

УДК 541.64:543.943:547.458.81

© 1990 г. С. И. Кузина, А. И. Михайлов

ОКИСЛЕНИЕ МАКРОРАДИКАЛОВ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ И НИТРАТЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Методом ЭПР исследована реакция окисления макрорадикалов в УФ- γ -облученных хлопковой целлюлозе и нитрате целлюлозы кислородом, растворенным в этих полимерах. Степень окисления алкильных радикалов в исследованных полимерах не превышает 30%, что связано, по-видимому, с диффузионными затруднениями доступа кислорода к радикалам. Проведена оценка количества подвижного растворенного кислорода в хлопковой и древесной целлюлозе и нитрате целлюлозы ($\sim 10^{16}$ молекул O_2/g) и квантовых выходов реакции накопления свободных радикалов при низкотемпературном (77 К) фотооблучении исследуемых целлюлозных материалов.

Исследование радикальных реакций в природных полимерах приобретает интерес как для поиска путей их стабилизации, так и для процессов радиационной и УФ-модификации, прививки виниловых мономеров, управления ММР и т. п. Особенno важная роль в радикальных реакциях принадлежит кислороду, от растворимости и подвижности которого зависит степень окисления первичных радикалов и развитие процессов цепного окисления. Однако в целлюлозных материалах, как известно [1], не всегда удается непосредственно наблюдать реакцию окисления макрорадикалов по превращению спектров R^\cdot в RO_2^\cdot . Это может быть связано как с диффузионными затруднениями доступа кислорода к радикалам, так и со спецификой их химического строения (например, полиеновые или оксирадикалы).

В настоящей работе исследованы процессы накопления, термические превращения и степень окисления макрорадикалов в УФ- и γ -облученных целлюлозе и нитрате целлюлозы. Методом ЭПР оценено количество подвижного кислорода в этих полимерах.

Исследовали хлопковую целлюлозу, древесную целлюлозу со степенью полимеризации 480 (в виде пластинок толщиной 1,5 мм) и нитрат целлюлозы в виде пленок толщиной 12 мкм. Образцы облучали в атмосфере кислорода (650 мм рт. ст.) или воздуха при 77 К на γ -источнике ^{60}Co и УФ-светом (нефильтрованный свет с $\lambda \geq 236$ нм и монохроматический свет с $\lambda = 253,7; 302; 365$ и 405 нм). Интенсивность светового потока составляла $10^{15}-10^{17}$ квант/ $cm^2\cdot s$. Разогрев образцов от 77 до 300 К проводили в струе газообразного азота. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-21 при мощности СВЧ- поля $\sim 10^{-4}$ Вт. Квантовые выходы реакции накопления радикалов определяли в приближении полного поглощения активного света образцами толщиной не менее 3–4 мм (такую толщину образцов, полностью поглощающих активный свет, подбирали экспериментально). Степень окисления алкильных радикалов в общем спектре ЭПР рассчитывали по высоте низкополосового пика асимметричного синглета перекисного радикала [2].

Для оценки небольших количеств подвижного кислорода, растворенного в целлюлозных полимерах и диффундирующего из них при комнатной температуре (в условиях градиента концентрации), применяли специально разработанную методику, основанную на детектировании перекисных радикалов, окисленных вышедшим из целлюлозного полимера кислородом. Для этого в один конец кварцевой ампулы, имеющей два отростка, помещали навеску исследуемого полимера, а в другой – детектирующий полимер ПС, алкильные радикалы которого, полученные при фотолизе (~ 200 К), количественно превращаются в RO_2^\cdot в присутствии достаточного количества кислорода [2]. Охладив до 77 К конец ампулы с исследуемым полимером, всю систему тщательно (с прогреванием ПС до ~ 350 К) вакуумировали (создавая тем самым градиент концентрации O_2), после чего ПС облучали УФ-светом при 77 К, не размораживая при этом целлюлозный полимер. После записи спектра ЭПР образец

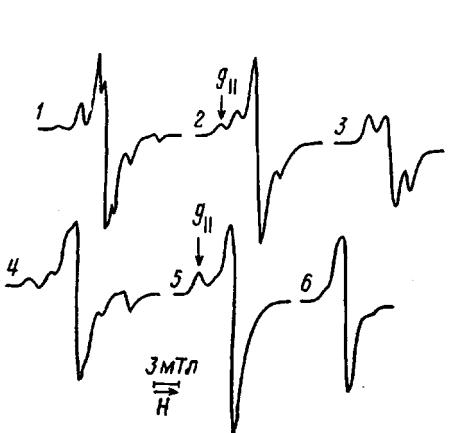


Рис. 1

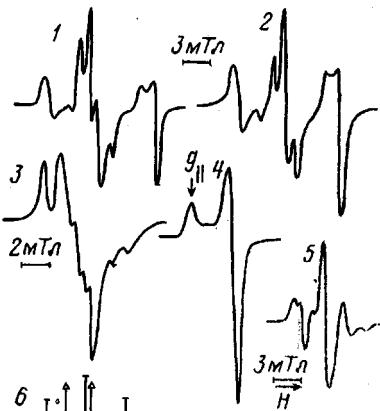


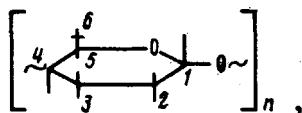
Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР хлопковой целлюлозы после γ -облучения при 77 К (1) и разогрева до 190 (2) и 300 К (3), а также после УФ-облучения при 77 К (4) и разогрева до 190 (5) и 300 К (6). Здесь и на рис. 2 знаком g_{\parallel} отмечена низкopolевая компонента асимметричного синглета RO_2^{\cdot} . Регистрация спектров при 77 К

Рис. 2. Спектры ЭПР нитрата целлюлозы после УФ-облучения при 77 К (1) и разогрева до 273 К (3), после γ -облучения при 77 К (2) и разогрева до 190 (4) и 373 К (5); 6 – теоретическая схема линий СТС полимерных радикалов в УФ-облученном нитрате целлюлозы

ПС медленно разогревали до ~200 К и снова регистрировали спектр, контролируя таким способом отсутствие в системе постороннего кислорода (при этом в спектре ЭПР должен отсутствовать сигнал от RO_2^{\cdot}). Только после разогрева образца исследуемого полимера от 77 до 300 К (или выше) наблюдалось появление сигнала перекисного радикала в спектре УФ-облученного ПС: окисление радикалов происходило за счет кислорода, выпущенного из природного полимера. По количеству RO_2^{\cdot} определяли количество подвижного кислорода в исследуемых целлюлозных материалах.

При действии жесткой и УФ-радиации на целлюлозу, содержащую в качестве основного звена глюкопиранозный цикл



образуются несколько видов радикальных состояний, которые отличаются по своим спектрам ЭПР. На рис. 1 приведены спектры γ - и УФ-облученной (при 77 К) хлопковой целлюлозы. Сложный хорошо разрешенный спектр γ -облученной (доза 5 кГр) целлюлозы (рис. 1, спектр 1) интерпретируют как суперпозицию триплета с расщеплением $\Delta H=3,0$ мТл (от радикалов дегидрогенизованных связей у атомов $C_{2,3,5}$ пиранозного цикла), дублета с $\Delta H=2,6$ мТл (радикал при разрыве связи C_1-H), дублета формильного радикала с $\Delta H=12,5$ мТл (разрыв связи C_5-C_6 с последующим дегидроксиметилированием). Малоинтенсивный синглет шириной ~1 мТл связывают с наличием остаточного лигнина, стабилизированного электроном, или с образованием ацильных радикалов [3–7].

Спектр ЭПР фотооблученной ($\lambda \geq 236$ нм) при 77 К хлопковой целлюлозы (рис. 1, спектр 4) менее четко разрешен, однако по его СТС можно выделить те же углеводные радикалы, которые характерны для γ -облученного образца, но с другим количественным соотношением в смеси. Это радикалы с триплетным ($\Delta H=3,2$ мТл) и дублетным ($\Delta H=3,5$ мТл) спектрами, формильные радикалы (дублет с $\Delta H=12,2$ мТл). В центре общего спектра имеется интенсивная синглетная линия с большей, чем для γ -облученных образцов, шириной $\Delta H=1,5$ мТл, связанная, как полагают [6], с оксирадикалами $R-O^{\cdot}$, образующимися в результате разрывов полимерной цепи при C_1 и C_4 . Последний сигнал не заметен в спектрах γ -облученной целлюлозы.

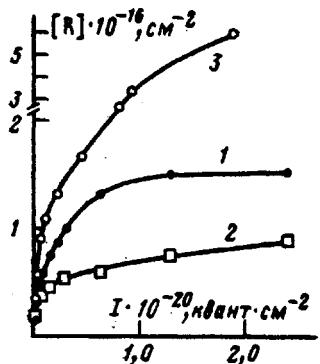


Рис. 3

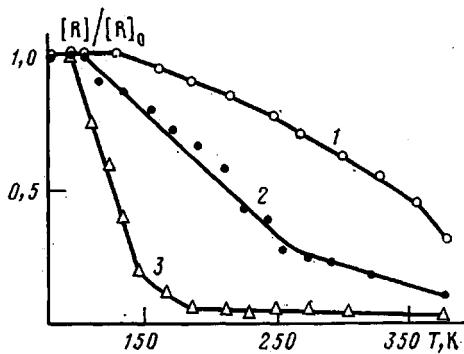


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика накопления свободных радикалов при низкотемпературном фотолизе хлопковой (1), древесной целлюлозы (2) и нитрата целлюлозы (3). Условия облучения: $\lambda \geq 236 \text{ нм}$, воздух, 77 K

Рис. 4. Изменение концентрации свободных радикалов при повышении температуры γ - (1) и УФ-облученной хлопковой целлюлозы (2) и УФ-облученного нитрата целлюлозы (3). Облучение при 77 K

При низкотемпературном (77 K) УФ- или γ -облучении нитрата целлюлозы эффективно накапливаются радикалы NO_2 , имеющие характерный анизотропный по g -фактору и СТВ триплетный спектр ЭПР (рис. 2, спектр 1). Спектры полимерных радикалов при 77 K перекрываются с центральной компонентой триплета NO_2 и могут быть выделены только после гибели радикалов NO_2 .

Кинетические кривые накопления свободных радикалов при низкотемпературном (77 K) фотолизе хлопковой и древесной целлюлозы и нитрата целлюлозы в атмосфере воздуха приведены на рис. 3. Кривые имеют вид, характерный для кинетики накопления R^{\cdot} в обычных полимерах: начальная скорость накопления выше, чем на последующем участке. По начальной (почти линейной) скорости накопления радикалов можно определить квантовый выход реакции их образования. Для этого необходимо знать количество поглощенного образцом света. Поскольку спектры оптического поглощения хлопковой и древесной целлюлозы снять невозможно, для определения количества поглощенного света полимерными образцами методом ЭПР находили границу спектра действия для реакции образования R^{\cdot} ($\lambda_{\text{р}} \approx 440 \text{ нм}$ для целлюлозы и $\lambda_{\text{р}} \approx 480 \text{ нм}$ для нитрата целлюлозы). Затем в приближении полного поглощения активного света образцами толщиной 4 мм оценили величины квантовых выходов Φ_R накопления радикалов. Толщину образцов, полностью поглощающих свет, подбирали экспериментально следующим образом: начиная с 0,5 мм толщину образцов увеличивали постепенно до 2,5–3 мм, когда скорость накопления R^{\cdot} переставала увеличиваться.

Для сравнения с результатами облучения нефильтрованным светом была проведена оценка Φ_R в хлопковой целлюлозе и нитрате целлюлозы при облучении образцов монохроматическим светом с $\lambda = 253,7; 302; 365$ и 405 нм . Для прозрачных пленок нитратцеллюлозы количество поглощенного света можно определить из спектров оптического поглощения. Глубина проникновения монохроматического света с $\lambda = 253,7 \text{ нм}$ в нитрате целлюлозы составляет $\sim 16 \text{ мкм}$ (коэффициент поглощения $\sim 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$). Следовательно, можно считать, что образцы толщиной 1 мм практически полностью поглощают свет с $\lambda = 253,7 \text{ нм}$. Величины квантовых выходов Φ_R приведены в таблице.

Из приведенных в таблице данных следует, что существует некоторая зависимость величины квантового выхода Φ_R от длины волны фотолизующего света. При действии полихроматического света с $\lambda = 236–440$ или $236–480 \text{ нм}$ квантовые выходы усредняются и для всех исследованных целлюлоз составляют $\Phi_R \approx 10^{-3}$. Для света в полосе поглощения нитрата целлюлозы ($\lambda = 253,7 \text{ нм}$), как и для хлопковой целлюлозы при $\lambda = 302 \text{ нм}$

**Квантовые выходы реакции образования свободных радикалов
в целлюлозе и нитрате целлюлозы при 77 К**

Полимер	Толщина образца, мм	λ , нм	$\Phi_R \pm 10\%$
Хлопковая целлюлоза	4	236–440	$1 \cdot 10^{-3}$
	4	253,7	$1 \cdot 10^{-3}$
	4	302	$2 \cdot 10^{-3}$
	4	365	$6 \cdot 10^{-5}$
Древесная целлюлоза	4	236–440	$1 \cdot 10^{-3}$
Нитрат целлюлозы	4	236–480	$1 \cdot 10^{-3}$
	1	253,7	$5 \cdot 10^{-3}$
	4	405	$7 \cdot 10^{-4}$

(по-видимому, максимум полосы поглощения примесных карбонильных групп или ионов металлов переменной валентности) наблюдается небольшое увеличение Φ_R . При облучении светом длиной волны, отличающейся от положения максимума поглощения, квантовые выходы заметно снижаются (возможно, из-за неполного поглощения длинноволнового света образцами толщиной 4 мм).

Термические превращения свободных радикалов, генерированных УФ-светом или γ -радиолизом при 77 К, исследовали при размораживании облученных образцов целлюлозных полимеров от 77 до 373 К. Основным направлением процесса термопревращения является необратимая гибель радикалов и их частичное окисление, причем, чтобы увеличить степень окисления R^\cdot , облучение и разогрев образцов проводили в атмосфере кислорода (давление 650 мм рт. ст.). Установлено, что сначала в области температур 170–190 К исчезают формильные радикалы в увлажненной хлопковой и древесной целлюлозе и радикалы NO_2 в нитрате целлюлозы. Гибель формильных радикалов в сухой хлопковой целлюлозе происходит при более высокой температуре ~250 К. Изменение общей концентрации свободных радикалов при разогреве облученной целлюлозы и нитрата целлюлозы приведено на рис. 4.

Во всех исследованных целлюлозах при разогреве облученных образцов выше 77 К по спектрам ЭПР выделены перекисные радикалы (асимметричный синглет с расстоянием g_{\parallel} и g_{\perp} в единицах напряженности магнитного поля ~5 мТл). Это свидетельствует о протекании реакции окисления R^\cdot . В общем спектре ЭПР облученной хлопковой целлюлозы низкополевая компонента сигнала RO_2^\cdot становится заметной при 130–150 К; при ~200 К концентрация RO_2^\cdot достигает максимального значения (рис. 1, спектры 2, 5), после чего начинается термическая гибель и при 250–270 К перекисные радикалы полностью исчезают. Максимальная степень окисления R^\cdot в целлюлозе не превышает 25 %.

В УФ- и γ -облученном нитрате целлюлозы перекисные радикалы (рис. 2–4) наблюдаются в очень узком интервале температур (170–190 К). Реакция окисления полимерных R^\cdot начинается значительно раньше (что можно наблюдать при разогреве облученного раствора нитрата целлюлозы в ацетоне), однако ниже 170 К спектр RO_2^\cdot еще открыт широким спектром NO_2^\cdot радикалов, а выше 180 К, когда исчезают NO_2^\cdot , сами перекисные радикалы уже неустойчивы. Вероятно, по этой причине и из-за неполного окисления полимерных R^\cdot (~30%) долгое время не удавалось регистрировать RO_2^\cdot непосредственно по спектрам ЭПР.

Итак, по невысокой степени окисления (20–30%) можно заключить, что окисляется только небольшая часть первичных радикалов и ни в одном из исследованных полимеров не происходит количественного превращения R^\cdot в RO_2^\cdot . Это может быть связано с неспособностью некоторых радикалов (таких, например, как RO^\cdot) присоединять кислород или с ограниченной подвижностью молекул кислорода в высокоупорядоченной матрице природных полимеров и с невозможностью O_2 подойти к радикальному центру.

Поскольку при γ - и УФ-облучении в целлюлозе при разрыве связей С—Н образуются в основном алкильные радикалы с неспаренным sp^2 -электроном на углеродных атомах (C_1-C_5), обладающие, как правило, высокой активностью и способностью к окислению, неполное окисление R^\cdot в природных полимерах можно связать с диффузионными ограничениями доступа кислорода к радикалам. По-видимому, окисляются те радикалы, что расположены в наиболее рыхлых областях полимерной матрицы. Упорядоченные (как в нитрате целлюлозы) и кристаллические (как в хлопковой целлюлозе) участки полимера недоступны для молекул O_2 и значительная часть свободных радикалов остается неокисленной, сохраняясь в облученных образцах до высоких температур (370 К). Неполное окисление R^\cdot может свидетельствовать о полихронном характере диффузионных процессов в природных полимерах, подобно тому, как это имеет место в синтетических полимерах [10].

С ограниченной подвижностью O_2 можно связать тот факт, что в γ -облученной хлопковой целлюлозе, где большая часть первичных радикалов расположена в кристаллической фазе, долгое время не удавалось зарегистрировать RO_2^\cdot . Только после пластифицирования матрицы водой (которая, как полярный реагент, сильно разрушает трехмерную сетку водородных связей, изменения молекулярную подвижность полимера [4]) и снижения дозы до $\lesssim 5$ кГр (при больших дозах интенсивная первая компонента триплета с $\Delta H=3,2$ мТл может экранировать малоинтенсивный низкополовой пик RO_2^\cdot) нам удалось выделить спектр перекисного радикала в γ -облученной хлопковой целлюлозе, впервые зарегистрировав его методом ЭПР (рис. 1, спектр 2).

По-видимому, с эффектом разрушения водородных связей и размягчения полимера можно связать результаты, полученные в работе [1], когда после замещения атомов Н в группах OH гидратцеллюзы на ацетатные группы наблюдали практически полное окисление алкильных радикалов в УФ-облученной тринитроцеллюлозе. Однако замещение Н в группах OH на полярную группу NO_2 в нитрате целлюлозы не приводит к разрыхлению полимерной матрицы и (хотя полимер является аморфным) алкильные радикалы окисляются не более чем на 30%.

Интересно отметить, что плохая окисляемость первичных радикалов характерна также для белков. Возможно, такое поведение полимеров, синтезированных природой, выработалось в процессе эволюции. Высокоупорядоченные структурные элементы, скрепленные множеством межи-внутримолекулярных водородных связей, сильно ограничивают подвижность звеньев, не пропускают свободный кислород, предохраняя биополимер в течение жизни от окислительной деструкции.

Известно, что фотохимические реакции свободных радикалов, особенно перекисных, часто являются одним из основных путей разрушения полимеров [11, 12]. В настоящей работе была проверена возможность фотопревращения под светом перекисных радикалов в хлопковой целлюлозе и нитрате целлюлозы. Для этой цели образец, содержащий RO_2^\cdot , облучали светом с различными длинами волн при 77 К. Реакцию фотопревращения контролировали по интенсивности низкополового пика сигнала RO_2^\cdot . Поглощение длинноволнового света, находящегося вне полосы спектра действия для реакции образования свободных радикалов, не вызывает никаких изменений в спектре RO_2^\cdot . При длинах волн короче граничной волны в хлопковой целлюлозе и нитрате целлюлозы начинается генерация формильных и NO_2 -радикалов соответственно и их спектры перекрываются со спектром RO_2^\cdot , что не позволяет следить за изменением последнего. Вероятно, в целлюлозных полимерах перекисные радикалы не вступают в фотохимические реакции.

Растворимость и подвижность кислорода в целлюлозной матрице оказывают значительное влияние на течение окислительных и деструктивных реакций, и с этой точки зрения данные по оценке количества подвижного кислорода, растворенного в природных полимерах, представляет интерес для многих технологических процессов переработки целлюлозных материалов (кислотно-щелочная делигнификация древесины, про-

цессы отбеливания и т. д.). Работы по исследованию диффузии кислорода в целлюлозе практически отсутствуют.

Для определения количества подвижного кислорода в целлюлозных материалах и сравнения его с количеством окисленных радикалов мы провели окисление десорбированным из хлопковой целлюлозы и нитрата целлюлозы газом алкильных радикалов ПС. При комнатной температуре из нитрата целлюлозы выделяется $\sim 1,5 \cdot 10^{16}$ г⁻¹ кислорода; это количество по порядку величины согласуется с количеством перекисных радикалов в УФ-облученном нитрате целлюлозы ($[RO_2] \approx 2 \cdot 10^{16}$ г⁻¹). Из хлопковой и древесной целлюлозы выходит $\sim 7 \cdot 10^{15}$ г⁻¹ кислорода, что меньше количества перекисных радикалов в УФ-облученных образцах ($[RO_2] \approx 5 \cdot 10^{15}$, г⁻¹). По-видимому, при окислении алкильных радикалов в целлюлозе расходуется не только внутренний, растворенный в полимере, кислород, но значительная часть O₂ поступает из газовой фазы.

После гибели перекисных радикалов в облученном нитрате целлюлозы остаются устойчивые до ~ 370 К полимерные радикалы, концентрация которых при 300 К составляет 2–5 % от общей исходной концентрации радикалов, измеренной после облучения при 77 К.

Образование полимерных радикалов при низкотемпературном фотолизе или радиолизе нитрата целлюлозы происходит одновременно с образованием радикалов NO₂, причем при фотолизе квантовые выходы образования полимерных и NO₂-радикалов практически совпадают, а при радиолизе радиационно-химический выход образования полимерных радикалов в ~ 2 раза меньше радиационно-химического выхода образования NO₂.

Интересно отметить, что спектры полимерных радикалов в УФ- и γ -облученном нитрате целлюлозы не идентичны (рис. 2, спектры 3, 5). На основании отношения интегральных интенсивностей компонент триплета (1 : 2 : 1) в γ -облученном нитрате целлюлозы (рис. 2, спектр 5), величины расщепления линий ($A_{\parallel} \approx 4,0$ мТл) и анизотропии боковых линий в работе [8] было сделано предположение, что ответственным за триплетный спектр может быть концевой радикал у углеродного атома C₁ пиранозного цикла, в котором неспаренный электрон взаимодействует с одним α - и одним β -протонами. Известно, что такие радикалы образуются при радиолизе целлюлозных молекул [7] и обладают повышенной термостабильностью [13].

Спектр ЭПР остаточных полимерных радикалов в УФ-облученном нитрате целлюлозы (рис. 2, спектр 3) интерпретирован в работе [9] как суперпозиция триплета с расщеплением $\Delta H = 3,0$ мТл и дублета ($\Delta H = -2,1$ мТл), т. е. сигналов от двух радикальных состояний целлюлозного звена, которые соответствуют локализации свободной валентности у атомов C₂, ₃, ₄ и C₁ после диссоциации связей C–H. В центре спектра заметен узкий синглет с $\Delta H = 0,6$ мТл, а некоторая асимметрия спектра может быть связана с анизотропией СТВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марголин А. Г., Македонов Ю. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 9. С. 1955.
2. Михайлов А. И., Кузина С. И., Луковников А. Ф., Гольданский В. И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 2. С. 383.
3. Ершов Б. Г., Климентов А. С. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 12. С. 2056.
4. Плотников О. В., Михайлов А. И., Раевская Э. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2528.
5. Султанов Р. А., Хамидов Д. С., Азигов У. А., Усманов Х. У. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 6.
6. Hon D. N. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 10. P. 2513.
7. Ершов Б. Г., Исакова О. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 6. С. 1276.
8. Кузина С. И., Стобун С. В., Салина А. Г., Кончуков А. В., Кузнецова Н. Я., Михайлов А. И. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 5. С. 413.
9. Кузина С. И., Стобун С. В., Салина А. Г., Кузнецов А. И., Михайлов А. И. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 1. С. 54.
10. Кузина С. И., Михайлов А. И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 6. С. 1395.
11. Кузина С. И., Михайлов А. И. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 5. С. 1150.
12. Мельников М. Я. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 136.
13. Абагян Г. В. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1984.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23.11.88.

S. I. Kuzina, A. I. Mikhailov

OXIDATION OF MACRORADICALS IN CELLULOSE
AND CELLULOSE NITRATE

Summary

Oxidation of macroradicals in UV- and γ -irradiated cotton cellulose and cellulose nitrate with oxygen dissolved in these polymers has been studied by ESR method. The degree of oxidation in these polymers does not exceed 30% apparently because of the diffusional difficulties of the oxygen access to radicals. The amount of mobile dissolved oxygen in cotton and wood cellulose and cellulose nitrate ($\sim 10^{16}$ O₂ molecules per 1 g) and quantum yields of the reaction of accumulation of free radicals under low-temperature (77 K) photoirradiation are evaluated.