

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, Metalldeaktivatoren 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 | Gesamt- ver- brauch (Kilo- tonnen) | Anteil am Gesamtanti- oxidantien- verbrauch (%) |
|-------------------------------|--------------|-------------|-------------|--------------------------------|------------------|--|---|
| 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 |
| Modifi- zierte PPE | 1,2 | 0,6 | 0,1 | 0,4 | – | 2,3 | 1 |
| Andere Thermo- plaste | 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).

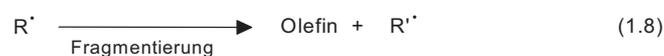
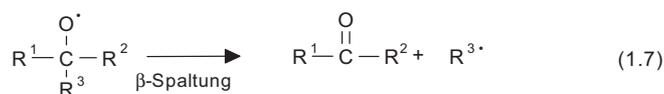
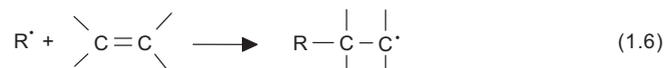
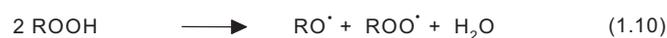
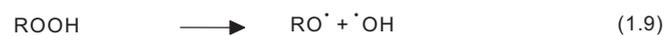
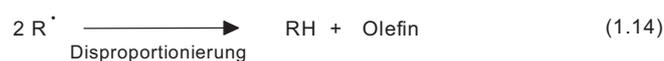
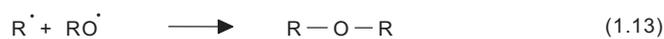
Kettenstart:**Kettenfortpflanzung:****Kettenverzweigung:****Kettenabbruch:****Schema 1.1** Schematischer Ablauf der Autoxidation von Polymeren

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-Blockcopolymere 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 Alkylradikale, 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)

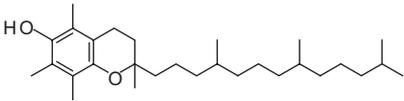
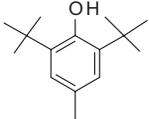
Die Resultate zeigen, dass das, auch als C-Radikalfänger wirksame, Antioxidans AO-32 einem klassischen phenolischen Antioxidans klar überlegen ist. Die gleiche Tendenz zeichnet sich beim Glanz von bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Spritzgießplatten ab (Tabelle 1.53).

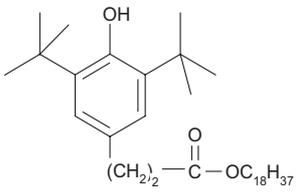
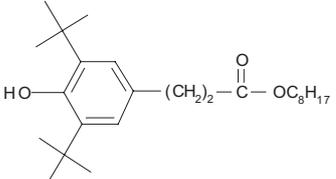
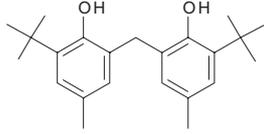
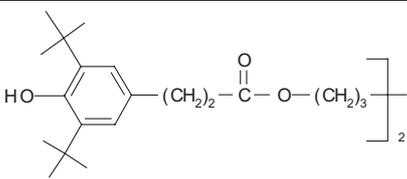
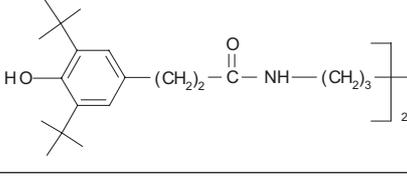
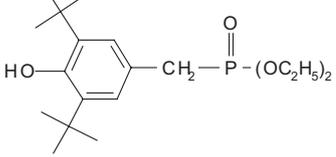
■ 1.7 Verzeichnis der chemischen Strukturen, CAS-Nummern, Handelsnamen, und Produzenten von Stabilisatoren

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* Ionol CP* | 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).

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

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 ϵlc wird normalerweise als Absorption, Rextinktion oder optische Dichte bezeichnet. Das Gesetz wird auch in seiner exponentiellen Form verwendet (Gleichung 2.7).

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

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

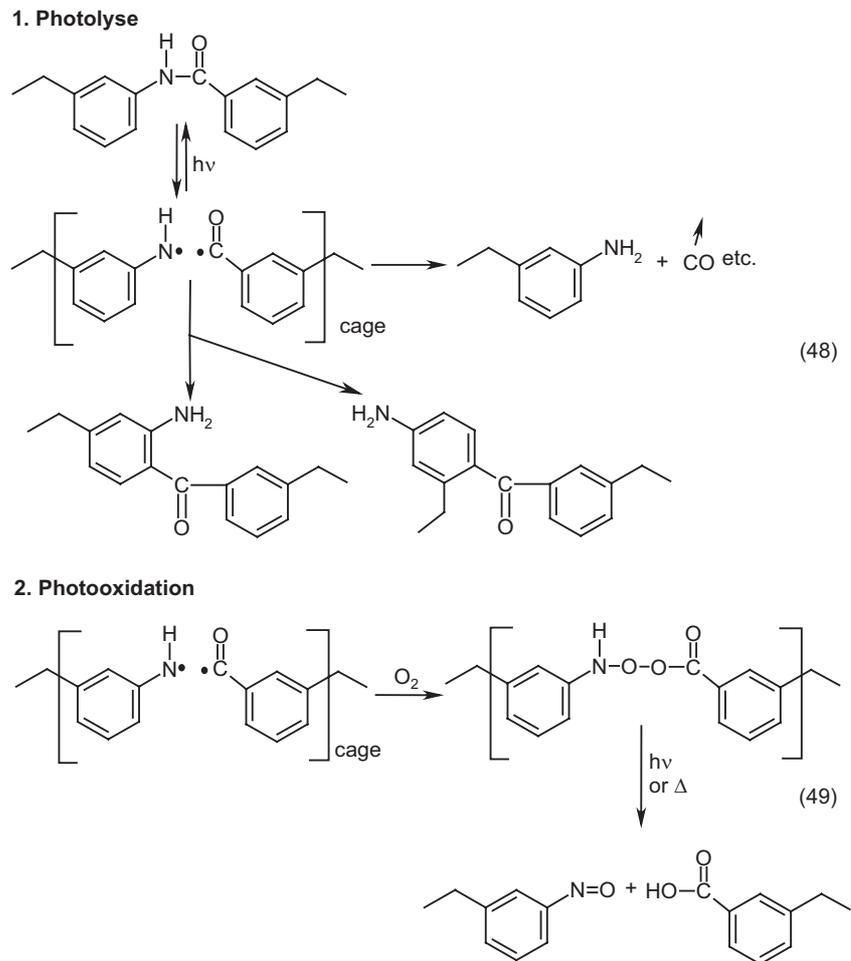
$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha lc} = \exp(-\alpha lc) \quad (2.8)$$

wobei α der Absorptionskoeffizient ist ($\alpha = 2.303 \epsilon$). 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.

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-(\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2)l} \quad (2.9)$$

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 zurückgeführt 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 als 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 Octylzinmercaptid

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

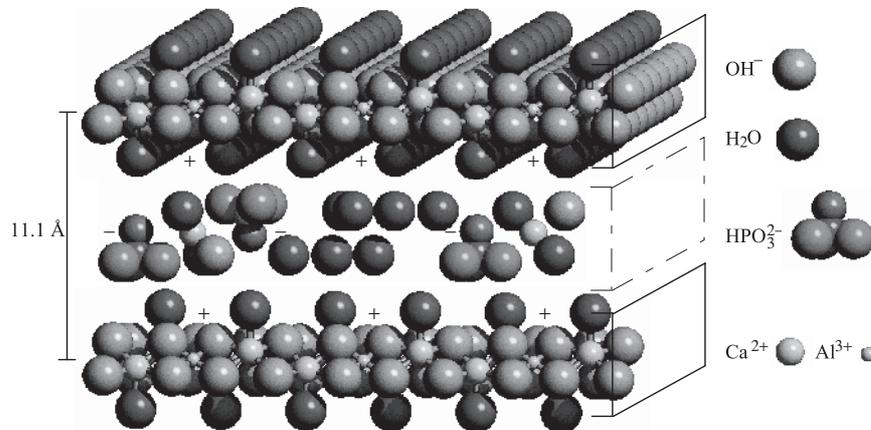


Bild 4.2 Schematische Darstellung der Struktur von Hydrocalumit (Calcium-Aluminium-Hydroxid-Phosphit)

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 $< 20 \mu\text{m}$, die mittlere Teilchengröße d_{50} sollte im Bereich von $5 \mu\text{m}$ 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 $40 \mu\text{m}$ angenommen, mit einem d_{50} von maximal $10 \mu\text{m}$.

Die Oxide und Hydroxide des Calciums aus natürlich abgebautem Kalkstein werden veredelt. Calciumcarbonat wird bei Temperaturen $> 1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 (Brantkalk, 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.

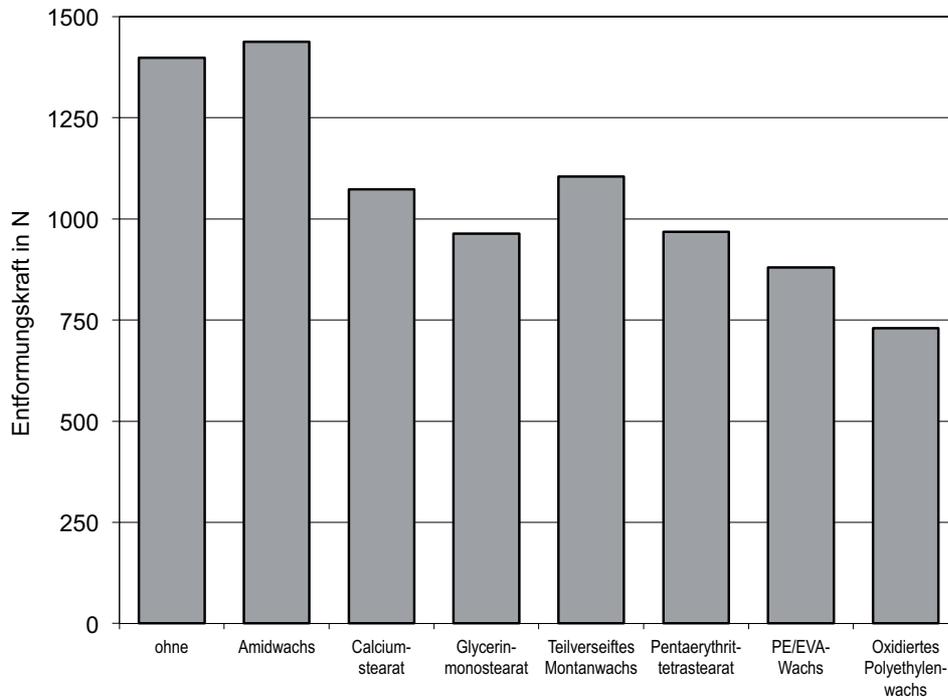


Bild 5.17 Gleitmittel reduzieren die Haftung der Polymerschmelze in einer Spritzgussform (Dosierung: 0,1 Gew.-% Gleitmittel in talkumgefülltem Polypropylen)

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.

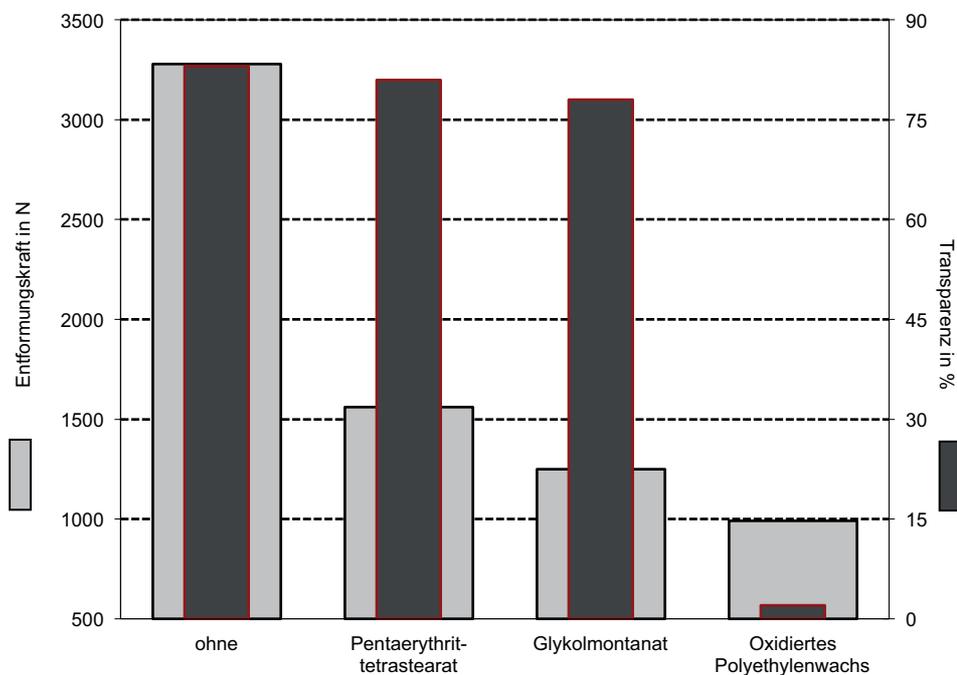


Bild 5.18 Einfluss von Gleitmitteln auf die Entformungskraft und die Transparenz von Polycarbonat (Dosierung: 3 Gew.-%)

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, Natriumphosphinat, 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 Plasmapolymersation 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]

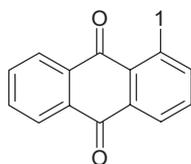
Neben der Empfänglichkeit von PET auf „klassische“ Weise, d. h. heterogen nukleiert zu werden, ist es der Prototyp für Polymere, die chemisch nukleiert werden können (vgl. Abschnitt 6.2.3.1) [12]. Außerdem gibt es die Möglichkeit, über den Zusatz von Weichmachern die Glasübergangstemperatur von PET abzusenken 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

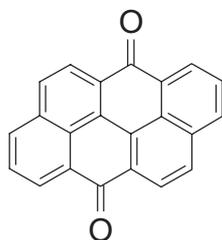
Anthanthron:

- C.I. Pigment Red 168



Schema 7.1
Anthrachinon Grundstruktur

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



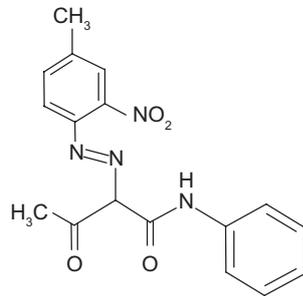
Schema 7.2
Anthanthron Grundstruktur

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

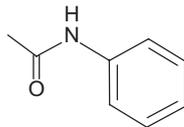
- C.I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 5, 6, 10, 49, 60, 65, 73, 74, 75, 97, 98, 111, 116, 130, 165, 167
- C.I. Pigment Orange 1, 6

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 Hansa gelb 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.



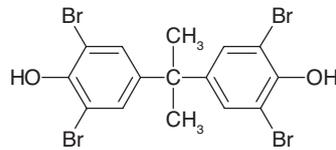
Schema 7.4
Arylamid

Monoazopigmente können aufgrund ihrer begrenzten Hitzebeständigkeit nur eingeschränkt in Kunststoffanwendungen eingesetzt werden, einige werden jedoch trotzdem verwendet. C.I. Pigment Yellow 1, Hansa gelb, 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.

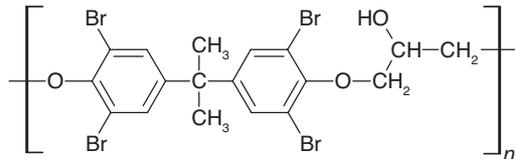
Benzimidazolone

- 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.



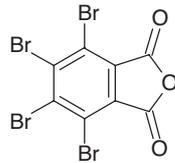
Schema 11.4
Tetrabrombisphenol A



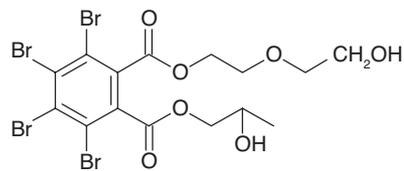
Schema 11.5
modifizierte TBBPA-Epoxy-Oligomere

■ Basierend auf Tetrabromphthalsäureanhydrid

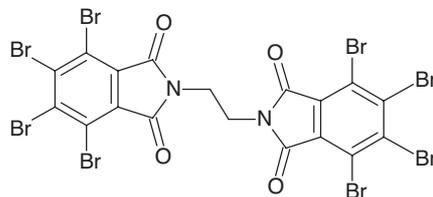
Tetrabromphthalsäureanhydrid und dessen Derivate werden sowohl reaktiv als auch additiv eingesetzt. Von größerer Bedeutung ist Tetrabromphthalsäurediol als reaktives Flammenschutzmittel für Polyurethane sowie Ethylen-bis-tetrabromphthalsäureimid, das wegen seiner hohen Temperaturstabilität vor allem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



Schema 11.6
Tetrabromphthalsäureanhydrid



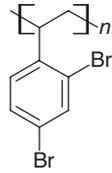
Schema 11.7
Tetrabromphthalsäurediol



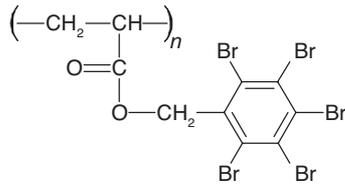
Schema 11.8
Ethylen-bis-tetrabromphthalsäureimid

■ 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)

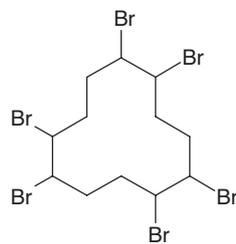
■ Basierend auf aliphatischen bromierten Flammschutzmitteln

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 (BrPBPS), 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.