

Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр высокого разрешения системы п-ванилин $\text{NaHSO}_3 - \text{D}_2\text{O}$.

Термодинамика образования молекулярных комплексов в системе п-ванилин — $\text{NaHSO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ // *Химия древесины*.— 1984.— № 4.— С. 76—79. [5]. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 2 / Пер. с англ. под ред. акад. О. А. Реутова.— М.: Мир, 1981.— 456 с. [6]. Хедвиг П. Прикладная квантовая химия / Пер. с англ. под ред. д-ра хим. наук, проф. А. М. Бродского.— М.: Мир, 1977.— 595 с. [7]. Bogolitsyn K., Lindberg I. Iohan. Molecular association of lignophenols. 1. Polarographic studies of the system vanillin— $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at pH < 4 // *Cellulose Chem. Technol.*— 1983.— Vol. 17, N 1.— P. 19—24. [8]. Lindberg I. Iohan, Bogolitsyn K. Polarographic investigation of complex formation of lignophenols in $\text{NaHSO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ — solution // *Astr. Conf. «Euroanalysis-IV.— Helsinki / Espoo.*— 1981.— S. 395.

УДК 630*813.6

ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ОБРАБОТАННОЙ ГАЛИДАМИ НАТРИЯ

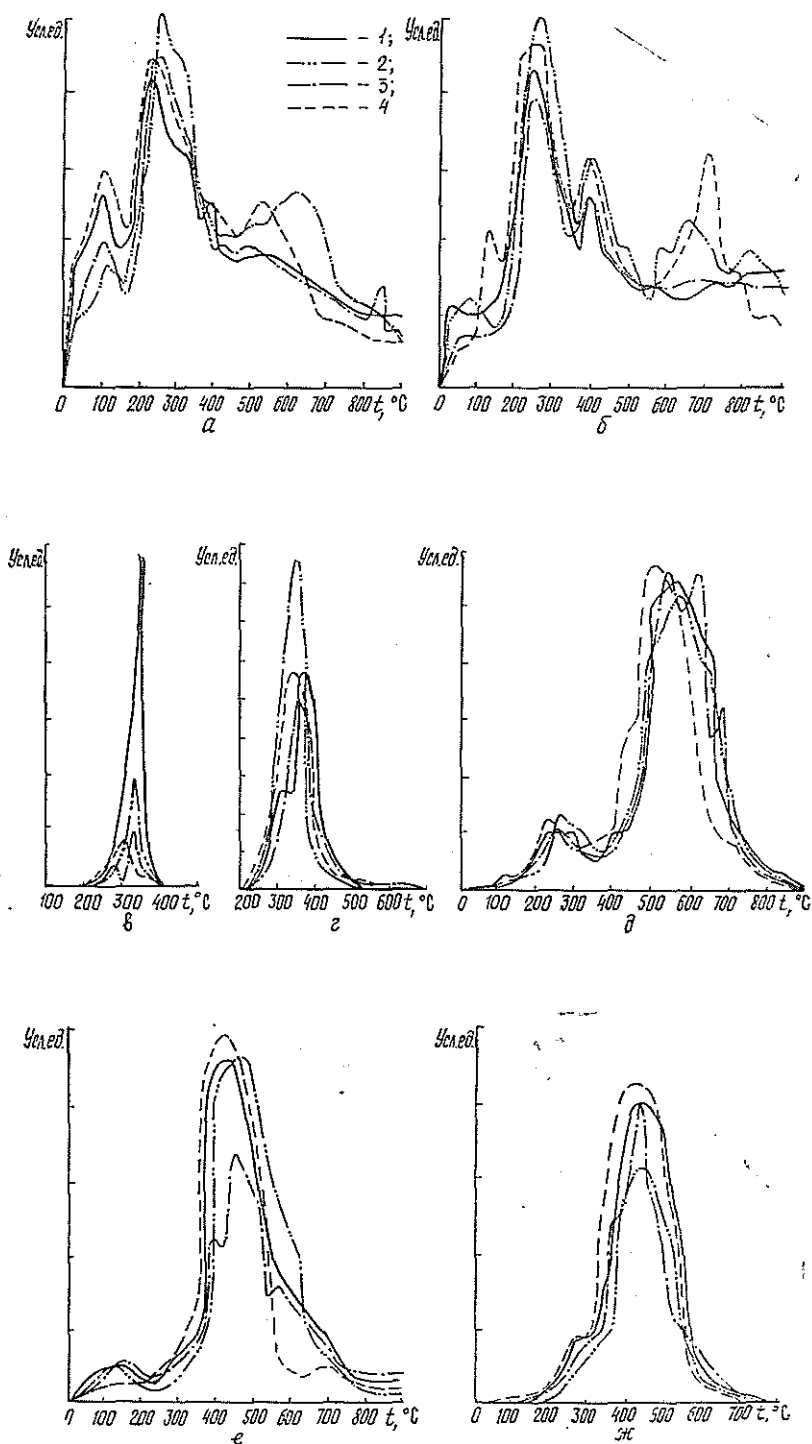
С. Н. ВАСИЛЬЕВ, Д. А. ПОНОМАРЕВ, И. М. ЛУКАШЕНКО,
Г. А. КАЛИНКЕВИЧ

Ленинградская лесотехническая академия
Московская сельскохозяйственная академия

Известно, что некоторые неорганические соединения оказывают значительное влияние на термическую деструкцию целлюлозы. Зависимость количественного состава продуктов деструкции от вводимых добавок можно рассматривать с точки зрения интенсификации выхода веществ, находящихся практическое применение, и подавления образования нежелательных компонентов.

Как правило, влияние солей металлов на термодеструкцию целлюлозы определяли методами термического анализа. В имеющихся работах по определению зависимости выхода отдельных летучих продуктов пиролиза, полученных методом пиролитической газовой хроматографии [8], данные приведены лишь для H_2O , CO и CO_2 .

Действие галидов натрия на термораспад целлюлозы [1, 3, 6, 7] оценивали только на основе изучения изменения выходов отдельно взятых компонентов. Поэтому интересен анализ состава летучих продуктов деструкции методом пиролитической масс-



Кривые выделения следующих летучих продуктов пиролиза целлюлозы с добавками галидов натрия: *a* — H_2O ; *б* — CO_2 ; *в* — 1,6-ангидро- β -*D*-глюкофураноза; *г* — 1,6-ангидро- β -*D*-глюкопираноза; *д* — CH_4 ; *е* — ароматические углеводороды; *ж* — фенол и гомологи; 1 — необработанный образец; 2 — обработанный NaCl; 3 — NaBr; 4 — NaI

спектрометрии, который позволяет получить комплексную картину газовой выделения. В этом случае в условиях вакуума первичные продукты пиролиза сразу же анализируют, не подвергая дальнейшим превращениям, что дает возможность определять ангидросахара.

Ранее была показана целесообразность применения этого метода для изучения термической деструкции целлюлозы [4, 5].

Нами изучен пиролиз целлюлозы в широком интервале температур и рассмотрено образование в процессе деструкции следующих соединений: воды, углекислого газа, ангидросахаров, ароматических углеводородов и фенолов. Методика анализа описана в работе [2].

Исследованы образцы хлопковой микрокристаллической целлюлозы (зольность $\leq 0,01\%$) исходной ($MW = 180$) (образец 1), обработанной NaCl (образец 2), NaBr (образец 3), NaI (образец 4). Содержание галидов натрия — 3 мольн. %. В нашей работе, в отличие от известных публикаций [7], для смешения целлюлозы с галидами натрия производили размол в вибромельнице в течение 15 мин. Преимущество этого метода, по сравнению с пропиткой растворами солей, заключается, на наш взгляд, в равномерности распределения добавок в целлюлозе. Однако при интенсивном механическом размоле происходит изменение надмолекулярной структуры целлюлозы, что может отразиться на составе продуктов пиролиза, поэтому полученные в настоящей работе данные можно рассматривать только в сравнении между собой.

В продуктах пиролиза идентифицированы CH_4 ($m/e = 16$), H_2O (18), CO_2 (44). Кроме того, исследованы группы соединений, определенные по суммам характеристических пиков — фенол и его гомологи (93, 94, 107, 108, 121, 122, 135, 136), ароматические углеводороды (77, 78, 91, 92). 1,6-ангидро- β -D-глюкопираноза (левоглюкозан) и 1,6-ангидро- β -D-глюкофураноза не образуют интенсивных молекулярных ионов, и их содержание было рассчитано по интенсивностям пиков осколочных ионов [4].

Данные об интенсивности пиков из масс-спектров сводили в таблицу для каждого образца. На основании этих таблиц были построены графики относительной зависимости выходов компонентов от температуры и вида добавки.

Форма кривых образования воды зависит от вида вводимой добавки (рис. а). В случае необработанного образца и образца с NaBr кривые имеют два пика при $t = 70 \dots 100^\circ C$ и $t = 220 \dots 340^\circ C$. При обработке NaCl и NaI появляется еще и третий пик в интервале температур $550 \dots 710^\circ C$, причем в случае NaCl — значительный.

Наличие трех пиков свидетельствует о трех типах дегидратационных процессов. Первый из них связан с удалением адсорбированной влаги, второй — с межмолекулярным отщеплением воды и третий — с внутримолекулярными конденсационными процессами.

Введение галидов натрия несколько увеличивает интенсивность пиков, что сказывается, главным образом, в высокотемпературной области (за исключением NaBr), т. е. галиды металлов катализируют внутри- и межмолекулярные процессы, идущие с выделением воды.

На кривых выделения CO_2 при пиролизе образцов 1—4 также (рис. б) наблюдается несколько максимумов, последний из которых в температурном интервале $580 \dots 770^\circ C$ появляется только при введении добавок (кроме NaBr). Количество образующегося CO_2 также, как и в случае H_2O , заметно зависит от введения добавок только в высокотемпературной области. Это, очевидно, связано с термическим распадом вводимых солей при повышении температуры. В работе [1] указано на образование при этом свободных радикалов, способных активно вступать в реакции с целлюлозой.

Действие галидов натрия проявляется в значительном подавлении образования 1,6-ангидро- β -D-глюкофуранозы (рис. в). Это согласуется с полученными данными по влиянию широкого набора других солей на выход ангидросахаров [1, 6].

Известно, что присутствие NaCl ускоряет карбонизацию целлюлозы, однако в нашем случае введение этой добавки сказывается на увеличении выхода летучего продукта — левоглюкозана (рис. г). Поэтому полученные нами данные нуждаются в дополнительной проверке.

Обработка целлюлозы галидами натрия не вызывает существенных изменений в процессе выделения метана (рис. д), следовательно, они не оказывают влияния на скорость его образования.

В интервале температур $370 \dots 580^\circ C$ происходит перестройка связей C—C в твердом остатке, сопровождающаяся образованием ароматических структур, что проявляется в образовании ароматических углеводородов и фенолов (рис. е, ж). Из представленных данных видно, что введение галидов натрия практически не сказывается на количестве выделяющихся при пиролизе ароматических соединений, за исключением NaBr, который в некоторой степени подавляет эти реакции.

Таким образом, добавки галидов натрия не оказывают существенного влияния на состав летучих продуктов термической деструкции целлюлозы. Наличие NaCl и NaI вызывает дополнительное выделение H_2O и CO_2 в области $500 \dots 700^\circ C$, добавка NaBr

проявляется в уменьшении выхода ароматических углеводов. Так как площади пиков пропорциональны количеству образовавшихся при пиролизе веществ, то можно сделать вывод, что все галиды натрия в 2,7—4,6 раза понижают выход 1,6-ангидро- β -D-глюкофуранозы по сравнению с необработанной целлюлозой.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Голова О. П. Химические превращения целлюлозы при тепловом воздействии // Успехи химии.— 1975.— Т. 44, вып. В.— С. 1455—1474. [2]. Изучение термической деструкции фосфорилированных целлюлоз / Е. Н. Рязанцев, Д. А. Пономарев, И. М. Лукашенко, Г. А. Калинин // Химия древесины.— 1985.— № 3.— С. 34—37. [3]. Кислицын А. Н., Савиных В. И. Влияние галидов натрия на термическую деполимеризацию целлюлозы // Хим. переработка древесины.— 1982.— С. 42—43. [4]. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрокопия высокомолекулярных соединений.— М.: Химия, 1980.— С. 280. [5]. Franklin W. E. Direct pyrolysis of cellulose and cellulose derivatives in a mass-spectrometer with a data system / Anal. Chem.— 1978.— Vol. 51.— P. 992—996. [6]. Sekiguchi Y., Shafizadeh F. The Effect of Inorganic Additives on the Formation, Composition and Combustion of Cellulosic / Char. J. Appl. Polym. Sci.— 1984.— Vol. 29.— P. 1267—1286. [7]. Sekiguchi Y., Shafizadeh F., Thompson T. Influence of sodium chloride on volatile products formed by pyrolysis of cellulose: Identification of hydroxybenzenes and 1-hydroxy-2-propanone as major products / Carbohydr. Res.— 1983.— Vol. 117.— P. 322—327. [8]. Über die Einwirkung von Eisen (II) — und Mangan (II) Salze auf den thermischen Abbau der Cellulose / A. Kogerman, O. Kirret, A. Schevtsenko, E. Heinsoo // Acta Polym.— 1985.— 36.— 172—176.

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

УДК 630*17(479)(049.3)

«ДЕНДРОФЛОРА КAVKAZA»*

В издании многотомного труда приняли участие научные сотрудники трех академий наук Закавказья: Грузинской ССР (Институт леса, Институт ботаники, Тбилисский ботанический сад, Сухумский ботанический сад, Батумский ботанический сад); Ботанического института и сада АН Армянской ССР; Института ботаники АН Азербайджанской ССР.

Что послужило причиной издания «Дендрофлоры Кавказа»? Кавказ весьма богат в флористическом отношении, богата его дендрофлора. В конце XIX в. на Закавказье, в частности на его Черноморское побережье, единственный уголок СССР, имеющий субтропический климат (и то с натяжкой), было обращено внимание многих интродукторов и других специалистов, которые стали завозить сюда экзотические растения со всех пяти частей света, а затем распространять их далее на север. Таким образом на Кавказе оказалось сосредоточено большое количество древесных форм. Часть из них, такие как чай, цитрусовые, розы, хурма японская, бамбуки, пальмы, маслина, фейхоа, кипарисы, криптомерия, тунг, магнолия, «мимоза», гортензия и др., прочно вошли в состав ведущих пород и приобрели большое народнохозяйственное значение. Они значительно потеснили местную колхидскую флору, обогатили ее большим числом вечнозеленых древесных пород. К этому же периоду относится создание на Кавказе и в Крыму ряда парков и садов, вошедших в сокровищницу отечественного паркостроения. Это Приморский парк в Гаграх, Сухумский ботанический сад, дендрарий в Синопе (Сухуми), парк в г. Зугдиди, Батумский ботанический сад, Тбилисский ботанический сад, парк в г. Цинандали и др.

Новая волна интродукции древесных прошла в 30-е гг. После окончания Великой Отечественной войны начались массовые работы по зеленому строительству, но не хватало посадочного материала, посадки велись стихийно. И не случайно поэтому по инициативе акад. ГрузССР В. З. Гулисашвили три Закавказские республики решили издать «Дендрофлору Кавказа».

Цель издания — подвести итоги акклиматизации интродуцированных пород в различных частях Кавказа; дать ботаническую характеристику, используя новые данные исследователей; охарактеризовать биологические, экологические и фитоценологические особенности аборигенных пород-лесообразователей, возможность организации их размножения; показать необходимость использования в лесокультурном деле и зеленом строительстве.

Многие описания сопровождаются точечными картами ареалов, а также дендрометрическими показателями из основных районов произрастания, ценность которых трудно переоценить.

Приведенные описания показывают широкие перспективы перед работниками лесного хозяйства и зеленого строительства по вовлечению этого богатого наследия в производство.

Описания многих видов сопровождаются оригинальными таблицами рисунков, фотографиями ландшафтов Кавказа.

Том I охватывает все голосеменные: семейства от тиссовых — кипарисовых до хвойниковых (166 видов, 36 родов); покрытосеменные: семейства злаковые — лилейные (90 видов, 29 родов). Всего в томе приведено описание 15 семейств, 65 родов, 256 видов и 38 разновидностей и форм. Род сосна из более чем 120 видов, произ-

* Дендрофлора Кавказа (дикорастущие и культурные деревья и кустарники: В 6 т. / Под. общ. ред. В. З. Гулисашвили.— Тбилиси: Ин-т леса АН ГрузССР, 1951—1986.