



THERMOPLASTISCHE ELASTOMER HYBRIDE

WHITE PAPER | OKTOBER 2018

EINE NEUE TECHNOLOGIEPLATTFORM VERSCHIEBT DIE LEISTUNGSGRENZEN VON THERMOPLASTISCHEN ELASTOMEREN

SEIT JAHREN IST ES DAS BESTREBEN VON TPE-HERSTELLERN UND VERARBEITERN, DIE LEISTUNGSGRENZEN VON THERMOPLASTISCHEN ELASTOMEREN (TPE) IN RICHTUNG DERER VON GUMMIMATERIALIEN ZU VERSCHIEBEN. DER WUNSCH NACH VERBESSERTER MEDIEN- UND HÖHERER TEMPERATURBESTÄNDIGKEIT SPIELT DABEI EINE WESENTLICHE ROLLE. MIT DEN NEUEN THERMOPLASTISCHEN ELASTOMER HYBRIDEN (TEH) IST ES KRAIBURG TPE GELUNGEN, DIE BISHERIGEN LEISTUNGSUNTERSCHIEDE ZWISCHEN DEN BEIDEN MATERIALWELTEN TPE UND GUMMI WEITER ZU VERRINGERN. DIE ENTWICKLUNG EINER INNOVATIVEN FERTIGUNGSTECHNOLOGIE HAT DEN ZUGANG ZU DEN TEH ERMÖGLICHT.

Schon kurze Zeit nach der Markteinführung der TPE-Materialien, Mitte der 80iger Jahre, war es der erklärte Wunsch, die hervorragenden Eigenschaften von Gummi mit den Vorzügen der Thermoplastischen Elastomere zu verbinden. Die Verarbeiter von TPE schätzten zwar die neu gewonnenen Vorteile hinsichtlich der thermoplastischen Verarbeitbarkeit und die damit verbundene kürzere Zykluszeit, die deutlich größere Freiheit in Bezug auf das Bauteildesign und die Möglichkeiten des 2-Komponentenspritzgießens – materialtechnisch anspruchsvolle Anwendungen blieben ihnen jedoch weiterhin verschlossen. Der Bedarf an einer universellen Materiallösung auf TPE-Basis war groß und wurde im Laufe der Zeit größer.

Bedingt durch ihre chemische Zusammensetzung waren thermoplastische Copolyester Elastomere (TPC) oder thermoplastische Polyamid Elastomere (TPA) relativ früh im Fokus der Entwicklungen. Diese sollten den hohen Ansprüchen hinsichtlich Öl-, Fett- und Kraftstoffbeständigkeit bei gleichzeitig hoher Temperaturstabilität genügen. In den vergangenen Jahrzehnten wurden zahlreiche Ansätze im Bereich von Shore D Reaktor-TPE wie TPC und TPA verfolgt. Rückblickend stellten diese Produkte einen großen Fortschritt dar, jedoch konnten sie nicht mit der Elastizität und Weichheit von Gummi konkurrieren.

Weiche, im Shore A Bereich angesiedelte TPE, wie TPS, TPO oder EPDM/PP (TPV), wiesen hingegen eine maximale Dauereinsatztemperatur von 125 °C bei mäßiger oder keiner Beständigkeit gegenüber Ölen, Fetten und Kraftstoffen auf. An dieser Situation hat sich bis heute nicht viel geändert.

Der Bedarf an einer universellen TPE-Lösung als Ersatz von Gummi blieb bestehen. Vor über zehn Jahren führte das zu einem regelrechten Boom an Entwicklungen in dem technologisch noch zu besetzenden Feld mit hohen Anforderungen an die Temperatur- und Medienbeständigkeit im Bereich von Shore A. Es wurden viele Ansätze verfolgt, um die Leistungsdefizite von TPE zu verringern oder gar zu beseitigen. Zahlreiche sogenannte Super-TPE bzw. Super-TPV kamen auf den Markt und verschwanden nach und nach wieder.

Erfolgreiche Vertreter dieser TPE-Klassen sind z.B. auf Acrylat-Kautschuk basierte Super-TPV. Auch KRAIBURG TPE hat weiche TPE-Compounds unter dem Namen HIPEX® etablieren können. HIPEX® Produkte zeichnen sich durch eine gute Ölbeständigkeit aus und finden in Getrieben und Schmierkreisläufen von Automobilen seit mehreren Jahren ihre Anwendung.

Es gibt zahlreiche Gründe, weshalb sich diese Entwicklungen wenig im Markt etablieren konnten. Auffällig ist jedoch, dass diese Thermoplastischen Elastomere sich auf jeweils nur eine und somit relativ starre Rohstoffbasis beziehen. Immer wieder wurde versucht, mit einer TPE-Klasse und ihrer speziellen Rohstoffbasis möglichst viele Anwendungsfälle zu bedienen. Der gewünschte Erfolg einer „Universallösung“ blieb aus.

Bei Betrachtung der Kautschuk- und Gummimischungen fällt auf, dass es eine breitgefächerte Rohstoffbasis gibt, welche die unterschiedlichen Applikationen mit unterschiedlichen Ansprüchen an Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit bedient. Dazu zählen unter anderem NBR, H-NBR, EVM, AEM, ACM, ECO, CR, SBR, IIR, BR, EPDM, VMQ. **Abbildung 1** zeigt die technische Klassifizierung verschiedenster Gummitypen nach Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit. Dabei stehen die genannten Elastomere repräsentativ für entsprechend daraus gefertigte Gummicompounds. Die Applikationen und deren Materialanforderungen in den angegebenen Temperatur- und Beständigkeitsbereichen sind derart unterschiedlich, dass starre Materialantworten nur einen Bruchteil der Anwendungen erschließen würden. Der Erfolg der Gummimischungen liegt im individuellen

Compounding, welches sich der Vielzahl an Elastomeren bedient. Es ist daher naheliegend, dass dies auch für neuartige TPE-Materialien gilt. Das Konzept, vielfältige technische Anwendungen mit einer TPE-Universallösung zu ersetzen, musste folglich scheitern.

		Max. Dauergebrauchstemperatur		
		100 °C	120 °C	150 °C
Chemische Umgebung	Heißluft und polare Chemikalien (Wässrige Lösung)	SBR NR	IIR EPDM	VMQ
	Paraffinische Schmierfette und Öle (IRM 901)	CR	CSM (CI-Sulfon) CM (CI-PE)	EVM ACM AEM
	Aromatische Schmierfette, Öle und Treibstoffe (IRM 903)	NBR	UA (PU-Kau.) ECO	HNBR F-Gummi F-Silikon

Abbildung 1: Einordnung von Gummitypen basierend auf unterschiedlichen Elastomeren nach Temperatur und Medienbeständigkeit

Wie in der Vergangenheit gibt es für TPE-Materialien auch heute noch Hürden, die einem breitgefächerten Einsatz entgegenstehen. Gummimaterialien haben seit Jahrzehnten einen angestammten Platz in anspruchsvollen Anwendungen. Dabei spielt die Beständigkeit bezüglich Temperatur und Chemikalien eine zentrale Rolle. Hinzu kommt, dass sich der Maschinenpark der Gummiverarbeitung grundlegend von dem der thermoplastischen Verarbeitung unterscheidet. Selbst wenn die technische Performance von Thermoplastischen Elastomeren genügt, werden Kautschuk-Compounds nur zögerlich durch TPE-Compounds ersetzt werden.

Ausgangssituation für die Entwicklung der neuen Technologieplattform und der Thermoplastischen Elastomer Hybride

Bereits vor einigen Jahren zeichnete sich bei KRAIBURG TPE ab, dass das bisherige Konzept der Universallösung überdacht werden musste. Als besonders hilfreich hat sich hierbei die einzigartige Firmenkonstellation der KRAIBURG Gruppe erwiesen. Mit dem Gummiwerk KRAIBURG hat KRAIBURG TPE einen kompetenten Partner in Sachen Kautschuktechnologie und deren Anwendungsfelder an der Seite.

Die Welt des Kautschuks und die Vielfalt ihrer verwendeten Elastomere eröffnet ganz neue Horizonte für mögliche TPE-Materialien. Interessant ist, dass unterschiedliche Kautschukmischungen nahezu alle mit derselben Technologie hergestellt werden. Trotz chemischer Unterschiede der verwendeten Elastomere und deren Vernetzungschemie liegt der Schlüssel zum Erfolg in der Flexibilität des Herstellverfahrens.

Das Ziel von KRAIBURG TPE war es, unterschiedliche Thermoplaste und unterschiedliche Elastomere mit nur einer Herstelltechnologie zu vereinen, um somit maximale Kombinationsmöglichkeiten bei geringer produktionstechnischer Komplexität zu realisieren. Kurz: Eine Kombination aus flexibler Herstelltechnologie mit einer großen Vielfalt an Rohstoffen zu erzielen. Dieser Ansatz entspricht dem Konzept der application-engineered Lösungen von KRAIBURG TPE, wie er bereits mit THERMOLAST® Produkten erfolgreich praktiziert wird.

Application engineered TEH

Nach intensiver Forschung und Prozessentwicklung ist es gelungen, eine Technologieplattform zu realisieren, die es erlaubt, eine Vielzahl von Thermoplast-Elastomer-Kombinationen in kurzer Zeit zu erproben. Bedurfte es für die ersten Entwicklungen noch Monate, kann heute innerhalb weniger Versuchszyklen und nach wenigen Wochen der Prüfung eine Aussage über die Eignung einer neuen Rohstoffkombination getroffen werden. Damit kann eine TEH-Materialentwicklung für eine bestimmte Applikation zeitnah realisiert werden und die Entwicklungszeiten für neue Produkte lassen sich dadurch erheblich verkürzen. Die jeweilige Anwendung mit ihrem spezifischen und technischen Anforderungsprofil bestimmt dabei die Wahl der Rohstoffkombination aus passendem Thermoplast und Elastomer.

In den vergangenen Jahren wurden bei KRAIBURG TPE unterschiedliche Thermoplaste, wie PP, PE, EVA, PA, PBT sowie modifizierte Thermoplaste aber auch Thermoplastische Elastomere, wie TPE, TPC, TPA, TPU als Thermoplast-Phase getestet. Als Elastomere kamen unter anderem NBR, H-NBR, EVM, AEM, ACM, SBR, IIR, BR, NR, EPDM und VMQ zum Einsatz.

Bei der Handhabung der Rohstoffe und der Typenvielfalt der am Markt verfügbaren Elastomere, kam KRAIBURG TPE der intensive Austausch mit den Experten aus dem Gummiwerk KRAIBURG abermals zu Gute. Essentiell bei der Auswahl der Elastomere war die Verfügbarkeit der eingesetzten Rohstoffe. Der Übertrag in den Produktionsmaßstab wurde für ausgewählte TEH-Compounds erfolgreich absolviert, sowie Patente zu den Thermoplastischen Elastomer Hybriden und deren Herstelltechnologie bereits veröffentlicht.

Mit der innovativen, flexiblen Technologieplattform ist es KRAIBURG TPE gelungen, das Eigenschaftsprofil von weichen, TPE-Compounds unter 80 Shore A deutlich zu erweitern. Kunden profitieren durch dieses Herstellverfahren von völlig neuen, anwendungsspezifischen Materiallösungen. In Anwendungen, bei denen klassische TPE an ihre Grenzen stoßen und bisher Gummimaterialien bevorzugt wurden, können künftig Thermoplastische Elastomer Hybride eingesetzt werden. Gleichzeitig bietet die thermoplastische Verarbeitung Designfreiheit, kurze Zykluszeiten und vielfältige Möglichkeiten des 2-Komponenten-Spritzgießens. Hinzu kommt der inhärente Vorteil von thermoplastisch verarbeitbaren Materialien gegenüber Gummi: wie herkömmliche TPE sind TEH recyclingfähig. **Abbildung 2** zeigt die Gegenüberstellung wesentlicher Produkteigenschaften von TEH, Standard TPS/TPV und Gummi.

	TEH	TPS/TPV	Gummi	Bemerkungen
Chemische Beständigkeit	+	--	++	Abhängig von Materialrezeptur, verwendeten Rohstoffen und angewandten Bedingungen
Maximale Dauergebrauchtemperatur	+	--	++	Abhängig von Materialrezeptur, verwendeten Rohstoffen und angewandten Bedingungen
Druckverformungsrest	+	+	++	Abhängig von Materialrezeptur und Rohstoffen
Mechanische Eigenschaften	+	+	++	Abhängig von Materialrezeptur und Rohstoffen
Verarbeitungsmethode	++	++	0	Verarbeitung von TPE sehr vorteilhaft für Massenproduktion (Zyklusdauer)
Verbundspritzgießtechnik	++	++	-	TPE erlaubt größeres Verarbeitungsfenster
Nachbearbeitung	keine	keine	zwingend	Kautschuk erfordert arbeitsintensive Nachbearbeitung (Abkanten und/oder Köhlen, etc...)
Rohstofflagerung	++	++	-	Kautschukmischungen haben eine beschränkte Haltbarkeit

Mit der TEH-Herstelltechnologie verschiebt KRAIBURG TPE die Grenzen zwischen den Materialgruppen und erweitert mit den daraus resultierenden Compounds seine Einsatzmöglichkeiten. Vorteile bei den Thermoplastischen Elastomer Hybriden liegen in der Verarbeitung. Durch die thermoplastische Verarbeitung werden die Zykluszeiten deutlich geringer und damit die Effizienz deutlich höher. Im Kontakt mit verschiedenen Medien sind die TEH den Gummimischungen ebenbürtig. Ein weiterer Vorteil der TEH ist deren Eignung für das 2-K-Spritzgießverfahren. Dies eröffnet neue Möglichkeiten der Bauteilkonstruktion, die bei der Verwendung von Gummi bisher verschlossen waren. Haftungs-optimierte TEH-Compounds, die im 2-K-Spritzguss verarbeitet werden, erübrigen das aufwendige Montieren separat gefertigter Gummiteile und vermeiden damit verbundene Fehlerquellen.

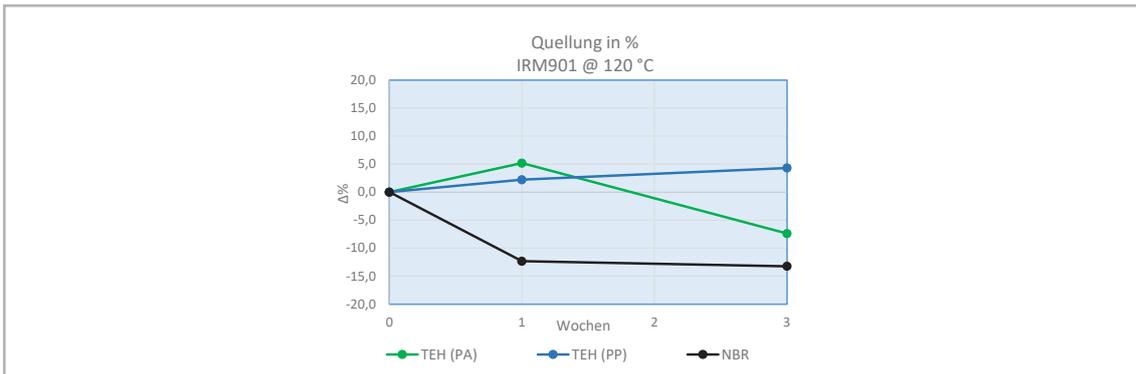
Ausgewählte Vergleiche zwischen Gummi und TEH

Im Folgenden sollen einige Beispiele das technische Potential der neuen TEH verdeutlichen. Hierzu werden direkte Vergleiche mit typischen Vertretern der Gummiewelt gezogen.

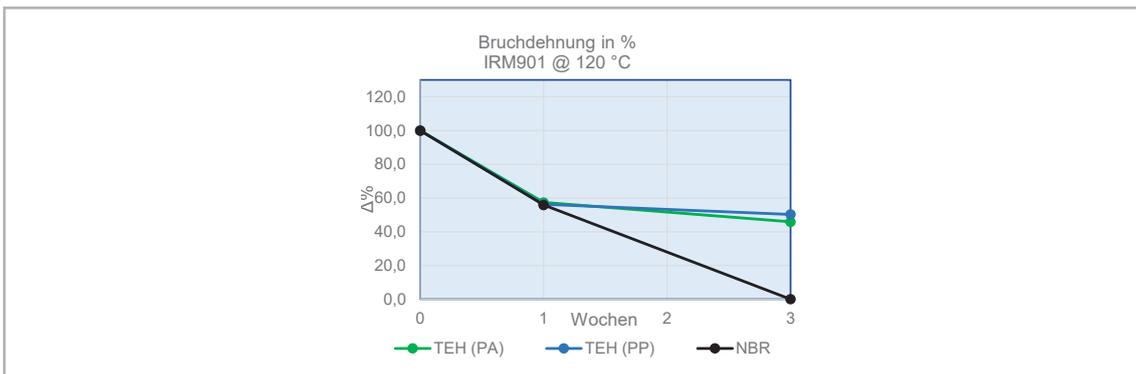
In den **Abbildungen 3 bis 8** sind exemplarisch die Ergebnisse von Prüfungen von zwei TEH Compounds im Vergleich zu einem NBR basierten Gummi dargestellt. Ein TEH-Compound ist für die Haftung auf Polypropylen (TEH (PP)) entwickelt worden, das andere für die Haftung auf Polyamid (TEH (PA)). Die Prüfungen wurden für Dauerbelastungen bei Temperaturen bis zu 120 °C ausgelegt, wie sie beispielsweise im Getriebe von Automobilen von Interesse sind. In **Abbildung 3** sind die mechanischen Werte der beiden TEH zu sehen. Besonders hervorzuheben sind dabei die sehr niedrigen Druckverformungsreste der TPE.

	TEH (PA)	TEH (PP)
Härte Sh A	73	67
Zugfestigkeit N / mm ²	6,3	6,5
Bruchdehnung %	300	330
Reißfestigkeit N / mm	18	19
Druckverformungsrest 70 °C / 22 h	31	40
Druckverformungsrest 100 °C / 22 h	35	37
Druckverformungsrest 120 °C / 22 h	38	47
Haftung N / mm	2,7	6,0

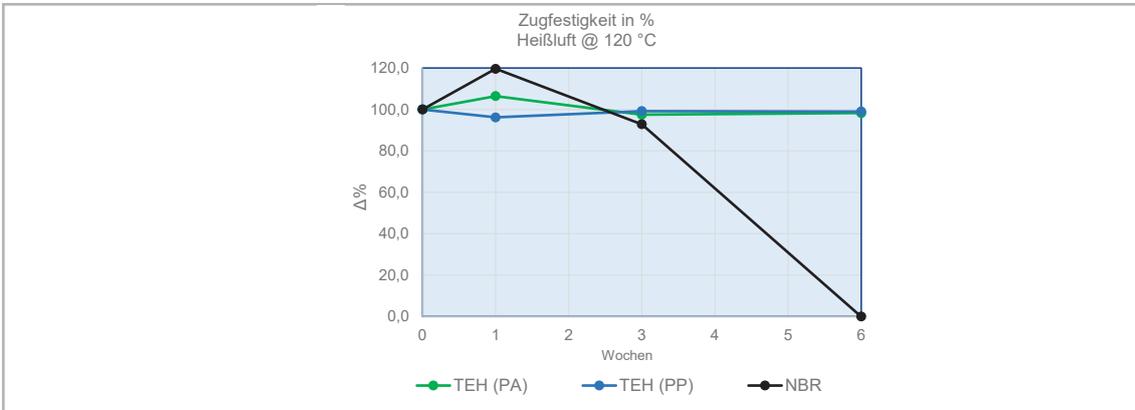
In **Abbildung 4** ist eine deutliche Volumen-Abnahme des NBR-basierten Gummicompounds zu beobachten. Dies kann ein Problem bei Dichtungsanwendungen darstellen. Beide TEH zeigen hingegen eine sehr geringe Volumenänderung, auch unter extremen Bedingungen von drei Wochen bei 120 °C in IRM901 Öl.



Ferner zeigt das NBR-basierte Gummicompound eine extreme Versprödung während der Lagerung in IRM901 bei 120 °C. Deutlich erkennbar am Abfall der Bruchdehnung auf 0 zum Ende der Messzeit. Beide TEH stabilisieren sich bei einem Wert 50 % Bruchdehnung gegenüber dem Ausgangswert, ersichtlich in **Abbildung 5**.

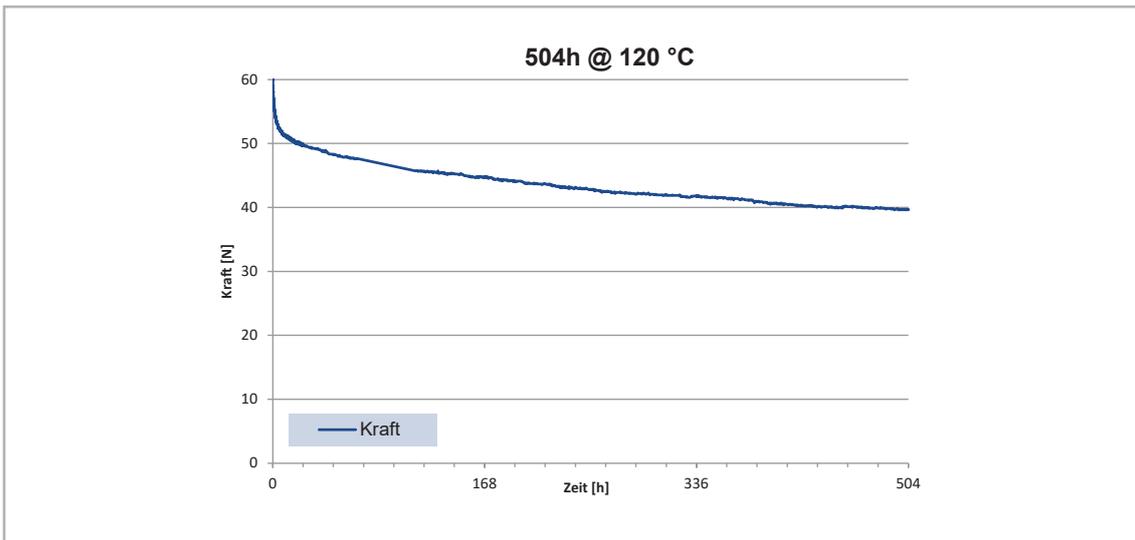


Ein ähnlicher Trend zeigt sich in den Ergebnissen des Zugverhaltens bei Heißluftlagerung von sechs Wochen bei 120 °C in **Abbildung 6**. Das Verhalten der Produkte in oxidativer Umgebung bei 120 °C zeigt deutliche Unterschiede der Leistung von TEH gegenüber NBR-basiertem Gummi. So ist bereits nach drei Wochen die Lebensdauer des NBR-Gummicompounds überschritten, wohingegen die TEH über die Messdauer von sechs Wochen nahezu konstant in ihrer Zugfestigkeit bleiben.

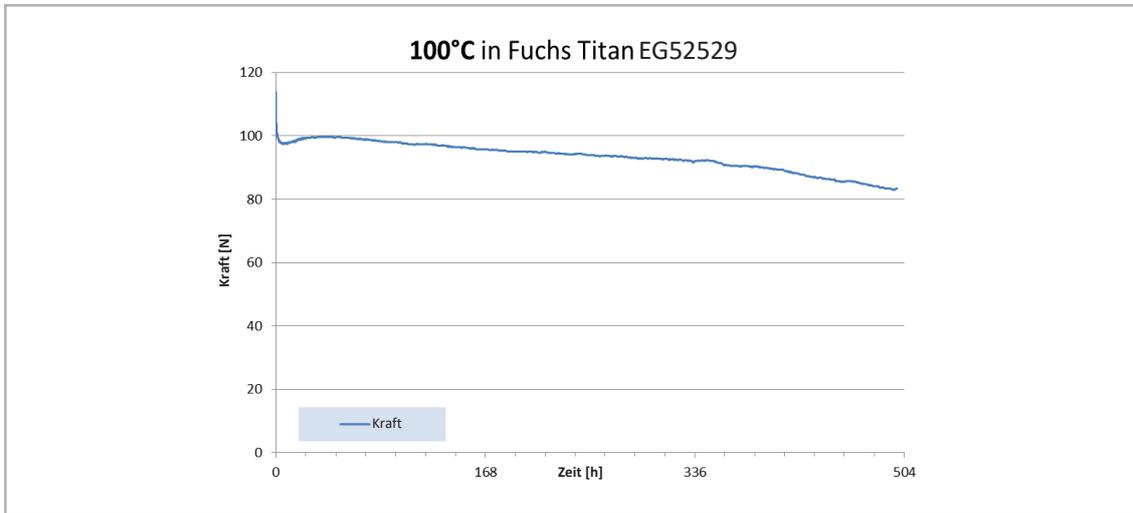


Für die Auswahl von Dichtungsmaterialien stellt die Messung der Druckspannungsrelaxation eine praxisnahe Prüfung dar. Sie liefert aussagekräftigere Ergebnisse als der Druckverformungsrest. In den **Abbildungen 7 und 8** sind die Ergebnisse der beiden TEH, TEH (PP) und TEH (PA), grafisch dargestellt.

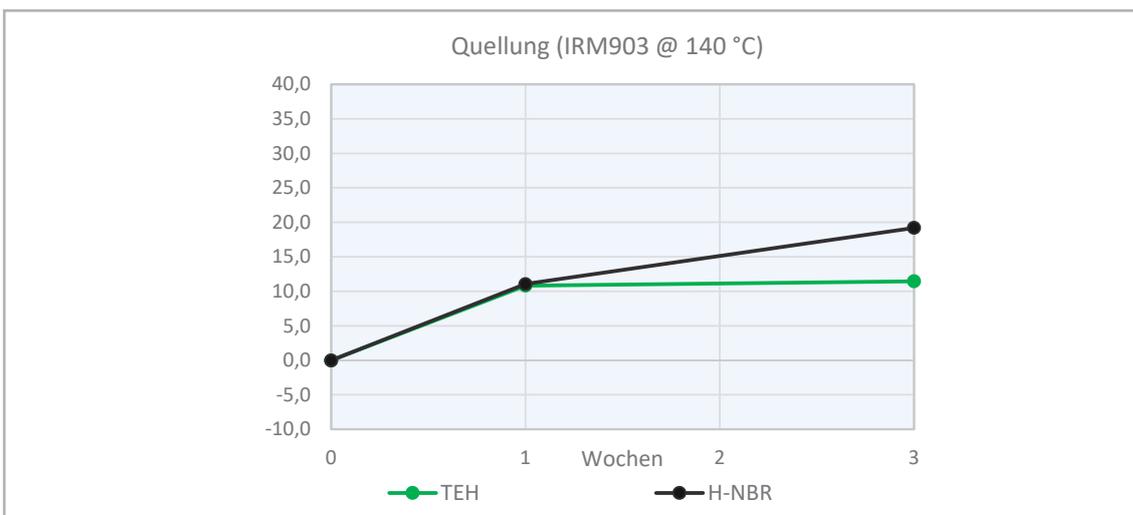
Die Druckspannungsrelaxation bei 120 °C Heißluft für drei Wochen führt lediglich zu einem Spannungsabfall von 39 % des TEH (PP). Der Druckverformungsrest nach dieser Zeit und Temperatur beträgt lediglich 58 %, eine herausragende Performance für ein TPE Material.



Die Druck-Spannungs-Relaxation des TEH (PA) in einem Getriebeöl (Fuchs Titan EG52529) bei 100 °C nach drei Wochen verdeutlicht das hohe Leistungsniveau der TEH. Interessant zu beobachten ist der leichte Spannungsanstieg zu Beginn der Messung, wo sich zwei Effekte überlagern: Die Quellung in Getriebeöl und der Spannungsabbau, der zu Beginn der Messung noch am ausgeprägtesten ist.



Wie aus den Messungen hervorgeht, sind die Materialien bestens für den Einsatz in permanentem Kontakt mit paraffinischen Ölen geeignet. Speziell bei Spitzentemperaturen von 120 °C zeigt sich eine bessere Beständigkeit als bei einem vergleichbaren NBR-basierten Gummi-compound. Ein weiteres repräsentatives Beispiel liefert der Vergleich eines TEH mit H-NBR-basierenden Gummi für den Hochtemperaturbereich. In **Abbildung 9** ist das Quellverhalten bei 140 °C in aromatischem Öl IRM903 über drei Wochen dargestellt. Abermals schneidet ein TEH im Quellverhalten besser als Gummi ab.



Fazit

Mit den neuen Thermoplastischen Elastomer Hybriden kann KRAIBURG TPE die Leistungsunterschiede zwischen TPE und Gummi weiter verringern. Die neue Technologieplattform erlaubt es, eine Vielzahl von „application-engineered“ Materiallösungen bereitzustellen, deren Modifikationsvielfalt mit der von TPE oder Gummicompounds vergleichbar ist.

Die TEH-Materialien zeichnen sich durch eine effizientere Verarbeitung im Gegensatz zu Gummicompounds aus und können dabei gleichzeitig mit deren Leistungsspektrum mithalten. Im Gegensatz zu Gummi sind TEH-Materialien durch ihre thermoplastische Verarbeitbarkeit recyclingfähig. Sie eröffnen der Konstruktion eine völlig neue Möglichkeit des Bauteildesigns, dem Spritzgießer neue, bisher mit TPE nicht erreichbare Anwendungsfelder.

Patente:

- 1.: DE102015007200A1; WO2016188517A1; EP3303471A1;
- 2.: DE102016103822A1; EP3214119A1; US2017253732A1; JP2017155235A; CN107151356A
- 3.: DE102016103823A1; EP3214120A1; US2017253731A1; JP2017155234A; CN107151354A

AUTOREN

DR. FRIEDER VIELSACK

Project Manager Advance Development
KRAIBURG TPE GmbH & Co. KG

DIPL.-ING. (FH) DIRK BUTSCHKAU

Leiter Business Development EMEA
KRAIBURG TPE GmbH & Co. KG

PRESSEKONTAKT

Juliane Schmidhuber

PR & Communications Manager

Telefon: +49 8638 9810-568
juliane.schmidhuber@kraiburg-tpe.com

Bridget Ngang

Marketing Manager Asia Pacific

Telefon: +603 9545 6301
bridget.ngang@kraiburg-tpe.com

The information provided in this documentation corresponds to our knowledge on the subject at the date of its publication and may be subject to revision as new knowledge and data becomes available. All values reported are typical values based on sample test results and are not a guarantee of performance. The responsibility to conduct testing to determine suitability of use for the particular process or end-use application remains with the customer. KRAIBURG TPE does not warrant or assume any liability with regards to the use of the information presented in this document.

For contact details of our branch offices and partners, see www.kraiburg-tpe.com Member of the KRAIBURG Holding.

© Copyright 2020 KRAIBURG TPE. Subject to change without prior notice.

KRAIBURG TPE makes no warranties and assumes no liability in connection with any use of this information. CM|M|A|WP|DE|02|2011