

А.И. Дмитренко, доц, канд. техн. наук
(ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», г. Воронеж, РФ);

С.С. Никулин, проф., д-р техн. наук
(ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, РФ);

Н.С. Никулина, ст. преп., канд. техн. наук
(ФГБУ ДПО «Воронежский институт повышения квалификации сотрудников ГПС МЧС России», г. Воронеж, РФ);

Е.В. Томина, зав. кафедрой, доктор хим. наук
(ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», г. Воронеж, РФ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИБУТАДИЕНА ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

В настоящее время большое внимание уделяется воспроизводству, использованию, сохранению и восстановлению лесов. Практически во всех промышленных отраслях и в быту широко применяется натуральная древесина и изделия на её основе. Однако древесина имеет и целый ряд недостатков: изменчивость свойств, анизотропия, наличие пороков, способность поглощать влагу из окружающей среды, приводящая к увеличению размеров, формы, веса и снижению прочности. Модификация натуральной древесины различными веществами органического и неорганического происхождения и их составами направлена на преодоление этих недостатков [1-3]. Для улучшения ряда показателей древесины в работах [4-7] представлена возможность применения низкомолекулярных сополимеров на основе побочных продуктов нефтехимии. При этом показано, что наилучшими показателями обладают образцы модифицированной древесины, содержащие стирол.

Целью данной работы является изучение влияния технологических показателей пропитки древесины олигомерами на основе побочных продуктов производства полибутадиена с использованием теории планирования эксперимента, изучение влияния этих параметров на свойства модифицированной древесины.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы древесины березы обычной, заготовленные в опытном учебном лесничестве ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова». Для пропитки готовили образцы

древесины размером 20 x 20 мм в радиальном и тангенциальном направлениях, высотой вдоль волокон 10 мм.

В качестве пропиточного состава для получения модифицированной древесины использовался низкомолекулярный сополимер, полученный на основе побочных продуктов производства полибутадиена с содержанием стирола 10 и 90 %. Синтез низкомолекулярного сополимера, содержащего стирол, проводили на алюмосиликатном катализаторе при температуре 160-165⁰С по методике, описанной в [8]. Выход низкомолекулярного сополимера составлял не менее 99 %. Молекулярная масса синтезированных продуктов составляла 1100-1300 (при содержании стирола в мономерной смеси 10 %) и 1700-2000 (при содержании стирола в мономерной смеси 90 %). Для пропитки использовали толуольный раствор низкомолекулярного сополимера с концентрацией 50-70 % и содержанием сиккатива НФ-1 4-5 % на олигомер.

Образцы древесины березы погружали в пропиточный состав нагретый до заданной температуры (60 и 120 ⁰С) и выдерживали в течение 8 часов. Образцы натуральной древесины подвергали дегазации (удаление толуола и других низкокипящих продуктов) при температуре 90-100 ⁰С. После чего проводили термообработку при температурах 100 и 160 ⁰С в течение 5 часов.

Оценку пропиточного состава проводили по следующим физическим показателям: содержание пропиточного состава в древесине (ГОСТ 20022.6-93), водопоглощение за одни и тридцать суток нахождения в воде (ГОСТ 16483.20-72), разбухание в тангенциальном и радиальном направлениях (ГОСТ 16483.35-88).

Изучение свойств древесины березы, модифицированной олигомером на основе побочного продукта производства полибутадиена, проведено с использованием полного факторного эксперимента типа 2ⁿ [9]. В зависимости от трех факторов исследованы следующие свойства композиционного материала:

- способность к водопоглощению y' , %;
- разбухание в тангенциальном направлении (по отношению к направлению волокон древесины) y'' , %;
- разбухание в радиальном направлении (по отношению к направлению волокон древесины) y''' , %.

Первый фактор (V1) определяет содержание стирола в олигомере, значение которого может варьироваться от 10 до 90 % мас. Второй фактор (V2) связан со значением температуры пропитки, которая может изменяться от 60 до 120 ⁰С. Третий фактор (V3) введен для температуры термообработки в диапазоне 100-160 ⁰С.

Для исследования каждого свойства модифицированной древесины использован план эксперимента с варьированием факторов в двух уровнях – минимальном и максимальном. Верхний и нижний уровни каждого фактора кодированы на отрезок [-1, +1]. Выполнено 8 опытов (N=23), которые включают все возможные комбинации этих уровней. Для каждого опыта выполнено по 4 повторения (n=4). Измерения проводились по истечению первых и тридцатых суток после получения модифицированной древесины. В таблице приведены значения функций отклика.

Таблица – Значения функций отклика

Значения фактора			1 сутки			30 суток		
V ₁	V ₂	V ₃	y'	y''	y'''	y'	y''	y'''
10	60	100	23,4	7,2	5,0	75,3	11,8	9,0
90	60	100	20,5	6,7	4,4	66,3	9,7	7,4
10	120	100	17,3	4,9	4,1	71,6	10,1	8,3
90	120	100	16,1	5,2	4,2	63,7	8,8	6,9
10	60	160	19,9	6,0	4,6	72,9	10,6	8,5
90	60	160	18,0	5,8	4,4	64,2	9,1	7,2
10	120	160	15,7	4,8	3,6	70,0	9,4	7,8
90	120	160	13,9	4,2	2,9	62,9	8,3	5,6

Получены уравнения регрессии, описывающие влияние основных параметров процесса пропитки олигомерным материалом на свойства модифицированной древесины. Определены технологические условия, обеспечивающие максимальную влагостойкость материала. Показано, что для наиболее существенного снижения водопоглощения и разбухания получаемой модифицированной древесины операции пропитки и термообработки необходимо проводить при максимальных для исследованных диапазонов значений температуры (120⁰С и 160⁰С соответственно). При этом содержание стирола должно составлять ~90 % мас.

Таким образом, разработанные составы для обработки натуральной древесины на основе олигомеров полибутадиена для натуральной древесины, которые позволяют существенно улучшить влаго- и водостойкость натуральной древесины, а также понизить её разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях. Предлагаемый пропиточный состав улучшает декоративные свойства древесины, не имеет запаха, обладает низкой токсичностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пилюшина Г.А., Пыриков П.Г., Памфилов Е.А., Данилюк А.Я., Капустин В.В. Модифицирование древесины для создания

подшипников скольжения лесопромышленных машин // Изв. вузов. Лесн. журн. 2020. № 5. С. 155–165.

2. Шамаев В.А., Никулина Н.С., Медведев И.Н. Модифицирование древесины. М.: Флинта, Наука, 2013. 448 с.

3. Шамаев В.А. Исследование модифицированной древесины методом электронной микроскопии // Изв. вузов. Лесн. журн. 2020. № 1. С. 190–199.

4. Глазков С.С., Снычева Е.В., Мурзин В.С. Олифа для деревообработки на основе кубовых остатков нефтехимии // Изв. вузов. Лесн. журн. 2005. № 5. С. 102 - 107.

5. Никулин С.С., Дмитренко А.И., Бутенко Т.Р. Сополимеры на основе кубовых остатков ректификации стирола в производстве древесноволокнистых плит // Изв. вузов. Лесн. журн. 1996. № 3. С. 82 - 86.

6. Никулин С.С., Филимонова О.Н., Никулина Н.С., Цуриков А.И. Повышение формостабильности низкомолекулярными сополимерами из отходов нефтехимии // Химическая промышленность. 2005. Т. 82. № 11. С. 544 - 550.

7. Соколов Л.И. Переработка и использование нефтесодержащих отходов. М.: Инфра-Инженерия, 2017. 128 с.

8. Никулин С.С., Филимонова О.Н., Никулина Н.С., Болдырев В.С. Применение низкомолекулярных сополимеров на основе побочных продуктов производства полибутадиена с низким содержанием стирола как модификаторов древесноволокнистых плит // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 4. С. 15-17.

9. Shishlov O. F., Baulina N. S., Glukhikh V. V., El'tsov O. S., Shafran Yu. M., Buryndin V. G., Stoyanov O. V. Synthesis of cardanol-containing resols for producing phenolic films: protective coatings for wood composites // Polymer Science, 2021, Series D, vol. 14, pp. 328–334.