



Leseprobe

Handbuch Kunststoff Additive

Herausgegeben von Ralph-Dieter Maier, Michael Schiller

ISBN (Buch): 978-3-446-22352-3

ISBN (E-Book): 978-3-446-43291-8

Weitere Informationen oder Bestellungen unter

<http://www.hanser-fachbuch.de/978-3-446-22352-3>

sowie im Buchhandel.

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 Flammenschutzmittel. Das entsprechende, völlig neu konzipierte Kapitel gibt nach einer kurzen Einleitung zu Wesen von Brandverlauf und Flamme einen Überblick über die unterschiedlichen Klassen von Flammenschutzmitteln und deren Wirkmechanismen sowie Flammenschutzmittelrezepturen in wichtigen Polymeren. Vorschriften und Prüfmethode 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. Flammenschutzmittel	Dr. Jürgen H. Troitzsch
12. Füllstoffe	Dr. Michael Knerr, Emil Hersche
13. Biozide Wirkstoffe	Dr. Dietmar Ochs
14. Additiv-Präparationen für die Polyolefin-Stabilisierung	Andreas Thürmer, Thomas Gfrörer
15. Additive für das werkstoffliche Recycling von Kunststoffen	Dr. Rudolf Pfaendner

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
<i>Alex Wegmann, André Le Gal, Daniel Müller</i>	
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-Blockcopolymerer (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	Polyethylterephthalat (PET)	100
1.5.5.2	Polybutylterephthalat (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
	<i>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[†]</i>	
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
	<i>Thomas Hopfmann, Karl-Josef Kuhn, Johannes Kaufhold, Michael Schiller</i>	
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	Organozinn-carboxylate	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 Prüfmethode 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
	<i>Stefan Fokken, Frank Reichwald</i>	
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
	<i>Eric Richter, Ottmar Schacker</i>	
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	Extrusimeter	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	Pigmentdispargierung	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
	<i>Ralph D. Maier, Per Magnus Kristiansen</i>	
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 Kristallisationskinetik	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 Polyethylterephthalat	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
	<i>Joachim Jandke, Roger A. Reinicker</i>	
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, Prüfmethode 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	Weißes Farbmittel	749
7.3.3.2	Schwarzes 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
	<i>Alfred G. Oertli</i>	
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
	<i>Dan Munteanu[†]</i>	
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	Vernetzungskoagenzien	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
<i>Helmut Hurnik</i>	
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 <i>p</i> -Toluolsulfonylhydrazid (TSH)	989
10.3.2.2 <i>p,p'</i> -Oxybis(benzolsulfonylhydrazid) (OBSh)	990
10.3.3 Semicarbazide	992
10.3.3.1 <i>p</i> -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 Flammenschutzmittel	1015
<i>Jürgen Troitzsch</i>	
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 Flammenschutzmittel	1021
11.4.1 Verbrennungsprozess und Wirkungsweise von Flammenschutzmitteln	1021
11.4.2 Halogenhaltige Flammenschutzmittel	1023
11.4.2.1 Bromhaltige Flammenschutzmittel	1024
11.4.2.2 Chlorhaltige Flammenschutzmittel	1028
11.4.3 Phosphorhaltige Flammenschutzmittel	1029
11.4.4 Stickstoffhaltige Flammenschutzmittel	1033
11.4.5 Intumeszierende Flammenschutzmittel	1035
11.4.6 Anorganische Flammenschutzmittel	1037
11.4.6.1 Aluminiumhydroxid	1038
11.4.6.2 Magnesiumhydroxid	1038
11.4.6.3 Borhaltige Flammenschutzmittel	1039
11.4.6.4 Zink-/Zinnhaltige-Flammenschutzmittel	1040
11.4.6.5 Antimontrioxid als Synergist für halogenhaltige Kunststoffe	1041
11.4.6.6 Weitere synergistisch wirkende Flammenschutzmittel ..	1042
11.4.6.7 Expandierbarer Graphit	1042
11.4.6.8 Nanocomposites als Flammenschutzmittel	1043
11.5 Flammenschutzmittelrezepturen 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
	<i>Michael Knerr, Emil Hersche</i>	
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
	<i>Dietmar Ochs</i>	
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 Mikrobewachstum	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
	<i>Andreas Thürmer, Thomas Gfrörer</i>	
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
	<i>Rudolf Pfaendner</i>	
15.1	Einleitung	1203
15.2	Eigenschaften von Kunststoffzyklen	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, Flammenschutzmittel 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).

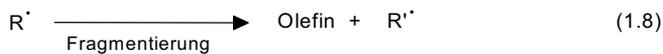
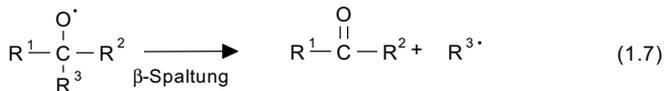
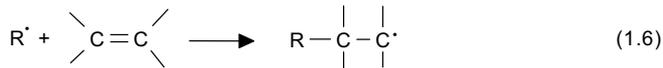
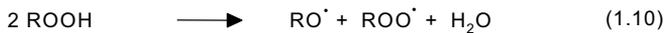
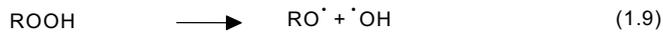
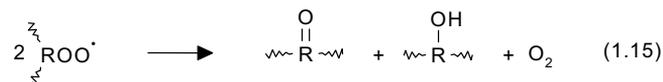
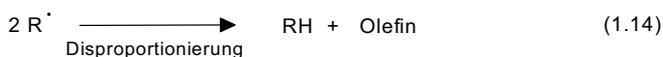
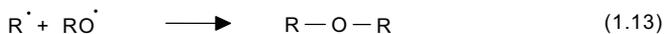
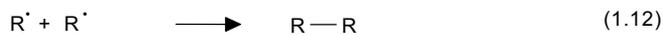
Kettenstart:**Kettenfortpflanzung:****Kettenverzweigung:****Kettenabbruch:****Schema 1.1** Schematischer Ablauf der Autoxidation von Polymeren

Tabelle 1.50 Schlagzähes Polystyrol: Einfluss auf die Verfärbung nach Ofenalterung

Stabilisierung	Anzahl Extrusionen	Farbe, Y.I. ^a , nach Ofenalterung (in Stunden) bei 80 °C ^b				Farbe, Y.I. ^a , nach Ofenalterung (in Minuten) bei 160 °C ^b			
		0	250	500	1.000	60	90	120	180
0,08% AO-3	2	- 1	0	2	4	2	4	10	22
0,08% AO-3	5	1	3	4	8	4	6	14	22
0,04% AO-10	2	0	1	2	5	3	4	11	20
0,04% AO-10	5	1	3	5	8	4	6	14	21

^a Gelbwert (Yellowness Index, Y.I., gemäß ASTM D 1925-77)

^b 2 mm formgepresste Platten, Alterung in einem Umluftofen

Tabelle 1.51 Schlagzähes Polystyrol: Einfluss phenolischer Antioxidantien

Antioxidantien	Vorteile	Nachteile
AO-2	<ul style="list-style-type: none"> ▪ gute thermooxidative Stabilisierung ▪ gute Löslichkeit in Styrol 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ hohe Flüchtigkeit ▪ starke Tendenz zur Bildung farbiger, chinoider Strukturen ▪ starker Einfluss auf die Polymerisationskinetik
AO-3	<ul style="list-style-type: none"> ▪ sehr gute thermooxidative Stabilisierung ▪ gute Löslichkeit in Styrol ▪ geringer Einfluss auf die Polymerisationskinetik ▪ geringe Flüchtigkeit unter normalen Bedingungen 	gewisse Flüchtigkeit unter extremen Entmonomerisierungsbedingungen
AO-10	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ausgezeichnete thermooxidative Stabilisierung ▪ geringer Einfluss auf die Polymerisationskinetik ▪ geringste Flüchtigkeit 	geringe Löslichkeit in Styrol, besonders bei tiefer Temperatur

Gleitmittel (siehe auch Kapitel 5 „Oberflächenaktive Zusatzstoffe“), wie z. B. Metallstearate, die zur Verarbeitung von IPS benötigt werden, können die thermische Beständigkeit des Kunststoffes maßgeblich beeinflussen. Dabei zeigt Zinkstearat die größte Verfärbung, gefolgt von Magnesium- und Calciumstearat [169]. Bei der Verarbeitung können auch Phosphite zugegeben werden, die einen positiven Einfluss ausüben, besonders auf die Farbe.

1.5.3.4 Transparentes, schlagzähes Polystyrol (CLIPS)

Transparentes, schlagzäh modifiziertes Polystyrol (engl.: clear impact polystyrene, CLIPS) ist ein Blockcopolymer aus Styrol und Butadien, das in einer anionischen Polymerisation in einem apolaren Lösemittel hergestellt wird. Es handelt sich um ein thermoplastisches Polymer mit einem Styrolgehalt von mindestens 70 bis 75%. Oft wird es als Schlagzähigkeitsverbesserer für PS verwendet. Im Gegensatz dazu

gehören Styrol-Butadien-Blockcopolymeren mit einem Styrolgehalt < 40 % zu den Thermoplastischen Elastomeren (TPE), vergleiche Abschnitt 1.5.2.7.

In Styrol-Butadien-Blockcopolymeren bilden sich infolge der beschränkten Verträglichkeit von Butadien und Styrol separate Domänen der beiden Komponenten. Die Butadiendomänen sind kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, deshalb ist das Polymer transparent. Anders als in IPS, sind die Butadienmoleküle aber nicht untereinander vernetzt, deshalb löst sich in der Schmelze die Domänenstruktur auf und die Butadiendoppelbindungen sind dann weniger gut geschützt. Unter sauerstoffarmen Bedingungen, z. B. in Extrudern, sowohl bei der Aufarbeitung nach der Polymerisation, als auch bei der Verarbeitung, bilden sich Alkyldradikale, die zu einer starken Vernetzung innerhalb der Polybutadienphase im Polymer und damit zu einer Gelbildung führen können. Additive, die solche Vernetzungsreaktionen verhindern sollen, werden am Ende der Polymerisation zugegeben, bevor das Polymer isoliert wird. Um die Wirksamkeit eines Stabilisators zu prüfen, wird das stabilisierte Polymer in einem Schmelzflussmessgerät auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und anschließend der Schmelzflussindex in Abhängigkeit der Aufenthaltsdauer bei dieser Temperatur gemessen (siehe Resultate in Tabelle 1.52). Alternativ kann auch in einem Kapillarrheometer die Änderung des Auspressdrucks bei konstanter Schergeschwindigkeit ($\Delta\eta$, „scheinbare Viskosität“) in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer bestimmten Temperatur bestimmt werden. Ein über die Zeitdauer konstant bleibender MFR bzw. Druck deutet auf eine hohe Effizienz des Stabilisators hin.

Tabelle 1.52 Transparentes, schlagzähes Polystyrol: Einfluss von Antioxidantien auf die Änderung des Schmelzflussindex (MFR) in Abhängigkeit der Verweilzeit

Stabilisierung	MFR nach einer Verweilzeit (in Minuten) in einem Schmelzflussmessgerät bei 270 °C ^a			
	0	15	30	45
Keine	21	1	geliert	
0,5 % AO-3	22	7	2	geliert
0,25 % AO-32	26	23	7	geliert
0,5 % AO-32	28	27	18	5

^a MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten (270 °C, 2,16 kg)

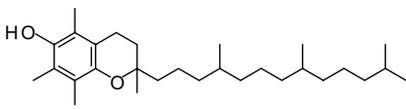
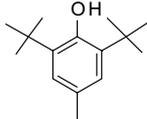
Die Resultate zeigen, dass das, auch als C-Radikalfänger wirksame, Antioxidans AO-32 einem klassischen phenolischen Antioxidans klar überlegen ist. Die gleiche Tendenz zeichnet sich beim Glanz von bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Spritzgießplatten ab (Tabelle 1.53).

■ 1.7 Verzeichnis der chemischen Strukturen, CAS-Nummern, Handelsnamen, und Produzenten von Stabilisatoren

In diesem Anhang sind die wichtigsten kommerziellen Stabilisatoren, primäre Antioxidantien (aromatische Amine, sterisch gehinderte Phenole) und nicht-klassische Stabilisatoren, sekundäre Antioxidantien (Phosphite, Phosphonite, Thiosynergisten), Metalldesaktivatoren, Ni-Quencher, UV-Absorber, sowie gehinderte Amin-(Licht-)Stabilisatoren (HALS) aufgeführt. Die entsprechenden Abkürzungssymbole mit fortlaufenden Nummern werden in mehreren Kapiteln dieses Buches verwendet und dort durch entsprechende Fußnoten vermerkt. Zusätzlich sind, neben der Bezeichnung und der chemischen Strukturformel, auch die entsprechenden CAS-Nummern, Handelsnamen und Hersteller aufgeführt.

Für primäre Antioxidantien und nicht-klassische Stabilisatoren wird die Abkürzung AO verwendet, bei den sekundären Antioxidantien PS (Prozessstabilisatoren), für Phosphite und Phosphonite, sowie TS für Thiosynergisten. Metalldesaktivatoren werden mit MD, Ni-Quencher mit NI, UV-Absorber mit UVA, sowie gehinderte Amin (Licht) Stabilisatoren mit HALS bezeichnet. Früher gebräuchliche, ehemalige Handelsprodukte und die damaligen Hersteller sind mit * gekennzeichnet.

1.7.1 Primäre Antioxidantien

Code	Struktur	CAS Nr.	Handelsname	Hersteller
AO-1		10191-41-0	Irganox E 201 (α-Tocopherol)	BASF DSM
AO-2		128-37-0 oder 97123-41-6	BHT (Butylhydroxytoluol) Vulkanox BHT Topanol OC*	Diverse Hersteller Lanxess ICI* Raschig

Code	Struktur	CAS Nr.	Handelsname	Hersteller
AO-3		2082-79-3	Irganox 1076 Songnox 1076 Anox PP18 ADK STAB AO 50	BASF Songwon Addivant Adeka und weitere Hersteller
AO-4		125643-61-0	Irganox 1135 Songnox 1135	BASF Songwon
AO-5		119-47-1	Cyanox 2246 Songnox 2246 Lowinox 22M46 Ionol 46	Cytec Songwon Addivant Raschig und weitere Hersteller
AO-6		35074-77-2	Irganox 259 Songnox 2590	BASF Songwon
AO-7		23128-74-7	Irganox 1098 Songnox 1098 Lowinox HD98	BASF Songwon Addivant
AO-8		976-56-7	Irganox 1222	BASF

2.2.3 Die Energie des Lichts und dessen Absorption

Tabelle 2.6 Grundlegende physikalische Konstanten

Konstante	Symbol	Wert
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c	$2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Plancksches Wirkungsquantum	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Avogadro-Konstante	N_A, L	$6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	k, k_B	$1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Gas-Konstante	R	$8,314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Die Energie eines Photons ist proportional zur Frequenz ν der Strahlung und wird bestimmt durch die Gleichung 2.2,

$$E = h\nu \quad (2.2)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum ist (Tabelle 2.6).

Neben der Frequenz ν , werden die Wellenlänge λ oder die Wellenzahl $\bar{\nu}$ verwendet, um die Strahlung zu charakterisieren. Mit der Lichtgeschwindigkeit c sind die dargestellten Beziehungen in Gleichung 2.3 gültig.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c\bar{\nu} \quad (2.3)$$

Damit kann die Gleichung 2.2 in der allgemeineren Form als Gleichung 2.4 geschrieben werden.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (2.4)$$

Die Frequenz ν wird in s^{-1} oder Hertz (Hz) angegeben, die Wellenlänge λ in m, häufig auch in nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) und die Wellenzahl $\bar{\nu} = 1/\lambda$ wird in cm^{-1} ausgedrückt.

In der Chemie werden die Mengen in der Regel in Mol und die Energie in Kilojoule (früher in Kilokalorien) ausgedrückt. Die Menge der Energie, die einem Mol Photonen (Quanten) entspricht, wird Einstein, E, genannt. Für monochromatische Strahlung einer bestimmten Wellenlänge wird diese Energie durch Multiplizieren der Energie eines Photons mit der Avogadro-Zahl ν erhalten (Gleichung 2.5).

$$E(1\text{Einstein}) = N_A \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.1962658}{\lambda(\text{in nm})} 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2.5)$$

Die Gleichung 2.2 zeigt die Quantennatur der Strahlung. Die Energie ist also mit Strahlung der Frequenz ν assoziiert und kann nur in diskreten Mengen weitergeleitet werden. Darüber hinaus kann die Absorption von Licht durch ein Molekül oder eine funktionelle Gruppe nur auftreten, wenn der Unterschied zwischen zwei Energieniveaus genau gleich der Energie eines Quants ist.

Die makroskopischen Aspekte der Lichtabsorption beschreibt das Lambert-Beer-Gesetz. Es gibt die Intensität der Strahlung an, die nach dem Durchgang durch eine Schicht der Dicke l , bestehend aus einer Lösung oder einem Feststoff, verbleibt (Gleichung 2.6).

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon lc \quad (2.6)$$

I_0 ist die Energie von monochromatischem Licht, die pro Zeiteinheit auf einem Substrat mit einer einzelnen absorbierenden Spezies der Konzentration c (mol l^{-1}) auftrifft. I ist die Energie, die durch das Substrat übertragen wird. Der molare Extinktionskoeffizient ε ($\text{Liter mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) ist der der absorbierenden Spezies. Das Produkt $\varepsilon l c$ wird normalerweise als Absorption, Rextinktion oder optische Dichte bezeichnet. Das Gesetz wird auch in seiner exponentiellen Form verwendet (Gleichung 2.7).

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon lc} \quad (2.7)$$

Das Lambert-Beersche Absorptionsgesetz wird oft auch verwendet mit dem natürlichen Logarithmus e (Gleichung 2.8),

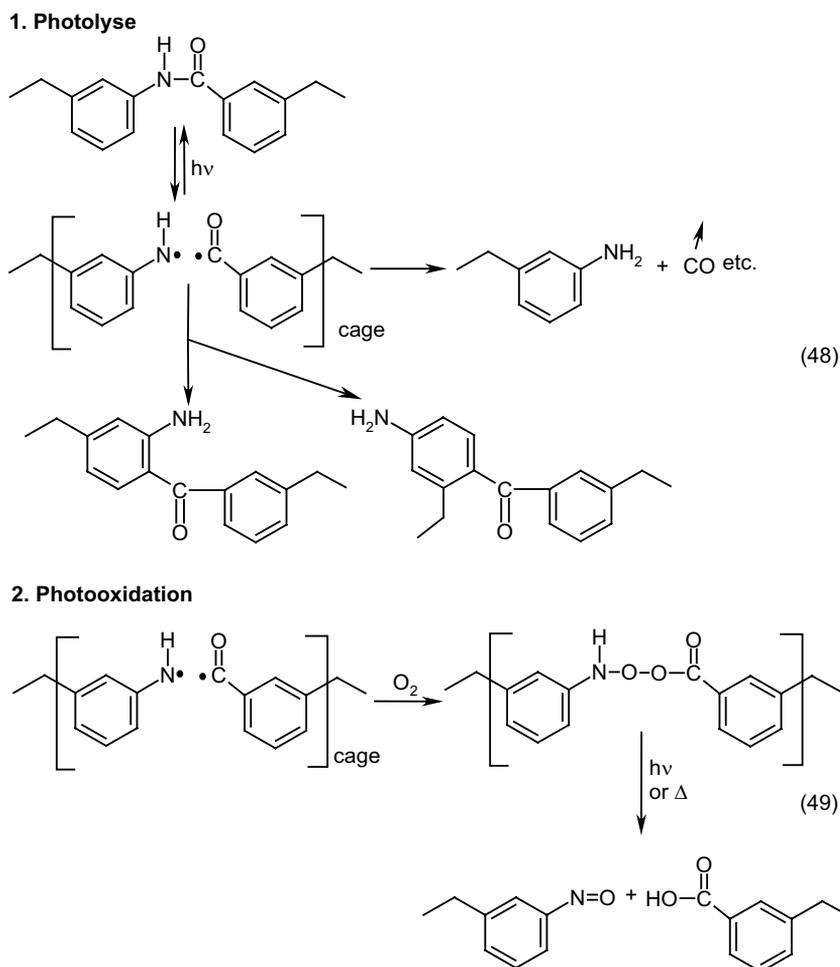
$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha lc} = \exp(-\alpha lc) \quad (2.8)$$

wobei α der Absorptionskoeffizient ist ($\alpha = 2.303 \varepsilon$). Wenn zwei absorbierende Spezies vorhanden sind und homogen in dem Substrat verteilt sind, nimmt das Lambert-Beer-Gesetz die Form von Gleichung 2.9 an.

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2)l} \quad (2.9)$$

wobei sich ε_1 und c_1 auf eine der Komponenten beziehen, z. B. das Chromophor und ε_2 und c_2 sich auf die zweite Komponente, z. B. den UV-Absorber, beziehen. Die Gleichung kann leicht für mehr als zwei Komponenten erweitert werden.

sche Spaltung der Amidgruppe postuliert wird, erklärt die Bildung von Kohlenmonoxid und die Ergebnisse der Photolyse von Modellverbindungen [227].



Schema 2.13 Photolyse und Photooxidation von aromatischen Polyamiden

Bei der Exposition von aromatischen Polyamiden an Luft [227] [229] ist die Vergilbung weniger ausgeprägt als in Abwesenheit von Sauerstoff; eine Vernetzung kann nicht beobachtet werden. Die Bildung der Carbonsäureendgruppen und das Fehlen von Fries-Photoprodukten werden am besten mit einer Reaktion des Radikalpaars mit Sauerstoff (Reaktion 49 in Schema 2.13) erklärt.

In Polyamidfasern werden Fries-Photoprodukte auch in Gegenwart von Sauerstoff gebildet. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Rate der Diffusion von Sauerstoff zu den Orten, an denen Bindungen gebrochen wurden, in Fasern niedriger ist als in Folien – aufgrund des höheren Grads der Orientierung in den Fasern.

Die physikalischen Aspekte der photochemischen Alterung in aromatischen Polyamiden wurden ebenfalls berücksichtigt [230]. Es wurde festgestellt, dass die Rate der Photooxidation, die bei kommerziellem Garn beobachtet wurde, erheblich variieren kann. Die Unterschiede werden nicht durch Photosensibilisierung, durch Oberflächenbehandlung oder durch Abrieb der Garne während der Verarbeitung verursacht. Der weitgehende Verlust der Zugfestigkeit kann nicht auf die molekularen Reaktionen mit Kettenspaltung zugeführt werden, da keine merkliche Änderung in der molekularen Masse festgestellt wurde. Da jedoch die Schwankungen in der Rate der Photooxidation mit der anfänglichen Festigkeit des Garns zusammenhängen, können sie durch kleine Variationen in der Kristallinitätsrate der Fasern verursacht werden [230].

Von der Photooxidation von aliphatisch-aromatischen Polyamiden wurde ebenfalls berichtet [224].

2.2.9 Photooxidation von Polyvinylchlorid

Reines Polyvinylchlorid (PVC) absorbiert kein Licht oberhalb von 220 nm. Daher wurden verschiedene Gruppen, die während der Polymerisation und Verarbeitung auftreten, als mögliche Initiierungschromophore angesehen. Dazu gehören Unregelmäßigkeiten in der Polymerkette als auch Hydroperoxid- und Carbonylgruppen sowie Doppelbindungen. Die relative Bedeutung dieser Chromophore zur Initiierung wird weiterhin diskutiert [231] bis [245]. Experimente, die in Lösungen durchgeführt wurden, führten zu der Schlussfolgerung, dass ungesättigte Strukturen von PVC für die Photoinitiation in Abwesenheit von Sauerstoff [231] verantwortlich sind. Die Beobachtung, dass in den frühen Stadien der Photooxidation die Quantenausbeuten konstant bleiben bedeutet, dass, zumindest in diesen frühen Stadien der Degradation, die Zersetzung der Photoprodukte die Oxidation nicht deutlich beeinträchtigt [231] [232]. Dieser Befund wurde einem sehr ausgeprägten internen Filtereffekt zugeschrieben, der durch die wachsenden Polyensequenzen ausgeübt wird. Doch diese Erklärung widerspricht anderen Arbeiten, wonach die Peroxide, die bei der Verarbeitung entstehen, die primären Photoinitiatoren für PVC sind [232].

In der Tat steigen die Konzentrationen der Carbonylgruppen und Doppelbindungen, die zur Photoinitiation beitragen, mit der Verarbeitungstemperatur und -zeit an [233]. Der Angriff auf PVC durch Singulett-Sauerstoff, der durch Quenchen von angeregten Polyenen und Carbonylgruppen gebildet wird, wird auch also eine Möglichkeit angesehen [234]. In zähmodifiziertem PVC (mit ABS, MBS oder MABS) wird eine schnelle Photooxidation der Elastomerkomponente beobachtet, was zu einer Beschleunigung des Abbaus von PVC führt [235]. Die Photooxidation von mit Dialkylphthalaten weichgemachten PVC zeigt sowohl, wie Weichmacher als auch

- 0,1 bis 0,2 phr oxidiertes PE-Wachs
- 0,3 bis 0,5 phr Dimethyl- oder Octylzinnmercaptid

Richtrezepturen für Druckrohre mit Schlagzähmodifizierer

Diese Rohre werden PVC-M-pipes (engl.: PVC modified pipes) genannt, nicht zu verwechseln mit dem M-PVC, das durch Massenpolymerisation hergestellt wird

- 100 phr PVC [k = 65 bis 68]
- 0,0 bis 4,0 phr Kreide
- 4,0 bis 8,0 phr Modifizierer (Acrylat oder CPE)
- 2,5 bis 4,0 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf organischer Basis
oder
- 3,0 bis 4,0 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf Calcium-Zink-Basis
oder
- 2,0 bis 3,2 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf Bleibasis

Richtrezepturen für biaxial orientierte Druckrohre

Diese Rohre werden PVC-O-pipes (engl.: PVC oriented pipes) genannt.

- 100 phr PVC [k = 65 bis 68]
- 0,0 bis 4,0 phr Kreide
- 2,5 bis 3,5 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf organischer Basis
oder
- 2,5 bis 3,5 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf Calcium-Zink-Basis
oder
- 1,8 bis 2,5 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf Bleibasis

Richtrezepturen für kompakte Kanalrohre

- 100 phr PVC [k = 65 bis 68]
- 10,0 bis 30,0 phr Kreide
- 1,8 bis 2,8 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf organischer Basis
oder
- 2,0 bis 3,5 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf Calcium-Zink-Basis
oder
- 2,0 bis 3,0 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf Bleibasis
oder
- 0,4 bis 1,0 phr Calciumstearat
- 0,6 bis 1,0 phr Paraffinwachs

- 0,0 bis 0,6 phr PE-Wachs
- 0,1 bis 0,2 phr oxidiertes PE-Wachs
- 0,3 bis 0,5 phr Dimethyl- oder Octylzinnmercaptid

Richtrezepturen für Schaumkernrohre

Schaumschicht

- 100 phr PVC [k = 57 bis 60]
- 1,0 bis 3,0 phr Schaummodifizierer
- 0,2 bis 0,6 phr Treibmittel
- 5,0 bis 20,0 phr Kreide
- 2,7 bis 3,7 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf organischer Basis
oder
- 3,5 bis 5,0 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf Calcium-Zink-Basis
oder
- 2,0 bis 2,8 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf Bleibasis

Außen- und Innenschicht

- 100 phr PVC [k = 65 bis 68]
- 5,0 bis 20,0 phr Kreide
- 2,7 bis 3,7 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf organischer Basis
oder
- 3,5 bis 5,0 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf Calcium-Zink-Basis
oder
- 2,5 bis 3,5 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf Bleibasis

Richtrezepturen für Drainagerohre

- 100 phr PVC [k = 65 bis 68]
- 0,0 bis 2,0 phr Fließhilfe (Acrylat)
- 0,0 bis 5,0 phr Modifier (Acrylat oder CPE)
- 5,0 bis 15,0 phr Kreide
- 2,5 bis 3,5 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf organischer Basis
oder
- 2,2 bis 3,2 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf Calcium-Zink-Basis
oder
- 2,0 bis 3,0 phr Stabilisator-Gleitmittel-One-Pack auf Bleibasis

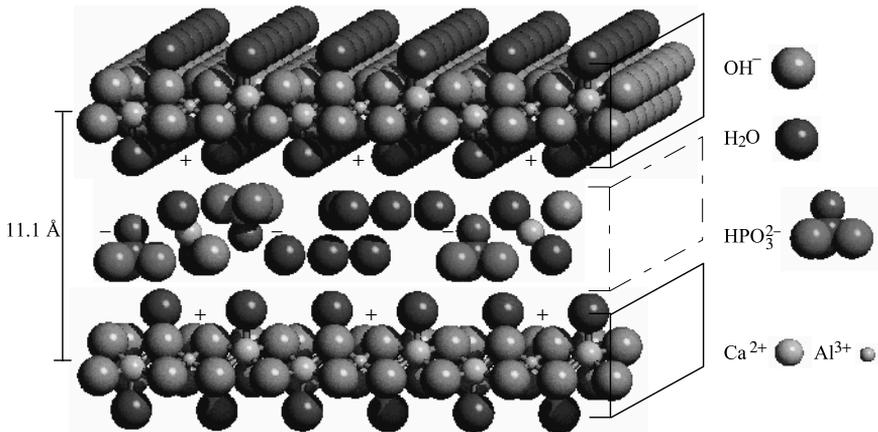


Bild 4.2 Schematische Darstellung der Struktur von Hydrocalumit (Calcium-Aluminium-Hydroxid-Phosphit)

Während Hydrocalumite erfolgreich als Säurefänger in der PVC-Stabilisierung eingesetzt werden, schränkt ihr pH-Wert von ca. 10,5 die Anwendung in Polyolefinen ein. Dort werden neben den Säurefängern typischerweise noch phenolische Antioxidantien eingesetzt, die bei Anwesenheit von weiteren Additiven mit hohem pH-Wert (> 10) unter Bildung gefärbter Verbindungen reagieren können. Dies verhindert den Einsatz in Anwendungen, die hohe Ansprüche an die Farbe stellen. Ein möglicher Einsatzbereich für diese Säurefänger ist das Recycling von Kunststoffgemischen, bei dem zusätzliche Stabilisierung nötig ist. Dieses Recycling-Material wird häufig sowieso dunkel eingefärbt, um die unterschiedliche Qualität der Recyclate zu kaschieren. Für weitere Informationen sei auf Kapitel 15 „Additive für das werkstoffliche Recycling von Kunststoffen“ in diesem Buch verwiesen.

Die Einsatzmengen in PVC liegen ähnlich denen der Hydrotalcite im Bereich bis zu 1,2 phr in PVC-U-Anwendungen. In PVC-P werden Hydrocalumite seltener eingesetzt, da sie den Polymerzusammensetzungen teilweise eine erhöhte Wasseraufnahme verleihen, die im Fall von Kabelformulierungen Probleme mit der elektrischen Leitfähigkeit hervorrufen kann und im Fall von beispielsweise Fußbodenbelägen zu Trübungen führen kann.

4.3.4 Zeolithe

Als letzte Vertreter der komplexeren mineralischen Säurefänger seien Zeolithe beschrieben. Sie bilden eine weitläufige Gruppe von Natrium-, seltener auch Kalium- oder Calcium-Alumosilicaten. Wie Hydrotalcit und -calumit kommen Zeolithe natürlich vor, werden in dieser Form aber aufgrund der begleitenden Verunreinigungen nicht zur Polymeradditivierung eingesetzt. Zur Verwendung kommen syn-

thetische Zeolithe, typischerweise Natrium-Zeolithe vom A-Typ mit einer Porengröße von 4 Å. Da diese Zeolithe wiederum einen pH-Wert von > 10 aufweisen, ist deren Einsatz denselben Beschränkungen unterworfen wie der der Hydrocalumite. Typischerweise finden Zeolithe Anwendung als Säurefänger in PVC. Da Zeolithe in ihrem Gerüst Wassermoleküle einlagern, sind aber auch hier weitere Einschränkungen zu beachten: einerseits kann dieser Feuchtigkeitsgehalt bei der Formulierung von Kabelisolierungen aus PVC zu Problemen beim elektrischen Durchgangs- und Volumenwiderstand führen. Bei der Formulierung von PVC-U-Formulierungen für beispielsweise Fensterprofile können Zeolithe Probleme hervorrufen, wenn diese Profile miteinander durch Verschweißung verbunden werden sollen. Ein Pluspunkt der Zeolithe ist deren gute Verfügbarkeit, da diese unter anderem in großen Mengen zur Waschmittelherstellung herangezogen werden.

Die physikalischen Anforderungen an die Zeolithe sind ähnliche derer an Hydrocalcite und -calumite, Korngrößen sind bevorzugt < 20 µm, die mittlere Teilchengröße d_{50} sollte im Bereich von 5 µm liegen. Dosierungen in PVC können im Bereich bis zu 1,2 phr liegen. Zeolithe werden im Allgemeinen in nicht oberflächenbeschichteter Form eingesetzt.

4.3.5 Oxide und Hydroxide

Prinzipiell sind in Polymeren die Oxide und Hydroxide von Calcium, Magnesium und Zink als Säurefänger im Einsatz. Da diese Substanzen sich nicht in Polymermatrices lösen, ist es entscheidend, dass die Oxide und Hydroxide in einer Kornfeinheit eingesetzt werden, die keine Oberflächenstörungen hervorrufen oder Transparenz beeinträchtigen kann. Als Limit wird typischerweise eine Korngröße von 40 µm angenommen, mit einem d_{50} von maximal 10 µm.

Die Oxide und Hydroxide des Calciums aus natürlich abgebautem Kalkstein werden veredelt. Calciumcarbonat wird bei Temperaturen > 1.000 °C in Calciumoxid umgewandelt. Der gebrannte Kalkstein wird entweder zu einem Calciumoxidpulver vermahlen, welches direkt beispielsweise in PVC-Formulierungen eingesetzt werden kann. Zur Bildung des Calciumhydroxids wird Calciumoxid (Branntkalk, CaO) mit Wasser in Calciumhydroxid (Löschkalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) umgewandelt. [15] Die im natürlichen Kalkstein je nach Steinbruch vorkommenden mineralischen Verunreinigungen werden während dieser Prozesse nicht entfernt, sondern verbleiben im Oxid bzw. Hydroxid. Solche Verunreinigungen sind häufig Eisen und Silicate. Eisenverunreinigungen können Verfärbungen ins Rötliche und Bräunliche verursachen und teilweise auch den Polymerabbau katalysieren. Silicat-Verunreinigungen sind in Bezug auf die Polymerzusammensetzung weniger kritisch, zum Teil werden Eintrübungen bei transparenten Anwendungen beobachtet. Allerdings sind Silicate hochgradig abrasiv und können schwerwiegende Schäden an Misch-, Förder-, Compoundier- und Verarbeitungsanlagen verursachen.

diese Produkte nicht so stark zur Migration und die langfristige Lackhaftung wird nicht beeinflusst.

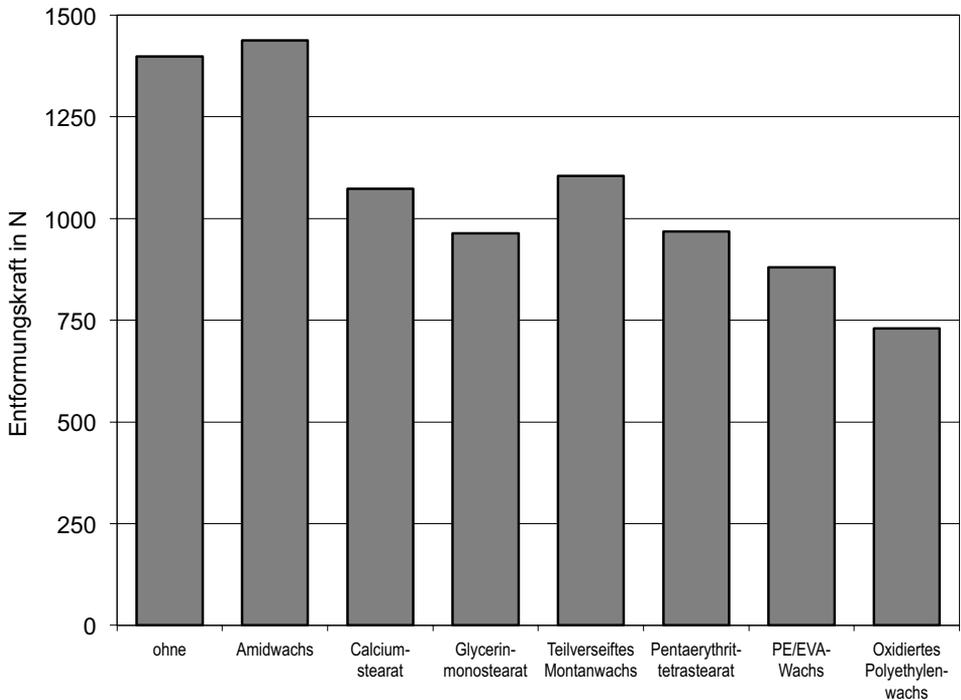


Bild 5.17 Gleitmittel reduzieren die Haftung der Polymerschmelze in einer Spritzgussform (Dosierung: 0,1 Gew.-% Gleitmittel in talkumgefüllten Polypropylen)

Weiterhin lässt sich durch den Einsatz von Gleitmitteln die Oberflächenrauigkeit von talkumgefülltem Polypropylen (30 Gew.-% Talkum) herabsetzen (Bild 5.17). So reduziert der Zusatz von 0,5 Gew.-% eines teilverseiftes Montanwachs im Hommel-Test die mittlere Höhe von Unebenheiten von $3\ \mu\text{m}$ auf $1\ \mu\text{m}$ und gleichzeitig wird der Glanz (Messwinkel 60°) von 30 auf 45 Einheiten erhöht.

5.2.6.3 Technische Thermoplaste

In der Gruppe der technischen Thermoplaste wird eine ganze Reihe von Polymeren zusammengefasst. Mit dem sehr unterschiedlichen chemischen Aufbau der Polymere ist auch die unterschiedliche Eignung der Gleitmittel verknüpft. Jeder Kunststoff dieser Klasse muss somit separat betrachtet werden, um die optimalen Gleitmittel für die unterschiedlichen Effekte auszuwählen. Im Folgenden soll anhand von einigen ausgewählten Beispielen der Einsatz von Wachsen in technischen Thermoplasten behandelt werden [17].

Trennwirksame Gleitmittel müssen sich an der Oberfläche des Kunststoffes anreichern. Dies geschieht nur, wenn sie mit der Matrix nur eine begrenzte Verträglichkeit ausweisen. Bei transparenten Kunststoffen führt der Einsatz der Wachse daher oft zu einer Trübung. Je nach Anwendung muss abgewogen werden, ob das Entformungsverhalten oder die Transparenz optimiert werden soll. In der Regel müssen hierbei Kompromisse eingegangen werden. Polycarbonat ist als Naturmaterial ein hochtransparenter Kunststoff, der jedoch stark an Metalloberflächen klebt (Bild 5.18). Oxidierte Polyethylenwachse sind zwar stark trennwirksame Wachse, die jedoch den Kunststoff gleichzeitig erheblich eintrüben. Pentaerythrit-tetrastearat und Montanwachse sind ebenfalls trennwirksame Produkte, die jedoch einen weitaus geringeren Einfluss auf die Transparenz von Polycarbonat haben.

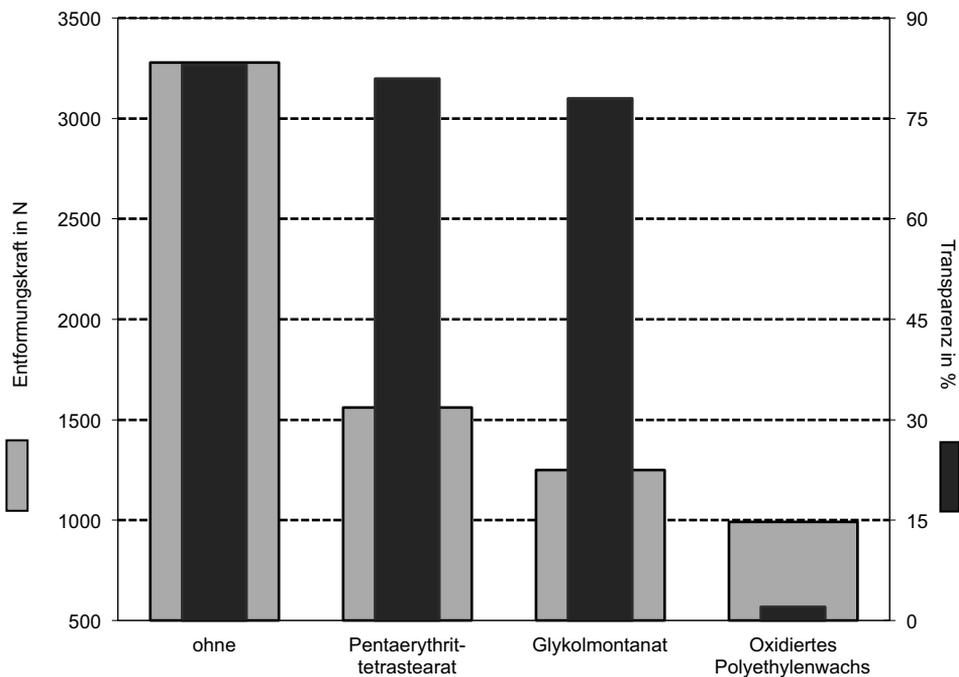


Bild 5.18 Einfluss von Gleitmitteln auf die Entformungskraft und die Transparenz von Polycarbonat (Dosierung: 3 Gew.-%)

Sorbitolacetale

Sorbitolacetale besitzen limitierte thermische und chemische Stabilität. Typische Formulierungen enthalten Säurefänger, um Katalysatorreste zu neutralisieren, die sonst die Acetalbindung dieser Transparenzverstärker angreifen könnten. Glycerolmonostearat (GMS), normalerweise als Antistatikum eingesetzt (siehe auch Kapitel 5 „Oberflächenaktive Zusatzstoffe“), wechselwirkt mit Sorbitolacetalen und kann den Transparenzverstärker von der Abscheidung aus der Schmelze auf Werkzeuge bei der Verarbeitung (engl.: plate out) schützen. [117] Des Weiteren wurde gezeigt, dass primäre und sekundäre Antioxidantien einen starken Beitrag zum Schutz der Sorbitolacetale leisten können. Die richtige Auswahl der Antioxidantien (primär zur Stabilisierung der PP-Matrix vorgesehen), kann zu erheblicher Stabilisierung der Sorbitolacetale beitragen und Sorbitolacetal-induzierte Verfärbung reduzieren. [160]

■ 6.5 Nukleierung von Polyamiden

Unter den Polyamid-Werkstoffen sind PA 6 und PA 66 mit ca. 50 bzw. 40% Anteil in Westeuropa die mit Abstand wichtigsten Vertreter. PA 66 hat mit 270 °C gegenüber PA 6 einen um 50 °C höheren Schmelzpunkt und unterscheidet sich außerdem durch eine wesentlich höhere Kristallisationsgeschwindigkeit, wobei die Kristallisationsgeschwindigkeit von PA 6 mit der von iPP vergleichbar ist [42]. PA 6 und PA 66 werden häufig heterogen nukleiert, wobei besonders PA 6 aufgrund seiner langsameren Kristallisationsgeschwindigkeit auf Nukleierungsmittel anspricht. Im Gegensatz zu iPP findet sich für PA jedoch nur sehr wenig Literatur zum Nukleierungsverhalten. Dies macht eine systematische Zusammenstellung oder gar das Herausarbeiten von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen schwierig.

6.5.1 Polyamid 6

Als Nukleierungsmittel für PA 6 eignen sich hochdisperses Silica, Molybdän(IV)-sulfid, Eisensulfid, Titandioxid, Talk, Natriumphenylphosphinat, Calciumstearat, Blei(II)- und Cadmiumacetat, Aluminiumoxid und -hydroxid und diverse Erdalkalisalze [39] [161], Kaolin [162], Montanate [65], Organophosphate, oberflächenbehandelte Montmorillonite [163] sowie oligomeres Caprolactam, niedermolekulare, hochschmelzende Polyamide, PET, PA 22, PA 66 [161] und PA 46 [164].

Mudra und Balasz führten eine systematische Studie über die Wirksamkeit zehn verschiedener Nukleierungsmittel in PA 6 durch [163]. Unglücklicherweise enthielt

das untersuchte PA 6 zu 0,5% ein Gleitmittel, welches selbst eine nukleierende Wirkung hatte und somit die Ergebnisse überlagerte. Talk wurde als das effektivste Nukleierungsmittel identifiziert, gefolgt von zwei kommerziellen PA-Nukleierern nicht spezifizierter chemischer Zusammensetzung. Im Gegensatz zu den Erwartungen der Autoren zeigten Montmorillonit, NA-11, PET und Aerosile nur relativ geringe Nukleierungseffizienz, während NA-4 die Kristallisation verlangsamte, was auf eine Wechselwirkung mit dem Gleitmittel zurückgeführt wurde. [163]

6.5.2 Polyamid 66

PA 66 selbst wird beispielsweise durch Calciumfluorid [165], Magnesium-, Calcium- und Zinksalze der Adipinsäure [166], Zinkphenylphosphinat und -phosphonat, NA-10, Molybdänsulfid [166] sowie PA 46 nukleiert [161]. In Hochleistungsanwendungen wird PA 66 oft glasfaserverstärkt eingesetzt. Hier fanden Chou und Chen, dass sich die nukleierende Wirkung von Glasfasern in PA 66 durch Organosiliciumpolymere, die durch Plasmapolymerisation auf die Fasern aufgebracht werden, erheblich steigern lässt. [168]

■ 6.6 Nukleierung von Polyethylenterephthalat

Etwa 20% des thermoplastischen PET gehen in Spritzgießanwendungen. Da unmodifiziertes PET hierfür jedoch aufgrund seiner sehr langsamen Kristallisationsgeschwindigkeit ungeeignet ist, werden grundsätzlich Glasfasern, Füllstoffe wie beispielsweise Glimmer und/oder Nukleierungsmittel zugesetzt. [169]

Neben der Empfänglichkeit von PET auf „klassische“ Weise, d.h. heterogen nukleiert zu werden, ist es der Prototyp für Polymere, die chemisch nukleiert werden können (vgl. Abschnitt 6.2.3.1) [12]. Außerdem gibt es die Möglichkeit, über den Zusatz von Weichmachern die Glasübergangstemperatur von PET abzusenken und so die Mobilität der Polymerketten zu erhöhen [170], was eine Erhöhung der Nukleierungs- und Kristallwachstumsrate zur Folge hat (vgl. Abschnitt 6.2.2) und in einer höheren Kristallisationsgeschwindigkeit resultiert. Schließlich kann die Kristallisation von PET auch durch Lösungsmittel induziert werden. [9]

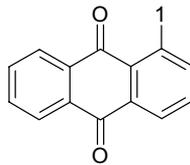
Anthrachinon, Anthanthron

Anthrachinon:

- C.I. Pigment Yellow 24, 147, 199
- C.I. Pigment Red 177
- C.I. Pigment Blue 60
- Solvent Yellow 163
- Solvent Blue 68, 132

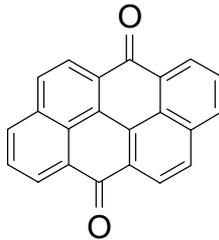
Anthanthron:

- C.I. Pigment Red 168



Schema 7.1
Anthrachinon Grundstruktur

Durch Derivatisierung an Position 1 lässt sich eine Reihe verschiedener Anthrachinone erzeugen.



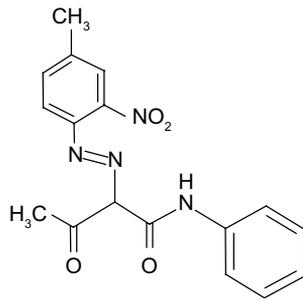
Schema 7.2
Anthanthron Grundstruktur

Beide chemischen Stoffklassen haben eine relativ gute Hitzebeständigkeit von 170 bis 270 °C. Etliche Produkte werden kommerziell für Fasern und Kunststoffanwendungen genutzt.

Azo, Monoazo, Arylamid

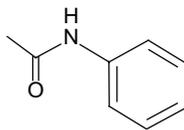
- C.I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 5, 6, 10, 49, 60, 65, 73, 74, 75, 97, 98, 111, 116, 130, 165, 167
- C.I. Pigment Orange 1, 6

Azopigmente werden entweder als Monoazo- oder Disazopigmente bezeichnet, je nachdem, ob sie eine oder zwei Azogruppen (-N=N-) enthalten.



Schema 7.3
Monoazopigment

P.Y. 1 ist als Hansagelb in die Geschichte eingegangen. Es ist ein Monoazopigment, da es eine (-N=N-)Gruppe enthält. Wenn aber in der chemischen Struktur eine weitere bedeutende funktionelle Gruppe vorhanden ist, wird diese verwendet, um die chemische Stoffklasse zu definieren. Im P.Y. 1 ist ein Arylamid enthalten, daher ist es in der modernen Literatur in der chemischen Stoffklasse der Arylamide zu finden.



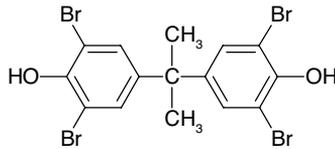
Schema 7.4
Arylamid

Monoazopigmente können aufgrund ihrer begrenzten Hitzebeständigkeit nur eingeschränkt in Kunststoffanwendungen eingesetzt werden, einige werden jedoch trotzdem verwendet. C.I. Pigment Yellow 1, Hansagelb, wird aufgrund seiner geringen Hitzebeständigkeit nicht in Kunststoffen angewendet. Es wird hier erwähnt, weil es im Jahr 1909 das erste Monoazopigment war, das auf den Markt gebracht wurde.

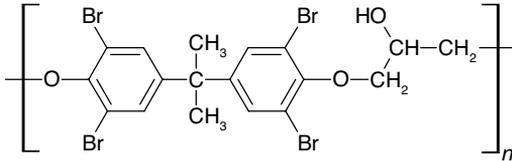
Benzimidazolone

- C.I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 175, 180, 181, 194, 214
- C.I. Pigment Orange 36, P.O. 60, 62, 72
- C.I. Pigment Red 171, 175, 176, 185, 187, 208
- C.I. Pigment Violet 32
- C.I. Pigment Brown 25

Benzimidazolonepigmente gehören zur Disazo-Stoffklasse. Der Name wird auch bei dieser weit verbreiteten Chemikalie von der funktionellen Gruppe abgeleitet.



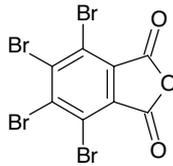
Schema 11.4
Tetrabrombisphenol A



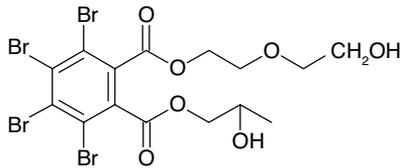
Schema 11.5
modifizierte TBBPA-Epoxy-Oligomere

■ Basierend auf Tetrabromphthalsäureanhydrid

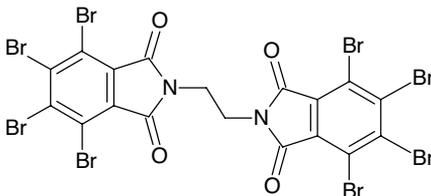
Tetrabromphthalsäureanhydrid und dessen Derivate werden sowohl reaktiv als auch additiv eingesetzt. Von größerer Bedeutung ist Tetrabromphthalsäurediol als reaktives Flammenschutzmittel für Polyurethane sowie Ethylen-bis-tetrabromphthalsäureimid, das wegen seiner hohen Temperaturstabilität vor allem in technischen Kunststoffen als Additiv eingesetzt wird.



Schema 11.6
Tetrabromphthalsäureanhydrid



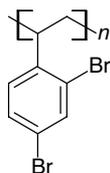
Schema 11.7
Tetrabromphthalsäurediol



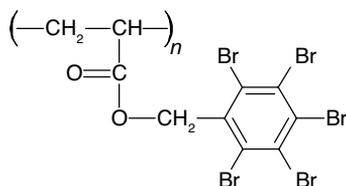
Schema 11.8
Ethylen-bis-tetrabromphthalsäureimid

■ Basierend auf polymeren bromierten Flammschutzmitteln

Hier gibt es verschiedene bromierte Polystyrole sowie Poly(pentabrombenzylacrylat), die bevorzugt in technischen Kunststoffen Verwendung finden.



Schema 11.9
Bromiertes Polystyrol



Schema 11.10
Poly(Pentabrombenzylacrylat)

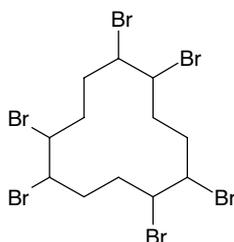
■ Basierend auf aliphatischen bromierten Flammschutzmitteln

Hier unterscheidet man zwischen cycloaliphatischen und aliphatischen Verbindungen. Bei den Cycloaliphaten ist die wichtigste Verbindung Hexabromcyclododecan (HBCD), die in großen Mengen zur Brandschutzausrüstung von Polystyrolschaum eingesetzt wird.

Aufgrund seiner negativen Umwelteigenschaften ist HBCD in Europa im Rahmen der Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)-Verordnung als besonders besorgniserregender Stoff (SVHC) in Anhang XIV aufgenommen worden. Laut REACH-Zulassungsverfahren darf HBCD nur noch bis zum 15. August 2015 in der europäischen Union verwendet werden [8].

Ende 2011 wurde ein neues, polymeres, aliphatisches Bromflammschutzmittel als HBCD-Ersatz für Schaumpolystyrol vorgestellt. Es handelt sich um ein Blockcopolymer aus Polystyrol und bromiertem Polybutadien (BrPBBS), ist technisch und bezüglich seiner Flammschutzeigenschaften mit HBCD vergleichbar, ohne jedoch dessen nachteilige Umwelteigenschaften aufzuweisen [9].

Weitere aliphatische, bromierte Flammschutzmittel sind Dibromneopentylglykol und Tribromneopentylalkohol, die jeweils reaktiv in Polyurethan und Duroplasten eingesetzt werden.



Schema 11.11
Hexabromcyclododecan

Tabelle 12.5 Änderung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen durch gebräuchliche Füllstoffe und Verstärkungsmittel

	Glasfasern	Wollastonit	C-Fasern	Holzmehl	Glimmer	Talk	Graphit	Quarz	Silica	Kaolin	Glaskugeln	Calciumcarbonat	Metalloxide	Ruß
	faserförmige Typen				plättchenförmige Typen			kugelförmige Typen						
Verbilligung	+	+		++	+	+	+	++	+	+	+	++		
Zugfestigkeit	++	o	+	-	+	o			-		-	-	-	
Druckfestigkeit	+	+				+		+			+	+		
E-Modul	++	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Schlagzähigkeit	-+	-+	-	-+	-+	-		-	-	-	-	-+	-	+
red. therm. Ausdehnung	+	+		+	+	+		+	+	+	+	+	+	
reduzierte Schwindung	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
bessere Wärmeleitfähigkeit		+	+			+	+	+	+	+		+	+	+
bessere Wärmebeständigkeit	++	+	++		+	+				+		+	+	
elektrische Leitfähigkeit			+				+							+
elektrischer Widerstand		+			++	+			+	++		+	+	
Wärmebeständigkeit		+		-	+	+		+	+	+		+	+	+
chemische Beständigkeit		+			+	+	+			+	+	o		
besseres Abriebverhalten		+	+		+	o	+			+		o		
Extrusionsgeschwindigkeit	-+				+					+		+		
reduzierte Abrasionsneigung	-					o	o	-			o	o		o

++ starke Wirkung
+ schwächere Wirkung
o ohne Wirkung
- negative Wirkung

■ 12.4 Anwendungskriterien für Füllstoffe und Verstärkungsmittel in Thermoplasten

Vor einem Einsatz von Füllstoffen sollte der Anwender genau wissen, welche Eigenschaften das Endprodukt besitzen soll. Füllstoffe beeinflussen zahlreiche Eigenschaften von Polymeren. Sie erweitern das Anwendungsspektrum reiner Polymere und erlauben in manchen Fällen den Einsatz bestimmter Kunststoffe, die mit unmodifizierten Basispolymeren gar nicht möglich wäre.

Bei der Verwendung von Füllstoffen und Verstärkungsmitteln ist eine Vielzahl unterschiedlicher Gesichtspunkte zu beachten, wie:

- Eigenschaftsbild des Compounds,
- Dispergierbarkeit und Kompatibilität mit der Kunststoffmatrix,
- leichte Verarbeitbarkeit und einfache Handhabung,
- optimale Korngrößenverteilungskurve,
- Verschleißwirkung des Füllstoffs in Verarbeitungsmaschinen,
- mögliche katalytische Aktivitäten der Füllstoffoberfläche,
- Arbeitsschutzprobleme durch Staub,
- rechtliche Rahmenbedingungen,
- Kosten.

Ein wichtiges Beurteilungskriterium sind die Kosten eines Füllstoffs. Eine Verstärkungsmittel- oder Füllstoffzugabe wird nur dann erfolgen, wenn sie die ökonomisch beste Lösung darstellt, um die technisch erforderlichen Eigenschaften zu erreichen.

Die Anforderungen an das Eigenschaftsbild der Kunststoffe für einen gegebenen Anwendungsfall und deren Zusammenhang mit den Füllstoff- bzw. Verstärkungsmittelleigenschaften sind in Tabelle 12.6 in allgemeiner Form zusammengefasst [11]. Die Tabelle soll eine Entscheidungshilfe bei der Füllstoffauswahl bieten.