

7. Onegin, V.I. [Technology of protective and decorative coatings for wood and wood materials: Proc. For universities on special "Technology of woodworking"]. Ecology, 1993. - 301 p. (In Russ.)
8. Pen, R.Z. [Statistical methods in pulp and paper production]. St. Petersburg: UGLTU, Forest Industry. – 273 p. (In Russ.)
9. Rudakov O. B. [Control of curing of epoxy resin by the content of free bisphenol] A by TLC. 2017. No. 2. - 2017. - T. 21. - No. 2. – pp. 135-143. (In Russ.)
10. Erenkov O. Yu., Isaev S. P. Influence of electrophysical modification of epoxy oligomer on the strength of fiberglass // Far East: problems of development of the architectural and construction complex. - 2019. - Vol. 1. - No. 1. - S. 76-80. (In Russ.)
11. Tsoi, Yu.I. [Technology of protective and decorative coatings of wood and wood materials]. St. Petersburg: 2002. - 81 p. (In Russ.)

© **Bashkirova K.A.** – postgraduate student of the Department of Mechanical woodworking and Industrial Safety, Ural State Forest Engineering University (USTEU), e-mail: karinagumbert90@gmail.com; **Gazeev M.V.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Mechanical woodworking and Industrial Safety, USTEU, e-mail: gazeev_m@list.ru.

УДК 691.11

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

А.А. Прокопьев, Р.В. Салимгараева, Р.Р. Сафин

Проведен обзор результатов исследований процесса ацетилирования древесины. Рассмотрены преимущественно способы ацетилирования уксусным ангидридом, в том числе с интенсификацией процесса путем повышения температуры протекания реакции (в том числе в условиях вакуума), объемного нагрева в СВЧ среде, а также с использованием катализаторов. По результатам литературного анализа было выявлено, что данный способ обработки древесины позволяет уменьшить влагопоглощение, снизить разбухание и повысить устойчивость к гниению, что является довольно перспективным методом предобработки древесного наполнителя в композиционных материалах.

Ключевые слова: ацетилирование, уксусный ангидрид, древесина, композиционный материал.

Введение

В современном мире большое внимание уделяется не только эффективности используемых ресурсов в производстве материалов, но так же их экологичности, возобновляемости и экономической целесообразности. К таким материалам в первую очередь относится древесина - она возобновляема, имеет широкий спектр применения и легко поддается обработке. Ввиду вышеперечисленных качеств древесина широко используется в качестве наполнителя в композиционных материалах. Однако у нее есть недостатки, для устранения которых используют различные способы предварительной обработки.

На сегодняшний день известно много способов предварительной обработки древесины как наполнителя для композиционных материалов [1]. Одним из таких способов является выдержка в естественных условиях. Данный способ известен еще как «естественное окисление», при котором происходит частичная нейтрализация редуцирующих сахаров в древесинном веществе и вымывание их под воздействием осадков. Следующий способ - обработка древесного наполнителя горячей водой. Данная технология обеспечивает нормальное твердение изделий. Так же актуальна высокотемпературная обработка древесного наполнителя паром. При этом процессе интенсивно разлагаются углеводы, а лигнин подвергается конденсации с образованием побочных высокомолекулярных соединений плохо растворимых в воде [2-4].

Одним из наиболее перспективных направлений улучшения физико-механических свойств древесины является ацетилирование. Данный способ заключается во введении ацетильных групп в состав химических компонентов материала. В качестве реагентов в основном используются уксусный ангидрид, ацетилхлорид, кетен и др. Интенсификация процесса достигается путем повышения температуры протекания реакции (в том числе в условиях вакуума), объемного нагрева в СВЧ среде, а так же с

использованием катализаторов. В качестве катализаторов используют ацетат калия, карбонат калия, карбонат натрия, хлорид цинка, перхлорат магния, гексагидрат хлорида магния и т.д. Данный способ обработки древесины позволяет уменьшить влагопоглощение, снизить разбухание, повысить стабильность размеров и стойкость к гниению [5-8].

Цель данного обзора - изучить воздействие ацетилирования на древесину, а так же влияние ацетилированного древесного наполнителя на физико-механические свойства композиционных материалов.

Современные исследования в области ацетилирования древесины

В работе [9] изучалось влияние ацетилирования на устойчивость гибридного тополя к атмосферным воздействиям. Ацетилирование проводили погружением: образцы частично погружали в уксусный ангидрид и изменяли давление внутри закрытого стеклянного сосуда от отрицательного (0,05 МПа) до атмосферного значения в течение 3 циклов продолжительностью по 5 минут каждый. Реакцию проводили при 120°C в течение 6 часов. После ацетилирования образцы нагревали в течение 12 ч при 70°C для удаления остатков реагента, а затем выдерживали в климатической камере в условиях искусственного выветривания в течение 100, 200 и 400 часов. Исследования проводились путем оценки изменения цвета (рис.1) и механических испытаний. Результаты показали, что ацетилирование повышает механические характеристики древесины. Ацетилированные образцы имеют более высокую твердость, прочность и удлинение при разрыве [10].

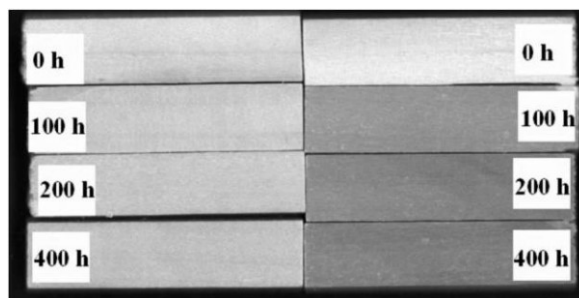


Рис.1. Внешний вид ацетилированных (слева) и необработанных образцов (справа) при различном ускоренном времени выветривания

В работе R.M. Rowell [11] реакция ацетилирования проводилась с использованием ограниченного количества жидкого уксусного ангидрида без катализатора или соразтворителя при температурах реакции от 120 до 160°C. Было выявлено, что модифицирование натуральных древесных волокон значительно улучшает размерную стабильность и биологическую стойкость.

По мнению авторов [12] снижение гигроскопичности и улучшенная размерная стабильность ацетилированной древесины зависят от этерификации доступных гемицеллюлоз в клеточной стенке, а так же уменьшения водородных связей с водой. Ацетилирование проводилось при 120°C в течение 2 часов. Сделан вывод, что добиться абсолютной размерной стабильности древесины невозможно, так как молекула воды меньше ацетильной группы, поэтому вода может получить доступ к гидроксильным участкам, даже когда древесина полностью ацетилирована.

В исследовании [13] была предпринята попытка устранить деформацию древесины при сжатии с помощью механизма размягчения матрицы клеточной стенки путем ацетилирования, делающее ее более гидрофобной. Ацетилирование проводили в уксусном ангидриде при 120°C с последующим выщелачиванием в воде в течение 12 часов, в результате чего прирост массы составил 22%. В этом способе частичное восстановление спрессованной древесины путем смачивания в воде при комнатной температуре уменьшалось по мере увеличения содержания ацетила. Почти полное восстановление происходило только при кипячении спрессованной древесины в воде или замачивании в ацетоне. Это связано со способностью кипящей воды или ацетона размягчать матрицу клеточных стенок ацетилированной древесины в достаточной степени, чтобы обеспечить восстановление после сжатия.

Было исследовано влияние ацетата калия, карбоната калия и карбоната натрия на повышение эффективности ацетилирования древесной муки сосны обыкновенной уксусным ангидридом при 100°C в течение 3 ч. Установлено, что карбонат натрия слабо влияет на ацетилирование, ацетат калия более

эффективен, а карбонат калия лучше подходит для модификации древесной муки винилацетатом (рис.2) [14,15].

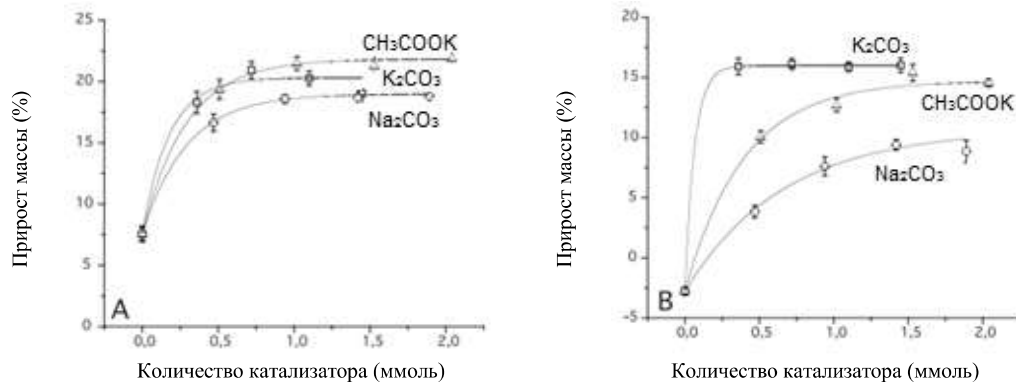


Рис. 2. Влияние типа и количества катализатора на прирост массы древесной муки модифицированной уксусным ангидридом (А) или винилацетатом (В)

Jian-Zhang Li, Takeshi Furuno и др. исследовали ацетилирование древесины в уксусном ангидриде при 75°C в присутствии катализаторов, таких как ацетат натрия, хлорид цинка, перхлорат магния и гексагидрат хлорида магния. Результаты показали, что с помощью метода каталитического ацетилирования можно придать древесине высокую стабильность размеров [16].

Prasad V. Eranna, Krishna K. Pandey & Giridhar B. Nagarajappa исследовали влияние микроволнового нагрева на катализируемое йодом ацетилирование каучуковой древесины уксусным ангидридом. Образцы предварительно замачивали в уксусном ангидриде в течение 2 ч, затем переносили в стеклянный реактор, содержащий 100 мл уксусного ангидрида с требуемым количеством йодного катализатора. Используемые концентрации йода составляли 0,02 и 0,035 М. Далее образцы древесины выдерживали при 105 и 120° в течение 10, 20 и 30 мин в микроволновой установке (модель Start Synth, Milestone Company, Италия). В результате была получена зависимость прироста массы образцов от концентрации йода (рис.3). Модифицированная древесина показала хорошую эффективность против набухания, увеличивающуюся с увеличением степени модифицирования [17,18].

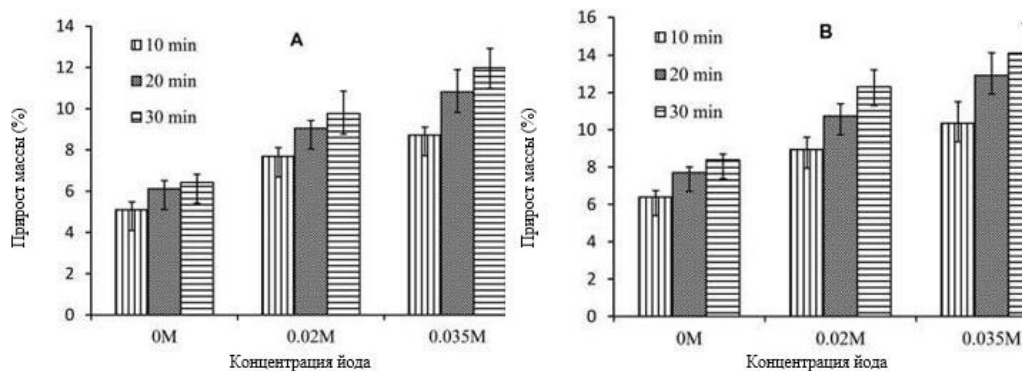


Рис. 3. Влияние микроволнового нагрева на прирост массы в присутствии уксусного ангидрида: (А) 105°C ; (В) 120°C

Цель работы авторов [19] состояла в том, чтобы лучше понять смачиваемость, т.е. характеристики смачивания и сорбции жидкостей ацетилированной южной желтой сосны. Уровень ацетилирования уксусным ангидридом составлял приблизительно 21%, выраженный в виде содержания ацетила в древесине. Смачиваемость образцов измеряли методом Вильгельми. Результаты показали, что образцы ацетилированной древесины имели заметно более низкое поглощение неполярного жидкого октана с низким поверхностным натяжением, а также полярной жидкой воды с высоким поверхностным натяжением по сравнению с контрольными образцами необработанной древесины.

В статье [20] древесный шпон вымачивали в уксусном ангидриде при комнатной температуре и относительной влажности 50%. Было выявлено, что пропорциональное увеличение содержания гемицеллюлозы (+11,10%) было компенсировано уменьшением содержания целлюлозы (-8,55%) и класон-лигнина (-2,86%). Результаты подтвердили, что влагопоглощение уменьшилось, а плотность

увеличилась из-за набухания клеточной стенки ацетильными группами, что привело к получению более стабильной древесины.

N.H. Hamid, M.Hale [21] в своей работе изучали стойкость к гниению ацетилованного ротанга. Ротанг разного возраста (10 и 13 лет) пропитывали в вакууме уксусным ангидридом при 0,7 кПа в течение 1 ч и выдерживали в погруженном состоянии в уксусном ангидриде в течение 12 ч. Далее ротанг ацетиловался уксусным ангидридом при 120°C до разной степени по времени реакции (0,25–24 ч) и подвергался гниению грибами белой и бурой гнили. Защита от гниения наблюдалась при 13,4% и 9,0% прироста массы против грибов белой гнили и 13,5% и 10,3% против грибов бурой гнили для 10- и 13-летнего ротанга соответственно.

Yuu Hasegawa, Mitsunori Mori и др. провели парофазное ацетилирование древесины японского кедра для выяснения взаимосвязи между глубиной ацетилованной области и устойчивостью к поражению грибами. Ацетилованная древесина показала значительную устойчивость к поражению грибами и стабильность размеров при пропитке водой по сравнению с контрольными образцами [22].

В исследованиях [23] изучили коррозионную стойкость ацетилованной древесины южной сосны уксусным ангидридом. Результаты показали, что скорость коррозии оцинкованной стали в ацетилованной древесине была ниже, чем в образцах, консервированных различными антисептиками.

Andris Morozovs & Edgars Bukšāns [24] в своей работе выявили, что ацетилирование снижает реакцию древесины на огонь по сравнению с необработанной древесиной. Паркетные доски из ясеня сушили в печи до получения постоянной массы. Затем их пропитывали уксусным ангидридом в вакууме и ацетилировали в течение 6 ч при 117-120°C с последующей сушкой при 103°C в течение 50 дней для удаления побочных продуктов ацетилирования. Прирост массы по ацетильным группам варьировался от 16 до 24%. Было обнаружено, что при сжигании ацетилованной древесины образуется меньше дыма, чем при сжигании натуральной древесины. В условиях более интенсивного лучистого теплового потока разница в дымообразовании между ацетилованной и немодифицированной древесиной была менее выражена.

Так же стоит обратить внимание на свойства композиционных материалов, полученных на основе ацетилованных древесных наполнителей.

В работе [25] исследованы композиты на основе немодифицированных и ацетилованных древесных частиц в сочетании с матрицей из пропионат ацетата целлюлозы. Степень ацетилирования составила 22%. Экспериментально были установлены различия в структуре между немодифицированными и ацетилованными компонентами (рис.4).

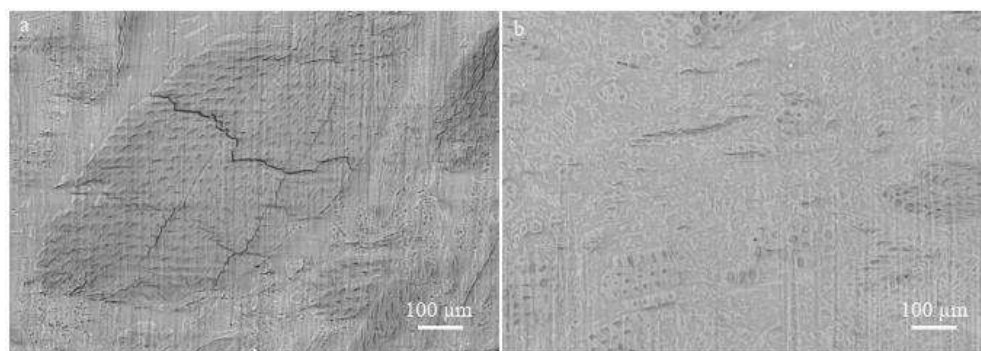


Рис. 4. Сканирующие электронные микрофотографии древесно-пластиковых композитов, формованных под давлением, с пропионатом ацетата целлюлозы в качестве матрицы: (а) с немодифицированным древесным наполнителем, (б) с ацетилованным древесным наполнителем.

По данным F. Bongers, T. Meijerink и др. ламинированные ацетилованные продукты (склеенные полиуретаном) показали хорошие результаты в различных тестах на расслаивание. Даже при самом сильном старении (выдержка в кипящей воде в течение нескольких часов с последующей сушкой) процент расслаивания был низким и соответствовал требованиям стандарта. Стабильность высоких размеров ацетилованной древесины оказывает прямое влияние на снижение напряжений на линиях соединения в испытаниях на расслоение [26].

В работе [27] для ацетилирования древесной стружки создавали вакуум в течение 1 ч при 105°C, затем (под вакуумом) на дно реактора вводили 120 мл уксусного ангидрида, после чего в нем выдерживали древесную стружку в течение 48 ч. Установлено, что гигроскопичность

древесностружечных плит, изготовленных из модифицированной древесины, снижалась с повышением уровня ацетилирования древесины [28].

Авторы [29] вымачивали древесную стружку в уксусном ангидриде в течение 1 мин, затем помещали в предварительно нагретый (120°C) реактор из нержавеющей стали на различные промежутки времени. После завершения времени реакции создавался вакуум (-0,003 МПа) на 2 ч при температуре 120°C. Прирост массы стружек зависел от породы древесины (рис.5). Было обнаружено, что древесностружечные плиты, изготовленные из ацетилированных стружек южной сосны, поглощали значительно меньше воды при испытании на водопоглощение и набухали с меньшей скоростью и в меньшей степени, чем контрольные образцы (рис.6).

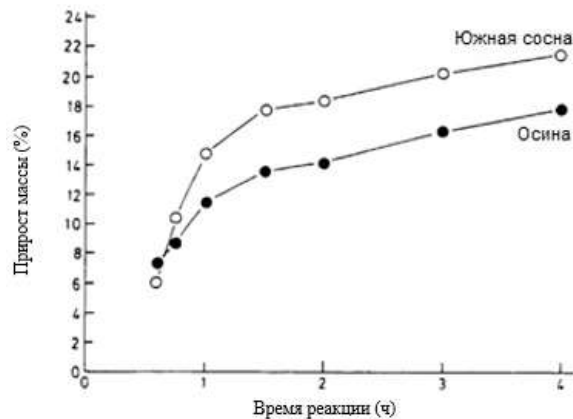


Рис. 5. Степень ацетилирования стружки южной сосны и осины в зависимости от времени реакции

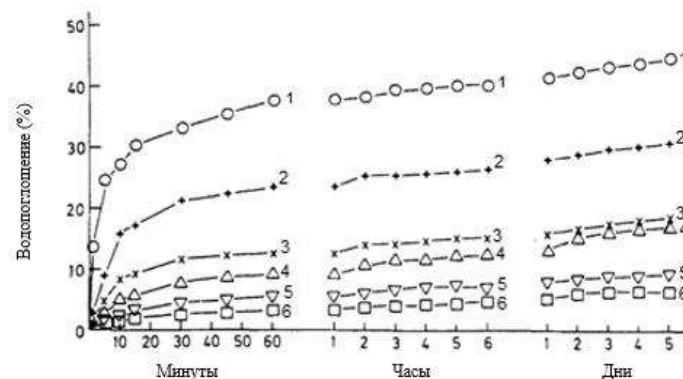


Рис. 6. Водопоглощение древесностружечных плит из южной сосны, изготовленной из ацетилированных стружек: 1 - контрольный образец, 2 - прирост массы после ацетилирования на 6,0%, 3 - прирост массы после ацетилирования на 10,4%, 4 - прирост массы после ацетилирования на 18,4%, 5 - прирост массы после ацетилирования на 21,1%

Авторы [30] в своей работе испытывали древесные стружки южной сосны и осины, которые были химически модифицированы реакцией приблизительно при 55°C с кетеном в отсутствие растворителя. Реакции были относительно медленными, с приростом массы до 17% для древесностружечных плит из южной сосны и 20% для древесностружечных плит из осины. Показатели водопоглощения различаются в зависимости от породы древесины, применяемой в качестве наполнителя.

В исследовании [31] определяли влияние ацетилирования и времени прессования на теплопередачу от поверхности к центру древесностружечного ковра. Древесную стружку вымачивали в уксусном ангидриде в течение 24 часов и нагревали в печи при 120°C в течение 40 минут, 3 часов и 6 часов для достижения трех уровней увеличения массы 8%, 12% и 17% соответственно. Было обнаружено, что повышение уровня ацетилирования приводит к значительному снижению теплопередачи в процессе производства древесностружечных плит.

Заключение

Проведенный анализ литературы по результатам различных исследований позволяет сделать вывод, что существует достаточное количество эффективных методов ацетилирования древесных материалов. Было установлено, что наилучшие результаты были достигнуты путем ацетилирования древесины

уксусным ангидридом в условиях повышенной температуры протекания реакции с использованием катализаторов. Ацетилование имеет перспективы дальнейшего использования в качестве предобработки древесного наполнителя в композиционных материалах с целью снижения смачиваемости, повышения влагостойкости и придания стабильности размеров и устойчивости к гниению композита.

Литература

1. Safin, R., Khasanshin, R., Mukhametzyanov, S., Safina, A. Physicochemical surface treatment of wood raw materials, *Coatings* 2021, 11, art. no.1247. DOI: 10.3390/coatings11101247.
2. Plotnikov, N., Plotnikova, G., Vaynshtok, N. Possibilities of using hydrolytic lignin in the production of wood-splicing materials, *E3S Web of Conferences*, 2021, 244, 04006. DOI: 10.1051/e3sconf/202124404006.
3. Safin, R.R.; Khasanshin, R.; Galyavetdinov, N.; Salimgaraeva, R.; Mukhametzyanov, S.; Safina, A.; Kraysman, N. (2021) Improving the Physical and Mechanical Performance of Laminated Wooden Structures by Low-Temperature Plasma Treatment. *Coatings*, 11(8):918. DOI: 10.3390/coatings11080918.
4. Safin, R.R., Nazipova, F.V., Khasanshin, R.R., Voronin, A.E. (2017) Pre-Treatment of Vegetable Waste in the Production of Composite Materials, *Key Engineering Materials*, 743, 53–57. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.743.53.
5. G Alfredsen, P O Flæte & H Militz (2013) Decay resistance of acetic anhydride modified wood: a review, *International Wood Products Journal*, 4:3, 137-143.
6. Roger M. Rowell USDA FS (2006) Chemical modification of wood: A short review, *Wood Material Science and Engineering*, 1:1, 29-33.
7. A.K. Bledzki, S. Reihmane & J. Gassan (1998) Thermoplastics Reinforced with Wood Fillers: A Literature Review, *POLYM.-PLAST. TECHNOL. ENG.*, 37:4, 451-468.
8. Hannah Epmeier, Mats Westin & Andreas Rapp (2004) Differently modified wood: comparison of some selected properties, *Scandinavian Journal of Forest Research*, 19:sup5, 31-37.
9. Lucia Marsich, Luca Cozzarini, Alessio Ferluga, Dario Solinas & Chiara Schmid (2018) The effect of acetylation on hybrid poplar after artificial weathering, *International Wood Products Journal*, 9:3, 134-141. DOI: 10.1080/20426445.2018.1513893.
10. Gry Alfredsen & Annica Pilgård (2014) Postiaplacent decay of acetic anhydride modified wood – Effect of leaching, *Wood Material Science & Engineering*, 9:3, 162-169.
11. R.M. Rowell (2010) Acetylation of natural fibers to improve performance, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 418:1, 153-164.
12. 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, *Wood Material Science and Engineering*, 4:1-2, 14-22.
13. Masafumi Inoue , Toshiro Morooka , Roger M. Rowell , Misato Norimoto & Finn Englund (2008) Mechanism of partial fixation of compressed wood based on a matrix non-softening method, *Wood Material Science and Engineering*, 3:3-4.
14. Nihat Sami Çetin, Nilgül Özmen & Emre Birinci (2011) Acetylation of Wood with Various Catalysts, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 31:2, 142-153. DOI: 10.1080/02773813.2010.503981.
15. Anil Kumar Sethy, Peter Vinden, Grigori Torgovnikov, Holger Militz, Carsten Mai, Lars Kloeser & Simon Przewloka (2012) Catalytic Acetylation of *Pinus radiata* (D. Don) with Limited Supply of Acetic Anhydride Using Conventional and Microwave Heating, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 32:1, 1-11. DOI: 10.1080/02773813.2011.573121.
16. Jian-Zhang Li , Takeshi Furuno , Wen-Rui Zhou , Qian Ren , Xiu-Zhi Han & Jin-Ping Zhao (2009) Properties of Acetylated Wood Prepared at Low Temperature in the Presence of Catalysts, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 29:3, 241-250.
17. Prasad B. Eranna, Krishna K. Pandey & Giridhar B. Nagarajappa (2016) A Note on the Effect of Microwave Heating on Iodine-Catalyzed Acetylation of Wood, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 36:3, 205-210. DOI: 10.1080/02773813.2015.1112405.
18. C.M. Popescu, C. A. S. Hill & M.-C. Popescu (2016) Water adsorption in acetylated birch wood evaluated through near infrared spectroscopy, *International Wood Products Journal*, 7:2, 61-65.
19. M Wålinder, P L Brelid, K Segerholm, C J Long II & J P Dickerson (2013) Wettability of acetylated Southern yellow pine, *International Wood Products Journal*, 4:3, 197-203.

20. Fanni Fodor, Róbert Németh, Chiel Lankveld & Tamás Hofmann (2018) Effect of acetylation on the chemical composition of hornbeam (*Carpinusbetulus* L.) in relation with the physical and mechanical properties, *Wood Material Science & Engineering*, 13:5, 271-278.
21. N.H. Hamid & M. Hale (2012) Decay threshold of acetylated rattan against white and brown rot fungi, *International Wood Products Journal*, 3:2, 96-106.
22. Yuu Hasegawa, Mitsunori Mori, Keiichi Koda, and Yasumitsu Uraki (2019) Effect of Vapor-Phase Surface Acetylation of Japanese Cedar Wood on Fungal Degradation and Dimensional Stability/ *Journal of wood chemistry and technology* 2020, vol. 40, no. 1, 1-14.
23. Samuel L. Zelinka and Leandro Passarini (2018) Corrosion of metal fasteners embedded in acetylated and untreated wood at different moisture contents, *Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Canada, Pages* 182-189.
24. Andris Morozovs & Edgars Bukšāns (2009) Fire performance characteristics of acetylated ash (*Fraxinusexcelsior* L.) wood, *Wood Material Science and Engineering*, 4:1-2, 76-79.
25. B. Kristoffer Segerholm, Pernilla Walkenström, Birgitha Nyström, Magnus E. P. Wålinder & Pia Larsson Breid (2007) Micromorphology, moisture sorption and mechanical properties of a biocomposite based on acetylated wood particles and cellulose ester, *Wood Material Science and Engineering*, 2:3-4, 106-117.
26. F. Bongers, T. Meijerink, B. Lütke-meier, C. Lankveld, J. Alexander, H. Militz & C. Lehringer (2016) Bonding of acetylated wood, *International Wood Products Journal*, 7:2, 102-106.
27. Roger M. Rowell (2007) Vapor Phase Acetylation of Southern Pine, DouglasFir, and Aspen Wood Flakes, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 6:2, 293-309.
28. A. Pizzi, X. Zhou, P. Navarrete, C. Segovia, H.R. Mansouri, M.I. Placentia Pena & F. Pichelin (2013) Enhancing water resistance of welded dowel wood joints by acetylated lignin, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27:3, 252-262.
29. Roger M. Rowell, Anne-Marie Tillman & Rune Simonson (2007) A Simplified Procedure for the Acetylation of Hardwood and Softwood Flakes for Flakeboard Production, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 6:3, 427-448. DOI: 10.1080/02773818608085236.
30. Roger M. Rowell, Richard H. S. Wang & John A. Hyatt (1986) Flakeboards Made From Aspen and Southern Pine Wood Flakes Reacted with Gaseous Ketene, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 6:3, 449-471.
31. Fatemeh Bavaneghi & Maryam Ghorbani (2016) Mechanical behavior and springback of acetylated particleboard made in different press times, *Wood Material Science & Engineering*, 11:1, 57-61.

©Прокопьев А.А. – ассистент кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: prokorev.anatolij@mail.ru; Салимгараева Р.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: reginka.danilova@mail.ru; Сафин Р.Р. – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедры архитектуры и дизайна изделий из древесины, ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: cfaby@mail.ru.

UDC 691.11

REVIEW OF MODERN RESEARCH IN THE FIELD OF WOOD ACETYLATION

A.A. Prokopiev, R.V. Salimgaraeva, R.R. Safin

A review of the results of studies of the process of acetylation of wood. The methods of acetylation with acetic anhydride are mainly considered, including with the intensification of the process by increasing the temperature of the reaction (including in vacuum conditions), volumetric heating in a microwave medium, as well as using catalysts. According to the results of the literature analysis, it was revealed that this method of wood processing allows to reduce moisture absorption, reduce swelling and increase resistance to rotting, which is a rather promising method of pretreatment of wood filler in composite materials.

Keywords: acetylation, acetic anhydride, wood, composite material.

References

1. Safin, R., Khasanshin, R., Mukhametzyanov, S., Safina, A. Physicochemical surface treatment of wood raw materials, *Coatings* 2021, 11, art. no.1247. DOI: 10.3390/coatings11101247.
2. Plotnikov, N., Plotnikova, G., Vaynshtok, N. Possibilities of using hydrolytic lignin in the production of wood-splicing materials, *E3S Web of Conferences*, 2021, 244, 04006. DOI: 10.1051/e3sconf/202124404006.
3. Safin, R.R.; Khasanshin, R.; Galyavetdinov, N.; Salimgaraeva, R.; Mukhametzyanov, S.; Safina, A.; Kraysman, N. (2021) Improving the Physical and Mechanical Performance of Laminated Wooden Structures by Low-Temperature Plasma Treatment. *Coatings*, 11(8):918. DOI: 10.3390/coatings11080918.
4. Safin, R.R., Nazipova, F.V., Khasanshin, R.R., Voronin, A.E. (2017) Pre-Treatment of Vegetable Waste in the Production of Composite Materials, *Key Engineering Materials*, 743, 53–57. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.743.53.
5. G Alfredsen, P O Flæte & H Militz (2013) Decay resistance of acetic anhydride modified wood: a review, *International Wood Products Journal*, 4:3, 137-143.
6. Roger M. Rowell USDA FS (2006) Chemical modification of wood: A short review, *Wood Material Science and Engineering*, 1:1, 29-33.
7. A.K. Bledzki, S. Reihmane & J. Gassan (1998) Thermoplastics Reinforced with Wood Fillers: A Literature Review, *POLYM.-PLAST. TECHNOL. ENG.*, 37:4, 451-468.
8. Hannah Epmeier, Mats Westin & Andreas Rapp (2004) Differently modified wood: comparison of some selected properties, *Scandinavian Journal of Forest Research*, 19:sup5, 31-37.
9. Lucia Marsich, Luca Cozzarini, Alessio Ferluga, Dario Solinas & Chiara Schmid (2018) The effect of acetylation on hybrid poplar after artificial weathering, *International Wood Products Journal*, 9:3, 134-141. DOI: 10.1080/20426445.2018.1513893.
10. Gry Alfredsen & Annica Pilgård (2014) Postiaplacent decay of acetic anhydride modified wood – Effect of leaching, *Wood Material Science & Engineering*, 9:3, 162-169.
11. R.M. Rowell (2010) Acetylation of natural fibers to improve performance, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 418:1, 153-164.
12. 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, *Wood Material Science and Engineering*, 4:1-2, 14-22.
13. Masafumi Inoue, Toshiro Morooka, Roger M. Rowell, Misato Norimoto & Finn Englund (2008) Mechanism of partial fixation of compressed wood based on a matrix non-softening method, *Wood Material Science and Engineering*, 3:3-4.
14. Nihat Sami Çetin, Nilgül Özmen & Emre Birinci (2011) Acetylation of Wood with Various Catalysts, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 31:2, 142-153. DOI: 10.1080/02773813.2010.503981.
15. Anil Kumar Sethy, Peter Vinden, Grigori Torgovnikov, Holger Militz, Carsten Mai, Lars Kloeser & Simon Przewloka (2012) Catalytic Acetylation of *Pinus radiata* (D. Don) with Limited Supply of Acetic Anhydride Using Conventional and Microwave Heating, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 32:1, 1-11. DOI: 10.1080/02773813.2011.573121.
16. Jian-Zhang Li, Takeshi Furuno, Wen-Rui Zhou, Qian Ren, Xiu-Zhi Han & Jin-Ping Zhao (2009) Properties of Acetylated Wood Prepared at Low Temperature in the Presence of Catalysts, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 29:3, 241-250.
17. Prasad B. Eranna, Krishna K. Pandey & Giridhar B. Nagarajappa (2016) A Note on the Effect of Microwave Heating on Iodine-Catalyzed Acetylation of Wood, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 36:3, 205-210. DOI: 10.1080/02773813.2015.1112405.
18. C.M. Popescu, C. A. S. Hill & M.-C. Popescu (2016) Water adsorption in acetylated birch wood evaluated through near infrared spectroscopy, *International Wood Products Journal*, 7:2, 61-65.
19. M. Wälinder, P.L. Brelid, K. Segerholm, C.J. Long II & J.P. Dickerson (2013) Wettability of acetylated Southern yellow pine, *International Wood Products Journal*, 4:3, 197-203.
20. Fanni Fodor, Róbert Németh, Chiel Lankveld & Tamás Hofmann (2018) Effect of acetylation on the chemical composition of hornbeam (*Carpinus betulus* L.) in relation with the physical and mechanical properties, *Wood Material Science & Engineering*, 13:5, 271-278.
21. N.H. Hamid & M. Hale (2012) Decay threshold of acetylated rattan against white and brown rot fungi, *International Wood Products Journal*, 3:2, 96-106.

22. Yuu Hasegawa, Mitsunori Mori, Keiichi Koda, and Yasumitsu Uraki (2019) Effect of Vapor-Phase Surface Acetylation of Japanese Cedar Wood on Fungal Degradation and Dimensional Stability/ Journal of wood chemistry and technology 2020, vol. 40, no. 1, 1-14.
23. Samuel L. Zelinka and Leandro Passarini (2018) Corrosion of metal fasteners embedded in acetylated and untreated wood at different moisture contents, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Canada, Pages 182-189.
24. Andris Morozovs & Edgars Bukšāns (2009) Fire performance characteristics of acetylated ash (*Fraxinus excelsior* L.) wood, Wood Material Science and Engineering, 4:1-2, 76-79.
25. B. Kristoffer Segerholm, Pernilla Walkenström, Birgitha Nyström, Magnus E. P. Wålinder & Pia Larsson Brelid (2007) Micromorphology, moisture sorption and mechanical properties of a biocomposite based on acetylated wood particles and cellulose ester, Wood Material Science and Engineering, 2:3-4, 106-117.
26. F. Bongers, T. Meijerink, B. Lütke-meier, C. Lankveld, J. Alexander, H. Militz & C. Lehringer (2016) Bonding of acetylated wood, International Wood Products Journal, 7:2, 102-106.
27. Roger M. Rowell (2007) Vapor Phase Acetylation of Southern Pine, Douglas Fir, and Aspen Wood Flakes, Journal of Wood Chemistry and Technology, 6:2, 293-309.
28. A. Pizzi, X. Zhou, P. Navarrete, C. Segovia, H.R. Mansouri, M.I. Placentia Pena & F. Pichelin (2013) Enhancing water resistance of welded dowel wood joints by acetylated lignin, Journal of Adhesion Science and Technology, 27:3, 252-262.
29. Roger M. Rowell, Anne-Marie Tillman & Rune Simonson (2007) A Simplified Procedure for the Acetylation of Hardwood and Softwood Flakes for Flakeboard Production, Journal of Wood Chemistry and Technology, 6:3, 427-448. DOI: 10.1080/02773818608085236.
30. Roger M. Rowell, Richard H. S. Wang & John A. Hyatt (1986) Flakeboards Made From Aspen and Southern Pine Wood Flakes Reacted with Gaseous Ketene, Journal of Wood Chemistry and Technology, 6:3, 449-471.
31. Fatemeh Bavaneghi & Maryam Ghorbani (2016) Mechanical behavior and springback of acetylated particleboard made in different press times, Wood Material Science & Engineering, 11:1, 57-61.

©**Prokopiev A.A.** – Assistant of the Department of Architecture and design of wood products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: prokopev.anatolij@mail.ru; **Salimgaraeva R.V.** – PhD of Engineering Sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and design of wood products, KNRTU, e-mail: reginka.danilova@mail.ru; **Safin R.R.** – Grand PhD of Engineering Sciences, Professor, Head of the Department of Architecture and design of wood products, KNRTU, e-mail: cfaby@mail.ru.

УДК 678

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ДРЕВЕСНОЙ МУКИ

В.А. Незнанов, В.В. Глухих, А.Е. Шкуро, П.С. Кривоногов

Настоящее исследование посвящено оценке влияния различных типов пластификаторов на свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе поливинилхлорида и древесной муки. Целью работы являлось определение влияния типа и содержания пластификатора на физико-механические свойства ПКМ, а также на динамику биоразложения образцов ПКМ в грунте. Было изучено действие следующих пластификаторов: диметилфталата, дибутилфталата, диоктилтерефталата и трихлорэтилфосфата. Оценка способности образцов ПКМ к биоразложению производилась по величине потери массы после выдержки в активном грунте, а также по изменению (падению) показателей прочности при изгибе и ударной вязкости. Для образцов полученных композитов были определены значения показателей ключевых физико-механических свойств: твердость по Бринеллю, контактный модуль упругости при сжатии, прочность при изгибе, ударная вязкость и водопоглощение после 24, 7 и 30 суток часов выдержки. Установлено, что увеличение содержания