

УДК 661.728 + 547.024 + 678.019.3

ХИМИЯ

Академик АН КиргССР В. И. ИВАНОВ, Н. Я. КУЗНЕЦОВА,  
В. И. КОГАН, З. А. МАСЛИНКОВСКАЯ, А. И. БОСОВА

### ВОЗНИКНОВЕНИЕ И ГИБЕЛЬ МАКРОРАДИКАЛОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

При изучении окислительно-гидролитической деструкции целлюлозы нами обнаружен факт образования макрорадикалов. В литературе отмечалась возможность образования свободных радикалов при действии излучений на целлюлозу (<sup>1-3</sup>), но эти данные не были использованы для научного обоснования химизма и механизма важнейших реакций целлюлозы. Ранее было показано, что взаимодействие целлюлозы с хлором в водной среде

представляет собой процесс окислительной деполимеризации (<sup>4</sup>).

В настоящем сообщении приводятся данные исследований по деструкции хлопковой целлюлозы хлором, хлористым водородом и у.-ф. облучением в среде органических растворителей, в частности в  $CCl_4$ . При этом наблюдались аномальные явления. Было установлено, что вязкость деструктированных образцов в растворе куприэтилендиамина резко изменяется в зависимости от характера их подготовки для определения степени полимеризации (с.п.) (рис. 1). Так, целлюлоза, подвергнутая непродолжительному воздействию хлора или у.-ф. облучения в среде  $CCl_4$ , после обработки водой имела с.п., близкую к с.п. исходной целлюлозы (табл. 1). Полученные данные указывают на практически полное отсутствие деполимеризации в первый период реакции. Вскрытые нами факты не представлялось возможным объяснить с позиций существующих в научной литературе представлений о механизме деполимеризации, включающим в качестве основной стадии разрыв

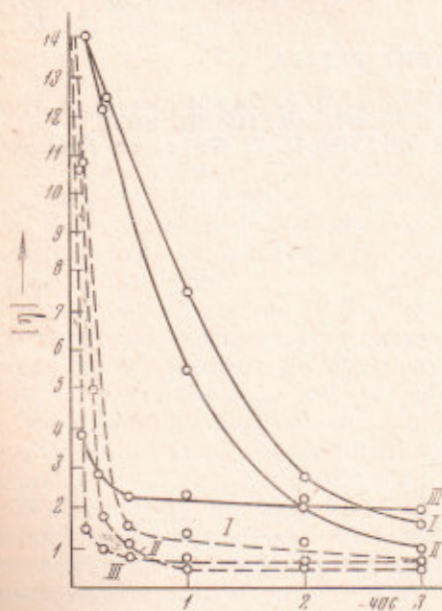
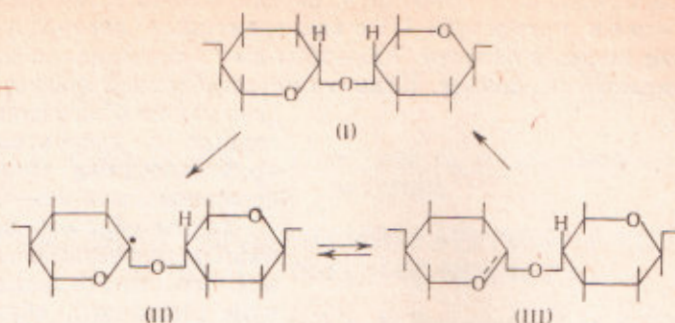


Рис. 1. Кинетика изменения вязкости целлюлозы, деструктированной хлором (I), у.-ф. облучением (II), хлористым водородом (III) в среде  $CCl_4$ . Сплошные линии — обработанная водой, штриховые — необработанная целлюлоза

гликозидной связи. Мы предположили, что в данном случае процесс начинается с образования радикалов на гликозидном углеродном атоме, вследствие подвижности водородных атомов (<sup>5-7</sup>) как  $\alpha$ -H-атомов (<sup>8</sup>) под влиянием I-эффекта пиранозного кольца (<sup>5, 6, 9</sup>) с последующим их гомолити-



ческим отщеплением по схеме:



Подтверждением этому является вскрытая нами гибель радикалов под влиянием воды и ингибирование их образования в присутствии гидрохинона (табл. 2), что согласуется с результатами, полученными при действии излучений на целлюлозу (2, 3).

В пользу образования радикалов свидетельствует эффект ускорения деструкции, наблюдаемый при применении хлора и хлористого водорода совместно с у.-ф. облучением (рис. 2). Дополнительным подтверждением

Таблица 1

Влияние характера обработки на с. п. деструктированной целлюлозы (с. п. исходной целлюлозы 2200)

Продолжительность, мин.	Обработка $CCl_4$	Обработка $H_2O$
Воздействие $Cl_2$ в среде $CCl_4$		
5	1450	2200
10	1280	2060
15	780	1900
Воздействие у.-ф. в среде C		
5	1420	2200
10	1300	2100
15	240	1950

является выделение водорода при действии у.-ф. облучения на целлюлозу (3). Приведенные

данные позволяют сделать вывод, что действие хлора, HCl и у.-ф. облучения в среде  $CCl_4$  на целлюлозу (I) в начальной стадии приводит главным образом к образованию свободных макрорадикалов (II) без распада гликозидных связей. В присутствии воды они гибнут без разрыва цепи деструктированной макромолекулы, что подтверждается значением степени полимеризации, фактически близкой по величине с.п. исходной целлюлозы (табл. 1).

При воздействии куприэтилендиамина на целлюлозу, имеющую свободные радикалы, происходит распад последних, что сопровождается резким падением вязкости (рис. 1), т. е. протеканием процесса деструкции. Следовательно, результаты по изменению вязкости не могут быть отнесены в начальный период деструкции к деполимеризации.

Образующиеся макрорадикалы оказались относительно устойчивыми и способными существовать длительное время (рис. 3). Это, очевидно, обусловлено их способностью превращаться в метастабильную форму (III) вследствие внутримолекулярной рекомбинации за счет неспаренных электронов на ацетальном углероде и кольцевом кислороде. Подтверждением

Таблица 2

Ингибирование деструкции целлюлозы в присутствии гидрохинона

Реакционная среда	Продолж. реакции, мин.	Степень полимеризации	
		без гидрохинона	с гидрохиноном
$Cl_2/H_2O$	5	2060	2250
	15	1600	2200
$Cl_2/CCl_4$	5	1680	2220
	15	780	2000
	30	240	2000
$HCl/CCl_4$	5	130	640
	15	140	410
У.-ф./ $CCl_4$	5	1420	2250
	15	240	2090
	30	172	1750



этому является появление в и.-к. спектрах исследуемых образцов интенсивной полосы поглощения при  $1650 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями С—О-связи в структуре III с одновременным перераспределением интенсивности полос в области  $700\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ , связанное с изменением колебаний пиранозного кольца. Наличие метастабильной формы подтверждено также образованием производных с гидросиламином и ароматическими аминами (содержание азота  $0,8\text{--}0,5\%$ ).

Таким образом, полученные нами результаты позволяют заключить, что радикалы в молекуле целлюлозы, образующиеся

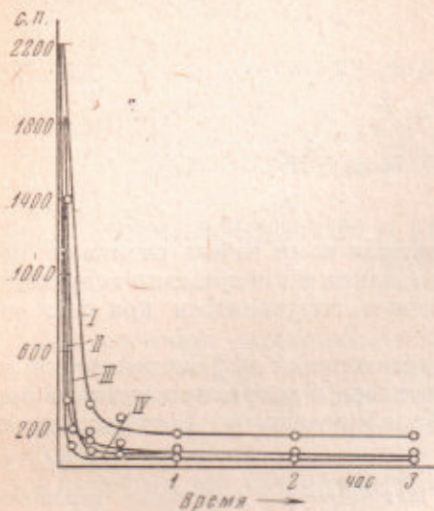


Рис. 2. Влияние у.-ф. облучения на с.п. деструктурированной целлюлозы.  $\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$  (I);  $\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$  при действии у.-ф. облучения (II);  $\text{HCl}/\text{CCl}_4$  (III);  $\text{HCl}/\text{CCl}_4$  при действии у.-ф. облучения (IV)

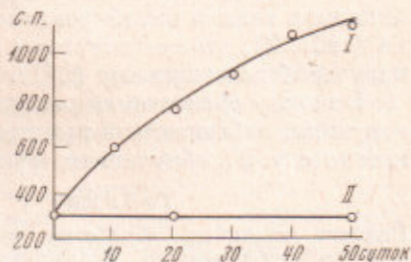


Рис. 3. Изменение с.п. целлюлозы, деструктурированной  $\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$  при хранении на воздухе (I) и в вакууме (II)

под действием хлора, хлористого водорода и у.-ф. облучения в среде  $\text{CCl}_4$ , возникают в начальной стадии на ацетальном углероде без разрыва цепи в результате гомолитического отщепления водорода в первом положении (1); существуют в свободном состоянии в виде метастабильной формы (2); гибнут при действии полярных соединений с восстановлением полимерной цепи (3).

Институт органической химии  
Академии наук КиргССР  
Фрунзе

Поступило  
17 VIII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, 2, М., 1967. <sup>2</sup> Z. Kuri, Y. Fujiwara et al., J. Chem. Phys., 33, № 6, 1884 (1960). <sup>3</sup> Кр. Симеоанеску, Т. Розмарин, В. Булаковский, Bul. Inst. Politehnic, 11 (15), Fasc. spec., Iasi, 1965, p. 287. <sup>4</sup> Н. Я. Кузнецова, З. А. Масликовская и др., Изв. АН КиргССР, № 6, 68 (1968). <sup>5</sup> Н. Я. Леншина, В. И. Иванов, Высокомолек. соед., 4, № 11, 1647 (1962). <sup>6</sup> Н. Я. Кузнецова-Леншина, Сборн. Физико-химия и химия углеводов, Фрунзе, 1968, стр. 35. <sup>7</sup> З. А. Масликовская, Кандидатская диссертация, Фрунзе, 1968. <sup>8</sup> С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, М., 1967. <sup>9</sup> V. I. Ivanov, N. Ja. Lenshina, V. S. Ivanova, J. Polym. Sci., 53, 93 (1961).