

Peroxidbildung beim Abbau hochpolymerer Stoffe*

(Kurze Mitteilung)

Von

T. N. Kleinert**

(Eingegangen am 9. Oktober 1965)

Kürzlich haben wir gezeigt, daß beim mechanischen Mahlen¹ von Holz sowie beim UV-Lichtabbau² von Cellulose verhältnismäßig beständige Makroradikale in geringen Mengen gebildet werden. Erfolgte der Abbau in Anwesenheit von Luftsauerstoff, dann konnten in den abgebauten Materialien spektrophotometrisch³ kleine Mengen peroxidischer Substanzen nachgewiesen werden. Beim näher untersuchten UV-Lichtabbau von Cellulose zeigte sich mit zunehmender Belichtungszeit eine geradlinige Beziehung zwischen dem scheinbaren Peroxidgehalt und dem der reziproken Grenzviskosität proportionalen Kettenspaltgrad. Vergleich der Elektronspinresonanz-Spektren^{2, 4} von Cellulose nach UV-Bestrahlung unter gleichen Bedingungen, jedoch in dem einen Fall im Vakuum, und im anderen in offener Atmosphäre, ergab, daß anwesender Luftsauerstoff die ESR-Signalfächen, d. h. die Mengen der meßbaren freien Radikale, erheblich verminderte. Zur Erklärung wurde angenommen, daß in Gegenwart von Sauerstoff die beim Abbau gebildeten

* Diese Untersuchungen wurden 1963 in der Abteilung für angewandte Chemie, National Research Council, Ottawa (Canada) durchgeführt.

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

¹ *T. N. Kleinert* und *J. R. Morton*, *Nature* **196**, 334 (1962).

² *T. N. Kleinert*, *Holzforsch.* **18**, no 1—2, 24—28 (1964); *Mh. Chem.* **95**, 387 (1964).

³ *L. M. Marraccini* und *T. N. Kleinert*, *Svensk Papperstidn.* **65**, no 3, 78—80 (1962).

⁴ *T. N. Kleinert*, „Lichtschädigungen von Cellulose-Textilien“, *Textil-Rundschau* [St. Gallen], im Druck.

Makroradikale zum Teil mit molekularem Sauerstoff unter Bildung von verhältnismäßig beständigen peroxidischen Gruppen reagieren.

Es wurde nun an in Anwesenheit von Luft gemahlenem Holz, bzw. an in offener Atmosphäre durch UV-Licht abgebauter Cellulose gefunden, daß die zunächst in Luft vermessenen Proben bei anschließender Vakuum-Anwendung eine wesentliche Erhöhung der ESR-Signalfächen zeigten.

Die Versuche wurden in folgender einfacher Weise durchgeführt;

Fichtenholzmehl, das zur Entfernung der Harzanteile zunächst einer erschöpfenden Extraktion mit CH_2Cl_2 unterworfen worden war, wurde in Anwesenheit von Luft in einer Kugelmühle mit zunehmender Dauer gemahlen. Weiters wurde ein Kunstseidenzellstoff von 94% α -Cellulosegehalt, wie früher näher beschrieben², in offener Atmosphäre mittels einer Quarzlampe „Hanovia S 500“ verschieden lange bestrahlt.

Von den behandelten Materialien aus beiden Versuchsreihen (0,0150 g-Proben in offenen Quarzkapillaren) wurden zunächst die ESR-Spektren (in einem Varian Associates Modell V-4500 Elektronenspinresonanz-Spektrometer) aufgenommen und die Flächen der Signale ausgemessen. In einer weiteren Meßreihe wurden vergleichsweise die ESR-Spektren der gleich behandelten Materialien aufgenommen, jedoch erst, nachdem die die Proben enthaltenden Kapillaren 24 Stdn evakuiert (etwa 10^{-5} mm Hg) worden waren.

Nach der Evakuierung der Kapillaren zeigte sich in beiden Versuchsreihen (gemahlene Holz, bzw. UV-bestrahlte Cellulose) eine bedeutende Erhöhung der ESR-Signalfächen. Diese Änderungen sind für UV-bestrahlte Cellulose und verschiedene Bestrahlungszeiten aus Tab. 1 zu ersehen.

Tabelle 1. Durch Vakuumanwendung bedingte Vergrößerung der ESR-Signalfäche von in offener Atmosphäre verschieden lange UV-bestrahlter Cellulose

Bestrahlungsdauer, Min.	Vergrößerung der ESR-Signalfäche % des Ausgangswertes
5	20
10	47
15	71

Wurden die evakuierten Kapillaren geöffnet, so daß Luft zu den Proben zutreten konnte, dann bildeten sich die ESR-Signalfächen rasch wieder annähernd auf die Ausgangswerte zurück, ohne daß eine wesentliche Änderung in Form und Weite der Signale eintrat. Ähnliche Befunde ergaben sich an gemahlenem Holz.

Als eine mögliche Erklärung dieser Erscheinungen wird angenommen, daß die beim homolytischen Abbau gebildeten Makroradikale mit dem molekularen Sauerstoff (aus Luft) in zweierlei Weise reagieren können, je nachdem ein oder zwei Makroradikale mit je einem O_2 kombinieren;

im ersten Fall werden Peroxy-Radikale $R\text{-OO}\cdot$, im zweiten nicht-radikalische Peroxyde der Formulierung $R\text{-OO-R}$ gebildet, wobei letztere im Vakuum teilweise wieder in die Radikale und Sauerstoff zerfallen. Die Hypothese einer Bildung solcher Peroxyde steht im Einklang mit dem Biradikal-Charakter von molekularem Sauerstoff.

Der Verfasser dankt dem National Research Council in Ottawa, Abteilung für angewandte Chemie, für die genehmigte Benutzung des Elektronspinresonanz-Spektrometers, sowie Herrn Dr. *J. R. Morton* dieser Abteilung für die Mitarbeit bei der Spektrenaufnahme.