

### 3 Material und Methoden

#### 3.1 Probenmaterial

##### 3.1.1 Modellfolien

Das Verhalten von Lichtschutzmitteln wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich an Folien aus Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD), wie im Abschnitt 2.1 beschrieben, untersucht. Um den unbekanntem Einfluss anderer Additive und gegenseitige Wechselwirkungen von Additiven auszuschließen, wurden zunächst Modellfolien untersucht, die neben identischem Polyethylen, im folgenden als Typ PE-LD (I) bezeichnet, nur einen HALS-Stabilisator und keine weiteren Zusatzstoffe enthielten. Das verwendete PE-LD (I) besitzt eine Dichte von  $921 \text{ kg/m}^3$  und einen Schmelzindex (MFR) von  $1,9 \text{ g/10 min}^{[68]}$  bei  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $2,16 \text{ kg}$  Last. Das Probenmaterial lag in Form von Folienschläuchen mit einem Durchmesser von  $180 \text{ mm}$  und einer durchschnittlichen Foliendicke von  $(200 \pm 20) \mu\text{m}$  vor.

Die UV-Stabilisierung der Polyethylenfolien erfolgte mit kommerziell erhältlichen HALS-Stabilisatoren, die dem heutigen Entwicklungsstand der Technik entsprechen und in weitem Maße für Gewächshausfolien verwendet werden. Abbildung 3.1 zeigt die Strukturformeln der verwendeten HALS-Stabilisatoren.

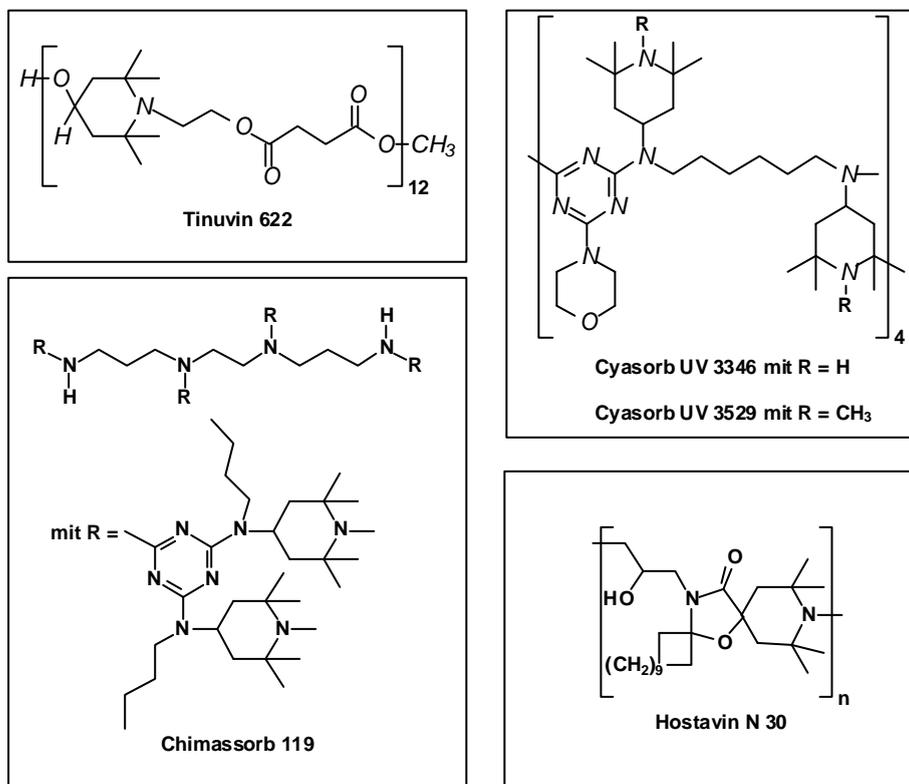


Abbildung 3.1: Strukturformeln der in die Polymermatrix eingebrachten HALS-Stabilisatoren

**Tinuvin 622** ist ein oligomeres Lichtschutzmittel mit Polyesterstruktur aus der Klasse der sterisch gehinderten Amine mit einem Molekulargewicht von  $M = 3400 \text{ g/mol}$ .

**Hostavin N 30** ist ein oligomerer HALS mit einem Molekulargewicht von ca.  $1700 \text{ g/mol}$ . Es handelt sich um ein Spirolactamderivat, welches einen großen cycloaliphatischen Rest trägt.

**Cyasorb UV 3346** und **Cyasorb UV 3529** sind oligomere HALS mit einem Triazingrundgerüst, wobei Cyasorb UV 3346 sekundäre Piperidylgruppen enthält und Cyasorb UV 3529 einfach alkylierte tertiäre Piperidylgruppen. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von sekundären und tertiären HALS. Die Molekulargewichte liegen bei  $2227 \text{ g/mol}$  für Cyasorb 3346 und bei  $2339,5 \text{ g/mol}$  für Cyasorb 3529.

Oligomere HALS besitzen im Vergleich zu niedermolekularen Stabilisatoren eine geringere Flüchtigkeit.

**Chimassorb 119** ist ein monomerer, tertiärer HALS mit dem Molekulargewicht von  $2286 \text{ g/mol}$ .

Tabelle 3-1 fasst Gehalt und Art der UV-Stabilisierung der Modellfolien zusammen.

Foliennummer	HALS-Stabilisator	Stabilisatorgehalt
M-1	Tinuvin 622	0,2 %
M-2	Tinuvin 622	0,4 %
M-3	Cyasorb UV 3346	0,2 %
M-4	Cyasorb UV 3346	0,4 %
M-5	Cyasorb UV 3529	0,2 %
M-6	Cyasorb UV 3529	0,4 %
M-7	Chimassorb 119	0,2 %
M-8	Chimassorb 119	0,4 %
M-9	Hostavin N 30	0,2 %
M-10	Hostavin N 30	0,4 %

**Tabelle 3-1:** Gehalt und Art von HALS-Stabilisatoren zur UV-Stabilisierung der Modell-Polyethylenfolien

Aus einer getrennten Charge des gleichen Polyethylen-Basismaterials standen außerdem Modellfolien mit detailliert abgestuftem Stabilisatorgehalt an Hostavin N 30 zur Verfügung (siehe Tabelle 3-2).

Foliennummer	UV-Stabilisator	Stabilisatorgehalt
M-11	Hostavin N 30	0,0 %
M-12	Hostavin N 30	0,1 %
M-13	Hostavin N 30	0,2 %
M-14	Hostavin N 30	0,4 %
M-15	Hostavin N 30	0,6 %
M-16	Hostavin N 30	0,8 %
M-17	Hostavin N 30	1,0 %

**Tabelle 3-2:** Gehalte an Hostavin N 30 zur UV-Stabilisierung der Modell-Polyethylenfolien

Die Modellfolien wurden auf einer Göttfert Folienblasanlage hergestellt. Vorgeschaltet war ein 30 mm Extruder (Einschnecke) mit einem L/D-Verhältnis von 20 (D = Schnecken-durchmesser, L = wirksame Schneckenlänge). Es wurden keinerlei Verarbeitungshilfsmittel wie z.B. Gleitmittel bei der Folienherstellung verwendet.

Das Temperaturprofil des Extruderzylinders in Fließrichtung war von 160 auf 180 °C ansteigend. Die Folienkühlung erfolgte über eine Außenkühlung. Die verwendeten „Compounds“, d.h. die fertigen Mischungen aus Polymer und allen Zusatzstoffen, wurden auf einem Arenz Einschneckenextruder mit 100 Umdrehungen pro Minute und einer Temperatur von 190 – 210 °C hergestellt.

Zur Vervollständigung der Untersuchungen wurden zudem Polyethylenfolien, die für Gewächshauseindeckungen in der Praxis verwendet werden und im weiteren Verlauf als kommerzielle Folien bezeichnet werden, in die Untersuchungen miteinbezogen.

### **3.1.2 Kommerzielle Folien**

Als kommerzielle Folie wurde von einem Masterbatch Hersteller eine mehrschichtige mit Hostavin N30 stabilisierte Gewächshausfolie (Folie T-1) zur Verfügung gestellt, die im Praxiseinsatz (ca. 20 Monate) frühzeitig mechanisch versagt hatte. Es handelt sich um eine dreilagige PE-LD-Folie mit einer Schichtdickenabfolge von 50 µm/100 µm/50 µm, wobei alle drei Schichten identisch stabilisiert sind. Die Folie wurde direkt von Gewächshäusern entnommen. Für vergleichende Untersuchungen standen außerdem die identische unbewitterte Folie (Folie T-3) sowie eine einlagige unbewitterte Industriefolie (Folie T-2, 200 µm Foliendicke) mit nahezu gleicher Stabilisierung zur Verfügung.

Des Weiteren wurden zwei unbewitterte kommerzielle Folien (Folie T-4 und Folie T-5) zur Verfügung gestellt, bei denen im Vergleich zur Folie T-3 die Gehalte an Hostavin N 30 und Vinylacetat variiert wurden. Bei einer dritten kommerziellen Folie (Folie T-6) wurde sowohl Hostavin N 30 gegen einen anderen HALS ausgetauscht als auch ein anderer UV-Absorber verwendet.

Das Stabilisierungspaket zum UV-Schutz entspricht Formulierungen, wie sie für den Einsatz in Klimabereichen mit einer jährlichen Globalstrahlung von ca. 6700 MJ/m<sup>2</sup> in der Praxis Verwendung finden

Bei allen kommerziellen Folien wurde das gleiche PE-LD, im folgenden als Typ PE-LD (II) bezeichnet, verwendet. Es besitzt eine Dichte von 922,5 kg/m<sup>3</sup> und einen Schmelzindex von 2 g/10 min bei 190 °C und 2,16 kg Last. Je höher der Schmelzindex eines Polymers ist, desto niedriger ist die Molmasse des Polymers. Für PE-LD liegt der Schmelzindex üblicherweise zwischen 1,2 bis 25 g/10 min bei 190 °C und 2,16 kg Last<sup>[69]</sup>. Geringe Abweichungen von den Eigenschaften des PE-LD (I) waren aufgrund des anderen Herstellers nicht zu vermeiden. Tabelle 3-3 gibt einen Überblick über die Folienzusammensetzung der kommerziellen Folien.

Folien-Nr.	Hostavin N 30	Cyasorb 3529	BZT	BZP	Triazin	VA
T-1	1,2 %		0,12 %	0,42 %		2,8 %
T-2	1,26 %		0,12 %	0,42 %		4,2 %
T-3	1,2 %		0,12 %	0,42 %		2,8 %
T-4	1,26 %		0,12 %	0,42 %		3,5 %
T-5	1,176 %		0,12 %	0,42 %		3,5 %
T-6		1,26 %			0,24 %	3,5 %

**Tabelle 3-3:** Gehalt und Art der UV-Stabilisierung der kommerziellen Folien, (BZT = Benzotriazolderivat, BZP = Benzophenonderivat, VA = Vinylacetat)

Durch die Zugabe geringer Mengen Vinylacetat (VA) wird die Dehnbarkeit und Elastizität der Folien erhöht. Im Vergleich zum reinen PE-LD sind die Folien transparenter und flexibler<sup>[70]</sup> und besitzen eine höhere Spannungsrissbeständigkeit.

Die von einem Masterbatch-Hersteller bereitgestellten kommerziellen Folien wurden auf einer „Comp/R/35-800“-Blasfolienanlage der Firma AMUT hergestellt. Vorgeschaltet war hier ein 35 mm Einschneckenextruder mit einem L/D-Verhältnis von 28. Die Folienkühlung erfolgte ebenfalls über Außenkühlung.

## 3.2 Alterungsbedingungen

Die Prüfung der Wirksamkeit von Lichtschutzmitteln erfolgte in Laborversuchen und in der Freibewitterung. Da die praxisnahe Prüfung des Langzeitverhaltens lange Bewitterungszeiten erfordert, wurde in zeitraffenden Laborversuchen die Häufigkeit von Perioden erhöhter Temperatur, Feuchtigkeit, UV-Bestrahlung und sauren Niederschlägen so vergrößert (d.h. die Tagperioden wurden gegenüber den Nachtperioden deutlich verlängert), dass die Alterungsvorgänge beschleunigt ablaufen. Die Erfahrung zeigt, dass zwischen den Ergebnissen der künstlichen Bewitterung und der Freibewitterung in der Regel eine Rangkorrelation gefunden wird, d.h. die relative Bewertung der Bewitterungseffekte bewitterter Systeme zueinander bleibt in der künstlichen Bewitterung gegenüber der Freibewitterung im Mittel erhalten, auch wenn die absoluten Effekte mehr oder weniger deutlich voneinander abweichen.

### 3.2.1 Bewitterung im Freien

Bisher kann man auf Freibewitterungen aufgrund ihrer Realitätsnähe nicht verzichten. Für eine neu zu entwickelnde Prüfmethode ist der Vergleich mit Ergebnissen aus der Freibewitterung sogar das wichtigste Kriterium für die Beurteilung der Praxisrelevanz. Die Freibewitterung der Polyethylenfolien erfolgte auf Gestellen in 1,50 m Höhe über dem Erdboden bei einem Winkel von  $0 - 5^\circ$  zur Horizontalen. Die Folien wurden mit Hilfe von Teppichklebeband auf Rahmen aus Aluminiumblech aufgeklebt. Somit sind sowohl die Folienvorderseiten als auch die Folienrückseiten für die Freibewitterung frei zugänglich. Abbildung 3.2 gibt einen Überblick über die genauen Abmessungen der Aluminiumbleche. Die Freibewitterungen erfolgten auf Blount Island, im Hafengebiet von Jacksonville, Florida ( $30^\circ 29'$  Nord und  $81^\circ 42'$  West).

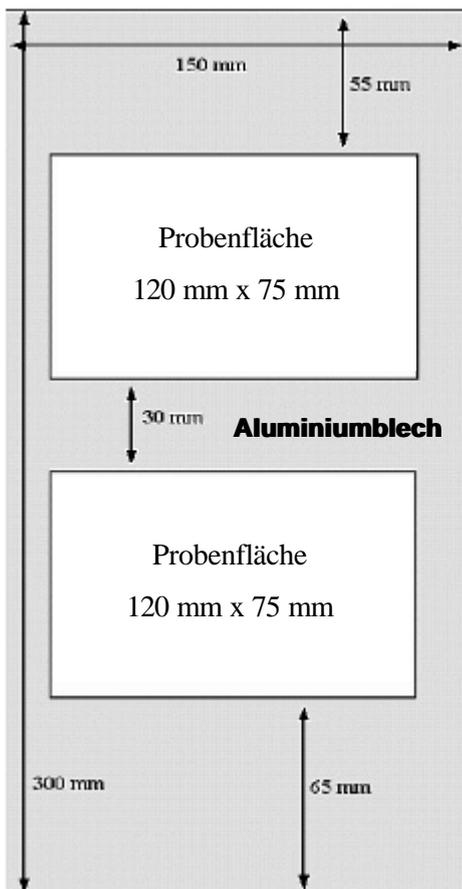


Abbildung 3.2: Probenhalterung für Polyethylenfolien

Auf Grund des besonders aggressiven Klimas in Jacksonville, dass durch die Kombination verschiedener Einflussfaktoren wie

- hohe Temperaturen (Jahresdurchschnittstemperatur: 20 °C)
- intensive UV-Bestrahlung (jährliche Bestrahlung: 5800 MJ/m<sup>2</sup>)
- hohe Luftfeuchtigkeit (durchschnittliche rel. Feuchte: 76 %)
- häufige kurze Regenschauer (jährliche Regenmenge: 1303 mm)
- korrosive Einflussfaktoren (Nähe zum Ozean und häufig auftretende saure Niederschläge durch Luftemissionen)

zustande kommt, kann mit einer gewissen Zeitraffung (1:8 bis 1:5) der Bewitterungsdauer gerechnet werden. Das Klima von Jacksonville und seine Auswirkungen auf Autolackierungen waren daher Gegenstand verschiedener Untersuchungen<sup>[71], [72]</sup>. Zur Untersuchung der Entstehung von Schäden an Autolacken wurden dort kommerzielle Bewitterungsstände zur Probenbewitterung von Lacktafeln und Folienstreifen geschaffen. Die 14-wöchige Bewitterung der Polyethylenfolien erfolgte 2002 in dem als am aggressivsten bekannten Zeitraum des Jahres von Mai bis September. Da die Freibewitterung der Folien unter praxisrelevanten Bedingungen, nämlich in Form von Gewächshauseindeckung in Südeuropa, aus Gründen des Aufwandes nur in einem Fall (Folie T-1) möglich war, wurde als Ersatz die Freibewitterung in Jacksonville gewählt.

### **3.2.2 Künstliche Bewitterung**

Die beschleunigende Wirkung von künstlicher Bewitterung gegenüber Freibewitterung besteht vorwiegend in der ununterbrochenen Bestrahlung der Proben. Zudem ist der Strahlungsfluss in Laborgeräten weitgehend konstant, wodurch sich die Bestrahlungsenergie etwa proportional zur Zeit verhält. Zur Simulation der photochemischen Alterung von Polyethylenfolien wurde ein Bewitterungsgerät eingesetzt, bei welchem eine exakte Regelung und Konstanz aller Einflussgrößen, wie z.B. Bestrahlungsstärke, Temperatur, Feuchtigkeit, Regen sowie der Säurebeanspruchung, möglich ist, wodurch kürzere Prüfzeiten bei guter Wiederholbarkeit gewährleistet sind.

Für die Simulation der Wirkung der realen Einsatzbedingungen standen zwei in der Literatur bekannte und in der Prüfpraxis breit genutzte Prüfverfahren zur Verfügung:

1. der in der BAM entwickelte „Acid Dew and Fog“ Bewitterungstest<sup>[73]</sup> (ADF-Test) und
2. die hauptsächlich in der Industrie verwandte sogenannte „Tauchmethode“<sup>[74]</sup>.

### 3.2.2.1 Beschreibung des „Acid Dew and Fog“-Bewitterungstests (ADF-Test)

Das Probenmaterial wurde mit einer modifizierten Variante des in der BAM entwickelten ADF-Tests bewittert. Dazu wurde ein Fluoreszenzlampen-Bewitterungsgerät (siehe Abbildung 3.3) vom Typ „Global UV-Test“ der Firma Weiss Umwelttechnik genutzt. Die Spektralverteilung der Strahlung entsprach der DIN EN ISO 4892, Teil 3/A.2 <sup>[75]</sup> mit einer Bestrahlungsstärke von 42 bis 45 W/m<sup>2</sup> im Spektralbereich von 293 bis 400 nm.

Der ADF-Test simuliert im wesentlichen das aus der Praxis als besonders schädigend erkannte gemeinsame Einwirken von natürlicher UV-Strahlung und sauren Niederschlägen auf Polymere. Besonders für Materialien, die im Außeneinsatz sauren Niederschlägen ausgesetzt sind, korrelieren die Ergebnisse des ADF-Tests besser mit der Praxis als bei herkömmlichen Bewitterungsverfahren.

Der ADF-Bewitterungszyklus zeichnet sich gegenüber herkömmlichen Bewitterungsverfahren durch eine zusätzliche zyklische saure Benässung (ca. 3 mg Lösung auf 1 cm<sup>2</sup> Probenfläche) der zu bewitternden Probenoberfläche mit einer geringen Menge einer verdünnten Lösung eines Gemisches aus Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure (Massenverhältnis 1: 0,3: 0,17) aus.



**Abbildung 3.3:** Global UV-Test Bewitterungsschrank

Weil Polyethylen im Vergleich zu den sonst mit ADF-Test bewitterten Werkstoffen wie z.B. Flugzeug- und Automobillackierungen eine vergleichsweise hohe Säurebeständigkeit besitzt, wurde für die Bewitterungsprüfung der Polyethylenfolien eine Säurelösung mit niedrigerem pH-Wert (pH = 1,5) verwendet als beim Standard-ADF-Test (üblicherweise pH = 2,5). Die Wahl des niedrigeren pH-Wertes soll zum einem den in der Praxis auftre-

tenden sauren Betauungen mit pH-Werten  $\leq 2$  Rechnung tragen und zum anderen zu einer zusätzlichen Verkürzung der Bewitterungsdauer beitragen.

In Tabelle 3-4 ist der 24h-Zyklus des ADF-Tests dargestellt:

	Dauer	Ereignis	Temperatur	rel. Luftfeuchte
Saure Benässung	Kurz	Einsprühen	RT	
1. Trockenperiode	9 h	UV	35° C	30 %
1. Trockenperiode	5 h	UV	60° C	5 %
Regenperiode	4 h	UV+ Regen	35° C	
2. Trockenperiode	6 h	UV	60° C	5 %

**Tabelle 3-4:** Tageszyklus der künstlichen Bewitterung (ADF-Test)

Das Einsprühen des Probenmaterials simuliert das Kondensieren von Säuretropfen an der Folieninnenseite eines Gewächshauses. Die sich anschließende 14stündige Trockenperiode ahmt das gemeinsame Einwirken von UV-Strahlung und saurem Niederschlag bei unterschiedlichen Klimabedingungen bezüglich Temperatur und Luftfeuchtigkeit nach. Die nachfolgende vierstündige Regenperiode simuliert die Wirkung länger anhaltender Regenfälle, besonders bezüglich des möglichen Auswaschens durch Säureangriff veränderter Lichtschutzmittel. Säurefreie Trockenperioden (Montag bis Freitag täglich sechs Stunden bei 60 °C und 5 % relativer Feuchte, sowie Samstag und Sonntag ganztägig) simulieren die Wirkung der UV-Strahlung auf die durch Säuretropfen vorgeschädigten Oberflächenbereiche. Es wurden Bewitterungsperioden bis zum vollständigen Verlust der Reißfestigkeit (meist 84 Bewitterungstage) gewählt, da sich durch Säure verursachte Schäden oder Verluste an Stabilisatoren erst nach längerer UV-Beanspruchung in entsprechenden Festigkeitsverlusten manifestieren.

Das Besprühen der Proben mit der Säurelösung erfolgte manuell, mit Hilfe einer Sprühvorrichtung in Art eines Parfümzerstäubers. Um die zusätzliche Wirkung der Säure beim Bewittern zu bewerten, erfolgte parallel eine säurefreie künstliche Bewitterung. Ihr Bewitterungszyklus unterscheidet sich von dem des ADF-Tests nur dadurch, dass die tägliche saure Benässung der Proben weggelassen wurde.

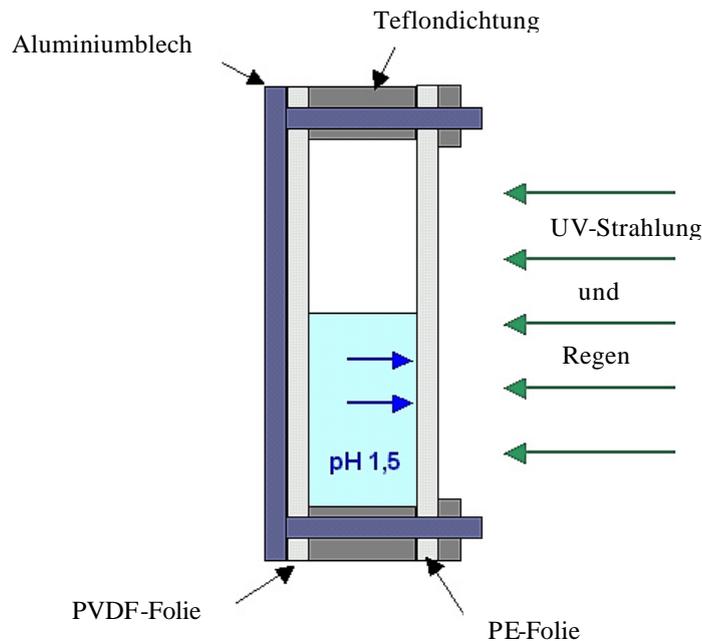
### 3.2.2.2 Anwendung der Tauchmethode als Bewitterungsverfahren

Die Tauchmethode ist eine in der Industrie weitverbreitete Testmethode, um den Einfluss von sauren Lösungen bzw. säureproduzierenden Agrarchemikalien auf Polymerwerkstoffe

zu testen. Dabei werden die Proben längere Zeit in eine Säurelösung bzw. in eine Lösung der entsprechenden Agrarchemikalie eingetaucht und anschließend unter konstanten Klimabedingungen mit UV-Licht bestrahlt. Ein typischer Bewitterungszyklus sieht z.B. vor, dass die Proben alle 144 h für zwei Stunden in 0,1 normale  $\text{H}_2\text{SO}_3$ -Lösung eingetaucht und vollständig benetzt werden<sup>[76]</sup>.

Da in der Praxis saure Lösungen bzw. saurer Regen jedoch meist viel länger auf Agrarfolien einwirken können, wurde die Tauchmethode so modifiziert, dass ein permanenter Säureeinfluss während der künstlichen Bewitterung gewährleistet ist. Dazu wurden spezielle Probenkästen aus Aluminiumblech (BAM-Eigenbau) verwendet, die mit Säurelösungen unterschiedlicher pH-Werte gefüllt werden können. Abbildung 3.4 zeigt den schematischen Aufbau eines Probenkastens.

Zwischen der fünf Millimeter starken Rückwand aus Aluminiumblech und der eingefüllten Säurelösung befindet sich eine säureresistente Schutzfolie aus Polyvinylidenfluorid (PVDF), um Wechselwirkungen zwischen der Säure und der Rückwand zu verhindern. Die Seitenwände des Probenkastens werden aus einer 1cm dicken Teflondichtung gebildet, während die Vorderseite des „Säurebehälters“ aus der zu untersuchenden Polyethylenfolie besteht. Die Säurelösung kann durch zwei wiederverschließbare Bohrungen in der Oberseite der Teflondichtung eingefüllt werden. Mittels einer Aufhängung auf der Rückseite der Konstruktion werden die Probenkästen in das Bewitterungsgerät gehängt.



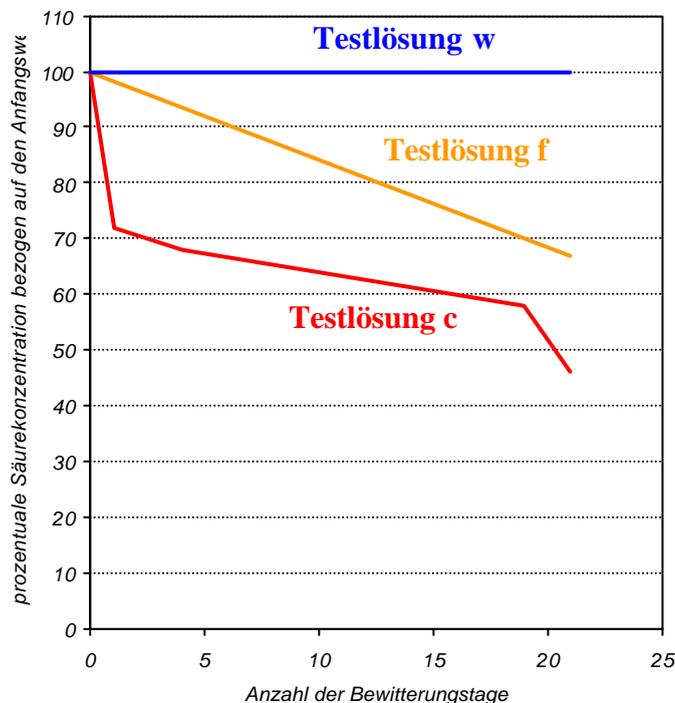
**Abbildung 3.4:** Schematischer Aufbau eines Probenkastens

Die Säurelösung kann so permanent auf die Rückseite der PE-Folie einwirken, während die anderen Bewitterungsparameter wie UV-Strahlung und Regen auf die Vorderseite der Folie wirken. In einer Testreihe wurde die Wirkung dreier unterschiedlicher Testlösungen auf die gleiche Polyethylenfolie (Modellfolie M-9) getestet. Als Testlösungen standen drei Varianten zur Verfügung:

- eine Säurelösung (Gemisch aus Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure) mit einem pH-Wert von 1,5 (Testlösung c),
- eine Säurelösung (Gemisch aus Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure) mit einem pH-Wert von 2,5 (Testlösung f) und
- de-ionisiertes Wasser (Testlösung w).

Die Probenkästen wurden 21 Tage den gleichen Bewitterungszyklen wie beim ADF-Test unterzogen, jedoch ohne tägliche saure Benässung der Proben. Nach 1, 4, 19 und 21 Bewitterungstagen wurde bei dem Probenkasten, der die Säurelösung c enthielt, der aktuelle pH-Wert der Testlösung bestimmt. Nach Ablauf der 21 Bewitterungstage wurden die pH-Werte aller drei Testlösungen bestimmt.

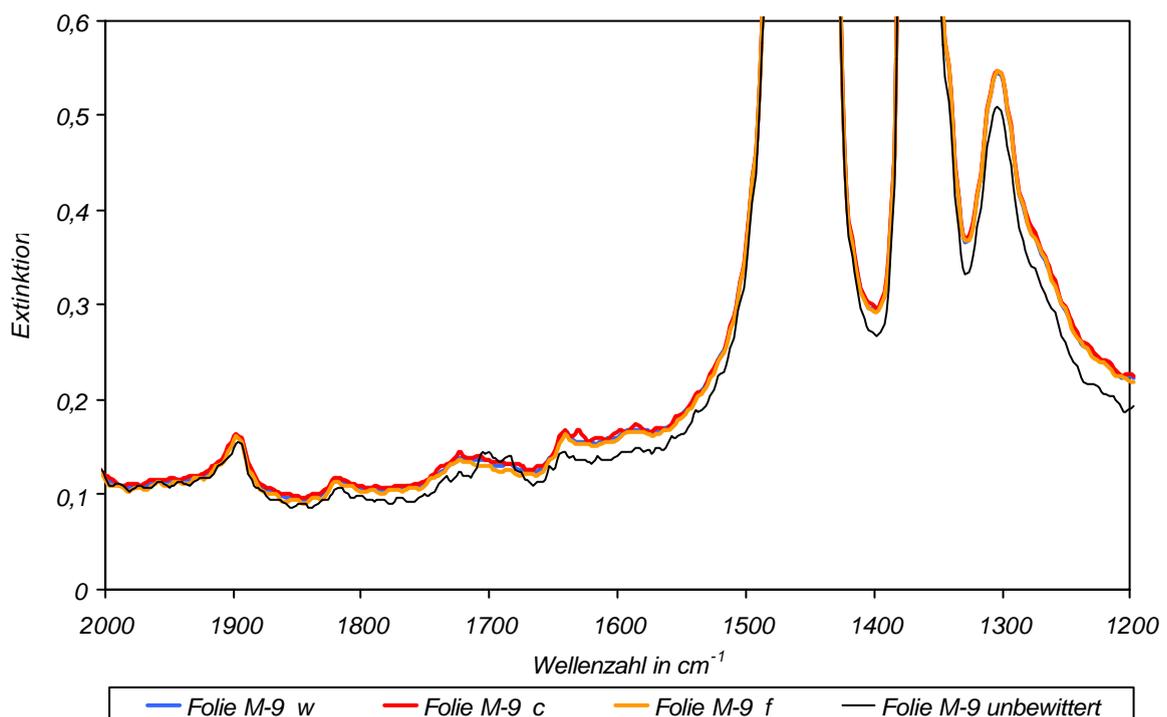
Abbildung 3.5 zeigt die prozentuale Abnahme der Säurekonzentration (bezogen auf den Anfangswert) innerhalb von 21 Bewitterungstagen für die Testlösungen c, f und w.



**Abbildung 3.5:** Prozentuale Veränderung der Säurekonzentration im Verlauf der Bewitterung

Während bei der Testlösung w (de-ionisiertes Wasser) keine pH-Wert Änderung festgestellt werden konnte, beträgt die Säurekonzentration der Testlösung c (rote Kurve in Abb. 3.5) bereits nach 21 Bewitterungstagen nur noch 50 % der ursprünglichen Säurekonzentration. Bei der Testlösung f (orange Kurve in Abb. 3.7) sinkt die Säurekonzentration auf einen Wert von 67 % der Ursprungskonzentration ab. Dies lässt vermuten, dass die Säurebestandteile durch die Polyethylenfolie hindurch diffundieren und auf der Folienvorderseite vom Regen abgewaschen werden.

Mittels FTIR-Spektroskopie (siehe Abb. 3.6) und Zugprüfungen wurde untersucht, welche Wirkung die unterschiedlichen Testlösungen auf das Alterungsverhalten der Modellfolie M-9 haben. Anhand der IR-Spektren ist deutlich zu erkennen, dass die Testlösungen c und f, d.h. die Säurelösungen mit den pH-Werten 1,5 und 2,5, bei der modifizierten Tauchmethode dieselbe oxidative Wirkung (Bildung von Carbonylgruppen) auf die Modellfolie M-9 haben wie de-ionisiertes Wasser.



**Abbildung 3.6:** FTIR-Spektren der Modellfolien M-9 im unbewitterten Zustand und nach 21 Tagen künstlicher Bewitterung, c = bewittert mit Testlösung c; f = bewittert mit Testlösung f; w = bewittert mit Testlösung w (de-ionisiertes Wasser)

Bei den Zugprüfungen ergab sich ein analoges Bild, Tabelle 3-5 fasst die gemessenen Reißdehnungswerte zusammen.

Foliennummer	Folie M-9_c	Folie M-9_f	Folie M-9_w	Folie M-9_u
Reißdehnung in %	594,50	618,50	689,25	595,50
	675,50	664,25	647,25	614,50
	618,25	587,75	637,50	615,50
	645,00	598,50	629,75	630,00
Mittelwert	633,31	617,25	650,94	613,88
Standardabweichung	34,88	33,83	26,53	14,15

**Tabelle 3-5:** Reißdehnungswerte der Folien M-9 im unbewitterten Zustand und nach 21 Tagen künstlicher Bewitterung mit der modifizierten Tauchmethode, c = bewittert mit Testlösung c; f = bewittert mit Testlösung f; w = bewittert mit Testlösung w; u = unbewittert

Im Rahmen ihrer Standardabweichungen liegen die Reißdehnungsmittelwerte jeweils im gleichen Wertebereich. Es konnte kein Unterschied in der mechanischen Festigkeit zwischen der unbewitterten Folie und den drei mit Hilfe der Tauchmethode bewitterten Folien detektiert werden. Da mit der modifizierten Tauchmethode die Degradationserscheinungen aus der Praxis nicht nachgestellt werden konnten, werden im folgenden nur noch die Ergebnisse des ADF-Tests dargestellt. Das Versagen der Tauchmethode lässt sich wahrscheinlich auf die fehlende Aufkonzentrierung der Säure, d.h. das langsame Eintrocknen der Säuretropfen im Freiland und im ADF-Test, zurückführen.

### 3.3 Experimentelle Einrichtungen und Versuchsdurchführungen

Für die Untersuchung von Eigenschaftsänderungen wurden verschiedene optische und physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden angewendet.

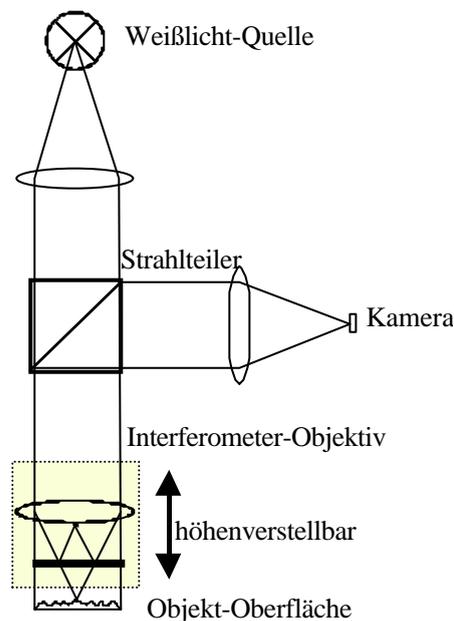
#### 3.3.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Zur Untersuchung großflächiger Oberflächenveränderungen wurde ein LEICA M420 Makroskop mit koaxialer Beleuchtung verwendet. Mit koaxialem Auflicht werden die Oberflächen flacher, hochreflektierender Objekte, die bei schrägem Auflicht dunkel bleiben, sichtbar. An ebenen, glänzenden Oberflächen werden Lichtstrahlen so reflektiert, dass Einfall- und Ausfallwinkel gleich sind. Wird die Beleuchtung schräg auf das Objekt gelenkt, gehen die reflektierten Lichtstrahlen am Objektiv vorbei. Die Beleuchtung muss also steil durch das Objektiv auf die glatte Oberfläche fallen, damit die reflektierten Licht-

strahlen wieder in das Objektiv gelangen können. Dieses Prinzip ist bei dem verwendeten Makroskop durch ein Koaxial-Auflichtgehäuse realisiert. Mit Hilfe des Makroskops können Messfelder mit einer Fläche bis max.  $2 \text{ cm}^2$  photographisch erfasst werden.

### 3.3.2 Weißlichtinterferometrie

Mit einem WYKO NT-2000 Weißlicht-Interferenz-Mikroskop wurden die Folienoberflächen 3-dimensional vermessen. In Abbildung 3.7 ist das Funktionsprinzip dargestellt. Ein Lichtstrahl (Weißlicht) wird im Interferometer in zwei Strahlengänge aufgespalten. Ein Strahl (der sogenannte Referenzstrahl) wird an einer internen Referenzfläche reflektiert und mit dem zweiten Strahl, dem sog. Objektstrahl vereinigt. Im Gegensatz zu monochromatischen Interferenzverfahren wird hier eine Lichtquelle mit einer spektralen Bandbreite von  $100 \text{ nm}$  verwendet. Beim kontinuierlichen Verfahren wird an jedem Pixel der CCD-Kamera diejenige Fokusposition registriert, bei der die Interferenz der beiden Strahlen am stärksten war.



**Abbildung 3.7:** Funktionsprinzip eines Weißlicht-Interferometers

Aus diesen einzelnen Höhenwerten kann das Gerät ein dreidimensionales Abbild der Oberfläche rekonstruieren. Die Höhenauflösung liegt bei ca.  $5 \text{ nm}$  bei einer lateralen Auflösung von  $1 \mu\text{m}$ .

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

Die Messungen wurden mit einem JEOL JXA-8900RL WD/ED kombinierten Mikroanalytator durchgeführt, d. h. das Gerät arbeitet rechnergesteuert, wellenlängendispersiv. Es ist mit fünf Spektrometern ausgestattet und ermöglicht somit die Analyse von Bor bis Uran ( $Z=5-92$ ). Mit der Sonde können qualitative und quantitative Punkt- und Reihenanalysen durchgeführt werden, ferner Elementverteilungen entlang von Linien (linescans) und Flächen (mapping) sowie Topographie von Oberflächen und Fraktographie (Bruchflächenbeurteilung).

In einer Elektronenstrahl-Mikrosonde werden thermisch erzeugte Elektronen durch ein Hochspannungsfeld beschleunigt und mittels elektromagnetischer Linsen und Blenden zu einem feinen Strahl mit einem Durchmesser von  $<1\ \mu\text{m}$  gebündelt. Beim Auftreffen auf eine feste Probe treten eine Vielzahl von Wechselwirkungen auf, wie z.B. Sekundär- und Rückstreu-Elektronen und Röntgenstrahlung. Die charakteristische Röntgenstrahlung ist spezifisch für jedes in der Probe enthaltene chemische Element. Durch verschiedene Detektorsysteme (wellenlängendispersiv, energiedispersiv) kann die Röntgenstrahlung spektral zerlegt und die Intensität der einzelnen Röntgensignale gemessen werden. Elektrisch nicht leitende Proben wie PE-LD müssen mit einer leitfähigen Oberflächenbeschichtung versehen werden. Hierbei handelte es sich um eine Kohlenstoffbedampfung.

### ***3.3.4 Farbmessungen***

Die Farbmessungen wurden mit einem Chroma-Meter CR-200 der Firma Minolta durchgeführt. Das Chroma-Meter verfügt über ein Messfeld von 8 mm Durchmesser und ist mit der Messgeometrie  $d/0^\circ$  (mit Glanzeinschluss) ausgerüstet. Die Messungen wurden unter den Bedingungen der CIE-Normlichtart  $D_{55}$  durchgeführt. Die für die Folien ermittelten  $\Delta E_{ab}^*$ -Werte stellen die Mittelwerte aus jeweils fünf Messungen dar.

### ***3.3.5 Zugprüfungen nach DIN 53 504***

Die Zugprüfungen nach DIN 53 504<sup>[77]</sup> wurden an einem Monsanto T2000 Tensometer durchgeführt. Die Zuggeschwindigkeit betrug jeweils 100 mm/min. Zur Ermittlung eines Reißdehnungswertes wurden aus der Folie mit Hilfe eines S3A-Normstabes jeweils 5 Probekörper ausgestanzt, diese der Zugprüfung unterworfen und anschließend der Mittelwert gebildet. Die Ausstanzung der Probekörper (siehe Abbildung 3.8) erfolgte jeweils parallel zur Maschinenrichtung des Folienschlauches.

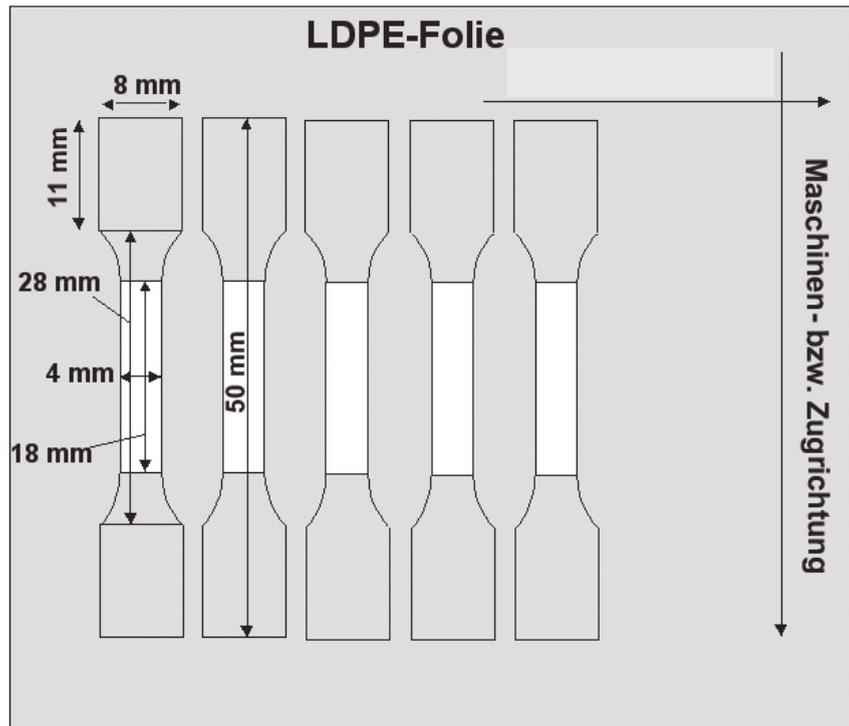


Abbildung 3.8: Geometrie der Zugprüfungsprobekörper

### 3.3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie DSC

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ist eine Technik, bei der die Differenz der Energiezufuhr (Wärmeströme) zu einer Probe und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen wird. Probe und Referenz werden dabei einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen. Durch Integration des Wärmestroms über die Zeit erhält man die Enthalpieänderung der Probe.

$$\Delta H = \int c_p dT$$

Vorgänge, die zur Erhöhung der Enthalpie führen (Schmelzen, Verdampfen, Glasübergänge), zeichnen sich durch endotherme Signale, und solche, die zur Erniedrigung der Enthalpie führen (Kristallisation, Zersetzung) durch exotherme Signale aus.

Die Untersuchungen erfolgten an einer DSC-220C der Fa. Seiko. Die Einwaagen betragen ca. 3,3 mg und die Aufheiz- bzw. Abkühlraten 10 K/min. Es wurde ein Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel verwendet. Als Spülgas kam Stickstoff mit einer Spülrate von 50 ml/min zum Einsatz.

### 3.3.7 FTIR-Spektroskopie

Chemische Reaktionen sowie physikalische Strukturänderungen von Kunststoffen können mit der FTIR-Spektroskopie über die Bildung neuer Schwingungsbanden oder das Verschwinden bzw. Verschieben bestehender Banden funktioneller Gruppen detektiert werden. Die Untersuchungen wurden an einem NEXUS<sup>TM</sup> 670 FTIR Spektrometer der Firma NICOLET durchgeführt. Die Messungen (Aufintegration von jeweils 32 Scans) erfolgten im Transmissionsmodus unter trockenem CO<sub>2</sub>-Spülfluss mit einer spektralen Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup>. Vor jeder Messung wurde eine Backgroundkorrektur durchgeführt.

Die ATR-Messungen wurden mit einer Golden Gate-Einfachreflexions-Diamant-ATR-Einheit der Firma LOTORIEL durchgeführt. Der IR-Strahl wird dabei über eine Transferoptik aus vier Spiegeln und zwei ZnSe-Linsen auf den Diamant-ATR-Kristall fokussiert, an der Grenzfläche Kristall/Probe einmal reflektiert und gelangt dann auf den Detektor. Der Diamant hat einen Einfallswinkel von 45 ° und eine Größe von 2 x 2 mm<sup>2</sup>, der aktive Messfleck ist 0,6 mm im Durchmesser. Die Messungen erfolgten im Wellenlängenbereich von 4000-650 cm<sup>-1</sup>.

### 3.3.8 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS Messungen wurden mit einem CARY 300 SCAN UV/VIS Spektrophotometer der Firma VARIAN durchgeführt. Die Messungen erfolgten im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 900 nm im Transmissionsmodus aufgrund der deutlichen Lichtstreuung der Folien mit einer LABSPERE DRA-CA-30I-Ulbrichtkugel mit Teflonreflektionsstandard in 8 ° Geometrie.

Das Datenintervall lag bei 1 nm, die spektrale Bandbreite bei  $\Delta\lambda = 4$  nm. Die Messungen erfolgten im Zweistrahlmodus. Da das Probenmaterial gegen Luft gemessen wurde, wurden die durch Reflexion an der Folienoberfläche entstandenen Verluste nicht kompensiert. Dies äußert sich in einer scheinbaren Absorption von ca. 0,1 bei 450 nm.

### 3.3.9 Chemilumineszenz

Die verwendete Chemilumineszenz-Apparatur<sup>[78]</sup> besteht aus einer beheizbaren Probenkammer (BAM-Eigenbau) und kommerziell erhältlicher Ausrüstung zur Photonen-zählung<sup>[79]</sup>. Die Probe wird elektrisch, über eine Widerstandsheizung mit einer Rate von

5 K/min von Raumtemperatur auf 445 K erhitzt. Die Temperatur wird einem LAKE SHORE 340 (Westerville, OH, USA) Thermostaten kontrolliert. In der Aufheizphase wird die Probe unter Inertgas (Stickstoff) erhitzt; nach Erreichen der Messtemperatur von 445 K erfolgt die weitere Messung unter Luftbegasung. Die aus der Probe austretenden Photonen gelangen durch ein Quarzfenster zum Photomultiplier (HAMAMATSU, Herrsching, Germany, Type R1527P). Dort werden Lichtpulse zu Strompulsen, die wiederum im nachgeschalteten Vorverstärker in Spannungspulse umgewandelt werden. Die von einem Diskriminator durchgelassenen Impulse werden von einem Zähler (Perkin Elmer / EG&G / ORTEC [Oak Ridge, TN, USA]) für eine veränderbare Zeitperiode addiert und von einem Turbo Pascal gesteuerten PC ausgelesen.

Als Probenmaterial kamen  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  große quadratische Folienausschnitte zum Einsatz, die mit der bewitterten Seite zum Photomultiplier vermessen wurden. Die Messtemperatur von 445 K wurde gewählt, um die Degradationsprozesse beschleunigt ablaufen zu lassen und damit die Messzeiten in einem praktikablem Rahmen ( $\leq 2$  Tage) zu halten.

Bei den 4, 8, 12 und 16 Tage bewitterten Proben wurden die ganztägigen säurefreien Trockenperioden (vgl. Abschnitt 3.3.2.2) weggelassen, um eine konstante Säurebelastung innerhalb der Testreihe zu gewährleisten. Dieser veränderte Bewitterungszyklus ist bei einem Vergleich mit den 21 und 42 Tage bewitterten Proben zu berücksichtigen.

### **3.3.10 NMR-Spektroskopie**

Die Messungen wurden an einem NMR-Spektrometer DMX400WB der Firma Bruker Biospin AG durchgeführt. Zur Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Flüssigkeits-NMR-Spektren der fünf HALS-Stabilisatoren wurden Tinuvin 622 und Chimassorb 119 in deuterierten Chloroform gelöst. Cya sorb UV 3346, Cya sorb UV 3529 und Hostavin N 30 wurden in vollständig deuterierten Toluol gelöst.

Von allen Verbindungen wurde ein  $^1\text{H}$ -Spektrum und ein protonenentkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Die so erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind aufgrund des Overhauser-Effektes nur beschränkt quantitativ auswertbar. Zu Zwecken der Linienzuordnung wurden die  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der einzelnen Verbindungen mittels des ACD-Programmes berechnet und mit den gemessenen Signalen verglichen.

