

УДК 541(64+151:547.458.81)

## МЕХАНИЗМ РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Петряев Е. П., Болтромеюк В. В., Коваленко Н. И.,  
Шадыро О. И.

Изучены закономерности радиационно-инициированной деструкции и накопления функциональных групп (альдегидных, кетонных, карбоксильных) для целлюлозы и ее производных в зависимости от числа замещенных гидроксильных групп в элементарных звеньях их макромолекул. Показано, что расщепление гликозидной связи осуществляется за счет реакций β-фрагментации радикалов со свободной валентностью, локализованной на атомах C<sub>1</sub> и C<sub>4</sub>. При этом наблюдается протекание короткоцепных процессов, скорость которых ингибируется введением в элементарное звено полимера значительного количества заместителей.

Физико-химические изменения целлюлозы и ее производных, вызываемые действием ионизирующего излучения, являются предметом интенсивных исследований [1], причем основные усилия направлены на изучение деструкции — одного из главных процессов, протекающих в облучаемых образцах. В литературе однозначного мнения о механизме реакций, приводящих к разрыву гликозидной связи, нет. Это обусловлено сложностью и неоднородностью исследуемых соединений, трудностью химического анализа осколочных макромолекул и особенно природы их концевых фрагментов. Существенный вклад в решение данной проблемы внесли бы сведения об образовании в облученных образцах функциональных групп (альдегидных, кетонных и т. д.). Подобные исследования для целлюлозы проведены ранее [1]. Однако интерпретация полученных результатов затруднена из-за того, что функциональные группы накапливаются не только в результате актов деструкции на концевых фрагментах, но и вдоль полимерной цепи. Поскольку в последнем случае механизм их образования связан с участием свободных гидроксилов, сопоставлением данных по радиолизу целлюлозы и ее высокозамещенных эфиров оба этих процесса можно расчленить.

Цель настоящей работы — изучение закономерностей радиационно-инициированной деструкции и накопления функциональных групп для целлюлозы и ее производных в зависимости от числа замещенных гидроксильных групп в элементарных звеньях их макромолекул. Следует отметить, что такой эксперимент проводится впервые.

В качестве объектов исследования были взяты хроматографическая бумага марки «С» и синтезированные на ее основе медно-щелочное соединение целлюлозы или целлюлоза Нормана (состав которой выражается формулой ((C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CuNa<sub>2</sub> [2]), а такжеmono- и trimетиловый эфиры целлюлозы (степень замещения 0,95 и 2,90 соответственно).

Характерно то, что синтез монометилцеллюлозы (ММЦ) [3] в основном происходит с избирательной этирификацией по одной из вторичных групп OH элементарного звена [4]. Медно-щелочное соединение целлюлозы образуется вследствие координационного взаимодействия анионов куприя (Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>) с вицинальными гидроксилами двух соседних макромолекул. Кроме того, наблюдается образование молекулярного соединения за счет реакции NaOH с группами OH в положении 2 или 3 [2, 5] >C—(H)OH...NaOH. Таким образом, оба вторичных гидроксила в пиранозном цикле целлюлозы Нормана оказываются связанными.

Образцы получали на установке ЛМБ-γ-1М с мощностью дозы 0,45 Гр/с в вакуумированных ампулах, а также в атмосфере аргона, кислорода и воздуха. Значения поглощенных доз лежат в интервале 10–150 кГр. Определение функциональных групп в интервале концентрации 8·10<sup>3</sup>–1,3·10<sup>-1</sup> мг-экв/кг проводили по методикам

Таблица 1

**Значения  $G(s)$  изучаемых веществ в зависимости от атмосферы облучения\***

Вещество	Величина $G(s)$		
	кислород	воздух	аргон
Целлюлоза	7,25±1,0	6,4±0,80	6,0±0,80
ММЦ	7,4±0,90	7,1±1,00	6,4±0,70
Целлюлоза Нормана	2,6±0,33	2,0±0,20	1,7±0,20
ТМЦ	1,6±0,25	1,45±0,13	1,3±0,11

\* Здесь и в табл. 2—5 использовали образцы со степенью полимеризации 1080 (целлюлоза), 580 (ММЦ), 600 (целлюлоза Нормана) и 260 (ТМЦ).

Таблица 2

**Значения  $G(s)$  изучаемых веществ в зависимости от степени полимеризации (облучение в атмосфере аргона)**

Вещество	Степень полимеризации	$G(s)$
Целлюлоза	1080	6,1±0,50
	600	6,0±0,70
	580	6,4±0,75
	400	6,2±0,70
ММЦ	320	6,2±0,55
	280	6,2±0,63
Целлюлоза Нормана	600	1,7±0,20
	400	1,8±0,25
	250	1,7±0,20
ТМЦ	260	1,3±0,11
	180	1,4±0,20

[6—8]. Выход функциональных групп определяли на линейных участках кривых накопления. Величину выхода числа разрывов гликозидной связи между элементарными звеньями в макроцепи ( $G(s)$ ), или выхода деструкции, рассчитывали согласно работе [1]. Определение выделившегося  $\text{CO}_2$  проводили методом газовой хроматографии (хроматограф ЛХМ-72, адсорбент активированный уголь марки АГ-3, газ-носитель гелий).

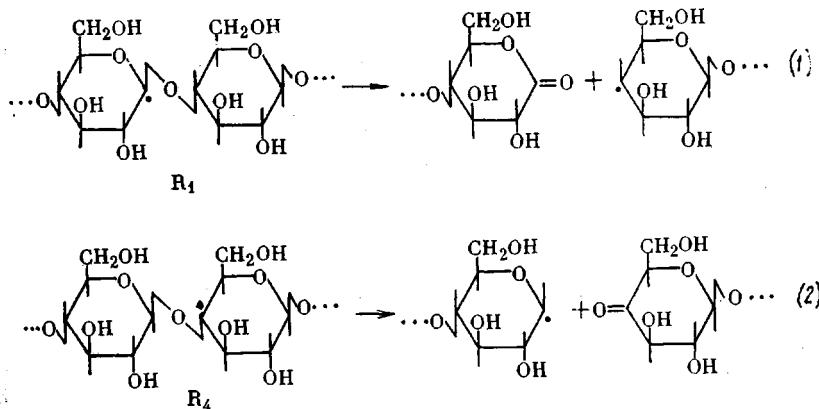
Как показали проведенные исследования, действие радиации на целлюлозу и ее производные сопровождается уменьшением молекулярной массы полимеров. Сопоставляя данные по величине  $G(s)$  (табл. 1) и строению элементарных звеньев полимеров, можно заметить, что выход деструкции резко уменьшается при замещении или связывании атомов водорода обеих вторичных групп ОН. Это хорошо прослеживается на примере триметилцеллюлозы (ТМЦ) и целлюлозы Нормана, которые деструктируют в гораздо меньшей степени, чем ММЦ и целлюлоза (табл. 1). Атмосфера облучения существенно не влияет на скорость изменения степени полимеризации, что согласуется с литературными данными.

Значение  $G(s)$  не зависит также от исходной степени полимеризации изучаемых соединений (табл. 2). Известно [1], что вид кристаллографической решетки и степень упорядоченности целлюлозных образцов не влияет на протекание процессов деструкции, поэтому различия в значениях обусловлены, по-видимому, особенностями химического строения их макромолекул.

В литературе имеется несколько точек зрения относительно механизма радиационно-инициированного разрыва связи  $\text{C}_1-\text{O}-\text{C}_4$ . Согласно работе [9], деструкция сопровождается глубоким распадом пиранозного

цикла с выбросом молекулы  $\text{CO}_2$  или (в меньшей степени)  $\text{CO}$ . Авторы связывают этот факт с тем, что определенный в работе [9]  $G(\text{CO}_2 + \text{CO}) = G(s) = 7$ . Однако, как признают сами авторы, на основе имеющихся сведений не представляется возможным предложить обоснованный механизм промежуточных реакций, приводящих к образованию конечных продуктов. К тому же полученные данные по газовыделению в  $\gamma$ -облученной целлюлозе находятся в противоречии с результатами ряда других работ [10, 11], где  $G(\text{CO}_2 + \text{CO})$  более чем на порядок ниже. Определенный нами выход  $\text{CO}_2$  для вакуумированных образцов целлюлозы и ММЦ также составил  $\sim 0,2$  молекул/100 эВ, а для ТМЦ и целлюлозы Нормана  $\sim 0,05$  молекул/100 эВ. Различие в значениях  $G(\text{CO}_2)$  обусловлено, вероятно, величинами поглощенных доз. Определение  $\text{CO}_2$  в работе [9] проводилось для доз, больших 100 кГр, т. е. в условиях, когда начинают существенно сказываться вторичные процессы и наблюдаемый выход  $\text{CO}_2$  не является начальным. Следовательно, механизм деструкции целлюлозы, предложенный в работе [9], не соответствует истинным процессам, протекающим при  $\gamma$ -облучении целлюлозосодержащих материалов.

По мнению авторов работы [12], одним из основных путей расщепления связи  $\text{C}_1-\text{O}-\text{C}_4$  является мономолекулярная реакция  $\beta$ -фрагментации макрорадикалов с неспаренным электроном, локализованным у атомов углерода  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_4$ .



Косвенные доказательства возможности ее протекания основаны на изучении конечных продуктов радиолиза низкомолекулярных модельных соединений (главным образом целлобиозы) и кислотного гидролиза облученных образцов целлюлозы.

При переходе от целлюлозы к ее медно-щелочному соединению, ММЦ и ТМЦ энергия разрыва связей  $\text{C}_1-\text{H}$ ,  $\text{C}_4-\text{H}$ ,  $\text{C}_1-\text{O}-\text{C}_4$  существенно не изменяется. Проведенные ЭПР-спектроскопические исследования [13] показали, что выход парамагнитных частиц в облученных при 77 К образцах ТМЦ по сравнению с целлюлозой и ММЦ не только не уменьшается, но даже становится большим ( $G(R)$  соответственно равен 2,1; 1,4 и 1,33 частиц/100 эВ).

Анализ облученных образцов на содержание функциональных групп показал, что в изученном интервале (10–150 кГр) концентрация их во всех веществах возрастает пропорционально поглощенной дозе. Наличие кислорода приводит к увеличению их содержания по сравнению с деаэрированными образцами (табл. 3–5), что, очевидно, связано с протеканием окислительных процессов при участии молекул  $\text{O}_2$ . При переходе к высокозамещенным эфирам целлюлозы (как это видно на примере ТМЦ) влияние  $\text{O}_2$  на образование функциональных групп оказывается в меньшей степени.

Для целлюлозы и ММЦ с наибольшим выходом образуются карбоксильные группы. Скорость накопления альдегидных групп почти в 2 раза, а кетонных в 4,3–4,5 раза меньше. В случае ТМЦ и целлюлозы Нормана выход функциональных групп резко уменьшается по сравнению

Таблица 3

Значения  $G$  (карбоксильных групп) в изучаемых веществах  
в зависимости от атмосферы облучения

Вещество	$G$ (групп СООН)/100 эВ		
	кислород	воздух	аргон
Целлюлоза	8,0±0,90	7,0±0,80	5,20±0,60
ММЦ	7,7±0,82	6,7±0,65	5,50±0,60
Целлюлоза Нормана	1,8±0,15	1,55±0,20	1,34±0,10
ТМЦ	1,1±0,21	1,0±0,12	0,95±0,14

Таблица 4

Значения  $G$  (альдегидных групп) в изучаемых образцах в зависимости  
от атмосферы облучения

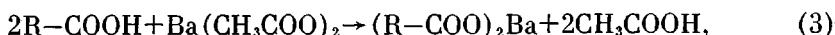
Вещество	$G$ (альдегидных групп)/100 эВ		
	кислород	воздух	аргон
Целлюлоза	5,00±0,60	3,80±0,40	3,00±0,42
ММЦ	4,00±0,50	3,50±0,40	3,00±0,36
Целлюлоза Нормана	1,60±0,20	1,40±0,20	1,24±0,26
ТМЦ	0,25±0,04	0,26±0,04	0,20±0,03

Таблица 5

Значения  $G$  (кетонных групп) в изучаемых веществах в зависимости  
от атмосферы облучения

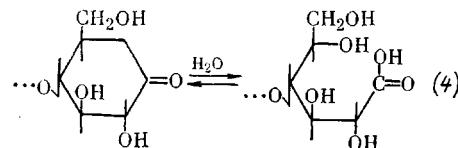
Вещество	$G$ , (кетонных групп)/100 эВ		
	кислород	воздух	аргон
Целлюлоза	1,70±0,26	1,50±0,25	1,20±0,25
ММЦ	1,50±0,30	1,30±0,20	1,20±0,20
Целлюлоза Нормана	0,60±0,10	0,50±0,08	0,40±0,08
ТМЦ	1,00±0,22	1,04±0,25	0,90±0,22

с целлюлозой и ММЦ (табл. 3–5). Обращает на себя внимание то, что для целлюлозы и ММЦ величина  $G(s)$  мало отличается от  $G$  (групп СООН) (табл. 1, 3). Высокий выход карбоксильных групп для радиолизованных полимеров является неожиданным фактом, так как такие глубокие окислительные процессы даже в присутствии кислорода должны протекать путем сложных многостадийных превращений, вероятность осуществления которых мала. Из полученных данных следует, что практически каждый разрыв полимерной цепи сопровождается образованием группы СООН, находящейся, по-видимому, на одном из концевых фрагментов осколочных макромолекул. Это указывает на взаимосвязанность двух процессов, поэтому наблюдаемые значения  $G$  (групп СООН) и  $G(s)$  можно объяснить, если предположить, что в ходе радиолиза целлюлозы и ММЦ происходит преимущественное образование радикалов типа  $R_1$ . Правда, в результате мономолекулярного распада их по реакции (1) на концевых фрагментах деструктированных макромолекул появляются лактонные, а не карбоксильные группы. Но так как определение содержания последних в облученных образцах проводилось нами путем обменной реакции с ацетатом бария в водной среде



наблюдаемое увеличение концентрации групп СООН для исследуемых соединений происходит, вероятно, не при их радиолизе, а в процессе ана-

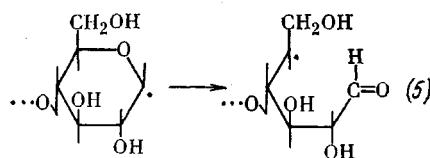
лиза за счет гидролиза лактонов.



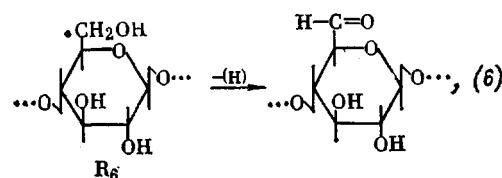
Реакция (4) обратима, и в присутствии  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  равновесие ее непрерывно смещается в сторону образования групп COOH.

Сопоставление для целлюлозы и ММЦ сведений по образованию первичных радикальных продуктов [13], выходу деструкции и карбоксильных групп (табл. 1, 3) свидетельствует о протекании в них короткоцепных процессов. Передача радикального центра, по-видимому, осуществляется в положении 1, поскольку связь  $\text{C}_1-\text{H}$  в пиранозном цикле наиболее ослаблена за счет индукционного влияния циклического и входящего в состав 1,4- $\beta$ -гликозидной связи атомов кислорода. Подтверждением возможности протекания короткоцепных реакций служат данные по значительному увеличению  $G(s)$  в образцах целлюлозы, облученных при повышенной температуре, в условиях, исключающих, однако, их термоокислительную деструкцию [14]. Этерификация или связывание гидроксильных групп в пиранозном цикле оказывает ингибирующее действие на реакции продолжения цепи из-за стерических факторов, ограничивающих подвижность углеводных макрорадикалов и затрудняющих отрыв ими атомов водорода от ближайших макромолекул. Как следствие этого, наблюдается уменьшение значения  $G(s)$  для ТМЦ и целлюлозы Нормана по сравнению с ММЦ и целлюлозой.

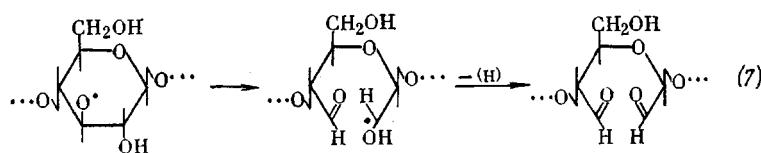
В результате разрыва гликозидной связи при  $\beta$ -фрагментации радикалов типа  $R_4$  накапливаются кетонные (2) и альдегидные группы



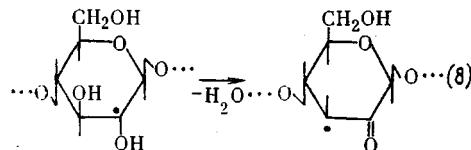
Не исключено их появление и вдоль цепи. В последнем случае механизм образования должен быть связан с участием незамещенных гидроксилов. Например, возникновение альдегидных групп под действием ионизирующего излучения в случае ММЦ и целлюлозы можно представить, во-первых, за счет радиационно-инициированного окисления первичной гидроксильной группы при диспропорционировании радикалов  $R_6$ , возможность образования которых показана в работе [15]



во-вторых,—за счет распада радикалов с неспаренной валентностью, локализованной на атоме кислорода одной из вторичных гидроксильных групп



Связывание или замещение водорода в группах OH пиранозного кольца целлюлозы приводит к ингибированию реакций (6), (7). В подтверждение этому наблюдается низкое значение выхода альдегидных групп для целлюлозы Нормана и особенно для ТМЦ (табл. 4). Дегидратация углеводных радикалов, характерная для простейших сахаров, в случае обезвоженных твердых полисахаридов протекает незначительно [16], поэтому вклад реакции (8) в общее значение выхода кетонных групп должен быть невысок.



Суммарное значение выходов карбоксильных и кетонных групп с учетом ошибки эксперимента для всех соединений лежит в пределах  $G(s)$  (табл. 1, 3, 5). Это свидетельствует о том, что основное количество групп  $>C=O-$  образуется в результате  $\beta$ -фрагментации макрорадикалов типа R<sub>4</sub>. Исключение составляет триметиловый эфир целлюлозы. Превышение суммы  $G$  (групп  $C=O$ ) +  $G$  (групп  $COOH$ ) над  $G(s)$  для него, очевидно, связано с отщеплением метильных групп. Это следует из результатов изотопного анализа облученной метилцеллюлозы, содержащей в группах  $CH_3$  атомы углерода  $^{13}C$  [17].

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что радиационно-химическая деструкция целлюлозы и ее производных осуществляется за счет реакций  $\beta$ -фрагментации радикалов со свободной валентностью, локализованной на атомах C<sub>1</sub> и C<sub>4</sub>. При этом наблюдается протекание короткоцепных процессов, скорость которых ингибируется введением в элементарное звено полимера значительного количества заместителей. Для  $\gamma$ -облученных в инертной атмосфере образцов целлюлозо-содержащих материалов наблюдается соотношение

$$G(s) = G \text{ (групп } COOH) + G \text{ (групп } C=O),$$

которое можно рассматривать как важное подтверждение предлагаемого механизма их радиационной деструкции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов Б. Г., Климентов А. С. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 12. С. 2056.
2. Никитин Н. И. // Химия древесины и целлюлозы. М.; Л., 1966. 711 с.
3. Piwonka R. // Ber. 1936. B. 69. № 8. S. 1965.
4. Козлова Ю. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МТИ им. А. Н. Косыгина, 1955. 147 с.
5. Прокофьева Н. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МТИ им. А. Н. Косыгина, 1958. 158 с.
6. Практические работы по химии древесины и целлюлозы/Под ред. Никитина В. М. М., 1965. 411 с.
7. Каверзнова Е. Д., Салова А. С. // Журн. аналит. химии. 1953. Т. 8. № 6. С. 365.
8. Бакасова З. Б., Блюмгардт И. Т., Иванов В. И. // Функциональный анализ углеводов. Фрунзе, 1971. 259 с.
9. Ершов Б. Г., Исакова О. В., Матюшкин Е. П., Самуйлова С. Д. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 2. С. 142.
10. Клейн Г. А. Осипова Н. Д. // Действие ядерных излучений и химическая прививка на волокнах. М., 1968. 218 с.
11. Султанов К., Хамидов Д. С., Азизов У. А., Агазамходжаев А. А. // Тез. докл. V Все-союз. конф. по химии и физике целлюлозы. Ташкент, 1982. С. 29.
12. Sonntag C. V. // Advances Carbohydr. Chem. Biochem. 1980. V. 37. P. 7.
13. Болгромеюк В. В. Дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1986. 141 с.
14. Ершов Б. Г., Самуйлова С. Д., Петропавловский Г. А., Васильева Г. Г. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 1. С. 102.

15. Целлюлоза и ее производные. Т. 2./Под ред. Байклз Н., Сегал М. М., 1974. 510 с.  
16. Гольдин С. И., Ивко А. А., Бондаренко Н. Р., Маркевич С. В., Шарпатый В. А. //  
Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 2. С. 389.  
17. Blouin F. A., Ott Vega J., Mares T. // Text. Res. J. 1964 V. 34. № 2. P. 153.

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем  
при Белорусском государственном  
университете им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
28.IV.1987

**MECHANISM OF RADIATION-INITIATED DEGRADATION  
OF CELLULOSE AND ITS DERIVATIVES**

Petryaev Ye. P., Boltromeyuk V. V., Kovalenko N. I., Shadyro O. I.

**S u m m a r y**

The regularities of radiation-initiated degradation and accumulation of functional groups (aldehyde, ketone, carboxyl ones) have been studied for cellulose and its derivatives taking into account the number of substituted hydroxyl groups in elementary units of macromolecules. Splitting of the glycoside bond proceeds as a result of reactions of  $\beta$ -fragmentation of radicals having a free valency localized on C<sub>1</sub> and C<sub>4</sub> atoms. The short-chain processes inhibited by introducing of the essential amount of substituents into the elementary unit of the polymer are also observed.