

HANSER

Leseprobe

Walter Hellerich, Guenther Harsch, Erwin Baur

Werkstoff-Führer Kunststoffe

Eigenschaften - Prüfungen - Kennwerte

ISBN: 978-3-446-42436-4

Weitere Informationen oder Bestellungen unter

<http://www.hanser.de/978-3-446-42436-4>

sowie im Buchhandel.

1.5.7 Perchlorate

Perchlorate von Leichtmetallen werden in jüngerer Vergangenheit als Costabilisatoren in Kombination mit Barium- bzw. Calcium-Zink- und Zinn-Stabilisatoren genutzt. Dabei spielen Natriumperchlorat, das auf Calciumsilicat und/oder -carbonat [120] adsorbiert wurde, ebenso eine Rolle wie perchlorathaltige Hydrotalcite [94] als auch mit Perchlorsäure oder mit Perchlorat behandelte Zeolithe [121]. Perchlorate erzielen gute Ergebnisse insbesondere in pigmentierten Kalenderfolien und Plasticsolen in Automobilanwendungen. Sie können in Abhängigkeit von Dosierung und Gesamt Rezeptur die Farbhaltung während der Alterung oder in Kontakt mit Polyurethanen beeinflussen.

1.6 Titandioxid

Lichtstabilisatoren wandeln hochenergetische UV-Strahlung in Wärmeenergie um. Beim oberflächenbehandelten Rutil läuft ein ähnlicher Prozess ab. Deshalb kann Titandioxid im erweiterten Sinne auch als UV-Absorber und nicht nur als Weißpigment betrachtet werden. Dieser Abschnitt beschreibt Titandioxid und seine photochemischen Eigenschaften als Pigment und Lichtstabilisator. Titandioxid tritt im Wesentlichen in drei Modifikationen auf:

- Anatas,
- Brookit und
- Rutil.

Sowohl als Anatas als auch als Rutil besitzt Titandioxid technische Bedeutung als Pigment. Die hohen Brechungsindices von 2,55 (Anatas) und 2,75 (Rutil) begründen das Aufhell- und Deckvermögen und somit den Einsatz als Weißpigment.

Um zu verstehen, wie Titandioxid als UV-Absorber wirkt, müssen wir zunächst ein paar photochemische Grundprinzipien erklären.

- Nur Licht, das absorbiert wird, kann eine photochemische Reaktion auslösen. Man spricht auch vom photochemischen Gesetz nach Grotthus-Draper. Rutil absorbiert bei entsprechender Dosierung alle Lichtstrahlen mit Wellenlängen unter 400 nm, also den gesamten UV-Bereich. Die Absorption des Anatas ist etwas zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Man spricht auch von einer hypsochromen Verschiebung.
- Die optische Dichte E gibt an, welcher Anteil des eingestrahelten Lichts der Intensität I_0 (bei einer bestimmten Wellenlänge) von der Probe absorbiert wird. Das absorbierte Licht ist I_{abs} . I_0 ist also die Summe aus dem absorbierten Licht I_{abs} und dem durchgelassenen Licht der Intensität I (Formel 1.47). Die optische Dichte E wird auch Extinktion genannt. Sie ist einerseits der negative dekadische Logarithmus des Quotienten aus I und I_0 (Formel 1.48).

- Andererseits ist die optische Dichte abhängig von
 - der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts,
 - der Schichtdicke d , die das Licht durchdringt,
 - der Konzentration der absorbierenden Substanzen c und
 - von einem substanz- und wellenlängenspezifischen Koeffizienten ϵ ; Formel 1.49

$$I_0 = I_{\text{abs}} + I$$

Formel 1.47: Die eingestrahlte Lichtintensität I_0 ist die Summe aus absorbierter Lichtintensität I_{abs} und durchgelassenem Licht der Intensität I

$$E = -\lg(I/I_0) = -\lg(1 - I_{\text{abs}}/I_0)$$

Formel 1.48: Optische Dichte bzw. Extinktion E in Relation zur Lichtintensität

$$E = c * d * \epsilon$$

Formel 1.49: Optische Dichte bzw. Extinktion E in Abhängigkeit der Schichtdicke d , der Konzentration c und des spezifischen Extinktionskoeffizienten ϵ

Dieser Zusammenhang wird als Lambert-Beersches Gesetz bezeichnet. Wird das Licht einer Wellenlänge komplett absorbiert, so spricht man von Totalabsorption. Das ist bei einer Extinktion (optische Dichte) von 2 gegeben: 99 % des Lichts werden absorbiert, nur 1 % durchdringt die Probe. Eine Totalabsorption ist umso wahrscheinlicher, je höher die Schichtdicke, je höher die Konzentration und je höher ϵ ist.

Im Grundzustand befinden sich die Elektronen des Titandioxids im sogenannten Valenzband (vb) (Bild 1.11). Wenn Titandioxid Licht mit einer Wellenlänge unterhalb von 400 nm absorbiert, so wird ein Elektron e^- aus dem Valenzband in das sogenannte Leitungsband (cb) angehoben. Im Valenzband verbleibt ein „positiv geladenes“ Loch h^+ . Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit fällt das Elektron in das Loch zurück. Die aufgenommene Lichtenergie wird als Wärme abgeführt. Dieser Vorgang begründet die Wirkung des Titandioxids als UV-Absorber. Je wahrscheinlicher und je schneller diese Rekombination von Elektron und Loch sind, umso besser ist auch die UV-stabilisierende Wirkung.

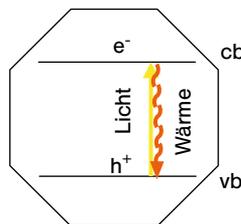


Bild 1.11: Photochemische Prozesse im Titandioxidkristall während und nach der Bestrahlung mit UV-Licht

Aber das Elektron kann auch zur Oberfläche des Titandioxidkristalls wandern. Ebenso kann das Loch h^+ zur Oberfläche wandern. Allerdings bewegen sich Loch und Elektron mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Das Loch ist langsamer als das Elektron. Dies lässt sich sehr gut an einem Vergleich veranschaulichen: Auf der Autobahn mit zwei Spuren bewegen sich auf der rechten Spur alle Autos mit gleicher Geschwindigkeit – das ist das Valenzband. Erhält ein Auto ähnlich dem Elektron mehr „Energie“, so wird es auf die Überholspur, also das Leitungsband, „angehoben“. Theoretisch kann das Auto in die Lücke zurückkehren, wie im Titandioxid das Elektron in das Loch. Aber auf der Überholspur kann sich das Auto schneller vorwärts bewegen als die anderen. Auf der rechten Spur verbleibt ähnlich wie im Titandioxid eine Lücke, ein Loch. Diese Lücke wird durch das nachfolgende Auto geschlossen. Die Lücke wandert scheinbar langsam in die Gegenrichtung – tatsächlich bewegt sie sich durch die Vorwärtsbewegung der Kolonne in dieselbe Richtung wie das Auto auf der Überholspur (Bild 1.12).

Durch die Wanderung des Elektrons und des Lochs mit unterschiedlicher Geschwindigkeit baut sich ein messbares Potenzial auf. Dieses Potenzial bestimmt durch die Größe und durch das Abklingverhalten die Reaktionen, die an der Oberfläche des Titandioxids ablaufen können. Es bestimmt, ob sich das eingesetzte Titandioxid eher als UV-Absorber oder als Katalysator für photoinduzierte Reaktionen verhält. Dieses Verhalten wird durch eine Vielzahl von Faktoren bestimmt:

- Rutil und Anatas absorbieren teilweise unterschiedliche Bereiche des Lichts.
- Unbehandelter Rutil ist ein schlechterer Photokatalysator und ein besserer UV-Absorber als unbehandelter Anatas (Bild 1.13). Anatas begünstigt die Oxidation von PVC deutlich mehr als Rutil.
- Ionen an der Oberfläche steuern die Richtung der ablaufenden Prozesse wie Oxidation und Hydrierung [122].

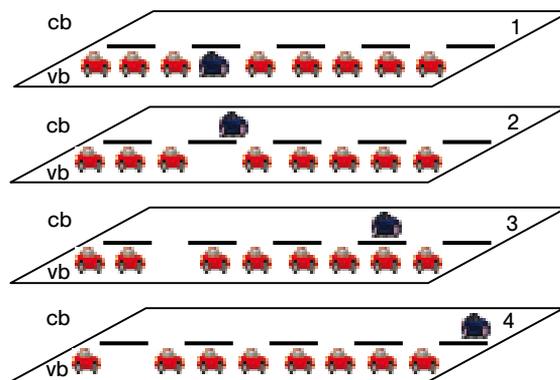


Bild 1.12: Bildliche Darstellung der gegenläufigen Wanderung (mit unterschiedlicher Geschwindigkeit) von Lücke/Loch h^+ und Auto/Elektron e^- auf rechter bzw. Überholspur/Valenz- bzw. Leitungsband (Idee dieser Darstellung: DuPont)

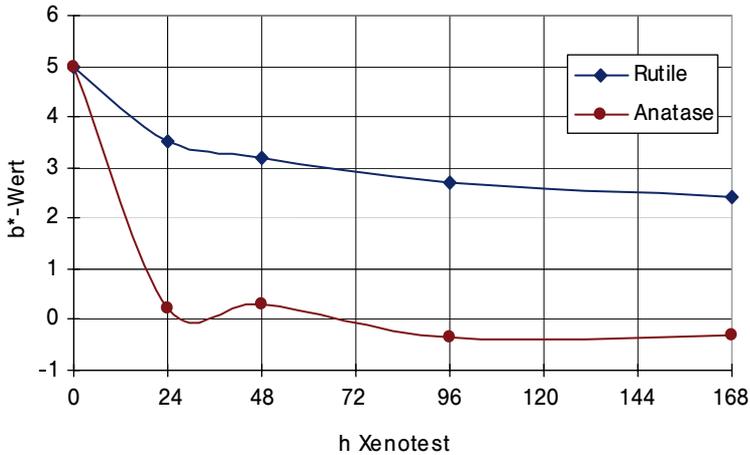


Bild 1.13: Unterschiede in der Photooxidation von weißen PVC-Profilen in Abhängigkeit vom Kristallgitter des Titandioxids (100 phr PVC [$k = 68$], 7 phr Acrylat-Modifier, 5 phr Kreide, 5 phr Stabilisator, 4 phr Titandioxid)

- Bestandteile der Gesamt Rezeptur begünstigen oder verhindern Photoreaktionen. So kann Bisphenol A in höheren Konzentrationen Radikale abfangen und das Photoblueing reduzieren (Bild 1.14).
- Die Oberflächenbehandlung (Coating) hat einen merklichen Einfluss auf das aufgebaute Potenzial [123] und die Photooxidation.
- Fremdionen im Kristallgitter beeinflussen die Photoaktivität [124].
- Die eingesetzte Pigmentmenge bestimmt das Absorptionsverhalten und damit die Eindringtiefe des Lichts.

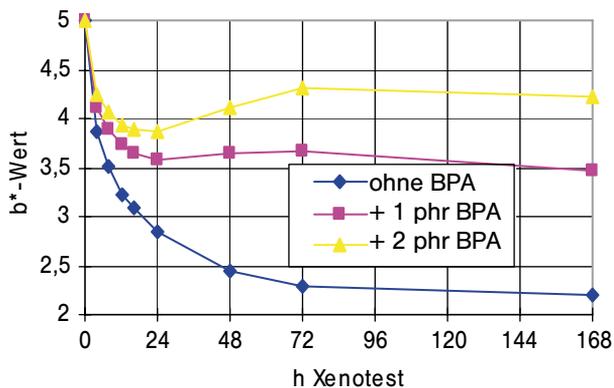


Bild 1.14: Unterschiede in der Photooxidation von weißen PVC-Profilen in Abhängigkeit vom Zusatz an Bisphenol A [BPA] (100 phr PVC [$k = 68$], 7 phr Acrylat-Modifier, 5 phr Kreide, 5 phr Stabilisator, 4 phr Titandioxid, x phr BPA)

Die richtige Wahl des Titandioxides entscheidet also maßgeblich, aber nicht allein über die Bewitterungsstabilität des PVC-Fertigprodukts. Einzelne photochemische Effekte in PVC-Anwendungen werden im Abschnitt 4 diskutiert.

1.7 Richtrezepturen

Im folgenden Abschnitt werden Richtrezepturen angeführt. Das Gesamteigenschaftsbild dieser Rezepturen wird aber nicht nur durch den Stabilisator beeinflusst. Das PVC hat Einfluss auf die Verarbeitbarkeit, die Prozessführung, die mechanischen Eigenschaften, die VICAT-Erweichungstemperatur und die Transparenz. Die Weichmacher beeinflussen die Härte (bzw. die VICAT-Erweichungstemperatur), das Foggingverhalten, die Brennbarkeit, die Thermo- und die Lichtstabilität. Die Füllstoffe wirken sich auf Glanz, Transparenz, Licht- und Thermostabilität sowie die Prozessführung aus. Pigmente haben Auswirkungen auf Farbe, Plate-out, Licht- und Thermostabilität. UV-Absorber greifen in die Lichtstabilität und das Plate-out-Verhalten ein. Interne und externe Gleitmittel regeln die Gelierung, wandhaftendes Gleiten bei der Verarbeitung, die VICAT-Erweichungstemperatur, Glanz, Transparenz und Plate-out. Fließhilfen verändern die Verarbeitungsbedingungen, die Schmelzviskosität, die Gelierung und die Oberflächen des PVC-Produkts. Schlagzähmodifizier greifen bei den mechanischen Eigenschaften, der Transparenz, der Lichtstabilität und in die Verarbeitungsbedingungen ein. Die Wahl des Stabilisators steuert die Transparenz, die Verarbeitung, das Plate-out-Verhalten, die Thermo- und die Lichtstabilität.

1.7.1 Additive im Kontakt mit Trinkwasser und Lebensmitteln

Es dürfen nur solche Additive für PVC-Anwendungen im Kontakt mit Lebensmitteln und Trinkwasser verwendet werden, die ausdrücklich in den entsprechenden Positivlisten aufscheinen. Sind alle Stoffe eines Stabilisator-Gleitmittel-Systems positiv gelistet, so ersetzt das nicht die endgültige Prüfung des fertigen Kunststoffartikels. Ähnliches gilt für medizinische Anwendungen. Dabei haben die Positivlisten einen deutlich geringeren Umfang.

Für den Kontakt mit Lebensmitteln findet zumindest durch die geplante (und teilweise bereits erfolgte) Aufstellung einer europäischen Positivliste eine Vereinfachung statt. Damit werden zahlreiche nationale Regelungen außer Kraft gesetzt. Diese europäische Positivliste stützt sich auf die EU-Richtlinie 89/109/EWG vom 21. 12. 1988. Diese umfasst alle Produkte und Stoffe, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen können. Für den Kunststoffbereich (Directive 90/128/EEC) wurden folgende Punkte festgelegt:

- Anwendungsgebiet,
- Migrationslimits für alle Kunststoffmaterialien und Artikel,
- Positivliste zugelassener Monomere und anderer Ausgangsmaterialien samt Einschränkungen bezüglich deren Gebrauchs (z. B. Migrationslimits),

- unvollständige Liste zugelassener Additive und für einige davon Einschränkungen bezüglich deren Gebrauchs sowie
- Datum des Inkrafttretens.

Die Liste für den Additivbereich gliedert sich in zwei Abschnitte:

- Section A: Beinhaltet alle Additive, die als EU-weit vollständig harmonisiert zu betrachten sind.
- Section B: Beinhaltet jene Additive deren Einsatz noch nicht vollständig EU-weit harmonisiert ist (Anwendung spezifischer Migrationslimits).

Außerdem ist zu beachten:

- Die Liste ist noch keine Positivliste im engeren Sinn. Additive, die in dieser Liste nicht aufgeführt sind, können trotzdem im entsprechenden Land dann noch verwendet werden, wenn sie dort positiv gelistet sind.
- Verunreinigungen werden in der Liste nicht behandelt. Diese müssen den Bestimmungen der Directive 89/109/EEC genügen.
- Daneben gibt es das Synoptic Document, eine Liste von Substanzen, die sich im Stadium der Evaluierung durch das Scientific Commity of Food (SCF) befinden. Im Synoptic Document ist die Meinung des SCF zu verschiedenen Stoffen publiziert. Es hat somit keinen rechtlich bindenden Status.
- Das SCF setzt sich aus wissenschaftlichen Ratgebern der Mitgliedsstaaten zusammen, begutachtet die Testresultate der zu evaluierenden Substanzen und unterbreitet der EU-Kommission Vorschläge. Die Kommission entscheidet dann über eine Aufnahme eines Stoffes in die Liste der zugelassenen Substanzen.
- Wesentlich ist, dass das SCF selber keine Tests durchführt, sondern nur Resultate begutachtet. Tests sind vom Antragsteller zu veranlassen und an das SCF weiterzuleiten.

Das Synoptic Document ist wie folgt aufgebaut:

- Spalte 1 („U“): Ein „+“ bedeutet, dass der Eintrag eine wesentliche Änderung in einer der anderen Spalten erfahren hat.
- Spalte 2 („Ref. N.“) beinhaltet die Referenznummern. Für Monomere sind Nummern im Intervall 10 000 – 29 999 vorgesehen, für Additive die Nummern ab 30 000.
- Spalte 3 („CAS Nummer“) gibt die CAS-Nummer an. Bei Mischungen wird die CAS-Nummer der Mischung angeführt. Ein „-“ bedeutet, dass keine CAS-Nummer gefunden werden konnte. Ein „?“ bedeutet, dass das Suchresultat zweifelhaft oder widersprüchlich ist.
- Spalte 4 (Substanzname) gibt den Substanznamen an.
- Spalte 5 (Synonym): In manchen Fällen wird ein Querverweis zu einer weiteren Referenz (PM/Ref.N.) angegeben um etwaige Trivialnamen oder Synonyme zu berücksichtigen.
- Spalte 6 („SCF L“) gibt an, welcher Status derzeit einer betreffenden Substanz zugeordnet werden kann. Der Status hängt von den erfolgten Tests ab und ist im Anhang 2 des

Synoptic Documents (Definition of SCF Lists) geregelt. „0“ beispielsweise bedeutet, dass die Substanz bedenkenlos eingesetzt werden kann. Bei „4“ kann die Substanz verwendet werden, wenn eine Migration durch eine empfindliche Nachweismethode (nach Übereinkunft) im Lebensmittel nicht nachweisbar ist. Im Falle einer „5“ sollte die Substanz nicht verwendet werden. Steht eine „6“ in dieser Spalte, so steht die Substanz im Verdacht toxische Wirkung zu haben. Es stehen aber zu wenige Daten zur Verfügung. „6A“ bedeutet karzinogenverdächtig, „6B“ weist auf toxische Wirkungen (ausgenommen Kanzerogenität) hin. „8“ bedeutet, dass für eine Evaluierung nicht genug Daten zur Verfügung stehen. Bei einer „9“ reichen Spezifikationen oder Beschreibung der Substanz nicht aus. „W“ bedeutet Warteliste für neue Substanzen.

- Spalte 7 (SCF Opinion) zeigt Stellungnahmen des SCFs an, warum die Einstufung entsprechend Spalte 6 erfolgt ist.
- Spalte 8 („Directive“) bezeichnet die Direktive, in der die Substanz behandelt wurde. Dabei steht „A0“ für 90/128/EEC (Section A) und „B0“ für ebenda (Section B).
- Spalte 9 („Restrictions“) beinhaltet Einschränkungen oder Spezifikationen aus den Direktiven.
- In Spalte 10 („Mat PL“) bedeutet „+“, dass das Material für Kunststoffe angefordert wurde.
- In Spalte 11 (Mat C) bedeutet „+“, dass das Material für Coatings angefordert wurde.

In den verschiedenen Ausgaben des Synoptic Documents kann der Fortschritt der Zulassung eines bestimmten Monomers oder Additivs verfolgt werden. Hat ein Stoff in SCF L eine entsprechend niedrige Einstufung (Kategorie 0–3), so ist eine Aufnahme in die Liste der zugelassenen Monomere und Additive durch die EU Kommission sehr wahrscheinlich. Detailliertere Angaben können in [125, 126, 127] gefunden werden.

Für den Trinkwasserbereich ist ebenfalls die Erstellung einer Positivliste geplant. Derzeit gelten für den Trinkwasserbereich noch immer die jeweiligen nationalen Regelungen. In jedem Fall empfiehlt es sich, für die Positivlistung eine Stellungnahme des Rohstoffherstellers einzufordern.

1.7.2 Richtrezepturen für Rohre

1.7.2.1 Richtrezepturen für Druckrohre ohne Schlagzähmodifizier

Diese Rohre werden im Englischen uPVC pipes genannt. Im Falle einer Stabilisierung ohne Blei oder Zinn kann der Kreideanteil bis auf 4 phr erhöht werden.

100 phr	PVC [k = 65 bis 68]
0,0 bis 2,0 phr	Kreide
2,0 bis 3,0 phr	Stabilisator-Gleitmittel-Onepack auf organischer Basis
oder	
2,0 bis 3,0 phr	Stabilisator-Gleitmittel-Onepack auf Calcium-Zink-Basis

oder

1,8 bis 2,5 phr Stabilisator-Gleitmittel-Onepack auf Bleibasis

oder

0,4 bis 1,0 phr Calciumstearat

0,6 bis 1,0 phr Paraffinwachs

0,0 bis 0,6 phr PE-Wachs

0,1 bis 0,2 phr oxidiertes PE-Wachs

0,3 bis 0,5 phr Dimethyl- oder Dioctylzinnmercaptid

1.7.2.2 Richtrezepturen für Druckrohre mit Schlagzähmodifizier

Diese Rohre werden im Englischen modified PVC pipes bzw. m-PVC pipes genannt.

100 phr PVC [k = 65 bis 68]

0,0 bis 4,0 phr Kreide

4,0 bis 8,0 phr Modifier (Acrylat oder CPE)

2,5 bis 4,0 phr Stabilisator-Gleitmittel-Onepack auf organischer Basis

oder

3,0 bis 4,0 phr Stabilisator-Gleitmittel-Onepack auf Calcium-Zink-Basis

oder

2,0 bis 3,2 phr Stabilisator-Gleitmittel-Onepack auf Bleibasis

1.7.2.3 Richtrezepturen für biaxial orientierte Druckrohre

Diese Rohre werden im Englischen oriented PVC pipes bzw. o-PVC pipes genannt.

100 phr PVC [k = 65 bis 68]

0,0 bis 4,0 phr Kreide

2,5 bis 3,5 phr Stabilisator-Gleitmittel-Onepack auf organischer Basis

oder

2,5 bis 3,5 phr Stabilisator-Gleitmittel-Onepack auf Calcium-Zink-Basis

oder

1,8 bis 2,5 phr Stabilisator-Gleitmittel-Onepack auf Bleibasis

1.7.2.4 Richtrezepturen für kompakte Kanalrohre

100 phr PVC [k = 65 bis 68]

10,0 bis 30,0 phr Kreide

2 Ungewöhnliche Effekte bei der Verarbeitung von PVC – Plate-out

Der Schauplatz eines Problems ist wie ein Bild bzw. eine Fotografie, auf der man nichts mehr verändern kann. Über dieses Stilleben kann man mehrere Theorien aufstellen, die aber trotzdem nur Theorien bleiben. Wie ein Detektiv können unangreifbare Tatsachen und gesicherte wissenschaftliche Erkenntnisse zusammentragen werden, aber daraus trotzdem falsche Schlüsse ziehen. Dazu kommen einige Lügen, Täuschungsversuche und hilfsbereite Personen, die aber Fehler machen. Und Leute, die erzählen, was man hören möchte, weil es zu ihrer Theorie passt, andere Leute, die heimlich eigene Ziele verfolgen. Und hinter diesem Gewirr aus Widersprüchen, Ungereimtheiten und Lügen verbirgt sich die Wahrheit [1].

2.1 Literaturwissen über Plate-out

Eskimos haben 27 Ausdrücke für Schnee [2], aber keinen für Plate-out. Afrikaner wundern sich darüber, was daran so schwierig sei, ein einfaches Phänomen wie Schnee zu beschreiben. Chemiker wundern sich, dass es für so ein weitläufiges Feld wie Plate-out nur einen Begriff gibt.

Plate-out ist ein scheinbar normales Problem in der PVC-Verarbeitung [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Trotzdem gibt es relativ wenige Publikationen dazu. Die Ursachen, Einflussfaktoren und Mechanismen sind bislang nur unzureichend geklärt. Von Bos et al. [4] wird Plate-out als „unkontrolliert auftretende, oft empfindlich störende Ablagerungen oder Beläge, die sich nach längerer Produktionszeit auf heißen oder kalten Metalloberflächen einer Verarbeitungslinie bilden“ definiert. Erste Aufmerksamkeit wurde dem Plate-out Ende der 1970er und zu Beginn der 1980er Jahre geschenkt [3, 5, 6].

Parey [3, 5] diskutiert den Einfluss der Mischbedingungen und der Oberflächenbeschaffenheit des PVC. Jedoch wurden diese Einflussfaktoren von keinem weiteren Autor betrachtet. Er nimmt an, dass PVC-Massen, die mit Flüssigstabilisatoren stabilisiert sind, weniger zum Plate-out neigen als solche auf der Basis fester Stabilisatorsysteme. Bos et al. [4] waren wahrscheinlich die Ersten, die eine Differenzierung zwischen Plate-out im Werkzeug und Plate-out in der Kalibrierung einführten.

Der wohl am besten bekannte und anerkannte Mechanismus zur Entstehung von Plate-out im Werkzeug wurde von Lippoldt [6] vorgeschlagen (Bild 2.1). Er basiert auf der Tatsache, dass organische Bestandteile nur eine begrenzte Löslichkeit in der heißen PVC-Schmelze haben und auf der Annahme, dass weniger lösliche Komponenten, z. B. Paraffinwachse, sich als heterogene Phase aus der Schmelze abscheiden [#2] und im Zusammenwirken mit Zinn-

stabilisatoren anorganische Partikel [#1] zur Grenzschicht Metall/Polymerschmelze transportieren [#3]. Dort lagern sich die Anorganika insbesondere an Stellen der Kompression [#4] und der Dekompression ab [#5] und bilden die Initialstelle für weitere Ablagerungen, während die organische Phase als Trennmittel zwischen Metall und Harz weiter in Extrusionsrichtung wandert [#6].

Holtzen und Musiano [7] untersuchten den Einfluss der Rheologie der Polymerschmelze in verschiedenen Werkzeugen, um die Stelle zu finden, an der sich Plate-out im Werkzeug bildet.

Leskovyansky [8] diskutiert einen möglichen Zusammenhang zwischen der Entstehung von Plate-out und oxidierten Metalloberflächen. Bussman und Kerr [9] arbeiten in einer ähnlichen Richtung, allerdings mit Calcium-Zink-stabilisiertem PVC. Sie schreiben die Plate-out-Bildung der Oxidation der Stahlzylinder und der damit verbundenen rauerer Oberfläche, zu welcher überschüssige Gleitmittel wandern, zu.

Pfister und Schlumpf haben auf dem Walzenstuhl gefunden, dass natürliches Calciumcarbonat dem Plate-out entgegenwirkt [12]. Kronos publizierte 1993 in [13]: „Es gibt kei-

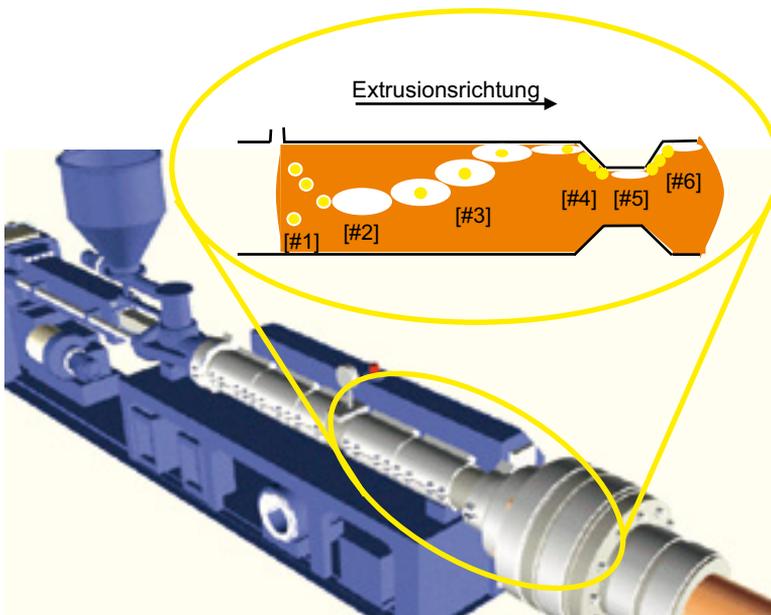


Bild 2.1 Plate-out-Entstehung im Werkzeug, Extruderdarstellung nach [11]

- [#1] anorganische Partikel wie Füllstoff, (Weiß-)Pigmente, anorganische Basisstabilisatoren
- [#2] unpolare heterogene Phase wie unlösliche Paraffin- oder Polyethylenwaxe
- [#3] Coating der Anorganika mit der Phase #2 und Migration zur Grenzfläche zwischen Polymerschmelze und heißer Metalloberfläche
- [#4] Ablagerung der Anorganika in der Kompressionszone im Werkzeug
- [#5] Ablagerung der Anorganika in der Dekompressionszone im Werkzeug
- [#6] Weiterwandern der Phase #2

nerlei Hinweise auf einen unmittelbaren Einfluss von Titandioxid-Pigmenten auf die Plate-out-Bildung“. Allerdings spielt die Verträglichkeit aller Komponenten einer Rezeptur (Polymere, Pigmente, Füllstoffe, Stabilisatoren, Gleitmittel, Trennmittel, Weichmacher) eine große Rolle. So kann z.B. der Wechsel des Stabilisators zur Folge haben, dass weitere Rezepturumstellungen notwendig werden, um das Auftreten von Plate-out zu vermeiden.

In vielen Fällen kann die Neigung zum Plate-out durch Zugabe bestimmter Gleitmittel (z. B. 12-Hydroxistearinsäure) oder durch Verwendung von etwa 2 % natürlicher oder gefällter Kreide (bezogen auf die Gesamt Rezeptur) vermindert werden. Positiven Einfluss hat auch die Zugabe geringer Mengen feinteiliger Kieselsäure oder von Verarbeitungshilfsmitteln auf Acrylatbasis gezeigt.

Weitere Einflussgrößen für das Auftreten von Plate-out-Erscheinungen liegen in der Herstellung und Alterung der Compounds. Es hat sich gezeigt, dass bei einem zur Plate-out-Bildung neigenden Compound eine Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften erreicht wird, wenn vor der Verarbeitung eine gewisse Lagerzeit eingeschoben wird. Vermutlich ist die Ursache dafür in einer Änderung der Kornstruktur des PVC-Compounds zu suchen.

Ferner spielen die Verarbeitungsbedingungen (Zylindertemperatur, Masstemperatur, Masseeinsatz, Druckverhältnisse im Werkzeug, Geometrie der Werkzeuge, Werkstoffe, Oberflächenbeschaffenheit der Werkzeuge) eine Rolle. Als Beispiel sollen von Untersuchungsergebnisse des Instituts für Kunststoffverarbeitung an der Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule Aachen dienen. Die Bilder 2.2 und 2.3 zeigen die Einflüsse von Temperatur und Schneckendrehzahl auf die Plate-out-Neigung. Man sieht ein Anwachsen mit steigender Temperatur und eine Verringerung bei hoher Schneckendrehzahl. In Bild 2.4

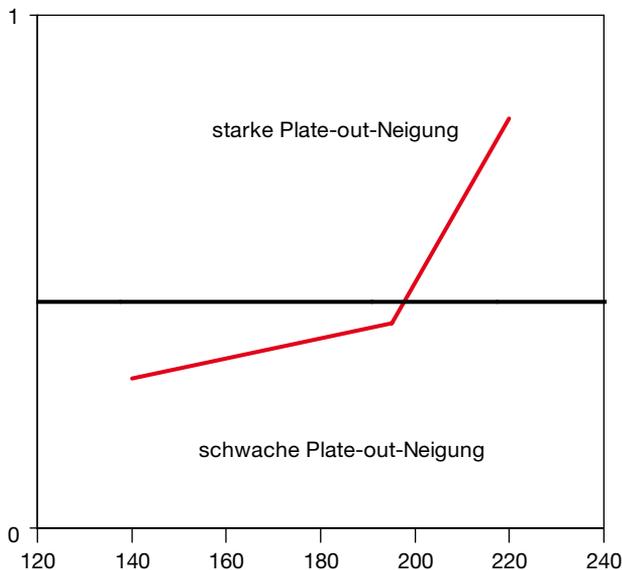


Bild 2.2: Plate-out als Funktion der Temperatur [13]

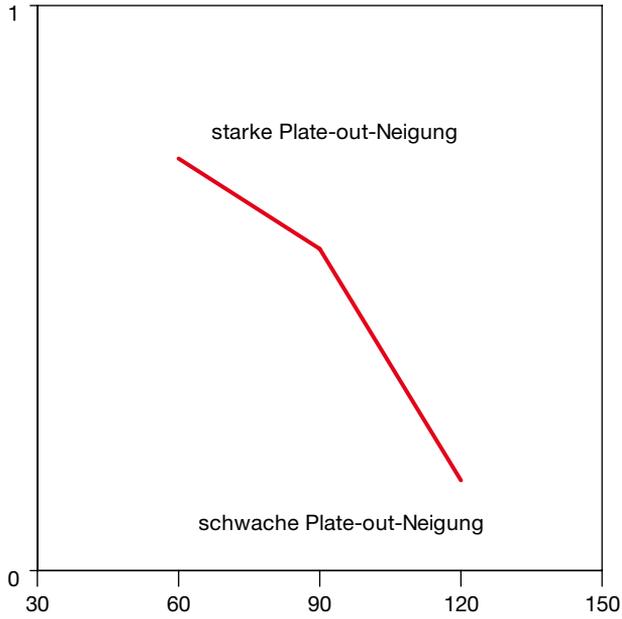


Bild 2.3: Plate-out als Funktion der Drehzahl [13]

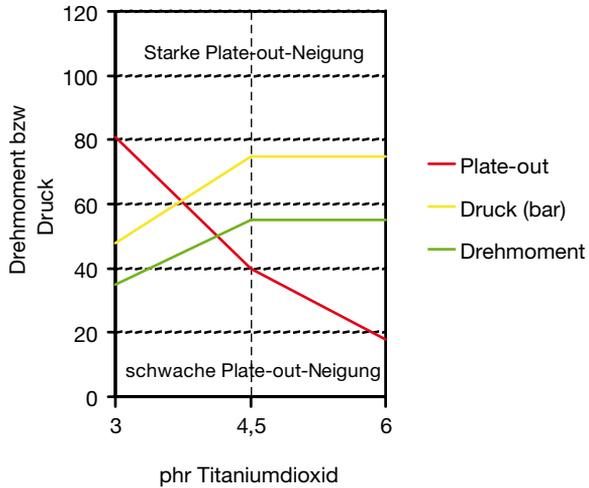


Bild 2.4: Plate-out als Funktion der Titandioxidmenge [13]

ist zu erkennen, dass bei einer Erhöhung der Titandioxid-Pigmentkonzentration von 3 über 4,5 auf 6 % sowohl Druck und Drehmoment zunehmen, die Plate-out-Neigung hingegen deutlich abnimmt.

Fast alle Arbeiten stimmen darin überein, dass der Plate-out-Belag hauptsächlich anorganische Stoffe wie Titandioxid, Kreide oder (Blei-)Basisstabilisator enthält. Organische Verbindungen wie Calciumstearat, Gleitmittel, Weichmacher und zum Teil auch PVC sind eher untergeordnet enthalten. Für das Plate-out im Werkzeug kann man davon ausgehen, dass die Zusammensetzung quantitativ eher nicht der Zusammensetzung des Dryblends entspricht.

Verschiedentlich wurde auch beobachtet, dass Titandioxid oder Kreide das Plate-out reduziert haben. Das wurde der abrasiven Wirkung dieser Mineralien zugeschrieben [4, 9, 10, 12, 13].

Die Ursachen, Einflussfaktoren und Mechanismen sind nur zum Teil geklärt. Der vorliegende Abschnitt beschäftigt sich mit einer Labormethode zur Untersuchung von Plate-out. Es wird die Zuverlässigkeit der Methode dargestellt. Des Weiteren werden Ergebnisse präsentiert, wie verschiedene Einflussfaktoren die Belagsbildung beeinflussen. Analyseergebnisse von Plate-out-Belägen werden vorgestellt. Der PVC-Verarbeiter erhält Hinweise, wie Plate-out reduziert werden kann.

2.2 Beläge in der Vakuumzone durch Sublimation

Bei einem Rohrhersteller traten Rohrabschnitte mit Stippen auf (Bild 2.5). Die Stippen waren nicht nur an der inneren oder äußeren Oberfläche zu finden, sondern über den gesamten Querschnitt verteilt. Merkwürdigerweise trat das Problem nicht während der gesamten Produktion auf, sondern in regelmäßigen Abständen. Der Extruder produzierte ca. 30 m Ausschuss. Das Problem verschwand von allein und genauso schnell, wie es gekommen war. Die Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR) unter dem Mikroskop ergab, dass die Stippen hauptsächlich aus Pentaerythrit bestehen (Bild 2.6). Die Stippenbildung basierte auf der Tatsache, dass Pentaerythrit sublimiert (Bild 2.7). Bild 2.8 zeigt das FTIR-Spektrum des Sublimats. In der Entgasung begünstigen vergleichsweise hohe Masstemperaturen und Vakuum die Sublimation. An den kühleren Stellen kondensiert das Additiv. Durch mechanische Erschütterungen oder aufgrund der Schwerkraft fällt das Sublimat in den Extruder zurück und wird in periodischen Abständen mit der Schmelze vermischt. Das Problem wurde durch eine Änderung der Stabilisatorzusammensetzung schnell gelöst [14].

Ähnliches passiert mit BHT (Ionol), das u. a. zur Vorstabilisierung dem PVC zugesetzt sein kann. Die Praxis zeigt, dass auch andere leichtflüchtige Bestandteile, wie Weichmacher, Fettalkohole und kurzkettige Paraffine gefunden werden, die vom Verarbeiter selbst dem Dryblend zugegeben wurden.

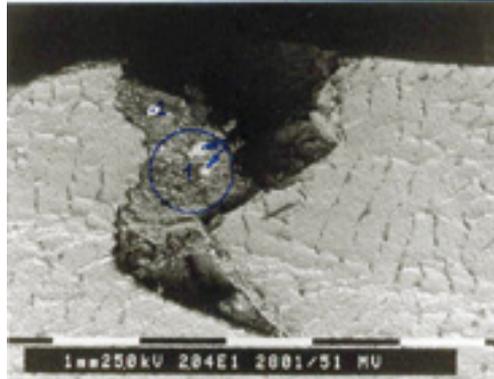


Bild 2.5: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Stippe

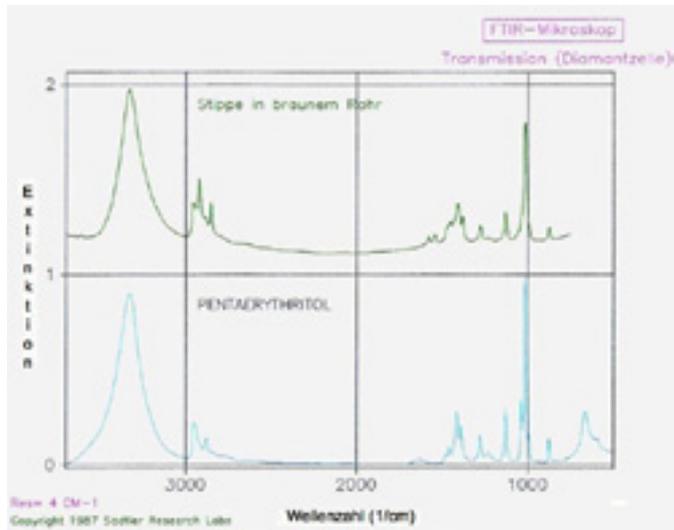


Bild 2.6: Mikro-FTIR-Spektrum einer Stippe im Vergleich zu Pentaerythritol



Bild 2.7: Photo des Sublimats

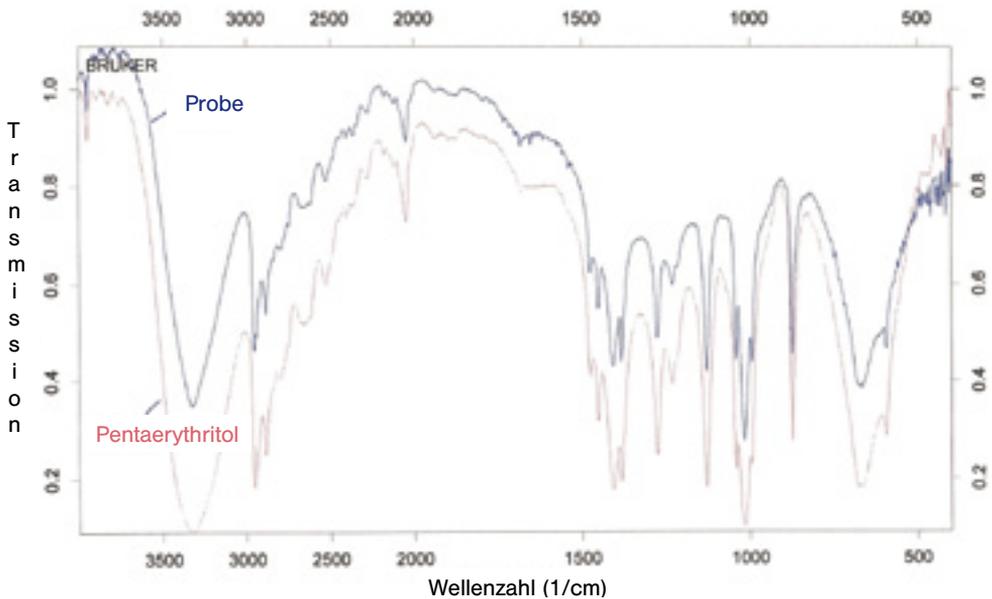


Bild 2.8: FTIR-Spektrum des Sublimats im Vergleich zu Pentaerythritol

2.3 Plate-out in Werkzeug und Adapter

2.3.1 Typische Zusammensetzungen von Belägen im Werkzeug

In den Tabellen 2.1 und 2.2 sind analytische Untersuchungen des Plate-outs im Werkzeug aus der Praxis zusammengefasst. Weitere Untersuchungen sind in [15] dokumentiert. Diese Untersuchungen bestätigen qualitativ die Angaben von Lippold [6]. Es werden hauptsächlich anorganische Bestandteile (in der Summe zwischen 65 und 98 %) und eher untergeordnet organische Bestandteile wie Gleitmittel, Fettsäuren und Acrylate gefunden. Interessant ist, dass nicht nur Rezepturbestandteile, sondern auch Reaktionsprodukte aus der Stabilisierung des PVC nachgewiesen werden können. Es wurden bis zu 15 % Chlorid gefunden, die hauptsächlich dem Calcium und Blei im Falle der Bleistabilisierung bzw. Calcium und Zink im Falle der Calcium-Zink-Stabilisierung zugeordnet werden können. Interessant ist außerdem, dass sich die Zusammensetzung des Plate-outs im Werkzeug deutlich von der des Plate-outs in der Kalibrierung unterscheidet (siehe Abschnitt 2.4). Diese Analysen des Plate-outs im Werkzeug zeigen, dass nur die Bestandteile, die aus der Harzschmelze migriert sind, gefunden werden, was aber keinen Aufschluss über die Ursache gibt. Einerseits wird dadurch Lippoldts Mechanismus [6] indirekt eine gewisse Allgemeingültigkeit zugesprochen, andererseits müssen Verarbeiter selbst Plate-out-Versuche machen, um das Phänomen zu systematisieren, besser zu verstehen und Einflussfaktoren zu kennen.

Tabelle 2.1: Chemische Zusammensetzung (halbquantitativ in Prozent) von Plate-out im Werkzeug bei der Profilextrusion

	Profil								
Titan	12	15	22	11	5	10	7	10	16
Blei	21	23	31	34	36	31	0	0	0
Calcium	15	11	5	8	13	12	17	19	12
Zink	0	0	0	0	0	0	4	1	2
Organika	17	20	14	22	16	16	29	22	35
Chlorid	pos.	pos.	8	pos.	0,3	0,4	pos.	pos.	pos.

Tabelle 2.2: Chemische Zusammensetzung (halbquantitativ in Prozent) von Plate-out im Werkzeug bei der Platten- und Rohrextrusion

	Rohr	Rohr	Rohr	Rohr	Platte
Titan	30	0	4	25	17
Blei	9	27	64	0	0
Calcium	7	18	4	10	17
Zink	0	0	0	2	2
Organika	22	24	2	35	23
Chlorid	pos.	2	15	pos.	pos.

2.3.2 Experimenteller Teil

Die Komponenten wurden in einem Heißmischer innerhalb von 5 Minuten auf 120°C erhitzt, danach 24 h gelagert und anschließend 90 Minuten auf einem konischen Doppelschneckenextruder KMDL 25 (Hersteller: Krauss-Maffei, München) extrudiert.

Extrudereinstellungen:

- Zone 1 180°C
- Zone 2 190°C
- Schneckenentperierung 180°C
- Schneckendrehzahl 20 min⁻¹
- Werkzeug 195°C
- Ausstoß 3,2 bis 3,5 kg/h
- Massetemperatur 190 bis 193°C

Jede Beschichtung von sowohl Anatas- und als auch Rutil-Pigmenten führt zu einer Abnahme der maximalen PEMK-Signals bzw. bezüglich U_{MAX} . Darüber hinaus wird in einigen Fällen die Abklingrate des PEMK-Signals mit zunehmender Dicke der Beschichtung größer. Beide Ergebnisse weisen auf eine Erhöhung der Photostabilität von Polymeren, die Titandioxid-Pigmente enthalten, hin.

Last but not least: PEMK-Parameter wie z.B. U_{MAX} geben eine schnelle Indikation zur Bewitterbarkeit von Titandioxid-Pigmenten.

3.4 Photoblueing

Obwohl dieser Effekt in Europa nicht unbekannt ist, gab es in der Vergangenheit wenig Veröffentlichungen [3, 30, 31, 32, 33], die sich mit dem Mechanismus des Photoblueings beschäftigen. Deshalb wurde dieses Phänomen von uns intensiv untersucht. Erstes Ziel war es, Systeme und Versuchsbedingungen zu finden, die eine systematische Untersuchung des Photoblueings erlaubt.

3.4.1 Experimentelle Grundlagen

Unsere Versuche basieren auf einer Mischung, die aus 100 phr S-PVC, 5 phr oberflächenbehandelte Kreide, 7 phr Modifier, 4 phr Weißpigment und 5 phr Stabilisator-Gleitmittel-Onepack bestehen. Die Rezepturbestandteile wurden gemischt, bei 170 °C auf einem Walzenstuhl unter konstanten Bedingungen plastifiziert und anschließend zu 2 mm dicken Pressplatten verpresst. Die daraus gewonnenen Probekörper wurden im Xenotest (Beta-LM, Hersteller: Atlas) und im Freien (Arnoldstein, Österreich) für die Photoblueing-Tests bewittert. Um eine leichtere Vergleichbarkeit der Messreihen zu erzielen, haben wir die b-Werte immer auf 5 normalisiert.¹

3.4.2 Ergebnisse und Diskussion

3.4.2.1 Reproduzierbarkeit und Vergleich Xenotest mit Außenbewitterung

Als erstes haben wir die Reproduzierbarkeit der Xenotest-Versuche untersucht und die erhaltenen Ergebnisse mit den Untersuchungen in der Freibewitterung verglichen. Als optimale Methode erwies sich in diesem Fall der Xenotest, der konstante Bestrahlungsbedingungen und reproduzierbare Ergebnisse liefert (Bilder 3.19 und 3.20). Darüber hinaus

¹ Wenn man die absolute Änderung des b-Werts Δb betrachten möchte, so könnte man von den absoluten, initialen b-Werten und den normierten Werten in den Tabellen ausgehen. Man wird jedoch feststellen, dass die Regel gilt: je höher der anfängliche b-Wert ist, umso größer wird das Δb sein.

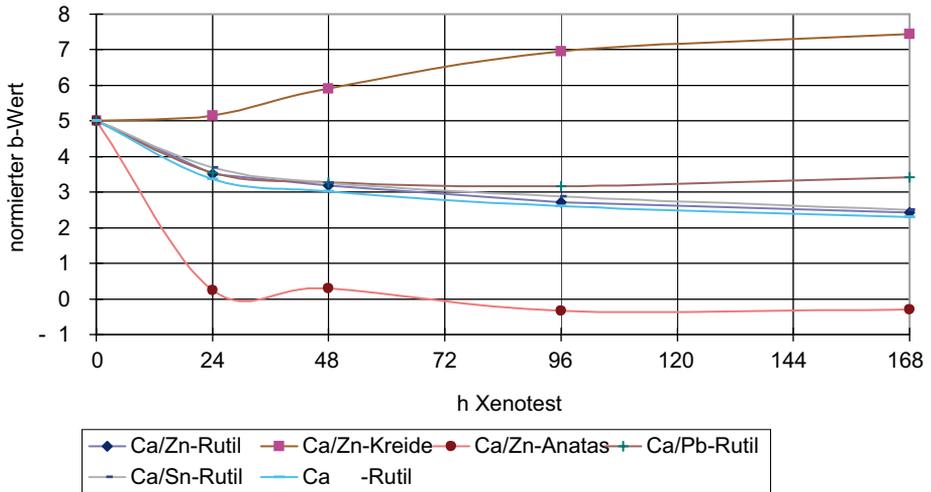


Bild 3.19: Änderung im normalisierten b-Wert verschiedener Mischungen, gemischt und gemessen im Xenotest 1997

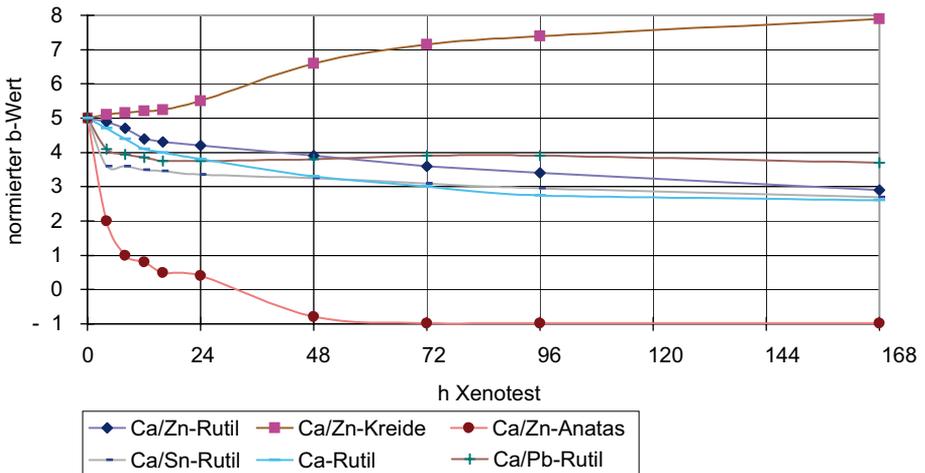


Bild 3.20: Änderung im normalisierten b-Wert verschiedener Mischungen, gemischt und gemessen im Xenotest 1999

konnte festgestellt werden, dass sich die stärksten Effekte im Xenotest bereits innerhalb der ersten 24 h abspielen. Die Xenotest-Ergebnisse korrelieren qualitativ sehr gut mit den korrespondierenden Resultaten aus der Freibewitterung (Bild 3.21). Bezüglich der Änderung im b-Wert entsprechen die ersten 4 bis 24 Stunden im Xenotest etwa der erste Woche in der Außenbewitterung in Arnoldstein, vermutlich auch in Abhängigkeit von der Jahreszeit und der Witterung.

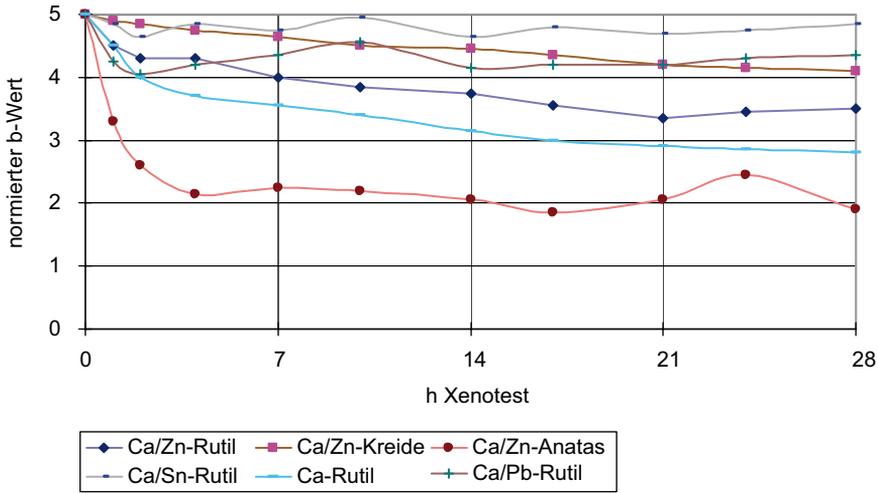


Bild 3.21: Änderung im normalisierten b-Wert der Mischungen aus Bild 3.20, gemischt und gemessen in der Außenbewitterung in Arnoldstein

3.4.2.2 Erwartungen bezüglich der Einflüsse der Profilbestandteile

Einführend wurde auf das photochemische Grundgesetz von Draper und Grotthus hingewiesen, nach dem nur das von einem Stoff absorbierte Licht photochemisch wirksam ist. Von weiterem Interesse ist die Abschätzung der Schichtdicke, in der sich derartige Photoreaktionen abspielen. Gemäß Bild 3.7 kann man von weniger als dreißig Mikrometern Eindringtiefe ausgehen, die allerdings nach unserem Ermessen mit der Menge an eingesetztem Titandioxid variieren sollte.

Betrachtet man die o. g. Formulierung, so sollten im ultravioletten Bereich des Sonnenlichts der Modifizier auf Acrylatbasis, das Weißpigment und eventuell Bestandteile des Stabilisator-Gleitmittel-Onepacks absorbieren und Photoreaktionen induzieren. S-PVC und Kreide sollten einen eher untergeordneten Einfluss haben. Anders könnte der Fall für gepropfte Polymere liegen. Titandioxid kommt, wie bereits erwähnt, in zwei Modifikationen, Rutil und Anatas, vor, wobei die beiden Kristallformen teilweise unterschiedliche Bereiche des Lichts absorbieren (Bild 3.2).

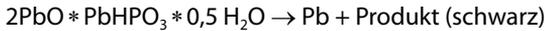
Rutil ist bekanntermaßen ein schlechterer Photokatalysator bzw. ein besserer UV-Stabilisator als Anatas. Aufgrund seiner erhöhten Photoaktivität begünstigt Anatas, wie wir wissen, die Oxidation von PVC deutlich mehr als Rutil. Aus diesem Grund wird in der Branche eigentlich nur Titandioxid vom Rutil-Typ als Weißpigment eingesetzt. Man versucht u. a. diese Katalysatorfunktion durch Oberflächenbehandlungen (Coating) zu beeinflussen. Das Coating hat einen merklichen Einfluss auf die Photokatalyseigenschaften des Titandioxids. Diese Eigenschaft wurde im Abschnitt 3.3 bereits für eine Reihe von Rutil- und Anatas-Typen mit verschiedenen Coatings beschrieben. Dabei wurden wesentliche Unterschiede in

den einzelnen Proben gefunden. Fremdionen im Kristallgitter beeinflussen die Photoaktivität [5, 29]. Die Pigmentmenge bestimmt das Absorptionsverhalten und damit die Eindringtiefe des Lichts. Deshalb erwarten wir von der Seite des Titandioxids den größten Einfluss auf das Photoblueing.

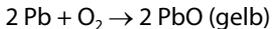
3.4.2.3 Einflüsse des PVC-Stabilisators

Beim Vergleich der gängigen Stabilisierungssysteme wurden deutlich, dass die Unterschiede des Photoblueings innerhalb der ersten zwei Tage sehr gering sind und erst nach vier Tagen größere Unterschiede auftreten, die bei der Langzeitbewitterung aber wieder verschwinden (Bild 3.22).

Eigentlich ist es unerklärlich, dass sich das bleistabilisierte Profil (Ca/Pb) scheinbar besser verhält als die anderen drei Stabilisierungsarten. Wir glauben derzeit, dass im Falle von Ca/Pb zwei Reaktionen ablaufen, das Photoblueing und das Photogreying. Beim Photogreying wird eine (kleine) Menge metallisches Blei gebildet [34], das dann in einem weiteren Schritt durch Luftsauerstoff zu gelber Bleiglätte (PbO) oxidiert wird (Formeln 3.8 und 3.9). Das kanariengelbe PbO wirkt als Pigment und führt zu einer Erhöhung des b-Werts. Daher sieht das Profil weniger blau aus. Dadurch scheinen Bleistabilisatoren weniger Photoblueing zu verursachen wie andere Stabilisierungssysteme. Sollte diese Theorie stimmen, müssten wir also entweder PbO oder metallisches Blei nachweisen können.



Formel 3.8: Bildung von metallischem Blei aus zweibaschem Bleiphosphit in Gegenwart von Titandioxid und Sonnenlicht



Formel 3.9: Oxidation von metallischem Blei zu gelben Bleioxid

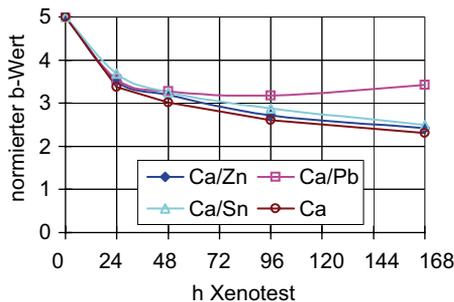


Bild 3.22: Vergleich der Änderung des b-Werts im Xenotest für eine Calcium-Zink- (Ca/Zn), eine Calcium-Blei- (Ca/Pb), eine Calcium-Zinn- (Ca/Sn) und eine schwermetallfreie (Ca) Rezeptur

Tabelle 3.6: Änderung der L a b-Werte eines Ca/Pb-Profiles mit Rutil ohne Oberflächenbehandlung nach 24-stündiger Bestrahlung in verschiedenen Atmosphären mittels Xenonhochdrucklampe (XBO 100, 12 cm Abstand zur Lampe)

Atmosphäre	L	a	b
Nullprobe	93,6	0,34	8,10
Stickstoff	93,2	-0,31	3,30
Luft	93,9	0,16	4,38
Sauerstoff	94,7	0,17	5,35

Wir haben versucht, diese Hypothese durch Versuche zu stützen. Dazu haben wir ein Rutil ohne Oberflächenbehandlung ausgewählt (Tabelle 3.6). Es ist photochemisch aktiver als das Standardpigment. Das Photoblueing ist deshalb signifikant stärker. Wir haben die Probe in einer Quarzküvette in Sauerstoff-, Luft- und Stickstoffatmosphäre mit einer Xenonhochdrucklampe bestrahlt und anschließend die Farbe vermessen (Tabelle 3.6). Überraschenderweise finden wir eine Reduktion des L-Werts in Abwesenheit von Sauerstoff (Stickstoffatmosphäre). Das heißt, dass mit großer Wahrscheinlichkeit metallisches Blei (Pb-0) gebildet wurde. Außerdem ist das Delta im b-Wert (Δb) zur Nullprobe am größten. Im Falle von Luft steigt der L-Wert etwas an und Δb zur Nullprobe ist um etwa eine Einheit geringer. Im Falle von Sauerstoff steigt L noch weiter an und Δb zur Nullprobe ist noch kleiner. Dieses Ergebnis stützt unsere Hypothese.

3.4.2.4 Einflüsse des Stabilisatorherstellers

Um einen eventuellen Einfluss des Stabilisatorherstellers bzw. deren Formulierungstechnik zu eruieren, haben wir am Markt verfügbare Calcium-Zink-Systeme verschiedener Hersteller im Jahre 1996 miteinander verglichen. Bild 3.23 zeigt, dass das Phänomen bei allen Herstellern auftritt, wenngleich minimale Unterschiede zu erkennen sind. Dies ist auf die unterschiedliche Zusammensetzung zurückzuführen. So hat Kläß gefunden, dass β -Diketone das Photoblueing verringern [35]. Das ist auch logisch, denn solche Costabilisatoren verbessern die Anfangsfarbe dadurch, dass sie Polyensequenzen unterbrechen. Damit ändert sich das Absorptionsverhalten des Profils. Nach Draper und Grothaus wird deshalb weniger Licht absorbiert. Wenn weniger Licht absorbiert wird, werden auch weniger photochemische Reaktionen ausgelöst. Außerdem haben wir festgestellt, dass Antioxidantien einen ähnlichen Effekt haben. Wie in Bild 3.24 dargestellt, führt die Zugabe von Bisphenol A (BPA) zu einer deutlichen Verringerung des Photoblueings in Abhängigkeit von der Konzentration. Das legt nahe, dass es sich bei diesem Phänomen um einen radikalischen Prozess handelt, da die Wirkung von BPA als Antioxidans auf dessen Eigenschaft beruht, Radikale abzufangen.

Leider stellen β -Diketone und Antioxidantien in diesem Zusammenhang keine absolute Lösung dar, da sie das Photoblueing nur abschwächen. Je höher die Einsatzmenge ist, umso stärker wird der Effekt. Allerdings gehen mit erhöhtem Einsatz dieser Substanzen andere

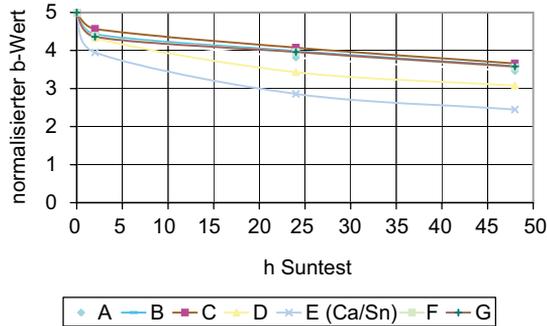


Bild 3.23: Vergleich der Änderung des b-Werts im Suntest für Calcium-Zink-Stabilisatoren unterschiedlicher Hersteller (100 phr PVC [$k = 68$], 7 phr KM 355, 7 phr oberflächenbehandelte Kreide, 5 phr Titandioxid (Rutil-Typ); 760 W/m^2 ; 35°C)

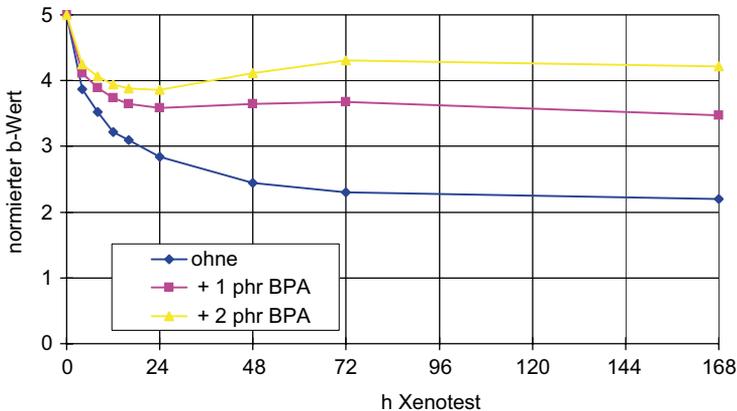


Bild 3.24: Vergleich der Änderung des b-Werts im Xenotest für eine Ca/Zn-Rezeptur bei unterschiedlicher Konzentration von Bisphenol A (BPA)

Problem einher: Der Preis steigt, die Rheologie ändert sich und es kann zu Plate-out kommen.

Aufgrund dieser Untersuchungen und wegen des Ausstiegs aus Blei in den nächsten zehn Jahren [36] haben wir für die weiteren Untersuchungen ein Calcium-Zink-System (Ca/Zn) als Standardstabilisator gewählt. Nachdem die Stabilisierungsart Ca/Zn fixiert worden war, sollte der Einfluss der anderen Rezepturbestandteile geprüft werden.

3.4.2.5 Einflüsse von PVC, Kreide und Verarbeitungsbedingungen

Die Hauptkomponente im System ist PVC. Deshalb wurde S-PVC mit einem k -Wert zwischen 67 und 68 von verschiedenen Herstellern geprüft (Bild 3.25). Wie erwartet konnte

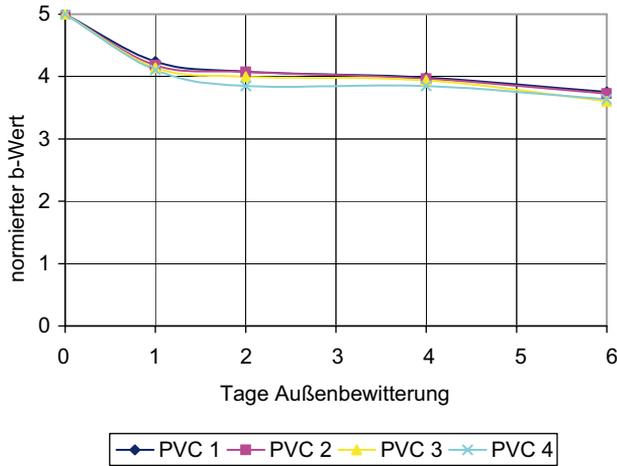


Bild 3.25: Vergleich der Änderung des b-Werts in der Außenbewitterung für S-PVC verschiedener Hersteller mit einer Ca/Zn-Rezeptur

für S-PVC kein unterschiedliches Photoblueing bezüglich des normierten b-Werts in der Außenbewitterung beobachtet werden.

Ähnliches wurde für die als Füllstoff eingesetzte Kreide beobachtet. Hierzu muss aber bemerkt werden, dass nur zwei unterschiedliche Kreiden untersucht wurden. Ebenso wurden unterschiedliche Verarbeitungsbedingungen auf ihren Einfluss auf das Photoverhalten untersucht. Erwartungsgemäß wurde kein erkennbarer Einfluss gefunden.

3.4.2.6 Einflüsse von Modifizier und Weißpigment

Aufgrund der Lichtabsorptions- bzw. Photokatalyseeigenschaften haben wir größere Effekte des Modifiers und des Weißpigments auf das Photoblueing erwartet. Um diese zu untersuchen, haben wir Versuche mit zwei Modifiern (je ein Acrylat- und ein CPE-Modifier) und zwei Weißpigmenten – Titandioxid (Rutil-Typ) und Zinksulfid (ZnS) – durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Proben mit ZnS eine deutlich geringere Änderung im b-Wert aufweisen (Bild 3.26). Dies ist dadurch zu erklären, dass ZnS weniger photokatalytisch aktiv ist als Titandioxid, wodurch der Photoblueingeffekt in Gegenwart von ZnS auch deutlich schwächer ausfällt. In Bild 3.26 ist auch ein Unterschied in der Änderung des b-Wertes zwischen den beiden Modifiern bei den mit ZnS pigmentierten Proben zu erkennen. Acrylat-Modifier können durch die Anwesenheit von Carbonylgruppen ultraviolettes Licht absorbieren, was in Gegenwart von ZnS einen wesentlichen Einfluss auf das Kurzzeitbewitterungsverhalten hat. Im Falle von Titandioxid ist der photokatalytische Effekt zu dominierend, sodass zwischen Acrylat und chloriertem Polyethylen keine Unterschiede zu finden sind. Es kann also gesagt werden, dass dem Titandioxid beim Photoblueing die größte Rolle zuteil wird.