

4.4.2 UV/VIS-Spektroskopie

4.4.2.1 Grundlagen

Bei der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie treten Reflexion, Streuung, Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder photochemische Reaktionen (Absorption und Bindungsbruch) auf. Grundlage der UV/VIS-Spektroskopie bildet die Nutzung der Absorption. Im Wellenlängenbereich von 150-650 nm kommt es zur Anregung von Elektronen. Diese Wellenlängenbereiche entsprechen den Bereichen des sichtbaren Lichts und des UV-Lichts im elektromagnetischen Spektrum. Resonanzabsorptionen in diesen Bereichen sind nur möglich, wenn Moleküle chromophore Gruppen, insbesondere Mehrfachbindungen und aromatische Strukturen aufweisen. Die Monomereinheit von Polymeren besitzt in der Regel nur eine chromophore Gruppe. Dies ist die Ursache dafür, weswegen UV/VIS-Spektren von Polymeren im Vergleich zu Schwingungsspektren meist bandenarm sind und oft nur eine, meist breite Absorptionsbande zeigen.

Die Lage des Absorptionsmaximums gibt dabei Aufschluss über die Art der absorbierenden Verbindung, die Absorption (Extinktion) im Maximum kann zur Bestimmung der Konzentration genutzt werden. Die Menge des absorbierten Lichts kann als Transmission und Absorption ausgedrückt werden. Transmission wird normalerweise als ein Bruchteil von 1 oder als Prozentwert dargestellt und ist wie folgt definiert:

$$T = I / I_0 \quad \text{oder} \quad \% T = (I / I_0) \times 100, \text{ wobei}$$

I_0 = ursprüngliche Lichtintensität und I = Intensität nach Wechselwirkung mit der Probe. Die Absorption ist folgendermaßen definiert:

$$A = - \log T$$

Für die meisten Anwendungen wird die Absorption verwendet, da in der Regel ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration besteht.

Beim Einsatz von UV-Stabilisatoren in Gewächshausfolien ist darauf zu achten, dass die Stabilisatoren den UV-Anteil der Sonnenstrahlung unter der Folie nicht zu stark reduzieren, da ein geringerer UV-Anteil des Lichts die wahrgenommene Blütenfarbe der Pflanzen verändert und damit die Bestäubung durch Bienen verhindert. Des Weiteren kann auch das Wachstum von Nutz- und Schadpflanzen von der integralen Transmission wie auch veränderten spektralen Lichtanteilen beeinflusst werden. Kleine Veränderungen im Transmissi-

ons- bzw. Absorptionsverhalten der Folien sind für den Anwender von Agrarfolien jedoch nicht so gravierend wie Veränderungen in der mechanischen Festigkeit. Untersucht wurde auch der Bereich unterhalb von 300 nm, obwohl dies die untere Grenze ist bis zu der die Globalstrahlung wirksam ist. Die oxidativen Veränderungen im Polyethylen manifestieren sich jedoch in diesem Bereich lange bevor sie im längerwelligen Bereich erfasst werden können.

4.4.2.2 Säureeinfluss auf das UV-Absorptionsverhalten der Modellfolien

Variation des Stabilisatortyps

Um Veränderungen im Transmissions- bzw. Absorptionsverhalten der Modellfolien im Verlauf der künstlichen Bewitterung zu untersuchen, wurden Messungen an den Folien M-1 bis M-10 nach verschiedenen langen Bewitterungsdauern im Bereich von 190 nm bis 2500 nm (UV-Bereich bis NIR) durchgeführt.

Wie bei Folie M-1 (siehe Abb. 4.51) beobachtet man bei allen untersuchten Modellfolien systematische Veränderungen im Transmissions- bzw. Absorptionsverhalten in Abhängigkeit vom Bewitterungsstadium. So besitzt die unbewitterte Folie M-1 bei einer Wellenlänge von 300 nm einen spektralen Transmissionsgrad von 83,4 % (vgl. Abb. 4.51 a). Im Verlauf der künstlichen Bewitterung nimmt dieser Wert stetig ab. Während nach 84 Tagen ADF-Test nur noch ein spektraler Transmissionsgrad von 29,3 % gefunden wird, beobachtet man nach 84 Tagen säurefreier Bewitterung einen spektralen Transmissionsgrad von 46,3 %.

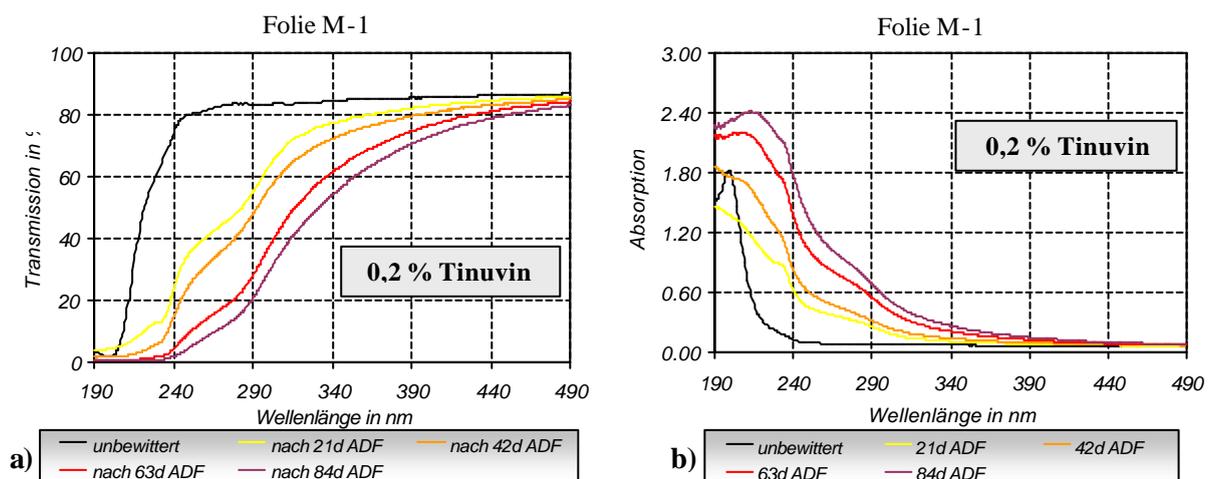


Abbildung 4.51: Veränderung des a) Transmissions- bzw. b) Absorptionsverhalten im Verlauf des ADF-Tests am Beispiel von Folie M-1

Abbildung 4.51 b zeigt das Absorptionsverhalten der Folie M-1 im Verlauf des ADF-Tests. Im gesamten Wellenlängenbereich von 190 nm bis 490 nm beobachtet man im Verlauf der Bewitterung eine stetige Zunahme der Absorptionswerte, die auf Elektronenübergänge von Doppelbindungen sowie von konjugierten π -Elektronensystemen zurückzuführen sind ^[114]. Die durch Photooxidation des Polyethylens entstehenden Carbonylgruppen verursachen eine charakteristische Bande bei 280 nm ^[115]. Wie bereits die Carbonylabsorption im IR-Bereich bei einer Wellenzahl von 1710 cm^{-1} (vgl. Abschnitt 4.4.1.2) stellt auch die Carbonylabsorption im UV-Bereich bei einer Wellenlänge von 280 nm ein Maß für die oxidative Schädigung der Polyethylenfolien dar.

Abbildung 4.52 zeigt anhand der Folien M-3 und M-9 die Veränderungen im Absorptionsverhalten im Verlauf des ADF-Tests bzw. der säurefreien Bewitterung. Mit zunehmender Bewitterungsdauer beobachtet man eine Intensitätszunahme der Carbonylabsorption bei 280 nm. Saure Bewitterung durch den ADF-Test verursacht dabei bei allen untersuchten Modellfolien stets höhere Carbonylabsorptionswerte als die säurefreie Bewitterung.

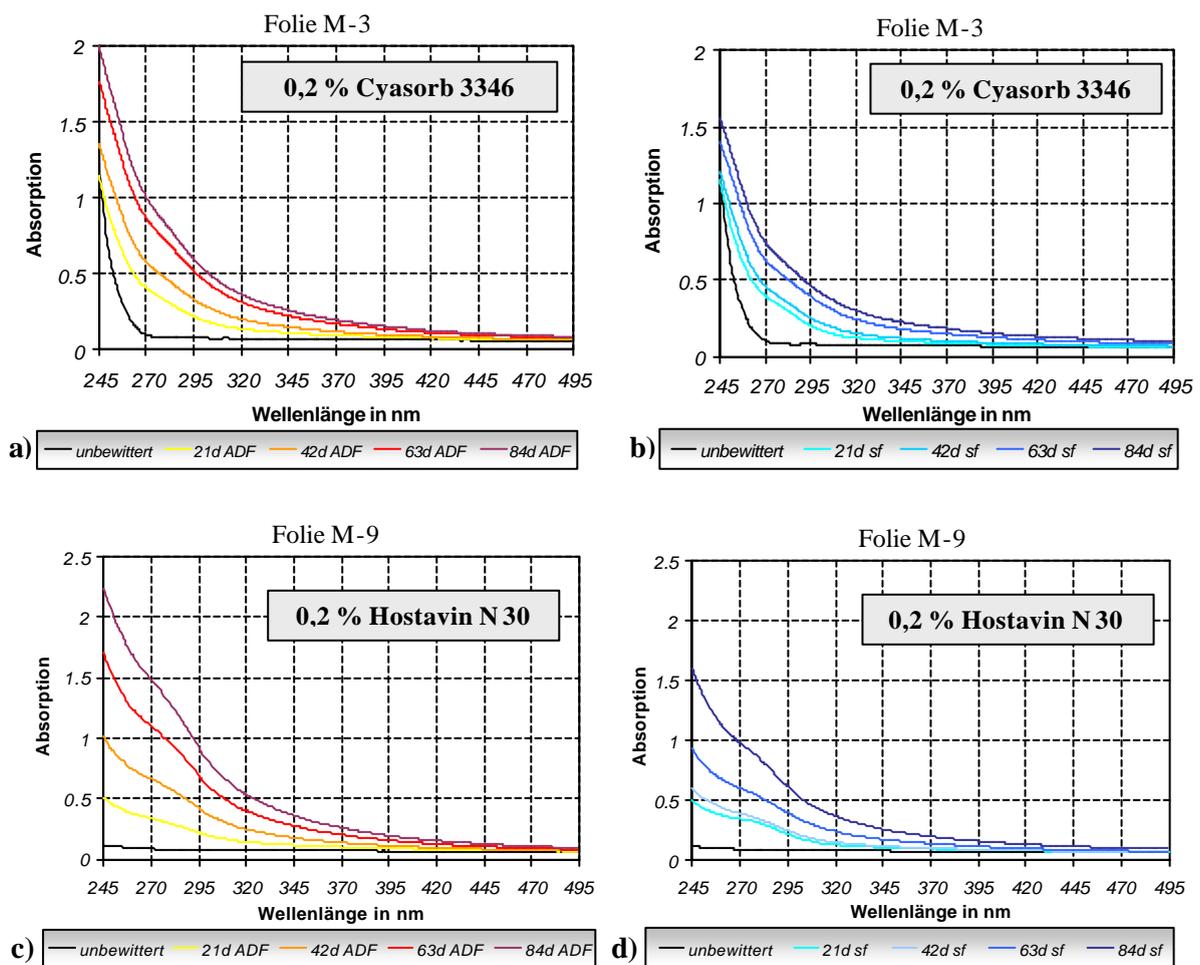


Abbildung 4.52: Veränderungen im Absorptionsverhalten im Verlauf des ADF-Tests (Diagramme a und c) bzw. der säurefreien Bewitterung (Diagramme b und d) am Beispiel der Folien M-3 und M-9,

(sf = säurefreie Bewitterung)

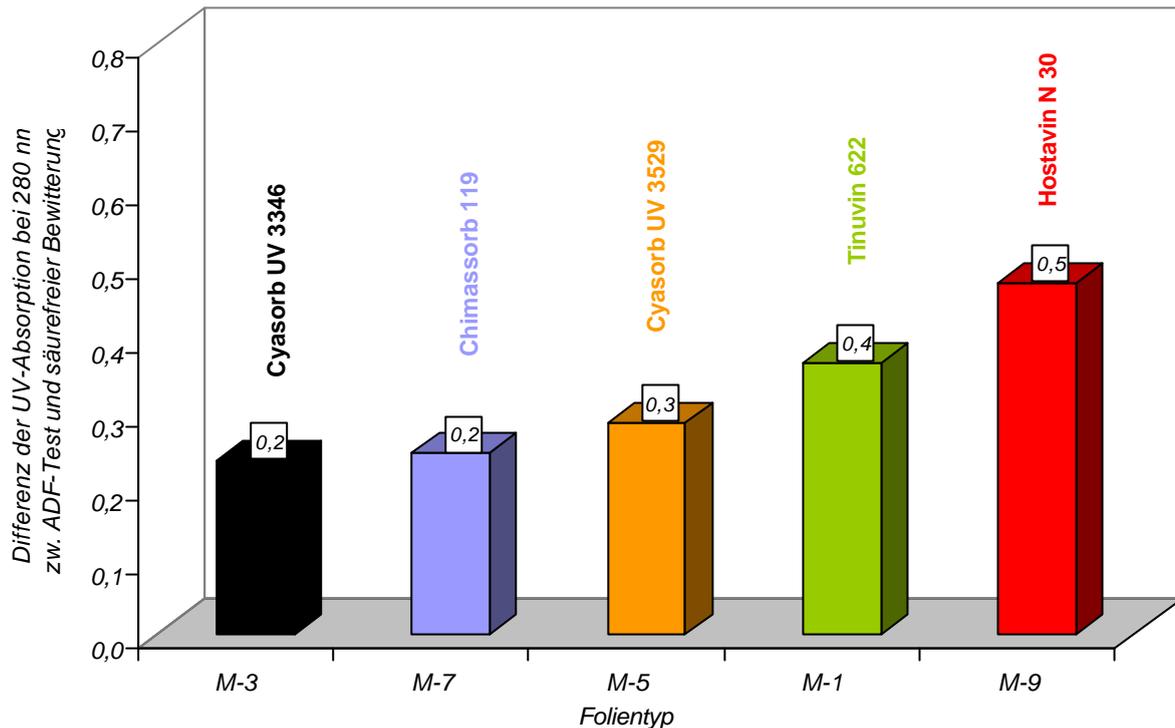


Abbildung 4.53: Zusätzlicher Säureeinfluss auf die Carbonylabsorptionsbande bei 280 nm in Abhängigkeit vom verwendeten HALS

In Abbildung 4.53 ist durch Differenzbildung aus den durch ADF-Test und säurefreier Bewitterung erhaltenen Absorptionswerten bei 280 nm des 84. Bewitterungstages der Säureeinfluss auf die Carbonylabsorption in Abhängigkeit vom verwendeten Stabilisator typ für die Modellfolien M-1 bis M-9 dargestellt. Die Werte wurden auf eine Stelle nach dem Komma gerundet.

Je mehr HALS durch die Einwirkung von Säure deaktiviert wird, desto schneller schreitet die Photooxidation der Polyethylenfolien voran und desto schneller wird eine bestimmte Konzentration an Carbonylgruppen erreicht. Da in der Regel ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Absorption besteht, spiegeln sich die Konzentrationsunterschiede an Carbonylgruppen in den in Abbildung 4.53 dargestellten Differenzen der Carbonylabsorption wider.

Cyasorb UV 3346 und Chimassorb 119 besitzen demnach die geringste Säureempfindlichkeit, da sich die Carbonylabsorption durch Säureeinwirkung nur um den Wert 0,2 im Vergleich zur säurefreien Bewitterung erhöht. Sie sollten somit die Polyethylenfolien am längsten vor der Photooxidation schützen. Die Säureempfindlichkeit der HALS-Stabilisatoren nimmt über Cyasorb UV 3529 und Tinuvin 622 bis Hostavin N 30 immer mehr zu,

wobei bei letzterem die Carbonylabsorption durch Säureeinwirkung bereits um den Wert 0,5 im Vergleich zur säurefreien Bewitterung erhöht ist. Die mit Hostavin N 30 stabilisierten Folien sollten somit die geringste Lebensdauer aufweisen.

Variation der Hostavin N 30 Konzentration

Um zu klären, wie sich ein zunehmender Stabilisatorgehalt auf das Transmissions- bzw. Absorptionsverhalten der PE-Folien auswirkt, wurden UV/VIS-Messungen im Bereich von 190 nm bis 500 nm an den Folien M-11 bis M-17, deren Hostavin N 30 Konzentration von 0 % bis 1 % variiert, durchgeführt. Zunächst wurde das Transmissions- bzw. Absorptionsverhalten der unbewitterten Folien M-11 bis M-17 untersucht (vgl. Abbildung 4.54).

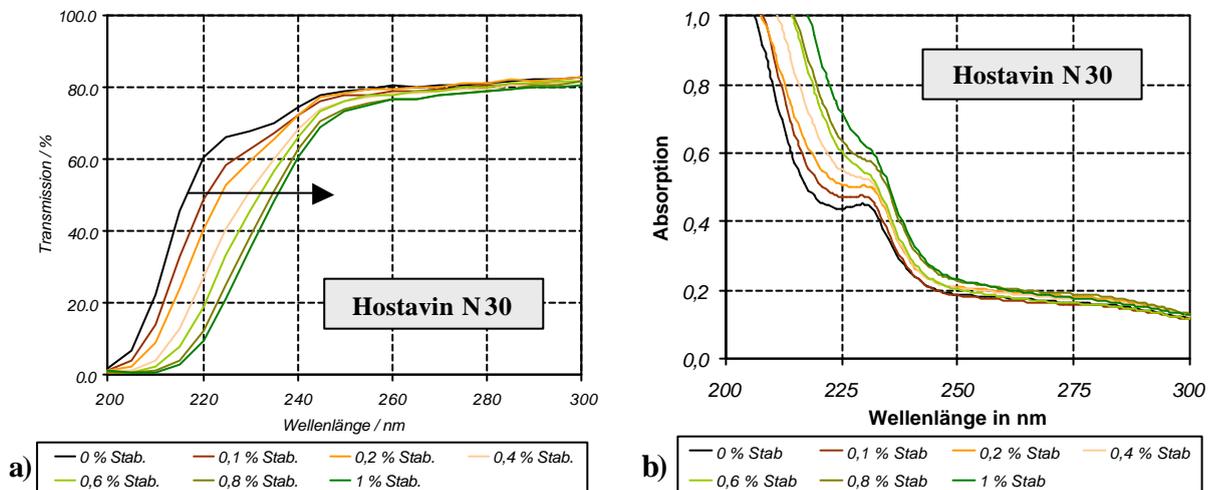


Abbildung 4.54: a) Transmissions- bzw. b) Absorptionsverhalten der unbewitterten Folien M-11 bis M-17

Beim Transmissionsverhalten (Diagramm a) zeigt sich ein systematischer Zusammenhang zwischen zunehmendem Stabilisatorgehalt und einer Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Wellenlängen (bathochromer Shift). Da Hostavin N 30 eine für tertiäre Amine charakteristische UV-Absorptionsbande bei ca. 230 nm (siehe Diagramm b) besitzt^[116], wird mit zunehmendem Stabilisatorgehalt immer mehr Licht dieser Wellenlänge herausgefiltert und die Absorptionskante verschiebt sich zu höheren Wellenlängen. In den Absorptionsspektren (Diagramm b) der unbewitterten Folien ist der lineare Zusammenhang zwischen Stabilisatorkonzentration und Absorptionsintensität im Wellenlängenbereich um 230 nm deutlich zu erkennen.

Der Einfluss künstlicher Bewitterung auf das Absorptionsverhalten von PE-Folien mit variiertem Hostavin N 30 – Gehalt ist in Abbildung 4.55 dargestellt. Mit abnehmender

Hostavin N 30 Konzentration beobachtet man eine Intensitätszunahme der Carbonylab-sorption bei 280 nm, d.h. die Konzentration an gebildeten Carbonylgruppen und damit die oxidative Schädigung der Folien nimmt mit abnehmender HALS-Konzentration zu.

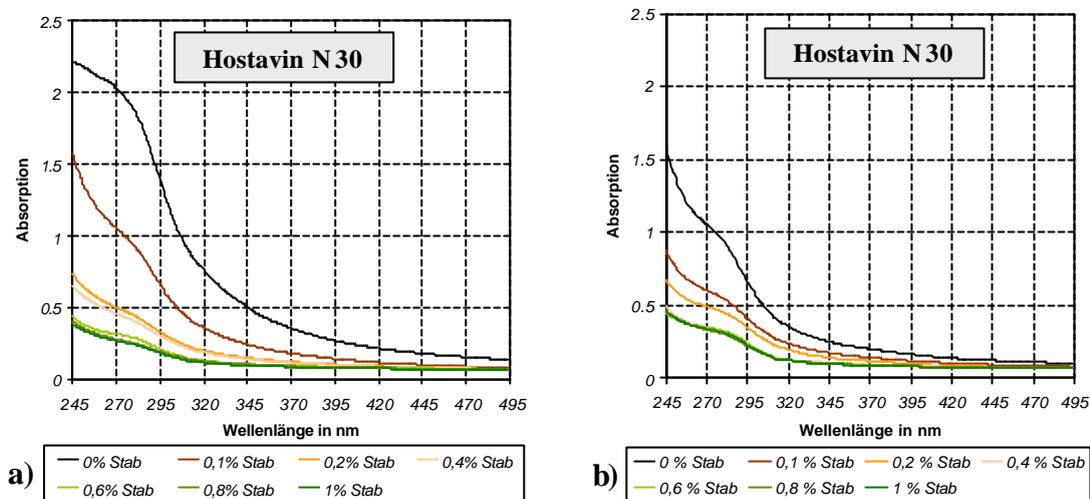


Abbildung 4.55: Absorptionsverhalten der Folien M-11 bis M-17 nach 84 Tagen ADF-Test (Diagramm a) bzw. säurefreier Bewitterung (Diagramm b)

Der ADF-Test verursacht mit seiner Säurebeanspruchung (vgl. Diagramm a) bei Polyethylenfolien mit Hostavin N 30 – Gehalten $\geq 0,4\%$ höhere Carbonylab-sorptionswerte als die säurefreie Bewitterung (vgl. Diagramm b).

In Abbildung 4.56 ist durch Differenzbildung aus den durch ADF-Test und säurefreier Bewitterung erhaltenen Absorptionswerten bei 280 nm des 84. Bewitterungstages der Säureeinfluss auf die Carbonylab-sorption in Abhängigkeit von der Stabilisatorkonzentration für die Modellfolien M-11 bis M-14 dargestellt.

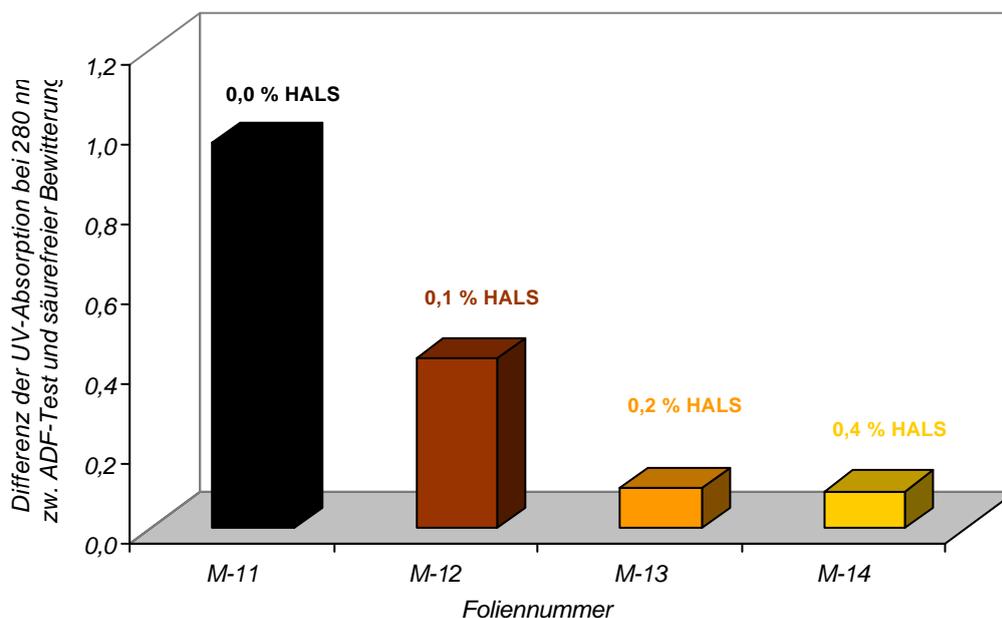


Abbildung 4.56: Säureeinfluss auf die Carbonylab-sorptionsbande bei 280 nm in Abhängigkeit von der Hostavin N 30 Konzentration

Da ab einem Stabilisatorgehalt von 0,4 % und höher keine Unterschiede in den Absorptionsspektren detektiert werden konnten, wurde auf die Darstellung der Werte für die Folien M-15 bis M-17 verzichtet.

4.4.2.3 Säureeinfluss auf das UV-Absorptionsverhalten der kommerziellen Folien

Aufgrund der komplexeren UV-Stabilisierung der kommerziellen Folien ist zu erwarten, dass die UV-Spektren bandenreicher sind als bei den Modellpolyethylenfolien.

Abbildung 4.57 zeigt die Absorptionsspektren der unbewitterten Folien T-2 und T-3 sowie das Absorptionsspektrum der Schadensfolie T-1.

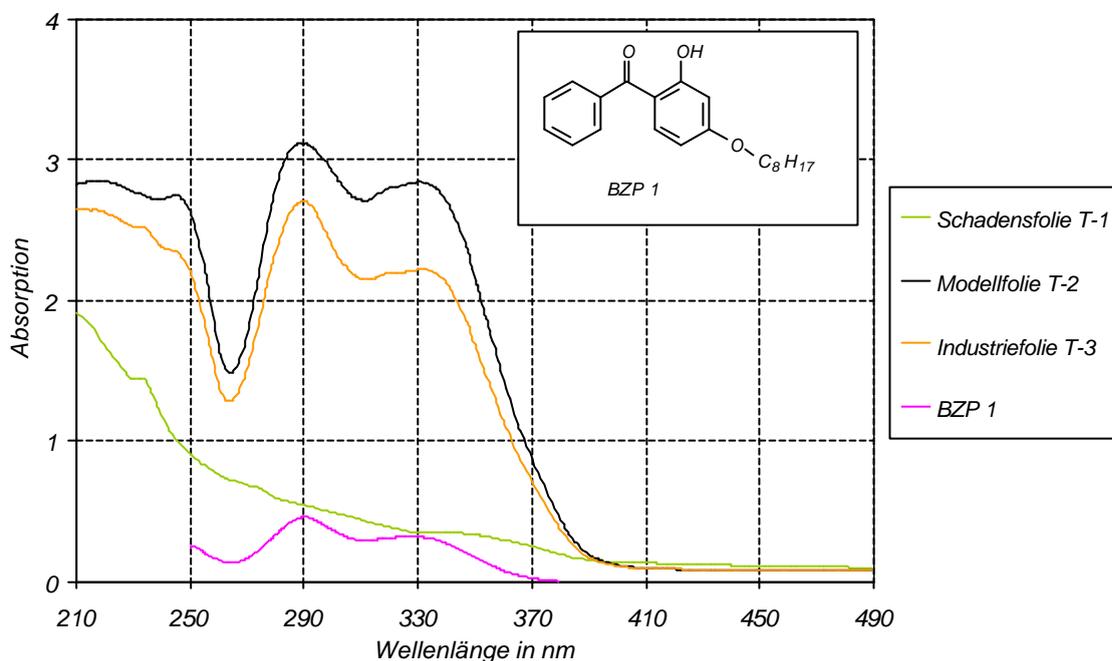


Abbildung 4.57: Absorptionsspektren der Folien T-1 bis T-3

Tatsächlich beobachtet man bei den unbewitterten Folien T-2 und T-3 ein erheblich komplexeres Spektrum mit drei deutlichen Absorptionsbanden bei 243 nm, 288 nm und 329 nm. Bei der Schadensfolie T-1 sind keine signifikanten Banden zu erkennen.

Die intensiven Absorptionsbanden bei 288 nm und 329 nm werden durch das in den Folien enthaltene Benzophenonderivat^[117] verursacht, bei dem es sich aufgrund der Bandenlage wahrscheinlich um 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon (**BZP 1**) handelt^[*].

Um Veränderungen im Absorptionsverhalten der kommerziellen Folien im Verlauf der künstlichen Bewitterung zu untersuchen, wurden UV/VIS-Messungen im Bereich von

[*] Die UV-Absorptionskurve des 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenons (BZP 1) wurde aus dem Datenblatt „CIBA® Chimassorb 81“ der Firma Ciba Specialty Chemicals entnommen.

200 nm bis 600 nm nach verschiedenen langen Bewitterungszeiten durchgeführt. Abbildung 4.58 zeigt das Absorptionsverhalten der kommerziellen Folie T-2 im Verlauf des ADF-Tests (Diagramm a) bzw. der säurefreien Bewitterung (Diagramm b).

Im Verlauf der künstlichen Bewitterung beobachtet man sowohl beim ADF-Test als auch bei der säurefreien Bewitterung eine rasche Intensitätsabnahme der Benzophenonbanden sowie eine leichte Verschiebung zu größeren Wellenlängen. Ursache hierfür kann eine Konzentrationsabnahme durch Migration und/oder ein chemischer Abbau des Benzophenonderivats sein.

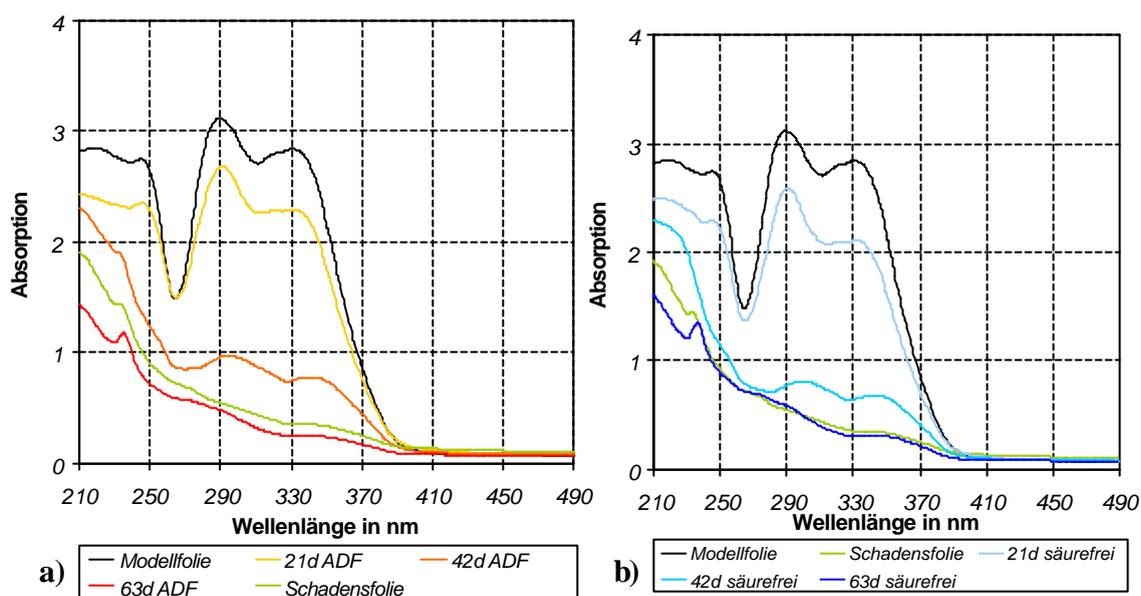


Abbildung 4.58: Absorptionsverhalten der Folie T-2 im Verlauf des ADF-Tests (Diagramm a) bzw. der säurefreien Bewitterung (Diagramm b); Vergleich mit Schadensfolie T-1

Nach 63 Tagen künstlicher Bewitterung ähnelt der Absorptionsverlauf annähernd dem der Schadensfolie T-1, die 20 Monate im Freiland bewittert wurde. Zur Erzeugung des annähernd gleichen optischen Absorptionsverhaltens benötigt man mit dem hier angewendeten künstlichen Bewitterungsverfahren also nur etwa 1/10 der Bewitterungsdauer im Vergleich zur Freilandalterung. Für die kommerzielle Folie T-3 ergeben sich ähnliche Ergebnisse, wobei die Anfangsintensität der Benzophenonbanden etwas geringer ist als bei der Modellfolie T-2 (siehe auch Abbildung 4.57). Auf eine Darstellung der UV-Spektren für Folie T-3 wurde aus Analogiegründen verzichtet.

Abbildung 4.59 zeigt das Absorptionsverhalten der unbewitterten mehrschichtigen kommerziellen Folien T-4 bis T-6, die für Gewächshauseindeckungen verwendet werden. Für

die Folien T-4 und T-5 erhält man die bereits bekannten Absorptionsbanden bei 288 nm und 329 nm für das in den Folien enthaltene Benzophenonderivat (**BZP 1**). Das Absorptionsspektrum der Folie T-6 zeigt zwei Absorptionsbanden bei 292 nm und 342 nm, die durch den in den Folien enthaltenen UV-Absorber auf Triazinbasis hervorgerufen werden ^[117].

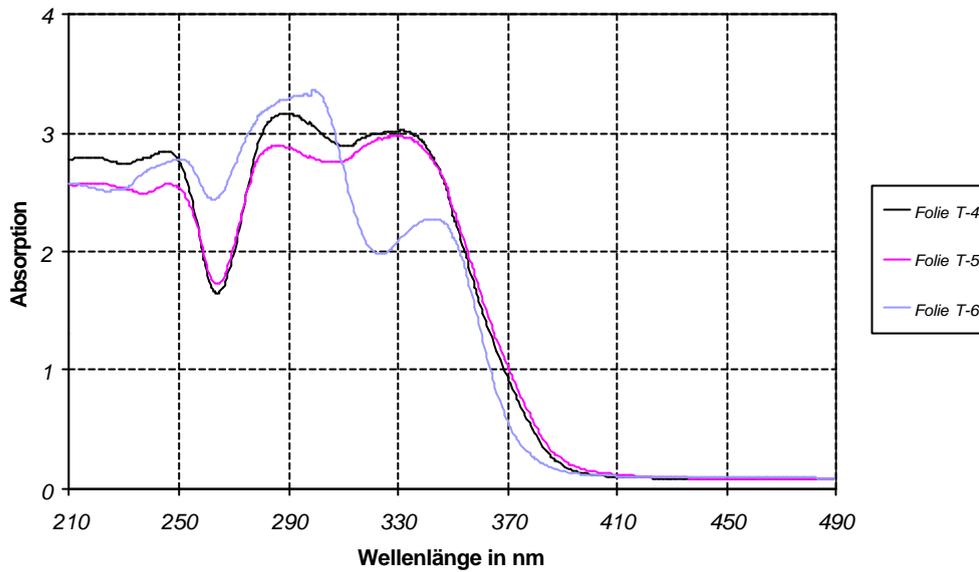


Abbildung 4.59: Absorptionsverhalten der unbewitterten kommerziellen Folien T-4 bis T-6

Das Absorptionsverhalten der Folien T-4 und T-5 im Verlauf der künstlichen Bewitterung ähnelt sehr dem Verhalten der Folie T-2 (siehe auch Abb. 4.58), da deren Folienzusammensetzungen nahezu identisch sind und nur geringfügige Unterschiede in den Beimengungen von Mineralstoffen bestehen. Daher wurde auf die Darstellung der Absorptionsspektren der Folien T-4 und T-5 verzichtet.

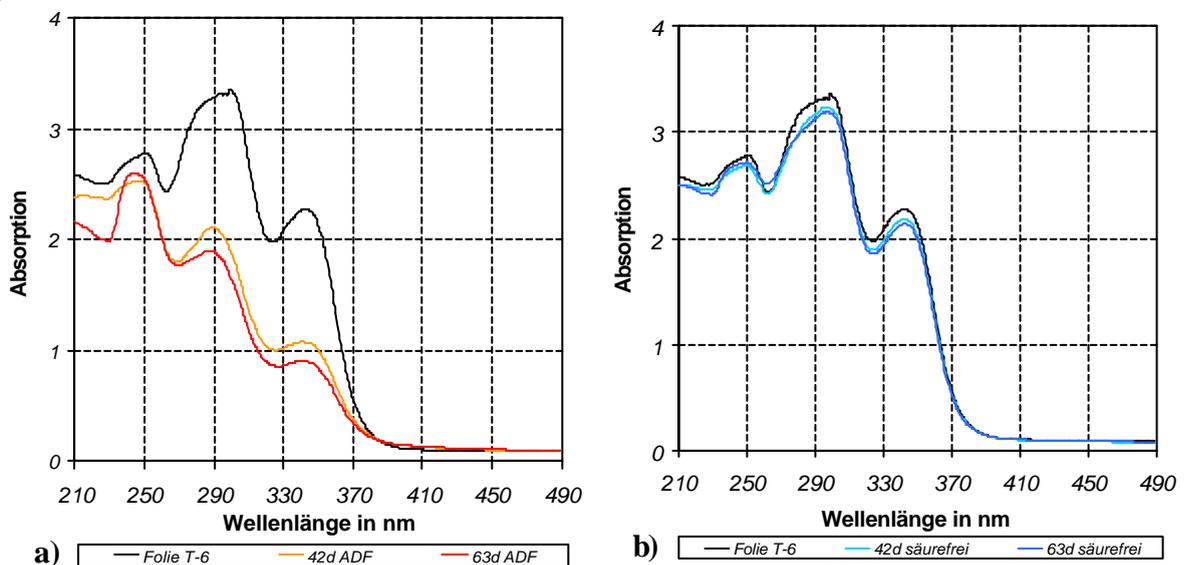


Abbildung 4.60: Absorptionsverhalten der Folie T-6 im Verlauf des a) ADF-Test bzw. b) der säurefreien Bewitterung

Abbildung 4.60 zeigt die Veränderungen im Absorptionsverhalten der Folie T6 im Verlauf der künstlichen Bewitterung. Während im Verlauf des ADF-Tests (Diagramm a) die Intensität der Absorptionsbanden bei 292 nm und 342 nm um 44 % bzw. 60 % abnimmt, beobachtet man während der säurefreien Bewitterung (Diagramm b) nur eine sehr schwache Intensitätsabnahme von ca. 5 %. Dies lässt den Schluss zu, dass der verwendete UV-Absorber auf Triazinbasis säureempfindlich ist und durch saure Bewitterung schneller chemisch abgebaut wird als bei einer säurefreien Bewitterung.

4.4.2.4 Untersuchungen zum UV-Absorptionsverhalten im Freiland bewitterter Polyethylenfolien

In Abbildung 4.61 wird anhand der Folien M-3 und M-9 das Absorptionsverhalten im Freiland bewitterter Polyethylenfolien (grüne Kurven) mit dem Absorptionsverhalten nach künstlicher saurer Bewitterung (ADF-Test) verglichen.

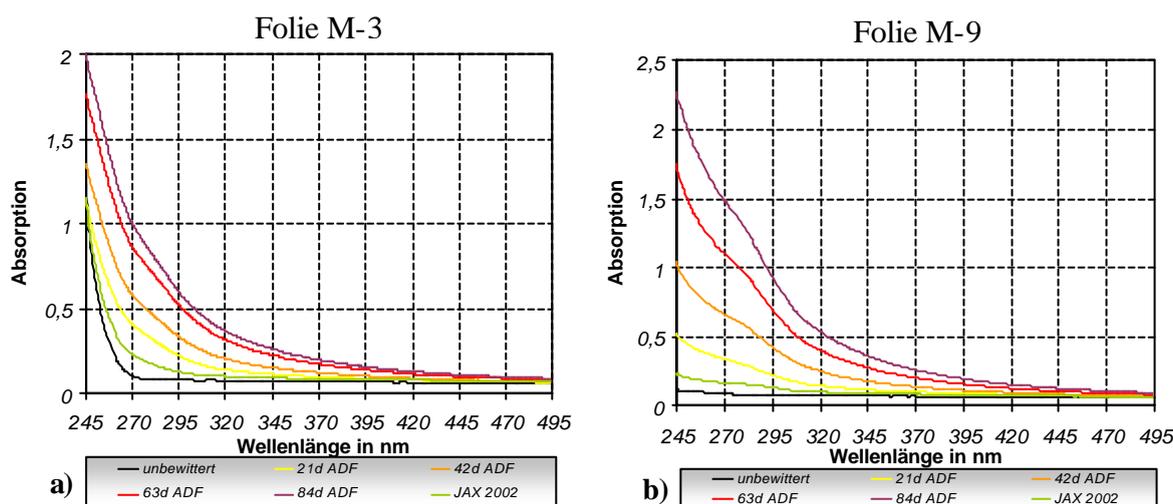


Abbildung 4.61: Vergleich des Absorptionsverhaltens nach ADF-Test und Freilandbewitterung am Beispiel der Folien M-3 (Diagramm a) und M-9 (Diagramm b); JAX 2002 = 14 Wochen Freilandbewitterung in Jacksonville

Die Absorptionskurven der 14 Wochen im Freiland bewitterten Folien liegen bei allen untersuchten Modellfolien M-1 bis M-10 jeweils deutlich unterhalb der Absorptionskurven, die nach 21-tägiger saurer Bewitterung mit ADF-Test gemessen wurden. Um das annähernd gleiche UV-Absorptionsverhalten der Folien wie im Freiland zu erzeugen, sind 21 Tage ADF-Test somit mehr als ausreichend. Durch das hier angewendete künstliche Bewitterungsverfahren lässt sich die Bewitterungsdauer somit um mindestens 79 % verkürzen.

Bei den kommerziellen Folien ergibt sich dagegen ein differenzierteres Bild. Wie bereits diskutiert wurde, liegen die charakteristischen Banden für den UV-Absorber auf Benzophenonbasis bei 288 nm und 330 nm, deren Intensitäten im Verlauf der künstlichen Bewitterung stetig abnehmen (siehe Abbildung 4.54).

Trägt man die Absorptionsintensitäten bei 288 nm und 330 nm der Folien T-2 bis T-5 gegen die Bewitterungszeiten auf, so erhält man die Abbildungen 4.62 bis 4.65.

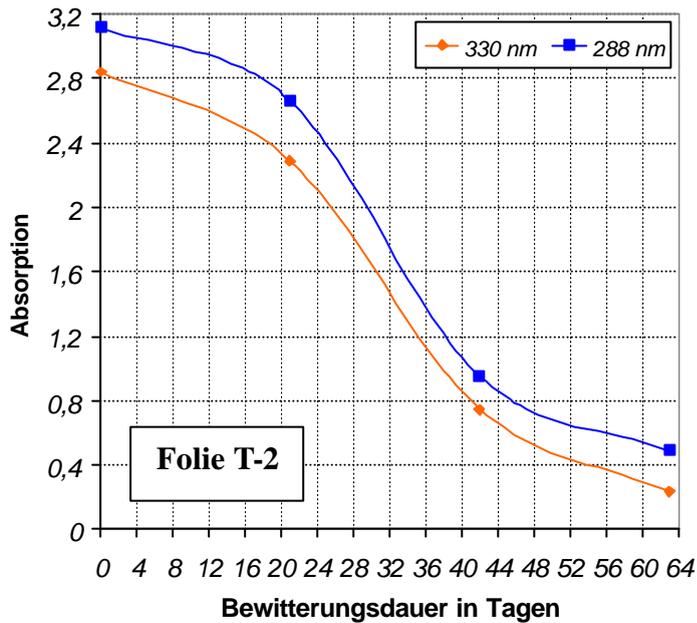


Abb. 4.62: Intensitätsabnahme der Benzophenonbanden im Verlauf des ADF-Tests bei Folie T-2

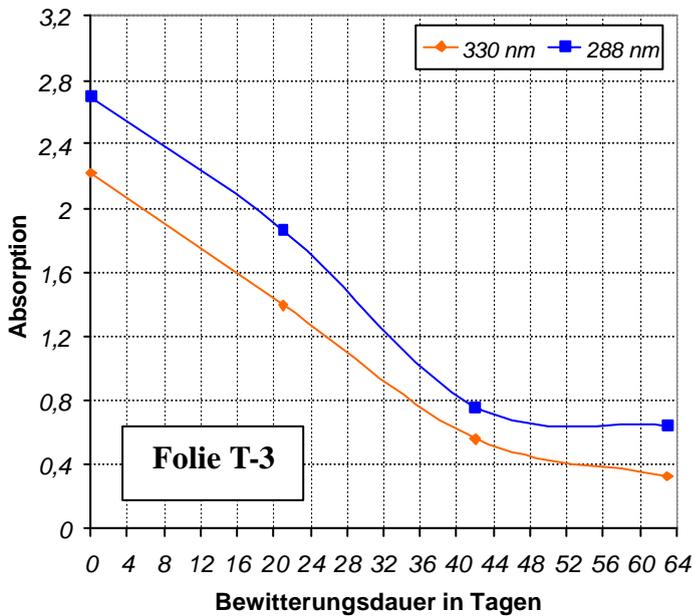


Abb. 4.63: Intensitätsabnahme der Benzophenonbanden im Verlauf des ADF-Tests bei Folie T-3

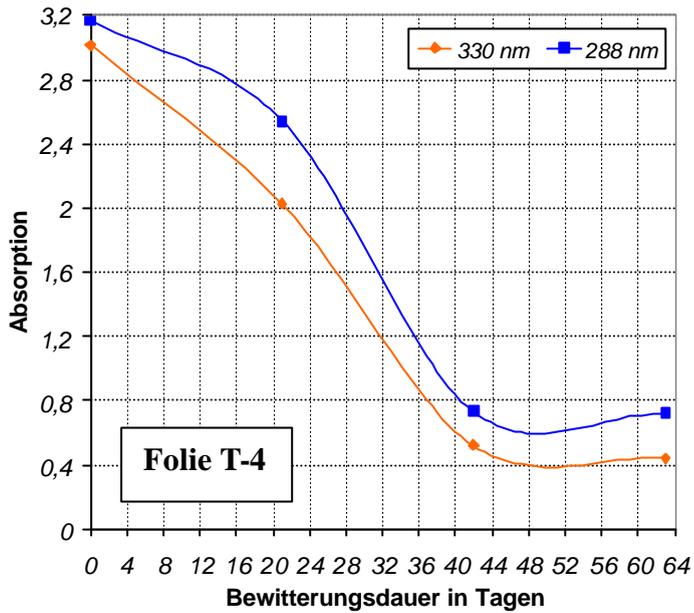


Abb. 4.64: Intensitätsabnahme der Benzophenonbanden im Verlauf des ADF-Tests bei Folie T-4

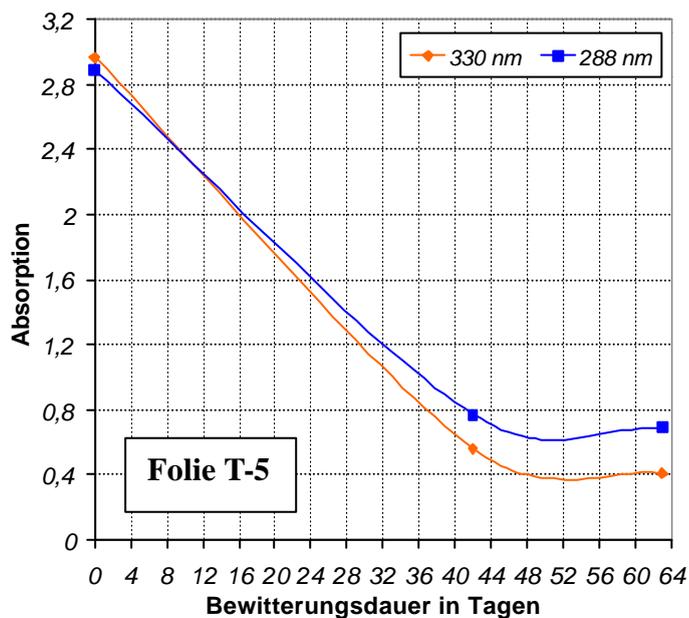


Abb. 4.65: Intensitätsabnahme der Benzophenonbanden im Verlauf des ADF-Tests bei Folie T-5

Man sieht deutlich, dass die Abnahme der Benzophenonkonzentration in den ersten 42 Tagen der künstlichen Bewitterung annähernd linear abnimmt und dann annähernd konstant bleibt.

Trägt man nun die gemessenen Absorptionswerte (Mittelwerte aus 6 Messungen) bei 288 nm und 330 nm (siehe Tabelle 4-8) der in Jacksonville bewitterten Folien T-2 bis T-5 in die entsprechenden Diagramme ein, so erhält man für jede Folie eine Korrelation zwischen ADF-Test und Freibewitterung in Jacksonville.

Folie	Absorption bei 288 nm	Absorption bei 330 nm
T-2	$0,72 \pm 0,04$	$0,66 \pm 0,04$
T-3	$0,75 \pm 0,04$	$0,67 \pm 0,05$
T-4	$0,79 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,03$
T-5	$1,10 \pm 0,07$	$0,93 \pm 0,05$

Tabelle 4-8: Absorptionsintensität bei 288 nm bzw. 330 nm der in Jacksonville bewitterten Folien T-2 bis T-5

Die Beanspruchung in Jacksonville entspricht verschiedenen langen Bewitterungszeiten des ADF-Tests für die Folien T-2 bis T-5. Dabei kommt man in Abhängigkeit von der verwendeten Absorptionswellenzahl (288 nm oder 330 nm) zu folgender Korrelation:

Folie	Absorption bei 288 nm		Absorption bei 330 nm	
T-2	98 d JAX 2002	47-50 d ADF	98 d JAX 2002	43-45 d ADF
T-3	98 d JAX 2002	41-44 d ADF	98 d JAX 2002	37-40 d ADF
T-4	98 d JAX 2002	40-42 d ADF	98 d JAX 2002	38-39 d ADF
T-5	98 d JAX 2002	32-35 d ADF	98 d JAX 2002	33-35 d ADF

Tabelle 4-9: Korrelation zwischen ADF-Test und Freilandbewitterung in Jacksonville 2002, (d = Tage und JAX = Jacksonville)

Im Vergleich zu der 14-wöchigen Freibewitterung ergeben sich für die Folien T-2 bis T-5 verschiedene Beschleunigungsfaktoren für die künstliche Alterung (siehe Tabelle 4-10). Die Werte der Beschleunigungsfaktoren wurden auf eine Stelle nach dem Komma gerundet. Bemerkenswert ist, dass man unabhängig von der verwendeten Absorptionswellenzahl die gleiche Korrelationsrangfolge der kommerziellen Folien T-2 bis T-5 untereinander erhält.

Folie	Beschleunigungsfaktoren (berechnet aus Abs. bei 288 nm)	Beschleunigungsfaktoren (berechnet aus Abs. bei 330 nm)
T-2	2,1-2,0	2,3-2,2
T-3	2,4-2,2	2,6-2,5
T-4	2,5-2,3	2,6-2,5
T-5	3,1-2,8	3,0-2,8

Tabelle 4-10: Beschleunigungsfaktoren für die künstliche Alterung im Vergleich zur Freibewitterung in Jacksonville im Jahr 2002

