

Effekte und Echtheiten von optischen Aufhellern in Kunststoffen*

Von J. LANTER und G. ANDERS

CIBA Aktiengesellschaft, Basel

Optische Aufheller sind in der Textilveredlungsindustrie, in der Waschmittelindustrie und in der Papierindustrie zu einem festen Begriff geworden. Obwohl mehrfach Stimmen gegen die Verwendung optischer Aufheller laut wurden, sind die Weißtöner nicht mehr aus diesen Industrien wegzudenken. Der Grund dafür liegt nicht so sehr in der technischen Qualität der früheren Aufheller, sondern vielmehr im neuartigen, unbekanntem Effekt, der sich damit erzielen läßt.

In den letzten Jahren hat nun eine stürmische Entwicklung neuer optischer Aufheller eingesetzt, welche bedeutend bessere Eigenschaften und Echtheiten aufweisen und damit neue Applikationsgebiete erschlossen haben. Von besonderem Interesse ist der Einsatz für Synthesefasern und Kunststoffe.

Jedes ungefärbte Material – Natur- oder Kunststoff – weist normalerweise einen mehr oder weniger deutlich sichtbaren Gelbstich auf. Zudem wird dieser Gelbstich im Verlaufe der Zeit durch Alterserscheinungen immer ausgeprägter. Es bestand deshalb schon sehr früh eine Notwendigkeit, das Aussehen ungefärbter oder weißer

Materialien zu verbessern. Chemische Bleichmittel und Bläufarbstoffe sind altbekannte Hilfsstoffe. Ihre Wirkung ist jedoch im Vergleich zu optischen Aufhellern nur gering.

Abb. 1 zeigt die Remissionskurve einer handelsüblichen Polyesterfaser im Bereich von 320 bis 600 $m\mu$ (Kurve 1). Die Remissionswerte erreichen im langwelligen Bereich im Maximum 92% (bezogen auf Bariumsulfat) und fallen mit abnehmender Wellenlänge stark ab. Das Defizit im Blaubereich ist deutlich sichtbar. Im UV-Bereich, unter 400 $m\mu$ (schraffierte Fläche) nimmt die Remission weiterhin sehr stark ab. Gerade dieser Kurvenanteil ist für die Wirkung von optischen Aufhellern aber von ausschlaggebender Bedeutung. Setzt man derselben Faser eine geringe Konzentration eines optischen Aufhellers zu (Kurve 2), wird nahezu sämtliches UV-Licht absorbiert und in bekannter Weise in Fluoreszenzlicht transformiert. Im sichtbaren Bereich entsteht ein ganz neuer Kurvenzug mit einem ausgeprägten Maximum im Blaubereich. Diese kombinierte Kurve, welche die Remission mit überlagerter Fluoreszenz ($R+F$) wiedergibt, wird im folgenden als Fluoreszenz/Remissions-Kurve bezeichnet. Derartige Messungen lassen sich selbstverständlich nur mit Spektrophotometern durchführen, bei denen die Probe mit einer

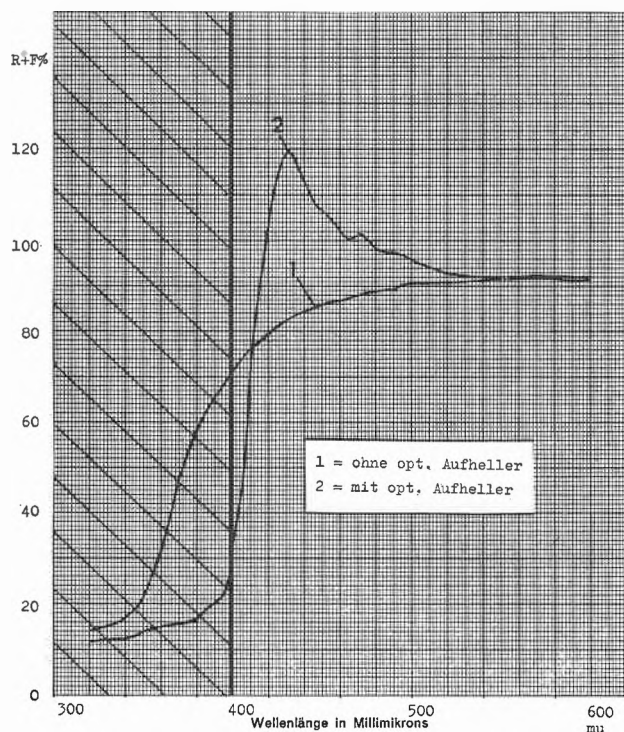


Abb. 1. Fluoreszenz/Remissions-Kurven von Polyesterfasern

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

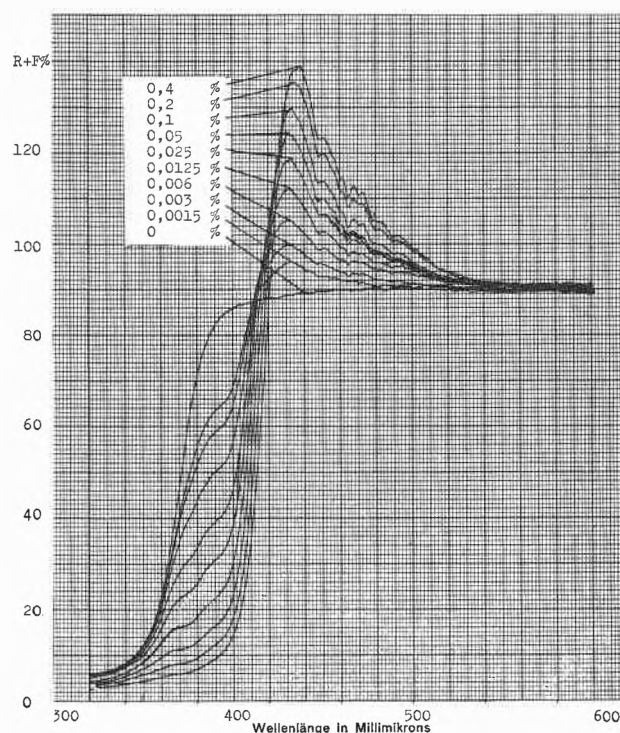


Abb. 2. Fluoreszenz/Remissions-Kurven von Weich-PVC (2% Anatase) mit verschiedenen Konzentrationen an optischem Aufheller

tageslichtähnlichen Lichtquelle, z.B. Xenonlampe, angestrahlt und das remittierte Licht spektral zerlegt wird. Soweit registrierende Geräte diese Möglichkeit nicht zulassen, können sie mit relativ einfachen Mitteln umgebaut werden.

Je nach Einsatzkonzentration des optischen Aufhellers variieren die Effekte in weiten Grenzen (Abb.2). In mattiertem Weich-PVC (2% Anatas) bringen bereits 0,0015% Aufheller eine sichtbare Verbesserung des Weißeffektes. In transparenten Materialien genügen vielfach schon 0,0005 bis 0,005% Aufheller bzw. 5 bis 50 p.p.m. zur Kompensation des natürlichen Gelbstiches. Da die geringe Konzentration an optischem Aufheller nur einen Teil des vorhandenen UV-Lichtes absorbiert, kann durch Erhöhen der Aufhellermenge mehr und mehr UV-Licht in sichtbares Fluoreszenzlicht transformiert werden. Dabei ist die Zunahme der Fluoreszenz bzw. des Weißeffektes annähernd proportional dem Logarithmus der Aufhellerkonzentration. Eine Verdopplung der Aufhellerkonzentration bringt deshalb nicht eine Verdopplung des Weißeffektes, sondern nur eine Verbesserung um einen bestimmten Betrag. Das Maximum des Effektes wird erreicht, wenn durch den vorhandenen Aufheller sämtliches UV-Licht absorbiert wird (in Abb.2 bei etwa 0,4%) oder wenn die steile Flanke der Fluoreszenz/Remissions-Kurve zu stark in den sichtbaren Be-

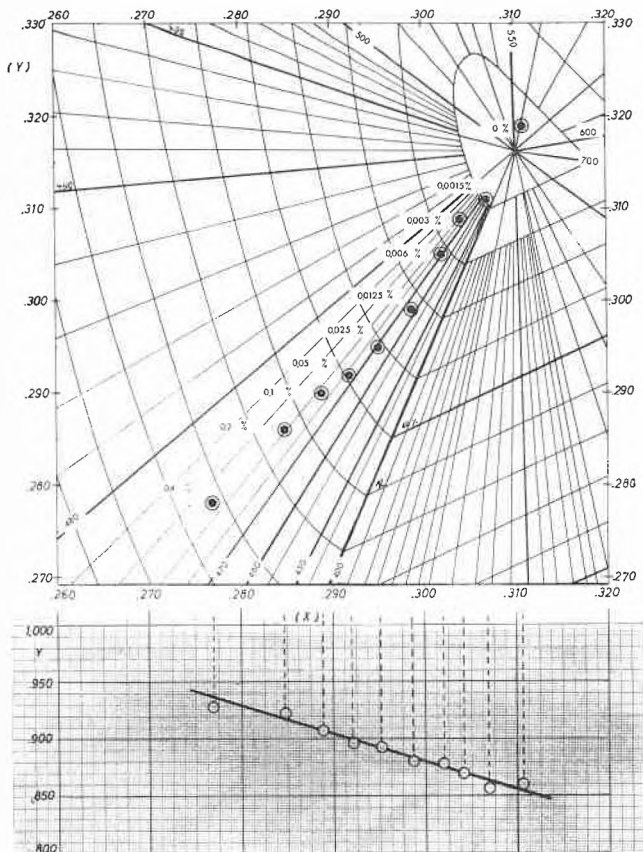


Abb. 3. Farbort für aufgehellte Weich-PVC-Folien (2% Anatas) mit verschiedenen Konzentrationen an optischem Aufheller

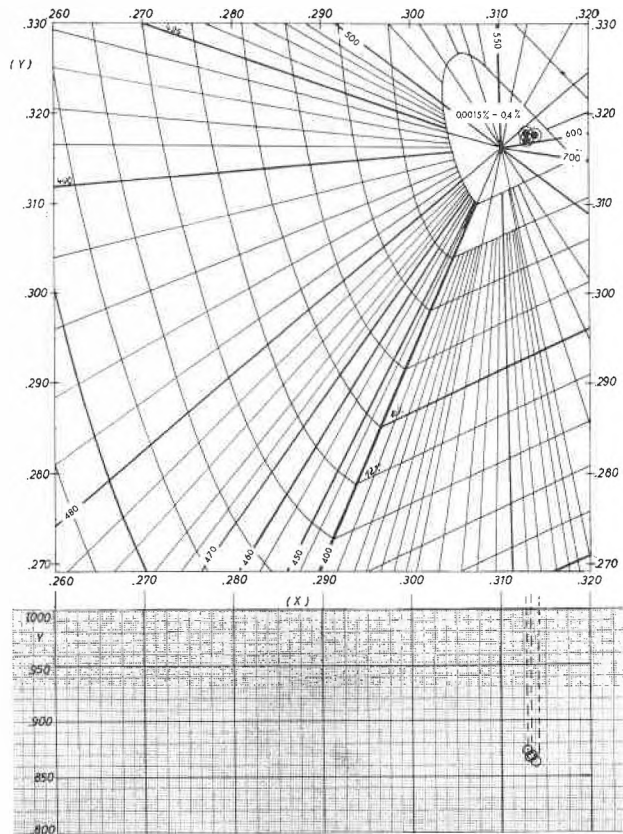


Abb. 4. Wie Abb.3, Beleuchtung mit Glühlampe

reich verschoben ist und damit die eigene Fluoreszenz löscht.

Derartige Fluoreszenzkurven geben in verschiedener Hinsicht eine sehr detaillierte Auskunft – im besonderen sei darauf hingewiesen, daß für alle wirksamen Aufheller das Maximum der Fluoreszenz/Remissions-Kurve ungefähr im Bereich zwischen 420 und 440 mμ liegt –, sind aber für eine vergleichende Beurteilung der Weißeffekte nur bedingt brauchbar. Sehr übersichtliche Resultate liefert hingegen die Darstellung in der CIE-Farbtabelle, wobei zusätzlich die Werte für die Helligkeit (Y) angeführt sind. Derartige Messungen lassen sich sowohl mit einem Spektralphotometer als auch mit einem Filterphotometer durchführen, sofern eine tageslichtähnliche Lichtquelle verwendet werden kann.

Abb. 3 gibt dieselbe Konzentrationsstufe eines optischen Aufhellers in Weich-PVC wieder wie Abb. 2. Der Farbort des nichtaufgehellten Musters liegt nahe des Unbuntpunktes. Mit zunehmender Aufhellerkonzentration wird die blaue Nuance ausgeprägter, die Sättigung nimmt ungefähr auf der farbtongleichen Wellenlänge von 470 mμ dauernd zu, und gleichzeitig steigt die Helligkeit an.

Für die Wirksamkeit eines optischen Aufhellers ist eine UV-haltige Lichtquelle unbedingte Voraussetzung. Je nach UV-Anteil kann der Weißeffekt sehr stark variieren. Als Extremfall ist in Abb. 4 dieselbe Weißstufe wie in Abb. 3 festgehalten, jedoch anstelle der Xenonlampe

mit einer normalen Glühlampe belichtet. Sämtliche Muster der Konzentrationsstufe fallen praktisch in einem Farbort zusammen. Dieses Resultat ist aus dem Vorhergesagten zu erwarten. Praktisch wird diese Verschiebung des Farbortes wesentlich gemildert, da bei dem gelben Licht der Glühlampe Unterschiede im Weißton ohnehin nur sehr schwer wahrnehmbar sind und anderseits mehr und mehr Fluoreszenzröhren, speziell in Fabrikations- und Verkaufslökalen, Verwendung finden, welche einen ausgeprägten UV-Anteil aufweisen.

Aufhelleffekte sind nicht durch den Aufheller gegeben, sondern kommen durch eine Wechselwirkung von Aufheller und Substrat zustande.

Abb. 5 zeigt Fluoreszenz/Remissions-Kurven desselben Aufhellers in Polyäthylen (Kurve 2) und Polypropylen (Kurve 4). In diesem Fall kann aufgrund der Analogie der Kurven ausgesagt werden, daß die Aufhelleffekte in Polyäthylen wesentlich besser sind als in Polypropylen. Die Ursache ist leicht ersichtlich in der unterschiedlichen Remission der nichtaufgehellten Substrate (Kurve 1 bzw. 3). Die Remissionskurven der aufgehellten Substrate ohne überlagerte Fluoreszenz lassen sich übrigens durch Vorschalten eines geeigneten UV-Filters ohne Schwierigkeiten messen und sind identisch mit den Remissionskurven von nichtaufgehelltem Material.

Ein anderes Beispiel liefert Abb. 6. Hier sind die Remissionskurven im sichtbaren Bereich für Hart-PVC (Kurve 1) und Acetylcellulose (Kurve 3) praktisch gleich, dagegen ist die Remission im UV-Bereich für Hart-PVC wesentlich kleiner. Dies bewirkt, daß durch den optischen Aufheller (Kurve 2) nur relativ wenig zu-

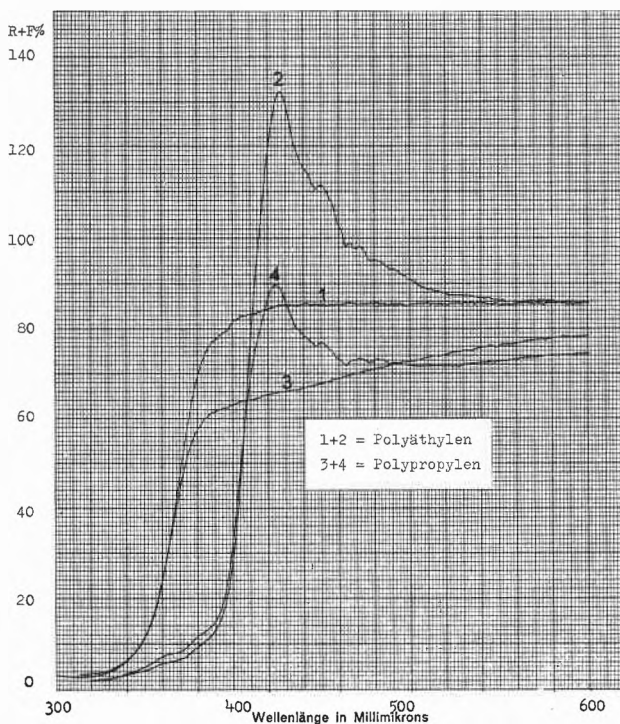


Abb. 5. Fluoreszenz/Remissions-Kurven von aufgehelltem Polyäthylen und Polypropylen

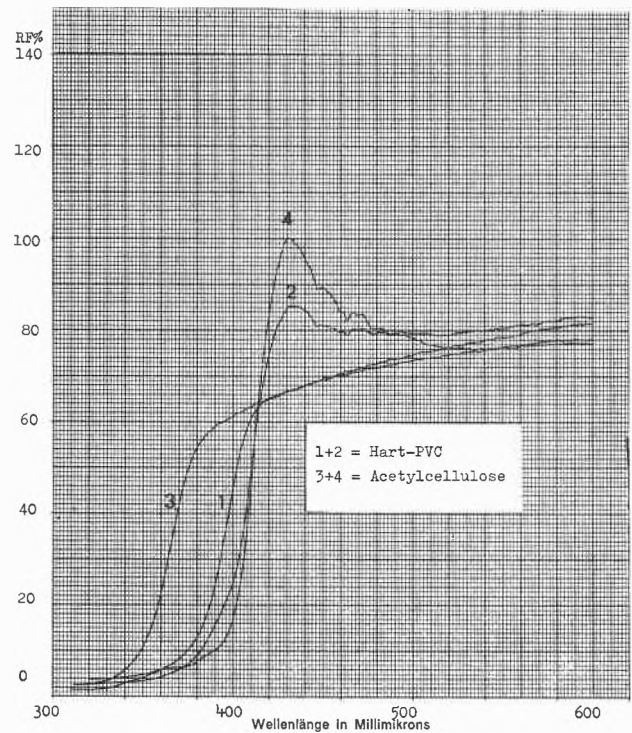


Abb. 6. Fluoreszenz/Remissions-Kurven von aufgehelltem Hart-PVC und Acetylcellulose

sätzliches UV-Licht absorbiert und in Fluoreszenzlicht transformiert werden kann, während in Acetylcellulose die gleiche Menge des Aufhellers zufolge erhöhter UV-Absorption eine höhere Fluoreszenz (Kurve 4) und damit bessere Weißeffekte ergibt.

Abb. 7 zeigt die Verhältnisse in der Farbtafel. Vorerst fällt auf, daß die geprüften Qualitäten von Polypropylen, Acetylcellulose und Hart-PVC deutlich gelbstichiger sind als Polyäthylen. Obwohl der Farbort für die drei erstgenannten Substrate praktisch zusammenfällt, liegen die

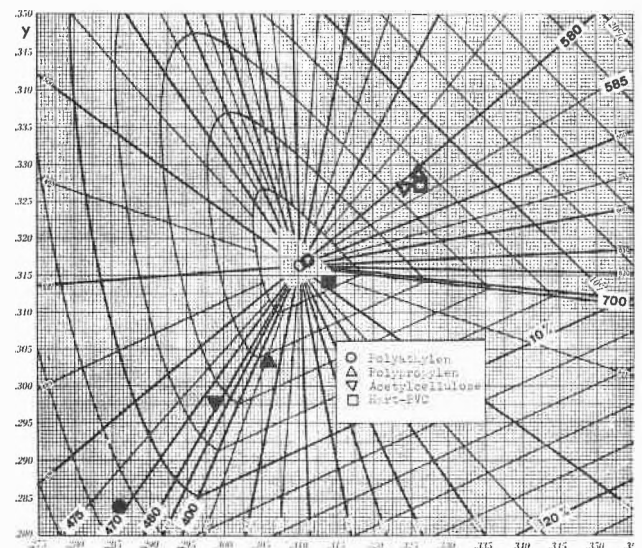


Abb. 7. Farbort für verschiedene Substrate bei gleicher Aufhellkonzentration

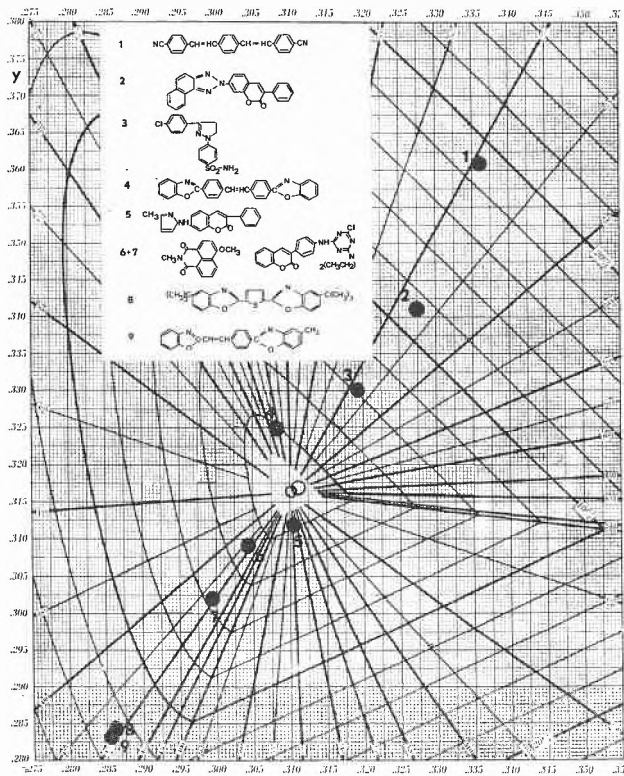


Abb. 8. Farbort für verschiedene Aufheller in Polyäthylen

Farborte der vergleichbar aufgehellten Muster weit auseinander. Der Ursache hierfür kann aus der Farbtabelle nicht mehr ersehen werden, sondern nur aus den Fluoreszenz/Remissionskurven (vgl. Abb. 6).

In diesem Zusammenhang muß beigefügt werden, daß die Verteilung bzw. die Löslichkeit des optischen Aufhellers einen sehr großen Einfluß auf den Weißeffekt ausübt. Schlechte Verteilung kann üblicherweise nicht nur an der unerwartet niederen Fluoreszenz, sondern meistens auch an der geringeren Absorption im UV-Bereich erkannt werden. In Extremfällen zeigen sich starke Änderungen im Verlauf der gesamten Fluoreszenz/Remissionskurve mit ausgeprägter Verschiebung des Fluoreszenzmaximums nach langen Wellenlängen.

Die unterschiedliche Löslichkeit muß auch als Ursache angesehen werden, weshalb an und für sich stark fluo-

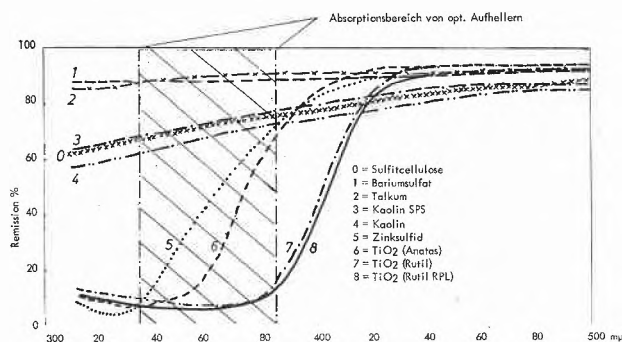


Abb. 9. Remission von Weißpigmenten in Pulverform

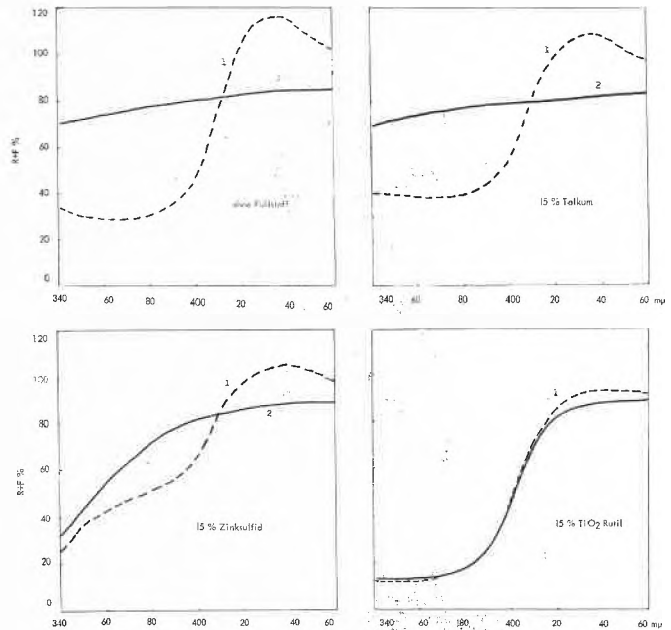


Abb. 10. Fluoreszenz/Remissionskurven verschieden gefüllter aufgehellter Papiere

reszierende Substanzen je nach Substrat gute bis ungenügende Aufhelleffekte bewirken. Als Beispiel sind in Abb. 8 verschiedene handelsübliche Aufheller (0,05%) in Polyäthylen eingearbeitet und ihre Farborte bestimmt worden. Die Skala reicht von starker bis deutlicher Verfärbung (Nrn. 1 bis 4) über schwache Aufhelleffekte (Nrn. 5 bis 7) zu sehr brillanten Weißtönen (Nrn. 8, 9).

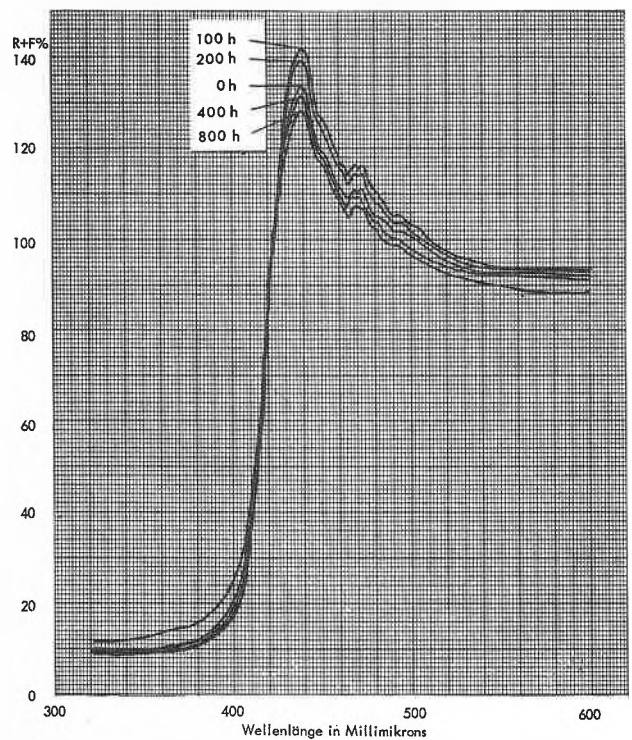


Abb. 11. Fluoreszenz/Remissionskurven aufgehellter Polyesterfasern nach verschiedener Belichtungszeit am Xenonstest

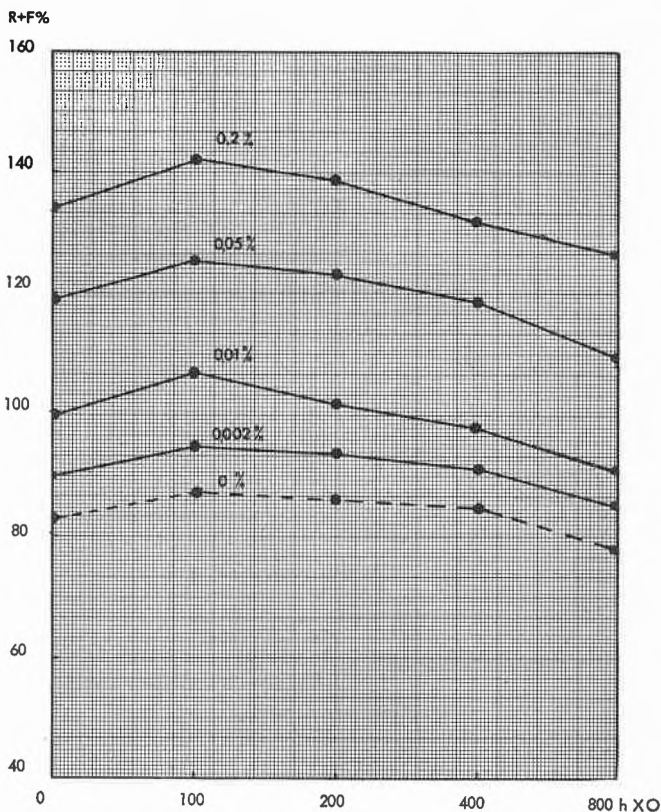


Abb. 12. Änderung der Fluoreszenz/Remission (Maximum) aufgehellter Polyesterfasern in Funktion der Belichtungszeit

In geeigneten Substraten sind alle Produkte sehr gute Aufheller.

Neben Substrat und Löslichkeit beeinflussen auch Zusatzstoffe, wie Weißpigmente, Füllstoffe, Absorber usw., den Aufhelleffekt zum Teil sehr stark. Durch UV-Absorber kann in ungünstigen Fällen der Weißeffekt nahezu vollständig unterdrückt werden. Ein illustratives Beispiel liefern auch Weißpigmente in Papieren, da sehr hohe Konzentrationen zum Einsatz kommen.

In Abb. 9 sind die Remissionskurven der reinen Pigmente festgehalten. Bariumsulfat und Talkum absorbieren im Absorptionsbereich von optischen Aufhellern praktisch nicht. Für Kaolin ist die Remissionskurve ähnlich wie für die reine Sulfitcellulose. Zinksulfid und Anatas absorbieren im UV-Bereich stark und Rutil sehr stark. Entsprechend zeigen auch die Remissionskurven gefüllter Papiere eine stark unterschiedliche Absorption im UV-Bereich (Abb. 10), und die Fluoreszenz/Remissions-Kurven ergeben das erwartete Bild. Bei 15% Rutil ist die zusätzliche Absorption des optischen Aufhellers und die entsprechende Fluoreszenz kaum mehr feststellbar.

Für den Einsatz in Kunststoffen kommt der Lichteuchtigkeit der optischen Aufheller eine besondere Bedeutung zu. Beste Werte sind bisher in Polyesterfasern (Polyäthylenglykolterephthalat) erreichbar mit Note 7 bis 8 nach dem Blaumaßstab. Aber auch auf andern

Substraten lassen sich heute für verschiedenste Ansprüche genügend lichteuchte Aufhellungen erzielen.

Abb. 11 zeigt Fluoreszenzkurven aufgehellter Polyesterfasern nach verschiedener Belichtungsdauer im Xenotest. Auffallenderweise steigt nach kurzer Belichtungszeit der Aufhelleffekt an, da der natürliche Gelbstich der Faser durch die Belichtung teilweise ausgebleicht wird. Erst nach 400 bis 800 Stunden Belichtung sinkt das Maximum leicht unter den Ausgangswert. Betrachtet man das Maximum der Fluoreszenzremission als repräsentativen Wert, so ergibt sich für verschiedene Konzentrationen an optischem Aufheller der folgende Verlauf in Funktion der Belichtungszeit: Abb. 12. Unter Berücksichtigung der Änderung der nichtaufgehellten Faser weist der Aufheller auf diesem Substrat tatsächlich eine sehr gute Lichteuchte auf. Eine ähnliche Information liefert die Farbtafel Abb. 13, in welcher nur mehr die unbelichteten, 100 und 800 Stunden belichteten Muster aufgeführt sind. Nach 800 Stunden Belichtung liegt der Farbort praktisch noch sehr nahe beim unbelichteten Muster. Auffallend ist der durchwegs starke Abfall der Helligkeit, was jedoch auf die ganz leichte Verschmutzung der Proben während der sehr langen Belichtungszeit zurückgeführt werden muß.

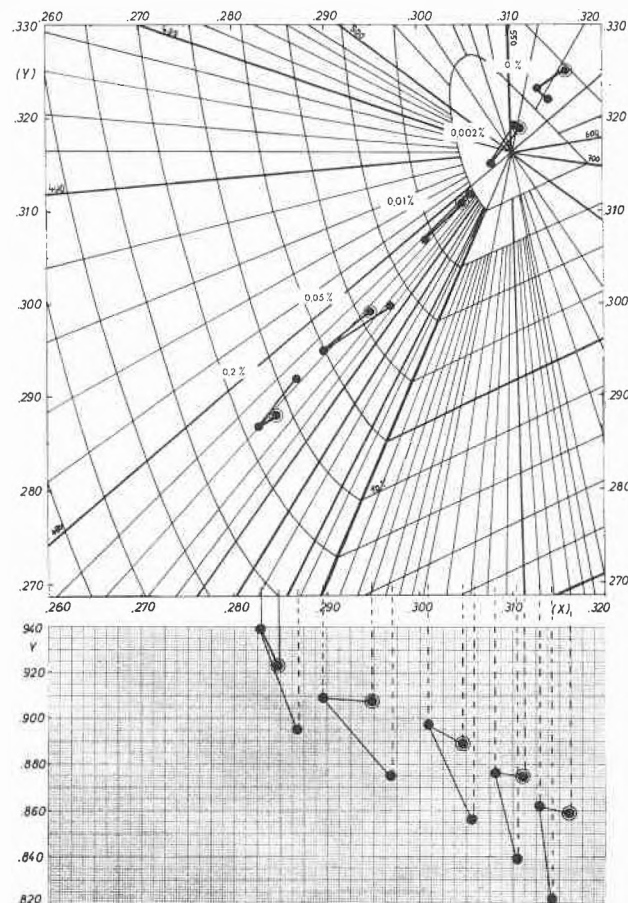


Abb. 13. Farbort belichteter, aufgehellter Polyesterfasern, (●—●—● 0 - 100 - 800 Stunden Xenotest)

Bei der Weiterverarbeitung von Kunststoff-Folien kann die Migrationsechtheit der Aufheller besonders zur Sprache kommen. Wie *Abb. 14* zeigt, sind die Verhältnisse unter Standardprüfbedingungen je nach Substrat und Temperatur stark unterschiedlich.

Von ganz besonderer Bedeutung ist in der Lebensmittelverpackungsindustrie die Elutionsechtheit. Versuche (*Tabelle 1*) nach Empfehlungen von Food and Drug bzw. der British Plastic Federation zeigen, daß aus den verschiedenen Kunststoffen durch Wasser und wässrige Lösungen keine meßbaren Mengen an optischen Aufhellern herausgelöst werden, während durch Alkohol/Wasser-Gemische und ölige Substanzen Spuren von Aufhellern in den verpackten Inhalt übergehen können.

Der Einsatz von optischen Aufhellern in Kunststoffen steht am Anfang einer Entwicklung. Viele Anforderun-

gen lassen sich heute schon erfüllen. Andere Probleme werden durch die Schaffung neuer Produkte gelöst werden.

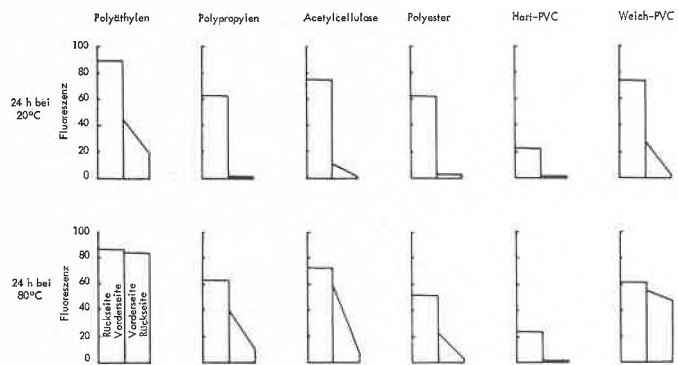


Abb. 14. Migrationsteste optisch aufgehellter Substrate

Tabelle 1. Elutionsteste an aufgehellten Substraten
Milligramm eluierter Aufheller pro 600 cm² Kunststoff (= 1 Liter Inhalt)

Qualität Verarbeitungstemperatur °C	Polystyrol GP 180°		Polystyrol schlagfest TG 180-190°		Polyäthylen HD 190-200°		Polyäthylen LD 180°	Polypropylen KM 61 210-220°
	5	200	5	200	5	200	200	200
Testlösungen								
1. Destilliertes Wasser	0	0	0	0	0	0	0	0
2. Wasser (Zitronensäure)	0	0	0	0	0	0	0	0
3. Wasser Na-Carbonat	0	0	0	0	0	0	0	0
4. Wasser/Äthanol	0	0	0	0	0	0,19	0,15	0,38
5. Olivenöl + 2% Ölsäure	0	0	0	0	0	2,4	4,0	1,3