

## 4 Charakterisierung der photochemischen Foliyalterung

Die photochemische Foliyalterung, die sich makroskopisch durch Vergilbung, Transparenzverlust, Oberflächenrisse sowie dem Verlust der mechanischen Festigkeit zeigt, wurde durch oberflächenanalytische, mechanische und spektroskopische Prüfverfahren untersucht.

### 4.1 Oberflächenanalytische Untersuchungen

Mikroskopische Techniken sind zur Analyse bewitterter Materialoberflächen besonders geeignet und wichtig, weil sie es durch ihr hohes, im Grenzfall atomares Auflösungsvermögen ermöglichen, bereits Effekte sehr früher Degradationserscheinungen nachzuweisen und durch ihre Abbildungsfähigkeit darüber hinaus speziell zur Detektion von Heterogenitäten geeignet sind. Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit Hilfe der Lichtmikroskopie, der Elektronenmikroskopie, der Elektronenstrahlmikrosonde und der Weißlichtprofilometrie die topologischen Veränderungen von unterschiedlichen Folientypen im Verlauf der Bewitterung erfasst werden.

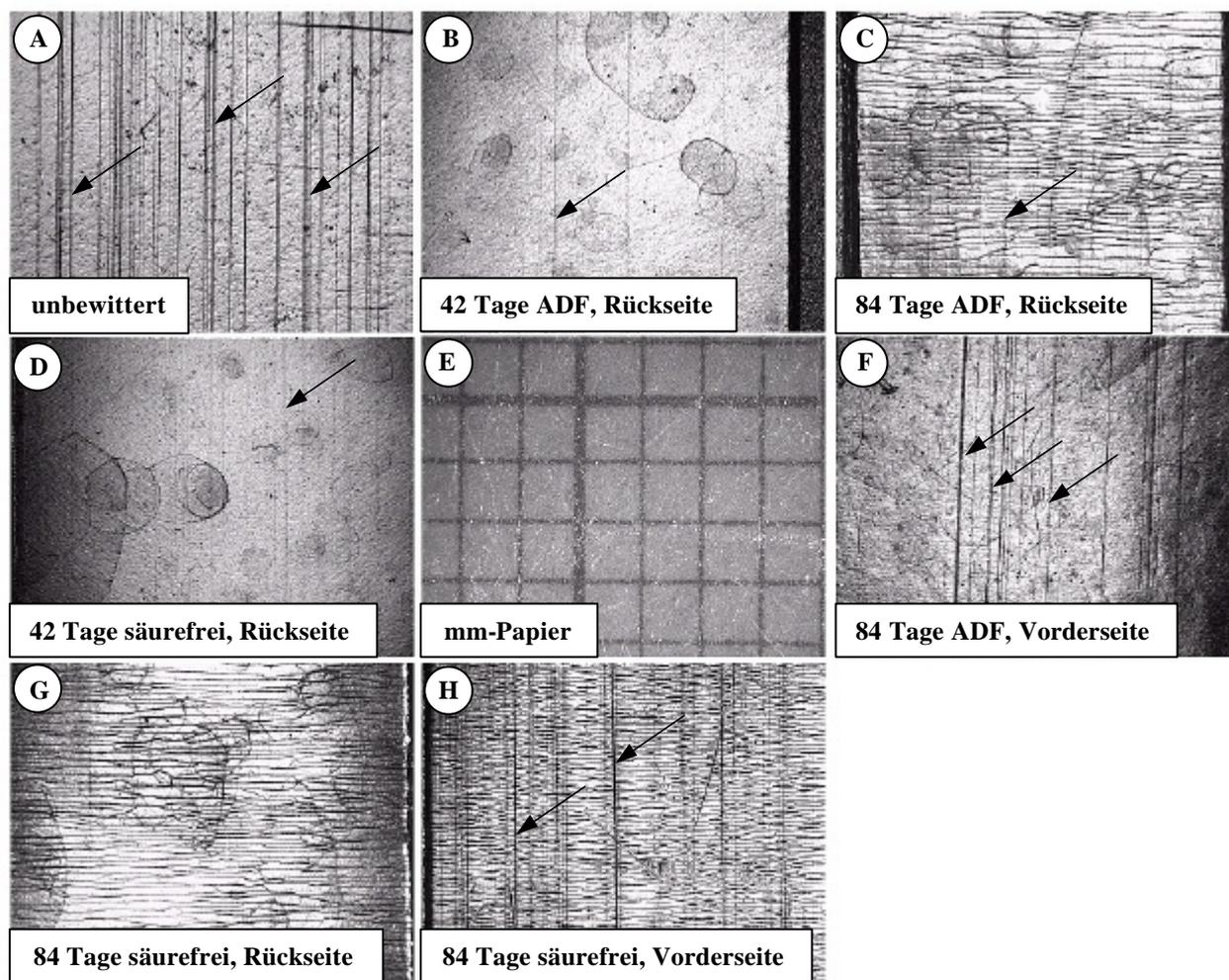
#### 4.1.1 Untersuchungen an Modellfolien

##### *Lichtmikroskopische Untersuchungen*

Abbildung 4.1 zeigt am Beispiel der Folie M-9 (0,2 % Hostavin N 30) die im Verlauf der künstlichen Bewitterung auftretenden Veränderungen an den Folienoberflächen.

*Bild A* zeigt die unbewitterte Folie. Die durch den Produktionsprozess entstandenen Verarbeitungsrillen auf der Folienvorderseite sind durch schwarze Pfeile markiert. Die *Bilder B* und *C* zeigen die Folienrückseite nach 42 Tagen bzw. 84 Tagen ADF-Test. Die Oberflächenveränderungen auf der Folienrückseite nach 42 Tagen bzw. 84 Tagen säurefreier Bewitterung sind in den *Bildern D* und *G* dargestellt.

Nach 42 Tagen künstlicher Bewitterung sind auf den Folienrückseiten kreisförmige Flecken (siehe *Bild B* und *D*) zu erkennen, deren Durchmesser bei 1 bis 1,5 mm liegen. Die Zahl der Flecken nimmt mit zunehmender Bewitterungsdauer zu. Außerdem zeigen alle Folienrückseiten nach 84 Tagen künstlicher Bewitterung Mikrorisse senkrecht zu den Verarbeitungsrillen (siehe *Bild C* und *G*) und zwar unabhängig davon, ob mit oder ohne Säurebeanspruchung bewittert wurde.

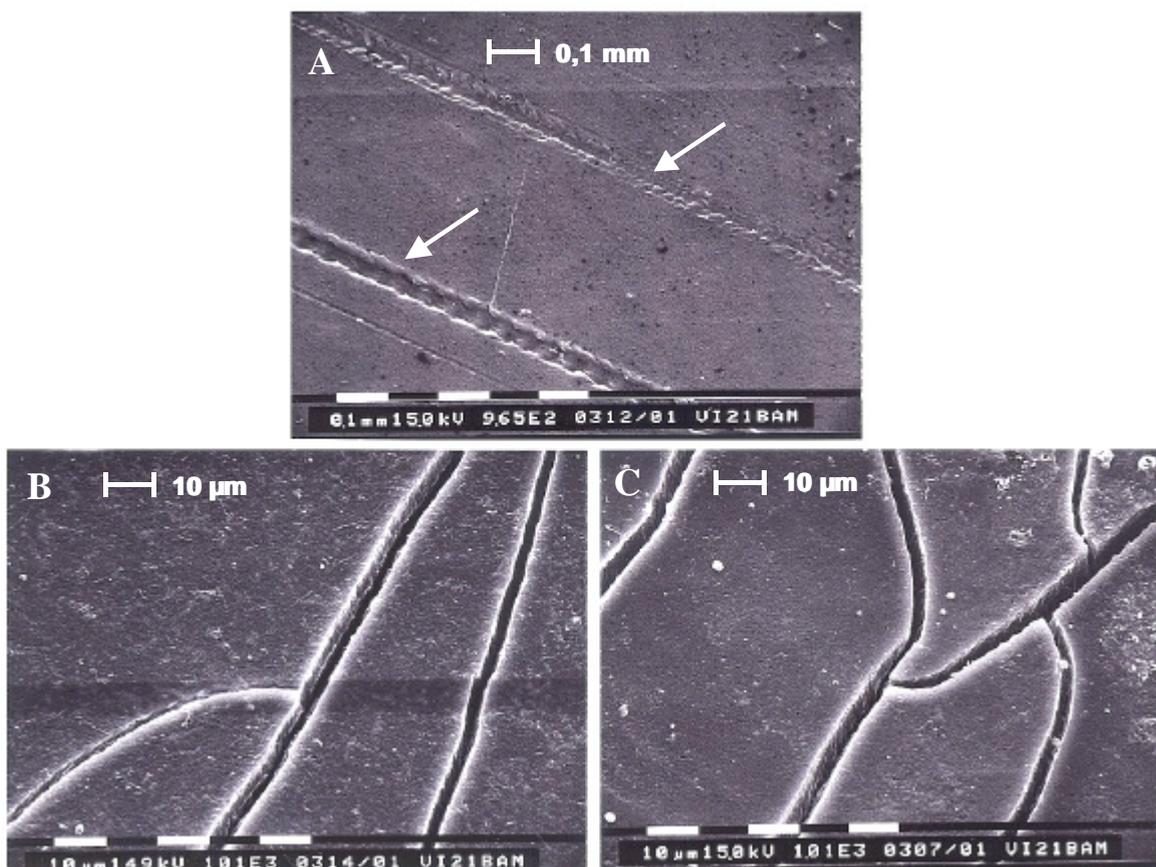


**Abbildung 4.1:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Modellfolie M-9 in verschiedenen Bewitterungsstadien, 8-fache Vergrößerung

Die *Bilder F* und *H* zeigen die Folienvorderseite nach 84 Tagen ADF-Test bzw. säurefreier Bewitterung. Es fällt auf, dass die mit Säure bewitterte Folienvorderseite keine Risse zeigt (siehe *Bild F*), während die säurefrei bewitterte Folienvorderseite gleichmäßig mit kleinen Rissen (siehe *Bild H*) senkrecht zu den Verarbeitungsrillen bedeckt ist. Außerdem wurde beobachtet, dass bei den mit 0,4 % HALS stabilisierten Folien deutlich weniger Risse auftreten als bei den mit 0,2 % HALS stabilisierten Folien.

Die Befunde zu den Mikrorissen stehen im Einklang mit Beobachtungen von Kaci et. al<sup>[80]</sup>, die ebenfalls Mikrorisse auf der Oberfläche von unstabilisierten PE-LD-Filmen sowohl nach Thermooxidation als auch nach Freibewitterung gefunden haben. Auch die von Kaci et. al beobachtete Reduzierung der Rissanzahl und Rissgröße durch die Anwesenheit von HALS konnte hier an allen Modellfolien bestätigt werden. Elektronenmikroskop-Aufnahmen belegen, dass es sich bei den gefundenen Strukturen auf den Fo-

lienrückseiten tatsächlich um Mikrorisse handelt und nicht etwa um Erhebungen im Folienmaterial. Abbildung 4.2 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Folie M-3 im unbewitterten Zustand (*Bild A*), nach 84 Tagen ADF-Test (*Bild B*) und nach 84 Tagen säurefreier Bewitterung (*Bild C*). Die Mikrorisse besitzen eine Breite von 3-5  $\mu\text{m}$ , unabhängig davon, ob die Folien mit oder ohne Säure bewittert wurden. Im unbewitterten Zustand (*Bild A*) sind besonders deutlich die Verarbeitungsrillen aus dem Produktions-Prozess zu erkennen (weiße Pfeile).

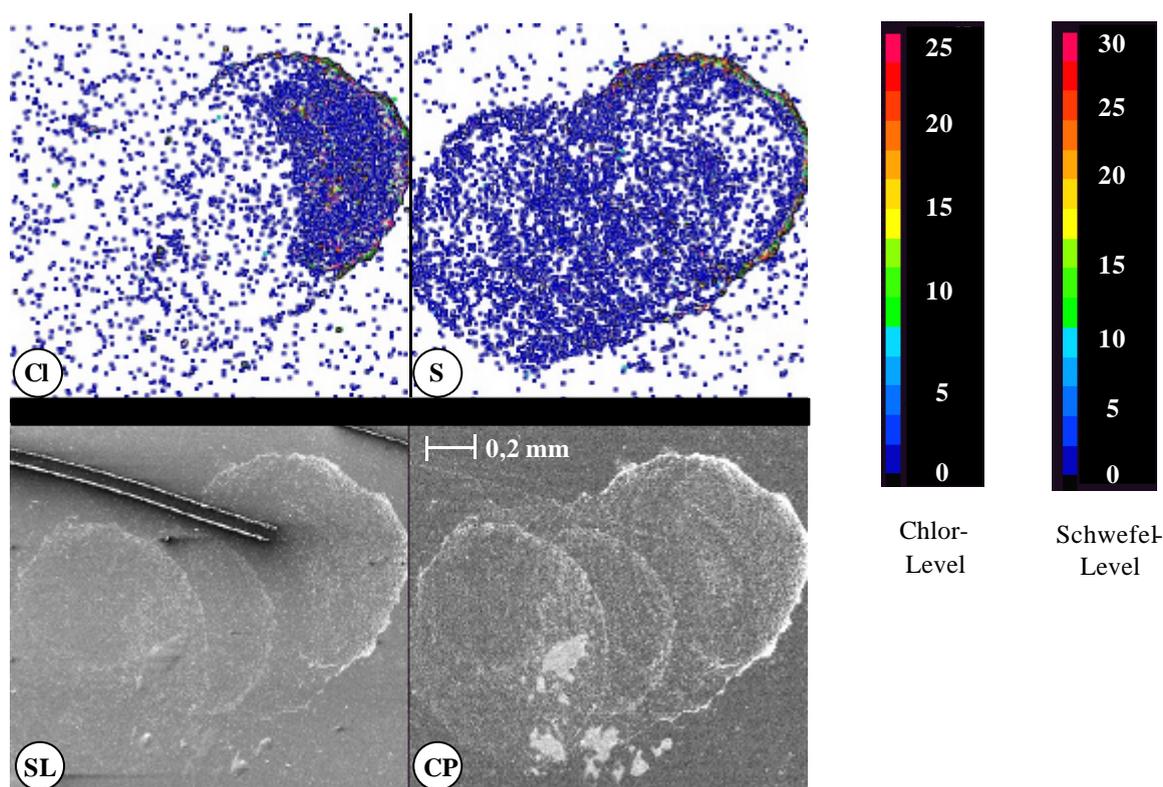


**Abbildung 4.2:** Elektronenmikroskop-Aufnahmen der Folie M-3 im unbewitterten Zustand (*Bild A*), nach 84 Tagen ADF-Test (*Bild B*) und nach 84 Tagen säurefreier Bewitterung (*Bild C*)

### ***Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde***

Zur weiteren Charakterisierung der durch ADF-Test und säurefreier Bewitterung entstandenen Flecken wurden die Folien mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde untersucht, um Aufschluss über die Elementverteilung innerhalb der Flecken zu erhalten. Bei den mit ADF-Test bewitterten PE-Folien konnten Gehalte an Schwefel und Chlor innerhalb der Flecken nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.3), wohingegen bei den säurefrei bewitterten Folien weder Schwefel noch Chlor nachgewiesen werden konnten. Dies beweist,

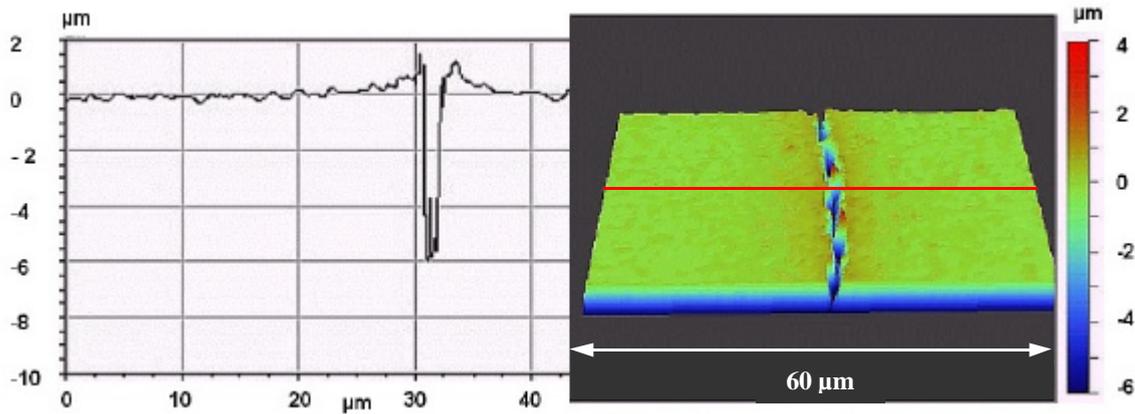
dass Bestandteile des sauren Niederschlags, vornehmlich aus Schwefel- und Salzsäure, zumindest in die äußersten 2 µm der Folienoberfläche hineindiffundieren. Der gleiche Befund wurde auch bei der Anwendung der Tauchmethode gefunden (siehe Abschnitt 3.3.2.2). Demgegenüber ist die Ursache der zwar weniger deutlichen, aber auch bei der säurefreien Bewitterung auftretenden Flecken noch unklar. In diesen Flecken konnten nur Anreicherungen von Aluminium, Silizium und Sauerstoff nachgewiesen werden. Vermutlich handelt es sich dabei um Verunreinigungen, die aus dem Wasserkreislauf des verwendeten Bewitterungsgerätes stammen.



**Abbildung 4.3:** Mikrosonde-Aufnahmen der Folie M-9 nach 42 Tagen ADF-Test, (SL= Sekundärelektronenbild, CP = Rückstreuelektronenbild; Cl und S = elementspezifische Röntgenstrahlung)

### *Weißlichtinterferometrie*

Um die auftretenden Mikrorisse bezüglich ihrer Topographie näher zu charakterisieren, wurden Aufnahmen mit einem Weißlichtinterferometer gemacht. Als Beispiel ist eine Folienoberfläche mit einem charakteristischen Riss sowohl in dreidimensionaler Darstellung als auch im Höhenprofil dargestellt (siehe Abbildung 4.4). Es handelt sich dabei um die Rückseite der Folie M-7, die mit 0,2 % Chimassorb 119 stabilisiert ist und die 84 Tage im ADF-Test bewittert wurde.

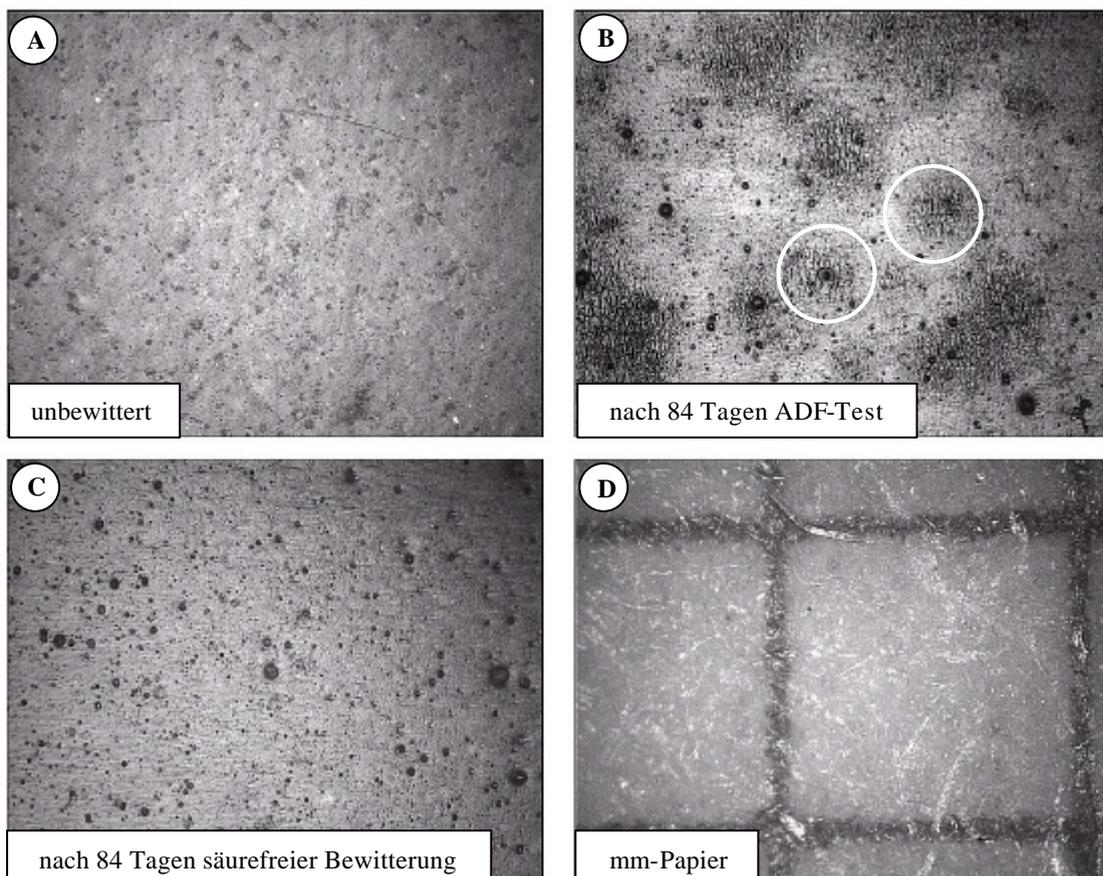


**Abbildung 4.4:** Weißlichtinterferenz-Profilometrie an Folie M-7 nach 84 Tagen ADF-Test; bei der linken Graphik handelt es sich um das eindimensionale Profil entlang der rechts dargestellten roten Linie

Mit Hilfe der Weißlichtinterferometrie wurde festgestellt, dass die Risstiefe der Mikrorisse mit der Bewitterungsdauer tendenziell zunimmt. Nach 84 Tagen künstlicher Bewitterung liegen die Risstiefen zwischen 6-9 µm, wobei keine signifikanten Unterschiede zwischen säurefreier Bewitterung und ADF-Test festgestellt werden konnten.

### 4.1.2 Untersuchungen an kommerziellen Folien

#### Lichtmikroskopische Untersuchungen



**Abbildung 4.5:** Folienrückseiten von Folie T-6 nach 84 Tagen künstlicher Bewitterung; 40-fache Vergrößerung

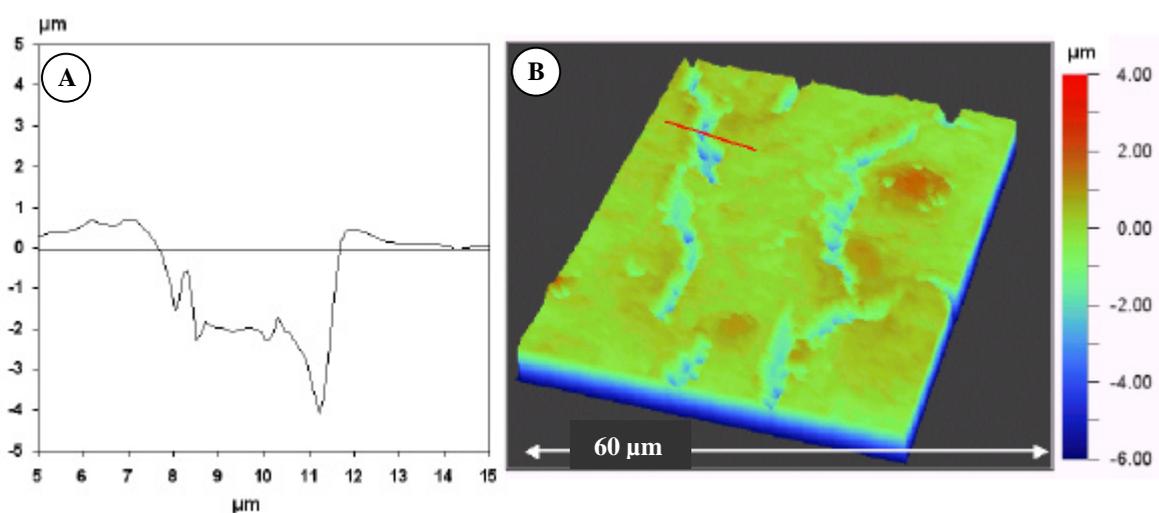
Abbildung 4.5 zeigt die Rückseiten der Folie T-6 im unbewitterten Zustand (*Bild A*) sowie nach 84 Tagen ADF-Test (*Bild B*) und 84 Tagen säurefreier Bewitterung (*Bild C*). Zum Größenvergleich ist in *Bild D* ein Stück Millimeterpapier abgebildet.

Nur auf der Rückseite von Folie T-6 wurden nach saurer Beanspruchung Mikrorisse gefunden (siehe *Bild B*, weiße Kreise). Die anderen kommerziellen Folien T-2 bis T-5 zeigten nach 84 Tagen künstlicher Bewitterung keine Mikrorisse.

Ansonsten findet man bei allen untersuchten kommerziellen Folien die bereits bei den Modellfolien beschriebenen kreisförmigen Flecken, deren Anzahl im Verlauf der künstlichen Bewitterung stetig zunimmt.

### Weißlichtinterferometrie

Aufnahmen mit dem Weißlichtinterferometer an Folie T-6 ergaben durchschnittliche Risstiefen von 2 bis 2,5  $\mu\text{m}$  (siehe Abbildung 4.6, *Bild A*). Damit ist die Risstiefe zwar deutlich geringer als bei den Modellfolien M-1 bis M-10, die Rissbreite von etwa 3-5  $\mu\text{m}$  ist aber identisch. Auf den Oberflächen der Folien T-2 bis T-5 wurden keine Mikrorisse gefunden.



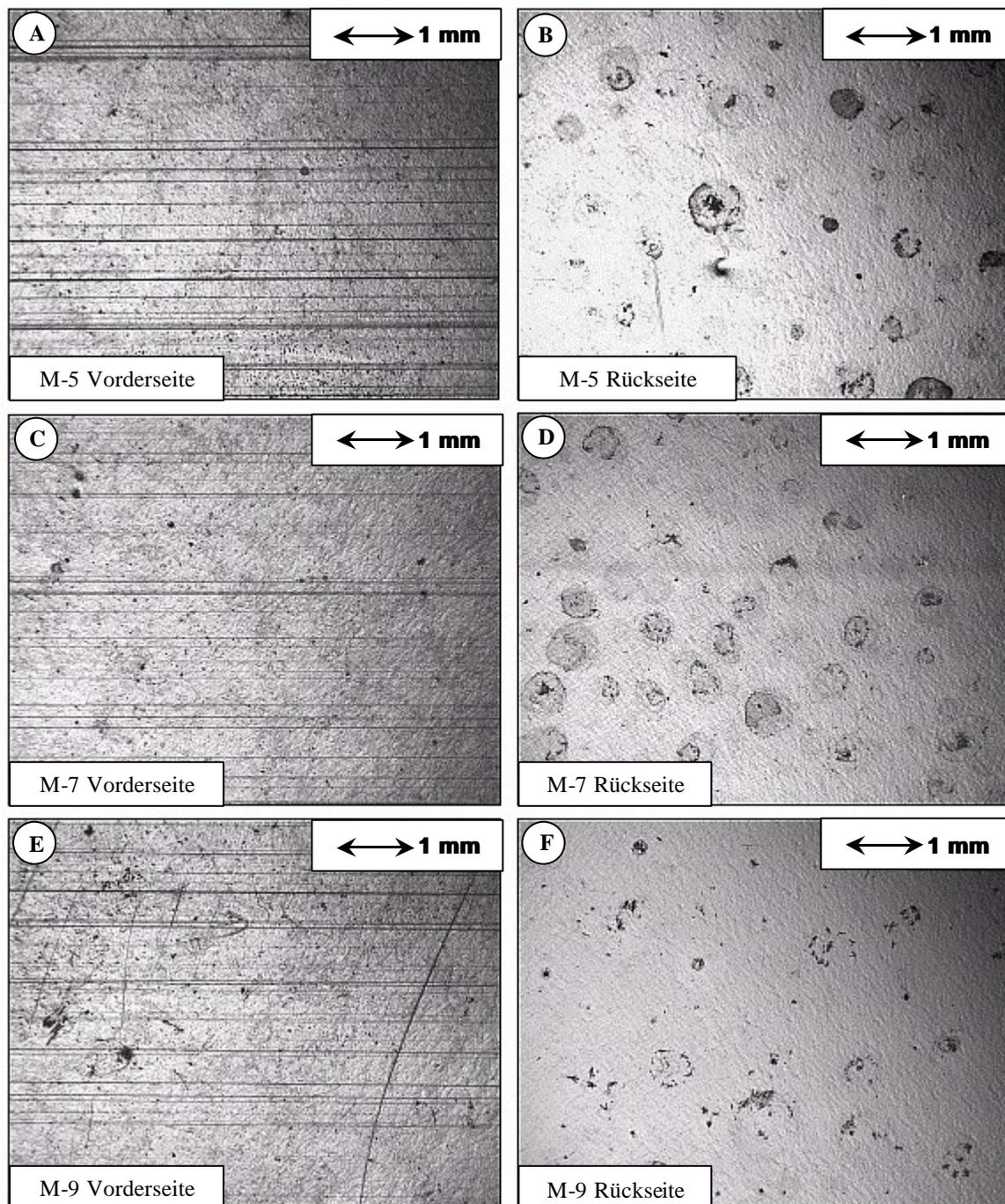
**Abbildung 4.6:** Weißlichtinterferenz-Aufnahmen an Folie T-6; *Bild A*: eindimensionales Profil entlang der roten Linie in Bild B; *Bild B*: dreidimensionale Darstellung der Folientopographie

### 4.1.3 Untersuchungen an freibewitterten Polyethylenfolien

#### Lichtmikroskopische Untersuchungen

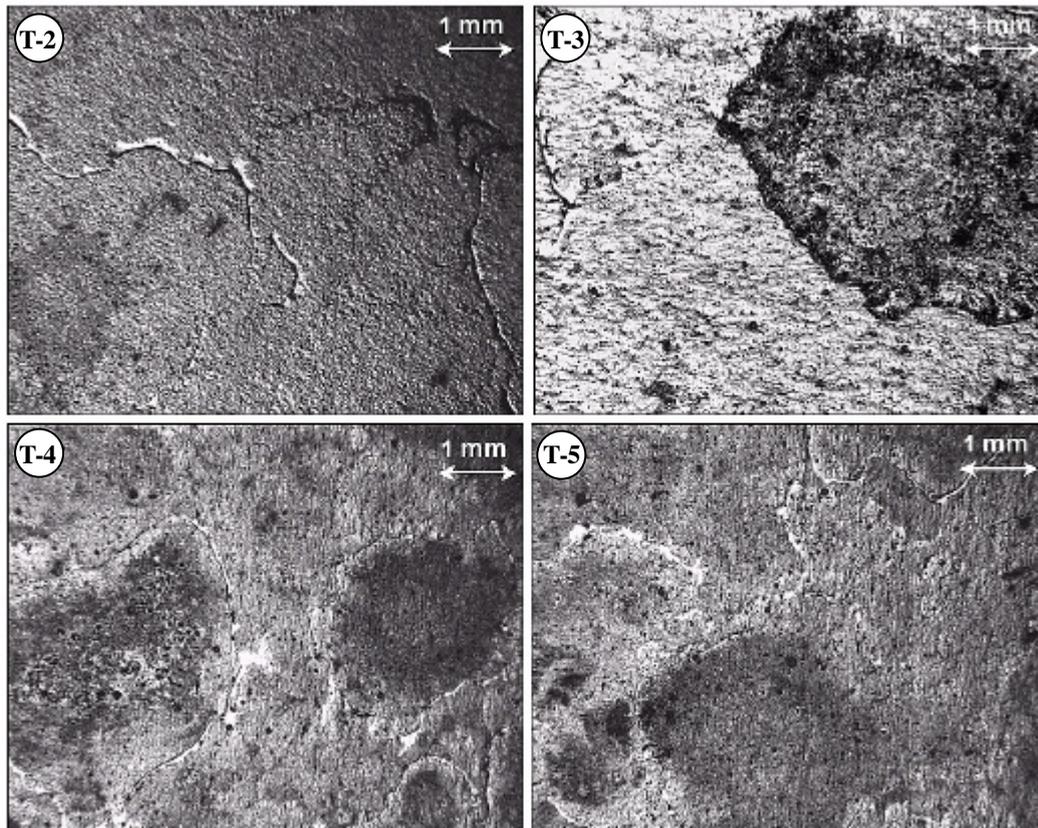
Abbildung 4.7 zeigt am Beispiel der Folien M-5, M-7 und M-9 die Veränderungen auf den Folienvorderseiten und -rückseiten nach 14 Wochen Freibewitterung in Jacksonville. Die Folienvorderseiten (*Bilder A, C und E*) zeigen keine Auffälligkeiten bis auf die bereits im

unbewitterten Zustand vorhandenen Verarbeitungsrillen. Auf allen Folienrückseiten (siehe Bilder B, D und F) sind zufällig verteilte, kreisförmige Flecken mit Durchmessern von 0,6 mm und kleiner zu erkennen. Die Verarbeitungsrillen haben keinen Einfluss auf die Fleckenverteilung. Damit ergibt sich für die Modellfolien bezüglich der auftretenden Flecken ein ähnliches Schadensbild wie bei der künstlichen Bewitterung im Labor, nur dass die Fleckendurchmesser erheblich kleiner sind. Mikrorisse wurden auf den Oberflächen der Modellfolien nicht gefunden.



**Abbildung 4.7:** Oberflächenveränderungen an den Folien M-5, M-7 und M-9 nach 14 Wochen Freibewitterung in Jacksonville; Bilder A, C und E zeigen jeweils die Folienvorderseite, Bilder B, D und F zeigen jeweils die Folienrückseite in 12-facher Vergrößerung

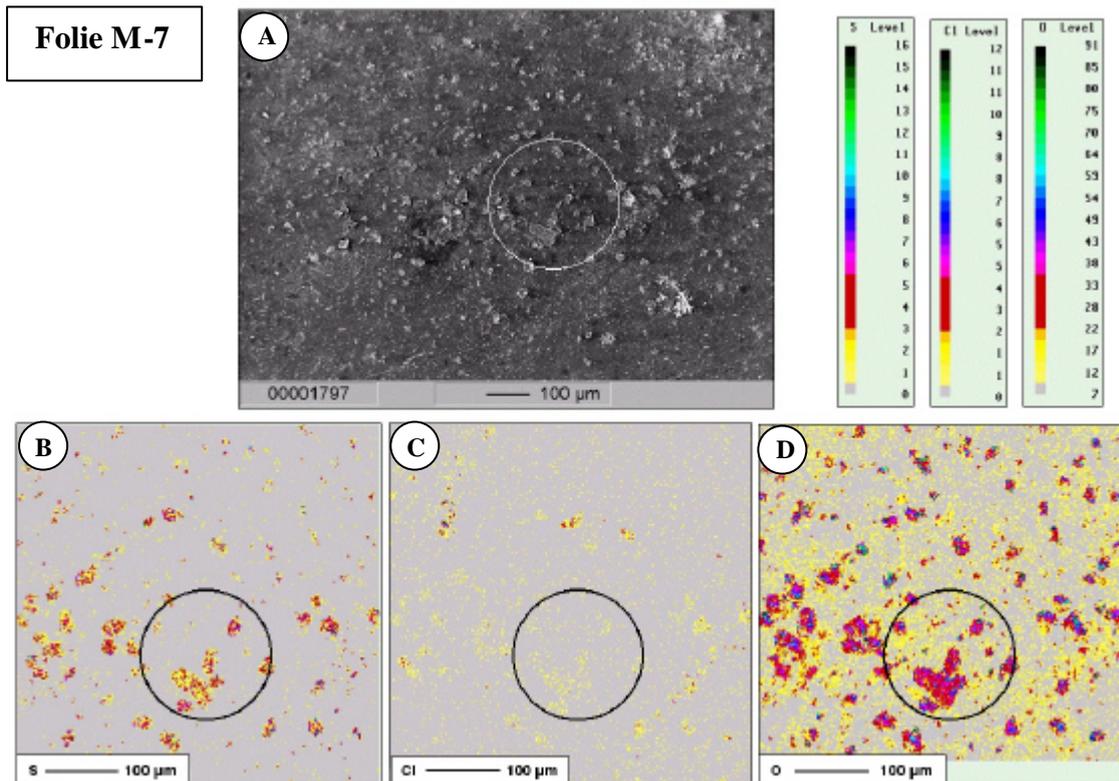
Abbildung 4.8 zeigt die Folienrückseiten der kommerziellen Folien T-2 bis T-5 nach 14-wöchiger Freibewitterung in Jacksonville. Da auf den Folienvorderseiten keine Veränderungen gefunden wurden, wurde auf deren Darstellung verzichtet. Im Gegensatz zu den Modellfolien sind auf den kommerziellen Folien keine tropfenförmigen Flecken, sondern großflächigere Ablagerungen zu erkennen. An den Rändern der Ablagerungen befinden sich Vertiefungen in der Folie, was auf einen Materialabtrag schließen lässt.



**Abbildung 4.8:** Folienrückseiten der Folien T-2 bis T-5 nach 14 Wochen Freibewitterung in Jacksonville; 12-fache Vergrößerung

#### ***Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESM)***

Um Aufschluss über die Elementverteilung innerhalb der bei der Freibewitterung aufgetretenen Flecken zu erhalten, wurden sowohl die Modellfolien M-7 und M-9 als auch die kommerziellen Folien T-2 und T-3 mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde untersucht. In Abbildung 4.9 sind die gewonnenen Erkenntnisse für die Folie M-7 zusammengefasst. *Bild A* zeigt die Elektronenmikroskopaufnahme der abgerasterten Foliensoberfläche. Durch den weißen Kreis ist eine besonders markante Stelle hervorgehoben, die sich auch auf den anderen *Bildern B bis D* (jeweils durch einen schwarzen Kreis markiert) leicht wiederfinden lässt.



**Abbildung 4.9:** ESM-Untersuchungen an Folie M-7 nach 14-wöchiger Freibewitterung

Durch die Messung vieler benachbarter Punkte kann die lokale Elementverteilung in den ersten 2  $\mu\text{m}$  der Foliensoberfläche erfasst werden. Mittels eines Farbcodes werden die unterschiedlich hohen Intensitäten der jeweiligen charakteristischen Röntgenstrahlung dargestellt. Man erhält ein sogenanntes „Elementmapping“. In den *Bildern B bis D* sind die Elementmappings für Schwefel, Chlor und Sauerstoff dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass neben kleinen Mengen an Schwefel und Chlor vor allem Sauerstoff in den oberflächennahen Schichten zu finden ist. Rechts neben *Bild A* sind die Farbcodes für die betrachteten Elemente dargestellt, wobei anzumerken ist, dass die Skalen der Farbcodes unterschiedlich sind. Abbildung 4.10 zeigt die Ergebnisse der ESM Untersuchungen an der Praxisfolie T-3 nach 14-wöchiger Freibewitterung in Jacksonville. Die Verteilung der Elemente Schwefel, Chlor und Sauerstoff in den ersten 2  $\mu\text{m}$  der Foliensoberfläche ist nicht punktförmig konzentriert wie bei der Folie M-7, sondern flächenhafter. Insgesamt lässt sich sagen, dass sich wesentlich weniger Schwefel, Chlor und Sauerstoff in der oberflächennahen Schicht der Folie T-3 befindet als bei der Modellfolie M-7. Aus der Praxis ist bekannt, dass Schwefel vor allem in Form von Sulfiten und Sulfaten in die Folien hineinpenetriert. Um zu klären, ob sich auch sauerstofffreie Schwefelverbindungen bzw. ele-

