

Bildung freier Radikale bei der UV-Bestrahlung von Cellulose

Kurze Mitteilung*

Von

Theodor N. Kleinert**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. Januar 1964)

Bei der UV-Bestrahlung von Cellulose werden freie Radikale gebildet, deren Menge in einem annähernd linearen Verhältnis zur Kettenspaltung steht. Diese Bildung freier Radikale ist eine reine Wirkung der Lichtenergie und unabhängig davon, ob Sauerstoff anwesend ist oder nicht. Peroxydbildung in Anwesenheit von Sauerstoff wird auf eine Radikalkombination mit Sauerstoff zurückgeführt. Die beobachteten Änderungen verschiedener chemischer und optischer Eigenschaften bestrahlter Cellulosen werden als Reaktionen der gebildeten Radikale gedeutet.

Über den Celluloseabbau durch ultraviolettes Licht besteht eine ausgedehnte Literatur. In neueren Arbeiten ist auch die Bildung freier Radikale durch Bestrahlung und deren Rolle in den Nachwirkungen^{1, 2, 3} diskutiert worden, ohne daß aber ein direkter experimenteller Beweis erbracht worden wäre.

* Die vorliegenden Untersuchungen wurden zum Teil in der Abteilung für angewandte Chemie, National Research Council, Ottawa, zum Teil am Pulp and Paper Research Institute of Canada, Montreal, durchgeführt. Ein eingehender Bericht in englischer Sprache wird demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

** Dr. Theodor N. Kleinert, Konsulent, früher Principal Scientist, Pulp and Paper Research Institute of Canada, Montreal; Anschrift: 120 Embleton Crescent, Pointe Claire (Que.), Canada.

¹ G. S. Egerton und A. G. Roach, *Nature* [London] **180**, 189 (1957).

² G. S. Egerton, E. Attle und M. A. Rathor, *Nature* [London] **194**, 968 (1962).

³ G. S. Egerton, E. Attle, F. Guirguis und M. A. Rathor, *J. Soc. Dyers, Colourists* **79**, No. 2, 49 (1963).

Es wurde nun die Bildung freier Radikale bei der UV-Bestrahlung von Cellulose durch Elektron-Spin-Resonanz-Messung studiert.

Als Versuchsmaterial diente ein hochgereinigter Nadelholz Zellstoff (α -Cellulosegehalt 94%); dieser war vor der Verwendung mit Natriumborhydrid reduziert worden, um Carbonylgruppen zu entfernen, die, wie kürzlich gefunden wurde, den Celluloseabbau bei den Alterungs- und Vergilbungsvorgängen⁴ begünstigen. Der Zellstoff wurde in Blattform (0,040—0,050 mm dick) mit zunehmender Zeitdauer mittels einer „Hannovia S 500“-Quarzlampe bestrahlt. Die ESR-Spektren (erste Ableitungen) wurden mittels eines Varian Associates Modell 4500-Spektrometers aufgenommen.

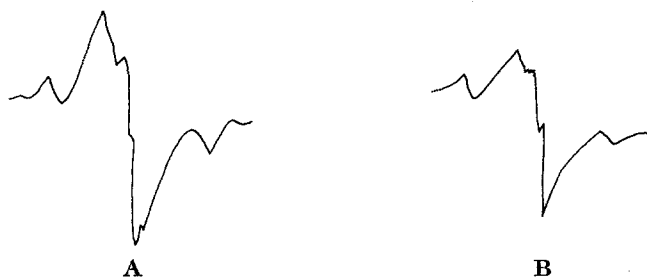


Abb. 1. ESR-Spektren von Cellulose nach 5 Min. UV-Bestrahlung in Vakuum (A) und in Sauerstoff von 1 Atm. (B)

In einer Versuchsreihe wurde der Zellstoff in Raumluft (etwa 20°C, 65% Feuchtigkeit) bestrahlt. Bereits nach zwei Minuten ergab sich ein deutliches ESR-Signal, dessen Fläche bei fortgesetzter Bestrahlung annähernd linear mit dem Spaltgrad der Cellulose zunahm. Auch die Änderungen der Kupferzahl, des Peroxydgehaltes⁵ und der Löslichkeit in kochender 1proz. Natronlauge zeigten sich in einem annähernd linearen Verhältnis zum Spaltgrad.

In einer anderen Versuchsreihe wurden Proben des gleichen Zellstoffs direkt in der Höhlung des ESR-Spektrometers mit ultravioletem Lichte bestrahlt und gleichzeitig die Spektren aufgenommen. Die Proben waren in Quarzkapillaren eingeschlossen. UV-Bestrahlung im Vakuum (etwa 10^{-5} mm Quecksilber), in Stickstoff (1 Atm.) und in Sauerstoff (1 Atm.) wurde untersucht. In allen Fällen wurden ESR-Signale erhalten. Unter gleichen Bedingungen (Probenmenge, Bestrahlung 14 Min.) war in obiger Reihenfolge die Signalweite etwa 24, 22, 17 Gauß. Abb. 1 zeigt die ESR-Signale (modulation 1000, gain 1000) für die ersten fünf Minuten der Bestrahlung in Vakuum und in Sauerstoff.

⁴ Th. N. Kleinert und L. M. Marraccini, Svensk Papperstidn. **66**, No. 6, 189 (1963); L. M. Marraccini und Th. N. Kleinert, l. c. **65**, No. 4, 126 (1962).

⁵ L. M. Marraccini und Th. N. Kleinert, Svensk Papperstidn. **65**, No. 3, 70 (1962).

Bereits in einer früheren Arbeit⁶ ergab sich ein Hinweis, daß molekularer Sauerstoff mit freien Radikalen reagiert. In den nun vorliegenden Untersuchungen wurde bei gleicher UV-Bestrahlung (14 Min.) die ESR-Signalfäche im Sauerstoffversuch nur etwa halb so groß wie bei Bestrahlung im Vakuum gefunden. Es wird angenommen, daß molekularer Sauerstoff von bei der Kettenspaltung entstehenden freien Radikalen unter Bildung verhältnismäßig beständiger peroxydischer Radikale oder Gruppen aufgenommen wird. In allen untersuchten Fällen wurde bei der Lagerung bestrahlter Celluloseproben im Dunkeln (20°C) langsames Verschwinden der freien Radikale gefunden.

Der Verfasser dankt dem National Research Council, Ottawa, und dem Pulp and Paper Research Institute of Canada, Montreal, für die Förderung obiger Arbeit, und im besonderen Herrn Dr. *J. R. Morton*, National Research Council, für wesentliche Mitarbeit bei den ESR-Messungen.

⁶ *Th. N. Kleinert und J. R. Morton*, Nature [London] **196**, 334 (1962).