

УДК 547.458.8:541.64:543.422.27

**ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
ПРИ γ -ОБЛУЧЕНИИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ**

*Д. С. Хамидов, У. А. Азизов, В. Е. Милинчук,
Х. У. Усманов*

Известно, что модификация целлюлозных материалов путем радиационной прививки дает большие возможности для направленного улучшения их свойств [1—3]. В связи с этим, для выяснения механизма образования привитых сополимеров целлюлозы с различными мономерами, большое значение имеет исследование закономерностей образования макрорадикалов при радиолизе целлюлозы, а также выяснение структуры макрорадикалов.

В работах [4—8] методом ЭПР были исследованы макрорадикалы, образующиеся и стабилизирующиеся в хлопковой целлюлозе при комнатной температуре. Изучение образования радикалов в широком интервале температур и доз облучения необходимо для создания полной картины процесса радиолиза целлюлозы. В частности, исследование радикалов, образующихся в целлюлозе при низких температурах, может дать ценные сведения о природе первичных радикалов.

Цель настоящей работы — изучение процесса образования радикалов в хлопковой и гидролизованной целлюлозе, гидрате, диацетате (ДАЦ) и триацетате целлюлозы (ТАЦ) в широком интервале температур и доз облучения, а также изменений их структуры при нагревании.

Методика эксперимента

В опытах использовали хлопковую целлюлозу, полученную кипячением хлопкового волокна сорта 108-Ф в 2%-ной NaOH в течение 6 час. и последующей отмыккой и нейтрализацией щелочи уксусной кислотой. Гидролизованную целлюлозу получали гидролизом хлопковой целлюлозы в 2,5%-ной H_2SO_4 в течение 4 час. Образец гидрат-целлюлозы очищали путем кипячения целлофана в дистиллированной воде в течение 5—6 час. для удаления пластификатора (глицерина). ДАЦ получали частичным омылением ТАЦ, образующегося при гомогенном ацетилировании при 30—35° в течение 20—24 час. в присутствии 15% (от веса целлюлозы) H_2SO_4 , разбавляя водой ацетилирующую смесь до концентрации уксусной кислоты 90—95%. ТАЦ получали в гомогенной среде с применением серной кислоты в качестве катализатора. Формование пленок осуществляли из 3%-ного раствора ДАЦ и ТАЦ в ацетоне и хлористом метилене соответственно на стеклянных рамочках. Вес исследуемых образцов целлюлозы 0,02—0,03 г. Образцы помещали в ампулы из кварцевого стекла и откачивали до 10^{-6} мм. Облучение проводили на γ -источнике Co^{60} при мощности дозы ~ 700 рад/сек. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре типа РЭ-1301 при 77° К. Уровень СВЧ мощности составляла $\sim 0,5$ Мег. Интенсивность сигнала от образца сравнивали с сигналом эталонной навески монокристалла $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (по площадям). Точность абсолютного измерения концентрации радикалов составляет $\pm 40\%$, относительная точность $\pm 15\%$.

Результаты и их обсуждение

Накопление радикалов при γ -облучении хлопковой целлюлозы и ТАЦ в жидким азоте растет линейно с дозой облучения (рис. 1).

В таблице приведены значения радиационно-химических выходов радикалов $G(R)$ в хлопковой целлюлозе, гидролизованной целлюлозе, гидрате целлюлозы, ДАЦ и ТАЦ в зависимости от температуры, при которой производится облучение.

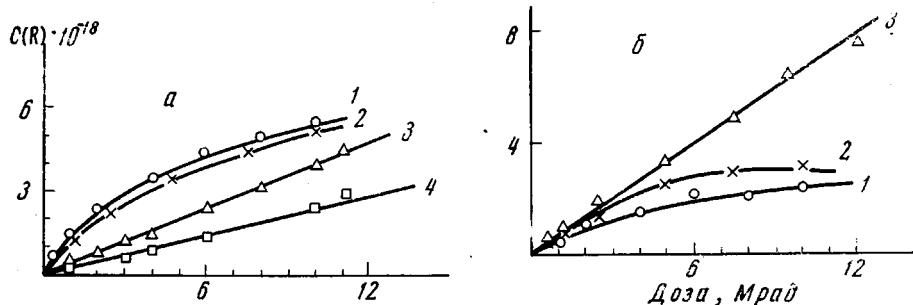


Рис. 1. Кривые накопления свободных радикалов для хлопковой целлюлозы (а) и ТАЦ (б) в зависимости от дозы облучения при 300 (1), 195 (2), 77° К (3); после хранения хлопковой целлюлозы при 77° К в течение ~ 6 суток (4)

При 77° К в хлопковой целлюлозе, гидролизованной целлюлозе и гидрате целлюлозы $G(R)$ близки по величине, что свидетельствует об одинаковой эффективности процесса образования радикалов. При повышении температуры до 195° К в хлопковой целлюлозе $G(R)$ увеличивается в $\sim 2,5$ раза, а в гидролизованной целлюлозе и гидрате целлюлозы — не изменяется. При 300° К в хлопковой целлюлозе и гидролизованной целлюлозе $G(R)$ несколько увеличивается, в то время как в гидрате целлюлозы остается без изменения. Возрастание $G(R)$ с повышением температуры для хлопковой целлюлозы ранее отмечалось в работе [4]. В ДАЦ и ТАЦ при 77° К $G(R)$ в 2—2,5 раза больше, чем в целлюлозе. В отличие от целлюлозы, в ДАЦ и ТАЦ при увеличении температуры $G(R)$ падает. Таким образом, в хлопковой целлюлозе, гидролизованной целлюлозе, гидрате целлюлозы, ДАЦ и ТАЦ наблюдается существенно различная зависимость $G(R)$ от температуры.

Химическое строение макромолекул хлопковой целлюлозы, гидролизованной целлюлозы и гидрата целлюлозы одинаково. По сравнению с хлопковой, гидролизованная целлюлоза имеет более высокую степень кристалличности, а гидрат целлюлозы является более аморфным полимером. Однако в гидролизованной целлюлозе и гидрате целлюлозы при 300° К $G(R) \sim 1$ и примерно в два раза меньше, чем в хлопковой целлюлозе. Гидролизованная целлюлоза имеет меньший молекулярный вес, чем хлопковая целлюлоза. Поэтому возможно, что при прочих равных условиях образование радикалов путем разрыва глюкозидной связи в хлопковой целлюлозе более вероятно, чем в гидролизованной целлюлозе и гидрате целлюлозы. Следовательно, различную температурную зависимость $G(R)$ для хлопковой целлюлозы, гидролизованной целлюлозы и гидрата целлюлозы нельзя объяснить только влиянием степеней упорядоченности их. Между хлопковой целлюлозой и гидролизованной целлюлозой, с одной стороны, и гидратом целлюлозы, с другой, имеется существенное отличие в пространственном строении макромолекул, а именно, в гидрате целлюлозы глюкозидные звенья лежат в одной плоскости, в то время как в хлопковой целлюлозе и гидролизованной целлюлозе они повернуты друг относительно друга на 90°. Различие в пространственной структуре макромолекул не должно влиять на процесс образования радикалов, если радикалы образуются путем отрыва атомов водорода. В большей степени стери-

ческий фактор должен сказываться на образовании радикалов, если они образуются при отрыве больших фрагментов молекулы или деструкции полимерной цепи. По-видимому, в целлюлозе радикалы могут образоваться как путем отрыва CH_2OH -групп при разрыве связи C_5-C_6 , так и в результате диссоциации С—О-связи в главной цепи макромолекулы или глюкозидных звеньев. Образующиеся при этом радикалы CH_2OH и макрорадикал, а также $>\dot{\text{C}}$ и $\dot{\text{O}}-\text{C}<$ могут находиться на близком расстоянии в виде радикальных пар. Отщепление CH_2OH -групп косвенно подтверждается образованием при радиолизе целлюлозы CO и CO_2 [9].

Структура свободных радикалов. Спектры ЭПР γ -облученной целлюлозы. При 77°K форма спектров ЭПР хлопковой целлюлозы, гидролизованной целлюлозы и гидрата целлюлозы зависит от дозы облучения. При дозах $\leq 1 \text{ Mрад}$ спектр представляет собой наложение одиночной линии с намечающимися пиками сверхтонкой структуры (СТС) в центральной части и асимметричного дублета с расщеплением $\sim 130 \text{ э}$ (рис. 2, кривая 1). Интенсивность дублета проходит через максимум при дозах $\sim 7 \text{ Mрад}$. Плохое разрешение спектров ЭПР может быть обусловлено наложением сигналов от парамагнитных центров различной природы — ион-радикалов и свободных радикалов, находящихся в различных конформациях, radicalных пар. Действие света на хлопковую целлюлозу, γ -облученную при

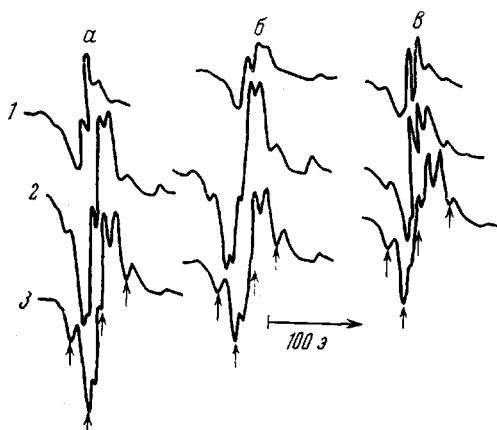


Рис. 2. Спектры ЭПР γ -облученной целлюлозы при 77°K хлопковой целлюлозы (а), гидролизованной целлюлозы (б) и гидрата целлюлозы (в) в зависимости от дозы облучения: 1 — 1; 2 — 5 и 3 — 12 Mрад

дозах $\leq 1 \text{ Mрад}$ спектр представляет собой наложение одиночной линии с намечающимися пиками сверхтонкой структуры (СТС) в центральной части и асимметричного дублета с расщеплением $\sim 130 \text{ э}$ (рис. 2, кривая 1). Интенсивность дублета проходит через максимум при дозах $\sim 7 \text{ Mрад}$. Плохое разрешение спектров ЭПР может быть обусловлено наложением сигналов от парамагнитных центров различной природы — ион-радикалов и свободных радикалов, находящихся в различных конформациях, radicalных пар. Действие света на хлопковую целлюлозу, γ -облученную при

77°K дозой $\sim 1 \text{ Mрад}$ в течение длительного времени (~ 5 час.), уменьшает примерно в 1,5—2 раза концентрацию парамагнитных центров; начальная форма спектра при этом сохраняется. В образце хлопковой целлюлозы, γ -облученной в жидком азоте дозой $\sim 10 \text{ Mрад}$, при освещении интенсивность и форма спектра ЭПР практически не изменяются.

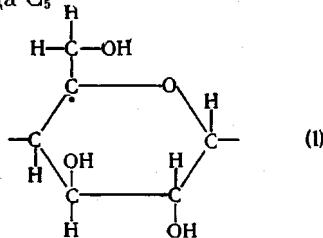
Влияние температуры на $G(\text{R})$ в хлопковой целлюлозе, гидролизованной целлюлозе, гидрате целлюлозы, ДАЦ и ТАЦ

Целлюлоза	$G(\text{R})$ при $T, ^\circ\text{K}$		
	77	195	300
Хлопковая	0,7	1,6	2,0
Гидролизованная	0,7	0,7	1,0
Гидрат (целлофан)	0,9	0,9	0,9
ДАЦ	1,7	0,9	0,6
ТАЦ	1,8	1,0	0,8

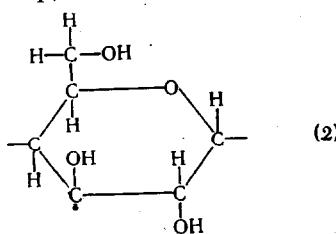
Асимметричный дублет по величине расщепления $\sim 130 \text{ э}$ можно было бы отнести к формильным радикалам HCO . Для спектров ЭПР радикала HCO характерно уширение компоненты дублета, которая регистрируется в большем магнитном поле [10]. В целлюлозе, напротив, более интенсивная компонента лежит в меньших полях. Радикалы HCO поглощают свет в видимой и УФ-области спектра [11] и под действием света дис-

социируют $\text{HCO} \rightarrow \dot{\text{H}} + \text{CO}$. В целлюлозе под действием света дублет не исчезает. Поэтому дублет, вероятно, нельзя отнести за счет формильных радикалов HCO . В облученной при 77°K хлопковой целлюлозе Ивасаки с сотр. [12] наблюдали сигнал ЭПР для «запрещенного» перехода $\Delta m = 2$, что свидетельствует об образовании радикальных пар. Косвенно в пользу образования радикальных пар при низкотемпературном радиолизе хлопковой целлюлозы свидетельствует низкая термическая устойчивость части парамагнитных центров. С выдерживанием образцов хлопковой целлюлозы, γ -облученных при 77°K при этой температуре в течение ~ 6 суток, интенсивность сигнала уменьшается в $\sim 1,5$ раза (рис. 1, а, кривая 4). Поскольку в хлопковой целлюлозе часть радикалов стабильна вплоть до $\sim 500^\circ\text{K}$, гибель $\sim 30\%$ парамагнитных центров при температуре жидкого азота указывает на то, что они находятся на близком расстоянии, т. е. образуются в виде радикальных пар. Во всем интервале доз облучения в спектрах ЭПР гидрата целлюлозы дублет имеет интенсивность на порядок меньше (при записи сигналов с одинаковым коэффициентом усиления дублет практически не виден), чем в хлопковой целлюлозе и гидролизованной целлюлозе.

С увеличением дозы облучения улучшается разрешение СТС спектра ЭПР (рис. 2): при дозах больше 2 Mrad в спектре можно выделить четыре неэквидистантные линии (на рис. 2 отмечены стрелками) с расщеплением ~ 19 э. В центре спектра видны дополнительные пики, положение которых зависит от дозы облучения. Анализ показал, что спектр такой формы может быть получен путем наложения сигнала из четырех линий и синглета с g -фактором, который меньше g -фактора четырехлинейного спектра ($g = 2,0012$). Наиболее вероятно, что спектр из четырех линий с расщеплением 19 ± 1 э принадлежит радикалам, которые образуются при отрыве атома водорода от углерода C_5 .



В радикале такой структуры неспаренный электрон взаимодействует с двумя атомами водорода CH_2OH -группы и атомом водорода глюкозидного кольца в β -положении. Величина расщепления на β -протонах определяется уравнением Мак-Коннела — Чеснета $a_{\beta}^R = B \cdot \rho \cos^2 \theta$, где $B = 58,6$ э, ρ — спиновая плотность неспаренного электрона на атоме углерода в α -положении, θ — угол между осью $2p_z$ -орбиты неспаренного электрона и проекцией связи $\text{C}_{\beta}-\text{H}$ на плоскость, перпендикулярную связи $\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\beta}$. В радикале (1) атом кислорода поляризует спиновую плотность так, что на $\text{C}_5\rho < 1$. Радикалам, которые образуются при отрыве атомов водорода от C_2 , C_3 , C_4 или CH_2OH -групп, например,



должен соответствовать спектр ЭПР из трех линий СТС при эквивалентном взаимодействии неспаренного электрона с β -протонами.

Преимущественное образование радикалов (1) может быть обусловлено тем, что связь C₅—H ослаблена группой CH₂OH. Известно, что целлюлоза под действием ионизирующих излучений подвергается деструкции. Присутствие в спектре слабой одиночной линии свидетельствует о протекании при 77° К процесса образования радикалов с разрывом C—O-связи в глюкозидном звене или в основной цепочке. При разрыве C—O-связей образующиеся радикалы могут оставаться в виде пар, либо в результате перемещения свободной валентности внутри кольца или взаимодействия с со-

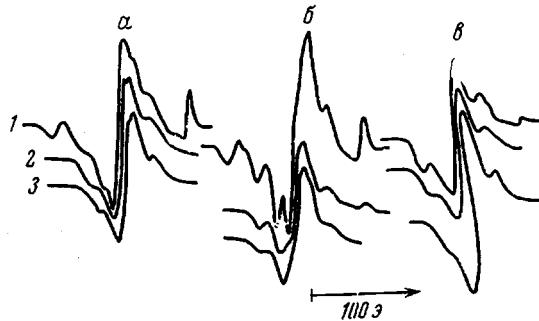


Рис. 3

Рис. 3. Спектры ЭПР γ -облученной при 77° К хлопковой целлюлозы (a), гидролизованной целлюлозы (б) и гидрата целлюлозы (в) после прогрева при 203 (1), 282 (2) и 343° К (3). Здесь и на рис. 6 доза ~ 10 Мрад; температура измерения 77° К

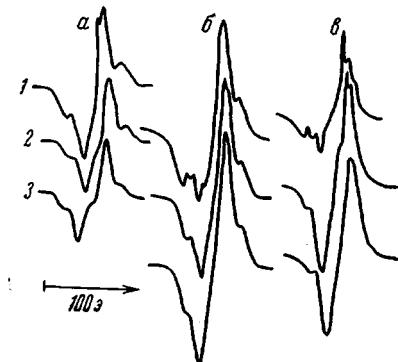
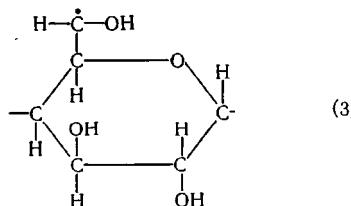


Рис. 4

Рис. 4. Спектры ЭПР γ -облученной при 300° К хлопковой целлюлозы (а), гидролизованной целлюлозы (б) и гидрата целлюлозы (в) в зависимости от дозы облучения: 1 — 1; 2 — 4; 3 — 10 Мрад. Температура измерения 77° К

седними макромолекулами радикалы разойдутся и будут регистрироваться в виде монорадикалов. Кроме того, на основании анализа газов, выделяющихся при облучении дейтерированной целлюлозы, показана возможность отрыва атома водорода от гидроксильной группы, что также может привести к образованию радикалов типа RO[•].

На рис. 3 представлены спектры ЭПР хлопковой целлюлозы, гидролизованной целлюлозы и гидрата целлюлозы после нагревания при различных температурах (время выдерживания при заданной температуре 5 мин.). С повышением температуры концентрация радикалов уменьшается, начиная со ~ 130 ° К. Одновременно происходит необратимое изменение формы спектра ЭПР. Интенсивность дублета постепенно снижается, и при ~ 280 ° К он полностью исчезает. Также постепенно исчезает квартет радикалов (1). При ~ 270 ° К и выше регистрируется спектр, состоящий из трех плохо разрешенных компонент СТС. В процессе дальнейшего нагревания разрешение триплета не улучшается. Вероятно, при нагревании имеет место необратимое превращение радикалов структуры (1) в другие радикалы. Плохое разрешение триплета может быть обусловлено наличием в новом радикале протона в α -положении, который уширяет линии СТС. Радикал с α -протоном может образоваться, например, в результате миграции свободной валентности с C₅ на C₆.



В радикале (3) линии СТС появляются в результате взаимодействия неспаренного электрона с α - и β -протонами. Расщепление на β -протоне гидроксильной группы имеет величину примерно 3–5 э и в спектре ЭПР не проявляется. Величина расщепления на α -протоне определяется соотношением Мак-Коннела $a_{\alpha}^H = Q \cdot \rho$, где $Q \approx 22–24$ э. Спиновая плотность на C_6 равна ~ 0.8 и $a_{\alpha}^H = 20$ э. На β -протоне величина расщепления ~ 20 э. Вследствие анизотропного взаимодействия неспаренного электрона с α -протоном линии триплета уширяются.

На рис. 4 показаны спектры ЭПР хлопковой целлюлозы, гидролизованной целлюлозы и гидрата целлюлозы, γ -облученных при комнатной тем-

пературе дозами 1,4 и 10 Мрад. Спектр ЭПР состоит в основном из трех линий СТС с расщеплением ~ 25 э.

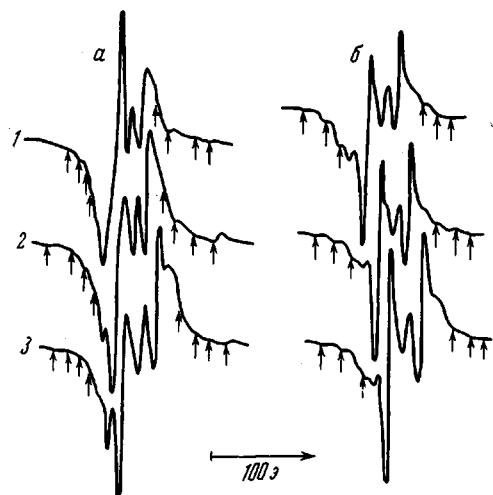


Рис. 5

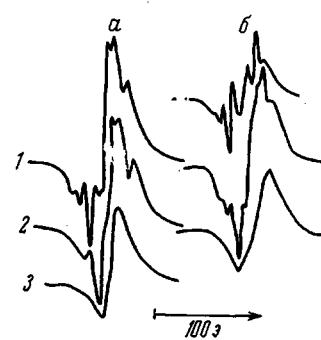


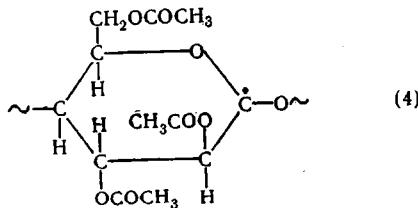
Рис. 6

Рис. 5. Спектры ЭПР γ -облученных при 77° К ДАЦ (а) и ТАЦ (б) в зависимости от дозы облучения: 1 — 4; 2 — 5; 3 — 10 Мрад

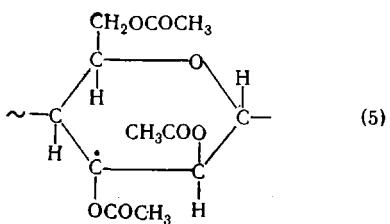
Рис. 6. Спектры ЭПР γ -облученных при 77° К ДАЦ (а) и ТАЦ (б) после нагревания при 193 (1), 243 (2) и 300° К (3)

В спектре имеется также примесь неидентифицированного мультиплета, вклад которого снижается с ростом дозы облучения.

Спектр ЭПР γ -облученных ДАЦ и ТАЦ. Спектры ЭПР γ -облученных при 77° К ДАЦ и ТАЦ представляют собой суперпозицию интенсивного дублета и триплета (рис. 5). С увеличением дозы облучения несколько увеличивается интенсивность триплета с расщеплением между линиями ~ 25 э. Вероятно, дублет следует отнести за счет свободных радикалов с неспаренным электроном, локализованным на C_1 ($a_{\beta}^H = 27$ э)



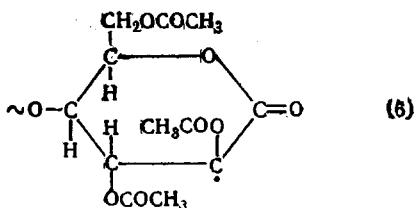
Спектр из трех линий может дать радикалы, образующиеся при отрыве атома водорода от атомов углерода глюкозидного звена C_2 , C_3 и C_4 , например,



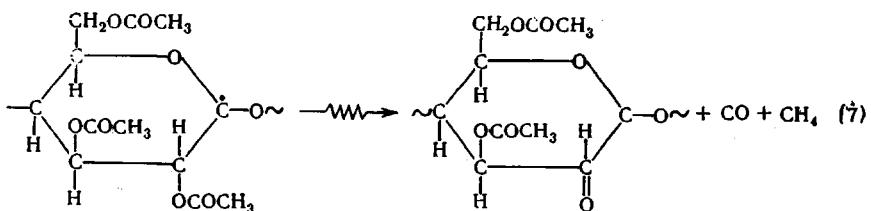
При отрыве атома водорода от эфирной группы образуются радикалы с двумя α -водородами типа RCH_2 , для спектров ЭПР которых характерно сильное уширение боковых компонент. Однако экспериментально такое уширение линий не наблюдается. По-видимому, радикалы такой структуры не образуются, либо CH_3 -группы в ДАЦ и ТАЦ свободно вращаются. В спектрах ЭПР γ -облученных ДАЦ и ТАЦ не обнаружены сигналы метильных радикалов. Кроме отмеченных основных компонент СТС, в ДАЦ и ТАЦ отчетливо видны еще 8 и 6 линий, соответственно (на рис. 5 отмечены стрелками). С увеличением дозы облучения интенсивность этих линий падает. Можно предположить, что, как и в случае целлюлозы, в ДАЦ и ТАЦ могут образоваться радикальные пары, которым соответствуют дублеты с различными расщеплениями. В ДАЦ и ТАЦ расщепления между линиями равны $\sim 141,94, 71,52$ и $\sim 128, 100, 74 \text{ э}$ соответственно.

На рис. 6 представлены спектры ЭПР ДАЦ и ТАЦ после прогрева при различных температурах. С повышением температуры концентрация радикалов уменьшается, начиная с $\sim 140^\circ \text{ К}$. Одновременно происходит постепенное необратимое изменение формы спектра ЭПР — исчезают радикалы, ответственные за тройплет и дублет, а при 300° К регистрируется синглет.

В ДАЦ и ТАЦ, γ -облученных при комнатной температуре, регистрируется синглет шириной $\sim 24 \text{ э}$. Этот спектр нельзя отнести к радикалам полиенового типа, которые регистрируются в облученных полиолефинах, так как для ДАЦ и ТАЦ неизвестно образование двойных и сопряженных двойных связей. Известно, что алcoxильный радикал типа $R-O$ обладает высокой реакционной способностью и легко вступает в реакции. Поэтому синглет нельзя идентифицировать как радикал $R-O$. Возможно, что за синглет ответственны радикалы примесей. Однако можно предположить также, что этот сигнал дают радикалы ацильного типа



Такие радикалы образуются при разрыве $C-O$ -связей в основной цепи с последующим образованием карбонильных групп с неспаренными электронами, находящимися в β -положении к этой группе. Образованию $C=O$ -группы может способствовать отрыв атома водорода от C_1 , что приведет к образованию радикалов, дающих дублет. Не исключены также другие превращения радикалов под действием ионизирующих излучений. Неспаренный электрон в радикале (4) ослабляет соседние связи, что может способствовать распаду эфирной группы по реакции



Выводы

1. Исследована кинетика накопления радикалов в процессе γ -облучения целлюлозы и ее производных при 77, 195 и 300° К. В хлопковой целлюлозе, $G(R)$ при 300° К примерно в три раза больше, чем при 77° К. В гидролизованной целлюлозе и гидрате целлюлозы $G(R)$ не зависит от температуры. В диацетате и триацетате целлюлозы при 77° К $G(R)$ примерно в 2,5 раза больше, чем при 300° К.

2. В целлюлозе при 77° К образуются преимущественно радикалы с неспаренным электроном, локализованным на атоме углерода C_5 , в производных целлюлозы — на C_1 . Образуются также радикалы при отрыве атомов водорода от других атомов углерода глюкозидного звена. На основании ряда косвенных данных предположено, что в целлюлозе и ее производных при 77° К образуются радикальные пары.

3. При нагревании, наряду с гибелью, радикалы претерпевают не обратимые превращения в устойчивые радикалы. Проведено обсуждение возможных радикальных реакций.

Поступила в редакцию
24 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. У. Усманов, У. А. Азизов, М. У. Садыков, Высокомолек. соед., 7, 19, 1965.
2. Х. У. Усманов, У. А. Азизов, М. У. Садыков, Симпозиум по радиационной химии, Будапешт, 1967, стр. 709.
3. J. J. Hermans, Pure Appl. Chem., 5, 147, 1962.
4. R. E. Florin, Z. A. Wall, J. Polymer Sci., A1, 1163, 1963.
5. R. J. Abraham, D. H. Whissell, Trans. Faraday Soc., 54, 1291, 1958.
6. М. П. Вотинов, М. А. Хенох, Е. А. Кузичева, Б. Ф. Евдокимов, В. В. Антуфьев, II Всесоюзное совещание по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 335.
7. J. C. Arthur, Jr. M. Trinidad, O. Hinojosa, Text. Res. J., 36, 630, 1966.
8. М. У. Садыков, У. А. Азизов, Х. У. Усманов, Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, Ташкент, 1966, стр. 93.
9. S. Dulli, J. L. Barkett, Chem. Ind., 1963, № 10, 37.
10. F. J. Adrian, E. L. Cochran, V. A. Bowers, J. Chem. Phys., 36, 1661, 1962.
11. Г. Герберг, Электронные спектры многоатомных молекул, изд-во «Мир», стр. 506.
12. M. Iwasaki, T. Ichikawa, T. Ohruogi, J. Chem. Phys., 50, 1984, 1969.

ELECTRON SPIN RESONANCE STUDIES OF THE FREE RADICALS FORMATION UPON γ -IRRADIATION OF COTTON CELLULOSE AND ITS DERIVATIVES

D. S. Khamidov, U. A. Azizov, V. K. Milinchuk, Kh. U. Usmanov

Summary

A study has been made at various temperatures of the kinetics of free radicals formation upon γ -irradiation of cotton, hydrolyzed, hydrated (cellophane) cellulose and cellulose di- and triacetate. It is shown that in cotton and hydrolyzed cellulose at 77° K $G(R)$ is 0,7, in hydrated cellulose — 0,9. At 300° K in cotton cellulose $G(R)$ is 2,0, in hydrolyzed cellulose — 1,0, in hydrated cellulose — 0,9. In cellulose di- and triacetate at 77° K $G(R)$ is 1,7 and 1,8 respectively. A hyperfine structure (HFS) analysis has shown two signals to be present in the spectrum consisting of 4 and 3 HFS lines. The triplet can be ascribed to any of the radicals formed during the abstraction of the CH_2OH -group or hydrogen atoms from C_2 , C_3 and C_4 with equivalent interaction of the unpaired electron with β -proton. The HFS of 4 lines with splitting ~ 19 e can be ascribed to the radicals formed during hydrogen abstraction from C_5 . The ESR spectra of cellulose di- and triacetate γ -irradiated at 77° K are a superposition of an intensive doublet and a triplet. Probably, the doublet should be assigned to the free radicals with an unpaired electron localized at C_1 . The spectrum of three lines can be assigned to the radicals formed during abstraction of hydrogen atoms from carbon atoms of the glucoside unit.