

Der Abbau von Polyäthylenterephthalat [**]

VON L. H. BUXBAUM [**]

Die vielfältigen Anwendungen des Polyäthylenterephthalats erfordern eine hohe Stabilität dieses Polyesters gegenüber Abbaureaktionen. Durch umfangreiche Untersuchungen des thermisch, hydrolytisch, oxidativ und durch Strahlung induzierten Abbaus wurden zu mindest Teilschritte dieser Reaktionen aufgeklärt. Die Verwendung von Estern als Modellverbindungen anstelle von polymeren Substanzen erleichterte die Interpretation kinetischer Untersuchungen und die Identifizierung der Reaktionsprodukte.

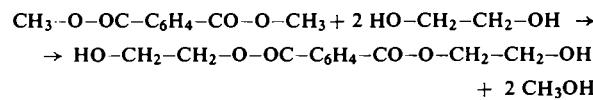
1. Einleitung

Polyäthylenterephthalat hat den Ruf, als Faser, Film oder anderes Endprodukt sehr resistent gegenüber Umwelteinflüssen zu sein, von denen man annehmen sollte, daß sie seine Lebensdauer begrenzen. Unter bestimmten Bedingungen machen sich jedoch auch die geringen Abbauerscheinungen störend bemerkbar. Auch während der üblichen Herstellung und Bearbeitung beobachtet man einen geringen Abbau, der unterdrückt werden muß, wenn man ein einheitliches Produkt erhalten will. Polyesterfasern und -filme haben zwar eine ausgezeichnete Lebensdauer, können aber u. a. durch Hitze, Säuren, Basen, Sauerstoff, Amine sowie Strahlung angegriffen werden.

Um eine graduelle Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften des Polymeren zu vermeiden, müssen solche Abbaureaktionen unterbunden oder verzögert werden. Eine erfolgreiche Stabilisierung setzt das Verständnis des genauen Reaktionsverlaufs jeder Abbauart voraus. In diese Richtung führte die Forschung vieler Polyesterhersteller und Textilforschungsinstitute.

1.1. Herstellung von Polyäthylenterephthalat

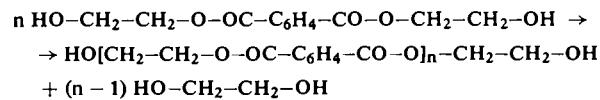
Polyäthylenterephthalat wird aus Terephthalsäure-dimethylester und Äthylenglykol in zwei Stufen hergestellt. In der ersten Stufe entsteht ein Vorkondensat, das hauptsächlich aus dem Diglykolester mit einem gewissen Anteil von Oligomeren (bis zum Tetrameren) besteht.



Diese Umesterung wird bei etwa 200 °C unter ständigem Abdestillieren des Methanols vorgenommen und durch geringe Mengen eines Metallsalzes (Zn, Mn, Cd, Pb, Ca, Mg u. a. Salze) katalysiert. Wichtig ist eine vollständige Entfernung

des Methanols, da dieses bei der anschließenden Polykondensation als monofunktioneller Alkohol stabile Endgruppen bilden und so den Aufbau genügend langer Ketten stören könnte.

In der zweiten Stufe wird das Vorkondensat bei ca. 280 °C im Hochvakuum (<1 Torr) unter ständiger Entfernung des sich bildenden Glykols und unter Zugabe eines Schwermetallsalzes (meist Sb-Salzes) polykondensiert.



Für die Stabilität des resultierenden Polymeren sind die Katalysatorkonzentration und die Temperaturlösung von großer Bedeutung. Zusätzlich können auch noch Stabilisatoren (meist P-Verbindungen) zugesetzt werden.

1.2. Eigenschaften von Polyäthylenterephthalat

Polyäthylenterephthalat zeigt interessante physikalische und chemische Eigenschaften, von denen die wichtigsten hier kurz erwähnt werden sollen. Wegen der hydrophoben Natur dieses Polymeren (Wasseraufnahme bei 20 °C und 65 % relativ Feuchtigkeit <0,5 %) werden die mechanischen Eigenschaften praktisch nicht durch Wasser beeinflußt (hohe Naßfestigkeit, kein „flat spotting“ des Polyester-Reifencords). Polyäthylenterephthalat ist sehr resistent gegen die meisten organischen Lösungsmittel und Reagentien, speziell Säuren, ebenso gegen biologischen Abbau. Auch gegen Licht und Witterungseinflüsse ist es viel widerstandsfähiger als die meisten anderen Polymeren.

Polyäthylenterephthalatfasern zeichnen sich durch sehr gutes Erholungsvermögen und durch ihre Dimensionsstabilität aus. Bis zu ca. 150 °C verschlechtern sich die Fasereigenschaften nur wenig. Die bleibende Verformbarkeit bei noch höheren Temperaturen (permanent set) und der hohe Schmelzpunkt von 260 °C sind ebenfalls für die Beliebtheit der Polyäthylenterephthalatfaser in der Bekleidungsindustrie verantwortlich.

Die ausgezeichneten elektrischen Eigenschaften wie hoher spezifischer Widerstand, hohe Durchschlagsfestigkeit zusammen mit thermischer Beständigkeit und geringer Feuchtigkeitsaufnahme machen Polyäthylenterephthalat zu einem sehr guten Isoliermaterial.

2. Thermischer Abbau

Der thermische Abbau ist noch nicht völlig aufgeklärt. Die primäre Spaltung der Esterbindung im Polymeren verläuft wahrscheinlich nicht homolytisch,

[*] Dr. L. H. Buxbaum
Goodyear Tire and Rubber Co., Polyester Research and Development Division, Akron, Ohio (USA); neue Anschrift:
Alpine Chemische AG., Schafstenu
A-6330 Kufstein (Österreich)

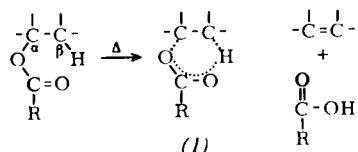
[**] Veröffentlichung 4 der Polyester Research and Development Division, The Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, Ohio (USA).

da der thermische Abbau nicht durch Radikalfänger verzögert werden kann. Die Übereinstimmung des Verhaltens von Polyäthylenterephthalat und einfachen Estern (s. Abschnitt 2.2.) als Modellverbindungen deutet darauf hin, daß der Polymerabbau einer einfachen Esterpyrolyse ähnelt.

2.1. Thermischer Abbau von Carbonsäureestern

Bei der Pyrolyse wird ein Ester, der ein β -Wasserstoffatom enthält, in ein Olefin und eine Säure zerlegt. Es wird allgemein angenommen, daß die Reaktion über einen cyclischen Übergangszustand (1) verläuft^[1].

Im Übergangszustand (1) werden die C–H- und die Alkoxy-C–O-Bindung in dem Maße gelöst wie die C=C- und die O–H-Bindung gebildet werden. Bereits früher^[2] wurde gezeigt, daß die C–O-Bindung heterolytisch gespalten wird und das α -Kohlenstoffatom



im Übergangszustand einen Carboniumionencharakter annimmt. Es scheint, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit eines Esters hauptsächlich durch die Stabilität der zu trennenden Alkoxy-C–O-Bindung bestimmt wird^[3]. MacColl^[4] schlug für die Reaktion einen pseudo-bimolekularen Substitutions-Mechanismus (E_2) vor, in dem das Carbonyl-Sauerstoffatom das β -Wasserstoffatom nucleophil angreift.

Über die Literatur bis etwa 1928 liegt ein Überblick von Hurd^[5] vor; Ritchie faßte neun Spaltungsmöglichkeiten zusammen^[6], die am häufigsten vorkommen.

2.2. Thermischer Abbau von Modellverbindungen

Die Schwierigkeiten beim Studium des Polyesters führten zur Verwendung einfacher Modellverbindungen, die spezifische Abschnitte der Polyäthylenterephthalat-Kette enthalten, terminale Hydroxyäthylgruppen und auch Ätherbindungen, deren gelegentlicher Einbau in das Polymere bekannt ist. Äthylen-dibenzoat (2), 2-Hydroxyäthyl-benzoat (3) und 3-Oxapentenyl-dibenzoat (4) waren die am häufigsten gewählten Verbindungen.

[1] C. H. DePuy u. R. W. Kong, Chem. Reviews 60, 431 (1960), dort weitere Zitate.

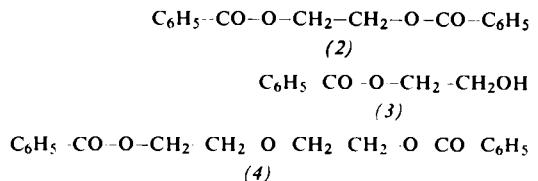
[2] R. Taylor, G. G. Smith u. W. H. Wetzel, J. Amer. chem. Soc. 84, 4817 (1962).

[3] G. G. Smith, F. D. Bagley u. R. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 83, 3647 (1961).

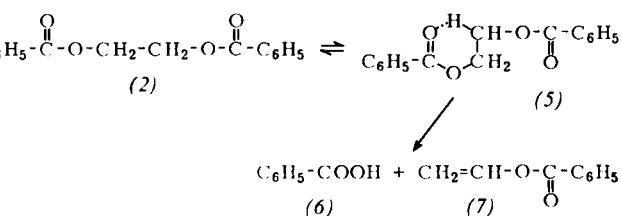
[4] A. MacColl, J. chem. Soc. (London) 1958, 3398.

[5] C. D. Hurd: The Pyrolysis of Carbon Compounds. Chemical Catalog Co., New York 1929.

[6] P. D. Ritchie, Soc. chem. Ind. (London) Monograph No. 13, 107 (1961).

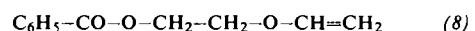


Der Abbau von (2) zwischen 250 und 300 °C^[6, 7, 9] soll über einen cyclischen Übergangszustand (5) verlaufen; es entstehen Benzoësäure (6) und Vinylbenzoat (7).

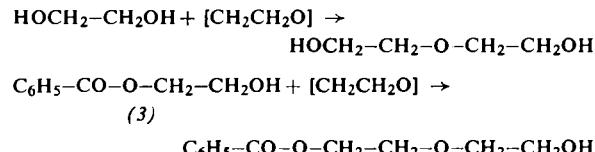
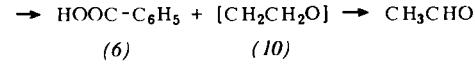
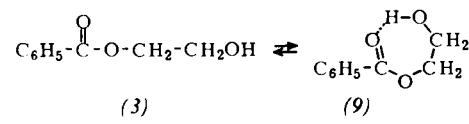


Nach Ritchie^[6] soll sich auch Benzophenon bilden, jedoch konnte dieser Befund von anderen Forschern nicht bestätigt werden. Es ist möglich, daß die Ursache hierfür in den verschiedenen Pyrolyse-Temperaturen liegt.

3-Oxapentenyl-dibenzoat (4) zersetzt sich auf einem ähnlichen Weg zu Benzoësäure und Benzoësäure-2'-vinyloxyäthylester (8).



Obwohl 2-Hydroxyäthylester bei der Bildung von Polyäthylenterephthalat große Bedeutung haben, wurden nur wenige Untersuchungen mit Modellverbindungen wie 2-Hydroxyäthyl-benzoat (3) durchgeführt. Iengar und Ritchie^[8] pyrolysierten (3) zwischen 375 und 500 °C; sie schlugen komplexe Zersetzungreaktionen vor. Unsere Resultate, die bei 280 °C erhalten wurden, weisen auf einen Übergangszustand mit einem Siebenring (9) und die Bildung einer aktiven Spezies (10) hin^[14]. Diese Reaktionsfolge würde auch die niedrige Aktivierungsenergie von 28 kcal/mol und das Zustandekommen der Ätherbindung erklären. (Wie mit Äthylenglykol gezeigt werden konnte, tritt bei 280 °C noch keine nennenswerte Dehydratation ein^[9].)



[7] E. P. Goodings, Soc. chem. Ind. (London) Monograph No. 13, 211 (1961).

[8] H. V. R. Iengar u. P. D. Ritchie, J. chem. Soc. (London) 1957, 2556; 1956, 3563.

[9] G. Challa, Makromolekulare Chem. 38, 138 (1960).

Daneben findet eine Umesterung statt; nach ca. 10 min hat sich ein Gleichgewicht $2(3) \rightleftharpoons (2) + \text{Äthylen-glykol}$ eingestellt.

Abbildung 1 zeigt den thermischen Abbau von (2), (3) und (4). Die während dieser Reaktionen gebildeten Vinylverbindungen reagieren zu einer komplexen Mischung von Endprodukten weiter. Umfangreiche

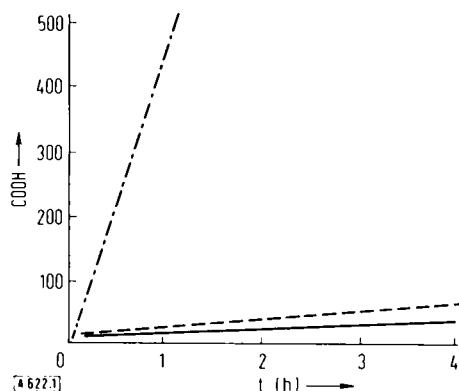
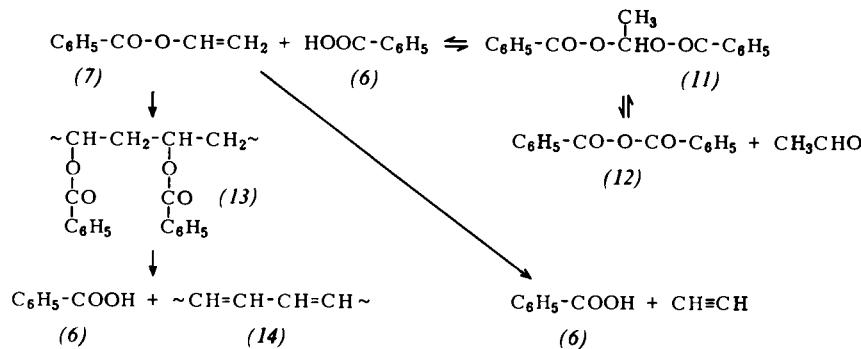


Abb. 1. Thermischer Abbau von Äthylen-dibenzoat (2) —, 3-Oxa-pentenyl-dibenzoat (4) - - - und 2-Hydroxyäthyl-benzoat (3) - - - bei 280 °C unter Stickstoff. Als Maß des Abbaus gilt die Menge der entstehenden Carboxygruppen, gemessen in Äquivalenten/10⁶ g.

Untersuchungen der Pyrolyse von Vinylbenzoat (7) ergaben, daß sich diese Verbindung wie erwartet bei 280 °C schnell zersetzt. Nach 30 min war eine schwarze Masse entstanden, in der Benzoesäure (6), Benzoesäureanhydrid (12) und ein Dien (14) festgestellt werden konnten.

Für die Zwischenstufen (11) und (13) gibt es folgende Beweise: Äthylen-dibenzoat (11) konnte aus dem Reaktionsgemisch von (7) und (6) gaschromatographisch isoliert und IR- und NMR-spektrographisch identifiziert werden. Ausgehend von (11) stellt sich bei 280 °C das Gleichgewicht mit (7) und (6) sowie mit (12) und Acetaldehyd wieder ein. Polyvinyl-benzoat (13) (hergestellt aus Vinylbenzoat und einem Radikalketteninitiator) gibt bei 280 °C ebenfalls (6) und (14). IR- und UV-spektroskopische Untersuchungen gaben Hinweise auf die Anwesenheit von (14).



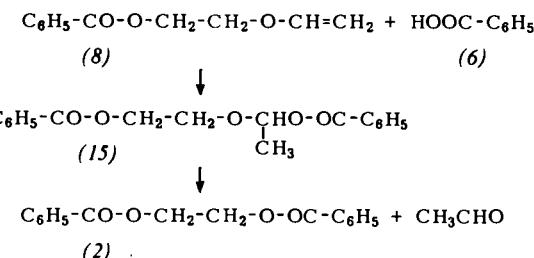
Kürzlich haben *Zimmermann* und *Leibnitz*^[10] den Einfluß von Polymerisationskatalysatoren auf einige der beschriebenen Reaktionen untersucht.

Die Spaltung von Äthylen-dibenzoat (2) in Benzoesäure (6) und Vinyl-benzoat (7) sowie die Reaktion von (7) mit Alkoholen und die Polymerisation von (7) werden z. B. durch Zinkacetat beschleunigt. Ohne Einfluß blieben Zink- und Bleiacetat dagegen auf den thermischen Abbau von Polyvinyl-

[10] H. Zimmermann u. E. Leibnitz, *Faserforsch. u. Textiltechn.* 6, 282 (1965).

benzoat (13) zu (6) und (14) oder die Bildung von Acetaldehyd und (12) aus (7) und (6).

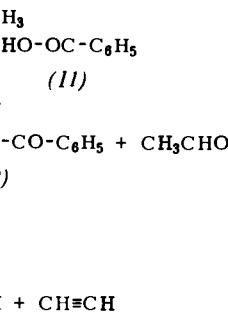
Benzoesäure-2'-vinyloxyäthylester (8), das erste Abbauprodukt von 3-Oxapentylen-dibenzoat (4), zerstetzt sich oberhalb 350 °C weiter zu Benzoesäure (6), Acetaldehyd und Acetylen^{18]}. Bei 280 °C gewinnt jedoch eine andere Reaktion an Bedeutung, in der in Gegenwart von Benzoesäure der Diester (2) gebildet wird, wobei das aus Reaktionen anderer Vinyläther bekannte „Acylal“ (15)^[11] wahrscheinlich als Zwischenprodukt auftritt. Bei 280 °C reagieren 50 % der beim Abbau von (4) gebildeten Carboxygruppen mit dem Vinyläther (8) zu (2) und Acetaldehyd^[14].



Im allgemeinen ist Vorsicht beim Übertragen der an Modellverbindungen erhaltenen Ergebnisse auf die Vorgänge im Polymeren geboten. Im vorliegenden Falle unterscheidet sich der thermische Abbau der Modellverbindungen allerdings nicht sehr von dem des Polyäthylenterephthalats. Besonders gilt das für Temperaturen zwischen 200 und 300 °C.

2.3. Thermischer Abbau von Polyäthylenterephthalat

Der thermische Abbau von Polyesteren wurde in den letzten Jahren von mehreren Gruppen untersucht [6, 7, 10-13]. Aus diesen Resultaten und aus umfangreichen Untersuchungen mit Modellverbindungen wissen wir, daß bei der Pyrolyse von Polyäthylenterephthalat im ersten Schritt Esterbindungen an

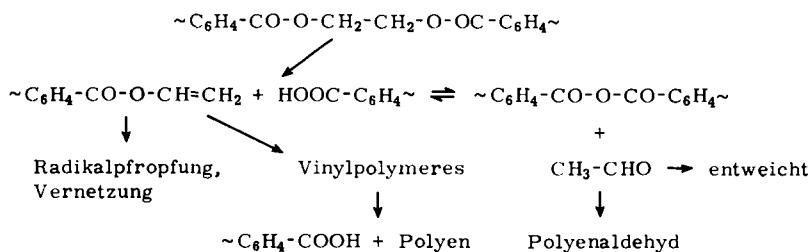


beliebiger Stelle der Kette gelöst werden. Für einen radikalischen Mechanismus^[12] konnte keinerlei Beweis erbracht werden. Pohl^[13] vermutete, die β -Methylengruppe sei für die Schwäche der Polyesterkette verantwortlich. Die hauptsächlichen Reaktionen beim

[11] M. F. Shostakovskii, *Zh. obšč. Chim.* **18**, 1989 (1948); *Chem. Abstr.* **43**, 3785h (1949).

[12] I. Marshall u. A. Todd, Trans. Faraday Soc. 49, 67 (1953).

[13] H. A. Pohl, J. Amer. chem. Soc. 73, 5660 (1951).



Schema 1

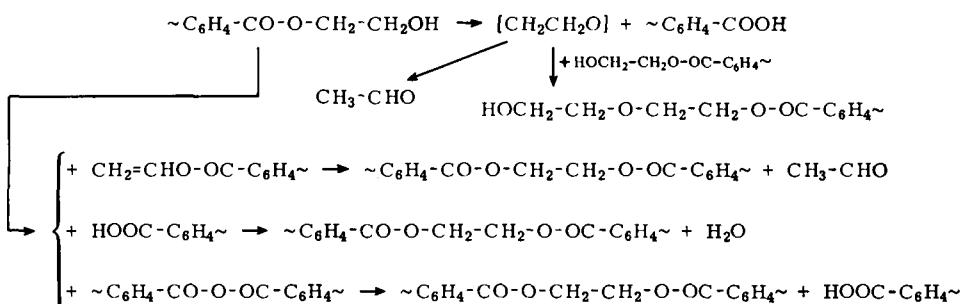
thermischen Abbau sind in Schema 1 zusammengestellt.

Wenn 2-Hydroxyäthyl-Endgruppen im Polymeren vorhanden sind, finden auch die in Schema 2 dargestellten Reaktionen statt.

Solange freie Hydroxy-Endgruppen im geschmolzenen Polyäthylenterephthalat vorhanden sind, wird jede

kann im Laboratorium erzeugt werden, wenn Stickstoff durch den geschmolzenen Polyester geleitet wird. Es besteht in erster Linie aus Terephthalsäure und sauren Oligomeren^[7, 14].

Beim thermischen Abbau werden auch cyclische Oligomere gebildet (hauptsächlich Trimere). Dabei scheint eine Art Gleichgewicht zwischen den cyclischen



Schema 2

gespaltene Bindung des Polymeren wieder neu gebunden. Erst wenn die meisten Hydroxy-Endgruppen verbraucht sind, beginnt das Molekulargewicht zu sinken.

2.3.1. Produkte des thermischen Abbaus

Wenn geschmolzenes Polyäthylenterephthalat unter Stickstoff bei 280 °C gehalten wird, zersetzt es sich langsam in gasförmige und niedermolekulare feste Produkte; die funktionellen Gruppen reagieren miteinander, und das Polymere verfärbt sich.

2.3.1.1. Gasförmige Produkte

Zwischen 280 und 306 °C wird eine Mischung folgender Zusammensetzung erhalten (Konzentration in Mol-%) [7]: CO = 8,0; CO₂ = 8,5; H₂O = 0,8; CH₃-CHO = 79,5; C₂H₄ = 2,0; 2-Methyldioxolan = 0,4; CH₄ = 0,4; Benzol = 0,4. Die Zusammensetzung ändert sich mit der Temperatur, Acetaldehyd bleibt jedoch immer das Hauptprodukt.

2.3.1.2. Nichtgasförmige Produkte, Oligomere

Während des Schmelzspinnens von Polyäthylenterephthalat entsteht ein weißer „Staub“, der Teile der Spinnapparatur bedeckt^[15a]. Ein ähnliches Sublimat

[14] Unveröffentlichte Ergebnisse der Polyester Research and Development Division, Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, Ohio (USA).

[15] *H. Zimmermann*, *Faserforsch. u. Textiltechn.* **17**, 228 (1964).
 [15a] *A. Mifune, S. Ishida, A. Kobayashi u. S. Sakajiri*, *Kōgyō Kagaku Zasshi* **65**, 992 (1962).

Oligomeren und dem Polymeren zu bestehen, da nach Extraktion dieser Oligomeren aus dem Polyäthylenterephthalat und weiterem einstündigem Erhitzen des Extraktionsrückstands auf 280 °C die gleichen Mengen cyclischer Oligomerer neu gebildet werden^[16]. Die Art ihrer Bildung ist nicht bekannt, doch kann wohl eine Umesterung an den Endgruppen angenommen werden.

Nach einer vielstündigen Pyrolyse von Polyäthylen-terephthalat isolierte *Goodings*^[7] weitere Verbindungen (hauptsächlich substituierte Benzoesäuren, Biphenyl-di- und -monocarbonsäuren), die allerdings nur in sehr niedrigen Konzentrationen vorlagen (0,005 bis 0,09 Gew.-%).

2.3.1.3. Reaktionen der funktionellen Gruppen

Polyäthylenterephthalat hat ein durchschnittliches Molekulargewicht von 25000 (Grenzviskosität $[\eta] = 0,68 \text{ dl/g}$). Die Konzentration der Carboxygruppen hängt vom Katalysator ab und beträgt 10–50 Äquivalente/ 10^6 g Polymeres , die Konzentration der Hydroxy-Endgruppen etwa 60 Äquivalente/ 10^6 g Polymeres .

Während des thermischen Abbaus nimmt die Konzentration der Hydroxygruppen im Polymeren ab und die der Carboxygruppen zu. Anhydridbindungen können ebenfalls gebildet werden; ihre Konzentration beginnt zuzunehmen, wenn die meisten Hydroxy-

[16] *I. Goodman u. B. F. Nesbitt, Polymer (London) 1, 384 (1960); J. Polymer Sci. 19, 423 (1960).*

Endgruppen verbraucht sind^[7]. Die Anhydridbindungen entstehen durch Reaktion von Vinylgruppen mit Carboxygruppen sowie durch Dehydratation von Carboxygruppen. Nach *Goodings*^[7] läßt das IR-Spektrum von Polyäthylenterephthalat, das unter Stickstoff bei 306 °C abgebaut wurde, auf ein Verhältnis der Anhydrid- zu den Carboxygruppen von 1:2,6 schließen.

2.3.1.4. Verfärbung

Die Verfärbung ist ein ernstes Problem für den Polyäthylenterephthalat-Hersteller, weil sich verfärbte Ware nicht verkaufen läßt. Beim Abbau wird der farblose Polyester zuerst gelb, dann braun und schließlich schwarz. Da die fargebenden Substanzen sehr schwierig zu isolieren sind, existieren widersprechende Angaben über ihre Natur. Ein Teil von ihnen scheint aber durch chemische Bindungen mit dem Polymer verknüpft zu sein. Man glaubt, daß der Chromophor ein hoch ungesättigtes aliphatisches Molekül mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1000 ist^[7, 14].

Zwei Arten von Farbbildung werden in der Literatur diskutiert: *Goodings*^[7] nimmt die Bildung von Polyen-aldehyden aus Acetaldehyd an; *Zimmermann* konnte die Bildung von ungesättigten fargebenden Molekülen aus Polyvinylestern nachweisen^[10, 15]. Unsere Untersuchungen ergaben, daß beide Reaktionen an der Farbbildung beteiligt sind. Die Polymerisationsbedingungen dürften auch hier bestimmen, welche Folgereaktion überwiegt.

2.3.2. Kinetische Untersuchungen

Kinetische Untersuchungen an einfachen Estern^[3-5] zeigen, daß ihre Zersetzungsreaktionen homogen sind, in der Gasphase und in flüssiger Phase nach der ersten Ordnung verlaufen und von Radikalfängern nicht beeinflußt werden. Die Aktivierungsenergie der Esterpyrolyse wurde zu etwa 40 kcal/mol bestimmt; theoretisch würde allerdings für die Spaltung einer Esterbindung in der Kette eine Aktivierungsenergie von fast 60 kcal/mol notwendig sein. Der beobachtete niedrige Wert spricht für den cyclischen Übergangszustand (1), der während der Reaktion durchlaufen wird.

Die Pyrolysegeschwindigkeit von Polyäthylenterephthalat kann auf drei Wegen bestimmt werden: 1. aus den gebildeten Produkten, 2. aus der Geschwindigkeit, mit der sich das Molekulargewicht des Polymeren ändert (aus der Viskosität der Schmelze oder der Grenzviskosität zu ermitteln) und 3. aus der Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentration der Endgruppen ändert. In Tabelle 1 sind Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien zusammengestellt, die unter Verwendung einer oder mehrerer der eben genannten Methoden gefunden wurden. Dabei ist interessant, daß alle Geschwindigkeitskonstanten von gleicher Größenordnung sind. Abbildung 2 zeigt, wie mit steigendem Molekulargewicht (zunehmendem $[\eta]$) der thermische Abbau in der Zeiteinheit wirksamer wird.

Abbildung 2 zeigt, wie mit steigendem Molekulargewicht (zunehmendem $[\eta]$) der thermische Abbau in der Zeiteinheit wirksamer wird.

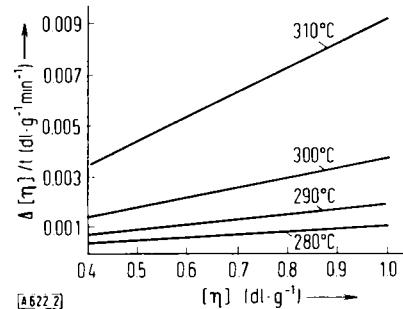


Abb. 2. Thermischer Abbau von Polyäthylenterephthalat pro Minute in Abhängigkeit von $[\eta]$ bei mehreren Temperaturen.

3. Oxidation

Marshall und *Todd*^[12] untersuchten den Abbau von Polyäthylenterephthalat in Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen zwischen 280 und 325 °C. Die Abbaugeschwindigkeit (gemessen durch die Verringerung der Viskosität der Schmelze) stieg linear mit der Zunahme des Sauerstoffgehalts an. Durchleiten von Sauerstoff durch geschmolzenes Polyäthylenterephthalat bewirkte einen schnellen Abbau, der sich an der Verfärbung, der Zunahme des Carboxygruppengehalts und der Abnahme des Molekulargewichts erkennen ließ^[14].

3.1. Ablauf der Oxidation

Es gibt noch keine allgemein akzeptierten Vorstellungen über die Oxidation des Polyäthylenterephthalats. Bisher wurde lediglich der von *Bolland* et al.^[19] entwickelte Mechanismus der Oxidation von Kohlenwasserstoffen auf die Oxidation von Polymeren^[18] allgemein übertragen.

Das hohe Molekulargewicht und die unterschiedliche äußere Form machen es schwierig, die Oxidation am Polymeren selbst zu studieren. Untersuchungen an Modellverbindungen haben deshalb die meisten mechanistischen Informationen geliefert. 3-Oxapentylendibenzooat (4) wird bei 130 °C schnell zu 2-Benzoyloxyäthyl-benzoyloxyacetat, 2-Benzoyloxyäthyl-form-

[17] S. Straus u. L. A. Wall, J. Res. nat. Bur. Standards A 60, 39 (1958).

[18] W. L. Hawkins, SPE Trans. Juli 1964, 187.

[19] J. L. Bolland, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 3, 1 (1949).

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und Aktivierungsenergie E_a des thermischen Abbaus von Polyäthylenterephthalat.

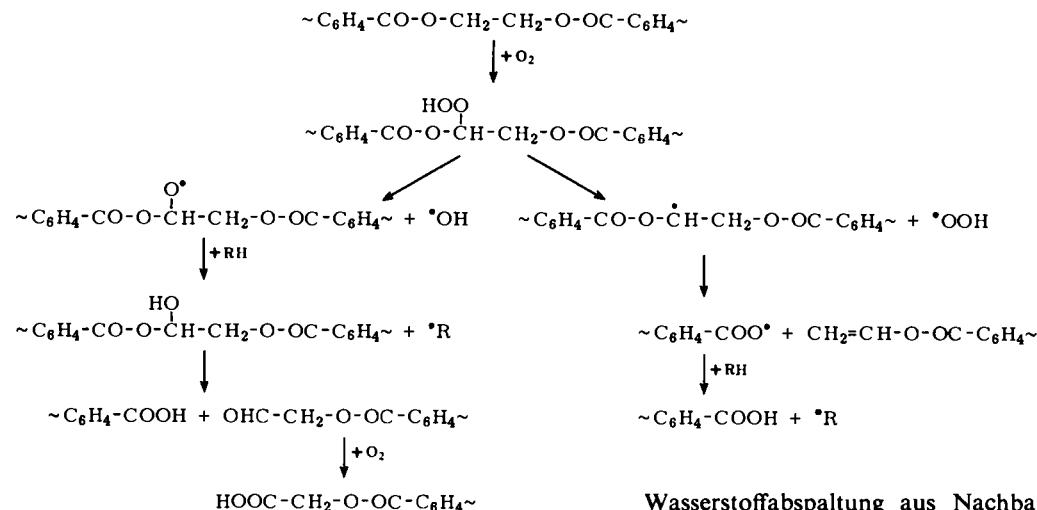
k u. E_a berechnet aus:	$k(h^{-1} \cdot 10^3)$ bei 282 °C	E_a (kcal/mol)
$[\eta]$ [a]	1,3 2,3 1,4	62,3
M.V. [b]	1,7 (290 °C)	32,0 48
entwickeltem Gas	—	38
—COOH	3,5	41,7
—OH	2,4	
—CHO	0,2	
Endgruppen zusammen	1,2	58,7
Lit.	[7] [12] [14]	[7] [12] [14] [17]

[a] $[\eta]$ = Grenzviskosität.

[b] M.V. = Viskosität der Schmelze.

mitat, Benzoyloxyessigsäure, Benzoesäure, Ameisensäure und Wasser oxidiert [20]. Äthylen-dibenzoat (2) und 2-Hydroxyäthyl-benzoat (3) konnten bei 130 °C nicht oxidiert werden; oberhalb 200 °C zersetzen sie sich, wahrscheinlich in einer Kombination von thermischem und oxidativem Abbau. Somit konnte die Oxidation von (2) und (3) nicht direkt untersucht werden; vergleicht man aber den Abbau dieser Verbindungen unter Sauerstoff und unter Stickstoff bei 210 °C, so deuten der höhere Carboxygruppen-Gehalt und die dunklere Farbe der unter Sauerstoff erhitzten Proben auf einen Zerfall in saure und farbgebende Spezies hin, die den aus (4) erhaltenen ähnlich sind.

Die Resultate der Untersuchungen an Modellverbindungen stimmen gut mit denen an Polyäthylenterephthalat überein. Diäthylenglykol-Bindungen erniedrigen die Beständigkeit des Polyesters gegen Sauerstoff. Für die Oxidation wurde die in Schema 3 gezeigte Reaktionsfolge vorgeschlagen.



Schema 3. RH = Polyäthylenterephthalat.

4. Abbau durch Strahlung

4.1. Photolyse

Polyäthylenterephthalat ist gegenüber UV-Licht sehr resistent; bei langer Einwirkung tritt allerdings doch ein geringer Abbau ein, wobei zur Auslösung von Reaktionen im Polyäthylenterephthalat Licht von 3000 bis 3300 Å besonders wirksam ist [21a]. Unterhalb einer Photonenergie von 3 eV scheint das Polymere nicht geschädigt zu werden [21].

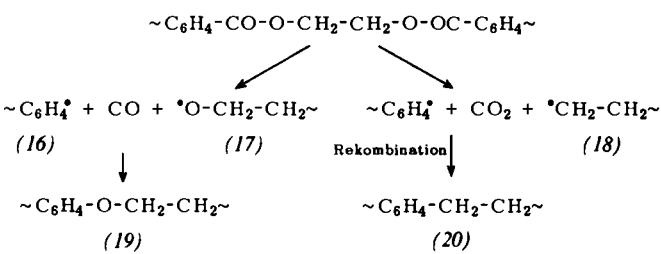
Das gegenwärtige Verständnis des Photoabbaus von Polyestern ist sehr rudimentär, da die meisten Resultate hierüber aus „Bewitterungsexperimenten“ stammen, bei denen auch Sauerstoff und Feuchtigkeit eine

[20] L. H. Buxbaum, ACS Polymer Preprints 8, 552 (1967).

[21] C. V. Stephenson, B. D. Moses u. W. S. Wilcox, J. Polymer Sci. 55, 451, 465, 477 (1961).

[21a] F. B. Marcotte, D. Campell, J. A. Cleaveland u. D. T. Turner, J. Polymer Sci. A-1, 5, 481 (1967).

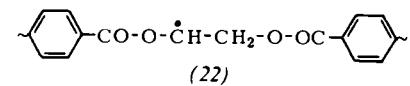
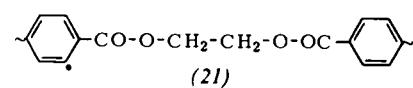
wichtige Rolle spielen. Nach Untersuchungen von Stephenson et al. [21] und Marcotte et al. [21a] färbt sich ein Polymeres bei der Bestrahlung mit monochromatischem Licht von 2537 oder 3130 Å bern-



Schema 4

steinfarben, wird spröde, entwickelt Gas (hauptsächlich CO und CO2) und löst sich nur noch teilweise in Trifluoressigsäure. Das lässt auf die in Schema 4 gezeigten Reaktionen schließen.

Wasserstoffabspaltung aus Nachbarmolekülen führt zur Bildung von Radikalen wie (21) und (22).



Diese Radikale können rekombinieren und zu Vernetzungen führen, über deren Natur jedoch nichts bekannt ist. Auch Polyphenylsysteme sollen entstehen [22], wobei Reaktionen, die unter Beteiligung des Radikals (22) verlaufen (vgl. Abschnitt 4.2.), in diesem Falle weniger wichtig zu sein scheinen.

Für praktische Zwecke geben „Bewitterungsexperimente“ ein gutes Bild der Leistungsfähigkeit von Polyäthylenterephthalat bei Verwendung im Freien. Dabei ist der Äthergehalt von großer Bedeutung. Coleman [22] setzte Polyäthylenterephthalat/Polyoxyäthylenglykol-Copolymere UV-Licht aus. Beispielsweise nahm die Grenzviskosität eines Garns, das 17 Gew.-% Polyoxyäthylenglykol enthielt (Molekulargewicht 2800), nach 300 Std. um 40 % ab, während sich bei Polyäthylenterephthalat kein Effekt zeigte. Aus diesem

[22] D. Coleman, J. Polymer Sci. 14, 15 (1954).

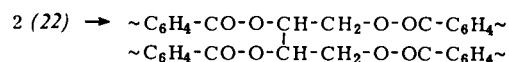
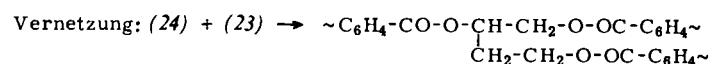
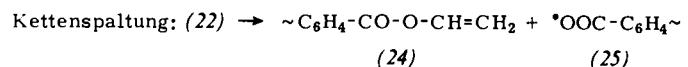
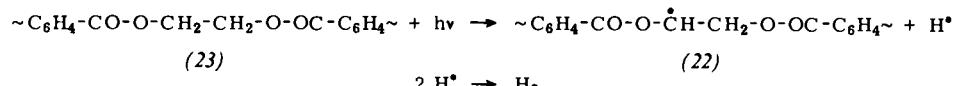
Gründe konnte das Copolymer nicht auf den Markt gebracht werden, obwohl sich Fäden aus diesem Material besser als Fäden aus dem Homopolymeren färben ließen.

4.2. Abbau durch ionisierende Strahlung hoher Energie

Hochenergiestrahlung in mäßiger Dosis ändert die mechanischen Eigenschaften von Polyäthylenterephthalat relativ wenig. Die Zugfestigkeit und die Dehnung werden aber durch Strahlung mit Dosisleistungen von mehr als 50 Mrad beträchtlich verringert und verschlechtern sich schnell im Bereich von 100–500 Mrad. Eine Bestrahlung, die 1000 Mrad^[23] überschreitet, führt zu einer Erniedrigung der Glasperatur, was wahrscheinlich auf eine Erniedrigung des Molekulargewichts infolge der Kettenpaltung und

stimmt. Bei niedrigen Dosisleistungen der Gamma-Strahlung bilden sich Carboxygruppen; eine Gelbildung wird nicht beobachtet. Bei höheren Dosisleistungen (>5000 Mrad) entstehen weniger Carboxygruppen, dafür aber ein Netzwerk im Polymeren^[29]. Es wurden auch Untersuchungen mit hoch beschleunigten Elektronen anstelle von Gamma-Strahlen durchgeführt^[27]. Hier mußten jedoch andere Resultate erwartet werden, da Elektronen die Temperatur im Polymeren erhöhen (Elektronenmikroskopie) und die Kristallinität durch Änderung der Konformation der Kette zerstören^[28]. So wurde bis 175 °C und 2000 Mrad keine Gelbildung beobachtet; oberhalb 200 °C bildet sich jedoch bereits bei niedrigeren Dosisleistungen schnell ein Gel^[29a].

ESR-Untersuchungen an den durch Gamma-Bestrahlung im Polyäthylenterephthalat gebildeten freien Radikalen^[29] legen die in Schema 5 dargestellten Reaktionen als erste Schritte des Abbaus nahe.



Schema 5

auf eine Weichmacherwirkung der gebildeten Fragmente mit niedrigem Molekulargewicht zurückzuführen ist. Es ist interessant, daß durch Austausch der Benzolringe im Polyäthylenterephthalat gegen Naphthalinringe ein Polymeres erhalten wird, das stabiler gegen ionisierende Strahlung ist als das ursprüngliche Polyäthylenterephthalat. Trotz der Vernetzungen war ein unorientierter Film aus Polyäthylen-2,6-naphthalindicarboxylat auch nach einer 1000-Mrad-Gamma-Bestrahlung noch zäh und flexibel^[40].

Über die während der Hochenergie-Bestrahlung stattfindenden Reaktionen liegen ziemlich widersprechende Berichte vor. Es sollen sowohl Vernetzung^[24, 26] als auch Kettenspaltung^[25] überwiegen, was aus dem teilweisen Unlöslichwerden des Polymeren bzw. aus der vollständigen Löslichkeit, dem ständigen Sinken des Molekulargewichts bei verlängerter Bestrahlung und dem physikalischen Beweis der Kettenspaltung geschlossen wurde.

Eine neuere Untersuchung läßt vermuten, daß beide Reaktionen, Kettenspaltung und Quervernetzung, stattfinden. Welcher Prozeß überwiegt, wird von den Reaktionsbedingungen wie Dosisleistung, Art der Bestrahlung, Temperatur, Kristallinität und Verunreinigungen, beispielsweise Wasser^[26] und Sauerstoff be-

[23] D. E. Kline u. J. A. Sauer, *Polymer (London)* 2, 401 (1961).

[24] O. Terszler u. H. A. Rutherford, *Textile Res. J.* 26, 96 (1956).

[25] K. Little, *Nature (London)* 170, 1075 (1952); A. Todd, *ibid.* 174, 613 (1954).

[26] K. H. Hellwege, V. Johnson u. W. Seufert, *Angew. Chem.* 76, 59 (1964); *Kolloid-Z., Z. Polymere* 188, 11 (1963).

Der Unterschied zwischen der Photolyse von Polyäthylenterephthalat und dem Abbau mit Hochenergie-Strahlung kann so zusammengefaßt werden:

Photolyse: Primäre Reaktionsprodukte $\sim \text{C}_6\text{H}_4^* + \text{CO} + \text{^OCH}_2\text{-CH}_2\text{-O-OC-C}_6\text{H}_4\sim$; es entstehen nur wenige Carboxygruppen und kein Wasserstoff; man beobachtet Vernetzung.

Abbau mit Hochenergie-Strahlung: Primäre Reaktionsprodukte $\sim \text{C}_6\text{H}_4\text{-CO-O-}\overset{\bullet}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-O-OC-C}_6\text{H}_4\sim + \text{H}^*$; es bilden sich Wasserstoff und Carboxygruppen, aber kein Gel (bis ≈ 5000 Mrad).

5. Hydrolytischer Abbau

Polyäthylenterephthalat ist, verglichen mit anderen Polyester, sehr resistent gegenüber Wasser, Säuren und Basen, vermutlich wegen seines aromatischen

[27] S. D. Burow, D. T. Turner, G. F. Pezdirtz u. G. D. Sands, *J. Polymer Sci. A-1*, 4, 613 (1966).

[28] N. A. Slovokhotova, G. K. Sadovskaya u. V. A. Kargin, *J. Polymer Sci.* 58, 1293 (1962).

[29] K. Araki, D. Campbell u. D. T. Turner, *ACS Polymer Preprints* 6, 1007 (1965).

[29a] S. D. Burow, D. T. Turner, G. F. Pezdirtz u. G. D. Sands, *ACS Polymer Preprints* 5, 396 (1964).

Charakters und der dichten Packung seiner Ketten. Trotzdem hydrolysiert es oberhalb 100 °C. Von den bisher beschriebenen Arten des Abbaus ist die Hydrolyse die unangenehmste Reaktion. Die Hydrolyse von Polyäthylenterephthalat bei 100–120 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 100 % verläuft etwa 10000-mal schneller als der thermische Abbau und 5000-mal schneller als die Oxidation mit Luft im gleichen Temperaturbereich^[31].

Trockenes Polyäthylenterephthalat adsorbiert Feuchtigkeit schnell; die adsorbierte Menge hängt von der Einwirkungsdauer, der Partikelgestalt, der Kristallinität und der relativen Feuchtigkeit ab.

5.1. Neutrale und säure-katalysierte Hydrolyse

5.1.1. Adsorption und Diffusion von Wasser

Der Hydrolyse der Esterbindung muß die Adsorption des Wassers an der Oberfläche des Polymeren und die Diffusion von dort in das Innere zum Ort des Angriffs vorangehen. Die Kenntnis der Adsorptions- und Diffusionsgeschwindigkeiten ist von praktischer und theoretischer Bedeutung. Die Wasseraufnahme von trockenem Polyäthylenterephthalat beträgt bei Würfeln mit $3/16$ Zoll (0,4762 cm) Kantenlänge nach $1/2$ Std. etwa 0,025 %, bei Pulver (40 mesh) dagegen etwa 0,125 %.

Der Einfluß der Diffusion von Wasser auf die Hydrolysegeschwindigkeit wurde von mehreren Arbeitsgruppen untersucht, aber die Resultate sind widersprechend. *Golike* und *Lasoski*^[30] sowie *McMahon* et al.^[31] nahmen an, daß die Diffusion des Wassers in das Polymere der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hydrolyse ist. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser oberhalb 100 °C ist aber 1000 mal größer als die Hydrolysegeschwindigkeit^[32, 33]. Die beobachteten Unterschiede dürften ihre Ursache in der unterschiedlichen äußeren Form und molekularen Geometrie der untersuchten Polymeren haben.

5.1.2. Ablauf der Hydrolyse

Die neutrale und saure Hydrolyse von Estern verläuft im allgemeinen nach Schema 6.

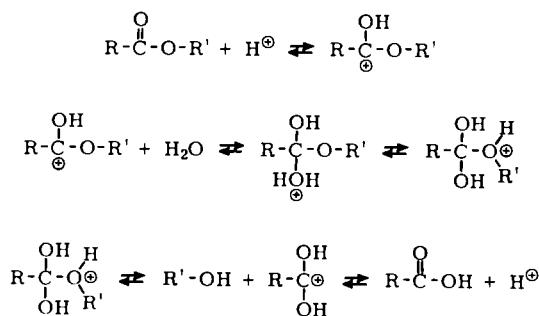
Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt sowohl von der Protonen- als auch von der Wasserkonzentration ab. Auch bei Polyäthylenterephthalat besteht ein ähnlicher Zusammenhang: die Adsorptionsisotherme^[33] weist auf eine direkte Proportionalität zwischen der Hydrolysegeschwindigkeit und der Wasserkonzentration im Polymeren hin.

[30] R. C. *Golike* u. S. W. *Lasoski*, *J. physic. Chem.* 64, 895 (1960).

[31] W. *McMahon*, H. A. *Birdsall*, G. R. *Johnson* u. C. T. *Camilli*, *J. chem. Engng. Data* 4, 57 (1959).

[32] T. *Davies*, P. L. *Goldsmit*, D. A. S. *Ravens* u. I. M. *Ward*, *J. physic. Chem.* 66, 175 (1962).

[33] D. A. S. *Ravens* u. I. M. *Ward*, *Trans. Faraday Soc.* 57, 150 (1961).



Schema 6

Der Einfluß der Protonenkonzentration ist aus der Hydrolyse von Polyäthylenterephthalat in Salzsäure ersichtlich^[33–36, 42–44]. Die Geschwindigkeit wird nur wenig von einer Säurekonzentration unter 3 N beeinflußt, erhöht sich aber schnell, wenn die Konzentration über diesen Wert ansteigt. *Ravens* konnte diesen Effekt erklären, nachdem er die Säurekonzentration im Polymeren selbst betrachtete^[34]. Infolge der niedrigen Dielektrizitätskonstante von Polyäthylenterephthalat (<4) kann angenommen werden, daß die Säure im Polymeren nur geringfügig dissoziiert ist. *Sheard*^[35] beobachtete beispielsweise, daß wohl Ammoniak, nicht aber Ammoniumionen durch Polyäthylenterephthalat-Filme diffundieren.

Die Bedeutung der Dielektrizitätskonstanten ergibt sich weiter daraus, daß die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse in verstreckten Fäden kleiner ist als in unverstreckten. In verstreckten Fäden ist die Kristallinität höher als in unverstreckten. Die Moleküle nehmen bei der Kristallisation eine *trans*-Konfiguration an; das Polymere erhält somit ein kleineres Dipolmoment, woraus wiederum eine kleinere Dielektrizitätskonstante folgt. Diese führt zu einer Verringerung des Dissoziationsgrades der Salzsäure, so daß die Protonenkonzentration innerhalb des Polymeren kleiner wird als im umgebenden Medium.

Auch organische Säuren, z. B. Adipinsäure^[45], katalysieren die Hydrolyse von Polyäthylenterephthalat^[36]. Terminale Carboxygruppen des Esters, die an allen für Carbonsäuren charakteristischen Reaktionen teilnehmen, wirken ebenfalls katalytisch. Aus Untersuchungen an Polymeren mit anfänglichen Carboxygruppen-Konzentrationen von 8–97 Äquivalenten/ 10^6 g Polymeres schlossen *Ravens* und *Ward*^[33], daß für die Hydrolysegeschwindigkeit der Ausdruck

$$\frac{d[-\text{COOH}]}{dt} = k[-\text{COOH}]^{\frac{1}{2}}$$

gilt, wobei das Quadratwurzelglied aus der schwach sauren Natur der Carboxygruppe des Polymeren herührt. Dies ist ein katalytischer Effekt und kann nicht allein der Wasseradsorption an der Carboxy-Endgruppe des Polymeren zugeschrieben werden, weil die Adsorptionsisotherme von der Konzentration der Carboxy-Endgruppen unabhängig ist^[33].

[34] D. A. S. *Ravens*, *Polymer (London)* 1, 375 (1960).

[35] D. R. *Sheard*, unveröffentlichte Ergebnisse.

[36] W. *Brennecke* u. H. *Richter*, *Melliand Textilber.* 40, 531 (1959).

5.2. Basenkatalysierte Hydrolyse

Über die basenkatalysierte Hydrolyse von Polyäthylenterephthalat wurde sehr wenig veröffentlicht. Sie hat aber Bedeutung im Hinblick auf die potentielle Wechselwirkung zwischen Polyesterfasern und organischen sowie anorganischen Basen, die beim Färben, bei Nachbehandlungen und beim Waschen verwendet werden.

Natrium- und Kaliumhydroxidlösungen greifen normalerweise nur die Oberfläche einer Polyäthylenterephthalatfaser an; kürzlich wurde aber auch eine Änderung der Feinstruktur des inneren Teils der Faser beobachtet [37]. Die Dielektrizitätseigenschaften und die gebildeten Carboxylat-Ionen wirken wahrscheinlich als Barriere, die das Eindringen von Hydroxid-Ionen in das Innere des Polymeren verhindert. Die Bildung einer Haut um die Faser und die Tatsache, daß die Geschwindigkeitskonstante der basenkatalysierten Hydrolyse von Estern zweibasisiger Säuren kleiner ist als die Konstante ihrer sauren Hydrolyse, wird als weitere Ursache für die größere Stabilität von Polyesterfasern in alkalischen Lösungen verglichen mit der Stabilität in sauren Lösungen angesehen.

Beim Abbau von Polyäthylenterephthalat in Gegenwart von Aminen werden Amidbindungen gebildet; über Oligoesteramide und Oligoamide entsteht schließlich Terephthalsäurediamid^[37, 38]. Auch hierbei ist die Morphologie des Polymers von Bedeutung. *Farrow, Ravens und Ward*^[39] zeigten, daß eine Faserprobe mit hoher Orientierung und Kristallinität auch

[37] H. Pfeifer, Forsch.-Ber. des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1212 (1964).

[38] *H. Zahn u. H. Pfeifer*, *Polymer (London)* 4, 429 (1963).
 [39] *G. Farrow, D. A. S. Ravens u. I. M. Ward*, *Polymer (London)* 3, 17 (1962).

don, 3, 17 (1962).

nach 16-stündiger Lagerung in wäßriger Methylamin-Lösung nicht angegriffen worden war; Proben mit anderen morphologischen Eigenschaften wurden dagegen beträchtlich abgebaut. Der Angriff des Methylamins verläuft in drei Stufen: Zunächst werden die amorphen Regionen angegriffen. Durch Spaltung wird sodann Material mit kleinerem Molekulargewicht erzeugt, wobei der Kristallisationsgrad des Polymeren zunimmt. In der dritten Stufe, die sich von den anderen durch eine graduelle Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit unterscheidet, soll die Geschwindigkeit des Angriffs sowohl auf die kristallinen als auch auf die amorphen Bereiche abnehmen.

Die Geschwindigkeit der Aminolyse mit primären und sekundären Aminen ist von gleicher Größenordnung wie die Geschwindigkeit der Alkoholyse^[37]. Tertiäre Amine reagieren mit dem Polyester nur bei höheren Temperaturen; diese Reaktionen werden noch nicht vollständig verstanden. So scheinen beispielsweise die Produkte des thermischen Abbaus mit den tertiären Aminen zu reagieren; die Produkte dieser Reaktion und die Amine selbst werden anschließend thermisch und oxidativ abgebaut. Der bekannte katalytische Effekt von Hydroxyverbindungen auf die Aminolyse von Estern^[41] kompliziert das Bild zusätzlich.

Der Autor bedankt sich herzlich für die Erlaubnis der Goodyear Tire and Rubber Company, diese Arbeit zu veröffentlichen.

Eingegangen am 8. Juni 1967 [A 622]
Übersetzt von Dr. D. Kuschmuntz, Heidelberg

- [40] Chem. Engng. News 43, Nr. 20, S. 38 (1965).
 - [41] M. Gordon, J. G. Miller u. A. B. Day, J. Amer. chem. Soc. 71, 1245 (1947).
 - [42] B. P. Ridge, J. Textile Inst. 44, 48 (1953).
 - [43] E. Dyrhrenfurth, Dissertation, ETH Zürich 1954; Textil-Rdsch. (St. Gallen) 11, 573 (1956).
 - [44] E. Furrer, Dissertation, ETH Zürich 1955; Textil-Rdsch. (St. Gallen) 13, 129 (1958).
 - [45] V. V. Gorsak, N. I. Bekasowa u. Y. A. Zamyatina, Doklady Akad. Nauk SSSR 1958, 614.

ZUSCHRIFTEN

Zur absoluten Konfiguration des Chlorophylls^[1]

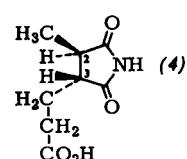
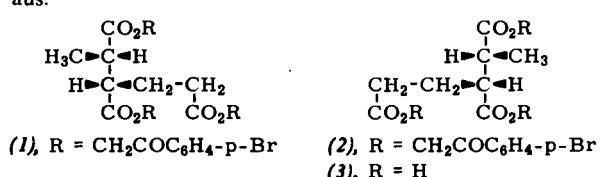
Von *Hans Brockmann jr.* [*]

Aus $(-)\alpha$ -Santonin konnte Fleming^[2] $(+)$ -*threo*-Dihydro-hämatinsäure-tri-*p*-bromphenacylester (1)^[3], $F_p = 108,5$ bis 109°C , erhalten, dem damit die absolute Konfiguration (2S,3S) zukommt^[2]. $(-)$ -*threo*-Dihydrohämatinsäure-tri-*p*-bromphenacylester (2) entsteht aus kristallisierter $(+)$ -*threo*-Dihydrohämatinsäure (3), die erstmals von Fleming^[2] durch Hydrolyse des synthetischen, rechtsdrehenden *threo*-Dihydrohämatinsäureimids (4) ($[\alpha]^{20}_D = +67^\circ$) dargestellt wurde. $(+)$ -*(4)* hat folglich die absolute Konfiguration (2R,3R).

Ein linksdrehendes, öliges *threo*-Dihydrohämatsäureimid ($[\alpha]_D^{20} = -46^\circ$ in Methanol), das bei der Hydrolyse kein kristallisiertes Produkt lieferte, dessen kristallisiertes Benzylaminsalz jedoch im IR-Spektrum mit dem Benzylaminsalz des racemischen Imids identisch war und mit diesem keine Depression des Schmelzpunktes gab, konnten Ficken et al. [4] sowie früher H. Fischer [5] durch oxidativen Abbau von Pyrophäophorbid a, einem Umwandlungsprodukt des Chlorophylls a, erhalten. Ein Vergleich der Drehwerte der auf verschiedenen Wegen dargestellten Dihydrohämatsäureimide ergab eine vollständige Identität.

säureimide ließ darauf schließen, daß Chlorophyll a die absolute Konfiguration (7S,8S) hat^[2].

Ein direkter Vergleich des Abbauproduktes aus $(-)\alpha$ -Santonin mit einem Abbauprodukt des Chlorophylls stand noch aus.



Eine Wiederholung des oxidativen Abbaus von Methylphäophorbid a mit Chromtrioxid in Schwefelsäure^[5], Hydrolyse der sauren Abbauprodukte mit Salzsäure und anschließende