

УДК 678.029.64

***С.С. Никулин, И.А. Сахокия, А.И. Дмитренко,  
О.Н. Филимонова, В.С. Болдырев, О.А. Хохлова***

Никулин Сергей Саввович родился в 1948 г., окончил в 1972 г. Воронежский технологический институт, доктор технических наук, профессор кафедры химии Воронежской государственной лесотехнической академии, чл.-корреспондент АЕ и ЖКА РФ. Имеет более 200 статей в области создания теоретических основ переработки и использования отходов и побочных продуктов нефтехимических производств и деревообработки, получения композиционных материалов на их основе.



Сахокия Инга Абесаломовна родилась в 1970 г., окончила в 1994 г. Воронежский государственный университет, аспирант кафедры химии Воронежской государственной лесотехнической академии. Имеет более 10 печатных трудов в области использования отходов и побочных продуктов нефтехимических производств и деревообработки, получения композиционных материалов на их основе.



Дмитренко Александр Иванович родился в 1960 г., окончил в 1983 г. Воронежский технологический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры химии Воронежской государственной лесотехнической академии. Имеет более 100 печатных трудов в области переработки и использования отходов и побочных продуктов промышленности синтетического каучука и деревообработки, получения композиционных материалов на их основе.



Филимонова Ольга Николаевна родилась в 1957 г., окончила в 1980 г. Куйбышевский политехнический институт, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры промышленной экологии Воронежской государственной технологической академии. Имеет более 40 печатных работ в области утилизации отходов и побочных продуктов химических и нефтехимических производств.



Болдырев Владимир Семенович родился в 1945 г., окончил в 1968 г. Воронежский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры механической технологии древесины Воронежской государственной лесотехнической академии. Имеет около 50 печатных работ в области технологии древесных плит.



Хохлова Ольга Анатольевна родилась в 1967 г., окончила в 1989 г. Воронежский технологический институт, химик ОТК ОАО «Воронежсинтезкаучук». Имеет более 10 печатных работ в области разработки композиционных материалов на основе продукции промышленности синтетического каучука и деревообработки.



### **СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ РЕКТИФИКАЦИИ СТИРОЛА – МОДИФИКАТОРЫ ДРЕВЕСИНЫ**

Показана возможность получения композиционного древесно-полимерного материала с улучшенными свойствами путем введения в древесину низкомолекулярного сополимера КОРС и последующей термообработки.

древесина, водостойкость, сополимеры кубовых остатков от производства стирола, оксид пропилена, модификаторы.

Материалы из древесины широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. Обладая целым комплексом положительных свойств, она имеет и ряд существенных недостатков – низкую водо- и влагостойкость, что в конечном итоге приводит к снижению продолжительности эксплуатации изделий из нее. Улучшение качества древесины может быть достигнуто путем введения в нее различных материалов как органического, так и неорганического происхождения [3, 5, 14]. Среди большого разнообразия предлагаемых модифицирующих агентов особое внимание обращено на стирол, метилметакрилат, мочевины, фенолоспирты и другие продукты органического синтеза [12, 13, 15]. Однако большинство из предлагаемых для модификации органических соединений являются дефицитными и дорогостоящими продуктами, широко используемыми в производстве полимерных материалов.

В настоящее время проводятся поисковые исследования по расширению сырьевой базы веществ, используемых для защиты и модифицирования древесины. В работе [7] показана принципиальная возможность применения сополимеров на основе кубовых остатков ректификации стирола (КОРС) в качестве модификаторов древесины.

Интерес к использованию сополимеров КОРС для модифицирования древесины в первую очередь базируется на том, что в промышленных масштабах активно внедряются мало- и безотходные технологические процессы, предусматривающие комплексную переработку и использование отходов и побочных продуктов различных производств [8, 10]. В этой связи представляют интерес КОРС, которые образуются в технологических процессах производства стирола как дегидрированием этилбензола [16], так и



ми размерами, не превышает 1 %. Их линейные размеры находятся в пределах от 100 до 320 нм. Подавляющее количество макромолекул имеют  $\bar{M}_n$  от 400 до 16 800 (примерно 82 %), их линейные размеры составляют от 1 до 100 нм.

Таблица 1

**Распределение сополимера КОРС\* по фракциям, их молекулярным характеристикам и линейным размерам**

Фракционные значения молекулярных масс		Содержание фракций, %	Размеры макромолекул, нм
$\bar{M}_w \cdot 10^3$	$\bar{M}_n \cdot 10^3$		
1000...1600	84,0...135,0	0,12	200...320
500...1000	42,0...84,0	0,65	100...200
200...500	17,0...42,0	2,71	40...100
100...200	8,0...17,0	8,24	20...40
50...100	4,0...8,0	18,83	10...20
30...50	2,5...4,0	13,63	6...10
10...30	0,8...2,5	29,91	2...6
5...10	0,4...0,8	8,94	1...2
2...5	0,2...0,4	5,10	0,4...1
0,3...2	< 0,2	11,87	< 0,4

\* Сополимер КОРС, используемый для пропитки и расчета размера макромолекул, по данным гель-проникающей хроматографии имел следующие показатели:  $M_n = 4\ 100$ ,  $M_w = 49\ 000$ ,  $M_v = 38\ 530$ ,  $M_z = 216\ 000$ ,  $M_w / M_n = 11,9$ ,  $M_z / M_w = 4,4$ .

При расчете линейной длины макромолекул, содержащихся в сополимере КОРС, за основу принят сегмент полистирола, который состоит в среднем из 8 элементарных звеньев [4] и имеет размер около 2 нм, т.е. вводили допущения, что макромолекула КОРС состоит только из сегментов стирола и все сегменты образуют прямую линию. Целесообразность введения таких допущений базируется еще на том, что точный состав каждой макромолекулы сополимера КОРС установить невозможно.

Если сопоставить линейные размеры макромолекул сополимера КОРС с размерами окаймленных пор трахеид древесины сосны (диаметр 8 ... 23 мкм, диаметр отверстий 4 ... 8 мкм), полостей клеток тангенциального (6,5 ... 16,0 мкм) и радиального (35 ... 45 мкм) направлений [9, 11], то можно сделать вывод, что все содержащиеся в КОРС макромолекулы, обладая меньшими линейными размерами, должны проникать в древесину.

Пропиточный раствор готовили путем растворения сополимера КОРС в широко используемом в производстве лакокрасочных материалов растворителе – смеси ксилола с ацетоном (соотношение 4 : 1). Массовая доля сополимера КОРС в смешанном растворителе составляла 43 %.

Защитные свойства сополимера КОРС изучали на распространенной древесной породе – сосне. Для этой цели готовили образцы размером 10 × 10 × 20 мм. Высушенные и взвешенные образцы погружали в

ванну с раствором сополимера КОРС и выдерживали в течение заданного времени. После чего их извлекали, подсушивали, подвергали термической обработке определенное время и взвешивали. Содержание сополимера в пропитанных образцах определяли гравиметрически по увеличению их массы.

В исследованиях план эксперимента построен на основе греко-латинского квадрата 4-го порядка [1]. Выходными параметрами являются водопоглощение и разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях.

На основе анализа предварительного цикла работ было установлено, что наиболее значимое влияние на процесс модификации древесины сополимером КОРС оказывают продолжительность и температура как пропитки, так и термообработки. Поэтому для исследования выбраны следующие факторы: продолжительность пропитки (фактор *A*) – 3, 8, 13 и 18 мин; температура пропитки (фактор *B*) – 20, 40, 60 и 80 °С; продолжительность термообработки (фактор *C*) – 1, 3, 5 и 7 ч.; температура термообработки (фактор *D*) – 90, 120, 150 и 180 °С.

В табл. 2 и 3 представлены результаты определения основных показателей водостойкости древесины сосны, модифицированной раствором сополимера КОРС, в зависимости от продолжительности испытания (1 и 30 сут).

6

Таблица 2

**Матрица планирования и результаты ее реализации для показателей водостойкости образцов древесины сосны, модифицированной сополимером КОРС (после испытаний в течение 1 сут)**

<i>A</i>	<i>B</i>			
	20 °С	40 °С	60 °С	80 °С
3 мин	$C_1 = 1$ ч	$C_2 = 3$ ч	$C_3 = 5$ ч	$C_4 = 7$ ч
	$D_1 = 90$ °С	$D_2 = 120$ °С	$D_3 = 150$ °С	$D_4 = 180$ °С
	$Y_1' = 26,60$	$Y_2' = 31,95$	$Y_3' = 23,20$	$Y_4' = 19,20$
	$Y_1'' = 1,50$	$Y_2'' = 0,48$	$Y_3'' = 0,97$	$Y_4'' = 0,98$
	$Y_1''' = 0,40$	$Y_2''' = 0,47$	$Y_3''' = 0,50$	$Y_4''' = 0,97$
8 мин	$C_2 = 3$ ч	$C_1 = 1$ ч	$C_4 = 7$ ч	$C_3 = 5$ ч
	$D_1 = 150$ °С	$D_4 = 180$ °С	$D_1 = 90$ °С	$D_2 = 120$ °С
	$Y_5' = 27,80$	$Y_6' = 18,40$	$Y_7' = 33,75$	$Y_4' = 19,60$
	$Y_5'' = 0,51$	$Y_6'' = 0,48$	$Y_7'' = 0,49$	$Y_4'' = 0,50$
	$Y_5''' = 1,40$	$Y_6''' = 0,50$	$Y_7''' = 1,48$	$Y_4''' = 1,40$
13 мин	$C_3 = 5$ ч	$C_4 = 7$ ч	$C_1 = 1$ ч	$C_2 = 3$ ч
	$D_4 = 180$ °С	$D_3 = 150$ °С	$D_2 = 120$ °С	$D_1 = 90$ °С
	$Y_9' = 22,50$	$Y_{10}' = 12,80$	$Y_{11}' = 30,10$	$Y_{12}' = 36,35$
	$Y_9'' = 0,98$	$Y_{10}'' = 0,98$	$Y_{11}'' = 0,97$	$Y_{12}'' = 0,49$
	$Y_9''' = 1,46$	$Y_{10}''' = 1,00$	$Y_{11}''' = 1,50$	$Y_{12}''' = 0,56$
18 мин	$C_4 = 7$ ч	$C_3 = 5$ ч	$C_2 = 3$ ч	$C_1 = 1$ ч

$D_2 = 120\text{ }^\circ\text{C}$	$D_1 = 90\text{ }^\circ\text{C}$	$D_4 = 180\text{ }^\circ\text{C}$	$D_3 = 150\text{ }^\circ\text{C}$
$Y_{13}' = 10,00$	$Y_{14}' = 17,80$	$Y_{15}' = 42,40$	$Y_{16}' = 32,10$
$Y_{13}'' = 0,97$	$Y_{14}'' = 0,48$	$Y_{15}'' = 0,50$	$Y_{16}'' = 0,96$
$Y_{13}''' = 0,90$	$Y_{14}''' = 1,02$	$Y_{15}''' = 0,48$	$Y_{16}''' = 0,95$

Ниже представлены полученные на основе экспериментальных данных уравнения регрессии для водопоглощения  $Y'$ , разбухания в радиальном  $Y''$  и тангенциальном  $Y'''$  направлениях (соответствующими нижними индексами обозначена продолжительность набухания 1 и 30 сут):

$$Y'_1 = 7,53 \cdot 10^{-5}(25,4 - 0,165a)(16,9 + 0,145b)(32,8 - 2,07c) \times \\ \times (66,6 - 0,642d + 2,27 \cdot 10^{-3}d^2);$$

$$Y'_{30} = 3,17 \cdot 10^{-6}(72,6 - 0,624a + 1,45 \cdot 10^{-2}a^2)(76,9 - 0,497b + 5,39 \cdot 10^{-3}b^2) \times \\ \times (72,2 - 0,948c)(5765 + 7,89 \cdot 10^{-2}d);$$

$$Y''_1 = 2,79(1,03 - 6,75 \cdot 10^{-2}a + 2,90 \cdot 10^{-3}a^2)(1,30 - 2,47 \cdot 10^{-2}b + 2,12 \cdot 10^{-4}b^2) \times \\ \times (1,10 - 0,272c + 3,38 \cdot 10^{-2}c^2)(0,584 + 9,33 \cdot 10^{-4}d);$$

$$Y''_{30} = 2,65 \cdot 10^{-3}(8,02 - 7,40 \cdot 10^{-2}a)(6,59 + 1,30 \cdot 10^{-2}b)(7,87 - 0,424c + \\ + 5,06 \cdot 10^{-2}c^2)(10,1 - 2,08 \cdot 10^{-2}d);$$

$$Y'''_1 = 1,65(0,728 + 1,40 \cdot 10^{-2}a)(1,19 - 1,81 \cdot 10^{-2}b + 1,87 \cdot 10^{-4}b^2) \times \\ \times (0,685 - 1,00 \cdot 10^{-3}c + 8,75 \cdot 10^{-3}c^2)(0,846 + 8,4 \cdot 10^{-5}d);$$

$$Y'''_{30} = 2,49 \cdot 10^{-2}(2,92 + 5,82 \cdot 10^{-2}a)(5,27 - 7,39 \cdot 10^{-2}b + 6,25 \cdot 10^{-4}b^2) \times \\ \times (4,63 - 0,814c + 9,87 \cdot 10^{-2}c^2)(2,67 + 5,67 \cdot 10^{-3}d).$$

Таблица 3

**Матрица планирования и результаты ее реализации для показателей водостойкости образцов древесины сосны, модифицированной сополимером КОРС (после испытаний в течение 30 сут)**

A	B			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
3 мин	$C_1 = 1\text{ ч}$	$C_2 = 3\text{ ч}$	$C_3 = 5\text{ ч}$	$C_4 = 7\text{ ч}$
	$D_1 = 90\text{ }^\circ\text{C}$	$D_2 = 120\text{ }^\circ\text{C}$	$D_3 = 150\text{ }^\circ\text{C}$	$D_4 = 180\text{ }^\circ\text{C}$
	$Y_1' = 63,15$	$Y_2' = 72,00$	$Y_3' = 73,35$	$Y_4' = 72,55$
	$Y_1'' = 8,85$	$Y_2'' = 7,50$	$Y_3'' = 7,05$	$Y_4'' = 6,85$
	$Y_1''' = 3,50$	$Y_2''' = 2,20$	$Y_3''' = 1,70$	$Y_4''' = 2,90$
8 мин	$C_2 = 3\text{ ч}$	$C_1 = 1\text{ ч}$	$C_4 = 7\text{ ч}$	$C_3 = 5\text{ ч}$
	$D_1 = 150\text{ }^\circ\text{C}$	$D_4 = 180\text{ }^\circ\text{C}$	$D_1 = 90\text{ }^\circ\text{C}$	$D_2 = 120\text{ }^\circ\text{C}$
	$Y_5' = 78,65$	$Y_6' = 69,85$	$Y_7' = 71,25$	$Y_4' = 64,10$
	$Y_5'' = 6,53$	$Y_6'' = 7,09$	$Y_7'' = 8,20$	$Y_4'' = 9,60$
	$Y_5''' = 4,25$	$Y_6''' = 6,45$	$Y_7''' = 3,20$	$Y_4''' = 5,40$
13 мин	$C_3 = 5\text{ ч}$	$C_4 = 7\text{ ч}$	$C_1 = 1\text{ ч}$	$C_2 = 3\text{ ч}$
	$D_4 = 180\text{ }^\circ\text{C}$	$D_3 = 150\text{ }^\circ\text{C}$	$D_2 = 120\text{ }^\circ\text{C}$	$D_1 = 90\text{ }^\circ\text{C}$
	$Y_9' = 75,10$	$Y_{10}' = 50,00$	$Y_{11}' = 69,90$	$Y_{12}' = 66,90$
	$Y_9'' = 5,15$	$Y_{10}'' = 8,30$	$Y_{11}'' = 8,25$	$Y_{12}'' = 7,70$
	$Y_9''' = 2,95$	$Y_{10}''' = 3,95$	$Y_{11}''' = 2,70$	$Y_{12}''' = 2,40$
18 мин	$C_4 = 7\text{ ч}$	$C_3 = 5\text{ ч}$	$C_2 = 3\text{ ч}$	$C_1 = 1\text{ ч}$
	$D_2 = 120\text{ }^\circ\text{C}$	$D_1 = 90\text{ }^\circ\text{C}$	$D_4 = 180\text{ }^\circ\text{C}$	$D_3 = 150\text{ }^\circ\text{C}$

$Y_{13}' = 66,55$	$Y_{14}' = 55,70$	$Y_{15}' = 69,20$	$Y_{16}' = 77,70$
$Y_{13}'' = 6,20$	$Y_{14}'' = 7,50$	$Y_{15}'' = 6,05$	$Y_{16}'' = 6,25$
$Y_{13}''' = 5,40$	$Y_{14}''' = 3,35$	$Y_{15}''' = 3,65$	$Y_{16}''' = 3,95$

Таблица 4

**Оптимальные значения уровней входных параметров**

Функция	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
$Y_1'$	4	1	4	2
$Y_{30}'$	3	2	4	1
$Y_1''$	2	2	2	1
$Y_{30}''$	4	1	2	4
$Y_1'''$	1	2	1	1
$Y_{30}'''$	1	2	2	1

Во всех уравнениях входные параметры *A*, *B*, *C* и *D* приведены в кодированном выражении *a*, *b*, *c* и *d* (первое численное значение каждого из входных параметров соответствует 1-му уровню, второе – 2-му и т.д.).

В табл. 4 сведены оптимальные численные значения уровней входных параметров для каждой из функций *Y*.

Экспериментальные результаты модификации образцов древесины сосны при выбранных оптимальных условиях в сопоставлении с

6\*

Таблица 5

**Показатели водостойкости (%) образцов сосны, обработанных раствором КОРС в оптимальных условиях**

Показатели	Значения показателей			
	рассчитанных по уравнениям		полученных экспериментально в оптимальных условиях	
	1 сут	30 сут	1 сут	30 сут
Водопоглощение	13,6	58,9	13,8	56,2
Разбухание в направлении:				
радиальном	0,49	5,40	0,30	6,20
тангенциальном	0,64	2,32	0,34	2,09

рассчитанными по уравнениям регрессии данными (табл. 5) свидетельствуют о вполне удовлетворительной их сходимости.

Массовая доля сополимера КОРС в образцах древесины сосны в зависимости от условий модификации изменялась от 1,2 до 20,4 %, а при оптимальных условиях составляла 19,6 ... 20,4 %.

Аналогичные исследования немодифицированной древесины сосны показали, что водопоглощение через 1 сут составляет 105 ... 112 %, а через 30 сут – 130 ... 165 %. Это согласуется с имеющимися литературными данными [2, 11].

Сополимер, полученный на основе кубовых остатков от производства стирола и оксида пропилена, является эффективным модификатором древесины для повышения ее водостойкости.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высш. шк., 1985. – 328 с.
2. *Богомолов Б.Д.* Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Лесн. пром-сть, 1973. – 400 с.
3. *Горшин С.Н.* Консервирование древесины. – М.: Лесн. пром-сть, 1977. – 336 с.
4. *Догодкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А.* Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
5. *Калниньш А.Я.* Консервирование и защита лесоматериалов. – М.: Лесн. пром-сть, 1971. – 423 с.
6. *Лебедев Н.В.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 588 с.
7. Оптимизация процессов пропитки древесины отходами нефтехимии и целлюлозного производства: Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса» / А.И. Дмитриенков, С.С. Никулин, И.А. Сахокия, О.А. Хохлова. – Екатеринбург, 1999. – С. 181.
8. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза / С.С. Никулин, В.С. Шеин, С.С., Злотский и др.; Под. ред. М.И. Черкашина. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
9. *Перелыгин Л.М.* Строение древесины. – М.: Лесн. пром-сть, 1954. – 200 с.
10. Перспективы использования кубовых остатков производства винилароматических мономеров / С.С. Никулин, Т.Р. Бутенко, А.А. Рыльков и др. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. – 64 с.
11. *Уголев Б.Н.* Древесиноведение с основами лесного товароведения: Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесн. пром-сть, 1986. – 386 с.
12. *Хрулев В.М., Машкин Н.А., Дорофеев Н.С.* Модифицированная древесина и ее применение. – Кемерово: НИСИ, 1988. – 120 с.
13. *Хрулев В.М.* Производство конструкций из дерева и пластмасс. – М.: ВШ, 1982. – 231 с.
14. *Хунт М., Геррат А.* Консервирование древесины. – М.: Лесн. пром-сть, 1961. – 454 с.
15. *Шамаев В.А.* Модификация древесины. – М.: Экология, 1991. – 128 с.
16. *Юкельсон И.И.* Технология основного органического синтеза. – Л.: Химия, 1968. – 650 с.

Воронежская государственная  
лесотехническая академия

Воронежская государственная  
технологическая академия

ОАО «Воронежсинтезкаучук»



Поступила 13.03.01

*S.S. Nikulin, I.A. Sakhokija, A.I. Dmitrenkov, O.N. Filimonova,  
V.S. Boldyrev, O.A. Khokhlova*

**Copolymers Based on Distillation Residual of Styrene  
Rectification – Modifiers of Wood**

The possibility of producing composite wood-polymeric material with the improved properties is shown by introducing low-molecular copolymer KORS into wood and by the subsequent heat treatment.

---