

УДК 674:812:02

## ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ПОВЫШЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

© В.А. Шамаев<sup>1\*</sup>, О.Ф. Шишлов<sup>2</sup>, А.А. Кружилин<sup>3</sup>, Л.В. Брындина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, ул. Тимирязева, 8, Воронеж, 394036, Россия, drevstal@mail.ru

<sup>2</sup> ПАО «Уралхимпласт», Северное ш., 21, Нижний Тагил, 622012, Россия

<sup>3</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018, Россия

Приводятся результаты исследований по целесообразности замены фенолформальдегидных смол (КФК-10), используемых для увеличения формостабильности натуральной и прессованной древесины мягких лиственных пород, на натуральные экологически безопасные модификаторы. В качестве стабилизирующего агента рассматривается карданол ЖСОК (жидкость скорлупы орехов кешью). Установлено, что ЖСОК является эффективным реакционноспособным модификатором. Полимеризацию карданола следует проводить при температуре 150 °С. Максимальный стабилизирующий эффект наступает при содержании в древесине карданола 9%. При модификации ольхи карданолом образцы древесины оказались более устойчивыми к влаге. Объемное разбухание снижается на 40–70%, влагопоглощение – на 21.4–50% в сравнении с аналогами, модифицированными КФК-10. Прочность при сжатии увеличилась в сравнении с КФК-10 на 21.7–37.2%. Использование ЖСОК позволяет полностью исключить токсичность выпускаемой продукции.

**Ключевые слова:** древесина, пропитка, модификация, стабилизация, разбухание, водопоглощение, прессование.

**Для цитирования:** Шамаев В.А., Шишлов О.Ф., Кружилин А.А., Брындина Л.В. Получение модифицированной древесины повышенной стабильности // Химия растительного сырья. 2025. №2. С. 327–333. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250214723>.

### Введение

Подверженность древесины воздействию влаги снижает возможность ее использования. Для повышения формостабильности древесины ее пропитывают специальными стабилизаторами. В основном это токсичные химические вещества на фенольной основе [1–6]. Учитывая, что в 1 м<sup>3</sup> изделия из древесины содержится около 6 кг формальдегида, для производства мощностью 100000 изделий в материале содержится 600 т формальдегида. Эмиссия его в атмосферу составит 8000 м<sup>3</sup> [7]. Замена их на природные позволит снизить негативное воздействие производства на окружающую среду.

В качестве такого заменителя может выступать жидкость скорлупы ореха кешью (ЖСОК), основным компонентом которой является карданол [8, 9]. В составе карданола присутствуют полимеры, обладающие повышенной водостойкостью, устойчивостью к действию кислот и щелочей, истиранию, износу, повреждению термитами [10–13]. А будучи продуктом естественного происхождения, ЖСОК имеет явное экологическое преимущество перед синтетическими аналогами.

Свойства «натуральной», или «сырой» жидкости скорлупы орехов кешью н-ЖСОК (n-CNSL) во многом определяются содержащейся в ней анакардиновой кислотой (60–90%). В процессе декарбоксилирования анакардиновая кислота превращается в карданол. Его содержание возрастает до 60–65% [14, 15]. Благодаря своей химической структуре карданол может создавать широкий спектр мономеров на биологической основе. А низкая стоимость и экологичность превращают его в эффективный заменитель синтетического фенольного сырья.

В связи с вышеизложенным целью исследования было изучить целесообразность применения карданола ЖСОК для стабилизации древесины.

\* Автор, с которым следует вести переписку.

### Экспериментальная часть

В работе рассмотрена катионная полимеризация карданола, катализируемая ледяной уксусной кислотой в количестве 2% от массы карданола. Для изучения кинетики использовали дифференциальный сканирующий калориметр Mettler Toledo DSC 823e/700. Измерения тепловых потоков на анализаторе DSC проводили в закрытых стальных тиглях, способных выдержать давление паров до 1.5 МПа. Динамические DSC измерения проводили при скоростях нагрева 5, 10 и 20 °С/мин в диапазоне температур от 25 до 250 °С. Масса навесок образцов была в пределах 4–6 мг. Кинетические расчеты проводили по известным алгоритмам [16, 17].

Для проведения эксперимента по определению его максимальной концентрации в древесине готовили серию растворов: №1 и №2 – чистый карданол, №3 – содержание карданола 50%, остальное – уайт-спирит, №4 – содержание карданола 25% остальное – уайт-спирит, №5 содержание карданола 12.5%, остальное – уайт-спирит. Пропитку проводили в автоклаве при давлении 1.0 МПа в течение 3 мин. Для раствора №1 пропитку проводили двукратно, т.е. подъемом давления до 1.0 МПа с выдержкой 3 мин. Затем сбрасывали давление до атмосферного и снова увеличивали давление до 1.0 МПа с выдержкой 3 мин. Далее бруски подсушивали в сушильной камере при температуре 80 °С для удаления уайт-спирита в течение 3 ч. После этого бруски прессовали в пресс-форме на гидравлическом прессе на 50%, при этом толщина образца уменьшалась с 50 до 25 мм. Затем их высушивали в термокамере при температуре 120 °С в течение 6 ч и в течение 3 ч при температуре 160 °С до влажности 2%. Из брусков нарезали образцы размерами 15×15×22.5 мм (последний размер вдоль волокон) и определяли предельное объемное разбухание при водопоглощении и влагопоглощении через 30 суток.

В качестве сырья для получения стабилизированной натуральной древесины использовали древесину ольхи влажностью 12%, исходной плотностью 450 кг/м<sup>3</sup> в виде брусков размерами 30×120×200 мм (последний размер вдоль волокон). В качестве стабилизатора применяли: карданол и карбамидоформальдегидный конденсат КФК-10. В качестве антисептика – фтористый натрий, в качестве антипирена – смесь 1 : 1 диаммонийфосфата и сульфата аммония. В качестве красителей употребляли фуксин для окрашивания в красный цвет (махагони) и смесь 1 : 1 резорцина и хлорного железа для окрашивания в коричневый цвет (палисандр). Пропитку проводили в автоклаве при давлении 1.5 МПа с выдержкой 3 мин. Процесс повторяли дважды. Опыты проводили в четырех повторностях.

*Партия А.* Пропиточный раствор готовили следующим образом: в 4 дм<sup>3</sup> горячей воды вносили 1 кг карбамида, перемешивали до полного растворения. Затем добавляли 0,7 кг фтористого натрия, смесь из 0.35 кг диаммонийфосфата и 0.35 кг сульфата аммония, 1 дм<sup>3</sup> КФК-10.

*Партия В.* Пропиточный раствор готовили по партии А. В готовый раствор вносили 100 г фуксина, который предварительно смешивали со 100 г воды до консистенции сметаны.

*Партия С.* Пропиточный раствор готовили по партии А. В готовый раствор добавляли смесь из 200 г резорцина и 200 г хлорида железа.

*Партия D.* В 1 дм<sup>3</sup> карданола вносили 20 г уксусной кислоты, 0.5 дм<sup>3</sup> этилового спирта.

Все партии сушили при температуре 90–100 °С до влажности 3–5%. Затем подвергали термообработке при 160 °С в течение 3 ч. Кроме испытаний на предельное объемное разбухание определяли предел прочности при сжатии вдоль волокон на испытательной машине УМ-5А.

### Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что при скорости нагрева 10 °С/мин экзотермический пик соответствует температуре 150.7 °С (рис. 1), поэтому полимеризацию карданола следует проводить при температуре 150 °С.

Сравнение ИК-спектров карданола и продуктов реакции его олигомеризации указывает на снижение количества двойных связей в С<sub>15</sub> заместителе, что подтверждает протекание полимеризации карданола через раскрытие двойных связей в боковой цепи с образованием олигомерного продукта ориентированной структуры (рис. 2).

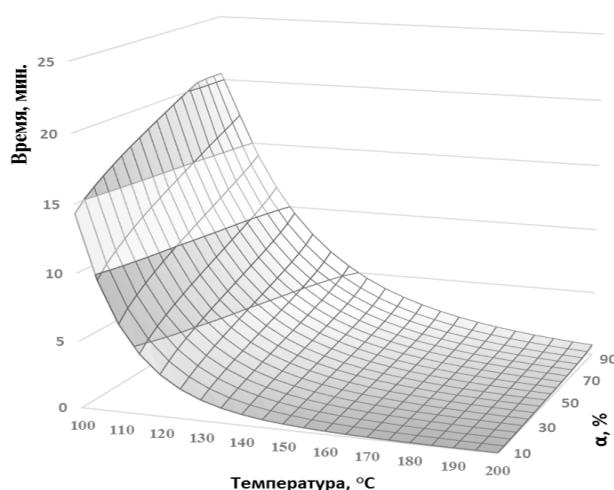


Рис. 1. Поверхность зависимости времени протекания реакции полимеризации карданола в присутствии катализатора уксусной кислоты от температуры и степени превращения  $\alpha$

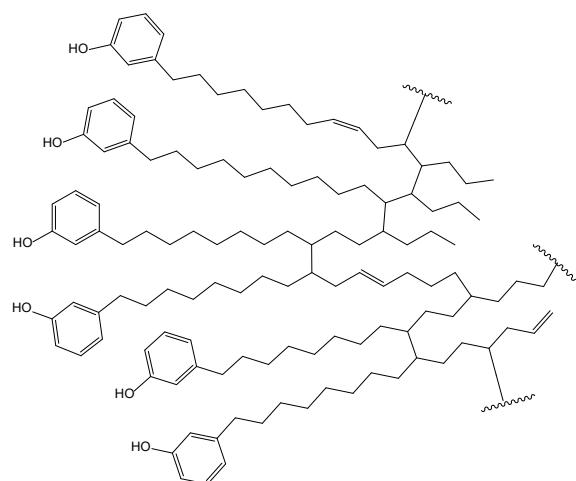


Рис. 2. Фрагмент структуры продукта полимеризации карданола

Обработка древесины карданолом в различных концентрациях показала, что его содержание в образцах находится в прямой зависимости от исходной концентрации (табл. 1). При этом, двукратная пропитка (раствор №1) способствовала увеличению карданола в образце в 1.5 раза (раствор №2). Следует также отметить, что уменьшение концентрации карданола в пропиточном растворе (№3) в 2 раза снижало его содержание в древесине в 2.6 раза относительно образца №1 и в 1.7 раза – в сравнении с образцом №2. Дальнейшее понижение концентрации карданола в пропиточной смеси сводило его к минимуму в опытных образцах древесины.

В процессе термообработки карданол в кислой среде полимеризуется по двойным связям и может «сшивать» сплющенные клетки древесины, увеличивая ее стабильность в среде с переменной влажностью, в данном случае в воде. В связи с этим были проведены исследования по влиянию содержания карданола в древесине на предельное объемное разбухание и водопоглощение прессованной древесины (рис. 3).

По экспериментальным данным, представленным на рисунке 3, видно, что стабилизирующий эффект наступает при содержании в древесине карданола 6% и достигает своего максимума при 9%. При этом максимальное объемное разбухание в обоих случаях составило 5.5%, что в 1.6 раза меньше разбухания натуральной древесины ольхи [18, 19].

Анализ кривой водопоглощения показал, что при содержании карданола в древесине 6–9% оно составило 17–19%, в то время как для натуральной древесины ее величина соответствовала 90% [20].

Основные стабилизационные характеристики древесины были оценены в образцах А, В, С и Д через 30 суток (табл. 2). При модификации ольхи карданолом образцы древесины оказались более устойчивыми к влаге. Величина объемного разбухания была ниже, чем при обработке КФК-10 (партии А и В), в 1.7–1.5 раза и на 9.8% меньше, чем для образца С. Эффект стабилизации практически отсутствовал при обработке КФК-10, так как, водопоглощение в вариантах А, В и С было достаточно высоким. А с помощью карданола ЖСОК удалось снизить этот показатель в 5.5–6 раз (табл. 2). При этом прочность при сжатии увеличилась в сравнении с КФК-10 на 21.7–37.2 %, однако плотность материала, обработанного карданолом, была несколько ниже (табл. 2).

Это можно объяснить тем, что при приготовлении раствора с КФК-10, стабилизатор был смешан с антисептиком и антиприреном, которые при последующей сушке и термообработке оказали ингибирующее влияние, и реакция полимеризации не произошла.

Кинетика влагопоглощения и объемного разбухания образцов, стабилизированных КФК 10 и карданолом, представлена на рисунке 4.

Таблица 1. Содержание карданола в стабилизированной древесине

№ раствора	Содержание карданола по отношению к массе сухой древесины, %
1	9.0
2	6.0
3	3.5
4	1.9
5	1.1

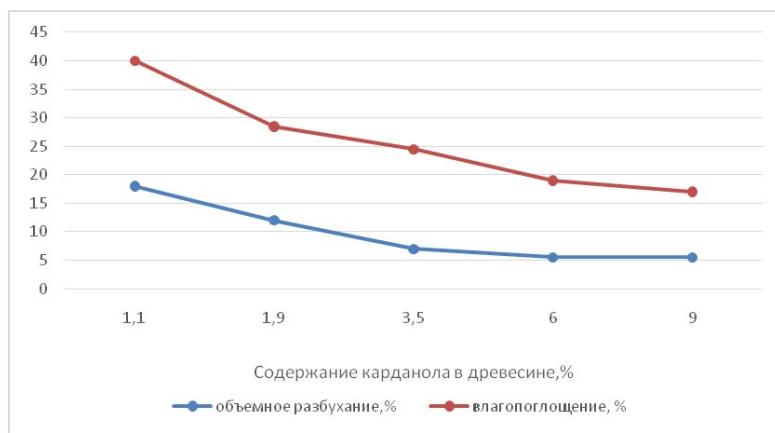


Рис. 3. Зависимость объемного разбухания прессованной древесины ольхи (1), водопоглощения (2) от содержания карданола в древесине

Таблица 2. Средние значения разбухания и водопоглощения по сериям

№ серии	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Объемное разбухание, %	Водопоглощение, %	Предел прочности, МПа
A	501	9.48	102.1	61.0
B	510	8.26	102.3	67.6
C	475	6.01	94.2	68.8
D	499	5.50	17.0	83.7

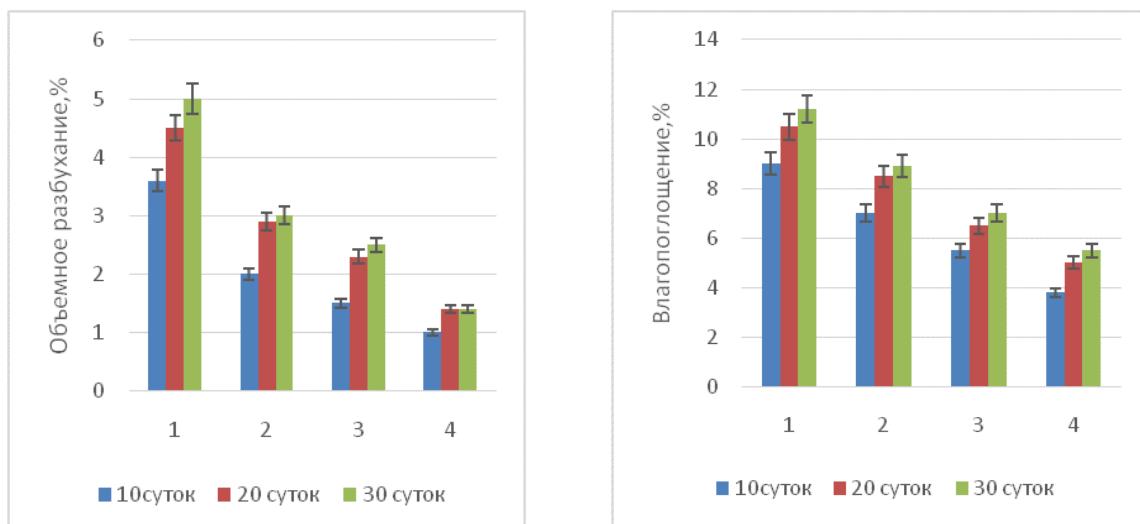


Рис. 4. Объемное разбухание и влагопоглощение образцов, стабилизированных КФК-10 и карданолом: 1 – серия А; 2 – серия В; 3 – серия С; 4 – серия Д

Как видно из рисунка 4, образцы, стабилизированные карданолом, имели более высокие влагоустойчивые характеристики, чем, образцы, обработанные КФК-10. Объемное разбухание было на 40–70% ниже, а влагопоглощение – на 21.4–50% меньше, чем у их аналогов, модифицированных КФК-10.

### Выходы

Таким образом, проведенные исследования показали, что с целью снижения загрязнения окружающей среды фенольными веществами при получении модифицированной древесины в качестве стабилизатора может применяться карданол ЖСОК. При этом повышаются водоустойчивые характеристики древесины, ее прочность. Использование натурального компонента в операции стабилизации повышает экологическую безопасность конечного продукта, так как отсутствует выделение вредных и токсичных веществ в атмосферу.

**Финансирование**

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Воронежского государственного лесотехнического университета имени Г.Ф. Морозова. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

**Конфликт интересов**

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

**Открытый доступ**

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии *Creative Commons Attribution 4.0* (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию *Creative Commons* и укажете, были ли внесены изменения.

**Список литературы**

1. Шамаев В.А., Никулина Н.С., Медведев И.Н. Модифицирование древесины. М., 2013. 447 с.
2. Антоник А.Ю., Леонович О.К. Исследование свойств термомодифицированной древесины // Труды БГТУ. 2018. №1. С. 58–63.
3. Сафин Р.Р., Сафина А.В., Шаяхметова А.Х. Исследование физико-механических свойств термомодифицированной древесины бересы // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18, №4. С. 213–217.
4. Плотникова Г.П. Применение гидролизного лигнина в производстве древесно-полимерных композитов // Системы Методы Технологии. 2013. №4. С. 133–138.
5. Lu K.T. Substitution of phenol in phenol-formaldehyde (PF) resins by wood tar for plywood adhesives // Holzforschung. 2013. Vol. 67, no. 4. Pp. 413–419. <https://doi.org/10.1515/hf-2012-0047>.
6. Кондратьев В.П., Кондращенко В.И. Синтетические клеи для древесных материалов. М., 2004. 520 с.
7. С точностью до одной сотой? // Мебельный бизнес. 2013. №116. URL: <https://www.promebel.com/business/materialy/a11389.html>.
8. Баулина Н.С. Получение и свойства древесноволокнистых плит с фенолкарданолформальдегидными адгезивами // Клеи, герметики, технологии. 2016. №6. С. 29–34.
9. Risfaheria R., Tun T., Nur A., Sailah I. Isolation of cardanol from cashew nut shell liquid using the vacuum distillation method // Indonesian Journal of Agriculture. 2009. Vol. 2. Pp. 11–20.
10. Шишлов О.Ф., Дождиков С.А., Глухих В.В. Изучение влияния вида наполнителя на кинетику отверждения композиционных материалов на основе фенолкарданолформальдегидных новолачных смол // Химия растительного сырья. 2014. №4. С. 219–227. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201404232>.
11. Rao B.S., Pathak S.K. Thermal and Viscoelastic Properties of Sequentially Polymerized Networks Composed of Benzoxazine, Epoxy, and Phenalkamine Curing Agents // J. of Applied Polymer Science. 2006. Vol. 100. Pp. 3956–3965.
12. Shishlov O.F., Dozhdikov S.A., Glukhikh V.V., Stoyanov O.V. Analysis of the influence of cardanol content on the properties of phenol-cardanol-formaldehyde novolac resins // Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials. 2014. Vol. 7, no. 1. Pp. 61–64. <https://doi.org/10.1134/S1995421214010109>.
13. Беленков Д.А. Защита древесины от гниения – достойное внимание // Лесной комплекс. 2002. №1. С. 34–39.
14. Talbiersky J., Polaczek J., Ramamoorthy R., Shishlov O. Phenols from Cashew Nut Shell Oil as a Feedstock for Making Resins and Chemicals // OIL GAS European Magazine. 2009. Vol. 1. Pp. 33–39.
15. Cardona F., Kin-Tak A.L., Fedrigo J. Novel Phenolic Resins with Improved Mechanical and Toughness Properties // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 123(4). Pp. 2131–2139. <https://doi.org/10.1002/app.347>.
16. Raquez J.-M., Deléglise M., Lacrampe M.-F., Krawczak P. Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: A critical review // Progress in Polymer Science. 2010. Vol. 35(4). Pp. 487–509. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.000>.
17. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maquedac L.A., Popescud C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochimica Acta. 2011. Vol. 520(1-2). Pp. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
18. Древесина ольха свойства и применение. [Электронный ресурс]. URL: <https://vosvet.ru/raznoe/drevesina-olha-svojstva-i-primenenie>.
19. Ольха. Alder. Род Alnus // Дерево.RU. 2004. №4. С. 20–25.
20. Всё о древесине: лиственные породы [Электронный ресурс]. URL: <https://dzen.ru/a/XxASQGwAsQjt2jb#:~:text=Свежесрубленная%20древесина%20ольхи%20имеет%20влажность,%20плотность%20—%20430%20кг%2Fм3>.

Поступила в редакцию 1 февраля 2024 г.

Принята к публикации 22 апреля 2025 г.

*Shamaev V.A.<sup>1\*</sup>, Shishlov O.F.<sup>2</sup>, Kruzhilin A.A.<sup>3</sup>, Bryndina L.V.<sup>1</sup>* OBTAINING MODIFIED WOOD WITH INCREASED STABILITY

<sup>1</sup> Voronezh State Forest Engineering University named after G.F. Morozov, Timiryazeva st., 8, Voronezh, 394036, Russia, drevstal@mail.ru

<sup>2</sup> PAO Uralchimplast, Severnoye shosse, 21, Nizhny Tagil, 622012, Russia

<sup>3</sup> Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, Voronezh, 394018, Russia

The results of research on the expediency of replacing phenol-formaldehyde resins (KFK-10) used to increase the form stability of natural and pressed soft hardwood with natural environmentally friendly modifiers are presented. Cardanol ZHSOK (cashew nut shell liquid) is considered as a stabilizing agent. It has been established that ZHSOK is an effective reactive modifier. Polymerization of cardanol should be carried out at a temperature of 150 °C. The maximum stabilizing effect occurs when the cardanol content in the wood is 9%. When alder was modified with cardanol, the wood samples turned out to be more resistant to moisture. Volumetric swelling is reduced by 40–70%, moisture absorption – by 21.4–50% in comparison with analogues modified by KFK-10. Compressive strength increased by 21.7–37.2% in comparison with KFK-10. The use of LCOCS will completely eliminate the toxicity of manufactured products.

**Keywords:** wood, impregnation, modification, stabilization, swelling, water absorption, pressing.

**For citing:** Shamaev V.A., Shishlov O.F., Kruzhilin A.A., Bryndina L.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 2, pp. 327–333. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250214723>.

**References**

1. Shamayev V.A., Nikulina N.S., Medvedev I.N. *Modifitsirovaniye drevesiny*. [Wood modification]. Moscow, 2013, 447 p. (in Russ.).
2. Antonik A.Yu., Leonovich O.K. *Trudy BGTU*, 2018, no. 1, pp. 58–63. (in Russ.).
3. Safin R.R., Safina A.V., Shayakhmetova A.Kh. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 4, pp. 213–217. (in Russ.).
4. Plotnikova G.P. *Sistemy Metody Tekhnologii*, 2013, no. 4, pp. 133–138. (in Russ.).
5. Lu K.T. *Holzforschung*, 2013, vol. 67, no. 4, pp. 413–419. <https://doi.org/10.1515/hf-2012-0047>.
6. Kondrat'yev V.P., Kondrashchenko V.I. *Sinteticheskiye klei dlya drevesnykh materialov*. [Synthetic adhesives for wood materials]. Moscow, 2004, 520 p. (in Russ.).
7. *Mebel'nyy biznes*, 2013, no. 116. URL: <https://www.promebel.com/business/materialy/a11389.html>. (in Russ.).
8. Baulina N.S. *Klei, germetiki, tekhnologii*, 2016, no. 6, pp. 29–34. (in Russ.).
9. Risfaheria R., Tun T., Nur A., Sailah I. *Indonesian Journal of Agriculture*, 2009, vol. 2, pp. 11–20.
10. Shishlov O.F., Dozhdkov S.A., Glukhikh V.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 4, pp. 219–227. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201404232>. (in Russ.).
11. Rao B.S., Pathak S.K. *J. of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 100, pp. 3956–3965.
12. Shishlov O.F., Dozhdkov S.A., Glukhikh V.V., Stoyanov O.V. *Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials*, 2014, vol. 7, no. 1, pp. 61–64. <https://doi.org/10.1134/S1995421214010109>.
13. Belenkov D.A. *Lesnoy kompleks*, 2002, no. 1, pp. 34–39. (in Russ.).
14. Talbiersky J., Polaczek J., Ramamoorthy R., Shishlov O. *OIL GAS European Magazine*, 2009, vol. 1, pp. 33–39.
15. Cardona F., Kin-Tak A.L., Fedrigo J. J. *Appl. Polym. Sci.*, 2011, vol. 123(4), pp. 2131–2139. <https://doi.org/10.1002/app.347>.
16. Raquez J.-M., Deléglise M., Lacrampe M.-F., Krawczak P. *Progress in Polymer Science*, 2010, vol. 35(4), pp. 487–509. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.00>.
17. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 520(1-2), pp. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
18. *Drevesina ol'kha svoystva i primeneniye*. [Alder wood properties and applications]. URL: <https://vosvet.ru/raznoe/drevesina-olha-svojstva-i-primenenie>. (in Russ.).
19. *Derevo.RU*, 2004, no. 4, pp. 20–25. (in Russ.).
20. *Vso o drevesine: listvennyye porody* [All about wood: hardwoods]. URL: <https://dzen.ru/a/XxASQGwAsQjt2jb#:~:text=Свежесрубленная%20древесина%20ольхи%20имеет%20влажность,%20плотность%20—%20430%20кг%2Fм3>. (in Russ.).

Received February 1, 2024

Accepted April 22, 2025

\* Corresponding author.

**Сведения об авторах**

*Шамаев Владимир Александрович* – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры древесиноведения, drevstal@mail.ru

*Шишилов Олег Федорович* – доктор технических наук, o.shishlov@ucp.ru

*Кружилин Алексей Александрович* – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры органической химии, chocd261@chem.vsu.ru

*Брындина Лариса Васильевна* – доктор сельскохозяйственных наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории промышленных биотехнологий, bryndinv@mail.ru

**Information about authors**

*Shamaev Vladimir Aleksandrovich* – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Wood Science, drevstal@mail.ru

*Shishlov Oleg Fedorovich* – Doctor of Technical Sciences, o.shishlov@ucp.ru

*Kruzhilin Aleksey Aleksandrovich* – Candidate of Chemical Sciences, Researcher of the Department of Organic Chemistry, chocd261@chem.vsu.ru

*Bryndina Larisa Vasilievna* – Doctor of Agricultural Sciences, Associate Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Industrial Biotechnology, bryndinv@mail.ru