

УДК 630.812.14/812.211+662.633

ГИГРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД СИБИРИ: ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И СОРБЦИЯ**С. Р. Лоскутов, Е. А. Петрунина, А. А. Анискина***Институт леса им. В. Н. Сукачева СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок 50/28*

E-mail: lsr@ksc.krasn.ru, petrunina@ksc.krasn.ru, aniskina_a@ksc.krasn.ru

Поступила в редакцию 16.12.2020 г.

Рассмотрены гигроскопические свойства коры хвойных древесных пород Сибири. Изотермы сорбции паров воды коры лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb., сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. и пихты сибирской *Abies sibirica* Ledeb. при изменении относительного давления пара от 0.10 до 0.80 при температуре $(20.0 \pm 1.5)^\circ\text{C}$ совпадали. Поэтому для анализа сорбционных свойств системы кора–водяной пар в рамках моделей сорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), Гугенгейма–Андерсена–де Бура (ГАБ), Френкеля–Холси–Хилла (ФХХ), Цимма–Лундберга (ЦЛ), Флори–Хаггинса (ФХ), теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) использовалась «обобщенная изотерма», аппроксимирующая экспериментальные данные. Рассчитаны наиболее важные характеристики гигроскопических свойств исследованных образцов: емкость монослоя сорбированной воды и удельная внутренняя поверхность (u_m и $S_{уд}$ – по БЭТ и ГАБ); водосодержание и относительное давление паров воды, при которых в образцах коры начинается образование водных кластеров (по уравнению ЦЛ); фрактальная размерность «сорбционной поверхности» (по модели ФХХ); параметр взаимодействия сорбент–сорбат (ФХ); характеристическая энергия сорбции (E_c) – по ТОЗМ. Из результатов применения прецизионных методов термического анализа – термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлены фракционная картина термодесорбции связанной влаги и затраты энергии на ее удаление при нагреве с постоянной скоростью. Установленные величины u_m , $S_{уд}$ свидетельствуют о различиях этих величин, получаемых в результате использования моделей БЭТ и ГАБ. Величина характеристической энергии сорбции E_c (ТОЗМ) указывает на отсутствие или очень малые внутренние механические напряжения в коре. Из анализа скорости неизотермической сушки по четвертой производной контура ДТГ по температуре установлены различия в температурных диапазонах и интенсивности термодесорбции связанной влаги образцами коры лиственницы сибирской, сосны обыкновенной и пихты сибирской; теплота термодесорбции связанной влаги составила 38.1, 38.0 и 45.6 кДж/моль H_2O соответственно.

Ключевые слова: кора, хвойные сибирские породы, связанная вода, анализ изотерм сорбции, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия.

DOI: 10.15372/SJFS20210206

ВВЕДЕНИЕ

Знание гигроскопических свойств любых материалов имеет большое и теоретическое, и прикладное значение. Для умеренно набухающих полимерных систем, таких как вещество древесных тканей, гидрофильность (гидрофобность) в значительной степени определяет их физико-механические свойства, устойчивость к биодеградации, 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

му для эффективного промышленного использования данного сырья следует учитывать его особенность.

Сегодня 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. С. van den Berg и S. 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, хотя имеют различные физические предпосылки.

На основе собственного анализа литературы по обсуждаемой теме выбран ряд моделей сорбции, которые, по нашему мнению, наиболее соответствуют 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 (Pásztor et al., 2016; Tsalagkas et al., 2019; Jiang et al., 2020), данных о сорбции водяного пара корой в литературе крайне мало. В связи с этим цель нашего исследования – восполнить существующий пробел на основе экспериментальных данных о параметрах связанной воды в коре «сибирских» хвойных пород из анализа изотерм сорбции паров воды, результатов термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) испарения влаги в условиях программируемого нагрева.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы коры лиственницы сибирской *Larix sibirica* Ledeb., сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. и пихты сибирской *Abies sibirica* Ledeb. были заготовлены осенью 2019 г. в одной ботанико-географической зоне Красноярского края (Красноярская лесостепь, насаждения II и III классов возраста) и подготовлены для анали-

за по методу, рекомендуемому в работе (Оболенская и др., 1991).

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 хвойных имеет сложное строение. Она состоит из живой (флоэма или луб) и мертвой (корка или ритидом) частей. В данной работе под термином «кора» следует понимать корку (ритидом) лиственницы, сосны и пихты, которые были объектом исследования. В экспериментах использовали измельченную кору – фракцию ~ 0.1–0.3 мм.

Изотермы сорбции паров воды корой получены путем увлажнения 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) °С. Навески образцов (100 ÷ 150 мг) 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 (2006). 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.

Термический анализ – термогравиметрия (ТГ/ДТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – осуществлен с помощью приборов TG 209 F1 и DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия) соответственно. Образцы коры, кондиционированные до постоянной влажности при температуре (20.0 ± 1.5) °С и относительной влажности воздуха 50 ÷ 55 %, проанализированы в атмосфере воздуха при следующих условиях. ТГ: скорость нагрева 10 °С · мин⁻¹ от 25 до 700 °С, скорость потока защитного и продувочного газов 20 мл · мин⁻¹; масса образца 9.41 ÷ 9.56 мг, тигель Al₂O₃ цилиндрической формы. ДСК: скорость нагрева 10 и 40 °С · мин⁻¹ от 25 до 590 °С, скорость потока защитного и продувочного газов 40 мл · мин⁻¹; масса образца 1.23 ÷ 1.25 мг, тигель алюминиевый с перфорированной крышкой; эталон – пустой алюминий-

евый тигель. Обработка данных термического анализа осуществлялась с помощью пакета программ «NETZSCH. Proteus Thermal Analysis. 4.8.4».

Анализ кинетики неізотермической сушки коры проводили на основе термогравиметрических данных с использованием кинетической модели А. Broido (1969):

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

где y – массовая доля неиспарившейся влаги, 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. Из уравнения следует, что энергия активации E_a определяется по углу наклона прямой, постро-

енной в координатах $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] - \frac{1}{T}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны зависимости равновесного водосодержания u коры лиственницы, сосны, пихты от относительного давления водяного пара h и аппроксимирующая экспериментальные данные функция сорбции воды коры трех пород хвойных.

Использованный нами ранее ряд моделей сорбции для анализа гигроскопических свойств древесины основных лесообразующих пород (Лоскутов и др., 2019) пополнен уравнениями Гугенгейма–Андерсена–де Бура (ГАБ) (Goudjijou et al., 2017) и Флори–Хаггинса (ФХ) (Лоскутов и др., 2013; Loskutov et al., 2013). Выбор всех моделей обусловлен тем, что предпосылками соответствующих уравнений являются четкие физические представления о взаимодействии сорбата и сорбента (Адамсон, 1979; Loskutov, 2000; Лоскутов, 2004).

Из рис. 1 видно, что сорбция паров воды корой лиственницы, сосны и пихты в диапазоне h от 0.10 до 0.80 почти не зависит от породы. Только при $h > 0.80$, когда начинается капиллярная конденсация в образцах коры (Колосовская и др., 1989), влагосодержание коры пихты становится заметно выше, чем коры лиственницы и сосны. Это обстоятельство послужило основанием для использования «обобщенной» зависимости $u = f(h)$ в расчетах параметров сорбции

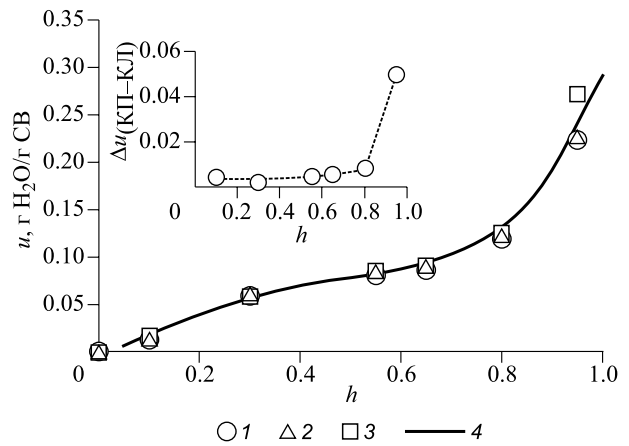


Рис. 1. Изотермы сорбции воды корой лиственницы (1), сосны (2), пихты (3) и аппроксимирующая все данные «обобщенная» изотерма сорбции (4). На врезке показана зависимость разности равновесного водосодержания коры пихты и лиственницы от относительной влажности среды h .

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 1.0×10^{-3} до 5.8×10^{-3} г H₂O · (г СВ)⁻¹.

водяного пара корой по уравнениям табл. 1 в диапазоне $h \in [0.10, 0.80]$.

На рис. 2 показаны графические анаморфозы «обобщенной» изотермы сорбции влаги в координатах этих уравнений.

В табл. 2 представлены рассчитанные показатели сорбционной системы кора–водяной пар.

Кора исследованных древесных пород в силу своей природы характеризуется одним и тем же набором показателей сорбции водяного пара. Другими словами, дифференцировать принадлежность коры к той или иной породе 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, сосны и пихты

По сравнению с древесиной величина u_m (БЭТ) коры больше, чем древесины лиственницы, сосны и пихты, на 9.6×10^{-3} , 14.2×10^{-3} и 9.8×10^{-3} г H₂O/г СВ соответственно. При этом начало образования водных кластеров в коре начинается при меньших значения h и u по сравнению со «своей» древесиной (Лоскутов и др., 2019).

Таблица 1. Перечень уравнений (моделей) сорбции, использованных для анализа сорбции воды корой «сибирских» хвойных пород

Модель	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)	$\ln(h) = \ln(1-v) + v + \chi_1 \cdot v^2$

Примечание. 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; $(1 + c_1 \times G_{11})$ – 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 (Лоскутов и др., 2013; Loskutov et al., 2013).

Довольно низкое значение характеристической энергии сорбции воды корой (по ТОЗМ) свидетельствует об отсутствии внутренних механических напряжений в ней, более термодинамически равновесной структуре и большей, чем в древесине, доли аморфного вещества клеточных стенок, что согласуется с данными содержания в коре целлюлозы (Пек et al., 2016). Гидрофильность коры, характеризуемая параметрами Френкеля–Холси–Хилла, Флори–Хаггинса и Цимма–Лундберга, в целом ниже, чем древесины (см. табл. 2).

На рис. 3 представлены ТГ- и ДТГ-кривые термодесорбции воды из коры исследуемых пород древесины, а в табл. 3 указаны температуры минимумов $f(t) = d^4(\text{ДТГ})/dt^4$ и соответствующая им потеря влаги при нагреве образцов.

Из этих данных видно, что термодесорбция воды из коры лиственницы отстает от испарения влаги коры сосны и пихты 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

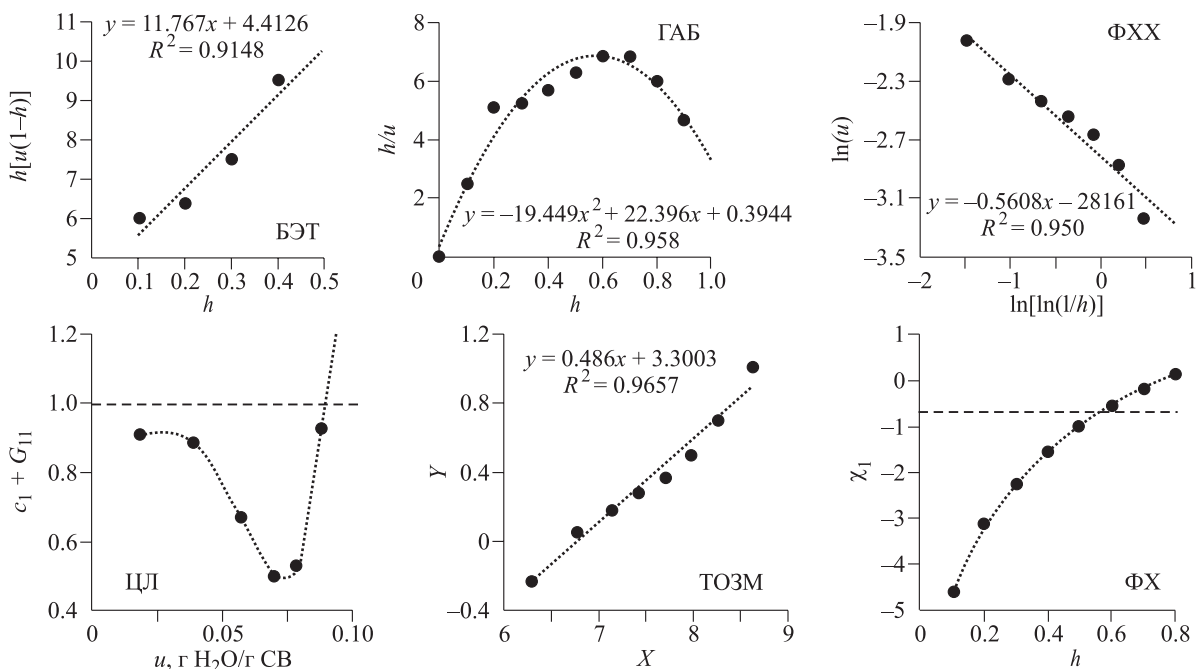


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды корой хвойных пород в координатах уравнений из табл. 1.

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

Таблица 2. Показатели сорбционных свойств коры

Параметр, рассчитываемый по изотерме сорбции	Значение
БЭТ: u_m , г H ₂ O/г СВ $S_{уд}$, м ² /г	0.062 223.3
ГАБ: u_m , г H ₂ O/г СВ $S_{уд}$, м ² /г	0.071 256.4
ФХХ: фрактальная размерность «сорбционной поверхности»	2.44
ЦЛ: начало образования водного кластера в коре при: h u , г H ₂ O/г СВ	0.62 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).

веществом коры и параметрам диффузии. При этом первая фракция (с наименьшей энергией связи) десорбируется из всех пород 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 и пихты с минимумом $f(t) = d^4(\text{ДТГ})/dt^4$ при 95 и 97 °С соответственно. Температурный диапазон потери воды второй «фракции» различен для исследованных образцов, как и положение минимумов функции $f(t) = d^4(\text{ДТГ})/dt^4$ (см. табл. 3).

Отметим также различную глубину минимумов этой функции для коры лиственницы, сосны и пихты.

Кинетической характеристикой неизотермической сушки является кажущаяся энергия активации (в зарубежной литературе – *apparent activation energy*) термодесорбции влаги (рис. 4).

Расчет E_a осуществлен по уравнению А. Вроидо (1969). На рис. 5 представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии термодесорбции влаги из коры.

Параметры этого процесса для индивидуальных образцов приведены в табл. 4, из которой следует, что связанная влага в коре лиственницы и сосны характеризуется близкими величинами термодинамических параметров.

Гигроскопическая влага коры пихты существенно отличается от связанной воды в коре

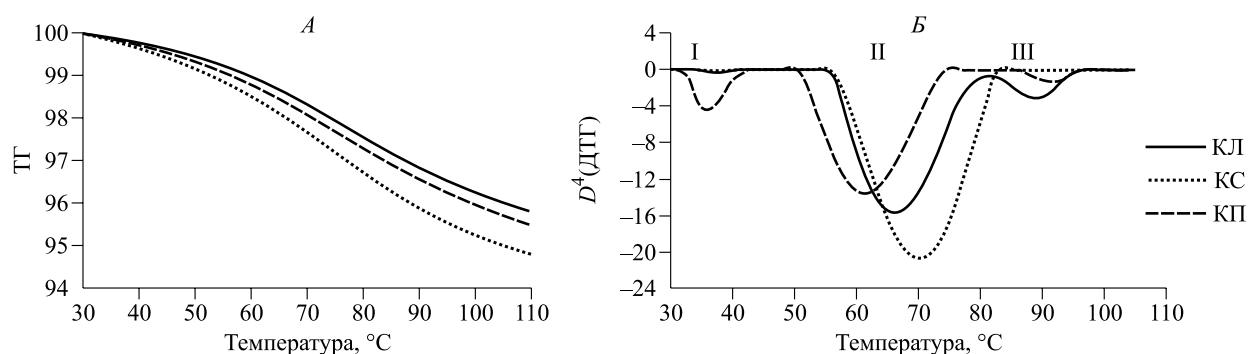


Рис. 3. Зависимости потери влаги корой от температуры при скорости нагрева 10 °С · мин⁻¹ в атмосфере воздуха (А) и функция $f(t) = d^4(\text{ДТГ})/dt^4$, I–III – «фракции» десорбирующейся воды (Б).

Таблица 3. Температура минимумов $D^4(\text{ДТГ})$ и соответствующие значения потери массы

Образец коры	Потеря массы, %, при температуре, °С					
	46	69	74	78	95	97
Лиственницы	0.44	1.66			3.45	
Сосны	0.77		2.71			4.65
Пихты	0.46			2.50		

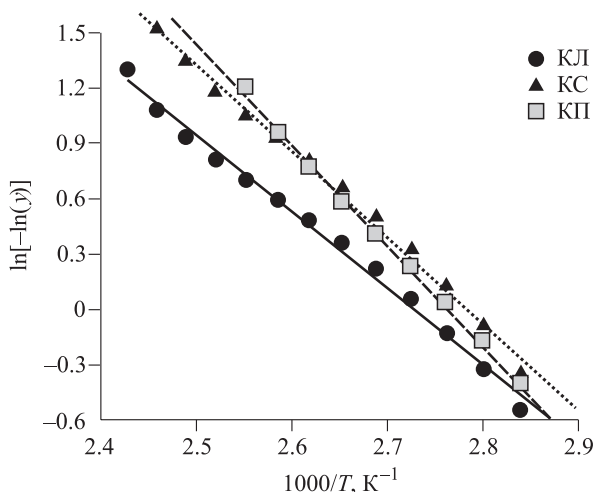


Рис. 4. Зависимость потери влаги образцами коры при нагреве в атмосфере воздуха со скоростью 10 °С/мин в координатах уравнения А. Broido (1969): кора лиственницы: $y = -4.4415x + 12.062$, $R^2 = 0.987$; $E_a = 36.91$ кДж/моль; кора сосны: $y = -4.9802x + 13.795$, $R^2 = 0.989$; $E_a = 41.39$ кДж/моль; кора пихты: $y = -5.7245x + 15.791$, $R^2 = 0.995$; $E_a = 47.57$ кДж/моль.

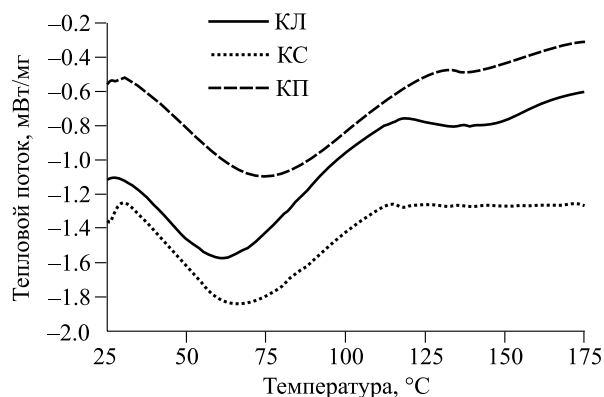


Рис. 5. ДСК-кривые неизомермической сушки коры лиственницы, сосны и пихты в воздушной атмосфере. Скорость нагрева 10 °С/мин.

Таблица 4. Параметры неизомермической сушки коры, найденные в экспериментах ДСК

Образец коры	ДСК _{min}	t_{min} , °С	$\Delta H_{исп(1)}$, Дж/г	$\Delta H_{исп(2)}$, кДж/моль
Лиственницы	-1.577	61	151.34	38.1
Сосны	-1.847	66	160.51	38.0
Пихты	-1.095	75	191.94	45.6

Примечание. 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 $f(t) = d^4(DTG)/dt^4$ (см. рис. 3, Б и табл. 3) и t_{min} (ДСК): $y = 1.5328x - 45.582$, $R^2 = 0.949$, что свидетельствует об эффективности использования четвертой производной контура ДТГ по температуре.

лиственницы и сосны как по энергии активации (рис. 4), так и по энтальпии термодесорбции (см. табл. 4). При этом между последними величинами отмечается высокая корреляция: $y = 0.2465x + 0.572$, $R^2 = 0.9544$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ изотерм сорбции паров воды корой лиственницы сибирской, сосны обыкновенной и пихты сибирской показал, что ее гигроскопичность не зависит от породы при относительной влажности внешней среды h менее 0.80. При увеличении h от 0.80 до 0.95, когда в сорбционной системе происходит капиллярная конденсация, различие между водосодержанием ($U = u \times 100\%$) коры пихты и лиственницы (сосны) достигает 5 %.

Отсутствие внутренних напряжений в коре, на что указывает величина характеристической

энергии сорбции (ТОЗМ), позволяет не прибегать к предварительной обработке для их снятия и улучшения пропитки при изготовлении плитных композиционных материалов с использованием коры.

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, а с другой – указывает на сравнительно небольшие затраты энергии на сушку коры при промышленном использовании, например в производстве пеллет из коры хвойных пород Сибири.

В исследовании использовались аналитические приборы и оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
(REFERENCES)

- Адамсон А. У. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с. [Adamson A. W. Fizicheskaya khimiya poverkhnostey (Physical chemistry of surfaces). Moscow: Mir, 1979. 568 p. (in Russian)].
- ГОСТ 28268-89. Почвы. Методы определения влажности, максимальной гигроскопической влажности и влажности устойчивого завядания растений. М.: Стандартинформ, 2006. 8 с. [GOST 28268-89. Pochvy. Metody opredeleniya vlazhnosti, maksimalnoy gigroskopicheskoy vlazhnosti i vlazhnosti ustoychivogo zavyadaniya rasteniy (Soils. Methods for determination of moisture content, maximum hygroscopic moisture content and moisture content of sustainable plant wilting.). Moscow: Standartinform, 2006. 8 p. (in Russian)].
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с. [Greg S., Sing K. Adsorbtsiya, udelnaya poverkhnost, poristost (Adsorption, surface area and porosity). Moscow: Mir, 1984. 306 p. (in Russian)].
- Колосовская Е. А., Лоскутов С. Р., Чудинов Б. С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 216 с. [Kolosovskaya E. A., Loskutov S. R., Chudinov B. S. Fizicheskie osnovy vzaimodeystviya drevesiny s vodoy (Physical bases of wood interaction with water). Novosibirsk: Nauka. Sib. otd-nie (Sci. Sib. Br.), 1989. 216 p. (in Russian)].
- Лоскутов С. Р. Взаимодействие древесины с физически активными низкомолекулярными веществами. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 171 с. [Loskutov S. R. Vzaimodeystvie drevesiny s fizicheski aktivnymi nizkomolekulyarnymi veshchestvami (Interaction of wood with physically active low molecular weight substances). Novosibirsk: Izd-vo SO RAN (Sib. Br. Rus. Acad. Sci. Publ.), 2004. 171 p. (in Russian)].
- Лоскутов С. Р., Анискина А. А., Шапченкова О. А., Тюткова Е. А. Связанная вода в древесине лесообразующих пород Сибири: термический анализ и сорбция // Сиб. лесн. журн. 2019. № 3. С. 26–32 [Loskutov S. R., Aniskina A. A., Shapchenkova O. A., Tyutkova E. A. Svyazannaya voda v drevesine lesoobrazuyushchikh porod Sibiri: termicheskiy analiz i sorbtsiya (Bound water in wood of the main tree species of Siberia: thermal analysis and sorption) // Sib. lesn. zhurn. (Sib. J. For. Sci.). 2019. N. 3. P. 26–32 (in Russian with English abstract)].
- Лоскутов С. Р., Шапченкова О. А., Ведрова Э. Ф., Анискина А. А., Мухортובה Л. В. Гигроскопические свойства подстилки хвойных и лиственных насаждений Средней Сибири // Сиб. экол. журн. 2013. Т. 20. № 5. С. 695–702 [Loskutov S. R., Shapchenkova O. A., Vedrova E. F., Aniskina A. A., Mukhortova L. V. Gigroskopicheskie svoystva podstilki khvoynykh i listvennykh nasazhdeniy Sredney Sibiri (Hygroscopic properties of the litter of coniferous and deciduous stands in Central Siberia) // Sib. ekol. zhurn. (Sib. Ecol. J.). 2013. V. 20. N. 5. P. 695–702 (in Russian with English abstract)].
- Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с. [Obolenskaya A. V., Elnitskaya Z. P., Leonovich A. A. Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy: uchebnoye posobiye dlya vuzov (Laboratory work on the wood chemistry and cellulose: textbook for universities). Moscow: Ekologiya (Ecology), 1991. 320 p. (in Russian)].
- Эзау К. Анатомия семенных растений. М.: Мир, 1980. 400 с. [Ezau K. AnATOMIYA semennykh rasteniy (Anatomy of seed plants). Moscow: Mir, 1980. 400 p. (in Russian)].
- Berg C. van den, Bruin S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects // Water activity: influences on food quality / L. B. Rockland, G. F. Stewart (Eds.). New York: Acad. Press, 1981. P. 2–61.
- Broido A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data // J. Polym. Sci. Pt. A-2: Polym. Phys. 1969. V. 7. Iss. 10. P. 1761–1773.
- Davis E. M., Elabd Y. A. Water clustering in glassy polymers // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. N. 36. P. 10 629–10 640.
- Goudjinou C., Ahouannou C., Chaffa G., Soumanou M. M. Optimization of the drying of *Moringa oleifera* leaves by determination of thermophysical parameters // Int. J. Biol. Chem. Sci. 2017. V. 11. N. 4. P. 1627–1645.
- Ilek A., Kuca J., Morkisz K. Hygroscopicity of the bark of selected forest tree species // iForest – Biogeosciences and Forestry. 2016. V. 10. Iss. 1. P. 220–226.
- Jiang W., Adamopoulos S., Hosseinpourpia R., Žigon J., Petrič M., Šernek M., Medved S. Utilization of partially liquefied bark for production of particleboards // Appl. Sci. 2020. V. 10. Iss. 15. Article number: 5253. 14 p.
- Loskutov S. R. Analysis of the wood sorption isotherm using the theory of micropore volume filling // Holzforschung. 2000. V. 54. N. 3. P. 301–304.
- Loskutov S. R., Shapchenkova O. A., Vedrova E. F., Aniskina A. A., Mukhortova L. V. Hygroscopic properties of the litter of coniferous and deciduous stands in Central Siberia // Contemp. Probl. Ecol. 2013. V. 6. N. 5. P. 525–531 (Original Rus. Text © S. R. Loskutov, O. A. Shapchenkova, E. F. Vedrova, A. A. Aniskina, L. V. Mukhortova, 2013, publ. in Sibirskii Ekologicheskii Zhurnal. 2013. V. 20. N. 5. P. 695–702).
- Pásztor Z., Mohácsiné I. R., Gorbacheva G., Börcsök Z. The utilization of tree bark // BioRes. 2016. V. 11. N. 3. P. 7859–7888.
- Pérez-Alonso C., Fabela-Morón M. F., Guadarrama-Lezama A. Y., Barrera-Pichardo J. F., Alamilla-Beltrán L., Rodríguez-Huezo M. E. Interrelationship between the structural features and rehydration properties of spray dried manzano chilli sauce microcapsules // Rev. Mex. Ing. Quím. 2009. V. 8. N. 2. P. 187–196.
- Rawat S. P., Khali D. P. Clustering of water molecules during adsorption of water in wood // J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 1998. V. 36. Iss. 4. P. 665–671.
- Tsalagkas D., Börcsök Z., Pásztor Z. Thermal, physical and mechanical properties of surface overlaid bark-based insulation panels // Europ. J. Wood and Wood Products. 2019. V. 77. Iss. 5. P. 721–730.

THE HYGROSCOPIC PROPERTIES OF THE SIBERIAN CONIFERS BARK: THERMAL ANALYSIS AND SORPTION

S. R. Loskutov, E. A. Petrunina, A. A. Aniskina

*V. N. Sukachev Institute of Forest, Russian Academy of Science, Siberian Branch
Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch
Akademgorodok, 50/28, Krasnoyarsk, 660036 Russian Federation*

E-mail: lsr@ksc.krasn.ru, petrunina@ksc.krasn.ru, aniskina_a@ksc.krasn.ru

This article deals with the hygroscopic properties of the coniferous bark species in Siberia. Isotherms of moisture sorption in the bark of the Siberian larch *Larix sibirica* Ledeb., the Scotch pine *Pinus sylvestris* L. and the Siberian fir *Abies sibirica* Ledeb., when the relative vapor pressure changes from 0.1 to 0.8 at a temperature of (20.0 ± 1.5) °C practically coincided. Therefore, to analyze the sorption properties of the system bark–water vapor within the framework of the Brunauer–Emmet–Teller (BET), Guggenheim–Andersen–de Boer (GAB), Frenkel–Holsey–Hill (FHH), Zimm–Lundberg (ZL), Flory–Huggins (FH), and the theory of volume filling of micropores (MVF) used for «generalized isotherm» that approximates experimental data. The isotherms of moisture sorption by bark were used to quantify the most important hygroscopic characteristics. We used BET and GAB to calculate monolayer capacity (u_m), specific inner surface area (S_{sp}) and ZL equation to find water vapor content and relative pressure when water clusters start to form in the bark samples; FHH, FH model and MVF theory to obtain fractal dimension of «sorption surface», sorbent-sorbate interaction parameter and characteristic sorption energy (E_c), respectively. Based on the precision methods of thermal analysis – thermogravimetry (TG), differential thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC), a fractional picture of thermal desorption of bound water and energy spent on its removal when heating samples at a constant rate. The values of u_m , S_{sp} indicate differences between these values obtained as a result BET models and the average value of the characteristic sorption energy E_c (MVF) indicates the absence or very small internal mechanical stresses in the cortex. From the analysis of the rate of nonisothermal drying according to the fourth derivative of the DTG circuit with respect to temperature, differences in the temperature ranges and the thermal desorption intensity of bound moisture by samples of bark of the Siberian larch, Scotch pine, and the Siberian fir were established; the heat of thermal desorption of bound water was 38.1, 38.0 and 45.6 kJ/mol H₂O accordingly.

Keywords: bark, Siberian conifers, bound water, sorption isotherm analysis, thermogravimetry, differential scanning calorimetry.

How to cite: Loskutov S. R., Petrunina E. A., Aniskina A. A. The hygroscopic properties of the Siberian conifers bark: thermal analysis and sorption // *Sibirskij Lesnoj Zhurnal* (Sib. J. For. Sci.). 2021. N. 2. P. 64–71 (in Russian with English abstract and references).