

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 4

УДК 541(64+15):547.458.81

## ПРИРОДА РАДИКАЛОВ И МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАДИОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Б. Г. Ершов, А. С. Климентов*

Исследованы радикалы в  $\gamma$ -облученной при 77 и 300° К целлюлозе методом ЭПР. Обнаружена стабилизация электронов в межмолекулярных ловушках. Радикалы возникают преимущественно в результате разрыва связей C—H в ослабленных положениях 1 (дублет с расщеплением  $\sim 25$  э) и 4 (триплет с расщеплением  $\sim 30$  э). Изучена кинетика накопления радикалов, найдено, что уничтожение радикалов излучением происходит в реакции первого порядка ( $K=7,7 \cdot 10^{-2} \text{ Mрад}^{-1}$ ). Обсужден механизм низкотемпературного радиолиза целлюлозы, исходя из образования и последующих реакций разделенных ионных пар.

В связи с использованием ионизирующей радиации в разнообразных химико-технологических процессах переработки целлюлозы проявляется заметный интерес к изучению механизма ее радиолиза. Данные, относящиеся к этому вопросу, могут быть получены, в первую очередь, при изучении природы и свойств образующихся ионов и радикалов с использованием метода ЭПР. Несмотря на большое число работ, посвященных этой проблеме [1–6], отсутствует определенное мнение не только о механизме радиационно-химических реакций, но даже о структуре возникающих радикалов. По-видимому, это вызвано тем, что исследования проводили в различных условиях (температура облучения, поглощенные дозы и т. д.) и при интерпретации спектров ЭПР не учитывали реальную конформацию молекулярного фрагмента целлюлозы.

Настоящая работа посвящена изучению методом ЭПР радикалов в целлюлозе,  $\gamma$ -облученной при 77 и 300° К, а также кинетике их накопления и превращениям, происходящим при повышении температуры.

Использовали очищенную и высушеннную в течение длительного времени при 313° К (в присутствии  $P_2O_5$ ) природную хлопковую целлюлозу и гидратцеллюлозу (технический целлофан), а также увлажненную природную целлюлозу (две вес. части воды).

Облучение осуществляли на  $\gamma$ -установке  $Co^{60}$ . Мощность дозы составляла 4,3  $Mrad/\text{час}$ . Спектры ЭПР измеряли на радиоспектрометре ЭПР-3. Оптические спектры снимали в специальном кварцевом сосуде Дьюара при 77° К на спирографотометре «UV-Vis-Specord».

На рис. 1 приведен спектр ЭПР  $\gamma$ -облученной при 77° К природной целлюлозы. Аналогичный спектр ЭПР с несколько лучшим разрешением наблюдается и для гидратцеллюлозы. Отмечено, что после  $\gamma$ -облучения образцы приобретали голубоватую окраску, которая характерна для электронов, захваченных межмолекулярными ловушками в полярных веществах [7, 8]. На рис. 2 показан оптический спектр этой частицы в гидратцеллюлозе. Максимум поглощения находится при  $18\ 500 \pm 500 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda_{\max} = 540 \text{ нм}$ ,  $E_{\lambda_{\max}} = 2,3 \text{ эв}$ ), и полуширина  $w_{1/2}$  равна  $1,3 \pm 0,1 \text{ эв}$ , что близко к характеристикам оптических спектров  $e_{\text{зах}}$  в стеклообразных многоатомных спиртах [9] и концентрированных водных растворах углеводов [10]. Окраска быстро исчезает при действии видимого света. Незначитель-

ные изменения в спектре ЭПР, происходящие при этом, указывают на низкий выход  $e_{\text{захв}}^-$ . Принимая коэффициент экстинкции  $e_{\text{захв}}^-$  в целлюлозе равным значению, приводимому для этой частицы в других полярных системах ( $\sim 1,2 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ ) [8], мы рассчитали выход, который составил  $\sim 0,3$  частицы/100 эв. Известно [7, 8], что электроны стабилизируются в поле ориентированных диполей молекул или их полярных групп. В данном случае, по-видимому, стабилизация осуществляется в аморфных участках целлюлозы в поле ориентированных НО-групп.

Спектры ЭПР после  $\gamma$ -облучения при  $77^\circ \text{ К}$ , по нашему мнению, представляют наложение триплета (соотношение компонент близко к  $1:2:1$ )

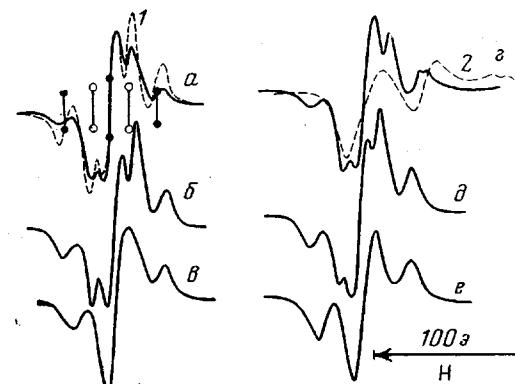


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученной при  $77^\circ \text{ К}$  (доза  $1,5 \text{ Мрад}$ ) сухой ( $\alpha - \epsilon$ ) и увлажненной ( $\gamma - \epsilon$ ) целлюлозы:

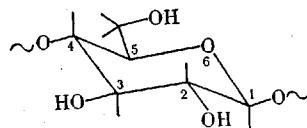
$\alpha, \gamma - 77^\circ \text{ К}; \beta, \delta -$  после выдерживания при  $173^\circ \text{ К}; \epsilon -$  при  $300^\circ \text{ К}. 1 -$  доза  $30 \text{ Мрад}$ .  
2 — спектр снят при высокой мощности СВЧ

Рис. 2. Спектр поглощения  $\gamma$ -облученной гидратцеллюлозы при  $77^\circ \text{ К}$  (доза  $0,8 \text{ Мрад}$ )

и расщепление между ними составляет  $30 \pm 2 \text{ э}$ ), дублета (расщепление  $26 \pm 1 \text{ э}$ ) и малоинтенсивного синглета (помимо сигнала  $e_{\text{захв}}^-$ ). Относительный вклад синглета в суммарный спектр уменьшается с увеличением поглощенной дозы, а вклад триплета при этом возрастает (рис. 1,  $\alpha$ , пунктир). При нагревании образца дублетный сигнал исчезает и остается триплет и малоинтенсивный синглет. В работе [5] было высказано мнение, что спектр ЭПР облученной целлюлозы представляет собой наложение квадруплета и синглета. Полученные нами данные с этим не согласуются.

В спектрах ЭПР увлажненных образцов, помимо рассмотренных сигналов, имеется дублетный анизотропный сигнал с  $g$ -фактором  $2,011$  и расщеплением  $\sim 40 \text{ э}$ , обусловленный радикалом OH [11]. Он отчетливо обнаруживается при больших уровнях мощности СВЧ, когда другие радикалы практически не наблюдаются вследствие эффекта насыщения (рис. 1,  $\gamma$ , пунктир).

Макромолекула целлюлозы включает повторяющиеся звенья ангидро- $\alpha$ -глюкозы, соединенные 1,4- $\beta$ -глюкозидными связями



Пространственная структура звена ангидро- $\alpha$ -глюкозы в макромолекуле характеризуется пиранозным циклом с аксиально расположенными атомами водорода. Уже на основании анализа констант расщепления можно

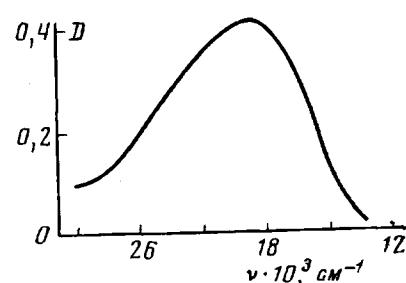


Рис. 2

сделать вывод о том, что сигналы с дублетной и триплетной СТС обусловлены радикалами с пиранозным циклом, образовавшимися в результате разрыва связей C—H в положениях 1, 2, 3 или 4 соответственно. Это следует из того, что мы не наблюдаем сигналов с константами расщепления 17–19 э, характерных для радикалов с  $\alpha$ -протонами [12]. Значения расщеплений в 25–30 э свойственны углеводным радикалам с аксиальными  $\beta$ -протонами [13, 14]. В результате отрыва водорода атом углерода изменит свою гибридизацию с  $sp^3$  на  $sp^2$ , а неспаренный электрон займет  $p_z$ -орбиталь. В таком положении он будет эффективно взаимодействовать с аксиальными  $\beta$ -водородами. Дублетный сигнал может быть отнесен только к радикалу, образовавшемуся в результате разрыва связи C—H в положении 1. Триплетный сигнал может быть обусловлен любым из радикалов, возникшим в результате разрыва связи C—H в положениях 2, 3 и 4. Необходимо отметить, что сигнал может, в принципе, представлять собой суперпозицию малоотличающихся друг от друга сигналов ЭПР полученных таким образом трех радикалов. Однако наиболее вероятным местом локализации энергии возбуждения представляется положение 4. Такой вывод согласуется с тем, что рвутся связи C—H в 1,4-положениях, которые наиболее ослаблены за счет оттягивания электронов на 1,4- $\beta$ -глюкозидные связи и циклический атом кислорода. С этим же согласуется факт эффективной деполимеризации макромолекул целлюлозы [6, 15].

Природа радикала, имеющего синглетный сигнал ЭПР, не ясна. Обычно его относят к радикалу RO<sup>·</sup> [4–6, 10]. Настоящее исследование не исключает такой интерпретации. Следует только отметить, что при изучении спектров ЭПР  $\gamma$ -облученной при 77° К холоцеллюлозы и древесины интенсивность этого сигнала заметно увеличивается \*. В отличие от целлюлозы, в этих объектах содержатся значительные количества лигнина (особенно в древесине). Действительно, в  $\gamma$ -облученном при 77° К лигнине обнаруживается узкий симметричный синглет с шириной линии  $10 \pm 1$  э. Это может указывать на то, что синглетный сигнал в облученной целлюлозе обусловлен радикалом, возникшим из примеси, содержащейся в ней.

При нагревании образцов до 173° К концентрация радикалов в сухой целлюлозе существенно не изменяется. Несколько улучшается разрешение спектра ЭПР (рис. 1, б). В увлажненной целлюлозе при этой температуре исчезают радикалы OH и незначительно увеличивается концентрация углеводных радикалов. Структура спектра ЭПР такая же, как и для сухой целлюлозы. Это показывает, что место разрыва связи C—H в углеводном фрагменте по механизму прямого действия радиации совпадает с местом атаки радикала OH. При дальнейшем повышении температуры исчезает дублетный сигнал, снижается также интенсивность триплета (рис. 1, в, г). Уменьшение общей концентрации радикалов при нагревании  $\gamma$ -облученной при 77° К природной целлюлозы до 300° К определяется поглощенной дозой: при малых дозах ( $\leq 10$  Мрад) она уменьшается примерно до значения, характерного для  $\gamma$ -облучения при 300° К, при больших дозах — снижается до существенно меньших значений (рис. 3). Следует отметить, что для  $\gamma$ -облученной при 77° К гидратцеллюлозы концентрация образующихся радикалов примерно такая же, как и для природной целлюлозы, а при  $\gamma$ -облучении при 300° К она в 2–3 раза меньше. Различие в термической стабильности радикалов в природной и регенерированной целлюлозе может быть вызвано различием в длине полимерных цепей и кристаллической структуре самих образцов.

На рис. 3 приведены кривые накопления радикалов в целлюлозе при  $\gamma$ -облучении при 77 и 300° К. Выходы G радикалов, рассчитанные на линейном участке накопления, равны 3,4 и 1,6 радикалов/100 эв соответственно. Кинетика накопления радикалов может быть записана в виде

\* Результаты этих экспериментов будут обсуждены отдельно.

уравнения

$$d[R]/dt = GI - k_r I[R], \quad (1)$$

первый член которого описывает радиационное образование радикалов ( $I$  — мощность дозы) и второй — их мономолекулярную гибель ( $k_r$  — константа скорости гибели). После интегрирования получаем

$$[R] = [R]_{\text{пред}} (1 - e^{-k_r D}), \quad (2)$$

где предельная концентрация радикалов  $[R]_{\text{пред}} = G/k_r$  и поглощенная доза  $D = It$ . Из этого уравнения следует, что  $-\ln(1 - [R]/[R]_{\text{пред}})$  должна линейно зависеть от поглощенной дозы. При разумно выбранных значе-

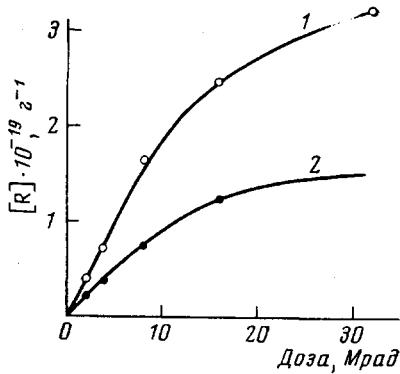


Рис. 3

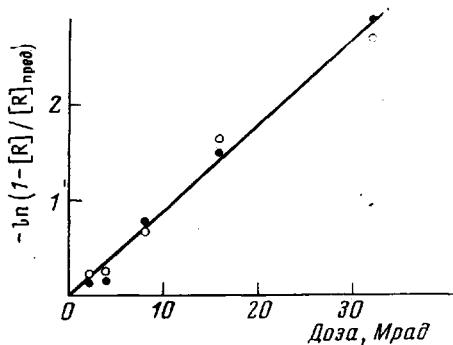


Рис. 4

Рис. 3. Накопление радикалов при  $\gamma$ -облучении целлюлозы при  $77^\circ\text{K}$  (1) и при  $300^\circ\text{K}$  (2)

Рис. 4. Графическое решение уравнения (2) по данным рис. 3

ниях  $[R]_{\text{пред}}$  ( $3,4 \cdot 10^{19}$  и  $1,7 \cdot 10^{19}$  радикалов/г для  $77$  и  $300^\circ\text{K}$  соответственно) указанная зависимость, действительно, хорошо выполняется (рис. 4). Для обоих условий облучения  $k_r$  оказывается в пределах экспериментальных ошибок одинаковой и равной  $7,7 \cdot 10^{-2} \text{ Мрад}^{-1}$ . Такая величина  $k_r$  характерна для соединений с насыщенными связями [12, 16] и указывает на отсутствие в целлюлозе эффективной миграции возбуждения.

Известно, что кажущаяся энергия активации процесса уничтожения радикалов излучением мала ( $0,2$ — $0,3$  ккал/моль [12]). Нулевая энергия активации, найденная для целлюлозы, возможно, объясняется конечной ошибкой в определении концентрации радикалов и выбором величины  $[R]_{\text{пред}}$ . Однако можно утверждать, что она не будет большой. Тот факт, что кинетика накопления радикалов при  $77$ — $300^\circ\text{K}$  описывается законом (1) с близкой к нулю энергией активации, говорит о преобладании их уничтожения излучением над возможной тепловой бимолекулярной рекомбинацией радикалов.

Таким образом, при действии ионизирующей радиации на целлюлозу часть выбитых электронов после термализации стабилизируется на межмолекулярных ловушках. Однако концентрация таких ловушек вследствие «кристаллоподобного» характера структуры целлюлозы, по-видимому, мала, чтобы подавить эффективно протекающую рекомбинацию ионных пар «электрон — дырка», связанных кулоновским взаимодействием. Возникающие в результате рекомбинации возбуждения локализуются и рвут связи С—Н в ослабленных положениях 1 и 4.



Атомы водорода дегидрируют молекулярный фрагмент целлюлозы в положениях 1 и 4, как и радикалы ·OH



Полученные экспериментальные данные показывают, что при  $\gamma$ -облучении целлюлозы в заметной степени не имеют место разрывы связей C—OH, C—C или C—O—C. Вторичные реакции радикалов, полученных при разрыве связей C—H в положениях 1 и 4, приводят к разрыву или нарушениям единой молекулярной структуры целлюлозы.

Институт физической химии  
АН СССР  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт гидролиза растительных  
материалов

Поступила в редакцию  
23 IX 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Florin, L. Wall, D. Brown, Trans. Faraday Soc., 56, 1304, 1960.
2. P. J. Baugh, O. Hinojosa, J. C. Arthur, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1139, 1967.
3. J. C. Arthur, T. Mares, O. Hinojosa, Text. Res. J., 36, 630, 1966.
4. S. Dilly, I. T. Ernest, J. L. Garnett, Australian J. Chem., 20, 911, 1967.
5. Д. С. Хамидов, У. А. Азизов, Б. К. Милинчук, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., A14, 838, 1972.
6. Дж. С. Аргур, Сб. Целлюлоза и ее производные, «Мир», 1974, стр. 256.
7. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Ж. физ. химии, 41, 2573, 1967.
8. А. К. Пикаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, «Наука», 1969.
9. И. Е. Макаров, Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2170.
10. И. Е. Макаров, Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 106.
11. B. G. Ershov, A. K. Pikaev, Radiation Res. Rev., 2, 1, 1969.
12. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, Б. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
13. H. Ueda, J. Phys. Chem., 67, 966, 2185, 1963.
14. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, Докл. АН СССР, 204, 387, 1972; 206, 880, 1972.
15. F. A. Blouin, J. C. Arthur, Text. Res. J., 28, 198, 1958.
16. В. И. Трофимов, Н. Я. Бубен, Химия высоких энергий, 3, 116, 1969.