

Die Gehäuse der elektronischen Steuerung von Kuppelungsgetrieben bestehen oft aus dem Kunststoff PBT

(Foto: BASF)

Die Tests werden immer härter

Hydrolysebeständiges PBT.

Kunststoffbauteile müssen besonders im Automobil immer höhere Anforderungen erfüllen. Speziell extreme Temperaturen und ein feuchtes Umfeld gefährden die Bauteilstabilität. Zwei neu entwickelte hydrolysestabile PBT-Compounds haben nun ihre Belastbarkeit für dieses Umfeld in verschiedenen, zum Teil sehr scharfen Tests bewiesen.

Die Anforderungen der Automobilindustrie an die Bauteile steigen kontinuierlich und schaffen so auch für die verwendeten Materialien immer wieder neue Herausforderungen. Auch Stecker, Steckverbinder und Gehäuseteile, die im Auto unter der Motorhaube eingesetzt werden, müssen daher immer härtere Tests bestehen. Zyklustests im Temperaturbereich von -40 bis +150°C unter Feuchtebedingungen sind keine Seltenheit und erfordern Werkstoffe, die mit speziellen Hydrolysestabilisatoren ausgerüstet sind. Für diese hohen Anforderungen hat die BASF zwei neue hydrolysestabile PBT-Compounds entwickelt und ihre Belastbarkeit in verschiedenen, zum Teil sehr scharfen Tests bewertet. Die beiden neuen Produkte heißen Ultradur B4300G6 HR und Ultradur B4330G6 HR und sind mit jeweils 30 % Glasfasern verstärkt. HR bedeutet hydrolysestabil (hydrolysis resistant).

Wasser zerstört das Polymer

PBT wird durch eine Polykondensationsreaktion aus Terephthalsäure oder auch Dimethylterephthalat und 1,4-Butandiol unter Abspaltung von Wasser hergestellt. Diese Polykondensation ist jedoch bei Temperaturen oberhalb von 100°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit (RLF) durch Hydrolyse umkehrbar (Bild 1). Bei der Reaktion von PBT mit Wasser wird die Polymerkette gespalten, es entstehen Bruchstücke mit kleinerer Kettenlänge bis hin zu den Ausgangsstoffen Terephthalsäure und 1,4-Butandiol. Das bedeutet, dass die Veresterung rückgängig gemacht wird (Deesterifikation). Schon ein hydrolysiertes Anteil von 0,01 % kann die Viskosität und das Molekulargewicht deutlich abbauen. Im Vergleich zum thermo-oxidativen oder thermischen Abbau kann im Fall der Hydrolyse die Zerstörung des Polymers durch

Katalysatoren um das Tausend- bzw. Zehntausendfache beschleunigt werden. Um die Hydrolyse aufzuhalten oder zumindest zu verlangsamen, lassen sich ver-

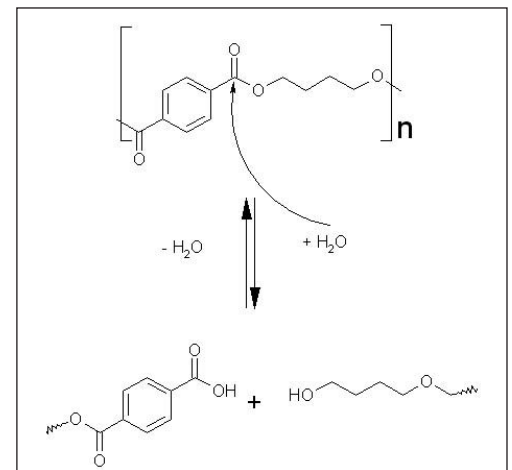


Bild 1. Mechanismus der Hydrolyse von Polybutylterephthalat (PBT)

schiedene Stabilisatoren zusetzen. Dabei können die gängigen Stabilisatoren einerseits das Wasser abfangen, andererseits aber auch bereits zerstörte Polymerketten wieder aufbauen.

Die gewählten und im Folgenden genauer beschriebenen Untersuchungsbedingungen simulieren Extremsituationen und übertreffen die realen Anforderungen unter der Motorhaube eines Autos deutlich. Da der Motorraum in der Regel gut durchlüftet wird, kann der Fahrtwind sowohl lokale Feuchte als auch entstehende Wärme ableiten, die Kombination von hoher Luftfeuchtigkeit und gleich-

ist das Produkt dann einer von vier Qualitätsstufen zuzuordnen, den sogenannten Connector Classes I bis IV. Jedes zu testende Stoffexemplar wird zunächst 30 min lang einer Temperatur von -40°C und einer RLF von 0 bis 10 % ausgesetzt. Nach 60 min muss eine Temperatur von 80 bis 90°C erreicht sein; parallel dazu wird die RLF auf 85 bis 95 % erhöht. Diese Parameter werden bis Stunde fünf beibehalten. Ab Stunde fünf unterscheiden sich die Testverfahren je nach Einordnung in die vier unterschiedlichen Klassen. Während die RLF bis spätestens Stunde sieben für alle Proben auf 0 bis 10 % ab-

i	Hersteller
BASF SE KT/KC - E100 D-67056 Ludwigshafen Tel. +49 (0) 6 21/60-43348 Fax +49 (0) 6 21/60-49497 www.basf.com/kunststoffe	

gerung dann noch mehr als 80 % ihrer Ausgangswerte, so kann das Material – je nach Lagertemperatur – in die entsprechende Klasse eingestuft werden. Nach Untersuchung bei externen US-amerikanischen Instituten haben die beiden neuen Produkte Ultradur B4300G6 HR und Ultradur B 4330 G6 HR die Anforderungen der USCar PF-1 Class III bestanden.

Da das Thema Hydrolysebeständigkeit im Elektrobereich nicht einheitlich geregelt ist, fordern einige Hersteller neben dem USCar-Test, der Auskunft über die Beständigkeit bei bestimmten Luftfeuchte-Temperaturbedingungen gibt, zusätzliche Untersuchungen. Dazu gehören die Beständigkeit in basischer Lösung unter Biegespannung sowie weitere sehr harte Luftfeuchte-Lagerungstests. Getestet wurden die zwei Standardprodukte aus dem BASF-Sortiment, ungefärbt (ung)

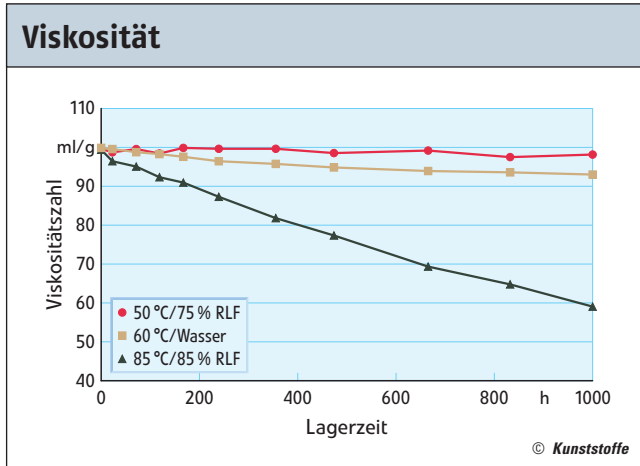


Bild 2. Abfall der Viskosität durch Hydrolyse von PBT unter verschiedenen Bedingungen (RLF: relative Luftfeuchtigkeit)

zeitig hoher Temperatur über einen längeren Zeitraum ist daher eher unwahrscheinlich. Das demonstriert auch Bild 2: Es zeigt die Viskosität eines Standard-PBT mit 30 % Glasfasern, das bei einer Lagerung bei 50°C und 75 % Luftfeuchtigkeit oder auch bei 60°C in Wasser keinen hydrolytischen Abbau erfährt. Erst bei Temperaturen um 85°C und gleichzeitig 85 %-iger Luftfeuchtigkeit hydrolysiert das PBT.

USCar-Test bestanden

Der USCar-Test ist ein US-amerikanisches Regelwerk für die Automobilindustrie. Er beinhaltet unter anderem auch eine Untersuchungsmethode für die Qualifizierung von elektrischen Steckern und Steckersystemen, auf die sich die drei großen amerikanischen Automobilhersteller Ford, Chrysler und GM geeinigt haben und die daher als eine Industriernorm betrachtet werden kann.

Bei diesem Testverfahren werden genormte Teststäbe einem scharfen Temperatur- und Luftfeuchtigkeitszyklus ausgesetzt und die mechanischen Eigenschaften vor und nach diesen Lagerbedingungen verglichen. Je nach Ergebnis

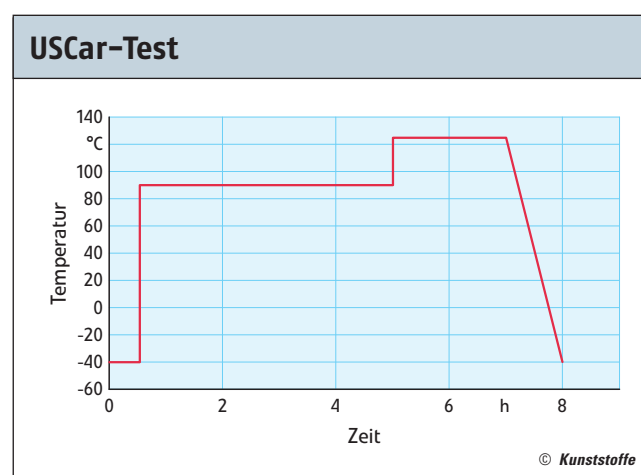


Bild 3. Temperaturverlauf bei USCar PF-1 Class III

gesenkt sein muss, unterscheidet sich die Maximaltemperatur für die Teststunden fünf bis sieben je nach Klasse: Sie beträgt für die Einordnung in Klasse I 85°C, in Klasse II 100°C, in Klasse III 125°C und für Klasse IV 155°C. Ab Stunde acht muss die Temperatur in allen Fällen wieder -40°C betragen, da dann ein neuer Prüfzyklus beginnt. Solche Acht-Stunden-Zyklen werden 40-mal wiederholt, sodass die gesamte Lagerzeit 320 h umfasst (Bild 3). Betragen die mechanischen Eigenschaften der Proben nach dieser La-

und in schwarz (sw) sowie Ultradur B4330G6 HR (ung) und Ultradur B4330G6 HR (sw), also die neuen hydrolysebeständigen Produkte Ultradur HR, nach vier verschiedenen Testverfahren. Dazu werden aus dem jeweiligen Material Schulterstäbe (Zugstäbe) nach ISO 527 und Charpy-Stäbe nach ISO 179 spritzgegossen. Die Null-Wert-Bestimmung der physikalischen Eigenschaften erfolgt wenige Tage nach der Herstellung, da die Testkörper zunächst eine Trockenlagerung durchlaufen müssen.

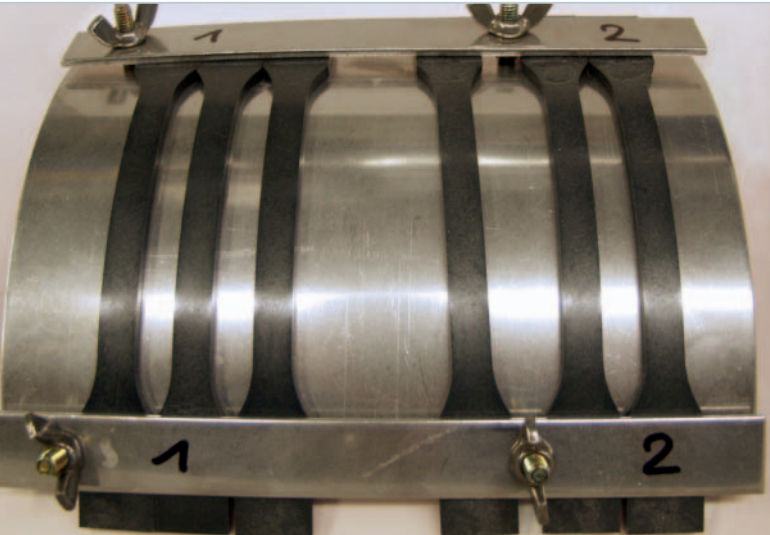


Bild 4. Testapparatur nach DIN EN ISO 4599



Bild 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe Ultradur B4330G6 HR (sw) nach 24-stündiger Lagerung im 2 %-Biegespannungstest

Mit 2 und 2,78 % Biegespannungen belasten

Beim Benetzungstest mit 2 % Biegespannung werden die spritzgegossenen Zugstäbe auf einen Metallzylinder gespannt, der sie mit einer Biegespannung von 2 % belastet. Der Zylinder mit einem Radius von 50 mm ist nach DIN EN ISO 4599 gefertigt. Bei der Lagerung in 10 %-iger Na-

triumhydroxid (NaOH)-Lösung werden die Probekörper mit dieser Lösung während der ersten 60 min im 10-Minuten-Takt benetzt. In diesem Fall werden drei Probekörper jedes Materials aufgespannt. Nach einer Lagerung von 2 bzw. 24 h werden die Testkörper auf Spannungsrisse untersucht (Bild 4).

Ein ähnlicher Versuchsaufbau belastet die Probekörper mit einer Biegespannung

von 2,78 %. Im Unterschied zu dem Biegespannungstest mit 2 % Biegespannung werden die Testkörper bei diesem Verfahren jedoch samt Haltevorrichtung in einem Bad mit 10 %-iger NaOH-Lösung versenkt.

Bei unterschiedlichen Bedingungen lagern

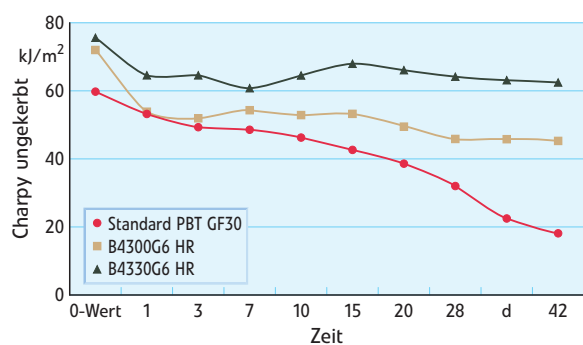
85°C und 85 % RLF: Die Prüfkörper werden in einem Klimaschrank aufbewahrt, in dem hydrolytische Bedingungen von 85°C und 85 % relative Luftfeuchte vorherrschen. Nach 4, 8 und 41 Tagen werden die mechanischen Eigenschaften der gelagerten Testkörper geprüft. Für einen möglichst genauen Mittelwert dieser Eigenschaften werden zehn Teststäbe jedes Produkts für jede Zeiteinheit eingelagert; insgesamt also $10 \times 4 \times 3 = 120$ Schulterstäbe nach ISO 527-2 sowie 120 Charpy-Stäbe nach ISO 179.

110°C und 100 % RLF: Hier werden die Prüfkörper in einer Art Dampfkochtopf aufbewahrt und die geforderten Bedingungen durch Zugabe von etwa 1 l destillierten Wassers und den Einsatz einer Heizplatte geschaffen. Es sind Prüfungen nach vier und acht Tagen vorgesehen. Auch hier werden für jede Entnahme (nach vier Tagen bzw. nach acht Tagen) zehn Teststäbe jedes Produkts eingeplant.

Ergebnisse der Tests

Bei 2 % Biegespannung wurden jeweils drei Zugstäbe jedes Materials dem Biegespannungstest gemäß DIN EN ISO 4599 unterzogen. Von den Standardstäben sind nach 2 h einige, nach 24 h alle gebrochen. Die hydrolysestabilisierten neuen PBT-Typen Ultradur B4330G6 HR

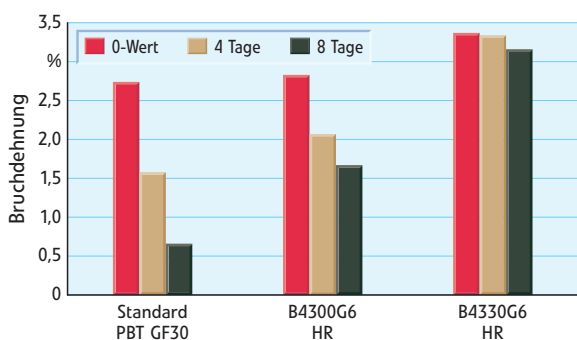
Schlagzähigkeit



© Kunststoffe

Bild 6. Charpy-Schlagzähigkeit (ungekerbt) nach Lagerung bei 85°C/85 % Luftfeuchtigkeit

Bruchdehnung



© Kunststoffe

Bild 7. Bruchdehnung nach Lagerung bei 110°C/100 % Luftfeuchtigkeit

(ung) und B4330G6 HR (sw) zeigen bei Raumtemperatur eine vergleichsweise hohe NaOH-Beständigkeit. Im Gegensatz zum Standard treten bei diesen Produkten erst nach 24 h erste Spannungsrisse auf (Bild 5).

Die Testergebnisse bei 2,78 % Biegespannung bestätigen die sehr gute Hydrolyseresistenz der Ultradur HR-Produkte auch im Vergleich zu Wettbewerbsprodukten. Während die beiden Wettbewerbsproben maximal 10 s nach dem Kontakt mit der NaOH-Lösung brechen, erfolgt bei Ultradur B4330 G6 HR selbst nach 52 h Kontakt kein Bruch.

Nach Lagerung unter den beschriebenen Bedingungen zeigt das Produkt B4330G6 HR (sw) bei allen mechanischen Eigenschaften ein sehr gutes hydrolyseresistentes Verhalten und verliert nie mehr als 20 % der anfänglichen Eigenschaften. Das Standardprodukt ist nach 8 Tagen Hydrolyselagerung unter diesen verschärften Bedingungen unbrauchbar, denn die Mechanikwerte fallen um etwa 70 % ab. Auch die mechanischen Eigenschaften des B4300G6 HR (sw) verschlechtern sich bei diesem enorm scharfen Test deutlich weniger. Die neue Variante B4330G6 HR übersteht beide Untersuchungen, die Charpy-Schlagzähigkeitsprüfung nach Lagerung bei 85°C und 85 % RLF (Bild 6) ebenso wie die Bruchdehnungsprüfung bei 110°C/110 % RLF (Bild 7), fast unbeschadet.

Fazit

Die neuen Materialien zeigen unter extrem scharfen Hydrolyse-Bedingungen an Standard-Zugstäben und Charpy-Stäben außerordentlich gute Ergebnisse. Insbesondere bei Vorspannungen, wie sie zum Beispiel im Fall von umspritzten Metallbuchsen auftreten, ist das neue Ultradur B4330 G6 HR zu empfehlen, das auch eine höhere Beständigkeit gegen 10 % NaOH bei Raumtemperatur zeigt. Mit der neuen Produktreihe Ultradur HR erweitern sich die Einsatzmöglichkeiten von PBT unter Extrembedingungen erheblich und ermöglichen es dem Verarbeiter, die ständig wachsenden Anforderungen und neuen Normen der Automobilhersteller mit ihren Bauteilen zu bestehen. ■

DIE AUTOREN

DR. ANDREAS EIPPER ist Technischer Produkmanager Ultradur Marketing Europa, bei der BASF SE, Ludwigshafen.

DR. STEPHEN HANLEY leitet die Produktentwicklung technische Kunststoffe bei der BASF Corporation, Budd Lake/New Jersey in den USA.

DR. KAVILIPALAYAM M. NATARAJAN ist für die Produktentwicklung technische Kunststoffe bei der BASF Corporation, Budd Lake/New Jersey in den USA tätig.

DIPL.-ING. KARL-MICHAEL REINFRANK ist Global Key Account Manager für technische Kunststoffe in Europa bei der BASF SE, Ludwigshafen

Kontakt: sabine.philipp@basf.com

SUMMARY KUNSTSTOFFE INTERNATIONAL

Testing gets Tougher

HYDROLYTICALLY STABLE PBT. *The requirements on automotive plastic parts, especially, keep growing tougher. The stability of the parts is particularly threatened by extreme temperatures and a damp environment. Two newly developed hydrolytically stable PBT compounds have come through a number of tests, some of which were very tough.*

NOTE: You can read the complete article in our magazine **Kunststoffe international** and by entering the document number **PE104245** on our website at www.kunststoffe-international.com