

Пінчевська О.О.  
Ліханов А.Ф.  
Горбачова О.Ю.  
*Національний університет біоресурсів і природокористування України*

**ЗМІНИ В ХІМІЧНІЙ СТРУКТУРІ І КОЛЬОРІ  
ДЕРЕВИНИ ГРАБА ПІСЛЯ ТЕРМІЧНОГО  
МОДИФІКУВАННЯ**

УДК 674.048

Наведено методику і результати експериментальних досліджень з визначення параметрів кольору і вмісту пентозанів в деревині граба після термічного модифікування різними режимами. Визначено, що досягнення найтемнішого кольору термообробленої деревини граба відповідає найбільшому ступеню розкладання пентозанів.

**Ключові слова:** деревина, параметри кольору, термообробка, пентозами.

**Вступ.** Під час вибору матеріалу для оформлення інтер'єру квартир, кабінетів чи заміських будинків дизайнери сьогодні все частіше віддають перевагу деревині. Колір є дуже важливою характеристикою деревини і в деяких випадках визначальним фактором. Тому деревина з бідною текстурою чи блідим світлим кольором, що характерно для граба, є менш цікавою. Між тим, існує проблема використання надлишку грабової сировини. Одним з напрямів, що покращує її естетичні властивості і розширює сферу використання є термічне модифікування, яке надає деревині привабливого тропічного відтінку.

Отримання темніших тонів деревини після термооброблення пояснюються зміною хімічного складу, а точніше руйнуванням структури геміцелюлози (особливо пентозанів) з утворенням кольорових продуктів розпаду [1]. Відомо, що геміцелюлоза має розгалужену структуру, тому є найбільш термічно нестійким полімерним компонентом деревини і при температурі 90 – 150 °С починає руйнуватися. В результаті виділяються метанол, оцтова кислота і різні леткі гетероциклічні сполуки (фурани,  $\gamma$ -валеролактон тощо). Втрата геміцелюлози веде до збільшення ступеня кристалічності полісахаридів у зразках деревини [2].

В цьому напрямі проведено багато досліджень. Зокрема, надано пояснення розкладання целюлози, геміцелюлози, лігніну і екстрактивних речовин і його впливу на деякі властивості термообробленої деревини; зафіксовано утворення продуктів окислення (хінонів) і визначено їх вплив на зміну кольору; визначено залежність між вмістом лігніну та целюлози і межі міцності на стиск. Деякі результати показали більшу кореляцію між фізичними і хімічними властивостями зразків термообробленої деревини твердих листяних порід у порівнянні з хвойними породами [3].

**Метою дослідження** є встановлення залежності кольору термообробленої деревини від вмісту пентозанів.

**Матеріали та методика досліджень.** Для визначення кольору використано програму Photoshop. Параметри кольору фіксували на поверхні необроблених і термомодифікованих зразків деревини граба [1, 3]. За допомогою системи CIELab визначали кількісні характеристики кольорів – світлість  $\Delta L^*$ , хроматичні координати  $\Delta a^*$  і  $\Delta b^*$  (рис. 1).

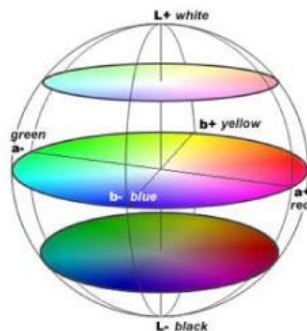


Рисунок 1 – Колір в системі CIE Lab

Загальна різниця кольору ( $\Delta E$ ) визначалася за формулою:

$$\Delta E = \left( \Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

де  $\Delta L^{*2}$  – квадрат різниці світлості кольору зразків термообробленої деревини відносно необробленої;

$\Delta a^{*2}$  і  $\Delta b^{*2}$  – квадрат різниці хроматичних параметрів, що описують відношення зеленої до червоної та синьої до жовтої складової кольору.

Вміст пентозанів розраховували через визначений вміст фурфуролу бромід-броматним методом [4]. Для цього в колбі Вюрца (ємністю 250 мл) суміш 1 г повітряно-сухої стружки деревини і 100 мл 12 %-ого розчину соляної кислоти нагрівали до кипіння на повітряній бані (рис. 2).



Рисунок 2 – Визначення вмісту пентозанів в деревині бромід-броматним методом

Перегонку отриманого солянокислого дистилляту припиняли коли фільтрувальний папір зафарбовувався у червоний колір (перша проба проводиться після збору 300 мл дистилляту). Далі до 200 мл дистилляту додавали 25 мл бромід-броматного розчину і залишали на 1 год. в темному місці. В результаті реакції утворюється вільний бром, який реагує з фурфуролом. Надлишок броду, що не вступив в реакцію з фурфуролом, визначали додаванням 10 мл 10 %-го розчину йодистого калію і 1 – 2 мл розчину крохмалю до знебарвлення вмісту колби.

**Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів**  
 Technical service of agriculture, forestry and transport systems

Аналогічно проводили «холосту» пробу для 200 мл чистої 12 %-ої соляної кислоти.

Вміст фурфуролу визначали за формулою:

$$\Phi = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 500 \cdot 0,0024 \cdot 100}{200 \cdot P \cdot K_{\text{сух}}}, \% \quad (2)$$

де  $V_1$  – кількість розчину гіпосульфїту, витраченого на титрування робочої проби стружки, мл;

$V_2$  – кількість розчину гіпосульфїту, витраченого на титрування холостої проби, мл;

500 – загальний об’єм дистилату, мл;

0,0024 – децинормальний титр фурфурола;

200 – об’єм дистилату для бромовання, мл;

$P$  – маса повітряно-сухої стружки, г;

$K_{\text{сух}}$  – коефіцієнт сухості сировини.

Для перерахунку вмісту фурфуролу у вміст пентозанів знайдену його кількість перемножують на емпіричний коефіцієнт  $K_e$ . Теоретичний коефіцієнт перерахунку – відношення молекулярної маси пентоз (132) до молекулярної маси фурфуролу (96) становить  $K_T = 1,375$ . Приймаючи, що практичний вихід фурфуролу становить 88 %, отримують  $K_e = 1,375 \cdot 100/88 = 1,563$ .

**Результати досліджень.** Для експериментальних досліджень використані зразки необробленої і термообробленої деревини граба в лабораторній герметичній камері при трьох різних температурах (160, 190 і 220 °С) протягом різної тривалості обробки (1, 10 і 20 год.) в середовищі повітря при атмосферному тиску.

Остаточний колір деревини вимірювали після стабілізації зразків в кімнатних умовах протягом 24 год. Результати замірів і розрахунків приведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Результати визначення складових кольору для термообробленої деревини граба**

Зразки			Параметри кольору						
№ п/п	Температура оброблення, °С	Тривалість оброблення, год.	Експериментальні			Розрахункові			
			L*	a*	b*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE
1	контрольний		58,4	12	16,4	–	–	–	–
2	160	1	53,2	15	18,6	-5,2	3	2,2	6,80
3		10	46	17,6	18,8	-12,4	5,6	2,4	13,88
4		20	48,4	14,4	17,4	-10	2,4	1	10,46
5	190	1	49,4	16,8	20,2	-9	4,8	3,8	11,19
6		10	34,6	16,2	16,8	-23,8	4,2	0,4	24,28
7		20	25,2	11	10,8	-33,2	-1	-5,6	33,79
8	220	1	30,2	12,8	11,8	-28,2	0,8	-4,6	28,61
9		10	14,4	4,8	2,8	-44	-7,2	-13,6	46,65
10		20	13,8	4,4	2,2	-44,6	-7,6	-14,2	47,50

В таблиці наведено середні значення по п’яти точках на кожному зразку

Видно, що потемніння кольору (зменшення параметра  $L^*$  і збільшення  $\Delta E$ ) стає більш помітним із підвищенням температури і тривалістю оброблення. При жорстких

режимах модифікування зразки набувають практично чорного кольору. Винятком є зразок 3 ( $\Delta E = 13,88$ ), причиною цього може бути окислення поверхні деревини на повітрі ще до моменту термічного модифікування.

Результати визначення впливу дії температури на зміну кількості пентозанів наведено в табл. 2.

Перші зміни у вмісті геміцелюлози (пентозанів) відбуваються при температурі 190 °С, що підтверджують попередні дослідження [3]. Далі з підвищенням температури і збільшенням тривалості оброблення розкладання геміцелюлози відбувається швидше. Вміст пентозанів зменшився практично в 4 рази для 10 зразка і в 2 рази для 9 зразка, які були оброблені в більш жорстких умовах. Це можна пояснити термічною нестабільністю і низькою молекулярною масою геміцелюлози порівняно з іншими деревинними полімерами (целюлоза, лігнін) [5].

Таблиця 2

**Результати експериментальних досліджень визначення вмісту пентозанів в зразках необробленої і термомодифікованої деревини граба**

Зразки			Показники				
№ п/п	Температура оброблення, °С	Тривалість оброблення, год.	Експериментальні			Розрахункові	
			Кількість розчину гіпосульфиту для титрування	Коефіцієнт сухості $K_{сух}$	Маса повітряно-сухої стружки, г	Вміст фурфуролу, %	Вміст пентозанів, %
1	контрольний		2,6	0,9901	1,0010	1,41	2,20
2	160	1	2,5	0,9883	0,9912	1,49	2,33
3		10	2,6	0,9717	0,9977	1,44	2,25
4		20	2,6	0,9751	1,0036	1,43	2,23
5	190	1	2,7	0,9618	1,0050	1,38	2,16
6		10	2,7	0,9947	0,9870	1,36	2,13
7		20	2,8	0,9879	0,9856	1,31	2,05
8	220	1	2,7	0,9893	1,0021	1,35	2,11
9		10	3,7	0,9627	0,9810	0,78	1,22
10		20	4,4	0,9799	0,9837	0,33	0,52

Зміна кольору деревини після термічного оброблення є складним процесом, оскільки всі її основні компоненти (включаючи екстрактивні речовини) можуть сприяти цій зміні [6]. Вплив вмісту пентозанів на зміну кольору деревини граба показано на рис. 3.

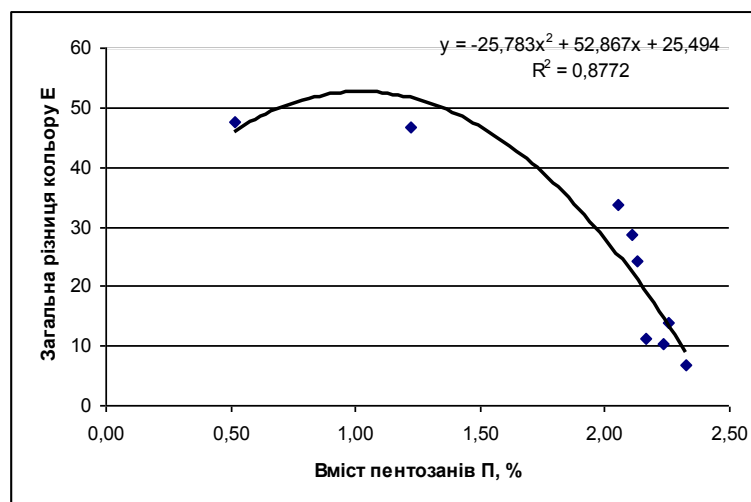


Рисунок 3 – Вплив вмісту пентозанів на загальну різницю кольору

Помітно, що зі зменшенням вмісту пентозанів в деревині збільшується загальна різниця кольору ΔE, тобто колір зразків стає темнішим. Але чіткої залежності між цими характеристиками не встановлено.

Висновки. За результатами досліджень встановлено, що:

– найбільше значення загальної різниці кольору ΔE мають зразки термомодифіковані при температурі 220 °C протягом 20 год, а найменше – при обробленні за температури 160 °C протягом 1 год.;

– вміст пентозанів в зразках деревини, що оброблялися за умов жорсткого режиму, зменшився в 4,2 рази порівняно з необробленою деревиною граба;

– мінімальному значенню вмісту пентозанів відповідає максимальна загальна різниця кольору, при чому забарвлення цих зразків наближується до чорного.

## Література

1. Esteves B., Velez Marques A., Domingos I., Pereira H. Heat-induced colour change of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood // *Wood Sci Technol*, 2008. – P. 369 – 384.
2. Hill C.A.S. *Wood modification – chemical, thermal and other processes*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester UK, 2006. – P. 239.
3. Kacikova D., Kacik F., Cabalova I., Durkovic J. Effects of thermal treatment on chemical, mechanical and colour traits in Norway spruce wood // *Bioresource Technology*, 2013. – P. 669 – 674.
4. А.И. Оболенская *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы* / А.И. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – 320 с.
5. Tumen I., Aydemir D., Gunduz G. Uner B., Cetin H. Changes in the chemical structure in thermally treated wood // *BioResources*, 2010. – P. 1936 – 1944.
6. Bourgois P.J., Janin G., Guyonnet, R. The color measurement: a fast method to study and to optimize the chemical transformations undergone in the thermally treated wood // *Holzforchung* 45, 1991. – P. 377 – 382.

Pinchevska O.O., Likhanov A.F., Gorbachova O.Y. **Changes in chemical structure and color of wood hornbeam after thermal modification**

Methodology and results of experimental studies of color settings determine and pentosan content in wood hornbeam after thermal modification different modes are shown. It was determined that the achievement of the darkest color of heat treated hornbeam wood corresponds to the degree of pentosan degradation.

**Keywords: wood:** color options, heat treatment, pentose.

**References**

1. Esteves B., Velez Marques A., Domingos I., Pereira H. Heat-induced colour change of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood // *Wood Sci Technol*, 2008. – P. 369 – 384.
2. Hill C.A.S. *Wood modification – chemical, thermal and other processes*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester UK, 2006. – P. 239.
3. Kacikova D., Kacik F., Cabalova I., Durkovic J. Effects of thermal treatment on chemical, mechanical and colour traits in Norway spruce wood // *Bioresource Technology*, 2013. – P. 669 – 674.
4. Obolensky Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose / AI Obolensky, ZP Yelnitskiy, AA Leonovich. - M.: Ecology, 1991. - 320 p.