

Министерство науки и образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева»
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Институт леса им. В. Н. Сукачева Сибирское отделение Российской академии
наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН»

На правах рукописи



Петрунина Елена Александровна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРЫ ОСНОВНЫХ
ЛЕСООБРАЗУЮЩИХ ПОРОД СИБИРИ –
LARIX SIBIRICA L. и *PINUS SYLVESTRIS* L.**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки
биомассы дерева; химия древесины

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., профессор Миронов П. В.

д.х.н. Лоскутов С. Р.

Красноярск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Характеристика древесного сырья.....	10
1.2 Направления рационального использования древесных отходов....	14
1.3 Физико-химические методы анализа древесного сырья.....	18
1.3.1 Гигроскопические свойства.....	19
1.3.2 Экстрагирование коры хвойных.....	20
1.3.3 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия древесного сырья.....	23
1.3.4 Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия.....	27
1.3.5 Инфракрасная Фурье спектроскопии.....	29
1.4 Выводы по Главе 1.....	30
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	32
2.1 Характеристика сырья для исследования.....	32
2.2 Исследование гигроскопических свойств.....	33
2.3 Изучение влияния типа экстрагента и его концентрации на выход экстрактивных веществ.....	35
2.4 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия.....	36
2.5 Определение компонентного состава летучих соединений образцов коры.....	40
2.6 Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия определения компонентного состава продуктов пиролиза.....	41
2.7 Сканирующая электронная микроскопия.....	42
2.8 ИК-Фурье спектроскопия.....	42
2.9 Выводы по Главе 2.....	43
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	44

3.1	Химический состав коры хвойных пород Сибири.....	44
3.2	Гигроскопические свойства коры лиственницы и сосны.....	47
3.2.1	Термодесорбция гигроскопической влаги коры лиственницы и сосны.....	51
3.3	Экстракция коры хвойных водно-моноэтаноламиновой смесью....	54
3.4	Компонентный состав летучих соединений коры лиственницы и сосны.....	58
3.5	Термический анализ древесного сырья.....	62
3.5.1	Результаты термогравиметрического анализа коры лиственницы сибирской и сосны обыкновенной.....	62
3.6	Компонентный состав продуктов пиролиза коры лиственницы и сосны.....	70
3.7	Физико-химические свойства коры хвойных пород.....	76
3.7.1	Физико-химические показатели биосорбента на основе коры лиственницы в сравнении с натуральным образцом.....	76
3.7.2	Физико-химические показатели коры лиственницы, проэкстрагированной водно-аминоспиртовыми экстрагентами.....	85
3.7.3	ИК-Фурье спектроскопия коры.....	94
3.8	Выводы по Главе 3.....	97
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	101
	ПРИЛОЖЕНИЕ А Летучие соединения коры лиственницы и сосны.....	121
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б ТГ-профили образцов коры.....	122
	ПРИЛОЖЕНИЕ В ДСК-профили образцов коры.....	124
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г Данные термического анализа (ТГ/ДТГ) образцов коры.....	126
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д Данные термического анализа (ДСК) образцов коры.....	142

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающее промышленное использование древесины обуславливает рост отходов ее переработки. Многотоннажным отходом деревообработки является кора. Находясь в короотвалах, отходы окорки наносят большой вред окружающей среде, связанный с захламливанием больших участков земли, отравлением воздуха и гидросферы продуктами горения свалок, токсичными соединениями, выделяющимися при разложении, экстрактивными веществами и т.п. Поэтому задача поиска способов (технологий) утилизации коры не потеряла своей актуальности для лесоперерабатывающих регионов России и Сибири, в частности.

Кора деревьев является ценным возобновляемым биологическим ресурсом, переработкой которого можно получать широкий спектр товаров с повышенной добавленной стоимостью. Для разработки новых технологий использования коры в производстве инновационной продукции требуются детальные знания физико-химических свойств этого весьма специфического растительного сырья, которые могут быть получены на современном уровне развития физико-химических методов анализа материалов. Потребность в знании этих свойств обусловлена возможным использованием коры как наполнителя в теплоизоляционных строительных блоках, композиционных биотехнологических материалов, термические свойства которых имеют важнейшее значение. Малоизученным является пиролиз коры. Экспериментальные данные по базовым термическим характеристикам коры основных хвойных пород Сибири крайне фрагментарны.

В последние годы отмечается повышение интереса к современным высокоинформативным аналитическим системам и методам термического анализа и пиролитической хромато-масс-спектрометрии, с помощью которых решаются самые разные задачи о физико-химических свойствах лигноцеллюлозных материалов, как основы для создания эффективных технологий их переработки.

Цель исследования – провести сравнительный анализ физико-химических свойств коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* L.) и сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.).

Для достижения цели были поставлены следующие *задачи*:

- термогравиметрия (ТГ/ДТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), включая исследование кинетики и определение термодинамических параметров термической деструкции коры на базе изоконверсионных методов;
- разработка методов дифференциации лигноцеллюлозных материалов на примере коры (ритидома) лиственницы и сосны по данным ТГ/ДТГ, ДСК, аналитического пиролиза (Пи-ГХ/МС) и ИК-Фурье спектроскопии (ИКФС);
- определение параметров гигроскопичности коры на базе изотерм сорбции с применением к ним различных моделей (уравнений);
- определение компонентного состава летучих соединений коры по методу парофазного пробоотбора для газовой хроматографии (ГХ/МС);
- определение компонентного состава продуктов флэш пиролиза коры;
- применение реализованного комплексного анализа физико-химических свойств лигноцеллюлозных материалов на примере модифицированной коры (биосорбента) и одубины, получаемой после экстракции коры водно-аминоспиртовым экстрагентом.

Объект исследования. Натуральная кора лиственницы сибирской и сосны обыкновенной, отработанный биосорбент после извлечения тяжелого металла из водного раствора, а также соответствующие образцы одубины, после экстракции пятипроцентной смесью вода-МЭА.

Предмет исследования. Характеристика и дифференциация физико-химических свойств коры лиственницы и сосны на основе массива экспериментальных данных, полученных с помощью комплекса современных методов ТГ/ДТГ, ДСК, ГХ/МС, Пи-ГХ/МС и др.

Научная новизна. Впервые охарактеризованы гигроскопические свойства коры сосны и лиственницы с помощью наиболее информативных моделей

сорбции (Брунауэра-Эммета-Теллера, Гугенгейма-Андерсона-де Бура, Френкеля-Холси-Хилла, Цимма-Лундберга, теория объемного заполнения микропор), примененных к экспериментальным изотермам сорбции влаги корой.

Получены новые детальные данные по неизотермической деструкции коры сосны и лиственницы, включающие профили потери массы, показатели скорости термического разложения, кинетическую характеристику термодеструкции (зависимость энергии активации от степени конверсии) и набор термодинамических параметров процесса – ΔH , ΔG , ΔS .

Предложен новый метод детальной визуализации процесса термического разложения коры (любого лигноцеллюлозного материала) и расчета «фракционности» потери массы при нагреве в ТГ-эксперименте по четвертой производной контура ДТГ. Аналогичный способ применен для дифференциации свойств коры (особенностей химического состава) по четвертой производной контуров ИКФС.

Впервые представлен компонентный состав легколетучих соединений и продуктов флэш пиролиза коры лиственницы и сосны.

Практическая значимость. Результаты термического анализа коры, включая данные о легколетучих соединениях (весь перечень найденных параметров), являются базовыми для любых технологий, предполагающих термическую обработку коры как сырья.

Результаты аналитического пиролиза коры указывают на возможность получения пиролитическим способом спектра продуктов с повышенной добавленной стоимостью.

Положения, выносимые на защиту. В рамках специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины (п. 1 – Химия и физико-химия основных компонентов биомассы дерева и некоторых видов растительного сырья (однолетние растения, водоросли, торф, отходы сельскохозяйственного производства и др.)) на защиту выносятся:

– результаты анализа гигроскопических свойств коры лиственницы и сосны;

- термическая и термодинамическая характеристика (ТГ/ДТГ, ДСК), кинетика термодеструкции коры лиственницы сибирской и сосны обыкновенной;
- компонентный состав легколетучих веществ (парофазный анализ с помощью ГХ/МС) и пиролизатов коры (Пи-ГХ/МС) как сырья для получения востребованных продуктов с повышенной добавленной стоимостью;
- влияние экстракции водным моноэтаноламином, как одного из видов предобработки, на химический состав, пористую структуру коры лиственницы и сосны;
- оценка влияния воздействия на лигноцеллюлозный материал по методу четвертой производной контура ИКФС.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов экспериментов обеспечена многократным повторением опытов и статистической обработкой данных, а также использованием современных методов анализа и сертифицированного оборудования. Обоснованность научных положений и выводов подтверждена публикациями и положительной оценкой представленных результатов на конференциях. Положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными.

Личный вклад автора. Автор (как специалист Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН) самостоятельно проводил все аналитические измерения (кроме ИКФС и СЭМ), обработку и анализ данных. Доля участия в публикациях по теме диссертации составляет 70–80 %.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы и результаты исследований представлялись на всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» (Красноярск, 2016, 2021 гг.), XVI Международной конференции молодых ученых посвященной 100-летию со дня рождения П. А. Гана «Леса Евразии – жемчужина Тянь-Шаня» (Бишкек, 2016), IX Международном конгрессе: «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2017), VIII Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2020 г.), конференциях

молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН «Исследования компонентов лесных экосистем Сибири» (Красноярск, 2018, 2021 гг.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 11 печатных работ, из них 2 статьи в изданиях перечня ВАК, 2 статьи в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus, 7 статей в сборниках материалов международных, всероссийских научных и научно-практических конференций.

Работа выполнена в рамках Программы Фундаментальных Научных Исследований (ФНИ) СО РАН № 0359-2015-0001 «Инновационные продукты технического и пищевого назначения из коры лесообразующих пород Сибири». Номер проекта в ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0301; Приоритетное направление V.46 «Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии...», а также в рамках госзадания по базовому проекту ИЛ СО РАН «Ксилогенез основных лесообразующих пород Сибири: инвариантность и изменчивость метаболизма, физико-химических показателей и анатомического строения древесины в изменяющихся условиях (2017–2020 гг.). Направление фундаментальных исследований VI.52, № 0356-2017-0025; рег. № НИОКТР АААА-А17-117101970008-9.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Текст работы изложен на 153 страницах, иллюстрирован 36 рисунками 18 таблицами. Список использованной литературы содержит 187 источника, из которых 100 работ на иностранном языке.

Благодарности. Автор выражает благодарность за консультации и обсуждение результатов исследования д.т.н., профессору Т. В. Рязановой; д.х.н., заведующему лабораторией физико-химической биологии древесных растений С. Р. Лоскутову за научное руководство, консультации и обсуждение полученных результатов. Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории физико-химической биологии древесных растений: н.с. Г. В. Пермяковой за помощь в проведении химических исследований; н.с. А. А. Анискиной за газовую хромато-масс-спектрометрию образцов коры; н.с. М. А. Пляшечник за сканирующую

электронную микроскопию коры; н.с., к.б.н. Е. А. Тютковой за запись ИК-спектров коры.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Характеристика древесного сырья

В настоящее время на территории Сибири наибольшее значение по объему лесозаготовок и переработки древесины имеют хвойные древесные породы: лиственница сибирская *Larix sibirica* L., сосна обыкновенная *Pinus sylvestris* L. и пихта сибирская *Abies sibirica* L. Красноярский край обладает одним из крупнейших среди регионов России по запасам лесных ресурсов, где на долю хвойных пород приходится около 30 % от покрытой лесом площади страны (Черняева и др., 1987; Матвеева и др., 2000; Лоскутов и др., 2010).

В результате переработки древесины в России ежегодно образуется до 700 млн. тонн отходов лесо- и деревообработки, где на долю коры приходится около 13.6 млн. тонн (Голубев и др., 2011; Инновационные продукты..., 2016). Содержание коры в дереве может варьироваться от ~5 до 28 % и зависит как от условий произрастания и породы дерева, так и от возраста (Pásztor et al., 2016). В работе А. З. Швиденко и др. (2006) представлены подробные данные о содержании коры в стволах лиственницы, сосны и пихты (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Процентное содержание коры в стволе (Швиденко и др., 2006)

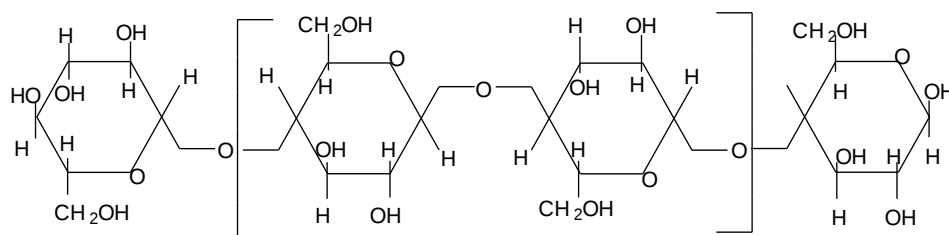
Возраст, лет	Класс бонитета						
	Ia	I	II	III	IV	V	Va
1	2	3	4	5	6	7	8
Сосна (Центральная и Восточная Сибирь)							
20	11.5	12.5	13.4	14.3	15.1	15.6	—
40	9.4	10.1	10.7	11.4	12.0	12.6	—
60	8.2	8.9	9.5	10.1	10.6	11.0	—
80	7.5	8.1	8.7	9.2	9.7	10.1	—
100	7.0	7.6	8.1	8.5	9.0	9.4	—
120	6.6	7.2	7.6	8.1	8.5	8.9	—
140	6.3	6.8	7.3	7.7	8.1	8.5	—
160	6.0	6.5	7.0	7.4	7.8	8.1	—

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
180	5.8	6.3	6.7	7.1	7.5	7.8	—
Лиственница (средняя и южная тайга Средней Сибири)							
20	14.2	15.7	17.2	18.7	19.8	—	—
40	13.2	14.7	16.0	17.3	18.6	—	—
60	12.7	14.1	15.4	16.7	17.9	—	—
80	12.4	13.7	15.0	16.3	17.4	—	—
100	12.1	13.5	14.7	15.9	17.0	—	—
120	11.9	13.3	14.5	15.7	16.8	—	—
140	11.8	13.1	14.3	15.5	16.6	—	—
160	11.7	13.0	14.2	15.3	16.4	—	—
180	11.6	12.9	14.1	15.2	16.3	—	—
200	11.5	12.8	14.0	15.1	16.2	—	—
220	11.4	12.7	13.9	15.0	16.1	—	—
240	11.3	12.6	13.8	14.9	16.0	—	—
260	11.3	12.6	13.8	14.9	15.9	—	—
280	11.3	12.5	13.7	14.8	15.9	—	—
Лиственница (бассейн реки Ангары)							
40	—	15.1	16.5	17.9	19.3	20.5	—
60	—	14.5	16.0	17.2	18.5	19.7	—
80	—	14.2	15.6	16.8	18.0	19.2	—
100	—	14.0	15.3	16.5	17.6	18.7	—
120	—	13.8	15.0	16.2	17.4	18.5	—
140	—	13.6	14.9	16.1	17.1	18.3	—
160	—	13.5	14.7	15.9	17.0	18.0	—
180	—	13.3	14.6	15.8	16.9	17.9	—
200	—	13.3	14.5	15.6	16.7	17.7	—
220	—	13.2	14.4	15.6	16.6	17.6	—
240	—	13.1	14.3	15.5	16.5	17.5	—
Пихта (средне- и южно-таежные экорегионы Среднесибирского плоскогорья)							
20	—	—	18.0	18.1	18.8	—	—
40	—	—	15.2	15.0	14.5	—	—
60	—	—	13.9	13.8	13.6	—	—
80	—	—	13.3	13.2	13.0	—	—
100	—	—	12.9	12.8	12.6	—	—
120	—	—	12.6	12.6	12.4	—	—
140	—	—	12.5	12.4	12.3	—	—
160	—	—	12.4	12.3	12.2	—	—
180	—	—	12.4	12.3	12.2	—	—

Кора хвойных содержит комплекс экстрагируемых веществ, часть которых обладает высокой биологической активностью. Основными полимерными компонентами коры являются: гемицеллюлозы, целлюлоза и лигнин (Рязанова, 1999; Pérez et al., 2002; Dufresne, 2012).

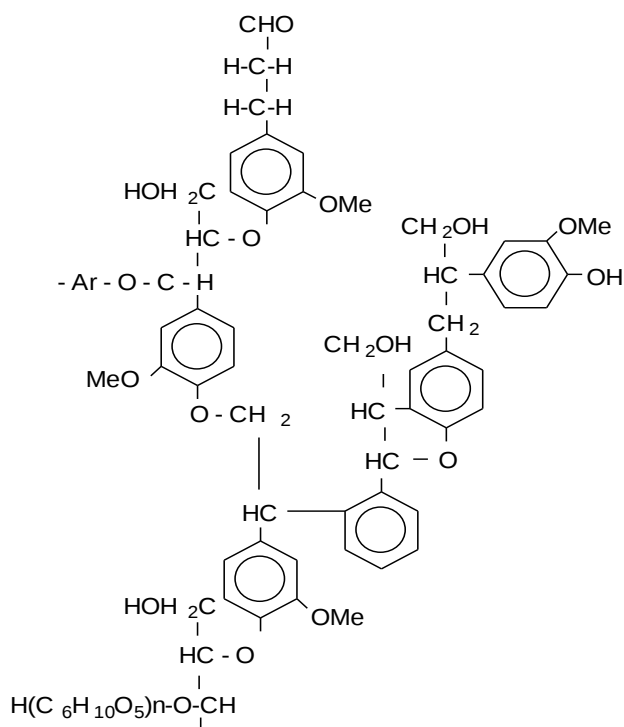
Целлюлоза представляет собой линейный гомополимер (степень полимеризации от 7000 до 15000), построенный из звеньев β -D-глюкопиранозы, соединенных гликозидными связями и имеет следующий вид:



Поверхность целлюлозных цепей насыщена гидроксильными группами (ОН-группами), которые ответственны не только за химические свойства, но и за надмолекулярную структуру и физические свойства целлюлозы (термические, гигроскопические и др.). ОН-группы образуют два типа связей: внутри- и межмолекулярные водородные связи. Целлюлоза широко используется в бумажной, строительной, фармацевтической, пищевой и текстильной промышленности (Фенгел, Вегенер, 1988; Lavanya et al., 2011; Shokri, Adibkia, 2013; Структура и физико-химические свойства..., 2014; Osorno, Castro, 2018).

Гемицеллюлоза представляет собой разветвленный полисахарид, образованный нейтральными гексозами (глюкозой, маннозой и галактозой) и двумя пентозами (ксилозой и арабинозой) (Шарков, Куйбина, 1972). Гемицеллюлоза применяется в промышленности при производстве гидрогелей, покрытий для бумаги и клеев. Её производные также используются в пищевой и фармацевтической промышленности (Pérez et al., 2002; McKendry, 2002; Menon et al., 2010; Farhat et al., 2017).

Лигнин имеет ароматическую природу и представляет собой разветвленный полифенольный полимер и имеет следующую структуру:



Макромолекулы лигнина построены из фенилпропановых структурных единиц соединенных друг с другом посредством эфирных и углерод-углеродных связей. В лигнине содержатся метоксильные, карбонильные и гидроксильные группы (Браунс, Браунс, 1964; Фенгел, Вегенер, 1988; Оболенская, 1993). Лигнин и продукты его переработки находят применение в нескольких отраслях, таких как строительство (красители, краски и напольные покрытия), пищевая промышленность, фармацевтика, косметика, текстиль и теплоэнергетика (Berlin, Balakshin, 2014; Watkins et al., 2015; Mandlekar et al., 2018).

По своему химическому составу кора хвойных деревьев заметно отличается от древесины. Характерной особенностью химического состава коры является высокое содержание экстрактивных веществ и наличие биологически активных веществ.

Среди экстрактивных веществ коры особого внимания заслуживают фенольные и смолистые компоненты. Первая группа веществ извлекается полярными растворителями (этилацетат, метиловый, этиловый спирты, вода), вторая – неполярными (бензол, петролейный эфир, диэтиловый эфир) (Рязанова, 2017).

Большая часть фенольных соединений коры, включая конденсированные дубильные вещества, являются водорастворимыми, содержание которых в коре сосны составляет 7–8, лиственницы – 9–13 %, а в перестойном возрасте – до 4 % (Эрнст и др., 2010).

Содержание смолистых веществ в коре хвойных находится в пределах от 3.5 до 10 %. Они представлены смоляными, жирными и нейтральными соединениями: алканы, терпеновые углеводороды, сложные эфиры, жирные спирты и стерины (Григорюк, 2000; Никишена, 2001).

1.2 Направления рационального использования древесных отходов

Лесная промышленность представлена в значительной степени мелкими и средними предприятиями по лесозаготовке и переработке древесины. Характерной особенностью этих предприятий является то, что они имеют относительно небольшой собственный капитал, невысокий объем производства, что ограничивает технические возможности предприятий по переработке отходов.

Из основной массы образующихся отходов окорки лишь 5 % перерабатывается с получением товарных продуктов, остальное не находит применения и вывозится в отвалы или сжигается (Weissmann, 1976; Ушанова, 2012; Мелехов и др., 2015). Вывозка всех отходов приводит к большим затратам на предприятии, которые при этом несут большие расходы по их транспортировке и складированию. Десятки миллионов тонн коры скапливаются в короотвалах и становятся экологически опасными для окружающей среды, что приводит к серьезным последствиям, связанным с захламливанием огромных участков земли, отравлением воздуха и гидросферы продуктами горения свалок, токсичными соединениями, выделяющимися при разложении, экстрактивными веществами коры и т.п. (Инновационные продукты..., 2016).

Похожая ситуация имеет место и в некоторых зарубежных странах. Так, на деревообрабатывающих предприятиях Калифорнии общее количество отходов окорки составляет около 2.2–2.6 млн. тонн (Yang, Jenkins, 2008); в Канаде

образуется более 17 млн. м³ коры ежегодно, большая часть которой вывозится в отвалы или сжигается (Feng et al., 2013; Pásztor et al., 2016).

Радикальным решением проблемы утилизации отходов лесопромышленного комплекса, снижения загрязнения окружающей среды, а также расширения сырьевой базы для получения полезных продуктов является разработка и освоение современных технологий переработки древесных отходов.

В настоящее время преобладающим направлением утилизации древесных отходов является их сжигание с целью получения тепловой энергии, а также производство древесноволокнистых и древесностружечных плитных материалов. Исследования, проведенные отечественными и зарубежными учеными, свидетельствуют о ценности коры как сырья для получения разного вида продуктов: биологически активных, душистых, пищевых, дубильных, антиоксидантных, гелеобразующих, ростостимулирующих веществ; пластификаторов и наполнителей клеев, пластмасс, резины и различных строительных растворов; фильтрующих материалов; углеродных сорбентов, используемых в фармацевтической, пищевой, химической, аграрной и нефтедобывающих отраслях (Кузнецов, 2002; Григорьев, Гулько, 2011).

В нашей стране на химическую переработку, позволяющую комплексно использовать древесное сырье, попадает не более 15 % от общего объема заготавливаемой древесины. Такая обстановка обусловлена общим экономическим состоянием отрасли. Обладая уникальным химическим составом, кора хвойных пород представляет собой ценный, практически неисчерпаемый источник сырья для получения многих полезных продуктов востребованных пищевой, фармацевтической, косметической и другими отраслями промышленности (Pásztor et al., 2016).

Так, в настоящее время в строительном деле и в производстве композиционных материалов на основе древесины и ее отходов широко используются феноло- и карбамидоформальдегидные пенопласты, и смолы. Однако эти материалы создают повышенный фон формальдегида (одного из очень опасных токсикантов) в результате его эмиссии в окружающую среду при

эксплуатации изделий. В связи с этим возникает настоятельная потребность в поиске эффективных и недорогих модификаторов (добавок) для снижения токсичности названных материалов. Таким модификатором может быть комплекс экстрактивных веществ, обогащенный соединениями полифенольной природы (Инновационные продукты..., 2016).

В ряде исследований было показано, что таннидосодержащее растительное сырьё может быть химически модифицировано с получением сорбента, обладающего катионообменными свойствами. Некоторые свойства таких сорбентов и их использование для улавливания тяжелых металлов из обедненных промышленных стоков описаны в публикациях (Randall et al., 1976; Fujii et al., 1988; Лоскутов и др., 1995; Seki et al., 1997; Rypíńska, Biegańska, 2014; Su et al., 2015; Şen et al., 2015; Семенович и др., 2015, 2016). Несмотря на невысокую обменную емкость, их использование для обезвреживания водных стоков с низкой концентрацией высокотоксичных катионов металлов экономически более выгодно по сравнению с синтетическими катионообменниками с большой обменной емкостью из-за сравнительно недорогого производства биосорбента. Вместе с тем, остаются слабо изученными изменения физико-химических показателей древесной коры, вызванного модифицированием, и свойства отработанного биосорбента – сведения, необходимые для совершенствования способов модифицирования, с одной стороны, и определения способов финальной утилизации использованного продукта – с другой (Семенович, 2013; Лоскутов и др., 2020).

В работе (Веприкова и др., 2015) показана возможность получения магнитных сорбентов из коры сосны, модифицированной различным количеством хлорида железа. Установлено влияние содержания модификатора в коре на характеристики пористой структуры получаемых сорбентов и на их поглонительную способность в отношении нефти и моторного масла. Показано, что сорбент из коры, модифицированный 15 мас.% хлорида железа, обладает оптимальным сочетанием магнитных свойств и емкости в отношении нефтепродуктов для полного удаления их с поверхности воды.

Иркутские ученые из ИСЭМ СО РАН, используя низкотемпературный пиролиз (торрефикацию) изучили механизм разложения и окисления древесной биомассы. Термически обработанные образцы древесины получали путем нагрева сырых сосновых опилок и щепы до заданной температуры (250, 300, 350, 400, 500 °С) пока не прекратится потеря массы. Установлено, что в данном термохимическом процессе по сравнению с исходным сырьем произошло уменьшение массы получаемого сырья, но его энергоемкость увеличилась, а вместе с ней повысилась удельная теплота сгорания. После разложения биомассы в бескислородной атмосфере образуется лишь зола, а также жидкие и газообразные продукты, которые не оказывают значительного влияния на окружающую среду. Таким образом, технология пиролиза позволяет рассматривать неликвидную древесину, кору и другие отходы сельского и лесного хозяйства в качестве возобновляемого источника энергии, позволяющего получать топливо с нужными свойствами (Наука в Сибири..., 2022). Однако детальные сведения о составе пиролизатов коры хвойных пород в литературе не встречаются.

Многолетние исследования показали, что при соответствующей подготовке кора может быть использована в качестве мульчи, а также как субстрат для растений. Измельченную кору используют для мульчирования грядок, цветочных клумб, пешеходных дорожек, троп, и т.п. Отмечено, что мульчирование поверхности почвы корой препятствует развитию сорняков, способствует увлажнению верхнего слоя и выравнивает температурный режим корневой системы у растений.

Также древесную кору используют при компостировании с добавлением специальных добавок ускоряющих разложение. При этом добавленная к компосту кора ускоряет его созревание и улучшает качество, так как снижает щелочную реакцию и связывает тяжелые металлы (Гладкова, 1979). На основе компостированной коры хвойных пород с добавками природных цеолитов получают короцеолитовый субстрат, рекомендуемый для использования в тепличных и парниковых хозяйствах (Ульянова, 2000; Лоскутов и др., 2010).

Из коры хвойных получают пектиновые вещества и используют как желирующий компонент в производстве фруктовых, молочных, десертных продуктов, в фармацевтике и косметической промышленности (Пермякова, 1985; Бабкин и др., 2004).

Фенольные соединения коры обладают антиоксидантной активностью основанной на способности, действовать в качестве акцепторов свободных радикалов и ингибиторов цепных реакций (Эмануэль, 1968; Рязанова, 2017).

Дубильные вещества коры хвойных пород применяются в кожевенном и фармацевтическом производстве (Рязанова, 1991, 2017). Эфирное масло, полученное из коры пихты и сосны, применяется в бытовой химии, в фармацевтической и парфюмерно-косметической промышленности, оптике (Черняева, 1987; Кулакова и др., 1994).

1.3 Физико-химические методы анализа древесного сырья

В исследованиях древесных отходов используют разные методы анализа, позволяющие количественно оценить изменения массы, плотности, прочности и химического состава коры. Анализ литературных данных показывает, что использование по отдельности для этой цели методов термогравиметрии (ТГ/ДТГ) (Brostow et al., 2009; Muizniece et al., 2015; Shangguan et al., 2018), ИК-Фурье спектроскопии (ИКФС) (Fan et al., 2012; Chupin et al., 2013; Özgenç et al., 2017) газовой хромато-масс-спектрометрии (Шелехова, Шелехова, 2021) и пиролитической хромато-масс-спектрометрии (Pinto et al., 2017; Ismayati et al., 2018; Chen et al., 2019) дают ограниченные сведения о свойствах данного типа сырья, обусловленные спецификой каждого метода, а предпочтительным является комплексный анализ с одновременным использованием перечисленных методов.

1.3.1 Гигроскопические свойства древесного сырья

Знание гигроскопических свойств любых материалов имеет большое как теоретическое, так и прикладное значение. В частности, для умеренно набухающих полимерных систем, таких как вещество древесных тканей, гидрофильность (гидрофобность) в значительной степени определяет их физико-механические свойства, устойчивость к биодegradации, термостабильность, режимы сушки, методы модифицирования, конструирование плитных материалов, топливных гранул и т.п. Общеизвестно, что кора разных пород и различного географического происхождения имеет существенно неодинаковый химический состав, как по экстрактивным веществам, так и по составу основных полимерных компонентов – гемицеллюлоз, целлюлозы, лигнина – что обуславливает ее индивидуальную (интегральную) гидрофильность (гидрофобность). Поэтому, для эффективного индустриального использования данного сырья следует учитывать отмеченную выше его особенность.

К настоящему времени известно более 100 уравнений (моделей сорбции) описывающих сорбцию паров воды и других низкомолекулярных жидкостей различными материалами: синтетическими и природными полимерами, твердыми телами неорганической природы, пищевыми продуктами, древесиной, шерстью и др. Авторы работы (Van den Berg, Bruin, 1981) выделили четыре основные группы, включающие уравнения, полученные на базе конкретных физических моделей сорбции (теории локализованной монослойной сорбции; полимолекулярной (полислойной) сорбции; так называемые, растворные модели) и эмпирические уравнения. Многие из этих уравнений математически идентичны друг другу, хотя имеют различные физические предпосылки.

На основе собственного анализа литературы по обсуждаемой теме был выбран ряд моделей сорбции, которые, по нашему мнению, наиболее «адекватны» строению и химическому составу вещества коры, являющейся капиллярно-пористым коллоидным материалом, что позволяет установить индивидуальные характеристики связанной воды в коре (Лоскутов, 2004).

Несмотря на возрастающую в настоящее время потребность в сведениях о гигроскопических свойствах коры, связанную с расширением использования этого многотоннажного возобновляемого растительного сырья в различных направлениях (Pasztor et al., 2016; Tsalagkas et al., 2019; Jiang et al., 2020), данных о сорбции водяного пара корой в литературе крайне мало (Лоскутов и др., 2021).

1.3.2 Экстрагирование коры хвойных пород

Кора представляет собой гетерогенный материал, в основном состоящий из высокомолекулярных полимерных соединений, а также первичных и вторичных метаболитов (Dou et al., 2016; Sillero et al., 2020).

Перспективным направлением утилизации коры по-прежнему остается экстракционная переработка. Количество и состав экстрактивных веществ зависит от многих факторов. Наиболее важные из них: условия и продолжительность сезона роста дерева, возраст, положение исследуемого образца по высоте дерева, метод отбора проб, промежуток времени между отбором проб и анализом (Химия древесины, 1967). Первостепенное значение при постановке задачи экстракционной переработки коры имеет выбор типа экстрагента, обеспечивающего высокую степень извлечения целевых компонентов (Лоскутов и др., 2008, 2010, 2019; Инновационные продукты..., 2016; Пермякова, Петрунина, 2016).

В работе (Ябров, Рязанова, 2017) изучен способ экстрагирования коры хвойных, с использованием органического растворителя-амфолита в качестве добавки к основному экстрагенту – воде. Авторами установлено, что использование моноэтаноламина в качестве добавки к основному экстрагенту в количестве от 0.5 до 5.0 % позволяет извлекать из коры хвойных от 28 до 58 % низкомолекулярных веществ, в то время как в других вариантах извлечения экстрактивных веществ максимальный выход составлял около 24 %. Кроме того, состав экстрактов коры лиственницы, получаемых водой с добавлением

моноэтаноламина, делает экстракты весьма перспективными для дальнейшей переработки (Лоскутов и др., 1997).

Авторами (Сенашова и др., 2019) были изучены антимикробные свойства экстрактивных веществ коры сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L., лиственницы сибирской *Larix sibirica* L., пихты сибирской *Abies sibirica* L. Авторами установлено, что наибольшим бактериостатическим эффектом обладал сосновый концентрат экстрактивных веществ, а наименьшим – пихтовый. Полученные данные показали перспективность дальнейших исследований в направлении по разработке антибиотических/обеззараживающих препаратов на основе экстрактов коры хвойных.

В работе (Гордиенко и др., 2008) исследовано влияние различных экстрагентов на выход экстрактивных веществ и количественное соотношение фракций соединений в составе фенольного комплекса коры лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.). Показано, что использование различных растворителей позволяет получать из коры лиственницы биологически активные комплексы полифенольных соединений с количественным преобладанием тех или иных фракций и, возможно, обладающих различной физической активностью.

Из коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) и лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) выделено новое спирофлаваноидное соединение – трифлариксинол и кверцетин-3-О- α -L-рамнопиранозид (Иванова и др., 2006; 2011). Определено, что в лубе исследуемых видов лиственницы преобладают фенольные соединения с пирокатехиновым типом замещения ароматического кольца (Иванова и др., 2011).

Авторами (Остроухова и др., 2018) проведено исследование количественного содержания экстрактивных веществ из коры хвойных видов Сибири: лиственницы (*Larix sibirica* L.), сосны (*Pinus sylvestris* L.), пихты (*Abies sibirica* L.), ели (*Picea obovata* L.) и кедра (*Pinus sibirica* Du Tour.). Установлено, что кора хвойных наиболее богата экстрактивными веществами и может содержать до 15 % от а.с.в. веществ, растворимых в этилацетате. Самый высокий выход водорастворимых веществ был отмечен для коры пихты – 10 % от а.с.в.

Показано, что все исследуемые виды содержат разнообразные биологически ценные полифенолы и обладают хорошим потенциалом для фармации, сельского хозяйства и лесной промышленности.

В работе (Транчук, Рошин, 2015) представлены результаты исследования содержания экстрактивных веществ из кроны (хвоя, кора, древесная часть побегов) лиственницы сибирской летнего и осеннего сборов. Определено содержание экстрактивных веществ, извлекаемых органическими растворителями: петролейным и диэтиловым эфирами, этилацетатом, изопропиловым спиртом, а также эфирных масел. Наиболее высокое содержание эфирных масел и экстрактивных веществ, извлекаемых петролейным и диэтиловым эфирами, этилацетатом, определено в коре побегов. Экстракт петролейного эфира, извлекаемый из изопропанольного экстракта коры побегов состоит на 60 % из свободных кислот. Экстракт диэтилового эфира, извлекаемый из изопропанольного экстракта различных частей каждого вида сырья, состоит в основном из веществ, извлекаемых бикарбонатом натрия (фенолокислоты).

В работе (Тюлькова и др., 2013) приведены результаты исследования химического состава водно-щелочного экстракта коры сосны. Результаты проведенных исследований показали, что основу экстрактивных веществ водно-щелочного экстракта коры сосны составляют фенольные соединения, большая часть которых относится к дубильным веществам. Авторами установлено, что фенольный комплекс экстракта представлен различными мономерными и олигомерными соединениями. Среди мономерных фенолов преобладают фенолокислоты, олигомерные представлены конденсированными танидами.

Изучен состав фенольных соединений, экстрагируемых этилацетатом из коры ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.) (Федорова и др., 2018). Установлено, что основными мономерными фенольными соединениями экстрактивных веществ коры ели сибирской, выделенными по использованной методике, являются флавоноид дигидрокверцетин и глюкозиды стильбенов – изорапонтин и астрингин. Показано, что в состав олигомерных фенольных соединений коры ели сибирской входят структурные фрагменты стильбеновых гликозидов, главным

образом, мономерные блоки со строением изорапонтина и астрингина (Федорова и др., 2018).

В настоящее время в исследовании процессов коррозии металлов уделяется большое внимание поиску эффективных ингибиторов для снижения скорости коррозии металлов и сплавов. Изучено большое количество органических и неорганических веществ, оказывающих влияние на скорость коррозии (Essouffi et al., 2000). Преимущественно находят применение органические ингибиторы, так как они способны образовывать защитные пленки на поверхности металлов. Для снижения скорости коррозии помимо синтетических веществ можно использовать вещества природного происхождения, в частности, экстракты растений (Шипигузов и др., 2016).

Для решения проблемы корродирования металла в кислых средах предлагают использовать пиразол, триазол, тетразол, имидазол, уротропин, а также производные оксадиазола (Elouafi et al., 2002; Essouffi et al., 2000; Dafali et al., 2001; Bentiss et al., 2003). Для снижения скорости коррозии металлов довольно часто используют органические соединения с аминной функциональной группой. В работе (Шипигузов и др., 2016) предлагается использовать смесь олигомеризованных ароматических аминов, а также органические амины с различным количеством атомов углерода в цепи.

1.3.3 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия древесного сырья

В последнее десятилетие возрос интерес исследователей к изучению термических свойств древесного сырья (Brostow, 2009; Яшин, 2009; Barneto et al., 2011). Методы термического анализа позволяют оценить влияние той или иной обработки растительного сырья по убыли массы на отдельных стадиях термической деструкции, температурным интервалам индивидуальных стадий, скорости термического разложения и величине тепловых эффектов в исследуемом температурном диапазоне (Dulman et al., 2005). Кинетический анализ

термогравиметрических данных (Shen et al., 2009; Лоскутов и др., 2015; Cruz, Crnkovic, 2016; Tyutkova et al., 2017; Shangguan et al., 2018) позволяет четко дифференцировать исследуемые образцы по характеру изменения энергии активации на отдельных стадиях в зависимости от степени термодеструкции для последующей разработки способов (технологий) финальной утилизации растительного сырья данного типа (Ozawa, 1965; Broido, 1969; Лоскутов и др., 2015; Tyutkova et al., 2017).

Основными компонентами коры являются гемицеллюлозы, целлюлоза, лигнин и широкий спектр экстрактивных веществ, содержание и разнообразие которых, как правило, выше, чем в древесине и зависит от древесной породы. Количественным соотношением и особенностями химического строения этих компонентов определяется вид ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривых, кинетические параметры конверсии и, в целом, «термический портрет» исследуемых образцов (Poletto et al., 2010; Haykiri-Acma, Yaman, 2011; Souzaa et al., 2014).

При неизотермическом термоокислительном разложении коры в опытах по термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии происходит испарение влаги, разложение гемицеллюлоз, целлюлозы, экстрактивных веществ, лигнина и окисление (сгорание) образовавшегося угля (Brostow et al., 2009; Emandi et al., 2011; Sebio-Puñal et al., 2012). Протекание стадий термодеструкции после испарения влаги (при температуре выше ~180–200 °С) характеризуется некоторым перекрыванием температурных интервалов термического разложения компонентов вещества коры, степень которого зависит от предыстории и типа образца (Dulman et al., 2005; Haykiri-Acma, Yaman, 2011).

В исследовании (Fang et al., 1975) представлены результаты термогравиметрии коры и основных компонентов *Pinus taeda* L.: обессмоленной коры экстракцией нейтральными растворителями; полифенольных веществ, экстрагированных однопроцентным раствором гидроксида натрия; послеэкстракционного остатка; холоцеллюлозы и лигнина. Термоокислительная деструкция всех исследованных образцов наблюдалась, практически в одном и том же температурном диапазоне – от ~200 до ~510 °С. Однако зависимость

потери массы и, соответственно, вид соответствующих кривых ТГ и ДТГ в этом температурном интервале различен по убыли массы в одних и тех же температурных интервалах, по температуре максимумов на ДТГ-кривых, по ширине и высоте пиков.

Аналогичное исследование по термогравиметрии коры *Quercus variabilis* проведено авторами работы (Shangguan et al., 2018). Основное заключение, которое можно сделать из опубликованных результатов термогравиметрии коры деревьев, состоит в следующем. Сложность химического состава коры и различная термостабильность компонентов обуславливает многостадийность процесса окислительной термодеструкции с некоторым перекрыванием стадий потери массы при нагреве необработанной коры. Какая-либо обработка (например, экстракция) коры приводит к заметному изменению параметров ТГ/ДТГ-кривых и, как следствие, изменению кинетических показателей процесса термического разложения.

В исследовании (Gaugler, Grigsby, 2009) по термическому анализу экстрактов конденсированных таннинов коры веймутовой сосны (*Pinus strobus* L.) установлено, что присутствие в экстрактах водорастворимых полисахаридов до 30 % приводит к снижению термостабильности полифенольных соединений на ~50 °С и увеличению энергии активации термодеструкции от 270 до ~640 кДж/моль.

Авторами работы (Dulman et al., 2005) отмечается, что при термическом разложении коры ели в окислительной среде четко выделяются три стадии термодеструкции в температурных интервалах 57–188, 228–455 и ~750–810 °С при соответствующей потере массы: 9.8 % (испарение влаги), 47.6 % (термическое разложение целлюлозы) и 35.0 % (термодеструкция лигнина). Неразложившийся остаток – 7.6 %. Рассчитанные величины энергии активации по методу Фримана-Кэролла для температурных диапазонов 200–245 °С и 245–370 °С равны 134.9 и 45.3 кДж·моль⁻¹, соответственно. Авторы также

отмечают, что процессы термической деградации целлюлозы и лигнина перекрываются в условиях неизотермического термогравиметрического анализа.

Так в работах (Семенович, Лоскутов, 2004; Dulman et al., 2005; Лоскутов и др., 2020) показано существенное изменение тепловых свойств модифицированной коры ели и лиственницы после её использования для извлечения катионных красителей и тяжелых металлов из технологических вод по сравнению с исходным сырьем. Установленные характерные температурные диапазоны потери массы при нагреве, остаток после термоокислительной деструкции, а также энергия активации основных стадий термического разложения, рассчитанная по неизотермическим термогравиметрическим данным (ТГ/ДТГ) вместе с тепловыми величинами ДСК, являются важными для создания оптимальных технологий получения из коры биосорбентов с заданными свойствами.

Работа (Dibdiakova et al., 2015) посвящена исследованию эффективного и прибыльного сжигания биомассы дерева (в частности, коры *Pinus sylvestris* L.) в связи с ограничениями, связанными с золой. Дело в том, что процессы плавления и спекания золы имеют важное значение с точки зрения прогнозирования и уменьшения проблем, обусловленных накоплением золы в котлах, работающих на биомассе. С помощью термогравиметрии и сканирующей калориметрии биомассы были установлены температурные диапазоны превращения силикатного шлака 930–965 °С, разложения K_2CO_3 900 °С, эндотермических эффектов при выделении CO_2 из K_2CO_3 и разложении $CaCO_3$ ~1300 °С, которые могут быть отнесены к различным стадиям плавления золы. Полученные результаты рассматриваются авторами как полезная информация в рамках отраслевых интересов для прогнозирования поведения плавления золы лесной биомассы.

Авторы работы (Shangguan et al., 2018) рассматривают термогравиметрию как метод, для получения информации о динамике и механизме пиролиза, теплового поведения коры. На основе использования изоконверсионных методов анализа термогравиметрических данных авторами упомянутого исследования была рассчитана энергия активации термического разложения коры. Показано,

что термическое разложение коры отличалось от термодеструкции древесины и выделенных гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина (Shangguan et al., 2018). Характерные температуры этого процесса для коры обусловлены её химическим составом. Энергия активации термодеструкции коры была ниже, чем натуральных волокон.

Механизм реакции и выделяющиеся газы при пиролизе коры лиственницы были исследованы с помощью совмещенных методов ИК-Фурье спектроскопии и термогравиметрии в работе (Shao et al., 2019). Были использованы два изоконверсионных метода расчета энергии активации термодеструкции коры по ТГ-кривым – Озавы-Флинна-Уолла (ОФУ) и Киссинджера-Акахиры-Суносе (КАС). В первом случае энергия активации варьировала от 93.2 до 307.1 кДж·моль⁻¹ со средним значением 184.7 кДж·моль⁻¹, во втором – от 104.6 до 333.6 кДж·моль⁻¹ со средним значением 201.4 кДж·моль⁻¹.

1.3.4 Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия древесных отходов

Возобновляемые источники энергии приобретают все большее значение для решения экологических проблем, связанных с использованием отходов лесного и сельского хозяйства. В последнее время возрастает интерес исследователей к использованию нового метода пиролитической хромато-масс-спектрометрии (Пи-ГХ/МС) для исследования продуктов пиролиза древесного сырья.

Состав и количество продуктов пиролиза зависит от исходного химического состава исследуемого сырья и условий пиролиза (температуры, времени, скорости нагрева, пробоподготовки). Продукты пиролиза лигноцеллюлозных материалов образуются из их основных компонентов, таких как целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин (Дейнеко, 2004; Demirbas, 2009; Neves et al., 2011; Lourenço et al., 2018; Fang et al., 2018).

Известно, что при пиролизе гемицеллюлоз и целлюлозы образуются ангидросахара, фураны и небольшие кислородсодержащие соединения, такие как гидроксипропанон и уксусная кислота (Дейнеко, 2004; Lin, et al., 2009;

Patwardhan, et al., 2011; Ware, 2013; Akalin, Karagöz, 2014). В то время как при пиролизе лигниновой фракции образуются фенолы и другие ароматические соединения (Saiz-Jimenez, De Leeuw, 1985; Ware, 2013).

Хорошим примером комплексного подхода к изучению коры с помощью методов ТГ/ДТГ, ДСК и Пи-ГХ/МС с целью поиска эффективных способов утилизации для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью являются работы (Chen et al., 2019; Yue et al., 2018). Авторами первой обнаружено и идентифицировано 225 индивидуальных соединений – продуктов пиролиза коры *Torreya grandis*. Среди них выделяют вещества, которые потенциально могут найти широкое применение в химической промышленности: уксусная кислота, 2-метокси-4-винилфенол, D-манноза, фурфурол. Большое число веществ перспективны для использования в биомедицине и пищевой промышленности. В целом, подход авторов к исследованию коры – многотоннажного растительного сырья – можно рассматривать как экспериментально-теоретическую основу для будущего развития новых технологий ее индустриального использования.

В статье (Yue et al., 2018) приведены результаты изучения коры кизила лекарственного (*Cornus officinalis* Sieb. et Zucc) с помощью методов ТГ/ДТГ и Пи-ГХ/МС для обеспечения основы более полного использования ресурсов этого растения. На пирограммах зарегистрировано 276 пиков; все пики были идентифицированы. Идентифицированные соединения классифицированы на сложные эфиры, кислоты, фенолы, дубильные вещества, иридоиды, мыла, кетоны и гликозиды. Среди установленных соединений авторы отмечают ряд наиболее представленных и важных с их точки зрения компонентов пиролизата. Фурфурол, используемый в медицине и в промышленности как растворитель для селективного извлечения ненасыщенных компонентов из нефти и растительных масел. Фенол, денатурирующий белок патогенных микробов обеспечивает бактерицидный эффект при дезинфекциях. Мальтол широко используется в различных фруктовых ароматизаторах в пищевой промышленности благодаря своим уникальным сливочным вкусовым характеристикам. В результате детального исследования продуктов пиролиза коры, как это продемонстрировано

в цитируемых работах, создается основа для понимания и рекомендаций по созданию технологий производства новых медицинских и промышленных товаров, продуктов питания.

1.3.5 Инфракрасная Фурье спектроскопия

Спектроскопические методы анализа позволяют определять структуру молекул, а также идентифицировать соединения и их связи в лигноцеллюлозных материалах. Спектры поглощения регистрируются после прохождения инфракрасного излучения через исследуемый материал, запрессованный в KBr. При этом поглощение происходит лишь в тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям колебаний изучаемых молекул (Nada et al., 2000; Hult et al., 2003; Pandey et al., 2007; Fackler et al., 2011).

ИК-Фурье спектроскопия успешно применяется для точного анализа как основных (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин), так и второстепенных (минеральные вещества, пектин, воски) компонентов лигноцеллюлозного материала. В работе Ö. Özgenç с соавторами использовали ИКФС для выявления химических различий между корой различных хвойных (кедр, пихта, калабрийская сосна, ель) и лиственных (каштан, дуб, ольха, бук) деревьев. Спектроскопический анализ показал себя как быстрый и надежный метод определения функциональных групп в компонентах коры деревьев (Fan et al., 2012; Özgenç et al., 2017).

Авторы работы (Shao et al., 2019) исследовали спектры поглощения пиролизных газов и функциональных групп коры лиственницы методом ТГ-ИК-Фурье. Установлено, что при пиролизе коры лиственницы образуются H_2O , CO_2 , CH_4 , CO и другие вещества. При этом H_2O имеет два характерных пиковых значения примерно 3750 и 1510 см^{-1} , в то время как любой другой газ имеет только одно характеристическое пиковое значение волнового числа, например, CO_2 – 2360 см^{-1} , CH_4 – 2940 см^{-1} , CO – 2140 см^{-1} , C=O – 1760 см^{-1} . Большая часть выделяющихся газов выделяется в диапазоне температур $227\text{--}527\text{ }^\circ\text{C}$, за

исключением того, что CO_2 имеет дополнительное пиковое значение около 927 °C.

1.4 Выводы по Главе 1

К настоящему времени проведено большое количество исследований посвященных экстракционной переработке коры различных древесных пород. При этом остаются малоизученными свойства и возможности переработки послеэкстракционного остатка (одубины). Чрезвычайно фрагментарны данные о физико-химических свойствах натуральной коры, таких как гигроскопические, термические (термодинамические – параметры тепловой обработки), пиролитические и др., знание которых являются базовым для современных направлений создания технологий новых типов биотоплива, композиционных материалов, биотехнологической переработки, пиролиза и др., где необходима тепловая обработка исходного сырья.

Несмотря на возрастающую в настоящее время потребность в сведениях о гигроскопических свойствах коры, связанную с расширением использования этого многотоннажного возобновляемого растительного сырья в различных направлениях, данных о сорбции водяного пара корой в литературе крайне мало. О параметрах связанной воды в коре «сибирских» хвойных пород найти сведения в литературе не удастся.

Кора деревьев разных видов и разного ботанико-географического происхождения имеет существенно неодинаковый химический состав по количеству и качеству экстрактивных веществ, соотношению массовых долей основных полимерных компонентов, что обуславливает разнообразие термических характеристик разных видов коры. Вместе с тем, изученность коры «сибирских» хвойных пород в отношении термических свойств и продуктов пиролиза крайне мала.

Важной проблемой является утилизация коры прошедшую обработку (химическое модифицирование, экстракцию и др.), что также требует глубоких

знаний физико-химических свойств коры. В частности, для производства эффективного биотоплива – брикетированной коры и композиций с отходами переработки сельскохозяйственных культур, пиллет, и т.п.

Анализ отечественной и зарубежной литературы указывает на фрагментарность данных по сформулированной теме диссертации, в особенности по физико-химическим свойствам коры (ритидома) «сибирских» хвойных пород.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика сырья для исследования

Термин «кора» применяется для обозначения всех тканей, находящихся снаружи от камбия: вторичной флоэмы, первичных тканей, которые еще могут оставаться снаружи от вторичной флоэмы, перидермы и мертвых тканей снаружи от перидермы (Эзау, 1980). Кора лиственницы и сосны, как и других хвойных, имеет сложное строение. Она состоит из живой (флоэма или луб) и мертвой (корка или ритидом) частей. Строение коры хвойных растений (особенно живой её части) наиболее подробно описано в работах (Еремин, 1981; Лотова, 1987; Еремин, Чавчавадзе, 2015).

Корка или ритидом представляет собой наружную зону коры, в которой отмершие участки луба разделены перидермами. В состав перидермы входят феллоген (пробковый камбий), феллема (пробка) и феллодерма. Клетки феллогена на поперечном срезе прямоугольные, уплощенные по радиусу, на продольных – прямоугольные или полигональные, иногда довольно неправильные. Клетки пробки имеют почти призматическую форму, располагаются компактно, без межклетников, оболочка клеток суберинизирована. Суберин обычно встречается в виде отдельной пластинки, покрывающей исходную первичную целлюлозную оболочку, которая может одревесневать (Эзау, 1980). У лиственницы, как и у коры сосны, кроме типичной пробки, формируется также губчатая и каменистая. Губчатая пробка состоит из нескольких слоев крупных прозрачных тонкостенных клеток, оболочки клеток суберинизированы. Именно по этим клеткам происходит разрыв при sluщивании чешуек коры. Каменистая пробка сложена клетками с толстыми, слоистыми, пористыми стенками, содержащими лигнин. Ширина перидерм составляет 0.4–0.7 мм, прослойки отмерших тканей – до 1 мм (Еремин, 1981; Еремин, Чавчавадзе, 2015). Отмершие участки тканей, «отрезанные» от луба перидермами, состоят из тонкостенных гипертрофированных паренхимных

клеток с извилистыми стенками, склерейд, кристаллоносных клеток и пустых смоловместилищ, ситовидные клетки и лучи четко не выявляются (Лотова, 1987).

Образцы коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* L.), сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) были заготовлены в одной ботанико-географической зоне Красноярского края (Красноярская лесостепь, насаждения II–III классов возраста). Крупные куски коры высушивали на воздухе при комнатной температуре (21 ± 2) °C до постоянной влажности.

После этого материал измельчали с помощью ручной корорубки. Для измельчения мелких кусков коры до порошка использовали электрокофемолку. При размоле следили за тем, чтобы не допустить нагрева материала коры.

Затем корьевой порошок просеивали при помощи металлических сит с калиброванными отверстиями согласно ГОСТ Р ИСО 5223-99. Подготовленное таким образом сырьё (фракция 0.3–0.5 мм) использовали в дальнейшем в экспериментах. Для проведения аналитического пиролиза образцы дополнительно измельчали вручную (в ступке) до «пыли».

2.2 Исследование гигроскопических свойств

Изучение сорбции паров воды корой осуществлялось по методу изотерм сорбции (Davis, Elabd, 2013; Goudjinou et al., 2017; Thybring et al., 2018, 2019; Лоскутов и др., 2021): увлажнение воздушно-сухих образцов до равновесного водосодержания u (г H₂O/г СВ – сухого вещества коры) в гигростатах при относительном давлении водяного пара h ($h = P/P_0$, где P – парциальное давление водяного пара, P_0 – давление насыщенных паров воды) 0.10; 0.30; 0.55; 0.65; 0.80; 0.95 и температуре (20.0 ± 1.5) °C. Навески образцов (100–150 мг, фракция 0.3–0.5 мм) помещали в алюминиевые тарелочки равномерным слоем толщиной 0.5–1.0 мм и устанавливали в гигростатах; повторность опытов двукратная. Равновесную влажность образцов коры определяли по ГОСТ 28268-89. Экспериментальные изотермы сорбции аппроксимировались гладкими функциями с помощью TableCurve 2D v. 5.01, которые использовались в

дальнейшем для анализа сорбционных свойств исследованных образцов в интервале h от 0.050 до 0.980.

Гигроскопические свойства коры оценивали с помощью параметров уравнений (1)–(6) (Адамсон, 1979; Грег, Синг, 1984; Rawat, Khali, 1998; Loskutov, 2000; Davis, Elabd, 2013; Loskutov et al., 2013; Goudjinou et al., 2017; Лоскутов и др., 2021).

Уравнение Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ):

$$h / [u \cdot (1 - h)] = 1 / (u_m \cdot C_1) + h \cdot (C_1 - 1) / (u_m \cdot C_1), \quad (1)$$

где u – равновесное водосодержание коры;

u_m – емкость монослоя;

C_1 – константы, с помощью которых можно оценить среднюю теплоту адсорбции в первом адсорбционном слое.

Уравнение Гугенгейма-Андерсона-де Бура (ГАБ):

$$u = \frac{u_m C \cdot K \cdot h}{(1 - K \cdot h) \cdot (1 - K \cdot h + C \cdot K \cdot h)}, \quad (2)$$

где C – константа, с помощью которой можно оценить среднюю теплоту адсорбции в первом адсорбционном слое;

K – константа.

Уравнение Френкеля-Холси-Хилла (ФХХ):

$$\ln (1 / h) = b \cdot (u_m / u)^s, \quad (3)$$

где b – константа;

s – характеризует (в первом приближении) энергию адсорбции.

Уравнение Цимма-Лундберга (ЦЛ):

$$c_1 \cdot G_{11} = (1 - \phi_1) \cdot (\partial \ln \phi_1 / \partial \ln h), \quad (4)$$

где ϕ_1 – объемная доля сорбата;

$(1 + c_1 \cdot G_{11})$ – среднее число молекул сорбата в кластере.

Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) рассчитывается с помощью уравнения (5):

$$u = u_{\max} \cdot \exp [- (-\Delta G / E_c)^n], \quad (5)$$

где $u_{\max}$ – максимальное гигроскопическое водосодержание коры (при $h = 0.98$);

ΔG – изменение свободной энергии Гиббса;

E_c – характеристическая энергия сорбции;

n – ранг уравнения ТОЗМ.

Уравнение Флори-Хаггинса (ФХ):

$$\ln(h) = \ln(1 - v) + v + \chi_1 \cdot v \quad (6)$$

где χ_1 – параметр взаимодействия сорбент–сорбат;

v – объемная доля сорбента в сорбционной системе.

2.3 Изучение влияния типа экстрагента и его концентрации на выход экстрактивных веществ

Экстрагированию водно-аминоспиртовой смесью подвергались воздушно-сухие образцы измельченной коры фракции ~0.5 мм. Концентрация МЭА в воде составляла 1.0; 2.5; 5.0 %; температура 80 °С; продолжительность экстрагирования 6 часов; жидкостный модуль 1:10; выход экстрактивных веществ определяли гравиметрически. Исследования проводили по методикам, описанным

в работе (Оболенская и др., 1991; Лоскутов и др., 1997; Пермякова, Петрунина, 2016).

Для проведения экстракции использовали 10 г воздушно-сухой коры. Опыт проводили в 4-х повторностях. Экстрагирование осуществляли в круглодонных колбах, снабженных обратным холодильником.

Определение химического состава коры осуществляли по методам, рекомендуемым в химии древесины (Оболенская и др., 1991). На рисунке 2.1 представлена схема изучения химического состава и свойств коры на примере исходной коры и твердого остатка после экстракции.

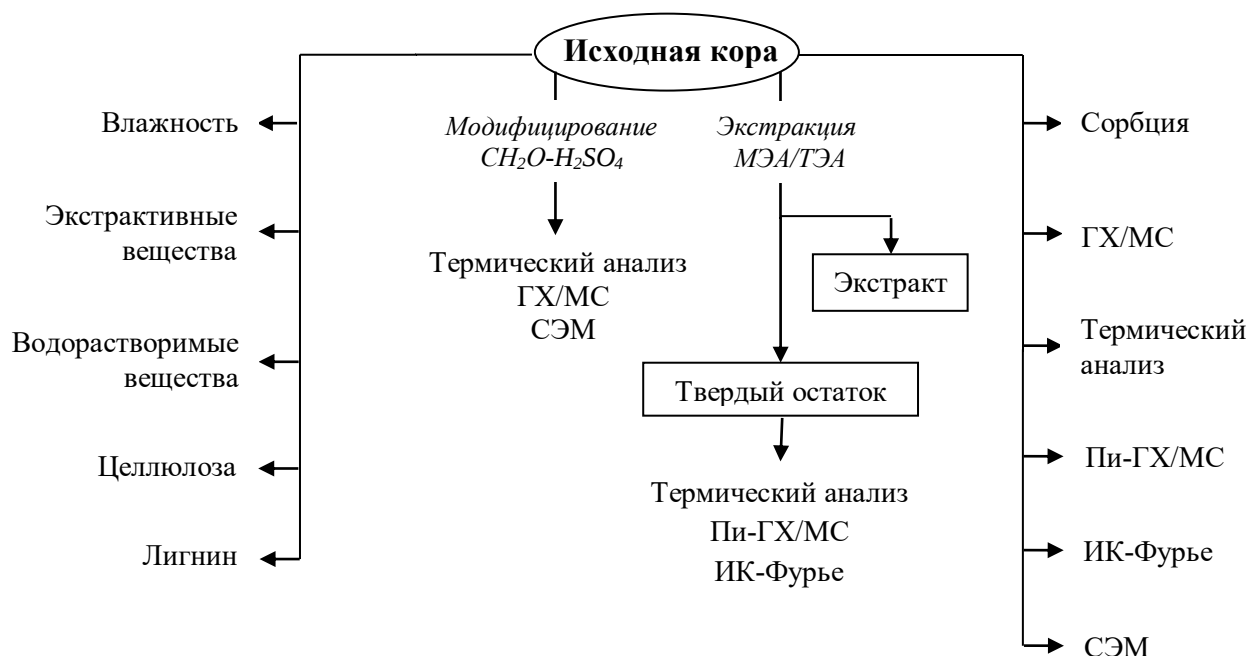


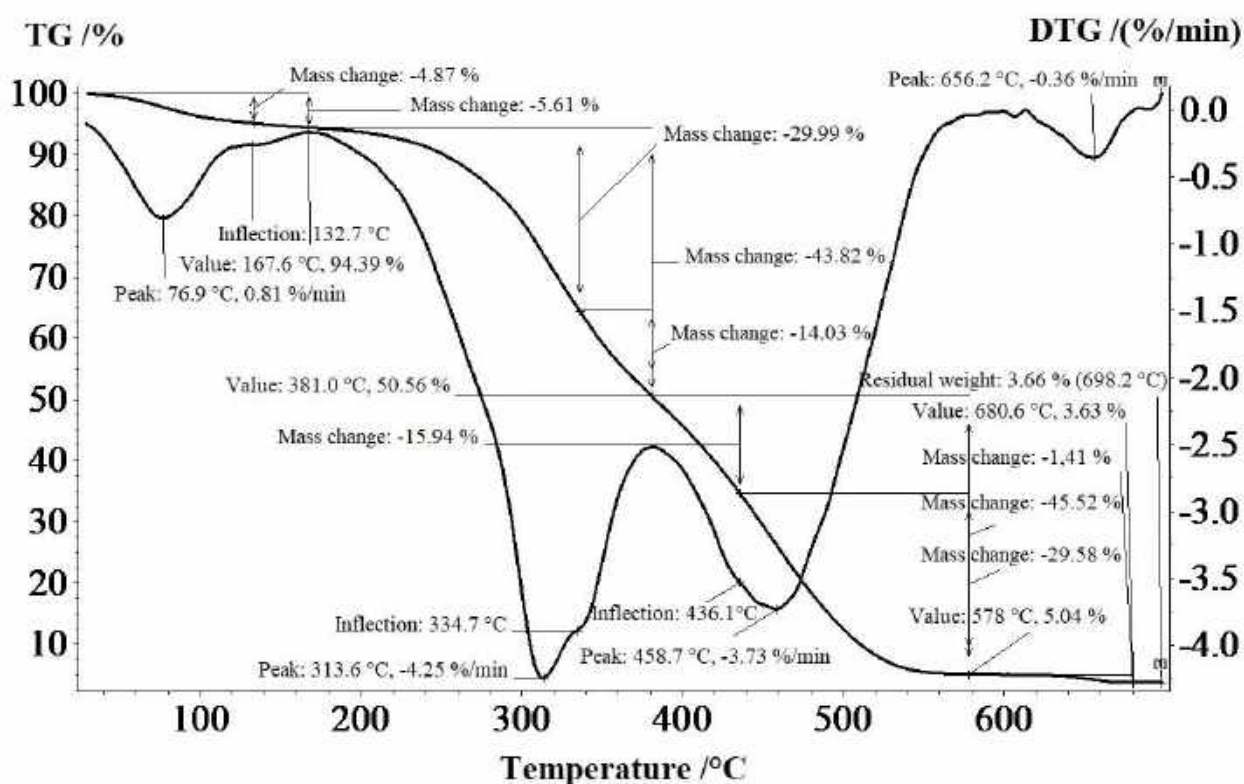
Рисунок 2.1 – Схема исследования химического состава и свойств коры

2.4 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия были осуществлены с помощью приборов TG 209 F1 и DSC 204 F1 («NETZSCH», ФРГ) соответственно. Образцы коры проанализированы в атмосфере воздуха при следующих условиях. ТГ: скорость нагрева 10, 20 и 40 °С·мин⁻¹ от 25 до 700 °С,

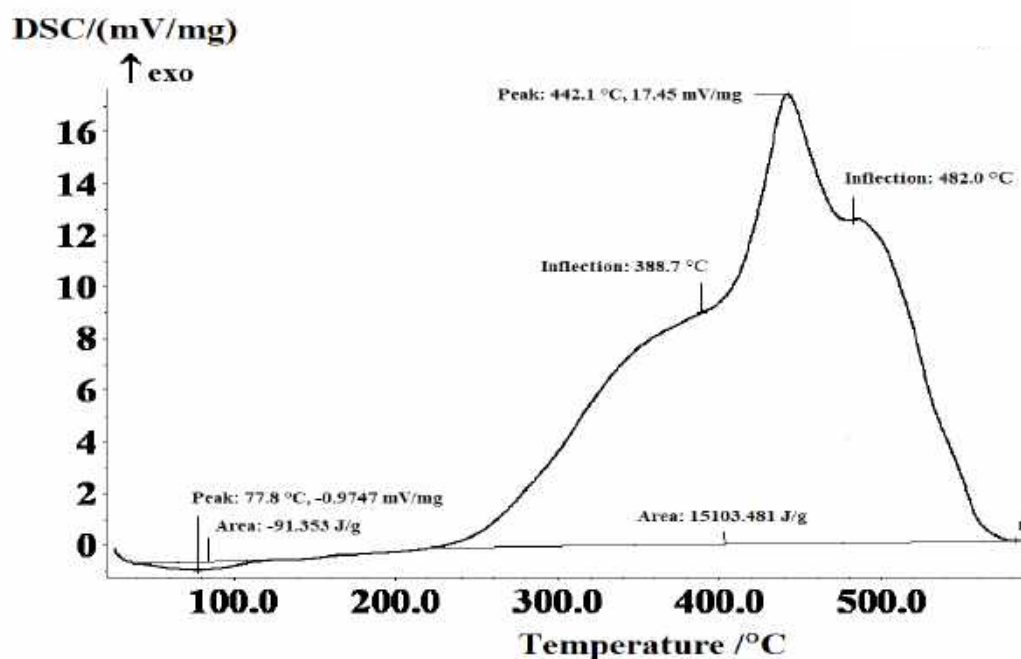
скорость потока защитного и продувочного газов 20 мл·мин⁻¹; масса образца 7.00–9.55 мг, тигель корундовый цилиндрической формы. ДСК: скорость нагрева 10 °С·мин⁻¹ от 25 до 590 °С, скорость потока защитного и продувочного газов 40 мл·мин⁻¹; масса образца 0.20–1.24 мг, тигель алюминиевый с перфорированной крышкой; эталон – пустой алюминиевый тигель.

Калибровка приборов осуществлялась с использованием реперных веществ, прилагаемых к приборам. Взвешивание образцов для анализа проводили на лабораторных весах XFR-125E. Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью пакета программ «NETZSCH Proteus Thermal Analysis 4.8.4» (рисунок 2.2, 2.3).



Mass change – изменение массы, %; Inflection – перегиб, °C; Value – значение, °C; Peak – пик, °C; Residual weight – остаточная масса, %

Рисунок 2.2 – Пример первичной обработки результатов ТГ/ДТГ натуральной коры лиственницы сибирской (КЛ) (Лоскутов и др., 2020)



Peak – пик, °C; Inflection – перегиб, °C;

Area – площадь пика, Дж/г

Рисунок 2.3 – Пример первичной обработки результатов ДСК для КЛ

Все измерения ТГ/ДТГ и ДСК проведены с использованием «усредненных» образцов. Стандартное отклонение потери массы на разных стадиях термодеструкции изменялось в пределах от 0.21 до 1.07 %, температуры максимумов ДТГ – от 0.36 до 0.84 °C; ДТГ_{max} – от 0.08 до 0.68 °C·мин⁻¹. Различия параметров термодеструкции исследованных образцов, которые превышали экспериментально установленную погрешность измерений, считали достоверными.

Анализ кинетики термодеструкции образцов коры проводили на основе термогравиметрических данных с использованием изоконверсионного метода Озавы-Флинна-Уолла (ОФУ) (Ozawa, 1965; Poletto et al., 2010; Baroni et al., 2016; Petrunina et al., 2021) и по уравнению Бройдо (Broido, 1969; Петрунина и др., 2017; Лоскутов и др., 2020; Лоскутов и др., 2021).

Метод ОФУ – один из часто используемых для расчета кинетических характеристик процессов термодеструкции различных материалов по ТГ-кривым.

В соответствии с теорией ОФУ, уравнение для расчета энергии активации имеет вид (Mamleev et al., 2004):

$$\ln(\beta) \cong \ln\left(\frac{AE_a}{RF(\alpha)}\right) - 5.3305 - 1.052 \frac{E_a}{RT}, \quad (7)$$

где $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$ – степень превращения;

m_0 – начальная масса образца в термогравиметрическом опыте;

m – текущее значение массы при температуре T ;

m_f – масса образца после завершения процесса термодеструкции;

R – универсальная газовая постоянная;

β – скорость нагрева;

A – константа;

функция $F(\alpha)$ – математическое представление кинетической модели.

В основе использования метода ОФУ лежит предположение о том, что скорость реакции при постоянном значении α зависит только от температуры. Энергия активации термического разложения исследуемого образца определяется величиной угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln\beta - \frac{1}{T}$ для ряда значений α , при этом не требуется знание механизма (порядка) реакции.

Уравнение (8), впервые полученное Бройдо, применялось им для расчета энергии активации термического разложения целлюлозы (Broido, 1969; Уэндландт, 1978).

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{y}\right)\right] = -\frac{E_a}{RT} + \ln\left(\frac{ART_m^2}{\beta E_a}\right), \quad (8)$$

где y – массовая доля неразложившегося анализируемого вещества;

E_a – энергия активации;

T – температура;

R – универсальная газовая постоянная;

A – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор);

β – скорость нагрева;

T_m – температура, соответствующая максимуму на кривой ДТГ.

В последние годы этот метод широко используется для расчета кинетических характеристик по ТГ-кривым различных материалов для процессов, протекающих по механизму реакции порядка $n \leq 1$ (Liu et al., 2001; Gao et al., 2006; Muralidhara, Sreenivasan, 2010; Saiyed, 2012; Петрунина и др., 2017; Лоскутов и др., 2020; Лоскутов и др., 2021). Из уравнения (8) следует, что энергия активации E_a определяется по углу наклона прямой, построенной в координатах $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] - \frac{1}{T}$.

2.5 Определение компонентного состава летучих соединений образцов коры

Определение компонентного состава летучих веществ коры осуществляли с помощью хромато-масс-спектрометрии «Agilent 5975C-7890A» (США) по технологии парофазного пробоотборника (vapor probatory HeadSpace Sampler G 1888, США) и последующего хроматографирования. Масса образца для анализа составляла около 200 мг. Применяли 30-метровую кварцевую колонку HP-5 (сополимер 5 %-дифенил-95 %-диметилсилоксан) с внутренним диаметром 0.25 мм. Газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1.1 мл·мин⁻¹. Температура колонки: начальный изотермический участок 50 °С (10 мин), подъем температуры со скоростью 4 °С·мин⁻¹ от 50 до 200 °С, подъем температуры со скоростью 20 °С·мин⁻¹ до 280 °С, (изотермический участок 5 мин). Параметры парофазного пробоотборника: температура термостата – 160 °С, температура петли – 170 °С, температура HS-интерфейса – 175 °С, время выдержки образца в термостате пробоотборника – 7 мин. Температура испарителя – 280 °С, температура ионизационной камеры – 170 °С, энергия ионизации – 70 эВ.

Идентификацию компонентов проводили методом сравнения, по наличию и соотношению характеристичных ионов-фрагментов с использованием базы данных стандартных образцов из масс-спектральной библиотеки «NIST05a. L» и значениям линейных индексов удерживания, используя программу обработки данных AMDIS («The Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System»).

2.6 Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия определения компонентного состава продуктов пиролиза

Пиролитическую хромато-масс-спектрометрию (Пи-ГХ/МС) полуколичественного определения компонентного состава продуктов пиролиза коры проводили с помощью аналитической системы EGA/PY-3030D/GCMS-QP2020 («Shimadzu», Япония). Использовали капиллярную колонку «Ultra ALLOY-5» длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм, толщина слоя жидкой фазы (5 % дифенил, 95 % диметилполисилоксан) 0.25 мкм. Температура пиролиза 600 °С, масса образцов ~70–95 мкг. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1.0 мл·мин⁻¹; сплит-впрыск 1:50; температура инжектора 250 °С. Температурная программа: начальный изотермический участок 50 °С (5 мин), подъем температуры от 50 до 240 °С со скоростью 4 °С·мин⁻¹, подъем температуры до 300 °С со скоростью 10 °С·мин⁻¹, время выдержки при 300 °С 5 мин. Температура ионного источника 250 °С; температура интерфейса 300 °С; диапазон сканирования от 40 до 550 m/z. Идентификацию компонентов проводили методом сравнения, по наличию и соотношению характеристичных ионов-фрагментов с использованием базы данных стандартных образцов из масс-спектральной библиотеки «NIST» (2017 г.) и сравнением с литературными данными.

Хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием летучих компонентов коры и продуктов пиролиза в двух аналитических повторностях установлено, практически полное совпадение компонентного составов по группам

главных ($> 1 \%$) и минорных ($< 1 \%$) летучих соединений и продуктов пиролиза КЛ и КС. Для сравнения количественных показателей аналитических повторностей соответствующих групп соединений использовался критерий Стьюдента, показавший отсутствие статистически значимых различий составов аналитических повторностей исследованной КЛ и КС.

2.7 Сканирующая электронная микроскопия

Визуальный контроль образцов исходной (натуральной) коры лиственницы, биосорбента, полученного химическим модифицированием исходного сырья и «отработанного» биосорбента по извлечению меди из водного раствора сульфата меди осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ-1000 («HITACHI», Япония) с рентгеноспектральным анализатором SwiftED-TM EDX («Oxford Instruments Analytical Ltd.», Великобритания).

2.8 ИК-Фурье спектроскопия

Для ИКФС были подготовлены образцы КЛ и КС по способу, описанному выше – фракция опилок 0.1–0.3 мм. ИКФС проводили с помощью спектрометра «Vertex 80» («Bruker», ФРГ) в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$: спектральное разрешение показаний не более 2 см^{-1} , пределы допускаемой основной абсолютной погрешности измерений по шкале волновых чисел $\pm 0.5\text{ см}^{-1}$, при регистрации спектров поглощения время накопления 5 с, максимальная скорость сканирования 200 мм/с. Для снятия спектров использовали тонкие таблетки бромида калия с запрессованными в них образцами коры: 1÷2 мг коры растирали в ступке с ~100 мг KBr, измельченный материал помещали в пресс-форму, эвакуировали воздух, прессовали при $75\text{ кН}\cdot\text{см}^{-2}$. Обработку спектров осуществляли с помощью пакета программ «OPUS».

2.9 Выводы по Главе 2

Для решения поставленных задач использованы современные высокоинформативные аналитические системы и методы анализа, с помощью которых решаются самые разные задачи о физико-химических свойствах коры, как основы для создания эффективных технологий её переработки. Аналитические системы снабжены программным обеспечением, позволяющим получать ряд новых экспериментальных данных необходимых для дальнейшей разработки способов финальной утилизации древесного сырья. С помощью методов термического анализа (ТГ/ДТГ и ДСК) изучены кинетические характеристики и определены термодинамические параметры термической деструкции коры. Определение компонентного состава летучих веществ коры осуществляли с помощью хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС). Компонентный состав продуктов пиролиза изучен с помощью пиролитической хромато-масс-спектрометрии (Пи-ГХ/МС). Анализ структурных характеристик и химического состава коры лиственницы и сосны исследовали при использовании ИК-Фурье спектроскопии (ИКФС). В настоящее время данные методы широко используются при изучении основных компонентов древесного сырья (гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина).

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Химический состав коры хвойных пород Сибири

Корой называют комплекс тканей, расположенных снаружи от древесины и отделенных от неё слоем образовательной ткани – камбием. Относительный объем коры в стволе (без сучьев) лиственницы составляет 22–25 %, сосны 10–16 %, (Анучин, 2004).

В коре различают две части: внутреннюю (живую) – луб или флоэму и наружную, мертвую – корку или ритидом (что являлось объектом нашего исследования), отделенную от луба перидермой. У лиственницы чешуи корки состоят из тонкостенных гипертрофированных паренхимных клеток часто с извилистыми стенками, склереид, единичных кристаллоносных клеток (больше всего их у *Larix sibirica* L.) и пустых смоловместилищ. Ситовидные клетки и лучи четко не выявляются. Перидерма шириной 0.4–0.7 мм. Феллодерма состоит из 2–6 слоев крупных прозрачных тонкостенных клеток; клетки-феллоиды, составляющие каменистую пробку, расположены 7–8-рядными слоями. У *L. sibirica* во внутренних слоях пробки, примыкающих к феллодерме, встречаются немногочисленные кристаллоносные клетки (Лотова, 1987).

У сосны корка чешуйчатая. Её ситовидные элементы полностью облитерированы, чешуи корки имеют более или менее однородное строение и состоят из рыхлой паренхимной ткани, клетки которой сходны с клетками дилатационной зоны луба или крупнее их. У *Pinus sylvestris* L. в чешуях корки заметны тонкие тяжи деформированных элементов, разделяющие участки очень крупных тонкостенных паренхимных клеток. В корке *P. sylvestris* нередко можно видеть лучи и смоловместилища, встречаются немногочисленные кристаллоносные клетки. Число рядов обычной, губчатой и особенно каменистой пробки у сосны сильно варьирует. У сосны обыкновенной хорошо развита каменистая пробка, состоящая из 8–15 рядов, уплощенных клеток-феллоидов с

толстыми одревесневшими слоистыми стенками, пересеченными узкими поровыми каналами (Лотова, 1987).

В таблице 3.1 представлен химический состав коры сосны обыкновенной и лиственницы сибирской, проведенного по методикам (Оболенская и др., 1991).

Таблица 3.1 – Химический состав коры сосны обыкновенной (КС) и лиственницы сибирской (КЛ)

Компоненты	КС	КЛ
Экстрактивные вещества:		
- экстрагируемые спирто-толуольной смесью;	7.73 ± 0.20	7.63 ± 0.18
- экстрагируемые этанолом;	3.16 ± 0.14	2.86 ± 0.15
- экстрагируемые горячей водой.	4.76 ± 0.17	6.04 ± 0.10
Вещества, экстрагируемые горячей водой (исходный образец)	7.60 ± 0.14	9.44 ± 0.17
Лигнин (после обработки коры щелочью, 1 %)	23.10 ± 0.18	24.92 ± 0.19
Целлюлоза (после обработки коры спирто-толуольной смесью)	23.45 ± 0.21	26.00 ± 0.17
Целлюлоза в исходном образце	23.75 ± 0.13	25.72 ± 0.20

Химический анализ показал, что основными компонентами коры являются гемицеллюлозы, целлюлоза, лигнин и широкий спектр экстрактивных веществ, содержание и разнообразие которых, как правило, выше, чем в древесине и зависит от древесной породы.

Кора хвойных содержит комплекс экстрагируемых веществ, обладающих высокой биологической активностью. Различие в содержании основных компонентов менее существенно.

Содержание экстрактивных веществ в коре достигает 20–40 % от массы коры (Химия древесины, 1967), в состав которых входят алифатические и ароматические углеводороды, полифенолы, жирные кислоты, таниды, стерины, терпеноиды, моносахариды, пектиновые вещества и др., которые извлекаются путем экстракции водой и/или органическими растворителями. Особого внимания заслуживают фенольные и липидные (смолистые) компоненты. Первая группа

веществ извлекается полярными растворителями (этилацетат, метиловый, этиловый спирты, вода), вторая – неполярными (бензол, петролейный эфир, диэтиловый эфир) (Лоскутов и др., 2010).

В коре лиственницы содержится больше водорастворимых веществ, чем в коре сосны, основную часть которых составляют арабиногалактан и дубильные вещества фенольной природы. Высокое содержание дубильных веществ, основными компонентами которых являются танниды, а также наличие у этой фракции вяжущих и антисептических свойств, позволяет получать на ее основе не только дубители, но использовать для создания медицинских препаратов (Рязанова, Тюлькова, 2011).

В составе фенольных экстрактивных веществ коры лиственницы присутствуют представители практически всех классов флавоноидов, начиная от флаванона нарингенина до бифлавоноидов, проантоцианидинов и конденсированных таннинов. Сложный полифенольный комплекс коры условно можно разделить на группы: фенолокислоты и их эфиры, мономерные флавоноиды, спирофлавоноиды, олигомерные и полимерные флавоноидные соединения (Остроухова и др., 2018). Флавоноиды коры лиственницы представлены следующим широким спектром соединений: нарингенин, эриодиктиол, дигидрокемпферол, дигидрокверцетин, кемпферол, кверцетин, кверцетин-3-О-арабинозид, кверцетин-3-О-рамнозид, (-)-эпиафцелехин, (+)-катехин, (-)-эпикатехин, лариксинол, олигофлавоноиды (процианидины), полимерные флавоноиды (конденсированные танины) (Бабкин и др., 2004; Остроухова и др., 2018).

В работе (Pan, Lundgren, 1996) исследован химический состав экстрактивных веществ луба сосны обыкновенной. В лубе были идентифицированы 26 соединений, среди них фенолокислоты, лигнаны, гликозиды стильбенов (резвератролозид и пиностильбенозид), флавоноиды (дигидрокверцетин, (+)-катехин, гликозиды кемпферола, дигидрокверцетина и (+)-катехина), а также димерные и тримерные флавоноиды, состоящие из структурных модулей (+)-катехина и (-)-эпикатехина.

Содержание смолистых веществ в коре хвойных пород составляет 3.5–10 % (Никишена, 2001; Левданский, 2003). Они представлены смоляными, жирными 22–32 % и нейтральными соединениями 66–78 %: алканы 22–25 %, терпеновые углеводороды 6–8 %, сложные эфиры 9–2 %, жирные спирты и стеринны 19–27 % (Григорюк, 2000).

3.2 Гигроскопические свойства коры лиственницы и сосны

На рисунке 3.1 показаны зависимости равновесного водосодержания u коры лиственницы и сосны от относительного давления водяного пара h и аппроксимирующая экспериментальные данные функция сорбции воды корой пород хвойных. Из рисунка 3.1 видно, что сорбция паров воды корой лиственницы и сосны в диапазоне h от 0.10 до 0.80 почти не зависит от породы.

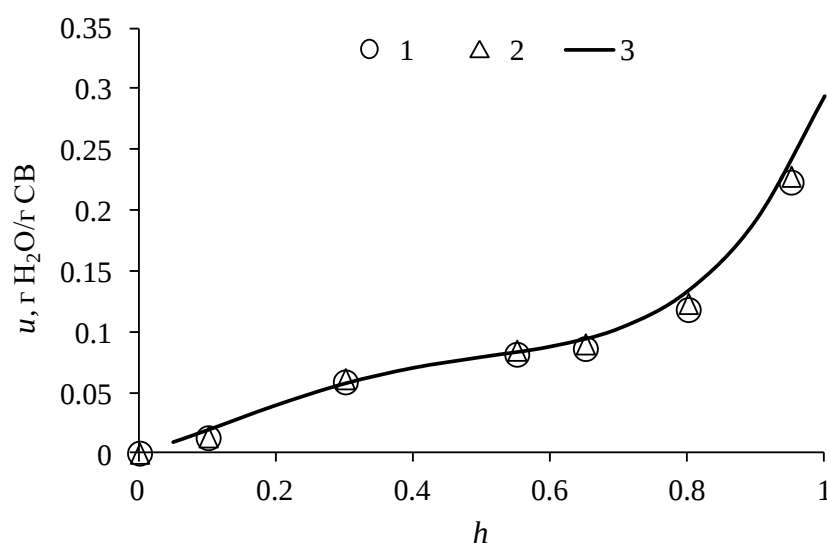


Рисунок 3.1 – Изотермы сорбции воды корой лиственницы (1) и сосны (2) и аппроксимирующая эти данные «обобщенная» изотерма сорбции (3)

Примечание – Для всех исследованных образцов функции $u = f(h)$ относятся ко II типу по классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга и Э. Теллера – БДДТ (Грег, Синг, 1984). Изменение стандартного отклонения при определении водосодержания по всем значениям h и всем древесным породам составило от $1.0 \cdot 10^{-3}$ до $5.8 \cdot 10^{-3}$ г H₂O·(г СВ)⁻¹.

Используемый ранее ряд моделей сорбции для анализа гигроскопических свойств древесины основных лесообразующих пород Сибири и девяти лиственных пород произрастающих на северо-западе Венгрии (Лоскутов, 2019; Лоскутов и др., 2022) пополнен уравнениями Гугенгейма-Андерсена-де Бура (ГАБ) (Goudjinou et al., 2017) и Флори-Хаггинса (ФХ) (Loskutov et al., 2013) (таблица 3.2). Выбор всех моделей обусловлен тем, что предпосылками соответствующих уравнений являются четкие физические представления о взаимодействии сорбата и сорбента (Адамсон, 1979; Loskutov, 2000; Лоскутов, 2004).

Таблица 3.2 – Перечень уравнений (моделей) сорбции, использованных для анализа сорбции воды корой «сибирских» хвойных пород

Название модели	Уравнение
Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)	$h/[u \cdot (1 - h)] = 1/(u_m \cdot C_1) + h \cdot (C_1 - 1)/(u_m \cdot C_1)$
Гугенгейма-Андерсона-де Бура (ГАБ)	$u = \frac{u_m C \cdot K \cdot h}{(1 - K \cdot h) \cdot (1 - K \cdot h + C \cdot K \cdot h)}$
Френкеля-Холси-Хилла (ФХХ)	$\ln(1/h) = b \cdot (u_m/u)^s$
Цимма-Лундберга (ЦЛ)	$c_1 \cdot G_{11} = (1 - \phi_1) \cdot (\partial \ln \phi_1 / \partial \ln h)$
Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ)	$u = u_{max} \cdot \exp [-(\Delta G/E_c)^n]$
Флори-Хаггинса (ФХ)	$\ln(h) = \ln(1 - v) + v + \chi_1 \cdot v^2$
<i>Примечание</i> – u – равновесное водосодержание древесины; u_m – емкость монослоя (Грег, Синг, 1984); C_1 и C – константы, с помощью которых можно оценить среднюю теплоту адсорбции в первом адсорбционном слое (Адамсон, 1979; Goudjinou et al., 2017); K – константа; s – характеризует (в первом приближении) энергию адсорбции; b – константа (Грег, Синг, 1984); ϕ_1 – объемная доля сорбата; $(1 + c_1 \cdot G_{11})$ – среднее число молекул сорбата в кластере (Rawat, Khali, 1998; Davis, Elabd, 2013); u_{max} – максимальное гигроскопическое водосодержание коры (при $h = 0.98$); ΔG – изменение свободной энергии Гиббса; E_c – характеристическая энергия сорбции; n – ранг уравнения ТОЗМ (Loskutov, 2000); χ_1 – параметр взаимодействия сорбент-сорбат; v – объемная доля сорбента в сорбционной системе (Loskutov et al., 2013).	

На рисунке 3.2 показаны графические анаморфозы «обобщенной» изотермы сорбции влаги в координатах уравнений таблицы 3.2 ($h \in [0.10, 0.80]$). В таблице 3.3 представлены рассчитанные показатели сорбционной системы (кора)–(водяной пар).

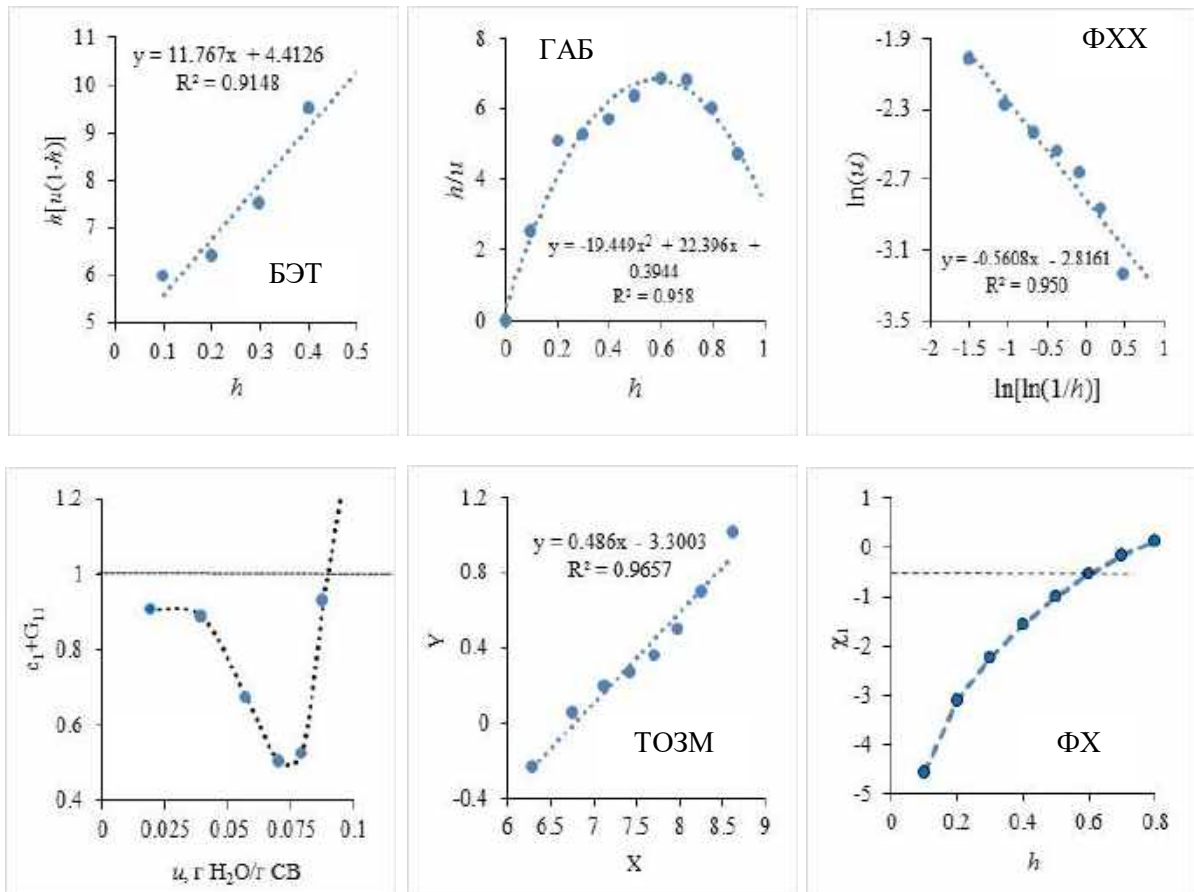


Рисунок 3.2 – Изотермы сорбции паров воды корой хвойных пород в координатах уравнений из таблицы 3.2

Примечание – $X \equiv \ln[R \cdot T \cdot \ln(h^{-1})]$, где $R = 8.31 \text{ Дж} \cdot (\text{К} \cdot \text{моль})^{-1}$, $T = 293 \text{ К}$; $Y = \ln\{-\ln[u \cdot (u_{\max})^{-1}]\}$.

Таблица 3.3 – Показатели сорбционных свойств коры

Параметр, рассчитываемый по изотерме сорбции	Значение
БЭТ: u_m , г H_2O /г СВ	0.062
$S_{y\partial}$, м ² /г	223.3
ГАБ: u_m , г H_2O /г СВ	0.071
$S_{y\partial}$, м ² /г	256.4
ФХХ: фрактальная размерность «сорбционной поверхности»	2.44
ЦЛ: начало образования водного кластера в коре при: h	0.62
u , г H_2O /г СВ	0.088
ТОЗМ: характеристическая энергия сорбции, Дж/моль	972.6
ФХ: зона гидрофильности по параметру χ_1 при $h < 0.60$	$-5.0 < \chi_1 < -0.5$
Примечание – Фрактальная размерность «сорбционной поверхности» рассчитана по методу (Pérez-Alonso et al., 2009).	

В силу своей природы, кора исследованных древесных видов характеризуется одним и тем же набором показателей сорбции водяного пара. Другими словами, дифференцировать принадлежность коры к тому или иному виду дерева по этим показателям (по крайней мере, при $h \leq 0.80$) весьма проблематично. С другой стороны, если говорить об использовании технологий переработки коры, для которых важно знание ее гигроскопичности, то полученные результаты указывают на возможность переработки смешанного сырья – коры лиственницы и сосны.

Прежде, чем перейти к детальному обсуждению гигроскопических свойств коры, отметим следующее.

В отношении ряда моделей сорбции, применяемых для анализа гигроскопичности лигноцеллюлозных материалов, пищевых продуктов, полимеров и др., в литературе имеется справедливая критика, связанная с использованием многопараметрических уравнений эквивалентных математически и дающих разные константы одной и той же сорбционной системы. В частности, это касается так называемых параболических моделей сорбции Гуттенгейма-Андерсона-де Бура, Хейлвуда-Хорробина и Дента (Dent, 1977; Bratasz et al., 2012; Лоскутов и др., 2022).

Более детальное обоснование непригодности параболических моделей сорбции дано в исследовании (Thybring et al., 2021). Авторами этой работы проанализированы предсказательные свойства 12 параболических моделей, на основе независимо измеренных емкости монослоя, дифференциальной энтальпии сорбции и других параметров. Значения этих свойств во всех случаях предсказания моделей были далеки от измеренных величин. Анализ часто используемых моделей сорбции этого типа для оценки гигроскопических свойств целлюлозы, древесины, пищевых продуктов, различных полимерных материалов свидетельствует об их неприменимости для оценки предсказываемых физических величин, характеризующих перечисленные сорбционные системы.

По сравнению с древесиной, величина $u_m(\text{БЭТ})$ коры больше, чем древесины лиственницы и сосны на $9.6 \cdot 10^{-3}$ и $14.2 \cdot 10^{-3}$ г H_2O /г СВ соответственно.

При этом начало образования водных кластеров в коре начинается при меньших значениях h и u по сравнению со «своей» древесиной. (Лоскутов и др., 2019).

Довольно низкое значение характеристической энергии сорбции воды корой (по ТОЗМ) свидетельствует об отсутствии внутренних механических напряжений в ней, более термодинамически равновесной структуре и бóльшей, чем в древесине, доли аморфного вещества клеточных стенок, что согласуется с данными содержания в коре целлюлозы (Ilek et al., 2017). Гидрофильность коры, характеризуемая параметрами Френкеля-Холси-Хилла, Флори-Хаггинса и Цимма-Лундберга (таблица 3.3) в целом ниже, чем древесины.

Анализ изотерм сорбции паров воды корой лиственницы сибирской и сосны обыкновенной показал, что ее гигроскопичность, практически не зависит от породы при относительной влажности внешней среды h менее 0.80. Отсутствие внутренних напряжений в коре, на что указывает величина характеристической энергии сорбции (ТОЗМ), позволяет не прибегать к предварительной обработке с целью их снятия для улучшения пропитки при изготовлении плитных композиционных материалов с использованием коры.

3.2.1. Термодесорбция гигроскопической влаги коры лиственницы и сосны

На рисунке 3.3 представлены ТГ- и ДТГ-кривые термодесорбции воды из коры исследуемых пород древесины, а в таблице 3.4 указаны температуры минимумов $f(t) = d^4(\text{ДТГ})/dt^4$ и соответствующая им потеря влаги при нагреве образцов¹.

Из этих данных видно, что термодесорбция воды из коры лиственницы отстает от испарения влаги коры сосны во всем температурном интервале записи ТГ-кривой. Графики функции $f(t)=d^4(\text{ДТГ})/dt^4$ исследованных образцов свидетельствуют о «фракционировании» связанной воды по энергии связи с веществом коры и параметрам диффузии. При этом первая фракция (с

¹ Подробное обсуждение о дифференцировании ДТГ-контура см. ниже

наименьшей энергией связи) десорбируется из обоих видов коры в одном и том же температурном диапазоне с минимумом $f(t)=d^4(\text{ДТГ})/dt^4$ при 46 °С. Третья «фракция» зафиксирована только для коры лиственницы с минимумом $f(t)=d^4(\text{ДТГ})/dt^4$ при 95 °С.

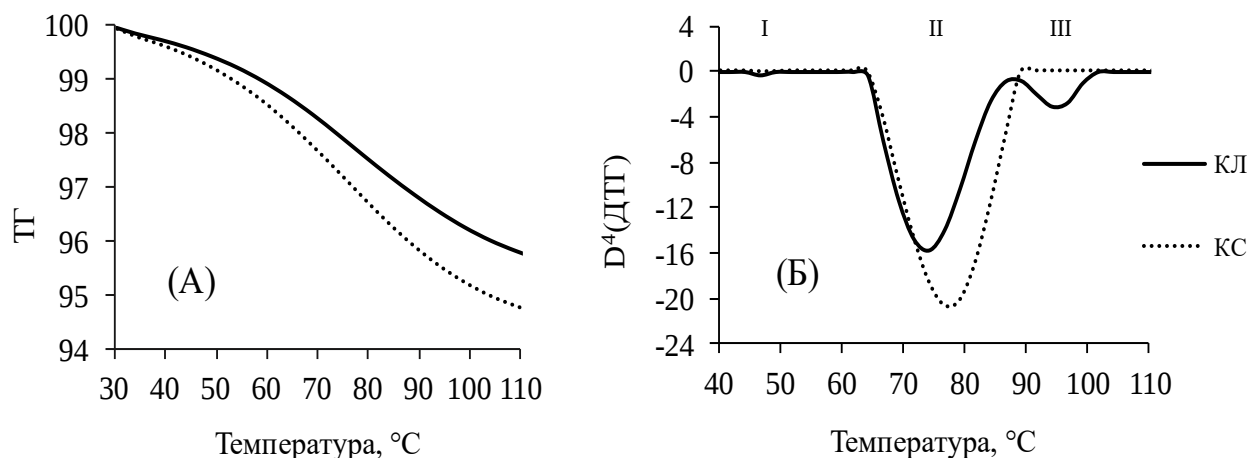


Рисунок 3.3 – Зависимости потери влаги корой от температуры при скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹ в атмосфере воздуха (А) и функция $f(t) = d^4(\text{ДТГ})/dt^4$,
I–III – «фракции» десорбирующейся воды (Б)

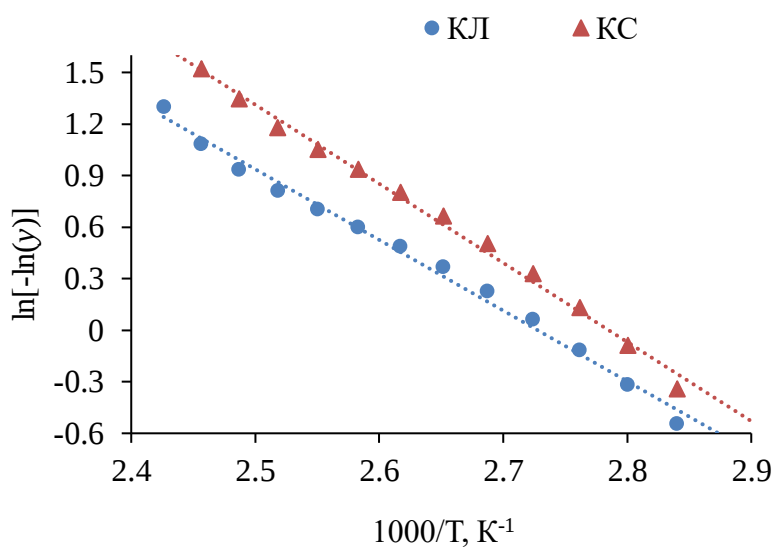
Таблица 3.4 – Температура минимумов $D^4(\text{ДТГ})$ и соответствующие значения потери массы

Образец /Температура, °С	Потеря массы, %					
	46	69	74	78	95	97
Кора лиственницы	0.44	1.66	—	—	3.45	—
Кора сосны	0.77	—	2.71	—	—	4.65

Кинетической характеристикой неизотермической сушки является кажущаяся энергия активации термодесорбции влаги (рисунок 3.4). Расчет E_a осуществлен по уравнению Бройдо (см. выше).

На рисунке 3.5 представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии термодесорбции влаги из коры. Параметры этого процесса для индивидуальных образцов приведены в таблице 3.5, из которой следует, что

связанная влага в коре лиственницы и сосны характеризуется близкими величинами термодинамических параметров.



кора лиственницы: $y = -4.4415x + 12.062$, $R^2 = 0.987$; $E_a = 36.91$ кДж/моль;

кора сосны: $y = -4.9802x + 13.795$, $R^2 = 0.989$; $E_a = 41.39$ кДж/моль

Рисунок 3.4 – Зависимость потери влаги образцами коры при нагреве в атмосфере воздуха со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в координатах уравнения Бройдо

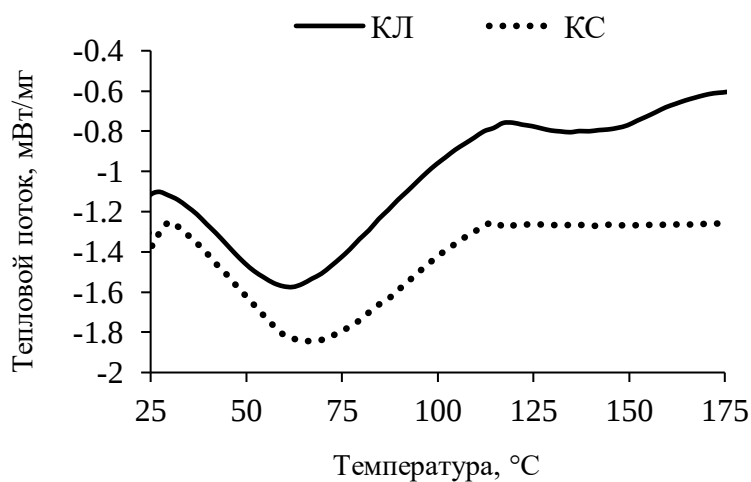


Рисунок 3.5 – ДСК-кривые неизотермической сушки коры лиственницы и сосны в воздушной атмосфере со скоростью нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Таблица 3.5 – Параметры неізотермической сушки коры, найденные в экспериментах ДСК

Образец	ДСК _{min} , мВт/мг	t_{min} , °C	$\Delta H_{исп(1)}$ Дж/г	$\Delta H_{исп(2)}$ кДж/моль
Кора лиственницы	– 1.577	61	151.34	38.1
Кора сосны	– 1.847	66	160.51	38.0
<i>Примечание</i> – ДСК_{min} – минимальный тепловой поток, мВт/мг образца; t_{min} – температура минимума эндотермы испарения влаги; $\Delta H_{исп(1)}$ – тепловой эффект испарения влаги, отнесенный к единице массы влажного образца до начала нагревания, Дж/г образца; $\Delta H_{исп(2)}$ – тепловой эффект испарения влаги, кДж/моль H₂O. Отметим высокую корреляцию температуры основного пика $f(t)=d^4(ДТГ)/dt^4$, (рисунок 3.3 (Б); таблица 3.4) и t_{min} (ДСК): $y=1.5328x-45.582$, $R^2=0.949$, что свидетельствует об эффективности использования четвертой производной контура ДТГ по температуре.				

Низкая теплота термодесорбции влаги и фракционность ее испарения свидетельствуют об одновременном улетучивании при нагреве коры до 110–120 °C не только воды, но и низкомолекулярных органических веществ, с одной стороны, и указывает на сравнительно небольшие затраты энергии на сушку коры при промышленном использовании, например в производстве пеллет из коры хвойных пород Сибири – с другой.

3.3 Экстракция коры хвойных водно-моноэтаноламиновой смесью

Сравнение физико-химических свойств коры лиственницы и сосны по содержанию экстрагируемых веществ представляет интерес как с точки зрения их использования и дальнейшего применения одубины, так и с целью дифференциации сырья.

Извлечение из коры экстрактивных веществ существенно влияет на изменение ее пористости, что определяет возможности использования одубины как поглотителя «технологических» проливов, таких как эмульсии, применяемые при обработке металлов, жидких углеводородов и нефти (Семенович и др., 2008).

Первостепенное значение при постановке задачи экстракционной переработки коры имеет выбор типа экстрагента, обеспечивающего высокую степень извлечения целевых компонентов.

Основные требования, предъявляемые к растворителю, заключаются в следующем. Экстрагент должен обладать высокой экстрагирующей способностью, быть химически индифферентным по отношению к целевым компонентам, стабильным к температурным и химическим воздействиям при условиях проведения экстракции. Важным условием использования данного растворителя в производстве являются его малотоксичность, регенерируемость, пониженная взрыво- и пожароопасность, недефицитность, приемлемая цена. В контексте этих требований в качестве добавок к основному экстрагенту (воде) интересен моноэтаноламин (МЭА). Ранее был предложен новый способ экстрагирования коры лиственницы (Лоскутов и др., 1997), заключающийся в использовании органического растворителя-амфолита в качестве добавки к основному экстрагенту – воде (Инновационные продукты..., 2016).

Выбор МЭА в качестве добавки к воде как основному компоненту экстрагирующей смеси обусловлен следующими причинами. Во-первых, это типичный амфолит, следовательно, его присутствие в экстрагенте будет способствовать переходу в жидкую фазу веществ различной природы и, тем самым, обогащению состава экстрактов. Во-вторых, являясь антиоксидантом и слабым деструктурирующим агентом для лигнина (Московцев, Чупка, 1981), МЭА способен предотвращать окислительные процессы, а также ингибировать конденсацию полифенольных соединений (которые являются преобладающими компонентами экстрактивных веществ коры) и обеспечивать сохранность углеводного комплекса (Чуйко и др., 1974). В-третьих, при использовании моноэтаноламина может быть повышена скорость и полнота извлечения экстрактивных веществ, поскольку данный растворитель является хорошим агентом набухания для растительного сырья (Пермякова, Петрунина, 2016).

Установлено влияние концентрации моноэтаноламина в воде на выход и групповой состав экстрактивных веществ коры лиственницы. Показано, что предлагаемый способ получения экстрактивных веществ лиственницы обеспечивает существенно более высокий выход целевого продукта с повышенной долей соединений фенольной природы, чем традиционные методы

экстракции данного сырья горячей водой, водно-спиртовым раствором щелочи (Левин и др., 1980) и нетрадиционные, например, дробная экстракция коры после ее активации по методу неизобарного парокрекинга различными по полярности растворителями (Левданский и др., 1980). Так, в частности, при изменении концентрации МЭА от 1 до 5 % выход экстрактивных веществ коры лиственницы возрастал от 30.5 до 51 % (к массе абс. сух. сырья); при этом массовая доля фенольных соединений (простые и полифенольные вещества) увеличивалась от 7 до 50 % (к массе абс. сух. экстракта). Следует отметить также, что проэкстрагирования кора (одубина) содержит до 39 % целлюлозы и, следовательно, может быть направлена в дальнейшем на делигнификацию.

Кора лиственницы сибирской и сосны обыкновенной была проэкстрагирована горячей водой с добавлением МЭА – 1.0; 2.5; 5.0 %. Полученные экстракты исследованы на выход экстрактивных веществ и групповой состав.

Изучено влияние концентрации МЭА в воде, используемой в качестве основного компонента экстрагента, на выход экстрагируемых веществ (ЭВ) коры лиственницы и сосны. На рисунке 3.6 представлены результаты определения выхода ЭВ в экстрактах в зависимости от концентрации моноэтаноламина, добавленного к воде.

Из полученных результатов следует, что использование МЭА в качестве добавки к основному экстрагенту (воде) в количестве от 1.0 до 5.0 % позволяет извлекать из коры хвойных от 16 до 69 % низкомолекулярных веществ, в то время как в других вариантах извлечения ЭВ максимальный выход составлял около 30 % при суммарной концентрации органических растворителей в экстрагенте 12.3 %.

Изменением концентрации МЭА в воде достигается существенно неодинаковый выход экстрагируемых веществ. Это, в свою очередь, означает возможность «регулировать» суммарную емкость компартментов коры, где локализуются экстрагируемые вещества. Другими словами, предлагаемый нами способ экстрагирования коры позволяет получать одубину с «заданной»

пористостью. Кроме того, состав экстрактов коры лиственницы и сосны, является перспективным для дальнейшей переработки в новые продукты.

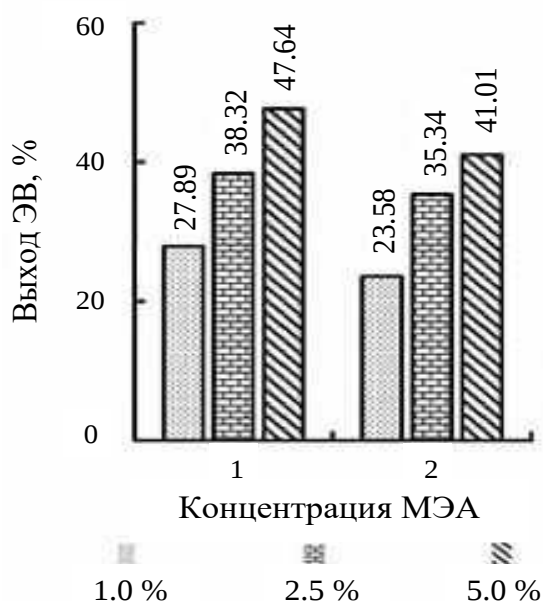


Рисунок 3.6 – Зависимость выхода экстрактивных веществ от концентрации МЭА при экстрагировании коры лиственницы (1) и сосны (2) водным моноэтаноламином

Экстрагирование коры хвойных с использованием МЭА обеспечивает более высокий выход конечного продукта с повышенным содержанием фенольных веществ. В работе (Сенашова и др., 2019) изучены антимикробные свойства экстрактивных веществ коры лиственницы сибирской *Larix sibirica* L., сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. и пихты сибирской *Abies sibirica* L., полученных с использованием МЭА. Отмечено, что наибольшим бактериостатическим эффектом обладал экстракт из коры сосны, а наименьшим – из коры пихты. Полученные данные указывают на перспективность исследований в данном направлении по разработке обеззараживающих препаратов на основе экстрактов коры хвойных.

При сравнении группового состава экстрактов коры сосны и лиственницы выявляются существенные различия массовой доли катехинов и лейкоантоцианов, а также конденсированных фенольных веществ. Установлено,

что при увеличении концентрации органической добавки в экстракте происходит количественное перераспределение основных групп извлекаемых из коры веществ. Основная тенденция заключается в возрастании массовой доли фенольных соединений в экстрактах. В частности, в экстракте коры лиственницы массовая доля конденсированных фенольных веществ возрастает более чем в 20 раз при увеличении концентрации МЭА в экстрагенте от 1 до 5 %.

Экстракты имеют достаточно сложный химический состав. Ранее в лаборатории физико-химической биологии древесных растений ИЛ СО РАН был определен групповой состав полученных экстрактов путем последовательной обработки гексаном, диэтиловым эфиром, этанолом, этилацетатом, ацетоном и водой (Пермякова и др., 2008). Установлено, что из коры изученных видов извлекается три основные группы соединений: растворимых в ацетоне 27–39 % и воде 31–38 %, а также группа полиоз 15–17 % (Лоскутов и др., 2010).

Вещества, растворимые в воде, можно подразделить на высоко- (полисахариды, пектиновые вещества, камеди, белки и др.) и низкомолекулярные (танины, красители, циклические спирты, моносахариды, гликозиды, водорастворимые соли и др.) соединения (Химия..., 2010). Ацетон обладает избирательным действием по отношению к конденсированным фенольным соединениям, полиглюкозидам флавоноидов и олигомерным лейкоантоцианам (Долгодворова и др., 1973).

3.4 Компонентный состав летучих соединений коры лиственницы и сосны

Большое значение при использовании измельченных необработанных лигноцеллюлозных материалов, включая кору хвойных, как утеплителя, материала для подсыпки в приствольные круги городских посадок, как мульчирующего субстрата и т.п. имеет химический (компонентный) состав эмиссии летучих соединений, которые, как правило обладают заметной биологической активностью.

В отношении коры лиственницы и сосны таких данных обнаружить в литературе нам не удалось. Поэтому были проведены соответствующие исследования по технологии Headspace (парофазный пробоотбор) с использованием аналитической хромато-масс-спектрометрической системы «Agilent» (США).

На рисунке 3.7 и таблице 3.6 представлены результаты анализа образцов КЛ и КС. Хроматограммы образцов приведены в приложении А (рисунки А.1–А.2).

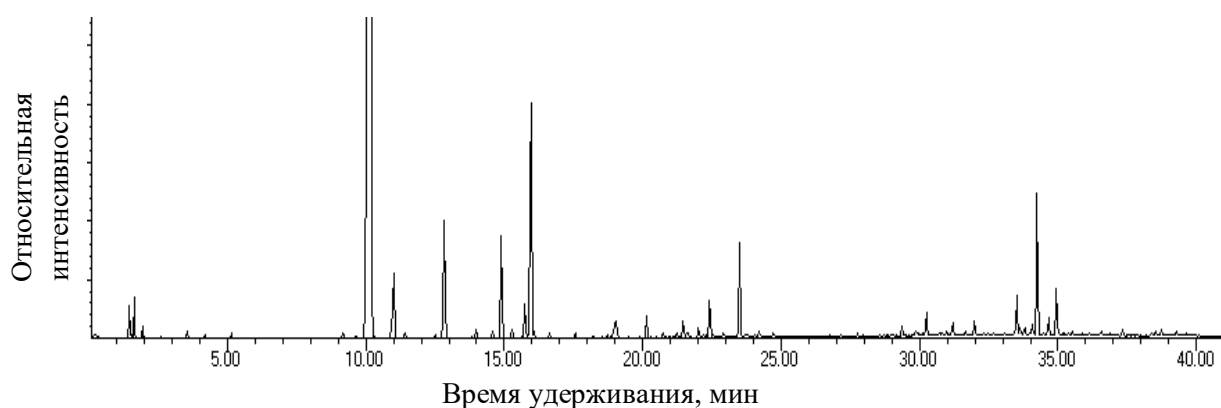


Рисунок 3.7 – Хроматограмма летучих веществ (на примере КС) – парофазный пробоотбор

Таблица 3.6 – Состав летучих соединений коры лиственницы и сосны

Наименование соединения, формула	КЛ		КС	
	ВУ, мин	А, %	ВУ, мин	А, %
1	2	3	4	5
Монотерпены				
α -Туйен, $C_{10}H_{16}$	9.64	0.40	9.65	0.08
α -Пинен, $C_{10}H_{16}$	10.04	34.00	10.09	59.55
Камфен, $C_{10}H_{16}$	11.01	1.28	11.01	2.63
Бицикло[3.1.0]гекс-2-ен, 4-метилен-1(1-метилэтил), $C_{10}H_{14}$	11.43	0.27	11.43	0.19
1,3,5-Циклогептатриен, 3,7,7-триметил, $C_{10}H_{14}$	12.51	0.66	12.51	0.10
β -Пинен, $C_{10}H_{16}$	12.83	7.33	12.83	4.00
2,6-Диметил-1,3,5,7-октатетраен, Е,Е-, $C_{10}H_{14}$	—	—	13.84	0.06

Продолжение таблицы 3.6

1	2	3	4	5
β -Мирцен, $C_{10}H_{16}$	13.99	0.24	14.00	0.27
α -Фелландрен, $C_{10}H_{16}$	14.59	0.34	14.60	0.31
δ -3-Карен, $C_{10}H_{16}$	14.90	18.32	14.90	3.10
α -Терпинен, $C_{10}H_{16}$	15.29	0.49	15.29	0.28
о-Цимен, $C_{10}H_{14}$	15.75	1.25	15.75	1.03
Лимонен, $C_{10}H_{16}$	15.95	1.92	15.95	7.72
α -транс-Оцимен, $C_{10}H_{16}$	—	—	16.66	0.14
τ -Терпинен, $C_{10}H_{16}$	17.58	0.50	17.58	0.13
о-Изопропенил толуол, $C_{10}H_{12}$	18.75	0.57	18.75	0.10
Терпинолен, $C_{10}H_{16}$	—	—	19.02	0.49
Бензол, 1-метил-4-(1-метилэтенил)-, $C_{10}H_{12}$	19.07	1.28	19.06	0.39
Сесквитерпены				
α -Кубебен, $C_{15}H_{24}$	29.36	0.19	—	—
Циклосативен, $C_{15}H_{24}$	—	—	29.65	0.08
Копаен, $C_{15}H_{24}$	—	—	29.92	0.08
Иланген, $C_{15}H_{24}$	—	—	30.10	0.06
Юнипен, $C_{15}H_{24}$	—	—	30.98	0.11
Юнипен, $C_{15}H_{24}$	31.20	0.48	—	—
Кариофиллен, $C_{15}H_{24}$	31.68	0.29	—	—
Аристолен, $C_{15}H_{24}$	—	—	32.45	0.04
α -Кариофиллен, $C_{15}H_{24}$	32.76	0.24	—	—
Бициклогермакрен, $C_{15}H_{24}$	—	—	33.64	0.25
α -Мууролен, $C_{15}H_{24}$	—	—	33.80	0.20
β -Кадинен, $C_{15}H_{24}$	—	—	34.66	0.45
Кадина-4,9-диен, $C_{15}H_{24}$	—	—	34.95	1.20
α -Калакорен, $C_{15}H_{20}$	—	—	35.21	0.07
Кислородсодержащие				
Эвкалиптол, $C_{10}H_{18}O$	—	—	16.07	0.17
Фенхол, $C_{10}H_{18}O$	20.15	0.18	20.15	0.58
α -Камфоленал, $C_{10}H_{16}O$	—	—	20.75	0.09
транс-Пинокарвеол, $C_{10}H_{16}O$	21.24	0.25	21.24	0.14
Камфора, $C_{10}H_{16}O$	21.48	0.20	21.48	0.43
β -Терпинеол, $C_{10}H_{18}O$	—	—	21.59	0.12
Изоборнеол, $C_{10}H_{18}O$	—	—	22.03	0.25
Пинокамфон, $C_{10}H_{16}O$	—	—	22.20	0.08
Бицикло[2.2.1]гептан-3-он, 6,6-диметил-2-метилен, $C_{10}H_{14}O$	—	—	22.29	0.05
Борнеол, $C_{10}H_{18}O$	22.43	0.35	22.43	0.98

Окончание таблицы 3.6

1	2	3	4	5
α -Терпинеол, $C_{10}H_{18}O$	23.50	0.66	—	—
p-Мента-1,5-диен-8-ол, $C_{10}H_{16}O$	—	—	22.53	0.10
4-Терпинеол, $C_{10}H_{18}O$	—	—	22.93	0.12
Миртена, $C_{10}H_{14}O$	23.69	0.23	23.50	2.39
Вербенон, $C_{10}H_{14}O$	24.22	0.63	—	—
Метилловый эфир тимола, $C_{11}H_{16}O$	25.28	0.72	—	—
Терпингидрат, $C_{10}H_{20}O_2$	—	—	27.15	0.04
цис-Миртанол, $C_{10}H_{18}O$	26.15	0.26	—	—
Борнилацетат, $C_{12}H_{20}O_2$	27.15	0.48	—	—
Терпин, $C_{10}H_{20}O_2$	—	—	27.77	0.08
δ -Кадиол, $C_{15}H_{26}O$	—	—	38.40	0.14
Кадалин, $C_{15}H_{18}$	—	—	38.52	0.12
Дегидроабиетил, $C_{20}H_{28}O$	50.80	0.28	—	—
Дитерпены				
Тунберген Цембрен, $C_{20}H_{32}$	45.95	6.27	—	—
Фенантрин, 7-этенил-1,2,3,4,4а,4b,5,6,7,8,10,10 а-додекагидро-4а,7-диметил-1-метил-ен-, [4AS-(4аа,4аа,7а,10аа)]-, $C_{19}H_{28}$	46.10	0.25	—	—
Биформен, $C_{20}H_{32}$	48.59	0.24	—	—
<i>Примечание – ВУ – время удерживания, А – % от общего содержания.</i>				

Как видно из этой таблицы, различие в составе летучих веществ КЛ и КС проявляется в качественном и количественном отношении. В коре сосны, например, на долю пиненовой фракции приходится более 60 % от общего содержания летучих веществ, а в лиственнице их доля чуть больше 40 %. Кроме того, в составе летучих веществ лиственницы присутствуют дитерпены, которые отсутствуют в составе сосны. Легколетучие соединения КЛ и КС существенно различаются по составу сесквитерпенов и кислородсодержащих веществ.

В составе соснового и лиственничного эфирного масла обнаружено большое количество α -пинена и δ -3-карена, высокие концентрации которых в воздухе приводит к дерматитам и аллергии. Легколетучую монотерпеновую фракцию, обедненную δ -3-кареном и сесквитерпеноидами, используют для санации и оздоровления воздушной среды бытовых и служебных помещений. Содержащиеся в коре эфирные масла всех хвойных пород используют в качестве

доступных и недорогих средств для фитоаэрации помещений. Также доказано, что сосновое масло обладает отхаркивающим действием, активизирует движение мерцательного эпителия и стимулирует секреторную функцию бронхиальных желез (Степень, 1999; Рогов, 2000).

3.5 Термический анализ древесного сырья

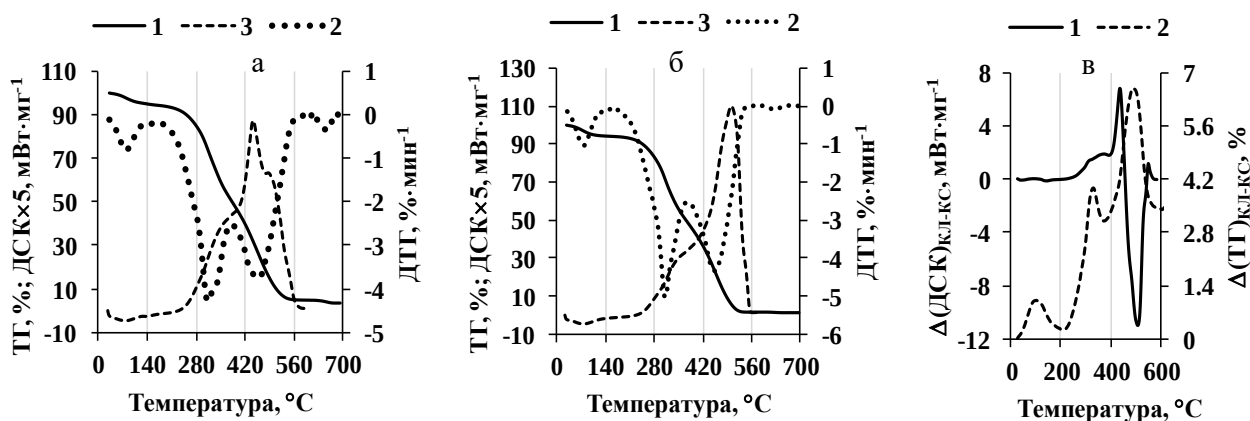
Методы термического анализа позволяют оценить влияние той или иной обработки древесного сырья на его физико-химические показатели по убыли массы на отдельных стадиях термической деструкции, температурным интервалам индивидуальных стадий, скорости термического разложения и величине тепловых эффектов в исследуемом температурном диапазоне. Кинетический анализ термогравиметрических данных позволяет четко дифференцировать исследуемые образцы по характеру изменения энергии активации в зависимости от степени термодеструкции для последующей разработки способов финальной утилизации коры.

Отмеченные характеристики зависят от химического состава растительного материала и взаимодействия компонентов. Содержанием гемицеллюлоз, целлюлозы, лигнина и экстрактивных веществ определяется вид ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривых анализируемых образцов и, как следствие, величины кинетических параметров термодеструкции.

3.5.1 Результаты термогравиметрического анализа коры лиственницы сибирской и сосны обыкновенной

В приложении Б–Д приведены результаты термогравиметрического анализа образцов коры (рисунки Б.1–Б.4, В.1–В.4; таблицы Г.1–Г.4, Д.1–Д.2).

На рисунке 3.8 представлены термограммы КЛ и КС, а в таблицах 3.7–3.9 – результаты обработки экспериментальных термограмм.



На графиках (а) и (б): 1 – ТГ – потеря массы, %; 2 – ДТГ – скорость потери массы, %·мин⁻¹;

3 – тепловой поток (ДСК), мВт/мг. На графике (в): 1 – $\Delta(\text{ДСК})_{\text{КЛ-КС}}$; 2 – $\Delta(\text{ТГ})_{\text{КЛ-КС}}$

Рисунок 3.8 – ТГ/ДТГ и ДСК коры лиственницы (а) и сосны (б)

Таблица 3.7 – Термическое разложение коры в окислительной среде: температурные интервалы и соответствующая им потеря массы

Образец	Температурный интервал, °C <i>Потеря массы, %</i>							ОМ, %
КЛ	<u>29–133</u> 4.87	<u>133–168</u> 0.75	<u>168–335</u> 29.79	<u>335–381</u> 14.03	<u>381–436</u> 15.94	<u>436–578</u> 29.58	<u>578–698</u> 1.38	3.66
КС	<u>29–123</u> 5.51	<u>123–154</u> 0.38	<u>154–373</u> 44.64		<u>373–421</u> 13.18	<u>421–571</u> 34.74	<u>571–698</u> 0.28	1.28

Примечание – В соответствии с методическими рекомендациями [Оболенская и др., 1991] все измерения ТГ/ДТГ и ДСК проведены с использованием «усредненных» образцов. Статистический анализ определяемых величин в пяти аналитических повторностях выполнен для «реперного» образца древесины лиственницы. Стандартное отклонение потери массы на разных стадиях термодеструкции изменялось от 0.21 до 1.07 %, температуры максимумов ДТГ – от 0.36 до 0.84 °C; ДТГ_{max} – от 0.08 до 0.68 °C·мин⁻¹ (P=0.05). ОМ – остаточная масса представляет собой зольные вещества и недоокисленный уголь.

Таблица 3.8 – Показатели скорости термодеструкции коры: температура максимумов и соответствующие ей величины ДТГ при нагревании образца со скоростью 10 °C·мин⁻¹ в окислительной среде

Образец	t_{max}	ДТГ_{max}	t_{max}	ДТГ_{max}	t_{max}	ДТГ_{max}	t_{max}	ДТГ_{max}
КЛ	77	– 0.81	314	– 4.25	459	– 3.73	656	– 0.36
КС	77	– 1.03	312	– 4.98	455	– 4.33	622	– 0.10

Примечание – t_{max} – температура максимума на кривой ДТГ, °C; ДТГ_{max} – скорость потери массы, %·мин⁻¹.

Таблица 3.9 – Основные параметры коры, полученные в эксперименте по ДСК

Образец	Δt , °C	$t_{\min}$, эндо, °C	$Q_{\text{эндо}}$, Дж·г ⁻¹	Δt , °C	$t_{\max}$ экзо, °C			$Q_{\text{экзо}}$, кДж·г ⁻¹
КЛ	40–128	78	91.4	224–582	389*	442; 482*	540*	15.1
КС	33–131	78	147.2	215–561	319*; 364*	–**	501; 539*	15.9
<i>Примечание</i> – Δt – температурный интервал; инструментальная погрешность определения теплового эффекта ($Q_{\text{эндо/экзо}}$) не превышала 5 %. * Температура в точке перегиба ДСК-кривой. ** Прочерк означает отсутствие максимума на кривой ДСК.								

Результаты измерений свидетельствуют о сходстве (рисунок 3.8 а, б) и различии (рисунок 3.8 в) термических параметров КЛ и КС (таблицы 3.7–3.9). Общим является трех-стадийность процесса потери массы в температурном интервале от 20 до 600 °C и, практически, одинаковые температурные диапазоны стадий, форма ТГ- и ДТГ-кривых.

Заметные различия потери массы (около 50 %) в температурном интервале от 120 до ~170 °C обусловлены, неодинаковым содержанием связанной влаги и легколетучих органических веществ, о чем свидетельствуют результаты ранее проведенных исследований (Petrulina et al., 2021).

В температурном диапазоне 154(168)–335(381) °C происходит преимущественное термическое разложение углеводного комплекса – гемицеллюлоз и целлюлозы, а в интервале 373(381)–421(436) °C подвергается термодеструкции, в основном, лигнин и другие термостабильные компоненты ароматической природы. Параллельно с началом термического разложения коры при температуре выше ~170 °C происходит частичное обугливание исследуемых образцов. Образовавшийся уголь окисляется в температурном интервале 571(578)–698 °C.

Графики разностных зависимостей ТГ от температуры ($\Delta(\text{ТГ})_{\text{КЛ-КС}}=f(t)$, рисунок 3.8 в) наглядно указывают на три основных стадии ($20 < t_1 < 200$; $200 < t_2 < 400$; $400 < t_3 < 600$ °C) термодеструкции коры с постоянным отставанием потери массы корой лиственницы от коры сосны, достигающим максимальной

величины 6.6 % при 509 °С. Последнее обстоятельство свидетельствует о несколько повышенной термоустойчивости коры лиственницы.

Как видно из рисунка 3.8 (а, б), вид ДТГ-контура свидетельствует о неполной разрешенности внутренней структуры, обусловленной перекрытием «соседних» стадий термического разложения. Визуализация деталей внутренней структуры ДТГ-контура может быть достигнута по методу его высших производных.

Отметим, что дифференцирование функции $ДТГ=f(t)$ по температуре приводит к тому, что на четвертой производной положение минимума совпадает с минимумами «компонентов» ДТГ-кривой, суперпозиция которых дает вид регистрируемой прибором зависимости ДТГ от температуры. Производные четвертого порядков позволяют решать задачи, связанные не только с разделением перекрывающихся стадий термического разложения материала в термогравиметрическом опыте на индивидуальные не перекрывающиеся, но и с количественным их изучением, используя зарегистрированные зависимости ТГ от температуры.

Детальное представление о различии по интенсивности и положению «полос фракций» потери массы при термогравиметрии дает сравнение четвертых производных контуров $ДТГ=f(t)$ термического разложения КЛ и КС (рисунок 3.9).

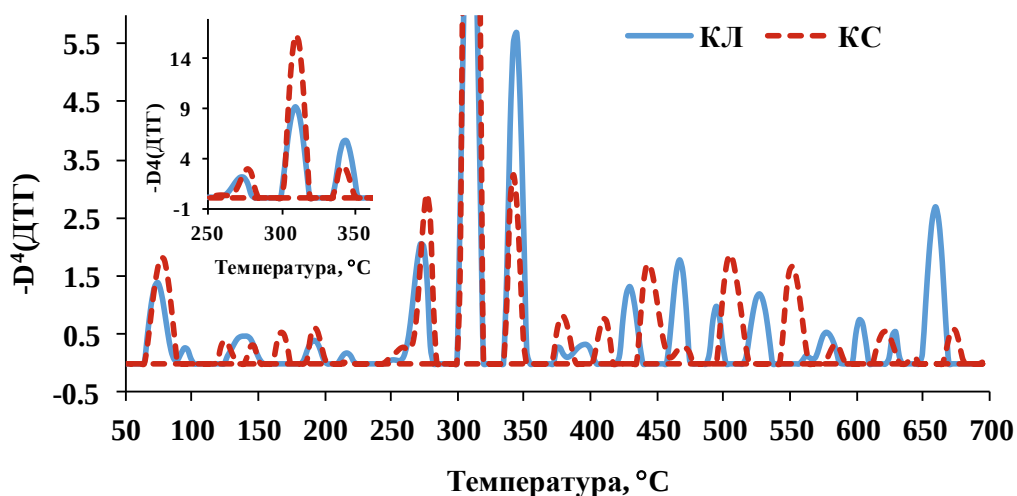


Рисунок 3.9 – Четвертые производные скорости потери массы (ДТГ) по температуре при термодеструкции в окислительной атмосфере (воздух) КЛ и КС

Анализ зависимости энергии активации от степени термической конверсии КЛ и КС (рисунок 3.10) показывает следующее. Термодеструкция экстрактивных веществ, гемицеллюлоз и целлюлозы КЛ и КС в температурном интервале (от 168 до ~ 365 °С) с точки зрения кинетики этого процесса, протекает, практически одинаково, о чем свидетельствует изменение E_a при $0.1 < \alpha < 0.4$ (рисунок 3.10). Существенное различие термодеструкции наблюдается в диапазоне температуры 350–550 °С ($0.4 < \alpha < 0.7$) преимущественного разложения лигнина и других термостабильных компонентов коры, а также окисления образовавшегося угля. Средние значения энергии активации при ($0 < \alpha < 0.9$) термического разложения КЛ и КС составляют 206.69 и 235.29 кДж/моль соответственно.

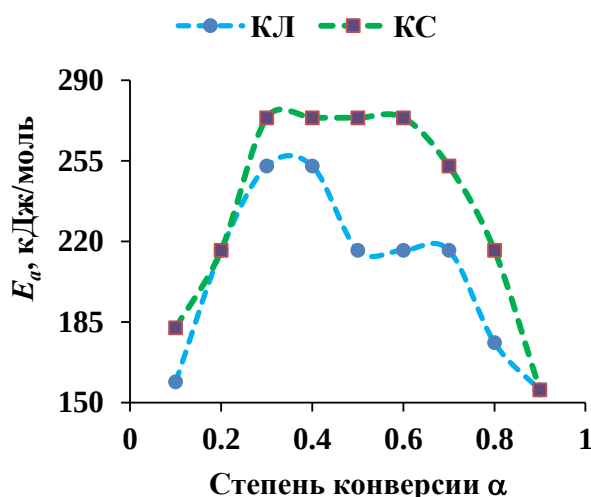


Рисунок 3.10 – Зависимость энергии активации термоокислительной деструкции коры от степени конверсии

Следует отметить важность термодинамических параметров ΔH , ΔG и ΔS для эффективного проектирования и требуемого масштабирования процессов термической обработки и пиролиза лигноцеллюлозных материалов, включая кору, поскольку они предоставляют ценную информацию о теплосодержании, осуществимости процесса, протекании произвольных реакций и т.п. Расчет термодинамических параметров проведен нами на основе зависимости энергии

активации от степени конверсии КЛ и КС, найденной по методу ОФУ (рисунок 3.10) в соответствии с методикой, изложенной в работе (Dave et al., 2021).

На рисунке 3.11 представлены зависимости термодинамических параметров термодеструкции сухого вещества коры от степени конверсии. Из рисунков 3.10 и 3.11 видно, что ΔH и ΔG изменяются симбатно E_a . ΔH отражает теплопередачу между активированным комплексом и реагентами: более высокие значения означают более высокую реакционную способность и более высокую скорость реакции. Характер зависимостей ΔH и E_a от α очень схож: для КЛ и КС при $E_a > \Delta H$ и всех значениях α , разность $(E_a - \Delta H)$ изменяется в пределах 5.61 ± 0.61 кДж/моль.

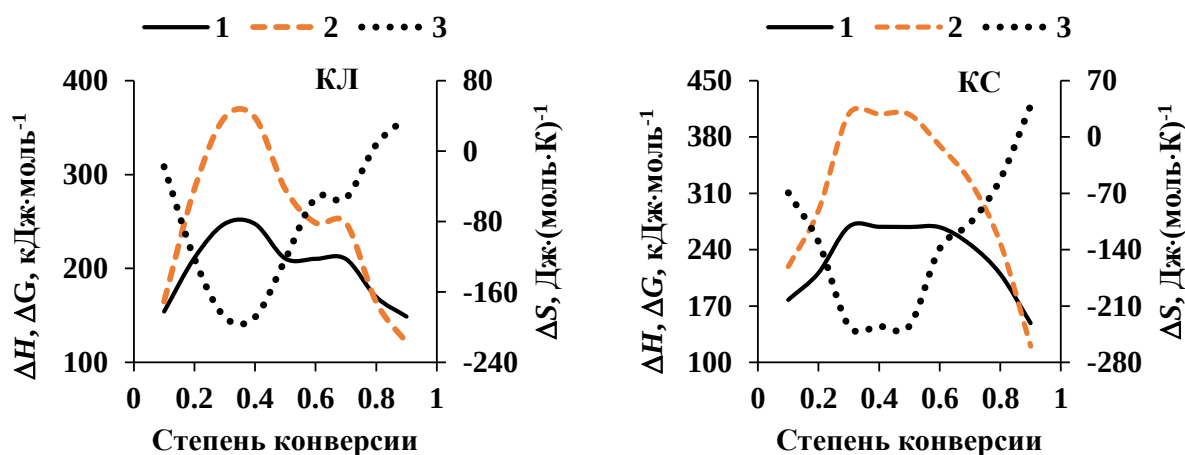


Рисунок 3.11 – Изменение энтальпии (1), свободной энергии Гиббса (2) и энтропии (3) в процессе термического разложения коры лиственницы и сосны

Энергия Гиббса ΔG является мерой самопроизвольности протекания процесса. При $\Delta G > 0$, что наблюдается при термодеструкции коры в неизотермических условиях (рисунок 3.11), протекают непроизвольные реакции в результате прогрессирующего нагрева образцов КЛ и КС.

Изменение энтропии $\Delta S = f(\alpha)$ при $0 < \alpha < 0.8$ принимает отрицательные значения, а при $\alpha > 0.8$ достигает величины $+38.2$ Дж/моль·К для КЛ и $+39.1$ Дж/моль·К для КС. Последнее означает, что при термическом разложении

от ~170 °С, до 470 °С для КЛ и до 490 °С для КС, параллельно улетучиванию продуктов термодеструкции происходит образование упорядоченных конденсированных структур при обугливании.

Термограммы полученные в результате ДСК КЛ и КС при температуре выше 200 °С характеризуются неодинаковыми параметрами: температурой в точках перегиба и максимумов на кривой теплового потока, а также интенсивностью теплового потока на заключительном этапе термоокислительной деструкции коры. Тепловой поток при термическом разложении КС при $t > 443$ °С существенно интенсивнее, чем при разложении КЛ (рисунок 3.8 в). Вместе с тем, интегральные тепловые эффекты термического разложения КЛ и КС довольно близки – 15.1 и 15.9 кДж/г соответственно.

Детальное представление о различии внутреннего содержания контуров теплового потока при ДСК термического разложения коры лиственницы и сосны в окислительной среде дает их четвертая производная (рисунок 3.12) по аналогии с $D^4(\text{ДТГ})$ (см. рисунок 3.9).

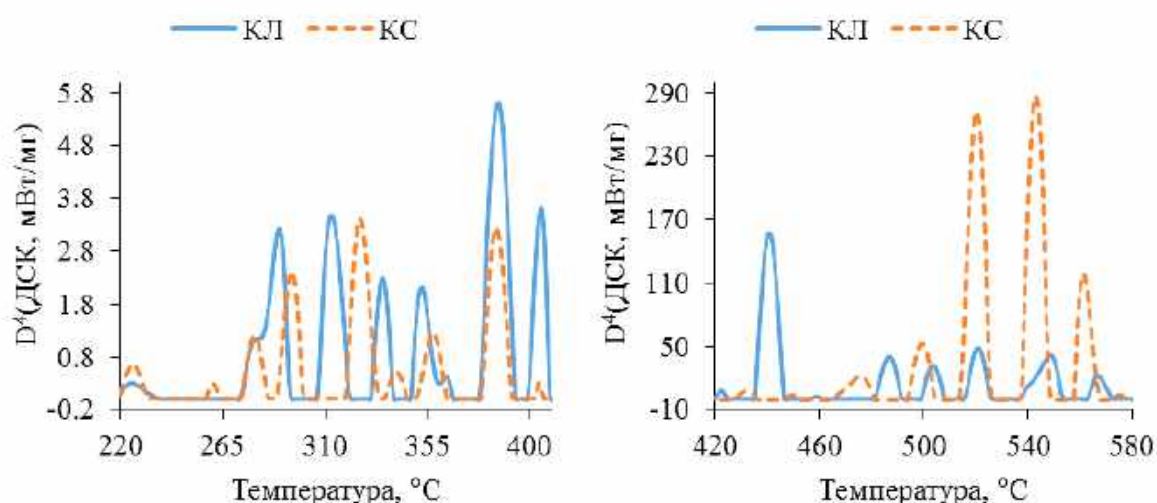


Рисунок 3.12 – Четвертые производные теплового потока по температуре при дифференциальной сканирующей калориметрии КЛ и КС

В работах (Harvey et al., 2012; Santín et al., 2017) на примере термического разложения пирогенного растительного материала предлагается метод сравнения

термодеструкции исследуемых образцов по, так называемой, парциальной теплоте процесса (Q_i) в разных температурных интервалах; по температуре отвечающей 50-процентной потере массы сухого вещества в термогравиметрическом опыте ($T_{50}(ТГ)$) и температуре отвечающей 50 % выделившейся теплоты в опыте ДСК ($T_{50}(ДСК)$), а также с использованием параметра R_{50} , отражающего степень устойчивости горючего материала к термоокислительной деструкции по сравнению с графитом. В таблице 3.10 представлены все упомянутые параметры для КЛ и КС.

Таблица 3.10 – Параметры термической устойчивости коры лиственницы и сосны

Температурный интервал	Q_i , %	Q_i , $\text{кДж}\cdot\text{г}^{-1}$	$T_{50}(\text{ТГ})$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{50}(\text{ДСК})$, $^{\circ}\text{C}$	$R_{50} = T_{50}(\text{ТГ})/T_{50}(\text{графит})$ $T_{50}(\text{графит}) = 823\text{ }^{\circ}\text{C}$
КЛ					
200–280 (Q_1)	1.82	0.274	384.2	436.5	0.467
280–400 (Q_2)	3.23	4.566			
400–600 (Q_3)	67.95	10.263			
КС					
200–280 (Q_1)	1.41	0.224	381.5	465.1	0.464
280–400 (Q_2)	22.98	3.648			
400–600 (Q_3)	75.60	12.000			
<i>Примечание</i> – Температурные интервалы установлены на основе данных термогравиметрии коры (рисунок 3.8 а, б) и не совпадают с используемыми в (Harvey et al., 2012) для пирогенных растительных образцов.					

Из трех классов устойчивости горючего материала в соответствии с работой (Harvey et al., 2012) – А: $R_{50} < 0.50$ слабая термоустойчивость («recalcitrance»); В: $0.5 \leq R_{50} < 0.70$, средняя; С: $R_{50} > 0.70$ – высокая, независимо от выбранных температурных интервалов для Q_i , кора хвойных попадает в класс А. Переход любого материала растительного происхождения из класса А в класс В по принятому в (Harvey et al., 2012) способу определения устойчивости к термоокислительной деструкции невозможен принципиально, так как границе между классами А и В отвечает температура 50-процентного термического разложения натуральных растительных образцов меньше 411 °С.

В данном случае значения параметра R_{50} для КЛ и КС очень близки. Существенно различное распределение Q_i (%) для КЛ и КС обуславливает

соответствующие вклады парциальных теплот Q_i ($\text{кДж}\cdot\text{г}^{-1}$) в интегральный экзотермический эффект термоокислительной деструкции коры (таблица 3.10).

Представленные данные термического анализа коры «сибирских» хвойных пород свидетельствуют о возможности её использования в качестве смешанного насыпного теплоизоляционного материала с улучшенными санитарными свойствами, обусловленными пролонгированной эмиссией биологически активных терпенов, а также в качестве сырья для производства биотоплива (например, пеллет или, композитных с отходами зернопроизводства, топливных брикетов) с приемлемой удельной теплотой сгорания около 20 МДж/кг.

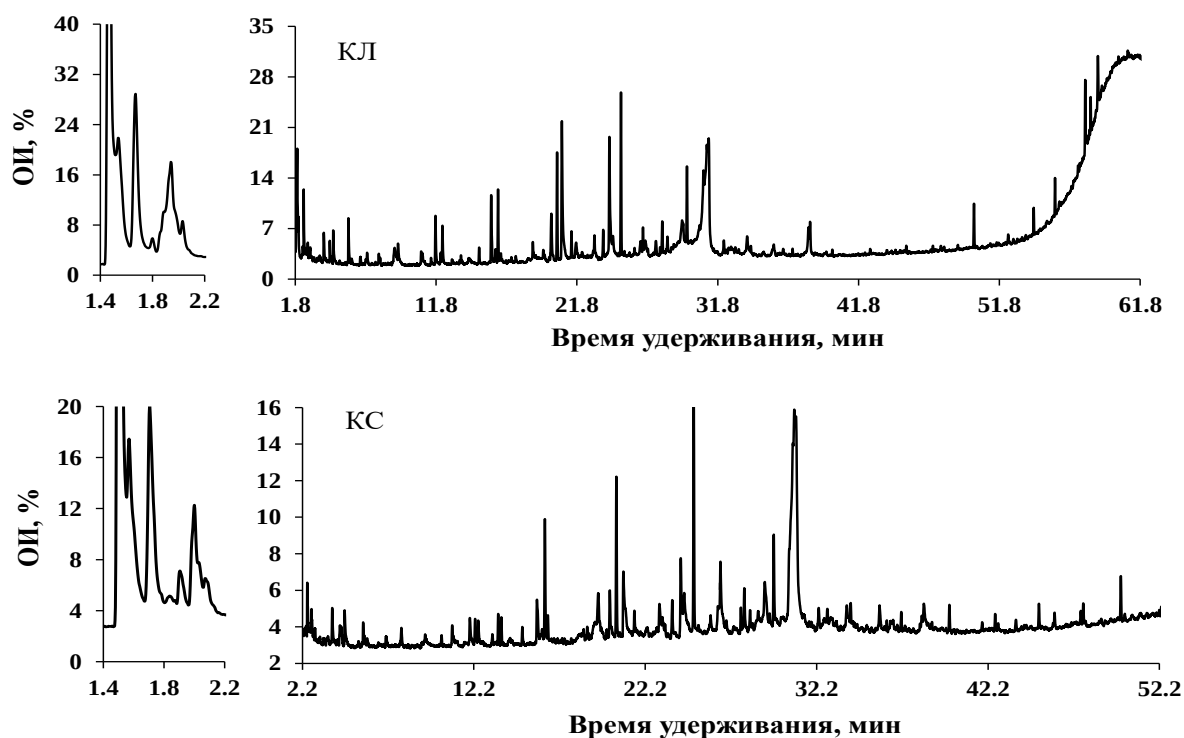
3.6 Компонентный состав продуктов пиролиза коры лиственницы и сосны

Большой практический интерес, по нашему мнению, представляют результаты анализа продуктов флэш пиролиза КЛ и КС как сырья для пиролитической переработки с целью получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. На рисунке 3.13 представлены типичные пирограммы КЛ и КС, а в таблице 3.11 идентифицированные продукты.

Всего в экспериментах по Пи-ГХ/МС коры было идентифицировано по 55 соединений на пирограммах КЛ и КС. Продукты пиролиза – это, в основном, производные углеводного и полифенольного комплексов вещества коры. Как видно из таблицы 3.11, качественно, составы пиролизатов КЛ и КС довольно схожи. Главное различие заключается в их относительном содержании.

Среди установленных соединений в коре лиственницы преобладали глицидол (3.47 %); ацетон (4.59 %); 2,3-бутандион (1.02 %); фуран, 2-метил- (1.07 %); 2-пропанон, 1-гидрокси- (1.33 %); фурфурол (1.13 %); фенол (1.70 %); оксазолидин, 2,2-диэтил-3-метил-фенил (1.00 %); фенил, 2-метил- (1.54 %); р-крезол (2.33 %); фенол, 2-метокси- (1.54 %); креозол (2.66 %); катехол (4.57 %); 5-гидроксиметилфурфурол (1.17 %); 1,2-бензендиол, 4-метил- (4.04 %); 2-метокси-4-винилфенол (3.50); ванилин (1.11 %); β -D-глюкопираноза, 1,6-

ангидро- (2.93 %); транс-изоэвгенол (2.00 %); конифериловый альдегид (1.04 %); (Е)-3,3'-диметокси-4,4'-дигидроксистильбен (1.22 %); γ -ситостерол (1.61 %).



ОИ – относительная интенсивность

Рисунок 3.13 – Типичные пирограммы коры лиственницы и сосны

Таблица 3.11 – Продукты флэш пиролиза коры лиственницы и сосны

Компонент	КЛ		КС		Проис- хождение
	ВУ, мин	A, %	ВУ, мин	A, %	
1	2	3	4	5	6
Глицидол	1.58	3.47	1.60	2.87	
Ацетон	1.73	4.59	1.67	3.21	ПС
2,3-Бутандион	1.98	1.02	1.98	1.54	ПС
Уксусная кислота	2.03	0.73	2.11	0.73	ПС
Фуран, 2-метил-	2.09	1.07	–	–	ПС
2-Пропанон, 1-гидрокси-	2.48	1.33	2.50	0.93	
Гептан, 1-фтор-	–	–	2.69	0.47	ПС
1-Гептен	2.81	0.34	2.75	0.20	
Фуран, 2,5-диметил-	2.91	0.41	–	–	ПС
Пропановая кислота, 2-оксо-, метилвый эфир	–	–	4.43	0.37	

Продолжение таблицы 3.11

1	2	3	4	5	6
2-Пропанон, 1-гидрокси-	3.83	0.70	—	—	
Пропановая кислота, 2-оксо-, метиловый эфир	4.38	0.49	—	—	
1-Гептен, 3-метил-	4.51	0.21	—	—	
Фурфурол	5.64	1.13	5.67	10.66	ПС
4-Циклопентен-1,3-дион	6.70	0.15	5.80	0.17	ПС
2-Фуранметанол	—	—	6.43	0.19	
Стирол	7.73	0.22	7.84	0.08	ПС
1-Нонен	8.00	0.21	8.06	0.21	ПС*
Гексанал, 3-метил-	8.86	0.98	8.88	0.83	
2-Циклопентен-1-он, 2-гидрокси-	9.33	0.63	9.40	0.31	
Камфен	—	—	10.32	0.17	
2-Фуранкарбоновый альдегид, 5-метил-	10.89	0.43	10.84	0.15	ПС
Фенол	11.98	1.70	12.05	0.59	ПС
1-Децен	12.19	0.30	12.36	0.37	Л
2-Циклопентен-1-он, 2-гидрокси-3-метил-	—	—	13.58	0.12	
Оксазолидин, 2,2-диэтил-3-метил-	12.25	1.00	—	—	
о-Цимен	—	—	13.66	0.44	
D-Лимонен	—	—	13.73	0.34	
Фенил, 2-метил-	15.05	1.54	15.11	0.33	Л
p-Крезол	15.90	2.33	15.91	1.19	Л
Фенол, 2-метокси-	16.36	1.54	—	—	Л
1-Ундецен	16.40	0.15	—	—	
Фенол, 2-метокси-	—	—	16.41	2.00	ПС
1-Ундецен	—	—	16.60	0.29	Л*
Мальтол	17.15	0.10	17.15	0.05	Л*
Фенол, 3,5-диметил-	18.76	0.39	—	—	Л
Фенол, 4-этил-	19.60	0.20	—	—	Л
Креозол	20.54	2.66	20.59	2.45	Л
Катехол	20.91	4.57	21.05	5.10	Л
Бензофуран, 2,3-дигидро-	21.60	0.70	21.60	2.56	Л*
5-Гидроксиметилфурфурол	21.75	1.17	21.73	0.59	ПС
1,2-Бензендиол, 3-метил-	23.05	0.81	23.05	0.37	Л*
Фенол, 4-этил-2-метокси-	23.80	0.72	23.86	0.69	Л
1,2-Бензендиол, 4-метил-	24.20	4.04	24.16	3.37	Л*
2-Метокси-4-винилфенол	25.06	3.50	25.10	3.75	Л
Фенол, 4-(2-пропенил)-	25.89	0.12	25.96	0.42	Л

Окончание таблицы 3.11

1	2	3	4	5	6
Эвгенол	26.53	0.77	26.53	0.65	Л
1-Тетрадецен	27.74	0.26	27.75	0.37	
Ванилин	28.01	1.11	28.06	0.70	Л
Транс-изоэвгенол	28.27	0.34	28.36	0.35	Л
β -D-Глюкопираноза, 1,6-ангидро-	29.30	2.93	29.31	1.73	ПС
Транс-изоэвгенол	29.73	2.00	29.66	1.54	Л
Апоцинин	30.84	1.94	30.82	8.79	
β -D-Глюкопираноза, 1,6-ангидро-	30.87	1.75	31.03	20.14	ПС
β -D-Глюкопираноза, 1,6-ангидро-	31.27	13.95	–	–	ПС
2-Пропанон, 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)	32.28	0.56	32.28	0.31	ПС
Цетен	–	–	34.18	0.28	
1-Пропанол,3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1-ацетат	35.85	0.40	35.94	0.56	
1-Гептадецен	37.12	0.20	–	–	
(Е)-4-(3-Гидроксипроп-1-ен-1-ил)-2-метоксифенол	–	–	38.52	0.91	Л
Кониферилловый альдегид	38.24	1.04	38.24	0.65	Л
(Е)-4-(3-Гидроксипроп-1-ен-1-ил)-2-метоксифенил	38.41	0.66	–	–	
1-Нонадецен	42.61	0.19	42.61	0.31	
1-Гептакозанол	54.21	0.78	54.26	0.34	
Гексадекановая кислота, 2-гидрокси-1-(гидроксиметил)этиловый эфир	–	–	56.00	1.35	
(Е)-3,3'-Диметокси-4,4'-дигидроксистильбен	57.88	1.22	57.88	1.08	
γ -Ситостерол	58.71	1.61	58.74	1.31	
Примечание – ВУ – время удерживания, А – относительная площадь пика, прямо пропорциональна массовой доле компонента, ПС – полисахариды, Л – лигнин. Суммарная площадь идентифицированных пиков КЛ – 77.6 %, КС – 89.7 %. Вероятность соответствия с базой данных «NIST» 91 – 99 %. * Предположительное происхождение, требующее дополнительного подтверждения.					

Преобладающими продуктами пиролиза коры сосны являются глицидол (2.87 %); ацетон (3.21 %); 2,3-бутандион (1.54 %); фурфурол (10.66 %); р-крезол (1.19 %); фенол, 2-метокси- (2.00 %); креозол (2.45 %); катехол (5.10 %); бензофуран, 2,3-дигидро- (2.56 %); 1,2-бензендиол, 4-метил- (3.37 %); 2-метокси-4-винилфенол (3.75 %); β -D-глюкопираноза, 1,6-ангидро- (1.73 %); транс-изоэвгенол (1.54 %); апоцинин (8.79 %); гексадекановая кислота, 2-гидрокси-1-

(гидроксиметил)этиловый эфир (1.35 %); (Е)-3,3'-диметокси-4,4'-дигидроксистильбен (1.08 %); γ -ситостерол (1.31 %).

Большое отличие наблюдается в содержании фурфурола, в пиролизате КС его на 9.5 % больше, чем в КЛ. Можно отметить, что в составе продуктов пиролиза КС больше по массовой доле соединений, образующихся в результате термического разложения полифенольного комплекса.

В сравнительно небольших количествах в пиролизатах КЛ и КС присутствуют соединения, используемые в производстве различных товаров. Так, уксусная кислота используется в качестве пищевой добавки, а также является хорошим антимикробным агентом, благодаря ее способности снижать pH. Уксусную кислоту используют для получения ацетона – широко используемого органического растворителя.

Ванилин, очень востребован как ароматизатор пищевых продуктов и компонент парфюмерных композиций. В фармакологии он используется при производстве антигипертензивных препаратов (Chen et al., 2019).

Эвгенол обладает пряным ароматом гвоздики. Он используется в пищевой промышленности, а также в качестве ароматизатора при изготовлении косметики, мыла, табачной продукции и т.д. (Гайле и др., 2000). Обладая бактерицидным действием, эвгенол используется в стоматологии в качестве антисептика и анальгетика (Jadhav et al., 2004).

Фуран, 2-метил- находит применение в фармацевтической промышленности при производстве витамина B₁, хлорохин и прометазин фосфата (Carrasco et al., 2018).

2-метокси-4-винилфенол; фенол, 4-этил-2-метокси- используются в пищевой промышленности в качестве пищевых добавок и ароматизаторов (Chen et al., 2019).

Поскольку в составе пиролизатов значительную долю составляют продукты фенольного характера, то для разделения пиролизной жидкости (ПЖ) предлагается достаточно простая трехстадийная схема фракционирования (Валеева, 2022) с получением основного продукта – комплекса фенольных

производных, – имеющего практическое применение при создании новых композиций фенолформальдегидных смол (Валеева и др., 2021), в производстве жестких пенополиуретанов (Валиуллина и др., 2021) и т.п. (рисунок 3.14).

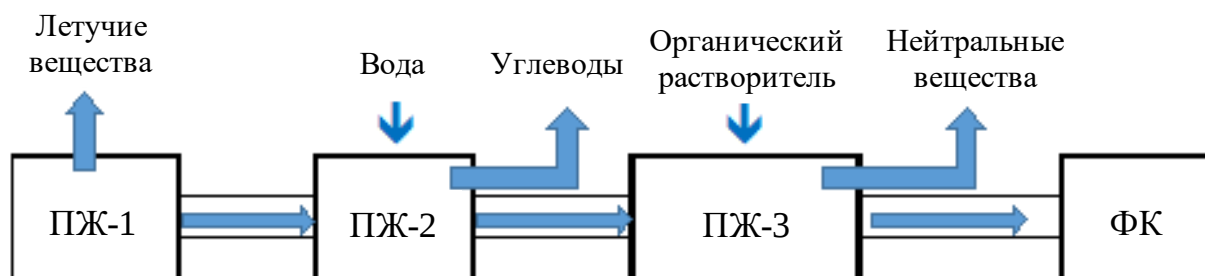


Рисунок 3.14 – Схема фракционирования жидких продуктов быстрого пиролиза (Валеева, 2022), которая может быть применена для фракционирования ПЖ коры сосны и лиственницы

На первом этапе пиролизная жидкость (ПЖ-1) подвергается вакуумной разгонке для удаления уксусной кислоты и летучих терпеноидов. Далее, полученный остаток (ПЖ-2) подвергается последовательно водной экстракции для выделения углеводных компонентов и органическим растворителем для извлечения нейтральных веществ. Неэкстрагируемый остаток представляет собой фенольный комплекс (ФК).

В состав продуктов пиролиза коры лиственницы и сосны входят соединения, которые применяются в производстве фенолформальдегидных смол, пенополиуретанов, синтетической резины, пестицидов; используются как ароматизаторы в парфюмерии и пищевой промышленности; являются прекурсорами для синтеза веществ, применяемых для создания композиций в парфюмерии и фармацевтике и т.п., что указывает на экономическую целесообразность использования коры в качестве сырья для пиролитической переработки с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью.

3.7 Физико-химические свойства коры хвойных пород

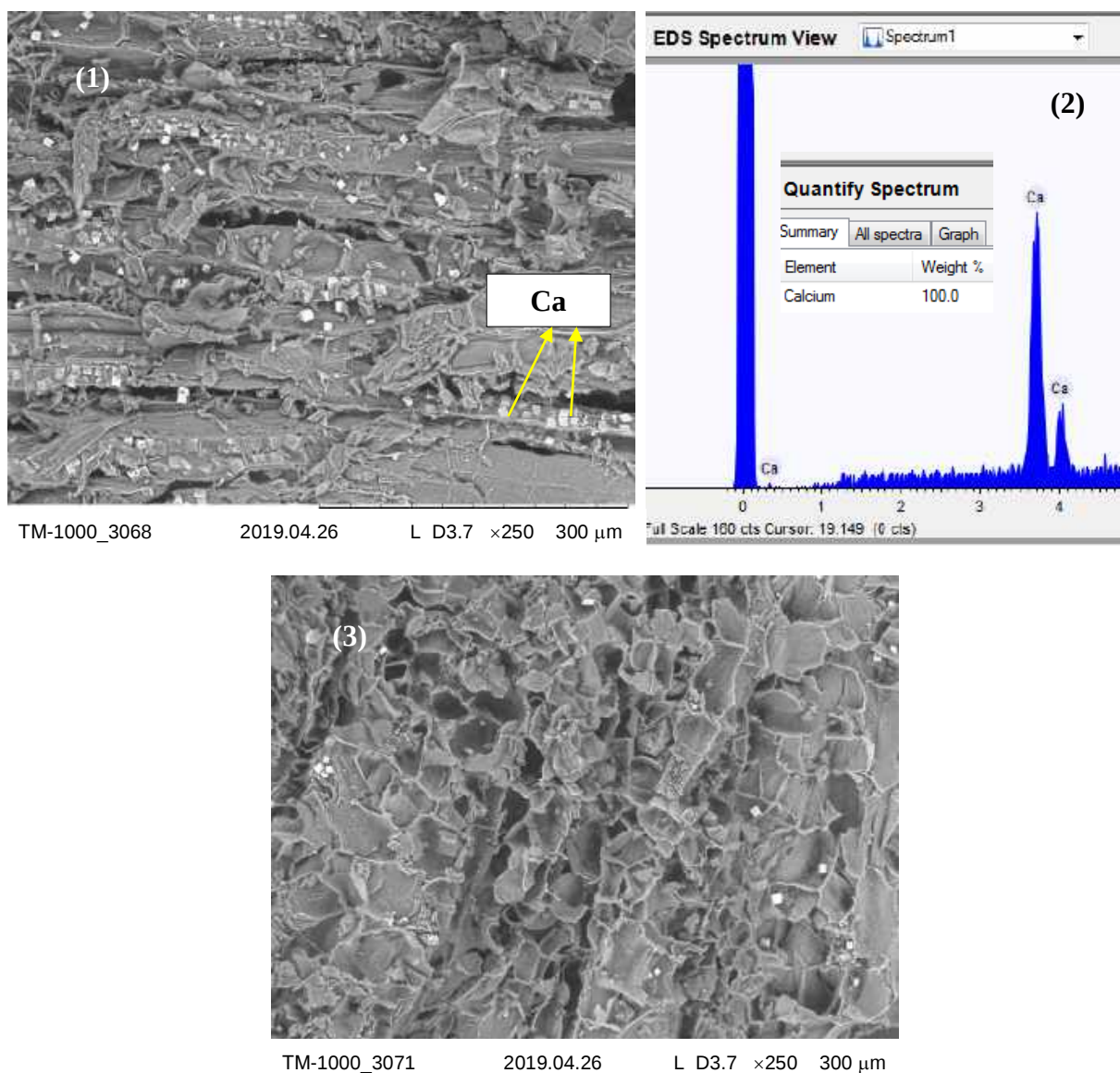
Следующие два раздела являются, своего рода, апробацией разрабатываемого нами комплексного подхода к анализу лигноцеллюлозных материалов методами термического анализа газовой хроматографии и аналитического пиролиза на примере коры лиственницы, биосорбента на ее основе и одубины получаемой после экстракции коры водными аминспиртами (Petrulina et al., 2021; Лоскутов и др., 2022).

3.7.1. Физико-химические показатели биосорбента на основе коры лиственницы в сравнении с натуральным образцом

На рисунке 3.15 показаны СЭМ изображения натуральной коры лиственницы (КЛ), модифицированной коры (МКЛ) и энергодисперсионный спектр минеральных включений.

На рисунке 3.16 представлено СЭМ изображение отработанного биосорбента после контактирования с водным раствором сульфата меди (МКЛ- Cu^{2+}).

Из рисунка 3.15 и 3.16 видно, что модифицирование коры и последующая адсорбция меди на полученном биосорбенте не оказывают заметного влияние на строение ткани коры. Вместе с тем, присутствие в модифицирующей среде серной кислоты приводит к существенному выносу из коры оксалата кальция в процессе модифицирования (рисунок 3.15 (3)). При контактировании биосорбента с водным раствором сульфата меди происходит адсорбция катионов Cu^{2+} по механизму ионного обмена с образованием агрегатов сорбата на активных центрах биосорбента (рисунок 3.16) (Seki et. al., 1997; Şen et. al., 2015; Semenovich et. al., 2016).



- 1 – КЛ с включениями кристаллов оксалата кальция;
 2 – энергодисперсионный спектр минеральных включений; 3 – модифицированная кора
 лиственницы (МКЛ)

Рисунок 3.15 – СЭМ-изображения коры лиственницы сибирской

При нагревании образцов КЛ и МКЛ в термогравиметрическом опыте до ~ 170 °С улетучиваются (кроме влаги) без разложения органические вещества. Хромато-масс-спектрометрический анализ показал преобладание в составе летучих веществ углеводов (см. выше), изменение состава и относительного содержания которых в результате модифицирования коры представлено на рисунке 3.17.

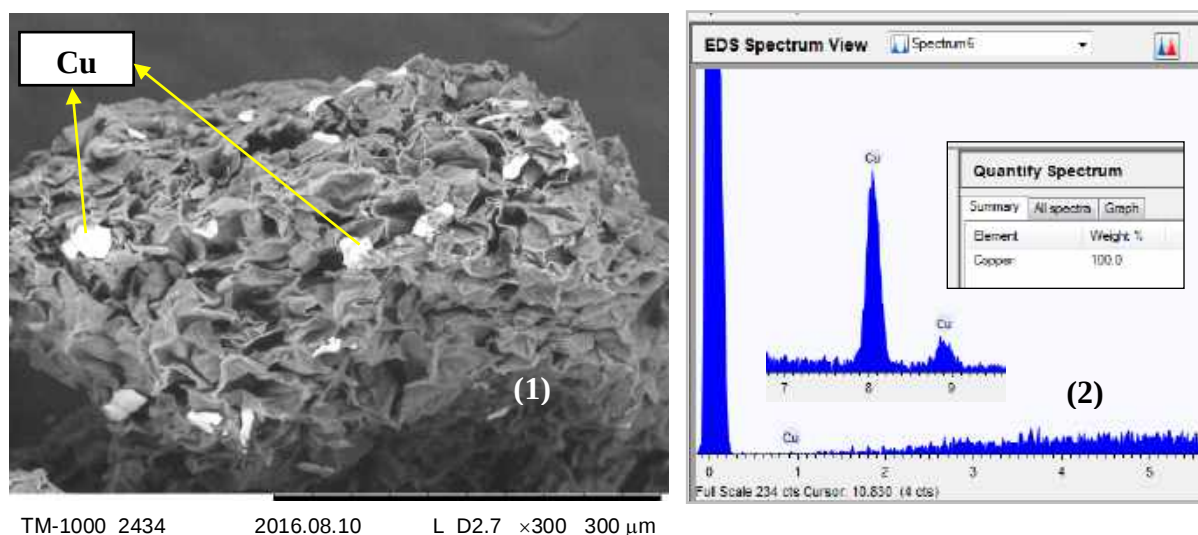
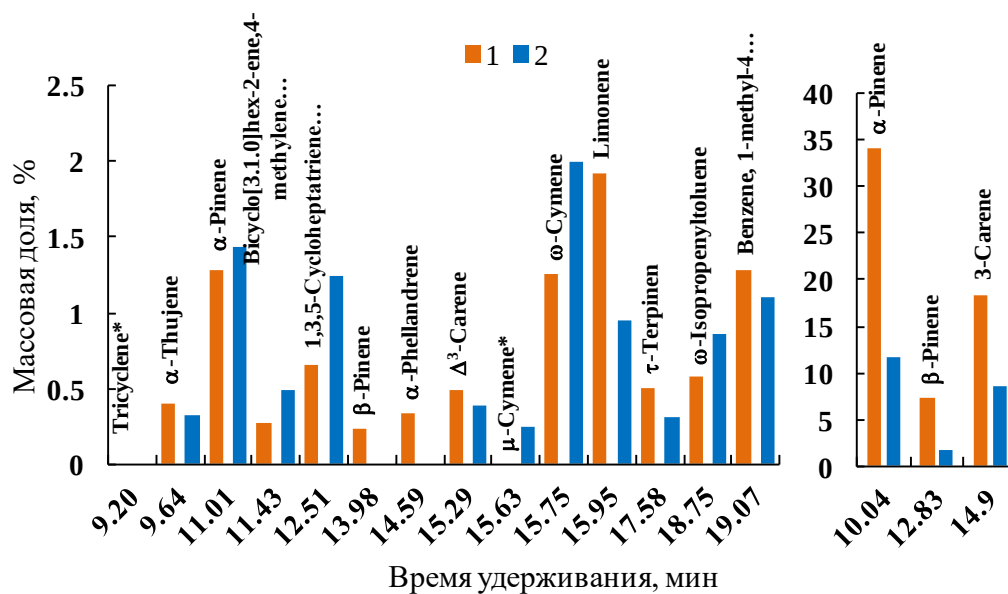


Рисунок 3.16 – СЭМ изображение частицы МКЛ- Cu^{2+} с агрегатами минеральных включений (1) и их энергодисперсионный спектр (2)

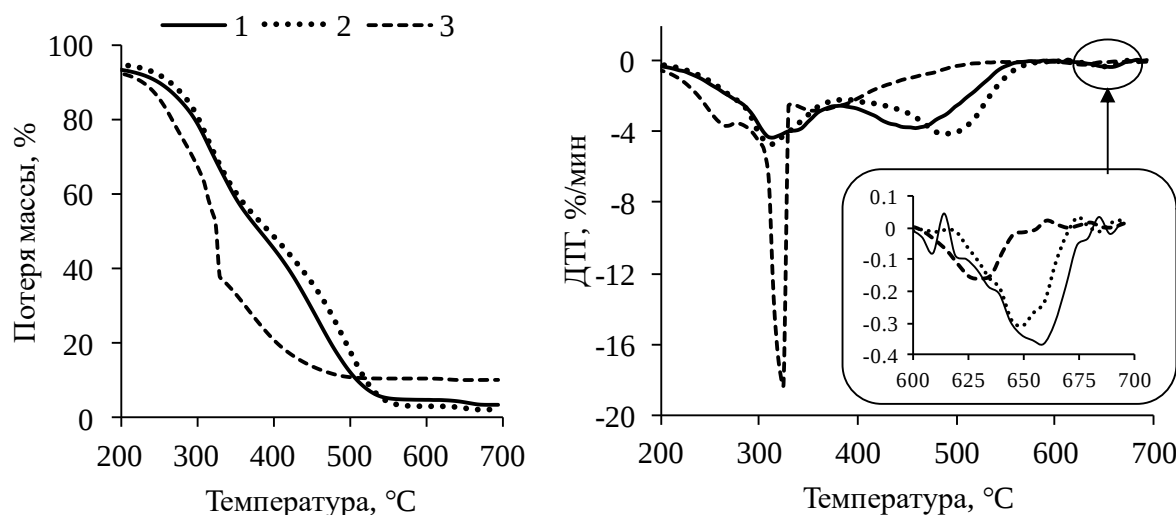


1 – КЛ; 2 – МКЛ; * – следовое количество

Рисунок 3.17 – Летучие вещества коры лиственницы

Наиболее заметные ($\geq 50\%$) изменения коснулись ряда монотерпенов: α -Пинен; β -Пинен; δ -3-Карен; Бицикло[3.1.0]гекс-2-ен, 4-метилен-1(1-метилэтил); 1,3,5-Циклогептатриен, 3,7,7-триметил; μ -Цимен; Лимонен; τ -Терпинен и ω -Изопропенил толуол.

Результаты термогравиметрии образцов КЛ, МКЛ и отработанного биосорбента МКЛ- Cu^{2+} с 18.07 мг $\text{Cu}/\text{г}$ «абсолютно» сухого биосорбента приведены на рисунке 3.18.



1 – КЛ; 2 – МКЛ; 3 – МКЛ- Cu^{2+}

Рисунок 3.18 – ТГ/ДТГ профили термодеструкции экспериментальных образцов в окислительной среде (воздух) при нагревании со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Из сравнения процесса термодеструкции экспериментальных образцов по результатам термогравиметрии (рисунок 3.18) можно отметить следующее. Зависимости потери массы (ТГ) образцами КЛ и МКЛ от температуры в диапазоне от 200 до 380 °C, отвечающем преимущественному термическому разложению углеводного комплекса (гемицеллюлозы и целлюлоза) и конденсированным танинам, практически совпадают. Существенное различие хода ТГ- и ДТГ-кривых для этих образцов наблюдается при температуре выше 400 °C. В этом температурном диапазоне происходит преимущественная термодеструкция лигнина и окисление образующего угля. Наиболее существенное отличие термических свойств МКЛ от КЛ заключается в скорости потери массы, температуре и величине пика ДТГ в температурном диапазоне от 400 до 580 °C (рисунок 3.18, таблица 3.13).

Таблица 3.12 – Термическое разложение коры лиственницы сибирской в окислительной среде: температурные интервалы и соответствующая им потеря массы

Образец	Температурный интервал, °С <i>Потеря массы, %</i>							ОМ, %
КЛ	<u>29–133</u> 4.87	<u>133–168</u> 0.75	<u>168–335</u> 29.79	<u>335–381</u> 14.03	<u>381–436</u> 15.94	<u>436–578</u> 29.58	<u>578–698</u> 1.38	3.66
МКЛ	<u>29–138</u> 4.42	<u>138–174</u> 0.44	<u>174–332</u> 28.04	<u>332–388</u> 15.62	<u>388–601</u> 48.18		<u>601–698</u> 0.85	2.44
МКЛ-Cu ²⁺	<u>29–165</u> 6.40	<u>165–276</u> 16.64		<u>276–333</u> 39.69	<u>333–544</u> 26.80		<u>586–698</u> 0.36	10.18
<i>Примечание – ОМ – остаточная масса.</i>								

Таблица 3.13 – Скорость потери массы при термодеструкции коры лиственницы: температура максимумов и соответствующие им величины ДТГ при нагревании образца со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в окислительной среде

Образец коры	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}
НКЛ	77	0.81	314	4.25	459	3.73	656	0.36		
МКЛ	75	0.72	313	4.65	490	4.09	648	0.30		
Образец коры	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}	t_{max}	ДТГ _{max}
МКЛ- Cu^{2+}	76	0.88	267	3.62	325	16.58	357	2.77	630	0.16

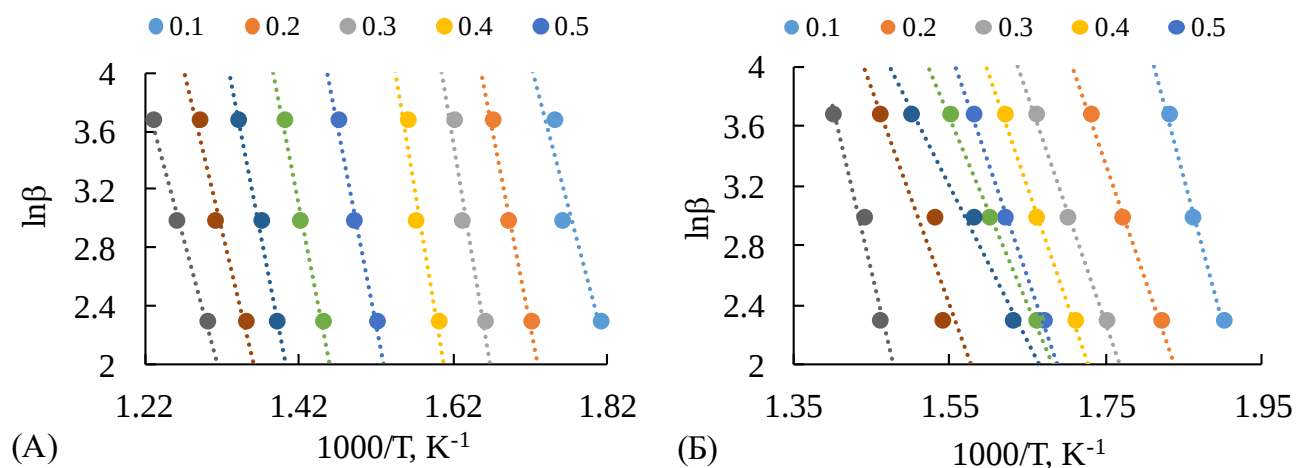
Образец МКЛ- Cu^{2+} радикально отличается от КЛ и МКЛ по параметрам термодеструкции (рисунок 3.18, таблицы 3.12, 3.13), что обусловлено адсорбированной медью. Во всем температурном интервале термической конверсии МКЛ- Cu^{2+} потеря массы существенно опережает этот показатель для КЛ и МКЛ. В температурном диапазоне от 200 до 380 °С появляется два четких пика ДТГ: при 265 и 325 °С. «Высота» второго пика более чем в 4 раза превышает величину соответствующих пиков для КЛ и МКЛ. На ДТГ-кривой в «зоне» разложения лигнина отсутствует экстремум, а на заключительной стадии термодеструкции от 600 до 650 °С пик ДТГ для МКЛ- Cu^{2+} в 2.3 раза меньше, чем пики для образцов КЛ и МКЛ и смещен в низкотемпературную область на 29 °С. Более детальная характеристика различий опытных образцов по параметрам ТГ- и ДТГ-кривых представлена в таблице 3.12 и 3.13.

Температурный диапазон термического разложения экспериментальных образцов разбит на отдельные участки между точками перегиба и экстремумов на ДТГ-кривой и на соответствующие им величины потери массы по ТГ-кривой. Результаты этой обработки представлены в таблице 3.12, а в таблице 3.13 приведены температура и величина максимумов скорости потери массы – DTG_{max} .

Изменение физико-химических свойств коры, обусловленное модифицированием и адсорбцией Cu^{2+} , обнаруживается при анализе термогравиметрических данных с помощью изоконверсионного метода ОФУ и по уравнению Бройдо.

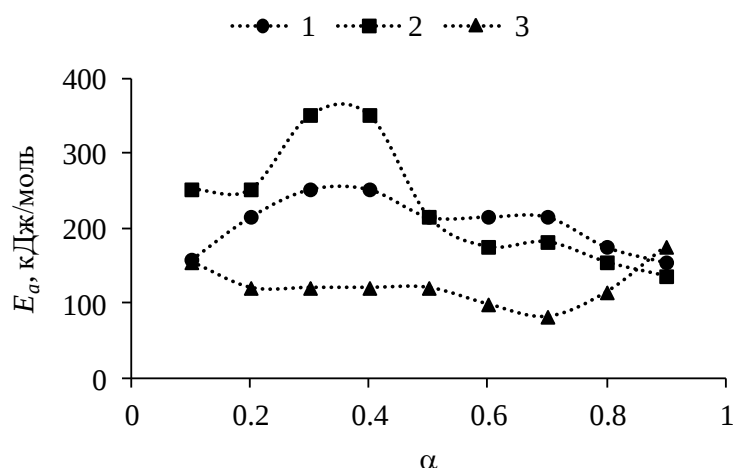
На рисунке 3.19 показаны графики ОФУ, построенные по уравнению (7) для образцов КЛ и МКЛ- Cu^{2+} , а на рисунке 3.20 – зависимость энергии активации от степени термической конверсии всех опытных образцов.

Графики зависимости энергии активации от степени конверсии вещества анализируемых образцов располагаются на разной «высоте» относительно оси абсцисс (рисунок 3.20).



Легенда: степень конверсии от 0.1 до 0.9

Рисунок 3.19 – Графики ОФУ термического разложения КЛ (А) и МКЛ- Cu^{2+} (Б) при нагревании со скоростью 10, 20 и 40 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$



(1) – КЛ; (2) – МКЛ; (3) – МКЛ-Cu²⁺

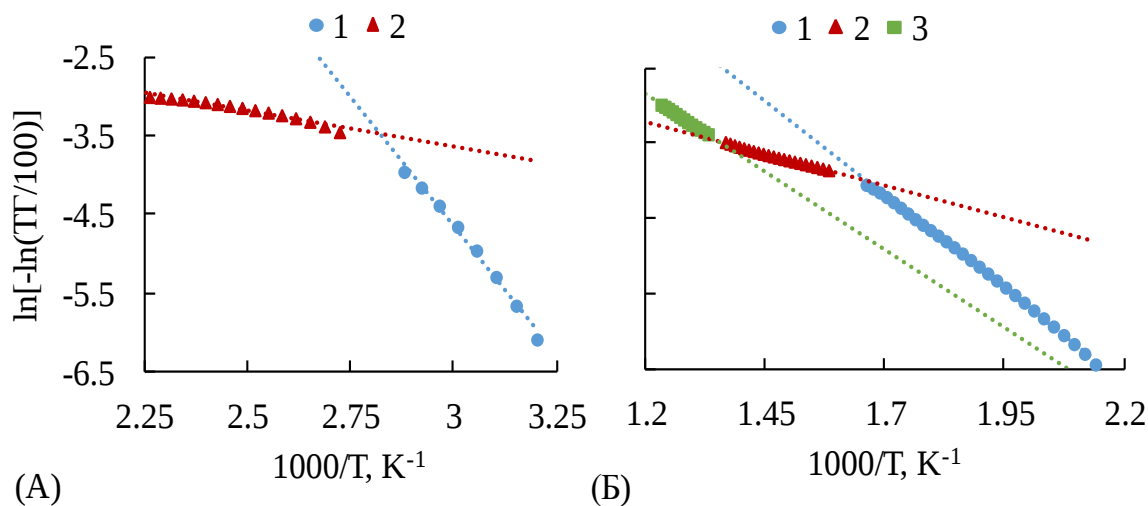
Рисунок 3.20 – Зависимость энергии активации от степени термического разложения экспериментальных образцов

Вместе с тем, на всех кривых $E_a = f(\alpha)$ можно выделить по два участка с максимумами (образцы КЛ и МКЛ) и минимумами (МКЛ-Cu²⁺) при степени конверсии от 0.1 до 0.5 и от 0.5 до 0.8. Существенное снижение энергии активации термической деструкции образца МКЛ-Cu²⁺ свидетельствует, по-видимому, о каталитическом действии в этом процессе адсорбированной меди.

«Формальное» использование метода Бройдо для анализа термогравиметрических данных позволяет дифференцировать исследованные образцы по эффективным значениям энергии активации² на отдельных стадиях термического разложения, идентифицируемых по линейным анаморфозам ТГ-кривых в координатах уравнения Бройдо. Результаты такого анализа однозначно указывают на изменения термических свойств коры, вызванных её модифицированием и адсорбцией катионов меди. Рассчитанные по методу Бройдо величины энергии активации приведены в таблице 3.14 и 3.15.

На рисунке 3.21 в качестве примера приведены графики двух участков ТГ-кривой термогравиметрии МКЛ в координатах уравнения (8), а в таблицах 3.14 и 3.15 – рассчитанные величины энергии активации для всех образцов коры.

² - В иностранной литературе часто используется термин «apparent activation energy»



(А): испарение воды (1) и летучих органических веществ (2); (Б): (1–3) – стадии термического разложения вещества МКЛ, выявляемые с помощью уравнения Бройдо. Т – температура, К

Рисунок 3.21 – ТГ-кривая МКЛ в координатах уравнения Бройдо

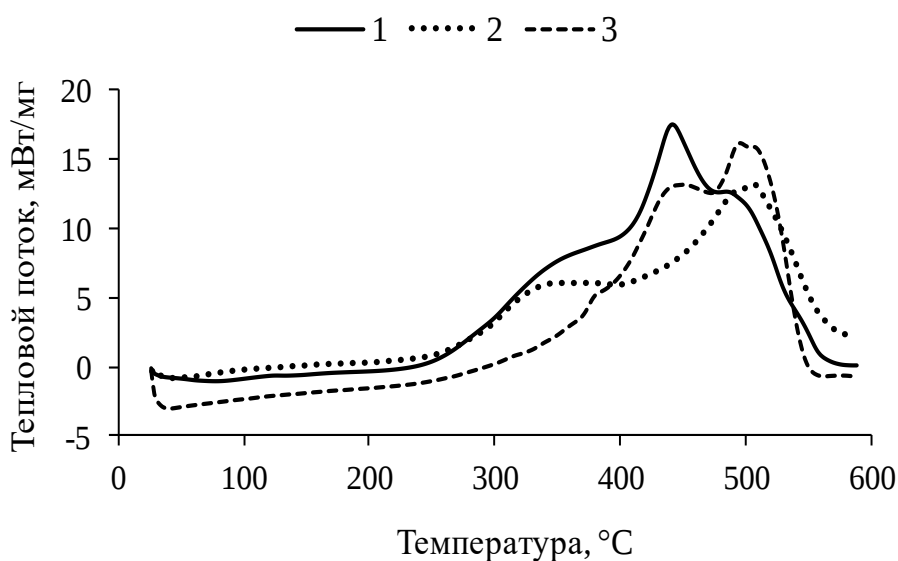
Таблица 3.14 – Температурные интервалы и соответствующая им энергия активации при термогравиметрии экспериментальных образцов в окислительной среде со скоростью нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

КЛ	E_a , кДж/моль	49.6*	7.4**
	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	44–74	99–179
МКЛ	E_a , кДж/моль	54.7	7.7
	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	39–74	94–169
МКЛ- Cu^{2+}	E_a , кДж/моль	45.1	6.6
	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	45–75	100–180
* Гигроскопическая вода.			
** Летучие органические вещества.			

Таблица 3.15 – Энергия активации и соответствующие температурные интервалы термической деградации вещества КЛ, МКЛ и МКЛ- Cu^{2+} , рассчитанные по уравнению Бройдо

КЛ	E_a , кДж/моль	83.0	31.3	105.9
	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	194–319	335–485	499–559
МКЛ	E_a , кДж/моль	82.2	27.9	68.4
	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	194–329	359–459	479–539
МКЛ- Cu^{2+}	E_a , кДж/моль	78.0	33.8	
	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	200–325	330–500	

На рисунке 3.22 приведены ДСК-кривые экспериментальных образцов, а в таблице 3.16 результаты их обработки.



1 – КЛ; 2 – МКЛ; 3 – МКЛ- Cu^{2+}

Рисунок 3.22 – ДСК коры лиственницы со скоростью нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в атмосфере воздуха

Таблица 3.16 – Основные параметры термического разложения образцов коры лиственницы в опытах ДСК

Образец коры	Δt , $^{\circ}\text{C}$	$Q_{\text{эндо}}$, $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	Δt , $^{\circ}\text{C}$	t_{max} экзо, $^{\circ}\text{C}$			$Q_{\text{экзо}}$, $\text{кДж}\cdot\text{г}^{-1}$
НКЛ	40–128	91.4	224–582	389*	442	482*	15.1
МКЛ	31–122	163	200–585	354	—**	499*; 508	10.1
МКЛ- Cu^{2+}	29–124	279.2	225–563	319*; 384*	451	495; 504*	13.6

Примечание – Δt – температурный интервал; инструментальная погрешность определения теплового эффекта ($Q_{\text{эндо/экзо}}$) не превышала 5 %.
 * Температура в точке перегиба ДСК-кривой.
 ** Прочерк означает отсутствие максимума на кривой ДСК.

Термодинамические параметры окислительной термодеструкции исследованных образцов, полученные с помощью ДСК свидетельствуют о существенном влиянии модифицирования коры и адсорбции катионов меди на физическое состояние вещества МКЛ и МКЛ- Cu^{2+} . Изменилось положение точек

перегиба и максимумов на ДСК-кривых. Соотношение теплоты испарения влаги из КЛ, МКЛ и МКЛ- Cu^{2+} – 1:1.8:3.1, соответственно – также свидетельствует о существенном влиянии модифицирования коры и адсорбции меди. Величины суммарного теплового эффекта термического разложения МКЛ и МКЛ- Cu^{2+} отличаются от такового для КЛ на 33.1 и 9.9 %.

3.7.2. Физико-химические показатели коры лиственницы, проэкстрагированной водно-аминоспиртовыми экстрагентами

В течение ряда лет нами были проведены исследования по экстрагированию коры лиственницы водно-органическими смесями, модифицированию коры с получением сорбента, обладающего катионообменными свойствами, разработке поглотителя нефти и углеводородных масел (Лоскутов и др., 1997; 2008; 2008А; 2010; 2019; 2020; Семенович, Лоскутов, 2015; Semenovich et al., 2016).

Методы термического анализа полученных материалов позволяют оценить влияние той или иной обработки по убыли массы на отдельных стадиях термической деструкции, температурным интервалам индивидуальных стадий, скорости термического разложения и величине тепловых эффектов в исследуемом температурном диапазоне (Dulman et al., 2005). Кинетический анализ термогравиметрических данных (Shen et al., 2009; Лоскутов и др., 2015; Cruz, Crnkovic, 2016; Tyutkova et al., 2017; Shangguan et al., 2018) позволяет четко дифференцировать исследуемые образцы по характеру изменения энергии активации на отдельных стадиях в зависимости от степени термодеструкции для последующей разработки способов (технологий) финальной утилизации растительного сырья данного типа (Ozawa et al., 1965; Broido et al., 1969; Лоскутов и др., 2015; Tyutkova et al., 2017).

Как уже отмечалось выше, основными компонентами коры являются гемицеллюлозы, целлюлоза, лигнин и широкий спектр экстрактивных веществ, содержание и разнообразие которых, как правило выше, чем в древесине и зависит от древесной породы. Количественным соотношением и особенностями

химического строения этих компонентов определяется вид ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривых, кинетические параметры конверсии и, в целом, «термический портрет» исследуемых образцов.

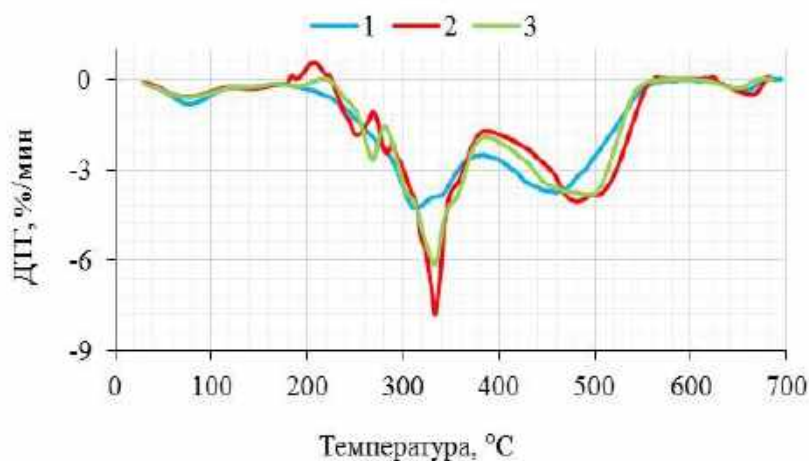
В ряде публикаций по неізотермическому термоокислительному разложению коры различных древесных пород и ее компонентов в опытах по термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии описаны основные стадии термического разложения. Определены температурные интервалы постадийного изменения массы и скорости потери массы; приведены тепловые эффекты реакций, обсуждается термостабильность коры и её компонентов, рассматривается влияние водорастворимых соединений на термодеструкцию коры; приводятся сведения об энергии активации термодеструкции (Ozawa, 1965; Fang et al., 1975; Dulman et al., 2005; Gaugler, Grigsby, 2009; Shangguan et al., 2018). Главный вывод, который можно сделать из анализа литературы состоит в том, что комплекс параметров ТГ/ДТГ, ДСК и кинетики термического разложения природных и модифицированных образцов коры позволяет дифференцировать их по принадлежности к той или иной древесной породе, по влиянию способов обработки исходного (природного) материала с целью определения направлений дальнейшего использования.

Процесс экстракции коры водно-аминоспиртовыми смесями, химический (групповой) состав экстрактов детально описаны в (Лоскутов и др., 2010; 2019).

В дальнейшем изложении будут использоваться следующие обозначения: КЛ(МЭА) – кора лиственницы, проэкстрагированная водно-моноэтаноламиновой смесью с 5 % МЭА; КЛ(ТЭА) – кора проэкстрагированная водно-триэтаноламиновой смесью с 5 % ТЭА.

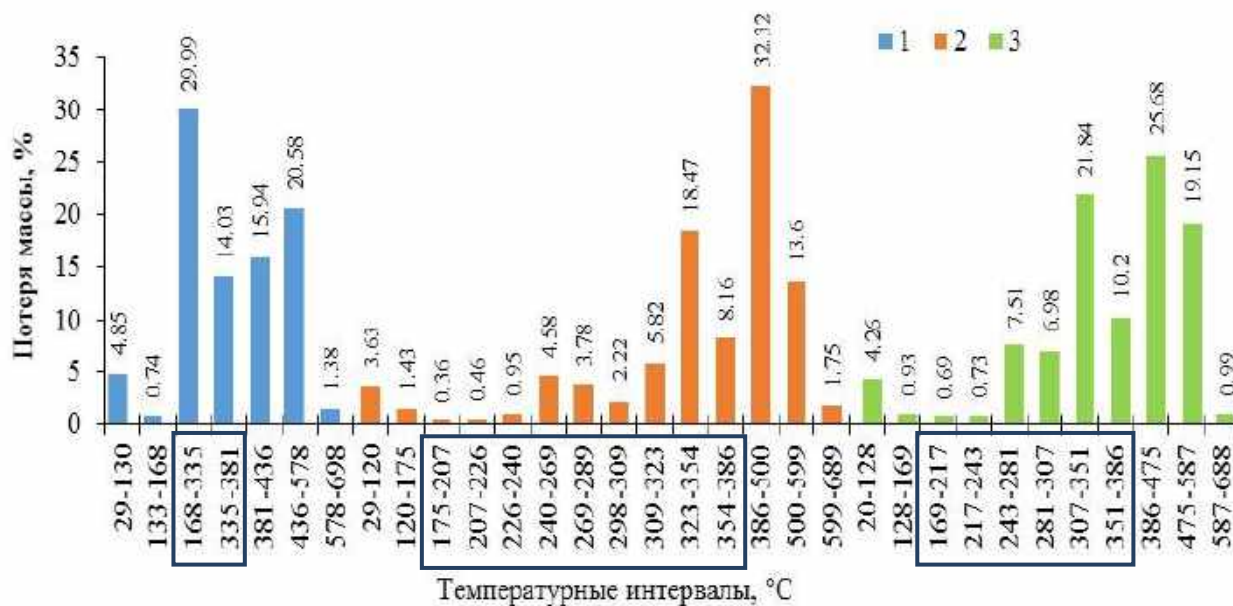
На рисунке 3.23 приведены ДТГ-кривые экспериментальных образцов.

С помощью пакета программ «NETZSCH Proteus Thermal Analysis 4.8.4» определены особые точки на ДТГ-кривых – точки перегиба и максимумов – в соответствии с которыми осуществлено выделение температурных интервалов и соответствующие им величины потери массы по ТГ-кривым (рисунок 3.24).



1 – КЛ; 2 – КЛ(МЭА); 3 – КЛ(ТЭА)

Рисунок 3.23 – ДТГ профили термодеструкции коры лиственницы в окислительной среде (воздух) при нагревании со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$



1 – КЛ; 2 – КЛ(МЭА); 3 – КЛ(ТЭА)

Рисунок 3.24 – Профили потери массы коры лиственницы в термогравиметрическом опыте при нагреве со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в окислительной атмосфере (воздух)

Из сравнения процесса термодеструкции экспериментальных образцов по результатам термогравиметрии (рисунок 3.23 и 3.24) можно отметить следующее.

Зависимости потери массы образцами КЛ, КЛ(МЭА) и КЛ(ТЭА) от температуры в диапазоне от ~170 до 360 °С, отвечающем преимущественному термическому разложению углеводного комплекса (гемицеллюлозы и целлюлоза) и конденсированным танинам, существенно неодинаковы как по числу, так и по величине отдельных «фракций» (рисунок 3.24). Аналогичное заключение следует при рассмотрении температурного интервала, в котором преимущественно разлагается полифенольный комплекс – 370–560 °С.

Удаление экстрактивных веществ привело к значительному изменению формы ДТГ-кривых, температуре и величине основных максимумов скорости потери массы – «углеводного» и «ароматического» (рисунок 3.23). Так, температура максимальной скорости термодеструкции углеводного комплекса КЛ(МЭА) и КЛ(ТЭА) увеличилась на 30 °С. При этом величина DTG_{max} возросла в 1.7 и 1.4 раза, соответственно по сравнению с КЛ (рисунок 3.23).

Термическое разложения полифенольного комплекса образцов КЛ(МЭА) и КЛ(ТЭА) по сравнению КЛ характеризуется существенным сдвигом максимальной скорости термодеструкции в высокотемпературную область на 25 и 40 °С, соответственно при, практически, неизменной амплитуде ДТГ.

На заключительной стадии термоокислительной деструкции при температуре от 620 до 690 °С, где, по-видимому, происходит сгорание образовавшегося угля, исследованные образцы характеризуются следующими параметрами ДТГ: КЛ – температура пика 659 °С, $DTG_{max}=0.37 \text{ \%}\cdot\text{мин}^{-1}$, КЛ(МЭА) – 664 °С и $0.51 \text{ \%}\cdot\text{мин}^{-1}$, КЛ(ТЭА) – 649 °С и $0.30 \text{ \%}\cdot\text{мин}^{-1}$.

В целом, отличие хода ТГ-кривых экспериментальных образцов наглядно иллюстрируется графиками рисунок 3.25. В температурном диапазоне регистрации ТГ-кривых выделяются четыре поддиапазона, характеризующих изменение термостабильности вещества анализируемых образцов: 20–399, 399–409, 409–519, 519–700 °С.

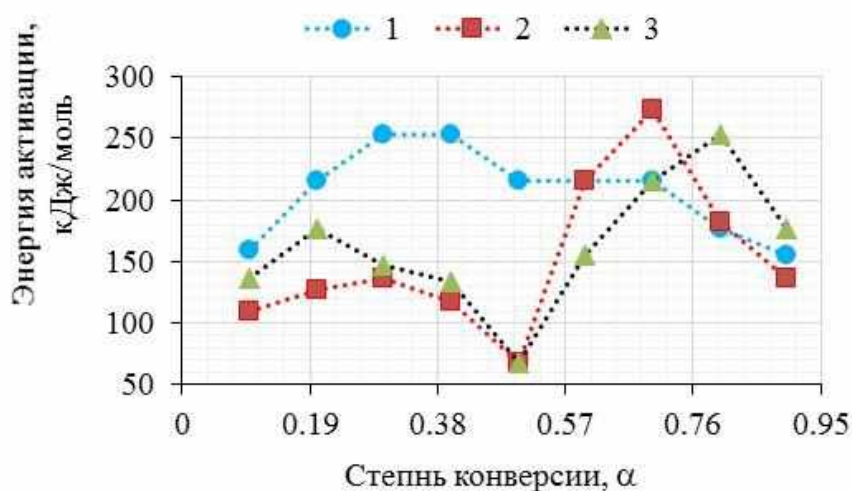
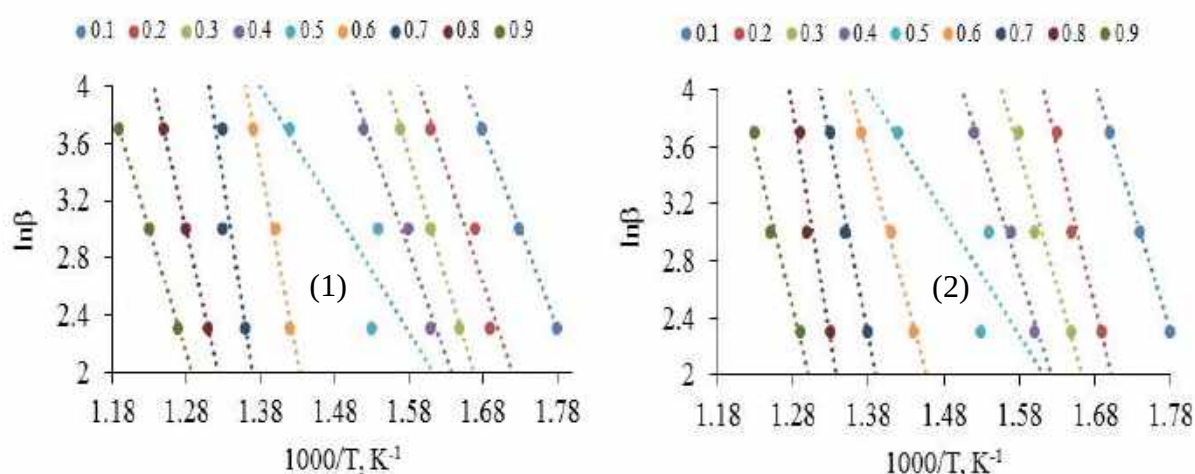


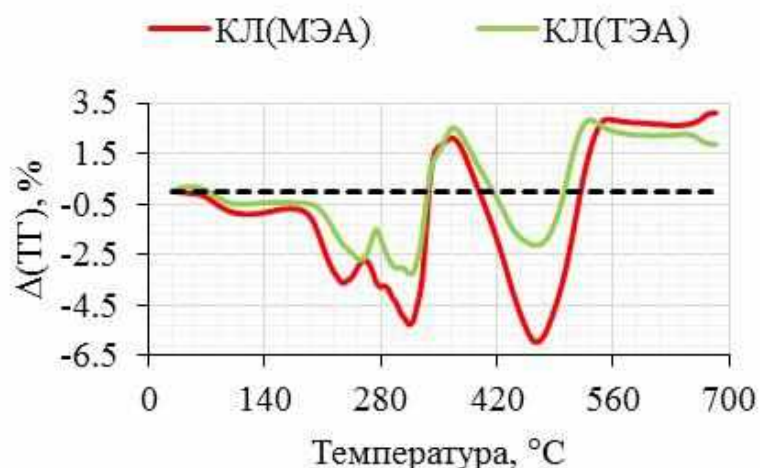
Рисунок 3.25 – Опережение (кривые, расположенные над штриховой линией) и отставание (под штриховой линией) потери массы одубиной от потери массы натуральной корой при нагревании образцов со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в атмосфере воздуха

На рисунке 3.26 показаны графики, построенные по уравнению ОФУ (см. выше) для образцов КЛ(МЭА) и КЛ(ТЭА), а на рисунке 3.27 – зависимость энергии активации от степени термической конверсии для всех опытных образцов.



Легенда: степень конверсии от 0.1 до 0.9

Рисунок 3.26 – Графики ОФУ термического разложения КЛ(МЭА) (1) и КЛ(ТЭА) (2) при нагревании со скоростью $10, 20$ и $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$



1 – КЛ; 2 – КЛ(МЭА); 3 – КЛ(ТЭА)

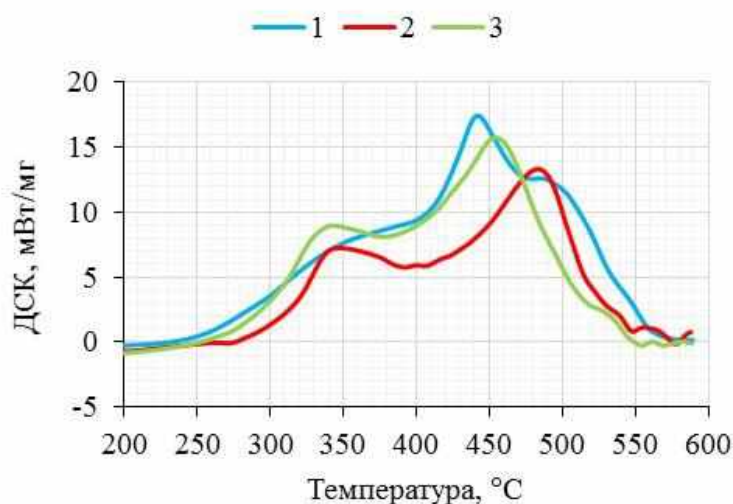
Рисунок 3.27 – Зависимость энергии активации термического разложения экспериментальных образцов от степени конверсии

Графики зависимости энергии активации от степени конверсии вещества анализируемых образцов располагаются на разной «высоте» относительно оси абсцисс (рисунок 3.27). Вместе с тем, на всех кривых $E_a=f(\alpha)$ выделяются два участка с максимумами E_a при изменении степени конверсии от 0.1 до 0.5 и от 0.5 до 0.9, отвечающих преимущественной термодеструкции углеводного и ароматического комплексов вещества коры, соответственно. Существенное изменение хода зависимости $E_a=f(\alpha)$ образцов КЛ(МЭА) и КЛ(ТЭА) обусловлено, очевидно, экстрагированием коры и свидетельствует о заметном изменении термостабильности одубины.

На рисунке 3.28 приведены ДСК-кривые экспериментальных образцов.

Экстрагирование коры лиственницы водно-аминоспиртовыми экстрагентами привело к существенному изменению термических параметров окислительной термодеструкции образцов: изменилось положение максимумов ДСК-кривых и соответствующих им величин тепловых потоков. Величины суммарного теплового эффекта термического разложения КЛ (15.54 кДж/моль), КЛ(МЭА) (9.60 кДж/моль) и КЛ(ТЭА) (14.12 кДж/моль) указывают на значительное влияние экстрагированных веществ в процессе термического

разложения коры. При определении экзотермического эффекта термоокислительной деструкции материалов в калориметрической бомбе, результат, как правило, превышает данные ДСК на 15–20 %.



1 – КЛ; 2 – КЛ(МЭА); 3 – КЛ(ТЭА)

Рисунок 3.28 – ДСК коры лиственницы со скоростью нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в атмосфере воздуха

Водно-аминоспиртовая экстракция коры существенно повлияла и на компонентный состав продуктов флэш пиролиза одубины (рисунок 3.29 и таблица 3.17 – на примере коры лиственницы)

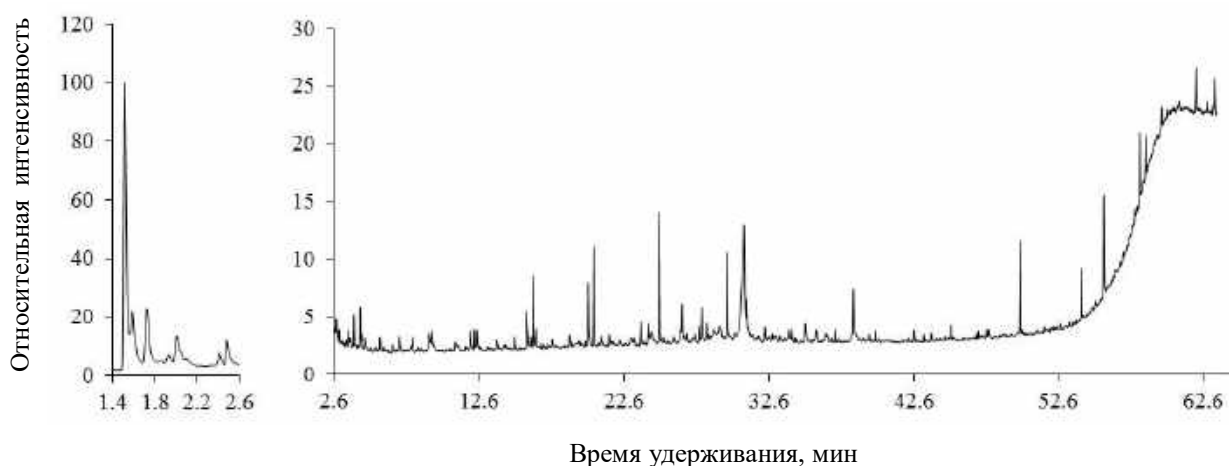


Рисунок 3.29 – Пирограмма твердого остатка после экстракции коры лиственницы смесью вода-МЭА(5 %)

Таблица 3.17 – Продукты флэш пиролиза коры лиственницы после экстракции МЭА 5 %

Компонент	КЛ(МЭА)		Происхождение
	ВУ, мин	А, %	
1	2	3	4
Глицидол	1.52	3.91	
Изобутилацетат	1.66	4.29	
2,3-бутандион	1.93	0.91	ПС
Метакролеин	2.31	0.85	
2-Пропанон, 1-гидрокси-	2.39	1.88	
Уксусная кислота, (ацетилокси)-	3.81	0.82	ПС
Пропановая кислота, 2-оксо-, метиловый эфир	4.24	0.94	
Фурфурол	5.60	0.82	ПС
2-Пропанон, 1-(ацетилокси)-	6.88	0.47	
Стирол	7.73	0.12	ПС
Гексанал, 3-метил-	8.82	2.59	
2-циклопентен-1-он, 2-гидрокси-	9.08	0.90	
Фенол	11.72	0.74	ПС
1-Децен	12.12	0.47	Л
Оксазолидин, 2,2-диэтил-3-метил-	12.25	0.76	
2-Циклопентен-1-он, 2-гидрокси-3-метил-	13.55	0.37	
Фенол, 2-метил-	14.85	0.32	Л
Фуранеол	16.02	0.35	
Фенол, 2-метокси-	16.19	1.86	Л
Циклопропан, нонил	16.40	0.22	
Мальтол	17.13	0.16	Л*
Фенол, 4-этил-	19.41	0.09	Л
Креозол	20.38	2.21	Л
Катехол	20.77	1.25	Л
Бензофуран, 2,3-дигидро-	21.41	0.56	Л*
5-гидроксиметилфурфурол	21.71	0.61	ПС
Фенол, 4-этил-2-метокси-	23.66	0.65	Л
2-Метокси-4-винилфенол	24.92	3.78	Л
Фенол, 4-(2-пропенил)-	25.89	0.23	Л
Эвгенол	26.48	1.00	Л
1-Тетрадецен	27.70	0.27	
Ванилин	27.85	1.29	Л
Транс-изоэвгенол	28.22	0.48	Л
Транс-изоэвгенол	29.61	3.17	Л
β-D-глюкопираноза, 1,6-ангидро-	30.77	9.49	ПС

Продолжение таблицы 3.17

1	2	3	4
2-пропанон, 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)	32.22	0.46	ПС
Цетен	34.14	0.23	
Бензолпропанол, 4-гидрокси-3-метокси-	35.77	0.65	
(Е)-4-(3-гидроксипроп-1-ен-1-ил)-2-метоксифенол	36.44	0.63	Л
Кониферилловый альдегид	38.23	1.48	Л
(Е)-4-(3-гидроксипроп-1-ен-1-ил)-2-метоксифенил	38.35	4.21	Л
Бегеновый спирт	39.93	0.23	
1-Гептакозанол	49.99	1.82	
1-Гептакозанол	54.23	0.94	
(Е)-3,3'-Диметокси-4,4'-дигидроксистильбен	57.89	1.01	
γ-ситостерол	58.78	5.61	
Примечание – ВУ – время удерживания, А – относительная площадь пика, прямо пропорциональна массовой доле компонента, ПС – полисахариды, Л – лигнин. Вероятность соответствия с базой данных «NIST» 91–99 %.			
* Предположительное происхождение, требующее дополнительного подтверждения.			

Главное отличие компонентного состава продуктов пиролиза одубины (после экстракции водным моноэтаноламином (МЭА5 %) от состава пиролизата натуральной коры заключается в изменении соотношения компонентов пиролиза углеводного и фенольного комплексов, что связано, по-видимому с модифицирующим действием на полимерную композицию коры моноэтаноламином как амфолита, проявляющего одновременно свойства слабой органической кислоты и щелочи.

Можно отметить, что в составе продуктов пиролиза одубины больше по массовой доле соединений, образующихся в результате термического разложения полифенольного комплекса.

Из таблицы 3.17 видно, что экстракция коры водным моноэтаноламином способствовала снижению содержания в пиролизате главных компонентов являющихся производными углеводного комплекса, таких как 2,3-бутандион (0.91 %); фурфурол (0.82 %); оксазолидин, 2,2-диэтил-3-метил- (0.76 %); фенол, 2-метил- (0.32 %); креозол (2.21 %); катехол (1.25 %); 5-гидроксиметилфурфурол

(0.61 %), количество которых по сравнению с натуральной корой снизилось ~55 %.

3.7.3 ИК-Фурье спектроскопия коры

Ранее нами были опубликованы результаты исследования по ранней диагностике грибных инфекций в древесине с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии (Лоскутов и др., 2021).

Из сравнения результатов анализа параметров ИК-спектров натуральной коры лиственницы (КЛ), сосны (КС) и одубины после экстракции водно-аминоспиртовым экстрагентом по описанному в цитируемой работе методу – изменению отношений интенсивности поглощения на характеристических частотах (волновых числах, см^{-1} (Karim et al., 2017; Sunardi et al., 2018; Gallio et al., 2018)) для полимеров корового вещества (гемицеллюлоз, целлюлозы, лигнина – $I_{1508/1735}$, $I_{1606/1735}$, $I_{1508/1101}$, $I_{1735/1024}$) – идентифицированы различия химического состава полимерного комплекса коры и установлено влияние экстракции.

По новому варианту, предлагаемому нами для оценки изменений в строении анализируемого материала, заключающемуся в сравнении четвертых производных ИК-спектров натуральной и проэкстрагированной коры, установлены с большей точностью «адреса воздействия экстрагента» на коровое вещество по интенсивности и частоте полос поглощения.

Поскольку этот способ в настоящее время рассматривается нами как патентоспособный, некоторые детали анализа ИК-спектров коры будут опущены.

На рисунке 3.30 представлены ИК-спектры коры лиственницы и сосны в диапазоне «отпечатков пальцев», а на рисунке 3.31 показан «разностный» спектр КЛ и КС, предварительно нормированных на 1024 см^{-1} исходных спектров.

Полосы 1508 , 1606 см^{-1} являются характеристическими для лигнина (скелетные колебания ароматического кольца $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$, соответственно), а полосы 1735 см^{-1} – $\text{C}=\text{O}$ колебания ацетильных и карбонильные группы

гемицеллюлоз, 1101 см^{-1} – ассиметричные колебания глюкозного кольца в полисахаридах и 1024 см^{-1} – колебание С–О связи в целлюлозе и гемицеллюлозах.

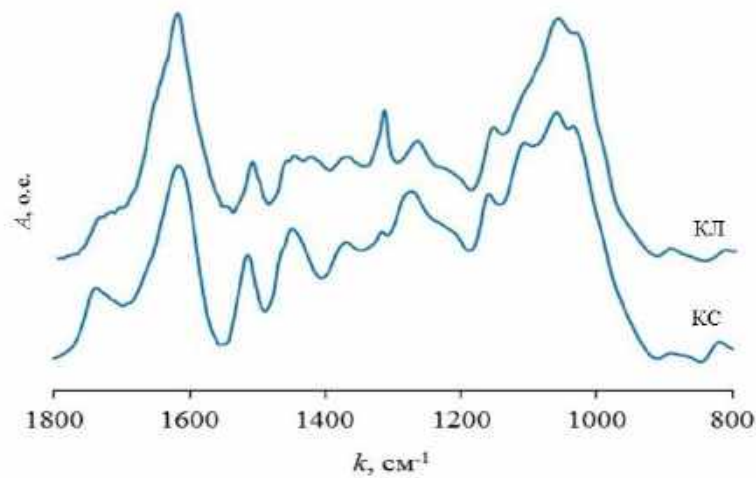


Рисунок 3.30 – ИК-спектры коры лиственницы и сосны в диапазоне «отпечатков пальцев»

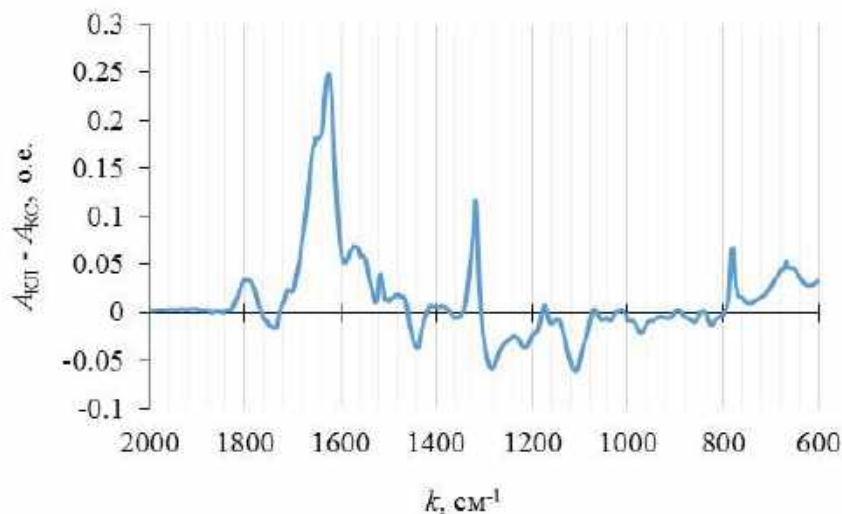
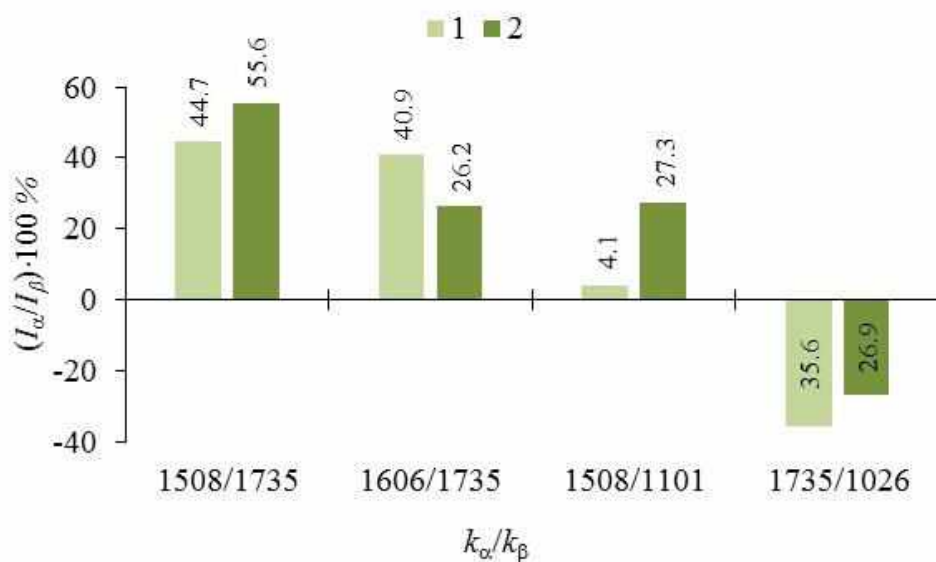


Рисунок 3.31 – Разностный спектр КЛ и КС (после нормировки индивидуальных спектров на 1024 см^{-1})

Из рисунка 3.31 видно, что ряд полос поглощения в ИК-спектрах КЛ и КС (1793 , 1735 , 1623 , 1515 , 1438 , 1318 , 1282 , 1213 , 1107 и 783 см^{-1}) являются характеристическими для их (коры) дифференциации.

Выборочное сравнение отношения интенсивностей характеристических полос для образцов натуральной и проэкстрагированной КЛ и КС смесью вода-МЭА(5 %) указывает на существенное изменение количественного соотношения полимерных компонентов углеводного (УК) и фенольного комплексов (ФК) коры (рисунок 3.32).

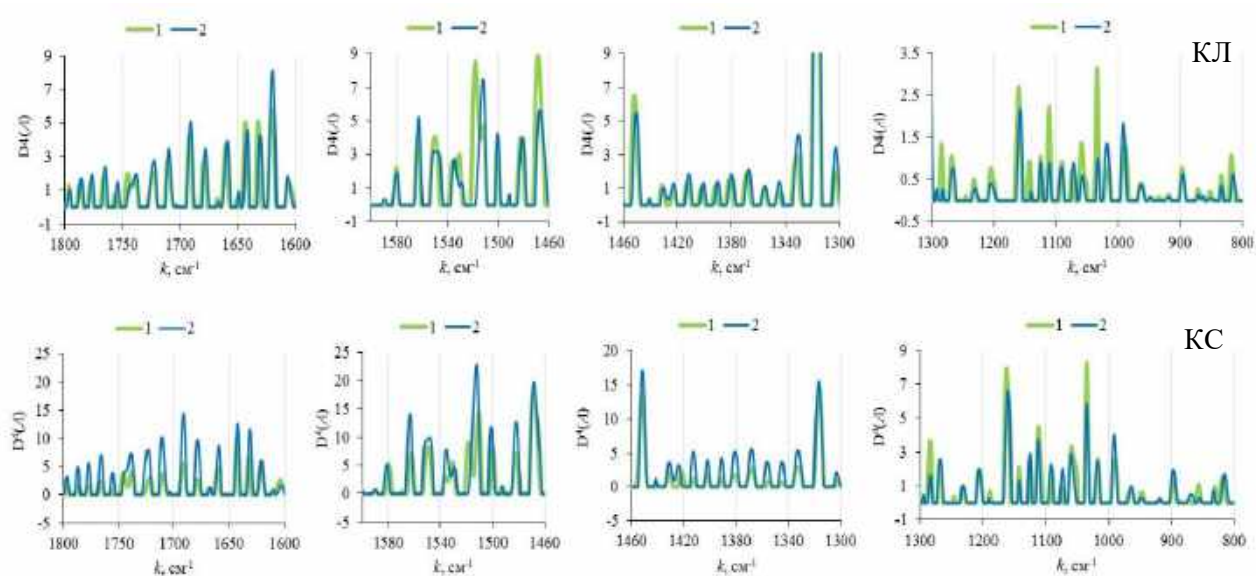


1 – КЛ/(КЛ-одубина); 2 – КС/(КС-одубина)

Рисунок 3.32 – Отношение интенсивностей характеристических полос поглощения компонентами углеводного и фенольного комплексов (пропорциональное отношению массовых долей УК и ФК) до и после экстракции водно-моноэтаноламиновой смесью

Положительные значения указывают на увеличение массовой доли ФК после экстракции, отрицательные – на уменьшение доли гемицеллюлоз в УК.

Наглядную картину изменения ИК-спектральных показателей как между нативными образцами КЛ и КС, так и между соответствующими одубинами, дает анализ четвертых производных спектров по отдельным поддиапазонам (Рисунок 3.33).



1 – нативный образец; 2 – одубина

Рисунок 3.33 – Четвертые производные спектров поглощения нативной КЛ и КС, а также соответствующих образцов одубины, полученных после экстракции коры однопроцентной смесью вода-МЭА

3.8 Выводы по Главе 3

На основе результатов измерений с помощью комплекса современных методов ТГ/ДТГ, ДСК, ГХ/МС, Пи-ГХ/МС и СЭМ получен ряд новых, актуальных для практического использования в химии древесины и лесохимии результатов исследования элементов биомассы дерева на примере коры лиственницы и сосны.

В результате аналитических измерений и расчета параметров физико-химических свойств коры лиственницы сибирской и сосны обыкновенной установлены (количественно) их сходства и различия.

1. Анализ изотерм сорбции паров воды корой лиственницы и сосны показал, что ее гигроскопичность, практически не зависит от породы при относительной влажности внешней среды h менее 0.80. Вместе с тем, «спектры фракций» гигроскопической влаги КЛ и КС существенно неодинаковы, что обусловлено

различием химического состав и морфолого-анатомическим строением на микроскопическом уровне.

Отсутствие внутренних напряжений в коре, на что указывает величина характеристической энергии сорбции (ТОЗМ), позволяет не прибегать к предварительной обработке данного сырья для их снятия с целью улучшения пропитки при изготовлении плитных композиционных материалов с использованием коры.

2. Низкая теплота термодесорбции влаги и фракционность ее испарения свидетельствуют об одновременном улетучивании при нагреве коры до 110–120 °С не только воды, но и низкомолекулярных органических веществ, с одной стороны, и указывает на сравнительно небольшие затраты энергии на сушку коры при индустриальном использовании, например, в производстве пеллет из коры хвойных пород Сибири – с другой.

3. Представленные данные термического анализа и газохроматографического анализа коры лиственницы и сосны по технологии парофазного пробоотбора свидетельствуют о возможности её использования в качестве смешанного насыпного теплоизоляционного материала с улучшенными санитарными свойствами, что обусловлено пролонгированной эмиссией биологически активных терпенов, а также в качестве сырья для производства биотоплива (например, пеллет) или, композитных с отходами зернопроизводства, топливных брикетов с приемлемой удельной теплотой сгорания около 20 МДж/кг.

4. В состав продуктов пиролиза коры лиственницы и сосны входят соединения, которые применяются в производстве фенолформальдегидных смол, пенополиуретанов, синтетической резины, пестицидов; используются как ароматизаторы в парфюмерии и пищевой промышленности; являются прекурсорами для синтеза веществ, применяемых для создания композиций в парфюмерии и фармацевтике и т.п., что указывает на экономическую целесообразность использования коры в качестве сырья для пиролитической переработки с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью.

5. Экстракция коры лиственницы и сосны водой с добавлением аминоспиртов (МЭА и ТЭА) позволяет извлекать из коры от 16 до 69 % низкомолекулярных веществ. Увеличение массовой доли органического растворителя в экстракте приводит к возрастанию выхода экстрактивных веществ и как следствие, изменению пористости одубины. Состав получаемых экстрактов коры хвойных делает их весьма перспективными для дальнейшей переработки.

6. Удаление из коры лиственницы сибирской веществ, экстрагируемых водно-аминоспиртовыми смесями, приводит к существенному изменению термических показателей одубины, по сравнению с натуральной корой, определяемых с помощью методов термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и кинетического анализа экспериментальных ТГ-профилей.

В температурном диапазоне преимущественного разложения гемицеллюлоз отмечается «многоступенчатость» потери массы малыми порциями, определяемой из сопряженного анализа положения особых точек на ДТГ-кривой и потери массы по ТГ-кривым.

Основное отличие, профилей потери массы в опытах по термогравиметрии натуральной коры лиственницы и одубины заключается в малой потере массы при нагревании до температуры 280–310 °С и повышении термостабильности последней при температуре выше ~400 °С, что позволяет рассматривать одубину как экологически дружелюбный теплоизолирующий материал или как компонент теплоизолирующих композиций.

7. Интегральный экзотермический эффект термического разложения КЛ и КЛ(МЭА) в атмосфере воздуха (15.54 и 14.12 кДж/г), определенный с помощью ДСК свидетельствует о перспективности использования этого сырья в качестве биотоплива как непосредственно, так и в составе топливных композиций.

Предлагаемый нами вариант анализа ряда физико-химических свойств лигноцеллюлозных материалов (термических, термодинамических, структурных и др.) на примере коры хвойных пород по методу четвертых производных контуров ИКФС и ДТГ, применен для данных объектов впервые. Метод позволяет, в

частности, определять «адресность» какого-либо воздействия на кору (как, впрочем, на любой лигноцеллюлозный материал), являясь эффективным, экспрессным и не требующим сложной пробоподготовки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М. : Мир, 1979. – 568 с.

Анучин, Н. П. Лесная таксация. 6-е издание / Н. П. Анучин. – М. : ВНИИЛМ, 2004. – 552 с.

Браунс, Ф. Э. Химия лигнина / Ф. Э. Браунс, Д. А. Браунс. – М. : Лесн. пром-ть, 1964. – 864 с.

Валеева, А. Р. Применение жидких продуктов быстрого пиролиза древесных отходов в качестве компонента фенолоформальдегидных смол : автореф. дис. ... канд. техн. наук. 05.21.03 / Валеева Айгуль Раисовна. – Казань : КНИТУ, 2022. – 16 с.

Веприкова, Е. В. Магнитные сорбенты на основе коры сосны для сбора нефти и нефтепродуктов / Е. В. Веприкова, С. И. Цыганова, Е. А. Терещенко // Химия растительного сырья. – 2015. – № 2. – С. 219–224.

Влияние добавок моноэтаноламина на экстракцию коры *Larix sibirica* Ledeb. / С. Р. Лоскутов, Г. В. Пермякова, А. А. Анискина, Г. И. Перышкина // Растительные ресурсы. – 1997. – Т. 33. – Вып. 2. – С. 74–78.

Влияние экстрагента на компонентный состав фенольного комплекса, извлекаемого из коры лиственницы гмелина / И. И. Гордиенко, Т. Е. Федорова, С. З. Иванова, В. А. Бабкин // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 35–38.

Гайле, А. А. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок: справочник / А. А. Гайле, В. Е. Сомов, О. М. Варшавский. – СПб. : Химиздат, 2000. – 542 с.

Гигроскопические свойства древесины лиственных пород / С. Р. Лоскутов, О. А. Шапченкова, А. А. Анискина, З. Пастори // Лесной вестник / Forestry Bulletin. – 2022. – Т. 26. – № 2. – С. 92–102.

Гладкова, Л. И. Использование древесных отходов в сельском хозяйстве / Л. И. Гладкова. – М., 1979. – 78 с.

ГОСТ 28268-89. Почвы. Методы определения влажности, максимальной гигроскопической влажности и влажности устойчивого завядания растений. – М. : Стандартинформ, 2006. – 6 с.

ГОСТ Р ИСО 5223-99. Сита лабораторные для анализа зерновых культур. Технические требования. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2000. – 6 с.

Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.

Григорьев, И. Совершенствование технологии механической окорки лесоматериалов / И. Григорьев, А. Гулько // ЛесПромИнформ. – 2011. – № 6. (80). – С. 90–95.

Григорюк, Г. П. Химия и технология биологически активных препаратов из коры хвойных / Г. П. Григорюк // Химия и технология растительных веществ : тез. первой всерос. конф. – Сыктывкар, 2000. – 312 с.

Дейнеко, И. П. Химические превращения целлюлозы при пиролизе / И. П. Дейнеко // ИВУЗ. Лесной журнал. – 2004. – № 4. – С. 7–22.

Еремин, В. М. Анатомия вегетативных органов Сосновых (*Pinaceae* Lindl.) / В. М. Еремин, Е. С. Чавчавадзе. – Брест : Полиграфика, 2015. – 692 с.

Еремин, В. М. Анатомия коры видов рода *Larix* (*Pinaceae*) Советского Союза / В. М. Еремин // Бот. Журн. – 1981. – Т. 66. – Вып. 11. – С. 1595–1605.

Извлечение катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} из водных растворов модифицированной корой / А. В. Семенович, О. А. Шапченкова, А. А. Анискина, С. Р. Лоскутов // Вестник АлтГАУ. – 2016. – № 10. – С. 76–81.

Изучение антимикробных свойств экстрактивных веществ хвойных / В. А. Сенашова, Г. В. Пермякова, И. Д. Гродницкая, Н. В. Пашенова [и др.] // Сибирский лесной журнал. – 2019. – № 3. – С. 71–77.

Изучение свойств и структуры фенольных компонентов коры кедра / С. Я. Долгодворова, Р. А. Степень, Г. И. Перышкина, Г. Н. Черняева // Исследование в области химии древесины. – 1973. – С. 24–42.

Инновационные продукты технического и пищевого назначения из коры лесообразующих пород Сибири : Программа ФНИ СО РАН 0359-2015-0001. – Красноярск, 2016. – 294 с.

Использование биополиолов, полученных из жидких продуктов пиролиза березовых опилок, в качестве возобновляемого компонента в производстве жестких пенополиуретанов / А. И. Валиуллина, А. Н. Грачев, А. Р. Валеева, Г. М. Бикбулатова, [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2021. – № 10. – С. 41–48.

Кузнецов, Б. Н. Актуальные проблемы промышленной органической химии: Монография / Б. Н. Кузнецов. – Красноярск : Краснояр. гос. ун-т, 2002. – 308 с.

Левданский, В. А. Ценные химические продукты из коры лиственницы, пихты и березы / В. А. Левданский // Вестник КрасГУ. Органическая химия. – 2003.

Левин, Э. Д. Экстракция коры лиственницы сибирской спиртовым раствором щелочи / Э. Д. Левин, И. И. Астапкович, Т. В. Рязанова // Химия древесины. – 1980. – № 4. – С. 93–97.

Лоскутов, С. Р. Взаимодействие древесины с физически активными низкомолекулярными веществами / С. Р. Лоскутов. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004. – 172 с.

Лоскутов, С. Р. Гигроскопические свойства коры хвойных пород Сибири: термический анализ и сорбция / С. Р. Лоскутов, Е. А. Петрунина, А. А. Анискина // Сибирский лесной журнал. – 2021. – № 2. – С. 64–71.

Лоскутов, С. Р. Патент 2678683 Рос. Федерация : С1 В01D 11/00. Способ извлечения биологических активных соединений из коры хвойных древесных пород / С. Р. Лоскутов, А. В. Семенович, Г. В. Пермякова. – № 2017145249 ; заявл. 21.12.2017 ; опубл. 30.01.2019.

Лоскутов, С. Р. Сбор проливов нефтепродуктов модифицированной корой хвойных пород / С. Р. Лоскутов, А. В. Семенович, Г. В. Пермякова // Химия растительного сырья. – 2008А. – № 2. – С 113–117.

Лоскутов, С. Р. Сорбционные свойства модифицированной коры *Larix sibirica* L., *Pinus sylvestris* L. и *Abies sibirica* L. по отношению к ионам тяжелых металлов (на примере Cu^{2+}) / С. Р. Лоскутов, В. Н. Бутанаева, А. В. Семенович // Растительные ресурсы. – 1995. – Т. 31. – Вып. 4. – С. 71–76.

Лоскутов, С. Р. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород средней Сибири / С. Р. Лоскутов, О. А. Шапченкова, А. А. Анискина // Сибирский лесной журнал. – 2015. – № 6. – С. 17–30.

Лоскутов, С. Р. Экстракция коры хвойных водно-органическими экстрагентами / С. Р. Лоскутов, А. В. Семенович, Г. В. Пермякова // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 43–46.

Лотова, Л. И. Анатомия коры хвойных / Л. И. Лотова. – М. : Наука, 1987. – 152 с.

Матвеева, Р. Н. Интеграция исследований СибГТУ и ИЛ СО РАН по изучению биоразнообразия основных лесообразующих видов Сибири / Р. Н. Матвеева, Л. И. Милютин, О. Ф. Буторова // Интеграция фундаментальной науки и высшего лесотехнического образования по проблемам ускоренного воспроизводства, использования и модификации древесины. – Воронеж : ВГЛТА, 2000. – Т. 1. – С. 265–269.

Мелехов, В. И. Энергетический потенциал древесной коры в программе ресурсосбережения / В. И. Мелехов, Т. В. Тюрикова, Н. Г. Пономарева // Актуальные направления научных исследований XXI века : теория и практика. – 2015. – Т. 3. – № 9–3. – С. 106–110.

Московцев, Н. Г. Влияние моноэтаноламина и антрахинона на процесс щелочной варки древесины сосны / Н. Г. Московцев, Э. И. Чупка // Химия древесины. – 1981. – № 3. – С. 31–33.

Наука в Сибири: газета Сибирского отделения Российской академии наук / учредитель Сибирское отделение РАН. – Новосибирск. – 2022, 2 июня. – № 21. – С. 6.

Никишена, О. А. Содержание смолистых веществ в коре сосны обыкновенной / О. А. Никишена // Плодоводство, семеноводство, интродукция

древесных растений: материалы 4-й междунар. научн. конф. – Красноярск, – 2001. – С. 81–84.

Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – 320 с.

Оболенская, А. В. Химия лигнина / А. В. Оболенская. – СПб. : ЛТА, 1993. – 80 с.

Определение количественного содержания экстрактивных веществ из древесины, корней и коры деревьев хвойных видов Сибири: лиственницы (*Larix sibirica* L.), сосны (*Pinus sylvestris* L.), пихты (*Abies sibirica* L.), ели (*Picea obovata* L.) и кедра (*Pinus sibirica* Du Tour.) / Л. А. Остроухова, Т. Е. Федорова, Н. А. Онучина, А. А. Левчук [и др.] // Химия растительного сырья. – 2018. – № 4. – С. 185–195.

Пермякова, Г. В. Пектин из коры лиственницы / Г. В. Пермякова // Изучение и пути использования древесной коры : всес. конф. – Красноярск : СТИ, 1985. – С. 80–82.

Пермякова, Г. В. Экстракция коры хвойных водой с добавлением моноэтаноламина / Г. В. Пермякова, С. Р. Лоскутов, А. В. Семенович // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 37–40.

Пермякова, Г. В. Экстракция коры хвойных водой с добавлением моно- и триэтаноламина / Г. В. Пермякова, Е. А. Петрунина // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения : матер. всерос. науч.-практич. конф. – Красноярск : СибГАУ. – 2016. – Т. 1. – С. 269–273.

Петрунина, Е. А. Термический анализ затопленной древесины / Е. А. Петрунина, С. Р. Лоскутов, А. С. Шишкин // Лесной весник / Forestry Bulletin. – 2017. – Т. 21. – № 1. – С. 54–63.

Продукты глубокой химической переработки биомассы лиственницы. Технология получения и перспективы использования / В. А. Бабкин, Л. А. Остроухова, С. З. Иванова, Н. В. Иванова [и др.] // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII. – № 3. – С. 62–69.

Продукты технического назначения из коры хвойных пород / С. Р. Лоскутов, А. В. Семенович, А. А. Анискина, Г. В. Пермякова [и др.]. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2010. – 113 с.

Ранняя инструментальная диагностика грибных инфекций в древесине / С. Р. Лоскутов, Е. А. Тюткова, М. А. Плящечник, Е. А. Петрунина [и др.] // Сибирский лесной журнал. – 2021. – № 6. – С. 39–45.

Рециклинг отходов в АПК: справочник / И. Г. Голубев, И. А. Шванская, Л. Ю. Коваленко, М. В. Лопатников. – М. : ФГБНУ «Росинформагротех», 2011. – 296 с.

Рогов, В. А. Использование летучих терпеноидов сосновых лесов в оздоровлении воздушной среды замкнутых объемов помещений / В. А. Рогов // Химия растительного сырья. – 2000. – № 2. – С. 67–72.

Рязанова, Т. В. Инновационные технологии в науке и профессиональной деятельности: уч. пособие / Т. В. Рязанова. – Красноярск : СибГТУ, 2017. – 160 с.

Рязанова, Т. В. Комплексная переработка коры хвойных пород с получением дубильных экстрактов с заданными свойствами : дисс. ... д-ра техн. наук : 05.21.03 / Рязанова Татьяна Васильевна. – Красноярск, 1999. – 498 с.

Рязанова, Т. В. Характеристические параметры процесса экстракции коры сосны водно-щелочным раствором / Т. В. Рязанова, Ю. А. Тюлькова // Химия растительного сырья. – 2011. – № 4. – С. 49–52.

Свойства древесины и целлюлозы / В. А. Левданский, Б. Н. Кузнецов, С. М. Репях, М. Л. Щипко [и др.]. – Петрозаводск. – 1980. – С. 156–176.

Связанная вода в древесине лесообразующих пород Сибири: термический анализ и сорбция / С. Р. Лоскутов, А. А. Анискина, О. А. Шапченкова, Е. А. Тюткова // Сиб. лесн. журн. – 2019. – № 3. – С. 26–32.

Семенович, А. В. Адсорбция катионных красителей модифицированной корой хвойных древесных пород / А. В. Семенович, С. Р. Лоскутов // Химия растительного сырья. – 2004. – № 3. – С. 121–125.

Семенович, А. В. Закономерности сорбции катионов металлов модифицированной корой хвойных древесных пород Сибири / А. В. Семенович, С. Р. Лоскутов // Вестник КрасГАУ. – 2015. – № 1. – С. 197–202.

Семенович, А. В. Кинетика сорбции катионных красителей модифицированной корой хвойных древесных пород / А. В. Семенович, С. Р. Лоскутов // Химия растительного сырья. – 2015. – № 4. – С. 101–109.

Семенович, А. В. Сбор проливов нефтепродуктов модифицированной корой хвойных пород / А. В. Семенович, С. Р. Лоскутов, Г. В. Пермякова // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 113–118.

Семенович, А. В. Сорбционные свойства модифицированной коры *Larix sibirica* L., *Pinus sylvestris* L., *Abies sibirica* L. : дисс. ... канд. хим. наук : 05.21.03 / Семенович Анжелика Владимировна. – Красноярск, 2013. – 178 с.

Современные ингибиторы коррозии / И. А. Шипигузов, О. В. Колесова, В. В. Вахрушев, А. Л. Казанцев [и др.] // Вестник ПНИПУ. – 2016. – № 1. – С. 114–129.

Состав соснового флотационного масла Лесосибирского КЭЗа / О. Ю. Кулакова, Т. В. Рязанова, Г. В. Тихомирова, И. В. Демчук // Переработка растительного сырья и утилизация отходов : сб. тр. – Красноярск, 1994. – С. 166–173.

Степень, Р. А. Экологическая и ресурсная значимость летучих терпеноидов сосняков средней Сибири / Р. А. Степень // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 125–129.

Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе / под ред. Л. А. Алешиной, В. А. Гуртова, Н. В. Мелех. – Петрозаводск : ПетрГУ, 2014. – 240 с.

Таблицы и модели хода роста и продуктивности насаждений основных лесообразующих пород северной Евразии (нормативно-справочные материалы) / А. З. Швиденко, Д. Г. Щепашенко, С. Нильсон, Ю. И. Булуй. – М., 2006. – 803 с.

Транчук, Н. В. Групповой состав экстрактов из кроны лиственницы Сибирской летнего и осеннего сборов / Н. В. Транчук, В. И. Роцин // Химия растительного сырья. – 2015. – № 4. – С. 63–70.

Трифлариксинол – новый спирофлаваноид из коры лиственницы / С. З. Иванова, Т. Е. Федорова, Н. В. Иванова, С. В. Федоров [и др.] // Химия растительного сырья. – 2006. – № 1. – С. 37–40.

Ульянова, О. А. Экологическая оценка применения короцеолитового субстрата : автореф. дисс. ... канд. биол. наук : 03.00.13 / Ульянова Ольга Алексеевна. – Красноярск, 2000. – 21 с.

Ушанова, В. М. Комплексная переработка древесной зелени и коры пихты сибирской с получением продуктов, обладающих биологической активностью : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.21.03 / Ушанова Валентина Михайловна. – Красноярск, 2012. – 34 с.

Уэндландт, У. Термические методы анализа : монография / У. Уэндландт. – М. : Мир, 1978. – 526 с.

Федорова, Т. Е. Фенольные соединения коры *Picea obovata* Ledeb. / Т. Е. Федорова, С. В. Федоров, В. А. Бабкин // Химия растительного сырья. – 2018. – № 1. – С. 89–95.

Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): пер. с англ. / Д. Фенгел, Г. Вегенер. – М. : Лесн. пром-ть, 1988. – 512 с.

Фенольные соединения луба лиственницы сибирской и лиственницы гмелина / С. З. Иванова, А. Г. Горшков, А. В. Кузьмин, И. И. Гордиенко [и др.] // Химия растительного сырья. – 2011. – № 2. – С. 107–112.

Физико-химические показатели коры лиственницы сибирской: натуральной, химически модифицированной и после адсорбции катионов тяжелых металлов / С. Р. Лоскутов, Е. А. Петрунина, О. А. Шапченкова, М. А. Пляшечник [и др.] // Лесной весник / Forestry Bulletin. – Т. 24. – № 2. – 2020. – С. 98–110.

Химия древесины / под ред. Б. Л. Браунинга; пер. с англ. – М. : Лесн. пром-ть, 1967. – 415 с.

Химия древесины: учеб. пособ. / Сост. Н. Г. Костюкевич. – СПб. : СПбГЛТА, 2010. – 90 с.

Черняева, Г. Н. Утилизация древесной биомассы / Г. Н. Черняева, С. Я. Долгодворова, Р. А. Степень. – Красноярск, 1987. – С. 166.

Чуйко, Г. В. Влияние моноэтаноламина на делигнификацию древесины / Г. В. Чуйко, Э. И. Чупка, В. М. Никитин // Химия и использование лигнина. – 1974. – С. 289–293.

Шарков, В. И. Химия гемицеллюлоз / В. И. Шарков, Н. И. Куйбина. – М. : Лесн. пром-ть, 1972. – 440 с.

Шелехова, Н. В. Исследование этанольного экстракта древесины дуба методами капиллярного электрофореза, газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии / Н. В. Шелехова, Т. М. Шелехова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21. – № 6. – С. 868–878.

Эзау К. Анатомия семенных растений / К. Эзау. – М. : Мир, 1980. – 400 с.

Экстрактивные вещества водно-щелочного экстракта / Ю. А. Тюлькова, Т. В. Рязанова, О. Н. Еременко, Т. М. Тарченкова // Хвойные бореальной зоны. – 2013. – XXXI. – № 3–4. – С. 101–104.

Эмануэль, Н. М. Физико-химические основы применения фенольных соединений в химии и биологии / Н. М. Эммануэль // Фенольные соединения и их биологические функции. – М. : Наука, 1968. – С. 311–331.

Эрнст, Л. К. Кормовые ресурсы леса / Л. К. Эрнст, З. М. Науменко, С. И. Ладинская. – М. : Россельхозакадемия, – 2010. – 369 с.

Ябров, В. И. Экстракция коры хвойных моноэтаноламином / В. И. Ябров, Т. В. Рязанова // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. ст. всерос. науч.-практич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск : СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2017. – С. 207–209.

Яшин М. Энергия природы / М. Яшин // Леспромформ. – 2009. – № 2. – С. 124–127.

1-Phenyl-5-mercapto-1,2,3,4-tetrazole (PMT) as corrosion inhibitor for nickel in sulphuric acid solution / H. Essouffi, S. Kertit, B. Hammouti, M. Benkaddour // *Bulletin of electrochemistry*. – 2000. – Vol. 16. – N. 5. – Pp. 205–208.

A study by non-isothermal thermal methods of spruce wood bark materials after their application for dye removal / V. Dulman, L. Odochian, M. Dumitras, S. Cucuman // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 70. – N. 11. – Pp. 1325–1333.

Akalın, M. K. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry // M. K. Akalın, S. Karagöz // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2014. – Vol. 61. – Pp. 11–16.

An Index-Based Approach to Assessing Recalcitrance and Soil Carbon Sequestration Potential of Engineered Black Carbons (Biochars) / O. R. Harvey, L.-J. Kuo, A. R. Zimmerman, P. Louchouart [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 46. – N. 3. – Pp. 1415–1421.

An overview on the use of lignin and its derivatives in fire retardant polymer systems / N. Mandlekar, A. Cayla, F. Rault [et al.] // In: P. Matheus (Eds.). *Lignin – Trends Applications*. Rijeka, Croatia : InTech. – 2018. – Pp. 207–231.

Barneto, A. G. Thermogravimetric characterization of eucalyptus wood / A. G. Barneto, R. B. Hernandez, J. M. Berenguer // *O PAPEL*. – 2011. – Vol. 72. – N. 7. – Pp. 53–56.

Berlin, A. Industrial lignins: Analysis, properties, and applications / A. Berlin, M. Balakshin // In: J. Huang, S. Fu, L. Gan (Eds.). *Bioenergy Research: Advances and Applications*. Amsterdam : Elsevier. – 2014. – Pp. 315–336.

Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview / J. Pérez, J. Muñoz-Dorado, T. De la Rubia, J. Martínez // *International Microbiology*. – 2002. – Vol. 5. – Pp. 53–63.

Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution on Chinese fir bark modified by sodium hypochlorite / W. Su, Y. Yang, H. Dai, L. Jiang // *BioResources*. – 2015. – Vol. 4. – N. 4. – Pp. 6993–7008.

Bratasz, Ł. Analysis of water adsorption by wood using the Guggenheim-Anderson-de Boer equation / Ł. Bratasz, A. Kozłowska, R. Kozłowski // Eur. J. Wood Prod. – 2012. – Vol. 70. – Pp. 445–451.

Broido, A. A. Simple, sensitive graphical methods of treating thermogravimetric analysis data / A. A. Broido // J. Polym. Sci. Part A-2. – 1969. – Vol. 7. – N. 10. – Pp. 1761–1773.

Brostow, W. Combustion properties of several species of wood / W. Brostow, K. P. Menard, N. Menard // Chem. Chem. Technol. – 2009. – Vol. 3. – N. 3. – Pp. 173–176.

Carbon sequestration potential and physicochemical properties differ between wildfire charcoals and slow-pyrolysis biochars / C. Santín, S. H. Doerr, A. Merino, T. D. Bucheli [et al.] // Sci. Rep. – 2017. – Vol. 7. – P. 11233.

Carrasco, E. Synchrotron photoionization study of Furan and 2-Methylfuran reactions with Methylidyne radical (CH) at 298 K / E. Carrasco, K. J. Smith, G. Meloni // J. Phys. Chem. A. – 2018. – Vol. 122. – N. 1. – Pp. 280–291.

Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC / L. Chupin, C. Motillon, F. Charrier-El Bouhtoury, A. Pizzi [et al.] // Industrial Crops and Products. – 2013. – V. 49. – Pp. 897–903.

Characterization and prediction of biomass pyrolysis products / D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho [et al.] // Progress in Energy and Combustion Science. – 2011. – Vol. 37. – Pp. 611–630.

Common sorption isotherm models are not physically valid for water in wood / E. E. Thybring, C. R. Boardman, S. L. Zelinka, S. V. Glass // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – Vol. 627. – P. 127214.

Cruz, G. Investigation into the kinetic behavior of biomass combustion under N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres / G. Cruz, P. M. Crnkovic // J. Therm. Anal. Calorim. – 2016. – Vol. 123. – Pp. 1003–1011.

Dafali, A. Imidazole derivatives as corrosion Inhibitors of copper in aerated 3% NaCl solutions / A. Dafali, B. Hammouti, S. Kertit // Journal of the electrochemical society of India. – 2001. – Vol. 50. – N. 2. – P. 62–67.

Dave, A. Study on thermal degradation characteristics, kinetics, thermodynamic, and reaction mechanism analysis of *Arachis hypogaea* shell pyrolysis for its bioenergy potential / A. Dave, G. K. Gupta, M. K. Mondal // Biomass Convers. Biorefin. – 2021. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01749-7>

Davis, E. M. Water clustering in glassy polymers / E. M. Davis, Y. A. Elabd // J. Phys. Chem. B. – 2013. – Vol. 117. – N. 36. – Pp. 10629–10640.

Demirbas, A. Pyrolysis mechanisms of biomass materials / A. Demirbas // Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects. – 2009. – Vol. 31. – N. 13. – Pp. 1186–1193.

Dent, R.W. A multilayer theory for gas sorption. I. Sorption of a single gas / R.W. Dent // Textile Res. J. – 1977. – Vol. 47. – N. 1. – Pp. 145–152.

Dibdiakova, J. Characterization of ashes from *Pinus Sylvestris* forest biomass / J. Dibdiakova, L. Wang, H. Li // The 7th International Conference on Applied Energy – ICAE2015 Energy Procedia. – 2015. – V. 75. – Pp. 186–191.

Distinguishing Primary and Secondary Reactions of Cellulose Pyrolysis / P. R. Patwardhan, D. L. Dalluge, B. L. Shanks, R. C. Brown // Bioresour. Technol. – 2011. – Vol.102. – Pp. 5265–5269.

Dufresne A. Cellulose and potential reinforcement / A. Dufresne // In: A. Dufresne (Eds.). Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials. Berlin : Walter de Gruyter GmbH. – 2012. – Pp. 1–42.

Extraction and characterization of lignin from different biomass resources / D. Watkins, M. Nuruddin, M. Hosur, H. Tcherbi-Narteh [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2015. – Vol. 4. – Pp. 26–32.

Fan, M. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres / M. Fan, D. Dai, B. Huang // Fourier Transform – Materials Analysis. – 2012. – Pp. 45–68.

Fan, M. Huang Fourier transform – materials analysis / M. Fan, D. Dai, B. Huang // Dr S. Salih (Eds.). InTech. – 2012. – 260 p.

Fang, P. Thermogravimetric analysis of loblolly pine bark components / P. Fang, G. D. McGinnis, E. J. Parish // *Wood and Fiber*. – 1975. – Vol. 7. – N. 2. – Pp. 136–145.

Fast pyrolysis of tannins from pine bark as a renewable source of catechols / O. Pinto, R. Romero, M. Garrier, J. Appelt [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – Vol. 136. – Pp. 69–76.

Flame retardant properties of the bark powder of *Anadenanthera peregrina* var. *falcata* (Benth.) Altschul (angico) studied by coupled thermogravimetry–Fourier transform infrared spectroscopy / A. R. Souzaa, O. Cavassanb, M. V. Almeidaa, A. O. Legendrea [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2014. – Vol. 106. – Pp. 187–189.

Formulation and evaluation of mucoadhesive tablets containing eugenol for the treatment of periodontal diseases / D. K. Jadhav, K. R. Khandelwal, A. R. Ketkar, S. S. Pisal // *Drug Development and Industrial Pharmacy*. – 2004. – Vol. 30. – N. 2. – Pp. 195–203.

Fourier transform infrared spectroscopy in treated woods deteriorated by a white rot fungus / E. Gallio, P. Zanatta, D. D. Ribes, M. Lazarotto [et al.] // *Maderas, Cien. tecnol.* – 2018. – Vol. 20. – N. 3. – Pp. 479–488.

FT-IR imaging microscopy to localise and characterise simultaneous and selective white-rot decay within spruce wood cells / K. Fackler, J. S. Stevanic, T. Ters, B. Hinterstoisser [et.al.] // *Holzforschung*. – 2011. – Vol. 65. – Pp. 411–420.

FTIR spectroscopy and color change of wood for assessment and monitoring of softwood degradation by white-rot fungus *Porodaedalea pini* / S. Sunardi, W. T. Istikowati, F. Ishiguri, S. Yokota // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – Vol. 2026. – Pp. 1–8.

Fujii, M. Chemically modified coniferous wood barks as scavengers of uranium from seawater / M. Fujii, S. Shioya, A. Ito // *Holzforschung*. – 1988. – Vol. 4. – N. 5. – Pp. 295–298.

Gao, M. Thermal degradation of wood treated with flame-retardants / M. Gao, C. Y. Sun, C. X. Wang // J. Therm. Anal. Calorim. – 2006. – Vol. 85. – N. 3. – Pp. 765–769.

Gaugler, M. Thermal degradation of condensed tannins from radiata pine bark / M. Gaugler, W. J. Grigsby // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2009. – Vol. 29. – N. 4. – Pp. 305–321.

Haykiri-Acma H., Comparison of the combustion behaviors of agricultural wastes under dry air and oxygen / H. Haykiri-Acma, S. Yaman // Waste Management and the Environment VI. – 2012. – Pp. 145–151.

Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent / A. Şen, H. Pereira, M. A. Olivella, I. Villaescusa // Int. J. Environ. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 12. – Pp. 391–404.

Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives / W. Farhat, R. Venditti, A. Quick, M. Taha [et al.] // Industrial Crops and Products. – 2017. – Vol. 107. – Pp. 370–377.

Hult, E. L. Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres / E. L. Hult, T. Iversen, J. Sugiyama // Cellulose. – 2003. – Vol. 10 – P. 103–110.

Hygroscopic properties of the litter of coniferous and deciduous stands in Central Siberia / S. R. Loskutov, O. A. Shapchenkova, E. F. Vedrova, A. A. Aniskina [et al.] // Contemporary Problems of Ecology. – 2013. – Vol. 6. – N. 5. – Pp. 525–531.

Ilek, A. Hygroscopicity of the bark of selected forest tree species / A. Ilek, J. Kucza, K. Morkisz // Forest. – 2017. – Vol. 10. – Pp. 220–226.

Interrelationship between the structural features and rehydration properties of spray dried manzano chilli sauce microcapsules / C. Pérez-Alonso, M. F. Fabela-Morón¹, A. Y. Guadarrama-Lezama, J. F. Barrera-Pichardo¹ [et al.] // Revista Mexicana de Ingeniería Química. – 2009. – Vol. 8. – N. 2. – Pp. 187–196.

Ismayati, M. Structural elucidation of condensed tannin from the bark waste of *Acacia crassicarpa* plantation wood in Indonesia / M. Ismayati, A. Nakagawa-izumi, H. Ohi // J. Wood Sci. – 2018. – Vol. 63. – Pp. 350–359.

Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment / D. K. Shen, S. Gua, K. H. Luo, A. V. Bridgwater [et al.] // *Fuel*. – 2009. – Vol. 88. – Pp.1024–1030.

Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis / Y.-C. Lin, J. Cho, G. A. Tompsett, P. R. Westmoreland [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2009. Vol.113. – Pp. 20097–20107.

Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives: structure–activity correlations / F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrene'e // *Corrosion science*. – 2003. – Vol. 45. – N. 2. – Pp. 371–380.

Liu, A. N. Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of leaf, bark and wood pyrolysis in air atmosphere / A. N. Liu, W. C. Fan, Q. Z. Lin // *Fire safety science*. – 2001. – Vol. 10. – N. 3. – Pp. 125–134.

Loskutov, S. R. Analysis of the wood sorption isotherm using the theory of micropore volume filling / S. R. Loskutov // *Holzforschung*. – 2000. – Vol. 54. – N. 3. – Pp. 301–304.

Lourenço, A. Chemical characterization of lignocellulosic materials by analytical pyrolysis / A. Lourenço, J. Gominho, H. Pereira // *Analytical Pyrolysis*. – 2018. – Pp. 1–22.

Materials Produced from Plant Biomass. Part I: Evaluation of Thermal Stability and Pyrolysis of Wood / M. Poletto, J. Dettenborn, V. Pistor, M. Zeni [et al.] // *Materials Research*. – 2010. – Vol.13. – N. 3. – Pp. 375–379.

McKendry, P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass / P. McKendry // *Bioresource Technology*. – 2002. – Vol. 83. – Pp. 37–46.

Menon, V. Value added products from hemicellulose: Biotechnological perspective / V. Menon, G. Prakash, M. Rao // *Global Journal of Biochemistry*. – 2010. – Vol. 1. – Pp. 36–67.

Modified barks as scavengers for heavy metal ions / J. M. Randall, E. Hautala, A. C. Waiss, J. L. Tschernitz // *Forest Prod. J.* – 1976. – Vol. 26. – N. 8. – Pp. 46–50.

Molecules and functions of *Cornus officinalis* bark volatiles / X. Yue, X. Li, X. Chen, M. A. Ashraf [et al.] // Emirates Journal of Food and Agriculture. – 2018. – Vol. 30. – Pp. 828–838.

Morphology and overall chemical characterization of willow (*Salix* sp.) inner bark and wood: toward controlled deconstruction of willow biomass / J. Dou, L. Galvis, U. Holopainen-Mantila, M. Reza [et al.] // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2016. – Vol. 4. – Pp. 3871–3876.

Muizniece, I. Thermal conductivity of freely patterned pine and spruce needles / I. Muizniece, D. Lauka, D. Blumberga // Energy Procedia. – 2015. – Vol. 72. – Pp. 256–262.

Muralidhara, K. S. Thermal degradation kinetic data of polyester, cotton and polyester-cotton blended textile material / K. S. Muralidhara, S. Sreenivasan // World Appl. Sci. J. – 2010. – Vol. 11. – N. 2. – Pp. 184–189.

Nada, A. M. A. Thermal behavior and infrared spectroscopy of cellulose carbamates / A. M. A. Nada, S. Kamal, M. El-Sakhawy // Polym. Degrad. Stab. – 2000. – Vol. 70. – P. 347–354.

Natural decomposition of hornbeam wood decayed by the white rot fungus *Trametes versicolor* / M. Karim, M. G. Daryaei, J. Torkaman, R. Oladi [et al.] // An. Acad. Bras. Cienc. – 2017. – Vol. 89. – N. 4. – Pp. 2647–2655.

New pyrazole derivatives as effective Inhibitors for the corrosion of mild steel in HCl medium / M. Elouafi, B. Hammouti, H. Oudda, S. Kertit [et al.] // Anti-corrosion methods and materials. – 2002. – Vol. 49. – N. 3. – Pp. 199–204.

Optimization of the drying of *Moringa oleifera* leaves by determination of thermophysical parameters / C. Goudjinou, C. Ahouannou, G. Chaffa, M. M. Soumanoun // Int. J. Biol. Chem. Sci. – 2017. – Vol. 11. – N. 4. – Pp. 1627–1645.

Osorno, D. M. S. Cellulose application in food industry: A review / D. M. S. Osorno, C. Castro // In: S. Somashekar, U. G. Thejas (Eds). Emergent Research on Polymeric and Composite Materials. Hershey, PA: IGI Global. – 2018. – Pp. 38–77.

Ozawa, T.A. New method of analyzing thermogravimetric data / T.A. Ozawa // Chem. Soc. Jpn. – 1965. – Vol. 38. – N. 11. – Pp. 1881–1886.

Özgenç, Ö. Chemical analysis of tree barks using ATR-FTIR Spectroscopy and conventional techniques / Ö. Özgenç, S. Durmaz, S. Kuştaş // BioResources. – 2017. – Vol. 12. – Pp. 9143–9151.

Pan., H. Phenolics from inner bark of *Pinus sylvestris* / H. Pan, L. N. Lundgren // Phytochemistry. – 1996. – Vol. 42. – N. 4. – Pp. 1185–1189.

Pandey, K. K. Rapid characterisation of brown and white rot degraded chir pine and rubberwood by FTIR spectroscopy / K. K. Pandey, H. C. Nagveni // Holz als Roh- und Werkstoff. – 2007 – Vol. 65. – P. 477–481.

Pásztory, Z. Utilization of tree bark / Z. Pásztory, G. Gorbacheva, Z. Börcsök // BioResources. – 2016. – Vol. 11. – Pp. 7859–7888.

Petrulina, E. A. Physico-chemical parameters of Siberian larch (*larix sibirica* L.) bark extracted with water-amino-alcoholic extractants / E. A. Petrunina, O. A. Shapchenkova, S. R. Loskutov // Khimija Rastitel'nogo Syr'ja. – 2021. – N. 2. – Pp. 103–107. (in Russian).

Pyrolysis molecule of *Torreya grandis* bark for potential biomedicine / H. Chen, X. Yue, J. Yang, C. Lv [et al.] // Saudi J Biol Sci. – 2019. – Vol. 26. – Pp. 808–815.

Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods / A. Emandi, C. I. Vasiliu, P. Budrugaec, I. Stsmatin // Cellulose Chem. Technol. – 2011. – Vol. 45. – V. 9. – Pp. 579–584.

Rawat, S. P. R. Clustering of water molecules during adsorption of water in wood / S. P. R. Rawat, D. P. Khali // J. Polym. Sci. Part B. Polymer Physics. – 1998. – Vol. 36. – Pp. 665–671.

Reaction mechanism and evolved gases of larch bark pyrolysis by TG-FTIR analysis / Q. Shao, C. Wang, H. Liu, Y. Wang [et al.] // Wood Science and Technology. – 2019. – Val. 53. – Pp. 101–118.

Removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} and Ni^{2+} cations from aqueous solutions by modified bark / A. V. Semenovich, O. A. Shapchenkova, A. A. Aniskina, S. R. Loskutov // Bulletin of Altai state agrarian University. – 2016. – Vol. 14. – N. 1. – Pp. 76–81.

Rypińska, I. Modification of *Salix americana* willow bark for removal of heavy metal ions from aqueous solutions / I. Rypińska, M. Biegańska // Polish Journal of Chemical Technology. – 2014. – Vol. 16. – Pp. 41–44.

Saiyed, B. A. The study of thermal stability and decomposition in cadmium oxalate single / B. A. Saiyed // IJERT. – 2012. – Vol. 1. – Pp. 1–5.

Saiz-Jimenez, C. Lignin Pyrolysis Products: Their Structures and Their Significance as Biomarkers / C. Saiz-Jimenez, J. F. De Leeuw // Adv. Org. Geochem. – 1985. – Vol. 10. – Pp. 869–876.

Seki, K. Removal of heavy metal ions from solutions by coniferous barks / K. Seki, N. Saito, M. Aoyama // Wood Science and Technology. – 1997. – Vol. 31. – Pp. 441–447.

Shokri, J. Application of cellulose and cellulose derivatives in pharmaceutical industries / J. Shokri, K. Adibkia // In: T. G. M. Van De Ven (Eds.). Cellulose: Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications. Rijeka: IntechOpen. – 2013. – Pp. 47–66.

Sillero, L. Simultaneous microwave-ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from bark / L. Sillero, R. Prado, J. Labidi // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. – 2020. – Vol. 156. – P. 108100.

Sources of cellulose and their applications – A review / D. Lavanya, P. Kulkarni, M. Dixit [et al.] // International Journal of Drug Formulation and Research. – 2011. – Vol. 2. – Pp. 19–38.

The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis / É. G. Baroni, K. Tannous, Y. J. Rueda-Ordóñez, K. Tinoco // J. Therm. Anal. Calorim. – 2016. – Vol. 123. – N. 2. – Pp. 909–917.

Thermal analysis of earlywood and latewood of larch (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) found along the Polar tree line. Correlation of wood destruction values with climatic factors / E. A. Tyutkova, S. R. Loskutov, A. V. Shashkin, V. E. Benkova // J. Therm. Anal. Calorim. – 2017. – Vol. 130. – Pp. 1391–1397.

Thermogravimetric analysis of cork and cork components from *Quercus variabilis* / W. Shangguan, Z. Chen, J. Zhao, X. Song // Wood Sci. Technol. – 2018. – Vol. 52. – Pp. 181–192.

Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species / T. Sebio-Puñal, S. Naya, J. López-Beceiro, J. Tarrió-Saavedra [et al.] // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2012. – Vol. 109. – Pp. 1163–1167.

Three model-free methods for calculation of activation energy in TG / V. Mamleev, S. Dourbigot, M. Le Bras, J. Lefebvre // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2004. – Vol. 78. – Pp. 1009–1027.

Thybring, E. E. Experimental techniques for characterising water in wood covering the range from dry to fully water-saturated / E. E. Thybring, M. Kymäläinen, L. Rautkari // *Wood Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 52. – N. 2. – Pp. 297–329.

Thybring, E. E. Kinetics of water vapor sorption in wood cell walls: state of the art and research needs / E. E. Thybring, S. V. Glass, S. L. Zelinka // *Forests.* – 2019. – Vol. 10. – N. 8. – P. 704.

Tsalagkas, D. Thermal, physical and mechanical properties of surface overlaid bark-based insulation panels / D. Tsalagkas, Z. Börcsök, Z. Pásztory // *European Journal of Wood and Wood Products.* – 2019. – Vol. 77. – Pp. 721–730.

Ultrasonic pretreatment effects on the co-pyrolysis of municipal solid waste and paper sludge through orthogonal test / S. Fang, W. Gu, L. Chen, Z. Yu [et al.] // *Bioresource Technology.* – 2018. – Vol. 258. – Pp. 5–11.

Utilization of partially liquefied bark for production of particleboards / W. Jiang, S. Adamopoulos, R. Hosseinpourpia, J. Žigon [et al.] // *Appl. Sci.* – 2020. – N. 10. – P. 5253.

Valorization of bark for chemicals and materials: A review / S. Feng, S. Cheng, Z. Yuan, M. Leitch [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2013. – Vol. 26. – Pp. 560–578.

Van den Berg, C. Water activity and estimation in food system: theoretical aspects / C. Van den Berg, S. Bruin // In: L. B. Rockland, G. F. Stewart (Eds.). *Water activity: Influences on food quality.* New York : Academic Press. – 1981. – P. 2–61.

Ware, A. E. Application of pyrolysis-gc/ms to the study of biomass and biomass constituents / A. E. Ware // *Theses and Dissertations-Chemistry.* – 2013. – P. 26.

Weissmann, G. Reinigung Ölhaltiger Abwässer mit Rinde / G. Weissmann // Holz-Zentralblatt 50. – 1976. – Pp. 661–662.

Wendlandt, W. W. Thermal Methods of Analysis / W. W. Wendlandt // Wiley : New York, 1964. – 424 p.

Yang, P. Wood residues from sawmills in California / P. Yang, B. M. Jenkins // Biomass and Bioenergy. – 2008. – Vol. 32. – N. 2. – Pp. 101–108.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

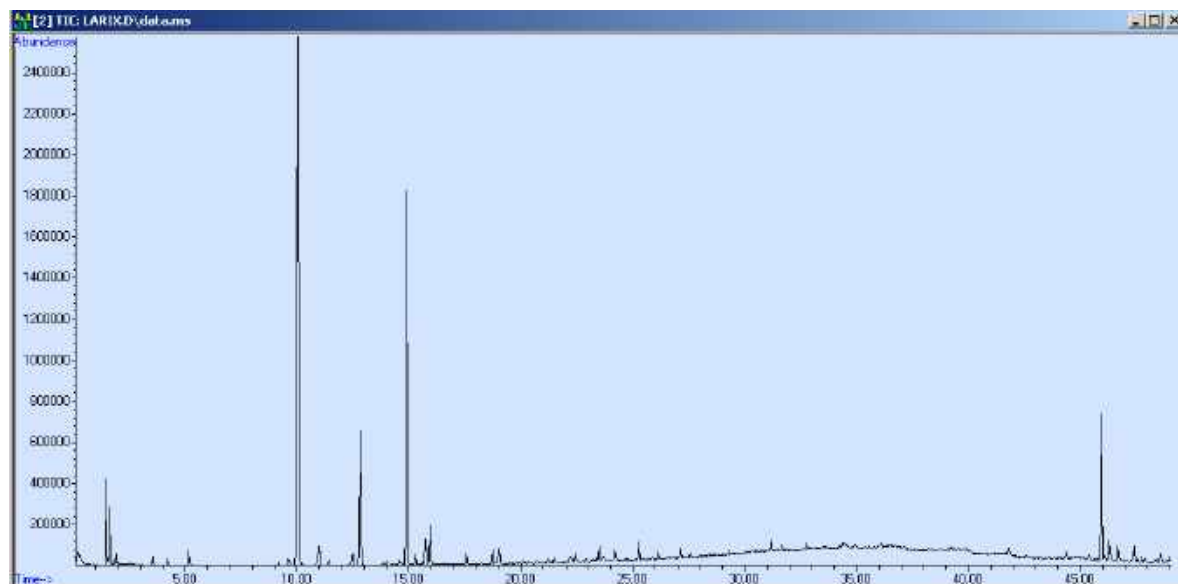
Летучие соединения коры лиственницы и сосны

Рисунок А.1 - Хроматограмма летучих веществ натуральной коры лиственницы

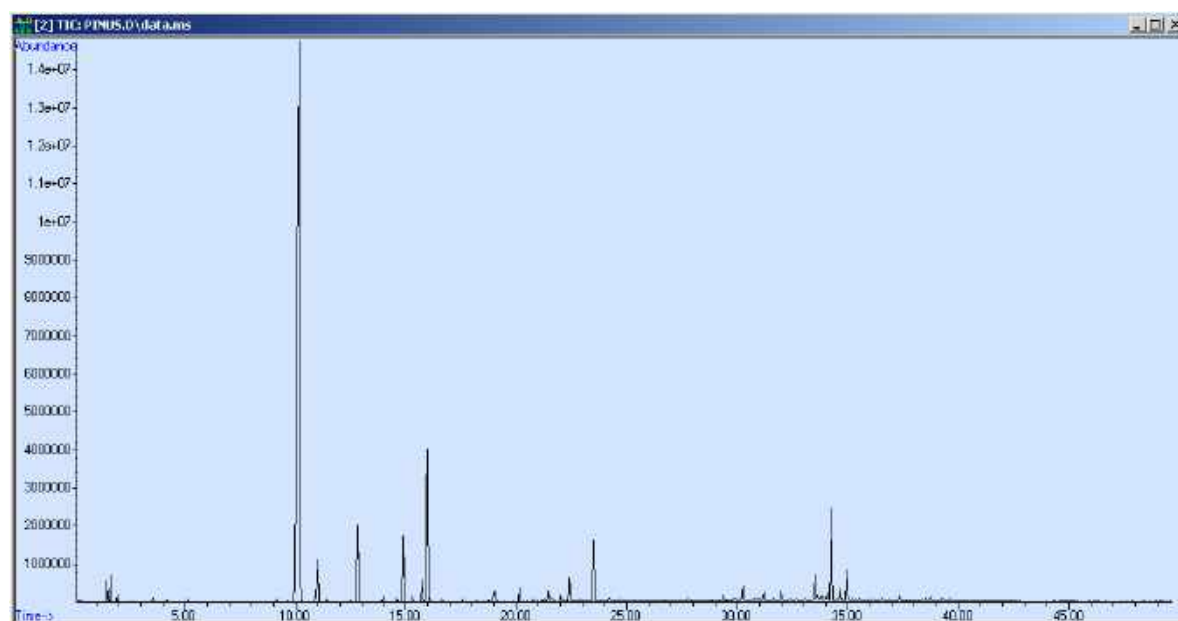


Рисунок А.2 - Хроматограмма летучих веществ натуральной коры сосны

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

ТГ-профили образцов коры

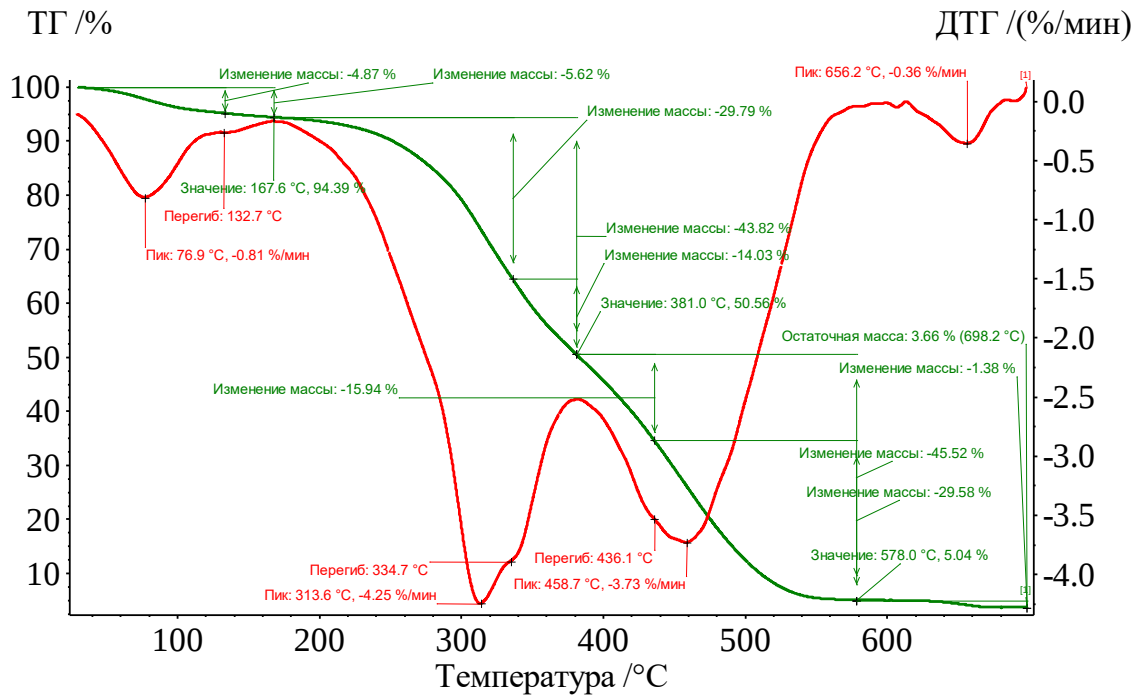


Рисунок Б.1 – Натуральная кора лиственницы, скорость нагрева 10 °C·мин⁻¹

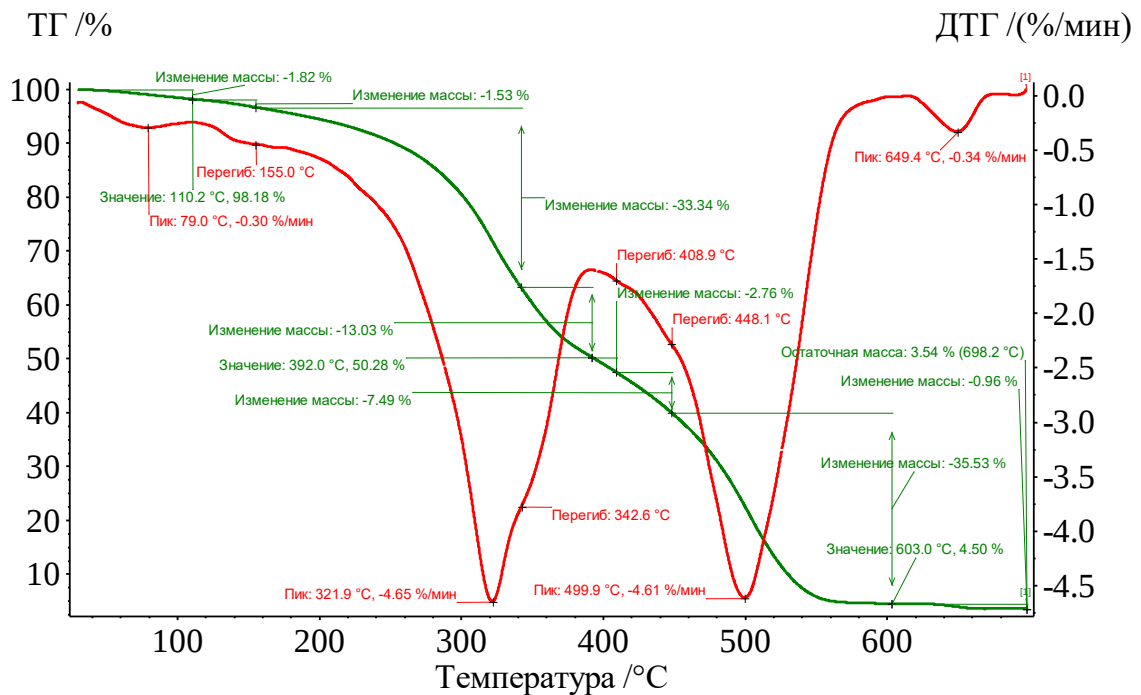


Рисунок Б.2 – Кора лиственницы, проэкстрагированная смесью вода-МЭА(5.0 %), скорость нагрева 10 °C·мин⁻¹

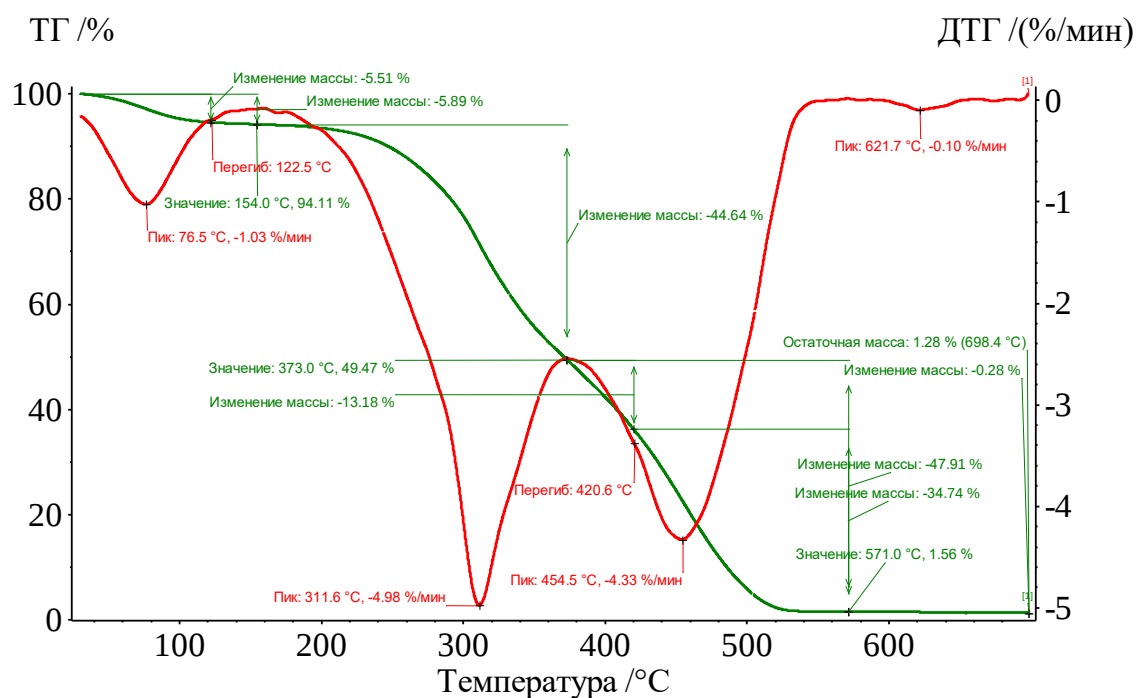


Рисунок Б.3 – Натуральная кора сосны, скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

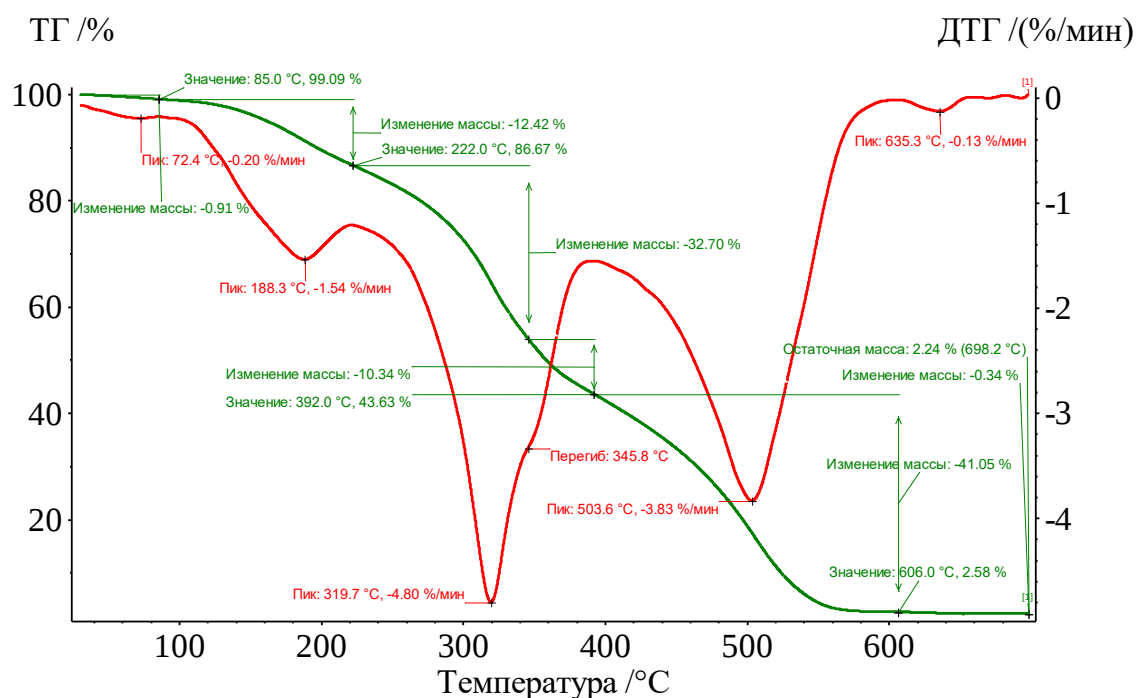


Рисунок Б.4 – Кора сосны, проэкстрагированная смесью вода-МЭА(5.0 %),
скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(обязательное)

ДСК-профили образцов коры

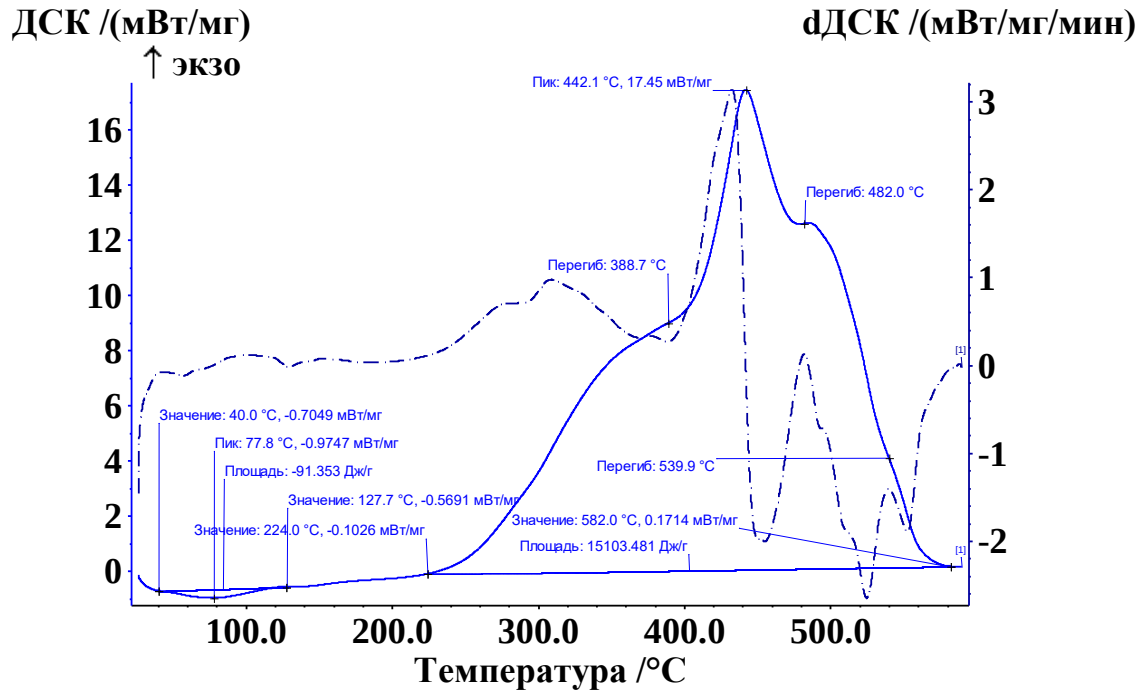


Рисунок В.1 – Натуральная кора лиственницы, скорость нагрева 10 °C·мин⁻¹

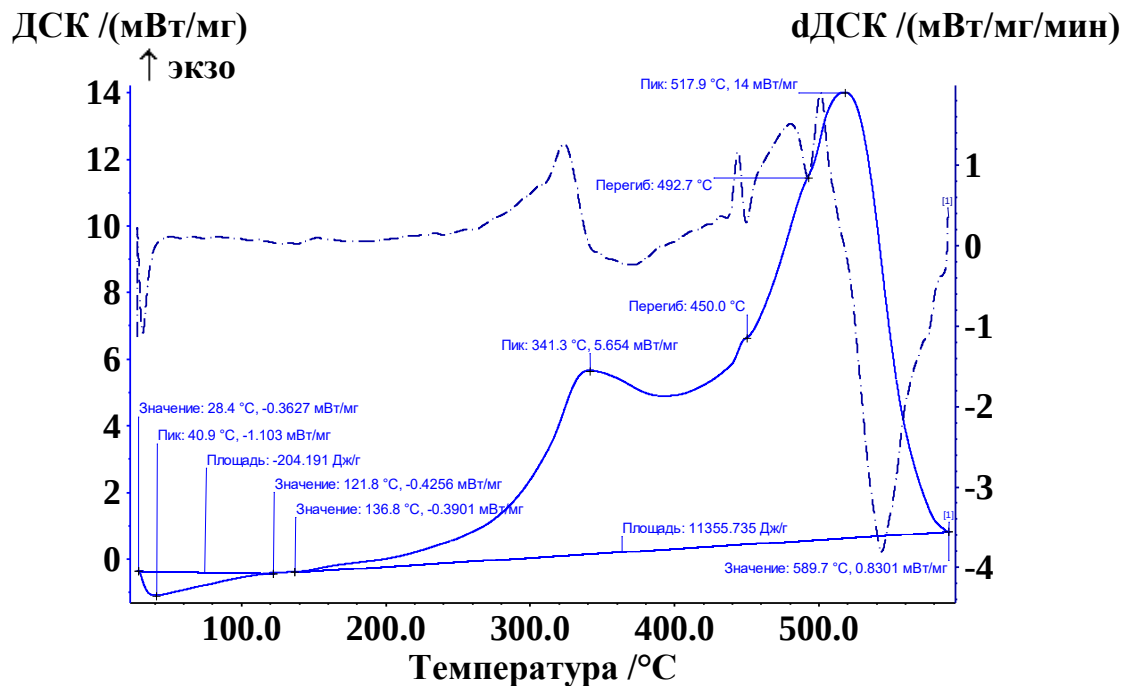


Рисунок В.2 – Кора лиственницы, проэкстрагированная смесью вода-МЭА(5.0 %), скорость нагрева 10 °C·мин⁻¹

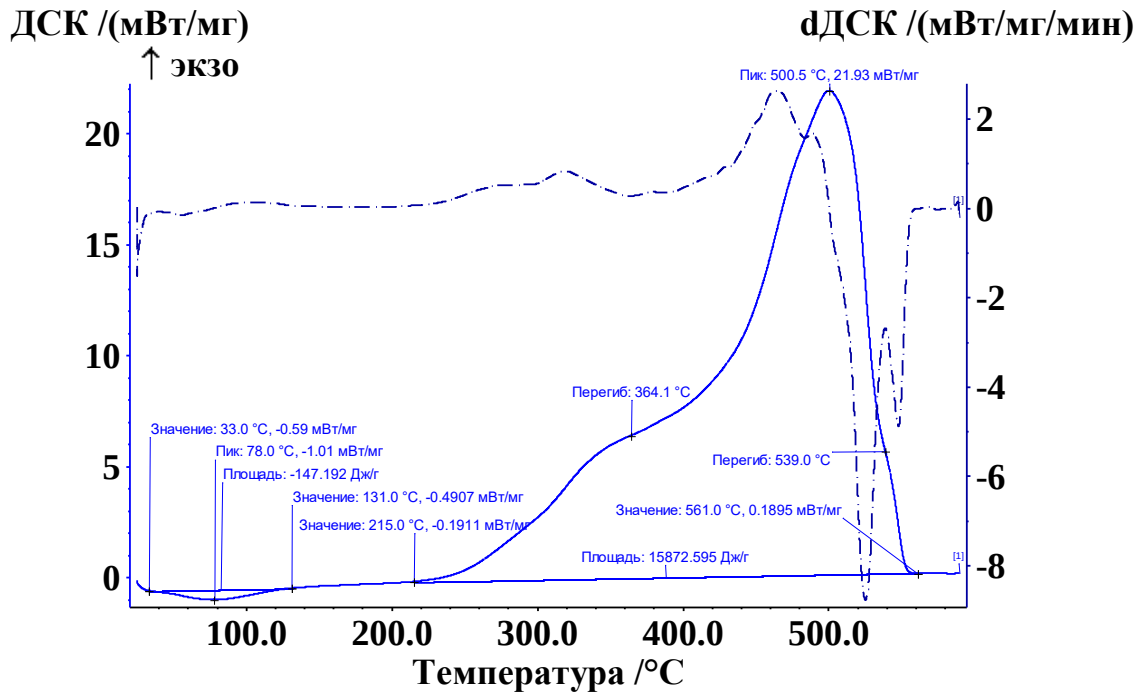


Рисунок В.3 – Натуральная кора сосны, скорость нагрева 10 °C·мин⁻¹

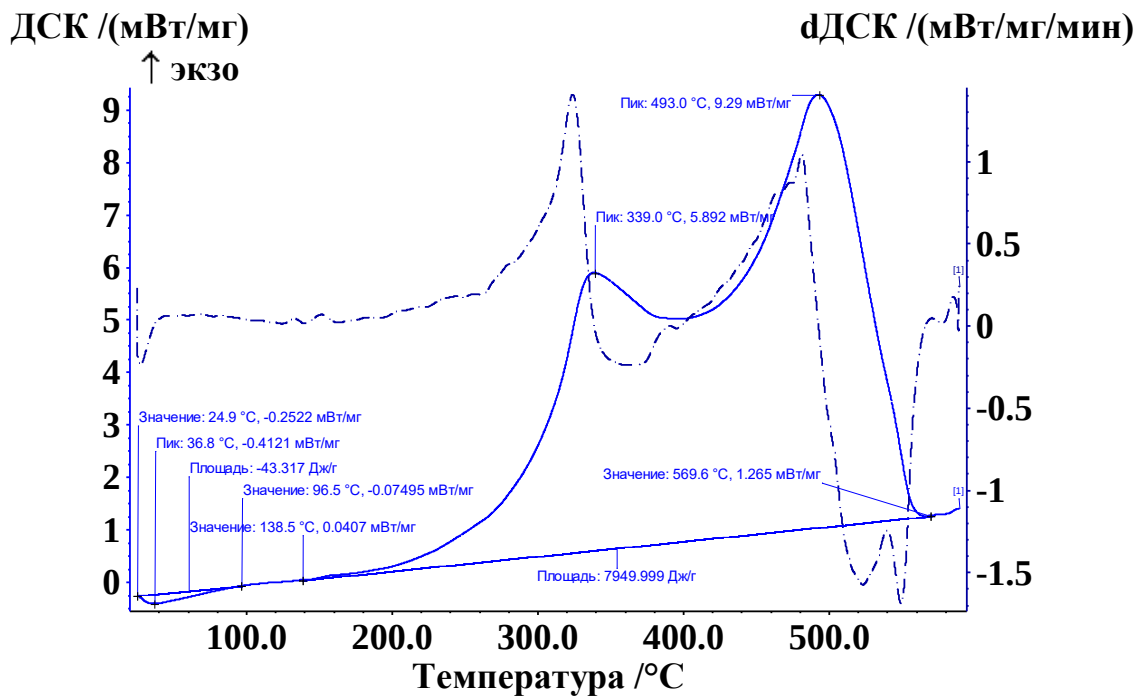


Рисунок В.4 – Кора сосны, проэкстрагированная смесью вода-МЭА(5.0 %), скорость нагрева 10 °C·мин⁻¹

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(справочное)

Данные термического анализа (ТГ/ДТГ) образцов коры

Таблица Г.1 – Исходные данные результатов термического разложения натуральной коры лиственницы, полученные в эксперименте ТГ/ДТГ, в окислительной среде со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Time, min	Temperature, $^{\circ}\text{C}$	Mass, %	DTG, %/min
0.00	29.19	100.00	-0.12
1.24	34.19	99.85	-0.14
1.94	39.19	99.74	-0.20
2.53	44.19	99.60	-0.28
3.06	49.19	99.43	-0.37
3.56	54.19	99.22	-0.46
4.05	59.19	98.98	-0.56
4.53	64.19	98.68	-0.66
5.00	69.19	98.34	-0.75
5.47	74.19	97.97	-0.80
5.94	79.19	97.58	-0.81
6.41	84.19	97.21	-0.77
6.88	89.19	96.85	-0.72
7.36	94.19	96.53	-0.64
7.83	99.19	96.24	-0.55
8.31	104.19	96.00	-0.46
8.79	109.19	95.81	-0.37
9.28	114.19	95.64	-0.32
9.76	119.19	95.50	-0.29
10.25	124.19	95.36	-0.28
10.74	129.19	95.23	-0.26
11.23	134.19	95.10	-0.26
11.72	139.19	94.97	-0.26
12.20	144.19	94.85	-0.25
12.69	149.19	94.73	-0.22
13.18	154.19	94.63	-0.21
13.67	159.19	94.53	-0.19
14.16	164.19	94.44	-0.17
14.66	169.19	94.36	-0.17
15.15	174.19	94.28	-0.18

Продолжение таблицы Г.1

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
15.65	179.19	94.19	-0.19
16.14	184.19	94.09	-0.22
16.64	189.19	93.97	-0.25
17.14	194.19	93.83	-0.29
17.63	199.19	93.68	-0.33
18.13	204.19	93.51	-0.36
18.63	209.19	93.32	-0.41
19.13	214.19	93.10	-0.48
19.63	219.19	92.84	-0.55
20.12	224.19	92.55	-0.62
20.62	229.19	92.23	-0.72
21.12	234.19	91.84	-0.83
21.61	239.19	91.40	-0.96
22.11	244.19	90.89	-1.11
22.61	249.19	90.31	-1.27
23.10	254.19	89.63	-1.44
23.59	259.19	88.89	-1.60
24.09	264.19	88.05	-1.78
24.58	269.19	87.13	-1.95
25.07	274.19	86.13	-2.12
25.57	279.19	85.04	-2.28
26.06	284.19	83.87	-2.47
26.56	289.19	82.59	-2.73
27.06	294.19	81.15	-3.08
27.56	299.19	79.52	-3.50
28.05	304.19	77.68	-3.90
28.55	309.19	75.65	-4.17
29.05	314.19	73.53	-4.25
29.55	319.19	71.41	-4.18
30.05	324.19	69.32	-4.07
30.56	329.19	67.29	-3.96
31.07	334.19	65.31	-3.90
31.57	339.19	63.34	-3.84
32.08	344.19	61.40	-3.70
32.59	349.19	59.59	-3.44
33.09	354.19	57.91	-3.18
33.60	359.19	56.37	-2.94
34.10	364.19	54.95	-2.76
34.61	369.19	53.59	-2.65
35.11	374.19	52.29	-2.56

Продолжение таблицы Г.1

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
35.61	379.19	51.02	-2.53
36.11	384.19	49.76	-2.53
36.61	389.19	48.49	-2.56
37.11	394.19	47.21	-2.61
37.60	399.19	45.91	-2.67
38.10	404.19	44.58	-2.76
38.59	409.19	43.19	-2.87
39.08	414.19	41.74	-2.99
39.58	419.19	40.24	-3.12
40.07	424.19	38.66	-3.28
40.56	429.19	37.00	-3.42
41.06	434.19	35.27	-3.51
41.57	439.19	33.48	-3.57
42.07	444.19	31.66	-3.65
42.57	449.19	29.80	-3.70
43.08	454.19	27.94	-3.72
43.58	459.19	26.05	-3.73
44.09	464.19	24.15	-3.70
44.60	469.19	22.30	-3.63
45.10	474.19	20.49	-3.51
45.61	479.19	18.76	-3.32
46.11	484.19	17.13	-3.17
46.61	489.19	15.57	-3.01
47.12	494.19	14.08	-2.81
47.63	499.19	12.70	-2.58
48.14	504.19	11.45	-2.37
48.65	509.19	10.31	-2.14
49.15	514.19	9.29	-1.92
49.64	519.19	8.39	-1.70
50.14	524.19	7.60	-1.46
50.64	529.19	6.93	-1.22
51.14	534.19	6.38	-0.98
51.64	539.19	5.95	-0.73
52.14	544.19	5.65	-0.52
52.63	549.19	5.44	-0.37
53.12	554.19	5.29	-0.25
53.61	559.19	5.20	-0.16
54.10	564.19	5.14	-0.11
54.60	569.19	5.09	-0.08
55.09	574.19	5.06	-0.05

Окончание таблицы Г.1

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
55.59	579.19	5.04	-0.05
56.08	584.19	5.01	-0.04
56.58	589.19	4.99	-0.02
57.08	594.19	4.99	-0.02
57.58	599.19	4.98	-0.01
58.08	604.19	4.98	-0.04
58.58	609.19	4.94	-0.04
59.07	614.19	4.94	-0.01
59.57	619.19	4.93	-0.06
60.08	624.19	4.88	-0.10
60.58	629.19	4.82	-0.14
61.08	634.19	4.74	-0.18
61.57	639.19	4.65	-0.22
62.07	644.19	4.52	-0.29
62.57	649.19	4.36	-0.33
63.07	654.19	4.19	-0.35
63.57	659.19	4.01	-0.35
64.07	664.19	3.84	-0.29
64.56	669.19	3.71	-0.18
65.06	674.19	3.66	-0.08
65.56	679.19	3.64	-0.02
66.06	684.19	3.64	0.01
66.56	689.19	3.65	0.00
67.06	694.19	3.64	0.02

Таблица Г.2 – Исходные данные результатов термического разложения коры лиственницы, проэкстрагированной смесью вода-МЭА(5.0 %), полученные в эксперименте ТГ/ДТГ, в окислительной среде со скоростью 10 °С·мин⁻¹

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
0.00	29.12	100.00	-0.07
1.23	34.12	99.92	-0.07
1.93	39.12	99.86	-0.10
2.51	44.12	99.79	-0.13
3.04	49.12	99.71	-0.16
3.55	54.12	99.62	-0.20
4.03	59.12	99.52	-0.24
4.51	64.12	99.39	-0.26
4.98	69.12	99.27	-0.28
5.45	74.12	99.13	-0.29
5.92	79.12	98.99	-0.30
6.40	84.12	98.85	-0.29
6.87	89.12	98.71	-0.28
7.35	94.12	98.58	-0.27
7.83	99.12	98.45	-0.26
8.31	104.12	98.33	-0.26
8.79	109.12	98.20	-0.25
9.28	114.12	98.09	-0.25
9.76	119.12	97.96	-0.26
10.25	124.12	97.83	-0.28
10.74	129.12	97.68	-0.32
11.22	134.12	97.52	-0.36
11.71	139.12	97.33	-0.41
12.20	144.12	97.12	-0.43
12.69	149.12	96.91	-0.44
13.17	154.12	96.69	-0.45
13.66	159.12	96.48	-0.46
14.16	164.12	96.25	-0.47
14.65	169.12	96.01	-0.48
15.14	174.12	95.78	-0.48
15.64	179.12	95.54	-0.49
16.13	184.12	95.29	-0.51
16.63	189.12	95.03	-0.53
17.13	194.12	94.77	-0.55
17.63	199.12	94.49	-0.57

Продолжение таблицы Г.2

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
18.12	204.12	94.19	-0.60
18.62	209.12	93.89	-0.64
19.12	214.12	93.56	-0.69
19.62	219.12	93.20	-0.73
20.12	224.12	92.83	-0.80
20.61	229.12	92.41	-0.86
21.11	234.12	91.97	-0.92
21.61	239.12	91.50	-0.98
22.11	244.12	90.99	-1.05
22.61	249.12	90.45	-1.13
23.10	254.12	89.86	-1.23
23.60	259.12	89.22	-1.35
24.10	264.12	88.52	-1.51
24.60	269.12	87.72	-1.69
25.09	274.12	86.84	-1.88
25.59	279.12	85.86	-2.08
26.09	284.12	84.78	-2.29
26.58	289.12	83.59	-2.52
27.08	294.12	82.28	-2.78
27.58	299.12	80.83	-3.07
28.07	304.12	79.23	-3.43
28.57	309.12	77.42	-3.85
29.07	314.12	75.41	-4.28
29.56	319.12	73.18	-4.59
30.06	324.12	70.85	-4.62
30.56	329.12	68.57	-4.37
31.06	334.12	66.45	-4.07
31.57	339.12	64.44	-3.88
32.08	344.12	62.51	-3.73
32.59	349.12	60.65	-3.57
33.09	354.12	58.89	-3.37
33.60	359.12	57.25	-3.11
34.10	364.12	55.75	-2.78
34.60	369.12	54.45	-2.40
35.10	374.12	53.34	-2.06
35.60	379.12	52.39	-1.81
36.10	384.12	51.54	-1.66
36.60	389.12	50.74	-1.61
37.10	394.12	49.95	-1.61
37.59	399.12	49.15	-1.63

Продолжение таблицы Г.2

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
38.09	404.12	48.33	-1.65
38.59	409.12	47.50	-1.70
39.08	414.12	46.65	-1.74
39.58	419.12	45.78	-1.78
40.08	424.12	44.88	-1.83
40.57	429.12	43.96	-1.91
41.07	434.12	42.99	-2.00
41.57	439.12	41.98	-2.10
42.06	444.12	40.90	-2.21
42.56	449.12	39.77	-2.30
43.06	454.12	38.60	-2.40
43.56	459.12	37.37	-2.55
44.06	464.12	36.06	-2.76
44.55	469.12	34.66	-3.03
45.04	474.12	33.10	-3.35
45.52	479.12	31.40	-3.66
46.01	484.12	29.55	-3.97
46.49	489.12	27.55	-4.29
46.98	494.12	25.37	-4.52
47.49	499.12	23.03	-4.61
48.01	504.12	20.60	-4.56
48.55	509.12	18.19	-4.33
49.09	514.12	15.95	-4.04
49.62	519.12	13.88	-3.75
50.14	524.12	11.99	-3.41
50.66	529.12	10.34	-3.04
51.17	534.12	8.88	-2.65
51.67	539.12	7.65	-2.21
52.17	544.12	6.66	-1.73
52.67	549.12	5.92	-1.28
53.16	554.12	5.39	-0.88
53.66	559.12	5.05	-0.55
54.14	564.12	4.86	-0.33
54.63	569.12	4.74	-0.20
55.11	574.12	4.66	-0.13
55.60	579.12	4.61	-0.10
56.09	584.12	4.57	-0.07
56.58	589.12	4.54	-0.05
57.08	594.12	4.52	-0.04
57.58	599.12	4.51	-0.02

Окончание таблицы Г.2

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
58.07	604.12	4.50	-0.02
58.57	609.12	4.49	-0.01
59.07	614.12	4.49	-0.01
59.57	619.12	4.48	-0.02
60.08	624.12	4.47	-0.06
60.57	629.12	4.42	-0.12
61.07	634.12	4.35	-0.19
61.57	639.12	4.24	-0.25
62.07	644.12	4.10	-0.31
62.56	649.12	3.93	-0.34
63.06	654.12	3.76	-0.31
63.56	659.12	3.62	-0.22
64.06	664.12	3.54	-0.10
64.56	669.12	3.52	-0.02
65.06	674.12	3.52	0.01
65.56	679.12	3.53	0.01
66.06	684.12	3.54	0.01
66.56	689.12	3.54	0.00
67.06	694.12	3.54	0.01

Таблица Г.3 – Исходные данные результатов термического разложения натуральной коры сосны, полученные в эксперименте ТГ/ДТГ, в окислительной среде со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Time, min	Temperature, $^{\circ}\text{C}$	Mass, %	DTG, %/min
0.00	29.11	100.00	-0.15
1.21	34.11	99.81	-0.19
1.91	39.11	99.65	-0.27
2.50	44.11	99.47	-0.38
3.03	49.11	99.23	-0.50
3.53	54.11	98.95	-0.63
4.02	59.11	98.61	-0.76
4.50	64.11	98.21	-0.88
4.98	69.11	97.77	-0.97
5.45	74.11	97.30	-1.02
5.91	79.11	96.81	-1.02
6.38	84.11	96.34	-0.95
6.85	89.11	95.92	-0.84
7.32	94.11	95.55	-0.71
7.80	99.11	95.25	-0.58
8.28	104.11	95.00	-0.46
8.76	109.11	94.81	-0.35
9.24	114.11	94.66	-0.27
9.73	119.11	94.55	-0.21
10.22	124.11	94.45	-0.19
10.71	129.11	94.36	-0.15
11.19	134.11	94.30	-0.12
11.68	139.11	94.25	-0.11
12.17	144.11	94.20	-0.10
12.66	149.11	94.15	-0.09
13.15	154.11	94.11	-0.09
13.64	159.11	94.07	-0.08
14.13	164.11	94.03	-0.10
14.63	169.11	93.97	-0.13
15.12	174.11	93.91	-0.12
15.62	179.11	93.85	-0.13
16.11	184.11	93.78	-0.17
16.61	189.11	93.68	-0.21
17.11	194.11	93.56	-0.26
17.61	199.11	93.43	-0.29

Продолжение таблицы Г.3

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
18.10	204.11	93.28	-0.34
18.60	209.11	93.09	-0.41
19.10	214.11	92.86	-0.48
19.60	219.11	92.61	-0.57
20.09	224.11	92.30	-0.68
20.59	229.11	91.93	-0.82
21.09	234.11	91.49	-0.96
21.58	239.11	90.97	-1.13
22.08	244.11	90.36	-1.31
22.57	249.11	89.67	-1.50
23.07	254.11	88.88	-1.69
23.56	259.11	88.00	-1.88
24.06	264.11	87.03	-2.07
24.55	269.11	85.95	-2.26
25.05	274.11	84.79	-2.44
25.54	279.11	83.53	-2.66
26.04	284.11	82.15	-2.88
26.53	289.11	80.67	-3.12
27.03	294.11	79.04	-3.50
27.53	299.11	77.18	-4.01
28.03	304.11	75.05	-4.56
28.52	309.11	72.65	-4.93
29.02	314.11	70.15	-4.93
29.52	319.11	67.73	-4.66
30.02	324.11	65.48	-4.33
30.53	329.11	63.35	-4.06
31.04	334.11	61.34	-3.84
31.55	339.11	59.43	-3.61
32.06	344.11	57.66	-3.36
32.57	349.11	56.02	-3.12
33.07	354.11	54.50	-2.91
33.58	359.11	53.08	-2.73
34.08	364.11	51.75	-2.62
34.58	369.11	50.46	-2.56
35.08	374.11	49.19	-2.55
35.58	379.11	47.92	-2.56
36.08	384.11	46.63	-2.59
36.58	389.11	45.33	-2.64
37.07	394.11	44.01	-2.72
37.57	399.11	42.64	-2.82

Продолжение таблицы Г.3

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
38.06	404.11	41.22	-2.93
38.55	409.11	39.75	-3.05
39.05	414.11	38.21	-3.19
39.54	419.11	36.59	-3.34
40.04	424.11	34.90	-3.48
40.54	429.11	33.13	-3.67
41.03	434.11	31.27	-3.89
41.52	439.11	29.30	-4.08
42.02	444.11	27.23	-4.22
42.52	449.11	25.08	-4.30
43.03	454.11	22.88	-4.33
43.54	459.11	20.67	-4.29
44.05	464.11	18.49	-4.19
44.56	469.11	16.38	-4.06
45.07	474.11	14.34	-3.87
45.58	479.11	12.43	-3.63
46.09	484.11	10.64	-3.39
46.60	489.11	8.98	-3.12
47.11	494.11	7.48	-2.82
47.62	499.11	6.12	-2.52
48.12	504.11	4.91	-2.20
48.63	509.11	3.88	-1.82
49.15	514.11	3.06	-1.40
49.65	519.11	2.45	-1.04
50.14	524.11	2.02	-0.71
50.64	529.11	1.76	-0.39
51.13	534.11	1.64	-0.18
51.62	539.11	1.59	-0.08
52.10	544.11	1.56	-0.03
52.58	549.11	1.56	-0.01
53.07	554.11	1.55	-0.01
53.56	559.11	1.55	0.00
54.06	564.11	1.55	0.00
54.55	569.11	1.55	0.01
55.05	574.11	1.56	0.01
55.55	579.11	1.56	0.00
56.05	584.11	1.56	0.00
56.55	589.11	1.57	0.00
57.05	594.11	1.56	0.00
57.55	599.11	1.56	-0.01

Окончание таблицы Г.3

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
58.05	604.11	1.56	-0.03
58.55	609.11	1.54	-0.05
59.04	614.11	1.51	-0.06
59.54	619.11	1.47	-0.09
60.05	624.11	1.42	-0.10
60.55	629.11	1.37	-0.08
61.04	634.11	1.33	-0.07
61.54	639.11	1.30	-0.06
62.04	644.11	1.28	-0.04
62.54	649.11	1.27	-0.01
63.04	654.11	1.27	0.00
63.54	659.11	1.27	0.01
64.04	664.11	1.27	0.01
64.54	669.11	1.28	0.00
65.04	674.11	1.27	-0.01
65.54	679.11	1.27	0.00
66.04	684.11	1.27	0.01
66.54	689.11	1.28	0.00
67.04	694.11	1.28	0.01

Таблица Г.4 – Исходные данные результатов термического разложения коры сосны, проэкстрагированной смесью вода-МЭА(5.0 %), полученные в эксперименте ТГ/ДТГ, в окислительной среде со скоростью 10 °С·мин⁻¹

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
0.00	29.10	100.00	-0.06
1.22	34.10	99.91	-0.08
1.92	39.10	99.84	-0.11
2.50	44.10	99.78	-0.12
3.03	49.10	99.71	-0.14
3.54	54.10	99.64	-0.16
4.02	59.10	99.55	-0.18
4.50	64.10	99.47	-0.19
4.97	69.10	99.38	-0.19
5.44	74.10	99.28	-0.20
5.91	79.10	99.19	-0.19
6.39	84.10	99.10	-0.18
6.86	89.10	99.02	-0.19
7.34	94.10	98.93	-0.19
7.82	99.10	98.83	-0.20
8.30	104.10	98.73	-0.22
8.79	109.10	98.62	-0.25
9.27	114.10	98.49	-0.31
9.76	119.10	98.33	-0.39
10.24	124.10	98.11	-0.48
10.73	129.10	97.86	-0.57
11.22	134.10	97.56	-0.67
11.70	139.10	97.21	-0.79
12.19	144.10	96.80	-0.90
12.68	149.10	96.33	-1.00
13.17	154.10	95.82	-1.09
13.66	159.10	95.26	-1.17
14.15	164.10	94.67	-1.25
14.64	169.10	94.03	-1.33
15.14	174.10	93.36	-1.40
15.63	179.10	92.64	-1.47
16.13	184.10	91.90	-1.52
16.62	189.10	91.13	-1.54
17.12	194.10	90.37	-1.51
17.62	199.10	89.63	-1.44

Продолжение таблицы Г.4

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
18.12	204.10	88.93	-1.38
18.61	209.10	88.26	-1.31
19.11	214.10	87.63	-1.25
19.61	219.10	87.02	-1.22
20.11	224.10	86.42	-1.22
20.60	229.10	85.81	-1.24
21.10	234.10	85.19	-1.27
21.60	239.10	84.55	-1.30
22.10	244.10	83.89	-1.34
22.60	249.10	83.22	-1.39
23.09	254.10	82.51	-1.46
23.59	259.10	81.76	-1.54
24.09	264.10	80.97	-1.65
24.59	269.10	80.12	-1.80
25.08	274.10	79.18	-1.97
25.58	279.10	78.16	-2.16
26.08	284.10	77.04	-2.38
26.57	289.10	75.80	-2.61
27.07	294.10	74.45	-2.87
27.57	299.10	72.95	-3.19
28.06	304.10	71.28	-3.59
28.56	309.10	69.38	-4.06
29.06	314.10	67.25	-4.53
29.55	319.10	64.89	-4.80
30.05	324.10	62.49	-4.63
30.55	329.10	60.27	-4.20
31.06	334.10	58.24	-3.83
31.57	339.10	56.37	-3.55
32.08	344.10	54.62	-3.38
32.58	349.10	52.93	-3.25
33.09	354.10	51.33	-3.05
33.59	359.10	49.86	-2.75
34.10	364.10	48.56	-2.40
34.60	369.10	47.45	-2.06
35.10	374.10	46.50	-1.81
35.60	379.10	45.65	-1.65
36.09	384.10	44.85	-1.58
36.59	389.10	44.08	-1.56
37.09	394.10	43.31	-1.56
37.58	399.10	42.54	-1.57

Продолжение таблицы Г.4

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
38.08	404.10	41.75	-1.60
38.58	409.10	40.94	-1.64
39.07	414.10	40.12	-1.67
39.57	419.10	39.29	-1.71
40.07	424.10	38.43	-1.76
40.56	429.10	37.54	-1.83
41.06	434.10	36.61	-1.88
41.56	439.10	35.66	-1.95
42.06	444.10	34.67	-2.04
42.56	449.10	33.63	-2.14
43.06	454.10	32.54	-2.25
43.56	459.10	31.39	-2.39
44.05	464.10	30.17	-2.54
44.55	469.10	28.87	-2.70
45.05	474.10	27.48	-2.87
45.54	479.10	26.02	-3.04
46.04	484.10	24.47	-3.23
46.53	489.10	22.83	-3.45
47.02	494.10	21.07	-3.64
47.52	499.10	19.22	-3.78
48.02	504.10	17.28	-3.83
48.54	509.10	15.31	-3.74
49.06	514.10	13.39	-3.51
49.59	519.10	11.62	-3.22
50.11	524.10	10.02	-2.95
50.62	529.10	8.58	-2.64
51.13	534.10	7.32	-2.34
51.63	539.10	6.23	-2.04
52.13	544.10	5.28	-1.73
52.63	549.10	4.50	-1.38
53.13	554.10	3.90	-1.05
53.62	559.10	3.45	-0.76
54.12	564.10	3.14	-0.51
54.61	569.10	2.95	-0.33
55.10	574.10	2.82	-0.22
55.59	579.10	2.74	-0.14
56.08	584.10	2.68	-0.10
56.58	589.10	2.64	-0.06
57.07	594.10	2.62	-0.04
57.57	599.10	2.60	-0.03

Окончание таблицы Г.4

Time, min	Temperature, °C	Mass, %	DTG, %/min
58.07	604.10	2.59	-0.03
58.56	609.10	2.58	-0.02
59.06	614.10	2.57	-0.04
59.56	619.10	2.54	-0.07
60.07	624.10	2.50	-0.10
60.56	629.10	2.44	-0.12
61.06	634.10	2.38	-0.13
61.56	639.10	2.32	-0.12
62.05	644.10	2.26	-0.09
62.55	649.10	2.23	-0.04
63.05	654.10	2.22	0.00
63.55	659.10	2.23	0.00
64.05	664.10	2.23	0.00
64.55	669.10	2.23	0.00
65.05	674.10	2.22	0.00
65.55	679.10	2.23	0.02
66.05	684.10	2.24	0.02
66.55	689.10	2.25	0.00
67.05	694.10	2.24	0.00

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

(справочное)

Данные термического анализа (ДСК) образцов коры

Таблица Д.1 – Исходные данные результатов термического разложения натуральной коры лиственницы, полученные в эксперименте ДСК, в окислительной среде со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Temperature, $^{\circ}\text{C}$	Time, min	DSC, mW/mg	DDSC, mW/mg/min
26.52	0.00	-0.05	-0.94
29.02	0.42	-0.40	-0.50
31.52	0.73	-0.53	-0.35
34.02	1.00	-0.61	-0.25
36.52	1.25	-0.66	-0.16
39.02	1.50	-0.70	-0.10
41.52	1.74	-0.72	-0.08
44.02	1.99	-0.74	-0.08
46.52	2.23	-0.76	-0.08
49.02	2.48	-0.78	-0.09
51.52	2.72	-0.80	-0.10
54.02	2.97	-0.82	-0.11
56.52	3.22	-0.85	-0.12
59.02	3.46	-0.88	-0.11
61.52	3.71	-0.91	-0.09
64.02	3.95	-0.92	-0.06
66.52	4.20	-0.94	-0.05
69.02	4.45	-0.95	-0.05
71.52	4.70	-0.96	-0.04
74.02	4.95	-0.97	-0.03
76.52	5.19	-0.97	-0.01
79.02	5.44	-0.97	0.01
81.52	5.69	-0.97	0.03
84.02	5.94	-0.96	0.06
86.52	6.19	-0.94	0.08
89.02	6.44	-0.92	0.09
91.52	6.69	-0.90	0.10
94.02	6.93	-0.87	0.10
96.52	7.18	-0.84	0.11

Продолжение таблицы Д.1

Temperature, °C	Time, min	DSC, mW/mg	DDSC, mW/mg/min
99.02	7.43	-0.82	0.11
101.52	7.68	-0.79	0.11
104.02	7.93	-0.76	0.11
106.52	8.18	-0.73	0.11
109.02	8.43	-0.70	0.11
111.52	8.68	-0.68	0.11
114.02	8.93	-0.65	0.10
116.52	9.18	-0.63	0.09
119.02	9.43	-0.60	0.09
121.52	9.68	-0.59	0.07
124.02	9.93	-0.57	0.03
126.52	10.18	-0.57	0.00
129.02	10.43	-0.57	-0.02
131.52	10.68	-0.58	-0.01
134.02	10.93	-0.58	0.01
136.52	11.18	-0.57	0.03
139.02	11.43	-0.56	0.04
141.52	11.68	-0.55	0.04
144.02	11.93	-0.54	0.04
146.52	12.18	-0.53	0.05
149.02	12.43	-0.52	0.07
151.52	12.68	-0.50	0.07
154.02	12.93	-0.48	0.07
156.52	13.18	-0.46	0.07
159.02	13.43	-0.45	0.07
161.52	13.68	-0.43	0.06
164.02	13.93	-0.41	0.06
166.52	14.18	-0.40	0.06
169.02	14.43	-0.39	0.05
171.52	14.68	-0.37	0.05
174.02	14.93	-0.36	0.04
176.52	15.18	-0.35	0.04
179.02	15.43	-0.34	0.04
181.52	15.68	-0.33	0.04
184.02	15.93	-0.32	0.03
186.52	16.18	-0.32	0.03
189.02	16.43	-0.31	0.03
191.52	16.68	-0.30	0.03
194.02	16.93	-0.29	0.04
196.52	17.18	-0.28	0.04

Продолжение таблицы Д.1

Temperature, °C	Time, min	DSC, mW/mg	DDSC, mW/mg/min
199.02	17.43	-0.27	0.04
201.52	17.68	-0.26	0.04
204.02	17.93	-0.25	0.05
206.52	18.18	-0.24	0.05
209.02	18.43	-0.22	0.06
211.52	18.68	-0.21	0.06
214.02	18.93	-0.19	0.07
216.52	19.18	-0.17	0.08
219.02	19.43	-0.15	0.09
221.52	19.68	-0.13	0.10
224.02	19.93	-0.10	0.11
226.52	20.18	-0.07	0.12
229.02	20.43	-0.04	0.13
231.52	20.68	-0.01	0.15
234.02	20.93	0.03	0.17
236.52	21.18	0.08	0.19
239.02	21.43	0.13	0.21
241.52	21.68	0.18	0.24
244.02	21.92	0.24	0.27
246.52	22.17	0.31	0.30
249.02	22.42	0.39	0.33
251.52	22.67	0.48	0.37
254.02	22.92	0.58	0.41
256.52	23.17	0.68	0.44
259.02	23.42	0.80	0.48
261.52	23.67	0.92	0.52
264.02	23.92	1.06	0.56
266.52	24.17	1.20	0.60
269.02	24.42	1.36	0.63
271.52	24.67	1.52	0.66
274.02	24.92	1.68	0.68
276.52	25.17	1.86	0.70
279.02	25.42	2.03	0.70
281.52	25.67	2.21	0.71
284.02	25.92	2.38	0.71
286.52	26.17	2.56	0.71
289.02	26.42	2.74	0.71
291.52	26.67	2.92	0.71
294.02	26.92	3.09	0.73
296.52	27.17	3.28	0.76

Продолжение таблицы Д.1

Temperature, °C	Time, min	DSC, mW/mg	DDSC, mW/mg/min
299.02	27.42	3.48	0.81
301.52	27.67	3.69	0.88
304.02	27.92	3.91	0.93
306.52	28.17	4.15	0.96
309.02	28.42	4.39	0.97
311.52	28.67	4.64	0.97
314.02	28.92	4.88	0.95
316.52	29.17	5.11	0.93
319.02	29.42	5.34	0.90
321.52	29.67	5.56	0.88
324.02	29.92	5.78	0.87
326.52	30.17	6.00	0.85
329.02	30.42	6.21	0.83
331.52	30.67	6.41	0.80
334.02	30.92	6.61	0.76
336.52	31.17	6.79	0.72
339.02	31.42	6.96	0.68
341.52	31.67	7.13	0.64
344.02	31.92	7.29	0.61
346.52	32.17	7.43	0.58
349.02	32.42	7.57	0.54
351.52	32.67	7.70	0.50
354.02	32.92	7.82	0.45
356.52	33.17	7.93	0.41
359.02	33.42	8.03	0.38
361.52	33.67	8.12	0.36
364.02	33.92	8.21	0.33
366.52	34.17	8.29	0.32
369.02	34.42	8.37	0.31
371.52	34.67	8.45	0.32
374.02	34.92	8.53	0.33
376.52	35.17	8.61	0.33
379.02	35.42	8.69	0.33
381.52	35.67	8.77	0.31
384.02	35.92	8.85	0.29
386.52	36.17	8.92	0.28
389.02	36.42	8.99	0.27
391.52	36.67	9.06	0.29
394.02	36.92	9.13	0.33
396.52	37.17	9.23	0.40

Продолжение таблицы Д.1

Temperature, °C	Time, min	DSC, mW/mg	DDSC, mW/mg/min
399.02	37.42	9.34	0.50
401.52	37.67	9.48	0.62
404.02	37.92	9.65	0.75
406.52	38.17	9.86	0.91
409.02	38.42	10.11	1.12
411.52	38.67	10.42	1.36
414.02	38.92	10.79	1.62
416.52	39.17	11.23	1.93
419.02	39.42	11.76	2.24
421.52	39.67	12.35	2.45
424.02	39.92	12.98	2.61
426.52	40.17	13.65	2.78
429.02	40.42	14.37	2.95
431.52	40.67	15.13	3.10
434.02	40.92	15.91	3.10
436.52	41.17	16.64	2.66
439.02	41.42	17.19	1.67
441.52	41.67	17.44	0.32
444.02	41.92	17.36	-0.93
446.52	42.17	17.02	-1.68
449.02	42.42	16.56	-1.94
451.52	42.67	16.07	-1.98
454.02	42.92	15.57	-2.00
456.52	43.17	15.07	-1.99
459.02	43.42	14.58	-1.89
461.52	43.67	14.13	-1.74
464.02	43.92	13.72	-1.55
466.52	44.17	13.36	-1.32
469.02	44.42	13.06	-1.05
471.52	44.67	12.83	-0.76
474.02	44.92	12.68	-0.46
476.52	45.17	12.60	-0.19
479.02	45.42	12.58	0.01
481.52	45.67	12.60	0.12
484.02	45.92	12.62	0.07
486.52	46.17	12.62	-0.13
489.02	46.42	12.55	-0.40
491.52	46.67	12.42	-0.65
494.02	46.92	12.24	-0.72
496.52	47.17	12.06	-0.75

Окончание таблицы Д.1

Temperature, °C	Time, min	DSC, mW/mg	DDSC, mW/mg/min
499.02	47.42	11.86	-0.89
501.52	47.67	11.61	-1.10
504.02	47.92	11.30	-1.38
506.52	48.17	10.92	-1.67
509.02	48.42	10.47	-1.84
511.52	48.67	10.01	-1.89
514.02	48.92	9.53	-1.94
516.52	49.17	9.04	-2.02
519.02	49.42	8.51	-2.19
521.52	49.67	7.93	-2.46
524.02	49.92	7.29	-2.63
526.52	50.17	6.63	-2.60
529.02	50.42	6.01	-2.34
531.52	50.67	5.47	-1.98
534.02	50.92	5.01	-1.69
536.52	51.17	4.62	-1.50
539.02	51.42	4.25	-1.42
541.52	51.67	3.90	-1.43
544.02	51.92	3.53	-1.52
546.52	52.17	3.14	-1.64
549.02	52.42	2.72	-1.76
551.52	52.67	2.26	-1.88
554.02	52.92	1.79	-1.86
556.52	53.17	1.36	-1.56
559.02	53.42	1.02	-1.10
561.52	53.67	0.80	-0.74
564.02	53.92	0.64	-0.55
566.52	54.17	0.51	-0.46
569.02	54.42	0.41	-0.37
571.52	54.67	0.33	-0.28
574.02	54.92	0.27	-0.22
576.52	55.17	0.22	-0.16
579.02	55.42	0.19	-0.09
581.52	55.67	0.17	-0.05
584.02	55.92	0.16	-0.03
586.52	56.17	0.16	0.00
589.02	56.42	0.16	0.01

Таблица Д.2 – Исходные данные результатов термического разложения натуральной коры сосны, полученные в эксперименте ДСК, в окислительной среде со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Temperature, $^{\circ}\text{C}$	Time, min	DSC, mW/mg	DDSC, mW/mg/min
24.99	0.00	-0.09	0.04
27.49	0.33	-0.42	-0.67
29.99	0.58	-0.54	-0.27
32.49	0.84	-0.58	-0.14
34.99	1.08	-0.61	-0.11
37.49	1.33	-0.64	-0.09
39.99	1.57	-0.66	-0.08
42.49	1.82	-0.68	-0.08
44.99	2.06	-0.70	-0.09
47.49	2.31	-0.72	-0.10
49.99	2.55	-0.75	-0.12
52.49	2.80	-0.78	-0.13
54.99	3.04	-0.82	-0.15
57.49	3.29	-0.85	-0.15
59.99	3.53	-0.89	-0.13
62.49	3.78	-0.92	-0.11
64.99	4.03	-0.94	-0.10
67.49	4.28	-0.96	-0.08
69.99	4.52	-0.98	-0.07
72.49	4.77	-1.00	-0.05
74.99	5.02	-1.01	-0.03
77.49	5.27	-1.01	0.00
79.99	5.52	-1.01	0.02
82.49	5.76	-1.00	0.04
84.99	6.01	-0.99	0.06
87.49	6.26	-0.97	0.08
89.99	6.51	-0.95	0.10
92.49	6.76	-0.92	0.11
94.99	7.01	-0.89	0.12
97.49	7.26	-0.86	0.12
99.99	7.51	-0.83	0.12
102.49	7.75	-0.80	0.13
104.99	8.00	-0.77	0.14
107.49	8.25	-0.73	0.13
109.99	8.50	-0.70	0.13

Продолжение таблицы Д.2

Temperature, °C	Time, min	DSC, mW/mg	DDSC, mW/mg/min
112.49	8.75	-0.67	0.12
114.99	9.00	-0.64	0.12
117.49	9.25	-0.61	0.12
119.99	9.50	-0.58	0.11
122.49	9.75	-0.56	0.10
124.99	10.00	-0.53	0.09
127.49	10.25	-0.51	0.07
129.99	10.50	-0.50	0.06
132.49	10.75	-0.48	0.06
134.99	11.00	-0.47	0.05
137.49	11.25	-0.46	0.05
139.99	11.50	-0.44	0.05
142.49	11.75	-0.43	0.05
144.99	12.00	-0.42	0.04
147.49	12.25	-0.41	0.04
149.99	12.50	-0.40	0.04
152.49	12.75	-0.39	0.04
154.99	13.00	-0.38	0.03
157.49	13.25	-0.38	0.03
159.99	13.50	-0.37	0.03
162.49	13.75	-0.36	0.03
164.99	14.00	-0.36	0.03
167.49	14.25	-0.35	0.03
169.99	14.50	-0.34	0.03
172.49	14.75	-0.33	0.03
174.99	15.00	-0.33	0.03
177.49	15.25	-0.32	0.03
179.99	15.50	-0.31	0.02
182.49	15.75	-0.31	0.03
184.99	16.00	-0.30	0.03
187.49	16.25	-0.29	0.03
189.99	16.50	-0.29	0.03
192.49	16.75	-0.28	0.02
194.99	17.00	-0.27	0.03
197.49	17.25	-0.27	0.03
199.99	17.50	-0.26	0.03
202.49	17.75	-0.25	0.04
204.99	18.00	-0.24	0.04
207.49	18.25	-0.23	0.04
209.99	18.50	-0.22	0.05

Продолжение таблицы Д.2

Temperature, °C	Time, min	DSC, mW/mg	DDSC, mW/mg/min
212.49	18.75	-0.21	0.05
214.99	19.00	-0.19	0.06
217.49	19.25	-0.17	0.07
219.99	19.50	-0.16	0.07
222.49	19.75	-0.14	0.08
224.99	20.00	-0.12	0.09
227.49	20.25	-0.09	0.10
229.99	20.50	-0.07	0.11
232.49	20.75	-0.04	0.12
234.99	21.00	-0.01	0.14
237.49	21.25	0.03	0.16
239.99	21.50	0.07	0.18
242.49	21.75	0.12	0.21
244.99	22.00	0.18	0.24
247.49	22.25	0.24	0.26
249.99	22.50	0.31	0.29
252.49	22.75	0.39	0.33
254.99	23.00	0.47	0.36
257.49	23.25	0.57	0.38
259.99	23.50	0.67	0.41
262.49	23.75	0.77	0.43
264.99	24.00	0.88	0.45
267.49	24.25	1.00	0.47
269.99	24.50	1.12	0.49
272.49	24.75	1.24	0.51
274.99	25.00	1.37	0.52
277.49	25.25	1.50	0.52
279.99	25.50	1.63	0.52
282.49	25.75	1.76	0.52
284.99	26.00	1.89	0.52
287.49	26.25	2.02	0.52
289.99	26.50	2.15	0.53
292.49	26.75	2.28	0.53
294.99	27.00	2.41	0.53
297.49	27.25	2.54	0.53
299.99	27.50	2.68	0.55
302.49	27.75	2.82	0.58
304.99	28.00	2.97	0.63
307.49	28.25	3.13	0.68
309.99	28.50	3.31	0.72

Продолжение таблицы Д.2

Temperature, °C	Time, min	DSC, mW/mg	DDSC, mW/mg/min
312.49	28.75	3.49	0.76
314.99	29.00	3.69	0.80
317.49	29.25	3.89	0.82
319.99	29.50	4.10	0.83
322.49	29.75	4.30	0.81
324.99	30.00	4.50	0.78
327.49	30.25	4.69	0.73
329.99	30.50	4.87	0.69
332.49	30.75	5.04	0.65
334.99	31.00	5.20	0.61
337.49	31.25	5.34	0.57
339.99	31.50	5.48	0.53
342.49	31.75	5.61	0.49
344.99	32.00	5.73	0.45
347.49	32.25	5.83	0.42
349.99	32.50	5.94	0.39
352.49	32.75	6.03	0.36
354.99	33.00	6.12	0.33
357.49	33.25	6.20	0.31
359.99	33.50	6.27	0.29
362.49	33.75	6.34	0.28
364.99	34.00	6.41	0.28
367.49	34.25	6.48	0.28
369.99	34.50	6.55	0.30
372.49	34.75	6.63	0.31
374.99	35.00	6.71	0.33
377.49	35.25	6.79	0.35
379.99	35.50	6.88	0.36
382.49	35.75	6.97	0.36
384.99	36.00	7.06	0.35
387.49	36.25	7.15	0.35
389.99	36.50	7.24	0.35
392.49	36.75	7.32	0.36
394.99	37.00	7.42	0.38
397.49	37.25	7.52	0.41
399.99	37.50	7.62	0.45
402.49	37.75	7.74	0.49
404.99	38.00	7.87	0.52
407.49	38.25	8.00	0.55
409.99	38.50	8.14	0.60

Продолжение таблицы Д.2

Temperature, °C	Time, min	DSC, mW/mg	DDSC, mW/mg/min
412.49	38.75	8.30	0.64
414.99	39.00	8.46	0.68
417.49	39.25	8.64	0.71
419.99	39.50	8.81	0.71
422.49	39.75	8.99	0.73
424.99	40.00	9.18	0.80
427.49	40.25	9.40	0.89
429.99	40.50	9.63	0.93
432.49	40.75	9.86	0.94
434.99	41.00	10.10	1.00
437.49	41.25	10.36	1.13
439.99	41.50	10.67	1.27
442.49	41.75	11.00	1.40
444.99	42.00	11.37	1.57
447.49	42.25	11.79	1.77
449.99	42.50	12.25	1.91
452.49	42.75	12.73	2.00
454.99	43.00	13.25	2.16
457.49	43.25	13.82	2.37
459.99	43.50	14.44	2.55
462.49	43.75	15.08	2.62
464.99	44.00	15.74	2.63
467.49	44.25	16.40	2.60
469.99	44.50	17.04	2.50
472.49	44.75	17.64	2.31
474.99	45.00	18.19	2.10
477.49	45.25	18.69	1.90
479.99	45.50	19.14	1.72
482.49	45.75	19.56	1.59
484.99	46.00	19.95	1.58
487.49	46.25	20.36	1.66
489.99	46.50	20.77	1.66
492.49	46.75	21.17	1.51
494.99	47.00	21.52	1.28
497.49	47.25	21.80	0.86
499.99	47.50	21.93	0.18
502.49	47.75	21.88	-0.54
504.99	48.00	21.68	-1.03
507.49	48.25	21.38	-1.37
509.99	48.50	20.98	-1.82

Окончание таблицы Д.2

Temperature, °C	Time, min	DSC, mW/mg	DDSC, mW/mg/min
512.49	48.75	20.46	-2.39
514.99	49.00	19.78	-3.12
517.49	49.25	18.86	-4.34
519.99	49.50	17.55	-6.24
522.49	49.75	15.75	-8.02
524.99	50.00	13.63	-8.75
527.49	50.25	11.46	-8.43
529.99	50.50	9.50	-6.98
532.49	50.75	8.00	-5.03
534.99	51.00	6.93	-3.67
537.49	51.25	6.12	-2.86
539.99	51.50	5.44	-2.75
542.49	51.75	4.69	-3.31
544.99	52.00	3.77	-4.06
547.49	52.25	2.66	-4.83
549.99	52.50	1.47	-4.37
552.49	52.75	0.62	-2.31
554.99	53.00	0.27	-0.64
557.49	53.25	0.20	-0.09
559.99	53.50	0.19	-0.02
562.49	53.75	0.19	-0.01
564.99	54.00	0.19	0.01
567.49	54.25	0.19	0.02
569.99	54.50	0.20	0.01
572.49	54.75	0.20	-0.01
574.99	55.00	0.19	-0.03
577.49	55.25	0.18	-0.02
579.99	55.50	0.18	-0.02
582.49	55.75	0.17	-0.03
584.99	56.00	0.17	0.00
587.49	56.25	0.18	0.08