

# Радиационно-химическая деструкция целлюлозы и других полисахаридов

Б.Г.Ершов

*Институт физической химии Российской академии наук  
117192 Москва, Ленинский просп. 31, факс (095)952–7514*

Обсуждены результаты исследований радиационно-химических превращений целлюлозы, ее эфиров и некоторых полисахаридов (ксилан, крахмал, декстран, хитин, хитозан и гепарин). Ионизирующее излучение вызывает деструкцию этих соединений, сопровождающуюся распадом пиранозного цикла и образованием соединений с карбонильными и карбоксильными группами, а также водорода, углекислого газа и оксида углерода. Эффективность деструктивного разложения существенно возрастает с увеличением температуры и зависит от структуры полисахарида и природы заместителей. Предложен механизм радиационно-химических превращений целлюлозы и других полисахаридов. Рассмотрены перспективы использования радиационно-химических методов обработки целлюлозы и других полисахаридов в промышленности и сельском хозяйстве.

Библиография — 213 ссылок.

## Оглавление

|                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                                     | 353 |
| II. Случайная деструкция полимеров                                              | 354 |
| III. Радиационно-химическая деструкция целлюлозы                                | 355 |
| IV. Продукты радиационно-химических превращений целлюлозы                       | 357 |
| V. Природа радикальных продуктов                                                | 358 |
| VI. Механизм радиационно-химических превращений целлюлозы                       | 360 |
| VII. Деструкция целлюлозы в растительных тканях                                 | 361 |
| VIII. Радиационно-термическая деструкция целлюлозы                              | 362 |
| IX. Деструкция целлюлозы при последовательной радиационной и тепловой обработке | 363 |
| X. Радиационно-химические превращения полисахаридов                             | 364 |
| XI. Радиационно-химическая деструкция эфиров целлюлозы и других полисахаридов   | 369 |
| XII. Заключение                                                                 | 370 |

## I. Введение

Целлюлоза — наиболее распространенный природный полимер, основной компонент растений. Продукты на основе целлюлозы широко используются в повседневной жизни. Существует много технологических процессов, в которых целлюлоза подвергается радиационной обработке. К их числу относятся стерилизация перевязочных материалов на основе целлюлозы; деструкция растительного сырья с целью интенсификации гидролизного производства и получения пищевых, кормовых и технических продуктов (спирты, фурфурол и др.); предварительная обработка целлюлозы для последующего получения из нее разнообразных эфиров (нитратов, ксантогенатов и пр.) и ряд других процессов.

Перспективы успешного внедрения радиационной технологии предварительной обработки целлюлозы определяют

ся возможностью замены экологически опасных химических стадий на «чистую» обработку ионизирующим излучением, уменьшением числа технологических операций и снижением энергоемкости процессов. Указанные факторы стимулируют исследования в области радиационной химии целлюлозы и родственных соединений, в частности, исследования по установлению детального механизма химических превращений, инициированных излучением. В зависимости от областей использования целлюлозы изыскиваются пути успешного решения двух прямо противоположных задач — с одной стороны, повышения ее радиационной стойкости, а с другой, — интенсификации ее деструкции.

Предварительная деструктивная обработка целлюлозы ионизирующим излучением может оказаться особенно важной при промышленном получении вискозы и нитроэфиров. Технологические процессы получения этих веществ, как правило, включают химическую стадию предварительной обработки целлюлозы с целью снижения ее молекулярной массы. Радиационная обработка может исключить данную стадию или существенно упростить ее. Кроме того, радиационная деструкция целлюлозосодержащих растительных материалов стимулирует их последующий кислотный гидролиз, что очень важно для интенсификации гидролизного производства. Необходимо также учитывать, что целлюлоза и другие полисахариды являются составляющими биологических структур. Поэтому системы на основе таких

**Б.Г.Ершов.** Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией радиационно-химических превращений материалов ИХФ РАН. Телефон: (095)128–7934, e-mail: erшов@ipc.rssi.ru  
Область научных интересов: радиационная стойкость материалов, кинетика быстро протекающих процессов, природа и свойства интермедиатов.

Дата поступления 26 мая 1997 г.

полисахаридов в определенном смысле являются удобными модельными объектами для изучения действия радиационного излучения на биологические структуры.

Проблемы радиационной химии целлюлозы были обсуждены нами в обзоре<sup>1</sup>, в котором систематизированы результаты работ, опубликованных до 1984 г. За прошедшее время получены новые экспериментальные данные, раскрывающие механизм радиационной деструкции целлюлозы. Этот механизм носит характер локального «взрыва» пиранозного цикла в полимерной цепи и приводит к ее разрыву с образованием разнообразных продуктов. К настоящему времени установлены количественные соотношения радиационно-химических выходов деструкции и основных продуктов,<sup>†</sup> определены пути интенсификации деструкции целлюлозы и растительных материалов при комбинированной обработке их ионизирующим и тепловым излучением, а также механическим воздействием (размол). В обзор включены данные по радиационной деструкции и химическим превращениям других полисахаридов (крахмал, ксилан, хитин и пр.), позволяющие выявить общие закономерности взаимодействия ионизирующего излучения с этим важным классом природных соединений.

## II. Случайная деструкция полимеров

Основным результатом воздействия ионизирующего излучения на целлюлозу (как и на другие полисахариды) является разрыв полимерной цепи — деструкция, приводящая к изменению физико-химических свойств полимера (структурного состояния, механической прочности, растворимости в различных средах, реакционной способности и пр.).<sup>1</sup>

Рассмотрим деструкцию, при которой макромолекула претерпевает случайные разрывы без сшивания.<sup>2–5</sup> Ниже будет показано, что именно этот процесс имеет место при облучении целлюлозы и других полисахаридов.

Для описания деструкции полимеров используется статистический метод. Если исходное молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера является наиболее вероятным, то при случайном характере разрыва цепи оно будет сохраняться с уменьшением средней массы фрагментов. При этом справедливо следующее уравнение, связывающее число разрывов ( $S$ ), приходящихся на исходную молекулу полимера, со среднечисленными ( $P_n$ ) и среднемассовыми ( $P_w$ ) степенями полимеризации

$$S = \frac{P_n^0 - P_n}{P_n} = \frac{P_w^0 - P_w}{P_w}, \quad (1)$$

где  $P_n^0$  и  $P_w^0$  — исходные среднечисленные и среднемассовые степени полимеризации соответственно. Для наиболее вероятного распределения справедливо соотношение  $P_w = 2P_n$ .

Число разрывов также может быть рассчитано, если известно значение радиационно-химического выхода деструкции  $G^0$ , по следующему уравнению:

$$S = \frac{DP_n^0 m G^0}{10^2 N_A}, \quad (2)$$

где  $D$  — поглощенная доза, эВ;  $m$  — молекулярная масса мономерного звена полимера (для целлюлозы 162);  $N_A$  — число Авогадро.

<sup>†</sup> Радиационно-химические выходы приведены на 100 эВ поглощенной энергии. Например, выход деструкции — число разорванных связей в линейной цепи одной макромолекулы на 100 эВ поглощенной энергии, выход газообразных продуктов — число молекул газа на 100 эВ поглощенной энергии, выход окисленных групп — число этих групп на 100 эВ поглощенной энергии и т.п.

Комбинация уравнений (1) и (2) дает формулу, устанавливающую зависимость среднечисленных (или среднемассовых) степеней полимеризации от поглощенной энергии ионизирующего излучения

$$\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_n^0} = \frac{G^0 m D}{10^2 N_A}. \quad (3)$$

Таким образом, количественное определение эффективности радиационно-химической деструкции целлюлозы, выражаемое значением выхода  $G^0$ , сводится к установлению зависимости  $P_n$  или  $P_w$  от поглощенной дозы в соответствии с формулой (3).

Среднечисловая степень полимеризации  $P_n$  целлюлозы экспериментально измеряется редко. В основном для этого применяется осмометрический метод, имеющий значительную погрешность. На практике наиболее часто для определения степени полимеризации целлюлозы используется метод измерения вязкости ее разбавленных растворов. При этом справедливо эмпирическое соотношение Марка–Куна–Хауvinка, связывающее характеристическую вязкость раствора  $[\eta]$  со значением средневязкостной степени полимеризации  $P_v$

$$[\eta] = K P_v^\alpha. \quad (4)$$

Для данного полимера коэффициенты  $K$  и  $\alpha$  являются постоянными величинами для одинаковых условий измерения и используемых растворителей. Значение  $P_v$  связано с  $P_n$  уравнением<sup>3</sup>

$$P_v = P_n[(\alpha + 1)\Gamma(\alpha + 1)]^{1/\alpha} = P_n^0 k, \quad (5)$$

где  $\Gamma(\alpha + 1)$  — гамма-функция  $\alpha$ ,  $k$  — коэффициент. В зависимости от конфигурации макромолекулы полимера в растворе и характера ее связи с растворителем значения  $1/\alpha$  изменяются в пределах от 0.6 до 1.0, что соответствует изменению значения выражения в квадратных скобках уравнения (5) всего от 1.82 до 2.0.<sup>3</sup> Выход деструкции полимера  $G^0$  с использованием экспериментально найденных значений  $P_v$  можно определить по уравнению

$$\frac{1}{P_v} - \frac{1}{P_v^0} = \frac{G^0 m D}{10^2 N_A k}, \quad (6)$$

где коэффициент  $k$  учитывает реальное соотношение между  $P_v$  и  $P_n$ , определяемое по уравнению (5).

Таким образом, при определении радиационно-химического выхода деструкции целлюлозы принимается во внимание ряд предположений о характере ее молекулярно-массового распределения, случайном характере разрывов цепи, а также учитывается использование различных экспериментальных методов измерения ее молекулярных масс, имеющих различные погрешности. Деструкция целлюлозы изучалась в работах<sup>6–24</sup>. Значения выходов деструкции имеют значительный разброс — от 1.8–2.0 (см.<sup>6,7</sup>) до 25 (см.<sup>8</sup>). Рассмотрим подробнее влияние основных факторов на определение величины радиационно-химического выхода деструкции целлюлозы.

**Фактор молекулярно-массового распределения.** Уравнения (3) и (6) получены для наиболее вероятного распределения макромолекул по массам. Однако ММР исходных целлюлоз, как правило, не является таковым. *A priori* нельзя утверждать, что распределение становится наиболее вероятным в результате радиационной деструкции. Поэтому необходимо изучить характер изменения ММР целлюлозы в ходе облучения и установить соотношение значений  $P_n$  и  $P_v$ . В отсутствие наиболее вероятного ММР значение коэффициента  $k$  в уравнении (6) должно отличаться от значения, отвечающего наиболее вероятному распределению ( $\sim 2$ ). Однако в большом числе работ<sup>6,7,9–14,17–19</sup> безоснова-

тельно предполагалось, что  $P_n = P_v$ . Измеренный радиационно-химический выход при этом, как правило, был близок к 3.

Указанный подход базируется на предположении о монодисперсном характере ММР и о его сохранении в ходе облучения, т.е. считается, что радиационный разрыв связей полимерной цепи носит неслучайный характер. Если принять такое предположение, то получится, что выход деструкции существенно занижен. При случайном характере этого процесса неоднородное до облучения ММР целлюлозы должно иметь тенденцию к достижению однородности в ходе облучения. Как будет показано ниже, при однородном ММР устанавливается соотношение  $P_v \approx 2P_n$ . Поэтому выход деструкции должен быть примерно в 2 раза выше, чем рассчитанный в предположении, что  $P_n = P_v$ .

Принимая случайный характер деструкции целлюлозы, нетрудно показать, что практически при любом начальном ММР в ходе облучения достигается наиболее вероятное распределение. Необходимая для этого доза в зависимости от начального ММР может находиться в пределах 30–80 кГр. Экспериментально данный вывод, по-видимому, впервые подтвержден в работе<sup>20</sup>. Показано, что в ходе  $\gamma$ -облучения хлопковой целлюлозы с исходным ММР, близким к монодисперсному ( $P_w/P_n = 1.26$ ), наиболее вероятное распределение достигается при поглощенной дозе 30–50 кГр ( $P_w/P_n = 2.0 \pm 0.1$ ). Значит, при вискозиметрическом определении молекулярных масс целлюлозы для описания процесса деструкции при дозах, превышающих указанное значение, оправдано использование уравнения (6).

**Фактор химической стойкости облученной целлюлозы в растворителях.** В ранних работах измерялась вязкость целлюлозы преимущественно в водных растворах комплексов меди с аммиаком или с этилендиамином.<sup>6, 7, 9–12, 14, 16, 21–24</sup> Полученные в этих работах значения радиационно-химических выходов деструкции в ряде случаев заметно отличались. Выход же карбонильных групп был неоправданно большим (например, 58, см. работу<sup>22</sup>). Такой факт можно рассматривать как указание на цепной процесс деструкции. Однако позднее стало ясно, что целлюлоза в присутствии двухвалентной меди подвергалась самопроизвольной окислительной щелочной деструкции. Данный процесс инициируется концевыми карбонильными группами,<sup>25</sup> концентрация которых в целлюлозе существенно возрастает после облучения. Поэтому нужно с достаточной осторожностью относиться к результатам, полученным без учета возможной самопроизвольной щелочной деструкции целлюлозы в данных растворителях.

Количественная оценка возможных ошибок при применении щелочных растворов комплексов меди с аммиаком или этилендиамином для анализа целлюлозы содержится в работе<sup>13</sup>. Как показали более поздние исследования, оптимальным растворителем для целлюлозы является кадоксен — водный раствор оксида кадмия и этилендиамина.<sup>26–28</sup> В этом растворителе целлюлоза не претерпевает заметной самопроизвольной деструкции. Он широко использовался при изучении радиационной деструкции целлюлозы. В ряде случаев целлюлозу предварительно нитровали, а затем измеряли вязкость полученных нитратов в ацетоне.<sup>13, 15, 20</sup> Все это помогло избежать ошибок, вызванных химической деструкцией облученной целлюлозы при приготовлении ее разбавленных растворов.

### III. Радиационно-химическая деструкция целлюлозы

В работах<sup>16, 20, 29, 30</sup> изучали радиационно-химическую деструкцию целлюлозы различного происхождения в разных растворителях. В работе<sup>29</sup> найдены изменения степеней полимеризации хлопковой целлюлозы, измеренные вискози-

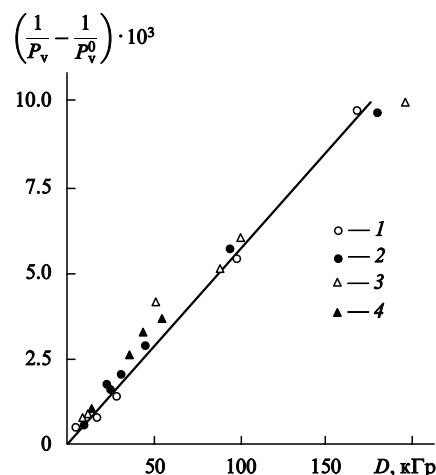


Рис. 1. Зависимость  $1/P_v - 1/P_v^0$  в целлюлозе от поглощенной дозы. 1–4 — данные работ<sup>29, 16, 30, 20</sup> соответственно.

метрическим методом в кадоксене, при  $\gamma$ -облучении в зависимости от поглощенных доз.

|           |      |     |     |     |     |     |     |     |      |
|-----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Доза, кГр | 0    | 5   | 10  | 32  | 170 | 480 | 680 | 800 | 1680 |
| $P_v$     | 2537 | 827 | 723 | 314 | 138 | 32  | 30  | 28  | 14   |

Видно, что с увеличением дозы степень полимеризации уменьшается, т.е. целлюлоза подвергается деструкции. Отмечено,<sup>29</sup> что индекс кристалличности при всех поглощенных дозах остается практически постоянным и равным 73%. Количество растворимой фракции в этиловом спирте увеличивается от 10.3% в необлученной целлюлозе до 43.7% при поглощенной дозе 1680 кГр. На рис. 1 представлена зависимость  $1/P_v - 1/P_v^0$  от поглощенной дозы, построенная по данным различных работ. Здесь и далее, если специально не оговорено, речь идет о  $\gamma$ -облучении сухой целлюлозы в вакууме или в среде инертного газа. Осушка целлюлозы осуществлялась при температуре 105°C в присутствии  $P_2O_5$ .

В работе<sup>16</sup> характеристическую вязкость хлопковой целлюлозы измеряли в растворе этилендиаминового комплекса меди. Применяли свежеприготовленные растворы и учитывали возможную самопроизвольную щелочную деструкцию целлюлозы. В исследовании<sup>30</sup> использовали сульфитную целлюлозу с исходной степенью полимеризации 920, а характеристическую вязкость определяли в растворах кадоксена. Наконец, в работе<sup>20</sup> изучали мексиканский хлопок с исходной степенью полимеризации 3265, характеристическую вязкость измеряли в ацетоне после нитрования облученного материала.

При дозах, превышающих ~50 кГр, все экспериментальные данные укладываются на одну прямую, которая аппроксимируется в точку начала координат. Значит, уравнение (6) действительно хорошо количественно описывает зависимость изменения степени полимеризации целлюлоз различного происхождения от поглощенной дозы. На практике оказалось неважно, какой растворитель использовался для определения характеристической вязкости разбавленных растворов целлюлозы, а также какая целлюлоза при этом применялась. При детальном анализе данных при дозе до 50 кГр обнаружено некоторое отклонение зависимости  $(1/P_v - 1/P_v^0) - D$  от линейной, что является следствием неоднородного ММР исходных целлюлоз и достижения наиболее вероятного распределения при дозах, превышающих 50 кГр.

Таким образом, выполнение зависимости (6) подтверждает случайный характер процесса деструкции и достижение наиболее вероятного молекулярно-массового распределения. При определении значения радиационно-химического

выхода деструкции необходимо учитывать соотношение между средневязкостной и среднечисловой степенями полимеризации в зависимости от параметра  $\alpha$ , входящего в уравнения (4) и (5). Для кадоксена параметр  $\alpha$  составляет 0.94 (см.<sup>26–28</sup>) и ему соответствует равенство  $P_v = 1.96P_n$ . Для раствора комплекса меди с этилендиамином параметр  $\alpha$  принимается равным 0.9 (см.<sup>16</sup>) и  $P_v = 1.9P_n$ . Наконец, для растворов нитроцеллюлозы в ацетоне параметр  $\alpha$  принимается равным 1 (см.<sup>20</sup>) и соотношение  $P_v = 2P_n$ . Учитывая погрешности вискозиметрических измерений, с достаточным основанием можно принять, что для всех указанных растворителей справедливы следующие соотношения:  $P_v = 2P_n$  и  $P_v = P_w$ . Поэтому коэффициент  $k$  в уравнении (6) можно считать равным  $\sim 2$ . Зная тангенс угла наклона прямой на рис. 1, по уравнению (6), можно найти выход деструкции целлюлозы, он равен  $6.0 \pm 1.0$ . В работах<sup>16, 20, 30</sup>, экспериментальные данные которых были использованы нами для определения выхода деструкции, принималось  $P_v = P_n$ . При таком предположении выход оказывался примерно вдвое меньше рассчитанного нами.

В статье<sup>12</sup> отмечено, что выход деструкции целлюлозных материалов различных видов изменялся от 7.6 до 3.1 с увеличением поглощенной дозы от 12 до 120 кГр. При расчете выходов принималось  $P_n = P_v$ . Такой характер зависимости выхода от дозы можно объяснить следующим образом. При малых дозах, когда еще не достигнуто равномерное ММР, применять уравнение (6) для расчета выхода нельзя. При больших дозах, когда достигается равномерное ММР, необходимо учитывать, что  $P_v = 2P_n$ . В таком случае выход деструкции составляет 6.2, т.е. соответствует значению, определенному выше.

В работе<sup>24</sup> и исследованиях<sup>3, 21</sup> вискозиметрическим методом с использованием медно-аммиачного раствора измерены (с учетом частичной деструкции целлюлозы) значения выходов деструкции, составившие соответственно 4.5 и 5.0. При этом использовались реальные зависимости  $P_n$  и  $P_v$  от характеристической вязкости в соответствии с уравнениями (4) и (5). В работах<sup>13, 15</sup> значения  $P_n$  нитроцеллюлоз определялись осмометрическим методом. Рассчитанные выходы деструкции оказались равными 3.3 и 2.9 соответственно. Причинами, обусловившими столь низкие выходы, можно считать невысокую точность использованного метода и небольшие поглощенные дозы, при которых еще не достигается равномерное ММР.

Несоответствия литературных данных для радиационно-химических выходов целлюлозы объясняются разной интерпретацией вискозиметрических данных по определению молекулярных масс, а также различием поглощенных доз. При случайном характере радиационной деструкции только при определенной поглощенной дозе достигается наиболее вероятное распределение, при котором  $P_v = 2P_n$ . В этом случае для определения выхода можно использовать уравнение (6). Анализ экспериментальных данных многочисленных работ показывает, что с учетом указанных факторов значения выходов оказываются очень близкими и составляют  $6.0 \pm 1.0$ .

Целлюлозные материалы заметно отличаются исходными молекулярными массами и ММР.<sup>31–34</sup> Так, значения среднемассовых степеней полимеризации изменяются от нескольких тысяч для хлопкового линта до  $\sim 400$  для вискозного волокна.<sup>34</sup> Как правило, ММР заметно отличается от наиболее вероятного и фактор неоднородности  $U = P_w/P_n$  для большинства природных и промышленных целлюлоз изменяется в пределах 1.2–3.0.<sup>33</sup>

Оценим влияние фактора неоднородности ММР исходной целлюлозы на зависимость  $1/P_v$  от поглощенной дозы при случайном характере деструкции. В процессе облучения целлюлозы при поглощенных дозах  $D_c$ , отвечающих достижению наиболее вероятного ММР, справедливо следующее уравнение:

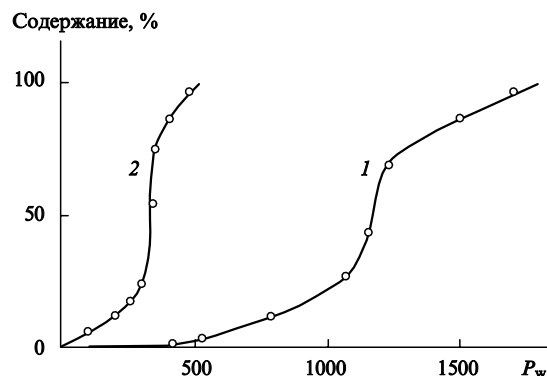


Рис. 2. Интегральные кривые ММР для хлопковой целлюлозы.<sup>35, 36</sup> 1 — до облучения, 2 — после облучения (поглощенная доза 40 кГр).

$$\frac{1}{P_v} = \frac{G^0 m D_c}{10^2 N_A k} + \frac{U^0}{2P_v^0},$$

где  $U^0 = P_w^0/P_n^0$ .

В соответствии с этим уравнением по тангенсу угла наклона на графической зависимости  $1/P_v$  от поглощенной дозы можно рассчитать радиационно-химический выход деструкции, а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, — определить значение  $U^0$ . Подобный подход был использован при исследовании радиационной деструкции древесной и хлопковой целлюлозы.<sup>35</sup> Выход деструкции для обеих целлюлоз составил 5.6. Рассчитанное значение  $U^0$  находится в согласии с измеренным.

В работах<sup>35, 36</sup> методом дробного фракционирования определены исходных и облученных целлюлоз различных типов и рассчитаны значения  $P_w$  и  $P_n$ . Интегральные кривые ММР хлопковой целлюлозы до и после облучения приведены на рис. 2. Интегральная функция ММР после облучения в значительной степени сужается и сдвигается в сторону меньших значений  $P_w$ . Так, для необлученной целлюлозы основная часть макромолекул имеет  $P_w$  в области 600–1500, а после облучения (до поглощенной дозы 40 кГр) — в интервале 250–400. С ростом поглощенной дозы содержание  $\alpha$ -фракции, измеряемое по растворимости целлюлозы в 17.5%-ном растворе щелочи, уменьшается, соответственно увеличивается содержание низкомолекулярной фракции, обладающей повышенной растворимостью. Результаты математической обработки интегральных кривых ММР представлены в табл. 1. Видно, что с ростом дозы как среднечисленная, так и среднемассовая степени полимеризации уменьшаются, а фактор неоднородности после облучения возрастает и достигает значения  $\sim 2$ , отвечающего наиболее вероятному ММР. Характер изменения  $P_w/P_n$  близок к найденному в работе<sup>20</sup>. В последней использовались гельпроникающую хроматографию. Достижение наиболее вероятного ММР наблюдали<sup>20</sup> при несколько

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики целлюлоз, подвергнутых  $\gamma$ -облучению.<sup>35, 36</sup>

| Доза, кГр                  | $P_v$ | $P_w$ | $P_n$ | $P_w/P_n$ |
|----------------------------|-------|-------|-------|-----------|
| <i>Древесная целлюлоза</i> |       |       |       |           |
| 0                          | 974   | 987   | 700   | 1.41      |
| 50                         | 302   | 300   | 195   | 1.55      |
| 100                        | 196   | 197   | 96    | 2.05      |
| 150                        | 150   | 185   | 87    | 2.13      |
| <i>Хлопковая целлюлоза</i> |       |       |       |           |
| 0                          | 1220  | 1160  | 1060  | 1.1       |
| 40                         | 330   | 340   | 240   | 1.4       |
| 100                        | 190   | 182   | 124   | 2.0       |

меньших дозах. Это различие, по-видимому, вызвано тем, что при фракционировании облученных целлюлоз теряется некоторая часть низкомолекулярной фракции, а это сказывается на отношении  $P_w/P_n$ .

Таким образом, экспериментальные данные, приводимые во многих работах по деструкции целлюлозы, достаточно хорошо описываются уравнениями, выведенными с учетом случайного характера актов разрыва полимерной цепи. В результате облучения достигается наиболее вероятное ММР. Радиационно-химические выходы деструкции в основном составляют  $6.0 \pm 1.0$ . При этом выход практически не зависит от мощности дозы  $\gamma$ -излучения или ускоренных электронов, от исходной степени полимеризации и микрокристалличности исходных целлюлоз, а также от того, проводилось облучение в вакууме, в среде инертных газов или на воздухе. Отсутствие заметного влияния воздуха на эффективность деструкции, вероятно, обусловлено плотной кристаллической упаковкой целлюлозы, затрудняющей диффузию кислорода к реакционным центрам. Влияние кислорода лишь в незначительной степени сказывается на образовании карбонильных и карбоксильных групп, что следует связать с частичным окислением поверхностного слоя материала под действием излучения. Специальные исследования показали, что присутствие влаги оказывает незначительный ингибирующий эффект на деструкцию целлюлозы.<sup>20</sup>

Деструкция целлюлозы хорошо описывается уравнением (6) до значения поглощенной дозы  $\sim 200$  кГр. При больших дозах имеется тенденция к достижению некоторого стационарного значения  $1/P_v - 1/P_v^0$ . Поскольку

$$\frac{1}{P_v} - \frac{1}{P_v^0} = \frac{1}{P_v^0} \left( \frac{P_v^0}{P_v} - 1 \right) = \frac{S}{P_v^0},$$

где  $S$  — число разорванных связей в линейной цепи макромолекулы, то приходим к выводу, что с увеличением поглощенной дозы скорость накопления разорванных связей уменьшается, т.е. снижается эффективность деструкции. Это достаточно общее явление для радиационно-химического процесса, обусловленное накоплением с увеличением поглощенной дозы продуктов радиолитиза, которые акцептируют на себе энергию ионизирующего излучения. Для целлюлозы данное явление может быть следствием того, что разрыв связей в макромолекулах сопровождается образованием и накоплением устойчивых при комнатной температуре радикалов и новых функциональных групп. Последние представляют собой соединения с карбонильными или карбоксильными группами, которые наряду с радикалами являются эффективными акцепторами электронов и возбужденных частиц, возникающих под действием излучения. Поэтому накопление таких соединений в процессе радиолитиза приводит к торможению дальнейшей деструкции целлюлозы. Действительно, согласно данным работы<sup>37</sup>, наблюдается существенное снижение скорости деструкции целлюлозных материалов, содержащих карбоксильные группы (монокарбоксилцеллюлоза). Отметим, что вплоть до очень больших значений поглощенных доз ( $> 1000$  кГр) деструкция целлюлозы может быть описана эмпирическим уравнением типа уравнения (6), в котором, однако, величина поглощенной дозы  $D$  имеет показатель степени  $q$ , равный 0.83 (см.<sup>16, 19</sup>) или 0.73 (см.<sup>12</sup>).

#### IV. Продукты радиационно-химических превращений целлюлозы

Действие ионизирующего излучения на целлюлозу вызывает глубокие химические превращения и приводит в местах разрывов к образованию карбонильных и карбоксильных групп, а также газов —  $H_2$ ,  $CO_2$  и  $CO$ .<sup>38–42</sup> Зависимости, представленные на рис. 3, иллюстрируют изменение содержания групп  $>C=O$  и  $-COOH$  при  $\gamma$ -облучении хлопковой

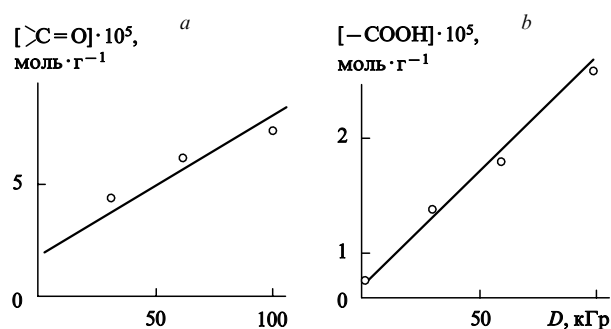


Рис. 3. Зависимость накопления карбонильных (а) и карбоксильных (b) групп в целлюлозе от поглощенной дозы.<sup>42</sup>

целлюлозы при комнатной температуре. Выходы образования этих групп составляют  $6.5 \pm 0.5$  и  $1.8 \pm 0.2$  соответственно. Значит, процесс деструкции целлюлозы сопровождается преимущественным образованием соединений с карбонильными группами. Приведенные значения выходов хорошо согласуются со значениями, найденными в работе<sup>16</sup>. В исследованиях<sup>10, 12, 22, 23, 43–46</sup> выходы для карбоксильных групп составляют от 0.9 до 1.4. Промышленные марки целлюлоз различаются содержанием карбонильных и карбоксильных групп. Тем не менее это не влияет в заметной степени на выходы указанных групп при  $\gamma$ -облучении. Облучение целлюлозы приводит к увеличению содержания окисленных групп по сравнению с их исходными концентрациями (табл. 2). Для достижения степени полимеризации промышленных целлюлоз  $\sim 300–400$ , оптимальной в технологии их переработки в вискозу, нитроэфиры и другие продукты, необходима доза облучения  $\sim 50$  кГр. При такой поглощенной дозе образуется  $\sim 3$  ммоль карбонильных и 1 ммоль карбоксильных групп на 100 г целлюлозы.

На начальном этапе  $\gamma$ -облучения зависимость накопления карбонильных и карбоксильных групп в целлюлозе от поглощенной дозы линейная (см. рис. 3). При больших дозах концентрации (с) указанных групп возрастают с увеличением поглощенной дозы в соответствии с уравнением

$$c = BD^q,$$

т.е. по тому же закону, что и процесс деструкции целлюлозы при тех же дозах. Коэффициент  $B$  для карбонильных и карбоксильных групп равен  $6.8 \cdot 10^{-7}$  и  $1.8 \cdot 10^{-7}$  моль  $\cdot$  (г  $\cdot$  кГр) $^{-1}$  соответственно.<sup>16</sup> Показатель степени  $q$  для обеих групп оказался равным  $\sim 0.5$ . В статье<sup>12</sup>, где обсуждались данные работы<sup>10</sup> по накоплению карбоксильных групп, для показателя степени  $q$  было найдено значение 0.69. Очевидно, что, как и в случае деструкции, приближение концентрации накопления функциональных групп в целлюлозе к предельному значению объясняется их включением в радиационно-химические превращения.

Таблица 2. Исходные концентрации и значения радиационно-химических выходов окисленных групп при  $\gamma$ -облучении целлюлоз.<sup>35, 36</sup>

| Целлюлоза                         | Концентрация, ммоль на 100 г |       | Выход, ммоль на 100 эВ |       |
|-----------------------------------|------------------------------|-------|------------------------|-------|
|                                   | —CHO                         | —COOH | —CHO                   | —COOH |
| Древесная сульфитная              | 0.13                         | 0.24  | 6.0                    | 2.0   |
| Древесная сульфитная высоковязкая | 0.53                         | 3.16  | 5.4                    | 1.8   |
| Хлопковая                         | 0.10                         | 0.45  | 5.9                    | 2.5   |

Газообразные продукты радиолитического распада целлюлозы исследовались в работах<sup>22, 23, 47–50</sup>. Выходы водорода, углекислого газа и оксида углерода при  $\gamma$ -облучении целлюлозы, измеренные в вакууме, равны 1.3, 1.6 и 0.8 соответственно.<sup>22, 23</sup> Как видно из приведенных значений, в продуктах радиационно-химических превращений целлюлозы преобладает углекислый газ. Проведено систематическое изучение процесса газообразования при облучении целлюлозы в вакууме.<sup>40, 42</sup> Установлена линейная зависимость накопления  $H_2$ ,  $CO_2$  и  $CO$  от величины поглощенной дозы вплоть до  $\sim 300$  кГр. Определенные на этих участках выходы оказались равными 3.2 ( $H_2$ ), 6.0 ( $CO_2$ ) и 0.9 ( $CO$ ). Кроме перечисленных газов были также обнаружены следовые количества метана. По абсолютной величине выходов и процентному соотношению образующихся газов результаты цитируемых работ согласуются с данными исследования<sup>49</sup>.

Из-за большой молекулярной массы макромолекул целлюлозы и других полисахаридов применение традиционных методов анализа, в частности хроматографии и масс-спектрометрии, для определения конечных продуктов их радиационно-химических превращений оказывается практически невозможным. Отмечалось,<sup>48, 51, 52</sup> что облученная целлюлоза включает растворимую и нерастворимую в воде фракции. Из водорастворимой фракции можно выделить компоненты, которые хорошо растворяются в этиловом спирте. Среди них обнаружены целлобиоза, глюкоза, арабиноза, глиоксаль, 2-кетоглюконовая кислота и ряд других сложных кислот.<sup>48</sup> Гидролиз водорастворимой фракции приводит к образованию ксилитозы, арабинозы, глюкуроновой и муравьиной кислот, а также малондальдегида.<sup>43–45, 53</sup> Получены следующие значения радиационно-химических выходов образования некоторых из указанных соединений:  $48.7 \pm 2.4$  для глюкозы,  $10.1 \pm 2.0$  для ксилитозы,  $2.3 \pm 0.2$  для муравьиной кислоты и 0.016 для малондальдегида.<sup>44</sup> В работе<sup>16</sup> отмечено образование пентозанов при облучении целлюлозы.

## V. Природа радикальных продуктов

Данные о свободных радикалах, образующихся под действием ионизирующего излучения на целлюлозу, достаточно многочисленны.<sup>54–64</sup> Однако только после публикации работ<sup>65–69</sup> сложился общепринятый в настоящее время взгляд на их природу. На рис. 4 представлены спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных при 77 К абсолютно сухой и увлажненных  $H_2O$  и  $D_2O$  целлюлоз. Все образцы после облучения имеют синюю окраску (слабую в сухой и достаточно интенсивную в увлажненных целлюлозах), которая исчезает под воздействием света. В центральной части спектров ЭПР увлажненных целлюлоз исчезают узкие синглетные сигналы шириной  $\sim 1.0–1.2$  мТл в случае  $H_2O$  и  $0.3–0.5$  мТл в случае  $D_2O$ . В сухой целлюлозе интенсивность сигнала существенно ниже и фотоотбеливание не приводит к заметному изменению спектра ЭПР. Указанные синглеты обусловлены захваченными электронами.<sup>66, 70</sup>

После фотоотжига захваченных электронов видимым светом спектры ЭПР сухой и увлажненных целлюлоз становятся идентичными спектру, приведенному на рис. 4,а. Последний представляет собой суперпозицию триплетного сигнала с отношением интенсивностей компонент 1:2:1 и расщеплением  $3.0 \pm 0.2$  мТл и дублетного сигнала с расщеплением  $2.6 \pm 0.1$  мТл (на рис. 4,а показана СТС сигналов ЭПР радикалов). Триплетные и дублетные сигналы обусловлены радикалами, в которых неспаренный электрон взаимодействует с  $\beta$ -протонами — одним в случае дублета и двумя в случае триплета. Дублетный сигнал может принадлежать только радикалу, образовавшемуся при отрыве атома водорода от атома углерода в положении 1 глюкопиранозного

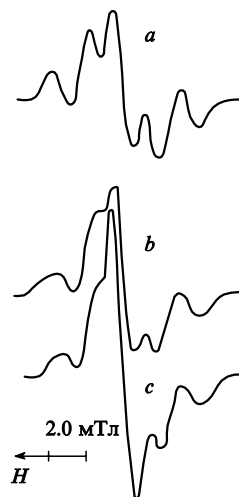
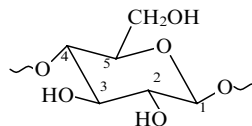


Рис. 4. Спектры ЭПР целлюлозы,  $\gamma$ -облученной при 77 К.<sup>70</sup> а — абсолютно сухая целлюлоза; б — увлажненная (40%)  $H_2O$ ; с — увлажненная (40%)  $D_2O$ .

цикла, а триплетный можно идентифицировать с любым радикалом, имеющим неспаренный электрон у атомов C(2), C(3) или C(4). Такая интерпретация спектров ЭПР облученной целлюлозы предложена в работах<sup>65–69</sup>.

Последующий анализ конформаций радикальных центров позволил сделать принципиально важный вывод, что радикалы с дублетной и триплетной СТС являются концевыми и возникают в результате разрыва глюкозидной связи полимерной цепи целлюлозы.<sup>70</sup>

Рассмотрим использованный при этом подход подробнее. Элементарные звенья целлюлозы составлены из пиранозных циклов, имеющих конформацию «кресла» с аксиально расположенными атомами водорода.



Полимер и составляющие его фрагменты характеризуются высокой степенью жесткости, существенно ограничивающей конформационные переходы.

В валентно-насыщенных органических соединениях атом углерода имеет четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали. При разрыве одной связи C—H осуществляется  $sp^2$ -гибридизация, а неспаренный электрон в радикальном центре занимает  $2p_z$ -орбиталь, перпендикулярную к плоскости трех  $sp^2$ -орбиталей. В таком положении он эффективно взаимодействует с  $\beta$ -протонами. Очевидно, что радикальный центр в положениях 1 и 4 пиранозного цикла не мог быть получен без разрыва полимерной цепи целлюлозы. Величина расщепления СТС свидетельствует о том, что образуются радикалы концевой типа. Этот вывод подтверждают результаты расчета констант СТС «целлюлозных» радикалов, который был выполнен в предположении, что для них в полной мере реализуется  $sp^2$ -гибридизация.<sup>70</sup> На рис. 5 представлена проекция радикального фрагмента.

Зависимость константы СТС для  $\beta$ -протонов  $a_H$  от угла поворота по связи  $C_\alpha - C_\beta$  выражается уравнением<sup>71</sup>

$$a_H = Q_\beta \rho_\alpha \cos^2 \theta,$$

где  $Q_\beta$  — постоянная, равная 5.86 мТл для алкилзамещенных радикалов,<sup>72</sup>  $\rho_\alpha$  — коэффициент, учитывающий изменение спиновой плотности неспаренного электрона у  $\alpha$ -атома угле-

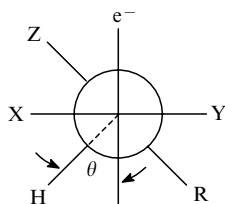


Рис. 5. Фронтальная проекция радикального фрагмента  $C_\alpha-C_\beta$ . X, Y, Z и R — заместители. Угол  $\theta$  между осью  $2p_z$ -орбитали неспаренного электрона и проекцией связи  $C_\alpha-H$  на плоскость, перпендикулярную связи  $C_\alpha-C_\beta$ , характеризует конформацию радикального центра.

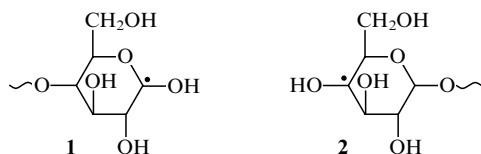
рода, обусловленное влиянием заместителей. В радикалах типа  $X-C-Y$  значение  $\rho_\alpha$  вычисляется по формуле<sup>72,73</sup>

$$\rho_\alpha = (1 - \Delta x)(1 - \Delta y)(1 - \Delta z).$$

Величины  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  показывают, какую долю спиновой плотности «оттягивают» на себя заместители X, Y и Z соответственно. Для расчета констант расщепления радикальных центров в целлюлозе были использованы известные данные о заместителях, которые в наибольшей степени соответствуют реальным в рассматриваемых радикалах. Оказывается, что совпадение расчетных констант (2.72 для триплета и 3.04 мТл для дублета) с наблюдаемыми в экспериментах (2.6 и 3.0 мТл) удается достичь, если принять, что угол  $\theta$  для аксиальных  $\beta$ -водородов у атомов C(1) и C(4) составляет  $30^\circ$ . Это значение соответствует ожидаемому для реальной структуры радикального центра при его локализации в указанных положениях пиранозного цикла на концах полимерной цепи.

Для радикальных центров в положениях 2 и 3 с ожидаемой для них триплетной структурой расчеты могут быть выполнены с меньшей точностью из-за отсутствия данных по электроотрицательности ближайших заместителей. Тем не менее можно полагать, что константы расщепления для них (триплеты) будут также близки к экспериментальной величине 2.6 мТл. Поэтому нельзя исключить возможность того, что при облучении целлюлозы могут возникнуть радикалы с локализацией неспаренного электрона у атомов C(2) и C(3). Однако тот факт, что именно связи C(1)—H и C(4)—H наиболее ослаблены, делает их наиболее уязвимыми в реакции дегидрирования.

Вывод об образовании радикалов в указанных положениях пиранозного цикла в результате разрыва цепи полимера хорошо согласуется с данными по его деструкции и образованию продуктов радиационно-химических превращений. Более того, учитывая жесткую структуру целлюлозы, становится понятным, что  $sp^2$ -гибридизация могла реализоваться только в результате разрыва гликозидных связей. В противном случае из-за сильной зависимости  $a_H$  от угла  $\theta$  следовало ожидать существенного отклонения констант СТС от значений, полученных в экспериментах. Таким образом, радикальные состояния в облученной целлюлозе оказываются локализованными на концевых фрагментах полимерной цепи.



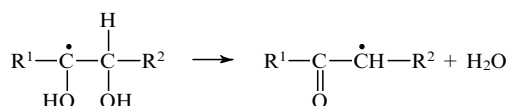
Оценка показывает,<sup>70</sup> что соотношение выходов радикалов 1 и 2 примерно одинаково, т.е. радиационный разрыв связей C(1)—H и C(4)—H происходит с примерно одинаковой вероятностью уже при температуре жидкого азота.

В присутствии в образцах целлюлозы значительных количеств воды (вплоть до 50% по массе) в температурной области, отвечающей размораживанию колебательно-вращательной подвижности фрагментов пиранозного цикла, обнаружен сигнал ЭПР, представляющий собой триплет (расщепление 2.5–2.7 мТл) квадруплетов (расщепление 0.5–0.7 мТл).<sup>74</sup> Он принадлежит радикалу 2, в спектре ЭПР которого вследствие уменьшения ширины компонент триплетного сигнала проявляется сверхтонкое взаимодействие на протонах у атомов C(6) и C(2).

После  $\gamma$ -облучения целлюлозы при температуре жидкого азота, как мы уже отмечали, с небольшим выходом образуются захваченные электроны, которые обуславливают синюю окраску образцов.<sup>66,67,70</sup> Интенсивность окраски усиливается с увеличением степени увлажнения. При использовании тяжелой воды сигнал ЭПР захваченных электронов сильно сужается, его интенсивность увеличивается (см. рис. 4, б, в). Это вызвано тем, что стабилизация электронов происходит в межмолекулярных ловушках в поле ориентированных диполей молекул воды.<sup>75</sup> Сигнал ЭПР захваченных электронов представляет собой огибающую неразрешенной СТС, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона с ближайшими протонами (дейтронами в случае тяжелой воды). Магнитный момент дейтрона в  $\sim 3$  раза меньше такового для протона, поэтому константа СТС уменьшается и происходит сужение сигнала ЭПР.

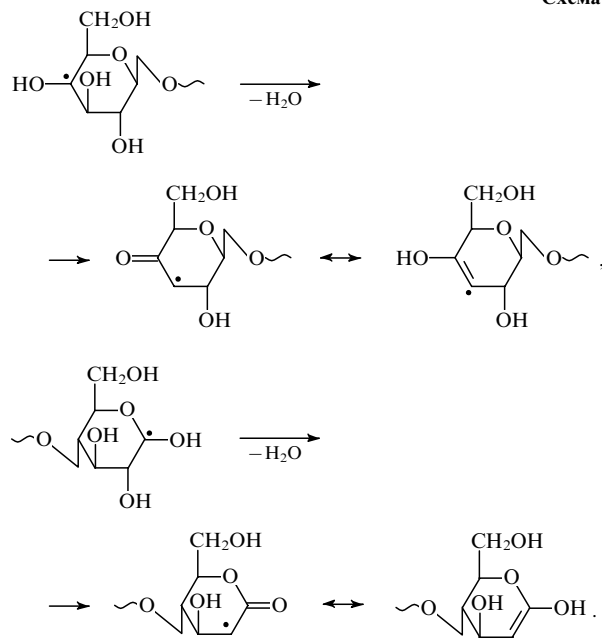
Наиболее эффективно стабилизируются электроны в гидратцеллюлозе, в которой воды существенно больше, чем в природных и технических целлюлозах. Благодаря прозрачности материала удалось зафиксировать оптический спектр захваченных электронов. Он представляет собой широкую одиночную полосу с максимумом при 540 нм и полушириной  $\sim 1.3$  эВ,<sup>66</sup> что близко к характеристикам оптических спектров захваченных электронов в стеклообразных многоатомных спиртах<sup>76–78</sup> и концентрированных водных растворах углеводов.<sup>79,80</sup> Но даже в гидратцеллюлозе выход электронов оценивается только величиной  $\sim 0.3$ . В хлопковой и технических целлюлозах этот выход еще ниже — всего несколько процентов от общего выхода радикалов. Таким образом, стабилизация электронов происходит преимущественно в микрофазе воды. Эффективная стабилизация наблюдается, если система имеет стеклообразную (аморфную) структуру.<sup>74,81</sup> Поэтому можно полагать, что вода в целлюлозе при замораживании находится в стеклообразном состоянии.

Присутствие влаги и аммиака в целлюлозе ускоряет термическую гибель радикалов после  $\gamma$ -облучения при 77 К.<sup>22,55–58,63,68</sup> Скорее всего, это вызвано пластифицирующим действием добавок, приводящим к ослаблению межмолекулярных связей в полимере.<sup>68</sup> Отмечено,<sup>70</sup> что наименьшей термической стабильностью обладают радикалы с локализацией неспаренного электрона в положении 1 (дублетный сигнал в спектре ЭПР). В сухой целлюлозе такие радикалы начинают постепенно исчезать при температуре выше 233 К. Исчезновение дублетного и триплетного сигналов происходит при 320–370 К, и в спектре ЭПР отчетливо проявляется новый дублетный сигнал с расщеплением  $1.4 \pm 0.1$  мТл. Указанное значение константы расщепления характерно для радикалов аллильного типа, т.е. для радикалов, в которых неспаренный электрон образует с  $\pi$ -электронами двойной связи сопряженную структуру.<sup>82</sup> Такие радикалы возникают при дегидратации многоатомных спиртов,<sup>83,84</sup> моно- и полисахаридов<sup>85</sup> в результате реакции



Очевидно, дегидратация радикалов в облученной целлюлозе (схема 1) также является основным процессом в термических превращениях.

Схема 1



Искаженная конформация пиранозного цикла и снижение спиновой плотности  $\rho_\alpha$  приводят к тому, что сверхтонкое взаимодействие с  $\beta$ -протонами не обнаруживается ( $a_H < 0.8$  мТл). Примеси лигнина в облученной целлюлозе могут стать причиной появления в спектре ЭПР дополнительного сигнала (симметричный синглет с шириной  $\sim 1.0$  мТл).<sup>67</sup> Радикалов типа  $RO^\bullet$  в облученной целлюлозе не обнаружено.<sup>74</sup>

Облучение целлюлозы при комнатной температуре приводит к образованию тех же радикалов, что и облучение при температуре жидкого азота. Однако концентрационное соотношение радикалов разных видов при этом несколько изменяется (увеличивается доля более термостойких радикалов с триплетной СТС). Выход радикалов составляет  $\sim 3.0$ – $4.0$ . Выход увеличивается примерно вдвое, если облучение проводить при комнатной температуре.<sup>63</sup> Закономерности кинетики накопления и термической гибели радикалов от поглощенной дозы рассмотрены соответственно в работах<sup>63,68</sup>. Наблюдавшаяся полихроматическая кинетика гибели радикалов обусловлена физической неоднородностью полимерной матрицы. Поэтому химически идентичные процессы, происходящие в матрице, имеют различные значения констант скоростей лимитирующих стадий, т.е. существует распределение констант скоростей по энергиям активации. Диффузионная подвижность макрорадикалов

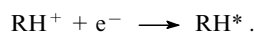
увеличивается на несколько порядков при пластификации полимера водой. Элементарный акт их диффузии, по-видимому, включает перемещение пиранозного звена, на котором локализован радикал, относительно других звеньев полимера. Присутствие воды ослабляет прочность связи сегментов полимерной цепи.

## VI. Механизм радиационно-химических превращений целлюлозы

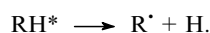
Действие ионизирующего излучения на вещество, в частности на целлюлозу (RH), на первом этапе сводится к ионизации составляющих его компонентов



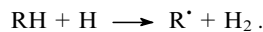
Кулоновское взаимодействие «выбитых» излучением электронов и материнских положительных ионов после их термализации приводит в конечном итоге к их рекомбинации



Этому процессу в значительной степени благоприятствует кристаллоподобная жесткая структура полимера. На преобладание рекомбинации разноименных зарядов, возникающих на физической стадии взаимодействия излучения с целлюлозой, указывает крайне низкий выход стабилизированных электронов, не превышающий 5% общего выхода радикалов после  $\gamma$ -облучения при 77 К.<sup>70</sup> Вероятно, рекомбинации предшествует миграция зарядов, которая завершается на дефектах кристаллической структуры (главным образом в аморфных областях). В результате этого процесса возникают возбужденные фрагменты полимера. Последние распадаются преимущественно с разрывом связей C(1)–H и C(4)–H глюкопиранозного цикла



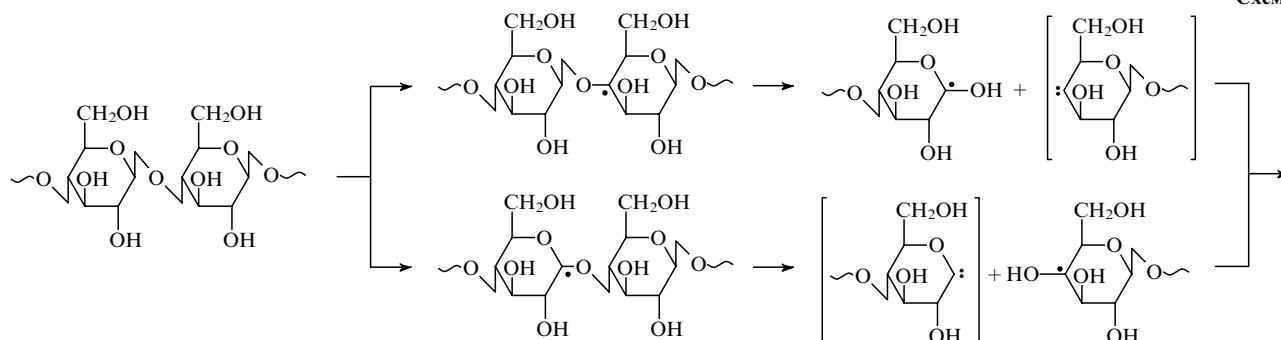
Образующиеся атомы водорода отщепляют водород от других атомов углерода, находящихся в тех же положениях



Возникающие радикалы  $R^\bullet$  оказываются неустойчивыми. Вследствие напряжений в структуре они распадаются с разрывом гликозидной связи, образованием радикалов **1** или **2** и разложением глюкопиранозного цикла (схема 2).

На основании имеющихся данных не представляется возможным детализировать механизм промежуточных реакций. Возможно, существенная роль в радиационном разложении целлюлозы принадлежит возбужденным состояниям. Распад глюкопиранозного цикла приводит к образованию молекул  $CO_2$  (или CO) и полимерных соединений с концевыми карбонильными или карбоксильными группами. Некоторые возможные пути химических превращений облученной целлюлозы подробно рассмотрены нами в обзоре<sup>1</sup>.

Схема 2



→ Продукты радиолитизации ( $RCHO$ ,  $RCOOH$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  и др.)

Согласно предложенной общей схеме радиационно-химических превращений целлюлозы следует ожидать следующего соотношения выходов основных продуктов:

$$2G_{H_2} = G_d \simeq G_{RCHO} \simeq G_{CO_2} + G_{CO},$$

где  $G_d$  — выход деструкции.

Действительно, данное соотношение хорошо выполняется при  $\gamma$ -облучении целлюлоз при комнатной температуре. Это обстоятельство можно рассматривать как подтверждение предлагаемой общей схемы начального этапа радиационной деградации целлюлозы. Выход карбонильных групп достаточно близок к выходу деструкции и выходу углекислого газа, т.е. каждый акт разрыва полимерной цепи целлюлозы сопровождается образованием одной молекулы  $CO_2$  и одной карбонильной группы.

Установлено,<sup>40, 42</sup> что деструкция целлюлозы при  $\gamma$ -облучении при температуре жидкого азота описывается теми же уравнениями, что и при комнатной температуре. Однако выход деструкции снижается при этом с 6.0 до 3.4. Уменьшаются значения выходов карбонильных и карбоксильных групп с 6.5 и 1.8 до 3.3 и 1.3 соответственно, а также выход углекислого газа — с 6.0 до 3.1. Выход молекулярного водорода примерно тот же, что и при комнатной температуре.

Поскольку по выходу водорода судят об эффективности радиационного разрыва связей C—H в полимере, можно заключить, что на этот процесс снижение температуры существенно не влияет. Образование  $CO_2$  указывает на глубокие радиационно-химические превращения целлюлозы, приводящие к распаду глюкопиранозного цикла. Уменьшение выхода  $CO_2$  свидетельствует о торможении этого процесса в результате понижения температуры. Подчеркнем, что газовый анализ авторами работ<sup>40, 42</sup> был осуществлен только после повышения температуры до 210 или 300 K.<sup>40, 42</sup> Это было сделано с целью выяснения роли радикалов в образовании  $CO_2$  (первичные радикалы частично исчезают только при температуре выше 233 K).

Установлено, что выходы газов не зависят от температуры, при которой определяются газообразные продукты. Следовательно, образование  $CO_2$  не связано со вторичными реакциями радикалов, а, скорее всего, происходит уже при температуре жидкого азота при распаде глюкопиранозного цикла в едином процессе, включающем возникновение радикалов и разрыв глюкозидной связи. При этом сохраняется соотношение выходов основных продуктов ( $G_d \simeq G_{CO_2} \simeq G_{RCHO}$ ), установленное для облучения при комнатной температуре и подтверждающее одновременность актов деструкции и возникновения углекислого газа и карбонильных групп. Уменьшение выхода деструкции целлюлозы при переходе от комнатной температуры к температуре жидкого азота, по-видимому, объясняется заторможенностью внутримолекулярных движений при понижении температуры и, следовательно, уменьшением эффективности распада пиранозного цикла.

Выше мы указывали на трудности, связанные с определением выхода деструкции целлюлозы вискозиметрическим методом. При расчете этого выхода делается целый ряд допущений (гауссово распределение по молекулярным массам, известная зависимость вязкости от степени полимеризации, учет химических реакций при растворении целлюлозы и др.). Поэтому необходима проверка этой важнейшей характеристики эффективности радиационно-химического превращения полимера с помощью дополнительных и независимых измерений. Появление  $CO_2$  и CO в облученной целлюлозе указывает на разрыв глюкозного фрагмента. При этом суммарный выход  $CO_2$  и CO определяет выход деструкции полимера по этому механизму. В пределах ошибок эксперимента выход газов совпадает с выходом деструкции, найденным вискозиметрическим методом. С одной стороны, это подтверждает, что деструкция целлюлозы осуществляется

преимущественно с распадом глюкозного звена, а с другой — обосновывает возможность применения вискозиметрического метода для характеристики деструкции целлюлозы.

Механизм образования и химических превращений радикалов в целлюлозе может быть уточнен, если использовать данные исследований аналогичных процессов, имеющих место в целлобиозе.<sup>86</sup> Целлобиоза является структурным элементом самой целлюлозы и используется при изучении модельных реакций атомов водорода с углеводами и полисахаридами.<sup>87, 88</sup> Анализ таких реакций указывает на возможность деструкции полисахаридов с разрывом не только гликозидной связи, но и связи C—O в пиранозном цикле. Среди продуктов радиационно-химических превращений целлюлозы (после ее гидролитического расщепления) обнаруживаются пентозы (арабиноза, ксилоза и др.).<sup>44–46, 52</sup> Предлагаемая схема радиолитического распада указывает путь их образования — это удаление одного атома углерода из глюкозного фрагмента в виде  $CO_2$  и CO. Более глубокий распад глюкопиранозного цикла приводит к появлению низкомолекулярных продуктов (формальдегида, муравьиной кислоты, малондальдегида и др.). Дезокси- и дезокисетосахара (гексозы), вероятно, образуются в результате диспропорционирования радикалов 1 и 2.

## VII. Деструкция целлюлозы в растительных тканях

Предварительное облучение растительного сырья (например, древесины) существенно изменяет его свойства: повышает растворимость содержащейся в нем целлюлозы в различных средах и, что особенно важно, повышает ее гидролизуемость в кислых водных растворах.<sup>89–96</sup> Естественно связать последнее свойство с деструкцией целлюлозы в растительной ткани, состоящей на 60–80% из целлюлозы. Исследование влияния облучения на физико-химическое состояние лигноуглеводного комплекса растительных материалов подтвердило такой вывод и одновременно показало, что эффективность деструкции целлюлозы существенно меньше *in situ*, чем в чистом состоянии.<sup>97–99</sup> Последнее связано с наличием в растительных тканях лигнина, который защищает целлюлозу от радиационного разрушения.

Систематическое изучение деструкции целлюлозы в составе растительной ткани на примере древесины осины было выполнено в работах<sup>100, 101</sup>. Установлено, что выход деструкции целлюлозы *in situ*, действительно, снижается примерно вдвое по сравнению с выходом деструкции целлюлозы, предварительно выделенной из того же материала и облученной. Однако такого сопоставления недостаточно для окончательного вывода о влиянии лигнина на эффективность радиационного разрушения целлюлозы в растительной ткани. Это связано с тем, что использованный в работах<sup>100, 101</sup> подход для определения выхода не учитывал возможности дополнительной гидролитической деструкции целлюлозы в процессе ее выделения из растительного сырья. Степень такой деструкции тем больше, чем выше поглощенная доза.

Гидролитическое разрушение целлюлозы в кислой среде зависит от содержания в ней карбонильных и карбоксильных групп, ускоряющих гидролиз. Поэтому была изучена деструкция целлюлозы в процессе ее делигнификации,<sup>102</sup> которая осуществлялась в одну стадию по методу Зайферта,<sup>103</sup> который состоит в обработке растительного материала раствором, включающим ацетилацетон, диоксан и водный раствор соляной кислоты. Показано, что изменение  $1/P_v$  от времени обработки делигнифицирующим раствором ( $\tau$ ) описывается уравнением первого порядка.<sup>104, 105</sup> Константы скорости гидролиза, рассчитанные по тангенсу угла

**Таблица 3.** Изменение средневязкостной степени полимеризации целлюлозы, выделенной из облученной древесины, от времени делигнификации.<sup>102</sup>

| Доза, кГр | Степень полимеризации при $\tau$ , мин |     |     |     |
|-----------|----------------------------------------|-----|-----|-----|
|           | 30                                     | 40  | 50  | 60  |
| 0         | 360                                    | 350 | 340 | 330 |
| 50        | 200                                    | 180 | 165 | 150 |
| 100       | 160                                    | 150 | 140 | 120 |
| 150       | 135                                    | 120 | 110 | 100 |

наклона графика зависимости  $1/P_v - \tau$ , возрастают с увеличением поглощенной дозы. Продолжение кинетической прямой до пересечения с осью ординат (т.е.  $\tau = 0$ ) позволяет определить степень полимеризации целлюлозы в растительной ткани после облучения, но до ее выделения в процессе делигнификации. Этот процесс, как отмечено выше, приводит к дополнительной гидролитической деструкции целлюлозы. Полученные значения  $P_v$  приведены в табл. 3. Изменение  $1/P_v$  от поглощенной дозы хорошо описывается уравнением (6). Рассчитанное значение выхода деструкции целлюлозы в составе древесины осины оказалось равным  $1.8 \pm 0.2$ , т.е. втрое меньше выхода деструкции чистой целлюлозы. Образование  $\text{CO}_2$  при радиоллизе древесины осины можно объяснить разложением входящей в нее целлюлозы (выход  $\text{CO}_2$  составляет  $\sim 2.0$ ). Значит, деструкция древесины осины при облучении, как и деструкция чистой целлюлозы, связана с распадом глюкопиранозных циклов.

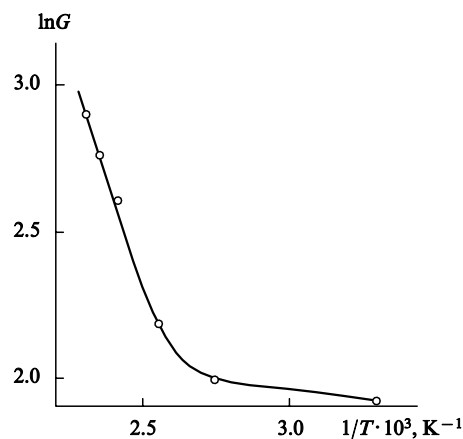
Из сказанного выше следует, что целлюлоза при облучении *in situ* деструктирует в существенно меньшей степени, чем чистая целлюлоза, что связано с защитным действием лигнина. По-видимому, защитный эффект обусловлен переносом энергии возбуждения с целлюлозного комплекса на лигнин. В состав лигнина входят сложные группировки с ароматической структурой, которые в смеси с другими органическими веществами, как известно,<sup>106, 107</sup> оказывают защитный эффект при радиоллизе.

Защитный эффект лигнина при радиационной деструкции целлюлозы в составе древесины обнаруживается при анализе количественного и качественного состава радикалов. Показано, что при 77 и 300 К образуются те же «целлюлозные» радикалы **1** и **2**, что и при облучении чистой целлюлозы, а также радикал «лигнинного» типа. На спектре ЭПР такому радикалу соответствует узкий симметричный синглет с  $g$ -фактором, равным 2.003, и шириной  $1.0 \pm 0.1$  мТл.<sup>101</sup> Предполагалось, что это феноксильный радикал, возникающий при разрыве эфирной лигноуглеводной связи. Анализ спектра ЭПР этого радикала в двухмиллиметровом диапазоне подтвердил указанное отнесение.<sup>74</sup> При поглощенных дозах  $< 60$  кГр в спектре ЭПР преобладает сигнал «лигнинного» радикала, несмотря на то что содержание углеводов (целлюлоза и гемицеллюлоза) составляет  $\sim 70\%$  от массы растительной ткани. Выход образования «целлюлозных» радикалов оказался равным 0.8 при  $\gamma$ -облучении древесины осины при 77 К. В чистой целлюлозе этот выход составляет 2.7. Выход «лигнинных» радикалов равен 1.7.

Таким образом, эффективность разложения целлюлозы *in situ* заметно изменяется в широком температурном интервале облучения растительной ткани, что можно объяснить защитным эффектом присутствующего в ней лигнина.

## VIII. Радиационно-термическая деструкция целлюлозы

Многие процессы переработки целлюлозы, и в первую очередь, связанные с получением эфиров (вискозы, нитратов и др.), включают стадию ее предварительной деструкции для достижения необходимой средней молекулярной массы и



**Рис. 6.** Зависимость выхода деструкции целлюлозы от температуры в координатах уравнения Аррениуса.<sup>38</sup>

оптимального ММР. Часто для этого используют метод гидролиза или тепловую обработку. Гидролитическая обработка целлюлозы в кислых или щелочных средах позволяет достичь поставленной цели. Однако недостатки этого метода (трудоемкость, неизбежные и значительные потери материала, использование опасных для окружающей среды химических реактивов) заставляют вести поиск альтернативных способов снижения молекулярной массы целлюлозы. При тепловой обработке полимер также деструктирует. Предельная степень полимеризации при этом способе равна  $\sim 200 - 250$ . Дальнейшая обработка приводит только к пиролизу с образованием газообразных продуктов, левоглюкозана и смол.<sup>108, 109</sup> Сравнение указанных методов с радиационной деструкцией показывает привлекательность последней для использования в промышленности. При такой обработке целлюлоза претерпевает глубокую и равномерную по объему деструкцию до необходимых и контролируемых значений молекулярной массы без использования химических реактивов и без существенного разложения. Сочетание радиационной и тепловой обработок позволяет снизить энергетические затраты на деструкцию целлюлозы.

Процесс радиационной деструкции целлюлозы заметно ускоряется при повышении температуры.<sup>38</sup> Уменьшение степени полимеризации при  $\gamma$ -облучении тем сильнее, чем выше температура. Зависимость  $P_v$  от поглощенной дозы хорошо описывается в координатах уравнения (6). На рис. 6 представлена зависимость рассчитанных выходов деструкции от температуры в координатах уравнения Аррениуса, а в табл. 4 приведены значения выходов деструкции и выходов окисленных групп в температурном интервале от 303 до 463 К. Видно, что существуют две температурные области радиационной деструкции целлюлозы: ниже 380 К (в этой

**Таблица 4.** Выход продуктов при радиационно-термической деструкции целлюлозы.<sup>38</sup>

| $T, \text{K}$ | $G_d$ | $G_{\text{CHO}}$ | $G_{\text{COOH}}$ |
|---------------|-------|------------------|-------------------|
| 303           | 5.1   | 5.4              | 1.8               |
| 363           | 6.0   | 5.8              | 1.8               |
| 393           | 7.4   | 7.1              | 1.8               |
| 413           | 10.7  | 11.1             | 1.9               |
| 423           | 11.4  | —                | —                 |
| 433           | 16.8  | 17.1             | 2.3               |
| 443           | 18.1  | —                | —                 |
| 463           | 27.7  | 26.0             | 3.3               |

области выходы существенно не изменяются) и выше 380 К (в данной области при увеличении температуры выходы заметно возрастают). Особо следует отметить, что вклад термического распада при  $\gamma$ -облучении несуществен, тем не менее он учитывался при расчете выходов.

Энергия активации, определенная для второй температурной области, оказывается равной  $23.4 \pm 1.6$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Наиболее вероятно, что энергия активации отвечает диффузии радикалов в полимере. Повышение температуры инициирует перенос радикального состояния на ближайшую полимерную цепь и вызывает ее деструкцию. Такое объяснение находит свое обоснование в том, что измеренная энергия активации соответствует энергии конформационных колебаний глюкопиранозного цикла.<sup>109</sup> Из табл. 4 видно, что выход деструкции совпадает с выходом образования карбонильных групп. Также установлено,<sup>38</sup> что при высоких температурах радиационная деструкция сопровождается образованием водорода и углекислого газа. Выход последнего примерно вдвое больше.

Указанные факты свидетельствуют, что радиационная деструкция целлюлозы в температурной области выше 380 К осуществляется по цепному механизму, инициированному радикалами, образующимися под действием излучения. Соотношение выходов основных продуктов при этом остается тем же, что и при облучении в нормальных условиях. Это обстоятельство свидетельствует об общности процессов радиационной деструкции, происходящих в разных температурных областях и сопровождающихся распадом глюкопиранозных циклов с выделением углекислого газа и образованием соединений с карбонильными группами.

## IX. Деструкция целлюлозы при последовательной радиационной и тепловой обработке

В работе<sup>110</sup> впервые было отмечено, что деструкция целлюлозы под действием  $\gamma$ -облучения и тепловой обработки существенно зависит от последовательности этих процессов. После облучения и тепловой обработки степень полимеризации целлюлозы уменьшается и наблюдается прирост количества редуцирующего сахара, получаемого при ее кислотном гидролизе (табл. 5). В режиме нагревание–облучение приращение редуцирующего сахара приблизительно соответствует сумме приращений, отвечающих каждому из воздействий в отдельности. При обработке в режиме облучение–нагрев наблюдается иная картина: прирост редуцирующего сахара заметно превышает ожидаемый при аддитивном характере процессов деструкции. При анализе изменения величины  $S$  обнаружена аналогичная ситуация: установлено, что общее число разрывов связей ( $S_{\gamma T}$ ) в макро-

молекуле при последовательной обработке целлюлозы  $\gamma$ -излучением ( $S_\gamma$ ) и теплом ( $S_T$ ) может быть представлено в виде<sup>40, 111–113</sup>

$$S_{\gamma T} = S_\gamma + S_T + \beta D,$$

где  $\beta$  — коэффициент, учитывающий повышение эффективности тепловой деструкции облученной целлюлозы. Также было показано, что тепловая и последующая радиационная обработка приводят к аддитивному эффекту, т.е. число наблюдаемых разрывов полимерной цепи  $S_{\gamma T}$  равно сумме отдельных разрывов  $S_\gamma$  и  $S_T$ .

На рис. 7 представлены зависимости изменения числа разрывов связей в древесной целлюлозе от поглощенной дозы при различных способах обработки ионизирующим излучением и теплом. Во всех случаях зависимость  $1/P_v$  от поглощенной дозы описывается простым уравнением (6). Тангенсы углов наклона прямых 1 и 2, характеризующие эффективность деструкции, одинаковы, а это подтверждает отмеченный выше факт, что предварительная тепловая обработка не влияет на эффективность последующей радиационной деструкции. В то же время при последовательной радиационной и тепловой обработке больший тангенс угла наклона соответствует более эффективной деструкции полимера. Коэффициент  $\beta$  определяется по разности тангенсов углов наклона зависимостей  $1/P_v$  от поглощенной дозы, соответствующей каждой температуре обработки. Его значения для 423, 443 и 463 К оказываются равными  $0.4 \cdot 10^{-2}$ ,  $2.0 \cdot 10^{-2}$  и  $3.8 \cdot 10^{-2}$  разрывов на 1 кГр соответственно.<sup>40, 112</sup>

Значит, с повышением температуры эффективность деструкции облученной целлюлозы возрастает. Ускорение деструкции в режиме обработки облучение–нагрев, по-видимому, связано с образованием в целлюлозе при облучении дефектов, представляющих собой ослабленные связи, активные группы и радикалы. Эти дефекты при нагревании активируют разрывы полимерной цепи. Аррениусовская зависимость коэффициента  $\beta$  от температуры позволила определить энергию активации, равную  $\sim 96$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Такое значение отвечает энергии активации сверхмедленных трансмолекулярных движений макромолекулы целлюлозы при ее тепловой обработке.<sup>68</sup>

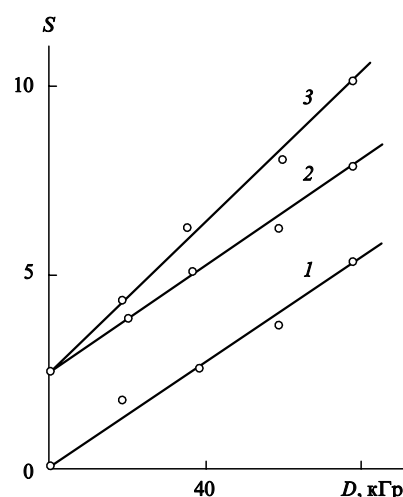


Рис. 7. Зависимость числа разрывов связей ( $S$ ) в древесной целлюлозе от поглощенной дозы.<sup>112</sup>

1 — радиационная обработка, 2 — последовательная тепловая и радиационная обработка, 3 — последовательная радиационная и тепловая обработка. Во всех случаях тепловую обработку осуществляли при 463 К в течение 3 ч до достижения «стационарного» состояния.

Таблица 5. Средневязкостные степени полимеризации ( $P_v$ ) и количество редуцирующего сахара в целлюлозе при различных видах обработки.<sup>110</sup>

| Обработка           | $P_v$ | $P_v/P_v^0 - 1$ | Общий сахар <sup>a</sup> | Увеличение сахара <sup>a</sup> |
|---------------------|-------|-----------------|--------------------------|--------------------------------|
| Без обработки       | 408   | —               | 130                      | —                              |
| Облучение (100 кГр) | 71    | 4.7             | 167                      | 37                             |
| Нагрев (473 К, 1 ч) | 190   | 1.1             | 155                      | 25                             |
| Нагрев–облучение    | 62    | 5.6             | 184                      | 54                             |
| Облучение–нагрев    | 43    | 8.5             | 311                      | 181                            |

<sup>a</sup> В миллиграммах на 1 г целлюлозы.

Таким образом, при использовании комбинированных воздействий радиации и тепла можно достичь значительно большей глубины деструкции целлюлозы, чем только при радиационной и только тепловой обработках. Наиболее энергетически выгодным оказывается одновременное воздействие излучения и тепла, а также последовательное облучение и нагрев. В работах<sup>114,115</sup> показано, что с использованием ускорителей электронов может быть успешно реализован высокотемпературный режим деструктивной обработки целлюлозы без применения дополнительных нагревательных устройств. Для целлюлозных материалов характерны очень низкие коэффициенты теплоотдачи. Тепловой обмен в таких материалах осуществляется за счет конвекции. При облучении ускоренными электронами дозой мощностью  $>9.4 \text{ кГр} \cdot \text{с}^{-1}$  температура неравномерно повышается по глубине материала и достигает 430 К. Вследствие этого обеспечивается эффективный режим высокотемпературной деструкции. В данных условиях в целлюлозе, пропитанной солями железа, продукты радиолитического эффективно восстанавливают ионы металла с образованием пирофорных соединений.<sup>116, 117</sup>

## Х. Радиационно-химические превращения полисахаридов

Помимо целлюлозы компонентами растительных материалов являются другие полисахариды, например, крахмал и ксилан. Ряд физико-химических свойств и биологическая роль целлюлозы и хитина сходны. Хитин, как и целлюлоза, относится к наиболее распространенным природным полимерам. Он составляет основу наружного скелета (кутикулы) насекомых, ракообразных и других членистоногих, у низших растений (например, грибов) заменяет целлюлозу. При деацетилировании хитина получают хитозан. В последние годы интенсивно изучаются радиационно-химические превращения указанных полисахаридов. Ниже мы обсудим результаты проведенных исследований и сопоставим их с данными по целлюлозе.

### 1. Радиационно-химические превращения ксиланов

Исследованию радиолитического ксиланов по сравнению с целлюлозой уделялось существенно меньше внимания.<sup>118–123</sup> Отмечалось,<sup>118–120</sup> что при облучении ксилан претерпевает превращения, приводящие к снижению вязкости его растворов и образованию продуктов с карбонильными и карбоксильными группами. Систематическое изучение деструкции ксилана и природы образующихся радикалов и конечных продуктов было предпринято в работах<sup>121–123</sup>. Использовался 4-О-метилглюкуроноксилан, выделенный из холоцеллюлозы бука экстракцией 10%-ным раствором щелочи. В указанном соединении примерно на каждом восьмом ксилозном остатке в положении О(2) имеется остаток 4-О-метил-Д-глюкуроновой кислоты, присоединенной гликозидной связью.

Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученного при 77 К ксилана<sup>121</sup> для различных поглощенных доз приведены на рис. 8. Видно, что форма спектра меняется с увеличением дозы, а это свидетельствует об образовании нескольких типов радикалов, накапливающихся с различной скоростью. На начальном этапе преобладает узкий синглетный сигнал захваченного электрона. При большей поглощенной дозе в спектре преобладают два сигнала: триплет с расщеплением 2.6 мТл и дублет с расщеплением 3.0 мТл, т.е. примерно те же сигналы, что наблюдались для облученной целлюлозы.

Дублетный сигнал может принадлежать только радикалу, возникшему при отрыве атома водорода от атома С(1)

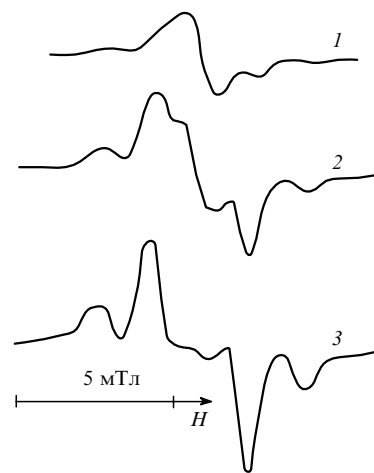
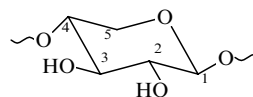


Рис. 8. Спектры ЭПР ксилана  $\gamma$ -облученного при 77 К.<sup>121</sup> Поглощенная доза, кГр: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 240.

и последующем разрыве гликозидной связи. Триплетный сигнал может принадлежать любому из радикалов, полученному в результате отрыва водорода от атомов углерода, находящихся в положениях 2, 3 или 4.



Для положений 2 и 3 оба  $\beta$ -протона оказываются эквивалентными, этим и объясняется наблюдаемая структура сигнала ЭПР. При локализации радикального состояния в положении 4 два  $\beta$ -протона при атоме С(5) оказываются неэквивалентными. Константы расщепления на одном из  $\beta$ -водородов при С(5) и  $\beta$ -водороде при С(3) примерно равны, а на другом  $\beta$ -водороде при С(5) — существенно меньше. В этом случае можно ожидать появления триплетного сигнала ЭПР, каждая компонента которого может проявлять дополнительное дублетное подрасщепление за счет более слабого взаимодействия с одним из  $\beta$ -водородов в положении 5. Однако, учитывая, что связи С(1)—Н и С(4)—Н являются наиболее слабыми, можно предположить, что появление радикалов в  $\gamma$ -облученном ксилане обусловлено локализацией неспаренного электрона в положениях 1 и 4 и разрывом гликозидной связи. Следовательно, при радиолитическом ксилане образуются радикалы того же типа, что и в случае целлюлозы.

Теоретический анализ спектров ЭПР<sup>121</sup> согласуется с предложенной интерпретацией. Спиновые плотности для радикалов с локализацией неспаренного электрона в положениях 1 и 4 оказываются равными 0.696 и 0.619, а константы расщепления — 3.04 и 2.72 мТл соответственно. Роль глюкуронового остатка оказалась несущественной и заметным образом не сказалась на природе образующихся радикалов. Накопление радикалов при радиолитическом ксилане носит линейный характер вплоть до поглощенной дозы, равной  $\sim 300 \text{ кГр}$ , а измеренный на этом участке суммарный выход радикалов равен  $\sim 4.0$ .

Действие излучения на ксилан сопровождается его интенсивной деструкцией.<sup>122, 123</sup> На рис. 9 представлены гел-хроматограммы  $\gamma$ -облученных до различных доз ксиланов (молекулярно-массовые характеристики определяли с помощью рефрактометра по индексу рефракции). Видно,

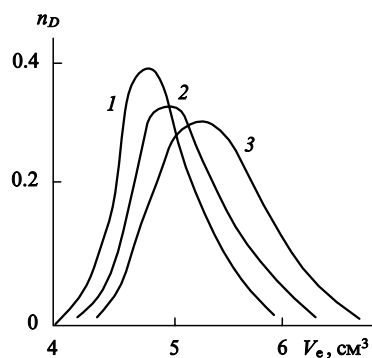


Рис. 9. Гель-проникающие хроматограммы ксилана.<sup>123</sup>  
Поглощенная доза, кГр: 1 — 0; 2 — 50, 3 — 125.

что с ростом дозы высота пика рефракции уменьшается, а кривая распределения становится более широкой. В табл. 6 приведены измеренные значения молекулярных масс  $M_v$ , а также рассчитанные среднечисловые  $M_n$  и среднемассовые  $M_w$  молекулярные массы. Уменьшение молекулярной массы с увеличением поглощенной дозы — следствие радиационной деструкции полисахарида. На это обстоятельство указывалось в работе<sup>118</sup>, в которой отмечалось заметное снижение средневязкостной степени полимеризации глюкуроноксилана после  $\gamma$ -облучения, а также повышение его растворимости в воде.

Действительно, содержание фракции ксилана, растворимой в воде, увеличилось с 35.7 до 54.5% при поглощенной дозе 125 кГр (см. табл. 6). Деструкция ксилана осуществляется случайным образом, на что указывает характер изменения отношения  $M_w/M_n$ : от 1.53 в исходном образце до 1.90 в образце, облученном дозой 125 кГр. Последнее значение отношения молекулярных масс близко к 2.0, что соответствует наиболее вероятному распределению молекулярных масс полимера. Такое ММР, как мы уже указывали, можно получить при беспорядочных (случайных) разрывах бесконечной полимерной цепи. Это обстоятельство позволяет использовать уравнение (6) для определения выхода деструкции. Действительно, зависимость  $1/M_n$  (или  $1/P_n$ ) от поглощенной дозы, предсказываемая указанным уравнением, линейна в области больших доз, а рассчитанное значение выхода деструкции равно  $8 \pm 1$ .

Установлено также, что при облучении ксилана, как и при облучении целлюлозы, появляются водород и углекислый газ, радиационно-химические выходы которых составляют 2.8 и 4.4 соответственно.<sup>122, 123</sup> Наличие углекислого газа свидетельствует о том, что образование радикалов, действительно, происходит не просто при разрыве гликозидной связи, а сопровождается распадом пиранозного звена, приводящего к выделению молекулы углекислого газа. Следовательно, механизмы радиационной дегградации ксилана и целлюлозы близки.

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики и растворимость облучения ксилана.<sup>123</sup>

| Доза, кГр | Экстракция водой, % | $M_w \cdot 10^{-3}$ | $M_n \cdot 10^{-3}$ | $M_v \cdot 10^{-3}$ | $M_w/M_n$ |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------|
| 0         | 35.7                | 22.1                | 14.4                | 21.8                | 1.53      |
| 12.5      | 40.7                | 20.1                | 12.6                | 19.8                | 1.59      |
| 25        | 51.2                | 18.5                | 11.2                | 18.2                | 1.65      |
| 50        | 49.6                | 16.0                | 9.4                 | 15.8                | 1.70      |
| 87.5      | 49.1                | 12.7                | 7.2                 | 12.5                | 1.76      |
| 125       | 54.5                | 12.2                | 6.6                 | 12.0                | 1.90      |

## 2. Радиационно-химические превращения хитина и хитозана

Хитин — полисахарид, состоящий из 1–4 связанных остатков 2-ацетида-2-дезоксид-Д-глюкозных звеньев. Его можно рассматривать как целлюлозу, в которой ОН-группы в положении 2 замещены ацетамидными группами. При деацетилировании хитина образуется хитозан. Сложность изучения радиационно-химических превращений хитина связана с его необычайной химической стойкостью. Показано,<sup>124–127</sup> что  $\gamma$ -облучение хитина даже достаточно большими дозами не приводит к заметным изменениям в ИК-спектрах и не сопровождается снижением сорбционных свойств по отношению к ионам металлов из водных сред. На основании этого авторами был сделан вывод об исключительно высокой радиационной стойкости материала. Однако такой вывод вряд ли можно признать доказанным из-за неадекватности использованных методов исследования. Для определения деструктирующей роли ионизирующего излучения такие методы малочувствительны. Их применение к изучению деструкции целлюлозы привело бы к тем же выводам, поскольку в этом случае химические изменения в ИК-спектрах проявятся при существенно больших дозах, когда количество новых химических связей будет сопоставимо с имеющимися в материале. Действительно, структура и интенсивность ИК-спектров поглощения целлюлозы в процессе ее облучения сохраняется вплоть до поглощенной дозы 1000 кГр, но из этого факта нельзя сделать вывод о ее высокой радиационной стойкости.<sup>23</sup>

Трудности изучения деструкции хитина связаны в первую очередь с выбором подходящего растворителя для этого соединения и соответственно определением вискозиметрических свойств в зависимости от поглощенной дозы. В работе<sup>128</sup> молекулярная масса хитина определялась по характеристической вязкости в растворе *N,N*-диметилацетамида с 5% хлористого лития по методике, предложенной в статье<sup>129</sup>. Были изучены образцы хитинов различного происхождения. В процессе облучения молекулярная масса хитинов уменьшалась, а содержание в них амино- и карбок-

Таблица 7. Изменение молекулярной массы и функционального состава хитина различного происхождения под действием  $\gamma$ -излучения.<sup>128</sup>

| Доза, кГр                         | Содержание, $10^{-6}$ моль $\cdot$ г $^{-1}$ |               | $P_v$ |
|-----------------------------------|----------------------------------------------|---------------|-------|
|                                   | аминогрупп                                   | карбоксигрупп |       |
| <i>Источник хитина — краб</i>     |                                              |               |       |
| 0                                 | 2.2                                          | 3.6           | 806   |
| 25                                | 23.8                                         | —             | 600   |
| 50                                | 35.3                                         | —             | 567   |
| 137                               | 29.8                                         | 26.7          | 247   |
| 181                               | —                                            | —             | 152   |
| 275                               | 25.7                                         | 24.3          | 140   |
| 550                               | —                                            | —             | 100   |
| <i>Источник хитина — креветка</i> |                                              |               |       |
| 0                                 | 3.8                                          | 4.0           | 1356  |
| 25                                | 10.4                                         | 14.7          | 977   |
| 50                                | 63.3                                         | 11.4          | 937   |
| 137                               | 39.1                                         | 40.0          | 455   |
| 275                               | 33.4                                         | 38.0          | 247   |
| 550                               | —                                            | —             | 144   |
| <i>Источник хитина — криль</i>    |                                              |               |       |
| 0                                 | 4.7                                          | —             | 720   |
| 25                                | 22.8                                         | 13.4          | 470   |
| 50                                | 21.7                                         | 43.6          | 442   |
| 137                               | —                                            | 35.6          | 288   |
| 275                               | 18.4                                         | —             | 144   |
| 550                               | —                                            | —             | 84    |

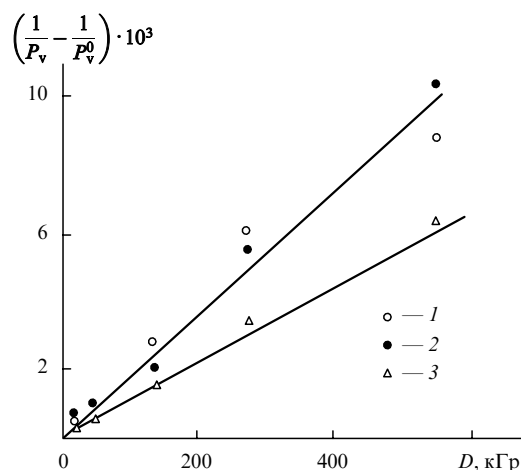


Рис. 10. Зависимость разности  $1/P_v - 1/P_v^0$  в хитине от поглощенной дозы.<sup>128</sup>

Источник хитина: 1 — краб, 2 — криль, 3 — креветка.

сигрупп, напротив, возрастало (табл. 7). При этом хорошо выполнялась зависимость  $1/P_v$  от поглощенной дозы, предсказываемая уравнением (6) для случайной деструкции (рис. 10). Значения радиационно-химических выходов деструкции хитинов, полученных из краба и криля, практически совпадают ( $1.8 \pm 0.2$ ), а для хитина из креветки выход составил  $1.1 \pm 0.1$ . Как видно, выходы деструкции заметно снижаются при переходе от целлюлозы к хитину. Вплоть до больших поглощенных доз деструктивные процессы в хитине шли, как показывает рентгеновский анализ,<sup>128</sup> без изменения кристаллической структуры и без нарушений межмолекулярной упаковки. Аналогичные зависимости отмечаются и для облученной целлюлозы.<sup>29, 130, 131</sup>

Облучение хитина приводит к его дезацетилированию, в результате которого образуются свободные первичные аминогруппы и уксусная кислота, а при деструкции полимера возникают соединения с карбоксильными группами. В табл. 7 приведены концентрации аминогрупп и суммарные концентрации карбоксильных групп. Радиационно-химический выход этих групп в хитинах разного происхождения составляет примерно  $9 \pm 2$ . Выход деструкции хитина достаточно низок ( $1.1 - 1.8$ ), и данное обстоятельство позволяет предполагать, что основная доля определяемых при химическом анализе карбоксильных групп приходится на уксусную кислоту. Это можно рассматривать как указание на то, что свободные амино- и карбоксильные группы (у уксусной кислоты) появляются преимущественно в результате единого химического процесса при дезацетилировании во время  $\gamma$ -облучения. При больших поглощенных дозах проявляется склонность хитина к дезаминированию и разрушению карбоксильных групп. Основные газообразные продукты, образующиеся при радиоллизе хитина — водород и углекислый газ, выходы которых для хитина краба при поглощенной дозе 150 кГр составляют  $\sim 1.1 \pm 0.3$  и  $\sim 1.4 \pm 0.4$  соответственно (это существенно меньше выходов данных газов, образующихся при радиоллизе целлюлозы, — 3.2 и 6.0 соответственно).

Пожалуй, особый интерес вызывают радиационно-химические превращения дезацетилированного хитина — хитозана, широко применяющегося в различных областях промышленности, в сельском хозяйстве и медицине.<sup>132</sup> Хитозан подвержен деструкции, как при облучении его водных растворов, так и в сухом состоянии.<sup>133, 134</sup> Однако количественной оценки эффективности деструкции не дано. Решению этого вопроса посвящена работа<sup>135</sup>, в которой исследовался хитозан со степенью дезацетилирования 85%. Вискозиметрический анализ проводился в водном растворе 2%-ной

$\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0.2 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$  по методике, описанной в работе<sup>136</sup>. Значение радиационно-химического выхода деструкции хитозана оказалось равным  $4.2 \pm 0.3$ , что заметно больше, чем для хитина, и меньше, чем для целлюлозы. Выходы водорода и углекислого газа составили 1.3 и 1.5 соответственно. Облучение хитозана приводит к его частичному дезаминированию. Так, при поглощенной дозе 600 кГр содержание аминогрупп снижается на  $\sim 4\%$ , что соответствует радиационно-химическому выходу дезаминирования  $\sim 3$ .

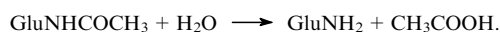
Радикальные продукты низкотемпературного радиолиза хитина и хитозана имеют ту же природу, что и в случае целлюлозы. Как у хитина,<sup>128</sup> так и у хитозана<sup>135</sup> появляются концевые радикалы, обусловленные локализацией неспаренного электрона у атомов C(1) и C(4). В спектрах ЭПР этим радикалам соответствуют дублет с расщеплением  $\sim 3.0$  мТл и триплет с расщеплением 2.6 мТл. Для спектров ЭПР хитина характерны некоторые особенности — компоненты дублета имеют слабо выраженное дополнительное расщепление. Это расщепление может быть вызвано анизотропией сверхтонкой структуры, обусловленной наличием аминогруппы в соседнем положении, или наложением другого дублетного сигнала с большей константой расщепления СТС ( $\sim 2.9$  мТл). Последнее может быть следствием различного положения пиранозных циклов хитина в кристаллической структуре (два неэквивалентных положения), что приводит к незначительной пространственной неэквивалентности радикального центра. Радиационно-химические выходы радикалов в процессе  $\gamma$ -облучения хитина и хитозана при температуре жидкого азота равны 2.3 (см.<sup>128</sup>) и 3.0 (см.<sup>135</sup>) соответственно.

Интересны особенности термических превращений радикалов в хитине. Установлено,<sup>128</sup> что их концентрация начинает уменьшаться по достижении температуры  $\sim 200$  К. При этом радикал в положении 1 оказывается более устойчивым, чем радикал в положении 4. Кроме того, в ходе «исчезновения» первичных радикалов (уже при комнатной температуре) появляется сигнал ЭПР, представляющий собой квартет с отношением интенсивностей компонент 1:3:3:1 и расщеплением между ними  $\sim 1.4$  мТл. Этот сигнал с достаточной определенностью может быть отнесен к радикалу  $\text{GluNH}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$ , где Glu — фрагмент полимерной цепи. Квартетная структура сигнала этого радикала обусловлена расщеплением неспаренного электрона на трех  $\beta$ -протонах группы  $\text{CH}_3$ . Параметры сигнала ЭПР радикала  $\text{NH}_2\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$ , образующегося при  $\gamma$ -облучении аспетамиды,<sup>137</sup> сходны с параметрами сигнала радикала  $\text{GluNH}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$ .

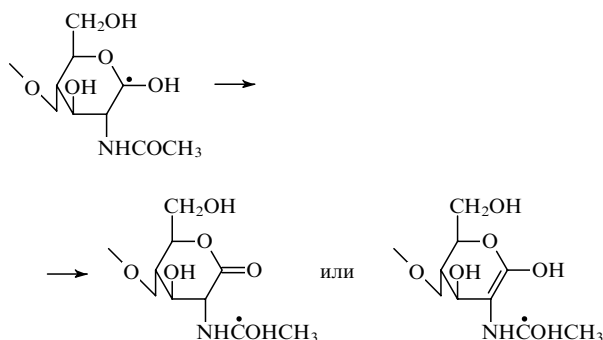
Расчеты показывают, что наличие в хитине и хитозане аминогруппы у атома C(2) вместо гидроксильной группы, как это имеет место в целлюлозе, практически не оказывает влияния на константу расщепления дублетного сигнала. И если в случае целлюлозы триплетный сигнал ЭПР может быть обусловлен локализацией радикального состояния не только в положении 4, но и в положении 2, то для хитина и хитозана такой вывод оказывается неверным. В последнем случае СТС сигнала радикала при атоме C(2) должна была бы быть иной вследствие взаимодействия неспаренного электрона с ядром азота (ядерный спин 1). Таким образом, вывод о предпочтительном образовании концевых радикалов в положениях 1 и 4 при облучении полисахаридов представляется вполне обоснованным.

Одинаковая природа радикалов, образующихся при  $\gamma$ -облучении хитина, хитозана и целлюлозы, свидетельствует об общих начальных процессах их радиационно-химических превращений. Однако выходы разрывов в полимерных цепях хитина ( $1.1 - 1.8$ ) и хитозана (4.2) существенно ниже, чем для целлюлозы ( $\sim 6.0$ ). Существенно ниже и выходы газообразных продуктов. Преобладающим процессом оказывается дезацетилирование хитина, приводящее к

образованию свободных первичных аминогрупп и уксусной кислоты, и процесс дезаминирования в случае хитозана. Образование уксусной кислоты при  $\gamma$ -облучении хитина в общем виде можно представить как гидролитическое дезацетилирование

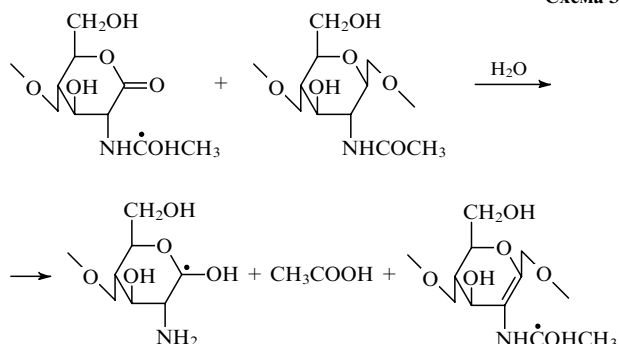


Действительно, обнаруживается соответствие выходов амино- и карбоксигрупп.<sup>128</sup> Кроме того, данные исследований ЭПР указывают на механизм дезацетилирования, связанный с превращениями радикалов в положении 1 следующего типа:



При этом указанные трансформации могут быть связаны как с внутри-, так и с межмолекулярным переносом атома водорода. Последующие реакции радикалов  $\text{GluNHC(ON)CH}_3$  приводят к дезацетилированию хитина. Существенно больший выход продуктов дезацетилирования по сравнению с выходом радикалов и выходом разрушения можно объяснить цепным характером процесса (схема 3).

Схема 3



Причина влияния источника происхождения хитина на природу образующихся радикалов и эффективность разрушения остается неясной. Возможно, это вызвано различием структур получаемых материалов.

Таким образом, замещение в целлюлозе OH-групп на  $\text{NH}_2$ - (хитозан) и  $\text{NHCOCCH}_3$ -группы (хитин) заметно повышает радиационную стойкость материалов в отношении их разрушения. При этом наряду с разрушением имеют место процессы дезаминирования (в случае хитозана) и дезацетилирования (в случае хитина).

### 3. Радиационно-химические превращения крахмала и декстрана

Крахмал, так же как и целлюлоза, состоит из остатков D-глюкозы, соединенных не  $\beta$ -, а 1,4- $\alpha$ -глюкозидными связями. Целлюлоза построена по типу целлобиозы, а крахмал по типу мальтозы. Интерес к изучению радиационно-химических превращений крахмала в определенной степени связан с широким применением излучения для стерилизации пищевых продуктов. Установлено,<sup>138–144</sup> что действие  $\gamma$ -излуче-

ния на крахмал различного происхождения (из восковой или амилозной кукурузы, картофеля, маниоки, риса, бобов, пшеницы и других растительных продуктов) приводит к накоплению в нем карбонильных групп,<sup>138</sup> органических кислот,<sup>139</sup> пероксида водорода<sup>140</sup> и сопровождается разрушением.<sup>141–144</sup> Накопление новых функциональных групп зависит от происхождения крахмала и связывается с его различной структурой и строением. Кислотность в процессе хранения образцов увеличивается, а содержание пероксида водорода, напротив, снижается. Количество растворимых в воде декстринов возрастает линейно от поглощенной дозы. Присутствующая влага ингибирует образование декстринов и редуцирующих групп. К сожалению, авторы цитируемых работ не приводят количественных показателей эффективности радиационно-химической разрушения крахмала (значений выходов).

В соответствии с общим для полисахаридов механизмом разрушения можно считать, что акт разрушения сопровождается распадом пиранозного цикла с образованием одной молекулы углекислого газа и соединения с карбонильной группой. Поэтому значения выходов указанных продуктов могут в определенной степени служить и показателями эффективности разрушения полисахарида. Действительно, для всех рассмотренных полисахаридов это правило хорошо выполнялось. Для картофельного крахмала найдено,<sup>145</sup> что наряду с водородом, выход которого составляет 4.5, образуются  $\text{CO}_2$  и CO с выходами 5.5 и 1.5 соответственно, а выход карбонильных групп составляет 6.5.<sup>146</sup> Отметим также, что выходы редуцирующих соединений при радиоллизе различных крахмалов также не превышают 6–10.<sup>147, 148</sup> Поэтому с учетом возможных ошибок химического анализа продуктов радиационно-химического превращения крахмала можно принять, что выход его разрушения находится в пределах 5–7. В работе<sup>146</sup> также были измерены выходы газообразных продуктов при  $\gamma$ -облучении картофельного крахмала. При этом отношение  $G(\text{H}_2)/[G(\text{CO}_2) + G(\text{CO})]$  примерно соответствует найденному в работе<sup>145</sup>. Однако абсолютные значения выходов примерно на порядок ниже (0.5 для  $\text{H}_2$ , 0.5 для  $\text{CO}_2$  и 0.2 для CO). Они не коррелируют с выходами карбонильных и карбоксильных групп (6.5 и 5.0 соответственно), измеренными в этой же работе и также характеризующими эффективность радиационно-химического разложения крахмала. Заметим, что столь низкий выход водорода вообще не характерен для облученных предельных соединений.<sup>149</sup> В работе<sup>146</sup> указывается на необычную («колебательную») зависимость образования продуктов радиоллиза картофельного крахмала и декстрана при увеличении поглощенной дозы. Также найдено, что присутствие влаги в крахмале приводит почти к 30-кратному увеличению выхода водорода при сохранении выходов прочих газов. Последнее вряд ли можно связать только с особенностями радиоллиза воды, структурированной полисахаридами.

Радикалы, образующиеся под действием излучения на крахмал при температуре жидкого азота, имеют ту же природу, что и в случае облучения других полисахаридов — это концевые радикалы с локализацией неспаренного электрона в положениях 1 и 4 пиранозного цикла.<sup>144, 145</sup> Поэтому есть основания предполагать, что характер связи глюкозных остатков ( $\alpha$ -связь в случае крахмала и  $\beta$ -связь в случае целлюлозы) заметно не влияет ни на механизм, ни на эффективность ее разрыва.

Систематический анализ продуктов радиационно-химического разложения кукурузного крахмала в присутствии кислорода был выполнен в работе<sup>150</sup>. Показано, что основными продуктами являются кетосоединения и вода; с выходом примерно на порядок меньшим накапливаются также карбоксильные и альдегидные группы. Эффективное радиационно-химическое окисление крахмала объясняется вовлечением в реакции пероксидных радикалов. Последние

появляются в результате захвата молекул кислорода радикалами, образующимися при облучении. Среди продуктов радиолиза крахмала при больших поглощенных дозах (вплоть до 1000 кГр) регистрируются низкомолекулярные дикарбоновые кислоты: винная (42.4%), лимонная (33.5%), яблочная (16.4%), янтарная (4.6%), молочная (1.8%) и фумаровая (1.3%). Образование молекулы дикарбоновой кислоты связано с включением в мономерное звено двух дополнительных атомов кислорода, что предполагает образование и последующую трансформацию двух пероксидных радикалов. Авторы цитируемой работы не исключают возможности протекания процесса по цепному механизму. Предлагаемые схемы образования дикарбоновых кислот составлены с учетом того, что изомеризация и дегидратация полисахарида идут с высокими скоростями, а скорость взаимодействия радикалов с молекулой кислорода на порядок превышает скорость их рекомбинации.

Известно, что цепь декстрана состоит в основном из  $\alpha$ -1,6-глюкозидных звеньев, но имеются также разветвления, состоящие из одного или двух мономерных звеньев, большинство из которых присоединено к атому C(3). Ранние исследования<sup>151–157</sup> посвящены радиационно-химическим превращениям декстранов в водных растворах. Рассматривалась возможность снижения молекулярной массы этого полисахарида с целью применения его в медицине.<sup>151</sup> У растворов отмечалось более сильное снижение характеристической вязкости, чем у твердого полимера. Это свидетельствовало о деструкции декстрана, причем радикальные продукты радиолиза воды играли определяющую роль. Таким образом, излучение оказывается эффективным инструментом направленного уменьшения молекулярных масс, позволяющим снизить их в десятки и сотни раз.

При изучении радиолиза сухого декстрана установлено,<sup>152–155</sup> что имеет место снижение молекулярной массы и вязкости, причем скорость разрыва молекулярных цепей зависит от молекулярной массы. Деструкция сопровождается сужением ММР<sup>156, 157</sup> и радиационно-химической модификацией.

Различные полисахариды отличаются степенью кристалличности и содержанием связанной воды. Эти факторы могут оказывать заметное влияние на направление и эффективность их радиационно-химического разрушения. Далеко не всегда удается с достаточной достоверностью выявить данные факторы. Однако их важная роль очевидна. В связи с этим заслуживает внимания работа<sup>153</sup>, в которой изучался радиолиз картофельного крахмала. Гранулы крахмала наряду с линейными молекулами амилозы содержат также разветвленные молекулы амилопектина. Индекс кристалличности картофельного крахмала составляет всего ~20%. Адсорбированная вода в нем распределена неравномерно между звеньями и находится в основном в структурных каналах и полостях аморфных участков амилопектина. Результаты изучения фракций облученного картофельного крахмала методом гель-проникающей хроматографии указывают на преимущественное разрушение в нем амилопектина. При дозе 200 кГр содержание амилопектина составляет 15% (по сравнению с 75% для нативного крахмала), а при дозе 600 кГр — только 2%. Существенное увеличение редуцирующей способности фракций наряду со снижением их молекулярной массы<sup>157</sup> подтверждает образование низкомолекулярных альдегидов и кислот при радиационно-химических превращениях амилопектина.

В работе<sup>158</sup> изучено влияние структурного фактора на радиационно-химическую деструкцию и химические превращения нативных полисахаридов, существенно отличающихся степенью кристалличности и содержанием связанной воды, в нормальных условиях и в широком диапазоне поглощенных доз. Исследовались целлюлоза, картофельный крахмал, амилопектин и декстран. Макромолекулы декстрана не имеют кристаллической фазы и представляют

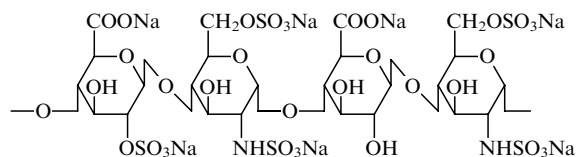
собой беспорядочные клубки с высокой плотностью в центре и низкой — на периферии. Выход редуцирующих соединений и карбоксильных групп достигает соответственно ~32 и ~14 в декстране по сравнению с 4–7 и 3–5 в прочих полисахаридах. Выходы определяются плотностью и характером распределения аморфных областей, обеспечивающих свободный доступ воды и кислорода к макромолекулам, а также доступ радикалов  $H^{\bullet}$  и  $OH^{\bullet}$ , возникающих при распаде воды, к тому или иному атому углерода глюкопиранозного цикла. Значительные выходы продуктов радиолиза в декстране, возможно, указывают на цепной механизм его радиационно-окислительного разрушения.

Приводимые в работе<sup>158</sup> очень низкие выходы деструкции для крахмалов и декстрана — 0.3 и 1.0 соответственно — не согласуются с существенно более высокими выходами образования  $CO_2$  и  $CO$ , а также с выходами редуцирующих соединений и карбоксильных групп в них. Поэтому делается вывод о возможности образования указанных соединений без распада пиранозного цикла. Однако такое кажущееся противоречие объясняется неприменимостью используемого подхода для описания деструкции, справедливого только для линейных полимеров, имеющих наиболее вероятное ММР и случайные разрывы цепей. Это обстоятельство отмечалось еще на ранних этапах исследования процесса деструкции указанных полисахаридов в водных растворах.<sup>2</sup> Нативные крахмал и декстран имеют очень широкое и неоднородное ММР, а различная природа связей в этих разветвленных полисахаридах *a priori* не предполагает их одинаковую склонность к радиационному разрыву.

Исследованию действия излучения на водные растворы многих других полисахаридов (агар-агар, альгиновые кислоты, пектины, гликоген и др.) посвящено значительное число работ. Результаты этих исследований, а также механизм происходящих радиационно-химических превращений достаточно подробно рассмотрены в работах<sup>2, 159</sup>. Показано, что преобладающим процессом является деструкция, сопровождающаяся уменьшением молекулярной массы полимера.

#### 4. Радиационно-химические превращения гепарина

Гепарин — кислый полисахарид природного происхождения — антикоагулянт крови. Он представляет собой неразветвленный гетерополисахарид, построенный преимущественно из двух типов сульфатированных дисахаридных остатков, соединенных 1,4- $\alpha$ -гликозидными связями. Структурная формула повторяющегося тетрамерного звена гепарина может быть записана в следующем виде:



Известен ряд работ<sup>160–165</sup> по изучению радиолиза водных растворов гепарина. Показано, что основным процессом при радиолизе является деструкция макромолекулярных цепей. Особенности деструкции полимера в сухом состоянии изучены в работе<sup>166</sup>, где использовалась натриевая соль гепарина в виде порошка с исходной средневязкостной массой ( $M_v$ ) 10325. Величина, обратная  $M_v$ , линейно изменялась с ростом поглощенной дозы в соответствии с уравнением (6); вычисленный выход деструкции оказался равным  $3.1 \pm 0.4$ . Эта величина примерно вдвое меньше выходов деструкции для целлюлозы, ксилана и крахмала. Можно сделать вывод, что присутствие в гепарине сульфамино- и сульфогрупп так же, как присутствие в хитине ацетидамогрупп, повышает устойчивость полисахарида в отношении радиационной деструкции. При облучении происходило

частичное десульфатирование гепарина. Анализ спектров ЭПР <sup>166–169</sup> показал присутствие в облученном гепарине радикалов тех же типов, что обычно наблюдаются в полисахаридах. Это радикалы, возникающие при разрыве гликозидных связей, с локализацией неспаренных электронов в положениях 1 и 4. Среди газообразных продуктов методом хроматографии не был обнаружен углекислый газ. Учитывая этот факт, авторы работы <sup>166</sup> сделали вывод о том, что при радиолизе гепарина не происходит распада пиранозного цикла. Однако вряд ли можно согласиться с таким заключением. Наблюдаемое образование концевых радикалов не могло произойти без распада пиранозного цикла. Скорее всего чувствительность хроматографического метода при использовании небольших количеств исходного материала была недостаточно высокой, чтобы измерить концентрацию CO<sub>2</sub>. Необъяснимо низким оказался и выход молекулярного водорода (~0.6 для осушенного и 0.9 для неосушенного гепарина).

Отметим, что радиационная деструкция гепарина — удобный метод регулирования молекулярной массы и направленного изменения его свойств.

## XI. Радиационно-химическая деструкция эфиров целлюлозы и других полисахаридов

Известно,<sup>22</sup> что присутствие ароматических групп (бензильной, бензоильной, нафтильной и др.) в хлопковой целлюлозе существенно повышает устойчивость волокна на разрыв при действии ионизирующего излучения. Учитывая снижение прочностных свойств целлюлозных материалов при их деструктивном разрушении, можно предположить, что ароматические группы в целлюлозе способствуют уменьшению выхода ее деструкции. Известно,<sup>106,107</sup> что ароматические молекулы являются эффективными акцепторами энергии.

Дезактивация возбужденных состояний в таких молекулах происходит с большой вероятностью без разрыва химических связей.

Результаты изучения действия излучения на эфиры целлюлозы показывают, что они также подвергаются деструкции, хотя и в меньшей степени.<sup>170–183</sup> При этом эффективность разрыва полимерных цепей определяется природой заместителя и степенью замещения. В работах <sup>175, 181</sup> исследованы следующие эфиры целлюлозы: гидроксипропилцеллюлоза (ОЭЦ), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), аллилкарбонилметилцеллюлоза (АКМЦ), аллилкарбонилцеллюлоза (АОЭЦ) и (метакрилоил)карбоксиметилцеллюлоза (МКМЦ). В экспериментах использо-

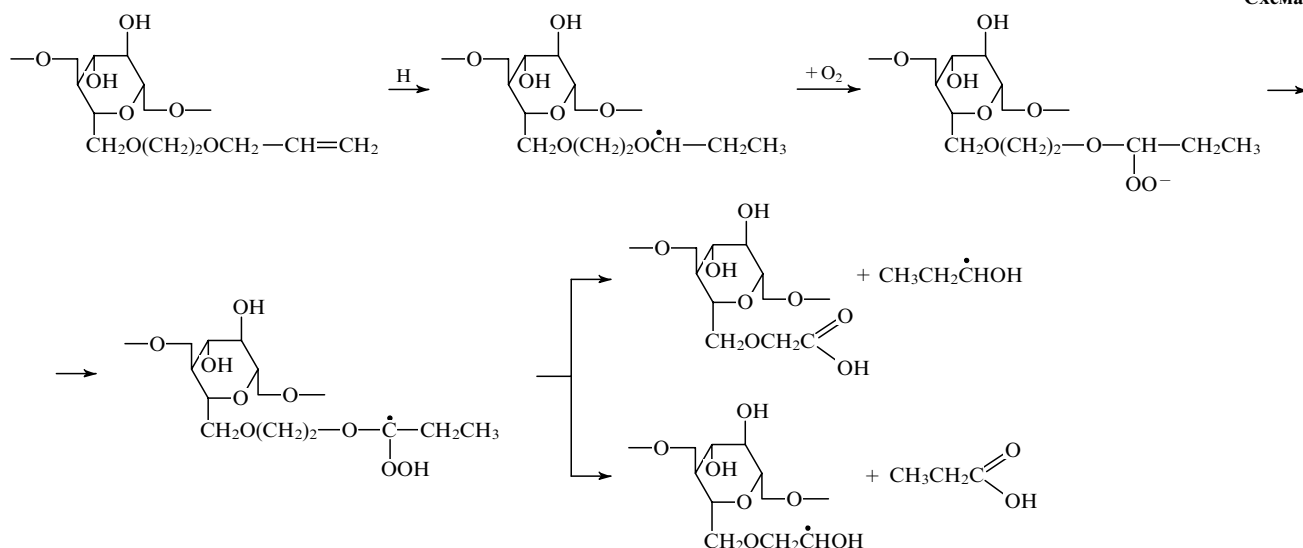
вались образцы с различной степенью замещения аллильными (*j<sub>a</sub>*) или метакрилоильными (*j<sub>m</sub>*) группами (содержание групп на 100 ангидроглюкозных единиц). Установлено, что растворимость исследованных эфиров до и после γ-облучения существенно различается. Так, ОЭЦ, Na-КМЦ, АКМЦ (*j<sub>a</sub>* = 5) и МКМЦ (*j<sub>m</sub>* = 4) сохраняют растворимость в воде при всех поглощенных дозах (вплоть до 120 кГр). В то же время АОЭЦ (*j<sub>a</sub>* = 4), АОЭЦ (*j<sub>a</sub>* = 30) и АКМЦ (*j<sub>a</sub>* = 40) теряют эту способность уже при дозе 10 кГр. Это обстоятельство однозначно указывает, что в первой группе эфиров преобладают процессы деструкции, а во второй — сшивания полимерных цепей, приводящие к образованию трехмерной структуры. Изменение степени полимеризации различных эфиров целлюлозы от поглощенной дозы иллюстрируют данные табл. 8. Установлено,<sup>175</sup> что это изменение для Na-КМЦ хорошо описывается уравнением (6). Выход деструкции в пределах экспериментальных ошибок примерно одинаков и составляет 2.5 ± 0.5. Это значение согласуется с выходом 2.8, рассчитанным нами на основании данных работы <sup>182</sup>. Для ОЭЦ выход равен 1.5 ± 0.2. Таким образом, наличие функциональных групп в эфирах обуславливает существенно более низкий выход деструкции в них по сравнению с целлюлозой.

Таблица 8. Изменение средневязкостной степени полимеризации (*P<sub>v</sub>*) эфиров целлюлозы в зависимости от поглощенной дозы.<sup>175</sup>

| Эфир                                | <i>P<sub>v</sub></i> при дозе |     |      |      |     |     |          |
|-------------------------------------|-------------------------------|-----|------|------|-----|-----|----------|
|                                     | 0, кГр                        | 10  | 20   | 40   | 60  | 80  | 100, кГр |
| ОЭЦ                                 | 1995                          | —   | 1485 | 1187 | 908 | 617 | 565      |
| Na-КМЦ                              | 460                           | —   | 220  | 206  | 164 | 169 | 147      |
| АКМЦ<br>( <i>j<sub>a</sub></i> = 5) | 359                           | 213 | 185  | 196  | —   | 157 | 140      |
| МКМЦ<br>( <i>j<sub>m</sub></i> = 4) | 348                           | 219 | 224  | 219  | —   | 160 | —        |

Анализ показал,<sup>175</sup> что содержание карбоксильных, пероксидных групп и двойных связей в первую очередь определяется природой заместителя в эфире. Так, в ОЭЦ в отличие от других эфиров не наблюдается образования двойных связей, пероксидных или карбоксильных групп, а происходит лишь накопление карбонильных групп с увеличением поглощенной дозы (данные ИК-спектроскопии). В то же время в АОЭЦ с *j<sub>m</sub>* = 4 и особенно с *j<sub>m</sub>* = 30 отмечается уменьшение количества двойных связей и происходит накоп-

Схема 4



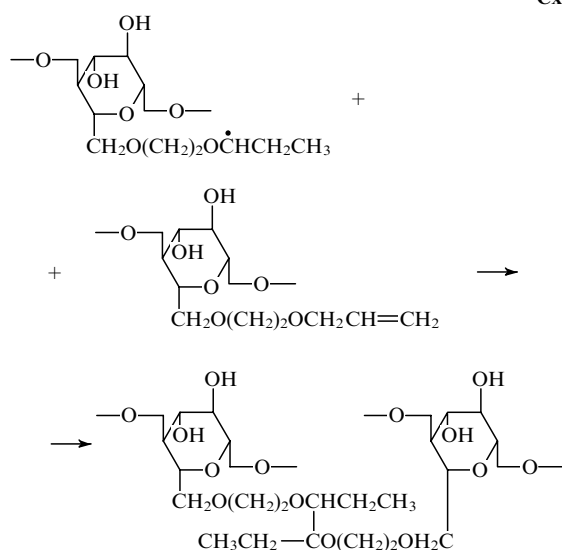
ление пероксидных и карбоксильных групп. Эти изменения вызваны, по-видимому, присоединением по аллильной группе атомов водорода, образующихся в результате радиационного разрыва C—H-связей, и последующими химическими превращениями (схема 4).

Предлагаемая схема радиационно-химических превращений позволяет объяснить наблюдаемый в случае аллилпроизводных целлюлозы антибатный характер изменения концентраций двойных связей и пероксидных групп.

В Na-КМЦ, а также в АКМЦ с  $j_a = 5$  и 40 количество карбоксильных групп уменьшается. Кроме того, в двух последних образцах наблюдается уменьшение двойных связей и накопление пероксидных групп. Аналогично идет процесс и в МКМЦ с  $j_m = 4$  с той лишь разницей, что пероксидные группы обнаруживаются только при дозе 120 кГр, а уменьшение количества двойных связей выражено менее четко.

Сшивание аллил- и метакрилоилзамещенных эфиров идет по двойным связям (схема 5).

Схема 5



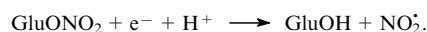
Этот процесс зависит от концентрации двойных связей в макромолекуле и от подвижности групп, содержащих эти связи, т.е. от различных стерических факторов. С увеличением концентрации двойных связей в исходном эфире вероятность сшивания макромолекул повышается. Вероятность сшивания возрастает и при увеличении длины замещающей группы, что характерно для АОЭЦ, где активная двойная связь находится на конце привитой цепочки оксиэтильных остатков. Поэтому АОЭЦ образует трехмерную нерастворимую структуру при меньшем содержании аллильных групп, чем АКМЦ.

Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных ОЭЦ и АОЭЦ представляют собой в основном суперпозицию радикалов «целлюлозного» типа. В Na-КМЦ, АКМЦ и МКМЦ преобладающим сигналом в спектре является триплет с расщеплением 2.1 мТл, на который накладываются дополнительные сигналы «целлюлозных» радикалов. Присутствие триплетного сигнала свидетельствует, скорее всего, о локализации радикалов на карбоксиметильной группе, что защищает целлюлозу от разрушения.

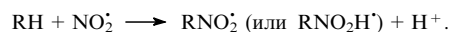
Таким образом, наличие аллильных групп в ОЭЦ и КМЦ, с одной стороны, существенно влияет на происходящие в них химические превращения, а с другой — не сказывается на природе возникающих радикалов. Это кажущееся противоречие может быть объяснено тем, что образование радикалов в результате присоединения атомов водорода или других радикалов по аллильной группе является причиной цепного сшивания полимеров. По-видимому, концентрация аллильных радикалов либо существенно меньше концентрации

радикалов, образующихся в оксиэтил- и карбоксиметилпроизводных целлюлозы (и потому они не обнаруживаются методом ЭПР), либо эти радикалы превращаются в более устойчивые, которые и фиксируются в спектрах ЭПР.

В случае нитратцеллюлозы отмечается<sup>176,178</sup> уменьшение молекулярной неоднородности при  $\gamma$ -облучении. Уже при дозе 20 кГр индекс полидисперсности  $M_w/M_n$  равен 2.8 (по сравнению с 8.3 для исходного образца).<sup>177</sup> При глубоких степенях деструкции индекс полидисперсности стремится к значению 2, отвечающему наиболее вероятному ММР. Рассчитанный радиационно-химический выход деструкции равен 2.5, что близко к величине 1.8, найденной в работе<sup>171</sup>. Уменьшение молекулярных масс и одновременное сужение ММР нитратцеллюлозы позволяет сделать заключение об отсутствии эффективного сшивания макромолекул при  $\gamma$ -радиолизе. Интересной особенностью радиолиза нитратцеллюлозы является то, что в спектре ЭПР после  $\gamma$ -облучения при 77 К преобладает сигнал радикала  $\text{NO}_2^\cdot$ . На основании этого можно сделать вывод о захвате подвижных электронов, образующихся на начальном этапе ионизации, электрофильными нитрогруппами в реакции



При разогреве нитратцеллюлозы, когда полностью исчезают радикалы  $\text{NO}_2^\cdot$ , в спектре ЭПР появляется стабильный вплоть до 370 К триплетный анизотропный сигнал. Этот сигнал авторы работы<sup>171</sup> приписали концевому радикалу при атоме C(1) пиранозного цикла. Предполагалось, что неспаренный электрон взаимодействует с одним  $\alpha$ - и одним  $\beta$ -протоном. Образование макрорадикала связывалось с разрывом полимерной цепи. В действительности, как было показано позже,<sup>184</sup> этот радикал возникает при термодеструкции нитратцеллюлозы без предварительного ее облучения и обусловлен радикалом  $\text{RNO}_2^\cdot$  или  $\text{RNO}_2\text{H}^\cdot$ . Эти радикалы возникают в реакции



Роль кислорода в процессе радиационной деструкции макромолекул нитратцеллюлозы оказалась незначительной. Его влияние проявляется в пост-эффекте и выражается в протекании реакции макрорадикалов с молекулой кислорода с образованием пероксидных радикалов.

Ацетаты целлюлозы также подвергаются деструкции при  $\gamma$ -облучении.<sup>172–174, 180, 183</sup> Определенный в работе<sup>171</sup> выход для диацетата оказался неожиданно очень низким (0.8), что свидетельствует о высокой защитной роли ацетильных групп при разрыве полимерной цепи. Высокой защитной способностью обладают также бензильные группы.

К сожалению, данные по радиационной деструкции эфиров других полисахаридов ограничены. Можно сослаться лишь на работы<sup>181,185</sup>, в которых приводятся результаты исследований радиационно-химических превращений аллилхитозана. Как и в случае аналогичных производных целлюлозы, для аллилхитозана с увеличением степени замещения повышается склонность к сшиванию. Однако наряду с этим происходит и разрыв полимерной цепи, на что указывает увеличение содержания карбоксильных групп с ростом поглощенной дозы.

Таким образом, эфиры целлюлозы, как и сама целлюлоза, подвергаются деструкции. Однако этот процесс менее выражен вследствие защитного действия заместителей, способных локализовывать энергию возбуждения или первичные ион-радикальные продукты радиолиза.

## ХИ. Заключение

Анализ данных по радиационно-химическим превращениям целлюлозы и ряда других полисахаридов показывает общность закономерностей образования конечных продуктов радиолиза. Процессом, определяющим изменение физико-

химических свойств соединений, является их радиационная деструкция. Сам по себе этот факт не новый и был известен уже в 50-е годы. Достижениями последних лет стали строгая количественная оценка выходов деструкции, установление общности этого процесса для многих других полисахаридов, а также выяснение природы первичных радикалов и механизма разрыва полимерной цепи и установление строения конечных продуктов. Как в целлюлозе, так и в других полисахаридах, действие ионизирующего излучения приводит к преимущественному отрыву атомов водорода от атомов C(1) и C(4) пиранозного цикла, распаду последнего и разрыву цепи полимера, образованию молекулы углекислого газа и соединения с карбонильной группой.

Такой механизм предполагает примерное равенство выходов основных продуктов ( $G_d \approx G_{CO_2} \approx G_{RCHO}$ ), которое хорошо выполняется практически для всех линейных полисахаридов. Необычный механизм деструкции с разрывом пиранозного цикла обусловлен тем, что целлюлоза и другие полисахариды — полимеры с жестко закрепленными системой водородных связей цепями. В этих условиях отрыв атомов водорода от атомов C(1) и C(4) приводит к образованию метастабильных радикальных состояний, для которых устойчивая конформация с  $sp^2$ -гибридизацией может реализоваться только при разрыве гликозидной связи и распаде ближайшего пиранозного цикла. Таким образом, «радиационный» разрыв одной C—H-связи инициирует последующий «взрыв» пиранозного цикла и целый каскад разрывов других химических связей. Такой необычный механизм деструкции свойствен, по-видимому, не только полисахаридам, но и другим полимерам и соединениям с жестко закрепленными конформациями, в которых происходит инициированное каким-либо воздействием образование метастабильных радикалов.

Выходы деструкции для целлюлозы, ксилана и крахмала находятся в пределах 5–7 разорванных цепей на 100 эВ поглощенной энергии ионизирующего излучения. С учетом возможных ошибок определения можно полагать, что выходы деструкции примерно одинаковы для указанных полисахаридов. Крахмал, так же как и целлюлоза, состоит из остатков D-глюкозы. Однако в крахмале эти остатки соединены 1,4- $\alpha$ -гликозидными связями, а в целлюлозе 1,4- $\beta$ -гликозидными. Это обстоятельство практически не сказывается на эффективности радиационной деструкции. При переходе к хитину, в котором в отличие от целлюлозы OH-группа в положении 2 замещена на  $CH_3CONH$ -группу, выход деструкции снижается в 4–5 раз, и преобладающим процессом становится не деструкция, а деацетилирование. Такой же эффект обнаруживается при замещении OH-группы на  $NH_2$ -группу в случае хитозана. Однако данный вывод не бесспорен. Не исключено, что повышенная радиационная стойкость хитозана связана также с присутствием в нем остаточных ацетогрупп. Дело в том, что при получении хитозана практически невозможно полностью деацетилировать хитин. Хитозан, использованный в работе<sup>135</sup> при изучении его радиационной деструкции, имел степень деацетилирования 85%. Видимо, наличие примеси «хитина» в хитозане повышает радиационную стойкость последнего. В эфирах целлюлозы и хитозана эффективность деструкции снижается тем больше, чем выше степень их замещения. В случае непредельных смешанных эфиров имеют место два конкурирующих процесса — сшивание по непредельным связям и деструкция, соотношение которых зависит от количества непредельных групп в эфире и их строения.

Нужно признать, что механизм радиационно-химических превращений целлюлозы и других полисахаридов еще не достаточно изучен. Этому препятствует сложность в химическом определении состава «продуктов» (фрагментов с карбонильными и карбоксильными группами, изомеров сахаров и др.), которые локализованы на полимерной цепи. Для изучения происходящих в них превращений, по-

видимому, можно привлекать данные, полученные при исследовании радиационно-химических превращений простых сахаров, являющихся фрагментами сложных полисахаридов.

Радиолиз моносахаридов исследован более подробно.<sup>159</sup> В частности, заслуживают пристального внимания обнаруженные для них интересные закономерности, которые могут иметь место и в полисахаридах. Например, установлено, что при облучении водных замороженных растворов моносахаридов происходит их эпимеризация, характер которой определяется структурой исходного сахара. Образование изомерных сахаров при этом связывают с взаимодействием радикалов, локализованных в матрице, с электронами. Несомненно, этот процесс может играть важную роль и при облучении полисахаридов, когда подвижность углеводных радикалов ограничена, а сами они выступают акцепторами образующихся при облучении электронов. Найдено также, что простые аminosахара проявляют низкую стойкость к действию радиации.<sup>159</sup> Например, радиационно-химический выход разложения глюкозамина (фрагмент хитозана), безусловно, указывает на протекание цепных процессов. Ацелирование аминогруппы приводит к существенному снижению выхода разложения. В то же время метилгликозиды обоих аminosахаров, не имеющие открытого гликозидного центра, обладают обычными для моносахаридов, не содержащих аминогруппы, значениями выходов разложения. Поэтому можно согласиться с утверждением, высказанным в монографии<sup>159</sup> о том, что при переходе к биополимерам следует ожидать существенно более высокой их радиационной устойчивости по сравнению с устойчивостью составляющих их моносахаридных звеньев. Результаты исследований радиационно-химических превращений хитина, хитозана и гепарина, рассмотренные в настоящем обзоре, подтверждают этот важный вывод.

Способность ионизирующего излучения вызывать деструкцию целлюлозы широко используется для разработки оригинальных технологий выделения целлюлозы из растительного сырья или ее предварительной обработки с целью последующего получения разнообразных продуктов. Показано,<sup>186–190</sup> что облучение древесной щепы на воздухе до сравнительно небольших поглощенных доз (5–20 кГр) увеличивает срок ее хранения и приводит к увеличению выхода целлюлозы при сульфатной варке древесины. Перспективным оказывается использование излучения для получения порошковой целлюлозы и наполнителей из хлопкового линта.<sup>191,192</sup> Рассматривается возможность производства микрокристаллической целлюлозы путем облучения обычной целлюлозы.<sup>193</sup>

Предварительная радиационная обработка высокомолекулярной высоковязкой сульфитной целлюлозы с очень низкой реакционной способностью при поглощенной дозе 5–10 кГр приводит к изменению ее физико-химических свойств и соответственно к повышению реакционной способности до такой степени, что становится возможным использование этой целлюлозы в производстве вискозных волокон.<sup>194</sup> Облучение позволяет снизить количество  $CS_2$  при ксантогенировании с 30–40 до 10–15% и разработать процесс формования гидратцеллюлозных пленок.<sup>195</sup> Установлено, что облучение существенным образом влияет на скорость нитрирования целлюлоз и степень замещения.<sup>36,196,197</sup> С увеличением поглощенной дозы от 0 до 40 кГр содержание связанного азота возрастает с 12.9 до 13.5%. Нитрование облученной хлопковой целлюлозы (10–40 кГр) приводит к получению эфиров с практически однородным ММР. Последнее значительно улучшает их физико-механические характеристики. В промышленной технологии производства нитроэфиров на базе современных ускорителей электронов разработан оптимальный режим радиационной предварительной обработки целлюлоз различного происхождения.

При облучении растительного сырья в нем уменьшается содержание трудногидролизуемых и увеличивается содержание легкогидролизуемых полисахаридов.<sup>90–100</sup> Повышение гидролизуемости обусловлено деструкцией полисахаридов. При этом константы скорости гидролиза полисахаридов заметно возрастают с увеличением дозы. Внедрение радиационной технологии может упростить существующее промышленное производство ценных технических продуктов (спирт, фурфурол, ксилит и др.) из растительного сырья путем его высокотемпературного кислотного гидролиза. Предварительная радиационная обработка целлюлозосодержащих древесных материалов и отходов сельскохозяйственного производства (солома) стимулирует последующий их высокотемпературный кислотный или ферментативный гидролиз с получением глюкозы.<sup>198–205</sup>

Одной из перспективных областей применения радиационной технологии является получение высококачественных кормовых добавок из отходов растительного происхождения (в первую очередь, отходов сельскохозяйственного производства — соломы, кукурузных початков и др.).<sup>206</sup> Установлено,<sup>206–209</sup> что с увеличением поглощенной дозы в указанных растительных материалах снижается содержание неперевариваемой клетчатки и возрастает доля усваиваемых жвачными животными полисахаридов. В результате такой обработки растительный материал приобретает свойства высококачественной кормовой добавки (кормовой сахар). К сожалению, стоимость радиационной обработки в настоящее время достаточно высока.<sup>210, 211</sup>

Сохраняет свою актуальность и уже получившая широкое применение на практике радиационная технология производства композиционных материалов на основе полимера и древесины или прессованных отходов целлюлозной промышленности (см., например, работы<sup>212, 213</sup>). Метод состоит в пропитке этих материалов мономером или олигомерами (чаще всего используется метилметакрилат) с последующей полимеризацией их под действием ионизирующего излучения. Получаемые материалы используются для производства высококачественного паркета и других товаров.

Значение растительной биомассы, основными компонентами которой является целлюлоза и другие полисахариды, как воспроизводимого источника связанного углерода для промышленного получения из нее ценных технических, кормовых и пищевых продуктов со временем будет возрастать. Можно полагать также, что при этом повысится внимание к радиационным методам переработки растительной биомассы для извлечения из нее целлюлозы и других полисахаридов, а также для придания им необходимых свойств.

## Литература

- Б.Г.Ершов, А.С.Климентов. *Успехи химии*, **53**, 2056 (1984)
- Ф.Бовей. *Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1959. С.296
- А.Чарлсби. *Ядерные излучения и полимеры*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1962. С.522
- Радиационная химия макромолекул*. (Под ред. М. Доула). Атомиздат, Москва, 1978. С.176
- Ф.А.Махлис. *Радиационная химия и физика полимеров*. Атомиздат, Москва, 1970. С.327
- J.F.Saeman, M.A.Millet, E.J.Lowton. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2848 (1952)
- J.T.Guthrie, M.B.Huglin, G.O.Phillips. *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1077 (1972)
- J.T.Guthrie, M.B.Huglin, G.O.Phillips. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **37**, 205 (1972)
- A.H.Ahmed, W.H.Rapson. *Nucl. Sci. Appl. A*, **5**, 33 (1969)
- F.A.Blouin, J.C.Arthur. *Textile Res. J.*, **29**, 198 (1958)
- R.Y.-M. Huang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 325 (1966)
- I.Sakurada, T.Okada, K.Kaji. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **37**, 1 (1972)
- I.Sakurada, K.Kaji, T.Okada, A.Tsuchiya. *Cellul. Chem. Technol.*, **9**, 503 (1975)
- F.L.Dalton, M.R.Houlton. *Radiat. Res.*, **28**, 576 (1966)
- W.M.Dziedziela, J.Rosiak. *Cellul. Chem. Technol.*, **11**, 261 (1977)
- R.Imamura, T.Ueno, K.Murukami. *Bull. Inst. Res. Kyoto Univ.*, **50**, 51 (1972)
- К.Султанов, У.А.Азизов. В кн. *6-я Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы*. (Тез. докл.). Минск, 1990. С.156
- К.Султанов. *Высокомолекулярные соединения*, **32Б**, 296 (1990)
- К.Султанов, У.А.Азизов, Х.У.Усманов. *Докл. АН СССР*, **309**, 907 (1989)
- Y.Kusama, E.Kageyama, M.Shimada, Y.Nakamura. *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1679 (1976)
- A.Charlshby. *J. Polym. Sci.*, **15**, 263 (1955)
- Дж.Артур. В кн. *Целлюлоза и ее производные*. Т.2. (Под ред. Н.Байклза, Л.Сегала). Мир, Москва, 1974. С.256
- J.Arthur, F.A.Blouin, R.Demint. *J. Am. Dyes Rep.*, **49**, 383 (1960)
- C.G.Delides, C.Z.Panagiotolidis, O.S.Lega-Panagiotolidis. *Textile Res. J.*, **51**, 311 (1981)
- Г.Ричардс. В кн. *Целлюлоза и ее производные*. Т.2. (Под ред. Н.Байклза, Л.Сегала). Мир, Москва, 1974. С.319
- Л.С.Болотникова, Т.И.Самсонова. *Высокомолекулярные соединения*, **6А**, 533 (1964)
- W.I.Brown, J.Winkstrom. *Eur. Polym. J.*, **1**, 1 (1965)
- Л.С.Болотникова, Л.С.Данилов, Т.И.Самсонова. *Журн. прикл. химии*, **39**, 176 (1966)
- А.С.Климентов, А.Л.Федоров, Н.Е.Котельникова, Г.А.Петропавловский, Л.А.Волкова, Б.Г.Ершов. *Журн. прикл. химии*, **54**, 686 (1981)
- Н.Т.Рычко, А.П.Мелешевич, Л.Л.Гордиенко, Н.М.Лепаловская. *Химия древесины*, **28** (1980)
- Р.Е.Глетт, Л.Дж.Танг, Р.Дж.Бруэр. В кн. *Целлюлоза и ее производные*. Т.1. (Под ред. Н.Байклза, Л.Сегала). Мир, Москва, 1974. С.382
- M.Marx-Figini, G.V.Schulz. *Makromol. Chem.*, **62**, 49 (1963)
- Т.О.Быкова. Дис. канд. хим. наук, Институт химии древесины АН Латвийской республики, Рига, 1991
- С.Е.Соболев, В.М.Никитин. *Химия древесины*, (3), 74 (1977)
- В.Б.Комаров. Дис. канд. хим. наук, ИФХ РАН, Москва, 1992
- В.Б.Комаров, С.Д.Самуйлова, Л.С.Кирсанова, В.А.Морозов, Т.М.Кулешова, А.Г.Смирнов, Б.Г.Ершов. *Журн. прикл. химии*, **66**, 393 (1993)
- Ф.Н.Капуцкий, В.Е.Капуцкий, Т.П.Мортина, А.В.Могуленко, С.И.Гольдин, С.В.Маркевич. *Журн. прикл. химии*, **48**, 2045 (1975)
- Б.Г.Ершов, С.Д.Самуйлова, Г.А.Петропавловский, Г.Г.Васильева. *Докл. АН СССР*, **274**, 102 (1984)
- Б.Г.Ершов, О.В.Исакова, Е.П.Матюшкина, С.Д.Самуйлова. *Cellul. Chem. Technol.*, **21**, 331 (1987)
- Б.Г.Ершов, В.Б.Комаров, С.Д.Самуйлова. *Cellul. Chem. Technol.*, **21**, 457 (1987)
- А.С.Климентов, Г.А.Петропавловский, Н.Е.Котельникова, С.В.Скворцов, Л.А.Волкова. *Cellul. Chem. Technol.*, **19**, 251 (1985)
- Б.Г.Ершов, О.В.Исакова, Е.П.Матюшкина, С.Д.Самуйлова. *Химия высоких энергий*, **20**, 142 (1986)
- K.Burczak, W.Pekala, J.Rosiak. *Wiad. Chem.*, **37**, 193 (1983)
- V.Bludovsky, V.Duchacek. *J. Radiochem. Radioanal. Lett.*, **38**, 21 (1979)
- V.Duchacek, R.Bludovsky. *J. Radiochem. Radioanal. Lett.*, **38**, 31 (1979)
- R.Bludovsky, M.Prochazka, J.Kopoldova. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **87**, 69 (1984)
- M.Horio, R.Imamura, K.Murukami. *Bull. Inst. Res. Kyoto Univ.*, **43**, 117 (1965)
- S.Dilli, J.L.Garnet. *Chem. Ind. (London)*, 409 (1963)
- А.Д.Нехайчук, А.М.Евдокимов, С.Х.Китаев, В.Е.Москалева, А.А.Яценко-Хмелевский. *Химия древесины*, (1), 32 (1974)
- А.С.Фрейдин. *Действие ионизирующей радиации на древесину и ее компоненты*. Наука, Москва, 1961. С.75
- F.A.Blouin, J.C.Arthur. *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 470 (1960)
- M.Horio, R.Imamura, K.Murukami. *Bull. Inst. Res. Kyoto Univ.*, **41**, 17 (1963)
- V.Bludovsky, V.Duchacek. *Prům. Potravin*, **30**, 534 (1979)

54. R. Florin, L. Wall, D. Brown. *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1304 (1960)
55. В.Н.Макадун, А.К.Потапович, Н.Н.Ермоленко. *Высокомол. соединения*, **5A**, 467 (1963)
56. P.J. Baugh, O. Hinojosa, J. Arthur. *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1139 (1967)
57. J. Arthur, O. Hinojosa, V.W. Tripp. *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1497 (1969)
58. J.C. Arthur, T. Mares, O. Hinojosa. *Textile Res. J.*, **36**, 630 (1966)
59. S. Dilly, J.T. Ernst, J. Garnet. *Aust. J. Chem.*, **20**, 911 (1967)
60. K. Worlunton, P. Baugh. *Cellul. Chem. Technol.*, **5**, 23 (1971)
61. O. Hinojosa, Y. Nakamura, J. Arthur. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **37**, 27 (1972)
62. Cr. Simionescu, R. Butnaru, Gh. Rosmarin. *Cellul. Chem. Technol.*, **7**, 153 (1973)
63. Д.С.Хамидов, У.А.Азизов, В.К.Милинчук, Х.У.Усманов. *Высокомол. соединения*, **14A**, 838 (1972)
64. M. Shimada, Y. Nakamura, T. Kusama, O. Matsuda, E. Kageyama. *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3387 (1974)
65. И.С.Гапонова, Г.П.Парийский, Д.Я.Топтыгин. *Высокомол. соединения*, **19B**, 706 (1977)
66. Б.Г.Ершов, А.С.Климентов. *Высокомол. соединения*, **19A**, 808 (1977)
67. А.С.Климентов, Б.Г.Ершов, А.Е.Быков. *Химия древесины*, (2), 74 (1977)
68. О.В.Плотников, А.И.Михайлов, Э.Л.Раяеве. *Высокомол. соединения*, **19A**, 25 (1977)
69. N.-S. Hon. *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A10**, 1175 (1976)
70. Б.Г.Ершов, О.В.Исакова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1277 (1984)
71. H. Heller, H.M. McConnell. *J. Chem. Phys.*, **32**, 1535 (1960)
72. R.W. Fessenden, R.M. Schuler. *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963)
73. H. Fischer. *Z. Naturforsch. A, Phys. Sci.*, **20**, 420 (1965)
74. С.И.Кузина, С.В.Демидов, А.Ю.Брезгунов, О.Г.Полужков, О.Я.Гринберг, А.А.Дубинский, А.И.Михайлов, Я.С.Лебедев. В кн. *Физика и химия элементарных химических процессов. (Тез. докл. 5-й Всерос. конф.)*. Черногоровка, 1997. С.310
75. Б.Г.Ершов, А.К.Пикаев. *Журн. физ. химии*, **41**, 2573 (1967)
76. Б.Г.Ершов, И.Е.Макаров, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **1**, 472 (1967)
77. H.J. Hase. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**, 579 (1967)
78. И.Е.Макаров, Б.Г.Ершов, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2170 (1969)
79. И.Е.Макаров, Б.Г.Ершов, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 477 (1968)
80. И.Е.Макаров, Б.Г.Ершов, А.К.Пикаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 106 (1972)
81. Б.Г.Ершов, Дис. д-ра хим. наук. ИФХ АН СССР. Москва, 1971
82. С.Я.Пшежецкий, А.Г.Котов, В.К.Милинчук, В.А.Рогинский, В.И.Тупиков. *ЭПР свободных радикалов в радиационной химии*. Химия, Москва, 1972
83. R. Livingston, H. Zeldes. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4333 (1966)
84. A.L. Buley, R.O. Norman, R.J. Pritchett. *J. Chem. Soc., B*, 849 (1966)
85. В.А.Шарпаты. *Радиационная химия биополимеров*. Энергоатомиздат, Москва, 1981
86. Е.Ю.Козлова, А.Г.Шостенко, С.В.Ермолаев. *Химия высоких энергий*, **29**, 23 (1995)
87. Г.В.Абаган. *Арм. хим. журн.*, **34**, 809 (1981)
88. Г.В.Абаган. *Арм. хим. журн.*, **35**, 8 (1982)
89. Y.W. Han, A. Ciegler. *Annu. Rep. Ferment. Proces.*, **6**, 299 (1983)
90. А.С.Климентов, И.Ф.Высоцкая. *Химия древесины*, (5), 30 (1979)
91. А.С.Климентов, Р.К.Шаханова, И.Ф.Высоцкая, Л.Н.Краев, С.В.Скворцов. *Химия древесины*, (3), 47 (1980)
92. А.С.Климентов, С.В.Скворцов, Ю.В.Булатенков, Б.Г.Ершов. *Химия древесины*, (1), 101 (1981)
93. А.С.Климентов, Ю.А.Комков, С.В.Скворцов, Е.И.Покровский, И.Ф.Высоцкая, Б.Г.Ершов. *Химия древесины*, (1), 33 (1983)
94. А.С.Климентов, И.Ф.Высоцкая, Р.К.Шаханова, И.Н.Степанова, П.Д.Евдокимов, В.Ф.Быстров. *Химия древесины*, (5), 83 (1983)
95. Б.Г.Ершов. *Химия древесины*, (1), 6 (1988)
96. В.Б.Комаров, С.Д.Самуйлова, Б.Г.Ершов. *Химия древесины*, (2), 76 (1991)
97. И.Н.Арнапальский, А.И.Скриган, Н.С.Куприна. *Химия древесины*, (1), 126 (1975)
98. В.Н.Сергеева, З.Н.Крейцберг, М.Я.Якобсоне. *Химия древесины*, (5), 58 (1976)
99. K. Ficher, W. Goldberg, M. Wilke. *Lenzinger Ber.*, **33** (1985); *Chem. Abstr.*, **104**, 11607 (1986)
100. С.В.Скворцов, А.С.Климентов. *Химия древесины*, (3), 31 (1986)
101. Б.Г.Ершов, О.В.Исакова, В.Б.Комаров, Е.П.Матюшкина. *Химия древесины*, (1), 6 (1986)
102. В.Б.Комаров, С.Д.Самуйлова, Б.Г.Ершов. *Химия древесины*, (1), 68 (1992)
103. K. Seifert. *Papier (BRD)*, **13–14**, 301 (1956)
104. А.Шарплез. В кн. *Целлюлоза и ее производные, Т.2.* (Под ред. Н.Байклза, Л.Сегала). Мир, Москва, 1974. С.304
105. И.Ф.Зорин, О.И.Шаповалова, Р.И.Зорина. В кн. *5-я Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы Т.2. (Тез. докл.)*. Ташкент, 1982. С.27
106. F.J. Campbell. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 109 (1981)
107. *Радиационная стойкость органических материалов.* (Под ред. В.К.Милинчука, В.И.Тупикова). Энергоатомиздат, Москва, 1986
108. Н.И.Никитин. *Химия древесины и целлюлозы*. Изд-во АН СССР. Москва, Ленинград, 1962
109. О.П.Голова. *Успехи химии*, **44**, 1454 (1975)
110. S. Takeshi, K. Shosaki. *Nucl. Eng. (Jpn.)*, **23**, 41 (1977)
111. Б.Г.Ершов, В.Б.Комаров. *Высокомол. соединения*, **27B**, 132 (1985)
112. Б.Г.Ершов, В.Б.Комаров, С.Д.Самуйлова. *Высокомол. соединения*, **27B**, 430 (1985)
113. Б.Г.Ершов, В.Б.Комаров, С.Д.Самуйлова. В кн. *Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии. (Тез. докл.)*. Москва, 1984. С.183
114. В.Б.Комаров, Б.Г.Ершов, В.А.Морозов, Т.М.Кулешова, А.Г.Смирнов. В кн. *Вторая всесоюз. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии. (Тез. докл.)*. Москва, 1990. С.130
115. Б.Г.Ершов, В.Б.Комаров. *Химия высоких энергий*, (1998) (в печати)
116. И.В.Александров, Ю.В.Гаврилов, В.Б.Комаров, Б.Г.Ершов, Ю.Б.Войтковский, К.В.Тюрин. В кн. *6-я Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. (Тез. докл.)*. Минск, 1990. С.199
117. В.Б.Комаров, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, (1998) (в печати)
118. И.И.Бейнарт, Т.Н.Точилковская, Е.Л.Раяеве. *Химия древесины*, (6), 39 (1978)
119. K. Fischer, W. Goldberg, I. Schmidt. *Makromol. Chem.*, **12**, 303 (1987)
120. A. Ebringerova, M. Kacurakova, Z. Hromadkova. *J. Radioanal. Nucl., Chem. Lett.*, **136**, 141 (1989)
121. Б.Г.Ершов, Н.Л.Сухов, А.Эбрингерова. *Cellul. Chem. Technol.*, **24**, 351 (1990)
122. Т.В.Еремеева, О.Е.Хиновева, А.Эбрингерова, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **25**, 91 (1991)
123. A. Ebringerova, T. E. Eremeeva, B. G. Ershov. *Carbohydr. Polym.*, **15**, 255 (1991)
124. R.A. Muzzarelli. *Water Res.*, **4**, 451 (1970); *Chem. Abstr.*, **73**, 136575 (1970)
125. R.A. Muzzarelli, B. Spalla. *J. Radioanal. Chem.*, **10**, 27 (1972)
126. R.A. Muzzarelli, O. Tubertini. *J. Radioanal. Chem.*, **12**, 431 (1972)
127. R.A. Muzzarelli. *Chitin*. Pergamon Press. Oxford, 1977. P. 300
128. Б.Г.Ершов, Н.Л.Сухов, Л.А.Нудьга, Ю.Г.Баклагина, Л.Г.Кожевникова, Г.А.Петропавловский. *Журн. прикл. химии*, **66**, 649 (1993)
129. M. Terboevich, G. Garrano, A. Cosani, E. Marsano. *Carbohydr. Res.*, **180**, 73 (1988)
130. Н.Султанов, Ш.Туйчиев, Н.Низамидинов, Б.Н.Нарзуллаев. В кн. *1-я Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. Т.2. (Тез. докл.)*. Зинатне, Рига, 1975. С.75
131. А.П.Синицын, А.А.Клесов. *Прикладная биохимия и микробиология*, **17**, 682 (1981)
132. *Производство и применение хитозана. (Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф.)*. Изд-во ВНИРО. Москва, 1995
133. T. Kumi, M. Takibiza. In *Proceedings of International Conference of Chitin and Chitosan*. Sapporo, 1982. P.66
134. Е.А.Плиско, Л.И.Щелкунова, Л.А.Нудьга. *Журн. прикл. химии*, **50**, 2040 (1977)

135. Б.Г.Ершов, О.В.Исакова, С.В.Рогожин, А.И.Гамзаде, Е.Ю.Леонова. *Докл. АН СССР*, **295**, 1152 (1987)
136. А.И.Гамзаде, В.М.Шлимак, А.И.Скляр, С.В.Рогожин. *Acta Polym.*, **36**, 420 (1985)
137. S.Sivilla. *J. Phys. Chem.*, **74**, 669 (1970)
138. J.Raffi, J.-P.Agnef, B.Dauberte, M.d'Urbal, L.Saint-Lebe. *Stärke*, **33**, 188 (1981)
139. J.Raffi, C.Frejaville, J.F.Dauphin, B.Dauberte, M.d'Urbal, L.Saint-Lebe. *Stärke*, **33**, 235 (1981)
140. J.Raffi, J.-P.Agnef, B.Dauberte, L.Saint-Lebe. *Stärke*, **33**, 269 (1981)
141. J.P.Michel, J.Raffi, L.Saint-Lebe. *Stärke*, **32**, 295 (1980)
142. J.Raffi, B.Dauberte, M.d'Urbal, C.Pollin, L.Saint-Lebe. *Stärke*, **33**, 301 (1981)
143. J.Raffi, J.-P.Agnef, C.Thiery, P.Vincent. *Stärke*, **37**, 228 (1985)
144. J.Raffi, J.-P.Agnef. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2369 (1983)
145. Б.Г.Ершов, О.В.Исакова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2337 (1987)
146. Г.А.Федорова, А.А.Ивко, Н.Т.Бондаренко, В.А.Шарпаты. *Докл. АН СССР*, **297**, 902 (1987)
147. M. Sultanhodjaeva, K.A.Korotschenko, M.Ja.Jakubova, V.A.Sharpatyi. In *Proceedings of the V Tihany Symposium on Radiation Chemistry*. Budapest, 1982. P.1079
148. К.А.Коротченко, М.А.Наджафова, В.А.Шарпаты. *Радиобиология*, **18**, 661 (1978)
149. *Радиационная химия углеводов*. (Под. ред. Г.Фельдиака). Энергоатомиздат, Москва, 1985
150. К.А.Коротченко, В.А.Шарпаты. *Химия высоких энергий*, **27**, 50 (1993)
151. F.P.Price, V.D.Bellamy, E.J.Lawton. *J. Phys. Chem.*, **58**, 821 (1954)
152. П.Т.Петров, В.М.Евдокименко, С.В.Маркевич. *Докл. АН БССР*, **23**, 639 (1979)
153. П.Т.Петров, Г.А.Федорова, С.В.Маркевич. *Весті АН БССР. Сер. фіз.-енерг. наук*, 84 (1980)
154. В.М.Евдокименко, М.П.Лапковский, А.В.Марцуль, П.Т.Петров, С.В.Маркевич. *Весті АН БССР. Сер. фіз.-енерг. наук*, 14, (1980)
155. И.Г.Гулис, В.М.Евдокименко, М.П.Лапковский, А.В.Марцуль, П.Т.Петров, С.В.Маркевич. *Весті АН БССР. Сер. фіз.-енерг. наук*, 46 (1977)
156. П.Т.Петров, Б.Б.Севрук, С.В.Маркевич. *Докл. АН БССР*, **26**, 632 (1982)
157. Г.А.Федорова, Н.Т.Бондаренко. *Химия природных соед.*, (6), 691 (1984)
158. Г.А.Федорова, Н.Т.Бондаренко, С.М.Берлин, С.В.Волкович, В.А.Шарпаты. *Химия высоких энергий*, **26**, 423 (1992)
159. Н.К.Кочетков, Л.И.Кудряшов, М.А.Членов. В кн. *Радиационная химия углеводов*. Наука, Москва, 1978. С.175.
160. E.A.Balazs, T.C.Laurent, A.F.Howe, L.Varga. *Radiat. Res.*, **11**, 149 (1959)
161. F.Jooyandch, J.S.Moore, R.F.Morgan, G.O.Phyllips. *Radiat. Res.*, **45**, 455 (1971)
162. L.Sundblad, E.A.Balazs. In *Amino Sugars. Vol. 2B*. Academic Press, New York, 1966. P.244
163. P.G.Baugh, R.F.Morgan, K.Kershaw, G.O.Phyllips. *Radiat. Res.*, **46**, 217 (1971)
164. A.S.Chawla, C.Hayward. *Pharmacology*, **20**, 224 (1980)
165. A.A.Goncharov, I.N.Manina, I.V.Isaeva, V.I.Trofimov, V.L.Talrose. In *The 3th Working Meeting on Radiation Interaction. (Abstracts of Reports)*. Leipzig, 1984. P.158
166. В.Н.Кудрявцев, Л.Н.Грушевская, Т.К.Юрик, В.Я.Кабанов. *Химия высоких энергий*, **27**, 41 (1993)
167. J.S.Moore, G.O.Phyllips, O.Rhys. *Radiat. Res.*, **50**, 479 (1972)
168. Ch.Baquet, Ch.Darnez. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **277**, 132 (1973)
169. M.Piazzi. *Energ. Nucl.*, **9**, 355 (1962)
170. Б.Н.Назруллаев, М.К.Курбаналиев, А.Х.Хукматов. *Докл. АН ТаджССР*, **7**, 14 (1964)
171. Е.К.Пасальский, Н.С.Мошковский, А.Г.Старенький, Я.И.Лаврентович. *Химия высоких энергий*, **11**, 363 (1977)
172. Е.П.Петряев, О.И.Шадыро, В.В.Бонтошенко. *Весті АН БССР. Сер. фіз.-енерг. наук*, (3), 84 (1984)
173. Б.Г.Тимофеева, В.Д.Сенюков, И.В.Борисенко, А.Н.Баженов, Н.В.Ивченко. *Высокомол. соединения*, **21Б**, 586 (1979)
174. A.L.Karasev, A.N.Bajenov, Y.A.Boldusev, E.E.Jelessov, N.V.Vannikov. In *The 3th Working Meeting on Radiation Interaction*. Leipzig, 1984. P.183
175. Л.А.Нудьга, Г.А.Петропавловский, Е.А.Плиско, О.В.Исакова, Б.Г.Ершов. *Журн. прикл. химии*, **60**, 1864 (1987)
176. С.И.Кузина, С.В.Стовбун, А.Г.Салина, В.А.Кочуков, Н.Я.Кузнецова, А.И.Михайлов. *Химия высоких энергий*, **21**, 413 (1987)
177. С.В.Стовбун, С.И.Кузина, А.Г.Силина, А.И.Кузаев, А.И.Михайлов. *Химия высоких энергий*, **23**, 337 (1989)
178. С.И.Кузина, А.И.Михайлов. *Высокомол. соединения*, **32А**, 681 (1990)
179. Л.И.Волхонская, Г.Е.Соколова, А.Т.Говорков. В кн. *6-я Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. (Тез. докл.)*. Минск, 1990. С.205
180. Е.А.Баннова, А.Т.Говорков. В кн. *6-я Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. (Тез. докл.)*. Минск, 1990. С.206
181. Л.А.Нудьга, В.А.Петрова, Г.А.Петропавловский, А.Ф.Селиверстов, Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов. В кн. *Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Чолпон-Ата, 1991. С.121
182. А.С.Тураев, Б.Дусниязов, Н.Д.Бурханова, Х.Перемкулова. В кн. *Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Чолпон-Ата, 1991. С.119
183. Е.И.Касымова, Э.Боймуратов, Ф.Ф.Ниязи, З.Я.Кузнецова, И.Я.Колонтаров. В кн. *Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Чолпон-Ата, 1991. С.121
184. А.Л.Конькин, Б.Г.Ершов, Ю.М.Каргин, А.А.Чичеров, М.Н.Агафонов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2641 (1989)
185. Л.А.Нудьга, В.А.Петрова, Г.А.Петропавловский, А.Ф.Селиверстов, Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов. *Журн. прикл. химии*, **64**, 617 (1991)
186. G.Becker, A.Burmester. *Materialprüfung*, **4**, 416 (1962)
187. A.S.Hoffman. In *Proceedings of the Vth International Congress of Radiation Research*. Academic Press, New York, 1975. P.65
188. А.П.Мелешевич. *Методы радиационной химии в производстве и модификации бумаги*. Энергоатомиздат, Москва, 1983. С.53
189. W.Brenner, V.Bugg, C.Rogers. *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 389 (1977)
190. А.А.Рязанцев, В.В.Хахинов, О.Д.Найданов, В.Р.Намсараева. В кн. *6-я Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. (Тез. докл.)*. Минск, 1990. С.204
191. М.У.Садыков, А.Юлдашев, Н.Бахрамов, У.Н.Исламов. В кн. *6-я Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. (Тез. докл.)*. Минск, 1990. С.203
192. Е.Л.Матухин, З.Т.Валишина, Г.Г.Гарифзянов, А.А.Григоренко, Д.С.Нусинович. В кн. *Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Чолпон-Ата, 1991. С.124
193. V.G.Nagavi, V.M.Mithal, J.S.Chawla. *Cellul. Chem. Technol.*, **18**, 353 (1984)
194. А.Н.Сокира, Т.П.Белашева, Т.Ю.Сизова, Л.И.Барсова, С.Д.Самуйлова, В.Б.Комаров, Б.Г.Ершов. *Химические волокна*, 30 (1988)
195. А.К.Ставцов, А.Н.Мелешевич, В.И.Дроздовский, Н.Д.Морозова. В кн. *2-я Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной химии. (Тез. докл.)*. Обнинск, 1990. С.249
196. В.А.Морозов, В.Б.Комаров, Т.М.Кулешова, С.Д.Самуйлова, Л.С.Кирсанова, А.Г.Смирнов, Б.Г.Ершов. В кн. *6-я Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. (Тез. докл.)*. Минск, 1990. С.198
197. Б.Г.Ершов, В.Б.Комаров, С.Д.Самуйлова, З.Ш.Шершеналиева, Л.С.Кирсанова, В.А.Морозов, Т.М.Кулешова, Г.Н.Марченко, Г.Г.Гарифзянов. В кн. *Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных. (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Чолпон-Ата, 1991. С.111
198. D.Beardmore, L.T.Fan, Y.H.Lee. *Biotechnol. Lett.*, **2**, 435 (1980)
199. L.T.Fan, Y.H.Lee, D.Beardmore. *Biotechnol. Bioeng.*, **23**, 419 (1981)
200. M.Kumakura, I.Kaetsu. *Biotechnol. Bioeng.*, **20**, 1309 (1978)
201. M.Kumakura, I.Kaetsu. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **30**, 139 (1979)
202. I.Kaetsu, M.Kumakura. *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 827 (1981)
203. W.Brenner, V.Bugg, C.Rogers. *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 389 (1977)
204. K.Kojima, S.Miyake, I.Uda. *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 901 (1983)

205. M.Kumakura, I.Kaetsu. *Radiat. Phys. Chem.*, **23**, 523 (1984)
206. Б.Г.Ершов. *Радиационная технология и кормопроизводство*. Энергоатомиздат, Москва, 1986
207. J.W.Leonhardt, G.Arnold, M.Baer. In *Radiation Degradation of Cellulose. (Abstracts of Reports of the 5th International Meeting on Radiation Processing)*. San Diego, 1984. P.24
208. J.W.Leonhardt, A.Hennig, K.Nehring, M.Baer, G.Flachowsky, I.Wolf. *Radiat. Phys. Chem.*, **21**, 397 (1983)
209. J.W.Leonhardt, G.Arnold, M.Baer, G.Flachowsky. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 899 (1985)
210. J.G.Trump. In *Nuclear Techniques for Assessing and Improving Feeds*. Inter. Atomic Energy. Vienna, 1983. P.203
211. G.S.Smith, H.E.Kiesling, M.L.Galyean, J.R.Bader. *Radiat. Phys. Chem.*, **25**, 27 (1985)
212. Е.А.Борисов, Ф.З.Райчук, Г.В.Ширяева. *Технология радиационно-химического производства бетонно-полимерных и древесно-пластмассовых материалов*. Энергоатомиздат, Москва, 1982
213. А.К.Пикаев. *Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты*. Наука, Москва, 1987. С.345

## RADIATION-CHEMICAL DESTRUCTION OF CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDES

**B.G.Ershov**

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences*

*31, Leninskii prosp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-7514*

The studies concerning the radiation-chemical destruction of cellulose, its ethers and some polysaccharides (xylan, starch, decstrans, chitin, chitosan and heparin) are discussed. Ionising irradiation causes the destruction of these compounds with the decay of pyranose ring, accompanied by the formation of compounds containing carbonyl or carboxyl groups, as well as hydrogen, carbon dioxide, and carbon oxide. The efficiency of radiation degradation increases with increasing the temperature and depends on the structure of polysaccharides and the nature of substituents. The mechanism of radiation-chemical transformations of cellulose and others polysaccharides is proposed. Prospects of the application of radiation-chemical methods of treatment of cellulose and other polysaccharides in industry and agriculture are considered.

Bibliography — 213 references.

*Received 26th May 1997*