit anspruchsvoller sein können als das natürliche Erdklima. Aus diesem Grund wurden Prüfungen bei 85 °C und 85 % relativer Luftfeuchte in vielen Lastenheften verankert.

Für Anwendungen mit hohen Anforderungen an die Feuchtigkeitsbeständigkeit hat die BASF SE, Ludwigshafen, spezielle PBT-Typen entwickelt, die gegenüber konventionellen Typen eine vielfach längere Lebensdauer der daraus hergestellten Bauteile ermöglichen. Diese Typen gibt es mit 30 % Glasfaserverstärkung unter dem Namen Ultradur B4330 G6 HR und mit 15 % Glasfaserverstärkung unter dem Namen Ultradur B4330 G3 HR. Die Namenserweiterung HR steht für hydrolysebeständig (hydrolysis resistant). →

Kunststoffe 4/2012

Hydrolyse ist der chemische Fachbegriff für die das Material schädigende Reaktion zwischen Wasser und Polyester.

Prüfungen und Materialien

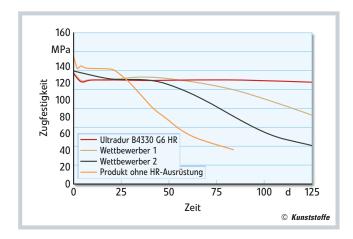
Für die Bewertung der Hydrolysebeständigkeit mehrerer PBT-Werkstoffe wurden Prüfstäbe gespritzt und in einem Klimaschrank bei einer Temperatur von 85°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85 % aufbewahrt. Die Lagerdauer der Prüfkörper betrug standardmäßig 3000 h (125 Tage), wobei alle 500 bis 1000 h Pro-

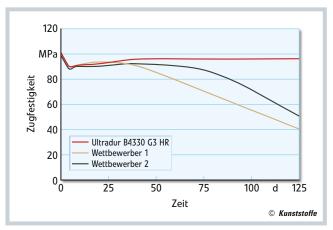
cken wurden auch Produkte ohne HR-Ausrüstung in die Untersuchung mit einbezogen.

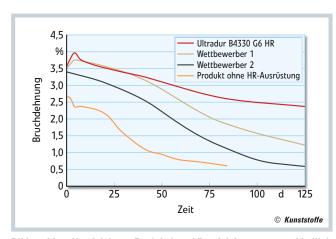
Änderung der Eigenschaften

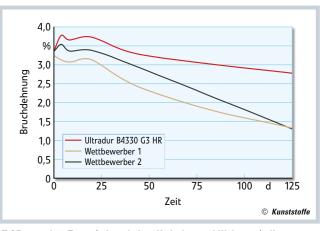
Die Steifigkeit der untersuchten Werkstoffe reagiert im Testzeitraum bis 3000 h nur unwesentlich auf die Einwirkung des feuchtheißen Klimas. Der Grund hierfür ist, dass zur Ermittlung des E-Moduls im Zugversuch das Material nur ganz geringfügig gedehnt wird. Die dabei in den Werkstoff eingeleiteten Kräfte und Span-

Da sich die Eigenschaften der hydrolysestabiliserten Ultradur-Typen über die gesamten 125 d (3000 h) nach feuchtheißer Klimalagerung kaum veränderten, wurde der Prüfzeitraum für das Ultradur B4330 G6 HR bis auf 8000 h erhöht, um die Grenzen des Materials auszuloten (Bilder 5 bis 6). Die Verschlechterung der Zugfestigkeit setzt erst nach 200 bis 250 d, also erst nach 4800 bis 6000 h ein. Damit ist das Material unter diesen Bedingungen deutlich stabiler als alle anderen Materialien und besteht diesbezüglich auch noch so strenge Prüfvorschriften.









Bilder 1 bis 4. Vergleich von Festigkeit und Bruchdehnung unterschiedlicher PBT GF15- und 30-Typen (mit und ohne Hydrolysestabilisierung), die unter den Klimabedingungen 85°C und 85 % relative Feuchtigkeit (r.F.) über einen Zeitraum von 125 d gelagert wurden (Bilder 1 bis 8: BASF)

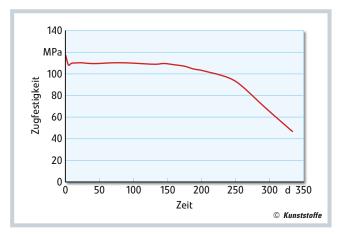
ben entnommen und charakterisiert wurden. Zur Untersuchung kamen die Zugeigenschaften, die Schlagzähigkeit und die Viskositätszahl. Letztere ist ein Maß für die mittlere Kettenlänge der Polyester und erlaubt die Beobachtung der Hydrolyse auf chemischer Ebene. Im Test befanden sich je drei Werkstoffe mit 15 und 30 % Glasfaserverstärkung, die vom Hersteller als hydrolysebeständig beworben werden. Darunter die beiden oben genannten Ultradur HR-Typen sowie je zwei Wettbewerbsprodukte in den entsprechenden Verstärkungsstufen. Zu Vergleichszwe-

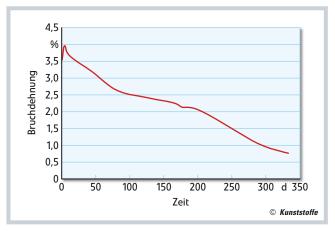
nungen können auch von sehr kurzen Polymerketten noch gut übertragen werden.

Ganz anders sieht das bei der Festigkeit und der Bruchdehnung aus (Bilder 1 bis 4). Die Zugprüfstäbe werden zur Ermittlung dieser Kennwerte bis zum Versagenspunkt gedehnt – immerhin um einige Prozentpunkte. Eine optimale Festigkeit ist nur dann gegeben, wenn ausreichend lange Polymerketten vorliegen. Werden die Ketten durch Hydrolyse zu kurz, dann sinkt ihre Fähigkeit Spannungen gleichmäßig zu übertragen und der Werkstoff versagt bei geringeren Festigkeitswerten.

Einfluss der Wanddicke

Bei der Hydrolyse von Polymeren gibt es zwei Grenzfälle. Wenn das Wasser das Polymer schnell und gleichmäßig sättigt, verläuft die Hydrolyse an jedem Ort im Polymer gleichzeitig und gleich schnell. Kann das Wasser nicht in das Polymer eindringen, findet die Hydrolyse nur an der Oberfläche statt, wobei Schicht um Schicht abgetragen wird. In realen Systemen treten beide Prozesse nebeneinander auf. Wann welcher Prozess dominant wird, ist literaturbekannt [1]. Für PBT





Bilder 5 bis 6. Bestimmung von Festigkeit und Bruchdehnung des hydrolysebeständigen PBT-Typs Ultradur B4330 G6 HR, das bei 85 °C und 85 % r.F. über 350 d gelagert wurde

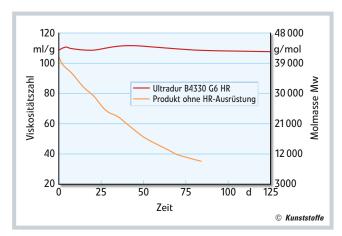


Bild 7. Untersuchung der Viskositätszahl bzw. Molmasse des hydrolyseresistenten Ultradur B4330 G6 HR im Vergleich zu einem ebenfalls mit 30 % GF verstärkten PBT ohne Hydrolysestabilisierung bei 85 $^{\circ}$ C und 85 $^{\circ}$ r.F.

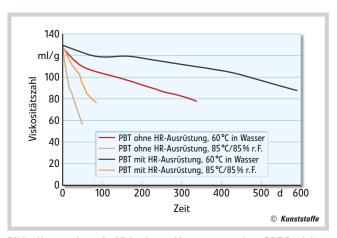


Bild 8. Untersuchung der Viskositätszahl von unverstärkten PBT-Produkten mit und ohne Hydrolysestabilisierung bei verschiedenen Lagerbedingungen

ließ sich zeigen, dass die Alterung bei 85°C und 85 % relativer Feuchte überwiegend nach dem erstgenannten Mechanismus (gleichmäßig im gesamten Prüfkörpervolumen) abläuft: Zugprüfkörper mit einer Dicke von 0,8, 1,6, 3,2 und 4,0 mm alterten praktisch gleich schnell. Damit dürften Ergebnisse, die an Standardprüfkörpern mit 4 mm Dicke ge-

wonnen wurden, auch für dünnwandigere Bauteile aussagekräftig sein.

Polymerketten im Fokus

Da die Hydrolyse Bindungen in der Hauptkette des Polyesters trennt, sind die entstehenden Fragmente kürzer, d. h. sie weisen eine geringere (mittlere) Molmasse auf. Ein Maß für die mittlere Molmasse [2] ist die Viskositätszahl, die messtechnisch leicht zugänglich ist. Für den hier relevanten Bereich haben Molmassen und Viskositätszahlen eine annähernd lineare Beziehung, daher sind in **Bild 7** beide Größen als Y-Achse dargestellt. Die dargestellten Produkte – Ultradur B4330 G6 HR und ein Vergleichsprodukt ohne HR-

Kunststoffe 4/2012

Ausrüstung – verhalten sich höchst unterschiedlich. Bei PBT-Typen ohne HR-Ausrüstung setzt der Rückgang der Molmasse praktisch sofort ein, die HR-Type bleibt auf konstantem Niveau. Die mechanischen Eigenschaften (s. Bilder 1 und 3) reagieren allerdings nicht zeitgleich auf die Änderung der Viskositätszahl.

Temperatur und Feuchtigkeit

Grundlegende Untersuchungen zum Einfluss von Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf die hydrolytische Alterung von PBT-Werkstoffen wurden bereits vor über 30 Jahren veröffentlicht [3]. Die empirische Ermittlung von Gesetzmäßigkeiten zur hydrolytischen Alterung steht zwei Schwierigkeiten gegenüber. Erstens werden Alterungsdaten aus Lagerungen bei niedrigen Temperaturen und geringer Luftfeuchte benötigt – was bedeutet, dass die Alterung sich über mehrere Jahre hinzieht. Und zweitens müssen diese höchst aufwändigen Alterungen im Grunde individuell für jedes Produkt gemacht werden, da Füllstoffe und Additive in komplexem Zusammenspiel die Hydrolysegeschwindigkeit beeinflussen.

In **Bild 8** ist anhand von unverstärkten PBT-Modell-Compounds die Wirkung

von hydrolyseverzögernden Additiven bei verschiedenen Bedingungen dargestellt. In allen Fällen sinkt die Viskositätszahl von Anfang an stetig ab. Bei 85°C und 85 % relativer Feuchte erfolgt der Abbau allerdings um ein vielfaches schneller als bei 60°C in Wasser. Bietet die Umgebung kontinuierlich reichlich Wasser an, dann ist die Hydrolysegeschwindigkeit sehr stark durch die Temperatur bestimmt. Die HR-Ausrüstung hilft aber in beiden Fällen, den Alterungsprozess stark zu verlangsamen. Die Ergebnisse von Zeitrafferprüfungen bei 85°C und 85 % relativer Feuchte sind also durchaus semi-quantitativ auf weniger anspruchsvolle Belastungsfälle übertragbar.

Fazit

Mit den Ultradur HR-Typen bietet die BASF optimierte PBT-Werkstoffe an, die in der Lage sind, unter feuchten Umgebungsbedingungen der Hydrolyse zu widerstehen. Diese Werkstoffe sind wesentlich beständiger als Produkte ohne HR-Ausrüstung und liegen auch im Vergleich mit HR-modifizierten Typen des Wettbewerbs vorn. Aus Ultradur HR lassen sich daher besonders langlebige Bauteile her-

stellen, die auch den Betrieb unter verschärften Bedingungen überstehen.

LITERATUR

- Bellenger et al., Polymer Degradation and Stability, 1995, Band 49, S. 91 ff.
- 2 Horbach et al., Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1981, Band 98, S. 35 ff.
- 3 Gardener et al., Journal of Applied Polymer Science, 1980, Band 25, S. 2352 ff.

DER AUTOR

DR. PETER EIBECK, geb. 1968, ist im Business Development E/E der Geschäftseinheit Engineering Plastics Europe der BASF SE, Ludwigshafen, tätig.

SUMMARY

AVOIDING MOISTURE DAMAGE

HYDROLYSIS RESISTANT PBT. Thermoplastic polyesters such as polybutylene terephthalate are materials that are sensitive to hydrolysis. Moisture, particularly at high temperatures, damages them. Particularly in the case of electronic components in automobiles this can be critical. A specific modification of the polyester for moisture and hydrolysis resistance can help here. The effectiveness of this modification was investigated based on changes in mechanical properties and molar mass.

Read the complete article in our magazine

Kunststoffe international and on

www.kunststoffe-international.com

© Carl Hanser Verlag, München Kunststoffe 4/2012