

УДК 678.744.342:547.538.141

Старший преподаватель Т.В. Маслакова

профессор О.Н. Филимонова,

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра инженерной экологии. тел. (473)249-60-24

профессор С.С. Никулин

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений. тел. (473)249-60-24

преподаватель Н.С. Никулина

(Воронежский институт государственной противопожарной службы Министерства по чрезвычайным ситуациям России) кафедра пожарной безопасности технологических процессов. тел. (473) 236-33-05

E-mail: olga270757@rambler.ru

Senior teacher T.V. Maslakova, professor O.N. Filimonova

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of engineering ecology. phone (473) 249-60-24

professor S.S. Nikulin

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of technology of organic synthesis and macromolecular compounds. phone (473) 249-60-24

teacher N.S. Nikulina

(Voronezh Institute of state fire service of the Ministry of emergency situation)

Department of fire safety of technological processes. phone (473) 236-33-05

E-mail: olga270757@rambler.ru

Защитная обработка древесины пропиточными составами из отходов нефтехимии

Protective treatment of wood impregnating composition of petrochemical waste

Реферат. В работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований направленных на расширение областей применения сополимеров на основе отходов производства стирола. Одно из направлений — использование их в качестве пропиточных составов древесных материалов, подбор оптимальных условий модификации на образцах, наиболее широко применяемых в промышленности пород древесины, таких как береза, осина и др. Исследования проводились по получению и использованию пропиточных составов на основе сополимеров, синтезированных из отходов производства стирола и кубового остатка ректификации этилбензола (КОРЭ) для защитной обработки древесины березы. Были определены физико-химические показатели физических смесей сополимеров «КОРС», «СТАМ» и КОРЭ при различных их соотношениях. Изучался процесс модификации березы с использованием метода планирования эксперимента по греко-латинскому квадрату четвертого порядка и исследовалось влияние таких факторов как температура пропиточного состава, продолжительность пропитки, температура и продолжительность термообработки на показатели влагостойкости древесины. Были установлены оптимальные условия модификации древесины березы, обработанной пропиточными составами на основе физических смесей сополимера «КОРС» с КОРЭ и сополимера «СТАМ» с КОРЭ — это соотношение компонентов 2:1, продолжительность и температура пропитки 7 ч и 95 °С, время и температура термообработки 7 ч и 170 °С соответственно. Пропитывающий состав, содержащий КОРЭ с сополимер «СТАМ» 1:2, более предпочтителен, так как в структуре сополимера «СТАМ» присутствуют карбоксильные и ангидридные группы. Таким образом, было обосновано использование для модификации натуральной древесины пропитывающих составов на основе физических смесей КОРЭ с сополимерами «КОРС» и «СТАМ», которые улучшают свойства древесины, повышают влаго- и атмосферостойкость более чем в два раза.

Summary. The paper presents results of experimental and theoretical studies aimed at expanding the applications of the copolymers on the basis of the waste styrene production. One of the areas is used as impregnating compositions of wood materials, selection of optimal conditions modification on samples of the most widely used in the industry of wood, such as birch, aspen and other. Studies were conducted to obtain and use an impregnating compositions based on copolymers synthesized from waste products of styrene and the cubic remainder rectification of ethylbenzene (CRRE) for the protective treatment of birch wood. Identified physic-chemical characteristics of physical mixtures of copolymers «CORS», «STAM», CRRE at different ratios. Studied the process of modification birch using the method of experiment planning greco-latin square of the fourth order, and the influence of such factors as the temperature of the impregnating composition, the duration of the impregnation, the temperature and duration of thermal treatment on the performance moisture resistance of wood. Were established optimal conditions modification birch wood treated impregnating compositions on the basis of physical mixtures of copolymer «CORS» with CRRE and copolymer «STAM» with CRRE is the mixing ratio 2:1, the duration and temperature of the impregnation 7 h and 95 °C, time and temperature of heat treatment 7 h and 170 °C, respectively. A sealing composition containing CRRE with copolymer «STAM» 1:2 is more preferable, as in the structure of the copolymer «STAM» contains carboxyl and anhydride group. Thus was justified use for the modification of natural wood impregnating compositions on the basis of physical mixtures of CRRE with copolymers «CORS» and «STAM», which improve the properties of wood, increase moisture and weather resistance more than twice.

Ключевые слова: сополимер, отход производства, пропиточный состав, древесина.

Keywords: copolymer, waste production, impregnation of wood.

© Маслакова Т.В., Филимонова О.Н.,
Никулин С.С., Никулина Н.С., 2015

Основными недостатком всех древесных материалов являются низкая водо- и влагостойкость, поражение грибами, что приводит к снижению их эксплуатационных показателей. Улучшение качества древесины и материалов, достигается путем введения в древесину различных пропитывающих материалов органического и неорганического происхождения [1-3]. Это позволяет повысить стойкость древесины к биологическому разрушению, к разрушающему действию агрессивных сред, водо- и влагостойкость. Кроме того, целью пропитки может служить получение древесины и материалов, содержащих древесное волокно, с окрашенной поверхностью и улучшенным декоративным внешним видом.

Модифицирующие составы должны отвечать определенным требованиям: быть доступными, не токсичными, сохранять свои свойства, не оказывать отрицательного влияния на свойства пропитываемого.

До настоящего времени не создано таких средств, которые могли бы защищать древесный материал от всех видов возможного разрушения. В промышленности активно внедряются малоотходные и безотходные технологии, предусматривающие комплексную переработку и использование отходов различных производств [4].

В связи с этим целесообразным становится использование для защиты древесины относительно доступных и дешевых полимерных материалов получаемых из отходов и побочных продуктов химических и нефтехимических производств, таких, например, как сополимеры на основе кубовых остатков ректификации стирола. Дополнительно ввести функциональные группы в низкомолекулярные (со)полимеры, содержащие двойные связи, возможно за счет прививки к их макромолекулам кислородсодержащих мономеров [5].

Материалы из древесины широко применяются в мебельном производстве, строительстве и других отраслях промышленности. Обладая целым комплексом положительных свойств, она имеет и ряд существенных недостатков, таких как низкая водо- и влагостойкость, что в конечном итоге приводит к снижению продолжительности эксплуатации изделий и преждевременному выходу их из строя. Среди большого разнообразия предлагаемых модифицирующих агентов особое внимание обращено на стирол, метилметакрилат, мочевины, фенолоспирты и другие продукты органического синтеза [6-8].

Однако большинство из предлагаемых для модификации органических соединений являются дефицитными и дорогостоящими, широко используемыми в производстве полимерных материалов.

В работе [9] была показана принципиальная возможность применения сополимеров на основе кубовых остатков ректификации винилароматических углеводородов в качестве модификатора древесины.

В работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований, направленных на расширение областей применения сополимеров на основе отходов производства стирола. Одно из направлений — использование их в качестве пропиточных составов древесных материалов, обоснование оптимальных условий модификации на образцах наиболее широко применяемых в промышленности пород древесины, таких как береза, осина и др.

Образование прочных химических связей между макромолекулами целлюлозы, лигнина и функциональными звеньями сополимера в виде сложноэфирных связей, которые в значительной степени влияют на снижение такого недостатка пропиточных составов, не содержащих реакционно-способных функциональных групп, как вымываемость их из изделий под влиянием различных растворителей или атмосферных осадков. А также образующийся полимерный каркас из пространственно-структурированного сополимера с компонентами древесины способствует снижению выделения формальдегида из изделий, в которых в качестве связующих использованы феноло- или мочевиноформальдегидные смолы.

Задачи исследований были следующие:

- определение физико-химических показателей физических смесей сополимеров «КОРС», «СТАМ» и кубового остатка ректификации этилбензола (КОРЭ) при различных соотношениях;

- проведение эксперимента и подбор оптимальных условий модификации древесины березы обработанной пропиточными составами на основе физических смесей сополимера «КОРС» с КОРЭ и сополимера «СТАМ» с КОРЭ.

В таблице 1 приведены физико-химические показатели полученных физических смесей сополимера «КОРС» с КОРЭ и сополимера «СТАМ» с КОРЭ при их различных соотношениях.

Физико-химические показатели физических смесей сополимера «КОРС» с КОЭ
и сополимера «СТАМ» с КОЭ при различных соотношениях

Соотношение компонентов	Бромное число, мг Br ₂ /100 г	Сухой остаток, %	Средняя молекулярная масса, $\overline{M}_v$
КОЭ – сополимер «КОРС» (1:1)	123,5	13,2	1690
КОЭ – сополимер «КОРС» (1:2)	92,7	15,3	1993
КОЭ – сополимер «КОРС» (2:1)	113,3	9,4	1513
КОЭ – сополимер «СТАМ» (1:1)	124,6	22,3	2170
КОЭ – сополимер «СТАМ» (1:2)	116,4	33,9	2452
КОЭ – сополимер «СТАМ» (2:1)	111,2	18,7	1752

Изучение процесса модификации березы проводили с использованием метода планирования эксперимента. Исследование влияния таких факторов как температура пропиточного состава, продолжительность пропитки, температура и продолжительность термообработки проводились с применением плана греко-латинского квадрата четвертого порядка [10].

Для каждого фактора были взяты четыре уровня варьирования: фактор *A* (°C) – температура пропиточного состава – 20, 45, 70, 95; фактор *B* (ч) – продолжительность пропитки – 1, 3, 5, 7; фактор *C* (°C) – температура термообработки – 110, 130, 150, 170; фактор *D* (ч) – продолжительность термообработки – 1, 3, 5, 7.

В качестве функций оптимизации были выбраны следующие показатели – водопоглощение, разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях. Водопоглощение образцов березы определяли по ГОСТ 16483.20, разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях по ГОСТ 16483.35

После математической обработки по программе результатов выходных параметров пропитки – водопоглощения, разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях через одни сутки от соответствующих факторов *A*, *B*, *C*, *D* были получены уравнения регрессии:

- для соотношения КОЭ – сополимер «КОРС» 1:1

водопоглощение, *V*, %:

$$Y = 8,19 \cdot 10^{-5} \cdot (57,78 - 0,09a) \cdot (50,71 - 0,28b) \cdot (52,50 - 0,21c) \cdot (51,25 - 0,41d);$$

разбухание в тангенциальном направлении, α_{tmax} , %:

$$Y = 4,59 \cdot 10^{-3} \cdot (7,25 - 0,02a) \cdot (6,25 - 0,06b) \cdot (9,31 - 0,02c) \cdot (6,73 - 0,017d);$$

разбухание в радиальном направлении, α_{rmax} , %:

$$Y = 1,97 \cdot 10^{-3} \cdot (8,95 - 0,02a) \cdot (8,59 - 0,17b) \cdot (10,18 - 0,02c) \cdot (8,81 - 0,21d);$$

- для соотношении КОЭ – сополимер «КОРС» 2:1

водопоглощение, *V*, %:

$$Y = 5,20 \cdot 10^{-5} \cdot (63,78 - 0,10a) \cdot (59,63 - 0,48b) \cdot (60,17 - 0,02c) \cdot (58,69 - 0,25d);$$

разбухание в тангенциальном направлении, α_{tmax} , %:

$$Y = 5,13 \cdot 10^{-3} \cdot (9,36 - 0,02a) \cdot (8,85 - 0,13b) \cdot (9,00 - 0,005c) \cdot (8,53 - 0,05d);$$

разбухание в радиальном направлении, α_{rmax} , %:

$$Y = 1,73 \cdot 10^{-3} \cdot (9,35 - 0,02a) \cdot (8,96 - 0,18b) \cdot (9,00 - 0,005c) \cdot (8,48 - 0,04d);$$

- для соотношении КОЭ: сополимер «КОРС» 1:2

водопоглощение, *V*, %:

$$Y = 1,37 \cdot 10^{-5} \cdot (45,67 - 0,07a) \cdot (42,75 - 0,25b) \cdot (42,39 - 0,06c) \cdot (47,21 - 1,00d);$$

разбухание в тангенциальном направлении, α_{tmax} , %:

$$Y = 6,81 \cdot 10^{-3} \cdot (6,73 - 0,01a) \cdot (6,13 - 0,05b) \cdot (9,29 - 0,02c) \cdot (6,61 - 0,17d);$$

разбухание в радиальном направлении, α_{rmax} , %:

$$Y = 2,24 \cdot 10^{-3} \cdot (9,12 - 0,03a) \cdot (8,19 - 0,14b) \cdot (8,41 - 0,01c) \cdot (7,81 - 0,04d);$$

где *a*, *b*, *c*, *d* – уровни соответствующих факторов.

Аналогичные зависимости были получены при пропитке составами для различных соотношений КОЭ с сополимерами «КОРС» и «СТАМ» через 5, 10, 20 и 30 суток.

Далее были установлены оптимальные значения факторов для модификации древесины березы пропиточными составами КОЭ с сополимерами «КОРС» и «СТАМ» – соотношение компонентов 1:2, продолжительность и температура пропитки соответственно 7 ч и 95 °C, время и температура термообработки 7 ч и 170 °C соответственно.

Расчетные значения показателей, полученные по уравнению при оптимальных значениях температуры пропиточного состава, продолжительности пропитки, температуры и продолжительности термообработки и экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Значения показателей водостойкости для 1 и 30 суток

Наименование показателя	Расчет		Эксперимент		Погрешность, %	
	1 сут.	30 сут.	1 сут.	30 сут.	1 сут.	30 сут.
Пропиточный состав на основе КОРЭ и сополимера «КОРС»						
Водопоглощение, %	28,4	72,2	30,9	74,6	8,1	3,2
Разбухание в радиальном направлении, %	5,1	7,4	4,6	6,9	9,8	7,0
Разбухание в тангенциальном направлении, %	7,3	10,5	6,7	9,2	8,2	12,4
Пропиточный состав на основе КОРЭ и сополимера «СТАМ»						
Водопоглощение, %	20,1	53,8	21,4	57,1	6,1	5,8
Разбухание в радиальном направлении, %	3,9	5,2	3,5	6,0	10,2	13,3
Разбухание в тангенциальном направлении, %	6,0	8,8	5,8	8,5	3,3	3,4

Примечание: показатели немодифицированных образцов древесины составляют для водопоглощения – 45-50 % (1 сутки) и 120-155 % (30 суток).

Аналогичные исследования немодифицированной древесины березы показали, что водопоглощение через одни сутки составляет 45-50 %, а через 30 суток — 130-165 %. Это согласуется с имеющимися литературными данными [7, 11]. Таким образом, физические смеси сополимеров «КОРС» и «СТАМ» с КОРЭ являются эффективным модификатором древесины березы для повышения ее водостойкости [12].

Необходимость применения повышенной температуры и продолжительности термообработки объясняется тем, что древесина обладает невысокой теплопроводностью, поэтому для полного ее прогрева требуется время. Это связано еще и с тем, что при недостаточном прогреве химическое взаимодействие компонентов древесины с сополимерами протекает только в поверхностных слоях. Для взаимодействия внутри древесины необходим продолжительный прогрев при высокой температуре. В меньшей степени на свойства получаемых образцов оказывают влияние температура и продолжительность пропитки. Хотя при этом необходимо отметить, что оба эти факторы необходимо выдерживать на верхних пределах варьирования.

Положительный эффект высокотемпературного взаимодействия (170 °С) в течение

продолжительного времени (7 ч) основан на том, что в этих условиях возможно протекание взаимодействия функциональных групп компонентов древесины (целлюлозы и др.) с функциональными группами элементарных звеньев макромолекул сополимера.

Пропитывающий состав, содержащий КОРЭ с сополимер «СТАМ» в соотношении 1:2 более предпочтителен, так как в структуре сополимера «СТАМ» присутствуют карбоксильные и ангидридные группы.

Обосновано использование для модификации натуральной древесины физической смеси КОРЭ с сополимерами «КОРС» и «СТАМ», установлено, что пропитывающие составы на их основе улучшают свойства древесных материалов, повышают влаго- и атмосферостойкость более чем в два раза.

Применение пропитывающих составов с использованием сополимеров на основе отходов производства винилароматических углеводородов позволяют решать вопросы, касающиеся не только улучшения свойств изделий на основе древесины, но и проблемы экологического характера, а также снизить себестоимость полученных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Расев А.И., Косарин А.А. Гидротермическая обработка и консервирование древесины. М.: Форум, 2010. 416 с.
- 2 Калниньш А.Я. Консервирование и защита лесоматериалов. М.: Лесная промышленность, 1971. 423 с.
- 3 Горшин С.Н. Консервирование древесины. М.: Лесная промышленность, 1977. 336 с.

4 Никулин С.С. Физико-механические свойства древесины модифицированной сополимерами на основе отходов нефтехимии. Воронеж: ВГЛТА, 2004. 7 с.

5 Тугорский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров. М.: Химия, 1993. 304 с.

6 Филимонова О.Н. Переработка и применение кубовых остатков ректификации стирола: монография. М.: Академия Естествознания, 2009. 76 с.

7 Хрулев В.М., Машкин Н.А., Дорофеев Н.С. Модифицированная древесина и ее применение. Новосибирск: НИСИ, 1988. 120 с.

8 Шамаев В.А., Никулина Н.С., Медведев В.А. Модифицирование древесины. М.: ФЛИНТА, Наука, 2013. 448 с.

9 Дмитренко А.И., Никулин С.С., Сахокия И.А., Хохлова О.А. Оптимизация процессов пропитки древесины отходами нефтехимии и целлюлозного производства // Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса». Екатеринбург, 1999. С. 181.

10 Грачев Ю.П., Плаксин Ю.М. Математические методы планирование эксперимента. М.: ДеЛи-принт, 2005. 296 с.

11 Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Лесная промышленность, 1973. 400 с.

12 Никулин С.С., Сахокия И.А., Дмитренко А.И. и др. Сополимеры на основе кубовых остатков ректификации стирола – модификаторы древесины // Изв. вузов. Лесной журнал. 2002. № 2. С. 78-85.

REFERENCES

1 Rasev A.I., Kosarin A.A. Hidrotermicheskaya obrabotka i konservirovanie drevesiny [Hydrothermal processing and preserving of wood]. Moscow, Forum, 2010. 416 p. (In Russ.).

2 Kalnin'sh A. Ya. Konservirovanie i zashchita lesomaterialov [Preservation and protection of timber]. Moscow, Lesnaya promyshlennost', 1971. 423 p. (In Russ.).

3 Gorshin S.N. Konservirovanie lesomaterialov [Preservation of wood]. Moscow, Lesnaya promyshlennost', 1977. 336 p. (In Russ.).

4 Nikulin S.S. Fiziko-mekhanicheskie svoistva drevesiny modifitsirovannoi sopolimerami na osnove otkhodov neftekhimii [Physico-mechanical properties of wood modified copolymers based on waste petrochemicals]. Voronezh, VGLTA, 2004. 7 p. (In Russ.).

5 Tutorskii I.A., Potapov E.E., Shvartz A.G. Khimicheskaya modifikatsiya elastomerov [Chemical modification of elastomers]. Moscow, Khimiya, 1993. 304 p. (in Russ.).

6 Filimonova O.N. Pererabotka i primeneniye kubovykh ostatkov rektifikatsii stirola [Processing and application of the bottoms of the distillation of styrene: the monograph]. Moscow, Akademiya Estestvoznaniya, 2009. 76 p. (In Russ.).

7 Khrulev V.M., Mashkin N.A., Dorofeev N.S. Modifitsirovannaya drevesina i ee primeneniye [Modified wood and its application]. Novosibirsk, NISI, 1988. 120 p. (in Russ.).

8 Shamayev V.A., Nikulina N.S., Medvedev V.A. Modifitsirovanie drevesiny [Modification of wood]. Moscow, FLINTA, Nauka, 2013. 448 p. (in Russ.).

9 Dmitrenkov A.I., Nikulin S.S., Sakhokia I.A., Khokhlova O.A. Optimization of the processes of impregnation of wood waste petrochemical and pulp. Tез. dokl. mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. "Sotsial'no-ekonomicheskie i ekologicheskie problem lesnogo kompleksa" [Proc. rep. Intern. scientific and engineering. Conf. "Socio-economic and environmental problems of forestry complex."]. Ekaterinburg, 1999. p. 181. (in Russ.).

10 Grachev Yu.P., Plaksin Yu.M. Matematicheskie metody planirovaniye eksperimenta [Mathematical methods of experiment planning]. Moscow, Delhi-print, 2005. 296 p. (in Russ.).

11 Bogomolov B.D. Khimiya drevesiny i osnovy khimii vysokomolekulyarnykh soedinenii [Chemistry of wood and the basics of chemistry of high-molecular compound]. Moscow, Lesnaya promyshlennost', 1973. 400 p. (in Russ.).

12 Nikulin S.S., Sakhokia I.A., Dmitrenkov A.I. et al. Copolymers on the basis of the bottoms of the distillation of styrene – modifiers wood. *Izvestiya vuzov. Lesnoi zhurnal*. [Bulletin of higher education institutions. Forest journal], 2002, no. 2, pp. 78-85. (In Russ.).