

Исследование получения древесных пластиков без добавления связующих на основе древесины лиственных пород в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов

В.Г. Буриндин^a, А.В. Артемов^b, А.В. Савиновских^c, А.Е. Шкуро^d

Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский Тракт, 37, Екатеринбург, Россия

^a buryndinvg@m.usfeu.ru, ^b artemovav@m.usfeu.ru, ^c savinovskihav@m.usfeu.ru, ^d shkuroae@m.usfeu.ru

^a <https://orcid.org/0000-0001-6900-3435>, ^b <https://orcid.org/0000-0001-6994-0154>,

^c <https://orcid.org/0000-0001-7303-4912>, ^d <https://orcid.org/0000-0002-0469-2601>

Статья поступила 17.04.2020, принята 30.04.2020

Выполненными ранее исследованиями установлено положительное влияние катализаторов типа полиоксометаллатов (на примере марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия) на структурообразование древесных пластиков без добавления связующих (ДП-БС) на основе хвойных пород древесины (на примере сосны обыкновенной), а также растительных пластиков (РП-БС) на основе шелухи пшеницы. Использование данных катализаторов позволяет проводить предварительную частичную деструкцию лигнина и тем самым смещать процессы структурообразования пластика в сторону снижения температуры, позволяя получать пластики в более «мягких» условиях. Однако установленные закономерности были определены для пластиков на основе хвойных пород, где преобладают G-лигнины (гваяцильные лигнины), и на основе растительного сырья для которых характерны GSH-лигнины. Данной работой проведено исследование влияния катализаторов типа полиоксометаллатов на процесс образования ДП-БС на основе лиственных пород древесины (березы обыкновенной) с преобладанием гваяцил-сирингильных лигнинов (GS-лигнины). Полученные результаты показали, что более положительное влияние катализаторов (снижение температуры прессования, увеличение физико-механических свойств) как раз проявляется именно с ДП-БС на основе лиственных пород древесины.

Ключевые слова: древесные пластики; древесные отходы; опил березы; лигнин; катализатор; полиоксометаллаты.

The study of obtaining wood plastics without adding binders based on hardwood in the presence of polyoxometallate type catalysts

V.G. Buryndin^a, A.V. Artyomov^b, A.V. Savinovskikh^c, A.E. Shkuro^d

Ural State Forest Engineering University; 37, Sibirsky Tract St., Ekaterinburg, Russia

^a buryndinvg@m.usfeu.ru, ^b artemovav@m.usfeu.ru, ^c savinovskihav@m.usfeu.ru, ^d shkuroae@m.usfeu.ru

^a <https://orcid.org/0000-0001-6900-3435>, ^b <https://orcid.org/0000-0001-6994-0154>,

^c <https://orcid.org/0000-0001-7303-4912>, ^d <https://orcid.org/0000-0002-0469-2601>

Received 17.04.2020, accepted 30.04.2020

Early studies have established a positive effect of polyoxometallate type catalysts (e.g. manganese-containing sodium vanadomolybdophosphate) on the structure formation of wood plastics without the addition of binders (WP-WR) based on coniferous wood (e.g., common pine), as well as plant plastics (VP-WR) based on wheat husk. The use of these catalysts makes it possible to carry the preliminary partial destruction of lignin and thereby shift the processes of plastic structure formation towards a lower temperature, allowing the production of plastics in more “soft” conditions. However, the established regularities were determined for plastics based on coniferous woods, where G-lignins (guaiacyl lignins) predominate and on the basis of vegetable raw materials, which are characterized by GSH-lignins. This work investigated the effect of polyoxometallate type catalysts on the formation of WP-WR based on hardwood (common birch) with a predominance of guaiacyl-syringyl lignins (GS-lignins). The obtained results have shown that a more positive effect of catalysts (lowering the pressing temperature, increased physical and mechanical properties) is just manifested with WP-WR based on hardwood.

Keywords: wood plastics; wood waste; birch sawdust; lignin; catalyst; polyoxometallates.

Введение. Древесный пластик без добавления связующих веществ (ДП-БС) с высокими физико-механическими свойствами, можно получить только при оптимальных режимах пьезотермической обработки органических пресс-материалов (например, древесины и

растительных остатков) в герметизированном пространстве (в закрытых пресс-формах) [1; 2].

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследована термокинетика образования ДП-БС в замкнутом пространстве. Полученные кинетические

тические данные показывают, что наблюдается двухступенчатый режим превращения компонентов древесины: первый пик на кинетических кривых определяет процессы термогидролитического распада компонентов древесины, а второй — соответствует стадии структурообразования пластика [3].

В процессе пьезотермической обработки древесины в ДП-БС возможна поликонденсация компонентов древесины (лигнина) [4–6]. Т. е. получение данных материалов обуславливается наличием лигнина в исходном материале.

Активация лигнина при получении ДП-БС возможна в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов (например, марганецсодержащий ванадомолибдофосфат натрия $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$), которые позволяют повысить эффективность процесса поликонденсации структурных единиц лигноуглеводного комплекса [7; 8].

Каталитическая активность $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$ повышается при наличии перекиси водорода (H_2O_2), что положительно отражается на кинетике и глубине процесса окисления фенолсодержащих соединений [9–11].

При этом результаты исследования получения ДП-БС в присутствии катализатора ванадомолибденофосфата натрия требуют учитывать функциональный состав лигнинсодержащих веществ в исходном пресс-материале [12].

Выполненными работами [13] установлено, что лигнины хвойных (голосеменных) и лиственных пород (двудольных покрытосеменных) различаются относительным содержанием G-, S- и H-единиц. Соответственно, G-лигнины (гваяцильные) характерны для хвойных пород древесины, а GS-лигнины (гваяцилсирингильные) — для лиственных пород древесины.

Основной целью данной работы являлось установление закономерностей формирования пластиков без добавления связующих на основе древесины лиственных пород (GS-лигнины) на примере березы обыкновенной в закрытых пресс-формах в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов (изометилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА) и ванадомолибдофосфата натрия (ВМФН)).

Методика исследования. Для исследования свойств ДП-БС, полученных на основе березового опила с добавлением ИМТГФА и ВМФН, а также для предварительной оценки влияния одновременно изменяемых технологических факторов при образовании пластиков в работе был использован трехфакторный эксперимент [14].

Постоянными факторами являлись: давление прессования (40 МПа); продолжительность прессования (10 мин); время охлаждения под давлением (10 мин); фракционный состав исходного пресс-сырья (0,7 мм).

Области изменения факторов были приняты следующие: влажность пресс-сырья — 8...16 % (Z_1); содержание модификатора ИМТГФА — 2...6 % или ВМФН — 1...6 % (Z_2); температура прессования — 165...185 °С (Z_3).

За выходные параметры были взяты следующие свойства ДП-БС: $Y(P)$ — плотность, г/см^3 ; $Y(\Pi)$ — прочность при изгибе, МПа; $Y(T)$ — твердость, МПа;

$Y(B)$ — водопоглощение, %; $Y(L)$ — разбухание по толщине, %; $Y(A)$ — ударная вязкость, кДж/м^2 .

Значения физико-механических свойств полученных пластиков в зависимости от влажности, содержания модификатора ИМТГФА и температуры прессования представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-механические показатели пластика на основе березового опила с добавлением модификатора ИМТГФА

$Y(P)$, г/см^3	$Y(T)$, МПа	$Y(\Pi)$, МПа	$Y(B)$, %	$Y(L)$, %	$Y(A)$, кДж/м^2
1049	84,6	17,4	41,5	5,9	3,2
1118	61,6	21,4	46,6	5,7	2,6
1117	59,7	11	41,2	3,9	2,2
1082	42,0	25,2	69,6	11,4	2,5
1088	103,5	13,5	67,1	6,0	3,7
1008	74,0	17,9	70,1	6,6	2,3
1005	67,0	10,3	57,6	6,3	3,8
1047	76,6	23,2	78,5	9,9	3,5
1004	85,0	19,1	76,9	11,2	2,2
1052	69,2	22,4	49,9	7,1	1,4

Для получения экспериментально-статистических моделей свойств пластика на основе березового опила и ИМТГФА с использованием программного комплекса Microsoft Excel был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента с вероятностной оценкой адекватности полученных моделей экспериментальным данным [14].

В результате регрессионного анализа были получены следующие адекватные уравнения регрессии и коэффициенты их корреляции:

$$Y(P) = -208,625 + 38,375 \cdot Z_1 + 80,5 \cdot Z_2 + 7,325 \cdot Z_3 + 0,28125 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,225 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,475 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \quad (1 - \alpha = 0,06);$$

$$Y(T) = 404,9863 - 12,2391 \cdot Z_1 - 15,0229 \cdot Z_2 - 1,95863 \cdot Z_3 + 0,693898 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,064861 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,066286 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \quad (1 - \alpha = 0,55);$$

$$Y(B) = 112,5275 + 0,840156 \cdot Z_1 + 17,14344 \cdot Z_2 + 0,025 \cdot Z_3 + 0,643906 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,02978 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,14981 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \quad (1 - \alpha = 0,91);$$

$$Y(\Pi) = 38,4525 - 1,85063 \cdot Z_1 - 8,75188 \cdot Z_2 + 0,0365 \cdot Z_3 + 0,293125 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,0025 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,030125 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \quad (1 - \alpha = 0,92);$$

$$Y(L) = 4,38 + 0,685625 \cdot Z_1 - 2,31375 \cdot Z_2 + 0,0955 \cdot Z_3 + 0,165313 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,00975 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,00075 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \quad (1 - \alpha = 0,53);$$

$$Y(A) = 11,19375 + 0,708281 \cdot Z_1 - 2,96031 \cdot Z_2 - 0,04225 \cdot Z_3 + 0,031719 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,00441 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,014688 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \quad (1 - \alpha = 0,89).$$

По полученным адекватным уравнениям регрессии (по показателям прочности при изгибе и водопоглощению) были построены поверхности отклика изученных свойств от величины варьируемых факторов, представленные на рис. 1 и 2.

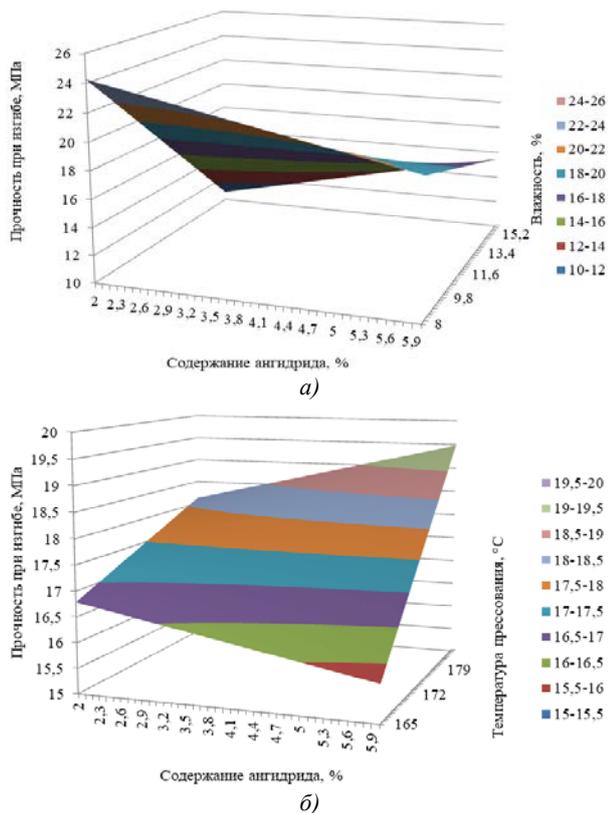


Рис. 1. Поверхность зависимости прочности при изгибе ДП-БС: *а* — от содержания ИМТГФА и влажности пресс-сырья, при неизменной температуре, равной 175 °С; *б* — от содержания ИМТГФА и температуры прессования, при неизменной влажности, равной 12 %

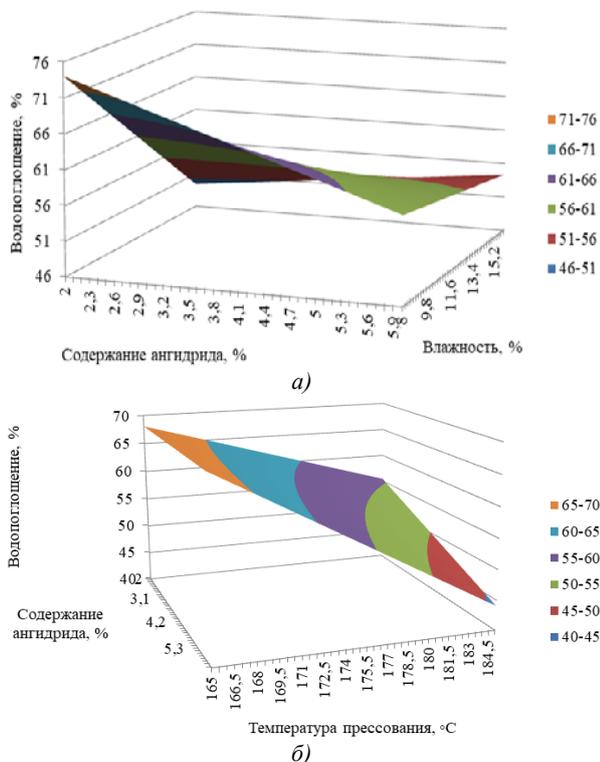


Рис. 2. Поверхность зависимости водопоглощения ДП-БС: *а* — от содержания ИМТГФА и влажности пресс-сырья, при неизменной температуре, равной 175 °С; *б* — от содержания ИМТГФА и температуры прессования, при неизменной влажности, равной 12 %

Данные на рис. 1, 2 позволяют сделать следующие выводы:

1. Использование ИМТГФА не влияет на показатель водопоглощения при получении образцов ДП-БС с высокими показателями прочности.

2. При использовании ИМТГФА, увеличение показателя прочности при изгибе ДП-БС возможно только при увеличении температуры прессования.

3. Достижение оптимального соотношения показателей прочности при изгибе и водопоглощении возможно ДП-БС в условиях изменения содержания ИМТГФА и влажности в пресс-композиции до средних показателей в изучаемом интервале.

По полученным уравнениям регрессии с помощью метода нелинейной оптимизации был выполнен поиск оптимальных рецептов пластиков [14].

Границы, в которых проводилась оптимизация:

- влажность пресс-сырья — 8...16 %;
- содержание модификатора ИМТГФА — 2...6 %;
- температура прессования — 165...185 °С.

Оптимальная рецептура пластиков подбиралась из условий максимальной прочности при изгибе ($Y(\Pi) \rightarrow \max$) и минимального водопоглощения пластиков ($Y(B) \rightarrow \min$).

Для получения однозначного решения введены ограничения как по диапазону изменения изучаемых факторов, так и другим физико-механическим свойствам ДП-БС:

- твердость $\rightarrow \max$;
- прочность при изгибе $\rightarrow \max$;
- водопоглощение $\rightarrow \min$;
- разбухание $\rightarrow \min$.

Были найдены следующие оптимальные решения по рецептурам:

- целевая функция — прочность при изгибе: $Z_1 = 8\%$; $Z_2 = 2\%$; $Z_3 = 185\text{ °С}$;
- целевая функция — водопоглощение: $Z_1 = 16\%$; $Z_2 = 6\%$; $Z_3 = 185\text{ °С}$.

Результаты экспериментальной проверки оптимальной рецептуры ДП-БС с добавлением ИМТГФА приведены в табл. 2.

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные значения физико-механические свойств ДП-БС с добавлением ИМТГФА при рациональных условиях

Физико-механические свойства	Целевая функция			
	$Y(\Pi) \rightarrow \max$		$Y(B) \rightarrow \min$	
	Расчетные значения	Экспериментальные значения	Расчетные значения	Экспериментальные значения
Прочность при изгибе, МПа	25,0	22,8	17,2	15,4
Водопоглощение, %	68,9	54,5	40,8	54,5
Твердость, МПа	46,3	83,5	88,8	105,9
Разбухание, %	8,4	7,9	6,0	7,4

Достигнутые показатели физико-механических свойств образцов ДП-БС с добавлением ИМТГФА, полученных по оптимальной рецептуре, в целом совпадают. Таким образом, подтверждается высокая точность описания экспериментально-статистическими моделями полученных в результате исследования данных.

Значения физико-механических свойств полученных пластиков в зависимости от влажности, содержания модификатора ВМФН и температуры прессования представлены в табл. 3.

Таблица 3. Физико-механические показатели пластика на основе березового опила с добавлением модификатора ВМФН

Y(P), г/см ³	Y(T), МПа	Y(Π), МПа	Y(B), %	Y(L), %	Y(A), кДж/м ²
1 030	104,9	14,0	61,7	3,7	3,6
1 088	90,9	11,8	62,5	8,1	4,1
1 150	65,4	17,0	68,0	5,4	3,5
1 149	62,4	25,3	69,0	5,6	3,8
988	87,3	7,8	75,0	5,3	4,0
1 042	34,4	10,7	87,9	5,1	2,6
1 141	89,5	23,6	68,4	6,4	3,1
1 048	100,4	20,8	81,7	7,6	3,0
1 111	52,9	13,2	60,0	5,5	5,4
1 117	52,5	13,7	82,4	6,3	7,3

Экспериментально-статистические модели зависимости свойств представлялись в виде полинома второй степени с линейными и смешанными эффектами факторов [14]:

$$Y(P) = 310,19 + 107,35 \cdot Z_1 + 9,38 \cdot Z_2 + 4,98 \cdot Z_3 - 2,57 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,48 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,068 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \quad (1 - \alpha = 0,87)$$

$$Y(T) = 827,96 + 11,27153 \cdot Z_1 - 71,41 \cdot Z_2 - 4,52 \cdot Z_3 + 0,93 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,12 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,42 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \quad (1 - \alpha = 0,47)$$

$$Y(B) = 95,32 - 21,0026 \cdot Z_1 + 12,78 \cdot Z_2 - 0,11 \cdot Z_3 + 0,0064 \cdot Z_1 \cdot Z_2 + 0,12 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,08 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \quad (1 - \alpha = 0,51)$$

$$Y(\Pi) = 64,2 + 3,76 \cdot Z_1 - 6,2 \cdot Z_2 - 0,18 \cdot Z_3 + 0,06 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,03 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,029 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \quad (1 - \alpha = 0,79)$$

$$Y(L) = 25,28 + 3,14 \cdot Z_1 - 2,14 \cdot Z_2 - 0,12 \cdot Z_3 - 0,04 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,02 \cdot Z_1 \cdot Z_3 + 0,014 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \quad (1 - \alpha = 0,53)$$

$$Y(A) = -9,12 + 1,77 \cdot Z_1 + 0,14 \cdot Z_2 + 0,08 \cdot Z_3 + 0,014 \cdot Z_1 \cdot Z_2 - 0,012 \cdot Z_1 \cdot Z_3 - 0,001 \cdot Z_2 \cdot Z_3 \quad (1 - \alpha = 0,002)$$

По полученным уравнениям регрессии были построены поверхности отклика изученных свойств от величины варьируемых факторов, представленные на рис. 3, 4.

По рис. 3, 4 можно сделать следующие выводы:

1. Высокая прочность при изгибе получаемого материала обусловлена в первую очередь низкой влажностью. Процентное содержание ВМФН в пресс-материале также приводит к уменьшению прочности получаемого материала.

2. Снижение водопоглощения ДП-БС достигается за счет увеличения температуры прессования и увеличения процентного содержания ВМФН в пресс-материале.

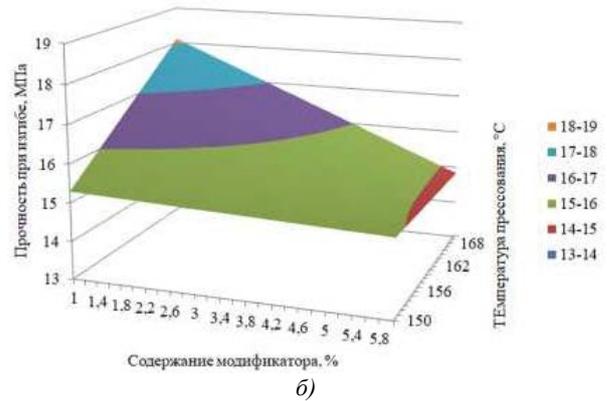
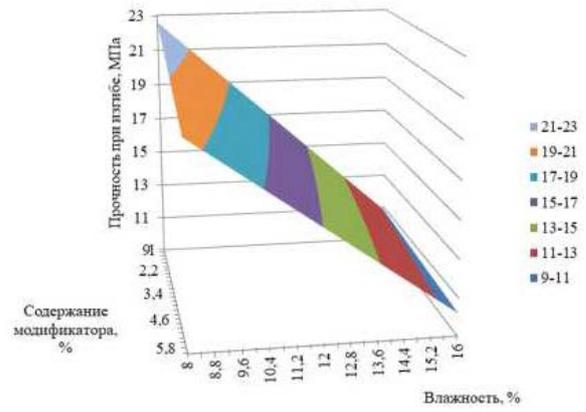


Рис. 3. Поверхность зависимости прочности при изгибе ДП-БС: *a* — от содержания ВМФН и влажности пресс-сырья, при неизменной температуре, равной 160 °С; *б* — от содержания ВМФН и температуры прессования, при неизменной влажности, равной 12 %

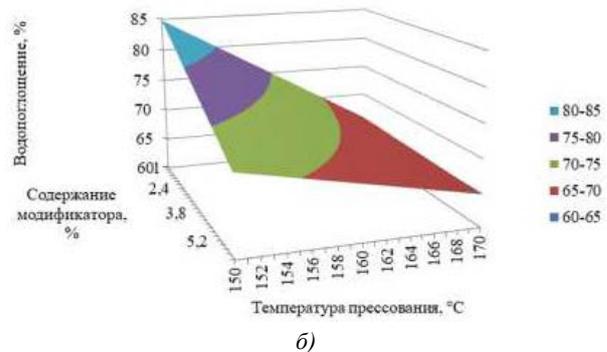
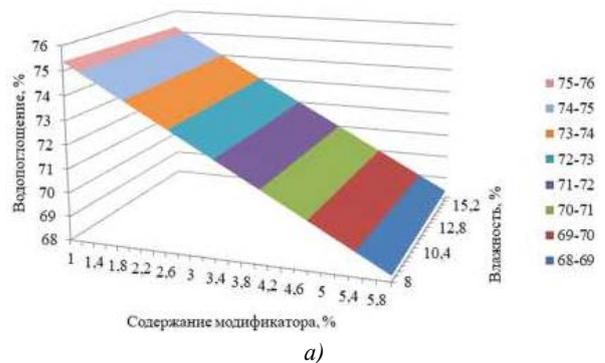


Рис. 4. Поверхность зависимости водопоглощения ДП-БС: *a* — от содержания ВМФН и влажности пресс-сырья, при неизменной температуре, равной 160 °С; *б* — от температуры прессования и содержания ВМФН в пресс-сырье, при неизменной влажности, равной 12 %

3. Достижение оптимального соотношения прочностных показателей и показателей по водопоглощению возможно только в условиях изменения содержания ВМФН и влажности в пресс-композиции до средних показателей в изучаемом интервале.

Для образцов ДП-БС с ВМФН аналогично были реализованы оптимальные решения по рецептурам:

– целевая функция — прочность при изгибе: $Z_1 = 8 \%$; $Z_2 = 1 \%$; $Z_3 = 170 \text{ }^\circ\text{C}$;

– целевая функция — водопоглощение: $Z_1 = 16 \%$; $Z_2 = 6 \%$; $Z_3 = 170 \text{ }^\circ\text{C}$.

Расчетные и экспериментальные значения физико-механических свойств ДП-БС с добавлением ВМФН при рациональных условиях представлены в табл. 4.

Достигнутые показатели физико-механических свойств образцов ДП-БС с добавлением ВМФН, полученных по оптимальной рецептуре, в целом совпадают. Таким образом, подтверждается высокая точность описания экспериментально-статистическими моделями полученных в результате исследования данных.

Таблица 4. Расчетные и экспериментальные значения физико-механических свойств ДП-БС с добавлением ВМФН при рациональных условиях

Физико-механические свойства	Целевая функция			
	Y(П) → max		Y(В) → min	
	Расчетные значения	Экспериментальные значения	Расчетные значения	Экспериментальные значения
Прочность при изгибе, МПа	22,8	16,6	11,2	12,2
Водопоглощение, %	69,0	76,2	61,7	77,2
Твердость, МПа	64,5	81,3	104,8	46,8
Разбухание, %	6,2	9,8	3,3	8,8

Таблица 5. Физико-механические свойства ДП-БС (РП-БС) с использованием катализаторов типа полиоксометаллатов

ДП-БС (РП-БС)	На основе березового опила			На основе соснового опила [12]		На основе шелухи пшеницы [12]	
	При отсутствии катализатора (контроль)	ИМТГФА	ВМФН	При отсутствии катализатора (контроль)	ВМФН	При отсутствии катализатора (контроль)	ВМФН
Прочность при изгибе, МПа	17,2	17,5	13,4	12,7	10,2	5,1	6,0
Твердость, МПа	44,8	77,7	52,5	15,9	32,8	15,6	20,2
Ударная вязкость, кДж/м ²	4,1	1,8	6,1	1,3	2,2	1,7	1,9
Водопоглощение, %	53,3	69,4	71,0	53,4	132,1	82,9	99,8
Разбухание, %	2,7	9,2	5,9	4,9	14,6	8,3	6,3

По результатам выполненных испытаний можно сделать следующие выводы (табл. 5):

1. Возможно получение ДП-БС на основе пресс-сырья из листовых пород древесины с использованием модификаторов ИМТГФА и ВМФН.

2. В целом при сравнении ДП-БС на основе различного пресс-сырья можно сказать, что более положительное влияние катализаторов (снижение температуры прессования, увеличение физико-механических свойств) как раз проявляется именно с ДП-БС на основе листовых пород древесины.

3. При использовании данных модификаторов невозможно получить материал, в котором удачно сочетаются максимальная прочность с минимальным водопоглощением и разбуханием, т. е. свойств, определяющих основную роль в условиях эксплуатации изделий из пластика.

4. Использование катализаторов снижает физико-механические показатели пластика, в большой степени

показатели водостойкости. Это объясняется тем, что в процессе прессования происходит формирование надмолекулярных связей между частицами смеси за счет лигнина. При добавлении катализатора в смесь происходит его распределение на поверхности частиц. Вследствие этого частицы приобретают гидрофобные свойства. Подобная модификация системы мешает процессу образования связей между частицами, так как появляется мешающий структурно-механический фактор.

5. Полученные результаты исследования требуют продолжения изучения условий получения ДП-БС в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов, при этом необходимо учитывать не только используемое растительное сырье, т. е. его функциональный состав лигнин-содержащих веществ в исходном пресс-материале (на основе G-лигнинов, GS-лигнинов либо GSH-лигнинов), но и влияние образуемого структурно-механического фактора.

Литература

- Артемов А.В., Бурындин В.Г., Глухих В.В., Дедюхин В.Г. Исследование физико-механических свойств древесных пластиков, полученных методом экструзии // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журнал. 2009. № 6. С. 101–106.
- Савиновских А.В., Бурындин В.Г., Стоянов О.В., Ахтямова С.С., Масленникова Е.В. Закономерности образования растительных пластиков на основе шелухи пшеницы без

- добавления связующих // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17. № 13. С. 231–233.
3. Савиновских А.В., Артемов А.В., Бuryndin В.Г. Закономерности образования древесных пластиков без добавления связующих с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 3. С. 37–40.
 4. Justo Lisperguer, Patricio Perez, Silvio Urizar. Structure and thermal properties of lignins: characterization by spectroscopy and differential scanning calorimetry. *J.Chil.Chem.Soc.*, 54, № 4 (2009), P. 460–463.
 5. William O.S. Doherty, Mousavioun P., Fellows Ch.M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial Crops and Products*, 33 (2011), P. 259–276.
 6. Jasiukaityte E., Kunaver M., Crestini C. Lignin behavior during wood liquefaction - Characterization by quantitative ³¹P, ¹³C NMR and size-exclusion chromatography. *Catalysis Today*, 156 (2010), P. 23–30.
 7. Попова Н.Р., Белоглазова А.Л., Боголицын К.Г., Торцева Т.В., Верхоломова К.М., Покрышкин С.А. Окисление модельных соединений лигнина надуксусной кислотой в условиях гомогенного катализа полиоксометаллатами // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. № 11. С. 1794–1799.
 8. Белоглазова А.Л., Боголицын К.Г., Попова Н.Р. Окисление феруловой кислоты пероксидом водорода с использованием в качестве катализатора ванадомолибдофосфата натрия // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журнал, 2011, № 6. С. 119–123.
 9. Bianchi M.L., Crisol R., Schuchardt U. Hydrogen peroxide bleaching of commercial pulps in the presence of heteropolyacids // *Proceedings of 5th EWLP*. 1998. P. 191–194.
 10. Kubelka V., Francis R.C., Dence C.W. Delignification with acidic hydrogen peroxide activated by molybdate // *J. Pulp Pap. Sci.* 1992. № 3. P. 108–114.
 11. Angemo R.A. Reinforcement of oxygen-based bleaching chemicals with molybdates // 9th Conference of ISWPC, Montreal, Canada. 1997. P. 21–23.
 12. Бuryndin В.Г., Бельчинская Л.И., Савиновских А.В., Артемов А.В., Кривоногов П.С. Изучение получения древесных и растительных пластиков без связующих в присутствии катализаторов типа полиоксометаллатов // Лесотехнический журнал. 2018. Т. 8. № 1 (29). С. 128–134.
 13. Кабалин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнерев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
 14. Глухих В.В. Прикладные научные исследования: учебник. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2016. 240 с.
- Literature*
1. Artyomov A.V., Buryndin V.G., Gluhih V.V., Dedyuhin V.G. Investigation of physical and mechanical properties of wood plastics obtained by extrusion // *Bulletin of higher educational institutions. Lesnoy zhurnal*. 2009. № 6. P. 101–106.
 2. Savinovskih A.V., Buryndin V.G., Stoyanov O.V., Ahtyamova S.S., Maslennikova E.V. Formation of vegetable plastics on the basis of the husk of wheat without the addition of binders // *Herald of Kazan Technological University (KNRTU)*. 2014. V. 17. №13. P. 231–233.
 3. Savinovskih A.V., Artemov A.V., Buryndin V.G. Regularities of formation of wood plastics without adding binders using differential scanning calorimetry // *Herald of Kazan Technological University (KNRTU)*. 2012. V. 15. № 3. P. 37–40.
 4. Justo Lisperguer, Patricio Perez, Silvio Urizar. Structure and thermal properties of lignins: characterization by spectroscopy and differential scanning calorimetry. *J.Chil.Chem.Soc.*, 54, № 4 (2009), P. 460–463.
 5. William O.S. Doherty, Mousavioun P., Fellows Ch.M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Industrial Crops and Products*, 33 (2011), P. 259–276.
 6. Jasiukaityte E., Kunaver M., Crestini C. Lignin behavior during wood liquefaction - Characterization by quantitative ³¹P, ¹³C NMR and size-exclusion chromatography. *Catalysis Today*, 156 (2010). P. 23–30.
 7. Popova N.R., Beloglazova A.L., Bogolicyn K.G., Torceva T.V., Verholomova K.M., Pokryshkin S.A. Oxidation of model lignin compounds by peracetic acid under conditions of homogeneous polyoxometallate catalysis // *Russian Journal of General Chemistry*. 2014. V. 84. № 11. P. 1794–1799.
 8. Beloglazova A.L., Bogolicyn, K.G., Popova, N.R. The oxidation of ferulic acid by hydrogen peroxide using as a catalyst sodium vanadomolybdophosphoric // *Bulletin of higher educational institutions. Lesnoy zhurnal*, 2011, № 6. P. 119–123.
 9. Bianchi M.L., Crisol R., Schuchardt U. Hydrogen peroxide bleaching of commercial pulps in the presence of heteropolyacids // *Proceedings of 5th EWLP*. 1998. P. 191–194.
 10. Kubelka V., Francis R.C., Dence C.W. Delignification with acidic hydrogen peroxide activated by molybdate // *J. Pulp Pap. Sci.* 1992. № 3. P. 108–114.
 11. Angemo R.A. Reinforcement of oxygen-based bleaching chemicals with molybdates // 9th Conference of ISWPC, Montreal, Canada. 1997. P. 21–23.
 12. Buryndin V.G., Bel'chinskaya L.I., Savinovskih A.V., Artyomov A.V., Krivonogov P.S. Study of the production of wood and plant plastics without binders in the presence of polyoxometallate type catalysts // *Forestry Engineering Journal*. 2018. V. 8. № 1 (29). P. 128–134.
 13. Kabalin G.A., Kanickaya L.V., Kushnerev D.F. Quantitative NMR spectroscopy of natural organic raw materials and products of their processing. M.: Himiya, 2000. 408 p.
 14. Gluhih V.V. Applied scientific research: uchebnik. Ekaterinburg: Ural. gos. lesotekhn. un-t, 2016. 240 p.