

Reinheitsgebot für Leitungen

Entwicklung, Prüfung und Verarbeitung auswaschungsarmer Mehrschichtrohre für Kraftstoffleitungen

Bio-Benzinkraftstoffe wie E10 und verbesserte Motoreinspritzsysteme zur Verbrauchsreduzierung haben die Anforderungen für Benzinkraftstoffleitungen verändert. Auswaschungen aus herkömmlichen Komponenten des Kraftstoffsystems können daher in Einzelfällen Einspritzdüsen verstopfen und zu kritischen Situationen führen. Um dies auszuschließen, wurden neue, auswaschungsarme Mehrschichtrohre für Kraftstoffleitungen entwickelt.

Veränderte Kraftstoffe und optimierte Einspritzsysteme erfordern angepasste Leitungssysteme. Anhand der spezifischen OEM-Vorgaben wurden dafür die Mehrschichtrohrsysteme MSR4800 und 4900 entwickelt (© Evonik)



Für Kunststoffkraftstoffleitungen hat sich der Werkstoff Polyamid12 (PA12) über Jahrzehnte aufgrund der hervorragenden Tieftemperatur-Schlagzähigkeit, der chemischen Beständigkeit und des allgemeinen, mechanischen Verhaltens dieser Werkstoffklasse bewährt. In den 1990er-Jahren führte die verschärfte Gesetzgebung für Kohlenwasserstoff-Emissionen zur Einführung von Kraftstoffleitungen aus mehrschichtigen Rohren mit einer Sperrschicht, z. B. aus Fluorpolymeren wie Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder aus Ethylen-Vinylalkohol (EVOH). Auf-

grund von Kostendruck haben im Laufe der 2000er-Jahre Mehrschichtrohrsysteme mit EVOH-Sperrschicht u. a. im europäischen Markt das größte Wachstum erfahren. Dazu zählt die 4000-Mehrschichtrohr (MRS)-Reihe mit den Bezeichnungen der Einzelsysteme MSR4300, MSR4500 und MSR4540, die die Evonik Industries AG, Essen, entwickelt hat (**Titelbild**). Diese MSR-Reihe erfüllt Anforderungen wie sehr gute Kälteschlagzähigkeit, geringe Permeation von Kraftstoff durch die Wandung, hohe Medienbeständigkeit gegen aggressive Kraftstoffe, hohe Spannungsris-

ständigkeit, gute Verarbeitung durch Co-Extrusion und Thermoformen sowie gutes Anbringen von Verbindungsstücken (Kunststoff-Quick-Connectoren).

Neue Kraftstofftypen beeinflussen Auswaschbeständigkeit

Durch die Einführung alkoholhaltiger Benzinkraftstoffe, z. B. E10 in Europa, hat sich die Situation verändert: Alkoholhaltiger Kraftstoff kann aus der Wandung der Leitungen Komponenten extrahieren bzw. auswaschen, die sich unter beson-

ders ungünstigen Bedingungen in der Kraftstoffmenge der Erstbetankung des Fahrzeugs konzentrieren können. Parallel hierzu hat die Notwendigkeit, den Verbrauch zu reduzieren und die Verbrennung des Kraftstoffs im Brennraum zu verbessern, zu neuen Einspritzdüsen geführt: Ältere Modelle mit wenigen größeren Öffnungen wurden durch kleinporige Düsen ersetzt, die einen feinen Sprühnebel aus Benzin und Luft erzeugen.

Beide Tendenzen führen unter bestimmten, ungünstigen Umgebungsbedingungen zu einem höheren Risiko, dass die Benzineinspritzdüsen bei Neufahrzeugen verstopfen und das Fahrzeug nicht startet. Durch eine geringe Betankung nach der Fahrzeugmontage und eine längere Standzeit ist dieses Risiko am höchsten, wenn das Neufahrzeug sich noch in der Verantwortung des Automobilherstellers (OEM) befindet, d.h., bevor es an den Kunden ausgeliefert wird. Auch wenn diese Phänomene extrem selten auftreten, erfordern heute die Qualitätsvorgaben vieler OEMs, die-

ses Risiko zu vermeiden. Hierfür hat Evonik eine neue Produktserie auswaschungsarmer Mehrschichtrohre für Benzinleitungen entwickelt.

Im Vorfeld der Entwicklung war es erforderlich, Prüfbedingungen festzulegen, nach denen der Grad der Auswaschung beurteilt wird. Für die Bestimmung werden verschiedene Verfahren unterschieden (**Bild 1**). Dazu gehören Methoden, die die durch organische Lösemittel aus dem Granulat einer Formmasse extrahierbaren Bestandteile betreffen (z.B. DIN EN ISO 6427) und außerdem Verfahren, nach denen die Extraktionen aus co-extrudierten Halbzeugen, beispielsweise Kraftstoffleitungen, ermittelt werden. Beschrieben werden die Extraktionsmethoden an co-extrudierten Halbzeugen in internationalen Normen wie der SAE J2260 (11-2004) oder auch in OEM-Spezifikationen wie der VW TL 52712 (08-2016).

Die Bestimmung der extrahierbaren Bestandteile nach DIN EN ISO 6427 erfolgt direkt am Granulat. Die Polymerprobe wird dazu mit Methanol extrahiert und

nach anschließender Trocknung zurückgewogen. Der vollständige Extraktgehalt wird aus der Gewichtsabnahme bestimmt, ohne zwischen löslichen und unlöslichen Extrakten zu unterscheiden.

Bestimmung des Extraktgehalts aus co-extrudierten Halbzeugen

Im Gegensatz zur Extraktionsmethode am Granulat werden bei den anwendungsnahen Prüfungen gemäß SAE J2260 oder nach VW TL 52712 mehrschichtige Rohrsysteme eingesetzt. Dazu wird ein Rohrstück vollständig und blasenfrei mit einem definierten Prüfkraftstoff befüllt und dicht verschlossen bei 60°C je nach Methode 48 h (SAE J2260) bzw. 96 h (VW TL 52712) gelagert. Danach wird das Extraktionsmittel in ein verschließbares Glasgefäß entleert, das Rohrstück mit einer definierten Menge frischem Prüfkraftstoff gespült und ebenfalls in das Glasgefäß gefüllt. Nach einer Lagerung von 24 h bei vorgegebener Temperatur (0°C für SAE J2260 bzw. 23°C für VW TL 52712) »



Bild 1. Aufbau einer Rollenschälprüfung, um die Schichtenhaftung eines mehrschichtigen Kunststoffrohrs mit einer Zugprüfmaschine zu ermitteln (© Evonik)

werden in einer Vakuumfiltration lösliche und unlösliche Bestandteile voneinander getrennt und beide jeweils gravimetrisch bestimmt. Für reproduzierbare Ergebnisse müssen die Trocknungsbedingungen genau eingehalten werden.

In der SAE J2260 wird dabei als Prüfkraftstoff CE10 vorgeschrieben. Nach ASTM D471 besteht CE10 zu 90 Vol.-% aus Fuel C (50 Vol.-% Toluol, 50 Vol.-% Iso-Oktan) und 10 Vol.-% Ethanol. Im Gegensatz dazu wird in der von Volkswagen beschriebenen Prüfmethode FAM B als Prüfkraftstoff verwendet. Dieser besteht zu 84,5 Vol.-% aus FAMA (nach DIN 51604-1/-2: 50 Vol.-% Toluol, 30 Vol.-% iso-Oktan, 15 Vol.-% Diisobutylen, 5 Vol.-% Ethanol), 15 Vol.-% Methanol und 0,5 Vol.-% Wasser. Durch den erhöhten Alkoholgehalt und insbesondere den relativ großen Anteil Methanol ist FAM B hinsichtlich Extraktion, Permeation und Quellverhalten als kritischer anzusehen als CE10.

In einer mehrschichtigen Kraftstoffleitung können alle inneren Schichten bis zur Sperrschicht zu den Auswaschungen beitragen. Daher ist eine Einstufung der Extrakte anhand ihrer Menge und Löslichkeit deutlich komplexer als bei der Extraktion von Granulat, bei der in der Regel nur eine Formmasse geprüft wird und nicht alle Formmassen des Gesamtsystems eines Mehrschichtrohrs.

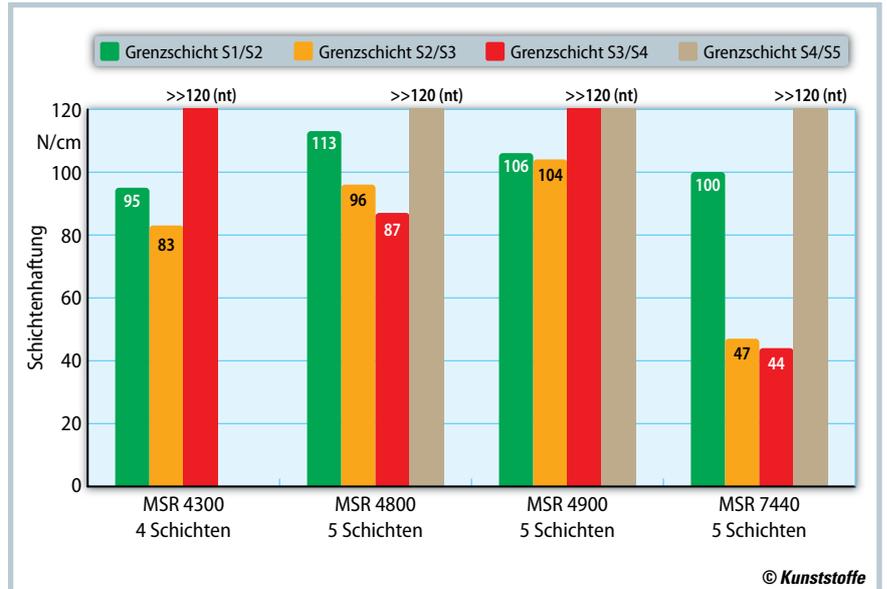


Bild 2. Die Schichtenhaftung (von der Außenschicht zur Innenschicht) der entwickelten 8 x 1 mm-Mehrschichtrohre übertrifft die Marktanforderungen (SAE J2260: 10 N/cm, nt = nicht trennbar) (Quelle: Evonik)

Parameter für valide Prüfergebnisse

Die von VW beschriebene Prüfmethode (TL 52712) und auch das in der SAE J2260 beschriebene Vorgehen zum Ermitteln der Auswaschbeständigkeit einer co-extrudierten Kraftstoffleitung stellen einen pragmatischen Ansatz dar. So ist in relativ kurzer Zeit eine vergleichende Aussage darüber möglich, ob sich ein co-extrudiertes Mehrschichtrohr als Kraftstoffleitung eignet. Im Vordergrund steht hier die anwendungsnahe Eignungsprüfung und nicht die vollständige analytische Aussage über die Qualität und Quantität der extrahierbaren Bestandteile. Um jedoch auf diesem Wege reproduzierbare und damit valide Prüfergebnisse zu erzeugen, müssen einige Punkte im Prüfablauf kritisch beachtet werden. Zu den wichtigsten Einflussgrößen gehören die Art und die Menge der Lösemittel sowie die eingesetzte Temperatur bei der Extraktion und der Ausfällung der extrahierten Bestandteile. Aus diesen Einflussgrößen ergeben sich auch die Schritte, bei denen in den oben beschriebenen Prüfverfahren ein besonderer Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse zu beobachten ist.

Lösemittel: Art und vor allem auch Menge der eingesetzten Lösemittel bestimmen die Extrahierbarkeit und die Löslichkeit der aus den Röhren herausgewaschenen Substanzen. Das Lösemittel ist

durch die Prüfmethode vorgegeben, so dass sich im Laboralltag nur verschiedene Einsatzmengen auf die Extrahierbarkeit und die Löslichkeit der Extrakte auswirken. Daher ist es erforderlich, dass möglichst für alle Schritte der Analyse, also für das Befüllen der Rohre genauso wie für das Nachspülen beim Entleeren der Rohre sowie das Spülen der abfiltrierten Rückstände auf dem Polyethersulfon (PES)-Filter, definierte Mengen an frischen Prüflösungen eingesetzt werden. Ein Einfluss auf die Konzentration und damit die Löslichkeit der Extrakte in den verschiedenen Prüfkraftstoffen ist auch zu erwarten, wenn bei der Filtration der unlöslichen Bestandteile kein Vakuum eingesetzt wird. Ohne Vakuum dauert die Filtration deutlich länger, und die leichtflüchtigen Bestandteile der Prüfkraftstoffe können schon während der Abtrennung auf dem Filter verdampfen und damit die Konzentration der Extrakte erhöhen. Wird dadurch die kritische Löslichkeitskonzentration eines extrahierten Bestandteils überschritten, werden systematisch zu hohe Werte für den Gehalt an unlöslichen Bestandteilen erhalten. Der Anteil der löslichen Bestandteile reduziert sich dabei entsprechend.

Temperatur: Die Temperatur ist ebenfalls eine kritische Einflussgröße für die Löslichkeit der extrahierten Bestandteile. Allgemein gilt, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Die

Auftrennung der Extrakte nach unlöslichen und löslichen Bestandteilen erfolgt, wie oben beschrieben, durch eine Filtration. Vor der Filtration wird die Lösung bzw. die Suspension bei Raumtemperatur (VWTL52712) oder bei 0°C (SAE J2260) aufbewahrt. Der Einfluss auf die Löslichkeit wirkt sich in der Form aus, dass bei tiefen Temperaturen mehr unlösliche Bestandteile gefunden werden und weniger lösliche Bestandteile bei der weiteren Aufbereitung. Die Gesamtsumme aus löslichen und unlöslichen Bestandteilen bleibt dabei allerdings konstant. Erst die Verwendung eines alternativen Prüfkraftstoffs wirkt sich auch auf die Gesamtsumme der löslichen und unlöslichen Bestandteile aus.

Konsequente Weiterentwicklung

Wendet man die beschriebenen Prüfungen auf bestehende Mehrschichtrohrsysteme von Evonik an, zeigt sich beim langjährig weltweit eingesetzten MSR7440 eine sehr geringe Auswaschung. Es handelt sich hier um eine

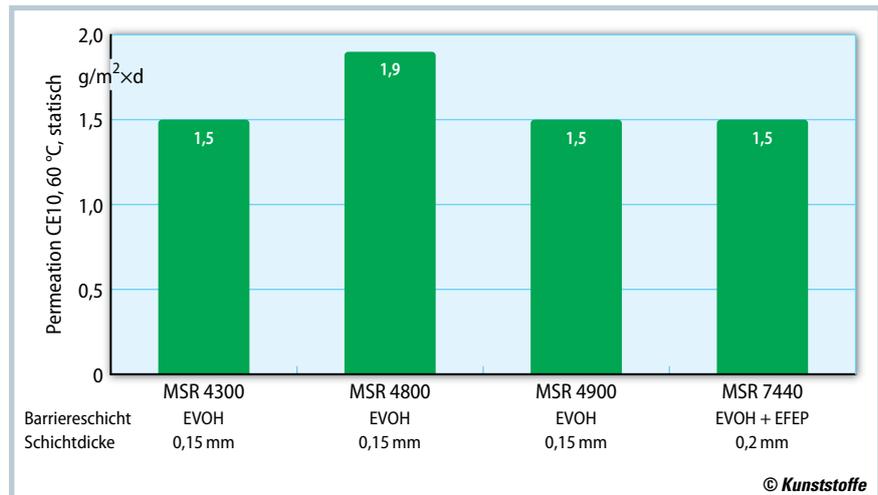


Bild 3. Die gemessene Permeation (8x1-mm-Rohre nach SAE J30) bestätigt, dass sich die neuen Mehrschichtrohre für emissionskritische Anwendungen einsetzen lassen (Quelle: Evonik)

Kraftstoffleitung mit einer leitfähigen Barrierschicht aus EFEP (Ethylen-Fluoräthylen-Copolymer).

In Europa wird überwiegend das MSR4300 mit einer EVOH-Barriere eingesetzt. Sein Aufbau diente als Basis bei der Entwicklung einer neuen Generation

auswaschungsarmer Kraftstoffleitungen. Eine weichgemachte PA12-Außenschicht zeigt eine hohe Chemikalienbeständigkeit und ist von entscheidender Bedeutung für die mechanischen Eigenschaften wie Bruchdehnung und Kälteschlagzähigkeit des Mehrschichtrohrs. Sie »

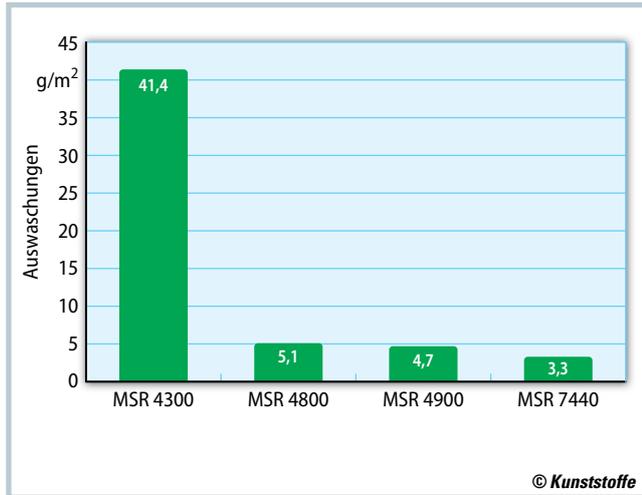


Bild 4. Die löslichen Auswaschungen bei 23°C mit FAM-B-Laborkraftstoff nach VW TL 52712 bei 8x1-mm-Rohren zeigen, dass die neue MSR-Produktreihe signifikant weniger Auswaschungen aufweist

(Quelle: Evonik)

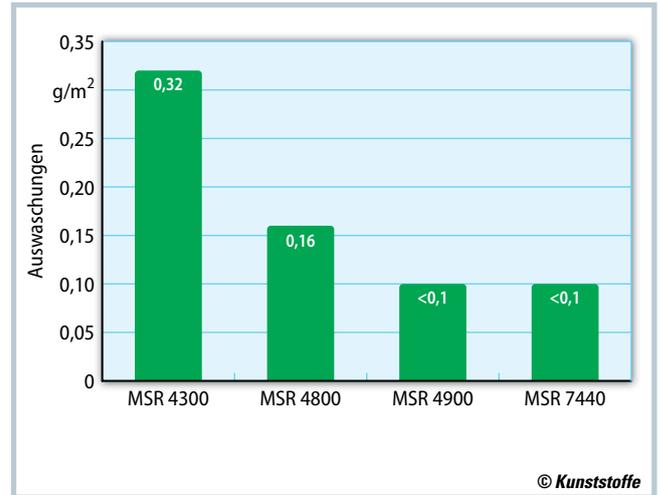


Bild 5. Darstellung der unlöslichen Auswaschungen bei 23°C mit FAM-B-Laborkraftstoff nach VW TL 52712 bei 8x1-mm-Rohren. Der Gehalt des unlöslichen Extrakts liegt im Bereich der Messgenauigkeit der Prüfmethode (Quelle: Evonik)

Die Autoren

Dr. Jasmin Berger ist seit 2011 Senior Manager für die Compound-Entwicklung im Innovation Management der Evonik Resource Efficiency GmbH, Marl, für den Geschäftsbereich High Performance Polymers; jasmin.berger@evonik.com

Dipl.-Ing. Olivier Farges verantwortet bei der Evonik Resource Efficiency GmbH, Marl, im Geschäftsgebiet High Performance Polymers die OEM-Marketingaktivitäten für den Automobilbereich; olivier.farges@evonik.com

Dr. Jan Heimink ist seit 2015 bei der Evonik Resource Efficiency GmbH, Marl, als Leiter der Arbeitsgruppe Polymer Testing im Bereich Innovation Management für High Performance Polymers tätig; jan.heimink@evonik.com

Mario Resing ist Extrusionsmanager im Innovation Management der Evonik Resource Efficiency GmbH, Marl, für den Geschäftsbereich High Performance Polymers.

Service

Literatur & Digitalversion

- Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2594999

English Version

- Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

gewährleistet somit die notwendige Flexibilität für diese Anwendung. Der geeignete Einbau der Permeationssperre durch Co-extrusion mit ausgewählten Haftvermittlern bedingt die hohe Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems (**Bild 2**). Auch in den neu entwickelten Kraftstoffleitungen wurde EVOH als Basis für die Sperrschicht verwendet. Damit ist die Permeation vergleichbar gering wie bei den seit etwa zehn Jahren eingesetzten Systemen der MSR-4000-Reihe (**Bild 3**).

Polymerzusammensetzung ist entscheidend

Wie bei der Beschreibung der Prüfung bereits erwähnt, sind für die Extrakte einer mehrschichtigen Kraftstoffleitung hauptsächlich die von der Barrierschicht nach innen liegenden Schichten verantwortlich. Hier ist das Basispolymer entscheidend. Extrahierbare Oligomere sind hauptsächlich Di- bzw. Trimere, bei Lactam-basierten Polyamiden auch die Monomere wie Caprolactam bei PA6. Es handelt sich somit verstärkt um cyclische Moleküle. Die Neigung zur Cyclisierung nimmt mit der Entfernung zwischen den Molekülen zu, somit steigt vereinfacht gesagt mit sinkender Kettenlänge (abnehmende Anzahl C-Atome der Wiederholungseinheit) auch der Oligomeranteil. Darüber hinaus zeigen Polymere mit nur einem Monomer wie PA6 höhere Oligomeranteile als Polymere mit mehreren Monomeren wie PA66. Entscheidend

ist zudem, ob die Extrakte im Kraftstoff als Niederschlag anfallen. Aliphatisches PA612 zeigt im Vergleich zu den auf Lactamen oder Aminosäuren basierenden Polyamiden stark reduzierte unlösliche Extrakte nach Kraftstofflagerung. Integriert man in die Polymerkette aromatische Bausteine, kann mit diesem modifizierten Polyamid PA612 der Gehalt an unlöslichem Extrakt erneut gesenkt werden.

Neben dem Basispolymer spielen auch weitere Zusätze im Kunststoff eine große Rolle für den Gesamtextraktgehalt wie etwa Weichmacher und Stabilisatoren. Zusatzstoffe für die Langzeitbeständigkeit im Kraftstoffkontakt bei verschiedenen Temperaturen müssen sorgfältig ausgewählt werden. Mit der zusätzlichen Entwicklung eines extraktarmen Haftvermittlers wurden die beiden neuen Systeme MSR4800 mit einer aliphatischen PA612-basierten Innenschicht und MSR4900 mit einer modifizierten aromatischen PA612-basierten Innenschicht geschaffen. Sowohl der Gehalt an unlöslichen bzw. löslichen Extrakten als auch der Gesamtextrakt wurden deutlich reduziert (**Bilder 4 und 5**).

Verarbeitung mit Werkzeugen ohne thermische Trennung

Für die Herstellung von mehrschichtigen Rohren ist neben den Extrudern zur Schmelzaufbereitung und den Folgeaggregaten zur Kalibrierung des Schmelzschlauchs insbesondere das Co-Extrusi-

onswerkzeug ein wichtiger Bestandteil einer Rohrextrusionsanlage. Im Zusammenhang mit der Verarbeitung von EVOH haben sich Werkzeuge mit Wendelverteiler bewährt. Mehrschichtrohrsysteme wie das MSR4300 und das MSR7440 lassen sich damit in einem stabilen Prozess und mit hohen Extrusionsgeschwindigkeiten herstellen.

Dies gilt auch für die neue Serie auswaschungsarmer Mehrschichtrohrsysteme. Vergleichbare am Markt erhältliche Materialkombinationen sind durch die großen Schmelzetemperaturdifferenzen der unterschiedlichen Polymertypen bei der Verarbeitung problematisch. Der konstruktive Aufbau der Evonik-Systeme ermöglicht neben dem sehr geringen Maß an Auswaschungen auch eine genaue Temperaturführung über die Schichten und reduziert die Schmelzetemperaturdifferenzen angrenzender Schmelzeströme. Ein Einsatz von Werkzeugen mit thermischer Trennung ist somit nicht erforderlich.

Zur Konfektionierung lassen sich die Mehrschichtrohre 4800- und 4900 mit den für PA12 üblichen Temperaturen und Medien thermoformen. Da Kraftstoffleitungen aus PA12 üblicherweise über Steckkupplungen verbunden werden, war neben der Thermoformbarkeit auch die Fittingauszugskraft nach SAE J2044 ein weiteres Kriterium bei der Entwicklung dieser Systeme. Alle Systeme wurden bei zahlreichen Kundenversuchen mit Unterstützung von Evonik bereits erfolgreich produziert und erfüllten die erforderlichen Spezifikationen.

Langzeitprüfungen für den Serieneinsatz

Bei der Freigabeprozedur mehrschichtiger Kunststoffkraftstoffleitungen wird nicht nur das statische Verhalten einer mit Kraftstoff gefüllten Leitung über die Zeit ermittelt, sondern auch das dynamische Verhalten von thermogeformten, konfektionierten Leitungen mit serienmäßiger Anbindungstechnik (Quick-Connectoren) unter definierten Temperatur-, Druck- und Bewegungszyklen geprüft. Somit wird das Verhalten einer typischen Leitung am Fahrzeug über mehrere 1000 h realitätsnah wiedergegeben. Die Begutachtung

und die Prüfung der Merkmale der gealterten Leitungen entscheiden über die Freigabe der Materialien. Die drei vorgestellten, auswaschungsarmen Mehrschichtrohrsysteme MSR4800, MSR4900 und MSR7440 haben entsprechende Langzeitalterungen und Prüfungen bestanden bzw. befinden sich in entsprechenden Alterungstests.

Fazit

Durch veränderte Kraftstoffe und optimierte Einspritzsysteme haben sich die

Anforderungen für Benzinkraftstoffsysteme signifikant verändert, was die Entwicklung neuer, auswaschungsarmer Mehrschichtrohre für Leitungen erfordert. Aus diesem Grund wurde eine Produktserie von Mehrschichtrohrsystemen entwickelt, die im Vergleich zu den bisher marktüblichen Materialsystemen sehr geringe Auswaschungen aufweisen. Je nach Anforderung an die Leitung am Fahrzeug können Automobilhersteller unter den auswaschungsarmen Mehrschichtrohrsystemen MSR4800, MSR4900 und MSR7440 wählen. ■