

Über den oxydativen Abbau von Polyolefinen durch ozonhaltigen Sauerstoff. II

Infrarotspektroskopische Untersuchungen¹⁾

Von G. GEISELER und H. WERGIN

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch ozonhaltigen Sauerstoff oxydierte Polyolefine (Nieder- und Hochdruckpolyäthylen, Polypropylen sowie Polyisobutylen) wurden infrarotspektroskopisch untersucht. Im Anfangsstadium des Oxydationsprozesses werden im Fall der Polyäthylene vorwiegend Aldehyd- und Estergruppen, beim Polypropylen Keto-, Aldehyd- und Estergruppen und beim Polyisobutylen Keto- und Carboxylgruppen gebildet. In den Polyolefinen vorhandene C=C-Bindungen verschwinden bereits nach kurzer Ozoneinwirkung.

Wie in der vorangegangenen Mitteilung gezeigt wurde, reagiert bei der Einwirkung von ozonhaltigem Sauerstoff auf Nieder- und Hochdruckpolyäthylen, Polypropylen sowie Polyisobutylen praktisch nur das Ozon. Etwa 65 bis 75% des in den Oxydationsprodukten ermittelten Sauerstoffgehaltes befindet sich in den nichtflüchtigen Bestandteilen. Die infrarotspektroskopische Untersuchung dieser Produkte ist Gegenstand vorliegender Arbeit.

Experimentelles

Für die infrarotspektroskopischen Messungen stand das Infrarotspektrometer UR 10 der Fa. Carl Zeiss Jena zur Verfügung. Gearbeitet wurde hauptsächlich nach der KBr-Technik mit etwa 4 bis 30 mg Polyolefin auf 400 mg wasserfreies KBr, im Fall der Polyisobutylene und besonders stark abgebauter Polyolefine diente Tetrachloräthan als Lösungsmittel.

Zur Neutralisierung einiger stark carboxylgruppenhaltiger Oxydationsprodukte wurden Proben von etwa 0,5 g mit Lösungen von 2 g festem NaOH in 50 ml Butanol unter ständigem Durchleiten von Stickstoff etwa 10 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In ähnlicher Form sind Keto- und Aldehydgruppen enthaltende Substanzen durch Erhitzen mit einer Lösung von 0,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 50 ml Butanol behandelt worden.

¹⁾ I. Mitt.: G. GEISELER u. H. WERGIN, J. prakt. Chem. **25**, 135 (1964).

Ergebnisse

Die Polyolefine besitzen relativ einfache Infrarotspektren. Wie von verschiedenen Autoren nachgewiesen wurde, werden beim oxydativen Abbau hauptsächlich Carbonylgruppen gebildet²⁻⁴). Diese sind leicht zu identifizieren, da in ihrem Schwingungsbereich die Polyolefine keine Eigenabsorption aufweisen. So fanden RUGG, SMITH und BACON³), daß bei der thermischen Oxydation von Polyäthylen hauptsächlich Ketone, bei der Photooxydation dagegen sowohl Ketone als auch Aldehyde und Carbonsäuren entstehen. Der Nachweis der Bildung von Carbonsäuren ließ sich auch durch Behandlung der Abbauprodukte mit Natronlauge führen, da hierdurch eine dem Carboxylion zugehörige Absorptionsbande bei 1575 cm^{-1} auftritt⁵). Im Bereich der OH-Valenzschwingungen konnten von verschiedenen Autoren Banden aufgefunden werden, die unbeständigen Hydroperoxydgruppen zuzuschreiben sind⁵)⁶). Ferner deuten Banden zwischen 1200 und 1150 cm^{-1} auf das Vorhandensein von Estergruppen hin⁷). Die Infrarotabsorptionsspektren der durch ozonhaltigen Sauerstoff oxydierten Polyolefine lassen ähnliche Verhältnisse erwarten.

1. CO-Valenzschwingung

Um die Zuordnung der zwischen 1850 und 1650 cm^{-1} auftretenden CO-Valenzbande zu den entsprechenden funktionellen Gruppen zu erleichtern, stellten RUGG und Mitarbeiter³) Mischungen von Polyäthylen mit verschiedenen langkettigen carbonylhaltigen Verbindungen her und untersuchten das Absorptionsverhalten in diesem Bereich. Es ergab sich folgendes Bild: Carbonsäuren 1713 – 1712 cm^{-1} , Aldehyde 1733 – 1732 cm^{-1} , Ketone mit mittelständiger CO-Gruppe 1721 – 1720 cm^{-1} , Ketone mit nahe am Kettenende befindlicher CO-Gruppe 1725 cm^{-1} , Ester 1748 – 1738 cm^{-1} und offenkettige Säureanhydride 1756 cm^{-1} .

Wie Abb. 1 zeigt, werden bei der Oxydation von Niederdruckpolyäthylen mit ozonisiertem Sauerstoff schon nach 10 Minuten Reaktionsdauer bei 25° Banden bei 1770 , 1745 und 1735 cm^{-1} sichtbar. Nach 60 Minuten ist eine Bande bei 1720 cm^{-1} stark ausgeprägt, während die anderen Banden nur noch als Schultern angedeutet sind. Die weitere Oxydierung bringt eine zu-

²) H. C. BEACHELL u. S. P. NEMPHOS, *J. Polymer. Sci.* **21**, 113 (1956); H. C. BEACHELL u. G. W. TARBET, *J. Polymer. Sci.* **45**, 451 (1960); J. P. LUONGO, *J. Appl. Polymer. Sci.* **3**, 302 (1962).

³) F. M. RUGG, J. J. SMITH u. R. C. BACON, *J. Polymer. Sci.* **13**, 535 (1954).

⁴) J. P. LUONGO, *J. Polymer. Sci.* **42**, 139 (1960).

⁵) L. H. CROSS, R. B. RICHARDS u. H. A. WILLIS, *Disc. Faraday Soc.* Nr. **9**, 235 (1950).

⁶) J. D. BURNETT, R. G. J. MILLER u. H. A. WILLIS, *Polymer Sci.* **15**, 592 (1955).

⁷) F. GRAFMÜLLER u. E. HUSEMANN, *Makromolekulare Chem.* **40**, 161, 172 (1960).

nehmende Verbreiterung dieser Bande mit sich und führt auch zur deutlichen Verstärkung der Schulter bei 1748 cm^{-1} . Im Anfangsstadium der Reaktion werden also in erster Linie Aldehyde und Ester gebildet. Später treten dann im starken Maße auch Ketone und Carbonsäuren auf. Die Vielzahl der entstehenden Ketone und Carbonsäuren ist möglicherweise der

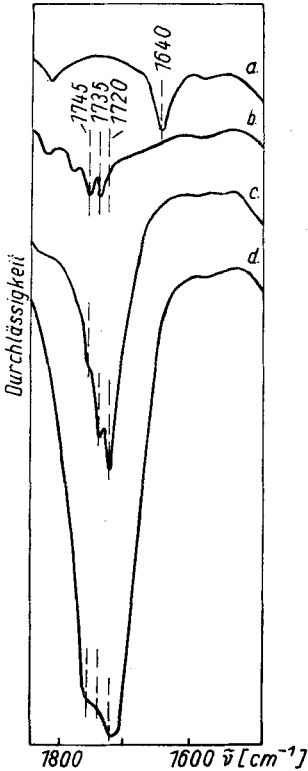


Abb. 1. Infrarotabsorption von Niederdruck-Polyäthylen im Bereich von $1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. a) vor der Ozoneinwirkung; b), c) und d) nach 10, 60 und 300 Minuten Ozoneinwirkung bei 25°C

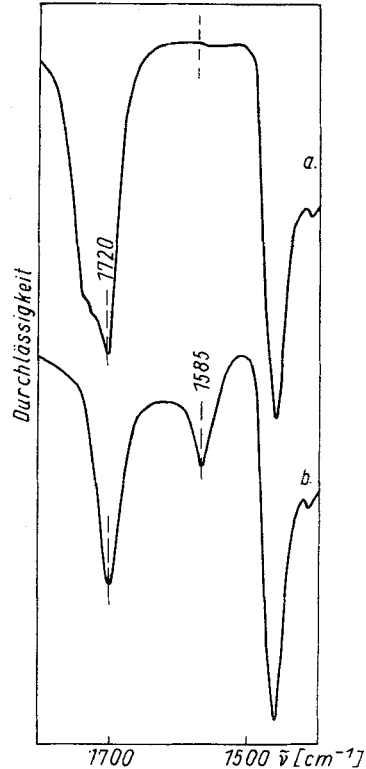


Abb. 2. Infrarotabsorption von ozoniertem Niederdruck-Polyäthylen im Bereich von $1800\text{ bis }1400\text{ cm}^{-1}$. a) vor der NaOH-Behandlung; b) nach der NaOH-Behandlung

Grund dafür, daß die Bande bei 1720 cm^{-1} nicht mehr aufgelöst wird und daher als Überlagerung der CO-Valenzschwingungen der Carboxyl- und Keto-Gruppe anzusehen ist. Darauf deuten auch die Veränderungen im Spektrum hin, wenn die oxydierten Proben zuvor mit Natronlauge behandelt werden. In diesem Fall nimmt die Intensität der Bande bei 1720 cm^{-1} ab, gleichzeitig tritt eine neue Bande bei 1585 cm^{-1} auf, die von dem COO^- -Ion herrührt

(Abb. 2). Ebenso nimmt die Intensität der Absorption bei 1745 cm^{-1} ab; das bedeutet, daß die bei der Reaktion gebildeten Ester durch die Natronlauge hydrolysiert werden. Die Bande bei 1770 cm^{-1} könnte möglicherweise auf

im Anfangsstadium der Reaktion gebildete peroxydische Verbindungen zurückzuführen sein.

Hochdruckpolyäthylen weist bereits im Ausgangsprodukt eine schwache CO-Bande zwischen 1720 und 1715 cm^{-1} auf, sie verbreitert sich schon bei leichter Oxydation, zusätzlich werden Absorptionen bei 1745 und 1735 cm^{-1} sichtbar. Nach mehrstündiger Oxydationsdauer ist die Absorption in diesem Frequenzbereich ähnlich wie beim Niederdruckpolyäthylen.

Beim Polypropylen sind im Anfangsstadium der Oxydation deutlich mehrere Banden zu erkennen, sie liegen bei 1785 , 1770 , 1745 , 1735 und 1720 cm^{-1} (Abb. 3). Nach 5tündiger Reaktionszeit dominiert die letzte Bande, ihre Intensität ist größer als die der CH_2 -Deformationschwingungen. Die Banden bei 1745 und 1735 cm^{-1} sind eben noch als Schultern zu erkennen. Hieraus geht hervor, daß bei Polypropylen bereits im Anfangsstadium der Reaktion mit Ozon neben Aldehyden und Estern auch Ketone und möglicherweise selbst Carbonsäuren gebildet werden. Die Banden bei 1785 und 1770 cm^{-1} sind vermutlich wie bei den Polyäthylenen auf peroxydische Gruppen zurückzuführen.

Oxydiertes Polyisobutylen zeigt eine ausgeprägte Bande zwischen 1720 und 1715 cm^{-1} ,

ihre Intensität nimmt mit der Reaktionsdauer stark zu, außerdem zeigt sie auf der höherfrequenten Bandenflanke eine deutliche Schulter (Abb. 4). Es ist anzunehmen, daß im Anfangsstadium der Oxydation vorwiegend Keto- und Carboxylgruppen gebildet werden.

Oxydationsprodukte, die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin behandelt worden waren, zeigten Intensitätsveränderungen in den Infrarotspektren, die für die oben gemachten Deutungen sprechen (Abb. 5). Die Bande bei

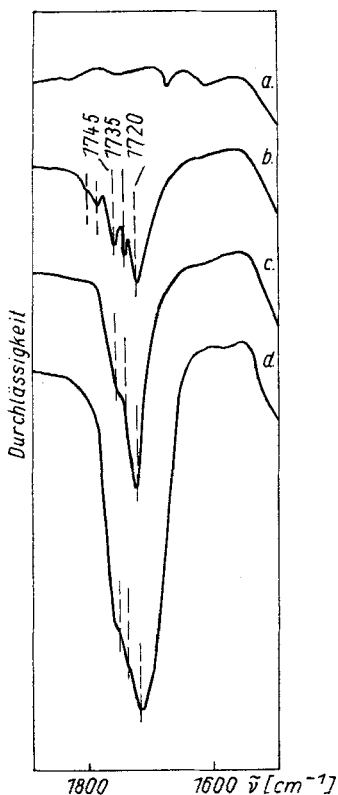


Abb. 3. Infrarotabsorption von Polypropylen im Bereich von 1800 – 1500 cm^{-1} . a) vor der Ozoneinwirkung; b), c) und d) nach 10, 60 und 300 Minuten Ozoneinwirkung bei 25°C

1730—1720 cm^{-1} ist merklich abgeschwächt, während die Bande bei 1745 cm^{-1} deutlicher hervortritt.

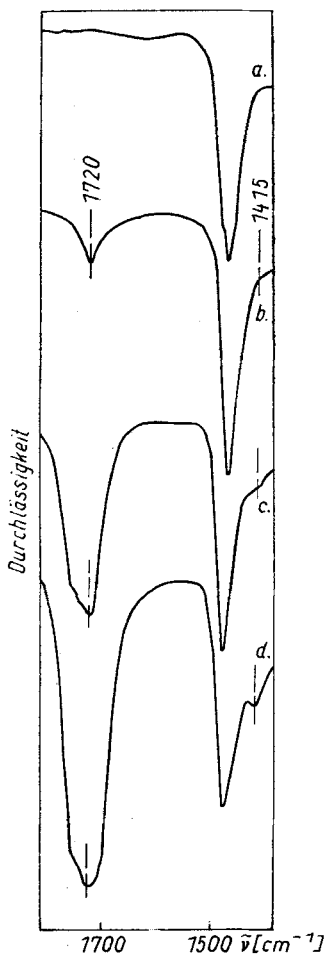


Abb. 4. Infrarotabsorption von Polyisobutylen im Bereich von 1800—1400 cm^{-1} . a) vor der Ozoneinwirkung; b), c) und d) nach 10, 60 und 300 Minuten Ozoneinwirkung bei 25 °C

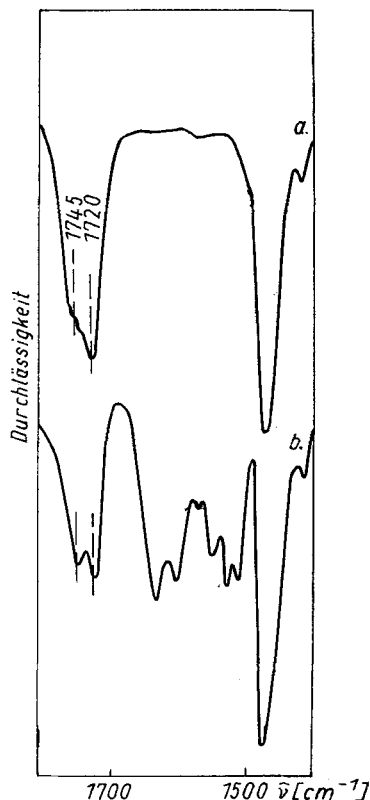


Abb. 5. Infrarotabsorption von ozonisiertem Niederdruck-Polyäthylen im Bereich von 1800—1400 cm^{-1} . a) vor und b) nach der Einwirkung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin

2. CO-Valenz- und OH-Deformationsschwingungen

Die CO-Valenz- und OH-Deformationsschwingungen in Alkoholen, Estern, Äthern und dgl. geben Anlaß zu Banden im Bereich zwischen 1300 und 1000 cm^{-1} . Die mit ozonhaltigem Sauerstoff oxydierten Polyäthylene

zeigen eine Bande, deren Intensität mit zunehmender Reaktionsdauer ansteigt; gleichzeitig bildet sich dabei ein Bandenrücken heraus, der bei $1290\text{--}1285\text{ cm}^{-1}$ ein zweites Maximum übergeht (Abb. 6). Die Banden

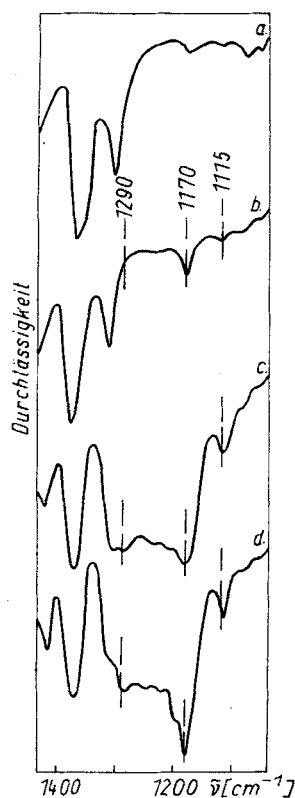


Abb. 6. Infrarotabsorption von Niederdruck-Polyäthylen im Bereich von $1400\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. a) vor der Ozonwirkung; b) c) und d) nach 10, 60 und 300 Minuten Ozonwirkung bei 25°C

bei $1180\text{--}1175\text{ cm}^{-1}$ dürften den C—O-Schwingungen von Estern zuzuordnen sein⁸⁾⁹⁾. Durch Behandlung der Proben mit Natronlauge nimmt deren Intensität ab. Im Falle des Polyäthylens tritt gleichzeitig eine Bande bei 1050 cm^{-1} auf, die vermutlich auf die Bildung primärer Alkohole als Folge der Hydrolyse hindeutet.

Da Polypropylen und Polyisobutylen in diesem Bereich eine ganze Reihe von Banden aufweisen, ist die Analyse der Spektren ihrer Oxydationsprodukte sehr viel schwieriger als die der oxydierten Polyäthylene. Die entsprechenden Absorptionen sind jedoch noch deutlich zu erkennen.

Bei allen Oxydationsprodukten wird eine Bande bei $1120\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Es ist zu vermuten, daß sie entweder auf eine zweite Esterbande zurückzuführen ist, die THOMPSON und TORKINGTON⁸⁾ versuchsweise der $\text{CH}_2\text{—O}$ -Gruppe des Alkoholrestes zuschreiben oder mit C—O—C-Schwingungen von aliphatischen Äthern in Zusammenhang steht.

3. Weitere charakteristische Banden

Von besonderem Interesse ist eine Bande bei $1420\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$. Sie ist in den Spektren der Oxydationsprodukte mit Sicherheit erst dann zu erkennen, wenn die Polyolefine über längere Zeit bzw. bei höheren Temperaturen der Ozoneinwirkung ausgesetzt waren. Diese Bande ist der Deformationsschwingung einer CH_2 -Gruppe zuzuschreiben, die in gesättigten aliphatischen Carbonsäuren der CO-Gruppe unmittelbar benachbart ist¹⁰⁾¹¹⁾. LUONGO fand bei spektroskopischen Untersuchungen oxydierten Polyäthylens²⁾ ebenfalls

⁸⁾ H. W. THOMPSON u. P. TORKINGTON, J. chem. Soc. London **1945**, 640.

⁹⁾ D. N. KENDELL, R. R. HAMPTON, H. HAUSDORFF u. F. PRISTERA, Appl. Spectr. **7**, 179 (1953).

¹⁰⁾ S. A. FRANCIS, J. chem. Physics **19**, 942 (1951).

¹¹⁾ R. G. SINCLAIR, A. F. MCKAY u. R. N. JONES, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2570, 2574 (1952).

eine Bande in diesem Gebiet und deutete sie als Deformationsschwingung einer CH_2 -Gruppe, die in Nachbarschaft zu einer Keto-Gruppe steht. Offenbar ist sie typisch für die $-\text{CH}_2-\text{CO}$ -Gruppierung und kann somit als weiterer Beweis für das Vorhandensein von Carbonsäuren und Ketonen gewertet werden.

Mit zunehmender Oxydationszeit nimmt auch die Intensität dieser Bande zu (Abb. 6). Unter gleichen Oxydationsbedingungen ist sie am deutlichsten bei Polyäthylenen ausgeprägt. Dies ist einleuchtend; da die Polyäthylenkette fast ausschließlich aus Methylengliedern besteht, hingegen in Polypropylen und Polyisobutylen nur jedes zweite Kettenglied eine CH_2 -Gruppe ist, muß die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung von $-\text{CH}_2-\text{CO}$ -Strukturen bei ersterem sehr viel größer sein.

Mit zunehmender Oxydation nimmt die Intensität der nicht durch CO-Gruppen gestörten CH_2 -Deformationsschwingung bei 1470 cm^{-1} ab und wird schließlich geringer als die eben diskutierte Bande bei 1420 bis 1410 cm^{-1} . Diese Erscheinung deutet darauf hin, daß die in Nachbarschaft einer CO-Gruppe befindlichen CH_2 -Glieder gegenüber den übrigen isolierten ständig zunehmen.

In den Spektren der Oxydationsprodukte tritt ferner eine breite Absorptionsbande zwischen 970 und 930 cm^{-1} in Erscheinung; sie ist am stärksten beim Polyäthylen ausgeprägt (Abb. 7). Da außer Carbonsäuren in diesem Gebiet keine anderen für diese Betrachtung in Frage kommenden sauerstoffhaltigen Verbindungen absorbieren, dürfte diese Bande auf die auch schon von verschiedenen Autoren¹²⁾¹³⁾ vermutete OH-

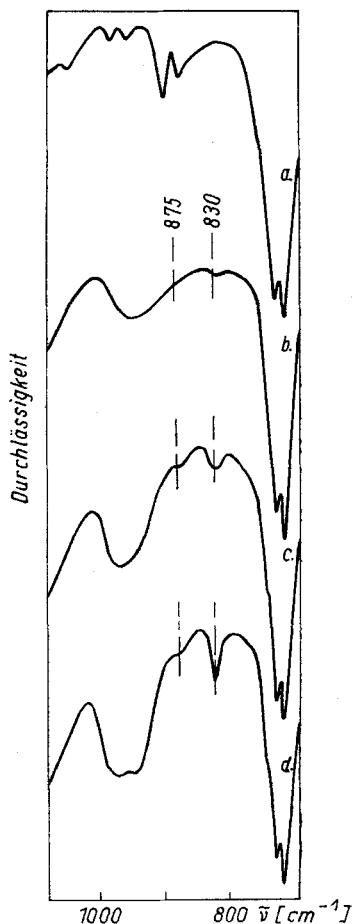


Abb. 7. Infrarotabsorption von Niederdruck-Polyäthylen im Bereich von $1000-800\text{ cm}^{-1}$. a) nach der Ozonwirkung; b), c) und d) nach 10, 60 und 300 Minuten Ozonwirkung bei 50°C

¹²⁾ D. HADZI u. N. SHEPPARD, Proc. Roy. Soc. London A **216**, 247 (1953).

¹³⁾ M. M. DAVIES u. G. B. B. M. SUTHERLAND, J. chem. Physics **6**, 755 (1938); M. ST. FLETT, J. chem. Soc. London **1951**, 962.

Wagging-Schwingung in Carboxyl-Gruppen zurückzuführen sein. Die Bande ist nicht besonders intensivitätsstark, überlagert sich mit Eigenbanden des Polypropylens und Polyisobutylens und wird daher in diesen Polymerisaten schwer identifizierbar.

Bei Lösungen stark abgebauter Polyolefine in Tetrachloräthan zeigen sich Banden bei 2680 und 2570 cm^{-1} , die wahrscheinlich durch OH-Valenzschwingungen von Carbonsäuren verursacht werden¹⁴⁾.

In den IR-Spektren stärker abgebauter Produkte treten zwei Banden bei 880—870 cm^{-1} und bei 835—825 cm^{-1} auf; die Intensität der letzteren ist stets größer (Abb. 7). In den Spektren der festen Oxydationsprodukte von Polyäthylen und Polypropylen ist die Intensität beider Banden relativ gering, sie wächst aber mit zunehmender Oxydationszeit. Dagegen sind in den Spektren der Lösungen die Banden besser ausgeprägt. In dieser Gegend sind die Absorptionen der Epoxydstrukturen zu erwarten¹⁵⁾¹⁶⁾. SALOMON und VAN DER SCHEE¹⁷⁾ fanden bei der Ozonisierung von Kautschuk eine Bande bei 874 cm^{-1} , die sie als Kennzeichen des Epoxydringes deuteten. Es muß daher damit gerechnet werden, daß in den oxydierten Polyolefinen ebenfalls Epoxydstrukturen gebildet werden. Gestützt wird diese Annahme noch durch das Vorhandensein einer zweiten für Epoxydverbindungen charakteristischen Bande zwischen 1260 und 1250 cm^{-1} .

Im Absorptionsbereich zwischen 3600 und 3200 cm^{-1} waren in den Spektren der oxydierten Polyolefine keine hinreichend eindeutigen OH-Banden erkennbar, die auf die Anwesenheit von Alkoholen bzw. Hydroperoxyden schließen lassen. Es muß daher angenommen werden, daß die Bildung von Alkoholen bei der Ozonisierung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Dieses Ergebnis steht auch in Übereinstimmung mit den Resultaten von COOPER und PROBER¹⁸⁾, die in den Spektren von mit Ozon behandelten Polyäthylenfolien ebenfalls keine OH-Banden auffinden konnten.

Von Interesse ist weiterhin das Verhalten der in den Ausgangsprodukten vorhandenen olefinischen Doppelbindungen während der Ozonisierung. Die Valenzschwingung absorbiert bei etwa 1640 cm^{-1} und ist bei den untersuchten Polyolefinen durch eine Bande schwacher bis mittlerer Intensität gekennzeichnet. Die Banden bei 895—885 cm^{-1} , 965 bzw. 990 und 910 cm^{-1} sind der Waggingschwingung der Vinyliden-, der trans-Vinyl- und der

¹⁴⁾ O. D. SHREVE, M. R. HEETHER, H. B. KNIGHT u. D. SWERN, *Analytical Chem.* **22**, 1498 (1950).

¹⁵⁾ W. A. PATTERSON, *Analytical Chem.* **26**, 823 (1954).

¹⁶⁾ O. D. SHREVE, M. R. HEETHER, H. B. KNIGHT u. D. SWERN, *Analytical Chem.* **23**, 277 (1951).

¹⁷⁾ G. SALOMON u. A. CHR. VAN DER SCHEE, *J. Polymer. Sci.* **14**, 181 (1954).

¹⁸⁾ C. C. COPPER u. M. Prober, *J. Polymer. Sci.* **44**, 397 (1960).

Vinylgruppe zuzuordnen. Die letztere tritt beim Niederdruckpolyäthylen am stärksten hervor, dagegen weist beim Hochdruckpolyäthylen die Bande der Vinylidengruppe die größte Intensität auf; sie ist auch im Spektrum des Polypropylens vorhanden. Die genannten Banden verschwinden bereits nach kurzer Behandlung der Proben mit Ozon vollständig. Höchstwahrscheinlich werden hierbei Ozonide gebildet, die schnell weiter reagieren. Die Ozonidbildung dürfte jedoch keinen wesentlichen Einfluß auf die oxydative Kettenspaltung ausüben, da — wie aus der Intensität der Banden zu vermuten ist — der Gehalt an olefinischen Doppelbindungen nur sehr gering ist.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1963.