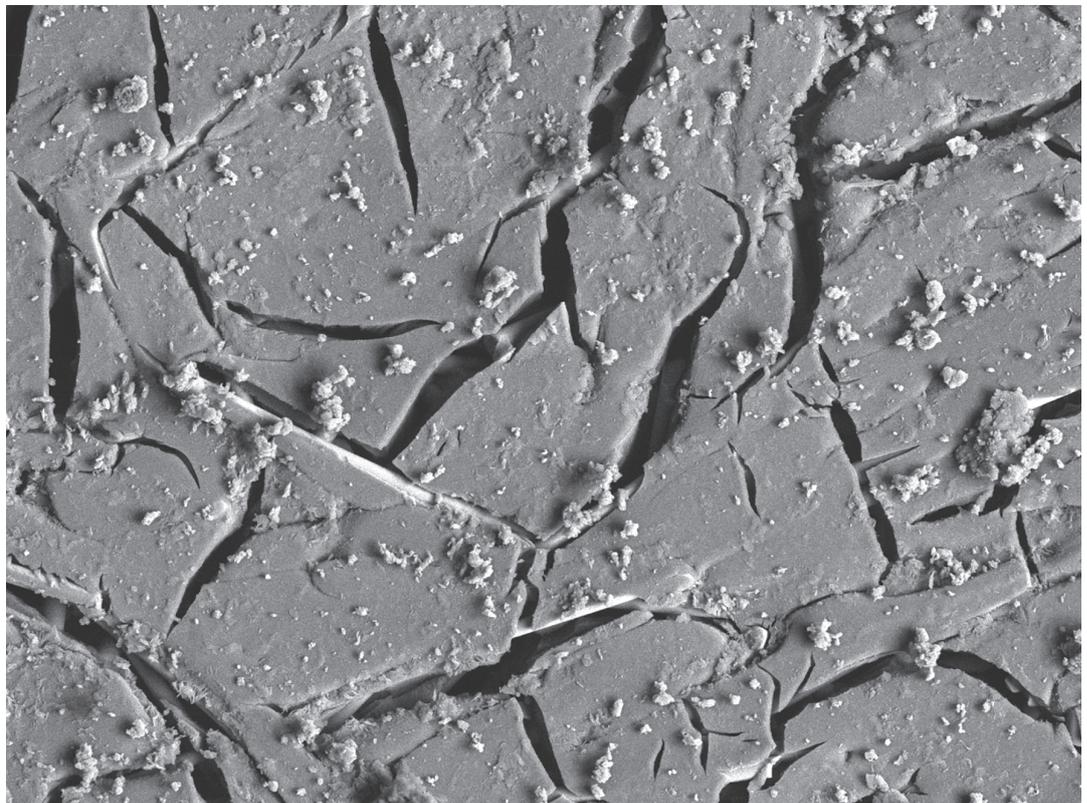


Kunststoff-Alterung im Kfz-Kühlkreislauf

Testverfahren für die hydrolytische Degradation von Polyamid

In Kfz-Kühlkreisläufen besteht bei Polyamiden aufgrund der Affinität der polaren Carbonsäureamid-Gruppen zu Wasser die Gefahr einer Hydrolyse. Um einen langfristigen Einsatz in Verbrennungs- und Elektromotoren zu gewährleisten, ist eine bestmögliche Auswahl der Polyamid-Materialien entscheidend. Hierfür wurden optimierte anwendungsnahe Testverfahren untersucht.

Rasterelektronen-
mikroskopische
Aufnahme von
PA 66-GF35 nach 96
Stunden Auslagerung
bei 160 °C in 50 Vol.-%
Ethylenglycol (EG)
(© Mercedes-Benz)



SEM HV: 15.0 kV	WD: 16.52 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 500 µm	Det: BSE	100 µm	

Zur Absicherung des optimalen Einsatzes von Polyamiden in Kühlkreisläufen wurden die Belastungen mit Accelerated Stress Tests (AST) simuliert. Der AST ermöglicht im verkürzten Verfahren eine Validierung der Materialien unter Extrembedingungen, z.B. der kontinuierlichen Medienbelastung unter konstant hoher Temperatur. Ziel ist es, möglichst fahrzeugnahe Belastungen mit reduzierter Testzeit zu generieren.

Für die Testreihe wurden Proben aus vorgetrocknetem Polyamid 66 (PA 66) mit 35 % Glasfaserverstärkung (GF35) und Hy-

drolyse-Stabilisierung (HR) mit variierenden Immersionsparametern belastet. Der Einfluss von Apparatur, Temperatur und Medien sowie der Additivierung und der Konstitution der Polyamide wurden hierbei untersucht. Zur Bestimmung der Alterung von Polyamid wurden gravimetrische, physikalische und mechanische Analysemethoden eingesetzt. Die Ermittlung der mechanischen Kennwerte erfolgte an feuchten Normprüfstäben vom Typ 1A nach DIN EN ISO 527 an einer Universal-Zugprüfmaschine (Typ: Zmart.Pro, Hersteller: ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm).

Die Aufgabe der im Kraftfahrzeug eingesetzten Kühlmittel umfasst die Abführung von etwa einem Drittel der zugeführten Kraftstoffenergie, den Gefrierschutz im Kühlkreislauf und den Korrosionsschutz der Metallbauteile. Typische Kühlmittel bestehen aus einer 50 Vol.-% wässrigen Lösung des Frostschutzmittels, das üblicherweise 90 % Ethylenglycol (EG), 7 % Additive und 3 % Wasser enthält [1, 2]. Im Pkw werden die Kreisläufe üblicherweise bei Temperaturen von 100 bis 135 °C mit einem Überdruck von 1,3 bis 2,0 bar eingesetzt [1, 2, 3].

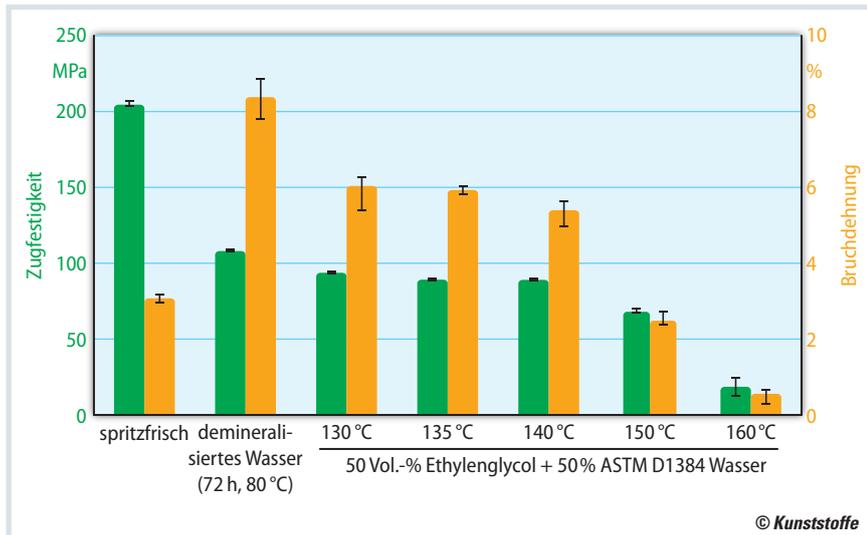


Bild 1. Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PA 66-GF35 in 50 Vol.-% Ethylenglycol nach Auslagerung unter Rückfluss bei 108 °C (Quelle: Mercedes-Benz)

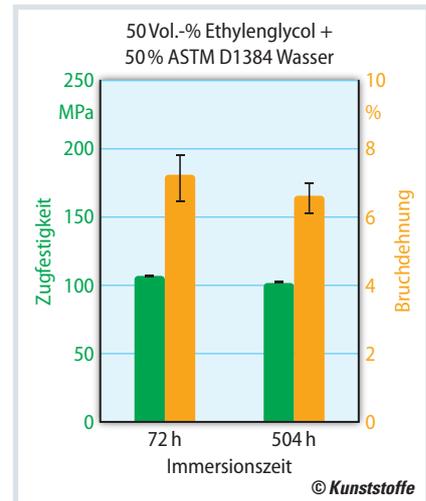


Bild 2. Temperaturabhängigkeit von Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PA 66-GF35 in Kühlmedien (Quelle: Mercedes-Benz)

Auslagerungsmethoden im Vergleich

Zu Beginn der Testreihe wurden zunächst die gängigen Auslagerungsmethoden für Polymerproben, die Auslagerung unter Rückfluss und die Prüfung im Autoklaven, verglichen. Beim Rückflusskühler als offenem System erfolgt ein ständiger Wärme- und Stoffaustausch mit der Umgebung. Die Einstellung der Auslagerungstemperatur erfolgt hierbei ausschließlich über den Siedepunkt der Komponenten bei atmosphärischem Druck.

Nach 504 Stunden Auslagerungszeit in 50 Vol.-% EG und 50 Vol.-% ASTM D1384 Wasser (50 Vol.-% EG) mit einer Siedetemperatur von 108 °C konnte hier nur eine minimale Abnahme der Zugfestigkeit sowie der Bruchdehnung festgestellt werden (**Bild 1**). Die Rückflusskühler-Apparatur ermöglicht aufgrund des relativ niedrigen und nicht beeinflussbaren Siedepunkts nicht die gewünschte Prüfung unter verschärften Bedingungen. Im Gegensatz dazu können Prüfungen im Autoklav infolge eines abgeschlossenen Systems näher an den Fahrzeugbedingungen durchgeführt werden. Das nahezu isotherme wie isobare System ermöglicht hierbei eine reproduzierbare und gut variierbare Prüfung und wurde deshalb für die weiteren Versuche bevorzugt verwendet.

Autoklav-Kurzzeittests bei erhöhten Temperaturen (96 Stunden)

Die Temperatur zeigt einen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeit chemi-

scher Reaktionen [4]. Im Polymer wird unter Einfluss der Temperatur die Mikrow Brownsche Molekularbewegung gesteigert und ein Angriff auf die Molekülketten begünstigt [5]. Weiterhin wird die Diffusion von Medien in den Kunststoff mit steigender Temperatur erhöht [6, 7].

Zur Validierung des Temperatureinflusses auf die Alterung von Polyamid in Kühlmedien wurden verschiedene Temperaturen oberhalb von 130 °C zur Simulation extremer Belastungen im Fahrzeug getestet. Zur Korrelation der mechanischen Eigenschaften wird als Vergleichswert ein spritzfrischer Zustand abgebildet, um die signifikante Feuchtigkeitsgehalts-

abhängigkeit zu verdeutlichen (**Bild 2**). Die mechanischen Kennwerte werden mit Proben verglichen, die in demineralisiertem Wasser konditioniert wurden, um die physikalische Medieneinwirkung unter Plastifizierung des Materials von der chemischen Degradation zu differenzieren.

Im Vergleich der Ergebnisse zeigen die in 50 Vol.-% EG gelagerten Proben bereits bei 130 °C eine deutlichere Abnahme der Zugfestigkeit und Bruchdehnung als die in demineralisiertem Wasser gelagerten Proben. Das gesteigerte chemisch aktive Verhalten von Wasser durch Hydrolyse ab dem Siedepunkt könnte diese Unterschiede erklären [7]. Weitere Ursachen könnten »

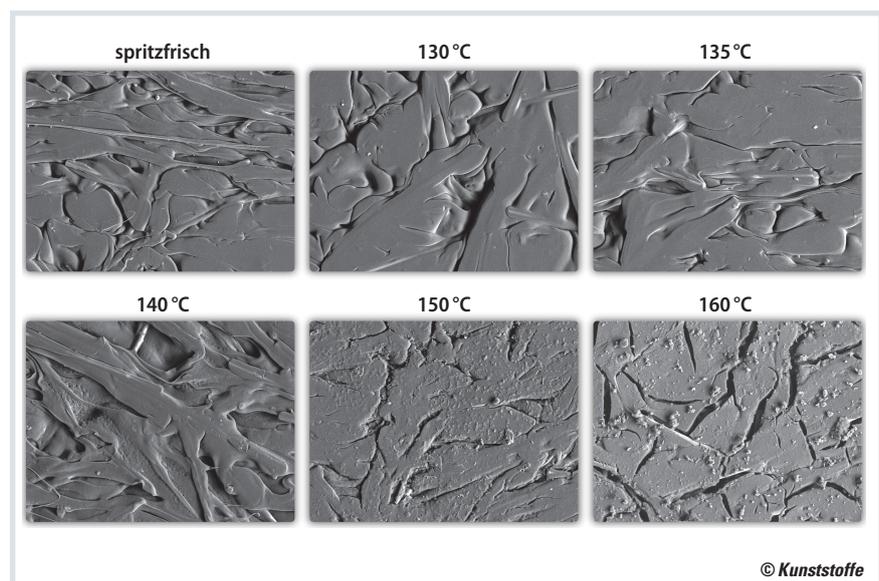


Bild 3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen nach Auslagerung für 96 Stunden bei erhöhten Temperaturen zeigen eine Vielzahl an Rissen und Mikrorissen ab 150 °C (Quelle: Mercedes-Benz)

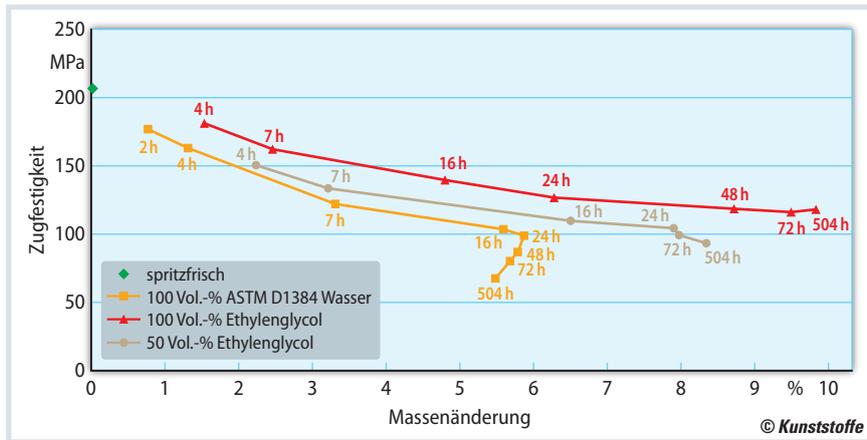


Bild 4. Kühlmedien im Vergleich: Zugversuch versus Massenänderung zur Validierung der physikalischen und chemischen Alterung (Auslagerung der Proben bei 130 °C) (Quelle: Mercedes-Benz)

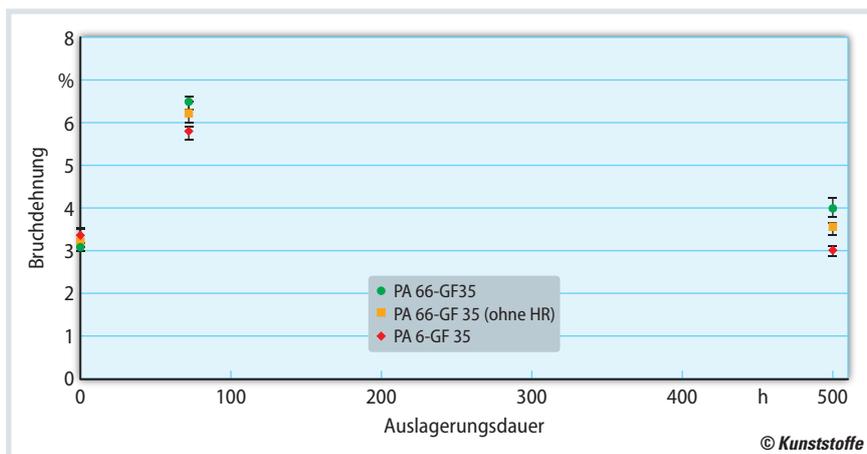


Bild 5. Bruchdehnung der Polyamid-Varianten spritzfrisch sowie bei 130 °C Auslagerungstemperatur nach 72 h und 504 h (50 Vol.-% Ethylenglycol + Additive) (Quelle: Mercedes-Benz)

die Wechselwirkung mit Ethylenglycol und die kürzere Immersionszeit sein. In den Versuchen wird eine deutliche Schädigung des Materials bereits ab 140 °C ersichtlich; eine signifikante Abnahme der Bruchdehnung sowie Zugfestigkeit tritt nach 96 Stunden Einlagerung bei 150 °C auf.

Die rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen zeigen bei 140 °C eine geringfügige Aufrauung der Oberfläche, die bei 150 °C stark zunimmt (Bild 3). Das bei 160 °C belastete Material weist einen beträchtlichen Verlust der Zugfestigkeit sowie der Bruchdehnung auf (Bild 2). Auf der Oberfläche des Materials sind hier ein ausgeprägtes Rissnetzwerk sowie die Auflösung der Faser-Matrix-Haftung zu erkennen (Titelbild).

Chemische Alterung infolge hydrolytischer Degradation

Die Alterung von Kunststoffen nach DIN 50035 wird als irreversibel ablaufen-

de chemische und physikalische Änderung des Materials im Laufe der Zeit beschrieben [8]. Die physikalische Alterung ist reversibel und hat keine Veränderung der Molekülstruktur zur Folge. Zwischen dem eindiffundierten Medium und den Molekülketten können Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) zwischen den Amidgruppen und Wasser ausgebildet werden. Diese intramolekularen Bindungen führen aufgrund der Verringerung der zwischenmolekularen Kräfte im Polyamid zur Erhöhung der Molekülsegment-Beweglichkeit. Effekte der physikalischen Medieneinwirkung sind Gewichtszunahme, Abnahme der Festigkeit, Zunahme der Bruchdehnung und/oder Extraktion von Additiven. Zudem können durch die Dimensionsänderungen irreversible Risse und Brüche entstehen [6, 7, 9].

Die irreversiblen chemischen Alterungsvorgänge beschreiben alle Vorgänge, die eine Veränderung der chemischen

Zusammensetzung, der Molekülstruktur oder der Molekülgröße des Materials bewirken. PA 66 enthält einen erhöhten Anteil an Amidgruppen im Vergleich zu Methylengruppen, was zu einer höheren Anfälligkeit gegenüber Hydrolyse führt [6]. Die Hydrolyse führt zur Abnahme des Gewichts, des Molekulargewichts, der Zugfestigkeit sowie Bruchdehnung. In der Realität tritt eine Überlagerung der physikalischen und chemischen Alterungseffekte auf [6, 7].

Zur Differenzierung des Medieneinflusses wurden die Einzelmedien mit der Lösung von 50 Vol.-% EG in Wasser verglichen. Die Einzelmedien waren hierbei 100 % EG und Wasser nach ASTM D1384 (Wasser), das Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat zur Härtestabilisierung enthält.

Die Massenänderungen der Materialien zeigen nach 504 Stunden Immersion in reinem Ethylenglycol eine circa 4 % höhere Massenzunahme im Vergleich zum reinen Wasser. Bei Belastung mit 50 Vol.-% EG bewegt sich die Massenänderung erwartungsgemäß zwischen den Einzelmedien. Aus den Massenänderungen können die Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Medien in das Polymer anhand des Fickschen Gesetzes berechnet werden. Das Wasser zeigt hierbei einen etwa dreifach höheren Diffusionskoeffizienten im PA 66-GF35 als das reine Ethylenglycol. Die Ursachen könnten die Molekülstruktur, höhere Affinität des Wassers zu Polyamid und die deutlich unterschiedliche Molekülgröße sein.

Die Ergebnisse der Zugversuche zeigen eine Abnahme der Zugfestigkeit sowie die Zunahme der Bruchdehnung infolge physikalischer Medieneinwirkung. Durch die Wechselwirkung mit Wasser tritt eine höhere Abnahme der Zugfestigkeit als bei Proben auf, die in reinem Ethylenglycol ausgelagert waren. Weiterhin konnte die vergleichbare Bruchdehnung von circa 7,5 % bei Proben, die in reinem Ethylenglycol gelagert waren, circa 32 Stunden verzögert zu den in reinem Wasser gelagerten PA-66-Proben gemessen werden, was ebenfalls auf eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit hinweist.

Zur Bestimmung der chemischen Medieneinwirkung wurden die Ergebnisse der Zugversuche über eine längere Immersionszeit bis 504 Stunden betrachtet. Die in reinem Ethylenglycol eingelagerten Proben zeigen eine minimale Abnah-

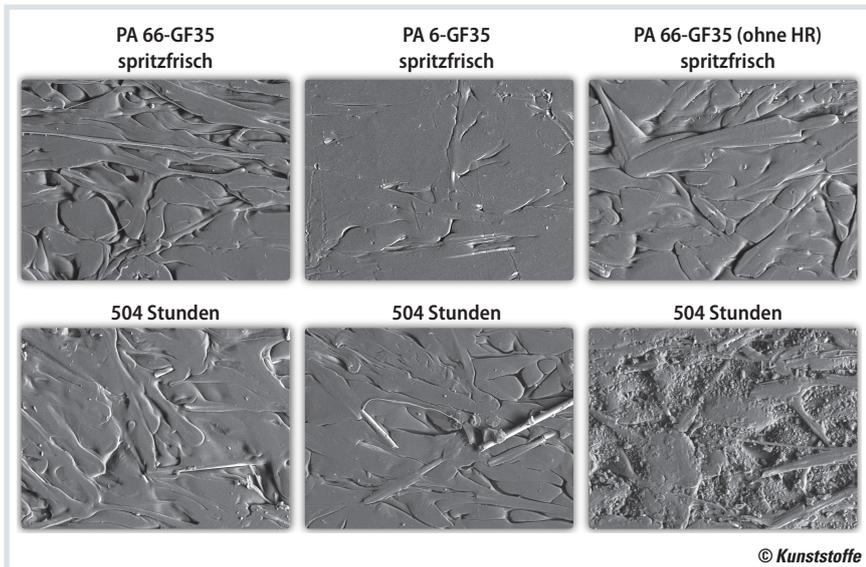


Bild 6. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Materialien zeigen unterschiedliche Beständigkeit abhängig von der Additivierung und Konstitution (Auslagerung bei 130 °C)

(Quelle: Mercedes-Benz)

me der Bruchdehnung, aber keine Veränderung der Zugfestigkeit im Zeitraum von 72 bis 504 Stunden. Eine Abnahme der Zugfestigkeit sowie der Bruchdehnung der in reinem Wasser gelagerten Proben weist auf eine hydrolytische Spaltung der Polymere hin.

Zur Differenzierung der Medieneinflüsse wurden die Zugfestigkeit sowie Bruchdehnung mit der Massenänderung des Polymers verglichen. Hierbei zeigt sich die Abnahme der Zugfestigkeit mit der Zunahme der Masse (**Bild 4**). Dies kann als physikalische Alterung interpretiert werden. Während für das reine Ethylen-glycol bei 130 °C eine konstante Massenzunahme unter Reduktion der Zugfestigkeit über die Versuchsdauer beobachtet wird (Dominanz der physikalischen Alterung durch Einlagerung), zeigt die Probe bei Auslagerung in reinem Wasser ab 24 Stunden Versuchsdauer eine Verschiebung des Mechanismus hin zur chemischen Alterung unter Masseabnahme. Diese ist bei der Probe mit 50 Vol.-% EG in geringerer Ausprägung durch die deutlich geringere Massezunahme ab 24 Stunden Versuchsdauer ebenfalls erkennbar. Der degradierende Einfluss des Wassers ist auch ersichtlich (**Bild 4**).

Auswirkung von Polyamid-Konstitution und Additivierung

PA 66 und Polyamid 6 (PA 6) verfügen infolge unterschiedlicher Edukte und Syn-

thesen über variierende Eigenschaften. Die Fähigkeit, intermolekulare H-Brücken zu bilden, ist abhängig von der Molekülanordnung, d.h. ob Carbonsäureamid-Gruppen wie beim PA 66 gegenüberliegend im Polymer vorhanden sind. Das PA 6 wiederum weist aufgrund der Synthese aus einem Monomer eine räumliche Anordnung mit versetzten Amid- zu Carboxylgruppen auf. Eine Ausbildung von H-Brücken ist nur bei gegenläufig angeordneten Makromolekülen oder mittels zusätzlicher Deformation möglich. Dies führt zu geringeren Schmelztemperaturen und Festigkeiten sowie höheren Wasseraufnahmen [10, 11]. Um die Einsatzmöglichkeit von PA 6-GF35 in hochbelasteten Bereichen des Kühlkreislaufs zu bewerten, wurden diese mit PA 66-GF35 verglichen. Hierbei wurde zusätzlich der Einfluss einer Hydrolyse-Stabilisierung (HR) im PA 66-GF35 betrachtet.

Im Vergleich der in 50 Vol.-% EG mit Additiven bei 130 °C über 504 Stunden gelagerten Proben ist bei PA 6-GF35 eine höhere Massenzunahme als bei PA 66-GF35 feststellbar. Die minimal stärkere Abnahme der Bruchdehnung nach 504 Stunden Immersion weist auf die höhere Degradation des PA 6-GF35 hin (**Bild 5**). Die chemische Degradation ist auch in den REM-Aufnahmen erkennbar, die nach 504 Stunden Auslagerung bereits die lokale Freilegung von Glasfasern des PA 6-GF35 zeigen (**Bild 6**). Das PA 66-GF35

zeigt hingegen keine optische Veränderung der Oberfläche.

Die Proben aus PA 66-GF35 ohne und mit HR weisen identische Massenänderungen auf. Eine erhöhte chemische Degradation kann durch die minimal höhere Abnahme der Bruchdehnung und die Auflösung der Matrixoberfläche in feinkörnige Partikel im Vergleich zum PA 66-GF35 ohne HR erkannt werden (**Bild 5** und **Bild 6**).

Fazit

Im Unterschied zu klassischen Rückflussapparaturen ermöglicht die Prüfung im Autoklaven annähernd die Einstellung der Bedingungen im Kühlkreislauf von Kraftfahrzeugen. Bei Kurzzeitversuchen (96 Stunden) wurde für Polyamid 66-GF35 in den untersuchten Kühlmedien oberhalb von 140 °C ungenügende Beständigkeit festgestellt; der Werkstoff zeigte in den wässrigen Kühlmitteln hydrolytische Degradation. Bei unterschiedlicher Additivierung und Konstitution der Polyamide können auf Basis des Kurzzeittests bereits erste Unterschiede im Alterungsverhalten festgestellt werden, die sich zur Weiterentwicklung der Werkstoffe nutzen lassen. ■

Die Autorin

Lisa Jarsen, M. Eng., ist seit 2017 Doktorandin im Bereich Polymere Powertrain & eDrive bei der Mercedes-Benz AG, Stuttgart; lisa.jarsen@daimler.com

Dank

Die Autorin dankt Prof. Dr. Ulrich Giese vom Deutschen Institut für Kautschuktechnologie für die Betreuung der Arbeit und allen beteiligten Kollegen der Abteilung Werkstofftechnik und Labore der Mercedes-Benz AG. Insbesondere gilt ihr Dank Dr. Falk Ullmann, Dr. Arnd Bressel, Diana Franz, Martin Eichelmann, Stephan Dönges, Jürgen Pfrommer, Dr. Benoit Remy und Cornelia Wanner.

Service

Literatur & Digitalversion

- Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2020-03