

Received: May 7, 1981

ZUM MECHANISMUS

DES STRAHLENCHEMISCHEN ABBAUS VON POLYTETRAFLUORETHYLEN

U. GROB, P. DIETRICH, G. ENGLER, D. PRESCHER, J. SCHULZE

Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der
Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin, Rudower Chaussee (DDR)

und

K. LUNKWITZ und A. FERSE

Institut für Technologie der Fasern der Akademie der
Wissenschaften der DDR, 8010 Dresden, Hohe Straße (DDR)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Änderung der Polymerstruktur und den Reaktionsmechanismus beim Abbau von Polytetrafluorethylen (PTFE) durch Einwirkung energiereicher Strahlung (Elektronenstrahlung) berichtet. Für die Deutung und Beurteilung der Vorgänge beim strahlenchemisch initiierten PTFE-Abbau werden spektroskopische Untersuchungen herangezogen und kinetische Betrachtungen angestellt. Erstmals in präparativem Maßstab durchgeführte Abbauprobe mit PTFE liefern über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Endprodukte neue Erkenntnisse für die mechanistische Interpretation des Abbauprozesses. Unter definierten Bestrahlungsparametern der anregenden Elektronenstrahlung wird der rein strahlenchemische Abbau von einem thermischen Abbau überlagert. Verantwortlich dafür ist der durch Abbremsung der beschleunigten Elektronen im Polymeren erzeugte Temperaturanstieg (Wärmestauereffekt).

Es werden kinetische Gesetzmäßigkeiten der intermediär entstehenden Abbauprodukte und der Rekombination der durch Bestrahlung gebildeten Radikale in der Polymerschmelze und an

der Polymeroberfläche diskutiert und der Abbaugeschwindigkeit des makroskopischen Gesamtprozesses gegenübergestellt.

Der strahlenchemische Abbau in inerte Atmosphäre (N_2 , Ar) führt über Perfluoralkylradikale zu perfluorierten Alkanen und Alkenen. Beim Abbau in Gegenwart reaktionsfähiger Gase bilden sich funktionalisierte Verbindungen, z. B. entstehen bei Anwesenheit von Sauerstoff in der reaktiven Zone über perfluorierte Peroxyl- und Oxyradikale schließlich unter C-C-Spaltung die Fluoride von Perfluoralkansäuren und Carbonyldifluorid.

SUMMARY

The present work studies the changes in polymer structure and the mechanism of the decomposition of polytetrafluoroethylene resin (PTFE) exposed to high energy radiation (electron beam). Spectroscopic and kinetic observations are used to interpret the degradation process. For the first time the decomposition of PTFE has been carried out on a preparative scale and new results obtained by analysing the degradation products. The radiation-induced degradation of PTFE is accompanied by thermal degradation under certain irradiation conditions. This is due to an increase in temperature of the polymer caused by retardation of highly accelerated electrons (heat accumulation effect).

The kinetics are discussed in terms of the reactions and recombination of radicals produced by high-energy radiation both in the polymer melt and the polymer surface. These are related to the overall rate of decomposition.

The primary radicals formed by decomposition of PTFE in an inert atmosphere (N_2 , Ar) react to produce perfluorinated alkanes and alkenes. In the presence of reactive gases the decomposition fragments originated will react rapidly; e.g. if oxygen is present

in the reactive area the radicals form perfluorinated peroxy and oxy radicals which finally stabilize themselves by C-C-scission to perfluorocarbon acid fluorides and carbonyldifluorides.

EINLEITUNG

Der thermische Abbau von PTFE wurde in der Vergangenheit intensiv untersucht [1]. Im Mittelpunkt standen dabei kinetische und thermodynamische Aspekte zur mechanistischen und quantitativen Beschreibung des radikalischen Gesamtprozesses sowie der Teilreaktionen (initiation, propagation und termination).

Der strahlenchemisch initiierte Abbau wurde insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Beeinflussung der polymerspezifischen Eigenschaften von PTFE verfolgt. Vorstellungen zum Mechanismus der strahlenchemischen Depolymerisation liegen von Bro et al. [2] sowie von Wall [3] vor. Letztere basieren vor allem auf kinetischen Untersuchungen.

Die kinetischen Ergebnisse zum thermischen wie auch zum strahlenchemischen Abbau von PTFE müssen hinsichtlich ihrer Aussagen kritisch beurteilt werden. Da der erwähnte Abbau von komplexer Natur ist, werden vereinfachende und einschränkende Randbedingungen angesetzt. Damit werden die Resultate relativiert, und die gefundenen Geschwindigkeitsgesetze, in der Regel mit gebrochener Reaktionsordnung, können nur als Näherung angesehen werden.

Wir haben gefunden, daß der Abbau von PTFE sich als die Summe von sich überlagernden und nebeneinander ablaufenden Konkurrenz- und Folgereaktionen (Dissoziations-, Disproportionierungs-, Rekombinations- und Umlagerungsreaktionen) darstellen läßt. Dabei kann mit Hilfe kinetischer Methoden experimentell exakt nur die Resultierende des Gesamtabbaus ermittelt werden. Eine Trennung der Reaktionen durch kinetische Modelle ist auf Grund fehlender experimenteller Daten, vor allem von Konzentrationsangaben, fragwürdig und stark mit Fehlern behaftet. Das zeigt sich in der starken Abweichung von aus der Arrhenius-Gleichung abgeleiteten thermodynamischen Größen, von Halbwertszeiten, Geschwindigkeitskonstanten etc. [3]. Entscheidende Fehlerquellen ergeben sich aus folgenden Vereinfachungen:

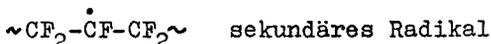
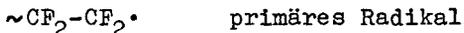
1. Die Annahme eines chemisch einheitlichen Abbauproduktes verursacht unexakte Konzentrationsangaben.
2. Der Abbau ist nicht prinzipiell als "steady state"-Prozeß, sondern bei sich ändernden Radikalkonzentrationen als nichtstationärer Prozeß zu behandeln [47].
3. Bei der Strahleneinwirkung auf Polymere, vor allem bei größeren Probemengen, sind der "cage effect", Diffusionsvorgänge und Polymerisationsreaktionen des beim Abbau gebildeten Monomeren nicht mehr vernachlässigbar.

Die von uns formulierten Aussagen und Ergebnisse sind abgeleitet aus einer Vielzahl von im präparativen Maßstab durchgeführten Versuchen zum Abbau von PTFE [5-7]. Dabei wurden ausreichende Mengen an Abbauprodukten erhalten, um umfangreiche analytische und präparative Untersuchungen durchzuführen. Auf diesem Wege wurden über die Zusammensetzung der Abbauprodukte neue Erkenntnisse erhalten, wie z. B. der Nachweis olefinischer Produkte und Kettenverzweigungen. Der Abbau von PTFE durch beschleunigte Elektronen einer Energie von 0,8 bis 1,5 MeV und mit einer Bestrahlungsdosis von ca. 10^7 Gy stand unter dem Gesichtspunkt der Gewinnung perfluorierter Alkene, Alkane und Alkansäuren [8, 9] sowie der Optimierung des Prozesses in Abhängigkeit von Bestrahlungsparametern, Temperatur und Gefäßgeometrie in Hinsicht auf die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens [6, 7] zur Herstellung dieser Produkte.

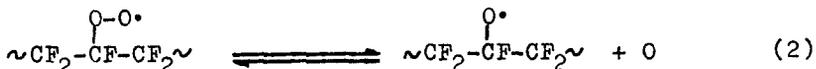
STRAHLENEINWIRKUNG UND BILDUNG VON RADIKALEN

Unter dem Einfluß energiereicher Strahlung erfolgt eine Änderung der mechanischen, elektrischen und viskoelastischen Eigenschaften von PTFE. Oberhalb einer Bestrahlungsdosis von 2,58 C/kg nimmt die Schmelzviskosität infolge Abbaus der Polymerkette ab; die Molekülmasse verringert sich. Gleichzeitig erhöht sich die Dichte durch Rekristallisation abgebauter amorpher Bereiche. Eine strahlenchemische Vernetzungsreaktion, wie sie für Polymere typisch ist, tritt bei der Strahlenbehandlung von PTFE nicht ein. In Gegenwart reaktiver Komponenten, wie z. B. Sauerstoff, Stickoxiden, Halogenen, wird der strahlenchemische Abbau verstärkt.

Das Einwirken energiereicher Strahlung auf die perfluorierten Makromoleküle des PTFE hat zur Folge, daß sowohl C-C-Bindungen als auch C-F-Bindungen stochastisch gespalten werden. Bei unseren Versuchen lag die Energie der beschleunigten Elektronen um mehr als 5 Zehnerpotenzen über der chemischen Bindungsenergie, so daß eine Selektivität der Bindungsspaltung auszuschließen ist. Es bilden sich folgende Radikale, deren Existenz ESR-spektroskopisch bestätigt ist [10, 11]:



Bei der Bestrahlung von PTFE in Gegenwart von Sauerstoff entstehen aus den Perfluoralkylradikalen die entsprechenden Peroxyl- und Oxyradikale:



Die Reversibilität der Reaktion (2) ist ESR-spektroskopisch [12, 13] und durch Tracerreaktion mit dem Sauerstoffisotop ^{18}O [14] nachgewiesen worden. Aus diesem Grunde werden von uns die Sauerstoffradikale der Perfluorcarbonbruchstücke in ihrer Oxyform verwendet.

ENERGIEABSORPTION UND WÄRMESTAUEFFEKT

Strahlenchemische Reaktionsabläufe beginnen mit zwei parallelen Primärprozessen: der Ionisation und der Molekülanregung zu angeregten bzw. hochangeregten Zuständen. Die Primärprodukte sind instabil und reagieren weiter in Zerfalls- und Anlagerungsreaktionen. Zerfall führt zu verschiedenen Radikalarten. Auf Grund der Komplexität der Wirkungskette bei strahlenchemischen Reaktionsabläufen sollen nur die ESR-spektroskopisch nachgewiesenen Radikalarten und ihre aus thermodynamischer Sicht möglichen Reaktionen behandelt werden.

Wirken beschleunigte Elektronen auf Polymermaterial ein, so verlieren sie sukzessive ihre Bewegungsenergie beim Ein-

dringen in die Materie durch Stoßvorgänge. Die getroffenen Moleküle werden chemisch aktiviert, z. T. bis zur Ionisation und Dissoziation. Bis zum Abklingen der kinetischen Energie des Elementarteilchens auf die mittlere Energie der Wärmebewegung der Polymermoleküle hat das Elektron längs seiner Bahn eine Anzahl von chemischen Elementarprozessen ausgelöst. Dabei ist unter dem Stoß geladener Teilchen nicht unbedingt ein Zusammenstoß im geometrischen Sinne zu verstehen. Beschleunigte Elektronen übertragen ihre kinetische Energie auch durch Rutherford-Stöße, d. h. durch elektrische Wechselwirkung mit Stoßpartnern wie Atomkernen oder gebundenen Elektronen.

Die Eindringtiefe von Elektronen einer Energie in der Größenordnung von 10^6 eV beträgt im Mittel im PTFE 3 mm. Diese reaktive Zone kommt als heiße viskose Polymerschmelze für Diffusionsvorgänge und Rekombinationsreaktionen kurzkettiger Molekülpaltstücke in Betracht.

Der nicht primär bindungsspaltende Anteil der einstrahlten Energie wird durch Abbremsung der Elektronen in thermische Energie umgewandelt. Zusätzlich wird ein Teil der absorbierten und bindungsspaltenden Elektronenenergie indirekt über die exotherm verlaufende "cage"-Rekombinationsreaktion in Wärme umgewandelt. In Verbindung mit der schlechten thermischen Leitfähigkeit von PTFE kommt es zu einer lokalen Erwärmung des Polymeren im Eindringbereich der Elektronen. Dieser Wärmestau bewirkt in Abhängigkeit von den Bestrahlungsparametern einen Temperaturanstieg in der Bestrahlungszone bis auf 500°C . Unter diesen Bedingungen wird der ursprünglich rein strahlenchemische Prozeß von einem thermischen Abbau überlagert.

Für einen rein strahlenchemischen Abbau ist *cet. par.* Linearität zwischen Umsatzrate und Strahlstromstärke zu erwarten. Experimentell wurde bei wachsender Strahlstromstärke jedoch eine Abhängigkeit gefunden, die durch eine Exponentialfunktion beschrieben wird:

$$U_R = k \cdot e^I$$

U_R - Umsatzrate

I - Strahlstromstärke
k - Konstante

In der Abb. 1 ist die Umsatzrate von PTFE in Sauerstoff und Stickstoff bei Einwirkung beschleunigter Elektronen einer Energie von 0,9 MeV in Abhängigkeit von der Strahlstromstärke graphisch dargestellt. Der erste Teil der Kurven zeigt annähernd linearen Verlauf. Im Bereich bis 1,8 mA ist die durch

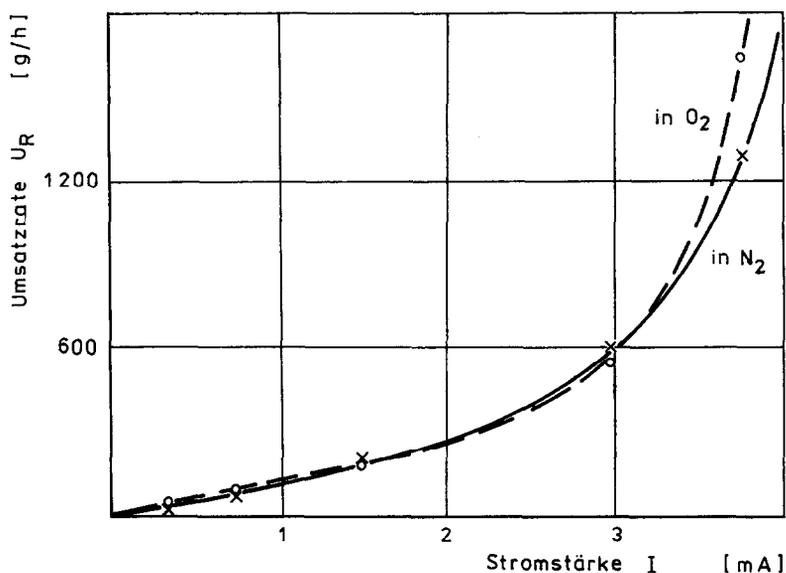


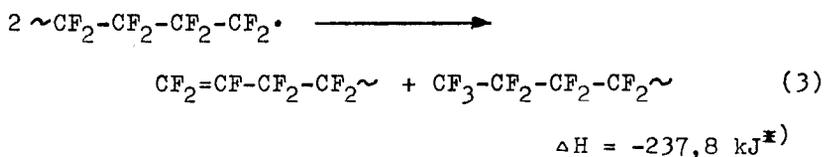
Abb. 1. Umsatzrate des strahlenchemischen PTFE-Abbaus als Funktion der Strahlstromstärke

den Wärmestau aufgebaute Temperatur von etwa 350 °C nicht ausreichend, um einen markanten thermischen Abbau zu bewirken. Bei höheren Strahlstromstärken gewinnt der Anteil des thermischen Abbaus zunehmend an Bedeutung. Nach zwei unabhängig voneinander durchgeführten Verfahren wurde der Anteil des thermischen Abbaus am Gesamtabbau näherungsweise bestimmt [T57]. Nach beiden Abschätzungen tritt der thermische Abbau bei 360 °C mit 15 % in Erscheinung und erreicht bei 460 °C 45 - 50 % des Gesamtabbaus.

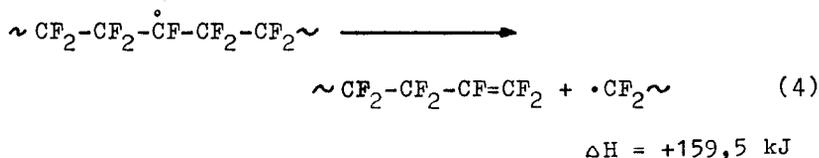
Strahlenchemischer und thermischer Abbau lassen sich im wesentlichen auf gleiche Elementarprozesse, nämlich auf die

Anregung durch Stoßvorgänge, reduzieren. Unabhängig von der Art der Energieabsorption (Anregung durch energiereiche Partikel, thermische Energie) führt die Energieaufnahme durch Stoßvorgänge zu einer Erhöhung der Rotationsschwingungsenergie der Perfluorcarbonmoleküle und zur zunehmenden Lockerung der Bindung zwischen den Atomen durch Vergrößerung der Bindungslängen. Überschreitet die Schwingungsenergie der Atome die Bindungsenergie, so erfolgt Dissoziation.

Hinsichtlich der Bildung der primären Radikale (C-C-Bindungsbruch) sind thermischer und strahlenchemischer Abbau prinzipiell nicht voneinander verschieden. Die Entstehung sekundärer Radikale (C-F-Bindungsbruch) ist dagegen unter den angewandten Bedingungen nur durch strahlenchemische, nicht aber durch thermische Initiierung möglich. Mit beiden Radikalspezies ist thermodynamisch die Möglichkeit zur Erzeugung ungesättigter Verbindungen gegeben [167]. Die stark exotherme Disproportionierungsreaktion liefert gemäß Gleichung (3)

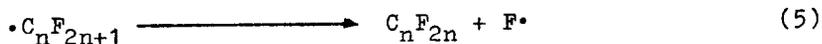


ein Alken mit endständiger Doppelbindung und ein Alkan. Die experimentelle Bestätigung dieser Reaktion auch für den thermischen Abbau wurde durch den Abbau von PTFE unter autogenem Druck (5,884 MPa, 500 °C) erbracht, wobei ein komplexes Gemisch von Perfluoralkenen neben Perfluoralkanen gebildet wird [177]. Die auf strahlenchemischem Wege produzierten sekundären Radikale stabilisieren sich durch β -Spaltung in bezug auf das Radikalzentrum zu Alkenen mit endständiger Doppelbindung und primären Radikalen:



^{#)} Die thermodynamischen Größen gelten für den idealen Gaszustand und für 298,16 K.

Die Abstraktion eines Fluoratoms aus vicinaler Position zum Radikalzentrum eines Perfluoralkylradikals ist ein stark endothermer Prozeß, der jedoch nicht a priori, insbesondere unter dem thermischen Regime des verwendeten Reaktors, ausgeschlossen werden kann:



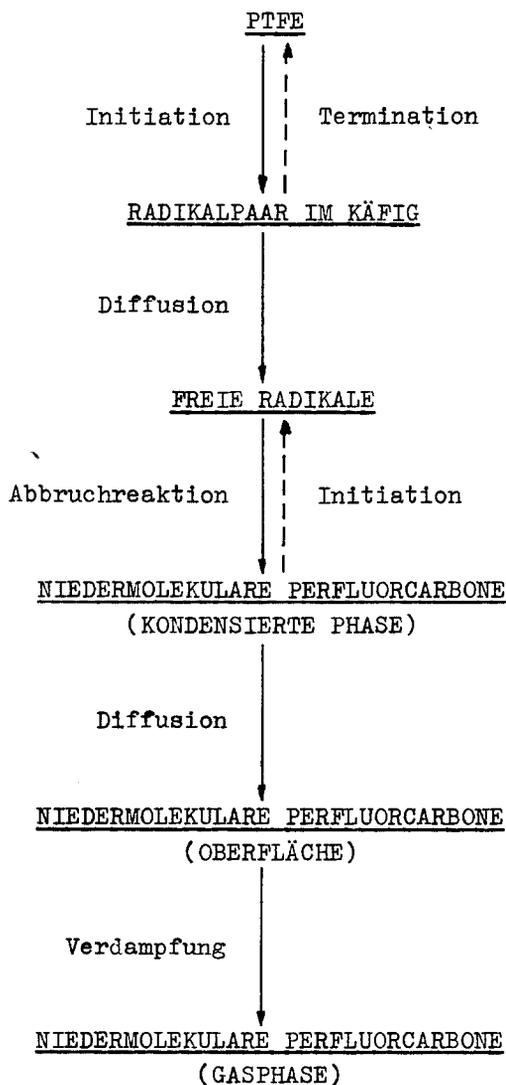
$$\Delta H = +278,8 \text{ kJ}$$

MOLEKULARE ERSCHEINUNGEN

Der Abbau von PTFE ist im allgemeinen mehr durch kinetische als durch thermodynamische Größen bestimmt, insbesondere dann, wenn die Initiierung des Abbauprozesses strahlenchemisch erfolgt. PTFE ist, wie andere organische Polymere auch, in bezug auf einige seiner Abbauprodukte metastabil. Der Gesamtbauprozess in der Polymerschmelze läßt sich durch Schema 1 darstellen. Die durch Bestrahlung auch in der Polymerschmelze gebildeten Radikale sind zunächst "Radikalpaare im Käfig". Die Wahrscheinlichkeit der geminalen Rekombination ist groß, da die Aktivierungsenergie für diese Reaktion Null ist. Ist die primäre Rekombination im Käfig in der zeitlichen Größenordnung einer Schwingungsdauer (10^{-13} s) und auch die sekundäre Rekombination durch diffuse Verdrängung (10^{-11} s) nicht erfolgt, so beginnt nach 10^{-9} s in bezug auf den Zeitpunkt der Radikalbildung freie Diffusion. Der Anteil der freien Radikale, der der geminalen Rekombination im Käfig entgeht, läßt sich nach Rabinovitch berechnen [20] bzw. durch Scavenger-Reaktion experimentell bestimmen [19].

Cowley und Melville haben gezeigt, daß die Terminierung von Radikalen in pyrolysierenden Schmelzen der Diffusionskontrolle unterliegt [20]. Langkettige Polymerradikale in der Schmelze haben infolge ihrer Starrheit eine hohe Aktivierungsenergie der Diffusion. Die Diffusionskonstanten kleiner Moleküle D_1 in Polymerschmelzen liegen in der Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-7} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, die Geschwindigkeitskonstanten der bimolekularen Rekombination k_{11} bei 10^4 $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ [21]. Während langkettige hochmolekulare Bruchstücke vernachlässigbare Mobilität zeigen, ist eine Kombination mit kleinen Radi-

kalen, wie $\cdot F$, $\cdot CF_3$, $\cdot C_2F_5$, nach der Diffusionstheorie für sphärische Moleküle von v. Smoluchowski möglich [227]. Wie sich zeigen läßt, liegen die Geschwindigkeitskonstanten k_{12} Darstellung des Gesamtabbauprozesses bei Einwirkung energiereicher Strahlung auf PTFE



SCHEMA 1

der bimolekularen Reaktion von großen mit kleinen mobilen Radikalen in der gleichen Größenordnung der Kombination kleiner Radikale untereinander. Verhalten sich die Diffusionskonstanten und die Abstände der Radikale entsprechend dem vorliegenden Modell, d. h. $D_1 \gg D_2$ und $r_{12} \approx r_{11}$, so folgt aus

$$k_{12} = \frac{4 \pi N_L \sum D_{1,2} r_{12}}{1000}$$

$$k_{11} = 2 k_{12} .$$

Unabhängig von den komplexen Reaktionsabläufen in der Polymerschmelze bleibt die Radikalkonzentration für den isothermen Abbau zeitlich konstant, so daß das Bodenstein-Prinzip anwendbar bleibt. Nach einer Induktionsphase erreicht das System durch Einstellung des thermischen Gleichgewichts seinen Gleichgewichtszustand, der für den kontinuierlichen Abbauprozess über die gesamte Reaktionsdauer erhalten bleibt. Dementsprechend kann der Abbauprozess als stationäres System betrachtet werden. Experimentell ist die isotherme Temperaturführung problematisch, insbesondere für kinetische Untersuchungen, so daß z. B. das gefundene Geschwindigkeitsgesetz 0. Ordnung für den Abbau von PTFE nur als Näherung angesehen werden kann.

MAKRO-KINETIK

Der strahlenchemisch initiierte PTFE-Abbau entspricht gemäß der Terminologie von Wall [21] einer degradativen Verdampfung. Bei einer Elektronenenergie von ~ 1 MeV, einer Bestrahlungsdosis von etwa 10^7 Gy und einer sich daraus ergebenden Energiedichte von 0,5 bis $2,0 \text{ W/cm}^2$, folgt der PTFE-Abbauprozess in erster Näherung einem Geschwindigkeitsgesetz 0. Ordnung, d. h. die Geschwindigkeit des Abbaus ist konzentrationsunabhängig:

$$-\frac{dc}{dt} = k ; \quad k \sim 10^{-1} \text{ g s}^{-1} .$$

Die Abb. 2 enthält die umgesetzte PTFE-Menge beim Abbau in Sauerstoff als Funktion der Zeit für zwei ausgewählte Energiedichten von $0,78 \text{ W/cm}^2$ und $0,25 \text{ W/cm}^2$.

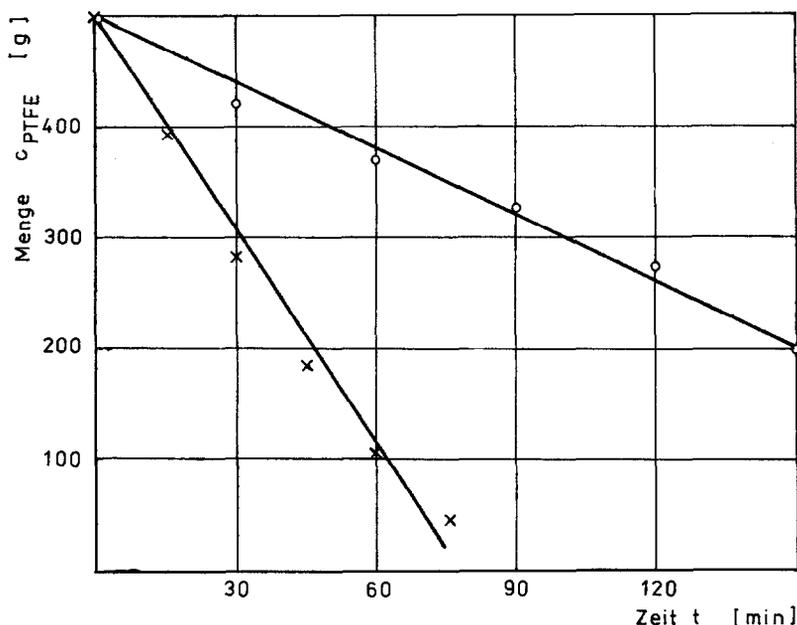


Abb. 2. Geschwindigkeit des PTFE-Abbaus bei Energiedichten von $0,73 \text{ W/cm}^2$ (x) und $0,25 \text{ W/cm}^2$ (o)

Der Bindungsbruch der PTFE-Kettenmoleküle erfolgt stochastisch mit einem G-Wert^{*)} von $0,45$ [23]. Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses wird durch einen zeitlich konstanten nichtchemischen Vorgang, die Verdampfung der Abbauprodukte, bestimmt. Die Verdampfung wiederum ist proportional der Anzahl der sowohl strahlenchemisch als auch thermisch initiierten Bindungsbrüche in der Polymeroberfläche und wird durch die experimentell gefundene exponentielle Beziehung

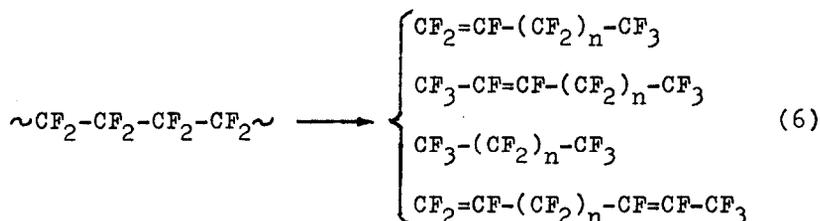
$$U_R = k \cdot e^I$$

beschrieben (vgl. Abb. 1). Während der Abbauprozess durch die Gros-Kinetik mittels der oben genannten Beziehung charakterisiert ist, bestimmt die Kinetik der molekularen Prozesse die Spezifik der Abbauprodukte.

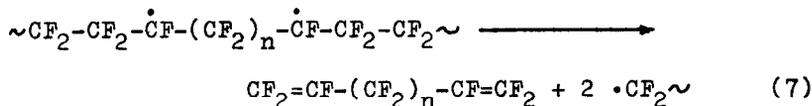
*) Der G-Wert der Spaltung gibt die Anzahl der Hauptkettenbindungen (C-C-Bindungen) an, die pro 100 eV absorbiertes Energie gespalten werden.

ABBAU IN INERTER ATMOSPHERE

Als inerte Gase unter Bestrahlungsbedingungen wurden Stickstoff und Argon eingesetzt. Die Strahleneinwirkung auf PTFE in inerter Atmosphäre führt durch stochastische Bindungsspaltung zu primären und sekundären Perfluoralkylradikalen, die sich schließlich zu homologen gesättigten und ungesättigten Endprodukten stabilisieren. Bei einer Strahledosis von etwa 10^7 Gy werden kürzerkettige Perfluoralkane und Perfluoralkene mit innen- oder endständiger Doppelbindung sowie ein geringer Anteil von Perfluoralkadienen gebildet, die entsprechend der durch den Wärmestau aufgebauten Temperatur aus der Bestrahlungszone verdampfen und damit einem weiteren Abbau entzogen werden.



Die Perfluoralkenbildung gemäß den Gln. (3) bis (5) ist eine elementare Reaktion, die erwartungsgemäß mit den auftretenden C-F- und C-C-Bindungsspaltungen schon auf Grund stöchiometrischer Beziehungen ablaufen muß. Die Bildung von Dienen ist dann zu erwarten, wenn zwei sekundäre Radikalzentren in einer Kette erzeugt werden, und wenn sich eine selektive Bindungsspaltung in der folgenden Weise anschließt:



Die innen- und endständigen Doppelbindungen der Perfluoralkene wurden durch spektroskopische Verfahren (IR: $\nu(\text{CF}_2=\text{CF}-)$ 1790 cm^{-1} ; $\nu(-\text{CF}=\text{CF}-)$ 1740 cm^{-1} ; $\nu(-\text{CF}=\underset{\text{F}}{\text{C}}-\text{R}_{\text{F}})$ 1680 cm^{-1} und ^{19}F -NMR) und Gaschromatographie (GC) bzw. Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS) nachgewiesen. Die komplexe Natur der Abbauprodukte wird insbesondere in den Gaschromatogrammen offenbar. In der Abb. 3 ist ein typisches Gas-

Stat. Phase: 20% DEGS auf Chromosorb W 60/80
mesh; Stahlsäule (10 m x 3 mm); 35 °C, isoth.;
Trägergas: Reinststickstoff (20 ml/min.);
Dosis: 0,05 µl; Injektortemperatur: 200 °C;
Detektor: FID; Empfindlichkeit: 10⁻¹¹ A/mV;
Abschwächung 16-fach; Gerät: Varian 1868

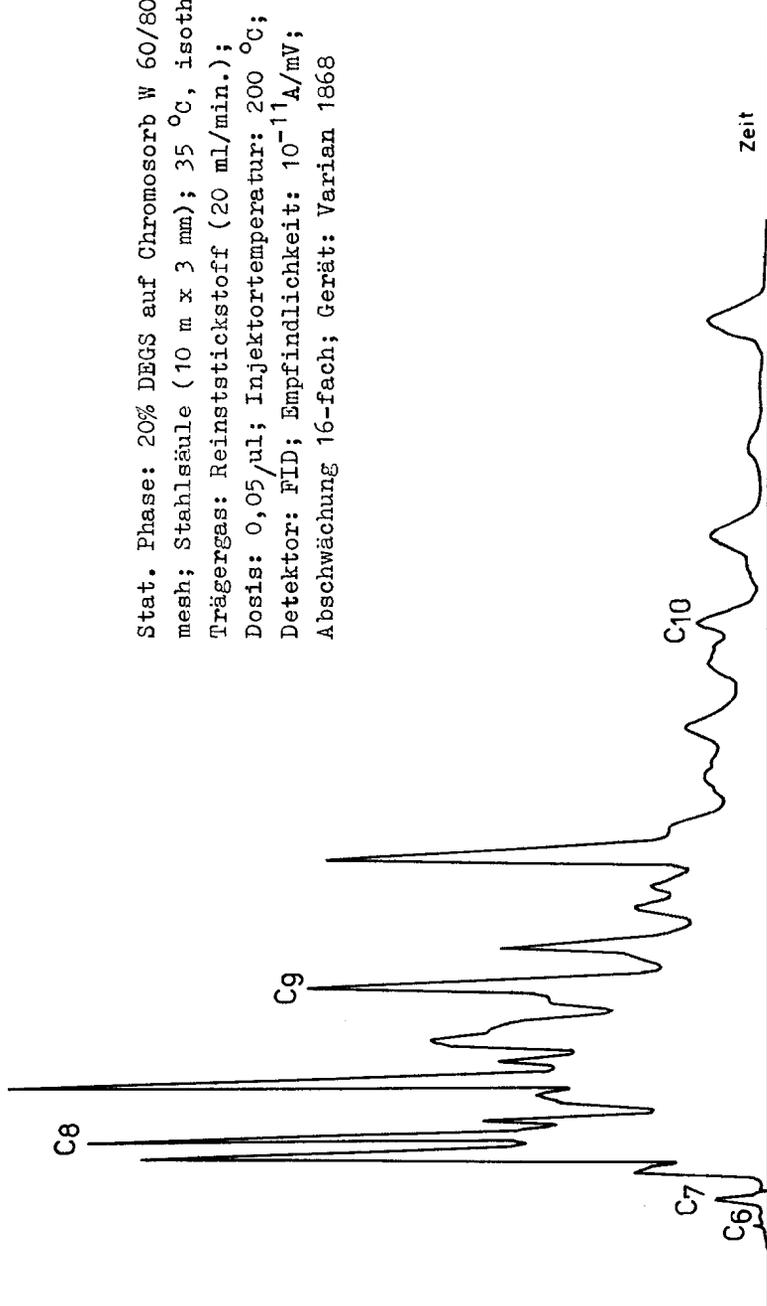
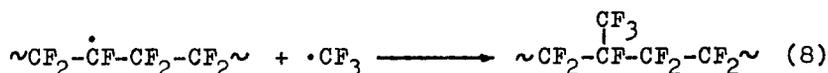


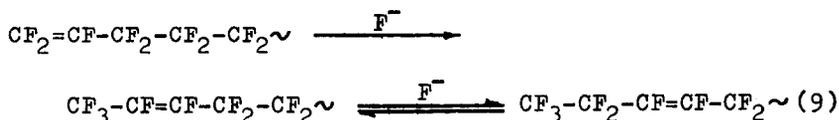
Abb. 3. Gaschromatogramm eines Perfluoralken/-alkan-Gemisches des Siedebereiches 95 - 135 °C

chromatogramm eines durch Strahlenabbau von PTFE erhaltenes Perfluoralken/Perfluoralkan-Gemisches des Siedebereiches 95 - 135 °C dargestellt. Neben den Homologen der Alkane treten Alkene mit innenständiger Doppelbindung der möglichen Positionen auf, wobei zusätzlich cis/trans-Isomerie an der Doppelbindung zu berücksichtigen und gaschromatographisch auch erfaßbar ist. Die isomeren Alkene wurden durch Reaktionsgaschromatographie mit Polyethylenimin identifiziert. Außerdem tritt gemäß Gl. (8) - entsprechend dem Modell der diffusionskontrollierten Kombination von langkettigen mit kurzkettigen Radikalen in der Polymerschmelze - ein geringer Verzweigungsgrad auf, wovon sowohl Alkene als auch Alkane betroffen sind:



Trotz dieser Tatsache sind die Abbauprodukte im wesentlichen durch die CF₂-Gruppierungen enthaltende gerade Kohlenstoffkette und nicht durch ihren Verzweigungsgrad charakterisiert, was auch aus dem in Abb. 4 dargestellten ¹⁹F-NMR-Spektrum eines durch Strahlenabbau von PTFE erhaltenen Perfluoralken/Perfluoralkan-Gemisches des Fraktionsschnittes 95 - 135 °C hervorgeht. Eine destillative Trennung des Gemisches in chemische Individuen ist wegen der dazu notwendigen hohen Trennstufenzahl, wie sie aus GC-Untersuchungen abgeschätzt werden kann, nicht möglich.

Das Verhältnis der Perfluoralkene mit innen- und endständiger Doppelbindung ist innerhalb gewisser Grenzen von den Bestrahlungsbedingungen abhängig und kann durch geeignete Wahl der Parameter gesteuert werden [87]. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Perfluoralkene mit innenständiger Doppelbindung thermodynamisch begünstigt sind gegenüber denen mit endständiger, so daß eine Verschiebung der Doppelbindung in die innenständige Position, insbesondere unter dem katalytischen Einfluß von Fluoridionen, schnell erfolgen kann [24,257].



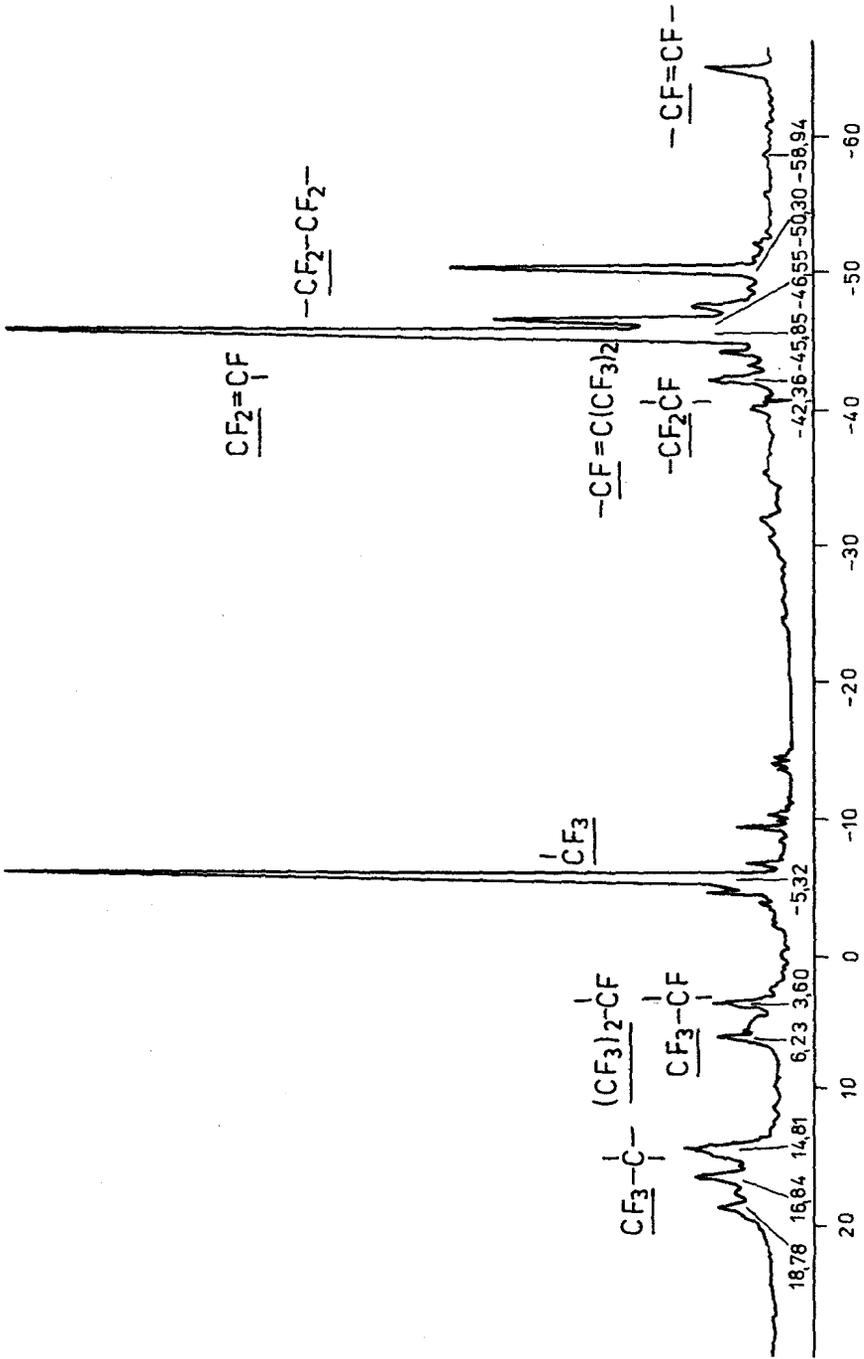


Abb. 4. ^{19}F -NMR-Spektrum eines Perfluoralkan/-alkan-Gemisches des Siedebereiches 95 - 135 °C

Der Anteil der olefinischen Verbindungen im Abbauprodukt erreicht 55 %. Durch chemische Umsetzung mit Nucleophilen lassen sich diese im Sinne einer Additions-Eliminierungs-Reaktion funktionalisieren [267].

Eine Bestätigung des Modells der bimolekularen Kombination von Radikalen konnte durch ein strahlenchemisches Experiment erbracht werden. Perfluoralkane der Kettenlängen C_8 bis C_{12} wurden aus den strahlenchemischen Abbauprodukten von PTFE isoliert und erneut der Strahleneinwirkung ausgesetzt [277]. Ihr Umsetzungsverhalten ist hinsichtlich der Bildung von Alkenen und Alkanen prinzipiell mit dem von PTFE in Übereinstimmung. Zusätzlich wurden jedoch in den Umsetzungsprodukten höhermolekulare Verbindungen, d. h. Produkte mit Kettenlängen über C_{12} gefunden, was Radikalkombinationen entsprechend Gl. (10) bestätigt:



Während sekundäre Perfluoralkylradikale nach Gl. (8) verzweigte Produkte bilden können, sind primäre Radikale neben der Disproportionierungsreaktion (3) somit auch durch Kombination zu einer Kettenverlängerung befähigt.

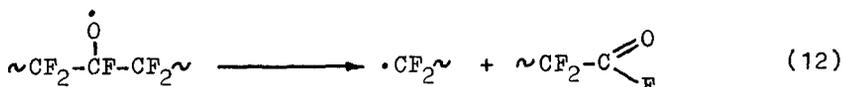
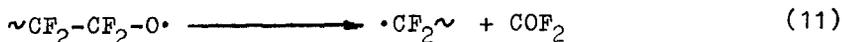
Die spektroskopischen Untersuchungen dieser Umsetzungsprodukte zeigen, daß ein größerer Anteil an Verbindungen mit Doppelbindungen und Verzweigungen bzw. Polyene auftreten (IR-Absorption bei 1680 cm^{-1}) [277]. Eine Erklärung dafür kann die bessere Beweglichkeit und größere Reaktivität der Radikale im flüssigen, niedrigviskosen Reaktionsmedium sein.

Die Ergebnisse können zum Abschluß einer bislang in der Literatur kontrovers geführten Diskussion beitragen [28, 29]. Die oft widersprüchlich interpretierten Ergebnisse zur Existenz von Doppelbindungen in bestrahltem, noch hochmolekularem PTFE von Ryan [30] sowie die IR- und ESR-Daten von Slovocho-tova et al. [31, 32] werden durch unsere Untersuchungsergebnisse experimentell und theoretisch bestätigt.

ABBAU IN SAUERSTOFFHALTIGER ATMOSPHERE

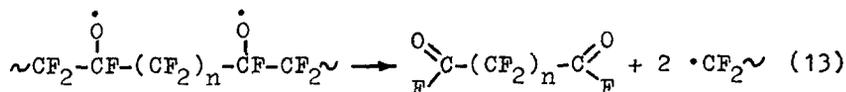
In Gegenwart von Sauerstoff bilden sich aus den primären und sekundären Perfluoralkylradikalen die entsprechenden Per-

oxyl- bzw. Oxyradikale (Gln. (1) und (2)). Wie bereits von Golden [33] angenommen wurde, stabilisieren sich diese in der folgenden Weise:



Das primäre Radikal wird unter Kettenverkürzung und COF_2 -Bildung schrittweise abgebaut, während aus dem sekundären Radikal homologe Perfluoralkansäurefluoride und wiederum ein primäres Radikal gebildet werden. Auf diese Weise entstehen nach unseren präparativen Untersuchungen bis zu 65 % Carbonyldifluorid neben 10 - 15 % Perfluoralkansäuren im Kettenlängenbereich von sechs bis vierzehn Kohlenstoffatomen [97].

Wird an zwei sekundäre Radikalzentren in einer perfluorierten Kette Sauerstoff angelagert, so kann bei selektiver C-C-Spaltung die Bildung von Perfluoralkandisäuren eintreten:



Im Gegensatz zu Alkanmonosäuren treten Alkandisäuren nur in sehr geringer Menge auf. Die Identifizierung und Trennung dieser Säuren erfolgte über ihre Methylester durch GC [34] bzw. GC/MS.

Hagiwara et al. [47] haben in anschaulicher Weise den Mechanismus der thermischen Zersetzung und Stabilisierung der Peroxylradikale im PTFE durch spektroskopische Untersuchungen unter Einbeziehung von Tracerreaktionen diskutiert. Diese Ergebnisse sind in bezug auf die entstehenden Endprodukte in Übereinstimmung mit unseren präparativen Abbaubersuchen. Die Untersuchungen mit markiertem ^{18}O unterstützen jedoch mehr den von uns vorgeschlagenen Mechanismus über die reversiblen Gleichgewichte der Peroxylradikale nach Gln. (1) und (2), weil die mechanistische Deutung von Hagiwara et al. über eine Insertion der Peroxylgruppierung in die perfluorierte Kette wenig wahrscheinlich erscheint.

LITERATUR

- 1 L.A. Wall, 'Thermal Decomposition of Fluoropolymers' in 'High Polymers', Bd. 25, Wiley, New York, 1972, S. 381-418
- 2 M.I. Bro, E.R. Lovejoy und G.R. McKay, J. appl. Polymer Sci. 7 (1963) 2121
- 3 R.E. Florin, M.S. Parker und L.A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Standards 70A (1966) 115
- 4 G. Varhegyi und T. Szekely, Acta Chim. (Budapest) 73 (1972) 179
- 5 A. Ferse, K. Lunkwitz, H. Grimm, P. Dietrich, G. Engler, U. Groß, D. Prescher und J. Schulze, Z. Chem. 18 (1978) 69
- 6 A. Ferse, K. Lunkwitz, P. Dietrich, G. Engler, U. Groß, D. Prescher und J. Schulze, Plaste u. Kautschuk 25 (1978) 388
- 7 P. Dietrich, G. Engler, A. Ferse, H. Grimm, U. Groß, D. Handte, K. Lunkwitz, U. Müller, D. Prescher und J. Schulze, DD-PS 137 706 (1979); US-PS 4 225 404 (1980)
- 8 K. Lunkwitz, A. Ferse, P. Dietrich, G. Engler, U. Groß, D. Prescher und J. Schulze, Plaste u. Kautschuk 26 (1979) 318
- 9 A. Ferse, K. Lunkwitz, H. Grimm, P. Dietrich, G. Engler, U. Groß, D. Prescher und J. Schulze, Acta Polymerica 30 (1979) 348
- 10 M. Iwasaki, 'Electron Spin Resonance of irradiated organic Fluorine Compounds', in 'Fluorine Chemistry Reviews', Bd. 5, Marcel Dekker, New York, 1971, S. 1-56
- 11 V.I. Muromtsev, R.A. Asaturjan und I.G. Achvlediani, Uspechi Chimii (Fortschr. d. Chemie) 40 (1971) 312
- 12 J.D. Tsvetkov, J.S. Lebedev und V.V. Voevodski, Vysokomol. Soedin. (Hochmolek. Verbin.) 1 (1959) 1519
- 13 T. Matsugashita und K. Shinohara, J. Chem. Physics 32 (1960) 954
- 14 M. Hagiwara, T. Tagawa, H. Amemiya, K. Araki, J. Shinohara und T. Kagiya, J. Polymer Sci. 14 (1976) 2167
- 15 Bericht der Akademie der Wissenschaften der DDR, Dresden, 1973
- 16 W.M.D. Bryant, J. Polymer Sci. 56 (1962) 277
- 17 R. Hartwimmer und J. Kuhls, DE-OS 2 031 047 (1971)
- 18 E. Rabinovitch, Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 1225

- 19 R.M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 2042
- 20 P.R.E.J. Cowley und H.W. Melville, Proc. Roy. Soc. A 210 (1951) 461; A 211 (1952) 320
- 21 L.A. Wall, J. Elastoplastics 5 (1973) 36
- 22 M. v. Smoluchowski, Z. phys. Chem. (Leipzig) 92 (1917) 102
- 23 A. Ferse und K. Lunkwitz, Faserforschung u. Textiltechnik, Z. f. Polymerforschung 29 (1978) 206
- 24 W.T. Miller, J.H. Fried und H.J. Goldwhite, J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 3091
- 25 A. Battais, B. Boutevin und P. Moreau, J. Fluorine Chem. 13 (1979) 391
- 26 P. Dietrich, G. Engler, U. Groß, K. Lunkwitz, D. Prescher und J. Schulze, DD-PS 131 555 (1978)
- 27 K. Lunkwitz, A. Ferse, U. Groß und D. Prescher, zur Publikation vorbereitet
- 28 R.E. Florin, 'Radiation Chemistry of Fluorocarbon Polymers' in 'High Polymers', Bd. 25, Wiley, New York, 1972, S. 317 bis 380
- 29 M. Dole, 'Fluoropolymers' in "The Radiation Chemistry of Macromolecules", Bd. 28, Academic Press, London-New York, 1972
- 30 J.W. Ryan, Modern Plastics 31 (Okt. 1953) 2, 152
- 31 N.A. Slovochotova, V.I. Muromtsev, R.A. Asaturjan, G.M. Zhidomirov, I.G. Achvlediani, F.F. Sukhov und M.A. Bruk, Dokl. Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) 178 (1968) 138
- 32 V.I. Muromtsev, I.G. Achvlediani, R.A. Asaturjan, M.A. Bonk und N.A. Slovochotova, Dokl. Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) 171 (1966) 389
- 33 J.H. Golden, J. Polymer Sci. 45 (1960) 534
- 34 U. Müller, P. Dietrich und D. Prescher, J. Chromatogr. (Amsterdam) 147 (1978) 31