Ralph D. Maier
Michael Schiller

Handbuch Kunststoff-Additive

4., vollständig neu bearbeitete Auflage

HANSER

Maier/Schiller
Handbuch Kunststoff-Additive

Bleiben Sie auf dem Laufenden!

Hanser Newsletter informieren Sie regelmäßig über neue Bücher und Termine aus den verschiedenen Bereichen der Technik. Profitieren Sie auch von Gewinnspielen und exklusiven Leseproben. Gleich anmelden unter

www.hanser-fachbuch.de/newsletter

Die Internet-Plattform für Entscheider!

Exklusiv: Das Online-Archiv der Zeitschrift Kunststoffe!

Richtungsweisend: Fach- und Brancheninformationen stets top-aktuell!

Informativ: News, wichtige Termine, Bookshop, neue Produkte und der Stellenmarkt der Kunststoffindustrie

Kunststoffe.de

Ralph D. Maier
Michael Schiller

Handbuch Kunststoff-Additive

4., vollständig neu bearbeitete Auflage

HANSER

Die Herausgeber:
Dr. Ralph-Dieter Maier, BASF Corporation
Dr. Michael Schiller, HMS Concept e. U.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Alle in diesem Buch enthaltenen Verfahren bzw. Daten wurden nach bestem Wissen dargestellt. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die in diesem Buch enthaltenen Darstellungen und Daten mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autoren und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Art aus der Benutzung dieser Darstellungen oder Daten oder Teilen davon entsteht.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder einem anderen Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – mit Ausnahme der in den §§ 53, 54 URG genannten Sonderfälle –, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 2016 Carl Hanser Verlag München
www.hanser-fachbuch.de
Übersetzung:
Kapitel 8: Dr. Michael Schiller
Kapitel 7: Dr.-Ing. Harald Sambale
Kapitel 2 und 9: Olivia Brand, weitere Überarbeitung Dr. Ralph-Dieter Maier
Korrektorat: Dr. Nadine Warkotsch
Herstellung: Der Buch*macher*, Arthur Lenner, München
Coverconcept: Marc Müller-Bremer, www.rebranding.de, München
Coverrealisierung: Stephan Rönigk
Gesamtherstellung: Kösel, Krugzell
Printed in Germany

ISBN: 978-3-446-22352-3
E-Book-ISBN: 978-3-446-43291-8

Vorwort

Ohne Kunststoff-Additive keine Kunststoffe: Diese Aussage gilt zumindest was die praktische und kommerzielle Anwendung von Kunststoffen betrifft. Additive schützen Kunststoffe vor Abbau durch Verarbeitungsprozesse, erleichtern ihre Verarbeitbarkeit, stabilisieren sie gegen thermischen oder UV-induzierten Abbau während des Gebrauchs und erweitern das Eigenschaftsspektrum durch die Modifikation von Materialeigenschaften. Additive ermöglichen somit erst den nachhaltigen Einsatz von Kunststoffen in bestehenden sowie immer neuen Anwendungen.

Die 4. Auflage des Handbuchs „Kunststoff-Additive“ ist die direkte Weiterführung der zuletzt 1989 erschienenen deutschsprachigen Version und setzt inhaltlich auch gegenüber der 5. und 6. englischsprachigen Ausgaben aus den Jahren 2000 bzw. 2009 neue Akzente. Die vollständig revidierte Ausgabe trägt den erheblichen technischen Entwicklungen der letzten 25 Jahre Rechnung und liefert neueste Informationen.

Im Vergleich zu den vorherigen Auflagen wurde bei der 4. deutschsprachigen Auflage neben den theoretischen Grundlagen mehr Wert auf Anwendungsbezug gelegt. Zielgruppen sind neben Forschern und Entwicklern auch Verarbeiter und Anwendungstechniker. Schwerpunktmäßig werden Additive für Polyolefine, PVC und technische Kunststoffe behandelt. Es finden sich jedoch auch ausführliche Informationen zur Stabilisierung von Elastomeren, Kautschuken, Hochleistungsthermoplasten und Duromeren. Jedes Kapitel enthält ein Verzeichnis mit aktuell kommerziell erhältlichen Additiven und deren Herstellern – hier hat sich gerade im Laufe der letzten zehn Jahre viel geändert, weshalb die Herstellerverzeichnisse sich im täglichen Gebrauch als besonders nützlich erweisen sollten.

Das grundlegende Kapitel über Polymerstabilisierung, „Antioxidantien“, wurde ausgehend von der 6. englischsprachigen Ausgabe aktualisiert. Neue Erkenntnisse besonders im Bereich der technischen Kunststoffe spiegeln sich in Form von ausführlicheren Abschnitten zur Stabilisierung von thermoplastischen Polyestern, Polycarbonat und Polymermischungen und -legierungen wider. Gänzlich neu sind Abschnitte über die Stabilisierung von Biopolymeren sowie zur Stabilisierung von PVC während der Herstellung.

Auch das umfangreiche Kapitel „Lichtschutzmittel“ baut auf bewährtem Konzept auf, trägt aber neuen Entwicklungen wie etwa den hochleistungsfähigen N-Alkoxy-HALS-Verbindungen Rechnung, die besonders in Agraranwendungen erfolgreich Einzug gehalten haben. Ebenfalls neue Stabilisierungskonzepte wurden für technische Kunststoffe wie Polycarbonat und thermoplastische Polyester entwickelt, welche bei hohen Schmelzetemperaturen verarbeitet werden und UV-Stabilisatoren erfordern, die für diese Bedingungen maßgeschneidert sind.

Das Kapitel „PVC-Stabilisatoren“, das sich schwerpunktmäßig den Verarbeitungs-Stabilisatoren widmet, die bei der thermischen Verarbeitung von PVC eingesetzt werden, hat sich im Vergleich zu vorherigen Auflagen sehr stark verändert, was sich zu einem großen Teil auf die gesetzlichen Regelungen zurückführen lässt, andererseits aber auch die veränderten Ansprüche von Verarbeitern und Verbrauchern berücksichtigt. Dementsprechend findet sich neben der erweiterten Behandlung der Wärmestabilisierung von PVC auch ein zusätzlicher Abschnitt über die Nachhaltigkeit von PVC in diesem Kapitel, der zeigt, dass dieser Kunststoff sich nach wie vor großer Nachfrage erfreut und weltweit steigende Bedeutung erfährt.

Bei PVC und Polyolefinen sind zusätzlich zu Antioxidantien und Stabilisatoren auch Säurefänger Bestandteile der klassischen Additivkombinationen. Den Säurefängern ist ein eigenes Kapitel gewidmet, da sich hier Substanzen unterschiedlichster chemischer Verbindungsklassen finden, auf deren Strukturen, Wirkmechanismen sowie Testmethoden ausführlich eingegangen wird.

Gänzlich neu ist das Kapitel „Oberflächenaktive Zusatzstoffe“, das Kunststoffadditive beschreibt, die sich in ihrer Funktionsweise ähnlich sind und als Gleit-, Antiblock-, Antifog- und Verarbeitungshilfsmittel, Slip-Additive und Antistatika eingesetzt werden, in vorherigen Auflagen jedoch separat behandelt wurden. Diese unterschiedlichsten Vertreter der oberflächenaktiven Zusatzstoffe haben alle einen großen Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften der Kunststoffe. Gleichzeitig beeinflussen sie auch die unterschiedlichen Fertigteileigenschaften in der Anwendung. Aus diesem Grunde sollten diese Produkte nicht isoliert betrachtet werden.

Das Kapitel „Nukleierungsmittel und Transparenzverstärker“ geht im Vergleich zur 6. englischsprachigen Auflage stärker und anschaulicher auf Grundlagen der Polymerkristallisation ein, unter besonderer Berücksichtigung von Anwendungsaspekten. Es fasst zudem die vielen wissenschaftlichen Erkenntnisse zusammen, die seit Anfang des Jahrtausends gewonnen wurden und die zur Kommerzialisierung zahlreicher neuer Nukleierungsmittel und Clarifier führten.

Pigmente und Farbstoffe werden im Kapitel „Farbmittel“ behandelt, das Schwerpunkte bei den Grundlagen setzt sowie bei der umfassenden Beschreibung der verschiedenen Farbmittel und deren Einarbeitung in Kunststoffe. Das Kapitel „Optische Aufheller“ rundet den Themenkomplex Farbe und Erscheinungsbild ab.

Ein Thema, das selten in einer Breite und Tiefe wie in diesem Handbuch behandelt wird, ist das Kapitel „Kontrollierter Abbau und Vernetzung von Polyolefinen“. Dan Munteanu, der nach Vollendung seines Beitrags nach kurzer, schwerer Krankheit verstorben ist, hat seinen ursprünglich in der 5. englischsprachigen Auflage erschienenen Beitrag komplett überarbeitet. Das Ergebnis ist ein umfassendes Werk, das Geschichte, verwendete Verfahren zur Post-Reaktor-Modifizierung von Polyolefinen, eingesetzte Additive und Anwendungen beschreibt, und auch neue Technologien wie den peroxidfreien Viskositätsabbau von Polypropylen behandelt. Dan wird von seiner Familie, Freunden und Kollegen schmerzlich vermisst.

Das Kapitel „Chemische Treibmittel“ wurde ebenfalls seit Erscheinen in der 5. englischsprachigen Auflage komplett überarbeitet und liefert detaillierte Einblicke in die inzwischen sehr reife Technologie. Hier hat es in den letzten 15 Jahren starke Veränderungen im Markt gegeben. So hat sich die Produktion vollständig nach Asien verlagert.

Eine Additivgruppe, die ähnlich wie PVC-Additive starken Änderungen aufgrund von regulatorischen Rahmenbedingungen unterworfen ist, sind die Flammschutzmittel. Das entsprechende, völlig neu konzipierte Kapitel gibt nach einer kurzen Einleitung zu Wesen von Brandverlauf und Flamme einen Überblick über die unterschiedlichen Klassen von Flammschutzmitteln und deren Wirkmechanismen sowie Flammschutzmittelrezepturen in wichtigen Polymeren. Vorschriften und Prüfmethoden zum Brandschutz in den Bereichen Bau- und Verkehrswesen sowie Elektrotechnik/Elektronik werden als Funktion von Anwendung und mit Schwerpunkt auf die Region Europa beschrieben.

Auch das Kapitel „Füllstoffe“ ist vollständig neu erstellt worden und im Umfang deutlich gewachsen. Das Hauptaugenmerk hinsichtlich Materialien wurde auf PVC und Polyolefine gerichtet. Auch die Verarbeitung von gefüllten Kunststoffen wird in einem Schwerpunkt behandelt.

Das Kapitel „Biozide Wirkstoffe“ baut auf dem bewährten Konzept aus der 5. englischsprachigen Auflage auf, wurde jedoch aktualisiert und berücksichtigt die gesetzlichen Regelungen und daraus resultierende Änderungen, die seit dem Jahr 2000 Einzug gehalten haben. Schädliche Mikroorganismen und deren Effekte auf Kunststoffe, sowie antimikrobielle Technologien und Testmethoden werden vorgestellt.

Den Additivformen wurde ein eigenständiges Kapitel gewidmet, das besonders für Kunststoffproduzenten und -verarbeiter von Interesse ist. Der Schwerpunkt liegt bei der Polyolefinadditivierung.

Ein Kapitel über die Stabilisierung von werkstofflichen Rezyklatströmen, ein Gebiet, auf dem während der letzten Jahre viele neue Entwicklungen stattfanden, rundet das Handbuch der Kunststoff-Additive ab.

Wir bedanken uns herzlich bei allen Autoren und ihren Arbeitgebern, die viel Zeit, meist ihre Freizeit, darauf verwendet haben, ihre Beiträge zu erstellen. Dank auch an die BASF, die die von Ciba-Geigy begründete Tradition fortführt, bei der Erstellung dieses Handbuches die Führung zu übernehmen und entsprechende Ressourcen zur Verfügung zu stellen. Besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Mark Smith und Frau Ulrike Wittmann, beide vom Carl Hanser Verlag, für die Patenschaft über dieses Handbuch beziehungsweise für das exzellente Projektmanagement bei der Erstellung dieses Werks. Schließlich unseren Familien für ihre Flexibilität und moralische Unterstützung.

Wyandotte und Arnoldstein, Juli 2016

Ralph D. Maier

Michael Schiller

Autorenverzeichnis

Die Herausgeber

Ralph D. Maier

Dr. Ralph-Dieter Maier studierte Chemie an der TU München und der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg mit Schwerpunkt Makromolekulare Chemie. Nach der Promotion in Freiburg bei Prof. Dr. Mülhaupt arbeitete er mehrere Jahre im Kunststofflabor der BASF in der Polyolefinforschung, zunächst in Ludwigshafen, dann für das Novolen-Joint Venture in Cincinnati, Ohio, USA, wo er für die Entwicklung neuer Polypropylenprodukte sowie den Aufbau eines Polymerisations- und Analyselabors zuständig war. Nach mehrjähriger Tätigkeit in der Anwendungstechnik im Bereich der Plastik-Additive der Ciba bzw. BASF in Tarrytown, New York, wechselte er in die Geschäftsfeldentwicklung, wo er unter anderem Technologie- und Projektportfolios betreute und Materialien, oft auf Basis von Kunststoffen, für Anwendungen in der Luftfahrt entwickelte. Vor kurzem kehrte er in die Forschung zurück und leitet am Standort Wyandotte, Michigan die Forschung an Strukturmaterialien & Systemen basierend auf Thermoplasten und Duromeren. Er ist Autor zahlreicher wissenschaftlicher und technischer Publikationen, Erfinder in etlichen Patenten und seit der 6. englischsprachigen Ausgabe Herausgeber des Handbuchs für Kunststoff-Additive.

Michael Schiller

Dr. Michael Schiller hat mehr als 25 Jahre Erfahrung in der internationalen PVC Industrie in der Forschung und Entwicklung und in Führungsfunktionen. Er absolvierte seinen Hochschulabschluss 1986 und promovierte 1990 beides in Photochemie. Später studierte er Patentrecht an der Humboldt Universität in Berlin und Nachhaltigkeit an der Blekkinge Universität in Schweden. Michael Schiller war von 2013 bis 2015 Leiter des staatlich zertifizierten Forschungsinstituts ARGE Merkezi der Akdeniz Kimya, einem führenden Stabilisatorhersteller, in der Türkei. Seine Erfahrungen beinhalten: die Entwicklung neuer PVC Stabilisatoren, Gleitmittel, Schlagzähmodifikatoren, Verarbeitungszusatzstoffe und Weichmacher, die Untersuchung ungewöhnlicher Effekte (Plate out, Photo-Effekte etc.), das Wissen um Nachhaltigkeitsaspekte der PVC Industrie und das technische Verständnis im Produktmanagement. Er ist Autor des Buches „PVC Stabilisatoren“, das in englisch und deutsch erschienen ist und Autor und Coautor von mehr als 160 Veröffentlichungen, Mitherausgeber des „Kunststoff Additive Handbuches“ in englisch, russisch und deutsch sowie Erfinder von mehr als 60 Patenten. 2015 gründete er HMS Concept e. U. und arbeitet seitdem als selbständiger Berater.

Die Mitverfasser

Kapitel	Mitverfasser
1. Antioxidantien	Dr. Alex Wegmann, Dr. André Le Gal, Daniel Müller
2. Lichtschutzmittel	Dr. Markus Grob, Gregor Huber, Dr. Heinz Herbst, Dr. André Le Gal, Daniel Müller, Howard Priest, Cinzia Tartarini, Andreas Thürmer, Dr. Liane Schulz, Dr. Alex Wegmann, Dr. Wiebke Wunderlich, Jürg Zingg, Dr. Manuele Vitali, Dr. Francois Gugumus †
3. PVC-Stabilisatoren	Dr. Thomas Hopfmann, Dr. Karl-Josef Kuhn, Johannes Kaufhold, Dr. Michael Schiller
4. Säurefänger	Dr. Stefan Fokken, Dr. Frank Reichwald
5. Oberflächenaktive Zusatzstoffe	Dr. Eric Richter, Dr. Ottmar Schacker
6. Nukleierungsmittel und Transparenzverstärker	Dr. Ralph-Dieter Maier, Prof. Dr. Per Magnus Kristiansen
7. Farbmittel	Dr. Joachim Jandke, Dr. Roger A. Reinicker
8. Optische Aufheller	Dr. Alfred G. Oertli
9. Vernetzung und kontrollierter Abbau von Polyolefinen	Dr. Dan Munteanu †
10. Chemische Treibmittel	Helmut Hurnik
11. Flammschutzmittel	Dr. Jürgen H. Troitzsch
12. Füllstoffe	Dr. Michael Knerr, Emil Hersche
13. Biozide Wirkstoffe	Dr. Dietmar Ochs
14. Additiv-Präperationen für die Polyolefin-Stabilisierung	Andreas Thürmer, Thomas Gfrörer
15. Additive für das werkstoffliche Recycling von Kunststoffen	Dr. Rudolf Pfaendner

Abkürzungsverzeichnis

Kunststoffe

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
ACS	Acrylnitril-Polyestercarbonat-Elastomer-Styrol-Copolymer
AES	Acrylnitril-Ethylen-Propylen-Styrol-Copolymer
aPP	ataktisches Polypropylen
ASA	Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Copolymer
BO-PP	Bi-orientiertes Polypropylen
BR	Butadienkautschuk
CLIPS	Clear Impact Polystyrene
CM	Chloriertes Polyethylen
CR-PP	PP-Typen mit speziell eingestelltem Fließverhalten, engl.: controlled rheology PP
DTAHQ	2,5-Di(tert-amyl-) Hydrochinon
EDMA	Ethylenglykol-Dimethyl-Acrylat
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EPM	Ethylen-Propylen-Kautschuk
E-PVC	Emulsions-PVC
E-SBR	Emulsions-SBR
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
(H)IPS	Schlagzähes Polystyrol, engl.: (high) impact polystyrene
iPP	Isotaktisches Polypropylen
IR	Isoprenkautschuk
LCP	Flüssigkristallines Polymer, engl.: liquid crystalline polymer
Li-BR	Lithium-Butadien-Kautschuk

LPE-LD	Lineares Polyethylen geringer Dichte, PE-LLD
MBI	2-Mercapto-benzimidazol
MBS	(Methyl)Methacrylat-Butadien-Styrol-Copolymer
MTMSI	3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan $H_2C{=}CH(CH_3)-COO-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$
NBR	Nitrilkautschuk, Butadien-Acrylnitril-Kautschuk
PA	Polyamid
PAEK	Polyaryletherketon
PAS	Polyarylsulfon
PB	Polybuten-1
PBS	Polybutylensuccinat
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PCL	Polycaprolacton
PDLA	Poly-D-Milchsäure
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PE-HD	Polyethylen-High Density, (PE-hohe Dichte)
PEK	Polyetherketon
PE-LD	Polyethylen-Low Density, (PE-niedrige Dichte)
PE-LLD	Lineares Polyethylen niederer Dichte
PE-MD	Polyethylen mittlerer Dichte
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PET-G	Polyethylenterephthalatglykolat
PE-UHMW	Polyethylen mit extrem hoher Molmasse, engl.: ultra-high molecular weight PE
PE-ULD	Polyethylen-Elastomere und -Plastomere
PE-VLD	Polyethylen sehr geringer Dichte (auf Metallocen-Basis)
PE-X	Vernetztes Polyethylen
PEX-a	Polyethylen vernetzt mit Peroxiden
PEX-b	Polyethylen vernetzt mit Silanen
PEX-c	Polyethylen vernetzt durch Bestrahlung

PHA	Polyhydroxyalkanoate
PHB	Polyhydroxybuttersäure
PIB	Polyisobutylen
PIB	Polyisobuten
PK	Polyketon
PLA	Polymilchsäure, engl.: polylactic acid
PLLA	Poly-L-Milchsäure
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMP	Poly-4-methyl-1-penten
POM	Polyoxymethylen, Polyacetal
PP	Polypropylen
PP-b	Polypropylen-Blockcopolymer
PPE	Polyphenylenether
PP-h	Polypropylenhomopolymer
PPS	Polyphenylensulfid
PPSU	Polyphenylensulfon
PS	Polystyrol
PS-HI	Schlagzähmodifiziertes Polystyrol
PS-I	Schlagzähes Polystyrol, engl.: (high) impact polystyrene
PSU	Polysulfon
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PVCH	Polyvinylcyclohexan
PVC-M	PVC modified
PVC-O	PVC oriented
PVC-P	PVC plasticized (Weich-PVC)
PVC-U	PVC unplasticized (Hart-PVC)
SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SBS	Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymerisat
SEBS	Styrol-Ethylen-Buten-Styrol-Blockcopolymerisat
SIS	Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymerisat
TPE	Thermoplastisches Elastomer

TPE-A oder TPA	Polyether(ester)-Block-Amid, Copolyamid
TPE-E oder TPC	Thermoplastisches Elastomer auf Copolyesterbasis
TPE-O oder TPO	Thermoplastisches Elastomer auf Olefinbasis
TPE-S oder TPS	Thermoplastisches Elastomer auf Styrolcopolymerbasis
TPE-U oder TPU	Thermoplastisches Elastomer auf Urethanbasis oder Thermoplastisches Polyurethan
TPE-V oder TPV	(Teil)vernetztes Thermoplastisches Elastomer auf Olefinbasis
UHMW PDMS	Ultrahochmolekulares Polydimethylsiloxan
UHMWPE	Ultrahochmolekulares Polyethylen
UP	Ungesättigtes Polyesterharz
UPE-LD	Polyethylen ultra-niedriger Dichte
VDMSI	Vinyldimethoxymethylsilan $H_2C{=}CH{-}Si(CH_3)(OCH_3)_2$
VMESI	Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan $H_2C{=}CH{-}Si(OC_2H_4{-}OCH_3)_3$
VPE, XPE	Vernetztes Polyethylen
VTASI	Vinyltriacetoxysilan $H_2C{=}CH{-}Si(OOCCH_3)_3$
VTESI	Vinyltriethoxysilan $H_2C{=}CH{-}Si(OC_2H_5)_3$
VTMSI	Vinyltrimethoxysilan $H_2C{=}CH{-}Si(OCH_3)_3$
X-SBR	Carboxylierter SBR

Kunststoff-Additive

5-PT	5-Phenyltetrazol
ADC	Azodicarbonsäurediamid
AO	Antioxidantien, (primäres) Antioxidans
APP	Ammoniumpolyphosphat
ATH	Aluminatrihydrat
$BaSO_4$	Bariumsulfat
$BaTiO_3$	Bariumtitanat

BBIT	Butylbenzisothiazolinon
BDP	Bisphenol A-bis(diphenylphosphat)
BIT	1,2-Benzisothiazolinon
BrPBPS	bromiertes Polybutadien
CaSt	Calciumstearat
DBS	Dibenzylidensorbitol
DBTDL	Dibutylzinndilaurat
DCOIT	Dichlor-2-octyl-2H-isothiazol-3-on
DCUP	Dicumylperoxid
DIDP	Diisodecylphthalate
DMDBS	Bis(3,4-Dimethylbenzyliden)sorbitol
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNPT	Dinitrosopentamethylentetramin
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DPDBN	Bis(p-Propylbenzyliden)nonitol, 1,2,3-Trideoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)methylen]-nonitol
DPP	Diketopyrrolopyrrol
DTAP	Di-tert-amylperoxid
DTBP	Di-tert-butylperoxid
DYBP	2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-di-tert-butylperoxid
EBS	Ethylenbisstearamid
EDBS	Bis(p-Ethylbenzyliden)sorbitol
ESO	epoxidiertes Sojabohnenöl
ETAD	Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers
FWA	Optischer Aufheller, engl.: fluorescent whitening agent
GCC	Gemahlenes Calciumcarbonat
GMS	Glycerolmonostearat
HALS	Hindered Amine Light Stabilizers
HAS	Hindered Amine Stabilizers
HBCD	Hexabromcyclododecan

HDC	Hydrazodicarbonsäurediamid
HMCN	3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxocyclohexan
IPBC	3-Iod-2-propynylbutylcarbamat
MD	Metalldesaktivatoren
MDBS	Bis(p-Methylbenzyliden)sorbitol
MoS_2	Molybdänsulfid
$NaHCO_3$	Natriumhydrogencarbonat (Natriumbicarbonat)
NaSt	Natriumstearat
Ni	Ni-Quencher
OBSH	p,p'-Oxibis(benzolsulfonylhydrazid)
OIT	2-Octyl-2H-isothiazol-3-on
PCC	Gefälltes Calciumcarbonat
PHMB	Polyhexamethylenbiguanid
PO	Peroxid
PPA	Verarbeitungshilfsmittel, engl.: polymer processing aid
PS	(sekundäres) Antioxidans
PS	Sekundäre Antioxidantien (Phosphite/Phosphonite)
RDP	Resorcin-bis(diphenylphosphat)
RS	Spezielle Formulierungen zur Stabilisierung von Rezyklaten, bestehend aus primaren und sekundären Antioxidantien und Costabilisatoren
SEM	Semicarbazid
SHC	Synthetischer Hydrocalumit
SHT	Synthetischer Hydrotalcit
SiC	Siliziumcarbid
SRA	Flammschutzmittel
SRA	scorchverzögernde Additive
TAC	Triallylcyanurat
TAIC	Triallylisocyanurat
TBBPA	Tetrabrombisphenol A
TBHQ	tert-Butylhydrochinon(Perkaguard)
TCEP	Tris-(2-chlorethyl)phosphat
TCPP	Tris-(2-chlorisopropyl)phosphat

TM	Treibmittel
TS	sekundäre Antioxidantien (Thiosynergisten)
TSH	p-Toluolsulfonylhydrazid
TSSC	p-Toluylensulfonylsemicarbazid
UVA	UV Absorber
VETSI	Vinyltriethoxysilan
VTMSI	Vinyltrimethoxysilan
ZBS	Zink(dibenzolsulfinat)dihydrat
ZnO	Zinkoxid
ZnSt	Zinkstearat
$ZrSiO_4$	Zirkonsilikat

Chemikalien

(·OH)	Hydroxylradikal
(HOO·)	Perhydroxyradikal
$2\ PbCO_3 \cdot PbO \cdot H_2O$	Basisches Bleicarbonat, Bleiweiß
$2\ PbO \cdot Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2$	Dibasisches Bleistearat
$2\ PbO \cdot Pb(C_8H_4O_4) \cdot 0{,}5\ H_2O$	Dibasisches Bleiphthalat
$2\ PbO \cdot PbHPO_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$	Dibasisches Bleiphosphit
$3\ PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$	Tribasisches Bleisulfat
$4\ PbO \cdot Pb(C_4H_2O_4) \cdot 2\ H_2O$	Tetrabasisches Bleifumarat
$4\ PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$	Tetrabasisches Bleisulfat
Acac	Acetylaceton
Ar	Aromatischer Rest
AS	Aktiver Sauerstoff
ATSC	Acetonthiosemicarbazon
BA	Butylacrylat
Ba/Zn	Barium/Zink
BPV	Biozidprodukte
BuSnO	Butylzinnoxid(-Basis)
BuSnS	Butylzinn-Schwefel(-Basis)

Ca/Zn	Calcium/Zink
Caacac	Calciumacetylacetonat
DABCO	Diazabicyclo-2,2,2-octan
DASC	Schichtkarbonate
DBM	Dibenzoylmethan
DCPD	Dicyclopentadien
DEHA	Diethylhydroxylamin
DIDP	Diisodecylphthalat
EA	Ethylacrylat
ESBO oder ESO	epoxidiertes Sojabohnenöl
H_3PO_3	phosphorige Säure
HBr	Bromwasserstoff
HDI	1,6-Hexamethylendiisocyanat
HMDI	4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat
HXD	1,4-Hexadien
IPDI	1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan
MA	Methylacrylat
MDI	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
MeSn	Methylzinn(-Basis)
MITC	Methylisothiocyanat
NDI	1,5-Naphthylendiisocyanat
O_2	Sauerstoff
OcSnS	Octylzinnschwefel(-Basis)
Pb	Blei
$Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2$	Neutrales Bleistearat
PbO	Bleioxid
PTZ	Phenothiazine
R	(Aliphatischer) Rest
ROH	Allgemeine Strukturformel für Alkohole
ROOH	Allgemeine Strukturformel für Hydroperoxide
StBM	Stearylbenzoylmethan
TDI	Toluoldiisocyanat

TEMPO	(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl
THEIC	Trishydroxyethylenisocyanurat
TMQ	1,2-Dihydro-2,2,4-trimethyldrochinolin
TNPP	Tris(nonylphenyl)phosphit
TRIM oder TMPTM	Trimethylolpropantrimethacrylat
VA	Vinylacetat
Znacac	Zinkacetylacetonat
ZnO	Zinkoxid

Analytische Methoden und technische Fachbegriffe

A	Präexponentieller Faktor (Arrhenius-Gleichung)
AEI	Applied Excellence In
BMC	engl.: bulk molding compound
CAS-Nummer	Chemical Abstracts-Nummer
CCV	Kontinuierliche Vulkanisation zur Herstellung von Isolationen für Oberleitungen
CD	Maschinenrichtung, quer dazu
CI	Color Index
CL	Chemolumineszenz
COF	Gleitreibungswert, engl.: coefficient of friction
CSB	Kundenspezifischer Additivblend, engl.: customer specific blend
CT	Charge-Transfer
DSC	Differential-Kalorimetrie, engl.: differential scanning calorimetry
DSC-TAM	Differenzkalorimetrie mit Messung der thermischen Aktivität
DTA	Differential-Thermoanalyse, engl.: differential thermal analysis
E&E	Elektrotechnik & Elektronik
E_a	Aktivierungsenergie
EHS	Höchstspannung

EMMA	Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration
EMMAQUA	Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration with Water
ESCA	Elektronen-Spektroskopie für Chemische Anwendungen
ESR	Elektronenspinresonanz
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HCV	Horizontale kontinuierliche Vulkanisation
HMW	Hochmolekular
HPLC	Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie
HS	Hochspannung
I&I-Applikationen	Institutionelle und industrielle Anwendungen
IC	Interne Konversion
ICP	Inhärent leitfähig Polymere, engl.: inherently conductive polymers
IR	Infrarot
ISC	Intersystem Crossing
KBE	Kolonie bildende Einheiten
L	flüssig
LC-MS	Flüssigkeits-Chromatographie, engl.: liquid chromatography gekoppelt mit Massenspektroskopie
LOI	Limiting Oxygen Index
LTHS	Hydrostatische Langzeitfestigkeit
LTTS	Langzeit-Thermostabilität, engl.: long-term thermal stability
MD	Maschinenrichtung
MDCV	Mitsubishi-Dainichi kontinuierliche Vulkanisation
MFR	Schmelzflussrate, engl.: melt flow rate
M_n	Durchschnittszahl der Molmasse
MRS	Mindestfestigkeit, engl.: minimum required strength
MS	Mittelspannung
MVR	Schmelze-Volumenfließrate
MW	Molmasse

M_w	Gewichtsmittelwert der Molmasse
MWD	Molmassenverteilung
NS	Niedrigspannung
OIT	Oxidationsinduktionszeit
P	Paste
phr	per hundred resin
PI	Polydispersitätsindex
RH	relative Luftfeuchtigkeit
S	fest
SADT	selbstbeschleunigende Zersetzungstemperatur
SMC	engl.: sheet molding compound
$t_{½}$	Halbwertszeit
t_{90}	Optimale Härtungszeit
T_c	Steuerungstemperatur
T_{em}	Notfalltemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TLC	Dünnschichtchromatographie
t_s	Scorch-Zeit
$T_{s\,max}$	Maximale Lagertemperatur
$T_{s\,min}$	Minimale Lagertemperatur
TSE	Thermoplast-Schaum-Extrudieren
TSG	Thermoplast-Schaum-Spritzgießen
UHF	Ultrahochfrequenzband
UV	Ultraviolett
VCV	Vertikale kontinuierliche Vulkanisation
VOC	leichtflüchtige organische Verbindungen, engl.: volatile organic compounds
WPC	Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe, engl.: wood plastic composites
YI	Vergilbungsindex, engl.: yellowness index

Normungsorganisationen, Behörden, Normen, Regularien

AATCC	American Association of Textile Chemists and Colorists
AFNOR	Association Francaise de Normalisation
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
ASTM	American Society for Testing and Materials
BS	Britischer Standard
CAS	Chemical Abstracts Services, internationaler Bezeichnungs-standard für chemische Stoffe
CEN/TC 256	Europäische Kommission, Eisenbahn-Anwendungen
CENELEC	Europäischen Komitee für elektrotechnische Normung
CFR	Code of Federal Regulations
CIE	Internationale Beleuchtungskommission, franz.: Commission Internationale de l'Eclairage
DGF	Deutsche Fettgesellschaft
DIN	Deutsche Industrie Norm
EC-NR.	Offizielle Nummer einer chemischen Substanz, die in der EU kommerziell erhältlich ist. Die Liste der Substanzen, die eine EC-Nr. besitzen, wird EC-Inventar genannt.
ECVM	European Council of Vinyl Manufacturers
EFSA	Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
EINECS-Nr.	Altstoffverzeichnis der EU (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances)
EN	Europäische Norm
EPPA	European PVC Window and Related Building Products Association
FDA	Food and Drug Administration
FFDCA	Federal Food, Drug, and Cosmetic Act
FIFRA	Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act
FMVSS	Federal Motor Vehicle Safety Standard
GRAS	Generally Recognized As Safe
GS	Geprüfte Sicherheit
GWIT	Glühdrahtprüfung zur Entzündbarkeit von Materialien

IEC	International Electrotechnical Commission
IECEE	International Electrotechnical Committee for Conformity Testing to Standards for Electrical Equipment
ISO	International Organization for Standardization
JIS	Japanese Industrial Standard
JWG	Joint Working Group
LBO	Landesbauordnungen
LCA	Lebenszyklusanalyse, eng.: life cycle assessment
MBO	Musterbauordnung
MHK	Minimale Hemmkonzentration
MMK	Minimale mikrobizide Konzentration
NCBs	Nationale Zertifikationsbehoerden, engl.: national certification bodies
REACH	EU-Chemikalienverordnung (EG Nr. 1907/2006), Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien, engl.: registration, evaluation and authorisation of chemicals
RKI	Robert-Koch-Institut
SBI-Test	Single Burning Item (Testmethode)
SN	Schweizerische Norm
SVHC	Besonders besorgniserregender Stoff
TNS	The Natural Step
UL	Underwriters Laboratories
VAH	Verband für Angewandte Hygiene
VDE	Verband der Elektrotechnik, Elektronik und Informationstechnik e. V.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort V

Autorenverzeichnis IX
Die Herausgeber IX
Die Mitverfasser XI

Abkürzungsverzeichnis XIII
Kunststoffe XIII
Kunststoff-Additive XVII
Chemikalien XIX
Analytische Methoden und technische Fachbegriffe XXI
Normungsorganisationen, Behörden, Normen, Regularien XXIV

1 Antioxidantien 1
Alex Wegmann, André Le Gal, Daniel Müller
1.1 Einleitung 1
1.2 Oxidativer Abbau von Polymeren 5
1.2.1 Einleitung 5
1.2.2 Autoxidation 6
1.2.3 Inhibierung der Autoxidation 13
1.3 Wirkungsweise von Antioxidantien 15
1.3.1 H-Donoren 15
1.3.1.1 Aromatische Amine 15
1.3.1.2 Sterisch gehinderte Phenole 16
1.3.2 Hydroperoxidzersetzer 18
1.3.2.1 Phosphite/Phosphonite 19
1.3.2.2 Thiosynergisten 19

1.3.3 Alkylradikalfänger 20
1.3.3.1 Sterisch gehinderte Aminstabilisatoren (HAS) 20
1.3.3.2 Hydroxylamine 22
1.3.3.3 Benzofuranone 23
1.3.3.4 Acryloyl-modifizierte Phenole 24
1.3.4 Metalldesaktivatoren 25
1.3.5 Multifunktionelle Stabilisatoren 25
1.3.6 Mischungen von Stabilisatoren 25

1.4 Prüfung von Antioxidantien 26
1.4.1 Allgemeine Aspekte 26
1.4.2 Versagensmechanismen in Polymeren 27
1.4.2.1 Amorphe Polymere 27
1.4.2.2 Teilkristalline Polymere 28
1.4.3 Probenvorbereitung 30
1.4.3.1 Labormethoden 30
1.4.3.2 Einarbeitung im Produktionsmaßstab 31
1.4.4 Testmethoden 31
1.4.5 Verarbeitungsstabilität in der Schmelze 33
1.4.6 Thermische Analysen 37
1.4.7 Chemilumineszenz 40
1.4.8 Thermische Langzeitstabilität 40
1.4.8.1 Ofenalterungstechniken 40
1.4.8.2 Versuche unter externer Belastung 46
1.4.9 Vorhersage der Lebensdauer 49

1.5 Stabilisierung ausgewählter Substrate 50
1.5.1 Polyolefine 50
1.5.1.1 Allgemeine Aspekte 50
1.5.1.2 Verarbeitungsstabilisierung in der Schmelze 51
1.5.1.3 Thermische Langzeitstabilisierung 59
1.5.1.4 Einfluss von Füllstoffen und Pigmenten 67
1.5.1.5 Spezielle Anforderungen in besonderen Anwendungen 72
1.5.2 Elastomere und Thermoplastische Elastomere (TPE) 75
1.5.2.1 Allgemeine Aspekte 75
1.5.2.2 Polybutadien Kautschuk (BR) 77
1.5.2.3 Polyisopren Kautschuk (IR) 78
1.5.2.4 Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) 79
1.5.2.5 Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) 81
1.5.2.6 Ethylen-Propylen-Kautschuke (EPM, EPDM) 82
1.5.2.7 Polystyrol-Polydien-Blockcopolymere (TPE-S) 82

1.5.3 Styrolpolymere 84
1.5.3.1 Standardpolystyrol (PS) 84
1.5.3.2 Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN) 85
1.5.3.3 Schlagzähes Polystyrol (PS-I oder (H)IPS) 86
1.5.3.4 Transparentes, schlagzähes Polystyrol (CLIPS) 88
1.5.3.5 Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) 90
1.5.3.6 Methylmethacrylat-Butadien-Styrol-Copolymer (MBS) 93
1.5.3.7 Weitere styrolbasierte Pfropfcopolymere 94
1.5.4 Polyamide (PA) 95
1.5.4.1 Aliphatische Polyamide 95
1.5.4.2 Aromatische Polyamide 100
1.5.5 Polyester 100
1.5.5.1 Polyethylenterephthalat (PET) 100
1.5.5.2 Polybutylenterephthalat (PBT) 101
1.5.5.3 Ungesättigte Polyester (UP) 102
1.5.6 Polyoxymethylene (POM) 102
1.5.7 Polycarbonat (PC) 105
1.5.8 Polyurethane (PUR) 106
1.5.9 Polyvinylchlorid (PVC) 109
1.5.10 Polyphenylenether (PPE) 112
1.5.11 Hochleistungsthermoplaste 112
1.5.12 Polymermischungen und -legierungen 113
1.5.13 Biokunststoffe 114

1.6 Technologische Trends 114

1.7 Verzeichnis der chemischen Strukturen, CAS-Nummern, Handelsnamen, und Produzenten von Stabilisatoren 116
1.7.1 Primäre Antioxidantien 116
1.7.2 Sekundäre Antioxidantien (Phosphite/Phosphonite) 124
1.7.3 Sekundäre Antioxidantien (Thiosynergisten) 127
1.7.4 Metalldesaktivatoren 128
1.7.5 Ni-Quencher 129
1.7.6 UV-Absorber 130
1.7.7 Sterisch gehinderte Amine HA(L)S 135
1.7.8 Hersteller/Lieferanten 144

1.8 Literatur 147

2 Lichtschutzmittel 155
Markus Grob, Gregor Huber, Heinz Herbst, André Le Gal, Daniel Müller, Howard Priest, Cinzia Tartarini, Andreas Thürmer, Liane Schulz, Alex Wegmann, Wiebke Wunderlich, Jürg Zingg, Manuele Vitali, François Gugumus †

2.1 Einleitung 155

2.2 Photoabbau von Kunststoffen 157
2.2.1 Ultraviolettspektrum des Sonnenlichts 157
2.2.2 Physikalisch-chemische Prozesse, die durch Lichtabsorption auftreten 163
2.2.3 Die Energie des Lichts und dessen Absorption 168
2.2.4 Photooxidationsschema 170
2.2.5 Photooxidation von Polyolefinen 172
2.2.5.1 Photooxidation von PP 179
2.2.5.2 Photooxidation von PE 180
2.2.6 Photooxidation von Elastomeren 184
2.2.7 Photooxidation von Styrol-Kunststoffen 187
2.2.8 Photooxidation von Polyamiden 191
2.2.8.1 Aliphatische Polyamide 191
2.2.8.2 Aromatische Polyamide 193
2.2.9 Photooxidation von Polyvinylchlorid 195
2.2.10 Photooxidation von Polycarbonat 199
2.2.11 Photooxidation von Polyacetalen 204
2.2.12 Photooxidation von PUR 206
2.2.13 Photooxidation von linearen Polyestern 210
2.2.14 Photooxidation von thermoplastischen Polyester-Elastomeren . . 214
2.2.15 Photooxidation von Polyacrylaten und Polymethacrylaten 215
2.2.16 Photooxidation von PPE 219
2.2.17 Photooxidation von Polysulfon 225
2.2.18 Photooxidation von Epoxidharzen 227
2.2.19 Photooxidation von anderen Polymeren 230

2.3 Mechanismen für die UV-Stabilisierung 230
2.3.1 UV-Absorption 231
2.3.2 Quenchen 242
2.3.3 Hydroperoxidzersetzung 244
2.3.4 Abfangen von freien Radikalen 246
2.3.5 Sterisch gehinderte Amine (HALS) 248
2.3.5.1 Stabilisierungsmechanismen der HALS-Oxidationsprodukte 248
2.3.5.2 Stabilisationsmechanismen von HALS 257

2.4 Lichtschutzmittelprüfung 267
2.4.1 Natürliche Bewitterung 267
2.4.2 Künstliche Bewitterung 269
2.4.3 Einfluss von Pigmenten auf die Lichtschutzmittelprüfung 271

2.5 Technische Aspekte der Lichtstabilisierung 273
2.5.1 Stabilität und Flüchtigkeit 274
2.5.2 Löslichkeit, Kompatibilität, Migration und Extraktion von Lichtschutzmitteln 275
2.5.3 Handhabung und Sicherheit 276
2.5.4 Praktische Aspekte der Lichtstabilisierung 276
2.5.5 Strukturen von Lichtschutzmitteln 277

2.6 Stabilisierung von ausgewählten Kunststoffen 277
2.6.1 Stabilisierung von Polyolefinen 277
2.6.1.1 UV-Stabilisierung von PP 278
2.6.1.2 UV-Stabilisierung von PE 317
2.6.1.3 UV-Stabilisierung von Polyolefinen in der Landwirtschaft 344
2.6.2 Stabilisierung von Elastomeren 361
2.6.2.1 Lichtstabilisierung von Klebstoffen 370
2.6.3 Stabilisierung von Styrolpolymeren 377
2.6.4 Stabilisierung von Polyamiden 385
2.6.4.1 Stabilisierung von Polyamidfasern 395
2.6.5 Stabilisierung von Polyvinylchlorid 397
2.6.6 UV-Stabilisierung von Polycarbonat 403
2.6.7 UV-Stabilisierung von Polyacetal 407
2.6.8 UV-Stabilisierung von Polyurethanen 416
2.6.9 UV-Stabilisierung linearer Polyester 425
2.6.10 UV-Stabilisierung ungesättigter Polyester 432
2.6.11 UV-Stabilisierung thermoplastischer Polyester-Elastomere 433
2.6.12 UV-Stabilisierung von Polyacrylaten 433
2.6.13 UV-Stabilisierung von Polyphenylenether 438
2.6.14 UV-Stabilisierung von Polysulfonen 439
2.6.15 UV-Stabilisierung von Epoxidharzen 441
2.6.16 Stabilisierung anderer Polymere 442

2.7 Strukturformeln 442

2.8 Literatur 447

3 PVC-Stabilisatoren 469
Thomas Hopfmann, Karl-Josef Kuhn, Johannes Kaufhold, Michael Schiller

3.1 PVC-Markt, Additiv-Markt und Nachhaltigkeit 469

3.2 Thermischer Abbau von PVC 474
3.2.1 Schädigung durch thermische Einflüsse 474
3.2.2 Stabilisatorfunktionen 478

3.3 Stabilisierung von PVC 484
3.3.1 Organozinnstabilisatoren 484
3.3.1.1 Organozinnmercaptide und -sulfide 484
3.3.1.2 Organozinncarboxylate 488
3.3.2 Metallseifenstabilisatoren 489
3.3.2.1 Prinzip der Metallseifenstabilisierung 489
3.3.2.2 Stabilisatorformen 496
3.3.2.3 Bleistabilisatoren 496
3.3.2.4 Ältere Stabilisierungssysteme und Exoten 498
3.3.3 Schwermetallfreie PVC-Stabilisierung 499
3.3.3.1 Organische Stabilisierung 499
3.3.3.2 Weitere stickstoffhaltige, organische Stabilisatoren . . . 500
3.3.3.3 Stabilisierung mit Perchloraten 501
3.3.4 Co-Stabilisatoren 501
3.3.4.1 Phosphite 502
3.3.4.2 Polyole 507
3.3.4.3 β-Diketone 508
3.3.4.4 Sterisch gehinderte Amine (HALS) 510
3.3.4.5 Antioxidantien 510
3.3.4.6 Anorganische Co-Stabilisatoren 511

3.4 Richtrezepturen 513

3.5 Prüfverfahren 525
3.5.1 Mischen 526
3.5.2 Farbmessungen 526
3.5.3 Prüfung der Thermostabilität 528
3.5.3.1 Statischer Hitzetest 528
3.5.3.2 Dynamischer Hitzetest 529
3.5.3.3 Bestimmung der HCl-Abspaltung 531
3.5.4 Prüfung des Einflusses von Thermostabilisatoren auf das Verarbeitungsverhalten 532
3.5.5 Prüfung der elektrischen Eigenschaften 534
3.5.6 Bestimmung der Wetter- und Lichtstabilität 534
3.5.7 Spezielle Prüfmethoden für Automobilanwendungen 536
3.5.7.1 Fogging-Test 536

3.5.7.2 Lagerungstest 536
3.5.7.3 Aminresistenz 536

3.6 Stabilisatorenhersteller in Europa 537

3.7 Literaturverzeichnis 542

4 Säurefänger 549
Stefan Fokken, Frank Reichwald

4.1 Einführung 549

4.2 Grundprinzip der Wirkungsweise (Ablauf) 550

4.3 Physikalische und chemische Beschreibung der Additive 552
4.3.1 Metallseifen 552
4.3.2 Hydrotalcite 555
4.3.3 Hydrocalumit 557
4.3.4 Zeolithe 558
4.3.5 Oxide und Hydroxide 559

4.4 Einarbeitung von Additiven in Polymere 563

4.5 Austestung von Additiven in Polymeren 563
4.5.1 Untersuchung des Korrosionswiderstandes 563
4.5.2 Mehrfachextrusion 564
4.5.3 Gelbfärbungsindex (Yellowness Index YI, DIN ISO 6167) 565
4.5.4 Schmelzflussindex/Schmelzvolumenindex (MFR, ASTM D1238, DIN ISO 1133) 565
4.5.5 Filtrationsindex (FI, ASTM D3218, DIN EN 13900-5) 566

4.6 Formulierungsbeispiele und Additivverhalten in verschiedenen Polyolefinen 566

4.7 Wechselwirkungen mit anderen Additiven 577

4.8 Technologietrends 577

4.9 Zusammenfassung 578

4.10 Liste der Hersteller nach Produktgruppen 579

4.11 Literatur 580

5 Oberflächenaktive Zusatzstoffe 583
Eric Richter, Ottmar Schacker

5.1 Einführung 583

5.2 Gleitmittel 584
5.2.1 Einleitung 584
5.2.2 Chemie der Gleitmittel 584
5.2.2.1 Fettalkohole 586

5.2.2.2 Fettsäuren und deren Salze 587
5.2.2.3 Fettsäureamide 587
5.2.2.4 Fettsäureester 587
5.2.2.5 Montansäureester 588
5.2.2.6 Polyolefinwachse 588
5.2.2.7 Polare Polyolefinwachse 589
5.2.2.8 Paraffine 589
5.2.2.9 Spezialitäten 589
5.2.3 Stoffcharakterisierung 590
5.2.4 Wirkungsweise 592
5.2.5 Anwendungstechnische Prüfung 600
5.2.5.1 Laborkneter 600
5.2.5.2 Extrusiometer 601
5.2.5.3 Kapillarrheologie 602
5.2.5.4 Laborwalzwerk 603
5.2.5.5 Druckfiltertest 604
5.2.5.6 Foliennote 605
5.2.5.7 Spritzgießen 605
5.2.5.8 Fertigteilprüfung 605
5.2.6 Anwendung 606
5.2.6.1 Polyvinylchlorid 607
5.2.6.2 Polyolefine 610
5.2.6.3 Technische Thermoplaste 612
5.2.6.4 Elastomere 618
5.2.6.5 Pigmentdispergierung 621

5.3 Verarbeitungshilfsmittel 623
5.3.1 Einführung 623
5.3.2 Chemie der Verarbeitungshilfsmittel für PVC 624
5.3.2.1 Stoffcharakterisierung 626
5.3.2.2 Wirkungsweise 627
5.3.2.3 Anwendungstechnische Prüfung 629
5.3.2.4 Anwendung 632
5.3.3 Chemie der Verarbeitungshilfsmittel für Polyolefine 634
5.3.3.1 Stoffcharakterisierung 636
5.3.3.2 Wirkungsweise 636
5.3.3.3 Anwendungstechnische Prüfung 640
5.3.3.4 Anwendung 641

5.4 Antistatika 642
5.4.1 Einführung 642
5.4.2 Chemie der Antistatika 644
5.4.2.1 Interne Antistatika 644

5.4.2.2 Permanente Antistatika 647
5.4.3 Stoffcharakterisierung 648
5.4.4 Wirkungsweise 648
5.4.4.1 Interne Antistatika 648
5.4.4.2 Permanente Antistatika 653
5.4.5 Anwendungstechnische Prüfung 654
5.4.6 Anwendung 655

5.5 Antifogging-Additive 660
5.5.1 Einführung 660
5.5.2 Chemie der Antifogging-Additive 660
5.5.3 Stoffcharakterisierung 663
5.5.4 Wirkungsweise 663
5.5.5 Anwendungstechnische Prüfung 664
5.5.6 Anwendung 668

5.6 Slip-Additive 669
5.6.1 Einführung 669
5.6.2 Chemie der Slip-Additive 670
5.6.3 Charakterisierung und Prüfung der Slip-Additive 670
5.6.4 Wirkungsweise und Einsatz der Slip-Additive 671

5.7 Handelsnamen und Lieferanten 673

5.8 Literatur 676

6 Nukleierungsmittel und Transparenzverstärker 679
Ralph D. Maier, Per Magnus Kristiansen

6.1 Einleitung 679

6.2 Nukleierung und Kristallisation semikristalliner Polymere 679
6.2.1 Strukturelle Merkmale und Parameter 680
6.2.2 Der Kristallisationsvorgang 681
6.2.3 Definitionen 683
6.2.3.1 Primäre Nukleierung 683
6.2.3.2 Sekundäre Nukleierung 684
6.2.4 Kristallisationskinetik 684
6.2.4.1 Isotherme Kristallisation 684
6.2.4.2 Nicht-isotherme Kristallisation 685
6.2.4.3 Kristallisationskinetik in Theorie und Praxis 685
6.2.5 Morphologie-Bausteine 686

6.3 Heterogene Nukleierungsmittel 687
6.3.1 Strukturelle Merkmale 687
6.3.2 Bedeutung der Epitaxie 688

6.3.3 Wirkungsweise 688
6.3.3.1 Auswirkungen auf die Kristallisatonskinetik 689
6.3.3.2 Effizienz von Nukleierungsmitteln 689
6.3.3.3 Einfluss auf die Morphologie 692
6.3.3.4 Einfluss auf Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften 694
6.3.3.5 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen 696

6.4 Nukleierungsmittel und Clarifier für Polypropylen 697
6.4.1 Nukleierungsmittel-Klassen 697
6.4.1.1 Anorganische Nukleierungsmittel 698
6.4.1.2 Salze von Carbonsäuren 698
6.4.1.3 Sorbitolacetale 699
6.4.1.4 Nukleierungsmittel auf Kolophonium-Basis 700
6.4.1.5 Carbonsäureamide 701
6.4.1.6 Salze von Organophosphorsäuren 702
6.4.1.7 Pigmente 703
6.4.1.8 Metallsalze organischer Hydroxyverbindungen 704
6.4.1.9 Polymere Nukleierungsmittel 704
6.4.1.10 Sonstige Nukleierungsmittel 704
6.4.1.11 Effizienz 704
6.4.2 Nukleierung der β-Modifikation 705
6.4.2.1 β-Nukleierungsmittel 705
6.4.2.2 Wirkungsweise 705
6.4.2.3 β-Selektivität 706
6.4.2.4 Mechanische Eigenschaften 706
6.4.3 Indirekte Nukleierung der γ-Modifikation 707
6.4.4 Transparenzverstärker 708
6.4.4.1 Klassen von Transparenzverstärkern 708
6.4.4.2 Phasenverhalten 709
6.4.5 Praktische Aspekte der PP-Nukleierung 712
6.4.5.1 Konzentrationsbereich 712
6.4.5.2 Eigenschaftsspektrum von nukleiertem PP 712
6.4.5.3 Eigenschaftsspektrum von Transparenzverstärkern . . . 714
6.4.5.4 Wechselwirkung mit anderen Additiven 715

6.5 Nukleierung von Polyamiden 716
6.5.1 Polyamid 6 716
6.5.2 Polyamid 66 717

6.6 Nukleierung von Polyethylenterephthalat 717
6.6.1 Heterogene Nukleierung 718
6.6.2 Chemische Nukleierung 718
6.6.2.1 Mechanismus 718

6.6.2.2 Chemische Nukleierungsmittel 719
6.6.2.3 Nebenwirkungen 719
6.6.3 Nukleierung durch Metallhydroxide 720
6.6.4 Nukleierung durch Weichmachung 720
6.6.5 Praktische Aspekte der PET-Nukleierung 720

6.7 Nukleierung von Polyethylen 721
6.7.1 Polyethylen hoher Dichte 721
6.7.2 Polyethylene niederer Dichten 722

6.8 Nukleierung von Polylactid 723

6.9 Nukleierung von Poly-1-buten 724

6.10 Nukleierung sonstiger semikristalliner Polymere 724

6.11 Resümee und Ausblick 725

6.12 Liste kommerzieller Nukleierungsmittel, Handelsnamen und Hersteller 726

6.13 Literatur 729

7 Farbmittel 737
Joachim Jandke, Roger A. Reinicker

7.1 Einleitung 737

7.2 Farbe 737
7.2.1 Definition des Begriffs Farbe 737
7.2.1.1 Die Lichtquelle 738
7.2.1.2 Absorption durch das Farbmittel 738
7.2.1.3 Observation 739
7.2.2 Metamerismus 740
7.2.3 Transparenz und Opazität 741
7.2.4 Dichroismus – Optische Anisotropie 741

7.3 Farbmittel 741
7.3.1 Begriffsdefinitionen 741
7.3.1.1 Pigmente 741
7.3.1.2 Farbstoffe 743
7.3.1.3 Nomenklatur 743
7.3.2 Eigenschaften, Prüfmethoden und Bewertung der Leistungsfähigkeit 743
7.3.2.1 Hitzebeständigkeit 744
7.3.2.2 Lichtechtheit 745
7.3.2.3 Wetterbeständigkeit 745
7.3.2.4 Migrationsverhalten 746
7.3.2.5 Abrasionsverhalten 747

7.3.2.6 Plate-Out 747
7.3.2.7 Kreiden 747
7.3.2.8 Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften 748
7.3.2.9 Verzug 748
7.3.3 Farbmittel-Klassen 748
7.3.3.1 Weiße Farbmittel 749
7.3.3.2 Schwarze Farbmittel 749
7.3.3.3 Anorganische Farbpigmente 750
7.3.3.4 Organische Farbmittel 752
7.3.3.5 Effektpigmente 763
7.3.3.6 Wichtige Pigmente und Farbstoffe für die Einfärbung von Kunststoffen 764

7.4 Einfärbetechnologie 776
7.4.1 Einarbeitung des Farbmittels 776
7.4.1.1 Dispergierung 777
7.4.1.2 Verteilung und Homogenisierung 779
7.4.1.3 Dispergiertechnologie 779
7.4.2 Auswahlkriterien für Farbmittel 780
7.4.3 Probleme bei der Dispergierung 782
7.4.4 Lieferformen 782
7.4.4.1 Pulverpigmente 782
7.4.4.2 Staubarme rieselfähige Pigmente 783
7.4.4.3 Pigmentmischungen 783
7.4.4.4 Feste Farbkonzentrate 783
7.4.4.5 Flüssige Farbkonzentrate 785

7.5 Einfärben von Kunststoffen 788
7.5.1 Einfärbung von PVC 788
7.5.1.1 Pigmente und Pigmentformen 789
7.5.1.2 Wechselwirkungen mit Bestandteilen des Compounds 789
7.5.1.3 Verarbeitung 790
7.5.1.4 Anforderung der Anwendung und Prüfbedingungen . . 793
7.5.2 Einfärbung von Polyolefinen 794
7.5.2.1 Pigmente und Pigmentformen 794
7.5.2.2 Wechselwirkungen mit dem Kunststoff und den Kunststoffadditiven 796
7.5.2.3 Verarbeitung 797
7.5.2.4 Anwendungen und Prüfung 800
7.5.3 Einfärbung von Styrolkunststoffen und Acrylkunststoffen 802
7.5.3.1 Kriterien für die Einfärbung 802
7.5.3.2 Farbmittel für Polystyrol, PMMA und SAN 802
7.5.3.3 Farbmittel für ABS und ASA 803

7.5.4 Einfärbung von Polyamiden und Polycarbonat 803
7.5.5 Einfärbung von Polyurethanen 805
7.5.6 Einfärbung von Thermoplastischen Polyestern und anderen technischen Kunststoffen 805

7.6 Prüfverfahren 807

7.7 Trends und Zukunftsaussichten 808

7.8 Liste der Farbmittellieferanten 809

7.9 Literatur 811

8 Optische Aufheller 813
Alfred G. Oertli

8.1 Einleitung 813

8.2 Wirkmechanismen optischer Aufheller 814

8.3 Auswahl optischer Aufheller 816

8.4 Struktur optischer Aufheller 818

8.5 Einarbeitung optischer Aufheller 818

8.6 Prüfung optischer Aufheller 819
8.6.1 Migration und Ausschwitzen 819
8.6.2 Effekt des Aufhellens 819
8.6.3 Lichtstabilität 821

8.7 Eigenschaften optischer Aufheller in verschiedenen Kunststoffen 822
8.7.1 Polyvinylchlorid (PVC) 822
8.7.2 Polystyrol und Styrol-Copolymere 823
8.7.3 Polycarbonat 825
8.7.4 Polyurethan 826
8.7.5 Polyolefine 827
8.7.6 Polymethylmethacrylat (PMMA) 827
8.7.7 Ungesättigte Polyester 828
8.7.8 Polyethylenterephthalat (PET) 829
8.7.9 Polyamidfasern 829

8.8 Technologische Trends 830

8.9 Index von Handelsnamen, Herstellern und Verkäufern 831

8.10 Literatur 832

9 Vernetzung und kontrollierter Abbau von Polyolefinen 833
Dan Munteanu†

9.1 Einleitung 833

9.2 Grundlagen der Polyolefin-Vernetzung und kontrollierter Abbau 836
9.2.1 Erzeugung und Verbleib von Makroradikalen in Polyolefinen .. 836
9.2.1.1 Systeme mit freien Radikalen 836
9.2.1.2 Kettenspaltung, Verzweigung und Vernetzung 839
9.2.1.3 Pfropfen funktioneller Monomere 841
9.2.2 Strahlenvernetzung 843
9.2.3 Peroxidvernetzung 846
9.2.4 Silanvernetzung 847
9.2.4.1 Silanfunktionalisierte Polyolefine 847
9.2.4.2 Feuchtigkeitsvernetzung von silanfunktionalisierten Polyolefinen 850

9.3 Vernetzung, Kettenspaltung und Pfropfen mit organischen Peroxiden 853
9.3.1 Strukturen und allgemeine Eigenschaften 854
9.3.2 Peroxidzersetzung 858
9.3.3 Lagerung und Sicherheitsanforderungen 866
9.3.4 Wichtige Hersteller und Handelssorten der Peroxide 868

9.4 Organofunktionelle Silane 871
9.4.1 Strukturen und allgemeine Eigenschaften 871
9.4.2 Flüssige Silanformulierungen 873
9.4.3 Trockensilanformulierungen 874

9.5 Einarbeitung von Peroxiden und Silanen in Polyolefine 877
9.5.1 Dosieren von festen Zusatzstoffen 879
9.5.2 Sprühen flüssiger Zusatzstoffe 879
9.5.3 Direktes Einspritzen von flüssigen Zusatzstoffen 880
9.5.4 Sicherheitsanforderungen beim Dosieren 880

9.6 Technische Aspekte der Peroxidvernetzung 882
9.6.1 Auswahl der Peroxide 882
9.6.2 Verfahrensparameter 885
9.6.2.1 Verarbeitungs- und Vernetzungstemperatur 885
9.6.2.2 Peroxidkonzentration 886
9.6.2.3 Polyolefinstruktur 887
9.6.2.4 Vernetzungscoagenzien 889
9.6.2.5 Stabilisatorpakete und Scorch-Verzögerer 890
9.6.2.6 Füllstoffe und andere Hilfsstoffe 893
9.6.2.7 Haltbarkeit 893
9.6.3 Vernetzungstechniken 894
9.6.3.1 Draht- und Kabelisolierung 894
9.6.3.2 Rohre 896
9.6.3.3 Spritzgießen und Rotationsformen 897
9.6.4 Peroxidverwandte Vernetzungstechniken 898
9.6.4.1 UHF-Vernetzung 898

9.6.4.2 Vernetzung mit hochstabilen Initiatoren 899

9.7 Technische Aspekte der Silanvernetzung 899
9.7.1 Silangepfropfte Polyolefine 900
9.7.1.1 Zweistufiges Verfahren 900
9.7.1.2 Einstufiges Verfahren 903
9.7.1.3 Trockensilan-Verfahren 904
9.7.2 Ethylen-Silan-Random-Copolymere 905
9.7.3 Vernetzen silanmodifizierter Polyolefine mittels Feuchtigkeit .. 908
9.7.3.1 Einfluss der Verfahrensparameter 908
9.7.3.2 Vernetzungstechniken 909

9.8 Strukturen und Eigenschaften von vernetzten Polyolefinen 914
9.8.1 Strukturen 914
9.8.2 Analytische Methoden zur Untersuchung der Polyolefin-vernetzung 915
9.8.3 Allgemeine Eigenschaften 918

9.9 Spezifische Eigenschaften und Anwendungen von vernetzten Polyolefinen 919
9.9.1 Produktdifferenzierung und Technologiewettbewerb 920
9.9.2 Draht- und Kabelisolierungen 922
9.9.2.1 Isolierung von Niederspannungskabeln 924
9.9.2.2 Isolierung von Mittelspannungskabeln 924
9.9.2.3 Isolierung von Hochspannungskabeln 926
9.9.3 Rohr- und Rohrleitung 928
9.9.4 Vernetzte Schäume 935
9.9.5 Andere Anwendungen 938

9.10 Kontrollierter Abbau von Polypropylen 940
9.10.1 Einfluss der Prozessparameter 943
9.10.1.1 Auswahl der Peroxide 944
9.10.1.2 Peroxidkonzentration 946
9.10.1.3 Verarbeitungstemperatur 947
9.10.1.4 Abbauverhältnis 948
9.10.1.5 Verarbeitungsanlagen 949
9.10.1.6 Stabilisierungspakete und andere Zusatzstoffe 951
9.10.2 Viskositätsabbau von Random- und Impactcopolymeren 953
9.10.3 Eigenschaften von abgebauten Polypropylenen 955
9.10.4 Peroxidfreier Viskositätsabbau 956

9.11 Technologische Trends und Ausblick 961

9.12 Liste der Lieferanten, Hersteller und Handelsnamen 965

9.13 Literatur 966

10 Chemische Treibmittel 979
Helmut Hurnik

10.1 Einleitung 979

10.2 Wirkungsweise von Treibmitteln 979
10.2.1 Allgemeine Anforderungen für die Auswahl 981
10.2.2 Charakterisierung von Treibmitteln 981

10.3 Produktklassen und Wirkmechanismen 982
10.3.1 Azoverbindungen 983
10.3.1.1 Azodicarbonsäurediamid (ADC) 983
10.3.1.2 Zersetzungsmechanismus 984
10.3.1.3 Beeinflussung der Zersetzung 985
10.3.2 Hydrazin-Derivate 989
10.3.2.1 *p*-Toluolsulfonylhydrazid (TSH) 989
10.3.2.2 *p,p'*-Oxybis(benzolsulfonylhydrazid) (OBSH) 990
10.3.3 Semicarbazide 992
10.3.3.1 *p*-Toluolsulfonylsemicarbazid (TSSC) 992
10.3.4 Tetrazole 993
10.3.4.1 5-Phenyltetrazol (5-PT) 993
10.3.5 N-Nitrosoverbindungen 994
10.3.5.1 N,N'-Dinitrosopentamethylentetramin (DNPT) 994
10.3.6 Carbonate 995
10.3.6.1 Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$) 995
10.3.6.2 Zersetzungsmechanismus 996

10.4 Funktionsadditive 997

10.5 Treibmittel-Zubereitungen 998

10.6 Prüfung chemischer Treibmittel 1001

10.7 Einarbeitung der Treibmittel 1002
10.7.1 Sicherheitsaspekte 1002
10.7.2 Lieferformen 1002
10.7.3 Anwendungen 1003
10.7.4 Polymere 1004
10.7.5 Wirtschaftliche Bedeutung 1005

10.8 Verarbeitungsverfahren und Einsatzgebiete 1006

10.9 Der Markt für chemische Treibmittel 1009

10.10 Technologischer Trend und Ausblick 1010

10.11 Herstellerverzeichnis und Handelsnamen 1011

10.12 Literatur 1012

11 Flammschutzmittel 1015
Jürgen Troitzsch

11.1 Einleitung 1015

11.2 Der Vorgang des Brennens 1016
11.2.1 Brandablauf 1016
11.2.2 Die Flamme 1018

11.3 Markt 1020

11.4 Kunststoffe und Flammschutzmittel 1021
11.4.1 Verbrennungsprozess und Wirkungsweise von Flammschutzmitteln 1021
11.4.2 Halogenhaltige Flammschutzmittel 1023
11.4.2.1 Bromhaltige Flammschutzmittel 1024
11.4.2.2 Chlorhaltige Flammschutzmittel 1028
11.4.3 Phosphorhaltige Flammschutzmittel 1029
11.4.4 Stickstoffhaltige Flammschutzmittel 1033
11.4.5 Intumeszierende Flammschutzmittel 1035
11.4.6 Anorganische Flammschutzmittel 1037
11.4.6.1 Aluminiumhydroxid 1038
11.4.6.2 Magnesiumhydroxid 1038
11.4.6.3 Borhaltige Flammschutzmittel 1039
11.4.6.4 Zink-/Zinnhaltige-Flammschutzmittel 1040
11.4.6.5 Antimontrioxid als Synergist für halogenhaltige Kunststoffe 1041
11.4.6.6 Weitere synergistisch wirkende Flammschutzmittel . . 1042
11.4.6.7 Expandierbarer Graphit 1042
11.4.6.8 Nanocomposites als Flammschutzmittel 1043

11.5 Flammschutzmittelrezepturen für wichtige Polymere 1044

11.6 Nationale und internationale Brandprüfungen 1047
11.6.1 Bauwesen 1048
11.6.1.1 Deutschland 1048
11.6.1.2 Frankreich 1048
11.6.1.3 Vereinigtes Königreich 1049
11.6.1.4 Europäische Union 1050
11.6.2 Elektrotechnik, Elektronik, Kabel 1056
11.6.2.1 Brandtests 1057
11.6.2.2 Brandtests für Kabel und Leitungen 1059
11.6.3 Verkehrswesen 1060
11.6.3.1 Kraftfahrzeuge 1060
11.6.3.2 Schienenfahrzeuge 1061

11.7 Zukünftige Entwicklungen 1063
11.7.1 Flammschutzmittelmärkte 1063
11.7.2 Vorschriften und Prüfverfahren 1064

11.8 Lieferanten von Flammschutzmitteln 1065

11.9 Literatur 1068

12 Füllstoffe und Verstärkungsmittel 1069
Michael Knerr, Emil Hersche

12.1 Einleitung 1069
12.1.1 Definitionen 1069
12.1.2 Wirtschaftliche Bedeutung von Füllstoffen 1070

12.2 Eigenschaften von Füllstoffen 1071
12.2.1 Formfaktor 1071
12.2.2 Korngrößenverteilung 1072
12.2.2.1 Mittlerer Teilchendurchmesser (d 50 %) 1073
12.2.2.2 Oberer Schnitt 1073
12.2.2.3 Die spezifische Oberfläche als Maß für den Feinstanteil 1073
12.2.3 Oberflächenenergie 1074
12.2.4 Weitere Eigenschaften von Füllstoffen 1074

12.3 Eigenschaften gefüllter Kunststoffe 1075
12.3.1 Einfluss des Formfaktors 1075
12.3.1.1 Sphärische oder kubische Zuschlagstoffe 1075
12.3.1.2 Plättchen- und faserförmige Füllstoffe 1077
12.3.2 Einfluss der Korngrößenverteilung 1078
12.3.2.1 Einfluss des oberer Schnitts 1078
12.3.2.2 Einfluss der spezifischen Oberfläche 1079
12.3.3 Wirkung einer Oberflächenbeschichtung 1079
12.3.4 Weitere Eigenschaften modifizierter Kunststoffe 1080

12.4 Anwendungskriterien für Füllstoffe und Verstärkungsmittel in Thermoplasten 1083

12.5 Beschreibung der einzelnen Zuschlagstoffe 1086
12.5.1 Runde und kubische Partikel 1086
12.5.1.1 Natürliche Calciumcarbonate 1086
12.5.1.2 Synthetische, gefällte Calciumcarbonate 1088
12.5.1.3 Dolomit 1089
12.5.1.4 Calciumsulfat 1089
12.5.1.5 Bariumsulfat (Schwerspat) 1090
12.5.1.6 Glaskugeln 1090
12.5.1.7 Synthetische Silica 1090

12.5.1.8 Natürliche Silica 1091
12.5.1.9 Silikatkugeln 1091
12.5.1.10 Feldspat und Nephelin-Syenit 1091
12.5.1.11 Industrieruß 1091
12.5.1.12 Holzmehl 1092
12.5.1.13 Metalle und Metalloxide 1092
12.5.2 Plättchenförmige Partikel 1093
12.5.2.1 Talk 1093
12.5.2.2 Kaolin 1095
12.5.2.3 Glimmer 1095
12.5.2.4 Graphit 1096
12.5.2.5 Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid 1096
12.5.3 Nadel- und faserförmige Partikel 1097
12.5.3.1 Wollastonit 1097
12.5.3.2 Whiskers 1098
12.5.3.3 Asbest 1098
12.5.3.4 Glasfasern 1098
12.5.4 Weitere Mineralien 1099
12.5.5 Organische Füllstoffe und Verstärkungsmittel 1100
12.5.6 Elektrisch leitende Zusatzstoffe 1100
12.5.7 Nanofüllstoffe 1100

12.6 Haftvermittler 1101

12.7 Verarbeitung füllstoffhaltiger und verstärkter Kunststoffe 1102
12.7.1 PVC-U Profilextrusion 1102
12.7.2 Rohrextrusion 1104
12.7.3 Compoundieren 1105
12.7.4 Kabelextrusion 1107
12.7.5 Blas- und Flachfolienextrusion 1108
12.7.6 Plattenextrusion und Thermoformen 1109
12.7.6.1 Zuschlagstoffe beim Thermoformen 1109
12.7.6.2 Plattenextrusion 1110
12.7.6.3 Thermoformprozess 1111
12.7.7 Spritzgießen 1113
12.7.8 Holzmehlverarbeitung 1113
12.7.9 Blasformen 1114
12.7.10 Rezyklieren 1115

12.8 Anwendungen füllstoffhaltiger und verstärkter Kunststoffe 1116
12.8.1 PVC-Profile 1116
12.8.2 Mineralien in Rohren 1117
12.8.3 PVC-Plastisol-Produkte 1119
12.8.4 Produkte aus ungesättigten Polyesterharzen 1120

12.8.5 Kabel und Drähte 1122
12.8.6 Blas- und Flachfolien 1123
12.8.7 Platten und tiefgezogene Formteile 1126
12.8.8 Spritzgegossene Artikel 1127
12.8.9 Holzfaserverbundwerkstoffe 1128
12.8.10 Blasgeformte Kunststoff-Hohlkörper 1128
12.8.11 Nukleierung semikristalliner Polymere durch Mineralien 1129
12.8.12 Füllstoffe in technischen Kunststoffen 1130

12.9 Ausblick, technologischer Trend 1130

12.10 Verzeichnis der Handelsnamen und Hersteller von Füllstoffen und Verstärkungsmitteln 1132

12.11 Literatur 1136

13 Biozide Wirkstoffe 1139
Dietmar Ochs

13.1 Einleitung 1139

13.2 Grundlagen 1139
13.2.1 Schadorganismen 1139
13.2.1.1 Bakterien 1140
13.2.1.2 Pilze 1141
13.2.1.3 Algen 1141
13.2.1.4 Biofilme 1142
13.2.2 Rahmenbedingungen für Mikrobenwachstum 1142
13.2.3 Wirkung von Bioziden 1144

13.3 Anwendungen und Effekte 1146
13.3.1 Verwendungszwecke 1146
13.3.2 Anforderungsprofil 1147
13.3.3 Biostabilisation von Kunststoffen und Beschichtungen 1148
13.3.3.1 Mikrobiell bedingte Schädigungsformen bei Kunststoffen 1148
13.3.3.2 Mikrobiologisch anfällige Kunststoffanwendungen 1148
13.3.3.3 Folgen mikrobieller Angriffe auf Kunststoffe 1150
13.3.3.4 Anfällige Substrate 1152
13.3.4 Hygienische Oberflächen 1153
13.3.4.1 Komplementäre Verwendung von bioziden Kunststoffen und Reinigungsprodukten 1156
13.3.4.2 Anwendungen im privaten Bereich 1157

13.4 Stoffe und Technologien 1159
13.4.1 Freisetzung und Aktivität 1159
13.4.2 Wirkstoffe 1160
13.4.2.1 Additive 1160

13.4.3 Immobilisierte Biozide 1163
13.4.4 Regenerationsmethode 1164
13.4.5 Photokatalytisch aktive Oberflächen 1164
13.4.6 Trends und neuere Entwicklungen 1165
13.4.6.1 Antimikrobielle Substanzen natürlichen Ursprungs . . . 1165
13.4.6.2 Anti-adhäsive Oberflächen 1165

13.5 Testmethoden 1167
13.5.1 Agardiffusionstestverfahren 1168
13.5.2 Testverfahren mit direkter Kontamination der Prüfmuster 1170
13.5.3 Testmethoden zur Prüfung der Stabilität von Kunststoffen 1172
13.5.4 Allgemeine Betrachtungen der Testung von antimikrobiellen Effekten 1174
13.5.5 Standardtestmethoden 1176

13.6 Regulatorische Bestimmungen 1178
13.6.1 Europa 1178
13.6.2 USA 1179
13.6.3 REACH-Verordnung 1179

13.7 Herstellerverzeichnis 1180

13.8 Literatur 1183

14 Additiv-Präparationen für die Polyolefin-Stabilisierung 1189
Andreas Thürmer, Thomas Gfrörer

14.1 Einleitung 1189

14.2 Eintrag von Additiven in Polymergries 1190

14.3 Dispersion von Additiven in Polymeren 1191

14.4 Dosiergenauigkeit, Hygiene, Sicherheit 1193

14.5 Methoden der Herstellung von CSB 1195
14.5.1 Agglomerations-Technologien 1195
14.5.1.1 Walzenkompaktierung 1195
14.5.1.2 Pelletierprozess 1197
14.5.2 Extrusionstechnologie 1199

14.6 Zusammenfassung 1201

14.7 Literatur 1202

15 Additive für das werkstoffliche Recycling von Kunststoffen . . 1203
Rudolf Pfaendner

15.1 Einleitung 1203

15.2 Eigenschaften von Kunststoffrezyklaten 1204

15.3 Additive zur Qualitätsverbesserung von Rezyklaten 1206
15.3.1 Nachstabilisierung 1206
15.3.1.1 Polypropylen (PP) 1208
15.3.1.2 Polyethylen (PE) 1211
15.3.1.3 Polyethylenterephthalat (PET) 1212
15.3.1.4 Polyvinylchlorid (PVC) 1213
15.3.1.5 Sonstige Kunststoffrezyklate 1213
15.3.2 Reaktive Additive/Reparatur der Vorschädigung 1213
15.3.3 Kompatibilisatoren/Schlagzähigkeitsmodifikatoren 1215
15.3.4 Sonstige Additive für Rezyklate 1218
15.4 Zusammenfassung und Ausblick 1220
15.5 Literatur 1221

Stichwortverzeichnis 1225

1 Antioxidantien

Alex Wegmann, André Le Gal, Daniel Müller

1.1 Einleitung

Polymere Werkstoffe haben ihre Eignung für technische Anwendungen, wie etwa im Automobilbau, der Elektronik, in Bauanwendungen sowie in der Verfahrens- und Medizinaltechnik hinlänglich bewiesen. Die Auswahl der Werkstoffe hängt von vielen Faktoren ab, wie beispielsweise mechanischen und optischen Anforderungen, elektrischen Eigenschaften, der Permeabilität für Gase und Flüssigkeiten und dergleichen mehr.

In Polymerwerkstoffen laufen während ihrer gesamten Lebensdauer Vorgänge ab, deren irreversible Auswirkungen zusammenfassend als „Alterungsphänomene" bezeichnet werden. Daran sind neben den Polymeren auch Pigmente, Füllstoffe, Verstärkungsmaterialien und diverse Additive beteiligt. Eine physikalische Alterung macht sich anfänglich meist durch eine Versprödung bemerkbar. Sie wird insbesondere bei langandauernder Verwendung bei Temperaturen leicht unterhalb des Schmelz- bzw. Glasübergangspunktes der Polymere verursacht. Verantwortlich dafür sind u. a. Kristallisations-, Relaxations- und Orientierungsprozesse sowie die Aufnahme oder Abgabe niedermolekularer Verbindungen. Eine chemische Alterung entsteht durch Reaktion mit Wasser (Hydrolyse z. B. bei Polyestern, Polyamiden, Polycarbonaten und Polyurethanen), Sauerstoff (Oxidation) oder anderen reaktiven Chemikalien. Die Folgen der physikalischen und der chemischen Alterung sind nicht immer einfach voneinander zu unterscheiden [1].

Wie alle organischen Materialien reagieren natürliche und synthetische Polymere leicht mit Sauerstoff. Dabei verschlechtern sich die mechanischen und optischen Eigenschaften der daraus hergestellten Kunststoffteile [2]. Die Unterscheidung, ob solche Reaktionen ausschließlich thermisch oder unter gleichzeitigem Einfluss von Licht ablaufen, ist von erheblicher praktischer Bedeutung. Das vorliegende Kapitel befasst sich ausschließlich mit der thermischen Oxidation von Polymeren. Diese kann im gesamten Lebenszyklus eines Kunststoffes auftreten, also sowohl während der Herstellung, Lagerung und Verarbeitung der Polymere, als auch während der gesamten Lebensdauer der daraus hergestellten Fertigteile.

Die Einwirkung einer Oxidation auf die chemische Struktur eines Polymers wird generell als Abbau (Degradation) bezeichnet. Die sich daraus ergebenden typischen Folgeerscheinungen in Kunststoffartikeln fallen unter die oben erwähnten Alterungsphänomene. Sie sind einerseits ästhetischer Art (Vergilbung, Glanz- bzw. Transparenzverlust, Verkreidung, Oberflächenrisse etc.), andererseits erfolgt auch – mehr oder weniger parallel dazu – eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften (Schlagzähigkeit, Reißfestigkeit, Dehnung etc.). Auch Pigmente, Füllstoffe, Verstärkungsmaterialien, Flammschutzmittel sowie eine Vielzahl anderer Zusatzstoffe können Abbau und Alterung maßgeblich beeinflussen. Mit fortschreitender Alterung kann das Eigenschaftsbild eines Kunststoffartikels derart verändert werden, dass er schlussendlich seine Gebrauchstüchtigkeit verliert.

Abbau und Alterung können jedoch unterdrückt oder zumindest verzögert werden. Eine Möglichkeit dazu besteht darin, die chemische Struktur der Polymere zu modifizieren, z. B. durch den Einbau von stabileren Comonomeren oder durch die Blockierung reaktiver Endgruppen. Viel gebräuchlicher, da umfassender anwendbar, ist jedoch die Verwendung geeigneter Stabilisatoren (Antioxidantien). Antioxidantien sind chemische Verbindungen, die, einem Polymer zugegeben, bereits in geringer Konzentration (typischerweise im Bereich von 0,05 bis 1,0 Gewichts-%) Abbau und Alterung verzögern können.

Das Wachstum des Verbrauchs an Kunststoffadditiven, sowohl bezüglich Volumen als auch Wert, erfolgte bisher parallel zur Entwicklung der Kunststoffindustrie. Höhere Anforderungen an die Lebensdauer, Dauergebrauchstemperatur und Qualität von Kunststoffartikeln sowie die Tendenz zur Steigerung der Produktivität durch Erhöhung von Verarbeitungstemperatur und Durchsatz bedingen auch eine erhebliche Zunahme der benötigten Menge und der Leistungsfähigkeit der Stabilisatoren. Insbesondere der Wunsch nach Ausweitung der Anwendungsbereiche von Kunststoffen in Richtung höherer Temperaturbeständigkeit führt dabei an die Grenzen der Belastbarkeit organischer Moleküle.

Der Einsatz von Antioxidantien in der Kunststoffindustrie ist in den Tabellen 1.1 bis 1.4 in Zahlen veranschaulicht. Der weitaus größte Teil davon – mehr als 60 % – wird in Polyolefinen verwendet, ungefähr 13 % in Styrolpolymeren sowie etwa 10 % in technischen Kunststoffen (Polycarbonat, Polyester, Polyamid, Polyacetal etc.).

Tabelle 1.1 Globaler Verbrauch an Antioxidantien in Kunststoffen in 2007, unterteilt in Regionen [Quelle: Philip Townsend Associates, Inc.]

Region	Verbrauch (Kilotonnen)	Umsatz (Millionen USD)	Anteil am Gesamtverbrauch (%)	Anteil am Gesamtumsatz (%)
Nord-Amerika	85,0	435,1	25	23
Europa	86,0	498,1	26	27
China	41,0	217,2	12	12
Asien/Pazifik (ohne China)	87,3	490,5	26	26
Rest der Welt	37,6	225,7	11	12
Gesamt	336,9	1.866,7	100	100

Tabelle 1.2 Globaler Verbrauch an Antioxidantien in Kunststoffen in 2007, unterteilt in Regionen und Typen in Kilotonnen [Quelle: Philip Townsend Associates, Inc.]

Antioxidantien (AO)[a]	Nord-Amerika	Europa	China	Asien/Pazifik[b]	Rest der Welt	Gesamtverbrauch (Kilotonnen)	Anteil am Gesamtantioxidantienverbrauch (%)
Phenolische AO							
AO-2	2,0	2,6	1,7	4,5	1,2	12,0	4
AO-3/AO-18-Typen	25,0	30,0	14,0	32,0	17,0	118,0	35
Andere	11,0	14,4	4,3	16,5	5,8	52,0	15
Phenolische AO gesamt	**38,0**	**47,0**	**20,0**	**53,0**	**24,0**	**182,0**	**54**
Organophosphite							
PS-1/flüssige-Typen[c]	18,0	9,0	3,0	8,0	2,0	40,0	12
PS-2-Typen	16,0	18,0	12,0	16,0	8,0	70,0	21
Andere Phosphite	4,5	3,0	2,4	3,2	1,5	14,6	4
Organophosphite gesamt	**38,5**	**30,0**	**17,4**	**27,2**	**11,5**	**124,6**	**37**
Thioether	**6,5**	**7,2**	**2,3**	**6,0**	**1,1**	**23,1**	**7**
Andere[d]	**2,0**	**1,8**	**1,3**	**1,1**	**1,0**	**7,2**	**2**
Gesamt	**85,0**	**86,0**	**41,0**	**87,3**	**37,6**	**336,9**	**100**

[a] Ein Verzeichnis der chemischen Strukturen, CAS-Nummern, Handelsnamen und Produzenten von Stabilisatoren befindet sich im Abschnitt 1.7
[b] Ohne China
[c] Schließt Gebrauch als sekundäre Antioxidantien ein, sofern separat und nicht in Mischungen verkauft
[d] Schließt Amine, Metalldesaktivatoren und Antioxidantien aus natürlichen Quellen ein

Tabelle 1.3 Globaler Umsatz an Antioxidantien in Kunststoffen in 2007, unterteilt in Region und Typen in Millionen USD [Quelle: Philip Townsend Associates, Inc.]

Antioxidantien (AO)[a]	Nord-Amerika	Europa	China	Asien/Pazifik[b]	Rest der Welt	Gesamtumsatz (Mio. USD)	Anteil am Gesamtantioxidantienumsatz (%)
Phenolische AO							
AO-2	7,6	10,4	5,6	16,7	4,3	44,6	2
AO-3/AO-18-Typen	120,0	156,0	65,8	166,4	81,6	589,8	32
Andere	81,4	125,0	38,6	129,6	64,1	438,7	24
Phenolische AO gesamt	**209,0**	**291,4**	**110,0**	**312,7**	**150,0**	**1.073,1**	**58**
Organophosphite							
PS-1/flüssige-Typen[c]	81,0	44,1	13,5	39,2	9,2	187,0	10
PS-2-Typen	75,2	93,6	56,4	80,0	36,8	342,0	18
Andere Phosphite	30,5	27,3	14,5	16,8	10,4	99,5	5
Organophosphite gesamt	**186,7**	**165,0**	**84,4**	**136,0**	**56,4**	**628,5**	**33**
Thioether	**25,4**	**27,4**	**10,4**	**38,7**	**7,3**	**109,2**	**6**
Andere[d]	**14,0**	**14,4**	**12,4**	**3,1**	**12,0**	**55,9**	**3**
Gesamt	**435,1**	**498,2**	**217,2**	**490,5**	**225,7**	**1.866,7**	**100**

[a] Ein Verzeichnis der chemischen Strukturen, CAS-Nummern, Handelsnamen und Produzenten von Stabilisatoren befindet sich im Abschnitt 1.7
[b] Ohne China
[c] Schließt Gebrauch als sekundäre Antioxidantien ein, sofern separat und nicht in Mischungen verkauft
[d] Schließt Amine, Metalldesaktivatoren und Antioxidantien aus natürlichen Quellen ein

Tabelle 1.4 Globaler Verbrauch an Antioxidantien in Kunststoffen in 2007 nach Polymertypen (in Kilotonnen) [Quelle: Philip Townsend Associates, Inc.]

Polymer	Nord-Amerika	Europa	China	Asien/Pazifik[a]	Rest der Welt	Gesamtverbrauch (Kilotonnen)	Anteil am Gesamtantioxidantienverbrauch (%)
PE-LD	5,3	7,2	1,6	2,5	3,0	19,6	6
PE-LLD	7,2	4,0	1,8	5,0	3,8	21,8	6
PE-HD	12,0	8,0	4,0	10,5	8,5	43,0	13
PP	29,5	33,0	20,0	29,8	13,6	125,9	37
PVC	6,5	3,5	4,3	8,2	3,8	26,3	8

Tabelle 1.4 *(Fortsetzung)*

Polymer	Nord-Amerika	Europa	China	Asien/Pazifik[a]	Rest der Welt	Gesamtverbrauch (Kilotonnen)	Anteil am Gesamtantioxidantienverbrauch (%)
PS	5,5	6,5	1,3	9,0	2,0	24,3	7
ABS/SAN	3,4	4,0	1,5	10,8	0,3	20,0	6
PA	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	1,1	< 1
PC	1,5	2,0	2,7	0,8	0,1	7,1	2
POM	0,4	0,4	0,4	0,5	–	1,7	1
PET/PBT	1,0	1,0	0,2	0,5	–	2,7	1
PET für Flaschen/Filme	0,7	0,4	0,3	0,6	0,2	2,2	1
Modifizierte PPE	1,2	0,6	0,1	0,4	–	2,3	1
Andere Thermoplaste	3,0	2,0	0,6	3,5	0,8	9,9	3
PUR-Schäume/-Fasern	4,6	3,5	1,0	2,0	0,4	11,5	3
Duroplaste	3,0	9,6	0,9	3,0	1,0	17,5	5
Gesamt	**85,0**	**86,0**	**41,0**	**87,3**	**37,6**	**336,9**	**100**

[a] ohne China

In den folgenden Abschnitten werden der thermooxidative und thermische Abbau von Polymeren, vorwiegend Thermoplasten, sowie geeignete Stabilisierungsmaßnahmen detailliert besprochen.

1.2 Oxidativer Abbau von Polymeren

1.2.1 Einleitung

Die meisten Polymere werden durch Kettenpolymerisation, Polyaddition oder Polykondensation hergestellt. Durch die nachfolgende Verarbeitung, üblicherweise in mehreren Schritten, werden daraus kommerzielle Fertigteile hergestellt. Dabei werden die Polymere starker Hitze und mechanischer Beanspruchung ausgesetzt. Oft sollen diese Endartikel mehrere Jahre in Gebrauch stehen, mit nur minimalen Änderungen in Bezug auf die chemischen, physikalischen und ästhetischen Eigenschaften. Die Kunststoffartikel kommen jedoch überwiegend während ihrer ganzen

Lebensdauer mit Sauerstoff, Wärme, Licht und Wasser in Berührung. Unter diesen Bedingungen können Polymerketten gespalten und abgebaut werden. Es können jedoch auch neue Kettenverzweigungen entstehen oder Vernetzungsreaktionen stattfinden. Es ist außerordentlich wichtig für die Kunststoffindustrie, diese Prozesse verstehen, beeinflussen und, im besten Fall, vermeiden zu können.

Durch die Oxidation von Polymeren entstehen eine Vielzahl von Abbauprodukten, wie z. B. Peroxide, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren, Persäuren, Perester, γ-Lactone etc. Hohe Temperaturen, Bestrahlung und Katalysatorrückstände, beispielsweise in Form von Metallen bzw. Metallionen, erhöhen die Oxidationsgeschwindigkeit. Viele Polymere enthalten Strukturelemente, die Oxidationsreaktionen besonders begünstigen. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass deren Abbauprodukte die gleichen funktionellen Gruppen enthalten, wie sie auch bei der Oxidation von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen entstehen.

Polymere unterscheiden sich erheblich in ihrer inhärenten Oxidationsbeständigkeit. Während Polypropylen (PP) schon bei Umgebungstemperatur eine gewisse Oxidationsempfindlichkeit aufweist, sind Polystyrol (PS) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) auch bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen relativ stabil. Stark ungesättigte Polymere, wie z. B. Copolymere auf Basis von Butadien oder Isopren, sind besonders oxidationsempfindlich. Auch werden bei einem gegebenen Polymer, in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens (und damit z. B. Art und Menge von Katalysatorrückständen) und der Morphologie (Kristallinität, Anordnung und Orientierung von Struktureinheiten), ganz unterschiedliche Oxidationsbeständigkeiten beobachtet.

1.2.2 Autoxidation

Die Oxidation von Polymeren wurde erstmals anhand der Alterung von Naturkautschuk untersucht. Hoffmann [3] erkannte dabei den Zusammenhang zwischen der Alterung des Kautschuks und der Absorption von Sauerstoff. Die Reaktion von organischen Verbindungen mit molekularem Sauerstoff wurde später „Autoxidation“ genannt, weil solche Reaktionen in der Regel spontan ablaufen, sobald organische Materialien atmosphärischem Sauerstoff ausgesetzt sind. Die Autoxidation wird durch zwei spezifische Merkmale charakterisiert: Autokatalyse (eine chemische Reaktion wird durch die dabei entstehenden Endprodukte beschleunigt) und Inhibierung durch Additive. Beides ist typisch für Radikalreaktionen (auch homolytische Reaktionen genannt), bei denen es sich fast ausnahmslos um Kettenreaktionen handelt. Bolland und Gee [4] [5] haben Autoxidationsreaktionen als durch freie Radikale initiierte Kettenreaktionen interpretiert. Diese laufen, wie auch andere Radikalreaktionen, in drei Stufen ab:

- einer Startphase, in der freie Radikale gebildet werden,
- einer Fortpflanzungsphase, in der Oxidationsprodukte gebildet werden, die zu Kettenwachstum und –verzweigung führen, und schließlich
- einer Abbruchphase, in welcher die freien Radikale desaktiviert werden (Schema 1.1).

Kettenstart:

$$\begin{matrix} R-H \\ R-R \end{matrix} \longrightarrow R^{\bullet} \qquad (1.1)$$

Kettenfortpflanzung:

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet} \qquad (1.2)$$

$$ROO^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet} \qquad (1.3)$$

$$RO^{\bullet} + RH \longrightarrow ROH + R^{\bullet} \qquad (1.4)$$

$$^{\bullet}OH + RH \longrightarrow H_2O + R^{\bullet} \qquad (1.5)$$

$$R^{\bullet} + \diagdown C=C \diagup \longrightarrow R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\bullet} \qquad (1.6)$$

$$R^1-\overset{O^{\bullet}}{\underset{R^3}{C}}-R^2 \xrightarrow[\beta\text{-Spaltung}]{} R^1-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^2 + R^{3\bullet} \qquad (1.7)$$

$$R^{\bullet} \xrightarrow[\text{Fragmentierung}]{} \text{Olefin} + R'^{\bullet} \qquad (1.8)$$

Kettenverzweigung:

$$ROOH \longrightarrow RO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \qquad (1.9)$$

$$2\,ROOH \longrightarrow RO^{\bullet} + ROO^{\bullet} + H_2O \qquad (1.10)$$

Kettenabbruch:

$$R^{\bullet} + ROO^{\bullet} \longrightarrow ROOR \qquad (1.11)$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R-R \qquad (1.12)$$

$$R^{\bullet} + RO^{\bullet} \longrightarrow R-O-R \qquad (1.13)$$

$$2\,R^{\bullet} \xrightarrow[\text{Disproportionierung}]{} RH + \text{Olefin} \qquad (1.14)$$

$$2\,ROO^{\bullet} \longrightarrow \sim\sim\overset{O}{\overset{\|}{R}}\sim\sim + \sim\sim\overset{OH}{\overset{|}{R}}\sim\sim + O_2 \qquad (1.15)$$

Schema 1.1 Schematischer Ablauf der Autoxidation von Polymeren

Startphase: Eine direkte Oxidation eines Polymers mit molekularem Sauerstoff als bimolekulare Reaktion ist aus kinetischer und thermodynamischer Sicht ungünstig. Während der Verarbeitung in der Schmelze können jedoch Polymere (RH) durch Einwirkung von Wärme allein oder in Verbindung mit mechanischer Beanspruchung (Scherung) reaktive, kohlenstoffzentrierte Radikale (sog. Makroalkylradikale, $R^{\bullet}$, Schema 1.1, Reaktion 1.1) bilden. Auch eine langandauernde thermische Belastung kann durch Änderungen von Molekülschwingungen zu einer lokalen Überschreitung der Bindungsenergie von C–C-Bindungen führen, und damit ebenfalls Alkylradikale entstehen lassen [6]. Eine großtechnische Herstellung von absolut regulären und reinen Polymeren ist nicht möglich und somit können auch „Fehlstellen" in der chemischen Struktur, Katalysatorrückstände und andere Verunreinigungen während der Verarbeitung zur Bildung von Alkylradikalen führen.

Kettenwachstumsphase: Alkylradikale reagieren mit molekularem Sauerstoff, der im Polymer gelöst ist, praktisch ohne Aktivierungsenergie zu Peroxyradikalen (Schema 1.1, Reaktion 1.2), d.h. die Reaktion ist bei jeder Temperatur ungefähr gleich schnell. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion der meisten Alkylradikale mit Sauerstoff ist von der Ordnung 10^7 bis 10^9 mol^{-1} s^{-1} [7]. Die Abstraktion eines Wasserstoffs durch ein Peroxyradikal unter Bildung eines Hydroperoxids (Schema 1.1, Reaktion 1.3) bedingt hingegen die Auflösung einer C–H-Bindung. Diese Reaktion benötigt eine Aktivierungsenergie, und ist demzufolge der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Autoxidation. Die Geschwindigkeit der Reaktion 1.3 ist sowohl eine Funktion der Bindungsenergie der zu spaltenden C–H-Bindung, als auch der Stabilität des entstehenden Radikals. Folglich nimmt die Geschwindigkeit der Abstraktionsreaktion im Polymer innerhalb der folgenden Reihe ab: allylischer > benzylischer = tertiärer > sekundärer > primärer Wasserstoff [8] bis [13]. Primäre und sekundäre Peroxyradikale können Wasserstoff rascher abstrahieren als die entsprechenden tertiären Radikale [9] [10]. Am reaktivsten sind jedoch Acylperoxyradikale [14].

Kettenverzweigungsphase: Der Zerfall von Hydroperoxiden in Alkoxy- und Hydroxyradikale (Schema 1.1, Reaktion 1.9) benötigt eine beträchtliche Aktivierungsenergie. Deshalb nimmt die Geschwindigkeit erst mit steigender Temperatur zu. Die Reaktion wird aber auch durch Licht bzw. Metallionen (siehe Schema 1.18) katalysiert. Alkoxy- und Hydroxyradikale sind äußerst reaktiv und können ihrerseits wieder mit Wasserstoffatomen in Polymeren reagieren (Schema 1.1, Reaktionen 1.4 und 1.5).

Abbruchphase: Falls genügend Sauerstoff vorhanden ist und die Bildung der Peroxyradikale nicht bei zu hoher Temperatur stattfindet, verläuft der Kettenabbruch hauptsächlich gemäß Reaktion 1.15 durch eine Reaktion von Peroxyradikalen [15]. Unter sauerstoffarmen Bedingungen, d.h. wenn die Konzentration von $[R^{\bullet}]$ viel höher ist, als von $[ROO^{\bullet}]$, erfolgt eine Rekombination gemäß den Reaktionen 1.11

und 1.12. Eine weitere wichtige Kettenabbruchreaktion ist die Disproportionierung von Alkylradikalen, wie in Reaktion 1.14 dargestellt.

Die Autoxidation lässt sich sehr anschaulich als zyklischer Vorgang darstellen (Bild 1.1). Dabei wird deutlich, dass mit jedem Durchlaufen des Zyklus weitere Radikale generiert werden, die zu einem weiteren Abbau des Polymers führen können. Oxidative, autokatalytische Abbaureaktionen sind am Anfang langsam (Induktionsperiode) und werden erst mit zunehmender Konzentration der dabei neu entstehenden Hydroperoxide schneller (Bild 1.2).

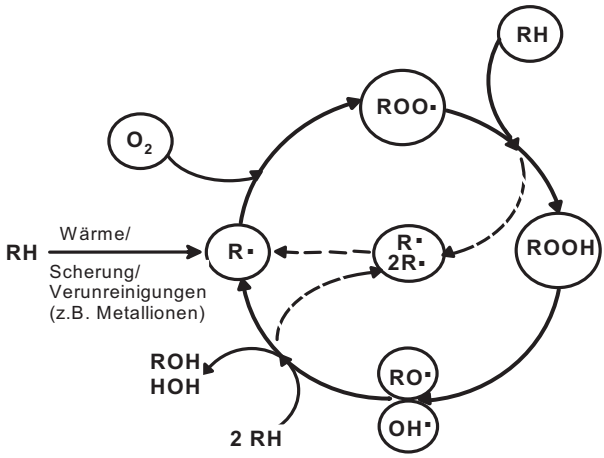


Bild 1.1 Schematischer Ablauf der Autoxidation von Polymeren

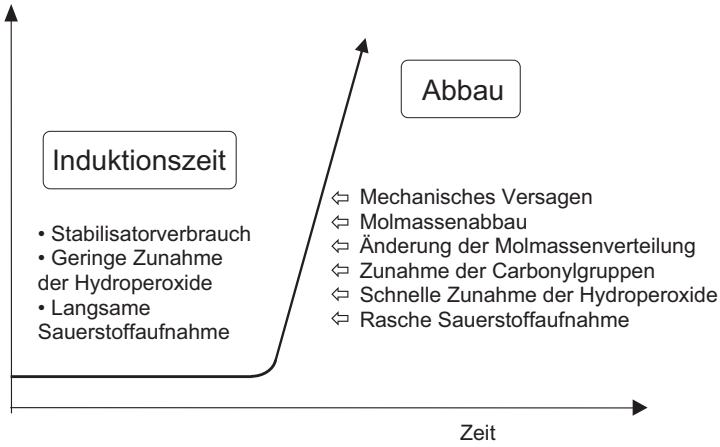
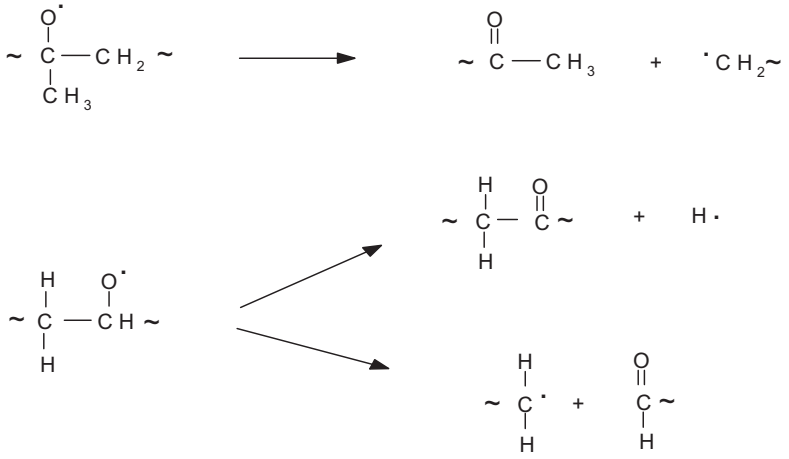


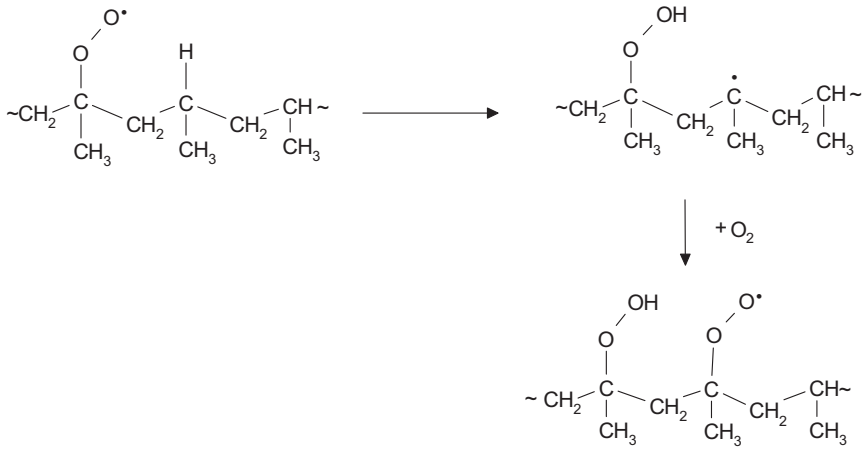
Bild 1.2 Eigenschaftsänderungen während des thermooxidativen Abbaus von Polymeren

Von besonderer Wichtigkeit sind Reaktionen, die zu einer Veränderung der Polymereigenschaften, wie z. B. der mittleren molaren Masse und der Molmassenverteilung führen. Solche Veränderungen haben einen unmittelbaren Einfluss auf die Lebensdauer der Polymere und sind somit die Hauptursache für vorzeitiges Versagen in sauerstoffreicher Umgebung. Die wichtigste Kettenfortpflanzungsreaktion, die zu einer Spaltung der Makromoleküle führt, ist die sogenannte β-Spaltungsreaktion eines Alkoxyradikals (Schema 1.1, Reaktion 1.7 und Schema 1.2). Im Falle von Polyethylen (PE) kann jedoch das sekundäre Alkoxyradikal, anstelle einer β-Spaltung auch eine „Käfigreaktion" eingehen, die zur Bildung einer Ketogruppe im Polymer führt (Schema 1.2, mittlere Reaktion).



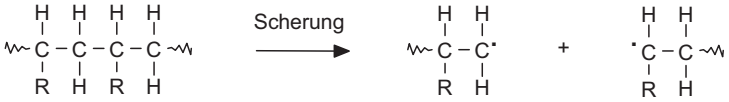
Schema 1.2 β-Spaltung von sekundären und tertiären Alkoxyradikalen

Die β-Spaltungsreaktionen an tertiären Alkoxyradikalen, wie im Fall von PP, führen im Allgemeinen zu einer Kettenspaltung im Makromolekül. Zudem können in PP und anderen Polymeren mit verzweigten Alkanen als repetitiven Einheiten, wie z. B. auch bei PS, über die Bildung von 6-gliedrigen Übergangszuständen bevorzugt Hydroperoxidsequenzen im Polymerrückgrat entstehen (siehe Schema 1.3). Dies ist der Grund, weshalb ein oxidativer Abbau in PP leichter eintritt als in PE.



Schema 1.3 Reaktion von molekularem Sauerstoff mit einem PP-Makroalkylradikal

Während der Polymerverarbeitung, z.B. durch Extrusion, können durch hohe Scherkräfte in den Verarbeitungsmaschinen Alkylradikale gebildet werden (thermomechanischer Abbau, siehe Schema 1.4). Der in der Polymerschmelze gelöste Sauerstoff wird dabei so rasch aufgebraucht, dass ein Ersatz durch Diffusion nicht stattfinden kann. Infolgedessen ist die Konzentration an Alkylradikalen ($R^{\bullet}$) viel größer als die an Peroxyradikalen ($ROO^{\bullet}$). In diesem Fall erfolgt der weitere Polymerabbau über Kettenreaktionen der Alkylradikale.



Schema 1.4 Bildung von Alkylradikalen während der Polymerverarbeitung

Eine Fragmentierung von Makroalkylradikalen vermindert, ebenso wie eine β-Spaltung, die mittlere molare Masse eines Polymers (Schema 1.1, Reaktion 1.8). Eine Rekombination von zwei Makroalkylradikalen (Schema 1.1, Reaktion 1.12) führt dagegen zu einer Molmassenerhöhung, während bei der Disproportionierung von zwei Alkylradikalen (Schema 1.1, Reaktion 1.14) die mittlere molare Masse gleich bleibt. Die Addition von Alkylradikalen an Kohlenstoffdoppelbindungen (Schema 1.1, Reaktion 1.6) hängt zum großen Teil von deren Substitution ab. Bei Polyisoprendoppelbindungen ist die Addition wesentlich langsamer als bei Polybutadiendoppelbindungen [16].

Die Verarbeitung von PP und PS bewirkt gewöhnlich eine Verringerung der Molmasse durch Kettenspaltung. Ebenso kann die Verarbeitung von PE zu einer Molmassenerniedrigung führen, aber auch zu Kettenverzweigungen bis hin zu einer

vollständigen Vernetzung und Gelierung (Bild 1.3 und Bild 1.4). Das Verhalten dieses Polymers hängt von den Verarbeitungsbedingungen ab, z. B. von Scherung und Temperatur sowie auch von der spezifischen Struktur des Makromoleküls, z. B. der Anzahl endständiger Vinylgruppen [17] bis [20].

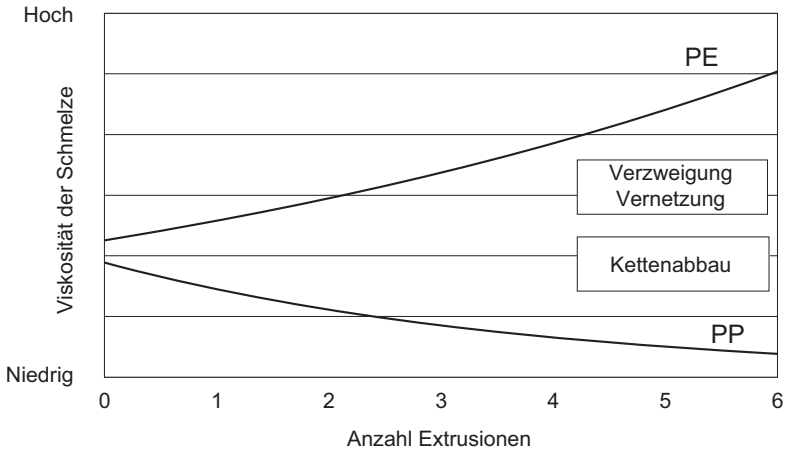


Bild 1.3 Viskositätsänderung während der Verarbeitung von unstabilisiertem PE und PP

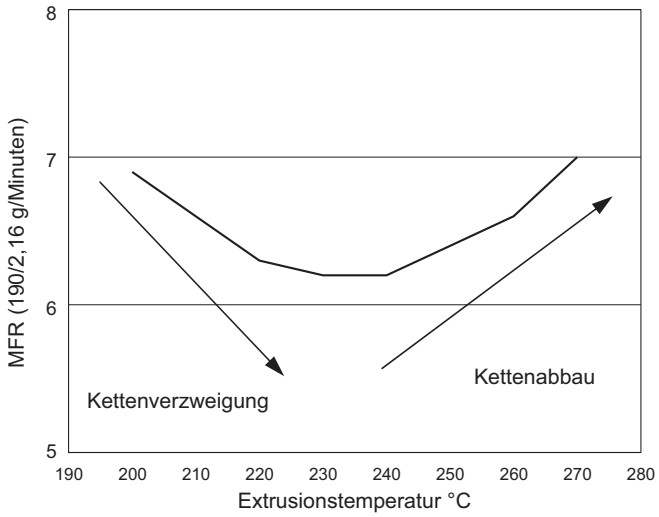


Bild 1.4 Schmelzflussindex (MFR) eines PE-LLD in Abhängigkeit von der Extrusionstemperatur

Die Widerstandsfähigkeit eines Polymers gegen einen thermooxidativen Abbau ist im Allgemeinen durch die Leichtigkeit der Peroxidbildung bestimmt (siehe Kapitel 9 „Vernetzung und kontrollierter Abbau von Polyolefinen“). Somit ist die Oxidationsstabilität mit der Abstraktionsgeschwindigkeit eines Wasserstoffatoms von

einem Kohlenstoffatom in der Haupt- oder einer Nebenkette des Polymers verbunden.

In teilkristallinen Polymeren, insbesondere Polyolefinen, ist der thermooxidative Abbau ein heterogener Vorgang. Sauerstoff ist nur in den amorphen Zonen löslich, deshalb sind diese oxidationsempfindlicher als kristalline Bereiche [21]. Sogenannte Verbindungsmoleküle (engl.: tie molecules), die zwei kristalline Bereiche über eine amorphe Zone hinweg verbinden, sind maßgeblich verantwortlich für die mechanische Festigkeit dieser Polymere (siehe Abschnitt 1.4.2.2). Eine oxidative Spaltung solcher Verbindungsmoleküle in der amorphen Zone kann deshalb rasch zu einem Verlust an mechanischer Festigkeit führen [22].

1.2.3 Inhibierung der Autoxidation

Geeignete Stabilisatoren, sogenannte Antioxidantien, die einem Polymer üblicherweise in kleinen Mengen (bis zu ca. 2 %) vor der Verarbeitung zugegeben werden, können dessen thermooxidativen Abbau weitgehend unterbinden. Bild 1.5 zeigt die Möglichkeiten, autokatalytische Oxidationsreaktionen innerhalb des Autoxidationszyklus zu verhindern oder zumindest zu verlangsamen.

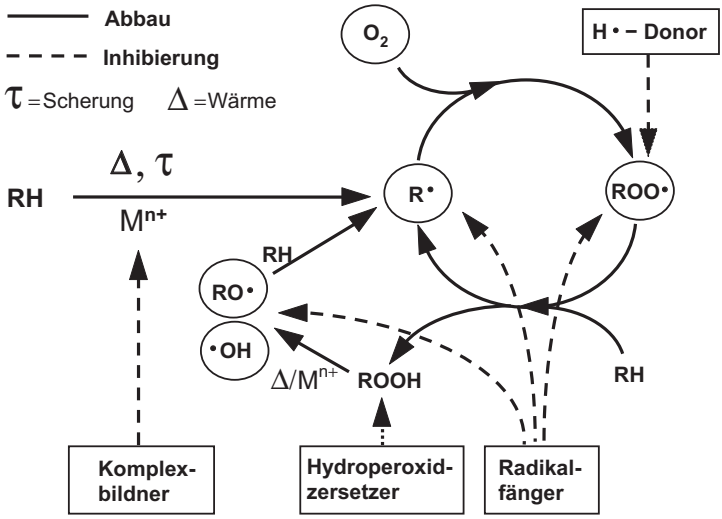


Bild 1.5 Möglichkeiten der Inhibierung des thermooxidativen Abbaus

Freie, kohlenstoffzentrierte Radikale (R•) mithilfe von Radikalfängern zu neutralisieren, ist eine Möglichkeit, die Autoxidation in einer frühen Phase zu unterdrücken. Neuentwickelte Alkylradikalfänger haben sich demzufolge auch unter sauerstoffarmen Bedingungen als wirksame Inhibitoren erwiesen (siehe Abschnitt 1.3.3).

In sauerstoffreicher Atmosphäre allerdings lässt sich die sehr schnelle Reaktion von Alkylradikalen mit molekularem Sauerstoff kaum vermeiden. Die dabei gebildeten Peroxyradikale ($ROO^{\bullet}$) können aber mit H-Donoren abgefangen und zu Hydroperoxiden umgesetzt werden (siehe Abschnitt 1.3.1). Deren Zerfall in sehr reaktive Radikale (siehe Schema 1.1, Reaktion 1.9) wiederum, lässt sich durch Zugabe von Hydroperoxidzersetzern vermeiden, da inerte Reaktionsprodukte gebildet werden (siehe Abschnitt 1.3.2). H-Donoren (kettenabbrechende Donoren) und Radikalfänger (kettenabbrechende Akzeptoren) werden als primäre Antioxidantien, Hydroperoxidzersetzer als sekundäre (präventive) Antioxidantien bezeichnet. Polymere, die in direktem Kontakt zu Metallen stehen, z. B. Kupfer in Kabelanwendungen, können leicht abgebaut werden. Unter solchen Umständen bewirken Metalldesaktivatoren (MD) eine wesentliche Verlängerung der Lebensdauer der Fertigteile (siehe Abschnitt 1.3.4).

Antioxidantien sollen Kunststoffe während der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung unter gegebenen Umweltbedingungen wirksam schützen. Deshalb ist es auch wichtig, den Stabilisatorverlust im Substrat zu minimieren. Demzufolge haben Antioxidantien, die in Anwendungen mit langzeitthermischer Belastung verwendet werden, im Allgemeinen eine mittlere molare Masse > 500 g/mol. Die Wirksamkeit eines Antioxidans in der Verarbeitung hängt von seiner Fähigkeit ab, die angegriffenen Stellen im Polymer durch Diffusion in der viskosen Schmelze rasch zu erreichen. Eine gute Verträglichkeit und Löslichkeit im Polymer, eine niedrige Flüchtigkeit, und eine hohe Resistenz gegen eine Extraktion in die Umwelt sind deshalb sehr wichtige Eigenschaften.

Wenn Kunststoffe in Kontakt mit Lebensmitteln oder Trinkwasser kommen können bzw. für Kinderspielzeug oder im medizinischen/pharmazeutischen Bereich eingesetzt werden, müssen auch deren Stabilisatoren zusätzliche lebensmittelrechtliche und/oder sicherheitsrelevante Anforderungen erfüllen.

Diverse ausführliche Übersichtsartikel zum Thema der Verhinderung der Autoxidation von Polymeren sind bereits in der Literatur veröffentlicht worden [2] [23] bis [25]. Malik und Kröhnke weisen jedoch darauf hin, dass die heute verwendeten Theorien bezüglich Polymerabbau und -stabilisierung vielfach auf vereinfachenden Annahmen beruhen und nicht immer die experimentellen Befunde in allen Details erklären können [26].

1.3 Wirkungsweise von Antioxidantien

1.3.1 H-Donoren

Wie bereits erwähnt, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Autoxidationszyklus die Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus einer Polymerkette durch ein Peroxyradikal. Dadurch entsteht ein relativ stabiles, polymergebundenes Hydroperoxid. Falls jedoch dem Peroxyradikal ein noch leichter abspaltbares Wasserstoffatom durch einen von außen zugegebenen Wasserstoffdonor (InH) angeboten wird, werden keine nennenswerten Mengen an Wasserstoffatomen aus der Polymerkette abgespalten, bis der externe Wasserstoffdonor aufgebraucht ist (Schema 1.5: $k_a >> k_3$). Geeignete H-Donoren zeichnen sich dadurch aus, dass deren Radikale relativ stabil sind und nicht durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus der Polymerkette weiterreagieren (Schema 1.5: $k_{ct} << k_a$). Sehr gute H-Donoren sind beispielsweise sterisch gehinderte Phenole und sekundäre aromatische Amine.

$$ROO^{\bullet} + RH \xrightarrow{k_3} ROOH + R^{\bullet} \qquad (1.3)$$

$$ROO^{\bullet} + InH \xrightarrow{k_a} ROOH + In^{\bullet} \qquad (1.16)$$

$$In^{\bullet} + RH \xrightarrow{k_{ct}} InH + R^{\bullet} \qquad (1.17)$$

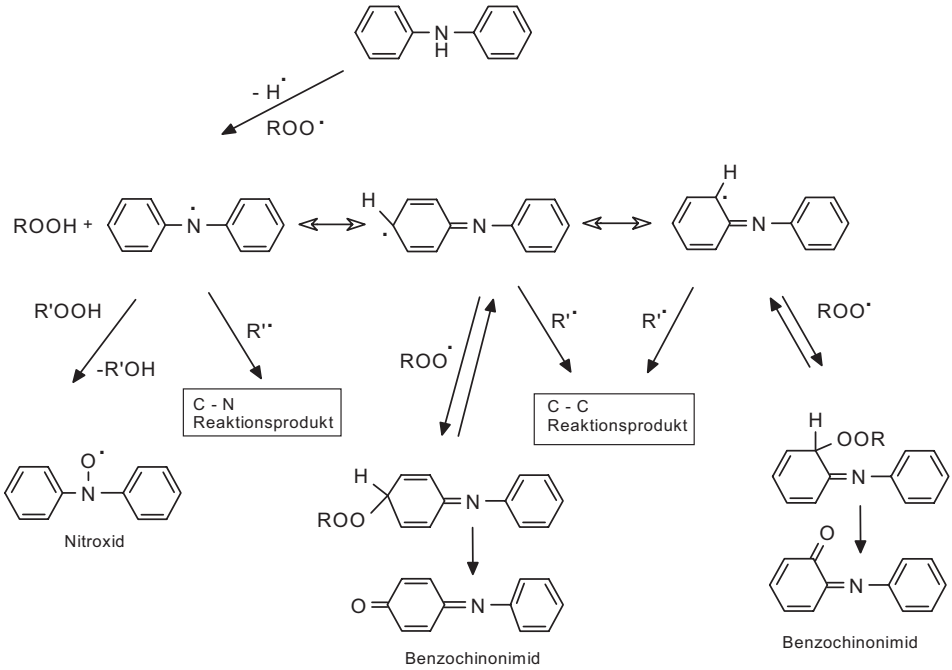
Schema 1.5 Inhibierung der Autoxidation durch H-Donoren

1.3.1.1 Aromatische Amine

Sekundäre aromatische Mono- und Diamine werden schon seit langem als Antioxidantien (AO) eingesetzt [27]. Da sie jedoch, insbesondere in hohen Konzentrationen, zu Verfärbungen in den Endprodukten führen können, ist ihre Verwendung im Kunststoff- und Elastomerbereich im Wesentlichen auf rußgefüllte Gummi-, sowie einige Polyurethananwendungen beschränkt. Wichtige Vertreter dieser Substanzklasse sind AO-36 bis AO-41. (Ein Verzeichnis der chemischen Strukturen, CAS-Nummern, Handelsnamen und Produzenten von Stabilisatoren befindet sich im Abschnitt 1.7). Die meisten aromatischen Amine sind nicht für Anwendungen mit indirektem Lebensmittelkontakt zugelassen, wie z. B. für Verpackungen. Der Reaktionsmechanismus aromatischer Amine als H-Donoren ist in Schema 1.6 aufgeführt [2].

Schema 1.6 Aromatische Amine als Oxidationsinhibitoren

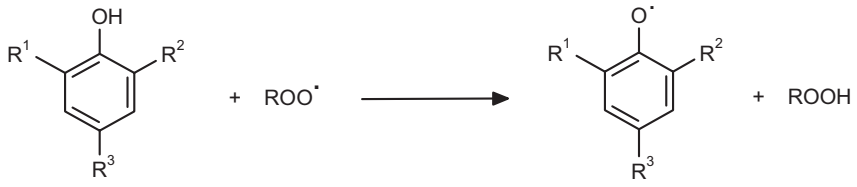
Die Abspaltung von Wasserstoff führt zur Bildung von Aminyl- und entsprechenden mesomeren Kohlenstoffradikalen, die C–C, C–N und N–N Verknüpfungsreaktionen eingehen können, siehe Schema 1.7. Solche Verbindungen haben ebenfalls antioxidative Eigenschaften und können in Nitroxide oder Benzochinonmonoimide umgewandelt werden. Beide Spezies sind als C-Radikalfänger wirksam.



Schema 1.7 Inhibierungsreaktionen ausgehend von aromatischen Aminen

1.3.1.2 Sterisch gehinderte Phenole

Als H-Donoren wirksame phenolische Antioxidantien sind die am weitesten verbreiteten thermooxidativen Polymerstabilisatoren [28]. Natürlich vorkommende Phenole, z. B. α–, β–, γ–, und δ–Tocopherole (Sammelbegriff: Vitamin E) sind als in vivo aktive Antioxidantien bekannt. Zur Stabilisierung von Polymeren wird das α–Isomere verwendet (AO-1). Die Hauptreaktion ist eine Wasserstoffabspaltung der Phenolgruppe und führt zur Bildung eines Hydroperoxids und eines Phenoxyradikals, wie in Schema 1.8 gezeigt wird.

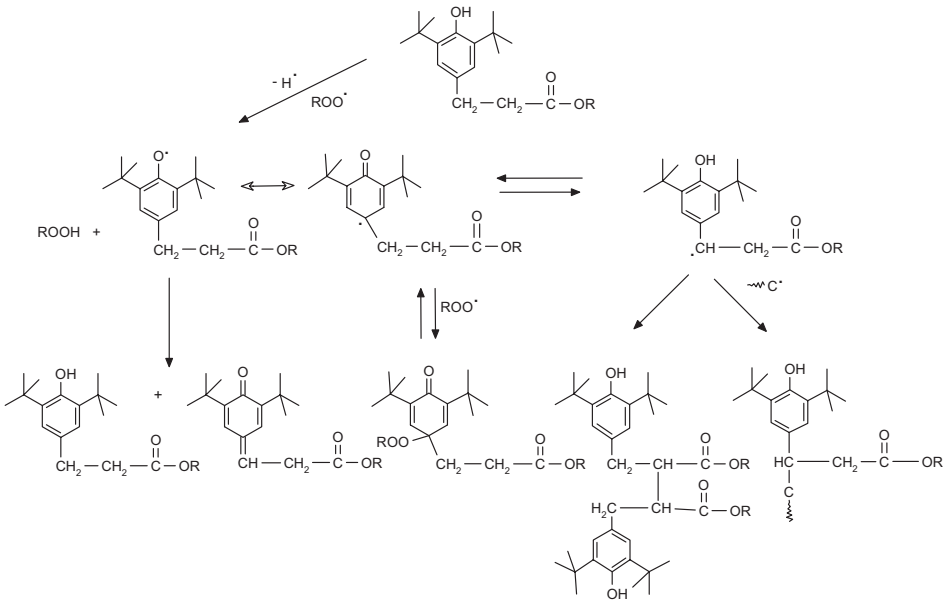


Schema 1.8 Sterisch gehinderte Phenolinhibitoren

Die Wirksamkeit der phenolischen Antioxidantien wird maßgeblich durch die sterische Hinderung in den 2,6-Positionen beeinflusst. Je geringer die Hinderung, desto schneller die Wasserstoffübertragung, und desto höher die Effektivität. Die sterische Hinderung beeinflusst aber auch die Stabilität der durch den H-Transfer entstehenden Phenoxyradikale, und zwar je stärker die Hinderung desto höher die Stabilität: 2,6-di-tert-Butyl > 2-Methly-6-tert-butyl > 2,6-di-Methyl. Bei Umgebungstemperatur sind Phenoxyradikale generell nicht reaktiv genug, um Polymere anzugreifen. Bei höheren Temperaturen hingegen (> 120 bis 150 °C) können weniger stabile Phenoxyradikale Wasserstoffatome aus Polymeren abspalten. Dadurch wird ihre antioxidative Wirkung herabgesetzt [29].

Die Folgereaktionen von Phenoxyradikalen sind integraler Bestandteil des Stabilisierungsmechanismus phenolischer Antioxidantien. Schema 1.9 fasst mögliche Reaktionswege gehinderter Phenole mit einer Propionatgruppe in der 4-Position zusammen. Phenoxyle mit mindestens einem Wasserstoffatom am Kohlenstoff, vicinal zur 4-Stellung des aromatischen Ringes, können eine Disproportionierungsreaktion eingehen, die zur Rückbildung des ursprünglichen Phenols, sowie zur Bildung eines Chinonmethids führt (stöchiometrischer Faktor des Phenols > 1). Deshalb ist diese Klasse gehinderter Phenole die effektivste für die Stabilisierung von Polymerschmelzen während der Verarbeitung, sowie für die Dauerwärmebelastung während der Gebrauchsdauer eines Kunststoffartikels und demzufolge auch die am meisten verwendete.

Chinonmethide reagieren mit Alkyl-, Alkoxy-, und Peroxyradikalen. Sie werden nicht als Inhibitoren der Autoxidation angesehen, sondern eher als Verlangsamer von Oxidationsreaktionen [30] [31].



Schema 1.9 Inhibierungsreaktionen sterisch gehinderter Phenole

Oxidationsprodukte einiger Phenole können zu Verfärbungen in den Polymeren führen. Die Bildung von Chromophoren ist eine direkte Konsequenz der Struktur der involvierten Phenole [32]. Die Verfärbung kann durch die Wahl von phenolischen Antioxidantien mit einer spezifischen Struktur (z. B. multifunktionelle Phenole) und/oder durch den Einsatz geeigneter Co-Stabilisatoren (z. B. dreiwertiger Phosphorverbindungen) minimiert werden.

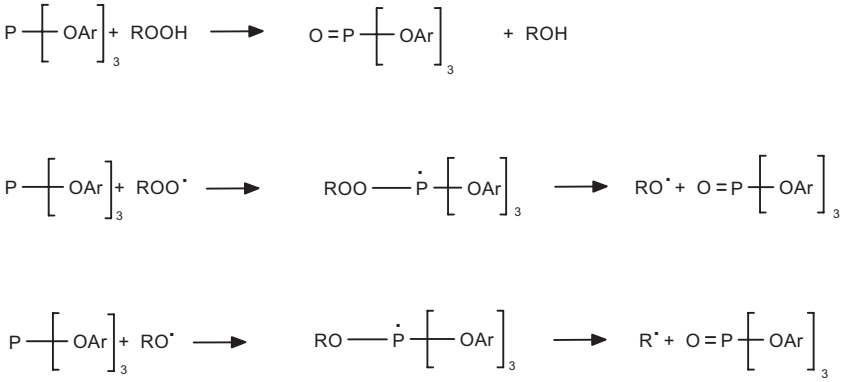
1.3.2 Hydroperoxidzersetzer

Geeignete Hydroperoxidzersetzer wandeln Hydroperoxide (ROOH) in nicht-radikalische, unreaktive und thermisch stabile Produkte um. Die Hydroperoxidzersetzer müssen wirksam mit der Thermolyse der Hydroperoxidgruppe konkurrieren können (Schema 1.1, Reaktion 1.9). Ist dies der Fall, kann im Autoxidationszyklus eine durch Alkoxy- bzw. Hydroxyradikale ausgelöste Kettenverzweigung weitgehend unterdrückt werden. Die Hydroperoxidgruppe wird zu einem Alkohol (ROH) reduziert, während der Hydroperoxidzersetzer in einer stöchiometrischen Reaktion oxidiert wird. Einige der primären Oxidationsprodukte können an weiteren, nachfolgenden Oxidationsreaktionen beteiligt sein. In diesem Fall entwickelt der Hydroperoxidzersetzer eine über-stöchiometrische Aktivität, die manchmal auch als „katalytische Aktivität“ bezeichnet wird. Am häufigsten verwendet werden organische Verbindungen von dreiwertigem Phosphor, wie z. B. Phosphite oder Phosphonite,

und organische Schwefelverbindungen, z. B. Sulfide, oder Metallsalze von Dialkyldithiocarbamaten oder Dithiophosphaten. Sehr oft werden Hydroperoxidzersetzer zusammen mit H-Donoren, meistens sterisch gehinderten Phenolen, eingesetzt.

1.3.2.1 Phosphite/Phosphonite

Insbesondere für die Polymerverarbeitung in der Schmelze sind dreiwertige Phosphorverbindungen die bevorzugten Hydroperoxidzersetzer [33]. Dabei werden Phosphite und Phosphonite stöchiometrisch zu Phosphaten oxidiert, wie in Schema 1.10 zu erkennen ist. Des Weiteren werden auch Peroxy- ($ROO^{\bullet}$) und Alkoxyradikale ($RO^{\bullet}$) durch dreiwertigen Phosphor reduziert [34] [35]. Unter sauerstoffarmen Bedingungen verbleibende Alkylradikale ($R^{\bullet}$) können entweder disproportionieren oder fragmentieren. Die Verwendung geeigneter Alkylradikalfänger in Kombination mit Hydroperoxidzersetzern kann die Schmelzstabilität der Polymere während der Verarbeitung noch verbessern. Als Folge der stöchiometrischen Reaktion von Phosphiten und Phosphoniten mit Hydroperoxiden ist deren Einfluss auf die Langzeithitzebeständigkeit eher gering. Die Hydrolyseempfindlichkeit von Phosphiten und Phosphoniten, die zur Bildung von sauren Abbauprodukten führt, kann Probleme verursachen, z. B. durch Korrosionsschäden an Metallteilen der Verarbeitungsmaschinen. Bevorzugt werden Phosphite mit alkylierten aromatischen Gruppen eingesetzt, da sie stabiler sind als Phosphite mit rein aliphatischen Substituenten. Als weiterer Stabilisierungsmechanismus wird eine direkte Reaktion von Phosphitgruppen mit molekularem Sauerstoff postuliert [26].

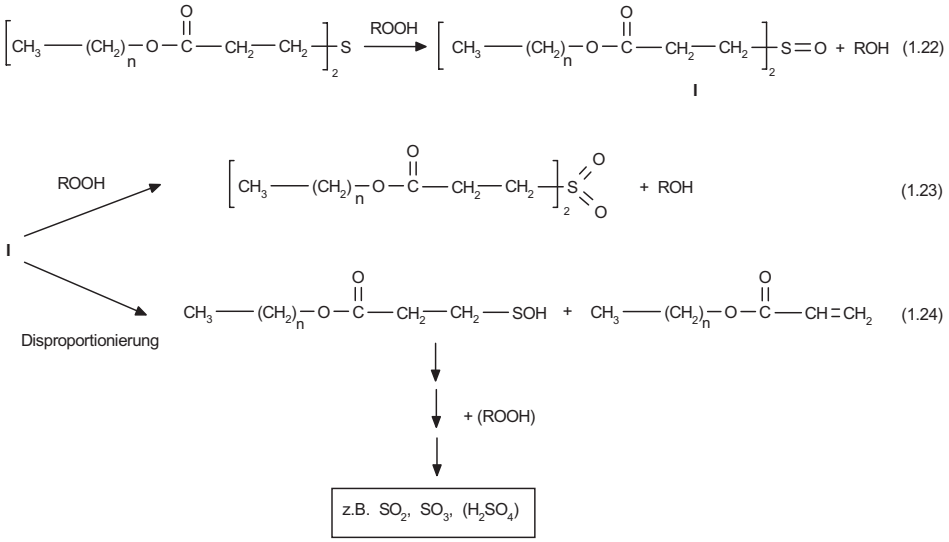


Schema 1.10 Abbaureaktionen durch dreiwertige Phosphorverbindungen

1.3.2.2 Thiosynergisten

Unter den schwefelbasierten Hydroperoxidzersetzern (Thiosynergisten) spielen Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure eine wichtige Rolle. Die Hauptreaktion ist eine Thermolyse des anfänglich entstehenden Sulfoxids zu einer Sulfensäure. Eine Vielfalt von nachfolgenden Oxidationsreaktionen trägt zu einem fortgesetzten Abbau

der Hydroperoxide bei. In einer späteren Phase der Umsetzung werden anorganische, schwefelhaltige Säuren und Sulfoxide gebildet. Alle diese sauren Spezies können Hydroperoxide auf „überstöchiometrische Weise“ zersetzen. Schema 1.11 fasst einige der wichtigsten Reaktionen der Chemie der Thiodipropionate zusammen.



Schema 1.11 Abbaureaktionen von Hydroperoxiden durch Thiodipropionate

Im Gegensatz zu Phosphiten oder Phosphoniten sind Thiodipropionate sehr wirksam für eine gute Langzeithitzebeständigkeit bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C. Sie verbessern jedoch nicht die Schmelzstabilität von Polymeren während der Verarbeitung [36].

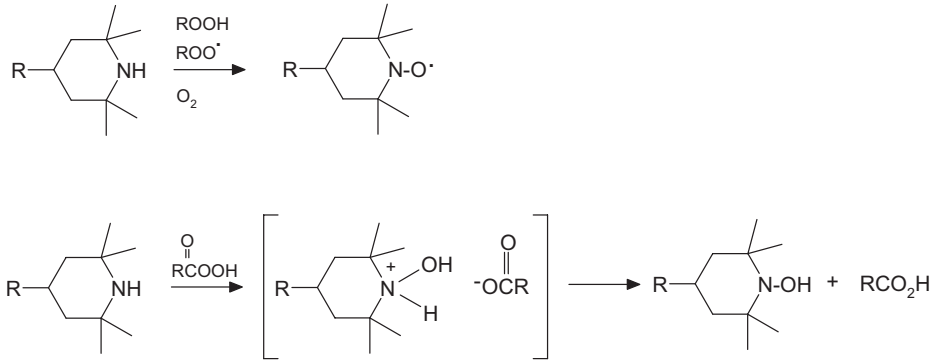
1.3.3 Alkylradikalfänger

Im Prinzip könnte die Autoxidation durch das Abfangen von Kohlenstoffradikalen sofort gestoppt werden. Da diese aber außerordentlich schnell mit Sauerstoff reagieren, ist es schwierig für Alkylradikalfänger, mit dieser Reaktion zu konkurrieren.

1.3.3.1 Sterisch gehinderte Aminstabilisatoren (HAS)

Die Entdeckung von sterisch gehinderten Aminen (engl.: hindered amine stabilizers, HAS) als geeignete Alkylradikalfänger hat ganz neue Möglichkeiten für die Stabilisierung von Polymeren eröffnet. Solche Verbindungen auf Basis von Tetramethylpiperidin müssen zuerst in eine aktive Spezies umgewandelt werden, durch

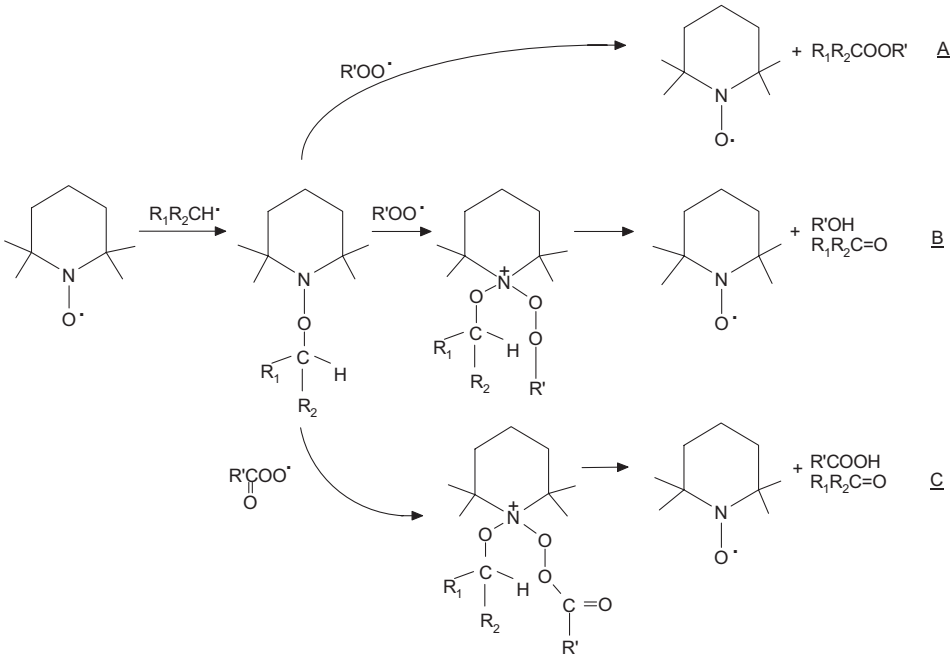
Oxidation mit Peroxyradikalen oder Hydroperoxiden zu Nitroxylen, beziehungsweise mit Persäuren in Hydroxylamine (siehe Schema 1.12) [37] [38]. Da die Anwesenheit von Peroxyradikalen eine Vorbedingung für die Bildung von Nitroxylen ist, müssen erste Oxidationsreaktionen am Polymer bereits stattgefunden haben. Stabile Nitroxylderivate sind als Stabilisatoren weniger geeignet, da sie eine starke Eigenfarbe besitzen und zu Verfärbungen führen können [39].



Schema 1.12 Oxidation von gehinderten Aminen zu Nitroxylradikalen und Hydroxylaminen

Der genaue Mechanismus der Stabilisierung von Polymeren gegen Thermooxidation durch HAS ist noch nicht abschließend geklärt. Es sind bisher diverse Möglichkeiten diskutiert worden [22].

Im Vordergrund steht die Reaktion von Alkylradikalen mit einem Nitroxylradikal, deren Reaktionsgeschwindigkeit nur geringfügig langsamer zu sein scheint als die von Alkylradikalen mit Sauerstoff [40] [41]. Der dabei entstehende Hydroxylaminether kann dann, z. B. mit Peroxyradikalen unter Rückbildung des ursprünglichen Nitroxylradikals, zu einem Dialkylperoxid reagieren. Diese Reaktion (Schema 1.13, Reaktion A) verläuft solange zyklisch („*Denisov*-Zyklus“), bis das Nitroxylradikal mit der Zeit durch Migration und Flüchtigkeit physikalisch verloren geht, oder durch Nebenreaktionen zerstört wird [42] [43]. Darüber hinaus können auch weitere Reaktionen mit Alkylperoxy- bzw. Acylperoxyradikalen zur Stabilisierung beitragen (Schema 1.13, Reaktionen B und C) [44] [45]. Wie oben schon erwähnt, sind HAS auch als Hydroperoxidzersetzer wirksam [46].

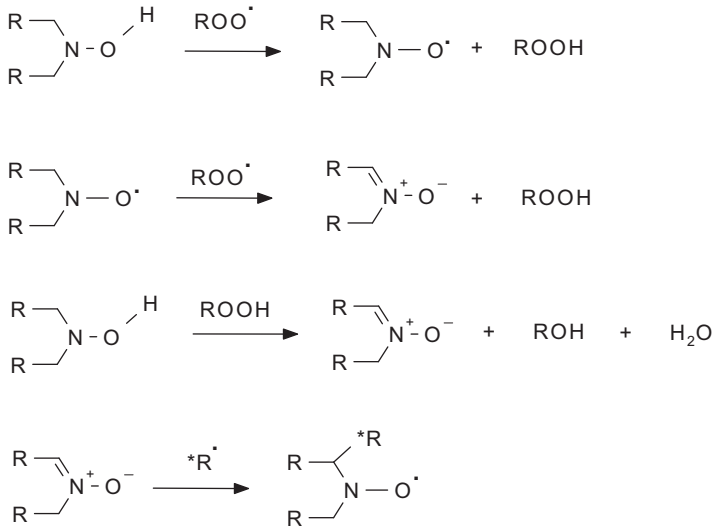


Schema 1.13 Abfangen von Radikalen durch Nitroxyle

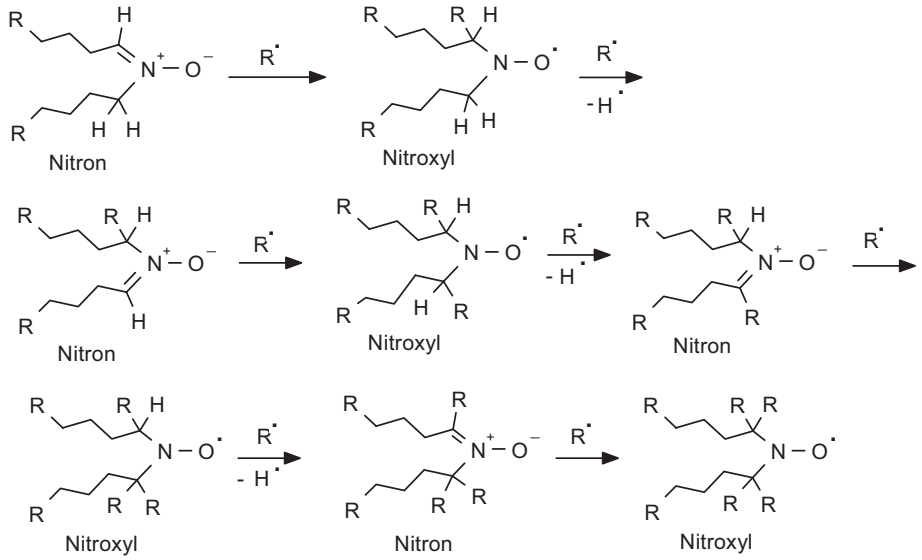
Gehinderte Amine sind auch hocheffiziente Lichtstabilisatoren und werden deshalb oft auch als „Hindered Amine Light Stabilizers“, HALS bezeichnet. Bei der Stabilisierung gegen Photooxidation spielen, neben den oben aufgeführten, auch noch weitere Mechanismen eine Rolle (siehe Kapitel 2 „Lichtstabilisatoren“).

1.3.3.2 Hydroxylamine

Hydroxylamine tragen in unterschiedlicher Weise zur Stabilisierung von Polymeren bei, wie aus Schema 1.14 zu erkennen ist. Sie können sowohl mit Peroxyradikalen (als primäre Antioxidantien [47]), aber auch mit Hydroperoxiden (als sekundäre Antioxidantien [48]) reagieren. Dabei wird zwischenzeitlich eine reaktive Spezies (Nitron) gebildet, die auch mit Alkylradikalen reagieren kann, siehe Schema 1.15 [49] bis [51]. Da Oxidationsprodukte der Hydroxylamine keine konjugierten Doppelbindungen enthalten, sind diese Stabilisatoren, beispielsweise AO-35, besonders geeignet für farbkritische Anwendungen, insbesondere für Fasern und Folien.



Schema 1.14 Reaktionen von Hydroxylaminen

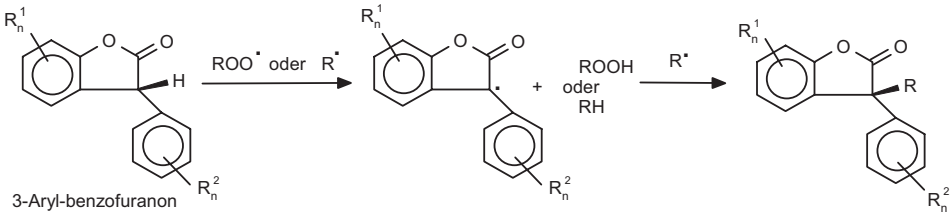


Schema 1.15 Nitrone als reaktive Kohlenstoffradikalfänger [51]

1.3.3.3 Benzofuranone

3-Aryl-benzofuranone (Lactone) können sowohl mit sauerstoff- als auch mit kohlenstoffzentrierten Radikalen reagieren. Der vermutete Reaktionsmechanismus ist in Schema 1.16 dargestellt. Die Stabilisierungskraft der Benzofuranone beruht darauf, dass das nur schwach gebundene, benzylische Wasserstoffatom leicht unter Bildung eines recht stabilen Benzofuranonylradikals abgespalten werden kann.

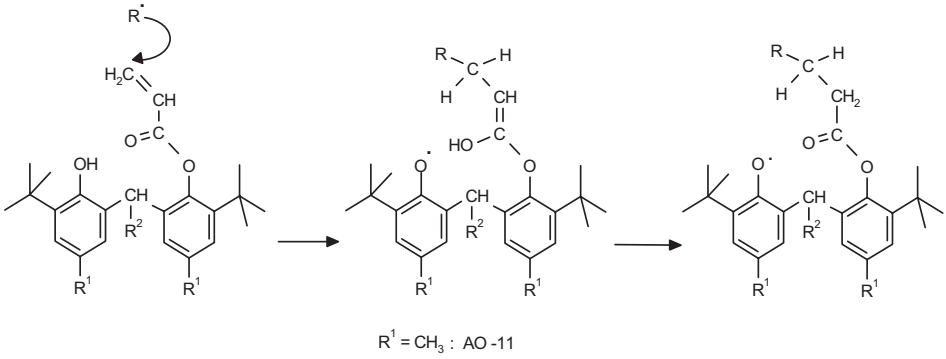
Dieses kann entweder dimerisieren oder mit freien Radikalen reagieren. Als starke Alkylradikalfänger [52] bis [55] können Benzofuranone, sogar in kleinen Mengen, die Schmelzstabilität eines Polymers während der Verarbeitung erheblich verbessern. Als weiterer Stabilisierungsmechanismus wird, ebenso wie bei Phosphiten, auch bei Benzofuranonen eine direkte Reaktion mit molekularem Sauerstoff postuliert [26].



Schema 1.16 Abfangen von Radikalen durch 3-Aryl-benzofuranonderivate

1.3.3.4 Acryloyl-modifizierte Phenole

Acryloyl-modifizierte Phenole (Bisphenol-monoacrylate), z. B. AO-32 und AO-33, sind äußerst wirksame Alkylradikalfänger (Schema 1.17), und können beispielsweise in Styrolcopolymeren (z. B. Styrol-Butadien-Copolymeren) eine Vernetzung während der Aufarbeitung nach der Polymerisation bzw. bei der Verarbeitung verhindern (siehe auch Abschnitt 1.5.3.4) [56] bis [58].



Schema 1.17 Abfangen von Alkylradikalen durch Acryloyl-modifizierte Phenole

1.3.4 Metalldesaktivatoren

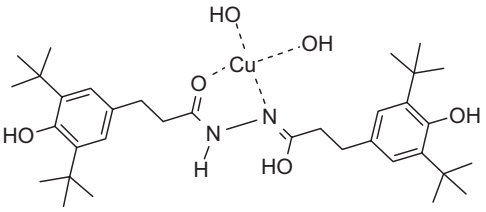
Metallionen katalysieren die Spaltung von Hydroperoxiden und Peroxiden zu hochreaktiven Radikalen gemäß Schema 1.18.

$$M^{n+} + ROOH \longrightarrow M^{(n+1)+} + RO^{\bullet} + HO^{-} \qquad (1.25)$$

$$M^{(n+1)+} + ROOH \longrightarrow M^{n+} + ROO^{\bullet} + H^{+} \qquad (1.26)$$

Schema 1.18 Durch Metallionen initiierte Spaltung von Hydroperoxiden

Metalldesaktivatoren sind in der Lage, stabile Komplexe mit Metallionen, besonders mit Kupferionen [2] [59] bis [62], zu bilden, wie aus Schema 1.19 zu ersehen ist. Infolgedessen wird die Stabilität von Polymeren in Kontakt mit Metallen, z. B. Kupfer in Kabelisolierungen, durch den Einsatz von Metalldesaktivatoren erheblich verbessert.



Schema 1.19
Stabiler Komplex eines Metalldesaktivators mit einem Kupferkation

1.3.5 Multifunktionelle Stabilisatoren

Häufig werden Stabilisatoren eingesetzt, bei denen mehrere Stabilisierungsfunktionen im gleichen Molekül untergebracht sind, z. B. H-Donoren und Hydroperoxidzersetzer. Besonders gut untersucht sind sterisch gehinderte Phenole mit Schwefel-, Phosphor- oder Aminsubstituenten [2] [63]. Solche Moleküle zeigen oft in spezifischen Polymeren eine wesentlich wirksamere Stabilisierung, als wenn die jeweiligen Funktionen sich in separaten Molekülen befänden. Beispiele hierfür sind u. a. AO-8, AO-9, AO-24 [64], AO-25, AO-26 und AO-28.

1.3.6 Mischungen von Stabilisatoren

Heutzutage gehören physikalische Mischungen von Stabilisatoren mit unterschiedlichen Stabilisierungsmechanismen zum Stand der Technik. Beispielsweise zeigen Mischungen auf Basis von Phenolen als H-Donoren, und dreiwertigen Phosphor-

verbindungen oder Thiosynergisten als Hydroperoxidzersetzer, im Allgemeinen einen synergistischen Effekt. Mit anderen Worten, der Gesamteffekt der zwei Stabilisatoren ist besser, als aufgrund der Summe der Effekte der Einzelkomponenten, bei gleicher Gesamtkonzentration, anzunehmen wäre [65].

In der Praxis ist natürlich die Effektivität von Antioxidantien zur Stabilisierung von Polymeren nicht nur von ihrer Fähigkeit abhängig, Radikale zu desaktivieren oder Hydroperoxide zu zersetzen, sondern auch von einer ganzen Anzahl von sogenannten Sekundäreigenschaften. Dazu zählen u.a. die Flüchtigkeit, die Verträglichkeit mit den Polymeren, Farbstabilität, physikalische Form und die Neigung zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten.

1.4 Prüfung von Antioxidantien

1.4.1 Allgemeine Aspekte

In jeder Phase des Lebenszyklus eines Polymers können Abbaureaktionen stattfinden. Während der Herstellung, Trocknung, Lagerung und Verarbeitung werden die Makromoleküle durch hohe Temperaturen, mechanische Beanspruchung in Form von Scherung und die Reaktion mit Sauerstoff belastet. Zudem werden Kunststoffe in der Endanwendung auch noch diversen chemischen und physikalischen Einflüssen ausgesetzt.

Während des Abbaus gehen Polymermoleküle Reaktionen ein, die zu strukturellen Veränderungen führen, wie z.B. Reaktionen an Nebengruppen, sowie Eliminations- oder Vernetzungsreaktionen, wobei letztere das Polymergerüst verändern. Am kritischsten ist die Spaltung von chemischen Bindungen in der Hauptpolymerkette. Dadurch werden Radikale gebildet, die Kettenreaktionen auslösen können.

Abbaureaktionen und inter- bzw. intramolekulare Radikalübertragungen konkurrieren miteinander und führen zur Bildung von Monomeren, Oligomeren und Kettenfragmenten, bis hin zu ganz neuen Molekülen, wobei sich die mittlere molare Masse und die Molmassenverteilung kontinuierlich verändern. Der chemische Mechanismus des Abbaus sowie die während der Alterung auftretenden Veränderungen sind unter definierten Bedingungen polymerspezifisch. Infolgedessen braucht es zur Ermittlung von verlässlichen experimentellen Resultaten und Schlussfolgerungen über die Wirksamkeit von Antioxidantien viel Wissen und Erfahrung. Testmethoden und Versagenskriterien müssen sorgfältig dem Polymer und seinen Einsatzbedingungen angepasst sein [66] bis [69].

1.4.2 Versagensmechanismen in Polymeren

1.4.2.1 Amorphe Polymere

Amorphe Polymere haben per Definition keine geordneten morphologischen Strukturen. Sie sind im Prinzip erstarrte Flüssigkeiten. Durch die Formgebung eingefrorene Spannungen und Orientierungen, Oberflächendefekte, absorbierte Feuchtigkeit sowie chemischer und physikalischer Abbau können eine Alterung auslösen. Spannungen, Orientierungen und Oberflächendefekte sind der Ursprung von Spannungsrissen. Der Einfluss der genannten Faktoren nimmt zwar mit der Zeit ab, die physikalische Alterung jedoch verändert trotzdem kontinuierlich die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes. Chemische Reaktionen, ausgelöst beispielsweise durch absorbierte Feuchtigkeit, reduzieren die molare Masse des Polymers. Das hat eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zur Folge, die sich am auffälligsten in einer Versprödung des Kunststoffs bemerkbar macht (Bild 1.6) [70].

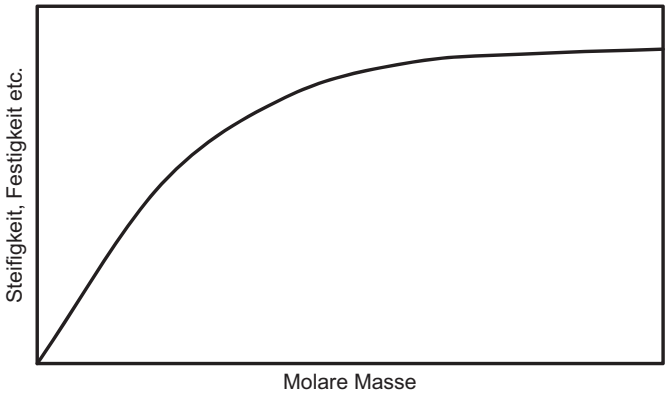


Bild 1.6 Einfluss der molaren Masse auf mechanische Eigenschaften [70]

Crissman und McKenna [71] haben festgestellt, dass das Produkt aus der Zeit bis zum Versagen und der Dehngeschwindigkeit für amorphe Polymere eine Konstante ergibt, wenn das Polymer während des Experimentes einer konstanten Last ausgesetzt ist. Diese Beziehung zeigt auf, dass amorphe Polymere unter Belastung mit der Zeit verspröden. Dies wird durch niedrige Bruchdehnungswerte charakterisiert.

Viele potenzielle Probleme mit Fertigteilen aus amorphen Polymeren können durch eine sorgfältige Konzeption und Konstruktion der Formwerkzeuge sowie eine exakte Kontrolle des Verarbeitungsprozesses eliminiert werden. Ersteres verhindert Oberflächendefekte, letzteres innere Spannungen und Orientierungen sowie die Aufnahme von Feuchtigkeit. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass ein

amorphes Polymer nach der Verarbeitung zu einem Formteil noch nicht im vollen thermodynamischen Gleichgewicht ist. Dieses wird unter Umständen erst nach sehr langer Zeit erreicht. Als Folge davon findet typischerweise eine physikalische Alterung statt – trotz aller Maßnahmen für eine optimale Verarbeitung und Stabilisierung des Polymers. Eine mögliche Erklärung dafür sind molekulare Umlagerungen, die zu einem thermodynamischen Zustand mit tieferer intrinsischer Energie führen. Die Umlagerungen werden dadurch ermöglicht, dass sich individuelle Polymerketten im freien Volumen zwischen den eingefrorenen Molekülen bewegen können [72]. Diese Art der physikalischen Alterung geht jeweils mit einer Schrumpfung des Polymervolumens einher.

1.4.2.2 Teilkristalline Polymere

Moleküle von teilkristallinen Polymeren ordnen sich in Strukturen an, die sowohl kristalline als auch amorphe Phasen enthalten. Gegenüber amorphen Polymeren ist eine größere Bandbreite an Veränderungen während der Alterung möglich. Bei den meisten teilkristallinen Polymeren besteht die kristalline Phase aus sphärolithischen Segmenten mit radial orientierten, kristallinen Lamellen [73]. Sie haben eine charakteristische Dicke, definiert durch die thermischen Bedingungen, bei welchen das Polymer abgekühlt wurde [74]. Die einzelnen Lamellen werden durch Moleküle über die amorphe Phase hinweg miteinander verbunden. Diese Verbindungsmoleküle (engl.: tie molecules) werden deshalb als Teil der amorphen Phase des Polymers betrachtet.

Größere Kristalldomänen mit einem höheren Ordnungsgrad können sich bilden, indem kleinräumige Verschiebungen von Molekülen aus der interlamellaren Region in die Lamellen stattfinden. Als Folge davon gibt es weniger Kristalldefekte und die Dicke jeder einzelnen Lamelle wird erhöht. Solche Vorgänge zur Verbesserung der Kristallstruktur können nur bei einer Erwärmung des Polymers über die Glasübergangstemperatur hinaus stattfinden. In vielen Fällen kann die Gitterstruktur durch eine Temperung verändert werden. Prinzipiell beeinflussen alle Veränderungen der kristallinen Struktur des Polymers die Endeigenschaften des damit hergestellten Kunststoffs. Der Einfluss der mittleren molaren Masse auf die mechanischen Eigenschaften von amorphen (PS) bzw. teilkristallinen Polymeren (PE, PP) wird in Bild 1.7 dargestellt.

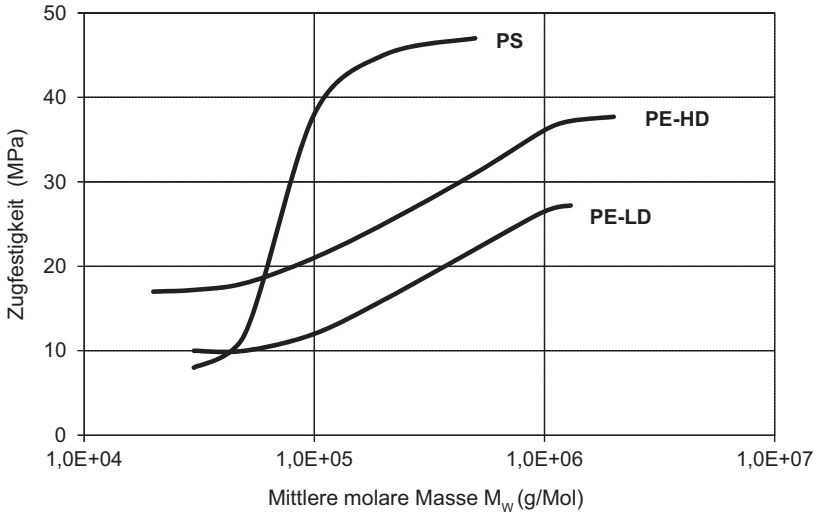


Bild 1.7 Zugfestigkeit verschiedener Polymere als Funktion der mittleren molaren Masse M_w [75]

Kristalle können auch noch nach Beendigung der Verarbeitung weiterwachsen. Dieser Vorgang wird Sekundärkristallisation genannt, und kann durch verschiedenste Parameter beeinflusst werden. Ein Beispiel dafür ist die Absorption von Feuchtigkeit durch Polyamide, die eine Beschleunigung der Sekundärkristallisation von der amorphen in die kristalline Phase verursacht [75]. Teilkristalline Polymere, die über ihre Glastemperatur erhitzt wurden, sind Kandidaten für eine Sekundärkristallisation. Dieser Prozess führt zu einer lokalen Verdichtung, die schlussendlich Spannungen in den amorphen Bereichen zwischen benachbarten Sphärolithen auslöst. Solche lokalen Zonen erhöhter Spannung sind Ansatzpunkte für thermooxidative Angriffe, die zu Sprödbrüchen führen können.

Bild 1.8 gibt die generelle Korrelation zwischen mechanischen und rheologischen Eigenschaften eines PP-Homopolymers wieder. Besonders betont werden muss, dass die mechanischen Eigenschaften bereits bei kleinsten Änderungen der mittleren molaren Masse verloren gehen können.

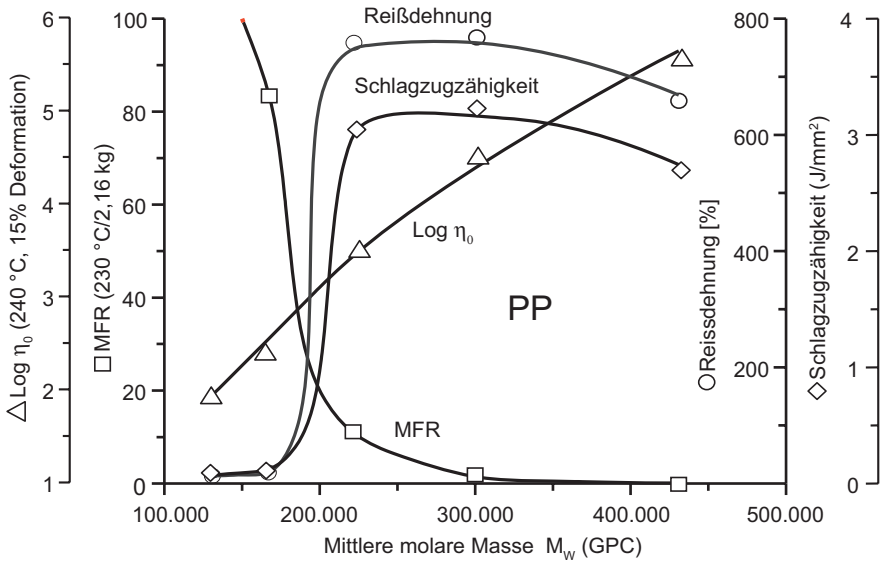


Bild 1.8 Mechanische und rheologische Eigenschaften von PP als Funktion der mittleren molaren Masse M_w (PS-Kalibrierung)

1.4.3 Probenvorbereitung

1.4.3.1 Labormethoden

Es ist offensichtlich, dass für Testzwecke die Einarbeitung von Antioxidantien im Labor- oder Pilotmaßstab über entsprechende Compoundieranlagen erfolgen muss. Dies gilt besonders, wenn es um die Evaluierung einer großen Anzahl experimenteller Produkte geht. Mehr und mehr wird auch darauf geachtet, im Labormaßstab Methoden zu verwenden, die gut in den Produktionsmaßstab übertragen werden können. Wichtig bei der Einarbeitung ist es, eine gleichmäßige Verteilung im Polymer zu erreichen, jedoch ohne Anwendung von zu hohen Scherkräften und Verarbeitungstemperaturen. Detaillierte Beschreibungen von Misch- und Verarbeitungsprozessen sowie der entsprechenden Maschinen sind in der Literatur zu finden [76]. Eine uneinheitliche Verteilung infolge einer ungenügenden Dispergierung der Antioxidantien sowie auch ihr Verbrauch während des Verarbeitungsprozesses können zu großen Streuungen in den Resultaten, und damit zu falschen Schlussfolgerungen bezüglich ihrer potenziellen Aktivität führen [77] [78].

Bei der Herstellung von Probekörpern muss eine vergleichbare Morphologie bei allen zu testenden Antioxidantienformulierungen sichergestellt werden. In ISO 294 wird für alle thermoplastischen Werkstoffe genau festgelegt, wie die Verarbeitung zu Spritzgießstäben und -platten zu erfolgen hat. Definierte Bedingungen für Standardprüflinge bezüglich Massen- und Werkzeugtemperatur sowie Einspritzgeschwindigkeit und -druck sind angegeben. Die Formpressung von thermoplasti-

schen Polymeren wird in ISO 293 abgehandelt, unter Angabe von Bedingungen bezüglich Werkzeugtemperatur, Pressdruck, Zykluszeit, Abkühlgeschwindigkeit und Entformungstemperatur.

1.4.3.2 Einarbeitung im Produktionsmaßstab

Wie bereits mehrfach erwähnt, kann ein thermooxidativer Abbau praktisch in jedem Bereich des Lebenszyklus eines Polymers stattfinden. Deshalb ist es praxisüblich, dem Polymer so früh wie möglich eine Grundstabilisierung beizugeben. In gewissen Fällen können bereits während der Polymerisation kleine Mengen an Antioxidantien zudosiert werden. Falls dies nicht möglich ist, sollte aber auf alle Fälle das Antioxidans eingearbeitet werden, bevor das Polymer in Kontakt mit Sauerstoff kommen kann, z. B. vor dem Trocknungsschritt.

Handelsübliche Antioxidantien sind in der Regel als Pulver, in granulierter oder kompaktierter Produktform erhältlich. Aufgrund der leichteren und genaueren Dosierbarkeit gewinnen jedoch flüssige Produkte bzw. Produktmischungen immer mehr an Bedeutung. Werden Antioxidantien bereits während der Polymerisation zugegeben, müssen sie in den entsprechenden Monomeren oder geeigneten Lösemitteln löslich sein. Für eine Anwendung in Emulsions- oder Suspensionspolymerisationen ist eine Zugabe in emulgierter oder suspendierter Form vorzuziehen. Die Dosierung der Antioxidantien nach der Polymerisation, aber vor dem Trocknungsschritt, erfolgt üblicherweise über eine konzentrierte Vormischung. Nur kleine Mengen, ca. 0,005 bis 0,02 % AO-3, werden üblicherweise in dieser frühen Phase des Lebenszyklus des Polymers zugegeben. Meistens werden die Vorstabilisierungen später weiter ergänzt, normalerweise über einen von der vorgesehenen Endanwendung abhängigen Verarbeitungsschritt. Die Antioxidantienpakete für diese Phase der Stabilisierung liegen normalerweise in Form von Pulver, als Mastermischung oder staubfreie Vormischungen vor.

1.4.4 Testmethoden

Primäre und sekundäre Antioxidantien werden während der Verarbeitung und der Belastung der Polymere bei erhöhten Temperaturen verbraucht. Zur Bestimmung des Gehalts an Antioxidantien sind für die individuellen Substrate spezifische analytische Methoden entwickelt worden, die sich gut etabliert haben. Ein Versagen von Polymeren während der Verarbeitung, respektive während des Gebrauches, kann oft auf eine zu niedrige Stabilisatorkonzentration im oxidierenden Polymer zurückgeführt werden [79]. In einigen Fällen, vorwiegend in Polymeren, die Vernetzungsreaktionen eingehen oder, wenn ein Antioxidans chemisch ans Polymergerüst gebunden wird, kann die Extraktion und Analyse des Antioxidans bzw. seiner Transformationsprodukte fehlschlagen. Die oben erwähnten analytischen

Methoden werden auch für die Qualitätskontrolle von Polymeren verwendet. Die Analyse von Additiven erfordert die Anschaffung teurer Laborgeräte, die von gut ausgebildetem Personal bedient werden müssen.

Die Entwicklung von Stabilisierungssystemen wird meistens auf die für die jeweilige Anwendung relevanten Polymereigenschaften abgestimmt, die wiederum mit der Aktivität bzw. dem Verbrauch der Additive korrelieren. Rheologische Eigenschaften können der mittleren Molmasse und Molmassenverteilung eines Polymers nach der Verarbeitung zugeordnet werden, während die Oxidation im Festkörper, z. B. während eines Ofenalterungstests, eher an der Oberfläche stattfindet. Es ist deshalb entscheidend, das Abbauprofil im Polymer in Betracht zu ziehen und zwischen Eigenschaften zu unterscheiden, die sich eher auf die Oberfläche bzw. auf die Masse beziehen [80] [81]. Einen Überblick zweckmäßiger Prüfmethoden zur Abschätzung der Effektivität eines Antioxidans in polymeren Substraten hat Zweifel zusammengestellt (siehe Tabelle 1.5) [82].

Tabelle 1.5 Prüfverfahren zur Charakterisierung der Verarbeitungs- und thermischen Langzeitstabilität von Polymeren

Verarbeitungsstabilität	Thermische Langzeitstabilität
Verarbeitung in der Schmelze	Ofenalterung
Schmelzflussindex (MFR, Schmelze-Massenflussrate)	Zugversuch ▪ Zugfestigkeit ▪ Bruchdehnung
Schmelze-Volumenfließrate (MVR)	Schlagversuche ▪ Schlagzugversuch ▪ Schlagbiegeversuch nach Charpy ▪ Schlagbiegeversuch nach Izod
Drehmomentzunahme in Knetern	Optische Eigenschaften ▪ Farbe (Y. I.) ▪ Glanz ▪ Trübung
Viskosität ▪ Niedrige/hohe Schergeschwindigkeiten (η) ▪ Lösungsviskosität	Oberflächenbeurteilung ▪ Rauheit ▪ Crazebildung (Mikroskop)
Dynamische Module ▪ Speichermodul ▪ Verlustmodul	Sauerstoffaufnahme
GPC (Gel-Permeations-Chromatographie) ▪ M_w, M_n, M_z, Polydispersitätsindex (M_w/M_n)	Oxidationsinduktionszeit (OIT)
Farbe (Y. I.)	IR-Spektroskopie: Carbonylindex
	GPC (Gel-Permeations-Chromatographie) ▪ M_w, M_n, M_z, Polydispersitätsindex (M_w/M_n)
	Gewichtsverlust (Thermogravimetrie, TGA)

1.4.5 Verarbeitungsstabilität in der Schmelze

Polymere werden mit verschiedensten Techniken zu Endartikeln verarbeitet. Beispiele dafür sind Mahlen, Kneten, Kalandrieren, Extrudieren und Spritzgießen. In all diesen Verfahren bestimmen drei Hauptfaktoren die Geschwindigkeit des Polymerabbaus: hohe Temperaturen, Scherkräfte und die unvermeidbare Gegenwart geringer Mengen Sauerstoff. Die Verarbeitung hat nicht nur einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Polymers, sie bestimmt auch dessen Stabilität während der darauffolgenden Einsatzzeit. Bereits ein geringfügiger chemischer Abbau während der Verarbeitung kann zu erheblichen Alterungseffekten führen. Die chemischen Ursachen dafür sind die Bildung sauerstoffbasierter funktioneller Gruppen, beispielsweise Carbonyl- und Peroxygruppen, ungesättigte Bindungen, sowie Änderungen der molaren Masse des Polymers, verursacht durch Kettenspaltung oder Vernetzung [83].

Eine traditionelle Methode zur Ermittlung der Verarbeitungsstabilität ist die Konditionierung in einem Brabender-Chargenmischer [83]. Die Änderung des Drehmomentes als Funktion von Zeit, Temperatur oder Sauerstoffkonzentration kann mit der Verarbeitungsstabilität korreliert werden. Weitere, etwas fortgeschrittenere und praxisnähere Tests sind Mehrfachextrusionen mit Ein- oder Doppelschneckenextrudern [84] [85]. Die Schmelzeigenschaften werden üblicherweise über die Bestimmung von Schmelzflussindex (MFR, Schmelze-Massenflussrate, oder MVR, Schmelze-Volumenfließrate) gemäss ISO 1133 charakterisiert. Präzisere Informationen werden durch dynamisch-mechanische Analysen der Polymerschmelze mit Kegel-Platte- oder Platte-Platte-Rheometern erhalten. Bild 1.9 zeigt einen typischen Kurvenverlauf von komplexer Viskosität (η^*), Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') von PE-HD als Funktion der Schergeschwindigkeit (ω). Die Viskosität bei tiefer Schergeschwindigkeit sowie die Schergeschwindigkeit beim Crossover-Punkt (G'/G'') korrelieren mit der durchschnittlichen molaren Masse (M_w). Der Crossover-Modul kann direkt mit dem Polydispersitätsindex (M_w/M_n) des betreffenden Polymers in Bezug gesetzt werden.

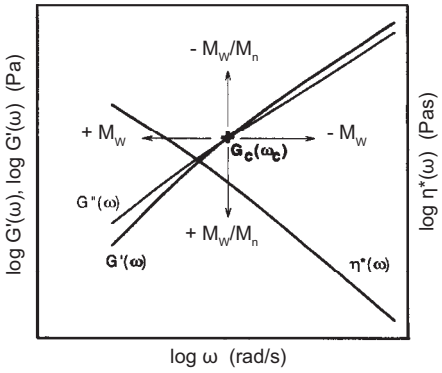


Bild 1.9
Crossover-Modul und molekulare Parameter

Neuerdings werden für die Bestimmung der Verarbeitungsstabilität von Polymeren auch „Bypass“- und „Real Time Rheometer“ verwendet [86] [87]. Die Schmelzviskosität kann dabei direkt während der Extrusion ermittelt werden, indem kontinuierlich ein geringer Teil der Schmelze vom Extruder abgezogen und über eine definierte Kapillare geführt wird. Im Real Time Rheometer wird die Schmelze für die Messung teilweise umgeleitet und dann wieder zurück in den Extruder gepumpt (siehe Bild 1.10). Neuere Entwicklungen im Labormaßstab gehen in Richtung der Konstruktion von Miniextrudern, die es erlauben, Kleinstmengen an Antioxidantien zu evaluieren.

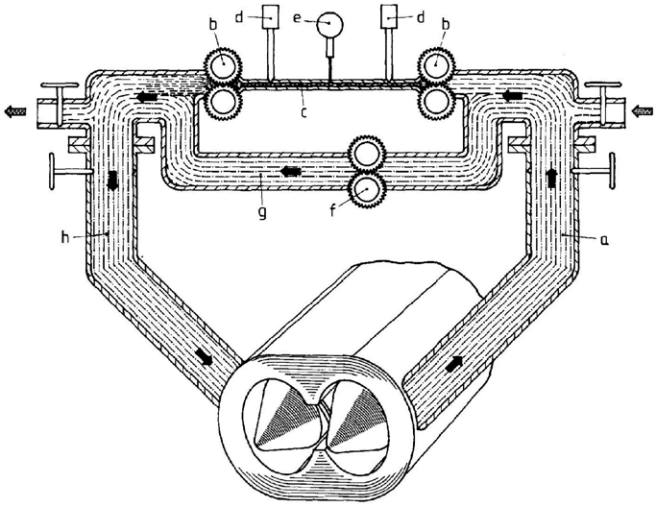


Bild 1.10 Funktionsweise eines Real-Time-Kapillarrheometers
a: Schmelze aus Extruder, b: Zahnradpumpe, c: Kapillarrohr, d: Drucksensor, e: Thermoelement, f: Zahnradpumpe, g: zirkulierende Schmelze, h: Rückfluss [Bildquelle: Firma Göttfert]

Die Extrusionsbedingungen, wie Schmelztemperatur, Scherkräfte, Sauerstoffkonzentration und Verweilzeit haben einen großen Einfluss auf die Testresultate. Deshalb müssen die Verarbeitungsbedingungen im Extruder für jedes Polymer und Stabilisatorsystem so angepasst werden, dass sie ähnliche Verhältnisse wie im Produktionsmaßstab simulieren.

Es existieren zahlreiche Publikationen, die sich mit Laborversuchen befassen, die den Einfluss der Extrusionsbedingungen auf die rheologischen Eigenschaften des verarbeiteten Polymers beschreiben [88] bis [92]. Die Bedeutung dieser verschiedenen Einflußgrößen im Produktionsmaßstab ist aber bisher noch kaum dokumentiert worden. Dabei wäre gerade in dünnschichtigen Anwendungen, wie der Herstellung von PE-Filmen, ein besseres Verständnis wichtig, damit Fehlstellen, wie z. B. durch Gelbildung verursacht, vermieden werden können.

Beispiele für den Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die rheologischen Eigenschaften eines PP-Homopolymers sind in den Bildern 1.11 bis 1.13 aufgeführt [93]. Es wurden Mehrfachextrusionen auf einem Einschneckenextruder mit einer Schneckengeometrie von 25 mm Durchmesser und einem *L/D* Verhältnis von 24 durchgeführt (Verdichtungsgrad der Schnecke: 1 : 4). Der Extrusionsstrang wurde direkt in ein Wasserbad geführt. Variiert wurden die Schneckenumdrehungszahl, die Zylindertemperatur und der Düsendurchmesser. Alle Formulierungen enthielten eine Basisstabilisierung von 0,1 % Calciumstearat und 0,01 % AO-3.

Bild 1.11 zeigt auf, dass sich der Düsendurchmesser kaum auf den Abbau des PP auswirkt. Die Strukturviskosität verursacht in kurzen Gussformen bei höherem dynamischem Druck eine bessere Fließfähigkeit. Infolgedessen sind Verweilzeit und Temperaturbelastung vergleichbar. Der höchste dynamische Druck bei 240 °C betrug 250 bar bei 150 Umdrehungen pro Minute.

Bemerkenswerterweise verursacht eine tiefere Umdrehungszahl bei 240 °C einen höheren Abbau. Der Effekt kann dadurch erklärt werden, dass das Polymer bei niedrigerer Drehzahl eine längere Verweilzeit hat. Dieser Trend ist ganz offensichtlich bei der Formulierung, die nur eine Basisstabilisierung enthält (Bild 1.12).

Eine Extrusion bei erhöhten Schmelztemperaturen muss nicht unbedingt gleichbedeutend mit einem beschleunigten Abbau des PP sein. Dieses eigentlich unerwartete Resultat wird mit Bild 1.13 belegt. Bei 240 °C ist die Schmelzviskosität im Zylinder hoch. Die bei dieser Temperatur hohen Scherkräfte sind eine ergiebige Quelle von Radikalen. Bei 270 °C aber reduzieren sich die Scherspannungen durch die tiefere Schmelzviskosität. Das Polymer erscheint somit bei erhöhter Verarbeitungstemperatur stabiler. Mit Ausnahme der Zylindertemperatur sind alle experimentellen Parameter konstant gehalten worden. Bei einer Erhöhung der Extrusionstemperatur auf 300 °C verläuft der Abbau jedoch vor allem über einen thermischen Mechanismus, darum entstehen vorwiegend kohlenstoffzentrierte Primärradikale. Alkylradikalfänger (z. B. AO-34) können deshalb die Verarbeitungsstabilität von PP bei solch hohen Temperaturen markant verbessern.

Diese Beispiele demonstrieren, dass die Schmelzestabilität während der Verarbeitung von einem komplexen Zusammenspiel von Werkstoff- und Verarbeitungsparametern abhängig ist. Experimentelle Einflußgrößen sind sehr oft stark miteinander gekoppelt und dementsprechend können Resultate, die unter bestimmten Bedingungen erhalten wurden, nicht ohne weiteres auf andere Verarbeitungsparameter und -maschinen übertragen werden.

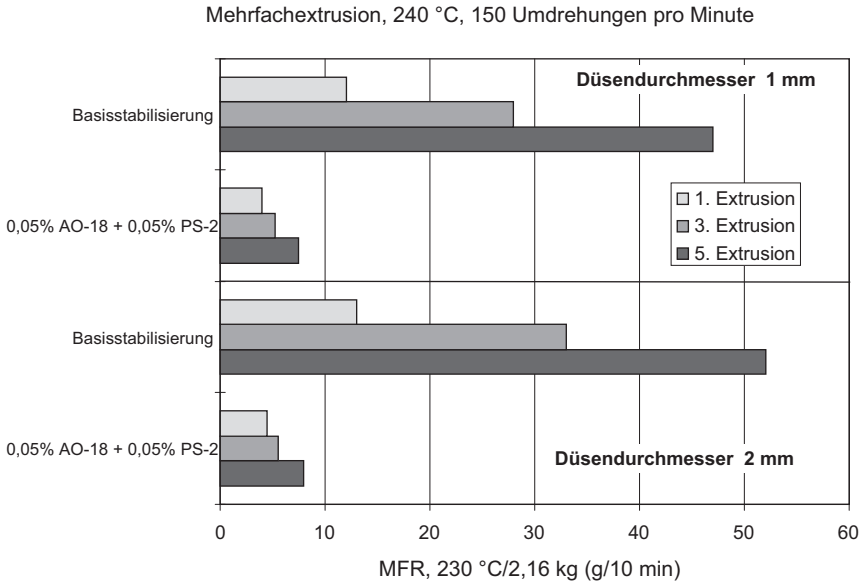


Bild 1.11 Einfluss des Düsendurchmessers auf den Schmelzflussindex (MFR) eines PP-Homopolymers während einer Mehrfachextrusion bei 240 °C

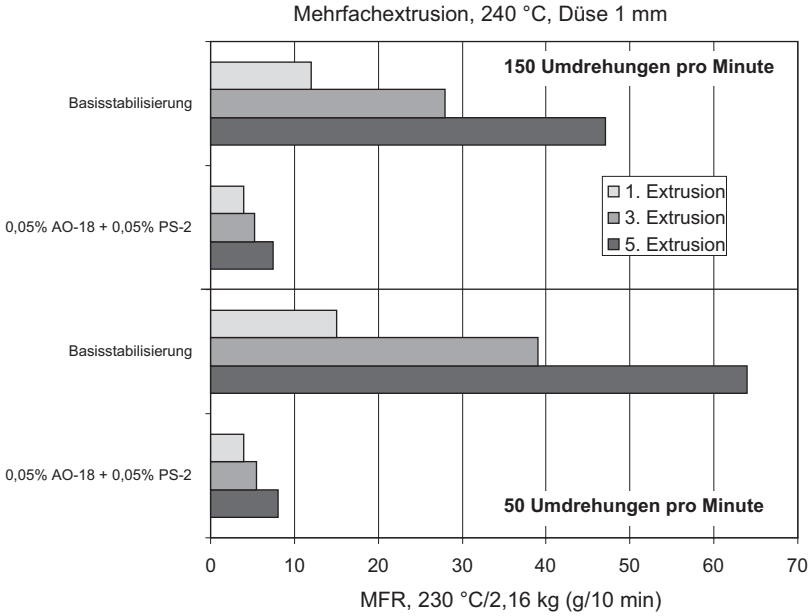


Bild 1.12 Einfluss der Schneckenumdrehungszahl auf den Schmelzflussindex (MFR) eines PP-Homopolymers während einer Mehrfachextrusion bei 240 °C

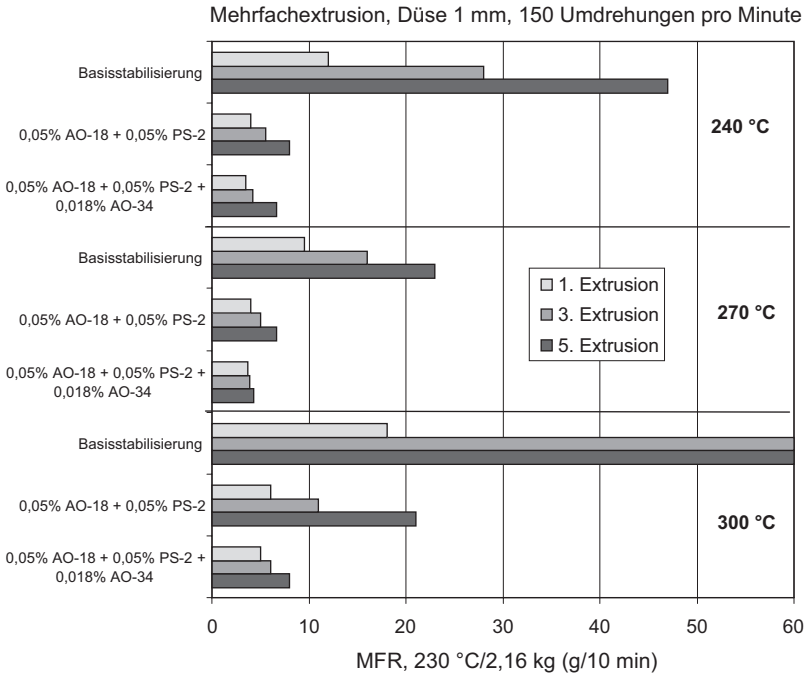


Bild 1.13 Einfluss der Verarbeitungstemperatur auf den Schmelzflussindex (MFR) eines PP-Homopolymers während einer Mehrfachextrusion

1.4.6 Thermische Analysen

Üblicherweise verwendete thermische Methoden für die Prüfung von Oxidationsinhibitoren sind die Differential-Thermoanalyse (engl.: differential thermal analysis, DTA), die Differential-Kalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry, DSC) und die Thermogravimetrie (engl.: thermogravimetric analysis, TGA). All diese Methoden werden häufig zum Studium des Oxidationsverhaltens diverser Polymere zugezogen, seit sie von Baum beschrieben worden sind [94].

Mit TGA werden Gewichtsveränderungen ermittelt. Die Probe wird dazu entweder mit einer konstanten Geschwindigkeit langsam erhitzt (dynamische Methode) oder schnell auf eine bestimmte Temperatur gebracht und dann in einer kontrollierten Atmosphäre konstant gehalten (isotherme Methode). Die Untersuchung von Formulierungen mithilfe der TGA gibt Auskunft über eine mögliche Zersetzung des Polymers, die Flüchtigkeit von Additiven bzw. die mögliche Abgabe von Wasser, Stickstoff oder Kohlendioxid aus Pigmenten, Füllstoffen, Flammschutz- oder chemischen Treibmitteln. TGA als Methode zur Untersuchung der Inhibierung der Oxidation und des Einflusses von nicht als Antioxidantien wirkenden Additiven auf die Stabilität von Kunststoffformulierungen wurde von Foster [66] und Bair [95] zusammenfassend beschrieben.

Die meisten Analysen mittels DSC und DTA werden unter isothermen Bedingungen und bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt durchgeführt. Üblicherweise wird die Probe dabei auf eine vorher festgelegte Temperatur gebracht und auf diesem Niveau stabilisiert. Danach wird die Messatmosphäre von Stickstoff auf Luft oder Sauerstoff gewechselt und die bis zum Beginn einer exothermen Reaktion benötigte Zeit gemessen. Die Testmethode ist für Polyolefine in ASTM D 3895-07 und, speziell für die Isolation und Ummantelung von Telekommunikationskabeln, in ASTM D 4565-99 beschrieben. Eine ausgezeichnete Übersicht dieser Testmethodologie stammt von Billingham und Mitautoren [96]. DSC wird auch oft verwendet, um die Oxidationsstabilität von ABS und MBS (siehe Abschnitt 1.5.3.5 bzw. 1.5.3.6) sowie von Polyolen (siehe Abschnitt 1.5.8) zu bestimmen.

Die Vorteile von DSC und TGA sind eine einfache Probenvorbereitung und eine schnelle Messung. Die mit diesen Methoden ermittelte Zeit bis zur oxidativen Induktion (engl.: oxidative induction time, OIT) ist aus diesem Grund eine weit verbreitete Qualitätskontrolle für Systeme, die mit primären Antioxidantien stabilisiert sind [97] [98]. Tatsächlich wurde von Pauquet und Mitautoren [99] ein linearer Zusammenhang zwischen der Phenolkonzentration in einem Polyolefin und der OIT gefunden. Bild 1.14 zeigt diese Korrelation für drei verschiedene Polyolefine, die mit AO-18 stabilisiert wurden.

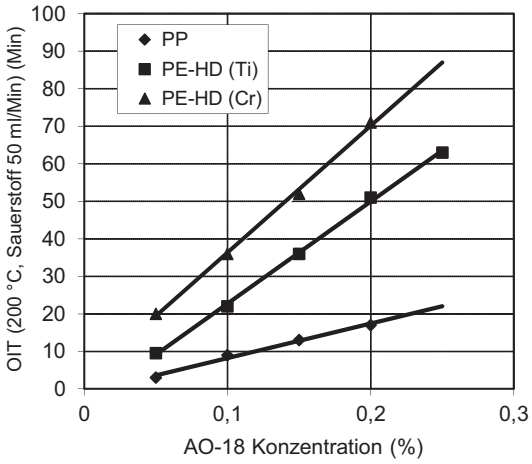


Bild 1.14 OIT-Werte verschiedener Polyolefine als Funktion der Konzentration von AO-18 [99]

In der gleichen Publikation wurde aber auch auf die Grenzen der isothermen DSC-Messung bei Polyolefinen hingewiesen:

- die Linearität der OIT ist auf phenolstabilisierte Polyolefinsysteme beschränkt,
- für jedes Polymer/Antioxidans-System müssen Kalibrierungskurven ermittelt werden,

- verschiedene phenolische Antioxidantien zeigen bei gleicher Konzentration und im gleichen Polymer unterschiedliche OIT-Werte,
- gehinderte Aminstabilisatoren (HAS), die ausgezeichnete thermische Langzeitstabilisatoren sind, geben keinen Beitrag zur OIT,
- sekundäre Antioxidantien, wie Phosphite, steigern den OIT Wert, zeigen aber keinen Beitrag zur thermischen Langzeitstabilisierung,
- der Einfluss von Säurefängern, wie Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiumoxid und Hydrotalcit auf die OIT ist schwierig vorherzusagen,
- generell kann OIT nicht für die Vorhersage der Stabilität während der Verarbeitung oder zur Abschätzung der Lebensdauer dienen.

Die schlechte Korrelation zwischen OIT und thermischer Langzeitstabilität selbst in exakt definierten Polymer/Antioxidans-Systemen wurde von mehreren Autoren thematisiert [99] bis [101]. Ein Beispiel dafür zeigt Bild 1.15. OIT wird normalerweise bei Temperaturen zwischen 180 und 220 °C gemessen, damit der Zeitbedarf für das Experiment etwa eine Stunde nicht überschreitet. Wird die Temperatur für ein Polybuten/AO-18-System auf 130 °C reduziert, gibt es keinen linearen Arrhenius-Verlauf der OIT. Das bedeutet, dass die Aktivierungsenergie für den Beginn der exothermen Oxidation über einen weiten Temperaturbereich nicht konstant ist. Deswegen können bei hohen Temperaturen ermittelte Werte nicht auf tiefere Temperaturen extrapoliert werden.

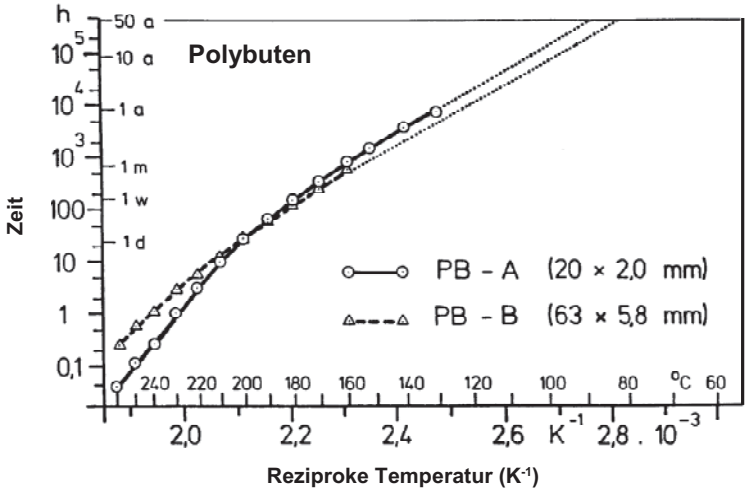


Bild 1.15 Logarithmen von OIT-Werten verschiedener Polybutentypen als Funktion der reziproken absoluten Temperatur [100]

1.4.7 Chemilumineszenz

Chemilumineszenz (CL) als analytische Methode ist schon seit Langem bekannt. Sie beruht auf der Messung der Emission von Photonen, die durch chemische Reaktionen in festen oder flüssigen Systemen angeregt werden. Erst in den letzten Jahren hat sich die CL auch als empfindliche Methode etabliert, um oxidativen Polymerabbau zu studieren. 1961 hat Ashby erste Ergebnisse von CL zur Untersuchung von Polymeren veröffentlicht [102]. Seither ist eine Vielzahl von Studien darüber durchgeführt und publiziert worden [103] bis [113].

1.4.8 Thermische Langzeitstabilität

1.4.8.1 Ofenalterungstechniken

Einer der einfachsten Tests zur beschleunigten Messung der Effektivität eines Antioxidans ist die Ofenalterung von Polymerformulierungen bei ausgewählten Temperaturen. Die Proben werden periodisch auf visuelle Veränderungen, mechanische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung untersucht, um den Verlauf des Abbaus zu verfolgen. Eine Zusammenstellung der am meisten getesteten Werkstoffeigenschaften ist in Tabelle 1.5 zu sehen. Werden zerstörungsfreie Methoden verwendet, können die Prüfkörper für die Fortsetzung der Tests in den Ofen zurückgebracht werden. Das hilft, die Anzahl der benötigten Proben pro Formulierung einzuschränken.

Obwohl die Ofenalterung an sich eine einfache und leicht durchzuführende Methode ist, hat sie einige Nachteile. Umluftöfen, die hauptsächlich verwendet werden, können einen signifikanten Verlust an Antioxidantien durch Verflüchtigung verursachen. Auch ein möglicher Austausch von Stabilisatoren zwischen verschiedenen Proben muss in Betracht gezogen werden. Dies gilt insbesondere bei statischen Testbedingungen. Öfen können mit der Zeit mit Antioxidantien und deren Abbauprodukten kontaminiert werden, was zu verfälschten Testresultaten führen könnte. Einzelheiten über die verschiedenen Aspekte der Ofenalterung wurden von Forsman, Di Battista und Drake publiziert [114] bis [116]. Aufgrund der Verwendung von unterschiedlichsten Typen von Öfen, Probenhaltern und -geometrien sowie Techniken zur Herstellung von Prüfkörpern, wurden internationale Normen erstellt, um Abweichungen der Ergebnisse auf ein Minimum zu reduzieren. Experimentelle Details für die Prüfung von PE-HD sind in DIN 53383 zu finden, Informationen zu PP-Homo- und PP-Copolymeren in ASTM D 3012-90 und ISO 4577.

Hohe Ofentemperaturen können schon eine beträchtliche physikalische Alterung auslösen, bevor ein oxidativer Abbau überhaupt beginnt, sogar wenn die Prüfbedingungen zur Bestimmung der Effektivität der Stabilisatoren den Standardempfehlungen entsprechen. Beispielsweise erfahren teilkristalline Polymere wie PP

starke Veränderungen in der Kristallinität, während sie Temperaturen in der Nähe ihres Schmelzpunktes ausgesetzt sind. Dieser Effekt ist auch abhängig von der Stabilisierung (Bild 1.16). Innerhalb nur weniger Stunden bei 135 °C kann die relative Kristallinität von durchschnittlich 42 auf 48 % steigen. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften stark verändert. Das Verhalten von PP-Formulierungen in der Ofenalterung bei 135 °C ist für phenolische Antioxidantien bzw. gehinderte Aminstabilisatoren (HAS) unterschiedlich. Bei HAS mit einer hohen Molmasse, wie beispielsweise HAS-3, wurde eine hervorragende Stabilisierungseffektivität für Gebrauchstemperaturen bis zu ungefähr 100 °C gefunden. Ihr Beitrag zur Erhöhung der thermooxidativen Stabilität bei 135 °C ist jedoch limitiert [117]. In Genslers Arbeit über den Effekt der beiden Stabilisierungssysteme, basierend auf einer Vielzahl von Ofenalterungsexperimenten [118], wurde gefunden, dass AO-18 bei einer Konzentration von 0,05 % die mechanischen Eigenschaften bei 135 °C über einen Zeitraum von 65 Tagen erhalten kann. Eine identische Konzentration an HAS-3 hält den Modul jedoch nur während 14 Tagen konstant und die Kristallinität steigt über die gesamte Dauer des Ofenalterungsexperiments stetig an. Elastizitätsmodul und Kristallinitätsgrad von PP als Funktion der Ofenalterungszeit sind in Bild 1.16 dargestellt.

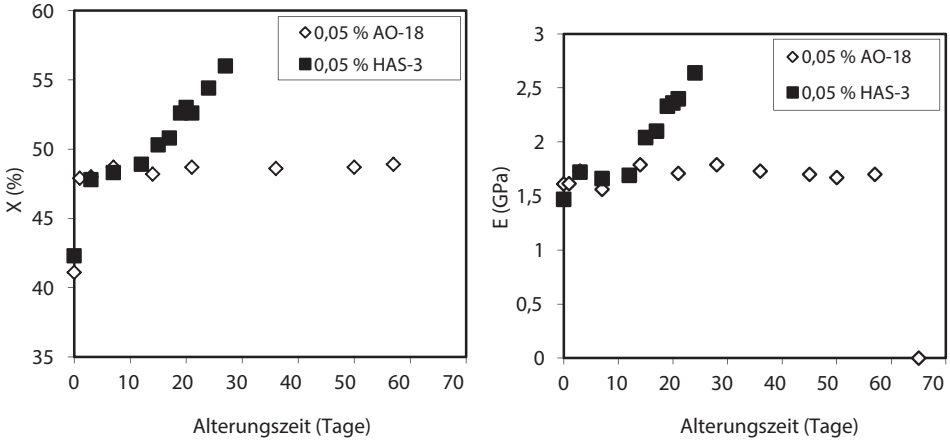


Bild 1.16 Kristallinitätsgrad (X) und Elastizitätsmodul (E) eines PP-Homopolymers als Funktion der Alterungszeit bei 135 °C [118]

Die Bilder 1.17 bis 1.20 zeigen Diagramme der mechanischen Eigenschaften bzw. der mittleren molaren Masse in Abhängigkeit der Alterungszeit. Die mechanischen Eigenschaften von PP-Homopolymer mit phenolischem Antioxidans AO-18 verbleiben für eine Dauer von 65 Tagen auf einem konstant hohen Wert. Danach wird ein plötzlicher, scharfer Abfall beobachtet, der mit dem Zerfall der Prüfkörper einhergeht. Das mit HAS stabilisierte Material verliert Festigkeit, Zug- und Bruchdeh-

nung von Beginn an, ohne erkennbare Anzeichen einer Induktionszeit. Bild 1.18 belegt auch den schnellen Abfall der Bruchdehnung.

Der Verlust der mechanischen Eigenschaften während der Ofenalterung kann mit einer Abnahme der mittleren molaren Masse des Polymersubstrats korreliert werden. Sobald diese einen kritischen Wert unterschreitet, brechen die mechanischen Eigenschaften ein (siehe Bild 1.19 und Bild 1.8).

Mechanische und bruchmechanische Eigenschaften korrelieren gut in Ofenalterungsexperimenten. Der Spannungsintensitätsfaktor nimmt parallel zur Streckspannung ab (Bild 1.20). Die Bruchenergie kann genauer gemessen werden, die Experimente sind aber viel aufwendiger [118].

Gleichzeitig mit der Untersuchung mechanischer Eigenschaften im Verlaufe einer Ofenalterung, können auch durch thermooxidativen Abbau entstehende Oxidationsprodukte analytisch ermittelt werden. Das Aufzeichnen der Intensität der Carbonylabsorption im IR-Spektrum als Maß eines einsetzenden oxidativen Abbaus liefert wertvolle Informationen über den Alterungsprozess. Die Messung korreliert gut mit Veränderungen der mechanischen Eigenschaften (Bild 1.20). Es ist jedoch zu beachten, dass die Messung der Carbonylabsorption den beginnenden Abbau früher anzeigt, als die Messung von Eigenschaften wie der Streckspannung oder dem Spannungsintensitätsfaktor.

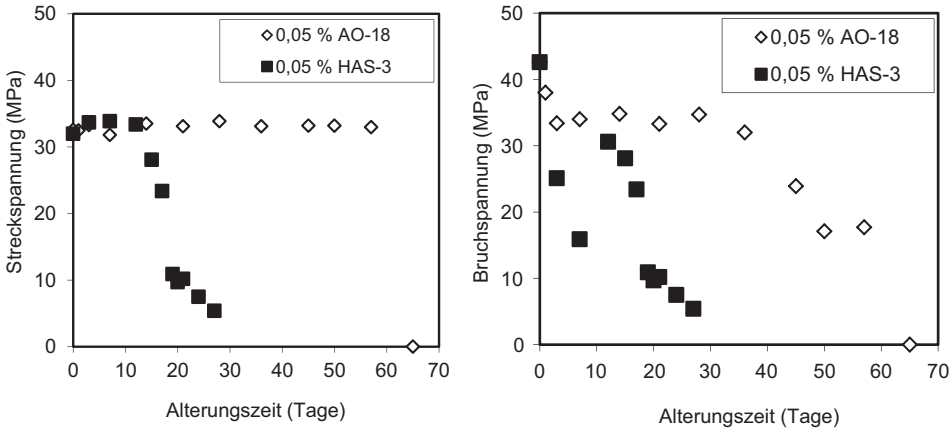


Bild 1.17 Streck- und Bruchspannung eines PP-Homopolymers als Funktion der Alterungszeit bei 135 °C [118]

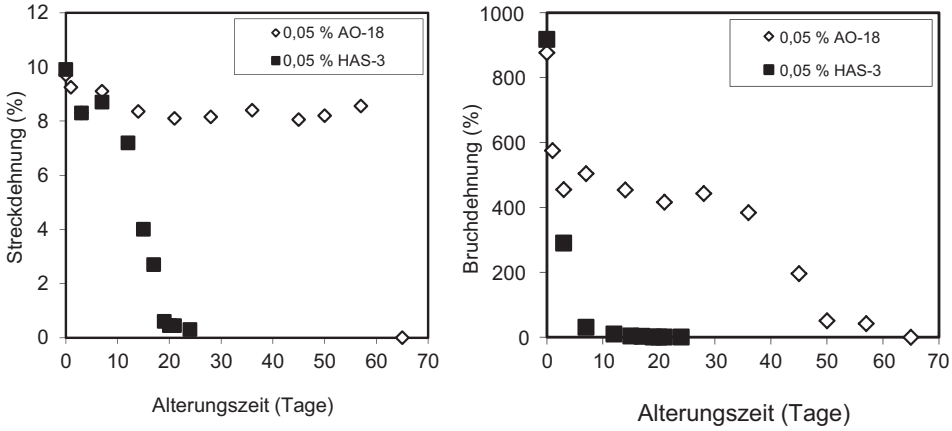


Bild 1.18 Streck- und Bruchdehnung eines PP-Homopolymers als Funktion der Alterungszeit bei 135 °C [118]

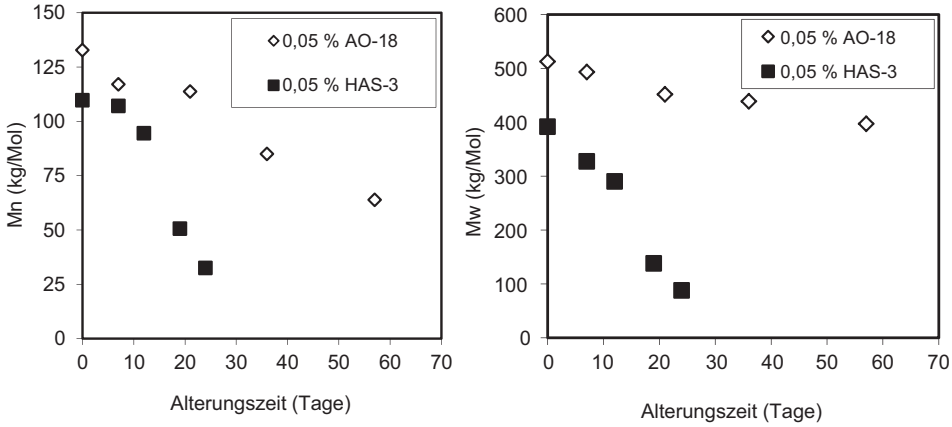


Bild 1.19 Zahlen- (M_n) und Gewichtsmittel (M_w) der mittleren molaren Masse eines PP-Homopolymers als Funktion der Alterungszeit bei 135 °C [118]

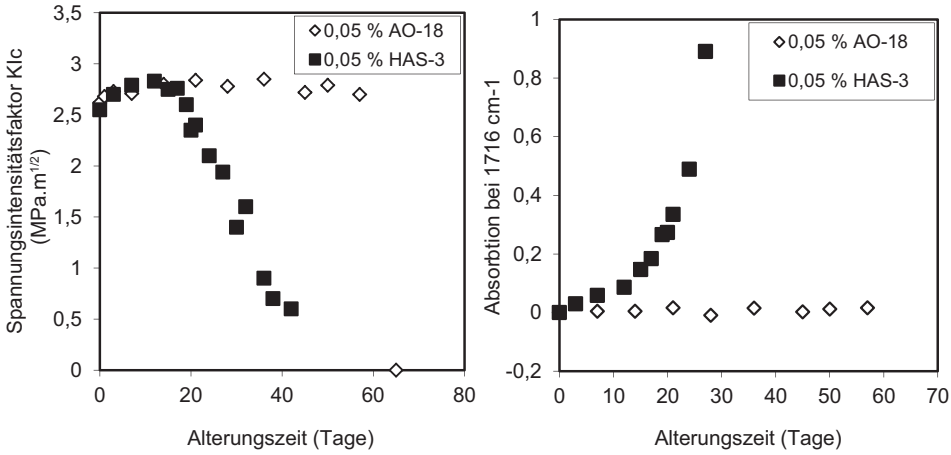


Bild 1.20 Spannungsintensitätsfaktor KIc und Carbonylabsorption eines PP-Homopolymers als Funktion der Alterungszeit bei 135 °C [118]

Eine schematische Übersicht zum Verhalten von PP während Ofenalterungsexperimenten wurde von Gensler zusammengestellt (Bild 1.21) [118]. Das Bemerkenswerte an den phenolischen Antioxidantien ist die Erhaltung der mechanischen Eigenschaften über eine lange Zeitperiode, gefolgt von einem plötzlichen, scharfen Einbruch. Die analysierbare Konzentration an aktivem Stabilisator nimmt dabei stetig ab, bis eine kritische Konzentration, bei der das mechanische Versagen eintritt, erreicht wird. HAS folgen einem anderen Mechanismus. Sie erfordern zuerst eine substantielle Aktivierung durch Oxidation zum Nitroxylradikal ($NO^{\bullet}$). Während dieser Anfangsphase des Abbaus ist das Polymer nur unzureichend geschützt und zeigt deshalb von Beginn an eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften. Die Veränderungen unter großer Belastung weisen dabei ein anderes Profil auf, als unter niedriger Belastung. Nachdem die Konzentration von $NO^{\bullet}$ einen Maximalwert überschritten hat, startet die Oxidation und das Polymer versprödet schnell.

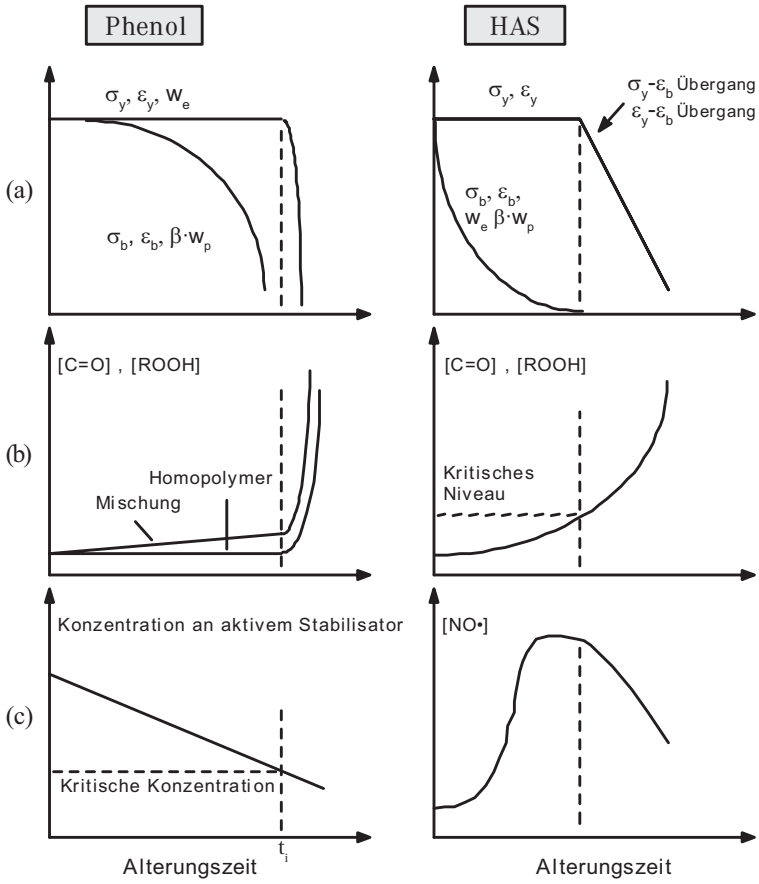


Bild 1.21 Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs des thermooxidativen Abbaus von Polypropylen stabilisiert mit Phenol und sterisch gehindertem Amin a.) Entwicklung der mechanischen Eigenschaften: σ_y: Streckspannung, σ_b: Bruchspannung, ε_y: Streckdehnung, ε_b: Bruchdehnung, w_e: spezifisch essentielle Brucharbeit, β_{wp}: spezifisch plastische Brucharbeit b.) Änderung der Hydroperoxidkonzentration c.) Änderung der Konzentration des aktiven Stabilisators bzw. der Nitroxylradikale

Die Beziehung zwischen der Alterungstemperatur und der Zeit bis zur Versprödung von PP wurde detailliert von Gijsman studiert [119]. Die Zeit bis zum Versagen von PP-Probekörpern unterschiedlicher Dicke ist in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt (Bild 1.22). Die Ofentemperaturen wurden zwischen 150 und 80 °C variiert. Prüfkörper von 3 mm Dicke mit 0,1 % AO-18 erreichten eine Lebensdauer von 76.000 Stunden bei 80 °C, während 70 µm dicke Filme bei der gleichen Temperatur schon nach 2.300 Stunden versagten. Diese starke Abhängigkeit der Resultate von geometrischen Faktoren und der Schichtdicke der Probekörper stellt eines der zentralen Probleme bei der Vorhersage der Lebensdauer von Polymerartikeln dar. Die zweite Problematik wird bei genauerer Betrachtung des Arrhe-

nius-Diagramms ersichtlich. Infolge seiner Kurvenform sind lineare Extrapolationen zu tieferen Temperaturen nicht möglich.

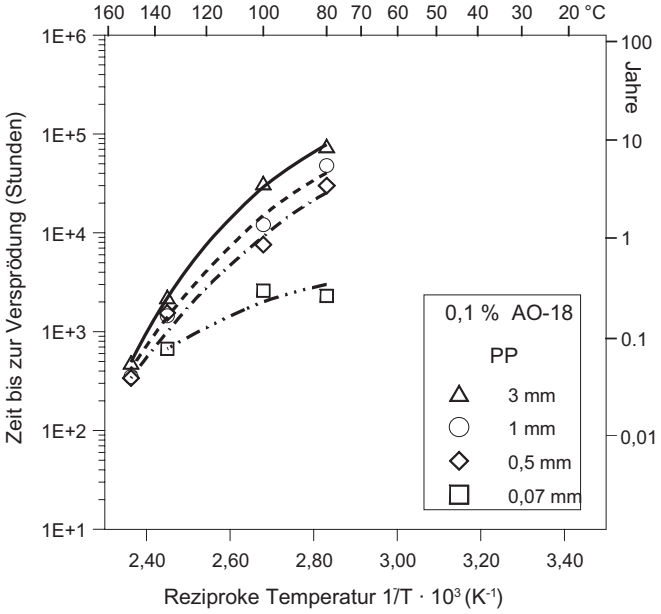


Bild 1.22 Arrhenius-Diagramm der thermooxidativen Stabilität von PP-Proben unterschiedlicher Dicke [119]

1.4.8.2 Versuche unter externer Belastung

Das Testen von Antioxidantien in polymeren Substraten, wie in Abschnitt 1.4.8.1 beschrieben, hängt von einer großen Vielfalt experimenteller Parameter ab. Diese beeinflussen in großem Maße die Zeit bis zum Versagen. Die bisher hier gezeigten Resultate basieren alle auf Prüfungen an Proben, die keiner mechanischen Belastung ausgesetzt waren.

Zahlreiche Autoren erwähnen den beschleunigenden Effekt mechanischer Spannungen auf die thermooxidative Alterung. Ein tieferes Verständnis der Mechanismen und ein generelles kinetisches Modell der Oxidation von Polymeren unter Belastung wurde jedoch bisher selbst für den einfachsten Fall einer uniaxialen Zugspannung noch nicht ausgearbeitet [120] bis [123].

Korrelationen zwischen mechanischer Belastung und thermischer Oxidation sind noch komplexer, sobald zweidimensionale Spannungen angesetzt werden. Wichtigstes Beispiel dieser Kategorie ist die Prüfung von Rohren durch Innendruckversuche. Je nach lokalem Innendruck können, in Abhängigkeit der Testbedingungen und der Stabilisierung, unterschiedliche Versagensmechanismen beobachtet werden. Systematische Untersuchungen über Prüfungen an stabilisierten Kunststoffrohren wurden regelmäßig von Gedde und Ifwarson veröffentlicht [124] bis [129].

Bild 1.23 zeigt ein typisches Zeitstand-Innendruckdiagramm eines Polyolefinrohres. Bei hohem Innendruck entsteht zähes Bruchverhalten, normalerweise als „Stadium I-Verhalten“ bezeichnet. Typisches Versagen im Stadium II wird bei einem unstabilisierten Rohr bei etwas mehr als 30 Stunden beobachtet. Die Rohre versagen durch Versprödung, indem sie unter Druck stehendes Wasser über Poren nach außen verlieren. Die Zeit bis zum Versagen hängt dabei stark vom Innendruck ab. Stabilisierte Polyolefinrohre, die einem reduzierten Innendruck ausgesetzt werden, und dementsprechend niedrigere Rohrwandspannungen haben, zeigen Stadium III-Verhalten. Das Versagen des Rohrmaterials wird durch die Ausbreitung von Mikrorissen verursacht, die an oxidierten Stellen in der Rohrwand oder -oberfläche ihren Anfang haben. Auch hier wiederum ist die Zeit bis zum Versagen von der Höhe des Innendruckes abhängig. Im Diagramm ist die logarithmische Skala zu beachten.

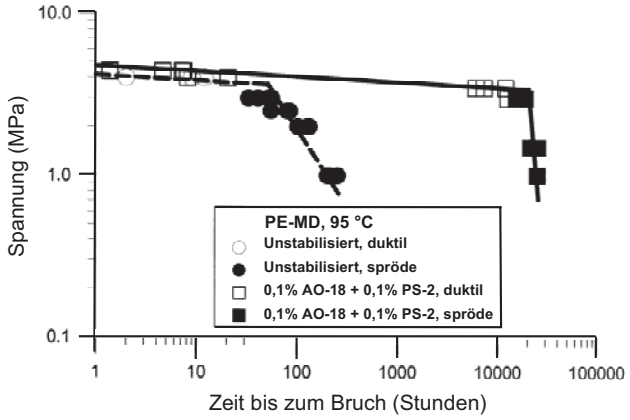


Bild 1.23 Zeitstand-Innendruckdiagramm eines PE-MD Rohres (20 × 2 mm) bei 95 °C [130]

Als Folge der Komplexität der Versagensmechanismen in Rohren bei entsprechenden Testbedingungen und des Einflusses des Innendruckes auf die Versagenszeit, wurden Arrhenius-Diagramme für verschiedene Spannungsniveaus ermittelt (siehe Bild 1.24). Der Knick in der Versagenskurve bei 85 °C kann einem Relaxationsprozess im PE-MD zugeschrieben werden [131]. Der üblicherweise gefundene Einfluss der Wandstärke ist mit dem in Bild 1.22 aufgezeigten vergleichbar.

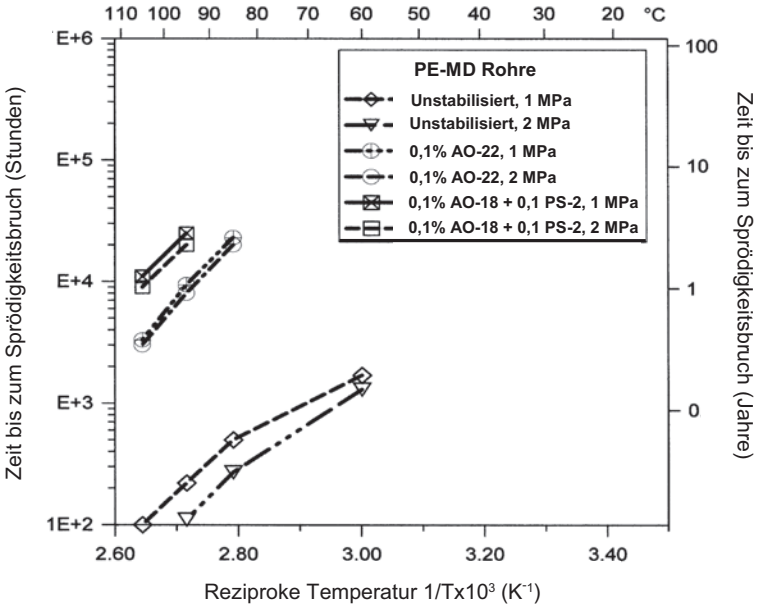


Bild 1.24 Arrhenius-Diagramm von Innendruckversuchen an PE-MD Rohren mit unterschiedlicher Stabilisierung [130]

Alle diese Einflüsse machen die Extrapolation der gemessenen Werte auf tiefere Einsatztemperaturen extrem ungenau. Infolgedessen wurde vom Technischen Ausschuss der ISO für Kunststoffrohre, ISO TC 138, eine Standardextrapolationsmethode (SEM) für die Voraussage der Lebensdauer von Rohren unter gewissen spezifischen Einsatzbedingungen ausgearbeitet. Die SEM wurde als ISO 9080-2003 publiziert. Die gültige SEM beinhaltet umfangreiche Ergebnisse von Druckprüfungen bei zwei und mehr Temperaturen, eine Regressionsanalyse der Daten, einschließlich der Bewertung der Genauigkeit, Anpassung der isothermen Kurven entsprechend der Eyring-Gleichung, sowie drei verschiedene Verfahren zur Abbildung eines Knickes in der Kurve des hydrostatischen Drucktestes.

Der SEM-Ansatz ist nicht anwendbar, wenn während der Prüfung des Rohres eine chemische Kontamination oder ein Abbau stattgefunden hat. Streng genommen bedeutet dies, dass ISO 9080-2003 auf Rohre mit Stadium III-Versagen nicht anwendbar ist. Umfassende Versuche bei Studsvik Material AB (Schweden) haben zwar aufgezeigt, dass die SEM mit guter Zuverlässigkeit bei PE-HD Rohrmaterial verwendet werden kann, die gemäß Stadium I- und Stadium III-Modus versagen [129]. Dennoch wird weiter nach verbesserten Extrapolationsmethoden gesucht.

1.4.9 Vorhersage der Lebensdauer

Vertrauenswürdige Vorhersagen zur potentiellen Lebensdauer eines Kunststoffartikels auf der Basis beschleunigter Prüfungen machen zu können, ist ein bereits seit Langem bearbeitetes Gebiet der wissenschaftlichen Polymerforschung. Neuere Publikationen können aber auch nicht wirklich dazu beitragen, die Möglichkeiten zu erweitern oder Limitierungen auszuräumen, welche in den Standardtests und Extrapolationsmethoden, DIN 53446, IEC 216 (identisch mit VDE 304) und UL 746B beschrieben sind [132] bis [138]. Ein Vergleich der verschiedenen Prüf- und Extrapolationsmethoden kann bei Pongratz nachgelesen werden [139].

Die Extrapolation von Tests bei hohen Temperaturen (in der Schmelze) auf viel tiefere Anwendungstemperaturen im Festzustand ist ein grundlegendes Problem (siehe Bild 1.25). Es findet eine Änderung der Aktivierungsenergie und eine Verschiebung in der Stabilität statt. Bei hohen Temperaturen sind die Resultate als OIT, bei tieferen Temperaturen als Zeit bis zur Versprödung in der Ofenalterung dargestellt.

Für Materialien, die mit phenolischen Antioxidantien stabilisiert sind, ist keine lineare Arrhenius-Kurve im Festzustand erkennbar (siehe Bild 1.22). Die Kombination von phenolischen Antioxidantien mit HAS zeigt auf, dass HAS die thermische Langzeitstabilität maßgeblich verbessern. In der OIT-Messung ist ein entsprechender Beitrag aber nicht erkennbar.

Das nichtlineare Verhalten der Stabilität im Festzustand kann Änderungen im freien Volumen von PP zugeordnet werden. Das freie Volumen ist verantwortlich für die Löslichkeit und die Diffusion von Antioxidantien und Sauerstoff. Es hängt stark von der thermischen Vorgeschichte des Polymerartikels ab. Die experimentelle Bestimmung des freien Volumens ist jedoch schwierig; in teilkristallinen Polymeren kann es nur über eine Positronen-Annihilations-Spektroskopie bestimmt werden [140].

Voraussagen über die potentielle Einsatzdauer eines polymeren Systems bei vorgegebenen Einsatzbedingungen können nur gemacht werden, wenn das thermooxidative Versagen über den gesamten Temperaturbereich beschrieben werden kann, wie aus Bild 1.25 ersichtlich wird. Darüber hinaus dürfen keine chemischen Nebeneffekte, mechanische Spannungen oder UV-Bestrahlungen vorkommen. Muss einer der genannten Parameter berücksichtigt werden, sind für die Voraussage zusätzliche Sicherheitsfaktoren bzw. weitere Tests notwendig.

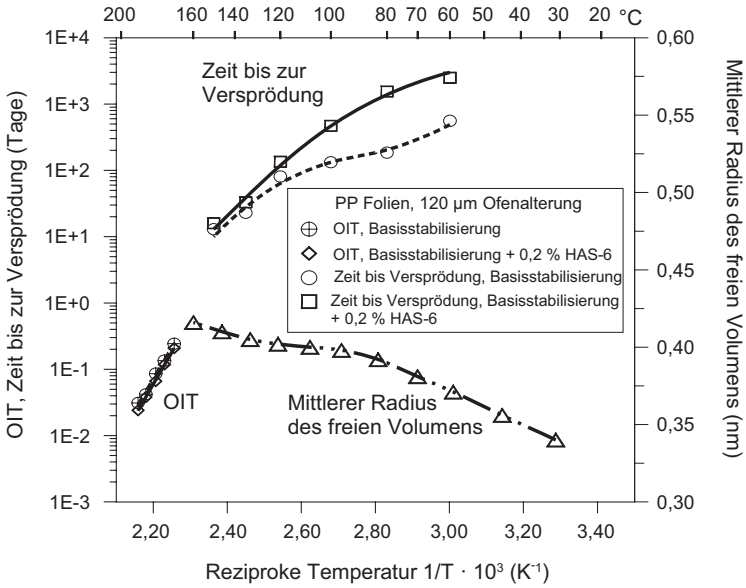


Bild 1.25 Arrhenius-Diagramm der Ofenalterung von PP oberhalb und unterhalb der Schmelztemperatur, Basisstabilisierung: 0,05 % AO-18 + 0,05 % PS-2

1.5 Stabilisierung ausgewählter Substrate

1.5.1 Polyolefine

1.5.1.1 Allgemeine Aspekte

Polyolefine sind teilkristalline, thermoplastische Polymere, die aus, bei Zimmertemperatur gasförmigen Alkenen (Olefinen), wie Ethen, Propen, 1-Buten oder Isobuten, durch eine Polymerisation hergestellt werden. Mit etwa 50 % des globalen Produktionsvolumens bilden sie die größte Gruppe der synthetischen Polymere. Ihre wichtigsten Vertreter sind Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP).

Die Polymerisation, die hauptsächlich im Masse-, Suspensions- oder Gasphasenverfahren erfolgt, erfordert hohe Temperaturen, oftmals hohen Druck sowie den Einsatz geeigneter Katalysatorsysteme. PP wird hauptsächlich mit Ziegler-Natta-Katalysatoren aus Propen hergestellt. Dabei entsteht ein Polymer mit einer isotaktischen Struktur. In jüngerer Zeit werden auch vermehrt Metallocenkatalysatoren verwendet, womit die Molmassenverteilung und die Taktizität gezielt verändert werden können. PE wird in verschiedenen Varianten hergestellt und je nach Herstellungsverfahren und verwendetem Katalysator werden lineare oder verzweigte Polymere erhalten. Die Einteilung erfolgt hauptsächlich nach der Dichte: PE-HD (High Density PE), PE-MD (Medium Density PE), PE-LD (Low Density PE), sowie

PE-LLD (Linear Low Density PE). Sowohl PE-HD wie auch PE-LLD bestehen aus weitestgehend linearen bzw. nur gering verzweigten Polymermolekülen, die im Festkörper eine sehr kompakte Anordnung einnehmen können und deshalb eine hohe Kristallinität ergeben. PE-LD hingegen besteht aus verzweigten Polymermolekülen, die eine Struktur mit niedrigerer Dichte und geringerer Kristallinität aufbauen.

Dieser Abschnitt gibt eine Übersicht über die Stabilisierung von Polyolefinen während der Verarbeitung in der Schmelze und die Möglichkeiten, polyolefinbasierte Kunststoffe gegen thermooxidativen Abbau während des Gebrauchs zu schützen. Um die Verarbeitungsstabilität zu bestimmen, werden verschiedenste Werkstoffeigenschaften, wie z. B. Schmelzflussindex oder Viskosität, Molmassenverteilung sowie Farbe vor und nach der Verarbeitung, beispielsweise in einem Extruder, gemessen. Zur Bestimmung der thermooxidativen Stabilität eines Kunststoffteils während seiner Einsatzzeit wird dieses z. B. in einem Umluftofen erhöhter Temperatur ausgesetzt. Dabei wird die Veränderung mechanischer, chemischer und physikalischer Kennwerte in Abhängigkeit der Alterungszeit gemessen. Auch thermoanalytische Methoden, wie z. B. DSC, sind zur Bestimmung der Werkstofftauglichkeit im Hinblick auf einen thermooxidativen Abbau in Betracht gezogen worden. Solche Methoden eignen sich jedoch nicht zur Vorhersage der zu erwartenden Lebensdauer eines Bauteils (siehe Abschnitt 1.4.6).

1.5.1.2 Verarbeitungsstabilisierung in der Schmelze

Sterisch gehinderte Phenole erweisen sich als äußerst wirksame Stabilisatoren während der Verarbeitung von Polyolefinen in der Schmelze [2] [29]. Ihre Wirksamkeit hängt von der Menge an Phenolgruppen im Molekül ab, die als H-Donoren wirken [141], sowie von der sterischen Hinderung in der 2- bzw. 6-Stellung. Der positive Einfluss einiger dieser Phenole auf die Verarbeitungsstabilität von PP ist in Tabelle 1.6 dargestellt.

Tabelle 1.6 Verarbeitung von PP-Homopolymer bei 270 °C: Einfluss verschiedener Phenole auf den Schmelzflussindex (MFR) im Verlauf einer Mehrfachextrusion

Stabilisierung	M_w	Mol OH/kg AO	MFR, nach Mehrfachextrusion[a]		
			1	3	5
Keine			7	25	> 30
0,075 % AO-2	222	4,5	5,2	6,1	8,0
0,075 % AO-1	431	2,3	4,7	5,8	7
0,075 % AO-3	531	1,9	6,8	14	25
0,075 % AO-18	1.178	3,4	5,6	10	15

Alle Muster enthalten 0,075 % Calciumstearat
Verarbeitung: Mehrfachextrusion, 20 mm Einschneckenextruder, $L/D = 25$
[a] MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten (230 °C, 2,16 kg)