

## 2 Grundlagen

### 2.1 Einflussfaktoren bei der Alterung von Gewächshausfolien

Gewächshausfolien aus Polyethylen unterliegen wie alle Kunststoffe im Außeneinsatz irreversiblen physikalischen und chemischen Veränderungen durch UV-Strahlungs-, Wärme-, und Sauerstoffeinwirkung. Diese und weitere äußere Einflüsse, wie z.B. saure Niederschläge oder andere Chemikalien, lösen Alterungsprozesse aus, die die Lebensdauer der Folien negativ beeinflussen.

Nach DIN 50035 <sup>[13]</sup> versteht man unter dem Begriff der Alterung die Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material ablaufenden irreversiblen chemischen und physikalischen Vorgänge. Hierbei kann man zwischen chemischen Alterungsvorgängen, die zu irreversiblen Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung, der Molekülgröße und der Molekülstruktur des Materials führen (z.B. durch Spaltung der Polymerketten) und physikalischen Alterungsvorgängen unterscheiden. Physikalische Alterungsvorgänge sind z.B. Rekristallisationen und Relaxationen von intra- oder intermolekularen Spannungen.

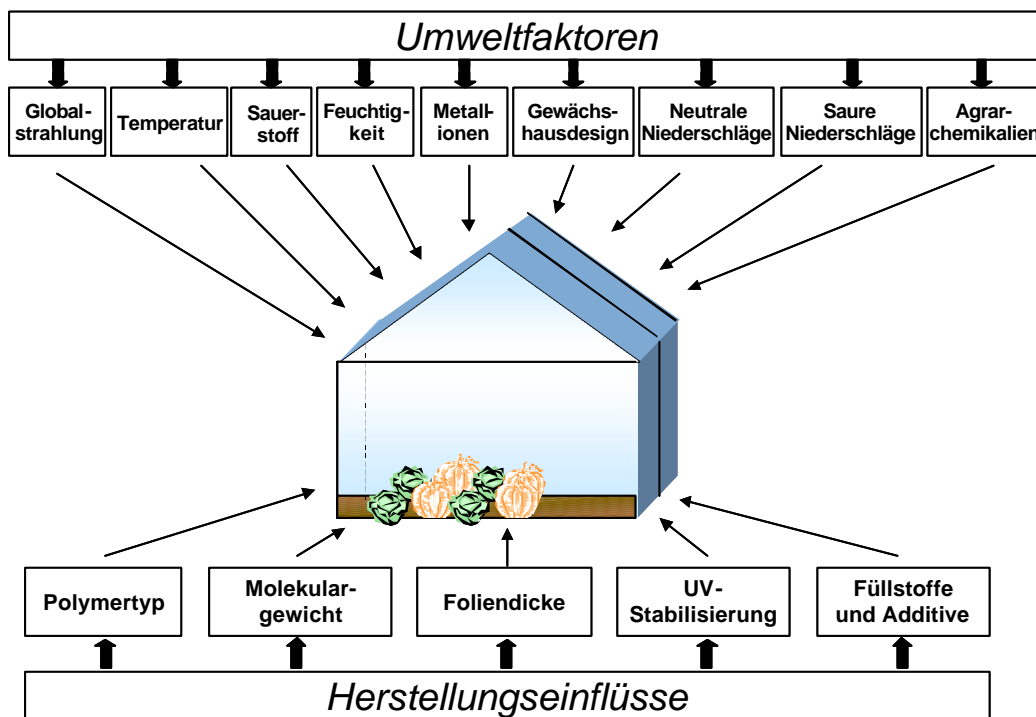
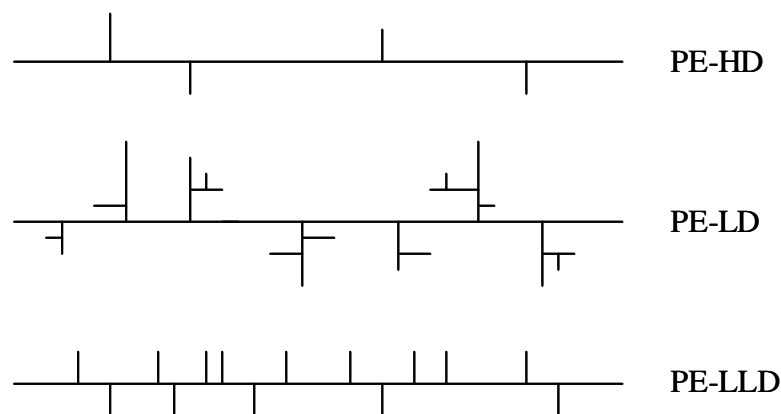


Abbildung 2.1: Einflussfaktoren bei der Alterung von Gewächshausfolien

In den folgenden Ausführungen werden hauptsächlich die chemischen Alterungsprozesse und ihre Auswirkungen auf die Polymereigenschaften genauer betrachtet.

Neben unerwünschten Veränderungen der mechanischen Eigenschaften – als wesentliches Ausfallkriterium in der Praxis – führen chemische Alterungserscheinungen bei Polyethylenfolien auch zu optischen Veränderungen, wie z.B. Vergilbung und Transparenzverlust. Diese Veränderungen können bis zum vollständigen Verlust der Gebrauchsfähigkeit<sup>[14]</sup> führen. Über Einflussgrößen aus der Folienproduktion hinaus haben vor allem Umweltfaktoren (siehe Abbildung 2.1) den entscheidenden Einfluss auf die Folienalterung.

Polyethylen (PE) ist der bei weitem wichtigste Thermoplast zur Herstellung von Folien. Es gibt drei Haupttypen (*PE-LD*, *PE-HD* und *PE-LLD*) von Polyethylenen, die nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden und die sich in ihrer Molmasse, Kristallinität, Struktur und damit ihren Eigenschaften unterscheiden. *PE-LD* (Low Density) wird nach dem Hochdruckverfahren in Autoklaven und Rohrreaktoren aus Ethylen bei einem Druck von 150-350 MPa und einer Temperatur von 150-320 °C mit 0,05 bis 0,1 % Sauerstoff oder radikalbildenden Initiatoren als Katalysator hergestellt. Hierbei entsteht ein stark verzweigter PE-Typ (siehe Abbildung 2.2) mit unterschiedlich langen Verzweigungen. Die Kristallinität beträgt 40-50 %, die Dichte 0,915 bis 0,935 g/cm<sup>3</sup> und die mittlere Molmasse bis 600 000 g/mol<sup>[15]</sup>.



**Abbildung 2.2:** Schematischer Aufbau der Makromoleküle bei verschiedenen PE-Typen

Neben dem Polymertyp haben auch Faktoren wie die Foliendicke (Landwirtschaftsfolien liegen üblicherweise im Dickenbereich von 150 bis 250 µm), die physikalischen Verarbeitungsbedingungen und die Bauweise des Gewächshauses<sup>[16], [17]</sup> einen Einfluss auf die Lebensdauer der Folien. Im folgenden soll jedoch vor allem der Einfluss von Umweltfaktoren auf die Folienalterung näher betrachtet werden.

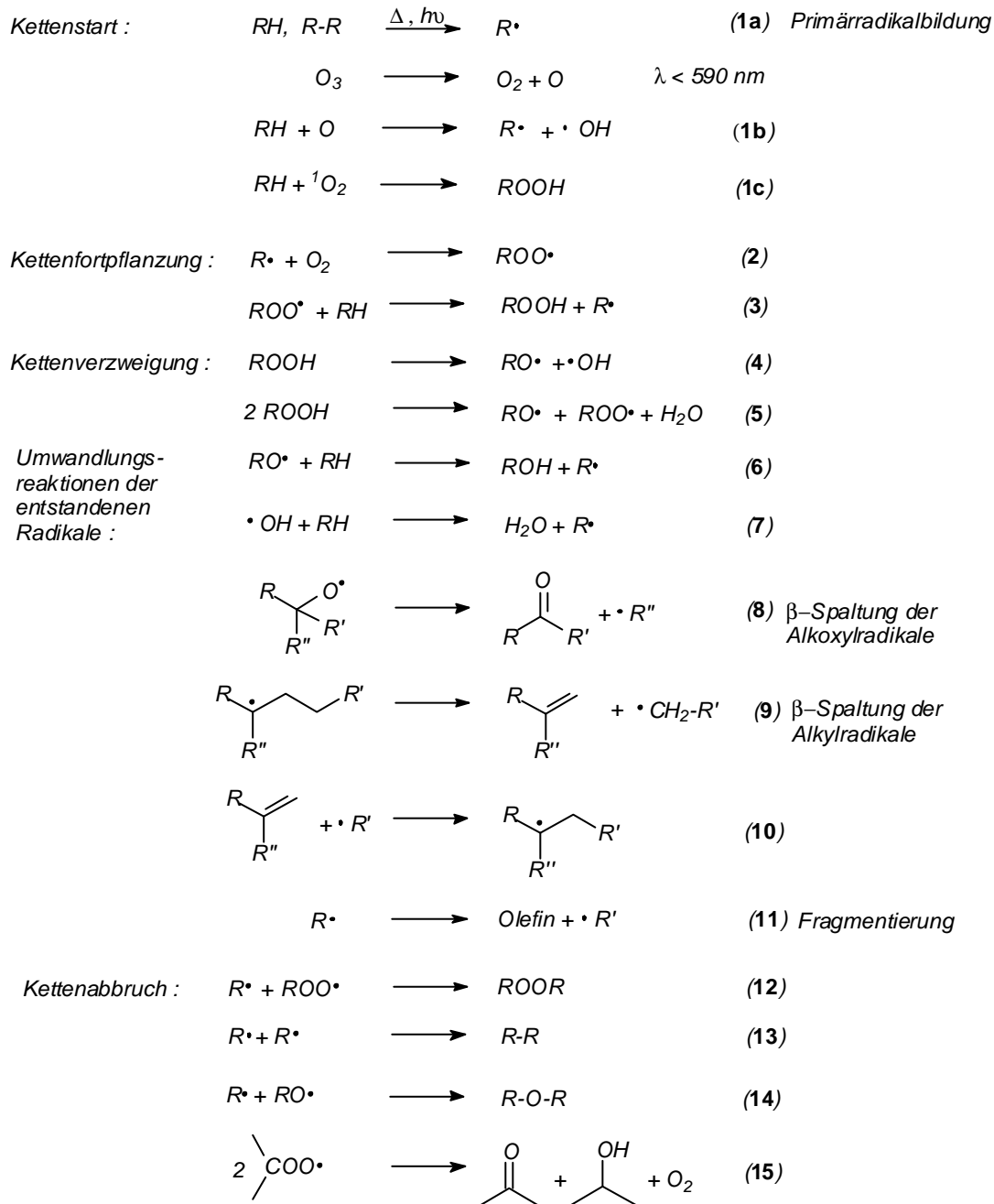
### 2.1.1 Einfluss von Sauerstoff

Die beim Mechanismus der chemischen Alterung auftretenden Veränderungen resultieren aus einer partiellen Oxidation des Polymerwerkstoffes. Polyethylenfolien sind wegen ihres großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses besonders oxidationsempfindlich. Da sie im wesentlichen aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind, liegt das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite von Kohlendioxid und Wasser. Beim Verbrennen der Folien wird dieser thermodynamisch stabile Zustand fast unmittelbar erreicht. Je weiter die Temperatur erniedrigt wird, desto langsamer verläuft die Oxidation. Aber selbst bei Raumtemperatur erfolgt eine langsame Oxidation des Kunststoffes und damit seine Alterung, die in einer Zeitspanne von einigen Jahren bis Jahrzehnten zu merklichen Verlusten von Gebrauchseigenschaften führen kann. Bei Kunststoffen, die auf überwiegend gesättigten Polymeren basieren, wie PE-LD, lässt sich der Oxidationsmechanismus im Prinzip durch den von niedermolekularen, flüssigen Kohlenwasserstoffen modellieren; allerdings unterscheiden sich Polymere durch unvermeidbare Fehlstellen im makromolekularen Aufbau sowie durch unvermeidbare oder beabsichtigte Zusatzstoffe von den niedermolekularen Modellverbindungen.

Bolland und Gee<sup>[18]</sup> stellten bei ihren Untersuchungen fest, dass es sich dabei um einen Radikalkettenmechanismus (siehe Schema 2-1) handelt, bei dem drei Reaktionstypen beobachtet werden: Initiierungsreaktionen (Kettenstart), Abbau durch Kettenfortpflanzung und -verzweigung, sowie Kettenabbruchreaktionen.

Die Herkunft der primären Alkylradikale  $R\cdot$  (Reaktion **1a**), die als initiiierende Spezies für die Kettenreaktion fungieren, ist noch immer nicht vollständig geklärt. Einerseits kann das Polymer selbst direkt angegriffen werden, andererseits können Verunreinigungen zur Bildung von Radikalen führen. Dabei unterscheidet man zwischen Fehlstellen der Polymerkette, wie z.B. Carbonyl- oder Hydroperoxidgruppen, und herstellungsbedingten Verunreinigungen in Form von Katalysatorresten oder Initiatoren, die nach Photolyse mit dem Polymer weiterreagieren können. Auch durch Photolyse von Ozon entstehender atomarer Sauerstoff sowie Singulett-Sauerstoff können durch Reaktion mit dem Polymer die Autoxidation in Gang setzen (Rk. **1b** und **1c**)<sup>[19], [20]</sup>. Nach Untersuchungen von Trozzolo und Winslow<sup>[21]</sup> sind Carbonylverbindungen an der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff ( $^1O_2$ ) beteiligt, indem sie im angeregten Triplettzustand ihre Energie auf Sauerstoff im Grundzustand ( $^3O_2$ ) übertragen. Singulett-Sauerstoff ist in Polymeren offenbar ausreichend

langlebig, um mit Kohlenstoffdoppelbindungen zu Allylhydroperoxiden reagieren zu können (Rk. 1c).



**Schema 2-1:** Schema des Radikalkettenmechanismus der Oxidation von Kunststoffen <sup>[22], [23]</sup>

In der anschließenden Kettenfortpflanzungsreaktion entstehen durch diffusionskontrollierte Reaktionen von Alkylradikalen mit Sauerstoff Peroxyradikale ROO• (Rk. 2). Die Peroxyradikale reagieren unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus einer Polymerkette zu Hydroperoxiden und Alkylradikalen (Rk. 3). Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms erfordert den Bruch einer C-H Bindung. Dafür muss eine relativ hohe Aktivierungsenergie

aufgebracht werden, so dass diese Reaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Autooxidation darstellt.

Primäre und sekundäre Peroxiradikale sind hinsichtlich der Abstraktion eines H-Atoms reaktiver als tertiäre Peroxiradikale. Die Hydroperoxide zerfallen aufgrund der geringen Stabilität der O-O-Bindung in Hydroxy- und Alkoxyradikale (Rk. 4) bzw. Peroxiradikale (Rk. 5), wodurch es zu Kettenverzweigungen kommt. Die Alkoxyradikale können Wasserstoffatome der Polymerkette abstrahieren (Rk. 6) und damit die Kettenreaktion fort-pflanzen oder unter Bildung von Carbonylverbindungen (Rk. 8) zerfallen. Die in den Re-aktionen 3, 6 und 7 gebildeten Alkylradikale können unter Bildung von Doppelbindungen zerfallen (Rk. 9). Bei ausreichendem Sauerstoffangebot erfolgt der Kettenabbruch haupt-sächlich durch Rekombination von Peroxiradikalen<sup>[24]</sup> (Rk. 15). Bei unzureichendem Sauerstoffangebot, insbesondere wenn die Alkylradikalkonzentration  $[R\cdot]$  sehr viel höher ist als die Peroxiradikalkonzentration  $[ROO\cdot]$ , erfolgt der Kettenabbruch durch Rekombi-nation mit anderen radikalischen Spezies (Rk. 12 und Rk. 13).

Von besonderer Bedeutung für die mechanischen Eigenschaften des Polymers sind Reaktionen, die zu Veränderungen im Molekulargewicht und in der Molekular-gewichtsverteilung führen. Diese Veränderungen sind der Hauptgrund für den vorzeitigen Materialausfall in einer oxidativen Umgebung. Neben der  $\beta$ -Spaltung (Rk. 8 und Rk. 9) führt vor allem die Fragmentierung der Makroalkylradikale (Rk. 11) zu einer Abnahme des Molekulargewichts, während die Rekombination zweier Alkylradikale (Rk. 13) zu einer Zunahme des Molekulargewichts führt. Je nach Sauerstoffangebot und Gehalt an termina-len Doppelbindungen können in Polyethylen Kettenspaltung oder Molmassenaufbau und Vernetzung dominieren.

Bei der Anwendung der Reaktionsschemata auf feste Polymere muss jedoch immer be-dacht werden, dass es sich um den Idealfall der Reaktion eines flüssigen Kohlenwasser-stoffs mit einer homogen verteilten, ausreichenden Menge Sauerstoff handelt. Bei der Oxi-dation von Polymerfolien handelt es sich jedoch um ein heterogenes System aus gasförm-igem Sauerstoff und festem Polymer, welches sich noch dazu durch die fortschreitende Oxidation von der Oberfläche zur Folienmitte hin inhomogen verändert<sup>[25]</sup>. Dies bedeutet vor allem, dass Transportvorgänge das Reaktionsgeschehen mitbestimmen. Die Diffusion von Sauerstoff hängt insbesondere von der Möglichkeit ab, freie Volumina im Material zu besetzen oder zu bilden. Neben dem Einfluss der Dichte des Polymers (höhere Diffusions-geschwindigkeit mit kleinerer Dichte) gilt: Je beweglicher die Polymerkettensegmente, d.h. je größer die Differenz zwischen Anwendungstemperatur und Glasstemperatur, umso höher

ist die Diffusionsrate. Zudem Sauerstoff bevorzugt in die amorphen Bereiche des Polymers hineindiffundiert. Kristalline Bereiche sind gegenüber der Autooxidation deutlich inerte<sup>(26)</sup>.

Die durch Autooxidation ausgelösten chemischen und physikalischen Veränderungen, d.h. die Alterung des Materials, sind in der Regel irreversibel.

### **2.1.2 Temperatureinfluss**

Mit zunehmender Temperatur erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit der unter 2.1.1 genannten Reaktionen. Darüber hinaus können Polyethylenfolien durch Einwirkung hoher Temperaturen bzw. thermischer Energie thermisch altern. Dabei kommt es zu Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften, ausgelöst durch Spaltung von Bindungen und Vernetzungsreaktionen. Die thermische Kettenspaltung erfolgt dabei meist an den Endgruppen oder Verzweigungsstellen (tertiäre und quartäre Kohlenstoffatome) des Polymers oder an Peroxiden. Die Dissoziationsenergien für die thermische Spaltung von Bindungen in Haupt- und Seitenketten des Polymers liegen für aliphatische C-C-Bindungen bei 250 kJ/mol und für C-H-Bindungen bei 370 kJ/mol<sup>[27]</sup>. Um diese Energien zu erreichen, ist es notwendig das Polyethylen auf Temperaturen zwischen 300-400 °C zu erwärmen. Aus diesem Grund kann bei normalen Einsatzbedingungen (Temperaturen bis ca. 70 °C) der rein thermische Abbau des Polyethylens vernachlässigt werden. Vielmehr bestimmt der thermisch-oxidative Abbau während der Gebrauchsdauer das Alterungsverhalten von Polyethylenfolien.

### **2.1.3 Einfluss von UV-Strahlung**

Der für den Polymerabbau verantwortliche ultraviolette Anteil (290 bis 400 nm) der direkten und diffusen Sonnenstrahlung (Gesamtglobalstrahlung) beträgt nur ca. 6 Prozent. Die Globalstrahlung wird dabei in folgende Bereiche eingeteilt:

- die ultraviolette Strahlung (UV) mit  $\lambda < 400$  nm,
- die sichtbare Strahlung (VIS) mit  $400 \text{ nm} < \lambda < 780$  nm und
- die infrarote Strahlung (IR) mit  $\lambda > 780$  nm.

Die Strahlungsabsorption von Kunststoffen ist eine Funktion ihrer Struktur. Da die meisten Polymere nur C-C, C-H, C-O und C-Cl Bindungen enthalten, absorbieren sie erst unterhalb von 190 nm<sup>[20]</sup> und erscheinen somit für das menschliche Auge farblos. Bei Anwesenheit

von  $\pi$ -Bindungssystemen, wie  $>C=O$ ,  $>C=N-$ ,  $>C=C<$ ,  $-N=O$  u.a., verschieben sich die Absorptionsbanden in längerwellige Bereiche des elektromagnetischen Spektrums. Deshalb absorbieren Carbonylverbindungen z.B. bereits im Wellenlängenbereich um 280 nm <sup>[28]</sup>.

Obwohl reine Polyolefine aufgrund ihrer Struktur keine Eigenabsorption oberhalb der Wellenlänge von 190 nm aufweisen, wirkt längerwellige UV-Strahlung bei technischen Polyolefinen abbauend. Ursache sind die in technischen Polymeren vorkommenden Spuren verfahrensbedingter Verunreinigungen, wie z.B. Katalysatorreste oder Initiatoren. Auch bei der Aufarbeitung und besonders bei der Verarbeitung wird das Polymer schon vorgeschädigt. Dies führt z.B. zur Bildung von Carbonylfunktionen oder Polymerhydroperoxiden, die ebenfalls im langwelligen UV-Bereich absorbieren. Beim Abbruch der Polymerisationsreaktion entstehen Endgruppen, die ebenfalls vom „idealen Zustand“ abweichen und häufig kritische Chromophore, wie z.B. Doppelbindungen, enthalten.

Die UV-Empfindlichkeit von Kunststoffen ist nicht überraschend. Tabelle 2-1 zeigt, dass die Photonenenergien der UV-Strahlung die Bindungsenergien einiger typischer Bindungen in Kunststoffen deutlich überschreiten.

Wellenlänge nm	Energie kJ/Einstein	Bindungstyp	Bindungsenergie kJ/mol
290	419	C-H	380 bis 420
300	398	C-C	340 bis 350
320	375	C-O	320 bis 380
350	339	C-Cl	300 bis 340
400	300	C-N	320 bis 330

**Tabelle 2-1:** Energie von Strahlung verschiedener Wellenlänge und Bindungsenergien typischer Bindungen in Kunststoffen <sup>[29]</sup>

#### 2.1.4 Einfluss wässriger Niederschläge

Während der Gebrauchsdauer der Folie ist diese der umgebenden Luftfeuchtigkeit bzw. wässrigen Niederschlägen in Form von Tau, Regen oder Schnee ausgesetzt. Die zugesetzten Additive bzw. deren wasserlösliche Umwandlungsprodukte können im Verlauf der Bewitterung an die Polymeroberfläche diffundieren und von den wässrigen Niederschlägen aus der Polymer-Matrix herausgelöst werden. Wässrige Niederschläge spielen bei der Photooxidation von Polyethylenfolien jedoch noch eine weitere Rolle. Durch Bildung von

Hydroxylradikalen oder anderen reaktiven Spezies wird die Oxidation beschleunigt<sup>[30]</sup> (Schema 2-1, Rk.7).

### ***2.1.5 Einfluss saurer Niederschläge***

Aus der Praxis ist bekannt, dass sowohl der Einsatz von schwefelhaltigen Agrochemikalien im Innern der Gewächshäuser als auch von außen wirkende „saure atmosphärische Niederschläge“ im Zusammenwirken mit der solaren UV-Strahlung die Lebensdauer von technischen, stabilisierten Gewächshausfolien stark verringern können.

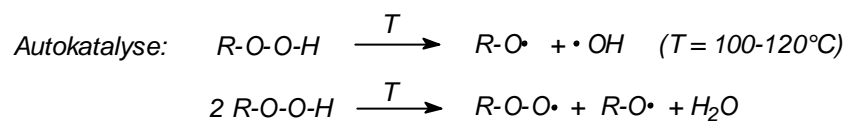
Unter atmosphärischen Niederschlägen versteht man dabei die flüssigen und festen Formen des aus der Atmosphäre ausfallenden Wassers, wie Regen, Schnee, Nebel, Tau oder Reif. Analysen atmosphärischer Niederschläge erbrachten dabei für Tau mit pH-Werten von  $\leq 2$  und Nebel mit pH-Werten von  $\leq 3$  die höchsten Säuregehalte<sup>[31]</sup>. Die niedrigen pH-Werte werden vorrangig durch Gehalte an Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure verursacht. Saurer Regen entsteht, wenn Schwefeldioxid, Stickstoffoxide und andere säurebildende, gasförmige Luftverunreinigungen in der feuchten Atmosphäre zu Schwefelsäure und Salpetersäure oxidiert werden. Die gasförmigen Verunreinigungen können über weite Entfernungen hinweggetragen werden, bis sich deren Umwandlungsprodukte durch Regen, Nebel, Tau oder Schnee niederschlagen. Die durch sauren Niederschlag auf die Außenseite eines Materials gelangte Schwefelsäure besitzt durch Aufkonzentrationsprozesse ein erhebliches Potenzial, auf das Material einzuwirken und es zu schädigen, wenn sie nicht durch Regen entfernt oder auf andere Weise neutralisiert wird. Schwefelsäure kann durch Aufkonzentration unter erhöhter Temperatur eine Konzentration von über 50 Masse-% erreichen. Ihr Dampfdruck von unter  $10^{-8}$  bar bei 23 °C ist sehr niedrig, d.h. es findet praktisch keine Verdunstung von Schwefelsäure statt. Daher ist eine Penetration von Schwefelsäure in das Folienmaterial des Gewächshauses nicht auszuschließen. Wichtiger als der Angriff von der außenliegenden Oberfläche ist bei Gewächshausfolien jedoch der Angriff von Innen. Sowohl das Abbrennen von elementarem Schwefel in den Gewächshäusern als auch der Einsatz schwefelhaltiger Agrochemikalien zur Schädlingsbekämpfung schädigen das Folienmaterial, da das dabei entstehende Schwefeldioxid zu Schwefelsäure oxidiert wird und sich diese an der Folieninnenseite absetzt.



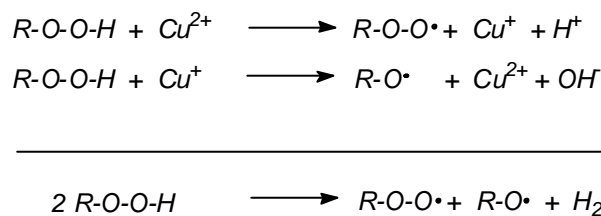
### 2.1.6 Einfluss von Metallionen

Aufgrund von Reklamationen aus der Praxis ist bekannt, dass an den Stellen, an denen die Folie mit der metallischen Gewächshauskonstruktion in Kontakt kommt, einerseits die Gefahr einer thermischen Schädigung besteht – es wurden an diesen Stellen Temperaturen bis 80 °C gemessen<sup>[32]</sup> – und andererseits austretende Metallionen Oxidationsreaktionen katalysieren können<sup>[33]</sup>. Verunreinigungen in Form von Metallionen können aber z.B. auch während des Transports der Polymerschmelze durch den Extruder eingetragen werden.

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, läuft der thermo-oxidative Abbau von Polyethylen als autoxidative Radikalkettenreaktion ab, bei welcher den dabei gebildeten Hydroperoxiden eine Schlüsselrolle zukommt. Während der Zerfall von Hydroperoxiden in Radikale relativ hohe Aktivierungsenergien erfordert, zerfallen Hydroperoxide in Gegenwart katalytischer Mengen von Schwermetallen schon bei Raumtemperatur (siehe Schema 2-2).



Metallionenkatalysierter Zerfall:



**Schema 2-2:** Zerfall von Hydroperoxiden durch Autokatalyse bzw. Metallionenkatalyse

Als aktivste Katalysatoren erweisen sich Verbindungen jener Metalle, die durch Einelektronenübergänge leicht oxidiert und reduziert werden können und deren verschiedene Wertigkeitsstufen vergleichbare Stabilität besitzen. Dies trifft z.B. für Verbindungen der Metalle Kupfer, Kobalt, Mangan und Eisen zu<sup>[34]</sup>.

Im Rahmen der künstlichen Bewitterung ist der Einfluss von Metallionen meist zu vernachlässigen, da das Probenmaterial ohne direkten Kontakt zu einer metallischen Rahmenkonstruktion bewittert wird und alle Materialien im Bewitterungsschrank aus Edelstahl gefertigt sind.

## 2.2 Stabilisierung von Polyethylenfolien

Um der Alterung von Gewächshausfolien entgegenzuwirken, ist es erforderlich, sie vor den zerstörenden Wirkungen der Umweltfaktoren durch Zugabe von Stabilisatoren zu schützen. Diese werden während des Herstellungsprozesses der Folien in die Polyethylen-Matrix eingebracht.

Die Stabilisierung erfolgt durch Substanzen, die in den Autooxidationsmechanismus eingreifen und die Kettenfortpflanzungsreaktion zum Abbruch bringen bzw. verzögern oder die Kettenverzweigung unterdrücken. Sie sind im allgemeinen schon in Konzentrationen von Bruchteilen eines Prozentes wirksam<sup>[35]</sup>. Meistens wird eine ausreichende Stabilisierung jedoch nicht durch die Zugabe eines einzelnen Stabilisators erreicht, sondern durch die Kombination einer Vielzahl unterschiedlich wirkender Stabilisatoren. Im folgenden wird näher auf die verschiedenen Stabilisatorklassen – dazu zählen z.B. Antioxidantien und Lichtschutzmittel – und ihre Wirkungsmechanismen eingegangen.

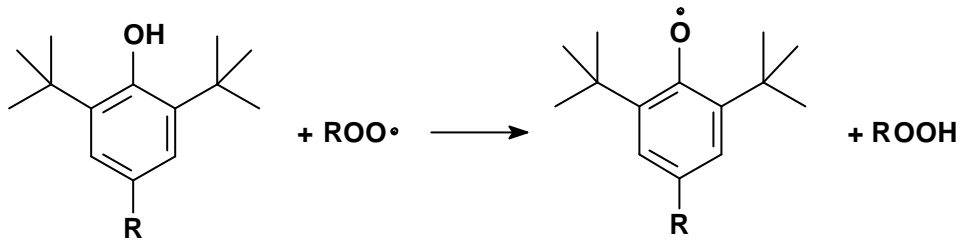
### 2.2.1 Antioxidantien

Eine breit genutzte Möglichkeit zur Stabilisierung ist der Zusatz von Antioxidantien. Man unterscheidet zwei Klassen von Antioxidantien. Die kettenabbrechenden oder primären Antioxidantien greifen in den Kettenfortpflanzungsschritt ein (siehe Schema 2-1, Rk. 3). Die vorbeugenden, präventiven oder sekundären Antioxidantien zerstören Hydroperoxidgruppen, welche Kettenverzweigungen auslösen (siehe Schema 2-1, Rk. 4 und Rk. 5). Kombinationen von primären und sekundären Antioxidantien gehören in vielen Kunststoffen zum Stand der Technik. Die Anwendungskonzentrationen liegen zwischen 0,03 und 0,3 Gewichtsprozent je nach Art des Kunststoffes<sup>[36]</sup>.

#### 2.2.1.1 Primäre Antioxidantien

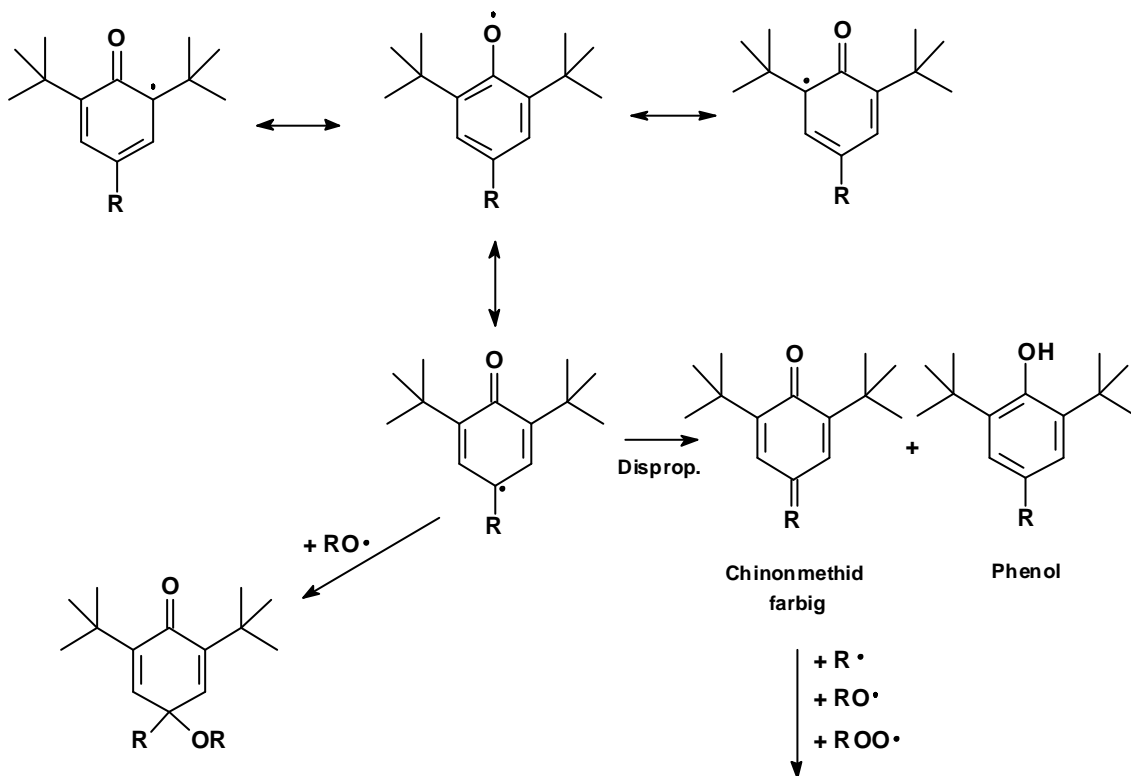
Primäre Antioxidantien fungieren als Protonen-Donatoren und Radikalfänger, die in Teile der radikalischen Autoxidation eingreifen und die radikalischen Produkte in unreaktive Spezies überführen (siehe Abbildung 2.3). Sie schützen das Material während der Herstellung, Formgebung und dem Gebrauch vor schädlichem Sauerstoff- und Wärmeeinfluss. Die primären Antioxidantien werden dabei irreversibel verbraucht. Hauptsächlich kommen





**Schema 2-3:** Deaktivierung von Peroxiradikalen durch sterisch stabilisierte Phenole

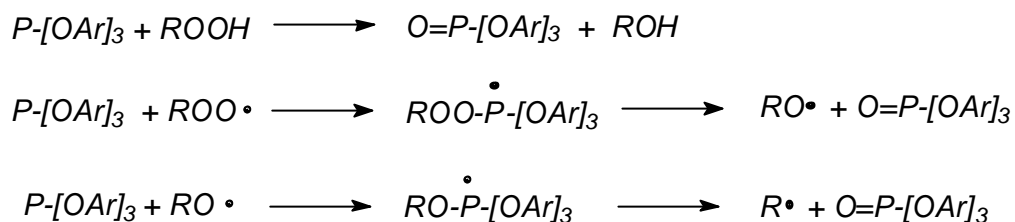
Die Folgereaktionen der Phenoxyradikale sind ein integraler Bestandteil der Stabilisierungswirkung phenolischer Antioxidantien<sup>[39]</sup> (siehe Schema 2-4). Die durch Disproportionierung aus Phenoxyradikalen gebildeten Chinonmethide können sowohl mit Alkyl- als auch mit Alkoxy- und Peroxyradikalen reagieren. Die Chinonmethide können somit zwar die Autoxidation nicht verhindern, verzögern aber die Oxidationsreaktionen<sup>[40], [41]</sup>. Auch kann es durch die Oxidationsprodukte der phenolischen Antioxidantien zu Vergilbungen kommen, wobei die Intensität der Vergilbung abhängig ist von der Struktur der Oxidationsprodukte bzw. von der Struktur des eingesetzten Phenols<sup>[42], [43]</sup>.



**Schema 2-4:** Stabilisierung durch phenolische Antioxidantien<sup>[34]</sup>

### 2.2.1.2 Sekundäre Antioxidantien

Sekundäre Antioxidantien wirken als Hydroperoxidzersetzer (siehe Abbildung 2.3). Sie wandeln die Hydroperoxide, welche Kettenverzweigungen auslösen, in nichtradikalische Folgeprodukte um. Im wesentlichen werden zwei verschiedene Stoffklassen zur Stabilisierung von Polyolefinen eingesetzt, zum einen Ester der Thiopropionsäure und zum anderen Phosphite (3-wertige organische Phosphorverbindungen). Diese wirken stöchiometrisch und reduzieren Hydroperoxide zu den entsprechenden Alkoholen und gehen dabei in Phosphate über (siehe Schema 2-5). Phosphite aus sterisch gehinderten Phenolen sind hydrolysebeständig und bilden im Gegensatz zu phenolischen und aminischen Antioxidantien keine gefärbten Oxidationsprodukte.



Schema 2-5: Wirkungsweise von Phosphiten <sup>[44]</sup>

### 2.2.2 Lichtschutzmittel

Durch den Einsatz von Lichtschutzmitteln in Polyolefinen sollen die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus unterbunden oder zumindest verzögert und so eine möglichst hohe Langzeitlichtbeständigkeit erreicht werden. Es gibt im wesentlichen vier Wirkungsmechanismen von Lichtschutzmitteln <sup>[45]</sup>, die sich auch in der Benennung der Lichtschutzmittelklassen widerspiegeln:

1. *UV-Absorber* absorbieren die schädigenden Anteile der Sonnenstrahlung und wandeln sie in harmlose Wärmeenergie um. Dabei wird die aufgenommene Energie in Schwingungs- oder Rotationsenergie von Molekülbestandteilen umgewandelt.
2. *Quencher* reduzieren die Initiierungsgeschwindigkeit durch Desaktivierung von angeregten Zuständen. Sie fungieren als Löschesubstanzen, welche die von den vorhandenen Chromophoren (z.B. Carbonylgruppen) absorbierte Energie übernehmen und in Form von Wärme oder Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzstrahlung ableiten.
3. *Hydroperoxidzersetzer* wandeln die entstandenen Hydroperoxide in nichtradikalische stabile Verbindungen um, bevor ihre photolytische Spaltung zu freien Radik-

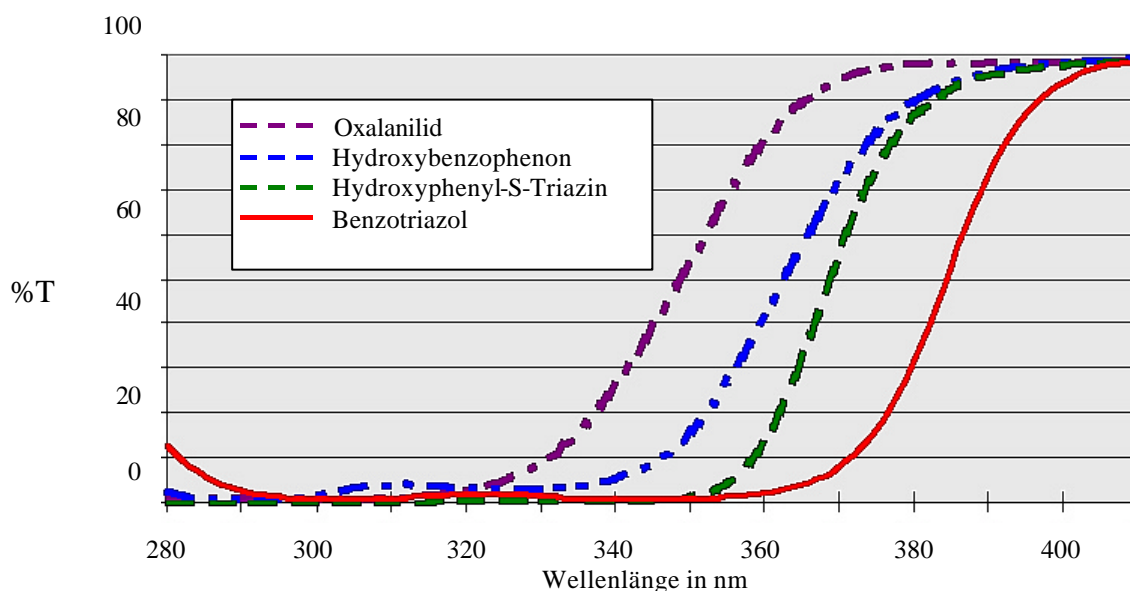
kalen erfolgt. Dies führt zu einer weiteren Reduzierung der Initiierungsgeschwindigkeit.

#### 4. Radikalfänger fangen freie Radikale ab.

Da die meisten Lichtschutzmittel nach mehr als nur einem Wirkungsmechanismus schützen, stellt diese Einteilung eine Vereinfachung dar.

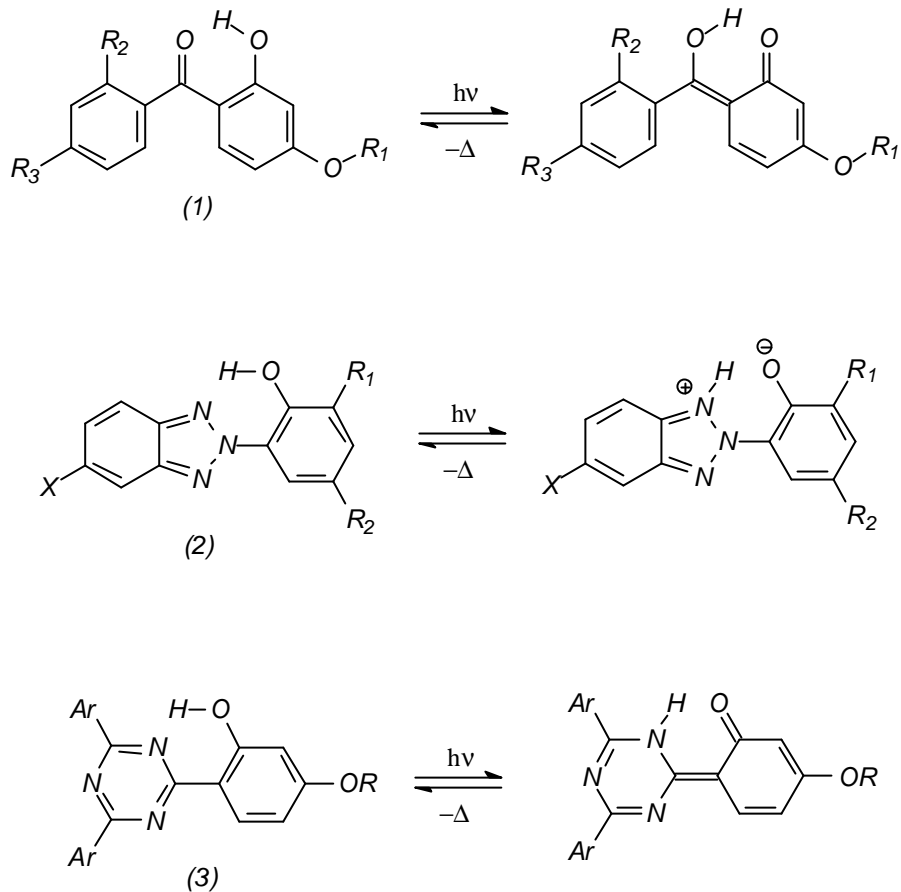
### 2.2.2.1 UV-Absorber

Polyolefine werden durch Zugabe von UV-Absorbern aus der Klasse der 2-Hydroxyphenylbenzotriazole (**2**) oder Hydroxybenzophenone (**1**) sowie in jüngster Zeit mit 2-Hydroxyphenyltriazin (**3**) gegen den photochemischen Abbau geschützt<sup>[46]</sup>. Diese Verbindungsklassen besitzen eine hohe Eigenabsorption im Wellenlängenbereich der UV-Strahlung (295 bis 400 nm) und sind selbst sehr lichtstabil (siehe Abbildung 2.4)<sup>[47]</sup>.



**Abbildung 2.4:** Absorptionsspektren verschiedener UV-Absorberklassen,  $c = 1,4 \times 10^{-4}$  mol/l in  $\text{CHCl}_3$

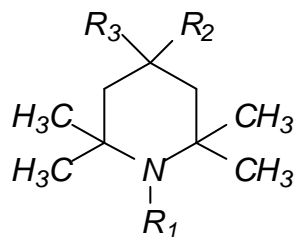
Die kurzwellige UV-Strahlung wird durch die Additive absorbiert und durch intramolekulare Umlagerungen<sup>[48]</sup> (siehe Schema 2-6) in Wärmeenergie überführt. Zum wirksamen Lichtschutz der jeweiligen Substrate benötigen UV-Absorber jedoch eine gewisse Absorptionstiefe (Schichtdicke), da deren Wirkung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz vom Produkt aus durchstrahlter Schichtdicke und Anfangskonzentration abhängig ist. Dementsprechend ist ihre Schutzwirkung in Folien und Fasern begrenzt. Durch Variation der Substituenten an den aromatischen Ringen lässt sich die Verträglichkeit der UV-Absorber mit den Kunststoffen, ihre Flüchtigkeit und die Lage ihrer Absorptionskante im UV-Bereich einstellen.



**Schema 2-6:** Energieumwandlungsmechanismen einiger UV-Absorberklassen

### 2.2.2.2 Sterisch gehinderte Amine (HALS)

Sterisch gehinderte Amine werden seit Anfang der siebziger Jahre für die Stabilisierung von Kunststoffen kommerziell eingesetzt<sup>[49]</sup>. Dabei handelt es sich fast ausschließlich um Derivate des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidins (siehe Abbildung 2.5). Die englische Bezeichnung für diese Verbindungsklasse ist Hindered Amine Light Stabilizers (abgekürzt HALS). Diese Bezeichnung ist in der Literatur weit verbreitet und wird im folgenden fast ausschließlich verwendet.

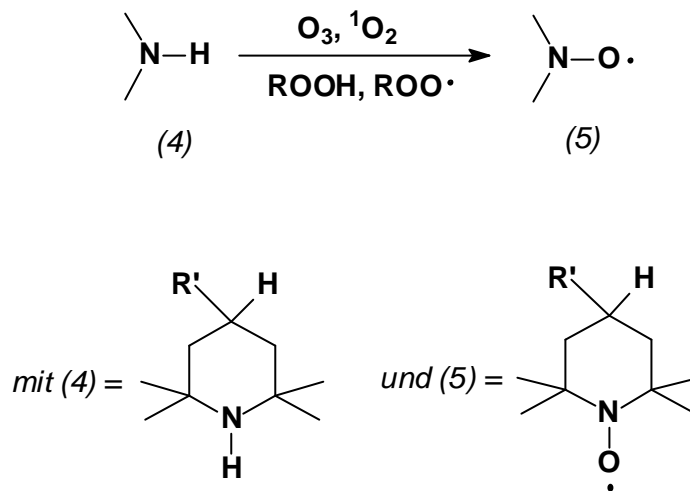


**Abbildung 2.5:** Allgemeine Struktur von sterisch gehinderten Aminen auf Basis von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin

**Wirkungsweise von HALS**

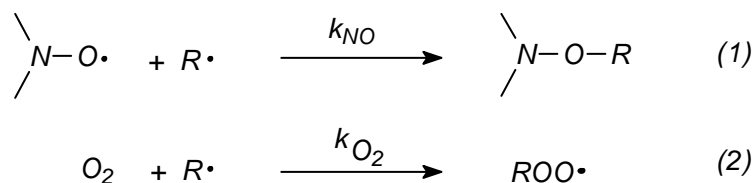
Die UV-stabilisierende Wirkung von HALS wird noch immer kontrovers diskutiert<sup>[50], [51]</sup>. Denn trotz zahlreicher Publikationen sind die Vorgänge, die bei der Photooxidation von Kunststoffen in Gegenwart von gehinderten Aminen ablaufen, noch nicht vollständig geklärt.

ESR-spektroskopische Untersuchungen belegen, dass sterisch gehinderte Amine (**4**) unter photooxidativen Bedingungen wenigstens zum Teil in die entsprechenden Nitroxylradikale (**5**) umgewandelt werden (siehe Schema 2-7). Diese wurden zunächst als die eigentlichen stabilisierenden Spezies betrachtet. Die Bildung von Nitroxylradikalen (**5**) aus sterisch gehinderten Piperidinen kann durch Hydroperoxide, Peroxiradikale, Ozon und Singulett-Sauerstoff initiiert werden<sup>[52]</sup>.



**Schema 2-7:** Bildung von Nitroxylradikalen (**5**) aus HALS (**4**)

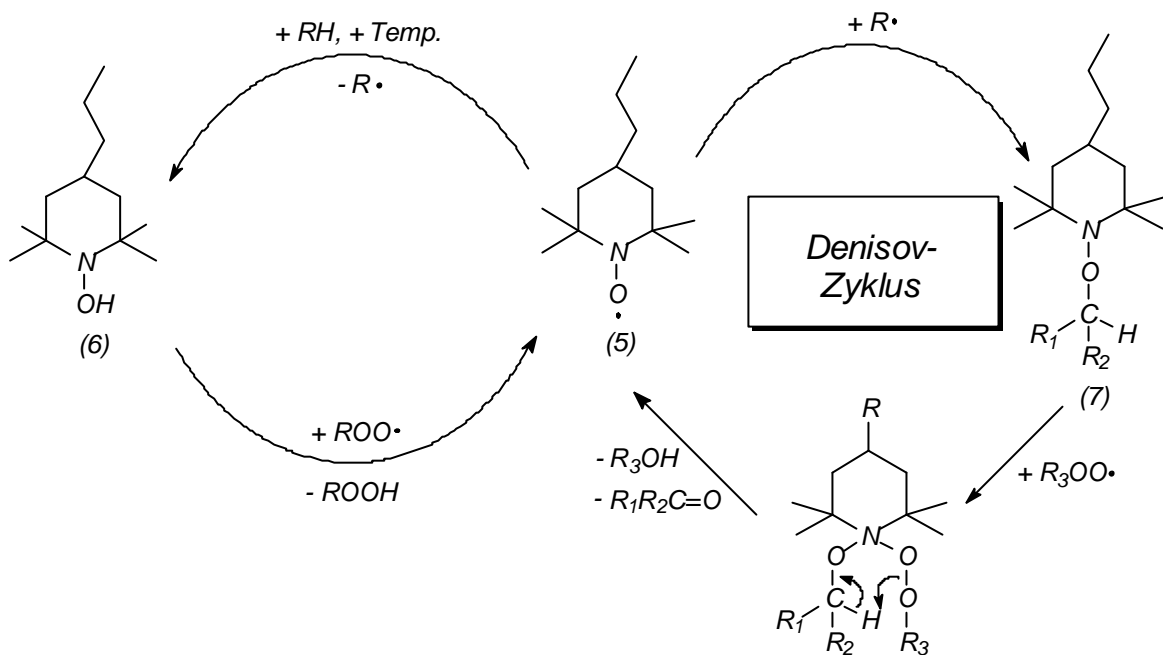
Die Nitroxylradikale (**5**) fungieren als Alkyldradikalfänger. Da jedoch die Polymeralterung normalerweise unter Luft stattfindet, konkurrieren die Nitroxylradikale (**5**) mit dem Luftsauerstoff um die Alkyldradikale (Rk. 1 und 2 in Schema 2-8).



**Schema 2-8:** Abfangen der Alkyldradikale durch Nitroxylradikale und Sauerstoff



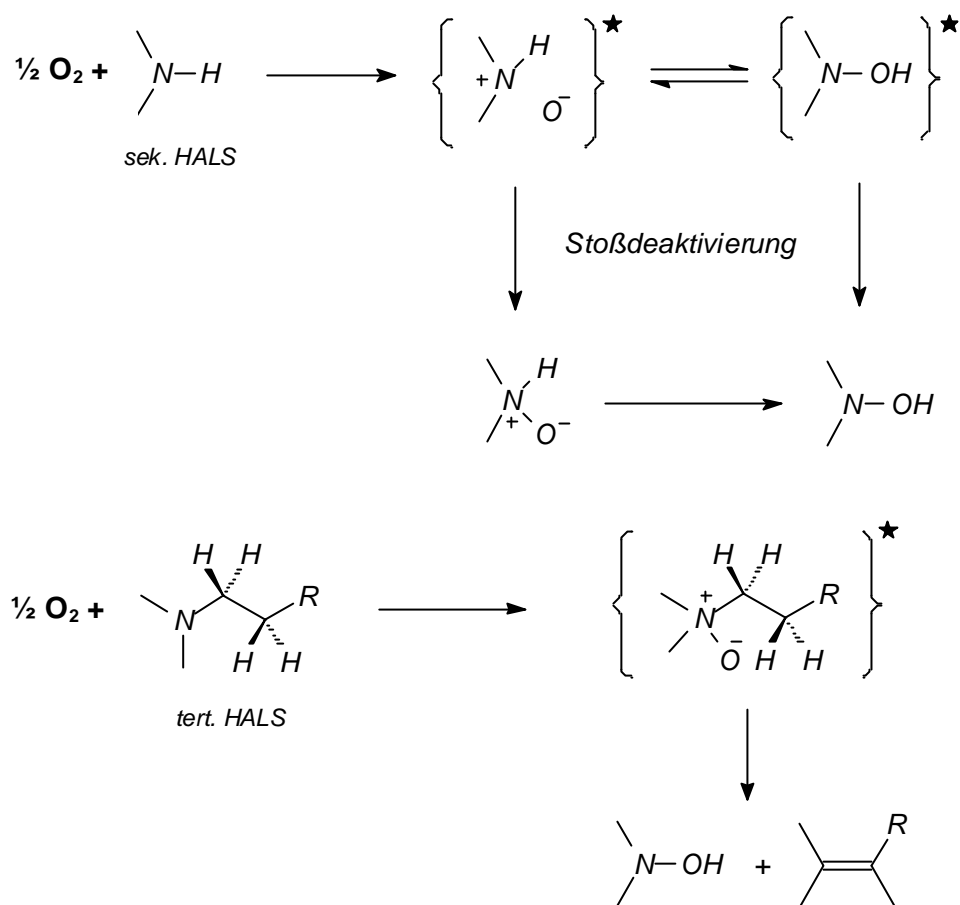
Durch Messung der Sauerstoff- und Nitroxylradikalkonzentration in Polypropylenfilmen sowie der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{NO}}$  und  $k_{\text{O}_2}$  konnte berechnet werden, dass nur etwa 1 bis 2,5 % der Alkylradikale durch Nitroxylradikale abgefangen werden<sup>[53], [54]</sup>. Die gute UV-Stabilisierungswirkung von HALS lässt sich also nur schwer allein durch die Bildung von Nitroxylradikalen aus sterisch gehinderten Aminen erklären. Nitroxylradikale (5) können jedoch aus ihren Reaktionsprodukten, den Hydroxylaminen (6) und den Hydroxylaminethern (7), regeneriert werden (siehe Schema 2-9), wodurch die Stabilisierungswirkung verbessert wird.



**Schema 2-9:** Regeneration von Nitroxylradikalen

Die Hydroxylamine (6) und Hydroxylaminether (7) können selbst in den Autoxidationsmechanismus eingreifen und tragen so zur UV-Stabilisierungswirkung von HALS bei. Es wurde außerdem beobachtet, dass sterisch gehinderte Amine mit Sauerstoffatomen, die durch Photolyse von Luftschadstoffen wie Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  und Ozon  $\text{O}_3$  entstanden sind, reagieren<sup>[55]</sup> (siehe Schema 2-10).

Dies führt einerseits zu einer Reduzierung des Sauerstoffangebots, andererseits werden Hydroxylamine (6) gebildet, die ihrerseits effektive UV-Stabilisatoren sind.



**Schema 2-10:** Abfangen von Sauerstoffatomen durch sekundäre und tertiäre HALS

### 2.2.3 Einflüsse auf die Langzeitstabilität von Lichtschutzmitteln

Damit die Wirksamkeit von Lichtschutzmitteln über eine möglichst lange Zeitdauer gewährleistet ist, müssen die Lichtschutzmittel selbst weitgehend beständig sein. Für den Einsatz in Gewächshausfolien werden folgende Anforderungen an die Lichtschutzmittel gestellt <sup>[56]</sup>:

- Thermische Beständigkeit (geringe Flüchtigkeit im Anwendungstemperaturbereich)
- Gute Verträglichkeit mit der Polyethylenmatrix (kein „Ausschwitzn“)
- Extraktionsbeständigkeit
- Geringe Neigung zu unerwünschten Nebenreaktionen
- Photochemische Stabilität

***Flüchtigkeit von Lichtschutzmitteln***

Um die Flüchtigkeit von Lichtschutzmitteln herabzusetzen, kann man einerseits das Molekulargewicht des Lichtschutzmittels erhöhen oder andererseits das Lichtschutzmittel chemisch an das Polymergerüst binden. Bei HALS versucht man die Flüchtigkeit durch Erhöhung des Molekulargewichtes zu unterdrücken.

***Verträglichkeit und Migration von Lichtschutzmitteln***

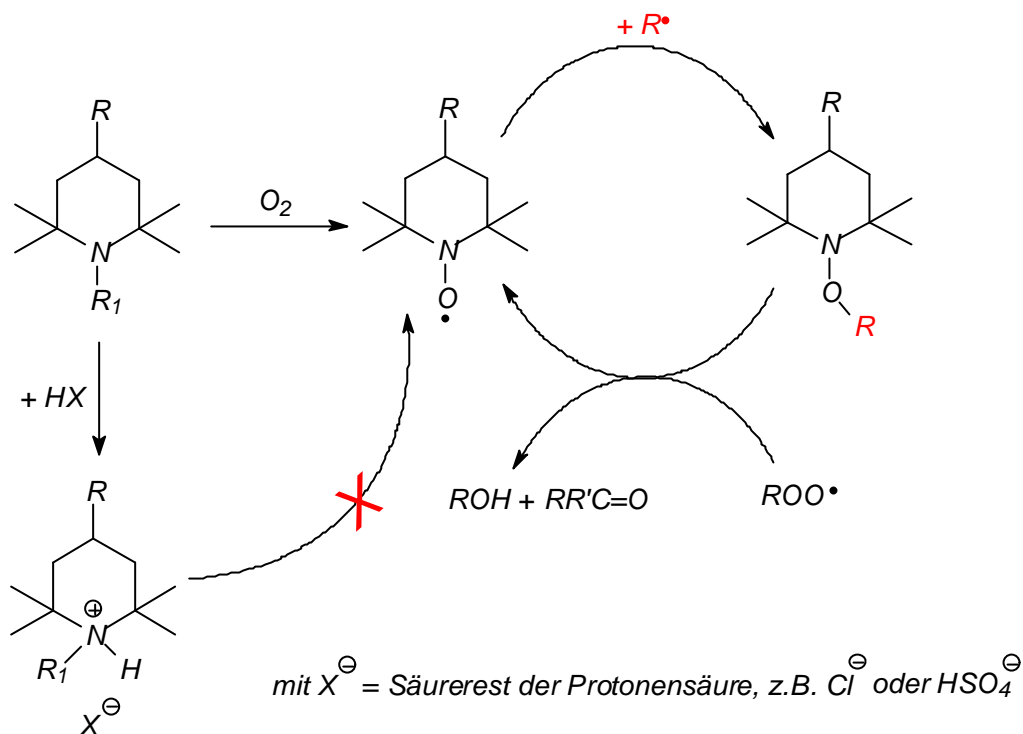
Lichtschutzmittel und andere Additive werden normalerweise in geschmolzene Polymere eingearbeitet, da die Löslichkeit bei hohen Temperaturen wesentlich besser ist. Die Additive liegen in der Schmelze molekular gelöst vor. Eine mangelnde Verträglichkeit macht sich erst nach dem Abkühlen und Erstarren des Polymers bemerkbar, wenn die Konzentration des Additivs seine Löslichkeitsgrenze überschreitet. Es erfolgt eine Phasentrennung zwischen Additiv und Polymer. Je nach Diffusionsgeschwindigkeit und Temperatur findet eine Migration des Additivs in die oberflächennahe Schicht des Polymers statt, von welcher aus das Additiv an das umgebende Medium, z.B. auch wässrige Niederschläge, abgegeben wird. Haider und Karlsson<sup>[57]</sup> konnten nachweisen, dass der Verlust an HALS Chimassorb 944 in PE-LD-Folien neben der Temperatur auch vom pH-Wert des umgebenden Mediums abhängig ist.

***Deaktivierung von HALS durch Nebenreaktionen***

Während der Gebrauchsdauer der Polyethylenfolien nimmt die HALS-Konzentration während der Photooxidation des Polyethylens kinetisch nach einer Reaktion erster Ordnung ab, und zwar unabhängig von der HALS-Anfangskonzentration<sup>[58]</sup>. Es sind hauptsächlich zwei Prozesse, die für die Verarmung an HALS verantwortlich gemacht werden:

- die Zerstörung des Stickstoff-Heterozyklusses – diese kann thermisch<sup>[59]</sup>, photochemisch<sup>[60]</sup> oder chemisch<sup>[61]</sup> initiiert werden – und
- die Bildung von inaktiven HALS-Derivaten durch Reaktionen mit Säure<sup>[62]</sup>.

Durch Protonierung können sowohl HALS als auch deren Oxidationsprodukte, wie z.B. die Hydroxylamine, deaktiviert werden (siehe Schema 2-11). Die hierbei entstehenden Ammoniumsalze können nicht mehr als Radikalfänger fungieren und der Stabilisierungszyklus ist somit unterbrochen.



**Schema 2-11:** Deaktivierung von HALS durch Ammoniumsalz-Bildung

Das Ausmaß der HALS-Deaktivierung durch Ammoniumsalzbildung hängt dabei von der Basizität der Piperidylaminfunktion ab<sup>[63], [64]</sup>. Die  $pK_s$ -Werte verschiedener HALS-Klassen sind in Tabelle 2-2 zusammengestellt. Dabei gilt, je höher der  $pK_s$ -Wert, desto leichter wird die Piperidylaminfunktion des HALS protoniert und somit deaktiviert.

Struktur	$pK_s$ -Wert
>N-H	8,0-9,7
>N-CH <sub>3</sub>	8,5-9,2
>N-O	7,4-9,6
>N-OH	4,3-6,1
>N-OR	~ 4,2

**Tabelle 2-2:**  $pK_s$ -Werte verschiedener HALS-Stabilisatorklassen<sup>[65], [66]</sup>

Hydroxylaminether >N-OR sollten danach am säureunempfindlichsten sein. Dies konnte anhand von HALS-stabilisierten Gewächshausfolien, die mit säureproduzierenden Pestiziden in Kontakt gebracht wurden, bestätigt werden<sup>[67]</sup>.

Säuren bzw. saure Niederschläge verringern somit potenziell die Langzeitstabilität von HALS und haben somit indirekt auch einen Einfluss auf die Gebrauchsdauer der damit ausgerüsteten Gewächshausfolien.