

Abstract

Polyamide-imide (PAI) resins are mainly used for the manufacturing of piston coatings. The resins require the use of a solvent, which facilitates the coating process and is withdrawn after the application. The solvent N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) is commonly used for the preparation of polyamide-imide resins, since it was regarded as the most appropriate solvent for this application to date.

In 2010, however, NMP was classified as toxic. Furthermore, there are some issues with currently applied alternative solvents, e.g. N-ethyl-2-pyrrolidone (NEP) and gamma-Butyrolactone (GBL): NEP will also be classified as toxic in the near future, due to the similarity of its chemical structure to NMP and GBL is a precursor of a narcotic. Most of the currently used solvent systems are therefore a big challenge in terms of occupational health and safety.

The objective of this work is the development of a PAI-based coating system, which uses an environmentally friendly solvent, and which meets the requirements for the production of a piston skirt coating. Furthermore, the newly developed PAI-coating should have good mechanical properties, good adhesion to the piston base material, and an optimal tribological behavior with respect to a low specific wear rate, achieved after curing at a temperature not higher than 215 °C, which would ensure a smooth coating process.

In order to gain knowledge about the influences on the final mechanical and tribological properties of the developed PAI-based coatings, the fundamentals of the chemical structure of the PAI resins were analyzed in detail. These give a deep insight into the existing structure-property-relationships and are closely related to the mechanical and tribological behavior of PAI resins.

A study of the chemical structure of selected PAI resins yielded new insights about their curing kinetics and clarified the nature of the chemical processes occurring during PAI-curing. Within this context, the conversion rate of reaction and the crosslinking density were analyzed as a function of various curing conditions.

Various PAI coating systems on the basis of different solvents, such as 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2 (1H)-pyrimidinone (DMPU), 1,3 dimethyl-2-imidazolidinone (DMEU), and 1-methylimidazole (MI), were analyzed and compared with the NMP-, NEP- and GBL-based systems. The solvent 1-methylimidazole was revealed to meet the required conditions, even at the maximum permitted curing temperature (215 °C) for a piston skirt coating.

The studies of the chemical structure and the curing kinetics revealed the cause of the good features of the final PAI-MI resin system. It was observed that 1-methylimidazole catalyzes the imidization of PAI, so that the curing reaction at a low curing temperature (215 °C) achieves a higher completion, resulting in a higher reaction rate in comparison to conventional PAI resins. Due to the formation of hydrogen bonds, the PAI-MI-resin shows a twice as high stiffness upon curing at 215 °C, as conventional PAI-resin systems.

The tribological experiments indicated that the input of amino-functionalized TiO₂-submicron particles, combined with milled short carbon fibers, improved the tribological properties of PAI-based piston coatings in engine tests. The amino-functionalization of the TiO₂-submicron particles improved their bonding to the amin-containing PAI-matrix, and the milled short carbon fibers minimized the difficulties during screen printing.

A correlation between the wear, the curing temperature and the wear duration was created using a regression analysis.

The work introduces a newly developed PAI resin system which is a promising alternative to the toxic NMP-based resin system used so far and represents a breakthrough in a new generation of PAI-coatings. Moreover, the knowledge gained in this study about the kinetics of PAI curing enables the development and manufacturing of PAI coating systems with tunable properties.

Kurzfassung

Zur Herstellung von Kolbenbeschichtungen wird oft Polyamidimid (PAI)-Harz eingesetzt. Dieses Harz benötigt die Verwendung eines Lösungsmittels, welches das Auftragen der PAI-basierten Beschichtungen ermöglicht und nach der Applikation wieder entzogen wird. Als Standard zur Herstellung von Polyamidimid-Harzen wird das Lösungsmittel N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) verwendet. NMP hat sich im Laufe der Jahre als das am besten geeigneten Lösungsmittel für diese Anwendung bewährt.

Im Jahr 2010 wurde NMP als toxisch eingestuft. Auch die mittlerweile verwendeten alternativen Lösungsmittel, N-Ethyl-2-Pyrrolidon (NEP) und gamma-Butyrolacton (GBL), bringen Schwierigkeiten mit sich: NEP wird aufgrund der Ähnlichkeit seiner chemischen Struktur zu NMP aller Voraussicht nach in naher Zukunft auch als toxisch eingestuft, und GBL, als Vorstufe eines Narkotikums, stellt eine Herausforderung mit Hinblick auf Arbeitsschutz und –sicherheit dar.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines PAI-basierten Beschichtungssystems, welches ein umweltfreundliches Lösungsmittel verwendet und die Anforderungen zur Herstellung von Kolbenschaftbeschichtungen hinreichend gut erfüllt. Desweiteren muss die neu entwickelte PAI-Beschichtung gute mechanische Eigenschaften, gute Haftfestigkeit zum Kolbengrundmaterial und optimales tribologisches Verhalten mit Augenmerk auf eine niedrige spezifische Verschleißrate aufweisen. Diese Eigenschaften müssen nach Aushärtung bei einer Temperatur nicht höher als 215 °C erfüllbar sein, welche in einem realen Beschichtungsprozess einen problemlosen Ablauf sicherstellen würde.

Damit die erworbenen mechanischen und tribologischen Endeigenschaften der hergestellten PAI-basierten Gleitlackbeschichtungen richtig verstanden und interpretiert werden, wurden die Grundlagen der chemischen Struktur der PAI-Harze möglichst detailliert untersucht. Diese geben einen tiefen Einblick in die vorliegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und erklären das mechanische und tribologische Verhalten der PAI-Harze.

Eine grundlegende Untersuchung der chemischen Struktur ausgewählter PAI-Harze ergab neue Erkenntnisse bezüglich deren Aushärtekinetik und gewährleistete die Aufklärung der chemischen Prozesse, die während der PAI-Aushärtung ablaufen. In diesem Zusammenhang wurde der Umsatz, die Reaktionsgeschwindigkeit und die Vernetzungsdichte als Funktion verschiedener Aushärtetemperaturen ermittelt.

Es wurden PAI-Beschichtungssysteme basierend auf verschiedenen Lösungsmitteln, wie z.B. 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon (DMPU), 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMEU) und 1-Methylimidazol (MI), tribologisch und mechanisch analysiert und den NMP-, NEP- und GBL-basierten Systemen gegenübergestellt. Aufgrund der zahlreichen Versuche konnte festgestellt werden, dass das Lösungsmittel 1-Methylimidazol die gestellten tribologischen Anforderungen, sogar schon bei der für eine Kolbenschaftbeschichtung maximal zulässigen Aushärtetemperatur (215 °C), am besten erfüllt.

Die Untersuchungen der chemischen Struktur und der Aushärtekinetik ergaben die Ursache für diese guten finalen Eigenschaften des PAI-MI-Harzsystems. Dabei wurde festgestellt, dass 1-Methylimidazol die Imidisierungsreaktion von PAI katalysiert, so dass die Aushärtereaktion bei niedriger Aushärtetemperatur vollständiger und mit höherer Reaktionsrate im Vergleich zu konventionellen PAI-Harzen verläuft. Aufgrund der Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zeigte das PAI-MI-Harz bei einer Aushärtung mit Endtemperatur 215 °C eine doppelt so hohe Steifigkeit im Vergleich zu konventionellen Harzsystemen.

Weiterhin ergab die tribologische Versuchsreihe, dass die Zugabe von aminofunktionalisierten TiO₂-Submikropartikeln, kombiniert mit gemahlene kurzen Kohlenstofffasern, die tribologischen Eigenschaften von PAI-basierten Beschichtungssystemen in Motortests signifikant verbesserte. Die Aminofunktionalisierung der TiO₂-Submikropartikel verbesserte deren Anbindung an die aminhaltige PAI-Matrix. Die gemahlene kurzen Kohlenstofffasern gewährleisteten eine Minimierung der Schwierigkeiten beim Siebdruckprozess.

Aufgrund der Regressionsanalyse wurde ein Zusammenhang zwischen dem Verschleiß, der Aushärtetemperatur und der Verschleißzeitdauer erstellt.

Die vorliegende Arbeit stellt ein neuentwickeltes PAI-Harzsystem vor, das eine vielversprechende Alternative zum toxischen NMP-basierten Stand der Technik-Harzsystem darstellt. Die in dieser Studie gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Kinetik der PAI-Aushärtereaktion ermöglichen ferner die Entwicklung und die Herstellung von PAI-Beschichtungssystemen mit gezielt einstellbaren Endeigenschaften.