

Charakterisierung der Alterung von thermoplastischen Kunststoffen beim Einsatz im Antriebsstrang von Elektro- und Verbrennungsmotoren

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Lisa Marina Jarsen, M. Eng.

2022

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Giese
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Peter Behrens
Tag der Promotion: 28.10.2022

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Ulrich Giese gilt mein herzlichster Dank für die Bereitschaft zur Übernahme der Betreuung, die jederzeitige hilfreiche Unterstützung und der konstruktiven Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Peter Behrens möchte ich herzlichst für die Übernahme des Korreferats danken.

Herrn Prof. Dr. Andreas Kirschning danke ich besonders für seine Übernahme des Amtes als Prüfungsvorsitzender.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind in der Zeit von Januar 2017 bis Januar 2021 in der Abteilung Werkstofftechnik und Labore der Mercedes-Benz AG entstanden. Für die stetige Unterstützung und freundliche Atmosphäre möchte ich mich zutiefst bei allen in der Abteilung bedanken.

Ausdrücklich gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Falk Ullmann und Herrn Jürgen Pfrommer für die interessante Aufgabenstellung und das entgegengebrachte Vertrauen. Herrn Dr. Falk Ullmann möchte ich überdies für die hervorragende Betreuung in der Mercedes-Benz AG, sein stetiges Interesse, seine Zeit, seine moralische Unterstützung und die vielen fachlichen Diskussionen herzlichst danken. Herrn Jürgen Pfrommer danke ich von ganzem Herzen für die fachliche, liebevolle, motivierende und ausdauernde Unterstützung, die wertvollen Anregungen und seine stets offene Tür für mich.

Mein herzlichster Dank gilt ganz besonders Herrn Dr. Arnd Bressel für die zahlreichen konstruktiven fachlichen Diskussionen, die Durchsicht der Arbeit in seiner Freizeit, die Korrekturvorschläge und seine freundliche, motivierende Unterstützung.

Herrn Dr. Jens Gläser möchte ich für die Übernahme der Betreuung in der Mercedes-Benz AG ab dem Juli 2020 danken.

Frau Cornelia Wanner möchte ich für Ihre fachliche und ideenreiche Unterstützung bei der praktischen Umsetzung der Arbeit danken.

Mein besonderer Dank geht überdies an Herrn Wolfgang Hansen, Herrn Markus Paule, Herrn Stephan Dönges, Frau Diana Franz, Herrn Sven Giesler, Herrn Martin Eichelmann, Frau Anke Müller, Herrn Philipp Bellucci, Frau Regina Bährle, Frau Jessica Klein, Herrn Martin Greiner und Herrn Raffaele Monda.

Außerdem danke ich meinen studentischen Hilfskräften Herrn Dogukan Yasar, Herrn Dustin Ullmann, Frau Friederike Döttling, Herrn Jonas Reiff, Frau Svenja Lang und Frau Tanja Kamm für Ihr Interesse, Engagement und Unterstützung.

Meiner Familie, meinem Partner und meinen Freunden möchte ich von ganzem Herzen für Ihr Verständnis, Ihre große Geduld und Ihre Unterstützung danken. Insbesondere bei meinen Eltern möchte ich mich für die großartige Möglichkeit zu studieren und schlussendlich zu promovieren herzlichst bedanken.

Kurzfassung

In zahlreichen Bauteilen des Antriebsstrangs von Kraftfahrzeugen wird der Konstruktionswerkstoff Polyamid angewendet. Zur Gewährleistung eines langfristigen Einsatzes dieses Werkstoffs unter den verschiedenen Belastungsbedingungen klassischer und zukünftiger Antriebskonzepte sind tiefgehende Kenntnisse über die im Betrieb ablaufenden Alterungsprozesse essentiell. Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen eine belastungsgerechte Ausgestaltung von Prüfvorschriften zur beschleunigten Beständigkeitsprüfung. Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der Alterungsprozesse von Polyamiden infolge des Kontakts mit Kühlerfrostschutzmitteln und Kurbelgehäuseentlüftungs- bzw. Abgasrückführungskondensaten unter simulierten Fahrzeugbedingungen. Die Auswirkungen der Betriebsmedien, der Protonenkonzentration, der enthaltenen Säuren, der Prüfgefäße, der Zeit und der Temperatur werden betrachtet. Die künstlich degradierten Polymere ermöglichen zudem die Optimierung der Analysemethoden zur effizienteren Ursachencharakterisierung von Schadensfällen.

Die ortsaufgelöste Analyse an mittels Mikrotom präparierten Polymerschichten ermöglicht erstmals die Korrelation des Absorptions- und Degradationsgradienten durch die Ionenchromatographie (IC), Gelpermeationschromatographie (GPC) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Die Tiefenanalyse des Polyamids 66 mit 35 % Glasfasern zeigt ein exponentielles Diffusionsprofil nach der zweiten Fickschen Gleichung hier Schwefelsäure (IC) mit einem exponentiellen Degradationsverlauf über die Probtiefe (DSC, GPC). Die Analyse der Absorption (IC) und Degradation (GPC) an der Polymeroberfläche definiert eine von der jeweiligen Konzentration an Carbonsäureamid und Säure bzw. Proton abhängige Reaktionsgeschwindigkeit der säurekatalysierten Degradation. In Abhängigkeit der Art der Säure wird die säurekatalysierte Degradation in der kristallinen und amorphen Phase des Polymers in anorganischen Säuren und ein Gefügestruktur differenzierter Abbau (nur amorphe Phase) in organischen Säuren bei 100 °C bestimmt (DSC). Die hauptsächliche Degradation in der amorphen Phase führt teilweise zur Rekristallisation der gebildeten verkürzten Ketten. Die Absorption und Degradation des Polymers ist abhängig von der übereinstimmenden Kohäsionsenergie der Säure zum Polymer. Essigsäure führt bei vergleichbarer Protonenkonzentration wie Ameisensäure und niedrigerer Protonenkonzentration wie Salzsäure infolge Van der Waals-Interaktionen zur höchsten Löslichkeit und stärksten Reduzierungen des Verschlaufungsnetzwerks über den Probenquerschnitt (Zugversuch). Wasserstoffperoxid und Salpetersäure verdeutlichen eine Veränderung des Sorptions- und Degradationsmechanismus infolge oxidativer Degradation. Der Kontakt mit Salpetersäure führt zu einer beschleunigten Degradation der Polymeroberfläche (GPC, DSC) mit reduzierter Tiefendegradation (Zugversuch) im Vergleich zu Schwefelsäure.

Im Autoklav wurde die fahrzeugnahe Beständigkeitsuntersuchung der Polyamide in Kühlerfrostschutzmedien und Abgasrückführungs- bzw. Kurbelgehäuseentlüftungskondensaten untersucht. Die Kondensate und das Kühlerfrostschutzmittel degradieren das Polyamid 66 mit 35 % Glasfasern vornehmlich in der amorphen Phase unter Bildung neuer kristalliner Anteile (DSC). In den Kondensaten stellen die Säuren, Acetaldehyd und alkoholische Kraftstoffanteile die für Polyamid 66 mit 35 % Glasfasern degradierenden Komponenten dar. Eine reduzierte Beständigkeit der Polyamide infolge Kohäsion (Absorption) und Bildung von Carbonsäuren sollte bei Anwendung von biogenen Zusätzen berücksichtigt werden. In Kühlmedien führt die über die Betriebsdauer auftretende oxidative Degradation des Ethylenglykols in eine säurekatalysierte Degradation des Kunststoffes. Die Definition eines künstlich degradierten Kühlerfrostschutzmittels mit Zugabe der im Fahrzeug entstehenden Säuren ermöglicht erstmals eine optimierte und beschleunigte fahrzeugnahe Beständigkeitsuntersuchung von Kunststoffen.

Schlagworte: Polyamid, säurekatalysierte Alterung, Kühlerfrostschutzmittel, Kurbelgehäuseentlüftungs- bzw. Abgasrückführungskondensat, Dynamische Differenzkalorimetrie, oxidative Mediendegradation

Abstract

The engineering material polyamide is used in many components of the powertrain in vehicles. Detailed knowledge of the aging processes occurring during engine life is essential to ensure the long-term use of this material under the various load conditions of conventional and future powertrain concepts. The results of this work will provide necessary information for the design of accelerated durability tests. The aim of this work is to determine the aging processes of polyamides as a result of exposure to engine coolant fluids and blow-by- and exhaust gas recirculation condensates under simulated vehicle conditions. The effects of the operating media, the proton concentration, the corresponding acid anions, the time, the test vessels and the temperature are studied. The artificially degraded polymers also allow an optimization of analytical methods for more efficient characterization of the causes of damage.

For the first time, spatially resolved analysis on polymer layers prepared by microtome allows correlation of the absorption and degradation gradient obtained by ion chromatography (IC), gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC). The depth analysis of the polyamide 66 with 35 % glass fibers shows an exponential diffusion profile according to the second Fick's equation of sulfuric acid (IC) with an exponential degradation curve over the sample depth (DSC, GPC). The analysis of absorption (IC) and degradation (GPC) at the polymer surface points to a reaction rate of acid-catalyzed degradation dependent on the respective concentration of carboxamide and acid or proton. Depending on the intercalations of the acid, acid-catalyzed degradation is taking part at 100 °C in the crystalline and amorphous phases of the inorganic acids and only in the amorphous phase of the organic acids (DSC). The main degradation in the amorphous phase causes partial recrystallization of the shortened chains. At high temperatures, the absorption and degradation of the acids depends on the matched cohesive energy to the polymer, which is independent of the molecular volume. Acetic acid leads to the highest solubility and strongest reductions of the entanglement network over the sample cross-section (tensile test) at comparable proton concentrations as formic acid and lower proton concentrations as hydrochloric acid due to London dispersion forces. Hydrogen peroxide and nitric acid imposed a change to the sorption and degradation mechanism due to oxidative degradation. The nitric acid leads into an accelerated degradation of the polymer surface (GPC, DSC) with reduced depth degradation (tensile test) compared to sulfuric acid.

The autoclave enables vehicle-related durability testing of the polyamides in engine coolant and blow-by- and exhaust gas recirculation condensates. The condensates and the engine coolant degrade the polyamide 66 with 35 % glass fibers mainly in the amorphous phase with formation of new crystalline fractions (DSC). In the exhaust condensates, the degrading components for polyamide 66 with 35% glass fibers can be identified as acids, acetaldehyde and alcoholic fuel components. A reduced resistance of polyamides due to cohesion (absorption) and formation of carboxylic acids should be taken into consideration when using biogenic fuels. Oxidative degradation of ethylene glycol leads to acid-catalyzed degradation of the polymer in cooling agents (pH, IC, tensile test). The oxidative degradation of the cooling agent leads to absorption of the anions and, in particular of the protons formed into the polymer. The absorption of the formed protons from the oxidative degradation of the ethylene glycol leads into an acid-catalysed degradation of the polyamide 66 with 35 % glass fiber in cooling media. For the first time, the definition of an artificially degraded engine coolant with the addition of the acids generated in the vehicle enables an optimized accelerated field relevant durability test of polymers.

Keywords: polyamide, acid catalyzed aging, engine coolant antifreeze, blow-by- and exhaust gas recirculation condensate, differential scanning calorimetry, oxidative degradation caused by media

Abkürzungsverzeichnis

PA	Polyamid	PKW	Personenkraftwagen
GF	Glasfaseranteil	LKW	Lastkraftwagen
HR	Hydrolysestabilisator	NKW	Nutzfahrzeuge
T	Terephthalsäure	Kfz	Kraftfahrzeug
I	Isophthalsäure	bzw.	beziehungsweise
T_g	Glasübergangstemperatur	Kap.	Kapitel
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie	Abschn.	Abschnitt
GPC	Gelpermeationschromatographie	ca.	circa
FT-IR	Fourier-Transformations- Infrarotspektroskopie	et al.	et alii (und andere)
ATR	Reflexionsspektroskopie	bspw.	beispielsweise
TGA	Thermogravimetrische Analyse	usw.	und so weiter
REM	Rasterelektronenmikroskopie	u. Ä.	und Ähnliches
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	d. h.	das heißt
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse	z. B.	zum Beispiel
VZ	Viskosimetrie	i. d. R.	in der Regel
IC	Ionenaustauschchromatographie	vgl.	vergleiche
GC	Gaschromatographie	AGR	Abgasrückführung
HPLC	Hochleistungsflüssigkeits- chromatographie	VDA	Verband der Automobilindustrie e. V.
MS	Massenspektroskopie	DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
ED-	Energiedispersive-	ASTM	American Society for Testing and Materials
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse	PTFE	Polytetrafluorethylen
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie	rel.	relativer
ToF-	Flugzeitsekundärionenmassen-	Vol.-%	Volumenprozent
SIMS	spektrometrie	Ma.-%	Massenprozent
XRD	Röntgendiffraktometrie	Gew.-%	Gewichtsprozent
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie	w(x)	Gewichts- bzw. Massenanteil
D	Diffusionskoeffizient	c	Konzentration
D_c	konzentrationsabhängiger D	c_a	Umgebungskonzentration
E_D	Aktivierungsenergie zur Diffusion	c_i	Anfangskonzentration
J	Materialfluss	t	Zeit
x	Schichtebene	D_0	D bei unendlicher Temperatur
L, x	Probentiefe	$\partial c / \partial x$	Konzentrationsgradient
h, y	Probenlänge bzw. Höhe	l	Randschichten
b, z	Breite	A	Fläche
χ_{MP}	Flory-Huggins-Parameter	M_t, W_t, c_t	Masse, Gewicht, molare Masse bzw. c zu einem Zeitpunkt
V, V_m	molaren Volumen	$M_\infty, W_\infty,$	Sättigungskonzentration, -gewicht
φ_M	Volumenanteil des Mediums	c_m	bzw. -masse
φ_P	Volumenanteil des Polymers	M_0, W_0	Initiale Masse, molare Masse bzw. Gewicht
X_n	Polymerisationsgrad	K	strukturelle Eigenschaften des Polymers, Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, Diffusionskoeffizient
ρ	Dichte	n	Transportmechanismus
r	Geschwindigkeitsgesetz		
i	Komponente		

j	Reaktion	T	Temperatur
r_j	Geschwindigkeit der Teilreaktionen	R	Gaskonstante
R	Stoffmengenänderungs- geschwindigkeit	ΔG	freien Gibb'schen Energie
n_i	Stoffmenge der Komponenten	ΔH_s	Mischungsenthalpie
v_{ij}	stöchiometrischer Koeffizient	ΔS	Entropie
k	Geschwindigkeitskonstante	K_s	Gleichgewichtskonstante
k_{eff}	effektive k	δ	Löslichkeitsparameter
A	Carbonsäureamid	δ_h	Wasserstoffbrückenbindungen
B	Proton	δ_d	Dipol-Dipol
P	Zwischenprodukt	δ_p	Dispersion
R	protonierter Alkohol	E	Kohäsionsenergiedichte
Q	Wasser	R_o	Volumen- bzw. Interaktions-Radius
n	Anzahl der Kettenspaltungen	R_a	Differenz der Kohäsionsparameter
n_t	Kettenspaltungen in einem Zeitraum	RED	relativer Energie Abstand (R_a/R_o)
E_A	Aktivierungsenergie zur Reaktion	ΔH	Verdampfungsenthalpie
A	Stoßhäufigkeitsfaktor	pK_s	Säurekonstante
$[H^+]$	Protonenkonzentration	K_s	Dissoziationskonstante
$[H^+]^*$	unreagierte Protonenkonzentration	X	kalorimetrischer Kristallinitätsgrad
N_o	Teilchenzahl	ΔH_m	Schmelzenthalpie
N_A	Avogadro-Konstante	$\Delta H_{m,c}$	kristalline Vergleichssubstanz
n	Stoffmenge	$\Delta H_{m,0}$	initiale Kristallinität
M_w	Gewichtsmittelwert - molare Masse	ΔH_c	Kristallisationsenthalpie
M_n	Zahlenmittelwert - molare Masse	T_c	Kristallisationstemperatur
I	Polydispersitätsindex	η_{rel}	relative Viskosität
M_c	kritische Molmasse	t	Durchlaufzeit - Polymerlösung
M_w/nE	Gleichgewicht der molaren Masse	t_0	Durchlaufzeit - Lösemittel
M	Monomereinheit	η_{inh}	inhärente Viskosität
E_0	Anzahl der Amidgruppen	t_c, t_{0c}	Hagenbach-Korrektur
R^2	Bestimmtheitsmaß	$[\eta]$	intrinsische Viskosität
V	Molekülvolumen	M_V	Molekülmasse der Viskosität
x	Schädigungstiefe	τ_s	Relaxationszeit
OAT	Organic Acid Technology	$\alpha\tau_s$	Penetrant und Polymer Faktor
EG	Ethylenglycol	τ_{sco}	τ_s bei unendlicher Konzentration
A	Autoklav	i	Massentransferkoeffizient
R	Glasgefäß mit Rückflusskühler	B	Verhältnis der Widerstände R
PP	Reaktionsgefäß und Polypropylen	$R_{Diffusion}$	Oberflächenwiderstand
k	Penetrationskoeffizient	$R_{Oberfläche}$	Diffusionswiderstand
l	Eindringtiefe	b	Ordinatenabschnitt
λ	Sprungdistanz eines Teilchens	ϕ	relative Feuchtigkeit
V^*	Größe des Penetranten	V_f	vorhandene freie Volumen
γ	Verfügbarkeit des V_f	$V_1^0(0)$	molaren Volumen des Mediums
\widehat{V}_2^*	kritische freie Volumen zur Umlagerung	$V_2^*(j)$	molaren Volumen des Polymers
V_1^*	kritische freie Volumen zum Sprung	K_{11}, K_{12}	Temperatur und Viskosität - Parameter
		demin.	demineralisiert

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Kurzfassung	IV
Abstract	V
Abkürzungsverzeichnis	VI
Inhaltsverzeichnis.....	VIII
1 Einleitung.....	1
2 Zielsetzung und Vorgehensweise	2
3 Stand der Wissenschaft und Technik.....	3
3.1 Polyamide.....	3
3.2 Medientransportprozesse in Polyamid.....	5
3.2.1 Diffusionskoeffizient	6
3.2.2 Aktivierungsenergie	8
3.2.3 Mischungsenthalpie	8
3.2.4 Polymer und Penetrant	9
3.3 Polyamid-Alterung in Medien	13
3.3.1 Physikalische Alterung.....	14
3.3.2 Chemische Alterung	15
3.3.2.1 Chemisch aktive Medien	17
3.3.2.2 Säurekatalysierte Hydrolyse des Polyamids	18
3.3.2.3 Medien-Oxidation des Polyamids	20
3.3.2.4 Reaktionskinetik	24
3.3.2.5 Aktivierungsenergie.....	25
3.3.3 Diffusionskontrollierte Reaktion	26
3.4 Abgasrückführungs- und Kurbelgehäuseentlüftungskondensat	27
3.4.1 Abgasrückführung und Verbrennungsgasleckagen	27
3.4.2 Beständigkeitsuntersuchungen mit Kondensaten	30
3.5 Kühlerfrostschutzmittel	33
3.5.1 Verbrennungsmotoren	33
3.5.2 Alternative Antriebskonzepte.....	35
3.5.3 Zusammensetzung der Kühlerfrostschutzmittel	36
3.5.4 Beständigkeitsuntersuchungen mit Kühlerfrostschutzmittel.....	41
3.6 Theoretische Grundlagen zu angewandten Methoden	44
3.6.1 Ionenaustauschchromatographie (IC).....	44
3.6.2 Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS).....	44
3.6.3 Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FT-IR)	44
3.6.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	45
3.6.5 Gelpermeationschromatographie (GPC)	46
3.6.6 Viskosimetrie.....	47
3.6.7 Headspace-Gaschromatographie mit Massenspektroskopie-Kopplung (Headspace-GC-MS)	47
3.6.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	48
3.6.9 Zugversuch	48
3.6.10 Schlagzähigkeit.....	48

4	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	Additive und Zugschlagstoffe	49
4.2	Diffusionskoeffizient in Relation zur Konzentration und Art der Säure an Polyamid 66 mit 35 % Glasfasern	51
4.2.1	Demineralisiertes Wasser und 1 Ma.-% Schwefelsäure	51
4.2.1.1	Oberflächenwiderstand	52
4.2.1.2	Sättigungskonzentration, Absorptionskinetik und Diffusionskoeffizient	53
4.2.1.3	Aktivierungsenergie	55
4.2.1.4	Thermodynamik	56
4.2.1.5	Diffusionskammer und Tiefenprofilanalyse mit Ionenchromatographie und Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie	57
4.2.2	Einfluss unterschiedlicher Säuren und Konzentrationen	60
4.2.2.1	Thermodynamik	61
4.2.2.2	Absorptionskinetik und Aktivierungsenergie	65
4.3	Alterungsgradient des Polyamids 66 mit 35 % Glasfasern im Kontext zum Proton und Säureanion	70
4.3.1	Schwefelsäure	70
4.3.1.1	Protonenkonzentration	70
4.3.1.2	1 Ma.-% Schwefelsäure	83
4.3.2	Salpetersäure	99
4.3.3	Einfluss unterschiedlicher Säuren und Konzentrationen	104
4.3.3.1	Oberflächendegradation	105
4.3.3.2	Tiefenanalyse	110
4.3.3.3	Messung im Probenquerschnitt	111
4.3.3.4	Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien	113
4.4	Auswirkung von Polyamid-Konstitution und Additivierung auf die Diffusion und die säurekatalysierte hydrolytische Degradation	115
4.5	Kurbelgehäuseentlüftungs- und Abgasrückführungskondensate	120
4.5.1	Expositionsparameter	121
4.5.2	Reaktionen im Medium	125
4.5.2.1	Sorption der Modell-Kondensate in Polyamid 66 GF35	125
4.5.2.2	Analyse des Expositionsmediums	127
4.5.3	Einzelmedien und Kombinationen	129
4.6	Kühlerfrostschutzmittel	135
4.6.1	Expositionsparameter	135
4.6.1.1	Kurzzeitexposition	135
4.6.1.2	Langzeitexposition	139
4.6.2	Kühlerfrostschutzmedien-Diffusion	145
4.6.3	Additivierung der Kühlmedien und Anwendung in Elektrofahrzeugen	146
4.6.4	Künstlich degradiertes Kühlmedium	150
4.6.5	Beständigkeit in Abhängigkeit der Polyamid-Konstitution und Additivierung	152
5	Zusammenfassung und Ausblick	158
6	Anhang	XI
6.1	Erweiterung Stand der Wissenschaft und Technik	XI
6.1.1	Ficksche Gesetz	XI
6.1.2	Freie Volumen-Theorie	XV
6.1.3	Flory-Huggins-Model	XVI

6.1.4	Löslichkeitsparameter	XVII
6.1.5	Polykondensation.....	XXI
6.1.6	Abgasrückführungs- und Kurbelgehäuseentlüftungskondensat	XXIII
6.1.6.1	Zusammensetzung der Kraftstoffe und Verbrennungsgase.....	XXIII
6.1.6.2	Zusammensetzung der Kondensate	XXVI
6.1.6.3	Polyamid-Exposition in Kraftstoffen und Ölen.....	XXXI
6.1.6.4	Metall-Exposition in Kondensaten und Kraftstoffen	XXXII
6.2	Experimentelle Parameter.....	XXXIII
6.2.1	Material.....	XXXIII
6.2.2	Immersionsversuche.....	XXXIII
6.2.2.1	Konditionierung.....	XXXIII
6.2.2.2	Expositionsgefäße	XXXIV
6.2.3	Prüfmethoden.....	XXXVI
6.2.3.1	Probenpräparation.....	XXXVI
6.2.3.2	Masse	XXXVI
6.2.3.3	Nitrat- und Sulfat-Analyse mittels Ionenaustauschchromatographie (IC)	XXXVI
6.2.3.4	Bestimmung von Glykolat, Acetat, Formiat und Oxalat mittels Ionenchromatographie (IC).....	XXXVII
6.2.3.5	Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS)	XXXVII
6.2.3.6	Fouriertransformation-Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FT-IR).....	XXXVIII
6.2.3.7	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	XXXVIII
6.2.3.8	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	XL
6.2.3.9	Viskosimetrie (VZ)	XL
6.2.3.10	Bestimmung von flüchtigen Komponenten mittels Headspace-Gaschromatographie mit Massenspektroskopie (Headspace-GC-MS)	XL
6.2.3.11	Ermittlung von Polymer-Additiven mittels Pyrolyse-Gaschromatographie mit Massenspektroskopie (Pyrolyse-GC-MS)	XLI
6.2.3.12	Extraktanalyse mittels Gaschromatographie mit Massenspektroskopie (GC-MS).....	XLI
6.2.3.13	Extraktanalyse mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Massenspektroskopie (HPLC-MS)	XLI
6.2.3.14	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	XLII
6.2.3.15	Zugversuch	XLII
6.2.3.16	Schlagzähigkeit	XLII
6.2.3.17	Dynamisch-mechanische Analyse (DMA).....	XLII
6.2.3.18	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	XLIII
6.2.3.19	Energiedispersive-Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA)	XLIII
6.2.3.20	pH-Wert und Leitfähigkeit.....	XLIII
6.2.3.21	Säure-Base-Titration	XLIII
6.2.3.22	Karl-Fischer-Titration zur Feuchtegehaltbestimmung	XLIII
6.3	Detaillierte gravimetrische und mechanische Daten	XLIV
7	Abbildungsverzeichnis	L
8	Tabellenverzeichnis.....	LVII
9	References	LIX
10	Lebenslauf	LXX
11	Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen	LXXI

1 Einleitung

Der Konstruktionswerkstoff Polyamid wird in zahlreichen Bereichen des Antriebsstrangs von Kraftfahrzeugen mit kumulierten Anteilen von ungefähr 8 kg eingesetzt [1]. Polyamid 66 findet Verwendung als Ladeluftkühlerkasten, Luftfilter- / Dämpferfiltergehäuse, Resonator, Entlüftungsrrohr, Ladeluftleitung und Ladeluftverteilerleitung, in der Kettengleitschiene, im Motorträger, in der Zylinderkopfhäube, in der Ölwanne und im Kühlkreislauf [2–7].

Die Polyamide im Antriebsstrang von Verbrennungsmotoren führen zu einer Gewichtsreduktion mit einhergehender Verringerung des Kraftstoffverbrauchs und der CO₂-Emission [2–4,8,9]. Die strukturellen Eigenschaften, die hohe Konstruktionsvielfalt, die effiziente und kostenreduzierte Produktion mit schnellen Zyklen, die minimale Nachbearbeitung, die simple Montage, die thermische und chemische Beständigkeit, sowie exzellente mechanische Performance fordert den hohen Polyamid-Einsatz [3,4,8–11]. Eine weitere Senkung der Abgasemissionen ist durch die Einsetzung von Turboladern realisierbar, welche infolge erhöhter Luftdichte die Verbrennung optimieren [12,13]. Die effektivste und konventionellste Technologie zur Reduzierung von Stickstoffoxiden ist die Abgasrückführung [13–16]. Der Anteil an rückgeführten Abgas kann abhängig vom Motorbetriebszustand zwischen null bis 40 % der einströmenden Luft sein [13,16]. Diese Optimierungsmethode führt zu aggressiveren Gasen und nach Kondensation zu aggressiven Medien in der Luftführung [12–14]. Weitere aggressive Medien, wie die Kurbelgehäuseentlüftungsgase, können durch die Leckage am Kolbendichtring vom Brennraum ins Kurbelgehäuse gelangen [12,17–19]. Die Kontamination des Motoröls führt zur Alterung mit Abnahme der Einsatzdauer und des mechanischem Wirkungsgrades des Motors, sowie zu höherem Kraftstoffverbrauch [17]. Mittels Abscheidung und Rückführung der Kurbelgehäuseentlüftungsgase wird eine Separierung der Öltröpfchen im Aerosol ermöglicht [12]. Die Mengen an Kurbelgehäuseentlüftungsgase in der angesaugten Luft bei niedrigen Drehzahlen in einem Ottomotor können zwischen 1,0 bis 3,8 % sein [20]. Bei Rückführung der Abgasrückführungs- und Kurbelgehäuseentlüftungsgase in den Ansaugtrakt können vermengte Kondensate gebildet werden, welche zur Degradation von Polymerwerkstoffen führen [12,18,21].

Die höhere Luftdichte mit deutlicher Wirkungsgradsteigerung des Motors wird mit gezielter Temperierung der Ladeluft in wassergeführten Kühlkreisläufen erhalten [22–24]. Beim Einsatz der Kunststoffe im Kfz-Kühlkreislauf unterliegen diese infolge der Affinität von polaren Wiederholungseinheiten, wie Carbonsäureamid, zu Wasser mit Plastifizierung und Degradation großen Herausforderungen [3,10,25–27]. In Verbrennungsmotoren wirken im Betrieb Temperaturen von 100 bis 135 °C mit teilweise größer 150 °C und einem Überdruck von 1,3 bis 2,0 bar auf die Kunststoffe [3,12,18,23,28]. Eine Betriebsdauer von etwa 1.500 Stunden wird bei einer Laufleistung von ~91.000 km mit durchschnittlichen 60 km/h bestimmt [29]. Die Laufleistung entspricht einem Diesel-PKW von ~4,6 Jahren mit 19.884 km/Jahr und einem Diesel-LKW bis 3,5 Tonnen zulässiger Gesamtmasse von ~1,8 Jahren mit 49.609 km/Jahr [30]. In Batterie-fahrzeugen wird die Belastung der Kühlkreislaufkomponenten aufgrund geringerer jedoch kontinuierlicher Temperatur in Lade- bzw. Anwendungszyklen mit höherer Betriebsdauer zum Verbrennungsmotor verändert [31].

Zur Gewährleistung eines langfristigen Einsatzes in Verbrennungs- und Elektromotoren ist eine bestmögliche Auswahl der Kunststoffe grundlegend. Die Voraussetzung zum optimalen Einsatz der Kunststoffe ist die Kenntnis der ablaufenden Alterungsvorgänge in der Anwendung.

2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Ziel dieser Arbeit ist die Klärung der Alterungsprozesse von Kunststoffen infolge der Einwirkung von Kurbelgehäuseentlüftungs- bzw. Abgasrückführungskondensaten und dem Kontakt mit Kühlerfrostschutzmitteln. Die Untersuchung des Medieneinflusses soll primär am Konstruktionskunststoff Polyamid durchgeführt werden. Die Erkenntnisse dieser Arbeit dienen zur spezifischen Auswahl und Weiterentwicklung der Werkstoffe, der Betriebsstoffe und der Untersuchung von Schadensfällen. Auf Basis einer beschleunigten, künstlichen Alterung der Werkstoffe soll eine Weiterentwicklung und Validierung von Analysemethoden zur effizienteren Ursachencharakterisierung von Schadensfällen ermöglicht werden. Die Auswahl der thermoplastischen Kunststoffe im Kühlkreislauf und im Kontakt mit Kurbelgehäuseentlüftungs- bzw. Abgasrückführungskondensaten stehenden Anwendungen erfolgt anhand definierter Liefervorschriften. Zur Anpassung der Liefervorschriften an die Realbedingungen in Verbrennungsmotoren werden die Immersionsbedingungen optimiert und zur Anwendung unter den veränderten Bedingungen im elektrifizierten Antriebsstrang ergänzt. Die Bestimmung der für die Degradation der Polymere dominanten Komponenten soll eine beschleunigte Beurteilung der Materialien in der fahrzeugnahen Beständigkeitsuntersuchung ermöglichen.

Die in Abgasrückführungs- und Kurbelgehäuseentlüftungskondensaten enthaltenen Bestandteile Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure sollen zur systematischen Untersuchung der säurekatalysierten Hydrolyse eingesetzt werden. Ameisensäure und Essigsäure stellen außerdem thermische Oxidationsprodukte des im Korrosions- und Frostschutzmittels eingesetzten Ethylenglykols dar. Die Expositionsmedien werden zusätzlich um Wasserstoffperoxid zum Nachweis einer rein oxidativen Wirkung von Medien im Vergleich zu gleichzeitig oxidativ und säurekatalysierend wirkenden Medien, wie Salpetersäure, ergänzt. Mittels gezielter tiefenaufgelöster Bestimmung der Medien-Diffusion und säurekatalysierten Hydrolyse soll am Beispiel von Polyamid 66 mit 35 % Glasfasern der Diffusions- und Degradationsgradient bestimmt werden. Der Alterungsgradient ergibt sich nach Serpe, Chaupart et al. [32,33] durch Diffusion eines Mediums von der äußeren Oberfläche in das Innere des Kunststoffes mit einem damit einhergehenden irreversiblen chemischen Abbau des Kunststoffes. Die Kinetik der Absorption und thermodynamische Bevorzugung der Medien in Relation zur Säure-Anion-Struktur mit Kohäsionsenergie und Molekülvolumen sowie der Protonen- und Stoffmengenkonzentration soll differenziert werden. Die Auswirkung der Säure-Anion-Struktur und der Konzentration auf die säurekatalysierte Degradation werden anhand der Oberflächen- und Querschnittsanalyse validiert. Die erstmalige Optimierung der Probenpräparation durch Dünnschnitte für die Messung in der DSC zur ortsaufgelösten Analyse soll in Kombination mit der ATR-FT-IR die Degradation in der amorphen und kristallinen Phase aufgrund der Säure-Anion-Struktur, Zeit, Konzentration und Temperatur differenzieren. Die Kinetik der säurekatalysierten Degradation soll mit der ortsaufgelösten GPC und DSC und der Veränderung der physikalischen Eigenschaft des Polyamids bestimmt werden. Durch die ergänzende Analyse der Degradation in Relation zur Additivierung und Konstitution der Polyamide soll eine Weiterentwicklung der Werkstoffe und die Eingrenzung der Anwendungsbereiche ermöglicht werden. Die Simulation des Einsatzes von Polyamid 66 mit 35 % Glasfasern in Abgasrückführungs- und Kurbelgehäuseentlüftungskondensaten wird anhand differenter Immersionsgefäße, Temperaturen sowie Medienkomponenten untersucht. Die Auswirkung der Exposition von frisch angesetzten sowie künstlich degradierten Kühlerfrostschutzmedien wird an Polyamid 66 mit 35 % Glasfasern getestet. Die temperatur- und zeitabhängige Entwicklung der Degradation der unterschiedlich additivierten Kühlerfrostschutzmedien und der Effekt auf die Hydrolyse von Polyamid 6 mit 35 % Glasfasern und hydrolysestabilisierten sowie nicht hydrolysestabilisierten Polyamid 66 mit 35 % Glasfasern sollen aufgezeigt werden.

3 Stand der Wissenschaft und Technik

3.1 Polyamide

In Polyamiden sind die Bausteine der Polymerkette über Carbonsäureamid-Gruppen verknüpft. Die Eigenschaften der Polyamide werden von der polaren Amidgruppe und den Kohlenwasserstoffanteilen mit aliphatischer, aromatischer oder gemischter Struktur bestimmt [2,4]. Die Polyamide aus den bifunktionellen Monomeren Hexandisäure und Hexamethyldiamin werden in großer Anzahl im Antriebsstrang als Polyamid 66 angewandt [2–7,9].

Die nucleophile Additionsreaktion mit anschließender Protonenübertragung, Eliminierung bzw. Kondensation unter Deprotonierung führt zur Bildung der Carbonsäureamid-Gruppe. Infolge reduzierter Nucleophilie des Amins wird mit der Säurekatalyse die Elektrophilie der Carbonsäure mit Bildung einer protonierten Carbonylgruppe zum tertiären Carbokation erhöht [34]. Ein hochmolekulares Polymer wird bei hohem Umsatz der Polykondensation erreicht [2,35]. Die inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen unter den Amidgruppen sind die stärksten sekundären Bindungskräfte mit 33 kJ/mol [4], die in eine planare zick-zack Anordnung mit Schichtstrukturen den Kristallen resultieren [2,4,35]. Mit Agglomeration der Kristalle in Faltstrukturen, den Lamellen, entstehen durch Kumulierung kugelförmige Sphärolite den kristallinen Bereichen [2,4]. In Abhängigkeit zu der Polymersynthese und der Verarbeitung werden differente Strukturen und kristalline Bereiche gebildet [35–37]. Mit Erhöhung der Kettenverzweigungen wird eine höhere Kettenflexibilität mit Reduzierung der kristallinen Bereiche erhalten [35]. Im Spritzgussprozess werden drei Gefügeschichten mit zunehmender Kristallinität in die Probentiefe infolge Abschreckung an der Oberfläche und Auskühlung im Kern bestimmt [4,36]. In Polyamid 66 wird hauptsächlich die triklin α -Struktur festgestellt [4]. Eine reversible Brill-Umwandlung der triklin α -zur triklin pseudohexagonal-Struktur wird mit Rotation der Methylensequenzen bei Temperaturen zwischen 160 bis 200 °C erhalten [4,38,39]. Die pseudohexagonale-Struktur entsteht mit einer Expansion der Schichtabstände und folgender Volumensteigerung [38,39]. Eine zusätzliche Medieneinwirkung mit Plastifizierung resultiert in einer Reduzierung der Umwandlungstemperatur mittels höherer Kettenbeweglichkeit [4,38,39]. Nachkristallisationen mit Ausbildung von breiteren Lamellen werden mit Energiezufuhr beim Tempern und einer begünstigten feuchten Atmosphäre mit Erhöhung der Kettenbeweglichkeit erhalten [2,4,40,41]. Das Tempern bzw. die Relaxation der verarbeitungsinduzierten Spannungen resultiert in einer von Temperatur sowie Materialstärke abhängigen Schwindung und Veränderungen der physikalischen Eigenschaften zu höherer Festigkeit und Steifigkeit. Spannungen sind unterschiedliche Kristallinitäten und Molekülorientierungen durch thermisch induzierte Diskrepanzen und Erstarrung durch extreme Kühlung des Polyamids in der Verarbeitung [4]. Eine signifikante Kristallisationserhöhung in der niedrig kristallinen Oberflächenschicht bis 300 μm wird an Polyamid 6 unter erhöhten Temperaturen bei 100 °C für 24 Stunden erzielt [42]. Der Anteil und die Struktur der kristallinen Bereiche mit üblichen maximalen 50 % im Polyamid erhöht die Dichte, Schmelz- und Glasübergangstemperatur, Festigkeit, Steifigkeit, Härte, Wasseraufnahme, chemische und thermische Beständigkeit usw. [2,4,9,35,40,43,44].

Die geordneten, lamellaren Strukturen der kristallinen Bereiche können Größen zwischen 5–200 nm betragen, welche in Übergangsstrukturen zu den amorphen Anteilen übergehen. In den ungeordneten amorphen Bereichen sind ebenfalls vereinzelte Wasserstoffbrücken zur Fixierung der Polymerketten vorhanden [2,4]. Die amorphen Bereiche bestimmen die Zähigkeit, Dehnung und Wasseraufnahme. Die Konstitution der Moleküle zueinander bestimmt den Anteil an gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen. In Polyamid 66 ermöglichen die gegenüberliegenden Carbonamid-Gruppen eine Ausbildung zu jeder funktionellen Einheit. Infolge der ringöffnenden

Polymerisation des Polyamids 6 aus Caprolactam wird eine Versetzung der Carbonamid-Gruppen zueinander mit reduzierten Anteil an Wasserstoffbrücken erhalten [2]. Eine gesteigerte hydrolytische Beständigkeit wird neben hohen kristallinen Anteil mit erhöhten Konzentrationen an Amino-Endgruppen im Polyamid 66 erreicht [4,45]. Die Amino-Endgruppe reagiert in sauren Medien als Base zum induktiv, mittels Alkyl-Gruppe stabilisierten, protonierten Amin [4,34], das eine säurekatalysierte Hydrolyse inhibiert [4]. Die unverstärkten Polyamid 66 weisen exzellente Temperaturbeständigkeiten mit einem Schmelzpunkt von 269 °C, ausgezeichnete Festigkeit, hohe Beständigkeit gegenüber Ermüdung, Verschleiß, wiederholter Stöße, einer Vielzahl an Chemikalien, gute elektrische Eigenschaften und optimale Spritzgussfähigkeit mit einem Zahlenmittel der Molmasse von ~18.000 g/mol auf [4]. Zur Anwendung im Antriebsstrang in chemisch aggressiven Bedingungen mit hohen Temperaturen enthalten die technischen Thermoplaste zusätzlich zum Basispolymer Additive und Zuschlagstoffe [3,4,27,40,41].

Additive werden hauptsächlich in der Polymerisation oder Schmelzextrusion mit Anteilen von <5 % zugesetzt [4]. Eine geeignete Auswahl von temperaturunabhängigen Additiven ist zur Anwendung unter hohen Temperaturen essentiell, welche keine Neigung zur Migrationen durch Ausblühen oder Ausschwitzen mit Reduzierung der Beständigkeit des Materials aufweisen [41]. Die mittels Compoundierung zugesetzten Zuschlagstoffe resultierten mit hohen Anteilen zur Änderung der Festigkeit, Zähigkeit, Flexibilität und Entflammbarkeit [4]. Die Einstellung der Eigenschaften wird demnach mit Verstärkungen, Flammenschutz, Nukleierungsmittel, Hydrolyse- und Thermostabilisatoren ermöglicht [2–4,9,45,46]. Zusätzlich werden Polyolefinwachse, Metallstearate (Fließeigenschaften) und Amidwachs (Entformungsmittel) als Verarbeitungshilfsmittel mit Anteilen >0,2 % eingesetzt [2,4]. Die Anwendung des Gleitmittels Montanwachs ermöglicht zudem eine Reduzierung der Kühlmedien-Diffusion und des Sättigungsgrads in der Polyamid 66-Matrix [45]. Die Kristallisation wird mit Nukleierungsmittel aus bspw. Mikrotalkum, Ruß, Kieselsäure, Calciumfluorid und Natrium-, Zink- oder Calcium-Phenylphosphinat induziert [2,4]. Das Zusetzen von Festschmierstoffen, wie niedermolekulares PTFE, in der Nukleation resultiert in höhere Kristallinität, Verschleißfestigkeit und geringere Reibung. Plastifizierungsadditive, wie Lactam, Benzoate und Sulfonamide, bilden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und führen zu einer höheren Dehnung mit verringerter Zugfestigkeit und Modul aufgrund Reduzierung des energieelastischen Bereichs [4]. Als Hydrolysestabilisatoren werden Epoxide, Bis- oder Polyphenole und jeglicher Zusatz mit Verringerung des Polyamid-Gehalts angewandt [2,4]. Die Thermostabilisatoren bestehen aus Metallsalzen, wie Kupfersalz gemischt mit Kaliumjodid, Phosphiten, Phenol und Amin basierten Antioxidantien [2,4]. Die Antioxidantien ermöglichen eine Verzögerung der radikalischen Oxidation mit einer Langzeitbeständigkeit über 65 °C [4,41]. Kupferstabilisatoren, wie Kupferjodid, finden große Anwendung in Polyamid 66 unter extremen Einsatzbedingungen, wie Einwirkung von Heißluft, Schmiermitteln, Kühlmitteln und Lösungsmitteln. Eine erhöhte Produktlebensdauer wird mit Anteilen >100 ppm Kupferjodid erreicht. Jedoch können in Kombination mit Feuchtigkeit blau bis grüne Verfärbungen eintreten [4]. In Flammschutzadditiven werden Mineralien sowie Verbindungen mit Phosphor, Halogen und Stickstoff angewandt [2,4].

Die Glasfaserverstärkung gewährleistet über dem Glasübergangspunkt im mobilen Bereich der amorphen Phase eine höhere Festigkeit und Steifigkeit mit reduzierter Duktilität infolge verringerter Kettenbeweglichkeit [3,4,9,10,27,47]. Die hohe mechanische Belastungsfähigkeit wird von der Spannungsübertragung der Faser-Matrix-Grenzfläche erhalten [10,27]. Außerdem ergibt die Verstärkung mit 5 Gew.-% Glasfasern eine Steigerung der Glasübergangstemperatur von 1 °C [4]. Hohe Temperatur-, Dimensions- und Hydrolysebeständigkeiten werden aufgrund der stabilisierenden Verstärkung der Glasfasern mit Verringerung des Polyamid-Anteils erhalten

[3,4,10,27,40,48,49]. Die Reduzierung der Gleichgewicht-Feuchtigkeitsabsorption mit verringerter Dimensionsänderung und Plastifizierung entspricht dem verminderten Polyamid-Anteil [4]. Die Faser-Matrix-Adhäsion wird mit polaren Schichten aus Aminosilan- oder Epoxysilan-Haftvermittlern und Polyurethan- oder Amin-Filmbildner erreicht, welche jedoch einen erhöhten Anteil zur Solvolyse aufweisen [2,4,10,45,50]. Die Beibehaltung der mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes in hydrolytischer Umgebung mit erhöhter Temperatur wird mit zusätzlicher Einsetzung des Acrylsäuremonomers oder Epoxidharz als Filmbildner ermöglicht [10,50]. Die Kombination von 30 % Glasfasern mit 0,05 % Ruß zur Kolorierung kann aufgrund unzureichender Verteilung in einen 3 % Abfall der Zugfestigkeit von Polyamid 66 resultieren [4]. Die Eigenschaften der spritzgegossenen Thermoplaste werden entscheidend vom Fasergehalt, -länge und -durchmesser, der Orientierung und Grenzflächenfestigkeit bestimmt [4,10,27]. Im Antriebsstrang werden konventionell kurzfaserverstärkte Polyamide angewandt [10,27].

3.2 Medientransportprozesse in Polyamid

In den polymeren Materialien wirken Medien entsprechend den folgenden Teilschritten ein: Sorption an der Polymeroberfläche, Diffusion ins Polymer, Wechselwirkung zwischen dem Penetranten und dem Polymer, Diffusion der Reaktionsprodukte an die Polymeroberfläche und das umgebene Medium [41].

Der Transport der niedermolekularen Stoffe ins Polymer wird hauptsächlich mittels Diffusion aktiviert [41]. Die Mikroporen u. Ä. im Polymer können außerdem ein Transport als submikroskopische Kapillaren ermöglichen [41,51]. Die Diffusion entspricht dem Transport gegen einen Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial x$ der Konzentration c zu einer Schichtebene x im Polymer, siehe Ficksches Diffusionsgesetz im Anhang 6.1.1 [52,53]. Der Konzentrationsgradient ist die thermodynamische Kraft für den Transport der Materie [52,54–56], entsprechend dem Zweiten Hauptsatz zur gleichmäßigen Disputation der Moleküle [52]. In der Diffusion bewegen sich die Medien-Moleküle zwischen den freien Volumen im Polymer mit der Freien Volumen-Theorie fort, siehe Anhang 6.1.2 [41,57]. Die thermische Bewegung der Makromoleküle resultiert in eine Entstehung und Vernichtung freier Volumen im Polymer [41,54]. Die Lösung der Kettensegmenterstarrung in der Exposition resultiert daher in eine signifikante Erhöhung des freien Volumen-Anteils und der Diffusionsfähigkeit (siehe 6.1.2) [11,41,54,58,59]. Erforderlich für den Transport eines diffundierenden Moleküls sind demnach ein freies Volumen in der unmittelbaren Umgebung [41,54] und die Aktivierungsenergie zur Diffusion E_D [41]. Die Energie E_D ermöglicht die räumlich notwendige Separierung zwischen den mit sekundären van der Waals-Kräften verbundenen Polymerketten zur Diffusion des Moleküls [41,57]. Außerdem werden neue freie Volumen mit der Energie gebildet [41]. Die Rate bzw. Steigung der Diffusion beschreibt die Kinetik, d. h. Geschwindigkeit, [32,58–62] und die Sättigungskonzentration die Thermodynamik, d. h. das chemische Gleichgewicht, der Lösung der Penetranten im Polymer [62–65]. Anhand der Sättigungskonzentration wird außerdem der Löslichkeitsparameter des Polymers, d. h. die Kohäsion (Anhang 6.1.4), definiert [53,62,65,66]. In Abhängigkeit der Diffusion ist die Einwirkung der Medien demnach auf die Oberfläche des Polymers beschränkt [41]. Die Diffusionsgeschwindigkeit des degradierenden Mediums ist daher der grundlegende Faktor für die Kinetik des Polymerabbaus [41,57]. Im folgenden Abschn. 3.2.1 wird die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration und dem freien Volumen erläutert. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie zur Diffusion wird im Kap. 3.2.2 erklärt. Im Abschn. 3.2.3 wird die Herleitung der Mischungsenthalpie zur Ermittlung des thermodynamischen Gleichgewichtes beschrieben. Der Einfluss der zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen Penetrant und Polymer sowie die molekulare Größe und Form werden im Kap. 3.2.4 betrachtet.

3.2.1 Diffusionskoeffizient

Die experimentelle Anwendung des Fickschen Diffusionsgesetzes, siehe Anhang 6.1.1, in der Polymer-Sorption ermöglicht die Darstellung der Konzentrationsänderung anhand des Gewichts bzw. der Masse zur Ermittlung der Transportkinetik der gasförmigen, vaporisierten und flüssigen Penetranten [54,61,67]. Anstelle der Medienverteilung c in den Schichtebenen x über die Probendicke wird die durchschnittliche bzw. totale Medienaufnahme M der gesamten Probendicke verwendet [48,54,61]. Die variable Konzentrationstiefe x wird demnach mit der bekannten Probendicke L ersetzt [48], welche den Abstand zwischen zwei Randschichten $L = 2l$ definiert [54]. Nach DIN EN ISO 62 [68] wird bei einer beidseitigen Immersion die gesamte Probendicke L angewandt. Nach Shen, Springer [61] wird bei einer beidseitigen Exposition der Probe ebenfalls die gesamte Probendicke L und bei einer einseitigen Exposition die doppelte Probendicke $2 \cdot L$ eingesetzt. In der einseitigen Exposition nach Abastari et al. [60] wird wiederum L die gesamte einfache Probendicke zur Berechnung angewandt. In der beidseitigen Exposition nach Jacques et al. [69] wird $L/2$ verwendet. Die trockene Probendicke wird zur Bestimmung der Diffusion eingesetzt [53,60], da die aktuelle Filmdicke entsprechend dem absorbierten Volumenanteil steigt [53].

Die ermittelte Gewichtsänderung zu einem Zeitpunkt $M_t = 100[(W_t - W_0)/W_0]$ wird im Verhältnis zur Sättigungskonzentration bei dem sich einstellenden Gleichgewicht der Absorption M_∞ angewandt [32,47,54,60,68,70]. Der Konzentrationsgradient fordert nach dem Fickschen Gesetz die Absorption bis zur Sättigung des Polymers [51]. Das einstellende Gleichgewicht entspricht in flüssigen Medien der Konzentration der Umgebung [61] und der Löslichkeit des Mediums im Polymer [51,58,61]. Eine Erhöhung der Löslichkeitsparameterübereinstimmung resultiert bei kleinen Molekülen mit geringer molekularer Masse und Volumen demnach in einer höheren Konzentration in der Oberflächenschicht entsprechend der Umgebungskonzentration, siehe 3.2.4 und 6.1.4 [53]. Der Potenzgesetzausdruck der Zeit in Formel 1 ermöglicht in Abhängigkeit zum Transportmechanismus der Diffusion im Exponenten n die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in der Konstanten K [48,51,54,60]. Die Konstante K beschreibt in der Anfangsphase des Sorptionsprozesses die strukturellen Eigenschaften des Polymers in Relation zur Probendicke L und die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel den Diffusionskoeffizient [54,60]. Der Diffusionskoeffizient des Penetranten D in $[m^2/s]$ definiert die Zeit zur Diffusion durch eine Querschnittsfläche der Schniteinheit [54,71] in Abhängigkeit der Eigenschaften des Penetranten sowie des Polymers [51,52,71].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K \cdot t^n \quad (1) \quad [54,60,63,64]$$

$$n_{1. \text{ Fick}} = 0,5; n_{2. \text{ Fick}} = 1,0; n_{\text{anomal}} \Rightarrow 0,5 < 1,0; n_{\text{pseudo-Fick}} < 0,5; n_{\text{Superfall II}} \Rightarrow 1,0$$

In der ersten Fickschen Diffusion mit konstanten Diffusionskoeffizienten entspricht der Exponent $n = 0,5$ einer Quadratwurzelfunktion [47,54,60]. Ein konzentrations- und zeitunabhängiger Diffusionskoeffizient wird bei einem stationären Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial x = \text{konstant}$ in der anfänglichen Sorptionskurve erhalten [51,54,70,72]. Die Steigung K wird mit Lösung der Diffusionsgleichung im eindimensionalen Fluss mit kreisförmigen Teilchen als $4(D/\pi)^{1/2}/L$ der ersten Fickschen Diffusion definiert, siehe Formel 2 [52,60]. Nach Silva et al. [70] und Zhang et al. [73] werden eindimensionale Absorptionen bei Seitenabmessungen größer als die Probendicke angenommen, bspw. $12,0 \times 12,0 \times 0,5 \text{ mm}^3$ und $81,0 \times 11,4 \times 4,1 \text{ mm}^3$ [70].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} \rightarrow D = \frac{\pi}{16} \left[\frac{M_t}{t^{1/2} M_\infty} L \right]^2 \quad \text{mit} \quad \frac{M_t}{t^{1/2}} = \frac{M_2 - M_1}{t_2^{1/2} - t_1^{1/2}} \quad (2) \quad [11,32,52,54,59-61]$$

In Kombination mit der Quadratwurzel des konstanten Diffusionskoeffizienten wird eine lineare Abhängigkeit zwischen M_t/M_∞ versus $t^{0,5}$ in der initialen Absorption [47,54,60] bis $M_t = 0,6M_\infty$ unter einer Abweichung geringer als 2 % erreicht [60]. $M_t/M_\infty = 0,6$ beschreibt eine Ficksche Linearität bis zu einer prozentualen Massenzunahme von 60 %, welches charakteristisch für entropieelastische Polymere mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur ist [63]. Nach DIN EN ISO 62 [68] wird ein Abknicken der Absorption entsprechend dem Fickschen Diffusionsverhalten bei $M_t/M_\infty = 0,7$ bestimmt. Die initiale Absorptionsrate von M_t zu $t^{1/2}/L$ mit bspw. der Einheit $[mg H_2O \cdot cm \cdot min^{-1/2}]$ [59] beschreibt demnach die Diffusionsfähigkeit bzw. die Kinetik der Absorption [32,58–62] mit Anzahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit eine Fläche in Abhängigkeit der Probendicke und der Oberfläche passieren [59]. Die Absorptionskurve wird mit der Immersionszeit waagrecht asymptotisch an den maximalen Medienanteil M_∞ entsprechend einer Quadratwurzelfunktion angenähert [61,63]. Das einstellende Gleichgewicht der Sorptionskurve entspricht dem Lösungsvermögen des Mediums [51,58,61] und ermöglicht unter Einbeziehung der Probendicke die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten [32,58,60]. Nach Soles et al. [59] beschreibt die initiale Sorptionskinetik die Transportkinetik des Moleküls in ausschließlicher Abhängigkeit zum anfänglichen freien Volumen, welches infolge insuffizienter Zeit zur mittels Plastifizierung induzierter Kettenmobilität konstant ist, siehe Anhang 6.1.2. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Feuchtigkeitsabsorption ist demnach die polare Interaktion des Penetranten zum Polymer und nicht die Veränderung der Topologie, siehe Abschn. 3.2.4 [59]. Die erste Ficksche Diffusion tritt demnach bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur des Polymers ein [54]. Das ficksche Verhalten wird daher in Systemen mit hoher segmentaler Bewegung der Polymermatrix mit minimierten Relaxationseffekten erhalten [63,64].

Die Zeitabhängigkeit des Diffusionsprozesses wird mit dem zweiten Fickschen Gesetz einem instationären Konzentrationsgradienten $\partial c/\partial x = \text{variabel}$ definiert, siehe Anhang 6.1.1 [48,52,54,60,61,72]. Eine starke zeitliche Änderung resultiert in einer signifikant räumlichen Konzentrationsänderung [52]. Der Diffusionskoeffizient ist im inneren des Materials $\partial D/\partial x = \text{konstant}$ [53,61,72] und entspricht in der Fickschen Formel dem Wert bei geringster Konzentration [53]. Nach Hansen [53] wird ein konzentrations- und zeitabhängiger Diffusionskoeffizient mit Steigerung der Kettenmobilität, d. h. der erhöhten Bildung von freiem Volumen im System, erhalten. Die Medien-Plastifizierung resultiert in einer Erhöhung des freien Volumens, welches wiederum eine höhere Medienabsorption ermöglicht. Der Erhöhung der Konzentration folgt eine Steigerung des Diffusionskoeffizienten und der Sättigungskonzentration, siehe Anhang 6.1.2 [53]. Nach Soles et al. [59] wird anhand der Abweichung zur ersten Fickschen Diffusion die Konzentrationsabhängigkeit beschrieben, dass mit $M_t/M_\infty > 0,5$ eine zunehmende und $M_t/M_\infty < 0,5$ eine abnehmende Funktion der Konzentration ist. Ein Exponent zwischen $0,5 < n < 1,0$ resultiert in den anomalen annähernd linearen Transport der Sorptionskinetik [54,60]. Die Einbeziehung der exponentiellen Variation des Diffusionskoeffizienten in der zweiten Fickschen Diffusion ermöglicht die sehr schnelle Massenzunahme proportional zur Zeit in der linearen Sorptionskinetik mit $n = 1,0$ [54,60,67,72]. Die anomale sowie zweite Ficksche Diffusion differenzieren sich demnach in der Diffusionsgeschwindigkeit und werden vermehrt bei Temperaturen unter der Glasübergangstemperatur des Polymers festgestellt [54]. Nach Karimi [54] und Dutheillet et al. [56] wird neben dem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten eine wandernde Grenzlinien der Penetrations- bzw. Diffusionsfront in der zweiten Fickschen Diffusion erhalten. Die scharfe Diffusionsfront in der zweiten Fickschen Diffusion ist proportional zur Zeit definiert als Separierung des gequollenen penetrierten zum glasartigen Polymer [56].

In der Superfall II- [72], der Anomalie- und der zweiten Fickschen Diffusion kann nach Hansen [53] ein anfänglich verringerter Diffusionskoeffizient infolge eines Randschichtwiderstandes erhalten werden. Ein enormer Randschichtwiderstand ergibt die Superfall II-Diffusion. Nach

einer initial reduzierten linearen Diffusion wird in der Superfall II-Diffusion eine beträchtliche Gewichtszunahme zur Potenz der Zeit $n \geq 1,0$ mit Annäherung der Oberflächenkonzentration zum Gleichgewicht erhalten [53,72]. In der anfänglichen Immersionszeit dominiert demnach der Oberflächenwiderstand, welcher mit Erhöhung der Zeit vom Diffusionswiderstand ersetzt wird [53,72]. Die Massensättigung und Oberflächenkonzentration entspricht nicht oder signifikant verzögert der Umgebungskonzentration [53].

3.2.2 Aktivierungsenergie

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ermöglicht mit einem Arrhenius-Ansatz die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_D [32,41,47,48,51,71]. Die Energie zur Lösung der van der Waals-Kräfte zwischen den Polymerketten wird mit steigender Temperatur nach Abacha et al. [47] reduziert. Die Temperatur induzierte Steigerung der Mobilität des Polymers mit einhergehender Erhöhung des freien Volumens [63,64] folgt in höhere Diffusionskoeffizienten [47,63,64,74]. Die Steigerung der Temperatur resultiert demnach zur Erhöhung der initialen Sorptionskinetik [59,63]. In Abhängigkeit zur Gaskonstante R , dem Diffusionskoeffizienten D bei variierender absoluter Temperatur in Kelvin T und dem Aktivierungskoeffizienten lässt sich der Diffusionskoeffizient bei unendlicher Temperatur D_0 [m^2/s] berechnen, siehe Formel 3 [32,41].

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \left[\frac{m^2}{s}\right] \quad (3) [32,41,47,48,63,69]$$

Die Aktivierungsenergie E_D ist die thermische Energie, die zur Bildung von Räumen zwischen den Polymerketten notwendig ist, um ein Mol des diffundierenden Moleküls zu transportieren. Die Öffnung der Ketten ist nur mit Überwindung der inter- und intramolekularen Kräfte der Polymerketten möglich [63]. Die Aktivierungsenergie ist abhängig vom Polymer und der Mobilität bzw. Größe des Penetranten [41,47,52,57,63,64]. Große Diffusionsmittel, hohe Kohäsionsenergien im Penetranten und in der Polymermatrix sowie starre Polymerketten resultieren demnach in hoher Aktivierungsenergien [52,63]. Zusammenfassend wird die Aktivierungsenergie $E_A \propto \chi_{MP} \cdot V_m$ bei hoher Diskrepanz der Löslichkeitsparameter des Mediums zum Polymer bei entsprechend hohem Flory-Huggins-Parameter χ_{MP} , siehe Kap. 6.1.3, sowie hohen molaren Volumen V_m des Mediums erhöht [64].

3.2.3 Mischungsenthalpie

Entsprechend der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H_s - T\Delta S$ wird eine freiwillige Mischung des Lösungsmittels mit dem Polymer nur bei einer negativen Gibbs-Energie $\Delta G \leq 0$ erhalten. Eine Entropiezunahme im Mischungssystem $\Delta S > 0$ resultiert in einem hohen negativen Term $-T\Delta S$ so dass in Verbindung mit $\Delta H_s \leq 0$ die freie Mischungsenthalpie ΔG weiter negativ wird [53,65]. Der Term der Entropie $-T\Delta S$ steigt mit zunehmender Temperatur signifikant an [65,75]. Die Mischungsenthalpie bzw. Lösungswärme entspricht der Energie zur Lösung der im Solvent- und Polymer-Ausgangszustand vorhandenen Wechselwirkungen. Eine hohe Energie zur Lösung der Wechselwirkungen erfolgt daher in eine positive Gibbs-Energie $\Delta G > 0$ eine Entmischung des Systems und bei $\Delta G = 0$ gleichen sich die Mischungsenthalpie sowie Mischungsentropie in der Φ -Bedingung auf [65]. Die Beziehung der freien Reaktionsenthalpie mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K_s ermöglicht in Kombination mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung die Bestimmung der Van't-Hoff-Gleichung, siehe Formel 4 [76]. Nach Kwan et al. [63,64] können die Löslichkeitskoeffizienten bzw. Sättigungskonzentration als thermodynamische Gleichgewichts-Sorptionskonstanten $M_{(\infty)} = K_s$ angewandt werden.

$$\Delta G(T) = -RT \ln K_s \rightarrow \ln K_s = -\frac{\Delta H_s}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \rightarrow \lg K_s = \frac{\Delta S}{2,303R} - \frac{\Delta H_s}{2,303RT} \quad (4) [63,64,76]$$

$$M_{(\infty)} = M_{(\infty,0)} \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (5) [32,41,58,69,73]$$

Anhand der graphischen Darstellung $\lg K_s$ versus $1/T$ wird entsprechend der Formel 4 in der Steigung $\Delta H_s [J/mol]$ und im Achsenabschnitt $\Delta S [J/K \cdot mol]$ ermittelt [63,64,76]. Die Umwandlung der Formel 4 ergibt die Formel 5 (teilweise Erläuterung in [73]). Die lineare Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration in $\ln(M_{(\infty)})$ versus $1/T$ ermöglicht die Definierung der notwendigen Lösungswärme ΔH_s nach Formel 5 [32,41,58]. Entsprechend der Formel 4 wird ein hohes Lösungsvermögen $K_s > 1$ unter einer exothermen Reaktion $\Delta H_s < 0$ und positiver Entropie, d. h. höherer Entropie im Produkt, begünstigt. Die positive Entropie gewährleistet bei Verringerung der negativen Enthalpie mit steigender Temperatur die Bildung des Produkts $K_s > 1$ [76].

3.2.4 Polymer und Penetrant

Eine Erhöhung der Absorption, Diffusion bzw. Lösung wird mit verringerter Differenz der Löslichkeitsparameter δ zwischen dem Penetrant und Polymer [41,53,57,64], d. h. hoher struktureller Ähnlichkeit und Polarität mit gleichmäßiger Verteilung der Komponenten ineinander [53,65], bestimmt. Der absolute Löslichkeitsparameter wird nach Hildebrand und Scott aus der Wurzel der Kohäsionsenergiedichte im Verhältnis zum molaren Volumen ermittelt [53,65,75], siehe Anhang 6.1.4. Die Kohäsionsenergiedichte beschreibt die benötigte Energie zur Separierung der mittels Wechselwirkung vereinten Teilchen, bei dem Übergang vom flüssigen zum gasförmigen Aggregatzustand [53,64,65,75,76]. Die kinetischen (Diffusion) und thermodynamischen (Sättigungskonzentration) Phänomene werden neben dem Löslichkeitsparameter δ signifikant von der Größe und Polarität der Lösungsmittel und der Polymermoleküle beeinflusst [53,63,64]. Nach Hansen [53] sind die Größeneffekte des Penetranten vornehmlich in den kinetischen Effekten (Diffusionsrate und freie Volumen Theorien) vor dem thermodynamischen Effekt (Sättigungskonzentration), welcher die Löslichkeitsparameter definiert, involviert.

In hochmolekularen Polymeren sind Medien konventionell mit hoher Differenz der Löslichkeitsparameter $R_a > 7,0 MPa^{1/2}$, siehe Formel 48 in 6.1.4, und einem hohen molekularen Gewicht, d. h. einem molaren Volumen von $V_m > 100 cm^3/mol$, unlöslich [53]. Nach Kwan et al. [64] wird der Diffusionskoeffizient $D \propto 1/(\chi_{MP} \cdot V_m)$ daher mit verringerten χ_{MP} -Parameter, d. h. höherer Löslichkeit (Kap. 6.1.3), und reduzierter Penetrant-Größe erhöht. Ein höherer Diffusionskoeffizient wird bei identischer molarer Masse mit geringeren χ_{MP} -Parameter und unter identischer Anziehungskraft χ_{MP} bei geringerer molarer Masse an z. B. bei Ester versus n-Alkane an Polyamid 6 hervorgerufen. Jedoch können enorm hohe Interaktionen bei bspw. Alkoholen zu protisch polaren Polymeren in eine Reduzierung des Diffusionskoeffizienten mittels Wasserstoffbrückenbindungen resultieren [64].

Polymer – Kohäsionsenergie, Morphologie, Topologie, molare Masse, Füllstoffe

Die Energieschwelle (Aktivierungsenergie) zur Diffusion E_D zur Entstehung freier Volumina und zur Separierung der Ketten wird von der Flexibilität und Beweglichkeit der Makromoleküle mit beeinflusst. Polymere niedriger Dichte mit beweglichen Ketten benötigen sehr geringe Energien zur Entfernung der einzelnen Segmente. Die Erhöhung der Kohäsionsenergie mit Einbringung von funktionellen Gruppen zwischen den Makromolekülen hemmt die Beweglichkeit mit Reduzierung des Transports der niedermolekularen Moleküle. Die Orientierung in kristallinen Anteilen mit Veränderung der Morphologie (Ordnungszustand) und die Vernetzung bzw. Verzweigung der Makromoleküle (Topologie) reduziert demgemäß signifikant die Durchlässigkeit [41]. Ab einer kritischen Molmasse $M_c = 17 \pm 1 kg/mol$ von Polyamid 66 [77] wird ein Verflechtungsnetzwerk mit Verschlaufungen erhalten. Die Erhöhung der molaren Masse der Polymere bewirkt

eine Verminderung der Molekülbewegung und Verringerung der freien Volumenanteile zur Ausbildung einer statistischen Verteilung zwischen Polymereinheiten und Lösungsmittel. Nach der Gibbs-Helmholz-Gleichung resultiert die reduzierte Entropie demnach in eine Verringerung der Löslichkeit, welche im Flory-Huggins-Modell (6.1.3) berücksichtigt wird [53,65]. Die verringerte Entropieerhöhung resultiert zudem zu ansatzweise stationären Löslichkeitsparameter unabhängig der Temperatur [53]. Neben den impermeablen kristallinen nano-Bereichen werden nach Karimi [54] weitere impermeable mikro- und nano-Bereiche durch Mikro- und Nanofüllstoffe mit signifikanter Verringerung des Diffusionskoeffizienten erhalten. Die Heterogenität der Polymermatrix resultiert aus einer linearer Diffusion (homogene Matrix) durch das Polymer zu einer Diffusion entsprechend einem Labyrinth. Faktoren sind die geometrische Dimension, Größenverteilung, Menge und Dispersionsgrad der impermeablen Bereiche in der Matrix [54]. Die Erhöhung der Diffusionsstrecke im sozusagen Labyrinth ergibt die verringerte Durchdringung der Polymerschichten pro Zeiteinheit mit reduzierten Diffusionskoeffizienten [54,73]. Die Löslichkeitsparameter variierender Polyamide sind in Tabelle 26 (6.1.4) aufgelistet.

Polymer und Medium – Kohäsionsenergiedichte und zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Die Absorption von polaren Medien ins Polymergefüge nimmt mit zunehmender Polarität der Ketten, d. h. höherer Hygroskopie, bis zum Gleichgewichtszustand zu [2,4,32,41,44,47,58,74]. Im polar protischen Polyamid erhöht sich die Löslichkeit des Mediums mit höherer Kapazität zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken des Solvents [4,53]. Der maximale Anteil an absorbierten polaren Molekülen ist daher direkt abhängig von der Anzahl an Amidgruppen zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken [2,4,41,44]. Eine hohe Löslichkeit resultiert in einer höheren Medienverteilung im Polymer mit höherem Konzentrationsgradienten, der Triebkraft der Diffusion [53].

Mit steigender Polarität des Polyamids nimmt demnach die Beständigkeit gegen unpolare Medien, wie Treibstoffe und Mineralöle, zu [41,78]. Polyamide sind exzellent beständig gegen aliphatische und aromatische Lösungsmittel, Ester, Ketone, Treib- und Schmierstoffe, Öle, viele anorganische Chemikalien in wässriger Lösung und neutrale bis mäßige basische Lösungen [4,41,79,80]. Nach Barton [66] sind m-Kresol, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Schwefelsäure für Polyamid 6 Lösungsmittel, welches in Alkohol, Ether, Keton, Ester und Kohlenwasserstoffe unlöslich ist. Polyamid 66 mit $\delta = 27,8 - 29,7 \text{ MPa}^{1/2}$ ist bspw. in den Medien Ameisensäure, Essigsäure, Ethanol, Methanol löslich, aber nur begrenzt in Wasser bei 25 °C (siehe 6.1.4) [41]. Die thermodynamische Abhängigkeit der Medienlöslichkeitsparameter führt zur Verringerung und Erhöhung der Parameter mit steigender Temperatur. Die Verringerung ist hauptsächlich auf die Spaltung und Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen im Medium zurückzuführen. Die Erhöhung der Temperatur von protisch polaren Medien, wie Wasser, Alkohol, Phenol und Glykol, führt daher zur deutlichen Reduzierung der bei 25 °C vorhandenen Löslichkeitsparameterdifferenzen $\delta_{\text{Medium}} > \delta_{\text{Polymer}}$ mit Lösung des Polymers zur Folge. Die steigende Absorption an Wasser und Methanol mit zunehmender Temperatur in Polymeren wird hiermit erklärt [53]. Höher energetische Polymerketteninteraktionen bei niedrigeren Temperaturen können demnach zu unzureichenden Interaktionen mit dem Medium, d. h. Unlöslichkeit, führen [62].

Die Anlagerung von Wassermolekülen wird in eine feste Bindung über eine beidseitige Protonendonatorbindung an zwei Carbonylgruppen oder lockere Bindung mit Wechselwirkung des Wassers als Protonendonator und -akzeptor an der Carbonyl- sowie Amidgruppe unterschieden [4,74]. Ein überwiegender Anteil an eng gebundenen Wasser in Polyamid wird mit höheren Kohlenstoffkettenanteilen (Polyamid 8 zu Polyamid 12) bestimmt. Im amorphen Anteil von Polyamid 6-Filmen wird ein absorbiertes Wassermolekül zu einer Carbonsäureamid-Gruppe assoziiert [4]. 1 mol Wasser wird an 4 mol Carbonsäureamid-Gruppen in Polyamid 11

mit 20 % Kristallinität bei einer 2 Gew.-% Sättigungskonzentration an Wasser angelagert [32]. Nach dem Langmuir Model werden mobile und immobile Zustände von Wasser in Polyamid angenommen. Der mobile Anteil kann demnach frei im Material diffundieren und Interaktionen mit den Polymer-Molekülen eingehen [51,70,77], welche zur Materialveränderung führen, siehe Abschn. 3.3.1 [70,77]. Die signifikante E-Modul Reduzierung der Plastifizierung mit einstellender Stagnierung wird deutlich vor Erreichen der Gleichgewicht Massenzunahme erhalten. Eine höhere Sensibilität der mobilen Wasserdiffusion zum energie- oder entropieelastischen Zustand wird angenommen [70]. Das immobile Wasser wird in Mikroholräumen oder Mikroporen als Wasser-Cluster ohne Beeinflussung des Materials vermutet [70,77]. Nach Arhant et al. [11] wird eine Cluster-Bildung bei hoher Wasseraktivität, d. h. rel. Feuchtigkeit, erhalten. Zusammengefasst wird die Wasser-Absorption mit Bildung von Wasserstoffbrücken zum Polymer, Cluster-Agglomeration und freien Volumen bestimmt [58]. Nach Becker, Braun [2] und Dolezel [41] ermöglichen Medien mit hoher Polarität die Ionen- oder Wasserstoffbrücken mittels Anlagerung von Protonen ausbilden können, die Lösung der intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Carbonsäureamid-Ketten. Nach Epstein und Rosenthal [81] wird ein zweistufiger Mechanismus definiert. Zunächst wird der Sauerstoff der Amid-Gruppe mit einer starken Lewis-Säure in einem Komplex protoniert. Eine ausreichende Lösungskraft der Säure ist zur anschließenden Lösung des Komplexes erforderlich. Lösungsmittel sind bspw. Mineralsäuren (Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure), sehr starke organische Säuren (Dichloressigsäure), bestimmte Phenole und Ameisensäure [2,81]. Jedoch wird bei Ameisensäure eine begrenzte Anwendbarkeit in Abhängigkeit zur Konstitution des Polyamids festgestellt [81]. Mit zunehmender Temperatur und Schwefelsäure-Konzentration wird ein höheres Lösungsvermögen zwischen den Carbonsäureamid-Ketten des Polyphthalamids mit jedoch steigender Degradation erhalten [82].

Nach Dolezel [41] und Hansen [53] resultieren die zwischenmolekularen Wechselwirkungen des Polymers zum Lösemittel sowie steigende Medien-Konzentration zur signifikanten Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten. Die Spaltung der zwischenmolekularen Bindungen im Polymer (Plastifizierung) führt zur Erleichterung der Kettensegment-Beweglichkeit, beschleunigter Molekülbewegung und folglich zur vereinfachten Diffusion des Penetranten [41,53]. Nach Soles et al. [59] reguliert die polare Interaktion in der initialen Sorptionssteigung, neben dem Anteil an freien Volumen, die Reduzierung der Absorptionskinetik bis zur Sättigung mittels Bindung der Wassermoleküle an die polaren Polymer-Einheiten. Die Bindung der Moleküle ans Polymer resultiert zu reduzierten Diffusionskoeffizienten infolge Hinderung des Transportes, welches bspw. die Verringerung des Wassertransportes in aminhaltigen Epoxid zu ether- und ester-basierten Epoxid erklärt. Die Sättigung der Polymer-Einheiten führt zur freien Bewegung mit Steigerung des stationären Transportes der Moleküle. Die höhere Wechselwirkung bzw. Polarität in der initialen Steigung resultiert nach der Sättigung außerdem in einer signifikanteren Änderung der Sorptionskurve mit höherer Mobilität. Die Erhöhung der kinetischen Energie des Wassers mit der thermischen Energie in Form von Temperatur ermöglicht außerdem die Verringerung der Wahrscheinlichkeit zur Anlagerung in der potenziellen Energie mit Erhöhung des Diffusionskoeffizienten, siehe Abschn. 3.2.2. Die frei beweglichen Moleküle können zu Clustern agglomerieren. Cluster werden außerdem bei verringerter Polarität des Polymers, d. h. höherer Polarität der Wassermoleküle zueinander, bevorzugt. Die Erhöhung des effektiven Durchmessers der Moleküle im Cluster führt zur verringerten Diffusion in den Nanoporen [59].

Medium - molekulare Größe und Form

Die Aktivierungsenergie zum Transport E_D nimmt mit zunehmenden Durchmesser des diffundierenden Moleküls mit entsprechend steigender erforderlicher Größe des freien Volumens zu, siehe Kap. 3.2.2. Die Konzentration der freien Volumina wird nach dem Boltzmannschen Gesetz exponentiell mit zunehmender Größe erniedrigt [41]. Medien mit geringem Molekularvolumen, wie Wasser und Ethanol, lösen Polymere mit höherer Differenz der Polymer-Medien-Löslichkeitsparameter als Medien mit hoher molarer Masse. Außerdem wird eine höhere Polymerlöslichkeit bei identischen Löslichkeitsparameter von kleinen zu großen Molekülen beobachtet. Eine höhere Reduzierung der freien Gibb'schen Energie ΔG wird mit kleineren molaren Volumen erhalten, siehe Kap. 3.2.3 und 6.1.3 [53]. Nach Hansen [53] erhöht der enorm hohe Diffusionskoeffizient des kleinen Wasser-Moleküls die Diffusionsrate von in Wasser gelösten hydrophilen Molekülen signifikant. Der Synergieeffekt von Mischungen ermöglicht bei einem hochlöslichen Penetranten die Erhöhung der Löslichkeit der unlöslicheren Komponente mit einer Einstellung einer gemittelten Penetrationsrate [56]. Das molare Volumen ermöglicht die Berücksichtigung des Größeneffekts [53,63], jedoch ist die Varianz der Form unberücksichtigt [53]. In Abhängigkeit der Dichte und der molaren Masse beschreibt das molare Volumen, wie viel Volumen ein Mol der Substanz einnimmt [76].

Nach Kwan et al. [63,64] wird eine lineare Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit zunehmenden molekularen Gewicht, d. h. Anzahl der Kohlenstoffatome, von aliphatischen n-Alkanen in der elastischen Matrix von Polyamid 6 erhalten. Weiterhin wird die Sättigungskonzentration signifikant reduziert. Der Hauptfaktor des Transportmechanismus ist hier die molekulare Masse bzw. Größe des Penetranten, da die geometrische Größe des vorhandenen freien Volumens im Polymer mit steigender Erhöhung der Penetranten-Größe unzureichend ist [63]. Die Faktoren Form (lineare Vergrößerung des Volumens) und Anziehungskraft (dispers) sind aufgrund hoher Ähnlichkeit der n-Alkane unwesentlich [63,64]. Die minimale Steigerung des Löslichkeitsparameters im speziellen des dispersen Anteil δ_d mit Erhöhung der aliphatischen Kohlenstoffkette wird in der Tabelle 28 im Anhang 6.1.4 dargestellt. Höhere Diffusionen werden demnach an kleinen, linearen zu großen, voluminösen Molekülen erhalten [53,63]. Eine signifikante Erhöhung des Löslichkeitsparameters wird mit Einsetzung von cyclischen und aromatischen Ringen in der Kohlenstoffkette erreicht, welche bei identischer Kohlenstoffanzahl zu voluminöseren bzw. sperrigen Molekülen führt [53]. Polare und protisch polare funktionelle Gruppen im Penetrant können zur Abweichung vom angenommenen Transportverhalten entsprechend dem Molekulargewicht führen. In unpolaren Polymermatrixen reduziert die Bildung von Penetrant-Clustern der intermolekular aktiven Medien den Diffusionskoeffizient deutlich. Die Erhöhung der Kohlenstoffanzahl von Alkoholen reduziert signifikant die protisch polare Interaktion der Hydroxyl-Gruppe mit benachbarten Penetranten unter Steigerung des Diffusionskoeffizienten entsprechend dem Alkan in unpolaren Polymeren. Die spezifische Wechselwirkung des Penetranten zur Polymermatrix mit bspw. Wasserstoffbrückenbindungen führt in eine signifikante Änderung des Transportverhaltens. Im Verhältnis des logarithmierten Diffusionskoeffizienten zur logarithmierten molaren Masse von Estern wird in Differenz zum linearen Verhältnis von n-Alkanen eine deutliche positive Krümmung erhalten. Die reduzierte Polarität von Estern bei hohen molaren Massen und ein vermutlich kritisches molares Volumen zur Interaktion bei geringen molaren Massen resultiert in einen annähernd identischen Verhalten zu den n-Alkanen im elastischen Polyamid 6. Die hohe Polarität und kritische Größe resultiert demnach in höheren Diffusionskoeffizienten (positive Krümmung) sowie verringerten Aktivierungsenergien [64]. Oberhalb einer kritischen Größe der aliphatischen n-Alkane ($>C_7H_{16}$) und Ester werden Formeffekte des Penetranten mit Veränderung der diffundierenden Gestalt (sphärisch zu rechteckig) entlang der Längsachse zur Minimierung des Platzbedarfs bestimmt. Eine geringere

Konformation bzw. Umordnung der Polymerketten zur Bildung von freien Volumen wird anhand der Diffusion entlang der Längsachse der hohen molaren Massen vermutet [63,64].

Zusammenfassend ist der Diffusionskoeffizient, die Aktivierungsenergie und die Mischungsenthalpie bzw. Sättigungskonzentration von der Polymerstruktur, Polarität mit Löslichkeit, Morphologie, Kristallinität, Molekularbeweglichkeit (T_g), Füllstoffen, Temperatur und Plastifizierung des Polymers abhängig [41,52–54,59,62–64,70]. Die Faktoren zur Molekularbeweglichkeit des diffundieren Mediums sind Molekülgröße, hydrodynamischen Radius (Solvatation), molekulare Form, Polarität bzw. Interaktion mit dem Polymer, Konzentration, Temperatur sowie Viskosität [41,52–54,62–64,70]. Eine akkurate Berechnung und Vorhersage der lokalen Wasserdiffusion über die Probentiefe ins Polyamid ermöglicht nach Arhant et al. [11] die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften über die Lebensdauer.

3.3 Polyamid-Alterung in Medien

Die Alterung von Kunststoffen wird nach DIN 50035 [83] als irreversibel ablaufende, chemische und physikalische Änderung des Materials im Laufe der Zeit beschrieben. Die Alterungsursachen werden in materialbedingte und verarbeitungsbedingte Eigenschaften sowie äußere Bedingungen unterschieden [83]. Die äußeren Faktoren werden in chemische und physikalische Einwirkung der Umgebung auf das Material differenziert [78]. Äußere Einflüsse im Antriebsstrang sind Luft, Temperatur, Medien und mechanische Belastung, siehe Abbildung 1 [25].

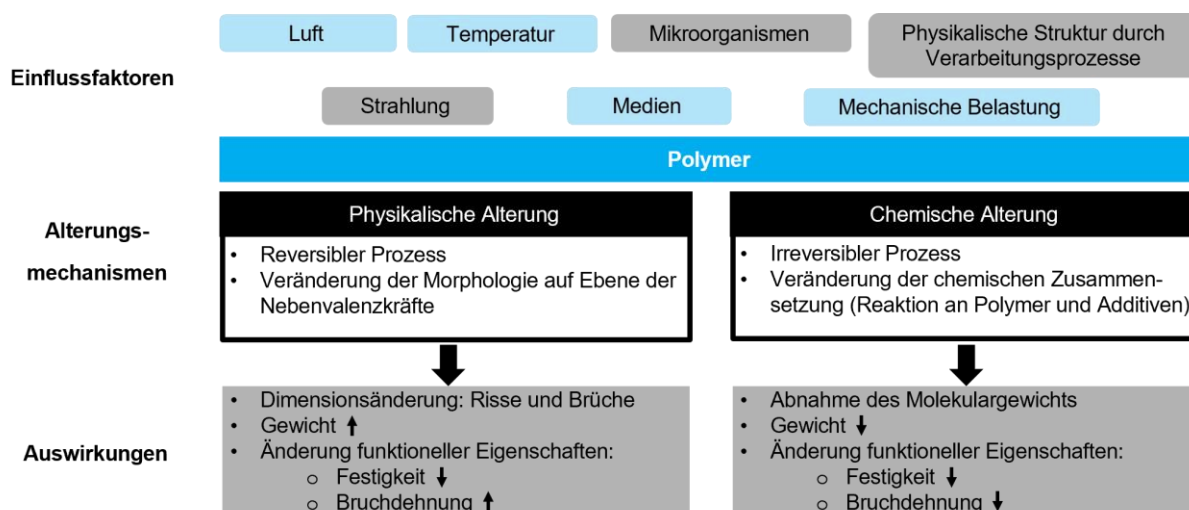


Abbildung 1: Alterung von Polymeren in Anlehnung an [4,41,57,78,84]

Die mechanische Belastung kann in dynamische und statische Einwirkung [4,57], der Art des Einflusses in Spannung, Druck, Biegung sowie Scherung, der Zeit, der Dehnungsrate sowie dem Beanspruchungsort in der Formteilkonstruktion differenziert werden [4]. Ein Versagen von Automobilbauteilen unter keiner bzw. geringer Spannungen, z. B. 10 % der Streckgrenze, erfolgt i.d.R. infolge extremer chemischer Degradation, d. h. Versprödung. Der Bruch des degradierten Bauteils kann mittels geringer Spannungen mit leichten Schlägen und differenter thermischer Ausdehnung initiiert werden [57]. Eine Verhinderung der Schrumpfung und Dehnung bei der Temperatur induzierten Dimensionsänderung des Polymers infolge Fixierung oder ungünstiger Form kann zu mechanischen Spannungen im Material führen, welches die Alterung begünstigt und zur Entstehung von Rissen sowie teilweise Brüchen resultiert [41]. Entsprechend den physikalisch und chemisch wirkenden Einflüssen insbesondere der Medien werden die Alterungsmechanismen in den Polymeren unterteilt. Die physikalische und chemische Alterung treten jedoch folgend bzw. zeitgleich mit Überlagerungseffekten in der Anwendung auf [41,78].

3.3.1 Physikalische Alterung

Die physikalische Alterung ist reversibel und hat keine Veränderung der Molekülstruktur z. B. infolge Nachvernetzung oder Kettenspaltung zur Folge [2,32,41,53,57,58,78,84]. Der morphologische Ordnungszustand differenziert signifikant die Diffusionsfähigkeit und Löslichkeit, siehe Kap. 3.2 [41,74]. Nach Mencer, Gomzi [62] werden interstrukturelle Absorptionen mit Ausdehnung der supermolekularen Polymerstrukturen und intrastrukturelle Absorptionen mit Eindringung des Mediums in die Strukturen und Spaltung der Polymermoleküle differenziert.

Zwischen dem eindiffundierten Medium und den Molekülketten können Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Diese intermolekularen Bindungen führen aufgrund der Verringerung und teilweiser Zerstörung der zwischenmolekularen Bindungen der Polymerketten zur Erhöhung der Molekülsegment-Beweglichkeit mit Vereinfachung der Gleit- und Entflechtungsprozesse [2,4,11,40,41,46–48,58,70,74,78]. Die erhöhte Beweglichkeit ermöglicht infolge der Vergrößerung der Kettenabstände mit höheren freien Volumen und den geringeren intermolekularen Wechselwirkungen im amorphen Bereich weitere Diffusionen ins Polymer [2,4,40,41,53]. Die gesteigerte bzw. vereinfachte Methylensequenzbewegung resultiert in eine verringerte Glasübergangstemperatur [4,11,44,47,53,58,74]. Die höhere Beweglichkeit speziell der amorphen Anteile resultiert zur Steigerung der Plastizität, z. B. der Bruchdehnung, mit Reduzierung der Steifigkeit und Festigkeit [11,47,53,58,74]. Im kristallinen Bereich sind neben den Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich die Kristallgitterkräfte zu überwinden [4]. Die Erhöhung des impermeablen kristallinen Anteils resultiert zur Reduzierung der Absorption [4,41,44,47,54,58,74,85]. An den defekten Kristallgrenzflächen den interkristallinen Bereichen kann Wasser mit Auflösung der Wasserstoffbindungen und einhergehender Fragmentierung der Kristallblöcke eindiffundieren [4,43]. Die Fragmentierung der kristallinen Lamellen mit anschließender Entfaltung der Ketten resultiert in einer gesteigerten Plastizität [43]. Jedoch können infolge der vereinfachten Orientierung der Makromoleküle Sekundärkristallisationen als physikalisch-chemische Wirkung von bspw. Wasser bevorzugt ablaufen, siehe Kap. 3.1 [4,41].

Die Absorption induzierte Dimensionsänderung ist z. B. linear mit annäherungsweise ein Drittel der Steigerung zum Feuchtigkeitsanteil im stressfreien Polyamid 66. In verstärkten Polyamiden werden in Abhängigkeit zur Faserorientierung differente Dimensionsänderungen infolge Feuchtigkeitsabsorption ermittelt. In Fließrichtung ist z. B. die Aufnahme von Polyamid 66 GF33 geringer als in Querrichtung [4]. Nach Mencer, Gomzi [62] entspricht die Volumen Steigerung des Polymers dem reduzierten Volumen des Mediums bezogen auf das Gesamtvolumen von Polymer und Wasser. Die Absorption (Dehnung) und Desorption (Schrumpfung) durch Temperatur- und Feuchtigkeitsänderung der Umgebung kann zur Entstehung von mechanischen Spannung resultierten [41,70,78,84]. Die entstandenen Eigenspannungen führen beim Überschreiten einer bestimmte Dehnung zu irreversiblen Rissen und Brüchen [2,4,41,43,46,78]. Die physikalisch-chemische Wirkung in Form der Extraktion von Zuschlagstoffen und Additiven, wie Antioxidantien z. B. in Polyethylen mittels 10 und 50 % Ethanol in Cyclohexan als Bio-Diesel bei 80 °C, führt zur signifikanten Beschleunigung der thermischen Oxidation des Polymers [41,57]. Eine verringerte Extraktion mit Degradation des Polyethylens wird in 100 % Ethanol festgestellt. Eine höhere Permeation an Bio-Diesel wird aufgrund höherer Polarität des Polyolefins infolge Oxidation vermutet [57]. Ein Bauteilversagen kann außerdem in Vereinigung der Plastifizierung mit zusätzlicher statischer (Kriechen) oder dynamischer (Ermüdung) Belastung eintreten [57].

Chemikalien wie Wasser, Alkohole, Ester, Phenole, Ammoniak, Aldehyde, Amide, Säuren, Salze und teilweise aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Halogenkohlenwasserstoffe können in eine plastifizierende Veränderung resultieren [2,4,41]. Die Effekte der physikalischen Medien-

einwirkung sind Gewichts- und Volumenzunahme, Abnahme der Festigkeit, Steifigkeit und Glasübergangstemperatur, Zunahme der Bruchdehnung, Extraktion von Additiven mit Volumen- und Gewichtsreduzierung und Spannungsrissbildung [2,4,41,43,46,47,53,58,62,74,78,85,86]. In Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und Struktur des Kunststoffes, der molaren Masse und Flexibilität der Polymerketten, der Dichte, der Additive, der Zuschlagstoffe und des morphologischen Ordnungszustands wird die physikalische Alterung beeinflusst. Die Expositionsfaktoren, wie chemischer Aufbau des Penetranten und Wechselwirkung mit dem Polymer, Konzentration, Dichte, Viskosität, Temperatur, Zeit und Druck, resultieren zu variierender Diffusionsfähigkeit [2,4,41,53,62,78].

3.3.2 Chemische Alterung

Die irreversiblen chemischen Alterungsvorgänge beschreiben alle Vorgänge, die eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung, der Molekülstruktur und der Molekülgröße des Materials bewirken [4,11,57,58,78,84]. Äußere Einflüsse wie Wärme, Licht, Sauerstoff, Strahlung und Chemikalien lösen chemische Alterungsvorgänge wie z. B. Oxidation, Solvolyse und Nachpolymerisation aus [11,41,78,84].

Die Abnahme des Carbonsäureamid-Anteils infolge Hydrolyse resultiert in einer höheren Kettenflexibilität infolge Verringerung der Rotationsbarriere von einem Energiewert mit $\sim 92,0$ kJ/mol zu $\sim 29,3$ kJ/mol der (HN-CH₂)-Gruppe und $\sim 14,6$ kJ/mol der (OC-CH₂)-Gruppe. Der benötigte Energiewert zur Rotation der Methyleinheit (CH₂-CH₂) beträgt $\sim 37,7$ kJ/mol [2]. Mit zunehmender Kettenflexibilität d. h. Abnahme des Amid-Anteils wird daher eine signifikante Verringerung der Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur, Festigkeit und Härte bestimmt [2,32]. Die Kettenspaltung führt infolge Lösung der Verschlaufungen im Verflechtungsnetzwerks (Knäuelstruktur) in der amorphen Phase zur Versprödung, welches als Ursache zur plastischen Verformung angesehen werden kann [32,57,69,77]. Unter der kritischen Molmasse M_c von 10 kg/mol [32,69], 15 kg/mol [57,69] bzw. 17 ± 2 kg/mol von Polyamid 11, 17 ± 3 kg/mol von Polyamid 6 und 17 ± 1 kg/mol von Polyamid 66 [77] werden die Fließprozesse mechanisch inaktiv von duktil zu spröde [32,57,69,77,87]. Die verbleibenden intermolekularen Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind insuffizient zur plastischen Verformung [77]. Ein signifikanter Abfall der Bruchdehnung und Schlagzähigkeit wird daher mit Erreichung und Unterschreitung der kritischen Molmasse [57,69,77] von amorphen bzw. niedrig kristallinen Polymeren bestimmt [69]. Nach Richaud et al. [57] entspricht demnach die bestimmte Duktilität in Alterungsexperimenten von zuvor unbelasteten Proben einem optimalen Endlebenszeitkriterium. Der Zeitpunkt des Einsatzendes von Automobilbauteilen entspricht demnach dem Erreichen der kritischen Molmasse bei einer kritischen Versprödungstiefe, welche mittels Spannung bzw. thermischer Initiierung zum Versagen führt. Die notwendige kritische Tiefe von bspw. ~ 100 μm bei Polyethylen ist essentiell zur Risspropagation über die Probenbreite [57].

Entsprechend der Absorption wird eine stärkere chemische Degradation im amorphen Bereich in flüssigen und gasförmigen Expositionsmedien erhalten [2,4,47,57]. Jedoch wird bei häufigen, kleinen kristallinen Bereichen eine höhere Degradation infolge erhöhten Anteil an Grenzflächen bestimmt [88]. An Polyamid 66-Filmen wird eine Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante, d. h. niedrigere Energiebarriere, mit Verringerung der Kristallgröße bei konstanter Kristallinität ermittelt [34,88]. Die Kettenspaltung ist demnach abhängig von der Kristallinität, Kristallgröße, Kristallverteilung und wahrscheinlich Kristall-Typ (Fibrillen, Sphärolite, etc.) [88]. Mit der fortschreitenden Aufweitung der Kettenabstände infolge Reduzierung der Wasserstoffbrückenbindungen mittels Einwirkung von Medien wird eine Abnahme der kristallinen Bereiche mit Verringerung der Steifigkeit, Festigkeit, Härte und der Schmelztemperatur festgestellt. Die

zunächst vorhandene kurzzeitige Zunahme am amorphen Anteil mit hohem Molekulargewicht führt zu einer höheren Flexibilität, Dehnung und Wasseraufnahme [2,35].

Nach Hocker et al. [89] entspricht die kritische Molmasse M_c einem idealen Indikator der amorphen Polymere, die Kettenverschränkung und ermittelte Kettenlänge müssen jedoch in teilkristallinen Polymeren um die komplexe Beziehung mit kristallinen Bereichen erweitert werden. Die Duktilität des teilkristallinen Polymers wird von den Kettenverschlingungen in der amorphen Phase definiert, welches vom amorphen Anteil zwischen den kristallinen Lamellen abhängt [89]. Kleine makromolekulare Fragmente werden durch die hydrolytische Zerstörung des Verflechtungsnetzwerks mit Abnahme der molaren Masse und Bruchdehnung frei, die lokale Umlagerungen mit chemischen Kristallisationen, d. h. Erhöhung der Kristallinität, initiieren [77,89]. Die Reduzierung der molaren Masse (Viskosität) und Bruchdehnung (uniaxialer Zugversuch) mit Erhöhung der Kristallinität (DSC & FT-IR) unter jeweiliger Einstellung eines Gleichgewichts der Hydrolyse und Polymerisation (Kap. 6.1.5) werden mit zunehmender Zeit an 100 μm breiten Polyamid 66-Folien in 100 % destillierten Wasser bei 60, 70, 80 und 90 $^{\circ}\text{C}$ nachgewiesen [77]. An Polyamid 11 (10 mm Höhe und Breite) wird nach 140 Tagen Immersion in 0,0105 mol/L Säure bei 120 $^{\circ}\text{C}$ ebenso eine Erhöhung der Kristallinität mit Abnahme des Massenmittels des Molekulargewichts bestimmt. Der integrierte Schmelzpunkt wird von ungealtert mit 48,4 J/g zu Wasser mit 100,9 J/g, Essigsäure mit 99,7 J/g, Propansäure mit 97,6 J/g und Butansäure mit 99,2 J/g erhöht. Eine signifikante Temperung mit Medienalterung unter 120 $^{\circ}\text{C}$ wird daher bestimmt. Jedoch ist ein Trend entsprechend dem Molekulargewicht (GPC) (siehe 3.3.2.1) an der chemischen Strukturveränderung des Polyamids 11 mit der reduzierten Säurestärke nicht bestimmbar [90]. Eine signifikant schnellere Abnahme des Molekulargewichts als die Zunahme der Kristallinität wird im Vergleich an 2 und 0,3 mm dicken Polyamid 11 bei 120 $^{\circ}\text{C}$ ermittelt. Das 2 mm breite Polyamid 11 entspricht einer initialen Kristallinität von 16 % mit $\Delta H_{m,0} = 31 \text{ J/g}$ und einem Massenmittelswert von 96-129 kg/mol (fünf GPC-Messungen). Die Exposition in demineralisiertem Wasser für 8 Monate und in 0,063 mol/L organischen Säuren (Essigsäure [89] mit pH-Wert $\sim 2,9$ [77] für 2 Monate und Butansäure für 1 Monat) verdeutlicht eine optimale Übereinstimmung der Änderung der Kristallinität zur Bruchdehnung und nicht der Kettenlänge M_w . Die Untersuchung der reduzierten Duktilität (Bruchdehnung) zur Kristallinität wird nach dem Erreichen des Gleichgewichts der molaren Masse an den 2 mm breiten Proben mit $M_{wE} = 13 \text{ kg/mol}$ nach 35 Tagen in Essigsäure und $M_{wE} = 36 \text{ kg/mol}$ nach 42 Tagen in demineralisiertem Wasser ermöglicht. Ein Gleichgewicht am 0,3 mm breiten Polyamid 11 in Butansäure wird nicht bestimmt, welches von $89 \pm 9 \text{ kg/mol}$ zu $M_{w7 \text{ Tage}} = 25 \text{ kg/mol}$ und $M_{w25 \text{ Tage}} = 9 \text{ kg/mol}$ reduziert wird. Der Übergang der duktil-spröden Phase wird mit abruptem Abfall der Bruchrechnung von $\sim 117\%$ auf $\sim 18\%$ (12 & 16 Tage Butansäure), 249 % auf 28 % (27 & 35 Tage in Essigsäure) und 212 % auf 98 % (42 & 50 Tage Wasser) bestimmt. Nach dem jeweiligen Eintreten des M_{wE} stimmt die steigende Abnahme der Bruchdehnung mit der zunehmenden Kristallisation überein. Die Korrelation des duktilen Polyamids 11 nach Essigsäure-Immersion mit 20 kg/mol und $\Delta H_m = 60 \text{ J/g}$ zum spröden Verhalten nach Exposition in Wasser mit 36 kg/mol und $\Delta H_m = 67 \text{ J/g}$ zeigt, dass die Kristallinität der definierende Faktor ist [89]. Nach Hocker et al. [89] ist der grundlegende molekulare Parameter zur duktil-spröde Transformation die kritische Kristallinität von $>35\%$ bzw. $> 67 \text{ J/g}$ und nicht die ermittelte Kettenlänge, welche die chemische Kristallisation erhöht.

Die Reduzierung der Kettenlänge führt zusammenfassend zur Abnahme der molaren Masse, Steigerung oder Abnahme der Kristallinität und mittels Extraktion der niedermolekularen Komponenten zur Verringerung des Gewichtes. Eine Versprödung mit Abnahme des Gewichtes, des Molekulargewichts, der Viskosität (Fließeigenschaften), der Glasübergangstemperatur, der

Schmelztemperatur, der Zug- und Biegefestigkeit, der Bruchdehnung und der Schlagzähigkeit wird durch die Degradation ausgelöst [2,4,11,32,33,35,40,41,58,69,77,78,84,86,88–92].

3.3.2.1 Chemisch aktive Medien

Polyamid 66 wird von anorganischen und organischen Säuren, Phenolen, bestimmten Oxidationsmitteln und unter erhöhten Temperaturen von chlorierten Lösungsmitteln angegriffen [4]. In der Atmosphäre können die anthropogenen und teilweise natürlichen Stickstoff- und Schwefeloxide in Kombination mit Polyamid 66 zur zufälligen radikalischen Kettenspaltung führen [41,88,93]. Aus den Stickstoff- und Schwefeloxiden in der Gasatmosphäre entstehen mit Wasser salpetrige Säure, Salpetersäure, schwefelige Säure und Schwefelsäure die zu einer hydrolytischen Spaltung der Polyamide resultieren können [12,41,76,93]. In Kombination mit Feuchtigkeit und erhöhten Schwefeldioxidgehalten werden bspw. pH-Werte von 3 erreicht [41]. Eine höhere Reduzierung der Produktlebensdauer mit Unbeständigkeit des Polyamids 66 bei 23 °C wird innerhalb kurzer Kontaktzeit mit 10 % Ameisensäure, 2 % Wasserstoffperoxid und 10 % Schwefelsäure als mit 10 % Essigsäure bestimmt [4].

Polyamid 11 (2,5 mm Dicke) zeigt mit zunehmender Kohlenstoffanzahl der organischen Säuren von Essigsäure, Propansäure zu Butansäure eine höhere Hydrolyserate und geringeres Gleichgewicht des Molekulargewichts M_{wE} bei identischer Molarität von 0,0105 mol/L (pH~3,3) unter 100 und 120 °C für bis zu ~210 Tage. Neben der Molekulargewichtreduzierung wird eine Steigerung der Kristallinität (DSC) im Polyamid 11 nach 140 Tage Medieneinwirkung unter 120 °C bestimmt (siehe 3.3.2). Polyamid 11-Filme von 2,5 mm Dicke werden bei 100 °C in 1,0-8,7 mol/L der organischen Säuren zur Massenzunahme und Säure-Konzentration-Analyse im Polymer für 10 Tage gelagert. Die Säure-Analyse wird durch Erhitzen auf 220 °C des Polyamids 11, Kondensation des Dampfes und Messung des Destillats mittels kalibrierter Gaschromatographie ermöglicht. Eine vielfach höhere Konzentration als in der Wassenumgebung sowie eine selektiv höchste Konzentration der langkettigen Butansäure wird anhand der Säurekonzentrationsbestimmung im Polyamid 11 ermittelt, welche mit der höheren Ausgangsmolarität gesteigert wird. Entsprechend der steigenden Molarität und Annäherung der Löslichkeitsparameter mit zunehmender Kohlenstoffanzahl wird eine Erhöhung der Sättigungskonzentration ermittelt. Die Erhöhung der Kettenlänge bzw. Reduzierung der Säurestärke der organischen Säuren resultiert bei Polyamid 11 in eine Steigerung der Säure-Konzentration im Polymer sowie einer höheren hydrolytischen Degradationsrate. Die steigende Protonenkonzentration im Polyamid 11 führt zur Protonierung der gebildeten Amine mit Verhinderung der Repolymerisation. Eine signifikant höhere Hydrolyserate und Reduzierung des Gleichgewichts der molaren Masse mit jedoch höherer Repolymerisationsrate an Polyamid 11 (10 mm Breite) wird in 0,0629 mol/L Essigsäure (pH~2,98) versus Salzsäure (pH~2,9) unter identischer Protonenkonzentration bei 100 °C für bis zu ~200 Tage ermittelt. Eine Abhängigkeit der Hydrolyserate von der Löslichkeit des Anions in der Polyamid-Struktur und nicht vom pH-Wert wird damit festgestellt [90]. Die hohe Beständigkeit von Polyamid 66 gegenüber Kraftstoffen, Fetten, Ölen und Salzen resultiert in häufiger Anwendung als bspw. Spritzgussteil in der Automobilindustrie. Jedoch sollte ebenfalls in organischen Medien und weiteren Substanzen ein Auftreten von geringen Wassermengen mit negativer Auswirkung auf die Polyamid-Eigenschaften berücksichtigt werden [4].

3.3.2.2 Säurekatalysierte Hydrolyse des Polyamids

Die säurekatalysierte Hydrolyse [4,34,41,78,86,91,94] resultiert aus der Rückreaktion der Polykondensation [2,4,34,95]. Polyamid 66 enthält einen erhöhten Anteil an Amid-Gruppen im Vergleich zu Methylengruppen, welches zu einer höheren Anfälligkeit gegenüber säurekatalysierter Hydrolyse führt [4,41,78]. Eine schnelle Protonierung die elektrophile Additionsreaktion initiiert die Rückreaktion, welche von einer langsamen Hydrolyse des tertiären Carbokation gefolgt wird [94,96]. Die Geschwindigkeit des schnellen Protonentransfers kann möglicherweise mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung beschrieben werden [34,96]. Das Gleichgewicht einer Säure-Base Reaktion liegt auf der Seite des Produkts, wenn der pH-Wert der Lösung über dem pKs-Wert des Eduktes liegt. Die elektrophile Eliminierungsreaktion ist eine Reaktion erster Ordnung, da ein Carbokation als Intermediat gebildet wird. Entscheidend für die Eliminierungsreaktion ist die Stabilität der Abgangsgruppe, welche hier ein sehr stabiles tertiäres Carbokation mit einer Mesomeriestabilisierung bildet. Zudem ist das Amin als Abgangsgruppe priorisiert, da es eine schwächere Base als die Hydroxid-Gruppe ist. Die protonierte Carbonsäure dissoziiert als sehr starke Säure. Anhand der Henderson-Hasselach-Gleichung kann angenommen werden, dass das Dissoziationsgleichgewicht auf der Seite der Base, hier Carbonsäure, liegt, siehe Abbildung 2 [34].

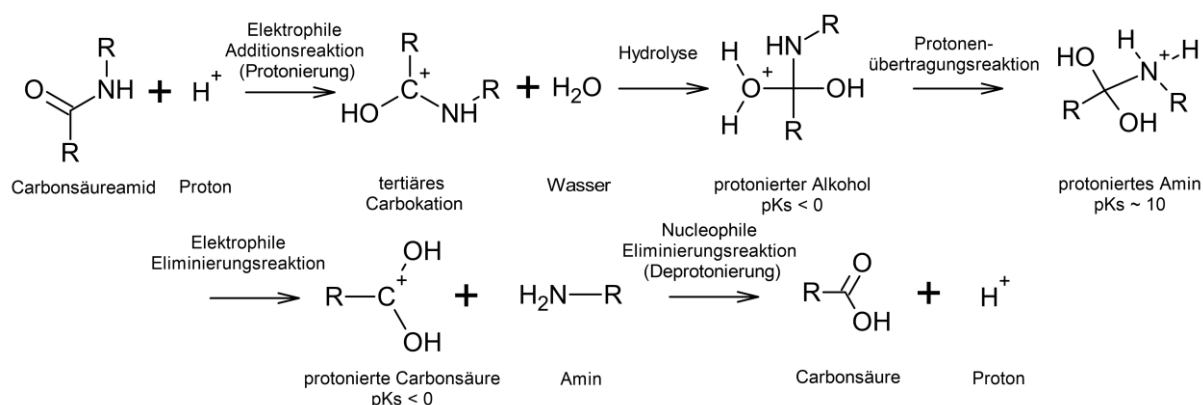


Abbildung 2: Schematischer Reaktionsmechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Carbonsäureamid [34,86,94,96]

In einer sauren Lösung reagiert das Amin als Base zum protonierten Amin [34,86,90]. Der induktive Effekt der Alkyl-Gruppe resultiert in eine Stabilisierung der positiven Ladung. Aufgrund der Protonierung ist ein nicht nucleophiles Molekül vorhanden [34], das eine Rückreaktion verhindert [34,90,94]. Zur säurekatalysierten Hydrolyse sind daher Protonenkonzentrationen höher als der Anteil an Amino-Endgruppen im initialen Polyamid grundlegend, da eine Salz-Bildung bevorzugt ist [4]. Die Reaktionsgeschwindigkeit der säurekatalysierten Hydrolyse wird anhand dem Geschwindigkeitsgesetz r in einer Differenzialgleichung dargestellt [34,52]. Ein Geschwindigkeitsgesetz beschreibt die Reaktion zu einem bestimmten Zeitpunkt als Funktion der Konzentration der Komponenten [52]. Mit der Annahme einer vernachlässigbaren Rückreaktion [4,94] bspw. infolge protonierten Amins [90,94] sowie einer Polymerkettengröße unabhängigen Reaktionsrate kann das Geschwindigkeitsgesetz wie folgt formuliert werden [4].

Die sterische Hinderung des tertiären Carbokations resultiert vermutlich zur signifikanten Verzögerung der Elementarreaktion. Eine deutliche Verschleppung ggf. ausschließliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser könnte ohne Anregung in der Protonierung eintreten [34,52]. Als geschwindigkeitsbestimmende Elementarreaktionen des Mechanismus werden daher die elektrophile Additionsreaktion sowie die Hydrolyse zur Definierung des Geschwindigkeitsgesetzes herangezogen [34,52,94]. Die begrenzte Konzentration eines Reaktanden sowie die höchsten Aktivierungsenergien können ebenfalls zur

Eingrenzung herangezogen werden. Von einem vorgelagerten Gleichgewicht vom Zwischenprodukt P , des tertiären Carbokations, mit den Edukten, Carbonsäureamid A und Proton B , wird ausgegangen. Die Bildung des Zwischenprodukts aus den Edukten und der Zerfall in diese verläuft viel schneller, als die Geschwindigkeit der Bildung des protonierten Alkohols R aus dem Zwischenprodukt mit Wasser Q [52]. Zur Definition der Reaktionsgeschwindigkeit wird die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R der einzelnen Komponenten mit Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeit in den Teilreaktionen zu einem bestimmten Zeitpunkt betrachtet, siehe Formeln 6, 7 und 8 [52,96].

$$R_{1. \text{ Protonierung}} = d[P]/dt = -d[A]/dt = -d[B]/dt \quad (6)$$

$$R_{2. \text{ Deprotonierung}} = d[A]/dt = d[B]/dt = -d[P]/dt \quad (7)$$

$$R_{3. \text{ Hydrolyse}} = d[R]/dt = -d[P]/dt = -d[Q]/dt \quad (8)$$

Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit für eine Komponente $i = A, B, P, Q, R$ gibt an welche Stoffmenge n_i sich pro Zeit- und Volumeneinheit infolge des Ablaufs aller Reaktionen gebildet oder umgesetzt hat. Die beschriebenen Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten gehen hier von einem konstanten Volumen aus. Aus gemessenen Stoffmengenänderungen dn_i/dt bzw. Konzentrationsänderungen dc_i/dt lässt sich die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit ermitteln [52,96]. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist meist proportional zu einer Potenz der Konzentration der Edukte. Die Potenz der Konzentration der Edukte ist die Reaktionsordnung (Teilordnung) bezüglich der jeweiligen Komponente, welche bei Elementarreaktionen eine Übereinstimmung mit der Molekularität besitzt. Die Molekularität ist die Anzahl der Moleküle die gleichzeitig zusammenstoßen müssen, um eine chemische Reaktion zu ermöglichen. Die Summe der Reaktionsordnungen der jeweiligen Komponenten ergibt die Gesamtordnung der Reaktion, siehe Formeln 9, 10 und 11 [52,96].

$$r_{1. \text{ Protonierung}} = k_1 c_A c_B \quad (9)$$

$$r_{2. \text{ Deprotonierung}} = k_2 c_P \quad (10)$$

$$r_{3. \text{ Hydrolyse}} = k_3 c_P c_Q \quad (11)$$

Die konzentrationsunabhängige Geschwindigkeitskonstante k beschreibt die Energiebarriere zum Fortschritt der Reaktion pro Zeiteinheit, welche jedoch abhängig von den Reaktionsbedingungen Temperatur, Druck, Anwesenheit eines Katalysators, Kristallinität und Probendicke ist [34,52,88]. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in Flüssigkeiten wird daher in thermostatierten Behältern mit konstanten Reaktionsbedingungen ermittelt [52]. Niedrige Energiebarrieren entsprechen großen Geschwindigkeitskonstanten [34]. Die Kombination der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten der jeweiligen Komponenten mit den Geschwindigkeitsgesetzen der Teilreaktionen in Differentialgleichungssystemen $dc_i/dt = R_i = \sum v_{ij} r_j$ ermöglichen die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten r_j der Teilreaktionen. Die Summe enthält die differenzielle Stoffmengenbilanz für jede Komponente i bei jeder Reaktion j . Die stöchiometrischen Koeffizienten v_{ij} werden vor r_j dargestellt, siehe Formeln [52,96].

$$dc_A/dt = R_A = v_{A1} r_1 + v_{A2} r_2 = -k_1 c_A c_B + k_2 c_P \quad (12)$$

$$dc_B/dt = R_B = v_{B1} r_1 + v_{B2} r_2 = -k_1 c_A c_B + k_2 c_P \quad (13)$$

$$dc_P/dt = R_P = v_{P1} r_1 + v_{P2} r_2 + v_{P3} r_3 = k_1 c_A c_B - k_2 c_P - k_3 c_P c_Q \quad (14)$$

$$dc_Q/dt = R_Q = v_{Q3} r_3 = -k_3 c_P c_Q \quad (15)$$

$$dc_R/dt = R_R = v_{R3} r_3 = k_3 c_P c_Q \quad (16)$$

Eine Vereinfachung der mehrstufigen Reaktion wird mittels der Quasistationarität des Intermediats erhalten, siehe Formel 17. Die Lösung des Differentialgleichungssystems zur Konzentration des Intermediats ermöglicht die Einsetzung in die Elementarreaktion zur Bildung des protonierten Alkohols, siehe Formel 18 [52].

$$0 = k_1 c_A c_B - k_2 c_P - k_3 c_P c_Q \quad (17)$$

$$c_P = \frac{k_1 c_A c_B}{k_2 + k_3 c_Q} \quad (18)$$

$$r = \frac{dc_R}{dt} = \frac{k_1 k_3 c_Q c_A c_B}{k_2 + k_3 c_Q} \quad (19)$$

Die Vereinfachung der Formel 19 resultiert in ein Geschwindigkeitsgesetz unabhängig von der Konzentration des Wassers, siehe Formel 21 [52]. Die Annahme einer konstanten Konzentration des Wassers in einer pseudo-ersten Reaktion erfolgt ebenfalls in ein Wasser unabhängiges Geschwindigkeitsgesetz [52,94]. Die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen werden in den experimentell bestimmbaren effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vereint, siehe Formel 20 [96].

$$k_{eff} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} \quad (20) [96]$$

$$r = \frac{dn}{dt} = k_{eff} \cdot c_{Carbonsäureamid} \cdot c_{Proton} \quad (21) [52,94]$$

Das definierte Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung der säurekatalysierten Hydrolyse beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Carbonsäureamid- und Protonenkonzentration. Eine Verdoppelung der Konzentration der Komponenten resultiert in eine Verdoppelung bzw. in eine Vervierfachung der Geschwindigkeit [34,52]. Die Anzahl der Kettenspaltungen n im definierten zeitlichen Intervall wird mittels dem Geschwindigkeitsgesetz beschrieben [94]. Unter Annahme einer hohen Carbonsäureamid-Konzentration im Anfangsbereich der Degradation kann ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung angenommen werden. Mit einer Reaktionsgeschwindigkeit der säurekatalysierten Hydrolyse proportional zur Protonenkonzentration [34,41,52,94]. Nach Merdas et al. [94] wird die Protonenkonzentration in Formel 21 in Abhängigkeit der Konzentration der Säure $[HA]$ und der Dissoziationskonstante $K_s = [H^+][A^-]/[HA]$ bestimmt, welches mit der Säurestärke $pK_s = -\lg(K_s \cdot 1 L/mol)$ beschrieben wird [76]. Jedoch werden verringerte Löslichkeiten, d. h. geringe Konzentrationen, der starken anorganischen Säuren mit reduzierter Degradation und hohe Löslichkeiten der schwachen organischen Säuren in Polyamid 11 vermutet [94]. Hohe Konzentrationen der starken Säuren $pH \leq 4$ im Expositionsmedium können nach Merdas et al. [94] entgegen der geringen Löslichkeit in katalysierte Degradationen resultieren.

3.3.2.3 Medien-Oxidation des Polyamids

Nach Dolezel [41] wird eine oxidative Reaktion des Polyethylens mit signifikanter Degradation unter zunehmender Konzentration und Temperatur im starken Oxidationsmittel Salpetersäure ermittelt. Im Gegensatz zu Schwefelsäure wird eine steigende Gewichtszunahme, d. h. Diffusion, in die amorphen Anteile des Polyethylens mit zunehmender Salpetersäure-Konzentration bestimmt. Eine bevorzugte Absorption der Salpetersäure zum Wasser kann mit der steigenden Aufnahme vermutet werden. Neben der Oxidation tritt eine Nitrierung des Polyethylens mit Salpetersäure ein. Anhand der IR-Spektroskopie wird die Bildung von Carbonyl- (1.630 cm^{-1}), Carboxyl- (1.712 cm^{-1}), Aldehyd- und Estergruppen ($1.730\text{-}1.740 \text{ cm}^{-1}$), Persäure (1.770 cm^{-1}) und NO- sowie NO_2 -Gruppen nachgewiesen [41]. Nach Richaud et al. [57] wird eine beschleunigte thermische Oxidationskinetik des Polyethylens bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durch zuvorige Immersion in den ungesättigten Fettsäuremethylester des Bio-Diesels bestimmt. Die höhere Oxidationsfähigkeit der Allyl-Wasserstoffe zu Polyethylen resultiert zu einer „Co-Oxidation“ [57].

Der induktive Effekt der funktionellen Gruppe im Polyamid resultiert in eine aktivierte C-H-Bindung mit gesteigerter Oxidationsempfindlichkeit zur Abstraktion in einer Radikalreaktion als Polyethylen [41,97]. An Polyamid kann bereits bei Temperaturen von ca. $70 \text{ }^\circ\text{C}$ in Kombination mit Sauerstoff eine radikalische Kettenspaltung die thermisch-oxidative Alterung eintreten [41]. Eine feuchte versus trockene Atmosphäre resultiert in eine signifikante Beschleunigung der

thermisch-oxidativen Versprödung von Polyamid 66 aufgrund einer größeren Sauerstoffdiffusionsrate [4,41], die von einer Medien induzierten Kettenaufweitung entsteht [41]. Die thermosowie photooxidative Degradation von Polyamid 66 wird mit Hydroperoxiden initiiert [4]. Das α -Wasserstoff angrenzend an die C-N-Bindung wird zur Initiierung in der thermisch oder Strahlung aktivierten Einwirkung abgespalten, das gebildete Radikal reagiert in Kombination mit Sauerstoff zu reaktiven Hydroperoxiden [2,4,78]. Das α -Wasserstoff an der Carbonyl-Gruppe ist mittels Tautomerie stabilisiert [2,78]. Neben der Kettenspaltung können Vernetzungen mittels Kondensation von gebildeten Aldehyd- und Amingruppen entstehen [41,78,97]. Verunreinigungen mit Metallen können die thermische Oxidation des Polymers mit Herabsetzung der Aktivierungsenergie des bimolekularen Zerfalls der Hydroperoxide katalysieren. Die Regeneration der bspw. sehr wirksamen Metalle, wie Kupfer, Mangan, Kobalt, Eisen und Blei, stimuliert kontinuierlich die Reaktion [41]. In Polyamiden wird mit Anwendung von Antioxidantien die radikalische Reaktion verzögert (Kap. 4.1) [2,4,41,78], welches einen langfristigen Einsatz in Motor- sowie Getriebeanwendungen von Polyamid 66 ermöglicht [4].

3.3.2.3.1 Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid ist nach Binnewies et al. [76] eine sehr schwache zweiprotonige Säure mit einem dekadischen Logarithmus der Säurekonstante von $pK_s = 11 - 14$. In saurer sowie alkalischer Lösung reagiert Wasserstoffperoxid als Oxidations- bzw. Reduktionsmittel. Das thermodynamisch instabile Wasserstoffperoxid kann in einer Disproportionierung mit Bildung von Wasser und Sauerstoffbläschen in der wässrigen Lösung zerfallen [76]. Das Reaktionsschema in Abbildung 3 der Wasserstoffperoxid-Oxidation von Polyamid wird in Anlehnung an die Peroxid-Vernetzung von Polyethylen [98], der Oxidation von Polyethylen [41,99] und der Photo- sowie Thermooxidation des Polyamids [2,4,78] vorgeschlagen.

Die schwache Sauerstoff-Sauerstoff-Einfachbindung wird leicht mit Licht oder Wärme zur homolytischen Spaltung in Hydroxyl-Radikale als Initiation einer Radikalkettenreaktion aktiviert [34]. In Kombination mit dem Polyamid wird eine Wasserstoff-Abstraktion mit Änderung der Oxidationsstufen in einer Redoxreaktion als weitere Ketteneinleitung erhalten [34,98]. Das elektrophile Radikal reagiert mit Sauerstoff zum relativ stabilen Peroxidradikal [99]. Die weitere Abstraktion von α -Wasserstoff an der C-N-Bindung resultiert in die Propagation der radikalischen Kettenspaltung mit Bildung eines Hydroperoxids. Die thermische Zersetzung des Hydroperoxids bildet in einer Kondensation Imid, welches zu Carbamoyl- und Carbonsäure-Gruppen reagieren kann. Außerdem kann eine radikalische Spaltung des Peroxids eintreten [2,4,41,99], siehe Abbildung 3. Neben den dargestellten Kettenfortpflanzungsreaktionen können weitere Kombinationen sowie Interaktionen die zum Kettenabbruch resultieren, wie Vernetzungsreaktionen, eintreten [34,41,98].

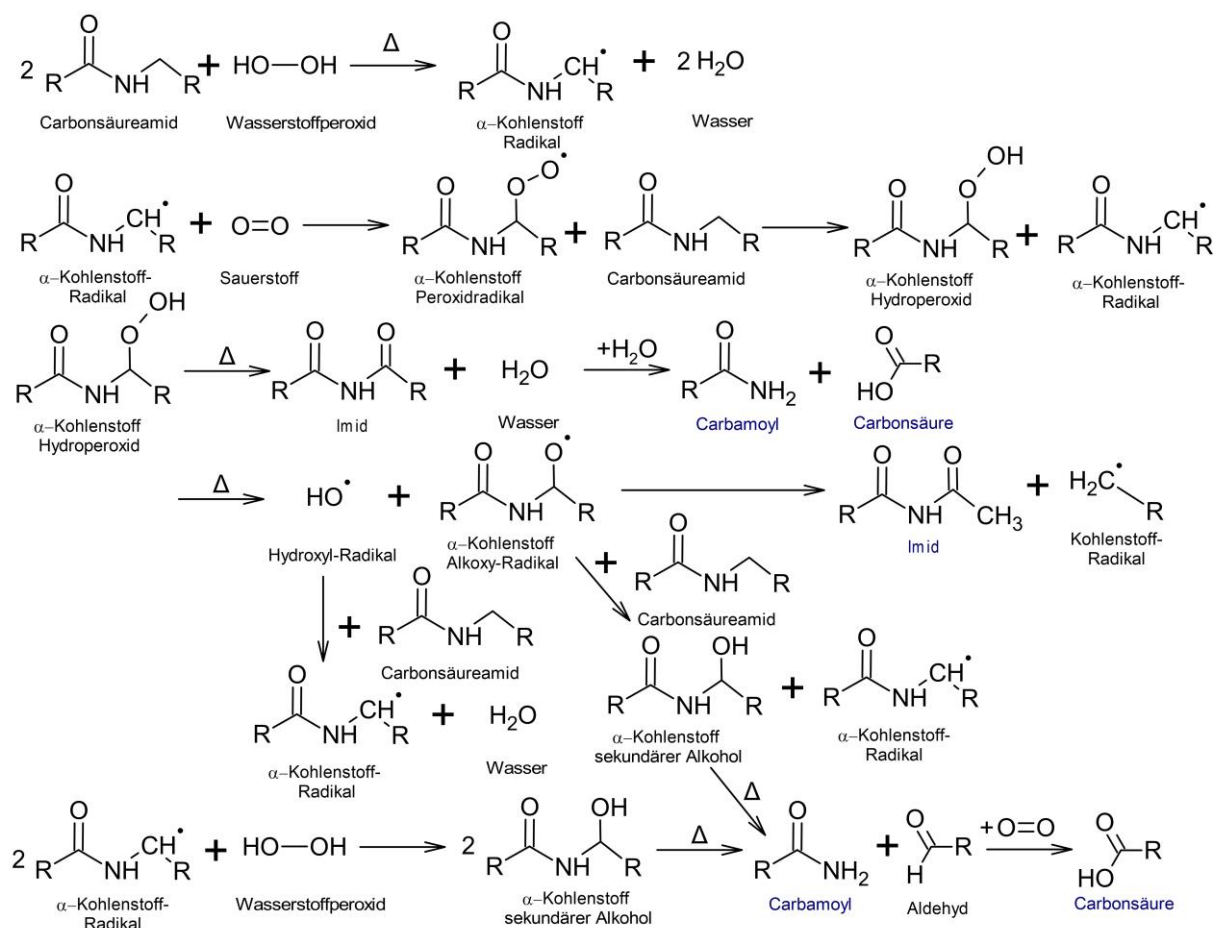


Abbildung 3: Schematischer Reaktionsmechanismus der Wasserstoffperoxid induzierten Oxidation des Polyamids in Anlehnung an [2,4,34,41,78,98,99]

3.3.2.3.2 Salpetersäure

Salpetersäure ist nach Binnewies et al. [76] eine sehr starke anorganische sauerstoffhaltige einprotonige Säure mit einem pK_s von $-1,4$. Unter ausreichender Konzentration wirkt das Anion oxidierend. Salpetersäure ist demnach unter erhöhten Konzentrationen ein starkes Oxidationsmittel. Die konzentrierte Salpetersäure (65 Gew.-%) reagiert in der Redoxreaktion zu Stickstoffdioxid und die halbkonzentrierte Säure (30 Gew.-%) zu Stickstoffmonoxid, jedoch mit zunehmender Tendenz zu Stickstoffdioxid. Eine stärker verdünnte Salpetersäure reagiert zu Wasserstoff mit zunehmenden Anteil an Stickstoffmonoxid bei Konzentrationen von 2 mol/L. Die energetisch aktivierte Zersetzung von höher konzentrierter Salpetersäure_(aq) mit radikalischer Umlagerung unter Bildung von Hydroxyl-Radikalen in der Übergangsstruktur in der Redoxreaktion führt zu Wasser_(l), Sauerstoff_(g) und radikalischen Stickstoffdioxid_(solv) [76]. Stickstoffdioxid ist ein stärkeres Oxidationsmittel als Salpetersäure [100]. Eingeleitetes Stickstoffdioxid_(g) reagiert nach Jellinek et al. [93] radikalisch mit Polymeren unter bevorzugter Abstraktion eines tertiären Wasserstoffatoms zu salpetriger Säure. Das entstandene Polymer-Radikal reagiert zur Kettenspaltung ähnlich der oxidativen Alterung und / oder Kettenvernetzung und mit Stickstoffdioxid zu Nitro-Seitengruppen. An Polyamid 66 mit Stickstoffdioxid wird eine Reduzierung der Viskosität bestimmt. Die zusätzliche Kombination mit Luft-Atmosphäre resultiert in eine höhere Abnahme der Viskosität. Stickstoffdioxid wird mit der Feuchtigkeit zu salpetriger Säure und abschließend Salpetersäure gewandelt, welches hydrolytisch mit Polyamid reagiert [93]. In Anlehnung an Jellinek et al. [93] und an das Reaktionsschemata in Abbildung 3 wird mit Annahme der thermisch aktivierten Bildung von Hydroxyl-Radikalen das folgende Schemata zur Salpetersäure-Oxidation des Polyamids in Abbildung 4 aufgestellt.

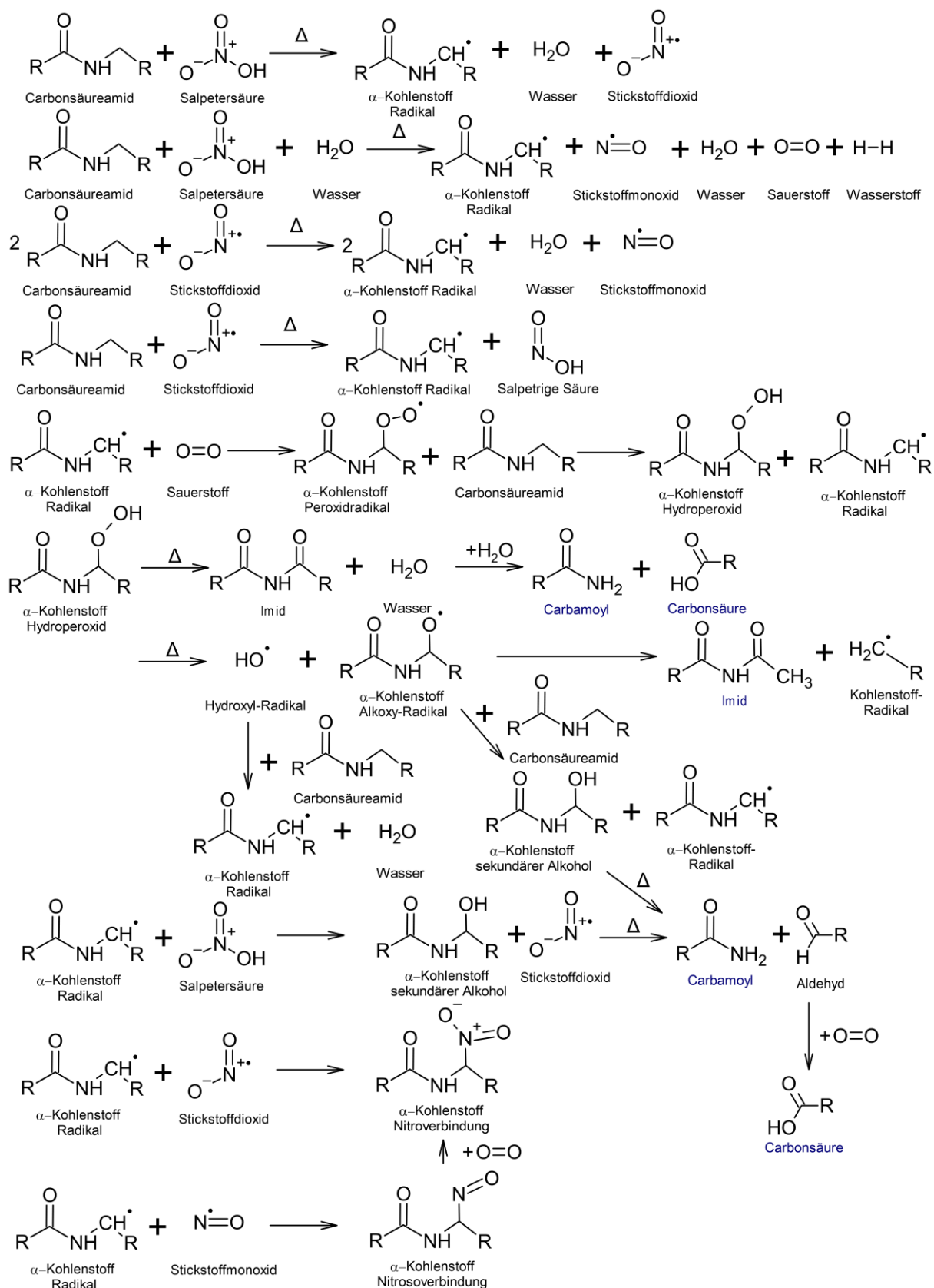


Abbildung 4: Schematischer Reaktionsmechanismus der Salpetersäure induzierten Oxidation des Polyamids in Anlehnung an [2,4,34,41,76,78,93,98–100]

In Abbildung 4 können weitere Folge- sowie Abbruchreaktionen eintreten. Das in Abbildung 4 gebildete solvatisierte Stickstoffdioxid resultiert zu einer rotbraunen Flüssigkeit, welche mit abnehmender Medientemperatur bzw. zunehmenden Druck über eine verringerte Farbintensität

von gelb zu dem farblosen Doppelmolekül Distickstofftetraoxid umgewandelt wird [100]. In Wasser reagiert das gebildete Stickstoffdioxid unter Disproportionierung zu salpetriger Säure und Salpetersäure [76] oder zu Salpetersäure und Stickstoffmonoxid [100]. Die salpetrige Säure wirkt stärker oxidativ als Salpetersäure [100]. Eine Temperaturerhöhung $>150\text{ °C}$ resultiert zudem zur Spaltung des Stickstoffdioxids zu Stickstoffmonoxid und Sauerstoff, welches mit steigenden Druck jedoch reduziert wird [76,100].

3.3.2.4 Reaktionskinetik

Die kinetische Analyse der chemischen Reaktion wird mit Bestimmung der Konzentrationen der Reaktanten sowie Produkte an verschiedenen Zeitpunkten im Reaktionsverlauf unter konstanten Bedingungen (Druck, Temperatur) ermöglicht. Der Reaktionsverlauf wird mittels Echtzeitanalyse oder Quenchingverfahren mit Unterbrechung der Reaktion zur Analyse der Komponenten verfolgt. In einer Konzentrationsänderung pro Zeit Darstellung wird mit Fortschreiten einer Reaktion die momentane Verbrauchs- oder Bildungsgeschwindigkeit einer Komponente anhand der Steigung der Tangente bestimmt. Die Integration des definierten Geschwindigkeitsgesetzes des angenommenen Reaktionsmechanismus ermöglicht die Bestimmung des Verlaufs der Konzentration-Zeit-Funktion [52].

Die Bildung einer neuen Kette im Kettenspaltungsereignis resultiert in die Änderung des Zahlenmittels der Molmasse. Die Änderung der molaren Masse ermöglicht daher die Bestimmung der Kinetik der hydrolytischen Degradation [57]. Die Anzahl der Kettenspaltungen in einem Zeitraum n_t kann mittels dem initialen numerischen Mittelwert der molaren Masse M_0 zum Mittelwert der molaren Masse beim definierten Zeitpunkt M_t infolge Unterbrechung der Reaktion ermittelt werden [32,41,52,69]. Anhand der Integrierung der Zeitgesetze kann die effektive Geschwindigkeitskonstante $k_{eff} = k$ ermittelt werden, siehe Formel 22 [32,41,52,69]. Eine konstante Geschwindigkeitskonstante, d. h. Spaltungsrate, wird für die gesamte chemische Reaktion unabhängig vom Anteil des Produkts zur Lösung der Zeitgesetze angenommen [52]. Die Steigung des linearen Verhältnisses der Kettenspaltungsausbeute n_t zum Zeitintervall ermöglicht bei stetigen experimentellen Bedingungen die Bestimmung [52,60,69,88].

$$k = \frac{n_t}{t} \quad (22) [41,52,60,69,88]$$

In Abhängigkeit der Ordnung sowie Anzahl der Reaktanden im Geschwindigkeitsgesetz wird mittels Integration die zeitabhängige Kettenspaltungsausbeute in Formeln 23, 24 und 25 definiert [32,41,52,69]. Als pseudo-erste Ordnung wird die Konzentration eines Reaktanten mit Überschuss der weiteren Edukte vorausgesetzt [52]. Unter Annahme einer ersten Ordnung und homogenen Medienverteilung im Polymer wird die initiale molare Masse exponentiell in Abhängigkeit zur steigenden Zeit in der Kettenspaltungsausbeute n_t in Formel 23 degradiert [52,69]. Die Prüfung zur Realisierung der ersten Ordnung wird mit Ableitung der Exponentialfunktion ermöglicht [52], welche zur Zeit eine lineare Steigung mit der für diesen Reaktanten entsprechenden Geschwindigkeitskonstante präsentiert [52,69].

$$-n_t = \ln\left(\frac{M_t}{M_0}\right) = \ln M_t - \ln M_0 \text{ bzw. } M_t = M_0 e^{-n_t} \quad (23) [52,69,77]$$

Die Anwendung einer Reaktion zweiter Ordnung eines Reaktanten $r = k[P]^2$ in Formel 24, welches den Reaktanten stöchiometrisch zweimal in der Reaktion beschreibt, kann bspw. mittels Mutmaßung einer identischen Konzentration der Carbonsäureamid-Ketten zu Protonen oder Wasser erfolgen [4,52,57]. Die exponentielle Funktion der Konzentration zu der Zeit in der zweiten Ordnung wird mit einer langsameren Abnahme des reagierenden Reaktanten als in der ersten Ordnung beschrieben. Die Ableitung des Integrals ($1/x^2$ zu $-1/x$) ermöglicht in der

Darstellung zu der Zeit eine Linearisierung des definierten Zeitbereichs der Funktion mit der Geschwindigkeitskonstanten in der Steigung der Tangenten [52]. Nach Abastari et al. [60] beschreibt die Ableitung in Formel 24 die Veränderung der molekularen Masse in Abhängigkeit der Zeit $-\delta M/\delta t = \alpha k_1 M^\beta$ ($\alpha = 0,5$; $\beta = 2,0$), welches die Konzentration des Mediums enthält $k_1 = kC^\gamma$. Die Ableitung des Logarithmus in Formel 23 entspricht dem Kehrwert in Formel 24.

$$n_t = \frac{1}{M_t} - \frac{1}{M_0} \quad \text{bzw.} \quad M_t = \frac{M_0}{1 + n_t M_0} \quad (24) \quad [32,33,41,52,60,69]$$

Nach Serpe et al. [32] wird eine Anzahl von $n_t = 5,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ Kettenspaltungen nach 45 Tagen Immersion unter 90 °C von 1 mm breiten Polyamid 11 in pH 2 von Kaliumhydrogenoxalat (Oxalsäure) mit dem Zahlenmittelwert der molaren Masse (GPC) entsprechend Formel 24 bestimmt. Die Interdependenz des Geschwindigkeitsgesetzes von der Konzentration zweier Reaktanden mit entsprechender zweiter Ordnung wird mit der Ableitung des Integrals in Formel 25 beschrieben [52].

$$n_t = \left(\ln \left(\frac{M_t/C_t}{M_0/C_0} \right) \right) / (C_0 - M_t) \quad (25) \quad [52]$$

Anhand der aktuellen Konzentration unabhängigen Geschwindigkeitskonstante wird ein Vergleich zwischen variierenden Reaktionen ermöglicht [34,52]. Aussagekräftige kinetische Modelle sind mit Korrelationskoeffizienten der linearen Regression $R^2 > 0,9$ vorhanden [69]. Abweichungen können nach Jacques et al. [69] aufgrund überlagernder Oxidationsreaktionen der Hydrolyse eintreten.

3.3.2.5 Aktivierungsenergie

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion ergibt die Thermodynamik der chemischen Reaktion als Gleichgewichtskonstante, siehe Anhang 6.1.5 [4,52]. In Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante kann eine Veränderung des Gleichgewichts mit der Temperatur eintreten [52]. Die Rückreaktion wird mit einer Temperaturabnahme gefordert, da die Amidolyse exotherm ist [4,69]. Eine Temperaturerhöhung von 90, 100 zu 120 °C der Polyamid 11 Exposition in pH 4 [33] und 90, 100, 120 und 140 °C an Polyamid 11 in demineralisiertem Wasser [69] resultiert zur signifikanten Steigerung der Degradationsrate. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante folgt meist der Arrheniusgleichung, welches die erfolgreiche Kollision der Teilchen mit ausreichender Energie beschreibt, siehe Formel 26 [34,52].

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (26) \quad [34,52]$$

Die Häufigkeit der Teilchenzusammenstöße mit geeigneter Orientierung beschreibt der prä-exponentielle Faktor oder Frequenzfaktor A [34,52]. Für einen erfolgreichen Stoß vereint nach der Stoßtheorie die Geschwindigkeitskonstante die drei Anforderungen: sterischer Faktor mit geeigneter Orientierung der Teilchen zueinander, Stoßhäufigkeit und Mindestenergie zur Reaktion. Der geringste Anteil an kinetischer Energie zur Reaktion zweier aneinander gestoßener Moleküle wird mit der Aktivierungsenergie E_A beschrieben. Die Arrheniusgleichung ermöglicht die Bestimmung der zwei Konstanten, Aktivierungsenergie und Stoßhäufigkeitsfaktor, durch die lineare Abhängigkeit der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten zur Reziproke der untersuchten Temperaturen. Eine hohe Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist bei hohen Aktivierungsenergien zur Reaktion vorhanden [52].

3.3.3 Diffusionskontrollierte Reaktion

Die physikalische sowie chemische Alterung ist abhängig von der Diffusionsrate des externen Mediums bzw. der Atmosphäre ins Polymer [58]. Im Folgenden wird nach Atkins, de Paula [52] und in Anlehnung an Richaud et al. [57] sowie Jacques et al. [69] die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante zur Diffusionskonzentration erläutert. Nach Jacques et al. [69] kann die heterogene Verteilung des Wassers im Polymer zur Beeinflussung der Kettenspaltungsrate führen. In einem eindimensionalen System wird die Änderung der Säurekonzentration $[H^+]$ zum definierten Zeitpunkt t in einer Stoffbilanzgleichung mit der Einbeziehung der pseudo-ersten Reaktion des Reaktanden beschrieben, siehe Formel 27 [52,57,69].

$$c_{H^+} = \frac{\partial[H^+]}{\partial t} = D_{H^+} \frac{\partial^2[H^+]}{\partial x^2} - k[H^+] \quad (27) [52,57,69]$$

Die Kombination mit der Diffusionsgleichung des zweiten Fickschen Gesetzes ermöglicht eine quantitative Beschreibung der diffusionskontrollierten Reaktion in der Formel 27. Eine hohe Geschwindigkeitskonstante resultiert demnach in einer raschen Abnahme der Protonenkonzentration. Die Reduzierung kann bei einem hohen Diffusionskoeffizienten mit Eindiffusion in den betreffende Abschnitten ausgeglichen werden. Die vereinfachte Lösung der Differentialgleichung zweiter Ordnung in Formel 27 bei einer Geschwindigkeitskonstante größer Null mit unreaktierter Protonenkonzentration $[H^+]^*$ entspricht Formel 28 [52].

$$[H^+]^* = [H^+] \cdot e^{-kt} \quad (28) [52]$$

Mit Anwendung von drei Randbedingungen im eindimensionalen Fall ist die Lösung der zweiten Fickschen Differentialgleichung (Formel 33; Kap. 6.1.1) möglich. In der Anfangsfläche A in der yz -Ebene bei $x = 0$ sind alle Teilchen N_0 bei $t = 0$ als erste Randbedingung enthalten. Die zwei Randbedingungen der Ortskoordinaten geben eine endliche Konzentration an jedem Ort und $n_0 = N_0/N_A$ immer als die gesamte Stoffmenge in mol der gelösten Teilchen an. Die Bedingungen resultieren zu einem Fluss $J = 0$ an der oberen $x/L = 0$ sowie unteren $x/L = 1$ Begrenzungsfläche [52]. In Anlehnung an Soles et al. [59] und Shen, Springer [61] wird die Lösung der zweiten Fickschen Differentialgleichung in Formel 29 vereinfacht simuliert.

$$[H^+] = \left(1 - \exp\left[-7,3 \left(\frac{D \cdot t}{x^2}\right)^{0,75}\right]\right) [H^+]_0 \quad (29) [59,61,73]$$

Die Anwendung von D in m^2/s resultiert in Einsetzung von x als m und t in s [52] in Formel 29. Die Sorptionskurve des zweiten Fickschen Gesetzes der diffundierten Protonenkonzentration $[H^+]$ in eine Ebene zur definierten Zeit wird in Formel 28 [52] eingesetzt. Die Einbringung der pseudo-ersten Reaktion des Reaktanden [52,57] wird mittels Formel 22 und Formel 23 in Formel 28 arrangiert. Die unreaktierte Protonenkonzentration $[H^+]^*$ kann demnach anhand Formel 28 nach anfänglicher Diffusion aus der Oberflächenschicht in Abhängigkeit zur chemischen Reaktion [52] im Polymer berechnet werden. In Formel 28 wird von einem konstanten Diffusionskoeffizienten unabhängig der Erhöhung der Diffusion mit der Degradation ausgegangen.

Die Diffusionssteuerung der Degradationskinetik resultiert in eine Heterogenität mit Ausbildung eines Degradationsgradienten [32,33]. Nach Dolezel [41] und Jellinek [88] ist die Degradationsrate bei geringen Konzentrationen an hydrolytisch wirkenden Medium diffusionskontrolliert und bei hohen Anteilen an Medium von der Geschwindigkeit der Kettenspaltung abhängig. Die Kinetik der chemischen Reaktion ist demnach ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung abhängig von der Redundanz an Carbonsäureamid oder Proton [41]. In Abhängigkeit zur Probendicke wird eine differente Hydrolyse-Geschwindigkeit aufgrund der Diffusionskontrolle der Kinetik ermittelt [32,69,88]. Die Erhöhung der Probendicke resultiert in eine Reduzierung der

Degradationsrate [32]. Die Hydrolyse ist an der Oberflächenschicht limitiert, wenn der Diffusionskoeffizient nahe Null ist [41]. Risse werden ausschließlich an den oberflächlichen Schichten an Polyamid 11 in Säure-Lösungen bei $T > 100$ °C aufgrund der Heterogenität der Degradation bestimmt, welches die Diffusion und Extraktion von Medien beeinflussen kann. Außerdem wird eine homogene Degradation der amorphen Phase mit Reduzierung des Verflechtungsnetzwerkes zur Versprödung angenommen [32]. In der Betrachtung von Richaud et al. [57] wird eine Veränderung des Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs in der Formel 27 infolge paralleler Diffusion von Öl in Polyethylen mit resultierender höherer Kettenmobilität mit Steigerung der Diffusivität von Sauerstoff vermutet. Eine experimentelle Bestimmung der Tiefenverteilung kann demnach aufschlussreiche Ergänzungen zur Kinetik der Degradation in Abhängigkeit der Diffusion ermöglichen [57]. Die Bildung von Wasserclustern mittels Wasser-Agglomeration kann zu einer weiteren Veränderung der Degradationskinetik führen [32]. Die Ausbildung eines Sorptionsgleichgewichts zu einem Zeitpunkt geringer Hydrolyse-Umwandlung widerspricht nach Serpe et al. [32] jedoch der diffusionskontrollierten Degradation.

Die Diffusionsgeschwindigkeit sowie die heterogene Hydrolyse des Polyamids sind zusammengefasst abhängig vom Alkyl- zu Amid-Anteil, der Amino-Endgruppen-Konzentration, der Kristallinität, der Additive und Zuschlagstoffe, der Probendicke, der Konzentration und Struktur des Mediums, der Sättigungskonzentration, der Protonenkonzentration mit Diffusionskoeffizienten, der Temperatur, dem Druck und der Kontaktzeit [2,4,32,41,45,52,69,78,82,91].

3.4 Abgasrückführungs- und Kurbelgehäuseentlüftungskondensat

Die Einsatzbedingungen von Abgasrückführungen und der auftretenden Leckagen von Verbrennungsgasen mit den Bildungsmöglichkeiten von Kondensaten wird zunächst in Kap. 3.4.1 erläutert. Mit der Vorstellung von exemplarischen Einsatzparametern und konventionellen Kunststoffanwendungen werden die potenziell geschädigten Bereiche dargestellt. Aufgrund der hohen Anteile des Konstruktionskunststoffs Polyamid, im speziellen Polyamid 66, in der Luftführung mit variierenden Einsatzgebieten wird dieser Kunststoff als Forschungsschwerpunkt gewählt. Zur Bestimmung der Degradation der Polyamide durch die Kondensate ist eine Definition der Kondensat-Zusammensetzung grundlegend. Im Anhang 6.1.6.1 werden die variierenden Konstellationen an Bestandteilen in den Kraftstoffen und Verbrennungsgasen und deren Auswirkungen auf die Zusammensetzung des Kondensats im Abschn. 6.1.6.2 betrachtet. Zum Definieren der Beständigkeitsuntersuchung werden die aktuell angewandten Testparameter an Kunststoffen im Abschn. 3.4.2 und Metallen im Anhang 6.1.6.4 der unterschiedlichen Materialien verglichen. Die weitere Spezifizierung der Beständigkeitsuntersuchung an thermoplastischen Kunststoffen erfolgt auf Basis der Polyamid-Exposition in Kraftstoffen und Ölen in Kap. 6.1.6.3.

3.4.1 Abgasrückführung und Verbrennungsgasleckagen

Eine Maßnahme zur Reduzierung der Emissionen von Verbrennungsmotoren ist die Abgasrückführung (AGR). Die reduzierte Sauerstoff-Konzentration und verringerte Flammtemperatur der Kraftstoff-Mischung infolge der AGR führt zu einer Verringerung der Stickstoffoxid-Emission [12–16,18]. Zudem ermöglicht die Anwendung von Niederdruck-AGR in Ottomotoren die Verminderung von Fehlzündungen (Klopfen) und des zu hohen Einsatzes an Kraftstoff mit der einhergehenden Kohlenstoffmonoxid-Emission [101]. Jedoch tritt aufgrund der abgenommenen Sauerstoff-Konzentration eine unvollständige Verbrennung bzw. reduzierte Oxidation auf, welches den Anteil des Kohlenstoffmonoxids, der Partikel und des unverbrannten Kohlenwasserstoffes im Abgas erhöht [12,14–16,18,102].

In der Hochdruck-AGR wird die Abgasemission vor dem Turbolader entnommen, direkt mittels Motorkühlmittel bei konventionellen 90 °C gekühlt und mit der Ladeluft vermengt [103,104]. Im

Vergleich werden signifikant höhere Reduzierungen an Stickstoffoxid-Emissionen mittels Niederdruck-AGR als bei Hochdruck-AGR erreicht. Die Niederdruck-AGR mit einem Gasdruck annähernd der Atmosphäre ermöglicht eine optimierte Homogenität der Lade- zu Frischluft und höhere Kühlleistungen, das höhere Flussraten von AGR-Gas und Frischluft in die Zylinder erzielt [105,106]. Zudem führt die Abgas-Entnahme nach dem Turbolader im Niederdruck-AGR zu höheren Leistungen des Kompressors mit signifikanter Erhöhung der AGR-Rate im Vergleich zur Hochdruck-AGR [104,106]. Das Abgas wird im Niederdruck-AGR vor der Rückführung in den Turbolader durch den Diesel-Oxidationskatalysator und den Diesel-Partikelfilter geleitet und gefiltert [104]. Die Kühlung des rückgeführten Abgases erfolgt mittels wasser- oder luftgeführten AGR-Ladeluftkühlern mit anschließender Frischluft-Vermengung in der Reinsluftleitung nach dem Luftmassenmesser [101,104]. Kondensate können durch den Kühlungsprozess der Verbrennungsgase im AGR- und Frischluft-System und der Vermengung mit der kalten Frischluft im Niederdruck-AGR auftreten [104,107–109]. Der geringe Gasdruck im Niederdruck-AGR-System verringert die Taupunkttemperatur, welches die Bildung von sauren Kondensaten erhöht [102,104]. Im gesamten AGR- und Frischluft-System können erhöhte Kondensationen infolge Kaltstart oder nach dem Motorstillstand auftreten, da die Wandtemperaturen unter dem Taupunkt von Wasser liegen [106,108,110]. Bei mehrfachen Kurzstreckenfahrten werden Temperaturerhöhung zu gängigen 750-950 °C im Anfangsbereich und 400-100 °C im Endbereich des Abgassystems verhindert, welches ebenfalls Kondensationen ermöglicht [107]. Im AGR- und Frischluft-Ladeluftkühler können infolge von Partikeln sowie der gebildeten sauren Kondensate Beschädigungen eintreten [104,106,108]. Die Partikel können die schmalen Kühlerkanäle verschließen, das zu hohen Druckverlusten mit Beeinflussung der Motorleistung und Kraftstoffeffizienz führt [106]. Im Niederdruck-AGR können zudem Beschädigungen aufgrund von Wassertropfen und Partikeln der Abgaskomponenten im Turbolader eintreten [104,106,108].

Kondensate nach der Frischluftvermengung können zudem Kurbelgehäuseentlüftungsgase enthalten, welches zu höheren pH-Werten und Kontamination mit Öl-Bestandteilen führt [104]. Die Kurbelgehäuseentlüftungsgase sind Leckagen von Verbrennungsgasen und unverbranntem Kraftstoff, die über den Kolbendichtring ins Kurbelgehäuse gelangen [12,17–19,21]. Weitere Entstehungsmöglichkeiten für Leckgasströme sind an der Vakuumpumpe für die Kraftstoffdirekteinspritzung, an der Ventilführung und den Wellenlagerungen von Turboladern bekannt [12,111]. In Abhängigkeit von Brennverfahren, der Gestaltung und dem Verschleiß des Triebwerks, der Drehzahl, der Kühlmitteltemperatur und Kraftstoffe sowie Motoröle mit jeweiligen Additiven wird die Zusammensetzung des Gemisches verändert [12,21]. Infolge der Anwendungen von AGR werden höhere Ablagerungen von Ruß im Zylinder analysiert, welche zu einem Verschleiß der Kolbendichtringe führen können [15]. Die Kontamination des Motoröls führt zur Alterung mit Abnahme der Einsatzdauer und des mechanischem Wirkungsgrades des Motors sowie zu höherem Kraftstoffverbrauch [17]. Die Inhaltsstoffe des Kurbelgehäuseentlüftungsgases, wie Kraftstoff und Verbrennungswasser, können im Kurbelgehäuse bei Schwachlast- und Kurzstreckenbetrieb (nicht betriebswarmen Motor) kondensieren und sich dort anreichern [12,20]. Die Komponenten in den Gasen bzw. Kondensaten können Reaktionsprodukte der Additive, Kohlenwasserstoffe, Schwefeloxide, Schwefelsäure, schweflige Säure, Stickoxide, Salpetersäure, salpetrige Säure, Wasser und Carbonsäuren sein [21], die in Form von Aerosolen aus sehr feinen Öltröpfchen mit angelagerten Komponenten vorliegen [111]. Eine Verminderung der Schmierölqualität infolge der Kondensat-Komponenten und ggf. Gefrieren der Kondensate unter nachfolgender Verblockung von Querschnitten kann zu Motorschäden führen. Zur Verhinderung der Verschmutzung sowie Ablagerung von z. B. Ruß an klebrigen Kohlenwasserstoffen im Ansaugsystem werden die Schmierölbestandteile vor der Rückführung ins Motoröl abgetrennt. Die Rückführung in die Luftführung erfolgt über ein Kurbelgehäuseentlüftungssystem,

welches einen Überdruck im Kurbelgehäuse verhindert [12]. Die Zuführung des Entlüftungsgases kann vor dem Turbolader bei der Vollast-Entlüftung und vor dem Ladeluftverteiler bei der Teillast-Entlüftung erfolgen [12,22]. Unter niedriger Drehzahl bei Teillast können Mengen von 1,0 bis 3,8 % in die Reingluftleitung von Ottomotoren gelangen. Die Anteile an Kurbelgehäuseentlüftungsgasen in der angesaugten Luft bei Vollast in einem Ottomotor können zwischen 0,5 bis 1,5 % sein. Die Rückführungsmenge wird bei hohen Drehzahlen, hohen Saugrohrunterdrücken und teilweiser oder ganz geschlossener Drosselklappe zum Ladeluftverteiler minimiert, um ein Mitreißen des Motoröls zu verhindern [20]. Es wird festgestellt, dass eine Änderung der Strömungsrichtung bei Vollast mit geschlossenem Ventil der Teillast-Entlüftung, zu einer veränderten Rückführung über den Ölabscheider in die angesaugte Luft vor dem Turbolader führt [20,22]. Die Kombination mit dem Abgasrückführungssystem kann zur Degradation der Schläuche, Leitungen und Dichtungen aus Polymerwerkstoffen, wie Elastomeren, führen [21].

Konventionelle Ladeluftkühler bestehen aus Aluminium, das eine hohe Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit vom pH-Wert aufweist [106]. Die Anfangs- und Endbehälter des Aluminium-Ladeluftkühlers werden hauptsächlich aus Polyamid 66 hergestellt. Zudem sind Anwendungen mit kompletten Ladeluftkühlern aus Polyamid 66 möglich [5]. Neben der direkten Schädigung des Ladeluftkühlers können durch Weitertransport der gebildeten sauren Kondensate Angriffe im AGR- und Frischluft-System hervorgerufen werden. Kondensate können zudem vor dem Einlasskrümmer durch Vermengung des AGR-Gases mit der kalten Frischluft entstehen [109]. In Kombination mit der konventionellen Kondensat-Bildung, wie Motorstillstand und Kaltstart, können Kondensate im gesamten AGR- und Frischluftsystem mit Kontamination der Kunststoff-Komponenten entstehen, siehe Abbildung 5 [108,110].

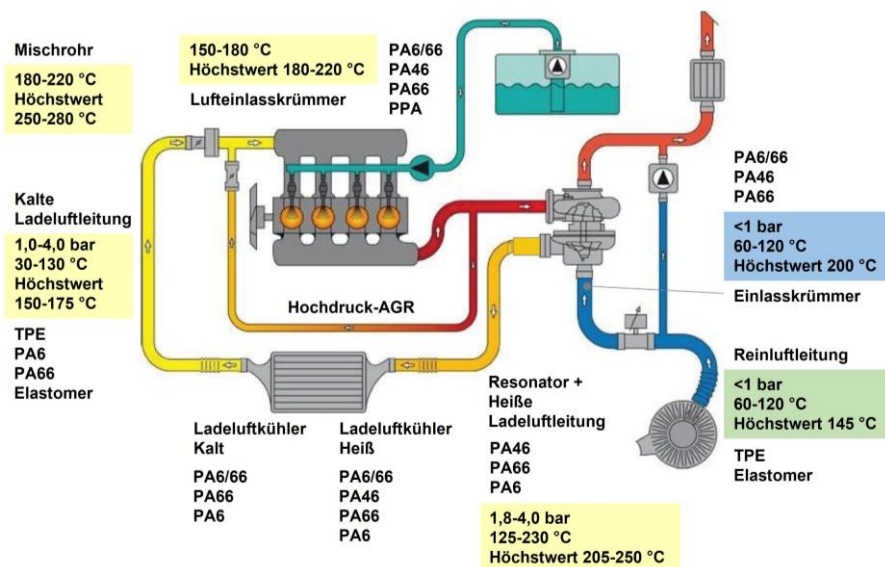


Abbildung 5: Luftführungsschema mit exemplarischen Einsatzparametern und Kunststoffanwendungen [4-6,104,112,113]

Eine Ladeluftleitung besteht konventionell aus einem thermoplastischen Ladeluftrohr und zwei angebotenen Druckschläuchen (Elastomer) mit verschiedenen Anbindungstechniken [113]. Infolge der optimalen Kosten, Material- und Verarbeitungseigenschaften von Polyamiden werden diese in hohen Anteilen in der Luftführung angewendet, siehe Abbildung 5. Im speziellen der Konstruktionswerkstoff Polyamid 66 findet aufgrund des größeren Temperaturbereichs und der höheren chemischen Beständigkeit im Vergleich zu Polyamid 6 und der geringeren Kosten in Differenz zu Polyamid 46 häufige Anwendungen in der Luftführung [2,4,113]. In Abhängigkeit vom Fahrverhalten (Motorleistung), der Verdichtungsrate, der Abgasrückführungsrate und weiteren Parametern werden die exemplarischen Einsatzbedingungen in der Abbildung

5 dargestellt [12]. In zukünftigen Motor- und Fahrzeugentwicklungen werden kühlmittegekühlte Ladeluftkühler zur weiteren Stickstoffoxid-Reduktion eingesetzt, welche signifikant niedrigere Kühltemperaturen von 90 °C bis zu ~30 °C ermöglichen [12,103,104]. Infolge der gesteigerten Kühlung des AGR-Gases kann die AGR-Rate erhöht werden, jedoch werden mit zunehmender Kühlung sowie AGR-Durchflussmenge höhere Anteile an sauren Kondensaten gebildet [103,109].

3.4.2 Beständigkeitsuntersuchungen mit Kondensaten

Beständigkeitsuntersuchungen in synthetischen Modellkondensaten werden zur zeitraffenden Simulation der realen Bedingungen im Fahrzeug angewendet [21,114]. In der Literatur werden die hauptsächlichsten Beständigkeitsuntersuchungen von Kunststoffen gegenüber Kondensaten an Elastomeren dargestellt. Die Elastomere werden z. B. als Schlauchleitung, Dichtung, Ventil und Membran den Kurbelgehäuseentlüftungsgasen in der Verbrennungskammer, Turbolader und in der Rückführung zur Vermengung mit Frischluft ausgesetzt [115,116]. Die Einsatzparameter können mit Temperaturen von -40 bis +150 °C, Drücken von -0,9 bis +3,0 bar und Volumenströmen von 200 L/min vorhanden sein. Unter niedrigen Temperaturen können Eisschichten an den Elastomeren durch Gefrieren des Wasseranteils im Kondensat entstehen. In Kombination der hohen Temperaturen mit der chemisch reaktiven und komplexen Kondensatzusammensetzung können Schädigungen an den Elastomer-Komponenten auftreten. Die Gewährleistung der Eigenschaften in der Langzeitanwendung von mindestens 5 Jahren soll mit Immersions- und Feldversuchen ermöglicht werden [116]. Eine Testung unter realen Bedingungen im Motor ist unabdingbar. In Abhängigkeit vom Betriebszustand (Teillast, Vollast) und der länderspezifischen Kraftstoff-Zusammensetzungen sind variierende Beständigkeiten beschrieben [115]. Die Beständigkeitsuntersuchungen der Elastomere können in Motorprüfstandkondensaten oder synthetischen Modellkondensaten mittels Immersionsversuchen erfolgen [115,117]. In Motorprüfstandkondensaten werden die Proben für 72 Stunden bei 100 °C in Autoklaven oder in Rundkolben mit Rückflusskühler im Medium gelagert [117]. Infolge der unterschiedlichen Betriebszustände werden auf Basis von Kondensat-Untersuchungen, siehe Kap. 6.1.6.2, variierende Modellkondensate definiert [118]. Die Immersionen werden in flüssiger bzw. gasförmiger Phase oder in cyclischen Dip-Dry-Test mit Einzelbestandteilen des synthetischen Kondensats durchgeführt [21,118].

Anhand Motorprüfstandkondensaten sowie Ermittlung der absorbierten Komponenten von im Motor angewandten Elastomer-Bauteilen von Otto- sowie Dieselmotoren werden Mercedes-Modellkondensate definiert [21,115]. Die synthetischen Modellkondensate werden zur Beständigkeitsuntersuchung der Elastomere ausgelegt. Insbesondere mit Anteilen an sauerstoffhaltigen Komponenten die zur Quellung, Extraktion, Nachvernetzung und Degradation der Elastomere führen [21,119]. Der Kontakt mit polaren sauerstoffhaltigen Komponenten, wie Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ether, Ester und Carbonsäuren, kann tendenziell zur Quellung und als Extraktionsmittel von Additiven in Elastomeren führen [119]. Nachvernetzungen mit Sprödigkeit oder Degradationen können infolge von heißen Ketonen, Aldehyden und Aminen bei Fluorkautschuk eintreten [21]. In Extrakten der angewandten Elastomere wird mittels GC-MS Trimellitrat nachgewiesen, welches ein Weichmacher in Thermoplasten, wie Polyamid, ist [21]. Das Benzinmodellkondensat besteht aus 96 Vol.-% FAM B, 1 Vol.-% Ameisensäure (98-100 %), 1 Vol.-% Essigsäure (100 %), 1 Vol.-% Acetaldehyd und 1 Vol.-% Methylethylketon mit einem pH-Wert von $2,5 \pm 0,5$ [21,115]. Eine Anwendung von Mineralsäuren mit Verringerung des pH-Wertes wird aufgrund weiterer Abbaumechanismen, welche nicht der Realität entsprechend sind, ausgeschlossen [114]. Die Prüfflüssigkeit FAM B wird zur Testung der Quell- und

Extraktionswirkung sowie der Veränderung der mechanischen Eigenschaften von hydrolyseempfindlichen Polymerwerkstoffen eingesetzt. Die Zusammensetzung entspricht einem alkoholhaltigen Mischkraftstoff, welches überwiegend Kohlenwasserstoffe anwendet [120]. Im FAM B sind 0,5 Vol.-% Deionat, 15,0 Vol.-% Methanol, 4,2 Vol.-% Ethanol, 42,3 Vol.-% Toluol, 25,4 Vol.-% 2,2,4-Trimethylpentan und 12,7 Vol.-% Diisobutylpentan enthalten [120,121].

In der Analyse von variierenden Kondensaten aus Dieselmotoren konnten wässrige und organische Komponenten festgestellt werden. In der wässrigen Phase mit einem pH-Wert von 1,5 können die Salze der korrespondierenden Säuren Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bestimmt werden. Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen konnten in den organischen Komponenten ermittelt werden, im speziellen Ether, Ester, Alkohole, Ketone, Aldehyde und Carbonsäuren. Nach der Immersion eines Motorkondensates mit Elastomeren kann eine chemische Veränderung infolge Oxidation im Kondensat festgestellt werden. Anhand Trocknung des Kondensates auf Bariumfluorid mit Bestimmung von FT-IR-Spektren kann der Abbau von Estern und die Entstehung von Carbonsäuren ermittelt werden. Das zu einem aggressiveren Gemisch gegenüber Elastomeren führt [119]. Auf Basis der Ergebnisse wird ein Mercedes-Dieselmodellkondensat mit zwei sequenziellen Immersionen entwickelt. In der sauren Prüflösung mit 0,07 Vol.-% Schwefelsäure (98 %), 0,02 Vol.-% Essigsäure (100 %) und 0,01 Vol.-% Ameisensäure (98-100 %) in demineralisiertem Wasser mit einem pH-Wert von $1,5 \pm 0,3$ werden die Proben zunächst gelagert. Die anschließende Immersion wird in einer organischen Mischung aus 45 Vol.-% FAM B, 45 Vol.-% Prüfdiesel der Prüflüssigkeit F, 5 Vol.-% Hexanal (98 %) und 5 Vol.-% Cyclohexanon durchgeführt [115,119]. In der Prüfdiesel Flüssigkeit F sind 50-100 Vol.-% C_5 - C_{20} -n-Paraffingemisch und 10-25 Vol.-% 1-Methylnaphthalin enthalten [122]. Die Immersionen mit Elastomeren werden im Diesel-Modellkondensat für insgesamt 1.000 Stunden mit 500 Stunden je Medium unter 80 und 130 °C durchgeführt. In Versuchen zur Bestimmung des Einflusses der Reihenfolge der sequenziellen Einlagerung werden höhere Medienaufnahmen und Degradation der Proben mit zuvoriger Immersion in der wässrigen Prüflösung vor der organischen Phase erhalten [119]. In Liefervorschriften werden, die generierten Mercedes-Modellkondensate zur Absicherung von Elastomer-Komponenten angewandt. In Abhängigkeit vom Werkstoff werden die Immersionen bei 80 oder 130 °C in den Autoklaven für 168 Stunden ausgeführt. Die Schulterstäbe Typ 2 nach ISO 37 werden „nass“ und rekonditioniert nach 22 Stunden bei 80 °C Trocknung mittels Härte, Volumen und Zugfestigkeit geprüft [115]. Zudem wird ein AGR-Modellkondensat ohne Anteil an Kurbelgehäuseentlüftungskondensaten bzw. organischen Komponenten mit demineralisiertem Wasser und Säuren entwickelt [123]. In weiteren Untersuchungen mit dem Modellkondensaten der vorläufigen Version der VDA 290-130 [124] wird eine höhere Degradation von Fluorkautschuk im Glasgefäß mit Rückflusskühler infolge des höheren Sauerstoffanteils als im Autoklav bei 60 °C für 168 Stunden ermittelt [118]. Die Veränderung der Prüflüssigkeit-Zusammensetzung wird mit genügend Kapazität des Kühlers vermieden [124]. Zudem kann durch eine zu vorige Immersion in Motoröl für 96 Stunden bei 120 °C vermutlich eine Öl-Schutzschicht in der Immersion des Fluorkautschuks [118] in einem weiteren Kondensat der VDA 290-130 [124] für 96 Stunden bei 120 °C gebildet werden [118].

Mit den definierten Mercedes-Modellkondensaten werden die Beständigkeitsuntersuchungen der Thermoplaste realisiert. Aufgrund der variierenden Werkstoffeigenschaften, wie z. B. der verringerten Quellung, wird die Immersionszeit auf 1.008 Stunden mit einer Temperatur von 100 °C in Glasgefäßen mit Intensivkühlern oder in einem geschlossenen Gefäß, wie Laborautoklaven, angepasst [125–127]. In der Prüfung von Polyamid 66 GF35 in Glasgefäßen mit Intensivkühlern werden die höchsten Massenzunahmen in den organischen Medien und die signifikanteste mechanische Abnahme in der sauren Phase des Diesel-Kondensats nach

504 Stunden Immersion ermittelt. Die Temperatur von 100 °C wird im Glycerin-Bad zur Erwärmung der Gefäße eingestellt. Mittels Rücktrocknung bei 80 °C zur Gleichgewichtskonstanten wird eine Zunahme der Zugfestigkeit und Abnahme der Bruchdehnung im Vergleich zu den feuchten Proben erzielt [123]. Jedoch wird in Immersionsversuchen mit Polyamid 6, Polyamid 66 GF30 sowie Polyamid 66 GF20 in Glasgefäßen mit Intensivkühlern bei 100 °C eine deutlich höhere Abnahme der Zugfestigkeit in der organischen Phase des Dieselmodellkondensats festgestellt. Mit zunehmender Immersionszeit wird ein höherer pH-Wert von 1,5 zu 4,0-4,5 der sauren Phase des Mercedes-Dieselmotorkondensats ermittelt. Eine Veränderung des pH-Wertes von 4,0 der organischen Phase wird nicht bestimmt. Im Mercedes-Benzinkondensat wird keine Veränderung des pH-Wertes mit der Immersionszeit in den variierenden Polyamiden festgestellt. Eine Schwellung und Abnahme der Zugfestigkeit nach 7 Tagen Immersion im Vergleich zur konditionierten Probe wird bei Polyamid 6 ermittelt. Mit Erhöhung der Immersionsdauer wird keine weitere signifikante Abnahme der Zugfestigkeit analysiert. Die plastifizierende Wirkung von Medien wird mit in demineralisiertem Wasser konditionierte Proben bei 80 °C zur Gleichgewichtskonstante dargestellt. Polyamid 66 GF30 sowie Polyamid 66 GF20 zeigt im Vergleich zur konditionierten Probe keine Abnahme der Zugfestigkeit im Benzinkondensat. Minimale Schwankungen der Bruchdehnung ohne deutliche Abnahme wird bei allen drei Polyamiden ermittelt [128].

Im Vergleich von weiteren Kondensaten, Temperaturen, der kontinuierlichen Immersion zu Dip-Dry-Test an Polyamid 6 wird eine beschleunigende Degradation unter hoher Säure-Konzentration eines Benzinkondensats und hoher Immersionstemperatur eines Dieselmotorkondensats bestimmt. Die Prüfung wird in einem 24 Stunden zyklischen Test in Benzin-Modellkondensat, in einer Immersion des Mercedes-Dieselmotorkondensats unter 100 °C für insgesamt 1.008 Stunden und in zwei Zyklentests der VDA 230-214-Kondensate bei 80 °C durchgeführt. Das Benzin-Modellkondensat besteht aus einer 4 Stunden Immersion in 1 mol/L Salpetersäure bei einem pH-Wert von 0 unter 60 °C, mit anschließender Trocknung bei Raumtemperatur für 30 Minuten und Immersion in Lubrizol-Motoröl bei 135 °C für 18 Stunden. Im weiteren Verlauf des Zyklus werden die Proben für 30 Minuten bei ~23 °C getrocknet, in FAM B für 30 Minuten bei ~23 °C gelagert und mit einer Trocknung für 30 Minuten bei ~23 °C abgeschlossen. Der Zyklus wird insgesamt sechs Mal wiederholt. Im VDA 230-214 Zyklustest werden die Proben in der flüssigen sowie Dampfphase in einem Kondensat mit Salpetersäure und Schwefelsäure mit einem pH-Wert von 1,2 oder einem Kondensat mit Schwefelsäure, Essigsäure und Ameisensäure mit einem pH-Wert von 2,6 gelagert. Im Vergleich der Bruchdehnung wird mittels dem Benzin-Kondensat innerhalb eines Zyklus die signifikanteste Abnahme erreicht. Infolge der sauren Mercedes-Dieselmotorkondensat-Phase wird in geringerer Immersionszeit eine annäherungsweise Abnahme der Bruchdehnung analysiert. Das VDA 230-214 Kondensat mit einem pH-Wert von 1,2 zeigt nach zwei Zyklen eine identische Abnahme. Jedoch wird im weiteren Kondensat mit dem pH-Wert von 2,6 eine minimale Zunahme der Bruchdehnung festgestellt [129].

Die Beständigkeitsuntersuchung von Polyamiden in Kondensaten sollten nach den teilweise auffälligen Alterungseinflüssen von organischen Komponenten im Anhang 6.1.6.3 standardisierte Prüfmedien, organische Komponenten, Wasser, Verunreinigungen und Oxidationsprodukte anwenden. In der Beständigkeitsuntersuchung von Metallen zu Kondensaten im Anhang 6.1.6.4 werden ausschließlich Säuren, Salze und demineralisiertes Wasser eingesetzt. Infolge der Relevanz von Kohlenwasserstoffen bzw. organischen Komponenten, siehe Kap. 3.4.2 und 6.1.6.3, werden die Normen zur Prüfung metallischer Komponenten in Kraftstoffen ebenfalls zur Definition einer Prüfmethodik betrachtet. Die simultane Prüfung der Kunststoffproben in einer Flüssig- sowie Gasphase würde ausschließlich eine sensorische und ggf. gravimetrische Prüfung ermöglichen. Infolge der veränderten Fahrzeugtemperaturen in der

Luftführung zum Abgassystem ist die thermische Oxidation mittels Dip-Dry-Test zur Kunststoff-Degradation irrelevant. Ein Langzeit-Immersionsversuch zwischen 60-100 °C mit Kohlenwasserstoffen, organischen Komponenten sowie an- und organischen Säuren wird abgeleitet.

3.5 Kühlerfrostschutzmittel

Im folgenden Abschn. werden die Anwendungsbereiche der Kühlerfrostschutzmittel in Verbrennungs- sowie Elektromotoren dargestellt. Die Zusammensetzung der Kühlerfrostschutzmittel und deren Veränderung unter Einsatzbedingungen werden im Anhang 3.5.3 erläutert. Aufgrund der häufigen Anwendung des Konstruktionskunststoffes Polyamid im Kühlkreislauf wird dieser zur Definition der Parameter einer optimierten Materialprüfung gewählt.

3.5.1 Verbrennungsmotoren

Kühlerfrostschutzmittel werden zur Abführung von etwa einem Drittel der zugeführten Verbrennungsenergie des eingesetzten Kraftstoffs benötigt. Zusätzlich stellen sie den Gefrierschutz im Kühlkreislauf und den Korrosionsschutz der Metallbauteile sicher [12,18,23]. In der indirekten Motorkühlung über eine Wärmeüberträgerflüssigkeit wird im Vergleich zur direkten Kühlung mit Luft eine gleichmäßigere Wärmeabfuhr an die Umgebung ermöglicht. Die Motorzylinder sind hierbei mit einem Wasserraum ummantelt, der darüber hinaus zu einer verbesserten Akustik führt [12,18]. Im Zylinderinneren können während des Verbrennungsvorgangs kurzzeitig Spitzentemperaturen von >2.000 °C auftreten [12,23], jedoch werden wesentlich geringere mittlere Temperaturen infolge Ladungswechsel, Expansionsvorgängen usw. erhalten [12].

In Abhängigkeit der Fahrweise und den Umgebungsbedingungen wie z. B. der Außentemperatur wird die Kühlmitteltemperatur aktiv mittels Kühlmittelthermostaten beeinflusst. Eine Reduzierung der Abgasemissionen und Optimierung des Heizungskomforts wird mittels des gezielten Wärmemanagements im Kühlmittelthermostat erreicht [18,22,23]. Bspw. ermöglicht das Kühlmittelwärmemanagement eine beschleunigte Erwärmung der Brennräume beim Kaltstart des Motors. Die Kühlmittelpumpe wird hierzu mittels dem Kugeldrehschieber im Kühlmittelthermostat, welcher die Volumenströme zum Druckausgleich regelt, abgeschaltet [22]. Die Unterbrechung der Kühlmittelzirkulation realisiert eine schnelle Aufheizung der Zylinderflächen und der Ladeluft zur Bildung einer optimalen Gemischbildung unter Reduzierung der Abgasemission [12,18,22,23]. Die Ausführung ist zudem mittels Unterteilung in einen kurzen und langen Kühlkreislauf anwendbar. Zum schnellen Aufwärmen des Motors wird der innere Kreislauf beim Kaltstart und unter Teillast angewendet, welcher den Motorkühler, die Kühlmittelpumpe sowie den Ausgleichsbehälter nicht im Kreislauf beinhaltet [18,23]. Die Zirkulation wird über Dichteunterschiede erhalten, das erwärmte Medium mit der geringeren Dichte als die kalte Kühlflüssigkeit steigt auf [18]. Ab einer Temperatur von bspw. 110 °C oder in Abhängigkeit der Last wird der komplette Kreislauf, welcher alle Komponenten beinhaltet, geöffnet [23]. Die Erhöhung der Kühlmitteltemperatur im Teillastbetrieb ermöglicht eine Reduzierung des Kraftstoffverbrauches [12]. Zudem können in modernen Fahrzeugen die Kühlmitteltemperaturen gezielt mittels variierender Öffnung und Beheizung des Kühlmittelthermostats geregelt werden [22,23]. In Abhängigkeit der Motorkonstruktion und der Belastung können variierende Temperaturen von 100 bis 135 °C mit einem Überdruck von 1,3 bis 2,0 bar im Kühlkreislauf eines PKWs eintreten [12,18,23,28]. Der Überdruck bei 1,0 bis 1,5 bar ermöglicht die Anwendung des Kühlmediums in höheren Temperaturbereichen aufgrund Erhöhung des Siedeanfangs zu ~115 bis 130 °C [18,23]. Eine signifikante Reduzierung des Kraftstoffverbrauches sowie Leistungssteigerung können bei erhöhten Betriebstemperaturen von bspw. 120 °C erreicht werden. In Nutzfahrzeugen können Kühlflüssigkeitstemperaturen von 90 bis 95 °C bei Überdrücken von 0,5 bis 1,1 bar auftreten. Eine erhöhte Wärmeübertragung mit Verringerung von Wärmespannungen

im Motor infolge hoher Temperaturunterschiede erfolgt mit Umwälzungen von 4.000-18.000 l/h im PKW und 8.000-32.000 l/h im NKW. Am Ein- und Austritt des Motors werden somit nur Temperaturunterschied von etwa 5-7 °C ermittelt [18].

Im Kühlkreislauf kann die Kühlung aus einer Quer- oder Längsstromkühlung des Kühlmediums im Motorkühler bestehen [22,23]. Ein Temperaturgefälle zwischen den Zylindern unter hoher Belastung wird mittels der Querstromkühlung verhindert [22]. Zudem sind Querstromkühler 40 % kleiner als Längsstromkühler (Fallstrom) mit flacheren Bauarten. In den Motorkühlern können die Temperaturen von 600-650 °C auf ca. 130 °C gekühlt werden [23]. Unter voller Öffnung des Kühlmittelthermostates bei maximalen Temperaturen wird das gesamte Kühlmittel mittels des Motorkühlers gekühlt, welches vor einer Überhitzung des Motors schützt. Zudem kann bei hohen Kühlmitteltemperaturen >100 °C in Kombination mit hohen Ladelufttemperaturen der Zündzeitpunkt des Motors mittels dem Steuergerät verzögert werden [22]. Infolge der steigenden Wärmeaufnahme wird eine Ausdehnung mit anschließender Verdampfung des Mediums erhalten [28]. Zur Regelung der Volumenschwankungen sowie zur Eingrenzung des Druckerstieges werden Entlüftungen mittels einem Ventil im Ausgleichsbehälter (Ausdehnungsbehälter) bei einem Überdruck >2 bar angewandt, siehe Abbildung 6 [22,23,28]. Die Abkühlung des Kühlkreislaufes führt zur Volumenreduzierung unter Ausbildung eines Unterdrucks [18]. Der Unterdruck bewirkt einhergehend eine Reduzierung des Siedepunktes des Kühlmediums zu bspw. 90 °C bei einer 1:1-Mischung mit 0,5 bar [130]. Mit dem Ausgleichsbehälter-Ventil wird durch eine Belüftung die Beschädigung der Kühlkreislauf-Komponenten durch Unterdruckphänomene verhindert [18]. Zudem wird mittels dem Ausgleichsbehälter die örtliche Überhitzung und die Entfernung der gebildeten Blasen, welche zu Kavitationsschäden führen können, ermöglicht [12,23]. Der Ausgleichsbehälter kann Temperaturen von bis zu 135 °C mit entsprechenden Überdruck von 2 bar ausgesetzt sein [28]. Nach Gavenonis, McIlvaine [3] werden konventionelle Temperaturen von 90-130 °C mit teilweise extremen Temperaturen zu 150 °C am Ausgleichsbehältern erhalten.

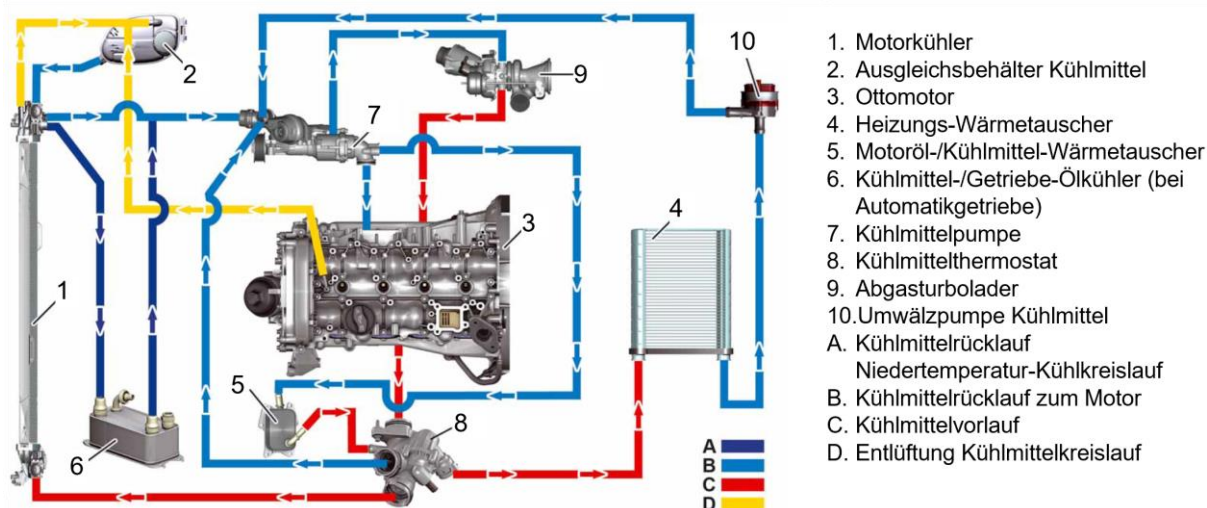


Abbildung 6: Schematischer Kühlkreislauf [22]

In Abbildung 6 wird außerdem die Anwendung zur Reduzierung oder Erwärmung der Öltemperatur im Automatikgetriebe mittels Niedertemperatur-Kühlkreisläufe dargestellt, welche separat oder in den Hauptkreislauf integriert sein können [12,22,23]. Mittels der Öl-Kühlung kann die Lebensdauer diverser Bauteile und die Ölwechselintervalle erhöht werden. Die Kühlmedien werden beim Start des Motors infolge der höheren Wärmeleitfähigkeit schneller erwärmt, das zur Erwärmung des Öls mittels dem Wärmeaustauscher führt [23]. Die komprimierte heiße Luft mit bis zu 150 °C aus dem Turbolader kann ebenfalls mittels indirekter Kühlung verringert werden, welches zur höheren Luftdichte mit deutlichen Wirkungsgradsteigerung des Motors führt

[22–24]. Zudem werden geringere Emissionen an Schadstoffen sowie niedrigere Kraftstoffverbräuche erzielt [23]. Im Niedertemperatur-Kühlkreislauf wird daher eine kühlmittegeköhlte Wärmeabfuhr von Ladeluft- und AGR-Kühlern angewandt [12,23,103,104]. In Kombination des Hochtemperatur-Kühlkreislaufes (Motorkreislauf) mit dem Niedertemperatur-Kreislauf kann die Ladeluft gezielt erwärmt und geköhlt werden. Die gezielte Temperierung führt zur optimalen Einstellung der Betriebstemperatur des Motors, des Partikelfilters und des Katalysators, welches die Emissionen und den Kraftstoffverbrauch reduziert. In Teillastbetrieben können mit der Temperierung die teilweise zu geringen Temperaturen zur optimalen Anwendung des Partikelfilters und des Katalysators erhöht und die Bildungsrate von Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid verringert werden. Kühlmitteltemperaturen von 95 bis 110 °C im Teillastbereich bzw. 85 bis 95 °C im Vollastbereich werden in Abhängigkeit zum Motor zur Erwärmung der Ladeluft angewandt [23]. Die generierte Erhitzung des Kühlmediums mittels der Wärmeabfuhr der Kühler und der Zylinder wird außerdem zur Erwärmung der Luft im Fahrzeuginnenraum durch den Heizungs-Wärmetauscher angewandt [12,18,22,23]. Die elektrische Kühlmittelpumpe ermöglicht im Vergleich zur mechanischen Pumpe die gezielte Forderung des Kühlmediums unabhängig von Motorlast und Drehzahl. Die optimierte variable Kühlung mit einhergehender Drucksteigerung führt zur Kraftstoff- und Emissionsminderung [18,23]. Neben dem Wärmeintrag in der Fahrzeugnutzung ins Kühlsystem mit Zylinderflächen, Öl-, Ladeluft- und AGR-Kühlern wird eine weitere hohe Temperaturbelastung zu Beginn des Fahrzeugstillstandes erhalten. Die weitere Zirkulation des Kühlmediums nach Stillstand des Motors zur Temperaturregulierung der Oberflächen ist aufgrund einer elektrischen Energiemenge begrenzt. Nach Stillstand der Zirkulation können daher Siede- und Überhitzungsprozesse im Kühlkreislauf auftreten, welche zu einer Begrenzung der Lebensdauer der Kühlerfrostschutzmedien führt [24].

Der Motorkühler wird in Europa aufgrund des Gewichtsvorteils von bis zu 30 % und des optimaleren Korrosionsschutzes aus Aluminium hergestellt [12,23]. In AGR-Kühlern werden infolge der korrosiven Wirkung des zu kühlenden Mediums hauptsächlich Edelstahl-Werkstoffe verwendet [12,23]. Thermoplaste werden hauptsächlich in Wasserkasten, Lüfter, Lüfterzarge, Lüfterrad, Medienleitungen, Kühlmittelpumpen und Ausgleichsbehältern angewandt [3,12,18,23,28]. Die Wasserkasten am Kühlerblock werden dominierend und Ausgleichsbehälter, Verteiler sowie Lüfterzargen teilweise aus glasfaserverstärkten Polyamid produziert [3,12,23,28,78]. Zudem werden Lüfter und Lüfterräder aus Polyamid hergestellt [18,28]. Glasfaserverstärktes stabilisiertes Polyamid 66 wird in Ausgleichsbehälter, Wasserkasten, Kühlerendkappen, Lüfterzargen, Wasserpumpenräder, Thermostatgehäusen und Verteilern bzw. Anschlüssen wie bspw. integrierte Kühlmittleitungen in Ölfiltermodulen eingesetzt [1–4,25,26,28,78,131].

3.5.2 Alternative Antriebskonzepte

Das Entwicklungsziel einer emissionsfreien Zukunft kann mit alternativen bzw. kombinierten Energien erreicht werden. Neben der Anwendung von Ethanol, Methanol, Bio-Diesel oder synthetischen Kraftstoffen in Verbrennungsfahrzeugen werden alternative Antriebskonzepte wie Elektrizität und Brennstoffzelle betrachtet. Die Kombination der variierenden Antriebskonzepte in Hybridfahrzeugen ermöglicht die Zusammenstellung der jeweiligen vorteilhaften Parameter. In der Gesamtbeurteilung der Emission von Elektrofahrzeugen wird neben dem emissionsfreien Betrieb die Art der Stromerzeugung und die Herstellung des Fahrzeuges betrachtet [12].

Die Hauptkomponenten in den Elektrofahrzeugen sind die Elektromotoren mit Getriebe, Batterie, zugehörigen Management sowie erforderlichen stationären oder „on board“ Ladegerät. Der Energiegehalt der Batterie bestimmt die Reichweite und die elektrische Leistung die Fahrleistung. Mit Steigerung der Energiedichte wird jedoch die Leistungsdichte reduziert sowie

umgekehrt. Zudem können infolge der Dauerhaltbarkeit nur maximal 50 % der eigentlichen Kapazität der Energiespeicher angewandt werden [12]. Die optimale Betriebstemperatur der Batterie liegt zwischen 15 bis 30 °C, welche grundlegend zur Erhöhung der Lebensdauer sowie zum Erreichen der maximalen Reichweite ist [23,132]. Weitere dauerhafte Temperaturen können bis 40 °C auftreten [31]. Nach der Kühlmittelpumpe werden überwiegend Temperaturen von 23 bis 50 °C beim Fahren eines Batteriefahrzeugs gemessen, jedoch können Spitzentemperaturen von 65 bis 75 °C eintreten. Unter der Ladung werden Temperaturen von 23 bis 45 °C ermittelt, welche ebenfalls in Abhängigkeit von bspw. der Umgebungstemperatur kurzzeitig auf 45 bis 65 °C ansteigen können [133]. Unter hohen Temperaturen ist eine Kühlung und unter niedrigen Temperaturen eine Erwärmung essenziell. Die Kühlung im Batterieblock wird mittels einer integrierten Kühlpatte mit Kühlmedium ermöglicht. Die Anwendung eines indirekten Kühlkreislaufs ermöglicht eine Erwärmung des Kühlmediums mittels einer Heizung und einer zweistufigen Kühlung [23]. In der Fahrzeugfront wird die Kühlung des Kühlmittels mit einem Batteriekühler mit der Umgebungsatmosphäre durchgeführt. Ein spezieller Wärmeaustauscher ermöglicht bei zu hohen Außentemperaturen eine zusätzliche Rückkühlung mittels Wärmeübertragung an das Kältemittel [23,132]. In einem weiteren gesonderten Niedertemperaturkreislauf zur Kühlung des E-Motors und der Leistungselektronik können Temperaturen von bis zu 80 °C auftreten [132]. Zudem ist die Auswirkung der kontinuierlichen Temperaturbelastung von bspw. 40 °C infolge der wiederholenden nächtlichen Ladung mit Anwendung am Tag auf die Kühlkreislaufkomponenten und das Kühlmedium unbekannt [31].

Zum Temperaturmanagement des Elektromotors, der Batterie und der Leistungselektronik werden konventionelle Kühlmedien sowie Kühlmedien mit geringer elektrischer Leitfähigkeit eingesetzt [130]. Infolge elektrischen Potential könnte eine Fremdstromkorrosion der Metalle eintreten [31]. Die thermische Oxidation des Ethylenglykols [12,24,130,134–137] (Abbildung 7 in 3.5.3) kann zur Bildung von organischen Säuren mit Erhöhung der Leitfähigkeit resultieren. Das oxidierte Kühlmedium kann daher einen Fremdstrom bzw. sogar die Gefahr eines Kurzschluss in elektrochemischen Systemen wie Batterien und Brennstoffzellen begünstigen [136,137]. Extraktionen von Elastomeren oder Thermoplasten können ebenfalls zur Kontamination der Kühlmedien mit Veränderung der Leitfähigkeit führen [132]. Entsprechend der Kühlerfrostschutzmedien in Brennstoffzellenfahrzeugen mit Leitfähigkeiten geringer 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ sind Anwendungen von ionischen Korrosionsinhibitoren wie Silikate und organische Säuren unzulässig [130]. Ein Korrosionsschutz wird mittels der niedrigen Leitfähigkeit infolge Entfalls der Ionenbrücke oder mit nicht-ionischen Inhibitoren wie bspw. Triazolen erhalten [130,134]. In Brennstoffzellenfahrzeugen werden Kühlmedien bspw. für drei Jahre bzw. 30.000 km eingesetzt [134,138].

3.5.3 Zusammensetzung der Kühlerfrostschutzmittel

Zur indirekten Wärmeübertragung werden Mischungen aus 40 bis 50 Vol.-% Frostschutzmittel mit Wasser eingesetzt [12,23]. In Kühlerfrostschutzmitteln sind gewöhnlich 90 % Ethylenglycol, 7 % Additive und 3 % Wasser enthalten [12,18]. Mehrwertige Alkohole werden zur Verhinderung der Volumenausdehnung des Kühlmediums bei Temperaturen unter 0 °C angewendet, welche ansonsten zur Zerstörung des Zylinderkopfs und des Kühlsystems führen würden [12].

1:1-Mischungen von Wasser mit Ethylenglykol ermöglichen eine Reduzierung des Gefrierpunktes auf ca. -38 °C. In den Gemischen wird zur Vermeidung der Eisenkorrosion ein i. d. R. alkalischer pH-Wert zwischen 7,5-11,0 (20 °C) eingestellt. Der Siedepunkt wird durch das Stoffgemisch gleichzeitig auf >107,8 °C unter atmosphärischen Druck erhöht [12,139]. Siedepunkterhöhungen optimieren den Wirkungsgrad des Motors und führen zu einer signifikanten Reduzierung des Kraftstoffverbrauches, einer Leistungssteigerung und stellen den Einsatz in warmen Ländern sicher [18,23]. Die Gefrierpunktreduzierung und Siedepunkterhöhung ist nach

dem Raoult'schen Gesetz proportional zur Stoffmenge des gelösten Stoffes [130]. Eine hohe Wärmekapazität in Kombination mit hoher Wärmeleitfähigkeit und niedriger Viskosität definiert ein optimales Medium zum Wärmetransfer [31,130]. Allerdings wird mit zunehmender Konzentration an Kühlmedien eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität bei Erhöhung der Viskosität erhalten [130,139]. Ab Konzentrationen >70 % des Ethylenglykols werden zudem umgekehrte Effekte erzielt, da konzentriertes Ethylenglykol eine ungenügende Wärmeleitfähigkeit ab 0 °C verfügt und bereits bei -13 °C gefriert [23]. Irreparable Schäden werden infolge verringerten Frostschutzes und reduzierter Wärmeabfuhr bei höheren Anteilen an Ethylenglykol erhalten [140]. Siedepunkterhöhungen sind zudem bei 1:1-Mischungen mit zunehmenden Umgebungsdruck erhöht. Nach Abschn. 3.5.1 sind maximal 2 bar mit resultierender Steigerung bis zu 135 °C im geschlossenen Kühlkreislauf anwendbar [18,23,28,130].

In Abhängigkeit der Qualität des eingesetzten Leitungswassers kann die Wirksamkeit des Kühlmediums erheblich verringert werden [12]. Folgende Qualitätsmerkmale sollte das Leitungswasser aufweisen: pH-Wert zwischen 6,5-8,0 (20 °C), Summe der Erdalkalien von <2,7 mmol/l mit einer Wasserhärte von maximal 15 Grad deutscher Härte, keinen Bodensatz, ein farbloses und klares Aussehen, <100 mg/l Hydrogencarbonat, <40-80 mg/l Chlorid und <40-80 mg/l Sulfat [12,140]. Deionisiertes oder demineralisiertes Wasser wird zum Ansatz bei unbekannter Leitungswasserqualität verwendet [140]. Hohe Wasserhärten können zur Bildung von Kalkablagerungen im Kühlsystem führen, welche die Wärmeabfuhr verringern, Korrosion begünstigen und in Verstopfung der Kühlerkanäle resultieren [12,18,23,140].

Die von den Herstellern freigegebenen Kühlmedien stellen neben dem Frostschutz, der Siedepunkterhöhung und dem Wärmetransfer eine Beständigkeit gegenüber Mikroorganismen, eine Schaumunterdrückung, einen Langzeit-Korrosions- und Kavitationsschutz mit einer Langzeit-Verträglichkeit aller Bauteile im Kühlsystem sicher [140]. Zur Gewährleistung eines Langzeiteinsatzes ist die Anwendung von Additiven maßgeblich, welche hauptsächlich die Qualität des Kühlerfrostschutzmittels definieren [12]. In den Additiven der Kühlerfrostschutzmitteln sind Korrosionsinhibitoren, Bitterstoffe, Silikatstabilisatoren, Sequestrierungsmittel, Antischaummittel, Antioxidantien, Farbmittel und Puffersubstanzen zur Reserve-Alkalität eingesetzt, siehe Tabelle 1 [12,23,139].

Tabelle 1: Exemplarische Additive in Kühlerfrostschutzmitteln [12,23,130,134,139–143]

Inhaltsstoffe	Exemplarische Komponenten
Korrosionsinhibitoren	Silikate, Phosphate, Molybdate, Vandate, Mono- und Di-Carbonsäuren (z. B. 2-Ethylhexansäure, Sebacinsäure, Benzoesäure, Adipinsäure, Octansäure), Nitrite, Nitrate, Benzotriazol, Tolytriazol, Mercaptobenzothiazol, Borate, Amine, Benzoate
Stabilisatoren	Silicophosphonate, Phosphonate
Puffer	Borate, Phosphate, organische Säuren
Sequestrierungsmittel	Polyphosphate, Polycarbonsäuren
Entschäumer	Silikone, organische Säuren
Dispergierhilfsmittel	Polyphosphate, Polycarbonsäuren

Zur Lösung der Additive und Stabilisierung des Systems im Kühlerfrostschutzmittelkonzentrat sind <3,5 Gew.-% Wasser enthalten [139]. Zum Schutz der verschiedenen Konstruktionsmetalle (Eisen, Aluminium, Buntmetall, Guss) werden Inhibitoren zur Verhinderung bzw. Verzögerung der Korrosion angewandt [31,130]. Mittels der anodischen Inhibitoren wird die Metallauflösung infolge Ausbildung von Schichten auf der Metalloberfläche ermöglicht [24]. Die Schutzwirkungen sind abhängig von der Inhibitor-Konzentration und der eingesetzten Metalle im Kühlkreislauf [12]. Häufig sind korrosionsschützende Wirkungen nur in Kombination mehrerer Inhibitoren erreichbar [130]. Zudem können Korrosionsinhibitoren teilweise ein Metall schützen, aber zur Korrosion eines weiteren führen [12,18,130]. Siebenfach höhere Korrosionsraten an Aluminium können z. B. bei der Inhibitor-Kombination von Borat und Phosphat im Vergleich zur Anwendung

der Einzelmedien eintreten [141]. Die Kombination mit bspw. Silikat, Borat und organischen Komponenten, die frei von Nitrit-Amin-Phosphat sind, werden zum Korrosionsschutz von Aluminium eingesetzt [130,140]. Die essenzielle Wärmeübertragung der Kühlerfrostschutzmedien darf keine negative Beeinflussung infolge der Inhibitoren erfahren [130]. Die Inhibitoren werden in physikalische und chemische Wirkungen unterschieden. Die physikalischen Inhibitoren werden mittels Physisorption, d. h. elektrostatisch oder mittels van-der-Waals-Kräfte an der Oberfläche des Metalls oder der Oxidschicht adsorptiv gebunden. Die physikalische Anlagerung mit Ausbildung von mono- oder multimolekularen Schichten erfolgt hierbei reversibel ohne Ausbildung einer chemischen Bindung [24,130]. Infolge der unvollständigen Ausbildung der Adsorptionsfilme werden häufig freiliegende Poren gebildet, welche eine Korrosion des Metalls ermöglichen [130]. Physikalische Inhibitoren sind typischerweise Aminosäuren, Imidazole, Triazole und Thioharnstoffverbindungen [24]. Der Werkstoff Kupfer wird mittels Schichtbildung mit Tolytriazol, Mercaptobenzothiazol und Benzotriazol vor Korrosion geschützt [130,134]. Zudem wirkt das Benzotriazol als Bakterizid [130]. In der chemischen Wirkung werden elektrochemische Inhibitoren, Deckschicht- / Konversionsschichtbildner, Passivatoren und Destimulatoren angewandt. Die Reaktion der Inhibitoren mit der Metalloberfläche ermöglichen bei den elektrochemischen Inhibitoren, Deckschicht- / Konversionsschichtbildner und Passivatoren die Bildung einer teilweisen dichten und gleichmäßigen Schutzschicht [24,130]. Chemische Inhibitoren sind Natriummetasilikat, Phosphat- und Boratverbindungen [24]. Mit Silikat werden Schutzschichten mit starker kovalenter Me_1-O-Me_2 -Bindung wie Al-O-Si auf den Metalloberflächen von Aluminium und Magnesium ausgebildet [23,31,130,144]. Die dünnen, glasartigen und monomolekularen anorganischen Schichten mit $<1 \mu m$ ermöglichen einen hohen Korrosionsschutz mit einer guten Abrasionsbeständigkeit und thermischen Belastbarkeit im Kühlkreislauf. Die Ausbildung der Metalloxidschicht wird thermodynamisch begünstigt, daher ist eine entsprechende Anwendungstemperatur des Kühlmediums unabdingbar zur Gewährleistung des essenziellen Korrosionsschutzes [31,144]. Mittels der kontinuierlichen Ausbildung der Oxidschichten ist die Reduktion von Poren, Erosion- und Kavitation-Defekten sowie die Verhinderung einer Lochkorrosion möglich [31,130,144]. Jedoch wird mit abnehmender Silikat-Konzentration eine Verringerung der Korrosionsschutzwirkung festgestellt. Ab Konzentrationen $<75 \text{ ppm}$ Silicium im Kühlerfrostschutzmittel können zudem korrosionsfördernde Effekte bestimmt werden [141]. Eine stetige Konzentration an Silikat im Kühlmedium wird mittels stationärer Reserven im Kühlkreislauf sichergestellt und ermöglicht die Verlängerung der Wartungsintervalle. Mit Temperaturen $>60 \text{ }^\circ\text{C}$ wird eine beschleunigte Lösung der Silikat-Reserve in Wasser erreicht [31,130]. Infolge der Schutzschicht wird bspw. ebenfalls eine Reduktion der Kalkablagerungen ermittelt [23].

Die Bildung der Anionen-Korrosionsschutzschichten wird mittels Carboxylat-, Molybdät- und Phosphat-Ionen ermöglicht. Die organischen Säuren lösen zunächst korrosiv Aluminium- bzw. Eisenionen, welche anschließend zur Ausbildung einer weichen, unlöslichen Reaktionsschicht im Bereich von 20-30 μm führen [31,130]. Die verringerte Schichtbildungsgeschwindigkeit im Vergleich zu Metalloxidschichten resultiert in einen gesteigerten Abtrag bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten, Turbulenzen und Kavitation [31,143]. Die Korrosionsschutzschichten aus Carboxylat-Ionen ermöglichen trotz Kontamination mit anorganischen Oxid-Inhibitoren in Kühlerfrostschutzmitteln exzellente Schutzwirkungen des Aluminiums [141]. Bei Gemischen unter Anwendung der 2-Ethylhexansäure wurde Auflösung von bleihaltigen Loten ermittelt [143]. Im alkalischen Milieu werden auf Eisenwerkstoffen schützende Eisenhydroxid-Schichten gebildet. Zerstörungen infolge Erosion und Kavitation können mittels dem oxidierend wirkenden Nitrit-Inhibitor verhindert werden, jedoch können in Kombination mit Aminen hochtoxische Nitrosamine gebildet werden [130]. Kathodische bzw. elektrochemische Inhibitoren können eine

Verdrängung der korrosiven Komponenten mittels Halbmetall- und Metall-Kationen ermöglichen [24,130]. Die Konzentrationsverringerung der korrosionsstimulierenden Substanzen wie Sauerstoff wird mittels Komplex-Bildung oder Ausfällung ohne Bildung einer Schicht mit Destimulatoren erreicht [130]. In Abhängigkeit der Fahrbetriebsbedingungen unterliegt das Kühlerfrostschutzmittel einer Entfärbung und thermischen Oxidation des Glykols, siehe Abbildung 7 [12,24,130,134–137].



Abbildung 7: Schematische Oxidationsreaktion des Ethylenglykols in Anlehnung an [24,34]

In Abbildung 7 wird der schematische Reaktionsmechanismus der thermisch induzierten Oxidation und Zersetzung des Ethylenglykols sowie der gebildeten Produkte mit ausreichend im Kühlmedium gelösten Sauerstoff dargestellt. Durch Oxidation des Ethylenglykols werden hierbei Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure und weitere Produkte gebildet [24,34,134,135,139]. Zudem wird der Korrosionsinhibitor Nitrit zu Nitrat oxidiert, welches bspw. als Reduktionsmittel zur Acetaldehyd-Bildung wirken kann [134,135,139]. Die Wirkung als Reduktionsmitteln wird bei pH-Werten <8 aufgrund bevorzugter Nitrit-Oxidation erhöht [139]. In wässrigen Systemen führt die Dissoziation der gebildeten Carboxylgruppen zur pH-Wert Reduzierung [34,76]. Die thermisch-oxidative Alterung wird bereits bei Raumtemperatur mit erniedrigtem Umsatz des Ethylenglykols festgestellt. Signifikante Umsätze werden bei Temperaturen

<100 °C mit anfänglicher Bildung der Oxidationsprodukte bei 88 °C ermittelt. Die Steigerung der Temperatur zwischen 135 bis 155 °C resultiert in einen abnehmenden pH-Wert aufgrund Formiat- und Glykolat-Bildung, welche als wesentliche Einflussgrößen auf den pH-Wert erkannt werden. Zudem resultiert ein verringertes Volumen-Flächen-Verhältnis in Prüfungen mit metallischen Probenkörpern in einen vergrößerten Anteil an Oxidationsprodukten. Im Weiteren wird mit der Verdopplung der Versuchsdauer von 168 Stunden ein nahezu lineares Verhalten der Glykolat- sowie Formiat-Konzentration erreicht [24]. Zusammenfassend bildet Ethylenglykol mit abnehmender Konzentration vorzugsweise: Glykolat > Formiat > Acetat [139]. Der Oxidationsprozess wird von metallischen Werkstoffen, wie Aluminium und Kupfer, katalysiert [24]. Eine beschleunigte Bildung der korrosiven Oxidationsprodukte wird in Kühlmedien bei Anwendung in AGR-Systemen ermittelt, da eine erhöhte Kühlung mit steigender Temperaturbelastung des Kühlmediums gefordert ist. In Nutzfahrzeugen werden nach 50.000 km innerhalb weniger Monate schwarze Kühlmedien mit pH-Reduktionen von pH 10,2 zu pH 8,3 mit hohen Anteilen an Formiat und Glykolat festgestellt [134,135]. Das dann korrosive Kühlmedium kann zu permanenten Ausfall der metallischen Kühlkreislaufkomponenten führen [24,135–137].

Mittels der im Kühlmittel vorhandenen Reserve-Alkalität sollen saure Oxidationsprodukte sowie unkontrollierte Verunreinigungen aus dem Abgas im Kühlmedium ausgeglichen werden [12,23,130,134,139]. Neben organischen Säuren wird z. B. das Phosphat-Anion mit drei Protonierungsstufen als Puffer angewandt, welche zu einer flacheren Absenkung des pH-Wertes führen [130,143]. Eine ausreichende Konzentration an Phosphat zur Pufferung und Bildung der schwerlöslichen Metallphosphat-Schutzschicht ist grundlegend [130]. In neuen Formulierungen wird die Borat-Puffersubstanz mit hoher pH-Stabilität im Bereich von 8-9 aufgrund reproduktionstoxischer Wirkung vermieden [130,134]. Ein pH-Wert zwischen 7-9 ist eine entscheidende Komponente im Korrosionsschutz der Konstruktionsmetalle. Infolge der Absenkung des pH-Wertes auf Werte pH <7 wird die Korrosion von Aluminium, Eisen, Gusseisen, Baustahl, Kupfer und Messing gefördert. Mittels der Ansauerung, starker Strömung, mechanischer Verletzung oder Anwendung mit komplexierenden Stoffen (z. B. Glykolsäure) werden die im alkalischen gebildeten Korrosionsschutzschichten aus Hydroxiden zerstört. Bei Aluminium und Messing treten auch im alkalischen pH-Bereich >10 Korrosionsangriffe auf [130]. Die Löslichkeit der als Aluminium-Inhibitoren enthaltenen Silikate im Kühlmittel wird im neutralen bis sauren pH-Wert signifikant erniedrigt. In sauren oder Heißtemperaturbereichen >170 °C werden aus den ortho-Silikat bevorzugt Silikat-Oligo- und Polymere mit Gel-Ausfällung gebildet. Zur Stabilisierung der Löslichkeit werden teilweise Hilfsmittel angewandt. Die gebildeten Ablagerungen können zu einer verringerten Wärmeübertragung mit Überhitzung der Komponenten führen [130]. Neben Silikat wird im sauren Milieu die Ausbildung der Korrosionsschutzschicht von Benzotriazol und Carboxylat behindert [130,139].

Verunreinigungen können Öl bei defekten Zylinderkopfdichtungen, Rost und Aluminium nach Korrosion des Motors und des Kühlers, Fremdstoffe aus Dichtungsmittel und Fremdpartikel bei defekter Kühlmittelpumpe darstellen [23,24]. Rostschlamm kann zur Verstopfung von Kühlerkanälen, als Korrosionsbeschleuniger mit anodischer Wirkung zum Lochfraß und an Stellen mit Flussrichtungsänderung als Schleifmittel im Kühlkreislauf führen [23]. Zudem kann das Verdampfen von Wasser eventuell in einer Veränderung des Mischungsverhältnis resultieren [140]. Außerdem können Konzentrationsabnahmen der Additive infolge Anwendung im Kühlmedium auftreten [23,140]. Phosphat kann in hartem Wasser zu Calciumphosphat ausgefällt werden [130]. In hartem Wasser ermöglichen daher die Sequestrierungsmittel eine Wasserhärtestabilisierung mittels Komplex-Bildung mit den Calcium- und Magnesium-Ionen [12,130]. Eine Braunfärbung des Kühlmediums kann bspw. nach Verbrauch der Korrosionsinhibitoren eintreten [140].

Als Polyole können neben dem konventionellen Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol und 1,2,3-Propantriol angewandt werden [130,134,135,139]. 1,2-Propandiol und 1,2,3-Propantriol zeigen jedoch eine geringere Temperaturbeständigkeit als Ethylenglykol auf [130,135]. Das kostenintensivere 1,3-Propandiol ermöglicht eine teilweise längere Langezeitanwendung aufgrund im Vergleich höheren pH-Wert, Reservealkalität und Oxidationsstabilität als Ethylenglykol. In einem Hochtemperaturtest bei 150 °C statt konventionellen 135 °C für 168 Stunden nach ASTM D4340 werden in Abhängigkeit der Additive reduzierte Korrosionen von Blei, Aluminium und Kupfer erhalten [134,135]. Die Prüfung der Oxidationsstabilität wird über 28 Tagen bei 150 °C ohne Metallproben durchgeführt. Eine deutliche Konzentrationszunahme an Oxidationsprodukten (Formiat, Oxalat, Glykolat und Nitrat) wird bei einer 1:1-Mischung von Ethylenglykol mit demineralisiertem Wasser zu einer 1:1-Mischung mit 1,3-Propandiol ermittelt [135]. Jedoch werden geringere Gefrierpunktabnahmen und Siedepunkterhöhung in einer 1:1-Mischung ermittelt [134,135].

Aufgrund der Oxidation des Kühlmediums, Verbrauch der Additive, Veränderung des Mischungsverhältnisses und Eintragung von Verunreinigungen ist eine regelmäßige Überwachung und das Austauschen des Kühlmediums nach definierten Intervallen unerlässlich [12,23,136,137,140]. Die Kilometerleistung von ~100.000 km bzw. zwei Jahren Anwendung in PKW oder ein Jahr Nutzung im NKW entspricht den üblichen Vorgaben des Wechselintervalls des Kühlmediums. Zudem werden die ca. 100.000 km zur Freigabe der Kühlerfrostschutzmittel in Versuchsfahrzeugen bei den Automobilherstellern angewandt. Nach der Versuchsdurchführung werden die Kühlkreislaufkomponenten auf Verträglichkeit der Metall- sowie Kunststoffwerkstoffe mit Korrosions-, Erosions- und Kavitationsschäden untersucht [12]. Die Einsatzdauer von Kühlerfrostschutzmittel kann mittels Anwendung der neu generierten organischen Inhibitoren aus Mono- und Di-Carbonsäuren mit Reduzierung von Kosten und Ressourcen erhöht werden [12,135]. Die Carboxylat-Inhibitoren mit der Organic Acid Technology in den sogenannten Long-Life-Kühlmittel ermöglichen eine Erhöhung des Wechselintervalls in PKW zu 250.000 km bzw. 15 Jahren [23,141].

3.5.4 Beständigkeitsuntersuchungen mit Kühlerfrostschutzmittel

Aufgrund der exzellenten Beständigkeit von Hydrolyse stabilisierten und glasfaserverstärkten Polyamid 66 gegen heißes Wasser und Dampf wird der Konstruktionswerkstoff in zahlreichen Bauteilen des Kühlkreislaufs angewandt [4,11]. Die mechanischen Kennwerte werden durch Absorption von Wasser und weiteren polaren Medien mit Plastifizierung und bei hohen Temperaturen mit Hydrolyse des Polyamids signifikant reduziert [3,4,10,11,26,145]. Extrapolierte Lebenszeiten mit 25-50 % Reduzierung der Dehnung und Schlagfestigkeit von stabilisierten Polyamid 66 in stagnierenden Wasser werden bei 71 °C mit 25.000 Stunden, bei 82 °C mit 10.000 Stunden, bei 93 °C mit 6.500 Stunden und bei 100 °C mit 5.000 Stunden berechnet [4]. Mit zunehmender Anwendungstemperatur und Konzentration an Glykol werden zudem Veränderungen des Polyamids 66 in Kühlerfrostschutzmedien festgestellt, da bei 160 °C in Glykol-Konzentrat eine Auflösung des Polyamids 66 eintritt [78]. Als Kunststoff-Alterungsmechanismen in Kühlerfrostschutzmitteln werden die Hydrolyse und die Glycolyse bei >275 °C wirksam, die in Abhängigkeit zur Zeit, Temperatur und Konzentration eintreten [1,3,10,25,26,40,45,46,145,146]. Neben der Hydrolyse können in mit Luft belüfteten Prüfungen höhere Degradationen infolge Oxidation des Polyamids 66 eintreten [3,4,11,25,26,78]. Die thermisch-oxidative Degradation wird hauptsächlich an der Oberfläche unter Abnahme des Molekulargewichts und Versprödung der Proben ermittelt [2,25,26]. Nach Kohan [4] wird die Lebenszeit von Polyamid 66 in heißen sauerstoffhaltigen Wasser um 30-70 % reduziert.

Zur Verhinderung der Degradation der kühlmittelberührenden Konstruktionswerkstoffe werden in Freigabeuntersuchungen der Kühlerfrostschutzmedien Verträglichkeitsprüfungen mit stellvertretenden Kunststoffen durchgeführt. Nach DIN EN ISO 175 werden die Tests in Autoklaven mit einem Volumen von einem Liter bei 125 °C mit einstellendem Dampfdruck für 48, 1.008 sowie 2.016 Stunden ausgeführt. Sieben Typ 1A-Prüfkörper nach DIN EN ISO 527 werden in ~870 ml Korrosionsfrostschutzmittel in Anwendungskonzentration mit demineralisiertem Wasser nach Ansetzung gemäß ASTM D11-76-98 getestet. In einem Umluftwärmeschrank werden die Stahlbehälter-Autoklaven temperiert. Zur Probenentnahme werden die Autoklaven ~2-4 Stunden abgekühlt. Nach einer Relaxationszeit von mindestens 24 bis maximal 48 Stunden in alukaschierten Tüten wird die Zugprüfung nach ISO 527 mit einer Prüfgeschwindigkeit von zunächst 1 mm/min zur E-Modul Bestimmung mit anschließenden 5 mm/min durchgeführt. Die Referenz-Proben werden aus alukaschierten Behältnissen spritzfrisch (neu) oder nach Trocknung im Umluftwärmeschrank bei 120 °C für 24 Stunden mit anschließender Konditionierung für 24 Stunden unter Raumtemperatur im Exsikkator mit Trockenmittel geprüft [147]. Thermoplastische Kunststoffe werden zur Absicherung der Anwendung im Kühlmittelkreislauf für 1.008 Stunden in einer 1:1-Mischung aus Kühlmedium mit Wasser unter 108 °C getestet. Bei Einsatz von Polyamiden sowie Polyphthalamiden wird die Prüftemperatur auf 130 °C mit ~1,8 bar und einer Auslagerungszeit von 504 Stunden angepasst [148]. Die Elastomer-Prüfung von kühlmittelführenden Bauteilen wird bei Temperaturen zwischen 90-150 °C in einer 1:1-Mischung deionisiertem Wasser mit Kühlmedium für 1.008 Stunden im Autoklaven durchgeführt [149]. Zur Langzeitprüfung der Kunststoff-Bauteile wird ein dynamischer Versuchsaufbau mit Ausgleichsbehälter für 3.024 Stunden mit einer 1:1-Mischung aus Wasser mit Kühlerfrostschutzmedium genutzt. Die Prüfbedingungen werden zur Darstellung der Maximaltemperatur im Fahr-/Ladebetrieb mit bspw. 125 °C mit bis zu 2,5 bar und ggf. der Maximaltemperatur im Nachheizbetrieb von exemplarischen 130 °C mit bis zu 3,0 bar verwendet [150].

Zur Langzeitanwendung von Polyamiden in Kühlkreisläufen werden die Beständigkeitsuntersuchungen in Kühlmedien bei Temperaturen von 50, 70, 100, 105, 110, 120, 125, 130, 135 und 150 °C mit Auslagerungszeiten von 504 Stunden bis zu 5.000 Stunden angewandt [1,3,9,25–27,45,131,142,145,147,148]. Im Vergleich der mechanischen Festigkeit zum Molekulargewicht kann eine ansatzweise lineare Korrelation bestimmt werden [1]. Innerhalb der ersten 1.000 Stunden Immersion in Kühlmedien wird vielfach die signifikanteste Reduzierung der mechanischen Kennwerte sowie des Molekulargewichts erhalten [1,9,10,26]. Im Vergleich einer allseitigen statischen zu einer einseitigen dynamischen Prüfung von Thermostatgehäusen aus Polyamid 66 GF35 in Long-Life-Kühlmedium bei 130 °C für 1.000 Stunden wird eine reduzierte Degradation des an der Innenseite gemessenen Molekulargewichts aufgrund des einseitigen Kontakts mit zirkulierendem Medium analysiert [1]. Nach Kohan [4] wird in der Mehrheit der veröffentlichten Daten der Polyamid-Wasserbeständigkeit die beidseitige Prüfung aufgrund der stärkeren Belastung angewandt. In vergleichbaren Bedingungen sollten die beidseitig ermittelten Daten eine höhere Lebensdauer in der einseitigen Anwendung aufweisen [4]. Mit steigendem Glasfaseranteil des Polyamids 66, höheren Aminoendgruppen-Konzentration und angepassten Additiven an der Glasfaserschicht werden geringere Absorptionen und Degradationen in Kühlerfrostschutzmedien in statischen Versuchen erhalten [3,36,45,146]. Jedoch wird der Schicht-Einfluss mit zunehmender Immersionszeit bis 1.000 Stunden bei Temperaturen von 150 °C aufgrund Hydrolyse verringert. Eine Ficksche Diffusion wird bei 120 °C in einer 1:1-Mischung von Glykol und Wasser an glasfaserverstärkten Polyamid 66 beobachtet [145]. Bei Einlagerungstemperaturen von 50, 70 und 150 °C wird ein pseudo-Ficksches-Verhalten mit mehreren Diffusionskoeffizienten an glasfaserverstärktem Polyamid 66 mit 1:1-Mischungen aus

Ethylenglykol und Wasser festgestellt [36,145,146]. Die Veränderung des Diffusionskoeffizienten im pseudo-Fickschen-Verhalten kann aufgrund Kristallisationsänderung der Gefügestruktur mittels Spritzgussprozess oder Nachkristallisation mit steigender Temperatur und unterstützender wasserhaltiger Umgebung auftreten [36,146]. Im Spritzgussprozess werden drei Gefügeschichten mit zunehmender Kristallinität in die Probentiefe infolge Abschreckung an der Oberfläche und Auskühlung im Kern erhalten. Die zunehmende Kristallinität resultiert in einen verringerten Diffusionskoeffizienten. Nach Erreichen des Aufnahmegleichgewichts in der Oberflächenschicht wird die Absorption vom kristallinen Bereich mit Reduzierung des Diffusionskoeffizienten bestimmt [36]. Ein konstanter effektiver Diffusionskoeffizient wird nach 5-6 % Massenzunahme an unverstärkten und verstärkten Polyamid 66 im Kühlmedium festgestellt. Als weitere Ursache könnte die Umwandlung der Kristallstruktur von triklin zu pseudo-hexagonal bei der Brill-Transition sein, welche die bestimmten Volumen- sowie mechanischen Eigenschaftsänderungen bei der 5-6 % Massenzunahme erklärt. Die Brill-Transition-Temperatur mit Starttemperaturen bei 80 °C wird in Glykol deutlich stärker erniedrigt als in Wasser [38]. In Ethylenglykol-Konzentrat bei 50 und 70 °C wird ebenso ein pseudo-Ficksches-Verhalten und in 100 % demineralisiertem Wasser ein Ficksches-Verhalten ermittelt [151]. Mit zunehmender Immersionszeit bei 50 und 70 °C wird eine höhere Absorption der 1:1-Mischung Ethylenglykol mit demineralisiertem Wasser zu den Einzelmedien bestimmt, welches infolge synergetischer Effekte auftreten könnte [27]. Die 130 °C-Hydrolyse in 100 % Ethylenglykol bzw. Konzentrat an glasfaserverstärkten Polyamid 66 tritt infolge hygroskopisch angelagerten Wasser aus der Atmosphäre oder des Ethylenglykols auf [3,40]. Aufgrund der Polymer-Konstitution wird eine signifikantere Abnahme der Zugfestigkeit an Polyamid 6 GF30 zu Polyamid 66 GF30 bei 120 °C und glasfaserverstärkten Polyamid 66 zu glasfaserverstärkten Polyphthalamid bei 130 °C in Kühlmedien erhalten [3,9]. Ein konstanter pH-Wert von $8,0 \pm 0,1$ der 1:1-Mischung G48 mit destilliertem Wasser wird über die Immersionszeit von 1.000 Stunden bei 110 °C mit Polyamid 66 GF30 bestimmt [25,26]. Kühlmedien-Konzentrate auf Ethylenglykol-Basis erfahren eine pH-Wert-Veränderung zur Alkalisierung mit Einsetzung von Elastomeren im Vergleich zur Medien-Alterung ohne Material bei 125 °C für 1.008 Stunden im Rückflusskühler [139].

3.6 Theoretische Grundlagen zu angewandten Methoden

Im Folgenden werden die Grundlagen der Methoden zur Bestimmung der molekularen, makromolekularen, morphologischen und mikroskopischen Veränderungen betrachtet. Außerdem wird die Auswirkung der makromolekularen und morphologischen Veränderungen auf das mechanische Verhalten der Polyamide im makroskopischen Versuch erläutert [50,77].

3.6.1 Ionenaustauschchromatographie (IC)

Der Trennmechanismus der Ionenaustauschchromatographie (IC) ermöglicht die Separierung von geladenen Molekülen, wie Salzen und Säuren, [152,153]. Der Ionenchromatograph besteht aus einer Versorgungseinheit mit Pumpe der mobilen Phase, Schleifen-Injektor, Trennsäule, Suppressor, Detektor und Auswertesoftware. Die aktiven Zentren der stationären Phase mit fixierten Ladungen in der Trennsäule sind mit entsprechenden Gegenionen der mobilen Phase elektrisch neutral [153]. Starke Anionenaustauscher sind z. B. quartäre Ammoniumbasen als funktionelle Gruppe am Harz der stationären Phase [152,153]. Die Injektion der gelösten ionischen Verbindungen resultiert in einem reversiblen Gleichgewichtsprozess mit Anlagerung des Probenions an das aktive Zentrum. Die unterschiedlichen Affinitäten der zu analysierenden Ionen zur stationären Phase resultieren in einer Trennung mit unterschiedlichen Retentionszeiten am Detektor. Die Nachweisgrenze (Grundrauschen) und Selektivität werden durch Kombination des Leitfähigkeits-Detektor mit der Suppressionstechnik gesteigert. Der Suppressor ermöglicht die Reduzierung der Grundleitfähigkeit des Eluenten und die Transformation der zu analysierenden Ionen in stärker leitende, d. h. vollkommen dissoziierte, Formen. Die Interferenzen der Gegenionen des zu analysierenden Ions werden mit Substitution durch Hydroxylionen oder Protonen reduziert. Die hohe Empfindlichkeit von $\sim 0,01$ ppm (Injektionsvolumen von 50 μ l) [153] und die Mehrpunktkalibration der IC-Methode ermöglicht die quantitative Bestimmung von Ionen [152].

3.6.2 Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS)

Die atomare und molekulare Zusammensetzung einer Festkörperoberfläche wird mit der Massenspektrometer-Analyse von angeregten ionisierten Teilchen ermöglicht (Time of Flight Secondary Mass Ion Spectrometry; ToF-SIMS). Die Anregung der Oberfläche mit Primärionen resultiert in die Emission von Sekundärteilchen, wie Elektronen, neutrale Atome, Molekül-, Atom- und Cluster-Ionen [154–156]. Die Tiefenprofilanalyse an Materialien werden mit dem Sputter- (Abtragung) oder Macroscan-Verfahren mit einer Nachweisgrenze von bis zu 10 ppm ermöglicht [154].

3.6.3 Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FT-IR)

Die Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (FT-IR) ermöglicht die Bestimmung der molekularen (chemischen) [34,56,74,78,157] und morphologischen (Kristallinität) [77,78] Struktur des Polymers. Im Wellenzahlenbereich von 4.000 bis 400 cm^{-1} der elektromagnetischen Strahlung wird die kovalente Bindung zu Streck- / Valenz- und Deformationsschwingungen bei einer charakteristischen Energie angeregt. Absorptionen werden nur bei Änderung des Dipolmoments der Bindung als infrarotaktive Schwingung erhalten. Die gleichbleibende Frequenz einer spezifischen Molekülschwingung ermöglicht die Charakterisierung der Bindung [34,76,157,158]. Eine hohe Absorption bzw. reduzierte Transmission [%] einer spezifischen Strahlungsenergie bzw. Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] resultiert in einer steigenden Amplitude der Molekülschwingung. Die Intensität der Absorption wird mit steigender Polarität der Bindung, der Anzahl der Bindungen im Molekül und der Konzentration des Moleküls im Probekörper erhöht. Das Fourier-Transform IR-Spektrometer ermöglicht die Anregung und Messung aller Frequenzen gleichzeitig unter

Berücksichtigung eines gespeicherten Vergleichsspektrums der störenden Banden (Luft, Lösemittel), welches zu einer schnelleren und höher empfindlichen Methode mit höherer Auflösung führt [34,157,158]. Die abgeschwächte Totalreflexionsspektroskopie (ATR) wird bei stark absorbierenden Proben verwendet, welche für IR-Strahlung nicht oder nur schlecht durchlässig sind. Die Infrarotstrahlung strahlt über den ATR-Kristall schräg auf die Oberfläche des Probenmediums ein. Die von der Oberfläche der Probe reflektierte Strahlung wird mehrfach vom Messkristall mit höherer optischer Dichte auf die Probe zurückreflektiert [157].

3.6.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC) nach DIN EN ISO 11537-1 [159] und ASTM D3418-12 [160] ermöglicht die Bestimmung der endo- und exothermen Reaktionen in Abhängigkeit der Temperaturänderung [44,74,85,159,160]. In einem zylindrischen Ofen werden zwei thermisch leitfähige Tiegel (Probe und Referenz) über ein lineares Temperaturprofil erwärmt und deren Temperaturunterschied zueinander mit Thermoelementen quantitativ in einer definierten Atmosphäre erfasst. Die differente Wärmeaufnahme entsprechend der spezifischen Wärmekapazität der Probe resultiert in eine Temperaturdifferenz der Probe zur leeren Referenz. Die Wärmestromdifferenz ist proportional zur spezifischen Wärmekapazität der Probe bei konstantem Druck. Im teilkristallinen Polymer können durch thermische Energie induzierte Umwandlungen mit der DSC analysiert werden [44,74,85,159,161].

Die Lösung der Nebenvalenzbindungen bei einer bestimmten aufgenommenen Wärmeenergie-menge wird als endothermer Relaxationsübergang des Erweichungsbereichs der Glasübergangstemperatur zur Mikrobrown'schen Bewegung (Beweglichkeit der Molekülketten) definiert. Die Struktur- bzw. Phasenumwandlung vom festen kristallinen in den amorphen Zustand mit einer endothermen Enthalpieänderung wird beim Schmelzen erhalten [44,74,85,161], die signifikant von der chemischen Struktur und der Kristallisationsbedingungen in der Produktion bzw. Nachbehandlung abhängt [44,85]. Die Breite, Höhe und Lage des Schmelzbereichs ermöglicht die Bestimmung der Größenverteilung der Kristalle [74,85] bzw. der Lamellendickenverteilung [44]. Am Beginn der Schmelzkurve werden zunächst die dünneren / kleinen und weniger ideal aufgebauten Kristalle geschmolzen. Die Peaktemperatur entspricht der Energie, bei der die höchste Anzahl an Kristalle schmelzen. Der Endbereich wird durch große Kristalle [44,74,85], apparative Trägheitseffekte bzw. Wärmeleitfähigkeit der Kunststoffprobe definiert [44]. Die Endtemperatur stellt die Auflösung der kristallinen Ordnung durch Aufschmelzen aller Kristalle in die statistische Konformation oder Knäuelstruktur entsprechend der amorphen Phase dar [2,44,85]. Das Kristallinitätsverhältnis bzw. der kalorimetrische Kristallinitätsgrad $\chi = \Delta H_m / \Delta H_{m,c}$ wird mit der spezifischen Schmelzenthalpie der interpolierten Fläche zur Basislinie der Probe ΔH_m zur kristallinen Vergleichssubstanz [2,44,49,74,78,85,161] $\Delta H_{m,c} = 188,4 \text{ kJ/mol}$ für Polyamid 66 bei einer Heizrate von 10 °C/min bestimmt [2,58]. Die Abkühlkurve zeigt den exothermen Enthalpieverlauf aus dem flüssigen, amorphen, ungeordneten Zustand mit maximaler Entropie in den festen, kristallinen, geordneten Phasenzustand der Makromoleküle [2,4,44,85] mit Informationen zur Keimbildung, Kristallisationstemperatur und -kinetik an [44,85,159]. Die Geschwindigkeit des Ordnungsvorgangs ist dementsprechend in Keimbildung und Keimwachstum differenziert [2]. Zur Keimbildung muss der Schmelzbereich unterschritten werden (Unterkühlung) [2,4,44,85], um eine Anlagerung der Molekülketten bei reduzierter Diffusion zu ermöglichen. Die Verringerung des Bewegungsvolumens der Molekülketten mit abnehmender Temperatur fördert die Bildung stabiler Keime mittels intermolekularer Wechselwirkungen in der Anlagerung. Starke intermolekulare Kräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen in Polyamiden, erleichtern die Keimbildung mit Reduzierung der Energie und der Entropie (thermodynamische Faktoren). Symmetrische Molekülketten fördern zudem die parallele

Anordnung in dreidimensionale Kristalle [2]. Die Temperatur, bei der eine maximale Wachstumsgeschwindigkeit zur Bildung von Kristallen beobachtet wird entspricht der Kristallisationstemperatur [2,44,85]. Die Kettenverschlaufungen verhindern jedoch die Diffusion der Molekülketten zueinander bzw. an die Keime, welches in teilkristallinen Polymeren resultiert. Die zunehmende Einfrierung erniedrigt die Molekülbeweglichkeit (Diffusion) mit reduzierter Auflösung der Verschlaufungen [2]. Die Bewegungseinschränkung der Moleküle (kinetischer Faktor) resultiert demnach zur Abnahme der Kristallbildung [2,44,85] und der Lamellendicke der Faltkristalle [2]. Die Kristalle der Makromoleküle werden in mehrere kristalline Lamellen (nanoskopische Morphologie) angeordnet, welche kumuliert in den jeweiligen Bereichen die sphärolithische Überstruktur (mikroskopische Morphologie) das Werkstoffgefüge bildet [2,85]. Die Anzahl der Keime steuert [44] die Art und Größe der Kristalllamellen mit resultieren Gefüge [44,85], welche entscheidend die makroskopischen Eigenschaften des Polymers bestimmen [2,85]. Die Molmasse, thermische Vorgeschichte, Nukleierungsmittel und insbesondere die Molekülstruktur definieren die Kristallisationszeit von Polyamiden [2,4].

Die thermische und mechanische Beanspruchung des Materials in der Verarbeitung und im Einsatz [44,49,74,78,85,159] ist in der ersten Aufheizung in Inertatmosphäre ersichtlich [44,49,78,85,159]. In Abhängigkeit der thermischen Vorgeschichte, bspw. schnellem Abkühlen in der Produktion mit reduzierter Kristallisationszeit, wird mit Ausbildung einer exothermen Nach- bzw. Umkristallisation im Thermogram die morphologische Gefügestruktur in der ersten Aufheizung verändert [44,85]. Die Nachkristallisation resultiert in einer Umwandlung von amorph zu kristallin und Umkristallisation von kristallin zu kristallin mit höherer Enthalpie, d. h. weniger Störstellen bzw. größerer Lamellendicke [2,44]. Die definierte Abkühlung mit einer bestimmten Rate führt zu einer identischen Vorgeschichte, welche den Vergleich der Materialeigenschaften in der zweiten Aufheizung [44,78,85,159] und der ersten Abkühlkurve ermöglicht [85,159].

3.6.5 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molekulargewichtsverteilung von Polyamid wird als monomolekulardisperse Lösung [2] in der Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert [1,2,4,161]. Die GPC basiert auf der Flüssigkeitschromatographie mit einem Gel aus mikroporösen Partikeln als Säulenmaterial [161]. Das Prinzip des Trennvorgangs ist die Gelpermeation mit Eindringen der hochmolekularen Komponenten in Abhängigkeit der Molekülgröße, welche über den mittleren Trägheitsradius des Moleküls mit dem Mol-Gewicht korreliert [1,4,78,161]. Das hydrodynamische Volumen (Molekülgröße) [1,4] ist dem Produkt der molaren Masse und der intrinsischen Viskosität proportional [4]. Aus dem Molekulargewicht resultiert eine größenabhängige Aufenthaltsdauer in der Säule. Die anfänglichen Fraktionen des resultierenden Eluats im Detektor enthalten die hochmolekularen Polymere [4,161]. Die Polymer-Fraktionen werden durch verschiedene Faktoren wie Größenverteilungsfunktion der Poren im Gel, Formgebung der Polymerpartikel in der Lösung und Wechselwirkung zwischen Gelmaterial und Grenzviskosität des Polymers in der Lösung beeinflusst [161]. Die quantitative Veränderung der Polymerteilchen im Eluat wird über einen Detektor mit differentieller Refraktometrie, Spektroskopie, Lichtstreuung oder Viskosität bestimmt [4,161]. Hierzu ist eine Kalibrierung der Relativmethode mit Molmassenstandards zur quantitativen Differenzierung bei einem bspw. Brechungsindex-Detektor notwendig, die zu standardäquivalenten Molmassen führt [2,4,161]. In der statistischen Verteilung der Molmasse können die Molmassenintervalle nach der Anzahl der Moleküle M_n oder dem Massenanteil M_w gewichtet werden. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung wird anhand dem Polydispersitätsindex $I = M_w/M_n$ bestimmt [1,2,4,74,161], welcher für Polyamide konventionell $I = 2$ ist [2,4].

3.6.6 Viskosimetrie

Die Viskosität ermöglicht in der Relativmethode die Detektion der makromolekularen Veränderung infolge Alterung des Polymers [4,74,77,78,162]. In Abhängigkeit der Molmassenverteilung der Kettenlängen (Verschlaufungen), Verzweigungen und Vernetzungen wird die Fließfähigkeit des Polymers beeinflusst [4,74,78]. Die Separierung der einzelnen Makromoleküle mit ausreichend Lösungsmittel verhindert die Beeinflussung der benachbarten Ketten, welches im Vergleich zum Lösemittel einen Rückschluss auf die makromolekulare Struktur ermöglicht [74,78]. Die relative Viskosität η_{rel} mit den Durchlaufzeiten der Polymerlösung t und des Lösemittels t_0 mit der Ubbelohde-Viskosimetrie nach DIN EN ISO 307 [162] führt zur inhärenten Viskosität η_{inh} , siehe Formel 30 [53,65,74,161,162].

$$\eta_{rel} = \frac{t-t_c}{t_0-t_{0c}} \rightarrow \eta_{inh} = \frac{\eta_{rel}-1}{c [g/ml]} [ml/g] \rightarrow [\eta] = KM^a \quad (30) [4,33,53,65,74,94,161,162]$$

Die gerätespezifischen Ein- und Auslaufeffekte (kinetische Energie) werden mit der Hagenbach-Korrektur in [s] für die Polymerlösung t_c sowie Lösungsmittel t_{0c} korrigiert [74,162]. Nach Chaupart et al. [33] und Jacques et al. [69] wird eine hohe Korrelation der logarithmierten Viskosität zum logarithmierten Massenmittelwert der Molmasse der GPC-Analyse bestimmt. Anhand der Mark-Houwink-Interaktion in Formel 30 ist mittels der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ in dl/g [4,33,74,94,161] die durchschnittliche Molekülmasse der Viskosität M_V berechenbar [4,74,78]. Polyamide in m-Kresol entsprechen gewöhnlich $K = 1,35 - 18 \cdot 10^{-4}$ und $a = 0,654 - 0,96$ [33]. Nach Merdas et al. [94] werden $K = 7,52 \cdot 10^{-4}$ und $a = 0,743$ für Polyamid 11 in m-Kresol mit einer Konzentration der Polymerlösung von $0,6 g/dl$ angewandt. Nach Kohan [4] werden sehr stabile Polyamid-Lösungsmittel-Parameter mit m-Kresol erhalten, welche für Polyamid 66 in m-Kresol bei $25^\circ C$ $K = 73 \cdot 10^{-3} cm^3/g$ und $a = 0,72$ ist. Eine hohe Präzision der Mark-Houwink-Gleichung ist nur bei linearen Polymeren und engen Molekülmassenverteilungen vorhanden [4]. Nach Kohan [4] und Ehrenstein [74] entspricht der Viskositätsmittelwert wahrscheinlicher dem Massenmittelwert als dem Zahlenmittelwert [4,33] der Molmasse, welcher nur bei konstanter Polydispersität im untersuchten Bereich anwendbar ist. Der Massenmittelwert der molaren Masse kann anhand $M_V = 0,954M_w$ bestimmt werden [4]. Jedoch werden in der Viskosimetrie im Gegensatz zur GPC-Analyse die Monomeren sowie Oligomeren mit erfasst [33].

3.6.7 Headspace-Gaschromatographie mit Massenspektroskopie-Kopplung (Headspace-GC-MS)

Die Gaschromatographie ermöglicht die Analyse von verdampften Einzelbestandteilen in einem Gemisch mit niedriger Nachweisgrenze und hoher Strukturinformation bei Kopplung mit einem Massenspektrometer (GC-MS). Der Gaschromatograph besteht aus einer Trägergasversorgung, dem beheizbaren Proben-Injektionssystem, der Trennsäule sowie dem massenselektiven Detektor im Thermostat und einer Auswertesoftware mit Datenbank [76,152]. Die Headspace-(Dampfraum)-Injektion wird zur Analyse leichtflüchtiger Stoffe angewandt. Die in einer Phiolen enthaltene Probe wird im Injektor bis zur Gleichgewichtseinstellung zwischen der festen bzw. flüssigen und gasförmigen Phase erhitzt. Eine Kanüle wird anschließend durch die mit Septum verschlossene Phiolen gestochen [152]. Die mobile Phase, ein inertes Trägergas, transportiert die Gasphase des Probenmaterials über den Injektor ($200-300^\circ C$) in die stationäre Phase, welche mit unterschiedlich intensiver Interaktion einzelne Komponenten des Analyten separiert [76,152]. In Abhängigkeit der beschichteten Innenseite der Säule wird eine Adsorptions- (poröse, feste Schicht) oder Verteilungschromatographie (Flüssigkeitsfilm: $0,1$ bis $5 \mu m$) erhalten [152]. Die Trennung in der Gaschromatographie basiert auf der differentiellen Polarität (Löslichkeit) und / oder Flüchtigkeit (Siedepunkt) der Komponenten [76,152]. Die polare, mittelpolare oder unpolare

Kapillarsäule mit einer Standard-Filmdicke von 0,25 µm ermöglicht hohe Kapazitäten, Retentionszeiten und Trennleistungen. Eine tiefe maximale Arbeitstemperatur für die Analyse von niedrigsiedenden Substanzen wird in Abhängigkeit der Säulenlänge, Filmdicke und Polarität der stationären Phase erlangt. Repräsentative Ergebnisse vollständig verdampfter Komponenten werden bei einer 20 °C niedrigeren Siedetemperatur zur Injektortemperatur erreicht [152].

3.6.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird der Primärelektronenstrahl über die Probe unter Entstehung von Sekundär- und Rückstreu-Elektronen sowie Röntgenstrahlen gerastert. Der Elektronenstrahl wird im Hochvakuum mit elektromagnetischen Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert. In einem Detektor werden die emittierten Elektronen verstärkt und in der Auswerteeinheit der Bildröhre zu einem topographischen Bild umgewandelt. In Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung wird eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Elektronen erreicht, welche die Wellenlänge reduziert und die Auflösung erhöht. Im Gegensatz zur Auflösungsgrenze von 200 nm eines Lichtmikroskops können demnach Auflösungen von ~0,1 nm in einem Elektronenmikroskop erhalten werden. Die Vergrößerung wird anhand differenter Größen des abgerasteten Probenbereichs (z. B. 0,1 mm) zur Bildschirmgröße (z. B. 10 cm zu 1000:1) eingestellt. Die Anzahl der Rückstreu-Elektronen wird von der Topographie (Kanteneffekt) und der Ordnungszahl (Dichte) des Materials definiert, was eine kontrastreiche Abbildung der Oberflächenstruktur ermöglicht. Eine geringe Emission erscheint als dunkler Bereich bei waagrechten Flächen und niedrigen Ordnungszahlen mit tiefen Wechselwirkungsbereichen der Primärelektronen. Die charakteristischen Röntgenstrahlen eines Elements können zur quantitativen chemischen Energieanalyse in einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) eingesetzt werden [163].

3.6.9 Zugversuch

Die Messung der Steifigkeit, Zugfestigkeit und Bruchdehnung im quasistatischen Zugversuch nach DIN EN ISO 527-1/2 [164,165] ermöglicht die Bestimmung der makromolekular und morphologisch induzierten Änderungen des mechanischen Verhaltens [4,44,77,166]. Unter konstanter Traversengeschwindigkeit wird eine quasistationäre uniaxiale Zugspannung homogen über den Probenquerschnitt mit entstehender Kraft und Formänderung impliziert. Eine gleichmäßige Verteilung über die Querschnittfläche wird bei homogenen, isotropen Werkstoffen gewährleistet [166]. Das Verformungs- und Energieaufnahme-Verhalten wird im Spannungs-Dehnungs-Diagramm bestimmt [44,166].

3.6.10 Schlagzähigkeit

Die kurzzeitige Schlagdeformation im praktischen Einsatz ist durch den biaxialen Schlagbiegeversuch nach DIN EN ISO 179-1 [167] im Labor darstellbar [78,166]. Die Charpy-Schlageigenschaft ermittelt den Festigkeits- und Verformungsanteil bis zum Auftreten der makroskopischen Sprödbrucherscheinung unter erhöhter Dehngeschwindigkeit. Beim Aufschlag des Pendels auf den Probekörper wird abhängig vom Material eine definierte Energie zum Bruch der Probe absorbiert. Die Schlagarbeit wird aus der Masse des Pendelhammers, der Erdbeschleunigung und Differenz der Fallhöhe zur Steighöhe nach dem Durchschlag bestimmt [166]. In Abhängigkeit des Ausgangsquerschnitts wird mit der aufgenommenen Schlagarbeit die Charpy-Schlagzähigkeit des Probekörpers ermittelt [166,167].

4 Ergebnisse und Diskussion

In Kap. 4.1 werden die identifizierten Additive und Zuschlagstoffe der angewandten Polyamide dargestellt. Nach Dolezel [41] werden temperaturabhängige Zusammenhänge üblicherweise in Temperaturintervallen von 20 K untersucht. Entsprechend der Expositionsbedingungen der Polyamide im Antriebsstrang werden 80, 100 und 120 °C als Versuchstemperaturen zur Analyse des Medientransports in Kap. 4.2 sowie der Degradation in Kap. 4.3 des Polyamids 66 GF35 gewählt. Die Diffusion und Degradation des Polyamids in Abhängigkeit der Additivierung, Faserverstärkung, Konstitution, aliphatischer Kohlenstoffanzahl und aromatischer funktioneller Gruppe wird in Kap. 4.4 dargestellt. Die Übersicht der gravimetrischen und mechanischen Änderungen der differenten Polyamide in den Säuren sowie demineralisierten Wasser ist im Anhang 6.3 ersichtlich. In Kap. 4.5 wird die Beständigkeit des Polyamids 66 GF35 in Abgasrückführungs- und Kurbelgehäuseentlüftungskondensaten untersucht. Die fahrzeugnahe Prüfung der Polyamide in Kühlerfrostschutzmedien wird in Kap. 4.6 ausgeführt.

4.1 Additive und Zuschlagstoffe

In Tabelle 2 werden die ED-RFA-Ergebnisse der identifizierten Elemente der Additive und Zuschlagstoffe der Polyamide aus Kap. 6.2.1 dargestellt. Die ermittelten Elemente in Polyamid 66 GF35 sind in Tabelle 2 mit den AAS- und ToF-SIMS-Ergebnissen ergänzt.

Tabelle 2: Identifizierte Elemente der Additive und Zuschlagstoffe der differenten Polyamide durch ED-RFA und von PA66 GF35 außerdem mittels AAS und ToF-SIMS

Polymer	PA66 GF35	PA66 GF35 (ohne HR)	PA66	PA6 GF35	PA12	PA9T GF35	PA6T/6I GF50	Zuordnung [2,4,168]	
Element	Methode	ED-RFA							
Kupfer	AAS, ED-RFA				x			Wärmestabilisator	
Iod	ToF-SIMS, ED-RFA				x		x	Wärmestabilisator, Flammenschutzmittel	
Calcium		x	x	x	x	x	x	Metallstearate, Nuklierungsmittel, Glas	
Kalium		x	x	x	x	x	x	Glas, Stabilisator	
Magnesium		x		x	x	x	x	Nuklierungsmittel, Glas, Flammenschutzmittel	
Natrium		x	x	x	x	x	x	Nuklierungsmittel, Glas	
Aluminium		x	x	x	x	x	x	Flammenschutzmittel, Zuschlagstoffe	
Silicium		x	x	x	x	x	x	Glas, Nuklierungsmittel	
Titan		x		x	x	x	x	Lichtschutz	
Eisen		ED-RFA	x		x	x	x	x	Verunreinigung in Kaolin, Pigment
Chlor		ToF-SIMS, ED-RFA	x	x	x	x	x		Flammenschutzmittel
Phosphor	ED-RFA			x		x	x	Nuklierungsmittel, Stabilisator, Flammenschutzmittel	
Schwefel		x	x	x	x	x		Plastifizierungsadditiv, Stabilisator	
Strontium		x		x		x	x	Pigment	
Bor	ToF-SIMS							Flammenschutzmittel	
Brom								Flammenschutzmittel, Antioxidant	
Fluor								Nuklierungsmittel, Flammenschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel	
Lithium								Metallstearate, Nukleierungsmittel	
Cer				x				x	Seltenerdmetallstabilisator
Antimon						x			Synergist halogenhaltige Flammenschutzmittel
Barium						x		Zuschlagstoff, Flammenschutzmittel	
Zirconium						x		Stabilisator, Zuschlagstoff	

Polyamid 66 GF35 exponiert mit 1 Ma.-% Schwefelsäure für 96 und 168 Stunden bei 100 °C und 1 Ma.-% Salpetersäure für 168 Stunden bei 100 °C führt in eine blau / grüne Verfärbung der Schwefelsäure und orange / rote Verfärbung der Salpetersäure. Die Analyse der exponierten

Medien mit der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) kennzeichnet einen Anteil von gemittelten 13 mg/L an Kupfer. Die Erhöhung der Expositionszeit resultiert in einen zunehmenden Anteil an Kupfer (AAS) in der exponierten 1 Ma.-% Schwefelsäure, welches ebenso einen höheren Anteil an blau / grüner Verfärbung wahrscheinlich aufgrund Kupfersulfat-Pentahydrat anzeigt. Mit Polyamid 6 GF35 exponierte 1 Ma.-% Schwefelsäure für 168 Stunden bei 100 °C zeigt nach AAS-Analyse kein Kupfer im Expositionsmedium. Nach Bletsos et al. [156] ermöglichen die ToF-SIMS-Massenspektren des spritzfrischen Polyamids 66 GF35 in Kap. 4.2.1.5 und 4.3.1.2.2 eine Identifikation der Zusammensetzung und Struktur der enthaltenen Additive. Die Sekundärionen ermitteln neben den Elementen in Tabelle 2 die folgenden Kombinationen: Kupferjodid, Siliciumoxid, Distearylethylendiamid und Aluminiumsilikat. In Tabelle 3 werden die Pyrolyse-GC-MS-Ergebnisse der identifizierten Additive in den Polyamiden aufgelistet.

Tabelle 3: Übersicht identifizierte Additive mittels Pyrolyse-GC-MS der differenten PA [169]

Identifizierte Additive	Palmitin-säure	Stearin-säure	Diphenyl-amin	4,4'-Bis(α,α -dimethylbenyl)diphenylamin, z. B. Naugard 445
Retentionszeit [min]	15,8	17,0	13,4	23,6
PA66 GF35	x	x	x	
PA66 GF35 (ohne HR)	x	x	x	x
PA66	x	x	x	x
PA6 GF35	x	x		
PA12	x	x		
PA9T GF35	x	x		
PA6T/6I GF50	x	x		
Anwendung	Verarbeitungshilfsmittel		Alterungsschutzmittel	

Das hauptsächlich in der Dissertation getestete Polyamid 66 GF35 wird außerdem mittels Soxhlet-Extraktion zur GC-MS-, Headspace-GC-MS-, ATR-FT-IR- und HPLC-MS-Analyse der Extrakte in differenten Medien extrahiert. Die Extraktion der zerkleinerten Polymerproben wird in Glasröhrchen (d = 35 mm, h = 90 mm) mit Soxhlet (Typ 100 ml) einem Dimroth-Kühler (NS45/40) und einer Temperaturregulierung mit einem Sandbad für 7 Stunden ermöglicht. Als Extraktionsmittel (160 ml) werden Diethylether, Methanol, Petrolbenzin und Ethylacetat eingesetzt. Das mit Polyamid 66 GF35 exponierte demineralisierte Wasser (504 Stunden, 100 °C, A1) wird außerdem auf extrahierte Komponenten mittels GC-MS und HPLC-MS getestet. In Tabelle 4 werden die Ergebnisse der GC-MS- und HPLC-MS-Analyse aufgelistet. Die Headspace-GC-MS-Ergebnisse kennzeichnen keine weiteren Komponenten als das Lösungsmittel im Extrakt. Nach Verdampfen der Extrakte kann mittels ATR-FT-IR lediglich Polyamid 66 ermittelt werden.

Tabelle 4: GC-MS und HPLC-MS-Analyse der Extrakte und des exponierten Deionat - Übersicht der extrahierten Additive des PA66 GF35 [170]

Extraktionsmittel	Diethylether	Methanol	Petrolbenzin	Ethylacetat	Deionat
Alterungsschutzmittel					
2,6-Di-tert.butyl-4-methyl-phenol	x				
Cyanox 2246	x		x	x	
Irganox 1010	x		x		
Irgafos 168	x		x	x	
Hostanox 03	x				
4,4'-dioctyldiphenylamin			x		
Hinweise Alterungsschutzmittel					
2,6-Di-tert.butyl-4-methyl-phenol				x	
Diphenylamin		x			
Kupferiodid			x	x	
Kupferstearate			x		
Verarbeitungshilfsmittel					
Phthalate	x		x	x	
Diisononylphthalate			x		
Fettsäure bzw. Derivate			x	x	x
Polymer					
Caprolactam		x			x
Oligomere PA66 / PA6		x		x	x

4.2 Diffusionskoeffizient in Relation zur Konzentration und Art der Säure an Polyamid 66 mit 35 % Glasfasern

Der Medientransportprozess an Polyamid 66 GF35 mit variierenden Konzentrationen an Säuren und Temperaturen wird in diesem Abschn. unter Nutzung des Autoklavs A1 (siehe Kap. 6.2.2.2) analysiert. Das spritzfrische Polyamid 66 GF35 ist mit einem Anteil von $20,9 \pm 0,4$ % teilkristallin (drei Proben 0-50 μm Oberfläche; DSC erste Aufheizung) mit Erweichung der amorphen Phase bei $47,30 \pm 0,37$ °C (vier Proben; DMA). Die Exposition bei 80, 100 und 120 °C löst demnach unabhängig der Absorption induzierten T_g -Reduzierung die Kettensegmenterstarung (Kap. 3.2.1 und 6.1.2). Ein gelöstes bzw. konstantes freies Volumen wird in der anfänglichen Sorption demnach angenommen, welches ein erstes Ficksches-Verhalten ermöglicht [54,59,63,64].

4.2.1 Demineralisiertes Wasser und 1 Ma.-% Schwefelsäure

Im Folgenden wird der Diffusionskoeffizient von demineralisiertem Wasser mit 1 Ma.-% Schwefelsäure anhand der Massenänderung, einer Diffusionskammer und dem analytischen Tiefenprofil der Schwefelsäure im Polyamid 66 GF35 bestimmt und die Messverfahren korreliert.

In Abbildung 8 ist entsprechend der ersten Fickschen-Diffusion eine lineare Sorptionskinetik mit Einstellung einer Sättigungskonzentration bei Einwirkung von demineralisiertem Wasser in Polyamid 66 GF35 bei 100 °C ersichtlich. Die lineare Absorption sowie Gleichgewichtseinstellung bei Einwirkung von 1 Ma.-% Schwefelsäure in Polyamid 66 GF35 bei 100 °C entspricht ebenfalls der ersten Fickschen-Diffusion, siehe Abbildung 9.

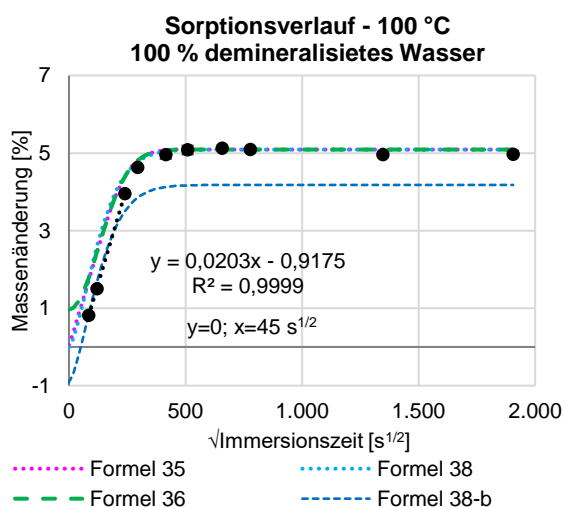


Abbildung 8: 100 % demineralisiertes Wasser - Sorptionsprofil in PA66 GF35 bei 100 °C

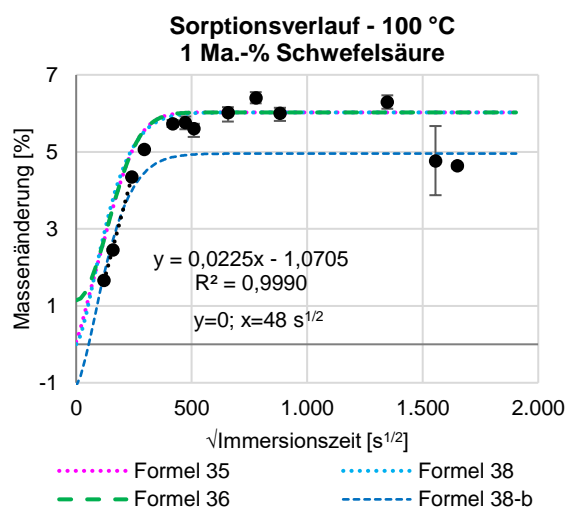


Abbildung 9: 1 Ma.-% Schwefelsäure - Sorptionsprofil in PA66 GF35 bei 100 °C

In Abbildung 8 und Abbildung 9 ist die Mediensorption in Polyamid 66 GF35 zur Quadratwurzel der Zeit bei 100 °C mit oberer und unterer Fehlergrenze, d. h. maximalen Abweichungen, der fünf Messwerte dargestellt. Der Diffusionskoeffizient wird anhand Formel 2 der stationären Konzentrationsänderung $\partial c / \partial x = \text{konstant}$ mit linearer Sorptionskinetik [51,54,70,72] zur Sättigungskonzentration $\partial c / \partial t = 0$ der Formel 33 [52,71] bestimmt. Die erste Ficksche-Gleichung ermöglicht die Simulation des Sorptionsverlaufs nach dem zweiten Fickschen Gesetz zum Nachweis eines Fickschen-Verhaltens, siehe Kap. 6.1.1. Der Ficksche-Verlauf wird in Formel 35 mit D , M_∞ , L bzw. $L/2$, $n = 1$ und $\infty = 20$ gemäß Carrascal et al. [48] und DIN EN ISO 62 [68] simuliert. Das Dividieren des Diffusionskoeffizienten durch die Probendicke in der Simulation resultiert in einer Irrelevanz des Einsetzens von L oder $L/2$ in Formel 2. Die 18-fach höhere Probendicke der 100 % demineralisierten Wasser- und 16-fach höhere Probendicke der 1 Ma.-% Schwefelsäure-Absorption zum Produkt des Diffusionskoeffizienten und der

Zeit ($D \cdot t/L^2$) ermöglicht die Reduzierung der Formel 35 zu Formel 36 [51]. Nach Bonniau und Bunsell [51] wird daher eine höhere Diffusionstiefe der 1 Ma.-% Schwefelsäure als 100 % demineralisiertes Wasser mit geringerer 16- zu 18-fach Probendicke in Polyamid 66 GF35 nach 16 Stunden bei 100 °C angenommen. Die Sorptionskurve kann zudem nach Soles et al. [59] und Shen, Springer [61] mit Formel 38 vereinfacht bestimmt werden. Im Vergleich der Simulationen in Abbildung 8 und Abbildung 9 wird eine Übereinstimmung der Formel 35 und Formel 38 gefunden. Die Vereinfachung in Formel 36 resultiert in einer Abweichung zur anfänglichen Sorption. Die experimentellen Daten entsprechen dem linearen Anfangsbereich und Übergangsbereich mit Gleichgewichtseinstellung der simulierten Fickschen-Verläufe. Jedoch wird eine Versetzung der linearen Sorptionskinetik zu verzögerten Startzeiten in allen bestimmten Sorptionsverläufen (Säuren und Temperaturen) festgestellt.

4.2.1.1 Oberflächenwiderstand

Nach Hansen [53] und Hedenqvist, Gedde [67] können in der Sorptionskurve M_t versus $t^{0,5}$ entsprechend dem ersten Fickschen-Gesetz eine anomale sogenannte sigmoidale Form, mit einer anfänglichen Stagnierung nahe der Abszisse, erhalten werden. Die zeitabhängige Oberflächenkonzentration $[\tau_s(\partial c/\partial t)]_{x=0}$ wird mit einer Relaxationszeit τ_s , d. h. Ruhezeit zur Einstellung der Oberflächenkonzentration, definiert [67]. Nach Hedenqvist, Gedde [67] ist die Relaxationszeit negativ exponentiell von der anfänglichen gelösten Konzentration des Penetranten $\tau_s = \tau_{sCO} e^{-\alpha_{\tau_s} C}$ mit dem spezifischen Faktor des Penetranten und Polymers α_{τ_s} und der Relaxationszeit bei unendlicher Konzentration τ_{sCO} abhängig. Die Erhöhung der Absorption reduziert demnach die Relaxationszeit. In Abhängigkeit der Relaxationszeit wird außerdem die Zeit zur vollständigen Sättigung M_∞ beeinflusst [67]. Die sigmoidale Sorptionskurve wird nach Hedenqvist, Gedde [67] unter hohen Absorptionen bei glasartigen, elastischen, amorphen und teilkristallinen Polymeren mit einem Phasenübergang unter der Absorption oder differenten Eigenschaften der Oberfläche zum Probenkern, z. B. infolge Druckspannungen an der Oberfläche durch das ungequollene Probeninnere oder Oberflächenoxidation mit Reduzierung der Diffusionsfähigkeit, angenommen. Im Vergleich von Abbildung 8 zu Abbildung 9 wird eine Erhöhung der Relaxationszeit von $\tau_{s\Delta} = 3,7 \text{ min}$ mit der 1 Ma.-% Schwefelsäure-Einwirkung bestimmt (Schnittpunkt zur Abszisse). Entsprechend Hedenqvist, Gedde [67] kann eine höhere Absorption an der Oberfläche mit Reduzierung der Relaxationszeit von 100 % demineralisiertem Wasser vermutet werden. In Abhängigkeit der Temperatur wird eine signifikante Erhöhung der Relaxationszeit von 1 Ma.-% Schwefelsäure zu demineralisiertem Wasser von $\tau_{s\Delta} = 36,0 \text{ min}$ Differenz bei 120 °C-Exposition erhalten. Jedoch wird bei 80 °C eine Umkehrung mit höherer Absorption und verringerter Relaxationszeit von 1 Ma.-% Schwefelsäure zu demineralisiertem Wasser mit $\tau_{s\Delta} = -13 \text{ min}$ ermittelt. Ein konvexer Verlauf wird in der Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius mit annähernd polynomischer Funktion der Relaxationszeiten von 1 Ma.-% Schwefelsäure und 100 % demineralisiertem Wasser festgestellt, welches eine Veränderung mit der Temperatur [52] vermuten lässt.

Eine Extrapolation der annähernd linearen Steigung der sigmoidalen Sorptionskurve, welche der Stagnierung folgt, [53] zeigt einen negativen Schnittpunkt zur Ordinate bei $t = 0$. Der Schnittpunkt der linearen zur Ordinate im Sorptionsprozess mit M_t/M_∞ versus t^1 beschreibt nach Hansen [53,72] den Fluss bei $t = 0$, welcher die Bestimmung des Massentransferkoeffizienten $i = J/\Delta c$ an der Oberfläche ermöglicht. Die Summe Δc entspricht der Konzentration im Gleichgewicht des Polymers minus der Oberflächenkonzentration [53,72], welche bei $t = 0$ null ist [53]. Der Massentransferkoeffizient ergibt das Verhältnis B der Widerstände R mit $B = (L/D)/(1/i) = R_{\text{Diffusion}}/R_{\text{Oberfläche}}$ [53,72]. Ein anfänglich verringerter Diffusionskoeffizient wird demnach nach Hansen [53] infolge eines Randschichtwiderstandes erhalten, siehe Abschn.

3.2.1. Der Oberflächenwiderstand wird signifikant mit verringerter Permeat-Löslichkeit [72], in dünnen Filmen (z. B. 50 μm versus 75 μm) [53,72,171], Außenschichten bei schnell gekühlten Spritzgussproben [53,171] und gesteigerter Medienkonzentrationen mit höherer Diffusionsgeschwindigkeit, welche von der Massenübertragung beeinflusst wird, [72] gefunden. Außerdem werden höhere Oberflächenwiderstände bei großen und verzweigten Penetranten bestimmt. Eine verringerte anfängliche Permeat-Löslichkeit (Adhäsion und Adsorption) wird bei höherer Kohäsions- / Oberflächenenergie bzw. Oberflächenspannung des Mediums zur Oberflächenenergie des Polymers erhalten [53]. Die steigende Resilienz zum Materialfluss bzw. Oberflächenwiderstand des Polyamids 66 GF35 mit 100 % demineralisiertem Wasser $J = -0,9175$ zu 1 Ma.-% Schwefelsäure $J = -1,0705$ bei 100 °C könnte mit zunehmender Diffusionsgeschwindigkeit, höheren Molekylvolumen und steigender Kohäsionsenergie der Schwefelsäure erläutert werden. Die Molekül- bzw. Ionenvolumen von Hydrogensulfat- 45 μm^3 und Sulfat-Ion 43 μm^3 [172] sind deutlich größer als von Wasser 11 μm^3 [173] mit Hydroxid- $\sim 7 \mu\text{m}^3$ [76,173] und Proton-Ion $\sim 4 \mu\text{m}^3$ [173]. Im Verhältnis B der Widerstände wird ein signifikant höherer Diffusionswiderstand festgestellt. Die Subtraktion des nach Formel 38 simulierten Verlaufs mit dem reduzierten Materialfluss an der Oberfläche bzw. Ordinatenabschnitt (b) der ermittelten linearen Funktion ermöglicht die Übereinstimmung der anfänglichen Sorption in Abbildung 8 und Abbildung 9. Entsprechend der gesamten Reduzierung des Sorptionsverlaufes wird im Übergangsbereich sowie der stationären Annäherung der Exponentialfunktion jedoch eine Abweichung erhalten. Der Materialfluss zur Temperatur nach Arrhenius zeigt gemäß der Relaxationszeit ein konvexes Verhalten mit polynomischer Funktion. Die Temperatur induzierte Veränderung des Randschichtwiderstands [52] bei 80 °C ermöglicht die Schlussfolgerung eines Hauptfaktors mit thermischen Umwandlungsprozess zwischen 80-100 °C. Die Kohäsionsenergie des Wassers könnte diesen mit reduzierter anfänglicher Absorption bzw. erhöhten Widerstand mit gesteigerter Relaxationszeit sowie verringerten Materialfluss bei 80 °C erklären. Zusammenfassend wird ein Sorptionsverhalten gemäß Fick der 1 Ma.-% Schwefelsäure und 100 % demineralisiertem Wasser sowie ein medienabhängiger Oberflächenwiderstand in Polyamid 66 GF35 bei 80-120 °C bestimmt. Im Verhältnis zur hohen Probendicke und Diffusion ist der Oberflächenwiderstand minimal.

4.2.1.2 Sättigungskonzentration, Absorptionskinetik und Diffusionskoeffizient

Nach Hansen [53] können Permeate mit großer Kohäsionsenergie ebenso hohe Löslichkeiten des Polymers aufweisen $\delta_{\text{Medium}} \sim \delta_{\text{Polymer}}$ (Kap. 3.2.4). Eine höhere Permeat-Löslichkeit der 1 Ma.-% Schwefelsäure im Verhältnis zu 100 % demineralisiertem Wasser wird mit der größeren Sättigungskonzentration bei 80, 100 und 120 °C in Abbildung 9 und Tabelle 5 festgestellt. Der 1 Ma.-% Schwefelsäure-Löslichkeitsparameter sollte daher einer höheren Interaktion in der Formel 48 zu Polyamid 66 GF35 $\delta = 22,7 \text{ MPa}^{1/2}$ (Tabelle 26) als 100 % demineralisiertem Wasser $\delta = 47,9 \text{ MPa}^{1/2}$ (Tabelle 27) entsprechen (Kap. 3.2.4 und 6.1.4). Die hohe Kohäsionsenergie infolge Wasserstoffbrückenbindungen in der Schwefelsäure [76] resultiert analog Wasser in einer hohen Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsparameters. Hohe Temperaturen führen zur Spaltung der Brückenbindungen mit Herabsetzung des Löslichkeitsparameters, welches zur höheren Interaktion mit dem nahezu temperaturunabhängigen Polyamid 66 GF35 bei $M_c > 17 \pm 1 \text{ kg/mol}$ [77] (Kap. 3.2.4) führt.

Die höhere Kapazität der Schwefelsäure als Wasser zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum polar protischen Polyamid [4,53] resultiert in einer höheren Löslichkeit mit Medienverteilung als Triebkraft der Diffusion [53]. Nach Brown et al. [91] wird eine stärkere Anziehungskraft der Amine zum Proton der Schwefelsäure als zum Wasser angenommen, welches mit weißen

Ablagerungen an der Polymeroberfläche unterstützt wird. Die polare Interaktion der Schwefelsäure zum Polyamid mit steigender Diffusionsfähigkeit bzw. Kinetik der Absorption [32,58–62] in Abbildung 9 zu Abbildung 8 ist demnach nach Soles et al. [59] der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der ersten Fickschen-Diffusion (Kap. 3.2.1 und 3.2.4). Nach Brown et al. [91] reduziert die bevorzugte Diffusion der Schwefelsäure mit einer fünf bis sechs Mal höheren Größe den verfügbaren Raum für Wasser-Moleküle. Eine steigende Sättigungskonzentration des 3,1 mm breiten Polyamids 6 in 0,1; 0,5 und 1,0 mol/L Schwefelsäure ist nach Brown et al. [91] auf die höhere molare Masse und den höheren diffundierten Anteil der dissoziierten Schwefelsäure bei 20, 40 und 60 °C zurückzuführen. Nach Ichimura et al. [174] resultiert die Konkurrenz der Ionen um freie Plätze im Polymer bei hoher Konzentration in einer Verringerung der Aufnahme von Sulfat-Ionen, welches mit einer ausreichenden Sättigung der hohen Protonen-Affinität des Polymers erläutert wird. Nach $D \propto 1/(\chi_{MP} \cdot V_m)$ von Kwan et al. [64] wird die Erhöhung der Absorptionskinetik sowie Sättigungskonzentration mit Schwefelsäure auf die höhere Löslichkeit der 1 Ma.-% Schwefelsäure bei annähernd identischer gemittelter Penetrant-Größe zu Wasser angenommen. In 100 % Konzentrat wird ein vier- bis sechsfach höhere Molekülgröße [91] bzw. dreifach höheres molares Volumen ($V_m = V/n$ [76,175]) der Schwefelsäure $V_m = 53,58 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($n = 18,66 \text{ mol/L}$) zu demineralisiertem Wasser $V_m = 18,00 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($n = 55,55 \text{ mol/L}$) ermittelt. In Einbezug der Mischungskonzentration der 1 Ma.-% Schwefelsäure ($n = 0,1025 \text{ mol/L}$) mit 99 % demineralisiertem Wasser ($n = 55,28 \text{ mol/L}$) kann ein gemittelt molares Volumen der Teilchen annähernd dem Hauptbestandteil der Lösung mit $V_m = 18,06 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bestimmt werden.

Die Kombination der hohen Absorptionskinetik mit der großen Sättigungskonzentration der 1 Ma.-% Schwefelsäure in der ersten Fickschen-Gleichung (Formel 2) resultiert in einen verringerten Diffusionskoeffizient im Vergleich zu 100 % Deionat, siehe Tabelle 5. Die lineare Regression erfolgt anhand der Methode der kleinsten Quadrate mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 \geq 0,9911$. Der Gesamtfehler des Diffusionskoeffizienten wird anhand dem Standardfehler der Steigung in Kombination mit dem Fehler der Sättigungskonzentration ermittelt. Die Diffusionskoeffizienten entsprechen linearen Regressionen mit einer Expositionszeit von 24 Stunden bei 80 °C und 16 Stunden bei 100, 110 und 120 °C. Die temperaturinduzierte Erhöhung der Kettenmobilität resultiert in eine Steigerung der Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur [47,63,64,74] (Abschn. 3.2.2).

Tabelle 5: Diffusionskoeffizient, Aktivierungsenergie und Thermodynamik zur Diffusion in PA66 GF35

Medium	100 % demineralisiertes Wasser			1 Ma.-% Schwefelsäure		
Gleichung	Erste Ficksche					
Messmethode	Masse					
Probentiefe [mm]	4					
	$L/2$	L	M_∞ [%]	$L/2$	L	M_∞ [%]
T [°C]	D [m^2/s] ($\cdot 10^{-12}$)			D [m^2/s] ($\cdot 10^{-12}$)		
80	5,5 ± 0,8	21,8 ± 3,2	4,80	3,9 ± 0,2	15,6 ± 0,7	5,71
100	12,5 ± 0,5	49,9 ± 2,0	5,10	11,0 ± 2,0	43,8 ± 6,0	6,02
110	16,1 ± 1,0	64,2 ± 4,0	5,22	-	-	-
120	23,6 ± 2,1	94,4 ± 8,4	5,42	23,5 ± 3,4	93,9 ± 13,7	6,44
E_D [kJ/mol]	41,6		-	51,8		-
D_0 [m^2/s]	7,8 · 10 ⁻⁶		-	185,6 · 10 ⁻⁶		-
ΔH_s [kJ/mol]			3,40			3,47
$M_{(\infty,0)}$ [%]			15,3			18,5
ΔS [kJ/K · mol]			22,67			24,28
R^2	0,9957		0,9932	0,9970		0,9912

Im Vergleich der Wasser-Diffusionskoeffizienten in Tabelle 5 zu Zhang et al. [73] mit 100 % rel. Luftfeuchtigkeit an Polyamid 66 GF35 bei 80 °C $D = 6,66 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ und 95 °C $D = 10,64 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ werden ähnliche Tendenzen der $L/2$ berechneten Koeffizienten bestimmt.

4.2.1.3 Aktivierungsenergie

Die lineare Abhängigkeit der logarithmierten Diffusionskoeffizienten zur Reziproke der Temperatur ($R^2 \geq 0,9957$) ermöglicht nach Arrhenius die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_D in Tabelle 5 [32,41,47,48,51,71]. Die Erhöhung der Energieschwelle zur Diffusion der 1 Ma.-% Schwefelsäure $E_D = 51,8 \text{ kJ/mol}$ zu 100 % demineralisiertem Wasser $E_D = 41,6 \text{ kJ/mol}$ kann infolge der Größen- bzw. Mobilitätdifferenz des Penetranten [41,47,52,57,63,64] und / oder der hohen Anziehungskräfte im Penetranten bzw. zum Polymer unter Annahme identischer Kohäsionsenergie in der Polymermatrix [52,63] auftreten. Nach Kwan et al. [64] ist die Erhöhung der Aktivierungsenergie bei höherer Löslichkeit auf das höhere molare Volumen in $E_A \propto \chi_{MP} \cdot V_m$ zurückzuführen. Eine ausreichend geringe Differenz ($V_m = 0,06 \text{ cm}^3/\text{mol}$) des gemittelten molaren Volumens zu demineralisiertem Wasser, die Inkorrektheit der Relativierung der Größendifferenz oder die Unabhängigkeit von der Penetrant-Größe könnten die Relevanz des Faktors erklären. Höhere Penetrant-Größen können nach Kwan et al. [63,64] zur Notwendigkeit von komplexeren und ausgeprägteren kooperativen Segmentbewegungen mit Veränderung des Transportmechanismus führen. Nach Kwan et al. [64] führen protisch polare Interaktionen vom Penetranten zur Polymermatrix zu weiteren Veränderungen des angenommenen Größentransportmechanismus (Kap. 3.2.4). Anziehungskräfte der Schwefelsäure können die stärkere [91] und höhere Anzahl zur Interaktion mit Wasserstoffbrückenbindungen zum Carbon säureamid als Wasser und die gesteigerte Kohäsionsenergie (Siedepunkt) mit intermolekularen Wechselwirkungen (Oberflächenwiderstand, Temperaturabhängigkeit Löslichkeitsparameter) mit ggf. immobilisierter Cluster-Bildung sein. Wasser verfügt über die Möglichkeit von zwei Protonendonator- und zwei Protonenakzeptor-Bindungen [4,74] mit einer Bindungsenthalpie der Wechselwirkung von $\Delta H = 41,84 \text{ kJ/mol}$ in Hydraten [176]. Nach Jeffrey [176] entspricht diese Bindungsstärke einer moderaten Wasserstoffbrückenbindung mit $16,74 - 62,76 \text{ kJ/mol}$. Im Vergleich ermöglicht Schwefelsäure zwei Donator- und acht Akzeptor-Bindungen [76]. Die höhere Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen in Schwefelsäure kann auf die starke Base mit steigender Teilungsbereitschaft der Protonendonator-Bindung zurückgeführt werden [176]. In dissoziierter Form können theoretisch eine Akzeptor- und drei Protonendonator-Bindungen an Oxonium-Ion und eine bzw. keine Donator- und neun bzw. zehn Akzeptor-Bindungen an Hydrogensulfat- bzw. Sulfat-Ion bestimmt werden. Oxonium-Ionen verfügen in einer Hydratation $H_3O^+nH_2O$ mit $n = 1 - 7$ eine Bindungsenthalpie der $O^+ - H \cdots O$ -Bindung von $\Delta H = 150,62 \text{ kJ/mol}$, das starken Interaktionen mit $62,76 - 167,36 \text{ kJ/mol}$ entspricht [176]. Nach Jeffrey [176] können die ionischen Verbindungen starke ionische Wasserstoffbrückenbindungen infolge der Kompensation bzw. Verteilung der Ladung bilden. Das Sulfat- und Hydrogensulfat-Ion bildet nach Jeffrey [176] in Kristallstrukturen von Oxyanionen starke / moderate $O - H \cdots O^-$ -Bindungen mit Bindungslängen von $1,530-1,551 \text{ \AA}$ und schwache $O \cdots O^-$ -Bindungen mit Längen von $2,569-2,595 \text{ \AA}$. Der Schwellenwert von $1,5 \text{ \AA}$ entspricht dem Übergang von stark zu schwachen Interaktionen [176]. Das Anion kann daher zu Polyamid $N - H \cdots O^-$, $O \cdots O^-$, $C = O \cdots H$, $N - H \cdots O$ und zu protonierten Amid $O - H \cdots O^-$ -Bindungen führen. Starke Säuren formieren mit Wasser protonierte Hydrate (Oxonium-Ionen) mit starken $O^+ - H \cdots O$ -Interaktionen in wässriger Lösung [176], welches nach Jeffrey [176] die hohe Mobilität der Wasserstoff-Ionen sowie einen Teil des Mechanismus der säure Katalyse erläutert.

Die im Transportprozess auftretende parallele Lösung der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des Polyamids mit moderaten Bindungskräften von $\Delta H = 33 \text{ kJ/mol}$ [4] könnte ebenfalls in eine Erhöhung der Energieschwelle führen. Nach Epstein und Rosenthal [81] kann das Oxonium-Ion der dissoziierten Schwefelsäure als harte Lewis-Säure zur Lösung der Brückenbindungen im Polyamid mit anschließender Separierung des Komplexes mit der Lewis-Base (Hydrogensulfat bzw. Sulfat) führen. Das Lösungsvermögen der Schwefelsäure wird nach

Lavrenkro et al. [82] mit steigender Temperatur erhöht, welches eine hohe thermodynamische Abhängigkeit annehmen lässt. Nach Atkins, de Paula [52] resultiert eine hohe Aktivierungsenergie in eine signifikante thermische Abhängigkeit. Die Diffusionskoeffizienten von 1 Ma.-% Schwefelsäure weisen demgemäß eine höhere Steigerung der Transportgeschwindigkeit mit der Zunahme von 20 °C in den Intervallen zu demineralisiertem Wasser auf. Die temperaturinduzierte Reduzierung der Kohäsionsenergie [53] folgt in höhere Anteile an intermolekularen Wechselwirkungen zum Polyamid (Löslichkeit, Diffusionsfähigkeit) und demnach gesteigerter Aktivierungsenergie der Schwefelsäure.

Im Vergleich der Aktivierungsenergien zu Silva et al. [70] mit $E_A = 49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Bereich von 60 bis 90 °C an Polyamid und Carrascal et al. [48] mit $E_A = 46,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Bereich von 40-100 °C an Polyamid 6 GF35 werden ähnliche Tendenzen bzw. teilweise höhere Aktivierungsenergien der 100 % demineralisierten Wasser-Exposition festgestellt. Nach Brown et al. [91] wird eine Energie von $E_A = 48,5 \text{ kJ/mol}$ zur Diffusion von 100 % demineralisierten Wasser (pH ~6,5) bei 20, 40, 70 und 90 °C an Polyamid 66 benötigt. Die Aktivierungsenergien zur Diffusion von 0,1 mol/L Schwefelsäure bei 20, 40 und 60 °C in 3,1 mm breiten Polyamid 66 beträgt $E_A = 40,8 \text{ kJ/mol}$ [91]. Eine deutlich höhere Aktivierungsenergie wird demnach im Temperaturbereich von 80-120 °C ermittelt. Die Erhöhung könnte infolge veränderten Diffusionsmechanismus [63,64] mit Eintreten des Oberflächenwiderstands, welches im Temperaturbereich von 20-60 °C nicht vorhanden ist [91], und ggf. in Abhängigkeit der Enthalpie zur Lösung der Wasserstoffbrückenbindungen [76] erläutert werden. Die enorme Erhöhung der Diffusionsfähigkeit im Temperaturbereich von 80-120 °C zu 20-60 °C könnte eventuell infolge der steigenden Lösung der Kohäsionsenergie im Medium und Polymer sein. Die höhere Diffusionsfähigkeit des demineralisiertem Wasser im Temperaturbereich von 20-60 °C zu Schwefelsäure könnte möglicherweise aufgrund größeren Einfluss der Molekülgröße mittels verringerten Einfluss der Anziehungskräfte des Mediums zum Polymer und höheren Radien der Schwefelsäure- bzw. Wasser-Cluster sein. Nach Soles et al. [59] führt die Erhöhung des effektiven Durchmessers der Moleküle in Cluster zur verringerter Diffusion in den Nanoporen (Kap. 3.2.4). Außerdem können verringerte Absorptionsraten aufgrund veränderter Viskosität, Dichte und molaren Volumen des Mediums bei niedrigen Temperaturen auftreten [62]. Nach Iijima, Ikeda [177] kann eine Konzentrationsabhängigkeit (exponentielles Diffusionsprofil) mit steigender Plastifizierung der Schwefelsäure oder intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Aminoendgruppen zur Säure sein. Die Aktivierungsenergie von $E_A = 64,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ der 0,0013 mol/l (0,0127 Gew.-%) Schwefelsäure an Polyamid 6-Membranschichten bei einem Temperaturbereich von >30-90 °C schließt nach Iijima, Ikeda [177] die plastifizierende Abhängigkeit aus.

4.2.1.4 Thermodynamik

Die thermodynamischen Potentiale der Lösungsvorgänge werden anhand Formel 4 und Formel 5 (Kap. 3.2.3) mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 \geq 0,9912$ ermittelt. Die positive Lösungswärme ΔH_s in Tabelle 5 verdeutlicht die Lösung von Wechselwirkungen im Solvent- und Polymer-Ausgangszustand [65]. In der endothermen Reaktion ist eine kontinuierliche Energie Einbringung zur Aktivierung essentiell. Die Lösung im Mischungssystem wird mit der signifikanten Entropie-Zunahme ΔS in Tabelle 5 ermöglicht, welches eine Produktbildung mit steigender Temperatur begünstigt [65,75]. Thermodynamisch bevorzugte und freiwillige Lösungsvorgänge mit negativer freien Gibbs-Energien werden mit der Einsetzung der bestimmten Mischungsenthalpie und Entropie in der Gibbs-Helmholz-Gleichung erhalten [65,75]. Die Abnahme der freien Energie des Gesamtsystems bei zunehmender Entropie des Produkts [63] mit steigender Temperatur erhöht die Lösung, d. h. Quellung und Dehnung der Polymerketten,

[62,63]. Die minimal höhere Lösungswärme der 1 Ma.-% Schwefelsäure zu 100 % demineralisiertem Wasser lässt höhere Anteile an Wechselwirkungen im Schwefelsäure-Ausgangszustand bei identischen Polymer-Edukt vermuten. Nach Kwan et al. [63,64] kann ein Sorptionsprozess entsprechend dem Henry'schen Gesetz $\Delta H_s > 0$ mittels Bewegungen der Polymerketten zur Bildung von Volumen mit Befüllung bestimmt werden. Die Erhöhung der Lösungswärme könnte demnach auch einer höheren notwendigen Kettenbewegung infolge größerer Penetranten entsprechen. Nach Kwan et al. [63] resultiert eine zunehmende Penetrantgröße in einem höheren Ordnungszustand mit reduzierter Entropie der Polymermatrix, welches zu verringerter Sättigungskonzentration führt. Die Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure zeigt jedoch konträre Ergebnisse. Im Lösungsvorgang der 1 Ma.-% Schwefelsäure mit Polyamid 66 GF35 wird eine deutliche Erhöhung der Entropie mit niedrigerer freier Gibbs-Energie, höherer Sättigungskonzentration bei unendlicher Temperatur und höhere Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit mit bspw. $\Delta G_{1 \text{ Ma.-% } H_2SO_4} = -9.056,61 \text{ kJ/mol}$ zu $\Delta G_{100 \% H_2O} = -8.455,91 \text{ kJ/mol}$ bei 100 °C ermittelt.

4.2.1.5 Diffusionskammer und Tiefenprofilanalyse mit Ionenchromatographie und Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie

Die Methode der Leitfähigkeit ermöglicht in einer Diffusionskammer nach Fick [71] und Abastari et al. [60,86] (vgl. Kap. 6.1.1) mit Polyamid 66 GF35 als Membran die Ermittlung der Durchdringung mit 1 Ma.-% Schwefelsäure in die 100 % demineralisierte Wasser-Kammer. Die Diffusionskammer aus PTFE wird zur Einstellung der Expositionstemperatur von 80 °C dreiviertel in ein Wärmebad getaucht. Die Einsetzung von 2 mm tiefen Polyamid ermöglicht eine Ermittlung sowie zügigere Durchführung der Transferierung. Die Zeit zur Zurücklegung der Probentiefe (2 mm) bestimmt anhand der Einstein-Smoluchowski-Gleichung (Formel 40, 6.1.1) den Diffusionskoeffizienten der 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80 °C mit $D = 1,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Die Ionenchromatographie ermöglicht die quantitative kumulierte Bestimmung in Massenkonzentration des Sulfat- und Hydrogensulfat-Ions über die einseitige Probentiefe des allseitig exponierten Polyamids 66 GF35 in 1 Ma.-% Schwefelsäure (A1). Die ermittelten Konzentrationen entsprechen mindestens Doppelbestimmungen des präparierten Extrakts von Dünnschnittintervallen von 0-50 μm am Mikrotom. Die Schwefelsäurekonzentration wird gemäß Iijima, Ikeda [177] und Brown et al. [91] abzüglich der bereits enthaltenen Anteile bestimmt. Die Konzentration entspricht demnach dem diffundierten Sulfat- und Hydrogensulfat-Anteil [177]. In Abbildung 10 wird die Abhängigkeit der Diffusionsprofile von der Expositionszeit bei 100 °C und in Abbildung 11 die thermische Beeinflussung nach 72 Stunden in die Probenmitte der 1 Ma.-% Schwefelsäure demonstriert. An den 7 und 16 Stunden exponierten Proben in Abbildung 10 werden gemäß Atkins, de Paula [52] die höchsten Konzentrationen an der Oberfläche zur Ebene x im Konzentrationsprofil mit der ersten Fickschen Diffusion einer steilen annähernd linearen Steigung mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 \geq 0,9922$ erhalten. Im Vergleich der Kinetik bzw. Geschwindigkeit zur Diffusion wird mit der Immersionszeit eine Zunahme der diffundierten Schwefelsäure mit reduzierter Steigung bestimmt. Der ermittelte Diffusionskoeffizient in Tabelle 5 bei 100 °C (16 Stunden) entspricht nach Abbildung 10 einer Diffusionstiefe des linearen Verhaltens von ungefähr 500-550 μm . Die Absorptionskinetik der Massenänderung berücksichtigt daher lediglich die oberflächliche Morphologie, welche in Abhängigkeit der Produktionsbedingungen different sein kann (Kap. 3.1 und 3.2.4).

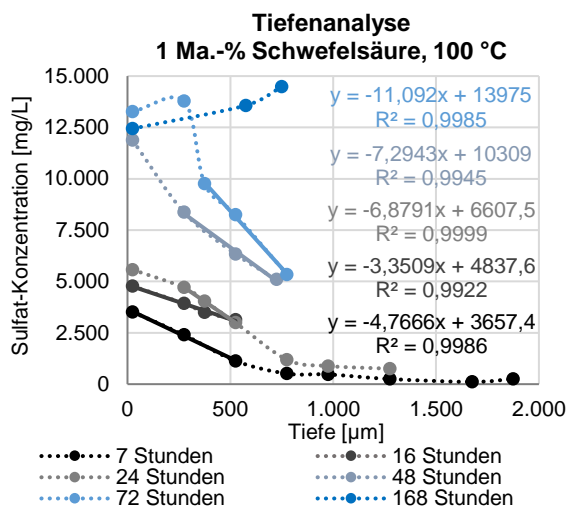


Abbildung 10: Sulfat-Eindringtiefe mittels Ionenchromatographie nach PA66 GF35 Immersion unter 100 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure für 7 bis 168 Stunden

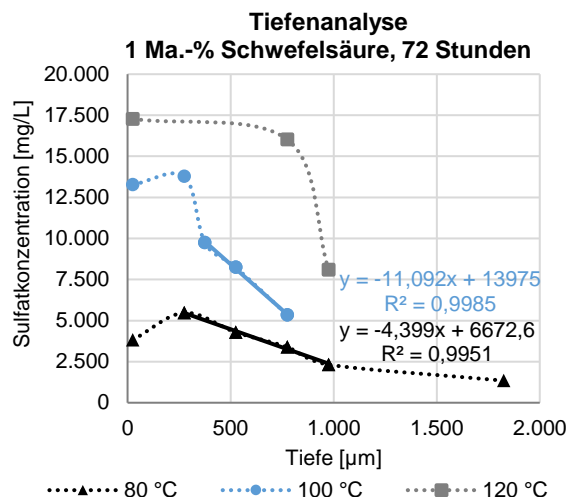


Abbildung 11: Sulfat-Eindringtiefe mittels Ionenchromatographie nach PA66 GF35 Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure für 72 Stunden bei 80, 100 und 120 °C

Die im weiteren Verlauf in die Probentiefe x gebildete diskontinuierliche Gerade in Abbildung 10 kann mit einem unzureichenden stationären Zustand nach dem zweiten Fickschen Gesetz mit variierendem Verhältnis des Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial x$ [71] zu einem annähernd exponentiellen Verlauf erklärt werden. Die 24 Stunden-Exposition veranschaulicht eine Annäherung zur gleichmäßigen Konzentration bzw. zu reduzierten Konzentrationsgradienten [52] mit einem Sättigungsbereich in der anfänglichen Probentiefe. In Abhängigkeit der Zeit wird in Abbildung 10 deutlich eine Verschiebung der linearen Diffusion ($R^2 \geq 0,9945$) in die Probentiefe mit Reduzierung der Geschwindigkeit (Erhöhung der Steigung) ersichtlich. Die Ausbildung eines Sättigungsbereichs bei Expositionszeit größer 16 Stunden könnte demnach in eine Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit infolge verminderten Transports der Säure resultieren. Die Oberflächenkonzentration wird außerdem mit zunehmender Zeit signifikant gesteigert. Die Verdoppelung der Zeit von 24 zu 48 Stunden resultiert in einer annähernden Verdoppelung der Schwefelsäure-Konzentration an der Oberfläche von 0-50 µm Präparationsbereich zu 11.874 mg/L. Die Abnahme der Oberflächenkonzentration der 168 Stunden exponierten Probe könnte infolge weiteren Transports in die Probentiefe mit höherer Anreicherung im Probeninneren des Sättigungsbereichs auftreten, siehe Abbildung 10. Die thermische Beschleunigung des Diffusionsprofils an 72 Stunden in 1 Ma.-% Schwefelsäure (A1) exponierten Polyamid 66 GF35 wird deutlich an Abbildung 11 veranschaulicht. Die höhere Eindringtiefe, Sättigungsbereich mit Reduzierung der Geschwindigkeit und Oberflächenkonzentration mit steigender Temperatur unter konstanter Zeit lässt eine thermische Akzelerierung des Diffusionsfortschritts analog der Zeit in Abbildung 10 annehmen. Eine deutliche zeit- und temperaturinduzierte Anreicherung der Schwefelsäure im Polymer mit höherer Konzentration als 1 Ma.-% Schwefelsäure mit einer Massenkonzentration von 10.051 mg/L kann in Abbildung 10 und Abbildung 11 festgestellt werden.

Die Massenspektrometrie von angeregten ionisierten Teilchen in der ToF-SIMS-Analyse ermöglicht die Bestimmung der atomaren und molekularen Zusammensetzung des Probenquerschnitts im Makroscan-Verfahren [154–156]. An 30 Stunden und 72 Stunden bei 80 °C (A2) und 72 Stunden bei 100 °C (A1) exponierten Polyamid 66 GF35 werden im Vergleich zur neuen Probe (Abbildung 12) zunehmende zeit- und temperaturabhängige Absorptionen des Penetranten 1 Ma.-% Schwefelsäure (Abbildung 13) bestimmt. Die Exposition generierten negativen angeregten Sekundärionen im Gesamtspektrum der Schnittfläche in Abbildung 12 entsprechen der Schwefelsäure mit HSO_4^- $m/z = 97$, SO_4^{2-} $m/z = 96$ und SO_3^- $m/z = 80$ [155].

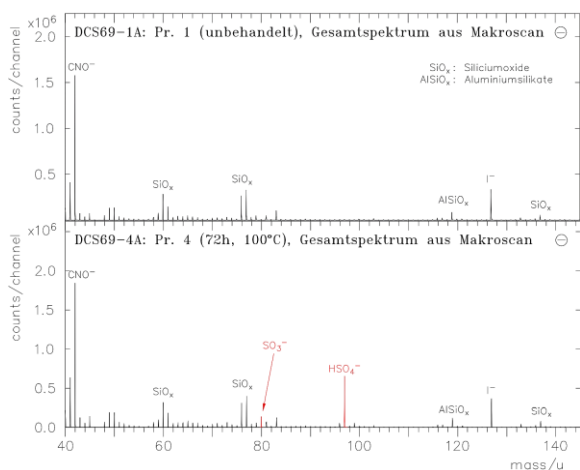


Abbildung 12: ToF-SIMS-Spektren der negativen Sekundärionen des unbehandelten und 72 Stunden in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C exponierten PA66 GF35

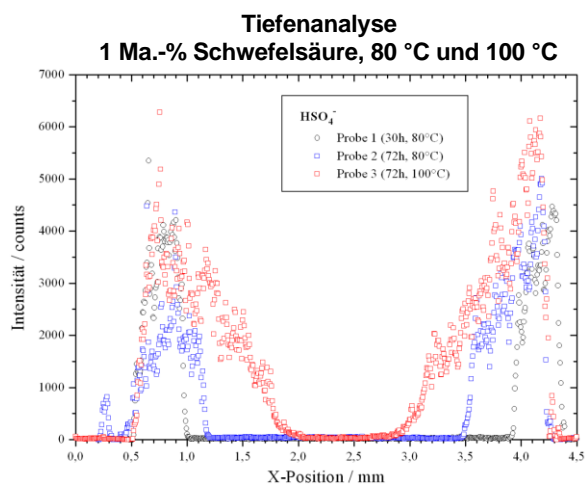


Abbildung 13: Hydrogensulfat-Eindringtiefe mittels ToF-SIMS nach PA66 GF35 Immersion unter 80 °C und 100 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure für 30 und 72 Stunden (Probendicke 4 mm)

Im Vergleich der diffundierten Schwefelsäure in Abbildung 12 wird eine signifikant höhere Konzentration an Hydrogensulfat als Sulfat entsprechend der bevorzugten Dissoziation in der ersten Stufe bei $\text{pH} < 2$ nach Binnewies et al. [76] unter allen Temperaturen und Zeiten bestimmt. Nach Ichimura et al. [174] dissoziiert Schwefelsäure in wässriger Lösung in der Polyamid 6-Diffusion hauptsächlich als Sulfat-Ion mit zwei Protonen, welches unter zunehmender Säure-Konzentration signifikanter als Hydrogensulfat-Ion vorliegt (Titration-Nachweis). Die 1 Ma.-% Schwefelsäure entspricht demnach einer ausreichend hohen Konzentration. Nach Brown et al. [91] resultiert die Dissoziation der Schwefelsäure in wässrigen Medien zum solvatisierten Proton (Oxonium) und Hydrogensulfat-Ion in einer Ladungsneutralität basierten Diffusion aus zwei Ionen mit einer insgesamt molaren Masse von 116 g/mol. Wasser würde im Massenspektrum der positiven Sekundärionen des ToF-SIMS dem $m/z = 18$ als H_2O^+ (M^+) und der zugehörigen angeregten Form mit $m/z = 19$ als H_3O^+ ($M + \text{H}^+$) [154] entsprechen. Das Ammonium wird jedoch ebenfalls mit $m/z = 18$ (NH_4^+) [154,155] bestimmt, welches mit einer homogenen Intensitätsverteilung über die Schnittfläche in der unbehandelten Probe vermutlich einem Additiv entspricht. Nach Hopkins et al. [155] wird mit der niedrigen Primärionendosis lediglich eine Analysentiefe von 3-5 nm, d. h. der äußersten Atomschicht der Partikel, untersucht. Die reduzierte Messtiefe mit fehlenden $m/z = 19$ im positiven Massenspektrum lässt ein unzureichender Anteil des Wassers mit eventueller Dehydratisierung im Polyamid 66 GF35 vermuten. Nach Hopkins et al. [155] könnte die trockene Oberflächenschicht zur Ausfällung von Ammoniumhydrogensulfat sowie Ammoniumsulfat der Komponenten resultieren. Die Analyse des SO_3^- $m/z = 80$ könnte nach Hopkins et al. [155] einem Sulfonat entsprechen, welches eine Sulfonierung von Kohlenstoffkomponenten vermuten lässt. Die Kombination mit dem analysierten positiven niedermolekularen Natrium $m/z = 23$ [155] könnte zu einem Natrium-Sulfonat-Salz [155] führen. Das Natrium wird jedoch bereits in der unbehandelten Probe analysiert, welches wahrscheinlich ebenfalls einer Molekülkombination in einem Additiv entspringt. Die Sekundärionen der Carbonsäureamid-Gruppe sind in Abschn. 4.3.1.2 und der Teilchen entsprechend den Additiven und Zuschlagstoffen im Kap. 4.1 diskutiert.

In Abbildung 13 ermöglicht die Intensitätsverteilung des Hydrogensulfats über die Schnittfläche die Ermittlung des Diffusionsprofils und der -tiefe der Schwefelsäure an einer 4 mm breiten allseitig exponierten Polyamid-Probe bei 80 und 100 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure. Das annähernd identisch gespiegelte Diffusionsprofil des Hydrogensulfats im Probenquerschnitt in Abbildung 13 entspricht dem Fickschen-Verlauf mit einem reduzierten Konzentrationsgradienten

an der Oberfläche, einer steilen annähernd linearen Steigung $\partial c/\partial x = \text{konstant}$ (ersten Fickschen Gesetz) [52] und einem unzureichenden stationären Zustand (zweiten Fickschen Gesetz) [71]. Die zunehmende Zeit und Temperatur resultiert in eine Erhöhung des Sättigungsbereichs an der Oberfläche mit Verschiebung des weiteren Verlaufs in die Probentiefe analog der Ionenchromatographie-Analyse. Die Diffusionstiefe ermöglicht in der einseitigen Betrachtung die Berechnung des Diffusionskoeffizienten mit der Einstein-Smoluchowski-Gleichung (Formel 40). Entsprechend Kohan [4] wird der zeitabhängige Diffusionskoeffizient mit der Expositionszeit von 30 Stunden $D = 1,16 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ zu 72 Stunden $D = 1,23 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 80 °C bestimmt. Die thermische Beschleunigung des Diffusionskoeffizienten wird anhand den 72 Stunden-Expositionen des Polyamids 66 GF35 in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80 zu 100 °C in Tabelle 6 dargestellt. In Abhängigkeit der Zeit [4], Temperatur und Analysenmethode wird eine Differenzierung des Diffusionskoeffizienten der 1 Ma.-% Schwefelsäure in Tabelle 6 ermittelt.

Tabelle 6: Diffusionskoeffizient der 1 Ma.-% Schwefelsäure in PA66 GF35 in Abhängigkeit der Methode

Medium Gleichung	1 Ma.-% Schwefelsäure T [°C]	D [m ² /s] ($\cdot 10^{-12}$)	
		80	100
Messmethode	Masse L/2	3,9 ± 0,2	11,0 ± 2,0
	Leitfähigkeit	1,9	-
	ToF-SIMS	1,2	4,3

Im Vergleich des mit dem Fickschen-Gesetz bestimmten Diffusionskoeffizient (Formel 2), welcher eine allseitige Diffusion betrachtet könnte der Wert des nach Einstein-Smoluchowski (Formel 40) berechneten einseitigen Diffusionskoeffizienten zur Annäherung verdoppelt werden.

4.2.2 Einfluss unterschiedlicher Säuren und Konzentrationen

Die Massenänderung der in differenten Säuren exponierten Polyamid 66 GF35-Proben in A1 unter 100 °C ist in Abbildung 14 dargestellt. Eine physikalische Alterung mit Absorption gemäß dem Fickschen-Verhalten (Quadratwurzelfunktion) [47,54,59,60] und Abweichung mit Reduzierung der Massenzunahme [59] wird in Abhängigkeit der exponierten Säure sowie Konzentration bestimmt.

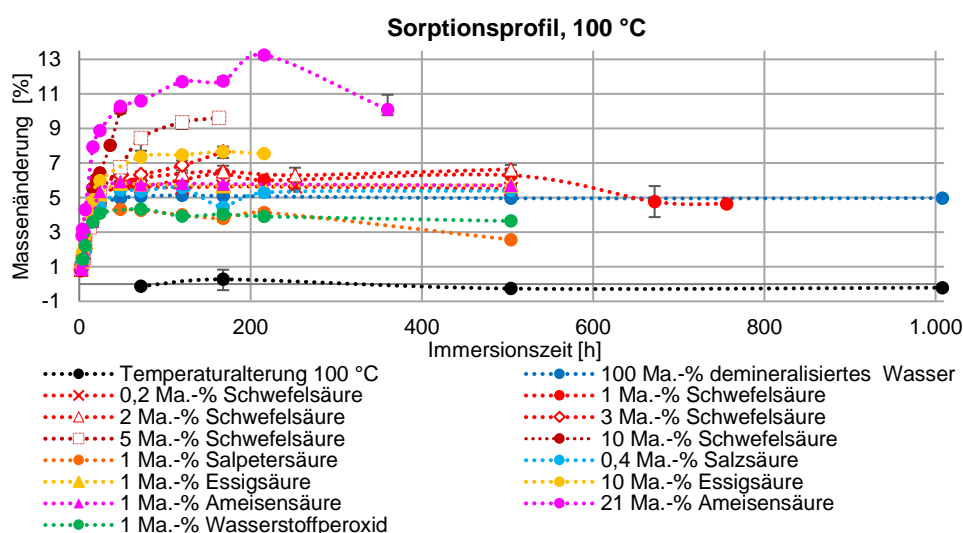


Abbildung 14: Massenänderung von PA66 GF35 in Säuren nach Lagerung bei 100 °C

Nach Chaupart et al. [33] entspricht die Steigerung der Probenmasse der Einlagerung von Wasser in der Hydrolyse und wird mit Extraktion der gebildeten Reaktionsprodukte, wie Monomere, Dimere bzw. Oligomere, reduziert [41,59]. Die Extraktion von Monomeren sowie Oligomeren (cyclische Monomere, Dimere, etc.) werden mittels den Wechselwirkungen zu den unreaktierten polaren Lösungsmittel, wie Wasser, ermöglicht [4,33,59]. In Polyamid 66 können

1-2 Gew.-% Restmonomer und Oligomere nach der Herstellung enthalten sein [4]. Eine hohe Bildungsrate an niedrigmolekularen Kettenfragmenten wird am Maximum der Massenzunahme nach Chaupart et al. [33] angenommen. In Tabelle 32 (Kap. 6.3) sind die 80, 100 und 120 °C Massenveränderungen der variierenden Säuren in Polyamid 66 GF35 separiert abgebildet. In Abbildung 14 ist die Massenänderung des Polyamids 66 GF35 bei 100 °C zu der Zeit in Stunden dargestellt. Die Temperaturalterung kennzeichnet eine näherungsweise konstante Masse unabhängig einer thermisch-oxidativen Degradation induzierten Abnahme.

Eine hohe Einigkeit der 100 % demineralisierten Wasser, 0,2 Ma.-% Schwefel-, 1 Ma.-% Schwefel-, 2 Ma.-% Schwefel-, 0,4 Ma.-% Salz-, 1 Ma.-% Essig- und 1 Ma.-% Ameisensäure-Quadratwurzelverläufe ist in Abbildung 14 ersichtlich. Im Vergleich der Säuren kann eine deutliche Abweichung des Sorptionsverhaltens mit signifikant höherer Massenabsorption mit steigender Stoffmengenkonzentration $>0,22 \text{ mol/L}$ bzw. ab 3 Ma.-% Schwefelsäure, siehe Tabelle 7, bestimmt werden. Die Konzentrationserhöhung einer Säure (Schwefel-, Essig- und Ameisensäure) zeigt eine deutliche Steigerung der Massenzunahme. Jedoch ist eine signifikant höhere Absorption der $1,09 \text{ mol/L}$ Schwefel- zu $1,69 \text{ mol/L}$ Essigsäure feststellbar. Ein dominierender Effekt infolge der Konzentration an Oxonium-Ion kann aufgrund annähernden pH-Wert der 0,4 Ma.-% Salz-, 1 Ma.-% Schwefel- und 21 Ma.-% Ameisensäure in Tabelle 7 ausgeschlossen werden. Außerdem werden höhere Absorptionen mit geringerer Protonenkonzentration der 10 Ma.-% Essigsäure und niedrigere Absorptionen mit höherem Oxonium-Ion-Anteil der 10 Ma.-% Schwefelsäure ersichtlich. Eine höhere Absorption mit geringeren Molekülvolumen und molaren gemittelten Volumen mit nahezu identischer Stoffmengen- sowie Protonenkonzentration nach $D \propto 1/(\chi_{MP} \cdot V_m)$ von Kwan et al. [64] wird mit 0,4 Ma.-% Salzsäure zu 1 Ma.-% Schwefelsäure nicht ermittelt.

4.2.2.1 Thermodynamik

Nach Kap. 4.2.1.2 resultiert die höhere Sättigungskonzentration der 1 Ma.-% Schwefelsäure in einen geringeren Löslichkeitsparameter als 100 % demineralisierten Wasser. Die höhere Anzahl an Donator- und Akzeptor-Bindungen (Tabelle 7) sowie der geringere Löslichkeitsparameter könnte die höhere Absorption der größeren Schwefelsäure zu Salzsäure in Polyamid 66 GF35 ($\delta = 22,7 \text{ MPa}^{1/2}$; Tabelle 26) erläutern. Nach Jeffrey [176] bildet die dissoziierte Salzsäure moderate ionische Wasserstoffbrückenbindungen $Cl - H \cdots Cl^-$ mit Bindungslängen von $1,850 \text{ \AA}$. Das Hydrogensulfat-Ion formiert im Gegensatz eine stärkere $O - H \cdots O^-$ -Bindung mit Interaktionslängen von $1,530\text{-}1,551 \text{ \AA}$ [176] und eine moderate Donator- sowie acht moderate Akzeptor-Bindungen (Kap. 4.2.1.3). Eine geringere Löslichkeitssteigerung der Salzsäure mit steigender Temperatur (Reduzierung der $\sim 49 \text{ MPa}^{1/2}$ (38 %) bei 25 °C; Tabelle 27) wird angenommen. Die Bestimmung der Mischungsenthalpie, Entropie und maximaler Sättigungskonzentration bei unendlicher Temperatur anhand Formel 4 und Formel 5 (Kap. 3.2.3) der 80, 100 und 120 °C-Expositionen verdeutlicht in Tabelle 7 eine thermodynamisch bevorzugte Absorption der Schwefelsäure zu Salzsäure. Die annähernde Lineare des natürlichen bzw. dekadischen Logarithmus zur Reziproke der Temperatur zeigt eine Abweichung der 1 Ma.-% Schwefelsäure von 0,88 % und der 0,4 Ma.-% Salzsäure von 0,01 %. Die höhere Lösungswärme der 1 Ma.-% Schwefelsäure in Tabelle 7 konkretisiert die Annahme einer gesteigerten Lösung von Wechselwirkungen im Solvent-Ausgangszustand [65] bei identischen Polymer-Edukt. Die ungefähr zweifach höhere Absorption bei unendlicher Temperatur präzisiert die deutlich höhere Löslichkeit der 1 Ma.-% Schwefelsäure zu 0,4 Ma.-% Salzsäure.

Tabelle 7: Molekülvolumen [76,172,173], Protonendonator und -akzeptor, Säurekonstante [76], Löslichkeitsparameter δ [41,53,65,76,178] (Tabelle 27), molares Volumen, Säurekonzentration und Thermodynamik der 80, 100 und 120 °C-Exposition der variierenden Säuren in PA66 GF35

Medium	V [μm^3]	Do- nor	Akzep- tor	δ [$\text{MPa}^{1/2}$]	V_m [cm^3/mol]	pKs	w(x) [%]	c [mol/ L]	V_m [cm^3/mol]	pH-Wert [$22,17 \pm$ $0,25 \text{ } ^\circ\text{C}$]	ΔH_s [kJ/ mol]	$M_{(\infty,0)}$ [%]	ΔS [kJ/ K · mol]	R^2
	Anion													
Deionat	~7	2	2	~48	18,00	15,7	100	55,56	18,00	5,3	3,40	15,3	22,67	0,9932
Schwefel- säure	~45 ~43	2	8	-	53,58	-3,0 1,6	1	0,10	18,06	1,0	3,47	18,5	24,28	0,9912
							2	0,19	18,09	0,9	-	-	-	
							3	0,31	18,12	0,6	4,69	29,2	28,05	0,9752
							5	0,53	18,19	0,5	7,81	84,7	36,91	0,9969
							10	1,09	18,39	0,2	-	-	-	-
Salzsäure	~20	1	1	~49	30,6	-7,0	0,4	0,11	17,98	0,9	1,48	8,7	17,95	0,9999
Ameisen- säure	~20	1	4	~26	37,8	3,7	1	0,22	18,08	2,1	3,93	21,4	25,49	0,9594
							21	4,80	19,63	1,0	14,28	1.203,9	58,99	0,9905
Essigsäure	~31	1	4	~21	57,1	4,7	1	0,17	18,13	2,5	6,37	45,4	31,73	0,9996
							10	1,69	19,12	2,0	7,05	73,7	35,75	0,9974
Salpeter- säure	~24	1	7	~34	45,3	-1,4	1	0,16	18,06	1,0	-7,29	0,4	-6,9	0,9999
Wasser- stoffperoxid	-	2	4	~47	23,2	11,7	1	0,29	18,03	3,9	-5,14	0,8	-1,53	0,9956

Die eingesetzten Massenkonzentrationen in Formel 4 und Formel 5 entsprechen größtenteils den maximalen Absorptionen nach Soles et al. [59], jedoch werden teilweise niedrigere Kennwerte zur Berechnung angewandt. Die Modifizierung der Absorption wird mit wandelnder Transportkinetik infolge der Degradation induzierten Veränderung der Morphologie gemäß der Vermutung von Soles et al. [59] über die Zeit erläutert. Nach Dolezel [41] steigert die Erhöhung der Porosität die Absorptionsfähigkeit. Die diffusionskontrollierte Absorption und Extraktion von kurzen Molekülen wird mit Auftreten der Gefüge-Erweiterung und Rissen stark beschleunigt [32,59,60,78,86] (Kap. 3.3.3). Die Steigerung der Absorption im amorphen Bereich infolge erhöhter Kettenbeweglichkeit [2,4,40,41,53] (Kap. 3.3.1) wird als bereits enthaltener Faktor im thermodynamischen Prozess (Kap. 4.2.1.3) angenommen.

Die thermodynamische Bevorzugung der höheren Stoffmengen- sowie Protonenkonzentrationen wird anhand der steigenden Entropie sowie höheren Sättigungskonzentration bei unendlicher Temperatur in Tabelle 7 der Schwefelsäure, Ameisensäure und Essigsäure verdeutlicht. Die Erhöhung der Lösungswärme mit der Säurekonzentration entspricht den größeren spezifischen Interaktionen [64,65] mit höheren Wasserstoffbrückenbindungen aktiven funktionellen Gruppen. Die 1-10 Ma.-% Steigerung der Schwefelsäure-Konzentration resultiert in signifikante Erhöhung der Massenabsorptionen mittels größerer Anteile an Kationen sowie Anionen zur intermolekularen Interaktion zu Polyamid 66 GF35 (Abbildung 14). Ein ansatzweise linearer Trend mit einer Streuung von 5,96 % ($R^2 = 0,9404$) kann im graphischen Verhältnis der Reaktionsenthalpie zur Schwefelsäure-Konzentration ermittelt werden. Die Konzentration induzierte Steigerung der Entropie entspricht ebenfalls einem annähernd linearen Trend mit einer Abweichung von 5,13 % ($R^2 = 0,9487$) und die Absorption bei unendlicher Temperatur einer nahezu exponentiellen Abhängigkeit ($R^2 = 0,9724$).

Nach Kwan et al. [64] wird mit steigender Kohlenstoffanzahl der Ester eine Reduzierung der spezifischen Wechselwirkungen (Abnahme Lösungswärme) sowie höhere Ordnungszustände (Verringerung Entropie) in Polyamid 6 erhalten. Im Vergleich der 0,22 mol/L Ameisensäure zu 0,17 mol/L Essigsäure mit geringerer Konzentration wird jedoch eine deutliche Steigerung der spezifischen Interaktionen, eine höhere Unordnung des Polymers sowie gesteigerte Sättigungskonzentration bei unendlicher Temperatur mit höherer Kohlenstoffanzahl in Tabelle 7 bestimmt. Die zunehmende Penetrantgröße der Essigsäure resultiert demnach nicht entsprechend Kwan et al. [63,64] in eine höhere Komprimierung der Polymerketten. Außerdem führt die minimal

höhere Konzentration an Oxonium-Ion der 0,22 mol/L Ameisensäure (niedrigerer pKs-Wert) in keine bevorzugte Thermodynamik. Gemäß Hocker et al. [90] ist die Löslichkeit des Anions in der Polyamid-Struktur und nicht der pH-Wert entscheidend (Polyamid 11; Kap. 3.3.2.1). Polyamid 66 GF35 mit $\delta = 22,7 \text{ MPa}^{1/2}$ (Tabelle 26) entspricht im Vergleich der Löslichkeitsparameter in Tabelle 7 am meisten Essigsäure bei 25 °C. Nach Jeffrey [176] bilden Carbonsäuren moderate Wasserstoffbrückenbindungen, die nach Tabelle 7 jedoch in identischer Anzahl in Ameisen- und Essigsäure vorhanden sind. Zudem kann infolge der bevorzugten Dissoziation der Ameisensäure ein höherer Anteil an stärkeren ionischen Interaktionen angenommen werden. Die Methylengruppe ist daher vermutlich die Ursache der höheren Löslichkeit mittels Van der Waals-Wechselwirkungen zu der Polymer-Kohlenstoffkette. Hocker et al. [90] bestimmt an Polyamid 11 desgleichen eine höhere Sättigungskonzentration (Annäherung der Löslichkeitsparameter) mit steigender Kettenlänge bzw. Reduzierung der Säurestärke der organischen Säuren (Butan-, Propan- zu Essigsäure) (Kap. 3.3.2 und 3.3.2.1).

Nach Merdas et al. [94] können daher höhere Löslichkeiten von schwachen organischen Säuren als starke anorganische Säuren in Polyamid 11 eintreten (Kap. 3.3.2.2). Die signifikant höhere Absorption mit thermodynamischer Begünstigung der 21 Ma.-% Ameisensäure zu 1 Ma.-% Schwefelsäure unter nahezu identischer Konzentration an Oxonium-Ion wird aufgrund höherer Konzentration sowie Löslichkeit des Anions angenommen. Die hohe Übereinstimmung des Sorptionsverlaufs der 0,22 mol/L Ameisensäure (1 Ma.-%) zu 0,19 mol/L Schwefelsäure (2 Ma.-%) und der lediglich minimal größeren thermodynamischen Potentiale der höher konzentrierten 0,31 mol/L Schwefelsäure (3 Ma.-%) lässt ähnliche Löslichkeitsparameter des Anions bei 80-120 °C vermuten. Die deutlich höhere Löslichkeit der 4,80 mol/L Ameisensäure (21 Ma.-%) zu 0,10 mol/L Schwefelsäure (1 Ma.-%) könnte demnach hauptsächlich aufgrund der höheren Stoffmengenkonzentration entstammen. Die 0,53 mol/L Schwefelsäure (5 Ma.-%) zeigt jedoch mit ~9-fach geringerer Stoffmengenkonzentration lediglich eine 1,8-fach reduzierte Lösungswärme und 1,6-fach verringerte Entropie, welches eine höhere Anionen-Löslichkeit vermuten lassen könnte. Die höhere Temperaturabhängigkeit der Schwefelsäure könnte einen Einfluss auf die höhere Steigerung der Sättigungskonzentration haben. Die Sättigungswerte bei unendlicher Temperatur differenzieren sich dagegen 14-fach. Die Schwefelsäure-Löslichkeit ist demnach nur annähernd zu Ameisensäure und sollte lediglich im bestimmten Temperaturbereich angenommen werden, da Schwefelsäure aufgrund höherer Anteile an Protonenakzeptoren δ_h einer signifikanteren Temperaturabhängigkeit unterlegen ist.

Anhand der Reaktionsenthalpie kann nach Kwan et al. [63,64] die Art der Sorption nach dem Henry'schen Gesetz oder dem Langmuir-Model bestimmt werden. Nach dem Henry'schen Gesetz werden mittels Bewegungen der Polymerketten Volumen gebildet, das einem endothermen Prozess $\Delta H_s > 0$ entspricht, und im Transport befüllt. Im Langmuir-Mechanismus wird ein exothermer Prozess $\Delta H_s < 0$ mit Anwendung von vorhandenen Leerstellen in der Polymermatrix zur Sorption angenommen [63,64]. Die positiven Reaktionsenthalpien $\Delta H_s > 0$ des Wassers und der Ameisen-, Essig-, Schwefel- und Salzsäure-Mischungen beschreiben nach Kwan et al. [63,64] demnach einen Sorptionsprozess mit Aufwendung von Energie. Die Energie zur Mischung summiert sich möglicherweise demnach aus der Energie zur Kettenbewegung (Kohäsionsenergie des Polymers), der Kohäsionsenergie zur Lösung der Interaktionen im Medium und Lösung der intermolekularen Interaktionen des Mediums zum Polymer. Der Penetrantgröße unabhängige Transport (in hoher Verdünnung) in diesen Versuchen kann eine ansatzweise identische Energie zur Kettenbewegung des Polymers vermuten lassen. Die Differenz der Lösungswärme kann demnach auf die variierenden Medien zurückgeführt werden.

Die Reaktionsenthalpien der 1 Ma.-% Salpetersäure sowie 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid weisen nach Tabelle 7 jedoch auf einen Langmuir-Mechanismus mit Verwendung von vorhandenen Leerstellen hin. Die negative Reduzierung der Entropie mit steigender Temperatur resultiert zur Verschiebung des Gleichgewichts auf die Edukt-Seite $K_s < 1$, d. h. reduzierter Lösung [76]. In Kombination mit der negativen Entropie bestimmt die negative Energie der Löslichkeit $\Delta H_s < 0$ mit zunehmender Temperatur in eine Reduzierung der Sättigungskonzentration [11,73]. Nach Kwan et al. [63] werden weniger konventionelle Konformationen der Polymerketten zum Transport von großen Molekülen mit höherer Ordnung und verringerter Sättigungskonzentration angenommen. Ein höheres Molekülvolumen der Salpetersäure und des Wasserstoffperoxids ist nach Tabelle 7 zur Erläuterung des veränderten Sorptionsmechanismus in Abbildung 14 nicht möglich. In Abbildung 14 ist eine anfängliche Absorptionskinetik entsprechend der ersten Fickschen Diffusion der 1 Ma.-% Salpetersäure sowie 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid ersichtlich. Die fortschreitende Exposition verdeutlicht jedoch eine deutlich geringere Sättigungskonzentration als 100 % demineralisiertes Wasser die Hauptkomponente in den Mischungen. Die Vermengung mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid reduziert vermutlich die Absorption an Wasser. Nach Jeffrey [176] bildet Salpetersäure in Kristallstrukturen von Oxyanionen starke $O \cdots H \cdots O^-$ -Bindungen mit Bindungslängen von 1,339 Å und schwache $O \cdots O^-$ -Bindungen mit Längen von 2,535 Å. Im Vergleich zu Schwefelsäure (Kap. 4.2.1.3) werden stärkere Interaktionen mit minimal geringerer Anzahl an funktionellen Gruppen (Tabelle 7) bestimmt. Eine hohe Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsparameters der Salpetersäure mit deutlicher Reduzierung bei 80-120 °C und gesteigerter Löslichkeit in Polyamid 66 GF35 sollte demnach eintreten. Wasserstoffperoxid formiert ebenfalls starke / moderate Wasserstoffbrückenbindungen [176], welches zu einer Löslichkeit resultieren sollte. Die signifikante thermodynamische Beeinträchtigung nach Tabelle 7 konkretisiert jedoch einen dominanteren Faktor, der zu einer Modifizierung des anfänglich löslichen zum unlöslichen Stofftransport führt.

Nach Dolezel [41] wird eine anfängliche Absorption mit folgender Extraktion von Reaktionsprodukten mittels Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Polyethylen bestimmt. Ein chemischer Angriff von Wasserstoffperoxid beschleunigt nach Kohan, Dolezel [4,41] den Abbau von Polyamid. In kürzlichen Untersuchungen von Yu et al. [179] werden oxidative Degradationen der Polyamid-Membran durch radikalische Zersetzung mit Hydroperoxiden unter Aktivierung mit Metallen als Fenton bzw. Fenton ähnliche Reaktion angenommen. Wasserstoffperoxid mit Peressigsäure wird als Desinfektions- und Antifouling-Mittel in Wasseraufbereitungssystemen mit Nanofiltration als Substitut für Chlor angewandt. Ein Reaktionsschema der oxidativen Degradation des Polyamids mit Hydroperoxiden wird nicht dargestellt und beschrieben [179]. Mit einem Redoxpotential von $E^0(H_2O_2/H_2O) = 1,77 V$ entspricht Wasserstoffperoxid einem starken Oxidationsmittel [76]. Nach Jellinek et al. [93] reagiert eingeleitetes Stickstoffdioxid_(g) radikalisch mit Polymeren. Das Anion der Salpetersäure kann im Gegensatz zu Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ab einer gewissen Konzentration nach Binnewies et al. [76] oxidierende Wirkungen aufweisen. 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid verdeutlicht unter reduzierter Protonen- und höherer Stoffmengenkonzentration im Vergleich zu 1 Ma.-% Salpetersäure einen nahezu identischen Sorptionsverlauf in Abbildung 14 sowie eine thermodynamische Hinderung (siehe Tabelle 7). Das Oxidationsmittel unterstützt demnach die Möglichkeit einer oxidativen Wirkung der Salpetersäure. Die thermodynamischen Potentiale konkretisierten jedoch eine höhere Unlöslichkeit der 1 Ma.-% Salpetersäure, welches ggf. mittels einer höheren oxidativen Wirkung und / oder Unterstützung durch die säurekatalysierte Degradation (pH-Wert) erläutert werden kann. Die mögliche oxidative Mediendegradation von Polyamid in Wasserstoffperoxid und Salpetersäure wird in Kap. 3.3.2.3 mit jeweiligen möglichen Reaktionsschemata beschrieben.

4.2.2.2 Absorptionskinetik und Aktivierungsenergie

Nach Soles et al. [59] werden in Abhängigkeit der eingesetzten Sättigungswerte M_∞ in Formel 2 Unterschiede von 20 % der bestimmten Diffusionskoeffizienten festgestellt. Die graphische Korrelation des Diffusionskoeffizienten (Formel 2) und der Absorptionskinetik des Quotienten $M_t = 100[(W_t - W_0)/W_0]$ zu 1-10 Ma.-% der Schwefelsäure bestimmt eine Abweichung zum annähernd linearen Verhältnis von 17,75 % ($R^2 = 0,8225$) und 0,86 % ($R^2 = 0,9914$). Die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der bspw. 1 Ma.-% Ameisensäure nach Formel 3 resultiert in eine Diskrepanz der angenäherten Linearität von 5,63 % des Diffusionskoeffizienten zu 0,25 % ($R^2 = 0,9975$) des Quotienten M_t . Die differente Kinetik [32,58–62] der Säuren in Polyamid 66 GF35 ist anhand der Rate der Diffusion in Abbildung 15 und Abbildung 16 beschrieben.

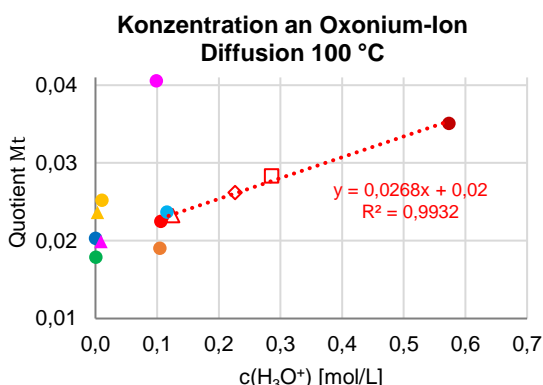


Abbildung 15: Diffusion bei 100 °C in Abhängigkeit der Konzentration an Oxonium-Ion

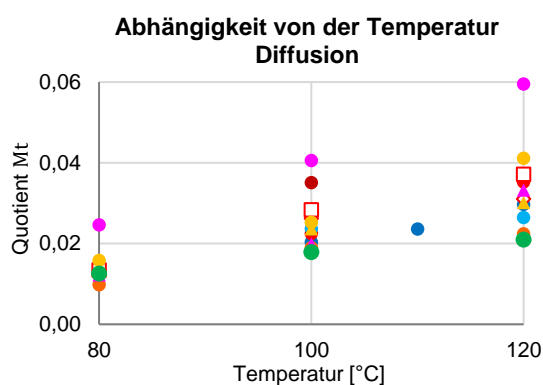


Abbildung 16: Diffusion in Abhängigkeit zur Temperatur von 80, 100, 110 und 120 °C

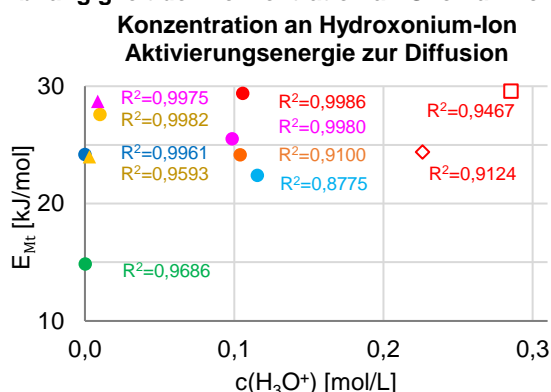


Abbildung 17: Aktivierungsenergie zur Diffusion im Verhältnis zur Konzentration an Oxonium-Ion

- 100 Ma.-% demineralisiertes Wasser
- 1 Ma.-% Schwefelsäure
- △ 2 Ma.-% Schwefelsäure
- ◇ 3 Ma.-% Schwefelsäure
- 5 Ma.-% Schwefelsäure
- 10 Ma.-% Schwefelsäure
- 1 Ma.-% Salpetersäure
- 0,4 Ma.-% Salzsäure
- ▲ 1 Ma.-% Essigsäure
- 10 Ma.-% Essigsäure
- ▲ 1 Ma.-% Ameisensäure
- 21 Ma.-% Ameisensäure
- 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid

Legende zu Abbildung 15, Abbildung 16 und Abbildung 17

Nach Hansen [53] sollte in der Korrelation der Diffusionskoeffizienten eine Reduzierung infolge geringerer Konzentration bzw. Einwirkungszeit berücksichtigt werden, welches eine inkorrekte Schlussfolgerung mit geringer Aggressivität des Mediums ermöglicht. Der Quotient M_t wird in einem Zeitintervall von 24 Stunden bei 80 °C und 16 Stunden bei 100 bis 120 °C bestimmt. Die lineare Regression zur Ermittlung des Quotienten M_t erfolgt anhand der Methode der kleinsten Quadrate mit einer maximalen Abweichung von 0,93 % ($R^2 \geq 0,9907$). Die Annahme einer konstanten Molekülmasse und Flexibilität der Ketten mit stetiger Packungsdichte und Phasen-zustand der Polymermoleküle im isothermen Versuch ermöglicht nach Mencer, Gomzi [62] die Bestimmung der differenten kinetischen Eigenschaften unter gleichbleibenden chemischen Eigenschaften des Penetranten. Die Kinetik in Abhängigkeit der Protonenkonzentration ermöglicht in Abbildung 15 die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit und die Differenzierung der Säuren anhand der Anionen.

Nach Iijima, Isshiki [180] resultiert die Konzentrationserhöhung des Penetranten in einer Reduzierung der Sprungdistanz mit Erhöhung der Möglichkeit des Transports, welches zur Steigerung des Diffusionskoeffizienten führt. Nach Abbildung 15 wird eine annähernd lineare Abhängigkeit mit einer Streuung von 0,68 % der Diffusionsfähigkeit von der Konzentration an Oxonium-Ion der Schwefelsäure (100 °C) bestimmt. Die Massen- sowie Protonenkonzentration resultiert demnach in eine annäherungsweise lineare Steigerung der Diffusionskinetik. Nach Brown et al. [91] ist an nach Formel 2 bestimmten Diffusionskoeffizienten von 0,1; 0,5 und 1,0 mol/L Schwefelsäure an 3,1 mm dicken Polyamid 66 kein eindeutiger Trend mit der Konzentration bei 20, 40 und 60 °C vorhanden. Nach Dolezel [41] wird eine annäherungsweise Stagnierung der Penetrationskoeffizienten $k = 85,9 - 85,6 \mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ mit zunehmender Konzentration an Schwefelsäure zwischen 0,2 zu 1 mol/L (1,9-9,2 Gew.-%) in Polyamid 6 bei 40 °C festgestellt. Nach Abastari et al. [60] wird eine exponentielle Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zur Stoffmengenkonzentration der 5, 10 und 15 Ma.-% Schwefelsäure an 2 mm breiten Polyamid 66 bei 50 °C ermittelt. In einer einseitigen Exposition in einem Zweikammer-Aufbau werden die Diffusionskoeffizienten $D_{5 \text{ Ma.-%}} = \sim 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{10 \text{ Ma.-%}} = \sim 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ und $D_{15 \text{ Ma.-%}} = \sim 4,0 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt [60]. Die um die Hälfte niedrigere Temperatur führt vermutlich in die deutlich reduzierten Diffusionskoeffizienten zu $D_{1 \text{ Ma.-%}} = 11,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (Tabelle 5), $D_{5 \text{ Ma.-%}} = 13,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ und $D_{10 \text{ Ma.-%}} = 15,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ in Polyamid 66 GF35 bei 100 °C. Die bestimmte Funktionsgleichung für das vorhandene experimentelle System (Polymer und Penetrant) ermöglicht nach Dolezel, Hedenqvist, Gedde, Abastari et al. [41,60,67] die Berechnung der Absorptionskinetik bzw. des Diffusionskoeffizienten für beliebige Massen- und Protonenkonzentrationen des Penetranten. Im Vergleich der Steigungen der Gleichungen wird eine minimale höhere Abhängigkeit der Kinetik zur Protonen- ($m = 0,0268$) als Massenkonzentration ($m = 0,0014$) ermittelt.

Ameisensäure sowie Essigsäure konkretisieren ebenfalls eine Steigerung der Kinetik mit Erhöhung der Protonen- sowie Massenkonzentration. 1 Ma.-% zu 21 Ma.-% Ameisensäure führt in eine signifikante 2,1-fache Steigerung der Kinetik mit 21,8-fach höheren Stoffmengen- und 11,5-fach (0,09 mol/L) höheren Protonenkonzentration. Die 9,9-fach (0,007 mol/L) höhere Stoffmengen- und 3,4-fach gesteigerte Protonenkonzentration resultiert in eine 1,0-fach gesteigerte Diffusionskinetik der Essigsäure. Schwefelsäure (1 zu 3 Ma.-%) im Vergleich führt mit einer 3,1-fach höheren Stoffmengen- und 2,1-fach (0,12 mol/L) Steigerung der Protonenkonzentration in eine 0,8-fache Erhöhung der Diffusionsfähigkeit. Die differenten Verhältnisse an Stoffmengen- zu Protonenkonzentration verdeutlichen die variierenden Säurestärken. Die Verdoppelung der Stoffmengenkonzentration führt in einer theoretischen Annäherung in eine identische Steigerung der Kinetik der organischen Säuren (0,2-fach) und eine höhere Zunahme der Diffusionsfähigkeit der anorganischen Säure (0,5-fach). Jedoch wird mit der Verdoppelung der Konzentration an Oxonium-Ion eine Differenzierung der Geschwindigkeitserhöhung mit 0,4-fach der Ameisensäure, 0,6-fach der Essigsäure und 0,8-fach der Schwefelsäure erhalten. Unter der Annahme einer ebenfalls linearen Abhängigkeit der Kinetik zur Konzentration von Ameisen- sowie Essigsäure wird eine höhere Diffusion mittels der Änderung der Protonen- als Stoffmengenkonzentration vermutet. Die Stoffmengenkonzentration reguliert jedoch die Protonenkonzentration. Außerdem ermöglicht der theoretische Vergleich eine weitere Verdeutlichung einer möglichen höheren Löslichkeit und Diffusionsfähigkeit der Essigsäure (Kap. 4.2.2.1).

Nach Kohan, Dolezel [4,41] werden bei 25 °C in Polyamid 6 geringere Diffusionsgeschwindigkeiten von 1,0 mol/L (9,2 Gew.-%) Schwefelsäure mit $D = 1,87 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ zu 1,0 mol/L (6,1 Gew.-%) Salpetersäure mit $D = 1,98 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ sowie 1,0 mol/L (3,6 Gew.-%) Salzsäure mit $D = 1,95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ festgestellt. Penetrationskoeffizienten nach Dolezel [41] zeigen jedoch in Polyamid 6 eine höhere Eindringgeschwindigkeit von 0,1 mol/L (1,0 Gew.-%)

Schwefelsäure $k = 78,6 \mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ zu 0,1 mol/L (0,4 Gew.-%) Salzsäure $k = 69,6 \mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ bei 40 °C. Bei hoher Konzentration von 1 mol/L verfügt Salzsäure mit $k = 123,3 \mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ wieder die höhere Eindringgeschwindigkeit zu 1 mol/L Schwefelsäure mit $k = 85,6 \mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ bei 40 °C in Polyamid 6 [41]. Nach Kosenko et al. [171] ist die Reduzierung des Diffusionskoeffizienten an 100 μm breiten Polyamid 6 bei 28 °C auf die Größe des Anions der Schwefelsäure (2,3 Å) zu Salpeter- und Salzsäure (1,8 Å) zurückzuführen. Die annähernd identische Protonen- und Stoffmengenkonzentration der 0,4 Ma.-% (0,11 mol/L) Salzsäure, 1 Ma.-% (0,10 mol/L) Schwefelsäure und 1 Ma.-% (0,16 mol/L) Salpetersäure ermöglichen (Abbildung 15) bei 100 °C eine Unterscheidung der Diffusionskinetik anhand des Anions. Eine minimal höhere Diffusionsfähigkeit der Salzsäure wird zur Schwefelsäure bei 100 °C im Gegensatz zur Thermodynamik (Tabelle 7, Kap. 4.2.2.1) sowie Dolezel [41] bei 40 °C und gemäß Kohan, Dolezel [4,41] bei 25 °C und 40 °C ermittelt. Die geringere Diffusionsfähigkeit der 2 Ma.-% (0,19 mol/L) Schwefelsäure verifiziert die beschleunigte Kinetik der Salzsäure. Die geringere begünstigte Thermodynamik (Löslichkeit) und das minimal reduzierte molare Volumen mit jedoch deutlich geringeren Molekülvolumen der Salzsäure zu Schwefelsäure (Tabelle 7) ermöglicht nach $D \propto 1/(\chi_{MP} \cdot V_m)$ von Kwan et al. [64] die Annahme einer Penetrant-Größe geförderten Diffusion.

Entsprechend der reduzierten Löslichkeit (Tabelle 7) der Salpetersäure wird eine deutlich geringere Diffusionsfähigkeit zu Salzsäure und Schwefelsäure bei 100 °C im Gegensatz zu Kohan, Dolezel [4,41] bei 25 °C ermittelt. Die minimal reduzierte Diffusionsfähigkeit der Salpetersäure zum Lösungsmittel demineralisierten Wasser (100 Ma.-%) unterstützt die Vermutung eines veränderten Transportprozesses bei 100 °C. 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid mit signifikant geringerer Konzentration an Oxonium-Ion zeigt, wie in der Thermodynamik, ein identisches Verhalten, welches eine Änderung des Mediums sowie Polymers im Diffusionsprozess infolge oxidativer Degradation (Kap. 3.3.2.3) ermöglicht. Die lineare Absorptionskinetik der 1 Ma.-% Salpetersäure ($R^2 = 0,9909$) und des 1 Ma.-% Wasserstoffperoxids ($R^2 = 0,9974$) verdeutlichen einen stationären Konzentrationsgradienten, dass höchstens eine stetige Veränderung infolge oxidativer Degradation ermöglicht. Gemäß der Thermodynamik kann eine minimale Differenz des Salpetersäure- und Wasserstoffperoxid-Verhaltens bestimmt werden. Die verringerte Löslichkeit (Thermodynamik) der Salpetersäure könnte eine höhere oxidative Wirkung und / oder parallele säurekatalysierte Degradation vermuten lassen. Die minimal höhere Diffusionsfähigkeit in Abbildung 15 bei 100 °C ermöglicht daher die Spekulation einer geringeren oxidativen Wirkung oder ein Oxonium-Ion-Konzentration gemäÙes ähnliches Verhalten zu den weiteren Säuren.

Nach Kohan, Dolezel [4,41] wird die höchste Diffusionsgeschwindigkeit bei 1,0 mol/L unter 25 °C mit $D = 2,42 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ der organischen Ameisensäure (4,6 Gew.-%) in Polyamid 6 bestimmt [4,41]. Im Vergleich der organischen sowie anorganischen Säuren bei 25 °C in Polyamid 6 verfügt 1,0 mol/L (6,0 Gew.-%) Essigsäure mit $D = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ die geringste Diffusionsgeschwindigkeit [41]. Die Penetrationskoeffizienten nach Dolezel [41] weisen wiederum eine höhere Geschwindigkeit der 1 mol/L Essigsäure $k = 104,0 \mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ zu 1 mol/L Schwefelsäure $k = 85,6 \mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ und geringere Eindringgeschwindigkeit zu 1,0 mol/L Salzsäure mit $k = 123,3 \mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ bei 40 °C in Polyamid 6 auf. In Abbildung 15 wird entsprechend der Vermutung in der Thermodynamik sowie Konzentrationsabhängigkeit der Kinetik eine höhere Geschwindigkeit zur Diffusion der 0,17 mol/L Essigsäure (1 Ma.-%) zu minimal höher konzentrierten 0,22 mol/L Ameisensäure (1 Ma.-%) bei 100 °C bestimmt. 0,22 mol/L Ameisensäure (1 Ma.-%) im Vergleich zu 0,10 mol/L (1 Ma.-%) und 0,19 mol/L (2 Ma.-%) Schwefelsäure zeigt in Abbildung 15 bei 100 °C deutlich geringere Geschwindigkeiten zur Diffusion. 0,17 mol/L Essigsäure (1 Ma.-%) wiederum weist eine minimal höhere Kinetik auf. Im Vergleich der Schwefel-, Essig- und Ameisensäure kann demnach eine Unabhängigkeit von der Penetrant-

Molekülgröße und Abhängigkeit von der Löslichkeit (Tabelle 7) bei 100 °C vermutet werden. Die signifikant höhere Kinetik (M_t) der 21 Ma.-% Ameisensäure bei annähernd identischer Konzentration an Oxonium-Ion kann vermutlich hauptsächlich der höheren Teilchenkonzentration des Anionen-Penetranten zugesprochen werden.

In Abbildung 16 wird die Temperaturabhängigkeit der Absorptionskinetik dargestellt. Die differenten Trends der Säuren-Absorptionsraten von Kohan, Dolezel [4,41] bei 25 °C zu 100 °C können aufgrund der Konstitution, Verstärkung und Additivierung des Polyamids 6 zu Polyamid 66 GF35 sowie der veränderten Viskosität, Dichte und molaren Volumen des Penetranten eintreten [62]. Die in Abbildung 16 teilweise unterschiedlichen Trends zwischen den Säure-Kinetiken bei 80 °C, 100 °C zu 120 °C könnten ebenfalls infolge der Penetrant-Faktoren nach Mencer, Gomzi [62] und agieren im Siedebereich mit differenter Druckeinstellung auftreten. Im graphischen Verhältnis zur Reziproke der Temperatur ermöglicht die Abbildung 16 nach der Arrhenius-Gleichung (Formel 3) die Ermittlung der Aktivierungsenergie zur Diffusion in Abbildung 17. Die Bestimmtheitsmaße der angenäherten linearen Regressionen mit der Methode der kleinsten Quadrate sind in Abbildung 17 mit Abweichungen von 0,14-12,25 % wiedergegeben. Nach Dolezel [41] können bei großen Medien-Molekülen mit großen zwischenmolekularen Wechselwirkungen und hohen Temperaturintervallen nichtlineare Abhängigkeiten zwischen dem Logarithmus des Diffusionskoeffizienten zur Reziproke der Temperatur eintreten. Die Aktivierungsenergie bzw. der Diffusionskoeffizient steigt demnach mit der Temperatur im teilweise schwach konvexen Verlauf der Funktion. Eine Reduktion des Diffusionskoeffizienten wird bei leicht kondensierenden Dämpfen mit steigender Temperatur ermittelt [41].

Nach Kwan et al. [63] und Atkins, de Paula [52] werden hohe Aktivierungsenergien bei großen Diffusionsmitteln und hohen Kohäsionsenergien des Penetranten erhalten. Die reduzierte Aktivierungsenergie des 1 Ma.-% Wasserstoffperoxids ($R^2 = 0,9686$) zum Lösungsmittel Wasser ($R^2 = 0,9961$) definiert demnach ein kleines Molekülvolumen mit geringer Kohäsionsenergie und verringerter Temperaturabhängigkeit. Das kleine Wasser-Molekül $11 \mu\text{m}^3$ [173] lässt eine Erhöhung der Transportenergie infolge hoher Kohäsionsenergie und ggf. Wasser-Cluster-Bildung mit Steigerung der Penetrant-Größe vermuten. Die Konzentrationserhöhung der Säuren in der Lösung resultiert in eine Abnahme sowie Zunahme der Aktivierungsenergie. Ein Trend entsprechend der Steigerung des gemittelten molaren Volumen und der höheren Anteile zu intermolekularen Wechselwirkungen in $E_A \propto \chi_{MP} \cdot V_m$ nach Kwan et al. [64] kann nicht bestimmt werden. Im Vergleich der Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure bei der annähernd identischen Konzentration an Oxonium-Ionen $\sim 0,1 \text{ mol/L}$ wird gemäß dem größten Molekülvolumen (Tabelle 7) die höchste Energie zum Transport von Schwefelsäure bestimmt. Hohe Kohäsionsenergien, welche der Thermodynamik entsprechen, könnten jedoch ebenso die Ursache für die signifikante Temperaturabhängigkeit sein. Entsprechend der Absorptionskinetik wird eine geringere Aktivierungsenergie der Salzsäure zu Schwefelsäure mittels vermutlich kleinerem Molekülvolumen bzw. reduzierter Kohäsionsenergie bestimmt. Jedoch weist die lineare Regression zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Salzsäure die höchste Abweichung von 12,25 % auf. Salpetersäure mit einem minimal höheren Molekülvolumen bzw. höherer Kohäsionsenergie als Salzsäure zeigt demgemäß eine höhere Aktivierungsenergie, welche ebenfalls hohe Streuungen von 9 % in der Bestimmung enthält. 21 Ma.-% Ameisensäure ($R^2 = 0,9980$) mit 48-fach höherer Stoffmengenkonzentration als 1 Ma.-% Schwefelsäure zeigt in Abbildung 17 eine geringere benötigte Energie zum Transport, welches vermutlich der höheren Löslichkeit, größeren Absorptionskinetik gemäß dem höheren Stoffmengenanteil und deutlich reduzierter δ_h -Interaktion entspricht. Im Vergleich der organischen Säuren wird bei $\sim 0,2 \text{ mol/L}$ Stoffmengenkonzentration eine geringere Energie zur Mobilität der Essigsäure festgestellt, dass der höheren Löslichkeit im Polymer in $E_A \propto \chi_{MP} \cdot V_m$ [64] trotz höheren Molekülvolumen entsprechen kann.

Zusammenfassung - Kap. 4.2: Es wurden Sorptionsprofile entsprechend den simulierten Fickschen-Verläufen mit medienabhängigen Oberflächenwiderständen der differenten Säuren und 100 % Deionat in Polyamid 66 GF35 bestimmt. Die höhere Kohäsionsenergie der Säure resultiert vermutlich in den steigenden Oberflächenwiderstand (Kap. 4.2.1.1). Die hohe Kohäsionsenergie im Penetranten sowie zum Polymer mit Lösung der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des Polyamids resultiert ggf. zur höheren Energieschwelle der 1 Ma.-% Schwefelsäure $E_D = 51,8 \text{ kJ/mol}$ zu 100 % Deionat $E_D = 41,6 \text{ kJ/mol}$ Diffusion (Tabelle 5). Die gesteigerte Entropie mit niedrigerer freier Gibbs-Energie von $\Delta G_{1 \text{ Ma.-% } H_2SO_4} = -9.056,61 \text{ kJ/mol}$ zu $\Delta G_{100 \% H_2O} = -8.455,91 \text{ kJ/mol}$ bei 100 °C und höherer Sättigungskonzentration bei unendlicher Temperatur der 1 Ma.-% Schwefelsäure zu 100 % Deionat bestätigt die Penetrantgrößen unabhängige und Löslichkeitsparameter abhängige Mischung. DieToF-SIMS-Analyse (Abbildung 12) bestimmt eine bevorzugte Dissoziation mit Diffusion der Schwefelsäure ins Polymer in der ersten Stufe als Hydrogensulfat. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach der ersten Fickschen-Gleichung (Formel 2, 16 Stunden, 100 °C in Tabelle 5) entspricht einer Diffusionstiefe des linearen Verhaltens von ungefähr 500-550 μm nach IC-Analyse (Abbildung 10). Lediglich die oberflächliche Morphologie wird bei der Bewertung der Absorptionskinetik berücksichtigt, welches in Abhängigkeit der Produktionsbedingungen different sein kann (Kap. 3.1 und 3.2.4). Die Tiefenprofilanalyse (Kap. 4.2.1.5) mit IC- und ToF-SIMS-Analyse bestätigt ein exponentielles Diffusionsprofil gemäß dem zweiten Fickschen Gesetz mit anfänglicher linearer Diffusion der 1 Ma.-% Schwefelsäure ins Polyamid 66 GF35. In Differenz zu Kap. 3.2 wird eine Anreicherung der Schwefelsäure-Konzentration im Polymer größer der Umgebungskonzentration ermittelt. Die eindimensionale Diffusion nach der Einstein-Smoluchowski-Gleichung (Formel 40) definiert einen zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten (ToF-SIMS, IC).

Die höhere Kohlenstoffanzahl mit gesteigerten Molekülvolumen der 0,17 mol/L Essig- $\sim 31 \mu\text{m}^3$ zur 0,22 mol/L Ameisensäure $\sim 20 \mu\text{m}^3$ führt in eine thermodynamische Bevorzugung der Löslichkeit, höhere Mischungsenthalpie (Tabelle 7), gesteigerte Geschwindigkeit (Abbildung 16) und niedrigerer essenzieller Energie zur Diffusion (Abbildung 17). Die Van der Waals-Wechselwirkung δ_d der Essigsäure $\delta = \sim 21,0 \text{ MPa}^{1/2}$ (Tabelle 27) zur Polymer-Kohlenstoffkette $\delta = 22,7 \text{ MPa}^{1/2}$ (Polyamid 66 GF35, Tabelle 26) steigert die Diffusion und Löslichkeit. Im Vergleich der Schwefel-, Salz-, Essig- und Ameisensäure kann eine Unabhängigkeit von der Penetrant-Größe und Abhängigkeit von der Kohäsionsenergie (Löslichkeitsparameter) angenommen werden. Im Vergleich der Sorptionsverläufe der 0,22 mol/L Ameisen- zu 0,19 mol/L und 0,31 mol/L Schwefelsäure kann ein ähnlicher absoluter δ Löslichkeitsparameter des Anions bei 80-120 °C vermutet werden. Die organische Essigsäure würde bei identischer Protonenkonzentration der Schwefel-, Salz- und Ameisensäure die höchste Löslichkeit vorweisen (Tabelle 7). Die Lösung der Wasserstoffbrückenbindungen δ_h im Medium und Diffusion im kristallinen Bereich (Lösung der δ_h und Überwindung der Kristallgitterkräfte im Polymer; Kap. 4.3.3.1) führen ggf. in die gesteigerte Aktivierungsenergie zur Diffusion.

Nach dem Henry'schen Gesetz $\Delta H_s > 0$ diffundiert Deionat, Schwefel-, Salz-, Ameisen- und Essigsäure endotherm in mittels Bewegung der Polymerketten gebildeten Volumen. Salpetersäure und Wasserstoffperoxid verwenden nach Tabelle 7 vorhandene Leerstellen zur Sorption (exothermer Langmuir-Mechanismus $\Delta H_s < 0$). Der anfangs lösliche Stofftransport gemäß der ersten Fickschen Diffusion (Abbildung 14) von Salpetersäure und Wasserstoffperoxid wird über die Zeit zu einer thermodynamischen Unlöslichkeit mit negativer Entropie und Enthalpie modifiziert. Die reduzierte Diffusionsfähigkeit der Salpetersäure und Wasserstoffperoxid zum Lösungsmittel Deionat verifizieren die Annahme eines veränderten Transportprozesses.

4.3 Alterungsgradient des Polyamids 66 mit 35 % Glasfasern im Kontext zum Proton und Säureanion

Die Mediendegradation an Polyamid 66 GF35 wird in diesem Abschn. mit variierenden Konzentrationen an Säuren und Temperaturen nach Exposition in Autoklav A1 (Kap. 6.2.2.2) ermittelt. Die Kausalität der säurekatalysierten Hydrolyse von der Oxonium-Ion-Konzentration sowie der Temperatur wird anhand der Schwefelsäure-Exposition gemäß Beschreibung in Kap. 4.3.1 ermöglicht. Außerdem wird die Abhängigkeit des Alterungsgradienten vom Medientransport anhand Tiefenanalysen dargestellt. Der oxidative und säurekatalysierte Einfluss der Salpetersäure wird in Kap. 4.3.2 explizit untersucht. In Abschn. 4.3.3 wird die säurekatalysierte Hydrolyse in Relation zur Kinetik der Diffusion der verschiedenen Anionen in Polyamid 66 GF35 bestimmt.

4.3.1 Schwefelsäure

In Abschn. 4.3.1.1 wird die acetylierende Wirkung der Oxonium-Ion-Konzentration an der Oberfläche anhand REM, ATR-FT-IR und DSC sowie dem Probenquerschnitt mittels mechanischer Prüfung des degradierten Polyamids 66 GF35 bei 100 °C festgestellt. In Abschn. 4.3.1.2 wird die Kinetik und Aktivierungsenergie zur säurekatalysierten Degradation des Polyamids 66 GF35 bei 80, 100 und 120 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure an der Probenoberfläche ermittelt. Die Bestimmung der Schädigungstiefe und des Alterungsgradienten ist mit analytischen Methoden in Kap. 4.3.1.2 dokumentiert.

4.3.1.1 Protonenkonzentration

Mit steigender Protonenkonzentration [2,4,32,33,41,90,91,94] und Sättigungskonzentration [91] wird gemäß Kap. 3.3.2.2 eine Beschleunigung der Hydrolyse erhalten. In Abbildung 18 ist die Oberflächendegradation des Polyamids 66 GF35 in Abhängigkeit der Protonen- bzw. Massenkonzentration der Schwefelsäure nach Exposition für 168 Stunden bei 100 °C dargestellt.

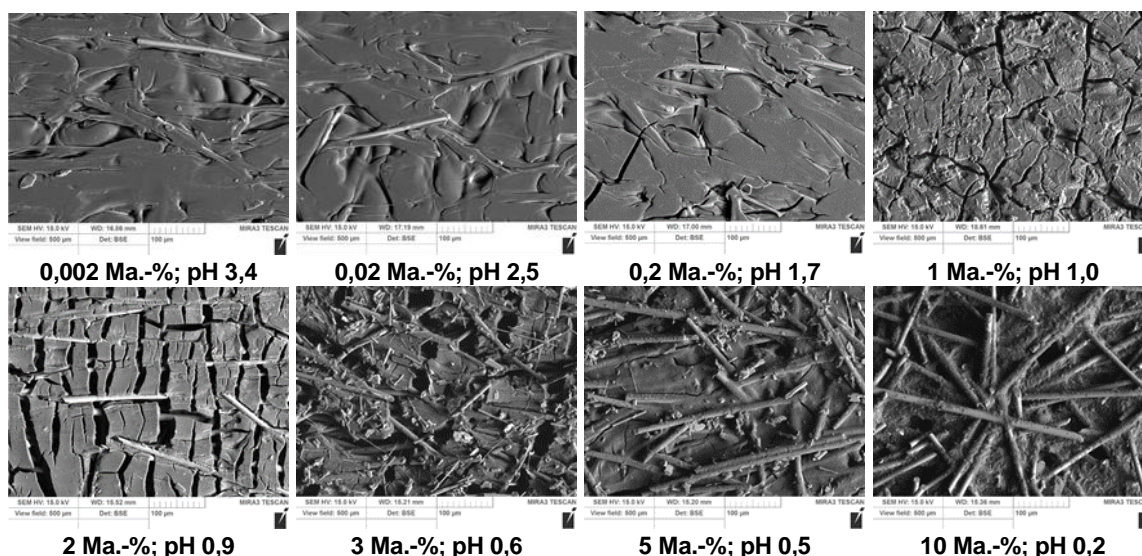


Abbildung 18: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme der PA66 GF35-Oberfläche mit einem Maßstab von 100 µm nach 168 Stunden in variierender Schwefelsäure-Massenkonzentration bei 100 °C

Nach Iijima, Ikeda [177] sind bis pH~3 lediglich Säure-Aufnahmen der Aminoendgruppen ohne Hydrolyse der Amidbindungen des Polyamids vorhanden. Die REM-Aufnahmen kennzeichnen in Abbildung 18 eine intakte Oberfläche mit Schlichte-Ummantelung der Glasfasern ohne Auflösungseffekte der Matrix bis einschließlich einem pH~2,5 (0,02 Ma.-%). Die zehnfache Konzentrationserhöhung (0,2 Ma.-%) resultiert in einer Gefüge-Öffnung mit Entstehung von Rissen und

beginnender Freilegung der Glasfasern. Die Oberfläche der in 1 Ma.-% Schwefelsäure exponierten Polyamid 66 GF35-Probe zeigt ein deutliches Rissnetzwerk mit Degradation bzw. Auflösung der Polymermatrix. Nach Romão et al. [87] wird die Rissbildung mittels steigender Porosität der Polymermatrix, siehe Abbildung 19 feines Porengefüge der in 1 Ma.-% Schwefelsäure exponierten Probe, impliziert. Die gebildeten Mikroholräume an der Polymeroberfläche beschleunigen nach Romão et al. [87] im osmotischen Mechanismus mit Hydrolyse der organischen Verbindungen die Rissausbreitung. Nach Kohan [4] wird die Rissbildung mit submikroskopischen Rissen initiiert und mit langsamen Wachstum erweitert und mittels Belastung in eine schnelle Rissausbreitung mit fatalen Versagen entwickelt. Ein zweiter Mechanismus, die Unterschreitung der kritischen Molmasse M_c (Kap. 3.3.2), fördert nach Romão et al. [87] und Richaud et al. [57] die Entstehung von Poren und Ausbreitung von Rissen. Die duktil / spröde Transition [32,57,69,77,87] mit signifikanten Abfall der Bruchdehnung und Schlagzähigkeit [57,69,77] führt nach Romão et al. [87] in einen Automatismus der Rissbildung. Nach Serpe et al. [32] resultiert die Versprödung in variierende Dehnungen, Quellungen und Dichtegradienten, die in einer oberflächlichen Degradation zur spontanen Ausbildung und Propagation von Rissen führt.

In Abbildung 18 veranschaulicht die Rissöffnung der stark ausgeprägten Oberflächenveränderung der in 2 Ma.-% Schwefelsäure degradierten Probe eine bevorzugte Propagation in quer Richtung zur Glasfaseranordnung. Ein deutliches Rissnetzwerk mit stellenweise freiliegenden Glasfasern und starker Belagsbildung wird nach Exposition in 3 Ma.-% Schwefelsäure bestimmt. Die EDX-Analyse der Ablagerungen detektiert Kohlenstoff ($\sim 10,0$ cos/eV), Sauerstoff ($\sim 8,0$ cos/eV), Calcium ($\sim 10,0$ cos/eV), Schwefel ($\sim 16,0$ cos/eV) sowie Spuren von Stickstoff ($\sim 0,7$ cos/eV). Im Materialkontrast sind stellenweise hell erscheinende Oberflächenablagerungen nach Auslagerung in 5 Ma.-% Schwefelsäure erkennbar. Die Rückstände entsprechen Intensitäten der Elemente von $\sim 2,5$ cos/eV Kohlenstoff, $\sim 6,5$ cos/eV Sauerstoff, $\sim 15,0$ cos/eV Calcium und $\sim 24,0$ cos/eV Schwefel. Die signifikante Steigerung des Schwefelanteils wird gemäß der höheren Massenkonzentration induzierten Löslichkeit nach Kap. 4.2.2.1 erhalten. Die ATR-FT-IR-Analyse des weißen Rückstands kennzeichnet dieses mit hoher Wahrscheinlichkeit mit einer Güte von 80,2 % als Calciumsulfat. Nach Brown et al. [91] implizieren weiße Ablagerungen an der Polymeroberfläche die Annahme einer stärkeren Anziehungskraft der Amine zum Proton der Schwefelsäure als zum Wasser. Die Oberfläche des Polyamids 66 GF35 nach Exposition in 10 Ma.-% Schwefelsäure in Abbildung 18 zeigt ein signifikantes Rissnetzwerk. Die weißen Ablagerungen an der Oberfläche sind nach EDX-Analyse $\sim 15,0$ cos/eV Sauerstoff, $\sim 16,5$ cos/eV Calcium, $\sim 27,0$ cos/eV Schwefel und Spuren an $\sim 1,0$ cos/eV Kohlenstoff sowie $\sim 0,5$ cos/eV Stickstoff. Die zunehmende Protonen- und Massenkonzentration resultiert demnach in steigende Schwefel- und Calcium-Intensitäten an der Polymeroberfläche, welches mit der sensorischen Prüfung mit höheren Anteil an weißen Ablagerungen übereinstimmt. Die EDX-Analyse ermöglicht zudem die Ermittlung eines abnehmenden Trends an Kohlenstoff an der Oberfläche mit höher degradierenden bzw. löslichen Medium.

Der Maßstab von 50 μm in Abbildung 19 ermöglicht die Bestimmung eines feinen Porengefüges der in 1 Ma.-% Schwefelsäure degradierten Oberfläche, welche bei veränderter Massenkonzentration nicht ersichtlich ist. Im Vergleich der Glasfaserummantelung der 1 Ma.-% und 3 Ma.-% Schwefelsäure degradierten Oberfläche wird eine deutliche Auflösung der Matrix um die Glasfaser festgestellt. 5 Ma.-% und 10 Ma.-% Schwefelsäure verursachen an den Oberflächen der Glasfasern der exponierten Proben im Gegensatz zu geringer konzentrierten Säuren eine Agglomeration von Polymer in Abbildung 18 und Abbildung 19. Die Bildung der Oberflächenporen (1 Ma.-%) mit Verschließung sowie Entstehung von Agglomerationen mit steigender Massenkonzentration lässt eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts mit teilweiser Repolymerisation des Polymers vermuten, siehe Kap. 6.1.5.

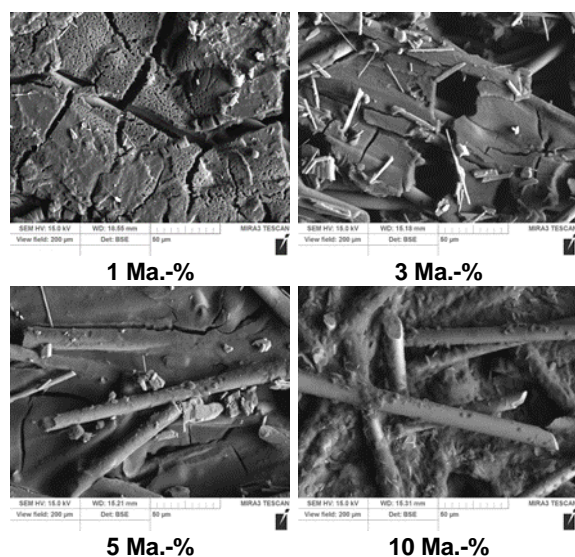


Abbildung 19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des PA66 GF35 mit einem Maßstab von 50 µm nach 168 Stunden bei 100 °C in Schwefelsäure

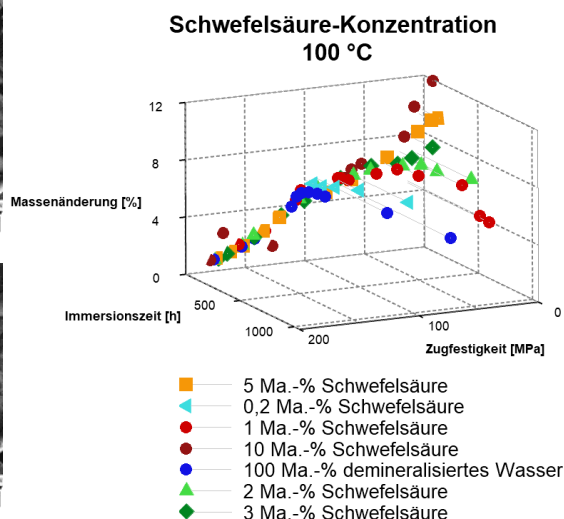


Abbildung 20: PA66 GF35-Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Massenänderung und Immersionszeit in unterschiedlicher Schwefelsäure-Konzentration bei 100 °C

Die Geschwindigkeit der säurekatalysierten Hydrolyse ist nach Chaupart et al. [33] und Merdas et al. [94] signifikant von der Konzentration im Polymer abhängig. Gemäß Abbildung 14, Tabelle 7, Abbildung 20 und EDX wird eine Erhöhung der Löslichkeit mit der Massenkonzentration an Schwefelsäure erhalten. In der Anwendung wird die Entflechtung mittels Kombination mit einer kontinuierlichen statischen oder dynamischen Beanspruchung einem Kettenzug gefördert [57], welches in Abbildung 20, Abbildung 21 und Abbildung 22 mit dem quasistatischen Zugversuch ermöglicht wird. Anhand dem Zugversuch wird nach Wei et al. [97] die Veränderung der mechanischen Eigenschaften infolge der Oberflächendegradation bestimmt. Nach Bunn et al. [181] entspricht der Bruch der Probe in kristallinen Bereichen der Scherung bzw. das parallele auseinandergleiten der Moleküle voneinander, welches mit höheren intermolekularen Wechselwirkungen der Moleküle behindert wird. Nach Miri et al. [43] erfolgt in kristallinen Bereichen die plastische Verformung ebenfalls mittels Parallel- und Quer-Kristallgleiten zu den Wasserstoffbrückenbindungen gebunden Schichten. Jedoch werden zunächst intrasphärolithische Scherbänder in den amorphen Schichten des fibrillären Übergangs ausgebildet [43].

Abbildung 20 veranschaulicht die stetige Degradation mit steigender Löslichkeit der Massenkonzentration der Schwefelsäure zu der Expositionszeit. Die Spannungsübertragungsfähigkeit zwischen der Polymermatrix und der Glasfasergrenzfläche wird infolge der physikalischen Alterung induzierten Kettenaufweitung reduziert [27,40,41,49]. Die Verringerung der intermolekularen Wechselwirkungen führt in eine Erhöhung der Brownschen Molekularbewegung mit Erleichterung der Gleit- und Entflechtungsprozesse [2,4,11,40,41,46–48,58,70,74,78]. Entsprechend Heyn, Bonten [46] wird mit höherer Konzentration des Mediums in Abbildung 20 eine vereinfachte Entflechtung erhalten. Die anfängliche Steigerung der Bruchdehnung in Abbildung 21 mit Reduzierung der Festigkeit in Abbildung 22 über die Expositionszeit entspricht demnach der physikalischen Degradation [2,4,41,43,46,47,53,58,62,74,78,85,86]. Die Kraftübertragung mittels erleichterter Scherung der Polymerketten mit Spaltung der Wasserstoffbrücken erhöht die Bruchdehnung und reduziert die Festigkeit [43,181]. Die Entschlafung der amorphen Phase mit Ordnung der Polymerketten mittels Verstreckung und dem aneinander vorbeigleiten der Schichten im Kristall, welches in eine restliche Kraftübertragung mit Stabilisierung resultiert, könnte im Zugversuch der physikalisch degradierten Proben daher eintreten. In Abbildung 21 und Abbildung 22 wird die Bruchdehnung sowie Zugfestigkeit des Polyamids 66 GF35 in

Abhängigkeit zur Expositionszeit in Stunden bei 100 °C mit oberer und unterer Fehlergrenze der mindestens fünf Messwerten dargestellt. Die Temperaturalterung bei 100 °C im Umluftofen veranschaulicht eine minimale Zunahme infolge Nachkristallisation mit einstellender Konstanz der Zugfestigkeit, das eine thermisch-oxidative Degradation ausschließt.

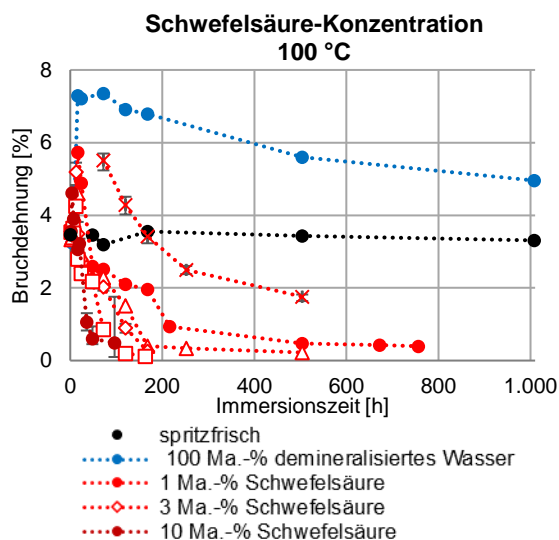


Abbildung 21: PA66 GF35-Bruchdehnung in Abhängigkeit zur Zeit in unterschiedlicher Schwefelsäure-Konzentration bei 100 °C

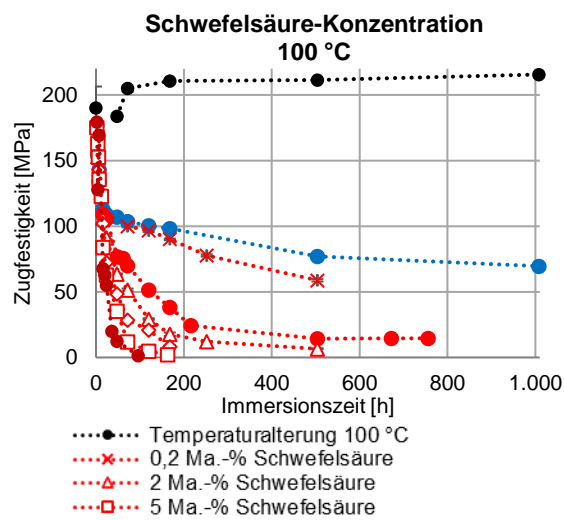


Abbildung 22: PA66 GF35-Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Zeit in unterschiedlicher Schwefelsäure-Konzentration bei 100 °C

Nach Kallio et al. [182] könnte die Plastifizierung die Versprödung verschleiern. Die Exposition in 100 % demineralisiertem Wasser bei 100 °C in Abbildung 21 zeigt eine deutliche Plastifizierung mit einer kontinuierlichen Bruchdehnung mit der Zeit oberhalb des getrockneten und spritzfrischen Polyamids 66 GF35 (~3,4 %). In Abbildung 21 wird eine signifikante Abnahme der Bruchdehnung mit Reduzierung der benötigten Expositionszeit zur Degradation mit steigender Konzentration an Schwefelsäure ersichtlich. Im Vergleich der maximalen Bruchdehnungen in der anfänglichen Plastifizierung wird eine Verringerung der maximalen Dehnung sowie der zugehörigen Zeit mit der Konzentration an Schwefelsäure ermittelt. Polyamid 66 GF35 in 100 % demineralisiertem Wasser zeigt in Abbildung 21 eine maximale Bruchdehnung mit 7,3 % nach 16 Stunden sowie eine weitere konstante Dehnung bei 72 Stunden an. Die Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure resultiert in eine maximale Dehnung von 5,7 % nach 16 Stunden mit anschließender Abnahme bei 24 Stunden zu 4,9 %. 2 Ma.-% Schwefelsäure führt in eine maximale Bruchdehnung von 4,6 % nach 16 Stunden mit folgenden signifikanten Abfall auf 2,9 % nach 24 Stunden. Der Zeitraum der Plastifizierung wird bei 3 Ma.-% Schwefelsäure zu 12,5 Stunden mit 5,2 % Bruchdehnung reduziert, welches einen anschließenden Abfall zu 3,5 % bei 16 Stunden erfährt. 5 Ma.-% Schwefelsäure führt in eine maximale Plastifizierung von lediglich 4,3 % nach 12 Stunden, das signifikant zu 2,8 % nach 16 Stunden verringert wird. Nach 4 Stunden in 10 Ma.-% Schwefelsäure wird die höchste Bruchdehnung mit 4,6 % des Polyamids 66 GF35 mit anschließender Abnahme zu 3,9 % nach 7 Stunden ermittelt.

Die Reduzierung der Bruchdehnung wird nach Wei et al. [97] mit zunehmender Versprödung der Oberflächenschicht sowie dem steigenden Anteil an spröder Oberfläche zum duktilen Kern über die Alterungszeit bestimmt. Nach Yow et al. [183] resultiert die chemische Degradation in eine Zerstörung der Duktilität und plastischen Verformung mit Verhinderung der Matrixver Streckung oder dem Scherfließen. Die Versprödung wird nach Wei et al. [97] aufgrund Kettenspaltung mit Reduzierung unterhalb einer kritischen molekularen Masse zur Verschlaufung definiert. Nach Kohan [4] und Becker, Braun [2] wird in Abhängigkeit der molaren Masse eine Veränderung der Festigkeit, Elastizität, Zähigkeit und Härte bestimmt. Eine drastische Reduzierung der

mechanischen Eigenschaften wird nach Yow et al. [183] infolge chemischer Degradation des Polymers mit Faserauszug als dominierende Versagensursache ermittelt. An REM-Aufnahmen kann nach Yow et al. [183] die permanente Schädigung der Plastizität beobachtet werden. Nach Kohan [4] resultiert eine unvollständige Benetzung der einzelnen Fasern im Bündel in eine unzureichende chemische Kopplung der Grenzflächenhaftung mit reduzierter Scherfestigkeit. Eine ideale Grenzflächenhaftung mit vollständiger Ummantelung entspricht einer Scherfestigkeit gemäß der Polyamid 66-Matrix von 60 MPa [4]. In Abbildung 18, Abbildung 20 und Abbildung 22 ist entsprechend der steigenden Massenkonzentration eine Erhöhung der Auflösung der Polymermatrix mit Zerstörung der Glasfaser-Matrix-Haftung und Reduzierung der Zugfestigkeit ersichtlich. Die signifikante Risspropagation kann nach Romão et al. [87], Richaud et al. [57] und Serpe et al. [32] signifikant mit Annäherung bzw. Unterschreitung der kritischen Molmasse bzw. Versprödung beschleunigt werden. Gemäß der deutlichen Ausbildung an Rissen in Abbildung 18 der Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure wird eine signifikante Erhöhung der Massenänderung sowie Abnahme der Zugfestigkeit in Abbildung 20 und Abbildung 22 zu in 0,2 Ma.-% Schwefelsäure ausgelagerten Proben ersichtlich. Das ausgeprägte Rissnetzwerk fördert die höhere Absorption an Medium [32,41,59,60,78,86].

Nach Richaud et al. [57] muss die chemische Degradation eine gewisse Tiefe zur Risspropagation über die Dicke zum beschleunigten / erleichterten Versagensbruch aufweisen. Nach Wei et al. [97] können in Abhängigkeit der Oberflächen- und Tiefendegradation drei Abschnitte im Zugversuch nach einer thermisch-oxidativen Degradation von Polyamid 6 bei 180 °C definiert werden. Eine mikroskopisch unerkennliche Oberflächendegradation in der anfänglichen Expositionszeit kann in einen drastischen Abfall der Bruchdehnung mit Ausbildung von Hohlräumen in der Einschnürung, die zu Rissen kumulieren und fortpflanzen, führen. Mikroskopisch ersichtliche Oberflächen- und Tiefendegradationen können in mäßige Verringerungen der Bruchdehnung mit signifikanter Rissausbreitungen an der Oberfläche unter Spannung im Einschnürungsbereich resultieren. Die Verzögerung der Rissausweitung in den duktilen Kern (plastische Verformung mit fibrillärer Morphologie) kann anhand REM-Querschnittaufnahmen als Ursache der mäßigen Reduzierung der Bruchdehnung ermittelt werden. An der oxidierten Oberfläche der Riss-Initiierungszone wird eine fibrillenfreie Morphologie mit spröden Bruch, d. h. keiner plastischen Verformung, und zur Probenmitte eine Rissunterbrechungslinie bestimmt [97]. Der abnehmende Oxidationsgradient zur spröde-duktilen Grenzfläche kann nach Wei et al. [97] zur Reduzierung der Rissgeschwindigkeit resultieren. Die langsame Risswachstumsrate, d. h. kinetische Energie des Risses, an der Grenzfläche kann möglicherweise von der plastischen Verformung mit Behinderung der weiteren Propagation absorbiert werden [97]. Nach Wei et al. [97] wird die Dehnung bei Rissentstehung mit zunehmender Versprödung mit der Alterungszeit reduziert und an die Bruchdehnung angenähert. Im dritten Zugversuch-Abschnitt wird eine enorme Versprödung (Bruchdehnungen <5 %) mit einer flachen spröden Bruchfläche ohne Fließen ermittelt. Eine Veränderung der degradierten Oberfläche unter dem Zugversuch wird nicht bestimmt. Die übereinstimmende Dehnung der Rissentstehung zur Bruchdehnung kann eine unzureichende Behinderung der Risspropagation des reduzierten duktilen bzw. plastischen Kerns bedeuten. Der Bruch entspricht demnach dem höheren Grad der Versprödung der oxidierten Schicht mit einer schnelleren Rissausbreitung. Die anhand REM bestimmte Rissunterbrechungslinie der spröde-duktilen Grenzfläche stimmt mit der Oxidationstiefe des Carbonyl-Index (ATR-FT-IR) an Querschnitten überein [97].

Die deutliche Reduzierung der Bruchdehnung in Abbildung 21 und der Zugfestigkeit in Abbildung 22 könnte demnach eine höhere Degradationstiefe mit steigender Massenkonzentration bedeuten. Eine geringere quasistatische Zugkraft würde demnach in eine vereinfachte Entflechtung über die Probe resultieren. Die gesteigerte Degradation mit der Massen- bzw.

Protonenkonzentration der Schwefelsäure wird zudem mittels Verringerung der Expositionszeit zur identischen Schädigung bzw. Abnahme festgestellt.

4.3.1.1.1 Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion

Die ATR-FT-IR-Spektroskopie ermöglicht (vgl. Abbildung 23) die Bestimmung der gebildeten Degradationsprodukte (Kap. 3.3.2.2) und der Morphologie der signifikanten Oberflächenveränderungen (Abbildung 18) des in unterschiedlichen Konzentrationen an Schwefelsäure bei 100 °C für 168 Stunden exponierten Polyamids 66 GF35. An präparierten Dünnschnitten der Materialoberfläche in Intervallen von 0-50 µm werden die qualitativen Messungen durchgeführt. Die Bildung neuer funktioneller Gruppen der Alterungsprodukte mit Absorptionsbanden, Signalverbreiterungen oder asymmetrischen Banden bei Überlagerung der Signale [158] können in Abbildung 23 im Vergleich zum spritzfrischen Polyamid 66 GF35 bestimmt werden. Nach Bruice [34], Hesse et al. [158] und Kohan [4] werden in Abbildung 23 zur Interpretation der Schwingungen die möglichen zugehörigen funktionellen Gruppen teilweise dargestellt.

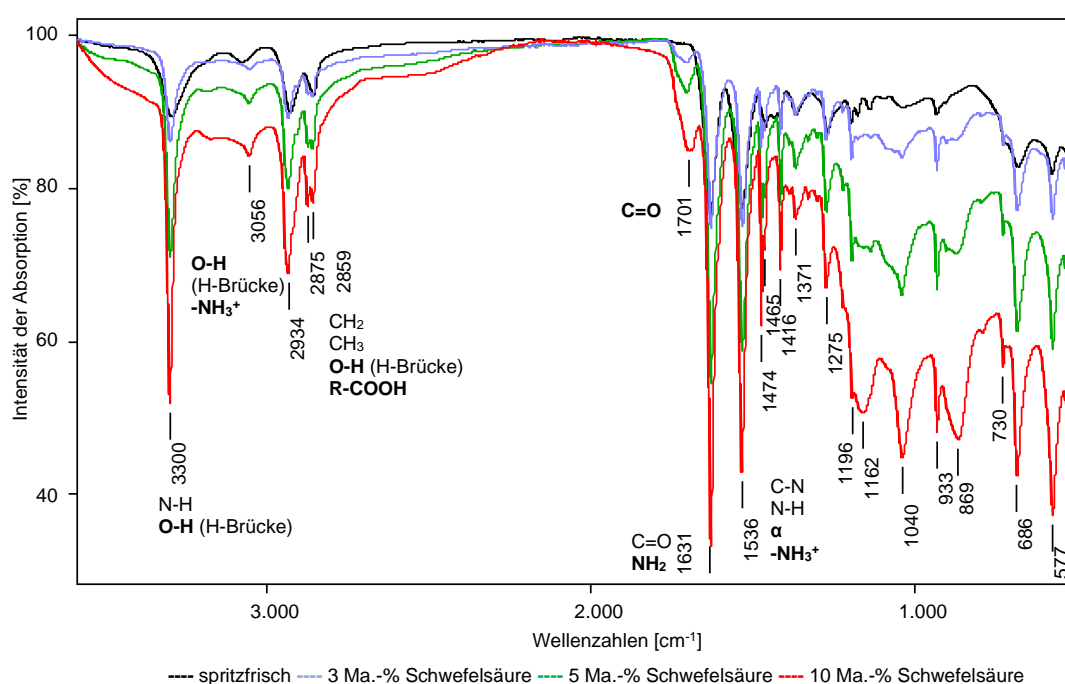


Abbildung 23: ATR-FT-IR-Spektren im Wellenzahlbereich von 3.500-500 cm⁻¹ des unbehandelten und nach 168 Stunden bei 100 °C in variierenden Konzentrationen an Schwefelsäure exponierten PA66 GF35

Die funktionelle Gruppe N-H des Polyamids wird anhand mittleren Bandenintensitäten der Streckschwingungen bei 3.300 cm⁻¹ und minimalen Intensitäten der Deformationsschwingungen bei 1.536 cm⁻¹ in Abbildung 23 charakterisiert [4,34,158]. Nach Becker, Braun [2] wird eine höhere Wellenzahl der NH-Valenzschwingung bei ~3.300 cm⁻¹ anstelle ~2.915 cm⁻¹ infolge Beeinflussung des Schwingungsverhaltens mittels Wasserstoffbrückenbindung des NH-Donator zum CO-Akzeptor im Polyamid erhalten. Nach Bruice [34] werden N-H-Schwingungen als engere und weniger intensivere Banden zu O-H-Signalen bei 3.300 cm⁻¹ definiert [34]. Die Hydroxylgruppe der gebildeten Carbonsäure entspricht einer Anregungsenergie korrelierend mit einer Wellenzahl von 3.300-2.500 cm⁻¹ mit einer starken und sehr breiten Intensität [34,158]. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydroxylgruppen resultiert nach Bruice [34] in reduzierte Anregungsenergien zur Streckschwingung (doppelter Zug am Wasserstoffatom) von 3.350-3.200 cm⁻¹ und breitere Absorptionen infolge schwankenden Bindungsstärken. Nach Bruice [34] beschreibt die niedrige Wellenzahl mit breiten Banden eine hohe Konzentration

an Hydroxylgruppen. Die steigende Absorption der Lichtquanten und zunehmende intermolekulare Wechselwirkung anhand Linienverbreiterung [158] der 3.300 cm^{-1} Absorptionsbande in Abbildung 23 ermöglicht demnach den Rückschluss einer steigenden Bildung an Carbonsäuren mittels acetylierender Degradationswirkung der Schwefelsäure an der Materialoberfläche.

Die Absorptionsbande bei 3.036 cm^{-1} entspricht nach Hesse et al. [158] einem protonierten primären Amin und / oder intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen von Hydroxylgruppen. Im spritzfrischen Polyamid 66 GF35 sind in Abbildung 23 geringe Intensitäten an 3.036 cm^{-1} vermutlich infolge der Kettenenden vorhanden. Die Aufnahme an Strahlungsenergie bei 2.929 cm^{-1} und 2.857 cm^{-1} entspricht im neuen Polyamid 66 GF35 mit starken Intensitäten den Valenzschwingungen der CH_2 -Gruppen [158] der Kohlenstoffkette. Die steigende Intensität der 2.934 cm^{-1} und 2.859 cm^{-1} Schwingungen und Bildung der 2.875 cm^{-1} Bande mit Überlagerung der Signale veranschaulicht eine Veränderung der Mengenverhältnisse und funktionellen Gruppen mit der steigenden Konzentration an Schwefelsäure. Die Kombinationsschwingungen können nach Hesse et al. [158] einem zunehmenden Anteil an O-H-Valenzschwingungen der Carbonsäure entsprechen. Die Bildung der zur Carbonsäure (Dimer [184]) zugehörigen Carbonylbande bei 1.701 cm^{-1} unterstützt die Interpretation [56,78,97,158,184]. Nach Bruice [34] ergibt der induktive Effekt des Sauerstoffatoms auf die Carbonylgruppe in Carbonsäuren eine Verringerung der Mesomerie, welches zu einen höheren Doppelbindungscharakter der Carbonylgruppe führt. Die Energie zur Streckschwingung der C-O-Bindung von 1.275 cm^{-1} ist infolge des partiellen Doppelbindungscharakters des induktiven und mesomeren Elektronenaustausches erhöht [34]. Im ATR-FT-IR-Spektrum des Polyamids führt nach Bruice [34] das Stickstoffatom als mesomeres Elektronendonator zu einem Einfachbindungscharakter der Carbonylgruppe mit reduzierter Wellenzahl zu 1.631 cm^{-1} . Die steigende Intensität der Streckschwingung mit der Konzentration an Schwefelsäure könnte ein Hinweis auf ein höheres Mengenverhältnis der Carbonylgruppe sowie nach Hesse et al. [158] die Bildung eines primärenamins sein. Die steigende Konzentration an Schwefelsäure resultiert in einer zunehmenden Intensität der C-N- und N-H-Deformationsschwingung (1.536 cm^{-1} [4,34,158]) des Polyamids. Die Flächenintegration der Messungen lässt eine signifikante Steigerung des Mengenverhältnisses mit der Konzentration an Schwefelsäure vermuten. Die 1.536 cm^{-1} Absorption könnte möglicherweise einer starken Deformationsschwingung von primären Ammonium-Salzen entsprechen, welche nach Hesse et al. [158] bei $\sim 1.500\text{ cm}^{-1}$ auftritt.

Die Interpretation des Fingerprintbereichs in Abbildung 23 entspricht den Annahmen in Abbildung 24 nach [4,34,77,92,158,176,184]. Die bereits in geringen Intensitäten im neuen Polyamid 66 GF35 enthaltenen Schwingungen bei 1.416 cm^{-1} und 1.371 cm^{-1} gehören nach Hesse et al. [158] zu deprotonierten Carbonsäure-Kettenenden und / oder Hydroxyl-Verbindungen. Das Carboxylat-Ion wird mit symmetrischen ($1.420\text{-}1.300\text{ cm}^{-1}$) und antisymmetrischen ($1.610\text{-}1.550\text{ cm}^{-1}$) Valenzschwingungen beschrieben [158]. Jedoch sind in Abbildung 23 und Abbildung 24 keine antisymmetrischen Schwingungen ersichtlich. Die O-H-Deformationsschwingungen im Wellenlängenbereich von $1.410\text{-}1.260\text{ cm}^{-1}$ [158] entsprechen demnach vermutlich der Carbonsäure im protonierten Zustand. Im Wellenlängenbereich von $1.275\text{-}1.040\text{ cm}^{-1}$ werden die Valenzschwingungen der Carboxylgruppe [158] ermittelt. Nach Jeffrey [176] können Oxyanionen von bspw. protolysierten Säuren im Bereich von $\sim 1.190\text{ cm}^{-1}$ symmetrische $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}^-$ -Wasserstoffbrückenbindung mit Deformationsschwingung bilden. Nach Pretsch et al. [184] entspricht die Energieaufnahme bei 869 cm^{-1} der intermolekularen $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkung von Carbonsäuren (Dimeren). Die signifikante Steigerung der breiten Bande mit der Degradation verdeutlicht die zunehmende Bildung des Degradationsproduktes. Die mit der Degradation ebenfalls steigende Absorptionsbande bei 730 cm^{-1} entspricht nach Hesse et al. [158] CH_2 - und nach Jeffrey [176] OH-Verbindungen. Zusammenfassend resultiert die steigende Konzentration

an Schwefelsäure in Abbildung 23 in einer zunehmenden Degradation mit höherer Intensität an gebildeter Carbonsäure (Hydroxyl- und Carboxylgruppe). Die Bildung an primären Amin bzw. Ammonium-Salzen wird infolge fehlender Doppelbande bei $\sim 3.300\text{ cm}^{-1}$ (möglicherweise Überlagerung) als nicht nachweisbar bzw. lediglich in geringen Konzentrationen deklariert.

Nach Kohan [4], El-Mazry et al. [77] und Nam et al. [92] ermöglichen die Absorptionsbanden $1.631, 1.536, 1.474, 1.416, 1.196, 933, 905, 686$ und 577 cm^{-1} die Bestimmung der kristallinen α -Struktur in der Materialoberfläche des Polyamids 66 GF35. Die Signale bei 686 cm^{-1} und 577 cm^{-1} des neuen Amids zeigen eine morphologische Phase mit teilweise kristallinen Anteilen [4]. Die breiten Signale entsprechen nach Kohan [4] Überlagerungen mit einem hoch amorphen Polymer, das über Amidgruppen zu der kristallinen Phase verbunden ist. Die ermittelte etwa 20,9 % Kristallinität der Materialoberfläche (0-50 μm ; DSC) kann hiermit bekräftigt werden. In Abbildung 23 ist mit steigender Degradation eine Erhöhung des kristallinen Anteils mit Ausbildung von markanten Absorptionsbanden ersichtlich. Nach El-Mazry et al. [77], Romão et al. [87] und Hocker et al. [89] formen die gebildeten kleinen makromolekularen Fragmente aus der degradierten amorphen Phase lokale Umlagerungen mit chemischen Kristallisationen, d. h. Erhöhung der Kristallinität. Die steigende Ausprägung könnte zudem mittels fehlender Überlagerung der degradierten amorphen Phase eintreten. Nach Kohan [4] führt die bevorzugte Hydrolyse in der amorphen Phase in einen höheren Kristallinitätsgrad im Restmaterial (Verhältnis). Jedoch unterliegt die amorphe Phase ebenfalls mit höherer Alterung einer Steigerung der Intensität der charakteristischen Banden bei $1.465\text{ cm}^{-1}, 1.178\text{ cm}^{-1}$ und 1.139 cm^{-1} [4,77]. Die Überlagerung der 1.178 cm^{-1} ($\text{CH}_2\text{-NH}$) und 1.139 cm^{-1} (C-O) Banden mit steigender Degradation führt in die Verbreiterung mit Kumulierung im 1.162 cm^{-1} Signal. Mit steigender Konzentration an Schwefelsäure ist zunächst eine Erhöhung der kristallinen (1.196 cm^{-1}) [4] zur amorphen (1.162 cm^{-1}) Phase in Abbildung 23 erkenntlich. Die Exposition in 10 Ma.-% Schwefelsäure verdeutlicht jedoch eine höhere Steigerung der amorphen zur kristallinen Phase. In Abhängigkeit der Protonenkonzentration kann demnach eine differente morphologische Zersetzung vermutet werden. Die säurekatalysierte Degradation führt unter geringerer Protonenkonzentration in eine bevorzugte Zersetzung der amorphen Phase, welche mit steigender Konzentration in eine Degradation der kristallinen Anteile übergeht. Die degradierten intermolekularen Wechselwirkungen und Polymerketten in den kristallinen Phasen kumulieren sich nach Becker, Braun [2] und Hill, Walker [35] zunächst in Knäuelstrukturen mit steigenden amorphen Anteil.

Nach Dutheillet et al. [56] verhindert Wasser die Dimerisierung der Carbonsäure mit ggf. Reduzierung der Intensitäten von 1.701 cm^{-1} und 869 cm^{-1} . Außerdem können die höher energetischen Wellenlängen von $3.300\text{-}2.500\text{ cm}^{-1}$ ebenso der Hydroxylgruppe der Wassermoleküle zugeordnet werden [54]. Die Dünnschnitte werden daher für 24 Stunden bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ im Umluftofen zur erneuten spektroskopischen Untersuchung getrocknet. Die Trocknung der in 3 Ma.-%, 5 Ma.-% und 10 Ma.-% Schwefelsäure exponierten Proben resultiert in einer deutlichen Intensivierung aller Banden in den Spektren. Im Spektrum des in 5 Ma.-% Schwefelsäure gelagerten Polyamids 66 GF35 können zusätzlich neue Absorptionen bei $3.511\text{ cm}^{-1}, 3.395\text{ cm}^{-1}$ sowie eine signifikant breitere Schwingung bei 1.094 cm^{-1} bestimmt werden. Die 3.511 cm^{-1} Energieaufnahme entspricht nach Hesse et al. [158] verbundenen Wasserstoffbrücken und nach Pretsch et al. [184] freien Hydroxylgruppen. Neben der intermolekularen Wechselwirkung der Hydroxylgruppe stimmt die Absorption bei 3.395 cm^{-1} mit primären und sekundären N-H-Schwingungen [158] überein. Nach Pretsch et al. [184] entspricht 3.395 cm^{-1} freien NH-Schwingungen. Die 1.094 cm^{-1} Absorption könnte einer enormen Überlagerung der 1.178 cm^{-1} ($\text{CH}_2\text{-NH}$), 1.139 cm^{-1} (C-O) und 1.040 cm^{-1} (C-O) Banden mit deutlicher Erhöhung der Mengenverhältnisse an amorpher Phase sowie Carbonsäure bedeuten. Nach Hesse et al. [158] könnte

die generierte 1.094 cm^{-1} Absorption ebenso Sulfat-Ionen ($1.130\text{-}1.080\text{ cm}^{-1}$) entsprechen, welche zuvor im feuchten Zustand überlagert wurden.

Die ATR-FT-IR-Analyse der zeitabhängigen Veränderung der chemischen und morphologischen Struktur wird in Abbildung 24 anhand exponierten Polyamid 66 GF35 in 10 Ma.-% Schwefelsäure bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gezeigt. Die Energieaufnahmen im Wellenzahlenbereich von $3.500\text{-}2.500\text{ cm}^{-1}$ stimmen mit der Veränderung in Abbildung 23 überein. Mit steigender Zeit wird eine Erhöhung der 3.300 cm^{-1} , 3.036 cm^{-1} , 2.934 cm^{-1} und 2.859 cm^{-1} Intensitäten mit Bildung der 2.875 cm^{-1} Bande sowie zunehmende intermolekulare Wechselwirkungen mit Linienverbreiterung erhalten. Gemäß Abbildung 24 wird mit der Zeit eine höhere Bildung der Carbonsäure zugehörigen funktionellen Hydroxyl- und Carboxylgruppe mit Wasserstoffbrücken bestimmt. Jedoch wird nach 168 Stunden zu 120 Stunden Immersion in 10 Ma.-% Schwefelsäure im Gegensatz zu allen anderen Banden eine Verringerung des signifikanten 1.692 cm^{-1} Carbonsäure-Signals ermittelt. Die Reduzierung könnte mit der an REM-Aufnahmen (Abbildung 18 und Abbildung 19) vermuteten Repolymerisation bei 168 Stunden übereinstimmen.

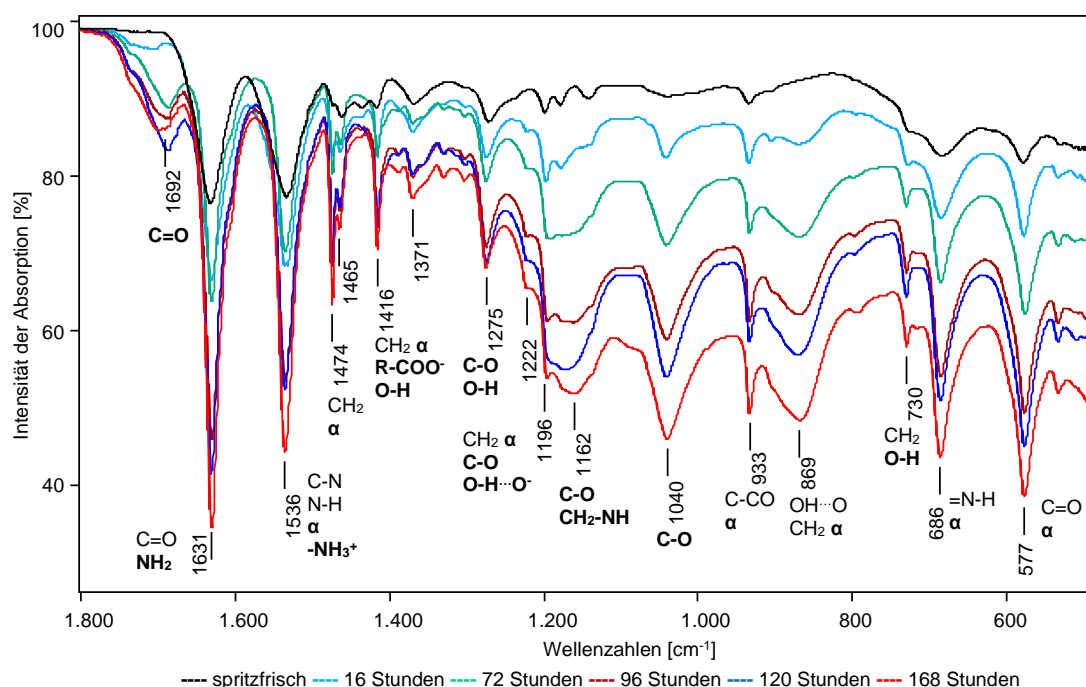


Abbildung 24: ATR-FT-IR-Spektren im Wellenzahlbereich von $1.800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ des unbehandelten und in 10 Ma.-% Schwefelsäure bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach unterschiedlichen Zeiten exponierten PA66 GF35

Die morphologische Struktur in Abbildung 24 entspricht ebenfalls einem zunächst höheren kristallinen Anteil (16 Stunden), welcher mit steigender Zeit in eine höhere amorphe Phase übergeht. Gemäß Abbildung 23 kann eine zeitweilige Bevorzugung der Degradation im amorphen Anteil mit Bildung von kristallinen Phasen angenommen werden. Die Protonenkonzentration- und Zeitabhängigkeit resultiert jedoch vermutlich in einer zunehmenden Degradation der kristallinen Phase mit Ausbildung von amorphen Anteilen.

Die Trocknung der Dünnschnitte ermöglicht die Bestimmung von Wasser überlagerten und reduzierten Banden. Die getrockneten Proben nach 16, 72, 120 und 168 Stunden Exposition in 10 Ma.-% Schwefelsäure zeigen eine Intensivierung aller Signale im Spektrum. Teilweise werden Intensivierungen mit Bildung neuer Banden bei 3.511 cm^{-1} , 3.397 cm^{-1} und 1.093 cm^{-1} an der 96 Stunden exponierten Probe beobachtet. Im Vergleich des Spektrums zur Spektren-Datenbank wird eine Übereinstimmung mit 85,6 % zu Adipinsäure ermittelt.

4.3.1.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Veränderung der Morphologie [44,78,85,160] und makromolekularen Struktur wird infolge der unterschiedlichen spezifischen Wärme und Verschiebung der Peaktemperatur in der DSC-Analyse bestimmt [44,85]. Die *physikalische Alterung* von kristallinen oder teilkristallinen Polymeren wird nach Ehrenstein et al. [44] durch Temperatureffekte (Um- bzw. Nachkristallisationen) mit Erhöhung von Schmelztemperatur und -enthalpie ersichtlich. Die Wärmealterung einer Probe kann zur Erhöhung der Kristallinität, durch Schmelzen kleinerer Kristalle mit dünneren Lamellen und anschließender Umkristallisation zu perfekten Kristallen mit dickeren Lamellen, führen [44]. In feuchter Atmosphäre bzw. Medienabsorption mit Erhöhung der Kettenbeweglichkeit wird eine Begünstigung der Nachkristallisation erhalten [2,4,40,41] (Kap. 3.1). Die Medienabsorption führt nach Hassan et al. [49] zu einer Reduzierung der Kristallinität (2. Aufheizung) und der Kristallisationsenthalpie (1. Abkühlung) infolge Schwächung der Wasserstoffbrücken des Polyamids 66 nach Exposition in Wasser (24 Stunden, 100 °C). Die konstante Schmelz- und Kristallisationstemperatur charakterisiert einen unveränderten Anteil an Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten [49]. Nach Hansen [53] resultiert eine hohe Löslichkeit der teilkristallinen Polymere, wie z. B. Polyvinylchlorid, in Medien zur Reduzierung des Polymer-Schmelzpunktes. Nach Wessling [185] wird gemäß der Flory-Theorie eine Erhöhung der Polymerlöslichkeit mit Schmelzpunktverringern bei geringeren molaren Volumen unter identischen Löslichkeitsparameter ermittelt. Jedoch können Polymer-Aggregationen mit Gel-Bildung und langsamer Rekristallisation in starken Lösungsmitteln bei ausreichender Lösungstemperatur festgestellt werden [185].

Die *chemische Alterung* ist mit der Veränderung der chemischen Struktur in der Abkühlkurve und 2. Aufheizung nach Ehrenstein et al. [44] ersichtlich. Nach Ehrenstein et al. [44] ist die Detektion der chemischen Alterung mittels DSC lediglich für Polyolefine geeignet, da eine Veränderung der Kristallinität bzw. Peaktemperatur an Polyamiden nicht essentiell ist. Nach Ehrenstein, Pongratz [78] kann die chemische Degradation anhand der Ab- oder Zunahme des Kristallisationsgrades, Reduzierung der Schmelztemperatur oder Erhöhung der Onset- bzw. der Peaktemperatur der Kristallisation durch Nukleierung an der DSC ermittelt werden. Die verkürzten Polymerketten reduzieren als Nukleierungsmittel die zeitintensive Bildung der Keime in der Unterkühlung mit höherer Kristallisationsgeschwindigkeit [2,44,85]. Steigende Kristallisationstemperaturen mit dickeren Lamellen aus feinkörnigeren sphärolithischen Gefüge infolge Bildung von mehr Keimen bei identischer Abkühlrate werden erhalten [2,44]. Die höhere Beweglichkeit der verkürzten Polymerketten resultiert in höherer Schmelzfließfähigkeit, geringere Viskosität mit Viskositätszahl (VZ) und schnellerer Kristallisationsfähigkeit [85]. Der Methodenvergleich VZ zu DSC nach Frick, Stern [85] ermöglicht daher den Nachweis der quantitativen Analyse des molekularen Polymerabbaus an thermisch geschädigten Polybutylenterephthalat mit steigender Kristallisationstemperatur (lineare Korrelation $R^2 = 99,5\%$). Mit höherer Polymerschädigung wird eine Erhöhung der Peak-, Onset- und Endset-Temperatur, der Peak-Höhe, der Enthalpie (Kristallinität) und eine Reduzierung der Peak-Breite der Kristallisation ermittelt. Eine homogenere Lamellendickenverteilung (Morphologie) wird daher mit reduzierender molarer Masse angenommen [85]. An Polyamid 12 in Kraftstoffen bei 50 und 110 °C wird ebenso eine Steigerung der Schmelztemperatur sowie Kristallinität bei reduzierten Molekulargewicht (GPC) vermutlich infolge Degradation / Nachkristallisation bestimmt [182]. Mikrotom-Schnitte werden an Innen- und Außenfläche eines einseitig in Kraftstoff exponierten Polyamids 11-Rohrs zur definierten GPC-Analyse einer Tiefe durchgeführt. An der gealterten Innenseite wird zudem eine Erhöhung der Schmelzenthalpie, des Kristallisations- sowie Schmelzpunktes mit teilweiser Bildung von zwei Schmelzpeaks infolge Verlust an Weichmacher und einer Rekristallisation bestimmt [186]. Nach Kallio, Hedenqvist [186] entspricht der niedrigere Schmelzpeak kleinen, unperfekten Kristallen und/ oder Monomeren, Oligomeren. Nach Baena et al. [8] führt die

Wechselwirkung von Polyamid 66 zu Kraftstoffen in steigende Enthalpie, Schmelz- und Kristallisationspeaks. Die zunehmende Breite des Kristallisationspeaks verdeutlicht eine heterogene Verteilung der Kristallgröße [8]. Die Degradation von 22 Gew.-% gelösten Polyamid 6 in einer 4:1 Mischung Ameisensäure und Essigsäure bei 35 °C führt mit der Zeit von bis zu 672 Stunden in eine Zunahme der Kristallinität (IR, DSC, XRD) mit konstanten Schmelzpunkt (DSC) [92]. Nach Nam et al. [92] wird die steigende Kristallinität mit der höheren Polarität zu stärkeren Wasserstoffbrücken der teilweise ionisierten Amid-Gruppen ($-\text{CONH}_2^+$) (MALDI-TOF) mit nicht ionisierten Ketten erläutert. Die konstante Schmelztemperatur von Polyamid 11 nach 35 Tagen Immersion bei 120 °C in Oxalsäure pH 2 unter Abnahme der Kettenlänge (GPC) wird auf die gleichbleibende Polymerhydrophilie der Degradationsprodukte zur vorherigen Amid-Gruppe und / oder einer bevorzugten Degradation der Oligomere und Monomere zurückgeführt [32]. An Polyamid 66-Filmen exponiert für hunderte Stunden in deionisierten Wasser bei 90 °C wird keine Amin- sowie Carbonsäure-Bildung (FT-IR) sondern ebenfalls eine Steigerung der Kristallinität (FT-IR, DSC) bestimmt [77].

Nach den ATR-FT-IR-Ergebnissen in Kap. 4.3.1.1.1 sollte die Degradation in eine Konzentration und Zeit abhängige Veränderung der Morphologie mit Steigerung und Reduzierung der kristallinen Phase resultieren. Die Abhängigkeit des kalorischen Verhaltens von der Konzentration an Schwefelsäure ist in Abbildung 25 anhand der Materialoberfläche (0-50 µm) von neuen und degradierten Polyamid 66 GF35 (168 Stunden, 100 °C) dargestellt.

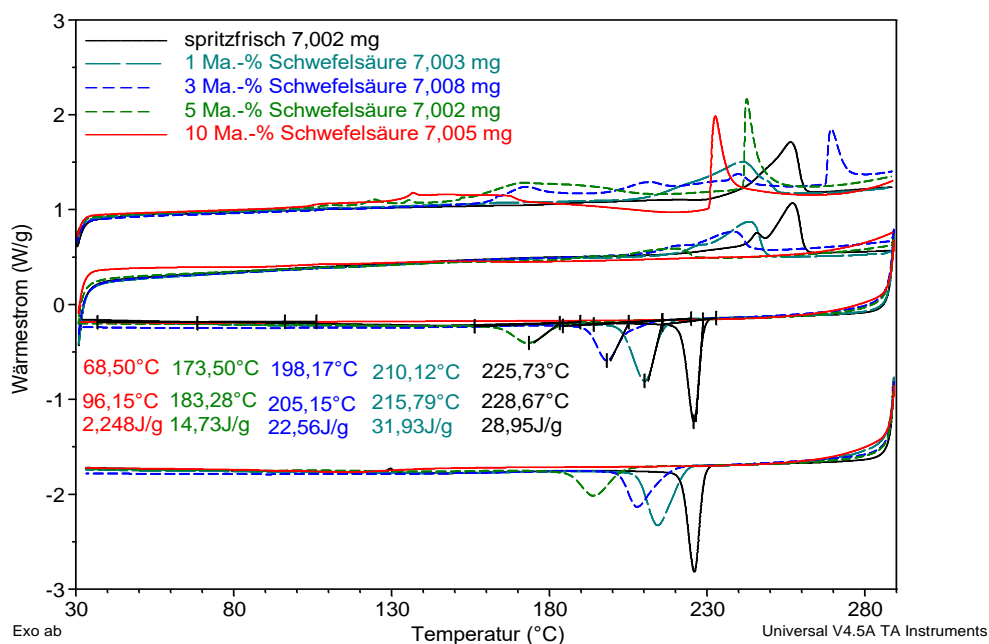


Abbildung 25: Kalorisches Verhalten der Aufheizung und Abkühlung an Dünnschnitten von 0-50 µm Tiefe von in variierenden Schwefelsäure-Konzentrationen für 168 Stunden bei 100 °C degradierten PA66 GF35

In Abbildung 25 wird die materialspezifische Abgabe und Aufnahme der Wärmeenergie in Abhängigkeit zur Temperaturänderung veranschaulicht. Die vertikale Verlagerung der kalorischen Effekte ermöglicht nach Hassan et al. [49] eine visuelle Differenzierung. Eine signifikante Beanspruchung des Materials in der Schwefelsäure-Exposition kann anhand der multimodalen endothermen Effekte zum neuen Polyamid 66 GF35 in der 1. Aufheizung der Abbildung 25 bestimmt werden. Die Ausbildung von Schultern und mehrfach Peaks im Schmelzbereich entspricht unterschiedlichen Wärmeenergien zur Lösung der veränderten Kristallstruktur (α - zu γ -Kristall) und / oder unterschiedlicher Anzahl der angelagerten Kristalle in Lamellen [44,49,85]. Die Anzahl der mittels Wasserstoffbrücken kumulierten Kristalle definiert die Größe bzw. Dicke und Energie zur Lösung der Lamellen. Die endotherme Abweichung des Kurvenverlaufs der 1.

Aufheizung bei $\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ [85] könnte auch der Verdampfungsenthalpie des Wassers [44,85] entsprechen. Der minimale exotherme Verlauf vor der Schmelzkurve des in 10 Ma.-% Schwefelsäure exponierten Polyamids 66 GF35 könnte Nach- bzw. Umkristallisation [44,85] darstellen. Die veränderten Schmelzbereiche von multi- in mono-Verläufe der degradierten Materialproben in der 2. Aufheizung wird vermutlich durch Nukleierung [44] mit Auflösung [44,74] in der Kristallisation erhalten. In der 2. Aufheizung des neuen Polyamids 66 GF35 entspricht der $257,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ Schmelzpeak vermutlich den α -Kristallen und der $245,67\text{ }^{\circ}\text{C}$ Schmelzpeak den thermodynamisch instabilen γ -Kristallen [49]. Die Bildung der bimolekularen Schmelzkurve erschwert die Möglichkeit der Verfolgung eines simplen Schmelzpunkts als Degradationskennwert. Zudem könnten entsprechend dem neuen Polyamid 66 GF35 in der 2. Aufheizung Bildungen von unterschiedlichen Kristallstrukturen eintreten, welche ggf. Fehlinterpretiert werden. Der Vergleich der Materialeigenschaften wird im Folgenden daher anhand der 1. Kristallisation durchgeführt [49,85,159].

Die Kristallinitätsenthalpie entspricht der Anzahl der Kristalle [74,85] bzw. der Stärke [49,92] der intermolekularen Wechselwirkungen. In Abbildung 25 wird die Enthalpie anhand der linearen Peak-Integration bestimmt. Die Steigerung der Enthalpie der in 1 Ma.-% Schwefelsäure exponierten $\Delta H_c = -31,93\text{ J/g}$ zur neuen Probe $\Delta H_c = -28,95\text{ J/g}$ beschreibt demnach vermutlich eine höhere Anzahl an Kristallen infolge Nukleierung. Nach El-Mazry et al. [77], Romão et al. [87] und Hocker et al. [89] formen die degradierten Polymerketten in der amorphen Phase chemische Kristallisationen mit Steigerung der Enthalpie. Die Verbreiterung des Peaks mit Reduzierung der „Peak“-Höhe veranschaulicht eine inhomogenere Lamellendickenverteilung mit höher Differenz und jeweils geringeren Anteilen an einer kumulierten Größe der Kristalle. Die thermisch instabileren Kristalle könnten ebenso auf eine Veränderung der Kristallstruktur hinweisen. Nach ATR-FT-IR-spektroskopischen Messungen resultiert die Degradation jedoch in keiner Veränderung der α -Struktur in der Materialoberfläche des Polyamids 66 GF35. Die Reduzierung der Kristallisationstemperatur beschreibt demnach die fortschreitende Verringerung der häufigsten Lamellendicke in der kristallinen Phase. In der Medienexposition erfolgt die Zerstörung der Wasserstoffbrückenbindung infolge Ersetzung des Wechselwirkungspartners (physikalische Alterung) oder Separierung der Carbonsäureamid-Gruppe (chemische Alterung). Nach Kohan [4] und Becker, Braun [2] reduziert die säurekatalysierte Degradation die notwendige thermische Energie zur Rotation bzw. Flexibilität der Moleküle zur Lösung. Ein Energiewert von 33 kJ/mol wird zur Lösung der Wasserstoffbrückenbindung [4] und $\sim 92\text{ kJ/mol}$ zur Rotation der Carbonsäureamid-Gruppe benötigt [2]. Die thermische Energie der Kettenenden zur Molekülbewegung kann näherungsweise der HN-CH_2 - mit $\sim 29\text{ kJ/mol}$ und OC-CH_2 -Gruppe mit $\sim 15\text{ kJ/mol}$ angenommen werden [2]. Eine abnehmende Kettenlänge (Viskosität) fordert zudem die schnellere Lösung (Schmelzpeak) bzw. Orientierung (Kristallisationspeak) der Polyamide [4]. Die mittlere molare Masse und die Molmassenverteilung beeinflusst daher signifikant den Schmelz- [2,4] und den korrespondierenden Kristallisationspunkt. Die Exposition in höheren Konzentrationen an Schwefelsäure mit signifikanter Abnahme der häufigsten Lamellendicke (Peak-Temperatur), reduzierte Anteil an Kristallen (Enthalpie) und heterogene Größenverteilung (Peak-Breite) ermöglicht demnach die Annahme einer säurekatalysierten Degradation der Amid-Gruppen mit abnehmender Kettenlänge. Nach ATR-FT-IR-spektroskopischen Messungen wird die steigende Degradation der kristallinen Phase mit Bildung von Reaktionsprodukten bestätigt. Die neu gebildeten kristallinen Phasen der 3 und 5 Ma.-% Schwefelsäure-Exposition nach ATR-FT-IR-Messungen (Abbildung 23) sind im Verhältnis zur Degradation der kristallinen Phase (Abbildung 25) minimal.

Die Zeitabhängigkeit der Kristallisationstemperatur und Enthalpie der exponierten Polyamid 66 GF35-Proben ist in Abbildung 26 und Abbildung 27 dargestellt. An präparierten Dünnschnitten

mit einer Tiefe von 0-50 μm kann die Veränderung des kalorischen Verhaltens infolge Einwirkung von 100 Ma.-% demineralisiertem Wasser und unterschiedlichen Konzentrationen an Schwefelsäure bei 100 °C beobachtet werden. Die optimierte Probenpräparation mittels Mikrotom und verringerter Toleranz in der Einwaage mit planarer und verdichteter Probeneinbringung gemäß Jarsen, Giese et al. [187] (Kap. 6.2.3.7) führt zur signifikanten Verringerung der Abweichungen in den Kontrollversuchen. Die Mehrfachmessung der Kristallisationstemperatur von 66 Materialproben mit zwei bis fünf Messungen einer neuen oder degradierten Probe ist in Tabelle 31 (Kap. 6.2.3.7) wiedergegeben. Der arithmetische Mittelwert der normierten Standardabweichung der 66 Mehrfachmessungen des Kristallisationspunktes an Polyamid 66 GF35 entspricht $s \pm 1,32 \text{ } ^\circ\text{C}$. In Abbildung 26 und Abbildung 27 ist die normierte Standardabweichung der jeweiligen Mehrfachmessung wiedergegeben. In Abbildung 26 und Abbildung 27 werden eine minimale Erhöhung der Kristallisationstemperatur und Enthalpie der in 100 Ma.-% demineralisiertem Wasser für 72 Stunden (5 Proben: $T_c = 227,92 \pm 1,70 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\Delta H_c = -29,47 \pm 0,78 \text{ J/g}$) exponierten im Vergleich zur neuen Polyamid 66 GF35-Probe (3 Proben: $T_c = 225,72 \pm 0,06 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\Delta H_c = -28,69 \pm 0,22 \text{ J/g}$) festgestellt. Eine Nachkristallisation mit Ausbildung von größeren Kristallen aus der amorphen Phase mit Erhöhung der Kristallinität ist anzunehmen. Nach 1.008 Stunden (3 Proben: $T_c = 227,37 \pm 0,24 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\Delta H_c = -28,69 \pm 0,30 \text{ J/g}$) wird eine höhere Peak-Temperatur mit identischer Enthalpie zur neuen Probe bestimmt. Die minimale Abnahme des gebildeten kristallinen Anteils und der dickeren Lamellendicke zur 72 Stunden exponierten Probe in Wasser lässt eine Degradation vermuten.

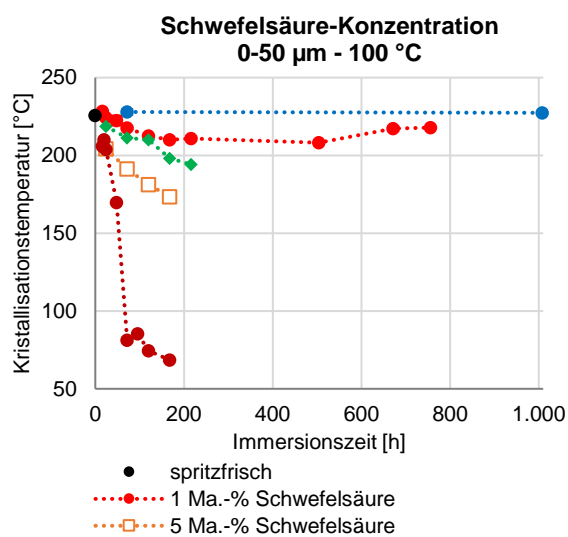


Abbildung 26: Kristallisationstemperatur der 1. Abkühlung mittels DSC an Dünnschnitten (0-50 μm) von in unterschiedlichen Schwefelsäure-Konzentrationen bei 100 °C degradierten PA66 GF35 über die Zeit

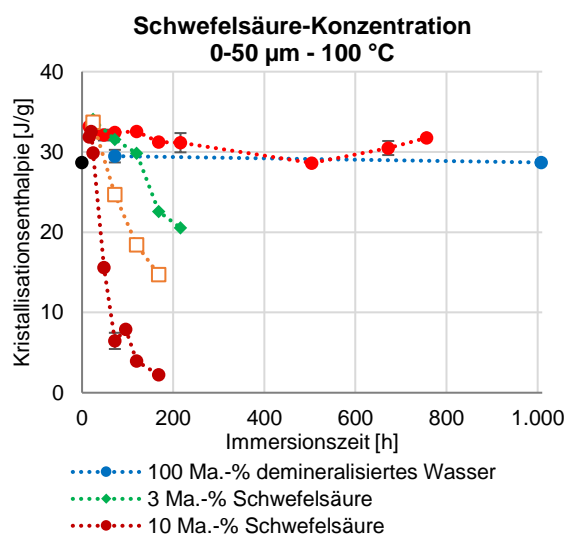


Abbildung 27: Kristallisationsenthalpie der 1. Abkühlung mittels DSC an Dünnschnitten (0-50 μm) von in unterschiedlichen Schwefelsäure-Konzentrationen bei 100 °C degradierten PA66 GF35 über die Zeit

Die anfängliche Expositionszeit in Abbildung 27 zeigt bei allen Medien eine Erhöhung der Kristallinität vermutlich infolge begünstigter Medien induzierter Nachkristallisation und / oder Bildung aus degradierten Ketten in der amorphen Phase. In Korrelation zum Lösungsmittel Wasser wird eine deutliche Steigerung der anfänglichen Kristallinität mit der Schwefelsäure-Mischung erhalten. Im Vergleich der Zeitabhängigkeit der in 10 Ma.-% Schwefelsäure exponierten Proben ist entsprechend der signifikanten Abnahme der Peak-Temperatur zwischen 16-72 Stunden eine deutlichere Zunahme der amorphen Phase (1.162 cm^{-1}) im ATR-FT-IR-Spektrum (Abbildung 24) und Abnahme der kristallinen Phase in Abbildung 27 ersichtlich. In Abhängigkeit zur Konzentration des Expositionsmediums wird gemäß Abbildung 26 und in Abbildung 27 eine signifikante Abnahme der häufigsten Lamellendicke und Kristallinität festgestellt. Die höhere Reduzierung der Peak-Temperatur der in 10 zu 5 Ma.-% Schwefelsäure

für 168 Stunden exponierten Polyamid 66 GF35 entspricht vermutlich dem deutlich gesteigerten Anteil an amorpher Phase (1.162 cm^{-1}) zur verringerten kristallinen Phase (1.196 cm^{-1}) gemäß ATR-FT-IR-Spektrum (Abbildung 23) und Abbildung 27. Die Expositionen in 3 und 5 Ma.-% Schwefelsäure zeigen über die Expositionszeit ebenfalls eine signifikante Abnahme der Kristallisationstemperatur mit dem kristallinen Anteil im Polymer, welches eine Separierung der Lamellen mit Auflösung der kristallinen Phase vermuten lässt. Die Exposition in 1 Ma.-% verdeutlicht im Verhältnis zu 3, 5 und 10 Ma.-% Schwefelsäure lediglich eine geringe Abnahme der Kristallinität und der häufigsten Lamellendicke über die Immersionszeit, welches infolge reduzierter Degradation der Amid-Gruppe in der kristallinen Phase auftreten kann. An 1 Ma.-% Schwefelsäure exponierten Polyamid 66 GF35 kann zudem eine zunächst vorhandene Degradation der Amid-Gruppen mit jedoch anschließend erneuter Bildung und Agglomeration der Polymerketten in Kristalle angenommen werden.

Kap. 4.3.1.1 zusammengefasst führt die physikalische Alterung in der anfänglichen Expositionszeit der differenten Konzentrationen an Schwefelsäure sowie demineralisiertem Wasser in eine Plastifizierung der mechanischen Eigenschaften mit Zunahme der Bruchdehnung und Abnahme der Zugfestigkeit (Abbildung 21, Abbildung 22). An der Materialoberfläche des Polyamids 66 GF35 resultiert die physikalische Alterung in Nachkristallisationen mit teilweise höheren Lamellendicken (Abbildung 26, Abbildung 27). Die säurekatalysierte Degradation in 1 Ma.-% Schwefelsäure kann bevorzugt in der amorphen Phase mit Rissbildungen an der Materialoberfläche (Abbildung 18) und Reduzierung der mechanischen Eigenschaften angenommen werden. Die Stagnation der mechanischen Kennwerte nach 216 Stunden-Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure könnte infolge des gleichbleibenden bzw. steigenden kristallinen Anteils vermutet werden. Die Degradation in der amorphen Phase resultiert entsprechend El-Mazry et al. [77], Romão et al. [87] und Hocker et al. [89] in einer Erhöhung der Kristallinität durch Nukleierung. Die bevorzugte Degradation in ~79 % des Materials (amorphen Phase) resultiert in einer Reduzierung der Restfestigkeit und Restdehnung. In Abhängigkeit der Protonen- bzw. Stoffmengenkonzentration der Schwefelsäure wird eine thermodynamische Bevorzugung der Löslichkeit im Polymer (Tabelle 7) mit höherer Absorptionskinetik (Abbildung 15), Zerstörung der Materialoberfläche und der mechanischen Eigenschaften bestimmt. Die steigende Konzentration an Schwefelsäure führt in eine säurekatalysierte Degradation mit Auflösung der kristallinen Anteile, Reduzierung der häufigsten Lamellendicke und Bildung von Degradationsprodukten nach ATR-FT-IR- (Abbildung 23) sowie DSC-Messungen. Die signifikante Reduzierung der mechanischen Kennwerte mit der Säurekonzentration könnte demnach infolge steigender Degradation der kristallinen Phase eintreten. Nach Wei et al. [97] ist eine deutliche Abnahme der mechanischen Eigenschaften jedoch nur unter vereinfachter Entflechtung der Polymerketten über die insgesamte Probendicke möglich. Lediglich hohe Tiefendegradationen (Kap. 4.3.1.2.2) ermöglichen demnach eine deutliche Entflechtung der Proben über den Querschnitt, welches eine höhere Degradationstiefe mit steigender Konzentration an Schwefelsäure infolge abnehmender Mechanik annehmen lässt.

4.3.1.2 1 Ma.-% Schwefelsäure

Im Abschnitt 4.3.1.2.1 wird die temperaturaktivierte Beschleunigung der Kinetik an der Oberfläche bei 80, 100 und 120 °C des Polyamids 66 GF35 in 1 Ma.-% Schwefelsäure (A1) mittels REM, GPC, VZ und DSC untersucht und verglichen. Anhand der kinetischen Analyse wird das hergeleitete Reaktionsschema in Kap. 3.3.2.2 geprüft und die Reaktionsordnung sowie Anzahl an Reaktanden im Geschwindigkeitsgesetz bestimmt. In Kapitel 4.3.1.2.2 wird die Tiefendegradation in Abhängigkeit zur Diffusion der 1 Ma.-% Schwefelsäure analysiert. Die Schädigungstiefe und der Alterungsgradient wird mittels DSC- und GPC-Analyse an Polyamid 66 GF35 bei

100 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure ermittelt. In Abhängigkeit des Probenquerschnitts wird in Kap. 4.3.1.2.3 die temperaturbeschleunigte Kinetik der Eigenschaftsänderungen an mechanischen Kennwerten identifiziert. Die Kinetik und Aktivierungsenergie zur säurekatalysierten Hydrolyse des Polyamids 66 GF35 an der Oberfläche und Querschnitt wird in Kap. 4.3.1.2.4 verglichen.

Der Einflussfaktor Temperatur zeigt eine deutliche Wirkung auf das Auftreten und die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen [52]. Exponentiell mit der Temperatur steigt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion an, d. h. die Geschwindigkeit wird bei 10 °C Temperaturerhöhung verdoppelt [41,78]. Die Löslichkeit sowie Diffusionsfähigkeit von Medien in den Kunststoff und die Degradation wird mit steigender Temperatur mit Reduzierung der Polymer-Stabilität erhöht [8,29,41,57]. Im Polymer wird unter Einfluss der Temperatur die Mikrobrownsche Molekularbewegung gesteigert und ein Angriff auf die Molekülketten begünstigt [78,188].

4.3.1.2.1 Oberflächendegradation von Polyamid 66 GF35

Die Exposition von Polyamid 66 GF35 in 100 Ma.-% demineralisiertem Wasser bei 100 °C für 504 und 1.008 Stunden zeigt keine Oberflächenveränderung in den REM-Aufnahmen. In Abbildung 28 wird die Oberflächenveränderung des Polyamids 66 GF35 nach Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C dargestellt. Eine glatte und strukturlose Matrixoberfläche wird nach 72 Stunden-Exposition bei 80 °C in Abbildung 28 festgestellt. Einzelne kleine Risse sind innerhalb der Matrix nach 168 Stunden in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80 °C ersichtlich. Nach 216 Stunden ist eine minimal fortgeschrittene Rissbildung vorhanden. Stellenweise feine Ablagerungen, ummantelte Glasfasern und ein ausgeprägteres Rissnetzwerk werden nach 504 Stunden in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80 °C ermittelt.

Nach 16 Stunden-Immersion bei 100 °C können feine Ablagerungen mit einer bestehenden Schichte und einer nahezu unveränderten Matrixoberfläche ermittelt werden. Die EDX-Analyse der feinen Ablagerungen nach 48 Stunden bei 100 °C bestimmt Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel, Calcium und Spuren von Stickstoff. Entsprechend der Annahme in Kap. 4.3.1.1 mit ATR-FT-IR-Analyse wird von Calciumsulfat ausgegangen (ggf. Extraktion des additivierten Calciums im Polymer; Kap. 4.1). In Differenz zu 16 Stunden-Exposition wird ein ausgeprägtes Rissnetzwerk nach 48 Stunden bei 100 °C bestimmt. Die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten in Kap. 4.2.1.2 entspricht einer Oberflächen-Diffusion von ~500-550 µm (Kap. 4.2.1.5) mit keinem bzw. geringen Einfluss von einem ausgeprägten Rissnetzwerk mit submikroskopischen Kapillaren (16 Stunden). Im Verhältnis zur 80 °C-Exposition ist nach 72 Stunden bei 100 °C in Abbildung 28 eine deutliche Rissbildung an der Polymermatrix ersichtlich, welche die temperaturbeschleunigte Degradation an der Oberfläche veranschaulicht. In Abbildung 28 werden die Expositionszeiten 168, 216 und 504 Stunden bei 100 °C neben dem 100 µm Maßstab zusätzlich mit dem 20 und 50 µm Maßstab zur detaillierteren Verfolgung der Oberflächenveränderung betrachtet. Ein ausgeprägtes Rissnetzwerk mit vereinzelt freiliegenden Glasfasern unter deutlicher Strukturveränderung (100 µm Maßstab) zu einer porösen Oberfläche (20 µm Maßstab) wird nach 168 Stunden-Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C erhalten. Die sensorische Prüfung ergibt außerdem eine Bildung von weißen Ablagerungen und Fäden an der Polymeroberfläche, welche nach ATR-FT-IR-Analyse der neuen Polyamid 66 GF35-Probe entspricht. Nach 216 Stunden-Exposition ist ein gesteigertes Rissnetzwerk mit Freilegung bzw. Reduzierung der Ummantelung der Glasfasern ersichtlich. Zudem ist lediglich eine sehr minimale Strukturveränderung der Polymermatrix im 20 µm Maßstab erkennbar. Die 504 Stunden-Auslagerung zeigt ein ausgeprägtes Rissnetzwerk mit freiliegenden Glasfasern und nur feine Aufrauung der Matrixoberfläche. Eine Verschiebung des Reak-

tionsgleichgewichts von zunächst hauptsächlich Degradation mit Bildung von Oberflächenporen (168 Stunden) zu teilweiser Polymerisation unter Verschließung der feinen Oberflächenstruktur kann mit der Immersionszeit (216 und 504 Stunden) bei 100 °C angenommen werden.

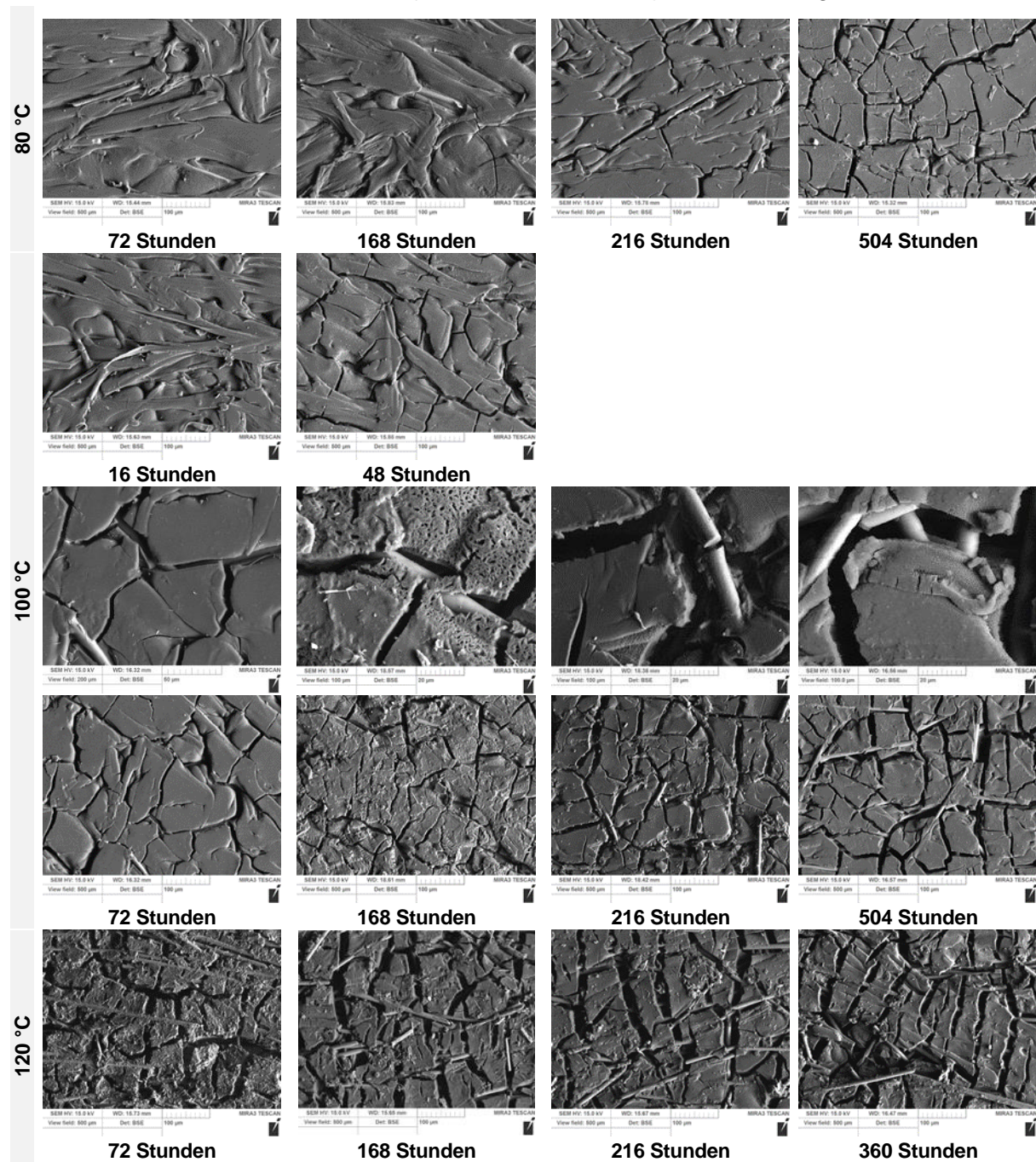


Abbildung 28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des PA66 GF35 mit einem Maßstab von 20, 50 und 100 µm in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C

Ein ausgeprägtes Rissnetzwerk, freiliegende Glasfasern, Agglomeration von Polymer (REM) und feine Polymerfäden (sensorische Prüfung) können nach 72 Stunden-Exposition bei 120 °C an der Oberfläche des Polymers in Abbildung 28 beobachtet werden. Die 168 Stunden-Exposition bei 120 °C veranschaulicht eine Abnahme an Polymerfäden (sensorische Prüfung) sowie eine Agglomeration an Polymer (REM). Die ATR-FT-IR-Analyse der Polymerfäden ergibt eine Übereinstimmung zum spritzfrischen Polymer. Eine REM-EDX-Analyse detektiert Kohlenstoff (~3,4 cos/eV), Sauerstoff (~1,5 cos/eV), Schwefel (~13,0 cos/eV), Silicium (~1,2 cos/eV), Calcium (~11,0 cos/eV) und Spuren an Stickstoff sowie Aluminium (evtl. von

Zuschlagstoffen) an der Polymeroberfläche. Die Oberflächenablagerungen der für 168 Stunden bei 120 °C exponierten Probe können demnach polymerisierten Polyamid 66 und Calciumsulfat entsprechen. Nach 216 und 360 Stunden-Exposition wird eine Reduzierung der Oberflächenablagerungen auf dem signifikanten Rissnetzwerk in Abbildung 28 beobachtet. Die Erhöhung der Immersionszeit, Temperatur und / oder Protonen- bzw. Massenkonzentration an Schwefelsäure (Kap. 4.3.1.1) könnte in eine Polymerisation des Polyamids 66 resultieren.

Die Oberflächenanalyse von 0-50 µm anhand GPC ermöglicht die Bestimmung der durch die Exposition induzierten Kettenlängen-Veränderung unter reduzierten Einfluss des Diffusions- sowie Alterungsgradienten. In Abbildung 29 wird die Veränderung des Gewichtsmittels sowie der Polydispersität der Molmassenverteilung über die Immersionszeit der in 1 Ma.-% Schwefelsäure exponierten Polyamid 66 GF35 bei 80, 100 und 120 °C abgebildet.

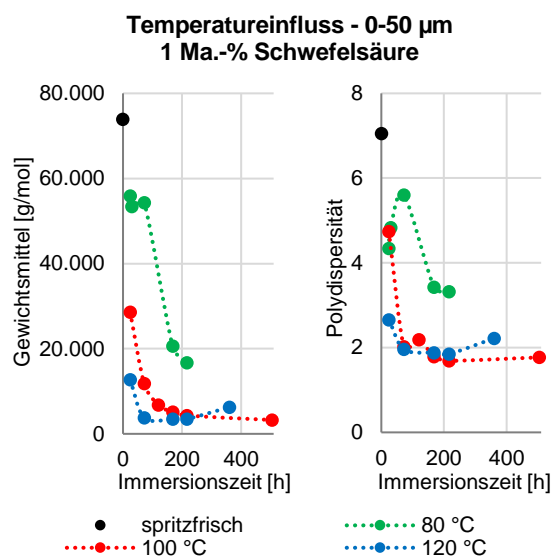


Abbildung 29: Gewichtsmitel (M_w) und Polydispersität (I) von neuen PA66 GF35 und nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C

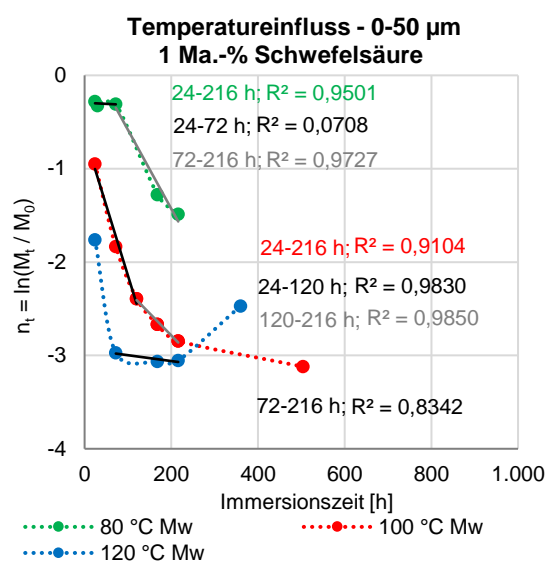


Abbildung 30: Logarithmierte Degradation zu einem Zeitpunkt im Verhältnis zum neuen Anfangswert nach Formel 23 an Gewichtsmittel von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C

Die 80 °C-Exposition resultiert in eine anfängliche Abnahme des Gewichtsmittels und der Polydispersität in Abbildung 29, dass eine Reduzierung mit Vereinheitlichung der Kettenlängen annehmen lässt. Die Stagnierung des Gewichtsmittels mit Steigerung der Polydispersität der 72 Stunden-Exposition könnte einer heterogenen Degradation mit Reduzierung in differente Kettenlängen entsprechen. Die Exposition bei 100 und 120 °C verdeutlicht nach Chaupart et al. [33] eine homogene Degradation mit hoher Umwandlungsrate. Nach Romão et al. [87] und Richaud et al. [57] unterstützt die Unterschreitung der kritischen Molmasse $M_c = 17 \pm 1 \text{ kg/mol}$ [77] (Kap. 3.3.2) die Entstehung von Poren und Ausbreitung von Rissen. Die 80 °C-Exposition zeigt nach 216 Stunden mit $M_w = 16,7 \text{ kg/mol}$ eine minimale Unterschreitung der kritischen Molmasse, welche mit der Ausbildung des ausgeprägten Rissnetzwerks an der Oberfläche in Abbildung 28 übereinstimmt. Bereits nach 72 Stunden bei 100 °C wird eine Unterschreitung der kritischen Molmasse mit $M_w = 11,8 \text{ kg/mol}$ erhalten. Die sensorische Oberflächenveränderung in Abbildung 28 verdeutlicht gemäß der reduzierten molaren Masse ein Rissnetzwerk. In der 120 °C-Exposition wird nach 24 Stunden eine molare Masse von $M_w = 12,7 \text{ kg/mol}$ bestimmt. Das ausgeprägte Rissnetzwerk nach 72 Stunden bei 120 °C in Abbildung 28 entspricht einer Molmasse von $M_w = 3,8 \text{ kg/mol}$ in Abbildung 29. Mit steigender Temperatur kann eine signifikante Reduzierung der Polymerstabilität mit beschleunigter Unterschreitung der kritischen Molmasse festgestellt werden.

Die kinetische Analyse ermöglicht Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung, der Anzahl an Reaktanden im Geschwindigkeitsgesetz und die Temperaturabhängigkeit der Reaktion. In Abhängigkeit der Reaktionsordnung und der Anzahl der Reaktanden kann die Geschwindigkeitskonstante anhand Formeln 23, 24 und 25 (Kap. 3.3.2.4) bestimmt werden. Das lineare Verhältnis der Kettenspaltungsausbeute n_t zum Zeitintervall ermöglicht in der Steigung die Ermittlung der konstanten Geschwindigkeitskonstante. Die Prüfung der zutreffenden Formel erfolgt daher mittels der höchsten linearen Abhängigkeit der Spaltungsrate zur Immersionszeit in Abbildung 30, Abbildung 31 und Abbildung 32. Die lineare Regression erfolgt anhand der Methode der kleinsten Quadrate in unterschiedlichen Abschnittsbereichen der Funktionen unter Wiedergabe der Bestimmtheitsmaße. Nach Jacques et al. [69] werden aussagekräftige kinetische Modelle bei einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 > 0,9$ erhalten.

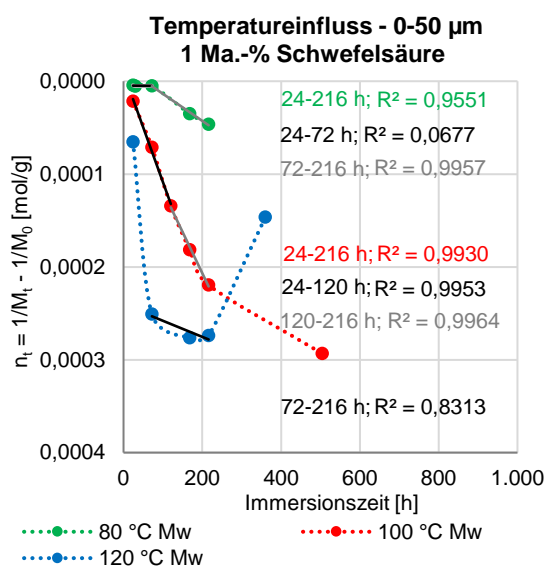


Abbildung 31: Ableitung der logarithmierten Degradation zu einem Zeitpunkt im Verhältnis zum spritzfrischen Anfangswert nach Formel 24 an Gewichtsmittel von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C

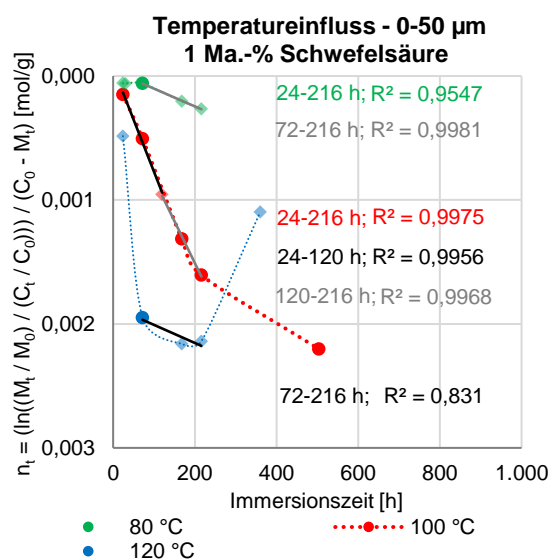


Abbildung 32: Logarithmierte Degradation (Gewichtsmittel, GPC) und Säurekonzentration (IC) der Oberfläche 0-50 µm nach Formel 25 des PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C

In Formel 25 der Abbildung 32 wird die Kettenspaltungsausbeute anhand der Veränderung des Gewichtsmittels zur diffundierten Konzentration an Sulfat bzw. Hydrogensulfat in der Oberfläche (0-50 µm) berechnet. An den präparierten Extrakten der Dünnschnittintervalle von 0-50 µm der Oberfläche werden mindestens Doppelbestimmungen der IC-Analyse durchgeführt. Als Anfangswerte C_o werden die im neuen Polyamid 66 GF35 bereits enthaltenen Hydrogensulfat- bzw. Sulfat-Anteile verwendet. Zur Subtraktion von $C_o [mg/L] - M_t [g/mol]$ wird $C_o [g/L]$ mittels der Multiplikation mit der molaren Masse und Dividieren mit der Dichte in $C_o [g/mol]$ umgerechnet. Die als Raute gekennzeichneten Datenpunkte in Abbildung 32 entsprechen Berechnungen der Werte anhand des diffundierten Anteiles an Sulfat bzw. Hydrogensulfat von 216 Stunden zur Ermittlung der 120 Stunden bei 100 °C, 72 Stunden bei 80 °C und 72 Stunden bei 120 °C für alle weiteren Zeiten der jeweiligen Temperatur. Die lineare Regression der 24 bis 216 Stunden bei 100 °C in Abbildung 32 enthält die 24, 72, 168 und 216 Stunden-Datenpunkte. Die diffundierten 1 Ma.-% Schwefelsäure-Anteile entsprechen nach derToF-SIMS-Messung (72 Stunden; 100 °C; Kap. 4.2.1.5) hauptsächlich dem Hydrogensulfat. Der Anteil an absorbierten Hydrogensulfat könnte daher annähernd der diffundierten Konzentration an Protonen entsprechen.

Im Vergleich der Bestimmtheitsmaße der 100 °C-Funktionen im Abschnittsintervall von 24 bis 216 Stunden in Abbildung 30, Abbildung 31 und Abbildung 32 wird die höchste Linearität mittels Formel 25 festgestellt. Das Geschwindigkeitsgesetz der säurekatalysierten Degradation

entspricht nach Formel 25 demnach der Formel 21 einer Reaktion 2. Ordnung mit differenzierten Konzentrationen an Carbonsäureamid und Hydrogensulfat- bzw. Oxonium-Ionen. Die in Abbildung 30 erhaltenen Bestimmtheitsmaß $R^2 > 0,9$ verdeutlichen eine Abhängigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes von der Kettenlänge des Polyamids 66 GF35. In Abbildung 31 ist eine deutlich höhere Linearität der Tangenten zur Abbildung 30 ersichtlich. Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von zwei Reaktanden jedoch unter angenommener identischer Konzentration kann nach Formel 24 bestimmt werden. Die teilweise höhere Annäherung an die Linearität bei 80 °C nach Formel 24 zu Formel 25 könnte infolge der unzureichenden Datenlage für die jeweilige Konzentration an Sulfat- bzw. Hydrogensulfat der differenten Immersionszeiten an der Oberfläche liegen. Im Weiteren wird die Formel 24 zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten infolge der Datenbasis sowie der Analyse im Probenquerschnitt (Zugversuch) mit unterschiedlichen Konzentrationen an Schwefelsäure über die Probentiefe eingesetzt.

In Abbildung 33 wird die Oberflächendegradation von 0-100 μm mittels der veränderten Lösungviskosität (m-Kresol) des in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C degradierten Polyamids 66 GF35 über die Immersionszeit dargestellt.

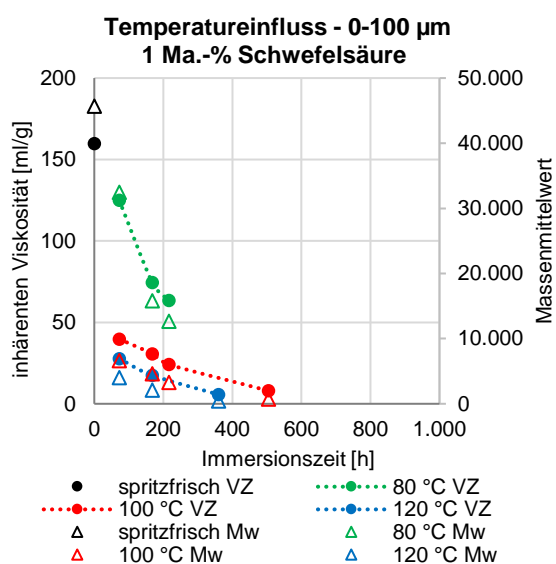


Abbildung 33: Inhärente Viskosität (VZ) und Massenmittelwert (Mw) anhand Mark-Houwink von spritzfrischen und in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C exponierten PA66 GF35

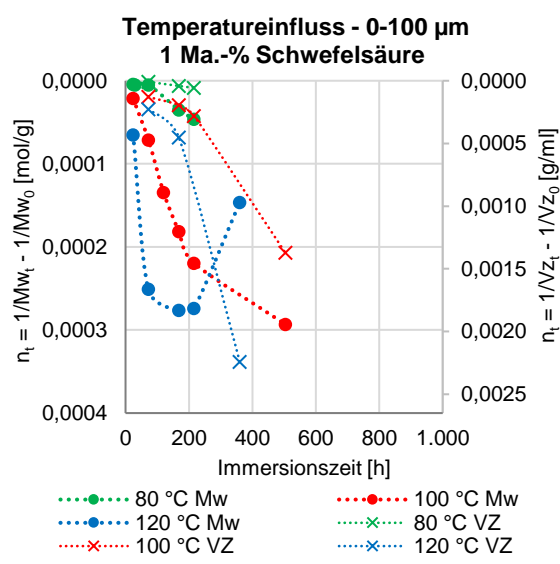


Abbildung 34: Ableitung der logarithmierten Degradation nach Formel 24 an Gewichtsmittel (GPC) und Viskositätsmittelwert (VZ) von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C

Die Mark-Houwink-Gleichung ermöglicht mit den Parametern $K = 73 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ und $a = 0,72$ [4] die Ermittlung der durchschnittlichen Molekülmasse der Viskosität M_V . Nach Kohan [4] wird der Massenmittelwert in Abbildung 33 anhand $M_{w(VZ)} = M_V/0,954$ über die Zeit bestimmt. Der anhand VZ ermittelte Massenmittelwert des neuen Polyamids 66 GF35 von $M_{w(VZ)} = 45,7$ (0-100 μm) ist deutlich niedriger als der anhand GPC bestimmte Wert von $M_w = 73,8 \text{ kg/mol}$ (0-50 μm). Im Vergleich der Kettenspaltungsausbeute nach Formel 24 des Gewichtsmittels (0-50 μm ; Mw; GPC) zur inhärenten Viskosität (0-100 μm ; VZ) in Abbildung 34 ist eine deutliche Diskrepanz der Degradationsverläufe ersichtlich. Die Spaltungsrate der 100 °C sowie 120 °C exponierten Proben zeigen nach der inhärenten Viskosität eine anfänglich geringere Degradation, welche nach 216 bzw. 168 Stunden signifikant erhöht wird. Eine anfänglich hohe Spaltungsrate mit Stagnierung und Polymerisierung (Reduzierung) über die fortschreitende Zeit wird dazu im Gegensatz mittels des Gewichtsmittels (GPC) bestimmt. Nach Jacques et al. [69], El-Mazry et al. [77], Merdas et al. [94] und Hocker et al. [90] entspricht die Asymptote dem Gleichgewicht der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion (Kap. 6.1.5). Die

höhere Präparationstiefe infolge benötigter größerer Probenmenge mit niedrigerer Degradation im Probeninneren könnte ein möglicher Einflussfaktor in der anfänglichen Immersionszeit sein.

In Abbildung 35 wird die Oberflächendegradation von 0-50 μm anhand der gewandelten Kristallisationstemperatur des in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 $^{\circ}\text{C}$ degradierten Polyamids 66 GF35 über die Immersionszeit wiedergegeben. Die oberen und unteren Fehlergrenzen, d. h. maximalen Abweichungen, der mehrfachen Messwerte (Tabelle 31; Kap. 6.2.3.7) sind in Abbildung 35 dargestellt.

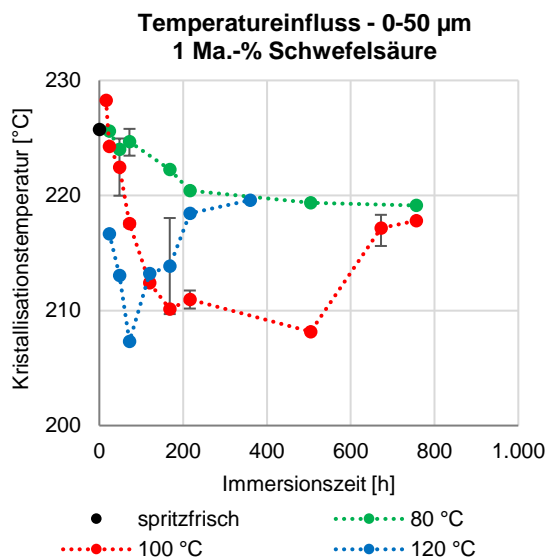


Abbildung 35: Kristallisationstemperatur anhand DSC von spritzfrischen PA66 GF35 und nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 $^{\circ}\text{C}$

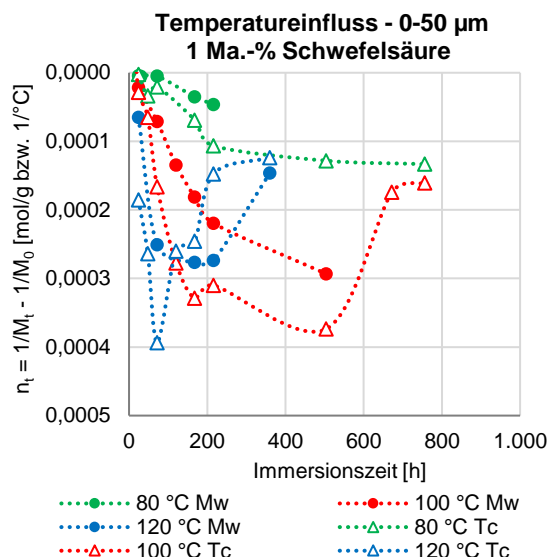


Abbildung 36: Ableitung der logarithmierten Degradation nach Formel 24 an Gewichtsmittel (GPC) und Kristallisationstemperatur von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 $^{\circ}\text{C}$

Die Kettenspaltungsraten nach Formel 24 in Abbildung 36 des Gewichtsmittels (GPC) zur Kristallisationstemperatur (T_c) zeigen ähnliche Tendenzen im Degradationsverlauf über die Zeit bei 80, 100 und 120 $^{\circ}\text{C}$. Eine anfängliche Stagnierung der 80 $^{\circ}\text{C}$ -Degradation mit beginnender bzw. deutlich steigender Abnahme nach 168 Stunden-Exposition ist anhand dem Gewichtsmittel und der Kristallisationstemperatur ersichtlich. Die Abnahme der Kristallisationstemperatur verdeutlicht die Reduzierung der häufigsten Kristallitgröße im kristallinen Anteil des Polymers, siehe Kap. 4.3.1.1.2. Die 100 $^{\circ}\text{C}$ -Exposition über die Zeit zeigt nach der Kristallisationstemperatur sowie dem Gewichtsmittel eine anfänglich signifikante Reduzierung mit einstellender Verringerung der Degradationsrate nach 216 Stunden. Anhand der weiteren Kristallisationstemperaturen ist eine signifikante Steigerung über die Zeit nach 504 Stunden ersichtlich, welches einer Polymerisierung bzw. Neuordnung in kristallinen Bereichen entsprechen könnte. Eine beginnend hohe Umwandlungsrate mit Stagnierung und deutlicher Reduzierung wird anhand der 120 $^{\circ}\text{C}$ -Exposition verdeutlicht. Im Vergleich der Methoden ist nach 48 Stunden-Exposition eine signifikant höhere Spaltungsrate mittels der Kristallisationstemperatur zum Gewichtsmittel ersichtlich. Zudem wird eine extreme Reduzierung der häufigsten Lamellendicke im kristallinen Anteil in der 72 Stunden-Auslagerung festgestellt. Der Massenmittelwert zeigt jedoch lediglich eine hohe Abnahme, welches eventuell einer bevorzugten Reaktion im kristallinen Anteil entsprechen könnte. Nach 120 Stunden wird eine deutliche Reduzierung der Spaltungsrate anhand der Kristallisationstemperatur ermittelt, welches einer Polymerisierung in neue kristalline Bereiche entsprechen könnte. Die 168 Stunden-Exposition stimmt annähernd in den Methoden mit einer Stagnierung überein. Der Gewichtsmittelwert verdeutlicht nach 216 Stunden weiterhin eine Stagnierung, d. h. vermutlich Gleichgewicht der Hydrolyse und Polymerisation. Die

Kristallisationstemperatur könnte infolge der weiteren deutlichen Verringerung der Spaltungsrate eine Kristallisation unter dem Gleichgewicht der Hin- und Rückreaktion darstellen. Die 360 Stunden-Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 120 °C entspricht einer hohen säurekatalysierten Polymerisation mit höherer Kettenlänge (GPC) und vergrößerten häufigsten Lamellendicke im kristallinen Bereich.

4.3.1.2.2 Tiefenanalyse, Schädigungstiefe und Alterungsgradient

In Abhängigkeit der Medien-Diffusion wird die Ausbildung eines Alterungsgradienten angenommen. Die Analyse im Integral über dem Probenquerschnitt der mechanischen (Zugversuch) und chemischen (GPC, DSC, VZ) Prüfung entspricht demnach einer gemittelten Degradation infolge Vermengung der differenten Bereiche des Materials. Nach Jacques et al. [69] resultiert die Probenentnahme über die insgesamte Dicke zu erheblichen Nachteilen zur Bestimmung der molaren Masse. Nach Kohan [4] und Ehrenstein [74] kann zur Viskositätsbestimmung eine schichtweise Untersuchung des Materials angewendet werden. Die Probenpräparation erfolgt nach ASTM D3418-12 [160] an geformten Proben mit Rasierklingen, Injektionsstanzen, Papierlocher, Bohrer oder Mikrotom zur DSC-Analyse. Nach Frick, Stern [85] wird ein Mikrotom mit Gefriertisch zum definierten Zuschnitt der Masse einer gestanzten zylindrischen Probe zur DSC-Analyse eingesetzt.

Nach Jacques et al. [69] würde eine Diffusionskontrolle der Hydrolyse zu einer Heterogenität mit höherer Zersetzung der Oberfläche im Vergleich zum Kern der Probe führen. Nach Arhant et al. [11] würde die Vorhersage der lokalen Konzentration an Wasser in Abhängigkeit der Diffusion über die Probentiefe die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften ermöglichen. Nach Chaupart et al. [33] wird an 1 mm dicken Polyamid 11 in 1 mol/L Salzsäure mit pH 0 eine heterogene Hydrolyse mit differenter Degradation der Oberfläche zum Kern erhalten. Jedoch wird keine signifikante Steigerung der Polydispersität der Molmassenverteilung infolge der heterogenen Degradation bestimmt [33]. Nach Abastari et al. [60,86] wird bereits die Abhängigkeit der Degradation von der Säure-Permeation an einseitig exponierten 2 mm dicken Polyamid 66 in 10 Gew.-% Schwefelsäure bei 50 °C bestimmt. Die Korrelation wird anhand des Diffusionsprofils im Probenquerschnitt (REM-EDX) zur reduzierten Biegefestigkeit und verringerten Gewichtsmittel (GPC) von spezifischen Dicken (0,1-0,2 mm) der Proben über die Tiefe ermöglicht [60,86]. An der Oberfläche 0-0,1 mm des Polyamids 66 wird eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung mit Verschiebung zu geringeren Kettenlängen mit der Zeit in 10 Gew.-% Schwefelsäure erhalten [86]. Mit der steigenden Zeit wird zudem eine deutliche Reduzierung des Molekulargewichts der jeweiligen Intervalle über die Probentiefe bestimmt [60]. Nach Wei et al. [97] werden dünne Querschnitt-Scheiben aus den Zugproben zur ATR-FT-IR-Mikroskopmessung zur Bestimmung der Oxidation über die Tiefe hergestellt. Nach Pavlov et al. [42] wird an 4 mm tiefen Polyamid 6 unter 140 °C in der Ofenatmosphäre mit steigender Zeit eine Analyse über die Probentiefe der molaren Masse anhand Viskosimetrie mit m-Kresol ermittelt. Die ungefähren differenten Tiefen werden mittels Lösen der Probe in m-Kresol hergestellt [42].

Die optimierte Probenpräparation mittels 10 µm Dünnschnitten am Mikrotom (Kap. 6.2.3.1) ermöglicht eine exakte Entnahme der Proben in Abhängigkeit der Degradation des Materials. In Abbildung 37 ist die orts aufgelöste Messung in 50 µm Intervallen von spritzfrischen und für 72 Stunden in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C degradierten Polyamid 66 GF35 anhand dem Konzentrationssignal in Massenanteilen zur molaren Masse dargestellt. Die Molmassenverteilung in Abbildung 37 verdeutlicht die Abhängigkeit der medieninduzierten Degradation von der Probentiefe im Polyamid 66 GF35. Entsprechend der höchsten Kontaktzeit zu 1 Ma.-% Schwefelsäure wird an der Oberfläche des Materials (0-50 µm) eine deutliche Reduzierung der

Molmassenverteilung zu niedrigeren molaren Massen sowie höhere Anteile an unterschiedlichen Kettenlängen (Breite; Höhe) bestimmt.

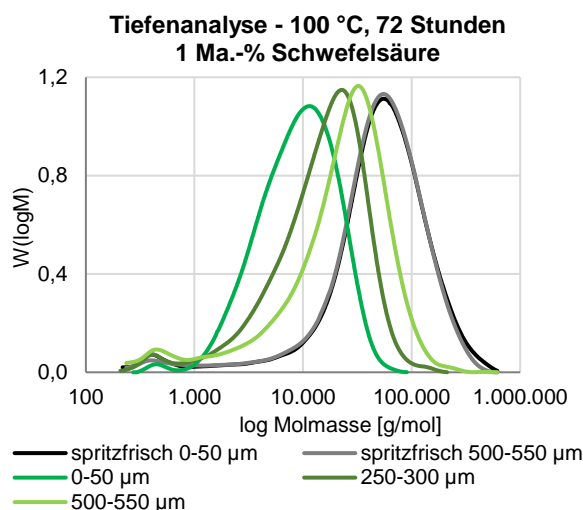


Abbildung 37: Molmassenverteilung (GPC) von spritzfrischen und in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C für 72 Stunden exponierten PA66 GF35

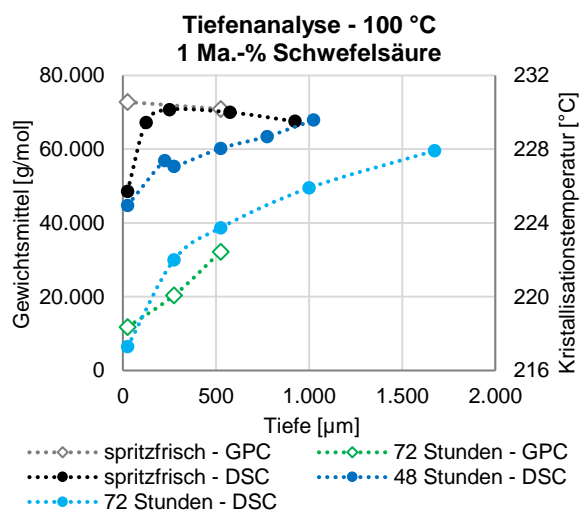


Abbildung 38: Gewichtsmittel (GPC) und Kristallisationstemperatur (DSC) von spritzfrischen und in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C exponierten PA66 GF35

Entsprechend der Abbildung 37 wird nach Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure in Tabelle 8 eine signifikantere Abnahme der molaren Masse von der Oberfläche in die Probentiefe ermittelt. In Tabelle 8 ist der Zahlen- M_n und Gewichtsmittelwert M_w der molaren Masse sowie die Polydispersität I der neuen und für 72 Stunden bei 100 °C in unterschiedlichen Medien degradierten Polyamid 66 GF35 ersichtlich.

Tabelle 8: Molare Masse und Polydispersität des spritzfrischen und für 72 Stunden bei 100 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure und 100 Ma.-% demineralisierten Wasser degradierten PA66 GF35

Medium	Tiefe [µm]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	I
spritzfrisch	0 - 50	10.500	74.900	7,16
	0 - 50	10.500	72.800	6,94
	500 - 550	11.900	70.900	5,97
100 Ma.-% Deionat	0 - 50	8.850	88.800	10,04
1 Ma.-% Schwefelsäure	0 - 50	5.820	11.800	2,02
	250 - 300	6.250	20.400	3,26
	500 - 550	6.280	32.200	5,13

Die tiefenabhängige säurekatalysierte Hydrolyse des in 1 Ma.-% Schwefelsäure degradierten Polyamids 66 GF35 resultiert in einer Verringerung der Polydispersität, welches eine homogene Degradation annehmen lässt. Nach Chaupart et al. [33] wird eine geringe Polydispersität, d. h. schmale Verteilung mit einheitlichen Kettenlängen, bei einer sehr hohen Umwandlung erhalten. Die resultierende quasi monodisperse Spezies entspricht nach Chaupart et al. [33] den unreaktiven kristallinen Lamellen. Ein steiler Abfall der Kettenlänge, d. h. hohe Umwandlungsrate, mit Reaktion zu Monomeren oder Verbindungen mit sehr kurzen Ketten entspricht einem zufälligen Kettenspaltungsprozess [32,33,41]. In der zufälligen säurekatalysierten Hydrolyse verfügen demnach alle Carbonsäureamid-Gruppen einer identischen Reaktionswahrscheinlichkeit entsprechend der Flory-Theorie [4]. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung nach Immersion in 100 Ma.-% demineralisierten Wasser verdeutlicht wiederum einen höheren Anteil an unterschiedlichen Kettenlängen (Breite; Polydispersität). Nach Chaupart et al. [33] wird die Steigerung der Polydispersität mit einem heterogenen Abbau infolge Diffusionskontrolle der Kinetik mit Ausbildung eines Tiefengradienten und / oder lokalisierter Degradation in Mikrodomänen erhalten. Die reduzierte Anzahl mit erhöhter Masse der Moleküle könnte ebenso infolge einer Wasserinduzierten Polykondensation des Polyamids 66 GF35 an der Oberfläche eintreten, welches mit

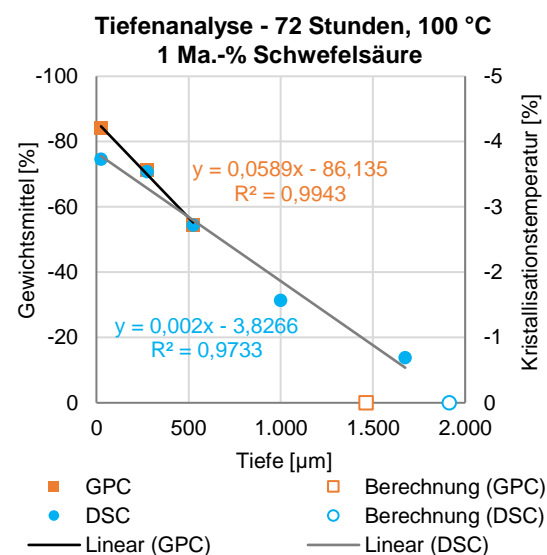
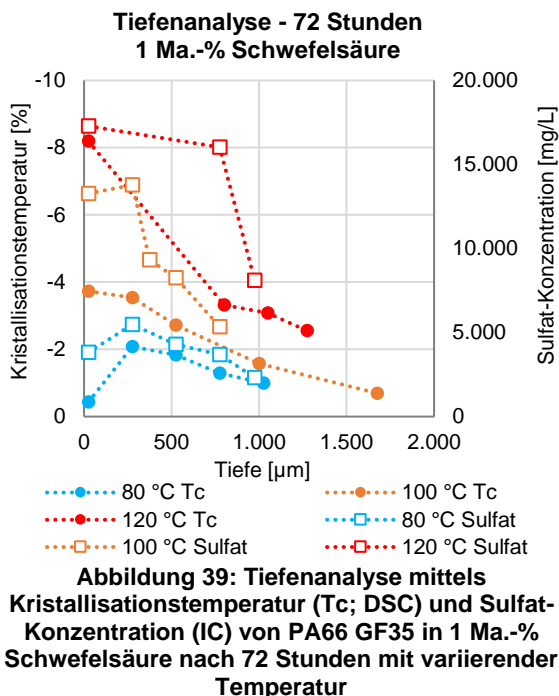
der Erhöhung der Kristallinität und Kristallisationstemperatur einhergeht (Kap. 4.3.1.1.2). Nach El-Mazry et al. [77] ist eine Repolymerisierung an 100 µm breiten Polyamid 66-Folien in 100 % destillierten Wasser unter 60 bis 90 °C feststellbar. Die höhere Umwandlung des Polyamids 66 GF35 in 1 Ma.-% Schwefelsäure zu 100 Ma.-% demineralisiertem Wasser führt demnach in eine deutlichere Reduzierung der molaren Masse und Vereinheitlichung der Kettenlängen.

Abbildung 38 veranschaulicht die Zusammenhänge des Gewichtsmittels der molaren Masse und Kristallisationstemperatur der kalorimetrischen Messung zur Probtiefe des neuen und in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C für 48 und 72 Stunden degradierten Polyamids 66 GF35. Nach Ehrenstein, Pongratz [78] ermöglichen Messungen an chemischen Struktureinheiten, wie die molare Masse, eine direkte Beziehung zum chemischen Grundprozess der Alterung. Nach Becker, Braun [2] und Kohan [4] beeinflussen die mittlere molare Masse und die Molmassenverteilung signifikant den Schmelzpunkt, die Zähigkeit und die Zugfestigkeit. In Abbildung 38 wird entsprechend der Reduzierung der molaren Masse eine Verringerung der Kristallisationstemperatur über die Probtiefe ermittelt. Die Abnahme der Kristallisationstemperatur beschreibt demnach die Reduzierung der Kettenlänge im kristallinen Bereich. Die GPC-Analyse entspricht der Kettenlänge unabhängig der morphologischen Bereiche der gesamten Polyamid-Probe. In der kalorimetrischen Methode wird lediglich der Messbereich der kristallinen Gebiete wiedergegeben, welches zu einer Detektion der chemischen Alterung nur unter hoher Degradation führt.

Eine inhomogene Intensitätsverteilung über die Schnittfläche wird außerdem anhand des negativ emittierten Sekundärions CNO^- ($m/z = 42$) [156] mit geringfügig reduzierten Anteilen an der Oberfläche des in 1 Ma.-% Schwefelsäure für 72 Stunden bei 80 und 100 °C degradierten Polyamids 66 GF35 bestimmt. Eine temperaturinduzierte gesteigerte tiefen Verringerung der CNO^- -Intensität ist in der ToF-SIMS-Analyse feststellbar. Eine konstante weitgehend homogene Verteilung über den Probenquerschnitt wird wiederum anhand dem emittierten $(NH_2 = CH_2)^+$ -Kation ($m/z = 30$) [154,156] der Carbonsäureamid-Gruppe des Polymers verdeutlicht. Im Vergleich zur neuen Probe wird eine Intensitätsverringerng der $(NH_2 = CH_2)^+$ Sekundärteilchen bestimmt. Die niedermolekularen negativen und positiven Sekundärionen in der ToF-SIMS-Analyse im Gesamtspektrum der Schnittflächen charakterisieren außerdem die Kohlenstoffkette mit bspw. $m/z = 41$ für $(C_3H_5)^+$ und $m/z = 56$ für $(C_4H_8)^+$ sowie die Carbonamid-Gruppe mit bspw. $m/z = 44$ für $(NH_2C \equiv O)^+$ und $m/z = 58$ für $(NH_2C(=O)CH_2)^+$ [156]. Im Gesamtspektrum des neuen zum in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80 und 100 °C für 72 Stunden degradierten Polyamids 66 GF35 können Reduzierungen der Carbonsäureamid-Gruppen zugehörigen positiven Sekundärionen ermittelt werden. Im kumulierten Gesamtspektrum über den Probenquerschnitt wird im Gegensatz zur Tiefenanalyse eine minimale Erhöhung der Sekundärion CNO^- ($m/z = 42$) bestimmt, siehe Abbildung 12 (Kap. 4.2.1.5). Nach Bletsos et al. [156] können anhand der Massenspektrometer des Polymers die Kinetik sowie der Mechanismus der Degradation bestimmt werden. Die endständigen Gruppen könnten den positiven $(CH_2 - NH_3)^+$ (M)⁺ ($m/z = 31$) und $(CH_2C(=O)OH)^+$ ($M + H$)⁺ bzw. (M)⁺ ($m/z = 59$) sowie den negativen $(CH_2C(=O)O)^-$ ($m/z = 58$) und $(C(=O)O)^-$ ($m/z = 44$) Teilchen entsprechen. Eine lediglich geringfügige Erhöhung der Kettenenden zugehörigen negativen Ionen ist nach Exposition des Polyamids 66 GF35 in 1 Ma.-% Schwefelsäure für 72 Stunden bei 80 und 100 °C im Gesamtspektrum feststellbar. Die positiven ionischen Gruppen der Kettenenden zeigen keine Steigerung mit der hydrolytischen Degradation.

In Abbildung 39 ist die Reduzierung der prozentualen Kristallisationstemperatur über die Tiefe zum diffundierten Anteil an Sulfat bzw. Hydrogensulfat (IC) der 1 Ma.-% Schwefelsäure nach 72 Stunden bei 80, 100 und 120 °C in Polyamid 66 GF35 dargestellt. Der prozentuale Kennwert

stellt die negative Veränderung infolge Degradation zur spritzfrischen Probe dar. Die diffundierten Hydrogensulfat- bzw. Sulfat-Anteile werden mittels Heißextraktion der präparierten Dünnschnitte analysiert. Abzüglich des im Polymer bereits enthaltenen Anteils werden die Sulfat-Anteile abgebildet. Entsprechend eines hohen Anteils an diffundierten Anionen ist eine gestiegerte Abnahme der häufigsten Lamellendicke im kristallinen Anteil in Abbildung 39 ersichtlich.



Die Abbildung 40 zeigt die prozentuale Veränderung des Gewichtsmittels und der Kristallisationstemperatur unter Einbezug der neuen Probe im Verhältnis zur Proben-tiefe der in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C für 72 Stunden degradierten Probe. In Anlehnung an die Einstein-Smoluchowski-Gleichung (Formel 40; Kap. 6.1.1) wird anstelle des Diffusionskoeffizienten der Alterungsgradient in Formel 31 bestimmt.

$$\text{Alterungsgradient} = \frac{x^2}{2t} \quad (31)$$

In Formel 31 wird die Schädigungstiefe x und die Expositionszeit t eingesetzt. Anhand der annähernd linearen Funktionen in Abbildung 40 können die Schädigungstiefen bei $y = 0$ dem intakten Zustand des Polymers bestimmt werden, welches die Ermittlung des Alterungskoeffizient ermöglicht. In Tabelle 9 werden die bestimmten Schädigungstiefen und Alterungsgradienten von 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C für 72 Stunden in Polyamid 66 GF35 verglichen.

Tabelle 9: Schädigungstiefe und Alterungsgradient anhand Gelpermeationschromatographie und Dynamischer Differenzkalorimetrie zur Diffusionstiefe und Diffusionsgradient anhand Ionenchromatographie nach 72 Stunden-Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C des PA66 GF35

Immersionsparameter	1 Ma.-% Schwefelsäure, 72 Stunden, 100 °C		
	Mw (GPC)	Tc (DSC)	Sulfat (IC)
Schädigungstiefe [µm]	1.462,4	1.913,3	Diffusionstiefe [µm]
Alterungsgradient [m ² /s]	4,1 · 10 ⁻¹²	7,1 · 10 ⁻¹²	Diffusionsgradient [m ² /s]
			1.259,9
			3,1 · 10 ⁻¹²

Die anhand DSC festgestellte Schädigungstiefe und Alterungsgradient der 1 Ma.-% Schwefelsäure in Tabelle 9 zeigt einen schnelleren Fortschritt in die Probe mit höherer Degradationstiefe als die mit GPC ermittelten Kennwerte. In Differenz der Steigung der Degradation wird nach Abbildung 40 jedoch eine höhere Abnahme der Kettenlänge an der Oberfläche zum Probeninneren mittels GPC analysiert. Nach Abbildung 39 und Abbildung 10 in Kap. 4.2.1.5 wird ein anfänglich nahezu lineares Diffusionsprofil ($y = -11,092x + 13975$) der 1 Ma.-% Schwefelsäure

bei 100 °C für 72 Stunden in Polyamid 66 GF35 erhalten. Die Extrapolation der nahezu linearen Funktion zum Abszissenabschnitt lässt eine Diffusionstiefe von $x = 1.259,9 \mu\text{m}$ annehmen. Die höheren Degradationstiefen der GPC- und DSC-Analyse könnten infolge einem weiteren exponentiellen Diffusionsprofil der 1 Ma.-% Schwefelsäure gemäß Abbildung 10 eintreten.

In Abbildung 41 ist der Konzentrationsgradient von Sulfat bzw. Hydrogensulfat und Oxonium-Ionen nach Formel 29 (Kap. 3.3.3) als Funktion der Probentiefe simuliert. In Formel 29 wird zur Ermittlung des Diffusionsverlaufs der 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C für 72 Stunden der Diffusionskoeffizient $D = 43,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (Tabelle 5; Kap. 4.2.1.2) eingesetzt. Als Anfangskonzentration wird die experimentell bestimmte 0-50 μm Oberflächenkonzentration an Sulfat (IC) nach 72 Stunden-Exposition bei 100 °C mit $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 0,135 \text{ mol/L}$ angewendet. Im Vergleich des experimentellen Diffusionsverlaufs der 72 Stunden-Exposition zum simulierten Profil nach Formel 29 wird eine Diskrepanz infolge des gemäß nach Kap. 4.2.1.5 bestimmten Sättigungsbereichs festgestellt. Die Anpassung der Simulation zum Sättigungsbereich von $\sim 275 \mu\text{m}$ resultiert in eine annähernde Übereinstimmung zu den experimentell bestimmten Kennwerten von 285 μm und 375 μm . Im Weiteren exponentiellen Verlauf des simulierten Profils ist eine Differenz zur annähernd linearen Diffusion des experimentellen Versuchs ersichtlich.

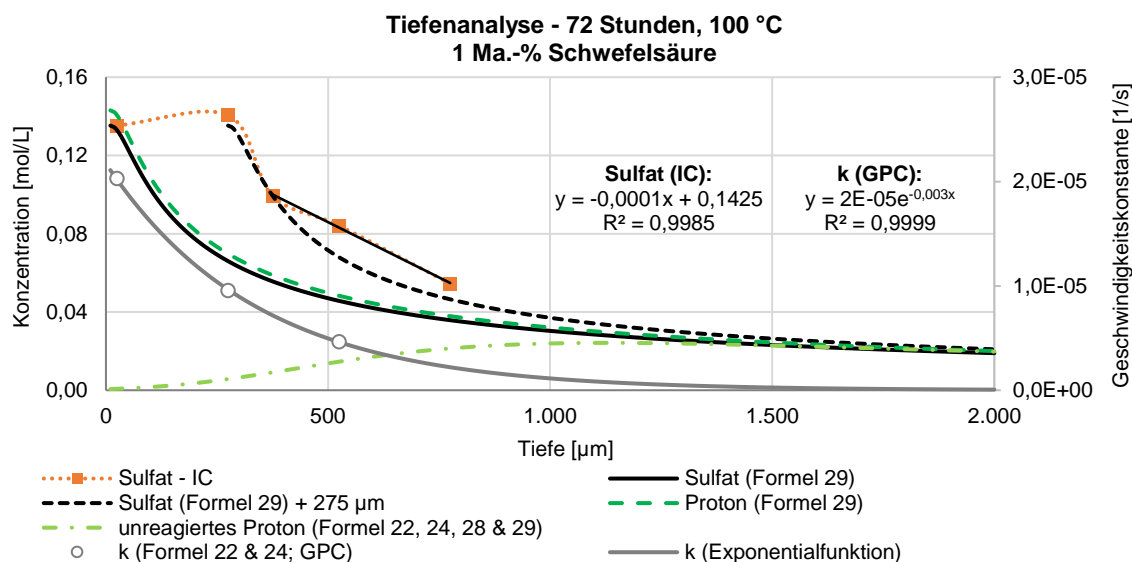


Abbildung 41: Korrelation des experimentellen Diffusions- und Degradationsprofils zum simulierten Tiefenprofil der diffundierten Sulfat-, Protonen- und unreaktierten Protonen-Konzentration an PA66 GF35

Anhand des pH-Wertes der exponierten Lösung kann die Anfangskonzentration an Protonenkonzentration $[\text{H}^+]_0$ bestimmt werden. Der pH-Wert der 1 Ma.-% Schwefelsäure-Lösung von 1,0 [21,77 °C] wird zur Berechnung der anfänglichen Oxonium-Ionen-Konzentration von 0,135 mol/L Schwefelsäure zur Simulation des Diffusionsprofils nach Formel 29 in Abbildung 41 eingesetzt. Die minimal höhere Konzentration an diffundierten Protonen veranschaulicht einen geringen Anteil an dissoziierten Sulfat-Ionen zur hauptsächlich Dissoziation nur zum Hydrogensulfat gemäß ToF-SIMS-Analyse (Kap. 4.2.1.5).

Nach Kap. 4.3.1.2.1 wird ein Geschwindigkeitsgesetz der 2. Ordnung mit differenzierten Konzentrationen an Carbonsäureamid und Oxonium-Ionen der säurekatalysierten Hydrolyse entsprechend der Formel 21 bestimmt. Anstelle der pseudo-ersten Reaktion gemäß Atkins, de Paula [52] und Richaud et al. [57] wird eine Reaktion 2. Ordnung zur Berechnung der unreaktierten Protonen-Konzentration in Formel 28 angewendet. Nach Formel 24 wird mittels der relativen Veränderung des Gewichtsmittels der molaren Masse zum Anfangswert $M_{t(\text{relativ})} =$

M_t/M_0 der GPC-Analyse die Spaltungsrate n_t mit $M_{0(\text{relativ})} = 1$ für die analysierten Proben-tiefen von 0-50 μm , 250-300 μm und 500-550 μm ermittelt. Gemäß Formel 22 werden die Spaltungs-raten mit der Zeit in [s] zu den Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Proben-tiefe in Abbildung 41 dividiert. Die graphische Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten zur Tiefe ermöglicht die Ermittlung des Degradationsprofils im Polyamid 66 GF35. Nach der Annahme zu Tabelle 9 wird eine Degradation entsprechend dem exponentiellen Diffusionsprofil der 1 Ma.-% Schwefelsäure bestimmt. Die Exponentialfunktion mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9999$ in Abbildung 41 ermöglicht die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante zu jeder Proben-tiefe im 0-2.000 μm Bereich. Entsprechend der Exponentialfunktion der Fickschen Diffusion kann von einer gespiegelten Diffusion über die insgesamte Proben-dicke von 4 mm bei einer allseitigen Expositionierung des Polymers im Medium ausgegangen werden. In Abhängig-keit der Anzahl an Spaltungen des Carbonsäureamids in Formel 28 wird die Konzentration an diffundierten Oxonium-Ionen reduziert. Die verbrauchte bzw. der unreaktierte Anteil an Protonen in der säurekatalysierten Hydrolyse ist in der jeweiligen Tiefe des Polymers in Abbildung 41 dargestellt. Die höhere säurekatalysierte Degradation an der Oberfläche des Polyamids 66 GF35 führt in eine gesteigerte Reduzierung der Protonen-Konzentrationen. In Abbildung 41 ist gemäß der Exponentialfunktion der diffundierten Protonen-Konzentration und der Geschwindig-keitskonstante über die Tiefe eine annähernde Umkehrfunktion der Konzentration an unrea-gierten Protonen ersichtlich. Im Weiteren sollte zur Überprüfung der Formel 27 und Formel 29 eine Analyse der extrahierten Oxonium-Ionen aus den Dünnschnitten durchgeführt werden.

4.3.1.2.3 Messung im Probenquerschnitt

Die mechanische Prüfung des quasistatischen Zugversuchs entspricht als Messfläche dem Gesamtquerschnitt der Probe. Die Kettenlänge des Polyamids 66 GF35 beeinflusst wesentlich die Verschlaufungen (Dehnung) und kristallinen Bereiche (Festigkeit) zur Übertragung der implizierten Kraft. Nach El-Mazry et al. [77] entspricht die Unterschreitung der kritischen Mol-masse $M_c = 17 \pm 1 \text{ kg/mol}$ der 30-100 μm Polyamid 66-Filme in 100 % rel. Luftfeuchtigkeit bei 60-90 °C dem Abfall der Bruchdehnung um 50 % infolge der Versprödung des Materials. Die Unterschreitung der kritischen Molmasse mit $M_w = 16,7 \text{ kg/mol}$ des Polyamids 66 GF35 nach 216 Stunden-Exposition bei 80 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure an der Oberfläche von 0-50 μm entspricht einer Abnahme der Bruchdehnung zum spritfrischen Material von 72 %. Nach 504 Stunden in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80 °C wird ein Abfall der Bruchdehnung um 38 % bestimmt. Gemäß Abbildung 29 wird eine kritische Molmasse von $M_w = 11,8 \text{ kg/mol}$ nach 72 Stunden bei 100 °C ermittelt, dass einem Abfall der Bruchdehnung um 72 % entspricht. Ein Abfall um 56 % der Bruchdehnung wird nach 168 Stunden mit einer molaren Masse von $M_w = 5,1 \text{ kg/mol}$ an der Oberfläche des Polyamids 66 GF35 erhalten. Nach 24 Stunden-Exposition bei 120 °C wird eine molare Masse der Oberfläche von $M_w = 12,7 \text{ kg/mol}$ mit einem Abfall der Bruchdehnung im Probenquerschnitt von 81 % erhalten. Das ausgeprägte Rissnetzwerk nach 72 Stunden bei 120 °C in Abbildung 28 entspricht einem Abfall der Bruchdehnung um 43 % mit einer molaren Masse von $M_w = 3,8 \text{ kg/mol}$ an der Oberfläche. Gemäß Richaud et al. [57] an Polyethylen kann von einem Materialversagen über den Probenquerschnitt bei einer ausre-ichend kritischen Versprödungstiefe mit Unterschreitung der kritischen Molmasse ausgegangen werden. Der ~50 % Abfall der Bruchdehnung entspricht demnach einer Degradation der Oberfläche mit molaren Massen deutlich unterhalb der kritischen Molmasse.

Aufgrund der plastifizierenden Wirkung von Medien mit Vergrößerung der Kettenabstände und resultierender Erhöhung der Dehnung und Reduzierung der Festigkeit wird die Zugfestigkeit als Kennwert der physikalischen und chemischen Degradation im Weiteren betrachtet. Die Versprödung könnte nach Kallio et al. [182] von den Plastifizierungseffekten verschleiert werden.

Im Anhang 6.3 sind die Bruchdehnung, Zugfestigkeit und Massenänderung in Abhängigkeit der Temperatur explizit dargestellt. In Abbildung 42 ist die Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Medienabsorption sowie Immersionszeit des in 100 Ma.-% demineralisiertem Wasser sowie 1 Ma.-% Schwefelsäure exponierten Polyamids 66 GF35 abgebildet.

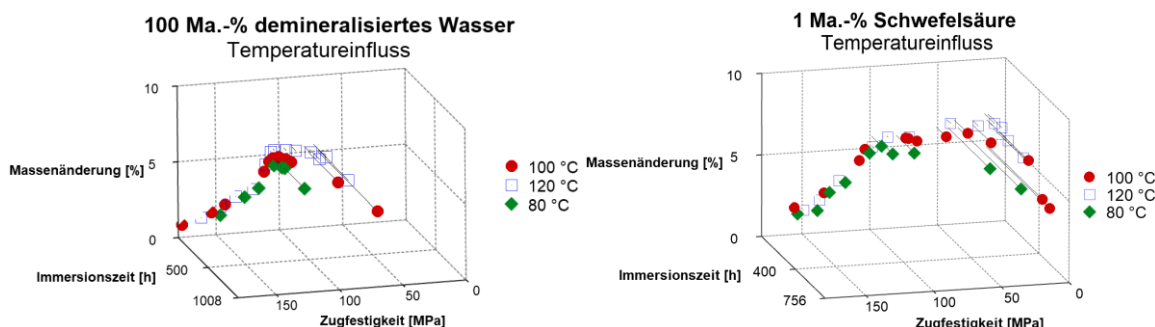


Abbildung 42: PA66 GF35-Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Massenänderung und Immersionszeit bei unterschiedlicher Schwefelsäure-Konzentration und Temperatur

Abbildung 42 veranschaulicht eine höhere Massenaufnahme mit der Temperatur unter verringerter Zeit und gesteigerter Reduzierung der Zugfestigkeit der 1 Ma.-% Schwefelsäure- zu 100 Ma.-% demineralisiertem Wasser-Exposition. In Abbildung 43 und Abbildung 44 wird die kinetische Analyse der Degradation in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C anhand dem Probenquerschnitt mit differenter Degradation über die Probentiefe mittels der Zugfestigkeit des Polyamids 66 GF35 dargestellt.

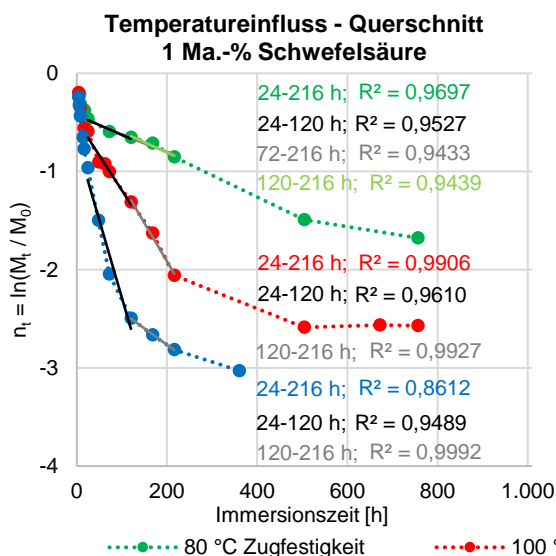


Abbildung 43: Logarithmierte Degradation zu einem Zeitpunkt im Verhältnis zum Anfangswert nach Formel 23 an Zugfestigkeit von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C

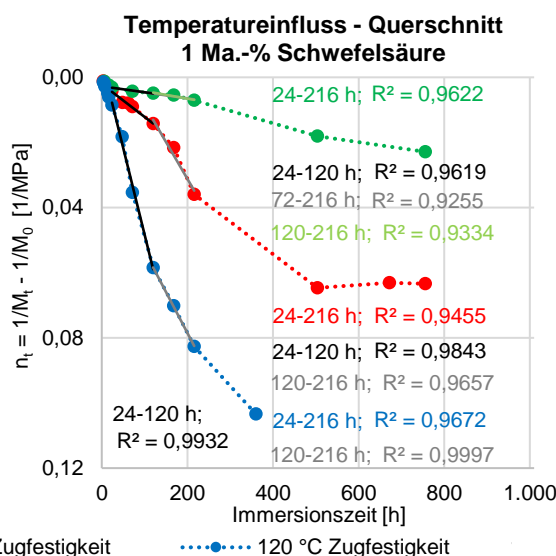


Abbildung 44: Ableitung der logarithmierten Degradation zu einem Zeitpunkt im Verhältnis zum Anfangswert nach Formel 24 an Zugfestigkeit von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C

Nach Formel 23 der Abbildung 43 wird eine pseudo-erste Reaktion unter ausschließlicher Abhängigkeit zur Carbonsäureamid-Konzentration angenommen. In Abbildung 44 wird mit Formel 24 eine Reaktion zweiter Ordnung mit identischer Konzentration an den Reaktanden Carbonsäureamid und Oxonium-Ion wiedergegeben. Die Bestimmtheitsmaße der Abschnittsintervalle von 24 bis 216 Stunden der 100 °C-Exposition zeigen eine höhere Linearität mit der pseudo 1. Ordnung Reaktion. In der 120 °C-Exposition wird im Zeitintervall von 24 bis 216 Stunden nur mittels Formel 24 nach Jacques et al. [69] ein aussagekräftige kinetisches Modell mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 > 0,9$ erhalten. Die 80 °C-Exposition verdeutlicht eine annähernd identische Linearität der unterschiedlichen Formeln.

Im Vergleich der Degradationsverläufe des Probenquerschnitts (Zugfestigkeit; Abbildung 44) zur Oberfläche (Gewichtsmittel; Abbildung 31) der Reaktion zweiter Ordnung wird ein zeitlicher Versatz der gesteigerten Kettenspaltungsrate bei 80, 100 und 120 °C ersichtlich. Gemäß dem ~50 % Bruchdehnungs-Abfall wird die kritische Versprödungstiefe nach Richaud et al. [57] zum beschleunigten Bruch mit vereinfachter Entflechtung der Polymerketten über die insgesamt Probendicke nach Wei et al. [97] erst nach höherer Expositionszeit erhalten. In Abbildung 31 der Oberflächendegradation ist eine Asymptote zwischen 72 bis 216 Stunden dem Gleichgewicht der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion [69,77,90,94] und folgende Reduzierung der Kettenspaltungsrate mit Polymerisierung bei 120 °C ersichtlich. Im Vergleich der Oberflächendegradation zum Probenquerschnitt wird lediglich eine geringfügige Reduzierung der Spaltungsrate nach 120 Stunden erhalten, welche nach 216 Stunden erneut minimal verringert wird. Das Gleichgewicht der Geschwindigkeitskonstanten und anschließende bevorzugte Rückreaktion der 0-50 µm Polyamid 66 GF35-Oberfläche führt im zeitlichen Versatz im Querschnitt zu einer minimalen Reduzierung der Zugfestigkeits-Spaltungsrate. Eine hauptsächlich Polymerisierung an der Oberfläche mit unzureichender Tiefe könnte angenommen werden. In Korrelation der Kristallisationstemperatur an der 0-50 µm Oberfläche (Abbildung 36) zum Probenquerschnitt bei 100 °C stimmt die höhere Kettenlänge im kristallinen Anteil der 672 und 756 Stunden mit einer Asymptote der Spaltungsrate der Zugfestigkeit überein.

Nach Atkins [52] kann das Fortschreiten der säurekatalysierten Reaktion mittels der pH-Wert-Messung der Lösung bestimmt werden. Die Absorption der Oxonium-Ionen über das insgesamt Volumen des Polymers resultiert in eine signifikante Abnahme der Protonenkonzentration in der 1 Ma.-% Schwefelsäure-Lösung. Anhand des pH-Wertes sowie der Säure-Base-Titration des Expositionsmediums wird mit zunehmender Zeit und höherer Temperatur eine gesteigerte Reduzierung der Protonen- und Stoffmengenkonzentration an Schwefelsäure festgestellt. Nach 72 Stunden-Exposition bei 120 °C und 216 Stunden bei 100 °C wird eine maximale Aufnahme von ~0,4 % mit einem annähernd gleichbleibenden Anteil von ~0,6 % der 1 Ma.-% Schwefelsäure in der Lösung erhalten. Die Säure-Base-Titration bestimmt im Vergleich zur neuen 1 Ma.-% Schwefelsäure mit der Einlagerung ins Polyamid 66 GF35 bei 100 und 120 °C zudem eine kontinuierliche Ausbildung von zwei Äquivalenzpunkten. In Korrelation der Äquivalenzpunkte wird mit steigender Zeit und Temperatur ein reduzierter Anteil an Natronlauge-Volumen des ersten zum zweiten Wendepunkts festgestellt. Nach Binnewies et al. [76] könnte der im degradierten Medium entstehende weitere Äquivalenzpunkt der Protolyse des hauptsächlich infolge Abstraktion in der säurekatalysierten Hydrolyse vorliegenden Hydrogensulfat- zum Sulfat-Ions als starke Säure entsprechen.

4.3.1.2.4 Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie

Die Kettenspaltungsausbeute nach Formel 24 der Reaktion zweiter Ordnung mit identischer Konzentration an Reaktanden ermöglicht im Verhältnis zum Zeitintervall nach Formel 22 die Bestimmung der konzentrationsunabhängigen Geschwindigkeitskonstante. In Abhängigkeit der Messmethode und der Analysenstelle werden in Tabelle 10 die differentiellen Geschwindigkeitskonstanten aufgelistet. Zum Analysenmethoden-Vergleich werden die relativen Veränderungen als Anfangswert $M_{t(\text{relativ})} = M_t/M_0$ zur Berechnung der Spaltungsrate n_t nach Formel 24 mit $M_{0(\text{relativ})} = 1$ verwendet. Die Bestimmtheitsmaße der linearen Regression werden für den jeweiligen Abschnittsbereiche zur Bestimmung der Reaktionsrate bei einer Datenlage größer zwei Werte angegeben. Die Abschnittsbereiche der Spaltungsrate zum Zeitintervall werden nach dem linearen Funktionsverlauf in Abbildung 31, Abbildung 36 und Abbildung 44 bestimmt.

Tabelle 10: Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie anhand differenten Messmethoden der 1 Ma.-% Schwefelsäure induzierten Degradation an PA66 GF35 bei 80, 100 und 120 °C

Medium	1 Ma.-% Schwefelsäure											
Messmethode	Mw (GPC)			Tc (DSC)			Zugfestigkeit					
Messstelle	Probenoberfläche 0-50 µm						Probenquerschnitt					
T [°C]	Zeit [h]	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	R ²	Zeit [h]	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	R ²	Zeit [h]	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	R ²	Zeit [h]	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	R ²
80	24-216	4,68	0,9551	24-216	0,03	0,9354	24-216	1,01	0,9622	72-216	0,99	0,9255
100		21,6	0,9930	24-168	0,14	0,9597		8,16	0,9455		9,69	0,9451
120	24-72	80,00	-	24-72	0,27	0,9801		20,77	0,9672		16,90	0,9701
E _A [kJ/mol]	81,96			63,56			87,82			82,64		
A [1/s]	6,27·10 ⁺⁶			85,87			11,52·10 ⁺⁶			2,12·10 ⁺⁶		
R ²	0,9998			0,9657			0,9656			0,9089		

Im Vergleich der Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 10 zur Literatur werden höhere Reaktionsraten nach Kohan [4] bei ähnlicher Temperatur wahrscheinlich infolge der Konzentration induzierten Steigerung nach Abastari et al. [60] erhalten. Mit 40 Gew.-% Schwefelsäure wird bei Temperaturen von 90 und 118 °C eine Reaktionsrate von $k = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ und $k = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ an Polyamid 6 bestimmt [4]. Nach Formel 22 und Formel 24 werden an einseitig in Schwefelsäure exponierten 2 mm breiten Polyamid 66 bei 50 °C anhand Messung des reduzierenden Gewichtsmittels des Molekulargewichts (GPC) nach jeweils drei Zeiten die Geschwindigkeitskonstanten $k_{5 \text{ Gew.-%}} = 2,17 \cdot 10^{-10}$, $k_{10 \text{ Gew.-%}} = 4,86 \cdot 10^{-10}$ und $k_{15 \text{ Gew.-%}} = 12,9 \cdot 10^{-10}$ ermittelt [60]. In Tabelle 10 sind in Abhängigkeit der Analysenmethode außerdem differente Größenverhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten ersichtlich, welche vermutlich der Degradation induzierten Veränderung der relativen Kennwerte entspricht. In Abhängigkeit der Abschnittsbereiche der Zugfestigkeit-Spaltungsrate zum Zeitintervall (24-216 Stunden zu 72-216 Stunden) werden unterschiedliche Reaktionsraten ermittelt.

Die Temperaturabhängigkeit der Kinetik führt in Tabelle 10 zu größeren Reaktionsraten mit beschleunigter Reaktionsgeschwindigkeit. Nach Bruce [34] entsprechen die höheren Geschwindigkeitskonstanten niedrigeren Energiebarrieren zum Fortschritt der Reaktion pro Zeiteinheit. Nach der Arrheniusgleichung (Formel 26; Kap. 3.3.2.5) kann der Stoßhäufigkeitsfaktor A und die geringste notwendige kinetische Energie E_A zur Reaktion der kollidierten Teilchen berechnet werden. Anhand der Methode der kleinsten Quadrate wird die lineare Abhängigkeit der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten zur Reziproke der untersuchten Temperaturen 80, 100 und 120 °C unter Angabe der Bestimmtheitsmaße ermittelt. In Abhängigkeit der Analysenmethode werden in Tabelle 10 differente Aktivierungsenergien und Stoßhäufigkeitsfaktoren festgestellt. Die Bestimmung mittels GPC und Zugfestigkeit zeigen in Differenz zur Analyse mit DSC ansatzweise ähnliche Tendenzen der Aktivierungsenergien und Stoßhäufigkeiten. Die DSC-Reaktionsraten unterliegen nach der $E_A = 63,6 \text{ kJ/mol}$ einer geringeren Energiebarriere mit verringerter Temperaturabhängigkeit der Reduzierung der häufigsten Lamellendicke im kristallinen Anteil. Im Vergleich der ermittelten Aktivierungsenergien zur Literatur können von plausiblen Werten der GPC- und Zugfestigkeits-Analyse ausgegangen werden. Die Polyamid 66-Hydrolyse an Garnen mit Durchmesser von 0,168 mm [95,189] in 100 % rel. Luftfeuchtigkeit mit einer Argon-Atmosphäre bei 95, 109, 124 und 138 °C detektiert mit einem Zugfestigkeitsverlust von 50 % eine $E_A = \sim 102 \text{ kJ/mol}$ [95]. Eine Sauerstoff-Atmosphäre mit 100 % rel. Luftfeuchtigkeit bei 64, 80, 95, 109 und 138 °C resultiert in eine Reduzierung der E_A zu $\sim 93 \text{ kJ/mol}$, d. h. Beschleunigung der Reaktion [77,95,189]. An Polyamid 66 in 92-96 % rel. Luftfeuchtigkeit unter 65-125 °C wird eine Aktivierungsenergie der Hydrolyse von $E_A = 87 \text{ kJ/mol}$ bestimmt [77]. Die

teilweise geringeren Aktivierungsenergien in Tabelle 10 zur Literatur könnten infolge der unterschiedlichen Aggregatzustände des Expositionsmediums und / oder der säurekatalysierten Hydrolyse mit Reduzierung der Energiebarriere eintreten.

Kap. 4.3.1.2 zusammengefasst entspricht die säurekatalysierte Degradation von Polyamid 66 GF35 in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C dem hergeleiteten Reaktionsschema in Kap. 3.3.2.2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der jeweiligen Konzentration an Carbonsäureamid und Säure bzw. Protonen abhängig (Abbildung 32). In Abhängigkeit der Temperatur, Zeit und Protonen- bzw. Massenkonzentration an Schwefelsäure (Kap. 4.3.1.1) kann zudem eine Veränderung des Reaktionsgleichgewichts zur Polymerisation festgestellt werden. Im Vergleich der Analysemethoden ist eine hohe Übereinstimmung der anhand Gewichtsmittelwert (GPC) und Kristallisationstemperatur (DSC) bestimmten Degradationsverläufe ersichtlich (Abbildung 36). Die optimierte Probenpräparation ermöglicht die Verfolgung der diffusionskontrollierten Degradation in der Tiefendiffusion und -degradation. Entsprechend des exponentiellen Diffusionsprofils nach der zweiten Fickschen Gleichung wird ein exponentieller Degradationsverlauf über die Probentiefe ermittelt (Abbildung 41). Die Molmassenverteilung verdeutlicht eine hohe Umwandlungsrate der säurekatalysierten Degradation mit einer steigenden Homogenität in den Schichtebenen (Tabelle 8). Die orts aufgelöste Analyse ermöglicht außerdem erstmals die Korrelation der Diffusion (IC) und der Kettenlänge (GPC) zur säurekatalysierten Reduzierung der häufigsten Lamellendicke im kristallinen Anteil (DSC) über die Probentiefe des Polymers (Abbildung 38, Abbildung 39). Die Messung im Probenquerschnitt verdeutlicht einen zeitlichen Versatz zur Spaltungsrate der Oberfläche aufgrund der notwendigen Tiefen-Ausbreitung der Degradation, Gleichgewicht und Polymerisierung zur deutlichen Veränderung der Kraftverteilung. In Abhängigkeit der Analysemethode GPC, DSC und Zugversuch werden differente Größen des Fortschreitens der Reaktion in der Geschwindigkeitskonstante festgestellt (Tabelle 10). Die exponentielle Reduzierung der Energiebarrieren, d. h. Vergrößerung der Reaktionsraten, mit der Temperatur ermöglicht nach Arrhenius die Ermittlung des Stoßhäufigkeitsfaktors und der Aktivierungsenergie. Die notwendige kinetische Energie zur Oberflächen- (GPC) mit $E_A = 82,0 \text{ kJ/mol}$ und Querschnittsdegradation (Zugfestigkeit) mit $E_A = 87,8 \text{ kJ/mol}$ bzw. $E_A = 82,6 \text{ kJ/mol}$ zeigen ähnliche Tendenzen. Eine geringere Energiebarriere von $E_A = 63,6 \text{ kJ/mol}$ mit reduzierter Temperaturabhängigkeit wird wiederum bei der Degradation der kristallinen Phase (DSC) an der Oberfläche bestimmt. Die geringere Energiebarriere in der DSC-Messung lässt eine schnellere Zersetzung der kristallinen Phase des Polyamids 66 GF35 in 1 Ma.-% Schwefelsäure als die Degradation der insgesamten Kettenlänge unabhängig der Morphologie vermuten.

4.3.2 Salpetersäure

Die temperatur- und zeitabhängige säurekatalysierte und eventuelle oxidative Degradation (Kap. 3.3.2.3.2) des Polyamids 66 GF35 in 1 Ma.-% Salpetersäure wird mittels der Oberflächen- (REM, GPC, DSC, IC), Tiefen- (DSC, IC) und Probenquerschnitt-Analyse (Zugversuch) untersucht. Die Thermodynamik mittels Absorptionsversuchen (Kap. 4.2.2.1) bestimmt einen anfänglich löslichen zum unlöslichen Stofftransport der 1 Ma.-% Salpetersäure bei 80, 100 und 120 °C. Eine hohe Unlöslichkeit der 1 Ma.-% Salpetersäure wird trotz hoher Kapazität und Bindungsstärke der möglichen intermolekularen Wechselwirkungen zum Polymer anhand der thermodynamischen Potentiale der Lösungsvorgänge festgestellt (Tabelle 7). Nach Kap. 4.2.2.2 der Absorptionskinetik und Aktivierungsenergie zur Diffusion wird eine geringere Diffusionsfähigkeit der 1 Ma.-% Salpetersäure als das Lösungsmittel demineralisiertes Wasser mit nahezu identischer Energie zum Transport ermittelt. In Abbildung 45 wird die Oberflächendegradation des Polyamids 66 GF35 in Abhängigkeit der Zeit in 1 Ma.-% Salpetersäure mit einem pH 1,0

(22,53 °C) bei 100 °C dargestellt. Nach Iijima, Ikeda [177] ist bei pH-Werten geringer 3 eine säurekatalysierte Hydrolyse vorhanden.

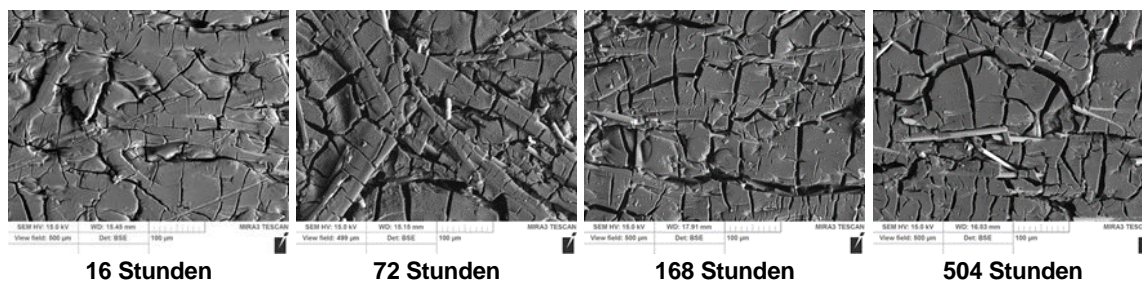


Abbildung 45: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme des PA66 GF35 mit einem Maßstab von 100 µm in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 100 °C

Nach 16 Stunden-Exposition ist an der Oberfläche des Polyamids 66 GF35 ein ausgeprägtes Rissnetzwerk mit bestehender Schichte der Glasfasern in Abbildung 45 ersichtlich. In Differenz zur Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C für 16 Stunden mit nahezu identischer Protonenkonzentration wird eine stärkere Degradation (Abbildung 28) bei geringerer Absorption (Abbildung 14) und Diffusionsfähigkeit (Abbildung 15) der 1 Ma.-% Salpetersäure in Abbildung 45 bestimmt. Nach Brown et al. [91] sollte eine höhere Sättigungskonzentration die Hydrolyse beschleunigen. Eine begünstigte Diffusion der 1 Ma.-% Salpetersäure sollte zudem infolge der hohen Oberflächendegradation nach 16 Stunden als submikroskopische Kapillaren [41,51] eintreten. Nach 72 Stunden-Exposition in 1 Ma.-% Salpetersäure ist ein signifikantes Rissnetzwerk mit freiliegenden Glasfasern feststellbar. Feine Risse sind nach 168 Stunden im grobmaschigen Rissnetzwerk mit freiliegenden Glasfasern und Ablagerungen ersichtlich. Nach 504 Stunden in 1 Ma.-% Salpetersäure wird ein ausgeprägtes Rissnetzwerk mit freiliegenden Glasfasern und einer sehr feinen Aufrauhung der Matrixoberfläche erhalten.

In Abbildung 46 und Abbildung 47 wird die Oberflächendegradation von 0-50 µm anhand dem veränderten Gewichtsmittel, Polydispersität, Kristallisationstemperatur und -enthalpie des in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 80, 100 und 120 °C degradierten Polyamids 66 GF35 über die Immersionszeit dargestellt. Die maximalen oberen und unteren Abweichungen der mehrfachen Messwerte (Tabelle 31; Kap. 6.2.3.7) sind in Abbildung 47 wiedergegeben.

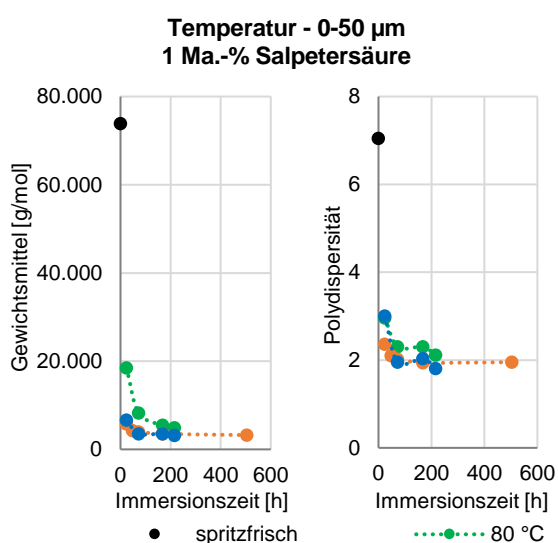


Abbildung 46: Gewichtsmittel und Polydispersität (GPC) von neuen PA66 GF35 und nach Immersion in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 80, 100 und 120 °C

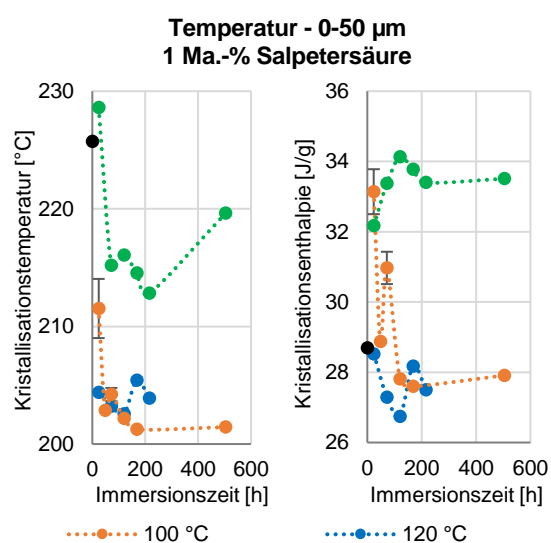


Abbildung 47: Kristallisationstemperatur und Enthalpie (DSC) von neuen und in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 80, 100 und 120 °C exponierten PA66 GF35

An der Polymeroberfläche wird nach Exposition in 1 Ma.-% Salpetersäure eine signifikante Reduzierung des Gewichtsmittels der Polyamid 66-Matrix bei 80, 100 und 120 °C in Abbildung 46 erhalten. Die Exposition bei 100 und 120 °C resultiert nach 72 Stunden in einer deutlichen Abnahme der molaren Masse zu $M_w = 4,0 \text{ kg/mol}$ und $M_w = 3,5 \text{ kg/mol}$. Die Entstehung von Poren und Ausbreitung von Rissen an der Oberfläche gemäß Abbildung 45 wird nach Romão et al. [87] und Richaud et al. [57] mit der Unterschreitung der kritischen Molmasse $M_c = 17 \pm 1 \text{ kg/mol}$ [77] (Kap. 3.3.2) gefordert. Im Vergleich zur 1 Ma.-% Schwefelsäure-Exposition in Abbildung 29 wird eine deutlich höhere Abnahme der Kettenlängen unter verringerter Zeit in 1 Ma.-% Salpetersäure bei allen Temperaturen festgestellt. Eine maximale Abnahme der Kettenlänge zu $M_w = \sim 3,3 \pm 0,1 \text{ kg/mol}$ wird in 1 Ma.-% Schwefelsäure und 1 Ma.-% Salpetersäure ermittelt. Die Abnahme der Polydispersität der Molmassenverteilung lässt eine homogene Degradation mit einer hohen Spaltungsrate der Oberfläche des Polyamids 66 GF35 annehmen. In Abbildung 47 ist eine anfängliche Nachkristallisation mit Erhöhung der häufigsten Lamellendicke sowie dem kristallinen Anteil nach 24 Stunden bei 80 °C in 1 Ma.-% Salpetersäure vorhanden. Die folgende Reduzierung der häufigsten Lamellendicke in der kristallinen Phase bei 80 °C mit steigender Kristallinität des Polyamids 66 verdeutlicht die Ausbildung eines feinsphärolithischen Gefüges. Die 100 °C-Exposition zeigt ebenso eine anfängliche Steigerung der Kristallinität mit verringerter häufigster Lamellendicke.

Anhand der kinetischen Analyse werden Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung, Anzahl der Reaktanden, Temperaturabhängigkeit und Vergleichbarkeit der Analysenmethoden ermöglicht. In Korrelation der pseudo-ersten und zweiten Reaktionsordnung zugehörigen Formeln an der Oberflächendegradation mittels Massenmittelwert wird eine höhere Linearität der Spaltungsrate zu der Zeit mit der Formel 24 erhalten. Eine Reaktion zweiter Ordnung in Abhängigkeit der identischen Konzentration an Carbonsäureamid und Salpetersäure bzw. Oxonium-Ionen ist anzunehmen. In Abbildung 48 sind nach Formel 24 die Kettenspaltungsraten bei 80, 100 und 120 °C des Gewichtsmittels (M_w) und der Kristallisationstemperatur (T_c) zu der Zeit dargestellt. Im Verlauf der Oberflächendegradation sind ähnliche Tendenzen der differenten Methoden in Abbildung 48 ersichtlich.

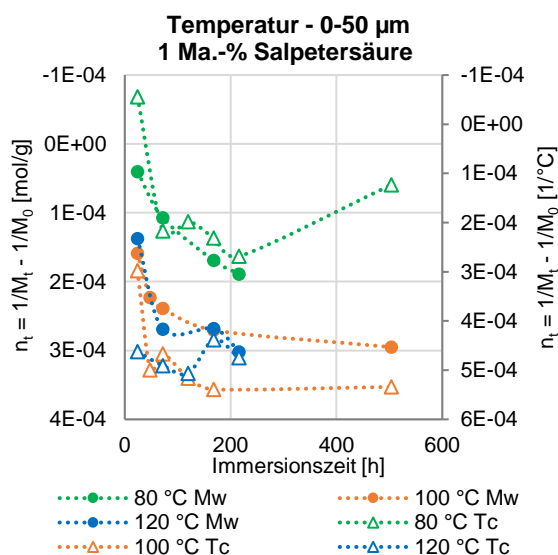


Abbildung 48: Ableitung der logarithmierten Degradation zu einem Zeitpunkt im Verhältnis zum Anfangswert anhand Gewichtsmittel und Kristallisationstemperatur von spritzfrischen PA66 GF35 und nach Immersion in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 80, 100 und 120 °C

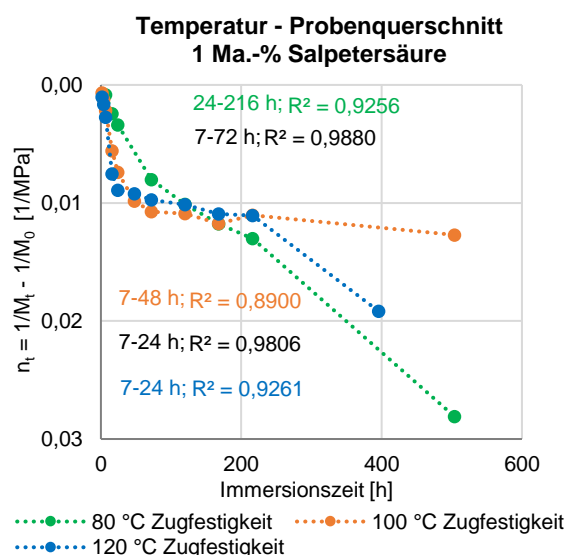


Abbildung 49: Ableitung der logarithmierten Degradation zu einem Zeitpunkt im Verhältnis zum Anfangswert nach Formel 24 an Zugfestigkeit von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 80, 100 und 120 °C

In Abbildung 49 wird die Spaltungsrate der Carbonamid-Gruppen über die Zeit in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 80, 100 und 120 °C nach Formel 24 anhand der mechanischen Prüfung (Zugfestigkeit) im Querschnitt der Proben abgebildet. Unter der anfänglichen Expositionszeit ist entsprechend der DSC- und GPC-Analyse eine hohe Steigerung der Spaltungsrate ersichtlich. Die Stagnierung im Reaktionsgleichgewicht der Degradation wird in Abbildung 49 gemäß Abbildung 48 bei 100 und 120 °C erhalten. Im Gegensatz zur Verschiebung des Gleichgewichts zur Rückreaktion in Abbildung 48 ist jedoch in Abbildung 49 eine zunehmende Spaltungsrate erkennbar. Eine Diskrepanz der Oberflächen- zur fortschreitenden Tiefendegradation könnte die Abnahme der mechanischen Kennwerte erläutern. In die Probentiefe wird eine Abnahme des Verschlaufungsnetzwerks infolge Kettenkürzung erhalten. An der Oberfläche werden die hohen Anteile an gebildeten Reaktionsprodukten der Degradation in neue Ketten kombiniert (Polymerisierung). Im Vergleich der Kettenspaltungsrate von 1 Ma.-% Schwefelsäure (Abbildung 44) zu 1 Ma.-% Salpetersäure (Abbildung 49) wird im Gegensatz zur Oberflächendegradation eine geringere Degradation über den Probenquerschnitt in 1 Ma.-% Salpetersäure festgestellt.

In Tabelle 11 werden die Geschwindigkeitskonstanten der Polyamid 66 GF35-Degradation in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 80, 100 und 120 °C nach Formel 22 und Formel 24 aufgelistet. Die relativen Veränderungen werden als Anfangswert $M_{t(\text{relativ})} = M_t/M_0$ zur Berechnung der Spaltungsrate n_t nach Formel 24 mit $M_{0(\text{relativ})} = 1$ verwendet. Funktionsbereiche mit hoher Linearität der Spaltungsrate zum Zeitintervall werden anhand der Methode der kleinsten Quadrate unter Angabe der Bestimmtheitsmaße bei einer Datenlage größer zwei Werte bestimmt.

Tabelle 11: Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie anhand differenter Messmethoden der 1 Ma.-% Salpetersäure induzierten Degradation an PA66 GF35 bei 80, 100 und 120 °C

Messmethode	1 Ma.-% Salpetersäure								
	Mw (GPC)			Tc (DSC)			Zugfestigkeit		
Messstelle	Probenoberfläche 0-50 µm						Probenquerschnitt		
T [°C]	Zeit [h]	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	R ²	Zeit [h]	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	R ²	Zeit [h]	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	R ²
80	24-216	15,33	0,9541	24-72	0,40	-	7-72	5,59	0,9880
100	24-72	34,24	0,8936	24-48	0,50	-	7-48	9,18	0,8900
120		56,17	-	0-24	1,00	-	7-24	19,42	0,9261
E_A [kJ/mol]	37,60			26,18			35,77		
A [1/s]	5,80			$2,74 \cdot 10^{-3}$			1,04		
R ²	0,9889			0,9017			0,9782		

Gemäß der Geschwindigkeitskonstanten der 1 Ma.-% Schwefelsäure-Degradation (Tabelle 10) werden in Abhängigkeit der Analysenmethode differente Fortschreitungsraten erhalten. Die Temperatur beschleunigt deutlich die Reaktionsgeschwindigkeit mit höheren Fortschritt. Die nahezu linearen Abhängigkeiten in Tabelle 11 der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten zur Reziproke der Temperatur ermöglichen nach Arrhenius die Bestimmung der notwendigen kinetischen Energie. Unterschiedliche Energien und Stoßhäufigkeitsfaktoren werden anhand der verschiedenen Analysenmethoden ermittelt. Eine ähnliche notwendige Aktivierungsenergie wird zur chemischen Reaktion mittels GPC und Zugfestigkeit festgestellt. Ursache könnte eine schnellere Zersetzung der kristallinen Phase als die Degradation der insgesamt Kettenlänge sein. Nach Kohan [4] kann aus unterschiedlichen Aktivierungsenergien eine Struktur und Molekülgröße abhängiger Mechanismus der sauren Hydrolyse angenommen werden. Im Vergleich der Aktivierungsenergien zur Polyamid 66 GF35-Degradation (GPC) in 1 Ma.-% Salpetersäure mit $E_A = 37,6$ kJ/mol wird eine doppelt so schnelle Reaktion als in 1 Ma.-% Schwefelsäure mit $E_A = 82,0$ kJ/mol festgestellt.

In Abbildung 50 wird die Tiefendiffusion der 1 Ma.-% Salpetersäure bei 100 °C für 16 und 72 Stunden anhand der Heißextraktion von Dünnschnitten mit folgender IC-Analyse dargestellt. Die Konzentrationen an Nitrat werden abzüglich der im spritzfrischen Material enthaltenen Anteile abgebildet. Zur Evaluierung des experimentellen Tiefenprofils wird mittels Formel 29 der

nach der zweiten Fickschen-Gleichung theoretische Diffusionsverlauf bestimmt. Der simulierte Verlauf wird mit dem Diffusionskoeffizienten von $D = 54,5 \pm 10,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ und einer Anfangskonzentration an Nitrat von $[\text{NO}_3^-]_0 = 10.036 \text{ mg/L}$ in Formel 29 berechnet. Die $M_\infty = 4,57 \%$ Sättigungskonzentration und $L = 4 \text{ mm}$ Probendicke wird zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten aus dem Quotienten M_t von Abbildung 15 eingesetzt. In Abbildung 50 wird zudem die prozentuale Veränderung der Kristallisationstemperatur über die Tiefe des in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 100 °C für 72 Stunden degradierten Polyamids 66 GF35 wiedergegeben. Das experimentell ermittelte nahezu exponentielle Diffusionsprofil ($R^2 = 0,9890$) der 1 Ma.-% Salpetersäure in Polyamid 66 GF35 bei 100 °C nach 16 Stunden in Abbildung 50 stimmt im Anfangs- und Endbereich der Funktion teilweise mit dem simulierten Diffusionsverlauf überein. Gemäß der 1 Ma.-% Schwefelsäure-Diffusion bei 100 °C für 16 Stunden in Abbildung 10 wird keine Ausbildung eines Sättigungsbereichs festgestellt. In Abbildung 50 wird eine deutliche Diskrepanz des experimentellen zum simulierten Diffusionsprofils der 1 Ma.-% Salpetersäure nach 72 Stunden-Exposition in Abbildung 50 erhalten. Die analytisch bestimmte Nitrat-Konzentration nach 72 Stunden zeigt eine signifikante Abnahme zur simulierten Konzentration (72 Stunden) und der experimentellen Konzentration nach 16 Stunden. Die Tiefe der Degradation der kristallinen Phase mit Reduzierung der häufigsten Lamellendicke verdeutlicht jedoch eine zur Reaktion ausreichende Diffusion an 1 Ma.-% Salpetersäure (72 Stunden) in Polyamid 66 GF35. Nach Dolezel [41] können Reaktionsprodukte aus Gummi mit Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure in eine Oberflächenschicht resultieren, welche eine Diffusion des Mediums und somit die Abbaugeschwindigkeit verringert. Eine verringerte Diffusionstiefe und -konzentration infolge einer ausgebildeten Sperrschicht an der Oberfläche würde die hohe Degradationstiefe in Abbildung 50 nicht erläutern. Die Reduzierung der im Polymer frei vorliegenden bzw. mittels intermolekularer Wechselwirkungen verbundenen Nitrat-Anionen ist daher erst nach bzw. während der Diffusion und Degradation schlüssig.

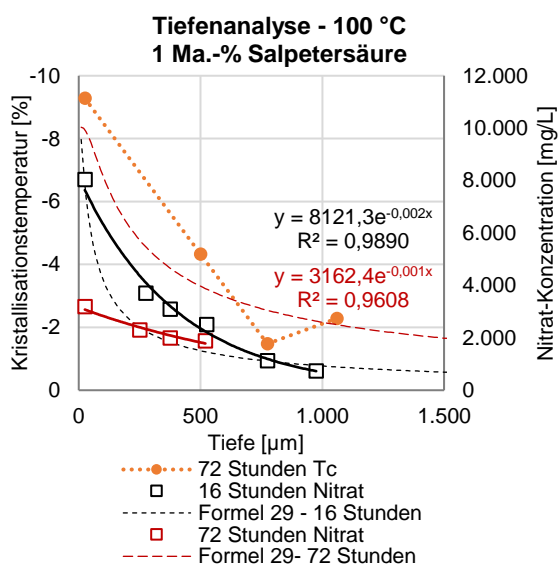


Abbildung 50: Tiefenanalyse mittels Kristallisationstemperatur (T_c ; DSC), Nitrat- (IC) und simulierter Nitrat-Konzentration (Formel 29) von PA66 GF35 in 1 Ma.-% Salpetersäure nach 16 und 72 Stunden bei 100 °C

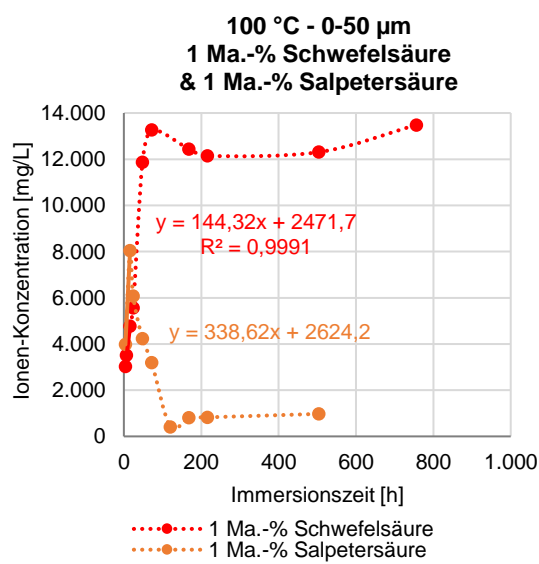


Abbildung 51: Zeitabhängige Sulfat- und Nitrat-Konzentration (IC) an der 0-50 µm Oberfläche des bei 100 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure und 1 Ma.-% Salpetersäure exponierten PA66 GF35

In Abbildung 51 ist die Konzentration an diffundierten Hydrogensulfat- bzw. Sulfat- und Nitrat-Anionen in 0-50 µm Oberfläche des Polyamids 66 GF35 in Abhängigkeit der Zeit bei 100 °C bestimmt worden. Die 1 Ma.-% Schwefelsäure- und 1 Ma.-% Salpetersäure-Lösung entsprechen einer Massenkonzentration von 10.051 mg/L und 10.036 mg/L. In Abbildung 51 wird eine deutliche Anreicherung der 1 Ma.-% Schwefelsäure an der Polymeroberfläche innerhalb von 4

bis 72 Stunden gemäß der zeit- und temperaturinduzierten Kumulierung in Kap. 4.2.1.5 ermittelt. Die anfängliche Steigerung der Sulfat-Konzentration verdeutlicht eine lineare Absorption an der Oberfläche bis 16 Stunden, welches dem Zeitintervall zur Diffusionskoeffizienten-Ermittlung in Kap. 4.2.1.2 entspricht. Die Absorption von 1 Ma.-% Salpetersäure in die Oberfläche des Polyamids 66 GF35 in Abbildung 51 zeigt eine anfänglich höhere Zunahme der Konzentration an Nitrat als Sulfat bis 16 Stunden zu 8.042 mg/L Nitrat. Die höhere Absorption an Anion würde eine höhere Löslichkeit des Nitrat- als Sulfat-Anions gegensätzlich zur ermittelten Thermodynamik in Tabelle 7 vermuten lassen. Nach 24 Stunden-Exposition wird eine Reduzierung der Nitrat-Konzentration an der Oberfläche zu 6.072 mg/L festgestellt. In der steigenden Zeit bis 120 Stunden wird eine Abnahme der Nitrat-Konzentration an der Oberfläche mit folgender Einstellung einer angenäherten Asymptote bestimmt. Gemäß der Tiefendiffusion wird eine Reduzierung der Nitrat-Konzentration mit hoher Degradation des Polyamids 66 GF35 an der Oberfläche über die Zeit (Abbildung 48) ermittelt. Eine Abnahme der Nitrat-Konzentration infolge Reaktion mit dem Polymer, wie im schematischen Reaktionsmechanismus in Abbildung 4 (Kap. 3.3.2.3.2), könnte eine Möglichkeit sein. Nach Abbildung 51 kann eine zunächst eintretende Kumulierung an essenzieller Nitrat-Konzentration an der Oberfläche zur oxidativen Reaktion vermutet werden.

Kap. 4.3.2 zusammengefasst entspricht die Polyamid 66 GF35-Degradation in 1 Ma.-% Salpetersäure einer säurekatalysierten und oxidativen Medienreaktion. Eine höhere Degradation der Polymeroberfläche (GPC, DSC) mit jedoch reduzierter Tiefendegradation (Zugversuch) wird in 1 Ma.-% Salpetersäure (pH = 1,0) im Verhältnis zu 1 Ma.-% Schwefelsäure (pH = 1,0) erhalten. Gemäß der 1 Ma.-% Schwefelsäure-Exposition kann anhand der Polydispersität eine homogene Degradation mit hoher Spaltungsrate an der Oberfläche in 1 Ma.-% Salpetersäure festgestellt werden (Abbildung 46). Die Degradation des Polyamids 66 GF35 verläuft nach der notwendigen Aktivierungsenergie im Probenquerschnitt und der Oberfläche in 1 Ma.-% Salpetersäure (siehe Tabelle 11) schneller als in 1 Ma.-% Schwefelsäure (siehe Tabelle 10). Der Kettenspaltungsverlauf GPC und DSC in 1 Ma.-% Salpetersäure an der Polyamid 66 GF35-Oberfläche zeigt entsprechend der Degradation in 1 Ma.-% Schwefelsäure eine hohe Übereinstimmung der Methoden (Abbildung 48). Die teilweise steigende Kristallinität mit reduzierter Kristallisationstemperatur lässt die Ausbildung eines fein sphärolithischen Gefüges in der Alterung vermuten (Abbildung 47). Nach der kinetischen Analyse wird eine Reaktion zweiter Ordnung mit identischer Konzentration an Carbonsäureamid und Salpetersäure angenommen. In Differenz der anorganischen Säuren wird eine Reaktion des Anions und Protons der Salpetersäure zu alleinigen Reaktion des Protons der Schwefelsäure vermutet. Entsprechend der Umwandlung des Nitrat-Anions wird eine Reduzierung der Konzentration in der Oberfläche sowie Probentiefe mit fortschreitender Expositionszeit erhalten (Abbildung 50, Abbildung 51).

4.3.3 Einfluss unterschiedlicher Säuren und Konzentrationen

In Schwefelsäure wird nach Kap. 4.3.1 das Polyamid 66 GF35 säurekatalysiert hydrolysiert. Eine säurekatalysierte Hydrolyse in Kombination mit einer medieninduzierten oxidativen Degradation des Polyamids 66 GF35 wird mit Salpetersäure in Kap. 4.3.2 festgestellt. Die medieninduzierte oxidative Degradation soll im Weiteren mittels Wasserstoffperoxid unter reduzierter Protonenkonzentration nachgewiesen werden. Außerdem wird der Anioneneinfluss mittels Versuchen der in Kurbelgehäuseentlüftungs- und Abgasrückführungskondensaten sowie Kühlerfrostschutzmedien eintretenden organischen Säuren bestätigt. Die Konzentrationen der folgenden Säuren orientieren sich an der 1 Ma.-% Schwefelsäure, welche eine zur Beschleunigung ungefähr zehnfach höhere Konzentration des in Kurbelgehäuseentlüftungs- und Abgasrückführungs-

kondensaten (Tabelle 15; Kap. 4.5) enthaltenen Anteils ist. Die Validierung des Anioneneinflusses ist lediglich unter identischer Protonenkonzentration möglich. Infolge unzureichender Protonenkonzentration der Essigsäure wird eine weitere Ameisensäure-Konzentration getestet.

Die säurekatalysierte und oxidative Oberflächendegradation von Polyamid 66 GF35 in den unterschiedlichen Säuren (A1) bei 100 °C und teilweise 80 sowie 120 °C wird in Kap. 4.3.3.1 unter variierenden Zeiten betrachtet. In Kap. 4.3.3.1 wird die Oberflächendegradation mittels REM, DSC und GPC untersucht. Die Tiefendegradation der differenten Säuren wird nach 72 Stunden-Exposition bei 100 °C in Kap. 4.3.3.2 anhand DSC analysiert. In Kap. 4.3.3.3 wird die Veränderung der mechanischen Kennwerte infolge der Säure-Exposition ermittelt. Die Kinetik und Aktivierungsenergie zur säurekatalysierten Hydrolyse und ggf. oxidativer Medien-degradation des Polyamids 66 GF35 in anorganischen und organischen Säuren wird am Probenquerschnitt in Kap. 4.3.3.4 verglichen.

4.3.3.1 Oberflächendegradation

Die Oberflächendegradation von Polyamid 66 GF35 nach 72, 168 und 504 Stunden bei 100 °C in organischen Säuren wird in Abbildung 52 anhand REM-Aufnahmen dargestellt.

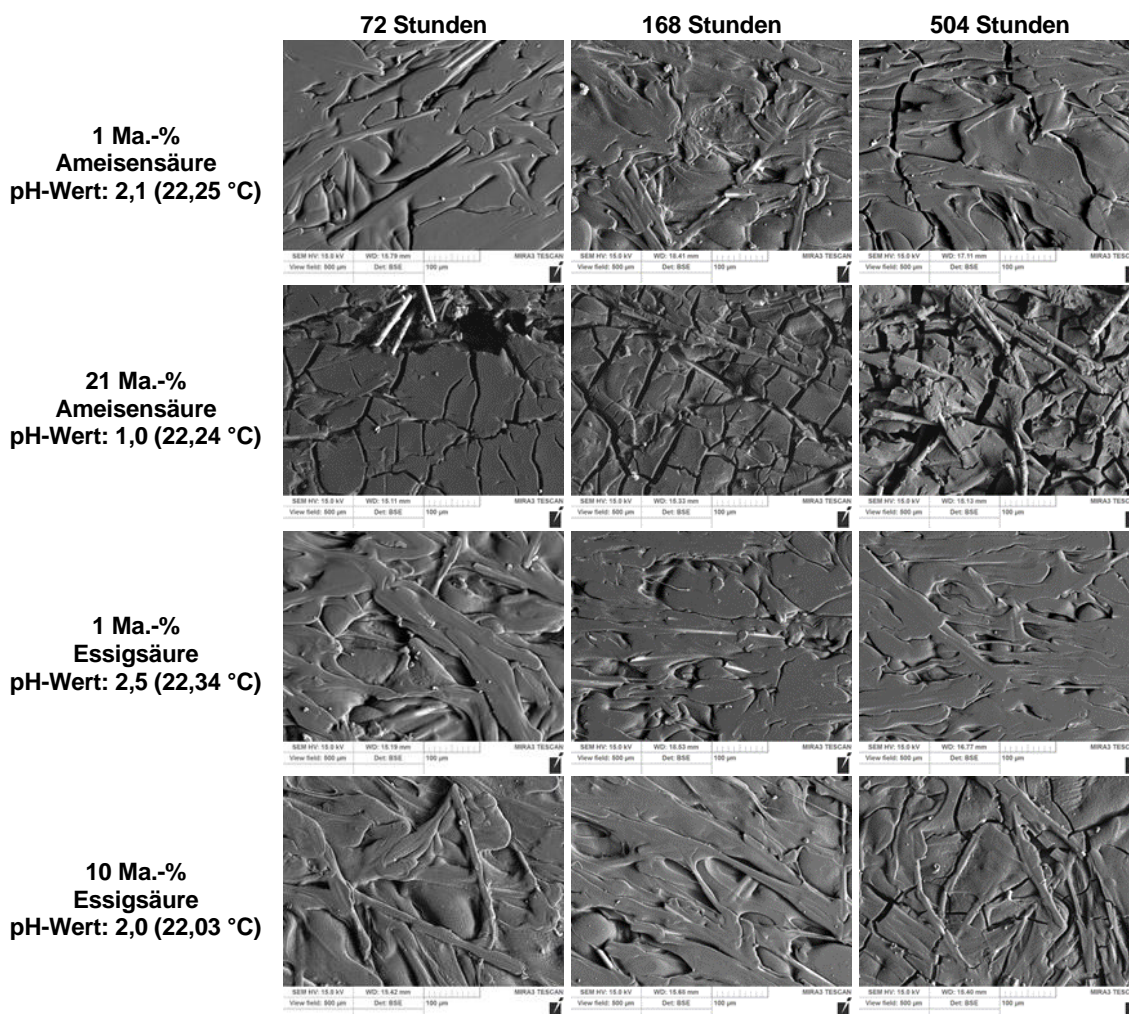


Abbildung 52: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Maßstab von 100 µm des PA66 GF35 nach Immersion in organischen Säuren bei 100 °C

In Abbildung 52 ist nach 72 Stunden in 1 Ma.-% Ameisensäure eine intakte Schichte und Oberfläche der Polymermatrix ersichtlich. Nach 168 Stunden können einzelne freiliegende Glasfasern mit einer geringfügigen Strukturaufrauung der Polymermatrix festgestellt werden.

Ein feines Rissnetzwerk mit vereinzelt freiliegenden Glasfasern und eine sehr feine Aufrauhung der Matrixoberfläche ist nach 504 Stunden in 1 Ma.-% Ameisensäure bei 100 °C erkennbar. Die höhere Massen- sowie Protonenkonzentration an Ameisensäure bei 21 Ma.-% resultiert in ein Rissnetzwerk mit freiliegenden Glasfasern und Oberflächenablagerungen nach 72 Stunden-Exposition bei 100 °C. Die EDX-Analyse bestimmt Kohlenstoff, Sauerstoff und Spuren von Stickstoff, Magnesium, Aluminium, Silicium und Calcium in der Ablagerung. Nach 168 Stunden in 21 Ma.-% Ameisensäure wird ein deutliches Rissnetzwerk mit Ablagerungen und aufgelöster Schlichte festgestellt. Die Ablagerungen entsprechen nach EDX-Analyse Kohlenstoff, Sauerstoff, Kupfer, Jod und Spuren von Stickstoff, welches dem Additiv Kupferjodid (Kap. 4.1) entsprechen könnte. Eine deutliche Auflösung der Matrixoberfläche mit freiliegenden Glasfasern wird nach 504 Stunden in 21 Ma.-% Ameisensäure ermittelt.

Die Exposition in 1 Ma.-% Essigsäure mit der geringsten Protonenkonzentration der organischen Säuren in Abbildung 52 zeigt nach 72 Stunden-Exposition von Polyamid 66 GF35 eine intakte Matrixoberfläche mit Ablagerungen. Nach 168 Stunden sind vereinzelt Abnahmen der Schlichte-Ummantelungen ersichtlich. Eine glatte und strukturlose Oberfläche mit keinerlei freiliegenden Glasfasern wird nach 504 Stunden in 1 Ma.-% Essigsäure bestimmt. Die Exposition in der höheren Massen- sowie Protonenkonzentration an Essigsäure führt nach 72 Stunden in eine ebenso intakte Matrixoberfläche und nach 168 Stunden in einzelne Reduzierungen der Schlichte-Ummantelungen. Nach 504 Stunden ist ein Rissnetzwerk der Polymeroberfläche in Abbildung 52 ersichtlich. In Abbildung 53 wird mittels REM die Oberflächenveränderung von Polyamid 66 GF35 nach Exposition in anorganischen Säuren bei 100 °C für 72, 168 und 504 Stunden abgebildet. Die 0,4 Ma.-% Salzsäure (Abbildung 53) mit geringfügig höherer Protonenkonzentration als 21 Ma.-% Ameisensäure (Abbildung 52), 1 Ma.-% Schwefelsäure (Abbildung 28) und 1 Ma.-% Salpetersäure (Abbildung 45) zeigt nach 72 Stunden bei 100 °C eine ebenso hohe Degradation der Polymeroberfläche. Nach 168 Stunden in 0,4 Ma.-% Salzsäure ist ein ausgeprägtes Rissnetzwerk mit stellenweiser Strukturveränderung und vereinzelt freiliegenden Glasfasern ersichtlich. Ein höherer Anteil an freiliegenden Glasfasern mit Ausbreitung des Rissnetzwerkes wird nach 504 Stunden erhalten.

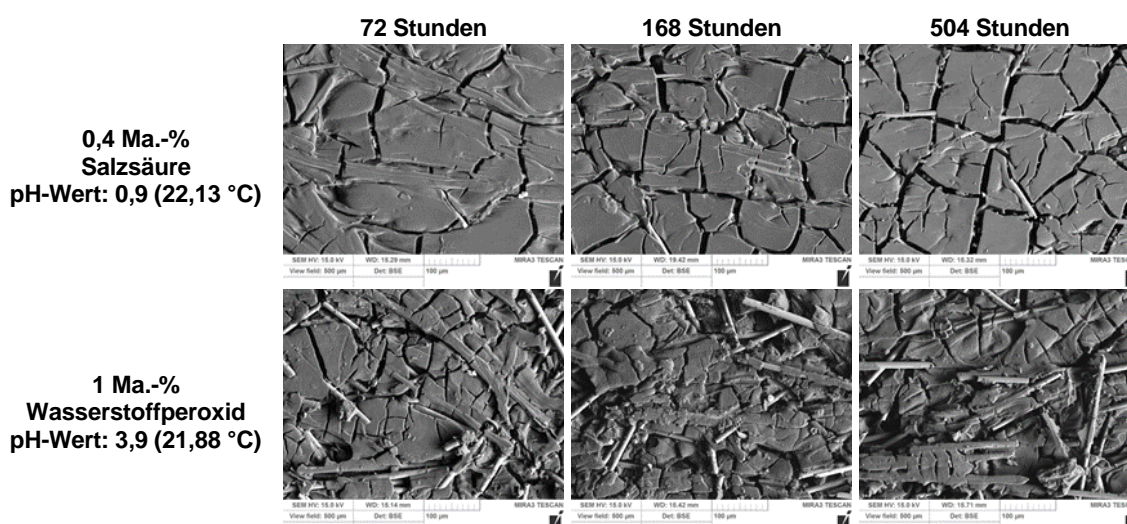


Abbildung 53: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Maßstab von 100 µm des PA66 GF35 nach Immersion in anorganischen Säuren bei 100 °C

Die Exposition in 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid mit deutlich geringerer Protonenkonzentration als die anderen getesteten an- und organischen Säuren verdeutlicht nach 72 Stunden bei 100 °C eine ausgeprägte oxidative Zerstörung der Schlichte und Matrix des Polymer. Mit zunehmender Expositionszeit ist eine steigende Degradation der Oberfläche in 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid

erkennbar. Die Degradation des Polyamids 66 GF35 ist nach Abbildung 53 in 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid demnach bevorzugt vom Säure-Anion als Proton abhängig, da unter deutlich reduzierter Protonenkonzentration eine signifikant höhere Polymerzerersetzung eintritt. In der Anion induzierten Degradation bewirkt Wasserstoffperoxid als starkes Oxidationsmittel $E^0(H_2O_2/H_2O) = 1,77 V$ [76] eine oxidative Mediendegradation. Nach Yu et al. [179] im Jahr 2019 wird eine oxidative Degradation unter radikalischer Zersetzung mittels Hydroperoxiden unter Anwendung von Wasserstoffperoxid in Wasseraufbereitungssystemen an Polyamid-Membranen angenommen. Ein möglicher Reaktionsmechanismus der Wasserstoffperoxid-induzierten Medienoxidation des Polyamids ist in Abbildung 3 beschrieben.

Die Oberflächenanalyse von 0-50 μm anhand DSC ermöglicht in Abbildung 54 und Abbildung 55 die Bestimmung der Medien induzierten Veränderung des Polyamids 66 GF35 über die Zeit bei 100 °C. In Abbildung 54 und Abbildung 55 werden die oberen und unteren Abweichungen der mehrfachen Messwerte (Tabelle 31; Kap. 6.2.3.7) angegeben. In Abbildung 54 wird die häufigste Lamellendicke im kristallinen Bereich anhand der Kristallisationstemperatur dargestellt. Die anorganische Schwefel-, Salz- und Salpetersäure führen mit zunehmender Immersionszeit in eine steigende Abnahme der häufigsten Lamellendicke bis 504 Stunden. Gemäß der Diskussion in Kap. 4.3.2 ist eine deutlich höhere Degradation der häufigsten Kristallitgröße im kristallinen Bereich mit der 1 Ma.-% Salpetersäure zu 1 Ma.-% Schwefelsäure ersichtlich. Die 1 Ma.-% Schwefelsäure induziert zur 0,4 Ma.-% Salzsäure höhere Reduzierungen der Lamellendicke im kristallinen Anteil, welches mit der höheren Medienlöslichkeit in Kap. 4.2.2 übereinstimmt. Die 504 Stunden-Exposition in 21 Ma.-% Ameisensäure, 10 Ma.-% Essigsäure und 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid führt nach der sensorischen Prüfung in Abbildung 52 und Abbildung 53 in eine teilweise sehr hohe Degradation der Polyamid 66-Matrix. Die Abbildung 54 kennzeichnet jedoch eine stagnierende bzw. zunehmende Lamellendicke des kristallinen Anteils im Polyamid 66 nach 504 Stunden-Exposition an der Oberfläche. Die zeit- und konzentrations-abhängige Veränderung des Polyamids 66 GF35 in Ameisensäure und Essigsäure zeigt eine Steigerung und teilweise minimale Verringerung der häufigsten Lamellendicke.

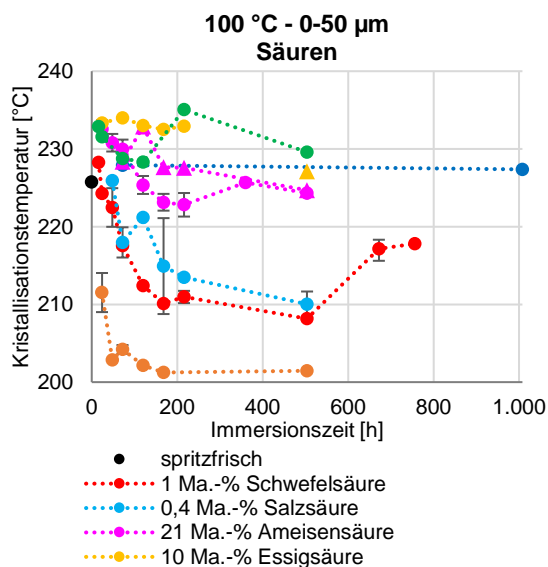


Abbildung 54: Kristallisationstemperatur (DSC) von PA66 GF35 nach Immersion in variierenden Säuren bei 100 °C

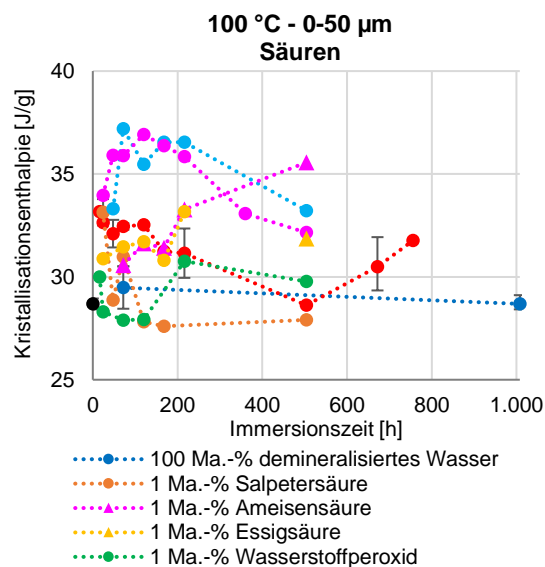


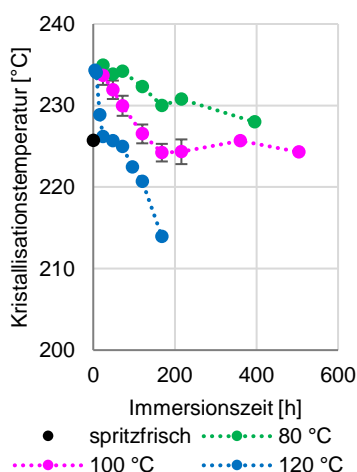
Abbildung 55: Kristallisationsenthalpie (DSC) von PA66 GF35 nach Immersion in variierenden Säuren bei 100 °C

In Abbildung 55 ist die Medien induzierte Transformation der Kristallinitätsenthalpie, d. h. Anteil der Kristallinität, im Polyamid 66 GF35 verdeutlicht. Im Vergleich der Säuren in Abbildung 55 wird lediglich eine teilweise Abnahme zum Neuzustand nach Exposition in den ggf. oxidativen 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid und 1 Ma.-% Salpetersäure erhalten. Nach El-Mazry et al. [77],

Romão et al. [87], Hocker et al. [89] und Kap. 4.3.1.1.2 resultiert die Degradation in der amorphen Phase möglicherweise in die Neuordnung von kristallinen Lamellen mit steigender Lamellendicke und Kristallinität. Die der sensorischen Prüfung entsprechende Degradation tritt in den organischen Säuren und Wasserstoffperoxid demnach vermutlich hauptsächlich in der amorphen Phase auf. Die Exposition in 21 Ma.-% Ameisensäure führt in eine zeitlich schnellere Steigerung der Lamellendicke sowie anfänglich enorm höheren Anteil an Kristallinität, welcher mit zunehmender Zeit im Gegensatz zu 1 Ma.-% Ameisensäure reduziert wird.

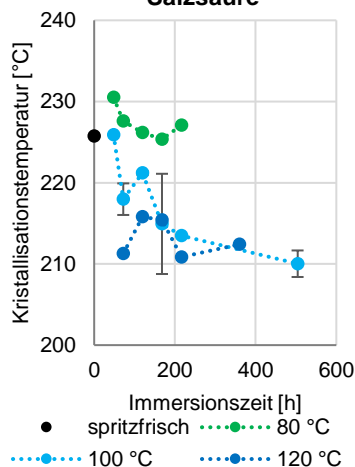
In Abhängigkeit der Zeit, Temperatur, Art und Konzentration (Kap. 4.3.1.1.2) der Säure kann die Degradation der Amid-Gruppen im kristallinen und /oder amorphen Bereich eintreten. In Abbildung 35 und Abbildung 47 ist die temperaturaktivierte Beschleunigung der kristallinen Oberflächendegradation in 1 Ma.-% Schwefelsäure und 1 Ma.-% Salpetersäure gezeigt. Die temperaturbeschleunigte Degradation der Polyamid 66 GF35-Oberfläche bei 80, 100 und 120 °C in 21 Ma.-% Ameisensäure, 0,4 Ma.-% Salzsäure und 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid wird in Abbildung 56, Abbildung 57 und Abbildung 58 anhand der geänderten Kristallisationstemperatur über die Zeit dargestellt. Die oberen und unteren Fehlerabweichungen der Mehrfachmessungen sind in Abbildung 56 und Abbildung 57 wiedergegeben. In Abbildung 56 wird mit steigender Temperatur eine höhere Degradation der kristallinen Phase des Polyamids 66 GF35 in der 21 Ma.-% Ameisensäure festgestellt. Organische Säuren können bei ausreichender Temperatur und Konzentration (Abbildung 54) demnach ebenso in eine Kettenspaltung in der kristallinen Phase resultieren. Die anorganische 0,4 Ma.-% Salzsäure veranschaulicht in Abbildung 57 die temperaturinduzierte Beschleunigung der Degradation des kristallinen Anteils. In Abbildung 58 wird die höchste Abnahme bzw. Veränderung der gebildeten häufigsten Lamellendicke bei 100 °C ersichtlich. Die Temperaturerhöhung führt in der 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid-Exposition in keine Steigerung der Kettenspaltung. Die Anion induzierte vermutlich oxidative Degradation tritt demnach hauptsächlich in der amorphen Phase ein. Die 1 Ma.-% Salpetersäure mit deutlich höherer Protonenkonzentration und vermutlich ebenso oxidativer Reaktion zeigt in Abbildung 47 jedoch eine hohe Degradation des kristallinen Anteils.

**Temperatur - 0-50 µm
21 Ma.-% Ameisensäure**



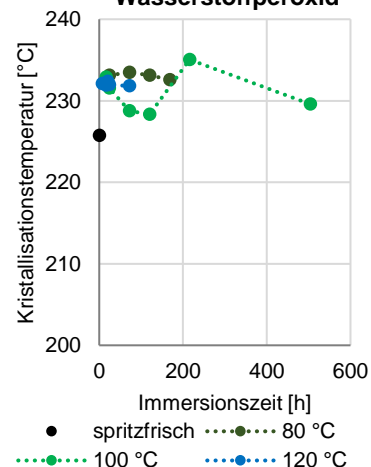
**Abbildung 56: Kristallisations-
temperatur (DSC) von neuen
PA66 GF35 und nach Immersion
in 21 Ma.-% Ameisensäure bei 80,
100 und 120 °C**

**Temperatur - 0-50 µm
0,4 Ma.-%
Salzsäure**



**Abbildung 57: Kristallisations-
temperatur (DSC) von neuen
PA66 GF35 und nach Immersion
in 0,4 Ma.-% Salzsäure bei 80, 100
und 120 °C**

**Temperatur - 0-50 µm
1 Ma.-%
Wasserstoffperoxid**



**Abbildung 58: Kristallisations-
temperatur (DSC) von neuen
PA66 GF35 und nach Immersion
in 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid bei
80, 100 und 120 °C**

Die Oberflächendegradation von 0-50 µm in differenten Säuren bei 100 °C über die Immersionszeit wird in Abbildung 59 und Abbildung 60 anhand der Morphologie unabhängigen GPC-Analysenmethode abgebildet. Nach Murthy et al. [190] wird an Polyamid 6 in Wasser bei

≥ 155 °C eine bevorzugte Hydrolyse im amorphen Bereich mit Erhöhung der Kristallinität bestimmt. In Abbildung 59 und Abbildung 60 lässt die Steigerung des Gewichtsmittels und der Heterogenität (Breite) nach 72 Stunden-Exposition in 100 Ma.-% demineralisiertem Wasser mit minimaler Zunahme der Kristallisationstemperatur und Enthalpie eine Polymerisierung von Ketten mit Neuordnung in kristalline Bereiche des Polyamids 66 GF35 vermuten (Kap. 4.3.1.1.2). Nach 504 Stunden-Exposition könnte die Abnahme des kristallinen Anteils, des Gewichtsmittels sowie der Polydispersität eine bevorzugte hydrolytische Degradation im amorphen Bereich mit steigender Homogenität des Polyamids 66 GF35 bedeuten.

Gemäß den Korrelationen in Kap. 4.3.1.2.1 und 4.3.2 wird eine hohe Übereinstimmung der GPC- und DSC-Degradationsverläufe an der Oberfläche des Polyamids 66 GF35 nach Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure und 1 Ma.-% Salpetersäure bestimmt. Die 0,4 Ma.-% Salzsäure zeigt in Abbildung 59 und Abbildung 60 eine hohe Abnahme der Kettenlänge in einer homogenen Degradation. Im Vergleich zur DSC-Analyse kann die schnelle Spaltungsrate im kristallinen sowie amorphen Bereich angenommen werden. Die Exposition in 1 Ma.-% Ameisensäure führt nach Abbildung 59 und Abbildung 60 in eine hohe Degradation mit steigendem Anteil an identischer Kettenlänge. In Kombination mit Abbildung 54 und Abbildung 55 kann eine vornehmliche säurekatalysierte Degradation im amorphen Bereich der Probe unter Anlagerung an bestehende kristalline Anteile mit steigender Lamellendicke vermutet werden. Die Degradation des Polyamids 66 GF35 in 21 Ma.-% Ameisensäure resultiert in einer ähnlichen Abnahme der Kettenlänge (Abbildung 59) wie 1 Ma.-% Schwefelsäure nach 72 Stunden-Exposition. Jedoch wird nach Abbildung 60 eine höhere Heterogenität und nach Abbildung 54 und Abbildung 55 eine enorme Steigerung der Lamellendicke sowie der Kristallinität bei 1 Ma.-% Schwefelsäure bestimmt. Die säurekatalysierte Degradation unter der annähernd identischen Protonenkonzentration resultiert trotz höherer Massenkonzentration an Formiat-Anion sowie höherer Medienabsorption (Kap. 4.2.2) in einer Polymorphologie reglementierte Degradation. In Abhängigkeit des Säure-Anions kann eine differente Degradation in den morphologischen Bereichen des Polyamids 66 GF35 bestimmt werden.

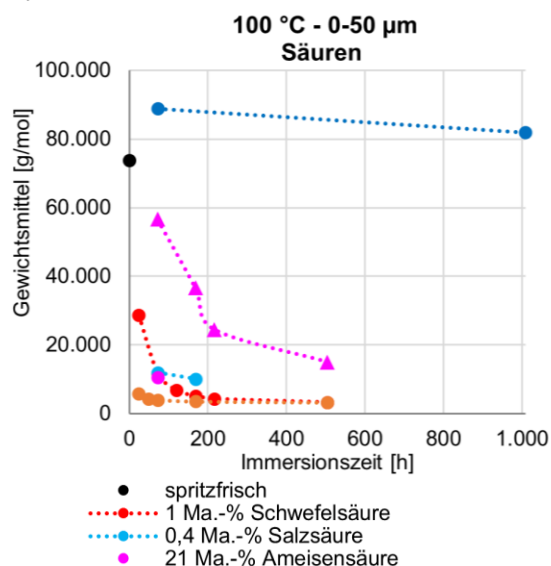


Abbildung 59: Gewichtsmitel (GPC) von PA66 GF35 nach Immersion in variierenden Säuren bei 100 °C

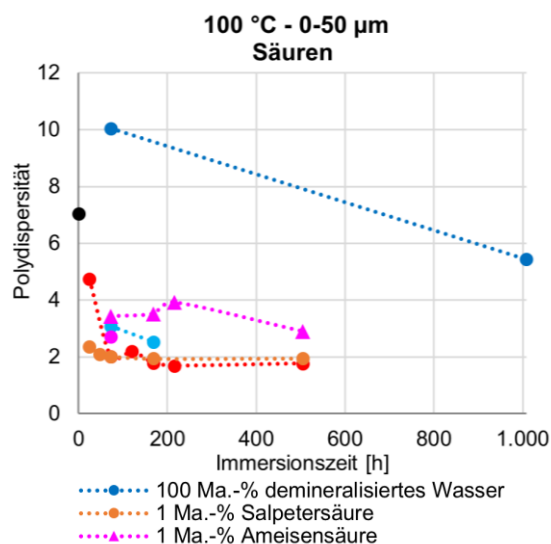


Abbildung 60: Polydispersität (GPC) von PA66 GF35 nach Immersion in variierenden Säuren bei 100 °C

Nach Hansen [53] und Wessling [185] (Kap. 3.6.4) werden signifikante Reduzierungen der Lösungstemperatur des gelösten Polyvinylchlorid-Polymer im Lösungsmittel bei einer hohen Wechselwirkung des Lösungsmittels zum Polymer als Elektronendonator erhalten. Im Vergleich der Donor- und Akzeptor-Anzahl der differenten Säuren in Tabelle 7 (Kap. 4.2.2.1) werden hohe

Anteile an Interaktionspunkte bei der anorganischen Schwefel- und Salpetersäure bestimmt. Neben der Anzahl ist zudem die Stärke der Interaktionen mit der Bindungslänge entscheidend, da Salzsäure mit lediglich einem Donor und Akzeptor nach der DSC-Analyse trotzdem in eine Degradation der kristallinen Anteile resultiert. Die thermodynamisch bevorzugte Absorption der Schwefel- zu Salzsäure (Tabelle 7) und gesteigerte Degradation der Polymerketten im amorphen und kristallinen Bereich bei annähernd identischer Protonenkonzentration wird vermutlich infolge der Anzahl und Stärke der Interaktionen erhalten. Die dissoziierte Salzsäure bildet nach Jeffrey [176] moderate ionische Wasserstoffbrückenbindungen $Cl - H \cdots Cl^-$ mit Bindungslängen von 1,850 Å. Im Gegensatz formiert das Hydrogensulfat-Ion eine stärkere $O - H \cdots O^-$ -Bindung mit Interaktionslängen von 1,530-1,551 Å [176] und eine moderate Donator- sowie acht moderate Akzeptor-Bindungen. Das Oxyanion der Salpetersäure bildet nach Jeffrey [176] starke $O - H \cdots O^-$ -Bindungen mit Bindungslängen von 1,339 Å und schwache $O \cdots O^-$ -Bindungen mit Längen von 2,535 Å. Die stärkeren Interaktionen mit minimal geringerer Anzahl an funktionellen Gruppen als Schwefelsäure (Tabelle 7) und möglicher Kombination mit einer oxidativen Wirkung des Anions könnte in die höhere Degradation der Polymeroberfläche in Salpetersäure resultieren. Die anorganischen Säuren (außer Wasserstoffperoxid) reagieren daher unabhängig der Polymormorphologie im amorphen sowie kristallinen Bereich bei ≥ 80 °C.

Carbonsäuren der organischen Säuren resultieren nach Jeffrey [176] in moderate Wasserstoffbrückenbindungen, welche in identischer Anzahl in Ameisen- und Essigsäure vorhanden sind (Tabelle 7). Ein höherer Anteil an ionischen Interaktionen kann infolge der bevorzugten Dissoziation der Ameisensäure angenommen werden. Die höhere Löslichkeit der Essigsäure (Kap. 4.2.2.1) wird vermutlich infolge der Van der Waals-Wechselwirkungen der Methylengruppe zu der Polymer-Kohlenstoffkette gemäß Hocker et al. [90] (Polyamid 11; Kap. 3.3.2 und 3.3.2.1) angenommen. Trotz höherer Löslichkeit der organischen Säuren im Polyamid 66 GF35 (Tabelle 7) im Vergleich zu anorganischen Säuren wird eine reduzierte Interaktion bzw. Energie zur Lösung der Kristallgitterkräfte sowie intermolekulare Wechselwirkung im kristallinen Bereich bei 80 und 100 °C angenommen. Eine bevorzugte Degradation im amorphen Bereich der Oberflächendegradation wird demnach bei 80 und 100 °C erhalten. Die Erhöhung der Konzentration sowie Temperatur der organischen Säuren ermöglicht jedoch nach Abbildung 55 und Abbildung 56 eine steigende Interaktion mit Degradation im kristallinen Bereich.

4.3.3.2 Tiefenanalyse

In Abhängigkeit der Mediendiffusion wird gemäß Kap. 4.3.1.2.2 ein Degradationsgradient am Polyamid 66 GF35 in die Tiefe bestimmt. In Abbildung 61 und Abbildung 62 ist die Veränderung der häufigsten Kristalllamellendicke und dem Anteil an Kristallinität über die Probentiefe nach Medienexposition bei 100 °C für 72 Stunden dargestellt. Die maximalen Abweichungen der Mehrfachmessungen sind in Abbildung 61 und Abbildung 62 gezeigt.

Gemäß der Annahme in Kap. 4.3.2 wird eine höhere Oberflächendegradation in der 1 Ma.-% Salpetersäure mit reduzierter bzw. identischer Tiefendegradation als bei 1 Ma.-% Schwefelsäure bei ~ 775 µm gemäß Abbildung 61 festgestellt. Die 0,4 Ma.-% Salzsäure führt entsprechend der exponentiellen Tiefendiffusion in eine nahezu negative exponentielle Tiefendegradation der häufigsten Lamellendicke des kristallinen Anteils. Nach Iijima, Ikeda [177] und Iijima, Isshiki [180] wird an mehrlagig auf einem Glasstab gerollte 30 µm Polyamid 6-Membran ein negativ exponentielles Konzentrationsprofil von Salzsäure vermutlich unter Raumtemperatur mit dem ^{36}Cl -Isotop als Tracer (Geiger-Müller-Zeiger) bestimmt. In Abbildung 61 wird entsprechend der vorwiegenden Degradation in der amorphen Phase ~ 79 % des Polyamids 66 GF35 in 21 Ma.-% Ameisensäure keine Veränderung des kristallinen Anteils über die Probentiefe festgestellt. Die Exposition in 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid bei 100 °C für 72 Stunden zeigt gemäß Abbildung

54 an der Oberfläche und über die Probentiefe eine gesteigerte Kristalllamellendicke mit jedoch nahezu konstantem Anteil an Kristallinität (Abbildung 62). Eine Umlagerung in ein grob sphärolithisches Gefüge bei identischer Kristallinität kann infolge der Diffusion der 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid angenommen werden.

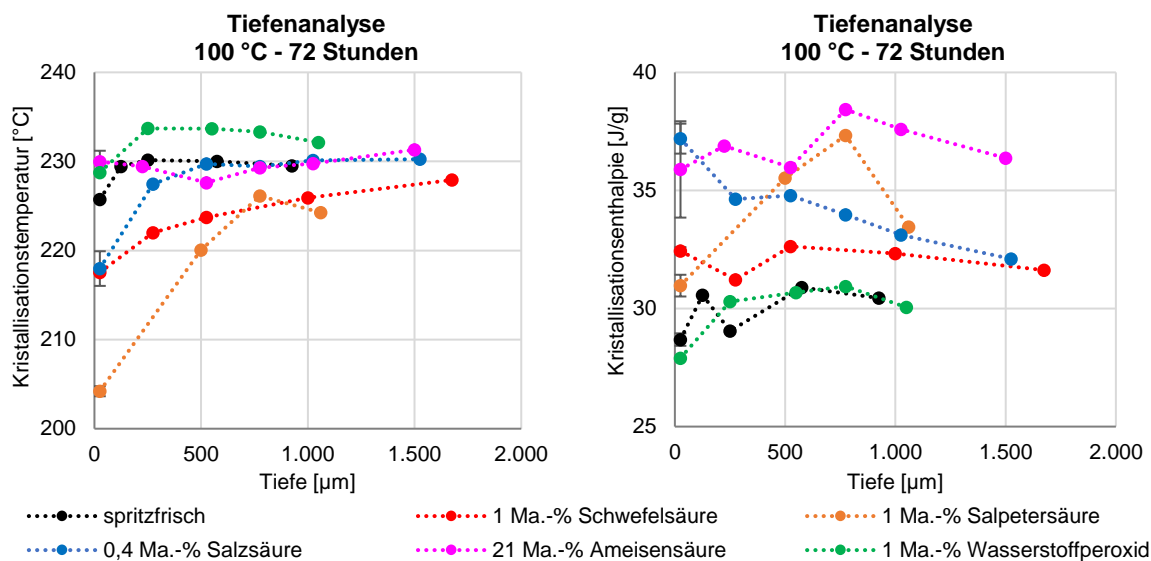


Abbildung 61: Tiefenanalyse mittels Kristallisationstemperatur (DSC) von PA66 GF35 nach 72 Stunden in variierenden Säuren bei 100 °C

Abbildung 62: Tiefenanalyse mittels Kristallisationsenthalpie (DSC) von PA66 GF35 nach 72 Stunden in variierenden Säuren bei 100 °C

In Abbildung 62 wird nach Exposition in den an- und organischen Säuren (außer Wasserstoffperoxid) für 72 Stunden bei 100 °C über die Tiefe eine Erhöhung des kristallinen Anteils im Polyamid 66 GF35 ermittelt. Die Exposition in 1 Ma.-% Salpetersäure resultiert bei hoher Reduzierung der häufigsten Kristalllamellendicke an der Oberfläche in einer Steigerung der Kristallinität mit vermutlicher Ausbildung eines fein sphärolithischen Gefüges. Die Tiefendegradation kennzeichnet jedoch eine deutliche Nachkristallisation mit lediglich minimal reduzierter Lamellendicke in 1 Ma.-% Salpetersäure. Die 0,4 Ma.-% Salzsäure zeigt mit abnehmender Reduzierung der Lamellendicke über die Probentiefe eine verringerte Nachkristallisation.

4.3.3.3 Messung im Probenquerschnitt

In Abbildung 63 und Abbildung 64 sind Zugfestigkeit und Bruchdehnung über dem Gesamtquerschnitt des Polyamids 66 GF35 nach Temperatur- und Medienexposition bei 100 °C über die Zeit dargestellt. Die oberen und unteren Fehlerabweichungen der mindestens Fünfmehrfachuntersuchungen pro Kennwert sind in Abbildung 63 und Abbildung 64 wiedergegeben. Die Temperaturalterung bei 100 °C im Umluftofen kennzeichnet keine thermisch-oxidative Degradation des Polyamids.

In Abbildung 63 und Abbildung 64 wird gemäß der Diskussion in Kap. 4.3.2 eine höhere Abnahme der Bruchdehnung sowie Zugfestigkeit in 1 Ma.-% Schwefelsäure als 1 Ma.-% Salpetersäure bestimmt. Die 1 Ma.-% Salpetersäure resultiert in einer Diskrepanz der Oberflächen- zur fortschreitenden Tiefendegradation, welche in einer begrenzten Abnahme der mechanischen Kennwerte bei 100 °C führt. Die Exposition in 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid zeigt ebenso eine höhere Degradation der Polymeroberfläche in Abbildung 53 mit jedoch reduzierter Tiefendegradation über den Probenquerschnitt in Abbildung 63 und Abbildung 64. Die Unlöslichkeit der 1 Ma.-% Salpetersäure sowie der 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid nach Tabelle 7 (Kap. 4.2.2.1) in Polyamid 66 GF35 begrenzt die Degradation demnach hauptsächlich auf die Oberflächenschichten. In Abbildung 63 ist eine minimal höhere Abnahme der Zugfestigkeit über die Zeit in 1 Ma.-% Salpetersäure als in 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid festzustellen, welche

infolge der zusätzlichen säurekatalysierten Wirkung mit deutlich höherer Protonenkonzentration eintreten kann. Die Exposition in 0,4 Ma.-% Salzsäure resultiert vermutlich infolge der geringen Löslichkeit im Polyamid 66 GF35 in einer hohen Oberflächendegradation (GPC, DSC) mit reduziertem Abbau im Querschnitt (Zugversuch). Die thermodynamische Bevorzugung der Absorption von 1 Ma.-% Schwefelsäure führt daher vermutlich in Abbildung 63 und Abbildung 64 in eine höhere Abnahme der Kennwerte über den Querschnitt als 0,4 Ma.-% Salzsäure.

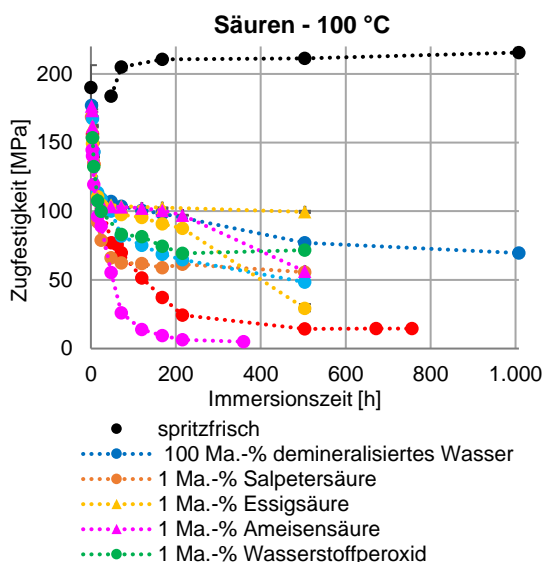


Abbildung 63: Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Zeit in verschiedenen Säuren bei 100 °C

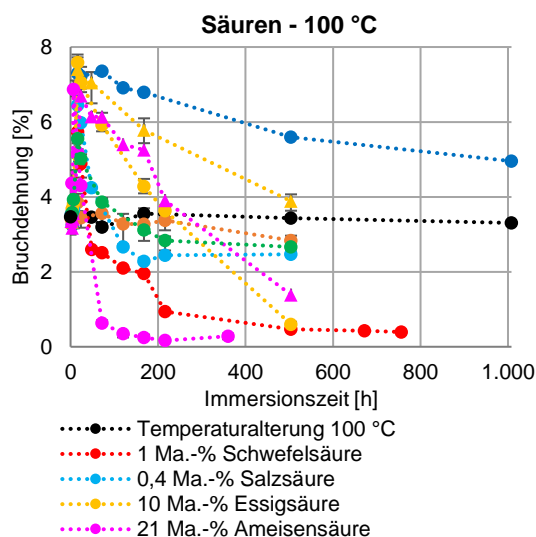


Abbildung 64: Bruchdehnung in Abhängigkeit zur Zeit in verschiedenen Säuren bei 100 °C

Die säurekatalysierte Hydrolyse der organischen Säuren im vornehmlich amorphen Anteil des Polyamids 66 GF35 bei 100 °C resultieren aufgrund der hohen Medienlöslichkeit in eine Abnahme des Verschlaufungsnetzwerks über den gesamten Probenquerschnitt. Die hohe Medienabsorption der 21 Ma.-% Ameisensäure (Abbildung 14; Kap. 4.2.2) führt nach Abbildung 63 und Abbildung 64 in die stärkste Reduktion der mechanischen Kennwerte. Die höhere Löslichkeit des Anions bei identischer Protonenkonzentration der 21 Ma.-% Ameisensäure zu 1 Ma.-% Schwefelsäure resultiert vermutlich in die höhere Abnahme des Verschlaufungsnetzwerks über die Probentiefe. Im Vergleich der organischen Säuren wird in 10 Ma.-% Essigsäure (pH: 2,0; 22,03 °C) zu 1 Ma.-% Ameisensäure (pH: 2,1; 22,25 °C) gemäß der höheren Löslichkeit in Tabelle 7 eine minimal höhere Abnahme der Zugfestigkeit und Bruchdehnung bis 216 Stunden erhalten. Die fortschreitende Immersionszeit bei 504 Stunden verdeutlicht in 10 Ma.-% Essigsäure und 1 Ma.-% Ameisensäure eine enorme Abnahme der mechanischen Kennwerte mit höherer Degradation in Essigsäure. Die 10 Ma.-% Essigsäure präsentiert in Abbildung 63 und Abbildung 64 nach 504 Stunden eine höhere Abnahme der Daten als die deutlich saurere 0,4 Ma.-% Salzsäure (pH: 0,9; 22,13 °C). 1 Ma.-% Ameisensäure zeigt eine ähnliche Reduktion der Zugfestigkeit und höhere Abnahme der Bruchdehnung wie 0,4 Ma.-% Salzsäure nach 504 Stunden-Exposition. Die thermodynamisch bevorzugte Lösung der organischen Säuren mit höheren pH-Wert und Molekylvolumen kann über die Zeit demnach in eine höhere Diffusion in die Probentiefe mit Kettenkürzung und Zerstörung des Verschlaufungsnetzwerks führen.

In Tabelle 32 (Kap. 6.3) sind die gravimetrischen und mechanischen Veränderungen des Polyamids 66 GF35 in 1 Ma.-% Salpetersäure, 0,4 Ma.-% Salzsäure, 1 Ma.-% Schwefelsäure, 21 Ma.-% Ameisensäure, 1 Ma.-% Ameisensäure, 10 Ma.-% Essigsäure, 1 Ma.-% Essigsäure und 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid bei 80, 100 und 120 °C abgebildet. Im Vergleich der Exposition in 10 Ma.-% Essigsäure (pH: 2,0; 22,03 °C) zu 0,4 Ma.-% Salzsäure (pH: 0,9; 22,13 °C) bei 120 °C wird eine deutlich stärkere Alterung mit Abnahme der Zugfestigkeit und Bruchdehnung in Essigsäure ermittelt.

4.3.3.4 Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien

Die Reaktion zweiter Ordnung mit identischer Konzentration an den Reaktanden nach Formel 24 ermöglicht die Ermittlung der Kettenspaltungsausbeute von Polyamid 66 GF35 über den Probenquerschnitt in differenten Säuren. Im Verhältnis zum Zeitintervall nach Formel 22 werden die Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 12 bestimmt. Anhand der Methode der kleinsten Quadrate werden Funktionsbereiche mit hoher Linearität der relativen Spaltungsrate zum Zeitintervall in Sekunden unter Angabe der Bestimmtheitsmaße ermittelt. Die temperaturbeschleunigte Degradation ermöglicht nach der Arrheniusgleichung (Formel 26) die Ermittlung der notwendigen kinetischen Energie zur Reaktion und die Stoßhäufigkeit der Teilchen.

Tabelle 12: Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie anhand Probenquerschnitt der differenten Säuren induzierte Degradation an PA66 GF35 bei 80, 100 und 120 °C

Messmethode: Zugfestigkeit									
Medium	w(x)[%]	T [°C]	80	100	120	E_A [kJ/mol]	A [1/s]	R^2	
demin. Wasser	100	Zeit [h]	7-24			7-16	14,84	$8,32 \cdot 10^{-4}$	0,9971
		k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	5,36	6,87	8,97				
		R^2	0,9965	0,8757	0,9358				
Schwefelsäure	1	Zeit [h]	7-24	7-48	7-24	45,84	20,33	0,9777	
		k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	3,61	6,79	17,78				
		R^2	0,9678	0,9816	0,9894				
	3	Zeit [h]	24-216			87,82	$11,52 \cdot 10^{+6}$	0,9656	
		k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	1,01	8,16	20,77				
		R^2	0,9622	0,9455	0,9672				
	5	Zeit [h]	7-24			35,14	1,44	0,9117	
		k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	8,25	21,63	27,55				
		R^2	0,9502	0,9720	0,9715				
Salpetersäure	1	Zeit [h]	7-24	7-24	7-24	35,77	1,04	0,9782	
		k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	5,59	9,18	19,42				
		R^2	0,9880	0,8900	0,9261				
Wasserstoffperoxid	1	Zeit [h]	7-24			22,97	$1,53 \cdot 10^{-2}$	0,8496	
		k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	6,73	7,70	15,07				
		R^2	0,9933	0,9586	0,9807				
Salzsäure	0,4	Zeit [h]	7-24			12,91	$4,64 \cdot 10^{-4}$	0,9679	
		k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	5,85	6,90	9,17				
		R^2	0,8060	0,8919	0,9746				
Ameisensäure	1	Zeit [h]	7-24	7-24	7-16	21,50	$6,41 \cdot 10^{-3}$	0,9280	
		k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	4,00	7,07	8,38				
		R^2	0,9804	0,8584	-				
	21	Zeit [h]	7-24	7-24	7-16	75,55	$6,92 \cdot 10^{+5}$	0,8136	
		k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	6,51	8,90	92,75				
		R^2	0,9843	0,9564	-				
Essigsäure	1	Zeit [h]	7-24	7-24	7-16	16,21	$1,19 \cdot 10^{-3}$	0,9999	
		k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	4,78	6,39	8,38				
		R^2	0,9855	0,8931	-				
	10	Zeit [h]	7-24			10,55	$2,16 \cdot 10^{-4}$	0,8190	
		k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	6,22	6,52	9,02				
		R^2	0,9312	0,9325	0,9987				

In Tabelle 12 sind die Geschwindigkeitskonstanten der anfänglichen Degradationsreaktion bis zur teilweise einstellenden Asymptote der Zugfestigkeit bestimmt, siehe Abbildung 44 und Abbildung 49. Jedoch könnte die anfängliche Degradation der plastifizierenden Medienwirkung und erst die folgende Abnahme der säurekatalysierten und ggf. oxidativen Degradation entsprechen. Die teilweise Einstellung einer Asymptote im Bereich der Exposition bei 72-216 Stunden in Abbildung 63 würde bei der Auswertung keine Degradation des Polyamids 66 GF35 suggerieren. Die Berechnung der Konstante im Zeitintervall von 216-504 Stunden würde jedoch bei bspw. 21 Ma.-% Ameisensäure und 1 Ma.-% Schwefelsäure eine fälschlicherweise geringe Degradation anzeigen. In Tabelle 11 (1 Ma.-% Salpetersäure) wird eine hohe Übereinstimmung

der Aktivierungsenergie anhand der GPC-Methode ermittelten Kettenkürzung an der Oberfläche zur Reduzierung der Verschlaufungen infolge Kettenkürzungen über den Querschnitt in der anfänglichen Degradation ermittelt. Die Aktivierungsenergien der Tabelle 12 sind in Abbildung 65 graphisch zur Protonenkonzentration der Säure dargestellt.

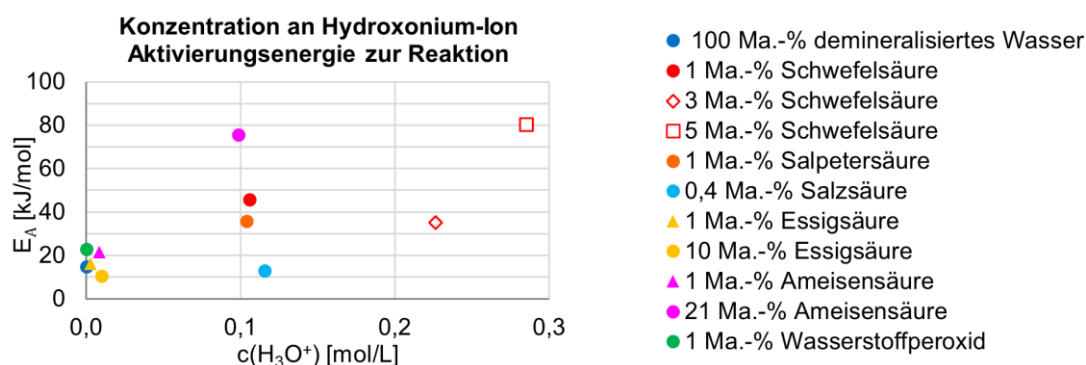


Abbildung 65: Aktivierungsenergie zur säurekatalysierten und ggf. oxidativen Degradationsreaktion des PA66 GF35 induziert von differenten Säuren bei 80, 100 und 120 °C

Im Vergleich der Säuren bei einer Protonenkonzentration von $\sim 0,1$ mol/L wird die höchste notwendige Energie zur säurekatalysierten Degradation im Probenquerschnitt nach Abbildung 65 in 21 Ma.-% Ameisensäure suggeriert. Jedoch ist in allen Säuren mit gesteigerter Aktivierungsenergie eine Steigerung der Teilchen-Zusammenstöße, welches die Reaktionswahrscheinlichkeit erhöht, in Tabelle 12 ersichtlich. Eine hohe Kollisionswahrscheinlichkeit mit niedriger Aktivierungsenergie erhöht demnach die Möglichkeit der Degradation. Eine kontinuierliche Reduktion oder Steigerung der Aktivierungsenergie sowie des Stoßhäufigkeitsfaktors mit zunehmender Protonen- und Massenkonzentration an Säure wird bei Schwefel-, Ameisen- und Essigsäure nicht erhalten.

Kap. 4.3.3 zusammengefasst entspricht die säurekatalysierte Degradation des Polyamids 66 GF35 an der Oberfläche und in die Probentiefe bei 100 °C in anorganischen Säuren in eine von der Morphologie unabhängige und in organischen Säuren in einen Gefügestruktur differenzierten Abbau (Abbildung 54, Abbildung 55, Abbildung 61, Abbildung 62). Die unterschiedliche Wirkung der Säuren in den morphologischen Bereichen trotz identischer Säurekonzentration könnte aufgrund der Anzahl und Stärke mit Bindungslängen der intermolekularen Wechselwirkungen eintreten. Im kristallinen Bereich wird neben der Energie zur Lösung der intermolekularen Kräfte im Polyamid 66 GF35 eine Energie zur Überwindung der Kristallgitterkräfte benötigt. Temperatur, Zeit und Konzentration ermöglichen unabhängig des Säure-Typs eine fortschreitende Degradation des kristallinen Anteils (außer bei Wasserstoffperoxid) (Kap. 4.3.1.1.2, Abbildung 56, Abbildung 57, etc.). Gemäß der Löslichkeit der differenten Säuren in Kap. 4.2.2.1 (Tabelle 7) wird eine bevorzugte Reduzierung des Verschlaufungsnetzwerks über den Probenquerschnitt (Abbildung 63, Abbildung 64) in den organischen Säuren festgestellt. Für Essigsäure als die organische Säure mit der größten Molmasse und dem längsten Alkylanteil wird die höchste thermodynamische Bevorzugung der Lösung sowie Degradation über den Querschnitt ermittelt. Infolge der Van der Waals-Wechselwirkungen der Methylengruppen zu der Kohlenstoffkette des Polymers ist von einer höheren Löslichkeit auszugehen. Die mechanischen Kennwerte anhand des Zugversuchs lassen im Vergleich zu den DSC-Ergebnissen eine hauptsächliche Abhängigkeit der Degradation von $\sim 79,08$ % des Polymers dem amorphen Anteil annehmen. Die höhere Degradation des Polymers unter deutlich reduzierter Protonenkonzentration des Wasserstoffperoxids (Abbildung 53) sowie bevorzugte Oberflächendegradation des Polymers infolge reduzierter Löslichkeit (Tabelle 7) unterstützt die medieninduzierte Oxidation in Abbildung 3. Wasserstoffperoxid sowie Salpetersäure führen zu einer zusätzlichen oxidativen Degradation des Polyamids 66 GF35.

4.4 Auswirkung von Polyamid-Konstitution und Additivierung auf die Diffusion und die säurekatalysierte hydrolytische Degradation

Im Folgenden wird der Einfluss der Additivierung und Faserverstärkung des Polyamids 66 GF35 sowie die Auswirkung der differenten Polyamid-Konstitution getestet. Außerdem wird die Veränderung der Medienbeständigkeit in Abhängigkeit der Kohlenstoffanzahl und einer aromatischen funktionellen Gruppe im Polyamid geprüft. Zur Vergleichbarkeit werden die sieben differenten Polyamide in 100 % Deionat und 1 Ma.-% Schwefelsäure über die Zeit bei 80, 100 und / oder 120 °C in Autoklav A1 oder A2, siehe Tabelle 13, exponiert. In Tabelle 33 (Kap. 6.3) sind die Veränderungen der Masse und Mechanik über die Zeit des jeweiligen Polyamids separat dargestellt. Die Absorptionskinetik M_t , der Sättigungswert M_∞ , der Diffusionskoeffizient D , die Aktivierungsenergie E_D und der Diffusionskoeffizient bei unendlicher Temperatur D_0 der Diffusion sowie die thermodynamischen Potentiale der Lösungsvorgänge, Lösungswärme ΔH_s , Entropie ΔS und Sättigungskonzentration bei unendlicher Temperatur $M_{(\infty,0)}$, von 1 Ma.-% Schwefelsäure in die Polyamide bei 80, 100 und / oder 120 °C sind in Tabelle 13 aufgelistet. Der Quotient M_t wird in einem Zeitintervall von 24 Stunden bei 80 °C und 16 Stunden bei 100 sowie 120 °C der Medienabsorption zur Quadratwurzel der Zeit definiert. Die Methode der kleinsten Quadrate ermöglicht die lineare Regression zur Ermittlung des Quotienten M_t .

Tabelle 13: Diffusionskoeffizient, Aktivierungsenergie und Thermodynamik zur Diffusion und Thermodynamik der Löslichkeit der 1 Ma.-% Schwefelsäure in PA bei 80, 100 und 120 °C

Polymer	Auto- klav	T [°C]	Mt	R ²	L/2	L	E _D [kJ/ mol]	D ₀ [m ² / s]	R ²	M _∞ [%]	ΔH _s [kJ/ mol]	M _(∞,0) [%]	ΔS [kJ/K· mol]	R ²
					D [m ² /s] (·10 ⁻¹²)									
PA66 GF35	1	80	0,0127	0,9992	3,9 ± 0,2	15,6 ± 0,7	51,8	1,9· 10 ⁻⁴	0,9970	5,71	3,5	18,5	24,3	0,9912
		100	0,0225	0,9990	11,0 ± 2,0	43,8 ± 6,0				6,02				
		120	0,0352	0,9911	23,5 ± 3,4	93,9 ± 13,7				6,44				
PA66 GF35 (ohne HR)	1	80	0,0090	0,9215	2,7 ± 1,6	10,8 ± 6,4	42,6	6,2· 10 ⁻⁶	0,8898	4,84	7,3	59,0	33,9	0,9462
		100	0,0199	0,9909	9,2 ± 1,3	36,6 ± 5,2				5,82				
		120	0,0240	0,9882	11,7 ± 3,2	46,6 ± 12,9				6,22				
PA66	1 & 2	80	0,0208	0,9999	4,3 ± 0,2	17,2 ± 0,6	63,8	1,1· 10 ⁻²	0,9952	8,89	-3,8	2,6	7,8	0,4039
	1	100	0,0373	0,9936	12,1 ± 2,6	48,3 ± 10,5				9,50				
		120	0,0549	0,9995	39,4 ± 1,9	157,6 ± 7,7				7,76				
PA6 GF35	1	100	0,0245	0,9996	13,7 ± 1,1	54,8 ± 4,4				5,86				
PA12	1 & 2	80	0,0040	0,9999	3,6 ± 0,2	14,2 ± 0,6	44,3	1,5· 10 ⁻⁵	0,8838	1,86	9,1	41,0	30,9	0,9981
	1	100	0,0088	0,9964	12,8 ± 1,8	51,3 ± 7,3				2,17				
		120	0,0116	0,9992	16,2 ± 1,3	65,0 ± 5,1				2,55				
PA9T GF35	1 & 2	80	0,0014	0,9851	6,7 ± 0,6	26,6 ± 2,3				0,48				
	1	100								0,73				
PA6T/6I GF50	1	100								2,28				

In Abbildung 66 wird die Kinetik der Diffusion (M_t) aus Tabelle 13 bei 100 °C zur Anzahl der aliphatischen Kohlenstoffatome zwischen den Carbonsäureamid-Gruppen abgebildet. Die Faserverstärkung resultiert nach Abbildung 66 in eine deutlich niedrigere Diffusionsfähigkeit der 1 Ma.-% Schwefelsäure (PA66 versus PA66 GF35). Eine signifikante Diskrepanz der Kinetik der Absorption infolge der Additivierung und Konstitution des Polyamids kann nicht festgestellt werden. Die Steigerung der aliphatischen Kohlenstoffanzahl führt in eine ausgeprägte Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit ins Polyamid (PA66 versus PA12). In Abbildung 67 wird die Sättigungskonzentration, d. h. Löslichkeit der 1 Ma.-% Schwefelsäure, zur Anzahl an aliphatischen Kohlenstoffatomen im Polyamid bei 100 °C dargestellt. Gemäß der Kinetik zur Absorption führt die Faserverstärkung mit reduzierten Anteil an Polyamid in eine geringere Absorption bzw. Löslichkeit des Mediums (PA66 versus PA66 GF35). Die Additivierung und Konstitution des Polyamids mit sechs aliphatischen Kohlenstoffatomen zwischen den Carbonsäureamiden zeigt

keine Auswirkung auf die Löslichkeit der 1 Ma.-% Schwefelsäure. Die Erhöhung der Faser-
verstärkung und der Einbau einer aromatisch funktionellen Gruppe im Kohlenstoffrest resultiert
in eine geringere Absorption des Mediums (PA66 GF35 versus PA6T/6I GF50).

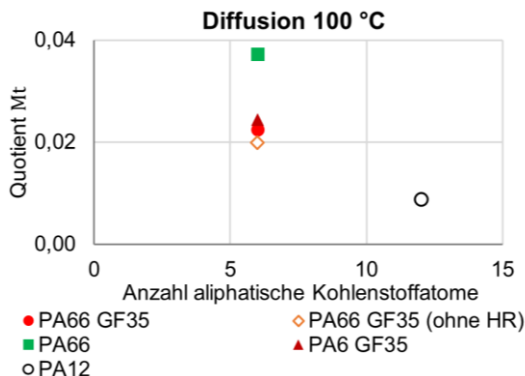


Abbildung 66: Absorptionskinetik der 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C zur Anzahl der aliphatischen Kohlenstoffatome des PA

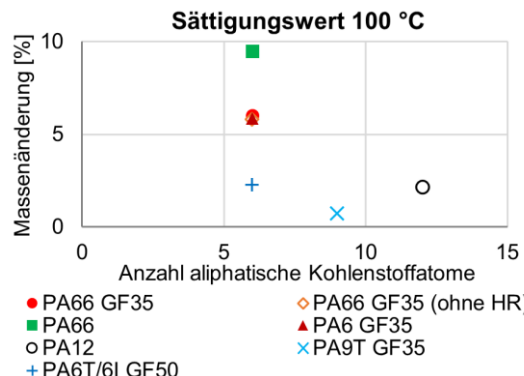


Abbildung 67: Sättigungskonzentration der 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C zur Anzahl der aliphatischen Kohlenstoffatome des PA

In Abbildung 67 ist gemäß der Diffusionsfähigkeit in Abbildung 66 eine deutliche Reduzierung der Medienlöslichkeit infolge Steigerung der Kohlenstoffatome ersichtlich (PA66 versus PA12). Die Kombination der Faserverstärkung mit Erhöhung der Kohlenstoffanzahl und Implementierung einer aromatischen Gruppe resultiert in die geringste Löslichkeit der Polyamide in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C (PA9T GF35). Nach der Aktivierungsenergie zur Diffusion und Löslichkeit bei unendlicher Temperatur in Tabelle 13 ist eine geringere Energieschwelle mit höherer Löslichkeit des nicht zum hydrolysestabilisierten Polyamids 66 GF35 vorhanden. Zudem kennzeichnet unverstärktes Polyamid 66 die höchste notwendige Energie zur Diffusion mit höchster Temperaturabhängigkeit. Die Thermodynamik der Löslichkeit zeigt infolge der hohen säurekatalysierten Degradation bei 120 °C mit Extraktion der niedermolekularen Komponenten eine unzureichende lineare Abhängigkeit der Sättigungswerte zur Temperatur.

In Abbildung 68 und Abbildung 69 werden die prozentualen Veränderungen der Zugfestigkeit und Bruchdehnung über die Immersionszeit in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C zur 72 Stunden bei 80 °C im Umluftofen getrockneten Proben berechnet.

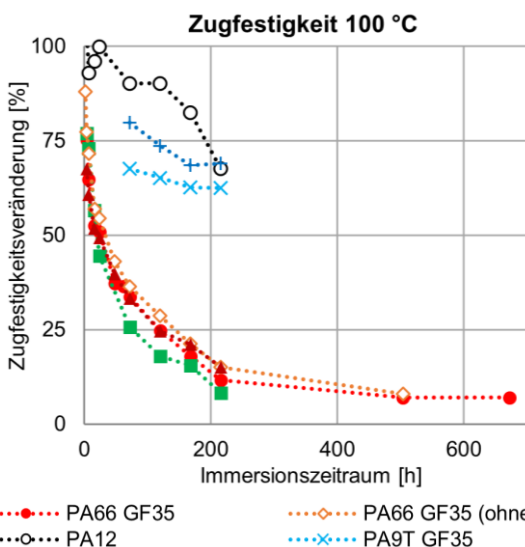


Abbildung 68: Prozentuale Veränderung der Zugfestigkeit über die Expositionszeit in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C

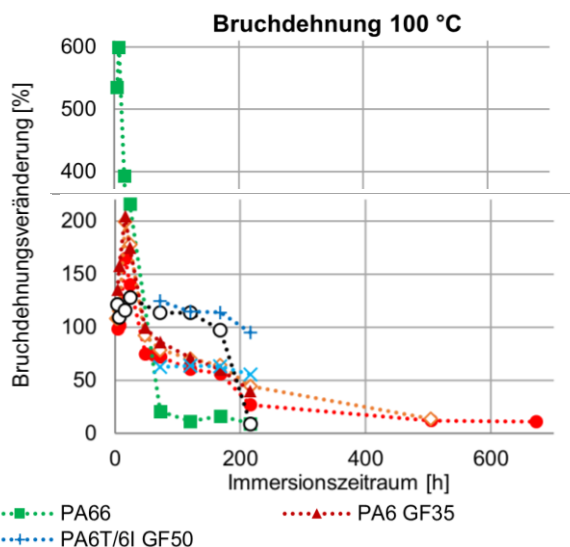


Abbildung 69: Prozentuale Veränderung der Bruchdehnung über die Expositionszeit in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C

Die prozentuale Veränderung der Zugfestigkeit in Abbildung 68 kennzeichnet die höchste Degradation induzierte Reduktion nach 216 Stunden des unverstärkten Polyamids 66. Eine überraschenderweise geringfügig höhere Zersetzung des Polyamids 66 GF35 zum Hydrolysestabilisator-freien Polyamid 66 GF35 und Polyamid 6 GF35 ist ersichtlich. Polyamid 12 und Polyamid 6T/6I GF50 kennzeichnen die höchste Beständigkeit des Polyamids nach 216 Stunden in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100°C. Die prozentuale Veränderung der Bruchdehnung zum Anfangswert des für 72 Stunden bei 80 °C getrockneten Polyamids zeigt in Abbildung 69 die höchste Plastifizierung des unverstärkten Polyamids 66, welches folgend die schnellste Versprödung bzw. Reduktion nach 48 Stunden wiedergibt. Eine Steigerung der aliphatischen Kohlenstoffanzahl (Polyamid 12) führt nach Abbildung 69 in eine deutlich reduzierte Plastifizierung entsprechend geringer Absorption mit jedoch abrupter Versprödung nach 216 Stunden. Die Faserverstärkung des Polyamids 66 resultiert in eine reduzierte Plastifizierung (gemäß verringerter Absorption). Die Faserverstärkung, Additivierung und Konstitution eines Polyamids mit sechs Kohlenstoffatomen führt in eine anfängliche Plastifizierung mit steigender Versprödung (Abnahme Bruchdehnung) über die Zeit. Gemäß der Zugfestigkeit wird eine minimal höhere Reduzierung des Polyamids 66 GF35 zum Polyamid 6 GF35 festgestellt. Die Erhöhung der Faserverstärkung und Implementierung von aromatischen Gruppen zu Polyamid 6T/6I GF50 führt in eine reduzierte Plastifizierung mit erhöhter Beständigkeit gegenüber 1 Ma.-% Schwefelsäure (geringfügige Reduzierung der Bruchdehnung nach 216 Stunden). Polyamid 9T GF35 mit gesteigerter Kohlenstoffanzahl und aromatischer Gruppe zeigt keine Plastifizierung mit jedoch Reduktion der Bruchdehnung und Zugfestigkeit.

In Abbildung 70 werden die Oberflächenveränderungen des Polyamids 66, Polyamids 12 und Hydrolysestabilisator-freien Polyamids 66 GF35 nach 216 Stunden in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C dargestellt. Gemäß der höheren Degradation über den Probenquerschnitt ist eine deutlich höhere Veränderung mit Auflösung und Rissbildung der Polymermatrix des Polyamids 66 zum Polyamid 12 in Abbildung 70 ersichtlich. Hydrolysestabilisator-freies Polyamid 66 GF35 zeigt entsprechend dem stabilisierten (Abbildung 28; Kap. 4.3.1.2.1) eine hohe Auflösung der Polymermatrix mit Rissbildung und Freilegung der Glasfasern.

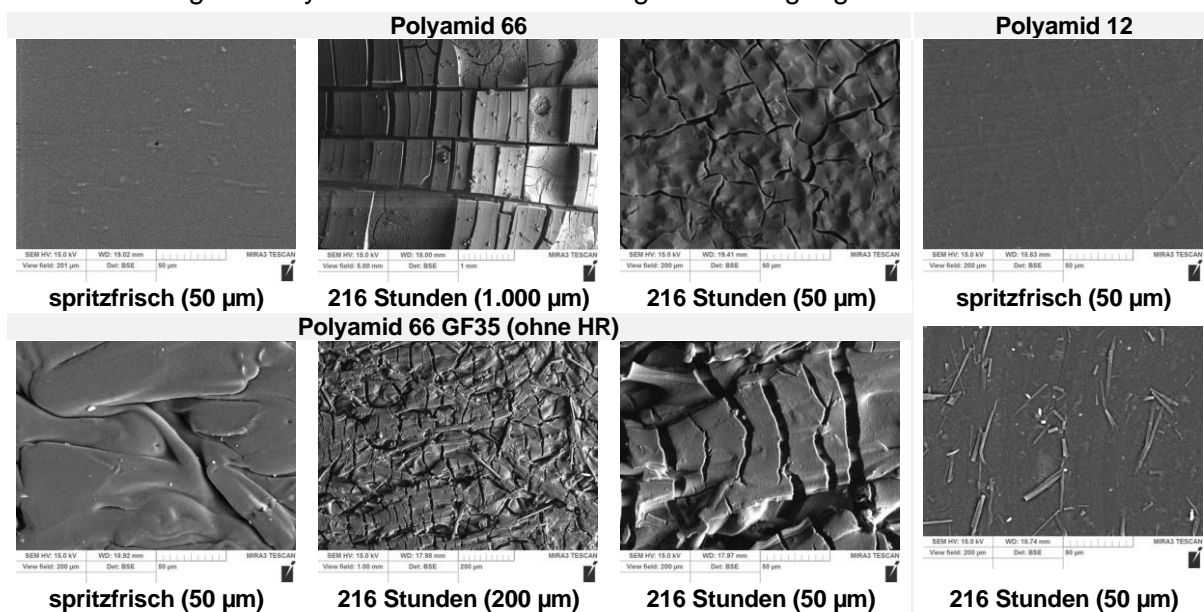


Abbildung 70: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Abbildungsmaßstab von 50, 200 und 1.000 µm der PA-Oberfläche nach Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C

Die Geschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie und Stoßhäufigkeit der Teilchen zur säurekatalysierten Degradation der Polyamide in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und / oder 120 °C wird in Tabelle 14, Abbildung 71 und Abbildung 72 wiedergegeben. Nach Formel 24 wird

die Kettenspaltungsausbeute einer Reaktion zweiter Ordnung mit identischer Konzentration an Reaktanden über den Probenquerschnitt (Zugfestigkeit) zum jeweiligen spritzfrischen Polymer berechnet. Im linearen Verhältnis der Kettenspaltungsausbeute zum Zeitintervall wird nach Formel 22 die Geschwindigkeitskonstante in Tabelle 14 mit Bestimmtheitsmaß bestimmt. Die notwendige kinetische Energie zur Reaktion und die Stoßhäufigkeit der Teilchen wird nach Arrhenius (Formel 26) mittels der linearen Abhängigkeit der logarithmierten Geschwindigkeitskonstante zur jeweiligen Reziproke der Temperatur ermittelt. In Abbildung 71 und Abbildung 72 werden die ermittelten Werte aus Tabelle 14 graphisch zur Anzahl der aliphatischen Kohlenstoffatome zwischen den Carbonsäureamiden dargestellt.

Tabelle 14: Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie anhand Probenquerschnitt der 1 Ma.-% Schwefelsäure induzierten Degradation an differenten PA bei 80, 100 und 120 °C

Messmethode: Zugfestigkeit										
Polymer	T [°C]	80	R ²	100	R ²	120	R ²	E _A [kJ/mol]	A [1/s]	R ²
PA66 GF35	Zeit [h]	7-24		7-48		7-24		45,84	20,33	0,9777
	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	3,61	0,9678	6,79	0,9816	17,78	0,9894			
	Zeit [h]	24-216								
PA66 GF35 (ohne HR)	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	1,01	0,9622	8,16	0,9455	20,77	0,9672	87,82	$11,52 \cdot 10^{+6}$	0,9656
	Zeit [h]	7-24		7-48		7-24				
	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	2,59	0,7377	5,72	0,9668	13,27	0,9997			
PA66	Zeit [h]	6-48		7-48		7-18		82,90	$9,47 \cdot 10^{+6}$	0,9545
	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	-2,38	0,7599	16,40	0,9931	57,87	0,8524			
	Zeit [h]	24-168		24-216		24-72				
PA6 GF35	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	6,16	0,8308	16,41	0,9280	111,04	-	125,04	$1,93 \cdot 10^{+11}$	0,9984
	Zeit [h]			7-48						
	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)			4,76	0,9861					
PA12	Zeit [h]	6-48		4, 24, 72		7-72		106,33	$4,37 \cdot 10^{+08}$	0,9018
	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	0,006	0,1224	0,67	0,9999	4,45	0,9181			
	Zeit [h]			120-216		24-72				
PA9T GF35	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	0,42	0,9334	0,33	0,9532			125,04	$1,93 \cdot 10^{+11}$	0,9984
	Zeit [h]	48-168		72-168						
	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)	0,38	0,9532	0,33	0,9532					
PA6T/6I GF50	Zeit [h]			72-168				106,33	$4,37 \cdot 10^{+08}$	0,9018
	k [1/s] ($\cdot 10^{-6}$)			0,58	1,0000					

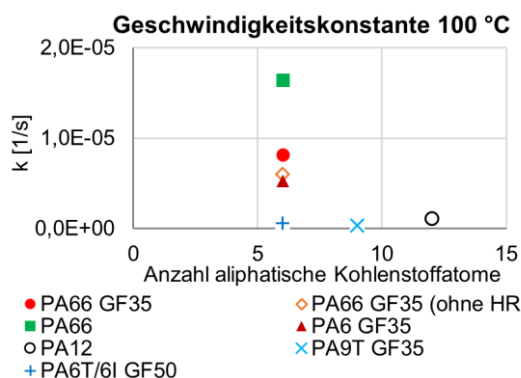


Abbildung 71: Geschwindigkeitskonstante der 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C induzierten chemischen Degradation der PA

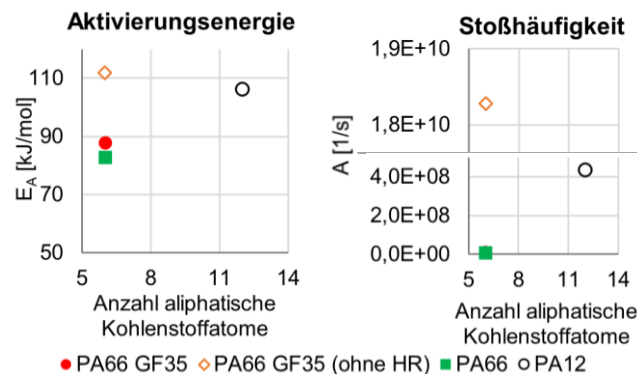


Abbildung 72: Aktivierungsenergie zur Reaktion des PA in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C und Stoßhäufigkeit der notwendigen Teilchen

Nach Bruice [34] entsprechen große Geschwindigkeitskonstanten niedrigen Energiebarrieren. In Abbildung 71 den Geschwindigkeitskonstanten, d. h. Fortschritt der säurekatalysierten Degradation zur Zeit von etwa 24 bis 504 Stunden, bei 100 °C wird die höchste Fortschritts- geschwindigkeit bei unverstärkten Polyamid 66 festgestellt. Die niedrigste kinetische Energie zur

Degradation der Polyamide in Abbildung 72 fordert eine hohe Degradation des Polyamids 66. Jedoch ist eine niedrige erfolgreiche Kollisionshäufigkeit der Reaktanden vorhanden, welches die Wahrscheinlichkeit zur Reaktion reduziert. Die Steigerung der Kohlenstoffanzahl zu Polyamid 12 resultiert in eine signifikante Reduzierung der Geschwindigkeit bei 100 °C und höherer notwendiger kinetischer Energie zur Degradation, aber höherer erfolgreicher Kollisionshäufigkeit als Polyamid 66. Nach der Probenquerschnitt- und Oberflächen-Degradation des Polyamids 66 und Polyamid 12 führt eine höhere Geschwindigkeitskonstante und niedrigere Aktivierungsenergie zur säurekatalysierten Degradation des Polymers. Die Faserverstärkung des Polyamids 66 resultiert in eine deutliche Reduzierung der Geschwindigkeitskonstante zur säurekatalysierten Reaktion bei 100 °C wahrscheinlich aufgrund verringerten Polyamid 66-Anteil. Ein schnellerer Fortschritt der Reaktion bei 80 und 100 °C mit deutlicher Reduzierung der Aktivierungsenergie sowie Stoßhäufigkeit wird mit der Hydrolysestabilisierung des Polyamids 66 GF35 zum Hydrolysestabilisator-freien erhalten. Die Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie kennzeichnen eine bevorzugte Hydrolyse des hydrolysestabilisierten Polyamids 66 GF35. Der höhere Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen (Polyamid 66 GF35) führt in einen minimal höheren Fortschritt der Degradation bei 100 und 120 °C als des Polyamids 6 GF35. Die Implementierung von aromatischen Gruppen mit höherer Kohlenstoffanzahl (Polyamid 9T GF35) oder Faserverstärkung (Polyamid 6T/6I GF50) resultiert in eine signifikante Reduzierung der Geschwindigkeitskonstante, d. h. säurekatalysierten Degradation.

Zusammenfassung Kap. 4.4: Die Steigerung der aliphatischen Kohlenstoffanzahl zwischen den Carbonsäureamiden (Reduzierung an Carbonsäureamid-Reaktand), Faserverstärkung und Einsetzung von aromatischen Gruppen führt in eine höhere Beständigkeit gegen Absorption und säurekatalysierte Degradation des Polyamids. In weiteren Untersuchungen sollte der Einfluss der jeweiligen Additivierung von Polyamid 6 GF35 und Polyamid 66 GF35 sowie die Geschwindigkeitskonstante des Polyamids 6 GF35 bei 80 °C ermittelt werden.

4.5 Kurbelgehäuseentlüftungs- und Abgasrückführungskondensate

In Kap. 4.5 wird die Wirkung der Kombination der bisher in Kap. 4.2 und 4.3 untersuchten Einzelmedien der Kurbelgehäuseentlüftungs- und Abgasrückführungskondensate mit Auswirkung zur säurekatalysierten und ggf. oxidativen Degradation des Konstruktionswerkstoffs Polyamid betrachtet. Der Effekt von unterschiedlichen Expositionsbedingungen, wie Prüfgefäß, Temperatur und Zeit, wird zur Evaluierung einer realitätsbezogenen beschleunigten Methode zur Materialprüfung untersucht. Der Konstruktionswerkstoff Polyamid 66 GF35 wird nach Kap. 3.4.1 zur Bestimmung der Auswirkung der nach Giese, Cwielong [21,119] und Hähnel [115] in Tabelle 15 und Tabelle 16 definierten Modellkondensate (Kap. 3.4.2) eingesetzt. Die Modellkondensate stellen nach der Acidität der in Dieselmotoren bestimmten Kondensaten mit pH-Werten zwischen 2,0-5,5 [103–105,108] und Ottomotoren mit pH-Werten von 2,6-9,0 [101] (Kap. 6.1.6.2) grenzwertige, aber realitätsnahe Bedingungen im Motorkreislauf dar.

Tabelle 15: Zusammensetzung und pH-Wert des Dieselmodellkondensats

Diesel-Kondensat		w (x) [%]	pH-Wert
anorganische Phase			
Schwefelsäure (98 %)		0,13	1,5±0,3
Essigsäure (100 %)		0,02	
Ameisensäure (98 – 100 %)		0,01	
Deionisiertes Wasser		99,84	
organische Phase			
FAM B	Methanol	44,08	5,0±0,3
	Ethanol		
	Toluol		
	2,2,4-Trimethylpentan		
	Diisobutylene		
	Wasser		
Prüfdiesel		44,96	
Hexanal (98 %)		5,04	
Cyclohexanon		5,92	

Tabelle 16: Zusammensetzung und pH-Wert des Benzinmodellkondensats

Benzin-Kondensat		w (x) [%]	pH-Wert
FAM B	Methanol	95,14	2,5±0,5
	Ethanol		
	Toluol		
	2,2,4-Trimethylpentan		
	Diisobutylene		
	Wasser		
Ameisensäure (98 – 100 %)		1,54	
Essigsäure (100 %)		1,32	
Acetaldehyd		0,99	
Methylethylketon		1,01	

Nach Pfrommer [125–127] werden zur Validierung von Thermoplasten in Kondensaten Glasgefäße mit Intensivkühlern oder Autoklaven mit Prüfzeiten von 1.008 Stunden bei 100 °C angewandt. In Kap. 4.5.1 wird bei einer Auslagerungstemperatur der Einfluss des höheren Sauerstoffanteils mit kontinuierlichen Stoffaustausch sowie stetiger Verdampfung und Kondensation im Vergleich zur Auslagerung im gasdicht geschlossenen System des Autoklavens auf die Medien induzierte Degradation des Polymers dargestellt. Eine mögliche beschleunigte Degradation infolge des gesteigerten Sauerstoffanteils im Glasgefäß mit Rückflusskühler gemäß Traber et al. [118] (Kap. 3.4.2) soll an Polyamid überprüft werden. Außerdem wird in Kap. 4.5.1 die temperaturabhängige Degradation in Kondensaten anhand des mechanischen Verhaltens, der Absorption sowie der Messungen mit GPC und ATR-FT-IR dargestellt. In Kap. 4.5.2 wird die Absorption von Medienbestandteilen in Polyamid 66 GF35 und die Veränderung der Zusammensetzung des Kondensats während der Exposition mittels Headspace-GC-MS untersucht. Zur Feststellung der degradierenden Komponenten sind Untersuchungen von Einzelmedien und deren Kombinationen in Kap. 4.5.3 ausgeführt.

4.5.1 Expositionsparameter

In Abhängigkeit der Zeit, der Prüfbedingungen des Expositionsgefäßes und der Temperatur wird die Auswirkung auf die Kondensatinduzierte Degradation des Polyamids 66 GF35 betrachtet. In Abbildung 73 ist die notwendige Temperatur zur Verdunstung des Mediums dargestellt. Die Destillationsverläufe der Kondensate nach DIN EN ISO 3405 in Abbildung 73 kennzeichnen eine Änderung des Aggregatzustands ab ca. 62 °C der organischen Diesel-Kondensat-Phase sowie des Benzin-Kondensats. Der Siedebereich von ~62 °C könnte dem Methanol [191] in den Kondensaten entsprechen. Die Druckmessung in einem Mikrowellen-Aufschlussmessgerät für etwa 60 Minuten verdeutlicht entsprechend der Siedebereiche in Abbildung 73 bei 80 °C ein Überdruck von 0 bar bei allen Kondensaten. Die Messung bei 100 °C resultiert in eine Überdruckeinstellung von 3,0 bar des Benzin-Kondensats, 0 bar der anorganischen und 1,0 bar der organischen Diesel-Kondensat-Phase. Die Validierung der Prüfgefäße wird infolge des hohen Anteils an siedenden Komponenten und der Druckeinstellung des Autoklavens bei 100 °C, die zu einer Veränderung der Reaktionsumgebung im Vergleich zum Glasgefäß mit Intensivkühler (1,0 bar) resultiert, bei 80 °C durchgeführt, um vergleichbare Prüfbedingungen zu schaffen.

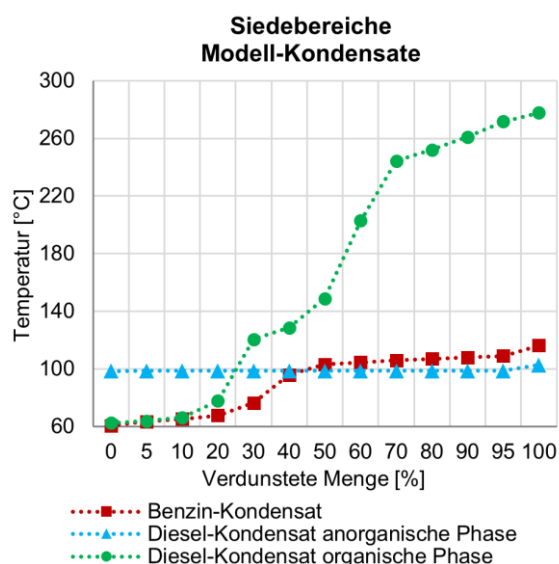


Abbildung 73: Destillationsverlauf der Modell-Kondensate bei Atmosphärendruck nach DIN EN ISO 3405:2011-04

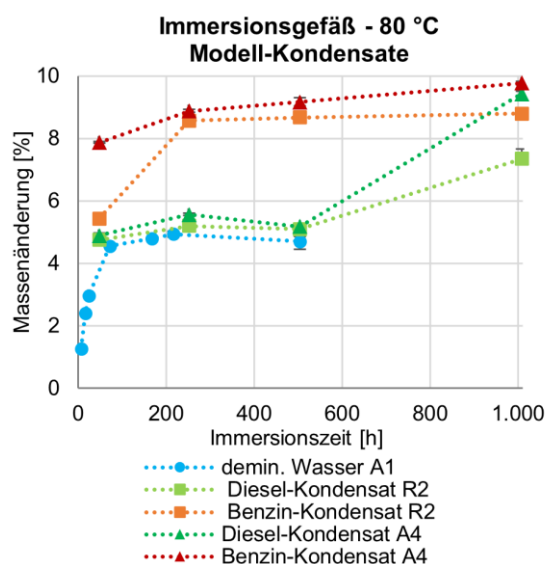


Abbildung 74: Sorptionsverlauf des PA66 GF35 in unterschiedlichen Modell-Kondensaten und Prüfgefäßen bei 80 °C

In Abbildung 74 werden die Sorptionsverläufe der Kondensate in Polyamid 66 GF35 zur Expositionszeit abgebildet. Das Glasgefäß mit Intensivkühler wird entsprechend Tabelle 30 in Kap. 6.2.2.2 mit R2 und der Autoklav mit A1 oder A4 bezeichnet. Die maximalen Abweichungen der mindestens Fünfmehrfachmessungen sind in Abbildung 74 wiedergegeben. Gemäß Abbildung 74 wird eine höhere Absorption der organischen Komponenten der Benzin- und der organischen Phase des Diesel-Kondensats (ab 504 Stunden-Exposition) in Polyamid 66 GF35 ermittelt, welches mit den Erkenntnissen von Treyer et al. [123] übereinstimmt. Im Vergleich der Löslichkeitsparameter der Einzelkomponenten in Tabelle 28 (Kap. 6.1.4) ist eine höhere Übereinstimmung der organischen als wässrigen Bestandteile zu $\delta = 22,7 \text{ MPa}^{1/2}$ (Tabelle 26) des Polyamids 66 GF35 ersichtlich. Jedoch sollte gemäß Kap. 3.2.4 eine zunehmende Annäherung der Löslichkeitsparameter der mittels Wasserstoffbrückenbindungen interaktiven Komponenten mit steigender Temperatur berücksichtigt werden. Gemäß Kap. 4.2.1 ist eine höhere Absorption der Säure-Wasser-Mischung als des Lösungsmittels Wasser in Polyamid 66 GF35 feststellbar. In Abbildung 74 wird im Expositionsgefäß Autoklav eine höhere Absorption der Kondensate durch das Polyamid als bei der Auslagerung im Glasgefäß mit Rückflusskühler ermittelt. Der höhere Anteil an leichtflüchtigen Komponenten (wie Methanol und

Ethanol) in der Flüssigkeit des Autoklaven aufgrund durch Druck unterdrückter Siedevorgänge, die Begünstigung der Diffusion infolge des gesteigerten Druckes und / oder die chemische Degradation induzierte Erweiterung der Ketten (Kettenbruch) könnten in die höhere Absorption des Polymers resultieren. Die Zugfestigkeit und Bruchdehnung über den Gesamtquerschnitt des Polyamids 66 GF35 nach Temperatur- und Medienexposition bei 80 °C sind über der Zeit in Abbildung 75 und Abbildung 76 dargestellt. Die oberen und unteren Fehlerabweichungen der mindestens Fünfmehrfachmessungen pro Kennwert sind in Abbildung 75 und Abbildung 76 abgebildet. Die Temperaturalterung bei 80 °C im Umluftofen zeigt keine thermisch-oxidative Degradation des Polyamids nach 1.008 Stunden.

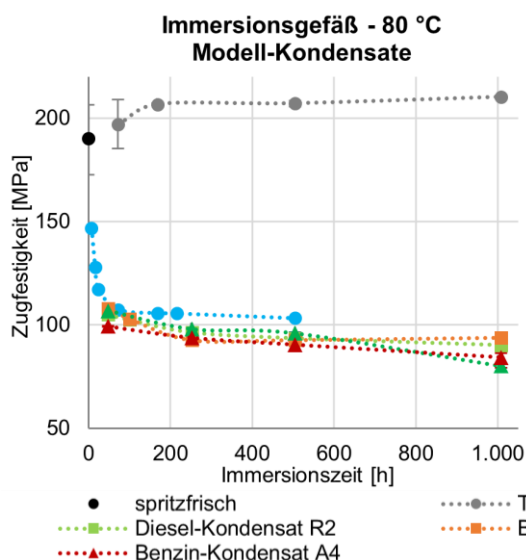


Abbildung 75: PA66 GF35-Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Immersionszeit in verschiedenen Modell-Kondensaten und Prüfgefäßen bei 80 °C

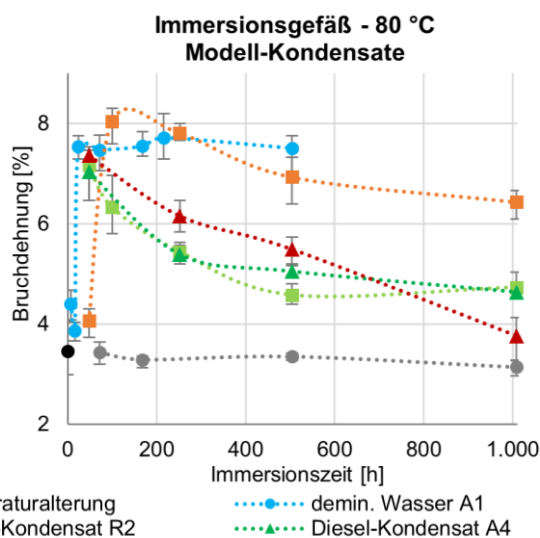


Abbildung 76: PA66 GF35-Bruchdehnung in Abhängigkeit zur Immersionszeit in verschiedenen Modell-Kondensaten und Prüfgefäßen bei 80 °C

Gemäß Abbildung 75 ist im Verhältnis zur Wasser-Exposition eine geringfügig höhere Reduzierung des Verschlaufungsnetzwerks über die Polyamid 66 GF35-Proben in den Kondensaten zu beobachten. Im Vergleich der Prüfgefäße ist gemäß der minimal höheren Absorption im Autoklaven eine höhere Abnahme der Zugfestigkeit nach 1.008 Stunden ersichtlich. In Abbildung 76 zeigt die steigende Bruchdehnung eine deutliche Plastifizierung annähernd der Wasser-Exposition in den Kondensaten. Die Reduzierung des Dehnungskennwertes verdeutlicht eine Versprödung über den Probenquerschnitt des Polyamids 66 GF35, welches eine Zerstörung des Verschlaufungsnetzwerks mit ggf. Degradation der Carbonamid-Gruppen vermuten lässt. Infolge der Faserverstärkung des Polyamids ist eine höhere Degradation induzierte Diskrepanz in der Bruchdehnung zur Zugfestigkeit vorhanden. Im Vergleich der Expositionsgefäße wird eine höhere Reduzierung der mechanischen Kennwerte unter Autoklavenbedingungen bestimmt. Der kontinuierliche Sauerstoffzutritt im Glasgefäß mit Rückflusskühler führt nach den mechanischen Daten zu keiner höheren Degradation infolge oxidativer Prozesse.

Die temperaturbeschleunigte Absorption des Kondensats ist über der Zeit für Polyamid 66 GF35 in Abbildung 77 an Mehrfachmessungen mit oberer und unterer Fehlergrenze dargestellt. Die Erhöhung der Expositionstemperatur von 80 auf 100 °C führt zu einer höheren Massenzunahme in den Kondensaten als im Vergleichsmedium 100 Ma.-% Deionat. Die Veränderung der Säurekonzentration im Kondensat und Deionat über die Immersionszeit der Exposition bei 80 und 100 °C wird mit der pH-Wert-Messung bestimmt. Das Deionat zeigt eine deutliche Alkalisierung infolge der Absorption der Oxonium-Ionen im Polyamid 66 GF35. Mit der Temperaturerhöhung wird eine gesteigerte Alkalisierung der Kondensate infolge der höheren Absorption der

Protonen in das Polymer bestimmt. Die Absorption der Kondensate bzw. Oxonium-Ionen ermöglicht demnach eine säurekatalysierte Hydrolyse der Carbonamid-Gruppen.

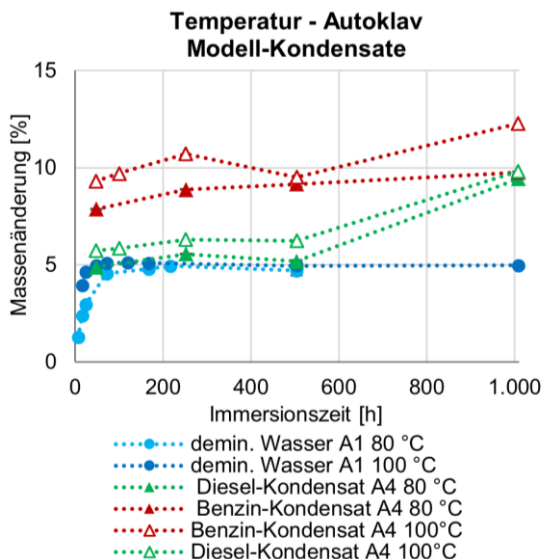


Abbildung 77: Sorptionsverlauf des PA66 GF35 in verschiedenen Modell-Kondensaten bei 80 und 100 °C

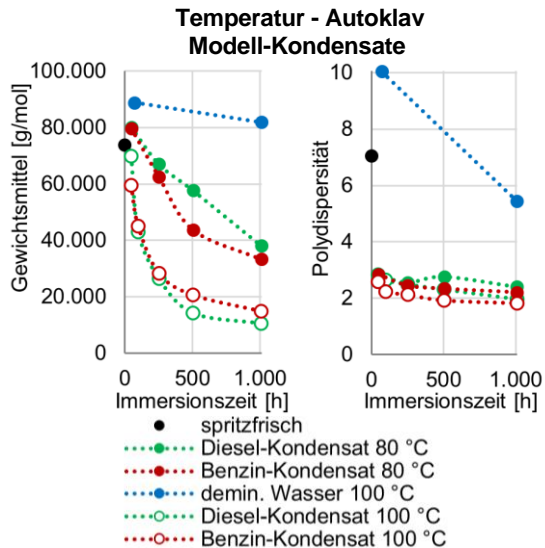


Abbildung 78: Gewichtsmittel und Polydispersität (GPC) des in verschiedenen Modell-Kondensaten bei 80 und 100 °C in A4 exponierten PA66 GF35

In Abbildung 78 ist die Degradation des in Kondensaten bei 80 und 100 °C exponierten Polyamids 66 GF35 über der Zeit dargestellt. Die Proben entsprechen Präparationen über den Querschnitt. Eine hohe Abnahme des Gewichtsmittels sowie der Polydispersität der Molmassenverteilung ist in Abbildung 78 bei 80 °C ersichtlich, welches eine homogene Degradation mit hoher Spaltungsrate annehmen lässt. Die Temperaturbeschleunigung bei 100 °C resultiert in einer höheren Abnahme des Gewichtsmittels über die gesamte Lagerzeit im Vergleich zur Lagerung bei 80 °C. In Abbildung 79 und Abbildung 80 sind die Veränderungen der mechanischen Kennwerte über den Probenquerschnitt als Funktion der Zeit abgebildet. Die Fehlergrenzen entsprechen den maximalen Abweichungen.

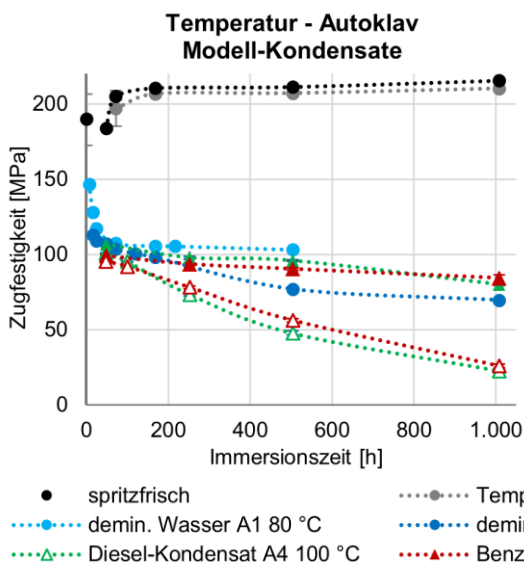


Abbildung 79: PA66 GF35-Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Immersionszeit in verschiedenen Modell-Kondensaten bei 80 und 100 °C

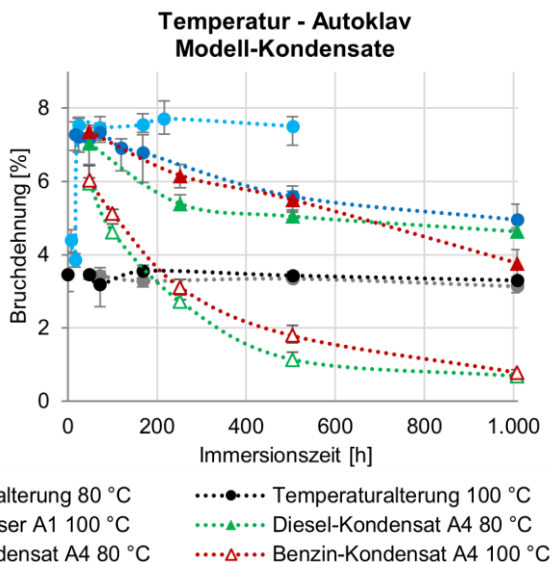


Abbildung 80: PA66 GF35-Bruchdehnung in Abhängigkeit zur Immersionszeit in verschiedenen Modell-Kondensaten bei 80 und 100 °C

Eine thermisch-oxidative Degradation des Polyamids 66 GF35 bei 80 und 100 °C über die getestete Zeit kann gemäß Abbildung 79 und Abbildung 80 nicht festgestellt werden. Übereinstimmend zur in Abbildung 78 erkennbaren Kettenverkürzung wird infolge der

Temperaturerhöhung eine deutliche Reduzierung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung über die Zeit erhalten.

Die molekulare und morphologische Struktur wird anhand der qualitativen ATR-FT-IR-Messung im Wellenlängenbereich von $3.500\text{-}640\text{ cm}^{-1}$ an der Polyamid 66 GF35-Oberfläche bestimmt. Durch die Exposition induzierte Bildung neuer funktioneller Gruppen der Alterungsprodukte, Signalverbreiterungen oder asymmetrische Banden bei Überlagerung der Signale [158] werden nach 504 und 1.008 Stunden bei 80 und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Diesel-Kondensat an Polyamid 66 GF35 ermittelt. Gemäß den Veränderungen des Wellenzahlenbereichs von $3.500\text{-}2.500\text{ cm}^{-1}$ in Kap. 4.3.1.1.1 wird mit steigender Zeit und Temperatur eine Erhöhung der Signale bei 3.297 cm^{-1} für die funktionelle Gruppe N-H des Polyamids [4,34,158] (enge, geringe Intensität [34]) und / oder der Hydroxylgruppe der gebildeten Carbonsäure (sehr breite, hohe Intensität) [34,158] festgestellt. Die zunehmende Linienverbreiterung infolge intermolekularer Wechselwirkungen der 3.297 cm^{-1} Intensität [34,158] unterstützt die Annahme einer steigenden Bildung an Carbonsäuren. Die steigende Intensität der 3.061 cm^{-1} Bande entspricht nach Hesse et al. [158] einem protonierten primären Amin und / oder intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen von Hydroxylgruppen. Die Erhöhung der Intensitäten der Banden bei 2.932 cm^{-1} und 2.857 cm^{-1} und der Ausbildung der 2.876 cm^{-1} Bande können einem höheren Anteil an Valenzschwingungen der CH_2 -Gruppen [158] (Reduzierung Carbonamid-Anteil) und / oder O-H-Valenzschwingungen der Carbonsäure [158] entsprechen. Im Wellenlängenbereich von $1.800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ der Abbildung 81 unterstützt die Bildung der C=O- 1.715 cm^{-1} und Intensivierung der C-O-Bande 1.275 cm^{-1} [34,56,78,97,158,184] mit steigender Temperatur und Zeit die Interpretation von höheren Carbonsäure-Anteilen in der Polymeroberfläche.

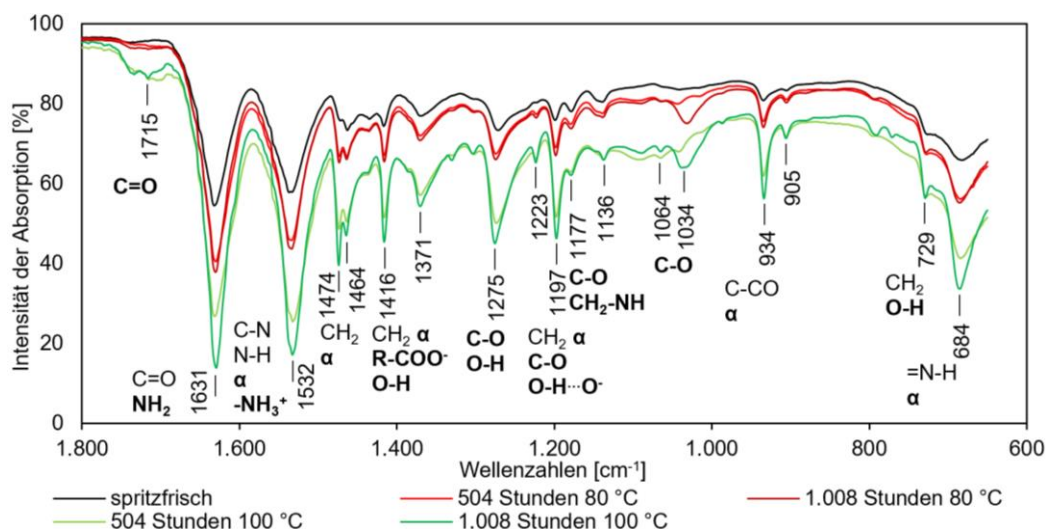


Abbildung 81: ATR-FT-IR-Spektren im Wellenzahlbereich von $1.800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ des neuen und in Diesel-Kondensat bei 80 und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 504 und 1.008 Stunden in A4 exponierten PA66 GF35

Nach Bruice [34] und Hesse et al. [158] könnte die Intensivierung der Bande bei 1.631 cm^{-1} in Abbildung 81 ein höheres Mengenverhältnis der Carbonylgruppe und / oder die Bildung eines primärenamins bedeuten. Die zunehmende Intensität der C-N- und N-H-Deformationsschwingung 1.532 cm^{-1} [4,34,158] des Polyamids lässt ein höheres Anteil bzw. die Bildung von primären Ammonium-Salzen [158] vermuten. Die steigende Intensität der Schwingungen bei 1.416 cm^{-1} und 1.371 cm^{-1} korrespondieren zu Carboxylat-Ionen und / oder Hydroxyl-Verbindungen [158]. Die Schwingung bei 1.197 cm^{-1} könnte $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}^-$ -Wasserstoffbrückenbindung der Oxyanionen [176] bedeuten. Symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingungen werden im Bereich von $1.420\text{-}1.300\text{ cm}^{-1}$ und $1.610\text{-}1.550\text{ cm}^{-1}$ des Carboxylat-Ions [158] gekennzeichnet. Die $1.416\text{-}1.275\text{ cm}^{-1}$ beschreiben infolge fehlender antisymmetrischer Banden

demnach vermutlich die Carbonsäure im protonierten Zustand anhand O-H-Deformations-schwingungen. Die Schwingungen bei $1.275\text{-}1.034\text{ cm}^{-1}$ der Carboxylgruppe [158] kennzeichnen bei 1.034 cm^{-1} eine Bildung mit steigender Intensität infolge höherer Zeit und Temperatur. Die in Abbildung 81 fehlende Energieaufnahme der intermolekularen $O - H \cdots O$ -Wechselwirkungen bei 869 cm^{-1} [184] zu Abbildung 24 könnte eine zu geringe Konzentration an Carbonsäuren (Dimeren) in der Polymeroberfläche bedeuten. Zusammengefasst wird infolge der Exposition in Diesel-Kondensat mit steigender Zeit und Temperatur eine zunehmende Oberflächendegradation mit höherer Intensität an gebildeter Carbonsäure (Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppe) erhalten.

Die kristalline α -Struktur des Polyamids 66 GF35 wird in Abbildung 81 anhand den Banden bei $1.631, 1.532, 1.474, 1.416, 1.197, 934, 905$ und 684 cm^{-1} [4,77,92] gekennzeichnet. Die steigende Kristallinität des Polyamids 66 GF35 mit höherer Expositionszeit und Temperatur könnte eine Degradation der amorphen Phase mit Umlagerung in chemische Kristallisationen gemäß El-Mazry et al. [77], Romão et al. [87], Hocker et al. [89], Kap. 4.3.1.1.2 und 4.3.3 im Diesel-Kondensat bedeuten. Deutlich höhere Anteile der kristallinen ($1.474; 1.197\text{ cm}^{-1}$) zur amorphen Phase ($1.464; 1.177; 1.136\text{ cm}^{-1}$ [4,77]) sind an den Spektren der degradierten zur neuen Probe ersichtlich. In Benzin-Kondensat bei 80 und $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 504 und 1.008 Stunden gelagerten Polyamid wird im ATR-FT-IR-Spektrum der Oberfläche entsprechend Abbildung 81 ein steigender Anteil an Carbonsäuren und eine höhere kristalline Phase ermittelt. Erste DSC-Untersuchungen der in Kondensat exponierten Polyamid 66 GF35 mit einer ungenügend akkuraten Einwaage und Probenentnahme bestätigen die Annahme einer hauptsächlich Degradation in der amorphen Phase mit Rekristallisation der gebildeten Ketten unter Zunahme der Kristallisationstemperatur und Enthalpie.

4.5.2 Reaktionen im Medium

Die Headspace-GC-MS ermöglicht hier die qualitative Analyse der ins Polyamid penetrierten sowie im Kondensat vorhandenen leichtflüchtigen Komponenten.

4.5.2.1 Sorption der Modell-Kondensate in Polyamid 66 GF35

Die Diffusion der organischen Komponenten ins Polyamid 66 GF35 wird nach 1.008 Stunden bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Benzin-Kondensat (A4) anhand Headspace-GC-MS getestet. Im Chromatogramm kann infolge der Intensivierung der Peakflächen und Auftreten von neuen Signalen eine Diffusion von Benzin-Kondensat-Bestandteilen ins Polymer vermutet werden. In Tabelle 17 sind für die Massenspektren einzelner Peaks mittels Analysensoftware Vorschläge für Peaks mit einer Fläche größer 1% aufgelistet. Zu den möglichen Verbindungen sind die erklärbaren Quellen angegeben.

Tabelle 17: Peak-Identifizierung des in Benzin-Kondensat bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 1.008 Stunden exponierten PA66 GF35

Retentionszeit [min]	Fläche [%]	Verbindung	Quelle
3,894	14,68	Ethanol	Kondensat und Polyamid
4,253	2,54	Essigsäuremethylester	Reaktion im Kondensat
4,844	2,15	1,1-Dimethoxyethan	Reaktion im Kondensat
5,214	3,03	2-Butanon	Kondensat
6,105	5,58	2,2-Dimethylhexan	Kondensat
6,657	3,43	2,4,4-Trimethyl-1-penten	Kondensat
6,939	1,09	2,4,4-Trimethyl-2-penten	Kondensat
8,246	66,36	Toluol	Kondensat und Polyamid

Als Quelle für die Einträge von Toluol und Ethanol kommen sowohl das Benzin-Kondensat als auch Auslösungen aus dem Polyamid in Frage, da diese ebenfalls im Deionat (48 Stunden, 80 °C) gelagerten Polymer anhand Headspace-GC-MS bestimmt wurden. Die im Kondensat enthaltene Essigsäure kann mit Methanol infolge einer Veresterungsreaktion Essigsäuremethylester bilden, siehe Abbildung 82.

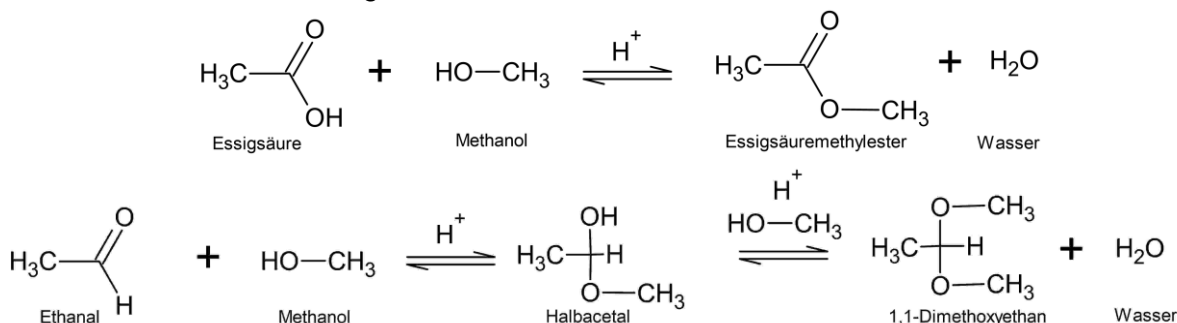


Abbildung 82: Schematische Bildungsreaktion von Essigsäuremethylester und 1,1-Dimethoxyethan in Anlehnung an Bruice [34]

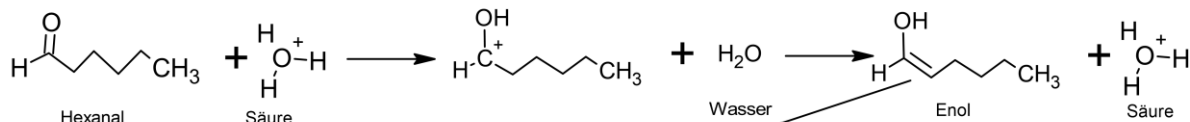
Das Ethanal aus dem Kondensat mit Methanol reagiert in Abbildung 82 unter saurer Katalyse zu Acetal 1,1-Dimethoxyethan mit Bildung eines Zwischenproduktes, dem Halbacetal. Das 2-Butanon wird mit einem 1,01 Ma.-%-Anteil im Benzin-Kondensat eingesetzt. 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten entsprechen dem Isomerengemisch des Diisobutylens (FAM B). Die Quelle für das 2,2-Dimethylhexan in Tabelle 17 ist vermutlich das Kondensat, da dieses ebenso im Neuzustand des FAM Bs mit 24,41 % bestimmt wird. Die Isomerisierung von n-Hexan könnte in 2,2-Dimethylhexan resultieren.

Die diffundierten leichtflüchtigen Komponenten des Diesel-Kondensats in Polyamid 66 GF35 nach 1.008 Stunden bei 80 °C in (A4) sind mit einem Flächenanteil von größer 0,8 % im Chromatogramm in Tabelle 18 aufgelistet. Die Identifikation erfolgt analog zu der in Benzin-Kondensat gelagerten Proben mittels Massenspektren und Datenbank. Bei der in Diesel-Kondensat eingelagerten Probe können analog zu der in Deionat und in Benzin-Kondensat exponierten Probe Ethanol und Toluol nachgewiesen werden. Das Cyclohexanon, 2,4,4-Trimethyl-1-penten (Diisobutylen) und 1-Methylnaphthalin können dem Kondensat eindeutig zugewiesen werden. Die Quelle für das 2,2-Dimethylhexan, Tetradekan, Pentadekan und Hexadekan ist nach Tabelle 20 das Kondensat (Neuzustand). Eine säurekatalysierte α -Substitution mit anschließender Aldolkondensation könnte aus dem Hexanal das 2-Butyl-Octenal bilden, siehe Abbildung 83.

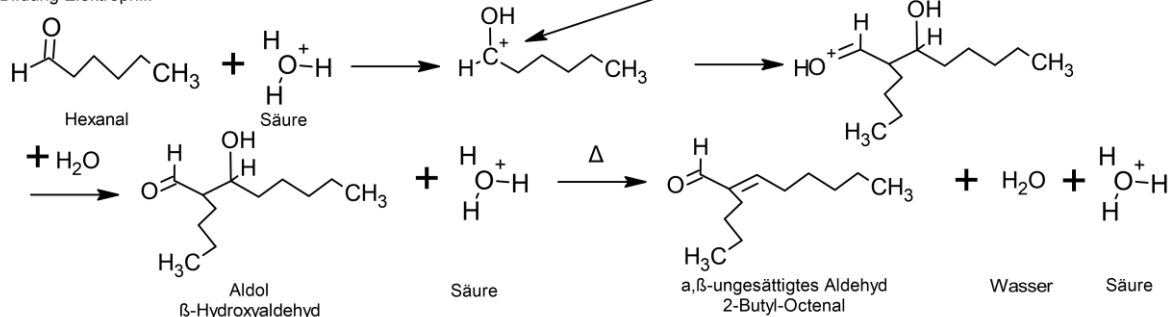
Tabelle 18: Peak-Identifizierung des in Diesel-Kondensat bei 80 °C für 1.008 Stunden in A4 gealterten PA66 GF35

Retentionszeit [min]	Fläche [%]	Verbindung	Quelle
3,879	17,19	Ethanol	Kondensat und Polyamid
6,093	2,27	2,2-Dimethylhexan	Kondensat
6,646	1,44	2,2,4-Trimethyl-1-penten	Kondensat
8,222	49,16	Toluol	Kondensat und Polyamid
11,680	10,40	Cyclohexanon	Kondensat
18,620	10,34	1-Methylnaphthalin	Kondensat
19,018	1,75	Tetradekan	Kondensat (Liquid F)
19,341	0,85	2-Butyl-Octenal	Reaktion im Kondensat
20,335	1,52	Pentadekan	Kondensat (Liquid F)
21,581	1,52	Hexadekan	Kondensat (Liquid F)

Bildung Nucleophil:



Bildung Elektrophil:

**Abbildung 83: Schematische Bildungsreaktion von 2-Butyl-Octenal in Anlehnung an Bruice [34]**

Das Atom mit der höchsten lokalen Elektronendichte wird von der Säure protoniert. Eine Abstraktion eines Protons am α -Kohlenstoffatom mittels Wasser führt zu einem Enol. Das Enol reagiert als Nucleophil mit einem Elektrophil zu einem α -substituierten Produkt. Die Entfernung eines Protons resultiert zur Bildung von β -Hydroxyaldehyd. Eine Dehydratisierung, eine sogenannte Aldolkondensation, unter Säure mit Hitze führt zu einem α,β -ungesättigten Aldehyd [34].

4.5.2.2 Analyse des Expositionsmediums

Die Analyse der Kondensate mit Headspace-GC-MS ermöglicht die Charakterisierung von Reaktionen im Modell-Kondensat unter Zeit- und Temperatur-Einfluss. Eine Zunahme und Abnahme der Peakhöhe und Bildung von neuen Peaks wird im Vergleich von neuen und gealterten Kondensaten bestimmt. In Tabelle 19 sind die Massenspektren erhaltenen Vorschläge für die Peaks des neuen und für 1.008 Stunden bei 80 und 100 °C mit Polyamid 66 GF35 gealterten Benzin-Kondensat-Proben einer Fläche größer 0,7 % an.

Tabelle 19: Peak-Identifizierung des neuen und für 1.008 Stunden mit und ohne PA66 GF35 exponierten Benzin-Kondensat bei 80 und 100 °C

Retentionszeit [min]				Fläche [%]				Verbindung	Quelle
neu	80 °C + PA	100 °C + PA	100 °C	neu	80 °C + PA	100 °C + PA	100 °C		
3,881	3,895	3,877	3,866	2,23	1,62	1,93	1,88	Ethanol	Kondensat und Polyamid
4,238	4,249	4,219	4,211	0,72	2,15	0,98	1,02	Essigsäuremethylester	Reaktion im Kondensat
4,833	4,844	4,809	4,802	3,26	3,17	1,87	2,61	1,1-Dimethoxyethan	Reaktion im Kondensat
5,209	5,228	5,222	5,213	2,11	2,83	2,00	2,09	2-Butanon	Kondensat
6,000	-	-	-	1,23	-	-	-	1-Ethoxy-1-methoxyethan	Reaktion im Kondensat
6,276	6,296	6,449	6,435	23,45	24,53	22,98	23,86	2,2-Dimethylhexan	Kondensat
6,774	6,791	6,970	6,952	15,48	14,75	14,88	15,19	2,4,4-Trimethyl-1-penten	Kondensat
7,008	7,021	7,218	7,198	7,77	7,56	7,62	7,44	3,4,4-Trimethyl-2-penten oder 2,3,4-Trimethyl-2-penten	Kondensat
7,194	-	-	7,379	1,39	-	-	0,98	2,3-Dimethyl-1-hexen oder 1,2,3-Trimethylcyclopentan	Unbekannt
8,538	8,566	9,060	9,030	39,69	40,47	44,19	44,11	Toluol	Kondensat und Polyamid

In Tabelle 19 sind zudem die Auswirkung der 100 °C-Exposition für 1.008 Stunden ohne Polymer aufgeführt. Mittels der qualitativen Headspace-GC-MS-Analyse ist festzustellen, dass

vor der Einlagerung von Polyamid in das Kondensat eine Veränderung der Bestandteile vorliegt, da neue Verbindungen auftreten, die nicht in der originalen Rezeptur enthalten sind. Mittels Nebenreaktionen entstehen Essigsäuremethylester, 1,1-Dimethoxyethan und 1-Ethoxy-1-methoxyethan, siehe Abbildung 82 und Abbildung 84. Der Ursprung für die Substanz 2,3-Dimethyl-1-hexen oder 1,2,3-Trimethylcyclopentan ist nicht geklärt. Die Diffusion ins Polyamid könnte die Analyse lediglich im Neuzustand sowie im gealterten Kondensat ohne Polymer erläutern. Die fehlende Analyse des 1-Ethoxy-1-methoxyethans im gealterten Kondensat könnte infolge einer Umsetzungsreaktion eintreten.

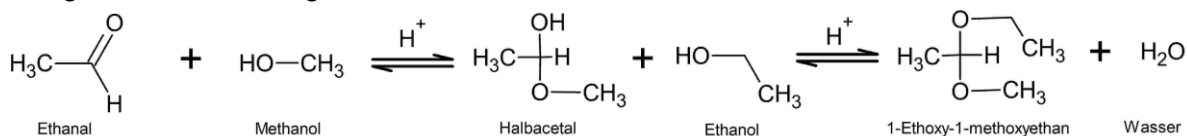


Abbildung 84: Schematische Bildungsreaktion von 1-Ethoxy-1-methoxyethan in Anlehnung an Bruice [34]

Die leichtflüchtigen Komponenten im Neuzustand und mit Polyamid 66 GF35 bei 80 und 100 °C für 504 Stunden in A4 exponierten organischen Diesel-Kondensat sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Peak-Identifizierung des neuen und für 504 Stunden mit und ohne PA66 GF35 exponierten organischen Diesel-Kondensat bei 80 und 100 °C

Retentionszeit [min]				Fläche [%]				Verbindung	Quelle
neu	80 °C + PA	100 °C + PA	100 °C	neu	80 °C + PA	100 °C + PA	100 °C		
3,902	3,900	3,854	3,882	3,42	2,74	1,76	2,95	Ethanol	Kondensat und Polyamid
6,238	6,238	6,312	6,303	18,11	16,89	22,03	19,80	2,2-Dimethylhexan	Kondensat
6,742	6,744	6,382	6,827	11,09	10,53	12,28	11,21	2,2,4-Trimethyl-1-penten oder 2,4,4-Trimethyl-1-penten	Kondensat
6,986	6,988	7,079	7,080	5,71	5,41	4,93	4,85	3,4,4-Trimethyl-2-penten oder 2,3,4-Trimethyl-2-penten	Kondensat
8,463	8,466	8,749	8,729	30,48	29,32	37,20	33,78	Toluol	Kondensat und Polyamid
9,474	9,461	9,742	9,847	8,87	7,20	0,66	6,14	Hexanal	Kondensat
11,779	11,795	12,562	12,582	8,69	9,92	7,83	8,76	Cyclohexanon	Kondensat
-	12,632	13,622	13,620	-	0,55	1,04	0,71	Dimethylacetalhexanal	Reaktion im Kondensat
-	13,174	-	14,248	-	0,99	-	0,63	1,1-Dimethoxycyclohexan	Reaktion im Kondensat
16,137	16,139	-	-	1,37	1,57	-	-	Dodekan	Kondensat
17,635	17,638	19,787	19,793	1,34	1,58	2,10	2,26	Tridekan	Kondensat
18,659	18,667	20,944	20,953	6,47	7,24	3,87	4,31	1-Methylnaphthalin	Kondensat
19,035	19,040	21,501	21,506	1,62	2,00	1,03	1,15	Tetradekan	Kondensat
20,340	20,342	-	-	0,74	0,99	-	-	Pentadekan	Kondensat

Der Expositionseinfluss ohne Polymer bei 100 °C für 504 Stunden ist außerdem ersichtlich. Peakflächen größer 0,5 % werden mit einer Stoffdatenbibliothek über die Retentionszeit in Tabelle 20 charakterisiert. Die im gealterten Diesel-Kondensat neu gebildeten Verbindungen Dimethylacetalhexanal und 1,1-Dimethoxycyclohexan können nach Abbildung 85 über eine säurekatalysierte Ketal- bzw. Acetalbildung [34] gebildet werden. Das 2-Butyl-Octenal (Abbildung 83) wird nach Exposition mit Polyamid 66 GF35 bei 80 und 100 °C im gealterten Diesel-Kondensat mit einem Flächenanteil von 0,28 % und 0,08 % bestimmt. Die Exposition ohne Polymer resultiert nicht in die Bildung des 2-Butyl-Octenals, welches eine lediglich bevorzugte Entstehung mit Polymer annehmen lässt.

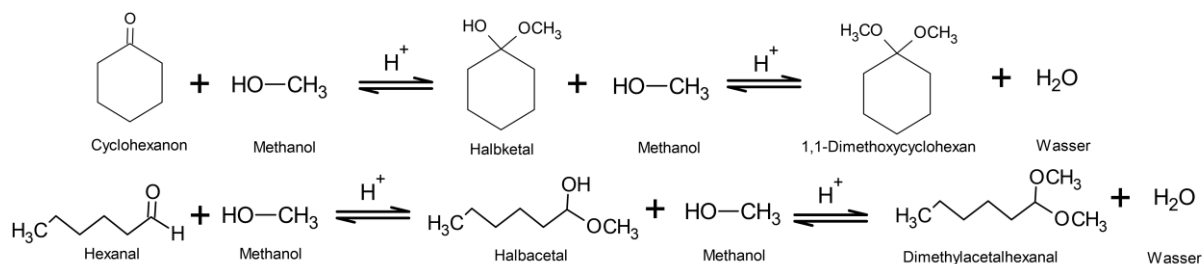


Abbildung 85: Schematische Bildungsreaktion von 1,1-Dimethoxycyclohexan und Dimethylacetalhexanal in Anlehnung an Bruice [34]

Zusammenfassend ermöglicht die Analyse mit Headspace-GC-MS die Bestimmung der Veränderungen der Kondensate infolge Nebenreaktionen von Ansatz und nach Exposition. Eine Reduzierung der Komponenten könnte die Reaktionen vermindern und die Diskussion der Medienbeeinflussung mittels der Löslichkeitsparameter auf das Polyamid vereinfachen.

4.5.3 Einzelmedien und Kombinationen

Zur Evaluierung der essenziellen degradierenden Komponenten, die zur Definition eines Prüfmediums zu beschleunigten Tests notwendig sind, werden die Einzelmedien und Kombinationen der Kondensate bei 100 °C getestet. Das Polyamid 66 GF35 wird in A3 als Typ 1 Schlagzähigkeitsprobe in den Säuren exponiert. Die Exposition in den organischen Komponenten und Mischungen erfolgt als Typ 1A Vielzweckprüfkörper in A4, welcher nach der Auslagerung zum Typ 1 präpariert wird. Die Absorption der Einzelmedien und Kombinationen in Polyamid 66 GF35 nach 504 und 1.008 Stunden bei 100 °C ist in Abbildung 86 und Abbildung 87 abgebildet. Die Daten entsprechen fünf Messungen mit maximalen Fehlergrenzen.

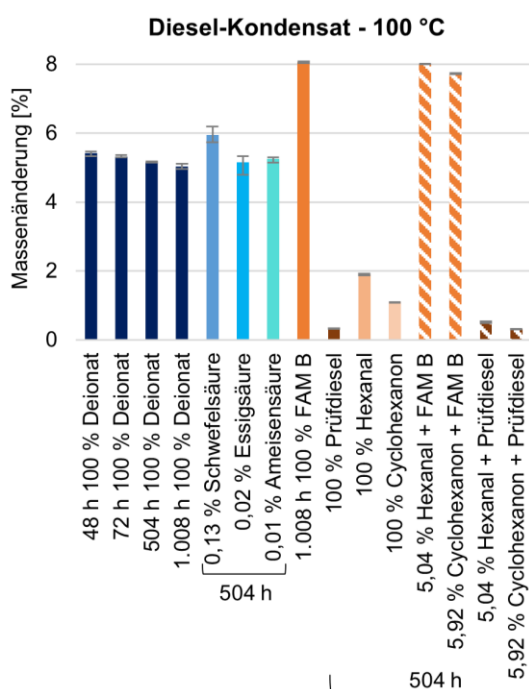


Abbildung 86: Sorption der Einzelkomponenten und Kombinationen des Diesel-Kondensats in PA66 GF35 bei 100 °C

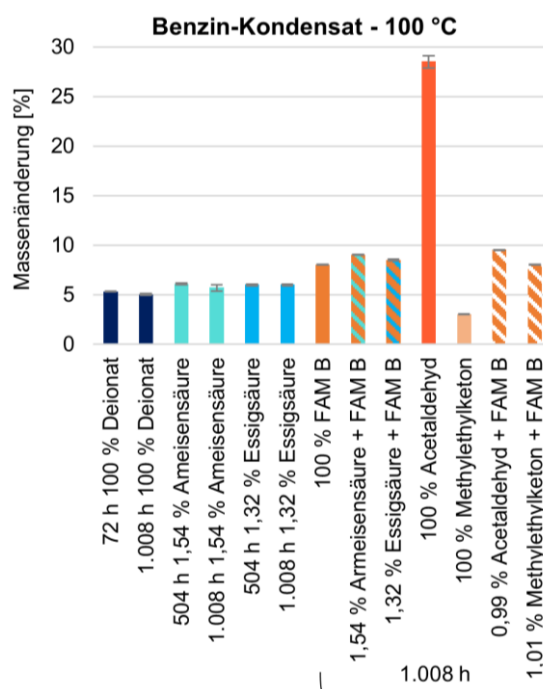


Abbildung 87: Sorption der Einzelkomponenten und Kombinationen des Benzin-Kondensats in PA66 GF35 bei 100 °C

In Abbildung 86 werden die Absorptionen der Diesel-Kondensat-Komponenten im Vergleich zu Proben aus Auslagerungsversuchen mit 100 % demineralisiertem Wasser dargestellt. Gemäß Kap. 4.2 werden höhere Massenzunahmen des Polyamids 66 GF35 in Säure-Mischungen zu Deionat erhalten. Die Exposition in 100 % FAM B für 1.008 Stunden und Kombinationen mit FAM B für 504 Stunden resultieren in die höchsten Massensteigerungen. In Abbildung 74 und

Abbildung 77 kann die deutliche Massenzunahme in der organischen Diesel-Kondensat-Phase demnach auf FAM B zurückgeführt werden. Die weiteren organischen Komponenten im Diesel-Kondensat zeigen in Abbildung 86 eine deutlich geringere Absorption als Deionat. Das polare Hexanal $\delta = 18,7 \text{ MPa}^{1/2}$ und Cyclohexanon $\delta = 19,6 \text{ MPa}^{1/2}$ kennzeichnen höhere Aufnahmen als das C₅-C₂₀-n-Paraffingemisch $\delta = 14,1 - 17,2 \text{ MPa}^{1/2}$ die Hauptkomponente des Prüfdiesels. Die höhere Übereinstimmung der Kohäsion mit Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zum Polyamid 66 GF35 ($\delta = 22,7 \text{ MPa}^{1/2}$) führt demnach zu einer gesteigerten Löslichkeit. Nach Tabelle 27 (Kap. 6.1.4) verfügt Essigsäure $\delta = \sim 21 \text{ MPa}^{1/2}$ und Ameisensäure $\delta = \sim 26 \text{ MPa}^{1/2}$ eine höhere Löslichkeit als Hexanal, Cyclohexanon und Prüfdiesel in Polyamid 66 GF35. Die Löslichkeit der Schwefelsäure ist nach Kap. 4.2.2.1 annähernd zur Ameisensäure. Mit steigender Säurekonzentration ist eine höhere thermodynamische Begünstigung gemäß Kap. 4.2.2.1 zu berücksichtigen, welches in die höhere Absorption der höher konzentrierten Schwefelsäure in Abbildung 86 resultiert.

Im Vergleich der Benzin-Kondensat-Komponenten in Abbildung 87 werden ebenso höhere Aufnahmen in FAM B und Mischungen mit FAM B als Lösungsmittel erhalten. Essigsäure und Ameisensäure in FAM B zeigen eine deutlich höhere Absorption als gelöst in Deionat. Die Komponenten des FAM Bs sind nach [120,121] 0,5 Vol.-% Deionat, 15,0 Vol.-% Methanol, 4,2 Vol.-% Ethanol, 42,3 Vol.-% Toluol, 25,4 Vol.-% 2,2,4-Trimethylpentan und 12,7 Vol.-% Diisobutylpentan. Die Säuren könnten im geringen Anteil an Deionat löslich sein. Im Vergleich der Kohäsionsparameter des FAM Bs in Tabelle 28 zum Polyamid 66 GF35 (Tabelle 26) können reduzierte Löslichkeiten des 2,2,4-Trimethylpentan und Diisobutylen aufgrund lediglicher δ_d -Interaktionen angenommen werden. Die Komponenten Methanol, Ethanol und Wasser können Dipol-Dipol und Wasserstoffbrücken zum Polymer ausbilden, welches die höchste Übereinstimmung (ohne Temperatur-Einfluss) mit Ethanol der δ_p - und δ_n -Werte zeigt. Alkoholische Kraftstoffe führen demnach in eine hohe Absorption in Polyamid 66 GF35. 100 % Methylethylketon präsentiert eine geringere Aufnahme als Deionat in Abbildung 87. Die höchste Massenaufnahme wird mit dem polaren 100 % Acetaldehyd $\delta = 20,9 \text{ MPa}^{1/2}$ erhalten, welches im Vergleich der organischen Diesel- und Benzin-Kondensat-Komponenten die höchste Übereinstimmung zur Polyamid 66 GF35-Kohäsion vorweist. Jedoch werden im Vergleich zu Ethanol höhere Interaktionen der Dipol-Dipol zu Wasserstoffbrücken festgestellt. Die Säurekonzentration in den Einzelkomponenten und Kombinationen, außer 100 % Prüfdiesel und 5,04 % Hexanal mit Prüfdiesel für 504 Stunden, kennzeichnen nach der Exposition bei 100 °C eine deutliche Alkalisierung der Medien.

In Abbildung 88 und Abbildung 89 wird die Veränderung der Duktilität über den Probenquerschnitt anhand der Schlagzähigkeit nach Charpy abgebildet. Die Fehlergrenzen entsprechen den maximalen Abweichungen. Die Abbildung 88 und Abbildung 89 kennzeichnen eine Versprödung des Polyamids 66 GF35 nach 504 und 1.008 Stunden-Exposition in Deionat, Säure-Mischungen und 100 % Acetaldehyd. Die 0,02 Ma.-% Essig- und 0,01 Ma.-% Ameisensäure nach 504 Stunden zeigen in Abbildung 88 eine höhere verbleibende Duktilität als nach Exposition in Wasser. Eine enorme Versprödung ist nach 504 Stunden in 0,13 Ma.-% Schwefelsäure mit deutlich höherer Protonenkonzentration ersichtlich. Die Erhöhung der Massen- sowie Protonenkonzentration der Essigsäure und Ameisensäure in Abbildung 89 verdeutlicht eine zunehmende Versprödung des Polymers mit der Expositionszeit. Trotz geringerer Absorption der Säure-Deionat-Lösung ist eine höhere Versprödung als die Säure-FAM B-Lösung ersichtlich. Die höhere Massenzunahme könnte demnach infolge der höheren molaren Masse der einzelnen organischen Komponenten mit einer gleichwertigen oder geringeren Absorption wie

Deionat entsprechen. Oder die Massenzunahme kennzeichnet tatsächlich eine höhere Absorption an FAM B, welches gemäß der 100 % Konzentration in einer Plastifizierung resultiert.

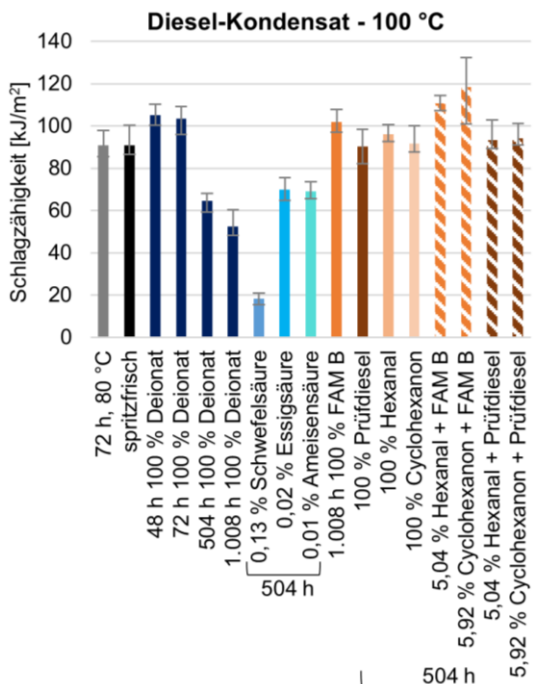


Abbildung 88: Schlagzähigkeitsprüfung des PA66 GF35 in Einzelkomponenten und Kombinationen des Diesel-Kondensats bei 100 °C

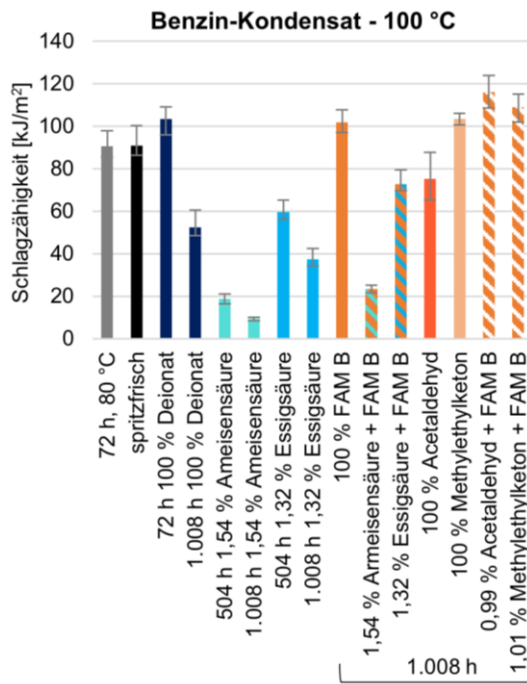


Abbildung 89: Schlagzähigkeitsprüfung des PA66 GF35 in Einzelkomponenten und Kombinationen des Benzin-Kondensats bei 100 °C

Die organischen Komponenten in Abbildung 88 und Abbildung 89 zeigen eine teilweise gleichwertige, höhere und geringere Plastifizierung als nach 72 Stunden-Exposition in Deionat. Anhand der mechanischen Kennwerte eines Zugversuchs in Abbildung 90 und Abbildung 91 ist eine höhere Plastifizierung des Polyamids 66 GF35 in 100 % FAM B als in Deionat (höhere Bruchdehnung und Zugfestigkeit) nach 504 und 1.008 Stunden ersichtlich, welches eine geringere Degradation des Polymers annehmen lässt. Die Daten sind mit den maximalen Fehlergrenzen dargestellt.

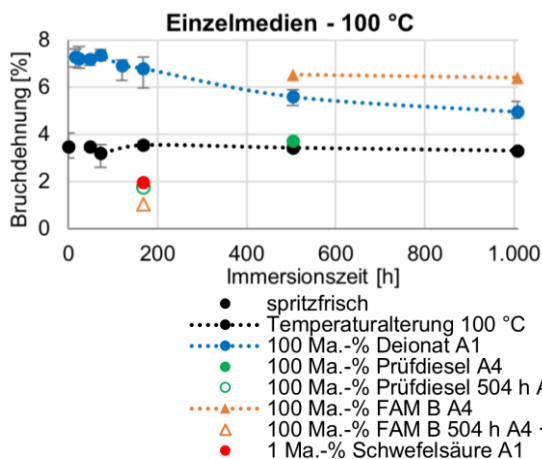


Abbildung 90: PA66 GF35-Bruchdehnung in Einzelkomponenten und Kombinationen bei 100 °C

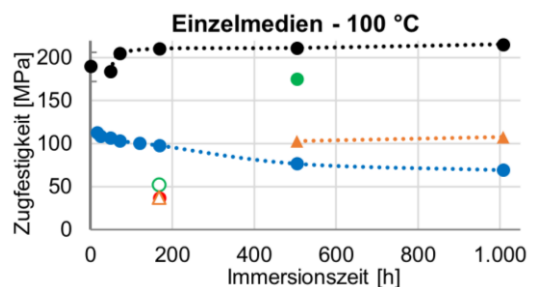


Abbildung 91: PA66 GF35-Zugfestigkeit in Einzelkomponenten und Kombinationen bei 100 °C

Die minimale Absorption des 100 % Prüfdiesels nach 504 Stunden (Abbildung 86) zeigt gemäß der Schlagzähigkeit eine nahezu bestehende Duktilität des Polyamids 66 GF35. Lediglich die Zugfestigkeit in Abbildung 91 veranschaulicht eine minimale Reduzierung. Die Bruchdehnung und Zugfestigkeit nach Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure des in FAM B oder Prüfdiesel zuvor ausgelagerten Polyamids 66 GF35 zeigt in Abbildung 90 und Abbildung 91 nahezu identische

Kennwerte zum Kennwert ohne zuvorige Exposition in Kraftstoff. Eine Schutzschicht infolge dem Kraftstoff an Polyamid 66 GF35 gemäß der Öl-Schutzschicht an Fluorkautschuk in [118] ist nicht festzustellen.

Die Oberflächenveränderung infolge 1.008 Stunden-Lagerung bei 100 °C in Einzelmedien und Kombinationen wird in Abbildung 92 dargestellt. Die Exposition in 100 % Deionat und 100 % FAM B kennzeichnet keine Veränderung der Oberfläche. Lediglich feine Ablagerungen sind nach der Exposition in 100 % Deionat ersichtlich.

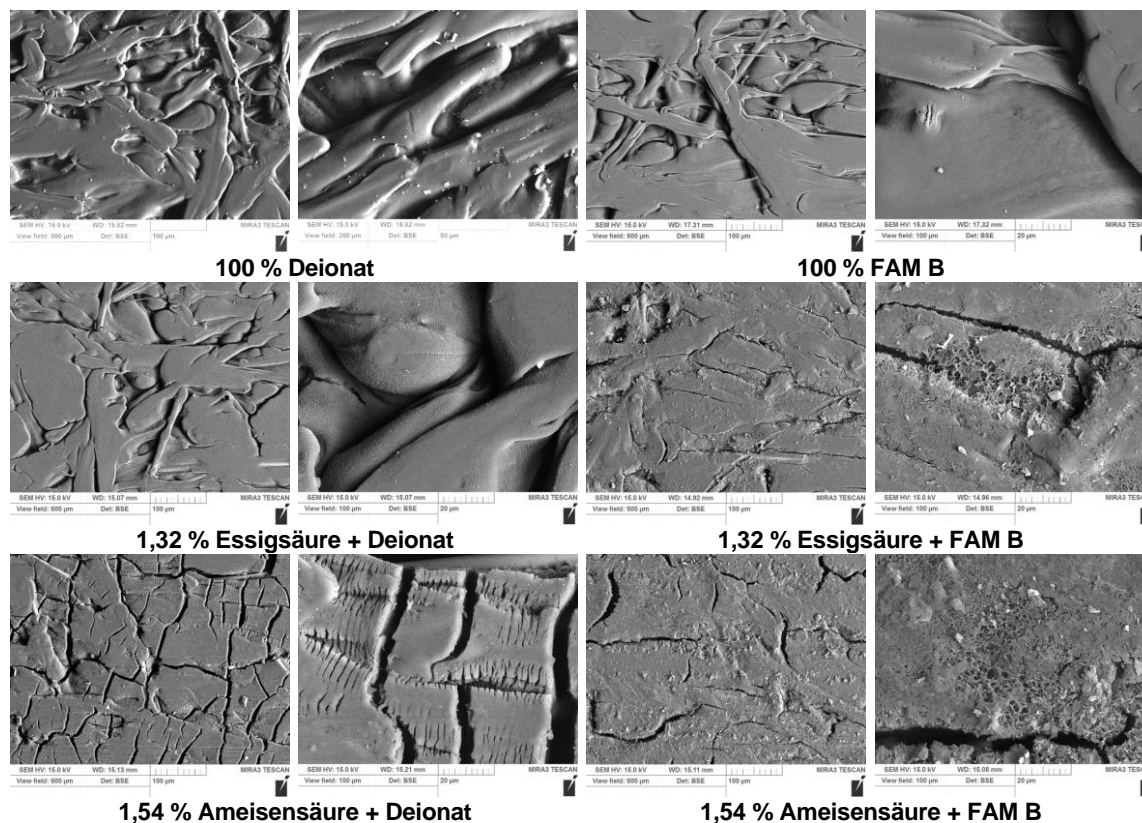


Abbildung 92: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Abbildungsmaßstab von 20, 50 und 100 µm der PA66 GF35-Oberfläche nach 1.008 Stunden in Einzelmedien und Kombinationen bei 100 °C

1,32 Ma.-% Essigsäure gelöst in Deionat zeigt nur unter dem 20 µm Maßstab eine minimale Veränderung der Oberfläche. Die Lösung der 1,32 Ma.-% Essigsäure in FAM B führt in eine Degradation der Polymeroberfläche mit Ausbildung von Ablagerungen. Ein geringfügiges Rissnetzwerk mit deutlicher sphärischer Degradation ist im Maßstab von 20 µm ersichtlich. In der höheren Massen- und Protonenkonzentration der 1,54 Ma.-% Ameisensäure gelöst in Deionat kann ein Rissnetzwerk und im 20 µm Maßstab weitere feine Rissstrukturen bestimmt werden. Die Exposition in 1,54 Ma.-% Ameisensäure in FAM B resultiert in ein geringer ausgebildetes Rissnetzwerk mit sphärischen Degradationen der Polymeroberfläche. Die Säuren könnten im Wasseranteil des FAM Bs gelöst sein und eine Oberflächenschicht um die Kraftstoffmatrix bilden oder als Emulsion mit kleinen Tröpfchen, welches die sphärische Degradation erläutern würde, im Kraftstoff verteilt sein. Im Vergleich der Oberflächendegradation zur Querschnittsreduktion ist eine Diskrepanz in der Essigsäure-Exposition vorhanden. Eine höhere Tiefendegradation der 1,32 Ma.-% Essigsäure gelöst in Deionat und eine gesteigerte Oberflächendegradation gelöst in FAM B kann angenommen werden. Trotz höherer Löslichkeit der FAM B-Mischung ist eine reduzierte Tiefendegradation nach den Integralwerten der Schlagzähigkeitsprüfung vorhanden.

Die molekulare und morphologische Veränderung der Oberfläche des Polyamids 66 GF35 nach Exposition in Einzelmedien und Kombinationen der Kondensate wird anhand der qualitativen ATR-FT-IR-Messung im Wellenlängenbereich von $3.500-600\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. In Abbildung 93 wird der Wellenlängenbereich von $1.800-600\text{ cm}^{-1}$ des in Essigsäure-Lösungen und im jeweiligen Lösungsmittel exponierten Polymers dargestellt.

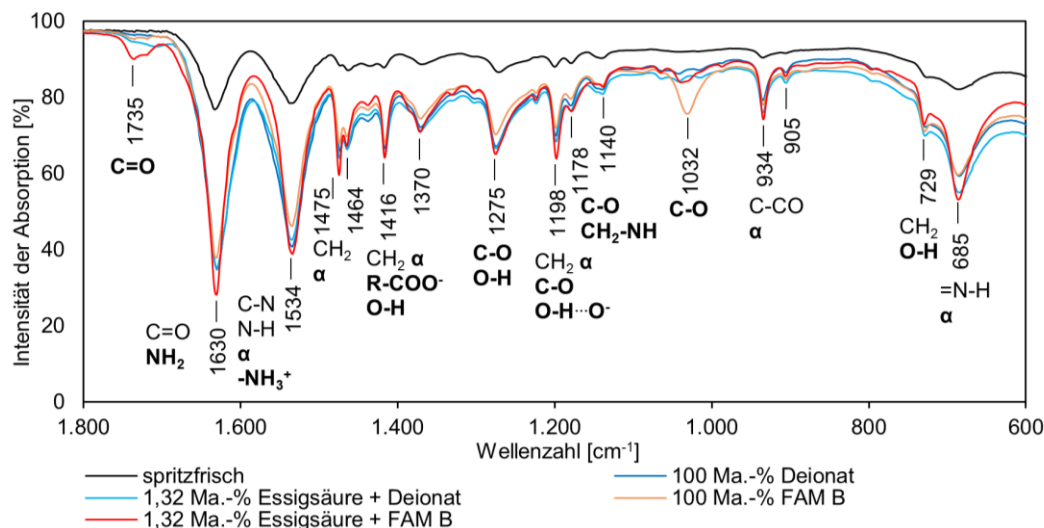


Abbildung 93: ATR-FT-IR-Spektren im Wellenzahlbereich von $1.800-600\text{ cm}^{-1}$ des neuen und in Einzelmedien und Kombinationen bei 100 °C für 1.008 Stunden exponierten PA66 GF35

Eine zunehmende Oberflächendegradation mit höherer Intensität an gebildeter Carbonsäure und / oder Absorption der Essigsäure (1.416 cm^{-1} , 1.370 cm^{-1} Hydroxyl-, Carbonyl- und $1.275-1.032\text{ cm}^{-1}$ Carboxylgruppe) ist in Abbildung 93 ersichtlich. Im Vergleich der Carbonylgruppe bei 1.735 cm^{-1} wird eine höhere Intensität gemäß der stärkeren Degradation der Oberfläche in Essigsäure gelöst in FAM B (Abbildung 92) erhalten. Ethanol und Methanol könnten in die enorme Intensivierung der 1.032 cm^{-1} Bande des 100 Ma.-% FAM Bs resultieren. Entsprechend der Reihenfolge 100 Ma.-% FAM B, 100 Ma.-% Deionat, 1,32 Ma.-% Essigsäure in Deionat zu 1,32 Ma.-% Essigsäure in FAM B wird eine deutliche Intensivierung der 1.475 cm^{-1} Bande festgestellt. Ein deutlich höherer Anteil der kristallinen (1.475 ; 1.198 cm^{-1}) zur amorphen Phase (1.464 ; 1.178 ; 1.140 cm^{-1} [4,77]) wird demnach mit der Expositionierung in 1,32 Ma.-% Essigsäure in FAM B erhalten. Eine hauptsächliche Degradation in der amorphen Phase mit Rekrystallisation der gebildeten Ketten kann nach El-Mazry et al. [77], Romão et al. [87], Hocker et al. [89], Kap. 4.3.1.1.2, 4.3.3 und 4.5.1 vermutet werden. Die weiteren Medien und Mischungen zeigen bei einer Degradation ebenfalls eine ledigliche Reaktion in der amorphen Phase.

Das 100 % Acetaldehyd resultiert nach 1.008 Stunden-Lagerung bei 100 °C in der höchsten Massenzunahme (Abbildung 87) mit deutlicher Versprödung des Polyamids 66 GF35 (Abbildung 89). Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahmen zeigen kein Rissnetzwerk, jedoch sehr feine anhaftende Partikel an der Polymeroberfläche. Die ATR-FT-IR-Messung kennzeichnet keinerlei charakteristische Veränderung des Spektrums an der Oberfläche des Polymers. Jedoch können große Risse in der Länge der Prüfstabe mit deutlicher Quellung des Polymers festgestellt werden. Die Headspace-GC-MS-Analyse des neuen Acetaldehyd bestimmt Essigsäure (Oxidationsprodukt [34]) und Paraldehyd (Trimer des Acetaldehyd) als hauptsächliche Komponenten. Die Exposition bei 100 °C für 1.008 Stunden mit Polyamid resultiert in 2-Butenal, Essigsäure, Paraldehyd und 4,4-Dimethyl-1,3-dioxan als Hauptkomponenten im Medium. Das 2-Butenal entsteht aus einer Aldoladdition mit anschließender Wasserabspaltung [34]. Die Headspace-GC-MS-Analyse des ausgelagerten Polyamid 66 GF35 kennzeichnet 2-Butenal ($\sim 64\%$) als wesentlich absorbierte leichtflüchtige Komponente. Die

höhere Übereinstimmung der 2-Butenal-Kohäsion ($\delta = 23,2 \text{ MPa}^{1/2}$) zum Polyamid 66 GF35 ($\delta = 22,7 \text{ MPa}^{1/2}$) als sogar Acetaldehyd ($\delta = 20,9 \text{ MPa}^{1/2}$) könnte die enorme Quellung mit Rissentstehung erläutern. Die Versprödung könnte infolge unzureichender Kettenverzweigung durch signifikante Quellung und / oder säurekatalysierte Degradation infolge Essigsäure im Acetaldehyd auftreten.

Zusammenfassung Kap. 4.5: Das Ziel einer beschleunigten Materialprüfung zur Kondensat-Beständigkeit wird im Autoklaven bei 100 °C ermöglicht. Die Headspace-GC-MS-Analyse in Abschn. 4.5.2 verdeutlicht einen hohen Anteil an Nebenreaktion im angesetzten und exponierten Kondensat. Die chemisch und physikalisch wirkenden degradierenden Komponenten für Polyamid 66 GF35 in den Kondensaten sind Säuren, Acetaldehyd und alkoholische Kraftstoffe. Das gebildete 2-Butenal, die Oligomere und die Essigsäure aus Acetaldehyd führen infolge ihrer ähnlichen Kohäsionsenergie zu Polyamid 66 GF35 und säurekatalysierten Wirkung in hohe Absorptionen und Versprödungen des Polymers. Die Ausbildung einer Schutzschicht auf der Werkstoffoberfläche durch Reaktion mit den eingesetzten Kraftstoffen wird nicht ermittelt. Im Gegenzug wird eine höhere Absorption und veränderte Oberflächendegradation der Säuren gelöst im alkoholischen Mischkraftstoff festgestellt. Anhand ATR-FT-IR-Spektren wird die Bildung der Degradationsprodukte und eine vornehmliche Degradation der Kondensate in der amorphen Phase mit Bildung neuer kristalliner Anteile an der Oberfläche des Polyamids 66 GF35 bestimmt (Abbildung 81; Abbildung 93). Die geforderte steigende Anwendung der alkoholischen Kraftstoffe (Biogene Zusätze, Kap. 6.1.6.1) in neuen und bestehenden Antriebskonzepten sollte eine reduzierte Beständigkeit der Polyamide infolge Kohäsion (Absorption) und Bildung von Carbon-säuren (Kap. 6.1.6.1) in der Kraftstoffleitung, Kraftstofftank sowie Luftführung berücksichtigen.

4.6 Kühlerfrostschutzmittel

Am Konstruktionswerkstoff Polyamid 66 GF35 wird die Auswirkung der Einzelmedien sowie Kombinationen des Kühlerfrostschutzmediums in Abhängigkeit des Prüfgefäßes, der Temperatur und der Zeit in Kap. 4.6.1 untersucht. Nach den Temperaturbereichen in Kap. 3.5.4 werden 130 bis 160 °C als Extrembedingungen in Kurzzeittests mit Einzelmedien und Kombinationen zur Ermittlung der Thermodynamik und Degradation in Kap. 4.6.1.1 getestet. Die Auflösung des Polyamids bei 160 °C in Glykol nach Ehrenstein, Pongratz [78] soll validiert werden. Außerdem wird getestet, ob eine Versauerung des Kühlmediums nach Abbildung 7 (Kap. 3.5.3) auftritt. In Langzeituntersuchungen mit variierenden Temperaturen wird die Lebensdauer und Beschleunigung der Degradation mit der Temperatur in Kap. 4.6.1.2 untersucht. Nach Kap. 4.6.1.2 wird eine Temperatur von 130 °C zur Evaluierung der Diffusion, des Einflusses der Kühlmedien-Additivierung und der beschleunigten Materialbeständigkeitsprüfung an Polyamid 66 GF35 mit künstlich degradierten Kühlmedium angewendet. Eine Diffusion nach Fick oder pseudo-Fickschen-Verhaltens der Kühlmedien in Polyamid nach Kap. 3.5.4 bei 130 °C wird in Kap. 4.6.2 überprüft. Die Auswirkung der Additivierung der Kühlmedien nach Kap. 3.5.3 auf die Kunststoffbeständigkeit bei 130 °C über die Zeit wird in Kap. 4.6.3 ermittelt. In Kap. 4.6.3 wird zudem die maximale Extremtemperatur von 85 °C der alternativen Antriebskonzepte der Elektrofahrzeuge (Kap. 3.5.2) unter erhöhten Expositionszeiten getestet. Analytierte Produkte der thermischen Oxidation des Kühlmediums im Automobil ermöglichen die Ableitung eines künstlich degradierten Kühlerfrostschutzmediums. In Kap. 4.6.4 wird der Effekt der Exposition in neuen und künstlich degradierten Kühlerfrostschutzmedien an Polyamid 66 GF35 bei 130 °C erstmals validiert. Die Auswirkung der Hydrolyse-Stabilisierung des Polyamids 66 GF35 und Konstitution des Polyamids 6 GF35 auf die hydrolytische Degradation in Kühlerfrostschutzmedien wird in Kap. 4.6.5 getestet.

Infolge der Schwankungsbreite des eingesetzten Leitungswassers zur Herstellung der Kühlerfrostschutzmedien in der Anwendung (Kap. 3.5.3) wird nach ASTM D1384 [192] ein korrosives Wasser zum Ansatz der Prüflösungen in Kap. 4.6 eingesetzt. Das im Weiteren als ASTM D1384 Wasser deklarierte Test-Wasser wird mit 148 mg Natriumsulfat, 165 mg Natriumchlorid und 138 mg Natriumhydrogencarbonat in 1 Liter Deionat generiert.

4.6.1 Expositionsparameter

Die Validierung der Prüfgefäße, Autoklav (A1, A2) zu Reaktionsgefäß mit Intensivkühler (R1), zeigt nach Jarsen [193] eine deutlich höhere Veränderung der mechanischen Kennwerte im Autoklaven. Die zusätzliche Luftzufuhr von 12 L/h ins Reaktionsgefäß bei 108 °C für 504 Stunden in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser und 50 % additiviertes Ethylenglycol (OAT + Silikat) mit 50 % ASTM D1384 Wasser resultiert nicht in einer höheren Degradation des Polyamids 66 GF35 (Zugversuch). Die Reduzierung der Lebenszeit des Polymers nach Kohan [4] in heißen sauerstoffhaltigen Wasser wird demnach nicht bestimmt. Die Temperaturbegrenzung des Prüfgefäßes (Siedepunkt bei Umgebungsdruck) und die nicht erkennbare Degradation des Polyamids im Reaktionsgefäß mit Intensivkühler führen zur Entscheidung, für weitere Versuche die Autoklaven als fahrzeugnahe Expositionsgefäße zu verwenden.

4.6.1.1 Kurzzeitexposition

Die Absorption der Einzelmedien und Kombinationen des Kühlerfrostschutzmediums nach 96 Stunden bei verschiedenen Temperaturen in A2 wird in Abbildung 94 mit maximalen Abweichungen dargestellt. Ein thermodynamisch bevorzugter und freiwilliger Lösungsvorgang mit negativer freier Gibbs-Energie kann mit zunehmender Entropie des Produkts unter steigender Temperatur in Abbildung 94 angenommen werden. Anhand Formel 4 und Formel 5 (Kap. 3.2.3)

werden die thermodynamischen Potentiale der Lösungsvorgänge in Tabelle 21 berechnet. Die höhere Entropie, Sättigungskonzentration bei unendlicher Temperatur und Enthalpie des 100 % Ethylenglycols in Tabelle 21 kennzeichnet eine höhere Löslichkeit mit Temperaturabhängigkeit als 100 % ASTM D1384 Wasser. Im Vergleich der Kohäsionsparameter (Kap. 6.1.4) ist eine höhere Übereinstimmung des Ethylenglycols $\delta = \sim 34 \text{ MPa}^{1/2}$ als Wasser $\delta = \sim 48 \text{ MPa}^{1/2}$ zum Polyamid 66 GF35 $\delta = 23 \text{ MPa}^{1/2}$ ersichtlich.

Tabelle 21: Thermodynamik der 130, 135, 140, 150 und 160 °C-Exposition für 96 Stunden der Einzelmedien und der Kombination in PA66 GF35

Medium	ΔH_s [kJ/mol]	$M_{(\infty,0)}$ [%]	ΔS [kJ/K · mol]	R^2
100 % ASTM D1384 Wasser	16,80	659,4	53,98	0,9197
100 % Ethylenglycol	39,73	824.116,3	113,28	0,8809
50 % Ethylenglycol + 50 % ASTM D1384 Wasser	37,20	335.254,6	105,80	0,9336

Die Mischung der Komponenten resultiert in eine deutlich höhere thermodynamischen Begünstigung als einem 50 / 50-Verhältnis entsprechend. In Abbildung 95 und Abbildung 96 werden die Kennwerte des quasistatischen Zugversuchs am Gesamtquerschnitt der Proben dargestellt. Die maximalen Abweichungen der Fünffachmessungen werden abgebildet.

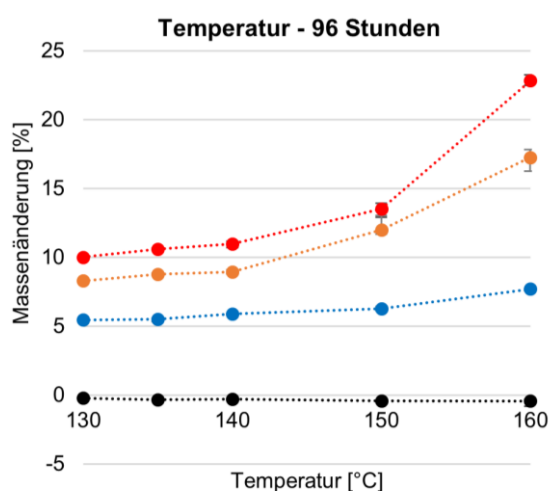


Abbildung 94: Absorption des PA66 GF35 in Einzelmedien und Kombinationen nach 96 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen in A2

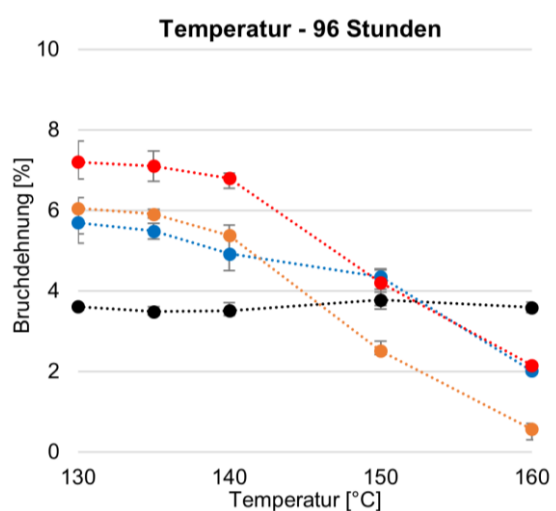


Abbildung 95: PA66 GF35- Bruchdehnung nach 96 Stunden in Einzelmedien und Kombinationen bei unterschiedlichen Temperaturen in A2

Nach Mencer, Gomzi und Kwan et al. [62,63] resultiert die steigende Löslichkeit mit der Temperatur in eine höhere Quellung und Dehnung der Polymerketten. Eine physikalische Alterung mit Plastifizierung des Polyamids 66 GF35, d. h. steigender Bruchdehnung und reduzierter Zugfestigkeit, wird bei 130, 135 und 140 °C erhalten. In Abbildung 95 zeigt die Bruchdehnung des Polymers nach 96 Stunden bei 140 °C in allen Medien eine geringfügige Abnahme im Vergleich zur Exposition bei 135 °C. Die signifikante Reduzierung der Bruchdehnung und Zugfestigkeit in 100 % Ethylenglycol und 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser bei 150 und 160 °C zu 140 °C kennzeichnet eine chemische Alterung des Polymers. Polyamid 66 GF35 exponiert in 100 % ASTM D1384 Wasser bei 150 °C zeigt eine geringfügigere Abnahme der Kennwerte zu 140 °C, welches bei 160 °C jedoch deutlich erhöht wird (Bruchdehnung). Im Vergleich der Medien ist eine höhere Degradation über den Probenquerschnitt mit der Kombination 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser erkennbar. Die höhere Absorption des 100 % Ethylenglycols (Abbildung 94; Tabelle 21) resultiert demnach in eine höhere Plastifizierung (Bruchdehnung) mit jedoch geringerer chemischer Degradation über den Gesamtquerschnitt als die Vermengung mit Wasser.

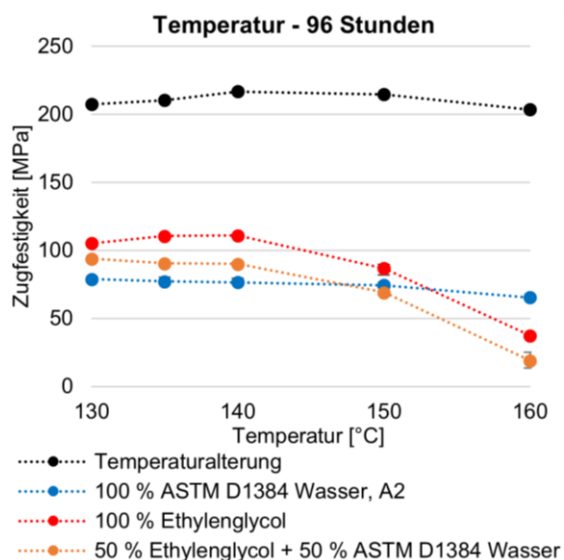


Abbildung 96: PA66 GF35- Zugfestigkeit nach 96 Stunden in Einzelmedien und Kombinationen bei unterschiedlichen Temperaturen in A2

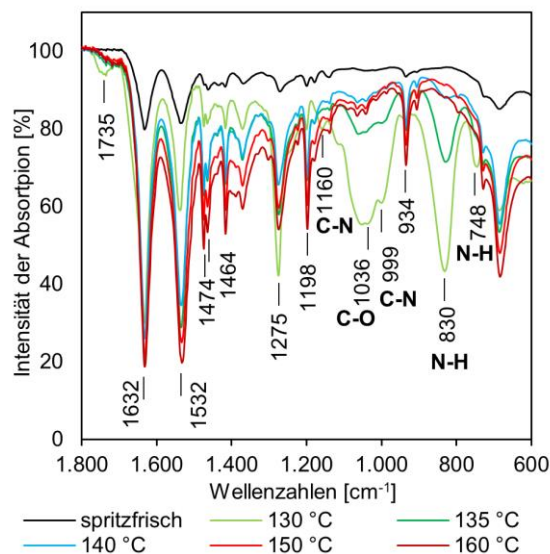


Abbildung 97: ATR-FT-IR-Spektren des neuen und in 50 % Ethylenglycol + 50 % ASTM D1384 Wasser für 96 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen in A2 exponierten PA66 GF35

Die Oberflächendegradation des Polyamids 66 GF35 in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser nach 96 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen wird in Abbildung 97 anhand den ATR-FT-IR-Spektren dargestellt. Die 130 °C-Exposition zeigt unerwartet die höchste Intensität der C=O- 1.715 cm^{-1} und C-O-Bande 1.275 cm^{-1} [34,56,78,97,158,184]. Außerdem sind gebildete Banden von 1.160 cm^{-1} (C-N), 1.036 cm^{-1} (C-O bzw. C-N), 999 cm^{-1} (C-N), 830 cm^{-1} (N-H) und 748 cm^{-1} (N-H) [184] ersichtlich. Die Kombination von 830 cm^{-1} und 748 cm^{-1} könnte nach Pretsch et al. [184] einem primären Amin in der Polymeroberfläche entsprechen. Insbesondere die N-H-Bande (830 cm^{-1}) zeigt mit steigender Temperatur eine Reduzierung der Intensität von 130 bis 150 °C. Die weiteren charakteristischen Banden kennzeichnen mit steigender Temperatur eine Intensivierung der Signale. Temperaturen >130 °C führen daher ggf. in eine Veränderung des Degradationsmechanismus, welches die Beschleunigung der Materialbeständigkeitsprüfung mittels der Temperatursteigerung begrenzt. Im Vergleich der Morphologie ist mit zunehmender Temperatur ein höherer Anteil der kristallinen (1.474; 1.198 cm^{-1}) zur amorphen Phase (1.464; 1.179; 1.136 cm^{-1} [4,77]) in Abbildung 97 feststellbar. Nach El-Mazry et al. [77], Romão et al. [87], Hocker et al. [89], Kap. 4.3.1.1.2, 4.3.3 und 4.5.1 kann eine bevorzugte Degradation des Kühlmediums in der amorphen Phase mit Rekristallisation der gebildeten Ketten vermutet werden. Außerdem könnten die abnehmenden C=O-, C-O-, C-N- und N-H-Intensitäten mit der Temperatur infolge einer Repolymerisierung der Oberfläche auftreten.

In Abbildung 98 wird die Oberflächendegradation des Polyamids 66 GF35 in 100 % ASTM D1384 Wasser, 100 % Ethylenglycol und 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser nach 96 Stunden bei 140, 150 und 160 °C anhand REM-Aufnahmen abgebildet. Die exponierten Proben im Umluftofen für 96 Stunden bei den jeweiligen Temperaturen kennzeichnen keine Veränderung der Oberfläche. Die Exposition bei 130 und 135 °C führte in eine unveränderte Oberfläche des Polymers in allen Medien. Nach 96 Stunden in 100 % ASTM D1384 Wasser bei 140 °C ist eine minimale Oberflächenveränderung in Abbildung 98 ersichtlich, welches bei 150 °C deutlich verstärkt wird. Die 160 °C-Exposition führt in einzelne Risse, eine starke Oberflächenaufrauung und Ablagerungen, die nach EDX-Analyse Calciumcarbonat entsprechen könnten. Die Oberfläche des exponierten Polyamids 66 GF35 in 100 % Ethylenglycol zeigt nach 96 Stunden bei 160 °C ein gravierendes Rissnetzwerk mit Zersetzung der Polymermatrix und freiliegenden Glasfasern. Eine Auflösung des Polyamids nach Ehrenstein, Pongratz

[78] in Glykol bei 160 °C kann anhand der Mechanik und der Oberfläche bestätigt werden. Im Vergleich der Einzelmedien ist eine unterschiedliche Zersetzung der Oberfläche bei 160 °C ersichtlich. Gemäß der Zugfestigkeit (Abbildung 96) ist eine höhere Degradation in 100 % Ethylenglycol als 100 % ASTM D1384 Wasser vorhanden. Polyamid 66 GF35 in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser nach 96 Stunden bei 140 °C zeigt eine geringfügige Aufrauung, welches gemäß zu Wasser bei 150 °C enormer ausgeprägt ist. Eine Auflösung der Faser-Matrix-Haftung und Entstehung eines ausgeprägten Rissnetzwerks ist nach 96 Stunden bei 160 °C in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser ersichtlich. Die Oberfläche nach der 50 / 50-Exposition kennzeichnet eine Aufrauung entsprechend der Wasser- und ein Rissnetzwerk gemäß der Glykol-Exposition.

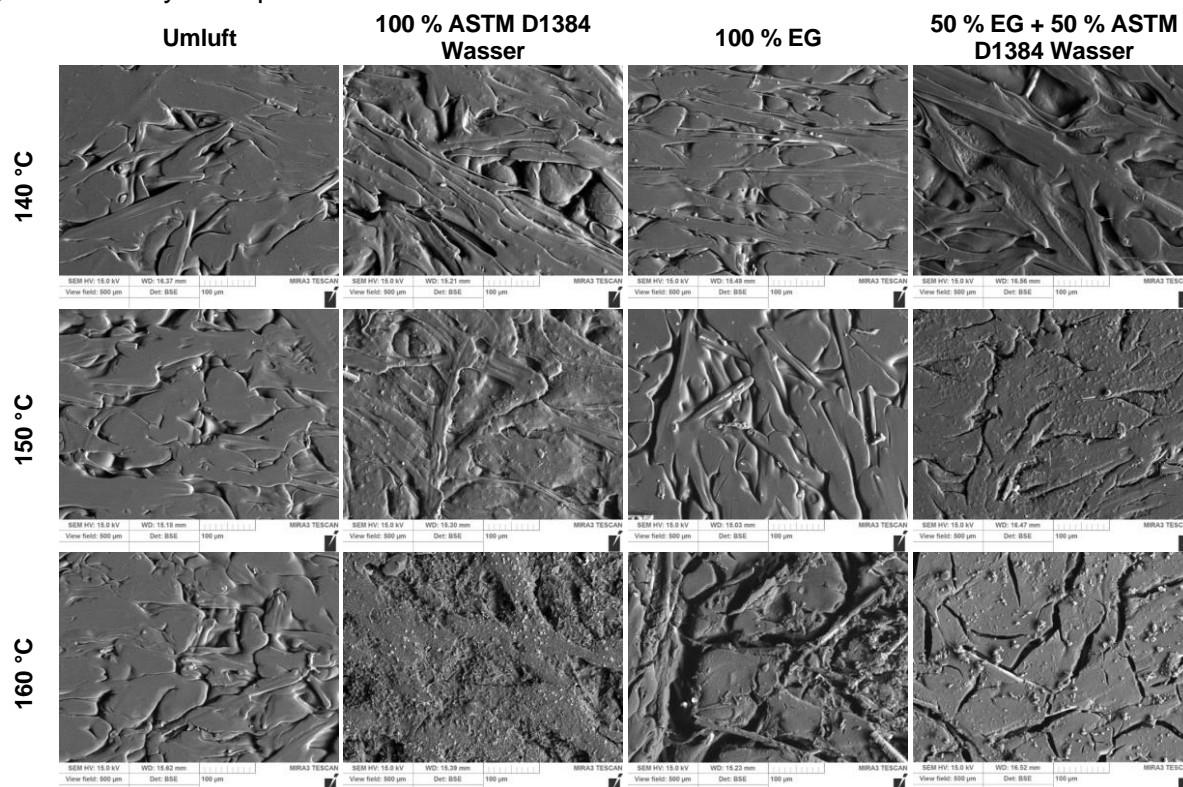


Abbildung 98: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme (Maßstab von 100 µm) der exponierten PA66 GF35-Oberfläche nach 96 Stunden (A2) in unterschiedlichen Medien und Temperaturen (EG: Ethylenglycol)

Die Oxoniumionen-Konzentration der frisch angesetzten und degradierten Expositionsmedien wird in Abbildung 99 dargestellt. Eine deutliche Alkalisierung ist nach Exposition von Polyamid 66 GF35 im Medium feststellbar. Die Exposition von 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser ohne Polymer kennzeichnet eine enorme Versauerung. Jedoch ist nur eine geringfügige Veränderung des pH-Wertes zwischen 130-160 °C nach 96 Stunden ersichtlich. Die Produkte der thermischen Oxidation des Ethylenglycols (Abbildung 7; Kap. 3.5.3) führen in der Exposition mit Polymer in keine Versauerung des Mediums, sondern in eine Alkalisierung, welches eine Absorption der Säuren ins Polymer annehmen lässt. In Abbildung 100 wird die Konzentration an Glykolat und Acetat im Summenpeak der Glycolsäure sowie Formiat anhand IC-Analyse des neuen und exponierten Mediums zur ausgelagerten Temperatur für 96 Stunden abgebildet. Das 100 % Ethylenglycol exponiert mit Polyamid 66 GF35 zeigt einen höheren Anteil an Glykolsäure und Formiat im ausgelagerten Medium. Der höhere Anteil am Summenpeak des Glykolats und Acetats zum Formiat bei 150 und 160 °C könnte eine höhere Bildung des Oxidationsprodukts Acetat und / oder eine bevorzugte Absorption des Formiats ins Polymer bedeuten. Im Vergleich des mit und ohne Polymer exponierten 50 % Ethylenglycols mit 50 % ASTM D1384 Wasser ist ein deutlich höherer Glykolsäure-Anteile (außer bei 135 °C) ohne die absorbierende

Komponente (Polymer) im Medium analysierbar. Gemäß dem exponierten 100 % Ethylenglycol wird bei 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser (nur Medium) eine reduzierte Formiat- und höhere Glycolsäure-Konzentration bei 150 und 160 °C ermittelt. Im Vergleich der Ionenkonzentrationen von 85 zu 130 °C kann entsprechend der pH-Wert-Reduzierung in Abbildung 99 eine ausgeprägte thermische Oxidation mit Säurebildung festgestellt werden.

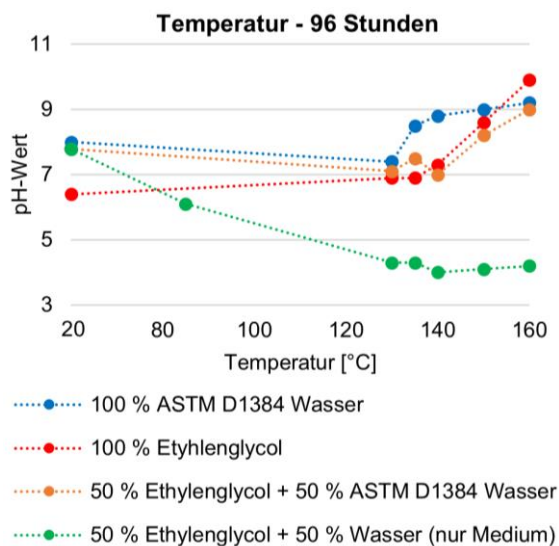


Abbildung 99: Protonenkonzentration nach 96 Stunden der Einzelmedien und Kombinationen bei unterschieden Temperaturen

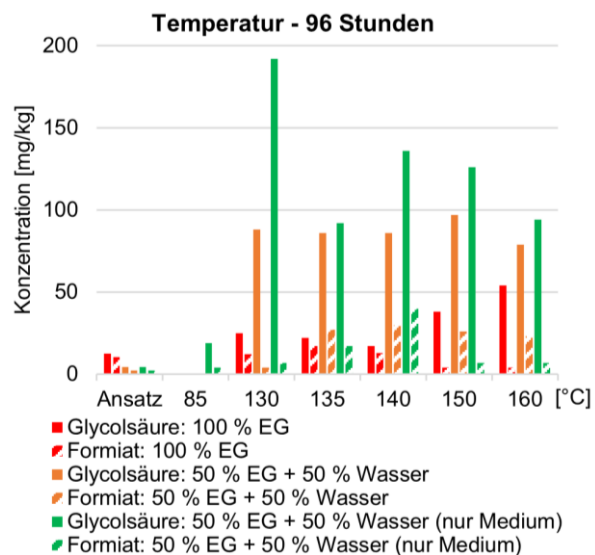


Abbildung 100: Ionenkonzentration nach 96 Stunden der Einzelmedien und Kombinationen (EG: Ethylenglycol; Wasser: ASTM D1384 Wasser)

Die Exposition für 96 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt bei 130 °C den höchsten Summenpeak-Anteil der Glycolsäure. Höhere Temperaturen könnten zu einer Weiterreaktion des Glykolats bzw. Acetats (Abbildung 7) resultieren. Die hohe Säurekonzentration im Medium könnte die Bildung bzw. Intensivierung der C=O- und C-O-Bande infolge Oberflächen-degradation bzw. Diffusion der Carboxygruppe ins Polyamid bei 130 °C in Abbildung 97 hervorrufen. Die Entstehung der primären Amin-Banden in Abbildung 97 unterstützen die Annahme der Oberflächendegradation. Jedoch zeigen die REM-Aufnahmen, die Veränderung der mechanischen Kennwerte und die Massenänderung eine höhere Absorption und Degradation bei 150 und 160 °C.

4.6.1.2 Langzeitexposition

Die Langzeituntersuchungen des Polyamids 66 GF35 in Kühlmedien bei 125, 130, 135 und 140 °C soll die Auswirkung der Säurebildung und säurekatalysierten Degradation bei konventionellen Anwendungstemperaturen prüfen. Insbesondere 130 °C ist nach Kap. 3.5.1 eine anwendungsähnliche Prüftemperatur.

In Abbildung 101 werden die Sorptionsprofile des in A1 exponierten Polyamids 66 GF35 in 100 % ASTM D1384 Wasser, 100 % Ethylenglycol und deren 50 / 50-Mischung abgebildet. Die Abbildung 101 zeigt entsprechend zu Abbildung 94 eine höhere Löslichkeit des 100 % Ethylenglycols gegenüber des Gemischs 50 % Ethylenglycols mit 50 % ASTM D1384 Wasser und gegenüber 100 % ASTM D1384 Wassers in Polyamid 66 GF35. Mit zunehmender Temperatur in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser wird eine höhere Massenzunahme des Polyamids 66 GF35 in Abbildung 101 bestimmt. Die Abbildung 102 und Abbildung 103 kennzeichnen die Zugfestigkeit und Bruchdehnung mit maximalen Abweichungen des exponierten Polyamids 66 GF35. Die 130 °C exponierten Proben zeigen in Abbildung 102 die höchste Reduktion der Zugfestigkeit nach 1.008 Stunden in 100 % ASTM D1384 Wasser zu 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser zu 100 % Ethylenglycol. Die Bruchdehnung in

Abbildung 103 präsentiert im Gegensatz eine höhere Abnahme der Bruchdehnung in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser zu 100 % ASTM D1384 Wasser und zu 100 % Ethylenglycol (hohe Plastifizierung). Das in der 50 / 50-Kombination exponierte Polyamid 66 GF35 weist demnach eine höhere Reduktion der Verschlaufungen ggf. infolge Kettenkürzungen des Polymers über den Probenquerschnitt auf. Im Vergleich der bei 125, 130 und 135 °C exponierten Proben wird eine höhere Abnahme der Bruchdehnung mit steigender Temperatur erhalten. Die 130 °C exponierten Proben zeigen eine Reduzierung der Bruchdehnung annähernd der 135 °C-Proben. Jedoch entspricht die Zugfestigkeit der 130 °C-Proben näherungsweise der 125 °C-Proben. Über die Immersionszeit resultiert eine 5 °C-Veränderung demnach in eine deutliche Differenzierung des mechanischen Verhaltens.

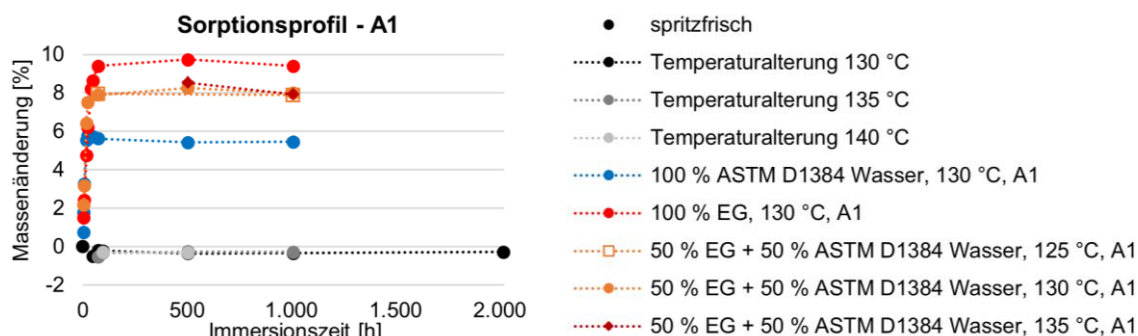


Abbildung 101: Sorptionsprofil des PA66 GF35 nach Exposition in unterschiedlichen Medien, Zeiten und Temperaturen in A1

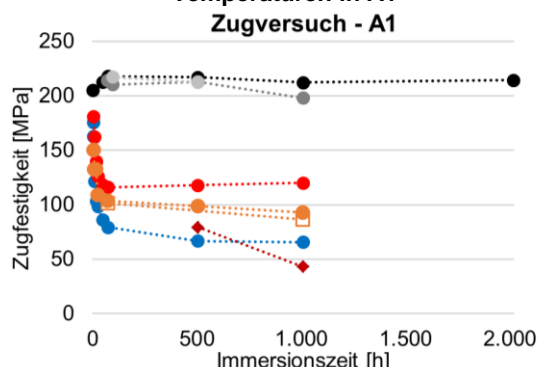


Abbildung 102: PA66 GF35- Zugfestigkeit nach Exposition in A1

Legende zu Abbildung 101, Abbildung 102 und Abbildung 103 (EG: Ethylenglycol)

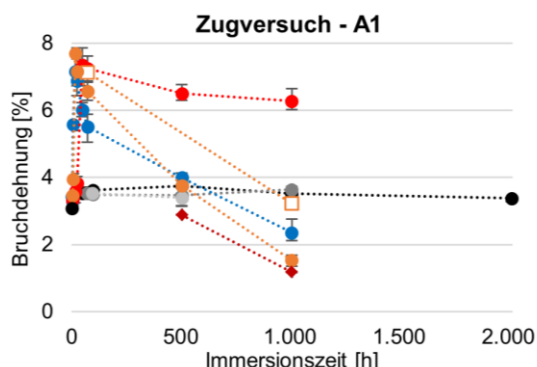


Abbildung 103: PA66 GF35- Bruchdehnung nach Exposition in A1

Die Auswirkung der verschiedenen Medien- und Luftvolumen-Anteile der A1 und A2 (Tabelle 30; Kap. 6.2.2.2) auf die Beständigkeitsuntersuchung von Polyamid 66 GF35 in Kühlmedien wird in Abbildung 104, Abbildung 105 und Abbildung 106 zu Abbildung 101, Abbildung 102 und Abbildung 103 abgebildet. Die Sorptionsprofile des Polyamids in Kühlmedien bei differierenden Temperaturen in A2 wird in Abbildung 104 mit maximalen Abweichungen dargestellt. In Abbildung 104 wird mit zunehmender Temperatur eine höhere Massenzunahme in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser und 100 % ASTM D1384 Wasser festgestellt. Im Vergleich der Autoklaven kann anhand der mechanischen Kennwerte in Abbildung 105 und Abbildung 106 mit maximalen Fehlergrenzen eine annäherungsweise identische Degradation des Polyamids 66 GF35 in 100 % Ethylenglycol und 100 % ASTM D1384 Wasser bei 130 °C bestimmt werden. Die Exposition bei 135 °C in der 50 / 50-Kombination weist auch eine Reduktion der mechanischen Kennwerte auf. Jedoch zeigt die 130 °C-Exposition in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser eine signifikant höhere Abnahme der Zugfestigkeit in A2 und eine gesteigerte Reduktion der Bruchdehnung in A1. Die mechanischen Kennwerte in Abbildung 105 und Abbildung 106 verdeutlichen nach 2.016 Stunden bei 130 °C in A2 eine signifikant höhere Reduktion der Zugfestigkeit sowie Bruchdehnung in 100 % ASTM D1384

Wasser und 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser als in 100 % Ethylenglycol. Die Bruchdehnung und Zugfestigkeit deuten auf eine minimal höhere Abnahme der Kettenverschlaufungen über den Probenquerschnitt in der 50 / 50-Kombination hin.

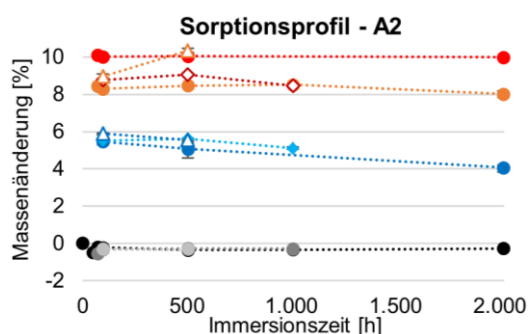


Abbildung 104: Sorptionsprofil des PA66 GF35 nach Exposition in A2

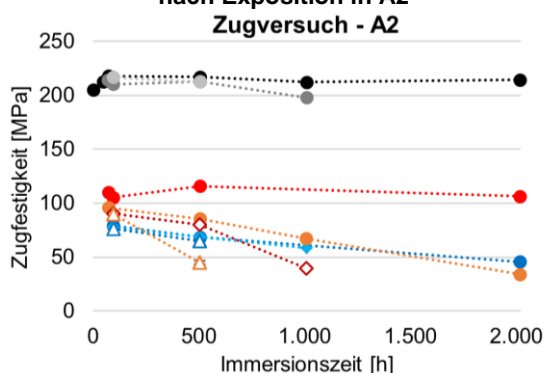


Abbildung 105: PA66 GF35-Zugfestigkeit nach Exposition in A2



Legende zu Abbildung 104, Abbildung 105 und Abbildung 106 (EG: Ethylenglycol)

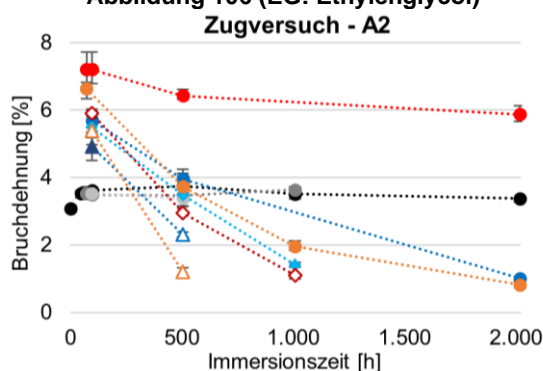


Abbildung 106: PA66 GF35-Bruchdehnung nach Exposition in A2

Die Exposition bei 135 °C für 1.008 Stunden und 140 °C für 504 Stunden zeigen ebenso eine höhere Reduktion der mechanischen Kennwerte in der 50 / 50-Kombination. Im Vergleich der Bruchdehnung und Zugfestigkeit nach 504 Stunden bei 140 °C ($1,20 \pm 0,08$ %; $45,06 \pm 1,18$ MPa) zu 1.008 Stunden bei 135 °C ($1,10 \pm 0,05$ %; $39,49 \pm 0,39$ MPa) zu 2.016 Stunden bei 130 °C ($0,82 \pm 0,04$ %; $34,22 \pm 0,46$ MPa) in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser werden mit der Zeit niedrigere Kennwerte ermittelt. Die 5 °C-Erhöhung der Expositionstemperatur ermöglicht von 130 °C zu 135 °C und 135 °C zu 140 °C eine annäherungsweise Halbierung der Prüfdauer. Nach Kohan [4] und Bernstein et al. [95,189] ermöglicht die Extrapolation der linearen Abhängigkeit der ermittelten mechanischen Daten bei variierenden Temperaturen die Bestimmung der maximalen Einsatz-Temperatur für eine Lebensdauer. Die experimentell bestimmten Expositionszeiten für eine Reduzierung der Eigenschaften werden logarithmisch im Verhältnis zur Reziproke der Prüftemperatur nach Arrhenius in Kelvin zur Simulation der Anwendungszeit bei einer Temperatur eingesetzt [4,95,189]. Nach Eriksson et al. [25] ist eine Reduzierung der mechanischen Eigenschaften von weniger als 50 % in beschleunigten Kühlmedien-Degradationen in der Automobilindustrie zulässig. In Tabelle 22 werden die experimentell ermittelten Expositionszeiten zur restlichen Zugfestigkeit von 45 MPa und Bruchdehnung von 2,9 % des Polyamids 66 GF35 bei 130 °C, 135 °C und 140 °C in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser aufgelistet. Die restliche Zugfestigkeit entspricht einer Reduktion von 51 % und die Bruchdehnung einer Abnahme von 50 % zu den gemittelten mechanischen Kennwerten (91,4 MPa; 5,8 %) nach 96 Stunden-Exposition bei der jeweiligen Temperatur. Die lineare Funktion in Tabelle 22 ermöglicht die Berechnung der Zeit zur Erreichung der restlichen 49 % Zugfestigkeit und 50 % Bruchdehnung bei niedrigen Temperaturen.

Tabelle 22: Extrapolation der Expositionszeit bei Temperaturen gemäß alternativer Antriebskonzepte zur Restfestigkeit von 45 MPa und Restdehnung von 1,2 % des PA66 GF35 in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser in A2

Zugfestigkeit von 45 MPa									
Gleichung	$y = 87352x - 18,437; y=\log\text{Zeit [h]}; x=1/T \text{ [K]}$						R^2	0,9994	
Temperatur	[°C]	140	135	130	100	85	70	60	50
Zeit	[h]	504	939	1.686	93.893	897.556	10.442.137	60.716.120	393.272.517
	Jahr(e)	0,06	0,11	0,19	10,72	102,46	1.193,17	6.931,06	44.894,12
Bruchdehnung von 2,9 %									
Gleichung	$y = 5658x - 11,159; y=\log\text{Zeit [h]}; x=1/T \text{ [K]}$						R^2	0,9962	
Temperatur	[°C]	140	135	130	100	85	70	60	50
Zeit	[h]	338	519	740	10.079	43.497	213.318	666.735	2.236.194
	Jahr(e)	0,04	0,06	0,09	1,25	5,39	26,45	82,68	277,31

In Tabelle 22 werden die niedrigen Temperaturen entsprechend den Anwendungsbereichen der alternativen Antriebskonzepte der Elektrofahrzeuge (Kap. 3.5.2) simuliert. Eine sehr lange Anwendungszeit des Polyamids 66 GF35 in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser bis zum Erreichen der restlichen Zugfestigkeit von 45 MPa und Bruchdehnung von 2,9 % unter den niedrigen Temperaturen kann aus Tabelle 22 angenommen werden. Die Bruchdehnung zeigt eine deutlich schnellere Reduktion der Eigenschaft als die Zugfestigkeit. Jedoch können nach Bernstein et al. [95] Abweichungen infolge Veränderung des Mechanismus unter bspw. niedrigeren extrapolierten Temperaturen eintreten. Nach El-Mazry et al. [77] und Bernstein et al. [189] wird eine kritische Temperatur bei ~50 °C zur Trennung der vorherrschenden Kinetik an Polyamid 66-Garnen ($\varnothing = 0,168 \text{ mm}$) ermittelt, oberhalb ist die Hydrolyse in Sauerstoff-Atmosphäre mit 100 % rel. Luftfeuchtigkeit und unterhalb die thermische Oxidation dominant.

Die Oberflächendegradation des exponierten Polyamids 66 GF35 in 100 % Ethylenglycol, 100 % ASTM D1384 Wasser und deren Kombination bei variierenden Temperaturen und Zeiten wird anhand REM-Aufnahmen in Abbildung 107 dargestellt. Die REM-Aufnahmen der Temperaturalterung für 504, 1.008 und 2.016 Stunden bei 130 °C, 504 und 1.008 Stunden bei 135 °C und 504 Stunden bei 140 °C zeigen keine Veränderungen der Materialoberfläche. In Abbildung 107 wird mit steigender Expositionszeit in A1 bei 130 °C in 100 % ASTM D1384 Wasser eine glatte, strukturlose Matrixoberfläche mit Ablagerungen festgestellt. Nach EDX-Analyse bestehen die Ablagerungen überwiegend aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Calcium. Die 100 % ASTM D1384 Wasser-Exposition in A2 des Polyamids 66 GF35 zeigt minimale Ablagerungen nach 504 Stunden und ein Rissnetzwerk mit Ablagerungen nach 2.016 Stunden. Die weiße Ablagerungen entsprechen nach EDX-Analyse ebenso hauptsächlich Kohlenstoff, Sauerstoff und Calcium, welches Calciumcarbonat entsprechen könnte. In 100 % Ethylenglycol wird lediglich nach 2.016 Stunden in A2 eine deutliche Oberflächenveränderung mit Ablagerungen ermittelt. Eine glatte, strukturlose Matrixoberfläche wird nach 504 Stunden in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser bei 130 °C in A1 und A2 bestimmt. Nach 1.008 Stunden in der 50 / 50-Kombination wird in A1 (Abbildung 107) und in A2 (Abbildung 117) ein fortgeschrittenes Rissnetzwerk mit Veränderung der Oberflächenstruktur ermittelt. Die 2.016 Stunden-Exposition kennzeichnet eine deutliche Auflösung der Matrixoberfläche mit Rissnetzwerk und Belagsbildung. Nach EDX-Analyse entsprechen die Ablagerungen Kohlenstoff, Sauerstoff und Spuren von Stickstoff. Im Vergleich der 2.016 Stunden-Expositionen ist eine höhere Degradation der Oberfläche in der 50 / 50-Kombination als in den Konzentraten ersichtlich.

Die 135 °C-Exposition in 100 % ASTM D1384 Wasser (A2) zeigt nach 504 Stunden feine Risse und Ablagerungen, welches nach 1.008 Stunden in eine Rissstruktur mit deutlicher Oberflächenablagerung resultiert. Die Ablagerungen der 504 und 1.008 Stunden-Exposition sind nach EDX-Analyse vermutlich Calciumcarbonat. Eine deutliche Aufräumung der Matrixoberfläche mit vereinzelt Rissen ist nach 504 Stunden in der 50 / 50-Kombination bei 135 °C in A1 und A2 vorhanden. Nach 1.008 Stunden in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser bei

135 °C in A2 wird ein deutliches Rissnetzwerk mit Oberflächenaufrauung und Ablagerungen erhalten. Die weißen Ablagerungen entsprechen nach der EDX-Analyse Kohlenstoff, Sauerstoff, Silicium und Spuren von Stickstoff, Aluminium und Calcium, welches teilweise den Glasfasern entsprechen könnte. Die Exposition in A1 präsentiert eine differente Oberflächenablagerung mit deutlichen Rissnetzwerk, welches nach EDX-Analyse dem Polyamid entspricht.

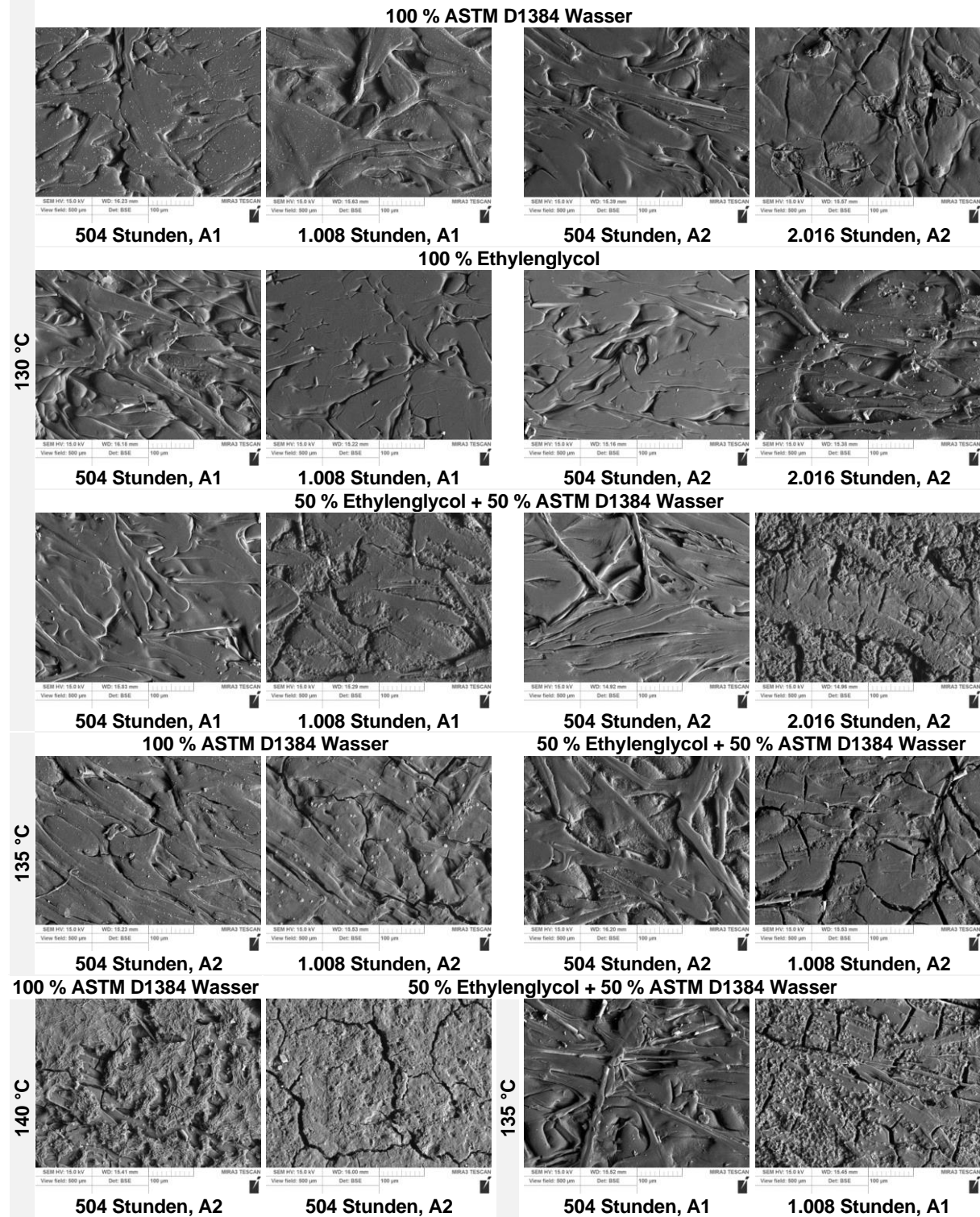


Abbildung 107: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Abbildungsmaßstab von 100 µm der PA66 GF35-Oberfläche nach Exposition in differenten Medien und Zeiten bei 130, 135 und 140 °C

In Abbildung 107 ist nach 504 Stunden bei 140 °C (A2) eine deutliche Oberflächenveränderung mit Rissnetzwerk in 100 % ASTM D1384 Wasser und 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM

D1384 Wasser ersichtlich. Eine Temperaturbeschleunigung der Degradation und / oder ggf. Veränderung des Mechanismus tritt bei 140 °C ein, welches eine Acetylierung der Prüfung begrenzen würde. Die Erhöhung der Zeit von 96 Stunden in Abbildung 98 führt in eine höhere Oberflächendegradation des Polyamids 66 GF35 bei 130, 135 und 140 °C in Abbildung 107. Die Kationen- und Anionen-Konzentration der neuen und degradierten Expositionsmedien in A1 und A2 wird in Abbildung 108, Abbildung 109, Abbildung 110 und Abbildung 111 dargestellt.

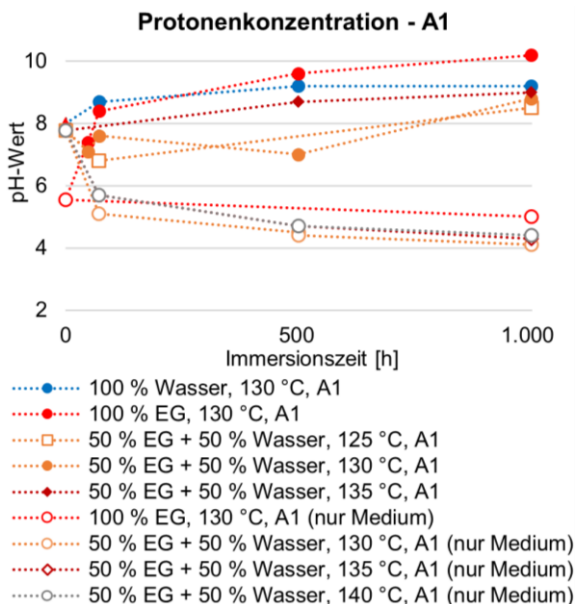


Abbildung 108: Protonenkonzentration nach Exposition der differenten Medien in A1

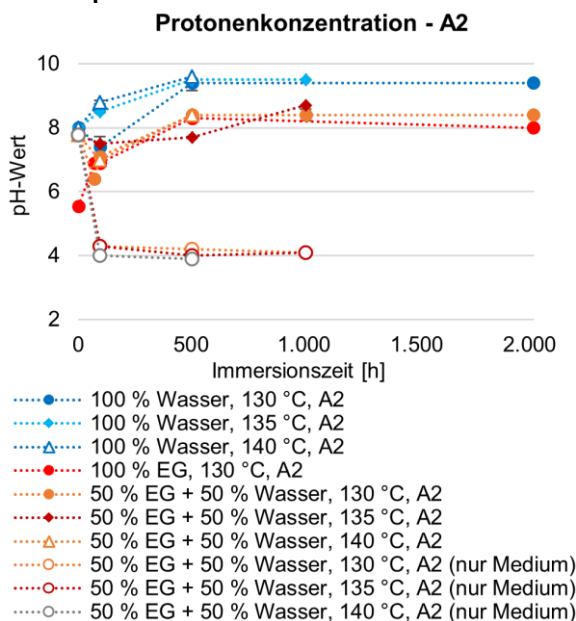


Abbildung 110: Protonenkonzentration nach Exposition der differenten Medien in A2 (EG: Ethylenglycol; Wasser: ASTM D1384 Wasser)

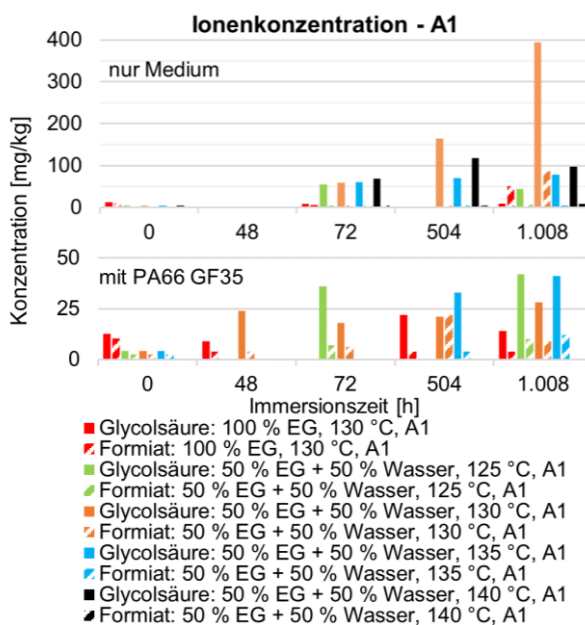


Abbildung 109: Ionenkonzentration nach Exposition der differenten Medien in A1

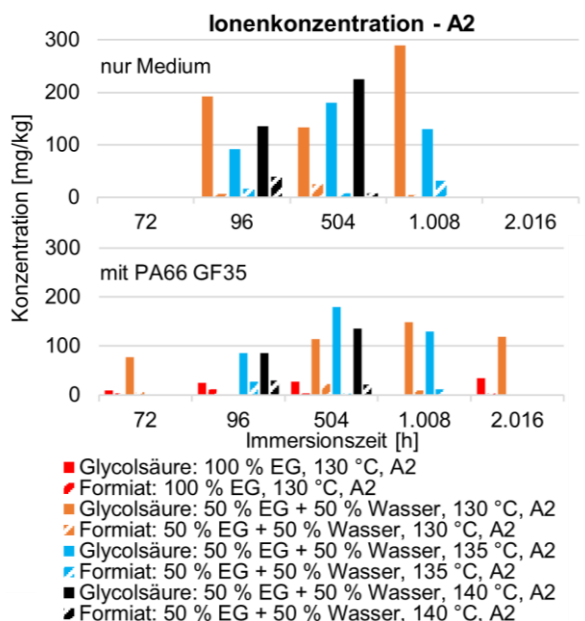


Abbildung 111: Ionenkonzentration nach Exposition der differenten Medien in A2

Eine Alkalisierung der Medien ist nach Exposition mit Polyamid 66 GF35 in Abbildung 108 und Abbildung 110 ersichtlich. 100 % Ethylenglycol mit Polyamid 66 GF35 in der Exposition bei 130 °C zeigt die höchste Alkalisierung in A1 und A2, welches in A1 mit einer Veränderung des pH-Werts von ~4,7 zu ~2,5 in A2 deutlicher ist. Die Exposition der 50 / 50-Kombination mit Polymer präsentiert eine minimal höhere Alkalisierung in A1 zu A2 und 135 °C zu 130 °C nach 1.008 Stunden. Die exponierten Medien ohne Polyamid 66 GF35 zeigen in A1 und A2 eine

Versauerung, welches bei der 50 / 50-Kombination am höchsten ausgeprägt ist. Der pH-Wert der Lösungen erhöht sich asymptotisch an einen pH-Wert von ~ 4 in Abbildung 108 und Abbildung 110 an. Jedoch ist im A2 mit höheren Volumen und Luftanteil eine höhere Verringerung des pH-Wertes innerhalb kurzer Zeit als im A1 ersichtlich, dass eine gesteigerte Bildung an Säuren annehmen lässt. Die höhere Alkalisierung in A1 wird demnach vermutlich aufgrund geringeren gebildeten Anteil an Oxonium-Ionen erhalten, welches mit der absorbierten Asymptote des pH-Wertes über die Zeit eine maximale Aufnahmekonzentration ins Polyamid 66 GF35 gemäß Kap. 4.3.1.2.3 annehmen lässt. Die Temperatur ist demnach der treibende Faktor zu einer höheren Absorption an Protonen ins Polymer, welches infolge einer Gefüge-Erweiterung und Degradation induzierten Oberflächen- bzw. Morphologie-Veränderung eintreten könnte. Die 100 % Ethylenglycol-Exposition ohne Polymer in A2 bei 130 °C sollte demnach in eine höhere Versauerung als in A1 resultieren. Die Anionen-Konzentration in Abbildung 109 und Abbildung 111 zeigt gemäß der gesteigerten Kationen-Konzentration eine höhere Konzentration an Glykolat-, Acetat- und Formiat-Anionen im ausschließlich exponierten Medium zur Auslagerung mit Polyamid 66 GF35. Die Abnahme der Ionen im Medium charakterisiert eine Absorption des Kations und Anions der Säure ins Polymer. Die Abbildung 109 des in A1 exponierten Mediums (ohne Polymer) zeigt die höchste Bildung an Glykolat, Acetat und Formiat nach 1.008 Stunden bei 130 °C, welches der größten Formation in Abbildung 100 des Kurzzeittests entspricht. In Abbildung 111 wird mit steigender Temperatur eine höhere Konzentration an Glykolat und Acetat nach 504 Stunden und die größte Konzentration nach 1.008 Stunden bei 130 °C bestimmt. Die Vermengung mit Wasser und die Temperatur von 130 °C führt demnach anscheinend in die bevorzugteste Bildung der Oxidationsprodukte des Ethylenglycols (Abbildung 7). Gemäß der schnelleren Versauerung des nur Mediums in A2 wird eine beschleunigte Formation an Glykolat, Acetat und Formiat im 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser zur Exposition in A1 ermittelt.

4.6.2 Kühlerfrostschutzmedien-Diffusion

In Tabelle 23 werden die Absorptionskinetik, der Sättigungswert und der Diffusionskoeffizient von 100 % ASTM D1384 Wasser, 100 % Ethylenglycol, 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser und additivierten 50 % Ethylenglycol (OAT + Silikat) mit 50 % ASTM D1384 Wasser in Polyamid 66 GF35 exponiert bei 130 °C in A1 aufgelistet. Das additivierte Konzentrat entspricht einem konventionell eingesetzten verkäuflichen Medium im Kühlkreislauf von Automobilen, welches neben organischen Säuren (OAT) und Silikat höchstwahrscheinlich weitere Additive aus Tabelle 1 (Kap. 3.5.3) enthält. Die Rate der Diffusion (Kinetik) [32,58–62] wird anhand dem Quotienten M_t in einem Zeitintervall von 16 Stunden der Medienabsorption zur Quadratwurzel der Zeit bestimmt. Anhand der Methode der kleinsten Quadrate wird die lineare Regression zur Ermittlung des Quotienten M_t mit einer maximalen Abweichung von 0,99 % ($R^2 \geq 0,9901$) durchgeführt.

Tabelle 23: Absorptionskinetik, Sättigungswerte und Diffusionskoeffizient der Einzelmedien und Kombination des Kühlerfrostschutzmediums in PA66 GF35 bei 130 °C (A1)

Medium	Quotient M_t	R^2	M_∞ [%]	$L/2$	L
				D [m^2/s] ($\cdot 10^{-12}$)	
100 % ASTM D1384 Wasser	0,0311	0,9961	5,73	$23,1 \pm 2,4$	$92,4 \pm 9,8$
100 % Ethylenglycol	0,0273	0,9984	9,74	$6,5 \pm 0,6$	$24,6 \pm 2,5$
50 % Ethylenglycol + 50 % ASTM D1384 Wasser	0,0361	0,9901	8,27	$14,9 \pm 3,3$	$59,8 \pm 13,1$
50 % Ethylenglycol (OAT + Silikat) + 50 % ASTM D1384 Wasser	0,0340	0,9997	8,24	$13,4 \pm 1,0$	$53,6 \pm 4,2$

Die initial lineare Abhängigkeit und weitere waagrechte asymptotische Annäherung an den maximalen Medienanteil M_∞ der Absorption zur Quadratwurzel der Zeit entspricht gemäß Formel 1 (Kap. 3.2.1) der ersten Fickschen Diffusion. Ein Ficksches-Verhalten wird mit den

Konzentraten und Kombinationen in Tabelle 23 bei 130 °C in Polyamid 66 GF35 erhalten. Nach Tabelle 23 wird die höchste Diffusionsfähigkeit (Kinetik) mit der 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser-Vermengung bestimmt. Die Additivierung des Kühlmediums resultiert in eine geringfügig reduzierten initialen Absorptionsrate mit annähernd identischen Lösungsvermögen des Polyamids 66 GF35. Gemäß Abbildung 94, Abbildung 101 und Abbildung 104 wird ein höheres Lösungsvermögen in Ethylenglycol bestimmt, welches nach Tabelle 23 mit einer geringen Diffusionsfähigkeit erhalten wird.

4.6.3 Additivierung der Kühlmedien und Anwendung in Elektrofahrzeugen

In Abbildung 112, Abbildung 113 und Abbildung 114 werden die Sorptionsprofile der Kühlmedien und 100 % ASTM D1384 Wasser bei 85 und 130 °C in Polyamid 66 GF35 mit Veränderung des mechanischen Verhaltens und den maximalen Abweichungen dargestellt.

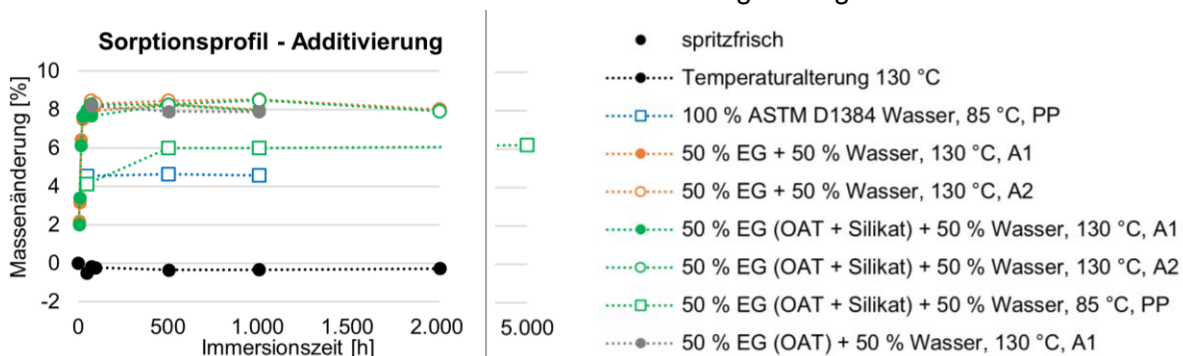


Abbildung 112: Sorptionsprofil des PA66 GF35 nach Exposition in in additvierten Kühlmedien bei 85 und 130 °C

Legende zu Abbildung 112, Abbildung 113 und Abbildung 114 (EG: Ethylenglycol; Wasser: ASTM D1384 Wasser)

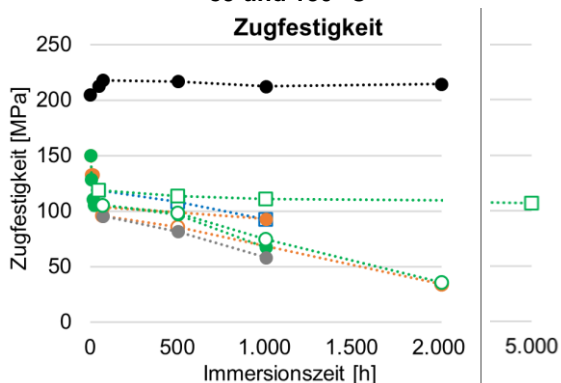


Abbildung 113: PA66 GF35-Zugfestigkeit nach Exposition in additvierten Kühlmedien

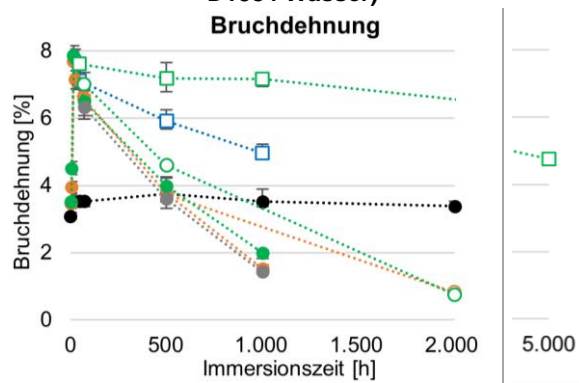


Abbildung 114: PA66 GF35-Bruchdehnung nach Exposition in in additvierten Kühlmedien

Im Vergleich der 130 °C Exposition in A1 und A2 wird eine ähnliche Absorption des additvierten 50 % Ethylenglycols (OAT + Silikat) mit 50 % ASTM D1384 Wasser in Polyamid 66 GF35 und Veränderung der Zugfestigkeit bestimmt. Die Bruchdehnung in Abbildung 114 kennzeichnet eine minimal höhere Versprödung exponiert in A1 zu A2 bei 130 °C. Die Additivierung des Kühlmediums führt im Vergleich zum unadditvierten Kühlmedium in A1 in eine höhere Reduzierung der Zugfestigkeit und eine annähernd gleichwertige Veränderung der Bruchdehnung des Polymer. Jedoch kennzeichnet die Additivierung mit OAT und Silikat eine teilweise reduzierte Abnahme der mechanischen Kennwerte in A1 und A2. Die Exposition für 2.016 Stunden bei 130 °C weist jedoch eine identische Veränderung der Kennwerte des Polymer auf. Die Beschleunigung der Absorption und Versprödung mit der Temperatur wird im Vergleich der 85 °C zu 130 °C-Exposition verdeutlicht. Gemäß der Sättigungskonzentration bei 130 °C (Tabelle 23) wird eine höhere Löslichkeit des additvierten Kühlmediums als 100 % ASTM D1384 Wasser bei 85 °C ermittelt. Die Langezeitexposition für 5.000 Stunden präsentiert zu

1.008 Stunden eine geringfügige Reduktion der Zugfestigkeit mit jedoch deutlich abnehmender Bruchdehnung, welches der simulierten beschleunigten Reduktion in Tabelle 22 entspricht. Die Reduzierung des Verschlaufungsnetzwerks infolge Kettenverkürzung könnte in die verringerte Plastifizierung bei konstant absorbierten Medium-Anteil (Medien induzierte Plastizität) resultieren. Entsprechend Tabelle 22 kann von einer deutlich höheren Anwendungsdauer im additivierten Kühlmedium bei 85 °C zu 130 °C ausgegangen werden.

Die Oberflächendegradation des Polyamids 66 GF35 in Einzelmedien, Kombination und additivierten Kühlmedium wird in Abbildung 115, Tabelle 24, Abbildung 116 und Abbildung 117 dargestellt. In Abbildung 115 wird die Molmassenverteilung und in Tabelle 24 die zugehörigen Zahlen- M_n und Gewichtsmittelwerte M_w der molaren Masse sowie die Polydispersität I der Polyamid 66 GF35-Oberfläche in einem Präparationsintervall von 0-50 μm wiedergegeben. Die in 100 % Ethylenglykol für 1.008 Stunden bei 130 °C exponierte Polyamid 66 GF35-Oberfläche zeigt in Abbildung 115 eine deutliche Veränderung der Verteilung mit reduzierten Anteil der häufigsten Kettenlänge und der teilweisen Formation von längeren Ketten zum neuen Polymer. Die deutliche Zunahme des Gewichtsmittels nach Exposition in 100 % Ethylenglycol kennzeichnet eine Medien induzierte Polykondensation gemäß 100 % Deionat bei 100 °C in Tabelle 8 (Kap. 4.3.1.2.2). Polyamid 66 GF35 exponiert in den Kühlmedien und 100 % ASTM D1384 Wasser zeigt in Abbildung 115 und Tabelle 24 eine Reduzierung der häufigsten Kettenlänge mit Verringerung der Polydispersität, welches nach Chaupart et al. [33] einer hohen Umwandlungsrate mit einer homogenen Degradation entspricht. Nach Tabelle 24 wird eine geringfügig höhere chemische Degradation im mit OAT und Silikat additivierten Kühlmedium erhalten. In Abbildung 116 wird die Kristallisationstemperatur und Enthalpie (DSC) der 0-50 μm Oberfläche des Polyamids 66 GF35 nach Exposition in Kühlmedium bei 130 °C dargestellt.

Tabelle 24: Molare Masse und Polydispersität (GPC) der spritzfrischen und für 1.008 Stunden bei 130 °C in Einzelmedien und Kombinationen des Kühlmediums degradierten PA66 GF35

Medium	Tiefe [μm]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	I
spritzfrisch	0 - 50	10.500	74.900	7,16
100 % ASTM D1384 Wasser		10.500	72.800	6,94
100 % Ethylenglycol		7.000	25.500	3,65
50 % Ethylenglycol + 50 % ASTM D1384 Wasser		15.000	106.000	7,1
50 % Ethylenglycol (OAT + Silikat) + 50 % ASTM D1384 Wasser		8.940	23.600	2,64
		6.880	22.800	3,32

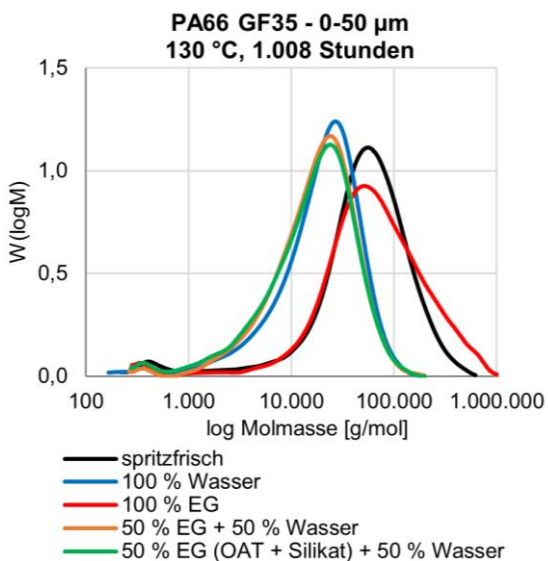


Abbildung 115: Molmassenverteilung (GPC) von spritzfrischen und in Kühlmedien bei 130 °C für 1.008 Stunden exponierten PA66 GF35

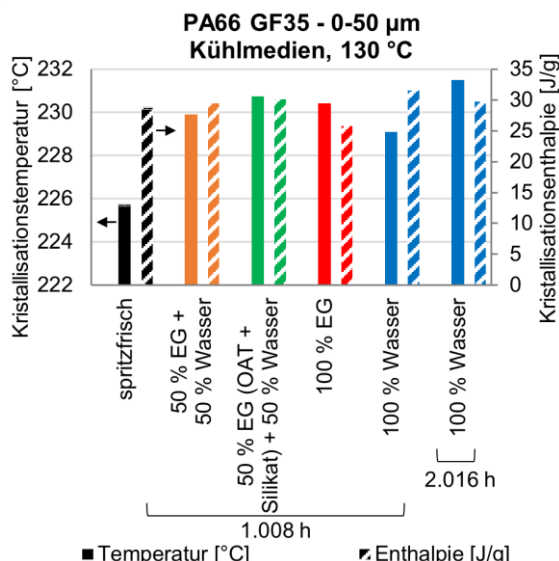


Abbildung 116: Kristallisationstemperatur (gefüllt) und Enthalpie (schraffiert) von neuen PA66 GF35 und nach Immersion in Kühlmedien bei 130 °C

Die Abbildung 116 präsentiert eine medieninduzierte Erhöhung der häufigsten Kristalllamellendicke (Kristallisationstemperatur) mit teilweiser Steigerung der Kristallinität nach 1.008 Stunden-Exposition. Die Kühlmedien und 100 % ASTM D1384 Wasser induzierte Degradation ist demnach hauptsächlich in der amorphen Phase mit vermutlicher Umlagerung der gekürzten Ketten vorhanden. Gemäß der geringfügig höheren chemischen Degradation im additivierten Kühlmedium (Tabelle 24) ist eine minimal höhere Umkristallisation in Abbildung 116 ersichtlich. Zudem wird eine geringere Umkristallisation in 100 % ASTM D1384 Wasser entsprechend der reduzierten Kettenverkürzung in Abbildung 115 erhalten. Die Erhöhung der Expositionszeit in 100 % ASTM D1384 Wasser zu 2.016 Stunden führt in breitere Lamellen mit reduzierten kristallinen Anteilen. Die medieninduzierte Polymerisierung in 100 % Ethylenglycol (Abbildung 115 und Tabelle 24) führt nach Abbildung 116 ebenso in eine Erhöhung der Kristalllamellendicke mit jedoch verringerter Kristallinität. In Abbildung 107 und Abbildung 117 zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen nach 1.008 Stunden-Exposition in A1 bei 130 °C lediglich in 100 % ASTM D1384 Wasser, 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser und im additivierten 50 % Ethylenglycol (OAT) mit 50 % ASTM D1384 Wasser eine Veränderung der Oberflächenstruktur mit teilweisen Rissen. Die Exposition in der unadditivierten 50 / 50-Kombination präsentiert im Gegensatz zu Tabelle 24 die höchste Oberflächenveränderung.

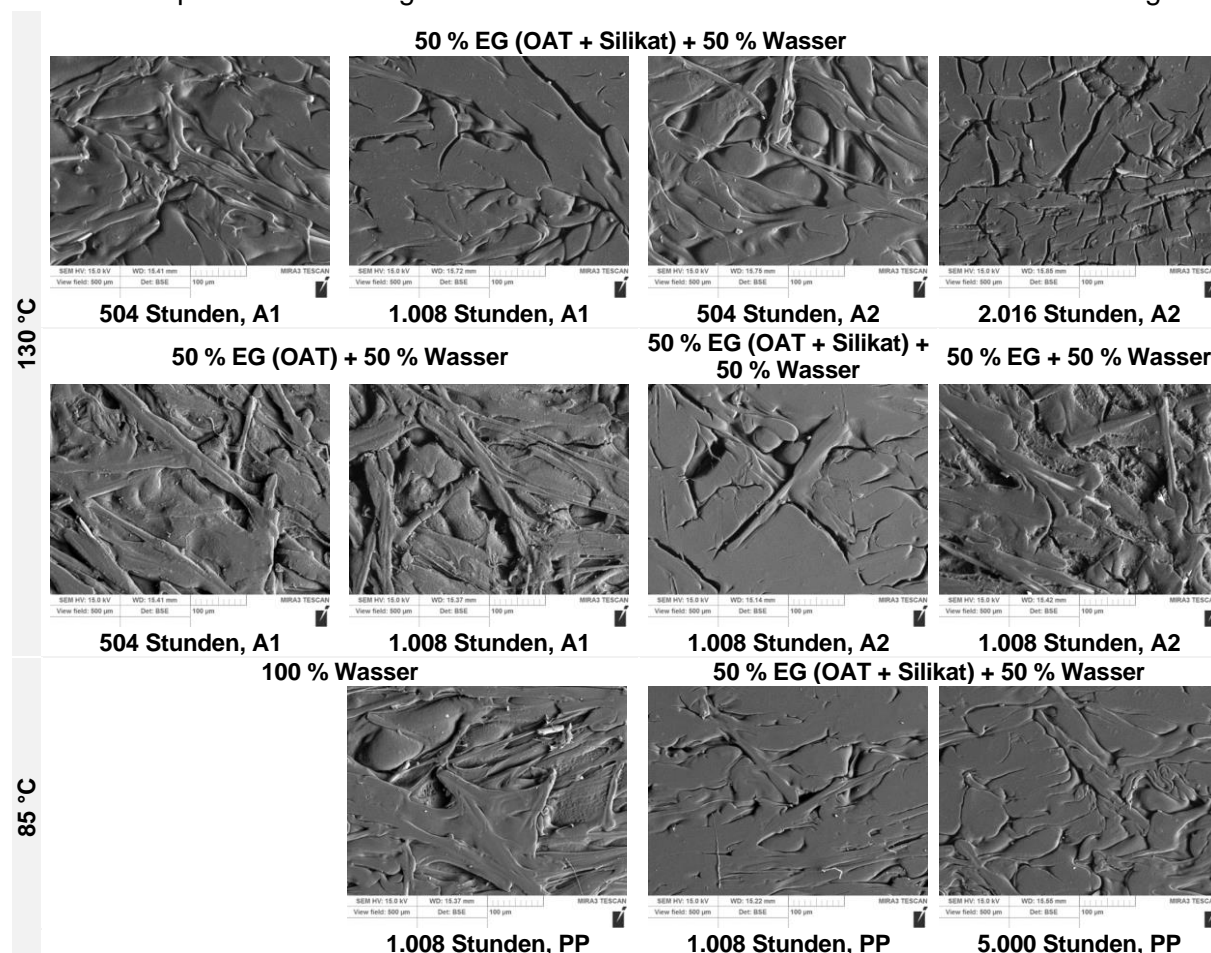


Abbildung 117: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Abbildungsmaßstab von 100 µm der PA66 GF35-Oberfläche nach Exposition in unterschiedlichen Medien und Zeiten bei 85 und 130 °C (EG: Ethylenglycol, Wasser: ASTM D1384 Wasser)

In additivierten 50 % Ethylenglycol (OAT + Silikat) mit 50 % ASTM D1384 Wasser wird nach 2.016 Stunden bei 130 °C in A2 ein deutliches Rissnetzwerk mit vereinzelt freiliegenden Glasfasern des Polyamids 66 GF35 in Abbildung 117 ermittelt. Im Vergleich zur Exposition im unadditivierten Kühlmedium in Abbildung 107 nach 2.016 Stunden bei 130 °C wird eine geringfügigere

Veränderung der Oberflächenstruktur im additivierten Kühlmedium bestimmt. Die 85 °C-Auslagerung in 50 % Ethylenglycol (OAT + Silikat) mit 50 % ASTM D1384 Wasser verdeutlicht in Abbildung 117 ein beständiges Polyamid 66 GF35 ohne Degradation nach 5.000 Stunden. Die Veränderung der Oxoniumionen- sowie Anionen-Konzentration über die Exposition im Medium wird in Abbildung 118 und Abbildung 119 dargestellt. Die 85 °C-Exposition mit Polyamid von bis zu 5.000 Stunden präsentiert eine geringfügige Reduzierung der Protonenkonzentration in Abbildung 118. Jedoch zeigt die 85 °C-Exposition für 5.000 Stunden ohne Polymer eine nahezu konstante Konzentration. Die 130 °C-Exposition der additivierten Kühlmedien mit Polymer zeigen eine anfängliche Versauerung mit folgender deutlicher Alkalisierung über die Zeit. Additiviertes Kühlmedium ohne Polymer bei 130 °C weist eine Versauerung mit minimalerer anschließender Alkalisierung auf. Die Protonendiffusion ins Polymer könnte die höhere Alkalisierung des additivierten Kühlmediums erläutern. In Abbildung 118 ist im Vergleich zu Abbildung 108 und Abbildung 110 lediglich eine minimale Reduzierung des pH-Wertes der nur Medium-Exposition bei 130 °C ersichtlich. Die Additivierung des Kühlmediums mit einem Puffer, wie der organischen Säuren (OAT) nach Tabelle 1 (Kap. 3.5.3), könnte die Begrenzung der pH-Absenkung bewirken.

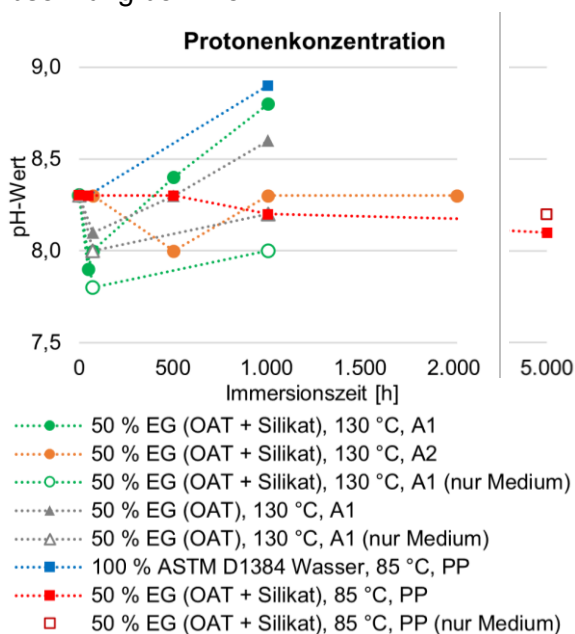


Abbildung 118: Protonenkonzentration nach Exposition in differenten Medien (EG: Ethylenglycol; 50 % EG: 50 % EG + 50 % ASTM D1384 Wasser)

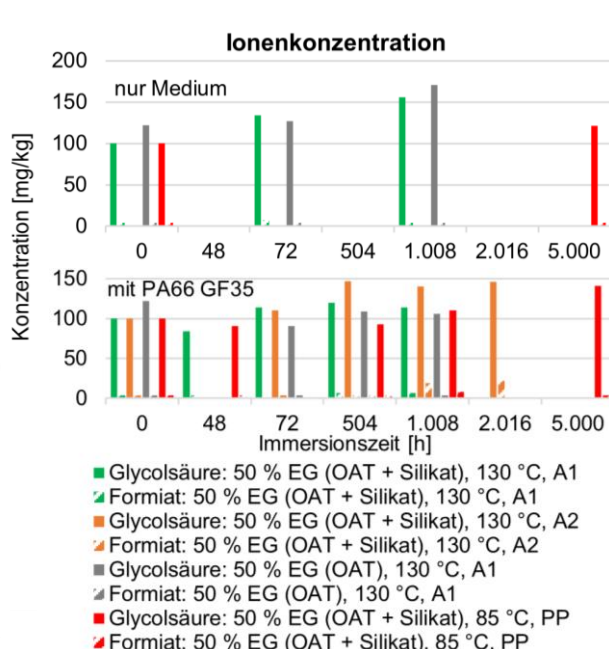


Abbildung 119: Ionenkonzentration nach Exposition in additivierten Kühlmedien

Anhand der Abbildung 119 wird die Bildung der Oxidationsprodukte in den additivierten Kühlmedien nachgewiesen. Die hohe Konzentration an Summenpeak-Glykolsäure im neuen Kühlmedium in Abbildung 119 wird infolge OAT-Additivierung (Kap. 3.5.3) erhalten. In der Exposition mit Polyamid 66 GF35 wird mit steigender Zeit ein höherer Anteil an Glykolat, Acetat und Formiat im OAT und Silikat additivierten Kühlmedium bestimmt, welches eine oxidative Alterung des Kühlmediums beweist. Die Exposition ohne Polymer verdeutlicht höhere Konzentrationen an Glykolat und Acetat im OAT mit und ohne Silikat additivierten Kühlmedium, welches eine Diffusion der Anionen ins Polymer bei der Exposition mit Polyamid 66 GF35 annehmen lässt. Im Vergleich der Expositionsgefäße A1 und A2 wird eine höhere Alkalisierung mit Polymer in A1 und eine höhere Bildung an Anionen in A2 festgestellt, welches wahrscheinlich infolge dem differenten Anteil an Medienvolumen zu Quadratzentimeter an Polymeroberfläche (Tabelle 30) eintritt. Die höhere Polymeroberfläche zum Volumen resultiert in A1 zu einer signifikanteren Aufnahme an Protonen sowie Anionen. In Abbildung 119 zeigt die 85 °C-Exposition nach 5.000 Stunden mit und ohne Polymer eine Bildung an Oxidationsprodukte. Hohe Temperaturen

sowie langfristige Expositionen bei niedrigeren Temperaturen fördern demnach die Oxidation des Kühlmediums in einer statischen Prüfung ohne erneute Vermengung mit dem essenziellen Edukt: molekularen Sauerstoff. Weitere zukünftige Versuche sollten demnach die Bildung der Oxidationsprodukte über hohe Zeiten (>5.000 Stunden) mit niedrigen Temperaturen und einem dynamischen Versuchsaufbau unter kontinuierlicher Frischluftvermischung analysieren.

4.6.4 Künstlich degradiertes Kühlmedium

Die IC-Analysen der Oxidationsprodukte in Kühlmedien von Feld- und Versuchsfahrzeugen ermöglichen die Generierung eines durch gezielte Säurezugabe anwendungsnahen Kühlerfrostschutzmittels zur beschleunigten Überprüfung der Beständigkeit der Kunststoffmaterialien. Die künstliche Degradation des unadditivierten 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser erfolgt mittels Hinzugabe von 900 ppm Glycolsäure, 350 ppm Ameisensäure, 1.200 ppm Essigsäure und 80 ppm Oxalsäure, welches im Weiteren als Säuren-Kombination bezeichnet wird. Der pH-Wert des Kühlmediums von $7,8 \pm 0,3$ wird mittels Hinzugabe der Säuren-Kombination zu $2,7 \pm 0,1$ reduziert. Außerdem wird im Folgenden die Auswirkung der einzelnen Säuren in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser auf die Polyamid 66 GF35-Beständigkeit nach 504 Stunden bei 130 °C getestet. Die einzelnen Säuren führen in einen pH-Wert des jeweiligen Kühlmediums von 3,5 der 350 ppm Ameisensäure, 2,7 der 900 ppm Glycolsäure, 3,8 der 80 ppm Oxalsäure und 3,6 der 1.200 ppm Essigsäure. In Abbildung 120, Abbildung 121 und Abbildung 122 ist die Absorption und die Auswirkung auf das mechanische Verhalten des Polyamids 66 GF35 nach Exposition mit maximalen Abweichungen abgebildet.

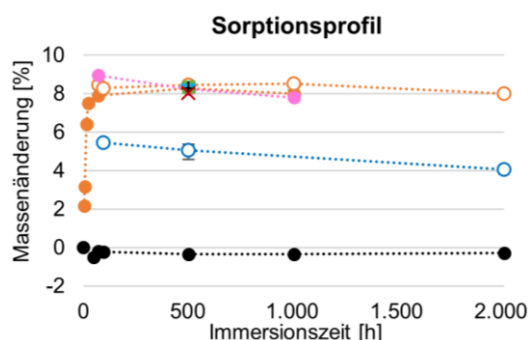


Abbildung 120: Sorptionsprofil des PA66 GF35 nach Exposition in künstlich degradierten Kühlmedien bei 130 °C

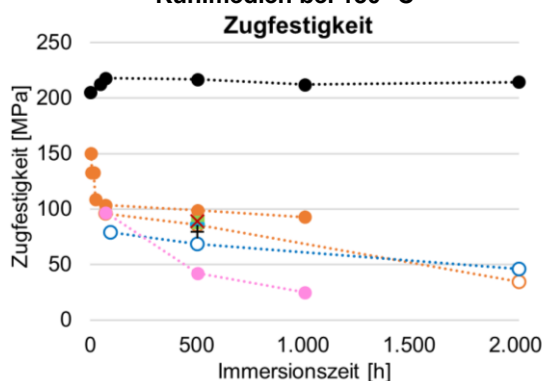
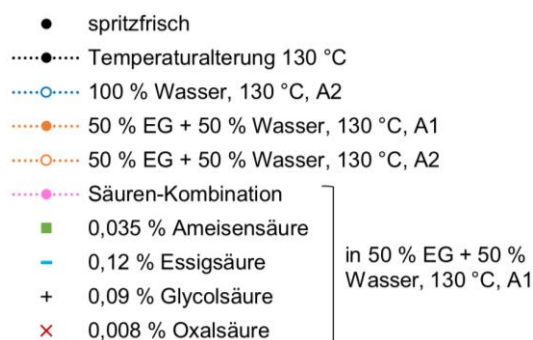


Abbildung 121: PA66 GF35-Zugfestigkeit nach Exposition in künstlich degradierten Kühlmedien



Legende zu Abbildung 120, Abbildung 121 und Abbildung 122 (EG: Ethylenglycol; Wasser: ASTM D1384 Wasser)

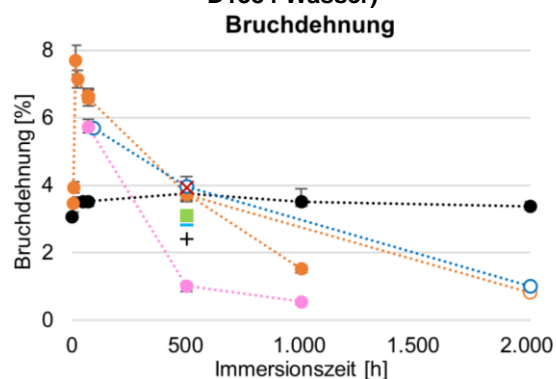


Abbildung 122: PA66 GF35-Bruchdehnung nach Exposition in künstlich degradierten Kühlmedien

Im Vergleich des absorbierten Anteils an künstlich degradierten zum neuen Kühlmedium in Polyamid 66 GF35 wird in Abbildung 120 eine nahezu identische Massenänderung ermittelt. Lediglich die Säuren-Kombination verdeutlicht nach 72 Stunden eine höhere Massensteigerung. Die Zugfestigkeit in Abbildung 121 zeigt nach 735,5 Stunden (Lineare Extrapolation zwischen

den 504 und 1.008 Stunden-Kennwerten) in der Säuren-Kombination eine Restfestigkeit gemäß der 2.016 Stunden-Exposition im neuen Kühlmedium von 34,22 MPa. In Abbildung 122 präsentiert die Bruchdehnung nach 726,0 Stunden eine identische Versprödung des Polyamids 66 GF35 von 0,82 % im künstlich degradierten zu 2.016 Stunden im neuen Kühlmedium. Eine Beschleunigung der Polymerdegradation bei 130 °C ist auf Basis der mechanischen Kennwerte im künstlich degradierten Kühlmedium (Säuren-Kombination) um das 2,74-fache möglich.

Die einzelnen Säuren im Kühlmedium resultieren nach 504 Stunden bei 130 °C in Abbildung 121 zu einer geringeren Abnahme der Polyamid 66 GF35-Zugfestigkeit als 100 % ASTM D1384 Wasser. In Abbildung 122 wird eine teilweise höhere Versprödung des Polyamids 66 GF35 in den einzelnen Säuren mit Kühlmedium als im 100 % ASTM D1384 Wasser festgestellt. Im Vergleich der Säuren zeigt die geringere Konzentration an Glycolsäure (pH: 2,7) eine minimal größere Reduktion der Bruchdehnung als die höher konzentrierte Essigsäure im Kühlmedium (pH: 3,6). Die höhere Säurekonstante mit Protonenkonzentration im Kühlmedium und Polarität der Glycolsäure zur Essigsäure könnten in eine bevorzugte säurekatalysierte Degradation unter Abgabe des Protons führen. Die Oberflächendegradation des Polyamids 66 GF35 in der Säuren-Kombination über die Zeit und in den jeweiligen Säuren nach 504 Stunden bei 130 °C wird in Abbildung 123 dargestellt.

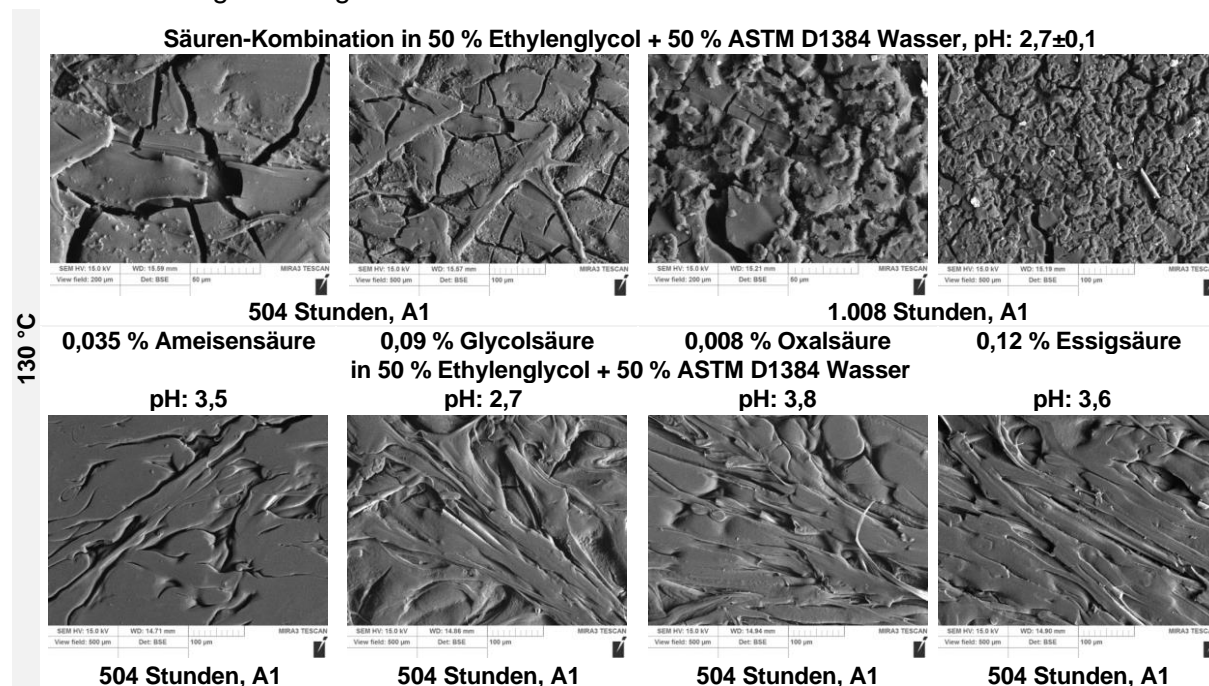


Abbildung 123: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Abbildungsmaßstab von 50 und 100 µm der PA66 GF35-Oberfläche nach Exposition in künstlich degradierten Kühlmedium bei 130 °C

Nach 504 Stunden in der Säuren-Kombination ist ein ausgeprägtes Rissnetzwerk mit Oberflächenveränderung in Abbildung 123 ersichtlich. Die Erhöhung der Zeit zu 1.008 Stunden resultiert in ein Rissnetzwerk mit deutlicher Transformation der Oberflächenstruktur, dass eine hohe Übereinstimmung zu 2.016 Stunden im unadditivierten Kühlmedium in Abbildung 107 aufweist. Polyamid 66 GF35 exponiert in den einzelnen Säuren mit Kühlmedium zeigen in Abbildung 123 eine glatte, strukturlose Oberfläche. In Abbildung 124 und Abbildung 125 werden die Kationen- und Anionen-Konzentration der exponierten Kühlmedien dargestellt. Die Säure-Kombination exponiert mit Polyamid 66 GF35 zeigt in Abbildung 124 mit steigender Expositionszeit eine zunehmende Alkalisierung des künstlich degradierten Kühlmediums. Die Auslagerung des Kühlmediums ohne Polymer kennzeichnet überraschenderweise eine geringfügige Alkalisierung mit der Zeit. Die Anionen-Konzentration der Säuren-Kombination im Kühlmedium (nur

Medium) zeigt in Abbildung 125 im Gegensatz zur Exposition mit Polymer eine steigende Bildung des Oxidationsprodukts Formiat aus dem Glykolat und Acetat (abnehmende Konzentration). Nach Exposition mit Polymer weist die Säuren-Kombination in Abbildung 125 eine geringere Konzentration an Glykolat und Acetat vermutlich infolge Absorption ins Polymer (72 und 504 Stunden) auf. Die erneute Steigerung der Glykolat-, Acetat- und Formiat-Konzentration nach 1.008 Stunden zeigt die Oxidation des Ethylenglykols mit steigender Auslagerungszeit an, die sich aber nicht im pH-Wert zeigt.

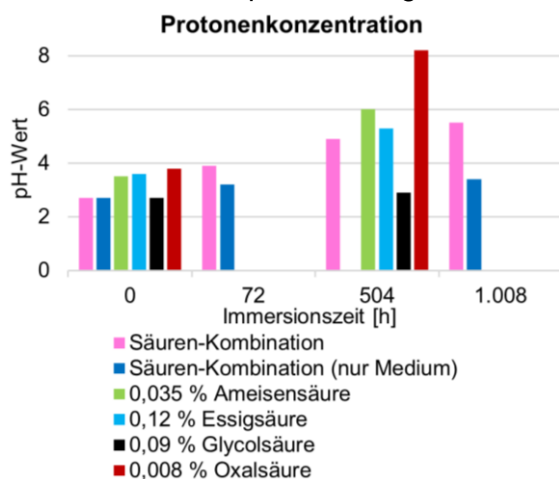


Abbildung 124: Protonenkonzentration des künstlich degradierten 50 % Ethylenglycol + 50 % ASTM D1384 Wasser nach Exposition in A1 bei 130 °C

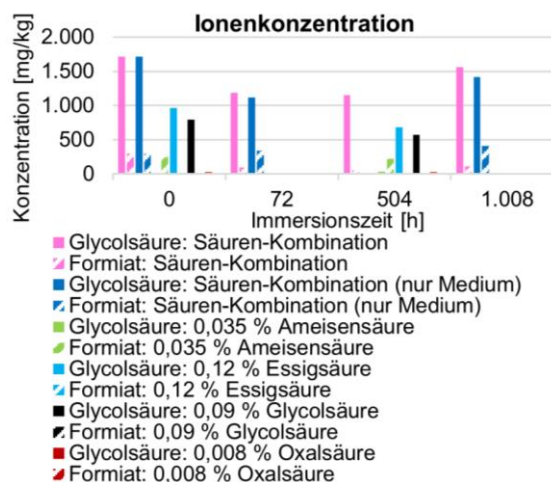


Abbildung 125: Ionenkonzentration des künstlich degradierten 50 % Ethylenglycol + 50 % ASTM D1384 Wasser nach Exposition in A1 bei 130 °C

Die Protonenkonzentration der einzelnen Säuren im Kühlmedium nach Exposition für 504 Stunden bei 130 °C mit Polyamid 66 GF35 zeigt in Abbildung 124 eine teilweise signifikante Alkalisierung. Die IC-Analyse der Glykolat-, Acetat-, Formiat- und Oxalat-Anteile zeigen eine deutliche Abnahme nach Exposition mit Polyamid 66 GF35 vermutlich infolge Absorption.

4.6.5 Beständigkeit in Abhängigkeit der Polyamid-Konstitution und Additivierung

Die Notwendigkeit des Einsatzes von Hydrolysestabilisatoren (HR) in Polyamid 66 GF35 zur Anwendung in Kühlerfrostschutzmedien bei anspruchsvollen Einsatzbedingungen von 130 °C in Verbrennungsmotoren soll im Folgenden veranschaulicht werden. In alternativen Antriebstechnologien ermöglichen die reduzierten Anwendungstemperaturen (Kap. 3.5.2) eine vermehrte Einsetzung des kosteneffizienten Polyamids 6 GF35. Die Hydrolysebeständigkeit des Polyamids 6 GF35 in Kühlerfrostschutzmedien wird daher bei der maximalen Temperatur von 85 °C der alternativen Antriebskonzepte und der 130 °C der Verbrennungsmotoren getestet. Die Exposition in der konventionellen Temperatur der Verbrennungsmotoren soll ebenso die Möglichkeit zur Substitution des Polyamids 66 GF35 prüfen.

In Abbildung 126, Abbildung 128 und Abbildung 130 werden die Sorptionsprofile der Einzelkomponenten und Kombinationen des Kühlmediums in Hydrolysestabilisator-freien Polyamid 66 GF35 mit der Veränderung der mechanischen Kennwerte nach Exposition bei 130 °C in A1 dargestellt. Die maximalen Abweichungen werden als Fehlerbereiche abgebildet. In Differenz zum hydrolysestabilisierten Polyamid 66 GF35 in Abbildung 101 und Abbildung 112 wird eine geringere Absorption der Einzelmedien und Kombinationen insbesondere des 100 % Ethylenglykols in Polyamid 66 GF35 ohne HR in Abbildung 126 ermittelt. Die mechanischen Kennwerte des Polyamids 66 GF35 ohne HR nach Exposition in Abbildung 128 und Abbildung 130 weisen auf eine höhere Reduzierung mit Versprödung vermutlich infolge hydrolytischer Degradation als mit Hydrolysestabilisierung hin (Abbildung 102, Abbildung 103, Abbildung 113 und Abbildung

114). Die Sorptionsprofile der Einzelmedien und Kombinationen der Kühlmedien in Polyamid 6 GF35 bei 85 und 130 °C werden in Abbildung 127 mit den maximalen Fehlergrenzen abgebildet. Mit der Zeit (130 °C; A1) werden deutlich höhere Absorptionen des 100 % Ethylenglycols und des additivierten sowie unadditivierten Kühlmediums in Polyamid 6 GF35 als in Polyamid 66 GF35 festgestellt. Lediglich die 100 % ASTM D1384 Wasser-Exposition bei 130 °C zeigt eine geringere Massensteigerung, welches infolge Extraktion der hydrolytisch degradierten Komponenten und / oder des Temperatur induzierten Feuchtigkeitsverlustes eintreten könnte.

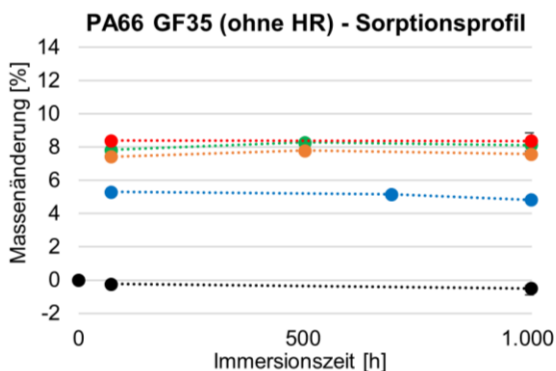


Abbildung 126: Sorptionsprofil des PA66 GF35 (ohne HR) nach Exposition in Kühlmedien bei 130 °C in A1 (Legende: Abbildung 130)

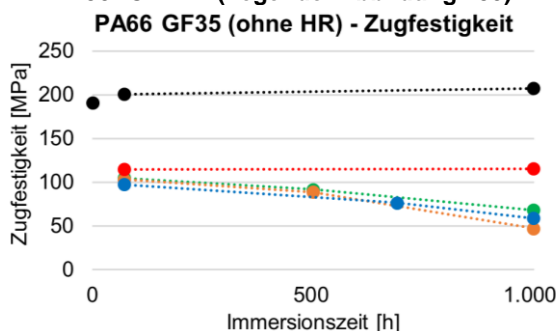


Abbildung 128: PA66 GF35 (ohne HR)-Zugfestigkeit nach Exposition in Kühlmedien bei 130 °C in A1 (Legende: Abbildung 130)

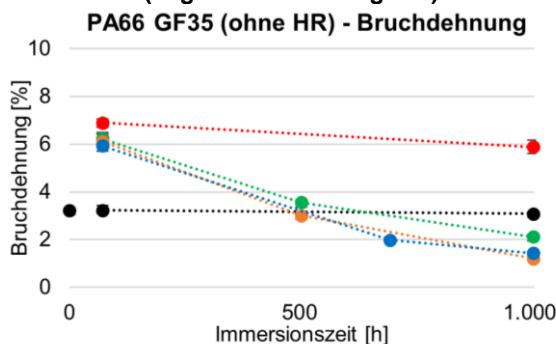


Abbildung 130: PA66 GF35 (ohne HR)-Bruchdehnung nach Exposition in Kühlmedien bei 130 °C in A1

(EG: Ethylenglycol; Wasser: ASTM D1384 Wasser)

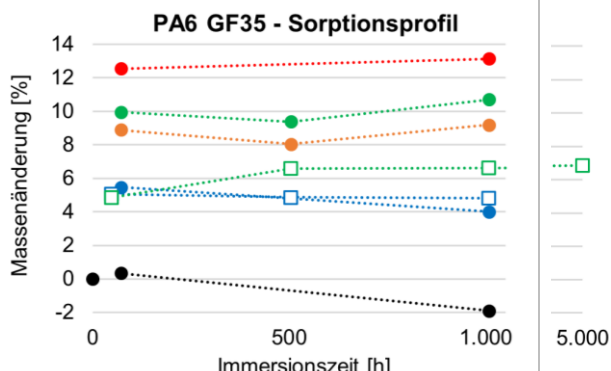


Abbildung 127: Sorptionsprofil des PA6 GF35 nach Exposition in Kühlmedien bei 85 und 130 °C (Legende: Abbildung 131)

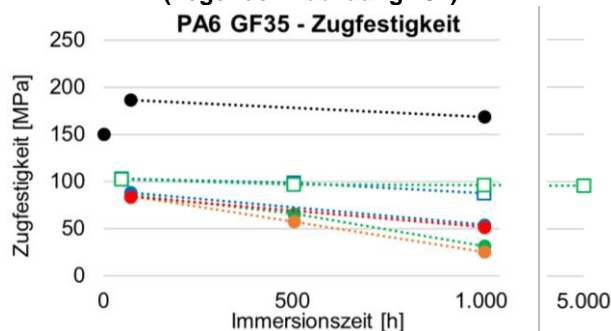


Abbildung 129: PA6 GF35-Zugfestigkeit nach Exposition in Kühlmedien bei 85 und 130 °C (Legende: Abbildung 131)

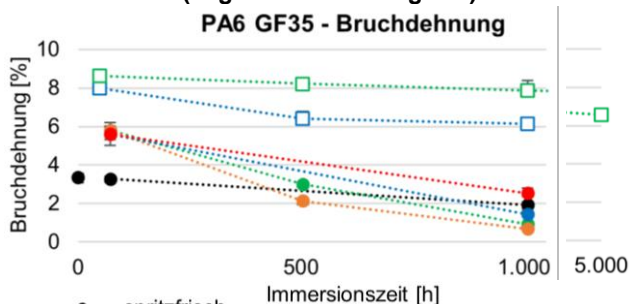


Abbildung 131: PA6 GF35-Bruchdehnung nach Exposition in Kühlmedien bei 85 und 130 °C

Die Exposition bei 85 °C in PP veranschaulicht eine höhere Absorption des additivierten Kühlmediums und 100 % ASTM D1384 Wasser in Polyamid 6 GF35 als in Polyamid 66 GF35. Die mechanischen Veränderungen des Polyamids 6 GF35 in Abbildung 129 und Abbildung 131

zeigen nach 72 Stunden-Temperaturalterung bei 130 °C eine ggf. Nachkristallisation mit höherer Zugfestigkeit und minimal reduzierter Bruchdehnung. Der Feuchtigkeitsverlust nach 1.008 Stunden bei 130 °C im Umluftofen führt in eine Abnahme der Plastifizierung (Bruchdehnung). Jedoch verdeutlicht die Reduktion der Zugfestigkeit nach 1.008 Stunden mit der verringerten Masse und Bruchdehnung eine chemische Degradation des Materials. Die 85 °C-Exposition in additivierten Kühlmedium resultiert in Abbildung 131 in einer signifikanteren Plastifizierung mit Steigerung der Bruchdehnung des Polyamids 6 GF35 nach 48 Stunden als bei 130 °C für 72 Stunden, welches in Differenz zur Polyamid 66 GF35-Exposition steht (Abbildung 114). Entgegen der höheren Massensteigerung des Polyamids 6 GF35 in den Medien bei 130 °C (Abbildung 127) wird eine deutlich geringere Plastifizierung mit Erhöhung der Bruchdehnung als des Polyamids 66 GF35 festgestellt. Eine chemische Degradation mit Versprödung des Polyamids 6 GF35 bei 130 °C könnte die reduzierte Plastifizierung erläutern. Im Vergleich der mechanischen Kennwerte der in Medien exponierten Proben zur 72 Stunden-Temperaturalterung wird eine Reduktion der Bruchdehnung nach 1.008 Stunden-Exposition bei 130 °C in additivierten Kühlmedium um 72 % des Polyamids 6 GF35 und 44 % des Polyamids 66 GF35 ermittelt. Alle Einzelkomponenten und Kühlmedien führten nach 1.008 Stunden bei 130 °C in eine höhere Reduktion der Zugfestigkeit und Bruchdehnung des Polyamids 6 GF35 als Polyamid 66 GF35. Im speziellen die Exposition für 1.008 Stunden in 100 % Ethylenglycol verdeutlicht eine chemische Degradation des Polyamids 6 GF35 mit Reduktion der Bruchdehnung um 23 %, welches bei Polyamid 66 GF35 in eine Steigerung der Bruchdehnung um 78 % (Plastifizierung) führt. Außerdem ist ein synergistischer Effekt zur chemischen Degradation der Kühlmedien zu den Einzelmedien mit höherer Reduzierung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung des Polyamids 6 GF35 ersichtlich, welcher an Polyamid 66 GF35 lediglich anhand der Bruchdehnung feststellbar ist. Die konstitutionsinduzierte Reduktion an Wasserstoffbrückenbindungen in Polyamid 6 zu Polyamid 66 mit folgender verringerter kristalliner Phase, Festigkeit, Hydrolysebeständigkeit etc. [2] führt in eine geringere Kühlerfrostschutzmedien-Beständigkeit bei 130 °C.

Die Simulation der alternativen Antriebskonzepte mit 85 °C weist in der prozentualen Berechnung der Veränderung zum spritfrischen Polymer eine höhere Steigerung der Bruchdehnung des Polyamids 6 GF35 zum Polyamid 66 GF35 nach 48 Stunden-Exposition auf, welches mit der Absorption übereinstimmt. Gemäß Polyamid 66 GF35 (Abbildung 113; Abbildung 114) ist eine höhere Unbeständigkeit des Polyamids 6 GF35 in 100 % ASTM D1384 Wasser als im additivierten Kühlmedium bei 85 °C in Abbildung 129 und Abbildung 131 ersichtlich. Die Erhöhung der Expositionszeit führt in eine kontinuierliche Abnahme der Bruchdehnung sowie Zugfestigkeit in additivierten Kühlmedium und 100 % ASTM D1384 Wasser entsprechend der Polyamid 66 GF35-Exposition. Die Regression der Bruchdehnung der 48, 504, 1.008 und 5.000 Stunden-Kennwerte resultiert in einer nahezu linearen Reduktion des Polyamids 66 GF35 von $y = -0,0006x + 7,6065$ ($R^2 = 0,9924$) und des Polyamids 6 GF35 von $y = -0,0004x + 8,4516$ ($R^2 = 0,9663$). Die Steigung der nahezu linearen Kurve kennzeichnet entsprechend der prozentualen Veränderung eine höhere Degradation der Bruchdehnung des Polyamids 66 GF35. Die Extremtemperatur von 85 °C in Elektrofahrzeugen führt im Gegensatz zu 130 °C im Verbrennungsmotor in eine höhere Unbeständigkeit des Polyamids 66 GF35 zum Polyamid 6 GF35. Hierbei muss jedoch die abweichende Additivierung des Polymers berücksichtigt werden.

Die Oberflächendegradation des Polyamids 66 GF35 (ohne HR) und Polyamids 6 GF35 in Einzelmedien und Kombinationen des Kühlmediums werden in Abbildung 132 dargestellt. Polyamid 66 GF35 (ohne HR) zeigt im Gegensatz zu hydrolysestabilisierten (Abbildung 107) ein Rissnetzwerk nach 1.008 Stunden in 100 % ASTM D1384 Wasser. Die Exposition in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser resultiert nach 504 Stunden in eine deutliche Veränderung der Oberflächenstruktur des Polyamids 66 GF35 (ohne HR), die am hydrolysestabilisierten

Polymer nicht (Abbildung 107) ersichtlich ist. Nach 1.008 Stunden ist ein Rissnetzwerk mit Oberflächenveränderung des Polyamids 66 GF35 (ohne HR) vorhanden, welches eine höhere Ausprägung als beim hydrolysestabilisierten Polymer anzeigt. Die Polyamid 66 GF35 (ohne HR)-Oberfläche präsentiert nach Exposition im additivierten Kühlmedium eine signifikante Veränderung mit Auflösung der Polymermatrix und Bildung von Rissen, die beim Polyamid 66 GF35 mit HR (Abbildung 117) nicht vorhanden ist. Gemäß der größeren Degradation über den Probenquerschnitt, die auf Basis der mechanischen Kennwerte erkennbar ist, wird ebenso eine höhere Oberflächendegradation des Hydrolysestabilisator-freien zum stabilisierten Polyamids 66 GF35 in Abbildung 132 bestimmt.

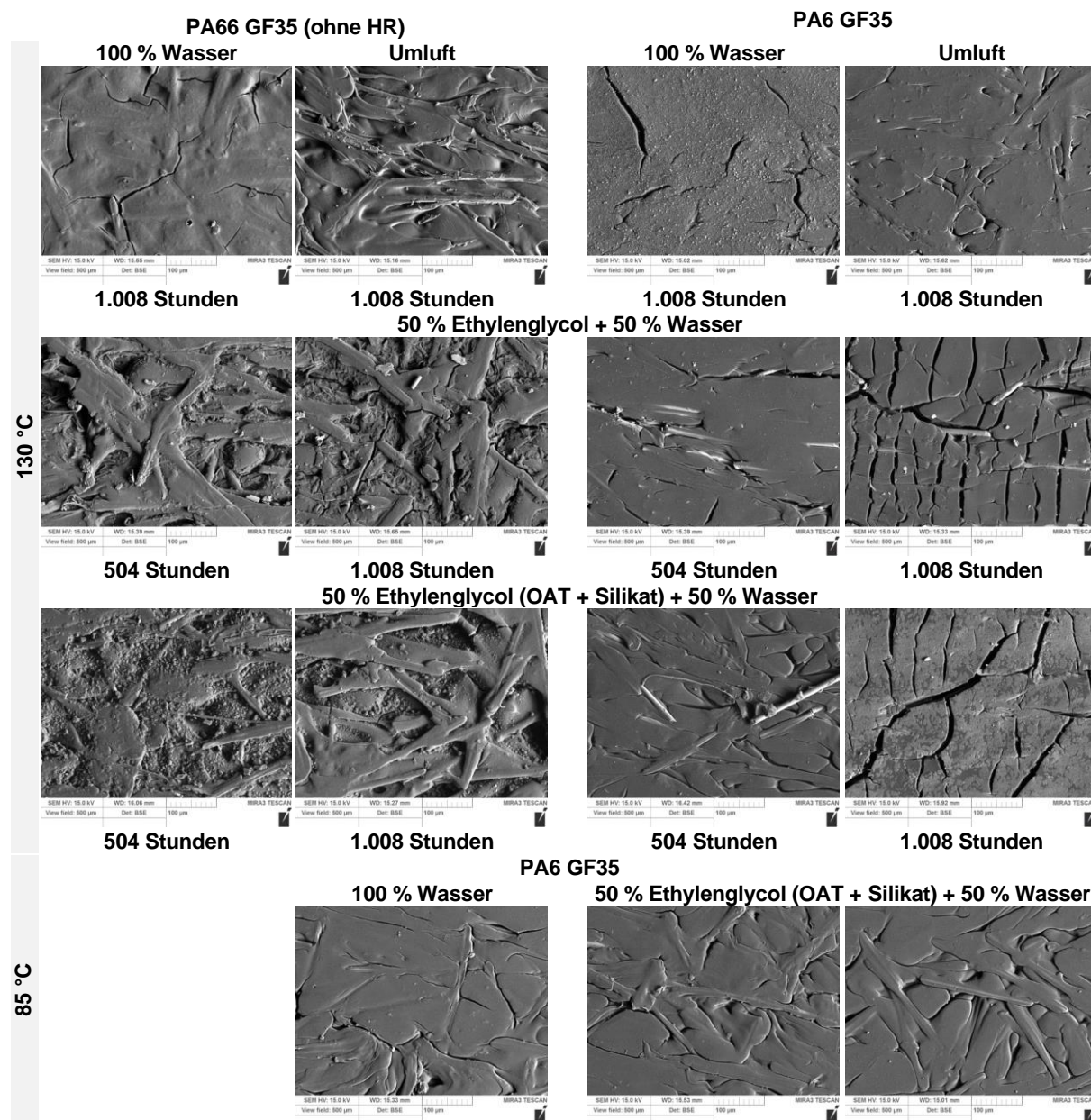


Abbildung 132: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Abbildungsmaßstab von 100 µm der PA6 GF35 und PA66 GF35 (ohne HR)-Oberfläche nach Exposition in differneten Medien und Zeiten bei 85 und 130 °C (Wasser: ASTM D1384 Wasser)

Die 130 °C-Exposition des Polyamids 6 GF35 zeigt in 100 % ASTM D1384 Wasser mit Rissen und Veränderung der Oberflächenstruktur eine höhere Unbeständigkeit als Polyamid 66 GF35. Nach 1.008 Stunden in den Kühlmedien weisen die Rissnetzwerke der Polyamid 6 GF35-Oberflächen in Abbildung 132 gemäß dem Probenquerschnitt (Mechanik) auf eine höhere Degradation als Polyamid 66 GF35 hin. Nach Exposition in 100 % ASTM D1384 Wasser und

additivierten Kühlmedium bei 85 °C wird keine Oberflächenveränderung des Polyamids 6 GF35 mittels REM-Aufnahmen festgestellt. Die Oxoniumionen- sowie Anionen-Konzentration der neuen und exponierten Medien wird in Abbildung 133 bis Abbildung 136 dargestellt. Die Protonenkonzentration der mit Polyamid 66 GF35 (ohne HR) exponierten Medien in Abbildung 133 wird eine deutliche Alkalisierung des 100 % Ethylenglykols und eine anfängliche Versauerung des Kühlmediums mit folgender geringfügiger Alkalisierung ermittelt.

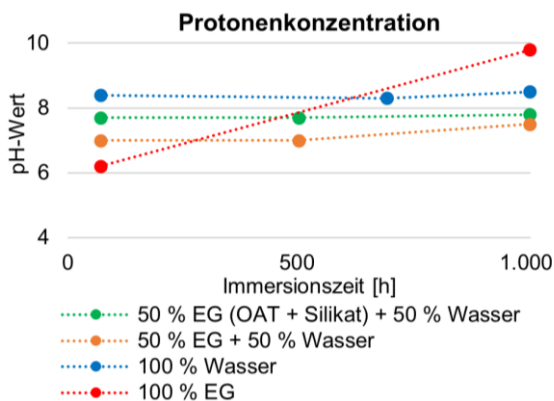


Abbildung 133: Protonenkonzentration der Medien nach Exposition mit PA66 GF35 (ohne HR) in A1 bei 130 °C

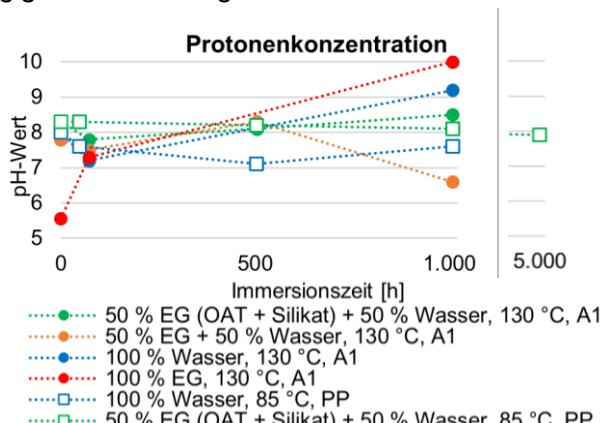


Abbildung 134: Protonenkonzentration der Medien nach Exposition mit PA6 GF35 in PP und A1 bei 85 und 130 °C

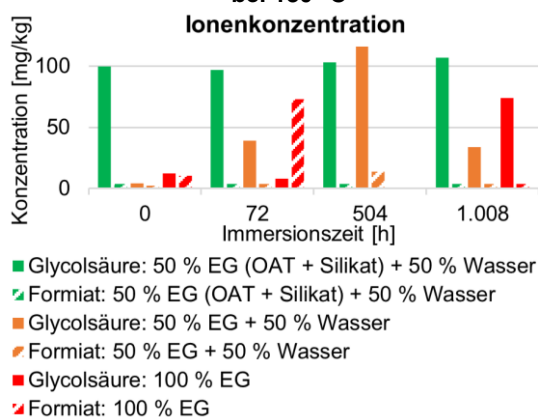


Abbildung 135: Ionenkonzentration der Medien nach Exposition mit PA66 GF35 (ohne HR) (EG: Ethylenglycol; Wasser: ASTM D1384 Wasser)

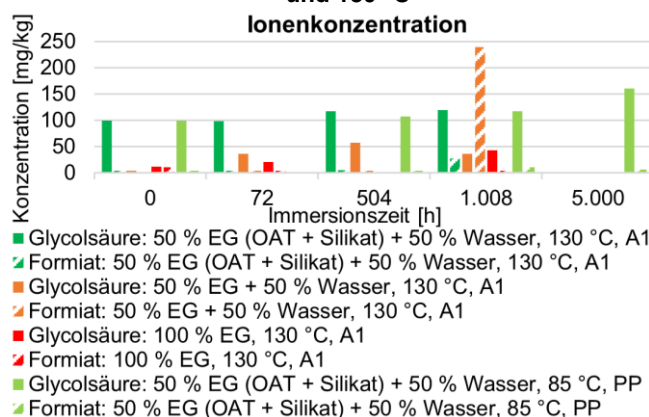


Abbildung 136: Ionenkonzentration der Medien nach Exposition mit PA6 GF35 in PP und A1 bei 85 und 130 °C (EG: Ethylenglycol; Wasser: ASTM D1384 Wasser)

Die Anionen-Konzentrationen der mit Polyamid 66 GF35 (ohne HR) exponierten Medien zeigen, außer bei 100 % Ethylenglycol, entsprechend der Versauerung die Bildung von Glykolat, Formiat und Acetat. Die Medien exponiert mit Polyamid 6 GF35 bei 130 °C weisen eine Alkalisierung in 100 % Ethylenglykol und anfängliche Versauerung mit folgender Alkalisierung des additivierten Kühlmediums und 100 % ASTM D1384 Wasser auf. Die Versauerung des Kühlmediums nach 1.008 Stunden in Abbildung 134 wird durch die Bildung von Formiat, Glykolat und Acetat in Abbildung 136 angezeigt. Nach 5.000 Stunden-Exposition mit Polyamid 6 GF35 des additivierten Kühlmediums ist eine erhöhte Entstehung an Glykolat und Acetat ersichtlich, welches mit der Polyamid 66 GF35-Lagerung übereinstimmt.

Kap. 4.6 zusammengefasst ist eine oxidative Degradation des Kühlmediums nach Abbildung 7 (Kap. 3.5.3) mittels IC-Analyse und Protonenkonzentration (pH-Wert) erkennbar. Die Analyse der exponierten Medien zeigt eine Absorption der Anionen sowie insbesondere der gebildeten Protonen ins Polymer. Die fahrzeugnahe beschleunigte Prüfung in Kap. 4.6 wird bei geforderten Temperaturen >108 °C im statischen, allseitigen Test im Autoklaven ermöglicht. Eine Auflösung des Polyamids bei 160 °C in Glykol nach Ehrenstein, Pongratz [78] wird mittels Kurzzeittests in Kap. 4.6.1.1 bestätigt. Die Kurzzeit- und Langzeitversuche (Kap. 4.6.1) zeigen eine besondere

oxidationsfördernde Prüfbedingung durch Anhebung der Temperatur auf 130 °C, welches mit der grenzwertigen Temperatur im Kühlkreislauf des Verbrennungsmotors übereinstimmt. Die Diffusionsversuche bei 130 °C (Kap. 4.6.2) und Kurzzeit- sowie Langzeituntersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen >130 °C beweisen einen synergetischen Effekt des Kühlmediums zu den Einzelkomponenten mit beschleunigter Diffusionsfähigkeit (Kinetik) nach Fick (Tabelle 17), Thermodynamik (Tabelle 21) und erhöhter chemischer Degradation des Polyamids 66 GF35. Die höhere Oxidation des Ethylenglykols in der Kombination mit Wasser (50 / 50-Kühlmedium) (Abbildung 109 und Abbildung 111) lässt die synergistische chemische Degradation des Polyamids 66 GF35 infolge einer säurekatalysierten Hydrolyse annehmen. Die künstliche Degradation des Kühlmediums durch Zusatz der Säure-Oxidationsprodukte in Kap. 4.6.4 ermöglicht eine 2,7-fach beschleunigte Prüfung des Polyamids 66 GF35 bei 130 °C im Vergleich zu unadditiviertem Kühlmedium. Die Expositionszeit kann wie im Versuch von bspw. 2.016 Stunden auf 735,5 Stunden (Zugfestigkeit) bei 130 °C reduziert werden. Die Additivierung der Kühlmedien mit bspw. Puffer zur Stabilisierung des pH-Wertes führen nur teilweise in geringfügige Reduktionen der säurekatalysierten Degradation des Polyamids 66 GF35 und Polyamids 6 GF35 (Mechanik in Kap. 4.6.3 und 4.6.5). Abbildung 119 beweist die oxidative Degradation der additivierten Kühlmedien anhand IC-Analyse durch Anwesenheit der entsprechenden Anionen. Die GPC- und DSC-Ergebnisse der Oberflächendegradation verdeutlichen jedoch eine geringfügig höhere Degradation des Polymers im additivierten Kühlmedium (Abbildung 115, Tabelle 24 und Abbildung 116). Die Oberflächenaufnahmen nach 2.016 Stunden-Exposition zeigen eine Veränderung des Mechanismus der Degradation mit der Additivierung des Kühlmediums (Abbildung 107 und Abbildung 117). Eine Veränderung der Oberflächenstruktur ähnlich der Säure-Exposition (Abbildung 19 und Abbildung 123) ist lediglich beim unadditivierten Kühlmedium ersichtlich. Nach ATR-FT-IR- und DSC-Analyse ist die Kühlmedien und 100 % ASTM D1384 Wasser (1.008 Stunden; 130 °C) induzierte Oberflächendegradation bevorzugt in der amorphen Phase des Polyamids 66 GF35 mit teilweiser Rekristallisation der degradierten Ketten vorhanden (Abbildung 97 und Abbildung 116). 100 % Ethylenglykol (1.008 Stunden; 130 °C) führt nach Abbildung 115, Tabelle 24 und Abbildung 116 zu einer medieninduzierten Polymerisation mit erhöhter Kristalllamellendicke und verringerter Kristallinität der Oberfläche des Polyamids 66 GF35. Die höhere Polymerbeständigkeit durch Zusatz einer Hydrolysestabilisierung des Polyamids 66 GF35 in Kühlmedien und deren Einzelkomponenten wird in Kap. 4.6.5 bestätigt. In Abhängigkeit der Polyamid-Konstitution ist eine höhere Kühlmedienbeständigkeit des Polyamids 66 GF35 mit höherem Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen zum Polyamid 6 GF35 bei 130 °C vorhanden.

In alternativen Antriebskonzepten der Elektro- und Brennstoffzellenfahrzeuge kann mittels Simulierung der Anwendungstemperaturen (Tabelle 22; Kap. 4.6.1.2) eine längere Beständigkeit des Polyamids 66 GF35 in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser angenommen werden. Die experimentelle Prüfung der extremen Anwendungstemperatur von 85 °C im Kühlkreislauf der Elektrofahrzeuge zeigt eine geringfügig höhere Beständigkeit des Polyamids 6 GF35 zum Polyamid 66 GF35 bei Expositionen bis 5.000 Stunden in additiviertem Kühlmedium. Ein synergistischer Effekt des Kühlmediums zur chemischen Degradation des Polyamids 66 GF35 und Polyamids 6 GF35 bei 85 °C bis 1.008 Stunden kann nicht ermittelt werden. Bei Lagerung in 100 % ASTM D1384 Wasser wird bei Exposition der 1.008 Stunden bei 85 °C eine höhere hydrolytische Degradation der mechanischen Kennwerte festgestellt. Jedoch zeigt die lange Expositionszeiten von 5.000 Stunden bei niedriger Temperatur von 85 °C ebenso eine oxidative Degradation des Ethylenglykols im additivierten Kühlmedium.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Diffusion der Säuren und Deionat in Polyamid 66 GF35 entspricht dem ersten und zweiten Fickschen-Verlauf mit medienabhängigen Oberflächenwiderstand. In Abhängigkeit der Kohäsionsenergie der Säure wird der Oberflächenwiderstand, die Thermodynamik (Löslichkeit) und die Diffusionskinetik gesteigert. Die säurekatalysierte Degradation ist in der Reaktionsgeschwindigkeit von der jeweiligen Konzentration an Carbonsäureamid und Säure bzw. Protonen abhängig.

Die orts aufgelöste Analyse ermöglicht erstmals an Polyamid eine Aussage zur Korrelation der anhand Gewichtsmittelwert (GPC) und häufigsten Kristalllamellendicke (DSC) bestimmten Degradationsverläufe (Schwefelsäure und Salpetersäure induziert). Die optimierte Probenpräparation ermöglicht die Verfolgung der diffusionskontrollierten Degradation über die Probentiefe. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach der ersten Fickschen-Gleichung (16 Stunden, 100 °C, 1 Ma.-% Schwefelsäure) entspricht einer Diffusionstiefe des linearen Verhaltens von ungefähr 500-550 µm der oberflächlichen Morphologie. Entsprechend des exponentiellen Diffusionsprofils (IC, ToF-SIMS) nach der zweiten Fickschen Gleichung wird ein exponentieller Degradationsverlauf über die Probentiefe (DSC, GPC) von 1 Ma.-% Schwefelsäure ermittelt. Die Molmassenverteilung verdeutlicht eine hohe Umwandlungsrate der säurekatalysierten Degradation mit einer steigenden Homogenität in den Schichtebenen. Die Messungen im Probenquerschnitt kennzeichnen einen zeitlichen Versatz zur Spaltungsrate der Oberfläche aufgrund der notwendigen Tiefen-Ausbreitung der Degradation, Gleichgewicht und Polymerisierung zur deutlichen Veränderung der Kraftverteilung. In Abhängigkeit der Temperatur, Zeit und Konzentration an Schwefelsäure kann eine Veränderung des Reaktionsgleichgewichts zur Polymerisation festgestellt werden. Ähnliche notwendige kinetische Energien zur Oberflächen- und Querschnittsdegradation werden mittels GPC und Zugversuch ermittelt (Schwefelsäure und Salpetersäure). Die geringere Energiebarriere der Oberflächen-DSC-Messung lässt eine schnellere Zersetzung der kristallinen Phase des Polyamids 66 GF35 als die Degradation der Kettenlänge in der insgesamten Morphologie vermuten. Anhand Röntgenbeugung sollte im Weiteren die Degradation der kristallinen Phase validiert werden. Zudem sollte zur Überprüfung der Formel 27 und Formel 29 eine Analyse der extrahierten unreaktierten Oxonium-Ionen aus den Dünnschnitt-Extrakten durchgeführt werden.

Die Stärke und der Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen der anorganischen Schwefelsäure führen in eine hohe Temperaturabhängigkeit mit gesteigerter Löslichkeit, zunehmender Diffusionskinetik, hohen Aktivierungsenergien der Diffusion und ausgeprägten säurekatalysierten Degradationen. Unter hohen Temperaturen wird eine Molekülvolumen unabhängige Diffusion, Löslichkeit und Degradation bestimmt (Schwefelsäure versus Salzsäure). Die Konzentrationserhöhung der Schwefelsäure (1-10 Ma.-%) mit zunehmenden Anteil an Kohäsionsenergie im Medium resultiert in eine nahezu lineare Steigerung der Diffusionskinetik und Entropie sowie einer annähernd exponentiellen Abhängigkeit der Sättigungskonzentration bei unendlicher Temperatur zur Mischung. Die steigende Konzentration an Schwefelsäure führt in eine säurekatalysierte Degradation induzierte zunehmende Zerstörung der Materialoberfläche unter Auflösung der kristallinen Anteile, Reduzierung der häufigsten Lamellendicke und Bildung von Degradationsprodukten (ATR-FT-IR, DSC). Eine signifikante Entflechtung der Proben über den Querschnitt wird mit Abnahme der mechanischen Kennwerte infolge Degradation der Restfestigkeit und -dehnung des kristallinen Anteils ermittelt. Im Weiteren sollte ein Trend der Aktivierungsenergie zur Diffusion von der Säurekonzentration bestimmt werden.

Ein steigender Anteil an Van der Waals-Interaktionen der organischen Säuren zur Polymer-Kohlenstoffkette resultiert unabhängig des Molekylvolumens (\leq Essigsäure) zu an- und organischen Säuren in höhere Löslichkeiten und bevorzugte Reduzierungen des Verschlaufungsnetzwerks über den Probenquerschnitt (Zugversuch). In der größten getesteten organischen Säure, Essigsäure, wird die höchste thermodynamische Bevorzugung der Lösung sowie Degradation über den Querschnitt ermittelt. Eine hauptsächliche Degradation der Essigsäure in ungefähr 79,08 % des Polymers dem amorphen Anteil wird bestimmt (DSC, Zugversuch). Die säurekatalysierte Degradation des Polyamids 66 GF35 entspricht an der Oberfläche und in die Probentiefe bei 100 °C in anorganischen Säuren in eine von der Morphologie unabhängige und in organischen Säuren in eine Gefügestruktur differenzierten Abbau. Die unterschiedliche Wirkung der Säuren in den morphologischen Bereichen trotz identischer Säurekonzentration wird aufgrund der Art, Anzahl und Stärke mit Bindungslängen der intermolekularen Interaktionen angenommen. Die hauptsächliche Degradation in der amorphen Phase führt teilweise zur Rekristallisation der gebildeten, gekürzten Ketten (ATR-FT-IR, DSC). Die Temperatur, Zeit und Konzentration ermöglichen unabhängig der Art der Säure in eine fortschreitende Degradation des kristallinen Anteils (außer bei Wasserstoffperoxid).

Das oxidative Wasserstoffperoxid und die oxidative sowie säurekatalysierte Salpetersäure kennzeichnen einen anfangs löslichen Stofftransport, der über die Zeit zu einer thermodynamischen Unlöslichkeit mit negativer Entropie und Enthalpie einem exothermen Langmuir-Mechanismus modifiziert. Die höhere Degradation des Polyamids 66 GF35 unter deutlich reduzierter Protonenkonzentration des 1 Ma.-% Wasserstoffperoxids (pH = 3,9) mit bevorzugter Oberflächendegradation (REM) infolge reduzierter Löslichkeit weist auf einen geänderten Degradationsmechanismus hin. Eine höhere Degradation der Polymeroberfläche (GPC, DSC) mit jedoch reduzierter Tiefendegradation (Zugversuch) wird in 1 Ma.-% Salpetersäure (pH = 1,0) zu 1 Ma.-% Schwefelsäure (pH = 1,0) bestimmt. Die Degradation des Polyamids 66 GF35 verläuft nach der notwendigen Aktivierungsenergie im Probenquerschnitt und an der Oberfläche in 1 Ma.-% Salpetersäure schneller als in 1 Ma.-% Schwefelsäure. In Differenz der anorganischen Säuren wird eine Reaktion des Anions und Protons der Salpetersäure zu alleinigen Reaktion des Protons der Schwefelsäure vermutet. Entsprechend der Umwandlung des Nitrat-Anions wird eine Reduzierung der Konzentration in der Oberfläche sowie Probentiefe mit fortschreitender Expositionszeit analysiert (IC). Die Produkte der säurekatalysierten und oxidativen Degradation der Salpetersäure und der oxidativen Reaktion des Wasserstoffperoxids sollten in weiteren Untersuchungen mittels ATR-FT-IR- und NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

Die fahrzeugnahe Beständigkeitsuntersuchung der Polyamide in Abgasrückführungs- und Kurbelgehäuseentlüftungskondensaten sowie Kühlerfrostschutzmedien wird im Autoklaven ermöglicht. In den angesetzten und exponierten Kondensaten wird ein hoher Anteil an Nebenreaktion bestimmt (Headspace-GC-MS). Die degradierenden Komponenten in Kondensaten für Polyamid 66 GF35 sind Säuren, Acetaldehyd und alkoholische Kraftstoffe. Das gebildete 2-Butenal, die Oligomere und die Essigsäure aus Acetaldehyd führen infolge übereinstimmender Kohäsionsenergie zu Polyamid 66 GF35 und säurekatalysierter Wirkung in hohe Absorptionen und Versprödungen des Polymers. Die Kondensate degradieren an der Oberfläche hauptsächlich in der amorphen Phase mit Bildung neuer kristalliner Anteile und Degradationsprodukte des Polyamids 66 GF35 (DSC, ATR-FT-IR). Die geforderte steigende Anwendung der alkoholischen Kraftstoffe in neuen und bestehenden Antriebskonzepten sollte eine reduzierte Beständigkeit der Polyamide infolge Kohäsion (Absorption) und Bildung von Carbonsäuren in der Kraftstoffleitung, Kraftstofftank sowie Luftführung berücksichtigen. In weiteren Untersuchungen sollte die Auswirkung der Biogenen Zusätze auf die Kunststoffbeständigkeit validiert werden.

Die oxidative Degradation des Kühlmediums führt zu einer Absorption der Anionen sowie insbesondere der gebildeten Protonen ins Polymer (pH-Wert, IC). Die absorbierten Protonen der oxidativen Degradation des Ethylenglykols führen in die erstmalige Feststellung einer säurekatalysierten Degradation des Kunststoffes in Kühlmedien. 130 °C wird als besonders oxidationsfördernde Prüfbedingung in Kurzzeit- und Langzeitversuchen mit Temperaturen von 85-160 °C ermittelt (IC, pH-Wert). 130 °C ist in Verbrennungsmotoren eine konventionelle und grenzwertige Anwendungstemperatur. Ein synergistischer Effekt mit deutlich gesteigerter thermischer Oxidation des Ethylenglykols wird in der Kombination mit Wasser (50 / 50-Kühlmedium) bestimmt (IC, pH-Wert). Beschleunigte Diffusionsfähigkeiten nach Fick bei 130 °C, hohe Thermodynamik (Löslichkeit) und erhöhte chemische Degradationen des Polyamids 66 GF35 bei ≥ 130 °C werden infolge des synergetischen Effekts des 50 / 50-Kühlmediums zu den Einzelkomponenten festgestellt (Absorption, Zugversuch). Eine 2,7-fach beschleunigte Prüfung des Polyamids 66 GF35 (Zugversuch) bei 130 °C wird durch das erstmals künstlich degradierte Kühlmedium (Zusatz der Säure-Oxidationsprodukte) bestimmt. Die additivierten Kühlmedien mit bspw. Puffer zur Stabilisierung des pH-Wertes weisen ebenfalls oxidative Säurebildungen auf (pH-Wert, IC). Die Additivierung des Kühlmediums mit OAT und Silikat führt zu einer teilweise geringfügig höheren Beständigkeit des Polyamids 66 GF35 und Polyamids 6 GF35 (Zugversuch) mit jedoch höherer Oberflächendegradation des Polyamids 66 GF35 (GPC, DSC). Eine signifikante Reduzierung der säurekatalysierten Degradation des Polymers mittels Additivierung des Kühlmediums wird nicht ermittelt. Die Kühlmedien und 100 % ASTM D1384 Wasser degradieren die Oberfläche des Polyamids 66 GF35 bevorzugt in der amorphen Phase mit teilweiser Rekrystallisation der verkürzten Ketten (ATR-FT-IR, DSC). Eine medieninduzierte Polymerisation mit erhöhter Kristalllamellendicke und verringerter Kristallinität der Oberfläche wird in 100 % Ethylenglykol festgestellt (GPC, DSC). Die höhere Polymerbeständigkeit durch Zusatz einer Hydrolysestabilisierung des Polyamids 66 GF35 in Kühlmedien und deren Einzelkomponenten wird bei 130 °C bestätigt (Zugversuch). In Abhängigkeit der Polyamid-Konstitution ist eine höhere Kühlmedienbeständigkeit des Polyamids 66 GF35 mit höheren Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen zum Polyamid 6 GF35 bei 130 °C vorhanden (Zugversuch). Die extreme Anwendungstemperatur von 85 °C im Kühlkreislauf der Elektrofahrzeuge führt ebenso in eine oxidative Degradation des Ethylenglykols im additivierten Kühlmedium (pH-Wert, IC). Eine geringfügig höhere Beständigkeit des Polyamids 6 GF35 zum Polyamid 66 GF35 wird bei 85 °C nach 5.000 Stunden in additivierten Kühlmedien bestimmt (Zugversuch). In weiteren Versuchen sollte die künstliche Degradation von additivierten Kühlmedium sowie differente Säurekonzentrationen in Kühlmedien auf die beschleunigte Beständigkeitsprüfung von Elastomeren und Thermoplasten bei unterschiedlichen Temperaturen getestet werden. Außerdem sollte die Auswirkung eines dynamischen Versuchsaufbaus auf die oxidative Degradation des Ethylenglykols mit und ohne Kunststoffmaterial bei Anwendungstemperaturen von konventionellen und elektrifizierten Antriebssträngen untersucht werden. Der Effekt von demineralisiertem Wasser als Mischungskomponente sollte ebenfalls geprüft werden. Die Differenzierung der Beständigkeit von Polyamid 6 GF35 zu Polyamid 66 GF35 bei 85 °C sollte in weiteren Expositionen über höhere Zeiten bestimmt werden. Zur Absicherung der Anwendung von Kunststoffen im elektrifizierten Antriebsstrang sollten weitere Untersuchungen von Kühlmedien in differenten niedrigen Temperaturen < 85 °C zur Ermittlung der Initiierungstemperatur und Zeit der Oxidation des Ethylenglykols mit folgenden Kunststoffprüfungen durchgeführt werden.

6 Anhang

6.1 Erweiterung Stand der Wissenschaft und Technik

6.1.1 Ficksche Gesetz

Das erste ficksche Gesetz der Diffusion beschreibt die Transportgeschwindigkeit der zufälligen molekularen Bewegung der Materie den Materialfluss J in einem stationären Zustand ohne Konvektion [52,54]. Voraussetzung ist eine Umgebung mit konstanter Konzentration und Temperatur [61]. Die proportionale Abhängigkeit von J wird zur Steigung der Kurventangente der Konzentration c zum Ort x in einer Schicht von der Oberfläche in einer eindimensionalen Richtung definiert, siehe Formel 32 [51,52,54,71].

$$J(\text{Materie}) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (32) [52,54]$$

Im passiven Transport erfolgt der Materialfluss gegen den Konzentrationsgradienten $\partial c / \partial x = \textit{konstant}$ von hoher zur niedriger Konzentration [52], d. h. mit zunehmender Schichttiefe wird eine entsprechend identische Verringerung der Konzentration analysiert [71]. Der konzentrationsunabhängige Proportionalitätsfaktor die Diffusionsfähigkeit bzw. der Diffusionskoeffizient des Penetranten D beschreibt die Eigenschaften des Penetranten sowie des Polymers [51,52,71]. Der Faktor entspricht der Zeiteinheit zur Diffusion einer Querschnittsfläche der Schnitteinheit in $[\text{m}^2/\text{s}]$ bei identischer Einheit von J und c bspw. $[\text{g}/\text{cm}^3]$ von einer Schicht zur nächsten [54,67,71]. Eine starke Konzentrationsänderung am spezifischen Ort resultiert zu einer beschleunigten Diffusion. Der Materialfluss ist außerdem proportional zur Driftgeschwindigkeit $J = sc$ der Reibungskraft der Teilchen in der Flüssigkeit, welches in einer ausführlicheren Definition die Ionenbeweglichkeit in der Einsteingleichung und Viskosität in der Stokes-Einstein-Gleichung einschließt [52]. Das erste Ficksche Gesetz beschreibt demnach den stationären Zustand ohne Konzentrationsänderung mit der Zeit [54].

Die Zeitabhängigkeit des Diffusionsprozesses wird mit dem zweiten Fickschen Gesetz der Steigung der Tangente der Konzentration zur Geschwindigkeit t entsprechend der Konzentrationsänderung am spezifischen Ort beschrieben, siehe Formel 33 [48,52,54,60,61]. In der Formel 33 wird von einer konstanten Querschnittsfläche, d. h. Breite $z = b$ und Höhe bzw. Länge $y = h$ jeder Schicht, über die Tiefe $x = L$ des Quaders zur Vereinfachung der Differentialgleichung mit Veränderung der Konzentration in einer Dimension angenommen [61,71].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (33) [48,51,52,54,56,60,61,71]$$

Die Geschwindigkeit des Materialflusses, der in einen Quader diffundiert wird mit molarer Zunahme der Konzentration von links nach rechts in einem Zeitintervall beschrieben. Der Materialfluss mit der Konzentrationsänderung aus der rechten Grenzfläche (Gegenfluss) aus dem Quader wird zur Ermittlung der Gesamtänderung der Konzentration pro Zeiteinheit vom eintretenden Fluss subtrahiert. An den Begrenzungsflächen des Quaders wird anstelle des Flusses mit der Einsetzung des ersten Fickschen Gesetzes der Konzentrationsgradient angewandt. Die Geschwindigkeit zur Konzentrationsänderung in der ersten Ordnung ist in der Formel 33 daher analog zur räumlichen Variation der Konzentration in der zweiten Ordnung mit dem Proportionalitätsfaktor im Differentialgleichungssystem. Eine räumlich signifikante Konzentrationsänderung resultiert demnach zu einer starken zeitlichen Änderung. Anhand der zweiten Ableitung werden Verwerfungen in der Verteilung der Konzentration zum Ort bestimmt. Die Diffusion bestrebt ein Ausgleich der Krümmungen mit Abtragung oder Ergänzung der Konzentration mit jeweiliger zeitlicher Änderung [52]. Ein instationärer Stofftransport $\partial c / \partial x =$

variabel, d. h. ein Konzentrationsprofil im zeitlichen Verlauf entsprechend dem zweiten Fickschen Gesetz, [54,72] wird mit negativen Exponentialfunktionen an den zwei Randschichten zu $\partial c/\partial x = 0$ der Probenmitte der Ebene x beschrieben [54,67,72]. Vorausgesetzt werden eine konstante Temperatur [61] und ein stetiger Diffusionskoeffizient $\partial D/\partial x = \textit{konstant}$ im inneren des Materials [61,72]. Die 10^6 schnellere Temperaturleitfähigkeit als Diffusionsfähigkeit zur Gleichgewicht-Einstellung resultiert in der Praxis in den meisten Materialien zu einer identischen Temperatur im Inneren des Materials zur Umgebung. Die Temperaturleitfähigkeit wird anhand der Wärmeleitungsgleichung nach Fourier, die mathematisch der Formel 33 entspricht, mit Veränderung der Temperatur in der Probentiefe mit der Zeit ermittelt [61]. Anhand der Lösung der Formel 33 nach Jost aus Shen, Springer [61] wird Formel 34 zur Ermittlung der Konzentrationsänderung innerhalb der Probe mit der Zeit unter Randbedingungen, wie konstanter Umgebungstemperatur und -Konzentration c_a , bestimmt. Die Anwendung einer Reihenentwicklung mit Summationsvariablen n ermöglicht die Berechnung der Exponentialfunktion mit der Eingrenzung des Start- und Endwertes [51].

$$\frac{c-c_i}{c_m-c_i} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{L} \exp \left[-\frac{D \cdot t}{L^2} \cdot \pi^2 (2n+1)^2 \right] \quad (34) [61]$$

Die gleichmäßige Anfangskonzentration bei $t < 0$ in der Probe entspricht c_i . In Abhängigkeit der Zeit wird die Konzentrationsverteilung c und Sättigungskonzentration c_m ermittelt. Die Sättigungskonzentration an der Oberfläche entspricht der Umgebungskonzentration $c_m = c_a$ [61]. In rel. Feuchtigkeit ϕ wird die Sättigungskonzentration als $M_{\infty} = a(\phi)^b$ definiert [61,73], welches eine geringere Sättigungskonzentration zur relativen Feuchtigkeit in der Umgebung mit bspw. $a = 0,00014$ und $b = 2$ beschreibt [61].

Experimentelle Anwendung

In der experimentellen Anwendung kann die exponentielle Konzentrationsänderung anhand des Gewichts bzw. der Masse in der Sorptionskinetik nach Crank aus Karimi [54] mit Integration der Formel 34 über die Probendicke in Formel 35 [61] dargestellt werden [32,48,60]. Im Verhältnis der Gewichtsänderung zur Sättigungskonzentration [32,47,54,60,70] wird anhand eines Potenzgesetz Ausdruck in Formel 35 die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ermöglicht [48,51,54].

$$M = \int_0^L c \, dx \rightarrow \frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{D \cdot t}{L^2} \cdot \pi^2 (2n+1)^2 \right] \quad (35) [32,48,51,54,61,70]$$

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left[-\frac{D \cdot t}{L^2} \cdot \pi^2 \right] \rightarrow \ln \left(1 - \frac{M_t}{M_{\infty}} \right) = \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{D \cdot t}{L^2} \cdot \pi^2 \quad (36) [51,54]$$

$$D = \frac{\ln \left(1 - \frac{M_t}{M_{\infty}} \right)}{t} \cdot \frac{L^2}{\pi^2} + \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) \quad (37)$$

$$M_t = \left(1 - \exp \left[-7,3 \left(\frac{D \cdot t}{L^2} \right)^{0,75} \right] \right) M_{\infty} \rightarrow t = \frac{L^2}{D} \left[-\frac{1}{7,3} \ln \left(1 - \frac{M_t - M_i}{M_{\infty} - M_i} \right) \right]^{1/0,75} \quad (38) [59,61,73]$$

Mit Anwendung der Formel 35 kann der Ficksche Verlauf für M_t versus t in Sekunden mit D , M_{∞} , L , $n = 1$ und $\infty = 20$ simuliert werden [48,68]. Außerdem ermöglicht die Anwendung der ermittelten Parameter die Bestimmung des Anteils M_t in unterschiedlichen Schichttiefen zur Oberfläche mit Anwendung von x anstelle L [48]. Der Laufindex n wird zu null bei einer 4,5-fach höheren Probendicke L zum Produkt des Diffusionskoeffizienten und der Zeit ($D \cdot t/L^2 > 0,05$) [51]. Die reduzierte Formel 36 [51] ermöglicht in logarithmierter Form der Ableitung in Formel 37 die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten über die insgesamt Diffusionszeit anhand der Steigung in einer linearen Regression des graphischen Verhältnisses von $\ln(1 - M_t/M_{\infty})$ zu t [54]. Nach Soles et al. [59] und Shen, Springer [61] wird anhand Formel 38 die Sorptionskurve des zweiten Fickschen Gesetzes vereinfacht simuliert. Die logarithmierte Form ermöglicht die

Ermittlung der Zeit zum Erreichen einer erstrebten Konzentration M_t in der Probe in Abhängigkeit zur Umgebungskonzentration $c_a = M_\infty$ und Anfangskonzentration M_i [61].

Eine weitere Umwandlung der Formel 36 ermöglicht die Bestimmung des stationären Zustandes [54] $\partial c/\partial x = \text{konstant}$ [72] in der anfänglichen Immersionszeit [51,54,70] in Formel 2. Eine stationäre Konzentrationsänderung entsprechend dem ersten Fickschen Gesetz über die Zeit mit $\partial c/\partial t = 0$ der Formel 33, d. h. Sättigung, wird bei konstanter Konzentration von benachbarten Schichten erhalten [52,71]. In der Oberflächenschicht wird sehr zeitnah die Sättigung ein Gleichgewicht mit konstanter Konzentration der Polymeroberfläche und der Umgebung erreicht [48,51,61,71]. Die weitere Diffusion in das gesamte Material resultiert zu einer Heterogenität der Medienaufnahme [48,51,71]. Die Sättigung bzw. der stationäre Diffusionsstrom entspricht nach Fick [71] einem dynamischen Gleichgewicht der Lösung in der Raumeinheit x mit zeitgleicher Eintragung von Teilchen [52,71]. Das Integral $c = ax + b$ der räumlichen Variation der Konzentration $0 = \partial^2 c/\partial x^2$ beschreibt eine lineare Abhängigkeit der Differenz der Konzentrationen zwischen den Schichten proportional zu den Schichtabständen. Die Konzentrationsabnahme in Richtung x entspricht einer konstanten Abnahme, d. h. Steigung, mit einem identischen Proportionalitätsfaktor bei unterschiedlichen Vorzeichen, siehe Formel 2. Eine permeierte Probe entspricht demnach an der linken Grenzfläche einer identischen Konzentration zum Permeaten und an der rechten Grenzfläche null [71,72]. Die beidseitige Exposition der Probe resultiert demnach bei einem konstanten Konzentrationsgradienten zu einer linearen Konzentrationsabnahme zur Probenmitte mit einer sozusagen Grenzfläche, mit dem Maximum an der Oberfläche und dem Minimum in der Probenmitte [53].

Nach Karimi [54] resultiert die Reduzierung der Probendicke zur Steigerung der Sättigung. Nach Abastari et al. [60] ermöglicht die Boltzmann-Transformation $x/2t^{1/2}$ die Lösung der zweiten Fickschen Gleichung zur Bestimmung der maximalen Massenaufnahme $M_\infty = \int_0^L C_0 dx = LC_0$ mit der Probendicke und Anfangskonzentration. Die Zeit zum Erreichen des Gleichgewichtszustands ist proportional zum Quadrat der Dicke und wird mit zunehmender Feuchte erniedrigt [4]. Nach Shen, Springer [61] kann anhand $t_{M_\infty} = (0,67 \cdot L^2)/D$ der Zeitpunkt mit Erreichen von 99,9 % des maximalen Medium-Anteils berechnet werden. Die Absorptionszeit zu einer definierten Massenzunahme in Abhängigkeit der Probendicke kann unter identischen Bedingungen daher vereinfacht anhand der Gleichung $t_1/t_2 = (L_1/L_2)^2$ bestimmt werden [4]. Nach Fick [71] ermöglicht die vereinfachte Gleichung die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten anhand $D = L^2/t$. Nach Hansen [53] kann anhand der Zeit zur Absorption der Hälfte der Gleichgewichtskonzentration der konstante bzw. bei geringster Konzentration vorhandene (Konzentrationsabhängigkeit) Diffusionskoeffizient bestimmt werden $D = 0,049L^2/t_{1/2}$. Der Penetrationskoeffizient entspricht der Eindringgeschwindigkeit k die lineare Abhängigkeit zwischen der Eindringtiefe l zur Quadratwurzel der Einwirkungsdauer t der Säure, siehe Formel 39 [41].

$$k = l/t^{1/2} [\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1/2}] \quad (39) [41]$$

Die Penetrationstiefe ist von der Temperatur sowie der Konzentration der Säure abhängig. Mittels Indikator-Anfärbung von aneinandergelegten Polymer-Schnitten in der Säureeinwirkung wird eine scharfe Separierung der säurehaltigen und freien Bereiche zur Ermittlung des Penetrationskoeffizienten beobachtet [41]. Die eindimensionale ungeordnete Bewegung kann außerdem anhand der Einstein-Smoluchowski-Gleichung beschrieben werden, welches den Sprung eines Teilchens λ in Abhängigkeit zur benötigten Zeit t darstellt, siehe Formel 40 [52].

$$D = \lambda^2/2t \quad (40) [52]$$

Die Diffusion kumuliert sich daher aus vielen kleinen Sprüngen in zufälliger Richtung positiv sowie negativ entlang der x-Ebene. Die mikroskopische Beschreibung der Bewegung der Teilchen wird mittels der Gleichung mit den makroskopischen Kenngrößen der Diffusion, d. h. dem Diffusionskoeffizienten, kombiniert. Außerdem entspricht die Einstein-Smoluchowski-Gleichung umgestellt der Berechnung der durch Diffusion in einer definierten Zeit zurückgelegten gemittelten Strecke $\lambda = x$ [52]. Der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient D_c (exponentielles Tiefenprofil) kann nach der Methode von Matano, siehe Formel 41, nach Iijima, Ikeda [177] ermittelt werden.

$$D_c = -\frac{1}{2} \frac{d\eta}{dc} \int_{c_0}^{c_1} \eta dc \rightarrow \eta = \frac{x}{2\sqrt{t}} \quad (41) [177]$$

Die graphische Darstellung der relativen Konzentration c zu $\eta \cdot 10^5 [cm/min]$ zeigt eine Übereinstimmung der exponentiellen Funktion bei variierender Zeit. Die Formel 41 ermöglicht die Bestimmung der D_c für jede bestimmte Konzentration in einer Ebene der exponentiellen Diffusionsfunktion in Polyamid 6 [177].

Nach Dutheillet et al. [56] wird die Steigerung der penetrierten Schicht mit der Quadratwurzel der Zeit anhand dem Proportionalitätsfaktor k als Diffusionskonstante in Formel 39 bzw. $l = kt^{1/2}$ bestimmt. Der Proportionalitätsfaktor ermöglicht mit $k = 2D^{1/2}$ bzw. $D = k^2/4$ die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten bei einem Konzentrationslevel von $C/C_0 = 0,1573$ [56].

Tiefenanalyse - Diffusionsprofil

Nach Iijima, Ikeda [177] wird ebenfalls, wie in Abbildung 10 und Abbildung 11 (Kap. 4.2.1.5), ein Versatz des Beginns der negativen Exponentialfunktion mit einem Sättigungsbereich sowie einer Variation des S-förmigen Verlaufs der 0,0127 Gew.-% Schwefelsäure in Polyamid 6 bei 70 °C mit zunehmender Zeit ersichtlich (³⁶S -Isotop-Analyse an Membranschichten). Am Querschnitt einer in 0,1 mol/L Schwefelsäure (1,0 Gew.-%) unter 40 °C gelagerten Polyamid 66 mit 3,1 mm Tiefe wird nach Brown et al. [91] ein Diffusionsprofil des ³⁶S -Isotop in Abhängigkeit zu der Zeit (nicht die Tiefe) bestimmt. Nach Abastari et al. [86] wird eine horizontale Schwefel-Verteilung mit folgender negativer linearer Steigung der 10 % Gew.-% Schwefelsäure in die Probtiefe des 2 mm dicken Polyamids 66 bei 50 °C nach 408 Stunden analysiert (REM-EDX-Analyse). Eine höhere Diffusionsfähigkeit der Schwefelsäure wird mit der Säure induzierten Degradation angenommen, welches den Diffusionswiderstand mit Rissen und Mikrorissen reduziert [86]. Nach Dutheillet et al. [56] wird ebenso eine Verschiebung des annähernd exponentiellen Verlaufes der 98 Gew.-% Essigsäure bei 25 °C in die Probtiefe des Epoxid-Harzes während zunehmender Zeit bestimmt (¹H-Isotop-NMR-Spektroskopie). Die reduzierte Steigung im Anfangsbereich des Kurvenverlaufs (annähernde Stagnierung) wird mit der zeitlichen Verschiebung der exponentiellen Funktion in die Tiefe erweitert, welche nach Dutheillet et al. [56] der Datenauswertung und verringerter Auflösung entspringt. Die Begrenzung des Diffusionsprofils (Annäherungspunkt Abszisse) in die Probe in Abhängigkeit zur Immersionszeit wird als scharfe Diffusionsfront bezeichnet. Die scharfe Front bzw. das Diffusionsprofil wird als nicht Ficksches Verhalten interpretiert [56]. Nach Dutheillet et al. [56] bedeutet die bevorzugte Füllung der freien Volumen im Polymer eine höhere Abhängigkeit der Löslichkeit und Diffusion von der stärkeren molekularen Interaktion der Penetranten/Penetranten als der Penetranten/Polymer-Wechselwirkung und dem Konzentrationsgradienten.

6.1.2 Freie Volumen-Theorie

In der glasartigen amorphen Phase wird eine geringere Diffusionsrate zur elastischen amorphen Phase bestimmt [54,58]. Die Wasserabsorption in der glasartigen amorphen Phase resultiert mit zunehmender Kettenmobilität (Plastifizierung), d. h. Relaxation mit Generierung freien Volumens, in die elastische Phase [11,54,58]. Das frei werden der Kräfte zwischen den Molekülen in den Relaxationsprozessen mit eventuellen Umkristallisationen führen zu einer Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Mit zunehmender Einwirkungsdauer wird demnach eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten von Wasser in Polycaprolactam bei 20 °C bestimmt [41]. Die Erhöhung des freien Volumen-Anteils resultiert zu einer exponentiellen Zunahme des Diffusionskoeffizienten und einer Erhöhung der Sättigungskonzentration [59]. Eine höhere Diffusionsfähigkeit und abnehmende mechanische Festigkeit wird mit verringerter Glasübergangstemperatur T_g erhalten, welches zur signifikanten Steigerung der Wasseraufnahme führt [11,58]. Nach Karimi [54] wird bei einer schnelleren Relaxation zur Diffusion ein Gleichgewichtswert im Polymer erhalten, der zu einer Wanderung einer scharfen Diffusionsfront im Polymer mit Reduzierung der T_g nach dem zweiten Fickschen Gesetz führt. Eine Relaxationszeit entsprechend der Diffusionszeit resultiert in einen anomalen und bei einer deutlich reduzierten Relaxationszeit zu einem Fickschen Prozess [54].

In der elastischen Phase ist der Diffusionskoeffizient von der Temperatur, Wasserkonzentration und Bildungs- sowie Umlagerungsprozessen des freien Volumens abhängig, siehe Formel 42 [11,58]. Eine lineare Steigerung des freien Volumens wird mit zunehmender Temperatur erhalten, welche oberhalb T_g eine deutlich Erhöhung aufweist [54]. Der Diffusionskoeffizient D [cm^2/s] ist abhängig von der Größe des Penetranten V^* zum vorhandenen freien Volumen für mögliche Molekülsprünge V_f pro Gramm Polymer [11,57,58].

$$D = D_2 \cdot \exp\left(-\gamma \cdot \frac{V^*}{V_f}\right) \rightarrow V^* = w_1 \cdot \widehat{V}_1^* + \xi \cdot w_2 \cdot \widehat{V}_2^* \quad (42) [11,55,57,58]$$

$$\xi = \frac{V_1^0(0)}{V_2^*(j)} = \frac{\widehat{V}_1^* \cdot M_1}{\widehat{V}_2^* \cdot M_2} \rightarrow V_2^*(j) = 0,6224 \cdot T_g (\geq 295 K) - 86,95 \text{ oder } 0,0925 \cdot T_g (< 295 K) + 69,47$$

$$\frac{V_f}{\gamma} = \left(\frac{K_{11}}{\gamma}\right) \cdot w_1 \cdot (K_{21} - T_{g1} + T) + \left(\frac{K_{12}}{\gamma}\right) \cdot w_2 \cdot (K_{22} - T_{g2} + T) \rightarrow \frac{\gamma \cdot \widehat{V}_2^*}{K_{12}} = 2,303 \cdot c_1 \cdot c_2$$

Der präexponentieller Faktor entspricht dem Diffusionskoeffizient bei unendlicher Temperatur in cm^2/s , welcher zur Vereinfachung den Arrhenius-Term $D_2 = D_1 \cdot \exp(-E/RT)$ enthält [11,58]. Die Energie E [cal/mol] entspricht der kritischen Hemmschwelle zur Überwältigung der umliegenden Anziehungskräfte [55]. D_1 ist abhängig vom Reibungskoeffizient des Lösungsmittel zum Polymer sowie den jeweiligen Molekulargewichten [58]. Der Faktor γ mit Werten zwischen 0,5-1,0 berücksichtigt, dass das freie Volumen mehrerer Molekülen zur Verfügung steht [11,55,57,58]. \widehat{V}_1^* beschreibt das kritische freie Volumen zum Sprung für das Medium [11,55,58], siehe Tabelle 25, und $\widehat{V}_2^* = 0,935 \text{ cm}^3/g$ das kritische freie Volumen zur Umlagerung einer Sprungstelle in Polyamid 66 in Kombination mit den jeweiligen Massenanteilen w . Der Medium-Massenanteil im Polymer wird anhand $w_1 = M_t / (M_t + (1 - \chi) \cdot W_0)$ mit dem Kristallinitätsverhältnis χ und der Gewichtsänderung nach einer definierten Zeit zum Anfangswert bestimmt. Unter Annahme einer ausschließlichen Diffusion in der amorphen Phase wird der kristalline Anteil subtrahiert [11,58]. Das Kristallinitätsverhältnis bzw. der kalorimetrische Kristallinitätsgrad wird mit der spezifischen Schmelzenthalpie der Probe ΔH_m zur völlig kristallinen Vergleichssubstanz bestimmt, siehe Abschn. 3.6.1 [2,58]. Mit $w_2 = 1 - w_1$ wird der Polymer-Massenanteil berechnet [58]. Das Verhältnis des molaren Volumen des Mediums $V_1^0(0)$ zum molaren Volumen des Polyamids 66 $V_2^*(j)$ beschreibt ξ [11,55,58]. Anhand dem jeweiligen kritischen freien Volumen

mit der Molaren Masse des Mediums bzw. des Polymers kann das molare Volumen bestimmt werden [55]. Die Temperatur und Viskosität abhängigen freien Volumen Parameter für das Medium sind K_{11} und K_{21} sowie für Polyamid 66 K_{12} [$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{K}$] und K_{22} [K] = c_2 [11,55,58] mit den Konstanten $c_1 = 17$ und $c_2 = 51$. T_{g1} ist die Glasübergangstemperatur des Mediums und T_{g2} für Polyamid 66 plastifiziert mit dem Medium und $T_g(K)$ für trockenes Polyamid 66 [11,58].

Tabelle 25: Medium - Freie Volumen Parameter [11,55,58]

Parameter	Wasser [11,55,58]	Ameisensäure [55]	Essigsäure [55]	Ethylenglykol [55]
\bar{V}_1^* [cm^3/g]	1,071	0,715	0,773	0,779
$V_1^0(0)$ [cm^3/mol]	18	-	-	-
K_{11} [$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{K}$]/ γ	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$0,68 \cdot 10^{-3}$	$0,75 \cdot 10^{-3}$
$K_{21} - T_{g1}$ [K]	-152,3	-117,94	-22,18	-139,38
T_{g1} [K]	110	-	-	-
E [cal/mol]	-	-	418,86	-

Das lineare Verhältnis der nach ersten Fick ermittelten Diffusionskoeffizienten bei variierender Temperatur und Luftfeuchtigkeit versus des exponentiellen Term ermöglicht im Achsenabschnitt die Bestimmung des präexponentiellen Faktors D_2 [11,58]. Der Diffusionskoeffizient bei unendlicher Temperatur ermöglicht die Modellierung des Diffusionskoeffizienten bei jeglicher Temperatur, Medium-Anteil und Glasübergangstemperatur im zeitlichen Verlauf [11]. Die Kombination der Formel 42 mit empirischen Daten der Lebensmittelverpackung ermöglicht die Entwicklung eines simplen Modells zur Vorhersage des Diffusionskoeffizienten. In Abhängigkeit der Polymermatrix-Struktur für Polyamid 66 $A_p = 2$ und $\tau = 0$, der Molekülgröße mit der molaren Masse M_r des Penetranten dargestellt und der Temperatur in Kelvin T , siehe Formel 43 [57].

$$D = 10^4 \cdot \exp \left(A_p - 0,1351 \cdot M_r^{\frac{2}{3}} + 0,003 \cdot M_r - \frac{10,454 + \tau}{T} \right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (43) [57]$$

6.1.3 Flory-Huggins-Model

Im Flory-Huggins-Model wird die Gibbs-Helmholz-Gleichung anhand der Konzentration und Anziehungskraft bzw. Löslichkeit des Penetranten und Polymers mit Berücksichtigung der verringerten Entropie Steigerung der vernetzten Polymere in Formel 44 beschrieben [53,64,65]. Jedoch wird ein ideales niedermolekulares System mit fortwährender identischer Größe des unpolaren Mediums zum Polymer-Monomer angenommen [53,65].

$$\Delta G = RT \left(\underbrace{\varphi_M \ln \varphi_M + \frac{\varphi_P}{X_n} \ln \varphi_P}_{\text{Entropie}} + \underbrace{\varphi_M \varphi_P \chi_{MP}}_{\text{Enthalpie}} \right) \rightarrow \chi_{MP} = 0,35 + \frac{V_M}{RT} (\delta_{dM} - \delta_{dP})^2 \quad (44) [53,65,66]$$

Im Produkt der Enthalpie der Formel 44 wird die kumulierte Wechselwirkungen des Mediums und Polymers im Parameter χ_{MP} mit den Volumenanteilen des Mediums φ_M und Polymers φ_P multipliziert [53,65]. Die Volumenanteile werden anhand dem Gewichtsanteil w und der Dichte ρ bestimmt $\varphi_M = (w/\rho)_M / ((w/\rho)_M + (w/\rho)_P)$. Die kumulierte Wechselwirkung kann anhand der Löslichkeitsparameter im unpolaren Lösungsmittel und Polymer mit dem Medienvolumen V_M und der Temperatur bestimmt werden. Der empirische Faktor 0,35 korrigiert die Freivolumeneffekte, die Unterschiede im freien Volumen zwischen Medium und Polymer und der differentiellen Größe des Mediums, z. B. n-Alkane [53]. Die verringerte Entropie der vernetzten Monomere im Polymer wird mit besetzten Gitterplätzen als Polymerisationsgrad X_n im Entropieterm, welcher infolge $\varphi < 1$ immer negativ ist, betrachtet [53,65]. Jedoch sind im enorm Temperaturabhängigen Flory-Huggins-Modell Mischungsfördernde Wechselwirkung mit der Annahme eines unpolaren Lösungsmittels und Polymers unberücksichtigt [65]. Die Differenzierung des Löslichkeitsparameters in die dispersen δ_d , polaren δ_p und Elektronen übertragenden δ_h Wechselwirkungen nach Hansen [53], siehe Anhang 6.1.4, ermöglichen die Ermittlung des Parameters χ_{MP} für protisch polare Medien und Polymere, siehe Formel 45.

$$\chi_{MP} = \alpha \frac{V_M}{RT} [(\delta_{dM} - \delta_{dP})^2 + 0,25(\delta_{pM} - \delta_{pP})^2 + 0,25(\delta_{hM} - \delta_{hP})^2] \quad (45) [53]$$

Der Faktor α entspricht 1 oder 0,6 [53]. Eine Übereinstimmung der Löslichkeitsparameter resultiert demnach in einen Term der Mischungsenthalpie $\varphi_M \varphi_P \chi_{MP} = 0$ mit Lösung des Polymers [53,64] und bei Werten $\chi > 0,5$ wird konventionell eine Unlöslichkeit bestimmt [53].

6.1.4 Löslichkeitsparameter

Nach Hildebrand und Scott wird der absolute Löslichkeitsparameter δ von der Wurzel der Kohäsionsenergiedichte E im Verhältnis zum molaren Volumen bestimmt [53,65,75]. Die Löslichkeits- bzw. Kohäsionsparameter können nach Hansen in die im jeweiligen Medium (unpolar, polar, protisch polar) vorhandenen intermolekularen Wechselwirkungen der Dispersion δ_d (atomar, molekular), Dipol-Dipol bzw. Dipol-induzierten Dipol δ_p (molekular) und Wasserstoffbrückenbindungen δ_h (molekular) mit Elektronenübertragung separiert werden, siehe Formel 46 [53,65,66]. Der δ_h Anteil enthält zudem weitere spezifische Interaktionen, wie die Lewis-Säure-Base-Interaktion. Die Unterteilung ermöglicht die Erklärung von Unlöslichkeiten bei identischem absoluten δ von Lösungsmittel zu Polymer infolge der differenzierten Anteile an Wechselwirkungen [53].

$$\delta = \delta_d + \delta_p + \delta_h = \sqrt{\frac{E_d}{V}} + \sqrt{\frac{E_p}{V}} + \sqrt{\frac{E_h}{V}} \quad (46) [53,65,66]$$

In der Homomorphen-Methode werden die partiellen Energien anhand dem Hildebrand-Löslichkeitsparameter der absoluten Verdampfungsenthalpie mit Subtraktion der Verdampfungsenthalpie des unpolaren Homomorph (z. B. n-Butan subtrahiert von n-Butylalkohol) ermittelt. Die Summe entspricht dem polaren und protisch polaren Anteil, welche anfangs von Hansen entsprechend dem spezifischen Dipolmoment des Mediums anhand Versuch und Irrtum separiert wurden [53,65]. Der unpolare Parameter kann zudem mit dem Brechungsindex, der polare Anteil mit dem Dipolmoment und polar protische Anteil mit der Gruppen-Beitragsmethode bzw. Similarität zu ähnlichen Verbindungen bestimmt werden. Die verhinderte Anwendung der Verdampfungsenthalpie-Ermittlung an Polymeren resultiert zur Bestimmung der Kohäsionsparameter mittels Gruppen-Beitragsmethode, Cosmo RS, intrinsischer Viskosität und Lösungsversuchen [53,65,66,75]. Eine hohe intrinsische Viskosität wird bei naheliegenden Löslichkeitsparameter der Medien zum Polymer infolge hoher Interaktion und Ausdehnung der Polymerketten, d. h. einem kinetischen Phänomen, erhalten [53,65]. Die inhärente Viskosität η_{inh} entspricht der intrinsischen Viskosität [53,65,66] bei $c = 0,5 \text{ g/dL}$, siehe Formel 30 und Formel 47 [53,65].

$$\delta = \frac{\sum \delta_{\text{Medium}} \cdot \eta_{inh}}{\sum \eta_{inh}} \quad (47) [53,65,66]$$

Die Anwendung variierender Medien mit hoher Polymerlöslichkeit ermöglicht eine Annäherung an den totalen sowie die partiellen Kohäsionsparameter des Polymers in der sphärischen Mitte [53,65]. Eine hohe Löslichkeit des Polymers im Medium mit hohen Volumen- und Gewichtszunahme sowie visueller Schwellung resultiert zur Annahme einer identischer Kohäsion [53,62,65,66]. Nach Hansen [53] wird eine Schwellung $>0,5 \%$ als gutes Lösungsmittel bei 22-25 °C definiert. Ein Erreichen der Sättigungskonzentration $M_{(\infty)}$ im Lösungsmittel ist zur Löslichkeitsparameter Definierung unabdingbar. Die der Lösung entsprechende bzw. resultierende physikalische Alterung ermöglicht die Anwendung der Zugfestigkeit zur Löslichkeitsparameter Ermittlung. Als gutes Lösungsmittel wird bspw. die Abnahme der Zugfestigkeit innerhalb eines Jahres bei 93 °C zu 60 % des Ausgangswertes bestimmt [53]. Die graphische Darstellung in

einem dreidimensionalen Koordinatensystem der anhand intrinsischer Viskosität und Lösungsversuche bestimmten Daten ermöglicht bei Verdopplung des dispersen Parameter $2\delta_d$ eine sphärische Agglomeration der Polymer lösenden Medien. Der Volumen- bzw. Interaktionsradius R_o definiert demnach den Kohäsionsbereich des Polymers. Im Verhältnis zur Differenz der Medium- und Polymer-Kohäsionsparameter R_a wird die Übereinstimmung bzw. der relative Energie Abstand RED eines Mediums zum sphärischen Kohäsionsbereich des Polymers bestimmt, siehe Formel 48 [53,65,66].

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{dM} - \delta_{dP})^2 + (\delta_{pM} - \delta_{pP})^2 + (\delta_{hM} - \delta_{hP})^2} \rightarrow RED = \frac{R_a}{R_o} \quad (48) [53,65,66]$$

$$RED_{Identisch} \delta = 0; RED_{Interaktion} = \leq 1,0; RED_{keine\ Interaktion} = > 1,0$$

Der RED entspricht demnach der Löslichkeit des Mediums im Polymer [53,65,66]. In Abhängigkeit des molaren Volumens der getesteten Medien, des molekularen Gewichts des Polymers sowie infolge begrenzter Datenbasis wird eine eingeschränkte Präzision der Löslichkeitsparameter bestimmt. Außerdem enthalten die anhand Lösungsversuche definierten Parameter die dem getesteten Polymer spezifischen Faktoren der Kristallinitätsgrad, Vernetzungsgrad, Vernetzungsmittel, Homo- und Copolymer [53], welches die Vergleichbarkeit reduziert.

In Tabelle 26 werden die Löslichkeitsparameter von Polyamiden entsprechend der Literatur sowie Bestimmung mittels inhärenter Viskosität des in der Dissertation getesteten Polyamids 66 GF35 dargestellt. Die hohe Varianz der Löslichkeitsparameter von Polyamid 66 in der Literatur resultiert zu einer verminderten Vergleichbarkeit zu Medien-Kohäsionsparameter anhand RED . Die Bestimmung der Löslichkeitsparameter von getrockneten Polyamid 66 GF35 erfolgte anhand sechsfacher Messung zweier Lösungsansätze in m-Kresol. Die Verwendung nur eines Lösungsmittel reduziert die Präzision der ermittelten Daten, welches jedoch eine hohe Übereinstimmung zur Literatur aufweist. Im Vergleich der Polyamid-Typen wird eine Verringerung der Kohäsionsenergie mit Erhöhung der Methylengruppen-Anzahl sowie veränderter Konstitution in Polyamid 6 zu Polyamid 66 ersichtlich. Die ^aLöslichkeitsparameter werden anhand Umwandlung zur jeweiligen Kohäsionsenergiedichte mit anschließender Summenbildung $E = E_d + E_p + E_h$ in Tabelle 26, Tabelle 27, Tabelle 28 und Tabelle 29 berechnet. Das molare Volumen der Polymere wird mit der molaren Masse der Wiederholungseinheit und der Dichte aus Becker, Braun [2] bestimmt.

Tabelle 26: Polymer Löslichkeitsparameter nach Hildebrand, Scott und Hansen

Polymer	Molare Masse [g/mol]	Löslichkeitsparameter [$MPa^{1/2}$]					Quelle	Molare Masse Wiederholungseinheit [g/mol]	Dichte [g/cm^3] [2]
		δ	δ_d	δ_p	δ_h	R_o			
Polyamid 66 GF35	73.850 M_w	22,7	18,0	5,1	12,9	-	Versuch	214,3	-
Polyamid 66	-	27,8 – 29,7	-	-	-	-	[41]		
		28,0					[66,75]		
		500.000					23,7		
	-	27,8; 32,0	18,5	5,1	12,3	-	[53]		
		22,8							
		22,9 ^a							
-	30,9 ^a	17,4	9,8	14,6	5,1	[66]			
	24,7 ^a								
	23,2 - 32,0						-		
20,2									
20,3 ^a									
Polyamid 11	-	20,5 ^a	17,0	4,4	10,6	5,1	-	183,3	1,0
Polyamid 12	-	20,3 - 23,1	-	-	-	-	[66]	197,3	-
		22,2 ^a	18,5	8,1	9,1	6,3	[53]		1,0

In Tabelle 27, Tabelle 28 und Tabelle 29 werden die feststellbaren Löslichkeitsparameter von Säuren, Monomeren, der relevanten Kondensate- und Kühlerfrostschutzmittel-Komponenten und weiteren Medien anhand der Literatur bzw. Berechnung mittels der Standardbildungsenthalpien aufgelistet. Die Kohäsionsenergiedichten der ^bLöslichkeitsparameter werden anhand $E = \Delta H - RT$ [53,65] mit Verdampfungsenthalpien ΔH aus Standardbildungsenthalpien (δ_s , δ_l oder δ_{aq} zu δ_g) bei 25 °C [76,178] berechnet. Die Löslichkeitsparameter werden typischerweise bei 25 °C kalkuliert oder experimentell bestimmt. Enorm hohe Kohäsionsenergien resultieren bevorzugt in einen Feststoff als Flüssigkeit. Feststoffe mit niedrigen Molekulargewicht verfügen demnach höhere Löslichkeitsparameter [53]. Das molare Volumen aus dem Verhältnis der molaren Masse zur Dichte bei höchster Medien-Konzentration ermöglicht die Bestimmung der ^bLöslichkeitsparameter in Formel 46. Die ermittelten Daten zeigen bei Vergleichsberechnungen zu Literaturdaten hohe Übereinstimmungen. Jedoch sollten die mittels festen zu gasförmigen Aggregatzustand bestimmten Werte begrenzt bzw. mit Vorsicht betrachtet werden.

Tabelle 27: Medium Löslichkeitsparameter – Säuren, Monomere und Weitere

Medium	Löslichkeitsparameter [MPa ^{1/2}]				Molares Volumen [cm ³ /mol]	Quelle	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm ³]	Massen- konzentration [%]
	δ	δ_d	δ_p	δ_h					
Wasser	47,9 - 49,5	-	-	-	-	[41]	18,0	-	-
	47,9	15,5	16,0	42,3	18,0	[53,65] [76,178]		1,0	100,0
	48,0 ^{b (l)}	-	-	-	-	-		-	-
Ameisensäure	27,6	-	-	-	-	[41]	46,0	-	-
	24,9	14,3	11,9	16,6	37,8	[53]		1,2	100,0
Essigsäure	20,7	-	-	-	-	[41]	60,1	-	-
	21,4	14,5	8,0	13,5	57,1	[53,65]		1,0	100,0
Wasserstoffperoxid	47,0 ^a	15,5	12,2	42,7	23,2	[53]	34,0	1,5	-
	46,0 ^{b (l)}	-	-	-	23,2	[76,178]		1,5	100,0
Salpetersäure	30,1 ^{b (l)}	-	-	-	41,7	[178]	63,0	1,5	100,0
	28,8 ^{b (l)}	-	-	-	45,3			1,4	65,0
	39,6 ^{b (aq)}	-	-	-	62,8			1,0	1,0
	33,6 ^{b (aq)}	-	-	-	45,3			1,4	65,0
Nitrat	39,6 ^{b (aq)}	-	-	-	45,3	[76,178]	36,5	1,2	38,0
Salzsäure	48,6 ^{b (aq)}	-	-	-	30,6	[76,178]	20,0	1,1	38,0
Flusssäure	59,2 ^{b (aq)}	-	-	-	17,6	[76,178]	20,0	1,1	38,0
Adipinsäure	24,2 ^a	17,1	9,0	14,6	107,5	[53]	146,1	1,4	≥99,5
Isophthalsäure	31,1 ^{b (s)}	-	-	-	107,9	[178]	166,1	1,5	100,0
Terephthalsäure	22,5 ^a	18,8	6,1	10,7	166,0			1,0	-
	24,0 ^{b (s)}	-	-	-	110,0			1,5	100,0
ε-Caprolactam	29,5 ^{b (s)}	-	-	-	110,0	[53]	113,2	1,0	100,0
	24,1 ^a	19,4	13,8	3,9	110,7	[178]			
Ammoniak	28,0 ^{b (s)}	-	-	-	110,9	[178]	17,0	0,8	100,0
N-Butyl- Ammonium/ Acetat	27,4 ^a	13,7	15,7	17,8	20,8	[53]	133,2	-	-
	-	16,0	20,3	18,4	-	[53]	133,2	-	-

Tabelle 28: Medium Löslichkeitsparameter – Abgasrückführungs- und Kurbelgehäuseentlüftungskondensat

Medium	Löslichkeitsparameter [$MPa^{1/2}$]				Molares Volumen [cm^3/mol]	Quelle	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm^3]
	δ	δ_d	δ_p	δ_h				
Methanol	29,6	-	-	-	-	[41]	32,0	0,8
	29,7					[75]		
	29,4 ^a	14,7	12,3	22,3	40,7	[65]		
	29,6	15,1	12,3	22,3		[53]		
	29,7 ^{b (l)}					[178]		
Ethanol	26,2	-	-	-	-	[41]	46,1	0,8
	26,0					[75]		
	26,5	15,8	8,8	19,4	58,5	[53,65]		
	26,2 ^{b (l)}	-	-	-		[178]		
Toluol	18,2 ^a	18,0	1,4	2,0	106,8		92,1	0,9
Cyclohexanon	19,6 ^a	17,8	6,3	5,1	104,0		98,2	0,9
Methylethylketon	19,0 ^a	16,0	9,0	5,1	90,1		72,1	0,8
Acetaldehyd	20,9 ^a	14,7	12,5	7,9	56,6	[53]	44,1	0,8
(E)-2-Butenal	23,2 ^a	16,2	14,9	7,4	82,5		70,1	0,8
Hexanal	18,7 ^a	15,8	8,5	5,4	120,2		100,2	0,8
Butan	14,1 ^a	14,1	0,0	0,0	101,4		58,1	0,6
Pentan	14,5 ^a	14,5	0,0	0,0	116,2		72,2	0,6
Hexan	14,9	14,9	0,0	0,0	131,6	[53,65,75]	86,18	0,7
Heptan	15,3 ^a	15,3	0,0	0,0	147,4	[53]	100,2	0,7
Oktan	15,5 ^a	15,5	0,0	0,0	163,5		114,2	0,7
Nonan	15,6 ^a	15,6	0,0	0,0	179,7	[53,63]	128,2	0,7
Decan	15,7 ^a	15,7	0,0	0,0	195,9	[53]	142,3	0,7
Undecan	16,0 ^a	16,0	0,0	0,0	212,7	[53,63]	156,3	0,7
Dodecan	15,9 ^a	15,9	0,0	0,0	228,6		170,3	0,7
Tridecan	16,4 ^a	16,4	0,0	0,0	243,9		184,4	0,8
Tetradecan	16,2 ^a	16,2	0,0	0,0	261,3		198,4	0,8
Pentadecan	16,8 ^a	16,8	0,0	0,0	276,2		212,4	0,8
Hexadecan	16,3 ^a	16,3	0,0	0,0	294,1	[53]	226,4	0,8
	17,0							
Heptadecan	17,2	-	-	-	309,5	[63]	240,5	
Octadecan	16,4 ^a	16,4	0,0	0,0	326,9	[53]	254,5	0,8
Eicosan	16,5 ^a	16,5	0,0	0,0	359,8		282,6	0,8
Dotriacontan	22,0 ^{b (l)}	-	-	-	555,0	[178]	450,9	0,8
Isopentan	13,7 ^a	13,7	0,0	0,0	117,4	[53]	72,15	0,6
2,2,4-Trimethylpentan	14,1 ^a	14,1	0,0	0,0	166,1		114,23	0,7
1-Methylnaphtalin	21,1 ^a	20,6	0,8	4,7	138,8	[53,65]	142,2	1,0
2,4,4-Trimethyl-1-penten	14,5 ^{b (l)}				155,9	[178]	112,2	0,7
2,4,4-Trimethyl-2-penten	15,0 ^{b (l)}	-	-	-				
Rizinusöl	20,4 ^a	15,9	4,6	12,0	436,0		-	~1,0
Stickstoffoxid (g)		11,5	20,0	0,0	-	[53]	28,0	-
molekularer Stickstoff (g)	-	11,9	0,0	0,0				
Schwefeldioxid (g)		15,8	8,4	10,0				

Die Löslichkeitsparameter der aufgeführten Gase werden unter 25 °C in Lösungsmittel bei einem Partialdruck von 1 bar bestimmt. Eine annähernd identische Erhöhung des Löslichkeitsparameters von Gasen wird mit Steigerung des Drucks unter konstanter Temperatur oder infolge Temperaturerhöhung definiert [53].

Tabelle 29: Medium Löslichkeitsparameter – Kühlerfrostschutzmedien

Medium	Löslichkeitsparameter [$MPa^{1/2}$]				Molares Volumen [cm^3/mol]	Quelle	Molare Masse [g/mol]	Dichte [g/cm^3]
	δ	δ_d	δ_p	δ_h				
Ethylenglycol	32,9	17,0	11,0	26,0	55,8	[53]	62,1	1,1
	34,2 ^{b (l)}	-	-	-		[178]		
	33,7	-	11,1	25,7		-		
Propylenglycol	30,1	16,8	9,4	23,2	73,6	[53]	76,1	1,0
Glyoxal	26,3 ^a	15,0	17,0	13,3	50,9		58,0	1,1
Oxalsäure	31,3 ^a	17,0	14,3	22,0	47,4		90,0	1,9
Oxalsäure Oxalat	35,4 ^{b (s)}	-	-	-	76,3	[178]	126,1	1,7
	34,5 ^{b (aq)}							
Hydrogenoxalat	33,2 ^{b (aq)}							
Kohlenstoffdioxid (g)	17,9	15,7	6,3	5,7	38,0	[53]	44,0	1,2
Kohlenstoffmonoxid (g)	-	11,5	4,9	0,0	-		28,0	-
molekularer Sauerstoff (g)	14,7	14,7	0,0	0,0	-		32,0	-
Wasser (g)	47,9	15,5	16,0	42,3	18,0		18,0	1,0

6.1.5 Polykondensation

An Polyamid mit gemäßigter Konversion der Degradation (pH 2 und 4) unter 90 °C wird in der anfänglichen Expositionszeit eine deutliche Abnahme ähnlich einer Hyperbel des Zahlenmittels der Molmasse festgestellt, welches mit anschließender verringerter linearer Degradation bzw. nahezu horizontalen Plateau erweitert wird [33]. Nach Chaupart et al. [33] entspricht die signifikante Degradation dem amorphen Anteil und die reduzierte bzw. stagnierte Konversion einer weniger bzw. unreaktiven Komponente im Polymer der kristallinen Phase. Unter kurzzeitigen extremen (pH, Temperatur) und langen gemäßigten Expositionsbedingungen können Degradationen an der Kristalloberfläche, d. h. den Kettenfalten, mit weiterer Reduzierung des Zahlenmittels der molaren Masse eintreten [33]. Nach Lavrenko et al. [82] und Dolezel [41] wird infolge signifikanter Reduzierung der Kettenlänge der Makromoleküle eine Verringerung der Degradationsrate ermittelt. An 0,9 mm breiten Polyamid 11 in demineralisiertem Wasser unter 90, 100, 120 und 140 °C wird ebenfalls eine Reduzierung der inhärenten Viskosität mit Einstellung eines Gleichgewichtsprozesses M_{nE} bestimmt. Mit sinkender Temperatur wird eine anfängliche reduzierte Abnahme und ein höheres asymptotisches Plateau ermittelt. Der logarithmierte Massenmittelwert der Molmasse korreliert annähernd linear entsprechend der Mark-Houwink-Gleichung mit der logarithmierten inhärenten Viskosität (Abschn. 3.6.6). Eine signifikante Änderung der Polydispersität wird mit zunehmender Zeit und Temperatur nicht erhalten [69]. An 100 µm breiten Polyamid 66-Folien in destilliertem Wasser bei 60, 70, 80 und 90 °C werden ebenso initial enorme Abnahmen mit Einstellung eines nahezu temperaturunabhängigen Gleichgewichts von $M_{nE} = 10 - 11 \text{ kg/mol}$ (Viskosität) festgestellt, welches unterhalb der kritischen Molmasse von $M_c = 17 \text{ kg/mol}$ ist (Abschn. 3.3.2) [77].

Nach Jacques et al. [69], El-Mazry et al. [77], Merdas et al. [94] und Hocker et al. [90] entspricht die Asymptote dem Gleichgewicht der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion $K = k_{Hydrolyse}/k_{Repolymerisation}$, welches zur Erweiterung des Geschwindigkeitsgesetzes in Formel 21 zu Formel 49 führt.

$$r = \frac{dn}{dt} = k_H \cdot c_{Carbonsäureamid} \cdot c_{Proton} - k_R \cdot c_{Säure} \cdot c_{Amin} \quad (49) [2,4,33,52,69,77,90,94]$$

$$c_{Säure} = c_{Amin} \rightarrow r = \frac{dn}{dt} = k_H \cdot c_{Carbonamid} \cdot c_{Proton} - k_R \cdot c_{Säure/Amin}^2 \quad (50) [52,69,94]$$

Eine Vereinfachung des Geschwindigkeitsgesetzes wird mit der Voraussetzung der identischen Konzentration der Säure- und Amin-Kettenenden zur Polykondensation in Formel 50 angenommen [69,77,90,94]. Die Integration des Geschwindigkeitsgesetzes in Formel 50 nach Jacques et al. [69] resultiert zu Formel 51, welches die Veränderung der Kettenlänge zur Einstellung im

Gleichgewicht in einer pseudo ersten Ordnung Reaktionskonstanten berücksichtigt. Die Gleichgewichtskonstante K ist nach Formel 53 an experimentellen Daten bestimmbar.

$$M_t = M_{nE} \frac{M_0^{-1} + M_{nE}^{-1} + (M_{nE}^{-1} - M_0^{-1})e^{-Kt}}{M_0^{-1} + M_{nE}^{-1} - (M_{nE}^{-1} - M_0^{-1})e^{-Kt}} \quad K = \frac{2k_R}{M_{nE}} \quad k_R = \frac{KM_{nE}}{2} \quad (51) [69]$$

$$M_{nE} = \left(\frac{k_R}{k_H \cdot c_{Carbonamid} \cdot c_{Proton}} \right)^{1/2} \quad k_H = \frac{K}{2M_{nE} \cdot c_{Carbonamid} \cdot c_{Proton}} \quad (52) [69]$$

$$-Kt = \ln \left(\frac{M_t (M_0^{-1} + M_{nE}^{-1} - (M_{nE}^{-1} - M_0^{-1}))}{M_{nE} (M_0^{-1} + M_{nE}^{-1} + (M_{nE}^{-1} - M_0^{-1}))} \right) \quad (53)$$

Die initiale Carbonsäureamid-Konzentration kann mit der Anzahl der Amidgruppen $E_0 = 1/M$ [mol/kg] zur Simulation in Formel 52 vereinfacht werden, welches mit der molaren Masse der Monomereinheit M ermöglicht wird [69,77,94]. Mit einer Dichte von $\rho = 1,14$ g/cm³ und molaren Masse von $M = 226$ g/mol kann $E_0 = 10,1$ mol/L für Polyamid 66 eingesetzt werden [77]. El-Mazry et al. [77] beschreibt zudem eine weitere Möglichkeit zur Simulation von nt und M_{nE} anhand Lösung der zweiten binomischen Gleichung und Integration des Geschwindigkeitsgesetz als Reaktion erster Ordnung eines Reaktanten. Die Medienkonzentration (Säure in [94] und Wasser in [33,69,77,94]) wird im Polymer als konstant angenommen [33,69,77,94], welches die Anwendung der Sättigungskonzentration aus Sorptionsversuchen zur Simulation ermöglicht [77]. Die Diffusionskontrolle der Degradation wird daher infolge homogener Degradation (keine Veränderung der Polydispersität [33]) mittels Sättigung [33,69,77,94], geringer Probendicke [69,77] und geringer Umwandlungsrate [33] vernachlässigt.

Der hohe Produkt-Umsatz kann zur Veränderung des Gleichgewichts zur Rückreaktionen der Amidolyse resultieren [4,52]. Nach Chaupart et al. [33] sind Rekombinationen an Amin-Säure-Paare in Makromolekülen mit geringer Mobilität und sterisch vorteilhaften Bedingungen möglich. Die hohe Mobilität der gebildeten Monomere und kleinen Oligomere an den Kettenenden reduziert vermutlich die Rekondensation [33]. Nach Merdas et al. [94] wird unter hoher Wasserstoffionenkonzentration pH≤4 eine irreversible katalysierte Hydrolyse mit Reduzierung und möglicher Verhinderung des Gleichgewichts bis zu einer molaren Masse von 2 kg/mol bei Polyamid 11 angenommen. Eine weitere Reduzierung der molaren Masse wird infolge unreaktiver kristalliner Phasen begrenzt [94]. Nach Hocker et al. [90] resultiert die kombinierte Hydrolyse mit Oxidation in ein Ausbleiben eines Gleichgewichts.

Anstelle Protonenkonzentration im Geschwindigkeitsgesetz wird $c_{Wasser} = 4,7$ mol/L für 100 % rel. Feuchtigkeit basierend auf Immersionsversuchen unter 40-70 °C an 30 µm breiten Polyamid 66 zur Simulation angewandt. Die kinetische Modellierung der 100 µm Polyamid 66-Exposition in 100 % destillierten Wasser unter 60-90 °C ergibt eine höhere Geschwindigkeitskonstante zur Polykondensation. Entsprechend der Arrhenius-Gleichung in Formel 26 werden $k_{H0} = 9,5 \cdot 10^{-4}$ l/mol · s oder 1/s mit $E_A = 31,3$ kJ/mol, $k_{c0} = 0,83$ l/mol · s mit $E_A = 24,8$ kJ/mol und $K_0 = 0,43$ 1/s mit $E_A = 30,6$ kJ/mol für den Temperaturbereich von 60-90 °C an Polyamid 66 in 100 % destillierten Wasser bestimmt [77]. Die höhere Löslichkeit mit zunehmender Kohlenstoffkettenanzahl der Carbonsäuren in Polyamid 11 entsprechend den Löslichkeitsparametern resultiert in eine höhere Hydrolyse-Geschwindigkeit mit abnehmender Repolymerisation. Unter identischer Protonenkonzentration wird ebenfalls infolge Löslichkeit eine höhere Degradation in Essigsäure versus Salzsäure festgestellt [90].

6.1.6 Abgasrückführungs- und Kurbelgehäuseentlüftungskondensat

6.1.6.1 Zusammensetzung der Kraftstoffe und Verbrennungsgase

Ottokraftstoffe

Ottokraftstoffe bestehen aus kurzkettigen, aliphatischen, verzweigten, cyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Wasser und weiteren Bestandteilen mit einem Siedebereich von ca. 30 bis 210 °C [12,18,194]. Alkohole, Aromate, Phenole und Ether werden als Antiklopfmittel zur Erhöhung der Zündtemperatur eingesetzt, um unkontrollierte Verbrennungen zu verhindern [12,18]. Die maximalen Konzentration an sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen im Ottokraftstoff sind mit 2,7 und 3,7 Ma.-% reguliert [194]. Mit 3,7 Ma.-% Gesamt-Sauerstoff sind maximal 3 Vol.-% Methanol, 10 Vol.-% Ethanol, 12 Vol.-% Isopropylalkohol, 15 Vol.-% Isobutylalkohol, 15 Vol.-% tert-Butylalkohol und 22 Vol.-% Ether (>5 C-Atome) zugelassen. Die aromatischen Additive, wie Toluol und Xylol, sind mit insgesamt 35 Vol.-% und Benzol mit 1 Vol.-% in Ottokraftstoffen begrenzt [12,194]. Infolge der Luftverschmutzung und der Beeinträchtigung der Katalysatoren sind Schwermetalle als Antiklopfmittel mit 5 mg/L an Blei und 2 mg/L an Mangan limitiert. Zudem werden halogenierte Verbindungen angewandt, um leichtflüchtige Verbrennungsprodukte mit Blei zu bilden [109]. Weitere Additive sind Antioxidantien (z. B. Paraphenylendiamine), Metalldeaktivatoren (z. B. Disalicylid) und Korrosionsinhibitoren (Carboxyl-, Ester- und Aminverbindungen) zur erhöhter Lagerstabilität und verringerter Korrosion der metallischen Werkstoffe in der Anwendung. Die Detergentien aus Aminen und Amiden verhindern eine Agglomeration von Fremdstoffen mit anschließender Ablagerung an den Ventilen und im Brennraum, welche zur erhöhten Emission von Stickstoffoxiden führen könnten [12]. Mit zunehmendem Einspritzdruck und Reduzierung der Schmierfähigkeitsoptimierenden Komponenten, Schwefel und Blei, werden Lubrifier/Friction-Modifier, wie Polyisobutenamine und organische Kalium- und Natriumverbindungen, zur Reinigung und zum Verschleißschutz eingesetzt [12,195].

Diesekraftstoffe

Die Hauptkomponenten im Diesekraftstoff sind aliphatische, langkettige Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von etwa 180 bis 380 °C. Mit zunehmender Kettenlänge wird die Geschwindigkeit zur Zündung erhöht, welches zur verringerten Emission von unverbrannten Kohlenwasserstoffen führt [12,18]. Mittels Zündbeschleuniger, wie ~0,1 Vol.-% an organischen Nitraten (Amylnitrat oder Ethyl-Hexyl-Nitrat), wird die Zündwilligkeit zusätzlich gesteigert. Die Detergent- / Dispersant-Additive, wie Amine, Imidazoline, Amide, Succinimide sowie Polyetheramine, verhindern Ablagerungen an den Motorkomponenten. Antioxidantien verringern den korrosiven Angriff des Luftsauerstoffs und bilden mit Metalldeaktivatoren katalytisch inaktive Schutzfilme an der Metalloberfläche [12]. Infolge geringerer Schwefel-Gehalte werden Lubricity-Additive aus Fettsäurederivaten zur Schmierung der mechanisch hochbelasteten Teile der Einspritzpumpe angewandt [12,196]. Zudem werden Schaumverhinderer, wie flüssige Silicone, mit Konzentrationen um ~0,001 % dem Diesekraftstoff zugesetzt [12]. Die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind mit maximal 8 Ma.-% und Wasser mit maximal 0,02 Ma.-% in Diesekraftstoffen eingesetzt [197]. Eine Zunahme des Wasseranteils um ~0,01 Ma.-% des Diesel-Kraftstoffes wird in einem Autoklaven mit PTFE-Innengefäß (110 °C, 48 Stunden) mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt [191].

Biogene Zusätze

Zur Verringerung der Erderwärmung, des Verbrauchs an fossilen Brennstoffen und zur Reduzierung der Abgasemissionen werden Ethanol, Methanol und Bio-Diesel als alternative Treibstoffe eingesetzt [198]. Die Verwendung von Ethanol-Diesel-Mischungen ermöglicht eine Verringerung des Ruß-Anteils und der Verbrennungsgase (Kohlenstoffmonoxid, unverbranntem

Kohlenwasserstoff und Stickstoffoxid) [12,14,101,199,200]. Das Ethanol kann hierbei prozessbedingt zwischen 0,5 bis 20 % Wasser enthalten, welches zusätzlich zur Regulierung des Ethanol-Anteils in Diesel-Kraftstoffen führt [8,200]. Zur Löslichkeit der Alkohole im Diesel-Kraftstoff werden Emulgatoren wie Ethylacetat eingesetzt [12].

Bio-Diesel reduziert den Emissionsanteil von Partikeln, Kohlenwasserstoff, polycyclisch aromatischen Kohlenwasserstoffen, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid. Allerdings werden höhere Emissionen an Stickstoffoxiden sowie Aldehyden ermittelt [12,198]. Zudem werden bei identischer Motoreinstellung höherer Kraftstoffverbrauch mit Bio-Diesel infolge der niedrigeren Heizwertes festgestellt [105]. In der Verwendung als vollwertiger Bio-Kraftstoff oder als Blendkomponente in Dieselmotoren ist in der Europäischen Union der Anteil von Schwefel auf 10 ppm, von Methanol auf 0,2 Ma.-%, von Wasser auf 0,05 Ma.-%, von Triglycerid auf 0,2 Ma.-% und von Gesamt-Glycerin auf 0,25 Ma.-% reguliert [201]. Hohe Konzentrationen an Triglycerid und Methanol lassen eine unvollständige säurekatalysierte Umesterung zu Glycerin und Fettsäuremethylester vermuten [191]. In Dieselkraftstoffen können bis zu 7 Vol.-% Fettsäuremethylester (Bio-Diesel) aus nachwachsenden Rohstoffen als Blendkomponente enthalten sein [12,197]. Infolge der geringen Oxidationsstabilität von Fettsäuremethylestern können Peroxide, Hydroperoxide und eine Abnahme des pH-Wertes auftreten. Die Initiierung der Oxidation erfolgt über Abspaltung eines Wasserstoffatoms von dem ungesättigten Fettsäuremethylester mit Bildung eines Wasserstoff-Radikals. Dieses reagiert mit Sauerstoff zu einem Peroxidradikal, welches wiederum ein Wasserstoffatom von einem Fettsäuremethylester unter Bildung eines Hydroperoxides abspaltet [196,202]. Die Konzentration an Hydroperoxiden und Nebenprodukten, wie Wasser, Methanol und Carbonsäuren nimmt in der Fortpflanzungsreaktion der Autoxidation bis zum Abbruch zu [191,196,202]. Als Carbonsäuren können die Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Propansäure, Capronsäure, Ölsäure, Linolsäure und α -Linolensäure aus langkettigen, ungesättigten Fettsäuremethylestern entstehen [191,202]. Metalle können die Versauerung infolge einer katalytischen Beschleunigung der Oxidation erhöhen [191,203]. Eine steigende Zugabe an Methanol in Diesel mit 5 Vol.-% Fettsäuremethylester führt zu einer zunehmenden Konzentration an Ameisensäure (80 °C, 440 Stunden, Autoklav mit PTFE-Innengefäß). Die Oxidation von Methanol zu Ameisensäure wird daher vermutet [191]. In der Europäischen Union ist eine Induktionsperiode zur Oxidation von mindestens 8 Stunden reguliert, die mittels eines Rancimat-Tests (110 °C, 10 L/h Luftstrom und 3 g Probe) bestimmt wird [201]. Die Induktionsperiode zur Oxidation und die Zündqualität (Cetanzahl) nimmt mit zunehmender Kettenlänge und erhöhten Anteilen an Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäureestern ab [191,202]. In Abhängigkeit des Öl-Rohstoffes zur Fettsäuremethylester-Herstellung können Induktionsperioden zur Oxidation von 0,9 bis 10,3 Stunden auftreten [198]. Die höhere Hygroskopie von Bio-Diesel kann zur Hydrolyse der Ester-Bindungen zu Alkohol und Carbonsäure mittels Luftfeuchtigkeit führen [34,196,204]. Metalle, sowie Elastomere, verfügen über eine verringerte Beständigkeit aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseprodukte [191,196,198]. Die Radikale der Oxidationsreaktion können Doppelbindungen und Wasserstoffbindungen der Kohlenstoffketten von Elastomeren und Polymeren angreifen [203]. Eine Abhängigkeit zwischen pH-Wert, Schwefel- und Wasseranteil in Bio-Diesel zur Quellung der Elastomere (NBR, FKM und EPDM) bei ~23 °C nach 28 Tagen wird nicht festgestellt. Die Quellung ist bestimmt von der übereinstimmenden Polarität des Mediums zum Elastomer. Der Schwefel-Anteil, sowie die gebildeten Säuren im Bio-Diesel, beeinflussen jedoch die Korrosion von Kupfer [196,204]. Zur Optimierung der Oxidationsstabilität mit Erhöhung der Induktionsperiode von Fettsäuremethylestern in Dieselkraftstoffen können Antioxidantien als Additive eingesetzt werden [196,197,201,202]. Mit zunehmenden Bio-Diesel-Anteilen im Kraftstoff werden beim Kaltstart geringere Mengen an Kurbelgehäuseentlüftungsgase gebildet. Die höhere Schmierfähigkeit und Viskosität mittels

sauerstoffhaltigen Komponenten wird als Ursache vermutet [17]. Ablagerungen in Filtern und Kraftstoffleitungen in der Wintersaison können infolge Kristallisation des Fettsäuremethylesters auftreten [196,198].

Diesel-Kraftstoff zeigt eine signifikante Versauerung (Total Acid Number) nach 48 Stunden Immersion bei 110 °C (Autoklav mit PTFE-Innengefäß). Eine Zunahme an Ameisensäure (bis 120 ppm) und Essigsäure (bis 170 ppm) kann mit der steigenden Immersionszeit von 16 bis 64 Stunden mit der einhergehenden, zunehmenden Versauerung analysiert werden [191]. In Abhängigkeit der Temperatur und des Luft-Kraftstoff-Verhältnisses wird die Konzentration der Oxidationsprodukte, Ameisen- und Essigsäure, im Motor beeinflusst. Ameisensäure wird als Oxidationsprodukt bei Luftüberschuss bei niedrigen Temperaturen bevorzugt gebildet. Eine hauptsächliche Entstehung bei der Abkühlung des Abgases wird daher vermutet [199]. Sauerstoffangereicherte Komponenten, wie Alkohole (Methanol, Ethanol), Ether und Ester erhöhen und beschleunigen zusätzlich die Entstehung von Ameisensäure und Essigsäure [191,199]. Eine signifikante Beschleunigung der Essigsäure- und Ameisensäure-Konzentration wird mit steigender Anzahl an Doppelbindungen in Fettsäuremethylestern festgestellt [191]. Bei sehr hohen Luftüberschüssen wird die Ameisensäure- und Essigsäure-Konzentration infolge der Bildung von Kohlenstoffmonoxid erniedrigt [199]. Aromatische Kohlenwasserstoffe in Kraftstoffen können zu Propansäure und n-Butansäure oxidieren [199].

Schwefelhaltige Spezies in Verbrennungsabgasen

In Erdölen sind Schwefel-Gehalte mit 0,01 bis 7 % in gebundener Form, z. B. Mercaptan-schwefel, Disulfidschwefel und Thiophenschwefel, vorhanden [12]. Infolge der Reduktion von Schwefeldioxid-Emissionen mittels Katalysatoren in geruchsbelästigenden Schwefelwasserstoff mit einhergehender Erhöhung der Partikel-Emission und Reduzierung der Katalysatoreffizienz sind Schwefel-Gehalte in Kraftstoffen reguliert [12,205]. Die verringerte Katalysatoreffizienz durch Belegung mit schwefelhaltigen Verbrennungsprodukten führt zu höheren Kohlenstoffmonoxid-, Kohlenwasserstoff- und Stickstoffoxid-Emissionen [12]. Der Schwefelgehalt in Otto- sowie Dieseldieselkraftstoffen ist seit 2009 auf 10 ppm in der gesamten Europäischen Union limitiert [12,194,197]. In den Vereinigten Staaten und Kanada werden 15 ppm Schwefel in Dieseldieselkraftstoffen zugelassen. 2019 waren weltweit bis zu 10.000 ppm Schwefelgehalte in Dieseldieselkraftstoffen in Anwendung [13]. Schwefel kann zudem aus der Luft (Schwefeldioxid) und aus Schmiermitteln eingetragen werden [76,205]. In der Verbrennung mit ca. 2.000 °C bildet Schwefel in einer exergonen Reaktion mit größer 95 % Schwefeldioxid, welches in Kombination mit Wasser in der Luft zur schwefeligen Säure reagiert [12,52,76,102,110]. Die schwefelige Säure kann mittels schneller Oxidation mit Luftsauerstoff Schwefelsäure bilden [76,110]. Eine weitere mögliche Reaktion ist die Bildung von Schwefeltrioxid aus Schwefeldioxid, welches jedoch mit einer hohen Aktivierungsenergie verknüpft ist [76]. Die exotherme Reaktion zu Schwefeltrioxid wird mit abnehmender Temperatur (<730 °C) erhöht, welche daher bevorzugt nach der Verbrennung im z. B. Abgaskrümmen eintritt [110]. Ein Reaktionsgleichgewicht von nahezu 100 % wird unterhalb von 400 °C vorausgesagt, welches jedoch abhängig ist vom Restsauerstoffanteil und der Verweilzeit im Abgas. Die instationären Reaktionsbedingungen im Antriebsstrang führen zu einem tatsächlichen Umsetzungsgrad von unter 5 % im Dieseldieselabgas [109]. Infolge des Oxidationskatalysators kann eine weitere Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid eintreten, welches in den Kondensaten auftreten kann [109,206]. Das Schwefeltrioxid kann in Kombination mit flüssigen oder gasförmigen Wasser Schwefelsäure bilden [13,52,76,110].

Stickstoffhaltige Spezies in Verbrennungsabgasen

Mit 78 Vol.-% ist molekularer Stickstoff der Hauptbestandteil in der Luft, welcher unter der hohen Verbrennungstemperatur endotherm zu Stickstoffoxiden oxidieren kann [101,109]. In einem Ottomotor bestehen ~90 % der Stickstoffoxide aus Stickstoffmonoxid, 9 % von Stickstoffdioxid und 1 % von Distickstoffmonoxid. Die thermische Bildungsreaktion wird oberhalb von 1.750 °C exponentiell mit der Temperatur erhöht. Weitere Bildungsmechanismen von Stickstoffoxiden verlaufen mittels Kohlenwasserstoffradikalen mit molekularem Stickstoff, aus in Kraftstoff eingebundenen Stickstoffmonoxid oder über Distickstoffmonoxid gebildetes Stickstoffmonoxid. In Ottokraftstoffen sind ~18 ppm Stickstoff enthalten. Die Bildung von Stickstoffdioxid wird bei geringen Kohlenwasserstoff-Anteilen (mageren Bedingungen) sowie niedrigen Temperaturen begünstigt. In Kombination mit Wasserdampf im Abgas reagiert Stickstoffdioxid zu Salpetersäure und Stickstoffmonoxid bei Temperaturen von 600-650 °C. Das Stickstoffmonoxid reagiert mit Stickstoffdioxid und Wasser zur salpetrigen Säure, welches in einer Disproportionierung zu Salpetersäure, Stickstoffmonoxid und Wasser gespalten wird [109].

Weitere Spezies in Verbrennungsabgasen

Neben dem Einsatz als Bestandteile von Additiven in Ottomotoren können Halogene aufgrund hoher Salzgehalte in der Atmosphäre oder aus anthropogenen Quellen, wie Fluorchlorkohlenwasserstoffe oder Streusalz, eingetragen werden. In Kombination mit Säuren aus dem Verbrennungsprozess wird im Abgas Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure generiert. Das hohe Korrosionspotential der Salzsäure in Kombination mit den weiteren im Abgas enthaltenen Säuren resultiert in stark verringerter Beständigkeit der Metallkomponenten [109].

Der im Abgas enthaltene Feststoffpartikel Ruß entsteht mittels einer Hochtemperaturfragmentierung ohne ausreichend Sauerstoff (Pyrolyse). Aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen oder polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen werden kleine Partikel gebildet und agglomeriert. Die Entstehung ist abhängig von der Kraftstoff-Konzentration und einem geringen Sauerstoff-Anteil und ist exponentiell zu der Verbrennungstemperatur bis ~1.226 °C. Mit zunehmender Temperatur >1.626 °C wird die Abnahme der Partikelbildung mit Oxidation des Rußes bevorzugt [110]. Eine weitere Reduzierung des Ruß-Anteils wird mittels der AGR erreicht. Die Erhöhung an Kohlenstoffdioxid und Wasser in der Verbrennung infolge AGR resultiert zu einer Konzentrationsänderung mit Verringerung der Verbrennungstemperatur. Infolge der verringerten Konzentration an Partikeln wird die Agglomeration vermindert. Konzentrationen von größer 4,5 Vol.-% an Kohlenstoffdioxid oder größer 1 Vol.-% Wasserdampf in der experimentellen Verbrennung von n-Dodekan reduzieren signifikant den Massenanteil an Ruß [207]. Wiederum werden die anorganischen Komponenten, wie Metalle und Sulfate, an das organische Ruß angelagert [110].

6.1.6.2 Zusammensetzung der Kondensate

Im AGR-System kann bei Temperaturen geringer als 100-150 °C die Kondensation von Schwefelsäure und von Wasser bei etwa 50-60 °C beginnen [108,109]. Drei Bereiche können infolge der unterschiedlichen Taupunkte definiert werden. Der erste Bereich liegt über dem Säure-Wasser Taupunkt (>150 °C). Der zweite Bereich befindet sich zwischen den Taupunkten von Schwefelsäure-Wasser und reinem Wasser. Der dritte Bereich liegt unter dem Taupunkt von reinem Wasser (<60 °C). Im Bereich zwischen 150-60 °C kondensieren Säuren, welche zu niedrigen pH-Werten mit erhöhter Korrosion von Metallen führen. Die ersten Kondensat-Tropfen können etwa 20 % Schwefelsäure enthalten, welche nach Temperatursenkung zu 70 °C auf ~10 % Schwefelsäure-Konzentration verringert wird [109]. Die Senkung der Temperatur unter

den Wasser-Taupunkt resultiert in eine drastische Konzentrationsverringering der kondensierten Säuren bzw. der weiteren Komponenten [109,206]. In der Anwendung werden Temperaturen im sauren Kondensationsbereich oberhalb des Wassertaupunkts in der Abgasleitung verstärkt infolge Ladeluftkühler mit Niedertemperatur-Kühlmittelkreislauf festgestellt [109].

In Abhängigkeit von der Motordrehzahl und dem Luft / Kraftstoff-Verhältnis können bis zu 35 Gew.-% Wasserdampf im Dieselabgas und ~10 Gew.-% Wasserdampf im Benzinabgas aus der Verbrennung, als Katalysatorprodukt und in minimalen Anteil aus der Luftfeuchtigkeit enthalten sein [109]. Mit steigendem Druck im AGR-System oder zunehmender Konzentrationen an Komponenten im Kondensat wird eine höhere Taupunkttemperatur zur Kondensation bestimmt [102,108,109,206]. Mit 14 Vol.-% Wasserdampf entsprechend ~10 Gew.-% Wasserdampf bei 1 bar Abgasdruck liegt der Taupunkt bei 53 °C und mit 1,3 bar bei 58 °C [108,109]. Der Taupunkt von Schwefelsäure bei 3 bar mit 20 Vol.-% AGR, 10 Vol.-% Wasseranteil und 1 ppm Schwefeltrioxid-Konzentration im Abgas wird bei ca. 122 °C mit 0,1 ppm Schwefeltrioxid bei 109 °C bestimmt [102]. Im Gegensatz zu Schwefelsäure werden bei geringen Salpetersäure-Anteilen ähnliche Taupunkte wie bei reinem Wasser festgestellt. Mit einem der EU 6 entsprechenden Stickstoffoxid-Anteil von 0,07 g/km und 10 Ma.-% Wasserdampf wird ein Taupunkt von 53 °C ermittelt. Unter niedrigen Abgastemperaturen kann Salzsäure mit einem geringen Taupunkt kondensiert werden [109]. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit zunehmender Wasser- oder Schwefelsäure-Konzentration und steigendem Umgebungsdruck die Kondensation bei höheren Temperaturen eintritt [109,206]. In Abhängigkeit des Taupunkts zur Konzentration kann eine kontinuierliche Kondensation nur mit abnehmender Temperatur infolge Senkung des Taupunkts mit abnehmendem Anteil im Dampf erreicht werden. Jedoch ist eine höhere Kondensationsrate bei höherer Temperatur (~40-50 °C) und höherem Wasseranteil im Abgas vorhanden. Die Kondensation von ~50 % des Wasserdampfs im Abgas kann bei Kühlung bis zu 40 °C erreicht werden [109]. Mit zunehmender Temperatur in der Luftführung wird eine Aufkonzentration der Schwefelsäure zum Siedepunkt des Azeotropes der 100 % Konzentration mit 279 °C festgestellt [206].

Die Schwefelsäure-Ablagerung im AGR-System kann mittels Anlagerung von Schwefel-Komponenten an Ruß-Partikel, Kondensation der Schwefelsäure mit Wasserdampf und Reaktion von Schwefeldioxid mit kondensiertem Wasser und Sauerstoff im Kondensat erfolgen [102,110]. Die kondensierte Schwefelsäure wirkt außerdem als Keimbildungsort zur Generierung von Partikeln und zur Wachstumsförderung [13,205]. Mit abnehmender Abgastemperatur oder zunehmendem Schwefelanteil nimmt die Bildung von feindispersen Partikeln (Durchmesser <50 nm) zu [102,110]. Zur Minimierung der Korrosion von AGR-Komponenten werden ebenfalls geringere Schwefelgehalte unter 15 ppm in Kraftstoffen angestrebt [13]. Eine ausgeprägte Anreicherung des Schwefel-Anteils im Kraftstoff steigert die Sulfat-Konzentrationen im Kondensat einer Hochdruck-AGR mit signifikanter Erhöhung der Korrosion von kohlenstoffarmen Stahl [109]. Im Niederdruck-AGR können infolge des Diesel-Partikelfilters die agglomerierten Sulfate entfernt werden [103,104]. Zudem werden die unverbrannten Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffmonoxid, Schwefeloxide und Stickstoffoxide im Katalysator oxidiert und reduziert, welches die Bildung von schwachen organischen Säuren, salpeteriger Säure, Salpetersäure, schweflige Säure und Schwefelsäure verhindert [103,108,109]. Als Produkte können Wasser, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Wasserstoff, Schwefeltrioxide und Cyanwasserstoff enthalten sein [109,206]. Das gebildete Ammoniak kann mit Schwefel- oder Salpetersäure zu Salzablagerungen aus Ammoniumsulfat oder Ammoniumnitrat führen [109]. In einem Drei-Wege-Katalysator eines Ottomotors wird nur eine Reduzierung von 50-72 % an Stickstoffoxid, 26-84 % an Kohlenstoffmonoxid und 72-90 % an Kohlenwasserstoff mit variierender Drehzahl, Last und

AGR-Rate erreicht [101]. Die Hochdruck-AGR zeigen daher eine stärkere Versauerung des Kondensates als im Niederdruck-AGR [103,109]. Kondensate aus Bio-Diesel verfügen infolge der höheren Oxidation eine stärkere Versauerung, jedoch keine Schwefel-Anteile [103].

Ottomotoren

Die Kondensate aus Ottomotoren mit Drei-Wege-Katalysator enthalten hohe Konzentrationen an Ammoniak, Carbonat, Hydrogencarbonat und Sulfat [208,209]. Die katalytische Reduktion von Stickstoffoxiden zu Ammoniak im Drei-Wege-Katalysator führt zu einem erhöhten pH-Wert der Kondensate zwischen 7,6-9,0 [101,109,208,209]. Die Einsetzung von anderen Fahrzeugkatalysatoren führt zur signifikanten Reduzierung der Anionen, des Ammoniaks und des pH-Wertes zu 2,6-3,6 in Ottomotor-Kondensaten [208,209]. Als hauptsächliche Komponenten in den nach dem AGR-Kühler generierten Kondensaten von Ottomotoren mit Drei-Wege-Katalysator werden Schwefelsäure, Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure und Salzsäure mit pH-Werten von 7,3-8,3 analysiert. Mit zunehmenden Ammoniak-Anteil wird eine Erhöhung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit bestimmt. Unverbrannte Kohlenwasserstoffe werden nur in Spuren festgestellt, wie 10 µg/L von C9 [109]. In einem Ottomotor mit 4 Zylinder, Turboaufladung, Niederdruck-AGR, Drei-Wege-Katalysator und wassergekühlten AGR-Kühler (Temperatur ~30 °C) wird Kondensat nach dem AGR-Kühler abgeleitet. Unabhängig von der Drehzahl und Last werden basische pH-Werte infolge Ammoniak-Bildung von 7,2-8,0 und Gehalte von ~0,7-2,0 ppm Nitrat, ~3,0-7,0 ppm Chlorid sowie ~19-35 ppm organischer Säuren (Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Glycolsäure) aus Ottokraftstoff mit <10 ppm Schwefel-Anteil bestimmt. Jedoch wird mit abnehmender Last eine höhere Sulfat-Konzentration von ~27 ppm zu ~6-9 ppm festgestellt. Zur Darstellung höherer Schwefel-Gehalte von 2.000 und 4.000 ppm wird dem Ottokraftstoff Dimethyldisulfid zugesetzt. Mit variierender Drehzahl und Last entstehen Kondensate mit pH-Werten von ~2,5 und Konzentrationen von ~1,8-3,4 ppm Nitrat, ~1,5-2,5 ppm Chlorid und ~38-85 ppm organischer Säuren mit höheren Schwefel-Konzentrationen im Kraftstoff. Abhängig von der Drehzahl und Last können Sulfat-Konzentration von 110 bis 410 ppm analysiert werden. Jedoch kann keine Kontinuität in der Differenzierung zur Ausgangskonzentration im Kraftstoff festgestellt werden. 15 % Ottokraftstoff mit 85 % Ethanol führen zu Kondensaten mit pH-Werten von ~5,2-7,8 mit Konzentration von ~6-40 ppm Sulfat, ~2,1-3,7 ppm Nitrat, ~1,5-6,8 ppm Chlorid und ~19-45 ppm organische Säuren [101].

In Ottomotor-Kurbelgehäuseentlüftungskondensate vor und nach dem Messgerät können ca. 3 % Wasser, 10-40 % Schmierölbestandteile, Nitrat, Sulfat, sowie signifikante Anreicherung an höhersiedenden Kraftstoffkomponenten zu niedrigsiedenden im Verhältnis zum Ausgangskraftstoff sein. Im Kondensat können 10-36-fach höhere Konzentrationen als im Kraftstoff der höhersiedenden Komponenten 1,2,4-Trimethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, Naphthalin, 2-Methylnaphthalin und 1-Methylnaphthalin bestimmt werden. Die niedrigsiedenden Komponenten werden entsprechend der Reihenfolge mit zunehmend geringeren Anteilen wie im Kraftstoff festgestellt: 1,2,4-Trimethylbenzol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Ethylenbenzol, Toluol und Benzol [20]. In der Analyse von Motorprüfstand-Kondensaten von PKW-Ottomotoren können 0,8 % Wasser, 95,4 % Kraftstoff und 3,8 % Motoröl analysiert werden. Nach der Kombination des Ottomotors mit AGR werden 44-92 % Wasser, 7,4-63,2 % Kraftstoff, 0,6-2,8 % Motoröl und Säuren in den Kondensaten mit pH-Werten von 5 bestimmt. In Kondensaten, welche nur eine teilweise Zuschaltung von 50 % des AGR erhielten, werden Säuren, 8,7-38,0 % Wasser, 60,6-89,4 % Kraftstoff, 1,4-2,0 % Motoröl und ein pH-Wert von 3,7 festgestellt. Kondensate nach AGR-Kühlern enthalten >99,9 % Wasser mit Ameisensäure, Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Oxalsäure mit einem pH-Wert von 4,5-5,5 [210].

Dieselmotoren

In Dieselmotoren ohne Katalysatoren werden Kondensat pH-Werte von ~2,4 mit hohen Gehalten an Sulfat, Nitrat, Chlorid und minimalen Anteilen an Ammoniak in den Jahren 1981-1982 analysiert [208,209]. Zur weiteren Stickstoffoxid-Reduktion wird in einem Euro-4-Diesel der luftgeführte Ladeluftkühler des Hochdruck-AGR mit einem wassergeführten Ladeluftkühler mit signifikant niedrigeren Kühltemperaturen von 90 °C zu ~35 °C ersetzt. Die Erhöhung des Wasseranteils (Luftfeuchtigkeit) in Kombination mit gesteigerter AGR-Durchflussmenge bei geringen Motor Geschwindigkeiten mit AGR-Gastemperaturen zwischen 31-40 °C führt zu dem höchsten Kondensat-Volumen von 400 ml/h. Der Anteil an Luftfeuchtigkeit ist abhängig von der Umgebung und nimmt mit zunehmender Motorleistung, d. h. höheren Frischluft- und geringeren AGR-Anteils zu. Das Maximum wird bei Motor Geschwindigkeiten geringer als 1.500 rpm und mittleren Motorleistungen zwischen 4-6 bar erhalten. Die Kondensation beginnt jedoch bereits bei Gastemperaturen unter 50 °C mit konstanter Umgebungstemperatur von 20 °C und rel. Luftfeuchtigkeit von 40 %. Die Kondensate aus dem Diesel-Kraftstoff mit 7 ppm Schwefel enthalten pH-Werte von 2,8 bis 4,6. Das Kondensat mit einer mittleren Motorleistung zwischen 4-6 bar mit einer Motor Geschwindigkeit von 1.500 rpm hat einen pH-Wert von 3,8-4,0. Mit einer Motorleistung von 1 bar wird ein pH-Wert von 3,0-3,2 bei einer identischen Geschwindigkeit erreicht. Die geringen pH-Werte entstehen bei niedrigen Motorleistungen mit zunehmender Motor Geschwindigkeit. Mit steigender Motor Geschwindigkeit wird das Luft-Kraftstoff-Verhältnis erhöht, welches zu höheren Sauerstoff- und abnehmenden Wasserkonzentration im Abgas führt. Das Volumen des gebildeten Kondensats wird infolge des geringeren Wasser-Anteils reduziert, aber die Versauerung des Kondensats wird aufgrund des Sauerstoff-Anteils erhöht. In der Abgas-Analyse werden mit Abnahme des pH-Wertes signifikant höhere Konzentrationen an Kohlenwasserstoff und Sauerstoff ermittelt, welche zur Bildung der organischen Säuren führen können. In der Kondensat-Analyse wird als Hauptkomponente Ameisensäure festgestellt [103].

Eine Versauerung der Kondensate in einem Euro-4-Diesel mit wassergeführten Ladeluftkühler des Hochdruck-AGR wird mit zunehmenden Schwefel-Anteil (490 zu 7 ppm) festgestellt. Zudem werden niedrigere pH-Werte mit 100 % Bio-Diesel als mit Diesel (490 ppm Schwefel) analysiert. Die erhöhte Bildung von schwachen organischen Säuren, wie Ameisensäure, wird mittels der hohen Sauerstoff-Konzentration im Bio-Diesel-Kraftstoff ermöglicht. Das höchste Kondensat-Volumen mit der geringsten Versauerung wird bei Palmöl basierten Bio-Diesel als mit Soja- oder Rapsöl-Ausgangsprodukten ermittelt. Der hohe Anteil an gesättigten langkettigen Kohlenwasserstoffen in Palmöl-Bio-Diesel erhöht die Oxidationsstabilität mit Verringerung der Säure-Bildung. Jedoch wird infolge des höheren Wasserstoffanteils an der Kohlenstoffkette eine größere Menge an Wasser in der Verbrennung gebildet, welches zu höheren Kondensat-Volumen führt [103]. Eine Kondensation im wassergeführten Ladeluftkühler nach der Frischluftvermischung (30 °C Kühltemperatur) wird nur bei Gastemperaturen geringer 32 °C in einem Euro-4-Diesel mit zu vorigen wassergeführten Ladeluftkühler bei 90 °C im Niederdruck-AGR festgestellt. Das Kondensationsvolumen ist abhängig von der AGR-Rate, der Kraftstoffeinspritzmenge und der Feuchtigkeit der Umgebungsluft. Im Vergleich von Diesel (7,4 ppm Schwefel) zu 100 % Bio-Diesel aus Soja-, Raps- und Palmöl werden identische Kondensat-Volumen mit pH-Werten zwischen 3,4 bis 4,1 ermittelt [105].

In einem Dieselmotor mit Niederdruck-AGR und wassergeführten Ladeluftkühlern mit variierenden Fahreinstellungen werden pH-Werte von ungefähr 2-3 an etwa 20 Kondensaten analysiert. Die Kondensat-Bildung erfolgt bei 33 °C Gas- und 30 °C Kühlmedium-Temperatur im AGR-Ladeluftkühler und nach der Frischluftvermischung im Ladeluftkühler. Salpetersäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Glycolsäure, Chloride und Metalle

werden in den gebildeten Kondensaten bestimmt. Die Kondensate nach der Frischluftvermischung enthielten höhere pH-Werte und Öl aus den Kurbelgehäuseentlüftungsgasen. Eine pH-Wert Steigerung kann infolge Öl-Eintragung und Veränderung des Wasseranteils stattfinden. Die sauren Bestandteile sind in höheren Konzentrationen im AGR-Kondensat vermutlich aufgrund der bevorzugten Kondensation in Wasser vorhanden. Eine Korrelation zwischen Sulfat-Anteil (<1.270 ppm) und pH-Wert der verschiedenen Kondensate kann nicht festgestellt werden. Als Ursache wird die Sulfat-Anlagerung an Partikel mit Entfernung im Diesel-Partikelfilter vermutet. Die Eintragung der Chloride (<35 mg/L) erfolgt mittels der Umweltbelastung durch Meerwasser, Straßensalz und industrieller Verschmutzung in der Ansaugluft. Die analysierten Metalle Aluminium und Zink sind Bestandteile aus den Metallkomponenten im Motor [104].

Im Vergleich von Schwefel-Anteilen wird mit 483 ppm zu 22 ppm in konventionellen Diesel mit einer Niederdruck-AGR im Motor eine höhere Absenkung des pH-Wertes im Kondensat erreicht. Im Frischluft-Kühlerauslass bei einer Temperatur von 30 °C wird bei 22 ppm Schwefel ein pH-Wert von 4,2 und bei 483 ppm von 2,6 bestimmt. Zudem wird mittels IC eine höhere Konzentration an Acetate (pH 4,2: 2.626 ppm; pH 2,6: 2.076 ppm), Formiate (pH 4,2: 67 ppm; pH 2,6: 63 ppm) und Phosphate (pH 4,2: 39 ppm; pH 2,6: 385 ppm) analysiert. Im AGR-Kühlerauslass bei 50 °C Temperatur mit niedrigen Schwefel-Anteil wird ein pH-Wert von 5,5 mit 44 ppm Formiat, 270 ppm Acetat und 80 ppm Phosphat festgestellt. Der hohe Schwefel-Anteil mit einer Kühlerauslass-Temperatur von 47 °C mit einem pH-Wert von 3,5 enthält 48 ppm Formiat, 996 ppm Acetat und 80 ppm Phosphat. Zusammenfassend kann eine höhere Absenkung des pH-Wertes nach dem Frischluft-Kühler als nach dem AGR-Kühler festgestellt werden. Die hohen Gehalte an Acetate und Formiate können auf 9,7 Vol.-% Ethanol im Diesel-Kraftstoff zurückgeführt werden. Mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma wird Aluminium in den Frischluft-Kühler-Kondensaten analysiert [108].

Die **Zusammensetzung der Kondensate** variiert mit der Motorleistung bedingt durch das Fahrverhalten der Verbrennungstemperatur, der Luft- sowie Kraftstoff-Zusammensetzung, der Kraftstoffinjektion (Druck, Rate, Zeitpunkt), der Luftdichte, dem Luft-Kraftstoff-Verhältnis und der Abgasrückführungsrate [12–14,17,101,208]. Die Kondensate können aus unverbrannten, aliphatischen, cyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern, Estern, Wasser und weiteren Additiven, sowie Verbrennungsrückständen, wie Aldehyde, Ruß, Metalloxide, Wasser, schweflige Säure, Schwefelsäure, salpetrige Säure, Salpeter-, Salz-, Essig-, Ameisen-, Milch- und Glycolsäure bestehen [12–14,17,18,101,109,116,194,197,199]. Eine Aufkonzentration des Schwefelsäure-Anteils wird mit steigender Temperatur bis zum Siedepunkt der 100 % Konzentration bei 279 °C festgestellt. Zudem wird mit zunehmenden Sulfat-Gehalt eine starke Absenkung des pH-Wertes der Kondensate ermittelt [206]. Infolge der kontinuierlichen Rückführung der Kurbelgehäuseentlüftungsgase werden Öl-Eintragungen und höhere Kraftstoff-Anteile in Kondensaten des Ansaugsystems festgestellt, welches zu gesteigerten pH-Werten führt [12,104,211]. Mit zunehmenden Anteil an Bio-Kraftstoff werden höhere Degradationen an Elastomeren festgestellt [116]. In Abhängigkeit zu den variierenden Parametern und den Entnahmestellen können pH-Werte zwischen 2,0-5,5 bei Dieselmotoren ermittelt werden [103–105,108]. In Ottomotoren werden in Abhängigkeit vom Katalysator (Nebenreaktion zu Ammoniak) und Schwefel-Gehalt pH-Werte von 2,6-9,0 analysiert [101]. Die sauren Kondensate von Dieselmotoren führen im Allgemeinen zu höheren Metallkorrosionen als die alkalischen Kondensate von Ottomotoren mit Drei-Wege-Katalysator [109]. Im Vergleich von PKW zu LKW können infolge der variierenden Motorbedingungen niedrigere pH-Werte in den Kondensaten festgestellt werden [106].

6.1.6.3 Polyamid-Exposition in Kraftstoffen und Ölen

Zur Bewertung des degradierenden Einflusses von Kondensaten an Thermoplasten im speziellen Polyamid wird der Einfluss von organischen Medien im Kondensat explizit dargestellt. Anhand der Forschungsergebnisse der Kraftstoff- und Öl-Expositionen an Polyamiden wird eine Beurteilung als Einflussfaktor ermöglicht, jedoch mit eingrenzender Anwendbarkeit, da Synergie-Effekte mit weiteren Komponenten im Kondensat vernachlässigt werden. In Kraftstoffen können Kettenspaltungen oder Vernetzungen in Kombination mit Sauerstoff auftreten [186]. Weitere Auswirkungen an Polymeren können Quellungen infolge Alkan-Aufnahme und Zersetzung mit Aromaten sein [203]. Polyamide finden dennoch große Anwendungen im Bereich Automobile aufgrund der Beständigkeit gegenüber Estern, Ketonen und unpolaren Medien, wie Kohlenwasserstoffe [4,41,79,80]. Zur Anwendung der Polyamide in Kraftstoffleitungen ist der Wassergehalt des Anlieferungszustandes entscheidend. Eine verminderte Zähigkeit mit veränderten Betriebsverhalten der Komponenten wird unter hohen Betriebstemperaturen, verringerter Luftfeuchtigkeit und niedrigen Temperaturen festgestellt [212].

Die Ethanol-Einsetzung resultiert zur geringeren Beständigkeit von Polyamid-Komponenten im Kraftstoffsystem [8,186,213,214]. Infolge von Alkoholen wird die Absorption, Plastifizierung und Extraktion der Polyamide erhöht [4,6,8,186,213,214]. Die höhere Absorption wird mit der Affinität der Amid- zur Hydroxygruppe erläutert [4,8]. Die Extraktion von Additiven im speziellen der Weichmacher und Stabilisatoren kann zu einer versprödeten Zone und thermischen Oxidation mit Abnahme der molaren Masse führen [79,80,182,186]. Die polaren Lösungsmittel, wie Wasser und Alkohole, im Kraftstoff begünstigen außerdem die Migration der niedermolekularen Monomere, sowie der linearen und cyclischen Oligomere aus dem Polyamid [215,216]. Zudem kann durch das vorhandene Wasser in den Kraftstoffen hydrolytische Degradationen eintreten [8]. Im Kraftstoffsystem können verringerte Beständigkeiten und höhere Absorptionen von Polymeren durch die hygroskopische Eigenschaft der Alkylester, die Abnahme des pH-Wertes und der hohen Polarität mit Dipol-Dipol-Interaktion eintreten [79,196]. Extraktionen von Monomeren und Oligomeren werden ebenfalls in Bio-Diesel bestimmt. Eine verringerte Oxidation des Polymers wird infolge des erhöhten Verbrauch von Sauerstoff zur Oxidation des Bio-Diesels in den limitierten Gesamtanteilen der Autoklaven festgestellt. Im Vergleich der Medien Bio-Diesel und Diesel kann eine Bildung und Zunahme des Carbonyl-Peaks bei 1.711 cm^{-1} mittels IR bei 100 % Diesel nachgewiesen werden [217]. Eine höhere Abnahme der mechanischen Kennwerte wird in einer 5 % Bio-Diesel-Lösung als in 100 % Bio-Diesel analysiert. Als Ursache wird der Schwefel-Anteil in der Lösung mit 95 % Diesel vermutet [218]. In Ölfeldwasser wird als degradierende Komponente die kleinen Kohlenwasserstoffsäuren, wie Essigsäure, angenommen [90]. Zudem wird eine signifikante Hydrolyse in Öl bei geringen Wasserkonzentrationen analysiert [69,186]. An Polyamid 11 wird eine identische Degradation des Molekulargewichts (GPC) von 1 oder 5 Gew.-% Wasser in Öl zu 100 % Wasser unter 140 °C bestimmt [69]. In synthetischen Kraftstoffen der Society of Automotive Engineers J1681 werden die Nebenprodukte bzw. Verunreinigungen mittels Anwendung von aggressiven Test-Medien simuliert [203]. Die Ethanol-Verunreinigungen, Schwefelsäure und Essigsäure, können infolge des Herstellungsprozesses auftreten. Das Test-Ethanol enthält Ethanol (816 g), demineralisiertes Wasser (8,103 g), Natriumchlorid (0,004 g), Schwefelsäure (0,021 g) und Eisessig (0,061 g). Als Kraftstoff wird eine Mischung aus 50 Vol.-% Toluol und 50 Vol.-% Isooctan nach ASTM D 471 verwendet [203,214]. Eine Wiederholbarkeit der Testergebnisse ohne Veränderung der Zusammensetzung durch Hersteller, Batches, Saison und geographischer Lage wird mit dem standardisierten Prüfmedium gewährleistet [203]. Zur Darstellung des Effektes der Beständigkeitsuntersuchung wird bei Thermoplasten die Veränderung der mechanischen Kennwerte und bei Elastomeren die Quellung betrachtet. Zur Anwendung von repräsentativen

Kraftstoffen können Referenzmedien für Benzine und Diesel anstelle der Kohlenwasserstoff-Testflüssigkeit eingesetzt werden. Mittels der dargestellten aggressiven Flüssigkeitsmischung wird jedoch keine auto-oxidierende Degradation simuliert. Zudem wird der Einfluss der Kraftstoff-Additive mit den definierten Testmedien nicht dargestellt [105].

6.1.6.4 Metall-Exposition in Kondensaten und Kraftstoffen

Weitere Prüfverfahren und Test-Medien zur Untersuchung von Abgaskondensaten und Kraftstoffen sind im Rahmen von umfangreichen Untersuchungen metallischer Komponenten beschrieben. Die definierten Vorschriften des VDA zur korrosiven Belastung von Kondensaten (VDA 230-214) und Kraftstoffen (VDA 230-207) beschreiben standardisierte Prüfmedien und Auslagerungsvorschriften, welche mittels ausführlichen Felduntersuchungen und Ringprüfungen generiert werden.

Materialprüfungen gegenüber Kondensaten können im Gasstrom, Einspritzen von flüssigem Kondensat in einem Luftstrom, Echtzeit-Testung, Langzeit-Immersionsversuch, Dip-Test und Dip-Dry-Test ausgeführt werden [104,106,107,219]. Im Dip-Dry-Test wird mittels der thermischen Einwirkung ein zusätzlicher Oxidationseffekt zur Darstellung unterschiedlicher Fahrverhalte (300 °C: Stadt; 500 °C: Autobahn) simuliert [106,220]. Die synthetischen Kondensate werden mit variierender nasschemischer Korrosionsbeanspruchung infolge der signifikanten Differenzen in den Feldkondensaten definiert [221]. Zur Simulation der Kondensate in VDA 230-214 werden Schwefel-, Salpeter-, Essig-, Ameisensäure, Natriumnitrat, aktiver Kohlenstoff, Carbonat, Ammonium oder Natriumchlorid mit pH von 1,2-4,0 eingesetzt [104,106,107,219–221]. Zur Darstellung von realen Fahrbedingungen kann der verdampfte Wasseranteil mit Kondensat ausgeglichen werden, welches zu einer Konzentrationssteigerung des Kondensates führt [107]. Im Langezeit-Immersionsversuch wird eine Temperatur von 70 °C für 1.000 Stunden angewandt [219]. In Dip-Dry-Test werden als Immersionstemperatur 23 °C oder 50-85 °C für 5 Minuten - 24 Stunden angewendet [106,107,220–222]. Zudem wird zusätzlich zur vollständigen Flüssigkeits-Immersion eine Alterung in der Dampf-Phase zur Simulation der fahrzeugnahen Belastung angewandt (50 °C, 16 Stunden) [104]. Im Vergleich eines Dip-Dry-Tests zu einer Feldstudie wird eine signifikantere Schädigung im Dip-Dry-Test infolge zu hoher Chlorid-Konzentration im synthetischen Kondensat und eine nicht vollständige Immersion der Probekörper im Feldversuch analysiert. Jedoch wird eine identische Rangfolge der Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe in der Feld- sowie Laboruntersuchung festgestellt [222]. Die Immersion in Kraftstoffen nach VDA 230-207 wird mittels einem Dip-Test bei 100 °C für Dieselkraftstoff und 60 °C für Ottokraftstoff mit 100 Stunden Immersion mit einer simultanen Prüfung in der Flüssig- sowie Gasphase der Proben im Kraftstoff durchgeführt. Die gesamte Auslagerungsdauer im Kraftstoff beträgt 2.600 Stunden. Dem Dieselkraftstoff wird Wasser, Natriumchlorid und ggf. 5 % Rapsölmethylester oder 20 % Sojamethylester zusätzlich zugesetzt. Der Test-Ottokraftstoff wird mit destilliertem Wasser, Schwefel, Natriumchlorid und Ethanol mit Essigsäure oder Methanol mit Ameisensäure definiert [223].

6.2 Experimentelle Parameter

6.2.1 Material

An Normprüfstäben Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2 [165] mit einer Höhe von $h = 4 \text{ mm}$ und Breite von $b = 10 \text{ mm}$ werden die Immersionsversuche durchgeführt. Die verwendete Probenoberfläche eines Vielzweckprüfkörper Typ 1A entspricht $63,52 \text{ cm}^2$ mit einem Volumen von $10,00 \text{ cm}^3$. Die Oberfläche eines nach DIN EN ISO 179-1 [167] präparierten Probekörpers-Typ 1 mit einer Länge von 80 mm zur Schlagzähigkeitsprüfung entspricht $23,20 \text{ cm}^2$ mit einem Volumen von $3,2 \text{ cm}^3$.

Der Großteil der Untersuchungen wird mit dem in der Automobilindustrie eingesetzten spritzgegossenen Polyamid 66 GF35 (PA66 GF35) durchgeführt. Das 35 % glasfaserverstärkte Polyamid 66 ist nach Herstellerangaben erhöht resistent gegenüber Hydrolyse und Temperaturalterung (anorganischer Wärmestabilisator) zur bspw. Anwendung im Kühlkreislauf von Kraftfahrzeugen. Ein weiteres Polyamid 66 GF35 ermöglicht mit einer organischen Wärmestabilisierung und keiner Hydrolyse-Stabilisierung (HR) einen Vergleich der differentiellen Degradation in Abhängigkeit der Additive. Die Auswirkung der Faserverstärkung wird mit einem Polyamid 66 (PA66) (ungefärbt, unverstärkt, mit organischer Wärmestabilisierung) untersucht. Das Polyamid 6 GF35 (PA6 GF35) ermöglicht die Bestimmung des Einflusses der differentiellen Konstitution des Polyamids. Der Einfluss der Kohlenstoffanzahl wird mit dem faserfreien Polyamid 12 (PA12) getestet. Die aromatische funktionelle Gruppe im gemischten Kohlenstoffrest wird mit p-Terephthalsäure und 1,9-Diaminononan im spritzgegossenen Polyamid 9T mit 35 % Glasfaserverstärkung und optimierter Kühlerfrostschutzmedien- und Hydrolysebeständigkeit untersucht (PA9T GF35). Außerdem wird die Auswirkung der Terephthalsäure / Isophthalsäure-Kombination mit jeweiligen Hexamethyldiamin im Polyamid 6T/6I mit 50 % Glasfaserverstärkung (PA6T/6I GF50) geprüft.

6.2.2 Immersionsversuche

Die Immersionsversuche werden in Anlehnung an DIN EN ISO 175 [224] durchgeführt. Mit der gesamten Oberfläche werden die Prüfkörper ohne äußere mechanische Beanspruchung in flüssige Chemikalien für eine definierte Zeit und Temperatur getaucht. Die Vergleiche der verschiedenen Kunststoffe sind infolge identischer Form und näherungsweise identischen Ausgangszustand (Feuchtigkeit, innere Spannungen) mittels Konditionierung nach Kap. 6.2.2.1 möglich. Die Einwirkung der Flüssigkeit auf die physikalischen Eigenschaften, wie mechanische und optische Änderung, werden mit unmittelbarer Analyse nach Abkühlung des Materials für mindestens 24 Stunden ermöglicht. Die Prüfflüssigkeiten werden in der Exposition nicht substituiert. Die Lagerung der Prüflinge vor und nach der Exposition erfolgt nach Kohan [4] in verschweißten Flachbeuteln aus Alu-Verbundfolie zum reduzierten Stoffaustausch mit der Umgebung. Der Temperatureinfluss wird mit identischer Temperatur- und Zeit-Exponierung der Prüflinge im Umluftofen bestimmt [224].

6.2.2.1 Konditionierung

In Abhängigkeit des Feuchtigkeitsgehalts wird eine signifikante Veränderung der mechanischen Eigenschaften an Polyamid erhalten. Zu der Beurteilung von mechanischen Eigenschaften der nassen Immersionsproben werden daher differente Feuchtigkeitszustände als Vergleichswerte getestet [4,74]. Die gesättigte Medien-Absorption mit Plastifizierung führt in die signifikante Reduzierung der Glasübergangstemperatur (siehe Kap. 3.3), dass in den entropieelastischen (duktilen) gelösten amorphen Bereich bei 23 °C im quasistatischen Zugversuch sowie der

Schlagzähigkeit resultieren kann. Die spritzfrischen Proben entsprechen jedoch dem energieelastischen (spröden) Bereich bei 23 °C [85]. Ein gesättigter (Feuchtigkeitsgehalt 5-8 Gew.-% nach Ehrenstein et al. [44]), spritzfrischer und getrockneter (<0,2 Gew.-% nach Kohan und Ehrenstein et al. [4,44,74]) Zustand werden daher zu den Immersionsproben korreliert. Eine niedrige relative Luftfeuchtigkeit und eine erwärmte Atmosphäre mit Zirkulation an der Oberfläche ermöglichen nach Kohan [4] die Verdunstung der diffundierenden Komponenten. Die Trocknungstemperatur von Polyamid ist jedoch aufgrund eintretender Oxidation mit Luftstauerstoff begrenzt [4]. Nach Kohan, Carrascal et al. und Silva et al. [4,48,70] wird eine Lufttemperatur von 80 °C empfohlen. Die Proben werden demnach für den getrockneten Zustand 72 Stunden bei 80 °C im Umluftofen gelagert. Die hohe Probentiefe resultiert entsprechend Kohan [4] in eine Erhöhung der Temperatur sowie Zeit zur Konditionierung. Eine drastische Beschleunigung zu 100 % rel. Feuchtigkeit im Polyamid wird mit Exposition in siedenden Wasser erhalten [4]. In destilliertem Wasser bei 80 °C für 72 Stunden werden die gesättigten (nassen) Proben hergestellt. Die Zeit zur Feuchtigkeitskonstanz der konditionierten Proben wird mit der Karl-Fischer-Titration bestimmt. Nach DIN EN ISO 62 [68] werden die Probekörper vor der Medienabsorption getrocknet. Ein konstanter Feuchtigkeitsgehalt [48,74] und eine Temperung zur ähnlichen Kristallinität in der Probe [42] und zu differenten Proben, siehe 3.1, wird vor der Immersionsprüfung mit Konditionierung der Materialproben für 72 Stunden bei 80 °C in einem Umluftofen zur gleichen Ausgangsbedingung ermöglicht. Nach Eriksson, Albertsson [26] resultiert zudem eine vorherige Feuchtkonditionierung der Proben bei 80 °C in 50 % rel. Luftfeuchtigkeit zum Gleichgewicht in eine Beschleunigung der Degradation durch den eingelagerten Wasseranteil im Vergleich zu unbehandelten Proben bei der thermisch-oxidativen Alterung im Umluftofen von Polyamid 66 GF30.

6.2.2.2 Expositionsgefäße

Nach Atkins, de Paula [52] können konstante Reaktionstemperaturen mit thermostatierten Behältern erhalten werden. In Abhängigkeit der Expositionsanforderungen sowie zur Ermittlung der Differenzen im Alterungsverhalten infolge veränderter Prüfgefäße werden Autoklaven, geschlossene Reaktionsgefäße und Gefäße mit Intensivkühlern eingesetzt, siehe Tabelle 30.

Tabelle 30: Parameter der Expositionsgefäße

Typ	Autoklav				Reaktionsgefäß	Reaktionsgefäß mit Intensivkühler	
	A1	A2	A3	A4	PP	R1	R2
Material	Edelstahl 1.4571 mit PTFE-Innengefäß			Edelstahl 1.4571	Polypropylen	Borosilikatglas	
Hersteller	Berghof Products + Instruments GmbH				AUER Packaging GmbH	-	
Prüfmedium [ml]	360	500	200	900	1.800	1.900	2.000
Vielzweckprobekörper	Typ 1A		Typ 1	Typ 1A			
Anzahl Probestäbe	5	5	5	5	10	5	10
Volumen pro Quadratzentimeter [ml/cm ²]	1,13	1,57	1,72	2,83	2,83	5,98	3,15
System	geschlossen					offen	
Luftanteil [%]	5,3	31,3	5,5	5,0	5,0		
Druck	Einstellung entsprechend Temperatur und Medienkomponenten					atmosphärischer Druck	
Temperierung	Umluftofen					Glycerin bzw. Silikon-Öl Wärmebad	
Prüfmedien	Säuren, Kühlerfrostschutzmittel		Säuren (Kondensat)	Kondensat	Kühlerfrostschutzmittel		Kondensat

Eine allseitige statische Prüfung der Probekörper mit höherer Expositionsbelastung [1,4] wird zur beschleunigten Degradation angewandt. Der Autoklav und das Reaktionsgefäß mit Rückflusskühler werden als gängige Einlagerungsmethoden in der Automobilindustrie verwendet. Die unterschiedlichen Immersionsvolumen der differenten Gefäße resultieren in variierende Volumen pro Quadratzentimeter der gesamten Probenoberfläche. Die Prüfstäbe werden mit Probehalterung (A4) oder möglichst freistehend nach DIN EN ISO 175 [224] positioniert. Der hermetische Verschluss der Prüfgefäße erfolgt mit Schraubverschluss (A2; A4; PP) oder mittels Montagewerkzeug mit einem Drehmomentschlüssel mit 25 Nm (A1; A3). Der Autoklav verfügt über ein abgeschlossenes isothermes wie isobares System, welches konstante Parameter und Reaktionsmischungen ermöglicht. Die Einstellung einer Temperatur über den Siedepunkt einer Komponente führt im Autoklaven zu einer Druckeinstellung mit einem Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Gasphase. Der Autoklav A2 verfügt über ein 5,9-fach höheres Luftvolumen zu A1. Versuche an Autoklav A2 mit Thermofühlern in der Flüssigkeit bewiesen eine Temperatureinstellung annähernd der justierten Umluftofen-Temperatur (~79,1 °C zu 80 °C; ~99,3 °C zu 100 °C; ~119,5 °C zu 120 °C; ~129,9 °C zu 130 °C). Zur Probenentnahme werden die Autoklaven etwa 45-60 Minuten unter Raumtemperatur abgekühlt. Die teilweise bedingte Beständigkeit des Edelstahl 1.4571 mit Angriff durch Flächenkorrosion in hochkonzentrierten Säuren [225] resultiert in die Anwendung von PTFE-Innengefäßen. Neben der Reduzierung der Korrosion wird eine katalytische Wirkung des Metalls verhindert. Das PTFE-Innengefäß wird nach der Immersion mit demineralisiertem Wasser gereinigt. In regelmäßigen Intervallen oder mit einer hohen Verunreinigung mit erkenntlichen Ablagerungen wird mit der Expositionierung mit Natriumhypochloritlösung (12 % Chlor, technisch) von der Carl Roth GmbH + Co. KG bei 23 °C im Laborabzug für mindestens 7 Tage die Reinigung ermöglicht. Anschließend wird das PTFE-Gefäß mit demineralisiertem Wasser bei 23 °C exponiert, welches regelmäßig erneuert wird. Die Leitfähigkeitsmessung des demineralisierten Wassers ermöglicht die Überprüfung, ob unerwünschte leitfähige Komponenten aus der PTFE-Matrix gelöst werden.

Das offene System des Rückflusskühlers untersteht einem ständigen Wärme- wie Stoffaustausch mit der Umgebung. Eine Einstellung der Temperatur über den Siedepunkt einer Komponente führt zum Verdampfen und Kondensieren durch den Rückflusskühler mit konstanten atmosphärischen Druck. Für die Installation des Rückflusskühlers wird ein Normschliff-Übergangsstück zum Reaktionsgefäß eingesetzt. Ein Intensivkühler wird aufgrund der niedrigen Verdampfungstemperaturen der eingesetzten Chemikalien im Kondensat verwendet. Durch den doppelwandigen Aufbau des Kühlers mit einer inneren Kühlspirale und einem äußeren Kühlmantel entsteht eine intensive Kühlung. Auf den Rückflusskühler wird zusätzlich ein Verjüngungsstück aufgesetzt, um ein weiteres Abdampfen von leichtflüchtigen Stoffen zu vermeiden. Um eine bessere Temperaturverteilung im Reaktionsgefäß zu erhalten, werden die Prüfgefäße bis zum Normschliff-Übergangsstück mit Alufolie umwickelt, da sich die Prüfgefäße maximal bis zu der Hälfte im Temperiermedium befinden. Außerdem werden anhand Thermofühler in der Flüssigkeit ein Versatz zur Wärmebad-Temperatur ermittelt, welches zu einer ~5 °C höheren Einstellung der Temperierung zur gewünschten Temperatur resultiert.

Die Polypropylen-Reaktionsgefäße (Typ PP) werden nur einmalig zur Exposition eingesetzt. Die Lösung von Behälter-Komponenten wird mit zusätzlicher Prüfung mit Wasser kontrolliert. Im Autoklav, Reaktionsgefäß mit Rückflusskühler und Reaktionsgefäß wird jeweils eine andere Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in der flüssigen Phase über dem Siedepunkt einer Komponente eingestellt.

6.2.3 Prüfmethoden

6.2.3.1 Probenpräparation

Mit dem Mikrotom Leica RM 2155 der Leica Biosystems Nussloch GmbH werden definierte Schichten in Intervallen von 10 µm an der breitseitigen Oberfläche des Polymers mit einem kontinuierlichen Motorantrieb präpariert. Die Probenentnahme wird in definierten Feldern entsprechend dem Koordinatensystem an Normprüfstäbe Typ 1A in Abbildung 137 im Bereich Z12-Z29 durchgeführt. Die Probenbeschriftung wird im Bereich Z1, Z4 und Z7 ggf. mit Z2, Z5 und Z8 angebracht. Die gespritzten Typ 1A-Proben weisen infolge der Herstellung einen Bruch zum Anguss und einen Grat entlang einer Seite des gesamten Schulterstabes auf. Z1 beginnt immer an der Seite des Anguss und der Grat wird als Unterseite definiert.

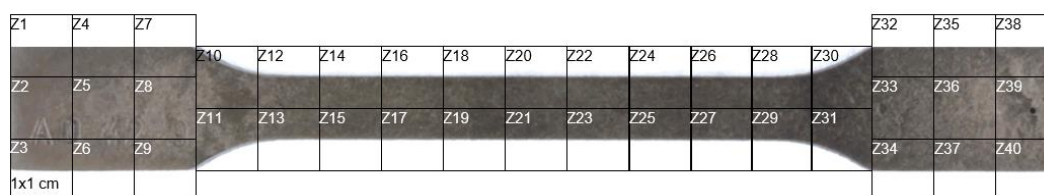


Abbildung 137: Koordinatensystem zur Probenpräparation

Die definierte Probenpräparation ermöglicht die Analyse einer annähernd identischen Stelle bei hauptsächlich Faserorientierung in Fließrichtung (~82 % im Randbereich und ~73-80 % im Probeninneren) in der Probenmitte des L₀-Bereiches (Z20/21). Die Mikro-Computertomographie an zwei Polyamid 66 GF35-Probekörpern mit jeweils drei Analysepunkten (Z5; Z20/21; Z36) und einer präparierten Probengeometrie von 5x3x4 mm³ wird mit einer Auflösung von 2,999895 µm durchgeführt. Die Faserorientierung an den Schultern (Z5; Z36) ist an der Oberfläche mit ~70-78 % in Fließrichtung und in der Probenmitte infolge des Fließprozesses lediglich ~40-48 % in Fließrichtung, welche zwischen den Stäben jedoch ähnliche Tendenzen aufweist. Eine gemittelte Faserlänge von ~300 µm kann zudem mittels Tomographie bestimmt werden.

6.2.3.2 Masse

Die Sartorius Cubis™ MSE3.6P-000-DM Mikro-Waage wird mit einem Ziffernschritt / Teilungswert von d=0,001 mg und einer Standardabweichung von ±0,0005 mg (typischer Wert) zur DSC-Probeneinwaage mit dem Ionisationsgebläse der Firma Sartorius AG zur Reduzierung der elektrostatischen Aufladung angewandt. Die teilweise gravimetrische Ansetzung der Medien wird an der Analysenwaage Typ ST 66 (Ziffernschritt d=0,1 mg) der Firma Ströhlein mit einem Ionisationsgebläse der Firma Sartorius AG durchgeführt. Die Massenbestimmung der exponierten Prüfstäbe wird vorwiegend an der Analysenwaage Typ Secura 224-1S der Sartorius AG (Ziffernschritt d=0,1 mg) mit einem Ionisationsgebläse der Tatic Line LC und Entladenetztteil EN SL SC der Firma Haug GmbH & Co. KG ausgeführt. Teilweise werden die Expositionsdaten an der Analysenwaage Typ ST 66 der Firma Ströhlein bestimmt. Die vorher und nachher Bestimmung erfolgt stets an der identischen Analysenwaage. Die Proben werden für 72 Stunden bei 80 °C in einem Umluftofen konditioniert und als „trocken“ vor der Exposition gewogen. Die Masse wird nach der Exposition an den abgetupften Probekörpern feucht ermittelt. Jede Massenveränderung einer Expositionsbedingung entspricht mindestens fünf Probekörpern.

6.2.3.3 Nitrat- und Sulfat-Analyse mittels Ionenaustauschchromatographie (IC)

Die quantitative Oberflächen- und Tiefenprofil-Analyse von Sulfat und Nitrat in Polyamid wird mit dem Ionenchromatograph ermöglicht. Die präparierten Dünnschnitte werden mit höchstmöglicher Masse in einen 20 ml Messkolben eingewogen. Unter Vorgabe einer geringen Menge

an deionisiertem Wasser als Lösungsmittel werden die Ionen bei $-86\text{ }^{\circ}\text{C}$ für etwa 15 min und anschließenden 3-5 Tagen bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ extrahiert. Nach Abkühlung auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird entsprechend der Marke aufgefüllt. Die wässrigen Lösungen werden zur Analyse filtriert. Der Spritzenfilter von GE Healthcare Life Sciences Whatman mit der Bezeichnung FP 30/0.2 CA red rim (CAT No. 10462700) mit einer Porengröße von $0,2\text{ }\mu\text{m}$ und einem Durchmesser von 30 mm wird zur Filtration eingesetzt. Die Analyse wird unter den folgenden Parametern mit einer mindestens Doppelbestimmung des jeweiligen Extraktes durchgeführt:

Ionenchromatograph:	Dionex ICS-2100 Reagent-Free with Eluent Regeneration der Firma Thermo Fisher Scientific Inc.
Eluent-Kartusche:	Dionex EGC III KOH Eluent Generator Cartridge
Detektor:	DS6 Heated Conductivity Cell nach Suppression, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$
Suppressor:	Dionex ADRS 600 dynamisch regenerierter Anionen-Suppressor (2 mm)
Trennsäule:	Dionex IonPac AS18, Durchmesser: 2 mm, Länge: 250 mm, mit Vorsäule AG18, Durchmesser: 2 mm, Länge: 50 mm, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$
Eluent:	Wasser
Fließrate:	$0,25\text{ ml/min}$
Injektionsvolumen:	$25\text{ }\mu\text{L}$
Kalibration:	Lineare Dreipunktkalibrierung (2, 5, 10 ppm Nitrit; 5, 10, 20 ppm Nitrat; 5, 10, 20 ppm Sulfat)

6.2.3.4 Bestimmung von Glykolat, Acetat, Formiat und Oxalat mittels Ionenchromatographie (IC)

Die Analyse wird an einem Ionenchromatographen der Firma Thermo Fisher Scientific Inc. mit Autosampler durchgeführt. Die ermittelte Glykolsäure entspricht einem Summenpeak von Glykolat und Acetat. Im Folgenden sind die Nachweisgrenzen der Anionen aufgelistet:

Glykolsäure	$<10\text{ mg/kg}$
Formiat	$<5\text{ mg/kg}$
Oxalat	$<10\text{ mg/kg}$
Glykolat	$<10\text{ mg/kg}$
Acetat	$<10\text{ mg/kg}$

Die detaillierten Analysenparameter werden auf Wunsch der Restriktion der Mercedes-Benz AG nicht angegeben.

6.2.3.5 Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS)

An präparierten Querschnitten (Mikrotom) werden Tiefenprofile mit dem Macroscan-Verfahren der ToF-SIMS-Messung bestimmt. Die Präparationen sowie Durchführungen der Messungen erfolgten in der Oberflächen-Festkörper-Grenzflächen Analytik GmbH in Münster.

Primärionen:	Ar^+ , Au^+ , Ga^+ oder Bi^+
Gewählte Anregungsenergie:	$10\text{-}30\text{ keV}$
Analysator:	Reflektor
Erfasster Massenbereich:	$<10.000\text{ u}$
Massenauflösung:	ca. 7.000 (Standardwert), ca. 10.000 (maximal)

6.2.3.6 Fouriertransformation-Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FT-IR)

Das FT-IR-Spektrometer Thermo Nicolet ScientificTM iSTM10 der Firma Thermo Fischer Scientific ermöglicht in Kombination mit dem Thermo ScientificTM SmartTM iTX einem Diamant-Kristall die qualitative ATR-Messung.

6.2.3.7 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Stand der Wissenschaft und Technik: Eine Einwaage von 5 bis 10 mg [44,85] mit einer Bestimmung bzw. Auflösung auf $\pm 0,01$ mg [74,159] und einer Fehlergrenze bzw. Toleranz von $\pm 0,1$ mg [85,159] bzw. $\pm 0,01$ mg [44] wird zur Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationsvorgänge angewendet [44,85]. Nach ASTM D3418-12 [160] werden 5 mg mit einer Abweichung von $\pm 0,01$ mg zur Bestimmung von Schmelz- und Kristallisationsübergängen mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 °C/min und Flussrate von 10-50 ml/min eingesetzt. Im Prüfverfahren der DSC wird der Wärmestrom, d. h. die Wärmemenge pro Zeiteinheit und Masse der Einwaage bestimmt [74,85,159]. Die konventionell automatische Einbeziehung der Masse in das Thermogram verringert den Einfluss auf die Enthalpie [85]. Jedoch werden differente zeitliche Durchwärmungen mit hoher Einwaagemenge erhalten [44,85], welche in Verbreiterungen des Schmelzbereichs sowie Verschiebung zu höheren Temperaturen und Verringerung der Peakhöhe mit identischer Enthalpie führen [44]. Reproduzierbare Ergebnisse bzw. hohe Messpräzessionen werden mit annähernd identischer Größe, Homogenität, Einwaage und engen, definierten sowie planparallelen Wärmekontakt der Probe zum Tiegel [44,85,159,160] infolge mechanischer Anpressung erhalten [160]. An glasfaserverstärkten Polyamid 66 können Massenausstritte bei perforierten Deckel der Aluminiumtiegel bestimmt werden, welches mit einem scheinbaren dritten Schmelzpunkt sowie einer Vorkristallisation ersichtlich ist [44]. Eine Wiederholbarkeit-Studie mit zwei Messungen am identischen Polyamid 6 wird nach ASTM D3418-12 [160] in einem Labor unter stationären Bedingungen (identischer Prüfer, Tag, Equipment) durchgeführt. Arithmetische Mittelwerte und Standardabweichungen von $220,3 \pm 0,30$ °C des Schmelzpeaks, $183,4 \pm 0,62$ °C des Kristallisationspeaks, $62,0 \pm 1,40$ J/g der Schmelzenthalpie und $63,8 \pm 1,46$ J/g der Kristallisationsenthalpie werden bestimmt [160]. Nach Frick, Stern [85] können Standardabweichungen von $\pm 0,17$ °C an der Kristallisationstemperatur und $\pm 0,29$ J/g Kristallisationswärmemenge bei vier Wiederholungen an Polybutylenterephthalat detektiert werden.

Nach Ehrenstein [74] und Ehrenstein et al. [44] werden in Abhängigkeit der angewandten Integrationsgrenzen bzw. Anlegung der Basislinie teilweise hohe Varianzen der Enthalpie festgestellt. Die Analyse von feuchten Proben kann zudem nach Ehrenstein et al. [44] und Frick, Stern [85] zu verfälschten Enthalpie-Berechnungen zum Kristallisationsgrad mit absorbierten Medium in der Einwaage der Probe resultieren. Die Bestimmung des eindeutigen Maximums der freiwerdenden Kristallisationswärme ermöglicht demnach die Korrelation anhand einem einfachen und soliden Kennwert.

Ausführung in der Dissertation: An der DSC Q100 der Firma TA Instruments mit einer Temperaturgenauigkeit von $\pm 0,1$ °C werden zwei Heizkurven und zwei Abkühlkurven von 30 °C bis 290 °C mit Heiz- und Kühlraten von 10 °C/min analysiert. Als Ofenatmosphäre wird Stickstoff mit einem Durchfluss von 50 ml/min zur Verhinderung der Oxidation verwendet [44,49,85]. Das Abdampfen leichtflüchtiger Bestandteile wird mit einem hermetisch abgedichteten Aluminiumtiegel verhindert. Der Aluminiumtiegel mit einem Innenvolumen von 40 μ L wird mit dem Tzero Sample Press Kit kaltverpresst. Die Einwaage der Materialprobe ist in einem Bereich von $7,000$ mg bis $7,009$ mg und weist somit eine Einwaage-Toleranz von $0,009$ mg auf. Infolge der Abhängigkeit vom Wärmestrom zur Masse ermöglicht eine Einwaage mit einer maximalen Abweichung von $0,009$ mg an einer Mikro-Waage mit Ionisationsgebläse eine vergleichbare

Messung der Proben, die infolge steigender Verringerung der Toleranz erhöht werden kann [187]. Neben der Einwaage wird zudem entsprechend der Erfindungsmeldung nach Jarsen, Giese et al. [187] auf eine planare Belegung des Probentiegels mit Verdichtung der Proben geachtet. Die Mehrfachmessung von 66 Materialproben mit zwei bis fünf Messungen einer neuen oder degradierten Probe ist in Tabelle 31 wiedergegeben. Der arithmetische Mittelwert der normierten Standardabweichung der 66 Mehrfachmessungen des Kristallisationspunktes an Polyamid 66 GF35 entspricht $s \pm 1,32 \text{ } ^\circ\text{C}$ mit einer minimalen $s \pm 0,06 \text{ } ^\circ\text{C}$ und maximalen $s \pm 6,17 \text{ } ^\circ\text{C}$ Standardabweichung.

Tabelle 31: Kontrolluntersuchung der optimierten Probenpräparation, Einwaage, planare Positionierung und Verdichtung der DSC-Analyse an 66 Proben mit einer Präparationstiefe von 0-50 μm an PA 66 GF35

Konzentration [w-%]	Medium	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Zeit [h]	Anzahl Messungen	Kristallisationspunkt [$^\circ\text{C}$]	Obere Abweichung [$^\circ\text{C}$]	Untere Abweichung [$^\circ\text{C}$]	Normierte Standardabweichung [$^\circ\text{C}$]	
-	dry-as-molded	-	-	3	225,70	0,07	0,07	0,06	
100	demineralisiertes Wasser	100	72	5	227,92	3,13	1,45	1,70	
			1008	3	227,37	0,24	0,32	0,24	
1	Schwefelsäure	120	72	2	207,31	0,07	0,08	0,08	
			168	2	213,87	4,17	4,18	4,18	
			504	2	219,60	0,16	0,16	0,16	
		100	48	2	222,46	2,49	2,48	2,49	
			72	2	217,55	0,24	0,25	0,25	
			216	2	210,96	0,79	0,78	0,79	
		80	672	5	217,17	1,15	1,56	0,95	
			72	3	224,67	1,12	1,21	0,95	
3	Salpetersäure	100	756	2	219,13	0,14	0,14	0,14	
			168	2	198,32	0,15	0,15	0,15	
10		216	2	195,73	1,54	1,54	1,54		
		72	5	81,17	2,60	1,68	1,44		
1		100	24	2	211,53	2,52	2,51	2,52	
			72	2	204,21	0,57	0,56	0,57	
21		Ameisensäure	100	24	2	232,54	1,15	1,15	1,15
				48	2	230,80	1,13	1,13	1,13
	72			2	229,97	1,23	1,23	1,23	
	120			2	225,37	1,16	1,16	1,16	
	168			2	223,14	1,08	1,08	1,08	
0,4	Salzsäure	100	216	2	222,82	1,52	1,51	1,52	
			72	2	217,98	1,94	1,94	1,94	
			120	2	221,19	0,24	0,24	0,24	
			168	2	214,93	6,17	6,17	6,17	
			504	2	210,03	1,64	1,63	1,64	
Summe Anzahl Mehrfachmessungen				66	Mittelwert	1,42	1,35	1,32	

Als Ursache der hohen Abweichung von $s \pm 6,17 \text{ } ^\circ\text{C}$ der zwei in 0,4 % Salzsäure für 168 Stunden bei 100 $^\circ\text{C}$ analysierten Proben wird eine Differenz aufgrund der unterschiedlichen Probestäbe Nummer 3 und 9 von zwei differenten Expositionen (1-5 und 6-10) angenommen. Außerdem könnte die Probenentnahmestelle Nr. 3 Z20/21 zu Nr. 9 Z12/13-14/15 ebenfalls in eine Unterscheidung bei identischer Einwaage von 7,004 mg resultieren. Exposition Faktoren wie minimale Abweichung in der Säureansetzung, differente Probenpositionierung im Autoklaven, etc. oder Material bedingte Unterschiede können zu den Abweichungen der variierenden Probestäbe führen. Die unterschiedliche Masse der Aluminium-Tiegel mit Lid könnte außerdem zu Varianzen nach DIN EN ISO 11357-1 [159] resultieren. Die teilweise deutliche Erhöhung der Standardabweichung der neuen (dry-as-molded) zur Säure degradierten Probe könnte infolge der variierenden Degradation an der Oberfläche auftreten (in einer Expositionsbedingung).

6.2.3.8 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Bestimmung der mittleren Molmasse und der Molmassenverteilung wird basierend auf einer konventionellen Kalibration mit Polymethylmethacrylat von 800-988.000 g/mol mit einer Polynomfunktion dritten Grades durchgeführt. Als Eluent und Lösungsmittel des Polyamids 66 wird Hexafluorisopropanol entsprechend Becker, Braun [2] mit 0,05 mol/L Kaliumtrifluoracetat eingesetzt. Das Kaliumtrifluoracetat-Salz ermöglicht die Entfernung von Polyamid-Agglomerationen [90]. Die Probenkonzentration entspricht 3,0 g/L, welche unter Raumtemperatur gelöst wird. Das Injektionsvolumen von 50 μ L wird zuvor mit einem Spitzenvorsatzfilter (1 μ m nomineller Porengröße mit PTFE-Membran) filtriert. Als Injektionssystem wird der PSS SECcurity 1200 Autosampler mit der PSS PFG Linear M Säule mit einer Porosität (Trennbereich) von 100-1.000.000 Å, einer Partikelgröße von 7 μ m, einer Dimension von 8,0 mm x 300 mm in der GPC-Anlage PG06 eingesetzt. Als Vorsäule findet die PSS PFG mit einer Partikelgröße von 7 μ m und eine Dimension von 8,0 mm x 50 mm Anwendung. Die Fließrate von 1,0 ml/min wird mit einer PSS SECcurity 1200 HPLC-Pumpe gewährleistet. Die Analyse wird mit einer Säulentemperatur von 23,0 °C durchgeführt. Die Veränderung der Konzentration an Polymerteilchen im Eluat wird mittels dem PSS SECcurity 1200 Differentialrefraktometer bestimmt. Das PSS WinGPC UniChrom Version 8.31 ermöglicht die Bestimmung der Polymethylmethacrylat-äquivalenten Molmassenverteilung mittels der Streifenmethode. Die GPC-Analyse wurde von der Firma PSS Polymer Standards Service GmbH durchgeführt.

6.2.3.9 Viskosimetrie (VZ)

Die mit IKA M20 Mühle gemahlene Polyamid-Proben werden im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C mit 80 mbar für 120 Stunden vorgetrocknet. In 50 ml Messkolben werden unter Berücksichtigung des bestimmten Glasfaseranteils, hier 35 % (Thermogravimetrische Analyse), mit 384,4-388,1 mg eingewogen. Die inhärente Viskosität η_{inh} wird demnach an einer Konzentration von $c = 0,5 \text{ g/dL}$ des Polymers im Medium bestimmt. Die Lösung in m-Kresol [91,162] (99 %, Lieferant: ABCR GmbH) erfolgt nach dem volumetrischen Verfahren bei 50 °C für >4 Stunden. Nach Abkühlung auf 25 °C wird entsprechend der Messmarke aufgefüllt. Der G2 Glasfilter ermöglicht die Entfernung der Glasfasern vor der Analyse, welche an Geräten der Schott Laborgeräte GmbH durchgeführt werden. Die Kapillare entspricht dem Typ 501 11/1a mit einem Innendurchmesser von 0,95 mm, das Wasserbad bei 25 °C dem Typ CT 150 und das Steuer und Messmodul dem Typ AVS 350. Entsprechend der Kapillare wird ein Hagenbach-Korrektur-Faktor von 0,01 s angewandt. Die Bestimmung und Berechnung erfolgt nach DIN EN ISO 307 [162] mit jeweils zwei Viskositätszahlen pro Lösung. Jede Viskositätszahl besteht entsprechend Norm aus mindestens zweimaliger Messung der Lösung.

6.2.3.10 Bestimmung von flüchtigen Komponenten mittels Headspace-Gaschromatographie mit Massenspektroskopie (Headspace-GC-MS)

Die flüchtigen Komponenten werden qualitativ in den Expositionsmedien bzw. im zerkleinerten exponierten Probenmaterial bestimmt. Die Proben werden in einem Headspace-Glas mit Deckel und Septum verschlossen. Die folgenden Parameter werden für die Analyse angewandt:

Gaschromatograph:	Agilent 7890 B der Firma Agilent Technologies
Säule:	Rxi-1301 Sil MS, Filmdicke: 0,25 μ m, Innen-Ø: 250 μ m, Länge: 30 m der Firma Restek, Mittelpolare Phase auf Quarzglas mit Cyanobasis
Detektor:	Agilent 5977A Massenspektrometer
Headspace-Sampler:	Agilent PAL3 Autosampler mit PAL3-Agitator
Inkubation:	120 °C, 10 min, 250 rpm für 5 s, 0 rpm für 2 s, Spitzentemperatur 125 °C

Injektortemperatur:	250 °C, Split 1:40
Säulentemperatur:	40 °C, 4 min isotherm, Heizrate 10 °C/min, 280 °C, isotherm
Trärgas:	Helium, 1,2 ml/min

6.2.3.11 Ermittlung von Polymer-Additiven mittels Pyrolyse-Gaschromatographie mit Massenspektroskopie (Pyrolyse-GC-MS)

Die Pyrolyse-GC-MS ermöglicht die qualitative Analyse der Additive im Polyamid. Die Analysen wurden im Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. in Hannover mit einer jeweiligen Doppelbestimmung der Polyamide durchgeführt.

Gaschromatograph:	Agilent 7890B der Firma Agilent Technologies
Säule:	60 m Kapillarsäule ZB-5HT
Detektor:	Agilent 5977B Massenselektiver Detektor
Injektortemperatur:	350 °C
Säulentemperatur:	60 °C, 2 min isotherm, Heizrate 10 °C/min, 230 °C isotherm 30 min
Trärgas:	Helium, 1 ml/min konstanter Fluss
Split:	1:20
Einwaage:	ca. 0,08 mg
Pyrolysetemperatur:	700 °C, 2 min
KAS-Temperatur:	35 °C, 4 min isotherm, Heizrate 1: 15 °C/min, 380 °C, isotherm 10 min, Heizrate 2: -20 °C/min, 320 °C, Heizrate 3: -100 °C/min, 35 °C, isotherm 11 min
Gerät:	TDU-Pyrolyseeinheit mit TDU2 und KAS4 der Firma Gerstel

6.2.3.12 Extraktanalyse mittels Gaschromatographie mit Massenspektroskopie (GC-MS)

Die qualitative Analyse der extrahierbaren Alterungsschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, schwerflüchtigen Anteile und weiteren Inhaltsstoffen in Extrakten werden mit GC-MS entsprechend HM-3.2.16, Version 9, 2014-06 ermöglicht. Das Deutsche Institut für Kautschuktechnologie e. V. analysierte die Additive anhand dieser Methode.

Gaschromatograph:	Agilent 6890N der Firma Agilent Technologies
Säule:	60 m Kapillarsäule VF5-ms
Detektor:	Agilent 5973N Massenselektiver Detektor
Injektortemperatur:	250 °C
Säulentemperatur:	60 °C, 2 min isotherm, Heizrate 10 °C/min, 280 °C isotherm
Trärgas:	Helium
Probenaufgabe:	1 µL, Split 1:20

6.2.3.13 Extraktanalyse mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Massenspektroskopie (HPLC-MS)

In Extrakten der Soxhlet-Extraktion sowie an einem Expositionsmedium wird zur Additivermittlung des exponierten Polyamids 66 GF35 eine HPLC-MS-Analyse durchgeführt. Im Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. wurden die Additive qualitativ nach AA-3.4.1.12, Version 1, 2019-12 ermittelt.

HPLC-Pumpe:	Finnigan Surveyor LC Pump Plus
DAD-UV-Detektor:	Finnigan Surveyor PDA Plus Detektor Standardwellenlänge 220 nm
Probenaufgeber:	Finnigan Surveyor Autosampler
Controller/Software:	Finnigan XCalibur
HPLC-Säule:	Nucleosil C18, 3 µm, 100 x 4,6 mm

Säulenofentemperatur:	28 °C
Eluenten:	Wasser, Methanol
Injektionsvolumen:	20 µL
MS:	Thermo Finnigan LCQ Classic, Ionenfallentechnologie
Ionisation/Kopplung:	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI)
Corona Nadel:	Spannung: Standardwert von 5 kV, Temperatur 450 °C
Massenaufzeichnung:	Full Scan, positive und negative Ionisation – alternierend (Massenbereich: 150-2000)

6.2.3.14 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Eine rauscharme und hochauflösende Abbildung der Oberfläche wird mit dem Feldemissions-system mit Schottky-Emitter der MIRA 3 XMU der Firma TESCAN erhalten. Eine Beschleunigungsspannung von 15,0 kV mit verschiedenen Vergrößerungen wird zur Aufnahme vom Prüfer Herrn Philipp Bellucci der Mercedes-Benz AG angewendet. Eine elektrische Aufladung während der Untersuchung wird mit einer hoch leitfähigen dünnen Goldschicht verhindert [74,163]. Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ermöglicht die Analyse der Elementzusammensetzung an der Oberfläche.

6.2.3.15 Zugversuch

Der Zugversuch wird nach DIN EN ISO 527-1/2 [164,165] an Normprüfstäben vom Typ 1A in Atmosphäre bei etwa 23 °C durchgeführt. Für die Messung wird die Universal-Zugprüfmaschine vom Typ ZMART.Pro der Firma Zwick Roell mit der Software testXpert III und einer Kraftmessdose von 10 kN verwendet. Die Proben werden jeweils an drei breiten sowie drei höhen zur Mittelwertbildung im Bereich der Abstandsmarkierungen von ca. 32-34 mm gemessen. Die breiten Messung wird leicht angewinkelt für eine hohe Messfläche sowie Verhinderung des Einbezugs des Grats durchgeführt. Die Abstandsmarkierung wird vor jeden Versuch anhand eines Messschiebers zwischen den Markern (Form eines Kreises) vermessen, mit zweimal dem Radius ($r = 1\text{mm}$) addiert und zur Berechnung der Bruchdehnung als Anfangsmesslänge L_0 angewandt. Die Einspannung der Proben erfolgt mit einem Schraub-Probenhalter. Eine Vorkraft von 10 N wird innerhalb von 60 s mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min eingestellt. Das Elastizitätsmodul bzw. die Hooke'sche Gerade wird mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min nach DIN EN ISO 527-2 [165] bis zum Erreichen der Streckgrenze bestimmt. Im Anschluss wird mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min bis zum Versagen der Probe geprüft. Die Längenänderung wird mittels optischen Wegaufnehmern lightXtens über die zwei reflektierenden Messmarken detektiert. Mindestens fünf Wiederholungen werden für eine Expositionsbedingung nach DIN EN ISO 527-1 [164] verwendet.

6.2.3.16 Schlagzähigkeit

Die Schlagzähigkeitsprüfung wird nach DIN EN ISO 179-1 [167] an einem Pendelschlagwerk nach Charpy mit einem Pendel mit 50 Joule durchgeführt. Die Probekörper-Typ 1 werden aus den Zugstäben vor und nach der Immersion mit einer Länge von 80 (± 2) mm präpariert. Die Prüfung erfolgt mittels eines schmalseitigen Schlags mit der Stützweite von 62 (+0,5; -0,0) mm. Die Mittelwerte basieren mindestens auf fünf Probekörpern mit vollständigen Bruch.

6.2.3.17 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die Glasübergangstemperatur wird im Modus 3-Punkt-Biegung in der DMA Q800 der Firma TA Instruments von Frau Iris Christens-Duppel geprüft. Mit einer Heizrate von 2 °C/min werden die Proben in einem Temperaturfenster von -80 °C bis 240 °C gemessen. Dabei wird auf die Mitte

der Probe eine sinusförmige Schwingung mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von 20 µm aufgebracht.

6.2.3.18 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse wird mit der TGA Q5000 der Firma TA Instruments durchgeführt. In die Probengefäße werden 10 mg Probe eingewogen und direkt in die Messzelle überführt. Mit einer Heizrate von 10 °C/min wird die Probe bis 600 °C mit einem Stickstoff-Volumenstrom von 10 ml/min und anschließend bis 750 °C mit einem Volumenstrom von 25 ml/min aufgeheizt.

6.2.3.19 Energiedispersive-Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA)

Die qualitative Analyse mit Röntgenstrahlen am Spectro Xepos von Spectro Analytical Instruments GmbH ermöglicht die Bestimmung der Elemente im Polyamid.

6.2.3.20 pH-Wert und Leitfähigkeit

Die Konzentration an Hydroxonium-Ionen der Expositionsmedien wird anhand dem inoLab® pH 730 und zur Vergleichsuntersuchung mit dem pMX 3000 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten GmbH gemessen. Die Leitfähigkeit der gelösten Ionen wird mit dem inoLab® Cond 7110 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten GmbH bestimmt. In der Diffusionskammer wird die Leitfähigkeitsveränderung des Wassers mit dem inoLab®740 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten GmbH durchgeführt.

6.2.3.21 Säure-Base-Titration

In Abhängigkeit der Säurekonzentration werden 3-15 ml Probenvolumen in einem 250 ml Becherglas vorgelegt und mit demineralisiertem Wasser auf ~150 ml aufgefüllt. Am Titrator werden unter folgenden Parametern die Äquivalenzpunkte ermittelt:

Titritator:	836 Titrande mit Dosierpumpe 800 Dosino, Magnetrührer und Sensor der Firma Metrohm GmbH & Co. KG
Titrimodus:	Dynamische Äquivalenzpunkttitration
Sensor/Sonde:	pH-Glaselektrode Profitrode von Metrohm Art. Nr. 6.0255.100
Kalibrierung:	pH 2; 5; 7; 9; 10, Steilheit: 98,0 %
Temperatur:	23 °C
Programmversion:	Tiamo 2.5 - 116
Reagenzlösung:	Natronlauge 0,5 M

6.2.3.22 Karl-Fischer-Titration zur Feuchtegehaltbestimmung

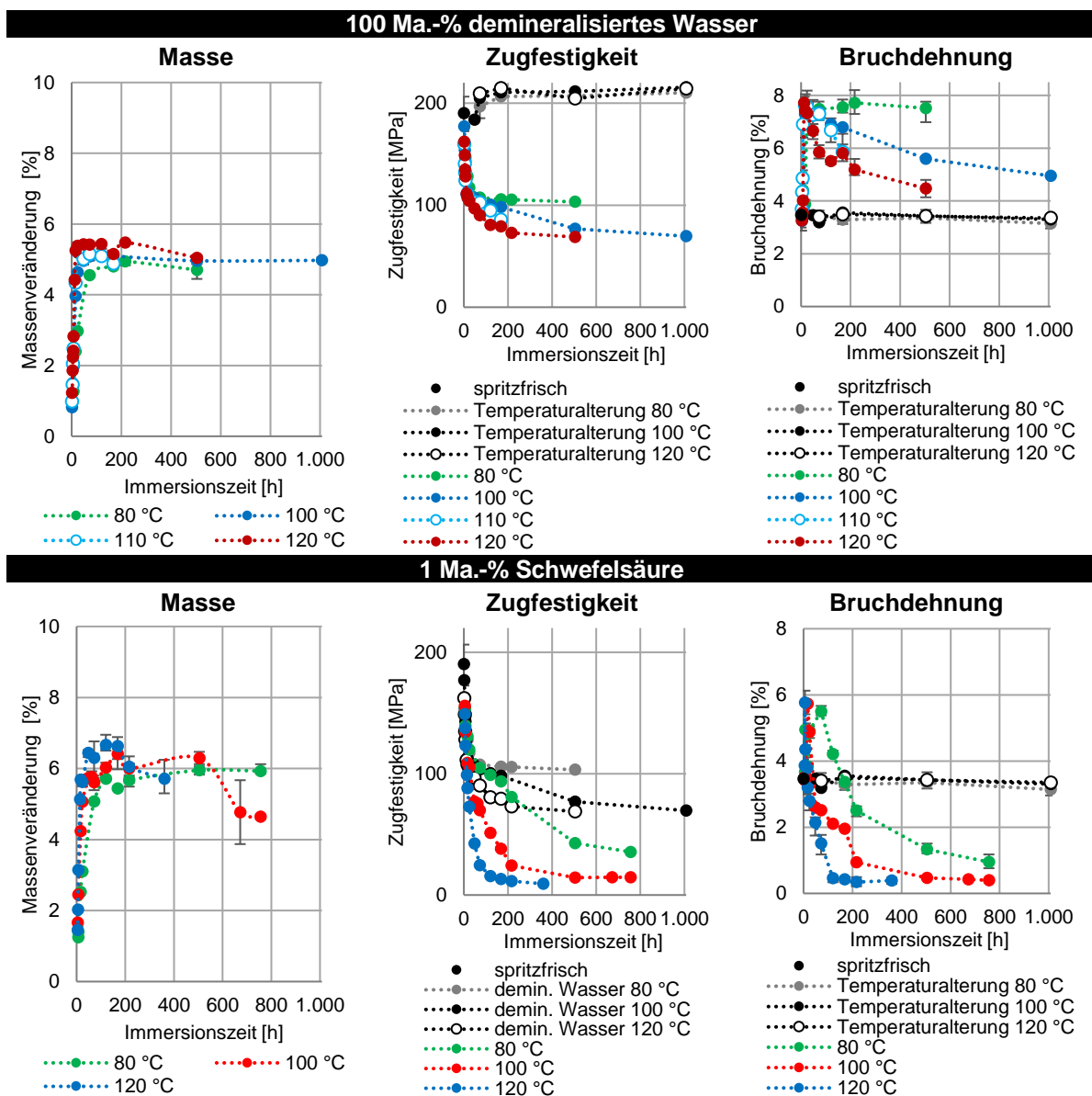
In der Titration nach Karl-Fischer wird das Wasser der Polymerproben mit Hilfe eines Karl-Fischer-Ofens (Typ 832 KF Thermoprep) unterhalb der Schmelztemperatur ausgetrieben. Über einen beheizten konstanten getrockneten Stickstoffstrom wird der Wasserdampf in die Titriermesszelle überführt. Die Karl-Fischer-Titration ist ein analytisches Verfahren basierend auf der Bunsen-Reaktion. Die Bunsen-Reaktion beschreibt die Umsetzung von Wasser mit Schwefeldioxid und Jod zu Jodwasserstoff und Schwefelsäure. Nach dem Prinzip von Le Chatelier wird das Gleichgewicht der Reaktion mittels Neutralisation von Schwefelsäure auf die Seite der Produkte verschoben. Die Neutralisation mit Pyridin führt zu leitfähigen Ionen (H^+ , I^-), welche mit der Coulometrie-Methode bestimmt werden können [74]. Das 831 KF Coulometer von Metrohm mit der Auswertesoftware Tiamo 2.5 wird zur quantitativen Analyse eingesetzt. An jedem Messtag werden mindestens zwei Blindwerte unter der Stickstoffatmosphäre gemessen. Der Wassergehalt der Proben wird an einem Probengewicht von etwa 0,1 g in einem Vial mit PTFE-

Septum-Verschluss bestimmt. Als Verdampfungstemperatur werden 250 °C bei Polyamid 66 und Polyamid 66 GF35, 210 °C bei Polyamid 6 GF35 und 170 °C bei Polyamid 12 angewandt. Jeder Feuchtigkeitsgehalt entspricht einer Bestimmung von fünf Probestäben.

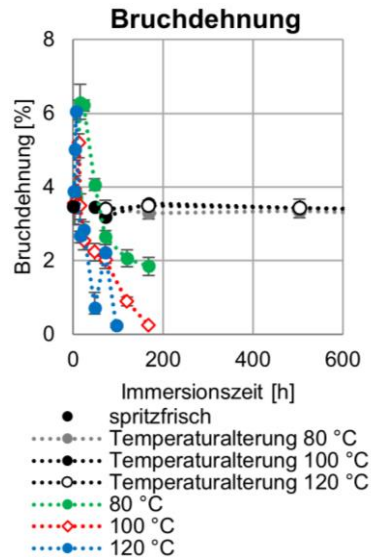
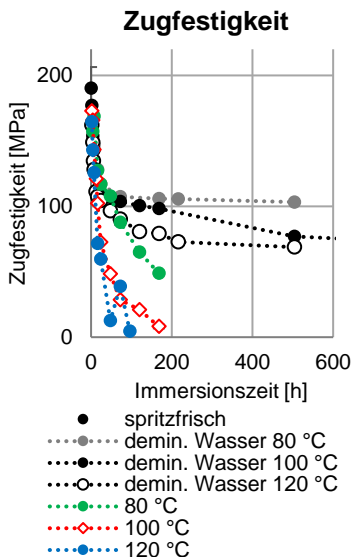
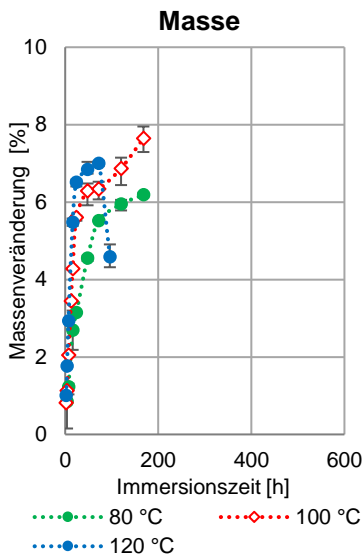
6.3 Detaillierte gravimetrische und mechanische Daten

In Tabelle 32 ist die Massen- und Mechanik-Veränderung des Polyamids 66 GF35 in differenten Säuren bei 80, 100 und 120 °C separiert abgebildet. Die Tabelle 33 kennzeichnet die jeweilige Massen- und Mechanik-Veränderung der unterschiedlichen Polyamide in 100 % Deionat und 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und / oder 120 °C.

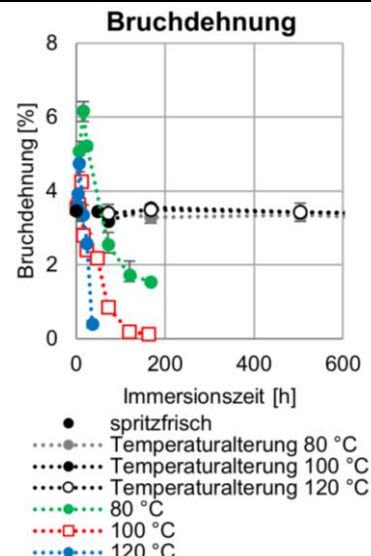
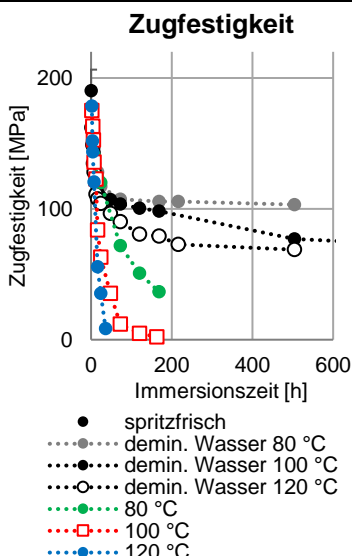
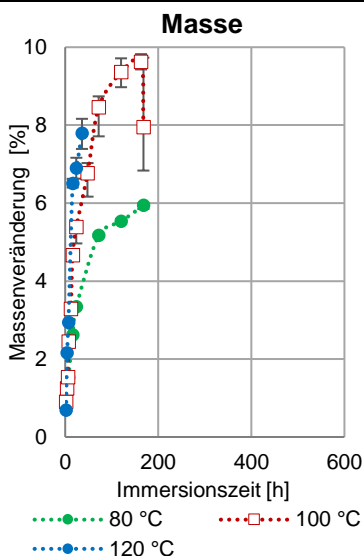
Tabelle 32: Massenveränderung, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PA66 GF35 in demineralisiertem Wasser und verschiedenen Säuren nach Auslagerung bei 80, 100 und 120 °C



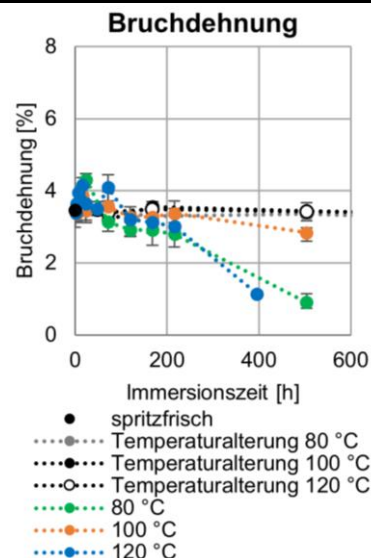
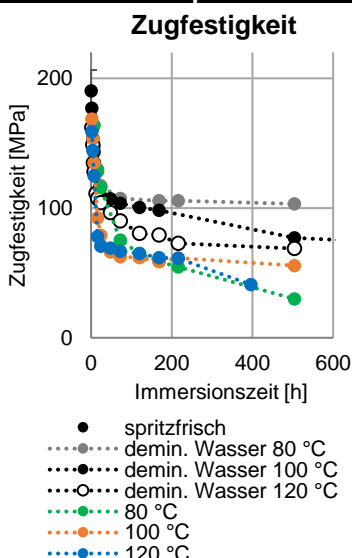
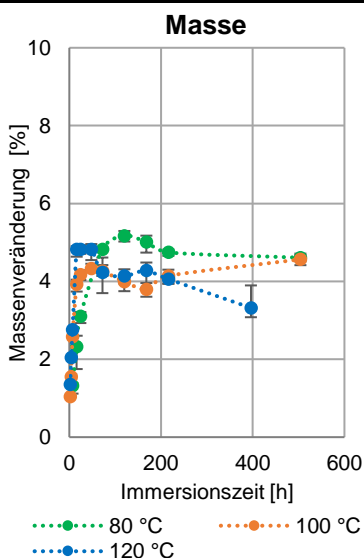
3 Ma.-% Schwefelsäure



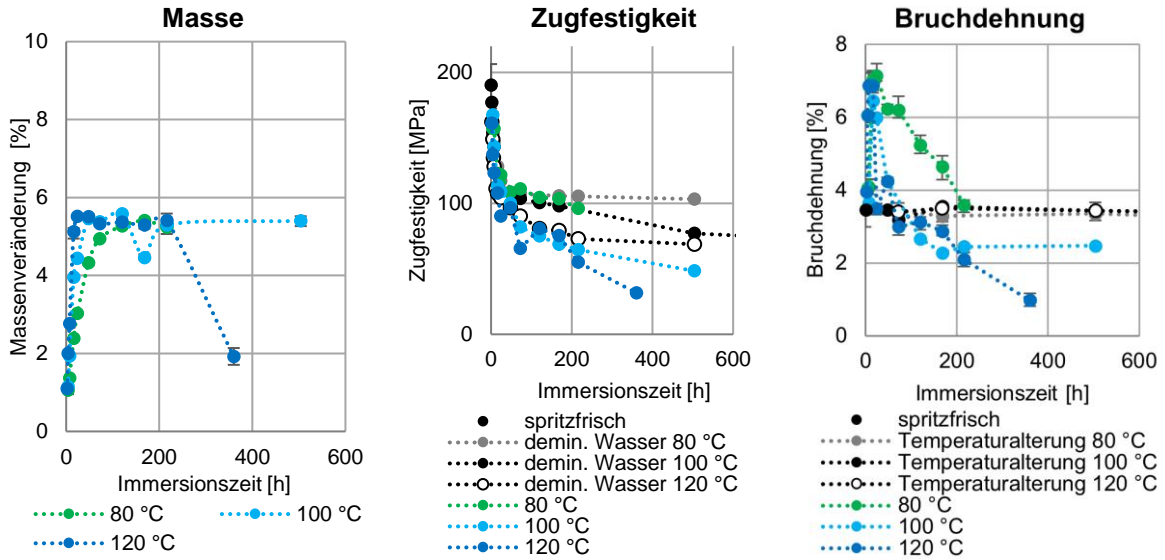
5 Ma.-% Schwefelsäure



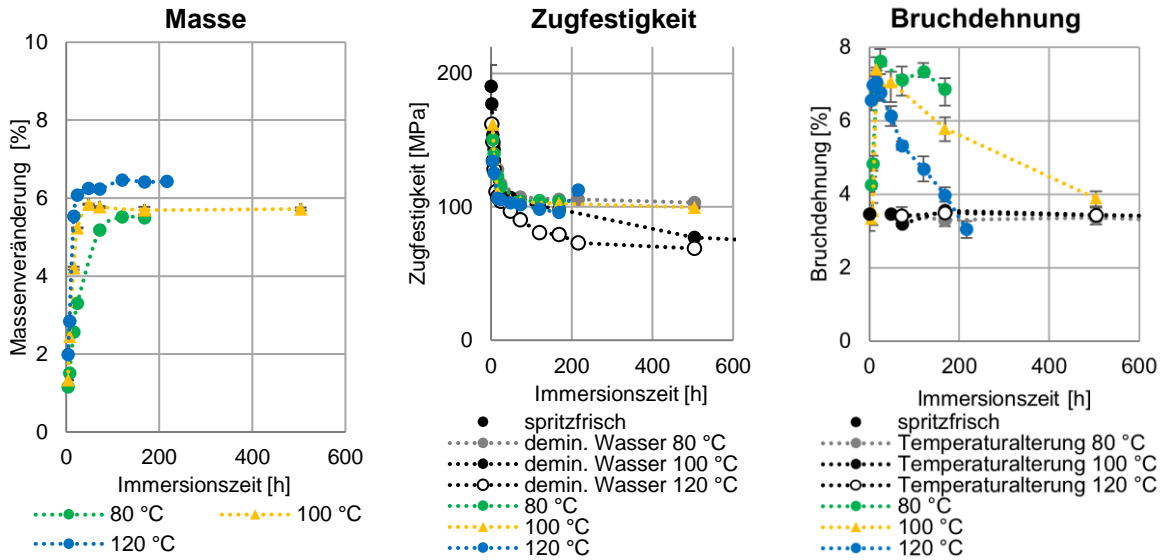
1 Ma.-% Salpetersäure



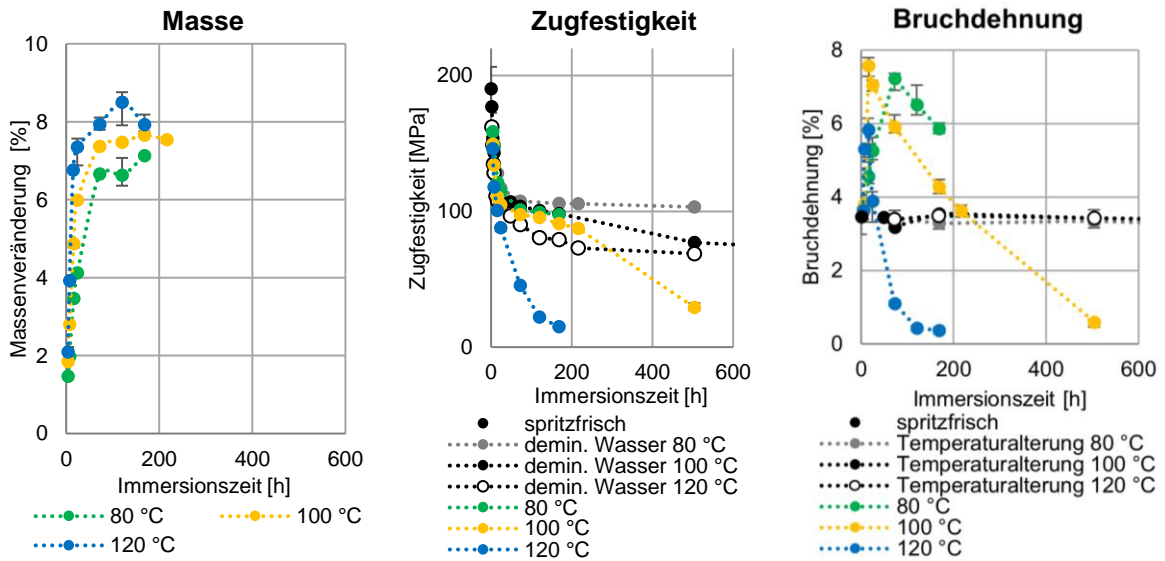
0,4 Ma.-% Salzsäure



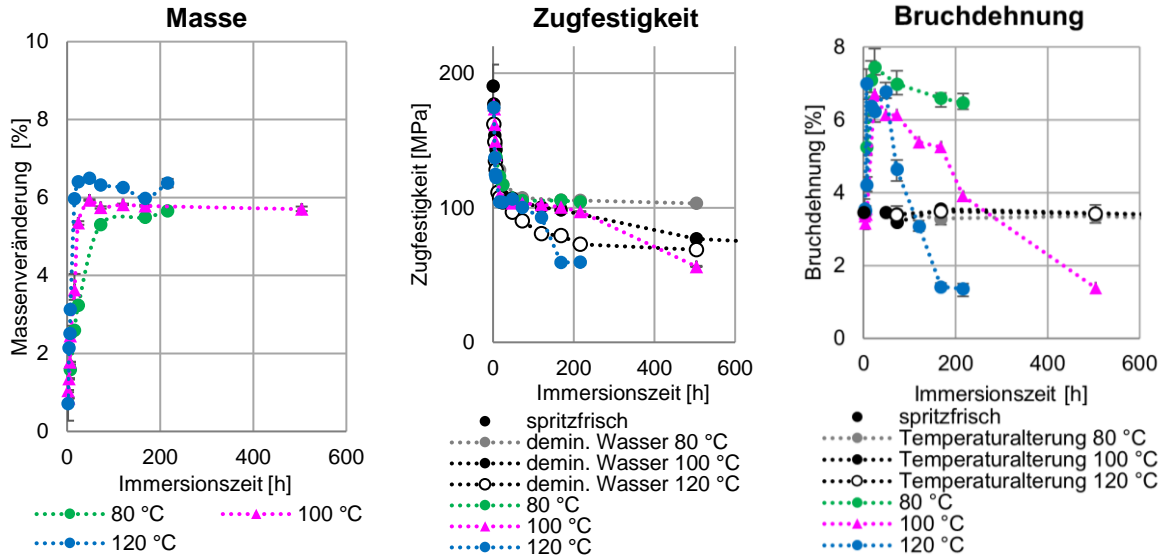
1 Ma.-% Essigsäure



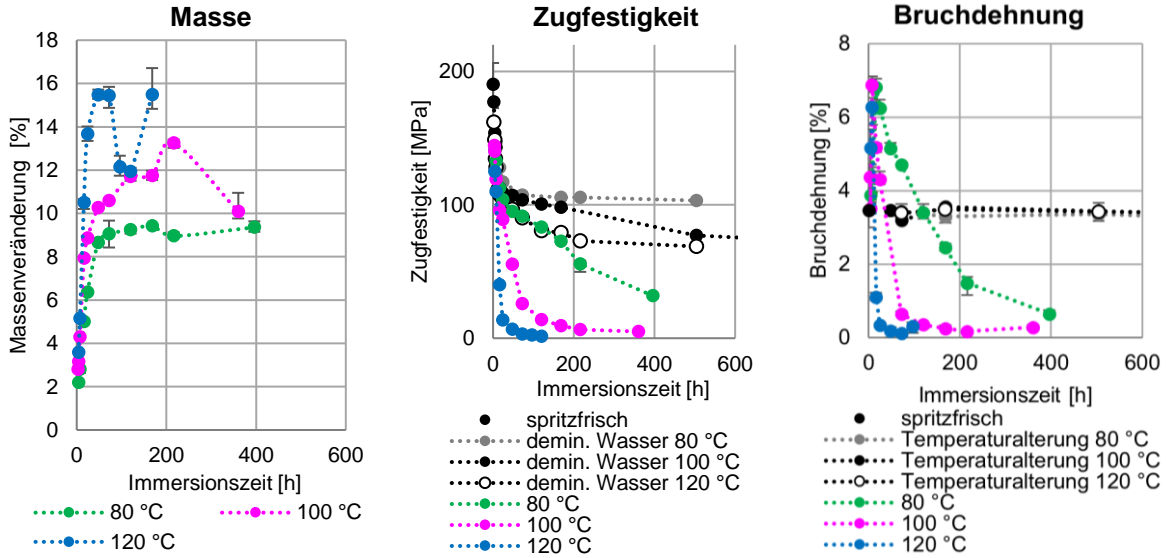
10 Ma.-% Essigsäure



1 Ma.-% Ameisensäure



21 Ma.-% Ameisensäure



1 Ma.-% Wasserstoffperoxid

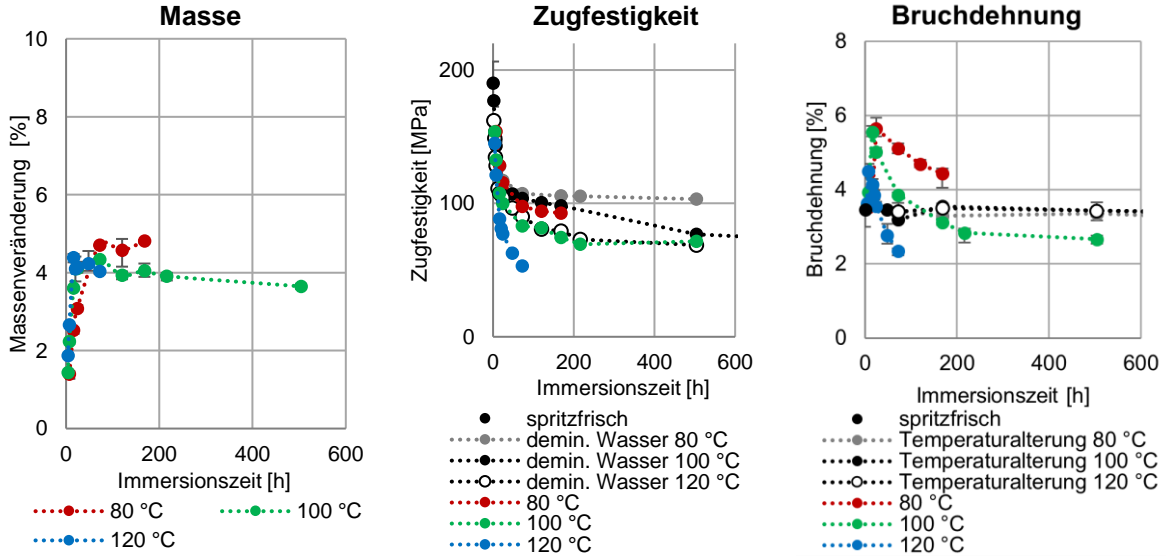
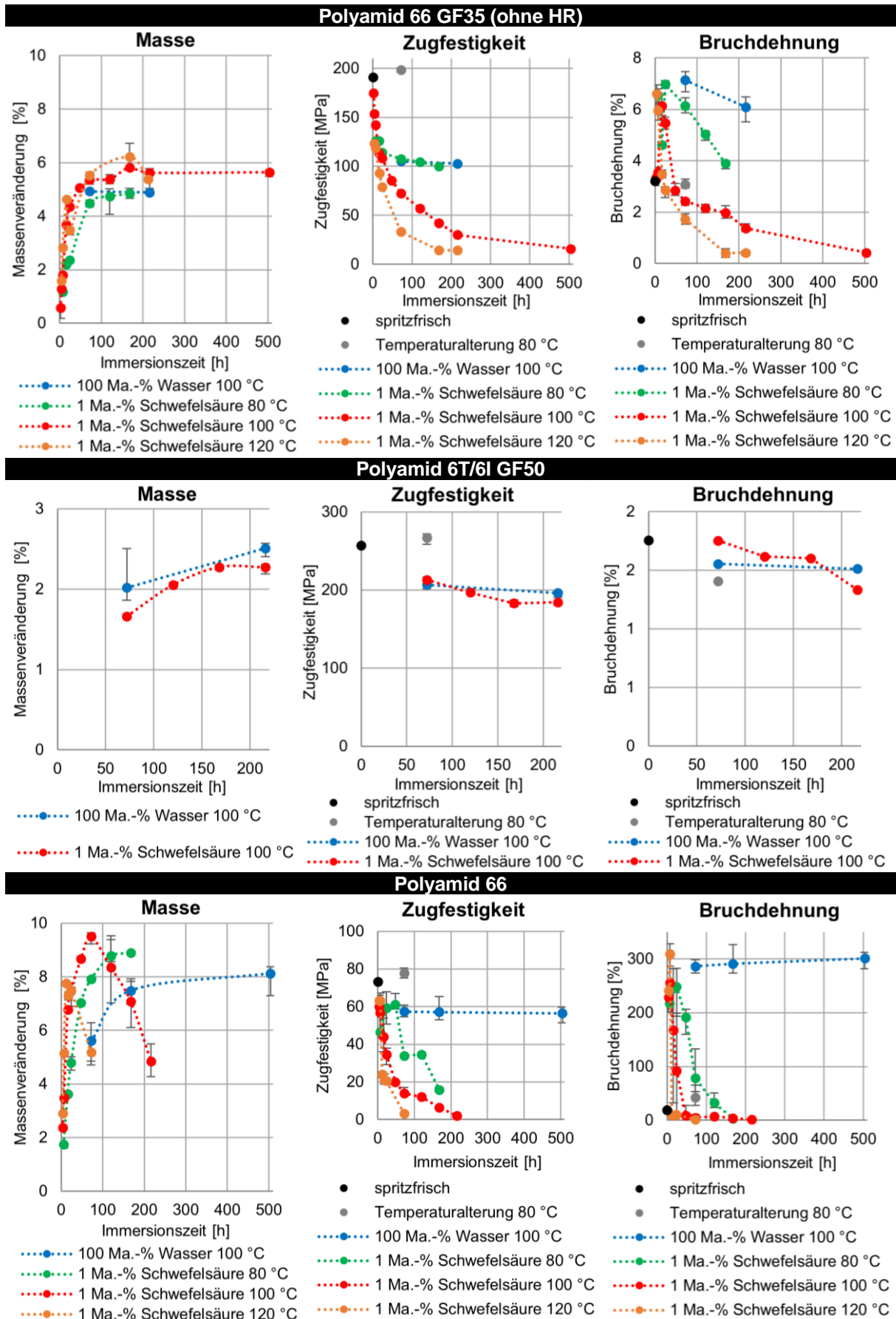
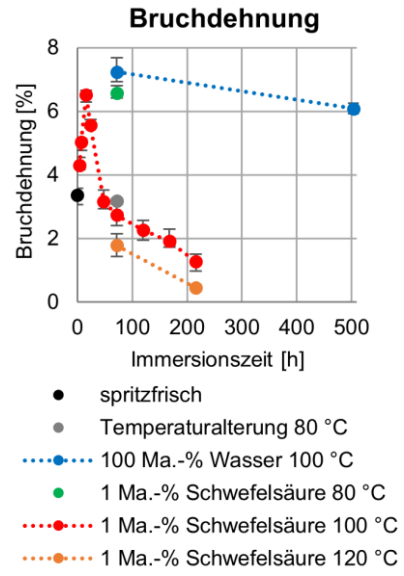
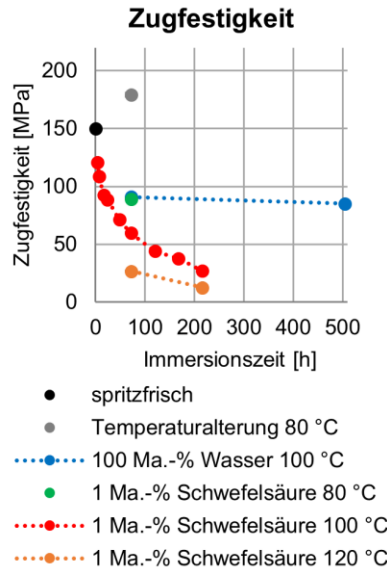
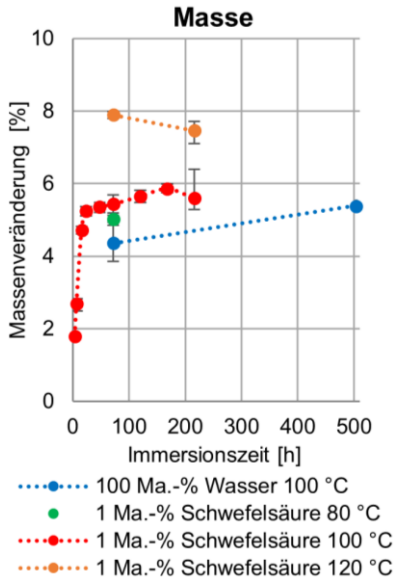


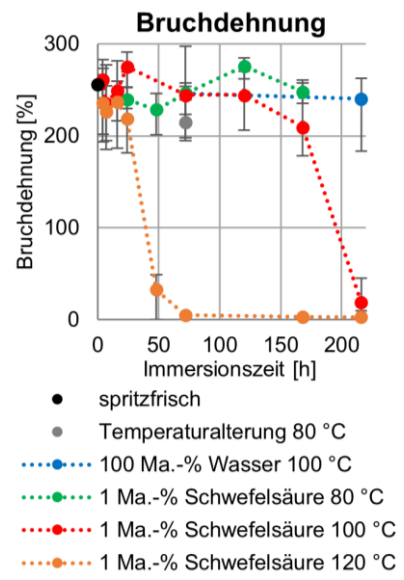
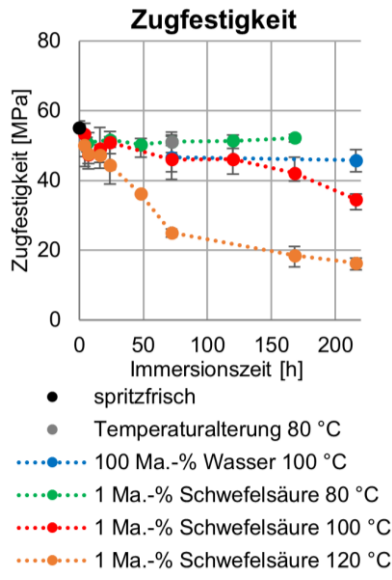
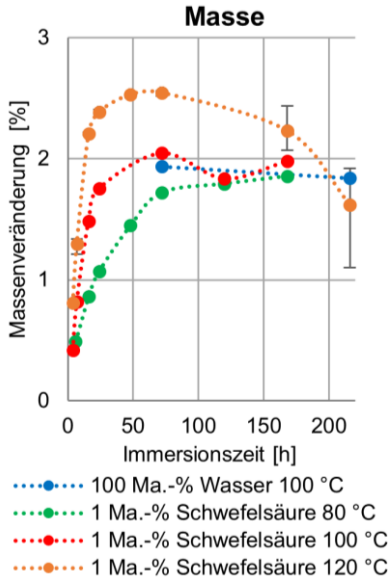
Tabelle 33: Massenveränderung, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von differenten PA in Deionat und 1 Ma.-% Schwefelsäure nach Auslagerung bei 80, 100 und / oder 120 °C



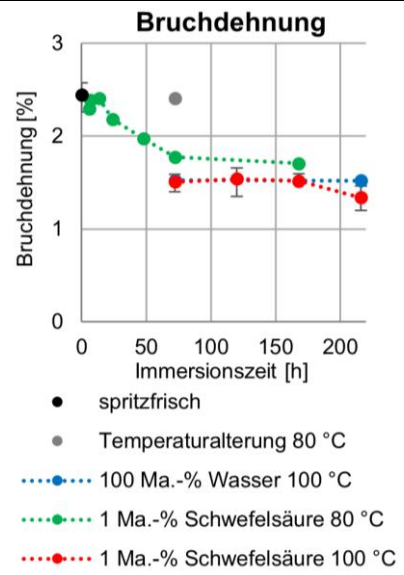
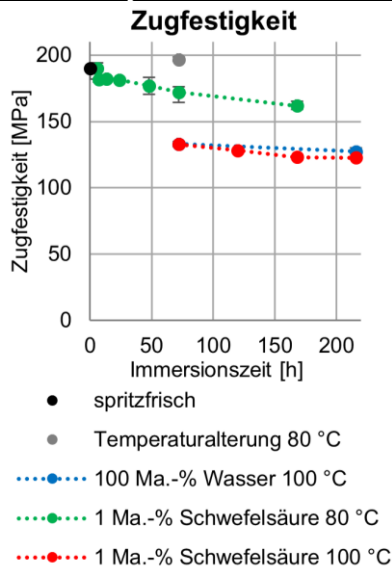
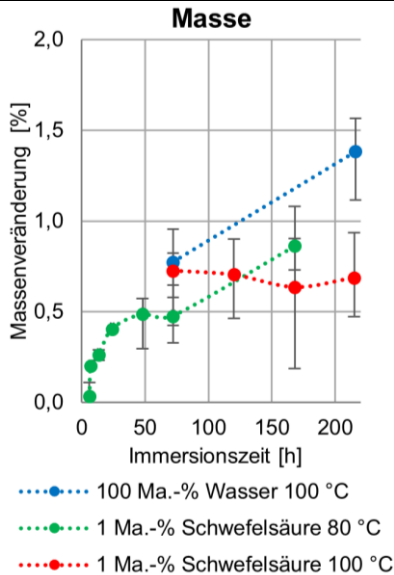
Polyamid 6 GF35



Polyamid 12



Polyamid 9T GF35



7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Alterung von Polymeren in Anlehnung an [4,41,57,78,84].....	13
Abbildung 2:	Schematischer Reaktionsmechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Carbonsäureamid [34,86,94,96].....	18
Abbildung 3:	Schematischer Reaktionsmechanismus der Wasserstoffperoxid induzierten Oxidation des Polyamids in Anlehnung an [2,4,34,41,78,98,99].....	22
Abbildung 4:	Schematischer Reaktionsmechanismus der Salpetersäure induzierten Oxidation des Polyamids in Anlehnung an [2,4,34,41,76,78,93,98–100].....	23
Abbildung 5:	Luftführungsschema mit exemplarischen Einsatzparametern und Kunststoffanwendungen [4–6,104,112,113].....	29
Abbildung 6:	Schematischer Kühlkreislauf [22].....	34
Abbildung 7:	Schematische Oxidationsreaktion des Ethylenglycols in Anlehnung an [24,34].....	39
Abbildung 8:	100 % demineralisiertes Wasser - Sorptionsprofil in PA66 GF35 bei 100 °C ...	51
Abbildung 9:	1 Ma.-% Schwefelsäure - Sorptionsprofil in PA66 GF35 bei 100 °C.....	51
Abbildung 10:	Sulfat-Eindringtiefe mittels Ionenchromatographie nach PA66 GF35 Immersion unter 100 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure für 7 bis 168 Stunden	58
Abbildung 11:	Sulfat-Eindringtiefe mittels Ionenchromatographie nach PA66 GF35 Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure für 72 Stunden bei 80, 100 und 120 °C	58
Abbildung 12:	ToF-SIMS-Spektren der negativen Sekundärionen des unbehandelten und 72 Stunden in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C exponierten PA66 GF35...	59
Abbildung 13:	Hydrogensulfat-Eindringtiefe mittels ToF-SIMS nach PA66 GF35 Immersion unter 80 °C und 100 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure für 30 und 72 Stunden (Probendicke 4 mm).....	59
Abbildung 14:	Massenänderung von PA66 GF35 in Säuren nach Lagerung bei 100 °C.....	60
Abbildung 15:	Diffusion bei 100 °C in Abhängigkeit der Konzentration an Oxonium-Ion	65
Abbildung 16:	Diffusion in Abhängigkeit zur Temperatur von 80, 100, 110 und 120 °C	65
Abbildung 17:	Aktivierungsenergie zur Diffusion im Verhältnis zur Konzentration an Oxonium-Ion.....	65
Abbildung 18:	Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme der PA66 GF35-Oberfläche mit einem Maßstab von 100 µm nach 168 Stunden in variierender Schwefelsäure-Massenkonzentration bei 100 °C.....	70
Abbildung 19:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des PA66 GF35 mit einem Maßstab von 50 µm nach 168 Stunden bei 100 °C in Schwefelsäure	72
Abbildung 20:	PA66 GF35-Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Massenänderung und Immersionszeit in unterschiedlicher Schwefelsäure-Konzentration bei 100 °C	72
Abbildung 21:	PA66 GF35-Bruchdehnung in Abhängigkeit zur Zeit in unterschiedlicher Schwefelsäure-Konzentration bei 100 °C.....	73
Abbildung 22:	PA66 GF35-Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Zeit in unterschiedlicher Schwefelsäure-Konzentration bei 100 °C.....	73
Abbildung 23:	ATR-FT-IR-Spektren im Wellenzahlbereich von 3.500-500 cm ⁻¹ des unbehandelten und nach 168 Stunden bei 100 °C in variierenden Konzentrationen an Schwefelsäure exponierten PA66 GF35	75

Abbildung 24:	ATR-FT-IR-Spektren im Wellenzahlbereich von $1.800-500\text{ cm}^{-1}$ des unbehandelten und in 10 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C nach unterschiedlichen Zeiten exponierten PA66 GF35.....	78
Abbildung 25:	Kalorisches Verhalten der Aufheizung und Abkühlung an Dünnschnitten von $0-50\text{ }\mu\text{m}$ Tiefe von in variierenden Schwefelsäure-Konzentrationen für 168 Stunden bei 100 °C degradierten PA66 GF35	80
Abbildung 26:	Kristallisationstemperatur der 1. Abkühlung mittels DSC an Dünnschnitten ($0-50\text{ }\mu\text{m}$) von in unterschiedlichen Schwefelsäure-Konzentrationen bei 100 °C degradierten PA66 GF35 über die Zeit	82
Abbildung 27:	Kristallisationsenthalpie der 1. Abkühlung mittels DSC an Dünnschnitten ($0-50\text{ }\mu\text{m}$) von in unterschiedlichen Schwefelsäure-Konzentrationen bei 100 °C degradierten PA66 GF35 über die Zeit	82
Abbildung 28:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des PA66 GF35 mit einem Maßstab von $20, 50$ und $100\text{ }\mu\text{m}$ in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei $80, 100$ und 120 °C	85
Abbildung 29:	Gewichtsmittel (M_w) und Polydispersität (I) von neuen PA66 GF35 und nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei $80, 100$ und 120 °C	86
Abbildung 30:	Logarithmierte Degradation zu einem Zeitpunkt im Verhältnis zum neuen Anfangswert nach Formel 23 an Gewichtsmittel von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei $80, 100$ und 120 °C	86
Abbildung 31:	Ableitung der logarithmierten Degradation zu einem Zeitpunkt im Verhältnis zum spritzfrischen Anfangswert nach Formel 24 an Gewichtsmittel von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei $80, 100$ und 120 °C	87
Abbildung 32:	Logarithmierte Degradation (Gewichtsmittel, GPC) und Säurekonzentration (IC) der Oberfläche $0-50\text{ }\mu\text{m}$ nach Formel 25 des PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei $80, 100$ und 120 °C	87
Abbildung 33:	Inhärente Viskosität (VZ) und Massenmittelwert (M_w) anhand Mark-Houwink von spritzfrischen und in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei $80, 100$ und 120 °C exponierten PA66 GF35.....	88
Abbildung 34:	Ableitung der logarithmierten Degradation nach Formel 24 an Gewichtsmittel (GPC) und Viskositätsmittelwert (VZ) von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei $80, 100$ und 120 °C	88
Abbildung 35:	Kristallisationstemperatur anhand DSC von spritzfrischen PA66 GF35 und nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei $80, 100$ und 120 °C	89
Abbildung 36:	Ableitung der logarithmierten Degradation nach Formel 24 an Gewichtsmittel (GPC) und Kristallisationstemperatur von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei $80, 100$ und 120 °C	89
Abbildung 37:	Molmassenverteilung (GPC) von spritzfrischen und in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C für 72 Stunden exponierten PA66 GF35	91
Abbildung 38:	Gewichtsmittel (GPC) und Kristallisationstemperatur (DSC) von spritzfrischen und in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C exponierten PA66 GF35..	91
Abbildung 39:	Tiefenanalyse mittels Kristallisationstemperatur (T_c ; DSC) und Sulfat-Konzentration (IC) von PA66 GF35 in 1 Ma.-% Schwefelsäure nach 72 Stunden mit variierender Temperatur.....	93
Abbildung 40:	Tiefenanalyse mittels Gewichtsmittel (GPC) und Kristallisationstemperatur (DSC) von PA66 GF35 nach 72 Stunden bei 100 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure.....	93

Abbildung 41: Korrelation des experimentellen Diffusions- und Degradationsprofils zum simulierten Tiefenprofil der diffundierten Sulfat-, Protonen- und unreaktierten Protonen-Konzentration an PA66 GF35.....	94
Abbildung 42: PA66 GF35-Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Massenänderung und Immersionszeit bei unterschiedlicher Schwefelsäure-Konzentration und Temperatur.....	96
Abbildung 43: Logarithmierte Degradation zu einem Zeitpunkt im Verhältnis zum Anfangswert nach Formel 23 an Zugfestigkeit von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C.....	96
Abbildung 44: Ableitung der logarithmierten Degradation zu einem Zeitpunkt im Verhältnis zum Anfangswert nach Formel 24 an Zugfestigkeit von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C.....	96
Abbildung 45: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme des PA66 GF35 mit einem Maßstab von 100 µm in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 100 °C.....	100
Abbildung 46: Gewichtsmittel und Polydispersität (GPC) von neuen PA66 GF35 und nach Immersion in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 80, 100 und 120 °C.....	100
Abbildung 47: Kristallisationstemperatur und Enthalpie (DSC) von neuen und in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 80, 100 und 120 °C exponierten PA66 GF35.....	100
Abbildung 48: Ableitung der logarithmierten Degradation zu einem Zeitpunkt im Verhältnis zum Anfangswert anhand Gewichtsmittel und Kristallisationstemperatur von spritzfrischen PA66 GF35 und nach Immersion in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 80, 100 und 120 °C.....	101
Abbildung 49: Ableitung der logarithmierten Degradation zu einem Zeitpunkt im Verhältnis zum Anfangswert nach Formel 24 an Zugfestigkeit von PA66 GF35 nach Immersion in 1 Ma.-% Salpetersäure bei 80, 100 und 120 °C.....	101
Abbildung 50: Tiefenanalyse mittels Kristallisationstemperatur (T _c ; DSC), Nitrat- (IC) und simulierter Nitrat-Konzentration (Formel 29) von PA66 GF35 in 1 Ma.-% Salpetersäure nach 16 und 72 Stunden bei 100 °C.....	103
Abbildung 51: Zeitabhängige Sulfat- und Nitrat-Konzentration (IC) an der 0-50 µm Oberfläche des bei 100 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure und 1 Ma.-% Salpetersäure exponierten PA66 GF35.....	103
Abbildung 52: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Maßstab von 100 µm des PA66 GF35 nach Immersion in organischen Säuren bei 100 °C.....	105
Abbildung 53: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Maßstab von 100 µm des PA66 GF35 nach Immersion in anorganischen Säuren bei 100 °C.....	106
Abbildung 54: Kristallisationstemperatur (DSC) von PA66 GF35 nach Immersion in variierenden Säuren bei 100 °C.....	107
Abbildung 55: Kristallisationsenthalpie (DSC) von PA66 GF35 nach Immersion in variierenden Säuren bei 100 °C.....	107
Abbildung 56: Kristallisationstemperatur (DSC) von neuen PA66 GF35 und nach Immersion in 21 Ma.-% Ameisensäure bei 80, 100 und 120 °C.....	108
Abbildung 57: Kristallisationstemperatur (DSC) von neuen PA66 GF35 und nach Immersion in 0,4 Ma.-% Salzsäure bei 80, 100 und 120 °C.....	108
Abbildung 58: Kristallisationstemperatur (DSC) von neuen PA66 GF35 und nach Immersion in 1 Ma.-% Wasserstoffperoxid bei 80, 100 und 120 °C.....	108
Abbildung 59: Gewichtsmittel (GPC) von PA66 GF35 nach Immersion in variierenden Säuren bei 100 °C.....	109

Abbildung 60: Polydispersität (GPC) von PA66 GF35 nach Immersion in variierenden Säuren bei 100 °C	109
Abbildung 61: Tiefenanalyse mittels Kristallisationstemperatur (DSC) von PA66 GF35 nach 72 Stunden in variierenden Säuren bei 100 °C	111
Abbildung 62: Tiefenanalyse mittels Kristallisationsenthalpie (DSC) von PA66 GF35 nach 72 Stunden in variierenden Säuren bei 100 °C	111
Abbildung 63: Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Zeit in differenten Säuren bei 100 °C	112
Abbildung 64: Bruchdehnung in Abhängigkeit zur Zeit in differenten Säuren bei 100 °C	112
Abbildung 65: Aktivierungsenergie zur säurekatalysierten und ggf. oxidativen Degradationsreaktion des PA66 GF35 induziert von differenten Säuren bei 80, 100 und 120 °C	114
Abbildung 66: Absorptionskinetik der 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C zur Anzahl der aliphatischen Kohlenstoffatome des PA.....	116
Abbildung 67: Sättigungskonzentration der 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C zur Anzahl der aliphatischen Kohlenstoffatome des PA.....	116
Abbildung 68: Prozentuale Veränderung der Zugfestigkeit über die Expositionszeit in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C.....	116
Abbildung 69: Prozentuale Veränderung der Bruchdehnung über die Expositionszeit in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C.....	116
Abbildung 70: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Abbildungsmaßstab von 50, 200 und 1.000 µm der PA-Oberfläche nach Exposition in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C	117
Abbildung 71: Geschwindigkeitskonstante der 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C induzierten chemischen Degradation der PA.....	118
Abbildung 72: Aktivierungsenergie zur Reaktion des PA in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 80, 100 und 120 °C und Stoßhäufigkeit der notwendigen Teilchen	118
Abbildung 73: Destillationsverlauf der Modell-Kondensate bei Atmosphärendruck nach DIN EN ISO 3405:2011-04.....	121
Abbildung 74: Sorptionsverlauf des PA66 GF35 in differenten Modell-Kondensaten und Prüfgefäßen bei 80 °C.....	121
Abbildung 75: PA66 GF35-Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Immersionszeit in differenten Modell-Kondensaten und Prüfgefäßen bei 80 °C.....	122
Abbildung 76: PA66 GF35-Bruchdehnung in Abhängigkeit zur Immersionszeit in differenten Modell-Kondensaten und Prüfgefäßen bei 80 °C.....	122
Abbildung 77: Sorptionsverlauf des PA66 GF35 in differenten Modell-Kondensaten bei 80 und 100 °C	123
Abbildung 78: Gewichtsmittel und Polydispersität (GPC) des in differenten Modell-Kondensaten bei 80 und 100 °C in A4 exponierten PA66 GF35.....	123
Abbildung 79: PA66 GF35-Zugfestigkeit in Abhängigkeit zur Immersionszeit in differenten Modell-Kondensaten bei 80 und 100 °C.....	123
Abbildung 80: PA66 GF35-Bruchdehnung in Abhängigkeit zur Immersionszeit in differenten Modell-Kondensaten bei 80 und 100 °C.....	123
Abbildung 81: ATR-FT-IR-Spektren im Wellenzahlbereich von 1.800-600 cm ⁻¹ des neuen und in Diesel-Kondensat bei 80 und 100 °C für 504 und 1.008 Stunden in A4 exponierten PA66 GF35.....	124

Abbildung 82: Schematische Bildungsreaktion von Essigsäuremethylester und 1,1-Dimethoxyethan in Anlehnung an Bruice [34]	126
Abbildung 83: Schematische Bildungsreaktion von 2-Butyl-Octenal in Anlehnung an Bruice [34]	127
Abbildung 84: Schematische Bildungsreaktion von 1-Ethoxy-1-methoxyethan in Anlehnung an Bruice [34]	128
Abbildung 85: Schematische Bildungsreaktion von 1,1-Dimethoxycyclohexan und Dimethylacetalhexanal in Anlehnung an Bruice [34]	129
Abbildung 86: Sorption der Einzelkomponenten und Kombinationen des Diesel-Kondensats in PA66 GF35 bei 100 °C	129
Abbildung 87: Sorption der Einzelkomponenten und Kombinationen des Benzin-Kondensats in PA66 GF35 bei 100 °C	129
Abbildung 88: Schlagzähigkeitsprüfung des PA66 GF35 in Einzelkomponenten und Kombinationen des Diesel-Kondensats bei 100 °C.....	131
Abbildung 89: Schlagzähigkeitsprüfung des PA66 GF35 in Einzelkomponenten und Kombinationen des Benzin-Kondensats bei 100 °C.....	131
Abbildung 90: PA66 GF35-Bruchdehnung in Einzelkomponenten und Kombinationen bei 100 °C	131
Abbildung 91: PA66 GF35-Zugfestigkeit in Einzelkomponenten und Kombinationen bei 100 °C	131
Abbildung 92: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Abbildungsmaßstab von 20, 50 und 100 µm der PA66 GF35-Oberfläche nach 1.008 Stunden in Einzelmedien und Kombinationen bei 100 °C.....	132
Abbildung 93: ATR-FT-IR-Spektren im Wellenzahlbereich von 1.800-600 cm ⁻¹ des neuen und in Einzelmedien und Kombinationen bei 100 °C für 1.008 Stunden exponierten PA66 GF35.....	133
Abbildung 94: Absorption des PA66 GF35 in Einzelmedien und Kombinationen nach 96 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen in A2	136
Abbildung 95: PA66 GF35- Bruchdehnung nach 96 Stunden in Einzelmedien und Kombinationen bei unterschiedlichen Temperaturen in A2	136
Abbildung 96: PA66 GF35- Zugfestigkeit nach 96 Stunden in Einzelmedien und Kombinationen bei unterschiedlichen Temperaturen in A2.....	137
Abbildung 97: ATR-FT-IR-Spektren des neuen und in 50 % Ethylenglycol + 50 % ASTM D1384 Wasser für 96 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen in A2 exponierten PA66 GF35.....	137
Abbildung 98: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme (Maßstab von 100 µm) der exponierten PA66 GF35-Oberfläche nach 96 Stunden (A2) in unterschiedlichen Medien und Temperaturen (EG: Ethylenglycol)	138
Abbildung 99: Protonenkonzentration nach 96 Stunden der Einzelmedien und Kombinationen bei unterschiedlichen Temperaturen	139
Abbildung 100: Ionenkonzentration nach 96 Stunden der Einzelmedien und Kombinationen (EG: Ethylenglycol; Wasser: ASTM D1384 Wasser).....	139
Abbildung 101: Sorptionsprofil des PA66 GF35 nach Exposition in unterschiedlichen Medien, Zeiten und Temperaturen in A1.....	140
Abbildung 102: PA66 GF35- Zugfestigkeit nach Exposition in A1	140
Abbildung 103: PA66 GF35- Bruchdehnung nach Exposition in A1	140

Abbildung 104: Sorptionsprofil des PA66 GF35 nach Exposition in A2	141
Abbildung 105: PA66 GF35-Zugfestigkeit nach Exposition in A2	141
Abbildung 106: PA66 GF35-Bruchdehnung nach Exposition in A2	141
Abbildung 107: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Abbildungsmaßstab von 100 µm der PA66 GF35-Oberfläche nach Exposition in differenten Medien und Zeiten bei 130, 135 und 140 °C.....	143
Abbildung 108: Protonenkonzentration nach Exposition der differenten Medien in A1.....	144
Abbildung 109: Ionenkonzentration nach Exposition der differenten Medien in A1	144
Abbildung 110: Protonenkonzentration nach Exposition der differenten Medien in A2.....	144
Abbildung 111: Ionenkonzentration nach Exposition der differenten Medien in A2	144
Abbildung 112: Sorptionsprofil des PA66 GF35 nach Exposition in in additivierten Kühlmedien bei 85 und 130 °C.....	146
Abbildung 113: PA66 GF35-Zugfestigkeit nach Exposition in additivierten Kühlmedien	146
Abbildung 114: PA66 GF35-Bruchdehnung nach Exposition in in additivierten Kühlmedien..	146
Abbildung 115: Molmassenverteilung (GPC) von spritzfrischen und in Kühlmedien bei 130 °C für 1.008 Stunden exponierten PA66 GF35	147
Abbildung 116: Kristallisationstemperatur (gefüllt) und Enthalpie (schraffiert) von neuen PA66 GF35 und nach Immersion in Kühlmedien bei 130 °C	147
Abbildung 117: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Abbildungsmaßstab von 100 µm der PA66 GF35-Oberfläche nach Exposition in differenten Medien und Zeiten bei 85 und 130 °C (EG: Ethylenglycol, Wasser: ASTM D1384 Wasser)	148
Abbildung 118: Protonenkonzentration nach Exposition in differenten Medien	149
Abbildung 119: Ionenkonzentration nach Exposition in additivierten Kühlmedien	149
Abbildung 120: Sorptionsprofil des PA66 GF35 nach Exposition in künstlich degradierten Kühlmedien bei 130 °C.....	150
Abbildung 121: PA66 GF35-Zugfestigkeit nach Exposition in künstlich degradierten Kühlmedien	150
Abbildung 122: PA66 GF35-Bruchdehnung nach Exposition in künstlich degradierten Kühlmedien	150
Abbildung 123: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Abbildungsmaßstab von 50 und 100 µm der PA66 GF35-Oberfläche nach Exposition in künstlich degradierten Kühlmedium bei 130 °C	151
Abbildung 124: Protonenkonzentration des künstlich degradierten 50 % Ethylenglycol + 50 % ASTM D1384 Wasser nach Exposition in A1 bei 130 °C.....	152
Abbildung 125: Ionenkonzentration des künstlich degradierten 50 % Ethylenglycol + 50 % ASTM D1384 Wasser nach Exposition in A1 bei 130 °C	152
Abbildung 126: Sorptionsprofil des PA66 GF35 (ohne HR) nach Exposition in Kühlmedien bei 130 °C in A1 (Legende: Abbildung 130).....	153
Abbildung 127: Sorptionsprofil des PA6 GF35 nach Exposition in Kühlmedien bei 85 und 130 °C	153
Abbildung 128: PA66 GF35 (ohne HR)-Zugfestigkeit nach Exposition in Kühlmedien bei 130 °C in A1 (Legende: Abbildung 130).....	153
Abbildung 129: PA6 GF35-Zugfestigkeit nach Exposition in Kühlmedien bei 85 und 130 °C.	153

Abbildung 130: PA66 GF35 (ohne HR)–Bruchdehnung nach Exposition in Kühlmedien bei 130 °C in A1	153
Abbildung 131: PA6 GF35-Bruchdehnung nach Exposition in Kühlmedien bei 85 und 130 °C	153
Abbildung 132: Rasterelektronenmikroskopische-Aufnahme mit einem Abbildungsmaßstab von 100 µm der PA6 GF35 und PA66 GF35 (ohne HR)-Oberfläche nach Exposition in differenten Medien und Zeiten bei 85 und 130 °C (Wasser: ASTM D1384 Wasser)	155
Abbildung 133: Protonenkonzentration der Medien nach Exposition mit PA66 GF35 (ohne HR) in A1 bei 130 °C	156
Abbildung 134: Protonenkonzentration der Medien nach Exposition mit PA6 GF35 in PP und A1 bei 85 und 130 °C	156
Abbildung 135: Ionenkonzentration der Medien nach Exposition mit PA66 GF35 (ohne HR)	156
Abbildung 136: Ionenkonzentration der Medien nach Exposition mit PA6 GF35 in PP und A1 bei 85 und 130 °C.....	156
Abbildung 137: Koordinatensystem zur Probenpräparation	XXXVI

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Exemplarische Additive in Kühlerfrostschutzmitteln [12,23,130,134,139–143]	37
Tabelle 2:	Identifizierte Elemente der Additive und Zuschlagstoffe der differenten Polyamide durch ED-RFA und von PA66 GF35 außerdem mittels AAS und ToF-SIMS.....	49
Tabelle 3:	Übersicht identifizierte Additive mittels Pyrolyse-GC-MS der differenten PA [169]	50
Tabelle 4:	GC-MS und HPLC-MS-Analyse der Extrakte und des exponierten Deionat - Übersicht der extrahierten Additive des PA66 GF35 [170].....	50
Tabelle 5:	Diffusionskoeffizient, Aktivierungsenergie und Thermodynamik zur Diffusion in PA66 GF35.....	54
Tabelle 6:	Diffusionskoeffizient der 1 Ma.-% Schwefelsäure in PA66 GF35 in Abhängigkeit der Methode	60
Tabelle 7:	Molekylvolumen [76,172,173], Protonendonator und -akzeptor, Säurekonstante [76], Löslichkeitsparameter δ [41,53,65,76,178] (Tabelle 27), molares Volumen, Säurekonzentration und Thermodynamik der 80, 100 und 120 °C-Exposition der variierenden Säuren in PA66 GF35	62
Tabelle 8:	Molare Masse und Polydispersität des spritzfrischen und für 72 Stunden bei 100 °C in 1 Ma.-% Schwefelsäure und 100 Ma.-% demineralisierten Wasser degradierten PA66 GF35	91
Tabelle 9:	Schädigungstiefe und Alterungsgradient anhand Gelpermeationschromatographie und Dynamischer Differenzkalorimetrie zur Diffusionstiefe und Diffusionsgradient anhand Ionenchromatographie nach 72 Stunden-Immersion in 1 Ma.-% Schwefelsäure bei 100 °C des PA66 GF35	93
Tabelle 10:	Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie anhand differenten Messmethoden der 1 Ma.-% Schwefelsäure induzierten Degradation an PA66 GF35 bei 80, 100 und 120 °C.....	98
Tabelle 11:	Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie anhand differenten Messmethoden der 1 Ma.-% Salpetersäure induzierten Degradation an PA66 GF35 bei 80, 100 und 120 °C.....	102
Tabelle 12:	Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie anhand Probenquerschnitt der differenten Säuren induzierte Degradation an PA66 GF35 bei 80, 100 und 120 °C.....	113
Tabelle 13:	Diffusionskoeffizient, Aktivierungsenergie und Thermodynamik zur Diffusion und Thermodynamik der Löslichkeit der 1 Ma.-% Schwefelsäure in PA bei 80, 100 und 120 °C	115
Tabelle 14:	Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie anhand Probenquerschnitt der 1 Ma.-% Schwefelsäure induzierten Degradation an differenten PA bei 80, 100 und 120 °C.....	118
Tabelle 15:	Zusammensetzung und pH-Wert des Dieselmodellkondensats	120
Tabelle 16:	Zusammensetzung und pH-Wert des Benzinmodellkondensats	120
Tabelle 17:	Peak-Identifizierung des in Benzin-Kondensat bei 80 °C für 1.008 Stunden exponierten PA66 GF35.....	125
Tabelle 18:	Peak-Identifizierung des in Diesel-Kondensat bei 80 °C für 1.008 Stunden in A4 gealterten PA66 GF35	126

Tabelle 19:	Peak-Identifizierung des neuen und für 1.008 Stunden mit und ohne PA66 GF35 exponierten Benzin-Kondensat bei 80 und 100 °C	127
Tabelle 20:	Peak-Identifizierung des neuen und für 504 Stunden mit und ohne PA66 GF35 exponierten organischen Diesel-Kondensat bei 80 und 100 °C.	128
Tabelle 21:	Thermodynamik der 130, 135, 140, 150 und 160 °C-Exposition für 96 Stunden der Einzelmedien und der Kombination in PA66 GF35	136
Tabelle 22:	Extrapolation der Expositionszeit bei Temperaturen gemäß alternativer Antriebskonzepte zur Restfestigkeit von 45 MPa und Restdehnung von 1,2 % des PA66 GF35 in 50 % Ethylenglycol mit 50 % ASTM D1384 Wasser in A2.....	142
Tabelle 23:	Absorptionskinetik, Sättigungswerte und Diffusionskoeffizient der Einzelmedien und Kombination des Kühlerfrostschutzmediums in PA66 GF35 bei 130 °C (A1).....	145
Tabelle 24:	Molare Masse und Polydispersität (GPC) der spritzfrischen und für 1.008 Stunden bei 130 °C in Einzelmedien und Kombinationen des Kühlmediums degradierten PA66 GF35	147
Tabelle 25:	Medium - Freie Volumen Parameter [11,55,58]	XVI
Tabelle 26:	Polymer Löslichkeitsparameter nach Hildebrand, Scott und Hansen	XVIII
Tabelle 27:	Medium Löslichkeitsparameter – Säuren, Monomere und Weitere	XIX
Tabelle 28:	Medium Löslichkeitsparameter – Abgasrückführungs- und Kurbelgehäuse-entlüftungskondensat	XX
Tabelle 29:	Medium Löslichkeitsparameter – Kühlerfrostschutzmedien	XXI
Tabelle 30:	Parameter der Expositionsgefäße.....	XXXIV
Tabelle 31:	Kontrolluntersuchung der optimierten Probenpräparation, Einwaage, planare Positionierung und Verdichtung der DSC-Analyse an 66 Proben mit einer Präparationstiefe von 0-50 µm an PA 66 GF35	XXXIX
Tabelle 32:	Massenveränderung, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PA66 GF35 in demineralisiertem Wasser und verschiedenen Säuren nach Auslagerung bei 80, 100 und 120 °C	XLIV
Tabelle 33:	Massenveränderung, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von differenten PA in Deionat und 1 Ma.-% Schwefelsäure nach Auslagerung bei 80, 100 und / oder 120 °C	XLVIII

9 References

- [1] Landtmeters, T., Delon-Anik, N., Guiu, A.: 'Chemical stress analysis of plastic cooling components from field vehicles: a novel approach for designing plastic components', 2015
- [2] Becker, G., Braun, D., eds.: 'Kunststoff Handbuch Polyamide' (Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1998)
- [3] Gavenonis, J., McIlvaine, J.E.: 'Polyamide Resin Technologies for High Temperature and Automotive Chemical Exposure Environments', SAE International, 2009
- [4] Kohan, M.I.: 'Nylon plastics handbook' (Carl Hanser Verlag, München, Wien, New York, 1995)
- [5] Mannoni, A., Vitali, D.: 'Development of All-Nylon Charge Air Cooler for Automotive Applications', SAE Technical Paper Series, 2001
- [6] Mathew, B.A., Wiebeck, H.: 'Automotive Air Intake Manifold Application using Nylon 6,6 Composite Material', SAE Technical Paper Series, 1999
- [7] Zoll, G.: 'DBL 5408: Thermoplastische Kunststoffteile in der Motorluftführung' (Daimler AG, 12.2011)
- [8] Baena, L., Jaramillo, F., Calderón, J.A.: 'Aggressiveness of a 20% bioethanol 80% gasoline mixture on autoparts: II Behavior of polymeric materials', *Fuel*, 2012, 95, pp. 312–319
- [9] Glasscock, D., Tangary Atolino, W.J., Martens, M., Kozielski, G.: 'High Performance Polyamides in Demanding Automotive Thermal Management Applications', SAE Technical Paper Series, 2005
- [10] Thomason, J.L.: 'Structure–property relationships in glass-reinforced polyamide, part 1: The effects of fiber content', *Polym. Compos.*, 2006, 27, (5), pp. 552–562
- [11] Arhant, M., Le Gac, P.-Y., Le Gall, M., Burtin, C., Briançon, C., Davies, P.: 'Modelling the non Fickian water absorption in polyamide 6', *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 133, pp. 404–412
- [12] Basshuysen, R., Schäfer, F.: 'Handbuch Verbrennungsmotor' (Springer Vieweg, Wiesbaden, 2017, 8th edn.)
- [13] Climate and Clean Air Coalition: 'Diesel sulfur content impacts on Euro VI soot-free vehicles: Considerations for emerging markets', International council on clean transportation, 2020, 11
- [14] Saravanan, P., Kumar, N.M., Ettappan, M., Dhanagopal, R., Vishnupriyan, J.: 'Effect of exhaust gas re-circulation on performance, emission and combustion characteristics of ethanol-fueled diesel engine', *Case Studies in Thermal Engineering*, 2020, 20, p. 100643
- [15] Agarwal, D., Singh, S.K., Agarwal, A.K.: 'Effect of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on performance, emissions, deposits and durability of a constant speed compression ignition engine', *Applied Energy*, 2011, 88, (8), pp. 2900–2907
- [16] Anantha Lakshmi pathi, R., Rajakumar, S., Deepanraj, B., Paradeshi, L.: 'Study on performance and emission characteristics of a single cylinder diesel engine using exhaust gas recirculation', *Thermal Science*, 2017, 21, (suppl. 2), pp. 435–441
- [17] Mitchell, B.J., Zare, A., Bodisco, T.A., et al.: 'Engine blow-by with oxygenated fuels: A comparative study into cold and hot start operation', *Energy*, 2017, 140, pp. 612–624
- [18] Gscheidle, R.: 'Fachkunde Kraftfahrzeugtechnik' (Verlag Europa Lehrmittel, Haan-Gruiten, 2013)
- [19] Turnbull, R., Dolatabadi, N., Rahmani, R., Rahnejat, H.: 'An assessment of gas power leakage and frictional losses from the top compression ring of internal combustion engines', *Tribology International*, 2020, 142, p. 105991

- [20] Ebner, H., Jaschek, A.: 'Blow-by-Messung Anforderungen und Meßprinzipien', 1998, 59
- [21] Giese, U.: 'Untersuchungen zur: Wirkung von Blow By Gasen auf Elastomerwerkstoffe' (Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V., Hannover, 03.05.2013)
- [22] Daimler AG: 'Einführung neue Reihenmotoren-Generation 4-Zylinder M 274' (Stuttgart, 2012)
- [23] Hella, B.: 'Fahrzeugkühlung - kompaktes Wissen für die Werkstatt' (Behr Hella Service GmbH, Schwäbisch Hall)
- [24] Matzke, P.: 'Korrosionsschutz in Kühlsystemen Bewertung von Alterungsphänomenen und Entwicklung eines Sensors zur Kühlmittelcharakterisierung'. Dissertation, Technischen Universität Darmstadt, 03.07.2017
- [25] Eriksson, P.-A., Boydell, P., Manson, J.-A.E., Albertsson, A.-C.: 'Durability study of recycled glass-fiber-reinforced polyamide 66 in a service-related environment', *Durability of recycled Polyamide 66*, 1997, pp. 1631–1640
- [26] Eriksson, P.A., Albertsson, A.-C.: 'Durability of in-plant recycled glass fiber reinforced polyamide 66', *Polymer Engineering and Science*, 1998, 38, (2), 348-356
- [27] Thomason, J.L., Porteus, G.: 'An investigation of glass-fiber reinforced polyamide 66 during conditioning in various automotive fluids', *Polym Compos*, 2011, 32, (9), pp. 1369–1379
- [28] Seeber-Röchling Automotive: 'Kunststoffanwendungen im Motorraum' (Verlag Moderne Industrie, Landsberg am Lech, 2004)
- [29] Bigg, D.M., Kanellopoulous, V.: 'Physical Aging of Glass-Fiber-Reinforced Nylon 6,6 in Automobile Underhood Parts', *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1995, 8
- [30] Krafftahrt-Bundesamt: 'Entwicklungen der Fahrleistungen nach Fahrzeugarten seit 2015' (2020)
- [31] Remy, B., Bressel, A., Franz, D.: 'Sensibilisierung BTV MG56: Kühlmittel in elektrifizierten Fahrzeugen' (Mercedes-Benz AG, 09.11.2018)
- [32] Serpe, G., Chaupart, N., Verdu, J.: 'Ageing of polyamide 11 in acid solutions', *Polymer*, 1997, 38, (8), pp. 1911–1917
- [33] Chaupart N., Serpe G., Verdu J.: 'Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis', *Polymer*, 1998, 39, (6-7), pp. 1375–1380
- [34] Bruice, P.: 'Organische Chemie' (Pearson, Hallbergmoos, 2011)
- [35] Hill, R., Walker, E.E.: 'Polymer constitution and fiber properties', *Journal of Polymer Science*., 1948, 3, (5)
- [36] Thomason, J.L., Ali, J.Z.: 'The dimensional stability of glass-fibre reinforced polyamide 66 during hydrolysis conditioning', *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40, (5), pp. 625–634
- [37] Hedicke, K., Wittich, H., Mehler, C., Gruber, F., Altstädt, V.: 'Crystallisation behaviour of Polyamide-6 and Polyamide-66 nanocomposites', *Composites Science and Technology*, 2006, 66, (3-4), pp. 571–575
- [38] Thomason, J.L., Ali, J.Z., Anderson, J.: 'The thermo-mechanical performance of glass-fibre reinforced polyamide 66 during glycol-water hydrolysis conditioning', *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41, (7), pp. 820–826
- [39] Brill, R.: 'Über das Verhalten von Polyamiden beim Erhitzen', *Journal für Praktische Chemie*, 1942, 161, (1-3), pp. 49–64
- [40] Lee, J.-Y., Kim, K.-J.: 'MEG Effects on Hydrolysis of Polyamide 66/Glass Fiber Composites and Mechanical Property Changes', *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2019, 24, (4)

- [41] Dolezel, B.: 'Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi' (Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1978, 1st edn.)
- [42] Pavlov, N.N., Kudrjavitseva, G.A., Abramova, I.M., Vasiljeva, V.A., Zezina, L.A., Kazaryan, L.G.: 'Structural and Chemical Changes in Aliphatic Polyamides During Artificial Ageing', *Polymer Degradation and Stability*, 1989, 24, pp. 389–397
- [43] Miri, V., Persyn, O., Lefebvre, J.-M., Seguela, R.: 'Effect of water absorption on the plastic deformation behavior of nylon 6', *European Polymer Journal*, 2009, 45, pp. 757–762
- [44] Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P.: 'Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen' (Carl Hanser Verlag, München, 2003, 2nd edn.)
- [45] Heyn, J., Kliem, S., Bonten, C.: 'Interaction between coolant, polyamide 6.6, glass fibers and additives', *Proceedings of the Europe/Africa Conference Dresden 2017 – Polymer Processing Society PPS*, 2019
- [46] Heyn, J., Bonten, C.: 'Media influence on the fracture mechanical behavior of polyamide', *AIP Conference Proceedings*, 2016
- [47] Abacha, N., Kubouchi, M., Sakai, T.: 'Diffusion behavior of water in polyamide 6 organoclay nanocomposites', *Express Polym. Lett.*, 2009, 3, (4), pp. 245–255
- [48] Carrascal, I., Casado, J.A., Polanco, J.A., Gutiérrez-Solana, F.: 'Absorption and diffusion of humidity in fiberglass-reinforced polyamide', *Polym. Compos.*, 2005, 26, (5), pp. 580–586
- [49] Hassan, A., Rahman, N.A., Yahya, R.: 'Moisture absorption effect on thermal, dynamic mechanical and mechanical properties of injection-molded short glass-fiber/polyamide 6,6 composites', *Fibers Polym*, 2012, 13, (7), pp. 899–906
- [50] Bergeret, A., Ferry, L., Lenny, P.: 'Influence of the fibre/matrix interface on ageing mechanisms of glass fibre reinforced thermoplastic composites (PA-6,6, PET, PBT) in a hygrothermal environment', *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94, (9), pp. 1315–1324
- [51] Bonniau, P., Bunsell, A.R.: 'A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites', *Journal of Composite Materials*, 1981, 15, (3), pp. 272–293
- [52] Atkins, P.W., de Paula, J.: 'Physikalische Chemie' (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013, 5th edn.)
- [53] Hansen, C.M.: 'Hansen Solubility Parameters: User's Handbook' (Taylor and Francis Group LLC, Boca Raton, 2007, 2nd edn.)
- [54] Karimi, M.: 'Mass Transfer in Chemical Engineering Processes: Diffusion in Polymer Solids and Solutions' (InTech, 2011)
- [55] Hong, S.-U.: 'Prediction of Polymer/Solvent Diffusion Behavior Using Free-Volume Theory', *IndL. Eng. Chem. Res.*, 1995, (34), pp. 2536–2544
- [56] Dutheillet, Y., Mantle, M., Vesely, D., Gladden, L.: 'Diffusion of water–acetic acid mixtures in epoxy', *Polymer Physics*, 1999, (37), pp. 3328–3336
- [57] Richaud, E., Djouani, F., Fayolle, B., Verdu, J., Flaconnèche, B.: 'New Insights in Polymer-Biofuels Interaction', *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles*, 2015, 70, (2), pp. 317–333
- [58] Broudin, M., Le Gac, P.Y., Le Saux, V., et al.: 'Water diffusivity in PA66: Experimental characterization and modeling based on free volume theory', *European Polymer Journal*, 2015, 67, pp. 326–334
- [59] Soles, C.L., Chang, F.T., Gidley, D.W., Yee, A.F.: 'Contributions of the nanovoid structure to the kinetics of moisture transport in epoxy resins', *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 2000, 38, (5), pp. 776–791

- [60] Abastari, Sakai, T., Sembokuya, H., Kubouchi, M., Tsuda, K.: 'Study on permeation behavior and chemical degradation of PA66 in acid solution', *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, (3), pp. 379–388
- [61] Shen, C.-H., Springer, G.S.: 'Moisture absorption and desorption of composite materials', *Composites*, 1977, 8, (1), p. 63
- [62] Mencer, H.J., Gomzi, Z.: 'Swelling kinetics of polymer-solvent systems', *European Polymer Journal*, 1994, 30, (1), pp. 33–36
- [63] Kwan, K.S., Subramaniam, C.N., Ward, T.C.: 'Effect of penetrant size and shape on its transport through a thermoset adhesive: I. n-alkanes', *Polymer*, 2003, 44, (10), pp. 3061–3069
- [64] Kwan, K.S., Subramaniam, C.N., Ward, T.C.: 'Effect of penetrant size, shape, and chemical nature on its transport through a thermoset adhesive. II. Esters', *Polymer*, 2003, 44, pp. 3071–3083
- [65] Woiton, M.: 'Netzartig strukturierte Oberflächen aus präkeramischen Polymeren'. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2014
- [66] Barton, A.F.M.: 'CRC handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility parameters' (CRC Press, Boca Raton, 1990)
- [67] Hedenqvist, M., Gedde, U.: 'Parameters affecting the determination of transport kinetics data in highly swelling polymers above T_g', *Polymer*, 1999, 40, pp. 2381–2393
- [68] DIN EN ISO 62:2008: 'Kunststoffe – Bestimmung der Wasseraufnahme', Mai 2008
- [69] Jacques, B., Werth, M., Merdas, I., ThomINETTE, F., Verdu, J.: 'Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water', *Polymer*, 2002, 43, pp. 6439–6447
- [70] Silva, L., Tognana, S., Salgueiro, W.: 'Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide', *Polymer Testing*, 2013, 32, (1), pp. 158–164
- [71] Fick, A.: 'On liquid diffusion', *Journal of Membrane Science*, 1995, 100, pp. 33–38
- [72] Hansen, C.M.: 'Diffusion in polymers', *Polymer Engineering and Science*, 1980, 20, (4)
- [73] Zhang, S., Huang, Z., Zhang, Y., Zhou, H.: 'Experimental investigation of moisture diffusion in short-glass-fiber-reinforced polyamide 6,6', *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, 132, (37), n/a-n/a
- [74] Ehrenstein, G.: 'Kunststoff-Schadensanalyse: Methoden und Verfahren' (Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1992)
- [75] Vandenburg, H.J., Clifford, A.A., Bartle, K.D., Carlson, R.E., Carroll, J., Newton, I.D.: 'A simple solvent selection method for accelerated solvent extraction of additives from polymers', *Analyst*, 1999, 124, (11), pp. 1707–1710
- [76] Binnewies, M., Finze, M., Jäckel, M., Schmidt, P., Willner, H., Rayner-Canham, G.: 'Allgemeine und Anorganische Chemie' (Springer Spektrum, Berlin, 2016, 3rd edn.)
- [77] El-Mazry, C., Correc, O., Colin, X.: 'A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement', *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97, (6), pp. 1049–1059
- [78] Ehrenstein, G.W., Pongratz, S.: 'Beständigkeit von Kunststoffen' (Carl Hanser Verlag, München, 2007)
- [79] Wei, X.-F., Kallio, K.J., Bruder, S., Bellander, M., Gedde, U.W., Hedenqvist, M.S.: 'Long-term performance of a polyamide-12-based fuel line with a thin poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) inner layer exposed to bio- and petroleum diesel', *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 156, pp. 170–179

- [80] Wei, X.-F., Akhlaghi, S., Kallio, K.J., et al.: 'Long-term performance of polyamide-based multilayer (bio)diesel fuel lines aged under "in-vehicle" conditions', *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144, pp. 100–109
- [81] Epstein, M., Rosenthal, A.: 'Spinning of Polyamides from Sulfuric Acid Solution', *Textile Research Journal*, 1966, September, pp. 813–821
- [82] Lavrenko, P., Okatova, O., Mel'nikov, A.: 'Thermal degradation of polyamides and certain heterocyclic polymers in sulphuric acid solutions', *Polymer Science*, 1981, 23, (3), pp. 591–601
- [83] DIN 50035: 'Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Polymere Werkstoffe', September 2012
- [84] Affolter, S.: 'Langzeitverhalten von Thermoplasten', Interstaatliche Hochschule für Technik
- [85] Frick, A., Stern, C.: 'DSC-Prüfung in der Anwendung' (Hanser, München, 2013, 2nd edn.)
- [86] Abastari, Sakai, T., Sembokuya, H., Kubouchi, M., Tsuda, K.: 'The reciprocal influence between ion transport and degradation of PA66 in acid solution', *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, (11), pp. 2595–2604
- [87] Romão, W., Castro, E.V.R., Filho, E.A.S., et al.: 'Ageing of polyamide 11 used in the manufacture of flexible piping', *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, 114, (3), pp. 1777–1783
- [88] Jellinek, H.H.G.: 'Reactions of Linear Polymers with Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide', 1972
- [89] Hocker, S.J., Kim, W.T., Schniepp, H.C., Kranbuehl, D.E.: 'Polymer crystallinity and the ductile to brittle transition', *Polymer*, 2018, 158, pp. 72–76
- [90] Hocker, S., Rhudy, A.K., Ginsburg, G., Kranbuehl, D.E.: 'Polyamide hydrolysis accelerated by small weak organic acids', *Polymer*, 2014, 55, (20), pp. 5057–5064
- [91] Brown, L., Bui, V.T., Bonin, H.W.: 'Diffusion of sulfuric acid solutions in Nylon 6,6 monitored by neutron activation analysis', *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 97, (6), pp. 2476–2487
- [92] Nam, K.-T., Pant, H.R., Jeong, J., Pant, B., Kim, B., Kim, H.-Y.: 'Solvent degradation of nylon-6 and its effect on fiber morphology of electrospun mats', *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96, (11), pp. 1984–1988
- [93] Jellinek, H.H.G., Flaszman, F., Kryman, F.J.: 'Reaction of SO₂ and NO₂ with polymers', *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13, pp. 107–116
- [94] Merdas, I., ThomINETTE, F., Verdu, J.: 'Hydrolytic ageing of polyamide 11—effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis', *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79, (3), pp. 419–425
- [95] Bernstein, R., Derzon, D.K., Gillen, K.T.: 'Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal–oxidative degradation and its interaction with hydrolysis', *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88, (3), pp. 480–488
- [96] 'Kinetik chemischer Reaktionen [Mikrokinetik]', Universität Duisburg, 15.04.2010
- [97] Wei, X.-F., Kallio, K.J., Bruder, S., et al.: 'Diffusion-limited oxidation of polyamide: Three stages of fracture behavior', *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 154, pp. 73–83
- [98] Kaiser, W.: 'Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung' (Carl Hanser Verlag, München, 2011, 3rd edn.)
- [99] Billingham, N.: 'Oxidation and Stabilisation of Polyethylene', University of Sussex
- [100] Hofmann, U., Rüdorff, W.: 'Anorganische Chemie' (Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 1973, 21st edn.)

- [101] Bravo, Y., Larrosa, C., Lujan, J., Climent, H., Rivas, M.: 'Evaluation of EGR System Implementation in a GTDI Engine with Different Configurations: Assessment on Fouling and Corrosion Issues', SAE International, 2016
- [102] Girard, J.W., Gratz, L.D., Johnson, J.H., Bagley, S.T., Leddy, D.G.: 'A Study of the Character and Deposition Rates of Sulfur Species in the EGR Cooling System of a Heavy-Duty Diesel Engine', SAE Technical Paper Series, 1999, (01-3566)
- [103] Bourgoin, G., Tomas, E., Lujan, J., Pla, B.: 'Acidic Condensation in HP EGR Systems Cooled at Low Temperature Using Diesel and Biodiesel Fuels', SAE International, 2010, (1530)
- [104] Garcia, J.J.: 'Exhaust Gas Condensate Corrosion Test on Low Pressure Cooling System of Aluminum Brazed EGR, ACAC and WCAC'. SAE 2012 Commercial Vehicle Engineering Congress, OCT. 02, 2012
- [105] Moroz, S., Bourgoin, G., Lujan, J.M., Pla, B.: 'Acidic Condensation in Low Pressure EGR Systems using Diesel and Biodiesel Fuels', SAE International, 2009, (2805), pp. 305–312
- [106] Olofsson, A.: 'Investigation of Materials for Use in Exhaust Gas Condensate Environment with Focus on EGR Systems' (Umea, Schweden, 03.08.2012)
- [107] Doche, M.L., Hihn, J.Y., Mandroyan, A., Maurice, C., Hervieux, O., Roizard, X.: 'A novel accelerated corrosion test for exhaust systems by means of power ultrasound', Corrosion Science, 2006, 48, (12), pp. 4080–4093
- [108] Randolph, E., Bocher, F., Kroll, S., Wright, N., Conway, G., Gibson, C.: 'Visual, Thermodynamic, and Electrochemical Analysis of Condensate in a Stoichiometric Spark-Ignited EGR Engine', SAE International, 2018, (11), pp. 1209–1220
- [109] Gonzalez, N.G., Baar, R., Drueckhammer, J., Kaepfner, C.: 'The Thermodynamics of Exhaust Gas Condensation', SAE International, 2017, 10, (4), pp. 1411–1421
- [110] Mosburger, M., Fuschetto, J., Assanis, D., Filipi, Z., McKee, H.: 'Impact of High Sulfur Military JP-8 Fuel on Heavy Duty Diesel Engine EGR Cooler Condensate', SAE International, 2008, 1, (1), pp. 100–107
- [111] Bischof, O., Tuomenoja, H.: 'Messung von Blow-by-Gaspartikeln', Motortechnische Zeitschrift, 2003, 64
- [112] DSM Engineering Plastics: 'Air fuel application overview'
- [113] Veritas AG: 'Aufbau und Funktion der Veritas-Ladeluftsysteme'
- [114] Schiemann, J.: 'BlowBy-Voruntersuchung' (Schiemann Consulting, Glinde, 08.04.2013)
- [115] Hähnel, J.: 'DBL 5581: Elastomere für in Kontakt mit Kurbelgehäuseentlüftungsgasen (Blow-By-Kondensate) stehende Schlauchleitungen' (Daimler AG, 07.2020)
- [116] Fenske, S., Doell, T., Nast, X.: 'Elastomer Component Exposed to Blow-By Gases of an Internal Combustion Engine'. US 2020/0032019 A1. 30. Jan. 2020
- [117] Zehnder, T.: 'DBL 5581: Elastomere für in Kontakt mit Kurbelgehäuseentlüftungsgasen (Blow-By-Kondensate) stehende Schlauchleitungen' (Daimler AG, Stuttgart, 06.2009)
- [118] Traber, B., Kreiselmaier, R.: 'Resistance of Elastomers to Acidic Components in fuels and fuel-oil dilutions' (Stuttgart, 07.10.2015)
- [119] Giese, U., Cwielong, Y.: 'Untersuchungen zu "Blow-By" in Verbindung mit Biodiesel- und E 100-Kraftstoffen' (Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V., Hannover, 02.04.2015)
- [120] DIN 51604-2: 'FAM-Prüfflüssigkeit für Polymerwerkstoffe – Zusammensetzung und Anforderungen – Teil 2: Prüfflüssigkeit B, methanolhaltig', Februar 2020

- [121] DIN 51604-1: 'FAM-Prüfflüssigkeit für Polymerwerkstoffe– Zusammensetzung und Anforderungen– Teil 1', Februar 2020
- [122] Bernd Kraft GmbH: 'Prüfflüssigkeit Liquid F: Referenzflüssigkeit für Kraftstoff ohne Sauerstoffverbindung gemäß DIN ISO 1817:2008' (Duisburg, 16.10.2012)
- [123] Treyer, N., Prof. Dr. Vinke, J., Pfrommer, J., Künstle, I.: 'Beständigkeitsprüfungen durch Blow-By und Abgasrückführungskondensate an thermoplastischen Kunststoffen in der Ladeluftstrecke' (Daimler AG, 08.02.2017)
- [124] VDA 290-130: 'Elastomer Beständigkeit', 03.2016
- [125] Pfrommer, J.: 'Beständigkeitsprüfung Kunststoffe - Diesel Blow-By' (Daimler AG, Stuttgart, 09.2016)
- [126] Pfrommer, J.: 'Beständigkeitsprüfung Kunststoffe - Benzin Blow-By' (Daimler AG, Stuttgart, 09.2016)
- [127] Pfrommer, J.: 'Beständigkeitsprüfung Kunststoffe gegen AGR-Kondensat' (Daimler AG, Stuttgart, 09.2016)
- [128] Rudolf, M.: 'Durethan Blow-by Resistance (EGR, Diesel and Gasoline blow-by): Polyamid' (Lanxess, Dormagen, 14.03.2017)
- [129] Zoll, G.: 'Kunststoffe für Ladeluftrohr nach Ladeluftkasten: Eigenschaften nach Lagerung in Kondensaten' (Daimler AG, 08.05.2018)
- [130] The Sys GmbH: 'Grundlagenwissen Kühlmittel' (Esslingen, 07.-08.06.2016)
- [131] BASF AG: 'Polyamides resist car coolant', Reinforced Plastics, 2008, 52, (4), p. 14
- [132] Mahle GmbH: 'Thermomanagement' (Mahle GmbH, 10.02.2020)
- [133] Mall, D.: 'Temperaturkollektive EVA2' (Mercedes-Benz AG, 28.08.2018)
- [134] Wyndham, H., Raynes, E., John, C.: 'A chemical base for engine coolant-antifreeze with improved thermal stability properties'. WO 02/055759 A2. 18.07.2002
- [135] Eaton, E.R., Boon, W.H., Smith, C.J.: 'A chemical base for engine coolant-antifreeze with improved thermal stability properties', SAE Technical Paper Series, 2001, (01-1182)
- [136] Jarsen, L., Bressel, A., Franz, D., Döttling, F., Dönges, S.: 'Sensor zur Erfassung der Korrosivität eines Kühlmittels'. DE 10 2019 007 657 A1. 06.05.2021
- [137] Jarsen, L., Bressel, A., Franz, D., Döttling, F., Dönges, S., Ullmann, F.: 'Vorrichtung zur Verminderung des Säuregehalts'. DE 10 2019 007 746 A1. 16.07.2020
- [138] Remy, B.: 'DBL 7701: Korrosions-/Frostschutzmittel für Brennstoffzellenfahrzeuge' (Mercedes-Benz AG, 06.2018)
- [139] Horning, R., Ranieri, N.: 'Zum Aufbau verschiedener wässriger Kühlmittelsysteme und Untersuchungen zur chemischen Kühlmittelbeständigkeit einsetzbarer Elastomerklassen: Teil 1: Alterungseinflüsse durch verschiedene Glykole und Glycerol', Gummi Fasern Kunststoffe, 2016, 69
- [140] Mercedes-Benz AG: 'BeVo Blatt 310.1, §3.4: Allgemeines Kühlmittel und Korrosions-/Frostschutzmittel (Vorschriften für die Marken: Mercedes-Benz, Maybach, AMG, Smart und Setra)' (2020)
- [141] Fritz, P.O., Bartley, L., Maes, J.-P., Van de Ven, P.: 'Extended Life Carboxylate Coolant Compatibility with Other Coolant Technologies - Examining the Data', SAE Technical Paper Series, 2000
- [142] Wilson, T.N.: 'A Comparison of Various Polymers in Select Organic Acid Technology (Oat) Coolants', SAE Technical Paper Series, 2000
- [143] Hudgens, R.D.: 'Comparison of Conventional and Organic Acid Technology (OAT) Coolants in Heavy Duty Diesel Engine Service', SAE Technical Paper Series, 1999

- [144] Fürbeth, W.: 'Neue Ansätze zum Korrosionsschutz für Metalle durch nanopartikuläre Schichtsysteme und nanoskalige Polymerfilme'. Habilitationsschrift, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 25.01.2012
- [145] Thomason, J.L.: 'Structure–property relationships in glass-reinforced polyamide, Part 3: Effects of hydrolysis ageing on the dimensional stability and performance of short glass–fiber-reinforced polyamide 66', *Polym. Compos.*, 2007, 28, (3), pp. 344–354
- [146] Thomason, J.L., Ali, J.Z., Anderson, J.: 'Effects of hydrolysis ageing on the performance and dimensional stability of glass-fiber reinforced polyamide 66' (Orlando, Florida, 16-20.06.2010)
- [147] Remy, B.: 'DBL 7700: Korrosions-/Frostschutzmittel' (Mercedes-Benz AG, 04.2020)
- [148] Schlayer, S.: 'DBL 5406: Liefervorschrift Teile aus thermoplastischen Kunststoffen im Kühlkreislauf' (Mercedes-Benz AG, 12.2003)
- [149] Hähnel, J.: 'Kühlwasserschläuche' (Mercedes-Benz AG, Juli 2020)
- [150] Bentele, C.: 'Prüfvorschrift Kühlwasserleitungen' (Daimler AG, 08.10.2020)
- [151] Thomason, J.L., Porteus, G.: 'Swelling of glass-fiber reinforced polyamide 66 during conditioning in water, ethylene glycol, and antifreeze mixture', *Polym Compos*, 2011, 32, (4), pp. 639–647
- [152] Ausbildungsverbund aprentas: 'Laborpraxis Band 3: Trennungsmethoden' (Springer International Publishing, Schweiz, 2017, 6th edn.)
- [153] Weiss, J.: 'Ionenchromatographie' (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001, 3rd edn.)
- [154] Vickerman, J.C., Briggs, D.: 'TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry' (IM Publications LLP, Surface Spectra Limited, Charlton, Manchester, 2013, 2nd edn.)
- [155] Hopkins, R.J., Desyaterik, Y., Tivanski, A.V., et al.: 'Chemical speciation of sulfur in marine cloud droplets and particles: Analysis of individual particles from the marine boundary layer over the California current', *Journal of Geophysical Research*, 2008, 113, (D4)
- [156] Bletsos, I.V., Hercules, D.M., Greifendorf, D., Benninghoven, A.: 'Time-of-flight secondary ion mass spectrometry of nylons: detection of high mass fragments', *Anal. Chem.*, 1985, 57, (12), pp. 2384–2388
- [157] Ausbildungsverbund aprentas: 'Laborpraxis Band 4: Analytische Methoden' (Springer International Publishing, 2017, 6th edn.)
- [158] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., Bienz, S., Bigler, L., Fox, T.: 'Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie' (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2012, 8th edn.)
- [159] DIN EN ISO 11357-1: 'Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 1: Allgemeine Grundlagen', Februar 2017
- [160] ASTM D3418 – 12: 'Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry', 2013
- [161] Mayer, C.: 'Einführung in die Polymerwissenschaften'. Vorlesungsschrift, Universität Duisburg-Essen, Sommersemester 2013
- [162] DIN EN ISO 307: 'Kunststoffe – Polyamide – Bestimmung der Viskositätszahl', August 2013
- [163] Michler, G.H.: 'Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie: Techniken, Stand, Anwendungen, Perspektiven' (Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, 2019)
- [164] DIN EN ISO 527-1: 'Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundsätze', Dezember 2019
- [165] DIN EN ISO 527-2: 'Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen', Juni 2012

- [166] Grellmann, W., Seidler, S., Altstädt, V., eds.: 'Kunststoffprüfung' (Hanser, München, 2015, 3rd edn.)
- [167] DIN EN ISO 179-1: 'Kunststoffe – Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften – Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung', November 2010
- [168] Maier, R.-D., Schiller, M.: 'Handbuch Kunststoff-Additive' (Hanser, München, 2016, 4th edn.)
- [169] Giesecke, T., Giese, U.: 'Prüfbericht "Pyrolyse-GC-MS"' (19.02.2020)
- [170] Giesecke, T., Giese, U.: 'Prüfbericht "Bestimmung von Additiven"' (14.02.2020)
- [171] Kosenko, R.Y., Chalykh, A.Y., Iordanskii, A.L., Zaikov, G.Y.: 'Steady Diffusion of Acids in Polyamide 6', 1986, 28, (12), pp. 2776–2781
- [172] Roobottom, H.K., Jenkins, H.D.B., Passmore, J., Glasser, L.: 'Thermochemical Radii of Complex Ions', *Journal of Chemical Education*, 1999, 76, pp. 1570–1573
- [173] Marcus, Y.: 'Volumes of aqueous hydrogen and hydroxide ions at 0 to 200 °C', *The Journal of chemical physics*, 2012, 137, (15), p. 154501
- [174] Ichimura, A., Iijima, T., Petropoulos, J.H.: 'Stoichiometry of sulphuric acid sorption by nylon 6', *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1983, 119, (Nr. 1895), pp. 201–207
- [175] Hübschmann, U., Links, E., Hitzel, E.: 'Tabellen zur Chemie und zur Analytik: in Ausbildung und Beruf' (Verlag Handwerk und Technik GmbH, Hamburg, 2011, 12th edn.)
- [176] Jeffrey, G.A.: 'An Introduction to Hydrogen Bonding' (Oxford University Press, Inc., New York, 1997)
- [177] Iijima, T., Ikeda, S.: 'Diffusion von Schwefelsäure in Nylon 6', *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1970, 14, (187), pp. 177–184
- [178] Lide, D.R.: 'CRC Handbook of Chemistry and Physics' (CRC Press LLC, Boca Raton, 2005)
- [179] Yu, L., Ling, R., Chen, J.P., Reinhard, M.: 'Quantitative assessment of the iron-catalyzed degradation of a polyamide nanofiltration membrane by hydrogen peroxide', *Journal of Membrane Science*, 2019, 588, p. 117154
- [180] Iijima, T., Isshiki, M.: 'Self-Diffusion of Hydrochloric Acid in Polyamide', *Chemistry Letters*, 1972, pp. 909–910
- [181] Bunn, C.W., Garner, E.V., Bragg, W.L.: 'The crystal structures of two polyamides ('nylons')', *Royal Society*, 1947, 189, (1016)
- [182] Kallio, K.J., Nageye, A.S., Hedenqvist, M.S.: 'Ageing properties of car fuel-lines; accelerated testing in "close-to-real" service conditions', *Polymer Testing*, 2010, 29, (1), pp. 41–48
- [183] Yow, B.N., Ishiaku, U.S., Ishak, Z.A., Karger-Kocsis, J.: 'Kinetics of water absorption and hygrothermal aging rubber toughened poly(butylene terephthalate) with and without short glass fiber reinforcement', *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92, pp. 506–516
- [184] Pretsch, E., Bühlmann, P., Badertscher, M.: 'Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen' (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010)
- [185] Wessling, R.A.: 'The solubility of poly(vinylidene chloride)', *Journal of Applied Polymer Science*, 1970, 14, pp. 1531–1545
- [186] Kallio, K.J., Hedenqvist, M.S.: 'Ageing properties of polyamide-12 pipes exposed to fuels with and without ethanol', *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93, (10), pp. 1846–1854
- [187] Jarsen, L., Giese, U., Pfrommer, J., Bressel, A.: 'Verfahren zur Charakterisierung von Schmelz- und Kristallisationseffekten an chemisch irreversibel geschädigten Kunststoffen'. DE102020117010.6. 29.12.2021

- [188] Ehrenstein, G.W.: 'Polymer Werkstoffe' (Carl Hanser Verlag, München, 2011)
- [189] Bernstein, R., Gillen, K.T.: 'Nylon 6.6 accelerating aging studies: II. Long-term thermal-oxidative and hydrolysis results', *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95, (9), pp. 1471–1479
- [190] Murthy, N.S., Stamm, M., Sibilica, J.P., Krimm, S.: 'Structural changes accompanying hydration in nylon 6', *Macromolecules*, 1989, 22, pp. 1261–1267
- [191] Sugiyama, G., Maeda, A., Nagai, K.: 'Oxidation Degradation and Acid Generation in Diesel Fuel Containing 5% FAME', *Society of Automotive Engineers of Japan*, 2007, (JSAE 20077154), pp. 1243–1253
- [192] ASTM D1384 – 05: 'Standard Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware', 2019
- [193] Jarsen, L.: 'Kunststoff-Alterung im Kfz-Kühlkreislauf', *Kunststoffe*, 2020, (3), pp. 60–63
- [194] DIN EN 228: 'Kraftstoffe - Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren', August 2017
- [195] Fehr, E., Posselt, D., Spang, P., Schwahn, H., Walter, M., (Keine Angabe): 'Spezielle Polyisobutenamine und ihre Verwendung als Detergentien in Kraftstoffen'. EP 2 240 519 B1. 20.10.2010
- [196] Sorate, K.A., Bhale, P.V.: 'Biodiesel properties and automotive system compatibility issues', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 41, pp. 777–798
- [197] DIN EN 590: 'Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren', Oktober 2017
- [198] Mofijur, M., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., et al.: 'Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 28, pp. 441–455
- [199] Zervas, E., Montagne, X., Lahaye, J.: 'C1-C5 organic acid emissions from an SI engine: influence of fuel and air/fuel equivalence ratio', *Environmental science & technology*, 2001, 35, (13), pp. 2746–2751
- [200] Attalla, M., Soliman, A.M.A., Torky, M.A.: 'Engine Performance and Exhaust Emissions of an SI Engine Using Acetic Acid, Ethanol, and Gasoline Blended Fuel', *International Journal of Engineering & Technology*, 2013, 13, (5), pp. 91–97
- [201] DIN EN 14214: 'Flüssige Mineralölerzeugnisse – Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl – Anforderungen und Prüfverfahren', Mai 2019
- [202] Bucy, H., Marchese, A.J.: 'Oxidative Stability of Algae Derived Methyl Esters', *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2012, (134), pp. 1–13
- [203] SAE J1681: 'Gasoline, Alcohol, and Diesel Fuel Surrogates for Materials Testing', Januar 2000
- [204] Hu, Z., Zhou, Y., Deng, J., Wu, Z., Li, L.: 'Compatibility of Biodiesels and Their Blends with Typical Rubbers and Copperish Metals', *SAE International*, 2010, 01, (01-0476)
- [205] Tan, P., Li, Y., Shen, H.: 'Effect of lubricant sulfur on the morphology and elemental composition of diesel exhaust particles', *Journal of environmental sciences (China)*, 2017, 55, pp. 354–362
- [206] Bressel, A., Hesse, D.: 'Problemstellung: deutliche Erhöhung der Korrosivität von Abgaskondensaten bei Rückführung von Abgas nach Oxi-Kat' (Mercedes-Benz AG, Untertürkheim, 04.05.2017)
- [207] Patel, C., Hespel, C., Nguyen, T.L., Foucher, F., Mounaïm-Rousselle, C.: 'Effect of exhaust gas recirculation composition on soot in ECN spray A conditions', *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles*, 2020, 75, (34), pp. 1–10

- [208] Chance, R.L., Ceselli, R.G.: 'Corrosiveness of Exhaust Gas Condensates', SAE International Congress and Exposition, 1983, 03, (SP-0538)
- [209] Hunter, J.E.: 'The Effect of Emission Control Systems and Fuel Composition on the Composition of Exhaust Gas Condensate', SAE International Congress and Exposition, 1983
- [210] Hähnel, J.: 'Analyseergebnisse verschiedener Blow-By-Kondensate aus Mercedes-Benz-Prüfständen' (Daimler AG, Stuttgart, 06.09.2012)
- [211] Hähnel, J., Glaubitz, J.: 'Analyse Diesel-Blow-By-Kondensaten aus altem Ladeluftresonator' (Daimler AG, 05.12.2012)
- [212] DIN 73378: 'Rohre aus Polyamid für Kraftfahrzeuge', Februar 1996
- [213] Kallio, K.J., Hedenqvist, M.S.: 'Effects of ethanol content and temperature on the permeation of fuel through polyamide-12-based pipes', *Polymer Testing*, 2010, 29, (5), pp. 603–608
- [214] Jones, B., Mead, G., Steevens, P.: 'The Effects of E20 on Plastic Automotive Fuel System Components', Minnesota State University, 21.02.2008
- [215] Chernev, B.S., Eder, G.C.: 'Polyamide in fuel tanks', *ATZ*, 2013, 115, pp. 44–47
- [216] Chernev, B.S., Eder, G.C.: 'Side effects in the application of polyamide 6 barrier materials for fuel tanks', *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 127, (1), pp. 230–236
- [217] Wei, X.-F., Vico, L. de, Larroche, P., et al.: 'Ageing properties and polymer/fuel interactions of polyamide 12 exposed to (bio)diesel at high temperature', *Materials Degradation*, 2019, 3, (1), p. 1238
- [218] Nascimento, R.A., Souza, A.M.C. de: 'Mechanical properties of polyamide 12 after exposed to biodiesel', *AIP Conference Proceedings*, 2016
- [219] Hartmann, T., Nuetzel, D.: 'New Amorphous Brazing Foils for Exhaust Gas Application' (AWS, Miami, USA, 26-29 April 2009)
- [220] Miraval, C., Santacreu, P.-O., Saedlou, S., Acher, A.: 'Test Method Development for Material Selection of Diesel Exhaust Line', SAE International, 2014, 01, (1493)
- [221] VDA 230-214: 'Beständigkeit metallischer Werkstoffe gegen Kondensat-Korrosion in abgasführenden Bauteilen', Juni 2018
- [222] Hirasawa, J., Ujio, T., Satoh, S., Furukimi, O.: 'Development of High Corrosion Resistant Stainless Steels for Automotive Mufflers Based on Condensate Corrosion Test and Field Investigation', SAE Technical Paper Series, 2001
- [223] VDA 230-207: 'Beständigkeit gegen Korrosion metallischer Werkstoffe durch Kraftstoffe', März 2013
- [224] DIN EN ISO 175: 'Kunststoffe — Prüfverfahren zur Bestimmung des Verhaltens gegen flüssige Chemikalien', März 2011
- [225] ThyssenKrupp Nirosta GmbH: 'Chemische Beständigkeit der NIROSTA® -Stähle' (Krefeld, 02/2003, 2nd edn.)

10 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Lisa Marina Jarsen
Geburtsdatum: 06.02.1991
Geburtsort: Memmingen

Beruflicher Werdegang

04/2022 – dato **Hilti Entwicklungsgesellschaft mbH**
Entwicklungsingenieurin im technischen Service von Brandschutzprodukten

01/2017 – 01/2021 **Mercedes-Benz AG**
Doktorandin: Charakterisierung der Alterung von thermoplastischen Kunststoffen beim Einsatz im Antriebsstrang von Elektro- und Verbrennungsmotoren

03/2016 – 08/2016 **Daimler AG**
Masterandin: Elastomer- und Kunststoffverträglichkeit gegenüber Prozessmedien

10/2015 – 12/2015 **Naylor Industries PLC**
Praktikantin: Qualitätssicherung zur Optimierung von Hathernware-Keramik und Polymermaterialien

08/2015 – 09/2015 **ZF Friedrichshafen AG**
08/2014 – 08/2014 Aushilfsbeschäftigung: Labor zur Qualitätssicherung von Prozessstoffen und
07/2012 – 08/2012 Verfahrenstechnik
02/2012 – 03/2012
08/2011 – 09/2011

02/2014 – 07/2014 **ZF Friedrichshafen AG**
Praktikantin und Bachelorandin: Alterungsuntersuchungen an Polyoxymethylen in Schmierfetten

07/2013 – 08/2013 **ZF Friedrichshafen AG**
Aushilfsbeschäftigung: Qualitätsprüfung von Synchron-, Schalt- und Planeten-
triebteile

07/2010 – 08/2010 **Bio-Chemisches Laboratorium Dr. Lehmann GmbH & Co. KG**
Praktikantin: Qualitätsprüfung und Forschung

Ausbildung

10/2016 – 10/2022 **Promotion an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover**
Betreuer: Herr Prof. Dr. Ulrich Giese des Instituts für Anorganische Chemie und des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie e. V.

09/2014 – 09/2016 **Neue Materialien, Nano- und Produktionstechnik** (Master of Engineering)
Technische Hochschule Nürnberg

09/2011 – 07/2014 **Angewandte Chemie** (Bachelor of Science)
Hochschule Reutlingen

09/2009 – 07/2011 **Berufskolleg zur technischen Assistentin für Agrar- und Umweltanalytik**
(Fachhochschulreife)
Sophie-Scholl-Schule, Leutkirch

09/2007 – 07/2009 **Wirtschaftsschule** (Realschulabschluss)
Kaufmännische Schulen Wangen

09/2002 – 07/2007 **Hauptschule**
Grund- und Hauptschule Aichstetten

11 Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Jarsen, L., Bressel, A., Dönges, S., Franz, D., Grande, M.: `Vorrichtung zur Verringerung der Acidifizierung in Betriebsmittelkreisläufen`, DE 10 2020 003 976 A1, 2022 (Patent)

Jarsen, L., Giese, U., Bressel, A., Pfrommer, J.: `Verfahren zur optimierten Charakterisierung von Schmelz- und Kristallisationseffekten von degradierten Kunststoffen mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC)`, DE 10 2020 117 010 A1, 2021 (Patent)

Jarsen, L., Bressel, A., Dönges, S., Franz, D., Döttling, F.: `Sensor zur Erfassung der Korrosivität eines Kühlmittels`, DE 10 2019 007 657 A1, 2021 (Patent)

Jarsen, L., Giese, U.: `Degradation mechanism and behaviour of thermoplastic polymer at powertrain`, 8th International Conference Polymeric Materials in Automotive PMA & 24rd Slovak Rubber Conference SRC, 2020 (Tagungsband)

Jarsen, L., Bressel, A., Dönges, S., Franz, D., Röding, P.: `Vorrichtung zur Verringerung des Wassergehalts in Hydrauliksystemen`, DE 10 2020 000 601 A1, 2020 (Patent)

Jarsen, L., Bressel, A., Dönges, S., Franz, D., Röding, P.: `Vorrichtung zur Detektion einer Säurebildung in einer Brems- oder Hydraulikflüssigkeit eines Fahrzeuges`, DE 10 2019 008 634 A1, 2020 (Patent)

Jarsen, L., Bressel, A., Dönges, S., Franz, D., Röding, P.: `Vorrichtung zur Verringerung einer Korrosionsbelastung in Brems- und Hydrauliksystemen`, DE 10 2019 008 810 A1, 2020 (Patent)

Jarsen, L., Ullmann, F., Bressel, A., Dönges, S., Franz, D., Döttling, F.: `Vorrichtung zur Verminderung des Säuregehalts`, DE 10 2019 007 746 A1, 2020 (Patent)

Jarsen, L.: `Kunststoff-Alterung im Kfz-Kühlkreislauf`, Kunststoffe, München: Carl Hanser Verlag, 2020, 3, 60 – 63 (Publikation)

Jarsen, L.: `Evaluierung von Einflussfaktoren auf die Alterung von thermoplastischen Kunststoffen im Antriebsstrang`, 45. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse, 2019 (Tagungsband)

Jarsen, L.: `Neue Erkenntnisse im Alterungsverhalten von thermoplastischen Kunststoffen im Powertrain`, Tagung Kunststoffe automotive Powertrain, 2019 (Tagungsband)

Jarsen, L., Wallfarth, B.: `Elastomerverträglichkeit mit Referenz-Kühlschmierstoffen – eine komplexe Materie`, KühlSchmierStoff-Forum, 2016 (Tagungsband)