

УДК 541.1

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН – 90 лет.
Сборник научных трудов. — М.: ИФХЭ РАН, 2019. — 354 с.

Сборник научных трудов, посвященный 90-летию создания Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. В кратких статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности Института в областях физикохимии нано- и супрамолекулярных систем, поверхностных явлений в коллоидно-дисперсных системах, физико-химической механики и адсорбционных процессов, химии и технологии радиоактивных элементов, радиоэкологии и радиационной химии, химического сопротивления материалов, защиты металлов и других материалов от коррозии и окисления, электрохимии.

Материалы сборника могут представлять интерес для специалистов научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений, а также предприятий химической, нефтегазовой, атомной, аэрокосмической, оборонной промышленности и других.

Дирекция Института

ISBN 978-5-6042674-7-9

© ИФХЭ РАН, 2019
© ИП Скорыхов В.А., 2019

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И САМО-РАЗБОРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ РАДИОЛИЗЕ

А.В. Пономарев, Б.Г. Ершов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Рассмотрено влияние температуры на механизм радиолитических превращений целлюлозы. Показано образование конечных продуктов двух типов – твердых олигомеров и жидких фуранов. Радиационно-индуцируемая деполимеризация (образование олигомеров) реализуется при < 190 °С, причем при температуре от 100 до 190 °С этот процесс является цепным.

The effect of temperature on the mechanism of cellulose radiolytic transformations is considered. The formation of final products of two types (solid oligomers and liquid furans) is shown. Radiation-induced depolymerization (formation of oligomers) is realized at < 190 °С, and at 100 - 190 °С this process corresponds to a chain mechanism.

Радиационная обработка целлюлозных материалов используется для решения многих задач [1]: получения наноцеллюлозы и гелей, синтеза упаковочных и перевязочных материалов, получения продвинутых сорбентов, модифицирования и консервации культурного наследия, создания передовых композитов и сополимеров, синтеза биотоплива

и реагентов, получения моносахаридов и олигосахаридов и т.д. Эти применения основаны на радиолитическом генерировании в целлюлозе короткоживущих ионов и радикалов с их последующим рекомбинацией или фрагментацией.

Как известно, в условиях облучения целлюлоза проявляет себя как преимущественно деструктурирующий полимер. При этом степень деструкции существенно зависит от температуры [2]. В настоящей работе исследуется изменение механизма радиоллиза с температурой.

Анализ литературных данных об ЭПР спектрах и выходах конечных продуктов радиоллиза при различных температурах выявляет существование, по крайней мере, трех путей радиолитической деградации целлюлозы (см. рисунок).

При комнатной температуре и умеренных температурах (примерно до 100 °С), когда сохраняются водородные связи, преобладает нецепная деполимеризация

целлюлозы, обусловленная случайным разрывом гликозидных связей. Первичные радикалы целлюлозы образуются, как правило, за счет радиолитического элиминирования атомов Н в положении С(1) или С(4) глюкопиранозного кольца. В образующихся алкильных радикалах возникает структурное напряжение между атомом углерода с sp^2 -

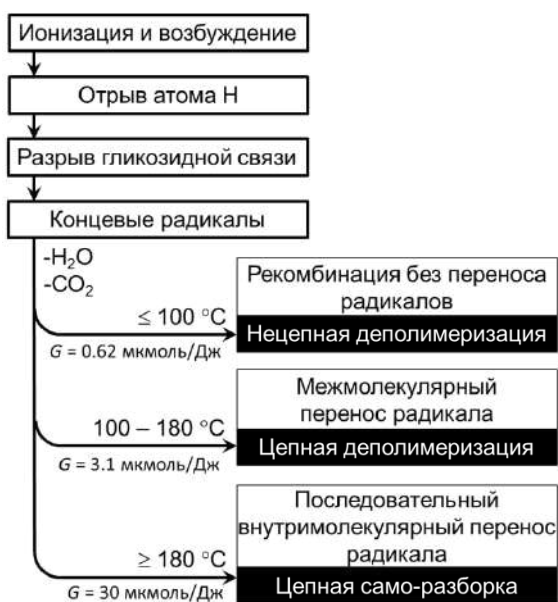


Рис. Схема изменения механизма радиолитической деструкции целлюлозы в зависимости от температуры.

гибридизацией орбиталей (радикальный центр) и смежными атомами С, имеющими sp^3 -гибридизацию. Данное структурное напряжение вызывает разрыв слабой связи, которой в целлюлозе является гликозидная связь. В свою очередь, образующийся олигомерный фрагмент приобретает концевую карбонильную или карбоксильную группу.

При температурах от 100 до 180⁰С инициируется цепная деполимеризация. При этом перенос радикального центра на соседнюю макромолекулу (развитие цепного процесса) осуществляется малыми радикалами типа Н, формильного или формилоксильного, возникающими вследствие термостимулируемого распада дефектного мономерного звена, содержащего первичный радикальный центр. В таком процессе олигомерный фрагмент также приобретает концевую карбонильную или карбоксильную группу.

При температурах выше 180⁰С (вплоть до 270⁰С – начала пиролиза) реализуется механизм, который мы называем само-разборкой. Он обусловлен появлением условий, годных для дегидратации дефектных звеньев и, соответственно, для образования сопряженных связей внутри них. Система сопряжения обеспечивает перенос радикального центра вдоль мономерного звена или между звеньями. Таким образом, радикальный центр по системе сопряжения перемещается с конца дефектного звена к следующей гликозидной связи и, как следствие, провоцирует её разрыв. Соответственно, происходит последовательное укорачивание макромолекулы, начиная с её дефектного звена, с воспроизведением такого же радикального центра на очередном звене и высвобождением фуран.

Выход жидких фуранов при само-разборке составляет не менее 40 %вес от исходного веса сухой целлюлозы. Вышерассмотренная само-разборка реализуется при более низких температурах, чем обычный пиролиз, поскольку базируется на более низкой термической стабильности макрорадикалов по сравнению с макромолекулами. Выявленный механизм само-разборки не характерен ни для низкотемпературного радиолитического пиролиза, ни для пиролиза.

Важно, что само-разборка дает ценные фураны, тогда как термолиз их не дает. На сегодняшний день инициированная радиацией само-разборка является единственным способом получения фуранов из целлюлозы. В свою очередь, фураны представляются весьма ценным химическим сырьем. В частности, они незаменимы при синтезе «зеленых» пластиков, таких как полиэтиленфураноаты. Интерес к фураносодержащим полимерам быстро растет, поскольку фураноаты являются биоразлагаемыми и при этом обладают уникальными физико-химическими свойствами и высокой прочностью [4].

1. Ershov B. // Russ. Chem. Rev. 1998. Vol. 67. P. 315–334.
2. Ponomarev A., Ershov B. // Molecules. 2014. Vol. 19. P. 16877–16908.
3. Ponomarev A. // Radiat. Phys. Chem. 2009. Vol. 78. P. 345–350.
4. Zia K. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2016. Vol. 82. P. 1028–1040.