

Применение продуктов термоокислительной деструкции бутадиен-нитрильного каучука как модификатора натуральной древесины

Т.Н. Шехавцова^{1a}, Н.С. Никулина^{2b}, Г.В. Шаталов^{3c}, О.Р. Дорняк^{4d}, С.С. Никулин^{3e}

¹ Воронежский филиал НИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева, ул. Менделеева, 3б, Воронеж, Россия

² Воронежский институт повышения квалификации сотрудников ГПС МЧС России, ул. Краснознаменная, 231, Воронеж, Россия

³ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19, Воронеж, Россия

⁴ Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, ул. Тимирязева, 8, Воронеж, Россия

^a rabotaxim@mail.ru, ^b nad.nikulina2013@yandex.ru, ^c chemvsu@yandex.ru,

^d ordornyak@mail.ru, ^e nikulin.nikulin@yandex.ru

^a <https://orcid.org/0000-0002-4232-5132>, ^b <https://orcid.org/0000-0003-2586-7738>, ^c <https://orcid.org/0000-0002-1865-4032>,

^d <https://orcid.org/0000-0003-3714-8167>, ^e <https://orcid.org/0000-0002-8141-8008>

Статья поступила 12.04.2024, принята 16.05.2024

Одним из исследовательских направлений в области переработки отходов промышленного производства полимерных материалов является получение низкомолекулярных полимеров (олигомеров). Они довольно широко используются в процессе разработки композиционных составов, нашедших применение в различных областях, в том числе и для повышения физико-механических показателей древесины, а также материалов на ее основе. В настоящей работе представлены результаты проведенного экспериментального исследования гидрофобной стойкости натуральной древесины на примере березы, модифицированной специальным составом на основе побочных продуктов деструкции некондиционного бутадиен-нитрильного каучука марки СКН-18 СНТ с молекулярной массой $M_w = 18$ тыс. в сочетании с нафтенатным сиккативом НФ-1. В качестве объекта исследования были выбраны бруски древесины березы размером 20x20x30 мм и плотностью 630 кг/м³. Содержание деструктированного каучука СКН-18 СНТ в образцах после пропитки составило 10,7–13,8 %. Методом ИК-Фурье-спектроскопии в полученном продукте деструкции обнаружены кислородсодержащие группы. Наличие этих групп способствует химическому взаимодействию с компонентами древесины. За счет этого взаимодействия происходит формирование древесно-полимерного каркаса. В рамках проведенного полнофакторного эксперимента было установлено, что модифицированная продуктами отходов термоокислительной деструкции бутадиен-нитрильного каучука древесина обладает более низкими значениями водопоглощения и разбухания в радиальном и тангенсальном направлениях по сравнению с натуральной древесиной. Получены регрессионные модели, определяющие количественные зависимости водопоглощения и разбухания от трех технологических параметров — длительности пропитки древесного образца модифицирующим составом, значений температуры, при которой происходит его пропитка, и термической обработки. Применение предложенной модифицирующей композиции направлено на утилизацию некондиции, а также вторичных продуктов производства акрилонитрильных каучуков.

Ключевые слова: отходы производства каучука; олигомеры; древесина; термообработка; пропитка; водопоглощение; разбухание.

The use of products of thermal-oxidative degradation of nitrile rubber as a modifier of natural wood

T.N. Shekhavtsova^{1a}, N.S. Nikulina^{2b}, G.V. Shatalov^{3c}, O.R. Dorniyak^{4d}, S.S. Nikulin^{3e}

¹ Voronezh Branch of Research Institute of Synthetic Rubber named after S.V. Lebedev; 3b, Mendeleev St., Voronezh, Russia

² Voronezh Institute for Advanced Training of Employees of the Ministry of Emergency Situations of Russia; 231, Krasnoznamennaya St., Voronezh, Russia

³ Voronezh State University of Engineering Technologies; 19, Revolutsii Ave., Voronezh, Russia

⁴ Voronezh State Forestry Engineering University named after G.F. Morozov; 8, Timiryazev St., Voronezh, Russia

^a rabotaxim@mail.ru, ^b nad.nikulina2013@yandex.ru, ^c chemvsu@yandex.ru,

^d ordornyak@mail.ru, ^e nikulin.nikulin@yandex.ru

^a <https://orcid.org/0000-0002-4232-5132>, ^b <https://orcid.org/0000-0003-2586-7738>, ^c <https://orcid.org/0000-0002-1865-4032>,

^d <https://orcid.org/0000-0003-3714-8167>, ^e <https://orcid.org/0000-0002-8141-8008>

Received 12.04.2024, accepted 16.05.2024

One of the research directions in the field of waste processing of industrial production of polymer materials is the production of low-molecular weight polymers (oligomers). They are widely used in the development of composite compositions that have found application in various fields, including for improving the physical and mechanical properties of wood, as well as materials based on it. This paper presents the results of an experimental study of the hydrophobic resistance of natural wood, using the example of birch modified with a special composition based on by-products of the destruction of substandard butadiene-nitrile rubber of the SKN-18 CHT brand with a molecular weight $M_w = 18$ thousand in combination with naphthenate NF-1 siccativ. Birch wood bars with a size of 20x20x30 mm and a density of 630 kg/m³ are selected as the object of the study. The content of degraded rubber SKN-18 CHT in the samples after impregnation is 10.7-13.8%. Oxygen-containing groups are detected in the resulting degradation product by the method of infrared Fourier spectroscopy. The presence of these groups promotes chemical interaction with wood components. Due to this interaction, a wood-polymer frame is formed. As part of the conducted full factorial experiment, it is found that wood modified by waste products of thermal oxidative degradation of butadiene-nitrile rubber has lower values of water absorption and swelling in the radial and tangential directions compared with natural wood. Regression models have been obtained that determine the quantitative dependences of water absorption and swelling on three technological parameters – the duration of impregnation of a wood sample with a modifying compound, the temperature at which it is impregnated and heat treatment. The use of the proposed modifying composition is aimed at the disposal of substandard products, as well as secondary products of the production of acrylonitrile rubbers.

Keywords: rubber production waste; oligomers; wood; heat treatment; impregnation; water absorption; swelling.

Введение. В современном мире большое внимание уделяется вопросам охраны окружающей среды. Особой областью интереса для исследователей является разработка многофункциональных химических и биологических модификаторов натуральной древесины для улучшения ее свойств, долговечности и эксплуатационных характеристик [1]. При правильном выборе защитных композиций натуральной древесины можно получить хорошие эксплуатационные показатели. Исследователями разрабатываются различные способы увеличения срока службы изделий, произведенных из древесины.

Стоит отметить, что использование отходов промышленного производства для модификации древесины экологически эффективно, так как позволяет уменьшить ущерб окружающей среде, а также повторно использовать отходы в производстве [2]. Интересными являются работы [3; 4], направленные на использование низкомолекулярных полимеров и отходов нефтехимических производств с целью устойчивости к воде и влаге. Это повышает долговечность изделий из такой древесины и сокращает количество отходов.

На данный момент имеется широкий выбор составов, которые проникают в древесину и служат для ее защиты от воздействия вредных веществ. В основу таких составов могут входить отходы нефтехимической [5] и масложировой промышленности [6; 7], а также вторичные продукты полибутадиена [8], 9-октадеценной кислоты [9] и др. [10].

Тем не менее, все еще является актуальной потребность в нахождении более новых, менее дорогих, безопасных и, самое главное, эффективных составов, применяемых для защиты натуральной древесины от неблагоприятного влияния внешней среды, а также для увеличения прочности и выносливости изделий на основе древесины. В работе [11] предложено применение вторичного продукта производства нефтехимии как одного из ингредиентов в изготовлении полимерной смолы на основе нефти с применением побочного продукта пенополистирола, или цис-бутендионовой кислоты [12], широко используемой в производстве лакокрасок.

В процессе синтеза акрилонитриловых каучуков, в том числе марки СКН-18, получаемых сополимеризацией бутадиена с акрилонитрилом в эмульсии, возникают и накапливаются полимерные отходы на разных

этапах технологического процесса. Эти отходы представляют собой частично сшитый каучук или коагулом [13]. Кроме того, в промышленности могут образовываться некондиционные продукты, не соответствующие заданным производителем нормам. До сих пор такие отходы не имеют должного использования и остаются утилизироваться в свалках.

Поиск и изучение возможностей переработки и использования отходов, образующихся при производстве полимеров, являются важной задачей и актуальной проблемой современности. Данные исследования активно проводятся во всех уголках мира.

Жидкофазная термоокислительная деструкция с применением радикального инициатора является перспективным способом для переработки полимерных отходов [14; 15].

Используя метод деструктивного окисления отходов синтетических полимеров в органическом растворителе, можно получить каучуки с низкой молекулярной массой, способные легко проникать в небольшие поры древесных систем.

Необходимо отметить, что наличие кислорода влияет на процесс разрушения полимерных систем [16–18]. В результате деструкции образуются функциональные группы, содержащие кислород, такие как гидроксильные, карбонильные. Это важно, если полученные продукты будут использоваться в качестве пропиточных составов для обработки древесины. За счет взаимодействия кислородсодержащих групп деструктивного полимера с кислородными группами, содержащимися в древесине, образуется прочный полимерный каркас на поверхности бруса [19].

В данной работе предлагается использовать продукты, полученные в результате термоокислительной деструкции отходов производства бутадиен-нитрильного каучука марки СКН-18СНТ с молекулярной массой $M_w = 18520$, $M_n = 11784$ и степенью полидисперсности $M_w/M_n = 1,57$ для защитной обработки древесины.

Бутадиен-нитрильные каучуки не только придают изделиям на их основе повышенную устойчивость к водной среде и влаге за счет наличия кислородных групп, но и увеличивают их устойчивость к действию органических растворителей и масел [21]. Таким образом, использование низкомолекулярного сополимера на основе СКН-

18СНТ позволит провести комплексную защиту древесины от действия целого ряда отрицательных факторов.

Цели и задачи исследования: изучение возможности применения некондиционного каучука СКН-18СНТ, переработанного термоокислительной деструкцией в сочетании с сиккативом для повышения водо- и влагостойкости натуральной древесины.

Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1) изучить процесс модификации древесины на примере березы продуктом термоокислительной деструкции бутадиен-нитрильного каучука СКН-18СНТ с применением плана полного факторного эксперимента;

2) установить доминирующие факторы (продолжительность пропитки (t_f), температура пропитки (T_f) и термообработки (T_d)) на процесс гидрофобного действия данного продукта;

3) получить регрессионные уравнения, описывающие влияние основных технологических параметров процесса пропитки древесины на показатели водопоглощения, разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях после 1 и 30 суток нахождения образцов в воде).

Материалы и методы. Предметом исследования является древесина березы, модифицированная продуктом деструкции некондиционного нитрильного каучука марки СКН-18 СНТ.

Для проведения процесса модификации натуральной древесины проводилась направленная термоокислительная деструкция некондиционного и не растворимого в органическом растворителе каучука марки СКН-18СНТ с целью получения раствора в ксилоле с содержанием полимера 10 % масс. Для этого эксперимент проводили в лабораторном аппарате, оснащенном механической мешалкой. Кислородсодержащий воздух подавали через стеклянную трубку, погруженную в раствор полимера. Поток воздуха осуществлялся со скоростью 10 см³/мин. Температурный режим контролировали с использованием термостата при значениях температуры 80±2 °С. Поскольку исходный каучук не растворялся, то его подвергали набуханию в течение 2 часов, затем для инициирования деструкции вводили азодиизобутиронитрил, дважды перекристаллизованный в этаноле. В процессе деструкции гетерогенность системы постепенно снижалась и через 4 ч стала гомогенной. Ход эксперимента контролировали по изменению вязкости каучука и молекулярной массы, периодически отбирая пробы, после того как система «полимер – растворитель» стала однородной.

Изменение степени разрушения полимера контролировали путем измерения его предельного числа вязкости $[\eta]$, определяемого в органическом растворителе — ксилоле при температуре 30 °С на вискозиметре Уббелюда с висязим уровнем [10]. Процесс считали завершенным, когда значение характеристической вязкости $[\eta]$ достигало значения 0,3±0,1 дл/г, что соответствовало молекулярной массе $M_w = 10-15$ тыс.

Полученные продукты термоокислительной деструкции каучука СКН-18 СНТ дополнительно исследовали с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-

спектры бутадиен-нитрильного каучука марки СКН-18СНТ и его продукта деструкции регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре *Bruker Vertex-70* (Германия), используя метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Среднемассовый (M_w) молекулярный вес каучуков находили методом эксклюзионной хроматографии на жидкостном хроматографе *Waters*. Элюент, в качестве которого использовали тетраметилен оксид, пропускали через хроматографические колонки *Styragel HR4* (4,6×300 mm), *Styragel HT5* (4,6×300 mm) под давлением, при температуре элюирования 30±2 °С. Для расчета молекулярного веса использовали программное обеспечение *Breeze 2* [10].

Для модификации натуральной древесины, в данном случае березы, был использован низкомолекулярный каучук марки СКН-18 СНТ, полученный методом термоокислительной деструкции. В процессе модификации каучук дополнительно смешивался с жидким сиккативом марки НФ-1, добавляемым в количестве 5 % масс. на полимер [20].

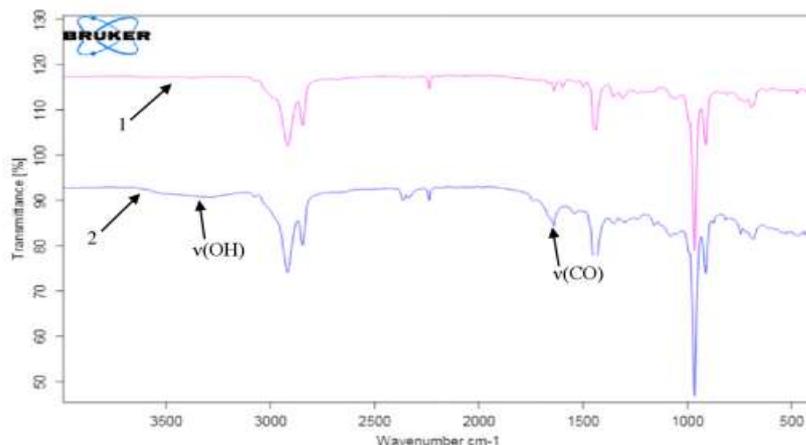


Рис. 1. Спектры поглощения каучука СКН-18 СНТ: 1 — исходный; 2 — после термоокислительной деструкции

Метод ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 1) подтвердил наличие в деструктате кислородсодержащих групп (гидроксильных и карбоксильных), что улучшает его взаимодействие с компонентами древесного материала и способствует формированию древесно-полимерного каркаса. Данное межмолекулярное взаимодействие протекает между кислородсодержащими группами, находящимися в деструктированном продукте, и целлюлозой, содержащейся в древесине.

Полученные и сконцентрированные до 40 % масс. термоокисленные продукты были использованы в составе пропиточных смесей для обработки древесины.

Образцы древесины березы размером 20×20×30 мм подвергали пропитке методом капиллярного погружения. Для этого образцы помещали в ванну с пропиточным раствором, содержащим деструктат каучука СКН-18 СНТ. Уровень жидкости в ванне был таким, чтобы обеспечить полное погружение образцов и равномерную пропитку древесины. После выдержки исследуемых объектов древесины в пропитывающей композиции при температуре 60 и 120 °С в течение необходимого времени объекты подвергали температурной об-

работке при температурах 100 и 160 °С в сушильном шкафу 5 ч. Процентное содержание пропитывающего состава в древесине находили методом гравиметрии по разнице масс исходного и модифицированного образцов, что позволило определить его точное значение, которое составило 10,7–13,8 %.

Предварительно подготовленные образцы были выдержаны при комнатной температуре в течение 24 ч перед проведением испытаний. После этого образцы были погружены в воду, и через 1 и 30 дней их извлекали для контроля изменения массы и размеров. Затем определялись значения водопоглощения и разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях.

Результаты и обсуждение. Оценка гидрофобных свойств древесины березы, обработанной продуктом деструкции бутадиен-нитрильного каучука, выполнена с использованием полного факторного эксперимента типа 2ⁿ [23; 24].

Характеристики водопоглощения, а также разбухания в двух направлениях анизотропии (радиальном и тангенциальном) зависят от трех основных факторов. К ним относятся длительность процесса пропитки образцов (τ_f , ч), поддерживаемая при этом температура (T_f , °С), а также температура сушильного агента на заключительной стадии термообработки модифицированной древесины (T_d , °С).

Диапазоны варьирования этих факторов составили для τ_f от 1 до 24 ч, для T_f от 60 до 120 °С и для T_d — от 100 до 160 °С.

В соответствии с планом эксперимента свойства модифицированной древесины определяются для минимального и максимального уровня каждого из факторов — τ_f , T_f , T_d . Проведено восемь экспериментов ($N = 2^3$), обеспечивающих все возможные комбинации данных уровней. Число повторений каждого эксперимента равно четырем ($n = 4$), т. е. всего было выполнено 32 испытания.

Измерения характеристик водопоглощения и разбухания проводились на 1-й и 30-й день после погружения образцов модифицированной древесины в емкость с водой. В табл. 1 представлены результаты средних значений исследуемых параметров: водопоглощения по массе (w_m , %); разбухания в тангенциальном направлении, (R_t , %); разбухание в радиальном направлении (R_r , %).

Таблица 1. Средние значения водопоглощения по массе, разбухания в тангенциальном и радиальном направлениях

Значения факторов			1-й день			30 дней		
τ_f , ч	T_f , °С	T_d , °С	w_m , %	R_t , %	R_r , %	w_m , %	R_t , %	R_r , %
1	60	100	25,9	9,1	6,9	78,3	11,6	9,4
24	60	100	22,1	8,1	6,6	64,3	9,9	8,3
1	120	100	19,5	6,9	5,3	73,6	10,4	8,1
24	120	100	15,5	5,9	4,9	61,6	9,1	7,3
1	60	160	21,9	6,8	5,4	72,4	10,2	8,4
24	60	160	20,7	5,5	4,6	62,8	9,4	7,3
1	120	160	17,8	6,1	4,4	68,5	9,6	7,8

24	120	160	13,5	4,6	3,2	57,2	8,4	6,2
----	-----	-----	------	-----	-----	------	-----	-----

Учитывая равномерный характер дублирования опытов, оценка величины однородности дисперсии функций отклика выполнена по критерию Кохрена [22]. Наблюдаемые значения критерия Кохрена для всех проведенных опытов показаны в табл. 2.

Таблица 2. Значения критерия Кохрена

Сутки	Критерий Кохрена G		
	w_m , %	R_t , %	R_r , %
1	0,3033	0,2703	0,3007
30	0,2109	0,1840	0,1648

Критическое значение критерия Кохрена $G_{кр}$ для уровня значимости, равного 5 %, составляет 0,4377. Поскольку для каждого испытания $G < G_{кр}$, исследуемый процесс водонасыщения является воспроизводимым. Таким образом, построение моделей регрессии на основе проведенных опытов по водопоглощению и разбуханию образцов изучаемого материала обосновано.

Для всех исследуемых параметров уравнения регрессии являются линейными относительно трех выбранных факторов:

$$Q_i = b_0 + b_1 \tilde{\tau}_f + b_2 \tilde{T}_f + b_3 \tilde{T}_d; i=1, \dots, 6. \quad (1)$$

Здесь Q_i соответствует выходным параметрам на 1-е и 30-е сутки испытаний на водопоглощение и разбухание. В качестве аргументов в (1) используются, как принято, кодированные переменные:

$$\begin{aligned} \tilde{\tau}_f &= \frac{\tau_f - \tau_{f0}}{\Delta\tau}; \Delta\tau = \frac{\tau_{fmax} - \tau_{fmin}}{2}; \tau_{f0} = \frac{\tau_{fmax} + \tau_{fmin}}{2} \\ \tilde{T}_f &= \frac{T_f - T_{f0}}{\Delta T}; \Delta T = \frac{T_{fmax} - T_{fmin}}{2}; T_{f0} = \frac{T_{fmax} + T_{fmin}}{2} \\ \tilde{T}_d &= \frac{T_d - T_{d0}}{\Delta T}; \Delta T = \frac{T_{dmax} - T_{dmin}}{2}; T_{d0} = \frac{T_{dmax} + T_{dmin}}{2} \end{aligned}$$

Расчетные значения коэффициентов уравнений регрессии (1) приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения коэффициентов уравнений регрессии

Сутки	Параметры водопоглощения и разбухания	Коэффициенты уравнений регрессии			
		b_0	b_1	b_2	b_3
1	w_m	18,9	-1,8125	-2,8562	-1,8625
1	R_t	5,5625	-0,5625	-0,7625	-0,8375
1	R_r	4,1	-0,325	-0,65	-0,725
30	w_m	66,20	-5,8187	-2,1500	-2,1562
30	R_t	8,75	-0,575	-0,475	-0,4
30	R_r	6,7875	-0,5875	-0,4625	-0,3875

В табл. 4 и 5 представлены значения дисперсий воспроизводимости S_y^2 и адекватности $S_{ад}^2$, отношение которых определяет критерий Фишера (табл. 6).

Таблица 4. Значения дисперсии воспроизводимости

Сутки	Дисперсия воспроизводимости S_y^2		
	w_m	R_t	R_r
1	1,045	0,493	0,2023

30	2,031	0,337	0,259
----	-------	-------	-------

Таблица 5. Значения дисперсии адекватности

Сутки	Дисперсия адекватности $S^2_{ад}$		
	w_m	R_t	R_r
1	2,287	1,039	0,3763
30	5,622	0,338	0,28

Таблица 6. Значения критерия Фишера

Сутки	Критерий Фишера F		
	w_m	R_t	R_r
1	2,189	2,107	1,86
30	2,768	1,002	1,078

Критическая величина критерия Фишера для рассмотренных моделей при 5%-ном уровне значимости $F_{кр}(0,05, f_{ад}, f_y) = 3,43$. Здесь $f_{ад}, f_y$ — число степеней свободы дисперсии адекватности и дисперсии воспроизводимости. Величина $f_{ад} = N - d = 4$, где d — число коэффициентов в уравнении регрессии, $f_y = N(n - 1) = 24$. Поскольку, как видно из табл. 6, для всех выборок выполнено неравенство $F < F_{кр}$, можно сделать вывод, что с доверительной вероятностью $P = 0,95$ построенные регрессионные модели линейного типа адекватны для всех испытаний.

Проверка коэффициентов уравнений регрессии на значимость проведена с помощью критерия Стьюдента t . Критическое значение критерия Стьюдента при уровне значимости 10 % равно $t_{кр}(0,05, N - d) = 2,78$. Из данных табл. 7 следует, что выполнено неравенство $|t| > t_{кр}$, и следовательно, значимыми для процессов водопоглощения и разбухания являются все три выбранных фактора.

Ниже уравнения регрессии записаны для натуральных (не кодированных) факторов:

1-е сутки

$$w_m = -37,51 - 0,1576 \cdot \tau_f - 0,0952 \cdot T_f - 0,0621 \cdot T_d$$

$$R_t = 12,09 - 0,0489 \cdot \tau_f - 0,0254 \cdot T_f - 0,0279 \cdot T_d \quad (2)$$

$$R_r = 9,54 - 0,0283 \cdot \tau_f - 0,0217 \cdot T_f - 0,0242 \cdot T_d$$

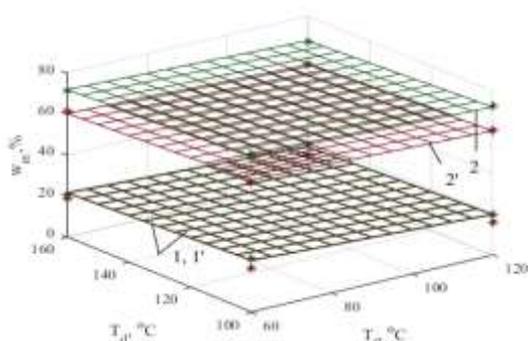


Рис. 2. Зависимость величины водопоглощения модифицированной древесины березы w_m , %, от температуры пропитки T_f , °C, и температуры термообработки T_d , °C, при различной длительности процесса пропитки $\tau_f = 1$ ч — 1, 2; 24 ч — 1', 2'; через 1 сутки — 1, 1' и через 30 суток — 2, 2'. Маркеры — экспериментальные значения

30-е сутки

$$w_m = 88,32 - 0,5060 \cdot \tau_f - 0,0717 \cdot T_f - 0,0719 \cdot T_d$$

$$R_t = 12,53 - 0,0500 \cdot \tau_f - 0,0158 \cdot T_f - 0,0133 \cdot T_d \quad (3)$$

$$R_r = 10,49 - 0,0511 \cdot \tau_f - 0,0154 \cdot T_f - 0,0129 \cdot T_d$$

На основе полученных регрессионных моделей (2), (3) возможен прогноз водопоглощения, разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях для натуральной древесины березы, модифицированной продуктом термоокислительной деструкции отходов от производства каучука СКН-18 СНТ при заданных значениях технологических параметров — продолжительности пропитки τ_f , температуры пропитки T_f и температуры термообработки T_d .

В результате анализа экспериментальных данных установлено, что исследуемый модифицирующий состав является эффективным способом защиты древесины от влажностных воздействий. Параметры полного разбухания для модифицированной древесины березы через 4 недели испытаний ниже, чем для натуральной древесины, на ~40 % в радиальном направлении, на ~30 % в тангенциальном направлении. Величина водопоглощения снижается за счет модифицирования примерно на 60 %. Эти оценки получены с учетом того, что для древесины березы при максимальной гигроскопической влажности значения $w_m = 135$; $R_t = 10,2$; $R_r = 8,4$ % [25].

Таблица 7. Значения критерия значимости коэффициентов регрессии

Сутки	Параметры водопоглощения и разбухания	Критерии значимости коэффициентов регрессии			
		b_0	b_1	b_2	b_3
1	w_m	70,48	6,76	10,65	6,95
1	R_t	30,77	3,11	4,22	4,63
1	R_r	37,70	-2,99	-5,98	-6,67
30	w_m	157,47	-13,84	-5,11	-5,13
30	R_t	84,87	5,58	4,61	3,88
30	R_r	72,35	-6,26	-4,93	-4,13

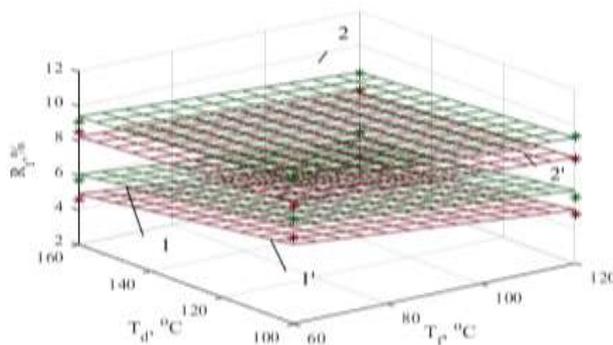


Рис. 3. Зависимость величины разбухания в тангенциальном направлении модифицированной древесины березы R_r , %, от температуры пропитки T_f , °C, и температуры термообработки T_d , °C, при различной длительности процесса пропитки $\tau_f = 1$ ч — 1, 2; 24 ч — 1', 2' через 1 сутки — 1, 1' и через 30 суток — 2, 2'. Маркеры — экспериментальные значения

Рис. 2–4 иллюстрируют экспериментальные результаты и расчетные зависимости (2), (3). Очевидно, что с течением времени наблюдения в интервале от 1 до 30 суток величины всех трех параметров, связанных с поглощением древесиной влаги, увеличиваются. При этом для образца, который пропитывался более значительный период времени (24 ч) и поэтому имеет большее объемное содержание модифицирующего состава, выявлено снижение водопоглощения и параметров разбухания на ~12 % по сравнению с образцом, который пропитывался 1 ч. Повышение температуры пропитки и температуры термостатирования образцов также понижают значение и параметра водопоглощения, и параметров разбухания. При сравнении вклада трех технологических параметров — длительности и температуры пропитки, а также температуры термообработки, наиболее значимым является время пропитки. Таким образом, для повышения энергоэффективности рассматриваемого технологического процесса модифицирования древесины можно выбрать некоторые средние значения температуры пропитки и термообработки, например, 90 и 130 °С соответственно, а время пропитки должно составлять не менее 24 ч.

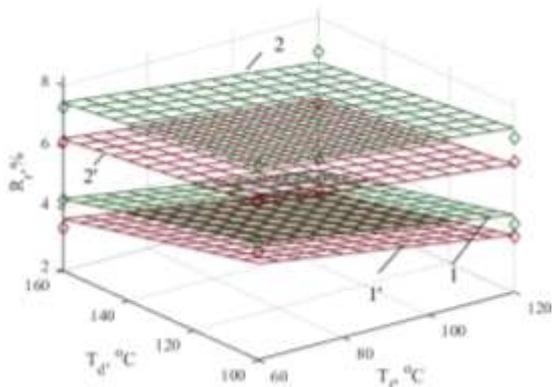


Рис. 4. Зависимость величины разбухания в радиальном направлении модифицированной древесины березы R_r , %, от температуры пропитки T_p , °С, и температуры термообработки T_d , °С, при различной длительности процесса пропитки $\tau_f = 1$ ч — 1, 2; 24 ч — 1', 2' через 1 сутки — 1, 1' и через 30 суток — 2, 2'. Маркеры — экспериментальные значения

Литература

- Martin P., Ansen (Eds.) Wood Composites. 1-st Edition: Woodhead Publishing, 2015. 444 p.
- Скугорева С.Г., Трефилова Л.В., Домрачева Л.И., Кантор Г.Я., Ашихмина Т.Я. Защита древесины от разрушения с использованием антисептиков, получаемых из промышленных отходов // Теоретическая и прикладная экология. 2022. № 4. С. 6-13.
- Кербер М.Л., Виноградов М.Л., Головкин М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.
- Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Технология полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2008. 544 с.
- Маслакова Т.В., Филимонов О.Н., Никулин С.С., Никулина Н.С. Защитная обработка древесины пропиточными составами из отходов нефтехимии // Вестн. ВГУИТ. 2015. Т. 1, № 63. С. 170-174.
- Дмитренко А.И., Никулин С.С., Никулина Н.С., Боровской А.М., Недзельская Е.А. Исследование процесса пропитки древесины березы отработанным растительным маслом // Лесотехнический журнал. 2020. № 2. С. 408-411.
- Dmitrenkov A.I., Nikulina N.S., Nikulin S.S., Vostrikova G.Yu. Ways to improve the properties of natural wood when using waste vegetable oils // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Ser. «International Forestry Forum». Forest Ecosystems as Global Resource of the Biosphere: Calls, Threats, Solutions, 2021. P. 12063.
- Никулина Н.С., Вострикова Г.Ю., Дмитренко А.И., Никулин С.С. Модификация низкомолекулярного сополимера из побочных продуктов производства бутадиенового каучука вторичным пенополистиролом // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62, вып. 1. С. 114-119.
- Дмитренко А.И., Никулин С.С., Филимонов О.Н., Никулина Н.С. Использование олеиновой кислоты для модификации и защиты древесины // Лесотехнический журнал. 2013. № 2. С. 13-20.
- Шехавцова Т.Н., Шаталов Г.В., Никулин С.С., Никулина Н.С., Врагов С.А., Стадник Л.Н. Применение продуктов термоокислительной деструкции отходов производства полибутадиенового каучука в качестве стабилизатора натуральной древесины // Деревообрабатывающая пром-сть. 2023. № 2. С. 90-98.
- Черная А.Н. Модификация нефтестеролимерной смолы из фракции С9 вторичным пенополистиролом и ее применение для защитной обработки древесины // Химическая пром-сть сегодня. 2009. № 4. С. 28-33.
- Черная А.Н. Модификация нефтестеролимерной смолы из фракции С9 малеиновой кислотой и ее применение для защитной обработки древесины // Химическая пром-сть. 2007. Т. 84, № 7. С. 340-346.

Следует отметить, что, как видно на рис. 2, разница между способностью к водопоглощению образцов модифицированной древесины с коротким и длительным периодом пропитки (1 и 24 ч) незначительна на 1-е сутки наблюдения, а на 30-е сутки уже весьма существенна.

Заключение. Предложен и изучен модифицирующий состав на основе деструктированного отхода производства бутадиен-нитрильного каучука СКН-18 СНТ, обладающего невысокой молекулярной массой, с содержанием нафтенатного сиккатива НФ-1 для улучшения влаго- и водостойкости древесины.

Для оценки гидрофобных свойств модифицированной древесины на примере березы были проанализированы три фактора: продолжительности пропитки τ_f , температура пропитки T_f и температуры термообработки T_d . Установлено, что доминирующим является время пропитки. Таким образом, для повышения энергоэффективности рассматриваемого технологического процесса модифицирования древесины можно выбрать некоторые средние значения температуры пропитки и термообработки, например, 90 и 130 °С соответственно, при этом время пропитки должно составлять не менее 24 ч.

На основе полученных регрессионных уравнений возможен прогноз водопоглощения, разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях для исследуемой модифицированной древесины березы. Установлено, что исследуемый состав характеризуется значениями разбухания, которые ниже по сравнению с натуральной древесиной при равных условиях проведения процесса на 30 и 40 % (для тангенциального и радиального направлений анизотропии). Величина водопоглощения модифицированной древесины на 60 % меньше, чем не модифицированной.

Использование предлагаемого модифицирующего состава направлено на рациональное применение отходов химической промышленности и получение качественных модифицированных древесных материалов с пониженным водопоглощением и разбуханием.

13. Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства: моногр. Воронеж, 2015. 313 с.
14. Шехавцова Т.Н., Шаталов Г.В., Папков В.Н., Карманова О.В. Термоокислительная деструкция бутадиен-нитрильных каучуков и отходов производства // Вестн. ВГУИТ. 2021. Т. 83, № 4 (90). С. 308-314.
15. Шехавцова Т.Н., Шаталов Г.В., Шестаков А.С., Папков В.Н. Термоокислительная деструкция как способ получения низкомолекулярных полидиеновых полимеров // Каучук и резина. 2018. Т. 77, № 6. С. 358-361.
16. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров: пер. с англ. С.А. Маслова. М.: Мир, 1988. 246 с.
17. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Науч. основы и технологии, 2008. 422 с.
18. Шамаев В.А., Никулина Н.С., Медведев И.Н. Модифицирование древесины. Воронеж: ВГЛТА, 2012. 511 с.
19. Дмитренко А.И., Филимонова О.Н., Никулин Н.С., Вострикова Г.Ю. Применение модифицированной нефтеполимерной смолы для улучшения свойств древесины и изделий на ее основе // Науч. вестн. Воронежского гос. архитектурно-строительного ун-та. Сер. Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2013. № 6. С. 39-44.
20. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988. 168 с.
21. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009. 504 с.
22. Мамедов Ш.М., Ядрев Ф.И., Ревин Э.М. Бутадиеннитрильные каучуки и резины на их основе. Баку: Элм, 1991. 203 с.
23. Грачев Ю.П., Плаксин Ю.М. Математические методы планирования эксперимента. М.: ДеЛи принт, 2005. 296 с.
24. Сидняев Н.И. Теория планирования эксперимента и анализ статистических данных. М.: Юрайт, 2012. 399 с.
25. Уголев Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение. М.: МГУЛ, 2007. 351 с.
- vegetable oils // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Ser. «International Forestry Forum». Forest Ecosystems as Global Resource of the Biosphere: Calls, Threats, Solutions, 2021. P. 12063.
8. Nikulina N.S., Vostrikova G.Yu., Dmitrenkov A.I., Nikulin S.S. Modification of a low molecular weight copolymer from by-products of butadiene rubber production with secondary polystyrene foam // ChemChemTech (Izv. vyssh. ucheb. zavedenij. Ser. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya). 2019. V. 62, vyp. 1. P. 114-119.
9. Dmitrenkov A.I., Nikulin S.S., Filimonova O.N., Nikulina N.S. The use of oleic acid for the modification and protection of wood // Forestry Engineering Journal. 2013. № 2. P. 13-20.
10. Shekhavtsova T.N., Shatalov G.V., Nikulin S.S., Nikulina N.S., Vragov S.A., Stadnik L.N. Application of products of thermal oxidative degradation of polybutadiene rubber production waste as a stabilizer of natural wood // Derevoobrabatival'naya promishlennost' (Woodworking industry). 2023. № 2. P. 90-98.
11. Chernaya A.N. Modification of petroleum polymer resin from the C9 fraction with secondary expanded polystyrene and its application for protective wood processing // Chemical Industry Today. 2009. № 4. P. 28-33.
12. Chernaya A.N. Modification of petroleum polymer resin from the fraction S9 maleic acid and its use for protective treatment of wood // Himicheskaya prom-st'. 2007. V. 84, № 7. P. 340-346.
13. Papkov V.N., Rivin E.M., Blinov E.V. Styrene-butadiene rubbers. Synthesis and properties: monogr. Voronezh, 2015. 313 p.
14. Shekhavtsova T.N., Shatalov G.V., Papkov V.N., Karmanova O.V. Thermal oxidation destruction of butadiene-nitrile rubbers and production waste // Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies. 2021. V. 83, № 4 (90). P. 308-314.
15. Shekhavtsova T.N., Shatalov G.V., Shestakov A.S., Papkov V.N. Thermo-oxidative degradation as a method of obtaining low-molecular polydiene polymers // Kauchuk i rezina. 2018. V. 77, № 6. P. 358-361.
16. Grassi N., Skott Dzh. Destruction and stabilization of polymers: per. s angl. S.A. Maslova. M.: Mir, 1988. 246 p.
17. Burning, destruction and stabilization of polymers / pod red. G.E. Zaikova. SPb.: Nauch. osnovy i tekhnologii, 2008. 422 p.
18. Shamaev V.A., Nikulina N.S., Medvedev I.N. Wood modification. Voronezh: VGLTA, 2012. 511 p.
19. Dmitrenkov A.I., Filimonova O.N., Nikulin N.S., Vostrikova G.Yu. The use of modified petroleum polymer resin to improve the properties of wood and products based on it // Nauch. vestr. Voronezhskogo gos. arhitekturno-stroitel'nogo un-ta. Ser. Fiziko-himicheskie problemy i vysokie tekhnologii stroitel'nogo materialovedeniya. 2013. № 6. P. 39-44.
20. Dumskij Yu.V. Petroleum polymer resins. M.: Himiya, 1988. 168 p.
21. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N. Technology of elastomeric materials. M.: NPPA «Istek», 2009. 504 p.
22. Mamedov Sh.M., Yadreev F.I., Revn E.M. Butadiene nitrile rubbers and rubbers based on them. Baku: Elm, 1991. 203 p.
23. Grachev Yu.P., Plaksin Yu.M. Mathematical methods of experiment planning. M.: DeLi print, 2005. 296 p.
24. Sidnyaev N.I. Theory of experiment planning and analysis of statistical data. M.: Yurajt, 2012. 399 p.
25. Ugolev B.N. Wood science and forest commodity science. M.: MGUL, 2007. 351 p.

References

1. Martin P., Ansen (Eds.) Wood Composites. 1-st Edition: Woodhead Publishing, 2015. 444 p.
2. Skugoreva S.G., Trefilova L.V., Domracheva L.I., Kantor G.Ya., Ashihmina T.Ya. Protection of wood from destruction using antiseptics obtained from industrial waste // Theoretical and Applied Ecology. 2022. № 4. P. 6-13.
3. Kerber M.L., Vinogradov M.L., Golovkin M.L. Polymer composite materials: structure, properties, technologies. SPb.: Professiya, 2009. 560 p.
4. Nikolaev A.F., Kryzhanovskij V.K., Burlov V.V. Technology of polymer materials. SPb.: Professiya, 2008. 544 p.
5. Maslakova T.V., Filimonov O.N., Nikulin S.S., Nikulina N.S. Protective treatment of wood with impregnating compounds from petrochemical waste // Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies. 2015. V. 1, № 63. P. 170-174.
6. Dmitrenkov A.I., Nikulin S.S., Nikulina N.S., Borovskoj A.M., Nedzel'skaya E.A. Investigation of the process of impregnation of birch wood with used vegetable oil // Forestry Engineering Journal. 2020. № 2. P. 408-411.
7. Dmitrenkov A.I., Nikulina N.S., Nikulin S.S., Vostrikova G.Yu. Ways to improve the properties of natural wood when using waste