

4.4.3 Chemilumineszenz

4.4.3.1 Grundlagen

Ein Molekül im elektronischen Grundzustand kann durch Energieabsorption in einen elektronisch angeregten Zustand übergehen. Die aufgenommene Energie kann zum einen in Form von Wärme (strahlungslose Deaktivierung) und zum anderen durch Emission von Licht (Lumineszenz) wieder abgegeben werden. Die Lumineszenz-Prozesse lassen sich nach der Art der Energiezufuhr einteilen in: Radiolumineszenz, Photolumineszenz, Elektrolumineszenz, Chemilumineszenz u.a.

Unter Chemilumineszenz versteht man Licht, das nach Anregung durch eine chemische Reaktion emittiert wird. Von einer großen Zahl organischer Materialien werden bereits bei Raumtemperatur durch Oxidation in geringer Menge Photonen emittiert, deren Wellenlängen zwischen 400 und 700 nm liegen, aber auch vom ultravioletten bis zum IR-Bereich reichen können^[118].

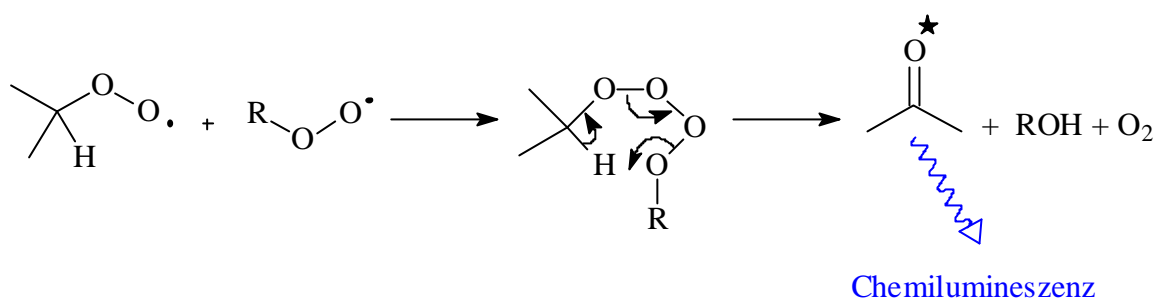
Um eine analytisch gut verwertbare Chemilumineszenz zu erhalten, muss das zu untersuchende Material mehrere Voraussetzungen erfüllen:

1. es muss Atome oder Moleküle enthalten, die sich unter den gegebenen Bedingungen in einen geeigneten elektronisch angeregten Zustand überführen lassen, z.B. in einen Carbonyl Tripletzustand, und
2. die Fluoreszenz-Quantenausbeute der angeregten Spezies muss möglichst hoch sein.

Bei der Mehrzahl der starken Chemilumineszenzen handelt es sich um Oxidationsreaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff. Die radikalische Autoxidation ist dabei die am häufigsten auftretende chemische Reaktion, die Chemilumineszenz anregt.

Die Chemilumineszenz (im folgenden CL genannt) eignet sich somit sehr gut als Untersuchungsmethode für Alterungsprozesse von Polymeren.

Die wahrscheinlichste lichtemittierende Reaktion für Kohlenwasserstoff-Polymere ist die Rekombination von zwei Alkylperoxyradikalen, die aus dem Radikalautoxidationsmechanismus entstanden sind (siehe Schema 2-1 in Kapitel 2). Sie stellt eine der Terminierungsreaktionen der radikalischen Kettenreaktion dar und lässt sich nach dem Russel-Mechanismus (siehe Schema 4-5) folgendermaßen formulieren^[119].



Schema 4-5: Russel-Mechanismus ^{[120],[121]}

Zwei Alkylperoxyradikale, von denen eines ein primäres oder sekundäres Radikal sein muss, rekombinieren zu einer Zwischenstufe, die über eine elektrozyklische Reaktion in eine angeregte Ketoverbindung, sowie in Sauerstoff und einen Alkohol zerfällt. Die angeregte Carbonylgruppe liegt im Triplettzustand vor. Gemäß dem Phosphoreszenzmechanismus kann sie nach Intersystem Crossing unter Aussendung eines Photons in den Singulett-Grundzustand relaxieren.

Neben der Rekombination zweier Alkylperoxyradikale werden noch weitere exotherme Reaktionen diskutiert, die die nötige Energie zur Erzeugung eines angeregten Carbonyl-Triplettzustandes liefern könnten ^{[122],[123]}.

Die schwache Lichtemission in der Größenordnung von einigen Photonen/s cm² bis zu einigen 1000 Photonen/s cm² (zum Vergleich: der Vollmond strahlt 6 • 10¹¹ Photonen/s cm² ab) ^[124] wird mit Hilfe eines Photomultipliers registriert. Bei durchsichtigen oder durchscheinenden Materialien wie den Polyethylenfolien stammt die CL sowohl von der Oberfläche als auch aus dem Inneren und ist der Probenmenge in etwa proportional, wobei mit abnehmendem Transmissionsgrad der CL-Emission aus den oberflächennahen Schichten relativ zu den entfernteren mehr Gewicht zukommt.

Für den Zusammenhang zwischen der molekular ablaufenden chemischen Reaktion und der makroskopisch messbaren CL-Emission ergibt sich:

$$I = G \phi v$$

mit I : CL Intensität

G : Gerätekonstante

ϕ : CL-Quantenausbeute (Zahl emittierter Photonen pro Zahl anregbarer Moleküle)

v : Reaktionsgeschwindigkeit

Die makroskopisch gemessene CL-Emission als Funktion der Zeit ist der molekularen Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion proportional, so dass die CL-Intensität die Oxidierbarkeit einer Probe charakterisiert. Abbildung 4.66 zeigt den schematischen Verlauf eines Chemilumineszenz Experimentes ^[125].

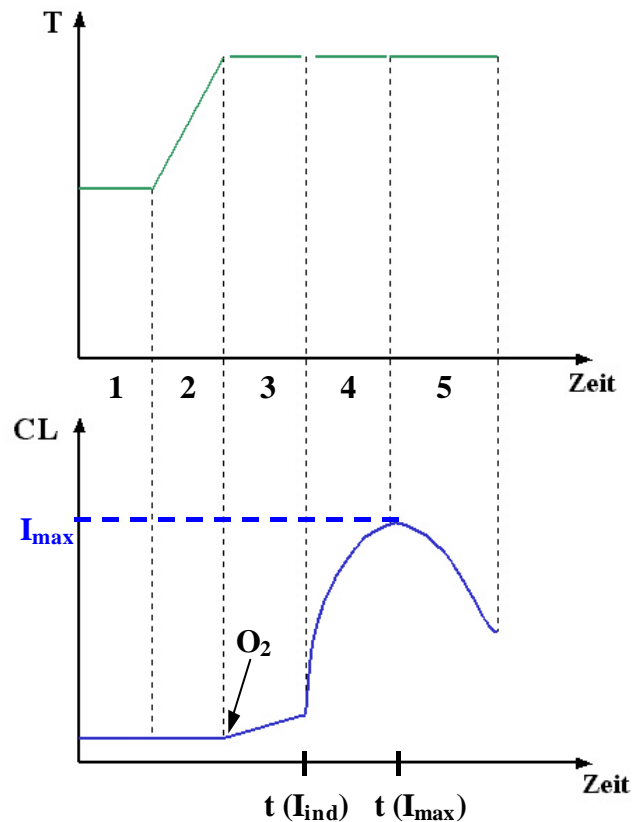


Abbildung 4.66: Schematischer Verlauf eines CL-Experimentes

Eine auf Raumtemperatur befindliche Polymerprobe wird in eine gasdichte Zelle platziert (1). Die Chemilumineszenz Emission ist auf einem Minimum. Die Probe wird dann auf ein erhöhtes Temperaturniveau erhitzt (2). Hierbei wird mit dem Inertgas Stickstoff gespült. Die CL Emission bleibt dabei auf dem Minimum-Niveau. Eine eventuell in dieser Phase auftretende CL-Emission ist auf Reaktionen mit im Material verbliebenen Restsauerstoff oder den Zerfall von Peroxiden zurückzuführen. Wenn das konstante Temperaturniveau – im Fall der Polyethylenfolien 445 Kelvin – erreicht ist, wird die Gasversorgung auf Sauerstoff oder Luft umgestellt (3). In dieser Phase beginnt die Probe zu oxidieren, zeigt aber noch eine Stabilisierung gegen Oxidation, da die sich bildenden Peroxiradikale effektiv durch den Stabilisator abgefangen werden. Es ergibt sich eine für die Stabilisierung charakteristische Induktionszeit. Mit dem Verbrauch des Stabilisators steigt die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion schließlich sprunghaft bis zum Maximum an (4). Dies hat

ein Anwachsen der Radikalkonzentration zur Folge, welche wiederum die Anzahl der Terminierungsreaktionen erhöht. Durch Vorgänge wie das Verarmen eines der Reaktionspartner (Polymer oder Sauerstoff) oder erhöhte Lichtabsorption der sich verfärbenden Probe kommt es in (5) schließlich zu einer Abnahme der Chemilumineszenz Emission.

Als auswertbare Größen der gemessenen CL Kurve ergeben sich:

- die Höhe des Emissionsmaximums I_{\max}
- die Induktionszeit $t(I_{\text{ind}})$
- die Zeit bis zum Erreichen des Maximums $t(I_{\max})$.

Die in dieser Arbeit verfolgte Strategie der CL-Messungen besteht darin, den Einfluss einer vorangegangenen definierten klimatischen Belastung auf die verbleibende Stabilisierung des Probenmaterials zu untersuchen.

4.4.3.2 Chemilumineszenz Untersuchungen an Modellfolien

Um den Einfluss unterschiedlicher HALS-Stabilisatoren sowie unterschiedlicher HALS-Konzentrationen auf die CL-Emission zu untersuchen, wurden CL-Messungen an den unbewitterten Modellfolien M-7 bis M-10 sowie an einer unstabilisierten, unbewitterten PE-LD Folie durchgeführt (siehe Abb. 4.67).

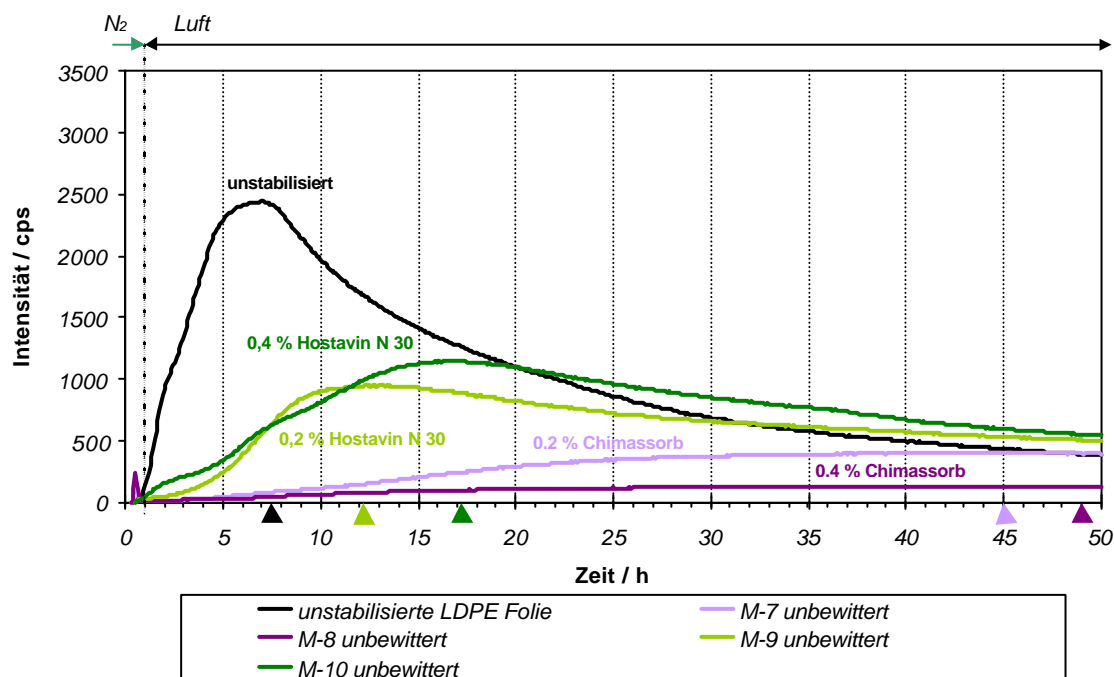


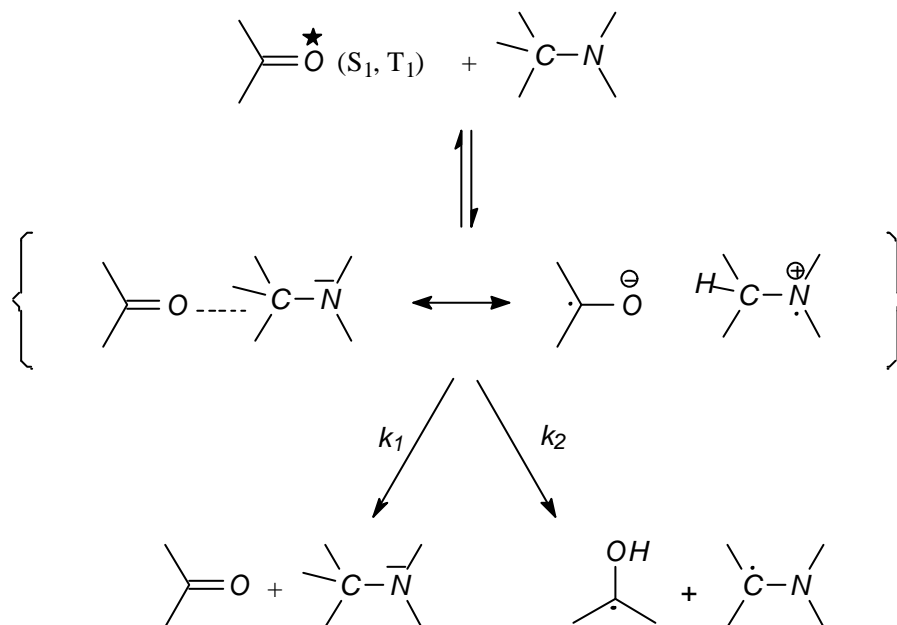
Abbildung 4.67: Chemilumineszenz Messungen an unbewitterten, mit HALS stabilisierten Modellfolien sowie an einer unbewitterten, unstabilisierten PE-LD Folie

Die Zeiten bis zum Erreichen des Intensitätsmaximums t (I_{\max}) sind jeweils durch farbige Dreiecke markiert. Die ungestabilisierte PE-LD Folie erreicht bereits nach sieben Stunden ihr CL-Intensitätsmaximum von ca. 2500 Photonen pro Sekunde, d.h. sie besitzt nur eine geringe Oxidationsstabilität.

Bei den mit HALS stabilisierten Modellfolien sind drei Effekte zu erkennen:

1. Durch die Zugabe eines HALS wird die Höhe des Emissionsmaximums deutlich erniedrigt, d.h. die Oxidationsstabilität wird verbessert.
2. Durch eine Erhöhung der HALS-Konzentration wird die Zeit bis zum Erreichen des Intensitätsmaximums t (I_{\max}) zu höheren Werten verschoben.
3. Je nach verwendeten HALS-Stabilisator (Hostavin N 30 oder Chimassorb 119) ist das Ausmaß der Effekte 1) und 2) unterschiedlich.

Diese drei Effekte lassen sich darauf zurückführen, dass HALS-Stabilisatoren angeregte Ketoverbindungen (Singulett- oder Triplettzustand) durch Bildung von Charge-Transfer-Komplexen deaktivieren bzw. quenchen können. Das elektrophile halbbesetzte Sauerstoff-n-Orbital der Ketoverbindung fungiert dabei als Elektronenakzeptor während das einsame Elektronenpaar des Amins als Elektronendonator wirkt (siehe Schema 4-6) ^[126].



Schema 4-6: Deaktivierung angeregter Ketoverbindungen durch HALS

Im Anschluss daran erfolgt entweder die Relaxation in den Grundzustand (k_1) oder ein Wasserstofftransfer mit Bildung von Radikalen (k_2). Welche Reaktion bevorzugt abläuft hängt von der Struktur des Amins und der Carbonylkomponente ab.

CL-Untersuchungen an künstlich bewitterten Modellfolien

Im Folgenden wird der Einfluss der künstlichen Bewitterung auf die Oxidationsstabilität der mit HALS stabilisierten Modellfolien dargestellt.

In der Abbildung 4.68 sind die Ergebnisse der Chemilumineszenz Untersuchungen an Folie M-9 zusammengestellt. Das Folienmaterial wurde unterschiedlich lange dem ADF-Test (Diagramm a) bzw. der säurefreien Bewitterung (Diagramm b) unterzogen und anschließend mit Hilfe der Chemilumineszenz auf seine oxidative Schädigung hin untersucht. Die farbigen Dreiecke markieren dabei wiederum die Zeiten bis zum Erreichen des Intensitätsmaximums $t(I_{\max})$.

Man sieht deutlich, dass sich mit zunehmender Bewitterungsdauer das Intensitätsmaximum zu immer kürzeren Zeiten $t(I_{\max})$ verschiebt. Dies gilt sowohl für die mit ADF-Test als auch für die säurefrei bewitterten Folien. Die Höhe des Emissionsmaximums I_{\max} nimmt mit zunehmender Bewitterungsdauer zunächst zu, d.h. die Geschwindigkeit der ablaufenden Oxidationsreaktion erhöht sich. Im weiteren Bewitterungsverlauf nimmt die Höhe des Emissionsmaximums durch Verarmung an oxidationsfähigem Material an der Folienoberfläche allmählich wieder ab.

Bei den säurefrei bewitterten Folien zeigt sich für kurze Bewitterungszeiten bis zu einer Grenze von etwa 16 Tagen Bewitterungsdauer ein überraschendes Verhalten: bis etwa zu dieser Grenze zeigt sich praktisch kein Effekt zunehmender Bewitterungsdauer. Die Oxidationsstabilität ist sogar schlechter als die der mit Säure (ADF-Test) bewitterten Proben gleicher Bewitterungsdauer. Erst über 21 Tage Bewitterung hinaus ergibt sich die erwartete schlechtere Reststabilisierung für die säurebenässten Proben gegenüber den säurefrei bewitterten.

Möglicherweise kommt es zu einer säurekatalysierten Vernetzung des Probenmaterials, die zunächst über den Polymerabbau dominiert, während nach etwa 21 Bewitterungstagen der Polymerabbau die Oberhand gewinnt.

Alle CL-Kurven in Abb. 4.68 besitzen einen mehr oder weniger deutlichen zweifach sigmoidalen Verlauf, welcher besonders deutlich an der roten Kurve (8 Tage ADF-Test) in Diagramm a) zu erkennen ist. Der zweifach sigmoidale Verlauf deutet auf zwei unterschiedliche Oxidationsprozesse mit verschiedenen Oxidationsgeschwindigkeiten hin^[127].

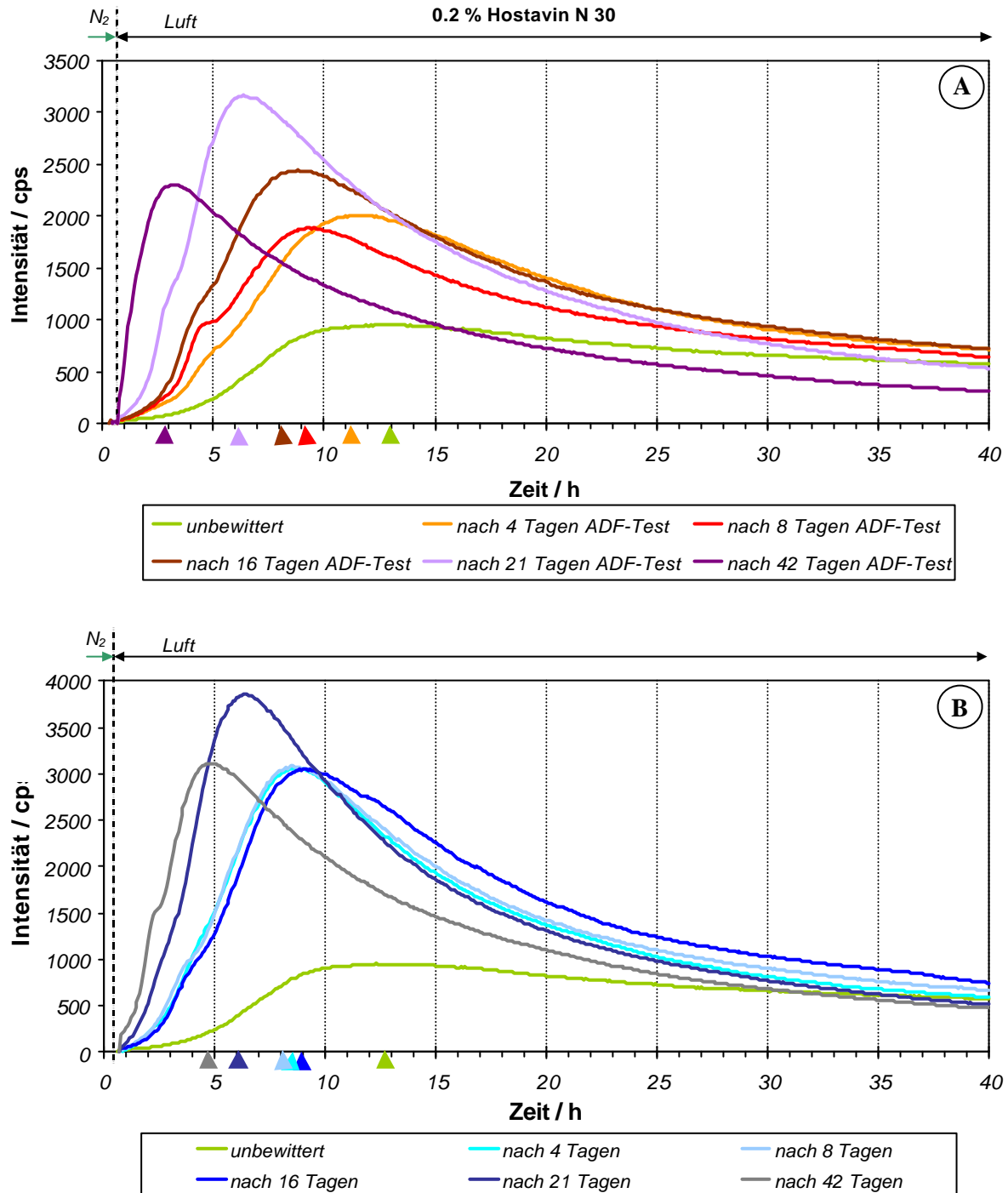
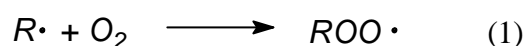


Abbildung 4.68: Chemilumineszenz Messungen an Folie M-9 im Verlauf des ADF-Tests (Diagramm a) bzw. der säurefreien Bewitterung (Diagramm b)

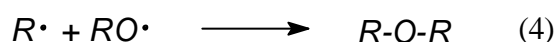
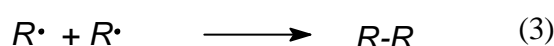
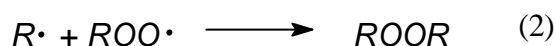
Der zweifach sigmoidale Verlauf lässt sich wie folgt erklären:

In der ersten Phase der Messung reagiert der Großteil der durch H-Abstraktion gebildeten Alkylradikale mit dem ausreichend zur Verfügung stehenden Sauerstoff zu Peroxyradikalen (Rk.1) und die Autoxidationsreaktionen (siehe Schema 2-1) laufen an.



Die Oxidationsgeschwindigkeit steigt aufgrund des selbstbeschleunigenden Autoxidationsmechanismus immer mehr an, bis der Punkt erreicht wird, an dem nicht mehr genügend schnell ausreichend Sauerstoff zum Reaktionsgeschehen transportiert werden kann. Das Reaktionsgeschehen wird nun durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in das Polymermaterial kontrolliert und die Oxidationsgeschwindigkeit verlangsamt sich. Dies macht sich durch einen Wendepunkt in der CL-Kurve bemerkbar.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 diskutiert wurde, gewinnen die Kettenabbruchsreaktionen bei unzureichendem Sauerstoffangebot an Bedeutung. Die gebildeten Alkylradikale rekombinieren mit anderen radikalischen Spezies, was intermolekular zur Quervernetzung bzw. zur Verzweigung von Polymerketten (Rk.3 und Rk.4) führt.



Die Quervernetzung und Verzweigung von Polymerketten führt aber wiederum zu einer höheren Konzentration von mit relativ geringer Energie abstraktionsfähigen tertiären H Atomen, wodurch die Oxidationsgeschwindigkeit allmählich wieder ansteigen kann.

Nach Broska und Rychly^[127] zeigt Polyethylen somit zwei Phasen der Oxidation, die sich in dem zweifach sigmoidalen Verlauf der Kurve widerspiegeln. Das schnelle Anwachsen der Oxidationsgeschwindigkeit in der ersten Phase der Messung lässt sich mit der schnellen Oxidation der Polymeroberfläche in Verbindung bringen, wohingegen die Oxidation des Kernmaterials auf die diffusionskontrollierte Oxidation in der zweiten Messphase zurückzuführen ist.

In Abbildung 4.69 sind die CL-Ergebnisse der mit ADF-Test bewitterten Folien M-10, die 0,4 % Hostavin N 30 enthalten, zusammengestellt. Auch hier markieren die farbigen Dreiecke jeweils die Zeiten bis zum Erreichen des Intensitätsmaximums $t(I_{\max})$.

Mit zunehmender Bewitterungsdauer verschiebt sich das Intensitätsmaximum wie bei Folie M-9 zu immer kürzeren Zeiten $t(I_{\max})$. Die Emissionsmaxima liegen bei gleicher Bewitte-

ungsdauer jedoch deutlich niedriger als bei Folie M-9. Dies ist auf eine geringere oxidative Schädigung aufgrund der höheren HALS-Konzentration zurückzuführen.

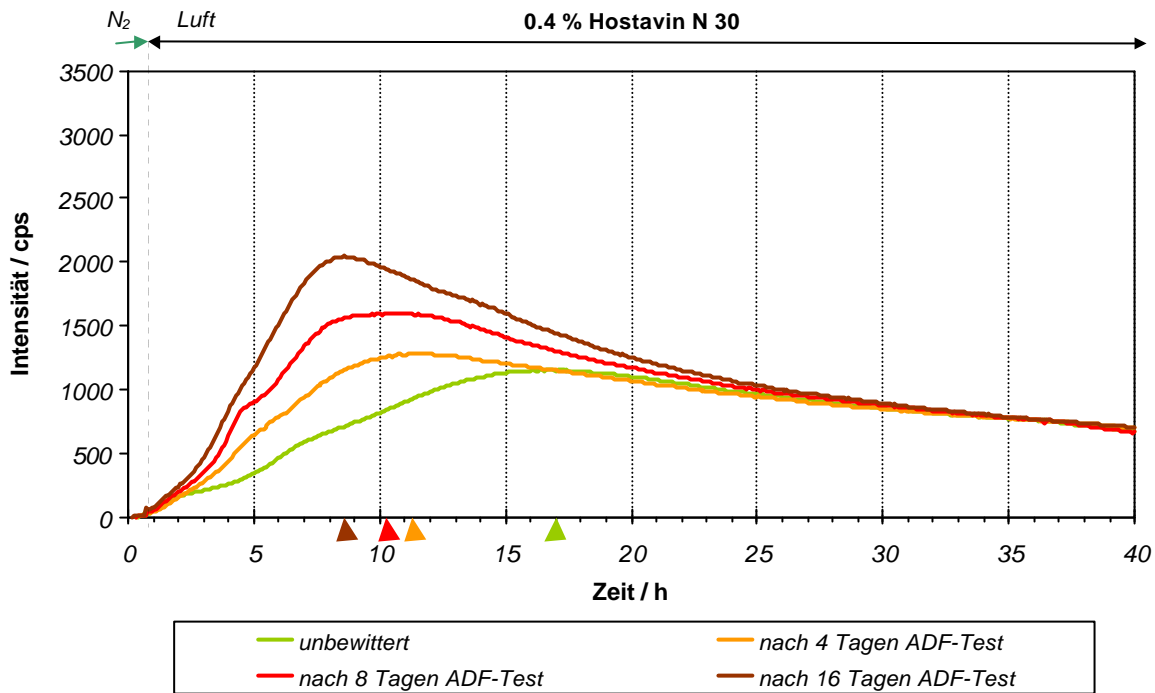


Abb. 4.69: Chemilumineszenz Untersuchungen an Folie M-10 im Verlauf des ADF-Tests

Abbildung 4.70 fasst die Chemilumineszenz Untersuchungen an den Folien M-7 (0,2 % Chimassorb 119) im Verlauf des ADF-Tests (Diagramm a) bzw. der säurefreien Bewitterung (Diagramm b) zusammen. Die Zeiten bis zum Erreichen des Intensitätsmaximums (t_{max}) sind wiederum durch farbige Dreiecke markiert. Analog zu den vorherigen Messungen verschiebt sich das Intensitätsmaximum mit zunehmender Bewitterungsdauer zu immer kürzeren Zeiten t_{max} . Auch hier zeigt sich wieder das abweichende Verhalten der säurefrei bewitterten Folien für kurze Bewitterungszeiten.

Die Emissionsmaxima liegen bei gleicher Bewitterungsdauer qualitativ deutlich niedriger als bei Folie M-9, d.h. die oxidative Schädigung der Folien M-7 ist noch nicht so weit vorangeschritten. Da die Folien M-7 und M-9 mit unterschiedlichen HALS-Stabilisatoren stabilisiert sind, ist eine quantitative Auswertung der Höhe der CL-Emissionen aufgrund der möglicherweise unterschiedlichen Quantenausbeute schwierig. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die Vergleichbarkeit des CL-Intensitätsverlaufes über der Zeit.

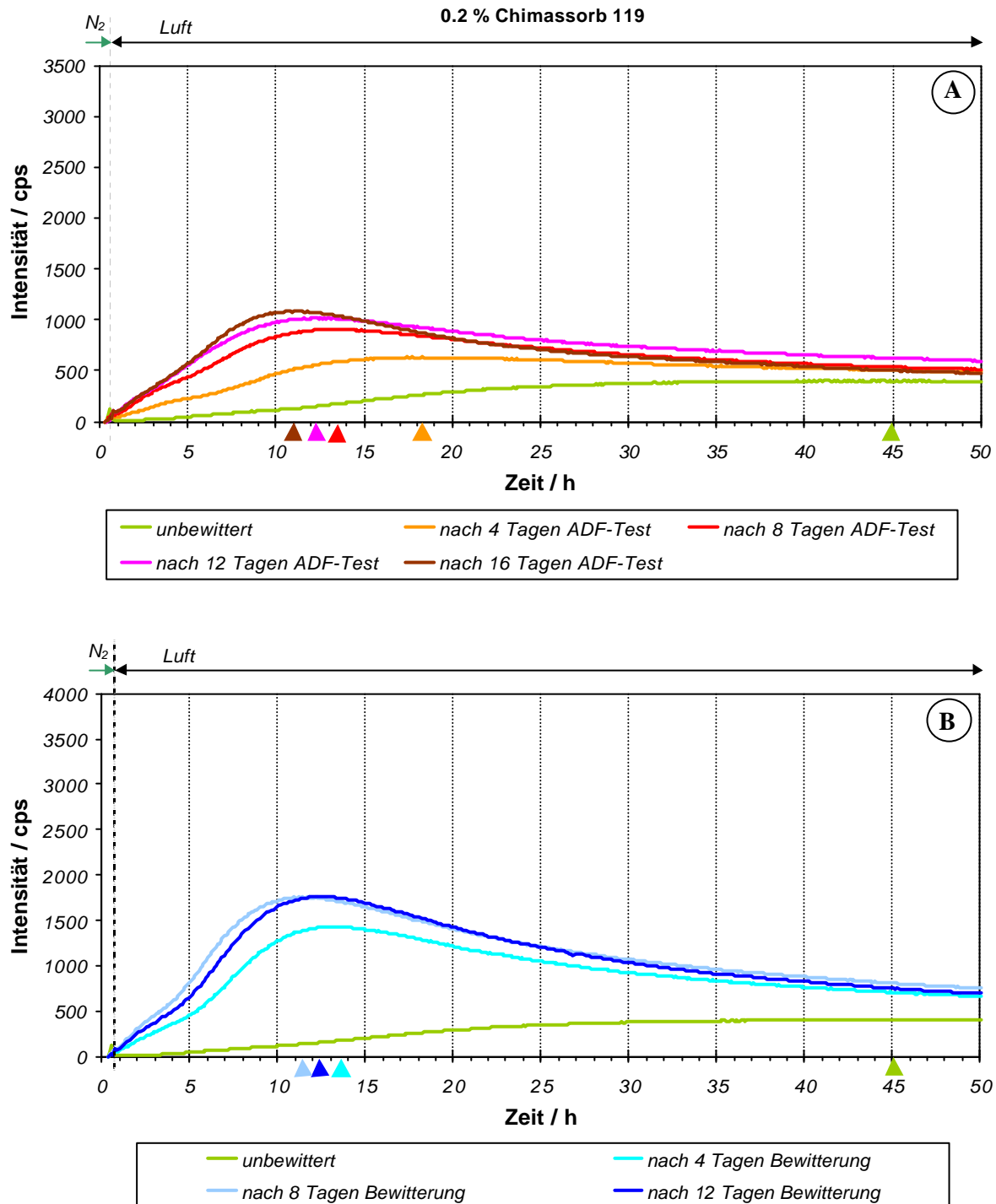


Abbildung 4.70: Chemilumineszenz Untersuchungen an Folie M-7 im Verlauf des ADF-Tests (Diagramm a) bzw. der säurefreien Bewitterung (Diagramm b)

CL-Untersuchungen an freibewitterten Modellfolien

Zum Vergleich zur künstlichen Bewitterung wurden an den in Jacksonville (JAX 2002) freibewitterten Modellfolien M-7 bis M-10 ebenfalls CL-Messungen durchgeführt (siehe Abb. 4.71).

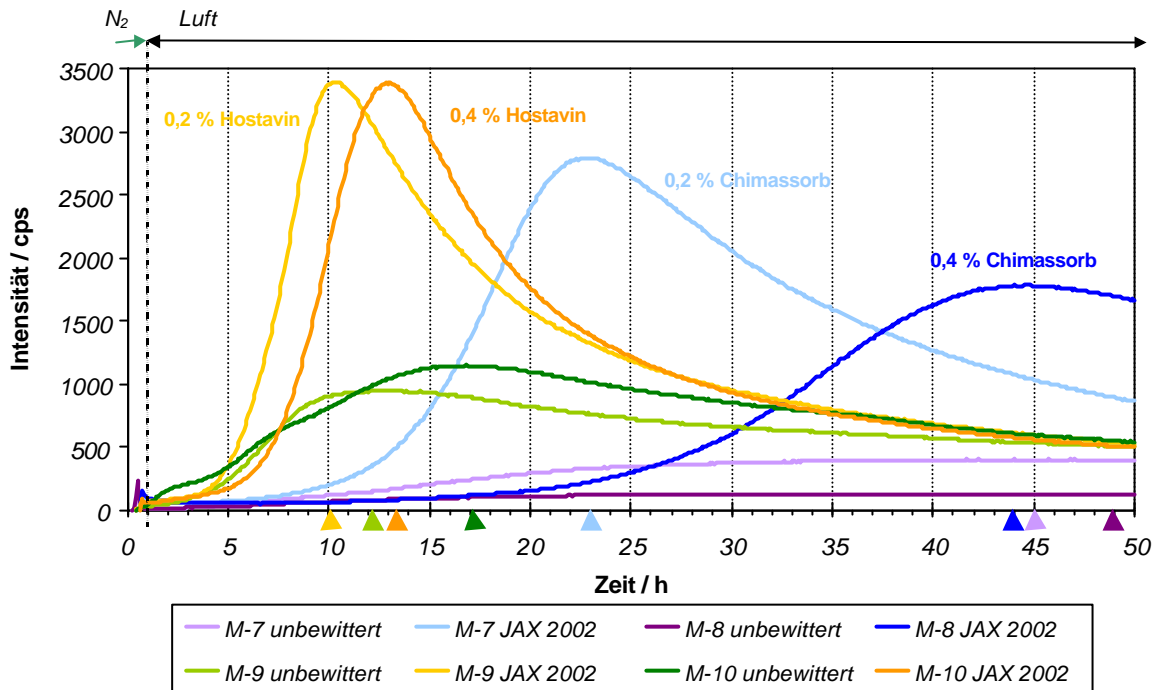


Abbildung 4.71: CL-Messungen an den in Jacksonville freibewitterten Modellfolien M-7 bis M-10

Die mit Chimassorb 119 stabilisierten Modellfolien zeigen eine bessere Oxidationsstabilität im Vergleich zu den mit Hostavin N 30 stabilisierten Folien, da die Intensitätsmaxima I_{max} nach längerer Messzeit erreicht werden. Auch bei der Freibewitterung in Jacksonville führt eine Erhöhung der HALS-Konzentration zu einer zeitlichen Verzögerung des CL-Intensitätsmaximums.

Um eine zeitliche Relation zwischen den im Freiland bewitterten und den künstlich mit Säure bewitterten Modellfolien herzustellen, sind in Tabelle 4-11 die Zeiten bis zum Erreichen des jeweiligen Intensitätsmaximums $t(I_{max})$ zusammengestellt.

Während sich für die Folie M-9 bezüglich der $t(I_{max})$ -Werte folgende Reihenfolge ergibt:

$$\text{unbewittert} > 4\text{d ADF} > \text{JAX 2002} > 8\text{d ADF},$$

findet man für die Folien M-7, M-8 und M-10 bezüglich der $t(I_{max})$ -Werte die Reihenfolge

$$\text{unbewittert} > \text{JAX 2002} > 4\text{d ADF} > 8\text{d ADF}.$$

Ungefähr 6 Tage ADF-Test für Folie M-9 bzw. weniger als 4 Tage ADF-Test für die Folien M-7, M-8 und M-10 reichen somit aus, um den annähernd gleichen Grad an oxidativer Schädigung bezüglich der CL-Intensität zu erzeugen wie 98 Tage Freibewitterung in Jacksonville. Daraus ergibt sich ein Beschleunigungsfaktor von ca. 16 bzw. ein Beschleunigungsfaktor von ca. 33-49 für die künstliche Alterung mit ADF-Test gegenüber der Freibewitterung.

Foliennummer	t (I_{\max}) unbewittert	t (I_{\max}) nach 4 d ADF	t (I_{\max}) nach 8 d ADF	t (I_{\max}) JAX 2002
M-7	45	18,3	13,5	22,9
M-8	49	17,7	15,1	44,6
M-9	13	11,5	9,3	10,5
M-10	16,8	11,6	10,5	13,0

Tabelle 4-11: Zusammenstellung der t (I_{\max})-Werte der im Freiland bzw. künstlich bewitterten Modellfolien

4.4.3.3 Chemilumineszenz Untersuchungen an kommerziellen Folien

In Abbildung 4.72 sind die Ergebnisse der Chemilumineszenz Untersuchungen an den Folien T-1 und T-3 zusammengestellt. Die HALS-Konzentration liegt für beide Folien bei 1,2 % Hostavin N 30.

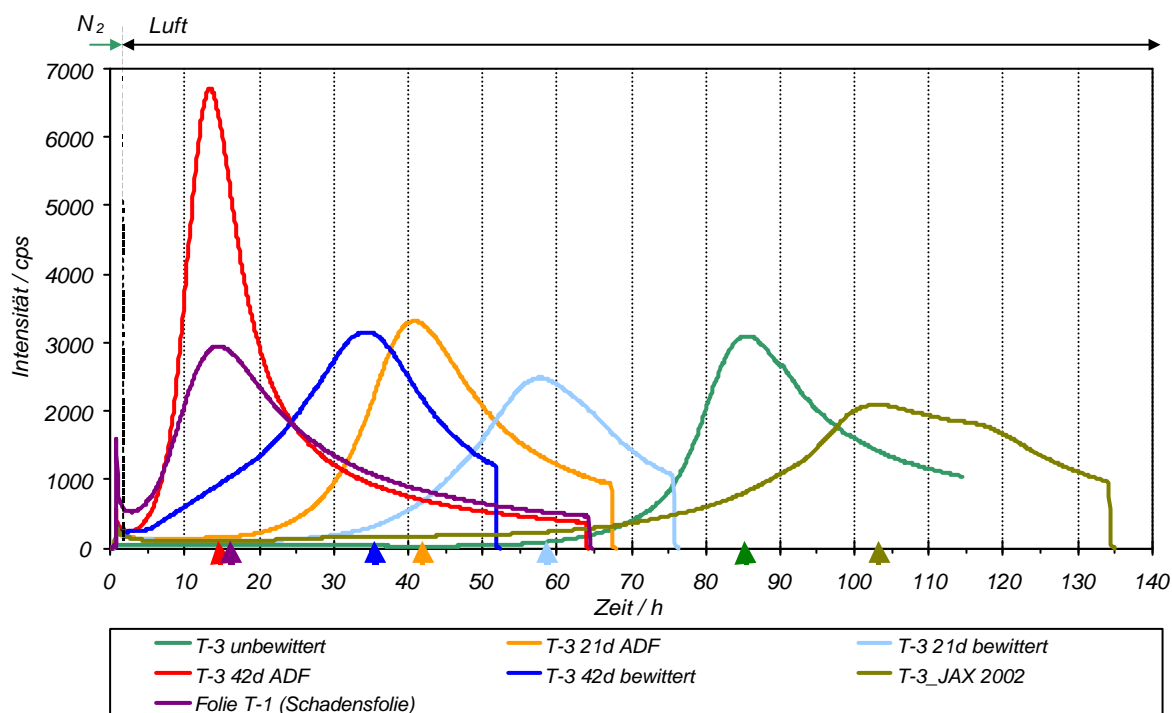


Abbildung 4.72: Chemilumineszenz Untersuchungen an den Folien T-1 und T-3

(d = Tage, JAX = Jacksonville)

Zudem enthalten beide Folien gleiche Mengen an UV-Absorbern und Vinylacetat. Die farbigen Dreiecke markieren wiederum die Zeiten bis zum Erreichen des Intensitätsmaximums $t(I_{\max})$.

Die 20 Monate im Freiland bewitterte Folie T-1 (violette Kurve), die frühzeitig mechanisch versagt hat, besitzt nur noch eine geringe Oxidationsstabilität und erreicht ihr CL-Intensitätsmaximum bereits nach 14,6 Stunden. Tabelle 4-12 fasst die Zeiten bis zum Erreichen des Intensitätsmaximums $t(I_{\max})$ der in Abb. 4.72 dargestellten kommerziellen Folien zusammen.

Folie	$t(I_{\max})$ in Stunden
T-1 (Schadensfolie) im Freiland bewittert	14,6
T-3 unbewittert	85,6
T-3 nach 21 d säurefreier Bewitterung	57,9
T-3 nach 21 d ADF-Test	41,1
T-3 nach 42 d säurefreier Bewitterung	34,4
T-3 nach 42 d ADF-Test	13,4
T-3 nach 14 Wochen JAX 2002	103,2

Tabelle 4-12: Zusammenstellung der $t(I_{\max})$ -Werte der mit CL untersuchten kommerziellen Folien

Für vergleichende Untersuchungen stand die identische unbewitterte Folie (Folie T-3) zur Verfügung. Diese erreicht ihr CL-Intensitätsmaximum erst nach 85,6 Stunden Messdauer. Sie besitzt somit eine relativ gute Oxidationsstabilität. Teile der Folie T-3 wurden zum einen der 14-wöchigen Freibewitterung in Jacksonville (T-3 JAX 2002) unterzogen, zum anderen künstlich bewittert. Dabei wurde sowohl der ADF-Test als auch die säurefreie Bewitterung angewendet.

Die in Jacksonville freibewitterte Folie T-3 erreicht ihr CL-Intensitätsmaximum nach 103,2 Stunden Messdauer. Sie besitzt somit eine bessere Oxidationsstabilität als die unbewitterte Folie T-3. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich die Folie nach der 14-wöchigen Freibewitterung noch in dem Stadium befindet, in dem die Vernetzungsreaktionen über die Polymerabbaureaktionen dominieren.

Bei den künstlich bewitterten Folien verschiebt sich das Intensitätsmaximum mit zunehmender Bewitterungsdauer zu immer kürzeren Zeiten $t(I_{\max})$. Dies gilt sowohl für die säu-

refrei bewitterten Folien (von 85,6 h über 57,9 h zu 34,4 h) als auch für die mit ADF-Test bewitterten Folien (von 85,6 h über 41,1 h zu 13,4 h).

Bei gleicher Bewitterungsdauer erreichen die mit Säurebeanspruchung (ADF-Test) bewitterten Folien ihr CL-Intensitätsmaximum wesentlich früher als die säurefrei bewitterten Folien, d.h. die Säurebeanspruchung leistet einen zusätzlichen Beitrag zur Reduktion der Oxidationsstabilität der Folie.

Die 42 Tage mit ADF-Test bewitterte Folie erreicht ihr CL-Intensitätsmaximum mit 13,4 Stunden etwas eher als die 20 Monate im Freiland bewitterte Folie T-1. 42 Tage ADF-Test reichen somit aus, um den annähernd gleichen Grad an oxidativer Schädigung bezüglich der CL-Intensität zu erzeugen wie 20 Monate Freibewitterung in Südeuropa. Daraus ergibt sich ein Beschleunigungsfaktor von ca. 15 für die künstliche Alterung mit ADF-Test gegenüber der Freibewitterung.