



УДК 691:614

Вахнина Т.Н. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: t_vachnina@mail.ru

Сусоева И.В. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: i.susoeva@yandex.ru

Костромской государственный университет

Адрес организации: 156005, Россия, г. Кострома, ул. Дзержинского, д. 17

Аносова Е.Б. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: evgenia.anosowa@yandex.ru

Капранов А.В. – аспирант

E-mail: alex15109@yandex.ru

Академия гражданской защиты МЧС России

Адрес организации: 141435, Россия, г. Химки, мкрн. Новогорск

Оценка термодеструкции лигноцеллюлозных наполнителей и композиционных материалов на их основе

Аннотация

Постановка задачи. Целью работы являлась оценка пожароопасных свойств лигноцеллюлозных наполнителей и композиционных плит на их основе для снижения горючести материала.

Результаты. В работе получены результаты определения степени повреждения по массе при горении в «керамическом коробе» образцов композиционного материала с наполнителем из невозвратных пылевидных отходов производства хлопкового волокна. Для оценки горючести материала наполнителя использован термический анализ хлопкового волокна и невозвратных отходов его производства – построены кривые термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, получены ИК-спектры продуктов термоллиза материалов.

Выводы. Высокая (более 50 %) степень повреждения по массе при горении композиционных плит на основе невозвратных отходов хлопка обусловлена повышенной горючестью материала наполнителя, в основе которой лежат процессы дегидратации, окисления и термической деструкции целлюлозы. Рекомендовано для изготовления огнезащищенных композиционных плитных материалов из невозвратных отходов производства хлопкового волокна использовать алюмохромфосфатное связующее. Это позволяет получить композиционный плитный материал на основе невозвратных пылевидных отходов прядения хлопкового волокна, имеющий потерю массы при термическом воздействии, отвечающую группе горючести Г1 согласно ГОСТ 30244-94.

Ключевые слова: лигноцеллюлозные отходы, композиционные материалы, дифференциально-сканирующая калориметрия.

Лигноцеллюлозные материалы (древесина, дискретные частицы из однолетников и т.п.) традиционно используются в строительстве. Это объясняется доступностью, воспроизводимостью, экологичностью и ценными техническими качествами растительного сырья. Вторичное лигноцеллюлозное сырье прядильных производств, наряду с первичными отходами однолетников (такими как костра, солома), может использоваться для изготовления теплоизоляционных материалов, используемых в строительной индустрии в качестве утеплителя стен и перекрытий зданий и сооружений [1, 2], в том числе на основе гибридных органо-неорганических связующих [3].

Основным недостатком лигноцеллюлозных материалов является их горючесть, способность легко воспламеняться и распространять пламя с выделением большого количества тепла, дыма и токсичных газообразных продуктов. Все это повышает риск возникновения пожароопасной ситуации. Распространение пожара, приобретая характер техногенной катастрофы, приводит к человеческим жертвам, поэтому особую значимость имеют исследования в области повышения огнезащищенности материалов.

Химический состав и плотность лигноцеллюлозного материала значительно влияют на характеристики пожарной опасности. Так лигнин, в силу своего химического строения (ароматической природы), обладает повышенной способностью к карбонизации и выходу нелетучего коксового остатка при разложении [4]. В отходах однолетников содержится меньше лигнина, чем в древесине. Особенности физико-химических свойств лигноцеллюлозных материалов приводят к предположению, что наполнитель композиционных материалов из однолетников, таких, как хлопок, будет иметь большую горючесть, чем древесина.

Потеря массы за определенный период горения является важнейшей характеристикой горючести материалов, входящей во многие стандарты в качестве классификационного критерия [5]. Не менее важным показателем термостабильности материала является скорость потери массы при термолизе, позволяющая оценить процесс его термодеструкции. К современным методам определения показателей пожарной опасности твердых веществ, в том числе строительных материалов, относятся термический анализ и инфракрасная спектроскопия [6]. Применение этих методов для исследования процессов термоокисления материала дает возможность оценить выделение летучих продуктов распада, динамику потери массы, а также вид исследуемых огнезащитных средств [7, 8].

Использованный в настоящей работе метод дифференциально-сканирующей calorиметрии (ДСК) является современной разновидностью термического анализа и также получил широкое распространение для определения характеристик веществ и материалов, влияющих на их пожароопасные свойства [9]. В методе ДСК теплоту определяют через тепловой поток – производную теплоты по времени (отсюда в названии термин «дифференциальный»). Тепловые потоки измеряются по разнице температур в двух точках измерительной системы в один момент времени. В современных приборах предусмотрена возможность задавать различные температурные программы.

Одним из важных показателей, которые с большой точностью можно определить с использованием метода ДСК, является температура начала уменьшения массы ($t_{н.у}$), соответствующая разнообразным физико-химическим процессам, происходящим в исследуемом образце: испарению, возгонке, термической деструкции. Эти процессы предваряют воспламенение.

Кроме того, на пожарную опасность веществ и материалов оказывают влияние скорость и характер (одно- и многоступенчатый) термического уменьшения массы.

По данным М. Rahman с коллегами, начало процесса термодеструкции хлопкового пуха соответствует температуре 300 °С, причем термостойкость хлопкового волокна повышается при его модифицировании перекисью водорода, искусственным ангидридом [10]. А. Н. Portella относит начальную потерю веса хлопкового наполнителя к интервалу 30...110 °С, а максимальную скорость разложения – к температуре 348 °С [11]. Работы исследователей еще раз подтверждают значимость влияния соотношения «лигнин-целлюлоза» на термостойкость материала. Т. Лоан относит начало деструкции лигнина лигноцеллюлозных волокон к области около 200 °С [12].

В качестве метода повышения термостабильности целлюлозных материалов традиционно применяют технологии ацелирования [13]. В исследованиях Т. Зханга использован метод снижения горючести нетканого композита из хлопка и отходов сахарного тростника путем пластификации волокна ацелирующими смесями, при этом интервал термического разложения сдвигается до 250...370 °С, а максимальная скорость разложения до 600 °С [14].

Эффективными являются методы снижения горючести лигноцеллюлозных материалов путем использования фосфор- и кремнийорганических соединений [15], галоген- и азотсодержащих антипиренов, а также неорганических – боратов [16], фосфатов, гидратов оксидов металлов, азотсодержащих и комплексных соединений.

Обработка целлюлозных материалов щелочью (при концентрации 5 %) также повышает термическую стабильность материала за счет изменения кристаллической структуры целлюлозы [17]; однако, по данным В. И. Азарова, этот процесс возможен только при обработке высококонцентрированными растворами NaOH (10...16 %) [13].

Вопросы разработки новых композиционных строительных материалов с лигноцеллюлозными наполнителями [18] должны решаться системно, в комплексе с исследованием их пожароопасных свойств. Противоречивость данных о термическом сопротивлении волокон и дискретных частиц однолетников свидетельствует о необходимости проведения экспериментальных исследований пожароопасных свойств применительно к каждому конкретному виду лигноцеллюлозного наполнителя композиционных материалов.

В исследовании были изготовлены композиционные плиты теплоизоляционного назначения из невозвратных пылевидных отходов производства хлопкового волокна и фенолоформальдегидного связующего СФЖ-3014 по технологии древесноволокнистых плит мокрого способа производства (по ГОСТ 4598-86. Плиты древесноволокнистые). Для образцов плитных материалов определялись физико-механические показатели и потеря массы при горении. В соответствии с нормативными требованиями (ГОСТ 30244-94. Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть), испытания проводились в установке «керамический короб» по ГОСТ Р 53292-2009. Результаты определения показателя приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения горючести образцов

Показатель горючести	Значение показателя при доле добавки связующего в композицию, %							
	2	4	8	12	16	20	24	30
Степень повреждения образцов по массе при горении, %	56,15	56,24	57,81	58,89	59,67	60,92	61,74	63,34

Испытание показало, что композиционный плитный материал из пылевидных отходов хлопка и фенолоформальдегидного связующего СФЖ-3014 по показателю «степень повреждения по массе при горении» относится к группе горючести Г4. Увеличение доли добавки фенольного связующего положительно сказывается на физико-механических показателях композита, но приводит к ухудшению пожароопасных свойств, однако и при минимальной доле добавки фенольного связующего потеря массы композита при горении превышает 50 %.

Для получения информации о физических и химических процессах, протекающих при нагревании в материале наполнителя (хлопковое волокно, отходы хлопкового волокна и коробочки, стебель), был использован метод дифференциально-сканирующей калориметрии. Термографические кривые снимали на установке синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, совмещенной с приставкой ИК-Фурье. Термический анализ проводился в интервале 20...600 °С при скорости нагрева 10 °С/мин, масса испытуемых образцов составляла 1...5 мг.

Результаты термического анализа хлопкового волокна – кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) представлены на рис. 1.

В интервале 50...232,9 °С (кривая ТГ) идет удаление сорбционной влаги, потеря массы материала составляет 10 %. Наличие в ИК-спектре характеристической частоты около 1550 см⁻¹ свидетельствует о скелетных колебаниях С-С в ароматическом кольце ксилана, который активно распадается при температуре свыше 200 °С. Кроме удаления сорбционной влаги и термической деструкции гемицеллюлоз на потерю массы влияют начинающиеся в интервале 200...230 °С процессы деструкции аморфной части целлюлозы. При дегидратации идет расщепление цепей целлюлозы по гликозидным связям и частичный распад глюкопиранозных звеньев, о чем свидетельствует образование СО₂ (табл. 2), причем проявляются и асимметричные колебания связей О-С-О (2353 см⁻¹), и деформационные колебания (665 см⁻¹).

Первый экзотермический пик при температуре 326,75 °С характеризует удельную теплоту процесса термолиза 861,3 Дж/г. Данный пик свидетельствует о фазовом превращении – начале декристаллизации, т.е. разрушении кристаллической части целлюлозы. Интенсивное термическое разложение хлопкового волокна характеризуется максимальным углом наклона кривой потери массы ТГ.

При температуре около 360 °С (рис. 1) происходит полная аморфизация целлюлозы хлопкового волокна с потерей массы около 50 %. Первый пик характеризует поверхностное воспламенение материала.

Второй пик интенсивности термического разложения в области температур около 429,29 °С. Он обусловлен продвижением фронта термолиза вглубь материала. Начинается переход аморфизированной целлюлозы в карбонизированную. Формируется структура угля. Второй период термического разложения сопровождается удельной теплотой термического разложения 805 Дж/г, резким снижением энтальпии системы и переходом в новое равновесное состояние. Второй период термического разложения характеризуется полной деструкцией хлопкового волокна.

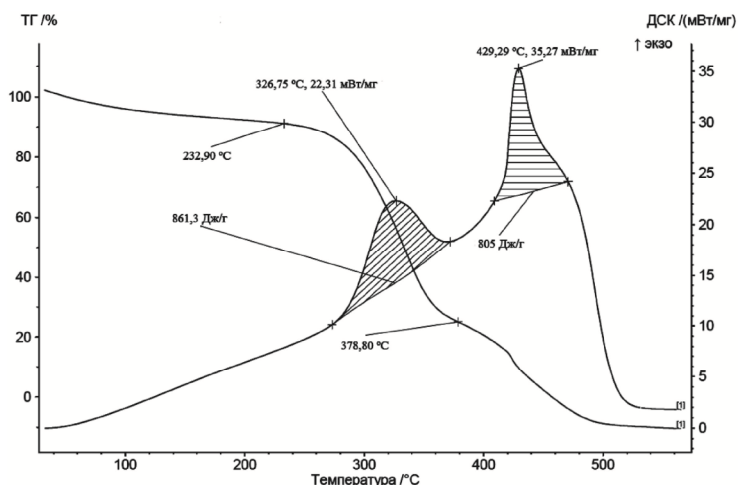


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК хлопкового волокна

ИК-спектры продуктов термолиза хлопкового волокна и отходов его производства представлены на рис. 2-3, значения полос поглощения продуктов термолиза волокна – в табл. 2.

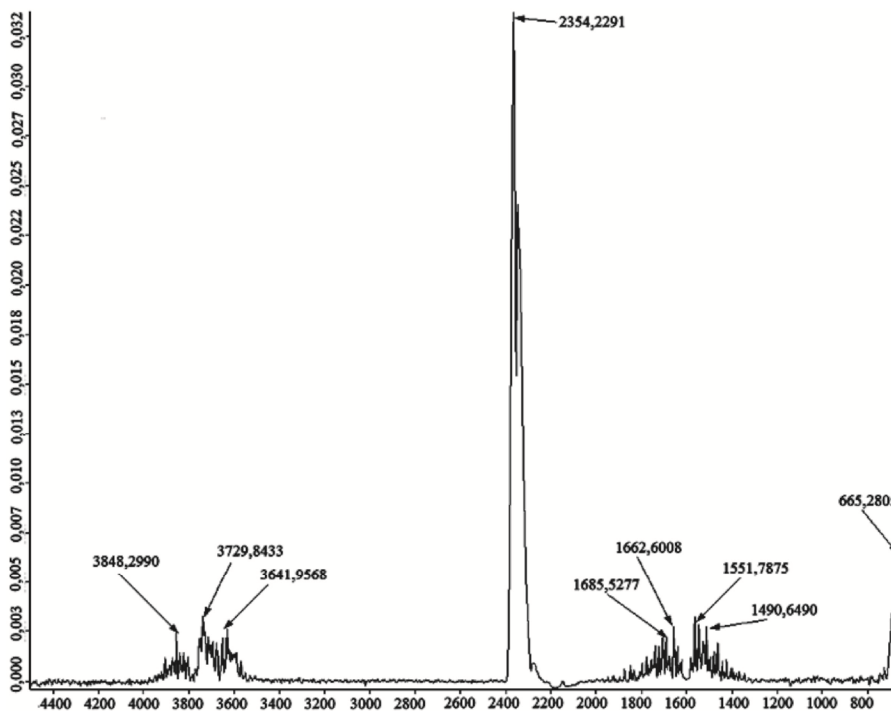


Рис. 2. ИК-спектр продуктов термолиза хлопкового волокна

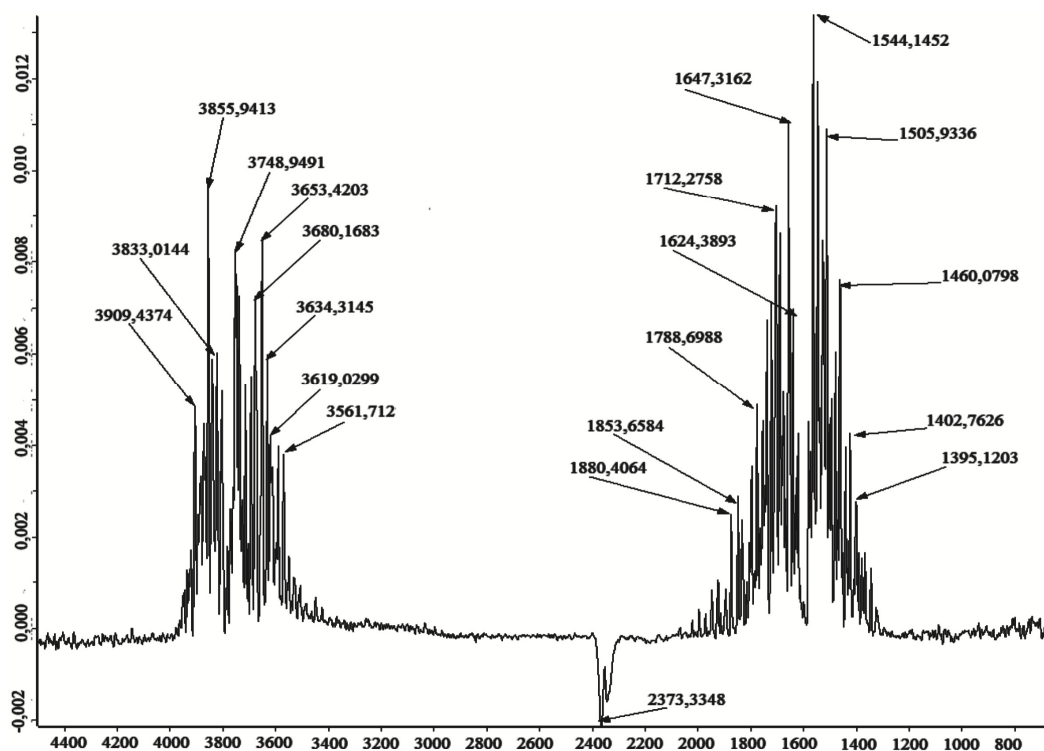


Рис. 3. ИК-спектр продуктов термоллиза отходов производства хлопкового волокна

Таблица 2

Полосы поглощения продуктов термоллиза хлопкового волокна

Положение полосы, см ⁻¹	Интенсивность поглощения, %	Группы
3848,2990	0,0029	Валентные колебания свободных ОН-группы
3729,8433	0,0039	Валентные колебания свободных ОН-группы
3641,9568	0,0031	Валентные колебания свободных ОН-группы
2354,2291	0,035	Асимметричные валентные колебания CO ₂
1685,5277	0,028	Несопряженные колебания C=C
1662,6008	0,0031	Деформационные колебания связей в молекулах Н-О-Н
1551,7875	0,0038	Скелетные колебания С-С
1490,6490	0,003	Деформационные колебания групп СН ₂
665,2805	0,0065	СО ₂ с деформационными колебаниями молекулы

При нагревании хлопкового волокна целлюлоза пластифицируется, ее цепи приобретают сегментальную подвижность. Поэтому полоса валентных колебаний свободных ОН-групп, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связях (в области 4000...3000 см⁻¹), которая практически отсутствует в спектре целлюлозы, в спектре продуктов термоллиза хлопкового волокна имеет высокую интенсивность поглощения. Деформационные колебания связей в молекулах Н-О-Н обусловлены удалением в процессе термоллиза прочно связанной воды. Деформационные колебания групп СН₂ в области 1400...1500 см⁻¹ вызваны структурными превращениями групп, чувствительных к окислению. ИК-спектр термоллиза хлопкового волокна характеризует происходящие при нагреве химические изменения компонентов хлопка – реакции дегидратации, окисления и термической деструкции.

В спектре продуктов термоллиза отходов хлопкового волокна менее выражена интенсивность поглощения асимметричных валентных колебаний СО₂ и отсутствует пик с деформационными колебаниями молекулы. Это может объяснять наличие большого

количества минеральных веществ в отходах хлопка, вызванное загрязнением в процессах сбора и транспортировки отходов.

Кривые термического анализа отходов хлопкового волокна (термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии) представлены на рис. 4.

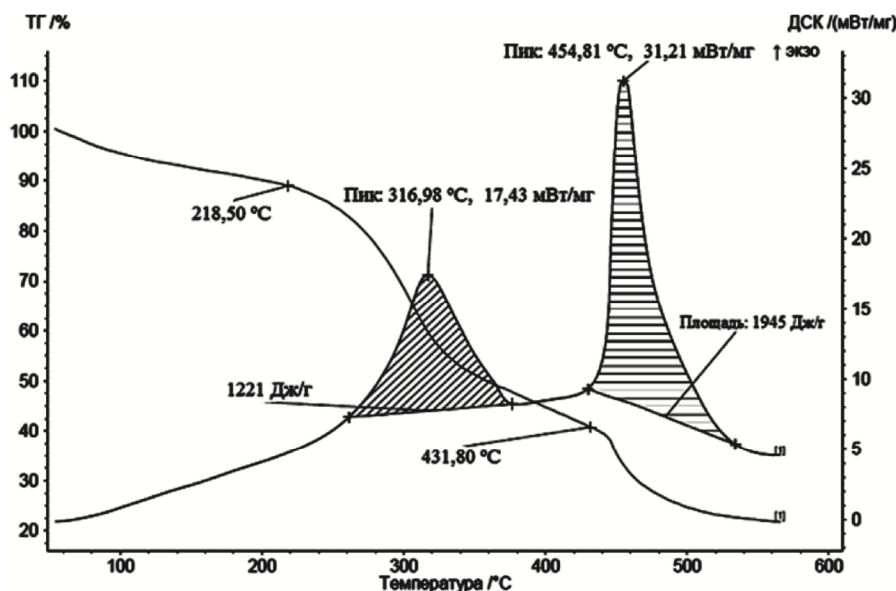


Рис. 4. Кривые ТГ и ДСК отходов хлопкового волокна

Процесс термолитза отходов имеет те же закономерности, что и для хлопкового волокна, но удельная теплота процесса намного выше для обоих периодов (1221 Дж/г и 1945 Дж/г). Температура первого пика термического разложения отходов ниже на 10 °C, чем для волокна, что, возможно, обусловлено меньшим размером дискретных частиц, но при этом выше температура второго пика из-за наличия большого количества минеральных веществ в отходах.

Таким образом, включение в композицию хлопковых отходов значительно повышает пожароопасные свойства материала. Одним из рациональных путей снижения пожарной опасности разрабатываемых композиционных плитных материалов с лигноцеллюлозным наполнителем является использование в качестве матрицы алюмохромфосфатного связующего $\text{CrAl}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$, ($n = 8,8 \dots 9,6$). Алюмохромфосфаты (АХФ) относятся к полифункциональным соединениям, снижающим горючесть материала. Они обладают способностью подавления реакции тлеющего горения лигноцеллюлозных материалов [5].

Были изготовлены образцы плитных материалов на основе наполнителя из невозвратных отходов прядения хлопка с добавкой алюмохромфосфатного связующего. Кривые ТГ и ДТГ образцов с добавкой АХФ представлены на рис. 5. При использовании АХФ тепловой эффект реакции термолитза снижается до 1300 Дж/г (в 2,4 раза меньше, чем эффект термолитза отходов хлопкового волокна).

Результаты определения степени повреждения по массе при горении образцов с добавкой АХФ представлены в табл. 3.

Использование алюмохромфосфатного связующего (при доле добавки не менее 4 % от массы наполнителя) позволяет снизить потерю массы при горении композита до 14...19 %, при удалении пламени образцы не поддерживают горения. Данные показатели соответствуют группе горючести Г1. Нормативные значения параметров горючести строительных материалов (согласно статье 13 Федерального закона № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности») представлены в табл. 4.

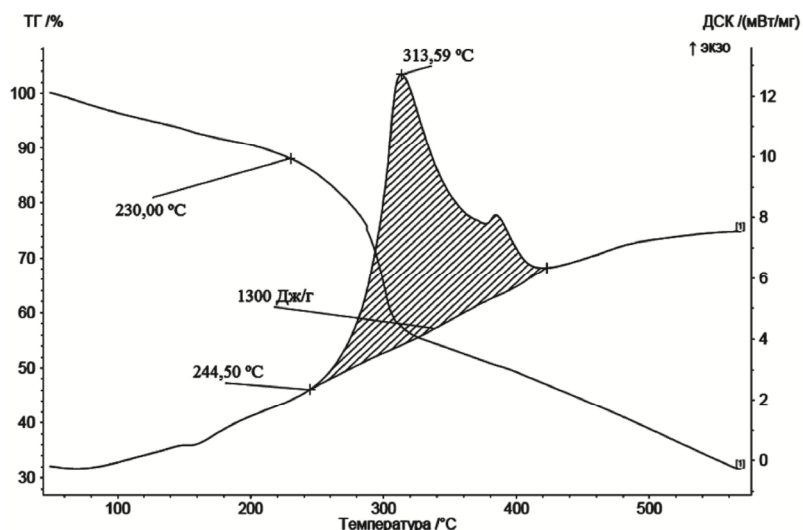


Рис. 5. Кривые ТГ и ДТГ композита с наполнителем из отходов хлопкового волокна

Таблица 3

Результаты определения степени повреждения по массе при горении

Показатель	Расход АХФ, % от массы наполнителя							
	2	4	8	12	16	20	24	30
Степень повреждения по массе при горении, %	20,34	19,12	18,54	17,48	16,76	16,39	14,67	14,37

Таблица 4

Параметры и группы горючести материалов

Группа горючести	Параметры горючести			
	Температура дымовых газов, °С	Степень повреждения по длине, %	Степень повреждения по массе, %	Продолжительность самостоятельного горения, с
Г1	≤ 135	≤ 65	≤ 20	0
Г2	≤ 125	≤ 85	≤ 50	≤ 30
Г3	≤ 450	> 85	≤ 50	≤ 300
Г4	> 450	> 85	> 50	> 300

Высокая (более 50 %) степень повреждения по массе при горении композиционных плит на основе невозвратных отходов хлопка обусловлена повышенной горючестью материала наполнителя, в основе которой лежат процессы дегидратации, окисления и термической деструкции целлюлозы.

Таким образом, для изготовления теплоизоляционных композиционных плитных материалов из невозвратных отходов производства хлопкового волокна рационально использовать алюмохромфосфатное связующее, что позволяет получить материал с продолжительностью самостоятельного горения 0 с, со степенью повреждения по массе не более 20 %; значения показателей отвечают группе горючести материалов Г1.

Список библиографических ссылок

1. Сусоева И. В., Вахнина Т. Н., Ибрагимов А. М. Исследование физико-механических свойств строительных композиционных материалов на основе пылевидных лигноцеллюлозных отходов текстильных предприятий // Вестник Костромского государственного технологического университета. 2016. № 1 (36). С. 73–75.
2. Солдатов Д. А., Хозин В. Г. Теплоизоляционные материалы на основе соломы // Известия КГАСУ. 2013. № 1 (23). С. 197–202.
3. Солдатов Д. А., Абдрахманова Л. А., Старовойтова И. А. Модификация гибридных связующих для получения теплоизоляционных и конструкционных материалов // Известия КГАСУ. 2013. № 1 (23). С. 192–197.

4. Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А. Б. Влияние естественного старения на физико-химические и пожароопасные свойства древесины // Известия ЮФУ. Технические науки. 2014. № 9 (158) С. 206–217.
5. Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А. Б. Горение древесины и ее пожароопасные свойства. М. : Академия ГПС МЧС России, 2010. 262 с.
6. Принцева М. Ю., Чешко И. Д. Термический анализ и инфракрасная спектроскопия газообразных продуктов термической деструкции в экспертном исследовании антипирированной древесины // Пожарная безопасность. 2014. № 3. С. 96–101.
7. Шестак Я. Теория термического анализа. М. : Мир, 1987. 456 с.
8. Андреева Е. Д., Принцева М. Ю., Чешко И. Д. Применение метода инфракрасной спектроскопии для исследования антипирированной древесины // Пожарная безопасность. 2013. № 4. С. 69–73.
9. Аносова Е. Б., Васин А. Я., Ляшенко С. М., Маринина Л. К., Гаджиев Г. Г. Термическая устойчивость и пожаровзрывоопасность продуктов и полупродуктов синтеза лекарственных препаратов // Пожарная безопасность. 2016. № 1. С. 163–169.
10. Rahman M. Chemical treatments of cotton linter cellulose fiber for composite application // American chemical science journal. 2016. № 16 (4). P. 1–7.
11. Emanol Henrique Portella Influence of stacking sequence on the mechanical and dynamic mechanical properties of cotton/glass fiber reinforced polyester // Composites Materials Research. 2016. № 19 (3). P. 542–547.
12. Thi Thu Loan. Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices // Composites Science and Technology. 2006. Vol. 66, Issues 7-8. P. 952–963.
13. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб. : Лань, 2010. 624 с.
14. Zhang T. Investigation of biodegradability on woven composites based on cotton, bagasse and other annual plants. 2004. URL: http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-07072004-124535/unrestricted/Zhang_thesis.pdf (дата обращения: 12.12.2016).
15. Портнов Ф. А., Покровская Е. Н. Термодинамические параметры поверхностного модифицирования древесины : сб. ст. Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса сборник научных трудов III Международной научно-технической конференции / КГТУ. Кострома, 2015. С. 29–32.
16. Вахнина Т. Н., Тихомиров Л. А. Повышение огнестойкости древесных композитов : сб. ст. Полимерные материалы пониженной горючести / ВоГТУ. Вологда, 2011. С. 96–98.
17. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview // Composite Interfaces. 2001. Vol. 8. P. 313–343.
18. Сусоева И. В., Вахнина Т. Н., Ибрагимов А. М. Исследование интенсивности образования пылевидных отходов текстильных предприятий, используемых для производства строительных лигноцеллюлозных композиционных материалов // Технология текстильной промышленности. 2016. № 2 (362). С. 219–222.

Vachnina T.N. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: t_vachnina@mail.ru

Susoeva I.V. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: i.susoeva@yandex.ru

Kostroma state University

The organization address: 156005, Russia, Kostroma, Dzerzhinsky st., 17

Anosowa E.B. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: evgenia.anosowa@yandex.ru

Kapranov A.V. – post-graduate student, assistant

E-mail: alex15109@yandex.ru

Civil Defence Academy EMERCOM of Russia

The organization address: 141435, Russia, Himki, microdistrict Novogorsk

Rating of thermal degradation of lignocellulosic fillers and composite materials on their basis

Abstract

Problem statement. The aim of this work was to assess the fire properties of lignocellulosic fillers and composite plates based on them to reduce the Flammability of the material.

Results. In the work the obtained results determine the degree of damage by weight when burning in «ceramic box» samples of composite material with a filler of non-refundable pulverized waste production of cotton fiber. To assess the combustibility of the material of the filler used, thermal analysis of cotton fiber and non-waste production – the curves of thermogravimetry and differential scanning calorimetry, obtained IR spectra of thermolysis products of materials.

Conclusions. High (50 %) damage degree in mass during the combustion of composite panels based on non-returnable cotton waste due to increased Flammability of the material filler, which is based on the processes of dehydration, oxidation and thermal degradation of cellulose. Recommended for the manufacture of flameproof composite plate materials of unrecoverable waste production of cotton fiber to use lomographische binder. This allows to obtain a composite Board material on the basis of irrevocable pulverized waste carded, cotton fibres, having a loss of mass during heat exposure corresponding to the Flammability group G1 according to GOST 30244-94.

Keywords: lignocellulosic waste, composite materials, differential scanning calorimetry.

References

1. Susoeva I. V., Vahnina T. N., Ibragimov A. M. The study of physical and mechanical properties construction of composite materials on the basis of powdered lignocellulosic waste textile enterprises // Vestnik KGTU. 2016. № 1 (36). P. 73–75.
2. Soldatov D. A., Hozin V. G. Heat-Insulating materials based on straw // Izvestiya KGASU. 2013. № 1 (23). P. 197–202.
3. Soldatov D. A., Abdrahmanova L. A., Starovoitova I. A. Modification of the hybrid binder for insulation and construction materials // Izvestiya KGASU. 2013. № 1 (23). P. 192–197.
4. Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. Influence of natural aging on the physico-chemical and fire properties of wood // Izvestiya UFU. Tehnicheskie nauki. 2014. № 9 (158) P. 206–217.
5. Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. Combustion of wood and its flammable properties. M. : Academia GPS MCHS Russia, 2010. 262 p.
6. Printsev M. Yu., Cheshko I. D. Thermal analysis and infrared spectroscopy of gaseous products of thermal degradation in expertise fireproof wood // Pojarnay bezopasnost. 2014. № 3. P. 96–101.
7. Shestak J. Thermal analysis theory. M. : Mir, 1987. 456 p.
8. Andreeva E. D., Printsev M. Yu., Cheshko I. D. Application of the method of infrared spectroscopy for the study fireproof wood // Pojarnay bezopasnost. 2013. № 4. P. 69–73.
9. Anosova E. B., Vasin A. I., Lyashenko S. M., Marinin L. K., Gadzhiev G. G. Thermal stability and fire and explosion hazard products and intermediates for the synthesis of drugs // Pojarnay bezopasnost. 2016. № 1. P. 163–169.
10. Rahman M. Chemical treatments of cotton linter cellulose fiber for composite application // American chemical science journal. 2016. № 16 (4). P. 1–7.
11. Emanoel Henrique Portella Influence of stacking sequence on the mechanical and dynamic mechanical properties of cotton/glass fiber reinforced polyester // Composites Materials Research. 2016. № 19 (3). P. 542–547.
12. Thi Thu Loan. Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices // Composites Science and Technology. 2006. Vol. 66, Issues 7-8. P. 952–963.

13. Azarov V. I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. Wood Chemistry and synthetic polymers. SPb. : Lan, 2010. 624 p.
14. Zhang T. Investigation of biodegradablen on woven composites based on cotton, bagasse and other annual plants. 2004. URL: http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-07072004-124535/unrestricted/Zhang_thesis.pdf (reference date: 12.12.2016).
15. Portnov F. A., Pokrovskaya E. N. Thermodynamic parameters of surface modification of wood : collection of articles of Topical problems and prospects of timber industry complex development collection of scientific papers III International scientific and technical conference / KGTU. Kostroma, 2015. P. 29–32.
16. Vahnina T. N., Tihomirov L. A. Improvement of the fire resistance of wood composites : a collection of articles of Polymeric materials of low Flammability / VSTU. Vologda, 2011. P. 96–98.
17. Mohanty A K, Misra M., Drzal L. T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview // Composite Interfaces. 2001. Vol. 8. P. 313–343.
18. Susoeva I. V., Vahnina T. N., Ibragimov A. M. Education research intensity of dust waste textile companies used for the production of lignocellulosic construction composite materials // Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti. 2016. № 2 (362). P. 219–222.