

Химическая технология древесины

УДК 691.11

ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Р.В. Салимгараева, Д.Г. Ефремов

В статье рассмотрены наиболее распространенные способы химической модификации древесины. Представлены результаты анализа зарубежных источников в области исследования процесса ацетилирования древесины, проанализированы свойства модифицированных материалов. Изучен способ химической модификации древесины фурфулированием, а также его влияние на окружающую среду. Проведен анализ модификации древесины методом этерификации, позволяющим улучшать свойства древесных материалов.

Ключевые слова: модификация, древесина, ацетилирование, фурфулирование, этерификация

Введение

Древесина является древесным строительным материалов, к достоинствам которой можно отнести высокую прочность по отношению к своему весу и удобство механической обработки для создания практически любых конструкций. К сожалению, наряду со всеми достоинствами, древесине свойственны и недостатки, к которым можно отнести огне- и биоразрушение, усушку и разбухание, коробление и растрескивание, неоднородность строения и т.п. Для устранения подобных явлений современная наука выработала различные методы обработки древесины.

Одним из способов обработки выступает модификация древесины. Модификация позволяет не только сохранить уже имеющиеся свойства материала, но и изменить их в лучшую сторону. Модифицированная древесина – это цельная древесина, в которой целенаправленно изменены основные механические и физические характеристики. Модификация открывает для древесины новые возможности и области применения. Изменение характеристик древесины посредством модификации позволяет использовать сам материал и изделия из него там, где ранее это было невозможно.

Химическая модификация древесины – это обработка высушенной древесины специальными химическими составами, которые воздействуют на материал на клеточном уровне, что и приводит к изменению некоторых характеристик материала.

Химическая модификация древесины может применяться для любой породы. Часто ее используют для обработки сосны, клена, ясеня, бука. Важным условием является эффективная пропитка, иначе модификация не окажет существенного влияния на свойства древесины.

Технология химической модификации древесины заключается в ее глубокой пропитке специальными реактивами. В ходе такой пропитки активные вещества в составе дерева вступают в реакцию с реактивом в результате чего происходит изменение свойств стенок клеток в структуре древесины.

К достоинствам химически модифицированной древесины можно отнести следующие свойства:

- высокая прочность - химическая обработка древесины существенно меняет показатели прочности материала в лучшую сторону, что выгодно отличает химическую модификацию от термической, где прочность древесины, наоборот, падает;
- влагостойкость - в ходе химической модификации в составе древесины уменьшается количество компонентов, которые способны поглощать влагу; химически модифицированная древесина отлично переносит постоянное воздействие влаги, перепады влажности в помещении, большое количество атмосферных осадков и т.д.; при этом она не покрывается плесенью и не гниет;
- формостабильность - химически модифицированная древесина не разбухает от воздействия влаги, не усыхает, сохраняя в ходе эксплуатации все свои параметры;
- устойчивость к ультрафиолетовым лучам - химическая модификация защищает древесину от разрушения под воздействием солнечного света.

Помимо этого, химическая модификация не оказывает негативного влияния на обработку древесины и повышает плотность материала.

Недостатков у химически модифицированной древесины гораздо меньше, чем достоинств, но они все же есть:

– высокая стоимость и сложность обработки - если для термической модификации не требуются дополнительные компоненты, то тут необходимы специальные химические реагенты, стоимость, которых существенно влияет на конечную стоимость изделия; кроме того, сама технология химической модификации достаточно сложная, результат сильно зависит от соблюдения всех процессов;

– изменение цвета древесины - как и при термической модификации, химически модифицированная древесина изменяет свой цвет в ходе обработки, который зависит от породы дерева, времени и интенсивности обработки, а также от используемого реагента;

– вредные вещества в составе - обработка древесины при химической модификации производится не натуральными, а синтетическими составами, которые могут вызывать аллергические реакции у человека.

В данной статье рассмотрены современные исследования в области химической модификации древесины: ацелирование, фурфулирование и этерификация.

Ацелирование древесины

Наиболее распространённым способом химической модификации древесины является ацелирование. Впервые систематические исследования химических превращений древесины, целлюлозы и лигнина в ее составе при ацелировании проведены немецким учёным Fuchs W. В работах [1-3] показано, что при ацелировании еловой древесной муки уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты при 50-80°C получают продукты глубокой модификации с выходом до 150 %. Было установлено, что при ацелировании древесины в таких мягких условиях содержание метоксильных групп в её составе не уменьшается. Это объясняется автором тем, что в процессе ацелирования древесины лигнин не подвергается деструкции.

Fuchs W. показано, что при ацелировании древесины уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты происходит ацелирование целлюлозы и лигнина, а гемицеллюлозы удаляются в ходе реакции вследствие растворения и сульфирования. Этим же автором были выделены ацетаты целлюлозы непосредственно из ацелированной древесины путём хлорирования по Кроссу и Бивену или экстракцией смесью хлороформ – метанол (9:1). Показано, что лигнин остаётся в твердом остатке, а эфир целлюлозы наиболее полно (на 90 %) извлекается хлороформом. Показатели растворимости ацелированной древесины оказались низкими (40-55 % в хлороформе и ацетоне). Превращения гемицеллюлозы изучены не были.

Многие ученые сегодня считают, что ацелирование древесины уменьшает количество гидроксильных групп (-ОН), которые могут поглощать влагу путем водородной связи, что в значительной степени снижает равновесное содержание влаги и точку насыщения волокон. Таким образом, стабилизация размеров древесины улучшается с увеличением прироста массы за счет реакции ацелирования [4-7]. Другие ученые отдают предпочтение другому механизму: модифицируя древесину уксусным ангидридом, можно наблюдать, что стабилизация размеров тесно связана с увеличением процентного веса (WPG) или наполнением клеточной стенки. Как следствие, степень ОН-замещения довольно несущественна [8-11].

Что касается биологической устойчивости, то было предложено несколько теорий, объясняющих высокую устойчивость ацелированной древесины к грибковым атакам. Одна из теорий, получившая широкое признание, заключается в том, что проникновение ферментов предотвращается физическим блокированием микропор клеточной стенки [8, 9, 12]. В согласии с вышеизложенным Highley T.L., Clausen C.A., Stoan S.C., и др. [13] показали, что мельчайший фермент гриба бурой гнили слишком велик, чтобы проникнуть в клеточную стенку древесины.

В недавнем обзоре Rowell R.M. [14] была поддержана идея о том, что в случае атаки грибов бурой гнили пониженная влажность ацелированной древесины препятствует тому, чтобы гриб инициировал распад гемицеллюлозы как источника энергии.

В своей работе Mohebbu B., Militz H. [15] предположили следующий возможный механизм: некоторые крошечные области в клеточной стенке не ацелируются из-за размера самой ацетатной группы. В результате эти области становятся доступными для свободных радикалов, генерируемых

грибами. Поэтому наиболее вероятным механизмом высокой биологической стойкости ацетилюрованной древесины считалось снижение содержания воды в клеточной стенке [12].

Borrega M., Karenlampi P.P. [16] ацетилювали древесину сосны, предварительно обработанную раствором сульфата аммония. Авторами показано, что степень ацетилювания 32-36% достигается за 1-2 ч от начала реакции. Продукты ацетилювания были растворимы в некоторых органических растворителях, но в дальнейшем не исследовались.

Использование ацетата натрия в качестве катализатора ацетилювания древесины описано в работах [17, 18]. В патенте [19] описан способ многократного ацетилювания древесных отходов при 150°C с предварительной пропиткой раствором катализатора (CbhCOONa) и вакуумированием. После ацетилювания следует сушка вакуумом. Такое многократное ацетилювание приводит к степени ацетилювания 20-30%. Недостатки способа – длительность процесса, большой расход уксусного ангидрида и низкая степень ацетилювания, то есть поверхностный характер модификации.

При действии паров уксусного ангидрида на суспензию древесных опилок в уксусной кислоте [20], содержащей 10% ацетата натрия, происходит также поверхностное ацетилювание до степени ацетилювания 25 % за 8-10 ч.

В обзоре [21] показано, что повышение степени ацетилювания древесины при ее модификации жидким уксусным ангидридом наблюдается лишь после предварительной активации или в присутствии эффективных катализаторов. Наиболее эффективным оказалось совместное применение катализаторов и физико-химических воздействий. Совместное применение активации ВЧ-полем и присутствие перхлората магния в качестве катализатора описано в работах [22, 23]. Эффективность действия перхлората магния в качестве мягкого катализатора ацетилювания древесины оказалось очень высокой, даже в небольших количествах.

В работе [24] показано, что при ацетилювании древесных плит (досок) в ВЧ-поле происходит локальный разогрев поверхности и процесс ацетилювания протекает до степени ацетилювания 30% за 4 ч. Нагревание при 100°C древесных опилок в ВЧ-поле [25] позволяет повысить эффективность ацетилювания и достичь степени ацетилювания древесины 25-30% за 1 ч.

В работе [26] показано, что при ацетилювании древесины в виде опилок смесью уксусный ангидрид - уксусная кислота происходит снижение ползучести полученной модифицированной древесины. При высокотемпературном ацетилювании древесины при температурах 150°C и выше происходит также поверхностное ацетилювание, что приводит к стабилизации размеров древесных волокон при их набухании во влажной среде. Поверхностное ацетилювание древесины на 20-30% происходит при обработке древесных материалов уксусным ангидридом в паровой фазе.

В работах [27-29] исследованы некоторые механические свойства ацетилюванной древесины. Установлено, что при пропитке цельной древесины уксусным ангидридом и последующем ацетилювании при 120-125°C в течение 24 ч получают плиты с приростом массы 26-32%.

Испытания механических свойств ацетилюванной древесины в виде плит показали, что физико-механические показатели ацетилюванной древесины в целом лучше, чем необработанной. Так, в 1,5-2 раза повышаются показатели предельной прочности на изгиб и растяжение.

В работах [30, 31] изучены упругость ацетилюванной древесины и ее сопротивление истиранию в условиях повышенной влажности. Установлено, что динамические упругие показатели, а также сопротивление истиранию у ацетилюванной древесины высокой влажности выше, чем у натуральной древесины той же влажности. Ацетилюванная древесина очень хорошо поддается различной механической обработке.

Исследованию гидрофобных свойств продуктов ацетилювания древесины посвящен ряд работ [28-30]. Считается, что увеличение размеров древесины поперек волокон при их ацетилювании можно объяснить предпологая, что ОН группы компонентов древесины в результате химической реакции замещаются более крупными ацетильными группами, взаимно отделяющими субмикроскопические части клеточных стенок, которые создают препятствия набуханию во влажных условиях [31].

Это подтверждается и тем [32], что показатель изменения объема древесины при набухании в воде зависит не столько от числа замещенных гидроксильных групп, сколько от общего содержания ацетильных групп, введенных в состав древесины в результате ацетилювания.

В работе [33] показано, что влагопоглощение ацетилюванной древесины в 3 раза, а максимальное влагопоглощение (за 24 ч) в 2 раза меньше, чем неацетилюванной. Ацетилювание древесины

значительно улучшает гидрофобные свойства древесины, а процесс ацетилирования успешно применяют для стабилизации форм и размеров древесины.

Для лиственных пород древесины (березы и осины) это проявляется наиболее значительно [34]. Так, ацетилированная древесина осины, содержащая 22 % ацетильных групп, имеет значения водопоглощения и разбухания по толщине 6,5-10 и 2-4% соответственно.

Анализ литературных данных показывает, что процессы ацетилирования древесины, известные к настоящему времени, длительны и сложны, включают в себя множество технологических стадий, сопровождающихся высоким расходом и потерями уксусного ангидрида. Применение органических растворителей и низкая степень ацетилирования из-за поверхностного характера ацетилирования также существенно уменьшают эффективность процессов переработки химически модифицированной древесины.

Фурфулирование древесины

Немаловажным способом модификации является фурфулирование. Фурфуриловый спирт – это жидкость, получаемая из сельскохозяйственных отходов, таких как сахарный тростник и кукурузные початки. Фурфулирование осуществляется путем пропитки древесины смесью фурфурилового спирта и катализаторов, а затем нагревания ее до полимеризации. Целью фурфулирования является повышение устойчивости к биологической деградации и стабильности размеров путем применения нетоксичного, запатентованного полимера фурфурилового спирта.

Исследования, связанные с химической модификацией древесины фурфуриловым спиртом ($C_5H_6O_2$), были инициированы известными исследователями Stamm A.J. и Goldstein I. [23, 35]. Использование циклических карбоновых ангидридов в качестве ключевых катализаторов позволило Scheider M.H. [36] в Канаде получить фурфулированную древесину с превосходными свойствами по сравнению с полученными при помощи ранее разработанных систем. Новаторская исследовательская работа была также проведена Westin M. и его коллегами [37] в Швеции, что привело к созданию новой технологии.

Полимеризация фурфурилового спирта в древесине представляет собой сложную химическую реакцию. Даже сегодня вопрос о том, является ли фурфулирование особым процессом химической модификации, остается без ответа. Некоторые ученые считают, что он включает в себя процесс химической модификации, поскольку полимер фурфурилового спирта реагирует с собой и лигнином в клеточных стенках [37-40]. Таким образом, комплексы фурфурилового спирта преимущественно осаждаются в древесных полостях и клеточных стенках (рис. 1).

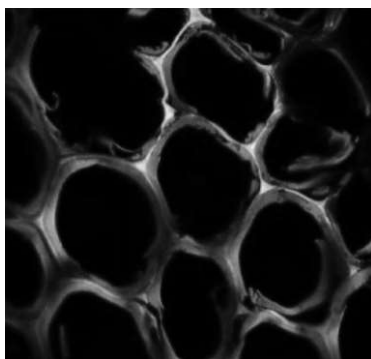


Рис. 1. Поперечное сечение радиальной древесины сосны с клеточными стенками, содержащими фурановый полимер (в красноватых областях)

Полимеризация происходит в микроскопических клеточных полостях и легко обнаруживается с помощью оптической микроскопии. Недавние наноиндентирующие исследования показали, что улучшение модуля вдавливания и твердости фурфулированных древесных клеток демонстрирует, что фурфуриловый спирт проникает в древесные клетки в процессе модификации [41]. Другое восприятие состоит в том, что фурфулирование приводит к постоянному “набуханию” клеточной стенки. Одно из возможных объяснений заключается в том, что полимер фурфурилового спирта внутри клеточной стенки занимает часть пространства, которое обычно заполняется молекулами воды при набухании во влажных условиях [42]. Различные ученые рассматривают фурфулирование древесины как процесс модификации

пропиткой, в котором свойства фурфулированного материала больше похожи на свойства заполненной полимером клеточной стенки [42, 43].

В настоящее время промышленное производство фурфулированной древесины осуществляется компанией Kebony AS (ранее Wood Polymer Technologies) в Норвегии. По данным Lande S. и др. [44], промышленный процесс фурфулирования древесины состоит из следующих этапов:

- Хранение и смешивание химических веществ: обрабатывающие растворы смешиваются в отдельном смесительном баке, куда добавляются различные химические вещества (фурфуриловый спирт, инициаторы/катализаторы, буферные агенты, поверхностно-активные вещества, вода). Смешанный раствор перекачивается в один из буферных резервуаров.

- Пропитка: древесный материал пропитывается обрабатывающим раствором с помощью полнокамерного процесса с вакуумной стадией, стадией давления и короткой поствакуумной стадией.

- Реакция и отверждение: на этом этапе происходит локальная полимеризация химических веществ и реакции присоединения с полимерными компонентами древесины. Камера отверждения нагревается прямым впрыском пара, а достигаемая температура зависит от используемого продукта.

- Сушка: окончательная сушка модифицированного древесного материала в печной сушилке необходима для минимизации выбросов и получения желаемого конечного содержания влаги.

- Очистка: выбросы в ходе технологического процесса регулируются путем очистки вентилируемых газов.

По данным литературы [40, 42, 43, 44, 45] процесс фурфулирования приводит к получению модифицированного древесного продукта, который имеет явно улучшенные свойства.

Биологическая прочность древесины повышается до «класса 1» [41]. Результаты испытаний стойкости к гниению в течение 9 лет показали, что фурфулированная древесина умеренной нагрузки (30-35% прироста по массе) обладает сопоставимой стойкостью с древесиной сосны, пропитанной арсенатом хрома меди.

Механические свойства древесины, за исключением ударпрочности, повышаются при обработке древесины фурфурил-спиртовым полимером. Фурфулированная древесина характеризуется большей твердостью, эластичностью и модулем разрыва по сравнению с необработанной древесиной [43].

Модифицированная древесина обладает высокой размерной стабильностью и устойчивостью к атмосферным воздействиям [45]. Кроме того, ее значения набухания и усадки водой более чем на 50% ниже, чем у необработанной древесины.

Недавние исследования, касающиеся экотоксикологии фурфулированной древесины и выщелачивании из фурфулированной древесины, не показали значительной экотоксичности, в то время как при ее сжигании не выделялись летучие органические соединения или полиароматические углеводороды выше нормальных уровней горения необработанной древесины [46].

Фурфулированная древесина – это «зеленый» древесный продукт, который имеет экологическую маркировку на скандинавском рынке под названием «Лебедь». Поэтому считается, что фурфулирование древесины является безопасным процессом для окружающей среды.

Этерификация древесины

В качестве методов, позволяющих добиться постоянной во времени водостойкости древесины, можно назвать этерификацию – блокировку гидроксильных валентно-химической связью и блокировку гидроксильных водородной связью. Данная технология только набирает обороты в деревообрабатывающей и химической промышленности. Этерификация древесины дает постоянную во времени водостойкость, но совершенно изменяет свойства древесины как материала.

Проведенные исследования по обработке древесины методом этерификации показали результаты реакции гидроксильных групп древесины с ангидридом, карбоновой кислотой, изоцианатом или сложноэфирной группой модификатора [41, 47]. Модификация приводит к улучшению стабильности размеров, повышению огнестойкости и атмосферостойкости, повышению гидрофобности и механической прочности [18, 48].

Исследование химических превращений в реакциях о-алкинирования и этерификации были изучены Базарновой Н.С. и соавторами [49, 50]. Ими была установлена основная закономерная реакция этерификации, сопровождающаяся выделением продуктов с такими свойствами как термопластичность, растворимость в воде или органических растворителях.

Этерификация различными кислотными хлоридами была проведена для различных материалов, таких как наполнители для полимерных композитов с целлюлозными волокнами [51], гетерогенные целлюлозно-жирнокислотные хлориды-пиридиновые системы, древесная мука и опилки, а также био-абсорбенты разливных масел, изготовленные из кокосовых рулонов. Результаты этерификации жирными кислотами (например, хлоридами гексаноила, деканоила и тетрадеканоила) твердой древесины были получены для тропической лиственной породы каучуковой древесины [52, 53]. После этерификации хлоридами жирных кислот материалы обычно демонстрируют улучшенную водоотталкивающую и термическую стабильность, а в случае с древесиной – лучшую размерную стабильность и фотостабильность. Недостатком является образование кислых побочных продуктов, таких как соляная кислота, которая иногда вызывает деградацию древесины из-за гидролиза голоцеллюлозы. Для решения этой проблемы может быть использован триэтиламин для улавливания хлористого водорода, образующегося при синтезе сложных эфиров из ацилхлоридов [53]. Таким образом, предотвращается разложение древесины, образуя гидрохлоридную соль триэтиламина.

В данном исследовании [54] образцы сосны *radiata* были модифицированы тремя хлоридами жирных кислот, названными гексаноилхлоридом (C6), додеканоилхлоридом (C12) и стеароилхлоридом (C18), в различных концентрациях. Этерификационные образцы были исследованы на смачиваемость, гигроскопические свойства и физико-химические изменения. Также были изучены термостойкость, фотостабильность и механические свойства, чтобы обеспечить всестороннюю характеристику этерифицированного материала и показать эффективность данной обработки.

Данное исследование [55] направлено на оценку влияния двухэтапной химической модификации на *Pinus radiata* с использованием диметилметилфосфоната с оксидом пропилена и малеиновым ангидридом. Образцы древесины были модифицированы в один этап с использованием пропиленоксида или малеинового ангидрида, а двухэтапная модификация включала сначала обработку давлением с помощью диметилметилфосфоната, а затем химическую модификацию с использованием пропиленоксида или малеинового ангидрида. Химическая модификация привела к лучшей термостойкости древесины по сравнению с контрольной древесиной. Среди обработок пропиленоксид показал наилучшие свойства огнестойкости с максимальной потерей веса при 367°C с остаточной массой 18,2%. Предварительное исследование показывает, что двухступенчатая модификация улучшила термические свойства, увеличив температуру для максимальной потери веса и остаточной массы, содержащей уголь.

Крафт-лигнины твердой древесины были этерифицированы янтарным ангидридом [56] и химически, термически и морфологически охарактеризованы по сравнению с их немодифицированными аналогами. Этерифицированные лигнины оказались пористыми, менее термически стабильными и несколько более гидрофильными, чем немодифицированные лигнины, поскольку этерификация ангидридом циклической кислоты сопровождается одновременным высвобождением карбоксильных групп. Панели из древесно-стружечной плиты были изготовлены методом прессования с использованием различных концентраций немодифицированного и этерифицированного крафт-лигнина в качестве единственного связующего вещества (10, 20 и 30%). Все механические свойства (ударная вязкость, модуль упругости и модуль разрыва) исследованных древесно-стружечных плит значительно повышались при добавлении этерифицированного и немодифицированного крафт-лигнинов.

В работе [57] 1-метилимидазол использовали в качестве каталитической среды для высокоэффективной этерификации отходов лигноцеллюлозной биомассы (древесины тополя, тутового дерева и пшеничной соломы) с фталевым ангидридом. После модификации древесные частицы были пластифицированы и отлиты методом литья под давлением. Анализ процентного привеса показал, что в тех же условиях древесина тополя, имеющая мягкую и рыхлую структуру, имеет наибольшую степень этерификации, тогда как древесина тутового дерева, имеющая плотную текстуру, имеет наименьшую степень этерификации. Для определения модуля упругости и коэффициента демпфирования этерифицированных продуктов использовали динамический механический анализ. Анализ морфологии материалов продемонстрировал различные композитные структуры пластиков на биологической основе, которые сыграли важную роль в их механических характеристиках.

Модификация поверхностей древесного волокна/муки [58] может улучшить их совместимость с гидрофобными пластиковыми матрицами и уменьшить водопоглощение композита. Древесные волокна этерифицируют октаноилхлоридом и пальмитоилхлоридом. Композиты C8-модифицированная древесная мука (60 мас.%) /полиэтилен показали меньшее водопоглощение после 24-часового и 216-часового погружения по сравнению с немодифицированными композитами древесная мука (60

мас.%) /полиэтилен. Этерифицированные композиты древесная мука/полиэтилен показали более низкую прочность на изгиб и модуль. Однако добавление малеинированного полипропилена к композитам древесная мука/полиэтилен улучшало механические характеристики композита.

Снижение гигроскопичности и улучшенная размерная стабильность ацетилированной древесины [59] зависят от этерификации доступных гемицеллюлоз в клеточной стенке, уменьшения водородных связей с водой и увеличения объема клеточной стенки до ее зеленого объема. Стабильность не равна 100%, так как молекула воды меньше ацетильной группы, поэтому вода может получить доступ к гидроксильным участкам, даже когда древесина полностью модифицирована. В модифицированной древесине содержание влаги в клеточных стенках слишком низкое, чтобы поддерживать грибковую атаку, поэтому первоначальной ферментативной атаки, запускающей колонизацию, не происходит. Прочностные свойства модифицированной древесины существенно не изменяются, а этерификация приводит к значительному повышению прочности и жесткости во влажном состоянии.

Заключение

В статье рассмотрены и описаны способы химической модификации древесины – ацетилирование, фурфулирование и этерификация. Эти технологии привели к появлению новых модифицированных продуктов с улучшенными физическими, механическими и биологическими свойствами. Это может постепенно изменить ошибочное представление потребителей о древесине как хрупком, неустойчивом и легко разрушающемся строительном материале.

Все эти технологии, достигающие полной или частичной степени химической модификации клеточной стенки древесины, обладают высоким потенциалом и «зеленым» характером, имеющим экологические преимущества. Для каждого из них, как раскрыто в обзоре данной статьи, во всем мире было проведено большое количество экспериментальных исследований, демонстрирующих технические преимущества и повышенную долговечность химически модифицированных лесоматериалов.

Литература

1. Fuchs W. Die Chemie des Lignins. – Berlin. – 1926. – p. 121-124.
2. Fuchs W. Hess K. Zur Kenntnis des genuinen Lignins. I. Die Acetylierung des Fichtenholzes. // Berichte. – 1921. – vol.54B. – №4. – p. 484-490.
3. Fuchs W. Zur Kenntnis des genuinen Lignins. II. Die Acetylierung des Fichtenholzes // Berichte. – 1928. – vol.63B. – №10. – p. 948-952.
4. Rowell R.M., Simonson R., Hess S., Plackett D.V., Cronshaw D., Dunningham E. (1994). Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated wood cell wall components to acetic anhydride. *Wood and Fiber Science* 26 (1): 11-18.
5. Larsson-Brelid P. (2013). Benchmarking and state of the art report for modified wood. SP Report no. 54, SP Technical Research Institute of Sweden, Stockholm, Sweden, pp. 1-31.
6. Rowell R.M., Ibach R.E., McSweeney J., Nilsson T. (2009). Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat treated and acetylated wood. *Wood Material Science and Engineering* 4 (1-2): 14-22. DOI:10.1080/17480270903261339.
7. Rowell R.M. (2016). Dimensional stability and fungal durability of acetylated wood. *Drewno* 59 (197): 139-150. DOI:10.12841/wood.1644-3985.C14.04.
8. Callum A.S. Hill (2006). *Wood modification - chemical, thermal and other processes*. Wiley Series in Renewable Resources, Wiley and Sons, Chichester, UK, pp. 260.
9. Papadopoulos A.N., Callum A.S. Hill (2002). The biological effectiveness of wood modification with linear chain carboxylic acid anhydrides against *Coniophora puteana*. *European Journal of Wood and Wood Products* 60 (5): 329-332. DOI:10.1007/s00107-002-0327-8.
10. Jones D., Callum A.S. Hill (2007). Wood modification - a brief overview of the technology. In: *Proceedings of the “5th COST E34 International Workshop”* (Sernek M ed). Bled (Slovenia) 6-7 Sept 2007. University of Ljubljana, Slovenia, pp. 1-9.
11. Papadopoulos A.N. (2010). Chemical modification of solid wood and wood raw material for composites production with linear chain carboxylic acid anhydrides: a brief review. *BioResources* 5 (1): 499-506.
12. Callum A.S. Hill (2009). Why does acetylation protect wood from microbiological attack? *Wood Material Science and Engineering* 4 (1-2): 37-45. DOI: 10.1080/17480270903249409.

13. Highley T.L., Clausen C.A., Croan S.C., Green F., Illman B.L., Micales J.A. (1994). Research on biodeterioration of wood: I. Decay mechanisms and biocontrol. Research Report FPL-RP-529, Forest Products Laboratory, Madison, WI, USA, pp. 22.
14. Rowell R.M. (2014). Acetylation of wood – a review. *International Journal of Lignocellulosic Products* 1 (1): 1-27.
15. Mohebbi B., Militz H. (2010). Microbial attack of acetylated wood in field soil trials. *International Biodeterioration and Biodegradation* 64: 41-50. DOI:10.1016/j.ibiod.2009.10.005.
16. Borrega M, Karenlampi PP (2008). Mechanical behaviour of heat-treated spruce (*Picea abies*) wood at constant moisture content and ambient humidity. *Holz als Roh- und Werkstoff* 66: 63-69. DOI:10.1007/s00107-007-0207-3.
17. Buro A (1954). Die Wirkung von Hitzebehandlung auf die Pilzresistenz von Kiefern- und Buchenholz [The influence of heat treatment on decay resistance of pine and beech wood]. *Holz als Roh- und Werkstoff* 12 (8): 297-304. [in German].
18. Candelier K, Dumarçay S, Pétrissans A, Gerardin P, Pétrissans M (2014). Advantage of vacuum versus nitrogen to achieve inert atmosphere during softwood thermal modification. *ProLigno* 10 (4): 10-17.
19. Gérardin P (2016). New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood – a review. *Annals of Forest Science* 73: 559-570.
20. Giebler E (1983). Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte/Wärme/Druck-Behandlung [Dimensional stability of wood by a moisture/heat/pressure treatment]. *Holz als Roh- und Werkstoff* 41 (3): 87-94. [in German].
21. Gindl W, Zargar-Yaghubi F, Wimmer R (2003). Impregnation of softwood cell walls with melamine-formaldehyde resin. *Bioresource Technology* 87: 325-330.
22. Kielmann BC, Adamopoulos S, Militz H, Mai C (2014). Decay resistance of ash, beech and maple wood modified with N-methylol melamine and a metal complex dye. *International Biodeterioration and Biodegradation* 89: 110-114.
23. Goldstein I (1959). Impregnating solutions and method of impregnation therewith. US Patent 2.909.450, United States Patent and Trademark Office, Alexandria, VA, USA, pp. 4.
24. Hill C, Norton A (2014). The environmental impacts associated with wood modification balanced by the benefits of life extension. In: Proceedings of the “ECWM7 - European Wood Conference on Wood Modification” (Nunes L, Jones D, Hill C, Militz H eds). Lisboa (Portugal), 10-12 March 2014. LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, pp. 83.
25. Huges M, Hill C, Pfriem A (2015). The toughness of hygrothermally modified wood. *Holzforschung* 69 (7): 851-862.
26. Inoue M, Norimoto M, Otsuka Y, Yamada T (1990). Surface compression of coniferous wood lumber. I. A new technique to compress the surface layer. *Mokuzai Gakkaishi* 36 (11): 969-975.
27. Inoue M, Ogata S, Nishikawa M, Otsuka Y, Kawai S, Norimoto M (1993). Dimensional stability, mechanical properties and color changes of a low molecular weight melamine formaldehyde resin impregnated wood. *Mokuzai Gakkaishi* 39: 181-189.
28. International ThermoWood Association (2016). Production statistics 2016. International ThermoWood Association, Helsinki, Finland, pp. 7.
29. ISO-14040 (2006a). ISO 14040 Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, pp. 20.
30. ISO-14040 (2006b). ISO 14044 Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, pp. 46.
31. Jones D, Hill CAS (2007). Wood modification - a brief overview of the technology. In: Proceedings of the “5th COST E34 International Workshop” (Sernek M ed). Bled (Slovenia) 6-7 Sept 2007. University of Ljubljana, Slovenia, pp. 1-9.
32. Kielmann BC, Militz H, Adamopoulos S (2012). Combined N-methylol melamine colouring agent modification of hardwoods to improve their performance under use-class 3. In: Proceeding of “ECWM6 - 6th European Conference on Wood Modification” (Jones D, Petrič M, Pačič M eds). Ljubljana (Slovenia) 17-18 Sept 2012. University of Ljubljana, Slovenia, pp. 437-446.
33. Kielmann BC, Adamopoulos S, Militz H, Mai C (2014). Decay resistance of ash, beech and maple wood modified with N-methylol melamine and a metal complex dye. *International Biodeterioration and Biodegradation* 89: 110-114.

34. Mantanis G (2017). Chemical modification of wood by acetylation or furfurylation: a review of the present scaled-up technologies. *BioResources* 12 (3): 115-122.
35. Stamm AJ (1977). Dimensional stabilization of wood with furfuryl alcohol. In: "Wood technology: Chemical aspects" (Goldstein I ed). ACS Symposium Series, Vol. 43. American Chemical Society, Washington, DC, USA, pp. 141-149.
36. Scheider MH (1995). New cell wall and cell lumen wood polymer composites. *Wood Science and Technology* 29: 121-127.
37. Westin M, Nilsson T, Hadi, YS (1998). Field performance of furfuryl alcohol treated wood. In: Proceedings of the "4th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium" Bogor (Indonesia) 2-5 Nov 1998. Bogor Agricultural University, Bogor, West Indonesia, pp. 305-331.
38. Nordstierna L, Lande S, Westin M, Karlsson O, Furo I (2008). Towards novel wood-based materials: chemical bonds between lignin-like model molecules and poly (furfuryl alcohol) studied by NMR. *Holzforschung* 62 (6): 709-713.
39. Li W, Ren D, Zhang X, Wang H, Yu Y (2016). The furfurylation of wood: a nanomechanical study of modified wood cells. *BioResources* 11 (2): 3614-3625.
40. Lande S, Eikenes M, Westin M, Schneider M (2008). Furfurylation of wood: chemistry, properties and commercialization. In: "Development of Commercial Wood Preservatives" (Schultz TP, Militz H, Freeman MH, Nicholas DD eds). ACS Symposium Series 982: 337-355.
41. Gérardin P (2016). New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood - a review. *Annals of Forest Science* 73: 559-570.
42. Larsson-Brelid P (2013). Benchmarking and state-of-the-art report for modified wood. SP Report no. 54, SP Technical Research Institute of Sweden, Stockholm, Sweden, pp. 1-31.
43. Rowell RM (2012). Handbook of wood chemistry and wood composites (2nd edn). CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, USA, pp. 703.
44. Lande S, Westin M, Schneider M (2004). Properties of furfurylated wood. *Scandinavian Journal of Forest Research* 19 (5): 22-30.
45. Mantanis G, Lykidis C (2015). Evaluation of weathering of furfurylated wood decks after a 3-year outdoor exposure in Greece. *Drvna Industrija* 66 (2): 115-122.
46. Pilgård A, Treu A, Zealand V, Gosselink JA, Westin M (2010). Toxic hazard and chemical analysis of leacheates from furfurylated wood. *Environmental Toxicology Chemistry* 29: 1918-1924.
47. Dieste A, Krause A, Mai C, Sébe G, Grelier S, Militz H (2009). Modification of *Fagus sylvatica* L. with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy ethylene urea (DMDHEU). Part 2: Pore size distribution determined by differential scanning calorimetry. *Holzforschung* 63: 89-93.
48. Giebler E (1983). Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte/Wärme/Druck-Behandlung [Dimensional stability of wood by a moisture/heat/pressure treatment]. *Holz als Roh- und Werkstoff* 41 (3): 87-94. [in German].
49. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б. и др. Изучение алкилирования и ацилирования лигноуглеводных материалов. // Труды Междунар. форума по проблемам науки, техники и образования. – М. – 1997. – вып.1. – с. 53-55.
50. Першина Л.А., Базарнова Н.Г., Ефанов М.В. Исследование превращений лигнина в процессе ацилирования механически активированной древесины осины. 1. Этерификация гидроксильных групп лигнина. // Химия растительного сырья. – 1999. – вып. 1 – с. 105-110.
51. Bolin CA, Smith ST (2011b). Life cycle assessment of ACQ-treated lumber with comparison to wood plastic composite decking. *Journal of Cleaner Production* 19: 620-629.
52. Hillis WE (1975). The role of wood characteristics in high temperature drying. *Journal of the Institute of Wood Science* 7 (2): 60-67.
53. Homan WJ (2008). Acetylation of wood in lumber thickness. In: "Development of Commercial Wood Preservatives" (Schultz TP, Militz H, Freeman MH, Nicholas DD eds). ACS Symposium Series 982: 324 -336.
54. Inoue M, Norimoto M, Otsuka Y, Yamada T (1990). Surface compression of coniferous wood lumber. I. A new technique to compress the surface layer. *Mokuzai Gakkaishi* 36 (11): 969-975.
55. Sanjeet Kumar Hom, Sauradipta Ganguly, Ajmal Samani, Sadhna Tripathi (2020). Improvement in fire retardancy with double-step chemical modification on *Pinus radiata* D. Don using dimethyl methylphosphonate with propylene oxide and maleic anhydride. *International Wood Products Journal*, 11 (3), p. 138-145.

56. D. Schorr, G. Komba Yoya, D. Rodrigue, P. Niokhor Diouf, T. Stevanovic (2015). Wood particleboards produced with unmodified and esterified Kraft lignins. *International Wood Products Journal*, 6 (3), p. 112-122.

57. Ying Guo, Jian-Qiang Chen, Meng Su, Jian-Guo Hong (2018). Bio-based Plastics with Highly Efficient Esterification of Lignocellulosic Biomass in 1-methylimidazole under Mild Conditions. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 38 (4), p. 338-349.

58. Yongcheng Zhang, Yibin Xue, Hossein Toghiani, Jilei Zhang, Charles U. Pittman (2009). Modification of Wood Flour Surfaces by Esterification with Acid Chlorides: Use in HDPE/Wood Flour Composites. *Composite Interfaces*, 16 (7-9), p. 671-686.

59. Roger M. Rowell, Rebecca E. Ibach, James McSweeney, Thomas Nilsson (2009). Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat-treated and acetylated wood. pp. 14-22.

© Салимгараева Р.В. – кандидат технических наук, доцент кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: reginka.danilova@mail.ru; Ефремов Д.Г. – аспирант кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: senya97@inbox.ru.

UDC 691.11

REVIEW OF RESEARCH IN THE FIELD OF CHEMICAL MODIFICATION OF WOOD

R.V. Salimgaraeva, D.G. Efremov

The article discusses the most common methods of chemical modification of wood. The results of the analysis of foreign sources in the field of studying the process of wood acetylation are presented, the properties of modified materials are analyzed. The method of chemical modification of wood by furfurylation, as well as its impact on the environment, has been studied. An analysis of wood modification by the esterification method was carried out, which makes it possible to improve the properties of wood materials.

Keywords: *modification, wood, acetylation, furfurylation, esterification*

References

1. Fuchs W. Die Chemie des Lignins. – Berlin. – 1926. – p. 121-124.
2. Fuchs W. Hess K. Zur Kenntnis des genuinen Lignins. I. Die Acetylierung des Fichtenholzes. // *Berichte*. – 1921. – vol.54B. – №4. – p. 484-490.
3. Fuchs W. Zur Kenntnis des genuinen Lignins. II. Die Acetylierung des Fichtenholzes // *Berichte*. – 1928. – vol.63B. – №10. – p. 948-952.
4. Rowell R.M., Simonson R., Hess S., Plackett D.V., Cronshaw D., Dunningham E. (1994). Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated wood cell wall components to acetic anhydride. *Wood and Fiber Science* 26 (1): 11-18.
5. Larsson-Brelid P. (2013). Benchmarking and state of the art report for modified wood. SP Report no. 54, SP Technical Research Institute of Sweden, Stockholm, Sweden, pp. 1-31.
6. Rowell R.M., Ibach R.E., McSweeney J., Nilsson T. (2009). Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat treated and acetylated wood. *Wood Material Science and Engineering* 4 (1-2): 14-22. DOI:10.1080/17480270903261339.
7. Rowell R.M. (2016). Dimensional stability and fungal durability of acetylated wood. *Drewno* 59 (197): 139-150. DOI:10.12841/wood.1644-3985.C14.04.
8. Callum A.S. Hill (2006). *Wood modification - chemical, thermal and other processes*. Wiley Series in Renewable Resources, Wiley and Sons, Chichester, UK, pp. 260.
9. Papadopoulos A.N., Callum A.S. Hill (2002). The biological effectiveness of wood modification with linear chain carboxylic acid anhydrides against *Coniophora puteana*. *European Journal of Wood and Wood Products* 60 (5): 329-332. DOI:10.1007/s00107-002-0327-8.
10. Jones D., Callum A.S. Hill (2007). Wood modification - a brief overview of the technology. In: *Proceedings of the "5th COST E34 International Workshop"* (Sernek M ed). Bled (Slovenia) 6-7 Sept 2007. University of Ljubljana, Slovenia, pp. 1-9.

11. Papadopoulos A.N. (2010). Chemical modification of solid wood and wood raw material for composites production with linear chain carboxylic acid anhydrides: a brief review. *BioResources* 5 (1): 499-506.
12. Callum A.S. Hill (2009). Why does acetylation protect wood from microbiological attack? *Wood Material Science and Engineering* 4 (1-2): 37-45. DOI: 10.1080/17480270903249409.
13. Highley T.L., Clausen C.A., Croan S.C., Green F., Illman B.L., Micales J.A. (1994). Research on biodeterioration of wood: I. Decay mechanisms and biocontrol. Research Report FPL-RP-529, Forest Products Laboratory, Madison, WI, USA, pp. 22.
14. Rowell R.M. (2014). Acetylation of wood – a review. *International Journal of Lignocellulosic Products* 1 (1): 1-27.
15. Mohebbi B., Militz H. (2010). Microbial attack of acetylated wood in field soil trials. *International Biodeterioration and Biodegradation* 64: 41-50. DOI:10.1016/j.ibiod.2009.10.005.
16. Borrega M, Karenlampi PP (2008). Mechanical behaviour of heat-treated spruce (*Picea abies*) wood at constant moisture content and ambient humidity. *Holz als Roh- und Werkstoff* 66: 63-69. DOI:10.1007/s00107-007-0207-3.
17. Buro A (1954). Die Wirkung von Hitzebehandlung auf die Pilzresistenz von Kiefern- und Buchenholz [The influence of heat treatment on decay resistance of pine and beech wood]. *Holz als Roh- und Werkstoff* 12 (8): 297-304. [in German].
18. Candelier K, Dumarçay S, Pétrissans A, Gerardin P, Pétrissans M (2014). Advantage of vacuum versus nitrogen to achieve inert atmosphere during softwood thermal modification. *ProLigno* 10 (4): 10-17.
19. Gérardin P (2016). New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood – a review. *Annals of Forest Science* 73: 559-570.
20. Giebler E (1983). Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte/Wärme/Druck-Behandlung [Dimensional stability of wood by a moisture/heat/pressure treatment]. *Holz als Roh- und Werkstoff* 41 (3): 87-94. [in German].
21. Gindl W, Zargar-Yaghubi F, Wimmer R (2003). Impregnation of softwood cell walls with melamine-formaldehyde resin. *Bioresource Technology* 87: 325-330.
22. Kielmann BC, Adamopoulos S, Militz H, Mai C (2014). Decay resistance of ash, beech and maple wood modified with N-methylol melamine and a metal complex dye. *International Biodeterioration and Biodegradation* 89: 110-114.
23. Goldstein I (1959). Impregnating solutions and method of impregnation therewith. US Patent 2.909.450, United States Patent and Trademark Office, Alexandria, VA, USA, pp. 4.
24. Hill C, Norton A (2014). The environmental impacts associated with wood modification balanced by the benefits of life extension. In: Proceedings of the “ECWM7 - European Wood Conference on Wood Modification” (Nunes L, Jones D, Hill C, Militz H eds). Lisboa (Portugal), 10-12 March 2014. LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, pp. 83.
25. Huges M, Hill C, Pfriem A (2015). The toughness of hygrothermally modified wood. *Holzforschung* 69 (7): 851-862.
26. Inoue M, Norimoto M, Otsuka Y, Yamada T (1990). Surface compression of coniferous wood lumber. I. A new technique to compress the surface layer. *Mokuzai Gakkaishi* 36 (11): 969-975.
27. Inoue M, Ogata S, Nishikawa M, Otsuka Y, Kawai S, Norimoto M (1993). Dimensional stability, mechanical properties and color changes of a low molecular weight melamine formaldehyde resin impregnated wood. *Mokuzai Gakkaishi* 39: 181-189.
28. International ThermoWood Association (2016). Production statistics 2016. International ThermoWood Association, Helsinki, Finland, pp. 7.
29. ISO-14040 (2006a). ISO 14040 Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, pp. 20.
30. ISO-14040 (2006b). ISO 14044 Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, pp. 46.
31. Jones D, Hill CAS (2007). Wood modification - a brief overview of the technology. In: Proceedings of the “5th COST E34 International Workshop” (Sernek M ed). Bled (Slovenia) 6-7 Sept 2007. University of Ljubljana, Slovenia, pp. 1-9.
32. Kielmann BC, Militz H, Adamopoulos S (2012). Combined N-methylol melamine colouring agent modification of hardwoods to improve their performance under use-class 3. In: Proceeding of “ECWM6 - 6th

European Conference on Wood Modification” (Jones D, Petrič M, Pačič M eds). Ljubljana (Slovenia) 17-18 Sept 2012. University of Ljubljana, Slovenia, pp. 437-446.

33. Kielmann BC, Adamopoulos S, Militz H, Mai C (2014). Decay resistance of ash, beech and maple wood modified with N-methylol melamine and a metal complex dye. *International Biodeterioration and Biodegradation* 89: 110-114.

34. Mantanis G (2017). Chemical modification of wood by acetylation or furfurylation: a review of the present scaled-up technologies. *BioResources* 12 (3): 115-122.

35. Stamm AJ (1977). Dimensional stabilization of wood with furfuryl alcohol. In: “Wood technology: Chemical aspects” (Goldstein I ed). ACS Symposium Series, Vol. 43. American Chemical Society, Washington, DC, USA, pp. 141-149.

36. Scheider MH (1995). New cell wall and cell lumen wood polymer composites. *Wood Science and Technology* 29: 121-127.

37. Westin M, Nilsson T, Hadi, YS (1998). Field performance of furfuryl alcohol treated wood. In: Proceedings of the “4th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium” Bogor (Indonesia) 2-5 Nov 1998. Bogor Agricultural University, Bogor, West Indonesia, pp. 305-331.

38. Nordstierna L, Lande S, Westin M, Karlsson O, Furo I (2008). Towards novel wood-based materials: chemical bonds between lignin-like model molecules and poly (furfuryl alcohol) studied by NMR. *Holzforschung* 62 (6): 709-713.

39. Li W, Ren D, Zhang X, Wang H, Yu Y (2016). The furfurylation of wood: a nanomechanical study of modified wood cells. *BioResources* 11 (2): 3614-3625.

40. Lande S, Eikenes M, Westin M, Schneider M (2008). Furfurylation of wood: chemistry, properties and commercialization. In: “Development of Commercial Wood Preservatives” (Schultz TP, Militz H, Freeman MH, Nicholas DD eds). ACS Symposium Series 982: 337-355.

41. Gérardin P (2016). New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood - a review. *Annals of Forest Science* 73: 559-570.

42. Larsson-Brelid P (2013). Benchmarking and state-of-the-art report for modified wood. SP Report no. 54, SP Technical Research Institute of Sweden, Stockholm, Sweden, pp. 1-31.

43. Rowell RM (2012). Handbook of wood chemistry and wood composites (2nd edn). CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, USA, pp. 703.

44. Lande S, Westin M, Schneider M (2004). Properties of furfurylated wood. *Scandinavian Journal of Forest Research* 19 (5): 22-30.

45. Mantanis G, Lykidis C (2015). Evaluation of weathering of furfurylated wood decks after a 3-year outdoor exposure in Greece. *Drvna Industrija* 66 (2): 115-122.

46. Pilgård A, Treu A, Zeeland V, Gosselink JA, Westin M (2010). Toxic hazard and chemical analysis of leachates from furfurylated wood. *Environmental Toxicology Chemistry* 29: 1918-1924.

47. Dieste A, Krause A, Mai C, Sébe G, Grelier S, Militz H (2009). Modification of *Fagus sylvatica* L. with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy ethylene urea (DMDHEU). Part 2: Pore size distribution determined by differential scanning calorimetry. *Holzforschung* 63: 89-93.

48. Giebler E (1983). Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte/Wärme/Druck-Behandlung [Dimensional stability of wood by a moisture/heat/pressure treatment]. *Holz als Roh- und Werkstoff* 41 (3): 87-94. [in German].

49. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б. и др. Изучение алкилирования и ацилирования лигноуглеводных материалов. // Труды Междунар. форума по проблемам науки, техники и образования. – М. – 1997. – вып.1. – с. 53-55.

50. Першина Л.А., Базарнова Н.Г., Ефанов М.В. Исследование превращений лигнина в процессе ацилирования механически активированной древесины осины. 1. Этерификация гидроксильных групп лигнина. // Химия растительного сырья. – 1999. – вып. 1 – с. 105-110.

51. Bolin CA, Smith ST (2011b). Life cycle assessment of ACQ-treated lumber with comparison to wood plastic composite decking. *Journal of Cleaner Production* 19: 620-629.

52. Hillis WE (1975). The role of wood characteristics in high temperature drying. *Journal of the Institute of Wood Science* 7 (2): 60-67.

53. Homan WJ (2008). Acetylation of wood in lumber thickness. In: “Development of Commercial Wood Preservatives” (Schultz TP, Militz H, Freeman MH, Nicholas DD eds). ACS Symposium Series 982: 324-336.

54. Inoue M, Norimoto M, Otsuka Y, Yamada T (1990). Surface compression of coniferous wood lumber. I. A new technique to compress the surface layer. *Mokuzai Gakkaishi* 36 (11): 969-975.
55. Sanjeet Kumar Hom, Sauradipta Ganguly, Ajmal Samani, Sadhna Tripathi (2020). Improvement in fire retardancy with double-step chemical modification on *Pinus radiata* D. Don using dimethyl methylphosphonate with propylene oxide and maleic anhydride. *International Wood Products Journal*, 11 (3), p. 138-145.
56. D. Schorr, G. Komba Yoya, D. Rodrigue, P. Niokhor Diouf, T. Stevanovic (2015). Wood particleboards produced with unmodified and esterified Kraft lignins. *International Wood Products Journal*, 6 (3), p. 112-122.
57. Ying Guo, Jian-Qiang Chen, Meng Su, Jian-Guo Hong (2018). Bio-based Plastics with Highly Efficient Esterification of Lignocellulosic Biomass in 1-methylimidazole under Mild Conditions. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 38 (4), p. 338-349.
58. Yongcheng Zhang, Yibin Xue, Hossein Toghiani, Jilei Zhang, Charles U. Pittman (2009). Modification of Wood Flour Surfaces by Esterification with Acid Chlorides: Use in HDPE/Wood Flour Composites. *Composite Interfaces*, 16 (7-9), p. 671-686.
59. Roger M. Rowell, Rebecca E. Ibach, James McSweeney, Thomas Nilsson (2009). Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat-treated and acetylated wood. pp. 14-22.

© **Salimgaraeva R.V.** – PhD of Engineering Sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and design of wood products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: reginka.danilova@mail.ru; **Efremov D.G.** – postgraduate of the Department of Architecture and design of wood products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: senya97@inbox.ru.

УДК 678

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

Д.Д. Чирков, А.Е. Шкуро, В.В. Глухих

Целью настоящего исследования являлась оценка влияния содержания лигнина и целлюлозы в наполнителях растительного происхождения на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов с поливинилхлоридной полимерной матрицей. В качестве наполнителей в работе были использованы древесная мука марки 300, мука из шелухи овса марки 180, костра конопли технической, шлифовальная пыль березовой фанеры, шлифовальная пыль ДСтП, полученных из хвойных пород древесины и опилки бука. Для всех использованных в работе наполнителей были определены содержания в них лигнина и целлюлозы. Для пластификации поливинилхлорида использовался дибутиловый эфир ортофталевой кислоты (дибутилфталат). Смешение компонентов ПКМ осуществлялось методом вальцевания. Для полученных композитов были определены следующие физико-механические свойства: плотность, прочность при изгибе, твердость по Бринеллю, модуль упругости при сжатии, число упругости, пластичность, ударная вязкость, водопоглощение за 24 часа и 30 суток. Были определены физико-механические свойства и установлены экспериментально-статистические зависимости их показателей от содержания целлюлозы в составе наполнителя. Установлено, что увеличение доли целлюлозы в наполнителе приводит к росту показателей твердости по Бринеллю, модуля упругости при сжатии, а также водопоглощения за 24 часа и 30 суток. Число упругости материала возрастает с увеличением содержания целлюлозы в наполнителе, но после достижения 40 мас. % снижается. Для показателя пластичности характерна обратная тенденция. Функциональных связей между содержанием лигнина в наполнителе и показателями физико-механических свойств ПКМ не установлено.

Ключевые слова: композит, вальцевание, ПКМ, поливинилхлорид, наполнитель, лигнин, целлюлоза, физико-механические свойства