Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

На правах рукописи



ПРОКОПЬЕВ АНАТОЛИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

ПРЕДОБРАБОТКА ДРЕВЕСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ АЦЕТИЛИРОВАНИЕМ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Хасаншин Руслан Ромелевич

Казань – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……..... 5
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ..... 13
1.1 Анализ современных представлений о древесных композиционных материалах …… 13
1.2 Анализ исследований в области предварительной обработки древесины в производстве композитов ……..…… 25
1.3 Анализ исследований в области ацетилирования древесины…..…….. 42
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА МЕТОДА РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ……...…… 52
2.1 Физико-химическая картина процесса ...…… 52
2.2 Математическое описание процесса ацетилирования древесины …... 54
2.2.1 Математическое описание процесса пропитки древесины ледяной уксусной кислотой……..……... 54
2.2.2 Математическое описание процесса ацетилирования древесины ледяной уксусной кислотой ……..……..…….. 55
2.2.3 Математическое описание процесса удаления продуктов реакции и избытков ледяной уксусной кислоты …..…… 56
2.3 Математическое моделирование процесса ацетилирования древесины ……..... 58
2.3.1 Описание экспериментальной установки для исследования процесса ацетилирования древесины…… 58
2.3.2 Определение константы скорости химической реакции процесса ацетилирования древесины…….…… 60
2.3.3 Проверка математической модели процесса ацетилирования древесины на адекватность ……...……. 64
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

АЦЕТИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ…… 67
3.1 Объекты и методы исследований ……..……... 67
3.1.1 Характеристика исходного сырья ……..……... 67
3.1.2 Подготовка образцов древесного шпона ……..…… 68
3.1.3 Методика проведения экспериментальных работ ……..……. 69
3.2 Обсуждение результатов ….……. 71
3.3 Определение наличия ацетильных групп в березе с помощью ИК-Фурье спектроскопии и энергодисперсионного микроанализа …….. 75
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРЕДАВРИТЕЛЬНО АЦЕТИЛИРОВАННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ……..…… 81
4.1 Объекты и методы исследований ……..……... 81
4.1.1 Характеристика исходного сырья ….……... 81
4.1.2 Подготовка образцов композита……. .…… 83
4.1.3 Методика проведения экспериментальных работ ….……. 85
4.2 Обсуждение результатов …….……. 91
ГЛАВА 5. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРЕДАВРИТЕЛЬНО АЦЕТИЛИРОВАННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ……..... 104
5.1 Определение показателя текучести расплава ……. 105
5.2 Исследование влияния УФ-излучения на фотостабильность ДПК …. 107
5.3 Исследование адгезионных свойств поверхности композиционного материала…….. 112
5.4 Изготовление ДПК методом литья под давлением …….……... 114
5.5 Анализ экономической эффективности внедрения ацетилирования древесного наполнителя в производстве композиционных материалов… 115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ…….…….. 121
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ…….. 123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ……... 126

ПРИЛОЖЕНИЯ……..... 144
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт внедрения……..... 145
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Патент……..... 146
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Дипломы победителя конкурсов……..... 147

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В последние годы доля древесно-полимерных композитов (ДПК) демонстрирует стремительный рост на отечественном рынке. Согласно актуальным прогнозам аналитических агентств, к концу 2026 года объем рынка ДПК в России достигнет 47 млрд рублей. Дальнейшее расширение рынка ожидается до 95 млрд рублей к 2030 году [44], чему способствуют растущий спрос на экологичные строительные материалы, развитие производства террасных досок и фасадных панелей, а также активное внедрение ДПК в автомобильной промышленности.

Значительная часть представленных на отечественном рынке ДПК производится из обычной древесной муки с добавлением различных технологических компонентов. Однако ввиду выраженной климатической изменчивости, а именно резких перепадов температур и обильных осадков такие материалы быстро разрушаются и имеют непродолжительный срок службы [42]. В качестве матрицы чаще всего используют полиолефины, а именно полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП), отличающиеся удачным комплексом механических свойств [1].

Древесина, используемая в качестве наполнителя, является возобновляемой, имеет широкий спектр применения, легко поддается обработке и относится к экономичному, доступному сырью [130]. Указанные свойства обеспечивают древесине лидерство среди материалов, используемых при создании композитов. Однако древесина не лишена недостатков, для устранения которых используются различные методы предварительной обработки.

В настоящее время известен ряд способов предварительной обработки древесины как наполнителя композиционных материалов [114, 131, 132, 145]. К ним в первую очередь относятся выдержка в естественных условиях, высокотемпературная обработка паром, обработка смолами, плазменная обработка, термомодифицирование, озонирование и фурфулирование [33].

Одним из наиболее перспективных направлений улучшения физико-механических свойств древесины является ацетилирование, заключающееся во введении ацетильных групп в состав химических компонентов материала. В качестве реагентов применяют преимущественно уксусный ангидрид. В результате обработки снижаются влагопоглощение, водопоглощение и разбухание древесины, повышается стабильность размеров и устойчивость к гниению. Однако применение уксусного ангидрида затруднено по ряду причин, в частности, оборот данного вещества строго ограничен и контролируется государством, а также его стоимость за единицу продукции настолько высока, что использование уксусного ангидрида в качестве реагента для предварительной обработки в производстве композиционных материалов не имеет экономической целесообразности.

В связи с этим актуальными являются исследования процессов ацетилирования древесины ледяной уксусной кислотой и разработка соответствующей технологии производства композиционных материалов, обеспечивающей улучшение их физико-механических и эксплуатационных характеристик.

Исследование проводилось в рамках хозяйственного договора № 9-23 от 31.01.2023 г. «Предобработка древесного наполнителя ацетилированием в производстве композиционных материалов» в рамках конкурса «ТехноСтарт», а также при соответствующей финансовой поддержке в рамках договора № 1098ГССС15-L/88711 от 09.09.2023 г. «Древесно-полимерные композиты на основе ацетилированного наполнителя» конкурса «Студенческий Стартап».

Степень разработанности темы. Вопросам создания композитов с древесным наполнителем и изучения их характеристик уделяется большое внимание в работах следующих отечественных и зарубежных авторов: Р.Р. Хасаншина, Л.А. Абдрахмановой, А.Е. Шкуро, В.В. Глухих, H.P.S. Abdul Khalil, I. Ahmad, T.M. Mei, L.M. Arruda, L. Awoyemi, B.C. Bal, S. Borysiak, L. Calienno, T.D. Cahyono, M. Fortea-Verdejo, M. Gindl, J.U. Hartig, J. Kajaks,

B. Lesar, M. Paulsson, V. Vek и др. [1, 6, 38, 48, 53-55, 57, 61, 62, 66, 68, 70, 80, 82, 89, 94, 105, 113, 140].

Различным способам предварительной обработки древесины как наполнителя в производстве композиционных материалов посвящен ряд работ А.А. Титунина, Р.Р. Сафина, Р.В. Салимгараевой, A. Ashori, W.P. Chang, D.G. Devadiga, H. Emperier, C. Gonzalez, M. Gao, S.K. Hom, J.O. Ighalo, K. Iiyama, M. Khalifa, R. Kumar, T. Kato, K. Kurkowiak, A.D. Laksono, L. Marsich и др. [4, 33, 49, 56, 69, 72, 76, 83, 84, 88, 91, 92, 95, 96, 97, 99, 101, 109].

Изучению способов ацетилирования органических наполнителей, применяемых в композиционных материалах, посвящены работы Д.Д. Ефрюшина, А.В. Протопопова, В.Г. Шабалина, F. Bavaneghi, N.S. Cetin, F. Fodor, Y. Hasegawa, G. Alfredsen, N.H. Hamid, R.M. Rowell, M. Inoue, J. Joeressen и др. [25, 43, 52, 58, 59, 60, 63, 71, 81, 85, 86, 90, 93, 124, 125, 126].

Цель и задачи исследования. Цель исследования заключается в разработке и научном обосновании технологии ацетилирования древесного наполнителя, которая позволит получать композиты с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ современного состояния различных способов ацетилирования древесного наполнителя в производстве композиционных материалов, в том числе в зависимости от вида ацетилирующего агента.

2. Разработка математической модели процесса ацетилирования древесины ледяной уксусной кислотой.

3. Определение констант скорости химической реакции для решения математической модели процесса ацетилирования древесины.

4. Математическое моделирование и экспериментальные исследования процесса ацетилирования древесины с целью определения наиболее рационального режима обработки.

5. Исследование прочностных свойств фанеры на основе

ацетилированной древесины.

6. Исследование физико-механических, эксплуатационных и реологических свойств древесно-полимерных композитов на основе ацетилированного древесного наполнителя.

7. Выполнение опытно-промышленной проверки результатов исследований и обоснование экономической целесообразности производства композитов с ацетилированным наполнителем.

Предмет и объект исследования. Предметом исследования является технология ацетилирования древесного наполнителя при производстве композиционных материалов, в том числе ДПК на основе полимерных вяжущих. Объектами исследования являются: шпон березы, ясеня, ольхи и сосны; древесная мука березы; композиты, получаемые из древесного шпона (фанера); ДПК на основе полиэтилена высокого давления и ацетилированного наполнителя.

Научная новизна результатов работы. В работе предложены научно-обоснованные технические и технологические решения по ацетилированию древесного сырья, используемого в производстве композиционных материалов:

1. Впервые ацетилирование ледяной уксусной кислотой предложено как метод предобработки древесного сырья в производстве композиционных материалов, экспериментально подтверждена зависимость между температурой, продолжительностью обработки и степенью ацетилирования древесного сырья.

2. Разработано математическое описание процесса ацетилирования древесины в ледяной уксусной кислоте, позволяющее определить продолжительность стадии пропитки, удаления продуктов реакции и избытков кислоты, а так же определить рациональные режимные параметры исследуемого процесса в зависимости от требуемой степени ацетилирования, отличающееся тем, что в его основу положено совместное решение системы дифференциальных уравнений сопряженного тепло- и массопереноса и

кинетики химической реакции первого порядка, для которых впервые экспериментально определены физико-химические коэффициенты.

3. Впервые проведен сравнительный анализ свойств различных отечественных пород древесины с целью определения породы, наиболее подходящей для ацетилирования.

4. Впервые установлено влияние ацетилированного древесного наполнителя на физико-механические свойства (плотность, прочность при растяжении и изгибе, прочность по клеевому шву, ударная вязкость, адгезионные характеристики), эксплуатационные (водопоглощение, теплостойкость, морозостойкость, истираемость, стойкость пигментоокрашенных композитов к УФ-воздействию) и реологические (показатель текучести расплава) характеристики таких композиционных материалов, как фанера и ДПК.

Методология и методы исследования. Методологическую основу исследования составляют теоретические и экспериментальные данные о механизме протекания реакции ацетилирования в среде ледяной уксусной кислоты при определенной температуре и продолжительности. В работе применяли методы математического и физического моделирования. Теоретической базой служили труды, посвященные свойствам древесины как наполнителя композиционных материалов и влиянию способов предварительной обработки наполнителя на эксплуатационные характеристики композита, а также исследованиям его физико-механических свойств. Эмпирическую основу работы составили результаты изучения физических и механических характеристик объекта исследования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Технология предварительной обработки древесного сырья ацетилированием в производстве композиционных материалов, обеспечивающая целевую степень ацетилирования древесного наполнителя.

2. Математическая модель ацетилирования древесного сырья, позволяющая рассчитывать режимы обработки под требуемую степень

модификации материала.

3. Результаты исследования свойств ацетилированной древесины различных отечественных пород.

4. Результаты исследования прочностных характеристик фанеры на основе ацетилированной древесины.

5. Результаты исследования физико-механических, реологических и эксплуатационных свойств ДПК на основе ацетилированного древесного наполнителя.

6. Технологические рекомендации по промышленному использованию полученного композита на основе ацетилированного наполнителя и ПВД.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в определении коэффициентов для решения математической модели процесса ацетилирования древесины: определены константы скорости химической реакции для различных температур ацетилирования, а также коэффициент зависимости образования ацетильных групп в целлюлозе от прироста массы. Адекватность математической модели доказана экспериментально.

Практическая ценность работы заключается в создании наиболее универсальной по эксплуатационным свойствам рецептуры композита: установлено, что ацетилирование при 80 °С продолжительностью 4 часа позволяет увеличить степень наполнения полимера до 40 мас.% без ухудшения реологических параметров литья под давлением при производстве изделий из древесно-наполненных композитов; при этом водопоглощение композита снижается в 2,05 раза, морозостойкость увеличивается на 7 %, а сопротивление истираемости возрастает на 32 %. Предложенная технология производства ДПК внедрена на ООО «Синтездрев» (г. Альметьевск).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Основные результаты диссертационной работы соответствуют п. 3 «Теория и

методы воздействия техники и технологий на лесную среду в процессе лесовыращивания, заготовки и переработки древесного сырья» и п. 4 «Технология и продукция в производстве: лесохозяйственном, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствуюших им производствах» из паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались:

- на международных научно-технических конференциях: «Лесной комплекс: состояние и перспективы развития» (Брянск, 2022-2025 гг.), «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века» (Екатеринбург, 2022-2023 гг.), International Scientific Conference «Fundamental and Applied Scientific Research in the Development of Agriculture in the Far East» (AFE-2022) (Ташкент, 2023 г.), International Scientific Siberian Transport Forum - TransSiberia 2023 (Новосибирск, 2023 г.), «Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса» (Екатеринбург, 2023 г.), «Современные энергосберегающие тепловые и массообменные технологии (сушка, тепловые и массообменные процессы) СЭТМТ - 2023» (Москва, 2023 г.), «Лес-2026» (Брянск, 2026 г.);
- на всероссийских конференциях: «Новые материалы и перспективные технологии лесопромышленного комплекса» (Воронеж, 2022 г.), «Транспорт и логистика: актуальные вопросы, проектные решения и инновационные достижения» (Красноярск, 2023 г.), «Лесоэксплуатация и комплексное использование древесины» (Красноярск, 2023 г.);
- на научных сессиях по технологическим процессам ФГБОУ ВО «КНИТУ» (Казань, 2022-2024 гг.).

Результаты исследований отмечены дипломом победителя научно-исследовательских проектов аспирантов ФГБОУ ВО «КНИТУ» «ТехноСтарт» (2022 г.), дипломом победителя в конкурсе «Студенческий

Стартап» (2023 г.).

Личный вклад автора заключается в выборе темы, формировании ключевых идей диссертации, постановке и решении теоретических, экспериментальных и прикладных задач. Благодаря организационно-техническому планированию были получены достоверные результаты, обобщенные в научных публикациях и докладах. В совместных работах автору принадлежат основные научные идеи.

Достоверность результатов исследования подтверждается методологическим анализом теоретических представлений о химических процессах, лежащих в основе ацетилирования древесных материалов, а так же согласованностью теоретических и экспериментальных результатов исследований; использованием аттестованных методов анализа и поверенного оборудования.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 18 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК Минобрнауки России, 3 статьи в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus, 1 патент на изобретение (патент Российской Федерации № 2835017), 9 работ в прочих изданиях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, включает 67 рисунков и 13 таблиц. Список литературы включает 150 наименований цитируемых работ, из них 97 источников на иностранных языках.

Благодарности. Выражается благодарность за консультационную помощь д.т.н., профессору, заведующему кафедрой «Архитектура и дизайн изделий из древесины» ФГБОУ ВО «КНИТУ» Сафину Руслану Рушановичу.

Глава I. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Анализ современных представлений о древесных композиционных материалах

В настоящее время промышленность предъявляет особые требования к эффективности, экологической безопасности, возобновляемости и экономической целесообразности применяемого сырья. Древесина в этом смысле занимает особое положение: это возобновляемый ресурс с обширной областью применения, отличающийся высокой технологичностью [4].

На сегодняшний день материалы на основе древесины являются неотъемлемой частью строительной отрасли [51]. Они существенно различаются по структуре, свойствам и областям применения. Изделия из натуральной, модифицированной и ламинированной древесины служат основой многих строительных конструкций. Например, фанера применяется в балочных стенах и стержневых элементах куполов. Листовые древесные материалы (ДСтП, ДВП) находят применение в ограждающих конструкциях для облицовки стен, перекрытий и полов, в панелях опалубки, а также в каркасных перегородках. Кроме того, древесные материалы [27] широко используются во внутренней отделке жилых помещений, обеспечивая хорошую звукоизоляцию, ускоряя производственный цикл, снижая трудозатраты и расход материалов.

Разнообразие структур древесных композитов потребовало создания единой классификации материалов на основе древесины. Такая классификация позволяет целенаправленно формировать заданные свойства при разработке новых древесных композитов [46], а также прогнозировать эксплуатационные характеристики уже существующих материалов [130-132].

Материалы на основе древесины делят по областям применения:

1) конструкционные (древесно-слоистые пластики, фанера, ламинированная древесина, древесностружечные плиты и пр.);

2) теплоизоляционные (древесностружечный бетон, фибролит и пр.).

По типу связующего выделяют материалы:

1) на полимерном связующем (ДСтП, ДВП, ДПК и пр.) [1];

2) на минеральном связующем (ЦСП, арболит и пр.) [145].

В настоящее время наибольшим спросом пользуются древесные композиционные материалы, изготовленные с применением полимерного связующего. Преимуществами древесных наполнителей являются низкая стоимость, возобновляемость и доступность, что в ряде случаев имеет решающее значение [67]. Вместе с тем древесине присущи и существенные недостатки, ограничивающие ее полноценное использование в композитах: высокое водо- и влагопоглощение, усушка-разбухание, склонность к гниению, подверженность к поражению грибами, насекомыми (рис. 1.1).



Рисунок 1.1 – Проблемы древесных материалов

В то же время исследования в области создания новых древесных композиционных материалов продолжаются. Так, в работе [94] изучались физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена высокой

плотности, наполненных отходами фанерного производства: березовым шпоном-рваниной и шлифовальной пылью. Было показано, что введение таких наполнителей повышает прочность при растяжении и изгибе, а также твердость композита. При этом полученный ДПК отличался пониженной ударной вязкостью и меньшей деформативностью по сравнению с контрольными образцами.

В работе [64] рассматривают проблемы переработки термопластов, армированных древесным наполнителем. Основными причинами низкой прочности при растяжении таких композитов являются высокое влагопоглощение наполнителя, его плохая смачиваемость и слабая адгезия к полимерной матрице. В качестве путей решения предлагаются физические методы модификации (паровой взрыв, холодная плазма, коронный разряд) и химические (ацетилирование целлюлозы, введение связующих агентов). Отдельно подчеркивается значимость таких подходов для повторного использования древесных отходов и термопластов с целью снижения экологической нагрузки и решения задач вторичной переработки.

В работе [144] X. Yang, C.E. Frazier изучали свободную энергию поверхности органических наполнителей растительного происхождения, полученных прежде всего из древесно-растительных отходов. Объектами изучения служили мука из скорлупы грецкого ореха, кора красной ольхи и остатки производства фурфурола из кукурузных початков. Характеристики поверхности определяли по методу колонкового смачивания, используя уравнение Уошберна. Применение ряда Н-алканов, относящихся к растекающимся жидкостям, дало возможность достаточно точно оценить радиус пор, что, в свою очередь, позволило рассчитать контактные углы для нерастекающихся жидкостей. Из всех наполнителей только данные по коре ольхи осложнялись набуханием, влияние которого удалось исключить введением строгих критериев качества результатов. Самая высокая полная свободная энергия поверхности зафиксирована у отходов кукурузных початков, хотя в целом все три наполнителя отличались низкими значениями

энергии, что может быть связано с эффектом диспергирования.

Авторами A.D. Laksono и др.[97] были получены композиты на основе ненасыщенных полиэфирных матриц, наполненных опилками. Из 120 видов индонезийской древесины в деревообрабатывающей промышленности наиболее широко используются сенгон, керуинг и желтый меранти; опилки именно этих пород и были выбраны в качестве наполнителя. Опилки предварительно обрабатывали 5 %-м раствором гидроксида натрия NaOH, подтверждая модификацию методом ИК-Фурье спектроскопии. Механические свойства композитов оценивали по результатам испытаний на растяжение и изгиб. Поверхности разрушения после испытаний на растяжение дополнительно исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты показали, что введение опилок любой из трех пород обеспечивает заметное улучшение механических свойств по сравнению с исходной древесиной.

В работе [56] ставилась задача продемонстрировать перспективы применения твердых бытовых отходов для производства древесно-пластиковых композитов. Авторы отмечают, что использование вторичных материалов при разработке композитов выглядит весьма перспективно, учитывая большие объемы ежедневно образующихся древесных и полимерных отходов. Древесные и бумажные отходы вполне способны удовлетворить требованиям, предъявляемым к замене неорганических наполнителей в термопластичных композитах. К преимуществам таких биокомпозитов относятся меньшая масса, улучшенные акустические и ударные характеристики, при этом их стоимость ниже, чем у аналогичных изделий из чистого пластика. Кроме того, такие материалы поддаются повторной переработке.

В исследовании [103] рассмотрена возможность производства панелей из промышленных отходов термопластов (полипропилена, полиэтилена, акрилонитрил-бутадиен-стирола) и агропромышленных отходов персиковой пальмы с целью сокращения постоянно растущих отходов. У полученных

панелей определяли плотность, набухание по толщине, водопоглощение и влагопоглощение. Лучшие результаты обеспечили панели исключительно и пластиковых отходов, а также 2 состава с содержанием пластика и отходов персиковой пальмы 70 и 30 %; 60 и 40 % соответственно. Остальные композиты отличались заметно более высокими набуханием по толщине, водопоглощением и влагопоглощением, что объясняется повышенной долей наполнителя растительного происхождения. Этот недостаток, как отмечают авторы, можно компенсировать увеличением доли пластиковых отходов, уменьшением количества растительных волокон и введением агентов, улучшающих сцепление между полимерной матрицей и наполнителем.

Существенное влияние на конечные свойства композитов оказывает влажность наполнителя. M. Hietala, J. Niinimaki и др. [87] использовали древесную щепу как наполнитель при получении ДПК методом экструзии. Образцы с содержанием древесины 50 мас.% получали двумя разными способами смешения. Чтобы проследить влияние исходной влажности на размер частиц и оценить возможность проведения сушки с другими технологическими стадиями применяли как высушенную, так и недосушенную щепу. Размеры частиц контролировали оптическим методом, микроструктуру изучали с помощью микроскопии, дополнительно испытывали механические свойства композитов. Установлено, что при экструзии размер частиц значительно уменьшается независимо от способа обработки, однако недосушенная щепа после экструзии сохраняла более высокое соотношение сторон частиц, чем высушенная. Тем не менее по механическим характеристикам композиты с недосушенным наполнителем не имели преимущества перед образцами на основе сухой щепы.

Отдельный интерес представляют свойства композитов, получаемых при введении в состав новых компонентов.

Авторы [79] получили новые полимерные композиты, армированные древесным волокном и содержащие песок. Материалы получали при комнатной температуре смешением порошковых компонентов: золы-уноса,

песка, произвольно распределенного древесного наполнителя и щелочных активаторов, в качестве которых использовали силикат и гидроксид натрия. Композит набирал твердость при 90 °С в течение 24 часов. Во всех составах содержание песка фиксировали на уровне 5 мас.%, а количество древесного волокна ступенчато увеличивали от 5 до 35 мас.% при 1 мас.% золы-уноса. Установлено, что увеличение содержания древесного волокна приводит к снижению механических свойств композитов. Сделан вывод, что пределом для получения перспективного экологически чистого строительного материала можно считать введение древесного волокна в количестве до 15 мас.%.

В исследовании [146] продемонстрировано, что армирование термореактивных материалов натуральными волокнами койры, банана, листьев ананаса, кенафа и пр. обеспечивает повышенные механические характеристики композитов. Благодаря этому такие композиты являются перспективными в качестве элементов при изготовлении мебели, упаковки пищевых продуктов и деталей автомобильного интерьера.

T. Qiang, D. Yu и соавторы [119] изготовили древесно-пластиковые композиты, содержащие полилактид, древесную муку сосны и стирол-бутадиен-стирольный каучук, используя экструзионное смешение и последующее литье под давлением. По сравнению с контрольными составами ударная вязкость и удлинение при разрыве модифицированных ДПК возросли, тогда как предел прочности при растяжении снизился. При наполнении от 15 до 35 мас.% наблюдался перколяционный переход, проявившийся в изменении характера разрушения от хрупкого к пластическому. Кроме того, установлено, что введение стирол-бутадиен-стирольного каучука не оказывает существенного влияния на термическую стабильность полученных композитов.

Авторы [141] разработали и исследовали три состава эпоксидных композитов, где в качестве наполнителя служили джутовые волокна, в которые дополнительно вводили порошок стебля гигантского молочая в

количестве 5 и 10 мас.%. Наилучший комплекс термических и механических свойств продемонстрировал состав с 10 мас.% порошкового наполнителя. Это объясняется повышенным содержанием наполнителя, в составе которого присутствуют лигнин, целлюлоза и др.

Значительное число публикаций посвящено изучению влияния добавок, используемых для модификации полимерной матрицы. В работе [115] исследовали, как пластификация биопластификатором трибутирином сказывается на ударной вязкости и водопоглощении композитов на основе полимолочной кислоты и древесных опилок. Полученные результаты свидетельствуют, что пластификация ведет к росту ударной вязкости: это выражается в увеличении растягивающей деформации при разрыве, а так же ударной прочности. Кроме того, пластифицированные композиты поглощают меньше воды, что объясняется присутствием неполярного пластификатора.

F.P. La Mantia, M. Morreale [100] изготовили композиты на основе полипропилена и древесной муки с добавлением малеинированного полипропилена, с целью исследования его влияния на свойства композита. Смешение компонентов выполняли на промышленном двухшнековом экструдере с сонаправленным вращением шнеков, варьируя состав: без добавки и с введением полипропиленового воска, привитого малеиновым ангидридом. Экструдированный материал затем прессовали, изготавливая образцы для испытаний на растяжение и ударную вязкость. Помимо механических характеристик определяли водопоглощение, реологические свойства композитов, а поверхности разрушения изучали с применением сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что введение добавки снижает водопоглощение и улучшает механические свойства композитов, прежде всего модуль упругости и предел прочности при растяжении. Ударная вязкость возрастала у образцов без надреза, тогда как для надрезанных образцов заметных различий не выявлено. Анализ с помощью сканирующей электронной микроскопии зафиксировал изменение морфологии при использовании добавки, в том числе положительно влияющая на адгезионные

свойства материала.

В исследовании [55] в ненасыщенную полиэфирную матрицу, полученную из переработанных полиэтиленовых бутылок, вводили опилки из древеснонаполненной резины. Матрицу синтезировали из отходов полиэтиленовых бутылок, которые перерабатывали гликолизом, деполимеризуя до мономеров и димеров. Полученную смолу смешивали с как необработанным наполнителем, так и с наполнителем после щелочной активации 10 %-м раствором NaOH. Далее оценивали влияние содержания наполнителя и состояния его поверхности на механические и адгезионные характеристики композита. Установлено, что модуль упругости при растяжении возрастает с увеличением доли наполнителя, а щелочная обработка усиливает адгезию между опилками из древеснонаполненной резины и полиэфирной матрицей.

X. Yue, F. Chen, X. Zhou [147] использовали низкомолекулярный лигнин, фракционированный из натронного лигнина метанольной экстракцией, с целью прививки метилметакрилатом (ММА) и последующей модификации межфазной границы в композитах ПВХ/древесная мука. Продукт прививки разделяли последовательной экстракцией хлороформом и водным раствором NaOH, что позволило разделить его на три фракции по растворимости компонентов. Содержание лигнина в этих фракциях указывает на то, что свыше 80 % исходного лигнина вступило в реакцию сополимеризации. Результаты измерения краевого угла свидетельствуют, что обработка продуктом прививки переводит гидрофильную поверхность древесины в гидрофобную. Введение продукта прививки улучшило механические свойства композитов. Так, при содержании древесной муки 30 мас.% и введении продукта прививки 2 мас.% с соотношением метилметакрилата и низкомолекулярного лигнина 1:1 прочность при растяжении выросла на 18,7 %, ударная вязкость на 25,9 %. Оптимальным оказалось соотношение метилметакрилата и низкомолекулярного лигнина 2:1, при котором прирост прочности при растяжении составил 20,9 %, а ударной

вязкости 35,3 %. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) зафиксировали более равномерное распределение обработанной муки в матрице, что указывает на усиление межфазного сцепления между полимером и древесным наполнителем.

Существенное влияние на конечные свойства композиционных материалов оказывают ориентация используемой фракция наполнителя. M. Fortea-Verdejo и др. [80] проанализировали показатели прочности при растяжении полимерных композитов с растительными волокнами. Показано, что композиты с хаотично распределенными короткими растительными волокнами по свойствам близки к материалам на основе случайно ориентированного стекловолокна, но имеют при этом меньшую массу. Однонаправленные армированные полимеры превосходят по эксплуатационным характеристикам хаотично армированный стеклопластик и могут применяться в изделиях с повышенными требованиями к механической прочности, особенно когда использование дорогостоящих синтетических волокон является экономически нецелесообразным. Растительные волокна допустимо рассматривать и как наполнители, уменьшающие потребление более дорогих полимеров, что ведет к повышению экологичности конечных изделий. Эти преимущества способны стимулировать промышленный переход на материалы на основе растительных волокон.

A.D. Omah и др. [112] в своей работе исследовали возможность применения карбонизированной коры маниоки в качестве армирующего наполнителя полимерных композитов с целью изучения механических свойств. Кору нагревали до 550 °C до обугливания и затем измельчали до порошкообразного состояния, затем просеивали с выделением фракций 150, 300 и 600 мкм. На основе термореактивной смолы из полученных фракций формовали композиционные материалы. Структуру и состав наполнителя изучали методами энергодисперсионного и рентгенофазовного анализов. Основное внимание уделяли влиянию размера частиц и массовой доли наполнителя на свойства материала. Установлено, что карбонизированная

кора маниоки пригодна в качестве армирующего наполнителя совместно с полиэфирной матрицей без негативного влияния на механические свойства композитов.

Физико-механические свойства композита во многом определяются содержанием наполнителя. В работе [110] исследовали свойства потолочной плитки на основе древесных опилок и полистирольного связующего. Массовую долю опилок варьировали от 5 до 30 % с шагом 5 %, для каждого состава изготавливали по три образца. Оценивали истираемость, прочность при изгибе, прочность при растяжении и водостойкость композитов. Полученные результаты показали, что практически по всем свойствам наилучшие значения, за исключением истираемости, обеспечил состав с 5 % наполнителя. Минимальная потеря массы при истирании составила 0,457 г. Помимо этого было выявлено, что скорость отверждения композита снижается по мере роста содержания наполнителя.

M. Khalifa и соавторы [95] анализируют применение древесной муки в качестве наполнителя для композитов. Наиболее часто в полимерных композитах применяют древесную муку сосны, дуба и клена с целью регулирования механических и термических характеристик. Введение древесной муки повышает жесткость полимера, а также способствует улучшению прочности при растяжении и изгибе. Вместе с тем из-за низкой смачиваемости древесная мука плохо совместима с полимерной матрицей, что отрицательно сказывается на некоторых свойствах композитов. Решением служит модификация поверхности или применение связующих агентов, закрепляемых на древесных частицах и улучшающих адгезию с полимерным связующим. Дополнительным преимуществом древесной муки являются низкая стоимость переработки и экологичность. Сделан вывод, что древесную муку можно использовать в биосовместимых и биоразлагаемых полимерных матрицах для повышения механических свойств без ухудшения способности материала к биодеструкции.

В исследовании [91] были получены полимерные композиты с

натуральными волокнами с целью улучшения механических характеристик и возможности адаптации материала под конкретные задачи в различных областях применения. Объектами исследования стали водопоглощение, теплопроводность и микроструктура полистирольного композита, армированного органическим наполнителем с размером частиц до 20 мкм, полученного методом литья. Водопоглощение оценивали методом полного погружения в воду, теплопроводность измеряли с помощью прибора с защищенной горячей пластиной, а микроструктуру исследовали оптическим микроскопом при 40-кратном и 100-кратном увеличении. Установлено, что количество поглощенной воды со временем увеличивается, причем композиты с большей долей наполнителя поглощают воду интенсивнее, чем составы с меньшим его содержанием. По данным микроструктурного анализа, при содержании наполнителя 40 мас.% наблюдается оптимальное смешение органического наполнителя и полимера.

По мнению авторов [104], свойства композитов во многом определяются и происхождением наполнителя. Исследование показало, что материалы на основе полипропилена и натуральных волокон обладают выгодным сочетанием свойств и вполне конкурентоспособны по отношению к полипропилену с неорганическими наполнителями, прежде всего в автомобильной отрасли. Меньшая плотность природных волокон способствует снижению массы изделий и, соответственно, конечной стоимости. Одновременно низкая плотность и высокий удельный модуль позволяют облегчать кузов автомобилей, сокращая расход топлива. Следует отметить, что потенциал натуральных волокон не ограничивается автомобилестроением: они могут найти широкое применение в электротехническом секторе, производстве бытовой техники, мебели, в качестве упаковочных материалов и других отраслях промышленности.

D. Rathod и др. [120] подчеркивают преимущества натуральных наполнителей: они меньше нагружают окружающую среду, требуют меньше энергии на производство и экономически выгоднее синтетических аналогов.

Были проведены испытания с целью изучения водопоглощения и механических свойств композитов, содержащих древесную муку, макулатуру и очищенную целлюлозу. Выяснилось, что при увеличении содержания наполнителя водопоглощение так же возрастает; компенсировать этот эффект позволяет предварительная обработка наполнителей различными способами.

Авторы [96] обсуждают трудности и возможности, связанные с использованием армированных натуральными волокнами полимерных композитов в промышленности. Авторы анализируют наиболее распространенные растительные волокна, используемые в композитах: бамбук, хлопок, лен, кокосовую койру и др. Полученные данные свидетельствуют, что прочность при растяжении и другие механические свойства полученных композитов сопоставимы с характеристиками композитов, где в качестве наполнителя служат стеклянные и углеродные волокна. Однако главным ограничением остается температурная стабильность полимерной матрицы, которая пока препятствует расширению областей применения таких материалов.

Как отмечают T. Kato, T. Matsumoto и др. [97], целлюлозные нановолокна относятся к числу экологичных наноматериалов благодаря биоразлагаемости и устойчивости, а высокие механические характеристики делают их привлекательными для использования в конструкционных материалах. Для расширения областей применения и повышения надежности требуется дополнительное механическое усиление таких материалов. В работе изучены механические характеристики и теплопроводность композитов целлюлозных нановолокон с наноалмазом. Природный алмаз выгодно отличается от распространенных двумерных наноуглеродных наполнителей, таких как оксид графена, значительно более высоким модулем и рекордной теплопроводностью среди элементарных веществ. В данной работе введение наноалмаза усилило механические свойства и повысило теплопроводность целлюлозных нановолокон при сохранении высокого светопропускания в видимой области, тем самым доказана перспективность композита из

целлюлозного нановолокна и наноалмаза как высокопрочного теплопроводного материала.

Учитывая широкий ассортимент композиционных материалов на основе древесных наполнителей и сохраняющуюся востребованность цельной древесины как самостоятельного конструкционного материала, актуальной задачей является улучшение свойств древесного наполнителя и самой древесины за счет различных методов предварительной обработки.

1.2 Анализ исследований в области предварительной обработки древесины в производстве композитов

Снизить давление набухания древесины позволяют различные способы предварительной обработки [40], которые подразделяются на химические и физико-химические (рис. 1.2).

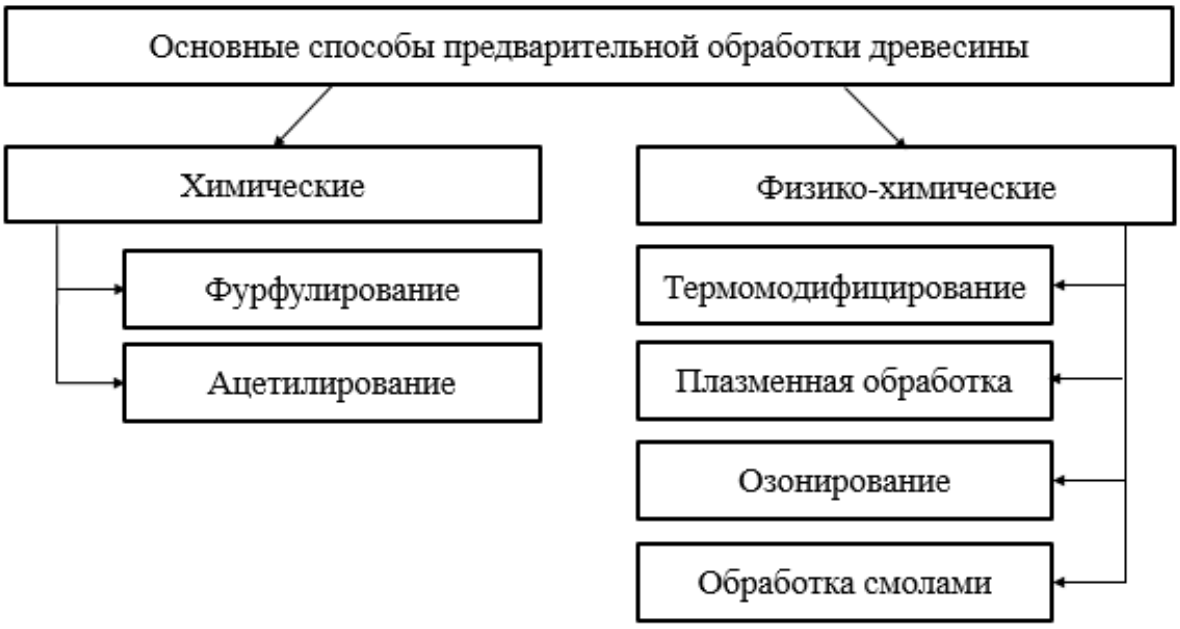


Рисунок 1.2 – Способы модификации древесины

Термомеханическая модификация дает возможность уплотнить древесину, улучшить механические характеристики и уменьшить гигроскопичность. Применительно к шпону этот способ чаще всего используют для улучшения качества склеивания древесных плит.

В исследовании [57] изучали, как термомеханическая обработка влияет на физические свойства лущеного шпона амескла и полученных из него композитов. Шпон прессовали на гидравлическом прессе при 140 и 180 °С, выдерживая 1 – 2 мин под давлением 2,7 Н/мм² с дальнейшим определением физико-механических свойств. Обработка привела к росту кажущейся плотности и коэффициента сжатия. Образцы, обработанные при 180 °С, отличались меньшей равновесной влажностью. Улучшения размерной стабильности не наблюдалось из-за релаксации напряжений сжатия. Смачиваемость и шероховатость композита значительно снижались.

Термическая обработка, как отмечают B.C. Bal, B. Bekta [62], является хорошо известным методом модификации древесины, режимы обработки которого подбираются с учетом породы. Такая обработка улучшает физические характеристики древесины, но, как правило, снижает механические. Однако влияние термообработки на молодую и зрелую древесину одной породы изучено недостаточно. Исследование было направлено на выявление различий в механических свойствах молодой и зрелой древесины эвкалипта после термической модификации при 120, 150 и 180 °С в течение 4, 6 и 8 ч. Оказалось, что у молодой древесины модуль упругости, модуль разрыва, прочность на сжатие и ударный изгиб снижаются более значительно, чем у зрелой древесины при тех же условиях. На основании полученных данных сделан вывод, что для композитов более пригодна термически обработанная зрелая древесина.

В работе [83] изучали, как термолиз древесины, проводимый в расплаве, влияет на свойства древесно-пластиковых композитов. Высушенные до постоянной массы образцы в виде полосок сахарной сосны подвергали термическому разложению в ванне с расплавленным металлом при перемешивании в интервале температур от 220 до 260 °С, при этом доступ кислорода исключался. Термообработанные и контрольные образцы испытывали на модуль упругости при изгибе, прочность при изгибе, ударную вязкость и потерю массы. Выявлено, что больше всего термообработка

сказалась на ударной вязкости, затем на прочности при изгибе, и в меньшей степени на модуле упругости при изгибе. По скоростям потери свойств определены кажущиеся параметры Аррениуса процесса термической деградации и рассчитано время, необходимое для достижения заданных относительных потерь характеристик. Показано, что однократная экструзия композита, вероятно, не вызывает существенного ухудшения свойств, однако многократные стадии переработки в расплаве могут оказаться неблагоприятными.

L. Awoyemi в своей работе [61] на основе установленной большой корреляции между снижением прочности древесины при термической обработке и ее кислотностью изучал различия в изменении прочностных свойств сердцевины и заболони. Для этого использовали образцы из одной доски сосны обыкновенной, которые после термообработки испытывали на прочность. Модуль упругости заболони снизился на 3,3 %, тогда как у сердцевины снижение составило на 15,8 %; соответствующие значения для модуля разрыва составили 15,6 и 32,9 %. Такая разница в снижении прочности заболони указывает на то, что она менее чувствительна к термическому воздействию, чем сердцевина. Это, вероятно, объясняется более высокой кислотностью сердцевины, которая способствует усилению деструкции, повышению кристалличности целлюлозы и, как следствие, более выраженному падению прочности. Таким образом, влияние термообработки на древесину, особенно на прочностные свойства, определяется соотношением сердцевины и заболони. Отсюда следует, что и при создании композиционных материалов соотношение этих зон в наполнителе имеет значение, поскольку это может сказаться на прочностных характеристиках конечного продукта.

D. Sandberg и др. [133] обобщают основные подходы к гидротермической и термогидромеханической обработке древесины, используемые сегодня: термическую обработку, сжатие в продольном или поперечном направлении и сварку древесины. Рассмотрены физические и

химические изменения, происходящие в древесине под действием гидротермической и термогидромеханической обработки, с опорой на результаты современных исследований. Гидротермический метод строится только на использовании воды и тепла, тогда как термогидромеханический процесс предполагает дополнительное механическое усилие. Обработка с помощью данных методов направлена на улучшение природных свойств древесины, придание требуемой формы и функциональности, при этом сохраняется экологичность материала и возможность его дальнейшей переработки на всех этапах жизненного цикла композита.

Авторы [142] термически модифицировали древесину эквалипта блестящего в открытой системе при атмосферном давлении и в закрытой системе под давлением, сопоставляя влияние химических изменений на механические свойства. В образцах определяли содержание гемицеллюлоз, целлюлозы, лигнина, экстрактивных веществ, уксусной и муравьиной кислот, общих фенолов, степень полимеризации целлюлозы, а также модули упругости и разрыва. Установлено, что модификация в закрытой системе, особенно при высоком давлении, вызывает более выраженные изменения химической структуры древесины по сравнению с открытой системой. В обоих случаях модуля разрыва коррелировал с химическими изменениями сильнее, чем модуль упругости, при этом наиболее значимые связи выявлены с содержанием ксилозы, степенью полимеризации целлюлозы, лигнином и общими фенолами. Эти зависимости указывают на то, что обработка в закрытой системе при высоком давлении в большей степени повышают хрупкость древесины, чем модификация в открытой системе.

Следует подчеркнуть, что прочная межфазная связь в композите может формироваться и в отсутствие специального связующего агента. В исследовании [108] межфазное взаимодействие между древесной мукой и смесью крахмала и ацетат целлюлозы изучали методами термогравитационного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа. Установлено, что

основные компоненты (крахмал, целлюлоза и ацетат целлюлозы) начинают разлагаться примерно при 330 °C, то есть при температуре, типичной для деструкции глюкозных звеньев, соединенных гликозидными связями. В ходе смешивания лигнин древесной муки образует комплекс с амилозой, в результате чего появляются новые кристаллиты с температурой плавления около 160 °C, при этом ведущая роль в данном процессе отводится водородным связям. При увеличении доли древесной муки температура стеклования и температура размягчения растут, поскольку жесткие целлюлозные фибриллы ограничивают подвижность полимерных цепей. Кроме того, данные динамического механического анализа показывают, что амилоза может выступать связующим звеном в кристаллитах. Все это позволило заключить, что межфазная адгезия между смесью крахмала и ацетат целлюлозы и древесной муки достаточно прочна даже без отдельного связующего агента.

Сочетание физических и химических методов обработки древесины также является перспективным направлением. W.P. Chang и соавторы [69] исследовали совместное влияние щелочной обработки и ультразвукового воздействия на свойства древесной муки, используемой в полипропиленовых древесно-полимерных композитах. ИК-Фурье анализ показал, что щелочь удаляет из древесины гемицеллюлозы и лигнин, а количество гидроксильных групп на целлюлозной поверхности увеличивается. Ультразвуковая обработка дополнительно интенсифицирует данный процесс. Испытания образцов, полученных методом литья под давлением, показали, что щелочная обработка улучшает и прочность, и модуль упругости композита, в случае когда матрицей служит полипропилен, привитый малеиновой кислотой. Рост прочности связан с улучшением адгезии между волокнами наполнителя и полимерной матрицей, а повышение модуля упругости объясняется удалением лигнина и гемицеллюлоз, уступающих целлюлозе по жесткости. С помощью поляризованной оптической микроскопии на поверхности модифицированной древесины обнаружены четко выраженные полимерные кристаллы, которые

также вносят вклад в улучшение механических характеристик композита. Таким образом доказано, что сочетание химической и ультразвуковой обработки эффективнее улучшает свойства композитов, чем независимое использование данных способов обработки.

В работе [137] образцы заболони сосны обыкновенной сначала обрабатывали глицерином в дозировках 20 и 40 % от массы древесины, затем подвергали вакуумно-термической обработке при 180 и 200 °С. У образцов определяли изменение массы и объема, механические свойства, изменения цвета и динамику сорбции водяного пара. Показано, что масса после вакуумно-термической обработки с ростом температуры существенно не менялась, однако данное значение увеличивалась у образцов, предварительно пропитанных глицерином. Совместное применение глицерина и вакуумно-термической обработки уменьшало максимальное набухание. Цвет древесины изменялся сильнее при более высокой температуре вакуумно-термической обработки, в то время как у глицериносодержащих образцов выраженной тенденции не наблюдалось. Одна только вакуумно-термической обработка практически не сказывалась на показателях модуля упругости и модуля разрыва, но при совмещении с глицериновой предобработкой эти показатели заметно снижались. Равновесная влажность образцов после вакуумно-термической обработки уменьшалась. Глицерин снижал равновесное влагосодержание образцов при относительной влажности ниже 60 %, но выше 75 % значительно усиливал влагопоглощение. Вакуумно-термическая обработка незначительно уменьшала сорбционный гистерезис по сравнению с необработанной древесиной, тогда как глицериновая пропитка вызывала его явное снижение. Это свидетельствует о повышении гибкости полимеров клеточной стенки под действием глицерина, что и приводит к уменьшению модуля упругости и сорбционного гистерезиса.

Длительная эксплуатация древесины и материалов на ее основе осложняется процессами старения, вызванными воздействием атмосферы, солнечного света и прочих факторов. В связи с этим исследователями

предложены различные способы защиты древесины от подобного воздействия.

P.D. Evans в своей работе [78] установил, что обработка древесных поверхностей хромовой кислотой обеспечивает неожиданно высокую фотостабилизацию древесины, что вызвало заметный интерес к химической модификации как способу защиты от фотодеструкции. Многие способы модифицикации придают древесине определенную размерную стабильность и биостойкость. Однако лишь немногие из них обеспечивают защиту от атмосферных воздействий, и еще меньшее число способно обеспечить фотостабильность лигнина. Методы, показавшие наилучшие результаты, по-видимому, действуют одним из двух путей: либо модифицируют лигнин, снижая его чувствительность к свету, либо вводят в клеточные стенки или закрепляют на них большое количество УФ-поглощающих соединений путем бензоилирования, этерификации винилбензоатом и прививки различных структур, способных поглощать ультрафиолетовое излучение. Оба подхода могут стать основой для получения древесных материалов нового поколения, которые лучше соответствуют запросам рынка: привлекательные, долговечные и простые в обслуживании изделия для наружного применения в жилых и промышленных зданиях.

M. Gindl и др. [82] оценивали возможность применения ультрафиолетового облучения как метода предварительной активации поверхности древесины двух пород: ели и тика. Поверхности после облучения в условиях окружающего воздуха оценивали по изменению краевого угла смачивания и с помощью сканирующей электронной микроскопии. Оказалось, что после определенного времени УФ-воздействия смачиваемость и свободная поверхностная энергия (особенно ее основной компонент) радиальных и тангенциальных поверхностей обеих пород заметно возрастают. Сделан вывод, что УФ-облучение действует как процесс абляции, обеспечивающий очистку и модификацию древесной поверхности, а также раскрытие пор. Это положительно сказывается на свойствах композитов,

получаемых из обработанной древесины.

В работе [68] поверхностные изменения древесины каштана исследовали с помощью спектрофотометрии отражения и ИК-Фурье спектроскопии, чтобы понять механизмы деструкции и поиска возможных способов ее предотвращения. В части защиты поверхности особое внимание было уделено новому органическому консерванту-уплотнителю Linfoil ®, вызвавшему значительный интерес в области сохранения деревянных изделий. Наблюдения за изменением цвета образцов показали, что уже в течение первых 24 часов фотоизлучение вызывает заметные изменения окраски поверхности древесины. Защитная обработка сама по себе также изменяет цвет древесины, однако испытанный состав уменьшает фотопожелтение и тем самым обеспечивает сохранность поверхности.

В работе [113] изучено влияние обработки пропионовым ангидридом на оптические, прочностные свойства и стойкость к старению отбеленной перекисью водорода еловой целлюлозы, обработанной химико-термомеханическим способом. Старение древесины моделировали в нескольких режимах: за оконным стеклом, при хранении в темноте в условиях окружающей среды и при воздействии сухого тепла. Пропионилирование выполняли на готовых бумажных листах. Установлено, что химическая модификация пропионовым ангидридом существенно подавляет светоиндуцированное пожелтение: до 80 % нежелательного изменения цвета могло быть предотвращено, несмотря на то что около 50 % свободных фенольных гидроксильных групп в модифицированном образце сохранялось. В то же время устойчивость к хранению в темноте при 23 °C и относительной влажности 50 %, а также к сухому нагреву при 105 °C не улучшилась в той же степени. Пропионилирование практически не сказалось на оптических и прочностных характеристиках сухих бумажных листов, тогда как прочность на разрыв во влажном состоянии заметно возросла.

Химические способы модификации древесного наполнителя и цельной древесины, рассматриваемой в том числе как самостоятельный строительный

материал, выделяются большинством авторов как одни из самых результативных. Подобная обработка улучшает физико-механические характеристики, а также придает материалу биостойкость: защищает его от насекомых-вредителей и грибного поражения, ведущего к гниению [149].

Авторы [89] изучали пропитку древесины парафиновым материалом с фазовым переходом, направленная на повышение теплоемкости твердой древесины и, как следствие, ее тепловой инерции при использовании в зданиях. Пропитке в автоклаве под давлением подвергали древесину четырех пород: дуба, ели, бука и тополя. Максимальное поглощение парафинового материала достигнуто у тополя со значением 480 кг/м^3; у бука и ели более данный показатель составил 200 кг/м^3. Дуб оказался труднопропитываемым: для него поглощение парафинового материала составило лишь в районе 100 кг/м^3. Измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что теплоемкость пропитанной древесины возрастает в разы по сравнению с исходной древесиной. Результаты аналитического моделирования свидетельствуют о возможности заметного снижения амплитуды колебаний температуры в зданиях в летний период при использовании обработанной таким образом древесины.

В работе [72] рассматривается перспектива применения багассы сахарного тростника как наполнителя в сочетании с синтетическими полимерами. В большинстве рассмотренных работ введение волокна в количестве до 20 % обеспечивало повышение механических характеристик, в том числе предела прочности при растяжении, модуля упругости при изгибе, прочности при изгибе и ударной вязкости. Способы обработки волокна щелочью, акриловой кислотой и силанами улучшали адгезию между полимерной матрицей и частицами багассы. При корректном учете ограничений процесса и требований к конечным параметрам возможно получение экологически чистых композиционных материалов, не уступающих по своим прочностным характеристикам существующим аналогам.

Как отмечают B. Lesar, Z. Gorisek, M. Humar [105], химическая защита является одним из возможных способов обработки, изменяющих сорбционные характеристики древесины. В данной работе исследовали влияние биоцидов, а именно буры и борной кислоты, и их концентрации на сорбцию пропитанных образцов древесины. Для проведение сравнительного анализа так же использовали хлорид натрия и глюкозу. Равновесную влажность определяли в процессах адсорбции и десорбции при относительной влажности 20, 33, 65, 88 и 98 %. Установлено, что при низкой относительной влажности пропитка практически не сказывается на влажности образцов. В верхней области высокой влажности на влагосодержание заметно влияют природа и концентрация пропиточных составов. Сделан вывод, что композиты, полученные из обработанной таким образом древесины, будут иметь аналогичные сорбционные свойства.

G. Lykidis и соавторы [106] исследовали стойкость древесины бука европейского, пропитанной нанодисперсиями оксида цинка и бората цинка, к воздействию термитов. Испытывали три концентрации наносоединений: 0,5, 1 и 2 %. Оценивали также влияние водного выщелачивания. Обе дисперсии существенно повышали смертность рабочих особей термитов даже при минимальном количестве наносоединений. По защите от повреждения древесины нанодисперсия оксида цинка оказалась эффективнее: выраженный результат достигался уже при 0,5 %. Нанодисперсия бората цинка обеспечивала аналогичный эффект при концентрации не ниже 1 %, а повышение содержания до 2 % приводило к дальнейшему росту защитного действия. Выщелачивание водой не приводило к значительному усилению питания термитов для обоих наносоединений. Сделан вывод, что композиты на основе пропитанной древесины бука обладают более высокой стойкостью к воздействию насекомых, чем композиты из необработанной древесины.

A.M. Tillman [139] предложил методику алкоксилирования твердой древесины газообразной окисью этилена в присутствии триметиламина. Процесс включал первичную реакцию древесины с катализатором и окисью

этилена, удаление избытка триметиламина, а затем несколько небольших добавок окиси этилена с поочередным вакуумированием и пропариванием. Установлено, что этоксилированная таким способом древесина менее подвержена поражению грибами, чем немодифицированная. Щепу, предназначенную для производства древесностружечных плит, алкоксилировали по аналогичной методике с применением окиси этилена и окиси пропилена. Полученные плиты оценивали по набуханию в воде. Для сравнения изготавливали также плиты из стружки, обработанной жидкими пропиленом или бутиленоксидом. Плиты из щепы, модифицированной газообразными алкиленоксидами, превосходили контрольные только при повышенной влажности исходной щепы. При этом щепа, алкоксилированная жидкими алкиленоксидами, обеспечивала получение значительно более качественных плит, чем щепа, обработанная газообразными реагентами.

По мнению авторов [150], модификация поверхности древесной муки позволяет повысить ее совместимость с гидрофобными пластиками и уменьшить влагопоглощение композита. Древесную муку этерифицировали октаноилхлоридом и пальмитоилхлоридом с дальнейшим анализом методом ИК-Фурье спектроскопии. Оказалось, что в высокополярном диметилформамиде этерификация проходит глубже, чем в менее полярных хлороформе или метил-трет-бутиловом эфире. Модифицированную муку и поверхности разрушения композитов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Композиты с 60 мас.% муки и полиэтиленом высокой плотности, этерифицированной каприловой кислотой, после 1 и 9 суток погружения впитывали заметно меньше воды, чем образцы с необработанной мукой. Вместе с тем этерификация несколько снижала прочность и модуль при изгибе образцов. Добавление малеинированного полипропилена, напротив, улучшала механические свойства композитов из древесной муки и полипропилена высокой прочности, и обеспечивала водопоглощение, сравнимое с уровнем, достигнутым при этерификации каприловой кислотой.

T.D. Cahyono, M.D. Lestari посвятили исследование [70] оценке изменения механических свойств древесины самама пропитки борной кислотой, касторовым маслом и последующей термической обработки с целью ее использования в качестве наполнителя композиционных материалов. Поскольку исходная древесина самама имеет невысокую прочность, образцы сначала пропитывали борной кислотой, а затем касторовым маслом, что обеспечивало частичную фиксацию бора. После пропитки выполняли термообработку при 80 и 160 °C в течение четырех часов. Установлено, что модуль упругости, модуль разрыва и твердость древесины после обработки в целом возрастают. Максимальный прирост по сравнению с контрольными образцами составил 19,9 и 26,7 % соответственно. Обработка касторовым маслом дополнительно повышала плотность и гидрофобность древесины, что отражается и на свойствах композитов, полученных на основе модифицированной древесины.

В работе [136] методом воздействия среды оценивали активность пяти видов агавы (*A. ferox, A. montana, A. marginata, A. americana A. scabra*) против гриба бурой гнили, поражающего древесину хозяйственно важных растений. Степень ингибирования роста нитевидных структур грибов фиксировали на седьмые сутки культивирования. Наибольшее подавление роста нитевидных структур грибов в 69,31 % обеспечила агава вида *A. montana*. Полученные данные свидетельствуют, что исследованные виды агавы обладают потенциалом в качестве противогрибковых средств с широким спектром действия. В дальнейшем их можно рассматривать в качестве биологических средств защиты растений от грибных поражений.

H. Kubel, A. Pizzi [98] выявили, что оксид цинка, а также оксиды свинца и олова способны взаимодействовать с гваяколом простым модельным соединением лигнина с последующим образованием комплексов. Сравнение с триоксидом хрома показало, что среди рассмотренных соединений только оксид цинка дает достойный гидроизолирующий результат. Однако из-за димерного строения комплекса цинк уступает оксиду хрома, формирующему

полимерные комплексы. Тем не менее обработка древесины ионами металлов улучшает ее свойства. На основании этого можно заключить, что функцию гидроизоляторов способны выполнять соединения металлов, которые дополнительно сшивают лигниновую сетку, образуя нерастворимые комплексы.

В серии исследований авторов [59] рассматривалась возможность применения хитозана для защиты древесины от дереворазрушающих грибов. Скрининговые микологические испытания были направлены на проверку хитозана как потенциального биозащитного агента. Опыты на питательных средах показали, что уже при концентрации 1 % от массы образца хитозан полностью подавляет рост базидиальных, плесневелых грибов и грибов, вызывающих белую гниль. Кроме того, установлено, что хитозан с высокой молекулярной массой действует против плесневых и деревоокрашивающих грибов эффективнее, чем хитозан с низкой молекулярной массой.

B. Dogan и др. [74] исследовали возможность улучшения свойств термообработанной древесины путем предварительной пропитки. Образцы древесины черной сосны модифицировали в две стадии: сначала пропитывали 1, 3 и 5 %-ыми растворами диаммонийфосфата или карбоната натрия, затем подвергали термической обработке. Пропитку выполняли методом погружения с использованием растворов, имевших различные значения pH, после чего следовала термообработка при 150, 170, 190 и 210 °C в течение 3 часов. У полученных материалов определяли плотность в высушенном состоянии, прочность на сжатие вдоль волокон и прочность при изгибе. Показано, что с ростом температуры механическая прочность снижается, причем потери прочности на сжатие оказались меньше, чем потеря прочности при изгибе. В целом комбинированная обработка повышала механические характеристики, особенно при сравнительно низких и умеренных температурах термообработки. Карбонат натрия при этом оказался более эффективен, нивелируя негативное влияние термообработки на прочность.

Авторы [54] проверяли предположение, что обработка пропионовым и

янтарным ангидридом повышает термостойкость плантационной древесины акации мангиумной. Термическую стабильность оценивали методом термогравиметрического анализа, а факт модификации подтверждали методом ИК-Фурье спектроскопии. Выяснилось, что химическая модификация ангидридами действительно улучшает термическую устойчивость акации, что может быть связано с уменьшением гидрофильности древесины в результате этерификации. Сравнение двух способов модификаций показало, что сукцинилированная древесина термически стабильнее пропионилированной: она характеризуется более высокими температурами начала разложения, температурами, соответствующими потере 30, 50 и 70 % массы, а также большей энергией активации.

Результаты модификации твердой древесины лимонной кислотой и низкомолекулярными полиолами, представленные в работе K. Kurkowiak и соавторов [99], оказались обнадеживающими: зафиксировано повышение размерной стабильности и биологической стойкости к наиболее часто используемым в испытаниях грибам. Свойства модифицированного материала в значительной степени определялись концентрацией реагентов, их молярным соотношением, типом каталитической системы и технологических параметров. Лабораторные испытания древесины, обработанной системой лапрол-полиол, показывают, что реагенты на биологической основе вполне перспективны как модификаторы древесины и могут составить конкуренцию существующим промышленным технологиям.

Повышение огнестойкости древесных материалов на сегодняшний день входит в число первоочередных и актуальных задач. В исследовании I. Tsuyumoto [138] использовали виниловые соединения фосфора, а именно поливинилфосфоновую кислоту и полидиметилвинилфосфонат. Совместное введение полибората натрия обеспечивало древесине высокую огнестойкость, сравнимую с обычной огнезащитной обработкой, в отличие от раздельного использования реагентов. Данные дифференциального термического анализа и термогравиметрии указывают на синергизм между полибораторм натрия и

поливинилфосфоновой кислотой. Водостойкость обработанной древесины повышается благодаря сополимеризации диметилвинилфосфоната с метилметакрилатом внутри древесины после пропитки, при этом огнезащитные свойства в основном сохраняются и после выщелачивания. Образующаяся после сжигания древесины масса, обработанной диметилвинилфосфонатом с метилметакрилатом поверх пропитки полибораторм натрия, демонстрировала высокую прочность на сжатие. Изображения, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, указывают на то, что их прочность связана с образовавшимся угольным каркасом.

M. Gao и др. [84] исследовали термодеструкцию древесины на воздухе и в атмосфере азота после обработки азотсодержащими соединениями и фосфорной кислотой. Экспериментальные исследования проводили методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии. На основе полученных данных по методу Бройдо определены кинетические параметры отдельных стадий термического разложения. Установлено, что выход угля после обработки возрастает с 5,4 до 31,5 %, а предельный кислородный индекс увеличивается с 18,5 до 40, что подтверждает повышение огнестойкости химически обработанной древесины. Предложен механизм огнезащитного действия, реализующийся при термической деструкции модифицированных образцов.

Как отмечают авторы [88], подверженность древесины воздействию огня ограничивает ее применение в качестве строительного материала. В работе оценивали влияние двухстадийной химической модификации сосны лучистой с применением диметилметилфосфоната, оксида пропилена или малеинового ангидрида. Одностадийную обработку проводили только оксидом пропилена или малеиновым ангидридом, тогда как двухстадийная обработка включала сначала пропитку древесины диметилметилфосфонатом под давлением, а затем химическую модификацию оксидом пропилена или малеиновым ангидридом. Термические свойства изучали методами

термогравиметрического анализа и дифференциальной термогравиметрии. Химическая модификация обеспечила более высокую термостойкость древесины по сравнению с контрольными образцами. Наилучшую огнестойкость обеспечило применение оксида пропилена: максимальная потеря массы зафиксирована при 367 °C, остаточная масса составила 18,2 %. Двухстадийная модификация улучшала тепловые характеристики, дополнительно повышали температуру максимума потери массы с увеличением остаточной массы материала.

Фурфурилирование также можно отнести к перспективным способам обработки древесины. Авторы [102] представили результаты изучения стойкости фурфурилированной древесины к гниению. Были выполнены лабораторные и полевые испытания с участием грибов, термитов и морских древоточцев, а также определены физико-механические показатели. Выявлено, что свойства фурфурилированной древесины определяются содержанием привитого или полимеризованного полифурфурилового спирта. При высокой степени модификации достигается комплексное улучшение характеристик образцов: происходит значительное увеличение твердости, повышение стойкости к микробному разложению и насекомым, рост модуля разрыва и модуля упругости, а также обеспечивается высокая размерная стабильность. При умеренной степени обработки улучшения также наблюдаются, в первую очередь по биостойкости и формостабильности древесины. Таким образом, композиты на основе фурфурилированной древесины могут применяться в агрессивных средах, где наряду с высокой прочностью требуется устойчивость к биологическому разрушению.

К числу перспективных способов предварительной подготовки древесины так же относится ацетилирование.

Авторы [66] исследовали механические свойства композитов на основе полипропилена с наполнителями из древесины сосны, дуба и рапсовой соломы. Для повышения совместимости гидрофильного сырья с гидрофобной матрицей поверхность наполнителя ацетилировали уксусным ангидридом.

Далее получали серию образцов с полипропиленом и 30 %-ным содержанием ацетилированных наполнителей путем формования под давлением. Установлено, что химическая модификация рапсовой соломы не повысила прочность композитов при разрыве, тогда как ацетилирование древесных наполнителей способствовало ее увеличению. Полученные данные по механическим свойствам, эстетическим характеристикам и возможным областям применения указывают на перспективность производства полипропилен-лигноцеллюлозных композитов. При этом удлинение при разрыве и твердость у композитов с древесиной и рапсовой соломой оказались сопоставимыми. Выявлено, что данные прочностные показатели существенно не зависят от типа наполнителя и химической модификации.

Как отмечает автор [122], на эксплуатационные характеристики древесины негативное влияние оказывают микроорганизмы, насекомые, тепловое воздействие, повышенная влажность, ультрафиолетовое излучение и др. Ацетилирование снижает равновесное влагосодержание и повышает размерную стабильность. Суть механизма ацетилирования состоит в увеличении объема клеточной стенки почти до границы ее упругости и замене гидроксильных групп полимеров клеточной стенки на менее гидрофильные, что так же положительно влияет на биологическую стойкость древесины. Устойчивость к биологическому воздействию, вероятно, связана со снижением влажности клеточной стенки ниже уровня, необходимого для активности микроорганизмов. Если модифицирующий агент содержит, например, галоген, то обработанная древесина не только приобретает перечисленные улучшенные свойства, но и демонстрирует повышенную стойкость к термическому разложению.

Ацетилирование как способ предварительной обработки древесины и древесного наполнителя подробно освещено во множестве отечественных и зарубежных публикаций [33, 58, 60, 75, 76, 92, 116, 117, 118, 121, 129, 135], в связи с этим данный метод обработки заслуживает более детального рассмотрения.

1.3 Анализ исследований в области ацетилирования древесины

Ацетилирование относится к числу наиболее перспективных способов улучшения физико-механических характеристик древесины. Суть метода состоит во введении ацетильных групп в состав химических компонентов материала. В качестве ацетилирующих реагентов чаще всего применяют уксусный ангидрид, ацетилхлорид, кетен и другие соединения. При определенных условиях есть возможность применения ледяной уксусной кислоты. Ускорить процесс обработки можно за счет повышения температуры реакции, в том числе под вакуумом, объемного СВЧ-нагрева и применения катализаторов, среди которых ацетат калия, карбонаты калия и натрия, хлорид цинка и др. Ацетилирование позволяет снизить влагопоглощение и разбухание древесины, повышает формостабильность и устойчивость к гниению [29-39, 50].

Наличие гидроксильных групп в макромолекулах целлюлозы придает ей свойства, типичные для спиртов. Это, в частности, проявляется в способности целлюлозы образовывать сложные эфиры при взаимодействии с ледяной уксусной кислотой [43]. Ниже уравнение реакции приведено в расчете на одно структурное звено макромолекулы (рис. 1.3).

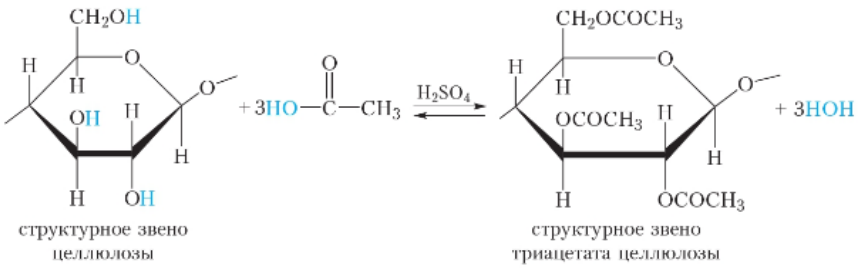


Рисунок 1.3 – Уравнение реакции структурного звена макромолекулы целлюлозы с ледяной уксусной кислотой

Сложные эфиры целлюлозы и ледяной уксусной кислоты называют ацетатами целлюлозы. Если замещаются все гидроксильные группы, продуктом реакции является триацетат целлюлозы. Как видно из рисунка 1.3,

в макромолекулах триацетата гидроксильные группы отсутствуют, а значит между цепями не образуются водородные связи. Поэтому макромолекулы триацетата связаны между собой слабее, чем макромолекулы исходной целлюлозы. Этим объясняется способность ацетатов целлюлозы, в отличие от самой целлюлозы, растворяться в ряде органических растворителей, что находит практическое применение при получении искусственных волокон [52].

Авторы [109] изучали, как ацетилирование сказывается на стойкости гибридного тополя к атмосферным воздействиям. Обработку ацетилированием проводили методом погружения: образцы частично помещали в уксусный ангидрид, а давление в закрытом стеклянном сосуде циклически изменяли от 0,05 МПа (отрицательное) до атмосферного; всего выполняли три цикла по 5 минут. Реакцию проводили при 120 °С в течение 6 часов, после чего образцы 12 часов выдерживали при 70 °С для удаления остатков реагента. Затем следовало искусственное выветривание ацетилированных и необработанных образцов в климатической камере продолжительностью 100, 200 и 400 часов. Состояние материала оценивали по изменению цвета (рис. 1.4) и механическим испытаниям. Установлено, что ацетилирование повышает механические характеристики древесины: модифицированные образцы обладают более высокой твердостью, прочностью и удлинением при разрыве.

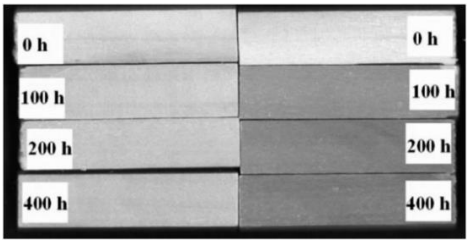


Рисунок 1.4 – Внешний вид ацетилированных (слева) и необработанных образцов (справа) при различном ускоренном времени выветривания

В исследовании [123] ацетилирование проводили ограниченным количеством жидкого уксусного ангидрида без катализатора и сорастворителя

при температурах от 120 до 160 °С. Установлено, что обработка натуральных древесных волокон существенно улучшает размерную стабильность и устойчивость к биологическому разрушению.

R.M. Rowell, R.E. Ibach и др. [125] приходят к выводу, что уменьшение гигроскопичности и улучшение формостабильности ацетилированной древесины связаны с этерификацией доступных гемицеллюлоз в клеточной стенке и сокращением числа водородных связей с водой. Обработку проводили в течение 2 ч при 120 °С. Сделан вывод, что достижение абсолютной размерной стабильности древесины невозможно, так как размеры молекул воды несколько меньше размеров ацетильной группы, поэтому даже в полностью ацетилированной древесине вода способна проникать к гидроксильным участкам.

В работе M. Inoue и соавторы [90] предпринимали попытки устранить деформацию древесины при сжатии за счет размягчения матрицы клеточной стенки путем ацетилирования, повышающего ее гидрофобность. Образцы древесины обрабатывали уксусным ангидридом при 120 °С с последующим выщелачиванием в воде в течение 12 часов, прирост массы при этом достиг 22 %. Оказалось, что по мере роста содержания ацетильных групп способность прессованной древесины восстанавливаться при простом смачивании водой при комнатной температуре снижается. При этом почти полное восстановление наблюдалось лишь при кипячении в воде или замачивании в ацетоне, поскольку эти среды достаточно сильно размягчают клеточную стенку ацетилированной древесины и позволяют сжатой структуре вернуться в исходное состояние.

Авторами было изучено влияние катализаторов на интенсификацию ацетилирования древесной муки сосны обыкновенной уксусным ангидридом и винилацетатом в качестве реакционной среды. В качестве добавок применяли карбоната натрия, ацетата калия и карбонат калия. Температура обработки составила 100 °С с продолжительностью 3 ч. Установлено, что карбонат натрия практически не ускоряет процесс ацетилирования. Ацетат

калия действует заметно эффективнее, а карбонат калия наиболее пригоден для модификации древесной муки сосны винилацетатом (рис. 1.5) [71].

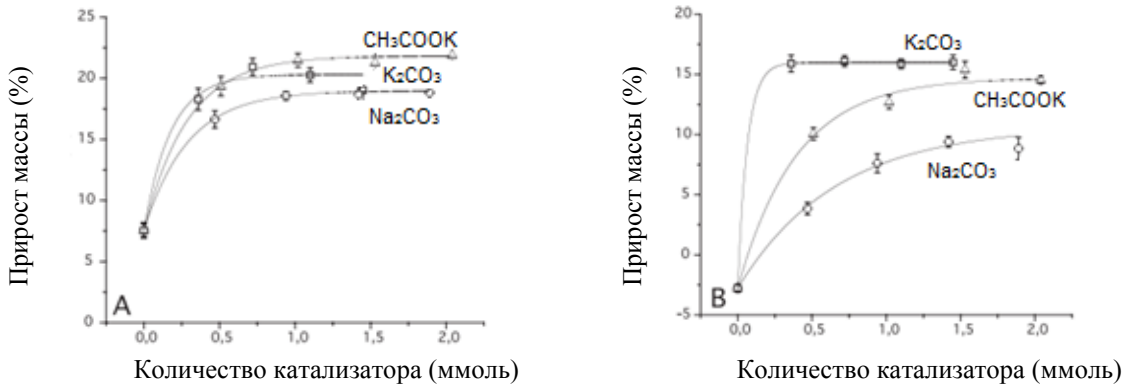


Рисунок 1.5 – Влияние типа и количества катализатора на прирост массы древесной муки, модифицированной уксусным ангидридом (А) или винилацетатом (В)

В работе [107] изучали влияние на процесс ацетилирования древесины различных катализаторов: ацетата натрия, хлорида цинка, перхлората магния и гексагидрата хлорида магния. Ацетилировние проводили уксусным ангидридом при 75 °С. Установлено, что ацетилирование позволяет получить высокую стабильность размеров обрабатываемой древесины, при этом каталитический способ обработки позволяет обеспечить наилучший результат.

Авторы P.B. Eranna, K.K. Pandey и др. исследовали влияние микроволнового нагрева на ацетилирование каучуковой древесины уксусным ангидридом, где в качестве катализирующего агента выступает йод. Образцы в течение 2 ч замачивали в уксусном ангидриде методом полного погружения, затем помещали в стеклянный реактор со 100 мл ангидрида, содержавшего йод в концентрации 0,02 – 0,035% от массы ацетилирующего раствора. Затем древесину обрабатывали в микроволновой установке Start Synth (Milestone Company, Италия) при 105 и 120 °С в течение 10, 20 и 30 минут. По результатам ацетилирования получена зависимость прироста массы образцов от концентрации йода (рис. 1.6). Модифицированная древесина продемонстрировала высокую устойчивость к набуханию, которая возрастала

с увеличением степени модифицирования [77].

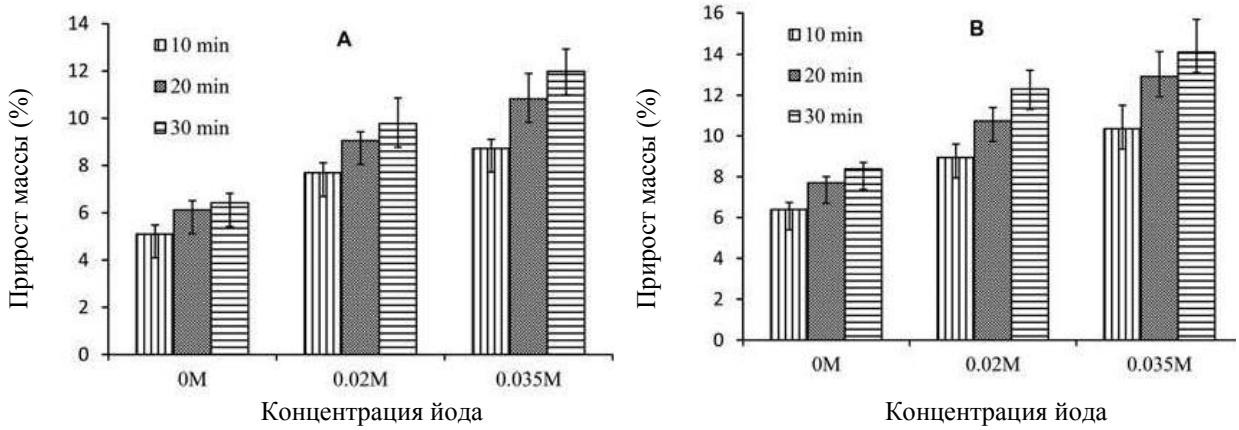


Рисунок 1.6 – Влияние микроволнового нагрева на прирост массы в присутствии уксусного ангидрида: (A) 105°C; (B) 120°C

Цель работы M. Walinder и др. [143] состояла в уточнении характеристик смачивания и сорбцию жидкостей древесиной южной желтой сосны после ацетилирования. Степень ацетилирования уксусным ангидридом, выраженная через содержание ацетильных групп по массе, составляла около 21 %. Показатель смачиваемости образцов определяли методом Вильгельми. Установлено, что модифицированная древесина заметно хуже впитывает как неполярный октан с низким поверхностным натяжением, так и полярную воду с высоким поверхностным натяжением, чем необработанные контрольные образцы древесины.

В исследовании [81] вымачивали древесный шпон в уксусном ангидриде при комнатной температуре и относительной влажности 50 %. Установлено, что после обработки относительное содержание гемицеллюлоз увеличилось на 11,10 %, тогда как доля целлюлозы снизилась на 8,55 %, а доля лигнина Класона снизилась на 2,86 %. Результаты подтвердили уменьшение влагопоглощения и рост плотности, обусловленный набуханием клеточной стенки за счет введенных ацетильных групп, что обеспечивает получение древесины с более стабильными размерами.

Авторы [86] изучали, как ацетилирование стеблей тропической вьющейся пальмы влияет на их стойкость к гниению. Образцы возрастом 10 и

13 лет пропитывали уксусным ангидридом в вакууме при 0,7 кПа в течение 1 часа, после чего выдерживали еще 12 часов в ангидриде в полностью погруженном состоянии. Ацетилирование проводили при 120 °С, варьируя продолжительность реакции от 0,25 до 24 часов, после чего образцы подвергали воздействию грибов белой и бурой гнили. Устойчивость к разрушению достигалась при приросте массы ацетилированной древесины в 13,4 и 9 % против грибов белой гнили и 13,5 и 10,3 % против грибов бурой гнили для образцов возрастом 10 и 13 лет соответственно.

В работе [85] древесина японского кедра подвергалась парофазному ацетилированию с целью установления связи между глубиной ацетилированного слоя и устойчивостью к грибному поражению. Оказалось, что ацетилированная древесина существенно лучше противостоит грибному поражению и сохраняет стабильность размеров при контакте с водой, чем необработанные образцы.

S.L. Zelinka, L. Passarini [148] исследовали коррозионную активность древесины южной сосны, ацетилированной уксусным ангидридом в сравнении традиционными методами защиты от коррозии. Установлено, что скорость коррозии оцинкованной стали в контакте с ацетилированной древесиной ниже, чем в образцах, обработанных различными антисептиками.

Авторы [111] установили, что ацетилирование снижает реакцию древесины на огонь по сравнению с необработанной древесиной. Паркетные доски из ясеня высушивали в печи до постоянной массы, затем пропитывали уксусным ангидридом в вакууме и ацетилировали при 118 °С в течение 6 часов. Для удаления побочных продуктов следовала сушка при 104 °С на протяжении 50 суток. Прирост массы за счет ацетильных групп составлял от 16 до 24 %. Выяснилось, что при горении ацетилированная древесина образует меньше дыма, чем необработанные образцы. При более интенсивном лучистом тепловом потоке различие в дымообразовании между модифицированной и немодифицированной древесиной становилось менее выраженным.

Отдельного внимания заслуживают свойства композиционных материалов, полученных с использованием ацетилированных древесных наполнителей.

B.K. Segerholm и соавторами [134] исследованы композиты на основе немодифицированных и ацетилированных древесных частиц, использованных в сочетании пропионат-ацетат целлюлозной матрицей. Степень ацетилирования оценивалась по приросту массы и составляла 22 %. Были изготовлены древесно-пластиковые композиты методом формования под давлением. В ходе экспериментов с помощью сканирующей электронной микроскопии выявлены различия в структуре исходного и обработанного наполнителя (рис. 1.7).

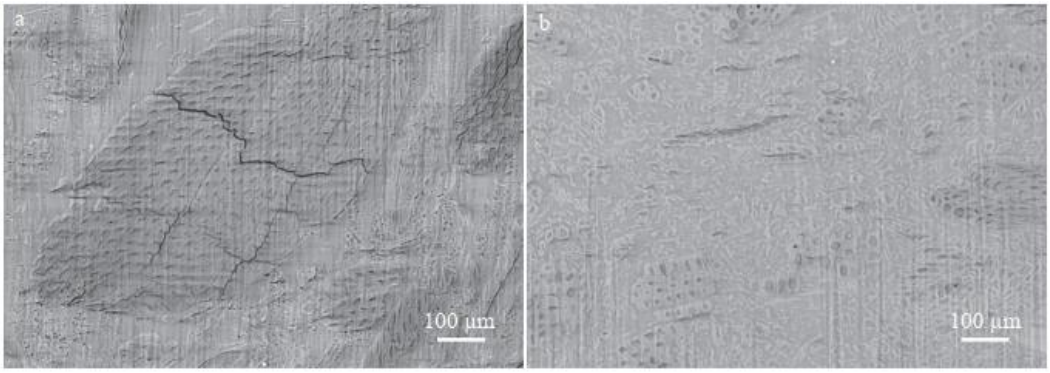


Рисунок 1.7 – Сканирующие электронные микрофотографии древесно-пластиковых композитов, формованных под давлением, с пропионат-ацетатом целлюлозы в качестве матрицы: (a) с немодифицированным древесным наполнителем; (b) с ацетилированным древесным наполнителем

Авторы [65] отмечают, что ламинированные изделия из ацетилированной древесины на полиуретановом клее успешно прошли различные испытания на расслаивание. Даже при наиболее жестком режиме старения, включавшем выдержку в кипящей воде в течение нескольких часов с последующей сушкой, процент расслаивания оставался низким и соответствовал нормативным требованиям. Установлено, что высокая

размерная стабильность ацетилированной древесины напрямую снижает напряжения в клеевых швах при испытаниях на расслоение.

В исследовании [126] проводили ацетилирование древесной стружки путем создания в реакторе условий вакуума при 105 °С в течение 1 часа, далее так же под вакуумом подавали 120 мл уксусного ангидрида и выдерживали в нем древесную стружку в течение 48 часов. Выявлено, что гигроскопичность древесностружечных плит, изготовленных из ацетилированного наполнителя, снижается с повышением степени ацетилирования.

В работе R.M. Rowell и др. [127] выдерживали древесную стружку в уксусном ангидриде в течение 1 минуты, после чего помещали ее в предварительно нагретый до 120 °С реактор из нержавеющей стали на определенные временные отрезки. По завершении реакции при той же температуре создавали вакуум с разрежение -0,003 МПа на 2 часа. Прирост массы древесных стружек южной сосны оказался больше, чем у образцов осины (рис. 1.8). Установлено, что древесностружечные плиты, изготовленные из ацетилированной стружки южной сосны, при испытаниях на водопоглощение впитывали значительно меньше воды, а скорость их набухания была ниже и в меньшей степени, чем у немодифицированных образцов (рис. 1.9).

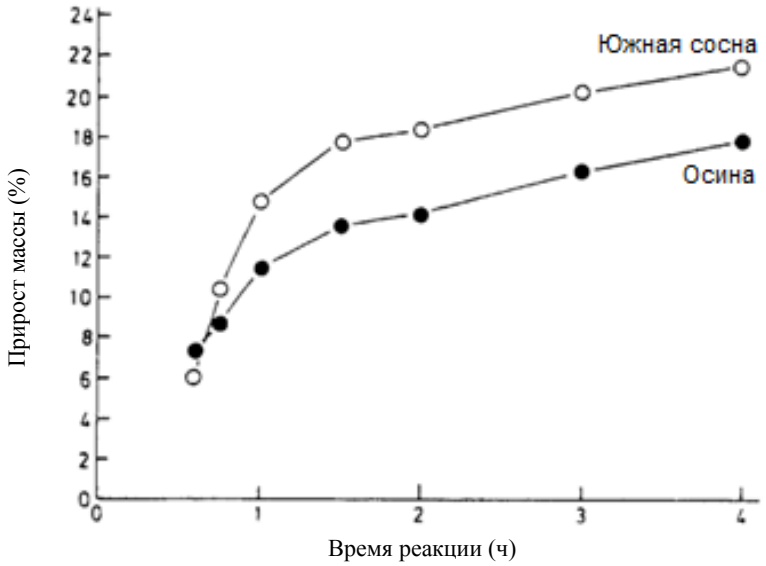


Рисунок 1.8 – Степень ацетилирования стружки южной сосны и осины в зависимости от времени реакции

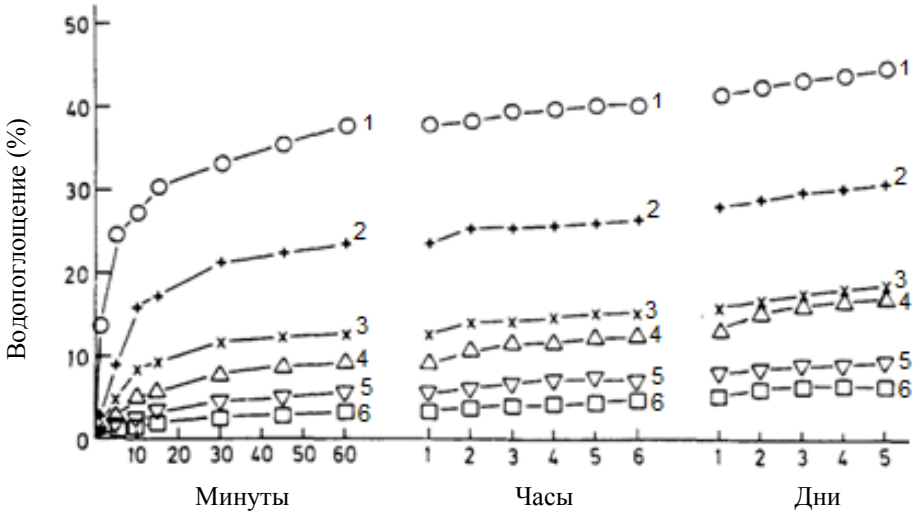


Рисунок 1.9 – Водопоглощение древесностружечных плит из южной сосны, изготовленной из ацетилированных стружек: 1 – контрольный образец; 2 – прирост массы после ацетилирования на 6 %; 3 – прирост массы после ацетилирования на 10,4 %; 4 – прирост массы после ацетилирования на 18,4 %; 5 – прирост массы после ацетилирования на 21,1 %

В работе [127] стружку южной сосны и осины обрабатывали кетеном в отсутствии растворителя при температуре примерно 55 °С. Реакция протекала сравнительно медленно, а прирост массы составил до 17 % для стружки южной сосны и до 20 % для осины. Показатели водопоглощения древесностружечных плит различались в зависимости от породы использованной древесины.

F. Bavaneghi, M. Ghorbani [63] исследовали, как ацетилирование и время прессования влияют на прогрев древесностружечной плиты от поверхности к центру. Стружку 24 часа вымачивали в уксусном ангидриде в естественных условиях и затем нагревали в печи при 120 °С в течение 40 минут, 3 и 6 часов, получив прирост массы 8, 12 и 17 %, соответственно. Выявлено, что с повышением степени ацетилирования теплопередача внутри материала при производстве древесностружечных плит существенно снижается.

H.D. Rozman и др. [128] модифицировали древесную муку малеиновым ангидридом, после чего перед горячим прессованием смешивали ее с

диаллилфталатом. В целом все модифицированные образцы показали хорошие результаты во всех проведенных испытаниях и продемонстрировали более высокую водостойкость по сравнению с необработанными образцами. Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что химические фрагменты на основе малеинового ангидрида вступали в реакцию с диаллилфталатом, что и позволило достичь желаемых результатов испытаний.

В исследовании J. Joeressen, G. Baumann и др. [93] ацетилирование рассматривается как один из широко применяемых способов модификации древесины. Целью работы являлось изучение стойкости ацетилированного соснового шпона в качестве композиционных компонентов транспортных средств к автомобильным жидкостям, а именно к дистиллированной воде, ацетону, бензину, дизельному топливу и антифризной жидкости. Образцы подвергали воздействию сред двумя способами: полным погружением в исследуемые жидкости и контактом с промокательной бумагой. Затем выполняли испытания на растяжение, чтобы оценить влияние жидкостей на механические свойства композита. При испытаниях методом погружения наибольший прирост массы в 126 мас.% показала пропитка в дистиллированной воде, а в тесте с бумагой наибольшее значение получилось для антифризной жидкости и составило 81 мас.%. В целом ацетилированные образцы проявили хорошую химическую стойкость, а статистически значимого изменения прочности при растяжении под действием автомобильных жидкостей не выявлено.

Обзор опубликованных исследований позволяет заключить, что разработано значительное число эффективных способов ацетилирования древесных материалов. Показано, что такая обработка является перспективным способ предварительной обработки древесного наполнителя в композиционных материалах, поскольку применением модифицированного наполнителя уменьшает смачиваемость, повышает влагостойкость, придает композитам размерную стабильность и стойкость к гниению [73].

Глава II. РАЗРАБОТКА МЕТОДА РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

2.1 Физико-химическая картина процесса

Ацетилирование древесины ледяной уксусной кислотой представляет собой сложный физико-химический процесс, протекающий в гетерогенной системе «твердая лигноцеллюлозная матрица – жидкий реакционный агент». Он включает в себя последовательные стадии массопереноса, набухания полимерной фазы и химического взаимодействия на молекулярном уровне [122]. Основой данного процесса является реакция этерификации доступных гидроксильных групп полимеров клеточной стенки (прежде всего целлюлозы) (рис. 2.1) с образованием сложноэфирных связей.

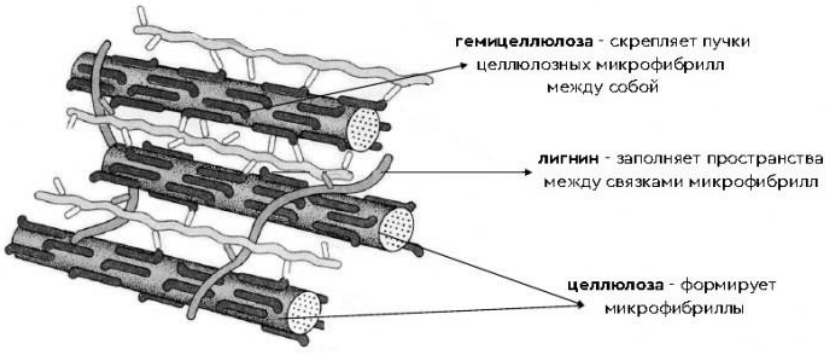


Рисунок 2.1 – Структура клеточной стенки древесины

Физико-химический процесс ацетилирования древесины можно представить следующим образом: 1) пропитка древесного сырья ледяной уксусной кислотой; 2) стадия ацетилирования древесного сырья с образованием ацетильных групп в структуре древесины; 3) вакуумно-конвективная сушка для удаления продуктов реакции и остатков ацетилирующего агента.

Процесс ацетилирования начинается с физической сорбции молекул ледяной уксусной кислоты на поверхности древесины и их последующей диффузии в капиллярно-пористую структуру материала. Ацетилирование

древесины запускает неактивные участки, где энергия активации уменьшается, а концентрация уксусной кислоты достаточна для обеспечения реакции. Образование активных участков в аморфной части древесины более вероятно. Активные участки действуют как реакционные центры. Эти центры расширяются и соединяются вместе, образуя фронт реакции. Фронт реакции протекает вглубь древесного вещества. Новые порции ледяной уксусной кислоты диффундируют через ацетилированную древесину и после реакции образуют новые слои ацетилированной древесины [25].

Ключевым фактором, определяющим кинетику данной стадии, является способность ледяной уксусной кислоты вызывать набухание вторичной клеточной стенки (преимущественно S_2-слоя) за счет разрыва межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами полимеров лигноцеллюлозного комплекса (рис. 2.2).

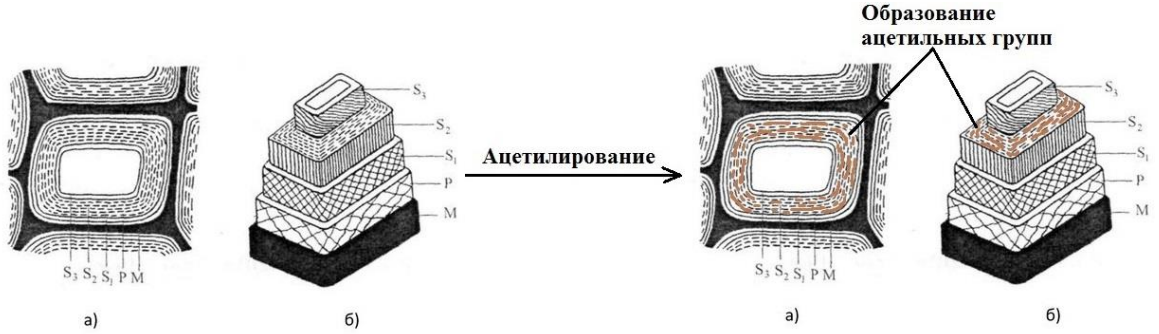


Рисунок 2.2 – Схема процесса ацетилирования:
а – поперечный разрез клеточной стенки; б – модель построения оболочки;
М – межклеточное пространство; Р – первичная стенка;
S – вторичная стенка

Важно отметить, что ацетилирование является реакцией единичного присоединения: одна ацетильная группа замещает одну гидроксильную без инициирования полимеризационных процессов – в ходе реакции гидроксильная группа (-OH) в глюкозидном остатке целлюлозы замещается ацетильной группой ($-OC(O)CH_3$) с образованием сложного эфира (ацетилцеллюлозы) и молекулы воды:

$$[\text{Cell-OH}] + CH_3COOH \rightleftharpoons [\text{Cell-OC(O)CH}_3] + H_2O \qquad (2.1)$$

Это обеспечивает предсказуемость реакции и возможность количественной оценки степени замещения через изменение массы ацетилируемой древесины.

2.2 Математическое описание процесса ацетилирования древесины

2.2.1 Математическое описание процесса пропитки древесины ледяной уксусной кислотой

Начальной стадией ацетилирования является пропитка древесного материала, сопровождающаяся капиллярным проникновением реагента в присутствии защемленного газа. Для описания данного процесса использовались уравнения, представленные в работах [5, 26]. Кинетику процесса на этом этапе контролируют растворение и диффузия паров и газов из капилляров в толщу жидкой фазы. Для случая полного погружения образца скорость продвижения раствора в капилляре описывается соотношением:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{\alpha^* \cdot k \cdot R \cdot T_M \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau}}, \tag{2.2}$$

где α^* – это величина, определяемая следующим образом:

$$\alpha^* = \frac{2\sigma_{ж} \cdot \cos\theta}{r_{кап} \cdot P + 2\sigma_{ж} \cdot \cos\theta}. \tag{2.3}$$

Величина, характеризующая смачивание пористой структуры древесного материала, определяется соотношением:

$$\cos\theta = 1 - \varphi_\tau \sqrt{\frac{1}{3(1 - C_{пов})\left(\frac{1}{h^2}\sqrt{\frac{2\sigma_{ж}}{\rho_{ж} g}} - \frac{1}{2}\right)}}. \tag{2.4}$$

Для приближенной оценки коэффициента диффузии вещества в свободном растворе D_o допустимо использовать уравнение Эйнштейна:

$$D_0 = 0{,}649 \cdot \frac{R \cdot T}{N_a} \cdot \frac{1}{6\pi \cdot \mu \cdot r_0}. \tag{2.5}$$

Поверхностная пористость древесины связана с характеристиками структуры следующей зависимостью:

$$C_{пов} = 146(1 - 0{,}649\rho_{с.м.}) - \frac{100}{\rho_{д.в.}}. \quad (2.6)$$

Для количественной оценки поверхностного натяжения раствора может быть использовано уравнение:

$$\sigma_{ж} = \frac{r}{2\pi} \cdot \left(\frac{\mu \cdot \rho^2}{N_A}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.7)$$

В этом случае плотность потока пропитывающей жидкости определяется следующим выражением:

$$j_{ж} = \rho_{ж} \cdot \frac{dh}{d\tau}. \quad (2.8)$$

Показатель плотности потока пропитывающей жидкости играет важную роль, так как от него зависит интенсивность диффузионного переноса продуктов реакции в объем реакционной среды.

2.2.2 Математическое описание процесса ацетилирования древесины ледяной уксусной кислотой

Ввиду того, что характерное время прогрева лабораторных образцов древесины березы в предварительно нагретом реакторе не превышает 10 минут, что составляет менее 4,2 % от общей продолжительности процесса ацетилирования (4 ч), в данной работе принято изотермическое приближение. Момент полного погружения образца в реакционную среду принимается за начало отсчета времени реакции.

Температурная зависимость константы скорости реакции будет иметь вид:

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}, \quad (2.9)$$

где e – число Эйлера (2,71828); E_a – энергия активации, Дж/моль; A – предэкспоненциальный множитель, $ч^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К); T – температура, при которой протекает реакция, К; k –

константа скорости химической реакции, $ч^{-1}$.

Уравнение для определения содержания ацетильных групп в целлюлозе:

$$\frac{dC_{\text{ацет(цел)}}}{d\tau} = k \cdot C_{\text{ацет(цел)}} \ . \qquad (2.10)$$

Выражение для определения плотности древесины в процессе ацетилирования:

$$\rho_{\text{расч}} = \rho_{\text{породы}} \frac{dC_{\text{ацет(цел)}}}{d\tau} \ . \qquad (2.11)$$

Таким образом, зная необходимую целевую степень ацетилирования, можно подобрать подходящую температуру и время обработки. Данное математическое описание ацетилирования древесины при подтвержденной адекватности реальному процессу может быть использовано для математического моделирования процесса обработки.

2.2.3 Математическое описание процесса удаления продуктов реакции и избытков ледяной уксусной кислоты

В основе аналитического расчета процессов сушки и нагревания коллоидных капиллярно-пористых тел лежит решение системы дифференциальных уравнений тепломассопереноса. Для описания изменения во времени полей влажности и температуры по толщине материала воспользуемся уравнениями, представленными в работах [2, 47] в следующей форме:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = a_m \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right) + a_m \delta \left(\frac{\partial^2 T_м}{\partial x^2} \right), \qquad (2.12)$$

$$\frac{\partial T_м}{\partial \tau} = a_т \left(\frac{\partial^2 T_м}{\partial x^2} \right). \qquad (2.13)$$

Начальные условия решения представленных дифференциальных уравнений, описывающих исходное состояние системы на момент начала всего процесса:

$$U(0;x) = U_0; \tag{2.14}$$

$$T_{\text{м}}(0;x) = T_{\text{м.0}}. \tag{2.15}$$

Выбор граничных условий для решения дифференциальных уравнений определяется постановкой внешней задачи.

При контактном прогреве древесины температура поверхности материала в первом приближении принимается равной температуре нагревательных элементов, тогда как массообмен определяется разностью парциальных давлений паров удаляемой влаги в окружающей среде и над поверхностью влажного материала. Тогда граничные условия для решения дифференциальных уравнений (2.12) и (2.13) могут быть записаны в следующем виде:

$$\mathrm{j_{пов}} - \beta \cdot \left(\rho_{\text{рав}} - \rho_{\text{п}}\right) = 0. \tag{2.16}$$

$$T_{\text{м}}(\tau;0) = T_{\text{нагр}}. \tag{2.17}$$

Граничные условия решения дифференциальных уравнений (2.12) и (2.13) на стадии понижения давления (вакуумирования) представим в виде выражений:

$$\mathrm{U_{пов}} = a\left(\frac{\mathrm{p_{п}}}{\mathrm{p_{нас}}}\right)^{\mathrm{n}}. \tag{2.18}$$

$$-\lambda \cdot \left.\frac{\partial \mathrm{T_{м}}}{\partial \mathrm{x}}\right|_{\mathrm{x=0}} = \mathrm{j_{пов}} \cdot \mathrm{r} + \mathrm{T_{м.пов}} \cdot \mathrm{c_{п}} \cdot \mathrm{j_{пов}} + \alpha \cdot \left(\mathrm{T_{м.пов}} - \mathrm{T}\right). \tag{2.19}$$

Левая часть уравнения (2.19) описывает поток тепла, поступающий из глубины материала за счёт теплопроводности. Первое слагаемое правой части отражает затраты тепла на испарение, второе – отвод тепла совместно с парами влаги, третий член учитывает теплообмен с парогазовой фазой.

Поток влаги, подводимой к поверхности массообмена, определяется из соотношения:

$$\mathrm{j_{пов}} = \rho_0\left(\mathrm{a_m}\left.\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{x}}\right|_{\mathrm{x=0}} + \mathrm{a_m}\delta\left.\frac{\partial \mathrm{T_{м}}}{\partial \mathrm{x}}\right|_{\mathrm{x=0}}\right). \tag{2.20}$$

Тогда общее давление и температура в камере описываются дифференциальными уравнениями изменения давления и температуры пара, представленными в виде:

$$\frac{dP}{d\tau} = \frac{F_м \cdot R \cdot T}{V_{св} \cdot \omega} \cdot j_{пов} - P_т \cdot \left(\frac{Q_{с.п}}{V_{св}} - \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{d\tau} \right). \quad (2.21)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \left[\frac{(\alpha F_м (T_{м.пов} - T) + c_п F_м j_п T_{пов} + K \Delta t F_н) R}{P \mu c_п V_{св}} - \frac{Q_{с.п}}{V_{св}} \right] T. \quad (2.22)$$

При наличии начальных и граничных условий представленная система уравнений может быть применена для описания процессов сушки и прогрева плоской пластины древесного материала.

2.3 Математическое моделирование процесса ацетилирования древесины

2.3.1 Описание экспериментальной установки для исследования процесса ацетилирования древесины

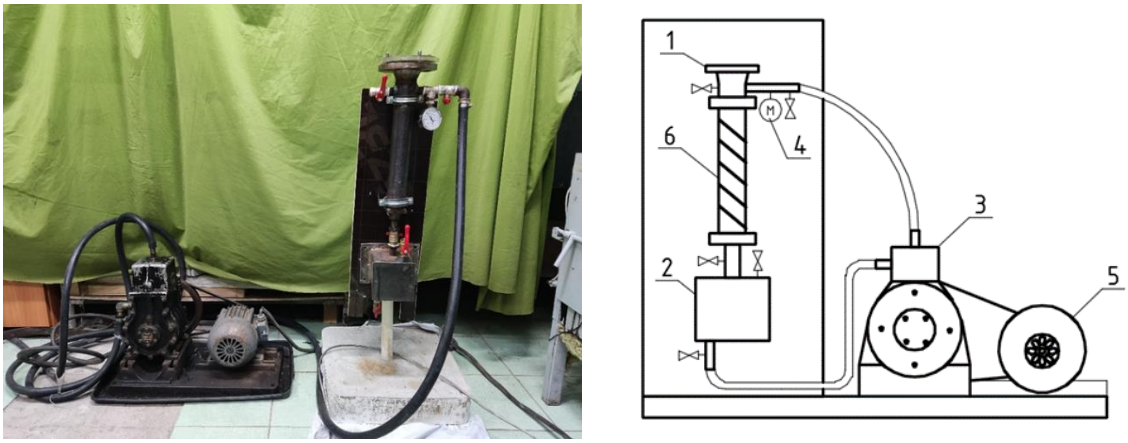
В процессе исследований по ацетилированию древесного сырья было установлено, что наиболее поддающейся данному процессу является древесина березы [34]. Поэтому для ацетилирования в качестве наполнителя к древесно-полимерным композитам использовался шпон березы толщиной до 1,2 мм.

Установка для ацетилирования устроена следующим образом (рис. 2.3): древесину загружают в рабочую камеру ацетилятора 1 и с помощью системы вакуумирования 3, 4 создают разрежение, давление в камере можно контролировать с помощью манометра 4. Затем подают ацетилирующую смесь и включают систему наружного обогрева 6. Нагревание стальной камеры трубного типа происходит за счет резистивного нагрева.

Резистивный нагрев основан на выделении тепла при прохождении

тока через проводник с высоким удельным сопротивлением. Максимальная температура зависит от материала нагревателя. Для экспериментальной установки достаточно бытового греющего кабеля с температурой нагрева от 60 до 100 °С.

После пропитки древесины в камере 1 восстанавливают атмосферное давление, остатки ацетилирующей смеси сливают в бак 2 в процессе сушки вакуумированием. Избытки ацетилирующего реагента с помощью вакуум-насоса удаляются и могут снова подаваться в камеру 1 для повторного процесса ацетилирования. После процесса обработки ацетилированную древесину вынимают из ацетилятора в готовом виде.



а *б*

Рисунок 2.3 – Установка для ацетилирования: а) общий вид установки; б) схема установки: 1 – камера ацетилятора; 2 – сливной бак; 3 – вакуумный насос; 4 – манометр; 5 – электродвигатель, 6 – кабель для резистивного нагрева

Первая стадия ацетилирования древесины – пропитка (диффузия) древесины уксусной кислотой – является одним из определяющих факторов процесса.

Режим ацетилирования следующий:

1) пропитка и ацетилирование в диапазоне температур 60 – 80 °С в течение 4 ч;

2) вакуумная сушка, включающая в себя интенсивное удаление жидкой фазы (остатков реагента, воды как побочного продукта реакции) при давлении 8 – 10 кПа и температуре 60 °С около 4 ч.

Массовое соотношение компонентов (гидромодуль) равно 1:10. Для улучшения экономических показателей, в первую очередь с целью снижения себестоимости готовой продукции, допустимо повторное использование одной и той же порции ледяной уксусной кислоты. Практика показывает, что ацетилирующий агент сохраняет достаточную эффективность на протяжении порядка пяти циклов, по истечении которых необходима замена порции ацетилирующей смеси на новую.

2.3.2 Определение константы скорости химической реакции процесса ацетилирования древесины

Для определения константы скорости химической реакции древесины березы были выполнены экспериментальные исследования, при которых шпон березы размерами 50х50мм и толщиной до 1,1 мм подвергался ацетилированию ледяной уксусной кислотой при температурах 60, 70 и 80 °С в течение 4 ч.

Максимальная температура обработки обоснована тем, что при дальнейшем повышении равновесие реакции может быть смещено и существует вероятность ее обратимости [68]. Максимальный прирост массы в 16 % в результате обработки при 80 °С является целевым и считается умеренной степенью ацетилирования, поскольку такое количество связанного ацетила не вызывает деструкции кристаллических доменов целлюлозы и сохраняет механическую целостность микрофибриллярного каркаса [117]. Композит на основе такого наполнителя сохраняет прочностные характеристики при одновременном улучшении эксплуатационных свойств.

На рисунке 2.4 показан график изменения прироста массы в зависимости от температуры ацетилирования в течение 4 часов.

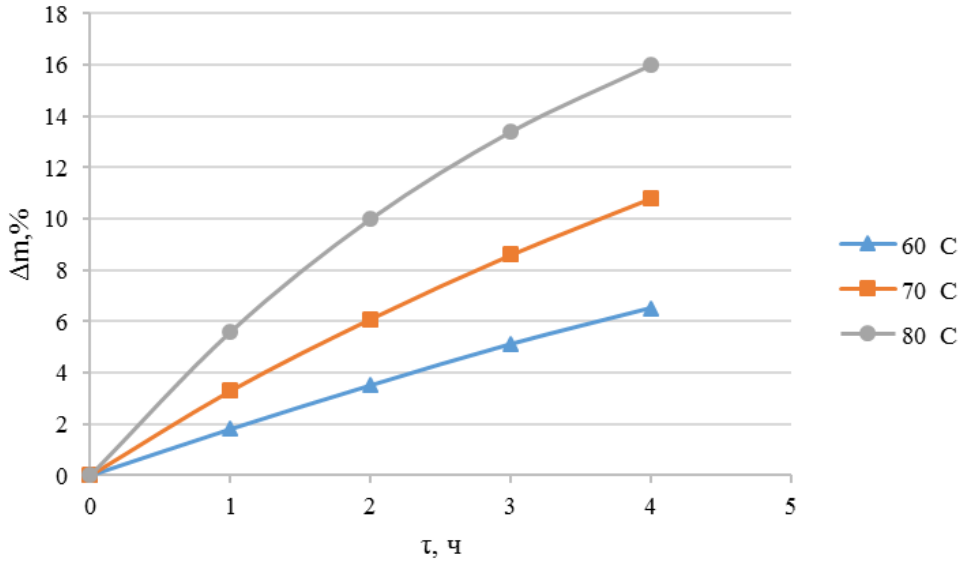


Рисунок 2.4 – Кинетика изменения прироста массы в зависимости от температуры ацетилирования в течение 4 часов

Для построения математической модели и нахождения констант скорости реакции ацетилирования, было предположено, что реакция подчиняется кинетике первого порядка относительно лимитирующего реагента (гидроксильных групп в древесине). В процессе ацетилирования происходит замещение гидроксильных групп (-OH) на ацетильные (-O-CO-CH_3). Прирост массы Δm пропорционален степени превращения $\alpha_{эксп}$.

Если обозначить максимально возможный прирост массы как Δm_{max}, а текущий за Δm_t, то степень превращения определяется как:

$$\alpha_{эксп} = \frac{\Delta m_t}{\Delta m_{max}}. \quad (2.23)$$

Константу скорости химической реакции процесса ацетилирования можно представить в следующем виде:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-\alpha_{эксп}}\right). \quad (2.24)$$

Поскольку время обработки одинаково (t = 4 ч), мы можем использовать интегральное уравнение для реакции первого порядка, чтобы связать константу скорости реакции и степень превращения.

Чтобы найти степень превращения, нам необходимо знать

теоретический максимум прироста массы. В химии древесины теоретический предел содержания связанного ацетила составляет около 25 % от массы сухого вещества [27]. Приняв значение Δm_{max} = 25 %, и зная прирост массы при определенной температуре, мы можем определить степень превращения и константу скорости химической реакции. Результаты расчета представлены в таблице 2.1 и на рисунке 2.5.

Таблица 2.1 – Прирост массы ацетилированной древесины

Температура (T, °C)	**Прирост массы (Δm_t,%)**	**Константа скорости реакции (k, ч$^{-1}$)**
60	6,5	0,0752
70	10,8	0,1410
80	16,0	0,2554

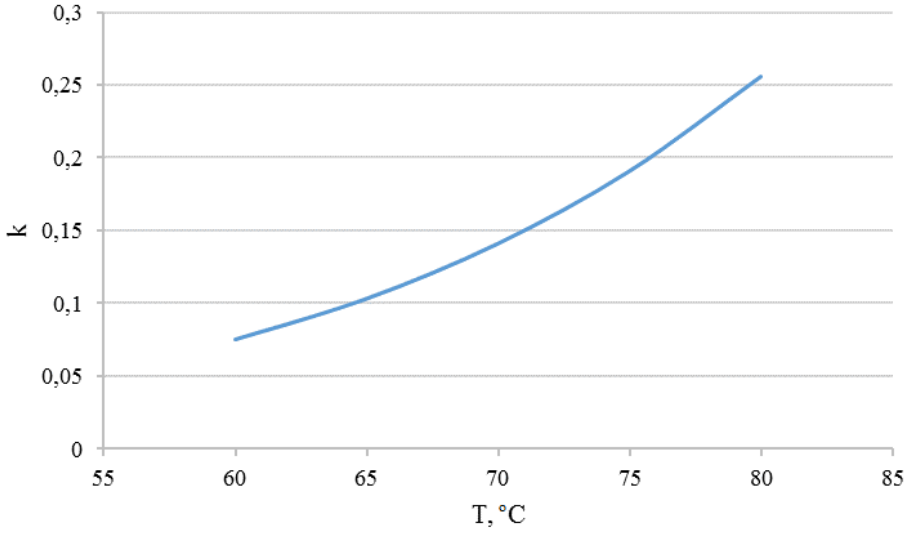


Рисунок 2.5 – Зависимость константы скорости химической реакции от температуры обработки

Далее за основу принимается уравнение Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (2.25)$$

Необходимо определить параметры данного уравнения, а именно энергию активации E_a и предэкспоненциальный множитель A.

Зная температуру обработки (в Кельвинах), а так же константу скорости реакции, можно рассчитать значения для построения линейной

регрессии в координатах ln(k) от 1/T (табл. 2.2), на основе которого будет построен график (рис. 2.6).

Таблица 2.2 – Линейная регрессия в координатах ln(k) от 1/T

T (K)	1/T (K^{-1})	ln(k)
333,15	0,003002	-2,587
343,15	0,002914	-1,956
353,15	0,002832	-1,365

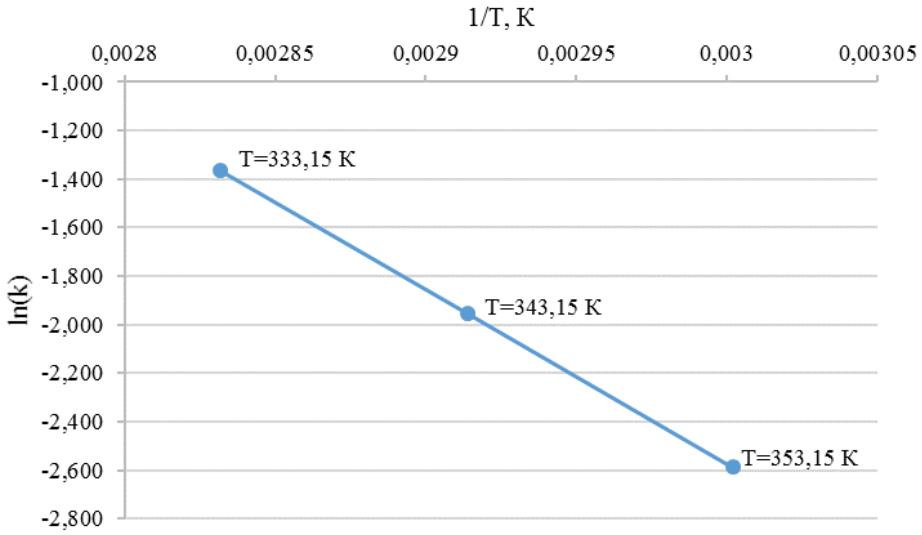


Рисунок 2.6 – Линейная регрессия в координатах ln(k) от 1/T

Кривая, полученная на рис. 2.6, подтверждает механизм реакции первого порядка.

Для вычисления энергии активации используем метод наименьших квадратов для двух точек (60 °C и 80 °C).

Наклон прямой в таком случае равен:

$$b = \frac{\Delta \ln(k)}{\Delta(1/\mathrm{T})}. \quad (2.26)$$

Тогда энергия активации равна:

$$E_a = -b \cdot R. \quad (2.27)$$

Предэкспоненциальный множитель равен:

$$\ln A = \ln k + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (2.28)$$

Для предэкспоненциального множителя взята точка при 70 °C. Данные

расчетов представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.3 – Энергия активации E_a и предэкспоненциальный множитель A

E_a, Дж/моль	**A, $ч^{-1}$**
59930	$1{,}87 \cdot 10^8$ $ч^{-1}$

Полученные параметры позволяют рассчитать константу скорости реакции для любых температур обработки.

2.3.3 Проверка математической модели процесса ацетилирования древесины на адекватность

После определения констант скорости химической реакции необходимо определить зависимость прироста массы после ацетилирования от количества прореагировавших гидроксильных групп в целлюлозе, содержащихся в древесине березы.

Содержание целлюлозы в древесине березы составляет до 35 мас.%. Зная, что максимальный прирост массы после ацетилирования составил 16 %, мы можем рассчитать молярную массу ацетильный групп в целлюлозе. Для удобства расчетов возьмем данные на 100 грамм березы.

Для этого определим молярные массы гидроксильных (-OH) и ацетильных (-OC(O)CH_3) групп.

Молярная масса гидроксильной (-OH) группы равна: 16+1=17 г/моль, молярная масса ацетильной (-OC(O)CH_3) группы: 16+12+16+12+3=59 г/моль. Чистый прирост по молярной массе: 59-17=42 г/моль.

Тогда количество прореагировавших гидроксильных групп в целлюлозе составит:

$$n_{\text{ацет}} = \frac{16\ \text{г}}{42\ \text{г/моль}} = 0{,}381\ \text{моль}. \qquad (2.29)$$

Средняя молярная масса элементарного звена ($C_6H_{10}O_5$) целлюлозы равна: 12·6+1·10+16·5=162 г/моль.

Количество звеньев при содержании 35 мас.% целлюлозы в березе:

$$n_{\text{общ}} = \frac{35\ \text{г}}{162\ \text{г/моль}} \cdot 3 = 0{,}648\ \text{моль}, \qquad (2.30)$$

где 3 – количество -ОН групп на одно звено целлюлозы.

Тогда процент прореагировавших групп в целлюлозе:

$$C_{\text{ацет(цел)}} = \frac{n_{\text{ацет}}}{n_{\text{общ}}} \cdot 100\ \% = 58{,}8\ \%. \qquad (2.31)$$

Построен тарировочный график с теоретически пределом прореагировавших -ОН групп (рис. 2.7).

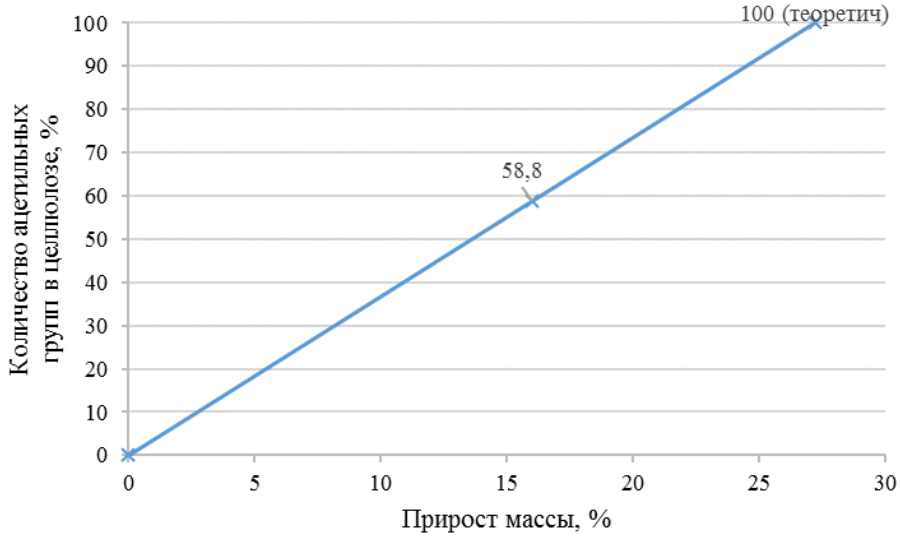


Рисунок 2.7 – Линейная зависимость количества ацетильный групп в целлюлозе в зависимости от прироста массы

Анализ графика позволяет получить коэффициент, определяющий зависимость замещенных -ОН групп от прироста массы после ацетилирования:

$$C_{\text{ацет(цел)}} = 3{,}675 \cdot \Delta m\ . \qquad (2.32)$$

Полученные данные позволяют смоделировать процесс при различной температуре и продолжительности обработки с целью достижения целевого показателя степени ацетилирования.

Для проверки математической модели на адекватность взят результат моделирования при температуре 80 °С, так как именно при данной температуре достигается целевой уровень ацетилирования в 16 % за

кратчайшее время обработки, и проведено сравнение данных с результатами экспериментов. Совместное решение уравнений (2.1) – (2.22) и экспериментальные данные представлены на рисунке 2.8.

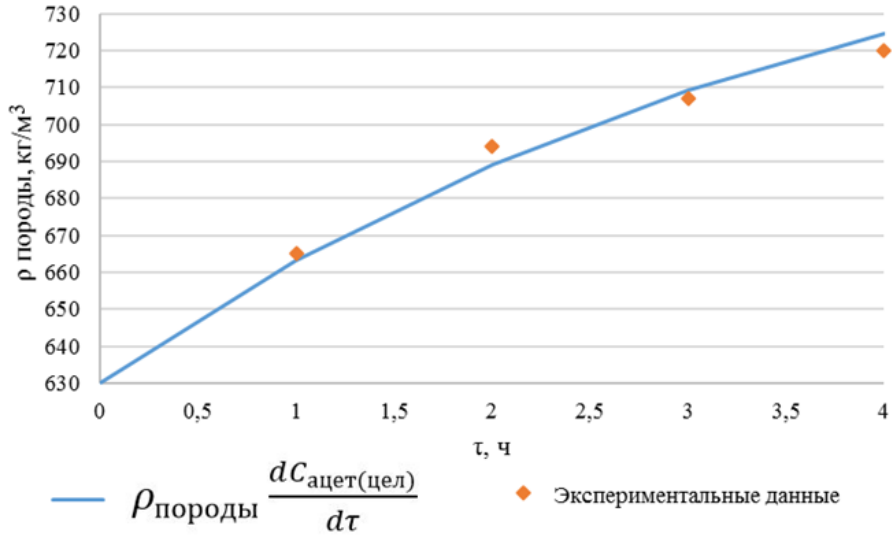


Рисунок 2.8 – Изменение плотности березы при температуре 80 °С в зависимости от продолжительности ацетилирования

Проведенное сравнение расчетных и экспериментальных значений показывает их удовлетворительную сходимость на всем исследованном интервале. Расхождение между значениями теоретических расчетов и экспериментальных данных составляет не более 8,5 %, что подтверждает адекватность математической модели.

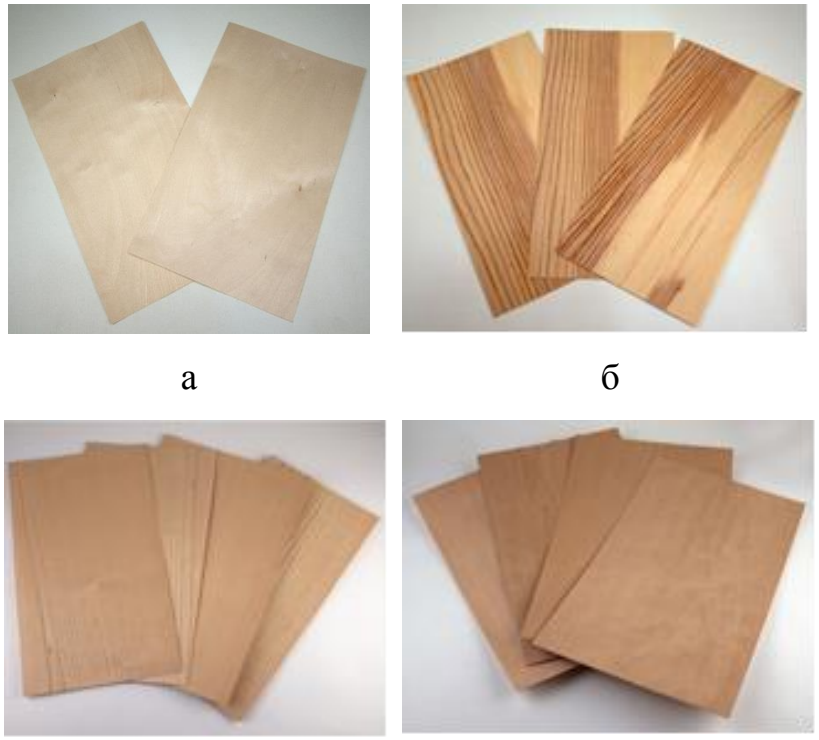
В результате математического моделирования процессов ацетилирования древесины установлены оптимальные параметры обработки, обеспечивающие необходимую степень ацетилирования древесного наполнителя. Полученные данные позволяют использовать математическую модель для любых пород древесины с целью расчета динамики изменения плотности в зависимости от температуры и продолжительности обработки.

Глава III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АЦЕТИЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

3.1 Объекты и методы исследований

3.1.1 Характеристика исходного сырья

Древесный шпон. Чтобы установить наиболее перспективную для ацетилирования породу, в работе использовали шпон березы, сосны, ясеня и ольхи. Обработку осуществляли ледяной уксусной кислотой, выдерживая образцы шпона при температурах 60, 70 и 80 °С в течение 4 часов. Фотографии исходного шпона приведены на рисунке 3.1.



а б в г

Рисунок 3.1 – Древесный шпон:
а – береза; б – сосна, в – ясень; г – ольха

Средняя плотность пород: ясень – 690 кг/м^3, береза – 630 кг/м^3, сосна – 520 кг/м^3, ольха – 550 кг/м^3.

Агент обработки. В качестве ацетилирующего агента применяли ледяную уксусную кислоту, соответствующую требованиям ГОСТ 61-75 [22]. Ее основные характеристики приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристика ацетилируюшего реагента

№ п/п	Наименование показателей	Значение
1	Внешний вид	Прозрачная бесцветная жидкость
2	Массовая доля уксусной кислоты (CH_3COOH), не менее	99,8 %
3	Температура кристаллизации	16,3 – 16,7 °С
4	Массовая доля нелетучего остатка, не более	0,001 %
5	Массовая доля сульфатов (SO_4), не более	0,0001 %
6	Массовая доля хлоридов (Cl), не более	0,0001 %
7	Массовая доля железа (Fe), не более	0,00002 %
8	Массовая доля тяжелых металлов (Pb), не более	0,00003 %
9	Массовая доля мышьяка (As), не более	0,000015 %
10	Массовая доля веществ, восстанавливающих двухромокислый калий в пересчете на кислород (О), не более	0,003 %
11	Массовая доля веществ, восстанавливающих марганцовокислый калий в пересчете на муравьиную кислоту (HCOOH), не более	0,003 %
12	Массовая доля ацетальдегида (CH_3CHO), не более	0,001 %
13	Массовая доля уксусного ангидрида $(CH_3CO)_2O$, не более	0,03 %

3.1.2 Подготовка образцов древесного шпона

Образцы шпона, подготовленные по ГОСТ 99-2016 [23], предварительно сушили до постоянной массы в вакуумно-сушильном шкафу Memmert 400 (рис. 3.2) при 105 °С. Пропитку осуществляли ледяной уксусной кислотой при 60, 70 и 80 °С, выдерживая образцы в течении 4 часов. После стадии пропитки следовала сушка модифицированного шпона в том же аппарате при 105 °С в течение 24 часов. Остатки побочных продуктов реакции

и не вступившей в реакцию кислоты удаляли промывкой дистиллированной водой.



Рисунок 3.2 – Вакуумно-сушильный шкаф Memmert 400

3.1.3 Методика проведения экспериментальных работ

Основные методы исследований ацетилированной древесины представлены на рисунке 3.3.



Измеряемые величины	Методы	Основные приборы
1) Наличие ацетильных групп (по структуре)	ИК-Фурье спектроскопия, энергодисперсионный микроанализ	ИК-Фурье спектрометр ФСМ1202, сканирующий электроннный микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU
2) Наличие ацетильных групп (по массе)	Прямое взвешивание	Вакуумно-сушильный шкаф,электронные весы
3) Наличие ацетильных групп (по толщине)	Измерение толщины	Вакуумно-сушильный шкаф,микрометр
4) Угол смачивания	Измерение угла между поверхностью жидкости и древесины	Пипетка, транспортир
5) Влагополглощение	Определение показателя влагопоглощения по ГОСТ 16483.19-72	Вакуумно-сушильный шкаф, эксикатор, электронные весы

Рисунок 3.3 – Экспериментальные исследования ацетилированной древесины

Исследование свойств:

1) Определение наличия ацетильных групп.

Содержание ацетильных групп контролировали по двум показателям:

- изменение массы устанавливали путем высушивания модифицированных образцов с последующим взвешиванием на лабораторных весах в сравнении с контрольными образцами;
- объемные изменения регистрировали так же после сушки, замеряя толщину образцов с помощью электронного микрометра в сравнении с контрольными образцами.

2) Определение краевого угла смачивания.

Под краевым углом смачивания принято понимать угол между поверхностями жидкости и твердого тела, откладываемый внутрь жидкости. Процесс исследования представлен на рисунке 3.4.



Рисунок 3.4 – Краевые углы смачивания для контрольного образца (а) и ацетилированных образцов в уксусной кислоте при 60°С (б), 70°С (в) и 80°С (г)

Для его измерения на поверхность древесного шпона с помощью пипетки наносили каплю дистиллированной воды и фиксировали профиль образовавшейся капли с помощью транспортира.

3) Определение влагопоглощения.

Влагопоглощение образцов шпона определяли в соответствии с ГОСТ

16483.19-72 [13]. Для этого их помещали в эксикатор (рис. 3.5) и выдерживали в течение 1, 3, 7, 14 и 28 суток, периодически извлекая для взвешивания на лабораторных весах.



Рисунок 3.5 – Эксикатор с образцами шпона различных пород

3.2 Обсуждение результатов

Анализ четырех исследованных пород древесины позволил выявить породу, обеспечивающую наибольшую эффективность ацетилирования.

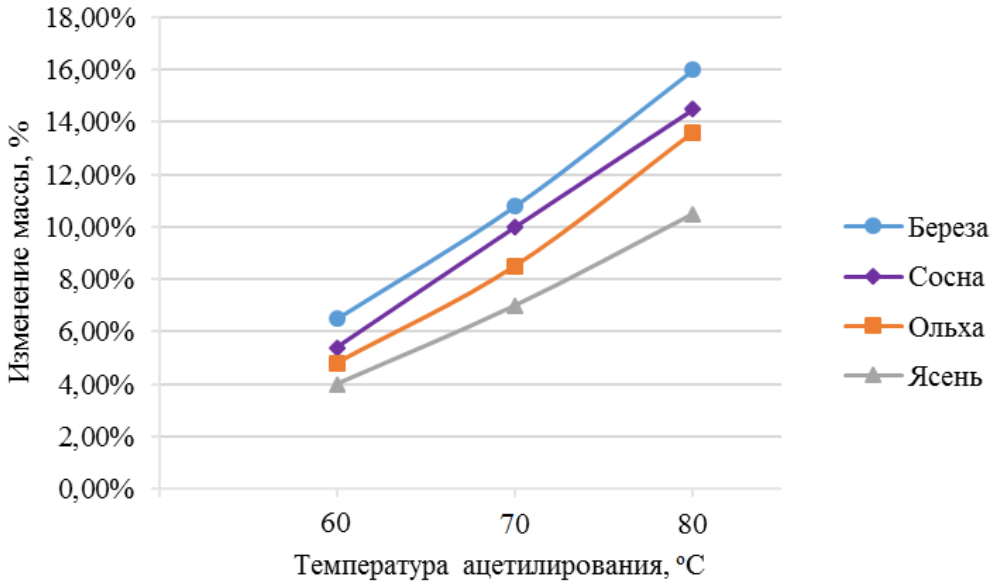
Результаты исследования влияния ацетилирования на массу и объем древесины представлены на рисунке 3.6. Для количественной оценки прироста массы образцы после обработки высушивали и взвешивали, сопоставляя полученные значения с массой до ацетилирования, с учетом температуры выдержки в ледяной уксусной кислоте.

Величину изменения массы рассчитывали по формуле:

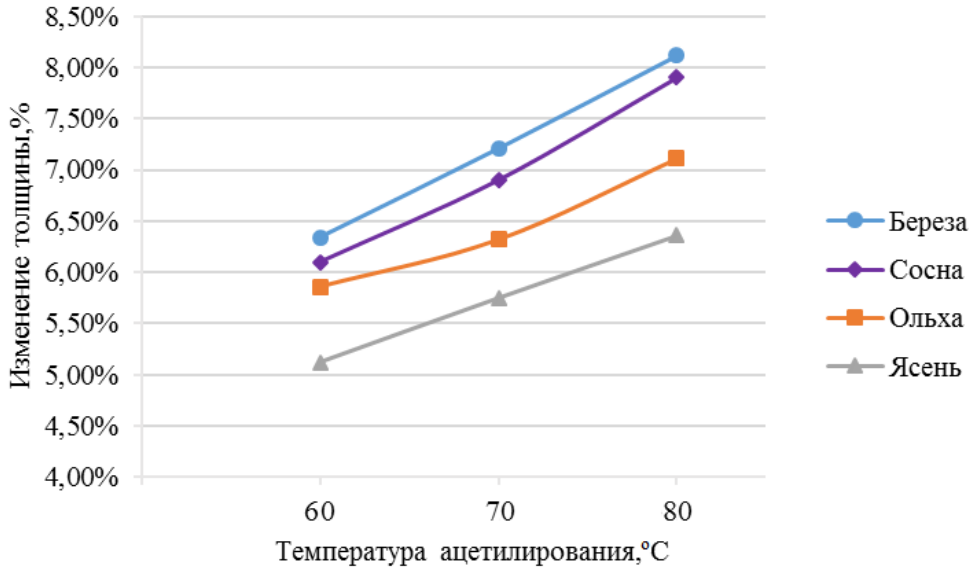
$$\text{М} = \frac{m_{\text{п.о.}} - m_{\text{д.о.}}}{m_{\text{д.о.}}} \cdot 100\ \%, \qquad (3.1)$$

где $m_{\text{п.о.}}$ – масса древесного шпона после обработки, г; $m_{\text{д.о.}}$ – масса древесного шпона до обработки, г.

Изменения объема оценивали аналогичным образом: образы после ацетилирования высушивали, после чего измеряли толщину шпона микрометром и вычисляли разницу по сравнению с контрольными образцами.



а



б

Рисунок 3.6 – Влияние температуры ацетилирования на изменения по массе (а) и объему (б) образцов шпона различных пород

Анализ полученных данных показал, что с увеличением температуры обработки ледяной уксусной кислотой содержание ацетильных групп возрастает у всех представленных пород древесины, при этом для березы результаты оказались наиболее значимыми. Это может объясняться тем, что древесина березы обладает более высокой реакционной способностью благодаря диффузно-пористому строению, однородной структуре и высокой

доступности целлюлоз, чьи гидроксильные группы легко вступают в реакцию с ледяной уксусной кислотой.

Зависимость угла смачивания от породы древесины и температуры ацетилирования показана на рисунке 3.7.

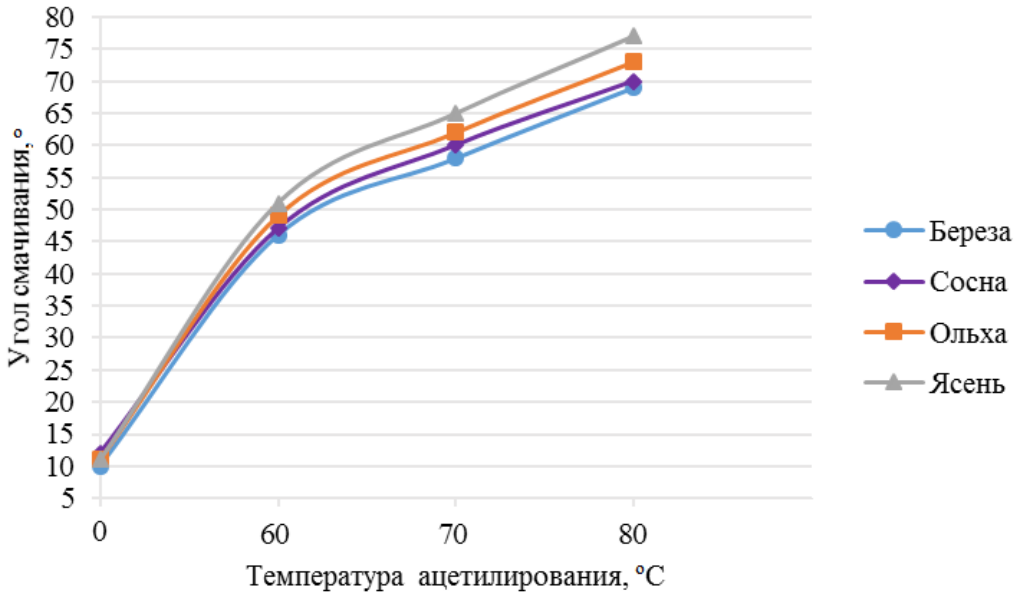
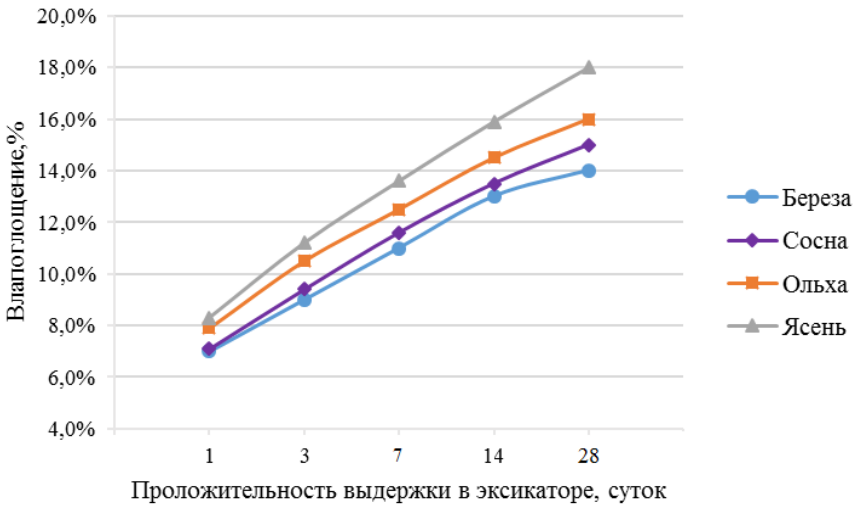


Рисунок 3.7 – Влияние продолжительности ацетилирования на значения угла смачивания

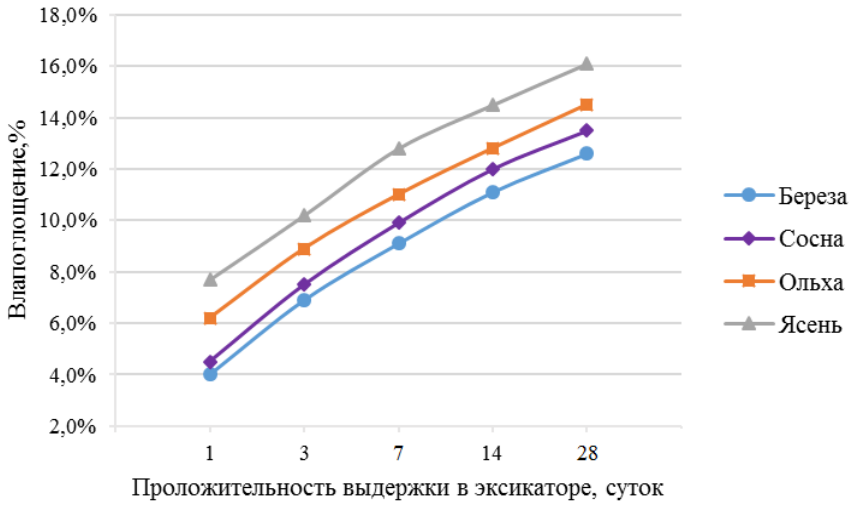
В результате испытаний выявлено, что с повышением температуры ацетилирования наблюдается так же увеличение значений угла смачивания. Наибольшее значение зафиксировано у шпона ясеня, наименьшее – у березы. Последнее свидетельствует о высокой эффективности ацетилирования древесины березы и открывает возможность получения древесины с наилучшими гидрофобными характеристиками.

Образцы шпона березы, сосны, ясеня и ольхи с различной степенью ацетилирования испытывались на влагопоглощение путем выдержки в эксикаторе в течение 28 суток с периодическим взвешиванием на лабораторных весах. В качестве влажной среды выступала дистиллированная вода.

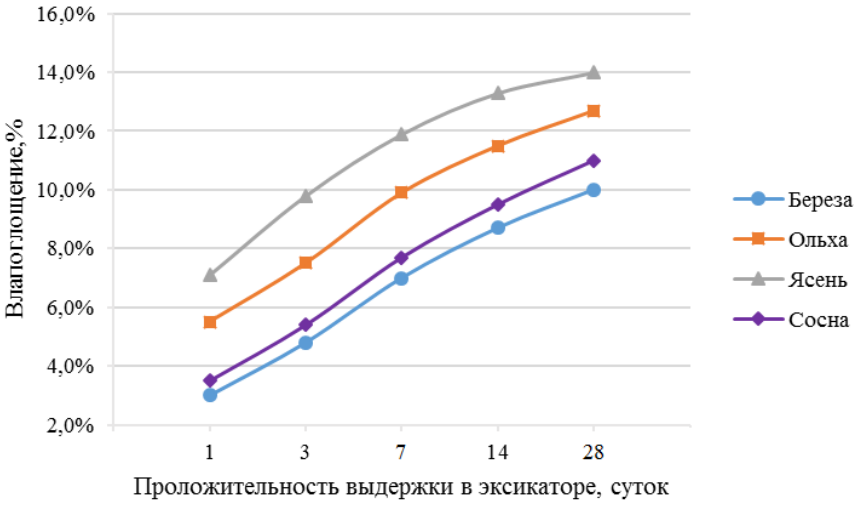
Результаты исследований представлены на рисунках 3.8, 3.9.



а



б



в

Рисунок 3.8 – Влияние температуры ацетилирования (а – 60 °С; б – 70 °С; в – 80 °С) на показатель влагопоглощения для различных пород древесины

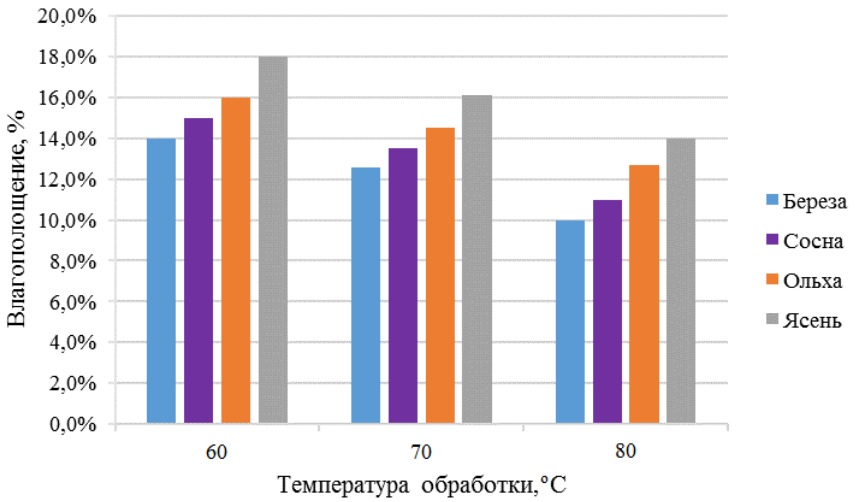


Рисунок 3.9 – Влияние температуры ацетилирования на показатель влагопоглощения для различных пород древесины на 28-е сутки испытаний

Результаты испытаний показали, что с повышением температуры обработки шпона в ледяной уксусной кислоте влагопоглощение образцов закономерно снижалось. Наилучшие результаты при этом были зафиксированы для шпона березы, ввиду того что в процессе ацетилирования в полимерах древесины происходит замещение ацетильными группами, которые лишают молекулы воды возможности образовывать водородные связи.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что древесина березы является наиболее обоснованным выбором для ацетилирования в роли наполнителя для композиционных материалов. Оптимальную эффективность процесса при этом обеспечивает температура ацетилирования 80 °С.

3.3 Определение наличия ацетильных групп в березе с помощью ИК-Фурье спектроскопии и энергодисперсионного микроанализа

Как было установлено в главе III, среди рассмотренных пород древесины наилучшие значения после ацетилирования показала береза, в связи с чем для спектрографических исследований и энергодисперсионного микроанализа была подготовлена древесная мука березы.

Наличие ацетильных групп в модифицированной муке с целью подтверждения эффективности ацетилирования устанавливали методом ИК-Фурье спектроскопии, используя спектрометр ФСМ1202 (рис. 3.10, а), режим работы которого описан в таблице 3.2. Для энергодисперсионного микроанализа использовали сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU (рис. 3.10, б). Диапазон увеличений – от х35 до х35000, ускоряющее напряжение – от 0,5 до 30 кВ.



а) *б)*

Рисунок 3.10 – ИК-Фурье спектрометр ФСМ1202 (а); сканирующий электронный микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU (б)

Для сравнительного анализа использовали два образца березовой древесной муки: необработанный (контрольный) и ацетилированный ледяной уксусной кислотой при температуре 80 °С в течение 4 часов. Перед проведением измерений оба образца высушивали в вакуумно-сушильном шкафу Memmert 400 при 105 °С на протяжении 24 часов до постоянной массы.

Таблица 3.2 – Режим работы ИК-Фурье спектрометра ФСМ1202

Способ обработки	**Приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО)**
Режим	Пропускание
Диапазон	650-4000 $см^{-1}$
Разрешение	4,0 $см^{-1}$

Полученные ИК-спектры контрольного и ацетилированного образцов древесной муки березы представлены на рисунке 3.11.

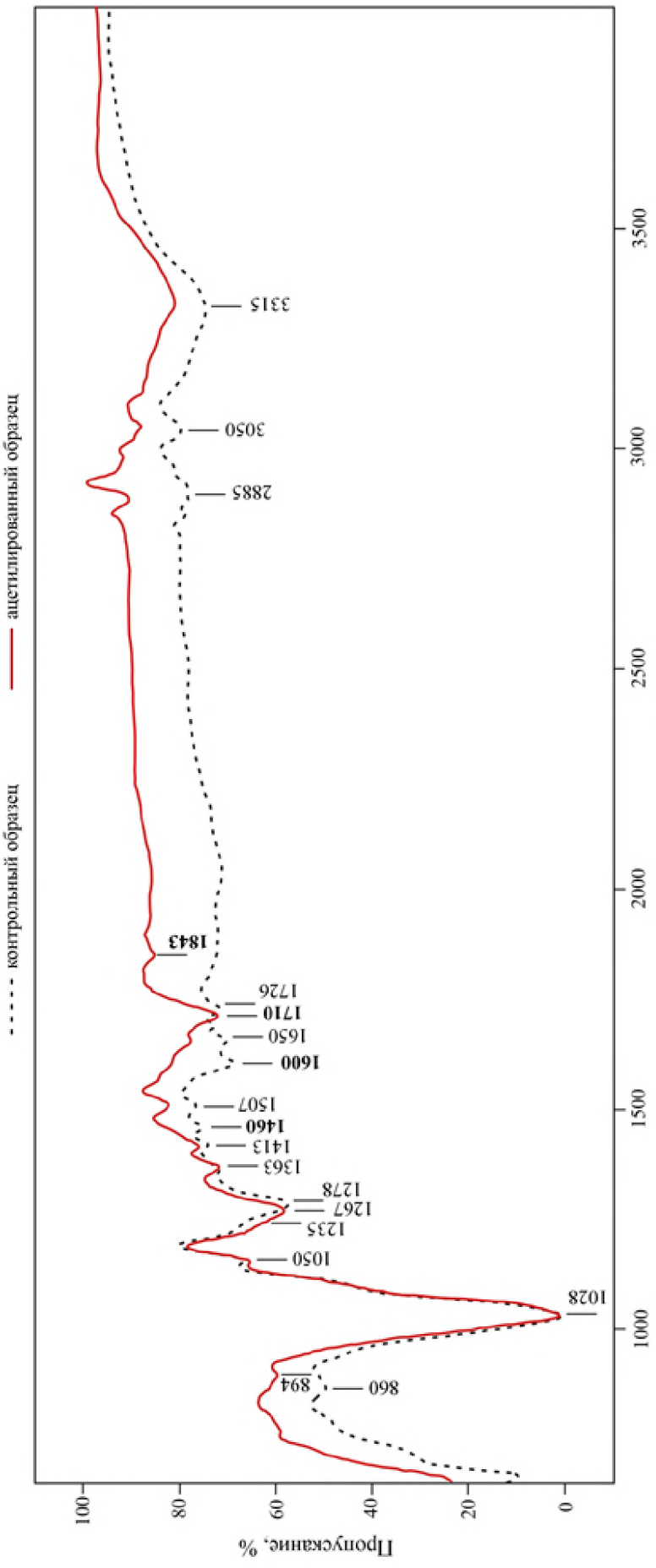


Рисунок 3.11 – Инфракрасные спектры образцов древесной муки березы

Съемку ИК-спектров контрольного и ацетилированного образцов древесной суки березы выполняли на отечественном ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1202, оснащенным приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Диапазон измерений составлял 650 – 4000 $см^{-1}$, разрешение 4,0 $см^{-1}$.

Сравнение полученных графиков позволяет заключить, что наличие ацетильных групп в модфицированной муке надежно фиксируется по характерным различиям спектров в интервале от 1500 до 2000 $см^{-1}$.

В ИК-спектрах обоих образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для определенных групп целлюлозы и лигнина лиственных пород. Широкая полоса поглощения с максимумом в районе 3315 $см^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями фенольных гидроксильных групп, участвующих в межмолекулярных водородных связях, а их деформационные колебания регистрируются при 1363 $см^{-1}$. Валентные колебания связей С-Н метильных и метиленовых групп проявляются в интервале 2885 – 3050 $см^{-1}$.

Согласно литературным данным [28], валентные колебания связей С=О сложноэфирных групп локализованы в интервале 1710 – 1740 $см^{-1}$. Контрольному образцу здесь соответствует полоса поглощения при 1726 $см^{-1}$. Для кетонов и альдегидов колебания карбонильной группы охватывают заметно более широкий интервал от 1540 до 1870 $см^{-1}$. В спектре же ацетилированного образца появляется широкая полоса с отчетливым максимумом в районе 1710 $см^{-1}$, появление которой, по-видимому, обусловлено образованием сложноэфирных групп в результате взаимодействия ледяной уксусной кислоты с древесиной.

В пользу такого взаимодействия свидетельствует появление в спектре ацетилированного образца малоинтенсивного пика при 1843 $см^{-1}$ и одновременное исчезновение пика в области 1460 $см^{-1}$, характерного для деформационных колебаний связи С-Н в группах CH_2OH мономерных звеньев лигнина. Низкая интенсивность полосы 1843 $см^{-1}$, судя по всему, объясняется тем, что реакция между ледяной уксусной кислотой и гидроксильными

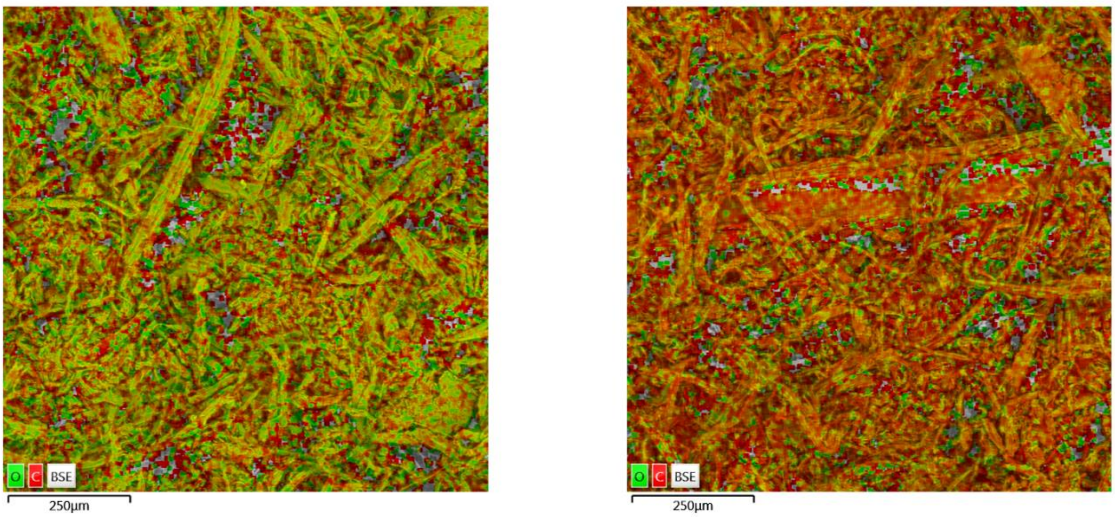
группами глюкозы протекает значительно труднее.

У контрольного образца выделяется полоса поглощением около 1600 $см^{-1}$, которая относится к валентным колебаниям связи C=O паразамещенных фенолов G-колец лигнина, содержащих одну группу $-OCH_3$. В этом же диапазоне способны проявляться аналогичные колебания S-колец с двумя $-OCH_3$ группами. Можно предположить, что в ацетилированном образце указанная полоса маскируется широкой полосой поглощения с основным максимумом при 1710 $см^{-1}$. Так же выделяется полоса поглощения в области 1740 – 1753 $см^{-1}$, характерная для C=O группы ацетилированной целлюлозы.

В области 1650 $см^{-1}$ наблюдаются валентные колебания связи C=O паразамещенных фенолов H-колец лигнина. Сигнал при 1507 $см^{-1}$ относится к скелетным колебаниям связей C-C ароматического гваяцильного кольца. Скелетные колебания G-кольца проявляются в диапазоне 1267 – 1278 $см^{-1}$, причем здесь же накладываются деформационные колебания связи C=O. В районе 1235 $см^{-1}$ регистрируются скелетные колебания C-C G-колец совместно с валентными колебаниями C-O фенольных структур гваяцильного типа. Мощная полоса поглощения с пиком около 1028 $см^{-1}$ объединяет плоскостные деформационные колебания связей C-H ароматического кольца и несопряженные колебания C=O целлюлозы. Полосы при 894 $см^{-1}$ и 860 $см^{-1}$ относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям C-H: первая в S- и G- ароматических кольцах, вторая – конкретно в положениях 2,5 и 6 G-кольца.

В результате ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что ацетилирование древесной муки березы ледяной уксусной кислотой не затрагивает основную структуру лигнина. Вместе с тем, зафиксировано преобразование части функциональных групп целлюлозы, приводящее к образованию сложноэфирных групп.

Результаты сканирующей электронной микроскопии сверхвысокого разрешения контрольного и ацетилированного образцов древесной муки березы представлены на рисунке 3.12 и таблице 3.3.



а) *б)*

Рисунок 3.12 – Элементные карты контрольного (а) и ацетилированного (б) образцов древесной муки березы

Таблица 3.3 – Результаты энергодисперсионного микроанализа элементного состава древесной муки березы до и после ацетилирования

Название спектра, вес. %	**C**	**O**	**K**	**Ca**
ДМ березы необработанная	20.36	78.99	0.21	0.44
ДМ березы ацетилированная	24.11	73.84	0.21	1.84

Результаты продемонстрировали, что ацетилирование успешно модифицировало поверхность древесной муки березы. Произошло равномерное введение ацетильных групп, что подтверждается более гомогенным распределением углерода и снижением доминирования кислорода на элементных картах. Так же произошло незначительное увеличение минеральных элементов, что, судя по всему, связано с вымыванием части низкомолекулярных полимеров в ацетилирующую среду. При это макроструктура волокон сохранилась, что важно для дальнейшего использования материала в композитах.

Проведенные исследования позволили получить данные, подтверждающие эффективность ацетилирования в качестве способа предварительной обработки древесного наполнителя.

Глава IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРЕДАВРИТЕЛЬНО АЦЕТИЛИРОВАННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Производство композиционных материалов на основе ацетилированной березы можно представить в виде безотходной технологии, схема которой представлена на рисунке 4.1.

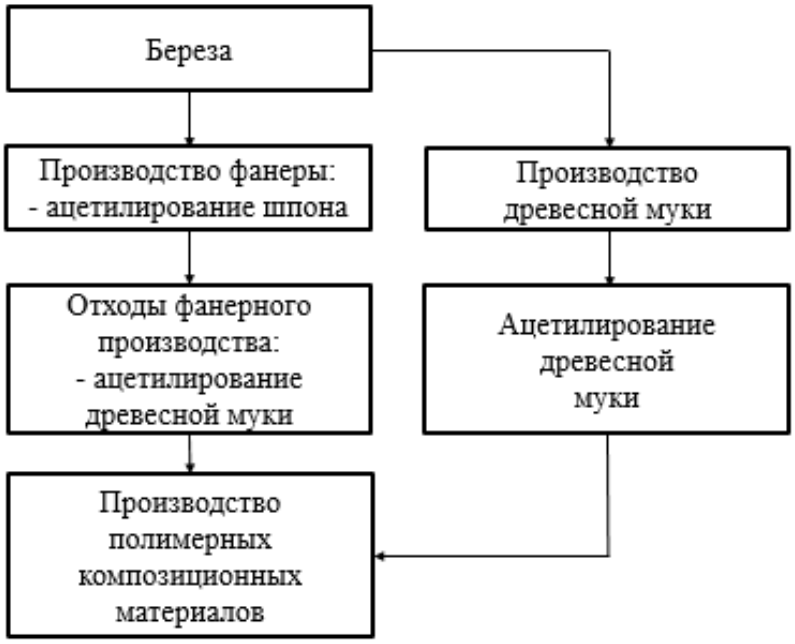


Рисунок 4.1 – Схема производства композиционных материалов

4.1 Объекты и методы исследований

4.1.1 Характеристика исходного сырья

Древесный наполнитель. Для изготовления образцов клееной фанеры был использован ацетилированный и необработанный шпон березы, описанный в главе III. Так же в работе использовали древесную муку березы марки 180 по ГОСТ 16361-87 [12], традиционно используемую в производстве композитов и строительных материалов с полимерным связующим. Ацетилирование муки проводили в среде ледяной уксусной кислоты при 80 °С в течение 4 ч, после чего ее доводили до постоянной

массы сушкой в вакуумно-сушильном шкафу Memmert 400 при 105 °С. Подготовленный таким образом наполнитель применяли для получения композиционных материалов. Контрольные образцы изготавливали на основе необработанной муки, предварительно высушенной до постоянной массы. Фотография использованной березовой муки приведена на рисунке 4.2.



Рисунок 4.2 – Древесная мука березы

Ацетилированная древесная мука внешне почти не отличается от необработанной.

Связующее. В качестве связующего для изготовления образцов клееной фанеры использовали фенолформальдегидную смолу марки СФЖ-3013 по ГОСТ 20907-2016 [15]. Полимерным связующим при изготовлении древесно-наполненного композита служил полиэтилен высокого давления марки 10803-020 по ГОСТ 16337-2022 [11]. Его использование оправдано высокой химической инертностью, устойчивостью к агрессивным средам и не подверженностью гниению и разрушению. Фотография исходного ПВД приведена на рисунке 4.3. Ключевые характеристики используемого ПВД представлены таблице 4.1.



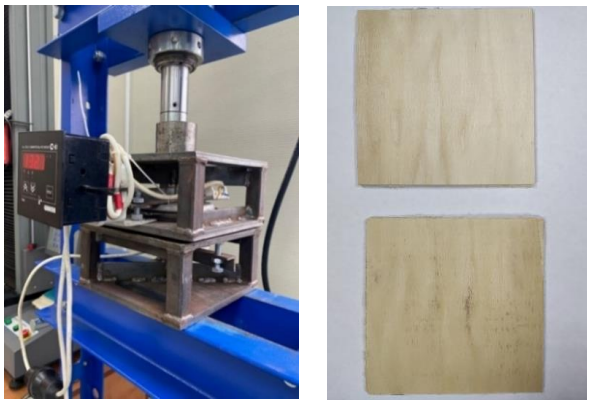
Рисунок 4.3 – Полиэтилен высокого давления

Таблица 4.1 – Свойства полиэтилена высокого давления

№ п/п	Наименование показателей	Значение
1	Марка	10803-020
2	Плотность, г/см^3	0,9185 ± 0,0015
3	Показатель текучести расплава, г/10мин	1,6 – 2,8
4	Стойкость к растрескиванию, ч	2
5	Предел текучести при растяжении, МПа	9,3
6	Прочность при разрыве, МПа	12,2
7	Относительное удлинение при разрыве, %	550

4.1.2 Подготовка образцов композита

Получение композитов. Образцы клееной фанеры (рис. 4.4, б) изготавливали с применением необходимого количества связующего с помощью горячего прессования (рис. 4.4, а) при температуре 131 °С с давлением 2 Н/мм^2. Для испытаний на прочность было изготовлено две серии образцов из обычного и ацетилированного шпона березы.



а *б*

Рисунок 4.4 – Горячий пресс (а); полученные образцы фанеры (б)

Компоненты для получения древесно-полимерных композитов смешивали в камере смесителя Brabender (рис. 4.5, а), задавая температуру 142 °С и частоту вращения роторов 95 об/мин. Это позволило получить гомогенную смесь с равномерным распределением древесного наполнителя в

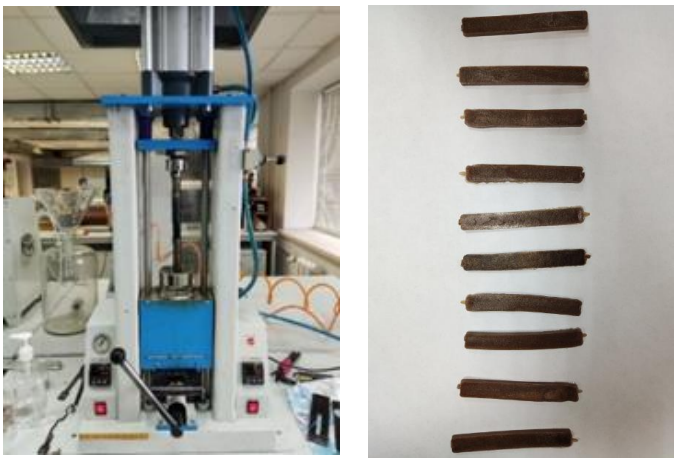
полимерной матрице (рис. 4.5, б). Спустя 5 минут смесь дополнительно обрабатывали на лабораторных вальцах UBL-6175-A при зазоре между валками 4 мм.



а *б*

Рисунок 4.5 – Смеситель типа Brabender (а); полученный композит (б) состава ПВД + ДМ

Для исследования физико-механических и эксплуатационных свойств древесно-полимерных композитов, методом литья под давлением получали стандартные образцы в виде полосок длиной 100 мм. Предварительно измельченный композит загружали в литьевую машину для пробоподготовки, работавшую при температуре 142 °С и давлении впрыска 9 бар. Полученные образцы проходили визуальный контроль. К испытаниям допускали только образцы без видимых дефектов в виде трещин, вздутий, посторонних включений (рис. 4.6).



а *б*

Рисунок 4.6 – Инжекционная литьевая машина для пробоподготовки (а); полученные образцы в виде брусков (б)

Всего было подобрано десять составов древесно-наполненных композитов, различавшихся содержанием компонентов и типом использованной муки: ацетилированной и немодифицированной. Соотношение компонентов образцов представлено в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Состав образцов композитов

№ п/п	ПВД, %	Наполнитель, %	Вид древесной муки
1	80	20	Ацетилированная (80 °С)
	70	30	
	60	40	
	50	50	
	40	60	
2	80	20	Немодифицированная
	70	30	
	60	40	
	50	50	
	40	60	

4.1.3 Методика проведения экспериментальных работ

I. Исследование физико-механических свойств образцов фанеры:

1) Определение предела прочности при изгибе.

Образцы фанеры испытывали на изгиб согласно ГОСТ 4648-2014 [20] с помощью универсальной разрывной машины (рис. 4.7). Нагрузку прикладывали к середине образца до его разрушения, скорость перемещения составила 2 мм/мин.

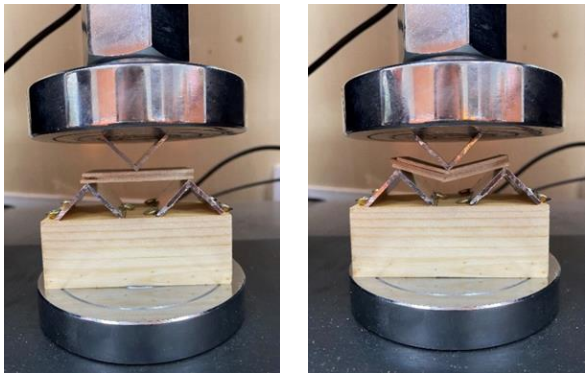
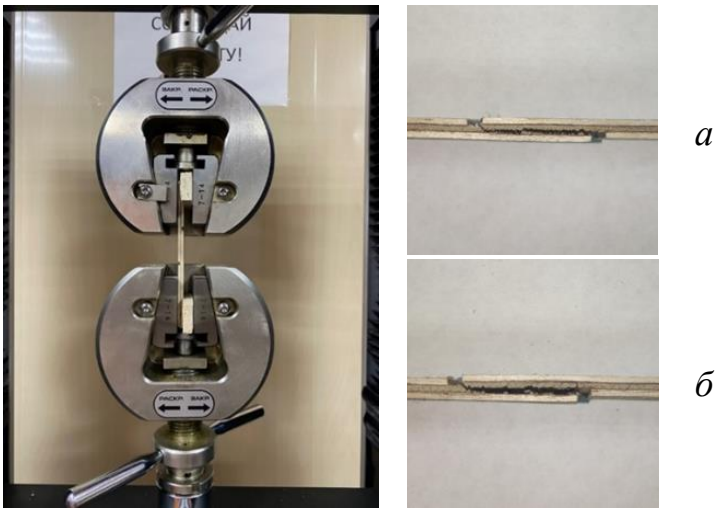


Рисунок 4.7 – Испытание образцов на прочность при изгибе

2) Определение прочности на сдвиг по клеевому шву.

Суть метода заключается в создании сдвигающего усилия в соединении [9]. После установки образцов фанеры в захват машины, их растягивают, прикладывая усилие параллельно плоскости склеивания. В процессе испытаний нагрузку наращивают постепенно, пока соединение не разрушится (рис. 4.8).



а

б

Рисунок 4.8 – Испытание образцов на сдвиг по клеевому шву: ацетилированный (а) и контрольный (б) образцы

II. Исследование физико-механических свойств древесно-полимерных композитов:

1) Определение плотности.

Определение плотности выполняли в соответствии с ГОСТ Р 59555-2021 [24]. Для взвешивания образцов использовали электронный плотномер МТ 111 (рис. 4.9).



Рисунок 4.9 – Плотномер электронный МТ 111

2) Определение твердости.

Измерение твердости по Шору при вдавливании определяли согласно ГОСТ 24621-2015 [16] с использованием твердомера (рис. 4.10). Образцы размещали на горизонтальной ровной поверхности, а дюрометр устанавливали так, чтобы кончик индентора находился на расстоянии 10 мм от поверхности образца. После прижатия опорной площадки к образцу выдерживали 15 секунд, после чего снимали показатели твердости. Для получения более надежного результата замеры делали 3 раза в различных местах испытуемого образца с последующим вычислением среднего значения.

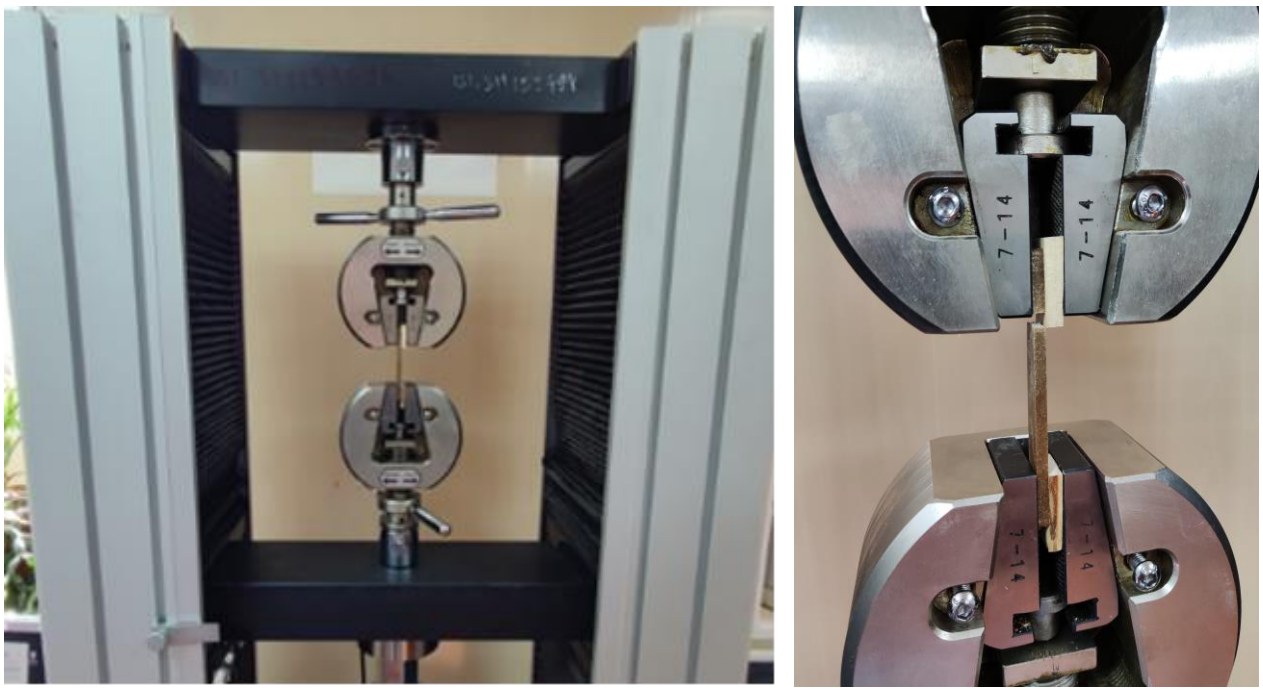


Рисунок 4.10 – Твердомер

3) Определение предела прочности при растяжении.

Испытания на растяжение проводились для оценки эффективности межфазного взаимодействия между ацетилированной древесной мукой и полимерной матрицей.

Сопротивляемость растяжению образцов определяли в соответствии с ГОСТ 25.601-80 [17] на разрывной машине (рис. 4.11) в естественных условиях. Образцы-полоски нагружали с постоянной скоростью 50 мм/мин до полного разрушения.



а *б*

Рисунок 4.11 – Испытание образцов на прочность при разрыве (а); момент разрыва образца (б)

4) Определение предела прочности при изгибе.

Испытания на изгиб проводили согласно ГОСТ 4648-2014 [20] с использованием универсальной разрывной машины (рис. 4.12). Нагрузку прикладывали к середине образца, задавая скорость перемещения 2 мм/мин. Испытания продолжали до полного разрушения образца.

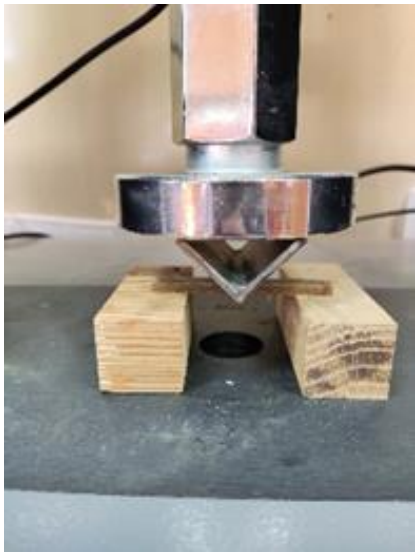


Рисунок 4.12 – Испытание образцов на изгиб

5) Определение ударной вязкости.

Ударную вязкость по Изоду определяли в соответствии с ГОСТ 19109-2017 [14] на маятниковом копре GT-7045-MDL (рис. 4.13) при естественных условиях. Образцы с надрезом закрепляли консольно и разрушали маятником с энергией удара 5,6 Дж, скоростью движения 3,47 м/с и углом падения 150°.



Рисунок 4.13 – Маятниковый копр GT-7045-MDL

III. Исследование эксплуатационных свойств древесно-полимерных композитов:

1) Определение водопоглощения.

Водопоглощение композитов определяли согласно ГОСТ 4650-2014 [21]. Перед испытанием образцы высушивали до постоянной массы в вакуумно-сушильном шкафу при 102 °С. Подготовленные образцы погружали в емкость с дистиллированной водой и выдерживали в течение 1, 2, 3, 8, 14 и 28 суток, периодически извлекая их для контрольного взвешивания на лабораторных весах.

2) Определение теплостойкости.

Измерение температуры размягчения по Вика (VST – Vicat softening temperature) выполняли в соответствии с ГОСТ 15088-2014 [10], используя прибор HV-5000-P3 HDT/VICAT (рис. 4.14). Нагрев вели со скоростью 121 °С/ч при нагрузке 51 Н, игла имела поперечное сечение 1 мм², заданная

глубина внедрения составляла 1 мм.



Рисунок 4.14 – Прибор определения теплостойкости HV-5000-P3 HDT/VICAT

3) Определение морозостойкости.

Определение морозостойкости проводили согласно ГОСТ 33119-2014 [18] в камере КТХ-60М (рис. 4.15). Образцы подвергались многократному замораживанию и оттаиванию в течение 20 циклов при температурном режиме от -18 °С до +18 °С. Критерием стойкости служило изменение прочности при растяжении, зафиксированное по окончании испытаний.



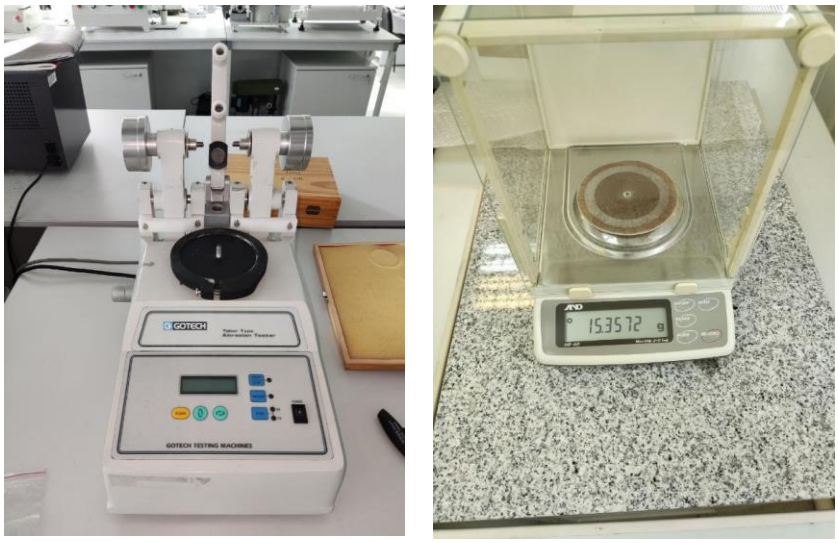
Рисунок 4.15 – Камера тепла-холода КТХ-60М

4) Определение истираемости.

Определение индекса истираемости оценивали в соответствии с ГОСТ 11012-2017 [7] на абразивном анализаторе Taber GT 7012-T с последующим взвешиванием на электронных лабораторных весах HR-60 (рис. 4.16).

Дисковые образцы ДПК изготавливали на формовочном прессе Gotech GT-7014-H10, выдерживая материал при 155 °C в течение 4 минут с последующим охлаждением в течение 3 минут.

Диаметр образцов составлял 100 мм для всех составов; нагрузка на одно колесо составляла 0,25 кг. В качестве истирающего тела применяли абразивные цилиндрические круги CS-17 производства Taber Industries. Общее число оборотов составляло 1000, что обеспечивало длину пути истирания 300 м.



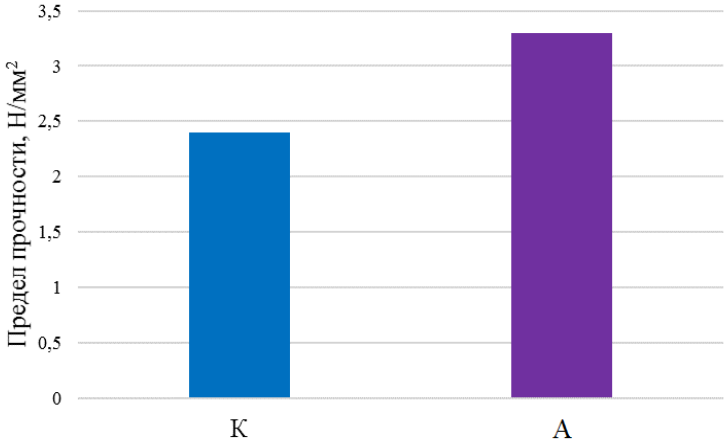
а *б*

Рисунок 4.16 – Анализатор абразивный Taber GT 7012-T (а); весы лабораторные электронные HR-60 (б)

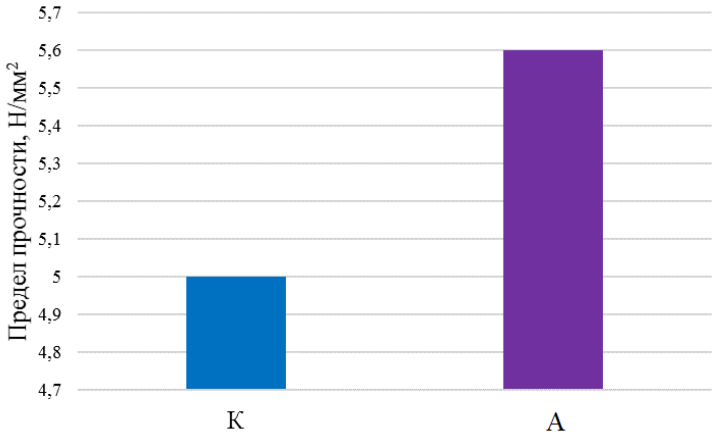
4.2 Обсуждение результатов

Как было установлено в главе III, ацетилирование положительно влияет на гигроскопичность шпона различных пород, в частности на шпон березы. В связи с этим было определено влияние предварительной обработки

шпона березы на прочностные показатели образцов фанеры, в частности, на предел прочности при изгибе (рис. 4.17, а) и на прочность на сдвиг по клеевому шву (рис. 4.17, б).



а



б

Рисунок 4.17 – Значения предела прочности при изгибе (а) и сдвиге по клеевому шву (б) для контрольных (К) и ацетилированных (А) образцов

Результаты испытаний показали, что ацетилирование не оказывает негативного влияния на прочность при изгибе образцов фанеры. Небольшое улучшение прочности на сдвиг по клеевому шву можно объяснить снижением гигроскопичности шпона, что предотвращает гидролитическую деградацию клеевого шва, а также предварительным объемным расширением клеточной стенки, которое минимизирует внутренние напряжения набухания при нанесении клея и горячем прессовании.

Одним из ключевых путей снижения затрат при производстве ДПК служит повышение доли древесного наполнителя при условии сохранения приемлемого качества, важнейшей составляющей которого выступает долговечность композита. С этой позиции были проанализированы физико-механические и эксплуатационные характеристики полученных образцов.

Результаты оценки влияния содержания наполнителя и его предварительной обработки на плотность образцов ДПК представлены на рисунке 4.18.

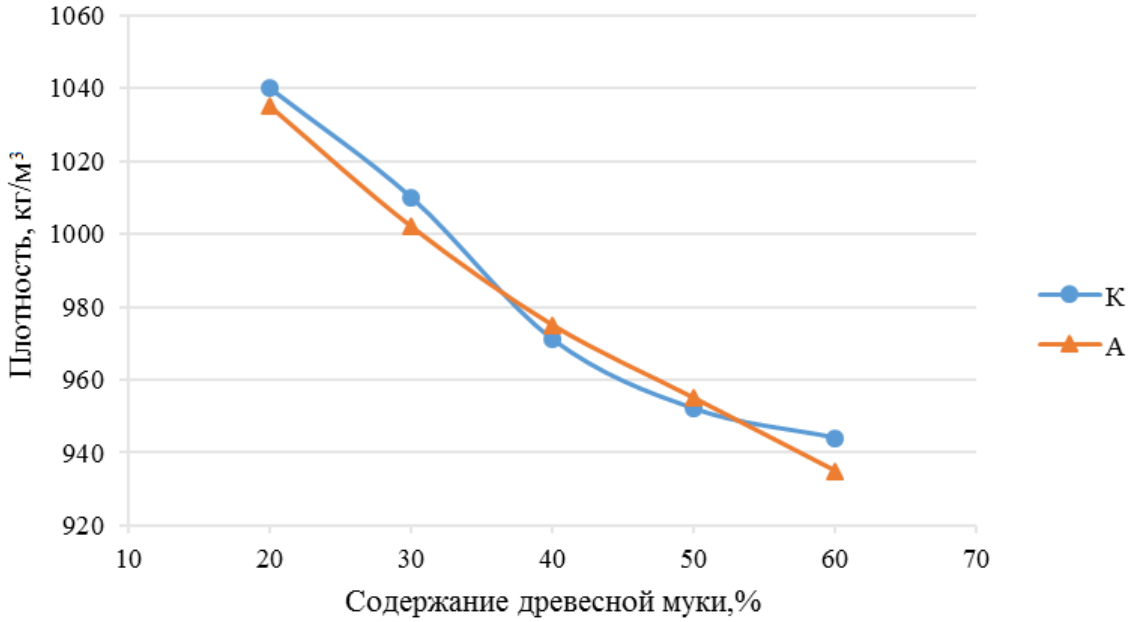


Рисунок 4.18 – Влияние концентрации и предварительной обработки контрольных (К) и ацетилированных (А) составов ДПК на плотность

Увеличение доли наполнителя закономерно ведет к снижению плотности композитов. Данная тенденция выражена одинаково как для необработанной, так и для ацетилированной древесной муки. Заметной разницы в значениях плотности между двумя группами образцов не наблюдается ни для одного из составов. Причина в том, что ацетилирование является химическим способом модифицирования, который меняет состав древесины путем образования ацетильных групп, что практически не сказывается на массе частиц наполнителя.

Результаты влияния содержания наполнителя и его предварительного ацетилирования на твердость композитов представлены на рисунке 4.19.

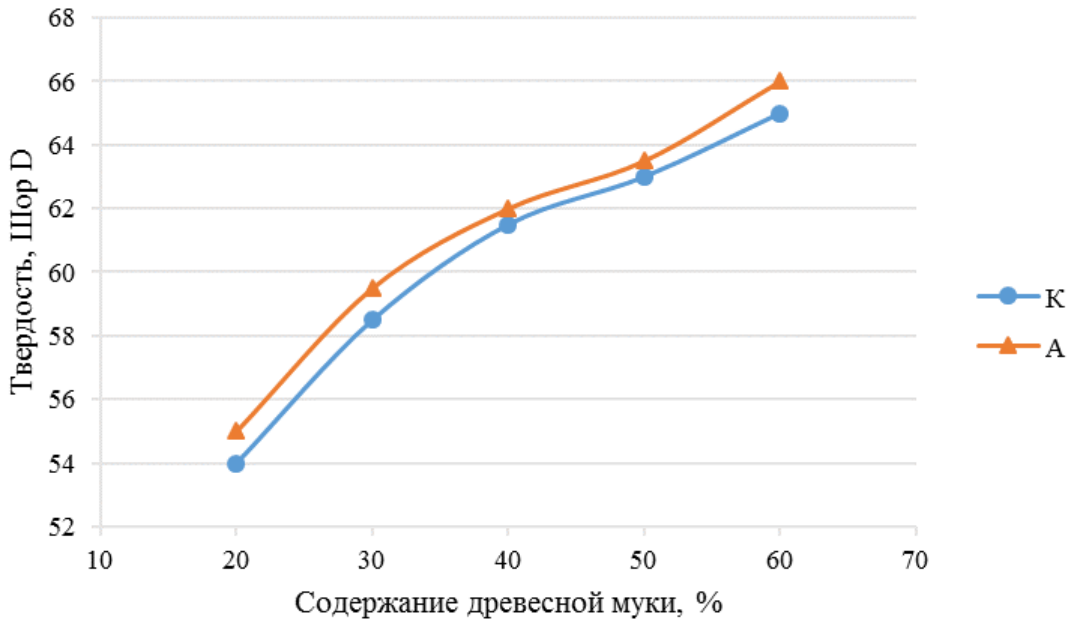


Рисунок 4.19 – Влияние концентрации и предварительной обработки контрольных (К) и ацетилированных (А) составов ДПК на твердость

Анализ данных показывает, что с ростом концентрации наполнителя твердость композитов увеличивается. Это ожидаемо, поскольку твердость древесины выше, чем у ПВД. Примечательно, что для образцов с ацетилированной мукой значения твердости несколько превышают показатели композитов на основе необработанного наполнителя. Такой результат можно связать с характером взаимодействия ПВД и ацетилированной древесной муки, в которой гидроскильные группы замещены ацетильными. Это снижает термодинамическую несовместимость гидрофильного наполнителя и гидрофобного связующего, что обеспечивает получение более прочной структуры композиционного материала.

На рисунке 4.20 показано, как содержание наполнителя и его ацетилирование сказываются на пределе прочности ДПК при растягивающих усилиях.

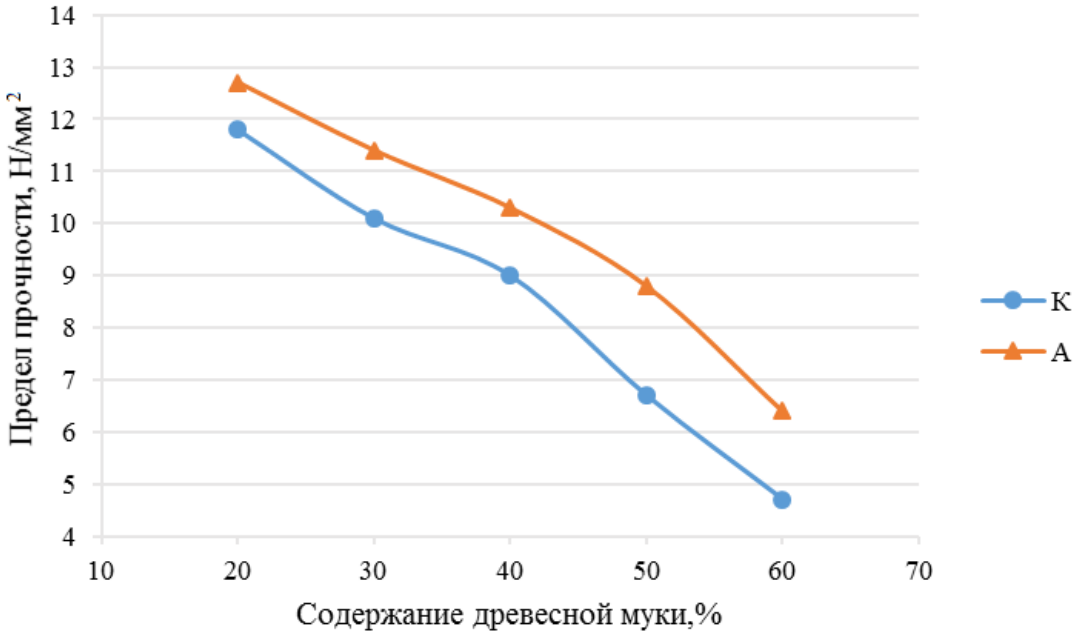


Рисунок 4.20 – Влияние концентрации и предварительной обработки контрольных (К) и ацетилированных (А) составов ДПК на предел прочности при растяжении

Увеличение доли наполнителя закономерно приводит к снижению прочности при растяжении, поскольку когезионная прочность полимерной матрицы превышает уровень адгезии на границе раздела фаз с древесиной. При этом образцы с ацетилированной мукой показали более высокие значения прочности по сравнению с необработанным наполнителем. Причиной в данной случае является особенность механизма взаимодействия ацетилированной древесной муки со связующим – обеспечивается лучшее смачивание наполнителя расплавом полимера, в связи с чем механическое напряжение при растяжении эффективно передается от мягкой матрицы к жестким частицам древесины, предотвращая преждевременное отслоение. Так же благодаря ацетилированию гидрофобизированные частицы наполнителя меньше склонны к образованию агломератов в полимерном расплаве. Это обеспечивает гомогенную структуру композита без локальных центров напряжений, с которых обычно начинается разрушение при растяжении.

Результаты определения предела прочности при статическом изгибе образцов ДПК представлены на рисунке 4.21.

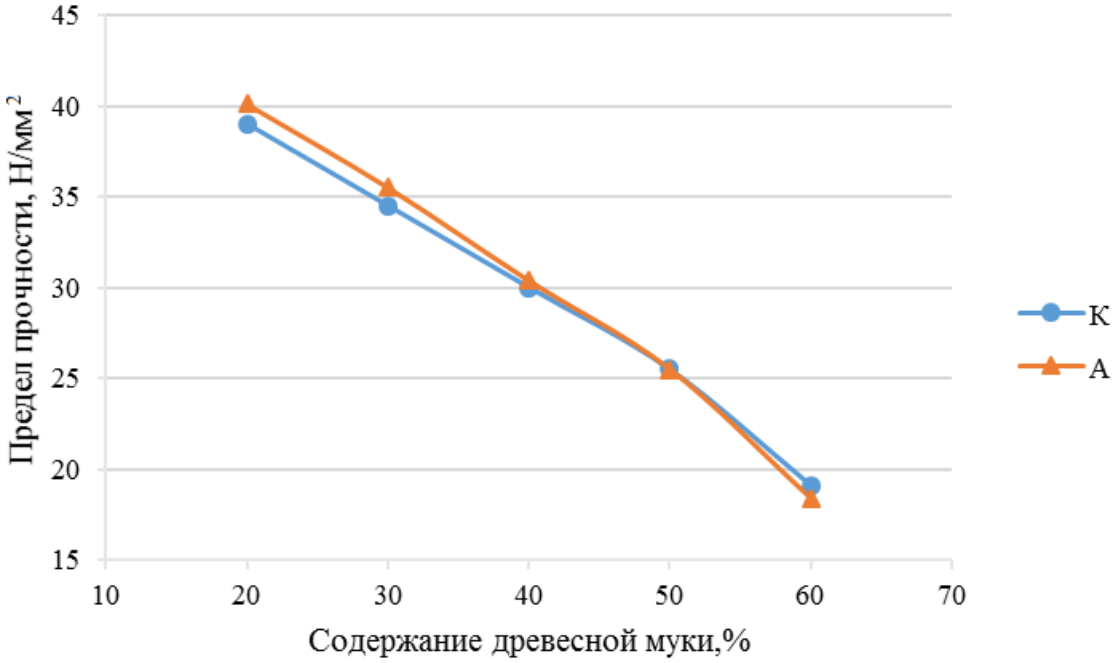


Рисунок 4.21 – Влияние концентрации и предварительной обработки контрольных (К) и ацетилированных (А) составов ДПК на предел прочности при статическом изгибе

В соответствии с результатами, указанными на рисунке 4.20, можно утверждать, что замена необработанного наполнителя на ацетилированный практически не сказывается на пределе прочности ДПК при изгибе. Данный показатель зависит от прочности полимерной матрицы на сдвиг, на которую химическая модификация древесной муки практически не влияет. По сравнению с прочностью при растяжении, в данном случае происходит смена механизма разрушения: оно происходит ввиду сдвига матрицы и образования микротрещин в самом полимере, а не из-за отрыва наполнителя.

На рисунке 4.22 представлены результаты влияния концентрации наполнителя и его предварительной обработки на ударную вязкость по Изоду образцов ДПК.

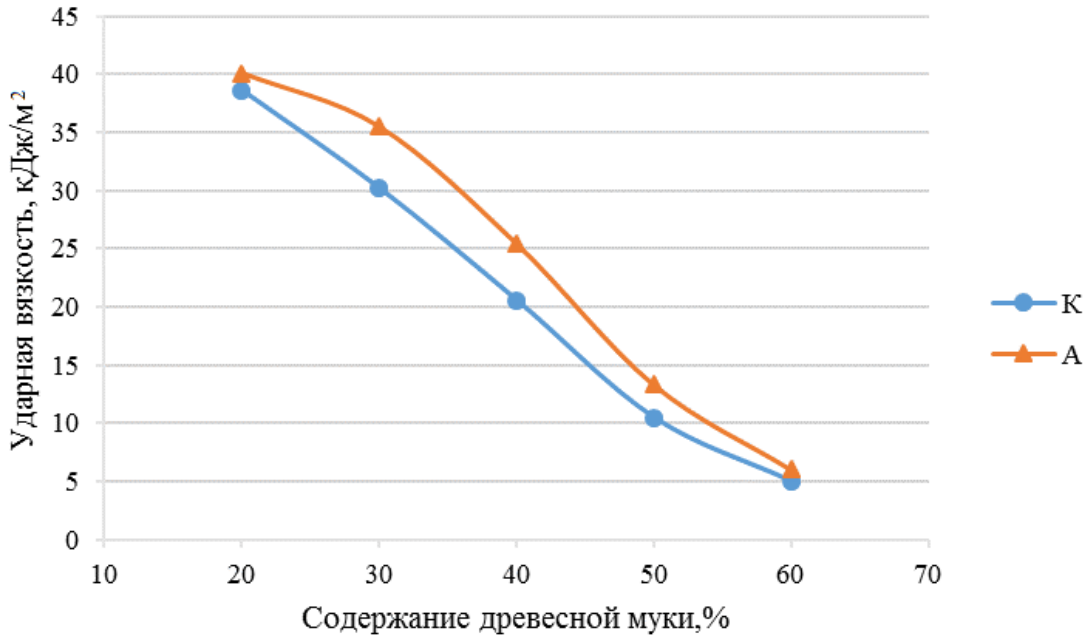


Рисунок 4.22 – Влияние концентрации и предварительной обработки контрольных (К) и ацетилированных (А) составов ДПК на ударную вязкость

Результаты, приведенные на рисунке 4.22, свидетельствуют о том, что с уменьшением доли наполнителя ударная вязкость композитов возрастает. При этом образцы с ацетилированным наполнителем продемонстрировали более высокие значения ударной вязкости по сравнению с составами на основе необработанной муки.

Уменьшение количества наполнителя повышает ударную вязкость, так как увеличивается доля вязкой полимерной матрицы, способной поглощать энергию. В данном случае мгновенное хрупкое разрушение провоцируется границей раздела фаз между наполнителем и связующим. Ацетилирование позволяет нивелировать данный эффект, вследствие чего граница раздела фаз превращается в эффективный инструмент для перераспределения напряжений и запуска механизмов пластической деформации в полимерной матрице.

На рисунках 4.23 – 4.27 представлены данные, отражающие зависимость водопоглощения композита от содержания наполнителя и способа обработки.

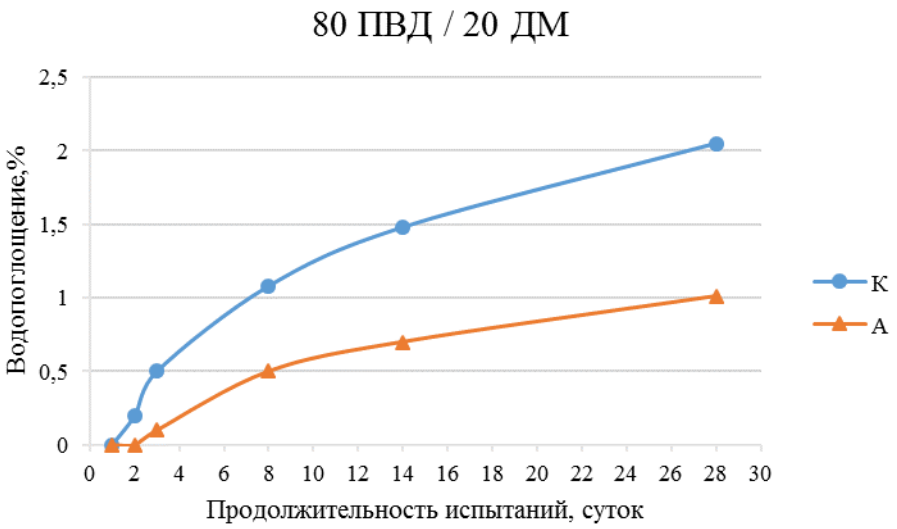


Рисунок 4.23 – Водопоглощение ДПК с 20 %-м содержанием наполнителя

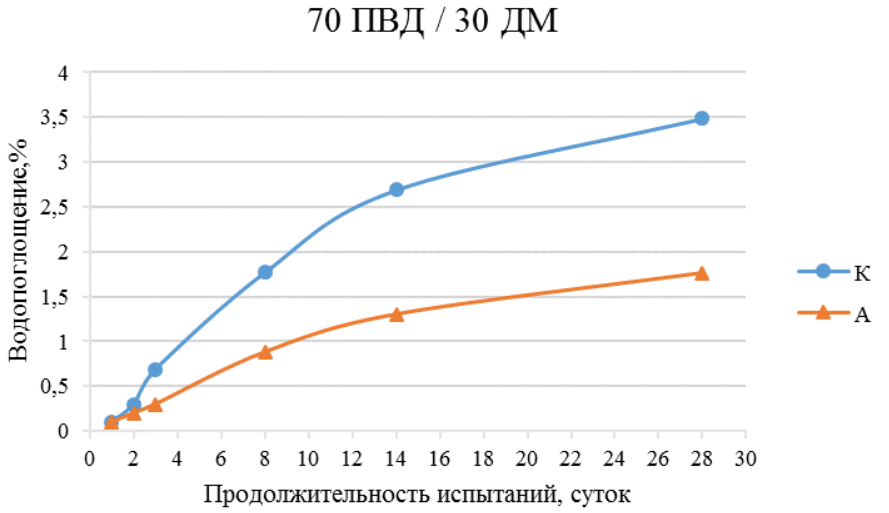


Рисунок 4.24 – Водопоглощение ДПК с 30 %-м содержанием наполнителя

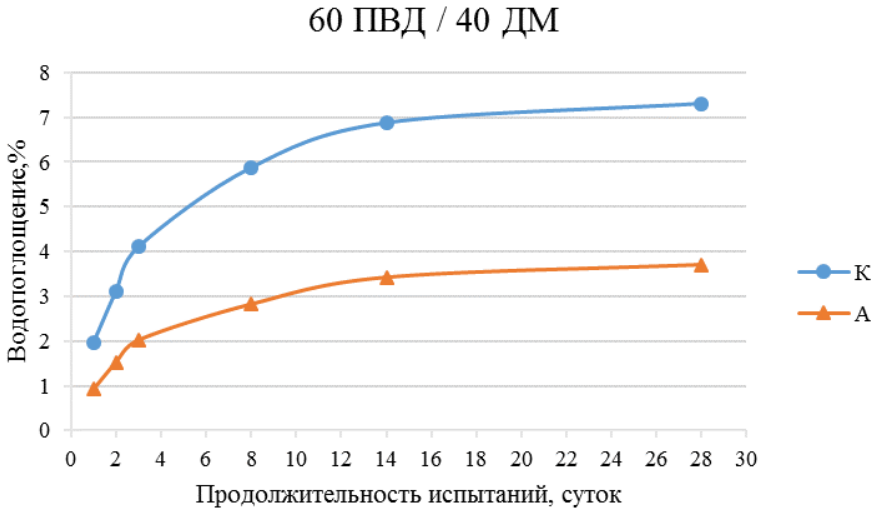


Рисунок 4.25 – Водопоглощение ДПК с 40 %-м содержанием наполнителя

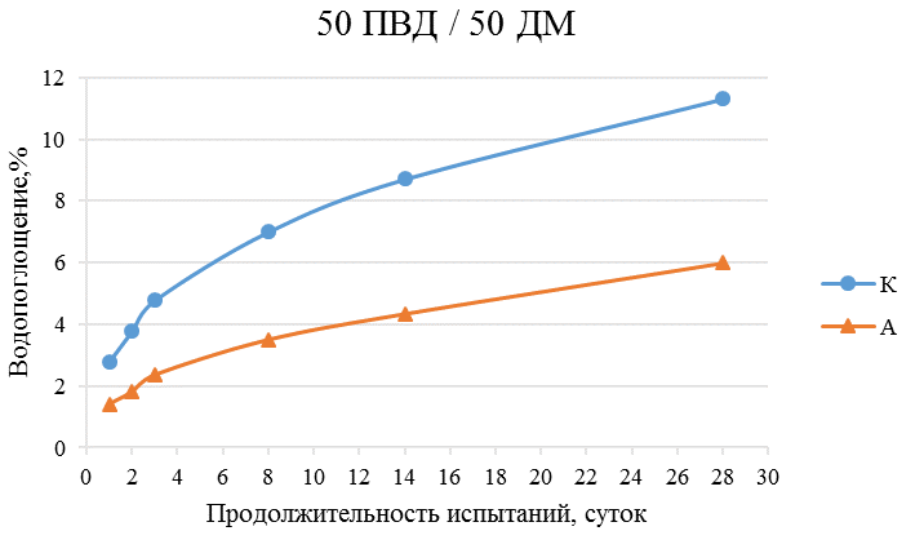


Рисунок 4.26 – Водопоглощение ДПК с 50 %-м содержанием наполнителя

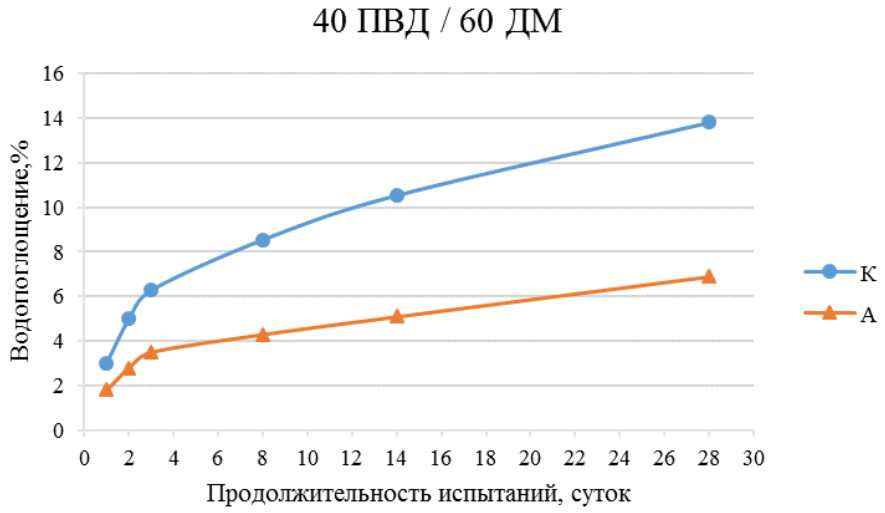


Рисунок 4.27 – Водопоглощение ДПК с 60 %-м содержанием наполнителя

Анализ полученных графиков показал, что с ростом концентрации наполнителя водопоглощение материала заметно увеличивается. Вместе с тем использование ацетилированного наполнителя позволяет в значительной степени снизить этот рост.

Использование ацетилированного наполнителя сдерживает рост водопоглощения ДПК за счет комплексного воздействия на химическом и структурном уровнях. Химическое замещение гидрофильных гидроксильных групп древесины на гидрофобные ацетильные устраняет основные центры сорбции воды. Так же улучшенная адгезия обеспечивает плотное облегание

древесных частиц полимерной матрицей, ликвидируя микропустоты и капиллярные каналы на границе раздела фаз, через которые обычно проникает влага. Объемные ацетильные группы создают пространственный барьер, физически блокируя доступ молекул воды к любым оставшимся активным участкам наполнителя. Ацетилирование в том числе позволяет получить высокую размерную стабильность модифицированной древесины. Это предотвращает ее набухание, что исключает возникновение внутренних напряжений, отслаивание наполнителя и образование новых микротрещин, тем самым сохраняя герметичность и целостность композита.

Таблица 4.3 – Значения водопоглощения образцов по истечении 28 суток

ПВД/ДМ,%	**Характеристика наполнителя**		**Δ, %**
	Необработанный	**Ацетилированный**	
	Водопоглощение, %	**Водопоглощение, %**	
80/20	2,06	1,02	1,04
70/30	3,52	1,75	1,77
60/40	7,41	3,61	3,80
50/50	11,35	6,11	5,24
40/60	13,84	6,91	6,93
Среднее значение разницы, %:			3,75

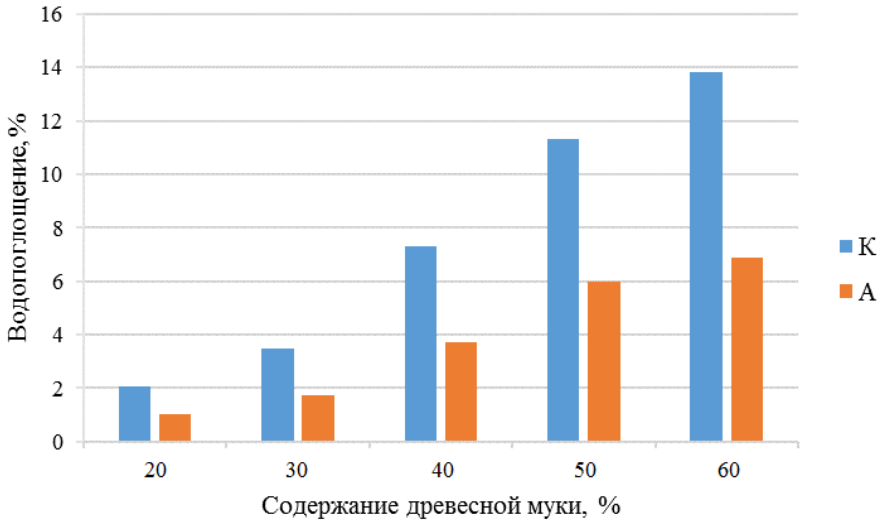


Рисунок 4.28 – Влияние концентрации и предварительной обработки для контрольных (К) и ацетилированных (А) составов ДПК на водопоглощение на 28-е сутки

Из таблицы 4.3 и рисунка 4.28 видно, что ацетилирование примерно в два раза уменьшает водопоглощение древеснонаполненного композита. Характерно, что композит с 40 %-м содержанием ацетилированной муки демонстрирует водопоглощение, близкое к показателям образца, содержащего 30 % необработанной древесной муки.

По окончании испытаний на водопоглощение образцы были высушены до постоянной массы с целью проверки эмиссии компонентов ДПК. Сопоставление массы до и после выдержки в дистиллированной воде не выявило признаков эмиссии.

На рисунке 4.29 показано, как содержание наполнителя и его ацетилирование сказываются на температуре размягчения образцов ДПК.

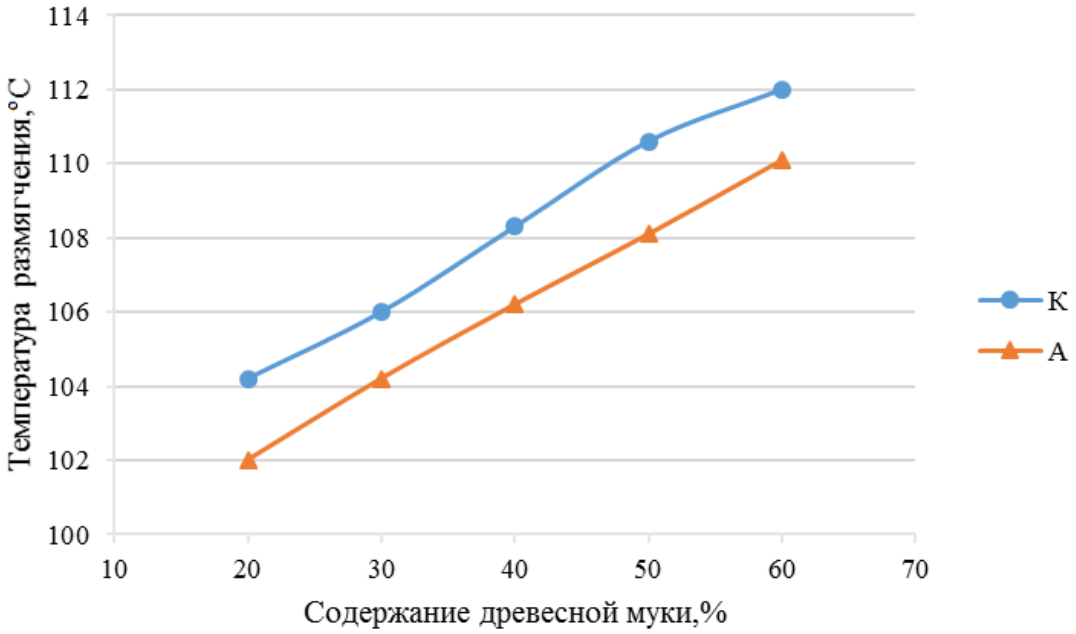


Рисунок 4.29 – Влияние концентрации и предварительной обработки контрольных (К) и ацетилированных (А) составов ДПК на температуру размягчения

Судя по полученной зависимости, рост концентрации наполнителя ведет к повышению температуры размягчения по Вика. Максимальную термостойкость демонстрируют составы, содержащие до 60 мас.% древесной муки. Дополнительный положительный эффект дает использование

ацетилированного наполнителя, при котором теплостойкость возрастает. Ацетилирование придает жесткое сцепление наполнителя с матрицей, что не позволяет полимерным цепям композита свободно двигаться под давлением идентора при тесте по Вика: благодаря этому получается более теплостойкий материал.

На рисунке 4.30 приведены данные по морозостойкости композитов, которая оценивалась по коэффициенту сохранения свойств.

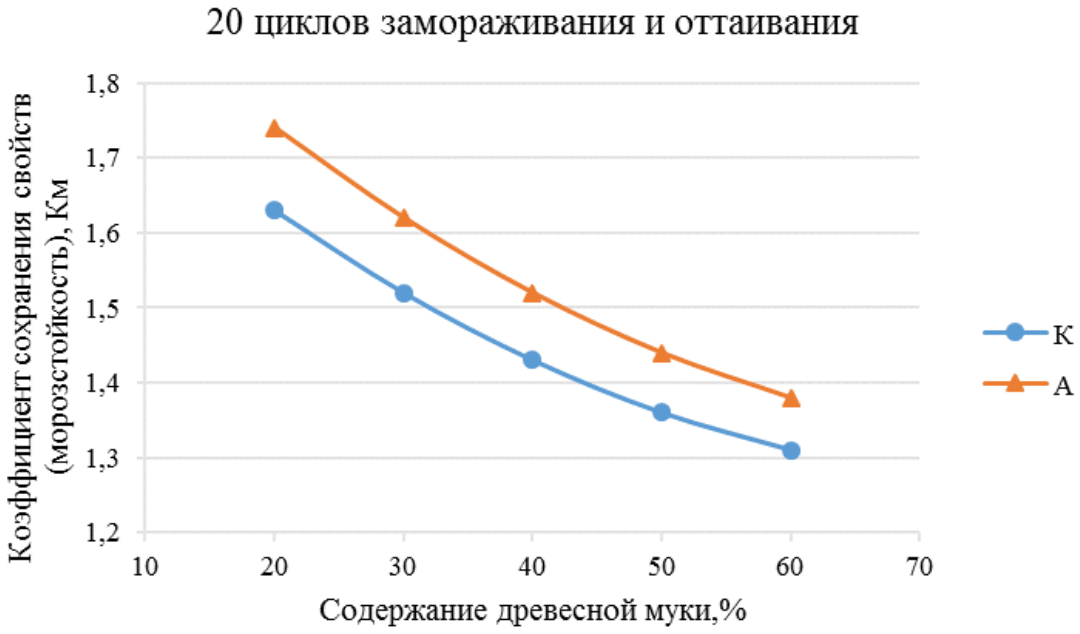


Рисунок 4.30 – Влияние концентрации и предварительной обработки контрольных (К) и ацетилированных (А) составов ДПК на морозостойкость

Согласно рисунку 4.30, с повышением доли наполнителя коэффициент сохраняемости свойств снижается. При этом морозостойкость композитов с ацетилированным наполнителем заметно выше, чем у контрольных образцов. Причина, по-видимому, в том, что в ходе ацетилирования гидроксильные группы наполнителя заменяются ацетильными, что затрудняет проникновение воды в структуру материала. Именно поэтому после 20-ти циклов замораживания и оттаивания ацетилированные композиты показывают лучшую устойчивость к циклическому температурному воздействию.

Результаты определения индекса истираемости образцов ДПК представлены на рисунке 4.31.

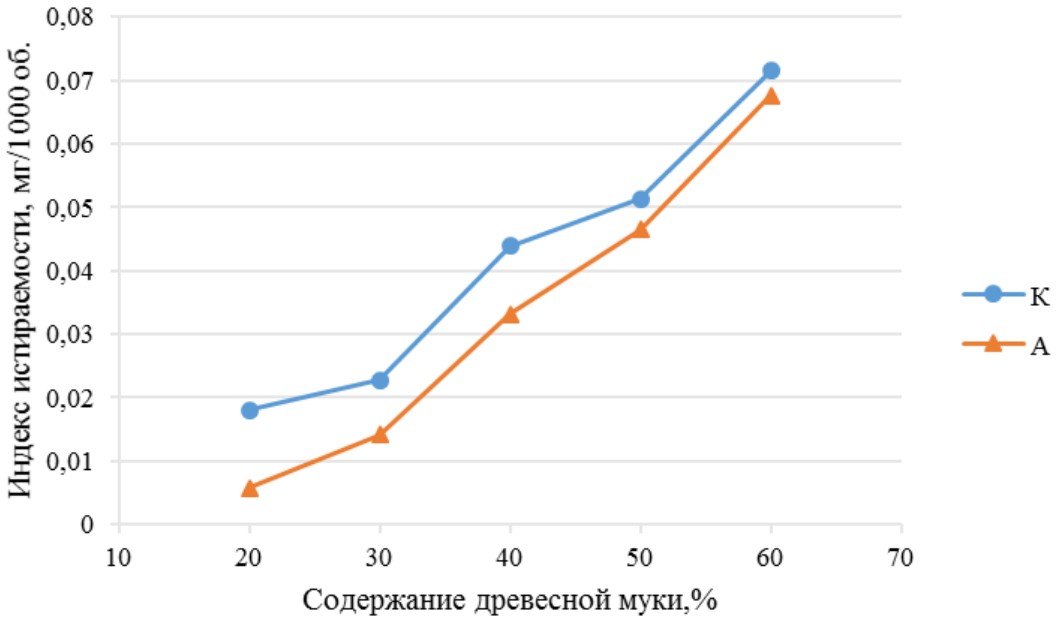


Рисунок 4.31 – Влияние концентрации и предварительной обработки контрольных (К) и ацетилированных (А) составов ДПК на индекс истираемости

Обобщая результаты, можно сделать вывод, что ацетилирование наполнителя обеспечивает снижение индекса истираемости ДПК в среднем в 2 раза по сравнению с контрольными образцами, и данная тенденция характерна практически для всех составов. Это свидетельствует о высокой результативности ацетилирования как метода подготовки древесного наполнителя. Ацетилирование создает прочную химическую связь, делает структуру композита монолитной и повышает твердость поверхности. В связи с этим абразиву требуется больше времени на послойное срезание самого композита.

В результате проведенных исследований определено, что ацетилированние древесной муки березы улучшает физико-механические и эксплуатационные характеристики композитов.

Глава V. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРЕДАВРИТЕЛЬНО АЦЕТИЛИРОВАННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

В последние годы рынок древесно-полимерных композитов (ДПК) в России и мире демонстрирует устойчивый рост [44], что обусловлено повышением спроса на экологичные, долговечные и экономически доступные строительные и отделочные материалы. Данная тенденция отражает глобальную трансформацию подходов к созданию функциональных материалов, где на смену традиционным конструкционным решениям приходят композиты, сочетающие возобновляемое древесное сырье с полимерными матрицами. Вместе с тем, дальнейшее расширение рынка сдерживается необходимостью снижения себестоимости продукции и повышения физико-механических показателей композитов, что актуализирует задачу выбора оптимального полимерного связующего. В этом контексте полиэтилен высокого давления (ПВД) представляет особый интерес в качестве матричного полимера для древесно-наполненных композитов. Высокая плотность полиэтилена высокого давления обеспечивает изделиям из него жесткость, механическую прочность, твердость и устойчивость к химическим воздействиям. Совокупность этих свойств делает ПВД перспективной матрицей для получения древесно-полимерных композитов, пригодных в том числе для эксплуатации в атмосферных условиях. Ввиду относительно низкой температуры переработки ПВД позволяет производить древеснонаполненные композиты методами экструзии и литья под давлением.

Наиболее распространенным способом переработки древесно-полимерных композитов в изделия остается литье под давлением. Процесс включает в себя плавление гранул полимера, предварительно смешанных с наполнителем, и последующий впрыск расплава под давлением в пресс-форму, где происходят охлаждение и затвердевание материала. Этот метод

обеспечивает высокую скорость производственного цикла и отличную повторяемость формы, однако требует строгого контроля: высокое содержание древесной муки повышает вязкость и абразивность расплава, что ускоряет износ шнека и форм. Востребованность метода объясняется крайне низкой стоимостью единицы продукции при массовом производстве, а также высокой воспроизводимостью и хорошей конструктивной гибкостью.

Изделия из полимерных материалов, получаемые современным методом литья под давлением, нередко содержат различные дефекты: следы течения, сварные швы, неравномерное распределение наполнителя. Ввиду этого важное значение приобретает исследование показателя текучести расплава как технологической характеристики, во многом определяющей качество экструзии и литья и, в конечном счете, однородность композита.

5.1 Определение показателя текучести расплава

Показатель текучести расплава (ПТР) является ключевой характеристикой термопластов, показывающей насколько легко полимер течет в расплавленном состоянии. ПТР обратно пропорционален вязкости: высокий показатель означает низкую вязкость и отличную текучесть, что идеально для литья под давлением сложных тонкостенных изделий, тогда как низкий ПТР указывает на высокую вязкость и прочность расплава, что является предпочтительным для метода экструзии.

Определение значений показателя текучести расплава определяли по ГОСТ 11645-2021 [8] на автоматическом пластометре GT-7100 MIB при температуре нагрева 241 °С.

Предельную текучесть расплава композитов вычисляли, пользуясь следующим выражением:

$$ПТР=m\times600/t\ , \qquad (5.1)$$

где ПТР – предел текучести расплава, г/10 мин; m – масса композита, г; 600 –

коэффициент, используемый для преобразования значения ПТР; t – время обрезки, с.

При определении показателя текучести расплава через каждые 30 секунд отбирали пять последовательных отрезков экструдированного композиционного материала. Каждый отрезок взвешивали, а за массу одного отрезка принимали среднее арифметическое значение, вычисленное по всем пяти измерениям.

На рисунке 5.1 представлены полученные значения показателя текучести расплава.

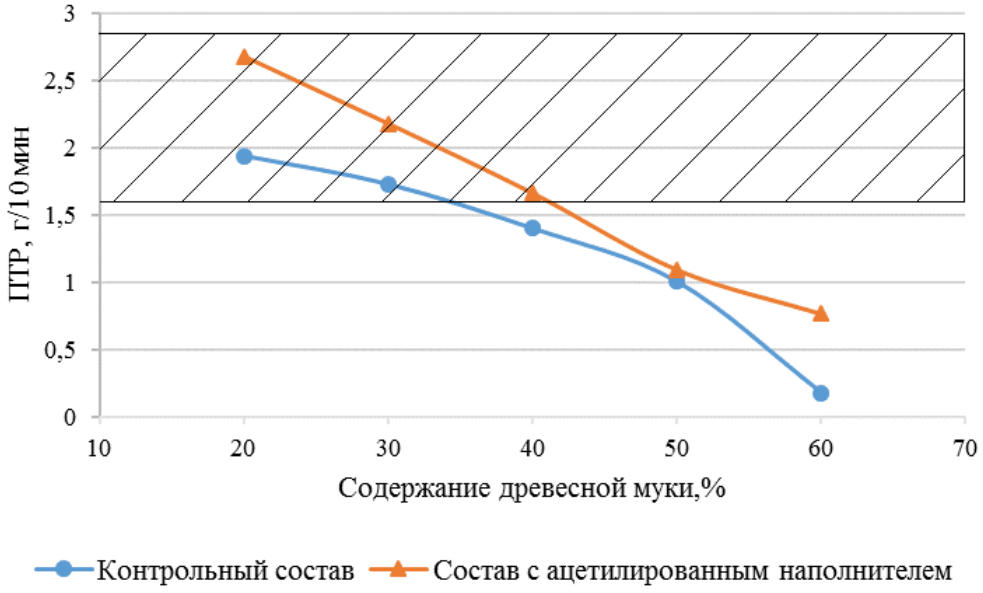


Рисунок 5.1 – Определение значений предельной текучести расплава

Установлено, что образцы с ацетилированной древесной мукой характеризуются более высокими значениями предела текучести расплава. Для исходного ПВД марки 10803-020 показатель ПТР лежит в пределах от 1,6 до 2,8 г/10 мин. По рисунку видно, что три состава композита с ацетилированной мукой входят в данный промежуток, в то время как для немодифицированной муки подходящими являются только два состава. Наибольшие различия между составами с ацетилированным и необработанным наполнителем зафиксированы при 20 %-м и 60 %-м

содержании древесной муки, тогда как при 50 %-м наполнении разница оказалась минимальной. Таким образом, наиболее универсальным составом является ДПК с содержанием ацетилированной древесной муки до 40 мас. %.

Полученные значения ПТР свидетельствуют о том, что при промышленной реализации производство композитов возможно как литьем под давлением, так и методом экструзии. При этом составы с ацетилированной древесной мукой являются наиболее универсальным решением.

5.2 Исследование влияния УФ-излучения на фотостабильность ДПК

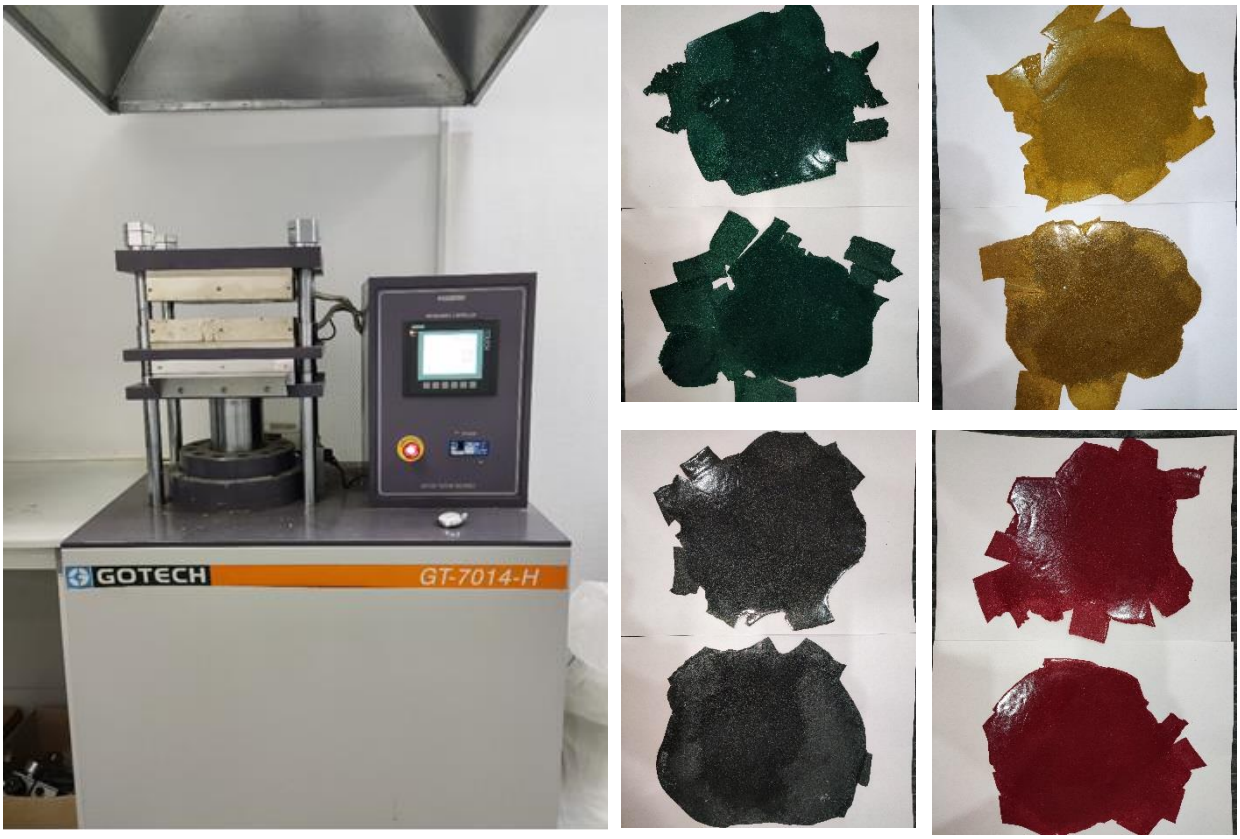
Ультрафиолетовое излучение вызывает фотоокислительную деградацию строительных материалов, особенно полимеров и древесно-полимерных композитов, разрывая длинные молекулярные цепи под воздействием высокой энергии солнечных фотонов. Внешне это разрушение проявляется в потере первоначального цвета: происходит выцветание и пожелтение композита.

Для оценки стойкости разрабатываемого ДПК применяли органические пигменты, выполняющие декоративную функцию. Их отличительными особенностями являются высокая насыщенность цвета и широкая гамма доступных оттенков.

Как было установлено в главе IV, композит с 40 %-м содержанием древесного наполнителя продемонстрировал наиболее сбалансированные характеристики, что подтвердилось и при определении предела текучести расплава. Исходя из этого, все последующие исследования проводились на образцах данного состава.

В работе использовали четыре органических пигмента производства Raduga Chemical Limited: рубиновый (Red 14571), желтый (Yellow 1517), синий (Blue 1129) и зеленый (Green 1278). Каждый пигмент в дозировке 1 мас.% смешивали с ПВД и древесной мукой (необработанной и ацетилированной) в смесителе Brabender при 155 °C; продолжительность

смешения составляла 6 минут. Извлеченную смесь обрабатывали на вальцах, после чего прессовали на гидравлическом формовочном прессе Gotech GT-7014-H (рис.5.2, а). Прессование производили при 155 °С в течение 6 – 8 минут с последующим охлаждением отпрессованных образцов (рис.5.2, б). Испытания на стойкость к УФ-облучению выполняли в камере искусственного климата QUV 80-basic. Для этого использовали равные по размеру образцы композитов с ацетилированным и необработанным наполнителем, окрашенные специальными красителями для полимеров различных цветов. Габариты образцов диктовались требованиями климатической установки и составили 319 х 76 мм. Образцы подвергали непрерывному ультрафиолетовому воздействию в течение 10 суток согласно ГОСТ Р 59555-2021 [24].



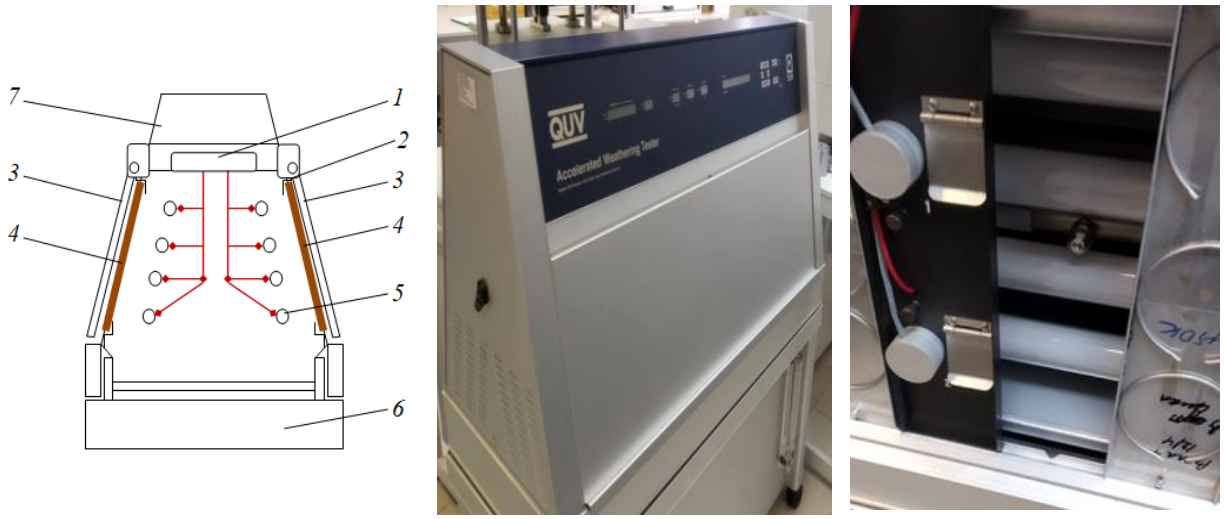
а *б*

Рисунок 5.2 – Получение образцов композита из ацетилированной и обычной муки с добавлением пигментов

Для ультрафиолетовой обработки древесины использовали

климатический стенд TSY-W3, общий вид и схема которого показаны на рисунке 5.3. В состав устройства входили: электронный блок (1), съемные кассеты (2), уплотнительные шторки (3), испытуемые образцы (4), УФ-лампы (5), нагревательный элемент (6) и система управления (7).

Источником электромагнитного излучения служила УФ-лампа UVA-340 (рис. 5.3, в). Тип лампы выбирали в зависимости от метода испытаний и природы исследуемого материала. Обработку образцов древесины проводили при следующих выходных параметрах: спектральный диапазон излучения 400 нм с продолжительностью облучения 10 суток и номинальной мощностью 30 – 400 Вт, расстояние от лампы до поверхности образцов 115 мм.



а *б* *в*

Рисунок 5.3 – Климатический стенд TSY-W3:
а – схема; б – общий вид; в – кассета для закрепления образцов и расположение УФ-ламп

По окончании УФ-воздействия, длившегося 10 суток, образцы композитов в течение одних суток кондиционировали в комнатно-сухих условиях для выравнивания влажности. Далее осуществляли визуальный осмотр и устанавливали степень обесцвечивания поверхности. Для количественной оценки цвета образцы до и после УФ-облучения сканировали и путем компьютерной обработки определяли цветовой код в системе RGB.

Это аддитивная модель, основанная на трех основных цветах: красном (R), зеленом (G) и синем (B). Расшифровку кода проводили, следуя подходу, описанному в работе [45].

В таблице 5.1 приведены результаты испытаний и цветовые коды RGB, полученные для образцов композита до и после ультрафиолетового облучения.

Таблица 5.1 – Образцы композита и соответствующие им коды цвета

Серия	**Образцы**	**До УФ-обработки**		**После УФ-обработки**	
		ДМ необрабо-танная	**ДМ ацетилиро-ванная**	**ДМ необрабо-танная**	**ДМ ацетилиро-ванная**
1	Состав образцов	59,5% ПВД + 39,5% ДМ + 1 % пигмент Yellow 1517		59,5% ПВД + 39,5% ДМ + 1 % пигмент Yellow 1517	
	Значения RGB	166, 112, 33	183, 140, 30	161, 110, 28	181, 139, 29
2	Состав образцов	59,5% ПВД + 39,5% ДМ + 1 % пигмент Red 14571		59,5% ПВД + 39,5% ДМ + 1 % пигмент Red 14571	
	Значения RGB	160, 48, 56	168, 50, 66	155, 41, 51	166, 48, 59
3	Состав образцов	59,5% ПВД + 39,5% ДМ + 1 % пигмент Blue 1129		59,5% ПВД + 39,5% ДМ + 1 % пигмент Blue 1129	
	Значения RGB	65, 65,55	75, 77, 66	58, 58, 50	73, 73, 64
4	Состав образцов	59,5% ПВД + 39,5% ДМ + 1 % пигмент Green 1278		59,5% ПВД + 39,5% ДМ + 1 % пигмент Green 1278	
	Значения RGB	29, 68, 60	35, 68, 62	26, 63, 54	31, 65, 58

Для количественной оценки фотостабильности до и после ультрафиолетового воздействия рассчитывали коэффициент относительной яркости цвета, используя компоненты цветовой модели и следующее выражение:

$$L = 0{,}2126R + 0{,}7152G + 0{,}0722B\ , \qquad (5.2)$$

где R, G, B – значения красного, зеленого и синего компонентов цвета, соответственно (см. табл. 5.1).

Числовые коэффициенты в формуле отражают спектральную чувствительность человеческого глаза к отдельным цветовым компонентам: зеленый воспринимается как наиболее яркий, красный – в меньшей степени, синий – слабее всего.

Разницу между значениями коэффициента относительной яркости до и после УФ-воздействия определяли следующим выражением:

$$\Delta = \frac{L_{\text{д.о.}} - L_{\text{п.о.}}}{L_{\text{п.о.}}} \times 100\ \%\ , \qquad (5.3)$$

где $L_{\text{п.о.}}$ – коэффициент относительной яркости после ультрафиолетовой обработки; $L_{\text{д.о.}}$ – коэффициент относительной яркости до ультрафиолетовой обработки.

Результаты расчета коэффициента относительной яркости цвета образцов до и после УФ-обработки представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Коэффициенты относительной яркости цвета для композитов

Серия	**Коэффициент относительной яркости**	**До УФ-обработки**		**После УФ-обработки**		**Δ, необр.**		**Δ, ацетил.**	
		ДМ необр.	**ДМ ацет.**	**ДМ необр.**	**ДМ ацет.**	**Ед.**	**%**	**Ед.**	**%**
1	Значения L (пигмент Yellow1517)	117,77	141,2	114,92	139,98	2,85	0,02	1,22	0,008
2	Значения L (пигмент Red 14571)	72,38	76,24	65,95	73,88	6,45	0,1	2,36	0,03
3	Значения L (пигмент Blue 1129)	64,28	75,78	57,42	72,35	6,86	0,12	3,43	0,04
4	Значения L (пигмент Green 1278)	59,13	61,98	54,48	60,55	4,65	0,09	1,43	0,02

Как показали результаты исследования, тип наполнителя сказывается на величине коэффициента относительной яркости: у композитов с ацетилированной древесной мукой этот показатель выше, чем у контрольных

образцов. При этом после 10-ти суток УФ-обработки разница значений для ацетилированных композитов оказалась в среднем втрое ниже, чем для контрольных. Это прямо указывает на то, что ацетилирование способствует сохранению цвета и повышает стойкость композита к фотодеградации [41].

Пигменты добавляют в древесно-полимерные композиты прежде всего для эстетических и защитных целей. Они придают материалу стабильный, однородный цвет, имитирующий натуральную древесину или создающий современные дизайнерские оттенки, скрывая при этом естественный сероватый или желтоватый оттенок базового полимера и древесной муки. При этом добавление пигментов в состав композитов не влияет на эксплуатационные свойства материала.

Из полученных данных следует, что переход к ацетилированной муке не требует корректировки содержания пигмента: его оптимальное количество сохраняется на уровне 1 мас. %, как и для композитов с необработанной древесной мукой [38].

5.3 Исследование адгезионных свойств поверхности композиционного материала

Адгезия является важнейшим показателем для композиционных строительных материалов. Она обеспечивает прочность и долговечность сцепления разнородных слоев и конструкций, предотвращая их расслоение или растрескивание под воздействием механических нагрузок, перепадов температур и влаги.

Исследование адгезионных свойств композитов методом отрыва (рис.5.4) проводилось по ГОСТ 32299-2013 [19].

Испытание на адгезионную стойкость методом нормального отрыва проводили с помощью адгезиметра Константа АЦ. Данный метод является количественным способом оценки прочности сцепления покрытия с основанием материала, при котором к подготовленной поверхности

приклеивается специальный металлический штамп (пятачок), а затем с помощью портативного адгезиметра к нему прикладывается перпендикулярное растягивающее усилие до момента разрушения соединения.



Рисунок 5.4 – Адгезиметр Константа АЦ

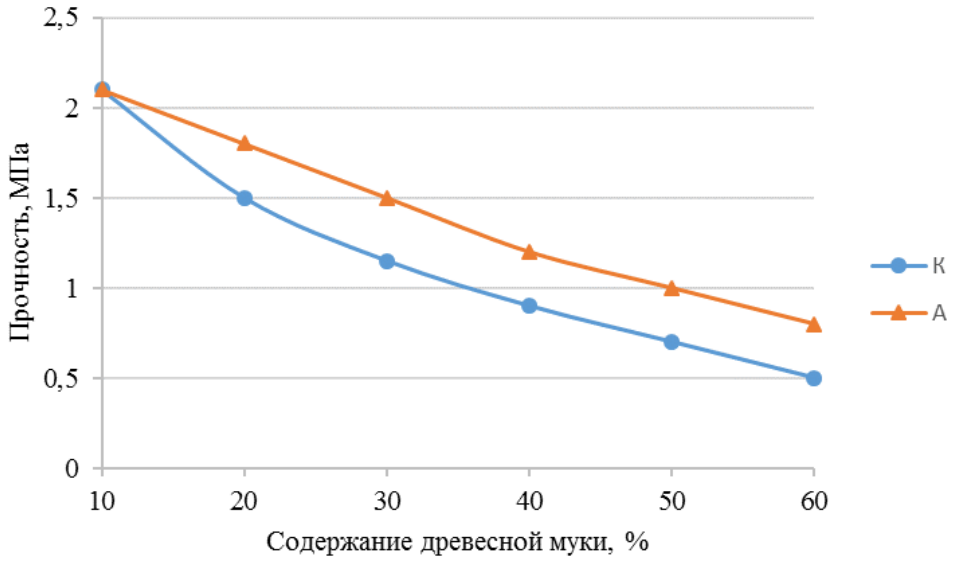


Рисунок 5.5 – Зависимость усилия разрыва для ацетилированного (А) и контрольного (К) составов древесно-полимерного композита

Были получены результаты исследований по определению адгезионных свойств композитов (рис. 5.5). Анализ графика показал, что при увеличении содержания древесного наполнителя в композите увеличивалось значение отрывного усилия образцов. При этом в композитах с ацетилированной древесной мукой значение отрывного усилия выше по

сравнению с контрольными образцами. Это достигается благодаря лучшему взаимодействию между ацетилированным наполнителем и полимером.

5.4 Изготовление ДПК методом литья под давлением

Производство ДПК методом литья под давлением требует не только высокого качества пресс-форм, но и возможности их варьирования, что открывает путь к разнообразию ассортимента в привязке к целевому назначению изделий. Поэтому при промышленном внедрении разумно организовать изготовление собственной формообразующей оснастки. Опытный образец отливали в экспериментальной пресс-форме для ДПК, показанной на рисунке 5.6.



Рисунок 5.6 – Пресс-форма для литья образца ДПК



Рисунок 5.7 – Получение опытного образца ДПК на термопластавтомате

Формование опытного образца проводили на настольном термопластавтомате «Мини ТПА», задавая температуры зон нагрева в интервале 155 – 175 °С и давление впрыска около 8,5 бар. Таким способом была изготовлена подложка на основе композиции ПВД (60 %) и ацетилированной древесной муки (40 %), внешний вид которой приведен на рисунке 5.7.

Результатом формования является готовый образец ДПК.

5.5 Анализ экономической эффективности внедрения ацетилирования древесного наполнителя в производстве композиционных материалов

Для оценки экономической эффективности производства композиционного материала на основе ацетилированной древесины рассмотрен древесно-полимерный композит в виде напольной доски. Сравнение проводилось с аналогичной продукцией отечественного и зарубежного производства, где в качестве наполнителя применялась немодифицированная древесная мука.

Основным критерием оценки является надежность и долговечность материалов, так как именно они определяют выгодность инвестиций в долгосрочной перспективе.

В связи с этим следует выделить основные конкурентные преимущества ДПК из ацетилированного древесного наполнителя:

1. Простота технологического регламента.

2. Низкая себестоимость сырья (древесного наполнителя, ацетилирующего агента в виде ледяной уксусной кислоты, полимерного связующего).

3. Возобнавляемость древесного сырья.

4. Высокий спрос на композиционные материалы на основе ацетилированного древесного наполнителя в области строительства.

5. Минимальная потребность в оборудовании для налаживания технологического процесса.

Экономическая привлекательность предлагаемой продукции во многом определяется дешевизной сырьевой базы. Древесное сырье обходится примерно в 15 руб./кг, ледяная уксусная кислота как агент ацетилирования от 125 руб./кг, что многократно дешевле уксусного ангидрида, стоимость которого начинается от 8000 руб./кг на отечественном рынке и достигает 30000 руб./кг на зарубежных рынках. Полиэтилен высокого давления в качестве матричного полимера предполагается приобретать по 110 руб./кг.

Расчет производства ДПК из ацетилированного наполнителя произведен исходя из средней вместительности реактора 132 кг, так как массовое соотношение компонентов (гидромодуль) в реакторе должно составлять 1:10. Одну и ту же порцию ацетилирующего реагента допустимо использовать до 5 раз без потери качества ацетилирования. Получаем следующее соотношение: 12 кг древесного наполнителя (1 часть) и 120 кг ледяной уксусной кислоты (10 частей). Длительность ацетилирования при 80 °С составляет 4 часа при периодическом режиме работы с 8-часовой рабочей сменой. Годовой рабочий фонд времени с учетом выходных, праздничных дней и плановых работ составляет 247 дней.

Соотношение полимерного связующего и древесного наполнителя составляет 60:40. Таким образом в год ацетилируется 5928 кг древесного наполнителя и используется 11856 кг ледяной уксусной кислоты. Необходимое количество полимерного связующего в год составляет 8892 кг.

В условиях малотоннажного образования отработанной ледяной уксусной кислоты оптимальным технологическим решением является ее химическая нейтрализация. Данный метод заключается в обработке кислых остатков доступными минеральными основаниями, такими как гидроксид кальция ($Ca(OH)_2$) стоимостью 12,5 руб./кг, с получением водных растворов технических ацетатов. Образовавшиеся соли, при условии отсутствия в исходном кубовом остатке токсичных примесей, могут быть использованы в

качестве модифицирующих добавок в бетоны или противогололедных составов в зимнее время для внутриплощадочных нужд. Данный процесс не требует значительных капиталовложений и ограничивается использованием стандартного емкостного оборудования с узлами перемешивания, а комплексная экономическая и экологическая эффективность достигается за счет минимизации затрат на закупку реагентов и исключением логистических издержек на вывоз отходов.

Цена на итоговую продукцию рассчитывалась исходя из следующих составляющих:

- затраты на материалы: себестоимость материалов;
- трудовые затраты: оплата труда рабочих;
- технологические затраты: инвестиции в оборудование;
- исследования и развитие: затраты, связанные с научно-исследовательской работой по улучшению технологии производства (финансируются за счет грантовой поддержки и не включаются в производственную себестоимость);
- маркетинг и продвижение (на этапе опытно-промышленного внедрения реализация осуществляется через существующие каналы предприятия-партнера);
- эксклюзивность и инновации: учет степени уникальности продукции на рынке, использование инновационных технологий, влияющих на ценовую политику;
- сбытовые затраты: расходы на продвижение продукции, логистику и доставку (формируются за счет маржинальности продукта при реализации на региональном рынке);
- накладные расходы: общие накладные расходы, такие как аренда помещения, охрана труда, лабораторный контроль и пр.;
- прибыль: заданный уровень прибыли, который должен обеспечить устойчивость и развитие производства.

В результате произведенного расчета стоимость реализации ДПК составила 347 руб./кг с учетом рентабельности 7,8 % (табл 5.3).

Таблица 5.3 – Смета годовых затрат и калькуляция себестоимости 1 кг ДПК

№ п/п	Статья затрат	Ед. изм.	Годовой объем	Цена, руб.	Сумма, руб./год	Доля, %
1	Сырье и основные компоненты					
1.1	Древесная мука (ДМ)	кг	5928	15	88920	1,9
1.2	Ледяная уксусная кислота (с учетом 5-ти кратного цикла)	кг	11856	125	1482000	31,1
1.3	Полиэтилен высокого давления (ПВД)	кг	8892	110	978120	20,5
1.4	Гашеная известь ($Ca(OH)_2$) для нейтрализации	кг	8500	12,5	106250	2,2
1.5	Вода техническая и вспомогательные материалы	компл.	1	30000	30000	0,6
2	Затраты на электричество	кВт·ч	42480	7	297360	6,2
3	Оплата труда основных рабочих с отчислениями	чел.	2	37700	904800	19
4	Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования					
4.1	Амортизация технологического оборудования	год	1	535440	535440	11,2
4.2	Текущий и капитальный ремонт	год	1	214560	214560	4,5
5	Цеховые и общезаводские расходы					
5.1	Аренда производственного помещения (50 $м^2$)	год	1	90000	90000	1,9
5.2	Накладные расходы (охрана труда, лабораторных контроль и пр.)	год	1	38340	38340	0,9
6	ИТОГО годовые затраты на производство				4765790	100
7	Годовой объем выпуска продукции	кг	14 820	-	-	-
8	Полная себестоимость 1 кг ДПК	кг	-	-	321,58	-

В таблице 5.4 приведен сравнительный анализ технико-экономических показателей эффективности производства ДПК на основе ацетилированного наполнителя с существующими на рынке аналогами.

В качестве аналогов для сравнительной характеристики были выбраны популярные позиции на рынке ДПК: террасная доска отечественного

производителя TeraGrand с наименованием «Террасная доска 140х20 мм», и зарубежного производителя Sequoia (Китай) с наименованием «Композитная террасная доска CEDAR 143х23х6000 мм».

Таблица 5.4 – Сравнительный анализ технико-экономических показателей эффективности производства ДПК на основе ацетилированного наполнителя

Показатели	**Ед. изм.**	**Значения**		
		ДПК из ацетилированной древесины	**Отечественный аналог TeraGrand**	**Зарубежный аналог Sequoia (Китай)**
1. Технические показатели				
Водопоглощение на 28-е сутки	%	3,61	6,4	5,0
Морозостойкость, Км	-	1,51	-	-
Индекс истираемости	мг/1000 об.	0,033	0,1	0,1
Предел прочности: - при изгибе; - при растяжении.	МПа	 31 10,3	 25 12,0	 30 12,0
2. Экономические показатели				
Годовой объем производства	кг	14820	-	-
Дополнительные затраты на обработку 1 кг древесины	руб./кг	250	-	-
Стоимость продукции	руб./кг	347	350	381

Проведенный технико-экономический анализ подтвердил эффективность внедрения ацетилирования древесного наполнителя для производства композиционных материалов. Полученные результаты демонстрируют улучшение ключевых характеристик ДПК при использовании ацетилированного наполнителя. В частности, снижается водопоглощение и повышаются такие эксплуатационные характеристики как истираемость, морозостойкость, прочность при изгибе.

Итоговая стоимость материала составила 347 руб./кг, что сопоставимо со стоимостью отечественного аналога, и на 8 % дешевле и зарубежного аналога. Несмотря на дополнительные затраты на ацетилирование наполнителя, улучшение эксплуатационных и физико-механических свойств материала ведет к снижению эксплуатационных издержек на ремонт и

досрочную замену покрытий из ДПК, что в перспективе обеспечивает существенную экономию.

Таким образом подтверждается экономическая оправданность внедрения процесса ацетилирования в производстве древесно-полимерных композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ современных исследований, посвященных технологии ацетилирования древесины. Сравнительный анализ существующих способов ацетилирования выявил, что применение ледяной уксусной кислоты в качестве ацетилирующего агента изучено недостаточно, и ее применение является перспективным и экономически оправданным методом модификации древесного наполнителя.

2. Разработана математическая модель процесса ацетилирования древесины ледяной уксусной кислотой, учитывающая влияние температуры и продолжительности обработки на изменение степени модификации материала.

3. В результате исследования процесса ацетилирования были получены константы скорости химической реакции для разных температур обработки древесины березы: 0,0752 $ч^{-1}$ для температуры 60 °С; 0,1410 $ч^{-1}$ для температуры 70 °С; 0,2554 $ч^{-1}$ для температуры 80 °С.

4. В результате математического моделирования и экспериментальных исследований разработан технологический режим ацетилирования древесины, позволяющий достичь целевую степень ацетилирования в 16 % при температуре обработки 80 °С и продолжительностью 4 ч. В результате ацетилирования четырех пород древесины, а именно березы, сосны, ясеня и ольхи, были определены значения влагопоглощения, угла смачивания, подтверждено наличие ацетильных групп в древесине после обработки. Установлено, что наиболее подходящей для ацетилирования является древесина березы.

5. Исследованы прочностные характеристики фанеры на основе ацетилированной березы. Результаты показали, что использование шпона модифицированной березы не оказывает негативного влияния на прочность клеевого шва и прочность на изгиб образцов фанеры.

6. В результате исследования физико-механических,

эксплуатационных и реологических свойств композиционных материалов на основе ПВД и модифицированной древесной муки было определено, что предварительное ацетилирование дает возможность довести содержание наполнителя до 40 мас.%, не нарушая технологических режимов литья под давлением при изготовлении изделий из древесно-наполненных композитов. По сравнению с контрольным составом, водопоглощение данного композита на 28-е сутки становится в 2,05 раза ниже; показатель истираемости ниже на 32 %; показатель морозостойкости повышается на 7 %. При этом показатель прочности на растяжение увеличился на 14 %, а испытания на прочность при изгибе показали сопоставимые значения.

7. Определены сферы применения ДПК на основе ацетилированного наполнителя. Разработана технология изготовления древесно-полимерных композитов для использования в строительной отрасли, в частности, для применения в условиях воздействия окружающей среды. Добавление 1 мас.% органических пигментов обеспечивает получение композиций разнообразной цветовой гаммы, при этом материал демонстрирует сохраняемость цвета при УФ-излучении. В результате технико-экономического анализа себестоимость 1 кг композита составила 347 руб./кг, что сопоставимо со стоимостью отечественного аналога и на 8 % дешевле зарубежного аналога, представленных на отечественном рынке.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Дальнейшее развитие темы заключается в исследовании влияния каталитических добавок на кинетику процесса ацетилирования древесины в среде ледяной уксусной кислоты.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГОСТ – государственный стандарт РФ;

ДМ – древесная мука;

ДПК – древесно-полимерный композит;

ДСтП – древесно-стружечная плита;

ДВП – древесноволокнистая плита;

ММА – метилметакрилат;

МНПВО – многократное нарушенное полное внутреннее отражение;

ПЭ – полиэтилен;

ПВД – полиэтилен высокого давления;

ПВХ – поливинилхлорид;

ПТР – предел текучести расплава;

СВЧ – сверхвысокочастотное излучение;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

УФ – ультрафиолет;

A – предэкспоненциальный множитель, $ч^{-1}$;

a – эмпирический коэффициент сорбционной изотермы;

a_m – коэффициент массопроводности, $м^2/ч$;

a_T – коэффициент температуропроводности, $м^2/ч$;

D – коэффициент диффузии вещества, $м^2/ч$;

D_0 – коэффициент диффузии вещества в свободном растворе, $м^2/ч$;

E_a – энергия активации, Дж/моль;

$F_м$ – площадь поверхности материала, $м^2$;

$F_н$ – площадь поверхности нагревателя, $м^2$;

g – ускорение свободного падения;

h – размер капилляра, м;

$j_{пов}$ – удельный поток влаги с поверхности материала, $кг/(м^2 \cdot ч)$;

K – коэффициент теплопередачи нагревателя, $Вт/(м^2 \cdot К)$;

k – константа скорости химической реакции, $ч^{-1}$;

$m_{д.о.}$ – масса до обработки, г;

$m_{п.о.}$ – масса после обработки, г;

n – показатель степени сорбционной изотермы;

P – внешнее давление, Па;

P_T – текущее давление в камере, Па;

$p_п$ – парциальное давление водяного пара в камере, Па;

$p_{нас}$ – давление насыщенных паров воды при температуре процесса, Па;

$Q_{с.п.}$ – производительность вакуумного насоса, $м^3/с$;

r – удельная теплота парообразования, Дж/кг;

$r_{кап}$ – эффективный радиус капилляра, м;

r_0 – эффективный радиус диффундируемой частицы, м;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль· К;

T – температура, протекания реакции, К;

$T_м$ – температура материала, К;

$T_{м.пов}$ – температура поверхности материала, К;

$T_{нагр}$ – температура нагретого материала, К;

$T_{пов}$ – температура уходящего пара, К;

U – влагосодержание материала, %;

$U_{пов}$ – равновесное влагосодержание на поверхности материала, %;

$V_{св}$ – свободный объем камеры, $м^3$;

x – координата по толщине материала, м;

$c_п$ – удельная теплоемкость пара, Дж/(кг·К);

α – коэффициент теплоотдачи, Вт/($м^2$·К);

$\alpha_{эксп}$ – степень превращения гидроксильных групп;

β – коэффициент массоотдачи, м/ч;

δ – коэффициент термовлагопроводности, 1/К;

θ – краевой угол смачивания, град;

λ – коэффициент теплопроводности материала, Вт/(м·К);

μ – динамическая вязкость растворителя, Па·с;

π – математическая константа;

ω – молярная масса пара, кг/моль;

$\rho_{ж}$ – плотность жидкости, кг/м^3;

$\rho_{д.в.}$ – плотность абсолютно сухой древесины, кг/м^3;

$\rho_{рав}$ – равновесная плотность водяного пара в окружающей среде, кг/м^3;

$\rho_{п}$ – плотность водяного пара на поверхности материала, кг/м^3;

$\rho_{породы}$ – исходная плотность древесины конкретной породы, кг/м^3;

$\rho_{расч}$ – расчетная плотность ацетилированной древесины, кг/м^3;

$\rho_{с.м.}$ – плотность смоченной древесины, кг/м^3;

$\sigma_{ж}$ – поверхностное натяжение жидкости, Н/м;

τ – время реакции, ч;

φ_{τ} – степень превращения;

$C_{пов}$ – поверхностная пористость древесины;

$C_{ацет(цел)}$ – содержание ацетильных групп в целлюлозе;

e – число Эйлера;

N_a – число Авогадро;

Δt – разность температур нагревателя и среды, К.

ИНДЕКСЫ:

ацет(цел) – ацетильные группы в целлюлозе;

д.о. – до обработки;

ж – жидкость;

к – капилляр;

м – материал;

м.пов – поверхность материала;

нагр – нагретый;

нас – насыщенный;

п – парциальный;

п.о. – после обработки;

расч – расчетный;

эксп – экспериментальный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахманова, Л.А. Механические свойства наполненных древесно-полимерных композитов / Л.А. Абдрахманова, А.Г. Хантимиров, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин // Механика разрушения строительных материалов, изделий и конструкций. Сборник научных статей по материалам заседания Научного совета Российской академии архитектуры и строительных наук. – Саранск. – 2024. – С. 4-9.

2. Ахметова, Д.А. Разработка энергосберегающей технологии термомодифицирования древесины: дисс. канд. техн. наук: 05.14.04, 05.21.05 // Д.А. Ахметова / – Казань, 2009. – 150 с.

3. Варанкина, Г.С. Формирование низкотоксичных клееных древесных материалов: дисс. докт. техн. наук: 05.21.05 // Г.С. Варанкина / – Санкт-Петербург, 2014. – 270 с.

4. Галяветдинов, Н.Р. Исследование физико-механических характеристик биокомпозитов с наполнителем из древесной муки / Н.Р. Галяветдинов, Р.Р. Сафин, Г.Ф. Илалова, А.А. Прокопьев // Системы. Методы. Технологии. – 2023. – № 3. – С. 94-100.

5. Галяветдинов, Н.Р. Энергосберегающая технология осциллирующей сушки-пропитки крупномерных пиломатериалов в жидкостях: дисс. канд. техн. наук: 05.14.04, 05.21.05 // Н.Р. Галяветдинов / – Казань, 2009. – 166 с.

6. Глухих, В.В. Получение и применение изделий из древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами: учебное пособие / В.В. Глухих, Н.М. Мухин, В.Г. Бурындин [и др.]. – Екатеринбург: Уральский гос. лесотехнический ун-т, 2014. – 85 с.

7. ГОСТ 11012-2017 Пластмассы. Метод испытания на абразивный износ. – М.: Стандартинформ, 2017. – 11 с.

8. ГОСТ 11645-2021 Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. – М.: Издательство стандартов, 2021. – 30 с.

9. ГОСТ 14759-69 Клеи. Метод определения прочности при сдвиге. – М.: Издательство стандартов, 1999. – 14 с.

10. ГОСТ 15088-2014 Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика. – М.: Стандартинформ, 2014. – 16 с.

11. ГОСТ 16337-2022 Полиэтилен высокого давления. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2024. – 57 с.

12. ГОСТ 16361-87 Мука древесная. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 7 с.

13. ГОСТ 16483.19-72 Древесина. Методы определения влагопоглощения – М.: Издательство стандартов, 1999. – 4 с.

14. ГОСТ 19109-2017 Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Изоду. – М.: Стандартинформ, 2018. – 19 с.

15. ГОСТ 20907-2016 Смолы фенолформальдегидные жидкие. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2017. – 23 с.

16. ГОСТ 245621-2015 Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору). – М.: Стандартинформ, 2016. – 11 с.

17. ГОСТ 25.601-80 Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженных температурах. – М.: Стандартинформ, 2005. – 9 с.

18. ГОСТ 33119-2014 Конструкции полимерные композитные для пешеходных мостов и путепроводов. Технические условия – М.: Стандартинформ, 2014. – 32 с.

19. ГОСТ 32299-2013 Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва – М.: Стандартинформ, 2014. – 15 с.

20. ГОСТ 4648-2014 Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. – М.: Стандартинформ, 2016. – 24 с.

21. ГОСТ 4650-2014 Пластмассы. Методы определения

водопоглощения. – М.: Стандартинформ, 2014. – 20 с.

22. ГОСТ 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2018. – 11 с.

23. ГОСТ 99-2016 Шпон лущеный. Технические условия. – М.: Стандаринформ, 2017. – 14 с.

24. ГОСТ Р 59555-2021 Изделия профильные из древесно-полимерного композита. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2021. – 32 с.

25. Ефрюшин, Д.Д. Ацетилирование сульфатного лигнина и древесины осины системой «уксусная кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота» / Д.Д. Ефрюшин, В.В. Коньшин, В.Ю. Зонова, А.С. Рогова, О.Н. Тимакова, М.М. Чемерис // Природные соединения и продукты питания, Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С.200-203.

26. Илалова, Г.Ф. Технология переработки древесных отходов в биополимеры и продукты на их основе: дисс. канд. техн. наук: 4.3.4 // Г.Ф. Илалова / – Казань, 2024. – 162 с.

27. Киселева, О.А. Физические основы работоспособности строительных материалов из древесины: монография / О.А. Киселева, В.П. Ярцев // Российская акад. архитектуры и строит. наук, центральное региональное отд-ние, гос. образовательное учреждение высш. проф. образования Тамбовский гос. технический ун-т. – Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2007. – 236 с.

28. Пожидаев, В.М. Разработка метода идентификации породы древесины в археологических материалах методом ИК-спектроскопии / В.М. Пожидаев, В.М. Ретивов, Е.И. Панарин, Я.Э. Сергеева, О.А. Жданович, Е.Б. Яцишина // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т.74, № 12. – С. 911-921.

29. Прокопьев, А.А. Древесина как наполнитель для композиционных материалов, способы ее предварительной обработки / А.А. Прокопьев, К.В. Саерова, Р.Р. Сафин // Актуальные проблемы лесного комплекса. –

2022. – № 62. – С. 321-324.

30. Прокопьев, А.А. Исследование свойств ацетилированной древесины / Р.В. Салимгараева, Р.Р. Сафин // Деревообрабатывающая промышленность. – 2023. – № 1. – С. 86-92.

31. Прокопьев, А.А. Исследование гигроскопичности ацетилированного древесного шпона / А.А. Прокопьев, Р.Р. Сафин, Р.В. Салимгараева // Новые материалы и перспективные технологии лесопромышленного комплекса: Материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и студентов, Воронеж, 25 мая 2022 года. – Воронеж: Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, 2022. – С. 86-91.

32. Прокопьев, А.А. Математическое описание химизма процесса ацетилирования древесины / А.А. Прокопьев, Р.В. Салимгараева // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века: Труды XVIII Международного евразийского симпозиума, Екатеринбург, 20–22 сентября 2023 года. – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2023. – С. 50-57.

33. Прокопьев, А.А. Обзор современных исследований в области ацетилирования древесины / А.А. Прокопьев, Р.Р. Сафин, Р.В. Салимгараева // Деревообрабатывающая промышленность. – 2022. – № 2. – С. 106-112.

34. Прокопьев, А.А. Обзор композитных материалов на основе полимера и обработанного древесного наполнителя для автомобилестроения / А.А. Прокопьев, Р.Р. Сафин, А.В. Егорова // Транспорт и логистика: актуальные вопросы, проектные решения и инновационные достижения: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, Красноярск, 21 октября 2022 года. – Красноярск: Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 2023. – С. 55-61.

35. Прокопьев, А.А. Определение биостойкости ацетилированной древесины / А.А. Прокопьев, Р.В. Салимгараева // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2023. – № 63. – С. 363-365.

36. Прокопьев, А.А. Определение эффективности ацетилирования березового шпона / А.А. Прокопьев, Р.Р. Сафин, Р.В. Салимгараева // Лесоэксплуатация и комплексное использование древесины: Сборник статей Всероссийской научно-практической конференции, Красноярск, 24 марта 2023 года. – Красноярск: Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 2023. – С. 54-59.

37. Прокопьев, А.А. Определение наличия ацетильных групп в ацетилированной древесине / А.А. Прокопьев, Р.В. Салимгараева, Р.Р. Сафин // Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы, человека и технологий: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса: Материалы XIV международной научно-технической конференции, Екатеринбург, 08–09 февраля 2023 года. – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2023. – С. 514-518.

38. Прокопьев, А.А. Оценка технологичности и качества окрашивания полимерного композита с модифицированным древесным наполнителем / А.А. Прокопьев, Р.Р. Хасаншин, С.Р. Волков // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2025. – № 68. – С. 297-299.

39. Прокопьев, А.А. Снижение смачиваемости древесины путем ацетилирования/ А.А. Прокопьев, Р.В. Салимгараева, Р.Р. Сафин // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. Труды XVII Международного Евразийского симпозиума, Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 года. – Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2022. – С. 60-65.

40. Прокопьев, А.А. Сравнительный анализ метода ацетилирования с другими способами модификации древесины / А.А. Прокопьев, Р.Р. Хасаншин, П.А. Сергеев // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2026. – № 69. – С. 319-322.

41. Прокопьев, А.А. Фотостабильность пигментированных полимерных композитов с ацетилированным древесным наполнителем /

А.А. Прокопьев, Р.Р. Хасаншин, Н.Р. Галяветдинов // Деревообрабатывающая промышленность. – 2026. – № 2. – С. 43-49.

42. Прокопьев, А.А. Эксплуатационные характеристики древесно-полимерных композитов на основе ацетилированного древесного наполнителя / А.А. Прокопьев, Н.Р. Галяветдинов, Р.Р. Сафин // Лесной журнал. – 2024. – № 4 (400). – С. 147-158.

43. Протопопов, А.В. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины осины ароматическими карбоновыми кислотами // А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, Н.А. Чемерис, М.М. Чемерис / Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, № 7. – С. 1191-1194.

44. Рынок ДПК в России и мире 2022–2034: анализ, тренды, поставщики премиальной террасной доски [Электронный ресурс] // Режим доступа: https://rksdeck.ru/articles/rynok-dpk-v-rossii-i-mire-2022-2034-analiz-trendy-postavshchiki-premialnoy-terrasnoy-doski/?ysclid=mtmujsvw3j29777648#section-russian-market.(дата обращения: 31.08.2026)

45. Сабирова, Г.А. Термомодификация древесного наполнителя в производстве древесно-полимерных композитов на основе полилактида: дисс. канд. техн. наук: 05.21.05 // Г.А. Сабирова. / – Казань, 2021. – 135 с.

46. Саерова, К.В. Изменение краевого угла смачивания древесины бука в зависимости от времени и способа обработки / К.В. Саерова, Г.Н. Мухаметзянова, А.А. Прокопьев // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2022. – № 62. – С. 328-331.

47. Сафин, Р.Р. Вакуумная сушка капиллярно-пористых коллоидных материалов при конвективных способах подвода тепловой энергии: дисс. докт. техн. наук: 05.17.08 // Р.Р. Сафин / – Иваново, 2007. – 414 с.

48. Сучкова, Е.А. Установление градуировочной зависимости при испытании на истирание древесно-полимерных композитов / Е.А. Сучкова, А.Г. Хантимиров, Л.А. Абдрахманова // Полимеры в строительстве: научный интернет-журнал. – 2024. – № 1 (12). – С. 151-153.

49. Титутнин, А.А. Научные основы получения конкурентоспособных

строительных материалов из низкосортной древесины и древесных отходов: дисс. докт. техн. наук: 05.23.05 // А.А. Титунин / – Иваново, 2011. – 422 с.

50. Хасаншин, Р.Р. Исследование роли предварительно обработанного лигнина в формировании физико-механических характеристик полимерных композитов / Р.Р. Хасаншин, С.Р. Волков, А.А. Прокопьев // Деревообрабатывающая промышленность. – 2025. – № 4. – С. 54-61.

51. Хасаншин, Р.Р. Применение растительных волокнистых наполнителей в дорожном строительстве / Р.Р. Хасаншин, А.А. Прокопьев, А.М. Валиев // Деревообрабатывающая промышленность. – 2026. – № 1. – С. 80-92.

52. Шабалин, В.Г. Некоторые кинетические закономерности ацетилирования древесины уксусной кислотой в присутствии тионилхлорида в среде ТФУК / В.Г. Шабалин, М.М, Чемерис, В.В. Коньшин // Лесной журнал. – 2004. – № 1. – С. 82-86.

53. Шкуро, А.Е. Получение и исследование свойств древесно-полимерных композитов повышенной водостойкости: дисс. канд. техн. наук: 05.21.03 // А.Е. Шкуро / – Екатеринбург, 2013. – 106 с.

54. Abdul Khalil, H.P.S. Effect of anhydride modification on the thermal stability of cultivated acacia mangium / H.P.S. Abdul Khalil, I.O. Bakare, A. Khairul, A.M. Issam, Irshad-ul-Haq Bhat // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2013. – № 31. – P. 154-171.

55. Ahmad, I. Mechanical and morphological studies of rubber wood sawdust-filled UPR composite based on recycled PET / I. Ahmad, T.M. Mei // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2009. – №48. – P. 1262-1268.

56. Ashori, A. Municipal solid waste as a source of lignocellulosic fiber and plastic for composite industries / A. Ashori // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2008. – № 47 (8). – P. 741-744.

57. Arruda, L.M., C.H.S. Del Menezzi. Effect of thermomechanical treatment on physical properties of wood veneers / L.M. Arruda, C.H.S. Del Menezzi // IWSc, the Wood Technology Society of the Institute of

Materials, Minerals and Mining Received. – 2013. – № 4. – P. 217-224.

58. Alfredsen, G. Decay resistance of acetic anhydride modified wood: a review/ G. Alfredsen, P.O. Flaete, H. Militz // International Wood Products Journal. – 2013. – № 4 (3). – P. 137-143.

59. Alfredsen, G. Screening of chitosan against wood-deteriorating fungi / G. Alfredsen, M. Eikenes, H. Militz, H. Solheim // Scandinavian Journal of Forest Research. – 2004. – № 19 (5). – P. 4-13.

60. Alfredsen, G. Postiaplacenta decay of acetic anhydride modified wood / G. Alfredsen, A. Pilgard // Effect of leaching, Wood Material Science & Engineering – 2014. – №9 (3). – P. 4-13.

61. Awoyemi, L. Differential response of heartwood and sapwood to heat treatment. Part 1: strength properties / L. Awoyemi // Journal of the Institute of Wood Science. – 2009. – № 19 (2). – P. 69-72.

62. Bal, B.C. The effects of heat treatment on some mechanical properties of juvenile wood and mature wood of eucalyptus grandis / B.C. Bal, B. Bekta // Drying Technology: An International Journal. – 2013. – № 31 (4). – P.479-485.

63. Bavaneghi, F. Mechanical behavior and springback of acetylated particleboard made in different press times / F. Bavaneghi, M. Ghorbani // Wood Material Science & Engineering. – 2016. – № 11 (1). – P. 57-61.

64. Bledzki, A.K. Thermoplastics reinforced with wood fillers: a literature review / A.K. Bledzki, S. Reihmane, J. Gassan // Polymer Plastics Technology and Engineering. – 1998. – № 37 (4). – P. 451-486.

65. Bongers, F. Bonding of acetylated wood / F. Bongers, T. Meijerink, B. Lutkemeier, C. Lankveld, J. Alexander, H. Militz & C. Lehringer // International Wood Products Journal. – 2016. – № 7 (2). – P. 102-106.

66. Borysiak, S. Mechanical properties of lignocellulosic/polypropylene composites / S. Borysiak, D. Paukszta // Molecular crystals and liquid crystals. – 2008. – № 481 (1). – P. 13-22.

67. Chan, C.M. Composites of wood and biodegradable thermoplastics: a review / C.M. Chan, L.J. Vandi, S. Pratt, P. Halley, D. Richardson, A. Werker,

B. Laycock // Polymer Reviews. – 2018. – № 58 (3). – P. 444-494.

68. Calienno, L. Light-induced color changes and chemical modification of treated and untreated chestnut wood surface / L. Calienno, C. Pelosi, R. Picchio, G. Agresti, U. Santamaria, F. Balletti, A. Lo Monaco // Studies in Conservation. – 2015. – № 60 (2). – P. 131-139.

69. Chang, W.P. Ultrasound assisted surface-modification of wood particulates for improved wood/plastic composites / W.P. Chang, K.J. Kim, R.K. Gupta // Composite Interfaces. – 2009. – № 16. – P. 687-709.

70. Cahyono, T.D. Mechanical properties of samama wood (antocephalus macrophyllus) after boron and castor bean oil impregnation and heat treatment / T.D. Cahyono, M.D. Lestari, T. Priadi // International Wood Products Journal. – 2022. – № 13. – P. 203-208.

71. Cetin, N.S. Acetylation of wood with various catalysts / N.S. Cetin, N. Ozmen, E. Birinci // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2011. – V. 31, № 2. – P. 142-153.

72. Devadiga, D.G. Sugarcane bagasse fiber reinforced composites: recent advances and applications / D.G. Devadiga, K.S. Bhat, G.T. Matesha // Cogent Engineering. – 2020. – V. 7, № 1. – P. 147-158.

73. Digiatis, R. Targeted acetylation of wood: a tool for tuning wood-water interactions / R. Digiatis, E.E. Thybring, L.G. Thygesen, M. Fredriksson // Cellulose. – 2021. – V. 28, № 12. – P. 8009-8025.

74. Dogan, B. Effects of impregnation and heat treatment on density, bending and compression properties of black pine (pinus nigra arnold) wood / B. Dogan, O. Percin, S.D. Sofuoglu // Wood Material Science & Engineering. – 2022. – V.17, № 6. – P. 1-8.

75. Efremov, D. Chemical modification of wood veneer by acetylation and furfurylation to determine strength properties / Saerova K., Prokopiev A., Safin R., Shageeva A. // E3S Web of Conferences 402. «TransSiberia 2023». – 2023. – P. 14022.

76. Epmeier, H. Differently modified wood: comparison of some selected

properties / H. Emperier, M. Westin, A. Rapp // Scandinavian Journal of Forest Research. – 2004. – № 19. – P. 31-37.

77. Eranna, P.B. A note on the effect of microwave heating on iodine-catalyzed acetylation of wood / P.B. Eranna, K.K. Pandey, G.B. Nagarajappa // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2016. – V. 36, № 3. – P. 205-210.

78. Evans, P.D. Review of the weathering and photostability of modified wood / P.D. Evans // Wood Material Science & Engineering. – 2009. – № 4. – P. 2-13.

79. Furtos, G. Mechanical properties of wood fiber reinforced geopolymer composites with sand addition / G. Furtos, L. Silaghi-Dumitrescu, P. Pascuta, C. Sarosi, K. Korniejenko // Journal of Natural Fibers. – 2019. – №18 (12). – P. 1-12.

80. Fortea-Verdejo, M. Plant fibre-reinforced polymers: where do we stand in terms of tensile properties? / M. Fortea-Verdejo, E. Bumbaris, C. Burfstaller, A. Bismarck, K.Y. Lee // International Materials Reviews. – 2017. – №62 (8). – P. 1-24.

81. Fodor, F. Effect of acetylation on the chemical composition of hornbeam (carpinusbetulus l.) in relation with the physical and mechanical properties / F. Fodor, R. Nemeth, C. Lankveld, T. Hofman // Wood Material Science & Engineering . – 2018. – V. 13, № 5. – P. 271-278.

82. Gindl, M. The effects of ultraviolet light exposure on the wetting properties of wood / M. Gindl, G. Sinn, S.E. Stanzl-Tschegg // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2006. – № 20 (8). – P. 817-828.

83. Gonzalez, C. Thermal degradation of wood fillers at the melt-processing temperatures of wood-plastic composites: effects on wood mechanical properties and production of voiatiles / C. Gonzalez, G.E. Myers // International Journal of Polymeric Materials. – 1993. – V. 1, № 23. – P. 67-85.

84. Gao, M. Thermal degradation of wood in air and nitrogen treated with basic nitrogen compounds and phosphoric acid / M. Gao, S. Li, C. Sun // Combustion Science and Technology. – 2004. – №12. – P. 2057-2070.

85. Hasegawa, Y. Effect of vapor-phase surface acetylation of japanese cedar wood on fungal degradation and dimensional stability / Y. Hasegawa, M. Mori, K. Koda, Y. Uraki // Journal of wood chemistry and technology. – 2020. – V. 40, № 1. – P. 1-14.

86. Hamid, N.H. Decay threshold of acetylated rattan against white and brown rot fungi / N.H. Hamid, M. Hale // International Wood Products Journal. – 2012. – V. 3, № 2. – P. 96-106.

87. Hietala, M. Processing of wood chip-plastic composites: effect on wood particle size, microstructure and mechanical properties / M. Hietala, J. Niinimaki, K. Oksman // Macromolecular Engineering. – 2011. – V. 40, № 2. – P. 49-56.

88. Hom, S.K. Improvement in fire retardancy with double-step chemical modification on Pinus radiata D. Don using dimethyl methylphosphonate with propylene oxide and maleic anhydride / S.K. Hom, S. Ganguly, A. Samani, S. Tripathi // International Wood Products Journal. – 2020. – V. 11, № 3. – P. 1-9.

89. Hartig, J.U. Impregnation of wood with a paraffinic phase change material for increasing heat capacity / J.U. Hartig, F. Hilkert, J. Wehsener, P. Haller // Wood Material Science & Engineering. – 2023. – V. 18, № 1. – P. 19-28.

90. Inoue, M. Mechanism of partial fixation of compressed wood based on a matrix non-softening method / M. Inoue, T. Morooka, R.M. Rowell, M. Norimoto, F. Englund // Wood Material Science and Engineering. – 2008. – №3. – P. 126-130.

91. Ighalo, J.O. Moisture absorption, thermal and microstructural properties of polymer composites developed from rice husk and polystyrene wastes / J.O. Ighalo, A.G. Adeniyi, O.O. Owolabi, S.A. Abdulkareem // International Journal of Sustainable Engineering. – 2021. – V. 14, № 5. – P. 1049-1058.

92. Iiyama, K. Dissolution of wood with acetyl bromide solutions-reactions of lignin model compounds / K. Iiyama, A.F.A. Wallis // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 1990. – V. 10, № 1. – P. 39-58.

93. Joeressen, J. Chemical resistance of acetylated radiata pine sliced veneers / J. Joeressen, G. Baumann, S. Spirk, T. Krenke, T. Schonauer, F. Feist //

Wood Material Science & Engineering. – 2023. – № 18. – P. 1-11.

94. Kajaks, J. Wood plastic composites (WPC) based on high-density polyethylene and birch wood plywood production residues / J. Kajaks, K. Kalnins, R. Naburgs // International Wood Products Journal. – 2017. – V. 9, № 9. – P. 1-7.

95. Khalifa, M. Thermoplastic polyurethane composites reinforced with renewable and sustainable fillers – a review / M. Khalifa, S. Anandhan, G. Wuzella, H. Lammer, A.R. Mahendran // Polymer-Plastics Technology and Materials. – 2020. – V. 59, № 16. – P. 1751-1769.

96. Kumar, R. Industrial applications of natural fibre-reinforced polymer composites – challenges and opportunities / R. Kumar, M. I. Ul Haq, A. Raina, A. Anand // International Journal of Sustainable Engineering. – 2018. – V. 12, № 2. – P. 1-9.

97. Kato, T. Mechanical and thermal properties of cellulose nanofiber composites with nanodiamond as nanocarbon filler / T. Kato, T. Matsumoto, C. Hongo, T. Nishino // Nanocomposites. – 2018. – V. 4, № 4. – P. 127-136.

98. Kubel, H. Protection of wood surfaces with metallic oxides / H. Kubel, A. Pizzi // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 1981. – V. 1, № 1. – P. 75-92.

99. Kurkowiak, K. Wood chemical modification based on bio-based polycarboxylic acid and polyols – status quo and future perspectives / K. Kurkowiak, L. Emmerich, H. Militz // Wood Material Science & Engineering. – 2021. – V. 17, № 5. – P. 1-15.

100. La Mantia, F.P. Improving the properties of polypropylene–wood flour composites by utilization of maleated adhesion promoters / F.P. La Mantia, M. Morreale // Composite Interfaces. – 2007. – V. 7, № 9. – P. 685-698.

101. Laksono, A.D. Physical and mechanical characteristics of compositewoods fiber-based polyester binders / A.D. Laksono, L. Ernawati, R. Abdullah, S. Hardianti, T. Agustina, M.P. D.Lubis, I.Y. Wardhani, N.H. Hassan // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2022. – V. 42, №5. – P. 371-380.

102. Lande, S. Properties of furfurylated wood / S. Lande, M. Westin, M. Schneider // Scandinavian Journal of Forest Research. – 2004. – V. 19, № 5. – P. 22–30.

103. Leao, A.P. Panels produced from thermoplastic composites reinforced with peach palm fibers for use in the civil construction and furniture industry / A.P. Leao, H. Fabrizzi de Figueiredo Pupo, M.Z. Ferreira, B.M. Cherian // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2012. – V. 556, №1. – P. 246-253.

104. Leao, A.P. Production of reinforced composites with natural fibers for industrial applications – extrusion and injection WPC / A.P. Leao, R.M. Fernandes Teixeira, P.C. Ferrao // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2008. – V. 484, №1. – P. 157-166.

105. Lesar, B. Sorption properties of wood impregnated with boron compounds, sodium chloride and glucose / B. Lesar, Z. Gorisek, M. Humar // Drying Technology. – 2009. – № 27. – P. 94 –102.

106. Lykidis, C. Termite resistance of beech wood treated with zinc oxide and zinc borate nanocompounds / G. Lykidis, T. De Troya, M. Conde, J. Galyan, G. Mantanis // Wood Material Science & Engineering. – 2016. – № 1. – P. 1-6.

107. Li, J.Z. Properties of Acetylated Wood Prepared at Low Temperature in the Presence of Catalysts / J.Z. Li , T. Furuno , W.R. Zhou, Q. Ren, X.Z. Han, J.P. Zhao // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2009. – V. 29, № 3. – P. 241-250.

108. Liu, Z.Q. Thermal characterizations of wood flour/starch cellulose acetate compounds / Z.Q. Liu , A.M. Cunha , X.S. Yi, C.A. Bernardo // Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. – 2001. – V. 3, № 4. – P. 529-538.

109. Marsich, L. The effect of acetylation on hybrid poplar after artificial weathering / L. Marsich, L. Cozzarini, A. Ferluga, D. Solinas, C. Schmid // International Wood Products Journal. – 2018. – V. 9, № 3. – P. 134-141.

110. Mogaji, P.B. Investigation of the properties and production of sawdust ceiling tile using polystyrene as a binder / P.B. Mogaji, S.P. Ayodeji, A.D. Olatise, I.O. Oladele // African Journal of Science, Technology, Innovation and

Development. – 2018. – V. 9, № 6. – P. 655-659.

111. Morozovs, A. Fire performance characteristics of acetylated ash (*fraxinus excelsior l.*) wood / A. Morozovs, E. Buksans // Wood Material Science and Engineering. – 2009. – V. 4. – №1. – P. 76-79.

112. Omah, A.D. Feasibility study on the use of carbonized cassava cortex as reinforcement in polymermatrix composites / A.D. Omah, E.C. Omah, P.O. Offor, C.A. Mgbemene, M.N. Eke // Cogent Engineering. – 2018. – V. 5, № 1. – P. 1-20.

113. Paulsson, M. Chemical modification of chemithermomechanical pulps Part 1: Mechanical, Optical, and Aging Properties of Propionylated Spruce CTMP / M. Paulsson, J. Parkas // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2000. – V.20, № 2. – P. 205-224.

114. Plotnikov, N. Possibilities of using hydrolytic lignin in the production of wood-splicing materials / N. Plotnikov, G. Plotnikova, N. Vaynshtok // E3S Web of Conferences. – 2021. – V. 244., № 11. – P. 1-6.

115. Petchwattana, N. A circular economy use of waste wood sawdust for wood plastic composite production: effect of bio-plasticiser on the toughness / N. Petchwattana, P. Naknaen, B. Narupai // International Journal of Sustainable Engineering. – 2019. – V. 13, № 5. – P. 398-410.

116. Popescu, C.M. Water adsorption in acetylated birch wood evaluated through near infrared spectroscopy / C.M. Popescu, C.A.S. Hill // International Wood Products Journal. – 2016. – V. 7, № 2. – P. 61-65.

117. Pizzi, A. Enhancing water resistance of welded dowel wood joints by acetylated lignin / A. Pizzi, X. Zhou, P. Navarrete, C. Segovia, H.R. Mansouri, M.I. Placentia Pena, F. Pichelin // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2013. – V. 27, № 3. – P. 252-262.

118. Prokopiev, A. Solid wood processing with acetic acid when creating elements of automotive interior / A. Prokopiev, R. Salimgaraeva, R. Safin // E3S Web of Conferences 371. «AFE-2022». – 2023. – P. 04024.

119. Qiang, T. Polylactide-based wood plastic composites toughened with SBS / T. Qiang, D. Yu, H. Gao, Y. Wang // Polymer-Plastics Technology and

Engineering. – 2012. – V. 51, № 2. – P. 193-198.

120. Rathod, D. A review on strengthening, delamination formation and suppression techniques during drilling of CFRP composites / D. Rathod, M. Rathod, R. Patel, S.M. Shahabaz, S. Divakara Shetty, N. Shetty // Cogent Engineering. – 2021. –V. 8, № 1. – P. 1-24.

121. Rowell, R.M. Acetylation of wood: a journey from analytical technique to commercial reality // Forest Products Journal. – 2006. – V. 56, № 1. – P. 4-12.

122. Rowell, R.M. Chemical modification of wood: a short review / R.M. Rowell // Wood Material Science & Engineering. – 2006. – V. 1, № 1. – P. 29-33.

123. Rowell, R.M. Acetylation of natural fibers to improve performance / R.M. Rowell // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2010. – V. 418, № 1. – P. 153-164.

124. Rowell, R.M. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heattreated and acetylated wood / R.M. Rowell, R.E. Ibach, J. McSweeny, T. Nilsson // Wood Material Science and Engineering. – 2009. – V.4, № 2. – P. 14-22.

125. Rowell, R.M. Vapor phase acetylation of southern pine, douglas fir, and aspen wood flakes / R.M. Rowell, A.M. Tillman, R. Simonson // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 1986. – V. 6, № 2. – P. 293-309.

126. Rowell, R.M. A simplified procedure for the acetylation of hardwood and softwood flaxes for flakeboard production / R.M. Rowell, A.M. Tillman, R. Simonson // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2007. – V. 6, № 3. – P. 427-448.

127. Rowell, R.M. Flakeboards made from aspen and southern pine wood flakes reacted with gaseous ketene / R.M. Rowell, R.H.S. Wang, J.A. Hyatt // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 1986. – V. 6, № 3. – P. 449-471.

128. Rozman, H.D. Chemical modification of wood with maleic anhydride and subsequent copolymerization with diallyl phthalate / H.D. Rozman, R.N. Kumar, H.P.S. Abdul Khalil, A. Abusamah, R. Abu // Journal of Wood

Chemistry and Technology. – 1997. – V. 17, № 4. – P. 419-433.

129. Safin, R. Physicochemical surface treatment of wood raw materials / R. Safin, R. Khasanshin, S. Mukhametzyanov, A. Safina // Coatings. – 2021. – V.11, № 10. – art. no.1247. – P. 1-3.

130. Safin, R.R. Preacetylation of wood filler in composite materials production / R.R. Safin, A.A. Prokopiev, R.V. Salimgaraeva // Journal of Physics: Conference Series. «ICMSIT-III-2022». – 2022. – V. 2373 – P. 022065.

131. Safin, R. Improving the physical and mechanical performance of laminated wooden structures by low-temperature plasma treatment / R. Safin, R. Khasanshin, N. Galyavetdinov, R. Salimgaraeva; S. Mukhametzyanov, A. Safina, N. Kraysman // Coatings. – 2021. – V. 11, № 8. – art. no.918. – P. 1-11.

132. Safin, R. Pre-treatment of vegetable waste in the production of composite materials / R. Safin, F. Nazipova, R. Khasanshin, A. Voronin // Key Engineering Materials. – 2017.– V. 743. – P. 53-57.

133. Sandberg, D. Thermo-hydro and thermo-hydro-mechanical wood processing: An opportunity for future environmentally friendly wood products / D. Sandberg, P. Haller, P. Navi // Wood Material Science & Engineering. – 2013. – V. 8, № 1. – P. 64-88.

134. Segerholm, B.K. Micromorphology, moisture sorption and mechanical properties of a biocomposite based on acetylated wood particles and cellulose ester / B.K. Segerholm, P. Walkenstrom, B. Nyström, M.E.P. Walinder, P.L. Brelid // Wood Material Science and Engineering. – 2007. – V. 2, № 3. – P. 106-117.

135. Sethy, A.K. Catalytic acetylation of pinus radiata (D. Don) with limited supply of acetic anhydride using conventional and microwave heating / A.K. Sethy, P. Vinden, G. Torgovnikov, H. Militz, C. Mai, L. Kloeser, S. Przewloka // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2012. – V. 32, № 1. – P. 1-11.

136. Siddhapura, S. Varietal difference in antifungal activity of some species of agave / S. Siddhapura, A. Maharshi, V. Thaker // Archives of Phytopathology and Plant Protection. – 2011. – V. 44, № 2. – P. 135-141.

137. Sivrikaya, H. Vacuum-heat treatment of scots pine (*Pinus sylvestris L.*)

wood pretreated with propanetriol / H. Sivrikaya, R. Hosseinpourpia, S. A. Ahmed, S. Adamopoulos // Wood Material Science & Engineering. – 2022. – V. 17, № 5. – P. 328-336.

138. Tsuyumoto, I. Fireproofing wood using borate and vinyl phosphorus compounds and its water resistant treatment using copolymer of dimethyl vinylphosphonate and methyl methacrylate / I. Tsuyumoto // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2021. – V. 41, № 3. – P. 1-9.

139. Tillman, A.M. Chemical Modification of Wood Products with Gaseous Alkylene Oxides / A.M. Tillman // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 1988. – V. 8, № 2. – P. 235-259.

140. Vek, V. Impact of steam-sterilization and oven drying on the thermal stability of phenolic extractives from pine and black locust wood / V. Vek, I. Poljansek, R.C. Korosec, M. Humar, P. Oven // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2022. – V. 42, № 6. – P. 467-477.

141. Vinod, A. Thermomechanical characterization of calotropis gigantea stem powder-filled jute fiber-reinforced epoxy composites / A. Vinod, R. Vijay, D.L. Singaravelu // Journal of Natural Fibers. – 2017. – V. 15, № 5. – P. 648-657.

142. Wentzel, M. Relation of chemical and mechanical properties of eucalyptus nitens wood thermally modified in open and closed systems / M. Wentzel, M. Fleckenstein, T. Hofmann, H. Militz // Wood Material Science & Engineering. – 2018. – V. 14, № 3. – P. 1-9.

143. Walinder, M. Wettability of acetylated southern yellow pine / M. Walinder, P.L. Brelid, K. Segerholm, C. J. Long II, J. P. Dickerson // International Wood Products Journal. – 2013. – V. 4, № 3. – P. 197-203.

144. Yang, X. Organic filler surface analysis by column wicking / X. Yang, C.E. Frazier // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2016. – V. 30, № 6. – P. 607-620.

145. Yartsev, V.P. The influence of composition and structure on the performance properties of wood composites / V.P. Yartsev, O.A. Kiseleva // Advanced Materials and Technologies. – 2020. – № 4 – P. 41-57.

146. Yashas Gowda, T.G. Polymer matrix-natural fiber composites: an overview / T.G. Yashas Gowda, M.R. Sanjay, K. Subrahmanya Bhat, P. Madhu, P. Senthamaraikannan, B. Yogesha // Cogent Engineeringю – 2018. – V. 5, № 1. – art. no. 1446667. – P. 1-28.

147. Yue, X. Synthesis of lignin-g-MMA and the utilization of the copolymer in PVC/Wood composites / X. Yue, F. Chen, X. Zhou //Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. – 2012. – V. 51, № 2. – P. 242-254.

148. Zelinka, S.L. Corrosion of metal fasteners embedded in acetylated and untreated wood at different moisture contents / S.L. Zelinka, L. Passarini // Universite du Quebec en Abitibi-Temiscamingue, Rouyn-Noranda, Canada. – 2018. – V. 15, № 4. – P. 182-189.

149. Zelinka, S.L. The role of chemical transport in the brown-rot decay resistance of modified wood / S.L. Zelinka, R. Ringman, A. Pilgard, E. E. Thybring, J.E. Jakes, K. Richter // International Wood Products Journal. – 2016. – V. 7, № 2. – P. 66-70.

150. Zhang, Y. Modification of wood flour surfaces by esterification with acid chlorides: use in HDPE/wood flour composites / Y. Zhang, Y. Xue, H. Toghiani, J. Zhang, C.U. Pittman // Composite Interfaces. – 2009. – V. 16, №7. – P. 671-686.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

АКТ ВНЕДРЕНИЯ



«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ООО «Синтездрев»
_____/Г.Д. Гимазетдинова
«09» 09 2026 г.

АКТ ПРИНЯТИЯ К ВНЕДРЕНИЮ

технологии производства террасных досок на основе древесины, прошедшей предварительную обработку ацетилированием

Комиссия в составе представителей ООО «Синтездрев» генерального директора Гимазетдиновой Гульназ Данисовны с одной стороны и представителей ФГБОУ ВО «КНИТУ» д.т.н, доцента Хасаншина Руслана Ромелевича, к.т.н, доцента Галяветдинова Нура Равилевича и ассистента Прокопьева Анатолия Алексеевича с другой стороны, составила настоящий акт о том, что на ООО «Синтездрев» принята к внедрению технология производства террасных досок на основе древесины, прошедшей предварительную обработку ацетилированием. Технология предусматривает повышение эксплуатационных характеристик террасных досок за счёт предварительной модификации ацетилированием, позволяющей снизить давление набухания, снизить истираемость, повысить морозостойкость и устойчивость к гниению, а так жепозволяющей улучшить стойкость композитов к УФ-излучению.

Экономическая эффективность внедрения предлагаемой технологии обусловлена повышением эксплуатационных характеристик, что сокращает затраты на ремонт и замену изделий, увеличивает их срок службы.

Представители
ООО «Синтездрев»

_____ Г.Д. Гимазетдинова

Представители
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

_____ Р.Р. Хасаншин

_____ Н.Р. Галяветдинов

_____ А.А. Прокопьев

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Патент



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2835017

Способ получения древесно-полимерного композиционного материала

Патентообладатель: ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)***

Авторы: ***Прокопьев Анатолий Алексеевич (RU), Сафин Руслан Рушанович (RU), Салимгараева Регина Викторовна (RU), Галяветдинов Нур Равилевич (RU)***

Заявка № **2024122328**
Приоритет изобретения **06 августа 2024 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **20 февраля 2025 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **06 августа 2044 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 0692e7c1a6300f54f240f670bca2026
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

Ю.С. Зубов



ДИПЛОМ ПОБЕДИТЕЛЯ

КОНКУРСА «ТЕХНОСТАРТ»

НАГРАЖДАЕТСЯ

Аспирант кафедры АрД

Прокопьев Анатолий Алексеевич

Проект: «Предобработка древесного наполнителя ацетилированием в производстве композиционных материалов»

Врио
ректора КНИТУ _____ Ю.М. Казаков

2023

Казанский национальный исследовательский технологический университет


ФОНД СОДЕЙСТВИЯ ИННОВАЦИЯМ
ДИПЛОМ
ПОБЕДИТЕЛЯ ПРОГРАММЫ
«СТУДЕНЧЕСКИЙ СТАРТАП»
Прокопьев Анатолий
1098ГССС15-L/88711
Генеральный директор
С.Г. Поляков
2023