

УДК 630.812.14:582.475.2

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ (*LARIX GMELINII* (RUPR.) RUPR.)

© *Е.А. Тютькова\**, *О.А. Шапченкова*, *С.Р. Лоскутов*

*Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, ул. Академгородок, 50/28,  
Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: katewood@inbox.ru*

С помощью методов термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследована термодеструкция древесины индивидуальных годовичных слоев (отдельно ранней и поздней) лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) за период с 1988 по 1998 г. Термический анализ образцов древесины осуществлялся в окислительной (воздух) атмосфере. Для каждого годовичного слоя установлены стадии термического разложения древесинного вещества в условиях программируемого нагрева от 298 до 973 К со скоростями 10, 20 и 40 К·мин<sup>-1</sup> (ТГ/ДТГ) и от 298 до 863 К со скоростями 10 и 40 К·мин<sup>-1</sup> (ДСК), их температурные интервалы, убыль массы, скорость потери массы, температура максимумов ДТГ/ДСК; определены тепловые эффекты испарения связанной влаги и процесса термического разложения древесинного вещества. Результаты термогравиметрических измерений проанализированы в рамках кинетических модели Озавы – Флинна – Уолла (ОФУ). На основе анализа величин энергии активации на отдельных стадиях термического разложения и зависимостей энергии активации от степени конверсии древесинного вещества разных годовичных слоев, а также из сравнения убыли массы на соответствующих стадиях термодеструкции, тепловых эффектов, остаточной массы и других параметров ТГ/ДТГ, ДСК охарактеризованы последовательные годовичные слои древесины лиственницы. Изложенный в работе материал позволит, по нашему мнению, изучать влияние условий произрастания дерева на физические свойства и химический состав древесины, которые являются основой для определения направления способов ее использования, а также показателями реакции древесных растений на эндо- и экзогенные условия.

*Ключевые слова:* лиственница Гмелина, ранняя и поздняя древесина, термогравиметрия, кинетические закономерности, дифференциально-сканирующая калориметрия, тепловые эффекты.

### **Введение**

В последние годы возрос интерес к термическим характеристикам древесины, включая кинетические закономерности ее термодеструкции, получаемым с помощью современных методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии [1–4], что обусловлено, в частности, интенсивно развивающимся в мире термическим модифицированием древесины.

Древесина является сложным материалом, состоящим из гемицеллюлоз (20–40%), целлюлозы (40–60%), лигнина (10–25%), воды, экстрактивных и минеральных веществ [5, 6]. Известно, что химический состав древесины лиственных и хвойных пород варьирует в широких пределах [7] под влиянием ряда факторов, среди которых наиболее важными являются видовая принадлежность, ботанико-географическая зона произрастания деревьев и погодные условия вегетационного периода. При этом сведений об изменении термических показателей древесины годовичных колец в связи с неодинаковыми погодными условиями

синтеза древесинного вещества обнаружить в литературе нам не удалось.

Основываясь на известных положениях о вариабельности химического состава древесины годовичных колец в зависимости от погодных условий ее образования, с одной стороны, и установленных методами термического анализа температурных диапазонов термодеструкции полиоз, целлюлозы

---

*Тютькова Екатерина Александровна* – старший лаборант-исследователь лаборатории физико-химической биологии древесных растений, e-mail: katewood@inbox.ru

*Шапченкова Ольга Александровна* – кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории физико-химической биологии древесных растений, e-mail: shapchenkova@mail.ru

*Лоскутов Сергей Реджинальдович* – доктор химических наук, заместитель директора, e-mail: lsr@ksc.krasn.ru

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

и лигнина – с другой, мы предприняли исследование ранней и поздней древесины лиственницы Гмелина из индивидуальных годовичных колец, образованных за 1988–1998 гг., с помощью методов термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

*Цель исследования.* Получить комплексную термическую характеристику – ТГ/ДТГ-ДСК – древесины из годовичных колец лиственницы Гмелина для дальнейшего сопряженного анализа показателей термической деструкции древесины и погодных условий вегетационных периодов на примере десятилетнего временного интервала (1988–1998 гг.).

### Экспериментальная часть

Образцы для исследования были заготовлены сотрудниками Института леса СО РАН на полуострове Таймыр, на стыке плато Путорана и Анабарского плато. Общая климатическая характеристика района: субарктический термический режим, сплошное распространение вечной мерзлоты, средняя температура января  $-29,6$  °С, июля  $+12,5$  °С, среднегодовая температура  $-13$  °С, очень низкие значения годовых осадков (247 мм/год), сравнительно высокая влажность воздуха в первой половине сезона. Сезон роста длится 60–65 дней, с середины июня до середины августа. По данным метеостанции Хатанга, за сезон роста выпадает 46–50% годовых осадков, причем более половины, 25–30% от этого количества, приходится на июнь – начальный период образования годовичного кольца.

Древостои на 100% состоят из лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.). Вертикальная поясность растительности отчетливо выражена, представлена пойменными, склоновыми и высокогорными растительными ассоциациями. Верхний предел лесных ассоциаций приурочен к высотам 290–380 м н.у.м. Отдельные особи стланиковой и полустланиковой жизненной формы встречаются до высоты 400 м.

С помощью дендроэкологических методов проведена датировка образцов. Методика взятия образцов для дендрохронологического анализа описана С.Г. Шиятовым [8]. Из заготовленных кернов выделяли годовичные кольца, в кольцах отделяли раннюю и позднюю древесину. Для удаления экстрактивных веществ по методу настаивания использовали спирто-толуольную смесь. Процедура необходима для снятия влияния экстрактивных веществ на термические показатели как «независимого» фактора. Приготовленные для анализа образцы ранней и поздней древесины из годовичных слоев 1988–1998 гг. кондиционировали до постоянной влажности при влажности окружающей среды около 65% и температуре  $293 \pm 2$  К.

Термогравиметрия (ТГ/ДТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) были осуществлены с помощью приборов TG 209 F1 и DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия) соответственно. Образцы древесины анализировали в атмосфере воздуха при следующих условиях. ТГ: скорость нагрева 10, 20 и 40 К·мин<sup>-1</sup> от 308 до 773 К, скорость потока защитного и продувочного газов 20 мл·мин<sup>-1</sup>; масса образца 2,50–2,99 мг, тигель корундовый цилиндрической формы. ДСК: скорость нагрева 10 и 40 К·мин<sup>-1</sup> от 295 до 973 К, скорость потока защитного и продувочного газов 40 мл·мин<sup>-1</sup>; масса образца 1,05–1,38 мг, тигель алюминиевый с перфорированной крышкой; эталон – пустой алюминиевый тигель. Калибровка TG 209 F1 и DSC 204 F1 осуществлялась по инструкции и с использованием реперных веществ, прилагаемым к приборам. Взвешивание образцов для анализа проводили на лабораторных весах XFR-125E. Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью пакета программ, поставляемого с приборами – NETZSCH Proteus. Thermal Analysis 4.8.4.

Анализ кинетики термодеструкции древесины проводили на основе термогравиметрических данных с использованием кинетической модели Озавы – Флинна – Уолла (ОФУ) [9–11]. Расчеты осуществлялись в программных средах Excel 2007 и TablCurve 2 Dv. 5.01.

Расчет энергии активации  $E_a$  процесса термодеструкции материалов по ТГ-кривым с использованием метода ОФУ осуществляется по уравнению [11]:

$$\ln(\beta) \cong \ln\left(\frac{AE_a}{RF(\alpha)}\right) - 5,3305 - 1,052 \frac{E_a}{RT},$$

где  $\beta$  – скорость нагрева,  $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_f)$ ,  $m_0$  – начальная масса образца в термогравиметрическом опыте,  $m$  – текущее значение массы при температуре  $T$ ,  $m_f$  – масса образца после завершения процесса термодеструкции; функция  $F(\alpha)$  – математическое представление кинетической модели.  $E_a$  исследуемого

образца определяется величиной угла наклона прямой, построенной в координатах  $\ln\beta - 1/T$  при постоянных значениях  $\alpha$ , при этом не требуется знание механизма (порядка) реакции.

### Обсуждение результатов

Термическая деструкция древесины годичных слоев лиственницы на ДТГ-кривой представлена тремя пиками и плечом при температуре около 573 К (рис. 1). Первый пик на кривой ДТГ обусловлен потерей влаги. Убыль массы образцов поздней древесины в этом температурном диапазоне оказалась в большинстве случаев на 0,1–3,8% выше, чем для ранней, за исключением 1993 и 1994 гг., что свидетельствует о повышенной гигроскопичности поздней древесины по сравнению с ранней одного и того же годичного слоя (табл. 1).

Второй пик на кривой ДТГ с плечом в районе 473–573 К связан с разложением гемицеллюлоз и целлюлозы. В отличие от других хвойных пород, химический состав древесины лиственницы характеризуется повышенным содержанием водорастворимых веществ, основную массу которых составляет арабиногалактан [12].

Потеря массы в результате термодеструкции гемицеллюлоз ранней древесины лиственницы была больше, чем для поздней.

Установлено, что температуры максимальной скорости термодеструкции гемицеллюлоз ранней и поздней древесины близки, за исключением 1998 г. Основная масса гемицеллюлоз поздней древесины (1998 г.) разлагается при более высокой температуре (на 10 К) по сравнению с ранней, что свидетельствует о существенно неодинаковом химическом составе этих компонентов древесинного вещества ранней и поздней древесины анализируемого годичного кольца.

Образцы ранней и поздней древесины лиственницы в большинстве случаев характеризовались близкими значениями потери массы, обусловленной термическим разложением целлюлозы. В отдельные годы образования древесины (1991, 1992, 1996 и 1998 гг.) потеря массы ранней древесиной была меньше, чем поздней, что указывает на большее содержание целлюлозы в образцах поздней древесины. Это согласуется с литературными данными, где также отмечено, что в ранней древесине содержится больше лигнина и несколько меньше целлюлозы, чем в поздней [13]. Предположительно [14], это обусловлено большей толщиной срединных пластинок клеток ранней древесины. Различие по температуре максимальной скорости термодеструкции целлюлозы на исследуемом временном интервале с 1988 по 1998 г. образцов ранней и поздней древесины может зависеть от значений индекса кристалличности, а также от размеров кристаллитов целлюлозы. Установлено [15–17], что молекулы целлюлозы представляют собой очень длинные глюкозные цепи и, как следствие, их кристаллические участки могут улучшать термическую стабильность древесины [18]. Авторами [16] отмечено, что термическое разложение целлюлозы смещается в сторону высоких температур с увеличением индекса кристалличности и размера кристаллитов целлюлозного комплекса. Чем больше размер кристаллитов целлюлозы, тем выше термическая стабильность древесины. Кроме того, некоторые исследователи [11, 19, 20] полагают, что условия произрастания дерева могут влиять на кристаллическую структуру целлюлозы.

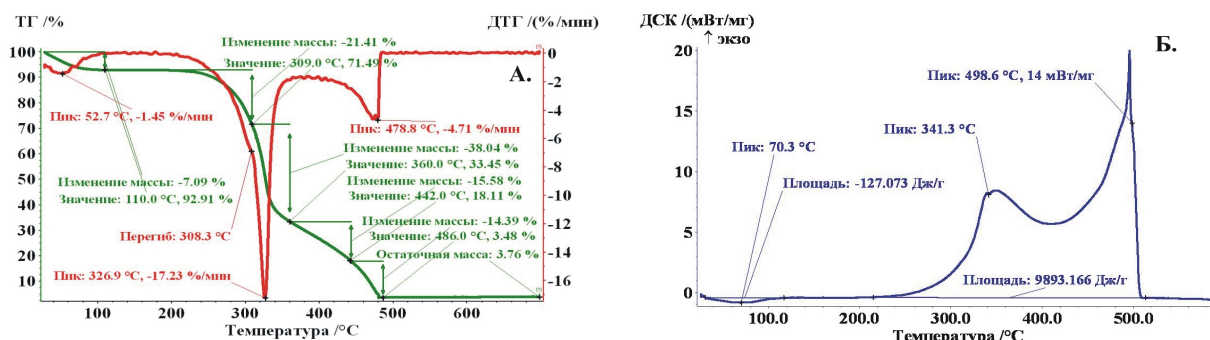


Рис. 1. Результаты термического анализа в окислительной среде ((А) – ТГ/ДТГ и (Б) – ДСК) годичного кольца ранней древесины (1992 г.) лиственницы Гмелина.

*Примечание.* Температурная шкала в °C задается программным обеспечением систем TG 209 F1 и DSC 204 F1

Таблица 1. Стадии термического разложения годичных колец *ранней и поздней* древесины лиственницы в окислительной среде: температурный интервал и соответствующая ему потеря массы при нагревании образца со скоростью 10 К·мин<sup>-1</sup>

Год произрастания		Температурный интервал, К			
		Потеря массы, %			
1988	<i>Ранняя</i>	308–458 4,41	458–581 24,15	581–636 35,27	636–773 29,92
	<i>Поздняя</i>	308–468 6,84	468–581 23,49	581–640 35,46	640–773 36,93
1989	<i>Ранняя</i>	308–468 7,25	468–582 20,57	582–633 38,04	633–773 29,97
	<i>Поздняя</i>	308–468 7,28	468–583 19,35	583–639 38,29	639–773 32,19
1990	<i>Ранняя</i>	308–458 7,48	458–578 23,29	578–639 33,75	639–773 28,99
	<i>Поздняя</i>	308–468 8,11	468–581 25,17	581–634 33,24	639–773 30,55
1991	<i>Ранняя</i>	308–458 7,54	458–582 22,49	582–638 37,40	638–773 29,86
	<i>Поздняя</i>	308–468 7,94	468–582 21,01	582–635 33,91	635–773 34,65
1992	<i>Ранняя</i>	308–458 7,43	458–582 22,54	582–634 33,42	634–773 29,28
	<i>Поздняя</i>	308–458 7,95	458–582 20,39	582–633 35,21	633–773 33,76
1993	<i>Ранняя</i>	308–458 7,28	458–579 19,09	579–638 38,75	638–773 33,73
	<i>Поздняя</i>	308–458 6,77	458–579 16,82	579–638 38,00	638–773 32,35
1994	<i>Ранняя</i>	308–458 6,66	458–580 22,02	580–637 37,13	637–773 29,73
	<i>Поздняя</i>	308–468 6,44	468–579 20,09	579–636 38,86	636–773 32,87
1995	<i>Ранняя</i>	308–458 4,41	458–577 24,24	577–632 35,61	632–773 33,29
	<i>Поздняя</i>	308–458 5,80	458–579 20,33	579–633 35,55	633–773 32,40
1996	<i>Ранняя</i>	308–458 4,85	458–580 16,68	580–639 37,63	639–773 28,84
	<i>Поздняя</i>	308–468 5,77	468–575 25,04	575–636 40,64	636–773 33,34
1997	<i>Ранняя</i>	308–458 6,34	458–578 19,17	578–640 39,83	640–773 32,89
	<i>Поздняя</i>	308–458 6,69	458–576 17,51	576–634 39,72	634–773 33,06
1998	<i>Ранняя</i>	308–458 6,29	458–583 23,06	583–636 37,49	636–773 32,67
	<i>Поздняя</i>	308–468 6,84	468–589 23,49	589–632 32,48	632–773 36,93

**Примечание.** Температурные диапазоны (стадии) потери массы: 308–458(468) К – испарение влаги, 458(468)–575(583) К – термодеструкция гемицеллюлоз, 575(583)–632(640) К – преимущественное термическое разложение целлюлозы, 632(640)–773 К – преимущественная термодеструкция лигнина и сгорание образовавшегося угля.

Третий пик на кривой ДТГ обусловлен окончанием термического разложения основной массы лигнина и сгоранием угля, образовавшегося на более ранних стадиях термодеструкции древесинного вещества. Отмечено, что образцы поздней древесины, как правило, отличались большей потерей массы (на 1,5–7%), чем ранней. Авторы исследования [13, 22] связывают это с более высоким содержанием лигнина в поздней древесине и меньшим содержанием целлюлозных волокон. Различная термическая стабильность

образцов ранней и поздней древесины может быть обусловлена неравномерным распределением, а также особенностями взаимодействия между собой основных полимерных компонентов, на соотношение которых в течение вегетационного периода влияли климатические (погодные) факторы.

С одной стороны, современное представление о древесинном веществе (в контексте нашего исследования) сводится к тому, что это полимерная композиция, состоящая из фибриллярной целлюлозной арматуры и аморфной лигноуглеводной матрицы. Матрица является полимерной композицией, сходной по строению с взаимопроникающими полимерными сетками [22], но с тем отличием, что углеводы образуют сетку за счет водородных связей и сил физического взаимодействия, а полиозы с лигнином соединены валентными связями. Пространственная структура лигноуглеводной матрицы представляет собой суперпозицию трех сеток: 1 – сетки, образуемой водородными связями и силами физического взаимодействия (в ее образовании участвуют оба компонента матрицы); 2 – сетки, образуемой валентными связями между лигнином и полиозами. Основная роль в системе лигноуглеводных связей отводится сложноэфирным связям между лигнином и звеньями уроновых кислот углеводов; 3 – сетки, образуемой за счет структуры лигнина. Дополнительную связь между компонентами создают механические зацепления сегментов макромолекул [23–25].

С другой стороны, известно, что на образование основных полимерных компонентов клеточной стенки древесных в той или иной степени влияют различные факторы внешней среды [26] конкретного вегетационного периода.

В литературе отмечается влияние условий произрастания деревьев на массовую долю и химический состав гемицеллюлоз [12, 27, 28], массовую долю и степень кристалличности целлюлозы [27, 29] наклона микрофибрилл целлюлозы относительно оси трахеид [30], массовую долю лигнина и степень метоксилирования [31, 32], соотношение количества фенольных и спиртовых гидроксиллов и, как следствие, степень упаковки «макромолекулы» [33].

Таким образом, в данной ботанико-географической области в течение конкретного вегетационного периода синтезируется полимерная композиция клеточной стенки древесины, «уникальная» по своим характеристикам, отвечающим этому периоду (году): по соотношению массовых долей полимерных компонентов и экстрактивных веществ, пространственной структуре лигноуглеводной матрицы (конфигурации и плотности сеток 1–3, см. выше), а также плотности древесины годовичного слоя.

Этим, в частности, объясняется неодинаковая ширина температурных диапазонов отдельных стадий термодеструкции древесинного вещества, образованного в разные годы, неодинаковая убыль массы и скорость потери массы на соответствующих стадиях (табл. 1).

Другим важным показателем изменения (или постоянства) свойств древесины индивидуальных годовичных слоев является энергия активации термодеструкции древесинного вещества. На рисунках 2 и 3 для ряда лет представлены графики зависимости энергии активации термического разложения углеводного комплекса (гемицеллюлоз и целлюлозы) от степени конверсии, построенные по методу ОФУ. Рисунок 4 иллюстрирует изменение средних значений  $E_a$  термодеструкции компонентов углеводного комплекса ранней и поздней древесины по годам.

На стадии термического разложения гемицеллюлоз ранней и поздней древесины большинства годовичных колец наблюдается сходное изменение  $E_a$  в зависимости от  $\alpha$  – по количеству и типу экстремумов. При этом среднее значение энергии активации за период 1988–1998 гг. изменяется по годам для ранней древесины от 164,1 до 274,3 кДж/моль, для поздней – от 182,2 до 250,9 кДж/моль.

В температурном интервале преимущественного разложения целлюлозы данного годовичного кольца энергия активации изменяется слабо (рис. 3), в то время как среднее значение по годам колеблется от 141,7 до 236,7 кДж/моль для ранней древесины годовичных колец и от 169,9 до 220,1 кДж/моль – для поздней.

Обращает на себя внимание, практически синхронное изменение по годам нормированных средних значений энергии активации  $E_{a(ср)}/E_{a(ср-макс)}$  термического разложения гемицеллюлоз и целлюлозы ранней и поздней древесины (рис. 4).

На рисунке 5 в качестве примера представлены результаты ДСК ранней древесины лиственницы 1988 и 1997 гг., а в таблице 2 приведены наиболее важные количественные показатели ДСК ранней и поздней древесины исследуемого периода.

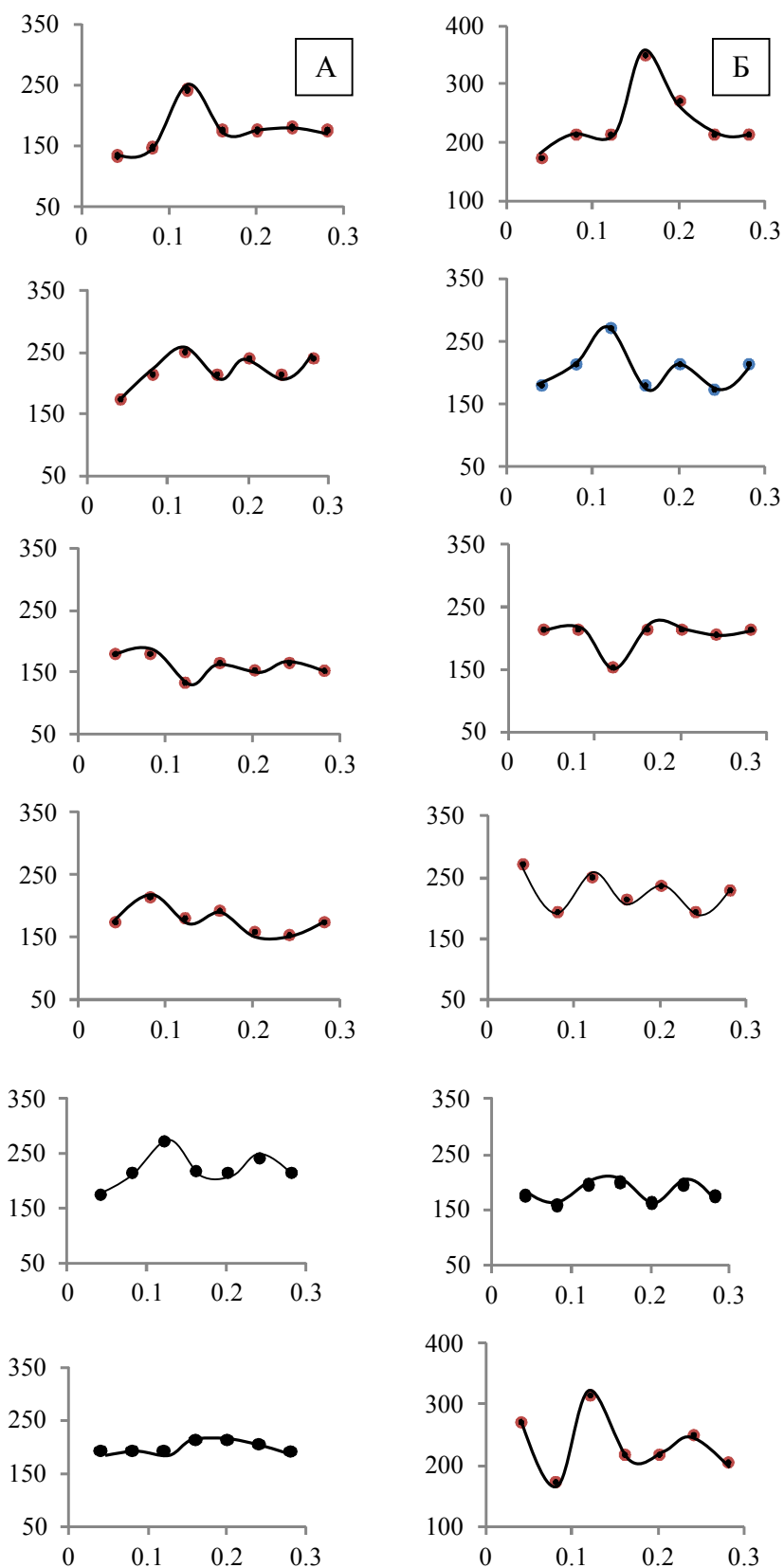


Рис. 2. Изменение энергии активации термической конверсии гемицеллюлоз. По оси абсцисс – степень конверсии  $\alpha$ ; по оси ординат – энергия активации  $E_a$ , кДж/моль (четные годы сверху вниз – с 1988 по 1998 г.).

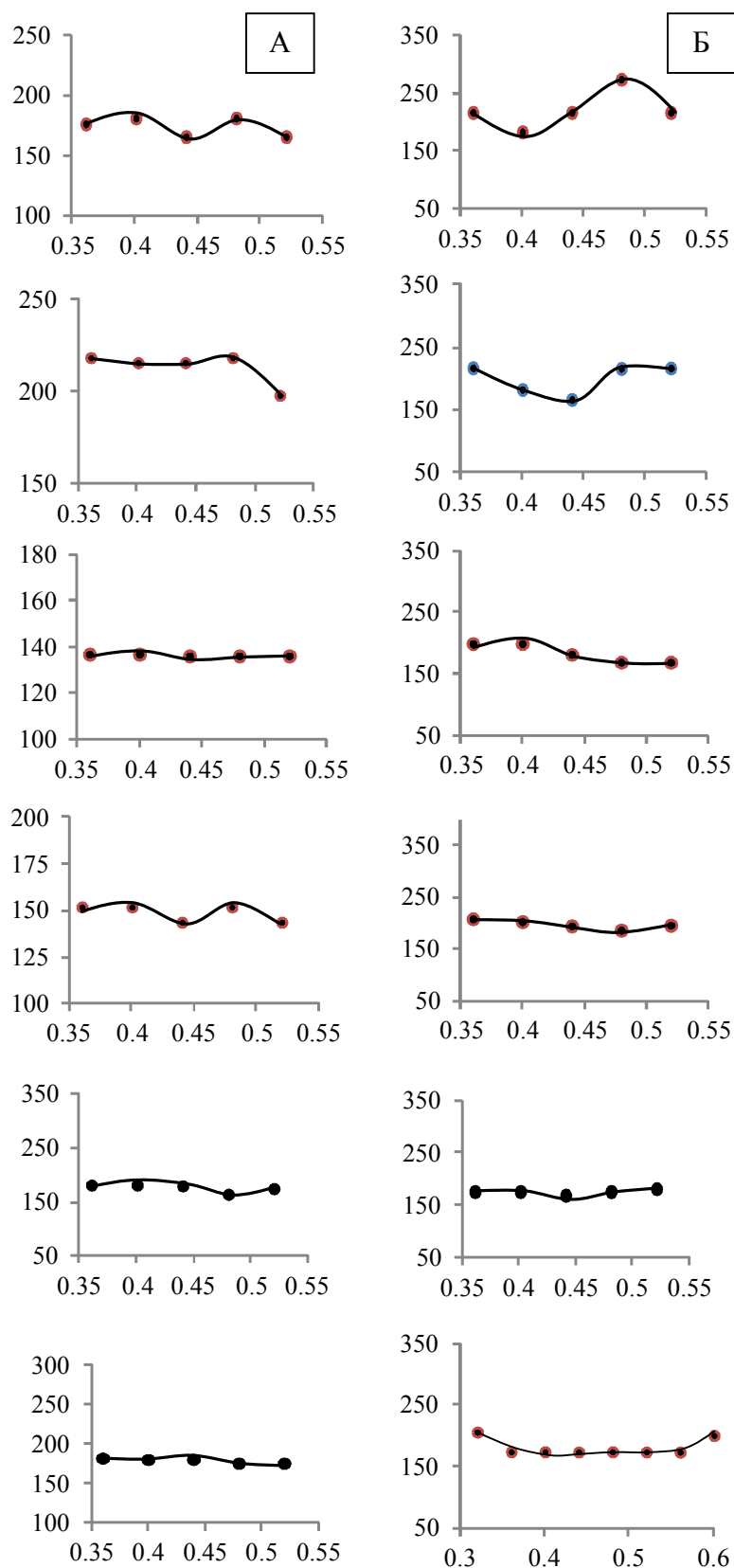


Рис. 3. Изменение энергии активации термической конверсии целлюлозы. По оси абсцисс – степень конверсии  $\alpha$ ; по оси ординат – энергия активации  $E_a$ , кДж/моль (четные годы сверху вниз – с 1988 по 1998 г.).

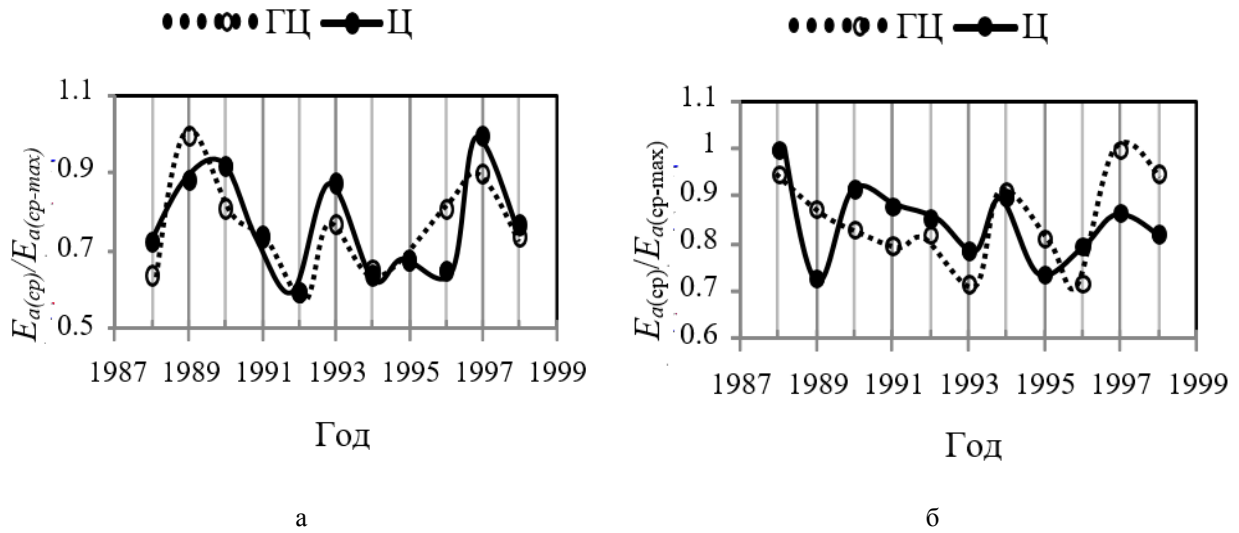


Рис. 4. Изменение энергии активации термического разложения гемицеллюлоз (ГЦ) и целлюлозы (Ц) ранней (а) и поздней древесины (б) по годам

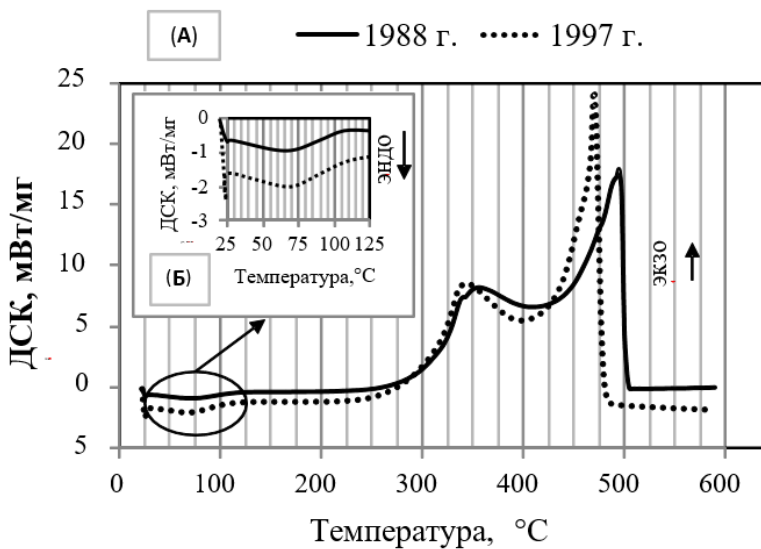


Рис. 5. ДСК ранней древесины годовичных колец 1988 и 1997 гг. (А); (Б) – температурный диапазон испарения гигроскопической влаги  
Примечание. Температурная шкала в °С задается программным обеспечением систем TG 209 F1 и DSC 204 F1

В таблице 2 представлены результаты ДСК. В температурном диапазоне от 298 до ~393 К испаряется гигроскопическая (эндозффект на рис. 5Б). При увеличении температуры от ~473 до (780 ± 798) К регистрируется экзотермический процесс окислительной термодеструкции древесинного вещества. Как видно из таблицы 2, основные параметры ДСК-кривых образцов ранней и поздней древесины разных лет – температура максимумов эндотермы испарения влаги и максимумов на экзотермической части кривых, отвечающей окислительной термодеструкции, – существенно отличаются друг от друга. Это указывает на различие в энергии связи гигроскопической влаги, с одной стороны, и неодинаковое соотношение основных полимерных компонентов древесинного вещества в ранней и поздней древесине, образованной в 1988–1998 гг., с другой.

В дальнейшем авторы планируют осуществить сопряженный с дендрохронологическими и климатическими данными статистический анализа массива данных термического анализа.



Таблица 2. Основные параметры годовых колец ранней и поздней древесины лиственницы, получаемые в эксперименте ДСК при скорости нагрева 10 К·мин<sup>-1</sup> в окислительной среде: температурный интервал эндо(экзо)эффектов, температура минимума (максимумов) соответствующих пиков и тепловые эффекты

Годичный слой		$\Delta T_1$ , К	$T_{\min}$ , К	$-Q$ , Дж·г <sup>-1</sup>	$\Delta T_2$ , К	$T_{\max 1}$ , К	$T_{\max 2}$ , К	$Q$ , кДж·г <sup>-1</sup>
1988	Ранняя	302–131	347	182,0	474–786	611	769	115,2
	Поздняя	295–119	342	235,7	481–780	614	767	102,3
1989	Ранняя	301–122	343	190,2	488–786	614	772	98,9
	Поздняя	303–127	352	93,7	488–800	612	776	109,3
1990	Ранняя	303–134	347	151,3	475–780	609	760	107,2
	Поздняя	303–132	342	95,1	482–783	609	768	102,3
1991	Ранняя	302–123	339	113,1	480–788	612	772	98,1
	Поздняя	300–127	346	189,5	479–796	611	778	113,6
1992	Ранняя	303–124	343	100,1	478–783	613	768	95,4
	Поздняя	302–120	345	133,7	479–793	611	769	104,5
1993	Ранняя	303–128	345	107,1	484–787	341	495	103,1
	Поздняя	308–129	347	106,9	211–525	613	779	107,7
1994	Ранняя	301–397	345	96,3	478–789	612	777	99,6
	Поздняя	304–394	345	133,2	478–793	611	771	106,5
1995	Ранняя	303–403	343	119,4	490–783	613	771,5	100,6
	Поздняя	303–396	346	242,5	474–798	611	775	110,2
1996	Ранняя	302–399	341	122,9	485–786	613	774	98,3
	Поздняя	302–393	345	198,7	485–798	614	777	109,8
1997	Ранняя	304–398	337	119,9	481–762	612	774	103,8
	Поздняя	302–398	346	191,8	484–793	616	775	103,5
1998	Ранняя	300–401	342	143,7	467–781	613	760	103,6
	Поздняя	301–401	340	195,1	480–788	614	753,5	123,3

Примечание.  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$  – температурные интервалы;  $T_{\min}$  – температура минимума эндотермы;  $-Q$  – эндоэффект;  $T_{\max 1}$ ,  $T_{\max 2}$  – температуры максимумов экзотермы;  $Q$  – экзоэффект. Инструментальная погрешность определения теплового эффекта ДСК не превышала 5%.

### Выводы

В настоящем исследовании получен новый фактический материал по термическому разложению ранней и поздней древесины годовых колец 1988–1998 гг. лиственницы Гмелина.

Результаты термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии указывают на существенные различия термического разложения древесины (ранней и поздней) из годовых колец по показателям потери массы (ТГ), скорости потери массы (ДТГ), энергии активации этих процессов в температурных интервалах термодеструкции углеводных компонентов (гемицеллюлоз и целлюлозы) и ароматической части – лигнина.

Установленные величины тепловых эффектов испарения влаги и термодеструкции древесинного вещества свидетельствуют о значимой вариабельности химического состава древесины, образованной в разные годы.

Неодинаковая кинетика термодеструкции древесинного вещества, о чем свидетельствует зависимость энергии активации этого процесса от степени конверсии, установленная с помощью метода Озавы – Флинна – Уолла, также указывает на различие соотношения основных полимерных компонентов в массе древесинного вещества разных годовых колец.

*Авторы благодарны сотрудникам лаборатории структуры древесных колец, отдела дендрэкологии Института леса им. В.Н. Сукачева СО РАН канд. физ.-мат. наук Александру Владимировичу Шашкину и доктору биол. наук Вере Ефимовне Беньковой за обсуждение результатов исследования и ценные советы.*

### Список литературы

1. Tsujiyama Sh-I., Miyamori A. Assignment of DSC thermograms of wood and its components // *Thermochimica Acta*. 2000. Vol. 351. Pp. 177–181.
2. Brostow W., Menard K.P., Menard N. Combustion properties of several species of wood // *Chemistry and Chemical Technology*. 2009. Vol. 3. N 3. Pp. 173–176.

3. Barneto A.G., Hernandez R.B., Berenguer J.M. Thermogravimetric characterization of eucalyptus wood // O PAPEL. 2011. Vol. 72. N 7. Pp. 53–56.
4. Sebio-Puñal T., Naya S., López-Beceiro J., Tarrío-Saaverda J., Artiaga R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species // Journal Therm Anal Calorim. 2012. Vol. 109. Pp. 1163–1167.
5. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М., 1988. 512 с.
6. McKendry P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass // Bioresource Technologies. 2002. Vol. 83. Pp. 37–46.
7. Fengel D., Grosser D. Chemische Zusammensetzung von Nadel- und Laubhölzern // HOLZ als Roh- und Werkstoff. 1975. Vol. 33. N 1. Pp. 32–34.
8. Шиятов С.Г., Ваганов Е.А., Кирдянов А.В., Круглов В.Б., Мазепа В.С., Наурзбаев М.М., Хантемиров Р.М. Методы дендрохронологии. Часть I: Основы дендрохронологии. Сбор и получение древесно-кольцевой информации. Красноярск, 2000. 80 с.
9. Уэндландт У. Термические методы анализа. М., 1978. 526 с.
10. Gao M., Sun C.Y., Wang C.X. Thermal degradation of wood treated with flame retardants // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2006. Vol. 85. N 3. Pp. 765–769.
11. Poletto M., Dettenborn J., Pistor V., Zeni M., Zattera A.J. Materials Produced from Plant Biomass // Evaluation of Thermal Stability and Pyrolysis of Wood Materials Research. 2010. Vol. 13. N 3. Pp. 375–379.
12. Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлоз. М., 1972. 440 с.
13. Wilson J.W., Wellwood R.W. Intra-increment chemical properties of certain western Canadian coniferous species // Cellular ultrastructure of woody plants. Syracuse University Press. New York, 1965. Pp. 551–559.
14. Kretschmann D., Cramer S. The role of earlywood and latewood properties on dimensional stability of loblolly pine. In: Walker JCF (ed) The compromised wood workshop. Christchurch. New Zealand, 2007. Pp. 215–236.
15. Poletto M., Pistor V., Zeni M., Zattera A.J. Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping process // Polym. Degrad. Stab. 2011. Vol. 96. Pp. 679–685.
16. Kim U.-J., Eom S.H., Wada M. Thermal decomposition of native cellulose: influence on crystallite size // Polym. Degrad. Stab. 2010. Vol. 95. Pp. 778–781.
17. Nada A.M.A., Kamal S., El-Sakhawy M. Thermal behavior and infrared spectroscopy of cellulose carbamates // Polym. Degrad. Stab. 2000. Vol. 70. Pp. 347–354.
18. Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C., Lee D.H., Liang D.T. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin // Energy Fuels. 2006. Vol. 20. Pp. 388–393.
19. Yao F., Wu Q., Lei, Y., Guo W., Xu Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis // Polym. Degrad. Stab. 2008. Vol. 93. Pp. 90–98.
20. Di Blasi C. Modeling chemical and physical process of wood and biomass pyrolysis // Prog. Energy Combust. Sci. 2008. Vol. 34. Pp. 47–90.
21. Timell T. Compression wood in Gymnosperms. Berlin, Heidelberg, New York. Springer, 1986. Vol. 1. Pp. 410–416.
22. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М., 1984. 327 с.
23. Erins P., Cinite V., Gravitis J. Wood as a multicomponent, crosslinked polymersystem // Appl. Polym. Symp. 1976. N 26. Pp. 1117–1138.
24. Эриньш П.П. Строение и свойства древесины как многокомпонентной полимерной системы // Химия древесины. 1977. № 1. С. 8–25.
25. Якобсон М.К., Фреймане Г.В., Эриньш П.П. Оценка совместимости полимеров древесины по энтальпии смешения модельных веществ // Химия древесины. 1988. № 1. С. 3–5
26. Tullus A., Sellin A., Kupper P., Lutter R., Pärn L., Jasińska A.K., Alber M., Kukk M., Tullus T., Tullus H., Lõhmus K., Söber A. Increasing air humidity – a climate trend predicted for northern latitudes – alters the chemical composition of stemwood in silver birch and hybrid aspen // Silva Fennica. 2014. Vol. 48. N 4. Pp. 1–16.
27. Xu J., Lu J., Bao F., Evans R., Downes G., Huang R., Zhao Y. Cellulose microfibril angle variation in Picea crassifolia tree rings improves climate signals on the Tibetan plateau // Trees. 2012. Vol. 26. N 3. Pp. 1007–1016.
28. Kostianen K. Wood properties of northern forest trees grown under elevated CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and temperature // Dissertationes Forestales. 2007. Vol. 47. 36 p.
29. Poletto M., Zattera A.J., Forte M.M.C., Santana R.M.C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size // Bioresource Technology. 2012. Vol. 109. N 1. Pp. 148–153.
30. Xu Y.M., Tu K.G., Ye X.S., Xiang C.Y. Variations in wood chemical compositions of Pinus taeda provenances // Chemistry and Industry of Forest Products. 1997. Vol. 17. Pp. 73–78.
31. Antonović A., Jambreković V., Franjić J., Španić N., Pervan S., Ištavnić J., Bubić A. Influence of sampling location on content and chemical composition of the beech native lignin (Fagus sylvatica L.) // Periodicum Biologorum. 2010. Vol. 112. N 3. Pp. 327–332.
32. Gindl W., Grabner M., Wimmer R. The influence of temperature on latewood lignin content in treeline Norway spruce compared with maximum density and ring width // Trees. 2000. Vol. 14. Pp. 409–414.
33. Riechelmann D.F.C., Greule M., Treyde K., Esper J., Keppler F. Climate signals in δ<sup>13</sup>C of wood lignin methoxyl groups from high-elevation larch trees // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2016. Vol. 445. Pp. 60–71.

*Поступило в редакцию 1 июля 2016 г.*

*После переработки 23 декабря 2016 г.*

Tyutkova E.A.\*, Shapchenkova O.A., Loskutov S.R. THERMAL ANALYSIS OF LARIX WOOD (*LARIX GMELINII* (RUPR.) RUPR.)

V.N. Sukachev Institute of Forest, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, ul. Akademgorodok, 50/28, Krasnoyarsk, 660036, (Russia) e-mail: katewood@inbox.ru

The thermal decomposition of tree rings (separately, latewood and earlywood) of *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) during the period from 1988 to 1998 was studied using thermogravimetric analysis (TG / DTG) and differential scanning calorimetry (DSC). Thermal analysis was performed in oxidizing (air) condition. The stages of thermal decomposition of wood were analyzed by heating the sample from 30 to 700 °C at the heating rates of 10, 20, 40 °C/min for TG / DTG and from 30 to 590 °C at the heating rates of 10, 40 °C/min for DSC. The temperature ranges, mass loss, mass loss rate, temperature DTG / DSC peaks, thermal evaporation effects of moisture and the processes of thermal decomposition for each annual layer were studied. The result of thermogravimetry measurements were carried out using the Broido and Ozawa – Flynn – Wall methods. Tree rings of larch wood on the basis of the analysis of the activation energy values of the individual stages of thermal decomposition and activation energy dependency on the degree of conversion of wood material different tree rings; and based on the comparison of the mass loss for corresponding stages of thermal destruction, thermal effects, and other parameters of TG / DSC and DTG were characterized. The material presented in the study would, in our view, to study the impact of growing conditions on wood physical properties and chemical composition of wood, which are the basis for determining the direction of ways to use it, as well as indicators of the reaction of wood plants on endogenous and exogenous conditions.

**Keywords:** earlywood, latewood, *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.), oxidizing thermal degradation, thermogravimetry, kinetic parameters, differential scanning calorimetry, thermal effects.

### References

1. Tsujiyama Sh-I., Miyamori A. *Thermochimica Acta*, 2000, vol. 351, pp. 177–181.
2. Brostow W., Menard K.P., Menard N. *Chemistry and Chemical Technology*, 2009, vol. 3, no. 3, pp. 173–176.
3. Barneto A.G., Hernandez R.B., Berenguer J.M. *O PAPEL*, 2011, vol. 72, no. 7, pp. 53–56.
4. Sebio-Puñal T., Naya S., López-Beceiro J., Tarrío-Saaverda J., Artiaga R. *Journal Therm Anal Calorim.*, 2012, vol. 109, pp. 1163–1167.
5. Fengel D., Vegener G. *Drevesina (khimiia, ul'trastruktura, reaktzii)*. [Wood (chemistry, ultrastructure, reactions)]. Moscow, 1988, 512 p. (in Russ.).
6. McKendry P. *Bioresource Technologies*, 2002, vol. 83, pp. 37–46.
7. Fengel D., Grosser D. *HOLZ als Roh- und Werkstoff*, 1975, vol. 33, no. 1, pp. 32–34.
8. Shiiatov S.G., Vaganov E.A., Kirdianov A.V., Kruglov V.B., Mazepa V.S., Naurzbaev M.M., Khantemirov R.M. *Metody dendrokronologii. Chast' I: Osnovy dendrokronologii. Sbor i poluchenie drevesnokol'tsevoi informatsii*. [Methods of dendrochronology. Part I: Fundamentals of dendrochronology. Collection and reception of tree-ring information]. Krasnoyarsk, 2000, 80 p. (in Russ.).
9. Uendlandt U. *Termicheskie metody analiza*. [Thermal analysis methods]. Moscow, 1978, 526 p. (in Russ.).
10. Gao M., Sun C.Y., Wang C.X. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, vol. 85, no. 3, pp. 765–769.
11. Poletto M., Dettenborn J., Pistor V., Zeni M., Zattera A.J. *Evaluation of Thermal Stability and Pyrolysis of Wood Materials Research*, 2010, vol. 13, no. 3, pp. 375–379.
12. Sharkov V.I., Kuibina N.I. *Khimiia gemitselliuloz*. [Chemistry of hemicelluloses]. Moscow, 1972, 440 p. (in Russ.).
13. Wilson J.W., Wellwood R.W. *Cellular ultrastructure of woody plants*, Syracuse University Press, New York, 1965, pp. 551–559.
14. Kretschmann D., Cramer S. *The role of earlywood and latewood properties on dimensional stability of loblolly pine*. In: Walker JCF (ed) *The compromised wood workshop*, Christchurch, New Zealand, 2007, pp. 215–236.
15. Poletto M., Pistor V., Zeni M., Zattera A.J. *Polym. Degrad. Stab.*, 2011, vol. 96, pp. 679–685.
16. Kim U.-J., Eom S.H., Wada M. *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, vol. 95, pp. 778–781.
17. Nada A.M.A., Kamal S., El-Sakhawy M. *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, vol. 70, pp. 347–354.
18. Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C., Lee D.H., Liang D.T. *Energy Fuels*, 2006, vol. 20, pp. 388–393.
19. Yao F., Wu Q., Lei, Y., Guo W., Xu Y. *Polym. Degrad. Stab.*, 2008, vol. 93, pp. 90–98.
20. Di Blasi C. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2008, vol. 34, pp. 47–90.
21. Timell T. *Compression wood in Gymnosperms*, Berlin, Heidelberg, New York, Springer, 1986, vol. 1, pp. 410–416.
22. Sperling L. *Vzaimopronikavushchie polimernye setki i analogichnye materialy*. [Interpenetrating polymer meshes and similar materials]. Moscow, 1984, 327 p. (in Russ.).
23. Erins P., Cinite V., Gravitis J. *Appl. Polym. Symp.*, 1976, no. 26, pp. 1117–1138.
24. Erin'sh P.P. *Khimiia drevesiny*, 1977, no. 1, pp. 8–25. (in Russ.).
25. Iakobson M.K., Freimane G.V., Erin'sh P.P. *Khimiia drevesiny*, 1988, no. 1, pp. 3–5. (in Russ.).
26. Tullus A., Sellin A., Kupper P., Lutter R., Pärn L., Jasińska A.K., Alber M., Kukk M., Tullus T., Tullus H., Lõhmus K., Sõber A. *Silva Fennica*, 2014, vol. 48, no. 4, pp. 1–16.
27. Xu J., Lu J., Bao F., Evans R., Downes G., Huang R., Zhao Y. *Trees*, 2012, vol. 26, no. 3, pp. 1007–1016.
28. Kostianinen K. *Dissertationes Forestales*, 2007, vol. 47, 36 p.
29. Poletto M., Zattera A.J., Forte M.M.C., Santana R.M.C. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 109, no. 1, pp. 148–153.
30. Xu Y.M., Tu K.G., Ye X.S., Xiang C.Y. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 1997, vol. 17, pp. 73–78.

\* Corresponding author.

31. Antonović A., Jambreković V., Franjić J., Španić N., Pervan S., Ištavnić J., Bubić A. *Periodicum Biologorum.*, 2010, vol. 112, no. 3, pp. 327–332.
32. Gindl W., Grabner M., Wimmer R. *Trees*, 2000, vol. 14, pp. 409–414.
33. Riechelmann D.F.C., Greule M., Treydte K., Esper J., Keppler F. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, vol. 445, pp. 60–71.

*Received July 1, 2016*

*Revised December 23, 2016*