

УДК 674:812:02

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ПОВЫШЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

© **В.А. Шамаев¹*, О.Ф. Шишлов², А.А. Кружилин³, Л.В. Брындина¹**

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

² ПАО «Уралхимпласт», Северное ш., 21, Нижний Тагил, 622012, Россия

³ 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 позволит 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 м³ 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 м³ [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 n-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/м³ 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 дм³ 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 дм³ 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 дм³ карданола вносили 20 г уксусной кислоты, 0.5 дм³ 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 С₁₅ заместителе, что подтверждает протекание полимеризации карданола через раскрытие двойных связей в боковой цепи с образованием олигомерного продукта ориентировочной структуры (рис. 2).

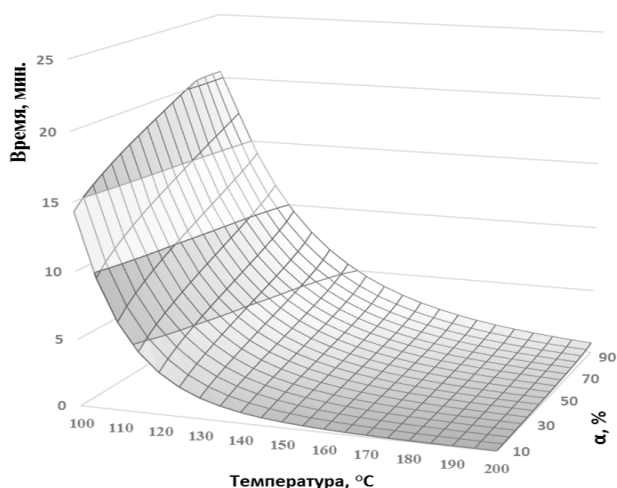


Рис. 1. Поверхность зависимости времени протекания реакции полимеризации карданола в присутствии катализатора уксусной кислоты от температуры и степени превращения α

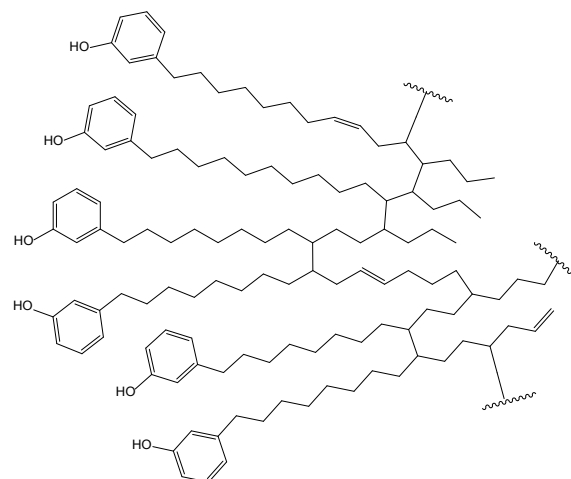


Рис. 2. Фрагмент структуры продукта полимеризации карданола

Обработка древесины карданолам 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 карданола в кислой среде полимеризуется по двойным связям и может «сшивать» сплюснутые 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 D через 30 суток (табл. 2). При модификации ольхи карданолам 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 карданолам, была несколько ниже (табл. 2).

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

Кинетика влагопоглощения и объемного разбухания образцов, стабилизированных КФК 10 и карданолам, 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

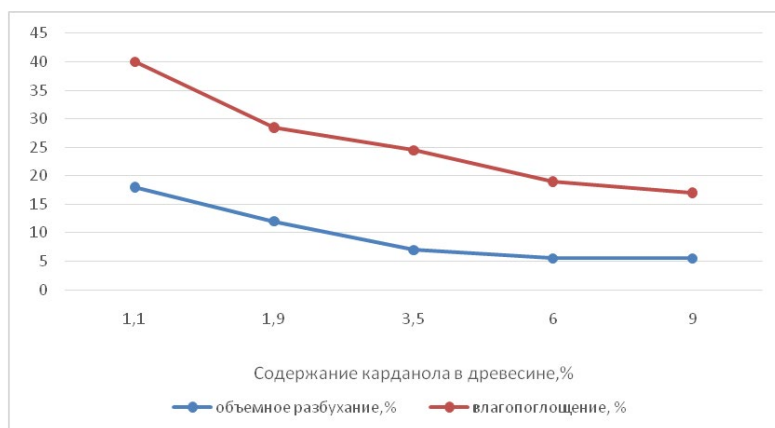


Рис. 3. Зависимость объемного разбухания прессованной древесины ольхи (1), водопоглощения (2) от содержания карданола в древесине

Таблица 2. Средние значения разбухания и водопоглощения по сериям

№ серии	Плотность, кг/м ³	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

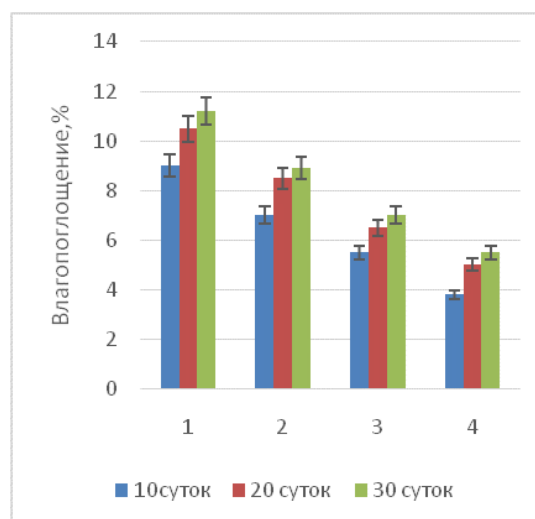
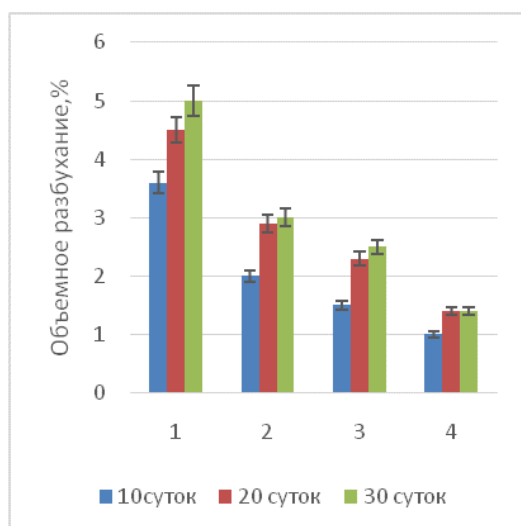


Рис. 4. Объемное разбухание и водопоглощение образцов, стабилизированных КФК-10 и карданолом: 1 – серия А; 2 – серия В; 3 – серия С; 4 – серия D

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 водопоглощение – на 21.4–50% меньше, чем у их аналогов, модифицированных КФК-10.

Выводы

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 влагоустойчивые 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 березы // 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.proubel.com/business/materialy/al1389.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., Dozhnikov 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.2010.01.00>.
17. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maquedac L.A., Popescu 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,базисная%20плотность%20—%20430%20кг%20м3>.

Поступила в редакцию 1 февраля 2024 г.

Принята к публикации 22 апреля 2025 г.

Shamaev V.A.^{1*}, Shishlov O.F.², Kruzhilin A.A.³, Bryndina L.V.¹ OBTAINING MODIFIED WOOD WITH INCREASED STABILITY

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

² PAO Uralchimplast, Severnoye shosse, 21, Nizhny Tagil, 622012, Russia

³ 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., Dozhdikov 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., Dozhdikov 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 Europeen 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., Burnhamb A.K., Criadoc J.M., Pérez-Maquedac L.A., Popescud C., Sbirrazzuolie 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-svoystva-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%20имеете%20влажность,базисная%20плотность%20—%20430%20кг%20м3>. (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

Шушлов 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

Kruchilin 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