

EDN: JZFBNG

УДК 54.056/54.057/547.98

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

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

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”*

^b*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 02.06.2024, received in revised form 04.08.2024, accepted 05.08.2024

Abstract. In present paper, it is proposed to use tannins ethanol-isolated out of mechanically activated pine bark in synthesis of rigid foams without formaldehyde addition. The results obtained using IR and UV spectroscopy indicate that mechanical activation of the bark leads to a change in the content of hydrolyzed and condensed tannins in pine bark extracts. In particular, the composition of extracts obtained from bark activated by energy-tensed AGO-2 retains the highest content of hydrolyzable and condensed tannins, which amount to 62 and 9.4 mg/g of bark, respectively. Using the GPC method, it was established that obtained pine bark tannins being oligomeric: their molecular weight distribution has a bimodal shape with the peaks in 500 and 1000 g/mol regions.

Synthesized by so-condensation via furfuryl alcohol tannin-containing rigid foams (TCRF) possess a cellular-type structure with a smooth surface and partially open cavities up to 10 μm , as detected using SEM. The bulk density of the TCRF lies in range 0.64–0.82 g/cm³, and their specific compressive strength is about 11.8–19.9 kg/cm². It was revealed that calculated thermal conductivity coefficient of the TCRF, which varies in range of 0.129–0.185 W/(m•K), compared to known analogues, is close to aerated concrete with thermal conductivity 0.1–0.3 W/(m•K).

Thermal stability of the TCRF in an argon atmosphere indicates that in the 30–800 °C temperature range samples thermal decomposition proceeds uniformly without a sharp mass loss with a low activation energy (10.6–12.6 kJ/mol). The carbon residues yield of the samples after TGA/DSC performed varies in range 42–49 wt.%.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: ionin.va@icct.krasn.ru

Keywords: pine bark, tannins, furfuryl alcohol, rigid foams, performance properties.

Acknowledgments. The research was funded by the Krasnoyarsk Regional Fund of Science, project “Development of heat-insulating tannin-containing rigid foams for the Far North and Arctic applications” No. 20231114–06422 and within the framework of government project № FWES-2021–0017 of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the SB RAS. This study was performed using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Centre for Collective Use, Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Citation: Ionin V. A., Sychev V. V., Borovkova V. S., Zhizhaev A. M., Fetisova O. Yu., Taran O. P., Kuznetsov B. N. Synthesis of rigid foams based on pine bark tannins (*Pinus Sylvestris*). J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 362–375. EDN: JZFBNG



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

**В. А. Ионин^{а, б}, В. В. Сычев^{а, б},
В. С. Боровкова^{а, б}, А. М. Жижаев^а,
О. Ю. Фетисова^а, О. П. Таран^{а, б}, Б. Н. Кузнецов^{а, б}**
*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ КИЦ СО РАН
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. В настоящей работе предложено использовать таннины, выделенные этанолом из механически активированной коры сосны, в синтезе твердых пен без добавления формальдегида. Результаты, полученные методом ИК- и УФ-спектроскопии, свидетельствуют о том, что механическая активация коры приводит к изменению содержания гидролизуемых и конденсированных таннинов в экстрактах коры сосны. В частности, в составе экстрактов, полученных из коры, активированной в энергонапряженной мельнице АГО-2, сохраняется наибольшее содержание гидролизуемых и конденсированных таннинов, которые составляют 62 и 9,4 мг/г коры соответственно. Методом ГПХ установлено, что полученные таннины коры сосны являются олигомерами: их молекулярно-массовое распределение обладает бимодальной формой с пиками в областях 500 и 1000 г/моль. Синтезированные соконденсацией с фурфуроловым спиртом таннин-содержащие твердые пены (ТСТП) обладают структурой ячеистого типа с гладкой поверхностью и частично открытыми полостями размерами до 10 мкм, что обнаружено с использованием СЭМ. Насыпная плотность ТСТП находится в пределах 0,64–0,82 г/см³, а их удельная прочность на сжатие составляет около 11,8–19,9 кг/см². Выявлено, что расчетный коэффициент теплопроводности ТСТП, варьирующийся в диапазоне 0,129–0,185 Вт/(м·К), по сравнению с известными аналогами близок к газобетону с теплопроводностью 0,1–0,3 Вт/(м·К).

Термическая стабильность ТСТП в атмосфере аргона свидетельствует о том, что в интервале температур 30–800 °С термическое разложение образцов протекает равномерно без резкой потери массы с низкой энергией активации (10,6–12,6 кДж/моль). Выход углеродных остатков образцов после ТГА/ДСК варьируется в пределах 42–49 мас.%.

Ключевые слова: кора сосны, танины, фурфуроловый спирт, твердые пены, эксплуатационные свойства.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, проект «Разработка теплоизолирующих танин-содержащих твердых пен для эксплуатации в условиях Крайнего Севера и Арктики» № 20231114–06422, а также в рамках государственного задания № FWES-2021–0017 Института химии и химической технологии СО РАН. Данная работа проведена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Ионин В. А., Сычев В. В., Боровкова В. С., Жижаяев А. М., Фетисова О. Ю., Таран О. П., Кузнецов Б. Н. Синтез твердых пен на основе танинов коры сосны (*Pinus Sylvestris*). Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 362–375. EDN: JZFBNG

Введение

Полимеры с низкой плотностью и высокой прочностью представляют собой современные функциональные материалы, используемые повсеместно в качестве рабочих элементов, деталей устройств и приборов [1, 2]. Для производства таких материалов преимущественно применяются органические реагенты, полученные из ископаемого углеродсодержащего сырья. В последние годы возрос интерес к использованию нетоксичных компонентов растительного происхождения для получения пористых материалов. К числу таких реагентов относятся легкоизвлекаемые из растительного сырья танины, которые подразделяют на гидролизуемые и конденсированные [3, 4].

Гидролизуемые танины представляют собой полиэфирные соединения галловой кислоты или эллаговой кислоты (галлотанины и эллаготанины соответственно), связанные с молекулами моносахаридов [5, 6] (рис. 1 дополнительных материалов). Данные танины подвергаются гидролизу в присутствии минеральных кислот, откуда и берут свое название.

Конденсированные танины обладают олигомерным характером и не способны к гидролизу до более простых соединений. Однако они склонны к реакциям конденсации по механизму окислительной сшивки, взаимодействуя с макромолекулами [5, 6] и способны образовывать хелатные комплексы с металлами. Конденсированные танины условно классифицируют по родственным им многоатомным фенолам (флавоноидам), присутствующим в растительном сырье – проантоцианидину, продельфинидину, профисетинидину и проробинетинидину (рис. 2 дополнительных материалов).

Низкая токсичность и высокая биосовместимость конденсированных танинов способствует их применению в пищевой промышленности, а также в других областях [7, 8]. Высокая активность флавоноидов катехинового типа в реакциях конденсации с образованием сложных

комплексов таннинов с молекулярной массой, превышающей 25000 г/моль, представляет потенциальный интерес для синтеза органических функциональных материалов.

Полифенольная природа таннинов позволяет предположить их способность вступать в характерные реакции поликонденсации. Одной из наиболее характерных для фенольных соединений является реакция поликонденсации с формальдегидом, которая была подробно изучена в работе [9]. Авторы предположили, что образующийся вспененный материал получен за счет непосредственного взаимодействия конденсированных таннинов с формальдегидом в присутствии катализатора отверждения (п-толуолсульфокислоты) (рис. 3 дополнительных материалов), а его инертность и плотность пористой структуры может быть использована в дальнейшем для изоляционных материалов.

Одним из главных недостатков данного состава является высокая способность формальдегида деактивировать структуры таннинов во время шивки, что приводит к их низкой подвижности в реакции, приводящей к неполной полимеризации материала [10].

Известны и другие примеры синтеза таннин-содержащих пористых материалов [11–14]. В частности, отверждении смеси таннинов с фурфуроловым спиртом в результате экзотермической реакции образуются поры за счет испарения вспенивающего агента. Получаемые таким образом твердые пены представляют альтернативу традиционно используемым пористым полиуретановым материалам [15, 16]. Фурфуроловый спирт, ввиду своей ароматичности и способности легко окисляться до фурфуурола, аналогично формальдегиду вступает в реакции окислительной шивки. Влияние природы растительных таннинов на свойства синтезируемых на их основе функциональных материалов до настоящего времени мало исследовано [17].

В настоящей работе сопоставлены характеристики таннинов, выделенных из коры *Сосны Обыкновенной* (*Pinus Sylvestris*) семейства *Сосновые* (*Pinaceae*), активированной различными методами, а также подробно описаны свойства таннин-содержащих твердых пен (ТСТП), полученных на их основе.

Экспериментальная часть

Выделение таннинов из коры сосны

Кору сосны, предварительно механически активированную в центробежной и энергонапряженной (АГО-2) мельницах, а также методом взрывного автогидролиза, подвергли обработке гексаном в аппарате Сокслета, аналогично предыдущим работам [18, 19] с целью удаления смолистых веществ. Далее из высушенного при температуре 105 °С до постоянной массы твердого остатка коры экстрагировали 70 % этанолом таннины в аппарате Сокслета. Выделенные экстракты концентрировали под вакуумом и определяли выход с учетом равновесной влажности в твердом остатке коры.

Методы исследования таннинов

Регистрация ИК-спектров таннинов выполнена на ИК-Фурье-спектрометре IR Tracer-100 (Shimadzu, Япония) в области 4000–400 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия при одинаковых условиях (2 мг на 1000 мг бромида калия). Полученная спектральная информация была обработана с помощью пакета программ LabSolutions IR.

Средневесовую молекулярную массу (M_w), среднечисловую молекулярную массу (M_n) и полидисперсность образцов таннинов определяли с помощью метода гель-проникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение проводили на колонке PLgel Mixed-E с использованием в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана, стабилизированного 250 ppm ВНТ.

Общее содержание гидролизуемых таннинов в выделенных экстрактах определяли с использованием модифицированной методики [20]. Содержание конденсированных таннинов в выделенных дубильных веществах определяли с использованием модифицированного «ванилинового» метода [21] (приведены в дополнительных материалах к статье).

Синтез таннин-содержащих твердых пен

Образцы твердых пен синтезировали следующим образом: к 6 г таннинов, выделенных из коры сосны, добавляли 7 мл фурфуролового спирта и 3 мл воды. Смесь постоянно перемешивали со скоростью 500 об/мин для получения гомогенного раствора. Через 2 минуты в полученный раствор добавили 0,3 г поливинилового спирта, 0,5 мл диэтилового эфира (в качестве вспенивающего агента) и перемешивали еще 1 минуту. В качестве катализатора отверждения использовали 1,5 г 67 % водного раствора п-толуолсульфокислоты, после добавления которого реакцию смесь перемешивали еще в течение 30 с, а затем перелили в цилиндрическую форму ($h = 28$ мм, $d = 12$ мм) и накрывали фольгой. В результате самопроизвольной экзотермической реакции раствор затвердевает и вспенивается в течение 10 минут. Полученные образцы твердых пен промывали дистиллированной водой и выдерживали в течение 12 часов в сушильном шкафу при 60 °С для удаления остаточного растворителя.

Методы исследования таннин-содержащих твердых пен

Морфологию полученных твердых пен охарактеризовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием настольного растрового электронного микроскопа TM4000 (Hitachi, Япония, 2019).

Кажущуюся (насыпную) плотность твердых пен (г/см^3) рассчитывали как среднюю из трех параллельных измерений соотношения веса измельченного образца к занимаемому им объему. Общую пористость образцов (W , отн.%) рассчитывали с учетом имеющихся литературных данных о типичных средних значениях истинной плотности таннин-содержащих твердых пен ($\rho_{\text{ист.}}$, г/см^3), определенное пикнометрическим методом, которое находится в области значений 1,46 г/см^3 [22]. Формулы, используемые для расчётов общей пористости образцов и предела прочности на сжатие, приведены в дополнительных материалах.

Элементный состав синтезированных твердых пен определяли с использованием элементного анализатора Vario EL cube (ELEMENTAR, Германия). При определении элементов CHNS использовались газы кислород (99,995 %) и гелий (99,995 %). Температура печи сжигания составляла 1150 °С. Для анализа содержания кислорода использовали разложение образца в графитовом тигле при 1170 °С. Масса исследуемого образца составляла 3–6 мг.

Термогравиметрический анализ проводили в корундовом тигле с использованием прибора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в диапазоне температур от 30 до 900 °С в по-

токе аргона со скоростью нагрева 10 °С/мин. Результаты измерений обрабатывали с помощью программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis 5.1.0, поставляемого вместе с прибором.

Кинетику пиролиза твердых пен рассчитывали с помощью метода Коутса-Редферна аналогично [23]. Расчет энергии активации пиролиза производили по формуле (1):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha), \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель (с-1); β – скорость нагрева (град/мин); E_a – энергия активации (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К); T – температура (К); $f(\alpha)$ – математическая модель безразмерной кинетической функции, зависящая от типа и механизма реакции; степень превращения вещества $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_f)$, где m_0 и m_f – исходная и конечная масса образца; m – масса образца в точке измерения.

Коэффициент теплопроводности ТСТП рассчитан по эмпирической формуле В. П. Некрасова [24] (2):

$$\lambda = 1.16\sqrt{0.0196 + 0.22 \rho^2} - 0.16, \text{ Вт/(м}^\circ\text{С)}, \quad (2)$$

где ρ – относительная плотность материала, г/см³.

Результаты и обсуждение

ИК-спектроскопическое исследование выделенных таннинов

ИК-спектры образцов таннинов, выделенных из коры сосны, приведенные на рис. 6 дополнительных материалов, обладают схожим профилем.

В области 3500–3300 см⁻¹ присутствуют интенсивные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям ОН-группы фенольных соединений, участвующих в образовании водородных связей. Полосы поглощения в области 3000–2800 см⁻¹ относятся к колебаниям связи С-Н в алкильных функциональных группах [25, 26]. О наличии карбоксильных или сложноэфирных групп остатков галловой кислоты свидетельствует наличие полос поглощения в области 1704 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям связи С=О [27], а п.п. в области 1614, 1518 и 1373 см⁻¹ напрямую связаны с валентными колебаниями С-С связей, характерных для конденсированных таннинов ароматичностью колец «А» и «В».

В рамках данной работы наиболее значимым является изменение п.п. в области 1280–1150 см⁻¹ обусловленных вкладом асимметричного колебания С-О-С связей [28] в эфирах гидролизующих таннинов, максимальное содержание которых характерно для таннинов, выделенных из необработанной коры, а минимальное – для таннинов, выделенных из коры, активированной взрывным автогидролизом. Аналогично валентные колебания в области 1080–1030 см⁻¹ связей С-О, присутствующих в неароматичной кольцевой структуре «С»-кольца конденсированных таннинов [26], также минимальны для коры, активированной взрывным автогидролизом, что свидетельствует о разложении таннинов в процессе механической активации.

Молекулярно-массовые характеристики выделенных таннинов

Сведения о молекулярно-массовом распределении таннинов, выделенных из коры сосны, получены методом гель-проникающей хроматографии (рис. 7 дополнительных материалов).

Анализ методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) указывает на олигомерный характер выделенных из коры сосны таннинов: молекулярно-массовое распределение имеет бимодальную форму с пиками в области 500 и 1000 г/моль. Также выявлено, что используемый вид механической активации практически не влияет на молекулярно-массовые характеристики выделенных таннинов.

Определение содержания гидролизуемой и конденсированной составляющей выделенных таннинов

Из литературы известно, что содержание гидролизуемой составляющей и конденсированных таннинов зависит от возраста, условий произрастания и может отличаться для разных участков одного и того же дерева [29]. Вышеупомянутые характеристики, присущие для выделенных в ходе работы экстрактов, определены с использованием реактива Фолина-Чокальтоу, а также «ванилинового» метода, и приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики таннинов (Т), выделенных из коры сосны 1) неактивированной; 2) активированной в барабанной мельнице; 3) активированной взрывным автогидролизом; 4) активированной в энергонапряженной мельнице АГО-2

Table 1. Properties 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

Образец	Mn	Mw г/моль	PDI	Общее содержание гидролизуемых таннинов, мг/г коры	Содержание конденсированных таннинов, мг/г коры
T1	515	1397	2.71	91±15	8,7±1,9
T2	503	1298	2.58	50±22	4,5±1,1
T3	427	863	2.02	46±19	3,5±0,4
T4	505	1335	2.64	62±21	9,4±0,8

Во всех выделенных таннинах среднее содержание гидролизуемых соединений, определенных относительно аналитического стандарта галловой кислоты, составляет не более 62 мг/г коры, а конденсированных таннинов – не более 9,4 мг/г коры, что, очевидно, свидетельствует о преобладании в составе выделенных таннинов гидролизуемых элементарных звеньев [6].

Наибольшее содержание гидролизуемых таннинов обнаружено в экстрактах, выделенных из необработанной коры сосны (91±15 мг/г коры), а наименьшее (46±19 мг/г коры) – в таннинах, выделенных из коры сосны, активированной методом взрывного автогидролиза. Это напрямую связано с особенностями метода: при активации коры водяным паром под давлением происходит гидролиз кислородсодержащих соединений с их последующим высвобождением [30].

Синтез таннин-содержащих твердых пен

Выделенные из механически активированной коры сосны таннины использовали для синтеза твердых пен с использованием фурфуроилового спирта в качестве сшивающего агента. Известно, что в присутствии катализатора отверждения – п-толуолсульфонокислоты протекает

поликонденсация фурфурилового спирта с образованием фурановых смол, которые в дальнейшем способны «сшиться» с таннинами [31]. Поскольку в составе выделенных из коры сосны таннинов обнаружены как гидролизуемые таннины, представленные полиэфирами галловой кислоты, так и конденсированные таннины (которые способны полимеризоваться с образованием $-C-C-$ связей), предложен следующий механизм их сочетания с образованием полимерного каркаса (рис. 8 дополнительных материалов).

Морфология и микроструктура таннин-содержащих твердых пен

Методом СЭМ (рис. 1) была изучена морфология поверхности таннин-фурфуроловых материалов и установлено, что полученные образцы представляют собой твердые пены с однородными круглыми полостями (рис. 1–1, 2).

Внутренний объем этих образцов (рис. 1–3, 4) состоит из тесно связанных сферических ячеек размером до 10 мкм, которые разделены между собой тонкими стенками каркаса и являются открытыми. Образование этих ячеек, очевидно, происходит в процессе вспенивания и отверждения материала.

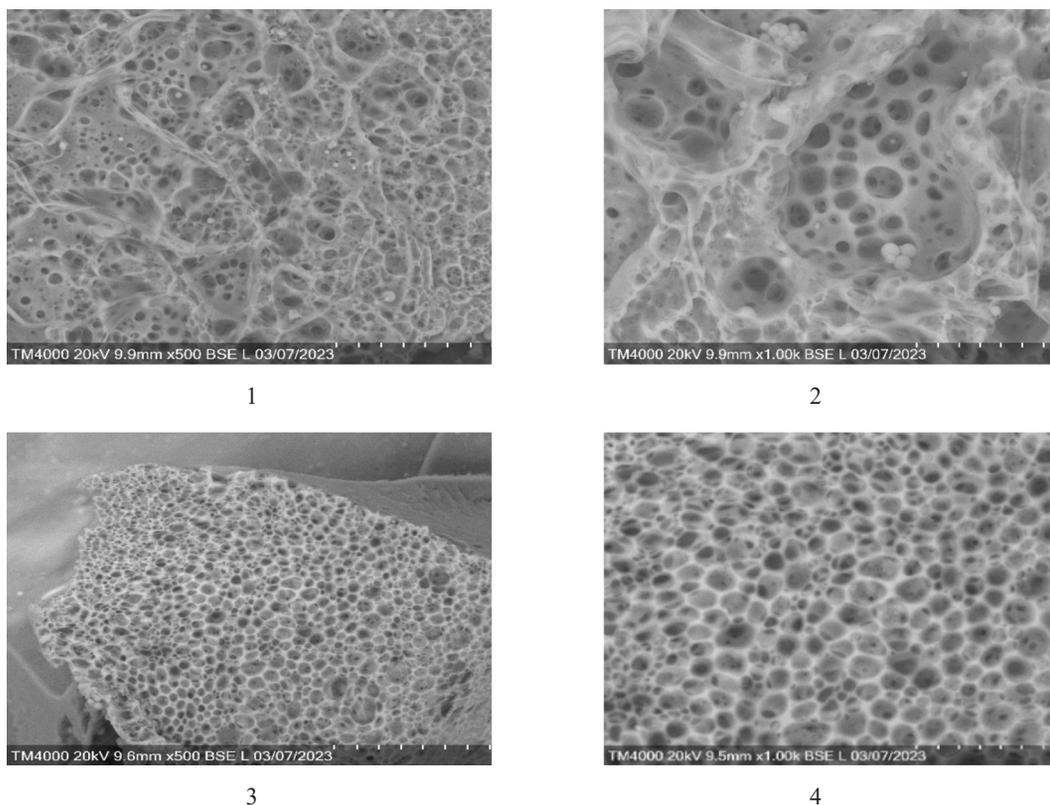


Рис. 1. СЭМ-изображения образца ТСТП: 1) поверхность образца, увеличение $\times 500$; 2) поверхность образца и полости в нем, увеличение $\times 1000$; 3) образец в сечении, увеличение $\times 500$; 4) образец в сечении, увеличение $\times 1000$

Fig. 1. SEM images of a TCRF: 1) sample surface, magnification $\times 500$; 2) the surface of the sample and the cavity in it, magnification $\times 1000$; 3) cross-section of sample, magnification $\times 500$; 4) cross-section of the sample, magnification $\times 1000$

Физико-механические характеристики таннин-содержащих твердых пен

Механическая прочность подобных материалов напрямую коррелирует с плотностью и пористостью образца, которые можно регулировать путем вариации количества вспенивающего агента или отверждающих компонентов в реакционной смеси [12, 32–34]. Экспериментально определенные и расчетные средние значения некоторых физико-механических характеристик ТСТП приведены в табл. 2.

С учетом истинной плотности каркаса, зафиксированной для твердых пен, полученных из таннинов квебрахо [22], можно сделать заключение о том, что твердые пены на основе таннинов коры сосны обладают более плотной пористой структурой и меньшей пористостью.

Выявлено, что наибольшей теплопроводностью обладает образец ТСТП на основе таннинов, выделенных из неактивированной коры сосны, что напрямую связано с плотностью полученных пен. При сравнении полученных результатов расчетного коэффициента теплопроводности с известными аналогами выявлено, что полученный материал приближен по данному параметру к газобетону, теплопроводность которого изменяется в диапазоне 0,1–0,3 Вт/(м·К) [35].

Атомные соотношения в синтезированных материалах, полученные с применением элементного (CHNSO) анализа (табл. 3), позволяют судить об изменении доли углерода и кислорода в составе исходных таннинов и их влиянии на результирующий состав.

Наблюдаемые различия в соотношениях О/С в синтезированных ТСТП напрямую связаны с методом активации коры, из которой были выделены таннины: при активации сырья может происходить гидролиз с высвобождением кислородсодержащих соединений из гемицеллюлоз [30], которые попадают в экстракты таннинов и в последствие приводит к увеличению О/С со-

Таблица 2. Физико-механические характеристики ТСТП

Table 2. TCRF physico-mechanical properties

Образец	Насыпная плотность ($\rho_{\text{каж}}$), г/см ³	Относительная плотность, % ($\rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{ист}}$)	Общая пористость, %	Удельная прочность на сжатие, кг/см ²	Расчетный коэффициент теплопроводности (λ), Вт/(м·К)
ТСТП 1	0,82±0,14	56±14	44±14	14,5±5,4	0,185
ТСТП 2	0,66±0,15	45±15	55±13	19,9±6,2	0,134
ТСТП 3	0,67±0,13	46±13	64±13	11,8±2,1	0,138
ТСТП 4	0,64±0,14	44±14	56±13	15,3±4,8	0,129

Таблица 3. Элементный состав синтезированных ТСТП

Table 3. Elemental composition of synthesized TCRF

Образец	Содержание элементов, мас.%					
	С	Н	S	O _{dif}	Н/С	О/С
ТСТП 1	56.69	4.61	1.47	37.23	0.976	0.493
ТСТП 2	56.10	4.73	1.60	37.06	1.012	0.495
ТСТП 3	54.94	4.62	1.59	38.85	1.009	0.530
ТСТП 4	57.89	4.88	1.61	35.62	1.012	0.461

отношения в ТСТП до 0.530. Присутствие в образцах полученных материалов незначительного количества серы соответствует используемому количеству катализатора отверждения в реакционной массе – *p*-толуолсульфокислоты.

Терморазложение таннин-содержащих твердых пен

Термохимические свойства образцов ТСТП изучены методом ТГА/ДСК. Профили терморазложения образцов в интервале температур 30–800 °С приведены на рис. 2.

Первоначальная незначительная потеря массы при достижении 100 °С обусловлена процессами десорбции и испарения влаги из пор образцов.

Начальные температуры разложения образцов ТСТП, которым соответствует 5 %-ая потеря массы вещества, находятся в интервале 150–200 °С. В целом профили терморазложения всех образцов имеют схожий вид, а сам процесс протекает равномерно, без интенсивных изменений тепловых эффектов и резкой потери массы.

Скорость потери массы постоянна в диапазоне температур вплоть до 600 °С, где процесс убыли массы замедляется вследствие формирования термически устойчивых продуктов деградации и завершается к 800 °С с образованием углеродного остатка, выход которого варьируется в диапазоне 42–49 мас.% для образцов ТСТП 1–4 соответственно. Для образца ТСТП 4 наблюдается резкое изменение энергии теплоты фазовых превращений в диапазоне температур 600–800 °С.

Полученные результаты ТГА/ДСК синтезированных ТСТП использованы для расчета минимальной и максимальной энергии активации пиролиза в интервале температур разложения 200–600 °С (рис. 3).

$$E_{\text{акт}} (\text{макс}) = 12,6 \text{ кДж/моль}; \quad E_{\text{акт}} (\text{мин}) = 10,6 \text{ кДж/моль};$$

Ввиду того, что процесс пиролиза ТСТП включает целый ряд одновременно и/или последовательно протекающих химических реакций, сопровождаемых потерей массы, основную

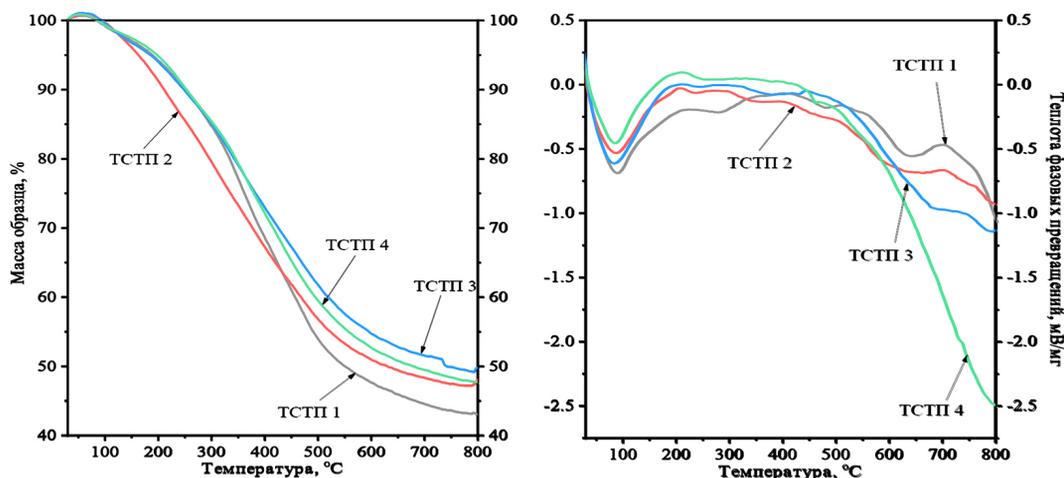


Рис. 2. ТГА/ДСК профили терморазложения образцов ТСТП

Fig. 2. TGA/DSC profiles of TCRF samples thermal decomposition

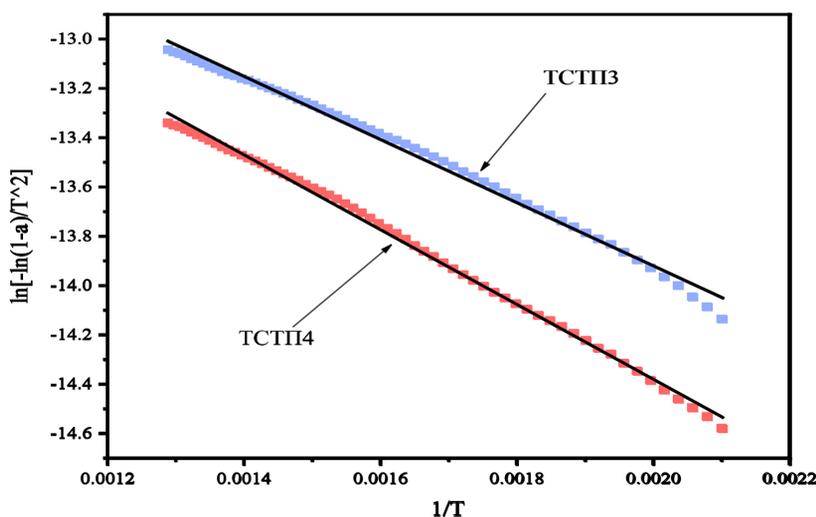


Рис. 3. Кинетические кривые пиролиза образцов ТСП

Fig. 3. Kinetic curves of TCRF samples pyrolysis

кинетическую характеристику процесса пиролиза (энергию активации) следует рассматривать как кажущийся параметр. Выявлено, что наименьшей энергией активации обладает образец ТСП 4, что, очевидно, вызвано более активным участием компонентов образца в фазовых превращениях в исследуемом температурном диапазоне.

Заключение

Установлена возможность применения танинов, выделенных этанолом из механически активированной коры сосны для получения органических твердых пен с использованием фурфуролового спирта (менее токсичного, чем формальдегид), в качестве сшивающего агента.

Выделенные танины были охарактеризованы методами физико-химического анализа: УФ- и ИК-спектроскопии, а также ГПХ. Установлено, что способ механической активации коры влияет на содержание гидролизуемых и конденсированных танинов в этанольных экстрактах коры сосны. В составе всех экстрактов преобладают гидролизуемые танины. В частности, в составе экстрактов коры, активированной в энергонапряженной мельнице АГО-2, содержание гидролизуемых и конденсированных танинов составляет 62 и 9,4 мг/г коры соответственно. Методом гель-проникающей хроматографии установлено, что выделенные из коры сосны танины являются олигомерами, а их молекулярно-массовое распределение – бимодальное с пиками в области 500 и 1000 г/моль.

Сококонденсацией танинов с фурфуроловым спиртом получены танин-содержащие твердые пены ячеистого типа с гладкой поверхностью и частично открытыми полостями размерами до 10 мкм. Для серии синтезированных ТСП характерна насыпная плотность 0,64–0,82 г/см³, которая напрямую зависит от характера протекающих сшивок и плотности упаковки ячеек в материале. Удельная прочность образцов на сжатие составляет около 11,8–19,9 кг/см² и может быть в дальнейшем улучшена с использованием армирующих материал добавок. При сравнении полученных результатов расчетного коэффициента теплопроводности ТСП, кото-

рый находится в диапазоне 0,129–0,185 Вт/(м•К) с известными аналогами, выявлено, что полученный материал приближен по данному параметру к газобетону, теплопроводность которого изменяется в диапазоне 0,1–0,3 Вт/(м•К).

Сопоставление термической устойчивости органических твердых пен в атмосфере аргона показало, что процесс терморазложения образцов протекает с равномерной потерей массы. Отсутствие значимых тепловых эффектов в диапазоне температур 30–800 °С и низкой энергией активации (10,6–12,6 кДж/моль) характерно для всех полученных образцов. Процесс терморазложения завершается к 800 °С с образованием углеродного остатка, выход которого варьируется в диапазоне 42–49 мас. %.

Дополнительные материалы



Список литературы / References

- [1] Li N., Yang H. Construction of natural polymeric imprinted materials and their applications in water treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2021. Vol. 403, p. 123643.
- [2] Link M., Kolbitsch C., Tondi G., Ebner M., Wieland S., Petutschnigg A. Formaldehyde-free tannin-based foams and their use as lightweight panels. *Bioresources*, 2011. Vol. 6, P. 4218–4228.
- [3] Liao J., Brosse N., Hoppe S., Zhou X., Xi. X., Du. G., Pizzi A. Interfacial improvement of poly (lactic acid)/tannin acetate composites via radical initiated polymerization. *Industrial Crops and Products*, 2021. Vol. 159, p. 113068.
- [4] Hemingway R.W., Karchesy J.J. Chemistry and significance of condensed tannins. Springer Science & Business Media. 2012: p. 553.
- [5] Girard A.L., Awika J.M. Impact of condensed tannin interactions with grain proteins and non-starch polysaccharides on batter system properties. *Food Chemistry*, 2021. Vol. 359, p. 129969.
- [6] Girard A.L., Teferra T., Awika J.M. Effects of condensed vs hydrolysable tannins on gluten film strength and stability. *Food Hydrocolloids*, 2019. Vol. 89, P. 36–43.
- [7] Harbertson J.F., Parpinello G.P., Heymann H., Downey M.O. Impact of exogenous tannin additions on wine chemistry and wine sensory character. *Food Chemistry*, 2012. Vol. 131(3), P. 999–1008.
- [8] Frazier R.A., Deaville E.R., Green R.J., Stringano E., Willoughby I., Plant J., Mueller-Harvey I. Interactions of tea tannins and condensed tannins with proteins. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2010. Vol. 51(2), P. 490–495.
- [9] Meikleham N.E., Pizzi A. Acid- and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994. Vol. 53, P. 1547–1556.
- [10] Basso M.C., Li X., Fierro V., Celzard A. Green, Formaldehyde-Free, Foams For Thermal Insulation. *Advanced Materials Letters*, 2011. Vol. 2, P. 378–382.
- [11] Basso M.C., Giovando S., Pizzi A., Celzard A., Fierro V. Tannin/furanic foams without blowing agents and formaldehyde. *Industrial Crops and Products*, 2013. Vol. 49, P. 17–22.

- [12] Li X., Basso M. C., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. Chemical Modification of Tannin/Furanic Rigid Foams by Isocyanates and Polyurethanes. *Maderas: Ciencia y Tecnología*, 2012. Vol. 14, P. 257–265.
- [13] Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Stauber M., Celzard A. A new method for preparing tannin-based foams. *Industrial Crops and Products*, 2014. Vol. 54, P. 40–53.
- [14] Szczurek A., Fierro V., Medjahdi G., Celzard A. Carbon aerogels prepared by autocondensation of flavonoid tannin. 2019. Vol. 2, P. 72–84.
- [15] Tondi G., Johansson M., Leijonmarck S., Trey S. Tannin based foams modified to be semi-conductive: Synthesis and characterization. *Progress in Organic Coatings*, 2015. Vol. 78, P. 488–493.
- [16] Sánchez-Martín J., Beltran-Heredia J., Delgado-Regana A., Rodriguez-Gonzalez M.A., Rubio-Alonso F. Optimization of tannin rigid foam as adsorbents for wastewater treatment. *Industrial Crops and Products*, 2013. Vol. 49, P. 507–514.
- [17] Wang X., Jang J., Su Ya., Liu J., Zhang H., He Zh., Ni Yo. Starting materials, processes and characteristics of bio-based foams: A review. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2024. Vol. 9(2), P. 160–173.
- [18] Веприкова Е.В., Ионин В.А., Белаш М.Ю., Скрипников А.М., Левданский А.В., Таран О.П. Влияние различных способов механической активации на выход экстрактивных веществ из коры сосны. *Журнал СВУ. Химия*, 2020. Т. 13(3): P. 430–446. [Veprikova E. V., Ionin V.A., Belash M. Yu., Skripnikov A.M., Levdanskiy A.V., Taran O.P. Influence Different Methods of Mechanical Activation on Yield Extractive Substances from Pine Bark. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2020. Vol. 13(3), C. 430–446 (in Rus.)].
- [19] Ionin V.A., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Veprikova E.V., Belash M. Yu., Taran O.P. Experimental and Mathematical Optimization of the β -Sitosterol extraction from Mechanically Activated Pine Bark. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2021. Vol. 14(3), P. 302–314.
- [20] Singleton V.L., Rossi J.A. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1965.
- [21] Broadhurst R., Jones W. Analysis of condensed tannins using acidified vanillin. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1978. Vol. 29, P. 788–794.
- [22] Martinez de Yuso A., Lagel M.C., Pizzi A., Fierro V., Celzard A. Structure and properties of rigid foams derived from quebracho tannin. *Materials & Design*, 2014. Vol. 63, P. 208–212.
- [23] Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Таран О.П. Оценка применимости модельных и без-модельных методов кинетического анализа неизотермического пиролиза коры пихты. *Кинетика и катализ*, 2020. Т. 61, С. 804–811. [Fetisova O. Yu., Mikova N.M., Taran O.P. Assessment of the Applicability of Model-Fitting and Model-Free Methods of Kinetic Analysis of Nonisothermal Pyrolysis of Fir Bark. *Kinetics and Catalysis*. 2020. Vol. 61, P. 804–811 (in Rus.)].
- [24] Baranova A., Ryabkov I. Investigation of thermal conductivity of non-autoclaved foam concrete based on microsilica. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019. Vol. 667, p. 012010.
- [25] Kyraleou M., Pappas C., Voskidi E., Kotseridis Yo., Basalekou M., Tarantilis P.A., Kallithraka S. Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy for simultaneous quantification of total phenolics and condensed tannins contained in grape seeds. *Industrial Crops and Products*, 2015. Vol. 74, P. 784–791.

[26] Ping L., Pizzi A., Guo Zh. D., Brosse N. Condensed tannins from grape pomace: Characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. *Industrial Crops and Products*, 2012. Vol. 40(1), P. 13–20.

[27] Socrates G., The carbonyl group. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 2001. P. 120–131.

[28] Socrates G., Ethers: G1-O-G2 group. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 2001. P. 100–104.

[29] Alonso-amelot M.E., Oliveros-Bastidas A.d.J., Calcagno-Pisarelli M.P. Phenolics and condensed tannins of high altitude *Pteridium arachnoideum* in relation to sunlight exposure, elevation, and rain regime. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2007. Vol. 35, P. 1–10.

[30] Rahmati S., Atanda L., Deshan A. D.K., Moghaddam L., Dubal D., Doherty W., Ostrikov K. A green process for producing xylooligosaccharides via autohydrolysis of plasma-treated sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 2023. Vol. 198, p. 116690.

[31] Szczurek A., Fierro V., Thebault M., Pizzi A., Celzard A. Structure and properties of poly(furfuryl alcohol)-tannin polyHIPEs. *European Polymer Journal*, 2016. Vol. 78, P. 195–212.

[32] Li Y., Ren H., Ragauskas A. Rigid polyurethane foam reinforced with cellulose whiskers: Synthesis and characterization. *Nano-Micro Letters*, 2010. Vol. 2, P. 89–94.

[33] Zhou X., Sain M. M., Oksman K. Semi-rigid biopolyurethane foams based on palm-oil polyol and reinforced with cellulose nanocrystals. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016. Vol. 83, P. 56–62.

[34] Zhou X., Sethi J., Geng S., Berglund L., Frisk N., Aitomaki Y., Sain M. M., Oksman K. Dispersion and reinforcing effect of carrot nanofibers on biopolyurethane foams. *Materials & Design*, 2016. Vol. 110, P. 526–531.

[35] Chen G., Li F., Geng J., Jing P., Si Zh. Identification, generation of autoclaved aerated concrete pore structure and simulation of its influence on thermal conductivity. *Construction and Building Materials*, 2021. Vol. 294, p. 123572.