

Über den oxydativen Abbau von Polyolefinen durch ozonhaltigen Sauerstoff. III

Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften¹⁾

VON H. WERGIN und G. GEISELER

Inhaltsübersicht

Es wurde der Einfluß des Oxydationsgrades von Nieder- und Hochdruckpolyäthylen, Polypropylen sowie Polyisobutylen auf die Schmelztemperatur, Löslichkeit sowie auf die Viskosität ihrer Lösungen untersucht. Die Schmelztemperaturen der Polyolefine fallen mit steigendem Oxydationsgrad, gleichzeitig nimmt die Löslichkeit rasch zu. Die Viskosität ihrer Lösungen sinkt schnell ab besonders im Anfangsstadium der Oxydation. Die Löslichkeits- und Viskositätsuntersuchungen zeigen, daß der oxydative Abbau bevorzugt unter Kettenspaltung verläuft und daß es zum Unterschied von der Oxydation durch molekularen Sauerstoff bzw. Luft kaum zu Vernetzungen kommt. Auf der Basis der Untersuchungsergebnisse wird der Oxydationsmechanismus diskutiert.

In den beiden vorangegangenen Mitteilungen wurde über die Geschwindigkeit der Oxydation von Nieder- und Hochdruckpolyäthylen, von Polypropylen und Polyisobutylen sowie über die infrarotspektroskopischen Untersuchungen der dabei entstehenden Reaktionsprodukte berichtet. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Einfluß des Oxydationsgrades auf einige charakteristische Eigenschaften, wie Schmelzverhalten, Löslichkeit und Viskosität ihrer Lösungen.

Experimentelles

Zur Bestimmung des Schmelzverhaltens diente eine Mikroschmelzpunktsapparatur nach KOFLER. Die Löslichkeit der oxydierten Niederdruckpolyäthylen-Proben in siedendem Toluol und der entsprechenden Abbauprodukte des Polypropylens in Tetralin bei 125°C wurde ermittelt durch sukzessive Zugabe der Lösungsmittel zu 0,5 g Substanz bis zur vollständigen Auflösung. Für die Viskositätsuntersuchungen stand ein UBBELOHDE-Viskosimeter mit hängendem Niveau der Firma Schott & Gen., Jena zur Verfügung. Alle Messungen erfolgten mit Lösungen von 0,5 g Substanz in 100 ml Lösungsmittel, im Fall von Niederdruckpolyäthylen und Polypropylen in Tetralin bei 120 bzw. 135°, während die Viskosität von Hochdruckpolyäthylen in p-Xylol bei 90° und von Polyisobutylen in Tetrachloräthan bei 60° gemessen wurde. Die Auslaufzeiten sind mit Hilfe der HAGENBACH-COUETTESchen Korrektur berichtigt worden.

¹⁾ 2. Mitt.: G. GEISELER u. H. WERGIN, J. prakt. Chem. **25**, 141 (1964).

Ergebnisse

Die bisher in der Literatur vorliegenden Versuchsergebnisse über die Oxydation von Polyolefinen in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff zeigen, daß hierbei eine erhebliche Verschlechterung der mechanischen und dielektrischen Eigenschaften eintritt²⁾. Durch die Anwesenheit von Ozon wird dieser Prozeß stark beschleunigt. Während sich von den von uns benutzten Ausgangsprodukten nach den verschiedensten Methoden Folien leicht herstellen ließen, zeigten selbst die unter milden Bedingungen und kurzfristig behandelten Proben infolge ausgesprochener Sprödigkeit keine Neigung mehr zur Folienbildung.

1. Einfluß auf das Schmelzverhalten

Wie aus den Zahlen der Tab. 1 zu ersehen ist, wirkt sich der oxydative Angriff deutlich auf das Schmelzverhalten aus. Bei kurzer Reaktionsdauer und niedrigen Temperaturen sind die Veränderungen allerdings nur geringfügig und treten erst bei längeren Reaktionszeiten deutlich in Erscheinung.

Tabelle 1

Schmelzverhalten der ozonbehandelten Proben von ND- und HD-Polyäthylen sowie Polypropylen

Reaktions-		Schmelztemperatur in °C		
Temp. °C	Zeit, Min.	ND-Polyäthylen	HD-Polyäthylen	Polypropylen
Ausgangsprodukt		128–129,5	108–111	149–160
0	10	125–128	106–109	139–145
	60	124–128	103–106	137–141
	300	122–126	95–102	132–140
25	10	125–128	102–106	136–143
	60	125–127	99–105	134–138
	300	122–124	93–101	131–137
50	10	125–128	98–106	136–139
	60	122–125	85–100	131–135
	300	119–120	78–98	128–133
75	10	125–127	87–102	133–138
	60	121–123	77–95	128–134

²⁾ A. BOSONI, *Materie plast.* **19**, 361 (1953); C. S. MYERS, *Ind. Engng. Chem.* **44**, 1095 (1952); H. C. BEACHELL u. S. P. NEMPHOS, *J. Polymer. Sci.* **21**, 113 (1956); A. W. PROSS u. R. M. BLACK, *J. Soc. chem. Ind.* **69**, 113 (1950); S. SAITO u. T. NAKAJIMA, *J. Polymer. Sci.* **36**, 533 (1959).

Weiterhin ist zu erkennen, daß unter gleichen Reaktionsbedingungen die Schmelztemperatur des Polypropylens und Hochdruckpolyäthylens stärker erniedrigt wird als die des Niederdruckpolyäthylens. Gleichzeitig macht sich eine beträchtliche Verbreiterung des Schmelzbereiches bemerkbar, was offensichtlich auf ein ganzes Spektrum der verschiedensten Abbauprodukte hindeutet, dieses muß um so breiter sein, je größer die Zahl der Verzweigungen ist.

2. Einfluß auf die Löslichkeit

Bekanntlich hängt die Löslichkeit der Hochpolymeren ganz wesentlich von ihrem Molekulargewicht ab. Durch gegenseitige Vernetzung der Polymerketten kann eine teilweise oder gar völlige Unlöslichkeit erreicht werden. Von verschiedenen Autoren wurden bei der Oxydation von Polyäthylen mit Sauerstoff neben löslichen auch unlösliche Produkte isoliert³⁾, die auf Vernetzungsreaktionen schließen lassen. In Tab. 2 sind die Ergebnisse der von

Tabelle 2
Löslichkeit von oxydierten ND-Polyäthylen (in siedendem Toluol) bzw. Polypropylen (in Tetralin bei 125°C)

Reaktions- Temp. °C Zeit, Min.		ND-Polyäthylen g/100 ml Toluol	Polypropylen g/100 ml Tetralin
Ausgangsprodukt		1,82	0,70
0	10	3,12	3,85
	60	12,5	12,5
25	10	8,32	10,0
50	10	12,5	13,0

uns vorgenommenen Löslichkeitsuntersuchungen zusammengestellt. Da es hierbei weniger auf einen Vergleich der Polymeren untereinander als vielmehr auf den Nachweis der Veränderungen der Löslichkeit ankam, wurde aus experimentellen Gründen auf die Verwendung gleicher Lösungsmittel verzichtet. Aus den Zahlen geht hervor, daß die Löslichkeit bereits nach mäßiger Oxydation sehr deutlich ansteigt und höchstwahrscheinlich auf die Bildung von Abbauprodukten wesentlich niederen Molekulargewichts zurückzuführen ist. Unlösliche Produkte, die auf eventuelle Vernetzungsreaktionen schließen würden, konnten nicht nachgewiesen werden.

³⁾ A. BOSONI, s. Lit. 1; F. GRAFMÜLLER u. H. HUSEMANN, Makromolekulare Chem. 40, 161, 172 (1960).

3. Einfluß auf die Viskosität der Lösungen

Der oxydative Abbau der Olefine durch Ozon wirkt sich sehr stark auf die Viskosität der Lösungen aus. Wie aus den Zahlen der Tab. 3 zu ersehen ist, nimmt die reduzierte Viskosität der 0,5proz. Lösungen mit zunehmender Oxydationsdauer ziemlich rasch ab, und zwar um so stärker, je höher die Reaktionstemperatur ist. Die Verringerung der Viskosität ist in den ersten Minuten der Ozoneinwirkung am stärksten; sie deutet darauf hin, daß im Anfangsstadium der Reaktion im wesentlichen eine erhebliche Spaltung der Molekelketten erfolgt. Im fortgeschrittenen Stadium treten die Oxydationsreaktionen immer mehr in den Vordergrund und die Viskosität strebt allmählich einem Grenzwert zu. Eine gute Übersicht über die Viskositätsveränderungen vermittelt der Quotient E aus der red. Viskosität des Oxydationsproduktes $\eta_{\text{red}(0)}$ und der entsprechenden des Ausgangsproduktes $\eta_{\text{red}(A)}$. Die E -Werte der unter gleichen Bedingungen behandelten Proben von Polypropylen liegen meist niedriger als die von Niederdruckpolyäthylen. Das bedeutet, daß die Molekelketten der verzweigten Polyolefine leichter abgebaut werden als die der unverzweigten. Allerdings fügen sich die für das Hochdruckpolyäthylen bestimmten Werte nicht in dieses Bild ein. Offenbar beruht dieses abweichende Verhalten speziell darauf, daß die Verzweigungen im Hochdruckpolyäthylen verhältnismäßig lange Seitenketten tragen und die Kettenspaltung derartiger Makromolekeln sich auf die Viskosität weniger stark auswirkt als bei den linearen, es sei denn, die Kettenspaltung erfolgt unmittelbar an dem C-Atom, von dem die Verzweigung ausgeht. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist aber nicht sehr hoch, weil die Zahl der Verzweigungen in der Kette nicht sehr groß ist. Erfolgt die Kettenspaltung an einer beliebigen Stelle, so werden wiederum verzweigte Molekeln gebildet, was einen nur mäßigen Viskositätsabfall zur Folge hat.

Besonders charakteristisch für das Maß des oxydativen Abbaus ist die Abnahme des mittleren Molekulargewichtes. Die Molekulargewichte lassen sich auf dem Wege über die Intrinsicviskositäten gewinnen, und zwar aus den Beziehungen

$$[\eta] = 2,36 \cdot 10^{-4} M_w^{0,78} \quad \text{für Niederdruckpolyäthylen}^4) \text{ (Tetralin } 120^\circ)$$

und

$$[\eta] = 1,93 \cdot 10^{-4} M_w^{0,74} \quad \text{für Polypropylen}^5) \text{ (Tetralin, } 135^\circ)$$

$[\eta]$ bedeutet die Intrinsicviskosität und M_w das mittlere Molekulargewicht (Gewichtsmittel). Die Intrinsicviskosität kann aus der reduzierten Viskosi-

⁴⁾ E. DUCH u. L. KÜCHLER, Z. Elektrochem. **60**, 218 (1956).

⁵⁾ E. MORAGLIO u. F. DANUSSO, Chim. e Ind. **41**, 879 (1959).

Tabelle 3
Viskositäten der Lösungen der Polyolefine

Temperatur °C	Reaktions- dauer Minuten	Niederdruck-Polyäthylen		Polypropylen	
		η_{red}	E	η_{red}	E
Ausgangsprodukt		4,93		2,76	
-25°	60	2,33	0,47	0,87	0,32
	300	1,56	0,32	0,44	0,16
0°	10	2,13	0,43	1,07	0,39
	60	1,37	0,28	0,43	0,16
	300	0,46	0,093	0,32	0,15
25°	5	2,13	0,43	1,01	0,37
	10	1,40	0,28	0,46	0,17
	60	0,68	0,14	0,23	0,083
	300	0,17	0,034	0,18	0,065
50°	10	0,93	0,19	0,39	0,14
	60	0,30	0,061	0,14	0,051
	300	0,06	0,012	0,10	0,036
75°	10	0,80	0,16	0,38	0,14
	60	0,22	0,045	0,12	0,043
Ausgangsprodukt		1,87		2,35	
0°	10	0,95	0,51	1,21	0,52
	60	0,57	0,31	0,59	0,25
	300	0,17	0,091	0,31	0,13
25°	10	0,86	0,46	0,82	0,35
	60	0,28	0,15	0,16	0,068
	300	0,10	0,053	0,065	0,028
50°	10	0,75	0,40	0,36	0,15
	60	0,14	0,075	0,08	0,034
	300	0,05	0,027	0,03	0,013
75°	10	0,56	0,30	0,19	0,081
	60	0,07	0,037	0,065	0,028
	300	—	—	0,025	0,011

tät der Konzentration c mit Hilfe der Beziehung von HUGGINS⁶⁾ ermittelt werden.

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

In dieser Gleichung ist k' eine spezifische Konstante. Sie ergab sich aus der Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität zu 0,71 für Niederdruckpolyäthylen und zu 0,44 für Polypropylen. Mit ihrer Hilfe gewinnt man folgende Beziehungen zwischen der Intrinsicviskosität und den gemessenen reduzierten Viskositäten ($c = 0,5 \text{ g/100 ml}$):

$$\text{Niederdruckpolyäthylen: } [\eta] = \sqrt{1,982 + \frac{\eta_{\text{red}}}{0,355}} - 1,408$$

$$\text{Polypropylen: } [\eta] = \sqrt{5,165 + \frac{\eta_{\text{red}}}{0,320}} - 2,273$$

Unter der Annahme, daß die HUGGINSche Konstante k' in einem weiten Molekulargewichtsbereich gültig ist und die Intrinsicviskosität vorwiegend durch die Kettenspaltung verändert wird, d. h. die durch den Oxydationsvorgang hervorgerufenen chemischen Veränderungen in erster Näherung vernachlässigt werden können, läßt sich mit Hilfe der obigen Beziehungen das mittlere Molekulargewicht abschätzen. Die auf diesem Wege erhaltenen Werte sind in Tab. 4 zusammengestellt. Auf die Auswertung aller reduzierten Viskositäten unter 0,30 wurde verzichtet, da die hierbei resultierenden Werte bereits außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Intrinsicviskosität/Molekulargewichts-Beziehung liegen. Aus den Zahlen ist zu entnehmen, daß das Molekulargewicht von Niederdruckpolyäthylen nach einstündiger Ozonbehandlung bei -25°C bereits um die Hälfte abgenommen hat. Bei 0°C wird derselbe Effekt schon nach 10 Minuten erreicht. Mit zunehmender Oxydationszeit nimmt die Zahl der Kettenspaltungen stark zu, nach 5tündiger Reaktionsdauer, und zwar bei 0°C , ist das mittlere Molekulargewicht bereits auf weniger als $1/10$ des Ausgangswertes abgesunken. Weiterhin ist insbesondere aus den Zahlen der letzten Spalte (Quotient aus dem Molekulargewicht des Ausgangsproduktes und dem der oxydierten Probe) zu ersehen, daß das Polypropylen unter vergleichbaren Bedingungen schneller abgebaut wird als das nahezu unverzweigte Niederdruckpolyäthylen. Damit werden auch hierdurch die vorangegangenen Feststellungen bestätigt.

Die schnelle Abnahme der Viskosität und die gleichfalls rasche Zunahme der Löslichkeit der Abbauprodukte deuten darauf hin, daß die Einwirkung von Ozon im Vergleich zu der reinen Sauerstoffs in erster Linie Kettenspaltung aber praktisch keine Vernetzungen verursacht.

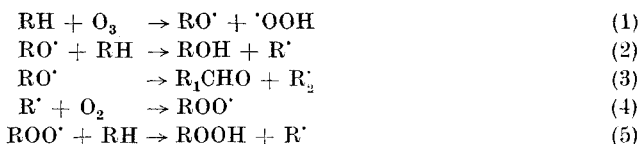
⁶⁾ M. L. HUGGINS, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2716 (1942).

Tabelle 4
Mittlere Molekulargewichte der Abbauprodukte von ND-Polyäthylen und
Polypropylen
(\overline{M}_A = Ausgangsprodukt, \overline{M}_O = Oxydationsprodukt)

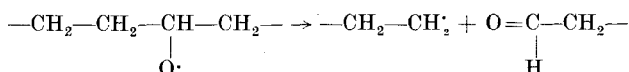
Temperatur °C	Oxydations dauer Minuten	τ_{red}	$[\tau]$	\overline{M}	$\frac{\overline{M}_A}{\overline{M}_O}$
ND-Polyäthylen (Ausgangsprodukt)		4,93	2,57	149 000	
-25°	60	2,33	1,52	76 500	1,9
	300	1,56	1,12	51 700	2,9
0°	10	2,13	1,42	70 000	2,1
	60	1,37	1,01	45 400	3,3
	300	0,46	0,40	13 700	10,9
25°	10	1,40	1,03	46 400	2,1
	60	0,68	0,57	21 800	3,2
	5	2,13	1,42	70 000	6,8
50°	10	0,93	0,73	29 900	5,0
75°	10	0,80	0,65	25 400	6,0
Polypropylen (Ausgangsprodukt)		2,76	1,94	255 000	
-25°	60	0,87	0,75	71 100	3,6
	300	0,44	0,41	30 500	8,4
0°	10	1,07	0,90	90 600	2,8
	60	0,43	0,40	29 100	8,8
	300	0,32	0,30	20 600	12,4
25	5	1,01	0,85	83 700	3,1
	10	0,46	0,42	32 700	8,1
50°	10	0,39	0,36	26 300	9,7
75°	10	0,38	0,34	24 400	10,4

Zum Oxydationsmechanismus

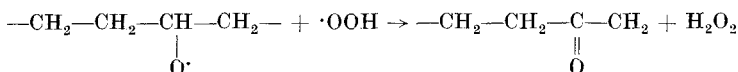
Für den Ablauf der Ozonoxydation niedermolekularer Kohlenwasserstoffe haben SCHUBERT und PEASE⁷⁾ folgenden Mechanismus vorgeschlagen:



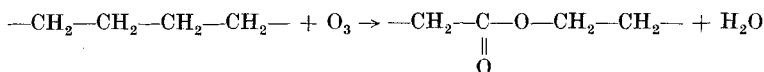
Auch bei den Polyolefinen ist mit der gleichen Startreaktion zu rechnen, jedoch wird der Angriff des Ozons nach statistischen Gesetzmäßigkeiten an allen C-Atomen der Kette mit nahezu gleicher Häufigkeit erfolgen, nur die C-Atome, die Kettenverzweigungen tragen, und ihre direkten Nachbarn sind bevorzugt. Nach der Reaktionsstufe (2) sollten Alkohole entstehen, da sich jedoch mit Sicherheit keine Alkohole nachweisen ließen, muß angenommen werden, daß der Radikalzerfall nach Gl. (3) sehr viel schneller erfolgen muß als dieser Kettenübertragungsschritt. Es kommt dabei zur Kettenspaltung und Bildung von Aldehyden gemäß



Da anzunehmen ist, daß bei niederen Temperaturen die Mitwirkung von molekularem Sauerstoff am Oxydationsprozeß — wie auch von SCHUBERT und PEASE vermutet — gering ist, sollten darüber hinaus noch andere Reaktionen zur Bildung stabiler sauerstoffhaltiger Verbindungen beitragen. Es ist durchaus vorstellbar, daß die durch die Startreaktion entstandenen Radikale infolge geringer Beweglichkeit der Molekelketten weiterreagieren im Sinne

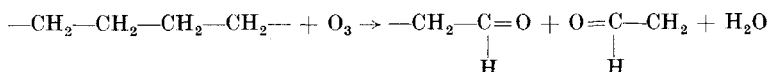


Da es unter den während des Oxydationsprozesses obwaltenden Bedingungen sehr unwahrscheinlich ist, daß aus eventuell gebildeten Alkoholen durch Einwirkung entstandener Carbonsäuren Ester entstehen, ist die Anwesenheit von Estern nur dadurch zu erklären, daß sie über radikalische Zwischenstufen direkt gebildet werden, z. B. auf folgendem Wege

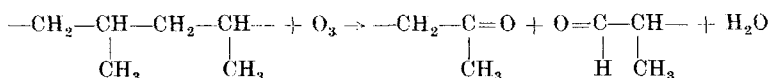


⁷⁾ C. C. SCHUBERT u. R. N. PEASE, J. chem. Physics **24**, 919 (1956).

Durch Kettenspaltung kann es hierbei aber auch zur Bildung von zwei Aldehydmolekeln kommen

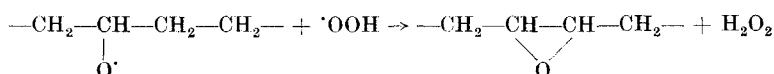


Im Falle von Polypropylen entstanden dann eine Keton- und eine Aldehydmolekel

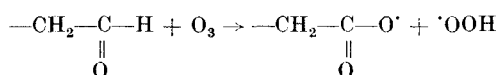


Dies steht in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden, nach denen im Anfangsstadium der Oxydation beim Polyäthylen vorwiegend Aldehydbanden, beim Polypropylen dagegen sowohl Aldehyd- als auch Ketonbanden auftreten.

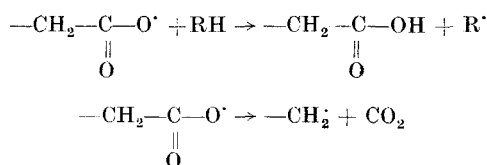
Die Bildung von Epoxydverbindungen beruht wahrscheinlich auf folgendem Reaktionsablauf:



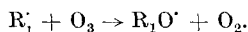
Es ist sehr wahrscheinlich, daß durch Sekundärreaktionen zwischen gebildeten Aldehyden und Ozon auf dem Wege über Carboxylradikale



Carbonsäuren und Kohlendioxyd entstehen



Wie aus den Sauerstoffbilanzen zu entnehmen ist, müssen bei der Oxydation mit Ozon Nebenreaktionen ablaufen, die aus dem Ozon molekularen Sauerstoff in Freiheit setzen. Wahrscheinlich spielt die Reaktion zwischen den aus dem Zerfall der Alkoxy-Radikale entstehenden Alkylradikalen und den Ozonmolekeln eine nicht unbedeutende Rolle.



Es ist aber auch möglich, daß primär sehr viel mehr CO gebildet wird, dieses aber durch den relativ hohen Überschuß an Ozon sofort zu CO₂ weiter oxydiert wird.

Aus den dargelegten Ausführungen ist zu schließen, daß der Mechanismus der Ozonoxydation außerordentlich kompliziert ist und zur Klärung der wichtigsten Teilschritte noch sehr viele detaillierte Untersuchungen erforderlich sind.

Die Untersuchungen wurden in der Organischen Abteilung der Leuna-Werke durchgeführt. Für die Bereitstellung der Mittel danken wir der Werkleitung.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1963.