

Über den oxydativen Abbau von Polyolefinen durch ozonhaltigen Sauerstoff. I¹⁾

Kinetische Untersuchungen

Von G. GEISELER und H. WERGIN

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurde der oxydative Abbau von in Tetrachloräthan suspendiertem Niederdruck-Polyäthylen, Hochdruck-Polyäthylen, Polypropylen und Polyisobutylen durch ozonhaltigen Sauerstoff zwischen -25 und 100°C untersucht. Die Ozonaufnahme folgt im Bereich der tieferen Temperaturen einem Zeitgesetz 0. Ordnung. Eine Induktionsperiode konnte nicht festgestellt werden. An niedermolekularen Oxydationsprodukten entstehen hauptsächlich Wasser und Kohlendioxyd. Kohlenmonoxyd wird nur in Spuren gebildet. Die analytisch ermittelte Sauerstoffmenge aller Oxydationsprodukte liegt niedriger als die vergleichbare des aufgenommenen Ozons. Offenbar wird durch Folgereaktionen ein Teil des Ozons in molekularen Sauerstoff übergeführt. Die Oxydationsbeständigkeit der untersuchten Polyolefine nimmt ab in der Reihenfolge Niederdruck-Polyäthylen, Hochdruck-Polyäthylen, Polypropylen, Polyisobutylen.

Polyolefine reagieren bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam mit molekularem Sauerstoff. Erst oberhalb 130° wird der Oxydationsprozeß merklich²⁾ und verläuft wie bei der Paraffinoxidation über instabile Hydroperoxyde³⁾. Die Gegenwart geringer Mengen Ozon wirkt jedoch in sehr erheblichem Maße reaktionsbeschleunigend⁴⁾. BEACHELL und NEMPHOS⁵⁾ fanden, daß Folien von Hochdruck-Polyäthylen schon bei Raumtemperatur

¹⁾ Auszug aus der Dissertation H. WERGIN, Universität Leipzig 1961.

²⁾ C. S. MYERS, Ind. Engng. Chem. **44**, 1095 (1952); A. BOSONI, Materie plast. **19**, 361 (1953); L. H. CROSS, R. B. RICHARDS u. H. A. WILLIS, Disc. Faraday Soc. No. **9**, 235 (1950); B. S. BIGGS u. W. C. HAWKINS, Ind. Plast. mod. **6**, 55 (1954); W. B. MILLER, M. B. NEIMANN, W. S. PUDOW u. L. JU. LAFER, Hochmolekulare Verbindung (russ.) **1**, 1696 (1959).

³⁾ B. BAUM, J. Appl. Polymer. Sci. **2**, 281 (1959).

⁴⁾ H. ALTER, Ind. Engng. Chem. **52**, 121 (1960); C. D. COOPER u. M. PROBER, J. Polymer. Sci. **44**, 397 (1960).

⁵⁾ H. C. BEACHELL u. S. P. NEMPHOS, J. Polymer. Sci. **21**, 113 (1956).

angegriffen werden. Sie untersuchten den Oxydationsablauf zwischen 25 °C und 109 °C durch volumetrische, manometrische und infrarotspektroskopische Messungen. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Alterung von Polyolefinen unter atmosphärischen Bedingungen haben wir uns mit dem Einfluß von ozonhaltigem Sauerstoff auf eine Reihe verschiedenartiger technischer Polyolefine befaßt. Über die hierbei erzielten Ergebnisse sei in der vorliegenden und in den folgenden Mitteilungen berichtet.

Experimentelles

Als Ausgangssubstanzen dienten handelsübliche Produkte. Nach Umfällen aus Xylol- bzw. Tetralinlösungen mit Aceton bei -30° wurden reine feinkörnige Präparate gewonnen. Die durch Ausiebung erhaltenen Fraktionen der Korngröße 60 bis $90\ \mu$ hatten folgende viskosimetrisch bestimmte mittleren Molekulargewichte:

Niederdruck-Polyäthylen (ZIEGLER-Verfahren)	NPÄ	149 000
Hochdruck-Polyäthylen	HPÄ	68 000
Polypropylen (mit 90% isotakt. Anteilen)	PP	250 000
Polyisobutylene (Oppanol)	PIB	955 000

Für die Ozon-Erzeugung stand ein Siemens-Ozonisator zur Verfügung. Er gewährleistete bei gleichbleibender Sauerstoffbelastung (50 l/Std.) einen konstanten Ozongehalt von 3 Gew.-%. Das mit einem Temperiermantel ausge-

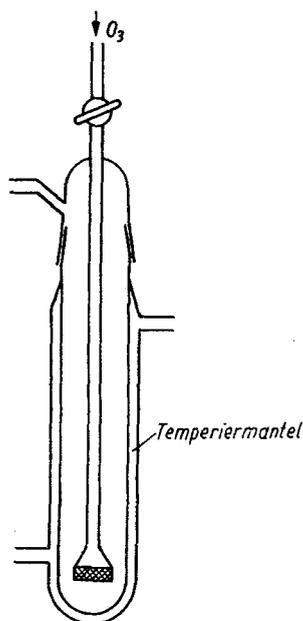


Abb. 1. Ozonisierungsgefäß

rüstete Reaktionsgefäß (Abb. 1) war, um eine möglichst gleichmäßige Gasverteilung zu erreichen, am Boden mit einer Glasfritte versehen. Jeweils 2 g Polyolefin in 35 ml Tetrachloräthan wurden vorgelegt. Tetrachloräthan erwies sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen so gut wie unempfindlich. Durch Umpumpen geeigneter Kühl- und Heizflüssigkeiten konnte die Versuchstemperatur auf $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ genau eingehalten werden. Der Ozon-Gehalt vor und nach dem Reaktionsgefäß wurde mit Hilfe einer 10proz. KJ-Lösung kontrolliert bzw. ermittelt. Das gebildete CO_2 wurde in Barytwasser aufgenommen und nach Entfernung des Sauerstoffs mittels einer Chrom(II)chlorid-Lösung das Restgas auf seinen CO-Gehalt (durch Oxydation über CuO) untersucht. Das bei der Oxydation entstandene Reaktionswasser ließ sich nach FISCHER⁶⁾ und der Sauerstoffgehalt der nichtflüchtigen Anteile nach der Methode von UNTERZAUCHER⁷⁾ mit ausreichender Genauigkeit bestimmen.

Ergebnisse

Wie am Beispiel des Niederdruck-Polyäthylens (Abb. 2) zu ersehen ist, besteht zumindest im Anfang und bei niedrigen Temperaturen Lineari-

⁶⁾ K. FISCHER, Angew. Chem. **48**, 394 (1935).

⁷⁾ J. UNTERZAUCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 391 (1940).

tät zwischen der aufgenommenen Ozonmenge und der Reaktionszeit. Die anderen Polyolefine verhalten sich sehr ähnlich. Die Oxydationsgeschwindigkeit folgt somit einem Geschwindigkeitsgesetz 0. Ordnung und es gilt:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k.$$

Das bei höheren Temperaturen beginnende langsame Absinken dürfte vor allem auf die hier schon einsetzende Abnahme der Zahl der suspendierten Teilchen und einer damit verbundenen schnellen Auflösung der Abbauprodukte im Lösungsmittel zurückzuführen sein. Obwohl unter den vergleichbaren Bedingungen die Polyisobutylenproben vollständig gelöst waren, verläuft auch hier die Oxydationsgeschwindigkeit über lange Zeiten konstant. Vermutlich findet die Reaktion im wesentlichen in der Grenzfläche zwischen Gas und Lösung statt. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Einwirkung von Ozon auf flüssige Olefine gemacht⁸⁾.

Während bei der Oxydation in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft eine Induktionsperiode vorausgeht, verläuft der Prozeß mit ozonhaltigem Sauerstoff ohne meßbare Induktionszeit. Wie zu erwarten war, nimmt die Oxydationsfreudigkeit der Polyolefine mit steigendem Verzweigungsgrad zu; die Unterschiede sind allerdings nur gering.

Die Temperaturabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit folgt in Teilbereichen der ARRHENIUSSchen Gleichung. Die scheinbaren Aktivierungsenergien (Tab. 1) nehmen in der Reihe Niederdruck-Polyäthylen, Hochdruck-Polyäthylen, Polypropylen, Polyisobutylen ab und sind, wenn man vom Polyisobutylen absieht, bei den höheren Temperaturen etwas größer als bei den niederen. Eine ausreichende Erklärung für dieses Verhalten läßt sich infolge der Vielzahl und Kompliziertheit der ablaufenden Einzelvorgänge noch nicht geben. BEACHELL und NEMPHOS⁵⁾ fanden bei der Oxydation von Polyäthylen-Folien mit Ozon mit 7–9 kcal merklich höhere

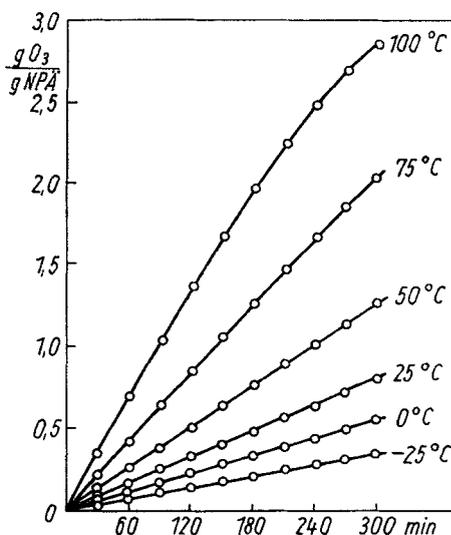


Abb. 2. Oxydationsgeschwindigkeit von Niederdruck-Polyäthylen mit ozonhaltigem Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen

⁸⁾ G. WAGNER u. A. GREINER, Z. physik. Chem. **215**, 92 (1960).

Werte. Dieser Unterschied ist möglicherweise auf einen höheren Ordnungsgrad und einer damit verbundenen höheren Packungsdichte der Polymerketten in den Folien zurückzuführen.

Wird die Oxydation mit ozonhaltigem Sauerstoff in Abwesenheit von Dichloräthan im wirbelbettartigen Zustand durchgeführt, so findet bei 25°

Tabelle 1
Scheinbare Aktivierungsenergien des oxydativen
Abbaus der Polyolefine durch Ozon

Polyolefin	Temperaturbereich	scheinbare Aktivierungsenergie in kcal
ND-Polyäthylen	-25 bis +34°	2,4
	34 bis 100°	4,5
HD-Polyäthylen	-25 bis +10°	2,1
	21 bis 75°	3,8
Polypropylen	-25 bis +10°	1,9
	10 bis 100°	3,4
Polyisobutylen	0 bis 100°	3,2

nach einer 90 bis 100 Minuten dauernden induktionsähnlichen Zeit eine plötzlich einsetzende Erwärmung über den Schmelzpunkt des Polyolefins statt. Wird die Anfangstemperatur auf 50°C festgesetzt, beginnt dieser Vorgang bereits nach 5 bis 10 Minuten erst lang-

sam und wird sehr bald geschwinder. Ein Zusatz weniger Tropfen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs verkürzt die Zeit bis zum plötzlich einsetzenden Temperaturanstieg ganz erheblich. Wahrscheinlich werden hierbei Ozonide gebildet, die dann den Oxydationsprozeß katalytisch beeinflussen.

Gasförmige Oxydationsprodukte

Bei der Oxydation von Polyäthylen und Polypropylen mit molekularem Sauerstoff befinden sich unter den flüchtigen Abbauprodukten vor allem Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser⁵⁾⁹⁾. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Arbeiten mit ozonhaltigem Sauerstoff, jedoch entsteht Kohlenoxyd nur in Spuren. Eine spezielle Analyse der flüchtigen Oxydationsprodukte des bei 100° oxydierten Polyisobutylens ergab, daß auf 20 Mol Kohlendioxyd nur 1 Mol Kohlenoxyd entfällt. Bei den anderen Polyolefinen ist der relative Anteil an Kohlenoxyd jedoch noch viel geringer. Es ist anzunehmen, daß beim Oxydationsprozeß entstehendes Kohlenoxyd zum größten Teil durch Ozon zu Kohlendioxyd weiteroxydiert wird. Die Geschwindigkeit der CO₂-Bildung bleibt im Bereich der niederen Temperaturen während der Versuchsdauer nahezu konstant, nimmt aber oberhalb 50°C mit zunehmender Reaktionszeit zu. Je höher die Oxydationstemperatur ist, um so steiler ist der Anstieg der Geschwindigkeitskurve (Abb. 3). Dies steht scheinbar

⁹⁾ F. GRAFMÜLLER u. E. HUSEMANN, Makromol. Chem. **40**, 161, 172 (1960); J. E. WILSON, Ind. Engng. Chem. **47**, 2201 (1955).

im Gegensatz zu der konstanten Ozonaufnahme. Vermutlich steht diese Erscheinung im engen Zusammenhang mit der während des Oxydationsverlaufs vor sich gehenden Kettenspaltung. Da die CO_2 -Bildung vorwiegend an den Kettenenden erfolgt, muß mit zunehmendem oxydativem Abbau die Zahl der Kettenenden ständig wachsen. Bei noch weiter vorangeschrittener Versuchsdauer sinkt die CO_2 -Bildungsgeschwindigkeit wieder ab, dies dürfte mit der allgemeinen Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit im Zusammenhang stehen.

Unter vergleichbaren Bedingungen nimmt die CO_2 - und H_2O -Bildungsgeschwindigkeit in der Reihe Niederdruck-Polyäthylen, Polypropylen, Polyisobutylen zu, wobei mehr H_2O als CO_2 gebildet wird.

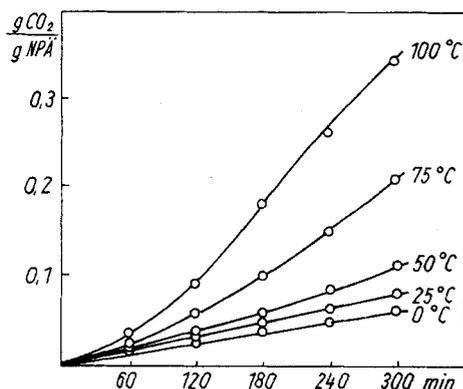


Abb. 3. Geschwindigkeit der CO_2 -Bildung bei verschiedenen Temperaturen (Niederdruck-Polyäthylen)

Sauerstoffgehalt der Oxydationsprodukte

Um zu erfahren, in welchem Maße auch molekularer Sauerstoff am Oxydationsprozeß teilnimmt, wurde der Gesamtsauerstoff aller Oxydations-

Tabelle 2. Sauerstoffbilanz
(Zugeführte Ozonmenge 2,15 g, Reaktionszeit 1 Stunde)

Polyolefin	Temp. in °C	Ozon- aufnahme in g	O ₂ -Gehalt in g		O ₂ -Gehalt d. Oxyd- Prod.	
			d. flücht. Prod.	d. fest. Prod.	in g	% vom aufgen. O ₃
NPÄ	0	0,218	0,0569	0,0963	0,153	70
	25	0,349	0,1013	0,1774	0,279	80
	50	0,542	0,1289	0,2996	0,429	79
	75	0,827	0,1535	0,462	0,616	75
PP	0	0,251	0,0590	0,1429	0,202	80
	25	0,408	0,0910	0,251	0,342	84
	50	0,593	0,1256	0,369	0,495	83
	75	0,800	0,1706	0,477	0,648	81
PIB	0	0,313	0,0893	0,157	0,246	78
	25	0,487	0,1185	0,274	0,393	81
	50	0,704	0,1527	0,421	0,574	81
	75	0,934	0,1994	0,572	0,771	82

produkte der verbrauchten Ozonmenge für verschiedene Reaktionstemperaturen gegenübergestellt. Wie aus den Zahlen der Tab. 2 zu ersehen ist, entspricht der analytisch erfaßte Sauerstoff nur etwa 70 bis 85% des umgesetzten Ozons, woraus zu schließen ist, daß unter den gegebenen Bedingungen die Teilnahme molekularen Sauerstoffs am Oxydationsprozeß nur gering sein kann. BRINER und DALLWIGK¹⁰⁾ haben jedoch bei der Oxydation niedermolekularer Paraffine mit ozoniertem Sauerstoff festgestellt, daß auch molekularer Sauerstoff an der Reaktion mitwirkt. Offensichtlich spielt der Ozongehalt im Sauerstoff eine erhebliche Rolle. Ist er gering, wird er im wesentlichen nur als Initiator wirken, liegt er jedoch recht hoch, kann ein erheblicher Teil auch an den Folgereaktionen mitwirken und dabei sogar unter Abspaltung von molekularem Sauerstoff weiterreagieren.

¹⁰⁾ E. BRINER u. E. DALLWIGK, *Helv. chim. Acta* **39**, 1446 (1956); s. auch P. S. BAILEY, *Chem. Rev.* **58**, 925 (1958).

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1963.