

4.4 Spektroskopische Untersuchungen

Es hat sich gezeigt, dass für eine differenzierende Bewertung des Säureeinflusses auf die mechanische Festigkeit unterschiedlich stabilisierter Modellfolien fast 84 Bewitterungstage erforderlich sind. Bei komplett mit allen Additiven ausgerüsteten Gewächshausfolien (kommerzielle Folien) sind sogar noch längere Bewitterungszeiten notwendig. Die Bewitterungsdauer bis zum Ausfallkriterium Festigkeitsverlust fortzuführen, ist mit Rücksicht auf kurze Entwicklungszeiten ökonomisch kaum zu vertreten.

Entsprechend der Zielstellung dieser Arbeit, wurde deshalb nach anderen Polymereigenschaften gesucht, die bereits nach wesentlich kürzerer Bewitterungsdauer signifikante Änderungen am Zustand der Lichtschutzmittel signalisieren. Dem heutigen Stand und der Verfügbarkeit moderner Analysetechnik entsprechend, wurden vorerst solche Methoden wie FTIR-Spektroskopie, UV/VIS-Spektroskopie und Chemilumineszenz in die Untersuchungen mit einbezogen.

4.4.1 FTIR-Spektroskopie

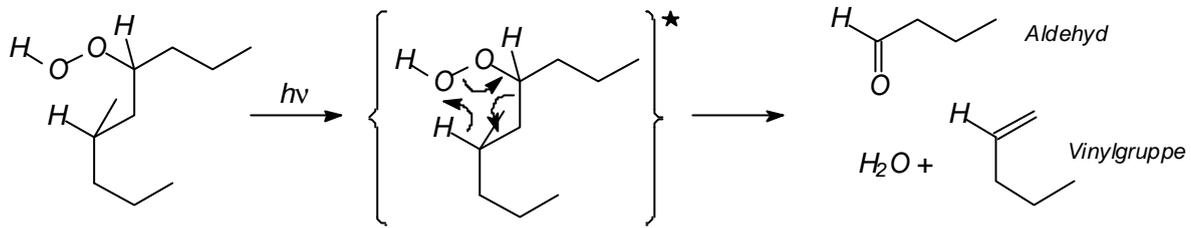
Durch die Absorption von IR-Strahlung werden Molekülschwingungen und –rotationen angeregt. Die Anregung erfolgt in diskreten, für funktionelle Gruppen charakteristischen Energiestufen und ermöglicht daher Rückschlüsse auf die Struktur der zu untersuchenden Spezies. Über die Bildung neuer Banden oder das Verschwinden bzw. Verschieben bestehender Banden können Strukturänderungen nach Alterung des Materials mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie detektiert werden. Infrarotspektren können bei Folien in Transmission gemessen werden.

4.4.1.1 Degradationsprozesse in Polyethylen und deren Erfassung mittels FTIR-Spektroskopie

Die chemischen Reaktionen bei der Oxidation von Polyethylen resultieren im wesentlichen in der Entstehung von Hydroxyl-, Carbonyl- und Vinylgruppen^[95], deren Bildungsmechanismen im folgenden beschrieben werden.

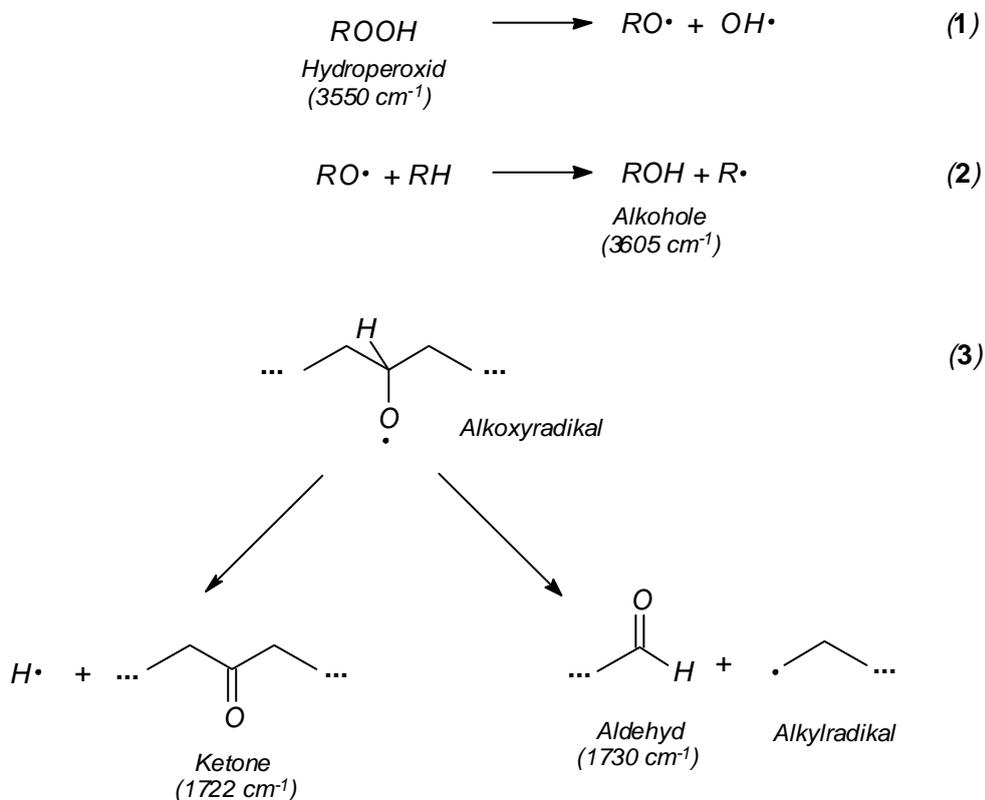
Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erläutert, bilden sich sowohl während der Autoxidation (siehe Schema 2-1, Reaktion 3) als auch bei der Herstellung, Verarbeitung und Lagerung

von Polyethylen Hydroperoxide. Diese reagieren unter Einwirkung von Licht (siehe Schema 4-1) unter Kettenspaltung zu Carbonylverbindungen^[96]:



Schema 4-1: Intramolekulare Hydroperoxidzersetzung

Daneben läuft aufgrund der geringen Stabilität der O-O-Bindung eine Zerfallsreaktion ab, bei der zwei zur Kettenfortpflanzung fähige Hydroxy- und Alkoxyradikale entstehen (Rk. 1). Die gebildeten Alkoxyradikale können einerseits – unter Bildung von Alkoholen – Wasserstoffatome aus der Polymerkette angreifen (Rk. 2) und andererseits β -Spaltungen eingehen (Rk. 3), in deren Verlauf Aldehyde und Ketone gebildet werden.



Schema 4-2: Bildungs- und Umwandlungsreaktionen von Alkoxyradikalen

Wellenzahl [cm^{-1}]	Molekülschwingung
3627	ν_{OH} in sekundären Alkoholen
3555	ν_{OH} freie Hydroperoxid-Gruppen
3410	ν_{OH} benachbarte Hydroperoxid-Gruppen
3371	ν_{OH} Hydroxylgruppen
3400-3250	-N-H in primären und sek. Aminen, Amide
~ 2600	N-H ⁺ protoniertes tertiäres Amin
~ 2480	-NH ₂ ⁺ protoniertes sek. Amin, Streckschwingung
1894	kristalline Bande von Polyethylen
1785	ν_{CO} in Persäuren
1777	ν_{CO} in Perestern oder γ -Lactonen
1740-1735	ν_{CO} in Estern, -CO-OR
1730	ν_{CO} in Aldehyden, -CHO
1720-1715	>C=O, Ketone
1710-1705	ν_{CO} in Carbonsäuren, -COOH
1685	ungesättigte Ketone
1653	cis R'CH=CHR mit R und R'=Alkylketten
1640	(trans) R'CH=CHR, trans-Vinylgruppen
~ 1600	-NH ₂ ⁺ protoniertes sek. Amin, Deformationsschwingung
1530	R-COO ⁻ Carboxylat, antisymmetrische Valenzschwingung
1472	CH ₂ - Beugeschwingung
1412	R-COO ⁻ Carboxylat, symmetrische Valenzschwingung
1410	$\delta(\text{CH}_2)$ in R-CH ₂ -CO-CH ₂ -R'
1375	$\delta(\text{CH}_3)$ in R-CH ₃
1368	-C-(CH ₃) ₃
1303	$\delta(\text{CH}_2)$ in amorpher Phase
1221 und 810	-N-H Wiegeschwingung in sek. Aminen
1177	-CH-(CH ₃) ₂ C-C Streckschwingung und C-C-H Biegeschwingung
1170	SO ₃ ⁻ antisymmetrische Valenzschwingung
1167-1168	C-O Einfachbindung in Estern
1131	C-O Schwingung in tertiären Alkoholen
1083	C-O-Schwingung in OCH ₂ -Gruppen
1083-1051	-C-O-C- Ethergruppen
1068	C-O Schwingung in sekundären Alkoholen
1040	SO ₃ ⁻ symmetrische Valenzschwingung

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Molekülschwingung
1022	=C-O-C- Gruppen
970	(trans) R'CH=CHR, trans-Vinylengruppen, =C-CH Biegeschwingung
910	Vibrationsschwingung von Vinylendgruppen CH ₂ =CHR
890	Vinylidengruppen >C=CH ₂ C-H Wiegeschwingung
815	Triazinring, out-of-plane Deformationsschwingung
778	primäre und sekundäre Alkohole
730	CH ₂ - Schaukelschwingung
630-620	Deformationsschwingung von Ketogruppen -CH ₂ -CO-CH ₂ -

Tabelle 4-4: Spektrale FTIR-Banden ^{[101], [102], [103], [104], [105], [106], [107], [108], [109]}

4.4.1.2 FTIR-Untersuchungen an Modellfolien

Variation des Stabilisortyps

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie wurden für die HALS-Stabilisatoren Cyasorb UV 3346, Cyasorb UV 3529 und Chimassorb 119 stabilisatorspezifische IR-Banden (siehe Tabelle 4-5) gefunden, anhand derer die Abnahme des Stabilisatorgehaltes im Verlauf der künstlichen Bewitterung verfolgt werden kann. Die Banden werden durch das in allen drei Stabilisatoren enthaltene Triazin-Strukturelement verursacht. M. Vitali ^[110] fand in LDPE-Folien, die einen triazinhaltigen HALS-Stabilisator enthielten, die charakteristische Triazinring-Schwingung bei 1538 cm⁻¹.

Stabilisator-Typ	Charakteristische IR-Bande [cm ⁻¹]
Cyasorb UV 3346	1542
Cyasorb UV 3529	1544
Chimassorb 119	1531

Tabelle 4-5: Stabilisatorspezifische IR-Banden verschiedener HALS-Stabilisatoren

Abbildung 4.38 zeigt die Veränderung der IR-Bandenintensität für Cyasorb UV 3346, die als Abnahme der Stabilisatorkonzentration interpretiert werden kann, im Verlauf der künstlichen Bewitterung am Beispiel von Folie M-4. Man sieht deutlich, dass durch die Säurebeanspruchung im ADF-Test im Vergleich zur säurefreien Bewitterung eine raschere Abnahme der IR-Bande bei 1542 cm⁻¹ zu verzeichnen ist. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die funktionelle Gruppe, die für die Absorption bei 1542 cm⁻¹ verantwortlich ist, proportional zur Menge an wirksamen Stabilisator ist.

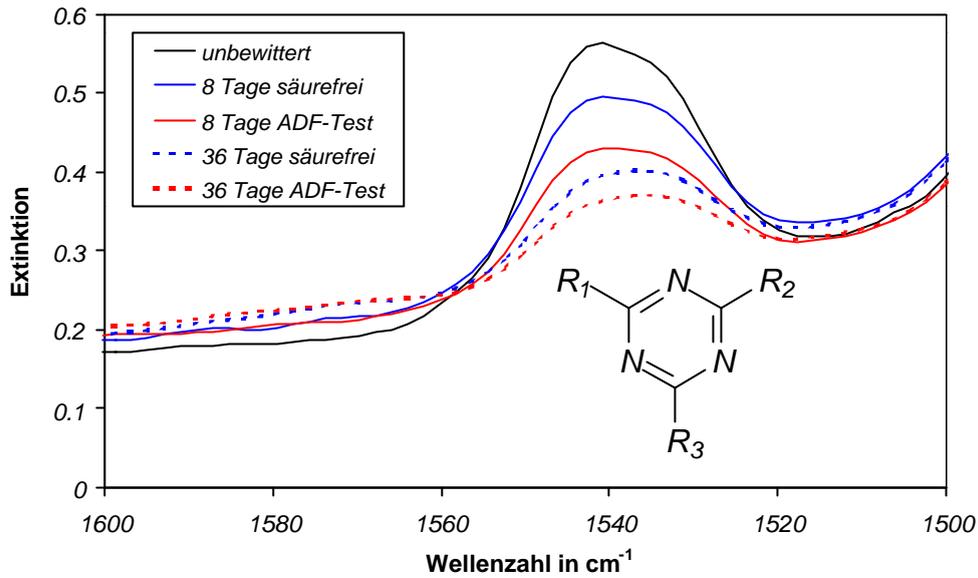


Abbildung 4.38: FTIR-Spektren der Folie M-4 (0,4 % Cyasorb UV 3346);
Abnahme der Triazinring-Bandenintensität im Verlauf der künstlichen Bewitterung

Trägt man die Extinktionswerte bei den jeweiligen charakteristischen Wellenlängen der drei Stabilisatoren Cyasorb UV 3346, Cyasorb UV 3529 und Chimassorb 119 gegen die Bewitterungszeit auf, so erhält man Abbildung 4.39. Für die Folie M-4 ist ein deutlicher Einfluss der Säurebeanspruchung im ADF-Test gegenüber der säurefreien Bewitterung zu erkennen, woraus sich eine deutliche Säureempfindlichkeit dieses Stabilisators ableiten lässt. Für die Folien M-6 und M-8 wird nur ein schwacher Säureeinfluss auf die Abnahme der wirksamen Stabilisatormenge beobachtet.

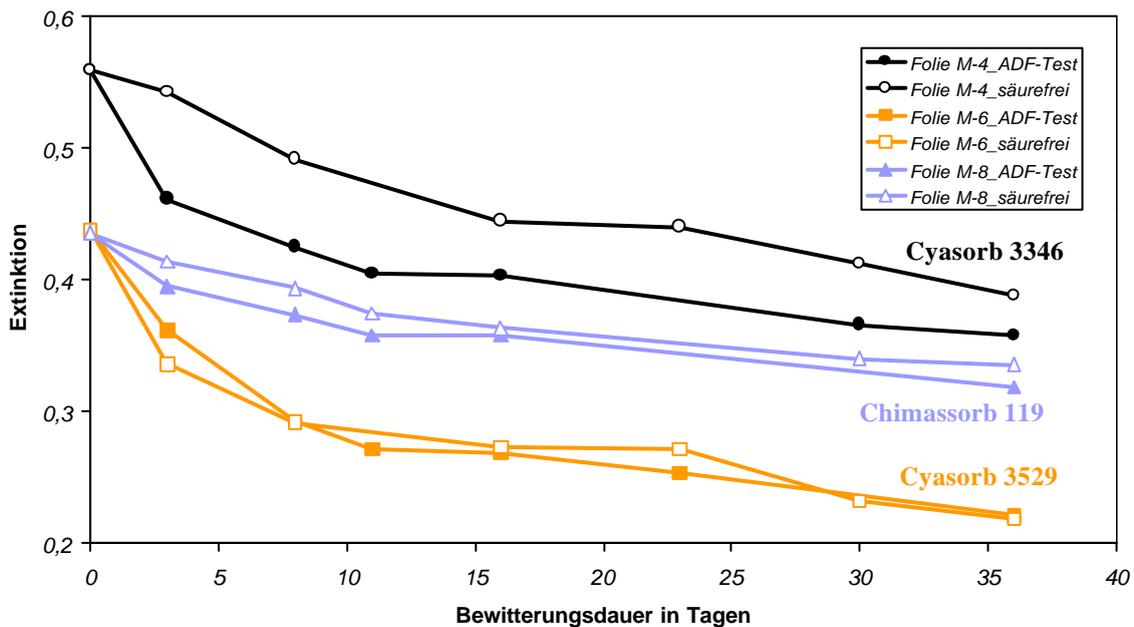


Abbildung 4.39: Abnahme der Stabilisatorkonzentration im Verlauf künstlicher Bewitterung

Für die HALS-Stabilisatoren Tinuvin 622 und Hostavin N 30 kann die Abnahme der Stabilisatorkonzentration im Verlauf der Bewitterung nicht anhand von charakteristischen IR-Banden verfolgt werden, denn die stabilisatorspezifischen IR-Banden liegen im selben Wellenlängenbereich, nämlich zwischen 1700 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} , wie die IR-Banden der bei der photochemischen Alterung des Polyethylens entstehenden Carbonylgruppen (siehe Abb. 4.40) und werden von diesen überdeckt. Abbildung 4.40 zeigt die IR-Spektren der Modellfolien M-1 bis M-9 nach 84 Tagen ADF-Test, wobei der Carbonylbereich besonders hervorgehoben ist. Die Carbonyl-Absorption führt zu sehr starken Banden im IR-Spektrum und liegt in einem von anderen Gruppenschwingungen kaum beanspruchten Gebiet. Neben den Carbonylgruppen sind die für die verschiedenen Stabilisatoren unterschiedlich stark ausgeprägten IR-Banden zwischen $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ sowie um 1200 cm^{-1} besonders deutlich zu erkennen, die Hydroperoxid- bzw. Ester- und Ethergruppen zugeordnet werden können.

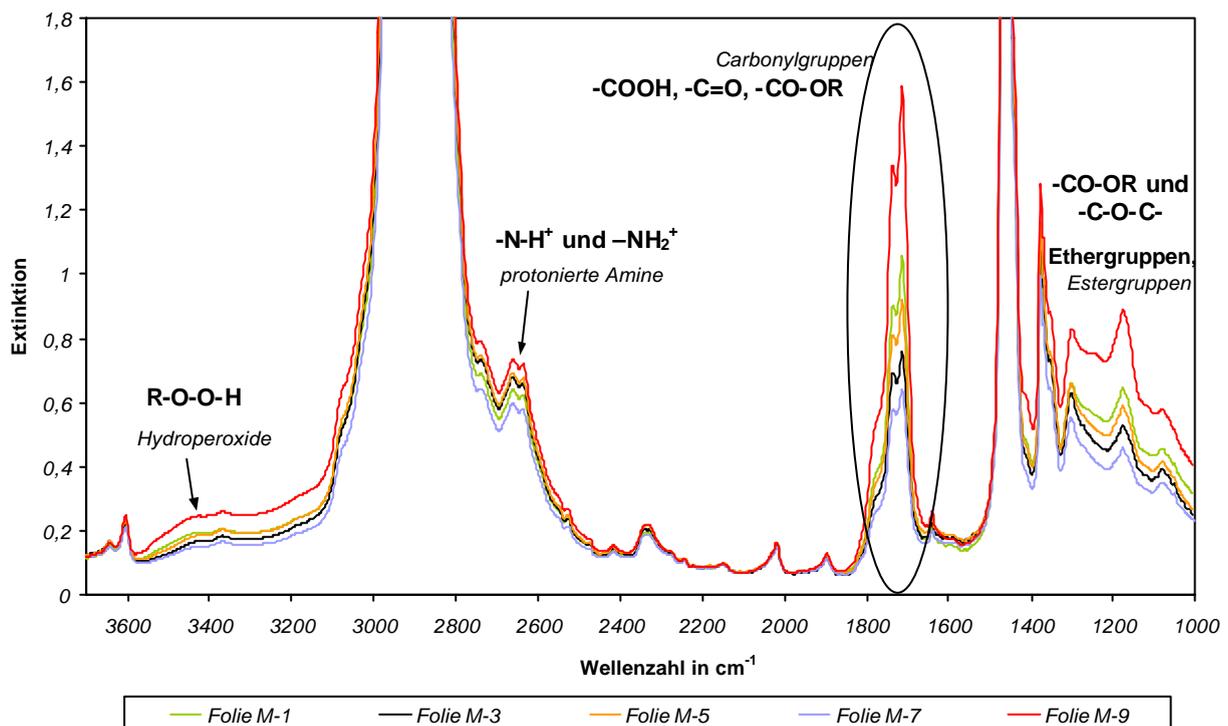


Abbildung 4.40: IR-Spektren der Modellfolien M-1 bis M-9 nach 84 Tagen ADF-Test

HALS können durch Reaktion mit sauren Spezies deaktiviert und abgebaut werden (siehe Abschnitt 2.2.3). Das Ausmaß dieser Deaktivierung hängt dabei entscheidend von der Basizität des HALS-Stabilisators ab. Hostavin N 30 sollte aufgrund seines höheren pK_s -Wertes von 6,7 im Vergleich zum Tinuvin mit einem pK_s -Wert von 5,5 empfindlicher gegenüber sauren Lösungen reagieren und die damit stabilisierten Folien somit stärker oxidativ

geschädigt werden. Mit Hilfe der IR-Bande bei 1710 cm^{-1} lässt sich der Grad der oxidativen Schädigung der Polyethylenfolie quantifizieren. Diese Bande ist ein Maß dafür, wie stark die jeweilige Folie bereits oxidiert ist, da sie die Anwesenheit von Carboxylgruppen (Abbauprodukt des Polyethylens) quantitativ widerspiegelt. Abbildung 4.41 zeigt die Zunahme der oxidativen Schädigung im Verlauf des ADF-Tests bzw. der säurefreien Bewitterung für verschiedene Modellfolien. Sowohl im Verlauf des ADF-Tests als auch im Verlauf der säurefreien Bewitterung nimmt die oxidative Schädigung aller Folien zu.

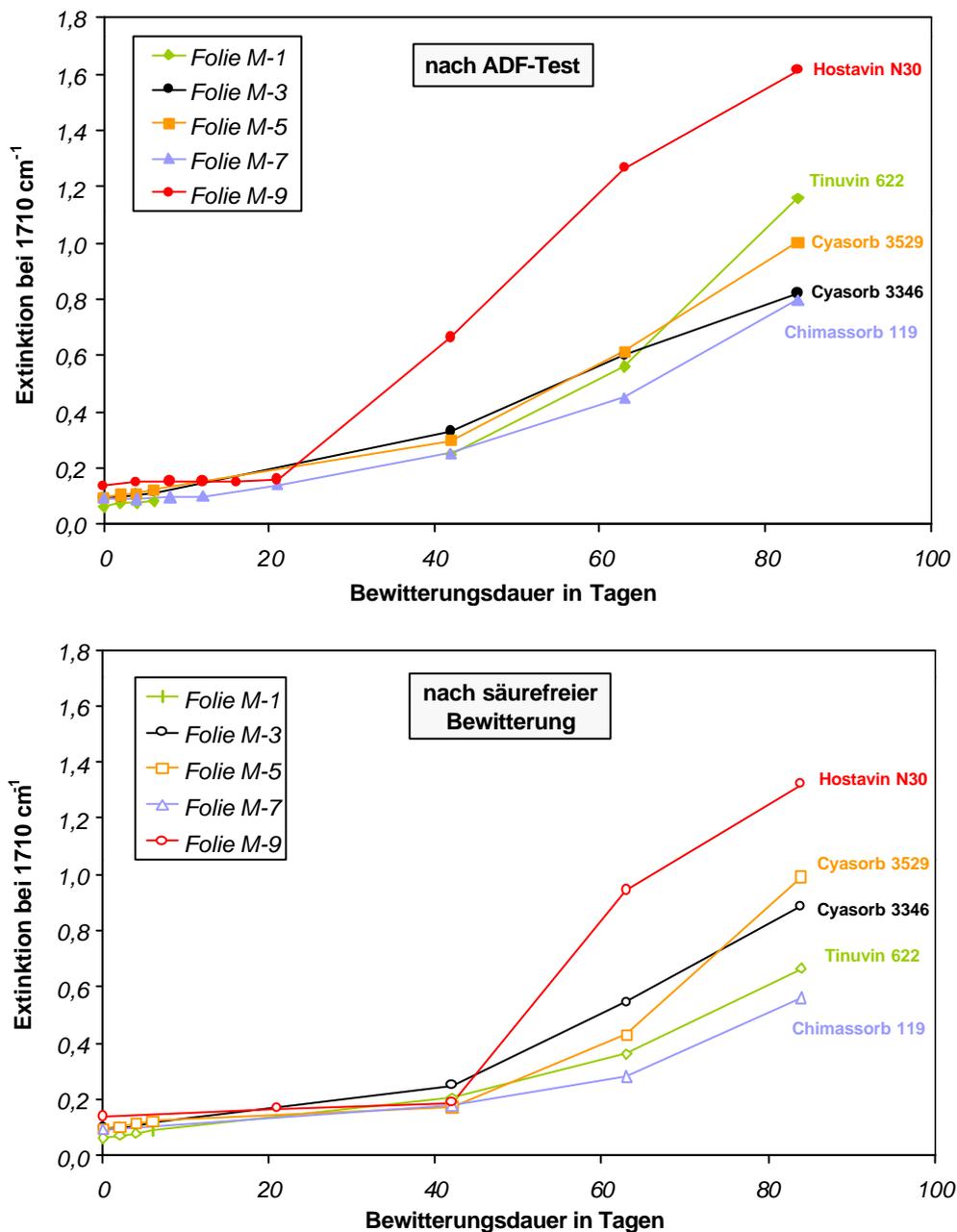


Abbildung 4.41: Zunahme der Carboxylgruppen im Verlauf des ADF-Tests bzw. der säurefreien Bewitterung

Dabei ist bemerkenswert, dass die mit Hostavin N 30 stabilisierte Folie M-9 in beiden Fällen am stärksten und die mit Chimassorb 119 stabilisierte Folie M-7 am schwächsten oxidativ geschädigt ist. Auch wird die über die pK_s -Werte der Stabilisatoren abgeleitete Vermutung bestätigt, dass mit Hostavin N 30 stabilisierte Folien (Folie M-9) stärker oxidativ geschädigt werden als Folien, die Tinuvin 622 (Folie M-1) enthalten.

Um den Säureeinfluss auf die Bildung von Carboxylgruppen in unterschiedlich stabilisierten Modellfolien deutlich zu machen, wurde jeweils für die verschiedenen Bewitterungszeiten die Differenz aus Extinktion nach ADF-Test und Extinktion nach säurefreier Bewitterung, also $EX_{ADF} - EX_{säurefrei}$, gebildet und über die Bewitterungszeit aufgetragen (siehe Abb. 4.42).

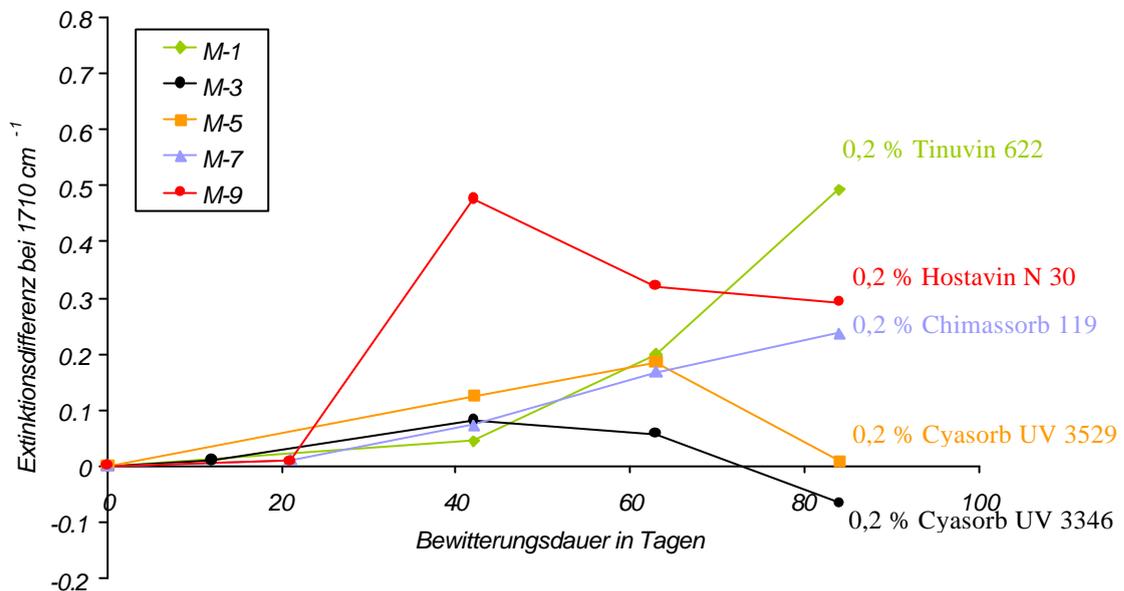


Abbildung 4.42: Säureeinfluss auf die Bildung von Carboxylgruppen für unterschiedlich stabilisierte Modellfolien

Bei den in Abbildung 4.42 dargestellten Graphen lassen sich drei unterschiedliche Kurvenverläufe unterscheiden:

1. Mit zunehmender Bewitterungsdauer nimmt die Differenz aus $EX_{ADF} - EX_{säurefrei}$ zu, d.h. im Verlauf der künstlichen Bewitterung spielt die Anwesenheit von Säure bei der Bildung von Carboxylgruppen eine zunehmende Rolle. Dieser Fall trifft auf die mit Tinuvin 622 (Folie M-1) und Chimassorb 119 (Folie M-7) stabilisierten Folien zu.
2. Zu Beginn der künstlichen Bewitterung nimmt die Differenz aus $EX_{ADF} - EX_{säurefrei}$ zunächst besonders stark zu und nimmt dann allmählich wieder ab. Dieser Kurven-

verlauf wird bei Folie M-9 beobachtet, die mit Hostavin N 30 stabilisiert ist.

- Zu Beginn der künstlichen Bewitterung nimmt die Differenz aus $Ex_{ADF} - Ex_{säurefrei}$ nur langsam zu und nimmt dann wieder ab. Insgesamt werden nur kleine Differenzunterschiede $\approx 0,2$ gefunden, d.h. die Anwesenheit von Säure spielt nur eine geringe Rolle bei der Bildung von Carboxylgruppen. Dieser Fall trifft auf die mit Cyasorb 3346 (Folie M-3) und Cyasorb 3529 (Folie M-5) stabilisierten Folien zu.

Variation des Stabilisatorgehaltes

Ein höherer Gehalt an HALS bei gleicher Bewitterungsdauer sollte den Grad an oxidativer Schädigung herabsetzen. Abbildung 4.43 zeigt die Zunahme der Carboxylgruppen im Verlauf des ADF-Tests bzw. im Verlauf der säurefreien Bewitterung anhand der Folien M-11 bis M-17, die sich nur in der Hostavin N 30 Konzentration unterscheiden.

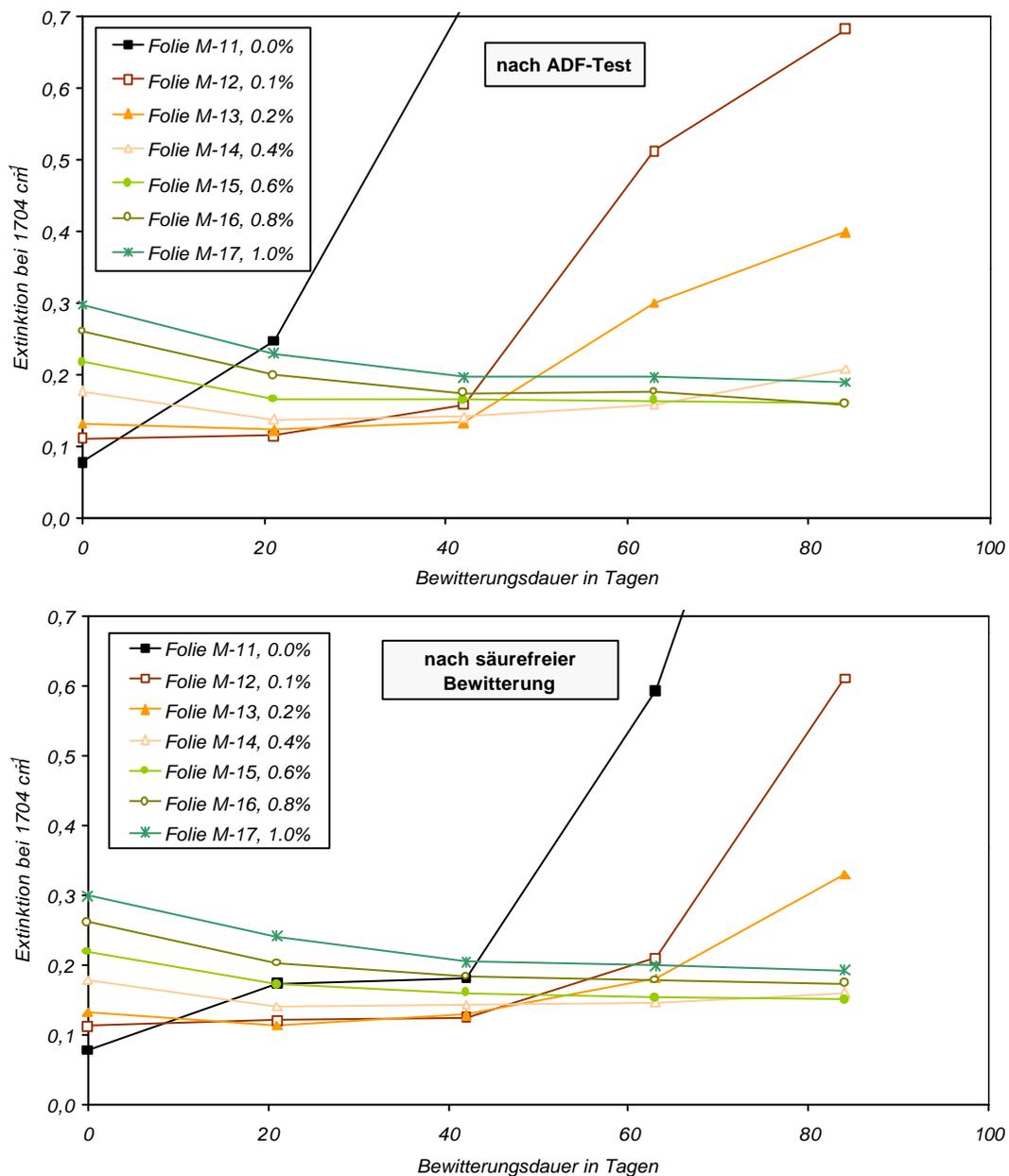


Abbildung 4.43: Zunahme der Carboxylgruppen in Abhängigkeit von der HALS-Konzentration

Dabei zeigt sich: je geringer die HALS-Konzentration, desto mehr Carboxylgruppen bilden sich im Verlauf der Bewitterung und desto stärker ist die jeweilige Folie oxidativ geschädigt. Bei Stabilisatorgehalten bis 0,2 % ist ein deutlicher Säureeinfluss auf die oxidative Schädigung der Folien M-11 bis M-17 zu erkennen. In Anwesenheit von Säure, d.h. im Verlauf des ADF-Tests, werden mehr Carboxylgruppen gebildet als bei säurefreier Bewitterung. Bei Stabilisatorgehalten über 0,4 % sind nach 84 Tagen künstlicher Bewitterung sowohl mit als auch ohne Säurebeanspruchung nur minimale Unterschiede in der oxidativen Schädigung nachweisbar. Die zunächst beobachtbare Abnahme der Extinktion bei 1704 cm^{-1} , die sich bei Stabilisatorgehalten über 0,4 % zeigt, ist auf eine Überlagerung des Signals von Carbonylgruppen aus Oxidationsprodukten mit dem Signal der intrinsischen Carbonylgruppe des Stabilisators zurückzuführen.

4.4.1.3 FTIR-Untersuchungen an kommerziellen Folien

Auch bei den kommerziellen Folien lassen sich verschiedene IR-Banden als Maß für die oxidative Schädigung der Folien heranziehen. Ein Vergleich der unbewitterten Folien T-2 und T-3 mit der Schadensfolie T-1 (siehe Abbildung 4.44) zeigt deutliche Unterschiede bei verschiedenen Wellenzahlen.

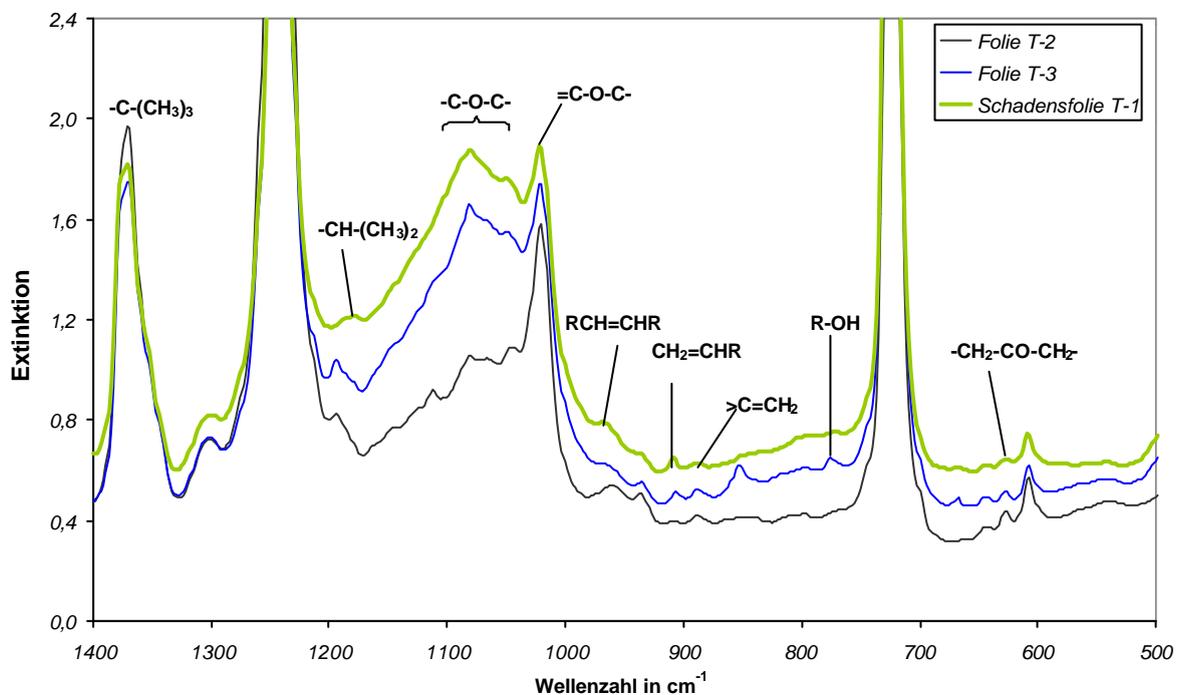


Abbildung 4.44: IR-Spektren der unbewitterten Folien T-2 und T-3 im Vergleich mit der Schadensfolie T-1

Die Folie T-3 (blaue Kurve) ist im unbewitterten Zustand bereits wesentlich stärker oxidativ vorgeschädigt als die Folie T-2 (schwarze Kurve). Nach Kaci^[111] et. al. lässt die Anwesenheit von Ether-Gruppen (1083-1050 cm⁻¹), trans-Vinylengruppen^{[112], [113]} (1645 cm⁻¹ und 970 cm⁻¹) und Vinyl-Gruppen (910 cm⁻¹) auf eine Vernetzung des Polymermaterials schließen.

Daneben findet man Vinylidengruppen (890 cm⁻¹), primäre und sekundäre Alkohole (777 cm⁻¹) sowie Deformationsschwingungen von Ketogruppen (628 cm⁻¹).

Da sich für alle kommerziellen Folien qualitativ die gleichen Ergebnisse ergaben, zeigt Abbildung 4.45 (Diagramme A bis C) am Beispiel der Folie T-3 die Veränderungen in den IR-Spektren, die im Verlauf des ADF-Tests auftreten.

In Diagramm A ist der Wellenzahlenbereich von 3700 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹ dargestellt. Neben freien Hydroxygruppen, die als scharfer Peak bei 3605 cm⁻¹ erscheinen, erhält man ein breites Signal zwischen 3500-3200 cm⁻¹, welches auf assoziierte Hydroxygruppen sowie auf Hydroperoxide zurückzuführen ist. Die Zerfallsreaktion der Hydroperoxide zu Alkoxy- und Hydroxyradikalen unter anschließender Bildung von Alkoholen hat somit bereits eingesetzt (siehe auch Schema 4-2).

Im Wellenzahlenbereich zwischen 1900-1400 cm⁻¹ (siehe Diagramm B) sind Signale für Carbonsäuren (1705 cm⁻¹), für Carboxylate (ca. 1530 cm⁻¹), für trans-Vinylengruppen (1640 cm⁻¹) sowie für protonierte sekundäre Amine (ca. 1600 cm⁻¹) zu erkennen. Das letzte Signal deutet darauf hin, dass ein Teil des eingesetzten HALS bereits protoniert ist und somit nicht mehr als Radikalfänger fungieren kann.

In Diagramm C ist der Wellenzahlenbereich von 1400-700 cm⁻¹ dargestellt. Neben Vinylidengruppen (890 cm⁻¹), Vibrationsschwingungen von Vinylengruppen (910 cm⁻¹), trans-Vinylengruppen (970 cm⁻¹) und Isopropylgruppen (1368 cm⁻¹) findet man deutliche Signale für Ethergruppen bei 1022 cm⁻¹ und 1083 cm⁻¹, die im Verlauf des ADF-Tests kontinuierlich zunehmen und sich immer mehr dem IR-Spektrum der Schadensfolie T-1 annähern. Neben den für eine Vernetzung des Polymermaterials charakteristischen Banden (bei 910 cm⁻¹, 970 cm⁻¹, 1083-1050 cm⁻¹ sowie bei 1640 cm⁻¹) findet man Banden funktioneller Gruppen wie z.B. Methyl- und Isopropylgruppen sowie endständige Doppelbindungen (bei 890 cm⁻¹, 1177 cm⁻¹, 1368 cm⁻¹), die auf Kettenbrüche zurückzuführen sind.

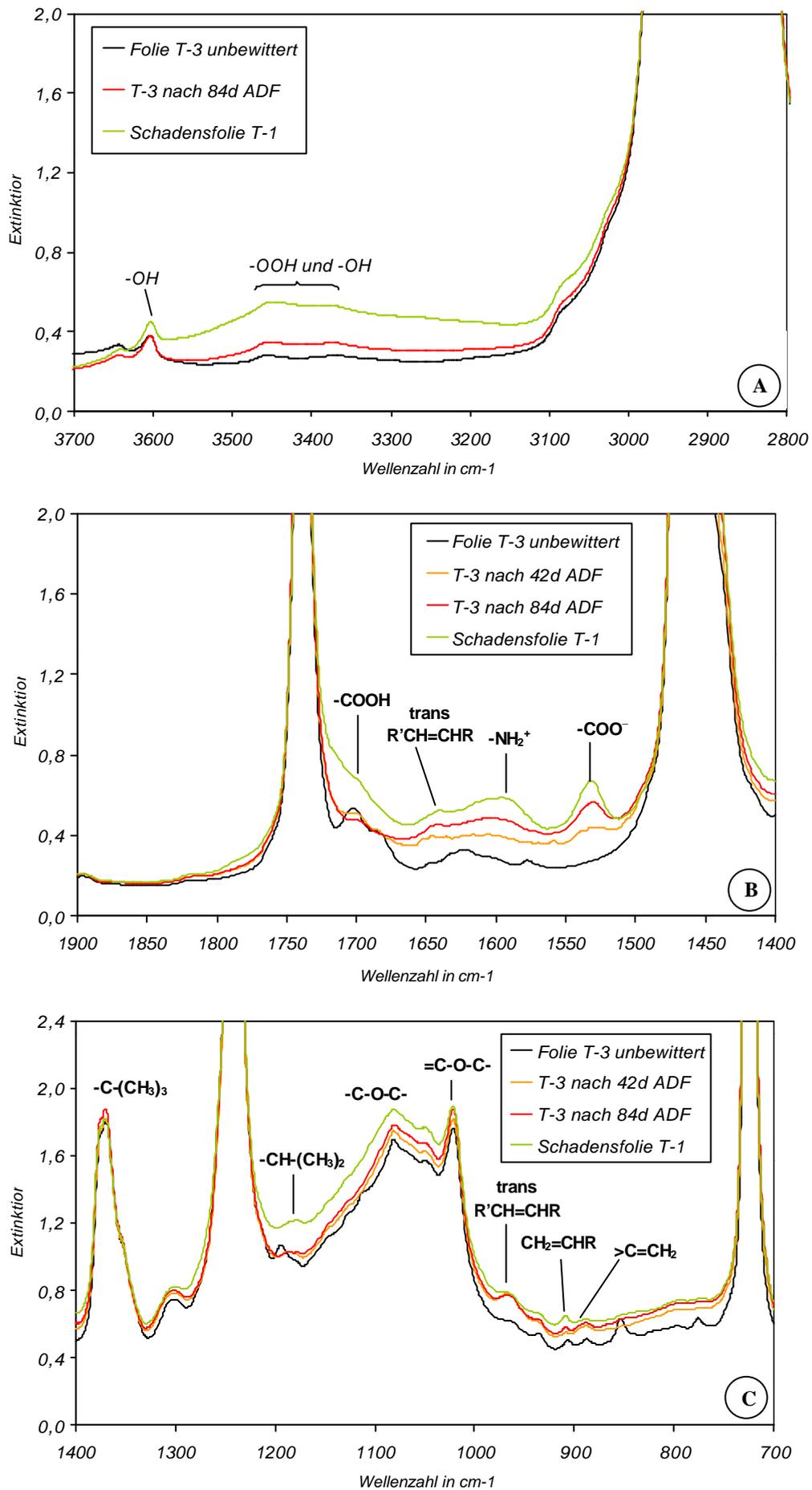


Abbildung 4.45: IR-Spektren der bewitterten Folie T-3 im Vergleich zur Folie T-1

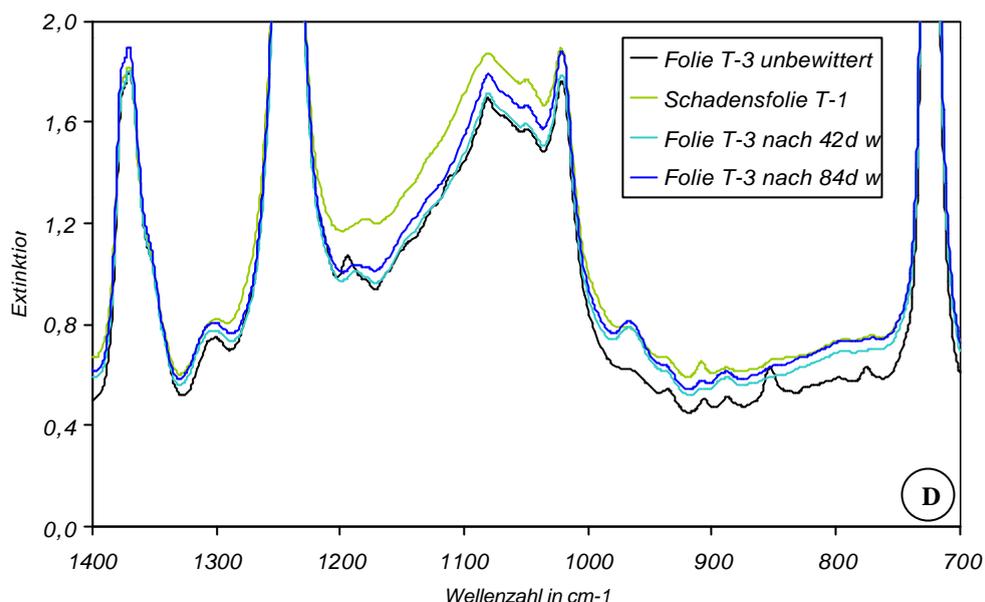


Abbildung 4.46: IR-Spektren der säurefrei bewitterten Folie T-3 im Vergleich zur Folie Schadensfolie T-1

Abbildung 4.46 (Diagramm D) zeigt am Beispiel der Folie T-3 die Veränderungen in den IR-Spektren, die im Verlauf der säurefreien Bewitterung auftreten. Es lässt sich kein Unterschied bezüglich des Anwachsens bzw. der Abschwächung bestimmter IR-Banden im Vergleich zu den mit Säure bewitterten Folien erkennen.

4.4.1.4 FTIR-Untersuchungen an freibewitterten Polyethylenfolien

Modellfolien

Wie bereits diskutiert wurde, kann man mit Hilfe der IR-Bande bei 1710 cm^{-1} den Grad der oxidativen Schädigung einer PE-Folie quantifizieren. In Tabelle 4-6 sind die gemessenen Extinktionswerte bei 1710 cm^{-1} für die in Jacksonville freibewitterten Modellfolien M-1 bis M-9 zusammengestellt.

Foliennummer	Extinktion bei 1710 cm^{-1}
M-1	0,0947
M-3	0,1121
M-5	0,1193
M-7	0,1066
M-9	0,1587

Tabelle 4-6: Extinktionswerte bei 1710 cm^{-1} für die in Jacksonville freibewitterten Modellfolien M-1 bis M-9

Um einen Bezug zu den mit ADF-Test künstlich bewitterten Modellfolien herzustellen, wurden die in Abb. 4.41 dargestellten Kurven als Kalibrierkurven herangezogen. Abbildung 4.47 zeigt den für eine Korrelation zwischen ADF-Test und Freibewitterung in Jacksonville relevanten Ausschnitt aus Abb.4.41.

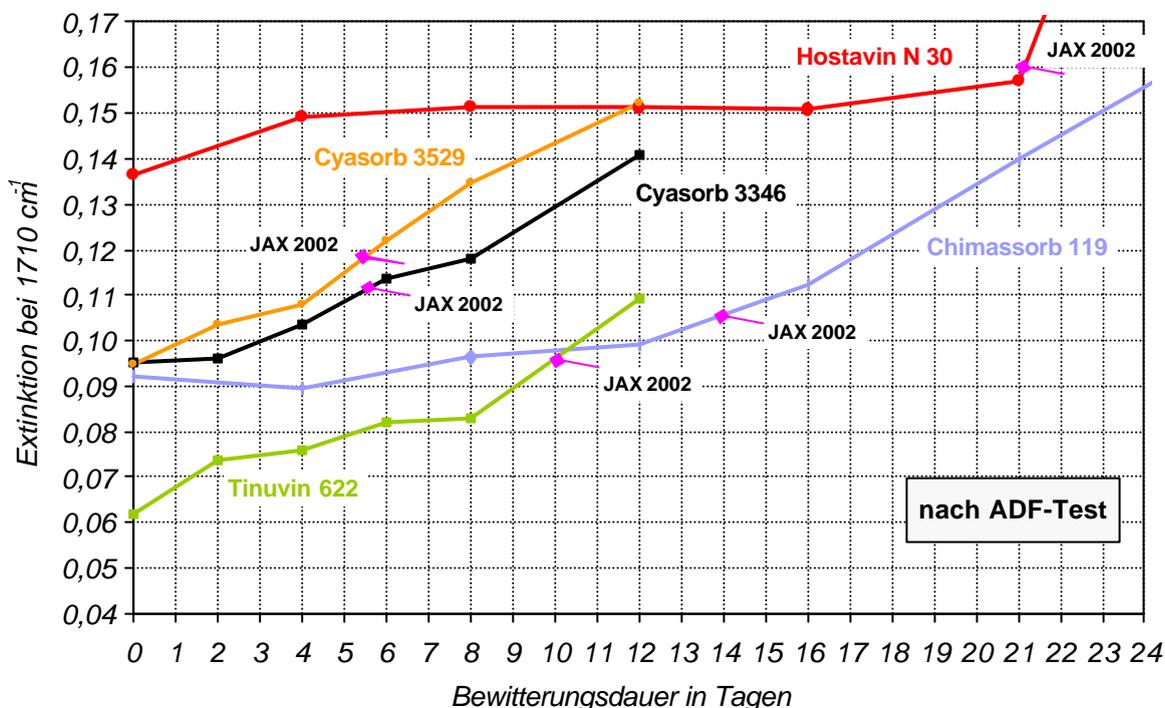


Abbildung 4.47: Korrelation zwischen ADF-Test und Freibewitterung in Jacksonville anhand der Extinktionswerte bei 1710 cm⁻¹

Die Beanspruchung in Jacksonville entspricht verschiedenen langen Bewitterungszeiten des ADF-Tests bezüglich der Bildung gleicher Mengen an Carboxylgruppen in den Folien M-1 bis M-9. Im Vergleich zur 14-wöchigen Freibewitterung ergeben sich somit für die Folien M-1 bis M-9 verschiedene Beschleunigungsfaktoren für die künstliche Alterung (siehe Tabelle 4-7).

Foliennummer	Beschleunigungsfaktor (berechnet aus der Extinktion bei 1710 cm ⁻¹)
M-1	10
M-3	18
M-5	18
M-7	7
M-9	4,5

Tabelle 4-7: Beschleunigungsfaktoren für die künstliche Alterung im Vergleich zur Freibewitterung in Jacksonville 2002

Kommerzielle Folien

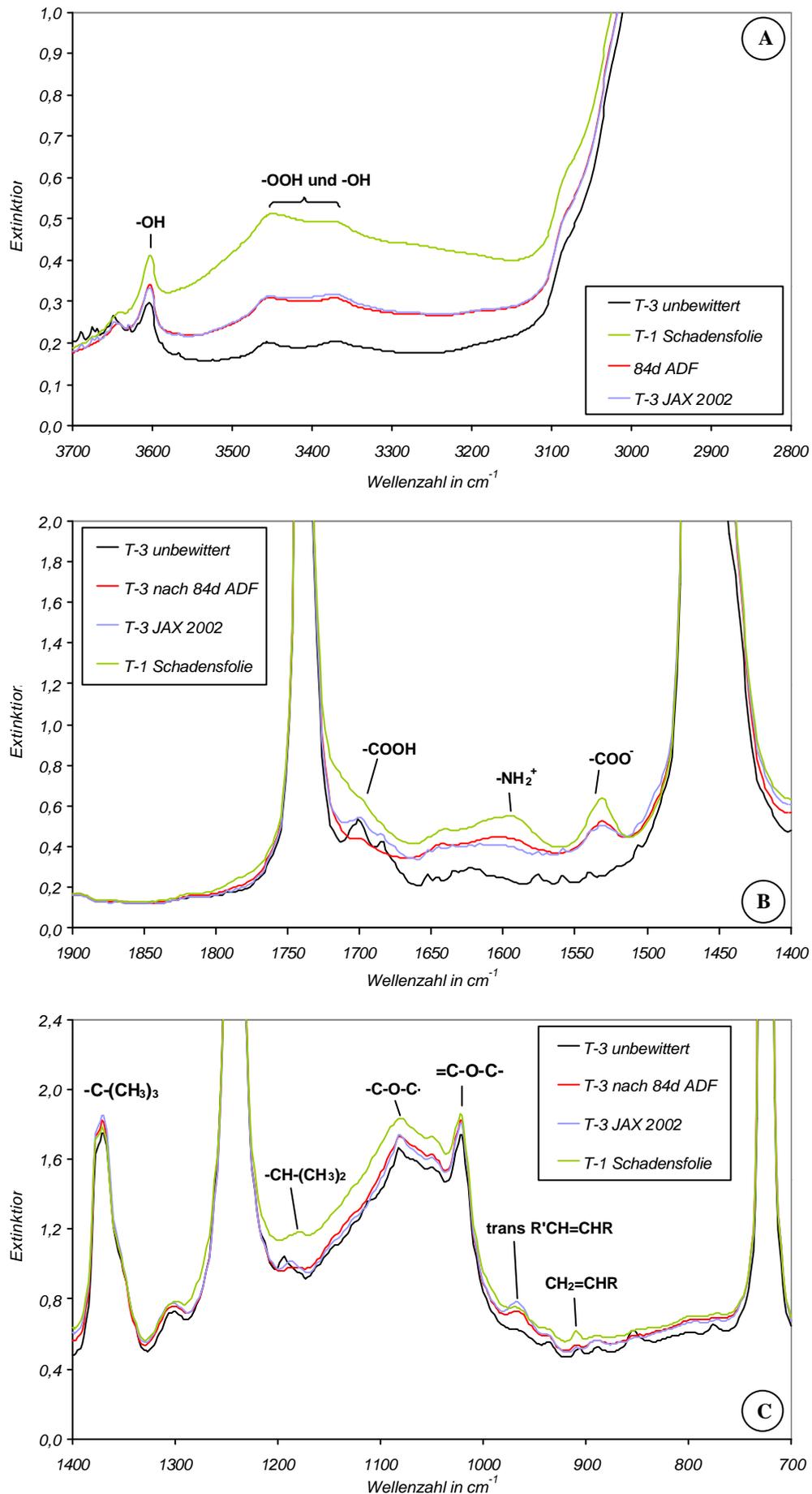


Abb. 4.48: IR-Spektren der Folie T-3 in verschiedenen Bewitterungsstadien sowie der Schadensfolie T-1

In Abbildung 4.48 (Diagramme A bis C) werden die IR-Spektren der Folie T-3, die einerseits 84 Tage dem ADF-Test unterzogen wurde und andererseits 14 Wochen in Jacksonville freibewittert wurde, miteinander verglichen.

Beide Spektren stimmen im gesamten Wellenzahlenbereich von 3700 bis 700 cm^{-1} recht gut überein, d.h. die 84-tägige künstliche Bewitterung erzeugt bei etwas verkürzter Bewitterungsdauer annähernd die gleichen oxidativen Veränderungen im Folienmaterial wie die Freibewitterung.

Beide Bewitterungsarten erzielen jedoch nicht das hohe oxidative Schadensniveau, welches bei Folie T-1 (grüne Kurve) durch 20-monatige Freibewitterung in Südeuropa verursacht wurde, so dass sowohl der ADF-Test als auch die Freibewitterung in Jacksonville weiter fortgesetzt werden müsste.

4.4.1.5 ATR-Untersuchungen

Mit Hilfe der FTIR-ATR Spektroskopie ist es möglich, chemische Veränderungen in den obersten $5\text{ }\mu\text{m}$ der Foliensoberfläche zu detektieren. Da im Zuge der oberflächenanalytischen Untersuchungen (vgl. Abschnitt 4.1.1) festgestellt wurde, dass die mit Säure bewitterten Folienvorderseiten keine Risse zeigen, während die säurefrei bewitterten Folienvorderseiten gleichmäßig mit kleinen Rissen bedeckt sind, wurden ATR-Messungen an den Folienvorder- und Folierrückseiten der Modellfolien durchgeführt.

Abbildung 4.49 zeigt die ATR-Spektren der Folie M-9 in verschiedenen Bewitterungsstadien.

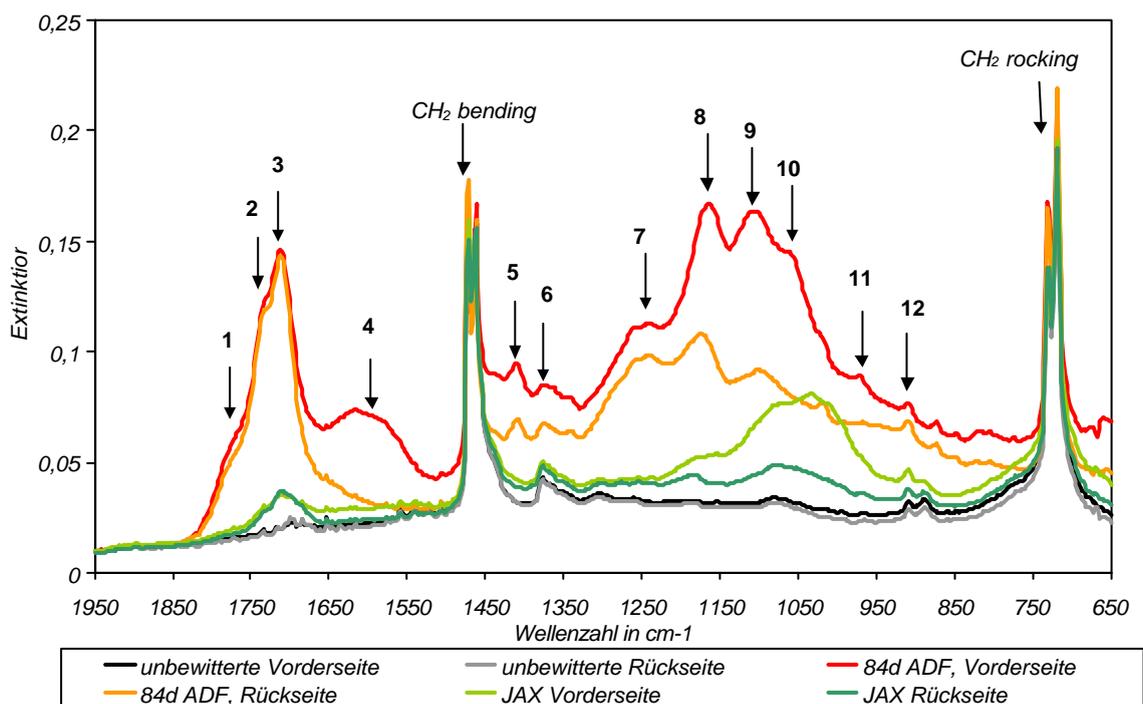
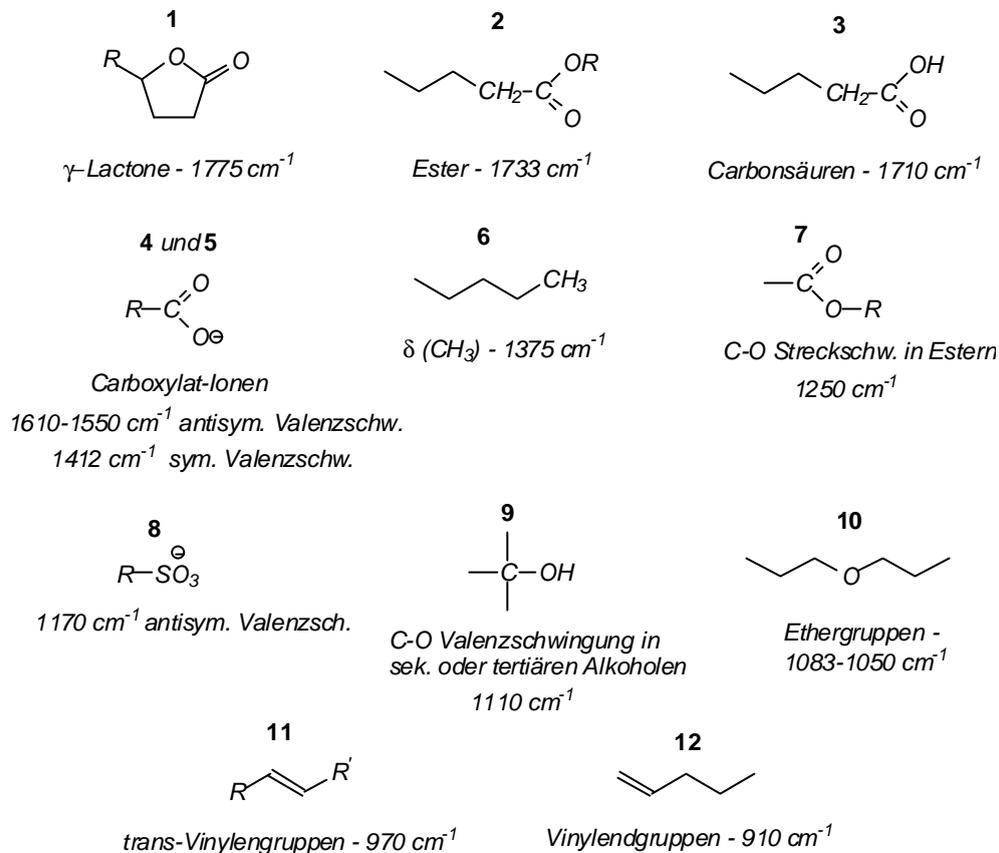


Abbildung 4.49: ATR-Spektren der mit 0,2 % Hostavin N 30 stabilisierten Folie M-9 in verschiedenen Bewitterungsstadien

Die in Abbildung 4.49 mit den Nummern 1-12 gekennzeichneten Signale sind unterschiedlichen funktionellen Gruppen zuzuordnen, die in Schema 4-4 zusammengestellt sind.



Schema 4-4: funktionelle Zuordnung der in den ATR-Spektren auftretenden IR-Signale

Während die unbewitterte Folie keine Unterschiede zwischen Vorder- und Rückseite zeigt, sind nach 84 Tagen ADF-Test deutliche Unterschiede zwischen der Folienvorderseite (rote Kurve) und der Folienrückseite (orange Kurve) zu erkennen. Die Folienvorderseite zeigt wesentlich höhere Signalintensitäten an Carboxylat-Ionen (Signale 4 und 5), an Ester- und Ethergruppen (Signale 7 und 10), an Hydroxylgruppen (Signal 9) sowie an trans-Vinyl- und Vinylgruppen (Signale 11 und 12), was auf eine stärkere Oxidation des Polymermaterials hindeutet. Zudem wird sowohl für die Folienrückseite als auch für die Folienvorderseite ein deutliches SO_3^- Signal (Signal 8) gefunden.

Auch bei der im Freiland bewitterten Folie sind Unterschiede vor allem im Wellenlängenbereich von $950\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ zwischen der Folienvorderseite (hellgrüne Kurve) und der Folienrückseite (dunkelgrüne Kurve) zu erkennen, d.h. auch hier ist die Folienvorderseite bereits etwas stärker vernetzt.

Die ATR-Spektren der säurefrei bewitterten Folien weisen keine oder nur sehr geringe Unterschiede zwischen den Folienvorderseiten und Folienrückseiten auf (siehe Abbildung 4.50).

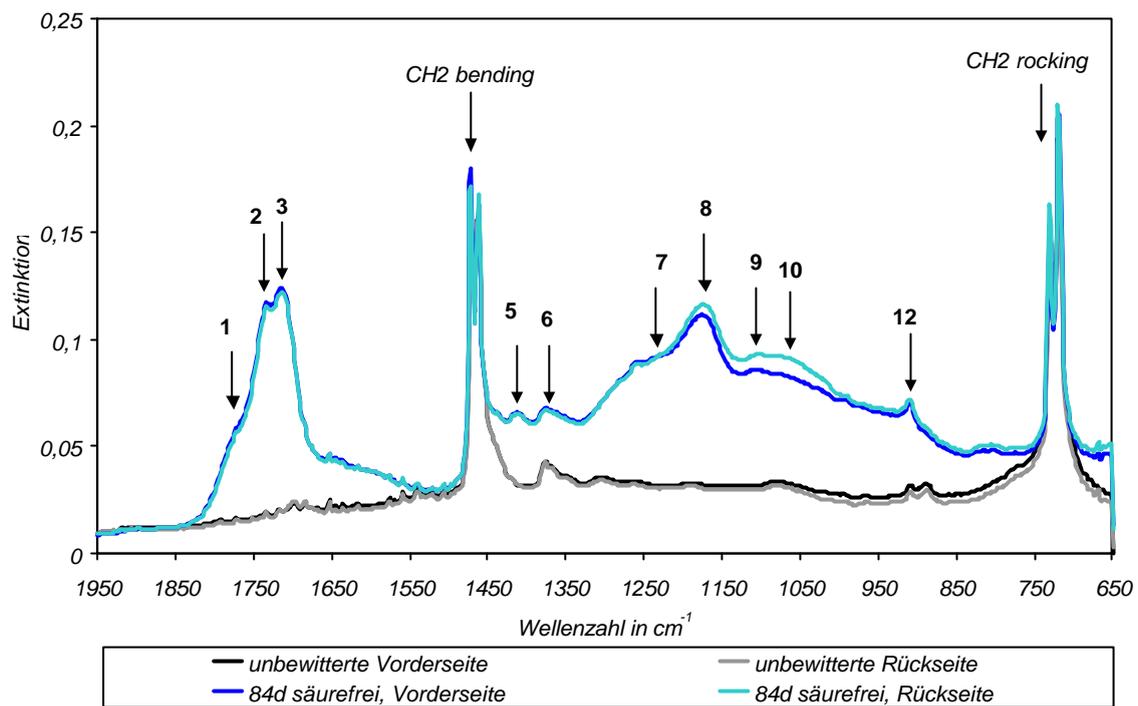


Abbildung 4.50: ATR-Spektren der unbewitterten Folie sowie der 84 Tage säurefrei bewitterten Folie M-9

