

# **Synthesis of Rigid Foams Based on Pine Bark Tannins** **(*Pinus Sylvestris*)**

**Vladislav A. Ionin, Valentin V. Sychev,  
Valentina S. Borovkova, Anatoly M. Zhizhaev,  
Olga Yu. Fetisova, Oxana P. Taran and Boris N. Kuznetsov**

## **Синтез твердых пен на основе таннинов коры сосны** **(*Pinus Sylvestris*)**

**В. А. Ионин, В. В. Сычев,  
В. С. Боровкова, А. М. Жижаев,  
О. Ю. Фетисова, О. П. Таран, Б. Н. Кузнецов**

### **Калибровка хроматографической колонки для ГПХ**

Калибровка колонки осуществлялась с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США). Скорость подачи элюента 1 (мл/мин), объемом вводимой пробы 100 мкл. Перед анализом образцы растворяли в ТГФ (5 мг/мл) и фильтровали через 0.45 мкм мембранный ПТФЭ-фильтр (Millipore). Сбор и обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

### **Определение общего содержания гидролизуемых таннинов**

Для этого к 1 мл водного раствора исследуемого образца, содержащего до 300 мкг таннинов, добавляли 5 мл 10 % водного раствора реагента Фолина-Чокальтоу, а затем 4 мл карбоната натрия (75 г/л). Приготовленную смесь нагревали на водяной бане при 50 °С в течение 5 минут. После этого спектрофотометрически измеряли поглощение при 760 нм, используя Ecoview UV 6900 (Shanghai Mapada Instruments Co. Ltd., China). Калибровочную зависимость (рис. 4 дополнительных материалов) строили с применением стандартного раствора аналитического стандарта галловой кислоты (Sigma Aldrich).

### **Определение содержания конденсированных таннинов**

К 1 мл водного раствора исследуемого образца, содержащего до 300 мкг таннинов, последовательно добавляли 6 мл раствора ванилина (4 % в метаноле) и 3 мл высококонцентрированной HCl. Полученную смесь выдерживали в темноте 15 мин при температуре 20 °С. Поглощение смеси измеряли при 500 нм. Калибровочную зависимость (рис. 5 дополнительных материалов) строили с применением водного раствора, содержащего до 300 мкг аналитического стандарта катехина (Sigma Aldrich) с использованием спектрофотометра Ecoview UV 6900 (Shanghai Mapada Instruments Co. Ltd., China).

**Расчет некоторых характеристик, свойственных  
для синтезированных танин-содержащих твердых пен**

Общую пористость образцов определяли по формуле (1):

$$W = 1 - (\rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{ист}}). \quad (1)$$

Изготовленные цилиндрические образцы пен высотой до 25 мм помещали между плитами в испытательной машине и постепенно нагружали до разрушения. Предел прочности при сжатии ( $\sigma_{\text{в}}$ ) определяли по зависимости максимальной нагрузки ( $F_{\text{макс}}$ ) к площади поперечного сечения исследуемого образца ( $A_0$ ) по формуле (2):

$$\sigma_{\text{в}} = F_{\text{макс}}/A_0, \quad (2)$$

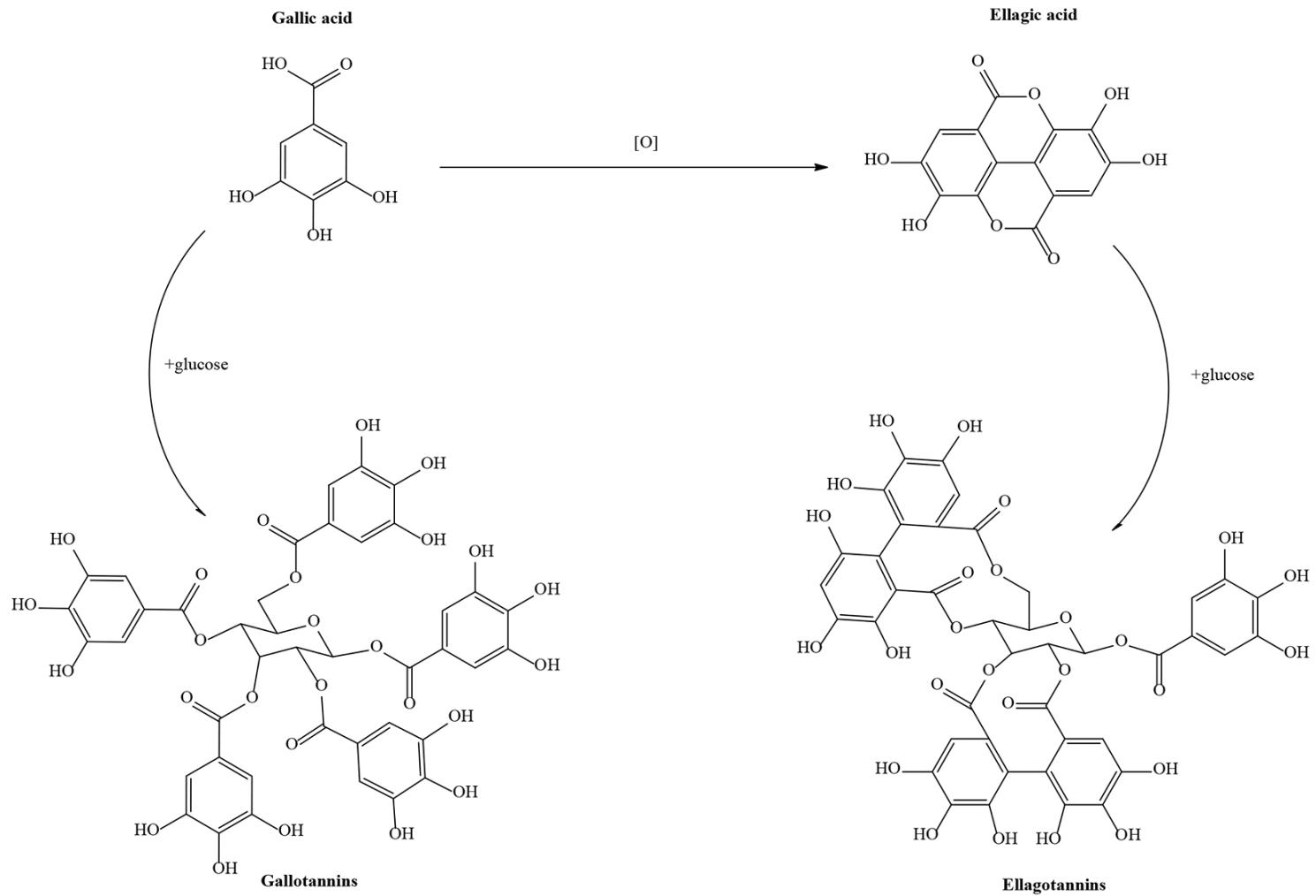


Рис. 1. Гидролизуемые танины, представленные полиэфирами галловой кислоты или эллаговой кислоты с глюкозой

Fig. 1. Hydrolyzable tannins, represented by gallic acid or ellagic acid polyesters with glucose

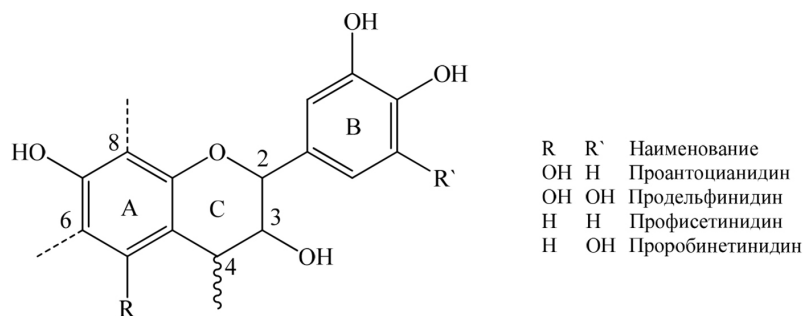


Рис. 2. Повторяющееся (элементарное) звено конденсированных танинов

Fig. 2. Repeating (elementary) unit of condensed tannins

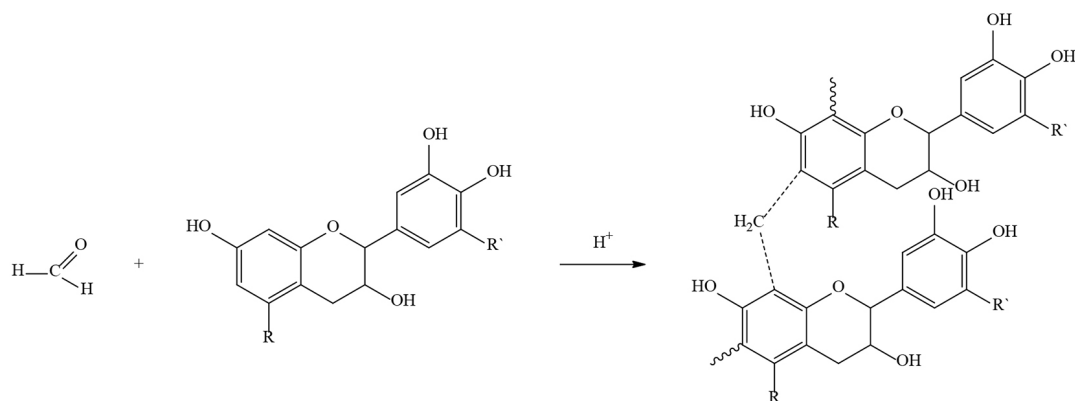


Рис. 3. Механизм поликонденсации конденсированных танинов и формальдегида

Fig. 3. Condensed tannins and formaldehyde polycondensation mechanism

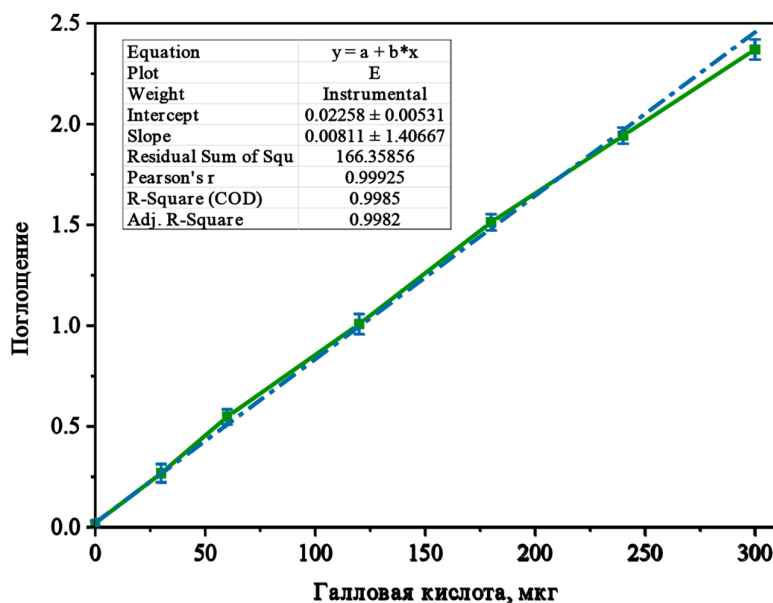


Рис. 4. Калибровочная зависимость для галловой кислоты

Fig. 4. Calibration curve for gallic acid

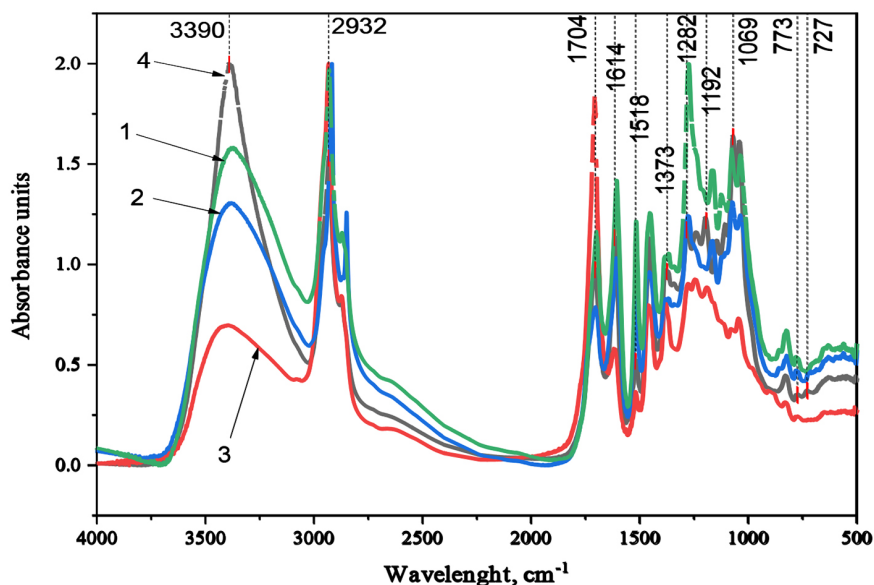


Рис. 5. Калибровочная зависимость для соединений катехинового типа

Fig. 5. Calibration curve for catechin-type compounds

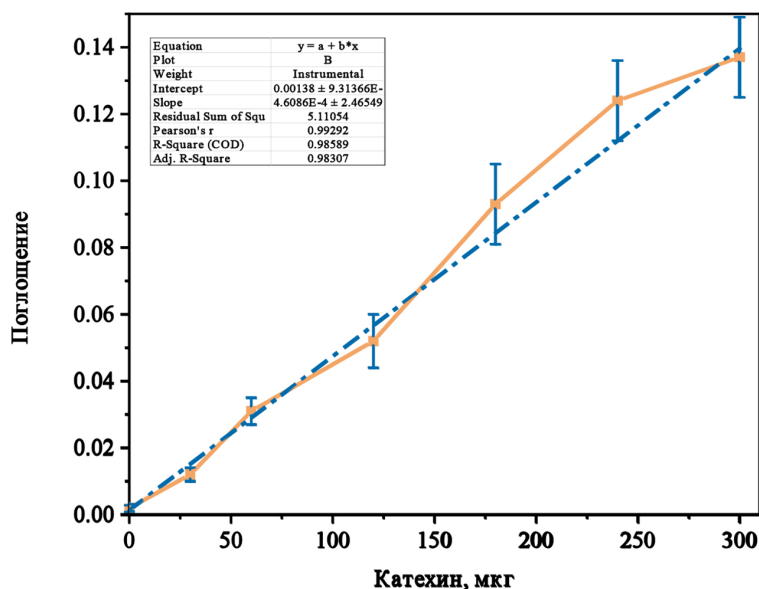


Рис. 6. ИК-спектры танинов, выделенных из коры сосны: 1) неактивированной; 2) активированной в барабанной мельнице; 3) активированной взрывным автогидролизом; 4) активированной в энергонапряженной мельнице АГО-2

Fig. 6. IR spectra of tannins isolated from pine bark: 1) non-activated; 2) activated in a drum mill; 3) activated by explosive autohydrolysis; 4) activated in energy-intensive mill AGO-2

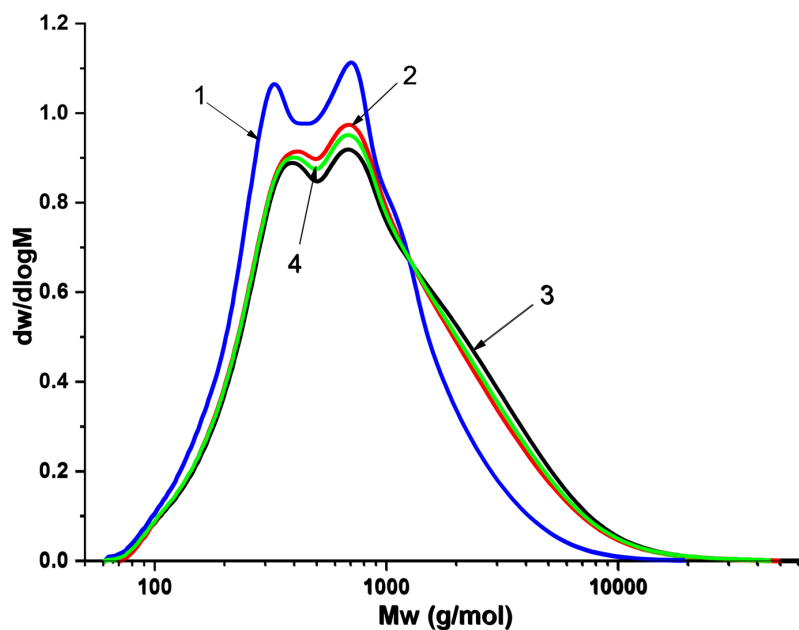


Рис. 7. Молекулярно-массовое распределение танинов, выделенных из коры сосны: 1) неактивированной; 2) активированной в барабанной мельнице; 3) активированной взрывным автогидролизом; 4) активированной в энергонапряженной мельнице АГО-2

Fig. 7. Molecular weight distribution of tannins isolated from pine bark: 1) non-activated; 2) activated in a drum mill; 3) activated by explosive autohydrolysis; 4) activated in energy-intensive mill AGO-2

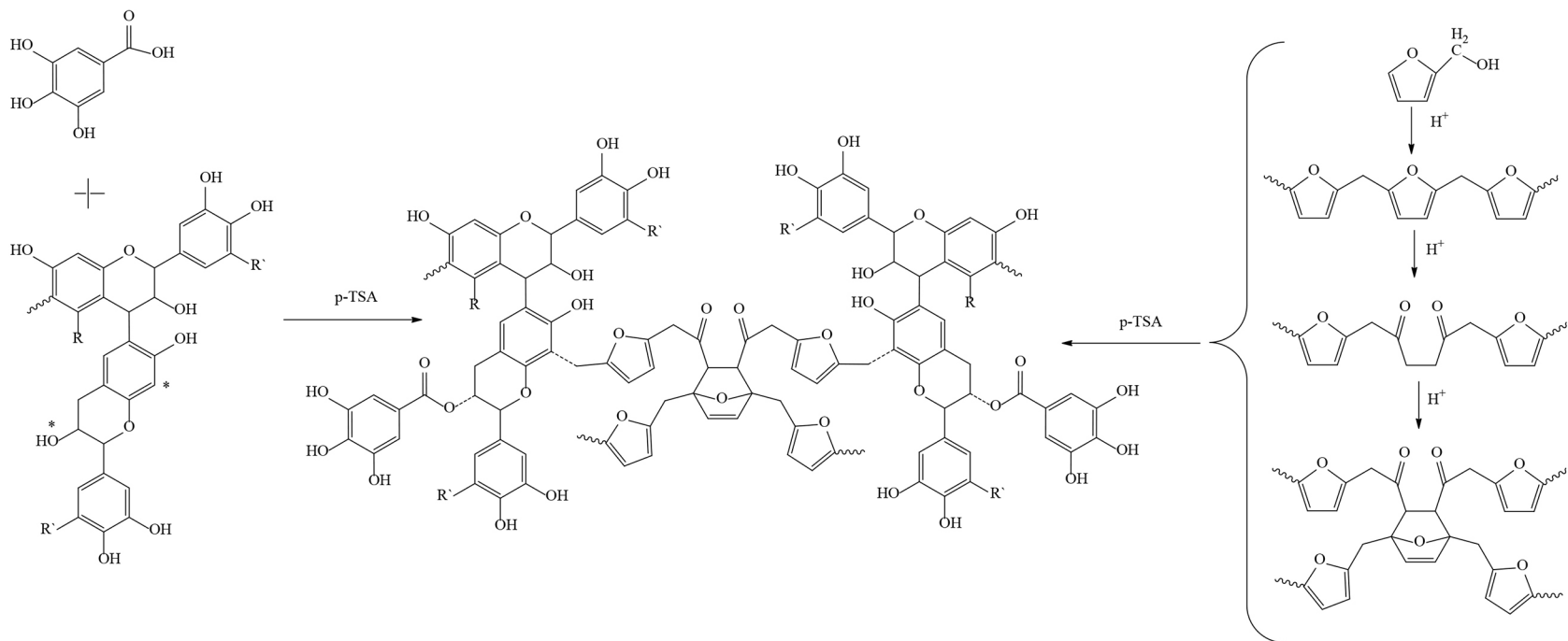


Рис. 8. Предлагаемый механизм поликонденсации танинов и фурфурилового спирта, где «\*» это возможные пути образования –C–C– связей

Fig. 8. The proposed mechanism of tannins and furfuryl alcohol polycondensation, where “\*” are possible ways of forming -C-C- bond