

Von G. David Mendenhall \*

Von einer großen Zahl organischer Materialien werden in geringer Menge Photonen emittiert, deren Wellenlängen vom sichtbaren bis zum IR-Bereich reichen. Diese Lichtemission begleitet beispielsweise die radikalische Autoxidation ebenso wie Ladungsrekombinationen. Sie ist besonders nützlich für die Untersuchung von Schäden durch thermische Oxidation und Strahlung sowie von Reaktionen bei der Verarbeitung von Polymeren. Aus der Beobachtung von Chemilumineszenz im IR-Bereich, die wegen geringerer Absorption durch das lumineszente Material (Selbstabsorption) gewisse Vorteile bietet, kann man z. B. das Ende von Induktionsperioden in inhibierten Systemen erkennen. Nachdem nun auch hochempfindliche Geräte zur Messung der Festkörper-Chemilumineszenz verfügbar sind, wurde die Technik auf zweidimensionale Chemilumineszenz-Experimente ausgedehnt.

## 1. Einleitung

Der zunehmende Ersatz von metallischen und keramischen Materialien durch organische Polymere und Verbundwerkstoffe hat ein praktisches Interesse an langsamen Oxidationsreaktionen, die für die Lebensdauer der Austauschmaterialien entscheidend sein können, hervorgebracht. Schwache Lichtemission geht einher mit der Bildung peroxidischer Oxidationsprodukte und mit bestimmten physikalischen Prozessen, die in den Abschnitten 3.1 und 3.2 beschrieben werden.

Chemilumineszenz ist eine sehr attraktive Möglichkeit, Oxidationen in Echtzeit zu messen, zum einen wegen des großen molaren Verstärkungsfaktors  $N_A \cdot \phi_{em}$  (Avogadro-Zahl mal Quantenausbeute der Emission), zum anderen wegen der Verfügbarkeit von empfindlichen, zuverlässigen Photonenzählgeräten.

Seit meinem Überblick über empirische Anwendungen der Chemilumineszenz (CL) auf Materialien in der kondensierten Phase von 1977<sup>[1]</sup> war das Wachstum auf diesem Gebiet eher arithmetisch denn exponentiell, obwohl recht viel nicht allgemein zugängliche Information über diese Technik bei einer Reihe von Unternehmen existiert. Die meisten Studien befassen sich mit dem Einfluß von Temperatur und umgebender Atmosphäre auf die CL als Funktion von Probenzusammensetzung und -vorgeschichte.

Zweck dieser Übersicht ist es, auf den neuesten Stand gebrachte Theorien über die Entstehung der Lichtemission, einige neuere, recht erfolgreiche Anwendungen sowie Fortschritte in der Meßtechnik, die eine breitere Nutzung der CL in Zukunft ermöglichen sollten, vorzustellen.

## 2. Experimentelle Aspekte

Die Apparatur für CL-Messungen ist im Prinzip einfach, da keine Resonanzbedingungen oder extrem hohe oder tiefe Temperaturen eine Rolle spielen. Die wichtigsten Erfordernisse sind der Ausschluß von Fremdlicht und die reprodu-

zierbare Platzierung der Proben relativ zur Lichtmeßeinrichtung.

Flüssigkeiten können bei Temperaturen unter ca. 90 °C bequem in einer Glas- oder Quarz- oder Zelle, die von zirkulierendem Wasser konstanter Temperatur umspült wird, vermessen werden. Für höhere Temperaturen ist ein beheizter isolierter Metallblock z. B. aus Aluminium (Abb. 1a) Bädern mit Silicon- oder anderen gebräuchlichen Heizölen vorzuziehen, weil diese bei höheren Temperaturen selbst reichlich chemilumineszieren.

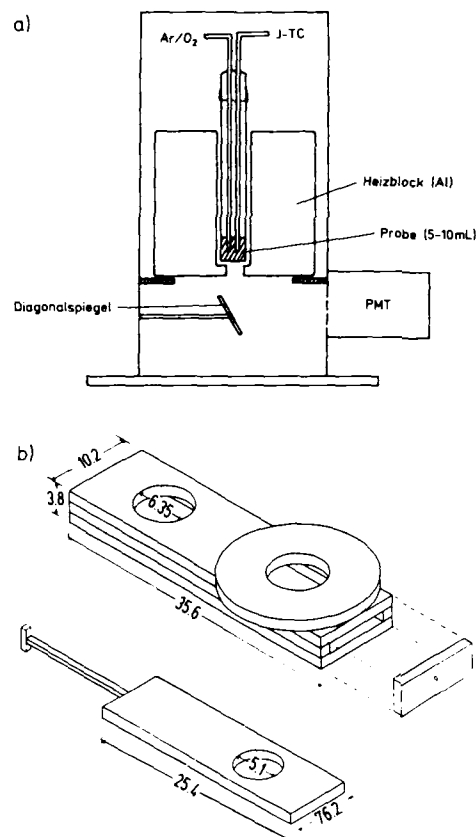


Abb. 1. CL-Meßapparaturen a) für flüssige Proben (J-TC, vgl. auch [36]), b) für Festkörper und für die Untersuchung von verzögerter Lumineszenz (Maße in cm) [2]. Der Photomultiplier (PMT) und das Thermostatgehäuse sind bei b) über der Öffnung mit dem großen Flansch platziert; die in einem kleinen Gefäß im Einschub enthaltenen Proben können durch die linke Öffnung bestrahlt werden.

[\*] Prof. Dr. G. D. Mendenhall  
Department of Chemistry and Chemical Engineering  
Michigan Technological University  
Houghton, MI 49931 (USA)

Lumineszenz von festen Stoffen bei Temperaturen nahe Raumtemperatur und lichtstimulierte Lumineszenz können mit einer Apparatur wie in Abbildung 1 b gezeigt reproduzierbar gemessen werden<sup>[2]</sup>. Lumineszenz von Festkörpern bei höheren Temperaturen mißt man entweder in einem Heizofen (z. B.<sup>[3]</sup>) oder mit Glasfaseroptik-Techniken und einem kleinen Probenhalter in einem heißen Block oder Bad<sup>[4]</sup>.

In den meisten unserer Arbeiten ist ein gekühltes Gehäuse, das einen Photomultiplier von 2" Durchmesser enthält, mit der eigentlichen Apparatur verbunden. Die Daten werden gewöhnlich nach der Single-Photon-Methode mit einem Frequenzzähler ermittelt und in einem kleinen Computer gespeichert.

Die Empfindlichkeitsgrenzen eines jeden Systems werden durch die Genauigkeit bestimmt, mit der die Emission der Probe und das Hintergrundrauschen gemessen werden können, und sind abhängig von den üblichen statistischen Beziehungen zwischen Zähldauer und Signal-Rausch-Verhältnis. Eine Standardabweichung von  $\pm 2$  Hz bei einem Rauschpegel von 5–20 Hz ist typisch für eine gekühlte 2"-Röhre unter günstigen Bedingungen, Proben von Raumtemperatur und Zähldauern von 40–120 s. Frequenzzähler mit Kompensationszusatz, Signalzerhacker sowie die Verwendung rauscharmer Röhren oder von Röhren mit kleineren aktiven Bereichen können das Hintergrundrauschen noch weiter reduzieren. Die Schwierigkeiten der CL-Methode liegen jedoch weniger in der Signalstärke als im Entwerfen von Versuchsprotokollen, die sich für das Studium der Vielzahl organischer Materialien, die der Technik zugänglich sind, eignen, sowie im Ableiten von Trends aus den resultierenden Daten.

Die Chemilumineszenz von festen Stoffen und Flüssigkeiten kann durch Zusatz hochfluoreszenter Verbindungen, die Energie von weniger emissionsfähigen angeregten Zuständen übernehmen, verstärkt werden. Die am häufigsten benutzten Fluorophore, 9,10-Dibromanthracen und 9,10-Diphenylanthracen, können besonders bei höheren Temperaturen durch freie Radikale zerstört werden<sup>[5]</sup>. Dies kann manchmal die Interpretation von zeitlichen Änderungen der CL komplizieren<sup>[6]</sup>.

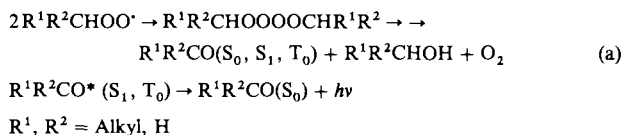
### 3. Ursachen für CL

Zur Zeit sind mindestens drei Ursachen für nicht systemimmanente Photoemission aus organischen Materialien in der kondensierten Phase bekannt. Zwei davon sind aus der

Anwesenheit von Peroxyradikalen abgeleitet, eine wird mit dem Begriff Rekombinations-Lumineszenz belegt.

#### 3.1. Peroxyradikale

Peroxy-Peroxy-Reaktionen über Tetroxide [Gl. (a)] galten lange aus kinetischen und thermochemischen Gründen als eine der wesentlichen Ursachen für die Bildung angeregter Zustände, wenn organische Materialien an Luft erhitzt werden. In der kondensierten Phase scheinen die angeregten Re-



aktionsprodukte in erster Linie Aldehyde und Ketone im Triplettzustand zu sein<sup>[7, 8]</sup>. Die Wechselwirkung von 2-Propylperoxy-Radikalen in der Gasphase führt dagegen interessanterweise zu einer CL mit Rotationsfeinstruktur, die der Emission aus dem  $^1\Sigma_g$ -Zustand von molekularem Sauerstoff zugeschrieben wird<sup>[9]</sup>.

Die Thermolyse von Peroxiden, in denen eine Alkylgruppe über ein  $\alpha$ -H-Atom verfügt, kann ebenfalls zu angeregten Zuständen führen [Gl. (b)]. Das einfachste Beispiel für diese



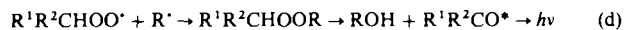
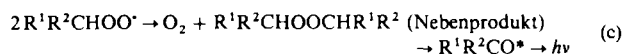
Reaktion ist der Zerfall von Dimethylperoxid zu angeregtem Formaldehyd. Diese exotherme Reaktion kann in der Gasphase explosionsartig ablaufen und erzeugt ein leicht wahrnehmbares blaues Glühen durch die Formaldehyd-Fluoreszenz<sup>[10]</sup>. Die Emission aus dem Formaldehyd-Triplettzustand kann auch bei der Reaktion zwischen Methoxyradikalen in Abwesenheit von Sauerstoff beobachtet werden ( $2CH_3O\cdot \rightarrow CH_2O + CH_3OH$ )<sup>[11]</sup>.

Die Reaktionen (a) und (b) können in Abhängigkeit von der Temperatur und den Konzentrationen der peroxidischen Spezies auch nebeneinander auftreten. Beispielsweise können Radikale von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder die Radikale  $R^1R^2CHO\cdot$  Peroxyradikale  $ROO\cdot$  durch H-Abstraktion aus irgendeinem anwesenden Hydroperoxid  $ROOH$  erzeugen. Die Radikale  $ROO\cdot$  können in Gegenwart von Sauerstoff auch durch einige weitere Mechanismen aus anderen Radikalen entstehen. Die so – auch in Abwesenheit von Sauerstoff – gebildeten Peroxyradikale



*G. David Mendenhall, geboren 1945, schloß sein Chemiestudium an der University of Michigan 1966 mit dem Bachelor of Science ab und promovierte 1971 an der Harvard University bei Paul Bartlett in Physikalischer Organischer Chemie. 1965 war er zu einem Studienaufenthalt an der Freiburger Universität gewesen. Nach Postdoc-Aufenthalten beim National Research Council of Canada in Ottawa und am Stanford Research Institute arbeitete er sechs Jahre bei einer Firma, die Auftragsforschung betreibt, bevor er 1980 an das Department of Chemistry and Chemical Engineering der Michigan Technological University ging und dort Professor für Chemie wurde. Vorübergehend hatte er darüber hinaus am Otterbein College unterrichtet, bei Parke-Davis & Company (Ann Arbor) in der Pharmaforschung gearbeitet und war und ist als Berater für eine Reihe von Unternehmen tätig.*

können über die Reaktion (a) zu Lichtemission führen. Sie können aber auch Peroxide und nachfolgend gemäß Reaktion (b) angeregte Ketone geben, und zwar entweder durch eine Abbruchreaktion vom Vaughan-Typ [Gl. (c)] oder durch Kupplung mit Kohlenwasserstoff-Radikalen zu einem chemilumineszenten Peroxid [Gl. (d)].



### 3.2. Ladungsrekombination

Als ein dritter Ursprung von Licht aus Feststoffen werden gewöhnlich Ladungsrekombinationen angenommen<sup>[2, 12-15]</sup>. Diese Lumineszenz ist eigentlich ein physikalisches Phänomen, wird aber sehr häufig mit den empfindlichen Apparaturen beobachtet, die für die Messung von Chemilumineszenz benutzt werden. Ein reguläres Kristallgitter ist für ihr Auftreten nicht erforderlich. Einige typische Abklingkurven aus unseren eigenen Arbeiten zeigt Abbildung 2. Allerdings studieren die meisten Forscher dieses Phänomen bei viel kürzeren Zeiten.

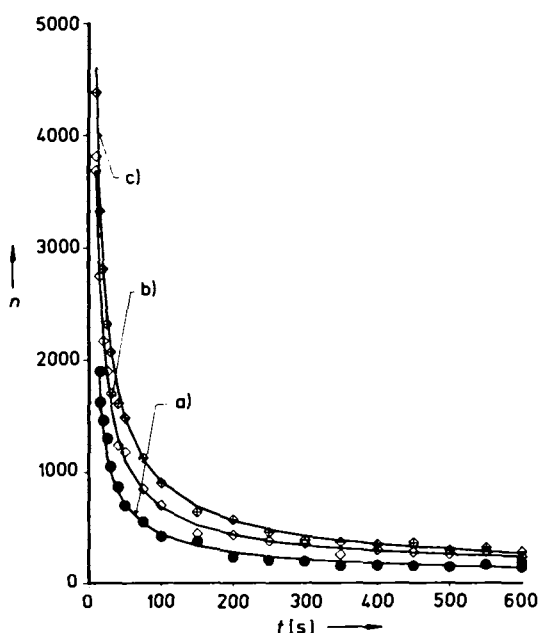


Abb. 2. Verzögerte Emission von Polymeren. Ausgewählte Datenpunkte und die an Gleichung (e) angepaßten Kurven sind dargestellt [2]. a) Weizenstärke, b) Polycarbonat, c) Poly(styrol-maleinsäureanhydrid).  $n$  = Photonenzahl pro 5 s-Intervall.

Derzeit (siehe z. B.<sup>[15]</sup>) nimmt man folgenden Mechanismus an: Durch Licht wird ein elektronisch angeregter Chromophor gebildet, der ein Elektron unter Bildung eines Kation-Elektron-Paares abgeben kann. Wenn kein elektrisches Feld angelegt wird, ist diese Ionisierung im festen Zustand gewöhnlich ziemlich ineffektiv. Thermische Bewegung im Festkörper führt zu einem diffusen „Hüpfen“ des Ladungsträgers durch das Material, wobei er in Potentialmulden unterschiedlicher Tiefe verweilt. Die schließlich eintretende Ladungsrekombination ergibt mit endlicher Wahrnehmlich-

keit einen angeregten Zustand. Daran können sich Reionisation, strahlungsloser Zerfall oder auch Lichtemission anschließen. Die Bewegung der Ladung durch den Festkörper ist anfangs schnell, wird aber zunehmend langsamer in dem Maße, in dem die Ladungsträger auf tiefere Potentialmulden treffen. Sowohl Elektronen als auch kationische Zentren („Löcher“) können so wandern, obwohl in einem gegebenen Material manchmal nur eine der beiden Möglichkeiten realisiert wird.

Rekombinations-Lumineszenz kann an ihrer Abhängigkeit von einem Stimulus (z. B. fluoreszierende Zimmerlampen), einem nichtexponentiellen hyperbolischen Abklingen, das sich oft über mehr als zehn Minuten erstreckt, und einer geringen Temperaturabhängigkeit der Rekombinationsgeschwindigkeit erkannt werden. Theoretische Behandlungen der Zeitabhängigkeit der Emission<sup>[12-16]</sup> haben zur Exponentialfunktion (e) als Näherung geführt ( $t > 0$ ;  $0.6 < m < 2.0$ ;  $B$  = Intensität des Hintergrundsignals,  $A$  = präexponentieller Faktor).

$$I(t) \equiv dh\nu/dt = At^{-m} + B \quad (e)$$

Die für  $m$  genannten Grenzen sind die, die wir und andere empirisch gefunden haben. Bei der Anwendung von Gleichung (e) muß man beachten, daß die Zeit  $t = 0$  nicht willkürlich festgelegt werden darf.

Für einige Polymere, die wir untersucht haben, sind in Tabelle 1 die Werte für  $\lg A$  und  $m$  der verzögerten Emission, die bis zu 10 min dauerte, angegeben. In keinem von 98 untersuchten Polymeren ließ sich die stimulierte Emission einer einfachen Exponentialfunktion<sup>[2]</sup> anpassen, obwohl das zweifellos für einige Verbindungen der Fall wäre, wenn sie innerhalb der üblichen sehr kurzen Zeiten nach der Anregung untersucht würden.

Tabelle 1. Parameter der Gleichung (e) für handelsübliche Polymere, die durch Glühlampenlicht stimuliert wurden [2].

Polymer	$\lg A$ [a]	$m$ [a]
Natriumalginat	4.92	0.924
Methylcellulose	4.95	0.846
Nylon-6/6	4.43	1.020
Nylon-6/9	4.52	0.942
Nylon-11	4.91	0.973
Nylon-12	5.12	0.943
Poly( <i>N</i> -vinylcarbazol) (PVK)	7.81	1.792
Polycaprolacton	6.07	1.059
Poly(phenylsulfid)	5.33	0.981
Vinylidenchlorid/20%-Acrylnitril-Copolymer	5.02	0.876
lösliche Stärke	3.30	0.680
Stärke aus Weizenmehl	3.49	0.682
Albumin aus Eipulver	4.51	0.932
Poly( $\alpha$ -methylstyrol)	4.37	0.600

[a] Bestimmt durch Anpassung an die Gleichung  $(I \Delta t) = \lg A - m \lg(t/\Delta t)$  mit  $\Delta t = 5$  s und  $I$  = Photonenzahl pro  $\Delta t$ -Intervall.

Die Abklingkurven können jedoch auch an eine gestreckte Exponentialfunktion ( $I = Ae^{-kt^B}$ ) oder an eine Summe aus zwei oder drei exponentiellen Termen angepaßt werden<sup>[16]</sup>. Die Zuordnung eines Mechanismus, der auf Ladungsrekombinationen fußt, zu Kurven dieser Art mag nicht in jedem Fall korrekt sein. Beispielsweise folgt die Abklingkurve der Lumineszenz von festen tryptophanhaltigen Proteinen einer

Potenzfunktion<sup>[17]</sup>. *Strambini* und *Gabellieri* interpretierten dieses Verhalten als Phosphoreszenz von Molekülen in der Matrix mit der Annahme, daß die Zeiten für den Zerfall nach erster Ordnung eine Verteilung aufweisen (vgl.<sup>[16, 18]</sup>). Ein eindeutiger Beweis für einen Mechanismus ist nicht notwendigerweise einfach zu erbringen, weil die Lumineszenz-Meßapparatur auf Licht von Radikalen und Kation-Elektron-Paaren, deren Konzentration deutlich unter der ESR-Erfassungsgrenze liegt, ansprechen kann und die Beeinflussung der Emission von Festkörpern durch ein elektrisches Feld sowohl für korrelierte Radikationenpaare als auch für lokalisierte angeregte Zustände charakteristisch ist<sup>[19]</sup>.

Wir schlossen aus einer Reihenuntersuchung an handelsüblichen Polymeren, die mit Glühlampenlicht stimuliert wurden (incandescente Stimulierung), daß nichtextrahierbare Verunreinigungen eine wesentliche Rolle bei der Rekombinations-Lumineszenz spielen<sup>[2]</sup>. Beispielsweise konnten wir in einem unter unseren Bedingungen nicht emissionsfähigen Polymer, Nylon-6, Lumineszenz, die gemäß Gleichung (e) abklang, stimulieren, indem wir einen fluoreszierenden Farbstoff (Hoechst 3400), der von Polyamiden stark gebunden wird, zugeben.

Ein Aspekt dieser Rekombinations-Lumineszenz, den wir nicht erforscht haben, ist ihre mögliche Bedeutung für die Photodegradation von Polymeren, was besonders wahrscheinlich ist, weil oft die Wellenlängen des ganzen sichtbaren Bereichs aktiv sind<sup>[2]</sup>.

In<sup>[1]</sup> wurde die verzögerte Emission nach incandeszenter Stimulierung dem langsamen Verschwinden freier Radikale mit anschließender Lichterzeugung nach Gleichung (a) zugeschrieben. Dieser nichtstationäre Prozeß ist für Flüssigkeiten beschrieben worden<sup>[20]</sup>, aber die kinetischen Ausdrücke wie etwa Gleichung (f), die abgeleitet wurden, um die Zeitabhängigkeit des Abklingens der Emission zu beschreiben, passen

$$t = \frac{1}{\text{const}} \ln \frac{(I_{\infty}^{1/2} + I_t^{1/2})(I_0^{1/2} - I_0^{1/2})}{(I_{\infty}^{1/2} - I_t^{1/2})(I_0^{1/2} + I_0^{1/2})} \quad (f)$$

nach unserer Erfahrung gewöhnlich nicht für die langlebige stimulierte Emission aus Festkörpern. Die fehlende Übereinstimmung zwischen Gleichung (f) und den experimentellen Daten war schon 1977 bekannt<sup>[1]</sup>, wurde aber aufgrund der sehr unkorrekten Annahme ignoriert, man könne nicht erwarten, daß die verzögerte Lumineszenz eines Industrieprodukts mit komplizierter und nichthomogener Zusammensetzung einfachen Geschwindigkeitsgesetzen gehorchen würde.

Unter bestimmten Umständen ergibt die Bestrahlung von Proben mit UV-Licht tatsächlich komplizierte Abklingkurven, weil gleichzeitig freie Radikale und Ladungsrekombinationen zur Lumineszenz beitragen<sup>[21]</sup>. Auch anorganische Materialien geben manchmal Lumineszenz mit einem Abklingen gemäß Gleichung (e). Gleichungen ähnlich (f) wurden abgeleitet, um den Abfall der CL-Emission von Polymeren, die in eine inerte Atmosphäre gebracht worden waren, zu beschreiben<sup>[22]</sup>. Die Oxidation der meisten organischen Materialien durch freie Radikale sollte eine ganze Reihe von Radikalen RO<sub>2</sub> mit verschiedenen Gruppen R ergeben, so daß mehrere Kettenabbruchreaktionen zur CL beitragen könnten. Die aus Kinetikmessungen abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten können daher Durchschnittswerte sein.

### 3.3. Weitere Ursachen

Unter bestimmten Umständen können auch andere Ursachen für CL, beispielsweise Acylradikal-Rekombinationen zu lumineszenten Zuständen<sup>[23]</sup>, wichtig sein. Natürlich gehören 1,2-Dioxetane zu den am stärksten lumineszenten Peroxiden, aber es gibt keinen schlüssigen Beweis für ihre Bildung bei der Autoxidation von einfachen Kohlenwasserstoffen. Es wurde aber beispielsweise vorgeschlagen, daß die Autoxidation von  $\alpha$ -Phenylpropionaldehyd zu Acetophenon über eine Dioxetan-Zwischenstufe verläuft<sup>[24]</sup> und daß Dioxetane Ursache für die Lumineszenz von Tetrakis(dimethylamino)ethylen an Luft sind<sup>[25]</sup>. Chemilumineszente Dioxetane werden auch bei der enzymatischen Oxidation von speziellen organischen Substraten gebildet<sup>[26]</sup>.

## 4. Ein Modellsystem für die Rekombinations-Lumineszenz

Wir haben auch die verzögerte Emission von Poly(*N*-vinylcarbazol) (PVK) – ohne und mit Zusatz von 2,4,7-Trinitrofluorenon (TNF) als simulierter Verunreinigung – studiert<sup>[27]</sup>. Diese Kombination ist sehr gut bekannt und war Bestandteil eines der ersten kommerziellen Photokopierer<sup>[28]</sup>. Die Photoemission von Elektronen aus dem PVK-TNF-Komplex (oder moderneren Kombinationen) entlädt die Oberfläche einer elektrisch aufgeladenen Trommel im Photokopierer und ist so ein integraler Bestandteil des Reproduktionsprozesses. Wir fanden, daß PVK die stärkste verzögerte Emission von allen Substanzen aufwies, die wir untersucht haben, wobei die Intensitätsabnahme in jedem Fall der Gleichung (e) folgte. Die Emission von reineren Materialproben war deutlich geringer, wurde aber durch Zugabe von TNF verstärkt, wobei bei einem (Monomer-)Molenbruch von  $10^{-4}$  für TNF ein Maximum erreicht wurde (Abb. 3). Diese starke Zunahme der Rekombinations-Lumi-

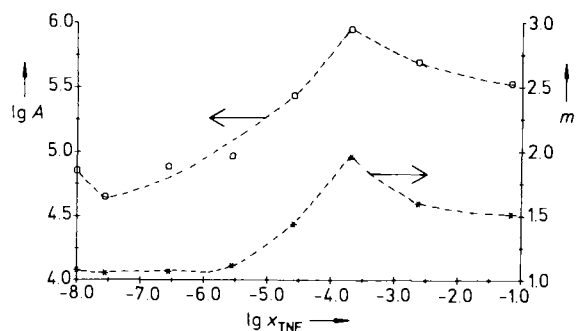


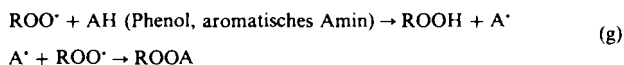
Abb. 3. Werte für die Parameter *m* und *A* (pro g Substanz) in Gleichung (e) für lichtstimulierte PVK-Filme als Funktion des TNF-Anteils *x*. Die Filme wurden durch Eindampfen von PVK-TNF-Lösungen in Chloroform auf Quarz aufgezogen und wie in [2, 24] beschrieben untersucht.

neszenz mit der TNF-Konzentration steht im Gegensatz zur Fähigkeit von TNF, die schnelle Fluoreszenz-Emission von PVK zu löschen<sup>[29]</sup>. Die Zunahme der verzögerten Emission ist darauf zurückzuführen, daß wegen des Auftretens von Charge-Transfer-Banden im Sichtbaren in Gegenwart von TNF die Absorption von Glühlampenlicht stärker ist und zudem das elektronegative TNF die Ladungstrennung erleichtert.

## 5. Untersuchung von Polyolefinen über ihre CL

### 5.1. Der Einfluß von Hitze und ionisierender Strahlung

Chemilumineszenz war früh (zitiert in<sup>[11]</sup>) als ein bequemer Weg erkannt worden, Oxidationsvorgänge sogar in inhibierten Systemen, in denen die meisten Peroxyradikale durch ein zugefügtes Reagens abgefangen werden [Gl. (g)], zu beobachten.



Der vollständige Verbrauch eines Inhibitors durch Reaktion (g) bei höheren Temperaturen ist oft durch einen plötz-

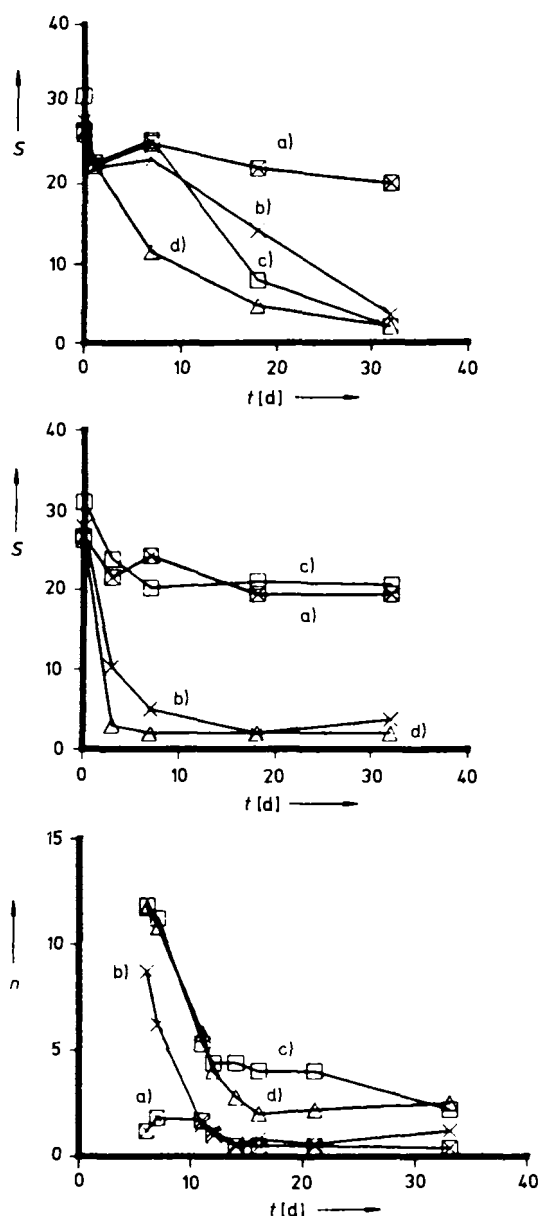


Abb. 4. Oben und Mitte: Abnahme von  $S$  [inch lb] von PP-Folien, die mit insgesamt 5 mrd bestrahlt wurden, in Abhängigkeit von der Lagerzeit bei 25 bzw. 60°C. Gemessen wurde die Höhe [inch], aus der ein Gewicht von 1 lb herabfallen muß, um die Probe zu durchschlagen. Unten: CL bei 25°C aus  $\gamma$ -bestrahlten (5 mrd) PP-Folien in Abhängigkeit von der Lagerzeit bei 25°C [4]. Stabilisiert mit a) 0.030% Goodrite 3114 („Phenol“) und 1.0% Di-*n*-dodecyl-2,2'-dithiodipropionat („Thia“), b) nur mit dem Phenol, c) nur mit der Schwefelverbindung; d) reines PP.  $n$  = Photonenzahl pro 2 min-Intervall.

lichen Anstieg der Chemilumineszenz-Emission gekennzeichnet, der auf das Wiedereinsetzen der Reaktion (a) zurückzuführen ist, aber häufig ist auch das Ausmaß der Emission in der Vor-Induktionsperiode signifikant und proportional zu dem in der Induktionsperiode selbst. Polypropylen (PP) scheint ein besonders günstiges Substrat für Chemilumineszenz-Studien zu sein. Versuche mit  $\gamma$ -bestrahlten PP-Folien, die mit Additiven ausgerüstet waren<sup>[4]</sup>, haben eine ungefähre Korrelation zwischen dem Licht, das eine Woche nach der Bestrahlung bei Raumtemperatur emittiert wird (Abb. 4 unten), und der Stabilität  $S$  beim Fallbolzenversuch bei der gleichen Temperatur (Abb. 4 oben) ergeben. Die verwendete Apparatur war eigentlich für die Messung von Photoströmen, die digital angezeigt werden<sup>[30]</sup>, vorgesehen, die in Abbildung 4 unten gezeigte geringe Lichtemission entspricht dagegen nur etwa 100 Photonen pro Sekunde aus einer Probe mit 1" Durchmesser.

Eine drastische Änderung in der Stabilitätsreihenfolge der gleichen Polypropylenproben resultiert, wenn sie bei 60°C (Abb. 4 Mitte) statt bei 25°C (Abb. 4 oben) gelagert wurden. Der Sulfid-Inhibitor ist bei höheren Temperaturen wirksam, scheint aber bei Raumtemperatur ziemlich träge zu sein. Die relative Chemilumineszenz-Emission der Proben bei 150°C an Luft wiederum ergibt die gleiche Stabilitätsreihenfolge wie die Kerbschlagzähigkeitstests bei 60°C. Anomales CL-Verhalten von sulfidstabilisierten Polymeren ist auch von anderen festgestellt worden<sup>[31]</sup>.

Wenn feingemahlene Polypropylen, das geringe Mengen eines phenolischen Verarbeitungsstabilisators enthielt, mit niedrigen Dosen  $\gamma$ -Strahlen aus einer  $^{60}\text{Co}$ -Quelle bestrahlt und die CL unmittelbar nach Entfernung der Probe aus der radioaktiven Quelle gemessen wurde, beobachteten wir<sup>[32]</sup> ein langsames Abklingen der Lumineszenz, das recht gut einer Potenzfunktion entsprach (Abb. 5a). Polypropylen, aus dem durch Extraktion das Antioxidans entfernt worden war, zeigte ein ähnliches Verhalten. Wenn man dem extrahierten Polymer einen phenolischen Inhibitor zusetzte, ging das Abklingen der Lumineszenz nach Bestrahlung in einen Prozeß erster Ordnung über (Abb. 5b).

Das Antioxidans wurde in diesem Experiment der Probe dadurch zugefügt, daß man eine Suspension aus Polymer und gelöstem Antioxidans eindampfte. Wir vermuteten, daß das Antioxidans hauptsächlich auf der Oberfläche abgelagert worden war, und tatsächlich, als eine nichtbestrahlte Probe des gleichen Präparats unter Stickstoff geschmolzen und dann bei 77 K zu Pulver vermahlen wurde, klang die CL nach Bestrahlung (beides bei 25°C) wieder nach einer Potenzfunktion ab. Wenn eine relativ große Menge Antioxidans (0.4%) zu einer anderen Probe Polypropylen durch Schmelzen und Tiefkühlvermahlung gegeben wurde, kehrte die anschließende  $^{60}\text{Co}$ -stimulierte Lumineszenz zu einer Exponentialfunktion zurück.

Es gibt mehrere mögliche Erklärungen für diese Abklingkurven. 1. Eine Potenzfunktion kann als Grenzfall für einige Kombinationen von Ausgangsbedingungen abgeleitet werden. Faktoren wie eine inhomogene Verteilung von Peroxyradikalen können für die Gestalt der Abklingkurven wesentlich sein<sup>[33]</sup>. 2. Die Abklingkurven erster Ordnung können durch die Reaktionen von Schema 1, in denen AH ein phenolisches Antioxidans sowie  $P_p$  und  $P_t$  Positionen nicht-tertiärer bzw. tertiärer Alkyl-C-Atome in der Polymerkette sind, erklärt werden.

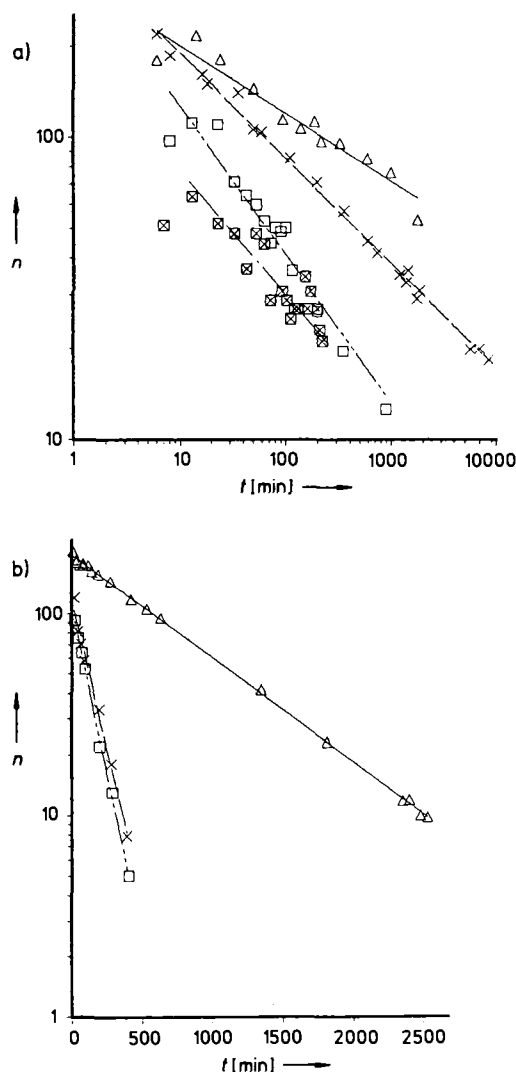
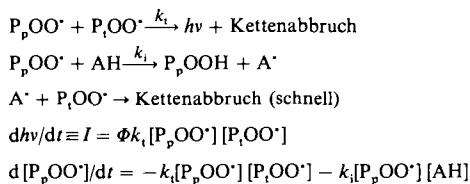


Abb. 5. CL von pulverisiertem isotaktischem Polypropylen, das 0.73 % 9,10-Dibromanthracen enthält,  $n$  = Photonenzahl pro 1 min-Intervall. a) Ohne Inhibitor unterschiedlich stark bestrahlt:  $\Delta$  0.148 mrd,  $\times$  0.1326 mrd,  $\square$  0.034 mrd,  $\boxtimes$  0.006 mrd; b)  $\gamma$ -bestrahlt (0.136 mrd) in Gegenwart unterschiedlicher Mengen des Inhibitors Irganox 1010:  $\Delta$  0.005 %,  $\times$  0.013 %,  $\square$  0.040 %.



Schema 1. Mögliche Erklärung für das Auftreten von Abklingkurven erster Ordnung.  $\Phi$  = Quantenausbeute pro  $RO_2^*$ -Paar.

Wenn  $[P_pOO^*]$  und  $[AH]$  während des Abklingens der Lichtemission nahezu konstant sind, gilt Gleichung (h) mit  $k' = k_i [P_pOO^*] + k_i [AH]$ . Durch Einsetzen in das Geschwindigkeitsgesetz von Schema 1 erhalten wir Gleichung (i) und mit  $I_0$  für die Emission zur Zeit  $t = 0$  Gleichung (j).

$$[P_pOO^*] \cong [P_pOO^*]_0 e^{-k't} \quad (h)$$

$$I = \Phi [P_pOO^*] [P_pOO^*]_0 e^{-k't} \quad (i)$$

$$I = I_0 e^{-k't} \quad (j)$$

Die exponentielle Abklingkonstante  $k'$  sollte eine Funktion der Konzentrationen des Antioxidans und der tertiären Peroxyradikale sein. Die Abklinggeschwindigkeiten der CL sind auch tatsächlich bei höheren Anfangskonzentrationen von AH größer (Abb. 5b). Diese einfache Ableitung vernachlässigt insbesondere die Umwandlung von  $P_pOO^*$  und  $P_pOO^*$  ineinander und sollte nur als Näherung gesehen werden.

Neuere Experimente in unserem Labor mit PP-Folien, die Additive enthielten, und höheren Strahlungsdosen ergaben in den ersten Minuten nach der  $\gamma$ -Bestrahlung ein CL-Verhalten, das manchmal weder einem exponentiellen noch einem Potenzgesetz folgte, wahrscheinlich zum Teil wegen der Probenerhitzung bei der Bestrahlung. Fisher<sup>[34]</sup> hat mit CL-Techniken gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Diffusion in Polyethylen der Geschwindigkeit der Radikal-erzeugung während der Bestrahlung des Polymers mit einem Elektronenstrahl vergleichbar ist. Japanische Autoren<sup>[35]</sup> haben für einige Polyolefine eine monotone Beziehung zwischen der CL unter bestimmten Bedingungen und den  $\gamma$ -Dosen auch bei hoher Dosisleistung nachgewiesen. Die Anwendung der CL-Technik auf die Untersuchung bestrahlter Nahrungsmittel dürfte ein vielversprechendes Tätigkeitsfeld sein.

## 5.2. Der Einfluß von IR-Laserstrahlung

Wiederum mit dem Substrat Polypropylen untersuchten wir die CL, die durch schnelles Erhitzen in der Apparatur von Abbildung 6 ausgelöst wird<sup>[32]</sup>. Wenige Milligramm des

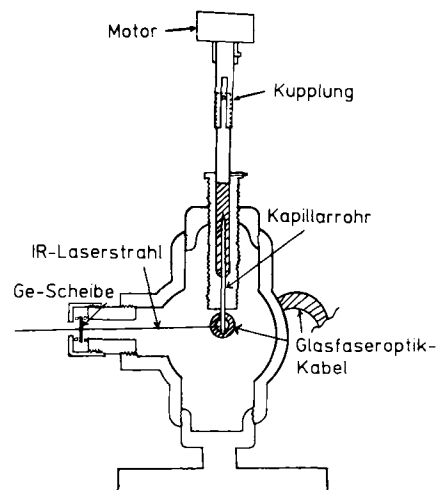


Abb. 6. Apparatur zum Erhitzen von Proben mit einem 10.6  $\mu$ m-Laser und zur anschließenden CL-Messung.

pulverisierten Polymers, das zuvor bei Raumtemperatur  $\gamma$ -bestrahlt worden war, waren in einem evakuierten, abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen enthalten. Der IR-Strahl eines kontinuierlichen 4W-CO<sub>2</sub>-Lasers passierte ein Germanium-Fenster (das sichtbares Licht absorbiert) und erhitze das Röhrchen schnell bis über den Schmelzpunkt des Polymers.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, war es notwendig, das Röhrchen mit der Probe langsam durch den fixierten Laserstrahl zu ziehen. Das emittierte Licht wurde

mit Glasfaseroptik gesammelt und wie üblich gemessen. Die Emission war linear proportional zur  $\gamma$ -Dosis und zur Konzentration der Peroxidradikale; die Werte der Proportionalitätskonstanten hingen von der Polymerformulierung ab.

## 6. Andere Anwendungen der CL-Technik

Langlebige Rekombinations-Lumineszenz ist nützlich, um die Chromophorbildung bei natürlicher oder künstlicher Bewitterung von Polymeren zu verfolgen, wie ein Experiment mit Nylon-6 zeigt (Abb. 7). Es gibt weitere Beispiele

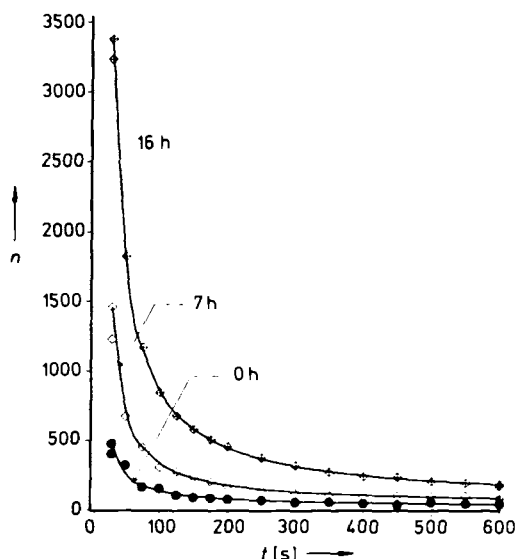


Abb. 7. Rekombinations-Lumineszenz unmittelbar nach incandescenter Stimulierung von Nylon-6-Proben, die zuvor 16, 7 bzw. 0 h an Luft auf 100 °C erhitzt worden waren [2].  $n$  = Photonenzahl pro 5 s-Intervall.

von handelsüblichen Materialien, die zeigen, daß die Abklingparameter empfindlich auf die Zusammensetzung und die Herstellungsbedingungen reagieren. Abbildung 8 zeigt ein typisches Ergebnis.

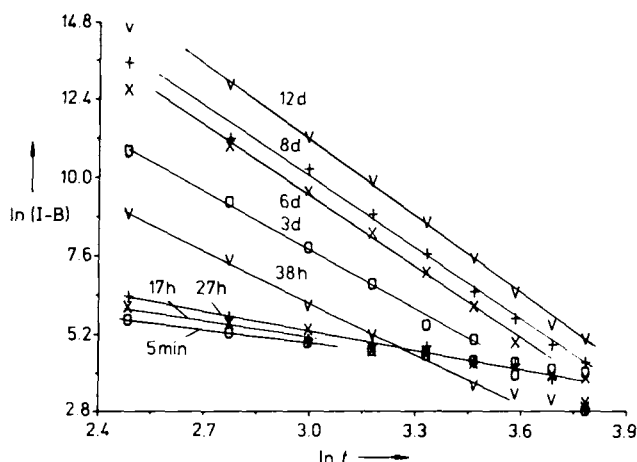


Abb. 8. Rekombinations-Lumineszenz von Epoxyzement (TRA-CON BB-2101) und daraus mit Gleichung (e) berechnete theoretische Abklingkurven (X. Guo, unveröffentlicht).  $I-B$  = CL minus Rauschsignal;  $t$  in Sekunden. Die Zeiten an den Kurven geben an, wie lange die Proben nach dem Mischen bei 25 °C gelagert wurden.

CL in inerter Atmosphäre kann Informationen über das Ausmaß einer Oxidation liefern, und zwar empfindlicher, als konventionelle Methoden das können. Das Arbeiten mit IR-Lasern ist dafür ein Beispiel. Ein zweites Beispiel zeigt Abbildung 9. Der Peroxid-Gehalt (Äquivalente Peroxid pro kg Material, POV) der untersuchten Proben blieb während der ersten Stadien der Oxidation innerhalb der Fehlergrenzen nahezu konstant, während die CL zu den entsprechenden Zeiten eine signifikante Zunahme zeigte (Insert in Abb. 9 b). Die Feinstruktur in den CL-Kurven der stärker oxidierten Proben in Abbildung 9a ist ein Hinweis auf Peroxidspezies mit unterschiedlicher thermischer Stabilität. Es ist bemerkenswert, daß der POV-Wert im hochoxidierten Öl abfällt, während die Gesamt-CL auf hohem Niveau bleibt (Abb. 9b). Auftragungen wie in Abbildung 9b für andere Kohlenwasserstoff-Substrate mögen nicht immer diese Besonderheiten aufweisen, siehe jedoch [21].

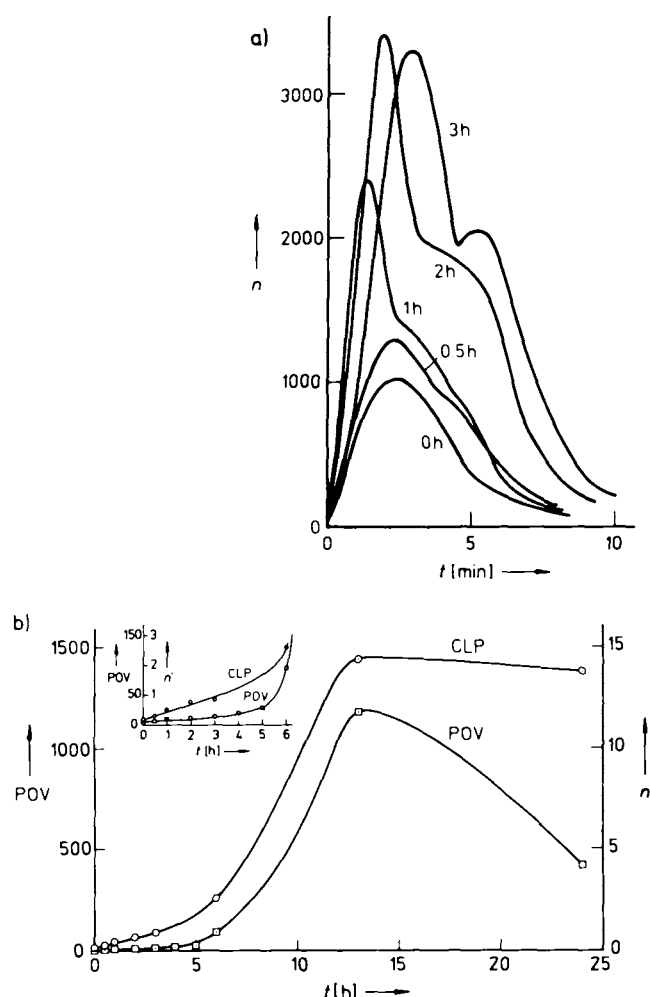


Abb. 9. a) CL von Erdnußölproben, die vorher 0 bis 3 h bei 100 °C an Luft oxidiert worden waren. Aliquote, die  $10^{-3}$  M 9,10-Diphenylanthracen enthielten, wurden mit  $N_2$  gespült und in einen auf 200 °C vorgeheizten Ofen gesetzt, um die gezeigten Kurven zu erhalten.  $n$  = Photonenzahl pro 1 s-Intervall. b) Werte der Gesamt-CL (entspricht den Flächen unter den Kurven von Abb. 9a;  $CLP$  = CL bei Pyrolyse) und der POV der Aliquote.  $n' = 10^{-6} n$ . Das Insert zeigt vergrößert den Kurvenverlauf während der ersten 6 h.

Spilners et al. berichten über eine sehr gute Korrelation zwischen der CL einer Serie von Schmierölen und ihren Stabilitäten, wie sie mit ASTM- und anderen zeitaufwendigen

Verfahren gemessen wurden<sup>[36]</sup>. Diese Aussage ist kürzlich von anderen auf eine breitere Basis gestellt worden<sup>[37, 38]</sup>.

Ein interessantes Ergebnis wurde mit einer Papierprobe erhalten, die mehrmals hintereinander abwechselnd in trockener und in feuchter Luft gehalten wurde (Abb. 10). Die

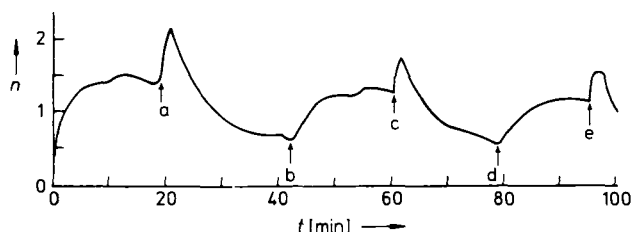


Abb. 10. Einfluß des periodischen Wechsels zwischen feuchter und trockener Luft auf die CL-Emission eines Spezialpapiers bei 70 °C [39]. Bei  $t = 0$  wurde die trockene Probe eingebracht; bei a, c und e wurde die trockene Luft durch feuchte Luft ersetzt, bei b und d die feuchte durch trockene.  $n$  = Photonenzahl pro  $10^3$  s-Intervall.

auftretende CL wurde freien Radikalen zugeschrieben, die durch mechanische Beanspruchung des Materials während der Adsorption und Desorption von Wasser gebildet wurden<sup>[39]</sup>.

## 7. Wellenlängenverteilung der CL

Konventionelle Spektrometer sind gewöhnlich wegen des schwachen CL-Signals nicht dafür geeignet, die spektrale Verteilung der CL zu messen, die bei Temperaturen emittiert wird, bei denen die Autoxidation verhältnismäßig langsam abläuft. Ein Spektrometer mit einem 12"-Spiegel wurde für Oxidationsstudien konstruiert<sup>[40]</sup>, aber die meisten auf dem Gebiet Tätigen haben Histogramme der Anteile des Lichts erstellt, das einen Satz von Kanten- oder Interferenzfiltern<sup>[41, 42]</sup> oder ein variables Interferenzfilter passiert<sup>[43]</sup>.

Wir versuchten, eine wenig aufwendige Alternative zu entwerfen<sup>[44]</sup>, die eine Zelle von einstellbarer Schichtdicke, die gefärbte Lösungen enthält [Abb. 11 a], und eine Reihe von physikalischen und mathematischen Techniken umfaßt. Beispielsweise konnten wir schrittweise die Wellenlängen beschneiden, die von der CL-Quelle zum Detektor gelangen, indem wir den optischen Weg der Zelle vergrößerten (Abb. 11 b). Wenn wir die Daten mit einem idealen Kantenfilter erhielten, könnte das CL-Spektrum im Prinzip dadurch rekonstruiert werden, daß man die resultierende Kurve der transmittierten Gesamtintensität nach der Filterdicke differenzierte. Obwohl unser variables Filter zuverlässiger war als ein teures kommerzielles, das wir ursprünglich erworben hatten, war das Arbeiten mit ihm aus folgenden Gründen nicht vollkommen erfolgreich: a) Es war eine scharfe Absorptionskante nötig, damit die folgende elektronische Datenanalyse konvergierte, selbst wenn die Eingabedaten aus den gemessenen Spektren der Farbstofflösungen und einem künstlichen Emissionsspektrum berechnet wurden; b) Lösungen, die eine scharfe Absorptionskante zeigten, taten dies nur über einen begrenzten Wellenlängenbereich, so daß eine Serie von Farbstofflösungen für die Abdeckung des sichtbaren Bereichs erforderlich war; c) zufriedenstellende

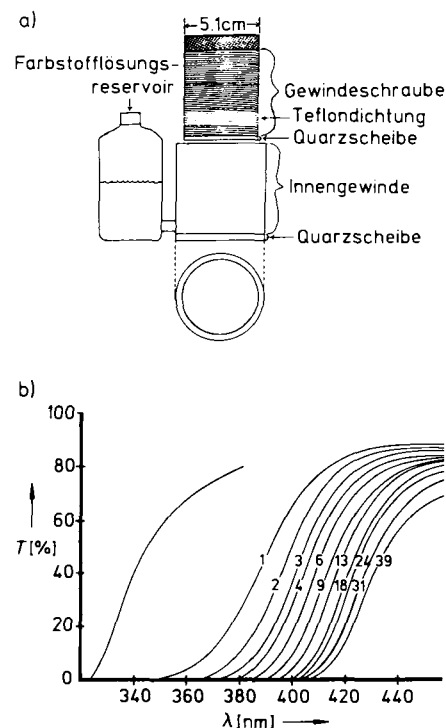


Abb. 11. a) Aufbau eines Filters mit variabler Dicke [44]. Die Gewindeteile mit Ganghöhen von 0.94 mm waren aus Messing, das Farbstoffgefäß aus Plastik. b) Mit diesem Filter erhaltene Transmissionskurven von *m*-Nitrophenol in Wasser (ca. 4 g L<sup>-1</sup>). Die Zahlen geben die Umdrehungen des Gewindes ausgehend von der geschlossenen Position an. Die ganz links gezeigte Kurve ist die Transmissionskurve eines Corning-Filters Nr. 3-74.

Spektren konnten nur aus extrem genauen Eingabedaten rekonstruiert werden – eine Forderung, die mit der Natur der Quelle nicht kompatibel war; d) dicke Schichten der Farbstofflösungen zeigten eine signifikant verminderte Transmission sogar bei Wellenlängen, bei denen keine Absorption auftrat. Dies ist offensichtlich ein Streuphänomen und nicht auf Staub in den Lösungen zurückzuführen.

## 8. Rührt die CL von der Oberfläche her?

Diese Frage wurde häufiger gestellt als jede andere, wenn ich über die CL-Technik vorgetragen habe. Man stelle sich eine Probe von chemilumineszentem Material einheitlicher Zusammensetzung vor und betrachte nur ein Volumenelement  $1 \times 1 \times dx$  cm<sup>3</sup> mit der Oberfläche senkrecht zum Detektor (Abb. 12).

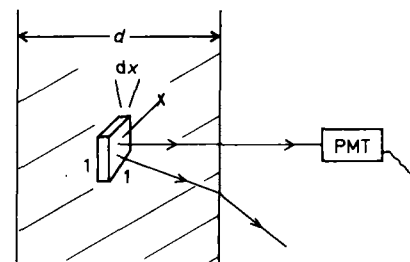


Abb. 12. Von einem Volumenelement eines chemilumineszenten Materials der Dicke  $d$  absorbierte, durchgelassene und gebrochene Strahlen. PMT = Photomultiplier.



Betrachten wir den Fall, daß in einer Konzentration  $c_a$  eine absorbierende Komponente mit dem Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  bei der Wellenlänge  $\lambda$  anwesend ist. Das Licht aus einem Abschnitt im Abstand  $x$  von der Oberfläche wird dann um den Faktor  $e^{-\varepsilon c_a x}$  geschwächt werden. Die Netto-Abschwächung für die ganze Probe erhält man durch Integration von der vorderen Oberfläche bis zu Rückseite [Gl. (k),  $N_{Av}$  = Avogadro-Zahl,  $c_e$  = Emittierkonzentration,  $k'$  = Geschwindigkeitskonstante der Lichtemission mal Effizienz der Detektion].

$$I_{det} = \int_{x=0}^{x=d} (N_{Av} c_e k' / 1000) e^{-\varepsilon c_a x} dx \quad (k)$$

$$= (N_{Av} c_e k' / 1000) (1 - e^{-\varepsilon c_a d})$$

Bildet man den Quotienten aus  $I_{det}$  und der Intensität  $I$ , die man ohne Selbstabsorption gemessen hätte, so erhält man Gleichung (l)<sup>[45]</sup>.

$$I_{det}/I = (1 - e^{-\varepsilon c_a d}) / \varepsilon c_a d \quad (l)$$

Da der Ausdruck  $\varepsilon c_a d$  das dekadische Absorptionsvermögen  $A$  der ganzen Probe entlang  $d$  ist ( $A_d$ ), kann (l) weiter vereinfacht werden. Werte für den Bruchteil an Emission, der je nach dem Wert von  $A_d$  ein chemilumineszentes Material verläßt, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Man kann ihr entnehmen

Tabelle 2. Bruchteil an durchgelassener Emission von homogen emittiertem Licht in Abhängigkeit von  $A_d$ .

$A_d$	$(1 - e^{-A_d})/A_d$	$A_d$	$(1 - e^{-A_d})/A_d$
0.05	0.975	1.0	0.63
0.10	0.950	2.0	0.43
0.20	0.906	3.0	0.32
0.50	0.790	10.0	0.10

men, daß bei  $A_d < 0.2$  über 90 % der Emission durchgelassen werden und daß sich der Korrekturfaktor für die Intensität bei hohen Werten von  $A_d$  dem Wert  $1/A_d$  nähert.

Generell schließen wir aus dieser Berechnung, daß bei durchsichtigen oder durchscheinenden Materialien (leicht farbigen Ölen, dünnen Polymerfilmen, biologischen Suspensionen etc.) die CL sowohl von der Oberfläche als auch aus dem Inneren stammt und proportional der Probenmenge ist, vorausgesetzt, die Anfangsannahmen sind richtig. Bei undurchsichtigen Materialien (den meisten Nahrungsmitteln, gefüllten oder gefärbten Gummis, dunkelfarbigen Flüssigkeiten, Verbundwerkstoffen, lichtstreuenden Polymeren) wird die CL proportional der Fläche sein, die dem Detektor zugewandt ist (vgl. Abb. 12). Aus diesem Grund sind die meisten unserer Probenhalter für schwach emittierende Festkörper großflächig und flach. Die CL von lichtabsorbierenden Substanzen kann lediglich dadurch maximiert und reproduzierbar gemacht werden, daß man den Behälter mit einer undurchsichtigen Schicht des Materials füllt.

Der Korrekturfaktor von Tabelle 2 wird von uns aus folgenden Gründen gewöhnlich nicht auf die Daten angewendet: a) Im allgemeinen würde für jede Wellenlänge ein besonderer Faktor benötigt; b)  $A_d$  kann von vielen relativ undurchsichtigen oder gepulverten interessierenden Materialien nicht leicht gemessen werden; c) eine strenge Behandlung würde zusätzliche Korrekturen für Reflexion an der

Luft-Proben-Grenzfläche erfordern; d) da ständig Proben unterschiedlicher Zusammensetzung oder Vorgeschichte verglichen werden, sind die relativen CL-Werte normalerweise ausreichend. Signifikante spektrale Unterschiede zwischen den Proben kann man einfach und relativ schnell entdecken, indem man die Änderung des Anteils an Licht mißt, das durch ein gegebenes Kantenfilter durchgelassen wird ( $f$ -Wert<sup>[3]</sup>).

Es sei noch auf folgendes hingewiesen: Wenn die CL einer durchscheinenden Probe in einer rechtwinkligen Zelle senkrecht zu zwei verschiedenen Flächen gemessen wird, kann  $A_d$  der Probe durch Anwendung der integrierten Gleichung (l) berechnet werden. Sie läßt sich aber auch aus zwei Messungen an einer Probe in einer Zelle, einmal mit reflektierender, einmal mit absorbierender Rückseite, bestimmen<sup>[45]</sup>.

Wenn die CL-Emissions- und Absorptionsspektren eines Materials überlappen, wird die homogen emittierte CL nur in Ausnahmefällen die gleiche spektrale Verteilung aufweisen wie die CL ohne Selbstabsorption. Eine Verschiebung der CL-Wellenlängen von verstreckten zu nichtverstreckten Polymeren (vgl.<sup>[46]</sup>) kann analog erklärt werden, wenn man annimmt, daß in den beiden Fällen die gleichen angeregten Zustände in verschiedenen Tiefen (von der Oberfläche her gesehen) entstanden waren. Bei nichtverstreckten Proben ist es einfach, das Verhältnis von Emission von der Oberfläche zu Emission aus der Tiefe des Materials zu bestimmen, indem man die Oberfläche abträgt und danach die CL wieder mißt. Allerdings muß man beachten, daß diese Bearbeitung auch Lichtemission über mechanochemisch erzeugte freie Radikale verursachen kann.

## 9. Oberflächenoxidation

Gleichung (l) war abgeleitet worden unter der Annahme, daß die chemilumineszenten Spezies homogen in der Probe

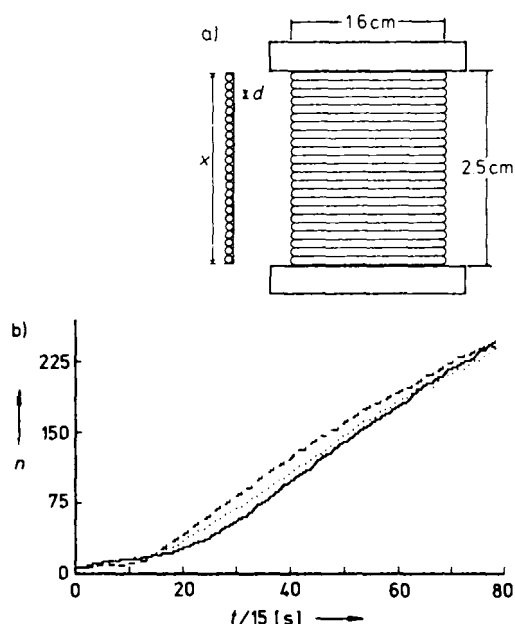


Abb. 13. a) Stift mit einer Länge von 2.5 cm für die Prüfung der CL (an Luft bei 150 °C) von als Monoschicht aufgewickelten Fasern. b) CL von unstabilisierten Polypropylenfasern. Durchgezogene Linie:  $d = 0.41$ ; unterbrochene Linie:  $d = 0.66$ ; gepunktete Linie:  $d = 1.3$  mm [48]. Einheit von  $n$ : 1000 Photonen pro 15 s-Intervall. Die Zunahme der CL spiegelt die oxidative Schädigung der Fasern wider.

verteilt seien, was im allgemeinen in Flüssigkeiten richtig ist, aber nicht so allgemein in Festkörpern gilt. Beispielsweise stellten *Carlsson und Wiles*<sup>[47]</sup> fest, daß auf übliche Weise extrudierte Polypropylenfasern eine hochoxidierte Oberflächenschicht aufweisen. Wir untersuchten deshalb die CL von Fasern, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch die Extruderdüse gepreßt worden waren<sup>[48]</sup>. Die Fasern wurden als Monoschicht um einen dünnen Stift gewickelt (Abb. 13). Die Ähnlichkeit der Kurven (Abb. 13 b;  $l = 1.6$  cm,  $x = 2.5$  cm) wurde als Beweis dafür interpretiert, daß die Quelle der CL die ähnlich exponierten Oberflächenbereiche  $\pi x l$  sind, deren Größe unabhängig vom Durchmesser  $d$  der Faser ist, und nicht das gesamte exponierte Volumen der Probe  $\pi x d l / 4$ , das mit  $d$  zunimmt. Dieses Ergebnis könnte wichtige Konsequenzen für die Interpretation der CL von stabilisiertem Polypropylen in der Vor-Induktionsperiode haben. *Shard*<sup>[49]</sup> schloß schon früh aus einer Studie mit diesem Polymer, daß die CL bei höheren Temperaturen aus der Oberfläche stammt, da sich die Intensität nicht wesentlich veränderte, als er die Filmdicke um den Faktor 10 änderte.

## 10. IR-CL bei 1.27 $\mu$ m

Die Autoxidation erzeugt molekularen Singulett-sauerstoff, dessen Phosphoreszenz-Emission als schmale Bande bei etwa 1.27  $\mu$ m erscheint<sup>[50]</sup>. Wir haben kürzlich die Induktionszeiten von Systemen gemessen, die Radikalstarter und phenolische Antioxidantien enthielten (Abb. 14). Das Auftreten der 1.27  $\mu$ m-Bande kennzeichnet den vollständigen Verbrauch des Antioxidans entsprechend Gleichung (g) und die Produktion von  $^1\text{O}_2$  durch die Kettenabbruchreaktion (a). Die Emission erscheint nicht bei Proben, die die übliche Menge an Diphenylaminen enthalten, weil a) die Oxidationsprodukte bei Diphenylaminen anders als bei Phenolen selbst gute Antioxidantien sind und b) ein Teil des Amins in das entsprechende *N*-Oxid übergeht, das Singulett-sauerstoff gut abfangen kann.

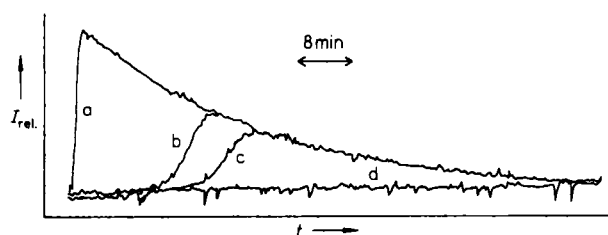


Abb. 14. IR-CL-Emission bei 1.27  $\mu$ m von mit Sauerstoff gesättigtem Diphenylmethan bei 70.6 °C. a) Nur mit 0.030 M Zusatz von Di-*tert*-butylhyponitrit zu Beginn, b)–d) zusätzlich zu Beginn mit 0.010 M, 0.012 M bzw. 0.020 M Zusatz von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol. Nur die ansteigenden Teile der Kurven b) und c) sind gezeigt (Q. Niu, unveröffentlicht).

Die IR-CL von Singulett-sauerstoff ist ein attraktiver Weg, um Autoxidationen zu verfolgen, weil die Emission von einem einzigen wohldefinierten Molekül stammt. Zudem sollte Lichtstreuung und Selbstabsorption von Licht dieser großen Wellenlänge im allgemeinen weniger auftreten. Die Hauptnachteile sind der größere Beitrag thermischer Strahlung bei IR-Wellenlängen (schwarzer Körper) und die geringere inhärente Empfindlichkeit von IR-Detektoren.

## 11. Biologische Oxidation

Eine Anzahl von Forschern hat über schwache Lichtemissionen aus pflanzlichen und tierischen Quellen berichtet<sup>[51, 52]</sup>. Es wurde auch vorgeschlagen, über die Lichtemission von Pflanzenwurzeln den Sauerstofftransport zu verfolgen<sup>[53]</sup>. Eine der interessanteren frühen Studien enthält tabellarisch die CL aus den Körperorganen eines 24jährigen Russen, der an Schußverletzungen gestorben war<sup>[54]</sup>. Über aktualisierte Versionen dieses Experiments mit lebenden Ratten wurden in neuerer Zeit berichtet<sup>[55]</sup>. Die CL-Emission der Nagetiere nahm zu, nachdem ihnen Halogenmethane injiziert worden waren. Bei den Biochemikern ist es in den letzten Jahren sehr populär geworden, enzymatisch oder in ganzen Zellen erzeugte freie Radikale mit Luminol zu registrieren: Luminol reagiert mit oxygenierten Radikalen in der Zelle unter hocheffizienter Lichtemission. Diese Versuche sind erst kürzlich in Übersichten dargestellt worden<sup>[56]</sup>, siehe auch<sup>[57]</sup>.

## 12. Verbesserungen in der CL-Abbildung und andere Entwicklungen

In neuerer Zeit hat es eine Reihe von bedeutenden Fortschritten in der Abbildungstechnik sowohl im sichtbaren als auch im IR-Bereich gegeben. Mit im Handel erhältlichen intensivierten „Channel-Plate“-Detektoren können konventionelle und zweidimensionale Spektren verhältnismäßig leicht und mit vernünftigem Zeitaufwand erhalten werden.

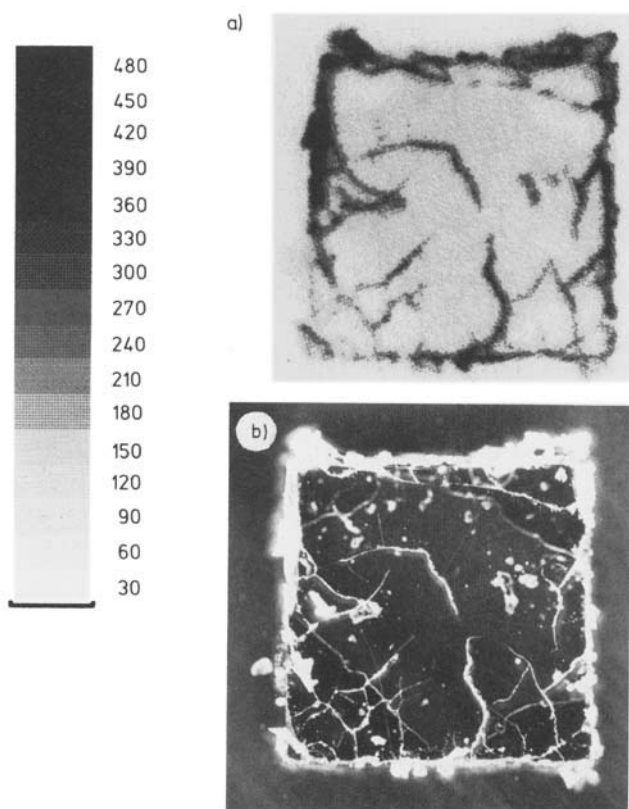


Abb. 15. a) CL-Abbildung (20 min Aufnahmezeit bei 92 °C), b) konventionelles Photo einer 1 cm<sup>2</sup> großen Probe von *trans*-1,4-Polybutadien [58]. Die Zahlen 30 bis 480 links bedeuten die Photonenzahl pro Pixel.

Abbildung 15 zeigt ein durch Auswertung der CL generiertes Bild von einem Stück autoxidierenden Polybutadien zusammen mit einem Photo der gleichen Probe bei üblicher Beleuchtung. Die Bilder sind ganz ähnlich. Die stärkere CL an Rissen und Kanten bei dieser speziellen Probe ist wahrscheinlich eher ein optisches Streuphänomen als ein Zeichen verstärkter Oxidation. Daten, die aus Emissionsmessungen bei zweierlei Temperaturen erhalten wurden, können so manipuliert werden, daß Bilder entstehen, die räumlich aufgelöste Werte der scheinbaren Aktivierungsenergie und des  $A$ -Faktors wiedergeben<sup>[58]</sup>.

Dickinson et al.<sup>[59]</sup> haben einen Monochromator mit einem Bildverstärker benutzt, um CL-Spektren von gebrochenen oder sauber getrennten Oberflächen gleichzeitig für alle Wellenlängen zu erhalten. Wenn ein Klebeband rasch von der Rolle abgezogen wird, zeigt sich Lichtemission an der Stelle, an der sich das Band von der Rolle löst. Diese Emission stammt von molekularem Luftstickstoff, der durch Funken ionisiert wurde. Die Ladungstrennung durch mechanische Beanspruchung ist ein allgemeines Phänomen, und es ist daher nicht überraschend, daß das Licht, das beim Zerkleinern von Proben einiger Polymere emittiert wird, hyperbolisch abklingt, ein Verhalten, das an die Rekombinations-Lumineszenz erinnert (Abb. 16). Obwohl diese Phänomene nicht auf CL zurückzuführen sind, werden sie gewöhnlich in unseren Meßgeräten beobachtet, und es ist daher angebracht, sie zu erwähnen.

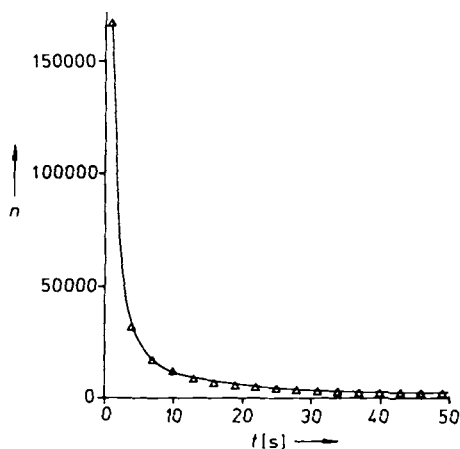


Abb. 16. Lichtemission von einer zerkleinerten Probe amorphen PVKs (H. K. Agarwal, unveröffentlicht).  $n$  = Photonenzahl pro 1 s-Intervall.

Dreidimensionale Diagramme mit zwei Zeitachsen sind ein bequemes Verfahren, Daten aus einer Serie von Experimenten zusammenzufassen (Abb. 17). Eine Zeitachse steht für das Altern der Probe während des Lagerns, die andere für die viel kürzere Zeit der Untersuchung bei höheren Temperaturen<sup>[4]</sup>.

Oszillierende CL im Sichtbaren wurde von oxidierenden Polypropylenproben<sup>[60]</sup> und flüssigen Kohlenwasserstoffen<sup>[61]</sup> beschrieben. CL, die unter nicht-isothermen Bedingungen durch Photonenzahlen gemessen wird, kann ähnlich wie Differentialkalorimetrie-Experimente analysiert werden, um direkt Werte der Aktivierungsparameter  $E_a$  und  $\lg A$  zu erhalten<sup>[62]</sup>.

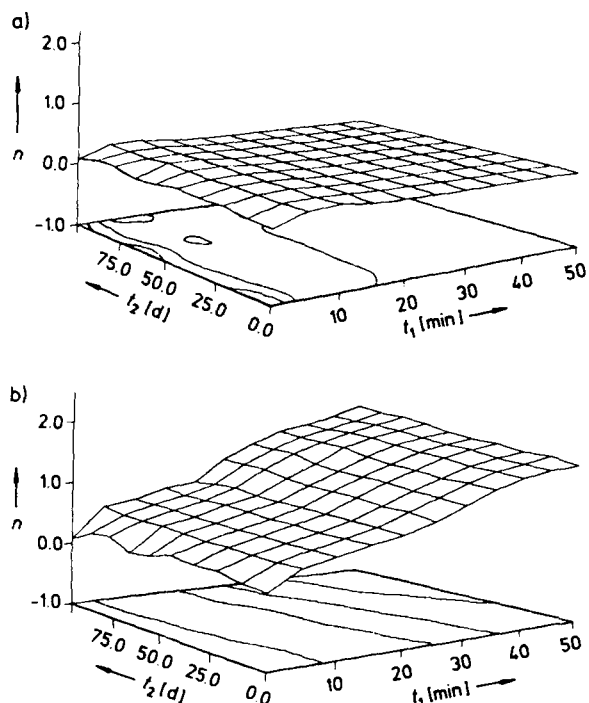


Abb. 17. CL an Luft bei 150 °C nach Beendigung der Bestrahlung mit 5 mrd in Abhängigkeit von der Lagerzeit  $t_2$  bei 25 °C [4].  $n$  = Photonenzahl pro  $10^4$  s-Intervall. a) „Thia“; b) „Phenol“ (siehe Abb. 4).

### 13. Schlußfolgerungen

Nach unserer Erfahrung können die Verfahren, CL und andere schwache Lichtemissionen in kompakten Proben organischer Materialien auszulösen und zu analysieren, wie folgt zusammengefaßt werden:

- Durch das Erhitzen  $O_2$ -freier Proben über 200 °C werden alle peroxidischen Gruppen schnell zerstört, so daß man eine Gesamt-CL-Emission erhält, die proportional dem Peroxidgehalt ist, wobei die Art der Proportionalität gewöhnlich mit der Natur des Kohlenwasserstoffs variiert.
- Die CL luftgesättigter Proben ist bei jeder Temperatur proportional der Geschwindigkeit der Oxidation. Die besten Korrelationen zwischen der CL-Intensität und einer Materialeigenschaft werden gewöhnlich erhalten, wenn ein einzelnes organisches Substrat (das selbst eine komplizierte Mischung sein kann), das in kleiner Konzentration Additive, besonders Antioxidantien, enthält, getestet wird. Der direkte Vergleich der CL-Daten verschiedener Öle oder von Polymeren unterschiedlicher Strukturtypen kann dagegen schwieriger sein. In günstigen Fällen werden wohldefinierte Induktionsperioden beobachtet, die nicht besonders abhängig sind von der Natur des Materials.
- Verzögerte Emission nach *incandeszenter* Stimulierung, die nach Gleichung (e) abklingt, eignet sich für die Erfassung sowohl der Materialzusammensetzung als auch von Materialveränderungen, die von Hitze oder photochemischem Altern herrühren. Polyolefine zeigen gewöhnlich keine verzögerte Emission, wohl aber aromatische Polymere und Polyamide sowie natürliche Materialien (z. B. getrocknete Teeblätter, Papier, Getreide, aber nicht Kopfsalat).

Die Untersuchung oxidativer Veränderungen in Materialien mit CL-Techniken ist schwierig, weil das Ergebnis eine dynamische Größe ist, die von einer komplizierten Radikalkettenreaktion und Reaktionen angeregter Zustände abhängt und durch die optischen Eigenschaften des Probenkörpers modifiziert wird. Dieses Zusammenwirken vieler Faktoren ist in einigen Fällen aber auch sehr nützlich (z. B. Qualitätskontrolle), macht jedoch die Interpretation der Ergebnisse weniger einfach als etwa in der IR- oder NMR-Spektroskopie. Doch auch geläufige Messungen beispielsweise der Sauerstoffaufnahme und des Peroxidwerts spiegeln komplizierte Reaktionsfolgen und Gemische von Spezies wider. In dem Maße, in dem Fortschritte bei der Aufklärung des Mechanismus der Autoxidation in kondensierter Phase erzielt werden und die Reaktionen, die zu angeregten Zuständen führen, besser bekannt werden, wird die CL-Technik mit größer werdendem Vertrauen genutzt werden. Die inhärente Einfachheit der Technik ist in jedem Fall reizvoll.

Aus diesen Gründen wäre es wünschenswert, wenn bei der Beurteilung des Nutzens empirischer analytischer Verfahren stärker berücksichtigt würde, daß sie z. B. in der Medizin hilfreich und allgemein von Interesse für Leute sein können, die es mit Problemen der „wirklichen Welt“ zu tun haben, auch wenn die mechanistischen Einzelheiten der Analyse nicht völlig klar sind.

Die hier beschriebene Arbeit wurde vom US Army Research Office, von 3 M Co., Himont USA, Exxon Chemical Co. und vielen anderen Organisationen gefördert. Unentbehrliche Beiträge durch die graduerten Studenten Kelly Flaherty, Hamender Agarwal, Honsik Byun, Su-Hua Lee, Xiaoping Guo, Qingshan Niu und Xiaoning Sheng sowie die Kollegen Drs. Craig A. Ogle, John R. Nixon und Joel M. Cooke werden ebenfalls dankbar anerkannt. Wir danken George Turner† dafür, daß er uns zu Anfang der Arbeiten eine Apparatur zur Verfügung stellte, und Dr. Stephen E. Bialkowski für Diskussionen von Techniken zur spektralen Auflösung.

Eingegangen am 23. November 1988 [A 753]

Übersetzt von Prof. Dr. Karl-Dietrich Gundermann, Clausthal-Zellerfeld

- [1] G. D. Mendenhall, *Angew. Chem.* 89 (1977) 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 225.
- [2] G. D. Mendenhall, H. K. Agarwal, *J. Appl. Polym. Sci.* 33 (1987) 1259.
- [3] G. D. Mendenhall, R. A. Nathan, M. A. Golub in E. G. Brame, Jr. (Hrsg.): *Applications of Polymer Spectroscopy*, Academic Press, New York 1978, Kapitel 8.
- [4] G. D. Mendenhall, H. K. Agarwal, J. M. Cooke, T. S. Dziemianowicz in P. P. Klemchuk (Hrsg.): *Polymer Stabilization and Degradation (ACS Symp. Ser. 280 (1985) 373)*.
- [5] A. M. Turner, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1956, 879.
- [6] a) W. R. Jones, Jr. (NASA-Lewis), persönliche Mitteilung; b) W. R. Jones, Jr., M. A. Meador, W. Morales, *ASLE Trans.* 30 (1987) 211.
- [7] a) V. A. Belyakov, R. F. Vassil'ev, *Photochem. Photobiol.* 6 (1967) 35; b) M. Hofert, *ibid.* 9 (1969) 427.
- [8] X. C. Sheng, G. D. Mendenhall, unveröffentlicht.
- [9] D. J. Bogan, F. Celii, R. S. Sheinson, R. A. Coveleskie, *J. Photochem.* 25 (1984) 409.
- [10] a) J. R. Henderson, M. Muramoto, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1215; b) D. J. Bogan, W. A. Sanders, H. T. Wang, R. S. Sheinson, *Chem. Phys. Processes Combust.* 1984, 4.
- [11] D. J. Bogan, W. A. Sanders, H. T. Wang, *190th Am. Chem. Soc. Meet.* (Chicago, IL 1985), Abstr. ORG 199.
- [12] P. Debye, J. O. Edwards, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 236.
- [13] W. H. Hamill, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 2073.
- [14] H. Scher, E. W. Montroll, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 2455.
- [15] a) H. Bassler, *Phys. Status Solidi B* 107 (1981) 9; b) B. Ries, H. Bassler, *J. Mol. Electron.* 3 (1987) 15.
- [16] W. Siebrand, T. A. Wildman, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 238.
- [17] G. B. Strambini, E. Gabellieri, *Photochem. Photobiol.* 39 (1984) 725.
- [18] J. T. Randall, M. H. F. Wilkins, *Proc. R. Soc. London* 184 (1945) 390.
- [19] R. O. Loutfy, J. H. Sharp, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1208.
- [20] A. A. Vichutinskii, *Nature (London)* 206 (1965) 292.
- [21] N. C. Burlingame, (Toronto, Kanada), persönliche Mitteilung; Vortrag auf der 3rd Chem. Conf. North Am. 1988.
- [22] G. A. George, *Polym. Degrad. Stab.* 1 (1979) 217.
- [23] a) J. De La Fuente, E. A. Lissi, *Bol. Soc. Chil. Quim.* 31 (1986) 123; b) H. W. Holden, K. O. Kutschke, *Can. J. Chem.* 39 (1961) 1552.
- [24] R. A. Howell (Central Michigan University), persönliche Mitteilung.
- [25] A. N. Fletcher, C. A. Heller, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1507.
- [26] a) N. Duran, R. C. DeBaptista, G. Cilento, *Photochem. Photobiol.* 30 (1979) 101; b) A. Thompson, W. H. Biggley, G. H. Posner, J. R. Lever, H. H. Seliger, *Biochim. Biophys. Acta* 882 (1986) 210.
- [27] X. Guo, *Masters Thesis*, Michigan Technological University 1988.
- [28] H. Hoegl, O. Süss, W. Neugebauer, *DBP* 1 068 115 (1957), Kalle & Co..
- [29] a) W. Klopffer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 864; b) H. Hoegl, G. Barchietto, D. Tar, *Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 335.
- [30] G. K. Turner in K. Van Dyke (Hrsg.): *Bioluminescence and Chemiluminescence: Instruments and Applications Vol. II*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1985, Kapitel 3.
- [31] M. P. Shard, *Polym. Eng. Sci.* 5 (1965) 246.
- [32] G. D. Mendenhall, H. Byun, J. M. Cooke in R. B. Seymour, T. Cheng (Hrsg.): *Advances in Polyolefins*, Plenum, New York 1987, S. 405.
- [33] T. V. Pokholok, O. N. Karpukhin, V. Ya. Shlyapintokh, *J. Polym. Sci.* 13 (1975) 525.
- [34] W. K. Fisher, *J. Ind. Irradiat. Technol.* 3 (1985) 167.
- [35] F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuchi, N. Tamura, *J. Appl. Polym. Sci.* 30 (1985) 3339.
- [36] I. J. Spilners, J. F. Hedenburg, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (1985) 442.
- [37] P. A. Benoy, S. F. Murray, *J. Am. Soc. Lubr. Eng.* 43 (1987) 370.
- [38] P. Pei, S. M. Hsu, S. Weeks, R. Lawson, *J. Soc. Tribol. Lubr. Eng.* 45 (1989) 10.
- [39] G. B. Kelly, J. C. Williams, G. D. Mendenhall, C. A. Ogle in R. K. Eby (Hrsg.): *Durability of Macromolecular Materials (ACS Symp. Ser. 95 (1979) 117)*.
- [40] R. F. Vassil'ev, *Prog. React. Kinet.* 4 (1967) 305.
- [41] L. Matislova-Rychla, J. Rychly, M. Vavredova, *Eur. Polym. J.* 14 (1978) 1033.
- [42] R. E. Barker, Jr., J. H. Daane, P. M. Rentzepis, *J. Polym. Sci.* 3 (1965) 2033.
- [43] J. P. Hamman, W. H. Biggley, H. H. Seliger, *Photochem. Photobiol.* 30 (1979) 519.
- [44] K. R. Flaherty, *Masters Thesis*, Michigan Technological University 1982.
- [45] S. Stieg, T. A. Nieman, *Anal. Chem.* 50 (1978) 401.
- [46] D. L. Fanter, R. L. Levy, *ACS Symp. Ser.* 95 (1979) 2118.
- [47] D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *Macromolecules* 4 (1971) 179.
- [48] K. R. Flaherty, W. M. Lee, G. D. Mendenhall, *J. Polym. Lett.* 22 (1984) 665.
- [49] M. P. Schard, C. A. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.* 8 (1964) 985.
- [50] a) J. A. Howard, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1056; b) J. R. Kanofsky, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3386.
- [51] F. B. Abeles, *Physiol. Plant.* 71 (1987) 127.
- [52] D. Slawinska, J. Slawinska in J. Burr (Hrsg.): *Chemiluminescence*, Marcel Dekker, New York 1985, Kapitel 13 u. 14.
- [53] B. B. Vartapetian, L. P. Agapova, A. A. Averianov, V. A. Veselovsky, *Nature (London)* 249 (1974) 269.
- [54] A. I. Zhuravlev, Yu. N. Filippov, V. V. Simonov, *Biofizika* 9 (1964) 671.
- [55] a) A. Boveris, *Contrib. Cient. Tecnol. Numero Espec.* (1985) 65; b) E. J. Dowling, A. M. Symons, D. V. Parke, *Agents Actions* 19 (1986) 203; c) S. Imaizumi, T. Kayama, J. Suzuki, *Stroke (Dallas)* 15 (1984) 1061.
- [56] P. S. Rao, J. M. Luber, J. Milinowicz, P. Lalezari, H. S. Mueller, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 150 (1988) 39.
- [57] K.-D. Gundermann, F. McCapra: *Chemiluminescence in Organic Chemistry*, Springer, Berlin 1987.
- [58] a) R. H. Fleming (Charles Evans and Associates, Redwood City, CA), persönliche Mitteilung; b) Final Report, US Government NSF-SBIR Award ISI-8660531, 1987.
- [59] a) J. T. Dickinson, M. H. Miles, W. L. Elban, R. G. Rosemeier, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 3994; b) M. Zhenyi, F. Jiawen, J. T. Dickinson, *J. Adhes.* 25 (1988) 63.
- [60] J. Rychly, L. Matislova-Rychla, I. Spilda, *Eur. Polym. J.* 6 (1979) 565.
- [61] a) J. Rychly, L. Matislova-Rychla, M. Lazar, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 57 (1976) 139; b) J. D. Druliner, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5270.
- [62] G. D. Mendenhall, J. C. Tauschek, C. A. Ogle, *Int. J. Chem. Kinet.* 13 (1981) 1217.