

# GEGEN DEN SOMMERSMOG

## KUNSTSTOFFE UND ELASTOMERE FÜR HARNSTOFFFÜHRENDE SYSTEME (ADBLUE)

Die Polyamide PA 6 und PA66 sowie Elastomere unter der Motorraumhaube müssen für Adblue-führende Leitungen besonders getestet werden. Obwohl PA im alkalischen pH-Bereich als sehr beständig gilt, muss sichergestellt sein, dass das Eigenschaftsprofil im Kontakt mit der Harnstoff-Lösung beibehalten wird.

**B**lauer Himmel und ausgedehnte Sonnenstunden sind nicht für alle Menschen ein Grund zur Freude: Oft ist diese Wetterlage mit dem Auftreten höherer Konzentrationen bodennahen Ozons verbunden, das als Reizgas die Atemwege empfindlicher Menschen schädigen kann (so genannter „Sommermog“). Diese aggressive, allotrope Modifikation des gewöhnlichen Sauerstoffs entsteht durch eine Kaskade chemischer Reaktionen, die in der Spaltung von Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) durch Sonnenlicht

ihren Anfang nimmt. Eine bedeutende  $\text{NO}_2$ -Quelle stellt der Straßenverkehr dar; Maßnahmen zur Verringerung der Ozonbelastung müssen also hier ansetzen.

Der Gesetzgeber hat hierzu mit der Einführung der so genannten Euro-5- und Euro-6-Normen (bindend seit 2009 und ab 2014) einen wichtigen Schritt getan. Die hierin niedergelegten Begrenzungen der  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen haben die Technik jedoch vor eine erhebliche Herausforderung gestellt, denn sie lassen sich alleine über eine optimierte Motorsteuerung kaum realisieren.

Ein sehr effektives Verfahren zur Stickoxid-Reduktion ist die Nachbehandlung der Abgase mit Hilfe so genannter SCR-Katalysatoren, die Stickoxide wie  $\text{NO}_2$  mit Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) sehr selektiv zu den unschädlichen Stoffen Wasser und Stickstoff umsetzen (SCR = selektive katalytische Reduktion). Die Technik wird bereits in Nutzfahrzeugen eingesetzt; im Pkw-Bereich etablieren sich derzeit ähnliche Verfahren.

### Werkstoffe gesucht

Vor allem thermoplastische Kunststoffe, die auf Grund ihrer Molekülstruktur anfällig für hydrolytische Zersetzung sein können, müssen daher streng auf ihre Eignung für Systeme geprüft werden, die mit der Ammoniakquelle für SCR-Katalysatoren in Berührung kommen. (Siehe Erläuterung Hintergrund). Dies gilt unter anderem für die Polyamide PA 6 und PA 66, die sich unter der Motorhaube längst zu etablierten Werkstoffen entwickelt haben. Sie gelten zwar im alkalischen pH-Bereich als sehr beständig; dennoch muss sichergestellt sein, dass sie ihr Eigenschaftsprofil im Kontakt mit der Harnstoff-Lösung (Adblue) beibehalten.

Bei Elastomeren ist die Problemstellung noch komplexer. So ist bekannt, dass alkalische Lösungen zum Beispiel für chlorierte Gummiwerkstoffe wie Chloropren (CR) und chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen (CM oder CSM) eine große Herausforderung darstellen. Auch die meisten Fluorkautschuke scheiden durch ihre Empfindlichkeit



### Autoren

**Dr. Martin Mezger**, Technical Rubber Products, Lanxess, Leverkusen, martin.mezger@lanxess.com,  
**Dr. Oliver Büchner**, Laborleiter Entwicklung, Lanxess, Dormagen, oliver.buechner@lanxess.com



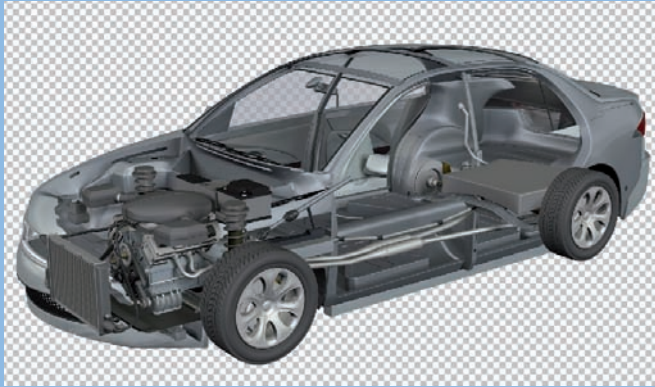
**Stickoxide aus Verbrennungsmotoren verursachen Sommermog. Moderne Fahrzeuge mit SCR-Katalysatoren lassen diese Gase jedoch gar nicht erst an die Umwelt gelangen: Hier der neue Audi Q7 3.0 TDI Clean Diesel, der bereits heute die Euro-6-Norm erfüllt.**



Bild: Audi

## Normgerecht

Polyamide wie Durethan AKV 35 H3.0 sind bei Einsatztemperaturen bis 60 °C für Bauteile in der Peripherie von Tanks und Leitungen für Adblue-Lösungen geeignet; mögliche Anwendungen sind zum Beispiel Filtergehäuse und Komponenten für Füllstandsmesser und Heizelemente. Auch niedrigviskose EPDM- und HNBR-Kautschuke lassen sich für die Herstellung von Schlauch- und Dichtungsmaterial in Kontakt mit Adblue-Katalysatorsystemen verwenden. So produziert die Contitech Schlauch, Northeim, Schläuche für SCR-Systeme eines großen OEM aus Buna EP.



gegenüber alkalischen Medien aus; alkalibeständige Varianten sind in der Regel durch einen hohen Preis charakterisiert. Auch schwefelvernetzte Gummitypen zeigen sich anfällig gegenüber basischen Stickstoff-Verbindungen, denn Amine können eine ruhende Vulkanisation aktivieren und die Vernetzungsdichte im Elastomer erhöhen – das lässt den Werkstoff mit der Zeit ver härten, im Extremfall sogar verspröden.

Eine weitere Anforderung, der Werkstoffe beider Materialfamilien gerecht werden müssen, ergibt sich aus der Natur der SCR-Katalysatoren. Hier werden sowohl Übergangsmetalloxide wie auch Zeolithe eingesetzt, die empfindlich auf Verunreinigungen reagieren können. Daher sollte der Gehalt von Ionen, Additiven und Verarbeitungshilfsmitteln, die aus dem polymeren Werkstoff herausgelöst werden könnten, auf das unbedingt nötige Maß beschränkt werden; dies betrifft insbesondere Weichmacher, die in „klassischen“ Gummimischungen eine wichtige Rolle spielen.

## Polyamide für Adblue-Systeme

Inzwischen ist das Werkstoffproblem jedoch gelöst. Ein Polyamid, das konkret auf die Einsatzfähigkeit in Kontakt mit Harnstoff-Lösungen geprüft wurde, ist zum Beispiel Durethan AKV 35 H3.0 von Lanxess – ein hitzestabilisiertes, mit 35 Prozent Glasfasern verstärktes PA 66. Wie in aufwändigen Prüfungen nachgewiesen werden konnte, ändert sich die chemische Zusammensetzung der Lösung durch den Kontakt mit dem Werkstoff nach 28 Tagen Lagerung bei 60 °C nur

**Polyamide haben sich im Auto eine hohe Akzeptanz erarbeitet. Neue Betriebsmedien wie Harnstoff-Lösungen stellen sie nun vor neue Herausforderungen.**



Bild: ContiTech

Was ist Adblue?

Das für SCR-Katalysatoren benötigte NH<sub>3</sub> ist ein stechend riechendes, aggressives Gas. Darum setzt man stattdessen auf eine „indirekte“ Ammoniak-Quelle: Wässrige, 32,5-prozentige Harnstoff-Lösungen, die unter der Bezeichnung Adblue erhältlich sind (Adblue ist ein eingetragenes Markenzeichen des Verbandes der Deutschen Automobilindustrie, VDA). Harnstoff ist im Gegensatz zu Ammoniak eine ungiftige, farb- und geruchlose sowie nicht kennzeichnungspflichtige Verbindung, aus der sich oberhalb bestimmter Temperaturen Ammoniak freisetzen lässt.

Obwohl Harnstoff in der Natur vorkommt, biologisch abbaubar und auch für den Menschen unbedenklich ist, können wässrige Harnstofflösungen im Kontakt mit technischen Werkstoffen – insbesondere Polymeren – zu einer Schädigung der Werkstoffe führen, da wässrige Harnstoff-Lösungen schwach alkalisch sind. Hinzu kommt, dass sich der Harnstoff in wässrigen Lösungen – anders als im kristallinen Zustand – schon bei moderat erhöhten Temperaturen allmählich in Ammoniak zersetzt. Eine weitere Reaktion führt zur allmählichen Dimerisierung des Harnstoffs unter Bildung von Biuret. Dies alles muss bei der Auswahl geeigneter Werkstoffe für SCR-Systeme berücksichtigt werden.

**Bereits im Einsatz: Schläuche aus EPDM, die Harnstoff-Lösung führen.**

ban AT 3404 sowie Therban AT 4307 im Detail auf ihre Adblue-„Kompatibilität“ untersucht. Ersterer ist ein amorpher EPDM-Typ, der durch eine hohe Flexibilität über einen weiten Temperaturbereich gekennzeichnet ist und sich durch seine geringe Mooney-Viskosität (50 MU) auch ohne Weichmacherzusatz leicht verarbeiten und extrudieren lässt. Auch die beiden durchhydrierten Kautschuk-Typen, die sich im Wesentlichen durch ihren Acrylnitrilgehalt unterscheiden, weisen dank ihrer Herstellung mittels des AT-Verfahrens bereits ohne Weichmacher eine niedrige Viskosität auf. Alle drei Elastomere nehmen größere Mengen Füllstoff auf und stellen damit – auch unter hohen Einsatztemperaturen – einen guten Langzeitdruckverformungsrest sicher, ohne die Verarbeitbarkeit zu beeinträchtigen.

Vulkanisierte Probekörper aus diesen drei Spezialelastomeren wurden 30 Tage in einer Harnstoff-Lösung gelagert, die auf 95 °C temperiert war und einmal die Woche erneuert wurde; anschließend erfolgten Zugdehnungsversuche. Auch hier sind die durch die Adblue-Lagerung implizierten Änderungen minimal: Die Spannung bei 100 % Dehnung und die Reißdehnungen lagen im Rahmen der Messgenauigkeit auf dem Niveau der nicht gelagerten Proben. Bei Artikeln aus polaren Kautschuken ist naturgemäß auch die Quellung in Wasser ein Thema; diese lag bei HNBR-Proben tatsächlich etwas höher als bei solchen aus olefinischen EPDM, mit rund 2,5 % aber immer noch in Bereichen, die technisch keine große Herausforderung darstellen. ■

unwesentlich: die Testergebnisse lagen im Rahmen der Anforderungen der Liefervorschrift eines großen Automobil-OEM.

Auch die Frage, ob Harnstoff-Lösung die mechanischen Eigenschaften des Polymer-Typs beeinflusst, konnte zufriedenstellend beantwortet werden. Dazu wurden Probekörper aus diesen Thermoplasten unter vergleichbaren Bedingungen in Harnstoff-Lösung und parallel in Wasser gelagert. Anschließend wurden ihre Zähigkeit und Zugeigenschaften bestimmt. Aus dem Vergleich der Ergebnisse ließ sich ableiten, dass weder Zugmodul noch Zugfestigkeit, Bruchdehnung oder Schlagzähigkeit des Polyamids nach 28-tägiger Harnstoff-Lagerung bei 60 °C maßgeblich beeinträchtigt wurden; die beobachteten Variationen lagen innerhalb der Messgrenzen.

Bei Lagerung der Proben in 80 °C heißer Lösung wurden die Grenzwerte für das mechanische Eigenschaftsprofil und die extrahierbaren Ionen nur in wenigen Fällen überschritten. So wurde für die Schlagzähigkeit und die Zugfestigkeit nur eine minimale Überschreitung der vorgegebenen Grenzwerte beobachtet. Weiterhin überschritt der Gehalt an Natrium- und Calcium-Ionen in der Harnstoff-Lösung die in der Liefervorschrift festgeleg-


ten Grenzwerte geringfügig. Allerdings dürfte eine dauerhafte Lagertemperatur von 80 °C kaum realistische Einsatzbedingungen widerspiegeln, da die beschriebene Zersetzungsreaktion der Harnstofflösung bereits bei diesen Temperaturen merklich einsetzt. Aus diesem Grund ist zu vermuten, dass die Änderungen des mechanischen Eigenschaftsprofils eher dem Einfluss des Ammoniaks als dem des Harnstoffs geschuldet ist.

**Geeignete Elastomere**

Auch auf Elastomerseite sind geeignete Werkstoffe identifiziert. Ausführliche Vorab-Betrachtungen ergaben, dass sowohl Vulkanisate aus EPDM-Kautschuk (wie Buna EP) als auch solche aus dem hydrierten Nitrilkautschuk (HNBR Therban) die nötigen Eigenschaften mitbringen. Das Problem der Schwefelvernetzung lässt sich durch den Einsatz peroxidischer Vulkanisationsreagenzien lösen. EPDM und HNBR werden im Automobilbereich bereits breit eingesetzt; bei beiden handelt es sich um (weitgehend) gesättigte Kautschuke, die sich durch eine niedrigere Anfälligkeit gegenüber chemischem und thermischem Stress auszeichnen.

Beim Rohstoffhersteller wurden Probekörper aus Buna EP G 5450 und Ther-

**KONTAKT**

 Lanxess, Leverkusen, Halle B4, Stand 4304