

Н.С. Никулина, А.И. Дмитренко, С.С. Никулин

МОДИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ ОЛИГОМЕРОМ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИИ И ПОЛИСТИРОЛА

Введение. Древесина и изделия на её основе находят широкое применение в различных промышленных отраслях [Уголев, 2007; Плотников, 2014]. Наилучшими показателями обладает химически модифицированная древесина [Lin et al., 2018; Sangregorio et al., 2020; Čermák et al., 2022] и материалы на ее основе [Мельникова, 2007]. Особое внимание при этом уделяется такому материалу, как древесноволокнистые плиты (ДВП) [Мерсов, 1989].

Сырьём для производства ДВП служат переработанные в древесное волокно древесная щепа, дроблёнка и др. При изготовлении ДВП используются клеящие материалы и специальные добавки, такие как антипирены, антисептики и другие компоненты. Производство твердых и сверхтвердых ДВП сопряжено с их пропиткой талловым маслом и другими материалами [Мерсов, 1989]. Применение таллового масла позволяет повысить прочностные показатели плит на 20–30%.

ДВП – дешевый и доступный продукт, который находит применение в промышленном и гражданском строительстве, производстве мебели, вагоностроении, столярных изделиях и других областях [Мерсов, 1989]. Однако, как и все существующие материалы, ДВП имеют как достоинства, так и недостатки. Основными слабыми местами, снижающими возможность широкого использования ДВП, являются низкая водостойкость, нестабильность физико-механических показателей, линейная деформация в условиях переменной влажности. Для решения этих вопросов важную роль играет использование эффективных проклеивающих и пропитывающих составов [Пиргач и др., 1987].

Перспективными реагентами для обработки ДВП могут служить продукты, изготовленные из отходов и побочных продуктов химической и нефтехимической промышленности [Никулин, 2005]. В настоящее время в промышленных масштабах был освоен выпуск низкомолекулярных полимеров (олигомеров), которые нашли свое применение в производстве лакокрасочных материалов, а также в композиционных составах различного назначения [Думский, 1988; Филимонова, 2009]. Использование продукции, изготовленной из отходов и побочных продуктов действующих производств, обеспечивает возможность более полного и рационального ис-

пользования природных ресурсов, а также снижения загрязнения окружающей среды. Употребление вторичного сырья позволит снизить затраты первичных ресурсов, необходимых для изготовления новой органической продукции и полимерных материалов.

Одним из перспективных направлений использования продуктов, полученных из вторичного сырья, является производство модифицированной древесины. В результате химической модификации происходит заполнение пропитывающим составом анатомических элементов древесины, в частности, заполняются поры, состав проходит по сердцевинным лучам и обволакивает волокнистые элементы, что позволяет повысить влаго- и водостойкость древесных материалов.

Перспективным модифицирующим материалом может служить олигомер, приготовленный при комплексной переработке двух и более видов отходов – из отходов нефтехимии и из отходов полистирола (ВПС). Данный прием позволяет утилизировать одновременно два вида отходов.

Целью данной работы является исследование процесса модификации древесноволокнистых плит олигомером, приготовленным из отходов нефтехимии и полистирола.

Методика исследований. Для модификации ДВП использовали состав на основе олигомера, приготовленного из побочных продуктов производства полибутадиена (ПППБ) (содержание связанного стирола 50%, алюмосиликатный катализатор, 160 °С, 24 ч) [Никулин, 2005] в сочетании с ВПС. ВПС вводили в количестве от 10 до 40% в олигомер из ПППБ. Общее содержание стирола в олигомере изменялось от 60 до 90%. После введения ВПС в олигомер на основе ПППБ в систему загружали сиккатив НФ-1 (5,0% на олигомерно-полимерную смесь). Полученный композит гомогенизировали при 200–220 °С в течение 7 ч.

Модификация ДВП приведенным выше олигомерным составом будет сопровождаться как снижением молекулярной массы ВПС и олигомера на основе ПППБ, так и сшивкой олигомерных молекул с образованием разветвленных и сшитых структур. При этом будет теряться растворимость не только в воде, но и в углеводородных растворителях [Пчелинцев, 1986; Грасси и др., 1988]. Прохождение ряда конкурирующих процессов сопровождается возникновением олигомерных молекул с повышенным содержанием стирола. При этом протекает прививка к молекулам олигомера на основе ПППБ как отдельных молекул стирола, так и полистирольных фрагментов, состоящих из двух, трех, четырех и более звеньев стирола. Протекание распада олигомерных цепей в присутствии кислорода воздуха будет способствовать появлению в структуре возникающего олигомера кислородсодержащих функциональных групп. Появление содержащих

кислород функциональных групп в макромолекулах олигомера повышает не только его сродство к компонентам древесного вещества, но и способствует образованию разноплановых видов связи (водородные, силы Ван-дер-Ваальса и др.) окисленного компонента с целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином. При высокотемпературной обработке смеси олигомера на основе ППППБ с ВПС в приготовленном нанокompозите содержатся макромолекулы: олигомер на основе ППППБ с разным содержанием стирола, полистирол, продукты окисления и др. Протекание данных процессов подтверждается результатами химического анализа (изменение кислотного и бромного чисел). Бромное число снижается, а кислотное – повышается. Снижение бромного числа связано с участием в данных процессах соединений с кратными связями олигомера из ППППБ. Показатели полученного олигомерного продукта представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Кислотные и бромные числа олигомеров на основе ППППБ,
модифицированных вторичным полистиролом**

**Acid and bromine numbers of oligomers
based on PPPPB modified with secondary polystyrene**

Продукты	Продолжительность обработки, ч	Кислотное число, мг КОН/г	Бромное число, мг Br ₂ /100 г
Олигомер на основе ППППБ с добавкой вторичного полистирола (10%)	1	2,34	108
	3	2,92	99
	5	3,44	93
	7	3,57	91
Олигомер на основе ППППБ с добавкой вторичного полистирола (20%)	1	2,07	101
	3	2,25	95
	5	2,38	90
	7	2,40	87
Олигомер на основе ППППБ с добавкой вторичного полистирола (30%)	1	1,92	94
	3	1,96	90
	5	2,06	86
	7	2,11	84
Олигомер на основе ППППБ с добавкой вторичного полистирола (40%)	1	1,90	87
	3	1,84	80
	5	1,73	76
	7	1,70	73

Молекулярная масса приготовленного олигомерного состава изменялась от 4000 до 7000 с повышением ВПС в композите с 10 до 40%.

Введение 5,0% сиккатива при совместной переработке используемых отходов исключает необходимость дополнительного введения сиккатива в приготовленный состав для дальнейшего структурирования данного композита. Это связано с тем, что оставшийся сиккатив будет выполнять функцию структурирующего агента [Сорокин и др., 1989] в полученном олигомерном составе модификатора при эксплуатации изделий из модифицированных ДВП.

Для пропитки применяли толуольный раствор приготовленного модификатора с концентрацией $50 \pm 5\%$.

Использование олигомерных модификаторов, приготовленных на основе ППППБ и ВПС, в деревообработке способствует повышению гидрофобности и прочностных показателей модифицированных ДВП. Интерес к использованию олигомерных модификаторов на основе отходов нефтехимии в деревообрабатывающей промышленности базируется на их невысокой стоимости и доступности потребителю. Такие производства могут быть реализованы на действующих предприятиях, производящих изделия из ДВП. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили это.

Изготовленные по стандартной технологии ДВП толщиной 3,2 мм погружали в приготовленный толуольный раствор олигомера, содержащий сиккатив. Введение олигомерного композита в ДВП проводили путем погружения плит в пропиточную ванну, содержащую толуольный раствор олигомеров. Пропитку плит проводили при температуре 60–70 °С в течение 1 мин. Этого времени достаточно для полной пропитки ДВП мокрого способа производства. Из пропитанных образцов предварительно отгоняли растворитель и подвергали термообработке при 160–165 °С в течение 5 ч. В данных условиях протекал ряд процессов: структурирование олигомера, частичная его деструкция, окислительные процессы. Содержание олигомерного модификатора в ДВП составляло 15,3–16,5%.

Результаты исследований. Результаты испытаний ДВП, модифицированных олигомером на основе ППППБ и ВПС, представлены в табл. 2.

Анализ экспериментальных данных показывает, что ДВП, пропитанные олигомерным составом на основе ППППБ и модифицированного ВПС, обладают повышенными прочностными показателями и устойчивостью к действию воды и влаги. С увеличением содержания ВПС в олигомере из ППППБ прочность ДВП повышалась, а водопоглощение и разбухание по толщине уменьшались. По своим показателям модифицированные олигомерными продуктами ДВП относились к твердым и сверхтвердым с повышенной прочностью (ГОСТ 4598-2018).

Таблица 2

Показатели образцов ДВП, обработанных олигомерным материалом на основе ППППБ и ВПС**Indicators of fiberboard samples treated with a polymer material based on PPPPB and UPC**

Показатели	Количество вводимого ВПС в олигомер из ППППБ при производстве пропитывающего состава, %				
	0	10	20	30	40
Прочность при изгибе, МПа	45,1	47,5	50,7	54,9	55,1
Разбухание по толщине, %	14,6	13,3	12,1	10,4	9,8
Водопоглощение, %	11,7	10,9	9,6	8,3	7,0

Эффективность замены первичного стирола на ВПС подтверждается проведенными сравнительными экспериментальными исследованиями для плит, обработанных пропитывающими составами на основе олигомерного модификатора, приготовленного на основе ППППБ с добавкой стирольного мономера. Основные показатели полученных ДВП представлены в табл. 3.

Таблица 3

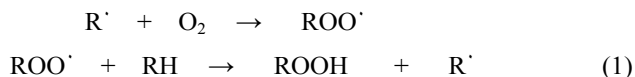
Показатели образцов ДВП, обработанных олигомерным материалом на основе ППППБ**Indicators of fiberboard samples treated with an oligomeric material based on PPPPB**

Показатели	Содержание стирола в олигомере из ППППБ, %				Талловое масло
	60	70	80	90	
Прочность при изгибе, МПа	45,1	47,5	50,7	54,9	38,6
Разбухание по толщине, %	14,6	13,3	12,1	10,4	18,1
Водопоглощение, %	11,7	10,9	9,6	8,3	13,5

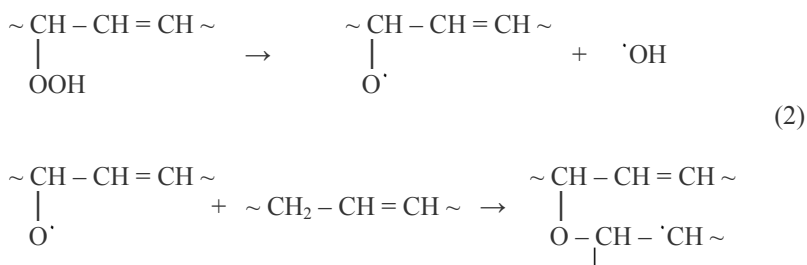
Примечание: содержание таллового масла в ДВП 13,9% мас.

Сравнительный анализ представленных в табл. 2 и 3 результатов показывает, что замена первичного мономерного стирола на ВПС является перспективной и с практической точки зрения целесообразной.

Модифицированные образцы ДВП подвергали высокотемпературной обработке при температуре 160–165 °С в течение 5 ч. В данных условиях протекают параллельно два процесса – дополимеризация незаполимеризовавшихся соединений и структурирование олигомера в матрице ДВП. При этом нельзя исключать и протекание деструкционных процессов, протекающих в присутствии кислорода воздуха и приводящих к дополнительному появлению содержащих кислород функциональных групп в молекулах олигомера (гидроксильных, карбонильных, карбоксильных). Протекание данных процессов может быть описано следующими реакциями. Образующиеся радикалы будут взаимодействовать с кислородом с получением гидропероксида:



Возникающие свободные радикалы будут способствовать соединению друг с другом олигомерных цепей химическими связями с образованием трехмерной сетки. Это приводит к потере способности полученных полимерных композитов плавиться, растворяться и пластически деформироваться.



Выводы. Для повышения эксплуатационных свойств плитных материалов на основе древесного волокна могут быть использованы олигомерные продукты, приготовленные на основе отходов и побочных продуктов нефтехимии и вторичных полимеров. Модифицированные такими олигомерными продуктами ДВП приобретают свойства твердых и сверхтвердых плит с повышенными прочностными показателями и низкими значениями водопоглощения и разбухания по толщине.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 446 с.
- Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия, 1988. 168 с.
- Мельникова Л.В. Технология композиционных материалов из древесины. М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. 235 с.
- Мерсов Е.Д. Производство древесноволокнистых плит. М.: Высш. шк., 1989. 231 с.
- Никулин С.С. Полимерные материалы на основе отходов производства полибутадиена // Производство и использование эластомеров. 2005. № 5. С. 8–13.
- Пиргач А.А., Сомова А.И., Стехун А.И. Использование гидрофобизирующих и упрочняющих добавок в производстве древесноволокнистых плит. М.: ВНИПЭИлеспром, 1987. 40 с.
- Плотников С.М. Формирование и обработка стружечного ковра в производстве древесных плит. Красноярск: СибГТУ, 2014. 165 с.
- Пчелинцев В.В. Термоокислительная деструкция диеновых каучуков. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. 52 с.
- Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989. 446 с.
- Уголев Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение. М.: Изд-во МГУЛ, 2007. 351 с.
- Филмонова О.Н. Переработка и применение кубовых остатков ректификации стирола. М.: Академия Естествознания, 2009. 78 с.
- Čermák P., Baar J., Dömény J., Výbohová E., Rousek R., Pařil P., Oberle A., Čabalová I., Hess D., Vodák M., Brabec M. Wood-water interactions of thermally modified, acetylated and melamine formaldehyde resin impregnated beech wood // *Holzforschung*. 2022. Vol. 76, iss. 5. P. 437–450. DOI: 10.1515/hf-2021-0164
- Lin W., Huang Y., Li J., Liu Z., Yang W., Li R., Chen H., Zhang X. Preparation of highly hydrophobic and anti-fouling wood using poly(methylhydrogen)siloxane // *Cellulose*. 2018. Vol. 25. Art. no. 7341. DOI: 10.1007/s10570-018-2074-y
- Sangregorio A., Muralidhara A., Guigo N., Thygesen L.G., Marlair G., Angelici C., Jong E. de, Sbirrazzuoli N. Humin based resin for wood modification and property improvement // *Green Chemistry*. 2020. T. 22, no. 9. P. 2786–2798. DOI: 10.1039/C9GC03620B

References

- Čermák P., Baar J., Dömény J., Výbohová E., Rousek R., Pařil P., Oberle A., Čabalová I., Hess D., Vodák M., Brabec M. Wood-water interactions of thermally modified, acetylated and melamine formaldehyde resin impregnated beech wood. *Holzforschung*, 2022, vol. 76, iss. 5, pp. 437–450. DOI: 10.1515/hf-2021-0164
- Dumskiy Yu.V. Petroleum polymer resins. Moscow: Chemistry, 1988. 168 p. (In Russ.)

Filimonova O.N. Processing and application of cubic residues of styrene rectification. Moscow: Academy of Natural Sciences, 2009. 78 p. (In Russ.)

Grassi H., Scott J. Destruction and stabilization of polymers. M.: Mir, 1988. 446 p. (In Russ.)

Lin W., Huang Y., Li J., Liu Z., Yang W., Li R., Chen H., Zhang X. Preparation of highly hydrophobic and anti-fouling wood using poly(methylhydrogen)siloxane. *Cellulose*, 2018, vol. 25, art. no. 7341. DOI: 10.1007/s10570-018-2074-y

Melnikova L.V. Technology of composite materials from wood. Moscow: GOU VPO MGUL, 2007. 235 p. (In Russ.)

Mersov E.D. Production of wood-fiber boards Moscow: Higher School, 1989. 231 p. (In Russ.)

Nikulin S.S. Polymer materials based on polybutadiene production waste. *Production and use of elastomers*, 2005, no. 5, pp. 8-13. (In Russ.)

Pchelintsev V.V. Thermooxidative destruction of diene rubbers. M.: Tsiitneftekhimi, 1986. 52 p. (In Russ.)

Pirgach A.A., Somova A.I., Stekhun A.I. The use of hydrophobic and strengthening additives in the production of wood-fiber boards. M.: VNIPEllesprom, 1987. 40 p. (In Russ.)

Plotnikov S.M. Formation and processing of chipboard carpet in the production of wood slabs. Krasnoyarsk: SibSTU, 2014. 165 p. (In Russ.)

Sorokin M.F., Kochnova Z.A., Shode L.G. Chemistry and technology of film-forming substances. M.: Chemistry, 1989. 446 p. (In Russ.)

Sangregorio A., Muralidhara A., Guigo N., Thygesen L.G., Marlair G., Angelici C., Jong E. de, Sbirrazzuoli N. Humin based resin for wood modification and property improvement. *Green Chemistry*, 2020, vol. 22, no. 9, pp. 2786–2798. DOI: 10.1039/C9GC03620B.

Ugolev B.N. Wood science and forest commodity science. M.: MSFU, 2007. 351 p. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 22.12.2023

Никулина Н.С., Дмитренков А.И., Никулин С.С. Модификация древесноволокнистых плит олигомером на основе отходов нефтехимии и полистирола // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2025. Вып. 252. С. 372–381. DOI: 10.21266/2079-4304.2025.252.372-381

В настоящее время в промышленных масштабах освоен выпуск низкомолекулярных полимеров (олигомеров), которые нашли свое применение в производстве лакокрасочных материалов, а также в композиционных составах различного назначения. Разработаны и исследованы новые составы на основе отходов нефтехимии и полистирола для модифицирования древесноволокнистых плит с целью повышения их гидрофобных свойств и прочностных показателей. Для модификации древесноволокнистых плит использовали состав на основе олигомера, приготовленного из побочных продуктов производства полибутадиена

(содержание связанного стирола 50%, алюмосиликатный катализатор, 160 °C, 24 ч) в сочетании с вторичным полистиролом. Молекулярная масса приготовленного олигомерного состава изменялась от 4000 до 7000 с повышением содержания вторичного полистирола в композите с 10 до 40%. Введение олигомерного продукта в древесные плиты проводили в виде толуольного раствора с добавкой нафтенного сиккатива. Из пропитанных образцов древесноволокнистых плит удаляли растворитель и проводили высокотемпературную обработку модифицированных плит при температуре 160–165 °C. При высокотемпературной обработке происходила дополнительная отгонка остатков растворителя и других низкомолекулярных фракций. Это обеспечивало экологичность получаемым модифицированным плитам, а присутствие сиккатива обеспечивало протекание процессов структурирования олигомера с образованием древесно-полимерного каркаса. Протекающие при этом окислительные процессы обеспечивали усиление связи между древесными волокнами и молекулами олигомера за счет межмолекулярного взаимодействия между полярными группами древесного вещества и модификатора. Это позволяет обеспечить модифицированным плитам повышенные физико-механические показатели и существенно снизить их водопоглощение и разбухание.

Ключевые слова: древесноволокнистые плиты, отходы, олигомеры, модификация, водопоглощение, разбухание.

Nikulina N.S., Dmitrenkov A.I., Nikulin S.S. Modification of fiberboard with an oligomer based on petrochemical and polystyrene waste. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2025, iss. 252, pp. 372–381 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2025.252.372-381

Currently, the production of low molecular weight polymers (oligomers) has been mastered on an industrial scale, which have found their application in the production of paints and varnishes, as well as in composite compositions for various purposes. New compositions based on petrochemical waste and polystyrene have been developed and investigated for modifying wood-fiber boards in order to increase their hydrophobic properties and strength indicators. To modify the fiber-wood slabs, an oligomer-based composition prepared from polybutadiene by-products (50% styrene bound content, aluminosilicate catalyst, 160 °C, 24 h) in combination with secondary polystyrene was used. The molecular weight of the prepared oligomeric composition varied from 4000 to 7000, with an increase in the content of secondary polystyrene in the composite from 10 to 40%. The introduction of the oligomeric product into wood slabs was carried out in the form of a toluene solution with the addition of naphthenic siccativ. Solvent was removed from impregnated samples of wood-fiber boards and high-temperature treatment of modified boards was carried out at a temperature of 160–165 °C. During high-temperature processing, additional distillation of solvent residues and other low-molecular fractions took place. This ensured the environmental friendliness of the modified plates obtained, and the presence of a siccativ ensured the flow of the oligomer structuring processes with

the formation of a wood-polymer frame. The oxidative processes occurring in this case provided an increase in the bond between wood fibers and oligomer molecules due to the intermolecular interaction between the polar groups of the woody substance and the modifier. This makes it possible to provide modified plates with increased physical and mechanical properties and significantly reduce their water absorption and swelling.

Key words: fiberboard, waste, oligomers, modification, water absorption, swelling.

НИКУЛИНА Надежда Сергеевна – старший преподаватель кафедры пожарной безопасности Воронежского института повышения квалификации сотрудников ГПС МЧС России, кандидат технических наук. ORCID: 0000-0003-2586-7738.

394052, ул. Краснознаменная, д. 231, г. Воронеж, Россия. E-mail: nad.nikulina2013@yandex.ru

NIKULINA Nadezhda S. – PhD (Technical), Senior Lecturer of the Department of Fire Safety, Voronezh Institute for Advanced Training of Employees of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia. ORCID: 0000-0003-2586-7738.

394052. Krasnoznamennaya str. 231. Voronezh. Russia. E-mail: nad.nikulina2013@yandex.ru

ДМИТРЕНКОВ Александр Иванович – доцент кафедры химии Воронежского государственного лесотехнического университета имени Г.Ф. Морозова, кандидат технических наук. ORCID: 0000-0001-9296-1762.

394087, ул. Тимирязева, д. 8, г. Воронеж, Россия. E-mail: dmitrenkov2109@mail.ru

DMITRENKOV Aleksandr I. – PhD (Technical), Associate Professor of the Department of Chemistry, Voronezh State Forestry Engineering University. ORCID: 0000-0001-9296-1762.

394087. Timiryazeva str. 8. Voronezh. Russia. E-mail: dmitrenkov2109@mail.ru

НИКУЛИН Сергей Саввович – профессор кафедры технологии органического синтеза, переработки полимеров и техносферной безопасности Воронежского государственного университета инженерных технологий, доктор технических наук. ORCID: 0000-0002-7093-3274.

394018, пр. Революции, д. 19, г. Воронеж, Россия. E-mail: nikulin.nikuli@yandex.ru

NIKULIN Sergey S. – DSc (Technical), Professor of the Department of Technology of Organic Synthesis, Polymer Processing and Technosphere Safety, Voronezh State University of Engineering Technologies. ORCID: 0000-0002-7093-3274.

394018. Revolution av. 19. Voronezh. Russia. E-mail: nikulin.nikuli@yandex.ru