

DOI: 10.58168/TBiEc2025_240-246

УДК 543.544

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТИРОЛСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИИ**
TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF MODIFIED WOOD USING SULFUR-
CONTAINING PETROCHEMICAL WASTE

Никулина Н.С., к.т.н., преподаватель ФГБУ ДПО «Воронежский институт повышения квалификации сотрудников ГПС МЧС России», Воронеж, Россия.

Никулин С.С., д.т.н., профессор ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия.

Дмитренков А.И., к.т.н., доцент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

Томина Е.В., д.х.н., зав. кафедрой химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

Nikulina N.S., PhD in Engineering, teacher of the Voronezh Institute of Advanced Training of Employees of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Voronezh, Russia.

Nikulin S.S., doctor of Technical Sciences, Professor of the Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia.

Dmitrenkov A.I., PhD in Engineering, Associate Professor FGBOU VO «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», Voronezh, Russia.

Tomina E.V., dr. Sci. (Chem.), head of the Department of Chemistry, FGBOU VO «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», Voronezh, Russia.

Аннотация: в работе исследована технология использования новых составов для модифицирования натуральной древесины на основе олигомеров, полученных из отходов нефтехимии, содержащих стирол. Для защитной обработки древесины были использованы олигомерные материалы, приготовленные из побочных продуктов производства полибутадиена и стирола. Получение олигомеров осуществляли в присутствии алюмосиликатного катализатора при температуре 160-165 °С в течении 24 часов. Показано, что увеличение содержания стирола в олигомерном продукте способствует снижению водопоглощения и разбухания модифицированной древесины. Установлено, что введение в структуру древесины защитного состава, включающего в себя олигомер из побочных продуктов производства полибутадиена в сочетании с лаком КОРС, обеспечивает эффективную защиту древесных композитов.

Abstract: the paper investigates the technology of using new formulations for modifying natural wood based on oligomers obtained from petrochemical waste containing styrene. For the protective treatment of wood, oligomeric materials prepared from by-products of the production of polybutadiene and styrene were used. The oligomers were obtained in the presence of an aluminosilicate catalyst at a temperature of 160-165 °C for 24 hours. It is shown that an increase in

the styrene content in the oligomeric product helps to reduce water absorption and swelling of modified wood. It has been established that the introduction of a protective compound into the wood structure, including an oligomer from the by-products of polybutadiene production in combination with KORS varnish, provides effective protection for wood composites.

Ключевые слова: древесина, модификация, олигомеры, побочные продукты производства полибутадиена и стирола, водопоглощение, разбухание.

Keywords: wood, modification, oligomers, by-products of polybutadiene and styrene production, water absorption, swelling.

Несмотря на внедрение новых передовых технологий на действующих промышленных предприятиях, возникают и накапливаются как старые, так и новые отходы и побочные продукты. В большинстве случаев данные отходы и побочные продукты не находят своего применения и сбрасываются на очистные сооружения или выводятся в отвал. С практической точки зрения переработка отходов и побочных продуктов позволяет получить новые продукты и снизить потребление первичных материалов, сохраняя ценное природное сырьё. Однако и до настоящего времени фундаментальных решений по данному вопросам достигнуто не было [1-2].

Анализируя компонентный состав ряда отходов химической, нефтехимической и др. промышленных отраслей можно сделать вывод о том, что в их составе присутствуют ценные и дорогостоящие продукты, которые в ряде случаев получают целенаправленными синтезами с использованием первичного и дорогостоящего углеводородного сырья [3-4].

Получение полибутадиена на металлокомплексных катализаторах сопровождается протеканием второстепенных реакций, приводящих к возникновению в системе побочных продуктов: димеры, тримеры бутадиена и другие производные [4]. Данные отходы образуются и на других предприятиях с использованием бутадиена, а также в процессе эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом.

Димеры и тримеры бутадиена (4-винилциклогексен), циклододекатриен-1,5,9, н-додекатетраен-2,4,6,10, содержат непредельные связи и могут служить ценным исходным сырьём как для органического синтеза, так и для получения олигомерных материалов. Полимеризация побочных продуктов производства полибутадиена (ППППБ) в присутствии радикальных инициаторов протекает с невысоким выходом олигомеров. Для увеличения выхода олигомеров в реакционную смесь вводится стирол, широко используемого в производстве полимеров [5]. Введение стирола позволяет увеличить не только общий выход по целевым продуктам, но и повысить ряд показателей изготовленных олигомеров. На основе данного олигомера был освоен выпуск лакокрасочных материалов, применялся в композиционных составах различного назначения, при изготовлении мастик, герметиков и других товаров.

Однако наличие опалесценции, высокая цветность и др. недостатки сдерживали широкое применение полученных олигомеров. В тоже время, данные олигомеры могут с

успехом использоваться в деревообрабатывающей промышленности для модификации древесины и защитной обработки изделий на её основе [6-8]. Использование в этом направлении олигомерных составов, приготовленных из отходов и побочных продуктов химической и нефтехимической промышленности позволит [9-10] более полно и рационально использовать ценное углеводородное сырьё и решить ряд экологических проблем.

Цель данной работы является разработка и исследование новых составов для модифицирования натуральной древесины на основе олигомеров, полученных из отходов нефтехимии, содержащих стирол, с целью снижения водопоглощения и разбухания древесины.

Для изготовления олигомерного материала использовали побочные продукты производства полибутадиена, включающие в свой состав следующие углеводороды, % мас. : 4-винилциклогексен - 38,2; толуол - 43,4; тяжелый остаток (тримеры бутадиена: 1,5,9-циклододекатриен, н-додекатетраен-2,4,6,10 и другие продукты) – 18,4.

Получение олигомеров на основе ППППБ осуществляли в присутствии алюмосиликатного катализатора, который готовили на основе глин латинского месторождения Воронежской области.

Состав исходной мономерной шихты изменялся в следующих пределах, % мас. - непределённые ППППБ: стирол от 80: 20 до 20: 80. Температурный режим олигомеризационного процесса выдерживали 160-165 °С при продолжительности 24 часа. Изготовленный продукт обладал коротко цепными макромолекулами, что должно было обеспечить ему легкое проникновение в проводящие элементы древесины лиственных пород. Такие пропитывающие составы по своим характеристикам соответствуют лакам и маслам, используемым в деревообрабатывающей промышленности. Показатели олигомеров на основе ППППБ представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Показатели олигомерных материалов из ППППБ

Показатели	Содержание стирола, %		
	0	40	80
Бромное число, мг Br ₂ /100 г	163,2	112,1	69,7
Плотность, кг/м ³	1060	1062	1066
Температура каплепадения, К	-	-	323

При малом присутствии стирола в олигомере (до 40 %) синтезированный продукт имел маслообразную консистенцию темно-коричневого цвета. Повышение содержания стирола до 80 % мас. приводит к возрастанию вязкости системы и при обычных условиях система теряет маслообразную консистенцию и переходит в твердое состояние с температурой размягчения 35-50 °С.

Молекулярно-массовые показатели синтезированных олигомеров при малом содержании стирола (до 40 %), не превышали 900 ед. При возрастании содержания стирола до 80 % молекулярная масса олигомера повышалась до 1200-1700 ед.

В приготовленный олигомерный продукт вводили 5,0 % мас. сиккатива НФ-1 на олигомеры.

Винилароматические мономеры – дороги и дефицитны. Перспективным в этом плане может служить отход стирольного производства - кубовый остаток. В кубовых остатках ректификационных колонн стирольного производства (КОРС) от его производства дегидрированием этилбензола в зависимости от условий фракционирования печного масла содержание стирола колеблется от 10 до 50 %, а полистирола – от 15 до 70 %. Таким образом, КОРС может служить основой для проведения частичной замены стирола в мономерной шихте. При олигомеризации непредельных углеводородов в ППППБ дозировку первичного стирола выдерживали 50 %, а КОРС выдерживали 10, 20, 30 %. Модификацию натуральной древесины проводили следующим образом.

Подготовленные образцы древесины березы с содержанием влаги 9-12 % загружали в герметично закрытую пропиточную ванну с толуольным раствором олигомера с концентрацией 30-50 %. Обработку образцов проводили при температуре 95 – 100 °С в течение 10 часов. Пропитанные образцы извлекали из ванны и осуществляли дегазации (удалении растворителя и других низкокипящих продуктов). После чего образцы модифицированной древесины подвергали термообработке при 160 – 165 °С в течение 5 часов. Содержание олигомера в образцах составляло 14,8-17,3 %.

Полученные экспериментальные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Показатели древесины, включающей в свой состав олигомер с различным содержанием стирола

Характеристика олигомера	Показатель		
	Водопоглощение, %	Разбухание в радиальном направлении, %	Разбухание в тангенциальном направлении, %
Содержание стирола в олигомере на основе ППППБ, %			
0	28,0 / 81,9	5,5 / 7,8	8,4 / 9,8
20	25,9 / 74,4	4,9 / 7,0	7,6 / 8,8
40	24,1 / 68,6	4,5 / 6,6	6,9 / 8,0
60	20,2 / 65,3	3,9 / 6,0	6,1 / 7,4
80	18,1 / 60,2	3,1 / 5,4	5,4 / 7,0

Примечание: первая строка - продолжительность испытания 1 сутки; вторая строка - продолжительность испытания 30 суток.

Анализ результатов, представленных в табл. 2, говорят о том, что на стойкость древесно-полимерного композита (ДПК) к действию воды и влаги большое влияние оказывает содержание стирола в исходном олигомере. Чем выше содержание стирола, тем меньше водопоглощение и разбухание модифицированных образцов в воде.

Оценка показателей результатов, представленных в табл. 3 показала, что замена стирола на отход стирольного производства не только не ухудшает показатели модифицированных образцов ДПК, но даже оказывает и положительное влияние. Водопоглощение и разбухание образцов с КОРС было ниже, чем у образцов, приготовленных с таким же содержанием первичного стирола. Данная особенность может быть связана с меньшим количеством кратных связей присутствующих в пропитывающем олигомере с добавкой КОРС. Известно, что, чем больше кратных связей, тем выше гидрофильность системы. В используемом для получения олигомера на основе ППППБ лаке КОРС кроме стирола содержится и полистирол. Это приводит к снижению общего количества кратных связей в пропитывающем материале.

Таблица 3 - Показатели древесины березы, модифицированной олигомером на основе ППППБ и КОРС

Характеристика олигомера		Показатель		
Содержание стирола в ППППБ, %	Присутствие КОРС в ППППБ, %	Водопоглощение, %	Разбухание в радиальном направлении, %	Разбухание в тангенциальном направлении, %
50	0	22,8	4,0	6,1
		67,7	5,6	7,8
50	10	18,3	3,6	5,5
		50,7	5,0	6,7
50	20	15,8	3,1	5,2
		45,4	4,5	6,4
50	30	12,2	2,9	4,6
		41,1	4,3	5,9

Примечание: первая строка - продолжительность испытания 1 сутки; вторая строка - продолжительность испытания 30 суток содержание стирольного компонента выдерживали 50, 60, 70 и 80 %.

Перспективным для получения пропитывающего материала может служить низкомолекулярный полимер на основе КОРС, получаемый его сополимеризацией с малеиновым ангидридом. В промышленных масштабах был освоен выпуск материала на основе КОРС под торговым названием «лак КОРС» (ТУ 38.103279), использовавшийся в лакокрасочной промышленности.

Для этого готовился пропитывающий состав путем смешения олигомера, содержащего стирол из ППППБ, с лаком КОРС. Получали гибридный пропитывающий состав. Для этих целей смешивали толуольный раствор олигомера с содержанием стирола 50 % с 10, 20 и 30 % лака КОРС. Концентрацию пропитывающего гибридного состава выдерживали 40-59 %. Пропитку образцов древесины березы проводили по приведенной выше методике.

Показано, что присутствие малеиновых групп в олигомере приготовленным из кубовых остатков от производства стирола дегидрированием этилбензола в пропитывающем составе повышают его защитные свойства. При этом, ДПК на основе данного гибридного пропитывающего состава обладают более высокими защитными свойствами, чем пропитывающий состав на основе ППППБ со стиролом. Это связано с присутствием малеинового ангидрида в лаке КОРС, входящего в состав гибридного композита. После высокотемпературной термообработки ДПК ангидридные группы обладают повышенной реакционной способностью и взаимодействуют с гидроксилами клетчатки с образованием сложноэфирных химических связей. Прививка олигомерных молекул к компонентам древесины создает прочный древесно-полимерный каркас способный эффективно противостоять действию различных агрессивных сред, в том числе и воды, и влаги.

Таким образом, для защитной обработки древесины и ДПК могут быть использованы олигомерные материалы, приготовленные из ППППБ и стирола. Показано, что увеличение содержания стирола в олигомерном продукте способствует снижению водопоглощения и разбухания модифицированной древесины. Установлено, что введение в структуру натуральной древесины разработанного защитного состава, включающего в себя олигомер из ППППБ в сочетании с лаком КОРС, обеспечивает эффективную защиту получаемому композиту.

Список литературы

1. Бархатов В.И., Добровольский И.П., Капкаев Ю.Ш. Отходы производств и потребления — резерв строительных материалов. Челябинск: ЧГУ. 2017. 477 с.
2. Садчиков А.В., Митрофанов С.В., Соколов В.Ю., Бухмиров В.В., Кокарев Н.Ф. Повышение энергетической эффективности крупных объектов концентрации отходов. Оренбург: ОГУ. 2019. 188с.
3. Филимонова О.Н. Переработка и применение кубовых остатков ректификации стирола. М.: Академия естествознания. 2009. 76 с.
4. Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука. М.: Химия, КолосС. 2008. 357 с.
5. Жагфаров Ф.Г., Григорьева Н.А., Краюшкин Ф.А. Современные тенденции развития рынка и технологии производства полистирола // НефтеГазоХимия. 2023. № 1. С. 27–32.

6. Шамаев, В.А., Никулина Н.С., Медведев И.Н. Модифицирование древесины: Воронеж: ВГЛТА. 2022. 571 с.
7. Köse C. et al. Production of Lightweight Three-Layered Particleboards Using Waste Tire Rubbers // *Drvna industrija*. 2023. Т. 74. №. 3. P. 277-286.
8. Tanasă F. et al. Physical methods for the modification of the natural fiber's surfaces // *Surface Treatment Methods of Natural Fibres and their Effects on Biocomposites* // Woodhead Publishing. 2022. P. 125-146.
9. Pizzi A., Papadopoulos A. N., Policardi F. Wood composites and their polymer binders // *Polymers*. 2020. Т. 12. №. 5. P. 1115.
10. Никулина Н.С., Дмитренко А.И., Никулин С.С., Томина Е.В. Модификация древесно-волоконистых плит смесью олигомеров из побочных продуктов производства полибутадиена и стирола // *Системы. Методы. Технологии*. 2024. № 2 (62). С. 164-169.

References

1. Barkhatov V.I., Dobrovolsky I.P., Kapkaev Yu.Sh. Production and consumption waste — a reserve of construction materials. Chelyabinsk: ChSU. 2017. 477 p.
2. Sadchikov A.V., Mitrofanov S.V., Sokolov V.Yu., Bukhmirov V.V., Kokarev N.F. Improving the energy efficiency of large waste concentration facilities. Orenburg: OSU. 2019. 188 p.
3. Filimonova O.N. Processing and application of still residues of styrene rectification. M.: Academy of Natural Sciences. 2009. 76 p.
4. Averko-Antonovich L.A., Averko-Antonovich Yu.O., Davletbaeva I.M., Kirpichnikov P.A. Chemistry and technology of synthetic rubber. M.: Chemistry, KolosS. 2008. 357 p.
5. Zhagfarov F.G., Grigorieva N.A., Krayushkin F.A. Modern trends in the development of the market and technology of polystyrene production // *Oil and Gas Chemistry*. 2023. No. 1. P. 27-32.
6. Shamaev, V.A., Nikulina N.S., Medvedev I.N. Wood modification: Voronezh: VGLTA. 2022. 571 p.
7. Köse C. et al. Production of Lightweight Three-Layered Particleboards Using Waste Tire Rubbers // *Drvna industrija*. 2023. Т. 74. No. 3. P. 277-286.
8. Tanasă F. et al. Physical methods for the modification of the natural fibers surfaces // *Surface Treatment Methods of Natural Fibers and their Effects on Biocomposites* // Woodhead Publishing. 2022. P. 125-146.
9. Pizzi A., Papadopoulos A. N., Policardi F. Wood compo-sites and their polymer binders // *Polymers*. 2020. Vol. 12. No. 5. P. 1115.
10. Nikulina N.S., Dmitrenkov A.I., Nikulin S.S., Tomina E.V. Modification of wood-fiber boards with a mixture of oligomers from by-products of polybutadiene and styrene production // *Systems. Methods. Technologies*. 2024. No. 2 (62). P. 164-169.