



УДК 674.02+674.048.5

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.5.167

НЕФТЕПОЛИМЕРНАЯ СМОЛА НА ОСНОВЕ ФРАКЦИИ C_9 – МОДИФИКАТОР ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Н.С. Никулина¹, канд. техн. наук, преп.

Г.Ю. Вострикова², канд. хим. наук, доц.

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. Краснознамённая, д. 231, г. Воронеж, Россия, 394036; e-mail: nad.nikulina2013@yandex.ru

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

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

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

Отходы и побочные продукты, образующиеся и накапливающиеся на предприятиях нефтехимического профиля, являются многочисленными и разнообразными как в качественном, так и в количественном отношении. Решение проблемы переработки и использования этих отходов неразрывно связано с защитой окружающей среды от загрязнений, комплексным использованием сырья и материалов. Это способствует увеличению производительности технологических процессов, более полному и экономичному использованию химического сырья. Многочисленные отходы нефтехимических производств, к которым относятся и предприятия, производящие синтетические каучуки, содержат большое количество соединений, обладающих различной реакционной активностью. Эти соединения могут служить ценным исходным сырьем как для органического синтеза, так и для получения полимерных материалов, которые могут быть использованы в производстве лакокрасочных материалов, композитов различного назначения, пропиточных составов и др. В статье описывается возмож-

Для цитирования: Никулина Н.С., Вострикова Г.Ю., Дмитренко А.И., Филимонова О.Н., Никулин С.С. Нефтеполимерная смола на основе фракции C_9 – модификатор древесноволокнистых плит // Лесн. журн. 2016. № 5. С. 167–176. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.5.167

ность использования нефтеполимерной смолы на основе фракции C_9 для защитной обработки древесноволокнистых плит. Исследования проводили с использованием метода планирования эксперимента по схеме греко-латинского квадрата четвертого порядка. Экспериментальные результаты обрабатывали с использованием вычислительных средств, в результате чего были получены уравнения регрессии, описывающие влияние основных технологических параметров процесса на свойства образцов плит. Результаты указывают на то, что пропитка плит нефтеполимерной смолой позволяет улучшить водоотталкивающие свойства плитных материалов и повысить их прочность при изгибе. Наилучшие результаты достигнуты у плит, пропитанных при температуре 80 °С и термообработанных при 170 °С в течение 5 ч. Таким образом, обработка древесноволокнистых плит модифицированной нефтеполимерной смолой позволяет эффективно защитить их от неблагоприятных воздействий и продлить срок службы изделий на их основе.

Ключевые слова: промышленные отходы, углеводородная фракция C_9 , нефтеполимерные смолы, схема греко-латинского квадрата четвертого порядка, древесноволокнистые плиты.

Рост промышленного потенциала сопровождается образованием и накоплением отходов и побочных продуктов. Большое количество отходов образуется на предприятиях нефтехимического профиля. Решение проблемы переработки и использования этих отходов неразрывно связано с защитой окружающей среды от загрязнений, комплексным использованием сырья и материалов, что способствует увеличению производительности технологических процессов, более полному и экономичному использованию химического сырья. Данные соединения могут служить ценным исходным сырьем как для органического синтеза, так и для получения полимерных материалов, которые могут быть использованы в производстве лакокрасочных материалов, композитов различного назначения, пропиточных составов и др. [5, 7, 8].

Одним из перспективных направлений использования низкомолекулярных полимеров, синтезированных из побочных продуктов нефтехимии, является защитная обработка древесных материалов, в частности древесноволокнистых плит (ДВП). Как показали результаты опубликованных исследований [2–4, 6], полимерные материалы на основе побочных продуктов нефтехимии могут быть с успехом применены для повышения ряда показателей изделий из древесины. Важным аспектом является и то, что для этого могут быть использованы полимерные материалы, которые по некоторым показателям не пригодны в производстве лакокрасочных материалов (высокая цветность, опалесценция и др.). Авторы работ [3, 4, 7, 8] показали, что использование сополимеров на основе кубовых остатков ректификации стирола и сополиме-

ров на основе отходов производства синтетических каучуков для пропитки ДВП позволяет придавать плитам повышенную прочность и водостойкость.

Цель данного исследования – использование нефтеполимерной смолы (НПС) на основе фракции С₉ в качестве модификатора для придания ДВП повышенных эксплуатационных свойств.

Изучение процесса защитной обработки проводили по плану греко-латинского квадрата четвертого порядка [1]. В качестве основных факторов, оказывающих наибольшее влияние на свойства ДВП, были выбраны: продолжительность пропитки (P_n) – 30, 60, 90, 120 с (фактор А); температура пропиточного состава (T) – 20, 40, 60 и 80 °С (фактор В); продолжительность термообработки (P_T) – 1, 3, 5 и 7 ч (фактор С); температура термообработки (t) – 110, 130, 150 и 170 °С (фактор D). Свойства пропитанных ДВП контролировали по изменению таких показателей, как предел прочности при изгибе, водопоглощение, разбухание по толщине (ГОСТ 4598–86).

Согласно плану эксперимента, предварительно высушенные и взвешенные образцы ДВП толщиной 3,2 мм погружали в пропиточную ванну, содержащую 40 % раствора НПС в сольвенте, и выдерживали в при заданной температуре в течение определенного времени. Пропитанные образцы ДВП извлекали из ванны, подсушивали и подвергали термообработке. После термообработки образцы охлаждали до комнатной температуры и взвешивали. Содержание сополимера в образцах определяли гравиметрически по изменению массы.

После обработки экспериментальных результатов были получены уравнения регрессии, описывающие влияние основных технологических параметров процесса на свойства образцов ДВП:

прочность при изгибе, МПа,

$$Y_{\text{прочн}} = 1,662 \cdot 10^{-5} (35,375 + 0,0518a)(38,26 + 0,0186b)(35,8 + 0,8615c) \times \\ \times (20,58 + 0,1349d);$$

водопоглощение (через 24 ч), %,

$$Y_{\text{водопогл}} = 1,976 \cdot 10^{-4} (18,11 - 0,012a)(18,28 - 0,0221b)(17,27 - 0,0255c) \times \\ \times (19,47 - 0,0164d);$$

разбухание по толщине (через 24 ч), %,

$$Y_{\text{разбух}} = 5,358 \cdot 10^{-4} (13,43 - 0,0147a)(13,04 - 0,0145b)(12,612 - 0,0735c) \times \\ \times (14,27 - 0,0139d).$$

На основе полученных экспериментальных результатов построены графики, отражающие влияние перечисленных выше факторов на свойства образцов ДВП (рис. 1, 2, 3).

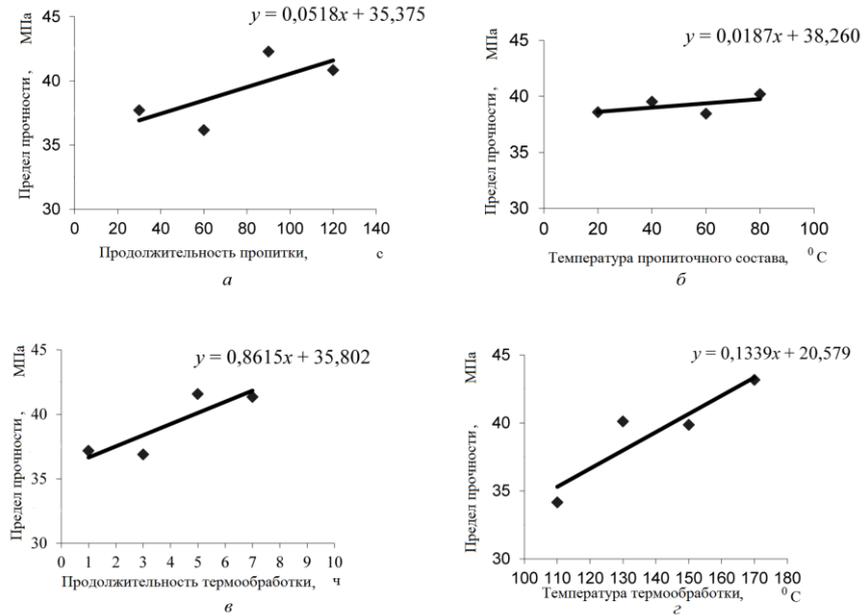


Рис. 1. Зависимость предела прочности при изгибе ДВП от факторов А (а), В (б), С (в), D (г)

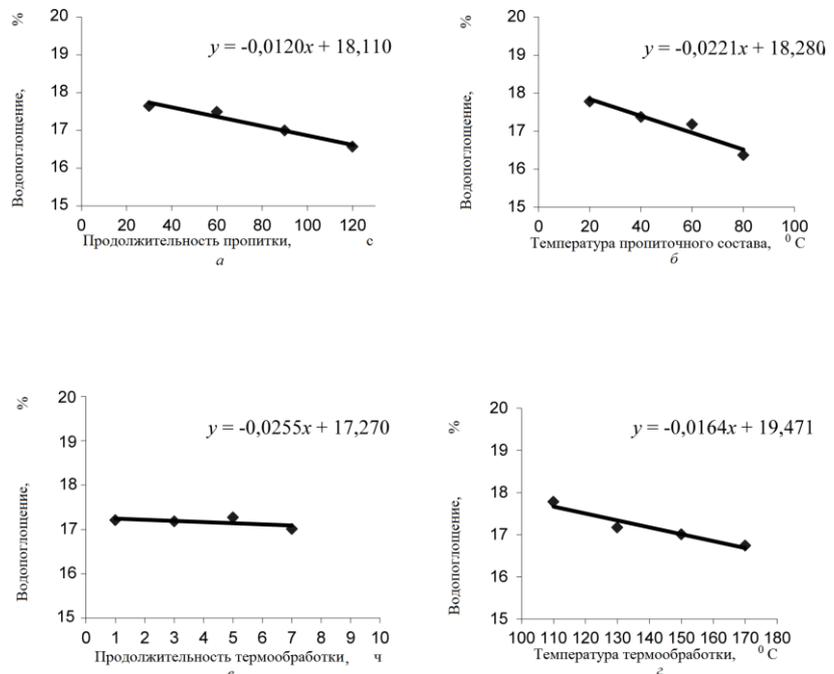


Рис. 2. Зависимость водопоглощения ДВП от факторов А (а), В (б), С (в), D (г)

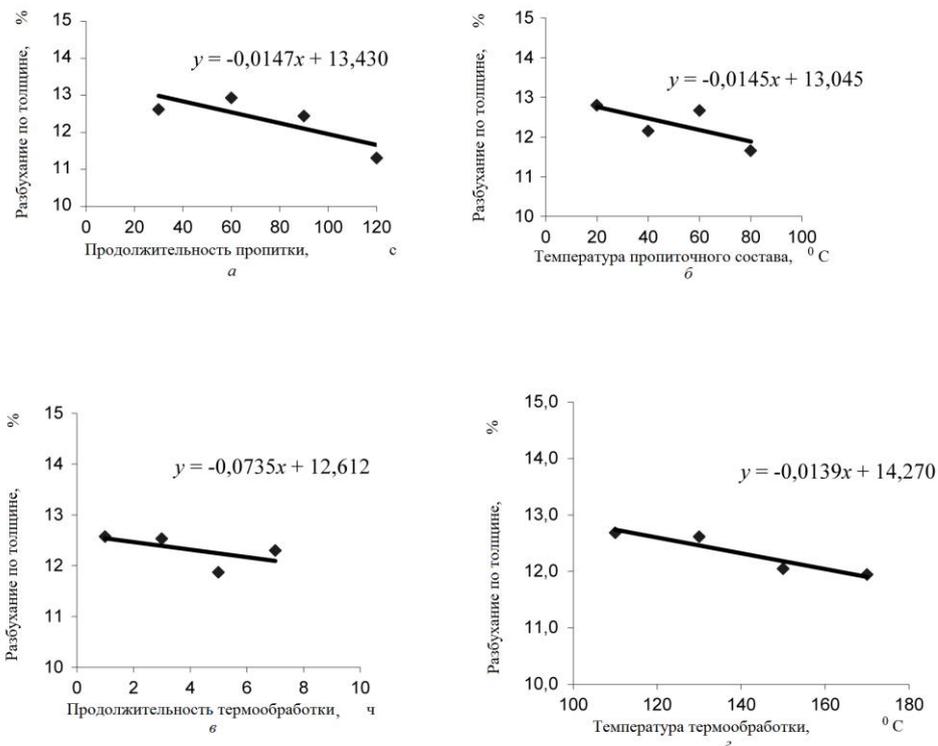
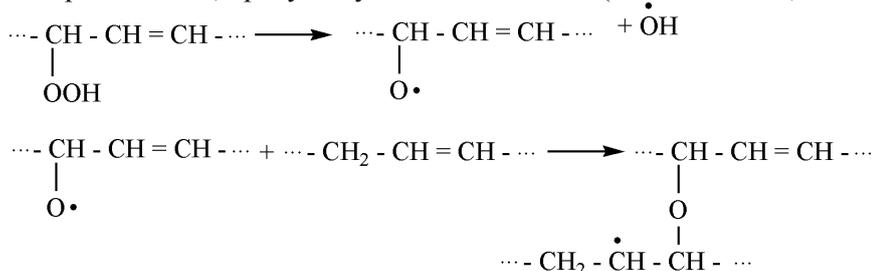


Рис. 3. Зависимость разбухания по толщине ДВП от факторов А (а), В (б), С (в), D (г)

Анализ полученных зависимостей показывает, что условиями, обеспечивающими наилучшие характеристики модифицируемых плит, являются: продолжительность пропитки 90 с (фактор А), температура пропиточного состава 80 °C (фактор В), продолжительность термообработки 5 ч (фактор С) и температура термообработки 170 °C (фактор D). Анализируя ход зависимостей, можно сделать вывод, что в исследованных интервалах влияние такого фактора, как продолжительность пропитки, на свойства ДВП малозначимо. Это связано с тем, что ДВП обладают невысокой плотностью и НПС легко проникает в их структуру за короткий промежуток времени, аналогично и влияние температуры. В целях экономии энергии отсутствует необходимость проводить пропитку при повышенных температурах. Наиболее существенное влияние оказывают продолжительность и, особенно, температура термообработки. Это объясняется тем, что при повышенных температурах ускоряются процессы структурирования. Таким образом, повышенные температуры и продолжительность обработки приводят к возможности протекания целого ряда последовательных, параллельных и последовательно-параллельных процессов.

Реакции с участием кислорода воздуха интенсивно протекают в поверхностных слоях. Ограниченность доступа кислорода в глубь композиции снижает активность окислительных процессов, возрастающую роль приобретают реакции высокотемпературной полимеризации, которые активируются различными радикалами, присутствующими в системе (R^* , RO^* , ROO^*):



Процесс пленкообразования неизбежно сопровождается окислительной деструкцией, в результате которой образуются соединения, содержащие карбонильные, карбоксильные, гидроксильные группы. Это приводит к возрастанию содержания функциональных групп, способных взаимодействовать с активными группами лигнина и целлюлозы. Вероятность протекания таких процессов особенно велика в поверхностных слоях, в условиях формирования пленки с большим доступом кислорода воздуха.

Образующийся пространственно-структурированный каркас и его связь с древесным волокном придает ДВП не только повышенные гидрофобные свойства, но и хорошие прочностные показатели.

В зависимости от технологических условий проведения процесса пропитки и последующей термообработки содержание НПС в ДВП изменялось в достаточно узком интервале – от 13,7 до 19,1 % от массы плиты.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений, полученных по приведенным выше уравнениям и в обозначенных условиях, представлено в таблице и показывает их хорошую сходимость.

Расчетные и экспериментальные значения показателей ДВП, полученные при оптимальных значениях факторов

| Показатель | Значение показателя | | Погрешность определения, % |
|----------------------------------|---------------------|-------------------|----------------------------|
| | расчетное | экспериментальное | |
| Предел прочности при изгибе, МПа | 43,7 | 47,9 | 9,6 |
| Водопоглощение, % | 13,3 | 15,5 | 16,9 |
| Разбухание по толщине, % | 12,4 | 10,8 | 12,8 |

Анализ результатов эксперимента, физико-механическая, а также физико-химическая сущность исследуемого явления предполагают, что между водопоглощением и разбуханием по толщине, водопоглощением и прочностью при изгибе должна существовать тесная корреляционная связь с положительным эффектом.

Эти зависимости, представленные на рис. 4, свидетельствуют о положительной корреляции между разбуханием по толщине и пределом прочности при изгибе от водопоглощения, рассматриваются как случайные.

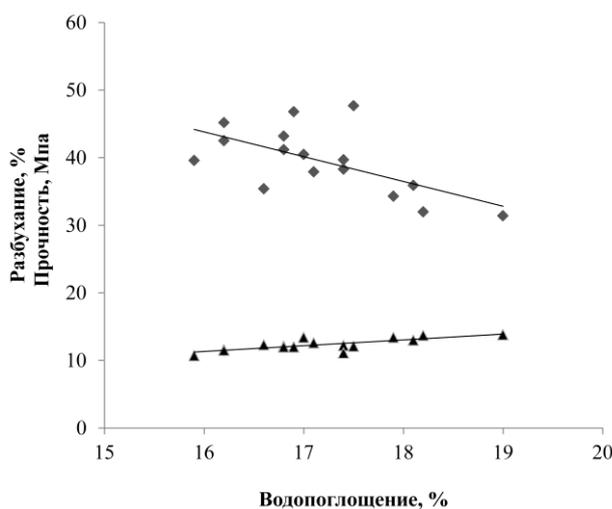


Рис. 4. Зависимость разбухания по толщине и предела прочности при изгибе образцов ДВП от водопоглощения: ■ – прочность; ▲ – разбухание

Визуальный осмотр срезов ДВП, пропитанных НПС, показал хорошее равномерное распределение смолы в объеме получаемой плиты, заполнение производственных дефектов, микро- и макропор. Образующийся полимерный каркас на основе НПС способствует снижению выделения формальдегида из изделий, в которых в качестве связующих использованы феноло- или мочевино-формальдегидные смолы.

Применение НПС, полученных из побочных продуктов нефтехимии, для защитной обработки ДВП позволяет не только улучшать их показатели, но и решать вопросы экологии.

Выводы

1. Экспериментальным путем установлено, что наилучшие результаты у пропитанных ДВП получены при температуре пропитки 80 °С, температуре термообработки 170 °С и продолжительности термообработки 5 ч.
2. Пропитку ДВП нефтеполимерной смолой, которая позволяет улучшить водоотталкивающие свойства плитных материалов и повысить их прочность при изгибе, можно рекомендовать для использования в строительстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грачев Ю.П., Плаксин Ю.М. Математические методы планирования эксперимента. М.: ДеЛиПринт, 2005. 296 с.

2. *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).

3. *Никулин С.С., Дмитренков А.И., Бутенко Т.Р., Сидоров С.Л., Шаповалова Н.Н., Хохлова О.А.* Сополимеры на основе кубовых остатков ректификации стирола в производстве древесноволокнистых плит // Лесн. журн. 1996. № 3. С. 82–86. (Изв. высш. учеб. заведений).

4. *Никулин С.С., Дмитренков А.И., Сидоров С.Л., Шаповалова Н.Н., Хохлова О.А.* Использование низкомолекулярных сополимеров из отходов производства синтетических каучуков для пропитки древесноволокнистых плит // Лесн. журн. 1996. № 3. С. 86–89. (Изв. высш. учеб. заведений).

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.

6. *Черная А.Н., Никулин С.С.* Модификация нефтеполимерной смолы из фракции C₉ вторичным пенополистиролом и ее применение для защитной обработки древесины // Хим. пром-сть сегодня. 2009. № 4. С. 28–33.

7. *Ali Sami, Muthana Mohammed, Ahmad Dhary.* Synthesis of carbon nanofibers from decomposition of liquid organic waste from chemical and petrochemical industries // Energy Procedia. 2015. Vol. 74. P. 4–14.

8. *Olayanmi Eytayo Olatunde, Moses J. Strydom.* Critical materials and processing challenges affecting the interface and functional performance of wood polymer composites // Materials Chemistry and Physics. 2016. Vol. 171. P. 290–302.

Поступила 29.03.16

UDC 674.02+674.048.5

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.5.167

C₉ Polymeric Petroleum Resin is a Fibreboard Modifier

N.S. Nikulina¹, Candidate of Engineering Sciences

G.Yu. Vostrikova², Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

A.I. Dmitrenkov³, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor

O.N. Filimonova⁴, Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor

S.S. Nikulin⁴, Doctor of Engineering Sciences, Professor

¹Voronezh Institute of State Firefighting Service of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, Krasnoznamennaya ul., 231, Voronezh, 394052, Russian Federation;

e-mail: nad.nikulina2013@yandex.ru

² Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, 20-letiya Oktyabrya str., 84, Voronezh, 394006, Russian Federation; e-mail: vostr76-08@live.ru

For citation: Nikulina N.S., Vostrikova G.Yu., Dmitrenkov A.I., Filimonova O.N., Nikulin S.S. C₉ Polymeric Petroleum Resin is a Fibreboard Modifier. Lesnoy zhurnal, 2016, no. 5, pp. 167–174. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.5.167

³ Voronezh State Academy of Forestry Engineering, Timiryazev str., 8, Voronezh, 394087, Russian Federation; e-mail: chem@vglta.vrn.ru

⁴ Voronezh State University of Engineering Technology, Revolyutsii str., 19, Voronezh, 394036, Russian Federation; e-mail: olga270757@rambler.ru, Nikulin_sergey48@mail.ru

Waste and by-products formed and accumulated at the enterprises of the petrochemical industry are numerous and various in qualitative and quantitative terms. A problem solution of processing and use of this waste is inextricably linked with the protection of the environment from pollution, the integrated use of raw materials. This helps to increase the productivity of technological processes, a more complete and efficient use of chemical raw materials. Numerous wastes of petrochemical industries, which include the companies producing synthetic rubbers, contain a large number of compounds with different reaction activity. These compounds can serve as a valuable raw material for organic synthesis, and obtain polymeric materials that can be used in the manufacture of paints, composites for various purposes, impregnating compositions, etc. The paper describes the possibility of using polymeric petroleum resin based on C₉ fraction for the protective treatment of fibreboards. The research is carried out using the experimental design technique according to the Graeco-Latin square design of order 4. The experimental results are processed using the computing means. As a result the regression equations are derived which describe the influence of the basic technological process parameters on the properties of the fibreboard samples. The impregnated fiberboard by petroleum resin can improve water-repellent properties and flexural strength. The best results of fiberboards have been achieved at the temperature of impregnation of 80 °C, the temperature of heat treatment of 170 °C and duration of heat treatment for 5 hours. The treatment of fibreboards by modified polymeric petroleum resin can effectively protect them from the adverse effects, extend the service life of the products.

Keywords: industrial waste, C₉ hydrocarbon fraction, polymeric petroleum resin, Graeco-Latin square design of order 4, fibreboard.

REFERENCES

1. Grachev Yu.P., Plaksin Yu.M. *Matematicheskie metody planirovaniya eksperimenta* [Mathematical Experimental Design Technique]. Moscow, 2005. 296 p.
2. Dmitrenkov A.I., Filimonova O.N., Vostrikova G.Yu., Nikulin S.S. *Modifikatsiya neftepolimernoy smoly iz fraktsii C₉ otkhodami butadien-stirol'nogo kauchuka i ee primeneniye dlya zashchitnoy obrabotki DVP* [Modification of Polymeric Petroleum Resin Based on C₉ Fraction by Styrene-Butadiene Rubber Waste and Its Use for Protective Treatment of Fiberboard]. *Lesnoy zhurnal*, 2013, no. 4, pp. 97–105.
3. Nikulin S.S., Dmitrenkov A.I., Butenko T.R., Sidorov S.L., Shapovalova N.N., Khokhlova O.A. *Sopolimery na osnove kubovykh ostatkov rektifikatsii stirola v proizvodstve drevesnovoloknistykh plit* [Copolymers Based on Styrene Distillation Bottoms in the Production of Fiber Boards]. *Lesnoy zhurnal*, 1996, no. 3, pp. 82–86.
4. Nikulin S.S., Dmitrenkov A.I., Sidorov S.L., Shapovalova N.N., Khokhlova O.A. *Ispol'zovanie nizkomolekulyarnykh sopolimerov iz otkhodov proizvodstva sinteticheskikh kauchukov dlya propitki drevesnovoloknistykh plit* [The Use of Low Molecular Weight Copolymers Based on Industrial Waste of Synthetic Rubber for Fibreboard Impregnation]. *Lesnoy zhurnal*, 1996, no. 3, pp. 86–89.

5. Nikulin S.S., Shein V.S., Zlotkiy S.S., Cherkashin M.I., Rakhmankulov D.L. Otkhody i pobochnye produkty neftekhimicheskikh proizvodstv – syr'e dlya organicheskogo sinteza [Waste and By-Products of Petrochemical Production are the Raw Materials for Organic Synthesis]. Moscow, 1989. 240 p.

6. Chernaya A.N., Nikulin S.S. Modifikatsiya neftepolimernoy smoly iz fraktsii C₉ vtorichnym penopolistiroлом i ee primeneniye dlya zashchitnoy obrabotki drevesiny [Modification of Petroleum Resin Based on C₉ Fraction by the Secondary Polystyrene Foam and Its Use for the Protective Treatment of Wood]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical Industry Today], 2009, no. 4, pp. 28–33.

7. Ali Sami, Muthana Mohammed, Ahmad Dhary. Synthesis of Carbon Nanofibers from Decomposition of Liquid Organic Waste from Chemical and Petrochemical Industries. *Energy Procedia*, 2015, vol. 74, pp. 4–14.

8. Eytayo Olatunde Olakanmi, Moses J. Strydom. Critical Materials and Processing Challenges Affecting the Interface and Functional Performance of Wood Polymer Composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, vol. 171, pp. 290–302.

Received on March 29, 2016