

Ralph D. Maier  
Michael Schiller

# Handbuch Kunststoff- Additive



4., vollständig neu bearbeitete Auflage

HANSER



**Bleiben Sie auf dem Laufenden!**

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

**[www.hanser-fachbuch.de/newsletter](http://www.hanser-fachbuch.de/newsletter)**

## **Die Internet-Plattform für Entscheider!**

**Exklusiv:** Das Online-Archiv der Zeitschrift Kunststoffe!

**Richtungsweisend:** Fach- und Brancheninformationen stets top-aktuell!

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

***Kunststoffe.de***

Ralph D. Maier  
Michael Schiller

# **Handbuch Kunststoff- Additive**

4., vollständig neu bearbeitete Auflage

HANSER

**Die Herausgeber:**

*Dr. Ralph-Dieter Maier*, BASF Corporation

*Dr. Michael Schiller*, HMS Concept e. U.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

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

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

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

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

© 2016 Carl Hanser Verlag München

[www.hanser-fachbuch.de](http://www.hanser-fachbuch.de)

Übersetzung:

Kapitel 8: Dr. Michael Schiller

Kapitel 7: Dr.-Ing. Harald Sambale

Kapitel 2 und 9: Olivia Brand, weitere Überarbeitung Dr. Ralph-Dieter Maier

Korrektorat: Dr. Nadine Warkotsch

Herstellung: Der *Buchmacher*, Arthur Lenner, München

Coverconcept: Marc Müller-Bremer, [www.rebranding.de](http://www.rebranding.de), München

Coverrealisierung: Stephan Rönigk

Gesamtherstellung: Kösel, Krugzell

Printed in Germany

ISBN: 978-3-446-22352-3

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

# Vorwort

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



# Abkürzungsverzeichnis

## ■ Kunststoffe

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

<b>LPE-LD</b>	Lineares Polyethylen geringer Dichte, PE-LLD
<b>MBI</b>	2-Mercapto-benzimidazol
<b>MBS</b>	(Methyl)Methacrylat-Butadien-Styrol-Copolymer
<b>MTMSI</b>	3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
<b>NBR</b>	Nitrilkautschuk, Butadien-Acrylnitril-Kautschuk
<b>PA</b>	Polyamid
<b>PAEK</b>	Polyaryletherketon
<b>PAS</b>	Polyarylsulfon
<b>PB</b>	Polybuten-1
<b>PBS</b>	Polybutylensuccinat
<b>PBT</b>	Polybutylenterephthalat
<b>PC</b>	Polycarbonat
<b>PCL</b>	Polycaprolacton
<b>PDLA</b>	Poly-D-Milchsäure
<b>PE</b>	Polyethylen
<b>PEEK</b>	Polyetheretherketon
<b>PE-HD</b>	Polyethylen-High Density, (PE-hohe Dichte)
<b>PEK</b>	Polyetherketon
<b>PE-LD</b>	Polyethylen-Low Density, (PE-niedrige Dichte)
<b>PE-LLD</b>	Lineares Polyethylen niederer Dichte
<b>PE-MD</b>	Polyethylen mittlerer Dichte
<b>PES</b>	Polyethersulfon
<b>PET</b>	Polyethylenterephthalat
<b>PET-G</b>	Polyethylenterephthalatglykolat
<b>PE-UHMW</b>	Polyethylen mit extrem hoher Molmasse, engl.: ultra-high molecular weight PE
<b>PE-ULD</b>	Polyethylen-Elastomere und -Plastomere
<b>PE-VLD</b>	Polyethylen sehr geringer Dichte (auf Metallocen-Basis)
<b>PE-X</b>	Vernetztes Polyethylen
<b>PEX-a</b>	Polyethylen vernetzt mit Peroxiden
<b>PEX-b</b>	Polyethylen vernetzt mit Silanen
<b>PEX-c</b>	Polyethylen vernetzt durch Bestrahlung

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

<b>TPE-A oder TPA</b>	Polyether(ester)-Block-Amid, Copolyamid
<b>TPE-E oder TPC</b>	Thermoplastisches Elastomer auf Copolyesterbasis
<b>TPE-O oder TPO</b>	Thermoplastisches Elastomer auf Olefinbasis
<b>TPE-S oder TPS</b>	Thermoplastisches Elastomer auf Styrolcopolymerbasis
<b>TPE-U oder TPU</b>	Thermoplastisches Elastomer auf Urethanbasis oder Thermoplastisches Polyurethan
<b>TPE-V oder TPV</b>	(Teil)vernetztes Thermoplastisches Elastomer auf Olefinbasis
<b>UHMW PDMS</b>	Ultrahochmolekulares Polydimethylsiloxan
<b>UHMWPE</b>	Ultrahochmolekulares Polyethylen
<b>UP</b>	Ungesättigtes Polyesterharz
<b>UPE-LD</b>	Polyethylen ultra-niedriger Dichte
<b>VDMSI</b>	Vinyldimethoxymethylsilan $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
<b>VMESI</b>	Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4-\text{OCH}_3)_3$
<b>VPE, XPE</b>	Vernetztes Polyethylen
<b>VTASI</b>	Vinyltriacetoxysilan $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_3$
<b>VTESI</b>	Vinyltriethoxysilan $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
<b>VTMSI</b>	Vinyltrimethoxysilan $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
<b>X-SBR</b>	Carboxylierter SBR

## ■ Kunststoff-Additive

<b>5-PT</b>	5-Phenyltetrazol
<b>ADC</b>	Azodicarbonsäurediamid
<b>AO</b>	Antioxidantien, (primäres) Antioxidans
<b>APP</b>	Ammoniumpolyphosphat
<b>ATH</b>	Aluminatrihydrat
<b>BaSO<sub>4</sub></b>	Bariumsulfat
<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	Bariumtitanat

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

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

TM	Treibmittel
TS	sekundäre Antioxidantien (Thiosynergisten)
TSH	p-Toluolsulfonylhydrazid
TSSC	p-Toluylensulfonylsemicarbazid
UVA	UV Absorber
VETSI	Vinyltriethoxysilan
VTMSI	Vinyltrimethoxysilan
ZBS	Zink(dibenzolsulfonat)dihydrat
ZnO	Zinkoxid
ZnSt	Zinkstearat
ZrSiO <sub>4</sub>	Zirkonsilikat

## ■ Chemikalien

(·OH)	Hydroxylradikal
(HOO·)	Perhydroxyradikal
2 PbCO <sub>3</sub> ·PbO·H <sub>2</sub> O	Basisches Bleicarbonat, Bleiweiß
2 PbO·Pb(C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Dibasisches Bleistearat
2 PbO·Pb(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )·0,5 H <sub>2</sub> O	Dibasisches Bleiphthalat
2 PbO·PbHPO <sub>3</sub> ·0,5 H <sub>2</sub> O	Dibasisches Bleiphosphit
3 PbO·PbSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Tribasisches Bleisulfat
4 PbO·Pb(C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )·2 H <sub>2</sub> O	Tetrabasisches Bleifumarat
4 PbO·PbSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Tetrabasisches Bleisulfat
Acac	Acetylaceton
Ar	Aromatischer Rest
AS	Aktiver Sauerstoff
ATSC	Acetonthiosemicarbazon
BA	Butylacrylat
Ba/Zn	Barium/Zink
BPV	Biozidprodukte
BuSnO	Butylzinnoxid(-Basis)
BuSnS	Butylzinn-Schwefel(-Basis)

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

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

## ■ Analytische Methoden und technische Fachbegriffe

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

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

<b><math>M_w</math></b>	Gewichtsmittelwert der Molmasse
<b>MWD</b>	Molmassenverteilung
<b>NS</b>	Niedrigspannung
<b>OIT</b>	Oxidationsinduktionszeit
<b>P</b>	Paste
<b>phr</b>	per hundred resin
<b>PI</b>	Polydispersitätsindex
<b>RH</b>	relative Luftfeuchtigkeit
<b>S</b>	fest
<b>SADT</b>	selbstbeschleunigende Zersetzungstemperatur
<b>SMC</b>	engl.: sheet molding compound
<b><math>t_{1/2}</math></b>	Halbwertszeit
<b><math>t_{90}</math></b>	Optimale Härtingszeit
<b><math>T_c</math></b>	Steuerungstemperatur
<b><math>T_{em}</math></b>	Notfalltemperatur
<b>TGA</b>	Thermogravimetrische Analyse
<b>TLC</b>	Dünnschichtchromatographie
<b><math>t_s</math></b>	Scorch-Zeit
<b><math>T_{s\ max}</math></b>	Maximale Lagertemperatur
<b><math>T_{s\ min}</math></b>	Minimale Lagertemperatur
<b>TSE</b>	Thermoplast-Schaum-Extrudieren
<b>TSG</b>	Thermoplast-Schaum-Spritzgießen
<b>UHF</b>	Ultrahochfrequenzband
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>VCV</b>	Vertikale kontinuierliche Vulkanisation
<b>VOC</b>	leichtflüchtige organische Verbindungen, engl.: volatile organic compounds
<b>WPC</b>	Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe, engl.: wood plastic composites
<b>YI</b>	Vergilbungsindex, engl.: yellowness index

## ■ Normungsorganisationen, Behörden, Normen, Regularien

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

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



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	V
<b>Autorenverzeichnis</b> .....	IX
Die Herausgeber .....	IX
Die Mitverfasser .....	XI
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	XIII
Kunststoffe .....	XIII
Kunststoff-Additive .....	XVII
Chemikalien .....	XIX
Analytische Methoden und technische Fachbegriffe .....	XXI
Normungsorganisationen, Behörden, Normen, Regularien .....	XXIV
<b>1 Antioxidantien</b> .....	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-Blockcopolymeren (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 Pfcopopolymere .....	94
1.5.4	Polyamide (PA) .....	95
1.5.4.1	Aliphatische Polyamide .....	95
1.5.4.2	Aromatische Polyamide .....	100
1.5.5	Polyester .....	100
1.5.5.1	Polyethylenterephthalat (PET) .....	100
1.5.5.2	Polybutylenterephthalat (PBT) .....	101
1.5.5.3	Ungesättigte Polyester (UP) .....	102
1.5.6	Polyoxymethylene (POM) .....	102
1.5.7	Polycarbonat (PC) .....	105
1.5.8	Polyurethane (PUR) .....	106
1.5.9	Polyvinylchlorid (PVC) .....	109
1.5.10	Polyphenylenether (PPE) .....	112
1.5.11	Hochleistungsthermoplaste .....	112
1.5.12	Polymermischungen und -legierungen .....	113
1.5.13	Biokunststoffe .....	114
1.6	Technologische Trends .....	114
1.7	Verzeichnis der chemischen Strukturen, CAS-Nummern, Handelsnamen, und Produzenten von Stabilisatoren .....	116
1.7.1	Primäre Antioxidantien .....	116
1.7.2	Sekundäre Antioxidantien (Phosphite/Phosphonite) .....	124
1.7.3	Sekundäre Antioxidantien (Thiosynergisten) .....	127
1.7.4	Metalldesaktivatoren .....	128
1.7.5	Ni-Quencher .....	129
1.7.6	UV-Absorber .....	130
1.7.7	Sterisch gehinderte Amine HA(L)S .....	135
1.7.8	Hersteller/Lieferanten .....	144
1.8	Literatur .....	147

<b>2</b>	<b>Lichtschutzmittel</b> .....	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<sup>†</sup></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

<b>3</b>	<b>PVC-Stabilisatoren</b> .....	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	$\beta$ -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
<b>4</b>	<b>Säurefänger</b> .....	<b>549</b>
	<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
<b>5</b>	<b>Oberflächenaktive Zusatzstoffe</b> .....	<b>583</b>
	<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	Laborknetter .....	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
<b>6</b>	<b>Nukleierungsmittel und Transparenzverstärker</b>	<b>679</b>
	<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 $\beta$ -Modifikation .....	705
6.4.2.1	$\beta$ -Nukleierungsmittel .....	705
6.4.2.2	Wirkungsweise .....	705
6.4.2.3	$\beta$ -Selektivität .....	706
6.4.2.4	Mechanische Eigenschaften .....	706
6.4.3	Indirekte Nukleierung der $\gamma$ -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
<b>7</b>	<b>Farbmittel</b> .....	<b>737</b>
	<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
<b>8</b>	<b>Optische Aufheller</b> . . . . .	<b>813</b>
	<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
<b>9</b>	<b>Vernetzung und kontrollierter Abbau von Polyolefinen</b> . . . . .	<b>833</b>
	<i>Dan Munteanu<sup>†</sup></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

<b>10 Chemische Treibmittel</b> .....	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 <sub>3</sub> ) .....	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

<b>11 Flammschutzmittel</b> .....	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 Flammschutzmittel .....	1021
11.4.1 Verbrennungsprozess und Wirkungsweise von Flammschutzmitteln .....	1021
11.4.2 Halogenhaltige Flammschutzmittel .....	1023
11.4.2.1 Bromhaltige Flammschutzmittel .....	1024
11.4.2.2 Chlorhaltige Flammschutzmittel .....	1028
11.4.3 Phosphorhaltige Flammschutzmittel .....	1029
11.4.4 Stickstoffhaltige Flammschutzmittel .....	1033
11.4.5 Intumeszierende Flammschutzmittel .....	1035
11.4.6 Anorganische Flammschutzmittel .....	1037
11.4.6.1 Aluminiumhydroxid .....	1038
11.4.6.2 Magnesiumhydroxid .....	1038
11.4.6.3 Borhaltige Flammschutzmittel .....	1039
11.4.6.4 Zink-/Zinnhaltige-Flammschutzmittel .....	1040
11.4.6.5 Antimontrioxid als Synergist für halogenhaltige Kunststoffe .....	1041
11.4.6.6 Weitere synergistisch wirkende Flammschutzmittel ..	1042
11.4.6.7 Expandierbarer Graphit .....	1042
11.4.6.8 Nanocomposites als Flammschutzmittel .....	1043
11.5 Flammschutzmittelrezepturen für wichtige Polymere .....	1044
11.6 Nationale und internationale Brandprüfungen .....	1047
11.6.1 Bauwesen .....	1048
11.6.1.1 Deutschland .....	1048
11.6.1.2 Frankreich .....	1048
11.6.1.3 Vereinigtes Königreich .....	1049
11.6.1.4 Europäische Union .....	1050
11.6.2 Elektrotechnik, Elektronik, Kabel .....	1056
11.6.2.1 Brandtests .....	1057
11.6.2.2 Brandtests für Kabel und Leitungen .....	1059
11.6.3 Verkehrswesen .....	1060
11.6.3.1 Kraftfahrzeuge .....	1060
11.6.3.2 Schienenfahrzeuge .....	1061

11.7	Zukünftige Entwicklungen	1063
11.7.1	Flammschutzmittelmärkte	1063
11.7.2	Vorschriften und Prüfverfahren	1064
11.8	Lieferanten von Flammschutzmitteln	1065
11.9	Literatur	1068
<b>12</b>	<b>Füllstoffe und Verstärkungsmittel</b>	<b>1069</b>
	<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
<b>13</b>	<b>Biozide Wirkstoffe . . . . .</b>	<b>1139</b>
	<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
<b>14</b>	<b>Additiv-Präparationen für die Polyolefin-Stabilisierung</b> .....	<b>1189</b>
	<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
<b>15</b>	<b>Additive für das werkstoffliche Recycling von Kunststoffen</b> ..	<b>1203</b>
	<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
	<b>Stichwortverzeichnis .....</b>	<b>1225</b>

# 1

# Antioxidantien

*Alex Wegmann, André Le Gal, Daniel Müller*

## ■ 1.1 Einleitung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**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) <sup>a</sup>	Nord-Amerika	Europa	China	Asien/Pazifik <sup>b</sup>	Rest der Welt	Gesamtverbrauch (Kilotonnen)	Anteil am Gesamtantioxidantienverbrauch (%)
<b>Phenolische AO</b>							
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
<b>Phenolische AO gesamt</b>	<b>38,0</b>	<b>47,0</b>	<b>20,0</b>	<b>53,0</b>	<b>24,0</b>	<b>182,0</b>	<b>54</b>
<b>Organophosphite</b>							
PS-1/flüssige-Typen <sup>c</sup>	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
<b>Organophosphite gesamt</b>	<b>38,5</b>	<b>30,0</b>	<b>17,4</b>	<b>27,2</b>	<b>11,5</b>	<b>124,6</b>	<b>37</b>
Thioether	6,5	7,2	2,3	6,0	1,1	23,1	7
Andere <sup>d</sup>	2,0	1,8	1,3	1,1	1,0	7,2	2
<b>Gesamt</b>	<b>85,0</b>	<b>86,0</b>	<b>41,0</b>	<b>87,3</b>	<b>37,6</b>	<b>336,9</b>	<b>100</b>

<sup>a</sup> Ein Verzeichnis der chemischen Strukturen, CAS-Nummern, Handelsnamen und Produzenten von Stabilisatoren befindet sich im Abschnitt 1.7

<sup>b</sup> Ohne China

<sup>c</sup> Schließt Gebrauch als sekundäre Antioxidantien ein, sofern separat und nicht in Mischungen verkauft

<sup>d</sup> 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) <sup>a)</sup>	Nord-Amerika	Europa	China	Asien/Pazifik <sup>b)</sup>	Rest der Welt	Gesamtumsatz (Mio. USD)	Anteil am Gesamtantioxidantienumsatz (%)
<b>Phenolische AO</b>							
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
<b>Phenolische AO gesamt</b>	<b>209,0</b>	<b>291,4</b>	<b>110,0</b>	<b>312,7</b>	<b>150,0</b>	<b>1.073,1</b>	<b>58</b>
<b>Organophosphite</b>							
PS-1/flüssige-Typen <sup>c)</sup>	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
<b>Organophosphite gesamt</b>	<b>186,7</b>	<b>165,0</b>	<b>84,4</b>	<b>136,0</b>	<b>56,4</b>	<b>628,5</b>	<b>33</b>
Thioether	25,4	27,4	10,4	38,7	7,3	109,2	6
Andere <sup>d)</sup>	14,0	14,4	12,4	3,1	12,0	55,9	3
<b>Gesamt</b>	<b>435,1</b>	<b>498,2</b>	<b>217,2</b>	<b>490,5</b>	<b>225,7</b>	<b>1.866,7</b>	<b>100</b>

<sup>a)</sup> Ein Verzeichnis der chemischen Strukturen, CAS-Nummern, Handelsnamen und Produzenten von Stabilisatoren befindet sich im Abschnitt 1.7

<sup>b)</sup> Ohne China

<sup>c)</sup> Schließt Gebrauch als sekundäre Antioxidantien ein, sofern separat und nicht in Mischungen verkauft

<sup>d)</sup> 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 <sup>a)</sup>	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 <sup>a</sup>	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
<b>Gesamt</b>	<b>85,0</b>	<b>86,0</b>	<b>41,0</b>	<b>87,3</b>	<b>37,6</b>	<b>336,9</b>	<b>100</b>

<sup>a</sup> 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.

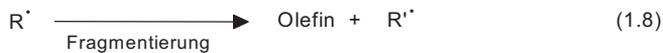
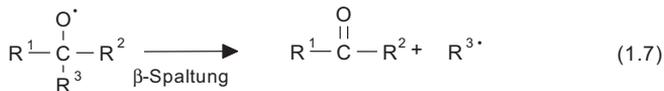
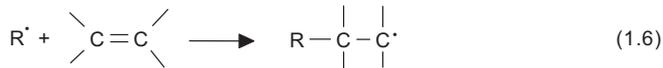
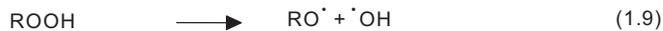
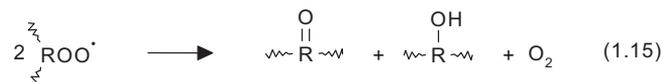
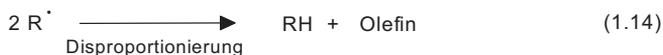
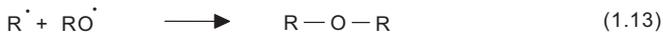
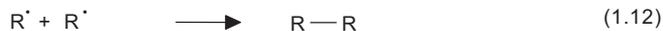
Durch die Oxidation von Polymeren entstehen eine Vielzahl von Abbauprodukten, wie z. B. Peroxide, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren, Persäuren, Perester,  $\gamma$ -Lactone etc. Hohe Temperaturen, Bestrahlung und Katalysatorrückstände, beispielsweise in Form von Metallen bzw. Metallionen, erhöhen die 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

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

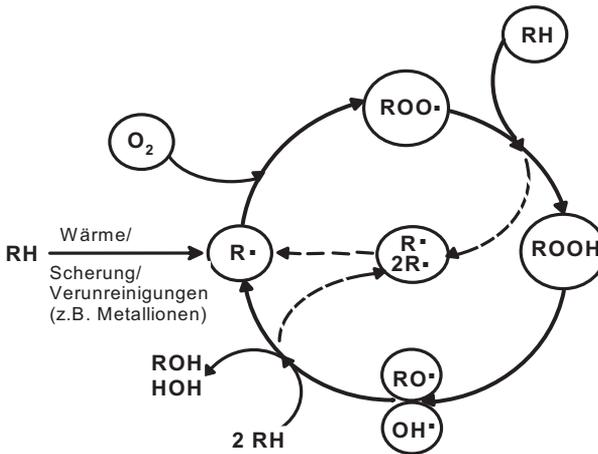
*Kettenwachstumsphase:* Alkylradikale reagieren mit molekularem Sauerstoff, der im Polymer gelöst ist, praktisch ohne Aktivierungsenergie zu Peroxyradikalen (Schema 1.1, Reaktion 1.2), d.h. die Reaktion ist bei jeder Temperatur ungefähr gleich schnell. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion der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

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

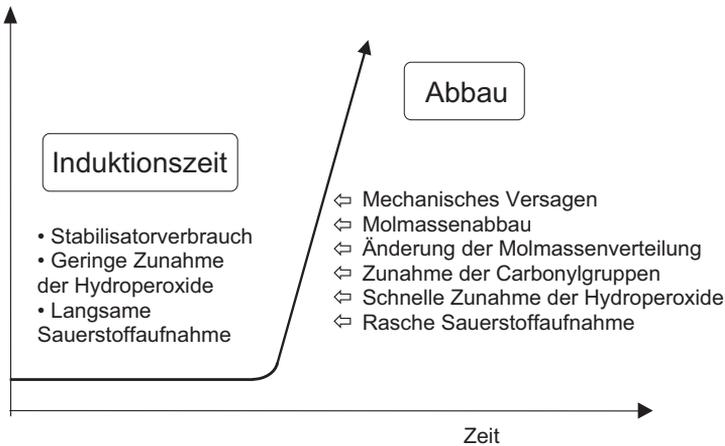
*Abbruchphase:* Falls genügend Sauerstoff vorhanden ist und die Bildung der Peroxyradikale nicht bei zu hoher Temperatur stattfindet, verläuft der Kettenabbruch hauptsächlich gemäß Reaktion 1.15 durch eine Reaktion von Peroxyradikalen [15]. Unter sauerstoffarmen Bedingungen, d.h. wenn die Konzentration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

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

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

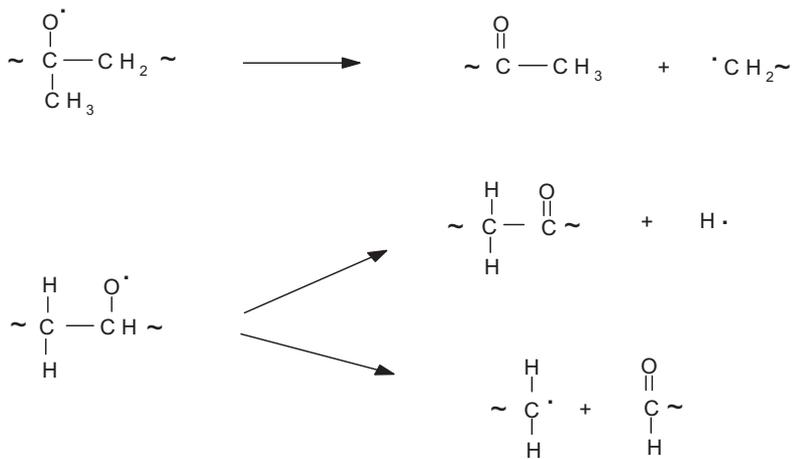


**Bild 1.1** Schematischer Ablauf der Autoxidation von Polymeren



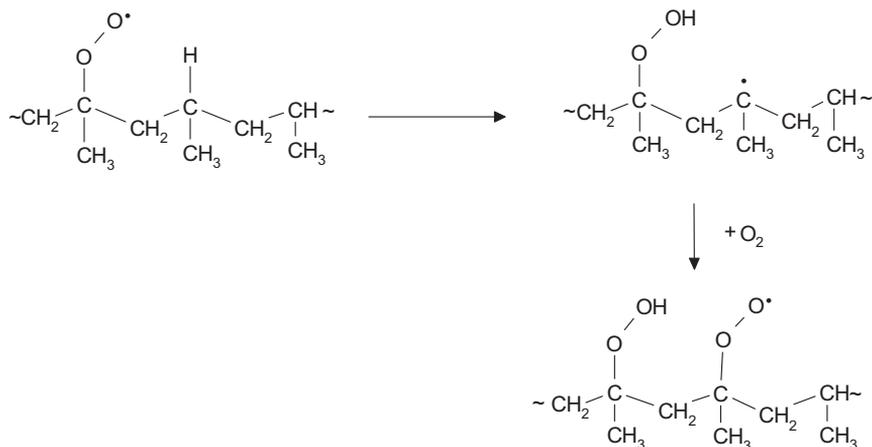
**Bild 1.2** Eigenschaftsänderungen während des thermooxidativen Abbaus von Polymeren

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



**Schema 1.2**  $\beta$ -Spaltung von sekundären und tertiären Alkoxyradikalen

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



**Schema 1.3** Reaktion von molekularem Sauerstoff mit einem PP-Makroalkylradikal

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

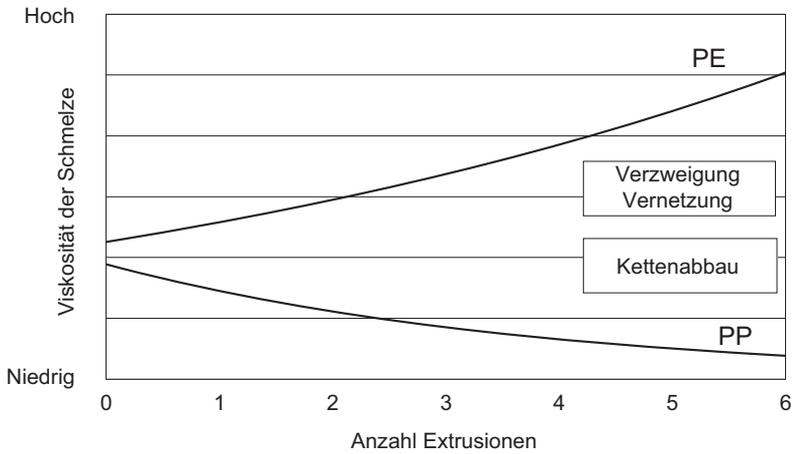


**Schema 1.4** Bildung von Alkylradikalen während der Polymerverarbeitung

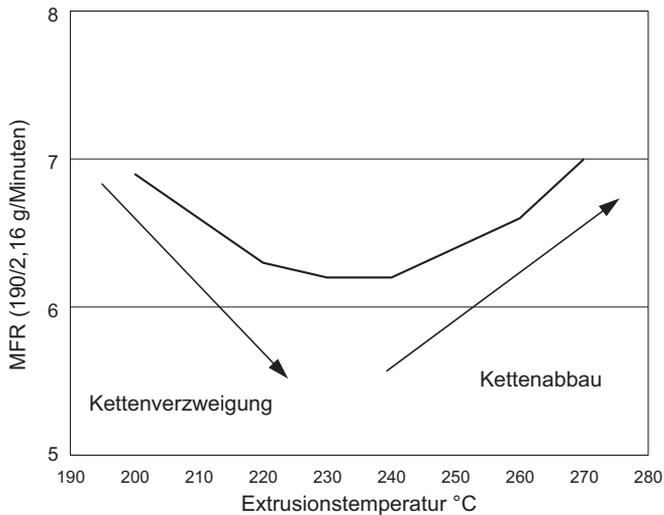
Eine Fragmentierung von Makroalkylradikalen vermindert, ebenso wie eine  $\beta$ -Spaltung, die mittlere molare Masse eines Polymers (Schema 1.1, Reaktion 1.8). Eine Rekombination von zwei Makroalkylradikalen (Schema 1.1, Reaktion 1.12) führt dagegen zu einer Molmassenerhöhung, während bei der Disproportionierung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

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

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



**Bild 1.3** Viskositätsänderung während der Verarbeitung von unstabilisiertem PE und PP



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

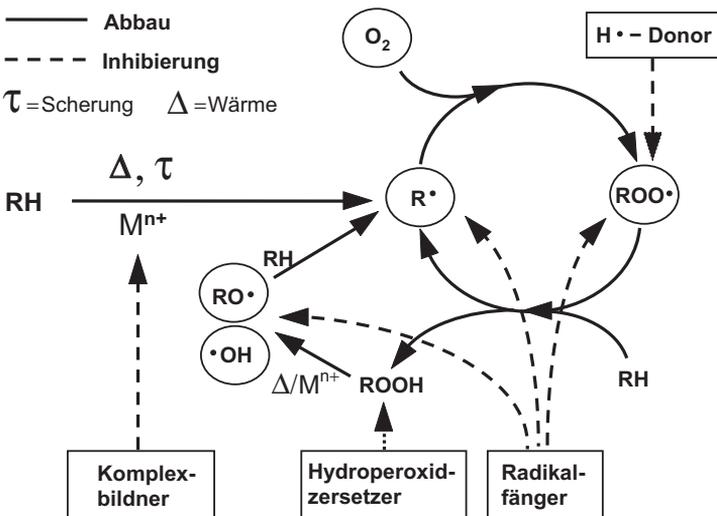
Die Widerstandsfähigkeit eines Polymers gegen einen thermooxidativen Abbau ist im Allgemeinen durch die Leichtigkeit der Peroxidbildung bestimmt (siehe Kapitel 9 „Vernetzung und kontrollierter Abbau von Polyolefinen“). Somit ist die Oxidationsstabilität mit der Abstraktionsgeschwindigkeit eines Wasserstoffatoms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

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

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

### 1.2.3 Inhibierung der Autoxidation

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



**Bild 1.5** Möglichkeiten der Inhibierung des thermooxidativen Abbaus

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

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

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

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

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

## ■ 1.3 Wirkungsweise von Antioxidantien

### 1.3.1 H-Donoren

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



**Schema 1.5** Inhibierung der Autoxidation durch H-Donoren

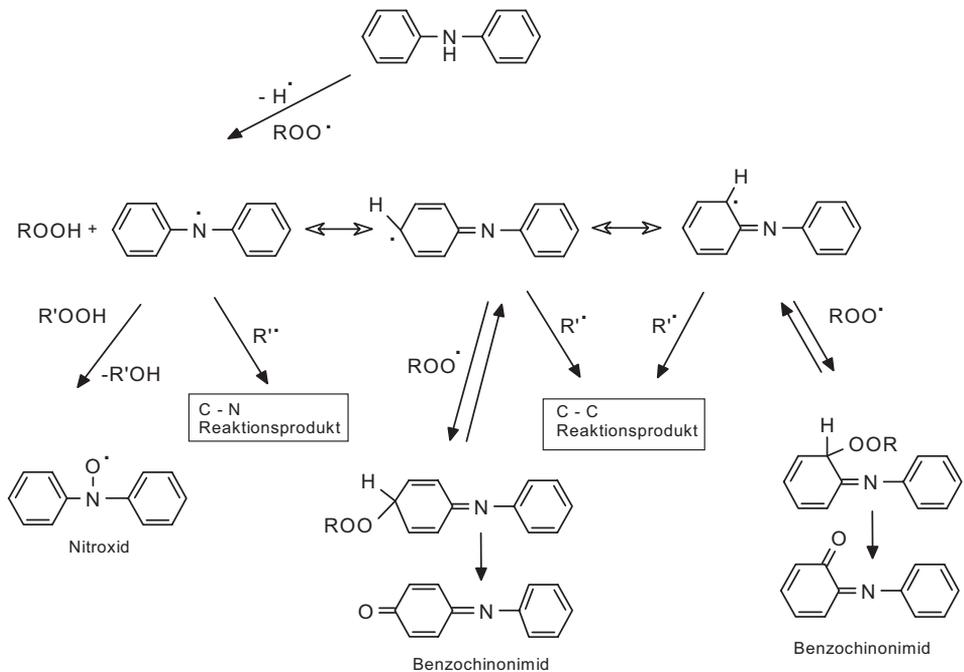
#### 1.3.1.1 Aromatische Amine

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



**Schema 1.6** Aromatische Amine als Oxidationsinhibitoren

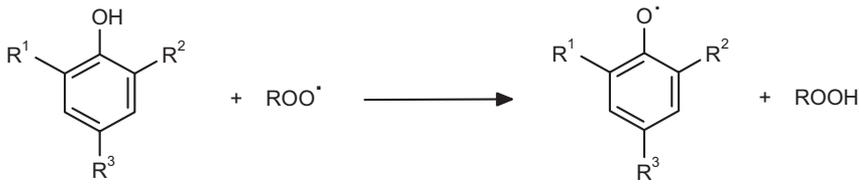
Die Abspaltung von Wasserstoff führt zur Bildung von Aminyl- und entsprechenden mesomeren Kohlenstoffradikalen, die C-C, C-N und N-N Verknüpfungsreaktionen eingehen können, siehe Schema 1.7. Solche Verbindungen haben ebenfalls antioxidative Eigenschaften und können in Nitroxide oder Benzochinonmonoimide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



**Schema 1.7** Inhibierungsreaktionen ausgehend von aromatischen Aminen

### 1.3.1.2 Sterisch gehinderte Phenole

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

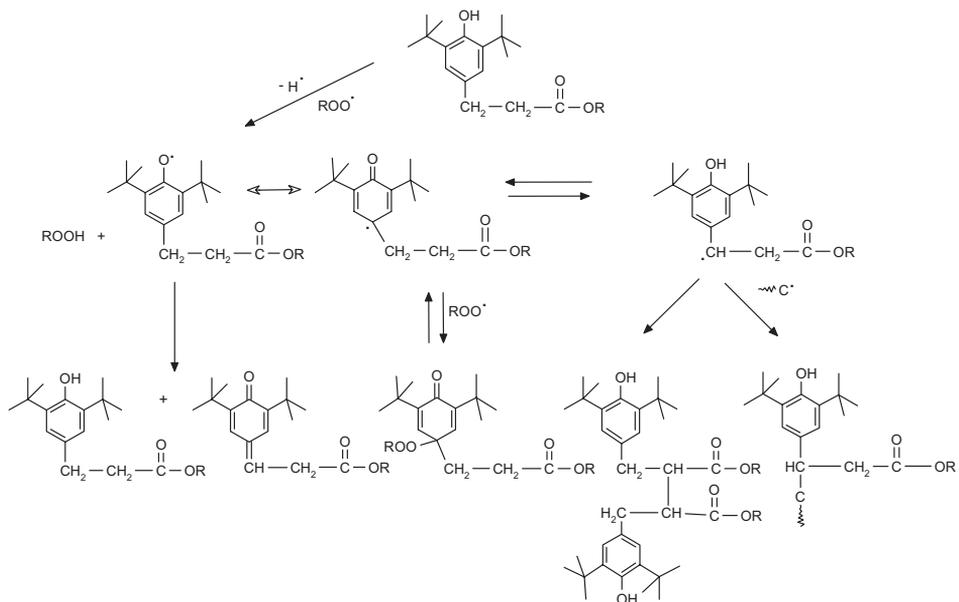


**Schema 1.8** Sterisch gehinderte Phenolinhibitoren

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

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

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



**Schema 1.9** Inhibierungsreaktionen sterisch gehinderter Phenole

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

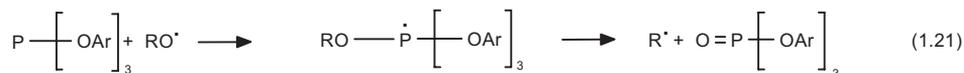
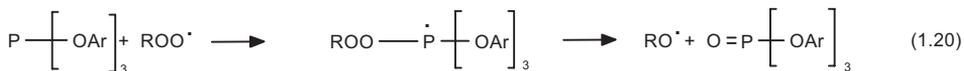
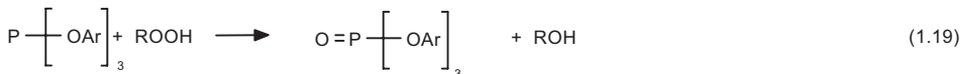
### 1.3.2 Hydroperoxidzersetzer

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

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

### 1.3.2.1 Phosphite/Phosphonite

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

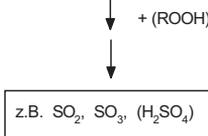
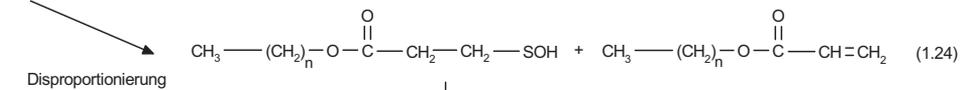
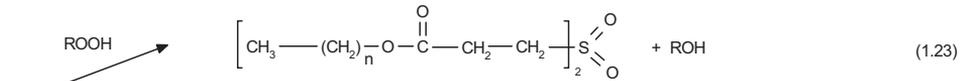
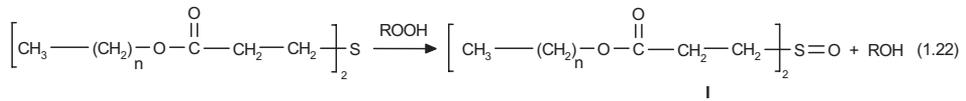


**Schema 1.10** Abbaureaktionen durch dreiwertige Phosphorverbindungen

### 1.3.2.2 Thiosynergisten

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

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



**Schema 1.11** Abbaureaktionen von Hydroperoxiden durch Thiodipropionate

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

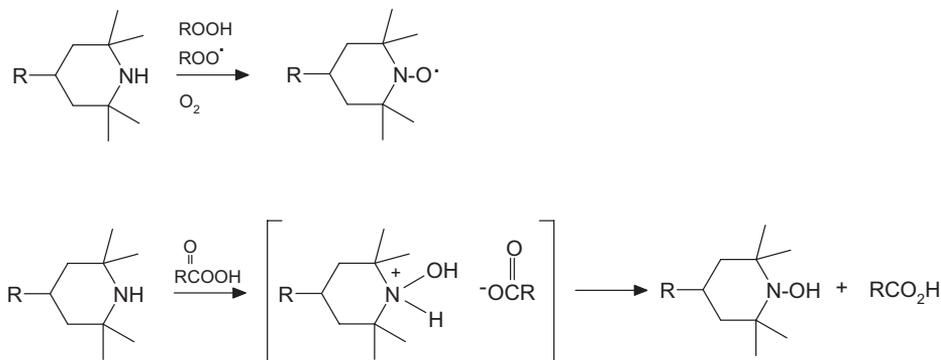
### 1.3.3 Alkylradikalfänger

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

#### 1.3.3.1 Sterisch gehinderte Aminstabilisatoren (HAS)

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

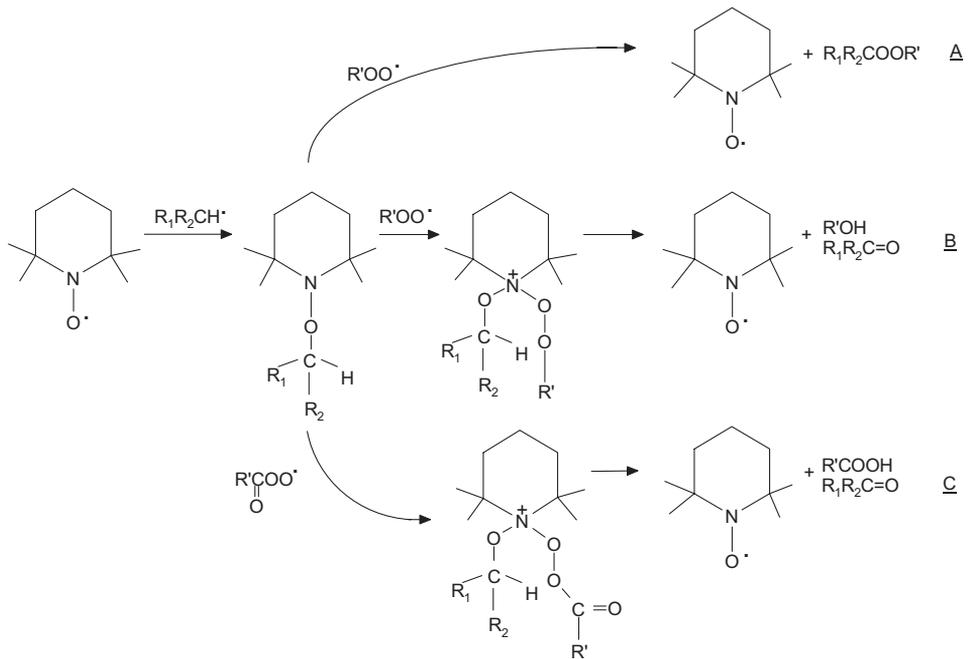
Oxidation mit Peroxyradikalen oder Hydroperoxiden zu Nitroxylen, beziehungsweise mit Persäuren in Hydroxylamine (siehe Schema 1.12) [37] [38]. Da die Anwesenheit von Peroxyradikalen eine Vorbedingung für die Bildung von Nitroxylen ist, müssen erste Oxidationsreaktionen am Polymer bereits stattgefunden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



**Schema 1.12** Oxidation von gehinderten Aminen zu Nitroxylradikalen und Hydroxylaminen

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

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

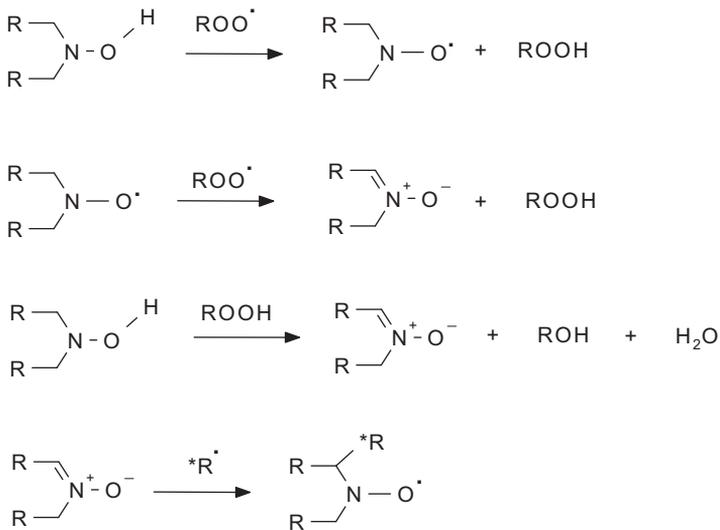


**Schema 1.13** Abfangen von Radikalen durch Nitroxyle

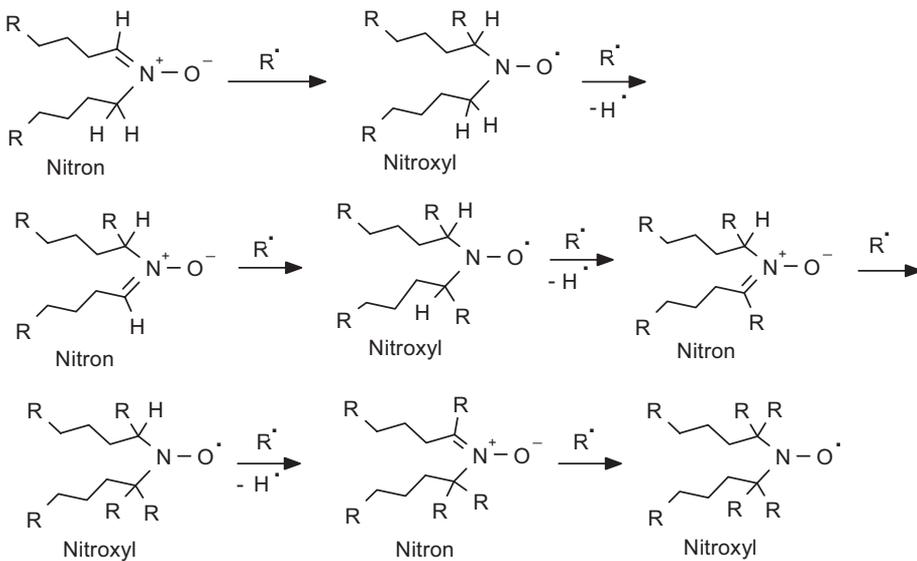
Gehinderte Amine sind auch hocheffiziente Lichtstabilisatoren und werden deshalb oft auch als „Hindered Amine Light Stabilizers“, HALS bezeichnet. Bei der Stabilisierung gegen Photooxidation spielen, neben den oben aufgeführten, auch noch weitere Mechanismen eine Rolle (siehe Kapitel 2 „Lichtstabilisatoren“).

### 1.3.3.2 Hydroxylamine

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



**Schema 1.14** Reaktionen von Hydroxylaminen

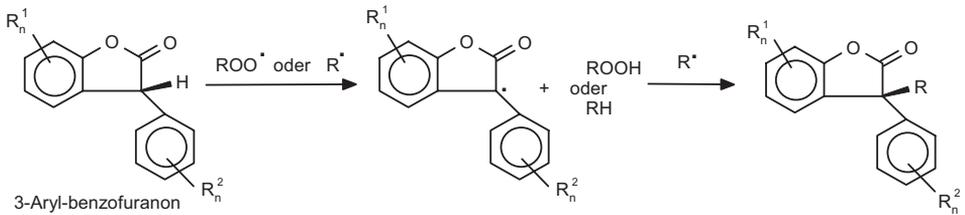


**Schema 1.15** Nitrone als reaktive Kohlenstoffradikalfänger [51]

### 1.3.3.3 Benzofuranone

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

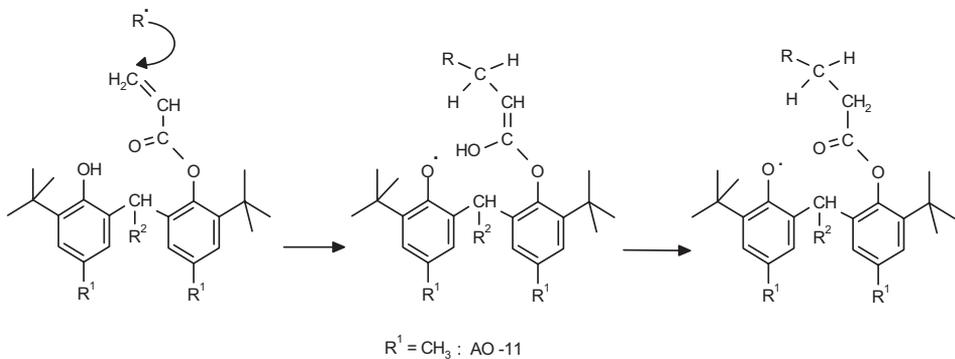
Dieses kann entweder dimerisieren oder mit freien Radikalen reagieren. Als starke Alkylradikalfänger [52] bis [55] können Benzofuranone, sogar in kleinen Mengen, die Schmelzstabilität eines Polymers während der Verarbeitung erheblich verbessern. Als weiterer Stabilisierungsmechanismus wird, ebenso wie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



**Schema 1.16** Abfangen von Radikalen durch 3-Aryl-benzofuranonderivate

### 1.3.3.4 Acryloyl-modifizierte Phenole

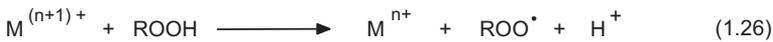
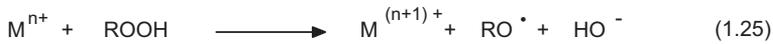
Acryloyl-modifizierte Phenole (Bisphenol-monoacrylate), z.B. AO-32 und AO-33, sind äußerst wirksame Alkylradikalfänger (Schema 1.17), und können beispielsweise in Styrolcopolymeren (z.B. Styrol-Butadien-Copolymeren) eine Vernetzung während der Aufarbeitung nach der Polymerisation bzw. bei der Verarbeitung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



**Schema 1.17** Abfangen von Alkylradikalen durch Acryloyl-modifizierte Phenole

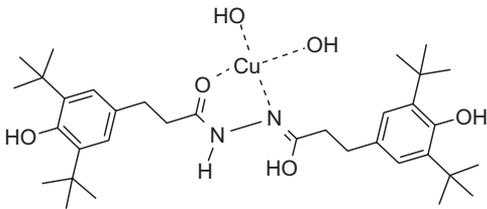
### 1.3.4 Metalldesaktivatoren

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



**Schema 1.18** Durch Metallionen initiierte Spaltung von Hydroperoxiden

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



**Schema 1.19**

Stabiler Komplex eines Metalldesaktivators mit einem Kupferkation

### 1.3.5 Multifunktionelle Stabilisatoren

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

### 1.3.6 Mischungen von Stabilisatoren

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

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

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

## ■ 1.4 Prüfung von Antioxidantien

### 1.4.1 Allgemeine Aspekte

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

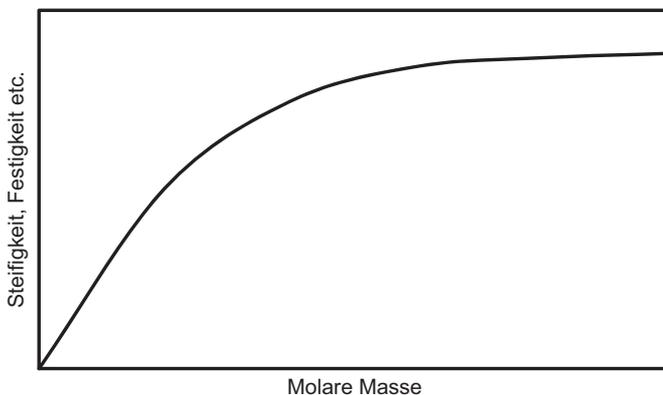
Während des Abbaus gehen Polymermoleküle Reaktionen ein, die zu strukturellen Veränderungen führen, wie z. B. Reaktionen an Nebengruppen, sowie Eliminations- oder Vernetzungsreaktionen, wobei letztere das Polymergerüst verändern. Am kritischsten ist die Spaltung von chemischen Bindungen in der Hauptpolymerkette.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

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

## 1.4.2 Versagensmechanismen in Polymeren

### 1.4.2.1 Amorphe Polymere

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



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

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

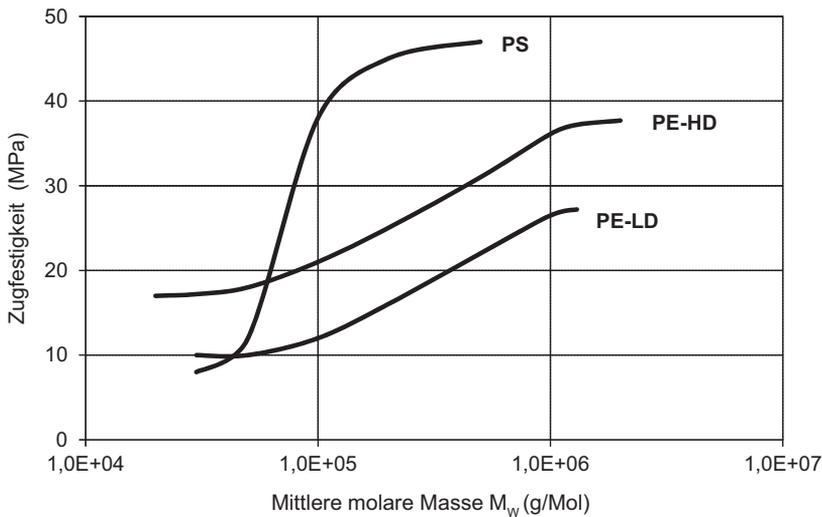
Viele potenzielle Probleme mit Fertigteilen aus amorphen Polymeren können durch eine sorgfältige Konzeption und Konstruktion der Formwerkzeuge sowie eine exakte Kontrolle des Verarbeitungsprozesses eliminiert werden. Ersteres verhindert Oberflächendefekte, letzteres innere Spannungen und Orientierungen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

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

#### 1.4.2.2 Teilkristalline Polymere

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

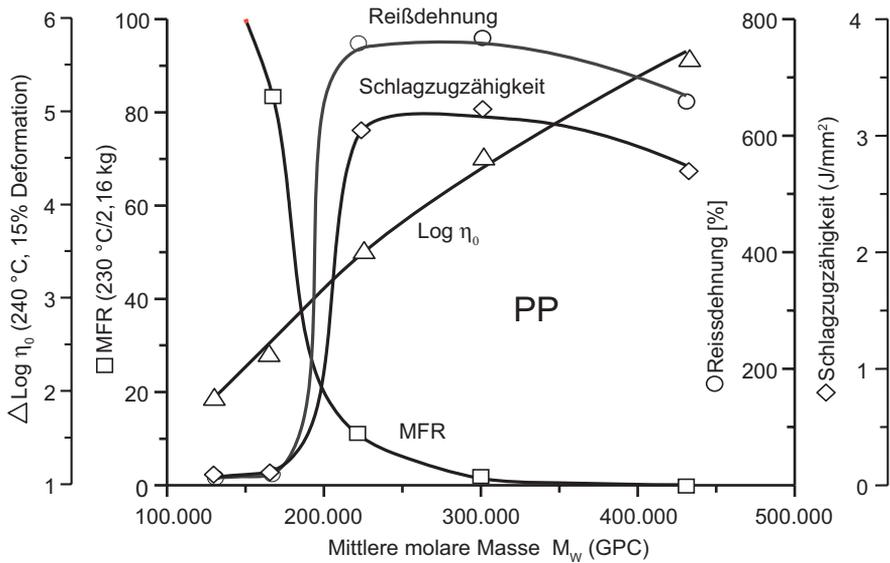
Größere Kristalldomänen mit einem höheren Ordnungsgrad können sich bilden, indem kleinräumige Verschiebungen von Molekülen aus der interlamellaren Region in die Lamellen stattfinden. Als Folge davon gibt es weniger Kristalldefekte und die Dicke jeder einzelnen Lamelle wird erhöht. Solche Vorgänge zur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



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

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

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



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

### 1.4.3 Probenvorbereitung

#### 1.4.3.1 Labormethoden

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

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

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

#### 1.4.3.2 Einarbeitung im Produktionsmaßstab

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

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

#### 1.4.4 Testmethoden

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

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

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

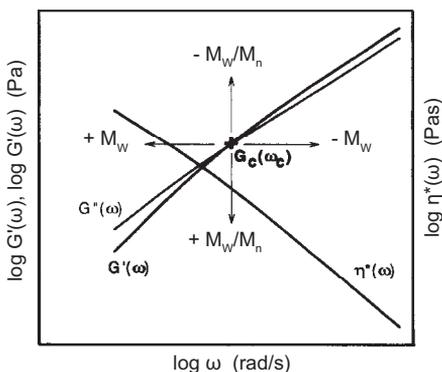
**Tabelle 1.5** Prüfverfahren zur Charakterisierung der Verarbeitungs- und thermischen Langzeitstabilität von Polymeren

Verarbeitungsstabilität	Thermische Langzeitstabilität
Verarbeitung in der Schmelze	Ofenalterung
Schmelzflussindex (MFR, Schmelze-Massenflussrate)	Zugversuch <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Zugfestigkeit</li> <li>▪ Bruchdehnung</li> </ul>
Schmelze-Volumenfließrate (MVR)	Schlagversuche <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Schlagzugversuch</li> <li>▪ Schlagbiegeversuch nach Charpy</li> <li>▪ Schlagbiegeversuch nach Izod</li> </ul>
Drehmomentzunahme in Knetern	Optische Eigenschaften <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Farbe (Y. I.)</li> <li>▪ Glanz</li> <li>▪ Trübung</li> </ul>
Viskosität <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Niedrige/hohe Schergeschwindigkeiten (<math>\eta</math>)</li> <li>▪ Lösungsviskosität</li> </ul>	Oberflächenbeurteilung <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Rauheit</li> <li>▪ Crazebildung (Mikroskop)</li> </ul>
Dynamische Module <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Speichermodul</li> <li>▪ Verlustmodul</li> </ul>	Sauerstoffaufnahme
GPC (Gel-Permeations-Chromatographie) <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>M_w</math>, <math>M_n</math>, <math>M_z</math>, Polydispersitätsindex (<math>M_w/M_n</math>)</li> </ul>	Oxidationsinduktionszeit (OIT)
Farbe (Y. I.)	IR-Spektroskopie: Carbonylindex
	GPC (Gel-Permeations-Chromatographie) <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>M_w</math>, <math>M_n</math>, <math>M_z</math>, Polydispersitätsindex (<math>M_w/M_n</math>)</li> </ul>
	Gewichtsverlust (Thermogravimetrie, TGA)

### 1.4.5 Verarbeitungsstabilität in der Schmelze

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

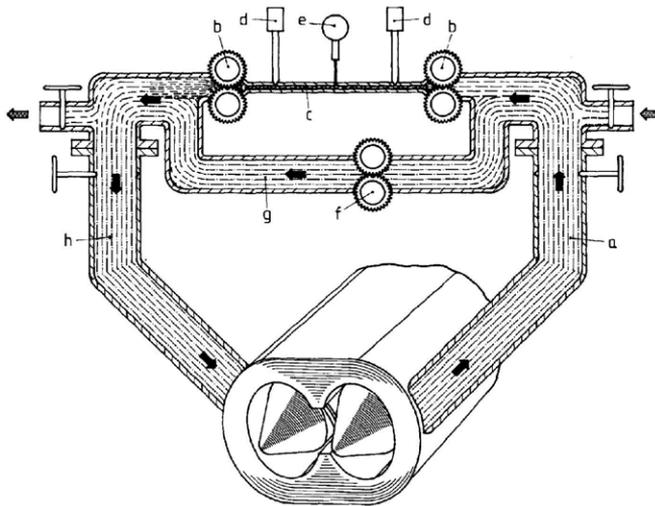
Eine traditionelle Methode zur Ermittlung der Verarbeitungsstabilität ist die Konditionierung in einem Brabender-Chargenmischer [83]. Die Änderung des Drehmomentes als Funktion von Zeit, Temperatur oder Sauerstoffkonzentration kann mit der Verarbeitungsstabilität korreliert werden. Weitere, etwas fortgeschrittenere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



**Bild 1.9**

Crossover-Modul und molekulare Parameter

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



**Bild 1.10** Funktionsweise eines Real-Time-Kapillarrheometers

a: Schmelze aus Extruder, b: Zahnradpumpe, c: Kapillarrohr, d: Drucksensor, e: Thermoelement, f: Zahnradpumpe, g: zirkulierende Schmelze, h: Rückfluss [Bildquelle: Firma Göttfert]

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

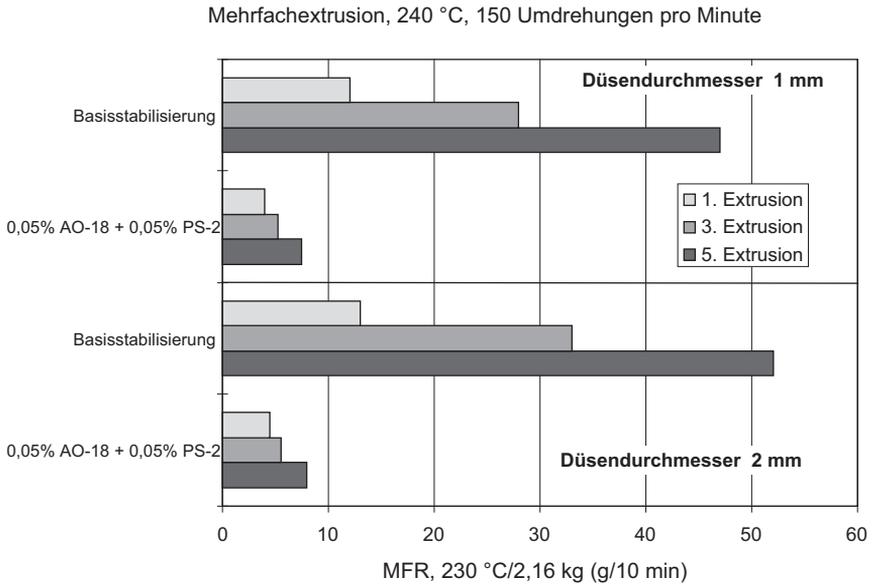
Es existieren zahlreiche Publikationen, die sich mit Laborversuchen befassen, die den Einfluss der Extrusionsbedingungen auf die rheologischen Eigenschaften des verarbeiteten Polymers beschreiben [88] bis [92]. Die Bedeutung dieser verschiedenen Einflußgrößen im Produktionsmaßstab ist aber bisher noch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

Beispiele für den Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die rheologischen Eigenschaften eines PP-Homopolymers sind in den Bildern 1.11 bis 1.13 aufgeführt [93]. Es wurden Mehrfachextrusionen auf einem Einschneckenextruder mit einer Schneckenometrie von 25 mm Durchmesser und einem  $L/D$  Verhältnis von 24 durchgeführt (Verdichtungsgrad der Schnecke: 1:4). Der Extrusionsstrang wurde direkt in ein Wasserbad geführt. Variiert wurden die Schneckenumdrehungszahl, die Zylindertemperatur und der Düsendurchmesser. Alle Formulierungen enthielten eine Basisstabilisierung von 0,1 % Calciumstearat und 0,01 % AO-3. Bild 1.11 zeigt auf, dass sich der Düsendurchmesser kaum auf den Abbau des PP auswirkt. Die Strukturviskosität verursacht in kurzen Gussformen bei höherem dynamischem Druck eine bessere Fließfähigkeit. Infolgedessen sind Verweilzeit und Temperaturbelastung vergleichbar. Der höchste dynamische Druck bei 240 °C betrug 250 bar bei 150 Umdrehungen pro Minute.

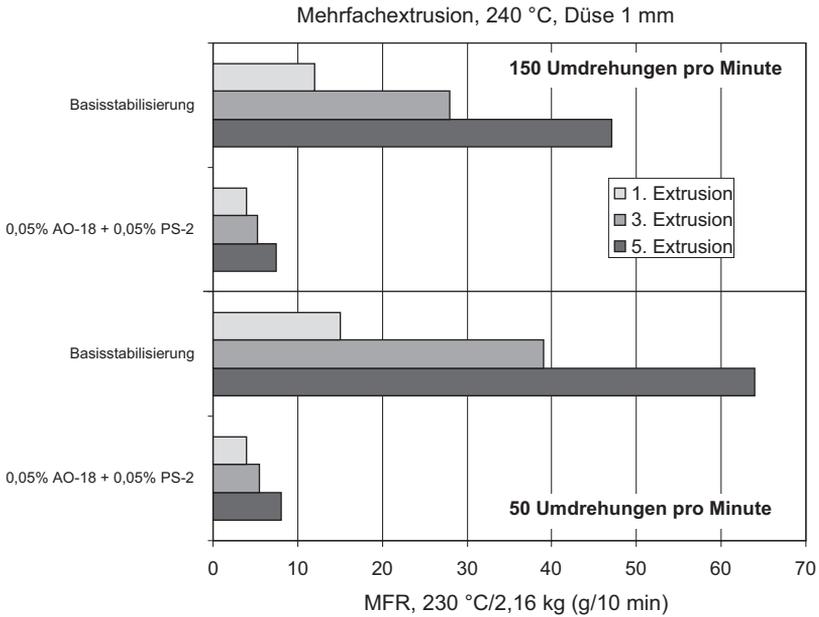
Bemerkenswerterweise verursacht eine tiefere Umdrehungszahl bei 240 °C einen höheren Abbau. Der Effekt kann dadurch erklärt werden, dass das Polymer bei niedrigerer Drehzahl eine längere Verweilzeit hat. Dieser Trend ist ganz offensichtlich bei der Formulierung, die nur eine Basisstabilisierung enthält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

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

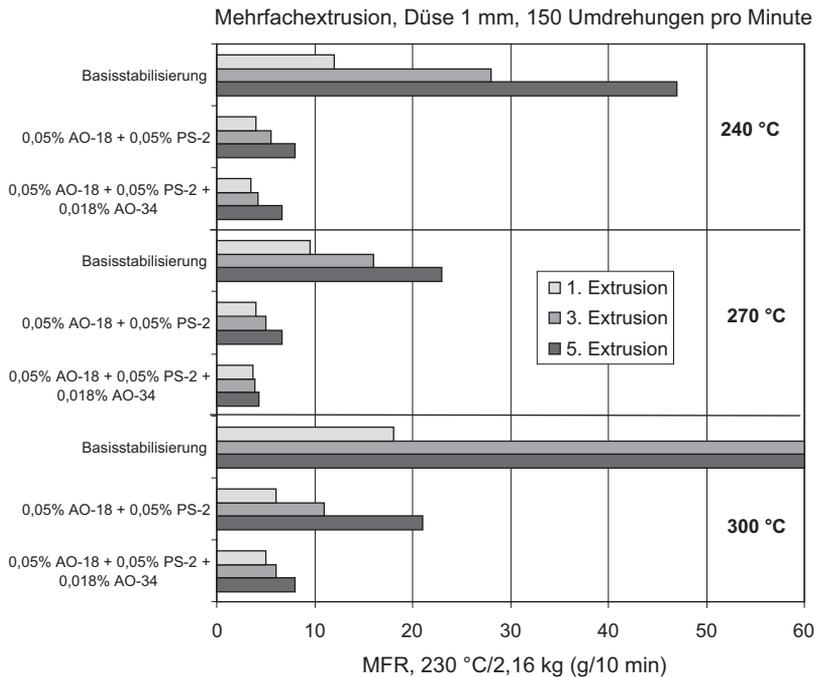
Diese Beispiele demonstrieren, dass die Schmelzestabilität während der Verarbeitung von einem komplexen Zusammenspiel von Werkstoff- und Verarbeitungsparametern abhängig ist. Experimentelle Einflußgrößen sind sehr oft stark miteinander gekoppelt und dementsprechend können Resultate, die unter bestimmten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



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



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



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

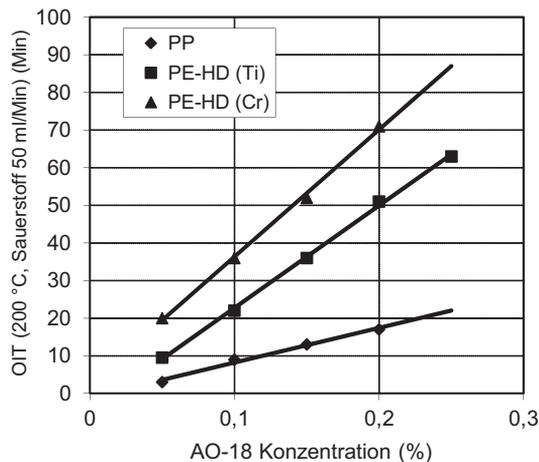
### 1.4.6 Thermische Analysen

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

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

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

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



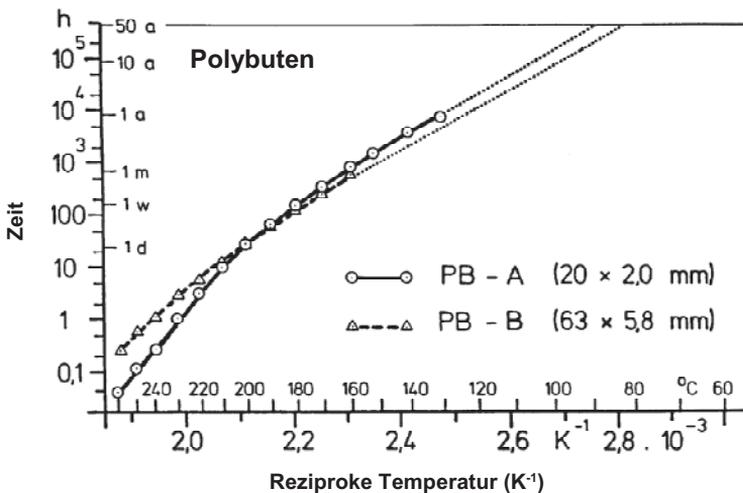
**Bild 1.14** OIT-Werte verschiedener Polyolefine als Funktion der Konzentration von AO-18 [99]

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

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

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

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



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

### 1.4.7 Chemilumineszenz

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

### 1.4.8 Thermische Langzeitstabilität

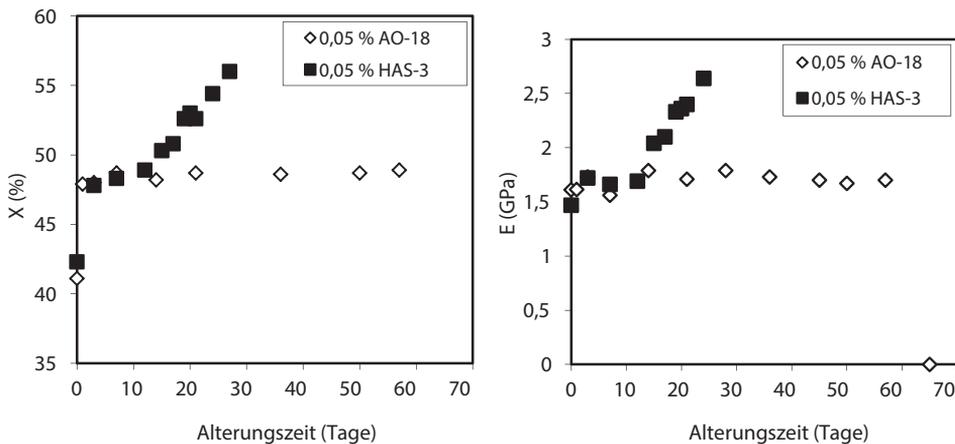
#### 1.4.8.1 Ofenalterungstechniken

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

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

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

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



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

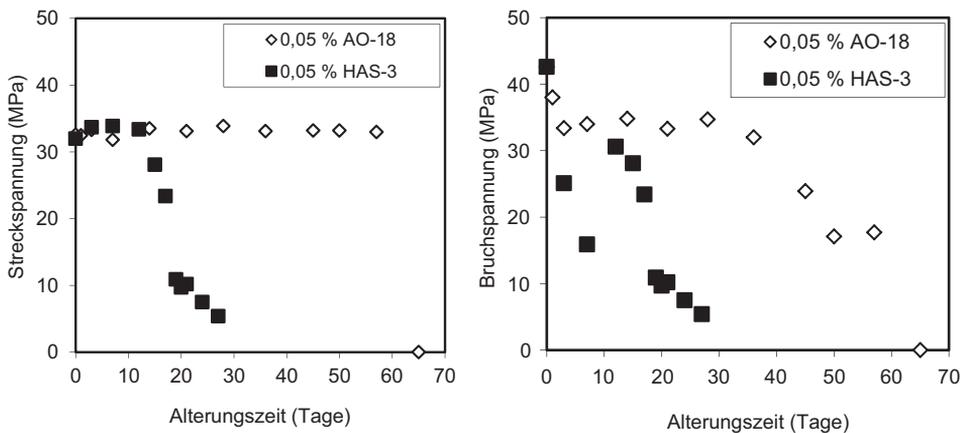
Die Bilder 1.17 bis 1.20 zeigen Diagramme der mechanischen Eigenschaften bzw. der mittleren molaren Masse in Abhängigkeit der Alterungszeit. Die mechanischen Eigenschaften von PP-Homopolymer mit phenolischem Antioxidans AO-18 verbleiben für eine Dauer von 65 Tagen auf einem konstant hohen Wert. Danach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

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

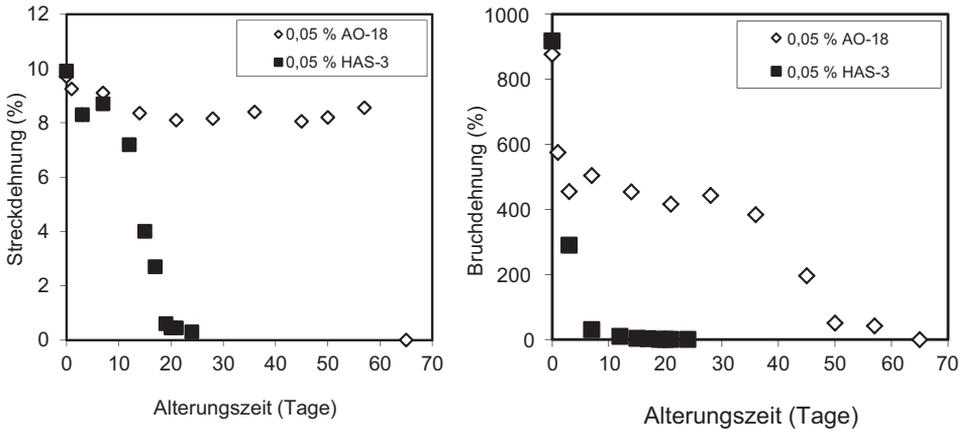
Der Verlust der mechanischen Eigenschaften während der Ofenalterung kann mit einer Abnahme der mittleren molaren Masse des Polymersubstrats korreliert werden. Sobald diese einen kritischen Wert unterschreitet, brechen die mechanischen Eigenschaften ein (siehe Bild 1.19 und Bild 1.8).

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

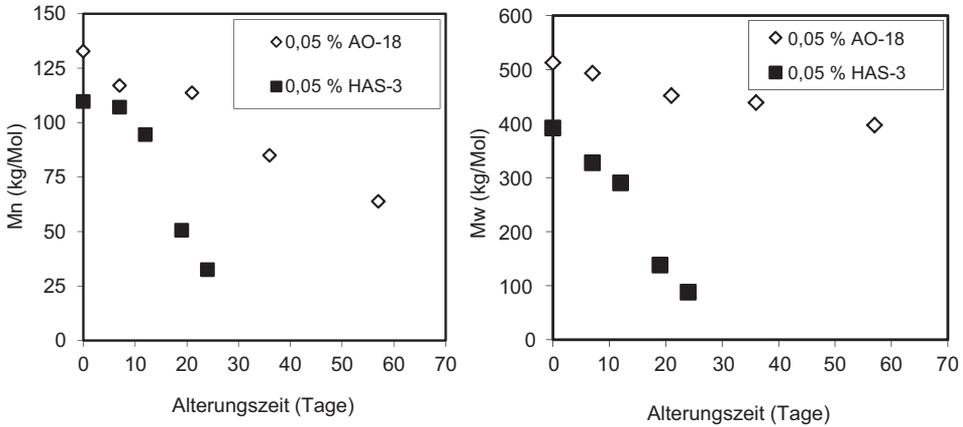
Gleichzeitig mit der Untersuchung mechanischer Eigenschaften im Verlaufe einer Ofenalterung, können auch durch thermooxidativen Abbau entstehende Oxidationsprodukte analytisch ermittelt werden. Das Aufzeichnen der Intensität der Carbonylabsorption im IR-Spektrum als Maß eines einsetzenden oxidativen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



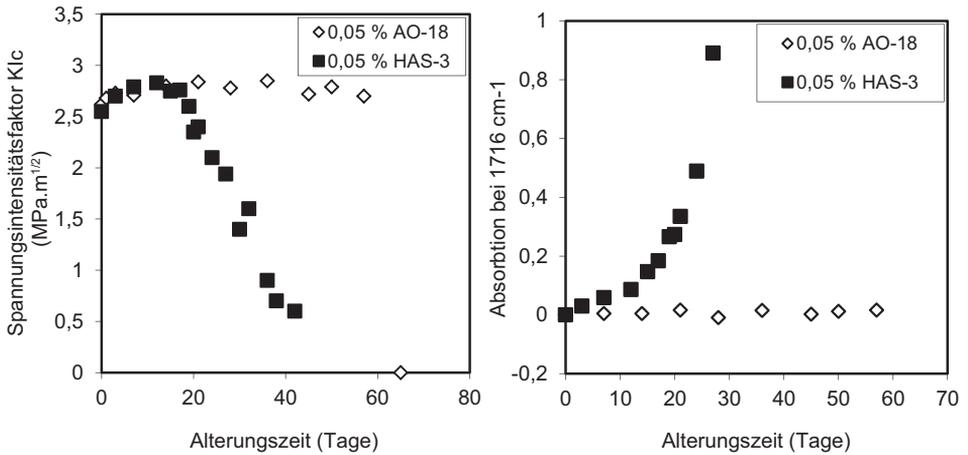
**Bild 1.17** Streck- und Bruchspannung eines PP-Homopolymers als Funktion der Alterungszeit bei 135 °C [118]



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

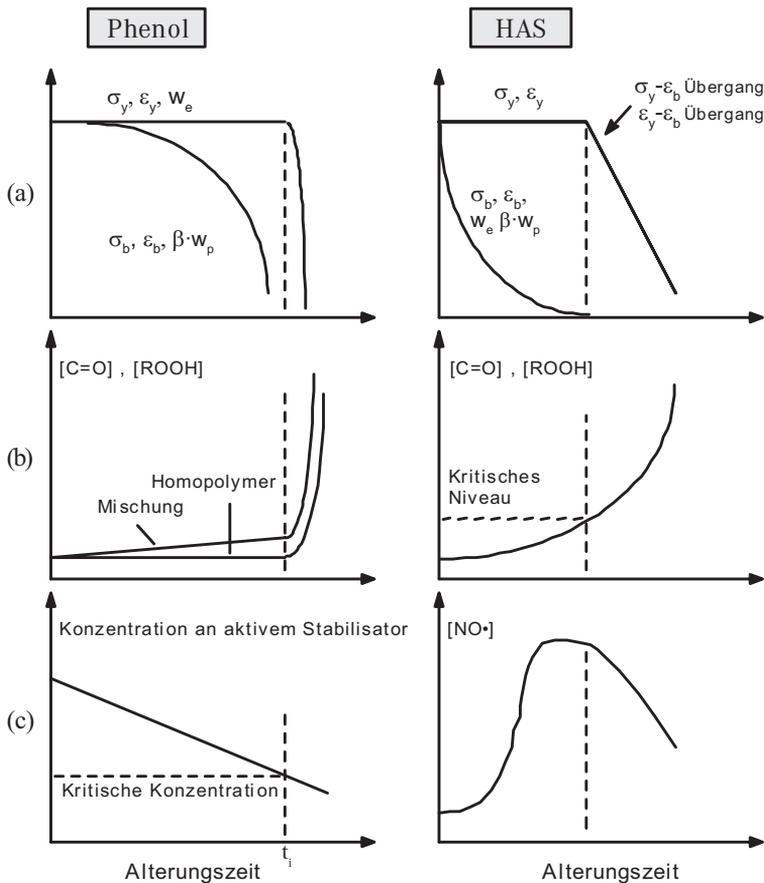


**Bild 1.19** Zahlen- ( $M_n$ ) und Gewichtsmittel ( $M_w$ ) der mittleren molaren Masse eines PP-Homopolymers als Funktion der Alterungszeit bei 135 °C [118]



**Bild 1.20** Spannungsintensitätsfaktor  $K_{1c}$  und Carbonylabsorption eines PP-Homopolymers als Funktion der Alterungszeit bei 135 °C [118]

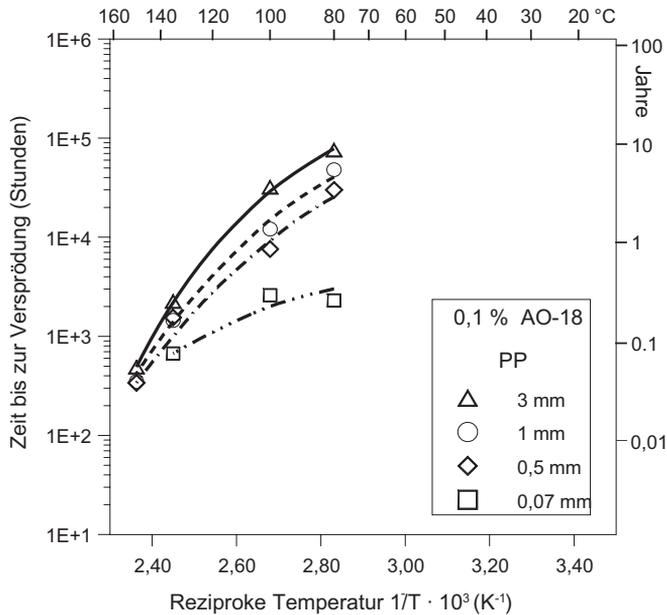
Eine schematische Übersicht zum Verhalten von PP während Ofenalterungsexperimenten wurde von Gensler zusammengestellt (Bild 1.21) [118]. Das Bemerkenswerte an den phenolischen Antioxidantien ist die Erhaltung der mechanischen Eigenschaften über eine lange Zeitperiode, gefolgt von einem plötzlichen, scharfen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



**Bild 1.21** Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs des thermooxidativen Abbaus von Polypropylen stabilisiert mit Phenol und sterisch gehindertem Amin a.) Entwicklung der mechanischen Eigenschaften:  $\sigma_y$ : Streckspannung,  $\sigma_b$ : Bruchspannung,  $\epsilon_y$ : Streckdehnung,  $\epsilon_b$ : Bruchdehnung,  $w_e$ : spezifisch essentielle Brucharbeit,  $\beta \cdot w_p$ : spezifisch plastische Brucharbeit b.) Änderung der Hydroperoxidkonzentration c.) Änderung der Konzentration des aktiven Stabilisators bzw. der Nitroxylradikale

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

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



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

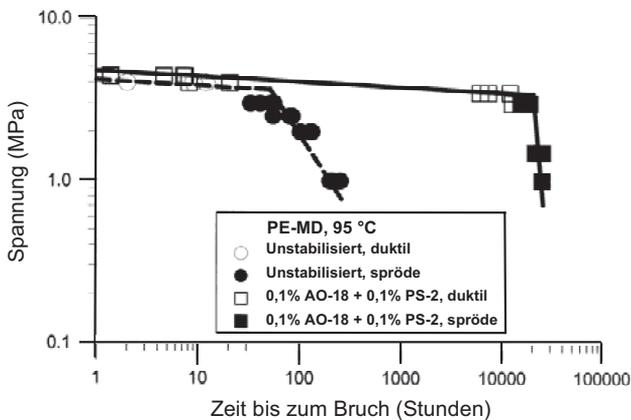
### 1.4.8.2 Versuche unter externer Belastung

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

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

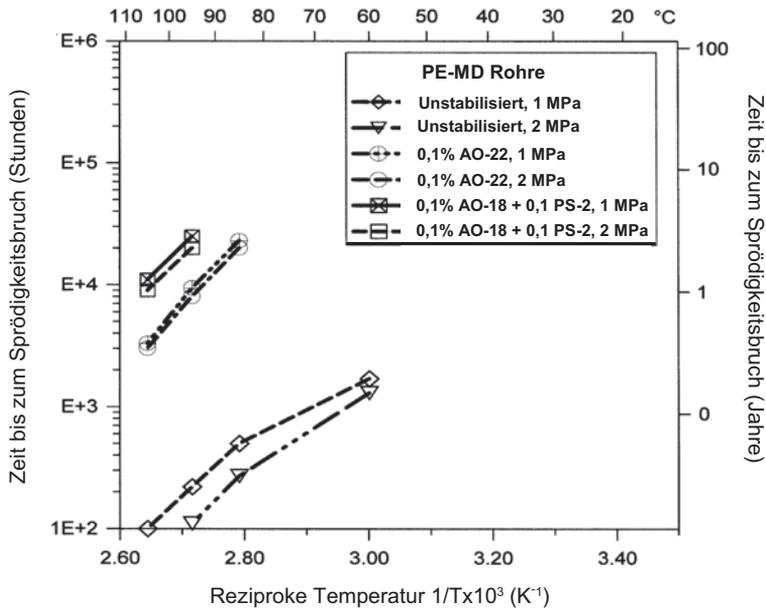
Korrelationen zwischen mechanischer Belastung und thermischer Oxidation sind noch komplexer, sobald zweidimensionale Spannungen angesetzt werden. Wichtigstes Beispiel dieser Kategorie ist die Prüfung von Rohren durch Innendruckversuche. Je nach lokalem Innendruck können, in Abhängigkeit der Testbedingungen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

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



**Bild 1.23** Zeitstand-Innendruckdiagramm eines PE-MD Rohres ( $20 \times 2$  mm) bei  $95^\circ\text{C}$  [130]

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



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

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

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

### 1.4.9 Vorhersage der Lebensdauer

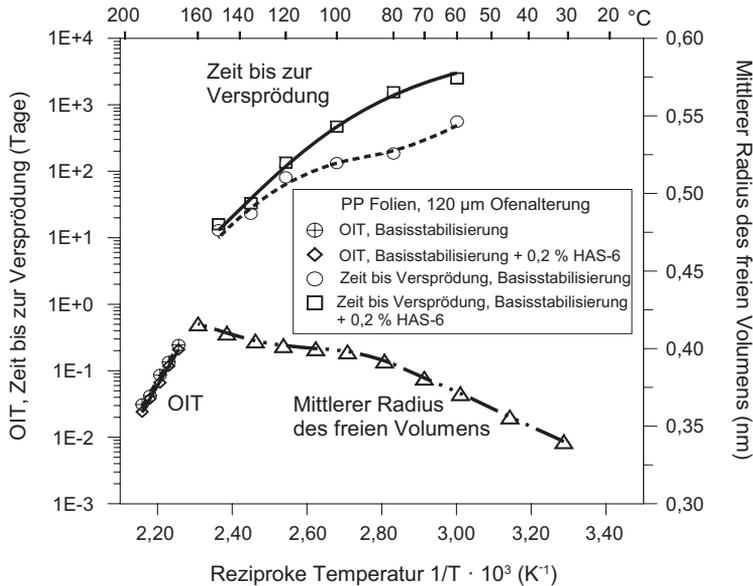
Vertrauenswürdige Vorhersagen zur potentiellen Lebensdauer eines Kunststoffartikels auf der Basis beschleunigter Prüfungen machen zu können, ist ein bereits seit Langem bearbeitetes Gebiet der wissenschaftlichen Polymerforschung. Neuere Publikationen können aber auch nicht wirklich dazu beitragen, die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

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

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

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

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



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

## ■ 1.5 Stabilisierung ausgewählter Substrate

### 1.5.1 Polyolefine

#### 1.5.1.1 Allgemeine Aspekte

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

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

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

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

### 1.5.1.2 Verarbeitungsstabilisierung in der Schmelze

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

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

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

Alle Muster enthalten 0,075% Calciumstearat

Verarbeitung: Mehrfachextrusion, 20 mm Einschneckenextruder, L/D = 25

<sup>a</sup> MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten (230 °C, 2,16 kg)

Die Kombination von sterisch gehinderten Phenolen mit Phosphiten ist in vielen Fällen effektiver als der Gebrauch von Phenolen allein. Resultate einer Extrusion von PP mit phenolischen Antioxidantien und Phosphiten in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen sind in Tabelle 1.7 aufgeführt. Die besten Resultate innerhalb der untersuchten Reihe wurden mit einer Mischung von AO-18 und PS-2 im Verhältnis 1 : 1,5 erzielt.

**Tabelle 1.7** Verarbeitung von PP-Homopolymer bei 280 °C: Einfluss des Phenol/Phosphit-Mischungsverhältnisses auf den Schmelzflussindex (MFR) im Verlauf einer Mehrfachextrusion

Stabilisierung	MFR, nach Mehrfachextrusion <sup>a</sup>	
	1	5
0,15 % AO-18	7,0	25,0
0,10 % PS-2	6,5	17,0
0,08 % AO-18/0,02 % PS-2	6,5	17,5
0,04 % AO-18/0,06 % PS-2	5,5	13,5
0,02 % AO-18/0,08 % PS-2	5,5	14,5

Alle Muster enthalten 0,05 % Calciumstearat

Verarbeitung: Mehrfachextrusion bei 280 °C, 20 mm Einschnckenextruder,  $L/D = 25$

<sup>a</sup> MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten (230 °C, 2,16 kg)

Eine gute Stabilisierung von PE während der Schmelzverarbeitung kann auf dieselbe Art und Weise durch Verwendung von Phenol/Phosphit-Mischungen (typischerweise AO-18/PS-2) erreicht werden. Eine Vernetzung, z. B. von PE-HD (Cr-Katalysator), wird dabei wirksam unterdrückt (siehe Tabelle 1.8).

**Tabelle 1.8** Verarbeitung von PE-HD (Cr-Katalysator) bei 220 °C und 260 °C: Einfluss einer Phenol/Phosphit-Mischung unterschiedlicher Zusammensetzung auf den Schmelzflussindex (MFR) im Verlauf einer Mehrfachextrusion

Stabilisierung	MFR, nach Mehrfachextrusion <sup>a</sup>			
	bei 220 °C		bei 260 °C	
	1	5	1	5
Keine	2,0	1,2	2,8	0,9
0,05 % AO-18	4,0	3,6	4,2	3,3
0,05 % AO-18/0,05 % PS-2	4,6	4,3	4,4	4,0
0,05 % AO-18/0,1 % PS-2	4,8	4,6	4,8	4,4
0,05 % AO-18/0,2 % PS-2	4,8	4,9	4,9	5,0

PE-HD: Phillips, Dichte 0,953 g/cm<sup>3</sup>; alle Muster enthalten 0,02 % Calciumstearat

Verarbeitung: Mehrfachextrusion, 20 mm Einschnckenextruder,  $L/D = 25$

<sup>a</sup> MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten (190 °C, 10 kg)

Phosphite werden während der Verarbeitung verbraucht. Analysen der Konzentration von AO-18 und PS-2 im Laufe einer Mehrfachextrusion zeigen, dass eine Anfangsdosierung von 0,2% PS-2 benötigt wird, um sicher zu gehen, dass auch nach 5 Extrusionsschritten noch eine genügend hohe Restmenge an Stabilisator vorhanden ist (siehe Tabelle 1.9) [20].

**Tabelle 1.9** Verarbeitung von PE-HD (Cr-Katalysator) bei 220 °C und 260 °C: Verbrauch von Antioxidantien im Verlauf einer Mehrfachextrusion

Stabilisierung	Reststabilisatorkonzentration nach Mehrfachextrusion <sup>a</sup>							
	bei 220 °C				bei 260 °C			
	1. Extrusion		5. Extrusion		1. Extrusion		5. Extrusion	
	% AO	% PS	% AO	% PS	% AO	% PS	% AO	% PS
0,05 % AO-18/0,05 % PS-2	0,035	0,026	0,027	0,007	0,029	0,014	0,024	0,005
0,05 % AO-18/0,2 % PS-2	0,039	0,169	0,033	0,089	0,035	0,155	0,025	0,079

PE-HD: Phillips, Dichte 0,953 g/cm<sup>3</sup>

Verarbeitung: Mehrfachextrusion, 20 mm Einschneckenextruder,  $L/D = 25$

<sup>a</sup> Antioxidantienkonzentration im Polymer nach der Extrusion

- AO-Konzentration (sterisch gehindertes Phenol) durch spezifische Analyse

- PS-Konzentration (Phosphit) durch spezifische Analyse

PE-HD (Cr-Katalysator) kann während des Verarbeitungsprozesses sowohl Vernetzungen als auch Kettenbruchreaktionen eingehen. Dadurch kann sich die Molmassenverteilung signifikant verändern und mechanische Materialeigenschaften können negativ beeinflusst werden [142]. Ein AO-18/PS-2-Gemisch im Verhältnis 1:4 schützt die Polymerschmelze während der Verarbeitung vor einer Änderung der mittleren molaren Masse, wie in Tabelle 1.10 gezeigt wird. In diesem Fall wird das Verhältnis der Schmelzflussindizes als Maß für die Molmassenverteilung herangezogen.

**Tabelle 1.10** Verarbeitung von PE-HD (Cr-Katalysator) bei 260 °C: Einfluss einer Phenol/Phosphit-Mischung unterschiedlicher Zusammensetzung auf das Schmelzflussindex-Verhältnis im Verlauf einer Mehrfachextrusion

Stabilisierung	MFR Verhältnis, nach Mehrfachextrusion <sup>a</sup>	
	1	5
Keine	40	65
0,05 % AO-18	24	30
0,05 % AO-18/0,05 % PS-2	23	25
0,05 % AO-18/0,1 % PS-2	22	24
0,05 % AO-18/0,2 % PS-2	21	21

PE-HD: Phillips, Dichte 0,953 g/cm<sup>3</sup>; alle Muster enthalten 0,02% Calciumstearat

Verarbeitung: Mehrfachextrusion bei 260 °C, 20 mm Einschneckenextruder,  $L/D = 25$

<sup>a</sup> Messwerte: Verhältnis der MFR Werte bei 190 °C, 21,6 kg bzw. 190 °C, 5 kg MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten

PE-HD (Ti-Katalysator) zeigt üblicherweise einen Abbau der mittleren molaren Masse während der Schmelzverarbeitung. Eine AO-18/PS-2-Mischung gibt diesem Polymer eine optimale Stabilität (siehe Tabelle 1.11).

**Tabelle 1.11** Verarbeitung von PE-HD (Ti-Katalysator) bei 260 °C: Einfluss einer Phenol/Phosphit-Mischung unterschiedlicher Zusammensetzung auf den Schmelzflussindex (MFR) im Verlauf einer Mehrfachextrusion

Stabilisierung	MFR nach Mehrfachextrusion bei 260 °C <sup>a</sup>	
	1	5
Keine	7,2	9,6
0,08 % AO-18	6,8	7,2
0,08 % AO-18/0,08 % PS-2	6,7	6,9
0,08 % AO-18/0,16 % PS-2	6,7	6,8

Alle Muster enthalten 0,05 % Calciumstearat

Verarbeitung: Mehrfachextrusion, 20 mm Einschneckenextruder,  $L/D = 25$

<sup>a</sup> MFR = Schmelzflussindex gemäss ISO 1133, g/10 Minuten (190 °C, 21,6 kg)

Die Stabilisierung von PE-LLD in der Schmelzverarbeitung entspricht in etwa derjenigen von PE-HD. Eine Kompatibilität zwischen Polymer und Stabilisatoren ist in diesem Fall nur bei recht tiefen Stabilisatorkonzentrationen gegeben. Phenol/Phosphit-Mischungen schützen das Polymer wirkungsvoll [17]. In den Tabellen 1.12 und 1.13 sind einige Resultate bezüglich Erhaltung von Schmelzflussindex und Schmelzflussindex-Verhältnis aufgelistet.

**Tabelle 1.12** Verarbeitung von PE-LLD (Ethylen-Octen-Copolymer) bei 220 °C und 260 °C; Einfluss von Phenol/Phosphit-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung auf den Schmelzflussindex (MFR) im Verlauf einer Mehrfachextrusion

Stabilisierung	MFR nach Mehrfachextrusion <sup>a</sup>			
	bei 220 °C		bei 260 °C	
	1	5	1	5
Keine	0,9	0,7	0,5	0,3
0,03 % AO-18	1,0	0,7	0,7	0,4
0,03 % AO-18/0,03 % PS-2	1,0	0,8	0,8	0,4
0,03 % AO-18/0,06 % PS-2	1,0	0,9	1,0	0,5
0,03 % AO-18/0,12 % PS-2	1,0	0,9	1,0	0,7

Ethylen-Octen-Copolymer, Dichte 0,920 g/cm<sup>3</sup>; alle Muster enthalten 0,12 % Calciumstearat

Verarbeitung: Mehrfachextrusion, 20 mm Einschneckenextruder,  $L/D = 25$

<sup>a</sup> MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten (190 °C, 2,16 kg)

**Tabelle 1.13** Verarbeitung von PE-LLD (Ethylen-Octen-Copolymer) bei 260 °C: Einfluss von Phenol/Phosphit-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung auf das Schmelzflussindex-Verhältnis im Verlauf einer Mehrfachextrusion

Stabilisierung	MFR Verhältnis nach Mehrfachextrusion <sup>a</sup>	
	1	5
Keine	37	70
0,03 % AO-18	32	55
0,03 % AO-18/0,03 % PS-2	32	52
0,03 % AO-18/0,06 % PS-2	32	45
0,03 % AO-18/0,12 % PS-2	30	36

Ethylen-Octen-Copolymer, Dichte 0,920 g/cm<sup>3</sup>; alle Muster enthalten 0,12% Calciumstearat

Verarbeitung: Mehrfachextrusion, 20 mm Schneckenextruder,  $L/D = 25$

<sup>a</sup> Messwerte: Verhältnis der MFR Werte bei 190 °C, 21,6 kg bzw. 190 °C, 5 kg,

MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten

Phenol/Phosphit-Kombinationen erweisen sich im Allgemeinen als synergistisch wirkend bei der Verarbeitung von Polyolefinen. Die Wahl der spezifischen Produkte, die benötigten Konzentrationen sowie das Verhältnis Phenol zu Phosphit müssen auch den jeweiligen Verarbeitungsbedingungen und -maschinen angepasst werden. Scherung und Temperatur sind dabei die wichtigsten Verarbeitungsparameter.

Die Auswahl der spezifischen Antioxidantien wird nicht zuletzt aufgrund der sogenannten Sekundäreigenschaften getroffen. Ein Antioxidans muss farblos sein und soll nicht zu Farbänderungen im Substrat führen. Wie bereits erwähnt, können Verfärbungen auftreten, wenn sich Oxidationsprodukte, hauptsächlich Chinonmethide, bilden. Ein wirksames Mittel gegen Farbänderungen in Polyolefinen ist oftmals die Zugabe von Phosphiten oder Phosponiten. Sie können chemische Reaktionen des Phenols während der Verarbeitung unterdrücken und somit vermeiden, dass zu diesem Zeitpunkt Oxidationsprodukte entstehen. Aromatische Phosphite können zudem Verfärbungen verhindern, indem sie mit chinoiden Molekülen reagieren [143].

Der Effekt verschiedener aromatischer Phosphite und Phosponite auf die Farbänderung eines PP-Homopolymers während der Schmelzverarbeitung wird in Tabelle 1.14 gezeigt. Alle Proben enthalten 0,05 % AO-18 als Grundstabilisierung. Ähnliche Resultate werden in PE-HD (Cr-Katalysator) und in PE-LLD, mit dem sterisch gehinderten Phenol AO-3 als Grundstabilisierung, gefunden (siehe Tabellen 1.15 und 1.16).

Viele Phosphite und Phosponite sind hydrolyseanfällig (siehe Bild 1.26 und Abschnitt 1.3.2.1), und müssen deshalb unter Ausschluss von Feuchtigkeit gelagert werden. Hochreine aromatische Phosphite sind, verglichen mit aliphatischen Phosphiten, resistenter gegenüber Hydrolyse.

**Tabelle 1.14** Verarbeitung von PP-Homopolymer bei 280 °C: Einfluss von Phosphiten und Phosphoniten auf den Schmelzflussindex (MFR) und die Farbe (Y.I.) während einer Mehrfachextrusion

Stabilisierung	Mehrfachextrusion bei 280 °C			
	MFR <sup>a</sup>		Y.I. <sup>b</sup>	
	1	5	1	5
0,1 % PS-2	4,4	8,5	2,8	5,3
0,1 % PS-3	3,5	5,6	2,8	4,8
0,1 % PS-4	3,6	5,0	2,4	5,2
0,1 % PS-5	4,4	10,8	3,6	9,8
0,1 % PS-6	3,5	5,2	2,8	5,0
0,1 % PS-7	3,6	5,8	2,7	5,5
0,1 % PS-9	4,1	7,7	2,8	5,5
0,1 % PS-10	3,8	5,6	2,5	6,0

Alle Muster enthalten als Basisstabilisierung 0,05 % AO-18 und 0,05 % Calciumstearat

Verarbeitung: Mehrfachextrusion, 20 mm Schneckenextruder,  $L/D = 25$

<sup>a</sup> MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten (230 °C, 2,16 kg)

<sup>b</sup> Gelbwert (Yellowness Index, Y.I., gemäß ASTM D 1925-77)

**Tabelle 1.15** Verarbeitung von PE-HD (Cr-Katalysator) bei 240 °C: Einfluss von Phosphiten und Phosphoniten auf den Schmelzflussindex (MFR) und die Farbe (Y.I.) während einer Mehrfachextrusion

Stabilisierung	Mehrfachextrusion bei 240 °C			
	MFR <sup>a</sup>		Y.I. <sup>b</sup>	
	1	5	1	5
0,05 % PS-2	3,2	2,2	0,7	4,0
0,05 % PS-6	3,4	1,6	-0,2	1,5
0,05 % PS-9	3,3	2,7	-1,3	-0,6
0,05 % PS-10	3,3	2,5	0,5	3,2
0,05 % PS-11	3,4	2,2	0,5	2,1

PE-HD: Phillips, Dichte 0,953 g/cm<sup>3</sup>

Alle Muster enthalten als Basisstabilisierung 0,025 % AO-3 und 0,05 % Calciumstearat

Verarbeitung: Mehrfachextrusion, 20 mm Schneckenextruder,  $L/D = 25$

<sup>a</sup> MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten (190 °C, 10 kg)

<sup>b</sup> Gelbwert (Yellowness Index, Y.I., gemäß ASTM D 1925-77)

**Tabelle 1.16** Verarbeitung von PE-LLD (Ethylen-Octen Copolymer) bei 240 °C: Einfluss von Phosphiten und Phosphoniten auf den Schmelzflussindex (MFR) und die Farbe (Y.I.) während einer Mehrfachextrusion

Stabilisierung	Mehrfachextrusion bei 240 °C			
	MFR <sup>a</sup>		Y.I. <sup>b</sup>	
	1	5	1	5
0,06 % PS-2	3,1	2,2	5,0	7,9
0,06 % PS-3	3,3	2,5	3,7	8,4
0,06 % PS-4	3,2	3,0	4,4	4,2
0,06 % PS-5	3,2	2,4	5,6	8,3
0,06 % PS-6	3,3	2,3	5,9	8,5
0,06 % PS-7	3,2	2,5	5,0	8,4
0,06 % PS-9	3,2	2,5	4,2	7,6
0,06 % PS-10	3,1	2,4	4,2	7,6
0,06 % PS-11	3,3	2,8	5,0	7,8
0,06 % PS-12	3,2	2,5	4,8	10,4

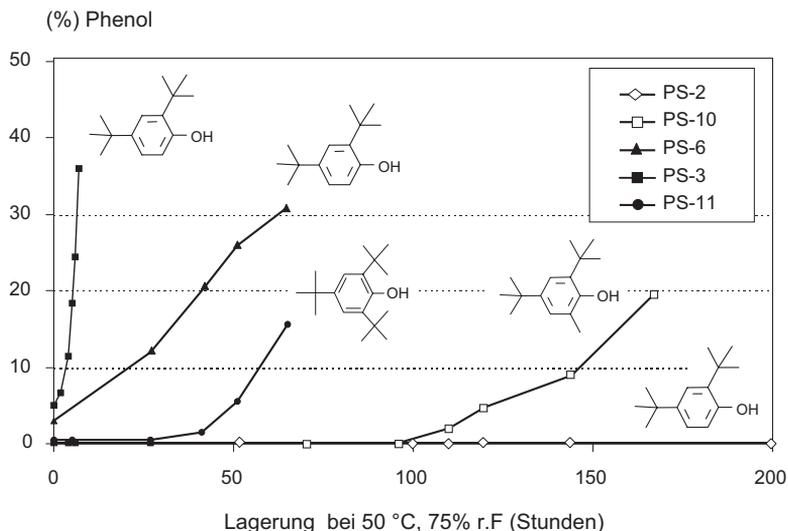
Ethylen-Octen-Copolymer, Dichte 0,920 g/cm<sup>3</sup>;

Alle Muster enthalten als Basisstabilisierung 0,03% AO-3 und 0,12% Calciumstearat

Verarbeitung: Mehrfachextrusion, 20 mm Einschneckenextruder,  $L/D = 25$

<sup>a</sup> MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten (190 °C, 5 kg)

<sup>b</sup> Gelbwert (Yellowness Index, Y.I., gemäß ASTM D 1925-77)



**Bild 1.26** Hydrolysestabilität von Phosphiten: Bildung von Phenol während der Lagerung bei 50 °C, 75% r.F.

Zusätzlich zu Antioxidantien werden auch verschiedene Co-Stabilisatoren, beispielsweise Säurefänger wie Metallstearate, -oxide, -carbonate und -lactate, verwendet. Sie sollen Säurerückstände wie z. B. Magnesiumchlorid oder Titan(III)-chlorid, die von Ziegler-Natta-Katalysatoren stammen, neutralisieren (siehe Kapitel 4 „Säurefänger“). Die Zugabe solcher Co-Additive verhindert Korrosion an Verarbeitungswerkzeugen, wie z. B. an Spritzgießformen. Die Verarbeitungsstabilität von Polyolefinen wird dadurch jedoch nicht grundsätzlich verbessert. Der Einfluss von Säurefängern auf Verfärbungen folgt nicht nach klar ersichtlichen Regeln. Aus diesem Grund wird empfohlen, für jede Anwendung eine experimentelle Evaluierung durchzuführen. Der Effekt verschiedener Säurefänger auf Farbänderungen bei einem mit Phenol AO-18/Phosphit PS-2-stabilisierten PP-Homopolymer kann aus Tabelle 1.17 ersehen werden (siehe auch Kapitel 4 „Säurefänger“).

Inwieweit Säurefänger die Farbe von PE verändern können, hängt sehr stark vom jeweiligen Polymertyp ab [142]. Einige Trends werden aus Tabelle 1.18 ersichtlich. Eine weitergehende Erforschung solcher Co-Additive, sowohl im Hinblick auf die Farbentwicklung, wie auch auf die Langzeithitzeständigkeit von Polyolefinen, ist notwendig.

**Tabelle 1.17** Verarbeitung eines PP-Homopolymers bei 280 °C: Einfluss von Säurefängern auf den Schmelzflussindex (MFR) und die Farbe (Y.I.) während einer Mehrfachextrusion

Säurefänger	Mehrfachextrusion			
	MFR <sup>a</sup>		Y.I. <sup>b</sup>	
	1	5	1	5
0,1 % Zn-Oxid	1,2	3,8	-0,4	1,9
0,1 % Zn-Stearat	1,6	4,3	3,9	5,4
0,1 % Mg-Oxid	1,3	3,5	6,6	9,1
0,1 % Ca-Oxid	1,2	2,7	3,5	6,9
0,1 % Ca-Carbonat	1,3	3,0	5,7	7,3
0,1 % Ca-Stearat	1,4	3,8	4,6	6,5
0,05 % Ca-Stearat/0,05 % Hydrotalcit	1,4	2,8	4,4	5,6
0,05 % Ca-Stearat/0,05 % Zn-Stearat	1,4	3,4	4,7	6,9
0,05 % Ca-Stearat/0,05 % Zn-Oxid	1,6	4,0	2,7	5,0
0,05 % Ca-Stearat/0,05 % Mg-Oxid	1,4	3,5	5,4	7,1
0,05 % Ca-Stearat/0,05 % Ca-Oxid	1,4	3,0	4,3	5,3
0,05 % Ca-Stearat/0,05 % Ca-Carbonat	1,5	4,1	4,7	5,8

Alle Muster enthalten als Basisstabilisierung 0,05 % AO-18 und 0,10 % PS-2  
Verarbeitung: Mehrfachextrusion, 20 mm Einschnellenextruder,  $L/D = 25$

<sup>a</sup> MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten (230 °C, 2,16 kg)

<sup>b</sup> Gelbwert (Yellowness Index, Y.I., gemäß ASTM D 1925-77)

**Tabelle 1.18** Einfluss von Säurefängern auf die Farbe von PE im Verlauf einer Mehrfachextrusion

Polymertyp	Einfluss des Säurefängers auf die Farbe <sup>a</sup>		
	positiv	neutral	negativ
PE-HD, Cr-Katalysator	Zn-Stearat		Ca-Stearat (leicht)
PE-HD, Ti-Katalysator, Type mit hoher Molmasse	Zn-Stearat	Ca-Stearat	
PE-HD, Ti-Katalysator, Filmtyp	Ca-Stearat/Hydrotalcit		Zn-Stearat
PE-LLD, Gasphasenprozess	Zn-Stearat Ca-Stearat/Hydrotalcit		Ca-Stearat
PE-LLD, Flüssigphasenprozess	Ca-Stearat/Hydrotalcit Zn-Stearat/Hydrotalcit	Ca-Stearat	Zn-Stearat

<sup>a</sup> Gelbwert (Yellowness Index, Y.I., gemäß ASTM D 1925-77)

In vielen Anwendungen werden Copolymere von Ethen mit Propen, 1-Buten, Vinylacetat (EVA und dessen Derivate, wie EVAL resp. EVOH) oder Acrylsäureester verwendet. Spezifische Copolymerisationen von Propen mit anderen Monomeren, wie beispielsweise Ethen, 1-Buten, oder höheren  $\alpha$ -Olefinen, führen zu heterogenen Mehrphasenpolymeren mit niedrigeren Glasübergangstemperaturen. Die vorgehend beschriebenen Prinzipien der Verarbeitungsstabilisierung der Homopolymere von PP und PE sind im Wesentlichen für alle erwähnten Copolymere ebenfalls gültig. Sterisch gehinderte Phenole und Phosphite bzw. Phosphonite, vor allem Kombinationen davon, schützen Copolymere während der Verarbeitung und auch während einer thermischen Langzeitalterung, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

### 1.5.1.3 Thermische Langzeitstabilisierung

Während ihrer Einsatzzeit sind die meisten Kunststoffartikel oft erhöhten Temperaturen, Licht und Feuchtigkeit ausgesetzt. Weil sie während der ganzen Zeit, infolge Diffusion, in Kontakt mit Luftsauerstoff sind, kann leicht Thermooxidation einsetzen (bzw. Autooxidation in einer Umgebung mit hoher Sauerstoffkonzentration). In diesem Abschnitt werden die Möglichkeiten der Stabilisierung von Polyolefinen gegen oxidativen Abbau während einer thermischen Langzeitalterung diskutiert. Die sogenannte Langzeithitzebeständigkeit (engl.: long-term thermal stability, LTTS) wird gemessen, indem Probekörper in einem Umluftofen erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden. Als Meßgrößen dienen mechanische Eigenschaften, z. B. die Versprödung nach Biegung, Dehnung oder Schlag, in Abhängigkeit der Alterungszeit (siehe Abschnitt 1.4.8.1). Die Ofenstandzeiten sind charakteristisch für die jeweiligen Prüfkörper und werden üblicherweise in der Größenordnung von Tagen angegeben. Die Ergebnisse hängen u. a. von den folgenden Variablen ab:

- Stabilisator/-system,
- Stabilisatorkonzentration,

- Probenkörpergeometrie, insbesondere Schichtdicke,
- Prüftemperatur,
- Herstellung der Probenkörper (Verarbeitungsmethode z. B. Spritzgießen, Extrusion, Formpressung etc.; sowie Verarbeitungsstabilisierung und -temperatur),
- Versagenskriterien.

Zusätzliche experimentelle Parameter und deren Einfluss auf die LTTS werden bei Forsman [144] beschrieben.

Die am häufigsten benutzten Stabilisatoren zum Schutz gegen eine langandauernde thermische Belastung von Polyolefinen sind sterisch gehinderte Phenole. Sie werden entweder alleine eingesetzt oder in Kombination mit Thiosynergisten als Hydroperoxidzersetzer. Immer häufiger werden auch gehinderte Amine (HAS) zu diesem Zweck verwendet. HAS wirken aber nicht nur als gute thermische Stabilisatoren, besonders bei Temperaturen  $< 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sie stabilisieren das Polymer gleichzeitig auch gegen den Abbau durch Licht (siehe Kapitel 2 „Lichtstabilisatoren“).

*a) Einfluss von phenolischen Antioxidantien auf die thermische Langzeitstabilität*

Der Einfluss verschiedener sterisch gehinderter Phenole auf die LTTS eines PP-Homopolymers bei  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw.  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ist in Tabelle 1.19 dargestellt.

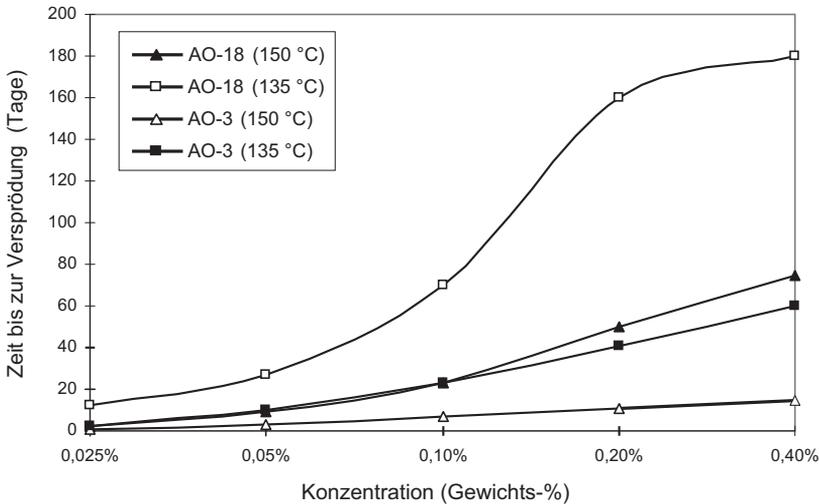
**Tabelle 1.19** Einfluss verschiedener Phenole auf die LTTS eines PP-Homopolymers bei  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw.  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$

Stabilisierung	Ofenalterung, Zeit (in Tagen) bis zur Versprödung <sup>a</sup>	
	bei $135\text{ }^{\circ}\text{C}$	bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$
Keine	< 1	< 1
AO-1	10	< 2
AO-2	< 2	< 1
AO-3	41	11
AO-13	130	33
AO-18	160	50
AO-19	45	10

Alle stabilisierten Muster enthalten 0,2% phenolisches Antioxidans und 0,1% Calciumstearat  
<sup>a</sup> 1 mm formgepresste Platten, Alterung in einem Umluftofen

Die mittlere molare Masse eines Phenols sowie seine chemische Struktur bestimmen die Wirksamkeit in einer Ofenalterung. Phenole mit einer mittleren molaren Masse unterhalb von  $500\text{ g/mol}$  sind bei typischen Ofenalterungstemperaturen üblicherweise zu flüchtig und gehen bereits nach kurzer Zeit physikalisch verloren. Phenolische Antioxidantien, die sich über einen Rückbildungsprozess erneuern können (siehe Abschnitt 1.3.1.2, Schema 1.9, stöchiometrischer Faktor  $> 1$ ), wie zum Beispiel AO-3, AO-13 oder AO-18, zeigen normalerweise bessere Ergebnisse in

der Ofenalterung als Phenole, bei denen das nicht möglich ist, wie AO-19 [29]. Die LTTS eines PP-Homopolymers hängt stark von der Phenolkonzentration und der Prüftemperatur ab (Bild 1.27).

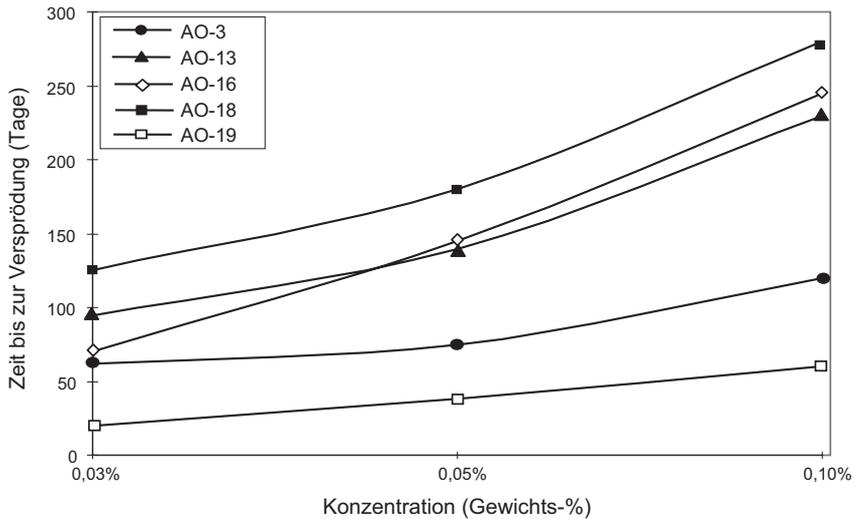


Alle Muster enthalten 0,1% Calciumstearat  
1 mm formgepresste Platten, Alterung in einem Umluftofen

**Bild 1.27** PP-Homopolymer: Einfluss der Stabilisatorkonzentration auf die LTTS bei 135 °C bzw. 150 °C

Ofenalterungen an PE-HD-Prüflingen, die mit verschiedenen Phenolen in unterschiedlichen Konzentrationen stabilisiert worden sind, zeigen, dass auch in diesem Fall die Struktur der Phenole (Wasserstoffatome am Kohlenstoff vicinal (benachbart) zur 4-Stellung des aromatischen Ringes) und die mittlere molare Masse entscheidend für den Beitrag an die LTTS sind (Bild 1.28). Aufgrund der tieferen Alterungstemperatur bei PE-HD sind die Differenzen in der Wirksamkeit der verschiedenen Phenole weniger ausgeprägt als in PP-Homopolymeren (siehe Bild 1.27). Bei gegebener Temperatur und Probekörpergeometrie kann die LTTS als annähernd proportional zur Quadratwurzel der Konzentration angesehen werden:

$$\text{LTTS} = a \cdot [\text{Stabilisatorkonzentration}]^{1/2} \quad [145]$$



Polymertyp: Phillips, Dichte 0,953 g/cm<sup>3</sup>  
0,5 mm formgepresste Platten, Alterung in einem Umluftofen

**Bild 1.28** PE-HD (Cr-Katalysator): Einfluss der Stabilisatorkonzentration auf die LTTT bei 120 °C

Der Einfluss von Temperatur und Probendicke auf die LTTT eines PP-Homopolymers ist in Tabelle 1.20 dargestellt. Alle untersuchten Phenole besitzen einen stöchiometrischen Faktor > 1. Interessant ist, dass bei tieferen Alterungstemperaturen die Reihenfolge zwischen den Phenolen umgekehrt sein kann, im Vergleich zur Reihenfolge bei erhöhten Temperaturen [119] [146].

**Tabelle 1.20** PP-Homopolymer: Einfluss verschiedener Phenole und der Probendicke auf die LTTT-Zeit bis zur Versprödung bei unterschiedlichen Temperaturen

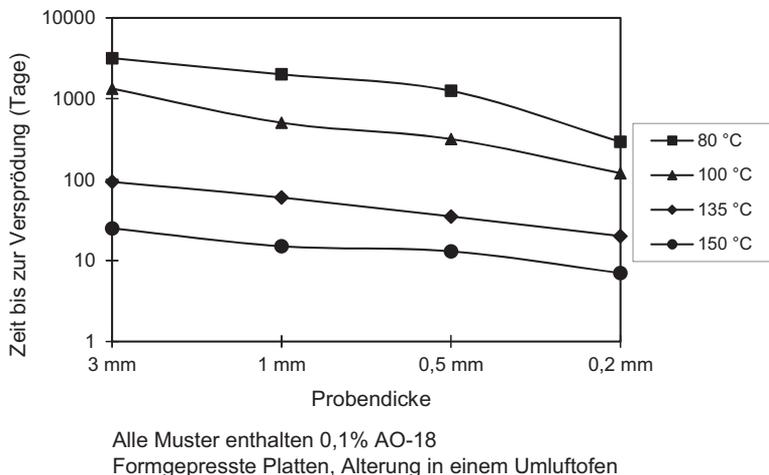
Stabilisierung	Ofenalterung, Zeit (in Tagen) bis zur Versprödung <sup>a</sup>							
	bei 80 °C		bei 100 °C		bei 135 °C		bei 150 °C	
	3 mm	0,2 mm	3 mm	0,2 mm	3 mm	0,2 mm	3 mm	0,2mm
AO-3	2.500	318	1.333	121	21	6	6	> 1
AO-18	3.167	293	1.333	121	94	40	20	7
AO-16	> 3.417	504	1.546	213	8	4	4	> 1

Alle Muster enthalten 0,1% phenolisches Antioxidans

<sup>a</sup> Formgepresste Platten, Alterung in einem Umluftofen

In den meisten Fällen kann keine lineare Abhängigkeit zwischen der LTTT und der Prüftemperatur gefunden werden [147]. Die Daten erlauben deshalb keine Korrelation entsprechend dem Arrhenius-Gesetz, um Vorhersagen über die Lebensdauer machen zu können. Eine Extrapolation von hohen zu niedrigen Temperaturen führt in der Regel zu einer zu hohen Einschätzung der Versagenszeiten.

Die Funktion, welche die Beziehung von Probendicke zu LTTS beschreibt, ist für jedes getestete Stabilisatorsystem und bei einer gegebenen Temperatur einzigartig (Bild 1.29). Die Probengeometrie beeinflusst die Migration und damit den physikalischen Verlust der Additive.



**Bild 1.29** PP-Homopolymer: Einfluss der Probendicke und der Temperatur in der Ofenalterung

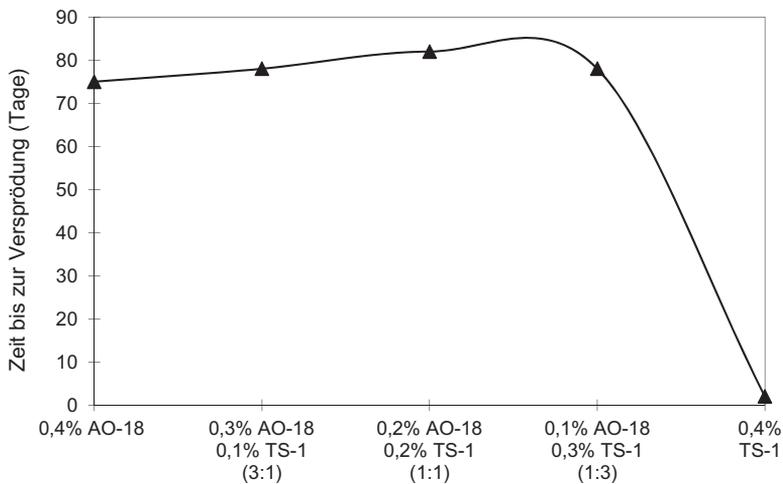
Wie schon erwähnt, wird ein Polymerabbau während der Schmelzverarbeitung durch Phenol/Phosphit-(oder Phosphonit-)Mischungen verhindert. Die Hauptaufgabe des phosphorbasierten Hydroperoxidzersetzers ist, das Phenol während der Verarbeitung zu schützen, damit es intakt bleibt und zur LTTS beitragen kann. Phosphite selbst beeinflussen die LTTS jedoch nicht. Sie wird einzig durch die verfügbare Phenolkonzentration bestimmt. Um die LTTS weiter zu verbessern, wird empfohlen, Thiosynergisten als Hydroperoxidzersetzer in Kombination mit Phenolen zu verwenden. Wie bereits früher gezeigt, zersetzen Thiosynergisten Hydroperoxide auf eine überstöchiometrische Weise (siehe Abschnitt 1.3.2.2, Schema 1.11). In Tabelle 1.21 sind Ofenalterungsdaten eines PP-Homopolymers, stabilisiert mit AO-18 und Thiosynergist TS-1, dargestellt. Der Beitrag des Thiosynergisten ist deutlich zu erkennen. Das Verhältnis Phenol zu Thiosynergist beeinflusst die LTTS markant, die besten Resultate bezüglich Kosten/Leistung liegen im Bereich zwischen 1 : 2 und 1 : 3 (Bild 1.30).

**Tabelle 1.21** PP-Homopolymer: Einfluss verschiedener Konzentrationen von Phenol/Thiosynergist-Stabilisatorsystemen auf die LTTS bei 150 °C

Stabilisierung	Ofenalterung, Zeit (in Tagen) bis zur Versprödung <sup>a</sup>
0,05 % AO-18	9
0,10 % AO-18	23
0,20 % AO-18	50
0,05 % AO-18/0,15 % TS-1	54
0,10 % AO-18/0,30 % TS-1	78
0,20 % AO-18/0,40 % TS-1	101

Alle Muster enthalten zusätzlich 0,1% PS-2 und 0,1% Calciumstearat

<sup>a</sup> 1 mm formgepresste Platten, Alterung in einem Umluftofen



Alle Muster enthalten zusätzlich 0,1% PS-2 und 0,1% Calciumstearat  
1 mm formgepresste Platten, Alterung in einem Umluftofen

**Bild 1.30** PP Homopolymer: Einfluss des Verhältnisses Phenol/Thiosynergist auf die LTTS bei 150 °C

Darüber hinaus helfen Thiosynergisten gewöhnlich auch, Verfärbungen während einer Ofenalterung zu verhindern, vor allem, wenn drei Teile auf einen Teil Phenol eingesetzt werden. Thiosynergisten können auch die LTTS bei Polyolefinen fördern, wenn das verwendete Phenol eine relativ schwache Wirksamkeit aufweist, wie z. B. AO-19 (siehe Tabelle 1.22).

**Tabelle 1.22** PP-Homopolymer: Einfluss verschiedener Konzentrationen von Phenol/Thiosynergist-Stabilisatorsystemen auf die LTTS bei 150 °C

Stabilisierung	Ofenalterung, Zeit (in Tagen) bis zur Versprödung <sup>a</sup>
0,2% AO-3	41
0,1% AO-3/0,3% TS-1	80
0,2% AO-13	130
0,1% AO-13/0,3% TS-1	210
0,2% AO-18	160
0,1% AO-18/0,3% TS-1	215
0,2% AO-19	45
0,1% AO-19/0,3% TS-1	155

Alle Muster enthalten 0,1% Calciumstearat

<sup>a</sup> 1 mm formgepresste Platten, Alterung in einem Umluftofen

Phenol/Thiosynergist-Mischungen werden oftmals auch zur Stabilisierung von PE-HD und PE-LLD gewählt. Für Polybuten-1, das hauptsächlich für die Herstellung von Rohren verwendet wird, ist die Stabilisierung von besonderer Wichtigkeit, damit die extremen Betriebsanforderungen dieser Anwendung erfüllt werden können. Mit einer Kombination AO-18/PS-2, oder einer ternären Mischung bestehend aus AO-18/PS-2/TS-2, werden in Polybuten-1 gute Resultate erzielt, ähnlich wie bei PE-HD und PE-MD. Eine äußerst wichtige Voraussetzung für Rohranwendungen ist die Extraktionsresistenz der Additive.

Kunststoffartikel, die in Kontakt zu Wasser oder anderen extrahierenden Medien kommen, wie z.B. in Waschmaschinen und anderen Haushaltgeräten, Rohren, Pumpen, Automobilbauteilen etc., müssen für eine gute Langzeithitzebeständigkeit mit extraktionsresistenten Additiven stabilisiert werden. LTTS-Werte für PE-HD-Muster, die 26 Wochen in heißem Wasser gelagert wurden, sind in Tabelle 1.23 zusammengefasst.

**Tabelle 1.23** PE-HD: Einfluss verschiedener phenolischer Antioxidantien auf die LTTS vor und nach 26 Wochen Wasserlagerung bei 90 °C

Stabilisierung	Ofenalterung bei 120 °C, Zeit (in Tagen) bis zur Versprödung	Ofenalterung bei 120 °C, Zeit (in Tagen) bis zur Versprödung (nach Wasserlagerung)
0,05 % AO-3	135	85
0,05 % AO-13	320	245
0,05 % AO-16	270	190
0,05 % AO-18	350	235
0,05 % AO-19	305	220

PE-HD: Ti-Katalysator

1 mm Platten, alle Muster enthalten zusätzlich 0,1% PS-2 und 0,1% Calciumstearat

Die Neigung zu Farbänderungen unter solchen Bedingungen hängt von der Struktur des Phenols ab. AO-19 kann keine Chinonmethidstruktur bilden, während die Chinonmethide von AO-13 bzw. AO-16 nur eine sehr geringe Farbstärke aufweisen. Die Auswahl geeigneter Phenol/Phosphit-Kombinationen und/oder Säurefängern bzw. deren Mischungen kann zusätzlich entscheidenden Einfluss auf das Farbverhalten des Endproduktes nehmen [2]. Es gibt keine konsistente Erklärung für diese Ergebnisse; jeder Fall muss einzeln untersucht werden.

*b) Einfluss von gehinderten Aminstabilisatoren (HAS) auf die LTTS*

Ungefähr um 1990 wurde die hervorragende Stabilisierungseigenschaft der HAS, basierend auf Tetramethylpiperidinderivaten, für die langandauernde thermische Belastung von Polyolefinen entdeckt [22] [148] bis [151]. Seither werden sie sehr häufig zu diesem Zweck eingesetzt. Ofenalterungsdaten eines PP-Homopolymers (Tabelle 1.24) zeigen, dass hochmolekulare HAS (HAS-2, HAS-3, HAS-4) bis 110 °C die LTTS ganz wesentlich verbessern, bei 120 °C und darüber nimmt der Effekt allerdings rasch ab. Niedermolekulare HAS, z.B. HAS-1, leisten hingegen, möglicherweise wegen der höheren Flüchtigkeit dieser Moleküle, gar keinen Beitrag an die LTTS. Gemäß Tabelle 1.25 wird auch die thermische Stabilität von PE durch HAS sehr stark verbessert.

**Tabelle 1.24** PP-Homopolymer: Einfluss von HAS auf die LTTS bei verschiedenen Temperaturen

Stabilisierung	Ofenalterung, Zeit (in Tagen) bis zur Versprödung <sup>a</sup>			
	110 °C	120 °C	135 °C	150 °C
Kein HAS	205	170	70	18
0,1% HAS-1	190	165	65	17
0,1% HAS-2	450	190	40	11
0,1% HAS-3	380	170	45	12
0,1% HAS-4	460	220	85	25

Alle Muster enthalten zusätzlich 0,05% AO-18, 0,1% PS-2 und 0,05% Calciumstearat

<sup>a</sup> 2 mm formgepresste Platten, Alterung in einem Umluftofen

**Tabelle 1.25** PE-HD (Ti-Katalysator), Einfluss von HAS auf die LTTS bei 120 °C

Stabilisierung	Ofenalterung bei 120 °C, Zeit (in Tagen) bis zur Versprödung <sup>a</sup>
Kein HAS	120
0,1% HAS-2	340
0,2% HAS-2	410

Alle Muster enthalten zusätzlich 0,05% AO-3 und 0,1% Calciumstearat

<sup>a</sup> 0,5 mm formgepresste Platten, Alterung in einem Umluftofen

Um durch Oxidation von Phenolen hervorgerufene, unerwünschte Verfärbungen zu vermeiden, bevorzugen einige Polymerhersteller und -verarbeiter phenolfreie Stabilisatorsysteme, vor allem für Polymere in farbkritischen Anwendungen wie z. B. Fasern. Dabei wird das Phenol in seiner Funktion als Verarbeitungsstabilisator durch ein Hydroxylamin ersetzt. HAS sind hauptsächlich Oxidationsverzögerer [22] und entfalten ihre Aktivität mehrheitlich bei tieferen Alterungstemperaturen. Sie können dementsprechend den Platz der Phenole als thermische Langzeitstabilisatoren einnehmen. Bisher erarbeitete Daten deuten ein großes Potential der HAS an, die LTTS in Polyolefinen zu verbessern. Gleichzeitig tragen sie auch zu einer hervorragenden Lichtstabilität der Substrate bei (siehe Kapitel 2 „Lichtstabilisatoren“). Eine Übersicht über die Leistungsfähigkeit von phenolfreien, im Vergleich zu klassischen, phenolischen Stabilisierungssystemen in Faseranwendungen ist in Tabelle 1.26 wiedergegeben. Phenolfreie Systeme liefern auch eine überdurchschnittlich gute Anfangsfarbe und Stabilität während der Verarbeitung von peroxidisch abgebautem PP [152].

**Tabelle 1.26** Stabilisierung von PP Fasern: Vergleich eines phenolhaltigen und eines phenolfreien Stabilisierungssystems

Stabilisierung	Verarbeitungsstabilität		LTTS, Tage bis zu 50 % Restzähigkeit	Gasverfärbung <sup>c</sup> ΔE nach 24 h
	MFR <sup>a</sup>	Y.I. <sup>b</sup>	bei 80 °C	NO <sub>x</sub> Einwirkung
0,04 % AO-16/0,08 % PS-2	15,2	7,6	28	7,1
0,03 % AO-35/0,06 % PS-2/ 0,03 % HAS-2	15,9	1,7	29	1,7

Alle Muster enthalten 0,03 % Hydrotalcit

Compoundierung bei 230 °C unter Stickstoff; Spinntemperatur 240 °C, 10 dpf Fasern

<sup>a</sup> MFR = Schmelzflussindex gemäß ISO 1133, g/10 Minuten (230 °C, 2,16 kg), gemessen an formgepressten Platten aus Fasern

<sup>b</sup> Gelbwert (Yellowness Index, Y.I., gemäß ASTM D 1925-77), gemessen an formgepressten Platten aus Fasern

<sup>c</sup> Gasverfärbung gemäß AATCC 164, ΔE-Messung an Strickware (gemäß DIN 6174)

#### 1.5.1.4 Einfluss von Füllstoffen und Pigmenten

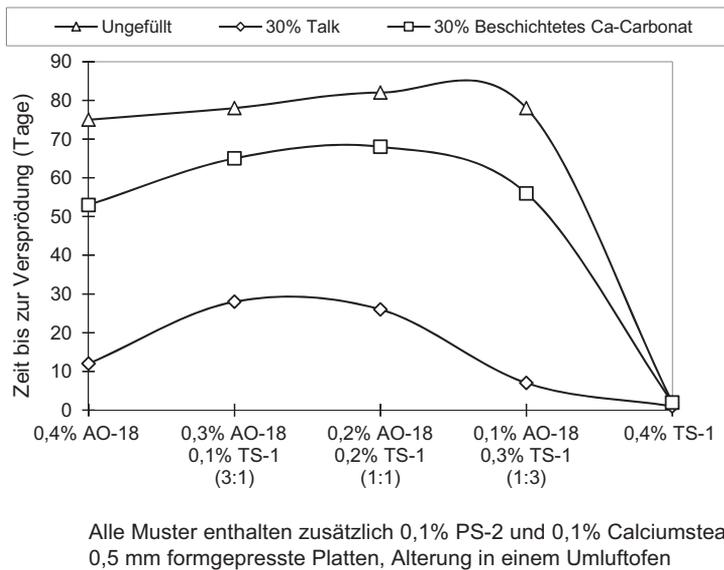
Sowohl Füllstoffe, als auch Pigmente, wie Ruß, Titandioxid sowie Farbpigmente, sind in Kunststoffanwendungen weitverbreitet. Eine detaillierte Übersicht dieser Produkte wird in späteren Kapiteln dieses Buches gegeben (siehe Kapitel 7 „Farbmittel“ sowie Kapitel 12 „Füllstoffe und Verstärkungsmittel“).

Füllstoffe erfüllen eine Vielzahl von Funktionen. Oft werden sie eingesetzt, um die Kosten einer Formulierung zu senken („inaktive Füllstoffe“). Sie können aber auch mechanische Eigenschaften verbessern, beispielsweise die Steifigkeit erhöhen, die Dimensionsstabilität verbessern oder die Schwindung reduzieren. Das bedeutet, sie erweitern das Eigenschaftsprofil eines Polymers („funktionelle Füllstoffe“). Es wird geschätzt, dass etwa 25 % der global verwendeten PP inaktive bzw. funktio-

nelle Füllstoffe enthalten. Die hauptsächlich verwendeten Produkte sind Calciumcarbonat und Talk, es kommen aber auch kleinere Mengen Glimmer und Wollastonit sowie Glas- und Naturfasern zum Einsatz.

Während durch Füllstoffe häufig Eigenschaften verbessert werden, können manchmal auch die Langzeithitzbeständigkeit und die Lichtstabilität negativ beeinflusst werden. Deshalb ist es wichtig, den Einfluss von Füllstoffen auf die Leistungsfähigkeit von Stabilisatoren in gefüllten Systemen abzuklären.

Einige LTTS-Resultate von PP-Homopolymer, gefüllt mit Talk bzw. beschichtetem Calciumcarbonat und stabilisiert mit AO-18, alleine bzw. in Kombination mit TS-1, sind in Bild 1.31 zu sehen.



**Bild 1.31** Gefülltes PP-Homopolymer: Einfluss des Füllstoffs und des Verhältnisses von Phenol/Thiosynergist auf die LTTS bei 150 °C

Es zeigt sich, dass beide Füllstoffe die LTTS des Polymers signifikant beeinflussen. Selbst mit dem Beitrag des Phenol/Thiosynergist-Stabilisatorsystems ist die Stabilität des talkgefüllten Polymers im Vergleich zum ungefüllten Material um Größenordnungen geringer. Mit einem oberflächenbehandelten Calciumcarbonat als Füllstoff resultiert, im Gegensatz zu Talk, jedoch kein so starker Abfall [153].

Verunreinigungen im Füllstoff, wie z.B. Metalle oder Metallioneneinschlüsse, sowie inhärente Eigenschaften, wie die Teilchengröße und die Natur der Oberfläche, können zusätzlich die LTTS des gefüllten Polymers beeinflussen. Carbonat-basierte Füllstoffe können durch eine geeignete Oberflächenbehandlung modifiziert werden, entsprechende Produkte sind kommerziell erhältlich. Im Vergleich dazu hat

eine Oberflächenmodifikation von Talk noch zu keinen Produkten mit verbesserter LTTS geführt. Einer der Hauptgründe für den Abfall der LTTS bei talkgefüllten Polymeren ist die starke Adsorption des Stabilisators an den Füllstoff [153]. In solchen Fällen kann die Füllstoffoberfläche durch die Zugabe eines Füllstoffdesaktivators, z. B. eines Epoxidharzes, blockiert werden. Dies hilft, die Adsorption zu verringern und somit die LTTS des gefüllten Materials zu verbessern (Tabelle 1.27).

**Tabelle 1.27** Gefülltes PP-Homopolymer (40% Talk): Einfluss eines auf Epoxidharz basierenden Füllstoffdesaktivators\* auf die LTTS

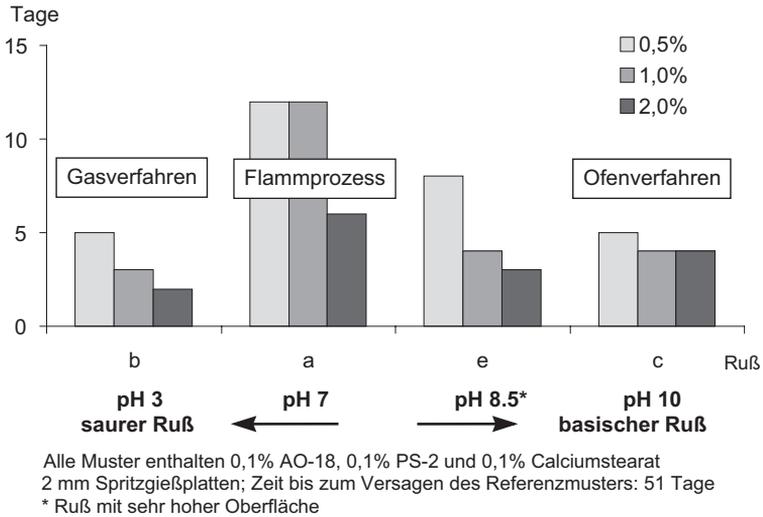
Füllstoffdesaktivator <sup>†</sup>	Ofenalterung, Zeit (in Tagen) bis zur Versprödung <sup>a</sup>	
	bei 135 °C	bei 150 °C
Keiner	4	< 1
0,25 %	14	6
0,5 %	66	28
1,0 %	120	52

Alle Muster enthalten 0,1% AO-18, 0,3% TS-1 und 0,1% Calciumstearat

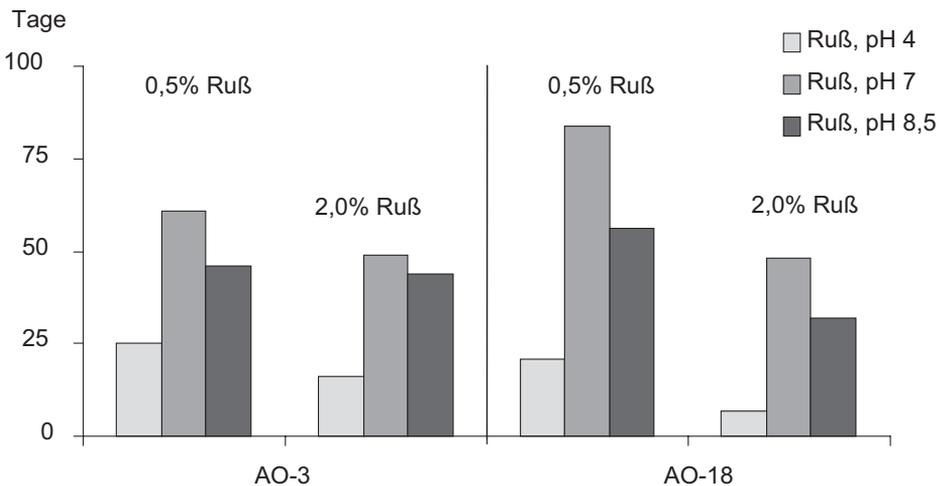
<sup>a</sup> 1 mm formgepresste Platten, Alterung in einem Umluftofen

\* Füllstoffdesaktivator (FD): festes Epoxidharz auf Basis von Bisphenol-A (AO-47), Epoxidäquivalent: 600–700 g/Eq

Für viele wichtige Anwendungen, wie z. B. Innen-, Außen-, und Motorraumteile bei Automobilen, sind Kunststoffe schwarz eingefärbt. Ruß reduziert wesentlich die LTTS von Kunststoffteilen. Gilg [154] hat gezeigt, dass charakteristische Eigenschaften von Ruß, wie Teilchengröße, spezifische Oberfläche, Struktur und Oberflächenchemie, für dessen Effekte in Kunststoffen verantwortlich sind. Der Einfluss verschiedener Rußtypen auf die LTTS von PP-Homopolymer ist in Bild 1.32 aufgezeigt. Daraus folgt, dass für eine spezifische Anwendung geeignete Rußtypen sorgfältig ausgewählt werden müssen. Kombinationen von phenolischen Antioxidantien und Thiosynergisten leisten einen wesentlichen Beitrag zur LTTS des Basismaterials, wie aus Bild 1.33 ersichtlich wird.



**Bild 1.32** Einfluss verschiedener Rußtypen auf die LTTS eines PP-Homopolymers während einer Ofenalterung bei 150 °C



**Bild 1.33** Einfluss verschiedener Rußtypen während einer Ofenalterung bei 150 °C auf die LTTS eines PP-Homopolymers, stabilisiert mit phenolischen Antioxidantien

Mit Talk gefülltes, schwarz pigmentiertes PP kann mit HAS stabilisiert werden. Die Tabelle 1.28 zeigt, dass mit HAS-3 – und mit HAS-4 noch vermehrt – die Ergebnisse konventionell stabilisierten Materials bei weitem übertroffen werden. Die Zugabe eines Epoxidharz-basierten Füllstoffdesaktivators kann die LTTS noch zusätzlich verbessern.

**Tabelle 1.28** Gefülltes PP-Homopolymer (40% Talk): Einfluss von Ruß auf die LTTS, mit und ohne Füllstoffdesaktivator (FD)

Stabilisierung	LTTS, Ofenalterung, Tage bei 150 °C <sup>a</sup>		
	Ohne Ruß	1,5 % Ruß	1,5 % Ruß / 1 % FD
0,1 % AO-18/0,3 % TS-1	15	1	1
0,2 % AO-18/0,3 % TS-1	20	2	2
0,4 % HAS-3	15	17	15
0,4 % HAS-4	27	33	40

Füllstoffdesaktivator: siehe Tabelle 1.27

Alle Muster enthalten zusätzlich 0,1% AO-3, 0,1% PS-2 und 0,05% Calciumstearat/0,03% Hydrotalcit

<sup>a</sup> 1 mm formgepresste Platten, Alterung in einem Umluftofen bei 150 °C, Zeit (in Tagen) bis zur Versprödung

Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) in seiner Rutilmodifikation kann zur Lichtstabilität beitragen, beeinflusst aber die LTTS des Polymers nicht. Rutile, deren Partikel mit anorganischen Zr-, Al- oder Si-Oxiden sowie mit Polysiloxanen beschichtet sind, können die Bewitterungsstabilität pigmentierter Kunststoffbauteile entscheidend erhöhen [155].

Anorganische Pigmente, die Metalle enthalten, können die LTTS eines Polymers negativ beeinflussen, entweder durch die Hauptmetallkomponente selbst, oder durch metallische Verunreinigungen. Der Vorteil anorganischer Pigmente ist deren thermische Stabilität, ihr Nachteil die verursachte potenzielle Umweltbelastung, hauptsächlich in Zusammenhang mit der Entsorgung. Organische Pigmente sind zwar im Allgemeinen weniger umweltbelastend, oft aber auch weniger hitzestabil als anorganische. Des Weiteren können Pigmente in teilkristallinen Polymeren, wie z. B. Polyolefinen, als Keimbildner wirken, was zu Verzug (engl.: warpage) von Spritzgußteilen führen kann (siehe Kapitel 6 „Nukleierungsmittel und Transparenzverstärker“).

Die hier beschriebenen Grundlagen der thermischen Langzeitstabilisierung von PP- und PE-Homopolymeren gelten auch für praktisch alle Copolymere von Ethen mit Propen, 1-Buten, Vinylacetat (EVA und dessen Derivate, wie EVAL bzw. EVOH) sowie Acrylsäureester (siehe Abschnitt 1.5.1.2). Sterisch gehinderte Phenole und Thiosynergisten oder sterisch gehinderte Amine, insbesondere in geeigneten Kombinationen, schützen Copolymere während einer langandauernden thermischen Belastung. Aufgrund der Tatsache, dass die Kristallinität von Ethen-Copolymeren geringer ist als die eines PE-Homopolymers, kann die benötigte Konzentration für eine vorgegebene Lebensdauer etwas höher sein.

### 1.5.1.5 Spezielle Anforderungen in besonderen Anwendungen

#### a) Kabelanwendungen

Metalle, die leicht über einen Ein-Elektronentransfer oxidiert oder reduziert werden, also mehrere Oxidationszustände mit vergleichbarer Stabilität haben können, sind sehr aktive Katalysatoren für die Zersetzung von Hydroperoxiden (siehe Abschnitt 1.3.4, Schema 1.18, Gleichungen 1.25 und 1.26). Ionen von Fe, Co, Mn, Cu, Ce und anderen Übergangsmetallen erhöhen die Zersetzungsgeschwindigkeit von Hydroperoxiden und damit auch die Gesamtoxidationsrate [156]. Aus diesem Grund erfordert die Stabilisierung von Polyolefinen, die als Isolatoren für Kommunikations- und Stromkabel verwendet werden, und somit in Kontakt mit Kupferleitern kommen, spezielle Stabilisatoren, sogenannte Metalldesaktivatoren (MD). Diese gehen einen stabilen Komplex mit dem Metallion ein (siehe Abschnitt 1.3.4, Schema 1.19).

#### Polyethylen

Die Daten in Tabelle 1.29 zeigen in Gegenwart eines Metalldesaktivators, MD-1 oder MD-3, eine stark verbesserte thermische Stabilität von PE in direktem Kontakt mit einem Kupferleiter. MD-1 ist ein noch besserer Stabilisator als MD-3, und kann auch alleine eingesetzt werden, weil er neben der Komplexbildungsfunktion auch eine phenolische Komponente enthält.

**Tabelle 1.29** PE-MD: LTTS von Kabelisolierungen [157]

Stabilisierung	LTTS, Ofenalterung, Tage <sup>a</sup>	
	bei 90 °C	bei 110 °C
0,05 % AO-18	32	5
0,05 % MD-1	119	29
0,2 % MD-1	527	275
0,05 % AO-18/0,1 % MD-1	410	136
0,05 % AO-18/0,1 % MD-3	293	96

Kupferleiter: 0,5 mm Durchmesser, Isolationsschichtdicke: 0,2 mm PE-MD, Dichte 0,927 g/cm<sup>3</sup>

Alle Proben enthalten 1% Titandioxid

<sup>a</sup> Wickelockentest, 90 bzw. 110 °C, Umluftofen, VDE 0207-2

Kommunikationskabel werden oft mit Petrolat behandelt, um die Wasserbeständigkeit zu erhöhen. Geschäumte, zelluläre Strukturen führen zu verbesserten dielektrischen Eigenschaften. Sowohl Petrolat als auch zelluläre Isolierungen haben jedoch einen negativen Einfluss auf die oxidative Stabilität der Kabel. Tabelle 1.30 zeigt LTTS-Daten, die an solchen Systemen gemessen wurden [158].

**Tabelle 1.30** LTTS vollwandiger und zellulärer PE-HD Kabelisierungen [158]

Stabilisierung	LTTS, Ofenalterung, Tage <sup>a</sup>			
	ohne Petrolatbehandlung		mit Petrolatbehandlung	
	vollwandig	zellular	vollwandig	zellular
0,1% AO-18/0,1% MD-1	137	79	116	61
0,1% AO-18/0,1% MD-3	133	85	77	40
0,2% MD-1	158	121	142	71
0,3% MD-1		150		103

Kupferleiter: 0,65 mm Durchmesser, Isolationsschichtdicke: 0,35 mm PE-HD, alle Proben enthalten 1% Titan-dioxid

Zelluläres PE-HD: 0,5% modifiziertes Azodicarbonamid als Treibmittel

Kabelprüflinge wurden 1 Sekunde bei 115 °C in Petrolat getaucht, 10 Tage bei 70 °C vorgealtert und nach sorgfältigem Abwischen bei 120 °C gealtert

<sup>a</sup> Wickellockentest, 120 °C, Umluftofen, VDE 0207-2

Beim Übergang von einer vollwandigen zu einer zellulären Struktur nimmt die LTTS um bis zu 40% ab. Eine Alterung in Gegenwart von Petrolat verringert die LTTS einer vollwandigen PE-HD Isolation ebenfalls um bis zu 40%, bei einer zellulären Struktur um 25 bis zu 55%. Durch eine hohe Konzentration des Metalldeaktivators MD-1 kann jedoch die LTTS, selbst für den unvorteilhaftesten Fall einer mit Petrolat behandelten zellulären Isolierung, auf einem akzeptablen Niveau gehalten werden.

### *Vernetztes Polyethylen*

Vermehrt wird vernetztes PE (PE-X) für Kabelanwendungen verwendet, da solche Isolationsmaterialien höheren Betriebstemperaturen standhalten können. Bei der Wahl eines geeigneten Stabilisatorsystems muss auch die Vernetzungsmethode (z.B. Pfropfen von Silanen, Bestrahlung mit hoher Energie (Elektronen- oder Gammastrahlen) oder die Verwendung von organischen Peroxiden) berücksichtigt werden (siehe Kapitel 9 „Vernetzung und kontrollierter Abbau von Polyolefinen“).

Die Stabilisierung sollte die Vernetzung so wenig wie möglich beeinträchtigen. In peroxidvernetzten Systemen können phenolische Antioxidantien verwendet werden. Solche, die noch eine hydroperoxidzersetzen- de Thiogruppe enthalten, wie z. B. AO-23 bzw. AO-25, zeigen üblicherweise die beste Langzeithitzeständigkeit. Mit Silan behandelte PE-LD Kabelisolationen (Sioplas LV) zeigen in Gegenwart der hochmolekularen HAS-2 bzw. HAS-3 die beste thermische Stabilität. Bei einer Vernetzung durch  $\beta$ -Bestrahlung ergeben aminische Antioxidantien, wie z. B. AO-37, eine höhere Oxidationsstabilität als Phenole [159].

### *b) Bestrahlungseinflüsse*

Diverse Kunststoffmaterialien werden bestrahlt, bevor sie anschließend ihre Endanwendung erreichen. Die wichtigsten Beispiele dafür sind die Vernetzung von Kautschuken, Elastomeren und anderen geeigneten Polymeren sowie das Sterilisieren von Kunststoffartikeln für medizinische Zwecke. Die  $\gamma$ -Bestrahlung ist nach

dem Ethylenoxidverfahren die am zweithäufigsten verwendete Sterilisationsmethode. Sie ist durch eine hohe Eindringtiefe und niedrige Dosisleistung charakterisiert. Eine Vernetzung durch  $\beta$ -Strahlen (Elektronen werden durch einen linearen Beschleuniger erzeugt) ist eine schnell wirkende Methode, wobei die Durchdringung limitiert ist.

In solchen Anwendungen ist es wichtig, einen strahlungsinduzierten Polymerabbau – als „Nachbestrahlungseffekt“ – für die Abschätzung der möglichen Einsatzdauer der Kunststoffteile zu berücksichtigen [160] bis [162]. Die hohe Strahlungsenergie kann die Entstehung von kohlenstoffzentrierten Radikalen fördern, die anschließend mit Sauerstoff reagieren und somit die Autooxidation und den Polymerabbau beschleunigen. Radikale können in einer festen Polymermatrix relativ langlebig sein. Aus diesem Grund kann der beschleunigte Abbau lange nach der Bestrahlung noch weitergehen. Der wichtigste Ansatz für eine Stabilisierung gegen einen solchen Abbau ist die Verwendung von Antioxidantien und Radikalfängern [160]. Der Einfluss von Antioxidantien in PP nach der Behandlung mit  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Strahlen ist in den Tabellen 1.31 und 1.32 zusammengefasst. Die besten Ergebnisse in Ofenalterung und Farberhaltung werden mit ternären Mischungen basierend auf gehinderten Phenolen, AO-3 oder AO-18, einem Phosphit, PS-2 und einem gehinderten Amin, HAS-2, erreicht.

**Tabelle 1.31** PP: Einfluss verschiedener Stabilisatorsysteme auf Ofenalterung und Farbentwicklung nach  $\gamma$ -Bestrahlung

Stabilisierung	Ofenalterung, 120 °C, Tage <sup>a</sup>			Farbe, Y. I. <sup>b</sup>		
	Bestrahlungsdosis <sup>c</sup>			Bestrahlungsdosis <sup>c</sup>		
	0	2,5	5	0	2,5	5
0,015% AO-3/0,06% PS-2	40	4	2	0,8	1,2	1,6
0,015% AO-3/0,06% PS-2/0,05% HAS-3	130	70	60	0,85	1,2	3,35
0,015% AO-3/0,06% PS-2/0,05% HAS-2	125	70	70	0,85	0,75	0,85
0,015% AO-18/0,06% PS-2	90	3	3	0,85	2,3	2,75
0,015% AO-18/0,06% PS-2/0,05% HAS-2	130	80	70	0,8	2,3	2,75
0,015% AO-18/0,06% PS-2/0,05% HAS-3	120	70	65	1,7	2,6	3,7

1 mm formgepresste Platten

<sup>a</sup> Zeit (in Tagen) bis zur Versprödung

<sup>b</sup> Gelbwert (Yellowness Index, Y.I., gemäß ASTM D 1925-77)

<sup>c</sup> Bestrahlungsdosis in MRad

**Tabelle 1.32** PP: Einfluss verschiedener Stabilisatorsysteme auf Ofenalterung und Farbentwicklung nach  $\beta$ -Bestrahlung

Stabilisierung	Ofenalterung, 120 °C, Tage <sup>a</sup>		Farbe, Y.I. <sup>b</sup>	
	vor <sup>c</sup>	nach <sup>c</sup>	vor <sup>c</sup>	nach <sup>c</sup>
0,01 % AO-1/0,09 % PS-2/0,05 % HAS-2	130	70	2,1	1,8
0,015 % AO-3/0,06 % PS-2	40	2	0,8	0,6
0,015 % AO-3/0,06 % PS-2/0,05 % HAS-2	130	80	0,85	0,65
0,015 % AO-3/0,06 % PS-2/0,05 % HAS-3	135	12	0,85	1,25
0,015 % AO-18/0,06 % PS-2	90	6	1,2	1,8
0,015 % AO-18/0,06 % PS-2/0,05 % HAS-2	135	80	0,75	1,4
0,015 % AO-18/0,06 % PS-2/0,05 % HAS-3	120	70	1,8	1,5

1 mm formgepresste Platten

<sup>a</sup> Zeit (in Tagen) bis zur Versprödung

<sup>b</sup> Gelbwert (Yellowness Index, Y.I., gemäß ASTM D 1925-77)

<sup>c</sup>  $\beta$ -Bestrahlung

Antioxidantien werden bis zu einem gewissen Grad bereits während der Bestrahlung verbraucht, abhängig von der Strahlungsdosis [163]. Die Lebensdauer von bestrahlten Proben ist dementsprechend kürzer im Vergleich zu nicht bestrahlten. Im Falle von  $\beta$ -bestrahlten Probekörpern erhöht sich die Verfärbung während der Lagerung. Dies führt üblicherweise zu einem Anstieg des Gelbwertes (Y.I.) um ungefähr zwei Einheiten gegenüber dem Wert direkt nach der Bestrahlung.

## 1.5.2 Elastomere und Thermoplastische Elastomere (TPE)

### 1.5.2.1 Allgemeine Aspekte

Unter den polymeren Werkstoffen sind, neben Thermo- und Duroplasten, auch Elastomere sowie Thermoplastische Elastomere (TPE) von großer Bedeutung [164] [165].

Elastomere sind weitmaschig vernetzte, polymere Substrate, die eine geringe Härte kombiniert mit einer hohen Elastizität bei der Gebrauchstemperatur aufweisen. Sie werden durch Vernetzungsreaktionen (Vulkanisation) aus unvernetzten Polymeren, sogenannten (Roh)kautschuken, hergestellt. In der Praxis werden die Begriffe „Elastomer“ (auch als Vulkanisat oder Gummi bezeichnet) und „Kautschuk“ aber oft synonym verwendet. Die Vernetzung erfolgt üblicherweise durch Reaktion mit Schwefel, Peroxiden, Metalloxiden, oder durch Bestrahlung.

Kautschuke, die Hauptrohstoffe für die Herstellung von elastomeren Produkten, stellen also amorphe, vernetzbare Polymere dar, deren Glasübergangstemperaturen weit unter 0 °C liegen. Rohkautschuke stammen teilweise aus natürlicher Quelle (Naturkautschuk aus *Hevea Brasiliensis* Plantagen), zum anderen Teil aus diversen Polymerisationsverfahren (Synthesekautschuke).

Während die Doppelbindungen von Dienkautschuken einerseits zur Schwefelvernetzung dienen, sind sie andererseits besonders anfällig für thermooxidative Abbauvorgänge. Dabei gehen Butadien-basierte Synthesekautschuke sowie EPDM im Laufe der Alterung Vernetzungsreaktionen ein, die zu einem Anstieg der Mooney-Viskositätswerte und oft auch zu einer Gelbildung führen. Demgegenüber dominieren während der Oxidation von Isopren-basierten Kautschuktypen Kettenabbaureaktionen. Um eine Oxidation synthetischer Rohkautschuke während der Trocknung und der anschließenden Lagerung zu unterbinden, werden in der Regel Stabilisatoren unmittelbar nach der Polymerisation zugegeben. Je nach Kautschuktyp werden entweder nichtverfärbende (sterisch gehinderte Phenole, Phosphite), oder verfärbende Antioxidantien (aromatische Amine) verwendet, wobei dieser Abschnitt sich hauptsächlich auf die Beschreibung der Wirkung von nichtverfärbenden Verbindungen beschränkt.

Elastomere werden überwiegend für Reifenanwendungen eingesetzt und beeinflussen maßgeblich die Eigenschaften des „magischen Dreieckes“ (Nassrutschverhalten, Rollwiderstand, Abrieb). Im Bereich der technischen Gummiprodukte finden sich zahlreiche Anwendungen, wie beispielsweise Förderbänder, Dichtungsprofile, Schläuche, Schuhsohlen und Klebstoffe.

TPE sind Werkstoffe, welche die Gebrauchseigenschaften von Elastomeren mit den Verarbeitungseigenschaften von Thermoplasten vereinen. Dies wird entweder durch physikalische Mischungen erreicht oder, indem in den Makromolekülen sowohl weiche als auch harte Segmente eingebaut werden. Je nach den Ausgangsmaterialien wird, gemäß ISO 18064, unterschieden zwischen:

- Thermoplastischen Polyolefinen (TPE-O oder TPO),
- (Teil)vernetzten Thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis (TPE-V oder TPV),
- Thermoplastischen Polyestern (TPE-E oder TPC),
- Thermoplastischen Polyurethanen (TPE-U oder TPU),
- Thermoplastischen Polyamiden (TPE-A oder TPA) und
- Thermoplastischen Styrolblockcopolymeren (TPE-S oder TPS).

Im Gegensatz zu Elastomeren auf Basis von Kautschuken sind TPE nicht vernetzt (Ausnahme TPE-V). Zur thermooxidativen Stabilisierung von Olefin-basierten TPE werden in der Regel dieselben Stabilisatoren eingesetzt wie für PP oder PE. Dabei stellen phenolische Antioxidantien, Phosphite, HAS und Thiosynergisten die Hauptproduktklassen für einen optimalen Oxidationsschutz dar.

In diesem Abschnitt wird die thermooxidative Stabilisierung der folgenden synthetischen Kautschuke und TPE näher beschrieben:

- Polybutadien Kautschuk (BR),
- Polyisopren Kautschuk (IR),
- Styrol-Butadien Kautschuk (SBR),
- Acrylnitril-Butadien Kautschuk (NBR),
- Ethylen-Propylen Kautschuke (EPM, EPDM) und
- Polystyrol-Polydien-Blockcopolymer (TPE-S: SBS, SIS).

### 1.5.2.2 Polybutadien Kautschuk (BR)

Großtechnisch wird Polybutadien in Lösung, entweder mittels Alkyl-Lithium- (anionische Polymerisation) oder Ziegler-Natta-Katalysatoren (anionisch-koordinative Polymerisation) hergestellt. Dabei entstehen Polymere mit einem mittleren (Alkyl-Lithium-) bzw. einem hohen (Ziegler-Natta) Anteil an cis-Isomeren. Die Wirkung von Antioxidantien auf BR mit einem mittleren cis-Gehalt wird in den Tabellen 1.33 und 1.34 gezeigt. Bei einer thermomechanischen Beanspruchung in einem Brabender-Knetter stellt die Mischzeit bis zum Anstieg des Drehmomentes ein Maß für die Verarbeitungsstabilität des BR dar. Ein substantieller Schutz ergibt sich durch hohe Konzentrationen von Phenolen und Phosphiten. Im Vergleich dazu wird eine noch bessere Wirkung mit geeigneten, thiosubstituierten phenolischen Antioxidantien, z. B. AO-24, erreicht, was insbesondere auf die günstige räumliche Anordnung der beiden funktionellen Gruppen zurückzuführen ist (Tabelle 1.33) [64]. Diese Ergebnisse werden in thermooxidativen Ofenalterungsprüfungen bestätigt (Tabelle 1.34). Gewisse BR-Typen werden zur Herstellung von schlagzähem Thermoplasten (IPS, ABS) verwendet (siehe Abschnitte 1.5.3.3 bzw. 1.5.3.5). Die für diese Verwendung relevante Alterungsprüfung in Silikonöl zeigt stark reduzierte Gelgehaltswerte, wenn AO-24 eingesetzt wird (Tabelle 1.35).

**Tabelle 1.33** Polybutadien, Li-BR: Wirkung von Antioxidantien in einem Brabender-Knetter

Stabilisierung	Mischzeit bis zu einem Anstieg des Drehmoments <sup>a</sup> (Minuten)
Keine	2
0,6 % AO-2	11
0,4 % AO-2/0,8 % PS-1	26
0,2 % AO-24	42
0,1 % AO-26	10
0,05 % AO-26/0,5 % PS-1	23

Brabender-Plasti-Corder Knetter, 60 Umdrehungen pro Minute, 110 °C

**Tabelle 1.34** Polybutadien, Li-BR: Einfluss von Antioxidantien auf die Gelbildung, während einer Ofenalterung (Umluftofen) bei 80 °C

Stabilisierung	Zeit bis zu einem Gelgehalt > 2 % (Tage)
Keine	< 1
0,6 % AO-2	20
0,4 % AO-2/0,8 % PS-1	42
0,2 % AO-24	45
0,1 % AO-26	75
0,05 % AO-26/0,5 % PS-2	84

**Tabelle 1.35** Polybutadien, Li-BR: Einfluss von Antioxidantien auf den Gelgehalt, nach einer Silikonöalterung bei 160 °C

Stabilisierung	Gelgehalt nach einer Silikonöalterung <sup>a</sup>	
	20 Minuten	40 Minuten
0,25 % AO-3	4,7 %	9,2 %
0,08 % AO-24	2,6 %	4,3 %
0,10 % AO-24	2,3 %	4,1 %
0,12 % AO-24	1,7 %	3,9 %

<sup>a</sup> Silikonöalterung nach James [166]

### 1.5.2.3 Polyisopren Kautschuk (IR)

Cis-1,4-Polyisopren kann durch anionische oder anionisch-koordinative Polymerisation von Isopren in aliphatischen Kohlenwasserstoffen hergestellt werden. Während Naturkautschuk (NR) ausschließlich aus 1,4-cis-Isopren aufgebaut ist, hat synthetischer IR einen etwas niedrigeren cis-Anteil (91 bis 98%), daneben auch noch trans-, sowie 1,2- und 3,4-Verknüpfungen. Dies führt einerseits zu einem besseren Verarbeitungs- und Kälteverhalten, andererseits aber machen sich solche Variationen der Struktur in der Dehnungskristallisation stark bemerkbar, so dass die mechanischen Kennwerte von IR- gegenüber NR-Vulkanisaten tiefer liegen.

Wie zuvor erläutert, bewirkt eine thermooxidative Schädigung Kettenbrüche in den Isopreneinheiten, die zu einer Reduzierung der Molmasse und somit auch der Mooney-Viskosität führen. Um dem Molmassenabbau entgegen zu wirken, werden phenolische Antioxidantien eingesetzt (Tabelle 1.36), AO-26 zeigt dabei die besten Ergebnisse.

**Tabelle 1.36** Polyisopren: Einfluss von Antioxidantien auf die thermische Langzeitstabilität

Stabilisierung	Mooney-Viskosität <sup>a</sup> nach einer Ofenalterung (in Wochen) bei 70 °C						
	0	1	2	3	4	5	8
Keine	75	37	26	19			
0,4% AO-2	75	65	50	45	40	30	10
0,2% AO-3	75	60	43	36	30	24	
0,2% AO-5	75	68	62	52	44	37	27
0,1% AO-26	75	75	75	75	75	71	58

<sup>a</sup> Mooney-Viskosität nach ASTM D 1646, 1 Minute Vorheizzeit, 4 Minuten Messzeit,  $T = 100\text{ °C}$ , Umluftofen

#### 1.5.2.4 Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) ist ein Copolymer mit einer statistischen Verteilung und enthält üblicherweise 70 bis 75% Butadien und 25 bis 30% Styrol. Die Synthese erfolgt entweder durch eine radikalische Emulsionspolymerisation (E-SBR) oder durch eine anionische Lösungspolymerisation (S-SBR). Seit Jahren hat sich E-SBR aufgrund seiner sehr guten Kostenstruktur und seiner ausgewogenen Eigenschaften als mengenmäßig bedeutendster Synthetikgummi etabliert. Die Lösungspolymerisation wiederum ermöglicht eine Variation der polymeren Mikro- und Makrostruktur (Styrolgehalt, Molmasse, etc.), und damit lassen sich S-SBR Typen gezielt für die Anwendung in Reifen hinsichtlich Nassrutschverhalten und Rollwiderstand optimieren.

Aufgrund der Butadieneinheiten in der Polymerkette neigt SBR unter thermooxidativen Bedingungen zur Vernetzung. Die Ergebnisse einer klassischen Ofenalterungsprüfung werden in Tabelle 1.37 dargestellt. Wie bei BR zeigt sich, dass das multifunktionelle Antioxidans AO-24 einen Anstieg der Mooney-Viskosität während der Alterung stark unterdrückt. Das Alterungsverhalten von E-SBR wird zusätzlich durch die verwendeten Koagulierungsmittel und -bedingungen beeinflusst.

Auch Ergebnisse in S-SBR bestätigen den hohen Wirkungsgrad phenolischer Antioxidantien, die Thiosubstituenten enthalten (Tabelle 1.38).

**Tabelle 1.37** Styrol-Butadien-Kautschuk (E-SBR): Einfluss von Antioxidantien auf die thermische Langzeitstabilität

Stabilisierung	Mooney-Viskosität <sup>a</sup> nach einer Ofenalterung (in Wochen) bei 70 °C						
	0	2	4	6	8	10	12
Keine	49	63	110				
1,2% PS-1	49	50	63	100			
0,7% alkyliertes Phenol	48	50	52	59	74		
0,2% AO-24	48	48	48	49	49	50	51
0,1% AO-24/ 0,3% PS-1	48	48	48	48	48	49	48

Koagulieremittel:  $Al_2(SO_4)_3/H_2SO_4$

<sup>a</sup> Mooney-Viskosität nach ASTM D 1646, 1 Minute Vorheizzeit, 4 Minuten Messzeit,  $T = 100\text{ °C}$  Umluftofen

**Tabelle 1.38** Styrol-Butadien-Kautschuk (S-SBR): Einfluss von Antioxidantien auf die thermische Langzeitstabilität

Stabilisierung	Mooney-Viskosität <sup>a</sup> nach einer Ofenalterung (in Wochen) bei 70 °C						
	0	1	3	5	7	12	15
0,5% AO-2	68	67	69	70	87		
0,4% AO-3	68	68	69	77	84	106	
0,3% AO-5	69	68	67	74	79	122	
0,2% AO-24	68	67	67	67	67	68	75
0,1% AO-26	68	68	68	68	68	68	72
0,7% alkyliertes Phenol	68	66	83	133			

<sup>a</sup> Mooney-Viskosität nach ASTM D 1646, 1 Minute Vorheizzeit, 4 Minuten Messzeit,  $T = 100\text{ °C}$ , Umluftofen

SBR wird auch in Form von Latex angeboten und kann für hellgefärbte Artikel, beispielsweise Papier-, Textil- und Teppichrückenbeschichtungen eingesetzt werden. Carboxylierter SBR (X-SBR) kann durch Wärme vernetzt werden. Eine Verfärbung während einer thermischen Langzeitalterung sollte auf möglichst niedrigem Niveau gehalten werden. Der Beitrag phenolischer Antioxidantien wird in Tabelle 1.39 illustriert. Die Kombination von AO-10 und AO-24 zeigt einen signifikanten synergistischen Effekt [167], auch AO-20, allein oder mit Thiosynergisten, wird häufig eingesetzt.

**Tabelle 1.39** Carboxylierter SBR (X-SBR): Einfluss von Antioxidantien auf die thermische Langzeitstabilität

Stabilisierung	Farbe, Y.I. <sup>a</sup> , nach einer Ofenalterung (in Stunden) bei 120 °C							
	0	10	20	30	50	100	150	200
Keine	7	63	80					
0,2% AO-10	6	17	21	24	33	48	64	70
0,2% AO-24	6	15	16	17	18	23	25	30
0,1% AO-10/ 0,1% AO-24	6	13	14	15	16	18	21	23

Getrocknete Latexfilme, Filmdicke: 0,2 mm; Umluftofen

<sup>a</sup> Gelbwert (Yellowness Index, Y.I., gemäß ASTM D 1925-77)

### 1.5.2.5 Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)

NBR (Nitrilkautschuk) wird durch radikalische Emulsionspolymerisation von Acrylnitril mit 1,3-Butadien hergestellt. Der Acrylnitrilgehalt, üblicherweise zwischen 18 und 50 %, steuert sowohl die Glasübergangstemperatur (Kälteflexibilität), als auch die Polarität und somit die Öl- und Kraftstoffbeständigkeit. Daraus ergeben sich eine Vielzahl von Anwendungen für den Kraftfahrzeugbereich (Dichtungen, Schläuche etc.) und die Lebensmittelindustrie. Wie SBR, kann NBR auch in Form von Latex verwendet werden und findet dadurch zusätzliche Einsatzmöglichkeiten, z. B. für sogenannte Tauchartikel (Membrane, Handschuhe etc.).

Bedingt durch den Butadienanteil erfolgt eine typische Gelbildung durch Vernetzungsreaktionen während der Oxidation, die sich auch im Anstieg der Mooney-Viskosität widerspiegelt. Wie in Tabelle 1.40 gezeigt, wird mit thiosubstituierten phenolischen Antioxidantien ein hoher Alterungsschutz erreicht.

**Tabelle 1.40** Nitrilkautschuk (NBR): Einfluss von Antioxidantien auf die thermische Langzeitstabilität

Stabilisierung	Mooney-Viskosität <sup>a</sup> nach einer Ofenalterung (in Wochen) bei 70 °C						
	0	2	4	6	8	10	12
Keine	43	70					
1,50% AO-5	43	46	54	63			
0,17% AO-24	43	44	46	46	46	52	57
0,075% AO-24/ 0,075% AO-26/ 0,3% PS-1	43	43	45	46	47	47	48

<sup>a</sup> Mooney-Viskosität nach ASTM D 1646, 1 Minute Vorheizzeit, 4 Minuten Messzeit,  $T = 100\text{ °C}$ , Umluftofen