

NEUE PRÜFTECHNIKEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DER SCHUTZWIRKUNG UND BESTÄNDIGKEIT VON POLYMEREN BESCHICHTUNGEN

M. Wanner¹ und T. Schauer²

¹IPA, Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung, Allmandring 37, 70569 Stuttgart
Tel.: + 49 (0) 711 68780-70, Fax: + 49 (0) 711 68580-79, E-Mail: mhw@ipa.fraunhofer.de

² IPA, Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung, Allmandring 37, 70569 Stuttgart
Tel.: + 49 (0) 711 68780-45, Fax: + 49 (0) 711 68580-79, E-Mail: tds@ipa.fraunhofer.de

Polymere Beschichtungen werden in großem Maßstab zum Schutz hochwertiger und korrosionssensitiver Oberflächen vor atmosphärischer Beanspruchung eingesetzt. Die Schutzwirkung solcher Beschichtungen hängt wesentlich von ihrer Beständigkeit gegenüber Temperaturschwankungen, Wasser und UV-Licht ab. Zur Charakterisierung der Schutzwirkung von polymeren Beschichtungen werden neben der langwierigen Freibewitterung vermehrt Prüftechniken eingesetzt, die eine zeitgeraffte Beschichtungsalterung provozieren und so die Prüf- und Entwicklungszeiten verkürzen. Im Folgenden werden drei neue Prüftechniken vorgestellt, die in kurzer Zeit quantitative Aussagen über die Schutzwirkung und Beständigkeit polymerer Beschichtungen gegenüber den Beanspruchungsparametern Temperaturschwankungen, Wasser und UV-Licht ermöglichen.

Beschichtung, Kurzzeitprüfung, Photodegradation, Wasseraufnahme, Barriere-wirkung

1 Einleitung

Die in den letzten Jahrzehnten erzielten Fortschritte bei der Verbesserung der Schutzwirkung und Beständigkeit von polymeren Beschichtungen haben dazu geführt, dass die zur Beurteilung der Beschichtungen erforderliche Dauer der Auslagerung unter Freibewitterung stetig angewachsen ist. Dieser Umstand verteuert und verlangsamt die Entwicklung von Beschichtungen signifikant, wenn keine zuverlässigen Alternativverfahren zur Verfügung stehen, die eine beschleunigte Beurteilung der Schutzwirkung und Beständigkeit von Beschichtungen erlauben. Diese kann sowohl durch Anwendung einer hochsensiblen Detektion als auch durch zeitraffende Laborbeanspruchungsmethoden erreicht werden.

2 Stand der Technik

Um fundierte Aussagen über die Langzeitschutzwirkung von Beschichtungen treffen zu können, werden auch heute noch Beschichtungen auf Bewitterungsstationen mehrjährig durch klimatische Einflüsse beansprucht. Dabei haben sich z.B. für Fahrzeugbeschichtungen die Freibewitterungsstationen in Florida als Standard etabliert [1]. Dem hohen Ausmaß an Praxisbezug stehen als Nachteile der Freibewitterung der Mangel an Reproduzierbarkeit, die fehlende Kontrolle und Kenntnis über das Ausmaß und die Anzahl der einwirkenden Beanspruchungsfaktoren sowie die für Systeme mit hoher Schutzwirkung nahezu inakzeptabel lange Testdauer gegenüber.

Die benannten Nachteile sind der Antrieb zur Entwicklung von Kurzzeittests wie dem zyklischen Korrosionstest (SAE J2334), dem Xenontest (z.B. DIN EN ISO 11341, 1998-2) oder dem VDA-Wechseltest (VDA 621-415), der kürzlich optimiert wurde [2]. Diese Tests beinhalten in der Regel nur einen Teil der potenziell relevanten Beanspruchungsparameter und erfordern ganz überwiegend Prüfdauern von mehreren Monaten, so dass sie nur eingeschränkt als Kurzzeittests gelten können.

Ein weiterer, wesentlicher Aspekt bei der Durchführung von Kurzzeittests ist die Charakterisierung des Ausmaßes der durch die Beanspruchung induzierten Schutzwirkungsverluste. Während diese konventionell durch visuelle Begutachtung auf der Grundlage von Muster-Schadensbildern erfolgt, gibt es ak-

tuell Bestrebungen, vermehrt direkt quantitative Charakterisierungsmethoden einzusetzen. Hierfür bieten sich insbesondere spektroskopische Methoden (z.B. (ATR)-FTIR, NMR, ESR, XPS, EIS) an. Umgekehrt werden jedoch auch bildgebende Methoden eingesetzt, insbesondere dann, wenn diese gegenüber Veränderungen sensibel sind, die nicht mit bloßem Auge wahrgenommen werden können (z.B. Ultraschallmikroskopie, Thermographie, Raster-Kelvin-Sonde).

Als besonders erfolgreich können neu entwickelte Kurzzeittests dann angesehen werden, wenn sie ein mit der Freibewitterung korrelierendes Schadensbild zeitgerafft herbeiführen und über eine hochsensible Detektion verfügen, die bereits vor Ausbildung des makroskopisch sichtbaren Schadensbildes sensibel ist. Letzteres ist von überragender Bedeutung im Hinblick auf das Ziel, durch Aufklärung von Schädigungsmechanismen deren Ablauf im zu optimierenden Beschichtungssystem zielgenau unterbinden zu können.

Besonders gut lässt sich schadensmechanistische Aufklärung betreiben, wenn die Detektion des Schädigungsfortschritts diesen selbst nicht beeinflusst und wenn die Detektion während der kontinuierlich fortgeführten Beanspruchung erfolgen kann, ohne dass letztere unterbrochen werden muss. Wie im Folgenden exemplarisch gezeigt, kann dies vorteilhaft mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) [3,4] und Gasphasen-FTIR-Spektroskopie [5] erreicht werden.

3 Experimentelles

Die elektrochemischen und die FTIR-spektroskopischen Untersuchungen wurden unter den nachfolgend beschriebenen Bedingungen durchgeführt.

3.1 Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden an zwei mittels KTL-Verfahren auf Stahlblechen applizierten Epoxydharzbeschichtungen A und B durchgeführt. Diese unterschieden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wie auch der Schichtdicke (A: 18 μm , B: 20 μm). Von beiden Systemen wurden zwei Prüfbleche (ca. 5 cm x 5 cm) hergestellt. Die Beschichtungsoberflächen wurden jeweils mittig mit einem 5 cm langen Stück Silikonschlauch, Innendurchmesser 2,5 cm, so beklebt, dass der Silikonschlauch mit der Probe ein wasserdichtes zylindrisches Gefäß ergab. Als Klebstoff diente Scrintec 600 (Roth). Die so erhaltenen Proben wurden zu den nachfolgend beschriebenen Charakterisierungen mittels EIS verwendet.

3.1.1 Barrierewirkung

Je eine der Proben A und B wurde der thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung ausgesetzt. Bei dieser wurde durch Kühlung der Probenunterseite und PID-gesteuerte Aufheizung einer im aufgeklebten Silikonschlauch befindlichen Harrison-Lösung (5 g/L NaCl, 35 g/L $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$), die Temperatur der Prüfblechoberseite sinusförmig in einstündigen Perioden zwischen 20°C und 70°C moduliert. Vor, während und nach der insgesamt achtstündigen thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung wurden mittels eines ATLAS 0441 High Impedance Analysers Impedanzspektren zwischen 10^{-1} Hz und 10^5 Hz bei einer Modulationsamplitude von 15 mV aufgenommen. Hierbei stellte das Substrat die Arbeitselektrode, ein in die Elektrolytlösung getauchter Pt-Draht die Gegenelektrode dar. Die Messungen wurden unter elektrostatischer Abschirmung vorgenommen.

3.1.2 Reversibilität der Wasseraufnahme

Die anderen beiden Proben wurden vor und nach der in 3.1.1 beschriebenen thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung einer milden Thermozyklisierung zur Ermittlung der Reversibilität der Wasseraufnahme ausgesetzt. Diese wurde in Form von acht halbstündigen, sinusförmigen Zyklen durchgeführt, bei der die Temperatur des im Silikonzylinder befindlichen demineralisierten Wassers zwischen 20°C und 50°C moduliert wurde. Hierbei wurde kontinuierlich in Abständen von 1 min die Impedanz bei 10^5 Hz und einer Amplitude von 15 mV durch einen ATLAS 0441 High Impedance Analyser eingelesen.

3.2 FTIR-spektroskopische Untersuchungen

In Bild 1 ist schematisch die Apparatur zur FTIR-spektroskopischen Ermittlung der Photodegradationsstabilität von Polymeren dargestellt. Exemplarisch wurden zwei Proben eines 5 x 5 cm großen Stahlblechs, auf dem im selben 2K Polyurethan-Klarlacksystem zwei verschiedene Pigmente bei einer Pigmentvolumenkonzentration von 8% f/f eingearbeitet worden waren, untersucht.

Nach Einlegen der auf strahlungsinduzierte Beschichtungsdegradation zu prüfenden Probe in den zylinderförmigen Reaktor, dessen Innenmaße durch eine Höhe von 18 cm und einen Durchmesser von 10 cm gekennzeichnet sind, und Spülen des Gasraums mit synthetischer Luft wurde diesem im Durchflussbetrieb mit Hilfe des Befeuchters die gewünschte Wassergaskonzentration zudosiert. In den hier betriebenen Untersuchungen wurde eine relative Luftfeuchtigkeit von 50% vorgegeben, was einer Wassergaskonzentration von ca. 11000 ppm entspricht. Die Gaskonzentrationen wurden Echtzeit-FTIR-spektroskopisch verfolgt. Eine speziell entwickelte Software errechnet hierbei aus den kontinuierlich eingelesenen FTIR-Spektren anhand von Referenzspektren die aktuellen Konzentrationen der im Gasraum vorhandenen Spezies. Sobald auf diese Weise die Konstanz der Wasserkonzentration in der Gasphase festgestellt werden konnte, wurde in den Kreislauf-Betriebsmodus umgeschaltet. Hierauf wurde die Probe mittels einer Xe-Lampe L.O.T.-Oriol LSB 530A (UV-A: 2,3 mW/cm², UV-B: 0,1 mW/cm²) im kontinuierlich umgewälzten Gasraum homogen belichtet. Entsprechend ihrer Degradationsneigung fanden nun auf und in der Beschichtung photooxidative Prozesse statt, deren Endprodukte CO und CO₂ mittels FTIR quantitativ und in Echtzeit detektiert wurden. Dabei charakterisiert die innerhalb der Bestrahlungsdauer gebildete Menge an diesen Gasen die Anfälligkeit der Beschichtung gegenüber bestrahlungsinduzierter Degradation. Der IR-Detektor der Anlage ist durch eine optische Weglänge von 10 m gekennzeichnet, woraus eine Empfindlichkeit im Bereich von 1 ppm der zu detektierenden Gase resultiert.

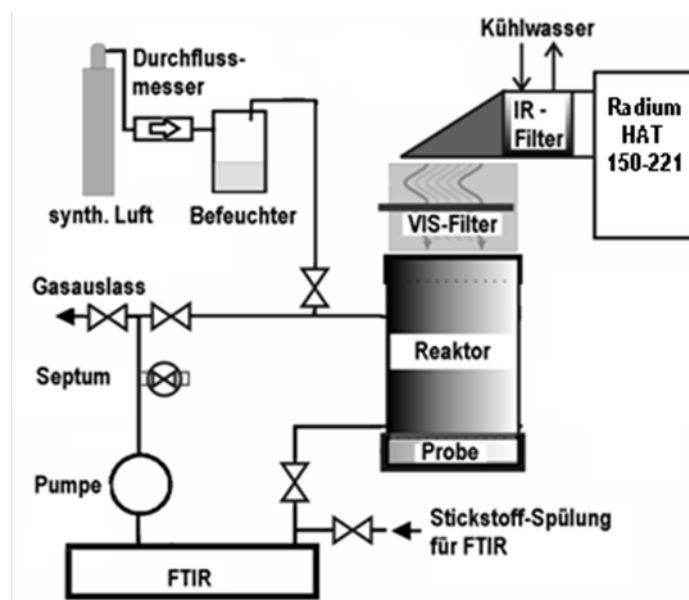


Bild 1: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Detektion strahlungsinduzierter Beschichtungsdegradation

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sind die Ergebnisse der elektrochemischen und FTIR-spektroskopischen Untersuchungen an den beiden polymeren Beschichtungsklassen dargestellt.

4.1 Elektrochemische Untersuchungen

4.1.1 Barrierewirkung

In Bild 2 und 3 sind die Ergebnisse der impedanzspektroskopischen Untersuchungen an den beiden KTL-beschichteten Stahlblechen dargestellt, wie sie vor, während und nach Abschluss der achtstündigen thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung erhalten wurden.

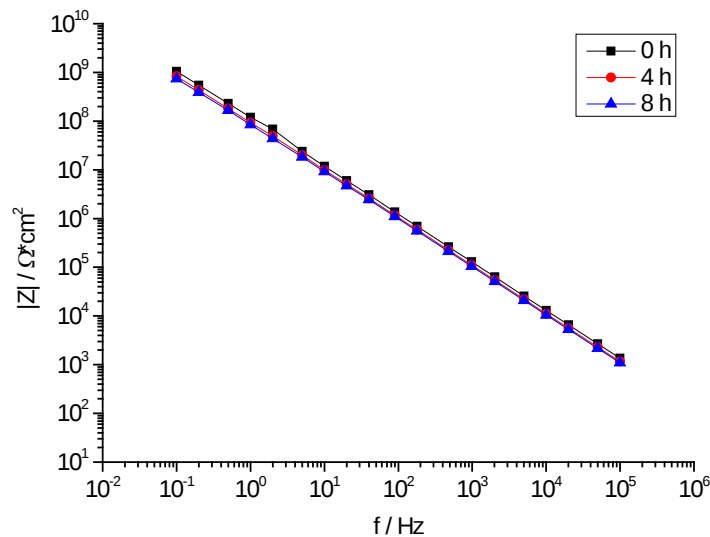


Bild 2: EIS-Spektren des Betrags der Impedanzen vom System A, erhalten vor, während und nach der achtstündigen thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung

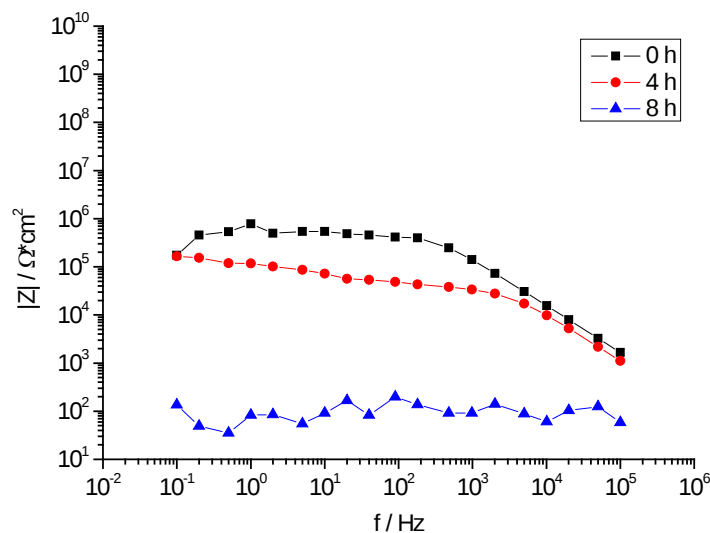


Bild 3: EIS-Spektren des Betrags der Impedanzen vom System B, erhalten vor, während und nach der achtstündigen thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung

Man erkennt, dass das System B trotz höherer Schichtdicke bereits vor Beginn der thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung im Unterschied zu A keinen rein kapazitiven Verlauf des Impedanzspektrums und niedrigere Impedanzwerte zeigt. Dies sind charakteristische Hinweise auf verminderte Barriereigenschaften dieses Systems und damit auf erhöhte Anfälligkeit des metallischen Substrats gegen Korrosion.

Während bei A nach vierstündiger Beanspruchung der kapazitive Verlauf des Impedanzspektrums eine nach wie vor intakte Beschichtung belegt, wird im 4 h - Spektrum von B ein Wendepunkt gefunden, so dass der Verlauf dieses Spektrums nur durch Hinzufügung einer weiteren korrosionsprozessrelevanten Zeitkonstanten angemessen wiedergegeben werden könnte. Dies deutet auf beginnende Unterrostung bzw. Delamination hin.

Die hieraus abzuleitende Annahme, dass im Fall des Systems B der Elektrolyt nach 4 h das Substrat erreicht hat und dort bereits korrosiv wirksam ist, wird durch das nach achtstündiger Beanspruchung aufgenommene EIS-Spektrum bestätigt. Die Impedanz ist hier bis auf etwa $10^2 \Omega \text{cm}^2$ gefallen; das System besitzt keine relevanten Schutzwirkungseigenschaften mehr.

Umgekehrt konnte durch identische, achtstündige Beanspruchung von A keine signifikante Verminderung der Barrierewirkung induziert werden. Aus der Verminderung der Hochfrequenz-Impedanzwerte kann lediglich eine geringfügige Wasseraufnahme erschlossen werden, die aber innerhalb der Beanspruchungsdauer von keiner bedeutenden Schutzwirkungsverminderung begleitet war.

4.1.2 Reversibilität der Wasseraufnahme

In Bild 4 und 5 ist das Verhalten der beiden unbeanspruchten Systeme während der in Kap. 3.1.2 beschriebenen milden Thermozyklisierung dargestellt.

Die acht halbstündigen Thermozyklen bewirken in A eine geringfügige Verminderung des Realteils der Impedanz, die auf die aus den Kapazitätsdaten zu erschießende Wasseraufnahme zurückzuführen ist. Sowohl die Maxima als auch die Minima der Kapazitäten nehmen mit fortschreitender Zyklisierungsdauer zu; der Volumenanteil des Wassers schwankt am Ende der Thermozyklisierung zwischen hoher und niedriger Temperatur offenbar stärker als nach dem ersten Kontakt mit Wasser. Möglicherweise werden in geringem Umfang lösliche Bestandteile ausgeschwemmt und/oder es wird die thermisch bedingte Kontraktion und Expansion natürlich vorhandener Poren vergrößert. Wie aus dem Vergleich mit Bild 5 zu ersehen ist, sind die diesbezüglichen Veränderungen bei A jedoch deutlich schwächer als bei B.

Bei B erfolgt eine stärkere Abnahme des Realteils der Impedanz; der Umfang der thermisch bedingten Impedanzschwankungen nimmt jedoch mit fortschreitender Dauer nicht zu. Im Gegensatz hierzu wächst der Maximum-Minimum-Abstand bei der Kapazität beständig und in gegenüber Bild 4 erhöhtem Umfang an. Offenbar kann das Wasser bei B während der Hochtemperaturphasen in sehr viel stärkerem Umfang in die Beschichtung vordringen als bei A; je weiter die Zyklisierung fortschreitet, desto höher bleibt der Wassergehalt auch während der Tieftemperaturphasen. Daher ist B bereits im unbeanspruchten Zustand durch eine gegenüber A signifikant verminderte Reversibilität der Wasseraufnahme gekennzeichnet.

Nach Abschluss der achtstündigen thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung wurde die vierstündige, milde Thermozyklisierung wiederholt. Aus Bild 6 und 7 sind die Verläufe der Kapazität und des Realteils der Impedanz für die Systeme A und B dargestellt.

Bei Probe A ändert sich die Oszillation der Kapazität wie auch des Realteils der Impedanz im Verlauf der acht Zyklen nur unwesentlich. Insbesondere der Maximum-Minimum-Abstand bleibt nahezu konstant. Dies deutet darauf hin, dass das System keine weiteren Veränderungen, z.B. Ausschwemmungen oder Porenvergrößerungen, erlitten hat.

Grundsätzlich besagt dies auch das in Bild 7 dargestellte Diagramm; allerdings liegen hier die Oszillationen der Kapazität signifikant niedriger. Weiterhin fallen die Maximum-Minimum-Abstände der Kapazitätsoszillationen deutlich geringer aus als in Bild 4 und 5. Eine vergleichende Darstellung der Kapazitäten, wie sie aus den vier Untersuchungen erhalten wurden, ist in Bild 8 dargestellt. Aus dieser kann ersehen werden, dass die Kapazitätsoszillationen für die achtstündig thermozyklisch-elektrolytisch bean-

spruchte Probe B sowohl hinsichtlich ihrer Amplitude als auch ihrer Absolutbeträge deutlich niedriger ausfallen als bei den drei anderen Untersuchungen. Dies kann insbesondere auf dem Hintergrund von Bild 3 verstanden werden, aus dem hervorgeht, dass die thermozyklisch-elektrolytische Beanspruchung von B eine weitestgehende Zerstörung der Barrierewirkung in dieser Probe induzierte. Dies bewirkt eine erhebliche Verminderung der Kapazität, da aufgrund der Durchdringung der Beschichtung mit Elektrolyt nur noch lokal begrenzt eine Ladungsseparation erfolgen kann.

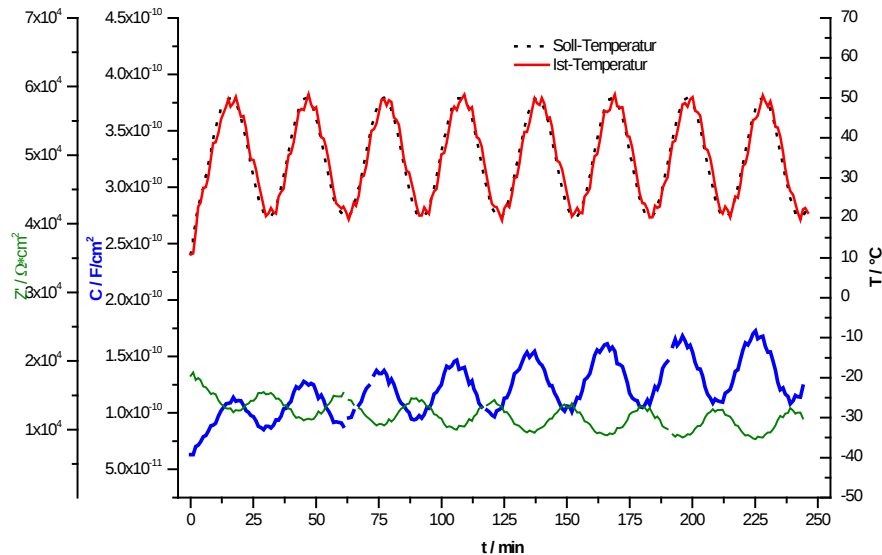


Bild 4: Oszillationen des Realteils der Impedanz (Z') sowie der Kapazität (C) während der milden Thermozyklisierung von A

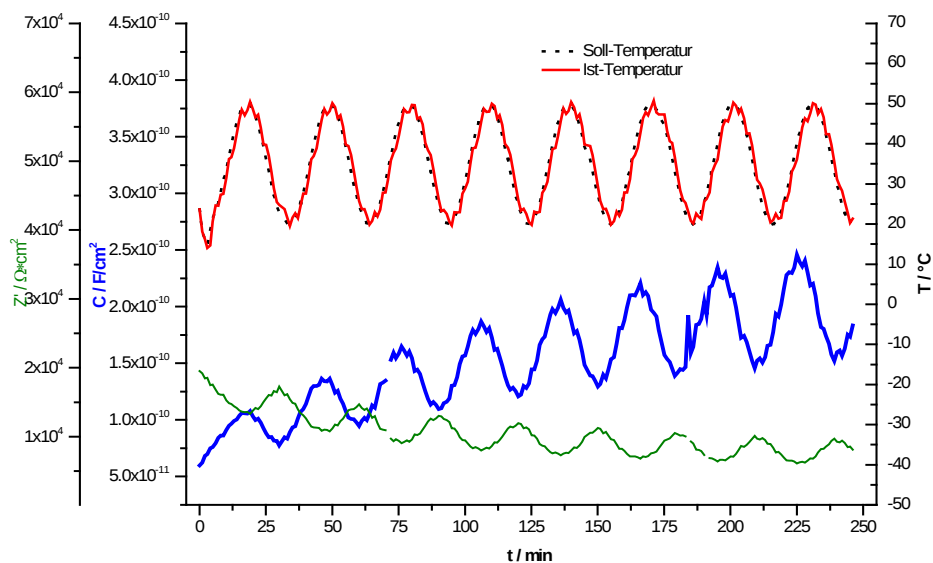


Bild 5: Oszillationen des Realteils der Impedanz (Z') sowie der Kapazität (C) während der milden Thermozyklisierung von B

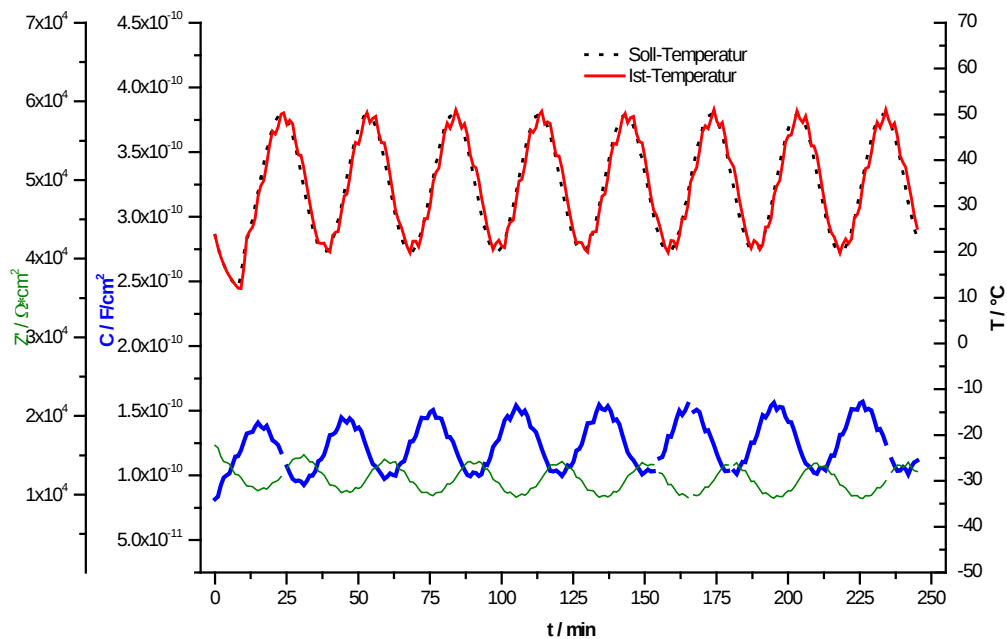


Bild 6: Oscillationen des Realteils der Impedanz (Z') sowie der Kapazität (C) während der milden Thermozyklisierung der zuvor thermozyklisch-elektrolytisch beanspruchten Probe A.

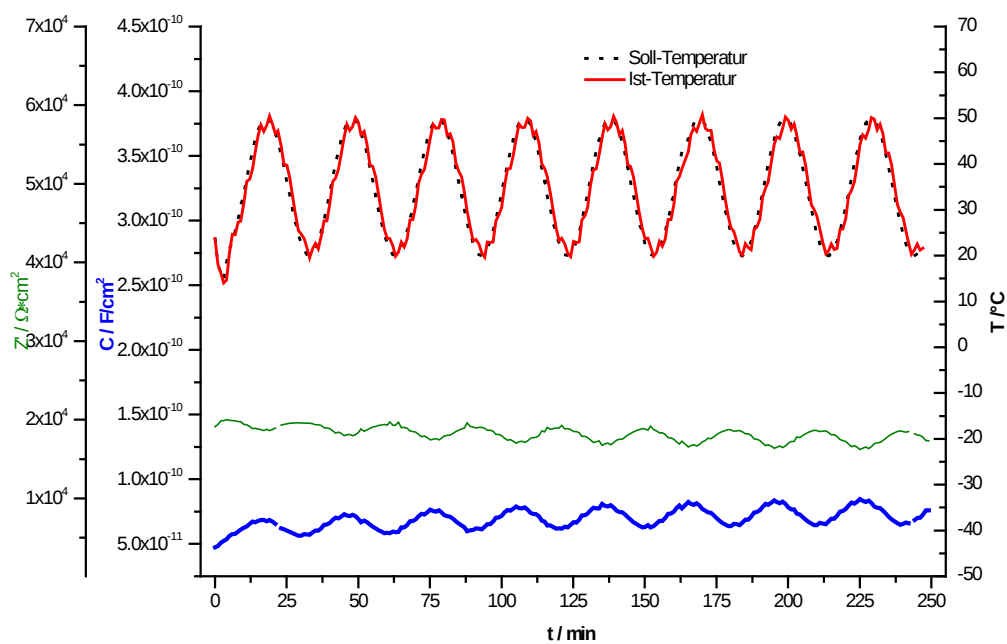


Bild 7: Oscillationen des Realteils der Impedanz (Z') sowie der Kapazität (C) während der milden Thermozyklisierung der zuvor thermozyklisch-elektrolytisch beanspruchten Probe B

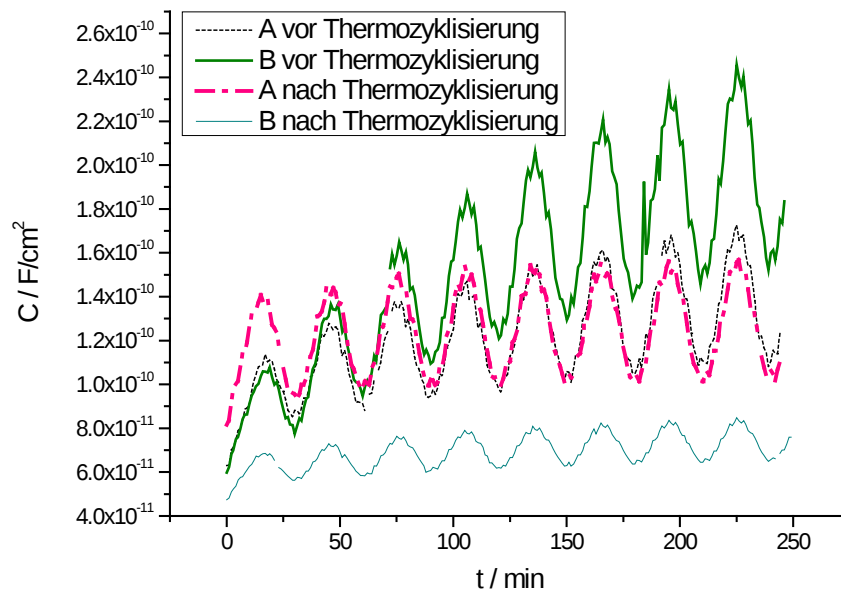


Bild 8: Oszillationen der Kapazität (C) während der milden Thermozyklisierung der beiden Proben, durchgeführt vor und nach der achtstündigen thermozyklisch-elektrolytischen Beanspruchung

4.2 FTIR-spektroskopische Untersuchungen

In Bild 9 sind die aus den FTIR-Untersuchungen an zwei verschiedenartig pigmentierten 2K-PU-Klarlacksystemen erhaltenen $c/t(\text{UV})$ -Diagramme dargestellt.

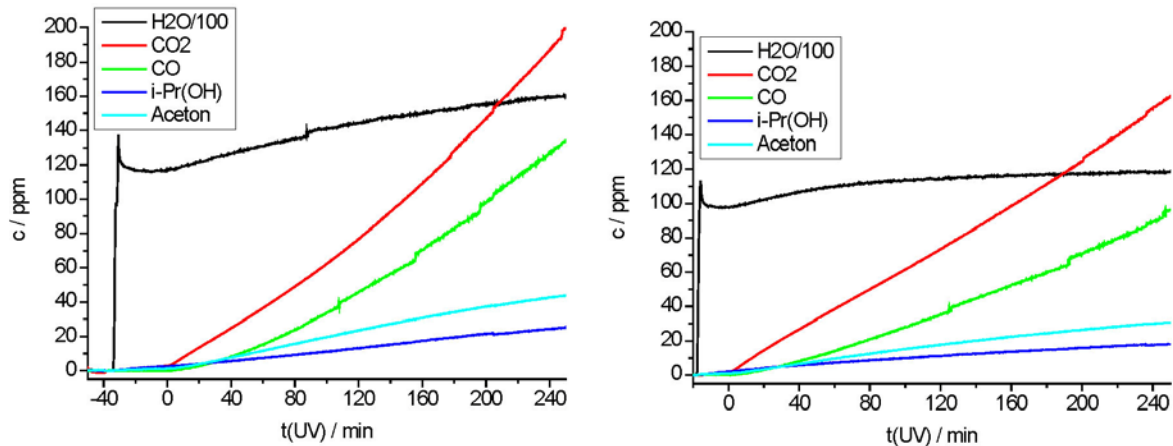


Bild 9: $c/t(\text{UV})$ -Diagramme der Photodegradation zweier 2K-PU-Klarlacksysteme, die unterschiedlich pigmentiert sind (PVK jeweils 8% f/f)

In beiden Fällen wird nach Entfernen der Blende von der Bestrahlungsquelle ($t(\text{UV}) > 0$ min) ein Anstieg der Wassergaskonzentration in der kontinuierlich umgewälzten Atmosphäre über der Probe beobachtet. Dies ist auf die einstrahlungsinduzierte Temperaturerhöhung zurückzuführen, die das auf der Probe bzw. an den Reaktorwänden adsorbierte Wasser teilweise wieder in die Gasphase desorbieren lässt. Gleichzeitig werden zudem Gasphasenkonzentrationserhöhungen der hier detektierten Spezies Isopropanol, Aceton, CO_2 und CO detektiert, die den Fortgang der Photodegradation der beiden Be-

schichtungen dokumentieren, wobei Aceton als ein Zwischenprodukt der Oxidation von Isopropanol zu CO_2 anzusehen ist. Entsprechend des Vermögens zur Induktion von homolytischen Bindungsspaltungen wird die Bildung von CO nur unter Einwirkung von signifikanten Anteilen an energiereicher UV-B-Strahlung beobachtet. Zwar bedeuten signifikante Anteile an UV-B-Strahlung eine Entfernung von der Praxis der Freibewitterung, die durch diese induzierte Bildung von CO ist jedoch ein eindeutiger Indikator für den Fortschritt der Photodegradation, da CO nicht infolge bloßer Desorptionsprozesse in die Gasphase übergehen kann, sondern unter den gegebenen Bedingungen ausschließlich durch Photooxidation entsteht.

Der Vergleich der beiden in Bild 9 dargestellten Diagramme liefert den Befund, dass die durch das linke Diagramm charakterisierte Beschichtung in stärkerem Umfang Photodegradation erleidet als die Beschichtung, die durch das rechte Diagramm charakterisiert wurde. Da sich die beiden Beschichtungen ausschließlich hinsichtlich der Pigmentierung (jeweils 8% f/f) unterscheiden, kann daraus geschlossen werden, dass die Pigmente der durch das rechte Diagramm charakterisierten Beschichtung ein stärkeres UV-Absorptionsvermögen aufweisen bzw. dass die jeweils aufgenommene Energie im Fall der durch das rechte Diagramm charakterisierten Beschichtung in höherem Umfang schadungsfrei relaxiert werden kann als die bei der anderen Beschichtung der Fall ist.

Weiterhin lässt sich aus den in Bild 9 dargestellten Diagrammen ersehen, dass die Photodegradationskinetik ebenfalls von der Art der jeweils verwendeten Pigmente abhängen kann. Im rechten Diagramm beobachtet man einen annähernd linearen Verlauf. Die Gaskonzentrationen im linken Diagramm nehmen dagegen mit fortschreitender Bestrahlungsdauer immer stärker zu. Dieser Befund kann möglicherweise auf die schon zuvor auf der Grundlage der beobachteten Wassergaskonzentrationserhöhungen vermuteten einstrahlungsinduzierten Aufheizung der Probe zurückgeführt werden. Erhöht sich die Proben temperatur während der Bestrahlung, so wird sich die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöhen. Nach der RGT-Regel bewirkt eine Temperaturerhöhung um 10 K etwa eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit.

5 Fazit und Ausblick

Die beiden KTL-beschichteten Proben ließen sich sowohl durch Anwendung von vierstündigen, milden Thermozyklisierungen als auch durch achtstündige thermozyklisch-elektrolytische Beanspruchung mittels EIS hinsichtlich ihrer Schutzwirkung relevant charakterisieren. Beide angewandten Verfahren belegen, dass die Probe B über signifikant schlechtere Schutzwirkungseigenschaften verfügt als die Probe A. Dies gilt sowohl hinsichtlich des Frühphasenindikators „Reversibilität der Wasseraufnahme“ als auch der detektierten Barrierewirkung. Aus den EIS-Spektren kann zudem entnommen werden, dass im Fall der Probe B bereits nach vierstündiger Thermozyklisierung korrosive Prozesse auf dem Substrat induziert werden, während diese bei Probe B selbst nach achtstündiger Thermozyklisierung noch nicht beobachtet werden können.

Die an zwei unterschiedlich pigmentierten 2K-PU-Klarlacksystemen durchgeführten Photodegradationsuntersuchungen liefern bereits nach vierstündiger Einstrahlungsdauer klar unterscheidbare Ergebnisse, die Rückschlüsse auf den Verlauf der Degradationskinetik wie auch auf das Vermögen der Pigmente und ihrer Grenzflächen die absorbierte Energie schadungsfrei zu relaxieren, erlauben.

Die vorgestellten Methoden zeigen, dass mittels hochsensibler Detektion, die während einer kontinuierlich einwirkenden Beanspruchung ausgeführt wird, mit hoher Zeitraffung sich anbahnende Schutzwirkungsverluste indiziert werden können, bevor diese makroskopisch sichtbar werden. Dies erlaubt es den Herstellern und Verarbeitern von polymeren Beschichtungen, diese wirtschaftlich mit optimierten Schutzwirkungseigenschaften auszustatten.

Literatur

- [1] Bauer, D.R., J. Coat. Technol., 74, 924, (2002), 33-39
- [2] Stellnberger, K.-H., Geisler, S., JOT, 49, 3, (2009), 32-34
- [3] Loveday, D., Peterson, P., Rodgers, B., J. Coat. Technol., 10, (2004), 88-93
- [4] Mansfeld, F., J. Appl. Electrochem., 25, (1996), 187-196
- [5] Searle, J. R., „Titanium dioxide pigment photocatalysed degradation of PVC and plasticized PVC coatings“, Ph.D. Thesis, Swansea, (2002)