

УДК 674.02+674.048.5

ЗАЩИТНАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ СМОЛОЙ НА ОСНОВЕ ФРАКЦИИ C₉, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОТХОДАМИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© *Н.С. Никулина¹, преп.*

Г.Ю. Вострикова², канд. хим. наук, ст. преп.

А.И. Дмитренко³, канд. техн. наук, доц.

О.Н. Филимонова⁴, д-р техн. наук, доц.

С.С. Никулин⁴, д-р техн. наук, проф.

¹Воронежский институт ГПС МЧС России, ул. Краснознаменная, 231, г. Воронеж, Россия, 394036; e-mail: nad.nikulina2013@yandex.ru

²Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20-летия Октября, 84, г. Воронеж, Россия, 394006; e-mail: vostr76-08@live.ru

³Воронежская государственная лесотехническая академия, ул. Тимирязева, 8,
г. Воронеж, Россия, 394087; e-mail: chem@vglta.vrn.ru

⁴Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции, 19, г. Воронеж, Россия, 394036; e-mail: olga270757@rambler.ru;
e-mail: Nikulin_sergey48@mail.ru

Рост промышленного потенциала сопровождается образованием и накоплением отходов и побочных продуктов, которые могут служить ценным исходным сырьем как для органического синтеза, так и в процессах получения различных полимерных составов для выпуска композиционных материалов различного назначения и др. Важной и актуальной задачей является повышение эксплуатационных свойств изделий, произведенных из вторичных материалов. Одним из таких перспективных направлений является модификация вторичных материалов. Разработка новых технологий приведет к расширению ассортимента выпускаемой продукции и позволит решить целый ряд проблем в области охраны окружающей среды. В предлагаемой работе рассмотрена возможность модификации нефтеполимерной смолы на основе фракции C₉ вторичным полиметилметакрилатом. Процесс модификации контролировали отбором проб из реактора и химическим анализом по изменению бромного и кислотного чисел. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что наилучшим образом процесс модификации протекает при содержании в нефтеполимерной смоле полиметилметакрилата (агента модификации) в количестве 5 % масс., продолжительности процесса 6 ч и температуре 210 °С. В этом случае кислотное число достигает максимального значения, бромное число уменьшается. С помощью метода планирования эксперимента по схеме греко-латинского квадрата четвертого порядка подобраны условия использования полученного продукта в качестве пропиточного состава для защиты материалов, изготовленных из древесины. Для пропитки использовали ксилольный раствор модифицированной нефтеполимерной смолы с массовой долей 51,3 %. Результаты указывают на то, что применение модифицированных нефтеполимерных смол для пропитки древесины малоценных пород может повысить не только водостойкость изделий, но и улучшить ряд других показателей. Защитная обработка древесных материалов модифицированной нефтеполимерной смолой позволяет эффективно защитить древесину от неблагоприятных воздействий, продлить срок службы изделий на ее основе.

Ключевые слова: модификация, полиметилметакрилат, фракция C₉, схема греко-латинского квадрата четвертого порядка, пропитка, водостойкость, нефтеполимерные смолы.

Сохранение окружающей среды является одной из важнейших проблем человечества. Рост промышленного потенциала сопровождается образованием и накоплением отходов и побочных продуктов как органического, так и неорганического происхождения. Отходы нефтехимических производств, к которым относятся и предприятия, производящие синтетические полимеры, содержат большое число разнообразных реакционноспособных соединений. Эти соединения могут служить ценным сырьем как для органического синтеза, так и для получения различных полимерных материалов, используемых в производстве лакокрасочных, пропиточных составов, композиционных материалов различного назначения и др. [5]. Известно что изделия, полученные из вторичных полимерных материалов, имеют худшие показатели, чем изготовленные из первичных. Поэтому важной и актуальной задачей является повышение эксплуатационных свойств изделий, произведенных из вторичных материалов. Перспективное направление, позволяющее повысить показатели материалов, получаемых из вторичного полимерного сырья, – их модификация.

В предлагаемой работе рассмотрена возможность модифицирования нефтеполимерной смолы на основе фракции C₉ вторичным полиметилметакрилатом. В ранее опубликованных исследованиях [2–4] была показана возможность модифицирования нефтеполимерных смол вторичным полистиролом, образующимся при производстве и переработке синтетических полимеров. В зависимости от природы модификатора и условий проведения процесса можно получать самые различные продукты. Одним из направлений использования получаемых продуктов является защитная обработка древесины, позволяющая защитить древесину от разрушительного воздействия агрессивных сред и продлить срок службы изделий на ее основе. Необходимо отметить, что для защитной обработки древесины могут быть использованы смолообразные и олигомерные материалы из отходов и побочных продуктов нефтехимии, которые нельзя использовать в лакокрасочной промышленности из-за высокой цветности, наличия опалесценции и др.

Цель данной работы – модифицирование нефтеполимерной смолы (НПС) фракции C₉ вторичным полиметилметакрилатом (ПММА) и защитная обработка полученным продуктом древесины и изделий на ее основе.

Изменение свойств НПС на основе фракции C₉ вторичным ПММА осуществляли следующим образом. В реактор, снабженный перемешивающим устройством, загружали НПС на основе фракции C₉ и вводили мелко измельченные отходы ПММА. Реактор герметично закрывали и помещали в термостат для поддержания заданной температуры. Модифицирование смолы осуществляли при температуре 175...250 °С. Выбор данной температуры базировался на том, что высокотемпературное разложение ПММА с образованием метилметакрилата (ММА) начинается при повышенных температурах. Образующийся ММА будет взаимодействовать в дальнейшем с молекулами НПС, подшиваясь к молекулам смолы. Учитывая возможность ухудшения цвета НПС за счет протекания окислительных процессов, модифицирование проводили в атмосфере азота.

На первом этапе оценивали влияние содержания линейного термопластичного полимера ПММА на свойства НПС фракции C₉. Процесс модифицирования контролировали по изменению бромного и кислотного чисел (табл. 1).

Таблица 1

**Изменение кислотного (мг КОН/г) и бромного (мг Br₂/100 г) чисел*
в процессе модифицирования НПС**

| Содержание ПММА, % масс., в НПС | Температура, °С | Продолжительность синтеза, ч | | | |
|------------------------------------|-----------------|------------------------------|------------|------------|------------|
| | | 2 | 4 | 6 | 8 |
| 3 | 175 | 0,98/96,0 | 1,06/95,0 | 1,29/91,8 | 1,31/87,6 |
| | 210 | 1,06/94,0 | 1,02/86,8 | 1,28/81,8 | 1,30/75,1 |
| | 250 | 0,74/92,0 | 0,85/84,0 | 1,03/80,4 | 1,26/73,2 |
| 5 | 175 | 4,73/89,6 | 5,01/71,6 | 10,71/68,2 | 7,90/62,2 |
| | 210 | 6,97/84,0 | 7,54/69,2 | 9,22/65,8 | 8,66/61,6 |
| | 250 | 3,43/74,8 | 3,61/66,3 | 6,42/58,6 | 3,21/53,2 |
| 10 | 175 | 6,42/84,4 | 7,65/80,6 | 35,81/83,2 | 24,59/79,6 |
| | 210 | 12,71/80,4 | 13,27/73,8 | 14,95/58,8 | 8,34/52,0 |
| | 250 | 4,17/71,2 | 5,01/63,4 | 6,97/58,6 | 3,49/53,0 |

* В числителе – кислотное число, в знаменателе – бромное.

Анализ полученных данных показал, что наилучшим образом изменение свойств происходит при содержании ПММА в НПС в количестве 5 % масс., продолжительности процесса 6 ч, температуре 210 °С. В этом случае кислотное число достигает максимального значения, бромное число уменьшается.

В выбранных условиях была получена модифицированная НПС со следующими показателями: кислотное число – 11,2 мг КОН/г; бромное число – 96,8 мг Br₂/100 г.

На втором этапе был изучен процесс защитной обработки древесины осины с использованием метода планирования эксперимента. Исследование влияния таких факторов, как температура пропиточного состава, продолжительность пропитки, температура и продолжительность термообработки проводили с применением плана греко-латинского квадрата 4×4 [1]. Для каждого фактора были взяты следующие уровни варьирования: фактор *A* – температура пропиточного состава (40, 60, 80, 100 °С); фактор *B* – продолжительность пропитки (1, 3, 5, 7 ч); фактор *C* – температура термообработки (110, 130, 150, 170 °С); фактор *D* – продолжительность термообработки (1, 3, 5, 7 ч).

Для защитной обработки древесины осины использовали НПС, модифицированную ПММА с содержанием 5 % масс. (температура $t_{\text{модиф}} = 210$ °С; продолжительность $\tau_{\text{модиф}} = 6$ ч). Для пропитки использовали ксилольный раствор, содержащий данную НПС в количестве 51,3 % масс.

Согласно плану эксперимента образцы древесины осины размером 20×20×30 мм пропитывали, погружая в пропиточный раствор и выдерживая при заданных времени и температуре. После чего образцы вынимали из пропитывающего раствора и помещали для термообработки в камеру, в которой при заданной температуре их выдерживали определенное время. После этого образцы подвергали испытаниям, в которых определяли их водопоглощение, разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях согласно общепринятым требованиям. Лучшие показатели (в процентах) были получены через 30 сут. Приведены уравнения регрессии через 1 и 30 сут. испытаний:

а) через 1 сут.

водопоглощение

$$Y(A, B, C, D) = 1,58 \cdot 10^{-5} (29,58 - 0,134a)(21,32 - 0,35b)(20,83 - 6,6 \cdot 10^{-3}c) \times \\ \times (23,60 - 0,892d);$$

разбухание в радиальном направлении

$$Y(A, B, C, D) = 3,2 \cdot 10^{-2} (6,77 - 0,033a)(5,07 - 0,17b)(4,71 - 0,23 \cdot 10^{-2}c) \times \\ \times (4,53 - 3,4 \cdot 10^{-2}d);$$

разбухание в тангенциальном направлении

$$Y(A, B, C, D) = 5,83 \cdot 10^{-3} (4,3 - 1,6 \cdot 10^{-2}a)(3,17 - 0,89 \cdot 10^{-2}b)(3,38 - 1,7 \cdot 10^{-3}c) \times \\ \times (3,60 - 0,1132d);$$

б) через 30 сут.

водопоглощение

$$Y(A, B, C, D) = 1,41 \cdot 10^{-6} (85,345 - 3,609a)(72,45 - 3,047b) \times \\ \times (65,23 - 3,8 \cdot 10^{-2}c)(60,93 - 0,26d);$$

разбухание в радиальном направлении

$$Y(A, B, C, D) = 1,02 \cdot 10^{-3} (11,68 - 4,9 \cdot 10^{-2}a)(8,88 - 0,185b)(10,131 - 0,017c) \times \\ \times (9,14 - 0,25d);$$

разбухание в тангенциальном направлении

$$Y(A, B, C, D) = 1,16 \cdot 10^{-3} (9,9 - 5,9 \cdot 10^{-2}a)(3,18 - 0,89 \cdot 10^{-2}b)(7,05 - 0,01c) \times \\ \times (6,31 - 0,1736d);$$

где a, b, c, d – уровни варьирования соответствующих факторов A, B, C, D .

По полученным регрессионным уравнениям для продолжительности 30 сут. были рассчитаны функции отклика. Отклонения между экспериментальными и расчетными значениями образцов древесины осины представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Погрешность между экспериментальными и расчетными значениями
показателей образцов древесины осины через 30 сут.**

| Показатель | Значение показателя | | Погрешность, % |
|------------------------------|---------------------|-----------|----------------|
| | экспериментальное | расчетное | |
| Водопоглощение, % | 72,30 | 69,00 | 4,8 |
| Разбухание %: | | | |
| в радиальном направлении | 3,21 | 2,75 | 16,7 |
| в тангенциальном направлении | 0,44 | 0,39 | 12,5 |

Полученные нами экспериментальные данные указывают на то, что пропитка древесных материалов модифицированным низкомолекулярным сополимером фракции C₉ позволяет эффективно защитить древесину от неблагоприятных воздействий, продлить срок службы изделий на ее основе за счет снижения показателей водопоглощения и разбухания. Важно отметить, что для защитной обработки древесины использована НПС, полученная из побочных продуктов нефтехимии и модифицированная отходами ПММА. Использование отходов позволит решить ряд экологических проблем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грачев Ю.П., Плаксин Ю.М.* Математические методы планирования эксперимента. М.: ДеЛиПринт, 2005. 296 с.
2. *Дмитренков А.И., Никулина Н.С., Филимонова О.Н., Вострикова Г.Ю., Никулин С.С.* Влияние модифицированной нефтеполимерной смолы на свойства древесноволокнистых плит // Науч. вестн. ВГАСУ. Серия «Физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии». 2011. Вып. 3-4. С. 52–55.
3. *Дмитренков А.И., Филимонова О.Н., Вострикова Г.Ю., Никулин С.С.* Модификация нефтеполимерной смолы из фракции C₉ отходами бутадиен-стирольного каучука и ее применение для защитной обработки ДВП // Лесн. журн. 2013. № 4. С. 97–105. (Изв. высш. учеб. заведений).
4. *Дмитренков А.И., Филимонова О.Н., Никулина Н.С., Вострикова Г.Ю., Никулин С.С.* Применение модифицированной нефтеполимерной смолы для улучшения свойств древесины и изделий на ее основе // Науч. вестн. ВГАСУ. 2013. Вып. 6. С. 39–44.
5. *Никулин С.С., Шейн В.С., Злотский С.С., Черкашин М.И., Рахманкулов Д.Л.* Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза. М.: Химия, 1989. 240 с.

Поступила 17.03.14

УДК 674.02+674.048.5

Protective Processing of Wood on the Basis of C₉ Fraction Modified**by Polymethyl Methacrylate Waste***N.S. Nikulina¹, Lecturer**G.Yu. Vostrikova², Candidate of Chemistry, Teaching Assistant**A.I. Dmitrenkov³, Candidate of Engineering, Associate Professor**O.N. Filimonova⁴, Doctor of Engineering, Associate Professor**S.S. Nikulin⁴, Doctor of Engineering, Professor*

¹Voronezh Institute of the State Fire Department of Emercom of Russia, Krasnoznamyonnaya str., 231, Voronezh, 394036, Russia; e-mail: nad.nikulina2013@yandex.ru

²Voronezh State Architectural and Construction University, 20 years of October str., 84, Voronezh, 394006, Russia; e-mail: vostr76-08@live.ru

³Voronezh State Academy of Forestry and Technologies, Timirjazeva str., 8, Voronezh, 394087, Russia; e-mail: chem@vglta.vrn.ru

⁴Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution ave., 19, Voronezh, 394036, Russia; e-mail: olga270757@rambler.ru, e-mail: Nikulin_sergey48@mail.ru

Industrial growth potential is accompanied by formation and accumulation of waste and by-products which can serve as a valuable raw material for the organic synthesis, and for the various polymer compositions which can be used in the composite materials of various purposes. The important and actual task is to improve the performance properties of the products produced from the recycled materials. One of such perspective directions is their modification. The development of new technologies will expand the range of the products and solve a number of problems in the field of environmental protection. In the present paper we consider the possibility of modifying the polymeric petroleum resin (PPR) based on C₉ fraction by the secondary polymethyl methacrylate (PMMA). The modification process was monitored by taking samples from the reactor and chemical analysis of changing of bromine and acid number. Analyzing the results, it can be concluded that the process of modification proceeds in the best way with the PMMA content as modifying agent 5,0 % mass in PPR, the process duration for 6 hours and a temperature of 210 °C. In this case, the acid number reaches a maximum, bromine number is reduced. By the method of the experiment planning according to the Greco-Latin square of the fourth order scheme we defined the conditions of use of this product as the impregnating composition to protect materials made from wood. We used xylene solution of modified PPR with a mass fraction of 51,3 % as an impregnation. The results indicate that the use of modified polymeric petroleum resins as an impregnation of the low value wood species can increase water resistance of products and improve a number of other indicators. Protective treatment of wood materials by modified PPR can effectively protect wood from the negative impacts and extend the service life.

Keywords: modification, polymethyl methacrylate, fraction C₉, Greco-Latin square of the fourth order scheme, impregnation, waterproof, polymeric petroleum resins.

REFERENCES

1. Grachev Y.P., Plaksin Y.M. *Matematicheskie metody planirovaniya jeksperimenta* [Mathematical Methods of Experiment Planning]. Moscow, 2005. 296 p.
2. Dmitrenkov A.I., Nikulina N.S., Filimonova O.N., Vostrikova G.Y., Nikulin S.S. Vlijanie modifitsirovannoj neftepolimernoj smoly na svojstva drevesnovoloknistyh plit [Effect of Modified Polymeric Petroleum Resin at Fibreboards Properties]. *Nauchn. vestn. VGASU*, 2011, no. 3-4, pp. 52 -55.
3. Dmitrenkov A.I., Filimonova O.N., Vostrikova G.Y., Nikulin S.S. Modifikacija neftepolimernoj smoly iz frakcii S₉ othodami butadien-stirol'nogo kauchuka i ejo primenenie dlja zashhitnoj obrabotki DVP [Modification of Polymeric Petroleum Resin C₉ fraction by Styrene-Butadiene Rubber Waste and Its Application for Protective Treatment of Fibreboards]. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal*, 2013, no. 4, pp. 97-105.
4. Dmitrenkov A.I., Filimonova O.N., Nikulina N.S., Vostrikova G.Y., Nikulin S.S. Primenenie modifitsirovannoj neftepolimernoj smoly dlja uluchsheniya svojstv drevesiny i izdelij na ejo osnove [Usage of Modified Polymeric Petroleum Resin for the Improvement of Properties of Wood and Wood Products]. *Nauchn. vestn. VGASU*, 2013, no. 6, pp. 39-44.
5. Nikulin S.S., Shein V.S., Zlotskiy S.S., Cherkashin M.I., Rahmankulov D.L. Othody i pobochnye produkty neftehimicheskikh proizvodstv – syr'e dlja organicheskogo sinteza [Waste and By-Products of Petrochemical Production – Raw Materials for the Organic Synthesis]. Moscow, 1989. 240 p.