

5 Diskussion der Messergebnisse

Die in der Literatur beschriebenen und den Anwendern von Agrarfolien zur Verfügung stehenden Prüfmethode zur klimatischen Beständigkeit von Folien berücksichtigen nur unzureichend den Einfluss saurer Niederschläge auf die photochemische Alterung.

Von verschiedenen Industriepartnern zur Verfügung gestellte Modellsysteme aus PE-LD als auch kommerzielle Gewächshausfolien wurden deshalb unterschiedlichen künstlichen Bewitterungsverfahren mit Säurebeanspruchung sowie einer 14-wöchigen Freilandbewitterung in Jacksonville (Florida, USA) unterzogen und anschließend miteinander verglichen.

Die oberflächenanalytische Charakterisierung der photochemischen Folienalterung erfolgte durch Lichtmikroskopie, Elektronenmikroskopie, der Elektronenstrahlmikrosonde und der Weißlichtprofilometrie. Die während der Folienalterung auftretenden chemischen Veränderungen wurden durch Chemilumineszenz-, FTIR-, UV/VIS- und Farbmessungen dokumentiert. Weiterhin wurden durch Zugmessungen nach DIN 53 504 die mechanischen Eigenschaften der Folien bestimmt.

Anhand dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass mit der in der Industrie verwendeten "Tauchmethode", bei der das Probenmaterial in eine Säurelösung eingetaucht und anschließend unter konstanten Klimabedingungen mit UV-Licht bestrahlt wird, die in der Praxis auftretenden Degradationserscheinungen nicht simuliert werden können. Erst durch die Modifizierung des in der BAM entwickelten ADF-Tests, der das langsame Eintrocknen von Säuretröpfchen und damit eine Aufkonzentration der Säure auf der Oberfläche der Folien ermöglicht, konnte der Säureeinfluss auf die photochemische Alterung von Polyethylenfolien im Labor zeitraffend simuliert und charakterisiert werden.

PE-LD Modellsysteme

Auf der Rückseite aller Modellfolien beobachtete man mit dem *Lichtmikroskop* spätestens nach 63 Tagen künstlicher Bewitterung senkrecht zur Maschinenrichtung der Folien mehrere Millimeter lange und bis zu 6 μm tiefe Mikrorisse, die nach Rabek^[128] Konzentrationszentren für Belastungen und Sollbruchstellen darstellen. Ursache hierfür sind durch den Herstellungsprozess bereits vorhandene Eigenspannungen, die als Schrumpfungs- oder Orientierungsspannungen praktisch in jedem Formteil vorliegen, das durch Spritzgießen, Extrudieren oder Warmumformen hergestellt wurde^[129].

Die Folienvorderseiten der Modellfolien zeigten im Verlauf der säurefreien Bewitterung ebenfalls Mikrorisse von bis zu 1 mm Länge, die senkrecht zu den Verarbeitungsrillen verlaufen. Im Gegensatz dazu wurden auf den Folienvorderseiten, die mit Säurebeanspruchung (ADF-Test) bewittert wurden, keine Mikrorisse gefunden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Säurebeanspruchung die Folieneroberfläche derart verändert, dass die Rissbildung verhindert oder zumindest verzögert wird. Außerdem wurde beobachtet, dass eine Erhöhung der HALS-Konzentration eine Reduzierung der Rissanzahl und Risslänge zur Folge hat, während die Rissbreite von 3-5 μm annähernd konstant bleibt. Die Risstiefe der Mikrorisse nahm mit der Bewitterungsdauer zu, wobei keine signifikanten Unterschiede zwischen säurefreier Bewitterung und ADF-Test festgestellt werden konnten. Nach 84 Tagen künstlicher Bewitterung lagen die Risstiefen zwischen 6-9 μm .

Neben den Mikrorissen beobachtete man im Verlauf des ADF-Tests sowohl auf den Folienvorder- als auch auf den Folienerückseiten kreisförmige Flecken mit Durchmessern von 1-1,5 mm, bei denen es sich um eingetrocknete Säuretröpfchen handelt.

Die im Freiland bewitterten Polyethylenfolien zeigten keine Mikrorisse. Die 14-wöchige Belastung in Jacksonville reichte somit nicht aus, um makroskopisch sichtbare Schäden in Form von Rissen zu erzeugen. Man fand jedoch zufällig verteilte kreisförmige Flecken mit Durchmessern $\leq 0,6$ mm auf den Folien. Damit ließ sich für die Modellfolien bezüglich der auftretenden Flecken mit dem ADF-Test das gleiche Schadensbild erzielen wie durch die Freilandbewitterung.

Mit Hilfe einer *Elektronenstrahl-Mikrosonde* konnten in den Folieneroberfläche bis zu einer Tiefe von 2 μm schwefel- und chlorhaltige Verbindungen sowohl bei den im Freiland als auch bei den mit ADF-Test bewitterten Folien nachgewiesen werden. Neben Schwefel-Sauerstoffverbindungen wie Sulfiten und Sulfaten wurden in geringen Konzentrationen auch sauerstofffreie Schwefelverbindungen nachgewiesen.

Anhand von *ATR-Untersuchungen* konnte gezeigt werden, dass die Oxidation der mit Säurebeanspruchung bewitterten Folienvorderseite nach 84 Tagen künstlicher Bewitterung stärker vorangeschritten ist als die der Folienerückseite, da höhere Signalintensitäten an protonierten Aminen, an Ester- und Ethergruppen sowie an trans-Vinylen und Vinylgruppen gefunden wurden. Die Einlagerung von schwefelhaltigen Verbindungen in die Polymeroberfläche konnte durch die Anwesenheit der asymmetrischen SO_3^- -Valenzschwingung bei 1170 cm^{-1} bestätigt werden.

Alle Modellfolien zeigten eine durch Säureeinfluss zusätzlich verursachte **Farbänderung** DE_{ab}^* bzw. Vergilbung der Folien, die mit Werten von 1,6 (für Cyasorb UV 3346) bis 4,1 (für Hostavin N 30) für das menschliche Auge deutlich sichtbar sind. Die Vergilbung wird durch Oxidationsprodukte, die im Wellenlängenbereich um 420 nm absorbieren, verursacht. Der Schutz vor Vergilbung durch Säureeinwirkung ist durch den HALS Cyasorb UV 3346 am effektivsten gewährleistet, während Hostavin N 30 die schlechteste Schutzwirkung vor Vergilbung zeigt. Die im Freiland bewitterten Modellfolien zeigten nur geringe Farbänderungswerte mit ΔE_{ab}^* -Werten von 0,9 bis 1,5. Mit Hilfe der künstlichen sauren Bewitterung (ADF-Test) ließen sich die gleichen Farbänderungen bzw. Vergilbungsgrade wie im Freiland in $1/6$ bis $1/12$ der Bewitterungszeit erzielen.

Bei allen untersuchten Modellsystemen aus PE-LD beschleunigte die Anwesenheit von Säure bei der künstlichen Bewitterung, unabhängig vom verwendeten Stabilisatortyp, den Abbau der **mechanischen Festigkeit**. Bei den mit 0,4 % HALS stabilisierten Folien wurden durch Säurebelastung Verkürzungen der Lebensdauer (auf der Basis von 50 % Reißdehnungsverlust) bis zu 29 % beobachtet.

Bei HALS-Konzentrationen von 0,6 % und höher konnten im Verlauf der Untersuchungsdauer von 84 Tagen jedoch nur minimale Unterschiede in den Reißdehnungswerten und damit in der mechanischen Festigkeit detektiert werden. Hier müsste eine längere Bewitterungsdauer angesetzt werden, um eine ausreichende Differenzierung der Folien bezüglich ihrer Lebensdauer zu erzielen. Bezüglich der Abnahme der mechanischen Festigkeit der Folien konnte für den ADF-Test eine Einsparung an Bewitterungszeit von mindestens 50 % gegenüber der Freibewitterung in Jacksonville erzielt werden.

Da sich Zugprüfungen als zu unempfindlich für eine zuverlässige Bewertung des Säureeinflusses auf die mechanische Festigkeit gering stabilisierter Modellfolien (Stabilisatorgehalt $\leq 0,4$ %) erwiesen haben, wurden spektroskopische Analysemethoden herangezogen, um gering stabilisierte Polyethylenfolien bezüglich ihrer oxidativen Beständigkeit zu differenzieren.

Die aus FTIR-Messungen berechneten **Kristallisationsgrade** a der untersuchten Modellfolien nahmen im Verlauf des ADF-Tests bis zu 4 Prozentpunkte stärker ab als im Verlauf der säurefreien Bewitterung, wobei für die verschiedenen HALS-Stabilisatoren ein unterschiedlich hoher Säureeinfluss detektiert werden konnte. Dieser Befund steht im Einklang mit der beschleunigten Abnahme der mechanischen Festigkeit in Anwesenheit von Säure.

Für die HALS-Stabilisatoren Cyasorb UV 3346, Cyasorb UV 3529 und Chimassorb 119 konnte die Abnahme des Stabilisatorgehaltes im Verlauf der künstlichen Bewitterung anhand der jeweils charakteristischen Triazinring-Schwingung (siehe Tabelle 4-5) *IR-spektroskopisch* verfolgt werden.

Dabei beobachtete man bei der künstlichen Bewitterung mit Säurebeanspruchung (ADF-Test) eine schnellere Abnahme der jeweils charakteristischen IR-Bandenintensität als bei der säurefreien Bewitterung. Während für die tertiären HALS-Stabilisatoren Cyasorb UV 3529 und Chimassorb 119 nur eine geringe Säureempfindlichkeit gefunden wurde, zeigt der sekundäre HALS-Stabilisator Cyasorb UV 3346 einen deutlichen Säureeinfluss auf die Abnahme des Stabilisatorgehaltes, was auf die leichtere Protonierbarkeit sekundärer HALS gegenüber tertiären HALS zurückzuführen ist.

Für die HALS-Stabilisatoren Tinuvin 622 und Hostavin N 30 konnte die Abnahme der Stabilisatorkonzentration im Verlauf der Bewitterung nicht direkt beobachtet werden, da die stabilisatorspezifischen Banden im gleichen Wellenlängenbereich zwischen 1700-1800 cm^{-1} liegen wie die IR-Banden der Polyethylenabbauprodukte und von diesen zunehmend überdeckt werden.

Mit Hilfe der IR-Bande bei 1710 cm^{-1} , deren Intensität ein Maß für die gebildeten Carboxylgruppen ist, ließ sich jedoch der Grad der oxidativen Schädigung einer Polyethylenfolie quantifizieren. Bei allen Modellsystemen aus PE-LD nahm die Zahl der gebildeten Carboxylgruppen und damit die oxidative Schädigung der Folien im Verlauf der künstlichen Bewitterung zu, wobei wiederum ein unterschiedlich großer Säureeinfluss auf die oxidative Schädigung in Abhängigkeit vom verwendeten HALS-Stabilisator nachgewiesen werden konnte. Die im Freiland bewitterten Modellfolien zeigten nur geringe oxidative Schädigungsgrade, die durch den ADF-Test in $1/5$ bis $1/18$ der Bewitterungszeit simuliert werden konnten.

Alle Modellsysteme aus PE-LD zeigten mit zunehmender Bewitterungsdauer systematische Veränderungen im Transmissions- bzw. Absorptionsverhalten. Im gleichen Maße wie der spektrale Transmissionsgrad im Wellenlängenbereich von 200-500 nm abnahm, beobachtete man eine stetige Zunahme der Absorptionswerte, die auf Elektronenübergänge von Doppelbindungen und konjugierten π -Elektronensystemen zurückzuführen sind. Makroskopisch sichtbar wurde die Zunahme der Absorptionswerte in der zunehmenden Vergilbung der Folien im Verlauf der Bewitterung.

Neben der FTIR-Spektroskopie wurde auch die *UV-Spektroskopie* zur Detektion von oxidativen Schädigungen herangezogen. Säurebeanspruchung während der künstlichen Bewitterung verursachte bei allen untersuchten Modellfolien höhere Carbonylabsorptionswerte um 280 nm als bei der säurefreien Bewitterung, wobei wie bei den FTIR-Untersuchungen ein unterschiedlich großer Säureeinfluss auf die oxidative Schädigung in Abhängigkeit vom verwendeten HALS-Stabilisator nachgewiesen werden konnte. Die UV/VIS-Untersuchungen bestätigten die Erkenntnisse der FTIR-Messungen, dass die HALS-Stabilisatoren Tinuvin 622 und Hostavin N30 die stärkste Säureempfindlichkeit besitzen und die oxidative Schädigung der damit stabilisierten Folien am stärksten fortgeschritten ist.

Mit Hilfe der *Chemilumineszenz* gelang es, unbewitterte, mit HALS stabilisierte Polyethylenfolien bezüglich des verwendeten Stabilisortyps und der verwendeten Stabilisatorkonzentration deutlich voneinander zu unterscheiden.

Für die bewitterten Folien ließen sich unter Verwendung der Chemilumineszenz oxidative Veränderungen an den Polyethylenfolien bereits nach kurzen Bewitterungszeiten von ca. 21 Tagen spezifisch und empfindlich nachweisen. Während mit herkömmlichen Methoden, wie z.B. Zugprüfungen, die Schädigung erst kurz vor dem Versagen detektiert werden konnte, ist die CL um mehrere Größenordnungen empfindlicher und erlaubt so Aussagen nach erheblich verkürzten Untersuchungszeiten. Mit Hilfe der Chemilumineszenz konnte gezeigt werden, dass Säurebeanspruchung (ADF-Test) einen zusätzlichen Beitrag zur Reduktion der Oxidationsstabilität der Polyethylenfolien leistet und dass die Höhe dieses Beitrages vom verwendeten HALS-Stabilisator abhängig ist. Für höhere Bewitterungszeiten zeigte sich die erwartete höhere Reststabilität der säurefrei bewitterten Folien gegenüber den mit Säurebeanspruchung bewitterten Folien.

Kommerzielle Folien

Die zur Verfügung gestellten kommerziellen Folien unterschieden sich von den Modellsystemen aus PE-LD nicht nur in der zugesetzten HALS-Konzentration, sondern auch in der Zugabe von weiteren Additiven (vgl. Tabelle 3-3).

Von den sechs mit dem *Lichtmikroskop* untersuchten, kommerziellen Folien wies nur Folie T-6 im Verlauf der künstlichen Bewitterung Mikrorisse auf der Folienrückseite auf. Auffällig ist, dass sowohl die Anzahl der Risse als auch deren Ausdehnung wesentlich geringer ist als bei den Modellfolien. So wiesen die etwa 20-30 µm langen Mikrorisse Rissbreiten von 3-5 µm auf. Die wesentlich komplexere UV-Stabilisierung mit einer Kom-

bination von HALS und UV-Absorbern verzögerte somit erfolgreich die makroskopisch sichtbare Schädigung der Folien.

Auch in den oberflächennahen Schichten der kommerziellen Folien konnten schwefel- und chlorhaltige Verbindungen – Sulfite und Sulfate – sowie sauerstofffreie Schwefelverbindungen nachgewiesen werden, jedoch in wesentlich geringeren Konzentrationen als bei den Modellfolien.

Die kommerziellen Folien zeigten auch nach 84 Tagen künstlicher Bewitterung, unabhängig davon, ob mit oder ohne Säurebeanspruchung bewittert wurde, keine signifikante Abnahme in den Reißdehnungswerten und damit in ihrer *mechanischen Festigkeit*. Bei Folie T-6 beobachtete man sogar eine Verbesserung der Reißdehnungswerte, was nach Amin et. al.^[86] auf Vernetzungsreaktionen und Nachkristallisation zurückgeführt werden kann. Auch die Belastung der 14-wöchigen Freilandbewitterung in Jacksonville reichte nicht aus, um Verluste in der mechanischen Festigkeit der kommerziellen Folien zu erzeugen. Eine Korrelation zu den Ergebnissen des ADF-Tests war deshalb nicht möglich.

Ein systematischer Zusammenhang zwischen der Art und Dauer der Bewitterung und dem *Kristallisationsgrad α* der kommerziellen Folien T-2 bis T-5 wurde nicht gefunden. Bei Folie T-6 beobachtete man jedoch eine kontinuierliche Zunahme des Kristallisationsgrades α mit der Bewitterungsdauer, was in Einklang steht mit der Verbesserung der mechanischen Festigkeit in Form der erhöhten Reißdehnungswerte.

Aufgrund der Anwesenheit von Ethergruppen, trans-Vinylgruppen und Vinylgruppen konnte *FTIR-spektroskopisch* nachgewiesen werden, dass die unbewitterte mehrschichtige Folie T-3 bereits sehr stark vorgeschädigt ist, während die anderen kommerziellen Folien gleicher Stabilisierung wesentlich geringer geschädigt sind. Das vorzeitige mechanische Versagen der Folie T-3 im Praxiseinsatz ist somit nachvollziehbar.

Die FTIR-Spektren der kommerziellen Folien zeigten sowohl nach 84 Tagen künstlicher Bewitterung als auch nach 14-wöchiger Freilandbewitterung in Jacksonville nur geringe Veränderungen zum unbewitterten Zustand. Beide Bewitterungsarten müssten weiter fortgesetzt werden, um das oxidative Schadensniveau der 20-monatigen Freibewitterung in Südeuropa ausreichend zu simulieren. Ein Säureeinfluss auf den Anstieg bzw. die Abschwächung bestimmter IR-Banden konnte nicht nachgewiesen werden.

Die *UV-Spektroskopie* hat sich als besonders geeignete Methode erwiesen, die Konzentrationsabnahme der in den kommerziellen Folien enthaltenen UV-Absorber zu verfolgen, da

die Intensität der charakteristischen UV-Banden zu Beginn der künstlichen Bewitterung annähernd linear abnimmt.

Der in Folie T-6 verwendete UV-Absorbers auf Triazinbasis zeigte eine stärkere Säureempfindlichkeit als der in den Folien T-2 bis T-5 verwendete UV-Absorber auf Benzophe-nonbasis und wurde durch saure Bewitterung schneller chemisch abgebaut. Dies erklärt, warum bei Folie T-6 bereits Mikrorissen beobachtet werden, während die mit Benzophe-non stabilisierten Folien T-2 bis T-5 noch keine makroskopisch sichtbaren Schäden zeigten.

Mit Hilfe der *Chemilumineszenz* konnte gezeigt werden, dass die Säurebeanspruchung des ADF-Tests einen zusätzlichen Beitrag zur Reduktion der Oxidationsstabilität der kommerziellen Folien im Vergleich zu den säurefrei bewitterten Folien leistet. Der 42-tägige ADF-Test lieferte in nur $1/15$ der notwendigen Freilandbewitterungsdauer die Simulation der photochemischen Alterung der Folie T-1.

