

УДК 543.573:637.612:675.813

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЭКСТРАКТОВ СОСНЫ, ПОЛУЧЕННЫХ  
РАСТВОРИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ МЕТОДОМ  
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ (ДСК)****Гончарова Н.В., Сячинова Н.В.***ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления»,  
Улан-Удэ, e-mail: natvic@list.ru*

Методами термического анализа: дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) – изучено влияние природы растворителей на свойства полученных экстрактов коры сосны, выполнена оценка термической устойчивости извлеченных экстрактивных веществ. Установлено, что процесс деструкции экстрактивных веществ состоит из нескольких этапов, протекающих в соответствующих температурных интервалах, и сопровождается изменением параметров деструкции системы. Деструкция веществ водного экстракта сосны сопровождается 1 эндотермическим и 2 экзотермическими эффектами, а спиртового экстракта сосны – 1 эндотермическим и 3 экзотермическими эффектами. На ДСК щелочного экстракта наблюдается 1 – эндотермический и 5 экзотермических эффектов. Динамический термогравиметрический анализ (ТГ) щелочного экстракта, в отличие от водного и спиртового экстрактов, сопровождается потерей массы по четырем ступеням, что, вероятно, вызвано большей степенью кристалличности данных экстрактивных веществ. Результаты экспериментальных данных позволили оценить возможность использования данных экстрактов в качестве дубящих агентов в кожевенно-меховом производстве и стабильность их свойств.

**Ключевые слова:** экстракт сосны, энергия активации, термическая устойчивость, дифференциально-сканирующая калориметрия, деструкция, тепловые эффекты химических реакций

**STUDYING OF PROPERTIES OF THE EXTRACTS OF THE PINE RECEIVED  
BY SOLVENTS OF VARIOUS NATURE BY METHOD OF THE DIFFERENTIAL  
SCANNING CALORIMETRY (DSC)****Goncharova N.V., Syachinova N.V.***The East Siberian state university of technologies and management, Ulan-Ude, e-mail: natvic@list.ru*

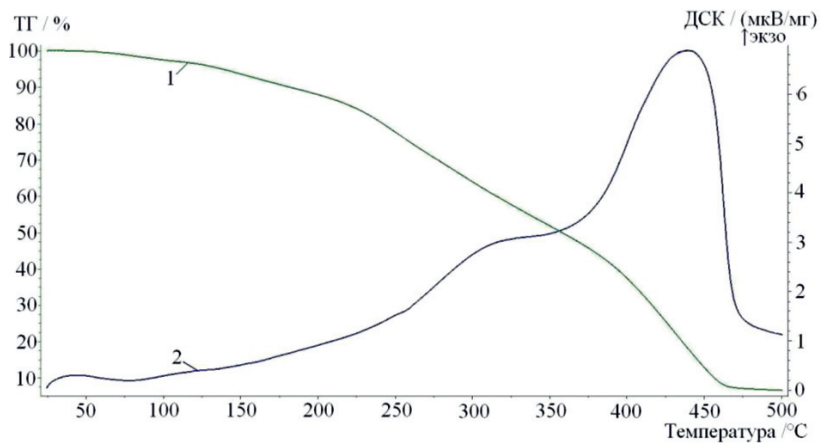
The paper studies the influence of solvents on the properties of pine bark extracts. Thermal stability of the extractives obtained is assessed by differential scanning calorimetry (DSC). It is found that destruction of the extractives consists of several stages occurring in the respective temperature ranges and is accompanied by a change in the energy balance system. Destruction of aqueous pine extract substances has an endothermic and 2 exothermic effects and an ethanolic pine extract has an endothermic and 3 exothermic effects. The DSC of the alkaline extract has an endothermic and 5 exothermic effects. Destruction of an alkaline extract, unlike aqueous and ethanolic extracts, comes up with weight loss in four stages, which is likely due to a higher degree of crystallinity of the extractives. The experimental results showed that the extractives could be used as tanning agents in leather and fur production and highlighted their properties stability during storage under unfavorable conditions.

**Keywords:** pine extract, energy of activation, thermal stability, the differential scanning calorimetry, destruction, thermal effects of chemical reactions

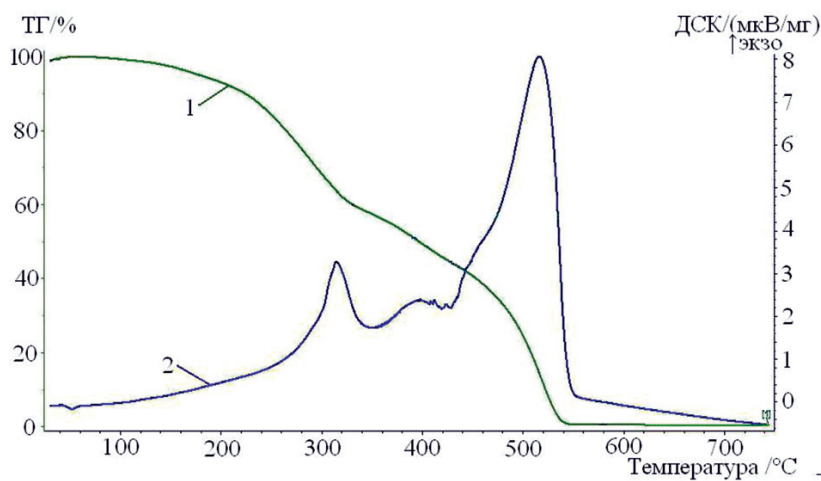
Превращение шкуры в кожу происходит в процессе дубления в результате модификации дермы таннидами. Способность дубильных веществ вызывать существенные структурные изменения коллагена обусловлена их взаимодействием с белком кожных покровов. Образование устойчивой, поперечно связанной структуры за счет возникновения водородных связей между молекулами коллагена и фенольными гидроксильными дубильными веществами сопровождается изменением количества боковых и концевых функциональных групп в молекуле коллагена [8]. Поперечные связи-мостики, которые возникают между соседними цепочками коллагена, образуются только в тех случаях, когда молекулы дубителя достаточно велики и имеют большое

количество фенольных групп. Количество и характер «мостиков», образующихся между ароматическими ядрами таннидов и белком дермы, строение самого дубильного вещества, ориентация молекулы таннида по отношению к молекулам коллагена влияют на степень продубленности кожи.

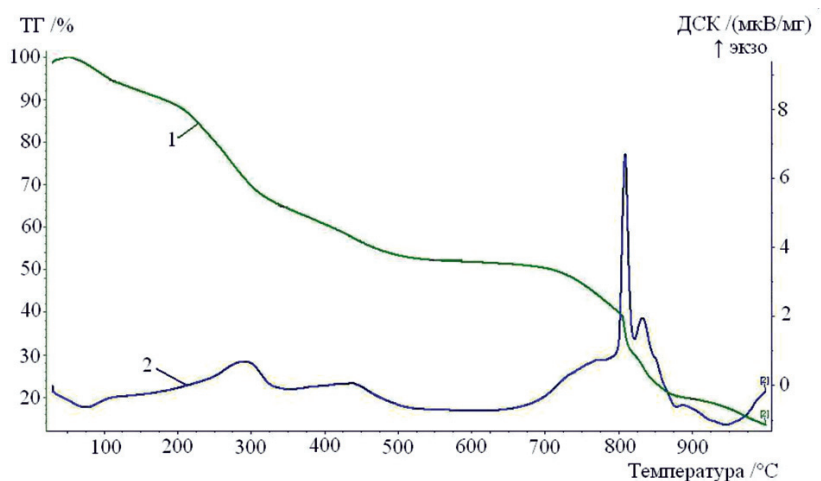
Строение таннидов (за исключением некоторых их представителей) мало изучено, однако установлено, что в основном они являются полифенольными соединениями различной степени конденсации. Химический состав экстрактов, извлекаемых из коры сосны, обусловлен селективной способностью растворителя, имеет различную химическую природу, обладает различной активностью, что сказывается на качестве кожевенно-мехового полуфабриката.



*Водный экстракт сосны*



*Спиртовой экстракт сосны*



*Водно-щелочной экстракт сосны*

*Термографические – ТГ (1 – потеря массы образца) и дифференциально-термические ДСК (2 – тепловые эффекты химических реакций) кривые экстрактов сосны*

Сосна – основной вид древесины, перерабатываемой в Республике Бурятия в промышленном масштабе. В процессе окорки древесины на предприятиях лесоперерабатывающего комплекса (ЛПК) образуется большое количество отходов в виде коры, которые скапливаются на промышленной территории. Экстрактивные вещества, содержащиеся в коре, во время дождя способны мигрировать в почву и водные объекты, т. е. наносить вред окружающей среде. В экстрактовом производстве кора сосны в промышленном масштабе не перерабатывается из-за низкой степени извлечения водой экстрактивных веществ (~ 3%) [3, 7].

*Объектами исследования* были дубильные экстракты сосны, полученные методами водной, щелочной (раствор гидроксида натрия) и спиртовой (этанол) экстракции.

*Цель исследования:* изучение влияния химического состава экстрагента на качественные характеристики экстрактов, полученных из окорки древесины сосны.

Изменение химического состава экстрагента позволило увеличить общий выход экстрактивных веществ до ~ 7% (этанолом) и до ~ 22% (водно-щелочным раствором). Качественный состав экстрактов существенно изменился, на что указывает показатель доброкачественности – характеризующий содержание таннидов. Для экстрактов сосны, извлеченных из окорки древесины водой, водно-щелочным раствором и этиловым спиртом, показатель доброкачественности соответственно составил ~ 36%, ~ 48% и ~ 92%. Сосновая кора, кроме танина, содержит большое количество смолы, отчасти переходящей в экстракт. Содержание дубильных веществ в сосновой коре составляет от 7 до 13% от всей суммы экстрагируемых веществ [3, 4, 7].

Экстракты с высоким показателем доброкачественности, как правило, сильнее модифицируют кожную ткань и дольше сохраняют свои дубящие свойства в процессе хранения.

Стабильность свойств растительных экстрактов можно оценить с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). ДСК позволяет определить температурные границы существования экстрактивных веществ, прочность связей, возникающих между ними, а также интервал температур, при которых эти связи могут быть полностью разрушены [1].

Количественной характеристикой прочности химических связей может быть

энергия активации химических реакций, в данном случае термодиссоциации и термоокисления.

Исследование стабильности полученных экстрактов проводили методами дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) и термографии (ТГ) на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 (см. рисунок).

Разный характер кривых ДСК и ТГ свидетельствует о том, что экстракты, полученные в водной, спиртовой и водно-щелочной средах могут отличаться по химическому составу. Как видно из рисунка, процесс деструкции экстрактивных веществ происходит ступенчато в несколько этапов, протекающих в соответствующих температурных интервалах и сопровождающихся изменением параметров деструкции системы [1, 5, 8, 9].

Первая ступень разложения (табл. 1), находящаяся в области температур до 125 °С, по-видимому, соответствует удалению растворителей, адсорбированных за счет физической природы взаимодействия и легко летучих соединений, перешедших в экстракты в процессе их получения.

Вторая и третья ступени диссоциации находятся в области более высоких температур и обусловлены термической деструкцией вызванной разрывом межмолекулярных химических связей надмолекулярной структуры. Надмолекулярная структура биополимеров характеризуется наличием неупорядоченных аморфных и упорядоченных «кристаллических» областей [6]. Полифенольная природа дубильных веществ способствует возникновению большого количества водородных связей. Стабилизация надмолекулярной структуры происходит за счет химических связей различной природы, причем часть этих связей (например, водородных), несмотря на невысокую энергию активации, не удается разрушить при более низких температурах из-за их пространственного расположения внутри молекулы. Внешние межмолекулярные связи, обладающие большими энергиями активации, стабилизируют пространственное расположение молекул экстракта и способствуют сохранению внутримолекулярных водородных связей. Разрушение внутримолекулярных водородных связей, вероятно, происходит только после разрушения межмолекулярных связей с более высокой энергией активации. Разрушение аморфной области происходит в первую очередь (2 ступень), а затем деструкции подвергаются «кристаллические» области полимера (3 ступень). Если доля аморфной

или кристаллической области в полимере незначительна, то соответствующая ступень деструкции, вероятно, может быть слабо выражена.

Разрывом связи –С–С– и полным разрушением молекулярной структуры сопровождается четвертая ступень деструкции экстрактов сосны. Кривая ДСК – водного экстракта сосны характеризуется одним эндотермическими и двумя совмещенными экзотермическими эффектами. Спиртовой экстракт сосны имеет один эндотермический и четыре экзотермических эффекта, последние два эффекта совмещены между собой. На ДСК щелочного экстракта наблюдается 1 – эндотермический и 5 экзотермических эффектов, причем 3 экзотермических эффекта, зафиксированные в интервале температур 680–880 °С, перекрывают друг друга, из-за чего не имеют четких границ.

ТГ кривая водного экстракта сосны имеет две выраженные ступени потери массы, соответствующие тепловым эффектам, первая и четвертая ступени практически незаметны. На ТГ спиртового экстракта наблюдается 3 ступени потери массы, последняя ступень совмещена с двумя тепловыми эффектами. Деструкция щелочного экстракта сопровождается потерей массы по четырем ступеням, на последней ступени наблюдается три совмещенных тепловых эффекта, что, вероятно, вызвано большей степенью кристалличности экстрактивных веществ, перешедших в раствор в процессе щелочной экстракции.

Термическая устойчивость вещества определяется энергией активации реакции термодеструкции. Математическая обработка кривых ТГ и ДСК позволяет рассчи-

тать кинетические параметры процесса деструкции вещества, энергию активации  $E_a$  и порядок реакции  $n$ . Известно несколько методов расчета данных параметров [1, 10], из которых наибольшее применение нашел метод Фримена и Кэрла и метод двойного логарифмирования.

Исходя из данных табл. 1, можно предположить, что спиртовой и водно-щелочной экстракты сосны обладают большей термической активностью по сравнению с водным экстрактом.

Термическая устойчивость может оцениваться величинами энергии активации реакции термораспада  $E_a$ . Для определения энергии активации, на основании полученных экспериментальных данных, рассчитывается значение двойного логарифма потери массы  $\ln \left[ \ln \frac{100}{100 - \Delta m} \right]$  для

каждой температуры. Применяя аппроксимацию по методу наименьших квадратов, строится график прямолинейной зависимости  $\ln \left[ \ln \frac{100}{100 - \Delta m} \right]$  от обратной темпе-

ратуры ( $T_d$ ). На оси абсцисс откладываются величины  $(10^3/T_d)$ , где  $T_d$  – значения температуры при испытании в К°, а на оси ординат – величины  $\ln \left[ \ln \frac{100}{100 - \Delta m} \right]$ .

Вычисляют с точностью до 0,1° тангенс угла наклона ( $\varphi$ ) построенной прямой линии к оси ординат. Значение энергии активации ( $E_a$ ), кДж/моль, вычисляют по формуле (1):

$$E = \operatorname{tg} \varphi \times R, \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31 \times 10^{-3}$  кДж/(моль×К).

Таблица 1

Потеря массы экстрактами сосны (ТГ)

Параметры	I ступень	II ступень	III ступень	IV ступень
Водный экстракт сосны				
Интервал температур T, °С	25–125	130–225	230–355	365–450
Потеря массы образца $\Delta m$ , %	3,7	12,0	33,4	43,1
Спиртовой экстракт сосны				
Интервал температур T, °С	25–185	190–335	340–425	430–540
Потеря массы образца $\Delta m$ , %	5,8	35,2	14,5	43,6
Водно-щелочной экстракт сосны				
Интервал температур T, °С	25–125	130–325	330–500	715–775
Потеря массы образца $\Delta m$ , %	6,5	27,0	13,1	14,8

Таблица 2

Энергии активации экстрактов сосны

Вид соснового экстракта	Параметр	I ступень	II ступень		III ступень	IV ступень
			I этап	II этап		
Водный	Температурный интервал теплового эффекта, °С	25–125	130–225	–	235–385	365–450
	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	14,4	19,8	–	25,8	60,6
Спиртовой	Температурный интервал теплового эффекта, °С	25–95	192–300	305–400	405–460	530–540
	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	23,8	34,7	16,7	21,0	187,6
Водно-щелочной	Температурный интервал теплового эффекта, °С	25–125	130–325	330–500	715–775	805–815
	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	25,0	26,4	10,0	31,6	200,2

За результат величины энергии активации принимается среднее арифметическое значение трех определений (табл. 2).

Известно, что дисперсионное взаимодействие стабилизирует надмолекулярную структуру и повышает теплостойкость. Межмолекулярная связь образуется между индуцированными и постоянными диполями или ориентационным взаимодействием двух постоянных диполей [5]. Энергия активации дисперсионного взаимодействия (вторая и третья ступени деструкции) характерна для водного и спиртового экстракта сосны, а первая и вторая ступени – для щелочного экстракта сосны.

*Первая ступень* обусловлена термодеструкцией дисперсионных сил взаимодействия. Для водного экстракта сосны наблюдается разрыв ион-дипольных связей (14,4 кДж/моль). Разрыв водородной связи средней силы характерен для спиртового и водно-щелочного экстрактов (23,8–25,0 кДж/моль). *Вторая ступень* термодеструкции спиртового и водно-щелочного экстрактов происходит на первом этапе при более высоких энергиях активации (34,7–26,4 кДж/моль), чем у водного экстракта (19,8 кДж/моль) и обусловлена разрывом внешних межмолекулярных водородных связей средней силы взаимодействия надмолекулярной структуры экстракта. Разрушение внутримолекулярных связей ион-дипольного взаимодействия на втором этапе происходит только у спиртового и водно-щелочного экстрактов после разрушения межмолекулярных связей (16,7–10,0 кДж/моль). Разрушение внутримолекулярных водородных связей происходит *по третьей ступени* термодеструкции, имеет наибольшее значение для водно-щелочного экстракта (31,6 кДж/моль).

*Четвертая ступень* деструкции обусловлена разрывом С–С и С–Н ковалентных связей (187,6–200,3 кДж/моль).

Наличие в составе танидов большого количества ароматических циклов и гидроксильных групп способно вызывать в молекулах эффекты сопряжения, что может приводить к образованию устойчивых внутримолекулярных связей, достигающих сотен кДж/моль (первая ступень водного и третья ступень щелочного экстрактов сосны). Наибольшая энергия активации характерна для щелочного экстракта сосны по четвертой ступени деструкции, что свидетельствует о прочности внутримолекулярных связей.

Следовательно, вещества, извлекаемые из коры сосны водно-щелочным экстрагентом, обладают повышенной термостабильностью. Вероятно, этому способствует присутствующая в растворе щелочь, которая может катализировать процессы конденсации экстрактивных веществ, сопровождающиеся повышением степени полимеризации.

В спиртовых экстрактах сосны значительная доля экстрактивных веществ приходится на смоляные (дитерпеновые) кислоты [2, 3], которые способны проявлять дубящие свойства и склонны к реакции поликонденсации. Некоторые из этих кислот устойчивы к нагреванию на воздухе, чем и объясняются достаточно высокие температуры деструкции веществ этанольного экстракта сосны.

Проверка дубящих свойств экстрактов сосны, полученных с применением альтернативных растворителей, показала перспективность их использования в кожевенно-меховом производстве. После обработки дермы шкуры растворами водного,

водно-щелочного и спиртового экстракта сосны температура сваривания кожной ткани соответственно составила  $45 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ,  $50 \pm 0,5^\circ\text{C}$  и  $52 \pm 0,5^\circ\text{C}$  [2]. При этом этанольный экстракт, благодаря наличию смоляных кислот, способствует склеиванию волокнистой структуры дермы.

Проведенное исследование показало, что селективная способность экстрагента влияет на качественный состав получаемых экстрактов. Замена воды, в процессе экстракции, на альтернативные экстрагенты открывает возможность глубокой переработки низкосортного растительного сырья с целью получения дубильных веществ.

Высокая термостойкость экстрактивных веществ, извлекаемых из коры сосны водно-щелочным раствором, указывает на их более стабильные свойства, по сравнению с экстрактивными веществами, извлеченными из растительного сырья водой. Следовательно, водно-щелочные экстракты будут дольше сохранять свои характеристики.

Этанольный экстракт сосны содержит большое количество смоляных кислот [3, 7], которые в основном и определяют его термостойкость. Данный экстракт, вероятно, также может долго сохранять свои свойства в процессе хранения. Он может представлять интерес для производства пленочных материалов.

*Данная работа выполнена в рамках государственного задания № 01201462824.*

#### Список литературы

1. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 400 с.
2. Гончарова Н.В., Сячинова Н.В., Думнова Е.А. Изучение влияния природы экстрагента на характер связывания сосновых экстрактов с кожной тканью // «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения». Сборник статей по материалам Всероссийской научно-практической конференции, 20–21 октября, том 1: Красноярск, 2011. – С. 179–181.
3. Дейнеко И.П., Дейнеко И.В., Белов Л.П. Исследование химического состава коры сосны // Химия растительного сырья. – 2007. – № 1. – С. 19–24.
4. Изучение влияния природы экстрагента на качественные характеристики сосновых экстрактов // «Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология образования». Материалы V Международной научно-практической конференции 14–18 сентября: Улан-Удэ, 2009. – С. 68–73.
5. Исследование взаимодействия продуктов растворения коллагена с органическими растворителями методом дифференциально-термического анализа / Думнов В.С., Славгородская М.В., Могнонов Д.М., Сячинова Н.В. // Изв. вузов. Технол. легкой промышленности. – 1987. – № 6. – С. 71–75.
6. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов по спец. «Хим. технол. высокомолекул. соединений». – М.: Высш. шк., 1992. – 512 с.
7. Рязанова Т.В. Химия и технология коры хвойных: монография в 2 частях. Ч.1 Химия и использование коры / Т.В. Рязанова, С.М. Репях. – Красноярск: СибГТУ, 2010. – 180 с.
8. Сячинова Н.В., Гончарова Н.В. Взаимодействие белкового гидролизата с экстрактами сосны // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 4. – С. 57–61.
9. Термографическое исследование модифицированного гольевого порошка. Данилкович А.Г., Шостак Т.С., Шкаранда И.Т., и др. // Изв. вузов. технол. легкой промышленности. – 1984. – № 2. – С. 59–62.
10. Энергия разрыва химической связи. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Под редакцией В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 354 с.