

УДК 678.4

***С.С. Глазков, Е.В. Снычева, В.С. Мурзин***

Глазков Сергей Сергеевич родился в 1961 г., окончил Воронежский технологический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры химии Воронежской государственной лесотехнической академии. Имеет более 50 печатных работ в области древеснополимерных композиций.



Снычева Елена Васильевна родилась в 1979 г., окончила в 2002 г. Воронежский государственный университет. Аспирант кафедры химии Воронежской государственной лесотехнической академии. Имеет 2 печатные работы в области органической химии.



Мурзин Виктор Сергеевич родился в 1937 г., окончил в 1959 г. Воронежский инженерно-строительный институт, кандидат технических наук, профессор, первый проректор Воронежской государственной лесотехнической академии. Имеет более 80 научных работ в области технологии клееных материалов и плит.



**ОЛИФА ДЛЯ ДЕРЕВООБРАБОТКИ  
НА ОСНОВЕ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ НЕФТЕХИМИИ**

Установлена возможность получения высокоэффективной олифы на основе кубовых остатков производства синтетического каучука. Показано взаимодействие модельных систем целлюлозы и синтезированной олифы с образованием структурированных систем, обладающих повышенными физико-механическими показателями.

*Ключевые слова:* олифа, синтез, структурирование, сиккатив, целлюлоза.

Известно [3], что при полимеризации бутадиена в присутствии металлокомплексных катализаторов в качестве побочных продуктов образуются олигомеры бутадиена. Так, в производстве бутадиенового каучука образуются кубовые остатки ректификации возвратного растворителя, которые содержат: 4-винилциклогексен-1 (ВЦГ), циклододекатриен-1,5,9 (ЦДТ), *n*-додекатетраен-2,4,6,10 (НДТ), растворитель – толуол (КОРТ). Основными компонентами являются КОРТ и ВЦГ.

Установлена возможность получения на основе данных кубовых остатков стиролсодержащих сополимеров, нашедших эффективное применение

ние в качестве компонента композиционной олифы. Однако полимерные материалы, полученные методом радикальной сополимеризации олигомеров бутадиена со стиролом, отличаются низкой конформационной свободой и отсутствием реакционноспособных функциональных групп. Отмеченные обстоятельства снижают эффективность взаимодействия с древесиной, что отражается на качестве древесных изделий [4].

Поэтому поиск более эффективных мономеров для сополимеризации с компонентами КОРТ, способных дать низкомолекулярные сополимеры с реакционноспособными функциональными группами, имеет научный и практический интерес. Отдельно рассматривалась возможность протекания процесса сополимеризации ВЦГ в силу его низкой реакционной способности, снижающей эффективное использование КОРТ для получения пленкообразующих веществ.

Рассчитанные величины резонансной стабилизации ( $Q = 0,22$ ) и полярного фактора ( $e = -0,18$ ) указывают на наличие у ВЦГ электронодонорных свойств. Наличие данных свойств послужило основой для изучения его сополимеризации с акриловыми мономерами, в частности с метилметакрилатом (ММА) [1] и малеиновым ангидридом (МАН).

Установлена следующая закономерность: способность сомономеров к радикальному взаимодействию с ВЦГ повышается с ростом фактора  $e$  и снижением  $Q$ . Для МАН получены наиболее благоприятные значения:  $e = 2,25$  и  $Q = 0,23$  [5], что послужило основанием для экспериментального исследования процесса сополимеризации ВЦГ с этим сомономером.

Сополимеризация ВЦГ с МАН представляла интерес с точки зрения введения в состав низкомолекулярного полимера полярных ангидридных групп, способных в присутствии влаги переходить в карбоксильные функ-

Таблица 1

Свойства сополимеров ВЦГ с МАН

Соотношение ВЦГ:МАН, моль	Выход олигомера, %	Конверсия ВЦГ, %	Содержание связанного МАН, %	Молекулярная масса $M_n$ , а.е.м.
1 : 0,10	24,0	15,0	3,4	600
1 : 0,25	35,3	26,8	6,3	1200
1 : 0,50	57,4	34,2	14,2	1500
1 : 1,00	70,2	42,5	21,3	1800

циональные группы, обладающие высокой реакционной способностью к взаимодействию с компонентами древесины в присутствии сиккативного комплекса [7].

Процесс проводили в растворе толуола при температуре 145 °С в присутствии радикального инициатора – гипериза, взятого в количестве 3,0 % от общей массы мономеров.

Свойства полимерных материалов на основе ВЦГ и МАН в зависимости от соотношения мономеров приведены в табл. 1, данные которой сви-

детельствуют о том, что выход соолигомера и конверсия ВЦГ увеличиваются с ростом соотношения сомономеров.

Установлено, что при содержании МАН в полимере выше 7 % соолигомер плохо растворяется в органических растворителях (толуол, ксилол).

На основе КОРТ был получен опытный образец олифы для деревообработки – сополимер олигомеров бутадиена с МАН (ОБМАН-6), содержащий 6 % ангидридных групп или около 12 % карбоксильных. В качестве сравнения были рассмотрены натуральные (смесь полимеризованных глицеридов льняного масла и сиккатива 64 Б) и комбинированные олифы, имеющие следующий состав, % мас.: полидиен – 28,0.; деполимеризованный каучук СКД ЛПР – 24,0.; сиккатив 64 Б – 3,0; растворитель (уайт-спирит, бензин «калоша», ксилол и др.) – остальное.

В табл. 2 приведены физико-химические свойства традиционных и синтезированной нами олиф. Кислотное число выражает количество карбоксильных групп. Оно показывает, сколько миллиграммов едкого кали было затрачено на этерификацию 1 г вещества. Степень неопределенности исследуемого соединения выражается бромным числом, которое равно числу граммов брома, присоединившихся к 100 г неопределенного соединения [2].

Согласно данным табл. 2, количество карбоксильных групп и двойных связей в ОБМАН-6 увеличилось по сравнению с натуральной олифой. Сочетание высокополярных карбоксильных групп с двойными связями циклогексеновых групп, на наш взгляд, обеспечивает более высокую активность кислорода воздуха в структурных процессах, которые протекают с участием двойных связей.

Данные химического анализа полимера были подтверждены методом ИК-спектроскопии. Для исследования модельных систем целлюлозы с опытной олифой были сняты ИК-спектры образцов целлюлозы,

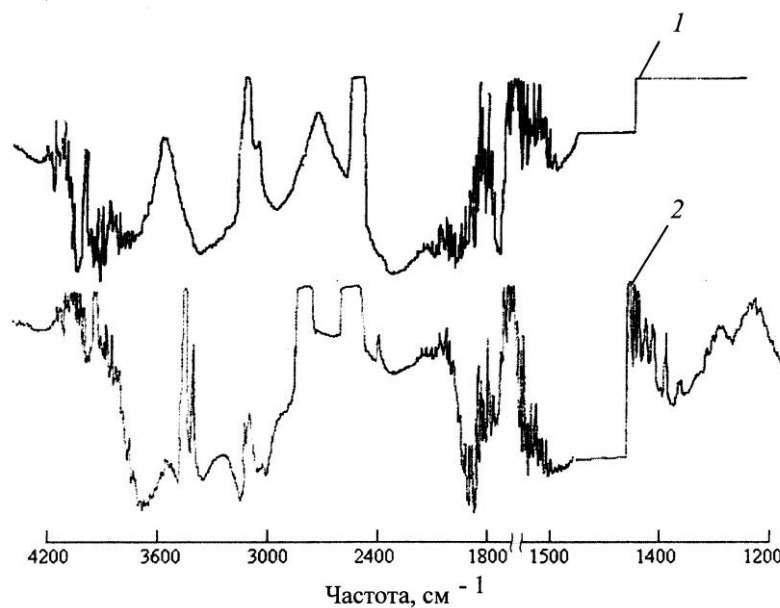
Таблица 2

**Физико-химические свойства олиф [4]**

Показатель	Значение показателя для олифы		
	натуральной	комбинированной	ОБМАН-6
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	935...945	–	990
Кислотное число, мг КОН/г, не более	7	10	12
Эфирное число, мг КОН/г, не менее	185	–	–
Бромное число, г Br <sub>2</sub> /100 г, не менее	160	–	213
Условная вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, с	19...25	22...42	18...25
<i>M<sub>n</sub></i> , а.е.м.	1800...3600	–	900...1200

пропитанной составом на основе этой олифы. Тонкие образцы целлюлозы после пропитки испытуемой олифой подвергали сушке по методике для древесных образцов. Сравнение полученных спектров пропитанной целлю-

лозы со спектром исходной целлюлозы (см. рисунок) показало, что после пропитки и термообработки целлюлозы наблюдается появление полосы поглощения с частотой  $1733\text{ см}^{-1}$ , которая характеризует появление сложноэфирной группы [6]. Наличие полосы поглощения в этой области может свидетельствовать об образовании данных связей между компонентами олифы и целлюлозой.



ИК-спектры целлюлозы: 1 – контроль; 2 – модифицированная опытной олифой

Таблица 3

**Прочность фильтровальной бумаги, пропитанной растворами низкомолекулярных полимерных продуктов**

Олифа	Предел прочности при разрыве, МПа			
	без сиккатива		с сиккативом	
	$X$	$\sigma$	$X$	$\sigma$
Контроль	14	1	–	–
ОБМАН-6	22	5	46	5
Натуральная олифа	–	–	16	1
Композиционная олифа	–	–	29	3

Также были изучены прочностные характеристики фильтровальной бумаги, пропитанной опытной олифой. Прочность может косвенно свидетельствовать о возможном характере взаимодействия между олигомерным комплексом и целлюлозой, возникающего в процессе пропитки и термообработки (табл. 3).

Как следует из данных табл. 3, прочность пропитанной бумаги существенно выше, чем в контроле (без пропитки). Эффективность взаимодействия определяется в основном влиянием молекулярной массы олигомеров и присутствием сиккатива. Функциональность олифы проявляется за счет содержащихся 6 % ангидридных групп или около 12 % карбоксильных, которые в присутствии сиккатива обеспечивают рост прочности вследствие способности структурироваться по выше предлагаемой схеме.

Таким образом, олифа на основе кубовых остатков может достойно конкурировать с традиционными материалами для деревообработки, расширяя ассортимент олиф и обеспечивая квалифицированную утилизацию кубовых остатков.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазков С.С. Радиальная сополимеризация олигомеров бутадиена с метилметакрилатом / С.С. Глазков, С.С. Никулин // Производство и использование эластомеров. – 1997. – № 5. – С. 6–9.
2. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа / Губен-Вейль. – 2-е изд., стереотип. – М.: Химия, 1967. – Т. 2. – 1032 с.
3. Литвин О.Б. Основы технологии синтеза каучуков / О.Б. Литвин. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1972. – 526 с.
4. Никулин С.С. Радиальная сополимеризация олигомеров бутадиена со стиролом / С.С. Никулин [и др.] // Промышленность СК, шин и РТИ: НТИС. – 1985. – № 10. – С. 3–5.
5. Хэм Дж. Е. Соплимеризация / Дж. Е. Хэм [и др.]. – М.: Химия, 1971. – 651 с.
6. Тарутина Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
7. Энциклопедия полимеров. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 1. – 1043 с.

Воронежская государственная  
лесотехническая академия

Поступила 10.03.2004

*S.S. Glazkov, E.V. Snycheva, V.S. Mursin*

#### **Drying Oil for Woodworking on Basis of Petrochemistry Stillage Bottoms**

The possibility of producing high-performance drying oil on basis of stillage bottoms of synthetic rubber production is established. The interaction of model cellulose systems and synthetic drying oil resulting in formation of structured systems with increased physico-mechanical characteristics is demonstrated.