

12. Wilczek L., Tymczynski R., Szewczyk P. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 55, P. 2419.
13. Zimm B. H., Kilb R. W. // J. Polymer Sci. 1959. V. 37, № 131. P. 19.
14. Simon B., Ross-Murphy // Polymer. 1978. V. 19, № 5. P. 497.
15. Несмиянов А. Н. // Методы элементоорганической химии. М., 1971. С. 722.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
28.07.89

Центр молекулярных и макромолекулярных
исследований АН ПНР

УДК 541(64+15):547.458.81

© 1990 г. К. Султанов

АЛКОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В γ -ОБЛУЧЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ – «ДАТЧИКИ» ФИЗИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРЕПАРАТА

Спектры ЭПР γ -облученных при 300 К препаратов целлюлозы обнаруживают синглет с $\Delta H_a=0,8$ мТл характерный для алcoxильного радикала, образующегося при дегидрировании $O_{(2)}-H$ -связи ангидроглюкозного звена полимера. Выявлена корреляция между интенсивностью, чувствительной к алcoxильным радикалам линии в спектрах ЭПР облученных целлюлоз, и степенью кристалличности препаратов.

В работе [1] было показано, что спектр ЭПР, полученный в результате γ -облучения целлюлозы в вакууме при 300 К, чувствителен к физической структуре препарата, в частности к степени кристалличности об разцов целлюлозы. В настоящей работе установлены причины этого явления.

Использовали препараты целлюлозы со степенью кристалличности 80, 79 и 78%, полученные из хлопкового лinta; 76%, полученный из хлопкового волокна сорта 108-Ф; 69%, полученный из хвойных пород древесины; 61, 48 и 40%, полученные аморфацией целлюлозы из хлопкового лinta путем обработки жидким аммиаком и раствором едкого натра. Образцы целлюлозы массой 20–30 мг, помещенные в кварцевые ампулы, тщательно дегазировали на высоковакуумной установке при остаточном давлении $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Облучение проводили на γ -источнике Co^{60} с мощностью дозы 2 Гр/с. Спектр ЭПР записывали на радиоспектрометре типа РЭ-1301 при 300 К. Степень кристалличности препаратов определяли методом рентгеновской дифрактометрии [2].

На рис. 1 приведены спектры ЭПР γ -облученных препаратов целлюлозы. Эти спектры отличаются друг от друга в основном положением центральных линий. Согласно данным работ [1, 3], стремление центральных линий спектра ЭПР к более симметричному расположению при снижении степени кристалличности целлюлозы связано с уменьшением интенсивности синглетного сигнала с $\Delta H_a=0,8$ мТл. При этом происходит также изменение интенсивности двух других сигналов спектра – дублета с $\Delta H_p=1,2$ мТл и триплета с $\Delta H_p=2,5$ мТл, но оно не является наглядным. Поэтому для оценки взаимосвязи физической структуры целлюлозы с ее спектром ЭПР могут быть использованы центральные линии спектра, интенсивности которых обозначены I_1 и I_2 (рис. 2). Для количественной оценки изменений I_1 и I_2 можно применить сигналы U и I_3 , как внутренний стандарт и U_{st} как внешний стандарт¹.

Анализ показал, что на I_1 налагается сигнал ЭПР от облученного кварца. Поскольку толщину кварцевых ампул строго стандартизировать

¹ В качестве внешнего стандарта использовали монокристалл парамагнитной соли $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

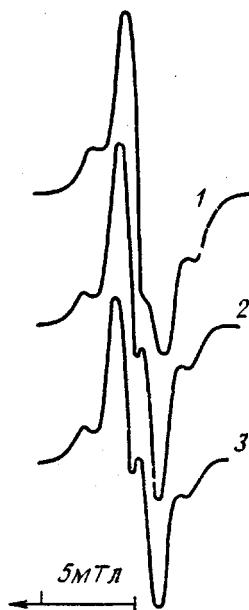


Рис. 1

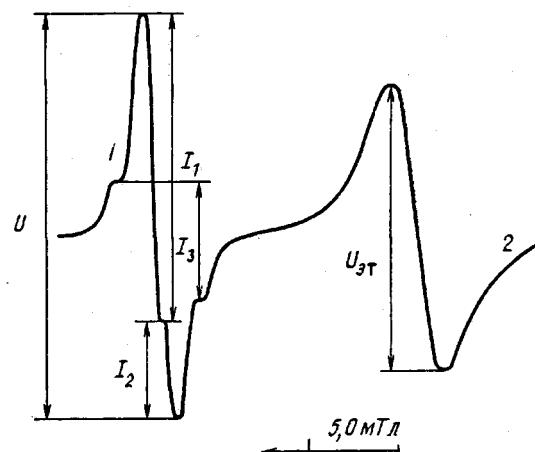


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР хлопковых целлюлоз со степенью кристалличности 80 (1), 61 (2) и 40% (3), γ -облученных при 300 К дозой 100 кГр

Рис. 2. Условные обозначения интенсивностей в спектрах ЭПР γ -облученной при 300 К хлопковой целлюлозы (1) и стандарта — монокристалла $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2). U , $U_{\text{ст}}$ — амплитуда спектра целлюлозы и стандарта соответственно; I_1 , I_2 , I_3 — интенсивности линий, отражающие наличие трех отдельных сигналов (синглета, дублета и триплета) в спектре соответственно

невозможно, то I_1 (как и U) становится зависимой от толщины используемой ампулы. По этой причине в работе использовали только величины, связанные с I_2 — I_2/I_3 и $(I_2/U_{\text{ст}}) \cdot m^2$.

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии [2], структура целлюлозы характеризуется суммой кристаллических и аморфных областей, причем $\text{СК} + \text{СА} = 100\%$, где СК — степень кристалличности, СА — степень аморфности целлюлозы.

Изучение спектров ЭПР облученных образцов целлюлозы показывает, что I_2 изменяется симбатно с СА препарата. На рис. 3 представлена зависимость I_2/I_3 и $(I_2/U_{\text{ст}}) \cdot m$ от СА препарата. Из рисунка видно, что обе эти величины могут служить мерой физической структуры целлюлозы, но $(I_2/U_{\text{ст}}) \cdot m$ предпочтительнее, чем I_2/I_3 .

Таким образом, физическую структуру целлюлозы можно оценить по данным I_2/I_3 и (или) $(I_2/U_{\text{ст}}) \cdot m$, сопоставляя их с графиком, представленным на рис. 3. В случае использования данных $(I_2/U_{\text{ст}}) \cdot m$ степень кристалличности целлюлозы можно определить по уравнению

$$\text{СК} = 112 - 2,8 \cdot \frac{I_2}{U_{\text{ст}} m}$$

поскольку, согласно рис. 3,

$$\text{СА} = 2,8 \cdot \frac{I_2}{U_{\text{ст}} m} - 12,$$

где величина 2,8 — значение тангенса угла наклона прямой, а — 12 — величина отрезка на оси ординат, отсекаемого прямой.

Синглет с $\Delta H_{\text{к}} = 0,8$ мТл в спектрах ЭПР γ -облученных препаратов

² Величина отношения $I_2/U_{\text{ст}}$ зависит от массы препарата.

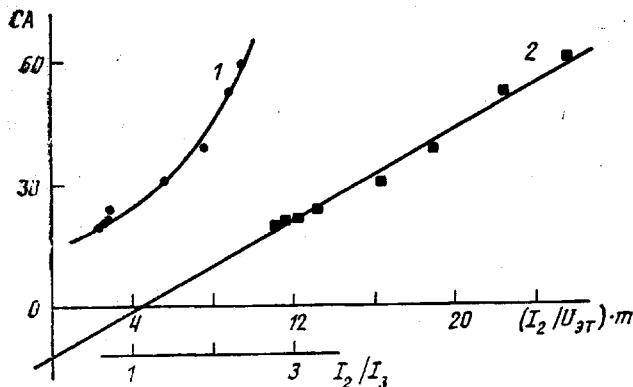


Рис. 3

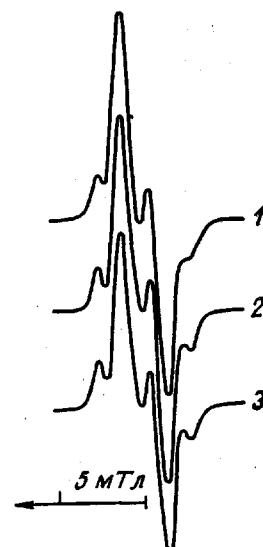


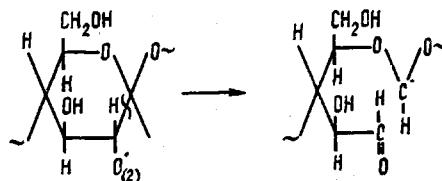
Рис. 4

Рис. 3. Связь СА с величинами I_2/I_3 (1) и $(I_2/U_{3T}) \cdot m$ (2) для препаратов целлюлозы по среднеарифметическим данным трех измерений. Доза излучения 100 кГр

Рис. 4. Спектры ЭПР хлопковых целлюлоз со степенью кристалличности 80 (1), 61 (2) и 40% (3), γ -облученных при 300 К дозой 100 кГр после 165 сут хранения

целлюлозы обусловлен алcoxильным радикалом, образующимся при дегидрировании $O_{(2)}-H$ -связи ангидроглюкозного звена [3]. Сравнение спектра ЭПР препаратов целлюлозы, облученных при 77 и 300 К, показывает, что увеличение интенсивности синглета с ростом степени кристалличности препарата характерно для температуры 300 К, но не для 77 К. Это свидетельствует об образовании алcoxильных радикалов при 77 К как в кристаллических, так и в аморфных участках целлюлозы, а при 300 К стабильными могут оставаться, видимо, те радикалы, которые были локализованы в кристаллических участках целлюлозы.

Спектры ЭПР, приведенные на рис. 4, представляют собой наложение дублета с $\Delta H_p = 1,2$ мТл и триплета с $\Delta H_p = 2,5$ мТл, т. е. в спектрах отсутствует синглет с $\Delta H_s = 0,8$ мТл. Если в начале хранения амплитуды этих спектров резко отличались (для препаратов со степенью кристалличности 80, 61 и 40% величина U/U_{3T} , рассчитанная на единицу массы целлюлозы, составляла 7,0, 8,1 и 9,0 отн. ед. соответственно), то после 165 сут хранения амплитуды спектров сравниваются (величина U/U_{3T} равна $4,0 \pm 0,1$ отн. ед.). Подобное изменение спектров ЭПР возможно только тогда, когда происходит превращение алcoxильных радикалов в радикалы с дублетным сигналом с $\Delta H_p = 1,2$ мТл, которое представляется нам в виде



В радикале $RO^{\cdot}_{(2)}$ связь $C_{(1)}-C_{(2)}$ ослаблена за счет оттягивания электронной плотности при $C_{(1)}$ и $C_{(2)}$ соответствующими атомами кислорода, вследствие чего эта связь может легко распадаться.

Естественно, что это превращение имеет место и в ходе облучения препаратов целлюлозы при 300 К. Оно протекает в первую очередь в аморфных участках целлюлозы, поскольку для разрыва связей С—С в макромолекулах необходимо наличие свободного объема [4]. Следовательно, различная скорость превращения алcoxильного радикала в зависимости от его местоположения приводит к различию наблюдаемых спектров ЭПР целлюлоз с разной степенью кристалличности.

Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что алcoxильные радикалы в γ -облученной при 300 К целлюлозе стабилизируются в кристаллических участках препарата и поэтому они являются своеобразными «датчиками» физической структуры целлюлозы.

Взаимосвязь между физической структурой целлюлозы и ее спектром ЭПР наблюдается в широком интервале доз излучения, например при дозах ≥ 10 кГр.

Установленная зависимость между физической структурой препаратов целлюлозы и их спектром ЭПР представляет интерес в плане выявления возможностей метода ЭПР, и она дополняет арсенал имеющихся физико-химических методов анализа целлюлозы [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Султанов К., Хамидов Д. С., Азизов У. А., Усманов Х. У. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 6.
2. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. 94 с.
3. Султанов К., Азизов У. А. // Узб. хим. журн. 1988. № 3. С. 16.
4. Миличук В. К., Клиншонг Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. 263 с.
5. Целлюлоза и ее производные. Т. 1, 2/Под ред. Байклза Н. и Сегала Л. М., 1974.

Среднеазиатский научно-исследовательский
и проектно-конструкторский институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию
08.08.89

УДК 541(515+64):542.958

© 1990 г. Е. В. Довбий, А. Н. Баращ, Т. Ф. Костина,
А. Т. Калашник, М. П. Зверев

ОБРАЗОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ГИДРАЗИДИРОВАНИИ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА

Показано, что реакции гидразидирования сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и итаконовой кислотой при получении волокнистых хемосорбентов сопровождаются накоплением свободных радикалов. Рассматривается возможный механизм образования свободных радикалов. Установлено, что в сополимере удерживаются спиновые зонды в количестве $6 \cdot 10^{18}$ спин/г за счет стерических ограничений, создаваемых при реакциях гидразидирования между и внутримолекулярными связями. Наблюдается корреляция между количеством накапленных свободных радикалов и количеством удержанных спиновых зондов в реакциях гидразидирования сополимера.

При получении волокнистых хемосорбентов используют реакцию гидразидирования сополимеров акрилонитрила [1]. Было установлено, что процесс гидразидирования сопровождается накоплением стабильных свободных радикалов [2]. Образующиеся свободные радикалы могут быть использованы для модификации свойств хемосорбционных волокон и для введения в полимерную цепь различных функциональных групп.

В настоящей работе рассматривается возможный механизм образования свободных радикалов при реакциях гидразидирования и изучаются