

Оригинальная статья

DOI: <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2023.4/11>

УДК 630 : (678.002 + 674.048)



## Водопоглощение и разбухание древесины *Betula pendula* ROTН, модифицированной олигомерами из побочных продуктов производства полибутадиена

Надежда С. Никулина<sup>1</sup>, nad.nikulina2013@yandex.ru <https://orcid.org/0000-0003-2586-7738>

Ольга Р. Дорняк<sup>2</sup>, ordornyak@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-3714-8167>

Александр И. Дмитренко<sup>2</sup>, dmitrenkov2109@mail.ru <https://orcid.org/0000-0001-9296-1762>

Сергей С. Никулин<sup>3</sup>, nikulin.nikuli@yandex.ru <https://orcid.org/0000-0002-8141-8008>

Константин В. Жужукин<sup>2</sup>, kinkon18@yandex.ru <https://orcid.org/0000-0002-7093-3274>

Наталья В. Черная<sup>4</sup>, chornaya@belstu.by <https://orcid.org/0000-0001-7542-7154>

<sup>1</sup>ФГБУ ДПО «Воронежский институт повышения квалификации сотрудников ГПС МЧС России», ул. Краснознаменная, 231, Воронеж, 39405, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», ул. Тимирязева, 8, Воронеж, 394087, Российская Федерация

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», пр. Революции, 19, Воронеж, 394018, Российская Федерация

<sup>4</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет», улица Свердлова, 13а, Минск, 220006, Республика Беларусь

В настоящее время повышенным спросом пользуется натуральная древесина и изделия на её основе. Изучена технология пропитки древесины малоценных пород на примере березы повислой (*Betula pendula* ROTН) олигомерным материалом, полученным из отходов производства каучуков. Получали олигомеры с содержанием стирола 10 и 90 %. В первом случае низкомолекулярный сополимер имел молекулярную массу 1100-1300, а во втором – 1700-2000. Пропитку древесины *B. pendula* ROTН проводили в растворе полученного олигомера в толуоле. Для ускорения процесса высыхания защитного покрытия и повышения его прочности в пропиточный состав вводили сиккатива НФ-1 в количестве 4-5 %. Пропитку проводили при температуре 60 и 120 °С с последующей термообработкой при температуре 100 и 160 °С. С использованием теории планирования эксперимента создана регрессионная модель, позволившая описать влияния ряда технологических показателей на повышение водо- и влагостойкости модифицированной древесины. Проверка коэффициентов моделей на значимость проведена с помощью критерия Стьюдента. Регрессионные модели позволяют прогнозировать характеристики водостойкости древесины *B. pendula* ROTН, модифицированной за счет ее пропитки низкомолекулярным сополимером, содержащим стирол при заданных значениях технологических параметров - содержания стирола в пропитываемом составе, значений температуры пропитки и термообработки. Для повышения эффективности процесса пропитки и термообработки нужно придерживаться минимальных значений рассмотренных температурных интервалов, а содержание стирола в применяемом олигомерном продукте должно быть ~90 % мас. Модифицирующая обработка древесины олигомером из побочных продуктов производства полибутадиена позволяет улучшить её водостойкость. Использование предлагаемых пропиточных составов способствует утилизации отходов и побочных продуктов производства полибутадиена.

**Ключевые слова:** олигомер, древесина, *Betula pendula* ROTН, модификация, регрессионная модель, водопоглощение, разбухание.

**Финансирование:** данное исследование не получало внешнего финансирования.

**Благодарности:** авторы благодарят рецензентов за вклад в экспертную оценку статьи.


**Конфликт интересов:** авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Для цитирования:** Водопоглощение и разбухание древесины *Betula pendula* ROTH, модифицированной олигомерами из побочных продуктов производства полибутадиена / Н. С. Никулина, О. Р. Дорняк, А. И. Дмитренко, С. С. Никулин, К. В. Жужукин, Н. В. Черная // Лесотехнический журнал. – 2023. – Т. 13. – № 4 (52). – Ч. 1 – С. 178–190. – Библиогр.: с. 187–189 (26 назв.). – DOI: <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2023.4/11>.


*Поступила* 13.09.2023. *Пересмотрена* 27.11.2023. *Принята* 28.11.2023. *Опубликована онлайн* 29.12.2023.

### Article


## Water absorption and swelling of *Betula pendula* ROTH wood modified with oligomers from by-products of polybutadiene production


Nadezhda S. Nikulina<sup>1</sup>, nad.nikulina2013@yandex.ru  <https://orcid.org/0000-0003-2586-7738>

Olga R. Dorniyak<sup>2</sup>, ordorniyak@mail.ru  <https://orcid.org/0000-0003-3921-8018>

Alexander I. Dmitrenkov<sup>2</sup>, dmitrenkov2109@mail.ru  <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>

Sergey S. Nikulin<sup>3</sup>, alex-nz@yandex.ru  <https://orcid.org/0000-0001-9134-464X>

Konstantin V. Zhuzhukin<sup>2</sup>, kinkon18@yandex.ru  <https://orcid.org/0000-0002-6923-7212>

Natalya V. Chernaya<sup>4</sup>, chornaya@belstu.by  <https://orcid.org/0000-0001-7542-7154>

<sup>1</sup>*Voronezh Institute of Advanced Training of Employees GPS EMERCOM of Russia, 231 Krasnoznamennaya Street, Voronezh, 394052, Russia*

<sup>2</sup>*Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, 8, Timiryazeva str., Voronezh, 394087, Russia*

<sup>3</sup>*Voronezh State University of Engineering Technologies, 19 Revolyutsii Ave., Voronezh, 394018, Russia*

<sup>4</sup>*Belarusian State Technological University, Sverdlova street, Minsk, 13Ak4, Republic of Belarus*

### Abstract

Currently, natural wood and products based on it are in high demand. The technology of impregnation of low-value wood species on the example of *B. pendula* ROTH with an oligomeric material obtained from rubber production waste has been studied. Oligomers with a styrene content of 10 and 90% were obtained. In the first case, the low molecular weight copolymer had a molecular weight of 1100-1300, and in the second - 1700-2000. Impregnation of *B. pendula* ROTH wood was carried out in a solution of the obtained oligomer in toluene. In order to speed up the drying process of the protective coating and increase its strength, NF-1 siccativ was introduced into the impregnation composition in an amount of 4-5%. The impregnation was carried out at temperatures of 60 and 120 °C, followed by heat treatment at temperatures of 100 and 160 °C. In the work, using the theory of experimental planning, a regression model was created that made it possible to describe the effects of a number of technological indicators on increasing the water and moisture resistance of modified wood. Verification of the coefficients of the models for significance was carried out using the Student's criterion. The obtained regression models make it possible to predict the characteristics of water resistance of birch wood modified due to its impregnation with a low-molecular copolymer containing styrene at specified values of technological parameters - the styrene content in the impregnating composition, the values of the impregnation temperature and heat treatment. It is shown that in order to increase the efficiency of the impregnation and heat treatment process,

it is necessary to adhere to the minimum values of the considered temperature intervals, and the styrene content in the applied oligomeric product should be ~ 90% by weight. Modifying treatment of wood with an oligomer from by-products of polybutadiene production makes it possible to improve its water resistance. The use of the proposed impregnating compounds contributes to the disposal of waste and by-products of polybutadiene production.

**Keywords:** *oligomer, wood, Betula pendula* ROTH, *modification, regression model, water absorption, swelling.*

**Funding:** this research received no external funding.

**Acknowledgments:** The authors thank the reviewers for their contribution to the peer review of this work.

**Conflict of interest:** the authors declare no conflict of interest.

**For citation:** Nikulina N. S., Dornyak O. R., Dmitrenkov A. I., Nikulin S. S., Zhuzhukin K. V., Chernaya N. V. (2023). Water absorption and swelling of *Betula pendula* ROTH wood modified with oligomers from by-products of polybutadiene production. *Lesotekhnicheskii zhurnal* [Forestry Engineering journal], Vol. 13, No. 4 (52), part 1, pp. 178-190 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2023.4/11>.

**Received** 13.09.2023. **Revised** 27.11.2023. **Accepted** 28.11.2023. **Published online** 29.12.2023.

### Введение

Российская Федерация является одним из обладателей самых больших территорий, занимаемых лесами с разнообразием деревьев лиственных и хвойных пород. Лесные ресурсы – это благо для всего человечества и окружающей среды. Пожары, вредители и болезни наносят непоправимый ущерб лесному хозяйству. Рациональное лесопользование, бережливое отношение к лесному хозяйству, как к ценному и дорогостоящему источнику природного полимерного материала имеет важное и актуальное значение.

Древесина является важным инженерным материалом и широко используется в зданиях и мостах однако она подвержена абиотическим и биотическим повреждениям во время эксплуатации.

Консерванты для древесины использовались на протяжении тысяч лет для защиты древесины в процессе эксплуатации от таких повреждений, но возникающие при этом проблемы с экологией и здоровьем вызывают все большую озабоченность. Химическая модификация может улучшить свойства древесины и обеспечить эффективность защиты, сравнимую с консервантами. Используемые химикаты не содержат элементов тяжелых металлов и способны вступать в реакцию с полимерами клеточных стенок древесины или конденсироваться в микроструктурах древесины. В результате риск вымы-

вания химикатов невелик, а значит, защита древесины может сохраняться в течение длительного периода эксплуатации. Следовательно, химическая модификация была признана важной альтернативой [6] консервантам в деревозащитной промышленности [10,11]. Химическая модификация древесины включает в себя методы, при которых химические и/или физические методы применяются для постоянного изменения свойств клеточных стенок древесины, обеспечивая тем самым стойкую защиту древесины, находящейся в эксплуатации. Химическая модификация может быть классифицирована как модификация клеточных стенок [10]. Модификация клеточной стенки относится к процессу, в котором компоненты клеточной стенки древесины изменяются в результате реакции с реактивными низкомолекулярными мономерами или олигомерами, или путем нагревания при высоких температурах. Изменение химического состава древесины, т. е. модификация, может быть использована для улучшения характеристик древесины, например, за счет повышения устойчивости к разложению или стабильности размеров [24]. В литературе описан широкий спектр методов модификации древесины с различными изменениями химического состава древесины.

Модифицированная древесина широко используется для изготовления различных изделий [6].

Лабораторные исследования по химической модификации древесины проводятся уже несколько

десятилетий, и многие разработанные методы модификации были успешно применены в промышленном производстве в последнее десятилетие. На современном рынке существует почти сотня коммерческих торговых марок различных модифицированных пород древесины. Методы модификации древесины обычно включают использование высокой температуры, катализаторов, воды/органических растворителей и химически активных или неактивных веществ [26]. Влияние процессов химической модификации на стабильность размеров, сорбцию влаги, стойкость к гнилостным грибкам и атмосферным воздействиям было подробно описано и рассмотрено.

Перспективными и экологичными являются древесно-пластиковые композиты [17], которые являются экологически чистыми материалами и отличаются долговечностью [13]. Материалы, которые производятся путем смешивания биополимеров и натуральных наполнителей, позволяют адаптировать свойства композитов в соответствии с предъявляемыми потребителями требованиями [25]. Одним из примеров материалов на биологической основе являются древесно-пластиковые композиты, которые состоят из древесных частиц, внедренных в нефтехимическую пластиковую матрицу [17].

Термообработка включает в себя несколько методов обработки древесины при высоких температурах (обычно 150-230 °С) в защитной среде, такой как пар, азотный газ, растительные масла или под вакуумом [16,23]. Термическая обработка может привести к потере массы древесины, потемнению внешнего вида. В целом, древесина, обработанная при более высоких температурах в течение более длительного времени, демонстрирует более значительную потерю массы, цвета и механических свойств, но большее улучшение стабильности размеров и биологической долговечности. Термическая обработка приводит к снижению большинства прочностных свойств древесины, которые зависят от температуры и времени обработки [18-20].

Термореактивные смолы, такие как мочевино-формальдегидные, фенол-формальдегидные и меламино-формальдегидные, могут быть использованы для пропитки древесины под вакуумным давлением и вступить в реакцию в структуре древесины

при высокой температуре. Проникновение смол в структуру древесины сильно зависит от молекулярного веса смол, который определяет характер модификации (модификация клеточных стенок и/или заполнение клеточных просветов). Исследование показало, что низкомолекулярные (290-480) ПФ-смолы могут проникать в клеточные стенки, а высокомолекулярные (820) в основном заполняют клеточный просвет. Диффузия низкомолекулярных смол в слои клеточных стенок древесины наблюдалась с помощью спектроскопии потери электронов и УФ-микроскопии. Проникновение водорастворимых смол в древесину происходит относительно легче, если древесина имеет высокое содержание влаги и низкое содержание экстрактивных веществ, а также если концентрация смол низкая [10,12]. Реакция смол в веществах клеточной стенки может стабилизировать древесину по размерам, в то время как заполнение просветов практически не оказывает такого воздействия на древесину [1,9].

Целью исследования является изучение влияния наиболее важных технологических показателей в процессе пропитки древесины модификаторами на основе олигомеров с использованием теории планирования эксперимента.

### Материалы и методы

#### *Объект и предмет исследования*

Для исследований использовали образцы древесины *Betula pendula* ROTN стандартных размеров (20x20x10 длина, ширина, толщина) с плотностью 635 кг/м<sup>3</sup>.

#### *Дизайн эксперимента*

Для пропитки натуральной древесины применяли олигомерные продукты, синтезированные из отходов производства бутадиеновых каучуков, по методике, используемой в работе [5]. Получали олигомеры с содержанием стирола 10 и 90 %. В первом случае низкомолекулярный сополимер имел молекулярную массу 1100-1300, а во втором- 1700-2000. Пропитку древесины березы повислой (*B. pendula* ROTN) проводили в растворе полученного олигомера в толуоле. Для ускорения процесса высыхания защитного покрытия и повышения его прочности в пропиточный состав вводили сиккатива НФ-1 в количестве 4-5 %.

Интерес к использованию данного олигомера в производстве модифицированной древесины базируется на том, что он не обладает токсичностью и использовался для производства лакокрасочных материалов (Олифа полидиеновая, ТУ 463-1-367.73).

Пропитку древесины березы повислой (*B. pendula* ROTN) проводили погружением образцов в раствор синтезированного олигомера. В первом случае температура пропитки составляла 60°C, а во втором - 120°C. Продолжительность пропитки составляла 8 часов. В последующем проводили дегазацию пропитанных образцов при температуре 90-100°C и их термообработку при температурах 100 и 160°C в течение 5 часов.

Водопоглощение и разбухание модифицированной и необработанной древесины определяли по стандартным методикам, описанным в исследовании [14].

#### Анализ данных

Для оценки эффективности пропитки древесины синтезированными олигомерами использовали полный факторный эксперимент типа 2<sup>n</sup> [24]. Расчет проводился в программе STATISTICA 10 (Software Inc).

К первому фактору ( $V_1$ ) отнесли содержание стирола в олигомере (10÷90 % мас). Ко второму фактору ( $V_2$ ) отнесли температуру пропитки (60÷ 120°C). В качестве третьего фактора ( $V_3$ ) использовали температуру термообработки (100÷160°C).

Влияние этих факторов оценивали по следующим показателям модифицированной древесины: водопоглощение ( $y'$ , %), разбухание в тангенциальном направлении ( $y''$ ,%) и разбухание в радиальном направлении ( $y'''$ ,%). Образцы обработанной и необработанной древесины выдерживали в воде в течении 30 суток.

Применен план эксперимента с варьированием факторов в двух уровнях – минимальном и максимальном. Верхний и нижний уровни каждого фактора кодированы на отрезок [-1, +1]. Выполнено 8 опытов ( $N=2^3$ ), которые включают все возможные комбинации этих уровней. Для каждого опыта выполнено по 4 повторения ( $n=4$ ).

Для проверки однородности дисперсии функций отклика использован критерий Кохрена, поскольку дублирование опытов было равномерным [7]. Критическое значение критерия Кохрена для 5% уровня значимости  $G_{кр}(0.05, N, n-1)=0.4377$ .

Далее находили значения дисперсии воспроизводимости  $S^2_{y..}$ , значения дисперсии адекватности  $S^2_{ад.}$  и значения критерия Фишера  $F_{.}$ , после чего строили поверхность отклика.

#### Результаты

В табл. 1 приведены значения функций отклика.

Таблица 1

Значения функций отклика

Table 1

Response Function Values

Значения фактора   Factor values			1 сутки   1 day			30 сутки   30 day		
$V_1$	$V_2$	$V_3$	$y'$	$y''$	$y'''$	$y'$	$y''$	$y'''$
10	60	100	23,4	7,2	5,0	75,3	11,8	9,0
90	60	100	20,5	6,7	4,4	66,3	9,7	7,4
10	120	100	17,3	4,9	4,1	71,6	10,1	8,3
90	120	100	16,1	5,2	4,2	63,7	8,8	6,9
10	60	160	19,9	6,0	4,6	72,9	10,6	8,5
90	60	160	18,0	5,8	4,4	64,2	9,1	7,2
10	120	160	15,7	4,8	3,6	70,0	9,4	7,8
90	120	160	13,9	4,2	2,9	62,9	8,3	5,6

Источник: собственные данные авторов

Source: authors' own data

Значения критерия Кохрена, рассчитанные для всех опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения критерия Кохрена

Table 2

Values of the Cochran test

Сутки   day	Критерий Кохрена G   Cochran G criterion		
	y'	y''	y'''
1	0,42	0,23	0,23
30	0,31	0,29	0,29

Источник: собственные данные авторов

Source: authors' own data

Из табл. 2 видно, что процесс является воспроизводимым. Следовательно, возможно построение линейных моделей регрессии для опытов по водопоглощению и разбуханию образцов модифицированной древесины.

Коэффициенты уравнений множественной регрессии вида

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \quad (1)$$

найлены для всех функций отклика. Они приведены в табл. 3. Кодированные переменные  $x_i$  соответствуют факторам  $V_i$  ( $i=1,2,3$ ). В табл. 4 представлены значения дисперсии воспроизводимости  $S^2_y$ . В табл. 5 представлены значения дисперсии адекватности  $S_{2ад}$ . В табл. 6 представлены значения критерия Фишера F.

Таблица 3

Коэффициенты уравнений регрессии

Table 3

Coefficients of regression equations

Сутки   day	Функция отклика   Response function	Коэффициенты уравнений регрессии   Coefficients of regression equations			
		$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
1	y'	18,09	-0,97	-2,35	-1,23
1	y''	5,59	-0,1312	-0,8312	-0,3937
1	y'''	4,134	-0,1719	-0,4344	-0,2719
30	y'	68,39	-4,097	-1,3156	-0,8594
30	y''	9,72	-0,7562	-0,5812	-0,375
30	y'''	7,59	-0,8	-0,4312	-0,3062

Источник: собственные данные авторов

Source: authors' own data

Таблица 4.

Значения дисперсии воспроизводимости

Table 4

Reproducibility dispersion values

Сутки   day	Дисперсия воспроизводимости $S^2_y$   Reproducibility dispersion		
	y'	y''	y'''
1	0,74	0,22	0,18
30	1,74	0,29	1,32

Источник: собственные данные авторов

Source: authors' own data

Таблица 5

Значения дисперсии адекватности

Table 5

Adequacy variance values

Сутки   day	Дисперсия адекватности $S^2_{ад}$   Adequacy dispersion $S^2_{ад}$		
	$y'$	$y''$	$y'''$
1	1,36	0,36	0,47
30	1,77	0,30	0,44

Источник: собственные данные авторов

Source: authors' own data

Таблица 6.

Значения критерия Фишера

Table 6

Fisher criterion values

Сутки   day	Критерий Фишера $F$   Fisher's criterion $F$		
	$y'$	$y''$	$y'''$
1	1,84	1,62	2,61
30	1,01	1,03	1,38

Источник: собственные данные авторов

Source: authors' own data

Критическое значение критерия Фишера для построенных моделей при 5 % уровне значимости  $F_{кр}(0.05, f_{ад}, f_y)=3,43$ . Здесь  $f_{ад}, f_y$  – число степеней свободы дисперсии адекватности и дисперсии воспроизводимости. При этом  $f_{ад}=N-d=4$ , где  $d$  – число коэффициентов в уравнении регрессии,  $f_y=N(n-1)=24$ . Из табл. 6 видно, построенные модели

линейной регрессии являются адекватными, для всех серий  $F < F_{кр}$ .

Проверка коэффициентов моделей на значимость проведена с помощью критерия Стьюдента  $t$ . Критерии значимости коэффициентов регрессии приведены в табл. 7.

Таблица 7

Критерии значимости коэффициентов регрессии

Table 7

Criteria for the significance of regression coefficients

Сутки   day	Функция отклика   Response function	Критерии значимости коэффициентов регрессии $t$   Significance criteria for regression coefficients $t$			
		$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
1	$y'$	87,26	4,67	11,33	5,94
1	$y''$	52,86	1,24	7,85	3,72
1	$y'''$	34,00	1,41	3,57	2,24
30	$y'$	289,90	17,37	5,58	3,64
30	$y''$	99,61	7,75	5,96	3,84
30	$y'''$	64,56	6,81	3,67	2,61

Источник: собственные данные авторов

Source: authors' own data

Критическое число Стьюдента для построенных моделей при уровне значимости 10% равно  $t_{кр} (0.1, N-d) = 2.13$ . Из таблицы 7 видно, что по t-критерию влияние первого фактора не значимо для моделей разбухания образцов в 1 сутки для обеих осей анизотропии, определяющих  $y''$  и  $y'''$ . Уравнения линейной регрессии записаны после исключения незначимых коэффициентов для натуральных (некодированных) факторов.

Для первых суток наблюдения эти уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} y' &= 31,45 - 0,0194 \cdot V_1 - 0,0783 \cdot V_2 - 0,0410 \cdot V_3; \\ y'' &= 9,92 - 0,0277 \cdot V_2 - 0,0131 \cdot V_3; \\ y''' &= 6,79 - 0,0145 \cdot V_2 - 0,0091 \cdot V_3. \end{aligned} \quad (2)$$

На 30 сутки исследуемые свойства композита определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} y' &= 80,16 - 0,0819 \cdot V_1 - 0,0439 \cdot V_2 - 0,0286 \cdot V_3; \\ y'' &= 13,84 - 0,0151 \cdot V_1 - 0,0194 \cdot V_2 - 0,0125 \cdot V_3; \\ y''' &= 11,01 - 0,0160 \cdot V_1 - 0,0144 \cdot V_2 - 0,0102 \cdot V_3. \end{aligned} \quad (3)$$

Иллюстрация зависимостей (2-3) представлена на рис. 1 в виде поверхности отклика.

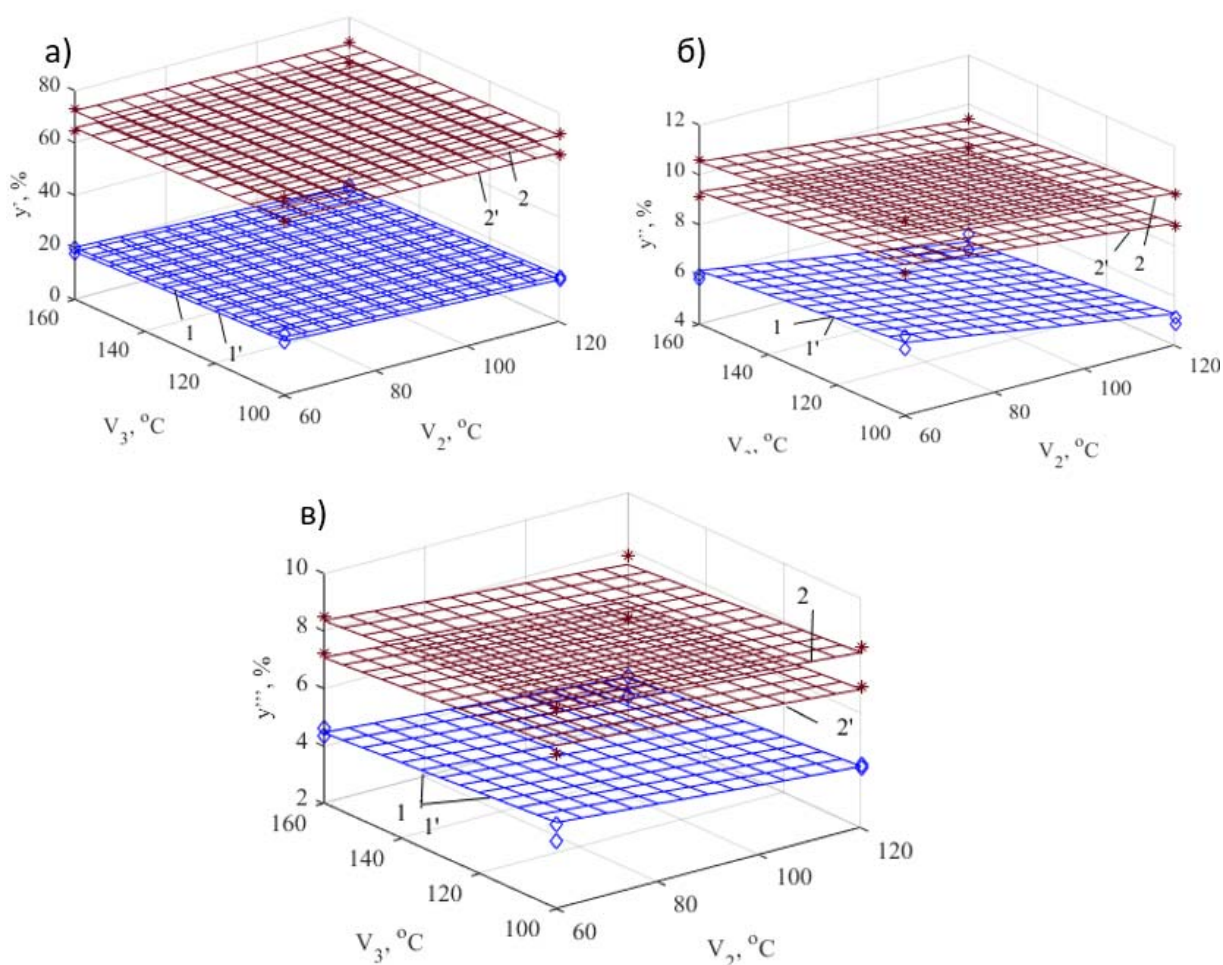


Рисунок 1 – Расчетные зависимости величины водопоглощения (а), разбухания в тангенциальном направлении (б), разбухания в радиальном направлении (в) модифицированной древесины  $y'$ , % от температуры пропитки  $V_2$ , °C и температуры термообработки  $V_3$ , °C при различных значениях содержания стирола в олигомере  $V_1 = 10\%$  - 1, 2; 90% - 1', 2' через 1 сутки - 1, 1' и через 30 суток - 2, 2'. Маркеры – экспериментальные значения.

Figure 1 - Calculated dependences of the water absorption value (a), swelling in the tangential direction (b), swelling in the radial direction of the modified wood  $y'$ , % on the impregnation temperature  $V_2$ , °C and the heat treatment temperature  $V_3$ , °C at different values of the styrene content in the oligomer  $V_1 = 10\%$  - 1, 2; 90% - 1', 2' after 1 day - 1, 1' and after 30 days - 2, 2'. Markers - experimental values.

Источник: собственные данные авторов

Source: authors' own data



### Обсуждение

Регрессионные модели (2-3) позволяют прогнозировать характеристики водостойкости древесины *B. pendula* Roth, модифицированной за счет ее пропитки низкомолекулярным сополимером, содержащим стирол при заданных значениях технологических параметров - содержания стирола в пропитывающем составе, значений температуры пропитки и термообработки. Очевидно, что с течением времени увеличивается величина всех трех исследуемых показателей. При этом для материала с большим содержанием стирола наблюдаются менее интенсивные показатели водопоглощения и разбухания. Достаточно слабым оказывается влияние на показатели  $y'$ ,  $y''$ ,  $y'''$  режимных значений температуры пропитки и термообработки древесины. Таким образом, для повышения энергоэффективности операции пропитки и термообработки нужно придерживаться минимальных значений рассмотренных температурных интервалов, а содержание стирола в применяемом олигомерном продукте должно быть ~90 % мас.

С использованием метода планирования эксперимента установлены оптимальные условия процесса модификации натуральной древесины березы. Полученные результаты имеют важное прикладное значение для реализации данного процесса в промышленных масштабах, что отсутствовало в приведенных выше литературных источниках [1,25]. Разработанная модель позволяет более полно и объек-

тивно описывать предлагаемую технологию обработки древесины в сравнении с существующими способами [10, 16, 23].

### Заключение

Разработаны защитные составы для обработки древесины на основе олигомерных продуктов, полученных из отходов производства каучуков.

Выполнено экспериментальное исследование свойств модифицированной древесины, позволившее определить влияние ряда технологических показателей (массового содержания олигомера, значений температуры пропитки и термообработки) на повышение её водо- и влагостойкости.

Установлено, что влияние режимных значений температуры пропитки и термообработки древесины незначительно, а содержание стирола в пропиточном растворе является наиболее существенным фактором, определяющим способность исследуемого древесного материала к водопоглощению и разбуханию. При увеличении содержания стирола в составе пропиточной смеси от 10 до 90 % на 30 сутки наблюдения водопоглощение в образцах модифицированной древесины снижается на 12%, а разбухание в тангенциальном и радиальном направлении - на 18% и 17% соответственно.

Использование предлагаемых пропиточных составов позволит утилизировать отходы и побочные продукты производства полибутадиена.

### Список литературы

1. Nikulina N., Vostrikova G., Dmitrenkov A., Nikulin S. Modification of low-molecular copolymer from by-products of butadiene rubber by secondary expanded polystyrene // *ChemChemTech*. 2019; 62 (1): 114-119. DOI: <http://doi.org/10.6060/ivkkt.20196201.5768>.
2. Mills N., Jenkins M., Kukureka S. *Plastics: microstructure and engineering applications*. – Butterworth-Heinemann, 2020. DOI: <http://doi.org/13960/t78t3r22k>.
3. Hagiopol C. Natural polyphenols applications // *Natural polyphenols from wood: tannin and lignin—an industrial perspective*. 2021; 8: 259-314. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822205-8.00004-9>.
4. Li P. et al. Preparation and characterization of sodium silicate impregnated Chinese fir wood with high strength, water resistance, flame retardant and smoke suppression // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – Т. 9. – №. 1. – С. 1043-1053. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.035>.
5. Kurkowiak K., Emmerich L., Militz H. Wood chemical modification based on bio-based polycarboxylic acid and polyols—status quo and future perspectives // *Wood Material Science & Engineering*. – 2022. – Т. 17. – №. 6. – С. 1040-1054. DOI: <https://doi.org/10.1080/17480272.2021.1925961>.
6. Sangregorio A. et al. Humic based resin for wood modification and property improvement // *Green Chemistry*. 2020; 22 (9): 2786-2798. DOI: <http://doi.org/10.1039/C9GC03620B>.
7. Wang J., Zhang D., Chu F. Wood-Derived Functional Polymeric Materials // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 33 (28), 2001135. DOI: <http://doi.org/10.1002/adma.202001135>
8. Dong Y. et al. Environmentally benign wood modifications: a review // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020; 8 (9): 3532-3540. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.2c00427>.
9. Lykidis C., Kotrotsiou K., Tsihlikis A. Reducing set-recovery of compressively densified poplar wood by impregnation—modification with melamine—formaldehyde resin // *Wood Material Science & Engineering*. 2020; 15 (5): 269-277. <https://doi.org/10.1080/17480272.2019.1594365>.
10. Lin, W., Huang, Y., Li, J. et al. Preparation of highly hydrophobic and anti-fouling wood using poly(methylhydrogen)siloxane // *Cellulose*. 2018. Vol. 25: 7341. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2074-y>.
11. Čermák P. et al. Wood-water interactions of thermally modified, acetylated and melamine formaldehyde resin impregnated beech wood // *Holzforschung*. 2022; 76 (5): 437-450. <https://doi.org/10.1515/hf-2021-0164>.
12. Podkościelna B. et al. Interactions between biofiller-modified polymeric composites and wood-rotting fungi in terms of their biotechnological applications // *Industrial Crops and Products*. 2022; 186: 115125. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115125>.
13. Baar J. et al. Effect of hemp oil impregnation and thermal modification on European beech wood properties // *European Journal of Wood and Wood Products*. 2021; 79 (1): 161-175. <https://doi.org/10.1007/s00107-020-01615-9>.
14. Shen X. et al. Effect of furfurylation on hierarchical porous structure of poplar wood // *Polymers*. 2020; 13 (1): 32. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13010032>.
15. Srikanthan V. et al. Wood-mimicking bio-based biporous polymeric materials with anisotropic tubular macropores // *Polymers*. 2021; 13 (16): 2692. DOI: <http://doi.org/10.3390/polym13162692>.
16. Popescu C. M., Pfriem A. Treatments and modification to improve the reaction to fire of wood and wood based products—An overview // *Fire and Materials*. 2020; 44 (1): 100-111. DOI: <https://doi.org/10.1002/fam.2779>.
17. Holy S., Temiz A., Köse Demirel G., Aslan M., Mohamad Amini M.H. Physical properties, thermal and fungal resistance of Scots pine wood treated with nano-clay and several metal-oxides nanoparticles // *Wood Material Science and Engineering*. 2020; 16 (1): 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1080/17480272.2020.1836023>.
18. Candelier K., Atli A., Alteyrac J. Termite and decay resistance of bioplast-spruce green wood-plastic composites // *European Journal of Wood and Wood Products*. 2019; 77: 157-169. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1368-y>.
19. Impregnation of wood with waste engine oil to increase water-and bio-resistance / L. Belchinskaya, K. V. Zhuzhukin, T. Ishchenko, A. Platonov. *Forests*. 2021; 12 (12): 1762. DOI: <https://doi.org/10.3390/f12121762>.

20. Tomak E. D. Surface wettability of boron and oil-treated wood // *Cerme*. 2022; 28. DOI: <https://doi.org/10.1590/01047760202228013058>.
21. Yang H. et al. Lignin-derived bio-based flame retardants toward high-performance sustainable polymeric materials // *Green Chemistry*. 2020; 22 (7): 2129-2161. DOI: <http://doi.org/10.1039/D0GC00449A>
22. Nguyen T. T., Xiao Z., Che W., Trinh H. M. and Xie Y. Effects of modification with a combination of styrene-acrylic copolymer dispersion and sodium silicate on the mechanical properties of wood // *J. Wood Sci.* 2019; 65: 1. DOI: <https://doi.org/10.1186/s10086-019-1783-7>.
23. Qiu Z., Xiao Z., Gao L., Li J., Wang H., Wang Y., Xie Y. Transparent wood bearing a shielding effect to infrared heat and ultraviolet via incorporation of modified antimony-doped tin oxide nanoparticles // *Composites Science and Technology*. 2019; 172 (1): 43–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.01.005>.
24. Shishlov O. F., Baulina N. S., Glukhikh V. V., El'tsov O. S., Shafran Yu. M., Buryndin V. G., Stoyanov O. V. Synthesis of cardanol-containing resols for producing phenolic films: protective coatings for wood composites // *Polymer Science. Series D*. 2021; 14: 328–334. DOI: <http://doi.org/10.1134/S1995421221030308>.
25. Разработка модифицирующих составов древесины на основе побочных продуктов производства полибутадиена и метилметакрилата / Н. С. Никулина, А. И. Дмитренко, Е. В. Томина [и др.] // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. – 2023. – № 245. – С. 318-330. – DOI <http://doi.org/10.21266/2079-4304.2023.245.318-330>. – Режим доступа: <https://elibrary.ru/negrk>.
26. Томина, Е. В. Использование наноразмерного ZnO в составах для защитной обработки древесины / Е. В. Томина, А. И. Дмитренко, К. В. Жужукин // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. – 2022. – № 4(388). – С. 173-184. – DOI: <http://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-4-173-184>. – Режим доступа: <https://elibrary.ru/fcfeof>.

### References

1. Nikulina N. S. et al. Modification of low-molecular copolymer from by-products of butadiene rubber by secondary expanded polystyrene // *NEWS OF HIGHER EDUCATIONAL INSTITUTIONS. SERIES “CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY”*. – 2019. – Vol. 62. – №. 1. – С. 114-119. DOI: <http://doi.org/10.6060/ivkkt.20196201.5768>
2. Mills N., Jenkins M., Kukureka S. *Plastics: microstructure and engineering applications*. – Butterworth-Heinemann, 2020. DOI: <http://doi.org/13960/t78t3r22k>
3. Hagiopol C. Natural polyphenols applications // *Natural Polyphenols from Wood: Tannin and Lignin—An Industrial Perspective*. – 2021. – P. 259. DOI: <http://doi.org/10.3390/ma14247774>
4. Li P. et al. Preparation and characterization of sodium silicate impregnated Chinese fir wood with high strength, water resistance, flame retardant and smoke suppression // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – Т. 9. – №. 1. – С. 1043-1053. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.035>.
5. Kurkowiak K., Emmerich L., Militz H. Wood chemical modification based on bio-based polycarboxylic acid and polyols—status quo and future perspectives // *Wood Material Science & Engineering*. – 2022. – Т. 17. – №. 6. – С. 1040-1054. DOI: <https://doi.org/10.1080/17480272.2021.1925961>.
6. Sangregorio A. et al. Humin based resin for wood modification and property improvement // *Green Chemistry*. – 2020. – Т. 22. – №. 9. – С. 2786-2798. DOI: <http://doi.org/10.1039/C9GC03620B>.
7. Wang J., Zhang D., Chu F. Wood-Derived Functional Polymeric Materials // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 33 (28), 2001135. DOI: <http://doi.org/10.1002/adma.202001135>
8. Dong Y. et al. Environmentally benign wood modifications: a review // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – Vol 8 (9). P. 3532-3540. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.2c00427>.
9. Lykidis C., Kotrotsiou K., Tsihlakis A. Reducing set-recovery of compressively densified poplar wood by impregnation–modification with melamine–formaldehyde resin // *Wood Material Science & Engineering*. – 2020. – Vol. 15 (5). P. 269-277. <https://doi.org/10.1080/17480272.2019.1594365>.

10. Lin, W., Huang, Y., Li, J. et al. Preparation of highly hydrophobic and anti-fouling wood using poly(methylhydrogen)siloxane // *Cellulose*. –2018. Vol. 25: 7341. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2074-y>.
11. Čermák P. et al. Wood-water interactions of thermally modified, acetylated and melamine formaldehyde resin impregnated beech wood // *Holzforschung*. 2022; 76 (5): 437-450. <https://doi.org/10.1515/hf-2021-0164>.
12. Podkościelna B. et al. Interactions between biofiller-modified polymeric composites and wood-rotting fungi in terms of their biotechnological applications // *Industrial Crops and Products*. 2022; 186: 115125. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115125>
13. Baar J. et al. Effect of hemp oil impregnation and thermal modification on European beech wood properties // *European Journal of Wood and Wood Products*. 2021; 79 (1): 161-175. <https://doi.org/10.1007/s00107-020-01615-9>.
14. Shen X. et al. Effect of furfurylation on hierarchical porous structure of poplar wood // *Polymers*. 2020; 13 (1): 32. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13010032>.
15. Srikanthan V. et al. Wood-mimicking bio-based biporous polymeric materials with anisotropic tubular macropores // *Polymers*. 2021; 13 (16): 2692. DOI: <http://doi.org/10.3390/polym13162692>
16. Popescu C. M., Pfriem A. Treatments and modification to improve the reaction to fire of wood and wood based products—An overview // *Fire and Materials*. 2020; 44 (1): 100-111. DOI: <https://doi.org/10.1002/fam.2779>.
17. Holy S., Temiz A., Köse Demirel G., Aslan M., Mohamad Amini M.H. Physical properties, thermal and fungal resistance of Scots pine wood treated with nano-clay and several metal-oxides nanoparticles // *Wood Material Science and Engineering*. 2020; 16 (1): 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1080/17480272.2020.1836023>.
18. Candelier K., Atli A., Alteyrac J. Termite and decay resistance of bioplast-spruce green wood-plastic composites // *European Journal of Wood and Wood Products*. 2019; 77: 157-169. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1368-y>.
19. Impregnation of wood with waste engine oil to increase water-and bio-resistance / L. Belchinskaya, K. V. Zhuzhukin, T. Ishchenko, A. Platonov. *Forests*. 2021; 12 (12): 1762. DOI: <https://doi.org/10.3390/f12121762>.
20. Tomak E. D. Surface wettability of boron and oil-treated wood // *Cerme*. 2022; 28. DOI: <https://doi.org/10.1590/01047760202228013058>.
21. Yang H. et al. Lignin-derived bio-based flame retardants toward high-performance sustainable polymeric materials // *Green Chemistry*. 2020; 22 (7): 2129-2161. DOI: <http://doi.org/10.1039/D0GC00449A>
22. Nguyen T. T, Xiao Z., Che W., Trinh H. M. and Xie Y. Effects of modification with a combination of styrene-acrylic copolymer dispersion and sodium silicate on the mechanical properties of wood // *J. Wood Sci*. 2019; 65: 1. DOI: <https://doi.org/10.1186/s10086-019-1783-7>.
23. Qiu Z., Xiao Z., Gao L., Li J., Wang H., Wang Y., Xie Y. Transparent wood bearing a shielding effect to infrared heat and ultraviolet via incorporation of modified antimony-doped tin oxide nanoparticles // *Composites Science and Technology*. 2019; 172 (1): 43–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.01.005>.
24. Shishlov O. F., Baulina N. S, Glukhikh V. V., El'tsov O. S., Shafran Yu. M., Buryndin V. G., Stoyanov O. V. Synthesis of cardanol-containing resols for producing phenolic films: protective coatings for wood composites // *Polymer Science. Series D*. 2021; 14: 328–334. DOI: <http://doi.org/10.1134/S1995421221030308>
25. Razrabotka modificiruyushhix sostavov drevesiny' na osnove pobochny'x produktov proizvodstva polibutadiena i metilmetakrilata / N. S. Nikulina, A. I. Dmitrenkov, E. V. Tomina [i dr.] // *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotexnicheskoy akademii*. – 2023. – № 245. – S. 318-330. – DOI 10.21266/2079-4304.2023.245.318-330.
26. Tomina, E. V. Ispol'zovanie nanorazmernogo ZnO v sostavax dlya zashhitnoj obrabotki drevesiny' / E. V. Tomina, A. I. Dmitrenkov, K. V. Zhuzhukin // *Izvestiya vy'sshix uchebny'x zavedenij. Lesnoj zhurnal*. – 2022. – № 4(388). – S. 173-184. – DOI 10.37482/0536-1036-2022-4-173-18

### Сведения об авторах

*Никулина Надежда Сергеевна* – кандидат технических наук, старший преподаватель Воронежского института - филиала ФГБОУ ВО «Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России», г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: Nikulin\_sergey48@mail.ru.

*Дорняк Ольга Роальдовна* – заведующий кафедрой электротехники, теплотехники и гидравлики ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», доктор технических наук, доцент, г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ordornyak@mail.ru.

*Дмитренко Александр Иванович* – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: chem@vgtu.ru.

*Никулин Сергей Саввович* – доктор технических наук, профессор, старший научный сотрудник ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: Nikulin\_sergey48@mail.ru

✉ *Жужукин Константин Викторович* – преподаватель кафедры химии, м.н.с. НИИ ИТЛК Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kinkon18@yandex.ru.

*Черная Наталья Викторовна* – профессор кафедры химической переработки древесины УО «Белорусский государственный технологический университет», Республика Беларусь, доктор технических наук, профессор. E-mail: chornaya@belstu.by

### Information about the authors

*Nadezhda S. Nikulina* – Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer of the Voronezh Institute - Branch of the Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Voronezh, Russian Federation; e-mail: Nikulin\_sergey48@mail.ru.

*Olga R. Dornyak* – Head of the Department of Electrical Engineering, Heat Engineering and Hydraulics, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Voronezh, Russian Federation; e-mail: ordornyak@mail.ru.

*Alexander I. Dmitrenkov* – Ph.D, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dmitrenkov2109@mail.ru

*Sergey S. Nikulin* – Doctor of Technical Sciences, Professor, Senior Researcher of the All-Russian Scientific Center of the Air Force "Air Force Academy named after prof. NOT. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin", Voronezh, Russian Federation; e-mail: Nikulin\_sergey48@mail.ru

✉ *Konstantin V. Zhuzhukin* – Lecturer, Department of Chemistry, Junior Researcher NII ITLC, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kinkon18@yandex.ru.

*Natalya V. Chernaya* – Professor of the Department of Chemical Wood Processing of the Belarusian State Technological University, Republic of Belarus, Doctor of Technical Sciences, Professor. E-mail: chornaya@belstu.by

✉ – Для контактов | Corresponding author