

УДК 541.15 + 541.64 + 661.728

## РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Ершов Б. Г., Климентов А. С.*

Рассмотрены радиационно-химические превращения целлюлозы и влияние различных факторов на эффективность этого процесса. Отмечено существенное влияние ионизирующей радиации на структурно-морфологическое состояние полимера; обсуждена природа первичных ионно-радикальных продуктов радиолиза, дано количественное описание процесса радиационной деструкции целлюлозы. Обсужден механизм радиационно-химических превращений целлюлозы — перспективного метода переработки целлюлозосодержащего сырья для получения ценных продуктов.

Библиография — 131 ссылка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2056
II. Влияние облучения на структуру целлюлозы . . . . .	2057
III. Радикальные продукты радиолиза целлюлозы . . . . .	2060
IV. Радиационно-химическая деструкция целлюлозы . . . . .	2063
V. Химические превращения в облученной целлюлозе . . . . .	2067
VI. Механизм радиационно-химических превращений целлюлозы . . . . .	2073

## I. ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза принадлежит к числу самых распространенных природных полимеров, являясь основной составной частью растительных материалов. Поэтому исследования в области радиационной химии этого соединения имеют важное теоретическое и практическое значение. Использование проникающей ионизирующей радиации может коренным образом изменить технологию переработки растительного сырья благодаря тому, что она существенно облегчает перевод углеводного комплекса в растворимое состояние или повышает его доступность при других способах его переработки, например, при ферментативном гидролизе.

Использование излучений, имеющих высокую проникающую способность ( $\gamma$ - и рентгеновские лучи, ускоренные электроны), позволяет осуществлять химические превращения в объеме вещества, что, в частности, находит широкое практическое применение как метод модификации полимеров [1—5]. Следует также отметить, что не все реакции, протекающие при действии излучения на вещества, являются специфичными для радиационной химии. Многие из них, по-видимому, имеют место также при действии света, при электрическом разряде, кавитационных процессах и т. д. Поэтому изучение радиационно-химических реакций важно и для установления механизма химических реакций, происходящих при других способах их инициирования.

Вопросу влияния проникающей ионизирующей радиации на целлюлозу и целлюлозосодержащие материалы уделялось и уделяется значительное внимание. Это вызвано рядом причин, среди которых в первую очередь отметим следующие. Физические и химические свойства целлюлозных волокон могут быть направленно изменены путем радиационной прививки на них разнообразных полимеров [6, 7]. С помощью проникающей радиации осуществляется эффективная стерилизация целлюлозосодержащих материалов медицинского назначения и консервирование пищевых и кормовых продуктов [8—10]. Облучение используется для ускорения и оптимизации процессов термохимической и ферментативной переработки древесины [11—17], целлюлозы [18—20] и целлюлозосодержащих отходов [21—23], для модификации физико-механических свойств древесины и создания на ее основе новых материалов.

[24—26], для интенсификации получения дрожжей [27—31] и целлюлозно-бумажного производства [32—35]. Наконец, ионизирующее излучение может найти применение в технологии переработки некормовых растительных материалов (в первую очередь отходов лесоперерабатывающей промышленности и сельского хозяйства) с целью получения на их основе кормовых и пищевых продуктов [21, 36—38].

Систематический анализ данных по вопросам радиационной химии целлюлозы проведен в последний раз в 70-е годы [39]. В настоящем обзоре систематизированы экспериментальные данные, полученные в последующие годы, обсуждено влияние радиации на свойства целлюлозы и рассмотрены основные пути радиационно-химических превращений этого важнейшего природного полимера. Поскольку конечные продукты радиационно-химических превращений целлюлозы детально не исследовались вследствие принципиальных трудностей химического анализа длинных полимерных фрагментов, для обсуждения возможных механизмов превращений будут привлечены имеющиеся данные о радиолизе некоторых простых углеводов и олигосахаридов, которые можно (в определенном смысле) рассматривать как соединения, модельные по отношению к целлюлозе.

## II. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В целлюлозе каждое мономерное звено имеет три гидроксильных группы, которые участвуют в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей. Наличие разветвленной системы водородных связей в значительной мере определяет физико-химические и механические свойства полимера.

Целлюлоза принадлежит к числу полимеров, кристаллографические характеристики которого на протяжении нескольких десятков лет изучались наиболее интенсивно. Тем не менее, вопрос о фазовом состоянии целлюлозы продолжает оставаться дискуссионным. Еще в 30-х годах Кагин [40] сформулировал представление об аморфном состоянии целлюлозы как термодинамически устойчивом и единственно возможном. Позднее [41] он указал и на основные признаки, подтверждающие такую точку зрения. Однако в настоящее время более общепринятым является подход, рассматривающий целлюлозу как объект кристаллической структуры с примесями аморфной фазы. Существуют различные модели кристаллографических решеток целлюлозы и теории кристалличности этого полимера. В частности, установлены четыре типа структурных модификаций целлюлозы, из числа которых природная определяется как целлюлоза I.

Подробное изложение вопроса структурного состояния целлюлозы содержится в монографиях [42—44]. Предполагается, что целлюлоза включает совокупность небольших кристаллитов, составленных из микрофибрилл, которые окружены участками аморфной и поликристаллической фаз [45, 46]. Размеры и ориентация кристаллитов и само соотношение фаз определяются природой и характером предварительной обработки материала. Длина полимерных цепей заметно превышает размеры кристаллитов, и макромолекулы, таким образом, включены в чередующиеся участки кристаллической и аморфной структур.

Сложная аморфно-кристаллическая система может быть охарактеризована по степени кристалличности и степени ориентации. Кристаллическая фаза имеет более плотную упаковку; вследствие этого скорости гидролитического расщепления существенно различаются для указанных фаз. Применение различных методов определения степени кристалличности целлюлозы приводит, как правило, к неодинаковым результатам. Это вызвано тем, что применяемые методы позволяют изучать различные аспекты и проявления структурного состояния. Например, рентгеноструктурный метод характеризует степень упорядоченности полимера, а методы химического взаимодействия определяют доступность его участков по отношению к реакциям, т. е. лишь качественно характери-

зуют его структуру. Тем не менее, предполагается [42—46], что хлопковая целлюлоза состоит на  $\sim 65$ — $75\%$  из кристаллической и на  $\sim 25$ — $35\%$  из аморфной фракций.

Однако разнообразное проявление структурно-чувствительных свойств различных участков целлюлозы является недостаточным для их отнесения к аморфной или кристаллической фазам. По-видимому, правильнее говорить о существовании в целлюлозе областей с различным соотношением внутри- и межмолекулярной упорядоченности [47]. С этих позиций целлюлоза рассматривается как однофазная система, в которой, если и существует аморфная фаза, то ее содержание не превышает  $\sim 5\%$  [48—50]. В соответствии с указанной гипотезой в целлюлозе имеются несовершенные участки, и ее структура может рассматриваться как «жидкокристаллическая» или «паракристаллическая» [48—50]. Неопределенность, сохраняющаяся в интерпретации структурного состояния исходной целлюлозы, затрудняет объяснение данных, получаемых после воздействия на нее ионизирующей радиации.

Установлено [51], что структура и интенсивность инфракрасных спектров поглощения целлюлозы в процессе ее облучения сохраняется до поглощенной дозы  $\sim 100$  кГр, из чего был сделан вывод о сохранении ее структуры в этих условиях. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, фазовое состояние целлюлозы [52, 53] и хлопкового линта [54] не изменяется при существенно больших дозах.

Метод ИК-спектроскопии наиболее удобен для изучения структуры целлюлозы в том случае, если фазовые изменения не сопровождаются существенным изменением химического состояния. Однако в случае радиационной обработки процессом, оказывающим преобладающее влияние на изменение ИК-спектров, является химическое превращение целлюлозы — образование карбонильных и карбоксильных групп, дегидрирование и дегидратация. С точки зрения изучения влияния радиации на структуру целлюлозы особый интерес представляет интенсивная полоса поглощения в области  $3600$ — $3000\text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями группы  $\text{OH}$ . Она может быть использована для характеристики перераспределения  $\text{OH}$ -групп по прочностям водородных связей. Установлено [53], что при повышении поглощенной дозы максимум полосы поглощения  $\text{OH}$ -групп в ИК-спектре целлюлозы смещается с  $3400$  до  $3440\text{ см}^{-1}$ , а также происходит изменение формы полосы. В табл. 1 приведены значения  $\nu_{\text{OH}}$ , а также индекс симметрии полосы  $a/b$  — отношение правой и левой частей полуширины полосы поглощения  $\text{OH}$ -групп. Наблюдаемые изменения показывают, что по мере облучения происходит распад упорядоченной системы межмолекулярных водородных связей, в результате чего гидроксильные группы включаются в менее прочные водородные связи [55]. При этом распределение  $\text{OH}$ -групп по прочностям связей становится статистически менее равномерным (значение  $a/b$  меняется от 0,72 до 0,58). В процессе облучения целлюлозы возникают карбонильные и карбоксильные группы. Интенсивность соответствующих полос в ИК-спектрах (полосы при  $1740\text{ см}^{-1}$  для  $\text{CO}$  и  $3400\text{ см}^{-1}$  для  $\text{COOH}$ ) возрастает с увеличением поглощенной дозы, а изменение их отношения ( $D_{1740}/D_{3400}$ ) указывает на преобладающее накопление карбонильных групп (табл. 1).

Изменения структуры целлюлозы, вызванные действием  $\gamma$ -облучения, помимо ИК-спектроскопии были охарактеризованы с помощью методов рентгенодифрактометрии [52, 53]. Показано, что вплоть до поглощенных доз 480—1180 кГр структура целлюлозы (если судить по постоянству значений индексов кристалличности, определяемых согласно [56]) практически не меняется [52]. При поглощенных дозах выше 2000 кГр индекс кристалличности заметно уменьшается (табл. 2), и при дозе 9400 кГр, согласно данным рентгеноструктурного анализа, целлюлоза может быть охарактеризована как имеющая аморфную структуру.

В процессе  $\gamma$ -облучения происходит деструкция целлюлозы, проявляющаяся в уменьшении степени ее полимеризации. Изменения в степени полимеризации целлюлозы и ее растворимости происходят существенно

ТАБЛИЦА 1

Характеристика изменений в ИК-спектрах  $\gamma$ -облученной  
в вакууме хлопковой целлюлозы [53]

Доза, кГр	$\nu$ , см $^{-1}$	$a/b$	$D_{1740}/D_{2900}$
0	3400	0,72	0
480	3410	0,67	0,4
2560	3420	0,65	1,1
9400	3440	0,58	3,7

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические свойства  $\gamma$ -облученной хлопковой целлюлозы [53]

Доза, кГр	$\beta$ , %	$\overline{СП}_v$	$c_p$ , %	$\overline{СП}'_v$	$\beta'$ , %
0	73	911	10,3	205	78
5	73	575	10,9	189	78
10	73	505	11,3	159	78
32	73	269	11,9	139	78
170	73	94	17,0	80	78
480	73	49	21,2	48	76
680	—	40	22,0	28	73
800	—	32	27,8	10	72
1680	69	14	43,7	5	68
2560	63	8—9	100	—	—
9400	0	4—5	100	—	—

Обозначения:  $\beta$  — индекс кристалличности исходной целлюлозы, а  $\overline{СП}_v$  — ее средневязкостная степень полимеризации,  $c_p$  — количество растворимой фракции при этанолизе целлюлозы (% от массы исходного образца).  $\overline{СП}'_v$  — средневязкостная степень полимеризации нерастворившегося остатка и  $\beta'$  — его индекс кристалличности.

более эффективно (см. табл. 2), чем изменения в структуре, наблюдаемые в рентгенодифрактограммах. Здесь мы, по-видимому, сталкиваемся с ситуацией, когда метод экспериментального определения степени упорядоченности вещества практически позволяет оценить лишь некоторую частную его характеристику. Так, метод дифракции рентгеновских лучей указывает на наличие высокоупорядоченной структуры целлюлозы вплоть до больших поглощенных доз. В то же время химические методы анализа структуры целлюлозы, в значительной степени характеризующие доступность участков ее молекулы к реакциям и распаду системы межмолекулярных водородных связей, свидетельствует о возникновении при  $\gamma$ -облучении неупорядоченных, дефектных областей. Однако здесь нет никаких противоречий. Рентгенографические методы показывают, что в рассматриваемом диапазоне доз сохраняется структура первичных кристаллов и суммарная степень кристалличности целлюлозы. Повышение же способности  $\gamma$ -облученной целлюлозы к растворению связано с существенным снижением степени ее полимеризации, а также с образованием в ней активных химических групп — карбонильных и карбоксильных, благоприятствующих переходу макромолекул в растворенное состояние. Действительно, показано [57], что при контакте облученной целлюлозы с водой в раствор переходят преимущественно продукты с кислотными и альдегидными группами, и общая экстрагируемость возрастает с увеличением поглощенной дозы.

В работе [58] изменение степени упорядоченности структуры целлюлозы в процессе облучения было охарактеризовано с помощью метода ИК-спектроскопии. В качестве параметра упорядоченности ( $\phi$ ) (в цитируемой работе используется термин «индекс паракристаллической регулярности») регистрируется отношение интенсивностей полос поглощения при 1370 и 890 см $^{-1}$ . Установлено, что параметр  $\phi$  почти строго экспоненциально уменьшается с ростом поглощенной дозы, и при дозе

~2400 кГр он снижается в  $e$  раз. По-видимому, метод ИК-спектроскопии определяет степень упорядоченности самих макромолекул целлюлозы, и он в большей мере, чем рентгенографические методы, коррелирует с химическими методами оценки ее структурного состояния. Подобный характер снижения степени упорядоченности структуры целлюлозы с увеличением поглощенной дозы согласуется с уменьшением степени ее кристалличности, определенной в работе [59].

Следует отметить, что при  $\gamma$ -облучении хлопковых волокон уже при поглощенной дозе ~10 кГр методом сканирующей электронной микроскопии однозначно фиксируются нарушения их морфологической структуры [58]. При этом возникают, а затем существенно удлиняются и углубляются с увеличением поглощенной дозы трещины, имеющие параллельную с осью скручивания волокна направленность. Этот процесс, по-видимому, обусловлен разрывом межмолекулярных связей в фибрillах и ослаблением поверхностных взаимодействий между ними. Некоторые вопросы морфологии облученных целлюлозных материалов рассмотрены в [34]. Результатом физико-химических процессов, происходящих при воздействии радиации на хлопковые волокна, является заметное снижение их механической прочности [58, 59].

Таким образом, при действии ионизирующей радиации в целлюлозе уменьшается степень внутри- и межмолекулярной упорядоченности, что связано с нарушением системы межмолекулярных водородных связей и с химическими превращениями полимера.

### III. РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОДУКТЫ РАДИОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

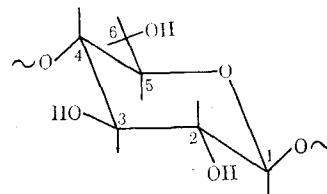
Радикалы, возникающие при радиолизе целлюлозы, неоднократно исследовались методом ЭПР [39, 60, 70]. Тем не менее, до недавнего времени отсутствовала единая точка зрения на их природу. Это было вызвано тем, что исследования проводились в различных условиях (температура облучения, степень влажности целлюлозы, поглощенные дозы и т. д.) и при интерпретации спектров ЭПР не учитывалась реальная конформация мономерного фрагмента полимера. Это привело к тому, что спектр ЭПР  $\gamma$ -облученной целлюлозы в разных работах рассматривался, например, как состоящий из триплета и квинкета [39] или квадруплета и синглета [69].

В работах [71, 74] были изучены радикалы в  $\gamma$ -облученной целлюлозе, а также кинетика их накопления и термических превращений. Использовались очищенная и высушенная в течение длительного времени при 313 К (в присутствии  $P_2O_5$ ) и при 378 К природная хлопковая целлюлоза, а также увлажненная, содержащая две весовые части воды. Кроме того, были изучены гидратцеллюлоза (технический целлофан) и холоцеллюлоза. В первую очередь представляют интерес данные о радикалах, полученных при облучении целлюлозы при низкой температуре (77 К). Можно предполагать, что в этих условиях стабилизируются первичные ионно-радикальные продукты, последующие химические превращения которых определяют всю совокупность изменений физико-химического состояния целлюлозы. Было найдено [71, 72], что облученные при 77 К образцы природной и регенерированной целлюлозы приобретают голубоватую окраску, что характерно в случае захвата электронов межмолекулярными ловушками в полярных веществах [73—75]. Окраска быстро исчезает при действии видимого света или при нагревании образца до ~173 К. Происходящие при этом изменения спектра ЭПР указывают на исчезновение обусловленного захваченным электроном узкого синглета при  $g$ -факторе, равном значению для свободного электрона. Максимум оптического поглощения захваченного электрона ( $e_{\text{захв}}$ ) в гидратцеллюлозе находится при  $540 \pm 20$  нм, а полуширина полосы поглощения равна  $1,3 \pm 0,1$  эВ, что близко к характеристикам оптических спектров  $e_{\text{захв}}$  в стеклообразных многоатомных спиртах [75—78], концентрированных водных растворах углеводов [79, 80]. В данном случае, по-видимому, стабилизация осуществляется в микрофазе воды в целлюлозе, имеющей стеклообразную структуру, а также в аморфных

участках целлюлозы в электростатическом поле ориентированных OH-групп. Отметим, что выход этой частицы существенно меньше выхода других радикалов.

Спектры ЭПР природной и гидратцеллюлозы практически одинаковы и представляют собой (помимо сигнала  $e_{\text{зах}}$ ) наложение триплета (соотношение компонент близко к 1:2:1, расщепление между ними составляет  $2,6 \pm 0,1$  мТ), дублета (расщепление  $3,0 \pm 0,2$  мТ) и малоинтенсивного синглета.

Макромолекула целлюлозы включает повторяющиеся звенья *D*-глюкозы, соединенные 1,4- $\beta$ -глюкозидными связями:



Пространственная структура звена *D*-глюкозы в макромолекуле характеризуется пиранозным циклом с аксиально расположеными атомами водорода. На основании анализа констант расщепления можно сделать вывод о том, что сигналы с дублетной и триплетной СТС обусловлены радикалами с пиранозным циклом, образовавшимся в результате разрыва C—H-связей в положениях 1, 2, 3 или 4. Это следует из того, что не наблюдается сигналов с константами расщепления 1,7—1,9 мТ, характерных для радикалов с  $\alpha$ -протонами [81—83]. Значения расщеплений в 2,5—3,0 мТ свойственны углеводным радикалам с аксиальными  $\beta$ -протонами [84—87]. В результате отрыва водорода атом углерода изменяет свою гибридизацию с  $sp^3$  на  $sp^2$ , а неспаренный электрон переходит на 2  $p_z$ -орбиталь; в таком положении он будет эффективно взаимодействовать с аксиальными  $\beta$ -атомами водорода. Дублетный сигнал может быть отнесен только к радикалу, образовавшемуся в результате разрыва C—H-связи в положении 1. Триплетный сигнал может быть в принципе обусловлен любым из радикалов, возникших в результате разрыва C—H-связи в положениях 2, 3 или 4; он также может представлять собой суперпозицию мало отличающихся друг от друга сигналов ЭПР полученных таким образом трех радикалов. Однако наиболее вероятным местом локализации энергии возбуждения представляется атом C(4). Такой вывод согласуется с тем, что рвутся C—H-связи в положениях 1 и 4, которые наиболее ослаблены за счет оттягивания электронов на 1,4- $\beta$ -глюкозидные связи и циклический атом кислорода. Сходная интерпретация была предложена для спектров ЭПР, полученных при сенсибилизированном фотолизе [88] и радиолизе [89] целлюлозы.

Появление синглетного сигнала, по-видимому, можно связывать с наличием в целлюлозе остаточного лигнина. Действительно, в спектрах ЭПР  $\gamma$ -облученной при 77 К холоцеллюлозы и древесины интенсивность этого сигнала заметно увеличивается [71]. В отличие от целлюлозы, в этих объектах содержатся значительные количества лигнина (особенно в древесине). Для  $\gamma$ -облученного при 77 К лигнина обнаружен узкий симметричный синглет с шириной линии  $1,0 \pm 0,1$  мТ, совпадающий с наблюдаемым для целлюлозы и древесины [72]. Это может указывать на то, что синглетный сигнал в спектре облученной целлюлозы обусловлен радикалом «лигнинного» типа. Значения выходов радикалов, рассчитанные на линейном участке накопления ( $G$ ) составляют 3,4 и 1,6 радикалов на 100 эВ для  $\gamma$ -облучения образцов при 77 и 300 К соответственно [71]. Кинетика накопления радикалов хорошо описывается уравнением:

$$[R] = [R]_{\text{пп}} (1 - e^{-K_r \cdot D})$$

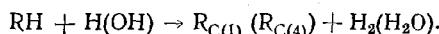
где предельная концентрация радикалов  $[R]_{\text{пп}} = G/K_r$  ( $K_r$  — константа радиационной гибели радикалов), а поглощенная доза  $D = It$  ( $I$  — мощность дозы,  $t$  — время облучения). Рассчитанные по этому уравнению на

основании данных работы [71] значения  $K_r = 7,7 \cdot 10^{-3}$  кГр<sup>-1</sup>, оказываются в пределах ошибок эксперимента одинаковыми для  $\gamma$ -облучения при 77 и 300 К, что, по-видимому, свидетельствует об одинаковом механизме уничтожения радикалов излучением при этих температурах. Такая величина  $K_r$  характерна для соединений с насыщенными связями [90] и указывает на отсутствие в целлюлозе эффективной миграции возбуждения.

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, недостаточна для того, чтобы подавить эффективно протекающий процесс рекомбинации ионных пар «электрон — дырка», связанных кулоновским взаимодействием. Возникающие в результате рекомбинации возбуждения локализуются, что приводит к разрыву С—Н-связей в ослабленных положениях 1 и 4 (при этом образуются радикалы  $R_{C(1)}$  и  $R_{C(4)}$  соответственно):



Атомы водорода дегидрируют элементарные мономерные звенья целлюлозы также в положениях 1 и 4. Отметим еще один важный факт. В сильно увлажненной целлюлозе при  $\gamma$ -облучении при 77 К стабилизируются радикалы OH, которые при повышении температуры исчезают, преимущественно отрывая атом водорода в углеводном фрагменте в положениях 1 и 4 [71—72]. Следовательно, место атаки радикала совпадает с местом разрыва С—Н-связей при прямом действии излучения на целлюлозу:



Данные по изучению спектров ЭПР целлюлозы,  $\gamma$ -облученной при комнатной температуре, весьма многочисленны и достаточно противоречивы. Так, сообщалось [65], что спектр представляет наложение синглета и триплета. В [63, 64, 67] указывалось, что спектры ЭПР высущенной целлюлозы I и II после  $\gamma$ -облучения весьма сходны и представляют собой плохо разрешенные триплеты. Спектры ЭПР, возникающие после контакта сухих образцов с водой, и спектры образцов, содержащих остаточную влагу, состоят из трех компонентов в случае целлюлозы I и из пяти линий в случае целлюлозы II. Содержащий пять компонент спектр ЭПР зарегистрирован в работе [60]. При определенных условиях предварительной обработки целлюлозы и в отсутствие кислорода обнаруживаются сигналы с дублетной структурой [67, 68].

Авторы настоящего обзора установили [71, 72], что спектры ЭПР слабо увлажненной хлопковой целлюлозы и гидратцеллюлозы  $\gamma$ -облученных при 77 К и затем нагретых до 300 К, а также  $\gamma$ -облученных непосредственно при 300 К, практически идентичны и представляют собой триплет с расщеплением между компонентами  $\sim 2,8$  мТ. При последующем нагревании образцов общая концентрация радикалов уменьшается, структура спектра ЭПР изменяется и есть основания полагать, что он представляет собой наложение сигналов ЭПР от нескольких радикалов (синглет, дублет и триплет). При 330 К в спектре ЭПР преобладает дублетный сигнал с расщеплением меньше 1,5 мТ.

По-видимому, отмеченные различия в структуре спектров ЭПР, наблюдавшихся в  $\gamma$ -облученной при комнатной температуре целлюлозе, вызваны существенным влиянием структуры целлюлозы, степени ее увлажненности и других факторов, неучтенных при подготовке образцов целлюлозы и действующих на термическую стабильность радикалов. Это приводит к тому, что при одной и той же температуре (комнатной) в образцах различной природы стабилизируются несколько типов радикалов, но с разным соотношением концентраций, что существенно изменяет вид спектров ЭПР.

Действительно, при изучении термической устойчивости макрорадикалов целлюлозы было отмечено [39, 61—64, 69, 89] заметное ускорение

их гибели или превращений в присутствии воды, водных растворов щелочи и кислот, аммиака и т. д. В тщательно высушенной целлюлозе температура интенсивной гибели, соответствующая снижению исходной концентрации радикалов вдвое, приходится на  $\sim 370$  К, а в присутствии 2, 7, 11 и 24 масс.-% воды она смещается к 310, 260 и 210 К, соответственно [89]. Такое влияние объясняется пластифицирующим действием воды на целлюлозу, приводящим к возрастанию молекулярной подвижности в полимере. Гибель радикалов при этом лимитируется подвижностью макроцепей в целлюлозе, а сама природа радикалов существенного влияния на скорость гибели, по-видимому, не оказывает. Отмечено также [89], что термостабильность части  $\sim 15\%$  макрорадикалов не зависит от содержания воды, что, по-видимому объясняется их локализацией в кристаллических областях, недоступных для воды.

Для процесса гибели макрорадикалов характерно явление кинетической остановки, заключающейся в достижении при данной температуре концентрации частиц, которая при ограниченном времени наблюдения может рассматриваться как «стационарная». Таким образом, гибель радикалов происходит как бы «ступеньками». Такая полихроматическая кинетика обусловлена физической неоднородностью полимерной матрицы, вследствие чего в ней осуществляется совокупность химически идентичных процессов с различными значениями констант скорости лимитирующей стадии, т. е. существует распределение констант скорости по энергиям активации (от  $E_{\min}$  до  $E_{\max}$ ). Анализ полученных данных позволил установить [89], что для высушенной целлюлозы предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса составляет  $\sim 10^{-5}$  см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>,  $E_{\min}=96\pm 8$  кДж/моль и  $E_{\max}=155\pm 12$  кДж/моль. Для образцов, содержащих  $\sim 50\%$  воды, предэкспоненциальный множитель снижается до  $\sim 10^{-13}$  см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>, а  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  равны  $29\pm 2$  и  $46\pm 2$  кДж/моль соответственно [89]. Следует обратить внимание на возможность существования для целлюлозы компенсационного эффекта, заключающегося в снижении энергии активации процесса с увеличением температуры [91]. Это обстоятельство приведет к уменьшению полученных значений энергий активации гибели радикалов.

При пластификации целлюлозы водой диффузионная подвижность макрорадикалов увеличивается на несколько порядков. Элементарный акт их диффузии включает, по-видимому, перемещение пиранозного звена, на котором локализовано радикальное состояние, относительно других звеньев полимера. При этом если в сухой целлюлозе каждое звено связано тремя водородными связями со своими соседями, то внедрение воды приводит к их разрыву и, следовательно, к ослаблению прочности его связи с макромолекулами полимера. В этом, собственно, и заключается пластифицирующее действие воды или других низкомолекулярных веществ по отношению к целлюлозе.

Полученные экспериментальные данные по исследованию спектра ЭПР показывают, что при  $\gamma$ -облучении целлюлозы разрывы связей С—ОН, С—С или С—О—С не происходят в заметной степени. Вторичные реакции радикалов, полученных при разрыве С—Н-связей в положениях 1 и 4, приводят к разрыву или нарушениям молекулярной структуры целлюлозы.

#### IV. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

При облучении полимеров происходят два противоположных процесса: сшивание полимерных цепей, приводящее к увеличению средней молекулярной массы  $\bar{M}$ , а также их деструкция, ведущая к уменьшению значения  $\bar{M}$  [1–5]. Указанные процессы чаще всего происходят одновременно, и в зависимости от того, какой из них преобладает, полимеры относят к группам сшивающихся или деструктирующих. Целлюлоза бесспорно принадлежит к последним; деструкция является основным результатом действия ионизирующей радиации на целлюлозу [7, 11, 17, 19, 51, 53, 92–103].

## 1. Деструкция полимера по закону случая

Поскольку радиационно-химические процессы разрыва и сшивания полимерных цепей происходят по закону случая, то для описания изменений в распределении молекулярных масс макромолекул применяются статистические методы. Подробно вопрос о статистических закономерностях процессов сшивания и деструкции, имеющих место при действии ионизирующего излучения, обсужден в монографиях [1, 3, 5]. Если исходный полимер имеет распределение по степени полимеризации, близкое к наиболее вероятному, то в процессе беспорядочной деструкции степень полимеризации будет уменьшаться, но при этом будет сохраняться наиболее вероятное распределение. Для этого случая справедливо следующее уравнение:

$$\overline{C\Pi}_n / \overline{C\Pi}_n^0 = \overline{C\Pi}_w / \overline{C\Pi}_w^0 = 1 / (1 + s) \quad (1)$$

где  $\overline{C\Pi}_n$  и  $\overline{C\Pi}_w$  — среднечисленная и среднемассовая степени полимеризации,  $\overline{C\Pi}_n^0$  и  $\overline{C\Pi}_w^0$  обозначают соответственно исходные степени полимеризации, а  $s$  — число разрывов, приходящихся на исходную молекулу полимера. В случае наиболее вероятного распределения  $\overline{C\Pi}_w = 2\overline{C\Pi}_n$ .

Система с более широким исходным распределением полимера по степени полимеризации, чем наиболее вероятное, показывает некоторое отклонение от зависимости (1). Однако следует подчеркнуть, что достижение наиболее вероятного распределения в реальных случаях достигается на начальном интервале поглощенных доз, используемых для анализа зависимости степени полимеризации от числа разрывов (т. е. от поглощенной дозы) по формуле (1). Число разрывов связей  $s$  для молекулы со степенью полимеризации  $\overline{C\Pi}_n$  определяется по уравнению:

$$s = \frac{D \cdot \overline{C\Pi}_n^0 m}{N_A E_d} \quad (2)$$

где  $m$  — молекулярная масса единичного фрагмента полимера,  $E_d$  — энергия, необходимая для разрыва одной связи. Уравнение (1) может быть преобразовано к следующему виду:

$$\frac{1}{\overline{C\Pi}_n} - \frac{1}{\overline{C\Pi}_n^0} = \frac{G^0 m D}{N_A} \quad (3)$$

Здесь  $G^0$  — начальный радиационно-химический вывод процесса деструкции полимера, т. е. число разрывов макромолекулы, приходящихся на 100 эВ поглощенной энергии.

Для определения молекулярных масс полимеров ( $M$ ) или их степени полимеризации используется метод измерения вязкости их разбавленных растворов. Для неразветвленного полимера (для целлюлозы в частности [104, 105]) справедливо следующее эмпирическое соотношение:

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (4)$$

где  $K$  и  $\alpha$  — параметры, зависящие от химического строения полимера, температуры и используемого растворителя, а  $[\eta]$  — характеристическая вязкость. В зависимости от конфигурации макромолекулы полимера в растворе и характера ее связи с растворителем значения  $\alpha$  изменяются в пределах от 0,6 до 1,0, что соответствует изменениям выражения в фигурных скобках уравнения (5) всего от 1,82 до 2,0 [3]. Значение  $M_v$  связано со среднечисленным молекулярным весом  $M_n$  уравнением

$$M_v = M_n \{(\alpha + 1) \Gamma(\alpha + 1)\}^{1/\alpha} \quad (5)$$

где  $\Gamma(\alpha + 1)$  является  $\gamma$ -функцией  $\alpha$ .

Таким образом, из экспериментально найденного значения  $M_v$  можно по уравнениям (3) и (5) определить выход процесса деструкции полимера  $G$ .

## 2. Радиационная деструкция целлюлозы

В работе [11] впервые систематически изучена деструкция целлюлозы под действием потока ускоренных электронов с энергией 0,8 мэВ (на примере сульфитной целлюлозы и хлопкового линтера). Степень полимеризации определялась по характеристической вязкости облученных образцов в растворах комплекса двухвалентной меди с этилендиамином. Установлено закономерное и практически одинаковое для указанных образцов целлюлозы снижение вязкости, т. е. уменьшение степени полимеризации с увеличением поглощенной дозы.

Вследствие того, что значение  $\bar{C}\bar{\Pi}_n$  в работе [11] определялось неточно из-за отсутствия надежного соотношения между  $\eta$  и  $M$  в уравнении (4), автор работы [92] предложил метод расчета, в котором не используется никакой прямой зависимости между  $\eta$  и  $M$ . Получено следующее конечное выражение, связывающее  $\eta$  и поглощенную дозу  $D$  [92]:

$$\eta = A(D + D_0)^\alpha \quad (6)$$

где  $D_0$  — поглощенная доза, соответствующая достижению наиболее вероятного распределения полимера по молекулярным массам,  $\alpha$  — коэффициент в уравнении (4) и  $A$  — константа, определяемая по экспериментальной зависимости  $\eta$  от  $D + D_0$  согласно (6). Обработав данные работы [11], автор работы [92] нашел, что  $\alpha = 0,71$  и  $A = 4,9$ . Приняв далее величину  $K$  в уравнении (4) равной  $5,9 \cdot 10^{-4}$ , он определил, что значение выхода деструкции целлюлозы составляет  $10^4$ .<sup>1</sup>

Для предложенного в [92] подхода характерны те же недостатки — (приблизительное определение параметра  $D_0$  (7,5 и 10 кГр для сульфитной целлюлозы и хлопкового линтера соответственно) в уравнении (6) и произвольный выбор значения  $K$  в уравнении (4); к тому же автор [92] исходит из принципиально несправедливого предположения о том, что выход процесса деструкции целлюлозы остается постоянным и независимым от поглощенной дозы. Следует отметить, что автор [92] указывал на невысокую точность в определении выхода деструкции из-за ряда отмеченных приближений в методике расчета [3].

В более поздней работе [58] был также использован предложенный в [92] подход и установлено, что для хлопковой целлюлозы  $A = 4,0$ ,  $\alpha = 0,78$  и  $D_0 = 5$  кГр. Приняв значение согласно [104] равным  $1,71 \cdot 10^{-4}$  [104], авторы работы [58] получили для выхода деструкции целлюлозы значение  $4,5 \pm 0,3$ .

По нашему мнению, более оправдан подход к оценке выхода деструкции целлюлозы на основе уравнений (3) и (5), вытекающих из статистического рассмотрения происходящих при этом процессов. Степень полимеризации определяют в этом случае по уравнению (3), связывающему ее с вязкостными характеристиками раствора полимера. Наиболее подходит для измерения последних растворов целлюлозы в кадоксене (раствор этилендиаминового комплекса кадмия); эта методика получила в последние годы широкое распространение. Согласно [105], значения  $\alpha$  и  $K$  в уравнении (4) для этой системы составляют  $0,94$  и  $7,1 \cdot 10^{-3}$ , соответственно.

На рисунке показана зависимость  $\bar{C}\bar{\Pi}_n$  целлюлозы от поглощенной дозы, построенная в координатах уравнения (3) (по данным работ [53] и [102, 106]). Видно, что уравнение (3) удовлетворительно выполняется вплоть до поглощенной дозы  $\sim 200$  кГр. В работе [102] характеристическую вязкость измеряли в растворе этилендиаминового комплекса меди; значения  $K$  и  $\alpha$  принимались согласно [107] равными  $1,33 \cdot 10^{-4}$  и  $0,905$ , соответственно. В работах [53, 106] характеристическую вязкость измеряли в растворах кадоксена. Принимая во внимание тот факт, что при используемых в цитируемых работах [53, 102, 106] значениях  $\alpha$  среднечисленная и средневязкостная степени полимеризации связаны соотношением  $\bar{C}\bar{\Pi}_n = (1,90 \div 1,96) \bar{C}\bar{\Pi}_v$  [3], мы определяем радиационный

<sup>1</sup> Согласно [58], в работе [92] при расчете выхода была допущена ошибка и исправленное значение вдвое меньше, т. е. составляет 5.

выход деструкции целлюлозы, определенный из представленных на рисунке данных, равным  $7,2 \pm 0,2$ . Справедливость зависимости (3) позволяет сделать вывод о том, что радиационная деструкция целлюлозы действительно происходит по закону случая.

Уравнения (1) и (3) справедливы для наиболее вероятного распределения молекулярных весов полимера. Для реальных объектов, имеющих широкое исходное распределение по степеням полимеризации, следует ожидать некоторого отклонения от линейной зависимости  $(\bar{C}\Pi_n)^{-1}$  от поглощенной дозы на начальных этапах облучения вплоть до некоторой дозы  $D_0$ , соответствующей достижению наиболее вероятного распределения. Однако из рисунка видно, что если для рассматриваемых данных такое отклонение и имеется при дозах вплоть до  $\sim 30$  кГр, то оно весьма незначительно. При поглощенных дозах  $\geq 200$  кГр отмечаются отклонения от уравнения (3), и экспериментальные данные вплоть до достаточно больших доз ( $\sim 1000$  кГр) могут быть хорошо описаны

следующим эмпирическим соотношением:

$$1/\bar{C}\Pi_n - 1/\bar{C}\Pi_n^0 = KD^m \quad (7)$$

Согласно [53, 102], значение  $m$  в уравнении (7) составляет 0,83; в работе [98] приводится величина 0,73 (доза  $D$  выражена в кГр).

Зависимость  $1/\bar{C}\Pi_n - 1/\bar{C}\Pi_n^0$  от поглощенной дозы (1 — данные работы [53], 2 — [102], 3 — [106])

По нашему мнению, отклонение экспериментальных данных при больших поглощенных дозах от зависимости (3), предсказываемой на основе простых статистических соображений, вызвано тем обстоятельством, что в процессе облучения происходит не просто деполимеризация целлюлозы, но разрыв связей в макромолекулах сопровождается образованием и накоплением устойчивых при комнатной температуре радикалов, а также новых функциональных групп. Последние образуются, по-видимому, в местах разрыва полимерных цепей целлюлозы. Присутствие таких полярных групп сказывается, во-первых, на значениях эффективной характеристической вязкости растворов облученной целлюлозы, с помощью которых определяется средняя молекулярная масса. Во-вторых, группы  $C=O$ , так же как и свободные радикалы, являются эффективными акцепторами электронов и возбужденных состояний, образующихся при облучении различных веществ. Поэтому их накопление в процессе радиолиза приводит к торможению дальнейшей деструкции целлюлозы. На это указывают данные работы [57], в которой было установлено существенное снижение скорости деструкции целлюлозных препаратов, содержащих карбоксильные группы (монокарбоксилцеллюлоза).

Радиационная деструкция целлюлозы сопровождается сужением молекулярно-массового распределения, и с увеличением поглощенной дозы распределение приближается к монодисперсному. Уменьшение полидисперсности технических целлюлоз при больших поглощенных дозах (500—1000 кГр) отмечено в работах [70, 108]. Установлено также [109], что изменение молекулярно-массового распределения целлюлозы происходит уже при небольших дозах. Так, коэффициент неоднородности уменьшается с 1,2 для исходной целлюлозы до  $\sim 0,4$  для облученной (при поглощенной дозе 3,2 кГр). Сходная картина имеет место при радиолизе нативного декстрана, состоящего из звеньев  $D$ -глюкозы), связанных 1,6-глюкозидной связью [110]. Было установлено, что соотношение средних молекулярных масс  $M_z : M_w : M_n$  составляет  $3,5 : 2,0 : 2,0$ , в то время как при процессе деструкции макромолекул по закону случая это соотношение должно было быть равным  $3 : 2 : 1$  [1, 3]. По-видимому, это различие связано с особенностями определения молекулярных масс

при фракционировании, при котором не учитываются конечные значения молекулярных масс и их распределение в отдельно взятых фракциях.

## V. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОБЛУЧЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

### 1. Газовыделение при облучении целлюлозы

Действие ионизирующей радиации вызывает в целлюлозе глубокие химические превращения. При облучении целлюлозы выделяются газообразные продукты: водород, окись и двуокись углерода [39, 51, 111] и в незначительных количествах метан [111]. На начальных стадиях облучения (до  $\sim 200$  кГр) накопление продуктов пропорционально поглощенной дозе (в вакууме). Радиационно-химический выход  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  при поглощенной дозе  $\sim 500$  кГр согласно [39, 51] составляет соответственно 1,3; 0,8 и 1,6 в вакууме и 1,2; 1,7 и 3,3 в атмосфере кислорода. Сходное процентное соотношение выходов газов в диапазоне доз 50—2500 кГр приводится в работе [111].

### 2. Окислительно-восстановительные превращения целлюлозы

В радиационно-химических превращениях целлюлозы существенную роль играют процессы окислительно-восстановительной деструкции. Медное число (м. ч.), как характеристика восстанавливющей способности, заметно увеличивается с ростом поглощенной дозы [102, 106]. Анализ показал образование в облученной целлюлозе карбонильных и карбоксильных групп [39, 51, 102] (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Данные химического анализа  $\gamma$ -облученной при комнатной температуре целлюлозы [102]

Доза, кГр	$10^{-18}N_1$ , $\text{г}^{-1}$	$10^{-18}N_2$ , $\text{г}^{-1}$	м. ч.
0	0,32	1,90	1,3
8,8	0,71	4,97	1,9
20,6	0,90	2,01	2,8
45,2	0,94	2,11	3,8
94,6	1,48	2,23	6,2
183,0	2,20	2,36	11,2
406,0	2,99	2,59	24,6
908,0	4,11	2,78	46,5
1880,0	4,84	3,04	70,2

Обозначения:  $N_1$  и  $N_2$  — число карбонильных и карбоксильных групп, соответственно, в грамме целлюлозы.

При облучении в вакууме или в атмосфере азота радиационно-химический выход карбонильных и карбоксильных групп несколько меньше, чем при облучении в атмосфере кислорода [39, 51, 98]. Согласно [102], выходы карбонильных групп выше, чем карбоксильных. Так, для  $\gamma$ -облучения при комнатной температуре образца сухой целлюлозы в замкнутом объеме при поглощенной дозе 8,8 кГр получены значения выходов 7,6 и 1,3 для карбонильных и карбоксильных групп соответственно [102]. В случае облучения ускоренными электронами (доза 3,7 кГр) выходы указанных групп равны 7,8 и 3,1 [102]. В работах [39, 51, 93] приводятся существенно более высокие значения выходов: 58 (для  $\text{CO}$ -групп) и 3,5 (для  $\text{COOH}$ -групп). Выход 3,6 для карбоксильных групп получен также в работе [19].

По-видимому, с достаточной точностью можно принять, что выход карбоксильных групп при радиолизе целлюлозы составляет  $3 \pm 1$ . Что касается весьма значительного различия в значениях выхода карбонильных групп, приведенных в работах [102] и [39, 51, 93], то по нашему мнению более достоверно значение  $\sim 7 \div 8$  [102]. Необычайно высокое значение, полученное в работах [39, 51, 93], вероятно, обусловлено условиями проведения анализа (осуществлялся гидролиз олигосахаридов, экстрагированных водным раствором из облученной целлюлозы). Отметим, что столь же высокий выход ( $\sim 50$ ) можно получить на основании приведенных в табл. 3 данных, если предположить, что медное число

количественно характеризует содержание карбонильных групп в облученной целлюлозе. Их накопление при больших поглощенных дозах проекает по тому же закону, что и процесс деструкции макромолекул (уравнение (3)). По данным [102], обнаружена следующая зависимость:

$$c = BD^m$$

где  $c$  — концентрация карбонильных или карбоксильных групп,  $B$  — коэффициент, равный  $6,8 \cdot 10^{-7}$  моль/г или  $1,8 \cdot 10^{-7}$  моль/г для указанных групп соответственно. Оказалось, что значение  $m$  одинаково для радиационного накопления карбонильных и карбоксильных групп и равно  $\sim 0,5$ . В работе [98] при интерпретации данных [93] по накоплению СООН-групп показатель степени  $m$  определен равным 0,69.

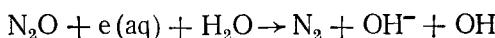
Вследствие высокого молекулярного веса целлюлозы и других полисахаридов применение методов химического анализа и, в частности, методов хроматографии и масс-спектрометрии для определения конечных продуктов их радиолиза оказывается практически невозможным. Ранее [97, 112, 113] отмечалось, что облученная целлюлоза включает растворимую и нерастворимую в воде фракции. Из водорастворимой фракции удалось выделить компоненты, растворимые в этиловом спирте, среди которых были обнаружены целлобиоза, глюкоза, 2-кетоглюконовая кислота, арабиноза, глиоксаль и ряд других сложных кислот [97]. Гидролиз водорастворимой фракции радиолизованной целлюлозы приводит к образованию ксилозы, арабинозы, глюкуроновой кислоты, муравьиной кислоты и малондиальдегида [21]. При этом получены следующие значения радиационно-химических выходов образования некоторых из указанных соединений:  $48,7 \pm 2,4$  для глюкозы;  $10,1 \pm 2$  для ксилозы;  $0,016$  для малондиальдегида;  $2,3 \pm 0,2$  для муравьиной кислоты. В работе [102] отмечено образование пентозанов.

### 3. Радиационно-химические превращения некоторых модельных углеводов

Для установления основных путей радиационно-химических превращений целлюлозы и других полисахаридов целесообразно использовать более простые углеводы, превращения которых, с одной стороны, могут моделировать химические реакции, протекающие в полисахаридах, а с другой стороны, могут быть исследованы современными методами химического анализа.

К числу таких углеводов может быть отнесена целлобиоза, включающая два глюкозных остатка, соединенных глюкозидной связью. Этот дисахарид можно рассматривать как фрагмент целлюлозы. Установлено, что в водных средах основную часть конечных продуктов радиолиза этого углевода ( $\sim 98\%$ ) составляют глюкоза, глюконовая кислота, 5-кетоглюкоза, 4-дезоксиглюкоза, 2- и 5-дезоксиглюконовая кислота, дезоксикетоглюкоза, арабиноза, дегидрооксиацетон, рибоза, эритроза и некоторые другие соединения [114, 115]. Механизм их образования включает гидролиз радикалов, полученных при разрыве C—H-связей в положениях 1, 4 и частично 5.

Выходы разложения целлобиозы зависят от природы насыщающего водный раствор газа. Так, в атмосфере азота радиационный выход составляет 3,1 и возрастает до 6,5, если раствор насыщен закисью азота [116]. Поскольку в последнем случае происходит трансформация образующихся гидратированных электронов в радикалы OH:

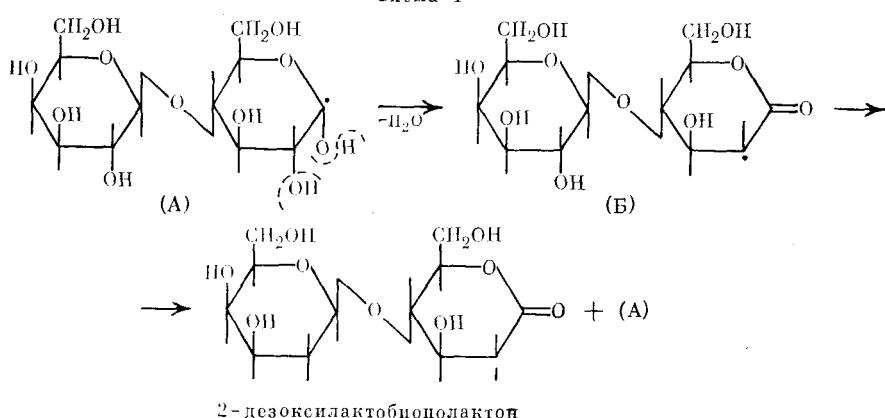


то наблюдаемое удвоение выхода разложения дисахарида, скорее всего, указывает на определяющую роль радикалов OH в их радиационно-химическом превращении. Наиболее вероятно, что роль радикалов OH сводится к отрыву атома H от атомов C(1) или C(4) с последующим гидролитическим расщеплением радикала по глюкозидной связи.

Следует отметить, что согласно [117] в присутствии кислорода выход распада глюкозидной связи в целлобиозе уменьшается примерно в 2,5 раза. По-видимому, это вызвано присоединением молекулы  $O_2$  к атомам C(1) или C(4) с образованием перекисного радикала и иными, чем разрыв глюкозидной связи, путями его превращения. Таким образом, при радиолизе водных растворов целлобиозы, как, впрочем, и многих других дисахаридов (см. монографию [118]) происходит разрыв глюкозидных связей, окисление, окислительно-восстановительная деструкция, образование дезокси- и дезоксикетосоединений.

Для ряда углеводов отмечена существенная радиационно-химическая нестойкость в поликристаллическом состоянии. При этом радиолиз сопровождается образованием ограниченного числа продуктов. Так, например, радиационно-химические превращения моногидрата  $\alpha$ -лактозы с выходом 40—60 [119] осуществляются по трем основным схемам [120].

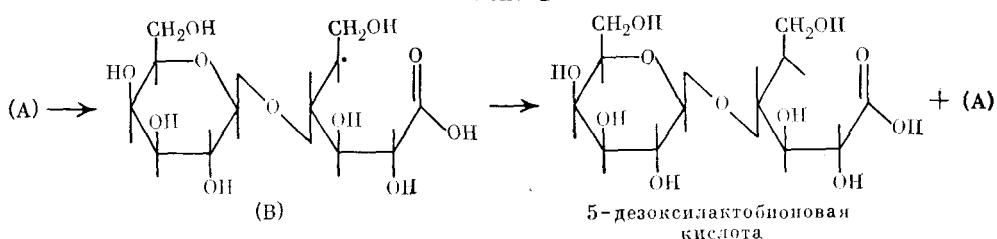
Схема 1



Радикал (A), образовавшийся при  $\gamma$ -облучении, в результате реакции дегидратации выделяет воду; при этом возникает радикал (Б), который отрывает атом Н от атома С(1) соседней молекулы лактозы. В результате образуется 2-дезоксилактобионолактон, а также новый радикал (A). Таким образом, инициируется цепной процесс, выход лактона в котором оказывается равным 20.

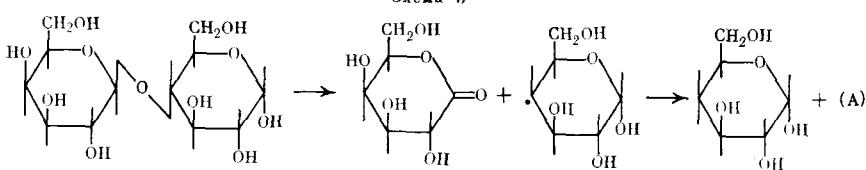
Реакция с участием радикала (A) может осуществляться и по другому механизму с образованием радикала (B). Радикал (B) отрывает атом Н от соседней молекулы и в результате по цепному механизму образуется основной продукт — 5-дезоксилактобионовая кислота с выходом  $G=40$  [120].

Схема 2



Разрыв глюкозидной связи, по-видимому, происходит по схеме 3 с участием радикала, в котором электрон локализован на атоме С(4), и образованием лактона галактоновой кислоты ( $G=4,5$ ) и 4-дезокси-D-глюкозы ( $G=4,5$ ) [120]. Этот процесс не является цепным, в отличие от двух предыдущих. В ходе его также генерируется радикал (A).

Схема 3



Аналогичные реакции имеют место и в других системах. Например, в результате радиационно-химических превращений 2-дезокси-*D*-рибозы образуется 2,5-дидезоксиэритропентоновая кислота с выходом  $G \geq 65^0$  [121]. Кристаллическая *D*-фруктоза также распадается при действии радиации с выходом 40–60 [122].

Из приведенных примеров видно, что для ряда углеводов имеет место цепной процесс радиационно-химического разложения. Однако важно подчеркнуть, что выход продуктов, связанных с разрывом глюкозидной связи, оказывается невысоким и соответствует обычным выходам разложения веществ по нецепному механизму. Так, 4-дезокси-*D*-глюкоза и лактон галактоновой кислоты образуются при распаде глюкозидной связи моногидрата  $\alpha$ -лактозы по нецепному механизму с выходом всего 4,5. Это весьма важное обстоятельство, поскольку выход деструкции целлюлозы (~7) скорее всего свидетельствует о нецепном механизме разрыва глюкозидных связей. Однако ввиду отмеченной выше противоречивости данных, относящихся к выходу карбонильных групп (~7,6 [102] и ~58 [39, 51, 94]) нельзя однозначно исключить цепной процесс радиационно-химического разложения целлюлозы по реакциям, аналогичным только что рассмотренным.

В качестве модельных соединений, также имитирующих радиационно-химические превращения целлюлозы и других биологических полисахаридов, было предложено использовать циклические олигосахариды — циклоамилозы [123, 124]. Они также не имеют свободных восстановливающих групп, т. е. альдегидных и кетонных, наличие которых в простых углеводах определяет проявляемые ими химические свойства.

Сообщалось [125], что  $\gamma$ -облучение циклогептамилозы до поглощенной дозы 15 кГр приводило к образованию мальтогексаозы. Последующие исследования [123, 124] циклогепта- и циклогексаамилоз выявили влияние присутствия воды на эффективность их радиационно-химического разложения (табл. 4). Отметим, что в продуктах не были обнаружены в заметных концентрациях глюкоза или мальтогептоза. Основными продуктами были  $\gamma$ -лактон глюконовой кислоты и мальтогексаоза. Подобные превращения имели место при  $\gamma$ -радиолизе циклогексаамилозы. Установлено образование того же лактона и мальтопентаозы, но не мальтогексаозы, которая является основным продуктом кислотного гидролиза указанного соединения.

Таким образом, в результате действия ионизирующей радиации на циклоамилозы происходит разрыв циклической системы. Характер проходящих превращений в высушеннем веществе с определенностью демонстрируется идентичными выходами начальных продуктов радиолиза — мальтогексаозы и кислоты, с одной стороны, и выходом разложения амилозы, с другой стороны. Следовательно, разрыв цикла полисахарида сопровождается образованием одной молекулы мальтогексаозы и кислоты. Присутствие воды, как видно из табл. 4, ингибирует процесс разложения полисахарида. При осушке на воздухе при 378 К сохраняется примерно 1,5% влажности, что соответствует мольному отношению вода : вещество, равному 1 : 1. Присутствие одной молекулы воды на одну молекулу полисахарида приводит к снижению выхода разложения почти вдвое (см. табл. 4).

Выделенные из водного раствора кристаллы циклогептамилозы содержат ~14,8% воды; столько же воды содержит амилоза, выдержанная длительное время на воздухе. В этом случае на одну молекулу вещества приходится 10 молекул воды. Выход разложения циклогептамилозы, рассчитанный на всю поглощенную энергию, при этом оказывается

ТАБЛИЦА 4

Влияние присутствия воды в образце циклогептаамилозы (ЦГА) на выходы ее радиационно-химического превращения [123] \*

Образец	Разложение ЦГА	Образование кислоты	Образование мальтогексаозы
Выдержанная на воздухе **	6,2	2,8	6,6
Высушеннная на воздухе при 378 К	7,4	7,5	7,5
Высушеннная в вакууме при 77 К	14,6	14,2	14,2
Водный $8 \cdot 10^{-3}$ M раствор	1,4	2,2	1,2

\*  $\gamma$  — Облучение образцов проводилось в вакууме при комнатной температуре. Мощность дозы  $\sim 2,6 \cdot 10^{17}$  эВ/г.мин,  $D \sim 2 \cdot 10^{20}$  эВ/г.

\*\* Выходы  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  составляли при этом 3,1; 2,2 и 0,9 соответственно.

равным 6,2. Однако если учесть энергию, поглощенную только полисахаридом, то выход, как и в предыдущем случае, оказывается равным 7,5.

Из этого рассмотрения можно было бы сделать вывод о том, что продукты радиолиза воды (атомы  $\text{H}$  и радикалы  $\text{OH}$ ) не участвуют в реакциях с циклогептаамилозой; однако это, несомненно, не соответствует действительности. По-видимому, их взаимодействие не сопровождается распадом циклической структуры полисахарида. Наличие воды приводит также к заметному снижению выхода кислоты по сравнению с выходом мальтогексаозы, что, по-видимому, связано с участием воды в реакциях с промежуточными продуктами разложения полисахарида.

Подробный химический анализ конечных продуктов радиационно-химических превращений циклоамилоз выполнен в работе [126]. Полученные данные подтверждают ранее установленный факт [123—125], что разрыв циклической структуры является основным процессом при действии радиации на циклоамилозы. По аналогии с предшествующими работами по радиолизу простых углеводов [118], было высказано предположение о том, что положение кето-групп в  $D$ -глюкозных остатках, возникающих при радиолизе амилоз, совпадает с местами первоначальных атак, т. е. с локализацией радикальных центров. Эти кето-группы возникают в облученных углеводах в результате следующих реакций: а) диспропорционирования или, возможно, по реакции отрыва атомов водорода от  $\alpha$ -ОН-группы при атаке первичными или вторичными радикалами; б) в результате радикальной перегруппировки; в) при отрыве молекулы воды, спирта или  $\text{CO}$ ; г) в процессе гидролиза ацетальных связей, если радикальный центр находится рядом; д) дезокси-группы образуются как смежные к кето-группам в акте, следующем за присоединением атома  $\text{H}$  по реакции диспропорционирования.

Предложенные на основе указанных концепций схемы радиационно-химических превращений амилоз [123, 124] приведены ниже. Предполагается, что образование конечных продуктов радиолиза определяется методом локализации радикального состояния в циклоамилозе.

Схема 4 иллюстрирует химические превращения с участием радикалов, в которых электронная плотность локализована на атоме  $\text{C}(1)$  (радикал  $\text{R}_{\text{C}(1)}$ ). Здесь и в последующих схемах последняя стадия соответствует гидролизу олигосахаридов в водном растворе до идентифицированного моносахарида. По схеме 4 глюконо-1,5-лактон образуется либо при гидролизе глюкозидной связи, ближайшей к радикальному центру, либо (предпочтительно) при радикальной перегруппировке  $\text{C}(1) \rightleftharpoons \text{C}(4)$ . В последнем случае перенос электрона на атом  $\text{C}(4)$  приводит к образованию 4-дезокси- $D$ -кислогексозы. Измененная линейная цепь олигосахарида будет, таким образом, содержать две функциональные группы на концах, и продукт будет производным мальтогексаозы или мальтогептаозы.

Другие реакции, включающие отщепление групп  $\text{CO}$  и  $\text{OH}$  от радикала  $\text{R}_{\text{C}(1)}$ , предложены [123, 124] для объяснения образования арабинозы, рибозы, 2-дезоксипентозы. При этом основным продуктом, получающимся по схеме 5, является, по-видимому,  $D$ -арабиноза.

Схема 4

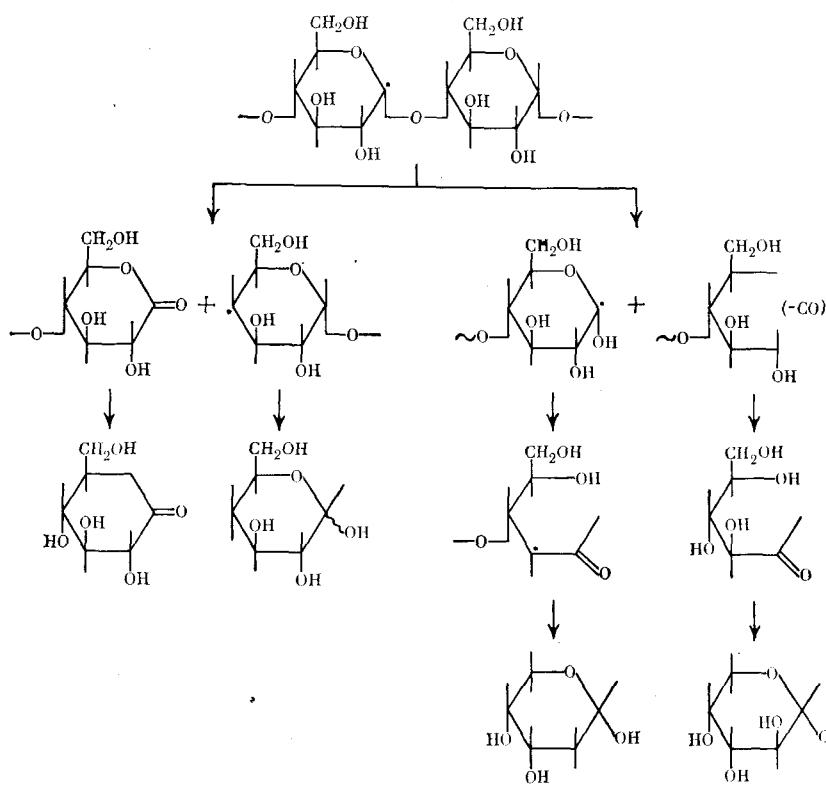


Схема 5 показывает химические изменения циклоамилозы при локализации радикального центра на атоме C(4) (радикал  $R_{C(4)}$ ). Основным результатом химических превращений по схеме 5 является образование 3-дезоксиэрритрогексоз-4-улозы.

Наконец, схема 6 отражает возможные превращения амилоз с реакционным центром при атоме C(5) (радикал  $R_{C(5)}$ ).

При протекании реакции по схеме 6 в результате радикальной перегруппировки  $C(5) \rightarrow C(1)$  образуется кето-группа при атоме C(5), а также 4-дезоксигруппа.

Следует отметить, что ряд идентифицированных соединений не укладывается в предложенные общие схемы. По-видимому, некоторые из них появляются как результат превращений радикалов с локализацией неспаренного электрона, например, на атоме C(6) или по более сложным схемам, в основе которых лежит менее вероятный процесс образования радикалов при разрыве не только C-H-, но и C-C- или C-OH-связей.

Схема 5

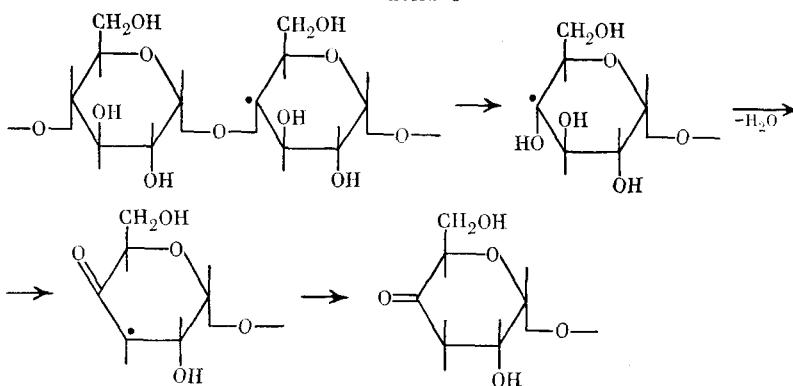
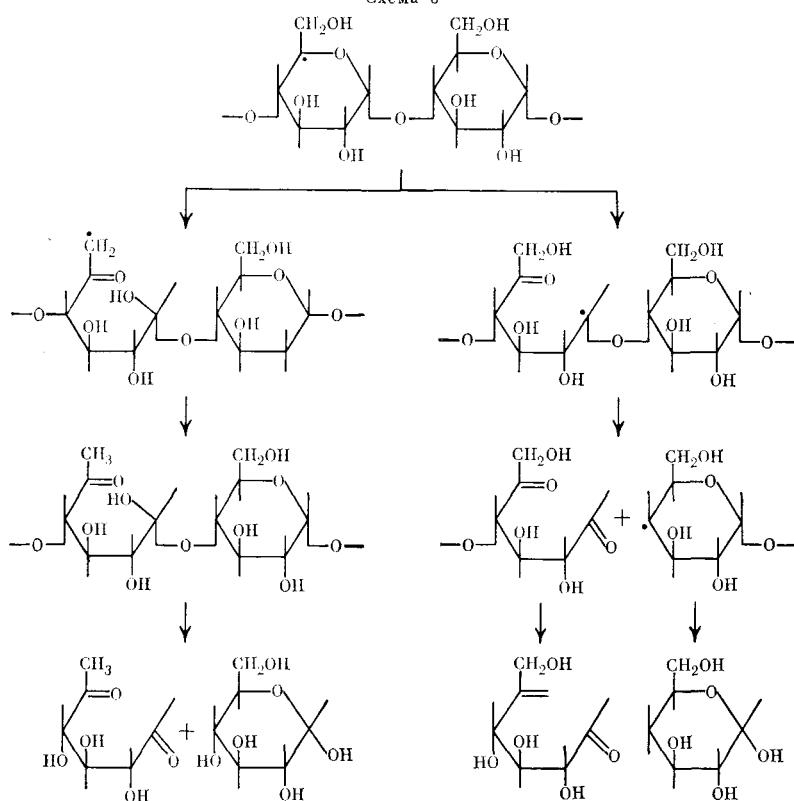


Схема 6



## VI. МЕХАНИЗМ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

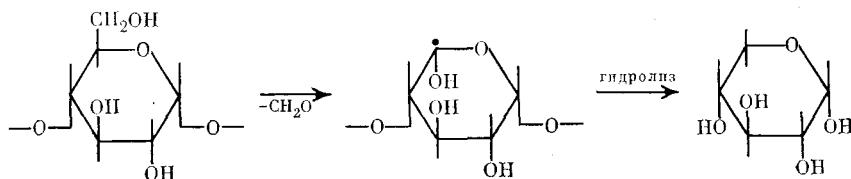
Рассмотрение данных по радиационно-химическому превращению целлюлозы показывает, что на начальных этапах взаимодействия с ионизирующей радиацией в полимере возникают свободные радикалы с локализацией электронной плотности преимущественно на атомах углерода в положениях 1 и 4. Последующая деструкция макромолекул, образование карбонильных и карбоксильных групп, а также разнообразных химических соединений инициируется частицами радикалов. Количественное сопоставление выхода радикалов, измеренного методом ЭПР, после  $\gamma$ -облучения целлюлозы при 77 К ( $\sim 3,6$  [71]), с выходом процесса ее деструкции ( $7 \div 8$  см. гл. IV) и с выходом карбонильных (7, 6 [102]) и карбоксильных ( $3 \div 4$  [102, 19]) после  $\gamma$ -облучения или облучения ускоренными электронами при комнатной температуре, показывает, что все эти выходы — величины одного порядка. Принимая во внимание различную точность при их определении, в том числе и протекание подобных химических превращений целлюлозы при проведении химических анализов, а также влияние условий облучения на эффективность радиационно-химического разложения целлюлозы, возможность частичной гибели радикалов даже при 77 К и другие факторы, можно, по-видимому, сделать заключение о том, что каждое повреждение макромолекулы целлюлозы с образованием радикального центра сопровождается в дальнейшем разрывом связи и образованием в месте разрыва карбонильных и карбоксильных групп. При этом следует учитывать также принципиальную возможность химических превращений целлюлозы с участием возбужденных состояний, минуя образование промежуточных ионно-радикальных продуктов.

Изучение механизма радиационно-химической деструкции целлюлозы вследствие трудностей химического анализа функциональных групп макромолекул оказывается весьма трудной задачей. Значительная и

полезная косвенная информация об основных путях химических превращений целлюлозы, инициированных действием радиации, получена при исследовании конечных продуктов радиолиза модельных соединений и, прежде всего, циклоамилоз. Сопоставление данных, полученных при анализе продуктов кислотного гидролиза водных вытяжек облученной целлюлозы и данных по радиолизу циклоамилоз однозначно показывает общность механизмов радиационно-химических превращений этих соединений [127]. Так, например, среди конечных продуктов радиолиза целлюлозы, так же как и в случае циклоамилозы, действительно, в соответствии со схемой 4, обнаружены арабиноза и 2-кетаглюконовая кислота, а, согласно схемам 5 и 6 образуются разнообразные дезокси- и дезоксикетосоединения [112, 119]. При этом, по-видимому, имеется не только качественное соответствие в химических реакциях, но и хорошее количественное согласие по эффективности радиационно-химического разложения. Так, судя по результатам химического анализа (табл. 4), для циклопентоамилозы, высущенной на воздухе, выходы разложения, образования кислоты и молекулярных газов практически совпадают с соответствующими выходами для целлюлозы (см. гл. V).

Следует отметить труднообъяснимый факт, что среди продуктов кислотного гидролиза водной вытяжки облученной целлюлозы наряду с глюкозой обнаружена и ксилоза [19], причем выходы этих моносахаридов составляют  $\sim 49$  и  $\sim 10$  соответственно. Образование глюкозы при кислотном гидролизе целлюлозы — обычное явление. Обнаружение же ксилозы в гидролизате с выходом, сопоставимым с выходом глюкозы, представляется весьма необычным. Отметим, что ксилоза, а также арабиноза были также обнаружены в облученном крахмале [128].

Механизм образования ксилозы предложен в работе [129]. Он включает разрыв C—H-связи в положении 6 и отщепление формальдегида с последующим превращением полученного радикала до ксилозы:



В соответствии с этим механизмом, при радиолизе целлюлозы должен получаться формальдегид, с выходом, равным выходу ксилозы; однако он не был обнаружен. В то же время была найдена муравьиная кислота (выход 2,3) [19]. Можно было принять, что она образуется из формальдегида в кислородсодержащих водных растворах в процессе кислотного гидролиза водных вытяжек облученной целлюлозы. Однако ее выход существенно ниже ожидаемого по такому механизму. Поэтому было высказано предположение [19, 113] о появлении муравьиной кислоты в процессе окислительной деструкции глюкозы. В связи с этим предложенную в [129] схему образования ксилозы, по-видимому, нельзя считать доказанной.

В облученной целлюлозе был обнаружен малондиальдегид [19]. При этом для сухой целлюлозы его выход составляет 0,016, а в случае нейтральных и кислых водных растворов он примерно одинаков и равен  $(6-7) \cdot 10^{-3}$ . В то же время в щелочных растворах отмечается существенное увеличение выхода — до 0,256. Дозовая зависимость выхода этого продукта в последнем случае проходит через максимум при дозе 2,5 кГр. Образование малондиальдегида установлено при радиолизе простых углеводов [130, 131].

Таким образом, при радиационно-химической деструкции целлюлозы на концах молекулярных фрагментов возникают карбонильные и карбоксильные группы. При последующем гидролизе этих низкомолекулярных полисахаридов образуются дезокси- и дезоксикетосахара, сложные и простые органические кислоты, сахара и другие соединения. Реакции дегидрирования и деструкции глюкопирансных циклов происходят с вы-

делением значительных количеств водорода, окиси и двуокиси углерода. Необходимо отметить, что радиационные изменения могут происходить также без разрыва полимерной цепи и сопровождаться возникновением в отдельных звеньях новых групп (СНО, СО, СООН и др.).

\* \* \*

Анализ данных по радиолизу целлюлозы показывает достаточно сложную картину происходящих в ней радиационно-химических превращений. В настоящее время можно предложить лишь примерные общие схемы механизма деструкции макромолекул и образования конечных соединений, точнее, полисахаридов с разнообразными концевыми группами. Последующие исследования в области радиационной химии этого важного природного полимера позволят уточнить механизм его радиолиза.

К числу вопросов, которые, по нашему мнению, представляют в настоящее время наибольший интерес для успешного решения ряда практических и научных задач, связанных с радиационной переработкой целлюлозосодержащих материалов, следует отнести изыскание путей интенсификации процесса деструкции целлюлозы и установление основных конечных продуктов. С этой целью необходимо изучить влияние температуры, влажности и различных добавок на эффективность радиационного разложения целлюлозы. Решение этих и других вопросов будет способствовать внедрению радиационных методов в технологические процессы использования и переработки целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бовей Ф. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 296.
2. Никитина Т. С., Журавская Е. В., Кузьминский А. С. Действие ионизирующих излучений на полимеры. М.: Госхимиздат, 1959, с. 102.
3. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 522.
4. Радиационная химия полимеров./Под ред. В. А. Каргина. М.: Наука, 1973, с. 456.
5. Радиационная химия макромолекул./Под ред. М. Доула. М.: Атомиздат, 1978, с. 176.
6. Стеннет В. Т., Холденберг Х. Б. В кн.: Целлюлоза и ее производные, т. 2. М.: Мир, 1974, с. 225.
7. Усманов Х. У., Юльчичбаева С. Г. Химия древесины, 1981, № 1, с. 3.
8. Радиационная медицина. М.: Атомиздат, 1972, с. 448.
9. Радиационная обработка пищевых продуктов. /Под ред. В. И. Рогачева. М.: Атомиздат, 1971, с. 248.
10. Надудвари И. В. В реф. сб.: Корма и кормление. М.: Изд. ВНИИТЭИ Сельхоз. ВАСХНИЛ, 1979, № 10, с. 59.
11. Soeman J., Millet M., Lowton E. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 44, p. 2848.
12. Шарков В. И., Корольков И. И., Крупнова А. В. Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1957, № 8, с. 3.
13. Фрейдин А. С., Малинский Ю. М., Карпов В. Л. Там же, 1959, № 4, с. 4.
14. Холькин Ю. И., Степовая Л. П., Мочалина М. Д., Вараксина Т. И., Потапович А. К. Химия древесины, 1971, № 8, с. 107.
15. Климентов А. С., Ершов Б. Г., Краев Л. Н., Высоцкая И. Ф. Там же, 1978, № 1, с. 68.
16. Климентов А. С., Высоцкая И. Ф. Там же, 1979, № 5, с. 30.
17. Скворцов С. В., Климентов А. С., Мухина К. Р., Краев Л. Н. В кн.: Технология целлюлозы, т. 3. Тезисы докл. V Всесоюзн. конф. по химии и физике целлюлозы. Ташкент: Фан, 1982, с. 82.
18. Kunz N. D., Gainer J. L., Kelly J. L. Nuclear Technology, 1972, v. 16, p. 556.
19. Bludovsky R., Duchacek V. Radiochem. Radioanal. Letters, 1979, v. 38, p. 21.
20. Fan L., Lee Y. H., Beardmore D. R. Biotechnology and Bioengineering, 1981, v. 23, p. 419.
21. Brenner W., Rugg B., Rogers C. Radiat. Phys. Chem., 1977, v. 9, p. 389.
22. Brenner W., Rugg B. Chem. Week, 1978, v. 122, № 12, p. 31.
23. David C., Daro A., Mannoil D. Europ. Polym. J., 1980, v. 16, p. 1159.
24. Карпов В. Л., Иванов Ю. М., Фрейдин А. С., Маркарянц В. П. Новые древесно-пластические материалы. М.: Лесная пром-сть, 1967.
25. Глухов В. И., Ширяева Г. В., Карпов В. Л. Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 139.
26. Ширяева Г. В., Райчук Ф. З., Татаренко О. Ф. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, с. 302.

27. Шарков В. И., Босенко А. М., Дмитриева О. А., Бабурина Л. А. Авт. свид. СССР 229409 (1967); Бюл. изобр., 1969, № 15, с. 176.
28. Климентов А. С., Ершов Б. Г., Токарев Б. И., Краев Л. Н., Лиховид Р. Д., Балашевич И. И. Авт. свид. СССР 544673 (1977); Бюл. изобр., 1977, № 4, с. 66.
29. Patents licensing, 1982, v. 12, № 1, p. 27.
30. Скворцов С. В., Климентов А. С. Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1980, № 1, с. 5.
31. Климентов А. С., Скворцов С. В., Ершов Б. Г. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, с. 1608.
32. Nichols G. A., Lindevall L., Mitchell G. W. Paper Trade Journal, 1974, v. 40, p. 42.
33. Nichols G. A., Lindevall L., Mitchell G. W. Ibid., 1974, v. 57, p. 51.
34. Cullermino B. V., Ganoloupe A. S. M. J. Radiat. Chem. Phys., 1976, v. 3, p. 18.
35. Kwiotkowski T., Surewicz W. Prz. pap., 1974, Fok. 30, № 6, p. 209.
36. Будкер Г. И., Закладной Г. А., Крайнов Г. С., Кршеминский В. С., Куксанов Н. К., Менешин А. И., Перцовский Е. С., Савченко С. М., Саримов Р. А., Шренков В. Г. Авт. свид. СССР 679086 (1980). Бюл. изобр., 1981, № 29, с. 289.
37. Millet M. A., Baker A. J., Feist W. C., Mellenberger K. W., Satter L. D. J. of Animal. Sci., 1970, v. 31, p. 781.
38. Huffman J. G., Kitts W. D., Krishnamurti C. R. Canad. J. of Animal. Sci., 1971, v. 51, p. 457.
39. Артур Дж. В кн.: Целлюлоза и ее производные, т. 2/Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала. М.: Мир, 1974, с. 256.
40. Карагин В. А., Михайлов Н. В. Ж. физ. химии, 1940, т. 14, с. 195.
41. Карагин В. А. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, с. 466.
42. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972, с. 519.
43. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962.
44. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производные. Минск: Наука и техника, 1983.
45. Wakkelin J. H., Virgin H. S., Crystal E. J. App. Phys., 1959, v. 30, p. 1654.
46. Dobb M. G., Murroy R. J. Microsc., 1974, v. 101, p. 29.
47. Козлов П. В., Жбанков Р. Г. I Всесоюзн. конф. по химии и физике целлюлозы, т. 2/Под ред. В. С. Громова. Рига: Зинатне, 1975, с. 5.
48. Morton W. E., Hearle W. S. Physical Properties of Textile Fibres. London: Heinemann, 1975.
49. Wiswanathan A. Cellulose Chem. and Technol., 1975, v. 9, p. 103.
50. Kulshreshtha A. K., Dweltz N. E. J. Polym. Sci., 1973, v. 11, p. 487.
51. Arthur J. C., Blouin F. A., Demint R. J. Amer. Dyes Repts., 1960, v. 49, p. 383.
52. Султанов Н., Туйчиев Ш., Низамидинов Н., Нарзуллаев Б. Н. I Всесоюзн. конф. по химии и физике целлюлозы, т. 2/Под ред. В. С. Громова. Рига: Зинатне, 1975, с. 93.
53. Климентов А. С., Федоров А. Л., Котельникова Н. Е., Петропавловский Г. А., Волкова Л. А., Ершов Б. Г. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 686.
54. Синицын А. П., Клесов А. А. Прикладная биохимия и микробиология, 1981, т. 17, с. 682.
55. Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е., Васильева Т. Г., Волкова Л. А. Ж. прикл. химии, 1964, т. 37, с. 2008.
56. Segal L., Loeb L., Greely J. J. Polym. Sci., 1954, v. 13, p. 193.
57. Капуцкий Ф. Н., Капуцкий В. Е., Мортина Т. П., Могуленко А. В., Гольдин С. И., Маркевич С. В. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, с. 2045.
58. Deldes C. G., Panagiotalidis C. Z., Lega-Panagiotalidis O. C. Textile Research Journal, 1981, v. 51, p. 31.
59. Rutherford N. Radiation Effects on Organic Materials. New York: Acad. Press, 1963, p. 431.
60. Florin R., Wall L., Brown D. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 1304.
61. Макатун В. Н., Потапович А. К., Ермоленко Н. Н. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, с. 467.
62. Baugh P. J., Hinojosa O., Arthur J. C. J. Appl. Polym. Sci., 1967, v. 11, p. 1139.
63. Arthur J. C., Mores T., Hinojosa O. Textile Res. J., 1966, v. 36, p. 630.
64. Arthur J. C., Hinojosa O., Tripp V. W. J. Appl. Polym. Sci., 1969, v. 13, p. 1497.
65. Dilly S., Ernst J. T., Garnett J. L. Austral. J. Chem., 1967, v. 20, p. 911.
66. Worlington K., Baugh P. J. Cellulose Chem. Techn., 1971, v. 5, p. 23.
67. Hinojosa O., Nakamura Y., Arthur J. C. J. Polym. Sci., C, 1972, v. 37, p. 27.
68. Guthrie J. T., Huglin M. B., Phillips G. O. Ibid., C, 1972, v. 37, p. 205.
69. Хамидов Д. С., Азизов У. А., Милинчик В. К., Усманов Х. У. Высокомолек. соед., 1972, т. 14 А, с. 838.
70. Simionescu Cr., Butnaru R., Rozmarin Gh. Cellulose Chem. Technol., 1973, v. 7, p. 153.
71. Ершов Б. Г., Климентов А. С. Высокомолек. соед., 1977, т. 19 А, с. 803.
72. Ершов Б. Г., Климентов А. С., Быков Л. Е. Химия древесины, 1977, № 2, с. 74.
73. Ершов Б. Г., Пикаев А. К. Ж. физ. химии, 1967, т. 41, с. 2573.
74. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969, с. 457.
75. Ершов Б. Г., Макаров И. Е., Пикаев А. К. Химия высоких энергий, 1967, т. 1, с. 104.
76. Ершов Б. Г., Макаров И. Е., Пикаев А. К. Там же, 1967, т. 1, с. 472.
77. Hase H. J. Phys. Soc. Japan, 1968, v. 24, p. 579.
78. Макаров И. Е., Ершов Б. Г., Пикаев А. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2170.

79. Макаров И. Е., Ершов Б. Г., Пикаев А. К. Там же, 1968, с. 477.
80. Макаров И. Е., Ершов Б. Г., Пикаев А. К. Там же, 1972, с. 106.
81. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 480.
82. Жидомиров Г. М., Счастнев П. В. Ж. структ. химии, 1967, т. 8, с. 974.
83. Милинчук В. К., Клинишпонт Э. Б., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980, с. 263.
84. Ueda H. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 966, 2185.
85. Никитин И. В., Мирошниченко И. В., Кудряшов Л. И., Дяткина М. Е. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 387.
86. Никитин И. В., Мирошниченко И. В., Кудряшов Л. И., Дяткина М. Е., Кочетков Н. К. Там же, 1972, т. 206, с. 880.
87. Никитин И. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1974.
88. Hon N.-S. J. Polym. Sci., Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 2497.
89. Плотников О. В. и др. Высокомолек. соед., 1977, т. 19 А, с. 2528.
90. Трофимов В. И., Бубен Н. Я. Химия высоких энергий, 1969, т. 3, с. 116.
91. Воеводский В. В. Физика и химия элементарных процессов. М.: Наука, 1969, с. 250.
92. Charlsby A. J. Polym. Sci., 1955, v. 15, p. 263.
93. Blouin F. A., Arthur J. C. Textile Res., 1958, v. 28, p. 198.
94. Ершов Б. Г., Самуилова С. Д., Петропавловский Г. А., Васильева Г. Г. В кн.: Технология целлюлозы, т. 3. Тезисы докл. В Всесоюзн. конф. по химии и физике целлюлозы. Ташкент: Фан, 1982, с. 131.
95. Blouin F. A., Arthur J. C. Amer. Dyestuff. Repr., 1960, v. 49, p. 383.
96. Huang R. Y. M. J. Appl. Polym. Sci., 1966, v. 10, p. 325.
97. Dilly S., Garnett J. S. Chem. Ind. (London), 1963, v. 10, p. 409.
98. Sakurada I., Okada T., Kaji K. J. Polymer Sci., C, 1972, v. 37, p. 1.
99. Sakurada J., Okada T., Ikada Z. Cellul. Chem. and Technol., 1972, v. 6, p. 35.
100. Sakurada J., Kaji K., Okada T., Tsuchiya A. Ibid, 1975, v. 9, p. 503.
101. Imamura R., Ueno T. Japan Tappi, 1971, v. 25, p. 121.
102. Imamura R., Ueno T., Murakami K. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1972, v. 50, p. 51.
103. David C., van den Bergh M. A. Cellulose Chem. and Technol., 1982, v. 16, p. 153.
104. Hermans P. H. Physics and Chemistry of Cellulose Fibers. New York: Elsevier, 1949, p. 119.
105. Болотникова Л. С., Самсонова Т. И. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, с. 533.
106. Рычко Н. Т., Мелешевич А. П., Гордиенко Л. Л., Лепаловская Н. М. Химия древесины, 1980, № 1, с. 23.
107. Immergut H. E., Ranby B. G., Mark H. F. Ind. Eng. Chem., 1958; v. 45, p. 2483.
108. Polcin J. Faserforschung und Textiltechnic, 1966, v. 17, p. 123.
109. Klimenkov A. S., Martynenko O. J., Fiodorov A., Ershov B. G. Radiochem. and Radioanalyst. Letters, 1981, v. 48, p. 137.
110. Петров П. Т. и др. Докл. АН БССР, 1979, т. 23, с. 639.
111. Мубажицек А. А. и др. Химия древесины, 1974, т. 15, с. 32.
112. Blouin F. A., Arthur J. C. J. Chem. Eng. Data, 1960, v. 5, p. 470.
113. Horio M. и др. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1963, v. 41, p. 17.
114. Dizdaroglu M., Sonntag C. Z. Naturforsch., 1973, B. 28, S. 635.
115. Sonntag C., Dizdaroglu M., Schulte-Frohlinde D. F. Naturforsch., 1976, B. 31, S. 837.
116. Кочетков Н. К., Кудряшов Л. И., Яровая С. М., Наджимиддинова М. Т., Шарпавый В. А., Эмануэль Н. М. Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 556.
117. Schulmann M. N., Sonntag C. Int. J. Radiat. Biol., 1978, v. 34, p. 397.
118. Кочетков Н. К., Кудряшов Л. И., Членов М. А. Радиационная химия углеводов. М.: Наука, 1978.
119. Ahmed N. V., Bough P. J., Phillips G. O. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, v. 10, p. 1305.
120. Sonntag C., Dizdaroglu M. Z. Naturforsch., 1973, B. 28, S. 367.
121. Sonntag C., Neuwald K., Dizdaroglu M. Radiation Res., 1974, v. 58, p. 1.
122. Lagroth G. Int. J. Rad. Phys. Chem., 1972, v. 4, p. 277.
123. Phillips G. O., Young M. J. Chem. Soc., A, 1966, p. 383.
124. Phillips G. O., Baugh P. J. Ibid, 1966, p. 387.
125. Misra V. K., Picken J. C., French D. Radiation Res., 1961, v. 14, p. 775.
126. Bough P. J., Goodall J. I., Phillips G. O., Sonntag C., Dizdaroglu M. Carbohydrate Res., 1976, v. 49, p. 315.
127. Phillips G. O., Baugh P. J., McKeller J. F., Sonntag C. ACS Symp. Ser., 1976 (publ. 1977), v. 43, p. 313.
128. Rensche H., Gibbot A. Ann. Technol. Agric., 13, v. 13, p. 399.
129. Scherz H. Stärke, 1971, B. 23, S. 259.
130. Scherz H. Carbohydrate Res., 1970, v. 14, p. 41.
131. Scherz H. Radiation Res., 1970, v. 43, p. 1.

Институт физической химии  
АН СССР, Москва