

**Von Makro- zu Mikroplastik:
Degradationsmodelle und Extrapolation von
Verweilzeiten unter abiotischen Umwelteinflüssen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde einer
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
M.Sc. Teresa Menzel
aus
Pegnitz

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Jürgen Senker
Tag der mündlichen Prüfung:	02. November 2023

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe
Universität Bayreuth
2023

”Eine Wissenschaftlerin zu sein ist wie eine Entdeckerin zu sein. Man hat diese immense Neugier, diese Sturheit, diesen entschlossenen Willen, vorwärts zu gehen, egal was andere Leute sagen.”

Sara Seager (Astrophysikerin)

Kurzfassung

Die Umweltbelastung durch unsachgemäß entsorgte Plastikabfälle entwickelt sich zu einer der größten Herausforderungen unserer Zeit. Die Auswirkungen von makroskopischem Plastikmüll auf die Flora und Fauna sind bekannt. Externe Umwelteinflüsse in der Natur, insbesondere die Einwirkung von Sonnenstrahlung, führen zu Verwitterungsprozessen und zu einer Degradation der Polymerstruktur auf makro- und mikroskopischer Ebene. Dies hat die Bildung und Akkumulation von sekundären Mikroplastikpartikeln in der Umwelt mit bislang unzureichend erforschten Auswirkungen auf die Ökosysteme zur Folge.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mit Hilfe von beschleunigten Bewitterungsmethoden ein grundlegendes Verständnis für die Bildung von Makro- zu Mikroplastik auf allumfassenden Längenskalen zu erarbeiten und die zugrundeliegenden Mechanismen der abiotischen Degradation unter dem Einfluss von UV-Strahlung, Temperatur und Feuchtigkeit in Abhängigkeit der Polymerstruktur aufzuklären. Hierfür werden drei Polymertypen (PS, PE und PP), welche sich in ihrer strukturellen Komplexität deutlich unterscheiden, der beschleunigten Bewitterung ausgesetzt und hinsichtlich ihres morphologischen, chemischen und mechanischen Degradationsverhaltens in Abhängigkeit der Expositionsdauer untersucht. Die Verlässlichkeit der Ergebnisse wird durch die Gegenüberstellung der zugrundeliegenden Mechanismen mit Proben aus der natürlichen Freibewitterung verifiziert.

Für PS, PE und PP werden molekulare und phänomenologische Degradationsmodelle zur Bildung von Mikroplastik unter abiotischen Bedingungen in Abhängigkeit der zugrundeliegenden (Mikro-)Struktur und Additivierung aufgestellt. In allen Fällen zeigt der Mechanismus der Oberflächenrissbildung eine starke Korrelation mit dem Fortschritt der molekularen Degradation. Es kann gezeigt werden, dass die Mechanismen bei einer beschleunigten Degradation analog zu den Mechanismen unter natürlichen Bedingungen ablaufen. Unterschiede in der Degradationsgeschwindigkeit der drei Polymertypen sind auf eine unterschiedliche Sensitivität der molekularen Struktur gegenüber externen Einflüssen zurückzuführen. In Kombination mit der Berechnung von spezifischen Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeiten ermöglicht die Bestimmung von polymer-abhängigen Zeitraffungsfaktoren eine Abschätzung der Verweildauer von makroskopischen Bauteilen in der Umwelt bis zum vollständigen Zerfall zu Mikroplastik.

Abstract

The environmental impact of improperly disposed plastic waste is emerging as one of the greatest challenges of our time. The effects of macroscopic plastic waste on flora and fauna are well known. External environmental factors in nature, especially exposure to solar radiation, lead to weathering processes and degradation of polymer structure at macroscopic and microscopic levels. This results in the formation and accumulation of secondary microplastic particles in the environment with so far insufficiently studied effects on ecosystems.

The present work aims to use accelerated weathering methods to develop a basic understanding of the formation of macro- to microplastics on all-encompassing length scales and to elucidate the underlying mechanisms of abiotic degradation under the influence of UV radiation, temperature, and moisture as a function of the polymer structure. For this purpose, three polymer types (PS, PE, and PP), which differ significantly in their structural complexity, are exposed to accelerated weathering and investigated with respect to their morphological, chemical, and mechanical degradation behavior as a function of exposure time. The reliability of the results is verified by comparing the underlying mechanisms with samples from natural outdoor weathering.

Molecular and phenomenological degradation models for the formation of microplastics under abiotic conditions are established for PS, PE, and PP as a function of the underlying (micro)structure and additivation. In all cases, the mechanism of surface cracking shows a strong correlation with the progress of molecular degradation. It can be shown that the mechanisms involved in accelerated degradation are analogous to those under natural conditions. Differences in the degradation rate of the three polymer types are due to different sensitivity of the molecular structure to external influences. In combination with the calculation of specific surface degradation rates, the determination of polymer-dependent time-lapse factors allows an estimation of the residence time of macroscopic components in the environment until complete decomposition to microplastics.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von 2019 bis 2023 am Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe an der Universität Bayreuth. An dieser Stelle möchte ich mich bei all jeden bedanken, die zur Entstehung und dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein außerordentlicher Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt für die Betreuung dieser Arbeit, den motivierenden persönlichen Gesprächen sowie den zahlreichen Anregungen und den individuellen Freiraum, um den Forschungsbereich Mikroplastik am Lehrstuhl zu etablieren und zu gestalten. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Jürgen Senker für die Diskussionen, Anregungen und die Übernahme des Zweitgutachtens. Mein Dank gilt außerdem Herrn Prof. Dr.-Ing. Holger Ruckdäschel, der meine Arbeit am Lehrstuhl stets unterstützt und gefördert hat.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Teammitgliedern im Rahmen des C01 Projekts bedanken. Besonderer Dank gilt Dr. Nora Meides, Anika Mauel und Dr. Björn Pötzschnier sowie Prof. Dr. Peter Strohmriegl und Prof. Dr. Jürgen Senker für die angenehme Zusammenarbeit und den inspirierenden Diskussionen bei der Ausarbeitung unserer gemeinsamen Publikationen, die dieses Projekt belebt und bewegt haben. Der Deutschen Fördergemeinschaft (DFG) möchte ich für die Förderung des Vorhabens im Rahmen des Sonderforschungsbereichs (SFB) 1357 Mikroplastik danken.

Ich danke allen Mitarbeitenden am Lehrstuhl und darüber hinaus für ihre konstruktiven Ratschläge und die Unterstützung der praktischen Arbeiten, insbesondere Dr. Ulrich Mansfeld, Annika Pfaffenberger und Martina Heider für die Präparation und Anfertigung der EDX-Messungen, Dr. Winfried Kretschmer für die HT-GPC-Messungen, Andreas Mainz und Alexander Brückner für die Unterstützung bei der mechanischen Prüfung. Dr. Rodrigo Albuquerque danke ich für die Beihilfe und Anfertigung des Python Skripts. Kerstin Mosig, Katharina Thuns, Theresa Adelhardt und Dr. Melanie Pöhlmann möchte ich für die Lösung aller administrativen Herausforderungen danken. Ein besonderer Dank gilt außerdem meinen Kollegen Ute Kuhn und Se-

bastian Gröschel.

Mein herzlicher Dank gilt weiterhin meinen Teamkollegen und -kolleginnen Andreas Himmelsbach, Christian Brütting, Julia Utz, Tim Scherzer und Marcel Dippold für die Diskussionen und Anregungen zu dieser Arbeit, insbesondere Tobias Standau für die fachliche und sprachliche Korrektur sowie meinen Studierenden Daniel Hüser, Tasmai Paul, Anna-Lena Seibel, Yannik Eich und Annika Fischer für ihre Unterstützung. Weiterhin danke ich allen ehemaligen Teammitgliedern, besonders zu erwähnen Christoph Callsen, Dres.-Ing. Merve und Alper Aksit, Dres.-Ing. Stefan und Michaela Mörl, die meine Zeit am Lehrstuhl wesentlich geprägt haben.

Für Ablenkung, mentalen Beistand vor allem aber für die neu entstandenen Freundschaften möchte ich den Promovierenden des SFBs und darüber hinaus, insbesondere Hendrik Hoffmann, Matthias Völkl, Johanna Schmidtman, Nora Meides, Sebastian Weigert, Moritz Helm, Dimitri Seidenath und Daniel Keim danken. Ihr habt maßgeblich dazu beigetragen, dass wir uns jederzeit ein gegenseitiger Fels in der Brandung waren und dass diese Zeit für mich in wundervoller Erinnerung bleibt.

Meinen Eltern danke ich von Herzen, dass sie mir meinen persönlichen Werdegang so selbstlos ermöglicht und geegnet haben sowie meiner gesamten Familie für ein so liebevolles Familienleben, aus dem ich unaufhörlich Kraft schöpfen kann.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abstract	iv
Danksagung	v
Abkürzungen und Symbole	x
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	4
2.1 Polymere in der Umwelt	4
2.1.1 Produktion, Nutzung und Verbleib	4
2.1.2 Umweltproblematik Mikroplastik	7
2.2 Degradation in der Umwelt	13
2.2.1 Umweltkonditionen und -einflüsse	13
2.2.2 Degradationsprozesse und -mechanismen	15
2.3 Materialeitige Einflussfaktoren auf die Degradation	21
2.3.1 Sauerstoffdiffusion und Geometrie	22
2.3.2 Chemische und physikalische Struktur	24
2.3.3 Anwesenheit von Additiven	28
2.3.4 Orientierungen und Eigenspannung	32
2.3.5 Konsequenzen der Degradation auf das Bruchverhalten	34
2.4 Degradation und Mikroplastikbildung	38
2.5 Bewitterung unter beschleunigten Bedingungen	39
2.5.1 Auswahl der Bestrahlungsquelle und -stärke	39
2.5.2 Einfluss von Temperatur und Feuchtigkeit	41
2.5.3 Vergleichbarkeit natürlicher und beschleunigter Bewitterung	43

3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit	45
4 Materialien	49
5 Experimentelle Methoden	51
5.1 Exposition	51
5.2 Charakterisierungsmethoden	53
5.2.1 Morphologische Charakterisierung	53
5.2.2 Chemische Charakterisierung	53
5.2.3 Mechanische Charakterisierung	55
5.3 Berechnung der Degradationsraten	56
6 Ergebnisse und Diskussion	57
6.1 Mechanismen der abiotischen Degradation	57
6.1.1 Degradation von amorphem Polystyrol	57
6.1.2 Degradation von teilkristallinem Polyethylen	67
6.1.3 Degradation von teilkristallinem, additivierten Polypropylen	80
6.1.4 Teilzusammenfassung	93
6.2 Gegenüberstellung natürlicher und künstlicher Bewitterung	94
6.2.1 Vergleich der Degradationsmechanismen	94
6.2.2 Abschätzung der Zeitraffungsfaktoren	100
6.2.3 Teilzusammenfassung	105
6.3 Berechnung von Degradationsraten und Verweilzeiten	106
6.3.1 Gravimetrische Bestimmung der Mikroplastikmenge	106
6.3.2 Berechnung der Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeiten	109
6.3.3 Extrapolation zur Bestimmung der Verweilzeit	110
6.3.4 Teilzusammenfassung	114
6.4 Ableitung potentieller Vermeidungsstrategien	116
7 Zusammenfassung und Ausblick	118
7.1 Zusammenfassung	118
7.2 Summary	120

7.3 Ausblick	123
A Abbildungen	xii
B Tabellen	xv
Literaturverzeichnis	xvi
Curriculum Vitae	xxxv
Publikationen	xxxvi

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bezeichnung
DSC	Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive x-ray spectroscopy</i>)
FD	Fließrichtung (engl. <i>flow direction</i>)
GPC	Gel Permeations Chromatographie
HALS	Sterisch gehinderte Amine (engl. <i>hindered-amine light stabilizers</i>)
HDPE	Polyethylen hoher Dichte (engl. <i>high density polyethylene</i>)
HT	Hochtemperatur
IR	Infrarot
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte (engl. <i>low density polyethylene</i>)
LIBS	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (engl. <i>laser induced break-down spectroscopy</i>)
LLDPE	Lineares Polyethylen niedriger Dichte (engl. <i>linear low density polyethylene</i>)
Mio.	Millionen
Mrd.	Milliarden
MWD	Molekulargewichtsverteilung (engl. <i>molecular weight distribution</i>)
NOAA	engl. <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	Polylactid
PU	Polyurethan
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
WVF	Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion
Y	Fließpunkt (engl. <i>yield point</i>)

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a	-	Steigung
a_{ges}	-	Steigung der linearen Anpassung des Gesamtzeitraums
a_{lin}	-	Steigung der linearen Abbauphase
A_s	m ²	spezifische Oberfläche (engl. <i>area</i>)
b	cm	Breite
χ_c	%	Kristallisationsgrad
\mathfrak{D}	-	Dispersität
d	µm	Tiefe der Degradationsschicht
d_w	mm	Wandstärke
ε_b	%	Bruchdehnung
Φ	%	Kristall-Lamellenverteilung
h	cm	Höhe
H_m^0	J/g	Schmelzenthalpie
$H_{\text{rel.}}$	%	relative Luftfeuchte
k	kg/s · m ²	Geschwindigkeitskonstante
k_d	m/s	Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeit
l	cm	Länge
l_c	nm	Lamellendicke
m	kg	Masse
M_c	g/mol	kritisches Molekulargewicht
M_n	g/mol	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	g/mol	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
ρ	kg/m ³	Dichte
r_d	kg/s	Degradationsrate
r_s	-	Reaktionsrate
$-\sigma$	N/mm ²	Druckspannung
σ	N/mm ²	Zugspannung
σ_e	J/cm ²	freie Energie der oberen und unteren Faltfläche
t_d	Jahre	Zeit bis zur kompletten Degradation
T_g	°C	Glasübergangstemperatur
T_m	°C	Schmelztemperatur
T_m^0	°C	Gleichgewichts-Schmelztemperatur
T_s	°C	Schwarzstandardtemperatur
V	m ³	Volumen

1 Einleitung und Motivation

Das stetig zunehmende Bewusstsein für Nachhaltigkeit und Umweltschutz lässt Kunststoffe regelmäßig in das Zentrum gesellschaftlicher und politischer Diskussionen rücken [1, 2]. Dabei ist die Verwendung von Kunststoff-Einwegprodukten in Branchen wie der Lebensmittel- oder Medizintechnik unersetzlich [3, 4]. Auch in technologisch anspruchsvollen Einsatzgebieten wie der nachhaltigen Stromproduktion oder im Rahmen der E-Mobilität nehmen Kunststoffe eine essentielle Rolle u. a. als funktionelle Leichtbaumaterialien ein [5, 6]. Problematisch hingegen ist der Umgang mit kurzlebigen Verbrauchsartikeln wie Verpackungen und Einwegzeugnissen nach ihrer Nutzungsphase [7]. Es sind vor allem diese Produkte, die sich in der Natur wiederfinden lassen und den Diskurs stetig intensivieren.

Die Verschmutzung der Natur durch Plastik hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einem der größten Umweltprobleme entwickelt [8]. Plastikabfälle lassen sich weltweit in belebten und entlegenen Gebieten wiederfinden [9]. Die globalen Produktionsraten steigen kontinuierlich an, während die Recyclingstrategien im Umgang mit Plastikabfällen weiterhin unzureichend sind [10]. Weltweit gelangten im Jahr 2016 laut Schätzungen 9 bis 23 Mio. Tonnen an Plastikabfällen in die aquatischen Systeme wie Flüsse, Seen und Meere. Bei den terrestrischen Systemen liegt die Zahl zwischen 13 und 25 Mio. Tonnen [11, 12]. Die Auswirkungen steigender Produktionsraten und mangelnder Recyclingstrategien werden in Abbildung 1.1 deutlich.

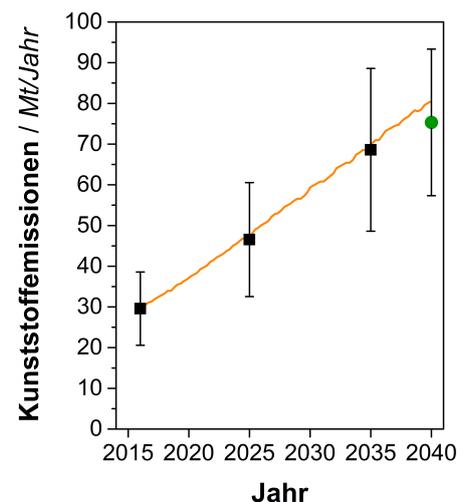


Abbildung 1.1 – Plastikabfälle an einem Strand und Prognose der Kunststoffemissionen bis zum Jahr 2040 in einem *Business-as-usual*-Szenario und unter Berücksichtigung globaler Überein- und Abkommen (grüner Punkt). Aus [12].

Im Falle eines *Business-as-usual*-Szenarios ohne etwaige Anpassung und Änderung des Konsum- oder Wiederverwertungsverhaltens wird angenommen, dass sich die jeweiligen Emissionsraten aus dem Jahr 2016 bis zum Jahr 2025 schätzungsweise verdoppeln könnten (Abbildung 1.1) [11, 12]. Selbst unter Berücksichtigung der Umsetzung global vereinbarter Übereinkommen, wie der Basler Konvention zur Verhinderung des Exports von Plastikabfällen in Länder mit schwacher Entsorgungsinfrastruktur oder dem Abkommen der Europäischen Union zur Stärkung der Kunststoff-Kreislaufwirtschaft, prognostizieren die Berechnungen einen kontinuierlichen Anstieg an Kunststoffemissionen bis zum Jahr 2040 [9]. Die Prognose für 2040 unter der Annahme der Implementierung der 2019 angekündigten Vereinbarungen (Abbildung 1.1, grüner Punkt) weicht damit nur unwesentlich von der Extrapolation des *Business-as-usual*-Szenarios ab.

Neben den ästhetischen Aspekten birgt die Verschmutzung der Umwelt durch Kunststoffe irreversible Folgen für das Ökosystem. Unter externen Umwelteinflüssen gelten Kunststoffe als langlebig in ihrer molekularen Struktur. Dennoch führen Verwitterungsprozesse in der Natur zu einer Änderung der Geometrie durch Erosion und stetige Fragmentierung mit der Folge der Bildung immer kleiner werdender Partikel, sogenanntem Mikro- und Nanoplastik (Abbildung 1.2) [13]. Infolgedessen können auch Oligomere und lösliche bzw. flüchtige Bestandteile in die Umwelt freigesetzt werden [14, 15].

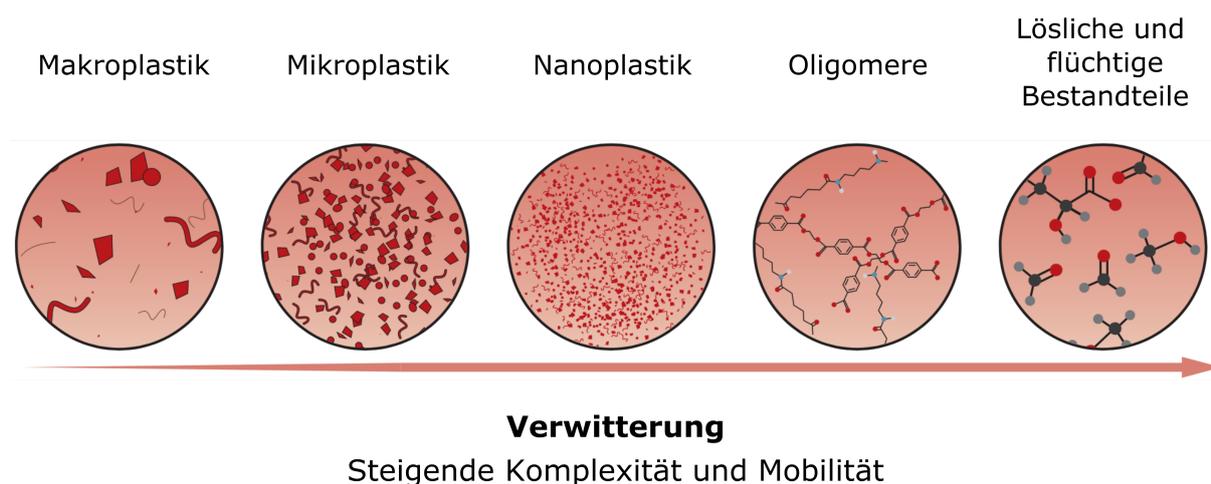


Abbildung 1.2 – Fragmentierung von Makroplastik in Folge von Verwitterung in der Umwelt. Modifiziert aus [9].

Aufgrund ihrer Größenordnung ist die Beseitigung dieser kleinen Partikel aus der Umwelt nicht mehr durch einfache Säuberungsaktionen zu bewältigen. Dies führt zu einer Ansammlung von Mikro- und Nanoplastik in diversen Umweltkompartimenten wie Böden, Stränden, Meeren und dem Meeresgrund. Letztendlich bieten vor allem tierische und menschliche Organismen die Möglichkeiten zur Akkumulation durch die Aufnahme entlang der Nahrungskette [16].

Seit der ersten Studie zu Mikroplastik im Jahr 2004 [17] wurde ein stetiger Anstieg an mikroskopischen Partikeln in der Umwelt detektiert [18, 19] und entfachte damit die wissenschaftliche und gesellschaftliche Debatte rund um das Thema Mikroplastik [20]. Während man sich in den letzten Jahren vornehmlich auf die Detektion und Entwicklung neuer Analysemethoden in unterschiedlichen Umweltkompartimenten und ökotoxikologischen Studien fokussierte [21, 22], sind die Hintergründe und Mechanismen der Bildung von Mikroplastik ausgehend von makroskopischen Abfällen weitestgehend ungeklärt.

Die abgeschätzten Werte für die Degradation von Makroplastik variieren im Bereich mehrerer Jahrzehnte und Jahrhunderte. In den Medien werden beispielsweise Zeiträume des Abbaus von Plastik im Allgemeinen von 500 bis 1000 Jahren [23] oder für Plastiktüten von bis zu 20 Jahren [24] angegeben. Für Plastikflaschen lassen sich Degradationsdauern von bis zu 450 Jahren [25] finden. Bei der Aufstellung dieser Behauptungen wird oftmals der beprobte Kunststofftyp nicht mitdiskutiert. Die vorherrschenden Umweltbedingungen sind häufig undefiniert, ebenso wie die Extrapolationsmethode. Dabei ist bekannt, dass der Kunststofftyp, das Vorhandensein von Additiven und die Bauteilgeometrie einen starken Einfluss auf das Degradationsverhalten von Plastik in der Umwelt ausüben [26]. Je nach Kompartiment wirken einzelne oder mehrere abiotische (Sonnenstrahlung, Temperatur) und biotische (Bakterien, Pilze) Umweltfaktoren auf ein Polymer ein und induzieren unterschiedliche Degradationsprozesse.

Ziel dieser Arbeit ist daher, zur Entwicklung eines grundlegendes Verständnis für die Bildung von Mikroplastik ausgehend von Makroplastik unter abiotischen Umwelteinflüssen beizutragen, um phänomenologische Degradationsmodelle in Abhängigkeit des Polymertyp und der -struktur aufzustellen. Darauf basierend sollen polymer-spezifische Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeiten rechnerisch abgeschätzt und Ansätze für mögliche Vermeidungsstrategien abgeleitet werden.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Dieses Kapitel gibt einen Überblick zu Kunststoffen in der Umwelt mit besonderem Augenmerk auf die Umweltproblematik Mikroplastik, den materialeseitigen Einflussfaktoren auf das Degradationsverhalten und der Nachstellung dieser unter künstlichen Bedingungen. Zunächst soll eine Bestandsaufnahme bezüglich Kunststoffen in der Umwelt einen Eindruck der Problematik vermitteln. Im Anschluss wird die Definition, das Vorkommen sowie der Ursprung von Mikroplastik und dessen potentielle Toxizität diskutiert. Der darauf folgende Abschnitt widmet sich den natürlichen Umweltkonditionen und -einflüssen, die Degradationsprozesse in Kunststoffen initiieren. Ferner werde materialeseitige Einflussfaktoren von Polymeren mit deren Auswirkungen auf die Degradationsmechanismen sowie den Konsequenzen für das Bruchverhalten vorgestellt. Im Abschluss wird die Möglichkeiten des zeittraffenden Verfahrens der künstlichen Bewitterung präsentiert und eine Vergleichbarkeit mit natürlichen Bedingungen diskutiert.

2.1 Polymere in der Umwelt

2.1.1 Produktion, Nutzung und Verbleib

Die weltweite Polymerproduktion stieg im Jahr 2021 auf einen Wert von 390,7 Mio. Tonnen. Mit über 46% bilden Standardkunststoffe wie Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) den größten Anteil. Bezogen auf die produzierte Menge stellte PE 26,9% und PP 19,3% dar [27]. Die preisgünstigen Polymere bieten sich vor allem für die Herstellung von Einwegprodukten in Form von Verpackungsmaterial an. Der hohe Anteil von PE und PP in der Gesamtproduktion spiegelt sich auch in der globalen Verteilung der Anwendungsgebiete wider (Abbildung 2.1).

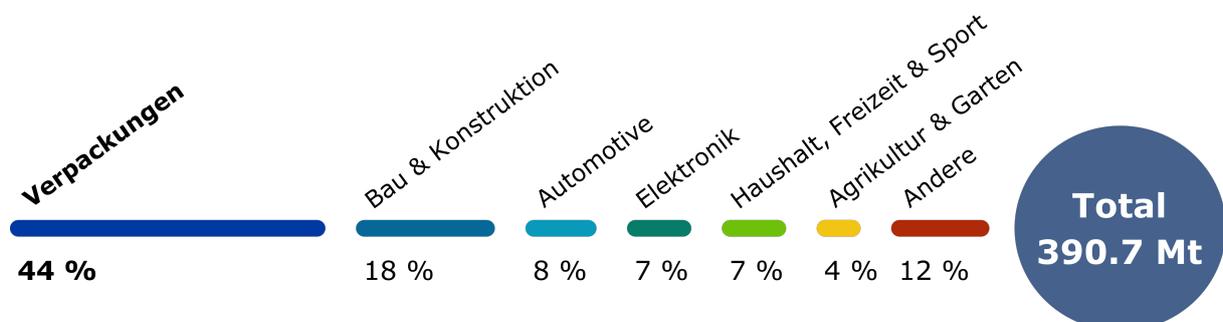


Abbildung 2.1 – Globale Verteilung des Kunststoffverbrauchs nach Anwendungsgebiet [27].

Mit 44% ist das größte Anwendungsgebiet für Kunststoffe nach wie vor der Verpackungssektor. Zu den Produkten zählen unter anderem Verkaufsverpackungen in Form von Einweg- und Mehrwegversionen, zur Unterstützung von Haltbarkeit der Ware vom Handel bis zum Verbraucher, oder Serviceverpackungen wie beispielsweise Kunststofftüten.

Basierend auf ihrer Anwendung haben Kunststoffe eine unterschiedliche Lebensdauer. In Abbildung 2.2 wurde die Lebensdauer der Produkte anhand der jeweiligen Anwendungsgebiete modelliert, um zu bestimmen, wie lange Kunststoffe während ihrer Nutzungsdauer in Gebrauch sind [28]. Für Verpackungen liegt der Mittelwert der Verteilung bei weniger als einem Jahr. Im Bereich von Bau und Konstruktion erstreckt sich die Lebensdauer auf mehrere Jahrzehnte.

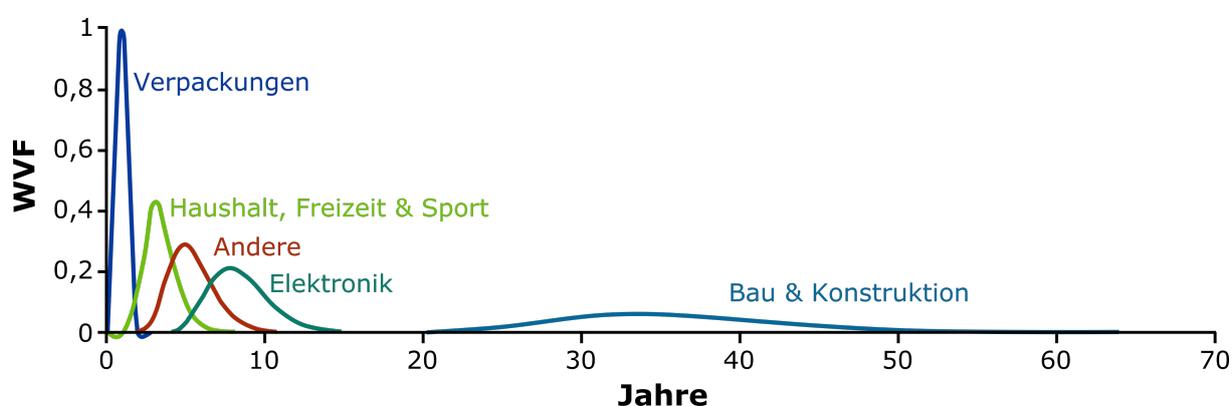


Abbildung 2.2 – Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion (WVF) der Lebensdauer von Kunststoffen anhand des Anwendungsgebiets. Nach [28].

Für den Verbleib von Polymeren nach ihrer Nutzungsphase gibt es drei unterschiedliche Szenarien. Polymere können zum einen mechanisch oder chemisch recycelt und reprozessiert werden, um in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt zu werden. Die finale Entsorgungsfrage wird damit zeitlich aufgeschoben [29]. Zum anderen gibt es die Möglichkeit Kunststoffe thermisch zu verwerten. Der Verbrennungsvorgang kann je nach Prozessführung zur Energierückgewinnung genutzt werden. Außerdem werden Polymerprodukte in kontrollierten Systemen wie geordneten oder offenen Mülldeponien entsorgt [30]. Vor allem in Ländern mit unzureichender Infrastruktur zur Wiederverwertung landet jährlich ein signifikanter Anteil von bis zu 30% des anfallenden Plastikmülls unkontrolliert in der Umwelt [31].

Anhand dieser drei Entsorgungsszenarien (Verbrennung, Deponie oder Wiederverwertung) wurde von Geyer et al. [28] der globale Verbleib von 8,3 Mrd. Tonnen der im Zeitraum vom 1950 bis 2015 produzierten Polymere analysiert (Abbildung 2.3). Als Basis für die Analyse wurde

die globale Plastikproduktion mit der durchschnittlicher Produktlebensdauer-Verteilung aus acht relevanten Industriesektoren kombiniert.

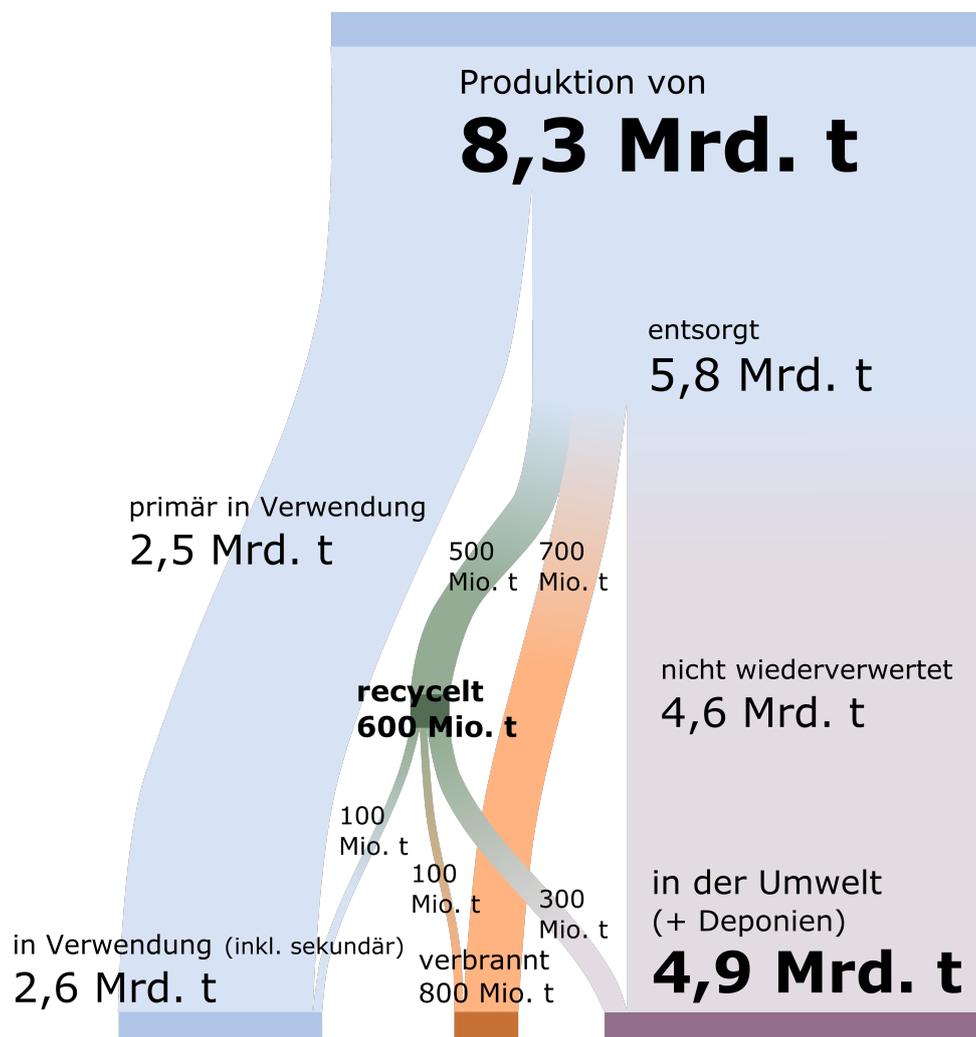


Abbildung 2.3 – Verbleib von 8,3 Mrd. Tonnen des zwischen 1950 und 2015 produzierten Plastiks. [28]

Von den zwischen 1950 und 2015 produzierten 8,3 Mrd. Tonnen sind aktuell 2,5 Mrd. Tonnen (~30%) primär in Verwendung. Inklusiv des sekundären, recycelten Anteils erhöht sich die Zahl auf 2,6 Mrd. Tonnen. Damit errechnet sich eine Menge an 5,8 Mrd. Tonnen nach primärer Nutzung entsorgtem Plastikabfall. Inklusiv des sekundären Anteils aus dem Recycling (500 Mio. Tonnen) erhöht sich die Zahl des Plastikmülls auf 6,3 Mrd. Tonnen und entspricht damit ~75% der globalen Gesamtproduktion [28].

Bezogen auf diese generierte Menge an Plastikmüll wurde nur ein relativ geringer Anteil von insgesamt 600 Mio. Tonnen (9%) recycelt. 800 Mio. Tonnen (12%) des entsorgten Plastikmülls

wurden in Müllverbrennungsanlagen verwertet. Inklusive der 300 Mio. Tonnen aus den sekundär verwendeten Plastikabfällen ergibt sich eine Menge von 4,9 Mrd. Tonnen (60%) an entsorgtem, aber nicht wiederverwertetem Plastikmüll, welcher sich folglich auf Mülldeponien oder in der Umwelt befindet [28].

Gelangen Plastikabfälle in die Umwelt, ist eine exakte Nachverfolgung der Transportrouten nahezu unmöglich. Langfristig ist davon auszugehen, dass sie über verschiedene Transportmechanismen letztendlich in den Weltmeeren landen [32]. In der Literatur gibt es empirische Modelle zur Quantifizierung der Menge an Plastik in der Umwelt [33, 34, 35], welche eine Menge zwischen 93.000 und 309.000 Tonnen allein in den Weltmeeren liefern. Neben makroskopischen Plastikabfällen lässt sich in den letzten Jahrzehnten ein Anstieg von mikroskopischen Partikeln (sog. Mikroplastik) detektieren [16, 19, 18]. Mikroplastik hat sich im vergangenen Jahrzehnt zu einer zunehmenden Bedrohung für das Meeresökosystem entwickelt [36, 37]. Im folgenden Kapitel soll näher auf die Umweltproblematik Mikroplastik eingegangen werden.

2.1.2 Umweltproblematik Mikroplastik

Die Diskussion zum Thema Mikroplastik entbrannte unter Prof. Dr. Richard Thompson von der *University of Plymouth*, der erstmals im Jahr 2004 der Frage nach dem Verbleib der bis dahin produzierten Kunststoffe nachging. Neben den makroskopischen Plastikabfällen fand Thompson in den Meeresgewässern vorwiegend mikroskopisch kleine Kunststofffragmente mit einem Durchmesser von ca. 20 μm , die er als Mikroplastik bezeichnete, aber nicht näher definierte [17]. Die Folge war ein sprunghafter Anstieg an wissenschaftlichen Publikationen zum Thema Mikroplastik [38]. Neben den wissenschaftlichen Fragestellungen, ist eine Verlagerung des wissenschaftlichen Diskurses auf die politische und öffentlich-gesellschaftliche Ebene der Grund für die enorme Sensibilisierung und Zunahme des Interesses [20].

Definition

Nach der historischen Benennung von Mikroplastik in Folge einer meeresbiologischen Studie erfolgten Definitionen auf wissenschaftlicher Basis. 2008 wurde Mikroplastik von Experten der *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) als Kunststoffpartikel mit einem

Durchmesser < 5 mm definiert [39]. Diese Größenordnung ist in zahlreichen Publikationen zu finden [40, 41, 42].

Jüngste Empfehlungen aus dem Jahr 2019 [43] definieren Kunststoffpartikel unterschiedlicher Größe anhand der SI-Einheit. Die Definition ermöglicht eine striktere Abgrenzung von Makro- und Mikroplastik durch die zusätzliche Größenordnung von sog. Mesoplastik mit einer Größe von 1 bis < 10 mm. Zu Mikroplastik zählen dieser Definition nach Partikel, deren größte Dimension sich zwischen 1 und < 1000 μm beläuft. Partikel mit einer Größendimension im Bereich von 1 bis < 1000 nm werden demnach als Nanoplastik definiert. Bei allen Größeneinordnungen ist allerdings zu beachten, dass diese nicht international standardisiert sind. Die Definition von Kunststoffpartikeln anhand der SI-Einheit ist in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1 – Definition von Mikroplastik und Kunststoffpartikel im Rahmen ihrer Größenordnung. Nach [43].

Definition	Größenordnung
Makroplastik	> 10 mm
Mesoplastik	1 bis < 10 mm
Mikroplastik	1 bis < 1000 μm
Nanoplastik	1 bis < 1000 nm

Die Komplexität des Themas erfordert eine strengere Eingrenzung der Definition. Neben der Größe spielen weitere Kriterien wie die chemische Zusammensetzung, der physikalische Zustand und die Form eine Rolle. Mikroplastik wird demnach definiert als ein synthetisches Polymer (Thermoplast, Elastomer, Duromer, inklusive Copolymere und Verbundwerkstoffe) in fester Gestalt mit einem Schmelzpunkt T_m oder einem Glasübergang $T_g > 20$ °C (kompakt, geschäumt oder vernetzt) und regulärer oder irregulärer Form. Dazu zählen sphärische und zylindrische Partikel, irreguläre Partikel (z.B. Fragmente oder Filme) sowie Fasern. Laut Definition zählen auch Fasern mit einer Länge > 1 mm zu Mikroplastik, da in diesem Fall der Durchmesser die relevante Größenordnung ist. Beispiele für Mikroplastik sind in Abbildung 2.4 gegeben.

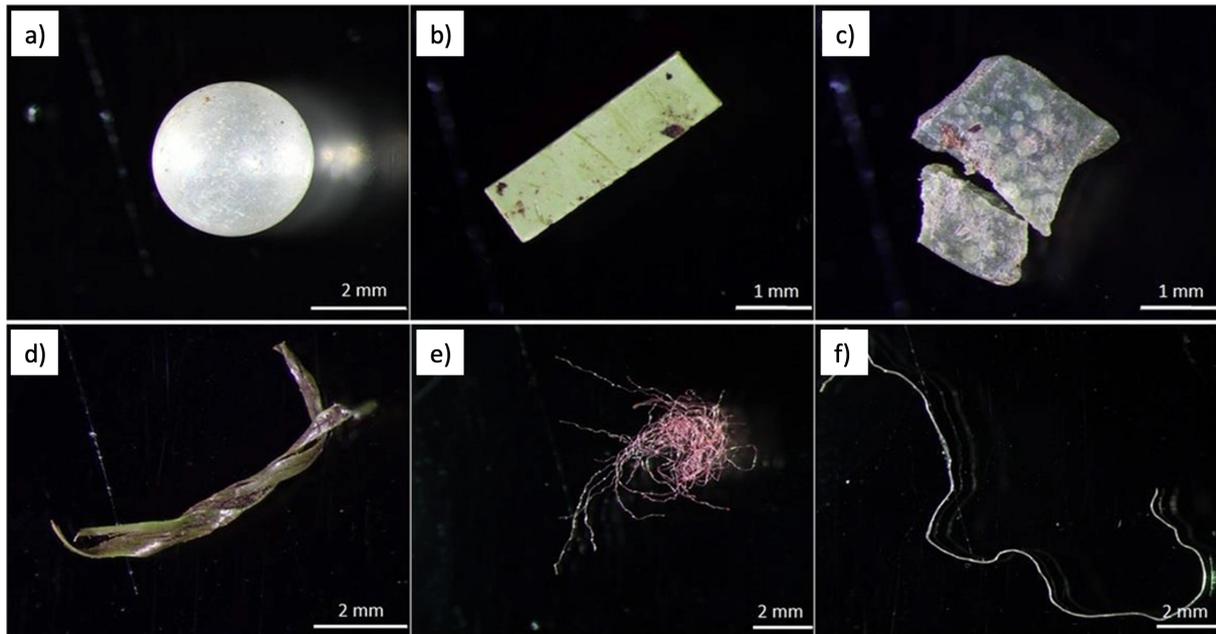


Abbildung 2.4 – Beispiele für Meso-/Mikroplastik unterschiedlicher Gestalt, gefunden in Umweltproben: a) sphärisches PE, b) Polyvinylchlorid (PVC) Fragment, c) und d) PE Fragment, e) Polyethersulfon (PES) Faser und f) PP Faser. [44]

Klassifizierung

Mikroplastik kann anhand seines Ursprungs klassifiziert werden (Abbildung 2.5). Sogenanntes primäres Mikroplastik wird bereits im μm -Maßstab produziert oder gelangt während der Nutzung direkt über Abwässer in die Umwelt. Dazu zählen Polymergranulat zur Weiterverarbeitung und synthetische Mikroplastikpartikel, welche z.B. in Kosmetik Anwendung als Abrasivstoff u.a. in Körperpeelings, Duschgels und Seifen finden. Die Reduzierung des Eintrags von primärem Mikroplastik in Deutschland wäre durch politische Regulationen möglich, wurde bisher jedoch nicht konsequent umgesetzt. Aufgrund des anhaltenden Drucks einiger Umweltschutzorganisationen und eines nachhaltigerem Konsumverhaltens vieler Verbraucher verzichten viele Kosmetikerhersteller mittlerweile auf die Verwendung von synthetischen Mikroplastikpartikeln in ihren Produkten [45]. Fasern, die während des Waschgangs von synthetischen Textilien entstehen, werden ebenfalls in primäres Mikroplastik kategorisiert. Für die Vermeidung von Mikroplastik textilen Ursprungs während des Waschgangs gibt es zahlreiche Ansätze. Kläranlagen filtern während des ersten Aufreinigungsprozesses zwischen 78 und 98% des in Abwasser enthaltenen Mikroplastiks [46].

Sekundäres Mikroplastik entsteht während der Degradation von makroskopischen Plastikabfällen in der Umwelt. Physikalische, chemische und biologische Prozesse lassen Makroplastik in immer kleinere Teile und letztendlich zu Mikroplastik degradieren. Die Entstehung von sekundärem Mikroplastik durch Degradation und Fragmentierung von Makroplastik, initiiert durch Degradationsprozesse in der Natur, ist weder kontrollierbar noch vermeidbar.



Abbildung 2.5 – Klassifizierung von Mikroplastik anhand des Ursprungs.

Die große Menge an makroskopischem Plastikmüll führt konsequenterweise zu einem stark erhöhten Anteil an sekundärem Mikroplastik in der Umwelt [47]. In der Literatur wird makroskopischer Plastikmüll in terrestrischen Umgebungen als Quelle für Mikroplastik häufig übersehen [48]. Bei der Fragestellung der Menge an Mikroplastik in der Umwelt muss beachtet werden, dass sich der Degradationsprozess über ein breites Zeitfenster erstreckt. Plastikabfälle, die sich seit Jahrzehnten in der Umwelt befinden, werden teilweise erst zum heutigen Zeitpunkt als Mikroplastik identifiziert. Ein Einschreiten in den Bildungsprozess von Mikroplastik ist aufgrund der immensen Müllmenge, die sich zum jetzigen Zeitpunkt in der Umwelt befindet, unmöglich.

Vorkommen

Mikroplastik ist in der Natur allgegenwärtig und wurde unter anderen in Meeres- und Binnengewässern [49, 50], Böden [51], in der Luft [52] sowie in abgelegenen Polarregionen [53] nachgewiesen. Die häufigsten Polymertypen, die in Form von Mikroplastik in der Umwelt detektiert werden, sind PE und PP [54]. Dies korreliert mit der Zusammensetzung der Plastikproduktion und der kurzen, durchschnittlichen Lebensdauer von Einwegprodukten aus den

preisgünstigen Polyolefinen. In Sedimenten lässt sich außerdem ein großer Anteil an Polystyrol (PS) ermitteln [55].

Aufgrund ihrer Größe wird ein einfacher Transport in und zwischen den Umweltkompartimenten ermöglicht. Zusätzlich ist die geringe Dimension der Grund für die Aufnahme von Mikroplastik von einer Vielfalt großer und kleiner Organismen [56]. Die Anreicherung von Mikroplastik konnte bereits in Lebensmitteln wie Muscheln nachgewiesen werden [57]. Damit gelangt Mikroplastik durch die Nahrungskette langfristig auch in den menschlichen Organismus [58, 59].

Auswirkungen

Gelangt Mikroplastik einmal unkontrolliert in unsere Ökosysteme wird das Ausmaß der Komplexität des Themas durch die zahlreichen, eng-verwobenen Mechanismen zwischen Umwelt und Mensch deutlich [60]. Vereinfacht werden die Zusammenhänge von der Kunststoffproduktion über die Bildung von Mikroplastik bis hin zu den Auswirkungen auf die Ökosysteme und den Menschen im sog. Mikroplastikkreislauf (Abbildung 2.6) dargestellt.

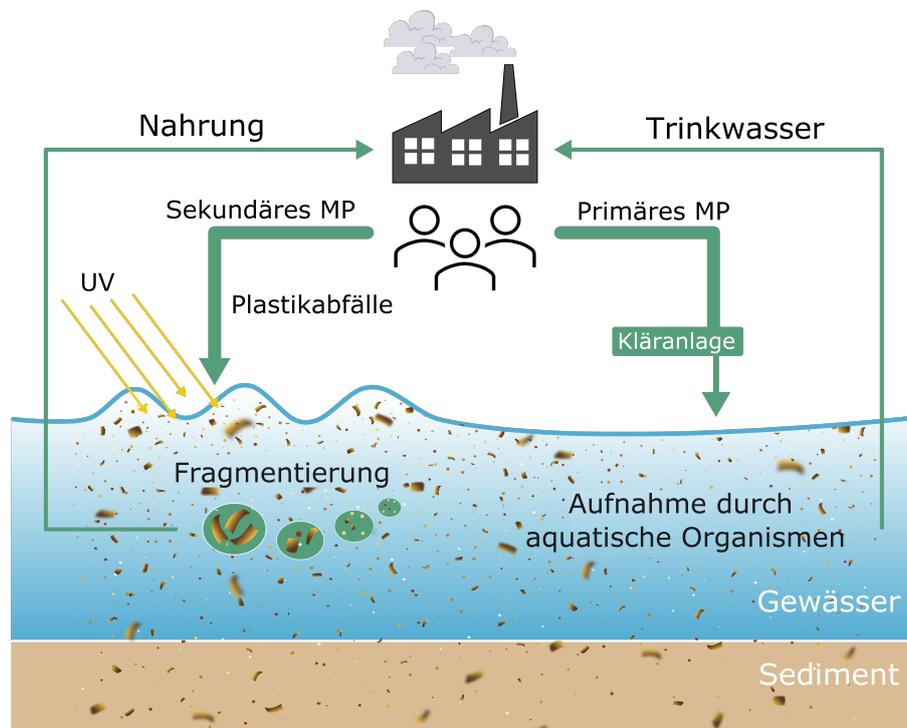


Abbildung 2.6 – Schematische Zusammenhänge zwischen Produktion, Bildung von Mikroplastik und den Auswirkungen auf Mensch und Umwelt. [61]

In terrestrischen Systemen beeinflusst die Anwesenheit von Mikroplastik die physikalischen Eigenschaften der Böden wie Dichte und Struktur mit direkten Folgen für die Wasserdynamik und die mikrobielle Aktivität [62, 63]. Dies zeigt wiederum Einfluss auf das Wachstum von Pflanzen [64]. In aquatischen Systemen führt die Aufnahme von Mikroplastik am Beispiel des großen Wasserfloh *Daphnia magna* als Modellorganismus zu subletalen Effekten [65, 66]. Die Effekte von Mikroplastik auf weitere aquatische Organismen wie Algen, Fische oder Amphibien reichen von verringerten Wachstumsraten und Anreicherung in der Leber bis hin zu akuten Entzündungsreaktionen [67].

Toxizität

Die Schätzung der jährlichen von einem Menschen aufgenommenen Menge liegt zwischen 39.000 und 52.000 Partikel, abhängig von Alter und Geschlecht [68]. Unter Berücksichtigung der Menge an inhalierten, atmosphärischen Mikroplastik aus der Luft erhöht sich der Wert auf 74.000 bis zu 113.000 Partikel [69]. Als potentielle Faktoren für die Toxizität von Mikroplastik Partikeln gegenüber dem menschlichen Organismus werden Eigenschaften wie Größe, Form, das elektrische Potential sowie die Adsorption von Molekülen und Pathogenen und die Biore-sistenz gehandelt [70].

Aufgrund ihres erhöhten Oberflächen-Volumen-Verhältnisses haben kleinere Partikel ein größeres Potential zur Ausbildung von Wechselwirkungen mit Zellen und Gewebe, was zu stärkeren Reaktionen an den Expositionsstellen führt [71]. Bei der Interaktion mit Zellen und Gewebe hat die Form Einfluss auf die Toxizität. Mikroplastik in Form von Fasern interagiert beispielsweise auf eine andere Art im Vergleich zu sphärischen Partikeln, Fragmenten oder Filmen. Über die Messung des Zeta-Potentials wird das elektrische Potential an der Abscherschicht eines Partikels bestimmt. Dadurch kann eine elektrostatische Interaktion von Partikeln mit biologischer Materie abgeschätzt und die Adhäsion von Partikeln an Zellen und Geweben bestimmt werden. Die Stärke der Adhäsion definiert die Bioverfügbarkeit und folglich die Toxizität. Ein hohes Zeta-Potential erhöht die Interaktion von Mikroplastik und Zellen [72]. Gelangt Mikroplastik in die Umwelt, können Oberflächeneigenschaften durch die Adsorption von Toxinen, Biomolekülen und Pathogenen verändert werden. Die Folge ist die Ausbildung eines potentiell toxischen Biofilms oder einer sog. *Ecocorona* [73, 74], welche durch Mikroplastik als Vektor

in den menschlichen Organismus gelangt. Grundsätzlich hängt die Toxizität von Partikeln von der Verweildauer im menschlichen Gewebe ab. Basierend auf der Bioresistenz könnten Verweilzeiten von Mikroplastik über mehrere Monate oder Jahre zu chronischen Entzündungen und toxischen Effekten im menschlichen Organismus führen [70].

2.2 Degradation in der Umwelt

Degradation bedeutet im Allgemeinen den Verlust von wünschenswerten Eigenschaften eines Materials. Bei der Degradation von Polymeren in der Umwelt wird eine engere Bedeutung im Bezug auf die Änderung von Eigenschaften in Folge einer chemischen Reaktion gemeint [75]. Polymere sind in der Umwelt unterschiedlichen, teilweise gleichzeitig wirkenden Umwelteinflüssen ausgesetzt. Grundsätzlich werden diese in biotische, unter Anwesenheit von Lebewesen und Pflanzen, und abiotische Faktoren, z.B. UV-Strahlung, Oxidation, mechanischer Abrieb, eingeteilt. In beiden Fällen führt ein komplexes Zusammenspiel aus diversen Umwelteinflüssen zur Degradation mit Auswirkung auf die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Die Degradationsrate hängt hauptsächlich von den vorherrschenden Umweltbedingungen ab. Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Umwelteinflüsse und die zugehörigen Degradationsmechanismen vorgestellt.

2.2.1 Umweltkonditionen und -einflüsse

Ob und welche Umweltfaktoren auf ein Polymer einwirken, ist von der jeweiligen natürlichen Umgebung abhängig. Diese werden vor allem von der geographischen Lage und den vorherrschenden klimatischen Bedingungen bestimmt. Vereinfacht lässt sich die Umgebungsmatrix in terrestrisch (an Land) und aquatisch (in Wasser) einteilen. Innerhalb der jeweiligen Umgebungsmatrix dominieren unterschiedliche Umweltcharakteristika, die zur Degradation von Polymeren führen können. In Abbildung 2.7 sind beispielhaft die Interaktion der wichtigsten Umwelteinflüsse, die in terrestrischer und aquatischer Umgebungsmatrix auf Polymere einwirken, dargestellt.

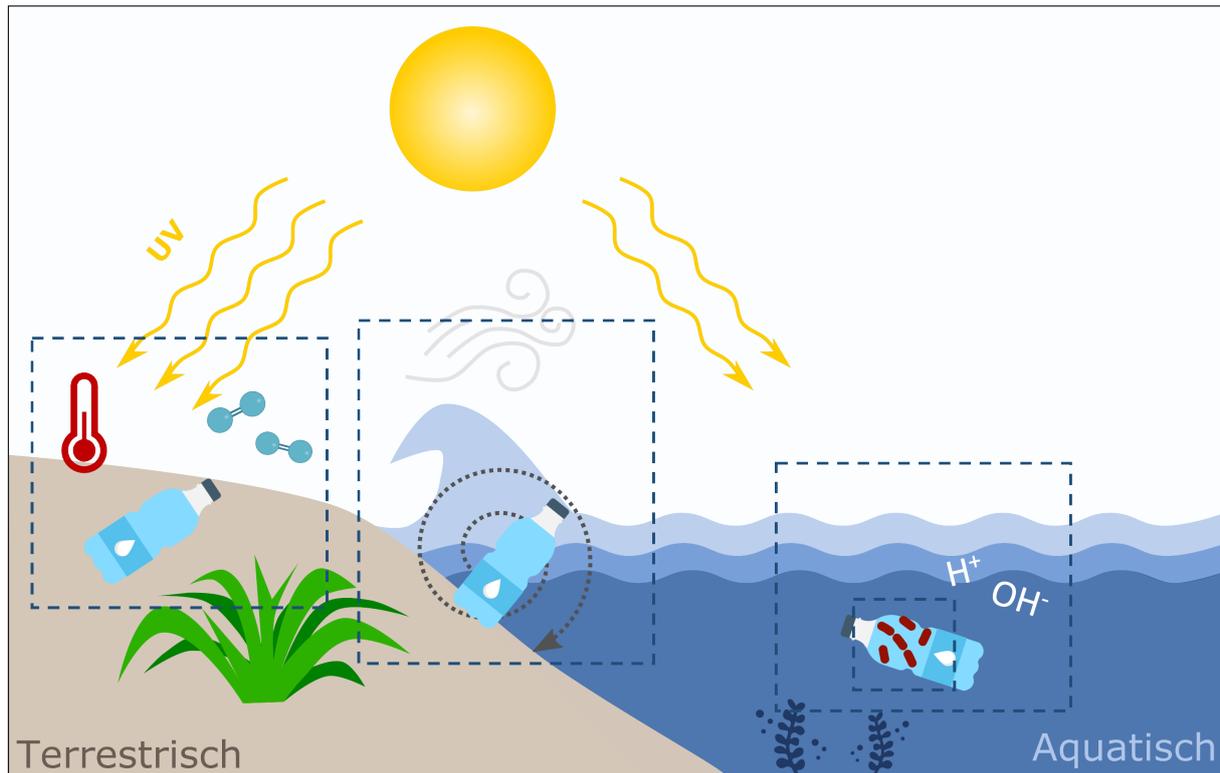


Abbildung 2.7 – Schematische Darstellung möglicher Umwelteinflüsse auf Polymere in terrestrischer und aquatischer Umgebung. [76]

In terrestrischer Umgebung dominieren abiotische Faktoren wie UV-Strahlung und Temperatur. In Kombination mit dem Umgebungssauerstoff führen sie zur photoinitierten Degradation. Die Geschwindigkeit des abiotischen Abbaus kann durch erhöhte Temperaturen beschleunigt werden [77]. Biotische Faktoren wie der Abbau durch Mikroorganismen, z.B. mittels Bakterien und Enzyme, spielen aufgrund der vergleichsweise massiv geringeren Abbaugeschwindigkeit in terrestrischer Umgebung eine eher untergeordnete Rolle.

In aquatischen Medien wirken vor allem Wasser und darin gelöste Stoffe (z.B. Salze oder Säuren) auf ein Polymer ein. Im Vergleich zu terrestrischer Umgebung haben Mikroorganismen hier einen stärkeren Einfluss auf den Polymerabbau. Abhängig von der Entfernung zur Gewässeroberfläche ist das Polymer in der aquatischen Umgebung auch UV-Strahlung ausgesetzt [78].

Am Übergang von terrestrischer und aquatischer Umgebungen ist am Beispiel von Wellen- und Windbewegung die mechanische Einwirkung auf Polymere in der Umwelt dargestellt. Mechanische Degradation tritt in natürlichen Umgebungen vor allem in Form von Abrasion und Erosion auf. Polymere kommen sowohl in aquatischer als auch terrestrischer Umgebung mit natürlicher

Umweltmaterie oder anthropogenen Gegenständen z.B. Sediment, Sand, Steine oder Abfall in Kontakt [79]. Der Kontakt führt zu einem mechanischem Eintrag in Form von Scher-, Schub- oder Druckbelastung. Dies tritt vor allem in Strand- und Meeresumgebungen auf, wo es in der sogenannten Schwallzone entlang von Küsten durch Sediment- und Wellenbewegung zu starken mechanischen Belastungen kommen kann [80]. Zu den umweltrelevanten, mechanischen Einflüssen zählen auch extreme Temperaturschwankungen und damit einhergehendes Frieren und Auftauen. Die zugrundeliegenden Prozesse der Degradation werden im nachfolgenden Kapitel erläutert.

2.2.2 Degradationsprozesse und -mechanismen

Degradationsprozesse in der Umwelt können anhand ihrer Ursache unterteilt werden. Unterschiedliche Degradationsmechanismen treten auf. Unter dem Oberbegriff Verwitterung sind die in der Natur dominierenden Degradationsmechanismen zusammengefasst. Da der Begriff Alterung das Tempern bei hohen Temperaturen mit einschließt, wird die Bezeichnung Verwitterung bevorzugt [75]. Die Abbildung 2.8 fasst die Verwitterungsprozesse und die zugehörigen Ursachen zusammen.

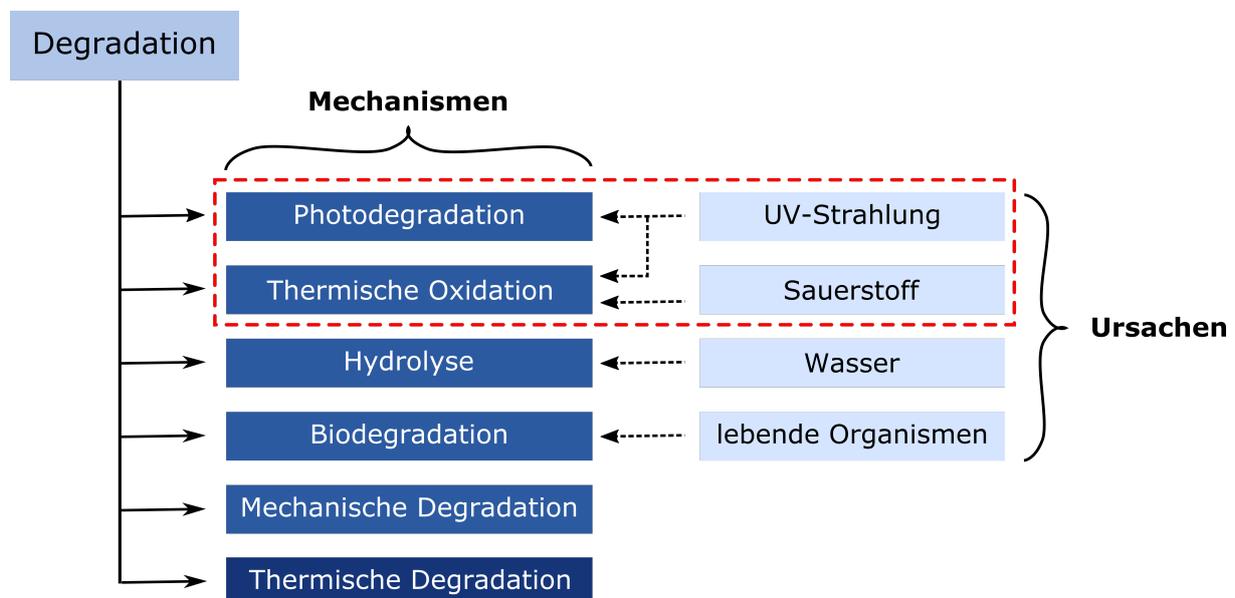


Abbildung 2.8 – Zusammenfassung von Degradationsmechanismen sowie deren Ursachen. Nach [75].

Die Photodegradation wird als der dominanteste Abbaumechanismus gewertet [81, 82]. Sauerstoff und UV-Strahlung führen in Kombination zur thermischen Oxidation. Die Initiierung des Abbaus durch thermische Oxidation ist im Vergleich zur Photoinitierten deutlich langsamer [75]. Wasser fördert die hydrolytische Degradation, wohingegen lebende Organismen einen biologischen Abbau hervorrufen. Thermische Degradation spielt in der Natur aufgrund der meist moderaten Temperaturen eine untergeordnete Rolle. Im Folgenden werden die Prozesse und Mechanismen während der Photodegradation, Hydrolyse und Biodegradation sowie der mechanischen Degradation ausführlicher vorgestellt.

Photodegradation

Photodegradation wird durch die UV-Strahlung des Sonnenlichts initiiert und verläuft unter Anwesenheit von Sauerstoff autokatalytisch. Die UV-Strahlung von Sonnenlicht wird anhand der Wellenlänge in drei Bereiche unterteilt: UV-C (100 bis 280 nm), UV-B (280 bis 320 nm) und UV-A Strahlung (320 bis 400 nm) [83]. Während die hoch-energetische UV-C Strahlung fast vollständig durch die Atmosphäre der Erde gefiltert wird, erreichen etwa 10 % der UV-B Strahlung oberhalb 295 nm die Erdoberfläche [76]. Die Strahlungsenergie bei 320 nm ist ausreichend, um die C-C Bindungen von Polymeren zu spalten [81]. Die photoinitierte Degradation kann grundsätzlich in drei Schritte unterteilt werden: Initiierungsreaktion, Fortsetzungs- und Verzweigungsreaktionen und Abbruchreaktion [84, 85]. Ein schematischer Ablauf der photoinitierten Degradation ist in Abbildung 2.9 gegeben.

Während der Photoinitiierung werden Bindungen gespalten und freie Radikale gebildet. Die Spaltung erfordert das Vorhandensein von funktionellen Gruppen, mit der Möglichkeit die Strahlungsenergie der UV-Strahlung zu absorbieren (z.B. Carbonylgruppen eines Aldehyds oder eines Ketons). Polymere, die aus reinen C-H-Bindungen aufgebaut sind (z.B. PE und PP), weisen keine UV-absorbierenden Gruppen auf. Allerdings sind kleine Defekte oder Verunreinigungen in der chemischen Struktur ausreichend, um die Initiierung zu starten [86].

Mit der Radikalbildung in der Polymerkette (P·) und der damit initiierten Kettenspaltung setzen eine Reihe von Fortsetzungreaktionen ein. Die Möglichkeit zur Reaktion mit dem Umgebungssauerstoff führt ohne benötigte Aktivierungsenergie zur Bildung eines reaktiven Makroal-

kylperoxyradikals ($\text{POO}\cdot$). Die Reaktion mit einer weiteren Polymerkette (**P**) führt zur Abspaltung eines Wasserstoffradikals unter Bildung einer Hydroperoxidgruppe in der Kette (POOH). Dieser Prozess verläuft autokatalytisch. Daneben können aber noch zahlreiche Umwandlungs- und Verzweigungsreaktionen stattfinden.

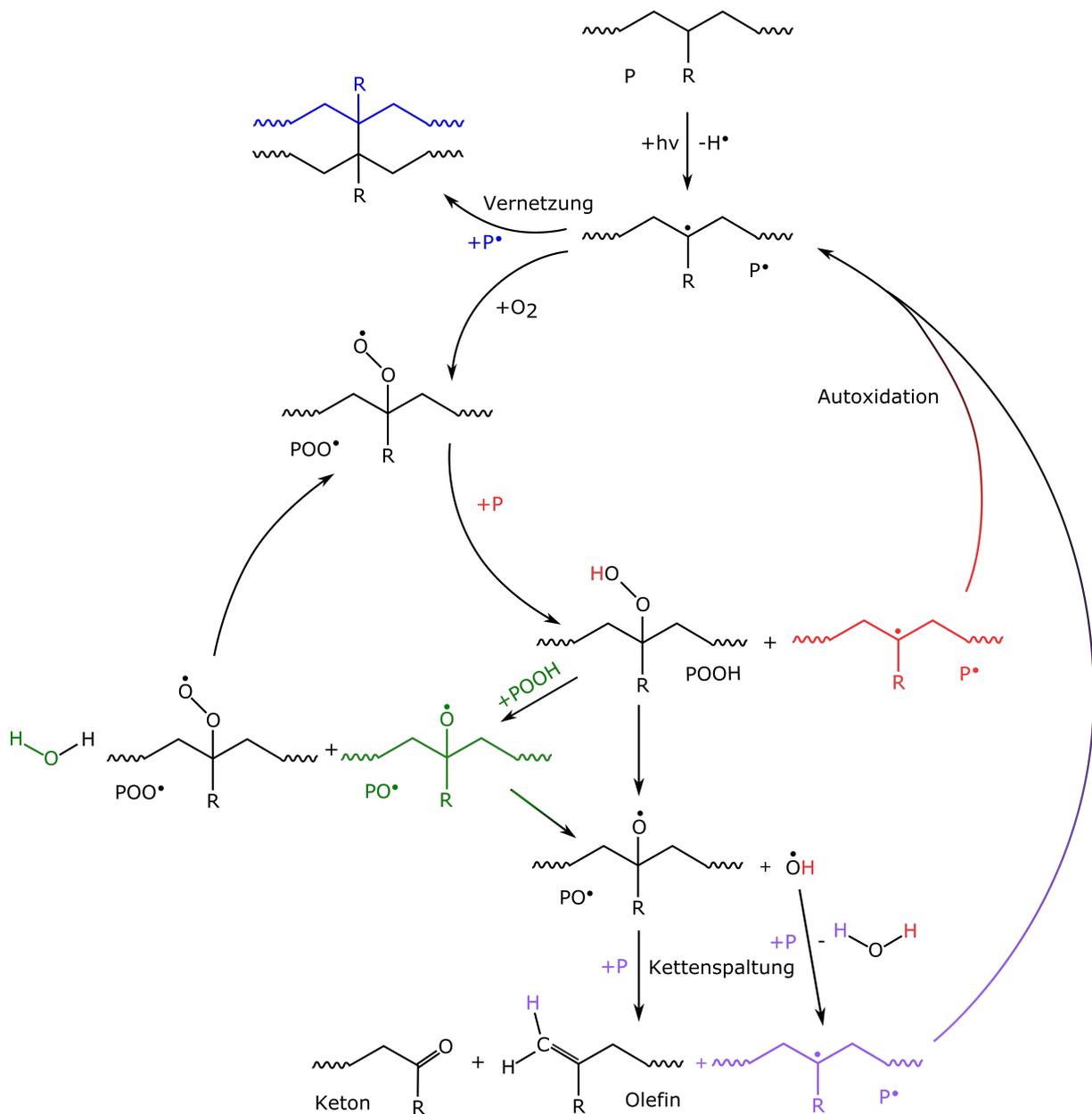


Abbildung 2.9 – Allgemeines Reaktionsschema für die abiotische, photoinitierte Degradation für Polymere mit aliphatischem Rückgrat. Nach [84].

Die Bildung von Hydroperoxiden nimmt eine zentrale Schlüsselrolle während der Photodegradation ein. Aufgrund der Instabilität der Hydroperoxidgruppe in der Polymerkette (POOH) zerfällt die Gruppe entweder während der Reaktion mit einer weiteren Hydroperoxidgruppe (POOH) in ein Makroalkylperoxyradikal (POO·) oder unter Photolyse zu einem reaktiven Alkoxyradikal (PO· + OH·), was in beiden Fällen die Bildung von weiteren Radikalen vorantreibt. Das Makroalkoxyradikal hat nun die Möglichkeit zur β -Spaltung unter Bildung eines Ketons sowie eines weiteren Polymerradikals (P·). Der radikalische Prozess gilt mit der Bildung eines weniger reaktiven Produktes durch Kettenspaltung oder durch die Rekombination zweier Radikale (P· + P·), der sog. Abbruchreaktion, als beendet [85, 84, 87].

Neben den genannten Degradationsprodukten können weitere sauerstoffhaltige, funktionelle Gruppen durch Umlagerung via Norrish-Typ-I und Norrish-Typ-II Reaktion entstehen [88]. Das Resultat sind Aldehyde, Carbonsäuren und Carboxylgruppen oder Alkohole. Die Photodegradation verändert letztendlich die makromolekulare Struktur durch willkürliche Kettenspaltung, Verzweigung sowie Vernetzung und die Bildung sauerstoffhaltiger, funktioneller Gruppen. Dies hat unter anderem einen Abbau des Molekulargewichts zur Folge [85].

Hydrolyse

Als Hydrolyse wird die Reaktion von Polymeren mit Wasser bezeichnet. Aufgrund der Hydrophobizität der meisten Polymeren äußert sich der Einfluss von Wasser vorrangig bei Kunststoffen mit Ester-, Amid- oder Nitrilgruppen. Die Reaktion von Wasser mit hydrolyse-anfälligen Gruppen führt zu Kettenspaltung und einer Verringerung des Molekulargewichts bis hin zur Bildung von löslichen Oligomeren und Monomeren [89]. In aquatischer Umgebung verläuft der Prozess durch die Bildung von Säuregruppen autokatalytisch. Beschleunigt wird die Hydrolyse außerdem bei erhöhten Temperaturen. Die Reaktion auf makromolekularer Ebene ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

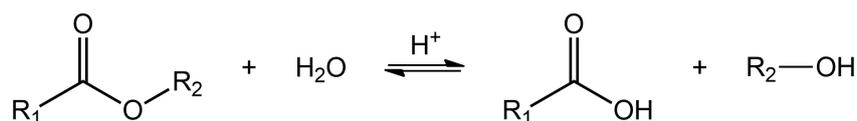


Abbildung 2.10 – Beispielhafte Darstellung der Hydrolyse von Polyestern. [90]

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit zeigt die Hydrolyse in aquatischer Umgebung nur eine geringe Abbaurate. Die Geschwindigkeit wird außerdem von dem Anteil der kristallinen Bereiche bestimmt, wobei ein höherer Kristallisationsgrad die Degradationsrate reduziert [91]. Im Vergleich zum photo-induzierten Abbau ist die Abbaurate entsprechend um mehrere Größenordnungen geringer [49].

Wasser kann allerdings indirekt auf das Degradationsverhalten einwirken. So kann der Salzgehalt in Meeresgewässern als Filter für UV-Strahlung fungieren, indem diese gestreut wird [92]. Die Kühlung der Oberfläche durch Wasser kann außerdem die thermische Oxidation und damit die Degradation verlangsamen [76]. Andererseits wird davon ausgegangen, dass der mechanische Eintrag von Wasser die Fragmentierung von Polymeren in aquatischen Umgebungen beschleunigt.

Biodegradation

Die Biodegradation findet auf molekularer Ebene durch die Aktivität von Mikroorganismen wie Bakterien oder Pilzen statt. Die Ansiedlung führt zur Ausbildung eines oberflächlichen Biofilms [93]. Unter dem Einfluss intra- und extrazellulärer Enzyme können Polymerketten durch Hydrolyse- oder Oxidationsprozesse depolymerisiert werden [94]. Die entstehenden kurz-kettigen Depolymerisationsprodukte können von den Organismen wiederum verstoffwechselt werden, wodurch eine vollständige Umsetzung des Polymer-Kohlenstoffs zu Kohlenstoffdioxid und Biomasse stattfindet, bis die Biodegradation abgeschlossen ist [95]. Andernfalls geht in die Reaktionsgleichung der Mineralisierung (Gleichung 2.1) [96] der Kohlenstoff der Restpolymers mit ein:



Der Abbau durch Mikroorganismen erfordert im Regelfall das Vorhandensein polarer Gruppen in der Wiederholeinheit des Polymers, wie beispielsweise Ester oder Amide, welche durch ein Enzym (z.B. PETase, Cutinase, Hydrolase, etc.) chemisch angegriffen werden können. Dementsprechend sind vor allem Polymere mit Ester-Gruppen wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET) [97], Polylactid (PLA), Polyamid (PA) und Polyurethan (PU) zugänglich für den Abbau durch

Mikroorganismen [98]. Der Bioabbau von Polymeren mit geriner Polarität wie PE findet nur zu einem sehr geringen Grad statt [99, 100, 101].

Neben der molekularen Struktur hängt die Bioabbaubarkeit von weiteren Polymer-Charakteristika wie dem Molekulargewicht, dem Kristallisationsgrad und den Oberflächeneigenschaften ab [93]. Ein hohes Molekulargewicht bedingt eine geringe Löslichkeit in wässriger Umgebung. Für einen vollständigen biologischen Abbau muss die Polymerkette zudem durch die zelluläre Membran transportiert werden. Die Abbaurate der mikrobiellen Degradation sinkt folglich mit steigendem Molekulargewicht [102]. Kristalline Bereiche sind aufgrund der höheren Dichte schwerer zugänglicher für den mikrobiellen Abbau. Amorphe Bereiche werden daher bevorzugt abgebaut [103]. Bezüglich der Oberflächeneigenschaften ist die Bildung eines Biofilms und die Aktivität extrazellulärer Enzyme auf hydrophoben Oberflächen aufgrund der geringeren Benetzbarkeit eingeschränkt [26].

In der Natur wird die Kinetik des Bioabbaus von Polymeren durch ein komplexes Zusammenspiel individueller und synergistischer Umweltfaktoren beeinflusst [104]. Die Aktivität von Mikroorganismen ist in aquatischen Umgebungen im Vergleich zu terrestrischen deutlich erhöht. Die Anwesenheit von Feuchtigkeit begünstigt die Löslichkeit und Hydrolyse-Rate von Polymeren [26]. Wiederum wird die Abbaurate der Biodegradation in terrestrischer Umgebung durch die Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Polymers in Folge von Verwitterung verstärkt [105].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Biodegradation in den anfänglichen Stadien des Polymerabbaus in der Natur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Änderungen der Hydrophobizität und die Verringerung des Molekulargewichts in Folge des abiotischen Abbaus begünstigen allerdings die Ausbildung eines Biofilms und damit die Biodegradation in späteren Stadien [106]. Der Fokus dieser Arbeit liegt daher auf den abiotischen Abbauvorgängen.

Mechanische Degradation

Die mechanische Degradation von Polymeren kann sowohl auf molekularer Ebene als auch auf Bauteilebene auftreten. Auf molekularer Ebene erfahren Polymere mechanische Degradation während der Herstellungs- oder Nutzungsphase in Form von hohen Scherbelastungen,

z.B. während der Extrusion [107]. Dies führt in der Regel zur Degradation der Polymerkette in Folge eines Bindungsbruch und Radikalbildung, wodurch unter anderem Polymereigenschaften wie das Molekulargewicht verringert werden [108].

Auf Bauteilebene kann mechanische Degradation infolge einer Einwirkung externer Kräfte auftreten und so dessen physikalische Degradation initiieren. Dabei handelt es sich weniger um die Degradation im Bezug auf eine spezifische Polymereigenschaft, sondern um Prozesse wie Fragmentierung und Erosion in Folge externer Krafteinwirkung [109]. Zur mechanischen Degradation zählen ferner auch Brüche und Fragmente, die durch die Entladung innerer Spannungen, beispielsweise ausgelöst durch extreme Feuchtigkeits- und Temperaturwechsel, entstehen können [49].

In der Natur spielt die mechanische Degradation auf Bauteilebene eine zentrale Rolle bei der Bildung von Mikroplastik. Es sind unter anderem Wind- und Wellenbewegung sowie Regenfall für den Eintrag mechanischer Kräfte verantwortlich. Wellenbewegung verursacht an Strand- und Küstenregionen Kollisionen mit Sediment. Das Brechen einer Welle verursacht mechanische Krafteinwirkung in Form von Scher- und Druckbelastung in Folge des Wasserdrucks. Wind beschleunigt Sediment in Bodennähe und trägt so zum Abrieb der Oberflächen bei. Aufgrund der harschen Umgebung bei der Kombination von Sand und Wind- und Wellenbewegung werden Fragmentierungsprozesse von Polymeren in der Literatur vor allem an Strand- und Küstenregionen untersucht [110]. Starker Regenfall führt in der Natur zur Erosion der Oberflächen. Die mechanische Erosion wird durch eine vorangegangene molekulare Degradation der Materialeigenschaften bzw. Vorschädigung der Oberfläche begünstigt [110].

2.3 Materialeitige Einflussfaktoren auf die Degradation

Wie aus den letzten Kapiteln ersichtlich, sind die während der Degradation ablaufenden Prozesse und externen Einflüsse weitestgehend gut verstanden. Es wird deutlich, dass Photodegradation mit anschließender thermischer Oxidation den größten Beitrag zum Polymerabbau liefert. Neben den extrinsischen Faktoren müssen auch materialeitige, intrinsische Faktoren mit Einfluss auf das Degradationsverhalten, deren Anfälligkeit und die Abbaugeschwindigkeit Beachtung finden. Die Photoinitiation mit anschließender thermischer Oxidation, bei der die feste

Phase des Polymers mit gasförmigen Sauerstoff reagiert, ist in der Regel ein diffusionskontrollierter Vorgang. Daher gilt es zunächst die Zusammenhänge zwischen Sauerstoffdiffusion und Bauteilgeometrie zu verstehen, um im weiteren Verlauf den Einfluss der chemischen und physikalischen Struktur, den vorherrschenden Orientierungen und Eigenspannungen im Bauteil sowie der Anwesenheit von Additiven zu diskutieren, um abschließend die Konsequenzen auf das Bruchverhalten darzulegen.

2.3.1 Sauerstoffdiffusion und Geometrie

Bei der Reaktion einer festen Phase mit Sauerstoff kann experimentell eine pseudo-hyperbolische Grenze zwischen der Reaktionsrate r_s bei gegebener Temperatur und der Tiefe in der Probe bestimmt werden (Abbildung 2.11). Die Reaktionsrate r_s ist definiert als die lokale Reaktionsgeschwindigkeit an einer oberflächlichen Schicht der exponierten Probe der Dicke d . Anhand dieser Kriterien lassen sich zwei Grenzfälle beschreiben, in denen entweder die Reaktionsrate r_s oder die Dicke des Prüfkörpers oberhalb eines kritischen Wertes liegen, beispielsweise im Fall von dickwandigen Bauteilen. Dadurch wird der Degradationsprozess kinetisch von der Diffusion des Sauerstoffs kontrolliert.

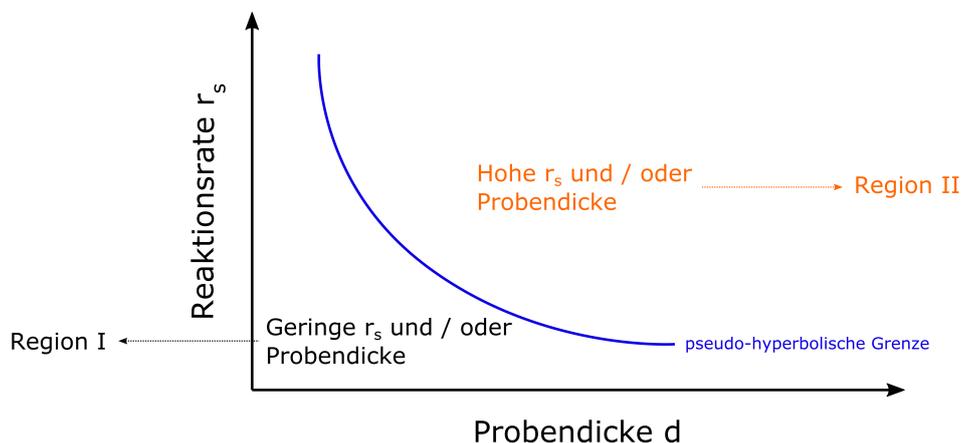


Abbildung 2.11 – Abgrenzung der Reaktionsregime in Abhängigkeit der Reaktionsrate r_s und der Probendicke d . Nach [111].

Durch die pseudo-hyperbolische Grenze werden beide Grenzfälle voneinander in zwei Regionen geteilt. In Region I ist die Reaktionsrate r_s und / oder die Probendicke d gering, beispielsweise im

Fall von Polymerfilmen. Dies hat eine homogene Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeit über die gesamte Probendicke zur Folge. In Region II ist die Reaktionsrate r_s und/ oder die Probendicke d so groß, dass sich dadurch eine heterogene Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Probentiefe, ergibt. In diesem Fall wird ein Großteil des Sauerstoffs aufgrund des Überschuss und hoher r_s bereits an der Oberfläche der Probe verbraucht [111].

Je nach Geometrie ergeben sich durch die homogene, bzw. heterogene Verteilung des Umgebungssauerstoffs unterschiedliche Oxidationsprofile. Für Geometrien mit geringer Dicke, z.B. dünne Polymerfilme und -folien, ist eine homogene Aufnahme des Sauerstoffs über die gesamte Bauteildicke zu beobachten (Abbildung 2.12a). Der Prozess gilt demnach nicht als diffusionskontrolliert. Im Vergleich weisen Bauteile mit hoher Wandstärke eine heterogene Aufnahme des Sauerstoffs auf, mit der Folge eines diffusionskontrollierten Prozesses. Basierend auf der Reaktionskinetik resultieren daraus unterschiedliche Oxidationsprofile (Abbildung 2.12b-d).

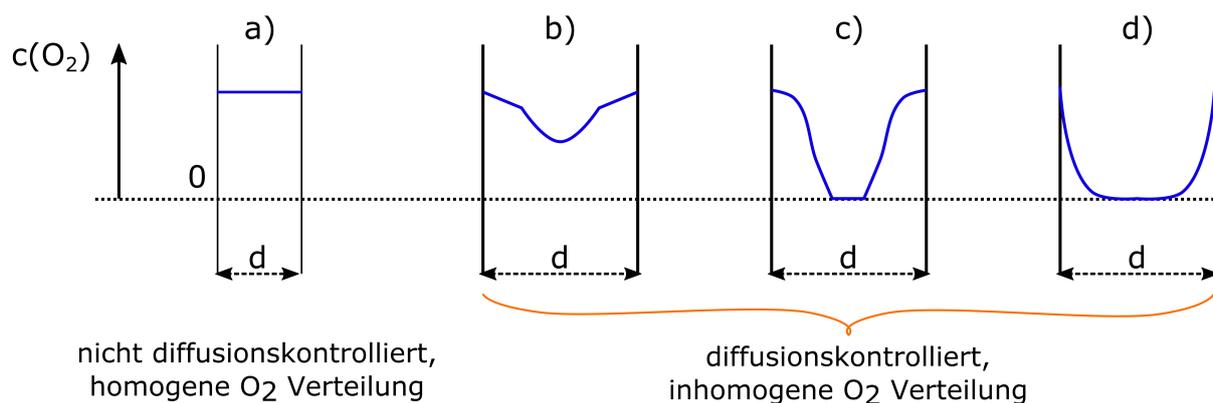


Abbildung 2.12 – Verteilungsprofil der Sauerstoffkonzentration in a) nicht-diffusions-kontrollierten und (b-d) diffusions-kontrollierten Degradationsprozess mit unterschiedlicher Reaktionskinetik. Nach [111].

Die Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Probendicke führt entsprechend dazu, dass die Degradation bei makroskopischen Proben mit hoher Wandstärke an der Oberfläche am weitesten fortgeschritten ist und in das Probeninnere abnimmt. Die sich daraus ergebenden Oxidationsprofile können über analytische Methoden wie beispielsweise Infrarot (IR)- und Raman-Spektroskopie, laserinduzierter Plasmaspektroskopie (LIBS) [112] oder energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) unter Bestimmung der Oxidation bzw. Sauerstoffkonzentration als Funktion

der Probentiefe [113, 114] bestimmt werden. Das Oxidationsprofil hängt neben der Proben-
dicke ferner von den Umgebungsbedingungen wie der Temperatur und dem Sauerstoffdruck
sowie von der Sauerstoffkonzentration und -löslichkeit in Polymeren ab [111].

Im Laufe der Photodegradation kann sich die Sauerstoffdiffusion und damit das Oxidationsprofil
verändern (Abbildung 2.13). Ausschlaggebend dafür ist die Änderung in der Struktur z.B. der
Kristallinität oder die Ausbildung von Quervernetzungen, welche die Sauerstoffdiffusion hin-
dern. Wenn eine Oberflächenschicht hingegen vorwiegend aus kurzkettigen Degradationspro-
dukten besteht oder stabilisiert ist, stellt diese Oberflächenschicht eine schwächere Barriere für
die Sauerstoffdiffusion dar, was zu einer tieferen Penetration führen kann [115]. Die Einflüsse
von chemisch-physikalischer Struktur und der Anwesenheit von Additiven werden nachfolgend
dargelegt.

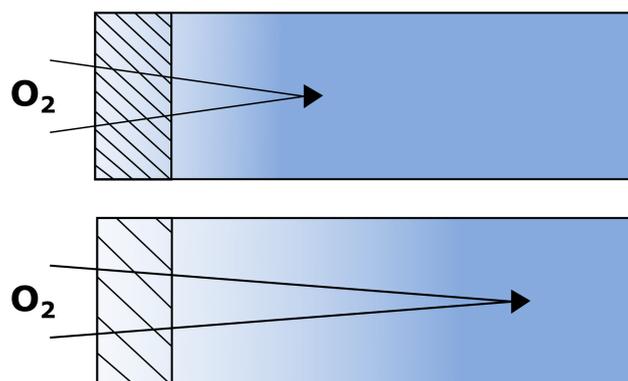


Abbildung 2.13 – Schematische Illustration der Tiefe der Sauerstoffdiffusion in Abhängigkeit
der Oberflächendegradation in vorwiegend quervernetzten (oben)
bzw. vorwiegend gespaltenen Polymeren (unten). [115]

2.3.2 Chemische und physikalische Struktur

Neben der Geometrie und Sauerstoffdiffusion haben polymer-spezifische Eigenschaften Ein-
fluss auf die Anfälligkeit gegenüber des photoinitiierten Abbaus und dessen Geschwindigkeit.
Generell wird die Anfälligkeit durch den strukturellen Aufbau des Polymers bestimmt. Gesät-
tigte, unverzweigte Kunststoffe, wie beispielsweise PE, sind gegenüber dem radikalischen Ab-
bau relativ beständig. Mit einem steigenden Grad an Verzweigungen wird die Empfindlichkeit
durch die Anwesenheit instabilerer, tertiärer Kohlenstoffatome gesteigert. Die Anwesenheit

funktioneller Gruppen erhöht die Anfälligkeit benachbarter C-H-Bindungen und damit die Empfindlichkeit gegenüber Degradation [116].

Neben der chemischen Struktur hat die physikalische Struktur und Morphologie Einfluss auf das Degradationsverhalten von Kunststoffen (Abbildung 2.14). Die strukturelle Anordnung bestimmt unter anderem die thermischen Übergänge. In Polymeren mit einem Glasübergang T_g oberhalb natürlicher Umgebungstemperaturen (z.B. PS, Polycarbonat (PC)) besitzen die Polymerketten eine eingeschränkte Mobilität. Photochemische Reaktionen innerhalb der Polymerkette sind auf einen limitierten, benachbarten Bereich begrenzt. Im Fall von Polymeren mit T_g gleich oder unterhalb der Umgebungstemperaturen (z.B. PE, PP) weisen die Polymerketten in den amorphen Bereichen hingegen eine hohe Mobilität auf. Eine erhöhte Mobilität der Polymerketten begünstigt die Diffusion von Sauerstoff in das Polymer [117]. Neben dem Glasübergang können intermolekulare Wechselwirkungen die Mobilität von Polymerketten beeinflussen. Die Anordnung in kristalline Teilbereiche limitiert die Kettenmobilität des Segments und damit die Verfügbarkeit von Sauerstoff durch eine verringerte Beweglichkeit. Dies hat zur Folge, dass Photodegradation und Oxidation im Fall teilkristalliner Polymere vorwiegend in den amorphen Bereichen stattfindet.

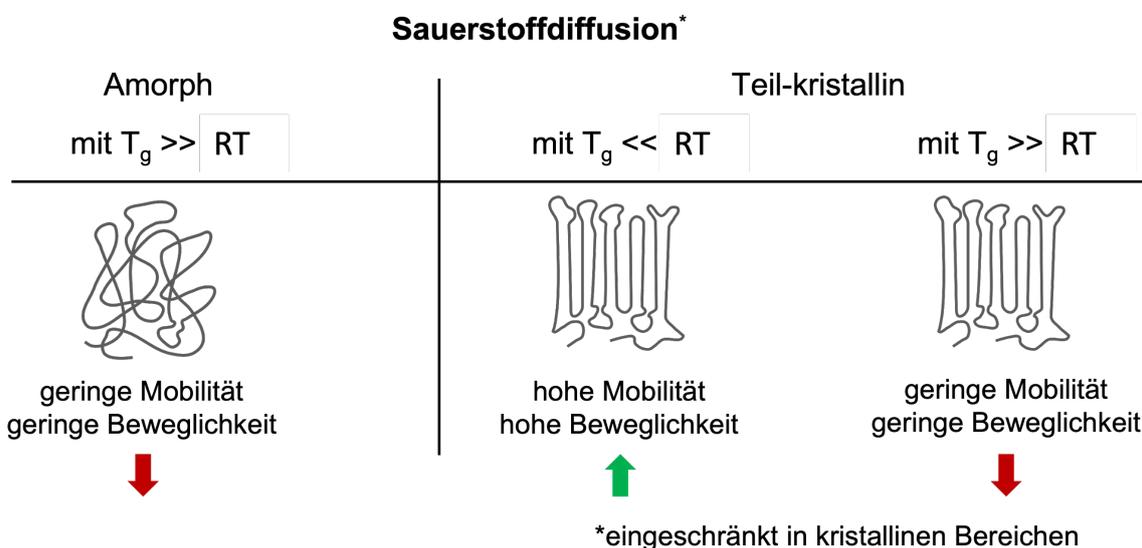


Abbildung 2.14 – Einfluss der chemischen und physikalischen Struktur auf die Sauerstoffdiffusion.

Der Abbau der amorphen Phase in teilkristallinen Polymeren wirkt sich auf die sekundär ablaufenden Prozesse der Photodegradation aus. Kettenspaltung kann eine sekundäre Kristallisa-

tion kurzer Kettenfragmente induzieren, die sog. Chemo-Kristallisation. Die entlang der Oberflächenschicht der kristallinen Lamellen gebildeten, abgespaltenen Kettenfragmente können sich aufgrund einer erhöhten Mobilität re-organisieren und die kristallinen Bereiche ausbauen. Dies hat den Abbau amorpher Bereiche zur Folge, begleitet von einem Aufbau der kristallinen Phase. Der Degradationsfortschritt wird vor allem durch die Verringerung von interlamellaren Abständen, dem Bereich zwischen zwei benachbarten Kristall-Lamellen, und der folgenden Erhöhung der Kristallinität bestimmt [118]. Eine schematische Darstellung der strukturellen Änderungen ist in Abbildung 2.15 gegeben. Es wird davon ausgegangen, dass Kettenspaltung vor allem an den Übergängen von kristalliner und amorpher Phase auftritt, da die Verbindungsmoleküle (sog. *Tie molecules*) an den Faltungsoberflächen besonderen Spannungszuständen ausgesetzt sind [119, 120].

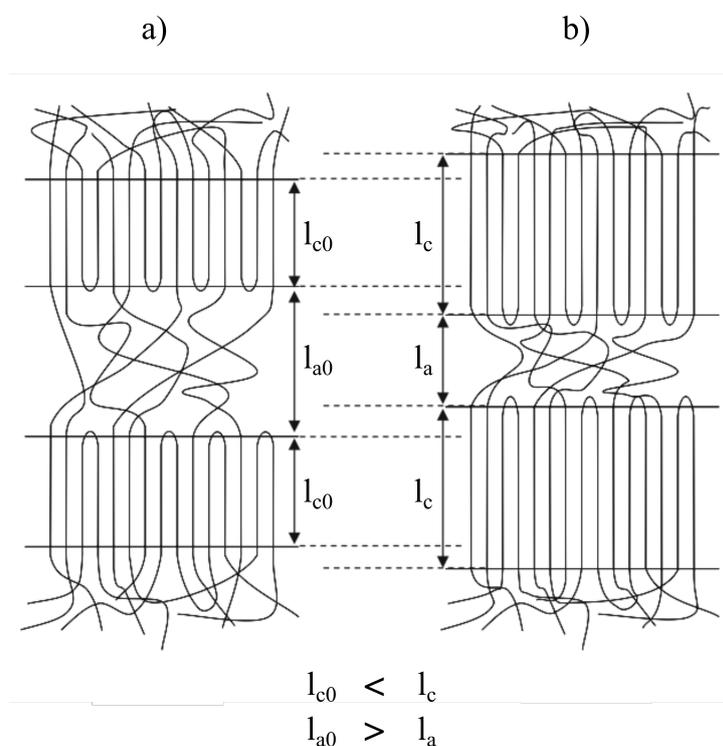


Abbildung 2.15 – Hypothetische Änderung der Lamellendicke l_c nach Chemo-Kristallisation: a) Ausgangszustand und b) bewitterte Probe. Die Dicke der amorphen Phase, welche zwei benachbarte Lamellen separiert, wird mit l_a beschrieben. Aus [118].

Rodriguez et al. [121] untersuchten den Einfluss von UV Exposition mittels beschleunigter Bewitterung auf die Änderung der Kristallinität von 50 μm *low density* PE (LDPE) Filmen in Folge von Chemo-Kristallisation mit Hilfe von differenzkalorimetrischen (DSC)-Messungen.

Die Thermogramme des Heizlaufs zeigen einen gleichbleibenden Schmelzpunkt und einen Anstieg der Gesamtkristallinität um 6% über den Expositionszeitraum von 240 h. Während die Steigerung der Kristallinität nur gering ausfällt, deutet das Auftreten einer endothermen Schulter unterhalb des Schmelzpunktes die Bildung neuer Kristallite mit geringerer Lamellendicke hin.

Der Zusammenhang von Schmelzpunkt und Lamellendicke ist durch die Gibbs-Thompson Gleichung (Gleichung 2.2) beschrieben. Neben dem experimentell bestimmbar Schmelzpunkt T_m geht in die Gleichung die Gleichgewichts-Schmelztemperatur des 100% kristallinen Materials T_m^0 sowie die freie Energie der oberen und unteren Faltfläche σ_e und die Schmelzenthalpie H_m^0 ein. Durch Umstellung der Gleichung kann nach der Lamellendicke l_c aufgelöst werden (Gleichung 2.3).

$$T_m = T_m^0 - \frac{2\sigma_e T_m^0}{l_c \Delta H_m^0} \quad (2.2)$$

$$l_c = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m^0} \cdot \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_m} \quad (2.3)$$

Durch Anwendung der Gleichung 2.3 konnten Rodriguez et al. [121] die Lamellendicken des Haupt-Schmelzpunkts $l_{c,1}$ von LDPE und der endothermen Schulter $l_{c,2}$ errechnen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.16 zusammen mit der Entwicklung der Gesamtkristallinität dargestellt. Die Lamellendicke der sekundären Kristallite $l_{c,2}$ wächst in den frühen Stadien der Exposition bei gleichbleibender Gesamtkristallinität rapide an. In späten Stadien der Exposition ist zusätzlich eine leichte Abnahme großer Lamellendicken zu erkennen.

Die detaillierte Untersuchung von Re-Organisation auf makromolekularer Ebene ist bei der Aufklärung von Degradationsmechanismen während der Photodegradation von zentraler Bedeutung. Die Änderung von Morphologie und chemischer Struktur während der Degradation steht in engem Zusammenhang mit oberflächlicher Mikrorissbildung und dem Verhalten unter mechanischer Belastung. Unter der exklusiver Betrachtung der Gesamtkristallinität blieben diese dynamischen Prozesse unentdeckt.

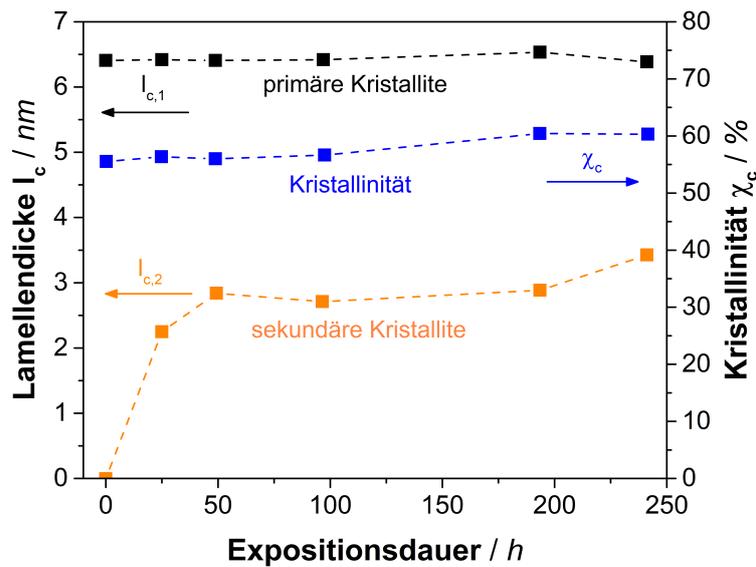


Abbildung 2.16 – Experimentelle Bestimmung der Chemo-Kristallisation am Beispiel von LDPE mittels DSC und Abschätzung der Lamellendicke l_c der primären und sekundären Kristallite mit Hilfe der Gibbs-Thompson Gleichung in Abhängigkeit der Expositionsdauer unter beschleunigten Bedingungen. Modifiziert aus [121].

2.3.3 Anwesenheit von Additiven

Polymerprodukte bestehen in den meisten Fällen nicht ausschließlich aus dem Basismaterial. Durch die Zugabe von Additiven während der Produktion eines Polymerkomposts werden diese hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit und Endanwendung modifiziert. Dadurch können Faktoren wie die Fließfähigkeit, die Funktionalität und das Alterungsverhalten gezielt eingestellt und verbessert werden [25]. Die Additivierung hat demnach auch Einfluss auf das Degradationsverhalten. Generell können Additive in vier unterschiedliche Kategorien eingeteilt werden:

- **Funktionelle Additive** (Stabilisator, Antistatika, Flammschutzmittel, Weichmacher, Biocide, Schmiermittel, Treibmittel, etc.)
- **Farbstoffe und Pigmente**
- **Füllstoffe** (Mica, Talk, Kaolin, Kalk etc.)
- **Verstärkende Additive** (Glasfasern, Carbonfasern etc.)

Im Folgenden soll lediglich der Einfluss von funktionellen Additiven zur Stabilität gegen Oxidation und Photodegradation diskutiert werden. Dazu zählen Lichtschutzmittel mit antioxi-

dativer oder UV-absorbierender Wirkung. Antioxidantien können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die primären Antioxidantien sollen durch frühzeitiges Entgegenwirken die unkontrollierten Fortsetzungsreaktionen beim Kettenabbau in Folge von Radikalbildung vermeiden. Sterisch gehinderte Amine (engl. *hindered-amine light stabilizers*, HALS) und phenolische Antioxidantien werden hierfür häufig als Radikalfänger eingesetzt. Sekundäre Antioxidantien wirken durch die Zersetzung von Hydroperoxiden in nicht-radikalische Folgeprodukte. Hier werden häufig Phosphite oder Phosphonite eingesetzt, die zu ihrem korrespondierenden Phosphat reagieren [122, 123].

Das Reaktions- und Wirkungsschema von Radikalfängern und Peroxidzersettern ist in Abbildung 2.17 vereinfacht am Beispiel von PE dargestellt. Das Wirkungsprinzip von UV-Absorbieren ist hingegen die Reduzierung der absorbierten Lichtmenge, bzw. eine Verringerung der Initiierungsrate durch die Deaktivierung angeregter Zustände.

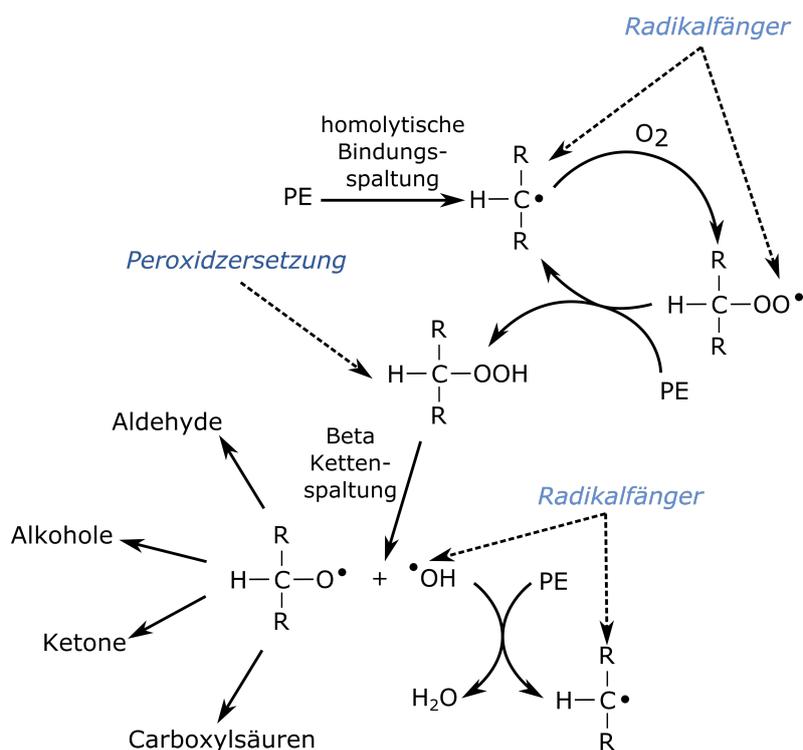


Abbildung 2.17 – Vereinfachtes Reaktions- und Wirkungsschema von Antioxidantien zur Vermeidung oxidativer Degradation am Beispiel von PE. Nach [122].

Antioxidantien können mit vergleichsweise geringen Konzentrationen die Photodegradation verzögern und werden üblicherweise im Größenbereich von 0,05 bis 1,0 Gew.% zugegeben. Bei der Auswahl ist auf eine Verträglichkeit des Polymers mit dem Additiv zu achten. Ferner be-

stimmen Diffusionsprozesse des Additivs im Polymer dessen Wirksamkeit, weshalb die mittlere molare Masse entsprechend klein sein sollte. Peroxidzersetzer werden während der Reaktion zu inaktiven oder weniger reaktiven Verbindungen verbraucht. Sie finden häufiger Einsatz als Prozessstabilisator während der Verarbeitung in der Schmelze oder während des Dauergebrauchs bei hohen Temperaturen.

Im Falle von HALS ist die Kompatibilität mit dem Polymer aufgrund der höheren Konzentrationen mit teilweise über 1,0 Gew.% deutlich wichtiger. Die genaue Wirkungsweise von HALS ist noch nicht endgültig geklärt. Das Abfangen freier Radikale wird als zentraler Wirkungsmechanismus gewertet. Dadurch wird die Initiierungsreaktion zwar nicht verhindert, aber dennoch unterdrückt. Während der Nutzungsphase werden HALS über die Zeit verbraucht. Da die Schädigung durch UV-Strahlung an der Oberfläche am größten ist, müssen neue Additive an die Oberfläche diffundieren, um das abreagierte, inaktive Additiv zu ersetzen. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Additivs an die Oberfläche zeigt eine starke Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit, was demnach die Effektivität des Antioxidants bestimmt.

Turton und White [124] untersuchten den Effekt eines Stabilisierungspakets (0,9% HALS (Tinvin 770 und Chimassorb 944) und 0,3% phenolisches Antioxidant (Irganox B215) auf die Photodegradation von PP unter künstlich beschleunigten Bedingungen in einer Bewitterungskammer. In Abbildung 2.18a ist die Entwicklung des Molekulargewichts an der Oberfläche (bis 0,1 mm Tiefe) in Abhängigkeit der Expositionsdauer vergleichend für stabilisiertes und unstabilisiertes PP dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Degradation im Fall des unstabilisierten PP deutlich schneller verläuft im Vergleich zum HALS stabilisierten PP. Nach 16 Wochen Exposition nimmt das M_w von unstabilisiertem PP an der Oberfläche um 96% ab, das M_w der Oberfläche des stabilisierten Komplexes nimmt hingegen nur um 33% ab. Die Zugabe von HALS Additiven führte außerdem zu einer Veränderung des typischen Degradationsprofils (Abbildung 2.18b). In der unstabilisierten PP-Probe ist die Diffusion des Sauerstoffs in Probentiefe wie erwartet limitiert. Dies führt zu einem vermehrten Abbau in oberflächennahen Schichten der Probe. Die Auftragung des Molekulargewichts als Variable des Fortschritts der Degradation zeigt eine starke Reduktion in 0,1 bis 0,5 mm Probentiefe, als Folge von Kettenspaltung und Oxidation. Für den Abbau der stabilisierten Probe, fällt die Reduktion des Molekulargewichts an der Oberfläche deutlich geringer aus. Es ist allerdings festzustellen, dass oberflächen-ferne

Schichten in 0,6 bis 1,4 mm Tiefe stärker von der Degradation betroffen sind, als im Fall der unstabilisierten Probe. Grund dafür ist, dass die Anwesenheit der Additive die Degradation an der Probenoberfläche durch den Verbrauch an Sauerstoffs reduzieren mit der Folge, dass mehr Sauerstoff den Kern der Probe erreicht und zu einer Degradation in tieferen Schichten führt. Die stabilisierten Proben zeigen dadurch eine fast gleichmäßige Degradation über die komplette Probentiefe.

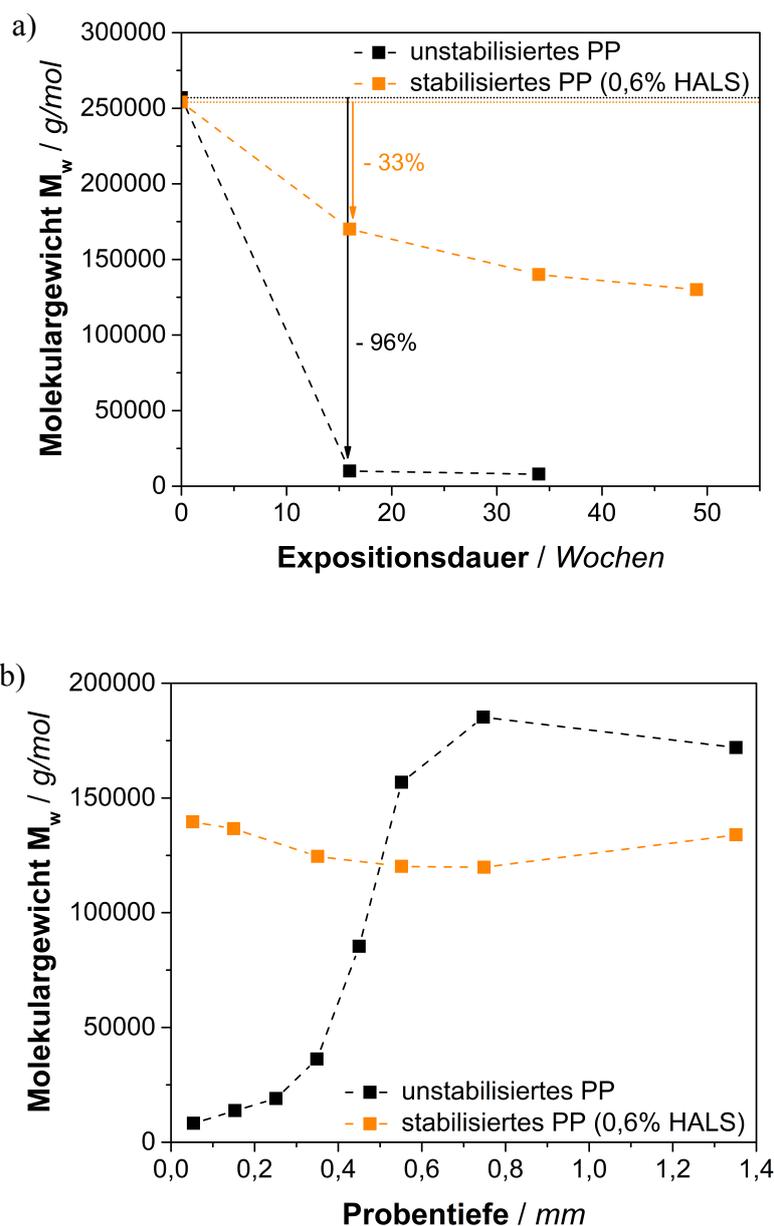


Abbildung 2.18 – a) Entwicklung des Molekulargewichts bis 0,1 mm Tiefe während der Photodegradation und b) Molekulargewicht in Abhängigkeit der Probentiefe nach 34 Wochen Photodegradation unter beschleunigten Bedingungen in un- und stabilisiertem PP-Probentypen. Modifiziert aus [124].

2.3.4 Orientierungen und Eigenspannung

Die Anfälligkeit für Photodegradation wird neben der mikrostrukturellen Anordnung von der übergeordneten Orientierung der Polymerketten bestimmt. Orientierung und Verstreckung von Polymerketten können die Degradationsrate aufgrund der Ausbildung innerer Spannungszustände beschleunigen [125]. Diese können bereits vor der Exposition auftreten und sind abhängig vom Herstellungsprozess und der Geometrie. Spritzgegossene Bauteile weisen im Vergleich zu formgepressten einen höheren Grad an Orientierung und Eigenspannung auf. Neben den thermischen Spannungen, induziert durch rapides Abkühlen, können sich in Bauteilen aus dem Spritzguss auch schmelzfluss-induzierte Eigenspannungen ausbilden. In der Regel steht die Oberfläche von Bauteilen unter Druckspannung, während der innere Kern unter Zugspannung steht [126].

Sind Polymere der Photodegradation ausgesetzt, ändert sich die Eigenspannungsverteilung (Abbildung 2.19). Dies wird vorwiegend durch die Änderung des Volumens in einer oberflächennahen Schicht induziert [127].

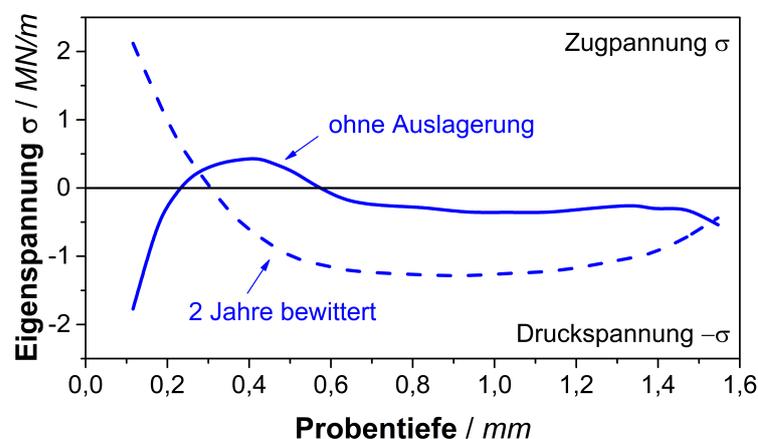


Abbildung 2.19 – Simulierte Eigenspannungsverteilung einer exponierten Probe von *high density* PE (HDPE) unter natürlichen Bedingungen nach 2 Jahren (gestichelte Linie) und der zugehörigen Referenz ohne Auslagerung (durchgezogene Linie). Nach [128].

Im Fall teilkristalliner Polymere wird die lokale Dichte durch Re-Orientierungen und Chemo-Kristallisation verändert. Die Dichte wird partiell durch die Anordnung in effizienter gepackte, kristalline Bereichen erhöht. Die Oberfläche weist dadurch ein stärkeres Schrumpfverhalten

als das Probeninnere auf, mit der Folge der Erhöhung der Eigenspannung [129]. Für amorphe Polymere ist davon auszugehen, dass die Kettenspaltung an der Oberfläche zu einer der Chemo-Kristallisation analogen Re-Organisation in energetisch günstigere Gleichgewichtszustände führt. Die lokale Änderung der Dichte ist verantwortlich für die Änderung der Eigenspannungsverteilung [130].

Ähnlich wie die heterogene Verteilung des Sauerstoffs in der Probentiefe, ist auch die Ausbildung der Eigenspannungsverteilung inhomogen. Im Ausgangszustand steht die Oberfläche des Bauteils idealerweise unter Druckspannung. Diese verhindert die Bildung und Ausbreitung von Rissen, dem häufigsten Grund für das Versagen von Bauteilen [131]. Die Photodegradation führt zu einer Umkehr der Spannungszustände mit der Folge der Ausbildung von Zugspannungen an der Oberfläche. Während der Photodegradation können Eigenspannungen partiell oder komplett relaxieren [129] mit der Folge von Mikrorissbildung und -fortpflanzung. Grundsätzlich sind Bereiche hoher Eigenspannungen anfälliger für die Bildung von Mikrorissen. Bei der Exposition unter realen Bedingungen kommt ferner hinzu, dass in natürlicher Umgebung in der Regel nur eine Bauteilseite der Sonne zugewandt ist. Die einseitige Bestrahlung führt zur Ausbildung eines Temperaturgradienten, was abermals zu einer Erhöhung des oberflächlichen Spannungszustandes führt. Die Orientierung der Polymerketten hat direkten Einfluss auf das entstehende Mikrorissbild (Abbildung 2.20).

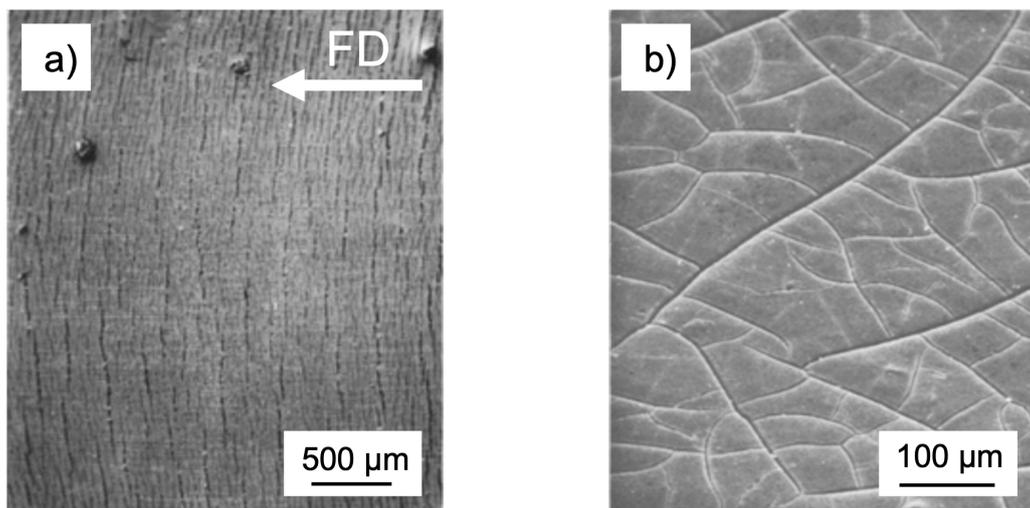


Abbildung 2.20 – Rissoberfläche nach Photodegradation von spritzgegossenen Proben aus a) teilkristallinem PP mit Mikrorissen senkrecht zur Fließrichtung (engl. *flow direction*, FD) und b) amorphem PC ohne Orientierung. Modifiziert aus [132, 133].

In spritzgegossenen, teilkristallinen Polymeren bilden sich innere Spannungsrisse senkrecht zur Fließ- und Orientierungsrichtung aus [132], da der Spannungszustand am Übergang kristalliner und amorpher Bereiche am höchsten ist. Im Vergleich zeigen formgepresste Proben eine willkürliche Orientierung [134]. In amorphen Polymeren wachsen Risse für den Fall eingefrorener Spannungszustände hingegen parallel zur Orientierungsrichtung [135].

2.3.5 Konsequenzen der Degradation auf das Bruchverhalten

Aus den vorangegangenen Kapiteln wird ersichtlich, dass Photodegradation zunächst an der Oberfläche stattfindet. Makroskopische Prüfkörper weisen demnach eine heterogene Oxidation auf, die geprägt ist von einer versprödeten Oberflächenschicht bei gleichzeitig intaktem Kern [136]. In Abbildung 2.21 ist die Entwicklung einer Molekulargewichtsverteilung (engl. *molecular weight distribution*, MWD) einer Oberflächenschicht von PC in Abhängigkeit der Expositionsdauer unter natürlichen Bedingungen dargestellt.

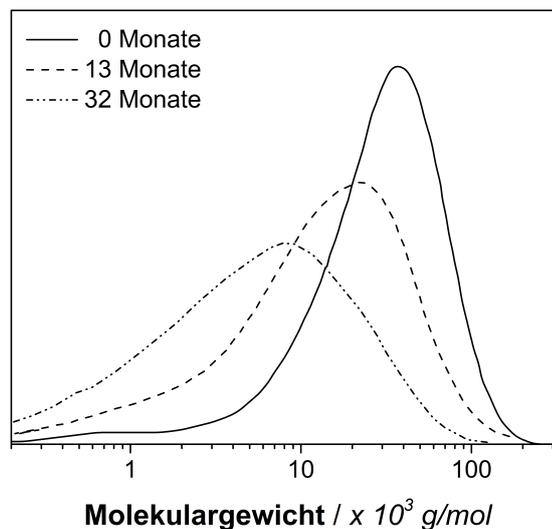


Abbildung 2.21 – Entwicklung der MWD einer Oberflächenschicht von 5 μm von PC während der Exposition unter natürlichen Bedingungen. [137]

Die durch Oxidation induzierte Kettenspaltung verringert die mittlere Molmasse des Polymers und zerstört damit sukzessive das Verschlaufungsnetzwerk [138, 139]. Die damit verbundene Verringerung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten setzt die Bruchfestigkeit eines Materials herab. Wenn die Spannungsunterschiede an einer definierten Stelle

größer sind als die Ermüdungsgrenze, können so Mikrorisse entstehen, die sich aufgrund des Spannungsgefälles V-förmig von der Oberfläche in das Probeninnere ausbreiten [133]. Die Änderung der chemischen und physikalischen Struktur der Oberfläche hat demnach Konsequenzen auf das bruchmechanische Verhalten eines Prüfkörpers.

Yamasaki et al. [137] untersuchten den Verlauf der Bruchdehnung von PC Prüfkörpern mit einer Dicke von 3 mm in Abhängigkeit des Molekulargewichts der Oberfläche bis 5 μm Tiefe. Die Messung der Bruchdehnung im klassischen Zugversuch ist eine sensible Methode zur Untersuchung des Degradationsfortschritts [140]. Im Vergleich zum Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy oder Izod muss keine künstliche Kerbe in das Material eingebracht werden. Photodegradation hat ferner einen größeren Effekt auf die Dehnung eines Materials als auf dessen Zugfestigkeit, da Dehnung im Zugversuch vor allem in der amorphen Phase des Polymers stattfindet, welche bekanntermaßen am stärksten von molekularem Abbau betroffen ist [127]. Der Verlauf der Bruchdehnung ist in Abhängigkeit des Molekulargewichts der Oberfläche in Abbildung 2.22 abgebildet.

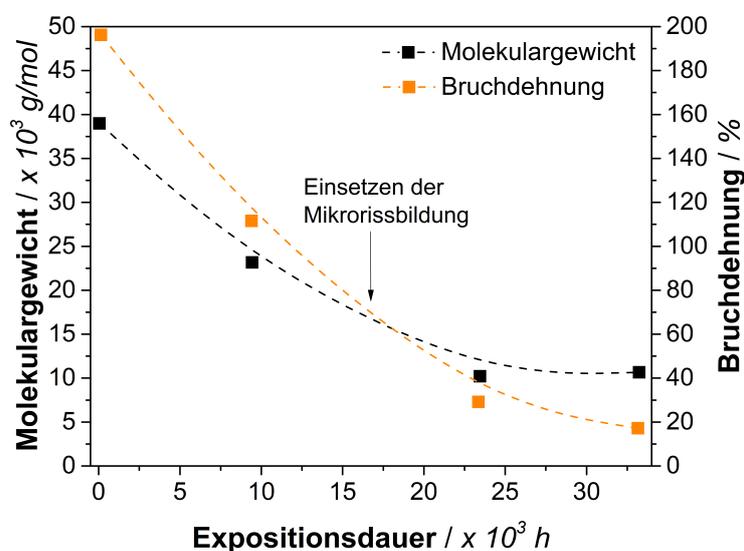


Abbildung 2.22 – Entwicklung des Molekulargewichts der Oberfläche und Verlauf der Bruchdehnung von PC während der Exposition unter natürlichen Bedingungen. Modifiziert aus [137].

Obwohl die Degradation auf eine dünne, oberflächliche Schicht beschränkt ist, kann der Prozess mit Hilfe der Untersuchung mechanischer Kennwerte verfolgt werden [141]. Schon vor Einsetzen der Mikrorissbildung ist eine Verringerung der Bruchdehnung des Prüfkörpers im Zugver-

such messbar. Dies ist vor allem auf die Reduktion des Molekulargewichts an der Oberfläche zurückzuführen. Mit Einsetzen der Mikrorisse bilden sich zusätzlich lokale Spannungsfelder, die das Versagen des darunter liegenden, nicht abgebauten Materials beschleunigen [128]. Die Bildung von Mikrorissen sowie Versprödung steht in der Literatur [138, 142] häufig in Zusammenhang mit der Unterschreitung eines kritischen Wertes des Molekulargewicht M_c für das effektive Verschlaufen von Polymerketten. Die Zusammenhänge sind bis dato noch nicht eindeutig geklärt.

Die Diskussion von chemo-mechanischen Aspekten während der Photodegradation ermöglicht die Aufklärung von komplexeren, multi-skaligen Degradationsphänomenen. In teilkristallinen Polymeren führen Änderungen der Morphologie durch Re-Orientierungen und Chemo-Kristallisation zu einem modifizierten Bruchverhalten [118]. Im Vergleich zu amorphen Polymeren wird das Bruchverhalten teilkristalliner Polymere hauptsächlich von der Morphologie kristalliner Lamellen bestimmt [143]. Die Grenzflächen der kristallinen Überstrukturen, die sog. Sphärolithe, bilden dabei die Schwachstelle.

Die typischen Spannungs-Dehnungs-Kurven teilkristalliner Materialien (Abbildung 2.23a) können im Fall von *linear low-density* PE (LLDPE) bis zu zwei Fließpunkte Y1 bzw. Y2 aufweisen. Die Fließpunkte können mit unterschiedlichen Deformationsprozessen auf molekularer Ebene assoziiert werden, die unter anderem die Kristallstruktur betreffen (Abbildung 2.23b). Im Fall unbewitterter Polymere, markiert die erste Streckgrenze an Y1 den Beginn der Deformation von interlamellaren Polymerketten. Hier sind vorzüglich *tie molecules* und die amorphen Ketten rund um die kristallinen Phasen von der Einwirkung der Zugspannung betroffen. Die Krafteinwirkung während des Zugversuchs führt zu einer Orientierung der kristallinen Phasen parallel zur Zugrichtung. Mit zunehmender Dehnung ist eine plastische Verformung und eine Einschnürung des Prüfkörpers erkennbar, markiert durch den Fließpunkt Y2. Die Streckgrenze an Y2 leitet den Beginn der Deformation lamellarer Kristalle durch das Abgleiten, dem sog. *c-axis slip*, innerhalb eines Kristalls ein [144].

Während des photooxidativen Abbaus verändern sich die Werte der Zugspannung und -dehnung an den Streckgrenzen. Die Zugspannung an Y1 nimmt mit der Bewitterung bei gleichbleibender Zugdehnung zu. Ein ähnlicher Trend ist für Y2 zu erkennen, wobei zusätzlich ein Rückgang der Zugdehnung festzustellen ist. Ab einer Dauer von 21 Tagen wird Y2 nicht mehr erreicht, was

auf einen starken Abbau der Verbindungsmoleküle rückschließen lässt. Andernfalls würden die Verbindungsmoleküle die angelegte Spannung in die interlamellare Phase transferieren, um den *c-axis slip* einzuleiten. Die Spannungszunahme an Y1 ist auf die Änderung der Kristallinität und die Abnahme des interlamellaren Abstandes zurückzuführen. Die Orientierung der kristallinen Bereiche wird mit zunehmendem Kristallisationsgrad erschwert, was eine höhere angelegte Spannung erfordert. Die leichte Zunahme der Zugspannung an Y2 ist hingegen ausschließlich auf die wachsende Kristallitgröße zurückzuführen. Die Abnahme der Zugdehnung an Y2 weist auf eine eingeschränkte Dehnung infolge der durch Chemo-Kristallisation neu-gebildeten Kristallite hin [144].

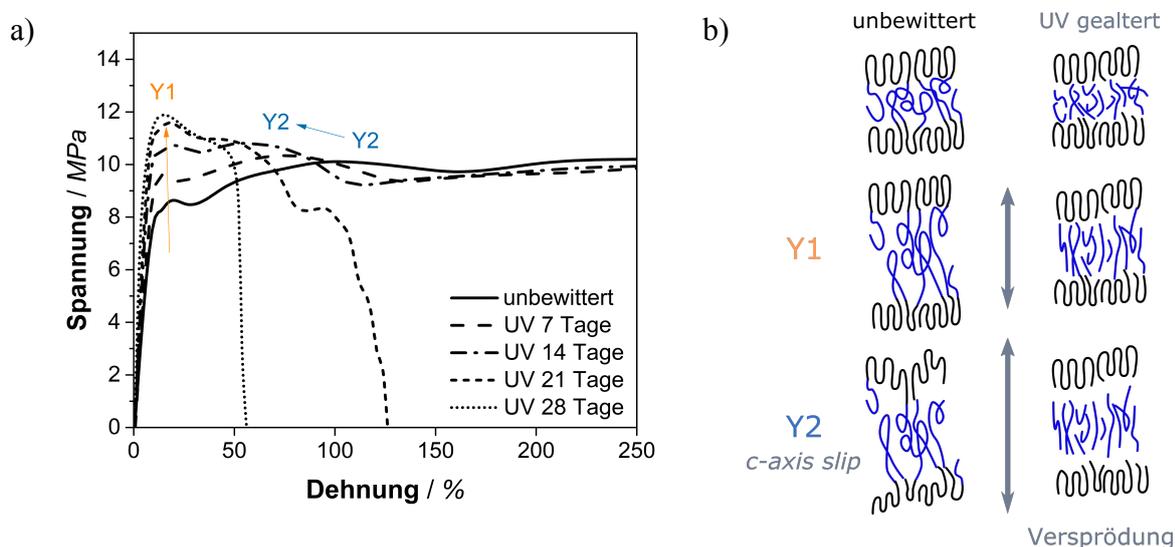


Abbildung 2.23 – a) Spannungs-Dehnungs-Diagramme von LLDPE in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer mit den Trends der Fließpunkte Y1 und Y2 und b) Abbildung der molekularen Deformation während des Zugversuchs für unbewitterte und bewitterte (UV-gealterte), teilkristalline Proben. Aus [144].

Generell bietet sich die Nachverfolgung der mechanischen Kennwerte insbesondere die Zugdehnung über die Expositionsdauer an, um ein tieferes Verständnis für den Materialabbau und die ablaufenden Prozesse zu entwickeln. Die Korrelation mechanischen Versagens mit den makromolekularen Kennwerten wie Molekulargewicht und Kristallinität erweitert und präzisiert das Aussagespektrum für die ablaufenden Degradationsprozesse von Polymeren. Für eine allumfassende Aussage über die schrittweise Degradation müssen mechanische und chemische Veränderungen aneinander gekoppelt diskutiert werden.

2.4 Degradation und Mikroplastikbildung

Zusammenfassend lässt sich Folgendes über die Degradation von Polymeren in der Umwelt erschließen: In Abhängigkeit der vorherrschenden Umweltkonditionen (terrestrisch, aquatisch) verläuft der Degradationsprozess vorwiegend biotisch oder abiotisch. Die zugrundeliegenden Degradationsmechanismen verfolgen dadurch entweder physikalisch-chemisch oder biologisch-chemische Abbaurouten, welche letztendlich in allen Fällen zum stetigen Abbau der Polymerketten führen (Abbildung 2.24).

In beiden Fällen hat die Degradation durch Kettenspaltung die Bildung niedermolekularer Produkte und eine damit verbundene Deterioration spezifischer Polymereigenschaften zur Folge. In Abhängigkeit der Probengeometrie findet die Degradation zunächst vorwiegend in den oberflächennahen eines Bauteils statt. Der Fortschritt in Probentiefe wird durch die Diffusion des Sauerstoffs limitiert. Ist die Oberfläche ausreichend degradiert, findet Ablation und Fragmentierung und damit die Bildung von sekundärem Mikroplastik statt. Dieser Prozess legt damit tiefere Schichten für den sukzessiven Abbau frei des Bauteils frei.

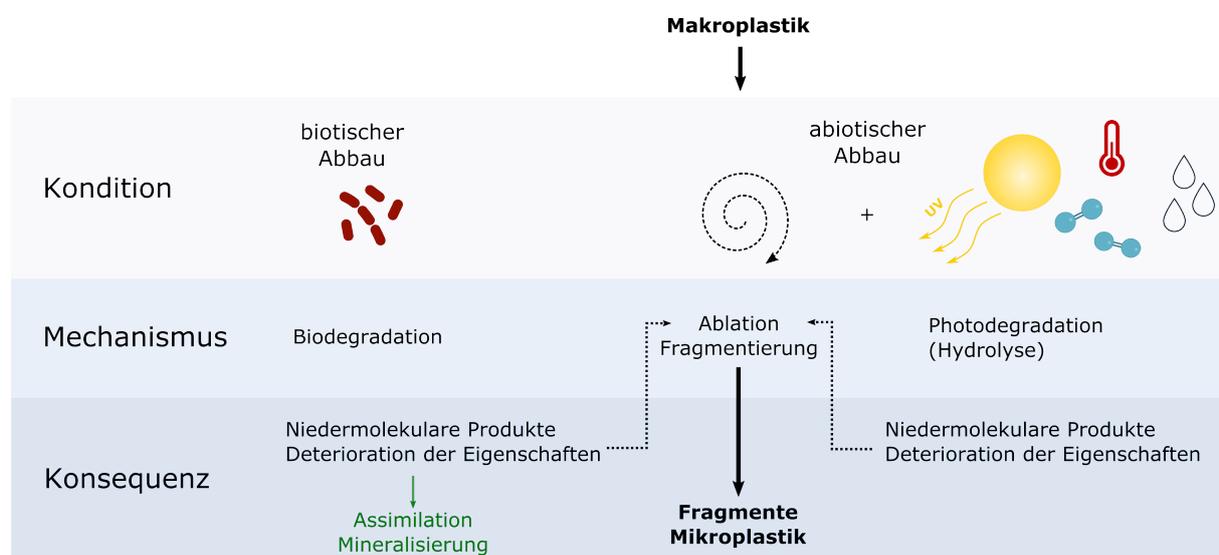


Abbildung 2.24 – Zusammenhang zwischen Kondition, Degradationsmechanismus und Konsequenz im Sinne der Mikroplastik-Bildung aus Makroplastik.

Sowohl biotische als auch abiotische Abbauprozesse an Makroplastik durchlaufen die Phase der Mikroplastik-Bildung. Beim biotischen Abbau besteht allerdings zusätzlich die Möglichkeit zur

Assimilation und Mineralisierung durch die Anwesenheit von Mikroorganismen, wodurch eine Ansammlung von Mikroplastik in der Umwelt verhindert wird.

In allen anderen Fällen erzeugt der Eintrag von externen Umwelteinflüssen die Akkumulation von Mikroplastik in allen Umweltkompartimenten. Die Zusammenhänge zwischen Kondition, Mechanismus und Konsequenz sind in Abbildung 2.24 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass der Prozess der Mikroplastik-Bildung aus einem Wechselspiel vieler unterschiedlicher extrinsischer und materialeseitiger Faktoren entsteht, wobei die Photoinitiiierung mit anschließender Oxidation als der dominanteste Mechanismus gewertet wird.

2.5 Bewitterung unter beschleunigten Bedingungen

Die Degradation von Polymeren unter natürlichen Bedingungen ist ein zeitaufwendiger Prozess. Die natürliche Exposition von PE und PP in trocken-heißen Klimaten nimmt beispielsweise mehr als ein Jahr in Anspruch, bis der duktil-spröde Übergang erreicht wird. In kommerziellen Bewitterungskammern kann der Degradationsprozess unter kontrollierten Laborbedingungen deutlich beschleunigt werden. Die wichtigsten Rahmenbedingungen für die künstliche Bewitterung sind in zahlreichen Prüfnormen zusammengefasst [145]. Dennoch besteht eine Vielzahl an Einstellungen, die den realistischen Bedingungen möglichst angepasst werden und trotzdem beschleunigend wirken sollen. Im Folgenden soll der Einfluss der Hauptfaktoren Strahlung, Temperatur und Wasser diskutiert werden.

2.5.1 Auswahl der Bestrahlungsquelle und -stärke

Die initiierten Degradationsmechanismen sind abhängig von der Qualität des verwendeten Lichtspektrums. Energiereichere Strahlungswellenlängen im Bereich unterhalb der natürlich-vorkommenden UV-Strahlung verursachen unnatürliche photochemische Reaktionen [146]. Als künstliche Bestrahlungsquelle werden häufig Xenonbogenstrahler oder Fluoreszenzlampen verwendet. Die spektrale Energieverteilung des Sonnenlichts ist zusammen mit den Verteilungen einer Xenonbogen- und einer Fluoreszenzlampe in Abbildung 2.25 abgebildet.

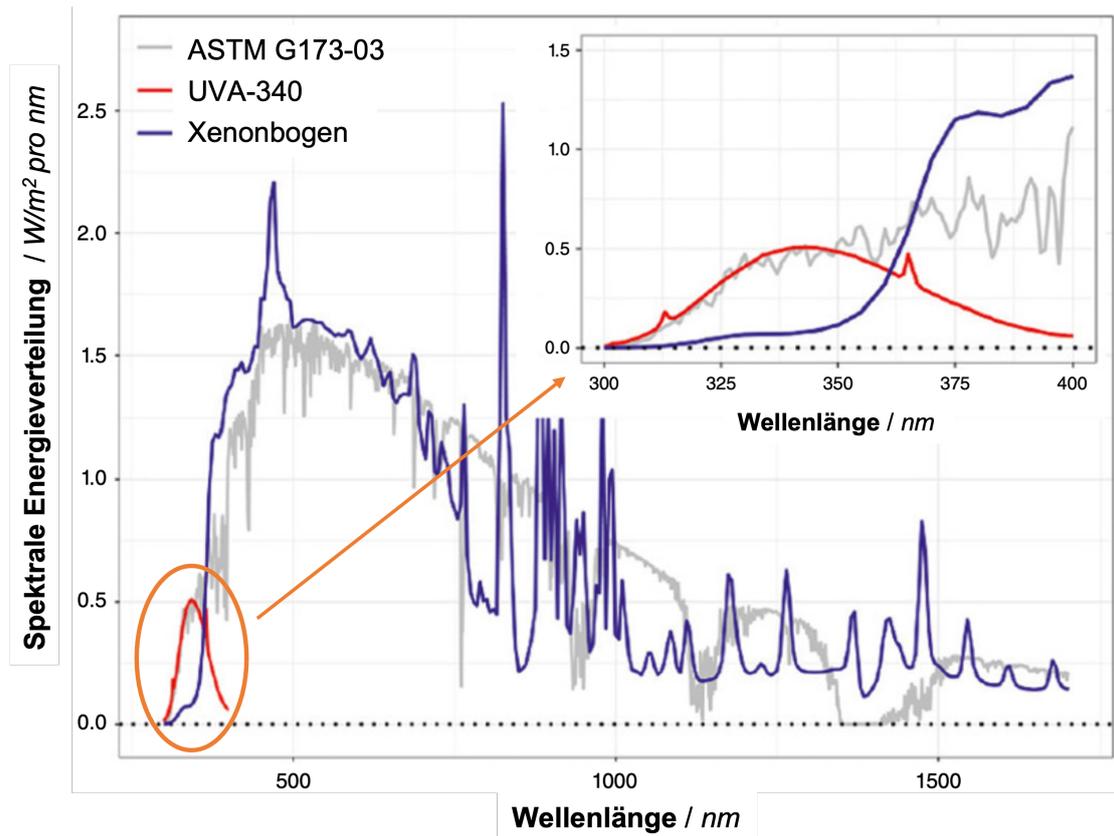


Abbildung 2.25 – Vergleich der spektralen Energieverteilung des ASTM G173-03 Standards, Xenonbogenlampe und Fluoreszenzlampe UVA-340 mit Fokus auf die zentrale UV Region zwischen 300 und 400 nm. Modifiziert aus [75].

Während Fluoreszenzlampen ausschließlich im energiereichen UV- und kurzwelligen VIS-Bereich aktiv sind, bilden Xenonbogenstrahler das Sonnenlichtspektrum mit einer hohen Übereinstimmung in der Energieverteilung fast vollständig ab. Mit Hilfe geeigneter Quarz-Filter kann der kurzwellige Bereich unterhalb von 290 nm aus dem Lichtspektrum der Xenonbogenlampen eliminiert werden.

Die Bestrahlungsstärke gibt die Energie in Watt auf eine definierte Oberfläche unabhängig vom Einstrahlwinkel der Lichtquelle an und bezieht sich damit direkt auf den Strahlungsempfänger [147]. In der Natur ist der Wert der Bestrahlungsstärke abhängig von der Jahreszeit und dem Standort. Die Werte der Bestrahlungsstärke der Sonne verändern sich zusätzlich mit dem Tagesgang. Als Referenzklimazone für die beschleunigte Bewitterung wird sich an den Wetterdaten subtropischer Extremklimata wie z.B. Süd-Florida oder Zentral-Arizona orientiert. Darauf basierend wird in der Anwendung üblicherweise einen Wert von 0,75 oder 0,35 W/m² bei 340 nm

gewählt, entsprechend dem Tagesmaximum der natürlichen Bestrahlungsstärke in Florida bzw. bei einer Neigung der bestrahlten Oberfläche von 26° zur senkrechten Sonneneinstrahlung [148].

2.5.2 Einfluss von Temperatur und Feuchtigkeit

Unter natürlichen Bedingungen existieren Schwankungen in den Umgebungstemperaturen und der Luftfeuchtigkeit. Die beschleunigte Nachbildung in der Bewitterungskammer ermöglicht die präzise Regelung von Temperatur und Feuchtigkeit sowie das Einstellen temporärer Beregnungsphasen. Mittlere Tageshöchstwerte in unterschiedlichen, natürlichen Referenzklimazonen liegen zwischen 34 und 40°C [149]. Die realen Werte für die Umgebungstemperatur sollten bei der beschleunigten Bewitterung nicht überschritten werden, um unnatürliche Effekte zu vermeiden [117]. Es ist jedoch zu beachten, dass die Geschwindigkeit der Photodegradation nicht von der Umgebungs- sondern von der Oberflächentemperatur des Prüfkörpers bestimmt wird. In der beschleunigten Bewitterung wird die Temperatur der Prüfkörperoberfläche häufig mit Hilfe eines Schwarzstandardthermometers überwacht. Die Temperatur des Prüfkörpers wird unter anderem von der Farbe, der Absorption im Infrarotbereich und der thermischen Leitfähigkeit des Materials bestimmt [150]. Die Abbaurate der Photodegradation erhöht sich nach der Arrhenius-Gleichung bei erhöhten Temperaturen [117].

Feuchtigkeit hat indirekt Einfluss auf die Temperatur der Oberfläche und kann in Form von Niederschlag, Kondensation und Luftfeuchte auftreten [149]. Neben der Hydrolyse im Fall hydrolyseanfälliger Polymere kommt es bei vielen Materialien zur Absorption und Desorption von Feuchtigkeit in oberflächennahen Schichten (Abbildung 2.26) mit der Folge mechanischer Belastung durch die wechselnden Spannungszustände von Oberfläche und Kern.

Im Absorptionszyklus steht die Oberfläche aufgrund der Wasseraufnahme im Vergleich zum inneren Kern des Materials unter Druckspannung ($-\sigma$). Wird das Wasser während der Bestrahlungsphase desorbiert, steht die Oberfläche unter Zug- (σ) und der Kern unter Druckspannung. Die wechselnden Spannungszustände fördern die Bildung von Spannungsrissen. Das Ausmaß der Schädigung durch Wasser hängt vor allem von der Einwirk- und Benässungszeit ab. Der Absorptions- und Desorptionszyklus sollte bei der künstlichen Bewitterung daher keinesfalls außer Acht gelassen werden.

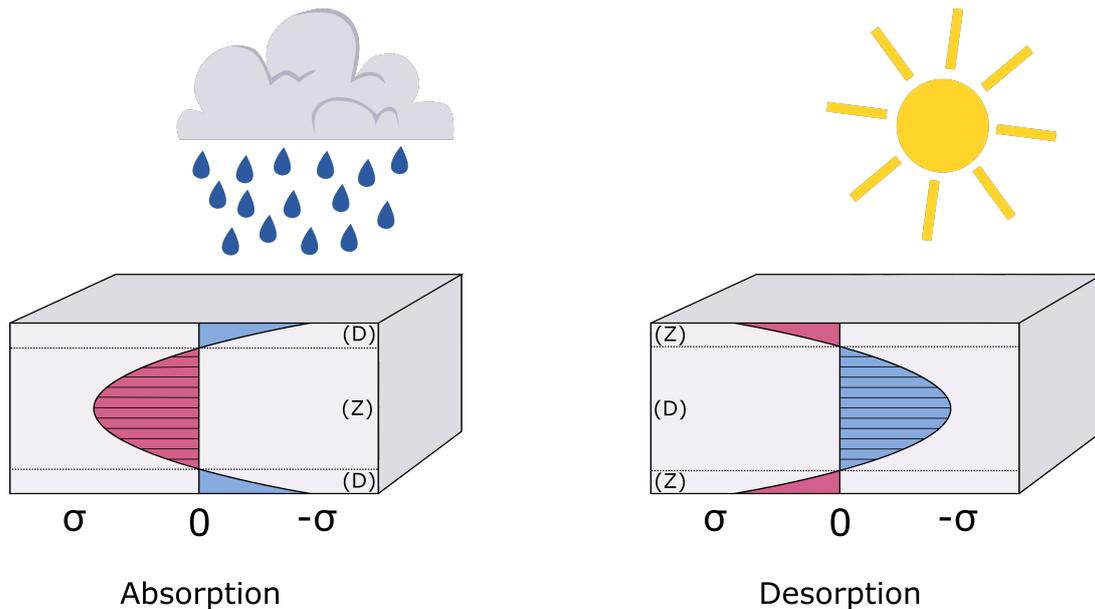


Abbildung 2.26 – Änderung der Spannungszustände von Druck (D) ($- \sigma$, blau) auf Zug (Z) (σ , rot) an der Oberfläche und des Probenkerns von Zug auf Druck während des Absorption- / Desorptionszyklus unter dem Einfluss von Feuchtigkeit. Modifiziert aus [117].

Der Einfluss verschiedener Klimazonen mit unterschiedlicher, durchschnittlicher relativer Feuchtigkeit und Temperatur wurde von Shi et al. [151] unter natürlichen Bedingungen untersucht und ist am Beispiel von PS in Abbildung 2.27 dargestellt. Die Exposition von PS erfolgte innerhalb eines Jahres unter natürlichen Bedingungen in feucht-warmen, mediterranem und xerothermischem Klima. In regelmäßigen Abständen von drei Monaten wurden die Oberflächen unter einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die Untersuchung berücksichtigte neben der variierenden Feuchtigkeit und Temperatur keine standortspezifischen Umwelteinflüsse.

In frühen Stadien der Bewitterung weisen alle Proben eine glatte Oberfläche ohne Defekte auf. Die ersten Mikrorisse sind nach sechs Monaten Exposition unter feucht-warmem Klima (z.B. Qionghai) zu erkennen. Hohe Luftfeuchtigkeit in Kombination mit einer hohen Durchschnittstemperatur fördert die Bildung von Mikrorissen an der Oberfläche. Im Vergleich tritt Mikrorissbildung in Klimazonen mit mediterranem Klima (z.B. Sanary-sur-Mer) deutlich verzögert auf. In Gebieten mit xerothermischem Klima und sehr geringer Luftfeuchtigkeit (z.B. Jeddah) lässt sich im Vergleich keine oberflächliche Rissbildung feststellen. Die geringere Feuchtigkeit limitiert die Absorptions- und Desorptionszyklen mit direktem Einfluss auf die Spannungszustände und Rissbildung der Oberfläche.

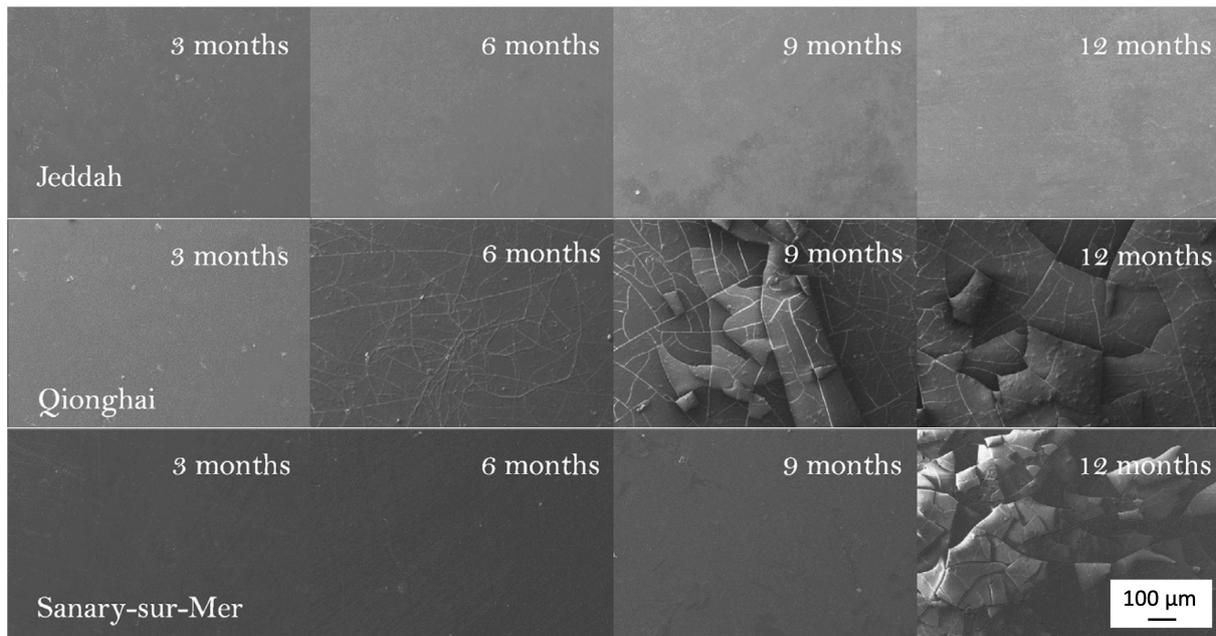


Abbildung 2.27 – Entwicklung der Mikrorissbildung anhand von REM-Aufnahmen von bewitterten PS-Oberflächen zu unterschiedlichen Zeitpunkten in Jeddah (oben, xerothermisches Klima mit durchschnittlich 49% rel. Luftfeuchtigkeit), Qionghai (Mitte, feucht-warmes Klima mit durchschnittlich 84% rel. Luftfeuchtigkeit) und Sanary-sur-Mer (unten, mediterranes Klima mit durchschnittlich 62% rel. Luftfeuchtigkeit). Modifiziert aus [151].

2.5.3 Vergleichbarkeit natürlicher und beschleunigter Bewitterung

Bei der Korrelation von natürlicher und künstlich beschleunigter Degradation ist ein Vergleich der induzierten Degradationsprozesse von zentraler Bedeutung. Eine sinnvolle Vergleichbarkeit ist nur dann gegeben, wenn ähnliche Materialveränderungen festgestellt werden können, was allerdings durch atmosphärische Verunreinigungen und ungeplante Wetterphänomene erschwert wird. Die Bestimmung eines universell-geltenden Beschleunigungsfaktors anhand der zugeführten Bestrahlung ist daher nicht möglich. Unter Beachtung des verwendeten Werkstoffs ist jedoch die Bestimmung eines Zeitraffungsfaktors möglich [117, 152].

In zahlreichen Studien wurde die Ergebnisse aus der künstlichen und beschleunigten Bewitterung untersucht. Generell lässt sich feststellen, dass die gleichen induzierten Degradationsmechanismen und Effekte in der künstlichen Bewitterung nachgestellt werden können [129]. Die präzise Vorhersage einer Bauteillebensdauer durch den Vergleich mit den Ergebnissen aus der beschleunigten Bewitterung wird nach wie vor hinterfragt [153].

Gründe dafür sind saisonal-variierende Bedingungen an unterschiedlichen Standorten. Je nach geographischer Lage und Saison verändert sich der Einfallswinkel und damit die Intensität der Sonnenstrahlung. Wetterlagen wie beispielsweise starke Bewölkung beeinflussen die Strahlungsintensität. Ferner variieren die Sonnenstunden in den Winter- und Herbstmonaten gegenüber Sommer und Frühling an gleichbleibenden Standorten. Die geographische Lage bestimmt zusätzlich die Durchschnittstemperatur und deren Schwankung. Unter Realbedingungen der Freibewitterung kommt es außerdem zum Einfluss von Schadstoffen in Form von atmosphärischen Partikeln, reaktiven Gasen, der Einwirkung von Säuren und Laugen oder biologisch aktiven Materialien [154].

Für eine Vergleichbarkeit von natürlicher und beschleunigter Bewitterung sollte bei der Versuchsauslegung neben den oben genannten technischen Voraussetzungen im zeitraffenden Verfahren auch die geographische Wetterlage der natürlichen Exposition berücksichtigt werden. Luftfeuchtigkeit und Temperatur sollten entsprechend den natürlichen Bedingungen angepasst werden. Die Bestimmung des Zeitraffungsfaktors für natürliche Umgebungen ist demnach nur für den Beprobungsstandort valide.

3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit soll ein grundlegendes Verständnis für die Bildung von Mikroplastik unter abiotischen Umwelteinflüssen erarbeitet und die zugrundeliegenden Degradationsmechanismen aufgeklärt werden. Daraus sollen Ansätze für mögliche Vermeidungsstrategien abgeleitet werden. Durch den Eintrag von Kunststoffen in die Umwelt - allein 133.000 bis 165.000 Tonnen Kunststoff in Deutschland im Jahr 2020 - findet unter dem Einfluss abiotischer Bedingungen ein unkontrollierter Zerfall zu Mikroplastik statt. Die dabei ablaufenden Prozesse sind bis dato nicht vollständig verstanden. Die in der Literatur bekannten Degradationsraten verschiedener Polymertypen streuen sehr stark.

Übergeordnetes Ziel der Arbeit ist es, die Degradation von Kunststoffen zu Mikroplastik auf makro- und mikroskopischen Längenskalen in Abhängigkeit der chemischen und physikalischen Struktur des Polymers nachzustellen und zu verstehen. Basierend auf einer steigenden strukturellen Komplexität werden in dieser Arbeit modellhaft amorphes PS, teilkristallines PE und teilkristallines, additiviertes PP untersucht. Die Auswahl deckt ferner die am häufigsten in der Umwelt auftretenden Polymere ab. Die Nachstellung von klimatischen Bedingungen erfolgt unter den reproduzierbaren und definierten Normbedingungen der DIN EN ISO 4892-2 zur Imitation von realen Umgebungen unter Xenon-Bogenlicht. Im Vergleich zur natürlichen Bewitterung verläuft die künstliche Bewitterung durch das Auslassen von Zeiten geringer Strahlungsbelastung wie Nacht und Winter im Zeitraffer. Mit Hilfe des künstlich-beschleunigten, abiotischen Abbaus sollen die Mechanismen der Oberflächenrissbildung aufgeklärt werden und mit den korrespondierenden makroskopischen Kennwerten korreliert werden. Die so erarbeiteten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sollen wesentlich dazu beitragen, die ablaufenden Degradationsprozesse zu verstehen. Zur Verifizierung der Verlässlichkeit der Ergebnisse der beschleunigten Bewitterungen sollen die zugrundeliegenden Mechanismen den Proben aus der natürlichen Bewitterung gegenübergestellt werden. Erstmals soll die Bildung von Mikroplastik aus den sich oberflächlich bildenden Rissen qualitativ und quantitativ zur Ableitung möglicher Vermeidungsstrategien in Abhängigkeit des Polymertyps erfasst werden. Die Berechnung von realen Degradationsraten unter natürlichen Bedingungen ermöglicht die Extrapolation von Ver-

weilzeiten makroskopischer Kunststoffteile in der Umwelt auf dem Weg von Makro- zu Mikroplastik. Daraus leiten sich folgende Teilziele für diese Arbeit ab:

- **Teilziel 1:** Die Degradation unter künstlichen beschleunigten und natürlichen Bewitterungsbedingungen soll in Abhängigkeit der Zeit verfolgt und mit Hilfe von umfassend morphologischer, mechanischer, sowie physiko-chemischer Charakterisierungen verstanden werden. Insbesondere sollen die individuellen, strukturellen Unterschiede der einzelnen Kunststoffarten herausgearbeitet werden. Exemplarisch soll außerdem der Einfluss von Additiven (Phenol- und phosphitbasierte Antioxidantien) auf den Abbau aufgezeigt werden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollen wichtige Erkenntnisse zur Aufstellung von phänomenologischen Degradationsmodellen liefern.
- **Teilziel 2:** Die Frage der Größenordnung des Zeitraffungsfaktors zwischen künstlicher und natürlicher Bewitterung soll beantwortet werden. Dazu werden die Oberflächenrisse und die mechanischen Kennwerte aus der künstlichen und natürlichen Bewitterung gegenübergestellt. Es wird erwartet, dass die künstliche Bewitterung die gleichen Abbaumechanismen hervorrufen wird, die im Vergleich zur natürlichen Bewitterung zeitlich versetzt auftreten. Zur zeitlichen und qualitativen Einordnung der beschleunigten Bewitterung im Vergleich zu natürlichen Bedingungen, soll unter Berücksichtigung der mechanischen und chemischen Kennwerte ein Zeitraffungsfaktor berechnet werden.
- **Teilziel 3:** Durch die Berechnungen der spezifischen Oberflächen-Degradationsrate für Kunststoffe soll eine Extrapolation der Verweilzeit von makroskopischen Bauteilen bis zur kompletten Degradation in Mikroplastik erfolgen. Die Berechnung basiert auf der Bestimmung des Masseverlusts über die Zeit an Prüfkörpern mit bekannter Geometrie und einer einfachen, spezifischen Oberfläche. Unter Berücksichtigung der Degradationsraten soll eine Extrapolation zur Verweilzeit in Abhängigkeit der Geometrie erfolgen. Ein Vergleich der Degradationsraten ermöglicht zudem das Herausarbeiten von Unterschieden der strukturellen Merkmale der Polymertypen.

Um diese Ziele zu erreichen, ist die strategische Ausrichtung der Arbeit in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. In Kapitel 6.1 werden die Mechanismen des abiotischen Abbaus von PS, PE und PP auf makro- und mikroskopischen Längenskalen in Abhängigkeit der Expositions-

dauer aufgeklärt. Die Mechanismen der Oberflächenrissbildung werden mit dem Fortschritt der molekularen und chemischen Oberflächendegradation korreliert. Es wird erwartet, dass die Kristallinität das Abbauverhalten stark beeinflusst. Daher erfolgt, neben der Untersuchung des Molekulargewichts und der Oxidation in Probentiefe, eine detaillierte Analyse der Kristallinität via DSC. Die Untersuchung auf übergreifenden Längenskalen ermöglicht die Aufstellung von molekularen und phänomenologischen Stufen-Modellen zur Bildung von Mikroplastik.

In Kapitel 6.2 werden die Abläufe der künstlichen-beschleunigten und der natürlichen Bewitterung über die Zeit mit Hilfe ausgewählter Prüfmethode verglichen. Basierend auf der Einwirkung unterschiedlicher Bestrahlungsstärken soll ein Zeitraffungsfaktor, bezogen auf die Auslagerung bei mittel-europäischem Klima, berechnet werden. Es wird davon ausgegangen, dass durch die natürliche UV-Strahlung ähnliche Mechanismen und Effekte hervorgerufen werden, welche aufgrund der geringeren Sonnenstundendauer und Strahlungsbelastung zeitlich verzögert sind. Um dies zu verifizieren, werden unter anderem die Oberflächenrissbildung sowie der Fortschritt in der chemischen und mechanischen Degradation vergleichend herangezogen.

Im darauf folgenden Kapitel 6.3 wird die spezifische Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeit berechnet und mit Hilfe der entwickelten, phänomenologischen Degradationsmodelle für amorphe und teilkristalline Polymere gegenübergestellt und diskutiert. Eine Extrapolation ermöglicht die Berechnung der Verweilzeit in makroskopischer Form in der Umwelt bis zur vollständigen Degradation zu Mikroplastik. Mit Hilfe variierender, spezifischer Oberflächen kann die Zeit des Abbaus zu Mikroplastik von unterschiedlichen Geometrien errechnet werden.

Basierend auf den Erkenntnissen der Teilkapitel werden in Kapitel 6.4 die entwickelten Degradationsmodelle und berechneten Degradationsraten zur Beurteilung der Menge an unkontrolliert entstehendem Mikroplastik amorpher und teilkristalliner Polymere, unter anderem unter dem Einfluss von Antioxidantien, herangezogen. Die Erkenntnisse sollen Ansätze zur Vermeidung von Mikroplastik in der Umwelt liefern. Mögliche Lösungsstrategien zur Verringerung der Umweltbelastung durch Mikroplastik basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit werden diskutiert.

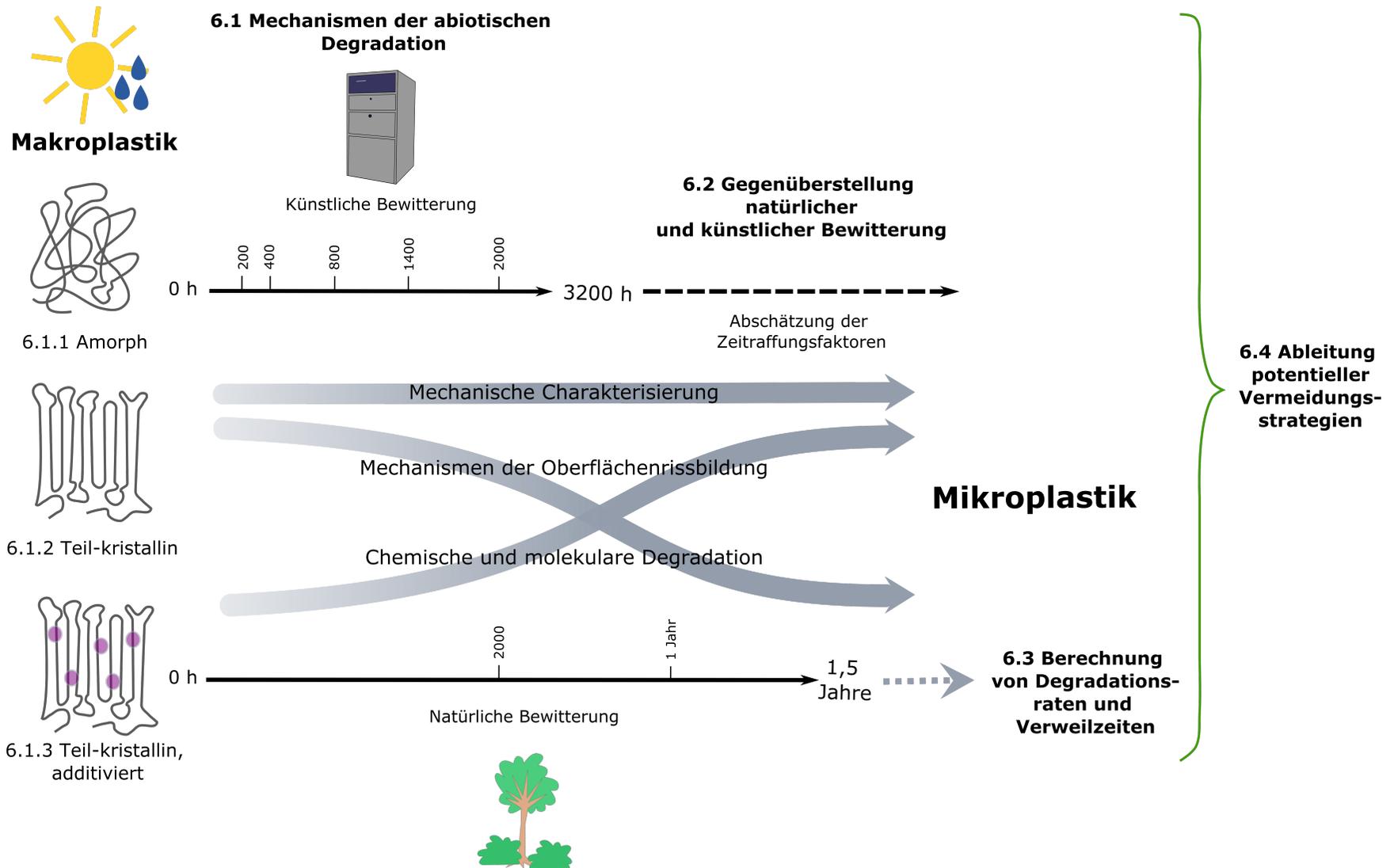
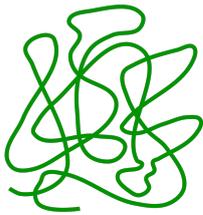


Abbildung 3.1 – Graphische Darstellung der strategischen Ausrichtung der vorliegenden Arbeit.

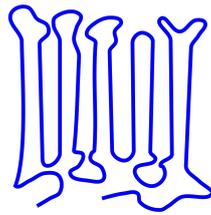
4 Materialien

In dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Polymertypen verwendet (Abbildung 4.1). PS repräsentiert einen amorphen Polymerwerkstoff, PE und PP stellen die Gruppe der teilkristallinen Polymerwerkstoffe dar. Bei der Auswahl der Materialien wurde generell auf die Abwesenheit von ungewollten Polymer-Additiven geachtet. Für PP wurde bewusst ein additiver Typ mit Pentaerythrit-tetrakis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) (Irganox 1010) und Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Irgafos 168) [155] in der Funktion eines primären und sekundären Antioxidants gewählt. Die Strukturformeln der Additive sind in Abbildung 4.1 mit abgebildet. In Tabelle 4.1 sind die wesentlichen Eigenschaften und Materialkennwerte aufgeführt.

PS Styrolution 158N



PE Lupolen 1800P



PP Moplen HP 526J

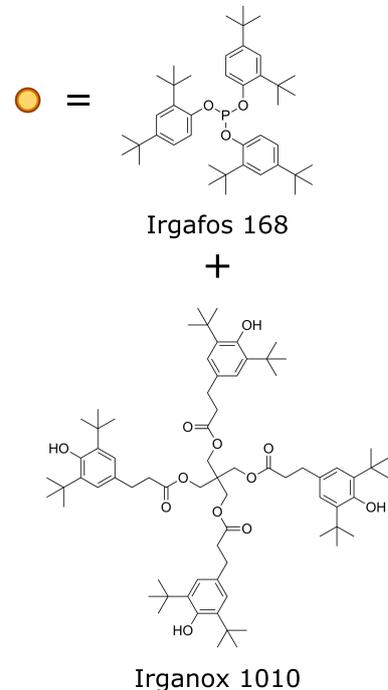
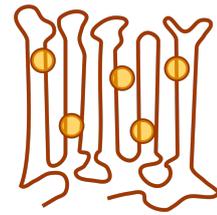


Abbildung 4.1 – Übersicht der Materialauswahl mit struktureller Ordnung im direkten Vergleich und Strukturformel der in PP erhaltenen Additive Irgafos 168 und Irganox 1010.

Tabelle 4.1 – Informationen und charakteristische Kennwerte zu den verwendeten Materialien.

	Handelsname	Hersteller	M_n <i>g/mol</i>	D	Additive
PS	Styrolution PS158N [156]	INEOS Styrolution	113.500	2,3	keine
PE	Lupolen 1800P [157]	LyondellBasell Industries	30.000	8,3	keine
PP	Moplen HP526J [158]	LyondellBasell Industries	81.400	9,9	Antioxidantien

Vor der Exposition wurden Zugstäbe nach DIN EN ISO 527 - Typ 1A [159] und Platten mit den Maßen 60x60x3 mm³ an einer Spritzgießmaschine (Arburg Allrounder 470 H 1000-170, Arburg GmbH & Co. KG, Loßburg, Deutschland) hergestellt. Entsprechend dem Polymertyp wurde die Temperatur des Prozesses angepasst. Die wichtigsten Verarbeitungsparameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2 – Übersicht der Verarbeitungsparameter während des Spritzguss.

	T_{Schmelze} / °C	T_{Werkzeug} / °C	spez. Spritzdruck / bar	Nachdruck / bar
PS	210	25	650	500
PE	180	30	800	600
PP	200	30	1200	600

5 Experimentelle Methoden

5.1 Exposition

Die Exposition der Proben erfolgte unter Laborbedingungen zur Simulation von abiotischen Umwelteinflüssen anhand von beschleunigter Bewitterung und in der natürlichen Umgebung. Die beschleunigte, kontrollierte Bewitterung wurde mit Hilfe einer Q-SUN XE-3 HDS Prüfkammer (Q-Lab Corporation, Westlake, Ohio, USA) durchgeführt. Die mit drei Xenonbogenlampen und Tageslicht-Filtern ausgestattete Kammer simuliert das Gesamtspektrum des Sonnenlichts. Die Prüfkörper wurden nach ISO 4892-2:2011-1 [160] ausgelagert, der Bewitterungszyklus mit einer Gesamtzeit von 120 Minuten ist in Tabelle 5.1 aufgeführt. Der Zyklus wurde wiederholt, bis eine Gesamtzeit von 0, 200, 400, 800, 1400, 2000 und 3200 h erreicht wurde. Anschließend wurde Probenmaterial zur Charakterisierung entnommen.

Tabelle 5.1 – Bewitterungszyklus nach ISO 4892-2:2011-1 - Verfahren A.

Beanspruchungsperiode	Bestrahlungsstärke		Schwarzstandardtemperatur	Prüfkammertemperatur	Rel. Luftfeuchte
	Breitband (300-400 nm)	Schmalband (340 nm)			
	W/m^2	$W/m^2 \cdot nm$	$T_s / ^\circ C$	$T / ^\circ C$	$H_{rel.} / \%$
102 Min. trocken	60 ± 2	$0,51 \pm 0,02$	65 ± 3	38 ± 3	50 ± 10
18 Min. Sprühwasser	60 ± 2	$0,51 \pm 0,02$	-	-	-

Für die natürliche Freibewitterung wurden Zugstäbe in einem Zeitraum von August 2021 bis Februar 2023 auf einem Dachprüfstand in Bayreuth, Bayern ausgelagert (Abbildung 5.1). Im Laufe der Exposition waren sie unterschiedlichen Wetterbedingungen mitteleuropäischem Klima ausgesetzt. Die Zugstäbe wurden in speziell angefertigte Probenhalterungen montiert. Das Material der Halterungen und die Neigung der Platten wurde aus dem Aufbau in der Bewit-

terungskammer übernommen. Die Entnahme der natürlich bewitterten Proben erfolgte nach 2000 h, einem Zeitraum von etwa drei Monate, nach 8760 h, entsprechend einem Jahr und nach 13140 h, entsprechend 1,5 Jahren. Innerhalb des natürlichen Expositionszeitraums wurden die Tagesmittel der meteorologischen Daten der Sonnenstundendauer, der Umgebungstemperatur und der direkten Globalstrahlung, welche sich aus der direkten Solarstrahlung und der Diffusstrahlung zusammensetzt, aufgezeichnet und in Beziehung zu dem jeweiligen Degradationsfortschritt gestellt.



Abbildung 5.1 – Dachprüfstand zur Exposition unter natürlichen Bedingungen an der Universität Bayreuth, Bayern, zu unterschiedlichen Jahreszeiten im Juni (oben) und im Dezember (unten).

5.2 Charakterisierungsmethoden

Zugstäbe und Platten wurden umfangreich mittels morphologischer, chemischer und mechanischer Methoden auf makro- und mikromolekularem Level analysiert. Im Folgenden werden die Methoden im Detail beschrieben.

5.2.1 Morphologische Charakterisierung

5.2.1.1 Lichtmikroskopie

Oberflächenveränderungen in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer wurden unter Zuhilfenahme eines Lichtmikroskops (Leica DM6000, Leica Camera AG, Wetzlar, Deutschland) aufgenommen, ausgestattet mit einer Digitalkamera (Leica DFC450 Leica Camera AG, Wetzlar, Deutschland) und der LAS-Software zur Bildverarbeitung untersucht.

5.2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für eine detaillierte Oberflächenuntersuchung mit hoher Tiefenschärfe im Mikrometerbereich wurden die Proben an einem REM (Zeiss ULTRA PLUS, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, Deutschland) mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV untersucht. Zuvor wurden die Proben mit einer Dünnschicht aus Platin an einem Sputtercoater (Cressington 208 HR, TESCAN GmbH, Dortmund, Deutschland) in einem Argon Plasma beschichtet.

5.2.2 Chemische Charakterisierung

5.2.2.1 Gel Permeations Chromatographie (GPC)

Die Molekulargewichtsverteilungen (MWD), das mittlere Molekulargewicht M_n , das mittlere Gewichtsmittel M_w und die Dispersität \bar{D} wurden mit Hilfe der GPC ermittelt. Für PS wurde eine GPC (Water GPC, Waters GmbH, Eschborn, Deutschland), ausgestattet mit einem Brechungsindexdetektor und einer Photodiode verwendet. Tetrahydrofuran (THF) diente als mobile Phase für PS.

Für PE und PP wurde eine Hochtemperatur (HT) Chromatographie-Einheit GPC (Agilent PL-GPC 220, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, USA) verwendet. Die HT-GPC ist ebenfalls ausgestattet mit einem Brechungsindexdetektor und einer Photodiode. Die Messung erfolgte bei 150 °C mit 1,2,4-Trichlorbenzol als mobile Phase. Die Probenentnahme erfolgte mit Hilfe eines Skalpell's oberflächennah zu der bewitterten Seite in 0 bis 1 mm Tiefe an den Zugstäben. Bei den 3200 h bewitterten Zugstäben wurde zusätzlich Probenmaterial in 1 bis 2 mm, bzw. 2 bis 3 mm Tiefe (Abbildung 5.2) entnommen.

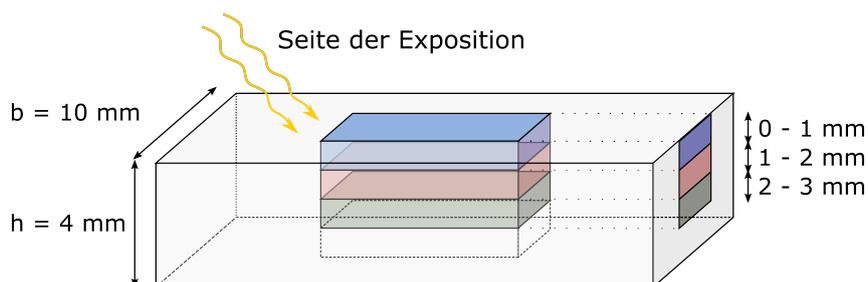


Abbildung 5.2 – Darstellung der unterschiedlichen Tiefen zur Probenentnahme für die GPC Messungen mit der bewitterten Oberfläche nach oben gerichtet.

5.2.2.2 Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die EDX-Messungen erfolgten an einem REM (FEI Quanta FEG 250, Field Electron and Ion Company, Thermo Fisher Scientific, Hillsboro, USA) bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV. Das hochauflösende REM ist zusätzlich ausgestattet mit einem 100 mm^2 EDX-Detektor (UltraDry-EDX-Detektor, Thermo Fisher Scientific Inc, Massachusetts, USA). Die Zugstäbe wurden orthogonal zur bewitterten Oberfläche mit einem Glassmesser mit Hilfe eines Mikrotoms geschnitten und mit einer Platinschicht an einem Sputtercoater (Cressington 208 HR, TESCAN GmbH, Dortmund, Deutschland) in Argon Plasma beschichtet. Die Messung erfolgte von der bewitterten Oberfläche in das Probeninnere.

5.2.2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften und des Kristallisationsgrads der teilkristallinen Polymeren PE und PP wurden die Proben in Abhängigkeit ihrer Bewitterungsdauer mit-

tels DSC (Mettler Toledo DSC 1, Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Deutschland) analysiert. Als Probenmaterial wurden 8 bis 10 mg in 0 bis 1 mm Tiefe von der bewitterten Oberfläche abgetragen.

Die Proben wurden unter N₂-Atmosphäre von 25 auf 200 °C mit einer Rate von 10 K/min erhitzt und nach einer fünfminütigen Isotherme bei 200 °C mit der selben Rate auf 25 °C abgekühlt. Für jedes Bewitterungsintervall wurde der Kristallisationsgrad χ_c aus dem ersten Heizzyklus nach Gleichung 5.1 mit einer Schmelzenthalpie von $\Delta H_m^0 = 293,6 \text{ J/g}$ für PE [161] bzw. 207 J/g für PP [162] für das hypothetisch 100 % kristallines Polymer bestimmt. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe der Mettler Toledo STARE Software.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (5.1)$$

Zusätzlich zu den thermischen Kennwerten wurde die Kristall-Lamellenverteilung Φ in Abhängigkeit der Kristall-Lamellendicke l_c aus den DSC Kurven berechnet. Die Beziehung zwischen der Schmelztemperatur T_m und Lamellendicke l_c wird vereinfacht mit Hilfe der Gibbs-Thompson Gleichung (Gleichung 5.2) [163] beschrieben:

$$T_m = T_m^0 - \frac{2\sigma_e T_m^0}{l_c \Delta H_m^0} \quad (5.2)$$

Mit T_m^0 , der Gleichgewichtsschmelztemperatur und σ_e , der freie Energie der oberen und unteren Faltfläche. Für die Berechnung wurde ein Wert von $T_m^0 = 414 \text{ K}$ für PE [164], bzw. 464 K für PP [165], und $\sigma_e = 0,090 \text{ J/m}^2$ für PE, bzw. $0,123 \text{ J/m}^2$ für PP bei einer angenommenen Dichte von 1 g/cm^3 für einen perfekten Kristall verwendet. Die Berechnung der Kristall-Lamellengrößenverteilung erfolgte maschinell unter Anwendung eines Python Skripts.

5.2.3 Mechanische Charakterisierung

Die Referenzstäbe und bewitterten Zugstäbe des Typs 1A wurden mittels Zugversuch in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-2 [166] an einer Universal Prüfmaschine (Zwick Z020, Zwick-Roell GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) geprüft. Die Prüfmaschine ist ausgestattet mit einem Kontakttextensometer. Die Messung erfolgte unter einem Normklima von 23 °C und 50 % Luft-

feuchtigkeit. Während der Ermittlung des E-Moduls betrug die Prüfgeschwindigkeit 1 mm/min, gefolgt von der Bestimmung der Bruchdehnung und Zugfestigkeit mit 5 mm/min. Die gemessenen Werte für die Bruchdehnung ε_B wurden aus zehn gültigen Werten für jede Expositionsdauer statistisch gemittelt.

5.3 Berechnung der Degradationsraten

Zur Berechnung der Degradationsraten wurden die Platten mit den Maßen 60x60x3 mm³ vor der Exposition unter beschleunigten Bedingungen an einer Analysewaage (Shimadzu Coporation, Kyoto, Japan) gewogen. Zu jedem Expositionsintervall erfolgte die Entnahme von je drei Platten und Messung der Gewichtsänderung zum Ausgangszustand. Anhand der drei Messergebnisse erfolgte eine Mittlung der Gewichtsänderung pro Expositionsdauer.

Mit Hilfe des Gewichtsverlusts in Abhängigkeit der Zeit erfolgte die Berechnung der Degradationsrate r_d unter Einbezug der spezifischen Oberfläche der Platten $A_s = 3.600 \text{ mm}^2$ und der Geschwindigkeitskonstante k nach der Gleichung 5.3 aus Chamas et al. [26]. Unter Einbezug der spezifischen Polymerdichte ρ kann die sog. Oberfläche-Degradationsgeschwindigkeit k_d definiert werden.

$$r_d = -\frac{dm}{dt} = k \cdot A_s \quad (5.3)$$

$$r_d = -\frac{dm}{dt} = k_d \cdot \rho \cdot A_s \quad (5.4)$$

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Mechanismen der abiotischen Degradation

In diesem Kapitel wird die Degradation von PS, PE und PP von Makro- zu Mikroplastik unter künstlich beschleunigten Bedingungen auf makro- und mikroskopischen Längenskalen untersucht und diskutiert. Morphologische, chemische und mechanische Veränderungen werden in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer dargelegt und miteinander korreliert. Die Ergebnisse dienen zur Entwicklung von phänomenologischen Degradationsmodellen, welche abschließend gegenübergestellt und evaluiert werden.

6.1.1 Degradation von amorphem Polystyrol

Aufgrund der amorphen Struktur und einer Glasübergangstemperatur weit oberhalb der Raumtemperatur ($T_g = 100\text{ °C}$) stellt PS den simpelsten Vertreter der in dieser Arbeit untersuchten Polymere dar. Der ausgewählte Typ PS158N ist unadditiviert und nicht stabilisiert. Der Einfluss von strukturellen Ordnungszuständen und molekularen Zusatzstoffen auf das Degradationsverhalten kann demnach ausgeschlossen werden.

6.1.1.1 Entwicklung von Morphologie und Oberflächendefekten

Abbildung 6.1 zeigt die optische Veränderung der künstlich bewitterten Zugstäbe in Abhängigkeit der Expositionsdauer. PS zeigt eine verhältnismäßig geringe Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung, zu erkennen an der frühzeitigen materialtypischen Vergilbung [167]. Wellenlängen oberhalb von 300 nm können von den aromatischen Einheiten nicht mehr absorbiert werden. Die schrittweise Verfärbung während der Photodegradation ist demnach auf die entstehenden Abbauprodukte, hauptsächlich auf die Bildung von Quinomethan-Strukturen, zurückzuführen, die während der Oxidation des Phenylrings und einer Peroxidzersetzung entstehen können [127]. Ab 1400 h ist zudem ein deutlicher Glanzverlust der Oberfläche erkennbar. Zur Verdeutlichung der Oberflächenveränderungen sind in Abbildung 6.2 die Lichtmikroskop-Aufnahmen der Oberflächen dargestellt.



Abbildung 6.1 – Optische Veränderung der PS Zugstäbe (von links nach rechts) nach 0, 200, 400, 800, 1400, 2000 und 3200 h künstlicher Bewitterung.

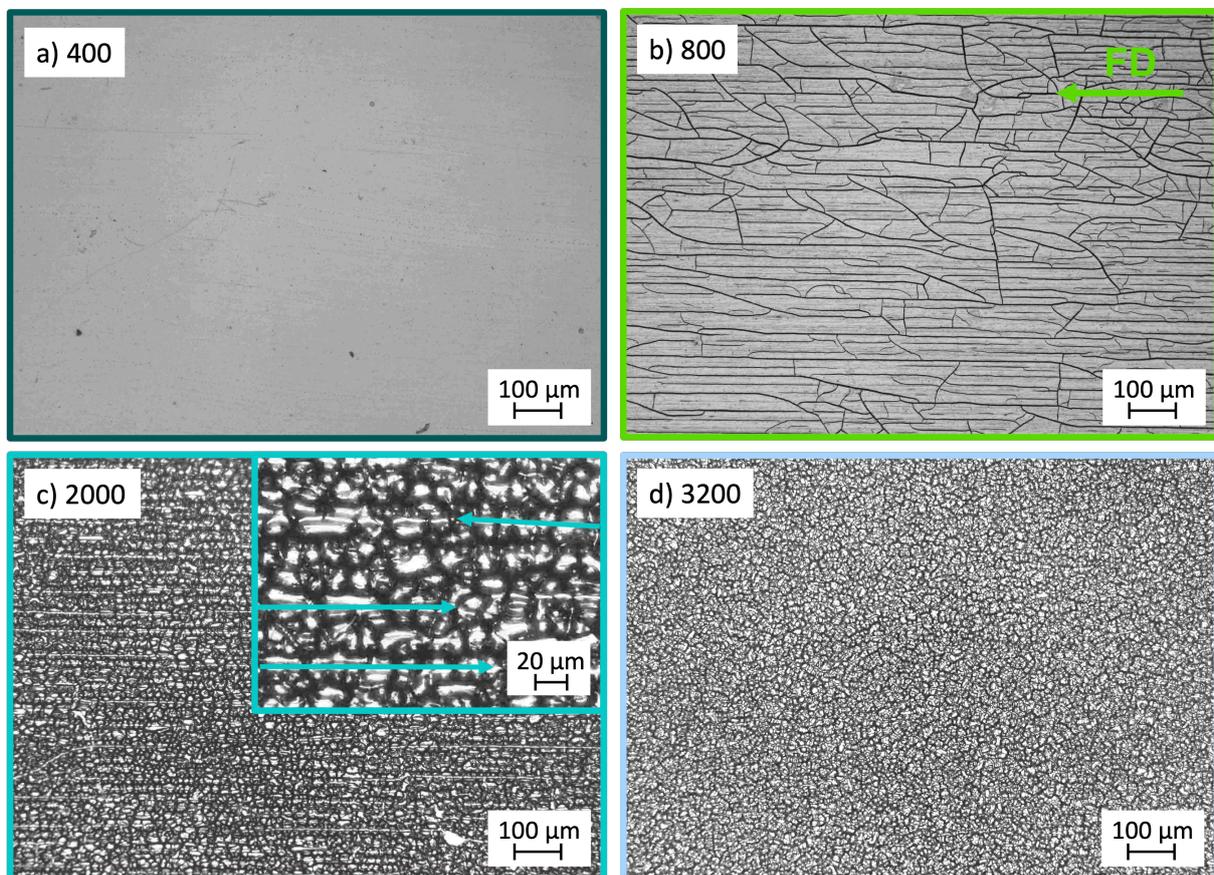


Abbildung 6.2 – Lichtmikroskop-Aufnahmen der künstlich bewitterten PS Oberflächen bei 10-facher Vergrößerung nach a) 400 h, b) 800 h mit ersten Mikrorissen vorwiegend parallel zur FD, c) 1400 h und türkis markierten Mikrorissen in der Vergrößerung und d) 3200 h mit gleichmäßigem Rissnetzwerk.

Bis zu einer Bewitterungsdauer von 400 h (Abbildung 6.2a) weisen die Oberflächen im Lichtmikroskop keine Defekte auf. Ab 800 h (Abbildung 6.2b) sind die ersten Mikrorisse auf der

Oberfläche erkennbar [113]. Die entstandenen Mikrorisse breiten sich in eine Vorzugsrichtung aus. Die Ausrichtung ist bestimmt durch die Orientierung der Polymerketten während der Verarbeitung im Spritzguss. Die Streckungen der Polymerketten führt zu einer geringeren Verschlaufungsdichte in Fließrichtung [168] mit der Folge eines vermehrten Risswachstums entlang der Fließrichtung.

Mit fortschreitender Bewitterungsdauer bildet sich innerhalb der parallel angeordneten Mikrorisse (Abbildung 6.2c, Vergrößerung) ein gleichmäßiges Rissnetzwerk aus. Die wachsenden Risse weisen fortan keine Orientierung auf und bilden ein dichtes Rissnetzwerk (Abbildung 6.2d), welches sich im weiteren Verlauf der Bewitterung nicht mehr verändert. Zur Verdeutlichung des entstehenden Netzwerkes sind in Abbildung 6.3 die REM-Aufnahmen der Oberflächen ab dem Zeitpunkt der einsetzenden Rissbildung dargestellt.

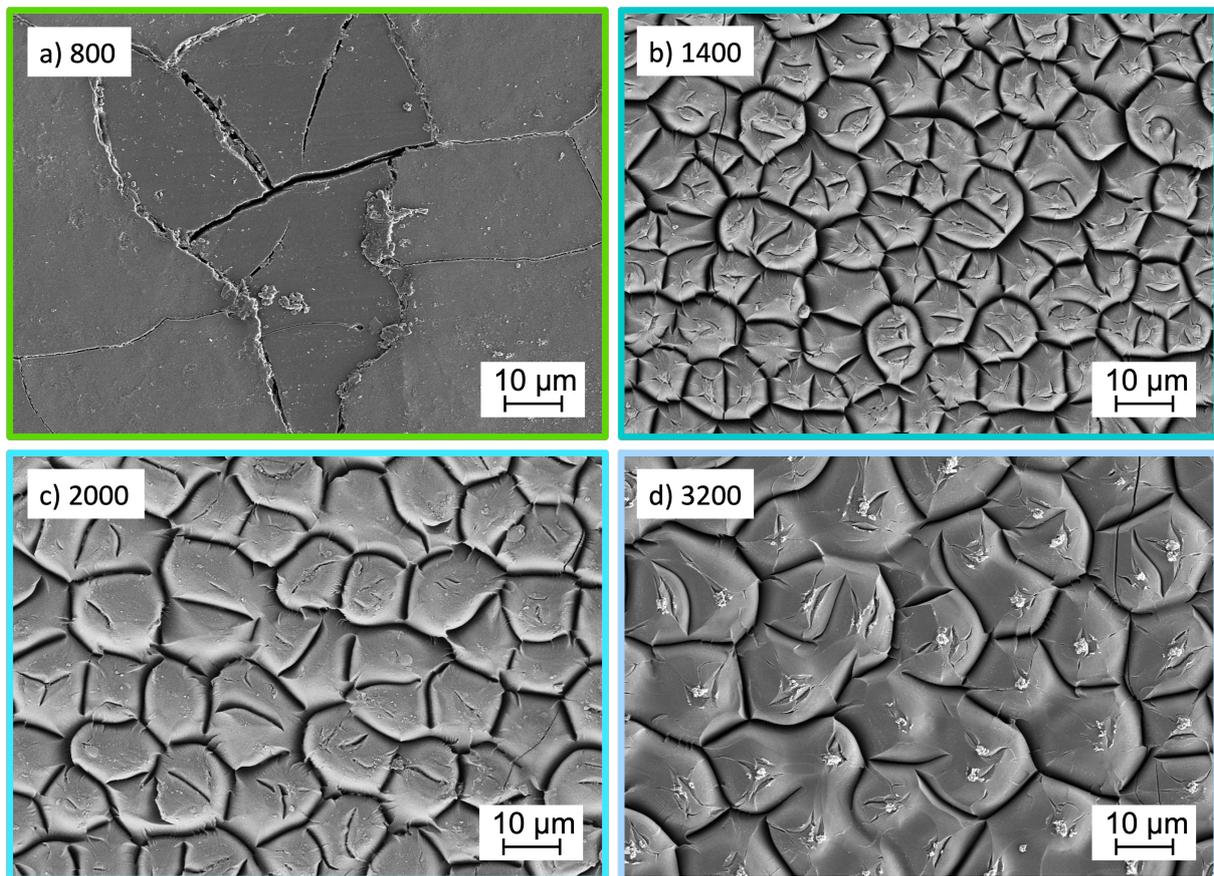


Abbildung 6.3 – REM-Aufnahmen der PS Oberfläche nach a) 800 h mit ersten Mikrorissen, b) 1400 h, c) 2000 h und d) 3200 h mit gleichmäßigem Rissnetzwerk ohne Orientierung.

Die REM-Aufnahmen lassen eine inhomogene Verteilung der Rissbreite bei 800 h erkennen (Abbildung 6.3a). Innerhalb breiter Mikrorisse im Größenbereich von ca. 1-2 μm befinden sich kleine Partikel im Mikrometerbereich ($< 1 \mu\text{m}$), welche in Folge eines duktilen Oberflächenbruchs entstanden sein könnten. Die Partikel sind des weiteren auffällig oft an den Risskanten zu lokalisieren. Das Rissbild nach 1400 h Bewitterung (Abbildung 6.3b) zeigt im Vergleich gleichmäßig breite Mikrorisse in einem Größenbereich von ca. 1 μm .

Nach 1400 h künstlicher Bewitterung ist das Rissnetzwerk in alle Richtungen ausgebreitet und unterteilt die Oberfläche in vornehmlich vier- und fünfseitige, unregelmäßige Polygone. Im weiteren Verlauf erscheint das Rissnetzwerk weitmaschiger. Kanten sind zunehmend abgerundet, was eine oberflächliche Abtragung des Materials vermuten lässt. Experimentell lässt sich eine Abnahme der Höhe der Zugstäbe um 1,7%, entsprechend 70 μm , im Vergleich zum Ausgangszustand bestimmen. Neben der Abtragung von Material ist davon auszugehen, dass die Differenz auch auf die Änderung der Dichte und damit einhergehendes Schrumpfen durch die Re-Organisation kurzer Kettenfragmente zurückzuführen ist [130].

6.1.1.2 Oberflächliche Degradation und Oxidationsprofil von Polystyrol

Die morphologischen Untersuchungen zeigen die Bildung von zahlreichen Oberflächendefekten. Zur Korrelation von morphologischer Rissbildung und chemischen Veränderungen wird der Fortschritt der Degradation mit Hilfe des Molekulargewichts untersucht. In Abbildung 6.4a ist die MWD der Oberflächenschicht in 0 bis 1 mm Tiefe für alle Expositionsintervalle der künstlichen Bewitterung dargestellt. Abbildung 6.4b zeigt die Degradation nach 3200 h in Abhängigkeit der Probtiefe.

Die Entwicklung der MWD in Abbildung 6.4a lässt eine gleichmäßige Abnahme der oberflächlichen Schicht von anfänglichen 113.500 g/mol auf 18.000 g/mol innerhalb von 3200 h erkennen. Die Verschiebung hin zu kleineren Werten ist das Resultat von radikalischer Kettenspaltung [140]. Die ursprünglich enge Verteilung ($\mathfrak{D}_{0h} = 2,3$) wird im Laufe der künstlichen Bewitterung breiter, die Dispersität steigt auf einen Wert von $\mathfrak{D}_{3200h} = 6,2$. Dies lässt neben Kettenspaltung auch einen geringen Anteil an Vernetzungsreaktionen vermuten. Allerdings ist davon auszugehen, dass die Rate der Kettenspaltungs-Reaktionen deutlich überwiegt, da kein Bewitterungs-

tervall einen erheblichen Anteil an höher-molekularen Ketten oberhalb der Referenzlinie zeigt [169]. Ab 800 h erreicht das mittlere Molekulargewicht den kritischen Wert $M_{n,c} = 34.000 \text{ g/mol}$ für das effektive Verschlaufen von Polymerketten [170]. Der Zeitpunkt korreliert mit der Bildung erster Mikrorisse an der Oberfläche.

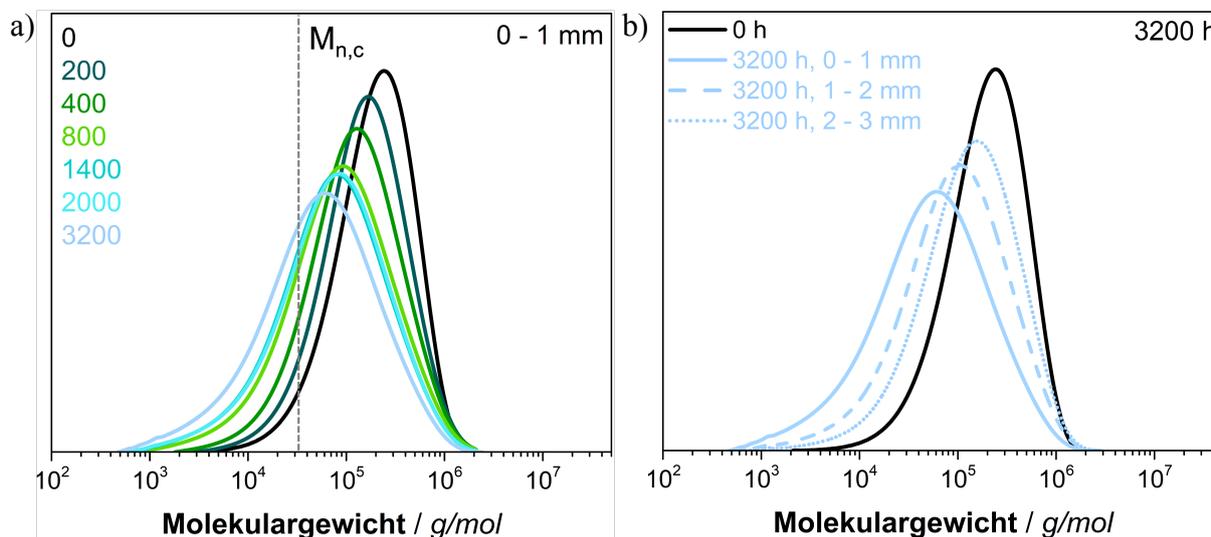


Abbildung 6.4 – a) MWDs für die künstlich bewitterten PS-Oberflächenschichten (0-1 mm) und b) Entwicklung der MWD in Proben-tiefe nach 3200 h künstlicher Bewitterung.

Bei Betrachtung der Degradation in Abhängigkeit der Proben-tiefe (Abbildung 6.4b) lässt sich ein kontinuierlich verzögerter Abbau von der Oberfläche ins Probeninnere feststellen. Im Vergleich zur oberflächennahen Schicht in 0-1 mm ist der Abbau im Probenkern deutlich verzögert. Der Abbau in 1-2 mm Tiefe entspricht dem Fortschritt der Oberfläche nach 800 h. In 2-3 mm Tiefe ist die MWD mit dem Fortschritt an der Oberfläche nach 400 h zu vergleichen. Das Degradationsprofil in Proben-tiefe lässt eine Limitierung der Sauerstoffdiffusion vermuten.

Die limitierte Oxidation lässt sich mit Hilfe der EDX-Messung belegen. In Abbildung 6.5 sind die O/C-Verhältnisse in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer abgebildet. Die Tiefe der oxidierten Oberflächenschicht entspricht dem asymptotischen Wert des Kurvenverlaufs. Wie erwartet, zeigt die Referenz unabhängig von der Proben-tiefe ein gleichbleibendes Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff.

Mit Einsetzen der Bewitterung nimmt das O/C-Verhältnis bei 400 h in den oberflächlichen $10 \mu\text{m}$ zu. Die Kurve zeigt eine exponentielle Abnahme in den Probenkern und belegt die Ausbildung einer heterogenen Degradationsschicht aufgrund des diffusions-kontrollierten Prozesses. Mit

Eintreten der Mikrorissbildung bei 800 h wächst die Dicke der oxidierten Oberflächenschicht auf eine Tiefe von 40 μm an. Die Mikrorisse ermöglichen die Diffusion des Umgebungssauerstoffs in tiefere Schichten der Probe. Mit anhaltender Bewitterung lässt sich keine Veränderung der Oxidationstiefe erkennen. Auch nach 3200 h Bewitterungsdauer beträgt die Tiefe der Degradationsschicht d ca. 40 μm . Gleichzeitig nimmt der Anteil an sauerstoffhaltigen Gruppen in der Degradationsschicht zu, zu erkennen an der Zunahme des O/C-Verhältnisses. Die Oxidation ist entsprechend auf eine gleichbleibend-dünne, oberflächliche Schicht begrenzt.

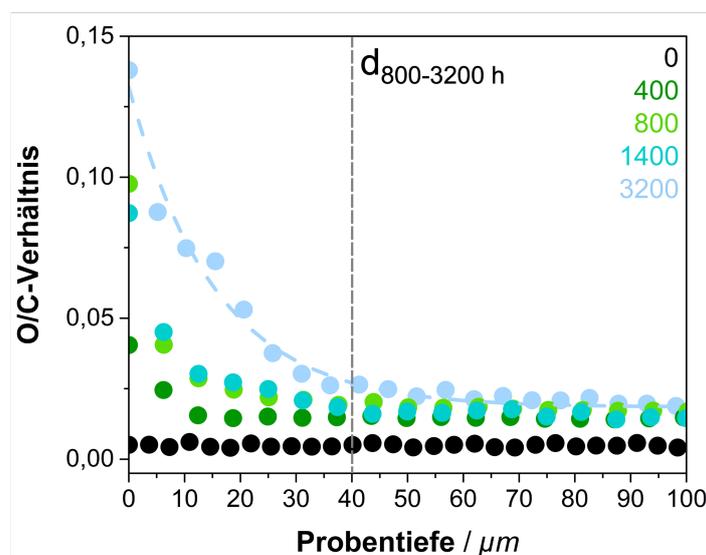


Abbildung 6.5 – O/C-Verhältnis gegen Probentiefe für PS nach 0, 400, 800, 1400 und 3200 h Bewitterung bestimmt aus den REM-EDX-Messungen. Die Messung erfolgte von der künstlich bewitterten Probenoberfläche senkrecht in das Probeninnere.

6.1.1.3 Konsequenzen für das Bruchverhalten von Polystyrol

Zur Ermittlung des mechanischen Bruchverhaltens wurde der quasi-statische Zugversuch durchgeführt. Für PS lässt sich in Abbildung 6.6 das klassische Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines amorphen Polymers für die 0 h Referenz erkennen. Mit Einsetzen der Bewitterung verschiebt sich die maximale Bruchdehnung bei 200 h im Vergleich zur Ausgangsprobe zu geringeren Werten.

Im weiteren Verlauf der Exposition ist eine gleichmäßige Abnahme der ultimativen Bruchdehnung erkennbar. Ab einer Bewitterungsdauer von 800 h versagen die künstlich bewitterten Zugstäbe bereits im linear-elastischen Bereich. Der Zeitpunkt des frühen Versagens korreliert

mit dem Auftreten erster Mikrorisse an der Oberfläche sowie dem Unterschreiten des kritischen Wertes für effektives Verschlaufen.

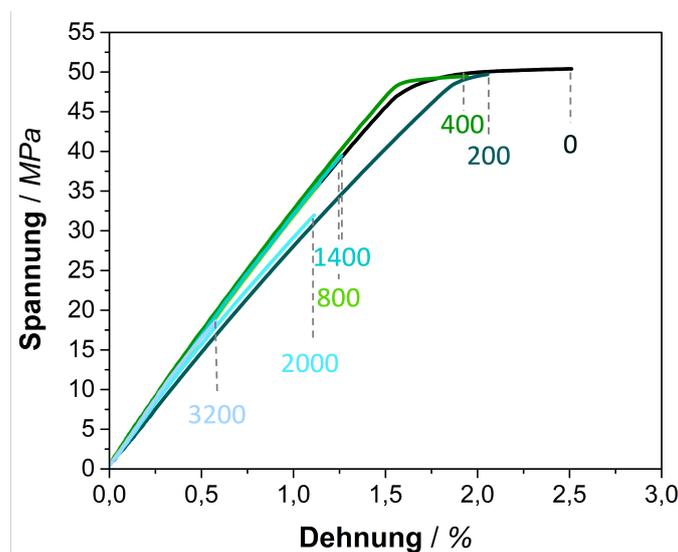


Abbildung 6.6 – Repräsentative nominale Spannungs-Dehnungs-Diagramme ausgewählter PS Proben nach künstlicher Bewitterung.

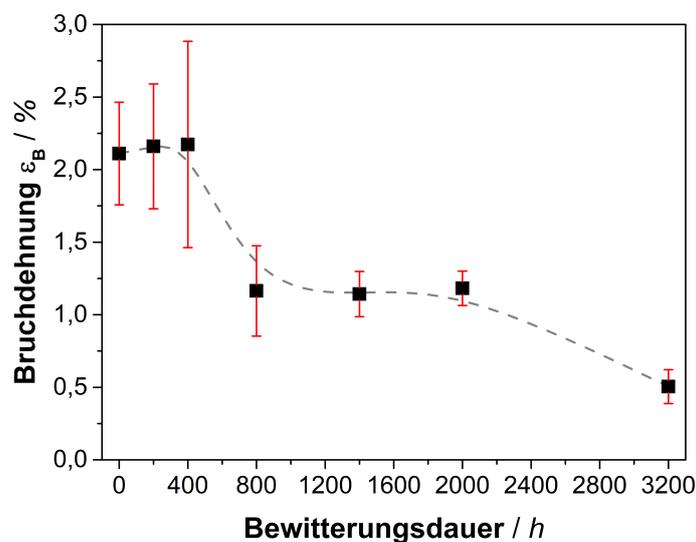


Abbildung 6.7 – Trends für die Bruchdehnung gemittelt aus zehn Messungen im Zugversuch pro Expositionsdauer nach künstlicher Bewitterung.

Der Trend der gemittelten Bruchdehnung aus dem Zugversuch ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Innerhalb der ersten 400 h zeigt die Bruchdehnung einen annähernd gleichbleibenden Wert entsprechend der erwarteten Induktionsphase vor der Mikrorissbildung. Nach einem anschließenden abrupten Abfall nimmt der Wert der Bruchdehnung ab. Mit 3200 h Bewitterungsdauer

sinkt die Bruchdehnung auf einen Wert von $0.5 \pm 0.1\%$. Ähnliche Trends für die Bruchdehnung wurden auch in der Literatur an natürlich gealterten Proben beobachtet [171].

Die Änderung des Bruchverhaltens im Rahmen der gesamten Bewitterungsdauer ist auf die Dynamik des Degradationsprozesses zurückzuführen. Die Bildung von Mikrorissen in der oberflächennahen Schicht, in Folge der Unterschreitung des kritischen Molekulargewichts, führt unter mechanischer Belastung zur Rissausbreitung orthogonal zur Zugrichtung. Die Mikrorisse treffen auf den intakten Kern der Probe, was eine Fortpflanzung des Risses über die komplette Probengeometrie verhindert. Da demnach nur der innere Kern der mechanischen Zugbelastung ausgesetzt ist, erhöht sich die Defektkonzentration im Verhältnis zum wirksamen Prüfquerschnitt, mit der Folge eines frühzeitigen Versagens. Die REM-Aufnahmen lassen eine Abtragung von oberflächlichem Material erkennen. Infolgedessen schreitet die Degradation und Oxidation zunehmend fort in den Materialkern, während das Volumen des intakten Probenkerns schrumpft.

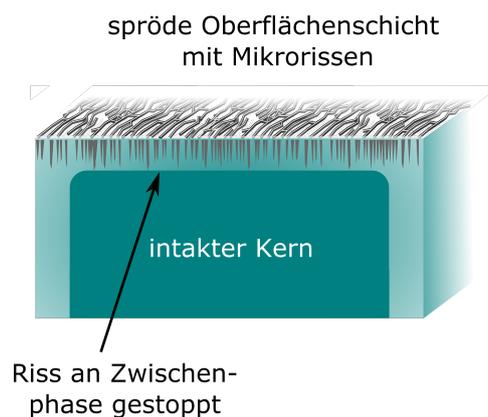


Abbildung 6.8 – Beschreibung der tiefen-abhängigen Degradation der Prüfkörper und die Folge für den Versagensmechanismus von PS zwischen 800 - 3200 h.

6.1.1.4 Fazit und Degradationsmodell für Polystyrol

Basierend auf den Ergebnissen der morphologischen, chemischen und mechanischen Untersuchungen lässt sich für PS ein zweistufiges Degradationsmodell aufstellen (Abbildung 6.9) [113]. Im Fall des amorphen PS findet die Photooxidation weit unterhalb der Glasübergangstemperatur statt. Die Bewegung der Ketten ist damit eingeschränkt. Dies hat vorrangig Folgen für die Sauerstoffdiffusion in den Probenkern.

Während der ersten Phase I der Degradation laufen parallel Kettenspaltungs- und Vernetzungsreaktionen ab. Kettenspaltung führt in Folge von Oxidation zur Ausbildung neuer, funktioneller Endgruppen. Aufgrund der geringen Mobilität der Polymerketten sind die Reaktionen lokal begrenzt. Die MWD verschiebt sich zu geringeren Werten bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Dispersität. Im Vergleich zur Vernetzung ist die Rate der Kettenspaltung deutlich erhöht, zu erkennen an der intensiven Verschiebung der MWD zu geringeren Werten. Die mechanischen Eigenschaften zeigen während der ersten Phase der Degradation keine signifikante Veränderung. Die Oberflächen weisen keine sichtbaren Defekte auf. Dennoch ist der Degradationsprozess fortschreitend, zu erkennen an einer früh einsetzenden Vergilbung der Prüfkörper.

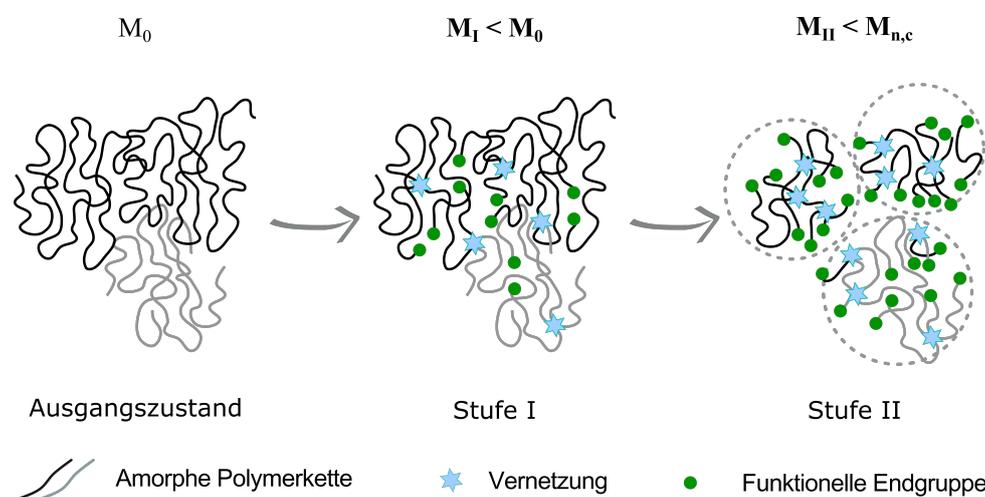


Abbildung 6.9 – Molekulares Zwei-Stufen-Degradationsmodell für amorphes PS [113].

Das Einsetzen erster Mikrorisse an der Oberfläche bei 800 h korreliert mit dem Erreichen des kritischen Werts $M_{n,c}$ für das effektive Verschlaufen von Polymerketten und läutet den Beginn der Phase II der Degradation ein. Neben dem Einfluss des Molekulargewichts ist davon auszugehen, dass die Änderung der lokalen Dichte durch Re-Organisation abgespaltener Kettenfragmente die Rissbildung durch die Änderung interner Spannungszustände induziert. Zu diesem Zeitpunkt sind die Werte der Bruchdehnung rückläufig. Die Ausbildung von Mikrorissen wirkt beschleunigend auf den Degradationsprozess, zu erkennen an der Veränderung des Oxidationsprofils in Probentiefe in den EDX-Messungen. Die Mikrorisse vergrößern die Oberfläche und begünstigen damit die Oxidationsreaktionen. Dennoch ist die Sauerstoffdiffusion in den Probenkern aufgrund der geringen Mobilität der Polymerketten ($T_g \gg 0^\circ\text{C}$) eingeschränkt. Der Degradationsprozess im Probenkern wird dementsprechend von der Sauerstoffdiffusion limitiert.

Die Versprödung der Oberflächenschicht hat signifikanten Einfluss auf das Bruchverhalten des Prüfkörpers. Aufgrund der limitierten Sauerstoffdiffusion ist die Versprödung der Oberfläche auf wenige Mikrometer Tiefe begrenzt. Die Degradation ist in tieferen Schichten stark verzögert, jedoch gleichmäßig. Aus den tiefenabhängigen Messungen des Molekulargewichts ist anzunehmen, dass Initiierungsreaktionen auch in tieferen Schichten stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit von Oxidations-Reaktionen wird durch die limitierte Diffusion des Sauerstoffs in den Probenkern reduziert.

Die Oberfläche spielt in Phase II des Abbaus bei der Bildung von sekundärem Mikroplastik eine dominierende Rolle. Gemessen am Höhenunterschied korreliert die Abtragung der Oberfläche mit der Mikrorissbildung. Die REM-Aufnahmen zeigen zunächst ein gleichmäßiges und engmaschiges Rissnetzwerk, das im Laufe der Exposition durch die Abrasion von Partikeln deutlich weitmaschiger erscheint. Anstelle einer Rissausbreitung in den Probenkern, trägt sich die Oberfläche in Form von Mikroplastik ab und lässt sie dadurch deutlich abgerundeter und geglättet erscheinen. Die stark oxidierte, versprödete Oberfläche dient entsprechend als Schutzschicht für tiefere Lagen. Mit der Abtragung wird neue Oberfläche für die Photodegradation freigelegt. Abbildung 6.10 zeigt das phänomenologische Degradationsmodell zur Bildung von sekundärem Mikroplastik.

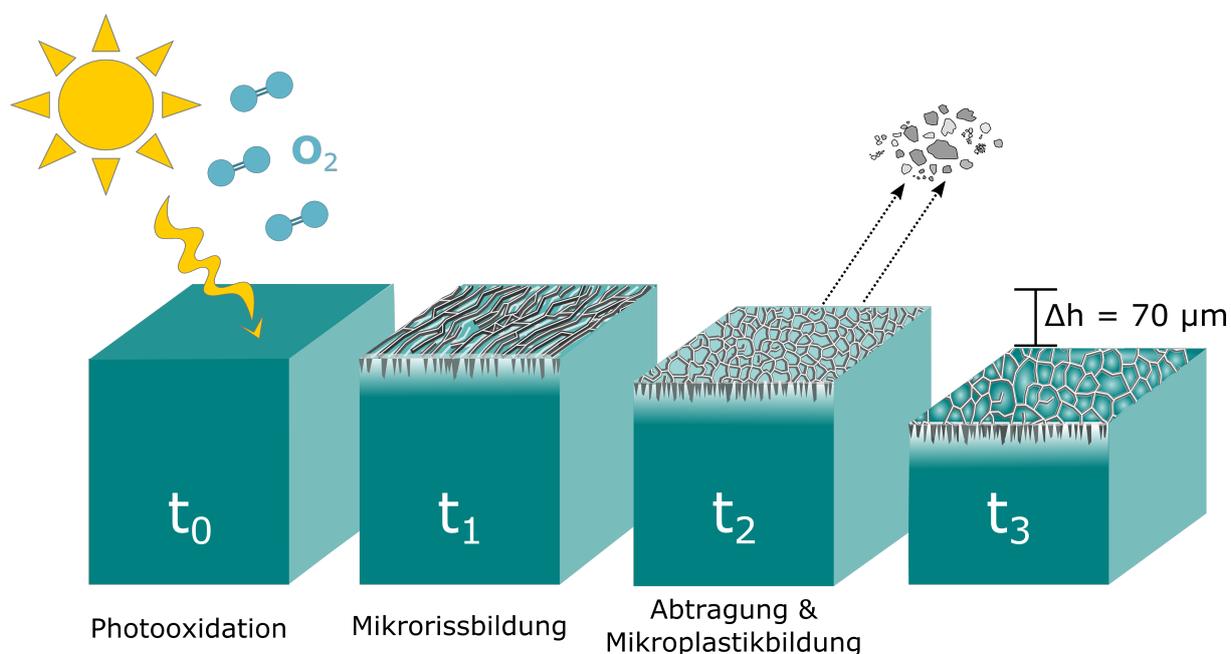


Abbildung 6.10 – Phänomenologisches Degradationsmodell zur Bildung von Mikroplastik an den Oberflächen von PS.

6.1.2 Degradation von teilkristallinem Polyethylen

Bei PE handelt es sich um ein teilkristallines Polymer mit einer Glasübergangstemperatur weit unterhalb 0 °C. Der ausgewählte Typ Lupolen 1800P ist nicht additiviert. Bei Raumtemperatur kann von einer hohen Mobilität der Ketten ausgegangen werden. Es wird außerdem erwartet, dass der Abbau hauptsächlich in den amorphen Bereichen stattfindet [88]. Das entwickelte phänomenologische Degradationsmodell für amorphe Polymere muss für teilkristalline Polymere um die strukturelle, materialeitige Komponente Kristallinität unter Berücksichtigung der Kristall-Lamellen und Sphärolithe ergänzt werden. Im Folgenden wird die Degradation von teilkristallinem PE im Detail diskutiert mit besonderem Fokus auf die Entwicklung der Kristallinität.

6.1.2.1 Entwicklung von Morphologie und Oberflächendefekten

Die Optik der künstlich bewitterten Zugstäbe in Abbildung 6.11 zeigt keine Veränderung in Form einer Vergilbung im Rahmen der Exposition. Mit zunehmender Bewitterungsdauer lassen die Oberflächen allerdings einen deutlichen Glanzverlust erkennen.



Abbildung 6.11 – Veränderung der Optik der PE Zugstäbe (von links nach rechts) nach 0, 200, 400, 800, 1400, 2000 und 3200 h künstlicher Bewitterung.

Die Lichtmikroskop-Aufnahmen in Abbildung 6.12 zeigen eine vergleichsweise hohe Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung. In den ersten 800 h der Exposition ist lediglich eine beginnende Aufrauung der Oberfläche erkennbar (Abbildung 6.12a). Die ersten Mikrorisse treten ab 1400 h Bewitterung auf (Abbildung 6.12b) und sind parallel zueinander angeordnet. Im Ver-

gleich zu PS tritt die Rissausbreitung nicht in Richtung, sondern senkrecht der Polymerketten-Orientierung auf. Aufgrund der größeren Anfälligkeit der amorphen Bereiche für die Photodegradation im Vergleich zu den kristallinen werden vermehrt die Verbindungsmoleküle zwischen den kristallinen Bereichen, welche parallel zur Verarbeitungsrichtung orientiert sind, getrennt [88, 116]. Die Mikrorisse vereinigen sich im Verlauf der Bewitterung zu Rissen im Größenbereich von ca. 50 μm , während die Bildung neuer Risse weiter anhält (Abbildung 6.12c). Ab 3200 h weist das kachelartige Rissnetzwerk parallel und senkrecht zur Verarbeitungsrichtung orientierte Makrorisse auf. Innerhalb der dadurch entstehenden, rechteckigen Strukturen haben sich zunehmend Risse vereinigt (Abbildung 6.12d).

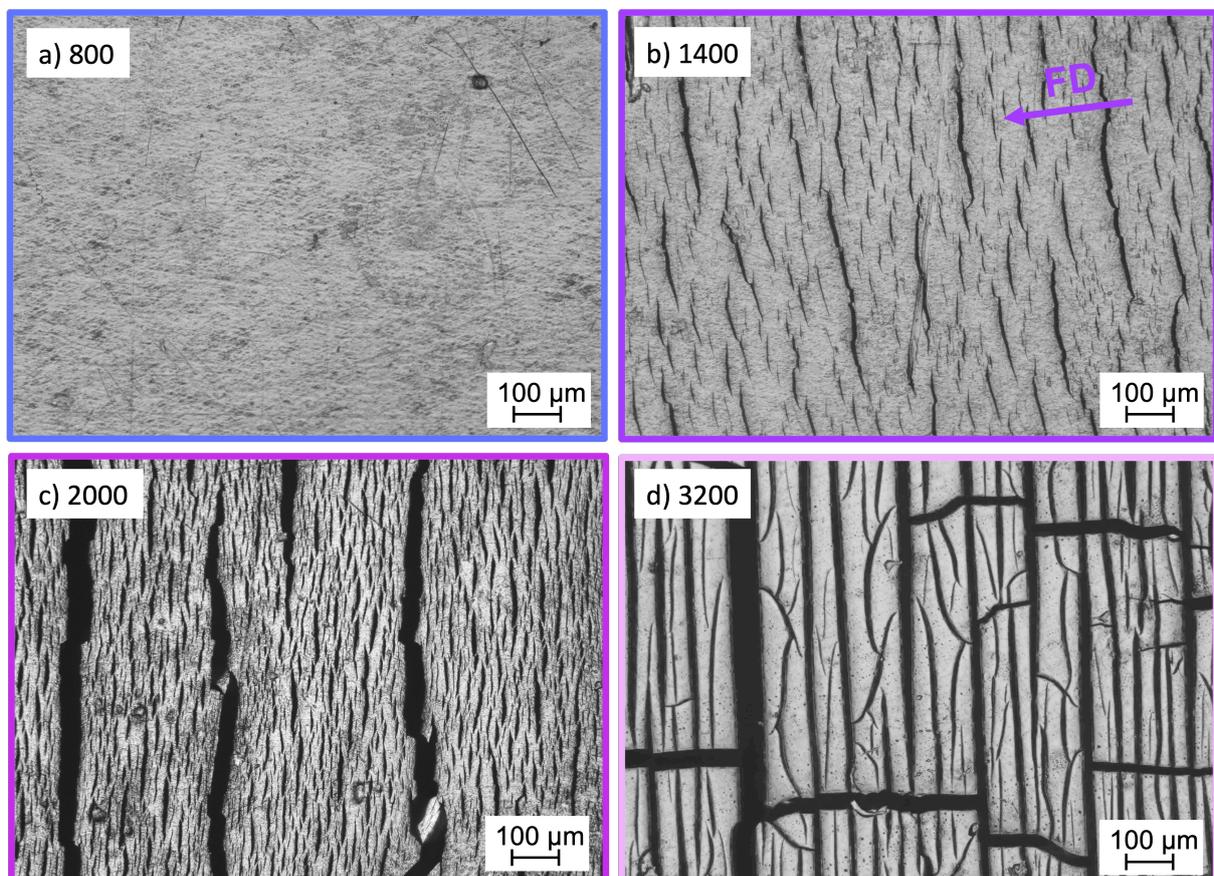


Abbildung 6.12 – Lichtmikroskop-Aufnahmen der PE Oberflächen bei 10-facher Vergrößerung nach a) 800 h, b) 1400 h mit ersten Mikrorissen senkrecht zur FD, c) 2000 h mit vereinigten Rissen, d) 3200 h kachelartigem Rissmuster.

Zur Darstellung der Rissvereinigung sind in Abbildung 6.13 die REM-Aufnahmen nach 2000 h und 3200 h künstlicher Bewitterung abgebildet. Innerhalb eines Makrorisses im Größenbereich von ca. 50 μm bilden sich weitere Mikrorisse aus, die sich mit andauernder Bewitterung vereini-

gen. Bedingt durch die Rissbildung lässt sich außerdem die Ablösung von kleinen Partikeln mit heterogener Größenverteilung erkennen. Sie sind vermehrt an den Risskanten oder innerhalb der Makrorisse lokalisiert, was bereits in den Lichtmikroskop-Aufnahmen nach 2000 h künstlicher Bewitterung angedeutet wurde. Anders als bei PS sind die Partikel an den Oberflächen detektiert (Abbildung 6.13, Pfeile). Gemessen an dem Höhenunterschied der Prüfkörper startet die Abtragung der Oberfläche bereits mit dem Einsetzen der Mikrorissbildung nach 1400 h und beträgt bis 3200 h ca. 40 μm , entsprechend eine Abnahme der Höhe um etwa 1%.

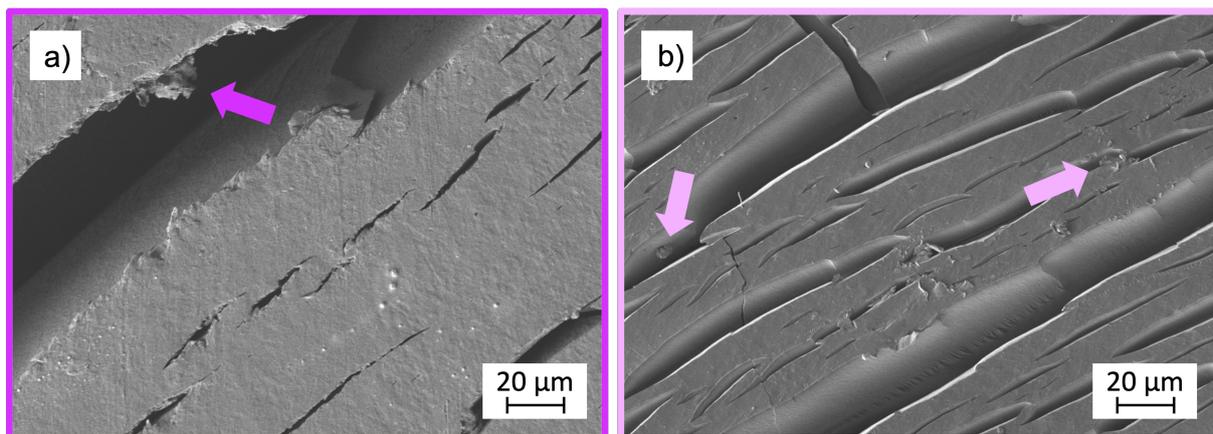


Abbildung 6.13 – REM-Aufnahmen der PE Oberfläche nach a) 2000 h und b) 3200 h mit Mikro- und Makrorissen, welche sich im zeitlichen Verlauf der künstlichen Bewitterung vereinigen und angedeutete Partikel, entstanden während der Rissbildung.

6.1.2.2 Oberflächliche Degradation und Oxidationsprofil von Polyethylen

Zur Aufklärung der molekularen Degradationsprozesse sind in Abbildung 6.14a die MWD der oberflächlichen Schicht in 0-1 mm Tiefe für alle Bewitterungsintervalle abgebildet und in Abbildung 6.14b in Abhängigkeit der Probentiefe für die 3200 h Probe dargestellt.

Innerhalb der ersten 400 h lässt sich neben der Verschiebung der MWD zu kleineren Werten zusätzlich starke Quervernetzung feststellen (Abbildung 6.14a, Pfeil), zu erkennen an der Überschneidung der Referenzlinie bei hohem Molekulargewicht [169]. Im weiteren Verlauf der künstlichen Bewitterung sinkt das mittlere Molekulargewicht von anfänglich 29.600 g/mol um 87,5% auf 3.700 g/mol. In der Literatur [172] wird ein kritisches Molekulargewicht für das effektive Verschlaufen der Polymerketten von $M_{n,c} = 4.000$ g/mol angegeben. Dieser Wert wird erst nach 3200 h künstlicher Bewitterung erstmals unterschritten.

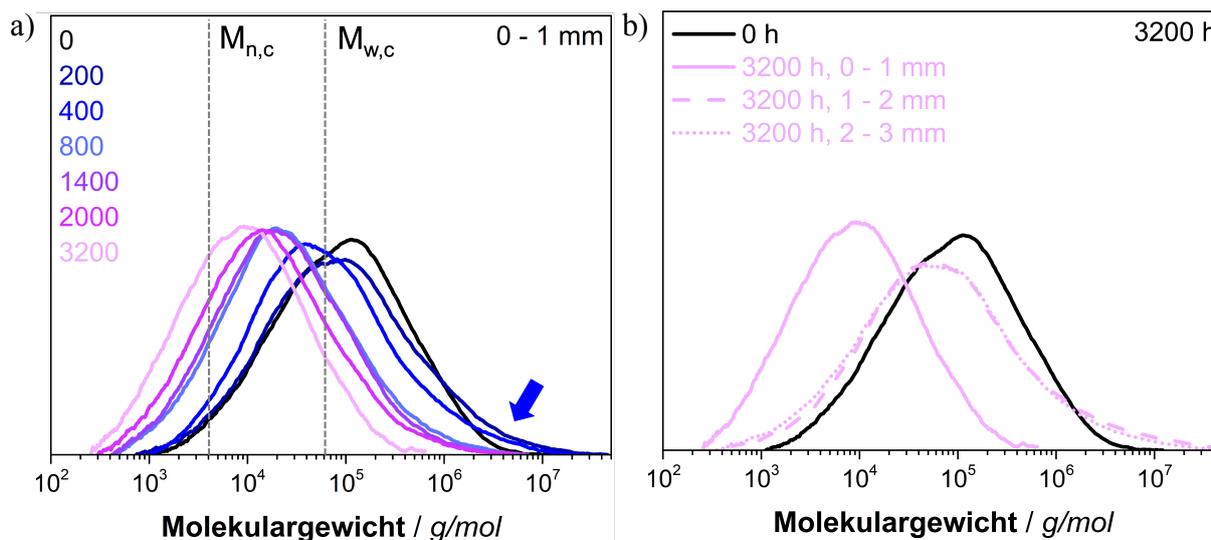


Abbildung 6.14 – a) MWDs für die künstlich bewitterten PE-Oberflächenschichten (0-1 mm) und b) Entwicklung der MWD in Proben-tiefe nach 3200 h künstlicher Bewitterung [114].

Die MWD der Referenzprobe hat eine hohe Dispersität ($\mathfrak{D}_{0h} = 8,4$). Die breite Verteilung hat zur Folge, dass lange Ketten statistisch häufiger der willkürlichen Kettenspaltung unterzogen werden als kürzere. Damit hat die Photodegradation stärkeren Einfluss auf das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w [141]. Unter Betrachtung des aus der Literatur bekannten, kritischen Gewichtsmittel $M_{w,c} = 70.000 \text{ g/mol}$ [118] für das effektive Verschlaufen, korreliert die Mikrorissbildung mit der Unterschreitung dieses Wertes. Im Vergleich zu PS sinkt die Dispersität im Rahmen der künstlichen Bewitterung auf einen Wert von $\mathfrak{D}_{3200h} = 6,4$. Die tertiären Kohlenstoffatome an den Verzweigungsstellen sind anfälliger für Kettenspaltung [87]. Die Abspaltung von Seitenketten führt zu einer homogeneren Verteilung des Molekulargewichts.

Der Fortschritt der Degradation in das Probeninnere nach 3200 h künstlicher Bewitterung in Abbildung 6.14b zeigt eine deckungsgleiche MWD in 1-2 mm und 2-3 mm Proben-tiefe. Beide Kurven weisen im Vergleich zur Referenz eine starke Quervernetzung auf, zu erkennen an der Überschreitung der Referenzlinie bei hohem Molekulargewicht. Der Fortschritt der Degradation ist vergleichbar mit dem MWD nach 200 bzw. 400 h an der Oberfläche in 0-1 mm Tiefe. Im Vergleich zu PS ist der Abbau in das Probeninnere nicht kontinuierlich abnehmend sondern identisch. Der Trend in Proben-tiefe spricht erneut für eine limitierte Sauerstoffdiffusion in tiefere Schichten des Prüfkörpers. Anders als bei PS finden neben geringfügiger Oxidation

im Probeninneren vorwiegend Vernetzungsreaktionen statt [173], was möglicherweise auf die höhere Mobilität der PE-Ketten zurückzuführen ist.

Zur Feststellung des Oxidationsfortschritts von der Oberfläche in das Probeninnere ist in Abbildung 6.15 das O/C-Verhältnis über die Bewitterungsdauer dargestellt.

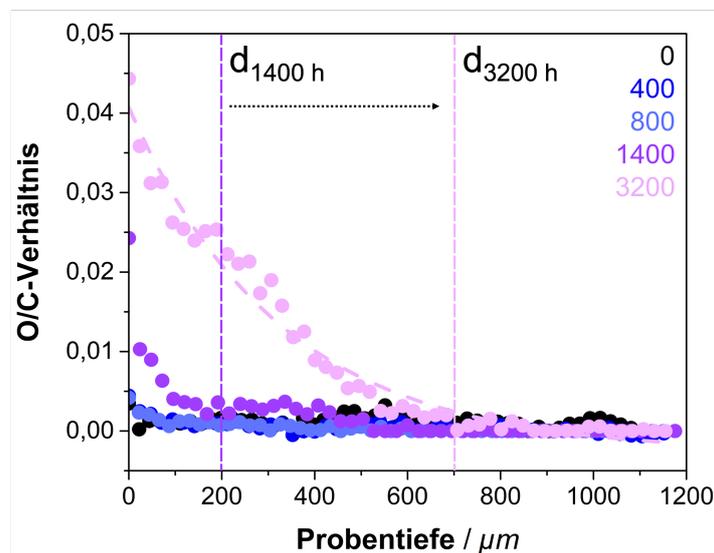


Abbildung 6.15 – O/C-Verhältnis gegen Probentiefe für PE nach 0, 400, 800, 1400 und 3200 h Bewitterung bestimmt aus den REM-EDX-Messungen. Die Messung erfolgte von der künstlich bewitterten Probenoberfläche senkrecht in das Probeninnere [114].

Die Referenz zeigt ein gleichbleibendes O/C-Verhältnis in Probentiefe. Generell fällt die Oxidation von PE im Vergleich zu PS aufgrund der kristallinen Bereiche geringer aus. Zwischen 0 und 800 h findet Oxidation von der Oberfläche ausgehend bis in einer Tiefe von ca. 100 µm statt. Innerhalb dieses Bewitterungsintervalls lässt sich keine prominente Änderung des O/C-Verhältnisses feststellen. Mit Einsetzen der Mikrorissbildung ab 1400 h bildet sich eine oxidierte Oberflächenschicht d von fast 200 µm mit einem exponentiell-abnehmenden Verlauf ins Probeninnere aus. Die Mikrorisse ermöglichen die Diffusion von Sauerstoff in tiefere Schichten der Proben. Anders als bei PS ist das O/C-Verhältnis von PE generell deutlich niedriger, was für einen geringeren Oxidationsgrad spricht. Allerdings wächst die Tiefe der oxidierten Oberflächenschicht im weiteren Verlauf der Bewitterung auf fast 700 µm an und ist damit im Vergleich zu PS auch deutlich tiefer. Das Wachstum der oxidierten Oberflächenschicht d ist in Einklang mit der fortschreitenden Rissausbreitung und Koaleszenz der Mikrorisse mit einer Breite von teilweise fast 100 µm.

Die Rissinitiierung und das Risswachstum ist nicht ausschließlich auf die Änderung des Molekulargewichts und die Unterschreitung eines kritischen Wertes zurückzuführen. Viel mehr spielt die Änderung der Oberflächenmorphologie im Hinblick auf das Kristallisationsverhalten eine dominierende Rolle. Im folgenden Abschnitt wird die Änderung der Kristallinität während der Exposition untersucht.

6.1.2.3 Entwicklung der Kristallinität von Polyethylen

Bei der Degradation teilkristalliner Polymere muss besonderes Augenmerk auf die Entwicklung der Kristallinität gelegt werden. Die Betrachtung der Kristallinität in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer ist bei der Korrelation von Rissbildung und -ausbreitung und der molekularen Struktur von zentraler Bedeutung. Änderungen der Kristallinität und Lamellendicke können aus dem Schmelzverhalten abgeleitet werden. In Abbildung 6.16 sind die Kurven des jeweils ersten Aufheizzyklus von PE dargestellt.

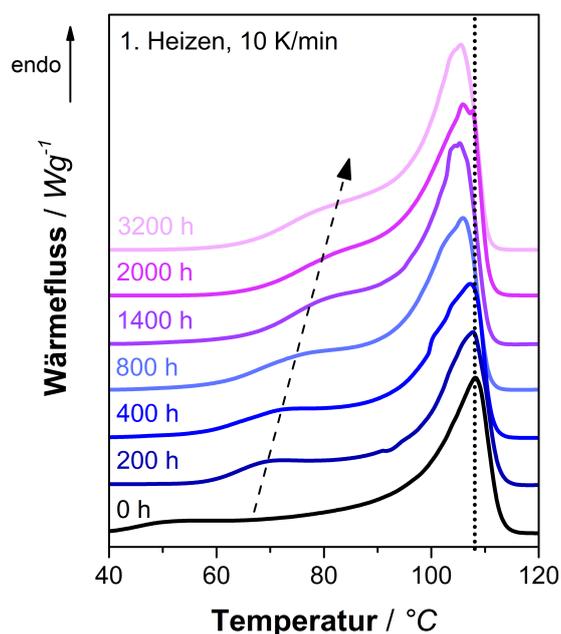


Abbildung 6.16 – DSC-Kurven des ersten Aufheizzyklus von PE in Abhängigkeit der Bewitterung mit Markierung des Schmelzpunkts der Referenz bei 108°C und Entwicklung einer Schulter unterhalb des Schmelzpunkts [114].

Die Aufheizkurve der Referenz bei 0 h zeigt einen breiten Schmelzbereich von 70 bis 115°C mit einem Schmelzpeak bei 108°C . Der breite Temperaturbereich deutet auf eine breite Lamellen-

dickenverteilung hin [174]. Innerhalb des gesamten Bewitterungsintervalls nimmt der Schmelzpunkt um 3 K auf 105 °C ab. Die leichte Änderung lässt sich auf die Kettenspaltung und die einhergehende Verringerung des Molekulargewichts zurückführen. Während der Exposition wird außerdem das Wachstum einer Schulter bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts erkennbar. Die wachsende Schulter geht mit andauernder Bewitterung zunehmend in den dominierenden Schmelzpeak über (Abbildung 6.16, Pfeil).

Die Integration der DSC-Kurven zeigt einen Anstieg der Gesamtkristallinität über den Gesamtzeitraum der Bewitterung. In Summe steigt der Kristallisationsgrad im Vergleich zum Ausgangswert um ca. 30%. Während der kristalline Anteil bis zu einer Dauer von 400 h konstant bleibt, setzt eine drastische Zunahme ab einer Bewitterungsdauer von 800 h ein. Die Werte für den Kristallisationsgrad χ_c in Abhängigkeit der künstlichen Bewitterungsdauer sind in Tabelle 6.1 zusammen mit dem zugehörigen Schmelzpunkt T_m zusammengefasst.

Tabelle 6.1 – Zusammenfassung der Kristallinität χ_c und des Schmelzpunkts T_m von PE ermittelt aus den DSC-Kurven des ersten Aufheizzyklus.

Bewitterungsdauer / h	χ_c / %	T_m / °C
0	34	108
200	33	107
400	36	107
800	40	105
1400	44	105
2000	42	106
3200	44	105

Das Auftreten der endothermen Schulter unter Bewitterung lässt eine bimodale Verteilung der Lamellendicken vermuten [175]. Für eine detailliertere Aussage über die ablaufenden Re-Organisationsprozesse, bedingt durch die hohe Mobilität einzelner abgespaltener Kettensegmente, wurde anhand der DSC-Kurven die Kristall-Lamellenverteilung Φ der Kristall-Lamellendicke l_c aus der Gibbs-Thomson Gleichung (Vgl. Gleichung 5.2) abgeleitet. Aus der resultierenden Auftragung der Häufigkeitsverteilung gegen die Lamellendicke (Abbildung 6.17) lassen sich für PE zwei überlagernde Maxima ermitteln, die den Größenverteilungsfunktionen von $l_{c,1}$ und $l_{c,2}$

entsprechen. Der Wert der mittleren Lamellendicke der Referenz befindet sich im erwarteten Größenbereich von 10 nm [176].

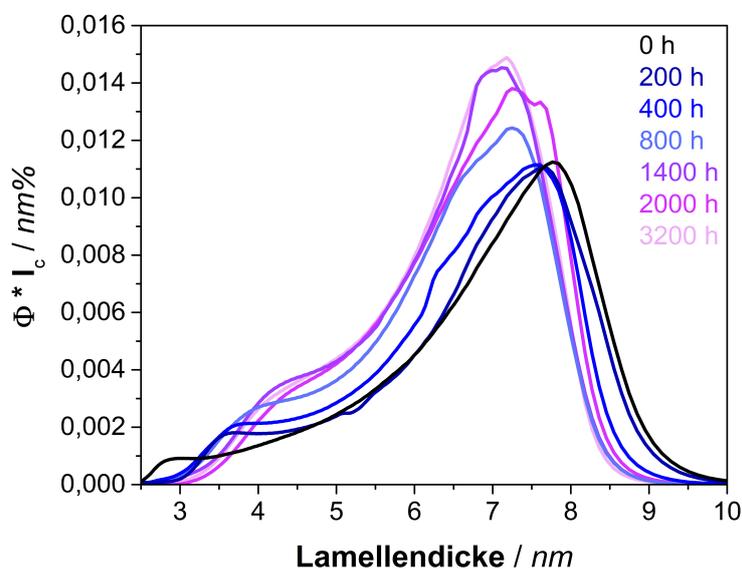


Abbildung 6.17 – Häufigkeitsverteilung der Kristall-Lamellen ($\Phi \cdot l_c$) von PE, abgeleitet aus den DSC-Kurven des ersten Aufheizzyklus unter Anwendung der Gibbs-Thomson Gleichung.

Innerhalb der ersten 400 h künstlicher Bewitterung ist die Häufigkeitsverteilung des Peaks der dominierenden Kristall-Lamellen im Größenbereich von 7 und 8 nm nahezu gleichbleibend. Im Vergleich ist eine starke Änderung der Verteilungsfunktion im Größenbereich von 3 und 4 nm feststellbar. Die Verteilungsfunktion zeigt eine Zunahme der Häufigkeit anhand einer wachsenden Schulter in Folge von Re-Organisationsprozessen. Abgespaltene Kettenfragmente re-organisieren sich in den frühen Stadien der Degradation und bilden dadurch sekundäre Kristall-Lamellen von geringerer Größe [121]. Der Kristallisationsgrad zeigt in diesem Zeitraum keine drastische Veränderung. Der deutliche Anstieg der Kristallinität nach 800 h künstlicher Bewitterung wird begleitet von einer wachsenden Verteilungsfunktion des dominierenden Hauptpeaks. Anhand der bimodalen Verteilungsfunktion wurden die mittleren Lamellendicken $l_{c,1}$ und $l_{c,2}$ aus den jeweiligen Maximum ermittelt und in Abbildung 6.18 zusammen mit dem Kristallisationsgrad gegen die Bewitterungsdauer aufgetragen.

Der Verlauf der Lamellendicken während des gesamten Bewitterungsintervalls veranschaulicht den Degradationsprozess. Innerhalb der ersten 400 h künstlicher Bewitterung ist das Anwachsen sekundärer Lamellen ($l_{c,2}$) mit geringerer Dicke stark ausgeprägt. Die leichte Größenab-

nahme von $l_{c,1}$ deutet darauf hin, dass auch große Lamellen durch deren Abbau zum Wachstum Kleinerer beitragen. Der Kristallisationsgrad ist in diesem Zeitraum weitestgehend konstant.

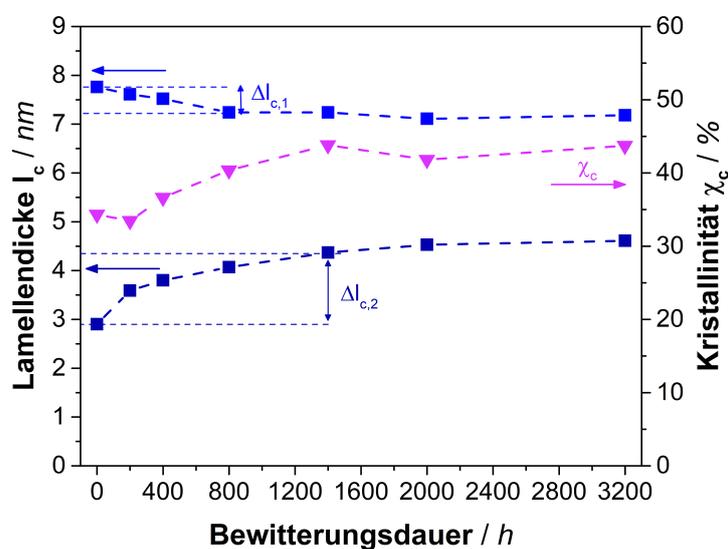


Abbildung 6.18 – Entwicklung der Lamellendicke von $l_{c,1}$ und $l_{c,2}$ sowie der Gesamtkristallinität für PE in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer.

Im weiteren Verlauf ist ab 800 h künstlicher Bewitterung ein Anstieg der Gesamtkristallinität von 40% auf 44% zusammen mit einer wachsenden Lamellendicke $l_{c,2}$ feststellbar. Letztere verläuft in ein Plateau. Mit Einsetzen der Mikrorissbildung ab 1400 h sind die Werte der mittleren Lamellendicke $l_{c,2}$ und $l_{c,1}$ weitestgehend konstant, ebenso der Kristallisationsgrad. Nach Einsetzen der Rissbildung ist entsprechend keine Änderung auf makromolekularer Ebene erkennbar.

6.1.2.4 Konsequenzen für das Bruchverhalten von Polyethylen

Zur Korrelation der molekularen Vorgänge mit dem mechanischen Bruchverhalten sind in Abbildung 6.19 die Spannungs-Dehnungs-Diagramme für repräsentative Zugprüfkörper in Abhängigkeit der künstlichen Bewitterungsdauer dargestellt. Die Referenz zeigt den typischen Verlauf teilkristalliner Polymere. Mit Einsetzen der künstlichen Bewitterung ist ein Anstieg der maximalen Fließspannung an Y1 bei gleichbleibender Streckgrenze erkennbar. Dies ist in Einklang mit der Bildung von sekundären Kristall-Lamellen in den frühen Stadien der Degradation, infolgedessen der interlamellare Abstand verringert wird, obgleich der Wert der Kristallinität gleichbleibend ist. Die Fließspannung an Y1 ist ab 1400 h erstmals mit Einsetzen der

Mikrorisse wieder unterhalb der Referenz. Die Fließspannung an Y2 ist bis 800 h leicht steigend mit rückläufiger Fließdehnung, zurückzuführen auf das anhaltende Wachstum der sekundären Kristall-Lamellen. Der Einschnürungsbeginn ist über alle Proben hinweg gleichbleibend. Das Versagen der Probe tritt zu keiner Bewitterungsdauer im linear-elastischen Bereich auf. Anhand der mechanischen Prüfung lässt sich ein Versprödungszeitpunkt zwischen 800 und 1400 h ermitteln, da zu diesem Zeitpunkt der Fließpunkt Y2 nicht mehr erreicht wird.

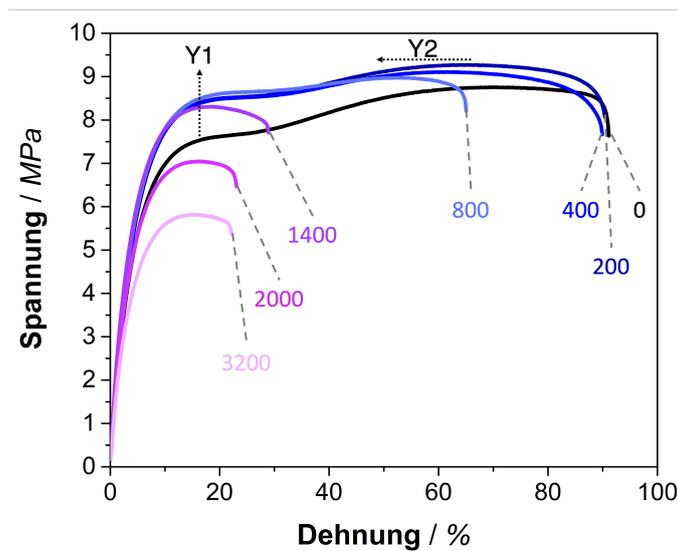


Abbildung 6.19 – Repräsentative nominale Spannungs-Dehnungs-Diagramme ausgewählter PE Proben nach künstlicher Bewitterung.

Der Trend der gemittelten Bruchdehnungen ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Wie bereits aus den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen ersichtlich, ist der Wert der Bruchdehnung bis zu 400 h Exposition annähernd gleichbleibend. Ab 800 h ist ein deutlicher Verlust der maximalen Bruchdehnung erkennbar. Innerhalb dieses Zeitraums können molekulare Degradationsprozesse identifiziert werden, die keine Auswirkungen auf makroskopischem Level haben. Die Kurve zeigt den typischen, erwarteten S-förmigen Verlauf des duktil-spröden Übergangs [111]. Das finale Plateau ist nach 2000 h Exposition erreicht. Der Wert von 23.5 ± 2.6 % Dehnung bleibt mit einer geringen Streuung unverändert. Es ist anzumerken, dass der erste Abfall der Bruchdehnung vor Einsetzen der visuellen Mikrorissbildung stattfindet, was auf den starken Anstieg der Kristallinität zwischen 400 und 800 h, bedingt durch Re-Organisation und Chemo-Kristallisation, zurückzuführen ist.

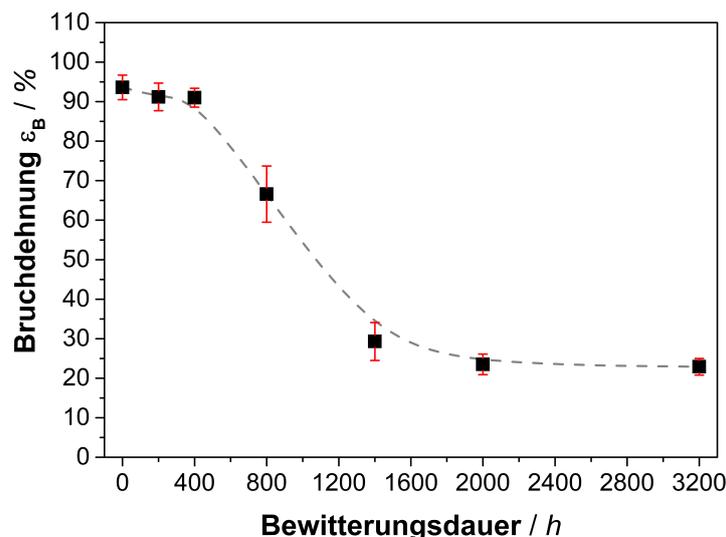


Abbildung 6.20 – Trends für die Bruchdehnung gemittelt aus zehn Messungen im Zugversuch pro Expositionsdauer nach künstlicher Bewitterung [114].

6.1.2.5 Fazit und Degradationsmodell für Polyethylen

Im Vergleich zu amorphen Polymeren spielt die Kristallinität im Fall von teilkristallinem PE eine zentrale Rolle bei der photoinitierten Degradation. Das Degradationsmodell muss daher erweitert und angepasst werden (Abbildung 6.21). Die Degradation findet in drei Stufen statt [114]. Aufgrund der Glasübergangstemperatur weit unterhalb der Expositionstemperatur haben die Ausgangsketten eine erhöhte Mobilität. Dieser Effekt wird durch die Entstehung kurzer Kettenfragmente in Folge von Kettenspaltung zusätzlich verstärkt. Es ist davon auszugehen, dass Kettenspaltung vornehmlich an den Übergängen von kristalliner und amorpher Phase stattfindet [120].

In Phase I (0 - 400 h) führt Kettenspaltung zu einer Re-Organisation kurzer Kettenfragmente mit hoher Mobilität. Obwohl der Kristallisationsgrad gleichbleibend ist, lässt sich ein deutlicher Zuwachs der sekundärer Lamellendicken feststellen. Da die mechanischen Eigenschaften teilkristalliner Polymere hauptsächlich von den kristallinen Domänen bestimmt werden, hat die anfängliche Quervernetzung keinen merklichen Einfluss auf das Bruchverhalten. Die Bruchdehnung weist einen nahezu identischen Wert auf. Allerdings zeigt sich ein Anstieg der Fließspannung im ersten Fließpunkt $Y1$, der mit der Abnahme des interlamellaren Abstandes einhergeht.

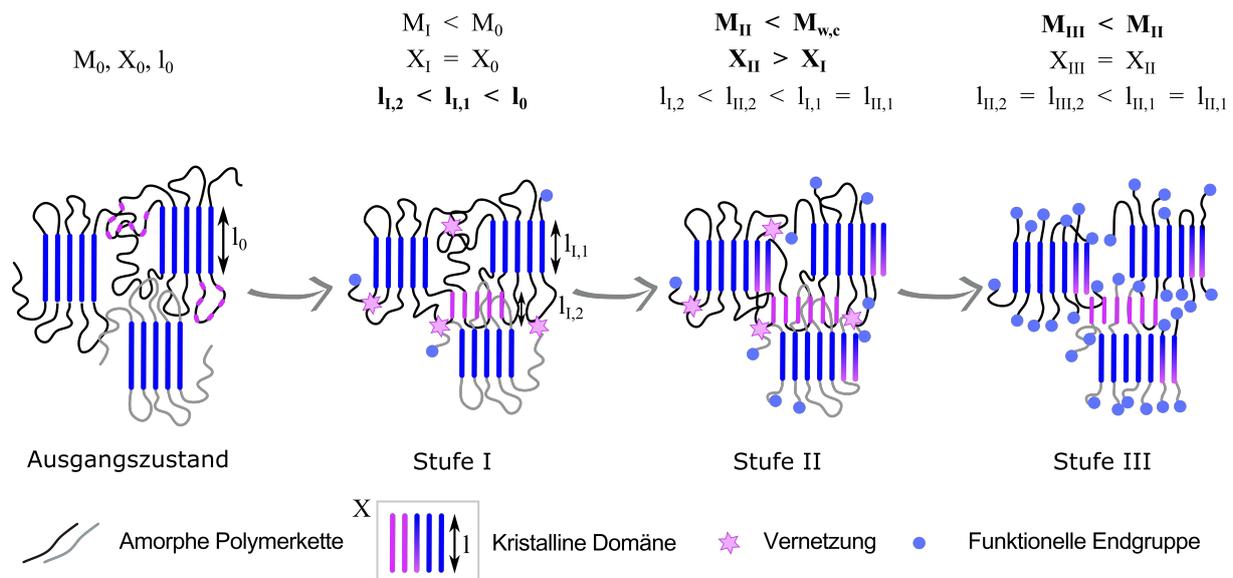


Abbildung 6.21 – Molekulares Drei-Stufen-Degradationsmodell für teilkristallines PE [114].

Im weiteren Verlauf der Bewitterung findet in Phase II der Degradation (800 - 1400 h) der Übergang von duktilem zu sprödem Verhalten statt. Obwohl noch keine Mikrorisse an der Oberfläche detektierbar sind, ist die Bruchdehnung rückläufig. Es sind bis 800 h zwei Fließpunkte Y1 und Y2 erkennbar. Während dieser Phase steigt erstmals der Kristallisationsgrad, was auf eine hohe Mobilität der amorphen Phase sowie einen kontinuierlichen Abbau dieser schließen lässt. Chemo-Kristallisation führt zu diesem Zeitpunkt zu einem deutlich sichtbaren Anstieg der Gesamtkristallinität. Der Prozess wirkt selbstbeschleunigend auf den Abbau, bis nach 1400 h letztendlich Versprödung auf mechanischem und molekularem Level feststellbar ist. Die Versprödung wird auf morphologischer Ebene durch die Bildung von Mikrorissen an der Oberfläche erkennbar. Das kritische Molekulargewicht $M_{w,c}$ wird zu diesem Zeitpunkt unterschritten und begünstigt die Mikrorissbildung.

Mit 2000 h startet Phase III der Degradation, PE wird sukzessive degradiert und oxidiert. Gemessen an dem Höhenunterschied startet in dieser Phase verstärkt die Abtragung von sekundärem Mikroplastik von der Oberfläche. Die Bildung von Mikrorissen wirkt sich beschleunigend auf den Abbau aus. Die Koaleszenz und das Wachstum von Mikrorissen begünstigt die Sauerstoffdiffusion in tiefere Schichten der Proben. Die oxidierte Oberflächenschicht dehnt sich im Verlauf der Exposition kontinuierlich auf eine Tiefe von ca. 700 μm aus. In tieferen Schichten (1 - 3 mm) des Prüfkörpers ist der Degradationsfortschritt gleichmäßig. Das Auftreten einer Querver-

netzung im Kern der Probe spricht für einen hohen Degradationsgrad in den oberflächennahen Schichten, da der Sauerstoff entsprechend nicht in tiefere Schichten gelangt. Ein Abbau der kristallinen Phase ist in diesem Stadium noch nicht erkennbar.

Bezüglich des mechanischen Versagens im Zugversuch ist das Bruchverhalten bei äußerer mechanischer Beanspruchung anders als bei PS. Re-Organisationprozesse und Chemo-Kristallisation an der Oberfläche verringern das freie Volumen, die lokale Dichte und damit die Sauerstoffdiffusion. Aufgrund der hohen Mobilität der Polymerketten begünstigt dies Rekombinationsprozesse im Probeninneren, zu erkennen an einer markanten, gleichmäßigen Quervernetzung (Abbildung 6.14b) über den gesamten Probenkern. Dadurch versprödet nicht nur die Probenoberfläche, sondern auch der Probenkern.

Abbildung 6.22 zeigt das phänomenologische Degradationsmodell zur Bildung von sekundärem Mikroplastik ausgehend von PE. Photooxidation führt nach Unterschreitung des kritischen Wertes für das Gewichtsmittel des Molekulargewichts zur Mikrorissbildung. Infolgedessen und durch die Re-Organisationprozesse auf molekularer Ebene kommt es zu Risswachstum und Koaleszenz. Die Abtragung des sekundären Mikroplastiks findet hauptsächlich in Phase III der Degradation statt, nach einem kontinuierlichen Wachstum der oxidierten Oberflächenschicht in das Probeninnere.

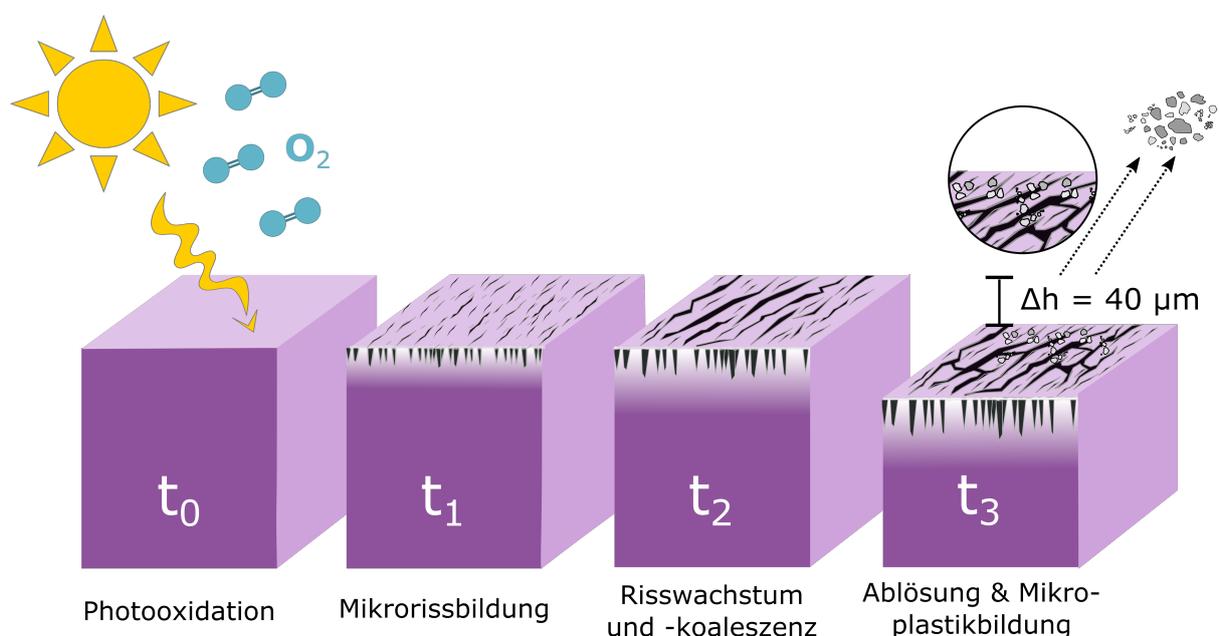


Abbildung 6.22 – Phänomenologisches Degradationsmodell zur Bildung von Mikroplastik an den Oberflächen von PE.

6.1.3 Degradation von teilkristallinem, additivierten Polypropylen

Um die Degradation von teilkristallinem PP zu verringern, wird die Matrix mit Antioxidantien modifiziert. Es wird exemplarisch der Einfluss jeweils eines primären und sekundären Antioxidants (Irganox 1010, Irgafos 168) auf den Abbau untersucht. In ihrer Funktion als Radikalfänger und Peroxidzersetzer beugen die Additive auch Photodegradation vor [122].

6.1.3.1 Entwicklung von Morphologie und Oberflächendefekten

Im Vergleich zu teilkristallinem PE ist PP aufgrund der tertiären Kohlenstoffatome anfälliger für den photooxidativen Abbau [87]. Dies lässt sich anhand der optischen Veränderung im Verlauf der Bewitterung in Abbildung 6.23 bereits erschließen. Trotz Additivierung ist nach 800 h eine zunehmende Verschlechterung der Oberflächenstruktur zu erkennen. Die Zugstäbe verlieren vermehrt an Glanz. Auf den matten Oberflächen ist zudem ein weißlicher Rückstand möglicherweise in Folge einer Migration unlöslicher Additivreste an die Oberfläche festzustellen [177]. Das sog. Ausblühen lässt auf das Ablösen von Additivresten und starke Polymerdegradation schließen. Der Effekt ist zwischen 800 und 3200 h stark zunehmend. Ab 1400 h zeigen die Zugstäbe außerdem eine leichte Vergilbung.



Abbildung 6.23 – Veränderung der Optik der PP Zugstäbe (von links nach rechts) nach 0, 200, 400, 800, 1400, 2000 und 3200 h künstlicher Bewitterung.

In Abbildung 6.24 sind die Lichtmikroskop-Aufnahmen der künstlich bewitterten PP-Oberflächen dargestellt. Noch vor Einsetzen der Mikrorissbildung ist die starke Orientierung in Verarbeitungsrichtung zu erkennen (Abbildung 6.24a). Ab 400 h zeigen sich bereits die ersten

Mikrorisse an der Oberfläche (Abbildung 6.24b). Diese sind erneut orthogonal zur Orientierung der Polymerketten aus dem Spritzguss angeordnet. Im weiteren Verlauf vereinigen sie sich und werden deutlich breiter (Abbildung 6.24c). Mit fortlaufender Bewitterung breitet sich das Rissnetzwerk parallel zur Kettenorientierung aus (Abbildung 6.24d).

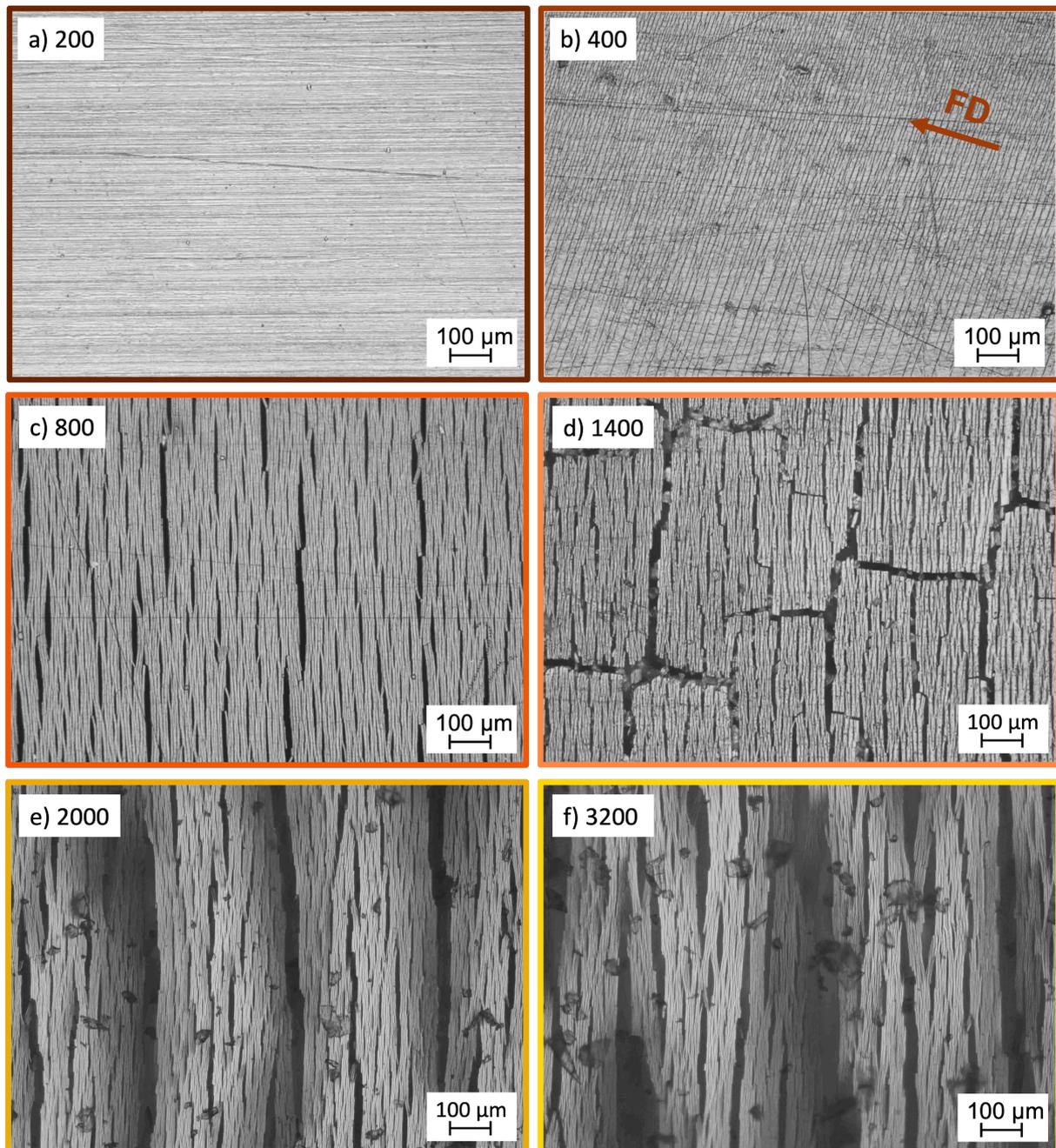


Abbildung 6.24 – Lichtmikroskop-Aufnahmen der PP Oberflächen bei 10-facher Vergrößerung nach a) 200 h, b) nach 400 h mit ersten Mikrorissen senkrecht zur FD, c) 800 h, d) 1400 h, e) 2000 h und f) 3200 h mit unregelmäßiger Oberflächenstruktur und oberflächlichen Partikeln.

Innerhalb der Mikrorisse und auf den Oberflächen lassen sich vereinzelte Partikel und Agglomerate erkennen, die auf das Ausblühen der Additive hinweisen. Ab 2000 h (Abbildung 6.24e) wirkt die Topografie zunehmend uneben. Eine Vielzahl an Partikeln im Größenbereich von 10-50 μm ist erkennbar. Die Oberfläche bei 3200 h (Abbildung 6.24f) zeigt tiefe Krater, eine stark angeraute Oberfläche und die Anhaftung vieler Partikelagglomerate. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 6.25 unterstreichen diese Befunde.

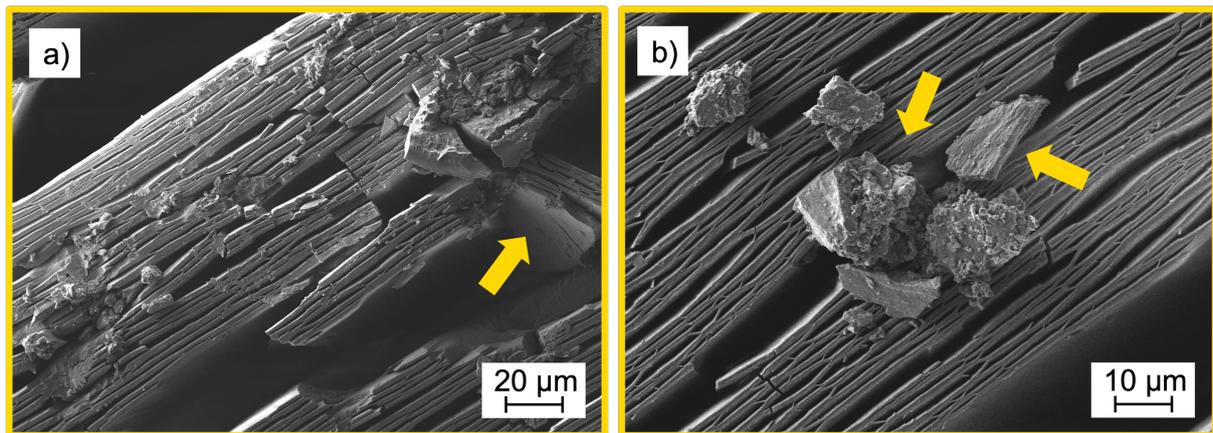


Abbildung 6.25 – REM-Aufnahmen der PP Oberfläche nach 3200 h zur Verdeutlichung der a) Unebenheiten der Oberfläche und b) der Partikelagglomerate an der Oberfläche.

Die Abbildung der Oberflächen nach 3200 h künstlicher Bewitterung zeigen tiefe und breite Krater im Größenbereich mehrerer 10 μm . Die senkrecht der Fließrichtung orientierten Mikrorisse werden zunehmend von parallel verlaufenden Rissen durchtrennt, wodurch es teilweise zur Ablösung ganzer Bruchfragmente kommt (Abbildung 6.25a). Die Oberflächen lassen die Anhaftung von Partikeln und Partikelagglomeraten erkennen, welche möglicherweise auf das Ausblühen der Additive zurückzuführen sind (Abbildung 6.25b).

Während der Degradation von PP ändert sich, basierend auf der Oxidation des ursprünglich unpolaren Polymers, die Löslichkeit der Additive in der sukzessive hydrophiler werdenden Polymermatrix. Die Oxidation von PP könnte entsprechend zu einer Unverträglichkeit in der Matrix und zu einem Ausblühen der Additive an der Oberfläche führen [178].

6.1.3.2 Oberflächliche Degradation und Oxidationsprofil von Polypropylen

Zur Korrelation von Rissbildung und Molekulargewichtsabbau sind in Abbildung 6.26a die MWDs der Oberflächenschicht von PP in 0-1 mm Tiefe für alle Bewitterungsintervalle dargestellt. Der Abbau verläuft ungleichmäßig und sinkt innerhalb 3200 h Bewitterung um 96% von anfänglichen 78.300 g/mol auf 2.900 g/mol. Im Vergleich zu PE zeigt PP in den frühen Phasen der Degradation keine Vernetzung. Innerhalb der ersten 200 h lässt sich im Vergleich zur Referenz kaum eine Veränderung feststellen, wohingegen ein rapider Sprung zwischen 200 und 400 h zu deutlich niedrigeren Werten für das Molekulargewicht zu erkennen ist. Die Stabilität der MWD über den anfänglichen Zeitraum der künstlichen Bewitterung deutet auf die Effektivität der Antioxidantien gegen Photodegradation hin.

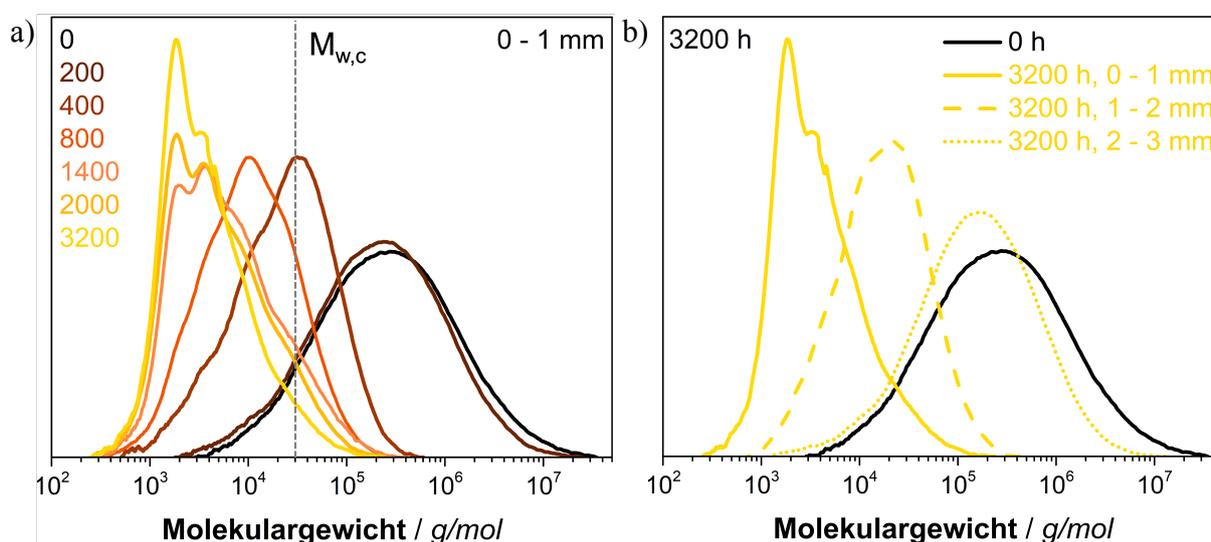


Abbildung 6.26 – a) MWDs für die künstlich bewitterten PP Oberflächenschichten (0-1 mm) und b) Entwicklung der MWD in Probtiefe nach 3200 h künstlicher Bewitterung.

Aufgrund der hohen Dispersität ($\mathcal{D}_{0h} = 9,9$) wird auch hier das Gewichtsmittel $M_{w,c}$ zur Beurteilung der Rissbildung herangezogen. In der Literatur [179] wird ein kritisches Molekulargewicht für PP von $M_{w,c} = 30.000$ g/mol angegeben. Dieser Wert wird nach 400 h Exposition zwar noch nicht vollständig unterschritten, befindet sich mit 39.500 g/mol aber schon deutlich in der Größenordnung des kritischen Wertes. Dies lässt darauf schließen, dass neben dem kritischen Molekulargewicht, eine signifikante Änderung der Mikrostruktur Einfluss auf die Bildung von Mikrorissen nimmt [134]. Im weiteren Verlauf wird die Dispersität deutlich geringer und sinkt

auf einen Wert von $D_{3200h} = 2,8$ nach 3200 h künstlicher Bewitterung. Ab 1400 h zeigt die MWD zudem eine bimodale Verteilung. Diese Entwicklungen wurde bereits in früheren Arbeiten gezeigt [124, 180], jedoch nicht näher erklärt. Als möglicher Erklärungsansatz werden unterschiedliche, chemische Degradationskinetiken in der oberflächennahen Schicht gewertet [181].

Der Degradationsfortschritt in das Probeninnere nach 3200 h künstlicher Bewitterung ist in Abbildung 6.26b dargestellt. Die Entwicklung der MWD in Abhängigkeit der Probentiefe lässt eine gleichmäßige Abnahme, ähnlich wie bei PS, vermuten. Der Fortschritt in 1-2 mm Tiefe entspricht einer Bewitterungsdauer der Oberfläche zwischen 800 und 1400 h. In 2-3 mm Tiefe ist der Degradationsgrad weniger stark ausgeprägt und liegt nahe dem Wert zwischen 200 und 400 h gemessen an der Oberfläche. Im Probenkern findet keine Quervernetzung statt. Dies lässt eine erhöhte Sauerstoffdiffusion in tieferen Schichten der Probe vermuten, die im Zusammenhang mit der Additivierung steht. Die Additive reduzieren den Abbau an der Oberfläche, sodass mehr Sauerstoff in den Kern der Probe diffundieren kann. Aufgrund der hohen Mobilität der Polymerketten wird der Diffusionsprozess zusätzlich gefördert. Anders als in der Literatur [124] ist die Degradation über die Probentiefe nicht homogen.

Zur Ermittlung des Oxidationsfortschritts in Probentiefe ist in Abbildung 6.27 das O/C-Verhältnis in Abhängigkeit der Expositionsdauer abgebildet. Ähnlich wie PE zeigt PP eine mit der Bewitterungsdauer wachsende, oxidierte Oberflächenschicht d . Schon in frühen Stadien der Bewitterung findet Oxidation von der Oberfläche ausgehend bis in eine Tiefe von ca. 300 μm statt. Gegenüber PE ist die Oxidation in den Probenkern deutlich fortgeschritten und das O/C-Verhältnis an der Oberfläche erhöht, was für einen höheren Grad an Oxidation spricht. Im weiteren Verlauf der Photodegradation dehnt sich die oxidierte Oberflächenschicht d auf ca. 800 μm Tiefe aus. Wie erwartet, ist auch hier der Verlauf der Sauerstoffkonzentration ins Probeninnere exponentiell abnehmend. Auch in diesem Fall ist das Wachstum der Schicht im Einklang mit der Rissausbreitung und Koaleszenz der Mikrorisse. Es ist anzumerken, dass die Referenz zu Beginn der Exposition eine oxidierte Oberfläche aufweist, was möglicherweise auf Reaktionen der Additive während der Verarbeitung zurückzuführen ist. Da die Additive vorwiegend an der Oberfläche aktiv sind, führen sie vermutlich zu einer vermehrten Detektion von Sauerstoff in den oberflächennahen Schichten.

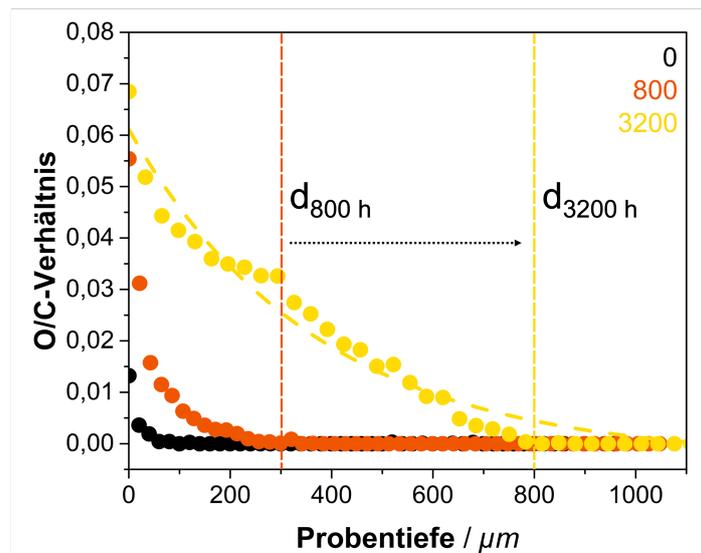


Abbildung 6.27 – O/C-Verhältnis gegen Probentiefe für additiviertes PP nach 0, 800 und 3200 h Bewitterung bestimmt aus den REM-EDX-Messungen. Die Messung erfolgt von der künstlich bewitterten Probenoberfläche senkrecht in das Probeninnere.

6.1.3.3 Entwicklung der Kristallinität von Polypropylen

Auch bei PP handelt es sich um ein teilkristallines Polymer, weshalb während der Degradation ein besonderes Augenmerk auf die Entwicklung der Kristallinität gelegt werden muss. In Abbildung 6.28 sind die DSC-Kurven des ersten Aufheizzyklus zur Ermittlung der Kristallinität für PP dargestellt.

Die Referenzprobe von PP zeigt einen breiten Schmelzbereich von 130 bis 170 °C. Im Vergleich zu PE lässt sich keine heranwachsende Schulter mit dem Einsetzen der Bewitterung erkennen, was für eine homogene Lamellendickenverteilung spricht. Zwischen 200 und 400 h Bewitterungsdauer bleibt der Schmelzpunkt konstant. Die Exposition ab 800 h führt zu einer stetigen Abnahme des Schmelzpunktes von anfänglich 165 °C auf 145 °C. Die drastische Änderung des Schmelzpunktes steht in Zusammenhang mit einer Verringerung des Molekulargewichts [182], einer signifikanten Abnahme der Grenzfläche zwischen kristallinen und amorphen Bereichen, durch den Abbau der Kristall-Lamellen [134] und zunehmender Oxidation [118]. In Tabelle 6.2 sind die errechneten Werte der Gesamtkristallinität χ_c und des Schmelzpunktes T_m in Abhängigkeit der Expositionsdauer zusammengefasst.

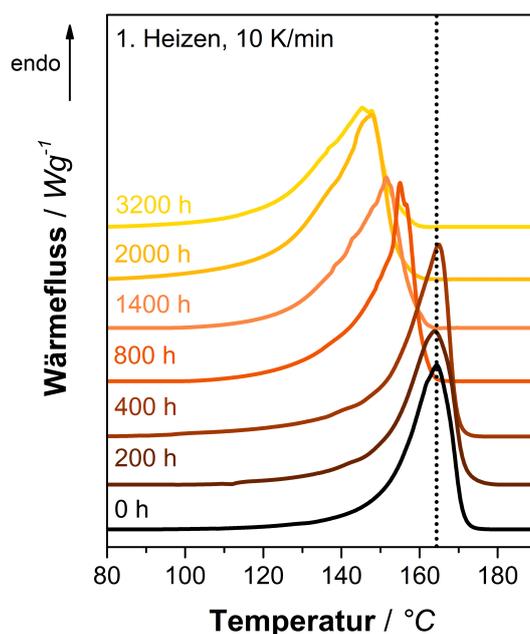


Abbildung 6.28 – DSC-Kurven des ersten Aufheizzyklus von PE in Abhängigkeit der Bewitterung mit Markierung des Schmelzpunkts der Referenz bei 165°C.

Tabelle 6.2 – Zusammenfassung der Kristallinität χ_c und des Schmelzpunkts T_m von PP ermittelt aus den DSC-Kurven des ersten Aufheizzyklus.

Bewitterungsdauer / h	χ_c / %	T_m / °C
0	40	165
200	39	164
400	46	165
800	44	155
1400	42	151
2000	48	147
3200	39	145

Der Wert der Gesamtkristallinität ist innerhalb der ersten 200 h konstant und zeigt eine starke Erhöhung nach 400 h künstlicher Bewitterung auf 46 %, zurückzuführen auf die Chemo-Kristallisation der durch die Degradation entstandenen Kettenfragmente. Im weiteren Verlauf der Exposition ist der übergeordnete Trend des Kristallisationsgrads stark rückläufig und sinkt auf den initialen Ausgangswert nach 3200 h. Die Probe aus 2000 h Bewitterung zeigt im Vergleich einen stark erhöhten Wert außerhalb des abnehmenden Trends. Die Abweichung des Werte

ist möglicherweise auf eine Schmelzrekristallisation während des ersten Heizdurchlaufs zurückzuführen [134]. Die Abnahme des Kristallisationsgrads in späten Phasen der Degradation spricht für einen Abbau der kristallinen Bereiche. Zur Ermittlung der Re-Organisationsprozesse und Chemo-Kristallisation sind in Abbildung 6.29 die Kristall-Lamellenverteilungen Φ der Kristall-Lamellendicke l_c ermittelt mit Hilfe der Gibbs-Thompson Gleichung (Vgl. Gleichung 5.2) für jedes Expositionsintervall dargestellt.

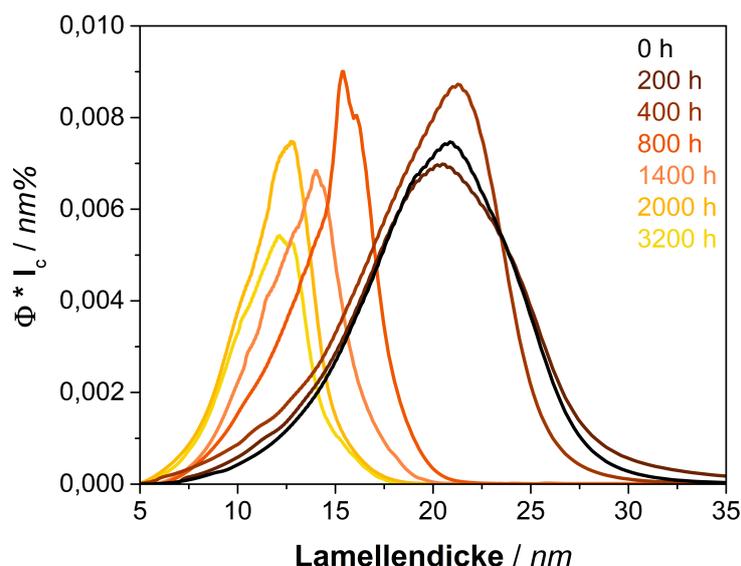


Abbildung 6.29 – Häufigkeitsverteilung der Kristall-Lamellen ($\Phi \cdot l_c$) von PP abgeleitet aus den DSC-Kurven des ersten Aufheizzyklus unter Anwendung der Gibbs-Thomson Gleichung.

Die Häufigkeitsverteilung der Lamellendicke der PP Referenz zeigt ein Maximum. Im Verlauf der künstlichen Bewitterung werden die Verteilungskurven ungleichmäßiger, was auf die Überlagerung von zwei Maxima hindeutet. Aufgrund ihrer starken Überlagerung wird die Häufigkeitsverteilung in der folgenden Diskussion für alle Bewitterungsintervalle als homogen mit einem Maximum, entsprechend der Lamellendickenverteilung von $l_{c,1}$, betrachtet.

Im Verlauf der künstlichen Exposition zeigen die Häufigkeitsverteilungen bis zu 400 h eine hohe Übereinstimmung. Das Maximum der Kristall-Lamellen befindet sich zwischen 20 und 25 nm. Zwischen 200 und 400 h künstlicher Bewitterung ist ein Wachstum der Verteilungsfunktion bei gleichbleibendem Wert für die Lamellendicke erkennbar. Dies deutet auf einen Anstieg in der Gesamtkristallinität in Folge von Chemo-Kristallisation hin. Mit zunehmender künstlicher Bewitterungsdauer ist ab 800 h eine signifikante Verschiebung der Verteilungsfunk-

tion zu geringeren Werten für die Kristalllamelle zwischen 10 und 15 nm festzustellen. Neben der Verschiebung ist auch ein stetiger Rückgang der Häufigkeitsverteilung feststellbar, was für einen Abbau der kristallinen Phasen spricht.

Mit der Verringerung des Schmelzpunkts geht nach der Gibbs-Thompson Gleichung eine starke Änderung der mittleren Lamellendicke einher. Auffällig ist ferner die deutliche Abnahme der Häufigkeitsverteilung zwischen 800 und 3200 h Exposition. Dies spricht erneut für den sukzessiven Abbau der kristallinen Phase. Entsprechend der DSC-Kurve zeigt auch hier die Probe nach 2000 h Exposition eine leichte Abweichung vom Trend. In Abbildung 6.30 ist die Entwicklung der Lamellendicke, ermittelt aus dem Peakmaximum, zusammen mit der Gesamtkristallinität über den Zeitraum der künstlichen Bewitterung dargestellt.

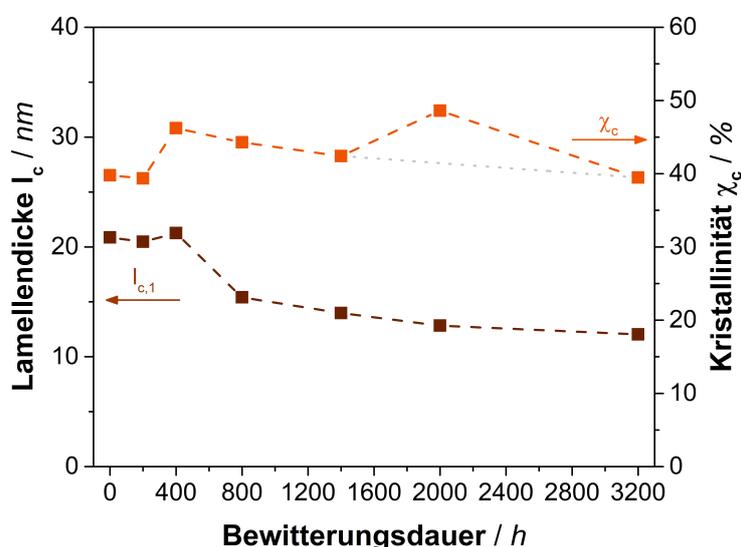


Abbildung 6.30 – Entwicklung der mittleren Lamellendicke und Kristallinität für PP in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer.

Die Werte der mittleren Lamellendicke und der Gesamtkristallinität zeigen einen annähernd gleichbleibenden Trend innerhalb der ersten 200 h Exposition. Da während dieses Zeitraums keine kristallinen Phasen abgebaut werden, spricht dies erneut für die Effektivität der Additive gegen Photodegradation. Mit dem Anstieg der Kristallinität durch Chemo-Kristallisation setzt ein Abwärtstrend für den Wert der Lamellendicke ein, welcher sich kontinuierlich bis zu einer Bewitterungsdauer von 3200 h fortsetzt. Im Vergleich zu PE findet kein ausgeprägtes Wachstum der Lamellendicken statt.

6.1.3.4 Konsequenzen für das Bruchverhalten von Polypropylen

Zur Korrelation der chemischen und mechanischen Degradation sind in Abbildung 6.31 die Spannungs-Dehnungs-Diagramme an repräsentativen, künstlich bewitterten Proben abgebildet. Die Referenz zeigt die typische Kurve teilkristalliner Polymere.

Während die Kurve bis 200 h einen ähnlichen Verlauf zur Referenz zeigt, ist ab 400 h ein drastischer Abfall der mechanischen Stabilität erkennbar. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven zeigen ab 400 h nur eine geringe plastische Verformung und versagen bereits kurz nach dem Einschnürbeginn und vor dem Fließpunkt Y2. Dies spricht für einen starken Abbau der amorphen Verbindungsmoleküle. Im Vergleich zur Referenz ist die Fließspannung an Y1 nach 400 h künstlicher Bewitterung durch das Wachstum der kristallinen Phase leicht erhöht. Im weiteren Verlauf ist ein stetiger Rückgang von Fließspannung und -dehnung an Y1 erkennbar, was möglicherweise auf die oberflächlich stark ausgeprägten Mikrorisse zurückzuführen ist.

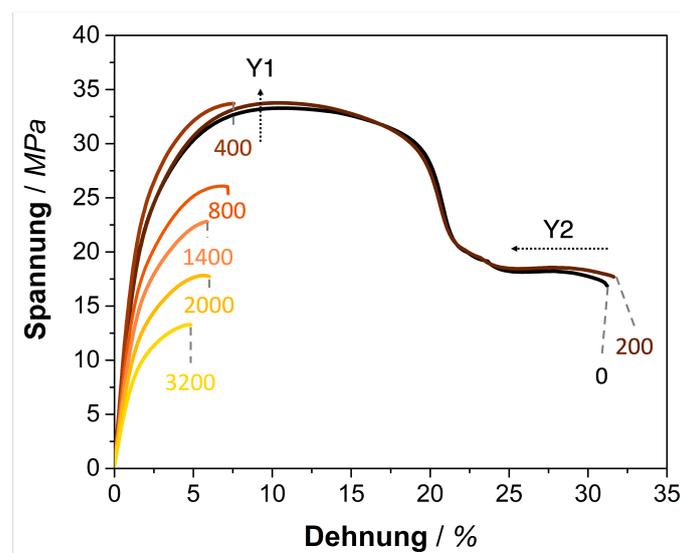


Abbildung 6.31 – Repräsentative nominale Spannungs-Dehnungs-Diagramme ausgewählter PP Proben nach künstlicher Bewitterung.

Der Effekt wird unter Betrachtung der gemittelten Bruchdehnung in Abbildung 6.32 deutlich. Die Referenz und 200 h Proben zeigen einen annähernd identischen Wert und lassen damit auf eine gleichbleibende Materialbeschaffenheit und die Effektivität der Additive gegen Photodegradation schließen. Zwischen 200 und 400 h sinkt die Bruchdehnung abrupt auf ein Minimum unterhalb 5% Dehnung. Dies lässt den vollständigen Verbrauch der Additive vermuten. Im

direkten Anschluss ist eine erneute Steigerung des Werts erkennbar, welcher sich im weiteren Verlauf der Bewitterung auf einen konstanten Wert von $7,7 \pm 0,4\%$ Dehnung mit einer leichten Abwärtstendenz einpendelt.

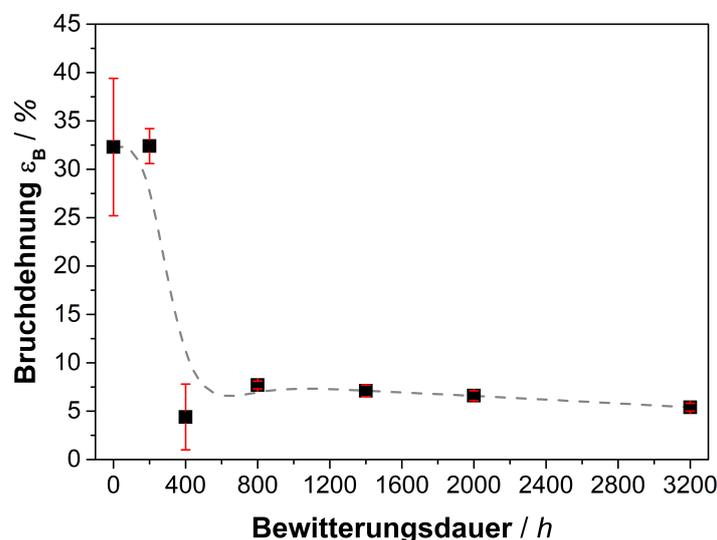


Abbildung 6.32 – Trends für die Bruchdehnung gemittelt aus zehn Messungen im Zugversuch pro Expositionsdauer nach künstlicher Bewitterung.

Die drastische Abnahme bei 400 h ist zurückzuführen auf die Mikrorissbildung auf der Oberfläche. Die oberflächlichen Defekte initiieren lokal das spontane Versagen noch vor der Überschreitung der ersten Streckgrenze. Die Erholung nach dem Minimum des Wertes für die Bruchdehnung nach 400 h künstlicher Bewitterung steht in Zusammenhang mit der Änderung der Prüfkörpergeometrie und -oberfläche während der Degradation. In frühen Phasen der Degradation können sich die oberflächlichen Mikrorisse unter mechanischer Belastung in die Probentiefe fortpflanzen. Im weiteren Verlauf erhöht sich die Sprödigkeit der Oberflächenschicht, sodass sich diese einfach ablöst und keine Kraftübertragung in den Probenkern stattfinden kann [183].

6.1.3.5 Fazit und Degradationsmodell für Polypropylen

Im Fall des teilkristallinen, additivierten PP wird exemplarisch der Einfluss der Additive auf das Degradationsverhalten ersichtlich. Im Vergleich zu PE verläuft die Degradation von PP deutlich schneller. Die enorme Geschwindigkeit des Abbaus hat zur Folge, dass die Degradationsstufe während des Übergangs von duktilen zu sprödem Verhalten nicht beobachtet werden kann. Auf-

400 h werden die ersten Mikrorisse an der Oberfläche sichtbar. Diese sind neben der Kettenspaltung und Molekulargewichtsverringering unter anderem auch auf die zunehmende Kristallinität zurückzuführen [182]. Zu diesem Zeitpunkt zeigt der Wert der Bruchdehnung ein Minimum mit breiter Streuung sowie eine annähernde Unterschreitung des kritischen Molekulargewichts $M_{w,c}$. Aufgrund des anwachsenden Kristallisationsgrads ist die Fließspannung an Y2 leicht erhöht. Der Fließpunkt Y1 ist zu diesem Zeitpunkt grundsätzlich nicht mehr erreichbar, was für einen starken Abbau der amorphen Phase spricht. Bereits in Phase II ist die Abtragung von sekundärem Mikroplastik anhand des Höhenunterschieds messbar.

In der letzten Phase III der Degradation (800 - 3200 h) geht diese in einen selbstbeschleunigenden Prozess über. Die maximale Bruchspannung nimmt kontinuierlich ab, ebenso die Fließspannung und -dehnung an Y1. Die fortschreitende Degradation lässt die oxidierte Oberflächenschicht d auf eine Tiefe von 800 μm heranwachsen. Der molekulare Abbau in Probentiefe ist gleichmäßig und zeigt erwartungsgemäß eine tiefere Sauerstoffdiffusion im Vergleich zu PE. Ab 800 h Exposition ist der Wert der mittleren Lamellendicke rückläufig, was auf den Abbau der kristallinen Phase hindeutet. Der Wert des Kristallisationsgrads ist abnehmend. Gemessen an der Höhendifferenz ist die Abtragung von sekundärem Mikroplastik in der letzten Phase der Degradation am deutlichsten. Neben dem Abbau des Polymers deuten die mikroskopischen Aufnahmen ab 1400 h auch auf das Ausblühen von inaktiven Additiven hin.

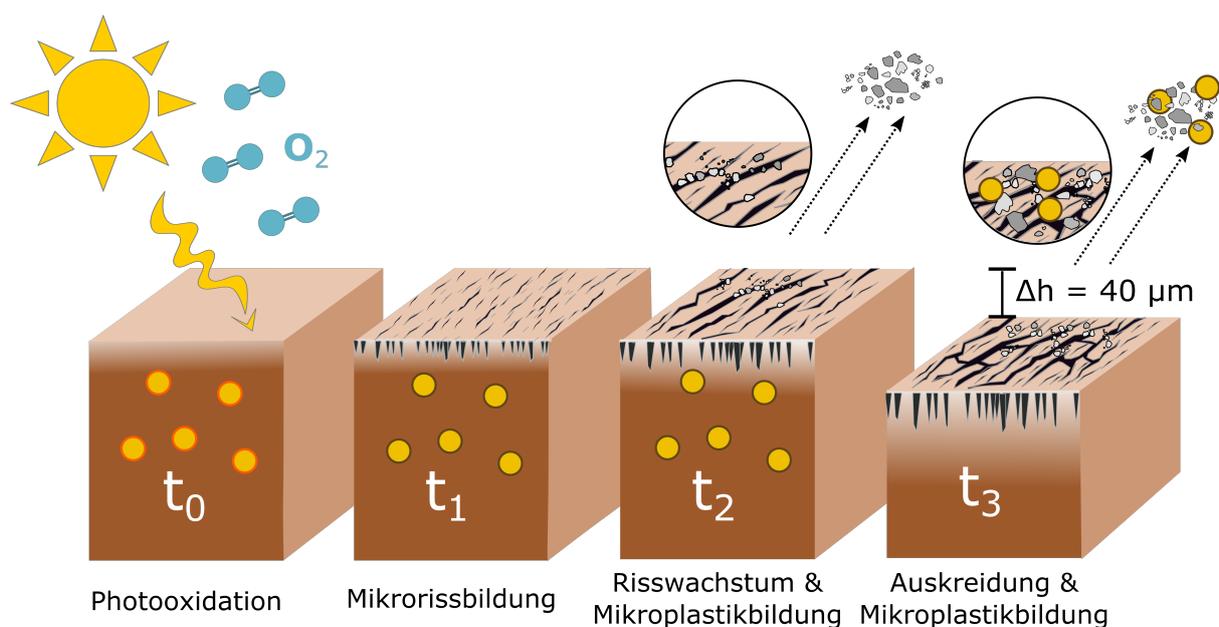


Abbildung 6.34 – Phänomenologisches Degradationsmodell zur Bildung von Mikroplastik an den Oberflächen von PP.

6.1.4 Teilzusammenfassung

Ziel des Kapitels war die Aufstellung phänomenologischer Degradationsmodelle zur abiotischen Mikroplastikbildung unter beschleunigten Bedingungen. Der Fokus lag insbesondere auf der Herausarbeitung individueller, struktureller Unterschiede der einzelnen Kunststoffarten (PS, PE und PP).

In allen Fällen korreliert die Mikrorissbildung an der Oberfläche mit einer Unterschreitung eines kritischen Molekulargewichts. Auf Grund der hohen Dispersität \bar{M} des Ausgangsmaterials von PE und PP hat die zufällige, statistische Kettenspaltung stärkeren Einfluss auf das Gewichtsmittel anstelle des Zahlenmittels. Neben dem Molekulargewicht nimmt im Fall von PP die signifikante Änderung der mikrostrukturellen Ordnung innerhalb eines kurzen Zeitintervalls von 200 h durch die Erhöhung der Gesamtkristallinität Einfluss auf eine frühzeitige Mikrorissbildung.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass strukturelle Merkmale wie der Glasübergang und die vorliegende Mikrostruktur Einfluss auf die Folgeprozesse der Degradation haben. Während der Abbau von amorphem PS hauptsächlich von der limitierten Sauerstoffdiffusion durch die geringe Mobilität der Polymerketten bestimmt wird, verstärken Re-Organisationseffekte und Chemo-Kristallisation der teilkristallinen Polymere PE und PP das Wachstum der Mikrorisse und die Diffusion des Sauerstoffs. Charakteristisch dafür ist die Entwicklung der oxidierten Oberflächenschicht d in den Probentiefen.

Die Mobilität der Ketten hat zudem Einfluss auf die Degradation im Probenkern. Während in PE Rekombinationsprozesse zu Quervernetzung führen, zeigt PS ein gleichmäßig abnehmendes Degradationsprofil. Die Struktur hat zudem Einfluss auf die unterschiedlichen Stufen des Abbaus. Während sich in amorphen PS zwei Stufen identifizieren ließen, bauen PE und PP jeweils in drei Stufen ab.

Ferner zeigt ein Vergleich der Materialien, dass das Vorhandensein von Additiven Einfluss auf das Degradationsverhalten zeigt. Die Reaktion der Additive mit den radikalischen Folgeprodukten ermöglicht eine tiefere Diffusion des Sauerstoffs in die Probe im Fall von PP. Die Antioxidantien können in den frühen Phasen den molekularen Abbau weitestgehend verzögern. Der drastische Abbau von PP nach der Abreaktion eines Großteils der Additive ist auf die Polymer-

struktur von PP zurückzuführen, welche aufgrund des tertiären Kohlenstoffatoms anfälliger für den photooxidativen Abbau ist.

Gemessen am Höhenunterschied findet bei allen Polymertypen die Bildung von sekundärem Mikroplastik innerhalb der 3200 h Exposition statt. Während die abgerundeten Kanten bei PS auf eine schrittweise Abrasion der Sekundärpartikel hinweisen, sind diese im Fall von PE und PS teilweise an der Oberfläche erkennbar. Neben der Freisetzung von Mikroplastik kann im Fall von PP zusätzlich die Ausblühen der inaktiven, abreagierten Antioxidantien beobachtet werden. Das Einsetzen der Mikroplastikbildung beginnt für jeden Polymertyp in unterschiedlichen Phasen der Degradation. Für PS startet die Abrasion der Partikel mit Einsetzen der Mikrorissbildung in Phase II. Die Abtragung von Mikroplastik von PE startet erst zu Beginn von Phase III, während sie bei PP bereits deutlich in Phase II beobachtet werden kann. Diese Erkenntnis ist fundamental bei der Entwicklung von geeigneten Vermeidungsstrategien.

6.2 Gegenüberstellung natürlicher und künstlicher Bewitterung

In den vorangegangenen Abschnitten sind die Mechanismen der Degradation sowie die Bildung von sekundärem Mikroplastik in der beschleunigten Bewitterung ausführlich beschrieben worden. Zum Vergleich der ablaufenden Degradationsmechanismen werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse aus der natürlichen und künstlichen Bewitterung gegenübergestellt. Die Gegenüberstellung soll eine Vergleichbarkeit bezüglich der ablaufenden Prozesse und Mechanismen garantieren. Dazu werden die molekularen Kennwerte aus der GPC und der Fortschritt der Oberflächenrissbildung verglichen und die Ergebnisse aus der mechanischen Prüfung künstlicher und natürlicher Bewitterung korreliert. Die charakteristischen Werte der Bruchdehnung aus der Zugprüfung dienen ferner zur Bestimmung eines Zeitraffungsfaktors für die künstliche Bewitterung.

6.2.1 Vergleich der Degradationsmechanismen

Auf Dachständen wurden Zugstäbe aller Polymertypen ausgelagert und natürlichen Bedingungen ausgesetzt. Da davon auszugehen ist, dass die auftretenden Degradationseffekte in der

Freibewitterung aufgrund der geringeren, täglichen Bestrahlungsstärke und Sonnenstundendauer (Abbildung A.1a,b) zeitlich stark verzögert sind, werden die Proben im Gegensatz zur beschleunigten Bewitterung erst nach 2000 h, einem Zeitraum von ca. drei Monaten, 8760 h entsprechend einem Jahr und 13140 h entsprechend 1,5 Jahren gesammelt. Zum Vergleich der Degradationsmechanismen unter beschleunigten und natürlichen Bedingungen werden die Ergebnisse der chemischen und morphologischen Untersuchung aus der GPC-Analyse und Lichtmikroskopie herangezogen und vergleichend gegenübergestellt.

6.2.1.1 Morphologische und chemische Änderungen der Freibewitterung

In Abbildung 6.35 sind die Werte der Zahlenmittels des Molekulargewichts M_n für PS aus den GPC-Messungen in 0 bis 1 mm Probentiefe der künstlich und natürlich bewitterten Proben abgebildet. Da für beide Experimente ein Wert nach 2000 h Exposition existiert, sind diese vergleichend gegenübergestellt.

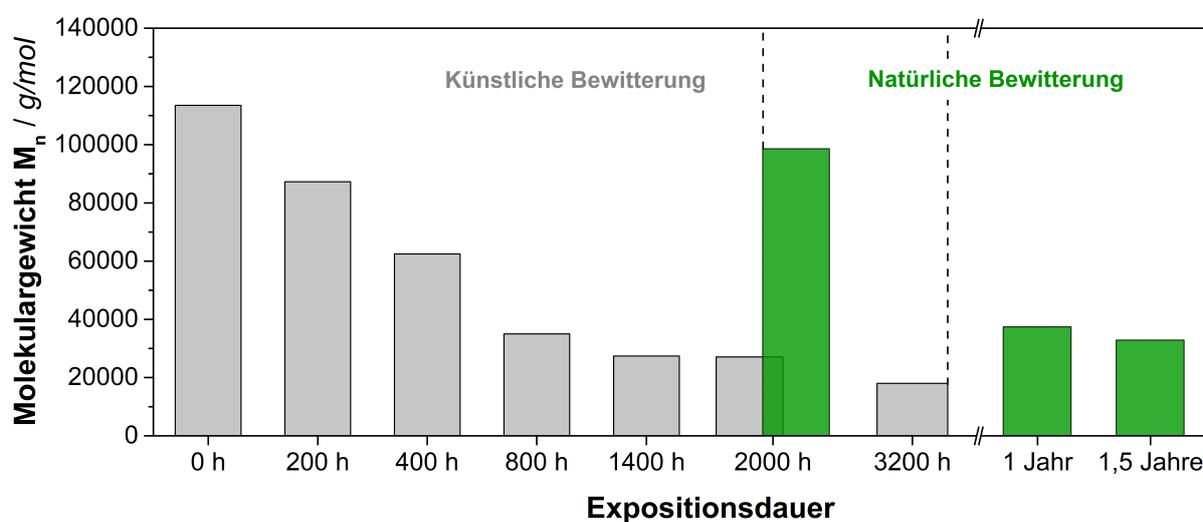


Abbildung 6.35 – Gegenüberstellung der Werte der Zahlenmittels des Molekulargewichts M_n für PS in Abhängigkeit der Expositionsdauer der künstlichen Bewitterung (grau) und natürlichen Bewitterung (grün) von den Oberflächen in 0 bis 1 mm Probentiefe.

Unabhängig von der Expositionsmethode lässt sich für den Wert des Zahlenmittels des Molekulargewichts M_n eine gleichmäßige Abnahme feststellen. Nach 2000 h natürlicher Bewitterung ist

ein leichter Molekulargewichtsabbau in Folge der durch Photodegradation initiierten Kettenspaltung erkennbar. Im Vergleich liegt der Fortschritt noch vor dem Wert der 200 h künstlicher Exposition. Darauf folgt innerhalb eines Jahres eine starke Abnahme um 67% nach natürlicher Exposition im Vergleich zum Ausgangswert. Der Fortschritt ist vergleichbar mit 800 h künstlicher Bewitterung und nähert sich dem Wert für das kritische Molekulargewicht $M_{n,c}$ für das effektive Verschlaufen der Polymerketten. Im weiteren Verlauf der natürlichen Bewitterung ist die Abnahme nur noch geringfügig.

In Abbildung 6.36 sind die Lichtmikroskop-Aufnahmen der natürlich bewitterten PS-Oberflächen abgebildet. Nach drei Monaten Exposition, entsprechend 2000 h, sind in (Abbildung 6.36a) keine charakteristischen Veränderungen feststellbar. Anhand des Vergleichs des Werts für das mittlere Molekulargewicht aus der künstlichen und natürlichen Bewitterung lässt sich erkennen, dass der Abbau noch nicht weit fortgeschritten ist, wodurch sich das Ausbleiben der Oberflächen-defektbildung erklärt.

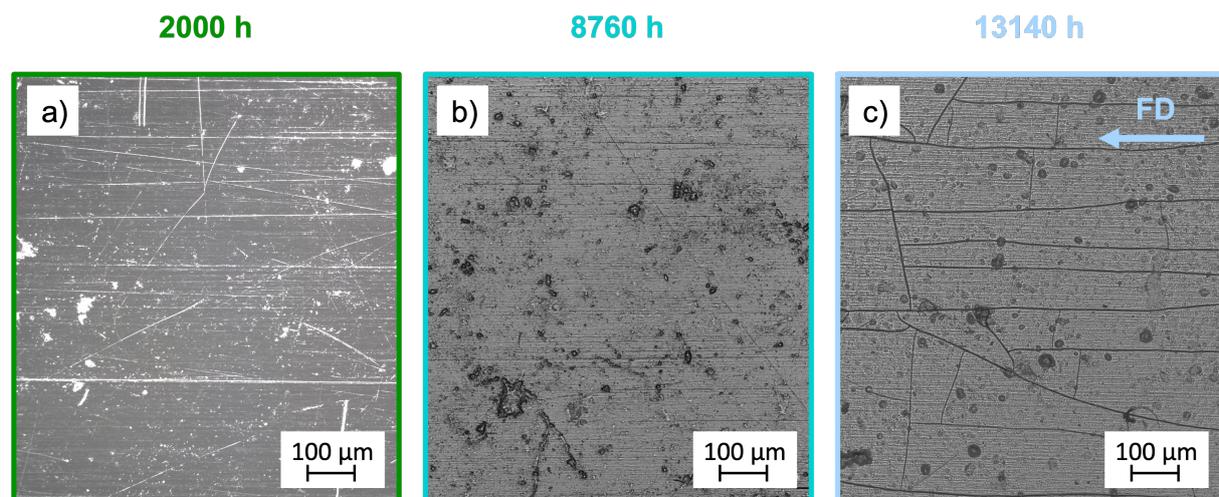


Abbildung 6.36 – Lichtmikroskop-Aufnahmen der Oberflächen von PS nach a) 2000 , b) 8760 und c) 13140 h natürlicher Bewitterung.

Im weiteren Verlauf der natürlichen Bewitterung zeigt PS nach einem Jahr stellenweise Flecken durch Strukturunterschiede, ohne ein sichtbares, regelmäßiges Rissbild (Abbildung 6.36b). Mit Bezug auf den Fortschritt des molekularen Abbaus wird der Wert des kritischen Molekulargewichts $M_{n,c}$ noch nicht erreicht. Die lokale Änderung der Oberfläche ist daher möglicherweise auf die Einwirkung von saurem Regen zurückzuführen [186]. Niedermolekulare Schadstoffe wie NO_x oder SO_2 können sich in atmosphärischen Niederschlägen lösen und auf den Ober-

flächen in Form von Regen oder Tau ansammeln [187]. Die Verdunstung des Wassers führt zu einer lokal erhöhten Säurekonzentration [85] und zur Entstehung von sog. Ätzgruben [188].

Nach 1,5 Jahren natürlicher Bewitterung, entsprechend 13140 h, sind in Abbildung 6.36c die ersten Mikrorisse erkennen. In Bezug auf M_n wird hier erstmals der kritische Wert unterschritten. Wie auch in der künstlichen Bewitterung breiten sich diese vorzugsweise parallel entlang der Orientierungsrichtung der Polymerketten aus dem Spritzguss aus. Stellenweise ist in den Mikroskop-Aufnahmen hier Oberflächenerosion erkennbar.

Im Gegensatz zu PS zeigt PE in Abbildung 6.37 in der frühen Phase der natürlichen Bewitterung nach drei Monaten eine stärkere Abnahme des mittleren Molekulargewichts und ist vergleichbar mit dem Zustand nach 400 h künstlicher Bewitterung. Innerhalb eines Jahres lässt sich dagegen ein ähnlicher Wert für die Abnahme von M_n um 66% im Vergleich zum Ausgangszustand berechnen. Der Fortschritt nach einem Jahr ist gleichzusetzen mit einer künstlichen Expositionsdauer von 800 h.

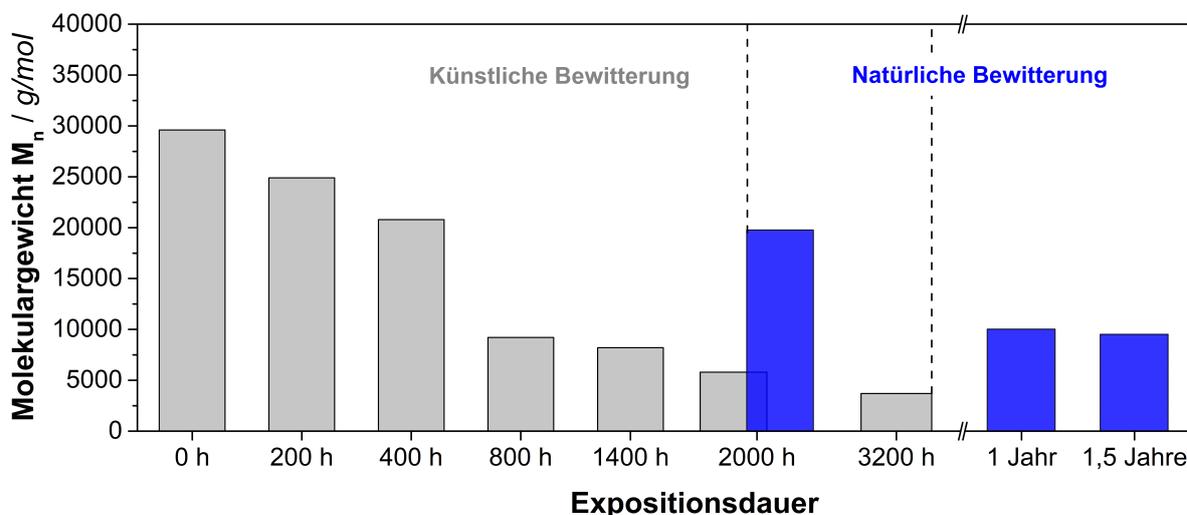


Abbildung 6.37 – Gegenüberstellung der Werte der Zahlenmittels des Molekulargewichts M_n für PE in Abhängigkeit der Expositionsdauer der künstlichen Bewitterung (grau) und natürlichen Bewitterung (blau) von den Oberflächen in 0 bis 1 mm Probentiefe.

In Abbildung 6.38a lassen sich für PE bereits nach 2000 h Freibewitterung Defekte in Form einer oberflächlichen Erosion feststellen. Die Oberfläche ist stellenweise stark angeraut. Die Entwicklung rauer Oberflächen war auch in frühen Stadien der beschleunigten Bewitterung zu

beobachten und lässt damit auf ähnlich ablaufende Degradationsmechanismen schließen. Nach einem Jahr Freibewitterung ist die Erosion großflächig verteilt. Die Oberfläche von PE ist vollständig aufgeraut, während eine Rissbildung noch nicht festzustellen ist (Abbildung 6.38b). Nach 1,5 Jahren Freibewitterung (Abbildung 6.38c) sind Mikrorisse bei starker Vergrößerung im Lichtmikroskop zu erkennen. Die Risse treten typischerweise senkrecht der Fließrichtung aus dem Spritzguss auf.

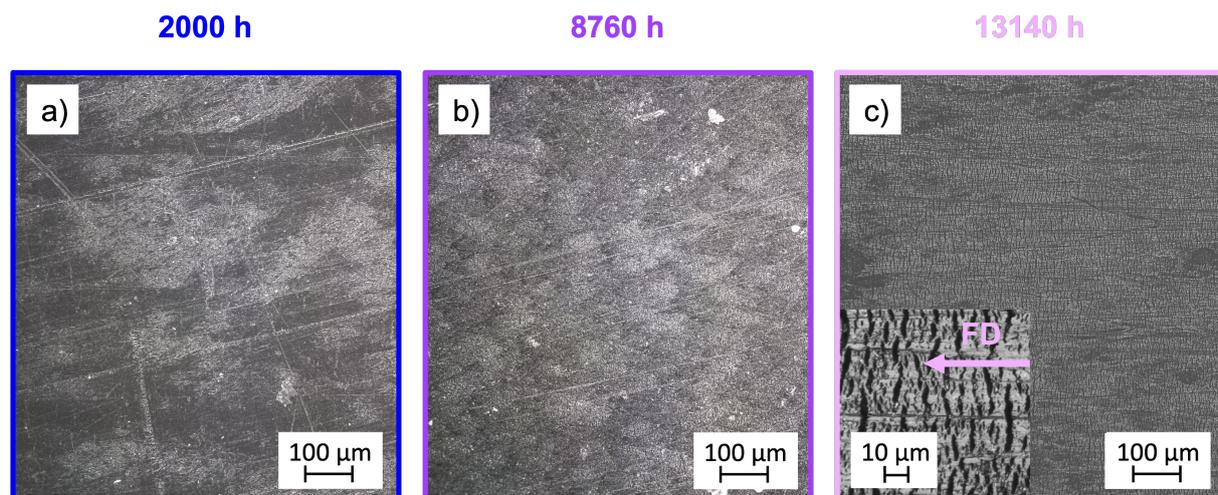


Abbildung 6.38 – Lichtmikroskop-Aufnahmen der Oberflächen von PE nach a) 2000, b) 8760 und c) 13140 h natürlicher Bewitterung mit Vergrößerung zur Verdeutlichung der Mikrorissbildung orthogonal zur FD.

Ähnliche Trends zu den vorangegangenen Polymeren zeigt PP in Abbildung 6.39 bei Betrachtung des Molekulargewichts. Der Fortschritt nach 2000 h natürlicher Bewitterung ist annähernd deckungsgleich mit dem Abbau nach 200 h künstlicher Bewitterung. Im weiteren Verlauf ist eine drastische Abnahme des Molekulargewichts um 92% innerhalb eines Jahres erkennbar, vergleichbar mit einem Fortschritt zwischen 400 und 800 h beschleunigter Bewitterung und liegt damit bereits unterhalb des kritischen Wertes $M_{w,c}$ für PP.

Die Lichtmikroskop-Aufnahmen der Rissbildung in Abbildung 6.40 zeigen eine große Übereinstimmung zu den Ergebnissen der beschleunigten Bewitterung. Während die Oberfläche nach 2000 h Außenbewitterung keine Oberflächendefekte im sichtbaren Bereich aufweist (Abbildung 6.40a), ist nach einem Jahr, entsprechend 8760 h, das aus der beschleunigten Bewitterung bekannte Rissbild zu erkennen. Die Mikrorisse bilden bereits vereinte Makrorisse im Größenbereich von ca. 10 µm und sind typischerweise senkrecht der Verarbeitungsorientierung ausgebildet (Ab-

bildung 6.40b). Das Auftreten korreliert mit der Unterschreitung des M_c . Mit zunehmender Exposition unter natürlichen Bedingungen ist eine zunehmende Risskoaleszenz der Mikrorisse zu beobachten. Anders als in der künstlichen Bewitterung ist das Ausblühen der Additive an der Oberfläche nicht erkennbar. Das Molekulargewicht nach 1,5 Jahren natürlicher Bewitterung ist vergleichbar mit einer Expositionsdauer von ca. 1400 h künstlicher Bewitterung.

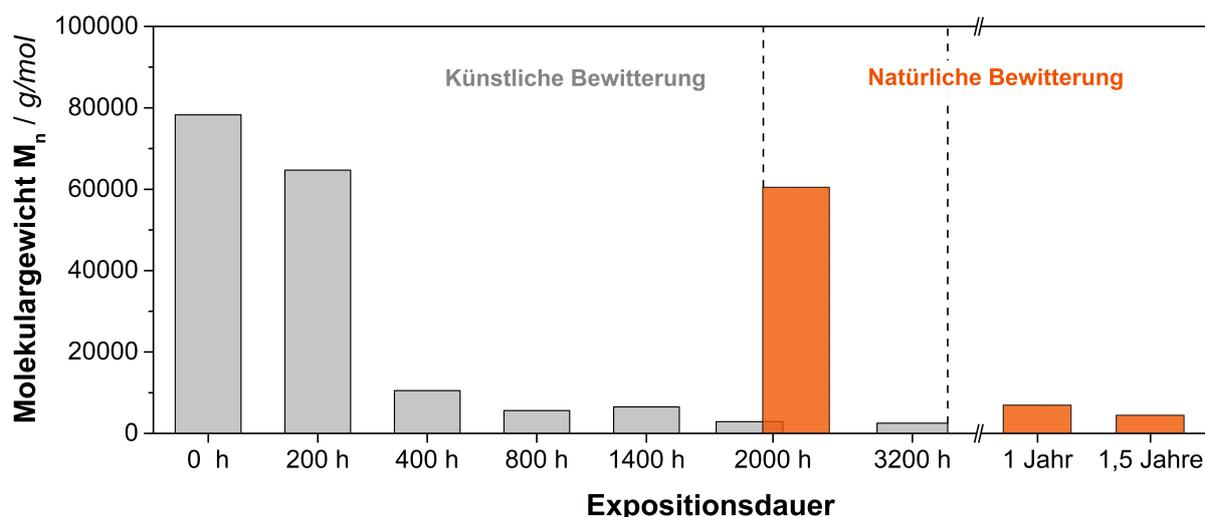


Abbildung 6.39 – Gegenüberstellung der Werte der Zahlenmittels des Molekulargewichts M_n für PP in Abhängigkeit der Expositionsdauer der künstlichen Bewitterung (grau) und natürlichen Bewitterung (orange) von den Oberflächen in 0 bis 1 mm Probentiefe.

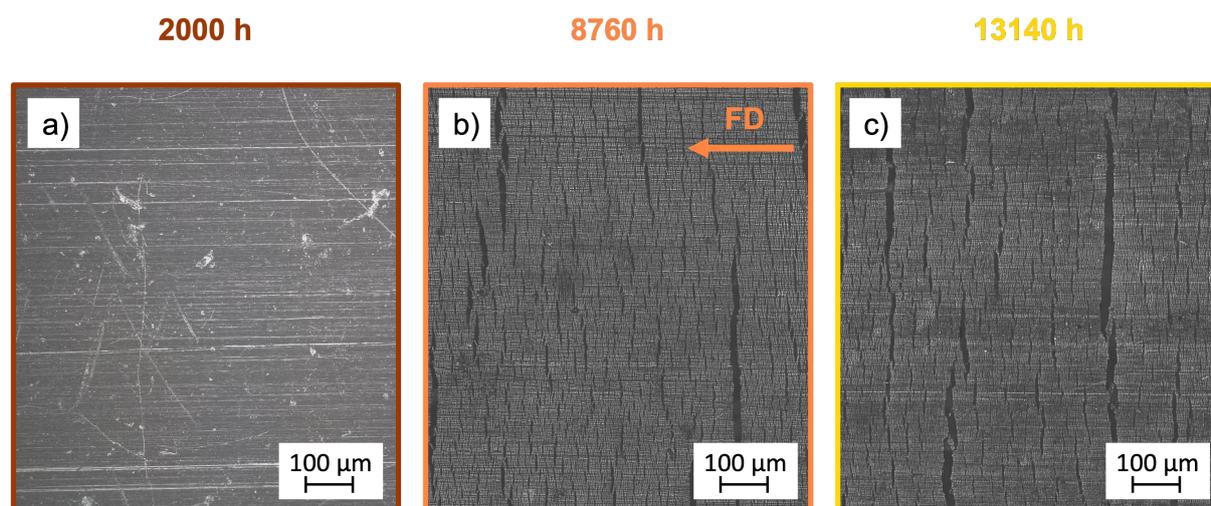


Abbildung 6.40 – Lichtmikroskop-Aufnahmen der Oberflächen von PP nach a) 2000, b) 8760 mit ersten Mikrorissen orthogonal zur FD und c) 13140 h natürlicher Bewitterung mit fortschreitender Risskoaleszenz.

6.2.2 Abschätzung der Zeitraffungsfaktoren

Eine erste Näherung zur Abschätzung der Zeitraffungsfaktoren kann durch einen Vergleich des Strahlungseintrags während der natürlichen und beschleunigten Bewitterung erfolgen. Dazu werden die meteorologischen Daten der Freibewitterung (Abbildung A.1) herangezogen.

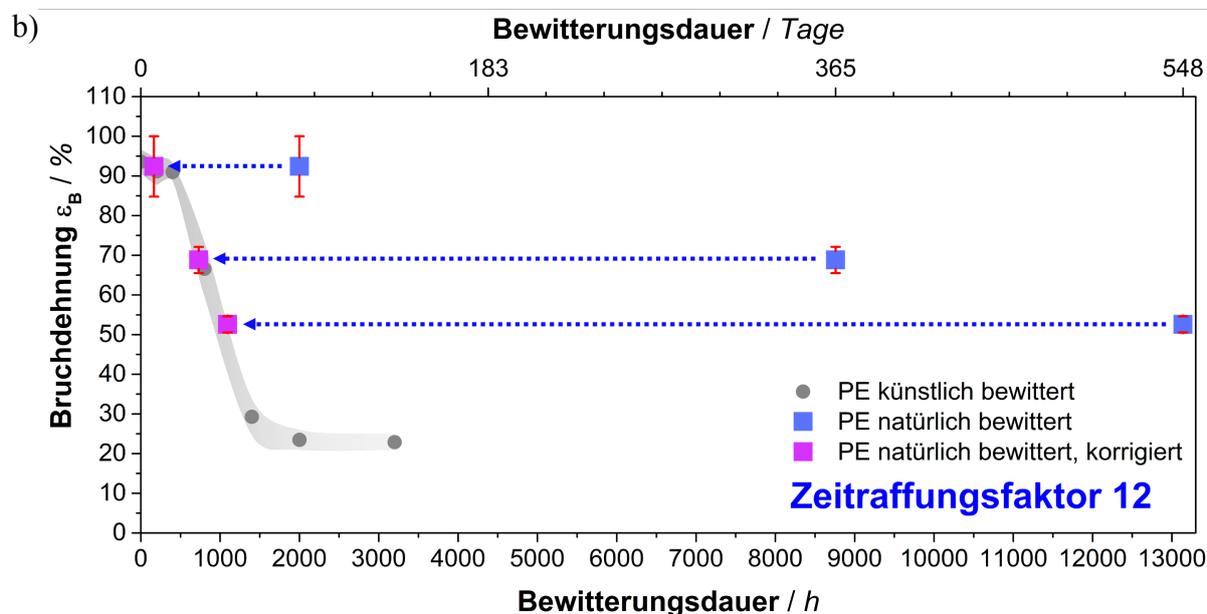
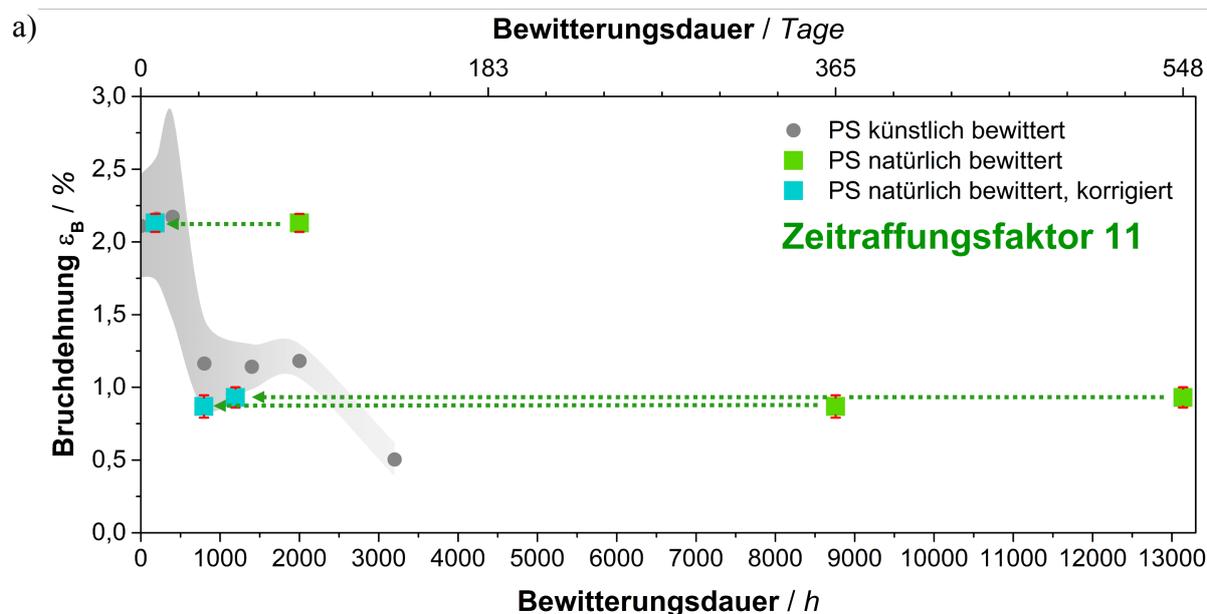
Innerhalb des Zeitraums der natürlichen Exposition von August 2021 bis Februar 2023 lagen die Werte für die mittlere Temperatur in den Sommermonaten (März bis August) bei 14 °C und in den Wintermonaten (September bis Februar) bei 6 °C.

Der aufsummierte Wert der direkten Globalstrahlung in dem Wellenlängenbereich von 200 bis 4.000 nm für den Gesamtzeitraum der Exposition liegt bei 5.240 MJ/m², nach Umrechnung der Einheiten entsprechend 1.455 kWh/m². Das Jahresmittel für die Globalstrahlung in Mitteleuropa liegt bei ca. 1.000 kWh/m² [189], entsprechend einem durchschnittlichen Momentanwert von 114 W/m². Die aufgezeichneten Werte nach 1,5 Jahren Außenbewitterung zeigen entsprechend eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Mittelwert. Es lässt sich ein Momentanwert von 110 W/m² berechnen. Der Momentanwert für die Bestrahlungsstärke in der Bewitterungskammer liegt laut Herstellerinformationen bei 594 W/m² für einen Wellenlängenbereich von 300 bis 800 nm. Die Division der Werte ergibt eine erste Näherung für einen theoretischen berechneten Zeitraffungsfaktor von 5,4.

Zur experimentellen Bestimmung der Zeitraffungsfaktoren werden die Ergebnisse aus der mechanischen Prüfung der beschleunigten Bewitterung herangezogen und mit den Werten der natürlichen Freibewitterung verglichen. Die zeitliche Anpassung der Messwerte der Bruchdehnung aus der natürlichen Bewitterung innerhalb der Fehlergrenzen der Ergebnisse der künstlichen Exposition erfolgt mittels Division um einen definierten Wert. Dieser Wert wird als experimenteller Zeitraffungsfaktor für jeden Polymertyp definiert.

Abbildung 6.41 zeigt die Verschiebung der Messwerte um den jeweiligen Zeitraffungsfaktor für PS, PE und PP. In den Abbildungen bilden die grauen Bereiche die obere und untere Fehlergrenzen der Werte der beschleunigten Bewitterung zwischen 0 und 3200 h des jeweiligen Materials ab. Dieser gegenübergestellt sind jeweils die realen Werte der Bruchdehnung aus der Freibewitterung nach 2000, 8760 und 13140 h. Zur besseren Einordnung der Expositionsdauer ist die natürliche Bewitterungsdauer in Tagen auf der oberen x-Achse angegeben.

Die Bestimmung eines Zeitraffungsfaktor erfolgt durch eine Anpassung der Realwerte an die Trendlinie der beschleunigten Bewitterung. Materialabhängig lassen sich dadurch unterschiedliche Zeitraffungsfaktoren bestimmen. Für PS lässt sich so ein der Wert für den Zeitraffungsfaktor von 11 ermitteln. In einer ähnlichen Größenordnung befindet sich der Zeitraffungsfaktor von PE mit einem Wert von 12. Für PP ist der Faktor mit einem Wert von 20 deutlich höher.



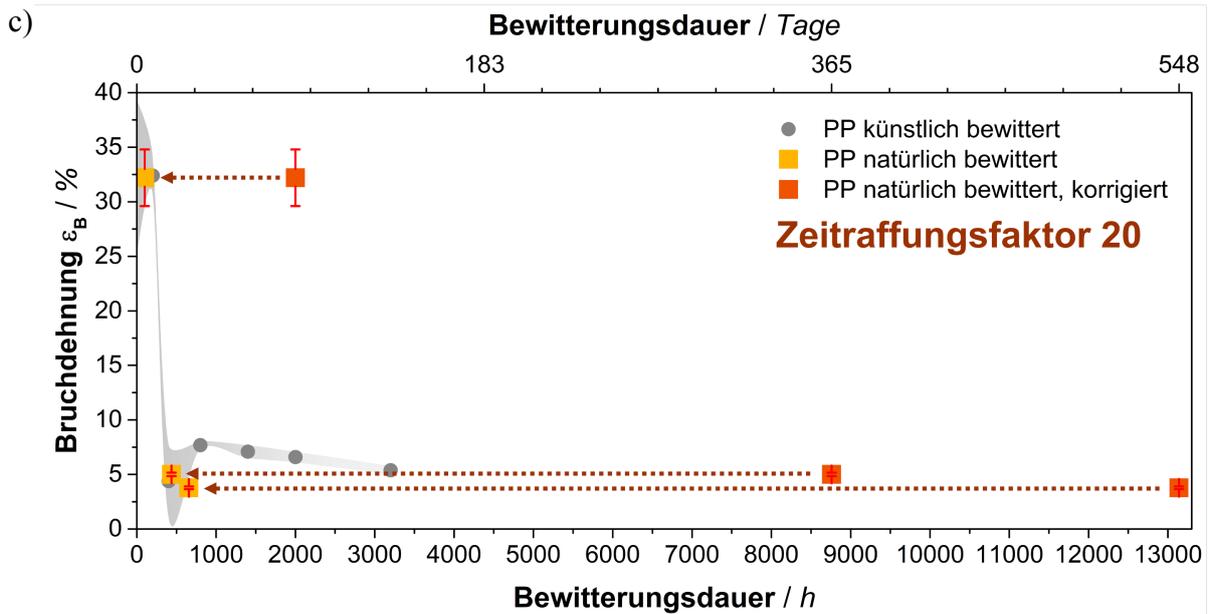
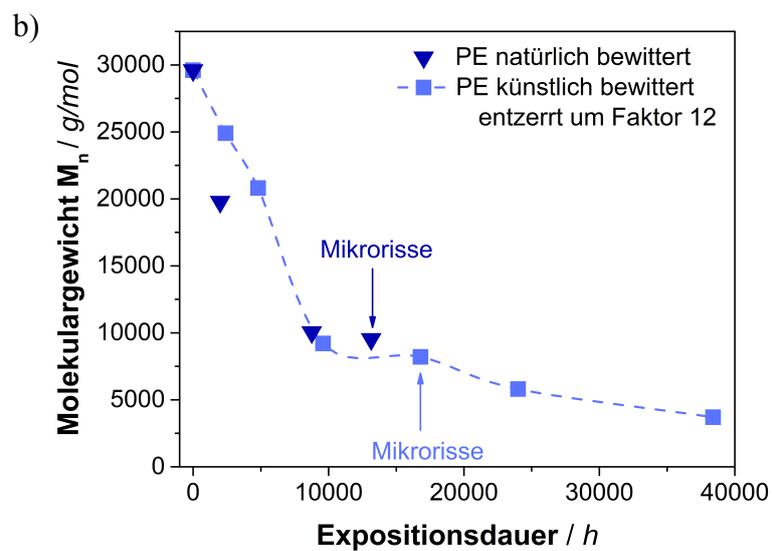
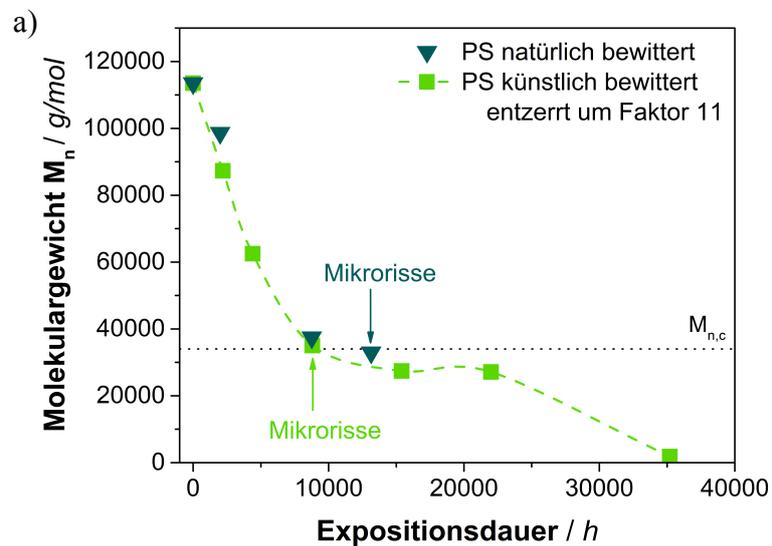


Abbildung 6.41 – Auftragung der Werte der Bruchdehnung für die künstliche und natürliche Bewitterung von a) PS, b) PE und c) PP. Die Trendlinie zeigt den Verlauf der Bruchdehnung aus der beschleunigten Bewitterung innerhalb der oberen und unteren Fehlergrenzen. Die Korrektur der Werte der natürlichen Bewitterung erfolgte unter Einbezug des abgeschätzten Zeitraffungsfaktors.

In allen Fällen führt die Korrektur zu einer hohen Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen und lässt auf den Ablauf simultaner Degradationsprozesse mit einer zeitlichen Verzögerung in der natürlichen Freibewitterung schließen. Zur Verdeutlichung der Aussagekraft der Ergebnisse sind in Abbildung 6.42 die Werte des mittleren Molekulargewicht M_n für beide Expositionsexperimente und deren Intervalle aufgetragen. Die Werte der beschleunigten Exposition sind durch die Multiplikation der x-Achse um den jeweiligen Zeitraffungsfaktor entzerrt. Die Korrektur führt zu einer hohen Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Freibewitterung.

Die leichte Abweichungen des jeweiligen ersten Wertes von der Trendlinie für PE und PP nach 2000 h natürlicher Bewitterung kann unter anderem auf saisonale Schwankungen im Verlauf der aufsummierten, direkten Globalstrahlung zurückgeführt werden [190]. Zu Beginn der natürlichen Bewitterung ist der tägliche Energieeintrag in den Herbstmonate (September bis Februar) sowie die Sonnenstundendauer gering (Abbildung A.1a, b). Nach 2000 h natürlicher Exposition liegt die durch die Sonne empfangene Strahlungsenergie demnach unter dem erwarteten Jahresmittel und bildet damit einen im Vergleich unterdurchschnittlichen Wert ab. Dieser Effekt kann im Fall von amorphem PS nicht beobachtet werden. Hier liegt der Wert des mittleren

Molekulargewichts oberhalb der Trendlinie, was auf eine höhere Anfälligkeit für PS gegenüber Sonnenstrahlung spricht.



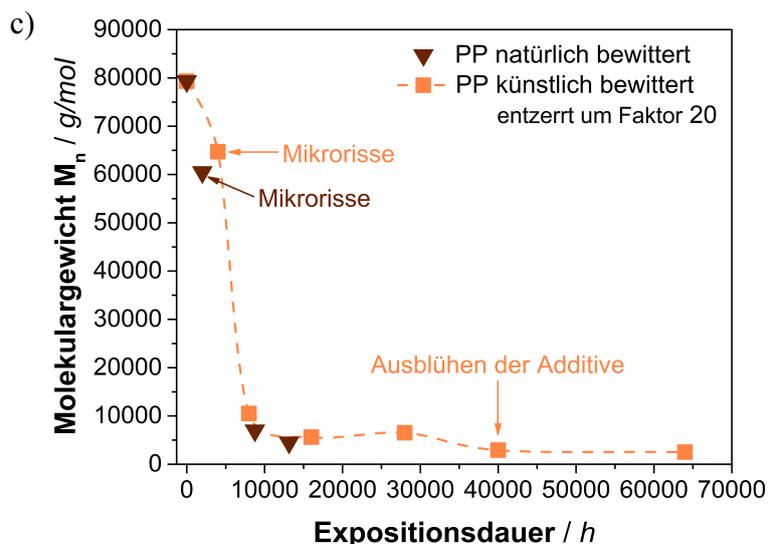


Abbildung 6.42 – Einordnung und Vergleich von M_n in 0-1 mm Probentiefe aus der künstlichen und natürlichen Bewitterung von a) PS, b) PE und c) PP. Die Werte aus der künstlichen Bewitterung wurden um den jeweiligen zuvor bestimmten Zeitraffungsfaktor entschleunigt.

Nach einem Jahr natürlicher Exposition liegen alle Werte auf der entzerrten Trendlinie der künstlich bewitterten Proben. Das erstmalige Auftreten von Mikrorissen zeigt zeitliche eine hohe Übereinstimmung für beide Expositionsexperimente und spricht für einen primären Zusammenhang zwischen Molekulargewichtsabnahme und der Mikrorissbildung an der Oberfläche. Die Ergebnisse aus der Bestimmung des Zeitraffungsfaktors belegen ferner, dass es keinen universellen Beschleunigungsfaktor, bezogen auf die durchschnittlich empfangene Strahlungsstärke, für die Prozesse in der künstlichen Bewitterung gibt. Die Faktoren liegen zwar im Größenbereich des theoretischen, anhand der Momentanwerte für die Bestrahlungsstärke errechneten Näherung, zeigen aber in Abhängigkeit des Polymertyps und der Struktur deutliche Unterschiede zur theoretischen Näherung.

Die Unterschiede der theoretischen und experimentellen Zeitraffungsfaktoren sind unter anderem auf die technischen Begebenheiten in der Bewitterungskammer zurückzuführen. In der Natur unterliegt die mittlere Temperatur saisonalen Schwankungen (Abbildung A.1c), während die Kammer eine durchgehend konstante Temperatur von 38 °C aufweist. Die Reaktionsrate der Wachstumsreaktionen aus der Photodegradation zeigt eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius [191]. Die überdurchschnittliche Temperatur in der Kammer in Kombination mit einer durchgängigen Bestrahlung beschleunigt die ablaufenden Prozesse und erklärt die Abwei-

chung von den theoretisch berechneten Zeitraffungsfaktoren. PP zeigt im Vergleich eine deutlich stärkere Anfälligkeit für die Exposition bei hohen Temperaturen, zu erkennen an einem fast doppelt so großen Zeitraffungsfaktor verglichen mit PS und PE. Während der Oxidation von PP wird im Vergleich zu PE aufgrund des reaktiven tertiären Wasserstoffatoms eine höhere Anzahl an Radikalen und aktiven Zwischenprodukten gebildet [192] mit der Folge einer erhöhten Degradationsgeschwindigkeit.

6.2.3 Teilzusammenfassung

Ziel des Kapitels war die Verifizierung der Vergleichbarkeit der ablaufenden Degradationsprozesse unter beschleunigter und natürlicher Exposition durch die Gegenüberstellung der Fortschritte auf morphologischer, chemischen und mechanischer Ebene. Die Gegenüberstellung soll die Abschätzung eines Zeitraffungsfaktors für die natürliche Bewitterung ermöglichen.

Ein Vergleich der ablaufenden Degradationsmechanismen zeigt in allen Fällen eine hohe Übereinstimmung der künstlich und natürlich bewitterten Proben. Auf chemischer Ebene kann in allen Fällen eine Abnahme des Molekulargewichts während der Freibewitterung festgestellt werden. Der Fortschritt ist je nach Polymertyp unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Lichtmikroskop-Aufnahmen zeigen für alle Polymere der künstlichen Exposition ähnliche Mechanismen zur Defekt- und Mikrorissbildung. Bei PS wird zusätzlich die Anfälligkeit für den Einfluss natürlicher Umgebungsbedingungen ersichtlich. Die Oberflächen lassen stellenweise Flecken und Ätzgruben durch die Einwirkung von saurem Regen erkennen. Diese nehmen keinen Einfluss auf die nachfolgende Mikrorissbildung, die wie bereits in der künstlichen Bewitterung, mit der Unterschreitung des kritischen Wertes des Molekulargewichts für PS auftritt. Im Vergleich zu PS ist die Anfälligkeit von PE und PP gegenüber Säuren geringer [85].

Eine Gegenüberstellung der Bruchdehnung aus der künstlichen und natürlichen Exposition ermöglicht die Abschätzung von experimentellen Zeitraffungsfaktoren. Der Faktor liegt für PS und PE in einer ähnlichen Größenordnung von 11 bzw. 12. Für PP liegt der Wert des Zeitraffungsfaktors mit 20 deutlich höher. Durch Multiplikation der jeweiligen Zeitintervalle der beschleunigten Bewitterung mit den abgeschätzten Faktoren entstehen die entzerrten Trendkurven für den Wert des Molekulargewichts M_n . Die Werte der natürlichen Bewitterung liegen jeweils

mit hoher Übereinstimmung auf den Trendlinien der entzerrten Kurven. Zusätzlich ist ein zeitlicher Zusammenhang zwischen der ersten Mikrorissbildung in der natürlichen Bewitterung und den entzerrten Werten der künstlichen Bewitterung gegeben. Dies erklärt auch das Ausbleiben der Ausblühung von PP in den natürlich bewitterten Proben.

Generell belegen die Ergebnisse den analogen Ablauf von Degradationsprozessen mit zeitlicher Verzögerung in den natürlichen Proben. Obwohl alle Proben innerhalb eines Expositionsintervall der selben Sonnenstundendauer und -intensität ausgesetzt waren, lässt sich kein universell gültiger Beschleunigungsfaktor anhand des Momentwerts der Bestrahlungsstärke für die künstliche Bewitterung errechnen. Die hier bestimmten Faktoren liefern eine hohe Übereinstimmung der künstlichen und natürlichen Ergebnisse.

6.3 Berechnung von Degradationsraten und Verweilzeiten

In der Literatur existiert eine Vielzahl von Angaben zur Verweildauer von Polymeren in der Umwelt. Diese hängt neben dem Polymertyp, den strukturellen Eigenschaften und der Umgebungsmatrix vor allem von der Geometrie ab. Aufbauend auf den Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels, soll in diesem Kapitel eine Abschätzung zur Verweildauer der untersuchten Polymertypen PS, PE und PP in der Umwelt unter abiotischen Bedingungen erfolgen. Dazu wird zunächst der Masseverlust an einer bekannten Geometrie ermittelt, um darauf aufbauend die spezifischen Oberflächen-Degradationsraten während der beschleunigten Bewitterung zu berechnen. Unter Einbezug des Zeitraffungsfaktors erfolgt abschließend eine Extrapolation zur Berechnung der Verweilzeit für unterschiedliche Geometrien unter natürlichen, abiotischen Bedingungen.

6.3.1 Gravimetrische Bestimmung der Mikroplastikmenge

Zur Bestimmung der entstanden Mikroplastikmenge während des abiotischen Degradation wurde die Gewichts Differenz von PS, PE und PP in regelmäßigen Zeitintervallen unter beschleunigten Bedingungen bestimmt. Da der Gewichtsverlust relativ von der Ausgangsmasse berechnet wird, sind in Tabelle 6.3 die mittleren Massen der Ausgangsplatten bei t_0 und der mittleren

Massen der bewitterten Materialien in Abhängigkeit der Expositionsdauer gelistet. In Abbildung 6.43 sind die Werte des gemittelten Masseverlusts graphisch dargestellt.

Tabelle 6.3 – Gemittelte Masse der Ausgangsplatten zum Zeitpunkt t_0 vor der Exposition und nach einer Expositionsdauer t für alle Materialien in mg.

Expositionsdauer h	PS		PE		PP	
	$m(t_0)$	$m(t)$	$m(t_0)$	$m(t)$	$m(t_0)$	$m(t) / mg$
200	11428	11430	9381	9384	9379	9381
400	11446	11450	9406	9410	9364	9364
800	11442	11455	9394	9392	9374	9346
1400	11431	11400	9401	9372	9381	9276
2000	11444	11371	9412	9335	9379	9081
3200	11415	11251	9408	9157	9378	8725

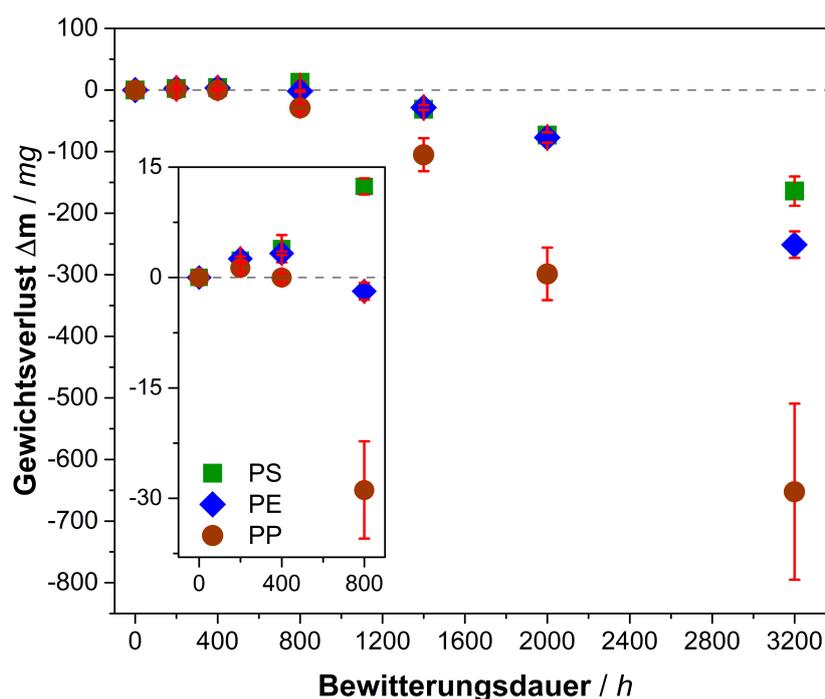


Abbildung 6.43 – Masseverlust von PS, PE und PP in Abhängigkeit der Expositionsdauer während der abiotischen Degradation unter beschleunigten Bedingungen mit Vergrößerung im Zeitintervall von 0 bis 800 h.

Alle Polymere weisen über einen Zeitraum von 3200 h künstlicher Bewitterung einen Masseverlust auf. Dies spricht für die Bildung von Mikroplastik während der abiotischen Degradation

[49, 193]. Die Abrasion und Ablation der Mikroplastikpartikel, sowie der Abbau in volatile und wasserlösliche Produkte reduzieren die Ausgangsmasse der Platten. Anhand der Kurvenverläufe in Abbildung 6.43 wird allerdings ersichtlich, dass die Gewichtsabnahme über dem gesamten experimentellen Zeitraum keinem linearen Trend folgt. In frühen Phasen der Degradation ist die Abnahme geringer bzw. teilweise sogar zunehmend und spiegelt eine Induktionsphase wieder. Ab 1400 h zeigen die Kurven in allen Fällen eine lineare Abnahme. Dies lässt darauf schließen, dass die Geschwindigkeit des Polymerabbaus entsprechend abhängig vom jeweiligen Bewitterungszustand ist.

Bei genauer Betrachtung der Anfangsphase (Abbildung 6.43, Vergrößerung) lässt sich für alle Polymertypen eine Gewichtszunahme feststellen. Diese ist für PS mit fast 15 mg Steigerung im Vergleich zum Ausgangsgewicht am deutlichsten. Bezogen auf den Ausgangswert fällt die Zunahmen von PS mit einem prozentualen Wert von 0,1% dennoch sehr gering aus. PE und PP zeigen einer geringere Massenzunahme. Die Dauer und Menge ist jeweils abhängig vom Polymertyp. Für PS steigt die Masse in den ersten 800 h der Exposition. PE zeigt eine Zunahme in den ersten 400 h und PP nur innerhalb der ersten 200 h Exposition.

Die Gewichtszunahme steht in Zusammenhang mit der Aufnahme und dem Einschluss von Wassermolekülen [194, 195]. Der Unterschied zwischen dem amorphen und dem teilkristallinen Polymeren lässt sich somit auf die strukturellen Unterschiede zurückführen. Wassermoleküle lagern sich vorwiegend in den amorphen Bereichen ein [196]. Die Tendenz zur Wasseraufnahme im teilkristallinen PE und PP ist dementsprechend geringer als im amorphen PS. Ähnliche Trends zu Gewichtszunahmen konnte von Weinstein et al. [197] während der Exposition von PS, PE und PP in Salzwiesengebieten beobachtet werden.

Im weiteren Verlauf der Bewitterung verlieren alle exponierten Polymere an Gewicht. Der Verlauf des Gewichtsverlust von PS und PE ist annähernd gleich. PS verliert innerhalb der 3200 h künstlicher Bewitterung im Durchschnitt 164 ± 23 mg, PE verliert 251 ± 22 mg. Dies entspricht einem prozentualen Verlust von 1,4% für PS, bzw. 2,7% für PE. Am stärksten ist der Gewichtsverlust von PP. Dies ist im Einklang mit den beobachteten Trends in der Literatur [198]. Im Durchschnitt beträgt der Masseverlust von PP 652 ± 143 mg, was einem prozentualen Anteil von 7,0% entspricht. Es ist nicht auszuschließen, dass neben der Polymerdegradation von PP auch das Auswaschen der Additive für den hohen Gewichtsverlust verantwortlich ist.

Die Degradation der Oberfläche und Bildung von Mikroplastik kann nicht mit Hilfe einer gewöhnlichen Kinetik beschrieben werden. Die zuvor beschriebenen Degradationseffekte z.B. die Abnahme des Molekulargewichts, der Verlust der Bruchdehnung und Re-Organisation an der Oberfläche finden bereits vor einer erkennbaren Gewichtsabnahme statt. Die Bildung von Mikroplastik durch die Abrasion und Ablation der Oberfläche beginnt hingegen erst oberhalb eines gewissen Schwellwerts bei ausreichendem Degradationsgrad [199]. Der jeweilige Degradationsgrad kann anhand der aufgestellten Stufen der Degradationsmodellen abgeleitet werden. Mit dem Einsetzen des Masseverlusts befinden sich alle Polymere gemäß des Stufen-Modells oberhalb der Induktionsphase der Degradation.

6.3.2 Berechnung der Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeiten

Im vorangegangenen Kapitel konnte an allen Polymertypen gezeigt werden, dass ein Masseverlust während der abiotischen Degradation stattfindet. Der differentielle Masseverlust über den Expositionszeitraum wird nach Chamas et al. [26] als Degradationsrate r_d definiert.

Die Degradationsrate r_d ist demnach proportional zu einer Geschwindigkeitskonstanten k und der spezifischen Oberfläche des Bauteils A_s , entsprechend Gleichung 5.3. Dabei wird die vereinfachte Annahme getroffen, dass der Polymerabbau vornehmlich an der Oberfläche eines Bauteils stattfindet.

Unter Einbezug der spezifischen Polymerdichte ρ ist die Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeit k_d eine quantitative Größe zur Ermittlung des Masseverlusts über einen definierten Zeitraum. Sie gibt damit indirekt eine Mikroplastik-Bildungsrate während der Degradation unter abiotischen Bedingungen wieder. Die Berechnung der Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeit k_d in Gleichung 6.1 erfolgt durch das Auflösen von Gleichung 5.4:

$$k_d = -\frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A_s \cdot \rho} \quad (6.1)$$

$$k_d = -a \cdot \frac{1}{A_s \cdot \rho} \quad (6.2)$$

Die Änderung der Masse (Δm) über einen Zeitraum (Δt) entspricht der Steigung a . Hierbei ist anzumerken, dass der Masseverlust über den Gesamtzeitraum keinem linearen Trend folgt.

Beschreibt man den Masseverlust über den Gesamtzeitraum, ist der Wert der Steigung abhängig von der Gesamtdauer des Experiments. Für eine bessere Näherung erfolgt zusätzlich eine lineare Anpassung oberhalb der Induktionsphasen. Die Berechnung erfolgt anhand der spezifischen Oberfläche $A_s = 36 \text{ cm}^2$. Die spezifische Dichte ρ aus den Datenblättern entnommen.

Die Berechnung von k_d erfolgt mit Hilfe von zwei Annäherungen. Da alle Kurven im Bereich zwischen 1400 - 3200 h einen linearen Zusammenhang aufzeigen, wird die Steigung der linearen Abbauphase a_{lin} verwendet. Vereinfacht wird außerdem die Steigung der linearen Anpassung des Gesamtzeitraums des Experiments a_{ges} zwischen 0 und 3200 h ermittelt. Die linearen Anpassungen für PS, PE und PP sind in den Abbildung A.2 dargestellt. In Tabelle 6.4 sind die berechneten Werte für k_{ges}^b aus der linearen Vereinfachung und k_{lin}^b aus der linearen Abbauphase der beschleunigten Bewitterung für die jeweiligen Polymere aufgelistet.

Tabelle 6.4 – Degradationsgeschwindigkeiten unter beschleunigten Bedingungen k^b und natürlichen Bedingungen k^n , korrigiert um dem jeweiligen Zeitraffungsfaktor.

	spez. Dichte ρ	Zeitraffungsfaktor	k_{ges}^b	k_{lin}^b	k_{ges}^n	k_{lin}^n
	kg/m^3		$\mu\text{m/Jahr}$			
PS	1050	11	-119	-172	-11	-16
PE	918	12	-208	-336	-17	-28
PP	900	20	-551	-818	-28	-41

Die errechneten Werte aus der beschleunigten Bewitterung k^b werden mit den zugehörigen Zeitraffungsfaktoren aus dem vorangegangenen Kapitel korrigiert. Daraus ergeben sich die Werte für die Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeiten k_{ges}^n und k_{lin}^n unter natürlichen Bedingungen während des abiotischen Abbaus von PS, PE und PP.

6.3.3 Extrapolation zur Bestimmung der Verweilzeit

Basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Kapiteln wird im Folgenden die theoretische Verweilzeit von Kunststoffprodukten in der Umwelt extrapoliert. Die Berechnung erfolgt an drei unterschiedlichen Geometrien (Abbildung 6.44) mit variierender Wandstärke d_w . Für die

Berechnung der spezifischen Oberfläche A_s wurden vereinfachte Geometrien (Rechteck, Zylinder und Quader) angenommen. Die Abmaße der Bauteile sind in Tabelle 6.5 gegeben.

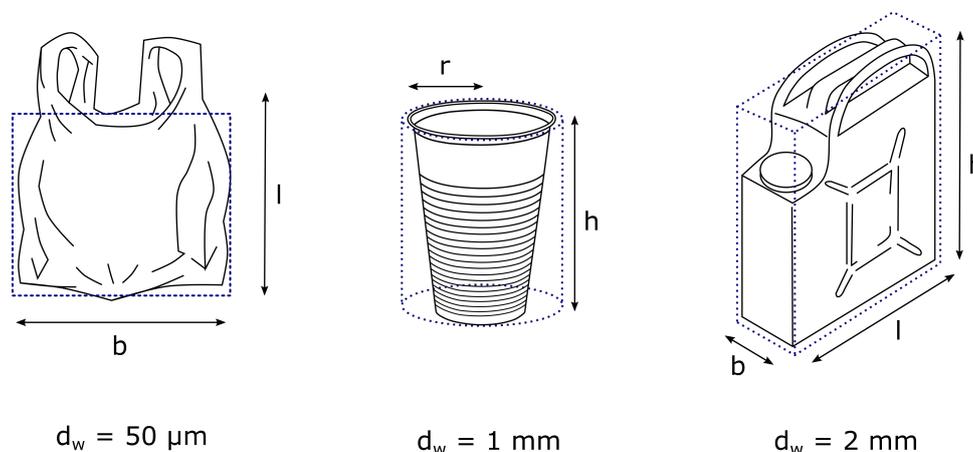


Abbildung 6.44 – Abmaße und Wandstärke d_w der Kunststoffprodukte zur Extrapolation der Verweilzeit in der Natur und vereinfachte Geometrien (blaue Linie) zur Berechnung der spezifischen Oberfläche A_s .

Tabelle 6.5 – Zusammenfassung der Abmaße der extrapolierten Kunststoffprodukte anhand der vereinfachten Geometrie.

Produkt	Maße	Volumen V / cm^3	spez. Oberfläche A_s / cm^2
Kunststofftüte (Rechteck)	$l = 50 \text{ cm}$ $b = 40 \text{ cm}$ $d_w = 50 \mu\text{m}$	20	8000
Kunststoffbecher (Zylinder)	$r = 3.5 \text{ cm}$ $h = 13 \text{ cm}$ $d_w = 1 \text{ mm}$	32	324
Kunststofftank (Quader)	$l = 16 \text{ cm}$ $b = 18 \text{ cm}$ $h = 24 \text{ cm}$ $d_w = 2 \text{ mm}$	8448	4224

Für die Plastiktüte wird aufgrund der geringen Schichtdicke von $50 \mu\text{m}$ eine homogene Degradation vorausgesetzt. Die für die Photodegradation relevante, spezifische Oberfläche berechnet sich entsprechend durch die Addition der Außen- und Innenfläche. Für den Kunststoffbecher und -tank wird eine heterogene Photodegradation angenommen, da vorausgesetzt wird, dass die

Innenseite aufgrund der Schichtdicke zunächst nicht von intensiver Sonneneinstrahlung betroffen ist und damit nicht an der Degradation beteiligt ist.

Die Berechnung der Verweilzeit unter natürlichen Bedingungen basiert erneut auf der Gleichung aus Chamas et al. [26] zur Berechnung der Degradationsraten von Polymeren in der Umwelt unter der Annahme einer konstanten spezifischen Oberfläche A_s und Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeit k_d . Zusätzlich setzt die Extrapolation eine gleichbleibende Dichte voraus.

Durch Integration ergibt sich eine Funktion in Abhängigkeit der Zeit bis zur kompletten Degradation t_d , zu dessen Zeitpunkt die Masse m_d des Bauteils einem Wert von Null entspricht. Für die lineare Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeit wird die Gleichung außerdem jeweils um den korrigierten Wert der Induktionsphasen $t_{\text{Induktionsphase}}^n$ von PS, PE und PP modifiziert (Gleichung 6.8), um die Zeit bis zum vollständigen Abbau in Mikroplastik realistischer abzubilden. Die Dauer der Induktionsphase aus der beschleunigten Bewitterung, zu entnehmen aus Abbildung A.2, wird dabei ebenfalls um dem jeweiligen polymer-abhängigen Zeitraffungsfaktor korrigiert. Für PS ergibt sich so ein mit dem Zeitraffungsfaktor korrigierter Wert für die Induktionsphase in der beschleunigten Bewitterung (800 h) von einem Jahr. Eine Korrektur der Induktionsphase von PE (400 h) liefert einen Wert von 0,5 Jahren. Die Induktionsphase von PP (200 h) wird mit dem Zeitraffungsfaktor auf einen Wert von 0,4 Jahren korrigiert.

$$r_d = -\frac{dm}{dt} = k_d \cdot \rho \cdot A_s \quad (6.3)$$

$$-(m_d - m_0) = k_d \cdot \rho \cdot A_s \cdot (t_d - t_0) \quad (6.4)$$

$$m_d = m_0 - k_d \cdot \rho \cdot A_s \cdot t_d \quad (6.5)$$

$$t_d = \frac{m_0}{k_d \cdot \rho \cdot A_s} = \frac{V}{k_d \cdot A_s} \quad (6.6)$$

$$t_{d,\text{ges}}^n = \frac{V}{k_{\text{ges}}^n \cdot A_s} \quad (6.7)$$

$$t_{d,\text{lin}}^n = \frac{V}{k_{\text{lin}}^n \cdot A_s} + t_{\text{Induktionsphase}}^n \quad (6.8)$$

In Abbildung 6.45 sind die errechneten Werte für die Degradation unterschiedliche Geometrien in Abhängigkeit des Polymertyps dargestellt. Unter Verwendung der vereinfachten und linearen Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeit ergibt sich ein genähertes Zeitfenster für den

Abbau unter natürlichen Bedingungen. Bedingt durch die Korrektur der linearen Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeit um die Induktionsphase ist der Wert für den Abbau einer PE-Folie und der Wert aus der linearen Anpassung des Gesamtzeitraums deckungsgleich. Für die PP-Folie führt die Korrektur zu einem höheren Wert im Vergleich zu dem des errechneten Gesamtzeitraums.

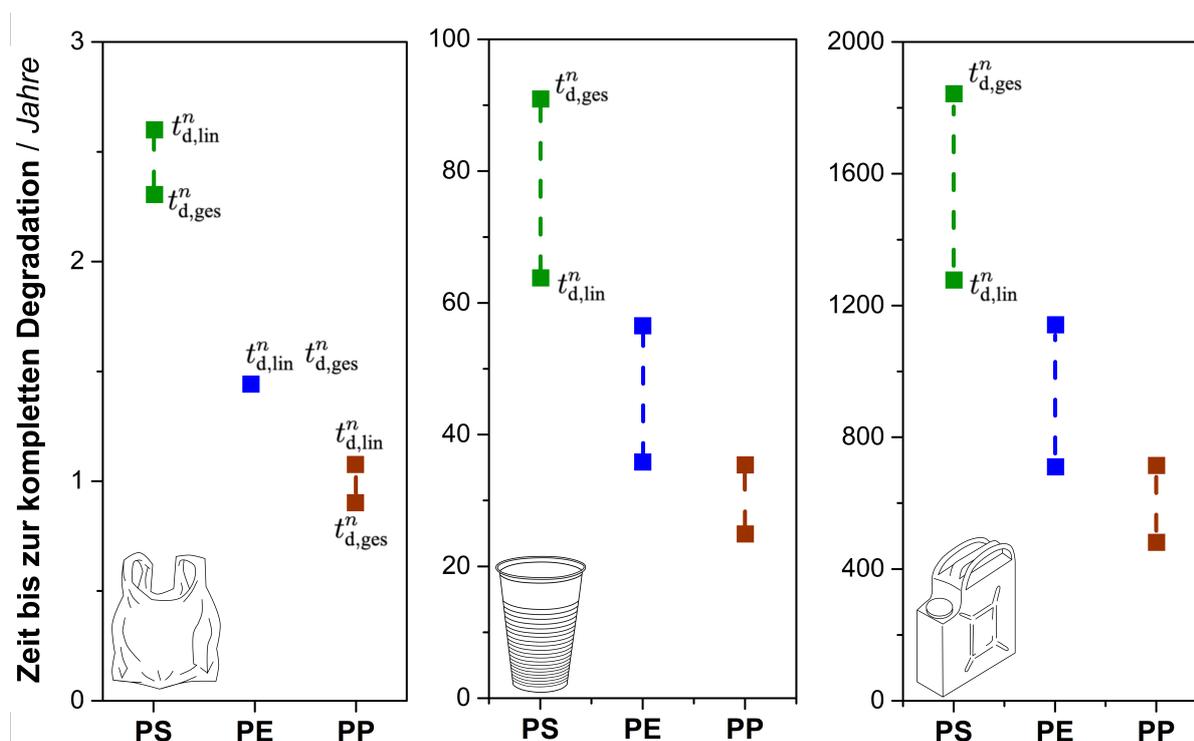


Abbildung 6.45 – Zeitfenster zur kompletten Degradation in Mikroplastik in Abhängigkeit des jeweiligen Polymertyps unter Verwendung der vereinfachten Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeit $t_{d,ges}^n$ im Gesamtzeitraum der Exposition und im linearen Bereich $t_{d,lin}^n$.

An dieser Stelle müssen allerdings auch die Grenzen der Extrapolation beachtet werden. Diese erfolgt unter der Annahme einer gleichbleibenden, spezifischen Oberfläche. Es ist aber davon auszugehen, dass die spezifische Oberfläche während der Degradation z.B. durch das Schrumpfen des Radius, abnimmt. Somit könnte die Verweilzeit signifikant beeinflusst werden. Dem entgegen steht die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch die Ausbildung von Mikrorissen und deren Wachstum in Probentiefe. Während der Degradation unter beschleunigten Bedingungen wurde ferner die lokale Änderung der Kristallinität durch Re-Organisation und Chemo-Kristallisation beobachtet. Die zeitliche Änderung der Dichte während der Degradation findet in

der Extrapolation keine Beachtung. Für die Extrapolation wird angenommen, dass die kristalline Phase eine ähnliche Degradationsgeschwindigkeit aufweist wie die amorphe.

Abseits der diskutierten Grenzen zeigen die Ergebnisse der Extrapolation deutlich die Abhängigkeit des Degradationsverhaltens von den materialseitigen Einflussfaktoren Geometrie sowie chemischer und physikalischer Struktur. Während die Plastiktüte mit zweidimensionaler, einfach Geometrie aufgrund der hohen A_s in unter einem Jahr degradieren könnte, ist die Verweilzeit des Kunststofftanks um drei bis vier Größenordnungen länger. Es wird zudem ersichtlich, dass der Polymertyp eine wesentliche Rolle bei der Degradation in der aufsteigenden Reihenfolge $PP > PE > PS$ einnimmt, wobei PP am schnellsten degradiert.

6.3.4 Teilzusammenfassung

Ziel des Kapitels war es, die Frage zur Verweildauer makroskopischer Geometrien aus den verwendeten Polymertypen PS, PE und PP bis zu einem vollständigen Abbau zu Mikroplastik unter natürlichen, abiotischen Bedingungen zu beantworten. Dazu wurden die gravimetrischen Messungen der beschleunigt-bewitterten Proben mit bekannter Geometrie herangezogen, um eine Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeit abzuschätzen. Diese wurde um den jeweiligen Zeitraffungsfaktor korrigiert und die Verweildauer bis zur vollständigen Degradation in Mikroplastik extrapoliert.

Alle Polymere zeigen über den Gesamtzeitraum der beschleunigten Exposition einen Masseverlust. Der Ausprägung des Effekts ist abhängig vom Polymertyp unterschiedlich stark und zeigt erst in späten Phasen der Degradation einen linearen Zusammenhang. Bezogen auf die Ausgangsmasse liegt der prozentuale Masseverlust für PS bei 2,7%. Am geringsten ist die Abnahme bei PE mit lediglich 1,4% und am ausgeprägtesten bei PP mit 7,0%, wobei hier nicht auszuschließen ist, dass neben der Polymerdegradation auch das Ausblühen der Additive für den hohen Gewichtsverlust verantwortlich ist. Aufgrund der physikalischen Struktur kommt es im Fall von PS noch vor Einsetzen der Mikrorissbildung zur einer messbaren Massezunahme durch die Einlagerung von Wassermolekülen, bevor der Degradationsprozess überwiegt.

Unter der Annahme einer gleichbleibenden spezifischen Oberfläche und Dichte kann eine Degradationsgeschwindigkeit im linearen und vereinfachten Gesamtbereich über den Masseverlust

berechnet werden. Eine Korrektur der Werte ergibt idealisierte Degradationsgeschwindigkeiten für den Abbau von PS, PE und PP unter natürlichen Bedingungen. Die Extrapolation der Werte unter Annahme von vereinfachten Geometrien bis zur kompletten Degradation resultiert in einem Zeitfenster, das je nach Polymertyp stark variiert. In allen Fällen haben die PS Produkte die längste Verweildauer unter natürlichen Bedingungen von bis zu 1850 Jahren, gefolgt von den Geometrien aus PE. Die schnellste Degradation lässt sich für die Produkte aus dem teilkristallinen, additivierten PP extrapolieren.

Zur Plausibilitätsprüfung der errechneten Werte wurde für PP eine experimentelle Studie unter beschleunigten Bedingungen durchgeführt. Für eine PP-Folie (12 cm x 20 cm) des verwendeten Polymertyps mit einer Schichtdicke von 50 µm lässt sich für die Dauer bis zur kompletten Degradation ein Zeitfenster zwischen $t_{d,lin}^b = 467$ h (inklusive der 200 h aus der Induktionsphase) und $t_{d,ges}^b = 396$ h berechnen. Im Rahmen der Bewitterungsdauer von 400 h konnte die Fragmentierung der PP-Folien zwischen 200 und 400 h festgestellt werden. In Abbildung 6.46 sind Fragmente in Form von Meso- und Mikroplastik erkennbar.

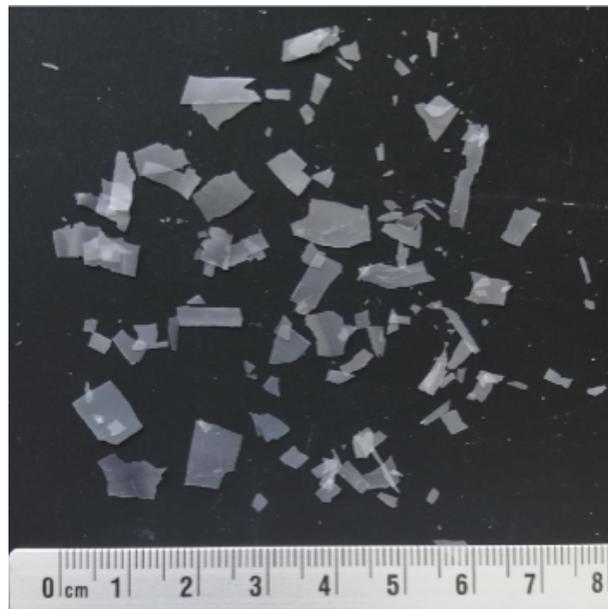


Abbildung 6.46 – Fragmentierung einer PP-Folie mit 50 µm Schichtdicke nach 400 h beschleunigter Bewitterung im Rahmen einer Plausibilitätsstudie.

6.4 Ableitung potentieller Vermeidungsstrategien

Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln legen dar, dass die Geschwindigkeit der Mikroplastikbildung unter abiotischen Bedingungen abhängig von den materialeitigen Eigenschaften eines Polymertyps, der Anwesenheit von Additiven sowie der Bauteilgeometrie ist. Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen, sollen nachfolgend potentielle Vermeidungsstrategien zur Reduzierung der Mikroplastikbelastung unter abiotischen Bedingungen abgeleitet werden. Grundsätzlich zeigen die Ergebnisse der Arbeit, dass die Bildung von Mikroplastik unvermeidbar ist. Im Laufe ihrer Existenz werden alle Polymere, unabhängig einer potentiellen Fähigkeit zur Bioabbaubarkeit, unter abiotischen Bedingungen die Mikroplastikbildungsphase durchlaufen.

Generell beweist der amorphe Polymertyp aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur und geringen Mobilität der Polymerketten eine höhere Stabilität gegenüber Risswachstum und Koaleszenz. Entsprechend ist die Diffusion und Degradation in die Tiefe der Probe hinein limitiert in Kombination mit einer geringen Degradationsrate. Um die Rissausbreitung und Degradation zu hemmen, wird das Zurückgreifen auf **amorphe Polymertypen für die Außenanwendung und in Einwegprodukten** empfohlen, um die Mikroplastikbelastung in der Umwelt zu verzögern und dementsprechend zu reduzieren. Dabei muss allerdings die Anfälligkeit gegenüber Säuren und Laugen beachtet und abgewogen werden. Andernfalls könnte auch das Kristallisationsverhalten teilkristalliner Polymere mit Hilfe geeigneter Additive unterdrückt oder verzögert werden.

Ferner belegt die exemplarische Untersuchung an PP den Einfluss von Additiven auf das Degradationsverhalten. Für Polymerbauteile, die der abiotischer Bewitterung ausgesetzt sind, kann daher die **gezielte Additivierung mit geeigneten Stabilisatoren für eine Verzögerung des Einsetzens der Mikroplastikbildung** durch Verwitterung sorgen. Unter Berücksichtigung der Lebensdauer sollten diese Bauteile noch vor dem Einsetzen der Additiv-Inaktivität entsorgt werden, um eine Freisetzung oxidiertes Additivspezies in die Umwelt zu vermeiden.

Die gezielte Einstellung des Degradationsverhaltens durch Additivierung kann weiterhin zur Reduzierung der Mikroplastik-Belastung in der Umwelt genutzt werden. Ein Großteil der Kunststoffartikel in der Umwelt gehören in die Kategorie des Verpackungsmaterials, dessen Hauptan-

teil wiederum Polymerfolien darstellen. Die Bildung von Mikroplastik findet ausgehend von den Oberflächen statt. Durch **die Optimierung des Produktdesign im Mehrschichtaufbau** im Hinblick auf die Mikroplastikbildungsrate der Einzelkomponenten kann die Belastung durch Mikroplastik in natürlichen Umgebungen reduzieren. Die Einbettung von wasserlöslichen bzw. bioabbaubaren Einzelschichten in den Mehrschichtaufbau verringert die Menge an bioresistenten Partikeln in der Umwelt. Der Abbau der der UV-Strahlung ausgesetzten Randschichten kann mit Hilfe von geeigneten Additiven zeitlich verzögert stattfinden und reduziert damit die temporäre Belastung durch Mikroplastik in der Umwelt. Gegenstand zukünftiger Studien soll daher die Untersuchung des Effekts lokaler Additivierung von Mehrschichtsystemen während der seitenselektiven Bewitterung unter künstlichen und natürlichen Bedingungen zur Ableitung geeigneter Materiallösungen sein.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, ein grundlegendes Verständnis für die Bildung von Mikroplastik unter natürliche, abiotischen Umweltbedingungen zu erarbeiten und die zugrundeliegenden Degradationsmechanismen auf makro- und mikroskopischen Längenskalen in Abhängigkeit der chemischen und physikalischen Polymerstruktur aufzuklären. Die erarbeiteten Mechanismen dienten zur Aufstellung von phänomenologischen Modellen. Der Fokus dieser Arbeit lag auf der künstlich-beschleunigten und natürlichen Exposition kommerzieller Polymertypen, die sich hinsichtlich ihrer strukturellen Komplexität fortlaufend steigerten. PS diente als Modellsystem für amorphe Polymere, während PE die Klasse der teilkristallinen Polymere darstellte. Um neben den strukturellen Unterschieden den Einfluss von Polymeradditiven herauszuarbeiten, wurde zusätzlich exemplarisch ein additiver PP Typ untersucht. Als Basis für die Modellbildung und Verifizierung analog ablaufenden Prozesse unter beschleunigten und natürlichen Bedingungen wurden ausgiebige morphologische, chemische und mechanische Charakterisierung auf allumfassenden Längenskalen durchgeführt. Aus den entwickelten Erkenntnissen sollten mögliche Vermeidungsstrategien abgeleitet werden.

Zu Beginn erfolgte die Exposition von PS, PE und PP unter künstlich-beschleunigten Bedingungen in einer Bewitterungskammer. Für jeden Polymertyp wurden Proben zu einem definierten Expositionsintervall zwischen 0 und 3200 h entnommen und anschließend hinsichtlich der Morphologie und der Entwicklung von Oberflächendefekten sowie der oberflächlichen und tiefenabhängigen Degradation in Abhängigkeit der Expositionsdauer analysiert. Für die teilkristallinen Polymere PE und PP wurde zusätzlich die mikrostrukturelle Ordnung der Oberfläche untersucht. Simultan begann im August 2021 die Exposition unter natürlichen Bedingungen auf Dachständen der Universität in einem Langzeitexperiment bis zu einer Gesamtdauer von 1,5 Jahren.

Die umfassende Analyse des Degradationsprozesse unter künstlicher Bewitterung zeigt den Einfluss struktureller Unterschiede der einzelnen Kunststoffarten. Die fortschreitende Kettenspaltung in Folge von Photodegradation initiiert die Mikrorissbildung an der Oberfläche. In allen

Fällen korreliert die Rissbildung mit der Unterschreitung eines kritischen Wertes des Molekulargewichts für das effektive Verschlaufen von Polymerketten. Der Effekt kann durch eine starke Änderung der mikrostrukturellen Ordnung wie im Fall von teilkristallinem, additivierten PP verstärkt werden. Die signifikante Erhöhung der Gesamtkristallinität innerhalb eines kurzen Expositionszeitraums führt zu einer Erhöhung der inneren Spannungszustände und fördert damit die Bildung von Mikrorissen. Generell sind externe Einflüsse wie die Sauerstoffdiffusion, die vor allem den Degradationsfortschritt in Probentiefe beeinflussen, abhängig von der Glasübergangstemperatur und folglich von der Mobilität der Polymerketten. Aufgrund der geringen Mobilität der PS-Polymerketten wird der Degradationsfortschritt von der limitierten Sauerstoffdiffusion bestimmt, während Re-Organisation und Chemo-Kristallisation in den teilkristallinen Polymeren den Fortschritt in Probentiefe fördern. Im Hinblick auf das Degradationsverhalten wird für amorphes PS ein zweistufiges Degradationsmodell aufgestellt, in welchem der Abbau des Molekulargewichts der treibende Faktor ist. Für teilkristallines PE und PP werden drei Stufen identifiziert, die zusätzlich zum Molekulargewicht maßgeblich von dem Kristallisationsgrad und der zugehörigen Lamellendicke bestimmt werden. Exemplarische Untersuchungen des additivierten PP zeigen die Einflussnahme von Additiven auf das Degradationsverhalten. Auch wenn die Antioxidantien den Abbau in frühen Phasen der Degradation verzögern, ist eine Auskreidung des abreagierten Additivs in späteren Phasen der Degradation in Form von Mikroplastik möglich. Das Eintreten der Mikroplastikbildung erfolgt je nach Polymertyp während unterschiedlicher Stufen der Degradation. In allen Fällen wird die Abtragung von Mikroplastik an der Oberfläche beobachtet.

Die Verifizierung der Ergebnisse unter beschleunigter Bewitterung erfolgte durch eine Gegenüberstellung der morphologischen, chemischen und mechanischen Analyse mit den natürlich exponierten Proben aus der Freibewitterung. Die ablaufenden Degradationsmechanismen zeigen für alle Polymertypen eine hohe Analogie. Wie in der künstlichen Bewitterung kann erwartungsgemäß die Abnahme des Molekulargewichts in Folge der photoinitierten Kettenspaltung beobachtet werden, wobei der Fortschritt des Abbaus während der natürlichen Exposition unterschiedlich stark in Abhängigkeit des Polymertyps ausgeprägt ist. Die Defekt- und Mikrorissbildung gleicht in allen Fällen den künstlich bewitterter Oberflächen, wobei für das säureempfindliche PS zusätzlich der Effekt von saurem Regen in Form von Ätzgruben ersichtlich wird. Durch

die Gegenüberstellung des Fortschritts der Bruchdehnung werden Zeitraffungsfaktoren von 11, 12 und 20 für PS, PE bzw. PP ermittelt. Obwohl alle Polymere der selben Strahlungsdauer und -intensität ausgesetzt waren, werden unterschiedliche Zeitraffungsfaktoren ermittelt. Dies ist auf eine variierende Sensitivität gegenüber UV-Strahlung und Temperatur zurückzuführen, basierend auf den strukturellen Unterschieden der Polymertypen.

Zur Verknüpfung von Degradation und Mikroplastikbildung wird durch die Bestimmung der Gewichtsdivergenz während der beschleunigten Bewitterung eine Oberflächen-Degradationsgeschwindigkeit nach Chamas et al. [26] für alle Polymere durch den Gewichtsverlust in Abhängigkeit der Zeit berechnet und um die jeweiligen Zeitraffungsfaktoren korrigiert. Der Masseverlust über die Zeit folgt in den Phasen der Mikroplastikbildung während der Degradation einer linearen Abhängigkeit. Mit einem prozentualen Verlust von 7,0% über 3200 h künstlicher Exposition fiel der Masseverlust in Fall von PP am stärksten aus, gefolgt von PS und PE mit 2,7% bzw. 1,4%. Unter der Annahme vereinfachter Geometrien können unter Zuhilfenahme der Degradationsgeschwindigkeiten genäherte Zeitfenster bis zur vollständigen Degradation zu Mikroplastik errechnet werden. Die Zeitfenster geben eine Abschätzung zur Verweildauer von makroskopischen Plastikabfällen in der Umwelt unter natürlichen, abiotischen Bedingungen wieder. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es während des Abbaus unter abiotischen Bedingungen auch zur Bildung von löslichen und volatilen Produkten kommt, welche zu einem Masseverlust führen. Dennoch ist anzunehmen, dass alle Polymere im Laufe der Exposition die Mikroplastik-Bildungsphase durchlaufen. Das Modell der Extrapolation ist stark vereinfacht und berücksichtigt keine Änderungen der spezifischen Oberfläche durch die Mikrorissbildung und der Dichte durch Re-Organisation und Chemo-Kristallisation. Die Ergebnisse liefern dennoch ein plausibles Zeitfenster für die vollständige Degradation zu Mikroplastik, was mit Hilfe einer Plausibilitätsstudie unterstrichen werden konnte. Zusätzlich konnten die Geschwindigkeiten der Degradation mit den strukturellen Merkmale der Polymertypen korreliert werden.

7.2 Summary

The aim of the work was to develop a fundamental understanding of the formation of microplastics under natural, abiotic environmental conditions and to elucidate the underlying degradation

mechanisms on macro- and microscopic length scales depending on the chemical and physical polymer structure. The elaborated mechanisms were used to establish phenomenological degradation models. The focus of this work was on the artificially-accelerated and natural exposure of commercial polymer types that were continuously increasing in terms of structural complexity. PS served as a model system for amorphous polymers, while PE represented the class of semi-crystalline polymers. In order to work out the influence of polymer additives in addition to the structural differences, an additivated PP type was also investigated as an example. As a basis for modeling and verification of analogous processes under accelerated and natural conditions, extensive morphological, chemical and mechanical characterization was carried out on comprehensive length scales. Possible abatement strategies will be derived from the developed findings.

Initially, PS, PE and PP were exposed to artificially-accelerated conditions in a weathering chamber. For each polymer type, samples were taken at a defined exposure interval between 0 and 3200 h and subsequently analyzed with respect to morphology and the development of surface defects as well as surface and depth-dependent degradation as a function of exposure duration. For the semi-crystalline polymers PE and PP, the microstructural ordering of the surface was additionally investigated. Simultaneously, exposure under natural conditions on roof stands of the university started in August 2021 in a long-term experiment up to a total duration of 1.5 years.

The comprehensive analysis of the degradation process under artificial weathering shows the influence of structural differences of the individual plastic types. Progressive chain scission due to photodegradation initiates microcrack formation at the surface. In all cases, crack formation correlates with falling below a critical value of molecular weight for the effective entanglement of polymer chains. The effect can be enhanced by an intense change in microstructural order as in the case of semi-crystalline additivated PP. The significant increase of the total crystallinity within a short exposure period leads to an increase in the internal stress states and thus promotes the formation of microcracks. In general, external influences such as oxygen diffusion, mainly affect the degradation progress at specimen depth, depending on the glass transition temperature and consequently on the mobility of the polymer chains. Due to the low mobility of the PS polymer chains, the degradation progress is governed by limited oxygen diffusion. In

contrast, re-organization and chemo-crystallization in the semi-crystalline polymers promote progress in sample depth. With respect to degradation behavior, a two-stage degradation model is established for amorphous PS, in which molecular weight degradation is the driving factor. For semi-crystalline PE and PP, three stages are identified which, in addition to the molecular weight, are largely determined by the degree of crystallization and the associated lamella thickness. Exemplary investigations of the additivated PP show the influence of additives on the degradation behavior. Even if the antioxidants delay the degradation in the early phases of the degradation, precipitation of the reacted additive in later phases of the degradation in the form of microplastics is possible. The onset of microplastic formation occurs during different stages of degradation, depending on the polymer type. In all cases, the removal of microplastics at the surface is observed.

The verification of the results under accelerated weathering was obtained by comparing the morphological, chemical, and mechanical analysis with the naturally exposed samples from outdoor weathering. The degradation mechanisms taking place show a high degree of analogy for all polymer types. As in artificial weathering, the decrease in molecular weight as a result of photoinitiated chain scission can be observed, as expected, although the progress of degradation during natural exposure varies depending on the polymer type. In all cases, the defect and microcrack formation resembles that of artificially weathered surfaces, although for the acid sensitive PS, the effect of acid rain in the form of etch pits is also evident. By comparing the progress of elongation at break, time-lapse factors of 11, 12, and 20 are obtained for PS, PE, and PP, respectively. Although all polymers were exposed to the same radiation duration and intensity, different time-lapse factors are obtained. This is due to varying sensitivity to UV radiation and temperature, based on the structural differences of the polymer types.

To link degradation and microplastic formation, a surface degradation rate according to Chamas et al. [26] is calculated by determining the weight difference during accelerated weathering for all polymers by the weight loss as a function of time and corrected for the respective time-lapse factors. The weight loss over time follows the phases of microplastic formation during the degradation of linear dependence. With a percentage loss of 7.0% over 3200 h of artificial exposure, the mass loss was highest in the case of PP, followed by PS and PE with 2.7% and 1.4%, respectively. Assuming simplified geometries, approximate time windows for the com-

plete degradation into microplastics can be calculated using the degradation rates. The time windows provide an estimate of the residence time of macroscopic plastic debris in the environment under natural, abiotic conditions. It cannot be excluded that during degradation under abiotic conditions, there is also the formation of soluble and volatile products, which lead to a loss of mass. Nevertheless, it can be assumed that all polymers pass through the microplastic formation phase in the course of exposure. The extrapolation model is highly simplified and does not account for changes in specific surface area due to microcrack formation and density due to re-organization and chemo-crystallization. Nevertheless, the results provide a plausible time window for the complete degradation into microplastics, which could be underlined by a plausibility study. In addition, the rates of degradation could be correlated with the structural features of the polymer types.

7.3 Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschränkte sich auf die Herausarbeitung grundlegender Mechanismen zur Bildung von Mikroplastik in einfachen Systemen hinsichtlich materialeitiger und geometrischer Aspekte. Die Untersuchung der Entstehung von Mikroplastik in der Umwelt stellt nach wie vor ein hochaktuelles und junges Forschungsfeld dar, das auf die Aufklärung zentraler Fragestellungen im Hinblick auf komplexere, realistischere Szenarien drängt, um die offene Fragestellung zur Toxizität sekundärer Mikroplastikpartikel zu beantworten und mögliche Lösungsansätze in der näheren Zukunft zur Reduzierung der Mikroplastikbelastung etablieren. Aufgrund der starken UV-Abhängigkeit des Degradationsverhaltens ist im Zuge des Klimawandels von einer zukünftigen Verschlechterung der derzeitigen Situation auszugehen.

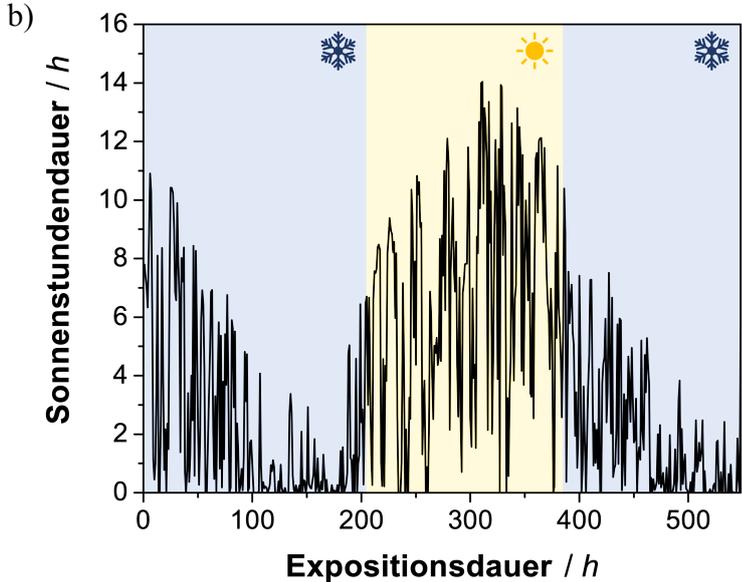
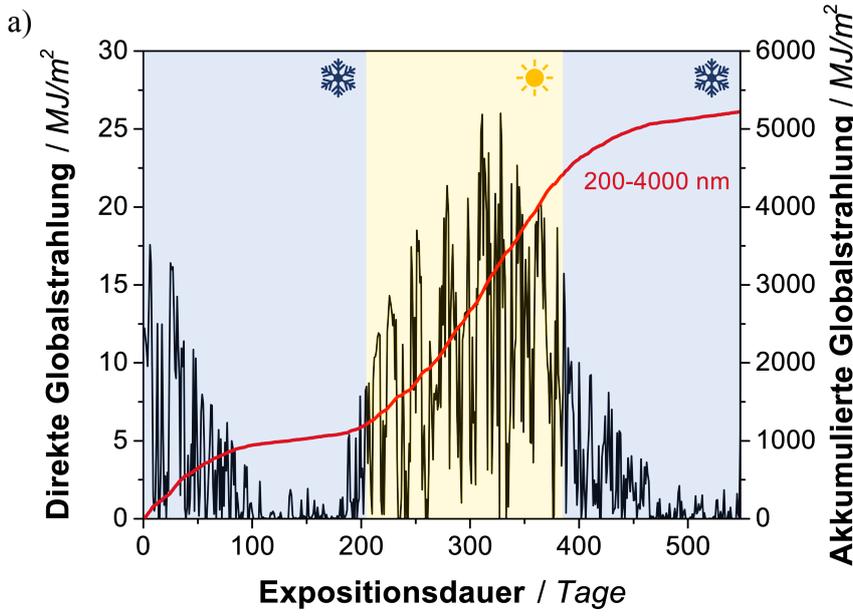
In künftigen Studien sollte der Fokus auf die Untersuchung des Einfluss von Polymeradditiven gelegt werden. Der in dieser Arbeit betrachtete PP Typ zeigt die Ausbildung einer stabilen Induktionsphase vor dem Einbruch mechanischer und chemischer Eigenschaften. Durch selektive Additivierung kann das Degradationsverhalten und -geschwindigkeit gezielt eingestellt und der Endanwendung in natürlichen Habitaten angepasst werden. Zur Beantwortung der Fragestellung hinsichtlich Toxizität sekundärer Mikroplastikpartikel ist die Untersuchung zur Abreaktion und

Migration sowie Freisetzung der Additive während der Degradation bspw. mittels Kernspinresonanzspektroskopie oder Massenspektrometrie von zentraler Bedeutung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen die Zuverlässigkeit der Ergebnisse aus der künstlichen Bewitterung im Vergleich zu den natürlich ablaufenden Prozesse und ermöglichten die Berechnung eines Zeitraffungsfaktors in Abhängigkeit des Materials. Diese Information wurde genutzt, um mit Hilfe des gravimetrischen Gewichtsverlusts ein simples Modell zur Extrapolation der Verweilzeit unter natürlichen, abiotischen Bedingungen aufzustellen. Da die Gewichtsabnahme von Beginn keinen linearen Zusammenhang aufzeigt, wäre zukünftig eine Verfeinerung des Modells notwendig, um Degradationsraten innerhalb der Intervalle der Stufen-Modelle zu berechnen. Weiterhin könnte die Verfeinerung des Modells die Änderung der Dichte und spezifischen Oberfläche beachten für eine präzisere Bestimmung der Verweilzeiten bis zur kompletten Degradation unter natürlichen Bedingungen.

Anhang A.

Abbildungen



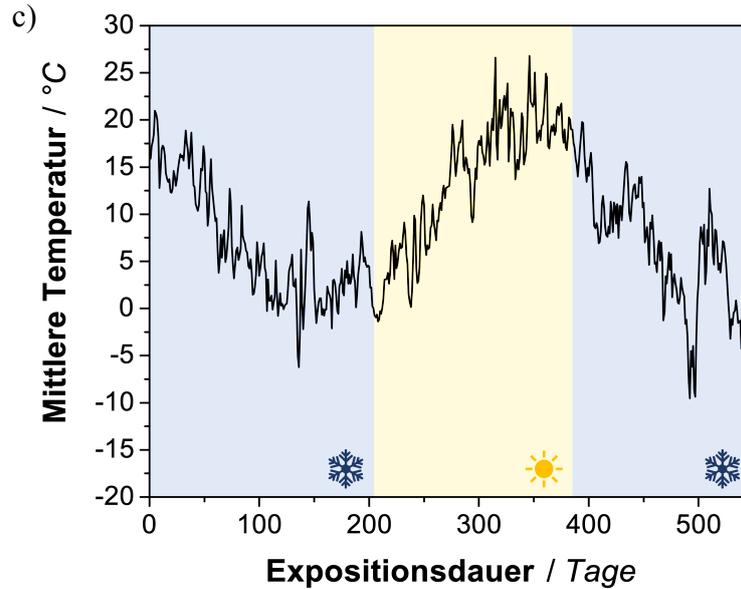
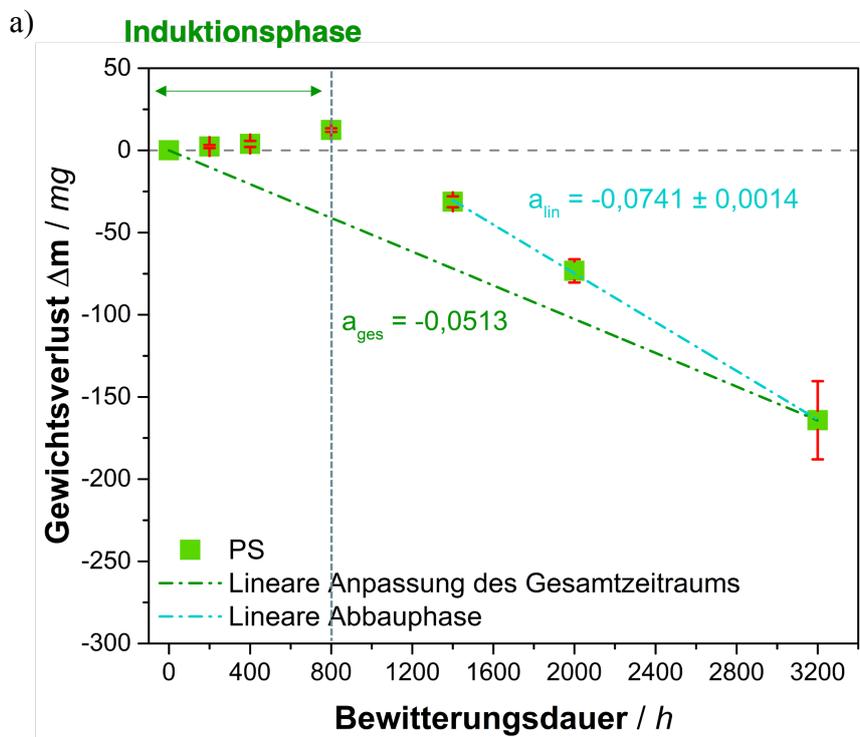


Abbildung A.1 – Tagesmittelwerte für die a) Globalstrahlung inklusive der aufsummierten Tageswerte für den Wellenlängenbereich von 200 bis 4000 nm, b) Temperatur und c) Sonnenstundendauer während der natürlichen Exposition auf den Dachständen der Universität Bayreuth, Bayern, von August 2021 bis Februar 2023 in den Winter- (September bis Februar, blau) und Sommermonaten (März bis August, gelb).



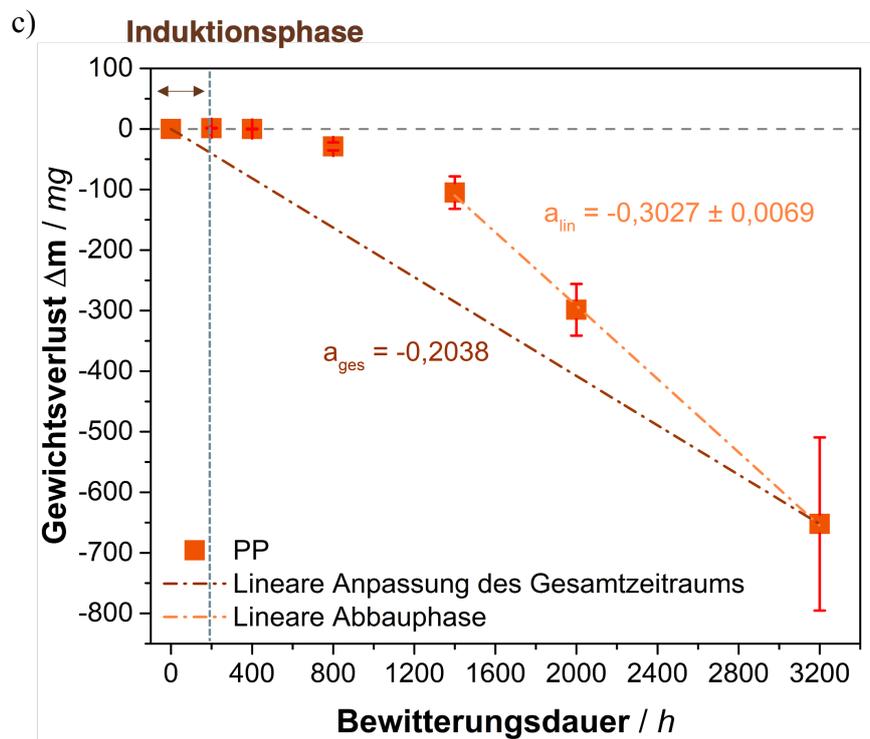
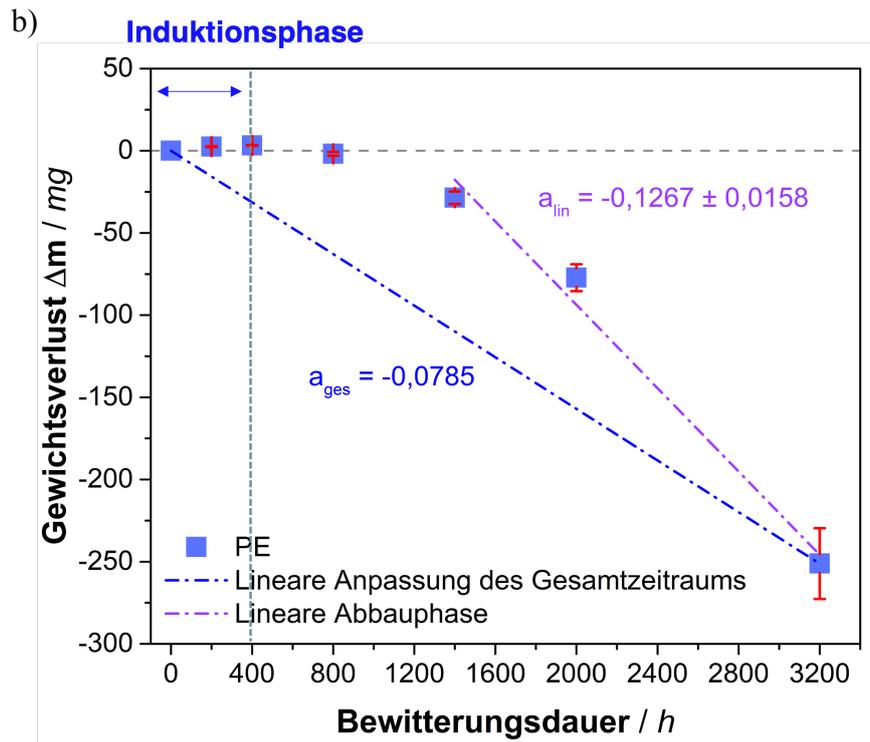


Abbildung A.2 – Lineare Anpassung für den Gewichtsverlust von a) PS, b) PE und c) PP vereinfacht mit a_{ges} über den Gesamtzeitraum der Bewitterung von 0-3200 h und mit a_{lin} im Zeitraum der linearen Massenabnahme von 1400-3200 h und Induktionsphase.

Anhang B.

Tabellen

Tabelle B.1 – Zahlenwerte für M_n , M_w und \bar{D} in Abhängigkeit der Bewitterungsdauer.

	M_n / g/mol	M_w / g/mol	\bar{D}
PS 0 h	113504	259267	2,3
PS 200 h	87300	228500	2,6
PS 400 h	62500	197500	3,2
PS 800 h	35000	161300	4,6
PS 1400 h	27400	141200	5,1
PS 2000 h	27100	142300	5,2
PS 3200 h, 0-1 mm	18000	112100	6,2
PS 3200 h, 1-2 mm	34100	167800	4,9
PS 3200 h, 2-3 mm	55690	213600	3,8
PS 2000 h, außen	98600	287100	2,9
PS 8760 h, außen	37500	156100	4,2
PS 13140 h, außen	32900	146100	4,4
PE 0 h	29600	249200	8,4
PE 200 h	24900	442300	17,7
PE 400 h	20800	285700	13,7
PE 800 h	9200	97300	10,6
PE 1400 h	8200	74200	9,1
PE 2000 h	5800	65400	11,2
PE 3200 h, 0-1 mm	3700	23900	6,4
PE 3200 h, 1-2 mm	16500	695300	42,0
PE 3200 h, 2-3 mm	14100	442000	31,4
PE 2000 h, außen	19800	527800	26,7
PE 8760 h, außen	10000	333100	33,2
PE 13140 h, außen	9500	190800	20,0
PP 0 h	78300	777700	9,9
PP 200 h	64700	591400	9,1
PP 400 h	10500	39500	3,8
PP 800 h	5600	18000	3,2
PP 1400 h	6500	37800	5,8
PP 2000 h	2900	9900	3,4
PP 3200 h, 0-1 mm	2500	6900	2,8
PP 3200 h, 1-2 mm	9800	27600	2,8
PP 3200 h, 2-3 mm	53700	354100	6,6
PP 2000 h, außen	60500	557700	9,2
PP 8760 h, außen	6990	29800	4,3
PP 13140 h, außen	4500	12500	2,7

Literaturverzeichnis

- [1] J. Soares, I. Miguel, C. Venâncio, I. Lopes, and M. Oliveira, *Public views on plastic pollution: Knowledge, perceived impacts, and pro-environmental behaviours*, Journal of hazardous materials **412**, 125227 (2021).
- [2] T. D. Nielsen, J. Hasselbalch, K. Holmberg, and J. Stripple, *Politics and the plastic crisis: A review throughout the plastic life cycle*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment **9**, e360 (2020).
- [3] B. Tajeddin and M. Arabkhedri, *Polymers and food packaging*, in *Polymer science and innovative applications*, pages 525–543, Elsevier, 2020.
- [4] M. F. Maitz, *Applications of synthetic polymers in clinical medicine*, Biosurface and Biotribology **1**, 161 (2015).
- [5] C. Li, J. M. Mogollón, A. Tukker, J. Dong, D. von Terzi, C. Zhang, and B. Steubing, *Future material requirements for global sustainable offshore wind energy development*, Renewable and Sustainable Energy Reviews **164**, 112603 (2022).
- [6] P. Gupta, B. Toksha, B. Patel, Y. Rushiya, P. Das, and M. Rahaman, *Recent developments and research avenues for polymers in electric vehicles*, The Chemical Record **22**, e202200186 (2022).
- [7] Y. Chen, A. K. Awasthi, F. Wei, Q. Tan, and J. Li, *Single-use plastics: Production, usage, disposal, and adverse impacts*, Science of the total environment **752**, 141772 (2021).
- [8] L. Lebreton and A. Andrady, *Future scenarios of global plastic waste generation and disposal*, Palgrave Communications **5**, 1 (2019).
- [9] M. MacLeod, H. P. H. Arp, M. B. Tekman, and A. Jahnke, *The global threat from plastic pollution*, Science **373**, 61 (2021).
- [10] H. Li et al., *Expanding plastics recycling technologies: chemical aspects, technology status and challenges*, Green Chemistry (2022).

- [11] S. B. Borrelle et al., *Predicted growth in plastic waste exceeds efforts to mitigate plastic pollution*, *Science* **369**, 1515 (2020).
- [12] W. W. Lau et al., *Evaluating scenarios toward zero plastic pollution*, *Science* **369**, 1455 (2020).
- [13] R. Thompson, C. Moore, A. Andrady, M. Gregory, H. Takada, and S. Weisberg, *New directions in plastic debris*, *Science* **310**, 1117 (2005).
- [14] K. L. Law and R. C. Thompson, *Microplastics in the seas*, *Science* **345**, 144 (2014).
- [15] Y. Mato, T. Isobe, H. Takada, H. Kanehiro, C. Ohtake, and T. Kaminuma, *Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment*, *Environmental science & technology* **35**, 318 (2001).
- [16] D. K. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, and M. Barlaz, *Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments*, *Philosophical transactions of the royal society B: biological sciences* **364**, 1985 (2009).
- [17] R. C. Thompson et al., *Lost at Sea: Where Is All the Plastic?*, *Science* **304**, 838 (2004).
- [18] L. Lebreton, M. Egger, and B. Slat, *A global mass budget for positively buoyant macroplastic debris in the ocean*, *Scientific reports* **9**, 1 (2019).
- [19] W. C. Li, H. Tse, and L. Fok, *Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects*, *Science of the total environment* **566**, 333 (2016).
- [20] M. Lohmann, *Mikroplastik in der öffentlichen Wahrnehmung*, url: <https://www.bfr.bund.de/cm/343/mikroplastik-in-der-oeffentlichen-wahrnehmung.pdf>, 2018.
- [21] F. Qin, J. Du, J. Gao, G. Liu, Y. Song, A. Yang, H. Wang, Y. Ding, and Q. Wang, *Bibliometric profile of global microplastics research from 2004 to 2019*, *International Journal of Environmental Research and Public Health* **17**, 5639 (2020).

- [22] U. Rozman and G. Kalčíková, *Seeking for a perfect (non-spherical) microplastic particle—The most comprehensive review on microplastic laboratory research*, Journal of Hazardous Materials **424**, 127529 (2022).
- [23] M. Fava, *Ocean plastic pollution an overview: data and statistics*, url: <https://oceanliteracy.unesco.org/plastic-pollution-ocean/>, 2022.
- [24] WWF, *The lifecycle of plastics*, url: <https://www.wwf.org.au/news/blogs/the-lifecycle-of-plastics>, 2021.
- [25] J. N. Hahladakis, C. A. Velis, R. Weber, E. Iacovidou, and P. Purnell, *An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling*, Journal of hazardous materials **344**, 179 (2018).
- [26] A. Chamas, H. Moon, J. Zheng, Y. Qiu, T. Tabassum, J. H. Jang, M. Abu-Omar, S. L. Scott, and S. Suh, *Degradation rates of plastics in the environment*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering **8**, 3494 (2020).
- [27] *Plastics—the facts 2022*, Plastic Europe (2022).
- [28] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, *Production, use, and fate of all plastics ever made*, Science advances **3**, e1700782 (2017).
- [29] R. Geyer, B. Kuczenski, T. Zink, and A. Henderson, *Common misconceptions about recycling*, Journal of Industrial Ecology **20**, 1010 (2016).
- [30] R. Francis, *Recycling of polymers: methods, characterization and applications*, John Wiley & Sons, 2016.
- [31] J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, and K. L. Law, *Plastic waste inputs from land into the ocean*, Science **347**, 768 (2015).
- [32] J. G. Derraik, *The pollution of the marine environment by plastic debris: a review*, Marine pollution bulletin **44**, 842 (2002).

- [33] M. Eriksen, L. C. Lebreton, H. S. Carson, M. Thiel, C. J. Moore, J. C. Borerro, F. Galgani, P. G. Ryan, and J. Reisser, *Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea*, PloS one **9**, e111913 (2014).
- [34] E. Van Sebille, C. Wilcox, L. Lebreton, N. Maximenko, B. D. Hardesty, J. A. Van Franeker, M. Eriksen, D. Siegel, F. Galgani, and K. L. Law, *A global inventory of small floating plastic debris*, Environmental Research Letters **10**, 124006 (2015).
- [35] A. A. Koelmans, M. Kooi, K. L. Law, and E. Van Sebille, *All is not lost: deriving a top-down mass budget of plastic at sea*, Environmental Research Letters **12**, 114028 (2017).
- [36] A. L. Andrady, *The plastic in microplastics: A review*, Marine pollution bulletin **119**, 12 (2017).
- [37] C. G. Avio, S. Gorbi, and F. Regoli, *Plastics and microplastics in the oceans: from emerging pollutants to emerged threat*, Marine environmental research **128**, 2 (2017).
- [38] C. Schmid, L. Cozzarini, and E. Zambello, *Microplastic's story*, Marine Pollution Bulletin , 111820 (2020).
- [39] C. Arthur, J. E. Baker, and H. A. Bamford, *Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris, September 9-11, 2008, University of Washington Tacoma, Tacoma, WA, USA*, (2009).
- [40] A. A. Koelmans, E. Besseling, and W. J. Shim, *Nanoplastics in the aquatic environment. Critical review*, Marine anthropogenic litter , 325 (2015).
- [41] C. J. Moore, *Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing, long-term threat*, Environmental research **108**, 131 (2008).
- [42] M. Wagner et al., *Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know*, Environmental Sciences Europe **26**, 1 (2014).
- [43] N. B. Hartmann, T. Hüffer, R. C. Thompson, M. Hassellöv, A. Verschoor, A. E. Daugaard, S. Rist, T. Karlsson, N. Brennholt, M. Cole, M. P. Herrling, M. C. Hess, N. P. Ivleva, A. L. Lusher, and M. Wagner, *Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a*

- Definition and Categorization Framework for Plastic Debris*, Environmental Science & Technology **53**, 1039 (2019).
- [44] N. Weithmann, J. N. Möller, M. G. Löder, S. Piehl, C. Laforsch, and R. Freitag, *Organic fertilizer as a vehicle for the entry of microplastic into the environment*, Science advances **4**, eaap8060 (2018).
- [45] A. Fath, *Mikroplastik kompakt*, Springer, 2019.
- [46] J. C. Prata, *Microplastics in wastewater: state of the knowledge on sources, fate and solutions*, Marine pollution bulletin **129**, 262 (2018).
- [47] J.-Q. Jiang, *Occurrence of microplastics and its pollution in the environment: A review*, Sustainable production and consumption **13**, 16 (2018).
- [48] H. Golwala, X. Zhang, S. M. Iskander, and A. L. Smith, *Solid waste: An overlooked source of microplastics to the environment*, Science of the Total Environment **769**, 144581 (2021).
- [49] A. L. Andrady, *Microplastics in the marine environment*, Marine pollution bulletin **62**, 1596 (2011).
- [50] R. Dris, H. Imhof, W. Sanchez, J. Gasperi, F. Galgani, B. Tassin, and C. Laforsch, *Beyond the ocean: contamination of freshwater ecosystems with (micro-) plastic particles*, Environmental chemistry **12**, 539 (2015).
- [51] B. Xu et al., *Microplastics in the soil environment: occurrence, risks, interactions and fate—a review*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology **50**, 2175 (2020).
- [52] Z. Yuan, H.-X. Li, L. Lin, Y.-F. Pan, S. Liu, R. Hou, and X.-R. Xu, *Occurrence and human exposure risks of atmospheric microplastics: A review*, Gondwana Research (2022).
- [53] I. Peeken, S. Primpke, B. Beyer, J. Gütermann, C. Katlein, T. Krumpfen, M. Bergmann, L. Hehemann, and G. Gerdt, *Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic*, Nature communications **9**, 1 (2018).

- [54] S. Morét-Ferguson, K. L. Law, G. Proskurowski, E. K. Murphy, E. E. Peacock, and C. M. Reddy, *The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean*, *Marine Pollution Bulletin* **60**, 1873 (2010).
- [55] C. Xu, B. Zhang, C. Gu, C. Shen, S. Yin, M. Aamir, and F. Li, *Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment?*, *Journal of Hazardous Materials* **400**, 123228 (2020).
- [56] R. C. Thompson, C. J. Moore, F. S. Vom Saal, and S. H. Swan, *Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends*, *Philosophical transactions of the royal society B: biological sciences* **364**, 2153 (2009).
- [57] B. V. Kumar, L. A. Löschel, H. K. Imhof, M. G. Löder, and C. Laforsch, *Analysis of microplastics of a broad size range in commercially important mussels by combining FTIR and Raman spectroscopy approaches*, *Environmental Pollution* **269**, 116147 (2021).
- [58] E. Huerta Lwanga et al., *Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain*, *Scientific Reports* **7**, 1 (2017).
- [59] H. A. Leslie, M. J. Van Velzen, S. H. Brandsma, A. D. Vethaak, J. J. Garcia-Vallejo, and M. H. Lamoree, *Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood*, *Environment International* **163**, 107199 (2022).
- [60] T. S. Galloway, M. Cole, and C. Lewis, *Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem*, *Nature ecology & evolution* **1**, 1 (2017).
- [61] R. Bertling, J. Bertling, and M. Hiebel, *Mikroplastik – UMSICHT nimmt Stellung*, Umsicht positionspapiere, Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, 2015.
- [62] A. A. de Souza Machado, C. W. Lau, J. Till, W. Kloas, A. Lehmann, R. Becker, and M. C. Rillig, *Impacts of microplastics on the soil biophysical environment*, *Environmental science & technology* **52**, 9656 (2018).

- [63] Y. M. Lozano, T. Lehnert, L. T. Linck, A. Lehmann, and M. C. Rillig, *Microplastic shape, polymer type, and concentration affect soil properties and plant biomass*, *Frontiers in plant science* **12**, 169 (2021).
- [64] A. A. de Souza Machado, C. W. Lau, W. Kloas, J. Bergmann, J. B. Bachelier, E. Faltin, R. Becker, A. S. Görlich, and M. C. Rillig, *Microplastics can change soil properties and affect plant performance*, *Environmental science & technology* **53**, 6044 (2019).
- [65] M. Schwarzer et al., *Shape, size, and polymer dependent effects of microplastics on *Daphnia magna**, *Journal of Hazardous Materials* **426**, 128136 (2022).
- [66] H. K. Imhof, J. Rusek, M. Thiel, J. Wolinska, and C. Laforsch, *Do microplastic particles affect *Daphnia magna* at the morphological, life history and molecular level?*, *PloS one* **12**, e0187590 (2017).
- [67] T. Zhang, B. Jiang, Y. Xing, H. Ya, M. Lv, and X. Wang, *Current status of microplastics pollution in the aquatic environment, interaction with other pollutants, and effects on aquatic organisms*, *Environmental Science and Pollution Research* , 1 (2022).
- [68] K. D. Cox, G. A. Covernton, H. L. Davies, J. F. Dower, F. Juanes, and S. E. Dudas, *Human consumption of microplastics*, *Environmental science & technology* **53**, 7068 (2019).
- [69] K. D. Cox, G. A. Covernton, H. L. Davies, J. F. Dower, F. Juanes, and S. E. Dudas, *Correction to human consumption of microplastics*, *Environmental Science & Technology* **54**, 10974 (2020).
- [70] S. Wieland et al., *From properties to toxicity: comparing microplastics to other airborne microparticles*, *Journal of Hazardous Materials* , 128151 (2022).
- [71] O. Schmid and T. Stoeger, *Surface area is the biologically most effective dose metric for acute nanoparticle toxicity in the lung*, *Journal of Aerosol Science* **99**, 133 (2016).
- [72] A. Ramsperger et al., *Supposedly identical microplastic particles substantially differ in their material properties influencing particle-cell interactions and cellular responses*, *Journal of Hazardous Materials* **425**, 127961 (2022).

- [73] G. Gkoutselis, S. Rohrbach, J. Harjes, M. Obst, A. Brachmann, M. A. Horn, and G. Rambold, *Microplastics accumulate fungal pathogens in terrestrial ecosystems*, *Scientific reports* **11**, 1 (2021).
- [74] A. F. Ramsperger, A. C. Stellwag, A. Caspari, A. Fery, T. Lueders, H. Kress, M. G. Löder, and C. Laforsch, *Structural diversity in early-stage biofilm formation on microplastics depends on environmental medium and polymer properties*, *Water* **12**, 3216 (2020).
- [75] A. L. Andrady and B. Koongolla, *Degradation and Fragmentation of Microplastics*, *Plastics and the Ocean: Origin, Characterization, Fate, and Impacts*, 227 (2022).
- [76] M. P. Born and C. Brüll, *From model to nature—A review on the transferability of marine (micro-) plastic fragmentation studies*, *Science of The Total Environment*, 151389 (2021).
- [77] A. Pischedda, M. Tosin, and F. Degli-Innocenti, *Biodegradation of plastics in soil: The effect of temperature*, *Polymer Degradation and Stability* **170**, 109017 (2019).
- [78] S. S. Ali, T. Elsamahy, E. Koutra, M. Kornaros, M. El-Sheekh, E. A. Abdelkarim, D. Zhu, and J. Sun, *Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal*, *Science of The Total Environment* **771**, 144719 (2021).
- [79] P. L. Corcoran, *Degradation of microplastics in the environment*, in *Handbook of Microplastics in the Environment*, pages 531–542, Springer, 2022.
- [80] X. Yang, *Study on slamming pressure calculation formula of plunging breaking wave on sloping sea dike*, *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering* **9**, 439 (2017).
- [81] K. N. Fotopoulou and H. K. Karapanagioti, *Degradation of various plastics in the environment*, in *Hazardous chemicals associated with plastics in the marine environment*, pages 71–92, Springer, 2017.
- [82] B. Singh and N. Sharma, *Mechanistic implications of plastic degradation*, *Polymer degradation and stability* **93**, 561 (2008).

- [83] G. Wypych, *Handbook of UV degradation and stabilization*, Elsevier, 2020.
- [84] B. Gewert, M. M. Plassmann, and M. MacLeod, *Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment*, *Environmental science: processes & impacts* **17**, 1513 (2015).
- [85] G. W. Ehrenstein and S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen*, Hanser München, 2007.
- [86] P. Gijsman, G. Meijers, and G. Vitarelli, *Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate*, *Polymer Degradation and Stability* **65**, 433 (1999).
- [87] H. Zweifel, *Stabilization of polymeric materials*, springer science & business media, 2012.
- [88] G. Grause, M.-F. Chien, and C. Inoue, *Changes during the weathering of polyolefins*, *Polymer Degradation and Stability* **181**, 109364 (2020).
- [89] E. Castro-Aguirre, F. Iniguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, and R. Auras, *Poly (lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life*, *Advanced drug delivery reviews* **107**, 333 (2016).
- [90] L. Buxbaum, *The degradation of poly (ethylene terephthalate)*, *Angewandte Chemie International Edition in English* **7**, 182 (1968).
- [91] S. Li, *Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids*, *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials* **48**, 342 (1999).
- [92] L. Cai, J. Wang, J. Peng, Z. Wu, and X. Tan, *Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments*, *Science of the Total Environment* **628**, 740 (2018).

- [93] J.-D. Gu, *Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances*, International biodeterioration & biodegradation **52**, 69 (2003).
- [94] A. Kržan, *Biodegradable polymers and plastics*, Innovative Value Chain Development for Sustainable Plastics in Central Europe (PLASTiCE) (2012).
- [95] G. Swift, *Directions for environmentally biodegradable polymer research*, Accounts of Chemical research **26**, 105 (1993).
- [96] M. Sander, *Biodegradation of polymeric mulch films in agricultural soils: concepts, knowledge gaps, and future research directions*, Environmental science & technology **53**, 2304 (2019).
- [97] T. Menzel, S. Weigert, A. Gagsteiger, Y. Eich, S. Sittl, G. Papastavrou, H. Ruckdäschel, V. Altstädt, and B. Höcker, *Impact of enzymatic degradation on the material properties of poly (ethylene terephthalate)*, Polymers **13**, 3885 (2021).
- [98] D. Danso, J. Chow, and W. R. Streit, *Plastics: environmental and biotechnological perspectives on microbial degradation*, Applied and environmental microbiology **85**, e01095 (2019).
- [99] S. Ghatge, Y. Yang, J.-H. Ahn, and H.-G. Hur, *Biodegradation of polyethylene: a brief review*, Applied Biological Chemistry **63**, 1 (2020).
- [100] J. Yang, Y. Yang, W.-M. Wu, J. Zhao, and L. Jiang, *Evidence of polyethylene biodegradation by bacterial strains from the guts of plastic-eating waxworms*, Environmental science & technology **48**, 13776 (2014).
- [101] S.-S. Yang et al., *Biodegradation of polypropylene by yellow mealworms (*Tenebrio molitor*) and superworms (*Zophobas atratus*) via gut-microbe-dependent depolymerization*, Science of The Total Environment **756**, 144087 (2021).
- [102] Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, and S. Aiba, *Biodegradability of plastics*, International journal of molecular sciences **10**, 3722 (2009).

- [103] R. S. Devi, V. R. Kannan, K. Natarajan, D. Nivas, K. Kannan, S. Chandru, and A. R. Antony, *The role of microbes in plastic degradation*, *Environ. Waste Manage* **341**, 341 (2016).
- [104] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, and J.-E. Nava-Saucedo, *Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques—A review*, *Chemosphere* **73**, 429 (2008).
- [105] A. Sivan, *New perspectives in plastic biodegradation*, *Current opinion in biotechnology* **22**, 422 (2011).
- [106] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed, *Biological degradation of plastics: a comprehensive review*, *Biotechnology advances* **26**, 246 (2008).
- [107] C. Capone, L. Di Landro, F. Inzoli, M. Penco, and L. Sartore, *Thermal and mechanical degradation during polymer extrusion processing*, *Polymer Engineering & Science* **47**, 1813 (2007).
- [108] E. M. Gutman, *Mechanochemistry of solid surfaces*, World Scientific Publishing Company, 1994.
- [109] K. Zhang, A. H. Hamidian, A. Tubić, Y. Zhang, J. K. Fang, C. Wu, and P. K. Lam, *Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review*, *Environmental Pollution* **274**, 116554 (2021).
- [110] Y. K. Song, S. H. Hong, M. Jang, G. M. Han, S. W. Jung, and W. J. Shim, *Combined effects of UV exposure duration and mechanical abrasion on microplastic fragmentation by polymer type*, *Environmental science & technology* **51**, 4368 (2017).
- [111] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu, and J. De Bruijn, *Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects*, *Journal of Materials science* **29**, 569 (1994).
- [112] C. Sommer, J. Nguyen, T. Menzel, J. A. Prume, H. Ruckdäschel, and M. Koch, *Weathering-induced oxidation: An investigation of artificially aged polystyrene samples using Laser-induced Breakdown Spectroscopy*, *Polymer Testing* , 107623 (2022).

- [113] N. Meides, T. Menzel, B. Poetzschner, M. G. Löder, U. Mansfeld, P. Strohriegl, V. Altstaedt, and J. Senker, *Reconstructing the environmental degradation of polystyrene by accelerated weathering*, *Environmental Science & Technology* **55**, 7930 (2021).
- [114] T. Menzel et al., *Degradation of low-density polyethylene to nanoplastic particles by accelerated weathering*, *Science of the Total Environment* **826**, 154035 (2022).
- [115] J. Pospisil, J. Pilar, N. Billingham, A. Marek, Z. Horak, and S. Nespurek, *Factors affecting accelerated testing of polymer photostability*, *Polymer Degradation and Stability* **91**, 417 (2006).
- [116] S. Pongratz, *Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch*, Univ. Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, 2000.
- [117] D. Kockott, *Natural and artificial weathering of polymers*, *Polymer Degradation and Stability* **25**, 181 (1989).
- [118] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, and J. Verdu, *Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state*, *Journal of materials science* **43**, 6999 (2008).
- [119] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, and J. Verdu, *Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene*, *Polymer Degradation and Stability* **92**, 231 (2007).
- [120] H. Jellinek, *Polymer morphology and random chain scission*, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **14**, 1249 (1976).
- [121] A. K. Rodriguez, B. Mansoor, G. Ayoub, X. Colin, and A. A. Benzerga, *Effect of UV-aging on the mechanical and fracture behavior of low density polyethylene*, *Polymer Degradation and Stability* **180**, 109185 (2020).
- [122] K. Fouyer, O. Lavastre, and D. Rondeau, *Direct monitoring of the role played by a stabilizer in a solid sample of polymer using direct analysis in real time mass spectrometry: the case of Irgafos 168 in polyethylene*, *Analytical chemistry* **84**, 8642 (2012).

- [123] T. Jiang, Y. Qi, Y. Wu, and J. Zhang, *Application of antioxidant and ultraviolet absorber into HDPE: Enhanced resistance to UV irradiation*, *e-Polymers* **19**, 499 (2019).
- [124] T. Turton and J. White, *Effect of stabilizer and pigment on photo-degradation depth profiles in polypropylene*, *Polymer Degradation and Stability* **74**, 559 (2001).
- [125] B. O'donnell and J. White, *Photo-oxidation of polystyrene under load*, *Journal of materials science* **29**, 3955 (1994).
- [126] A. Isayev and D. Crouthamel, *Residual stress development in the injection molding of polymers*, *Polymer-plastics technology and engineering* **22**, 177 (1984).
- [127] G. Wypych, *Handbook of material weathering*, Elsevier, 2018.
- [128] M. Qayyum and J. White, *Effect of stabilizers on residual stresses in weathered polyethylene*, *Polymer degradation and stability* **39**, 199 (1993).
- [129] J. R. White, *Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect*, *Comptes Rendus Chimie* **9**, 1396 (2006).
- [130] J. White and A. Arvidsson, *Densification of polystyrene under ultraviolet irradiation*, *Journal of Materials Science Letters* (2001).
- [131] L. Tong and J. White, *Residual stress distribution modification caused by weathering in polypropylene and polystyrene*, *Polymer Engineering & Science* **37**, 321 (1997).
- [132] G. Schoolenberg and P. Vink, *Ultra-violet degradation of polypropylene: 1. Degradation profile and thickness of the embrittled surface layer*, *Polymer* **32**, 432 (1991).
- [133] A. Blaga and R. Yamasaki, *Surface microcracking induced by weathering of polycarbonate sheet*, *Journal of Materials Science* **11**, 1513 (1976).
- [134] H. Wu, Y. Zhao, X. Dong, L. Su, K. Wang, and D. Wang, *Probing into the microstructural evolution of isotactic polypropylene during photo-oxidation degradation*, *Polymer Degradation and Stability* **183**, 109434 (2021).

- [135] H. Koda, *Effects of molding conditions on properties of injection-molded polycarbonates*, Journal of Applied Polymer Science **12**, 2257 (1968).
- [136] I. Yakimets, D. Lai, and M. Guigon, *Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples*, Polymer Degradation and Stability **86**, 59 (2004).
- [137] R. Yamasaki and A. Blaga, *Degradation of polycarbonate sheeting on outdoor exposure. Relationship between changes in molecular weight and tensile properties*, Matériaux et Construction **10**, 197 (1977).
- [138] A. F. Reano, A. Guinault, E. Richaud, and B. Fayolle, *Polyethylene loss of ductility during oxidation: Effect of initial molar mass distribution*, Polymer Degradation and Stability **149**, 78 (2018).
- [139] B. O'donnell, J. White, and S. Holding, *Molecular weight measurement in weathered polymers*, Journal of applied polymer science **52**, 1607 (1994).
- [140] J. White, *Polymer weathering: mechanisms of degradation and failure*, in *Proceedings of the 9th Brazilian Polymer Congress*, 2007.
- [141] J. F. Rabek, *Photodegradation of polymers: physical characteristics and applications*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [142] B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, *A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene*, Polymer **45**, 4323 (2004).
- [143] G. H. Michler and F. J. Balta-Calleja, *Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology*, CRC Press, 2016.
- [144] Y.-C. Hsu, M. P. Weir, R. W. Truss, C. J. Garvey, T. M. Nicholson, and P. J. Halley, *A fundamental study on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films at embrittlement*, Polymer **53**, 2385 (2012).
- [145] R. Brown, *Survey of status of test methods for accelerated durability testing*, Polymer testing **10**, 3 (1991).

- [146] J. Howard and H. Gilroy, *Natural and artificial weathering of polyethylene plastics*, Polymer Engineering & Science **9**, 286 (1969).
- [147] H. Kaase and A. Rosemann, *Solarstrahlung und Tageslicht*, John Wiley & Sons, 2018.
- [148] J. Pickett, D. Gibson, and M. Gardner, *Effects of irradiation conditions on the weathering of engineering thermoplastics*, Polymer Degradation and Stability **93**, 1597 (2008).
- [149] J. Pickett and M. Gardner, *Reproducibility of Florida weathering data*, Polymer degradation and stability **90**, 418 (2005).
- [150] J. Pickett, D. Gibson, S. Rice, and M. Gardner, *Effects of temperature on the weathering of engineering thermoplastics*, Polymer Degradation and Stability **93**, 684 (2008).
- [151] Y. Shi, J. Qin, Y. Tao, G. Jie, and J. Wang, *Natural weathering severity of typical coastal environment on polystyrene: Experiment and modeling*, Polymer Testing **76**, 138 (2019).
- [152] N. D. Searle, M. McGreer, and A. Zielnik, *Weathering of polymeric materials*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology (2002).
- [153] J. White and A. Turnbull, *Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling*, Journal of materials science **29**, 584 (1994).
- [154] A. Davis, D. Sims, and D. Sims, *Weathering of polymers*, Springer Science & Business Media, 1983.
- [155] N. Meides, A. Mael, T. Menzel, V. Altstädt, H. Ruckdäschel, J. Senker, and P. Strohriegel, *Quantifying the fragmentation of polypropylene upon exposure to accelerated weathering*, Microplastics and Nanoplastics **2**, 23 (2022).
- [156] Technisches Datenblatt Styrolution PS 158N, INEOS Styrolution GmbH.
- [157] Technisches Datenblatt Lupolen 1800P, LyondellBasell Industries Holdings, B.V.
- [158] Technisches Datenblatt Moplen HP526J, LyondellBasell Industries Holdings, B.V.
- [159] *Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze*, 2019-12, DIN EN ISO 527-1.

- [160] *Kunststoffe - Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten - Teil 2: Xenonbogenlampen*, 2011-01, DIN EN ISO 4892-2.
- [161] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, and D. R. Bloch, *Polymer handbook*, volume 89, Wiley New York, 1999.
- [162] A. K. Ahmed, M. Atiqullah, D. R. Pradhan, and M. A. Al-Harhi, *Crystallization and melting behavior of i-PP: a perspective from Flory's thermodynamic equilibrium theory and DSC experiment*, RSC advances **7**, 42491 (2017).
- [163] L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers: Volume 2, Kinetics and Mechanisms*, Cambridge University Press, 2004.
- [164] E. J. Clark and J. D. Hoffman, *Regime III crystallization in polypropylene*, *Macromolecules* **17**, 878 (1984).
- [165] M. Naffakh, C. Marco, and M. A. Gómez-Fatou, *Isothermal crystallization kinetics of novel isotactic polypropylene/MoS₂ inorganic nanotube nanocomposites*, *The Journal of Physical Chemistry B* **115**, 2248 (2011).
- [166] *Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen*, 2012-06, DIN EN ISO 527-2.
- [167] B. Achhammer, M. Reiney, L. Wall, and F. Reinhart, *Study of degradation of polystyrene by means of mass spectrometry*, *Journal of Polymer Science* **8**, 555 (1952).
- [168] E. Macherauch, *Schlagzähigkeit von Polymerwerkstoffen*, in *Praktikum in Werkstoffkunde*, pages 395–397, Springer, 1990.
- [169] A. Shyichuk and J. White, *Analysis of chain-scission and crosslinking rates in the photo-oxidation of polystyrene*, *Journal of Applied Polymer Science* **77**, 3015 (2000).
- [170] Z. Dobkowski, *Determination of critical molecular weight for entangled macromolecules using the tensile strength data*, *Rheologica acta* **34**, 578 (1995).

- [171] D. Song, J. Gao, L. Lu, and X. Li, *Evaluation of service life of polystyrene in tropical marine environment by principal component analysis*, *Advances in Materials Science and Engineering* **2015** (2015).
- [172] R. P. Wool, *Self-healing materials: a review*, *Soft Matter* **4**, 400 (2008).
- [173] J. White and A. Shyichuk, *Macromolecular scission and crosslinking rate changes during polyolefin photo-oxidation*, *Polymer degradation and stability* **92**, 1161 (2007).
- [174] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, Hanser Verlag, 2003.
- [175] A. Luyt, S. Gasmi, S. Malik, R. Aljindi, M. Ouederni, S. Vouyiouka, A. Porfyrus, R. Pfaendner, and C. Papaspyrides, *Artificial weathering and accelerated heat aging studies on low-density polyethylene (LDPE) produced via autoclave and tubular process technologies.*, *Express Polymer Letters* **15** (2021).
- [176] G. Michler and R. Godehardt, *Deformation Mechanisms of Semi-Crystalline Polymers on the Submicron Scale*, *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography* **35**, 863 (2000).
- [177] M. Nouman, J. Saunier, E. Jubeli, and N. Yagoubi, *Additive blooming in polymer materials: Consequences in the pharmaceutical and medical field*, *Polymer Degradation and Stability* **143**, 239 (2017).
- [178] N. Billingham, *Designing polymer additives to minimise loss*, in *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, volume 27, pages 187–205, Wiley Online Library, 1989.
- [179] C. Duplay, B. Monasse, J.-M. Haudin, and J.-L. Costa, *Shear-induced crystallization of polypropylene: Influence of molecular weight*, *Journal of materials science* **35**, 6093 (2000).
- [180] A. Shyichuk, T. Turton, J. White, and I. Syrotynska, *Different degradability of two similar polypropylenes as revealed by macromolecule scission and crosslinking rates*, *Polymer degradation and stability* **86**, 377 (2004).

- [181] S. Girois, L. Audouin, J. Verdu, P. Delprat, and G. Marot, *Molecular weight changes during the photooxidation of isotactic polypropylene*, *Polymer degradation and stability* **51**, 125 (1996).
- [182] M. Rabello and J. White, *Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene—II. Re-crystallization of degraded molecules*, *Polymer* **38**, 6389 (1997).
- [183] T. Turton and J. White, *Observation of different photo-degradation behaviour in two similar polypropylenes*, *Journal of materials science* **36**, 4617 (2001).
- [184] T. Ojeda, A. Freitas, K. Birck, E. Dalmolin, R. Jacques, F. Bento, and F. Camargo, *Degradability of linear polyolefins under natural weathering*, *Polymer degradation and stability* **96**, 703 (2011).
- [185] R.-D. Maier and M. Schiller, *Handbuch Kunststoff Additive*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2016.
- [186] X. Wang, L. Chen, and N. Yoshimura, *Erosion by acid rain, accelerating the tracking of polystyrene insulating material*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**, 1117 (2000).
- [187] G. W. Grossman, *Correlation of laboratory to natural weathering*, *Journal of coatings technology* **49**, 45 (1977).
- [188] U. Schulz and G. Tjandraatmadja, *The influence of rain and humidity on the lifetime of transparent polymeric roof materials*, in *Proceedings of the 9th International Conference on Durability of Building Materials and Components*, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, 2002.
- [189] Solargis, *Global Solar Atlas*, url: <https://globalsolaratlas.info/map>, 2022.
- [190] K. Rajakumar, V. Sarasvathy, A. Thamarai Chelvan, R. Chitra, and C. Vijayakumar, *Natural weathering studies of polypropylene*, *Journal of Polymers and the Environment* **17**, 191 (2009).

- [191] E. Preklet, L. Tolvaj, L. Bejo, and D. Varga, *Temperature dependence of wood photodegradation. Part 2: Evaluation by Arrhenius law*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **356**, 329 (2018).
- [192] M. Iring and F. Tüdös, *Thermal oxidation of polyethylene and polypropylene: Effects of chemical structure and reaction conditions on the oxidation process*, Progress in Polymer Science **15**, 217 (1990).
- [193] V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R. C. Thompson, and M. Thiel, *Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification*, Environmental science & technology **46**, 3060 (2012).
- [194] B. Laycock, M. Nikolić, J. M. Colwell, E. Gauthier, P. Halley, S. Bottle, and G. George, *Lifetime prediction of biodegradable polymers*, Progress in Polymer Science **71**, 144 (2017).
- [195] M. C. L. Belone, M. Kokko, and E. Sarlin, *Degradation of common polymers in sewage sludge purification process developed for microplastic analysis*, Environmental Pollution **269**, 116235 (2021).
- [196] L. Valentine, *Studies on the sorption of moisture by polymers. I. Effect of crystallinity*, Journal of Polymer Science **27**, 313 (1958).
- [197] J. E. Weinstein, B. K. Crocker, and A. D. Gray, *From macroplastic to microplastic: Degradation of high-density polyethylene, polypropylene, and polystyrene in a salt marsh habitat*, Environmental Toxicology and Chemistry **35**, 1632 (2016).
- [198] M. C. L. Belone, M. Kokko, and E. Sarlin, *The effects of weathering-induced degradation of polymers in the microplastic study involving reduction of organic matter*, Environmental Pollution **308**, 119669 (2022).
- [199] N. Kalogerakis, K. Karkanorachaki, G. C. Kalogerakis, E. I. Triantafyllidi, A. D. Got-sis, P. Partsinevelos, and F. Fava, *Microplastics generation: onset of fragmentation of polyethylene films in marine environment mesocosms*, Frontiers in Marine Science **4**, 84 (2017).

Curriculum Vitae



Persönliche Daten

Name: Teresa Menzel

Geburtsdatum/Ort: 27. November 1993 in Pegnitz

Nationalität: deutsch

Schulbildung

September 1999 - Juli 2004: Grundschule Auerbach, Auerbach

September 2004 - Juni 2012: Gymnasium Pegnitz, Pegnitz

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (1,8)

Studium

Oktober 2012 - September 2015: Studium Molecular Science (B.Sc.), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Oktober 2015 - April 2017: Studium Polymer- und Kolloidchemie (B.Sc.), Universität Bayreuth
Abschluss: Bachelor of Science (2,0)

April 2017 - Juli 2019: Studium Polymer Science (M.Sc.), Universität Bayreuth
Abschluss: Master of Science (1,2)

Wissenschaftliche Berufstätigkeit

Juli 2019 - April 2023: Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth

Berufstätigkeit

Seit April 2023

Fertigungsverfahrensentwicklerin bei der Mercedes-Benz Group AG, Sindelfingen

Publikationen

Begutachtete Erstautor-Publikationen:

N. Meides, T. Menzel, B. Pötzschner, M.G.J. Löder, U. Mansfeld, P. Strohmriegl, V. Altstädt, J. Senker

Reconstructing the Environmental Degradation of Polystyrene by Accelerated Weathering

Environmental Science and Technology, 55(12), 7930-7938, 2021.

T. Menzel, S. Weigert, A. Gagsteiger, Y. Eich, S. Sittl, G. Papastavrou, H. Ruckdäschel, V. Altstädt, B. Höcker

Impact of Enzymatic Degradation on the Material Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)

Polymers 13(22), 3885, 2021.

T. Menzel, N. Meides, A. Mauel, U. Mansfeld, W. Kretschmer, M. Kuhn, E.M. Herzig, V. Altstädt, P. Strohmriegl, J. Senker, H. Ruckdäschel

Degradation of Low-Density Polyethylene to Nanoplastic Particles by Accelerated Weathering

Science of the total Environment, 826, 154035, 2022.

Weitere Co-Autor-Publikationen:

S. Weigert, A. Gagsteiger, T. Menzel, B. Höcker

A Versatile Assay Platform for Enzymatic Poly(Ethylene-Terephthalate) Degradation

Protein Engineering, Design and Selection 34, 2021.

C. Sommer, J. Nguyen, T. Menzel, J.A. Prume, H. Ruckdäschel, M. Koch

Weathering-induced Oxidation: An Investigation of Artificially Aged Polystyrene Samples Using Laser-induced Breakdown Spectroscopy

Polymer Testing 107623, 2022.

T. Bubmann, S. Shi, A. Brückner, T. Menzel, H. Ruckdäschel, A.K. Schlarb, V. Altstädt

Influence of Sample Wetting Method on ESC-Behavior of PMMA under Dynamic Fatigue Crack Propagation

Materials 15(12), 4114, 2022.

N. Meides, A. Mauel, T. Menzel, V. Altstädt, H. Ruckdäschel, J. Senker, P. Strohmriegl
Quantifying the Fragmentation of Polypropylene upon Exposure to Accelerated Weathering
Microplastic and Nanoplastics, 2, 23, 2022.

Konferenzbeiträge auf nationalen und internationalen Konferenzen

V. Altstädt, T. Menzel

Microplastic - Formation and Suggestions for Sustainable Avoidance Strategies
International Symposium on Plastic Technology, *online*, 2020.

V. Altstädt, T. Menzel

Microplastic - Formation and Suggestions for Sustainable Avoidance Strategies
IVW Kolloquium 2021, Kaiserslautern, 2021.

V. Altstädt, T. Menzel

Microplastic - Formation and Degradation
PPS 37, Fukuoka, Japan, 2022.

V. Altstädt, T. Menzel

The Microplastic Issue - Developing Degradation Models From Macro to Micro by Environmental Impact
XVI Simposio Argentino de Polimeros, Argentinien, Conference Paper, 2021.

H. Ruckdäschel, T. Menzel, N. Meides, A. Mauel, J. Senker, P. Strohmriegl

From Macro- to Microplastic: Determining Degradation Rates and Microplastic Release of Commodity Polymers
PPS38, St. Gallen, 2023.

Posterbeiträge auf nationalen und internationalen Konferenzen

T. Menzel, N. Meides, A. Mauel, P. Strohmriegl, J. Senker, V. Altstädt, H. Ruckdäschel

From Macro- to Microplastic: Degradation Mechanism of Polystyrene and Polyethylene
Microplastics2022, Ascona, 06.-11.11.2022