

**ЗАЩИТНАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ ОЛИГОМЕРОМ, СОДЕРЖАЩИМ
СТИРОЛЬНЫЕ ЗВЕНЬЯ****PROTECTIVE WOOD TREATMENT WITH AN OLIGOMER CONTAINING STYRENE
UNITS**

Никулина Н.С., кандидат технических наук, преподаватель «Воронежский институт повышения квалификации сотрудников ГПС МЧС России», Россия, Воронеж.

Никулин С.С., доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Россия, Воронеж.

Nikulina N.S., Candidate of Technical Sciences, Lecturer “Voronezh Institute for Advanced Studies employees of the State Fire Service of the EMERCOM of Russia “, Russia, Voronezh.

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

Аннотация. В настоящее время большое внимание уделяется защитной обработке древесных материалов. Это позволяет защитить древесину от воздействия неблагоприятных факторов и продлить срок службы изделий на её основе. В тоже время, не мало, важным критерием выступает соотношение цены защитного состава и его качества. В статье рассмотрена возможность применения для защитной обработки натуральной древесины олигомера, полученного на основе побочных продуктов производства полибутадиена и модифицированного вторичным полистиролом. Учитывая тот факт, что данный отход не нашел своего применения, то его использование позволяет получить не только ценные и доступные составы на его основе, но и решить ряд экологических проблем. Для модификации был использован олигомер с содержанием связанного стирола около 50%. Процесс проводили при 200°C в присутствии сиккатива. При высокой температуре и в присутствии кислорода воздуха протекает деструкция как олигомера, так и вторичного полистирола. Образующиеся продукты деструкции взаимодействуют между собой с образованием новых макромолекул, содержащих повышенное количество стирольных групп и появлением в составе полимерных цепей функциональных групп содержащих кислород. Защитная обработка натуральной древесины полученными пропитывающими составами позволяет снизить водопоглощение и разбухание образцов березы. Данная обработка позволяет продлить срок службы древесных изделий.

Summary. Currently, much attention is paid to the protective treatment of wood materials. This allows you to protect wood from adverse factors and extend the service life of products based on it. At the same time, not a little, an important criterion is the ratio of the price of the protective composition and its quality. The article discusses the possibility of using an oligomer for the protective treatment of natural wood, obtained on the basis of by-products of the production of polybutadiene and modified with secondary polystyrene. Considering the fact that this waste has not

found its application, its use makes it possible to obtain not only valuable and affordable compositions based on it, but also to solve a number of environmental problems. For the modification, an oligomer with a bound styrene content of about 50% was used. The process was carried out at 200°C in the presence of a desiccant. At high temperatures and in the presence of atmospheric oxygen, destruction of both oligomer and secondary polystyrene occurs. The resulting destruction products interact with each other with the formation of new macromolecules containing an increased amount of styrene groups and the appearance of functional groups containing oxygen in the polymer chains. Protective treatment of natural wood with the obtained impregnating compounds allows to reduce water absorption and swelling of birch samples. This treatment allows you to extend the life of wood products.

Ключевые слова: олигомер, модификация, древесина, защитная обработка, свойства

Keywords: oligomer, modification, wood, protective treatment, properties

Защита окружающей среды от загрязнения базируется на комплексной переработке и использованию вторичных ресурсов химической и нефтехимической промышленности [1]. В 80-90-тых годах прошлого века в промышленных масштабах осуществляли выпуск олигомеров на основе побочных продуктов нефтехимии, которые в течение длительного времени использовали в производстве лакокрасочных материалов [2].

Наилучшим комплексом свойств обладали олигомеры, полученные при содержании стирола 70 – 80% [3]. Снижение содержание дорогого и дефицитного стирола до 30 – 50% приводит к ухудшению показателей качества получаемых продуктов. Одним из возможных направлений по использованию таких олигомеров может служить деревообрабатывающая промышленность. Защитная обработка древесины олигомерами позволяет не только эффективно защитить её от неблагоприятных воздействий, но и получить древесно-полимерный композит обладающий комплексом новых свойств, что позволяет расширить области применения данного материала.

В промышленном и гражданском строительстве [4] широко используются изделия из полистирола (защита труб, теплоизоляция и др.). Однако, вторичная переработка и использование отслуживших свой срок изделий из полистирола и до настоящего времени не решена. Одним из перспективных методов переработки отходов и побочных продуктов является комплексный подход к решению данной проблемы. Он основан на совместной переработке и использованию некоторых отходов и побочных продуктов. Данный подход к решению данной проблемы позволит снизить расход дорогостоящих первичных материалов и решить ряд экологических проблем. Это относится и к промышленности производящей синтетические каучуки. Совместная переработка олигомера, синтезированного на основе побочных продуктов производства полибутадиена, и вторичного полистирола позволит получить материал, обладающий новыми свойствами.

В опубликованных работах [5] по применению олигомеров, содержащих стирол показано, что наилучшие результаты получены при использовании для защитной обработки древесных материалов низкомолекулярных полимеров на основе побочных продуктов нефтехимии с высоким содержанием стирола. Повышенное содержание стирола в олигомере

позволяет повысить гидрофобные свойства древесно-полимерного композита за счет уменьшения количества двойных связей, повышающих гидрофильность олигомера.

Однако, стирол это дорогой и дефицитный продукт, который широко используется при производстве первичных полимеров. Частичная замена стирола на вторичный полистирол (ВПС) позволит получить новый олигомер, способный эффективно защитить изделия на основе натуральной древесины. При этом можно ожидать, что по своим показателям олигомер на основе побочных продуктов нефтехимии с низким содержанием стирола будет приближаться к высокостирольному. Провести химическое совмещение двух видов полимерных отходов возможно на молекулярном уровне за счет проведения их совместной высокотемпературной переработки в присутствии катализатора [6, 7].

Олигомер, полученный на основе побочных продуктов производства полибутадиена (ПППБ) с содержанием стирола 50% в реакторе смешивали с ВПС в количествах 10, 20, 30 и 40% на олигомер. Полученные смеси подвергали высокотемпературной обработке при $200 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 3-5 часов в присутствии кислорода воздуха и нафтенатного сиккатива НФ-1 (ГОСТ 1003-73), вводимого в количестве 4-6% на полимеры. Применение добавок сиккатива для совместной деструкции полимерных отходов базируется на том, что отсутствует необходимость удалять его из системы после проведения процесса. Это связано с тем, что оставшийся сиккатив способен выполнять функцию структурирующего агента. При данной обработке будет протекать ряд конкурирующих процесса: деструкция ВПС и олигомера и структурирование между собой образующихся продуктов распада. В результате протекающих реакций происходило образование новых макромолекул, содержащих в своей структуре повышенное содержание стирола. Кроме того, протекание деструкционных процессов в присутствии кислорода воздуха будет способствовать появлению в структуре получаемого олигомера кислородсодержащих функциональных групп, повышающих его сродство к компонентам древесного вещества.

Молекулярная масса (M_v) синтезированных продуктов не превышала 10000.

Цель данного исследования – защитная обработка натуральной древесины березы олигомером на основе побочных продуктов производства полибутадиена, модифицированного вторичным полистиролом.

Для модификации древесины использовали олигомер, полученный на основе ПППБ с концентрацией в толуоле ~ 50% и ведением 10, 20, 30 и 40% ВПС. С этой целью образцы древесины березы погружали в приведенный выше полимерный раствор и выдерживали в течение одного часа при температуре $80-90^\circ\text{C}$. Пропитанные образцы древесины извлекали из раствора и после подсушки помещали в сушильный шкаф и выдерживали в течение 1-2 часов при температуре $100-110^\circ\text{C}$ для удаления растворителя. После чего температуру повышали до $160-165^\circ\text{C}$ и при данной температуре выдерживали еще 3 часа. За данный промежуток времени происходила сшивка молекул олигомера в структурах древесины с образованием древесно-полимерного каркаса, а также образование эфирных и водородных связей между компонентами древесного вещества (целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином) и окисленным олигомером, включающим в свой состав группы содержащими кислород (гидроксильные, карбонильные карбоксильные).

Анализ экспериментальных данных показывает, что наилучшими показателями обладают образцы древесины березы, где в качестве пропитывающего состава использовали олигомер на основе ПППБ с добавками 30-40% ВПС. Содержание олигомера в древесине березы составляло 14,7-16,9%.

Улучшенные показатели водостойкости образцов модифицированной древесины, связаны с тем, что получаемый продукт содержит меньшее количество двойных связей, повышающих его гидрофильные свойства.

Таблица 1. Влияние содержания вторичного пенополистирола в олигомере из ПППБ на водопоглощение и разбухания образцов древесины березы

Показатели	Дозировка ВПС в олигомер на основе ПППБ, %				
	0	10	20	30	40
Водопоглощение, %	$\frac{23,2}{65,1}$	$\frac{21,8}{60,4}$	$\frac{20,2}{57,1}$	$\frac{18,0}{54,9}$	$\frac{18,2}{54,0}$
Разбухание в радиальном направлении, %	$\frac{3,8}{7,3}$	$\frac{3,5}{6,7}$	$\frac{3,2}{6,0}$	$\frac{2,6}{5,4}$	$\frac{2,6}{5,3}$
Разбухание в тангенциальном направлении, %	$\frac{4,7}{8,9}$	$\frac{4,5}{8,7}$	$\frac{4,1}{8,2}$	$\frac{3,6}{7,8}$	$\frac{3,5}{7,6}$

Примечание: числитель – через 1 сутки; знаменатель – через 30 суток

Полученные на основе побочных продуктов производства полибутадиена и вторичного полистирола пропитывающие составы позволяют придать древеснополимерным композитам повышенные гидрофобные свойства, формостабильность.

Список литературы

1. Соколов Л.И. Переработка и использование нефтесодержащих отходов. М.: Инфра-Инженерия. 2017. 128 с.
2. Никулин С.С., Сергеев Ю.А., Тертышник Г.В., Струкова И.Ю., Шаповалова Н.Н. Свойства пленкообразователей на основе отходов производства синтетического каучука. Лакокрасочные материалы и их применение. 1988. № 4. С. 26-28.
3. Клёсов А.А. Древесно-полимерные композиты. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 736 с.
4. Пак А.А. Пенополистирол – аргументы «за» и «против» его применения в строительстве. Север промышленный. 2011. № 3. С. 28-30.
5. Никулина Н.С., Филимонова О.Н., Дмитренко А.И. Никулин С.С. Влияние содержание стирола в низкомолекулярных сополимерах из побочных продуктов полибутадиена на свойства обработанной древесины березы. Научный вестник ВГЛТА. Воронеж, 2009. С. 105-110.
6. Заиков Г.Е., Разумовский С.Д., Кочнев А.М., Стоянов О.В., Шкодич В.Ф., Наумов С.В. Деструкция как метод модификации полимерных изделий. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 6. С. 55-66.
7. Базунова М.В., Прочухан Ю.А. Способы утилизации отходов полимеров. Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 4. С. 875-885.

References

1. Sokolov L.I. Processing and use of oily waste. M.: Infra-Engineering. 2017. 128 p.
2. Nikulin S.S., Sergeev Yu.A., Tertyschnik G.V., Strukova I.Yu., Shapovalova N.N. Properties of film-forming agents based on synthetic rubber production wastes. Paints and varnishes and their application. 1988. No. 4. S. 26-28.
3. Klyosov A.A. Wood-polymer composites. SPb.: Scientific bases and technologies, 2010. 736 p.
4. Pak A.A. Expanded polystyrene – arguments “for” and “against” its use in construction. The north is industrial. 2011. No. 3. S. 28-30.
5. Nikulina NS, Filimonova ON, Dmitrenkov AI, Nikulin S.S. Effect of styrene content in low molecular weight copolymers from polybutadiene by-products on the properties of treated birch wood. Scientific bulletin of VGLTA. Voronezh, 2009. S. 105-110.
6. Zaikov G.E., Razumovsky S.D., Kochnev A.M., Stoyanov O.V., Shkodich V.F., Naumov S.V. Destruction as a method for modifying polymer products. Bulletin of Kazan Technological University. 2012. T. 15. No. 6. S. 55-66.
7. Bazunova M.V., Prochukhan Yu.A. Methods for recycling waste polymers. Bulletin of the Bashkir University. 2008. T. 13. No. 4. S. 875-885.