

6. Roffael E. Messung der Formaldehydabgabe. Praxisnahe Methode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten. Holz-Zentralblatt, 1975, 101, pp. 1403-1404.
7. Petersen H., Reuther W., Eiselen W., und Wittmann O. Zur Formaldehydabspaltung bei Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln; 3. Mitt.: Der Einfluss von Harterart, Hartermenge und formaldehydbindenden Mitteln. HolzRoh-Werkstoff, 1974, 32, pp. 402-410.
8. Marutzky R., Roffael E. und Ranta L. Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dem Molverhältnis und der Formaldehydabgabe bei Harnstoff-Formaldehyd-Leimharzen. HolzRoh-Werkstoff, 1979, 37, pp. 303-307.
9. Kol H.S., Keskin H., Korkut S., Akbulut T. Laminated veneer lumber from Rowan (*Sorbus aucuparia* Lipsky) African journal of agricultural research, 2009, pp. 1101-1105.
10. Liu, W. Q. Yang, H. F. Dong, F. Q., [et al.] Experimental study on flexural behavior of glulam and laminated veneer lumber beams. Modern bamboo structures: Conference: 1st International Conference on Modern Bamboo Structures Location: Hunan Univ, Changsha, PEOPLES R CHINA Date: OCT 28-30, 2007, 2008, pp. 159-169.
11. Li H.Y., Li C.C., Gao Q., Zhang S.F., Li J.Z. Properties of soybean-flour-based adhesives enhanced by attapulgite and glycerol polyglycidyl ether. Industrial crops and products. AUG 2014.

Сведения об авторах

Разиньков Егор Михайлович – заведующий кафедрой механической технологии древесины ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», доктор технических наук, профессор, г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: mtd.vrn@mail.ru.

Авдеева Ирина Александровна – доцент кафедры менеджмента и экономики предпринимательства ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», кандидат экономических наук, доцент, г. Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kafedra@vlgta.vrn.ru.

Information about authors

Razinkov Egor Mikhailovich – Head of the department of mechanical technology of wood, Federal State Budget Education Institution of Higher Education «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», DSc in Engineering, Professor, Voronezh, Russian Federation; e-mail: mtd.vrn@mail.ru.

Avdeeva Irina Aleksandrovna – Associate Professor of management and economy of business, Federal State Budget Education Institution of Higher Education «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», PhD in Economics, Associate Professor, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kafedra@vlgta.vrn.ru.

DOI: 10.12737/article_5967ea9a4c6ca4.72358700

УДК 674.02+674.048.5

ЗАЩИТНАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ ГЛИОКСАЛЕМ

доктор технических наук, профессор **Т. Н. Стородубцева**¹

А. А. Аксомитный¹

доктор технических наук, профессор **С. С. Никулин**²

кандидат химических наук, доцент **А. С. Губин**²

1 – ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова»,
г. Воронеж, Российская Федерация

2 – ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
г. Воронеж, Российская Федерация

Древесина обладает уникальным комплексом свойств – малый вес, высокая удельная прочность, хорошая обрабатываемость и т. д. Все это определило ее широкое применение в различных сферах человеческой деятельности. Наряду с этим она имеет несколько недостатков: низкая стойкость к возгоранию, высокие показатели водо- и влагопогло-

щения, невысокая биостойкость. Этим и объясняется острая необходимость замены древесины на схожий по свойствам, лишенный ее недостатков и превосходящий ее по качеству материал. Современная тенденция производства новых материалов – заменителей дерева связана с созданием высокотехнологичного наукоемкого производства экологически чистого материала – термопластичного древесно-полимерного композита (ДПК). По внешнему виду такие материалы схожи с древесиной и вместе с тем не подвержены гниению и плесени, не впитывают влагу, не имеют дефектов поверхности, высокотехнологичны в получении и экологичны. Кроме того, разработка технологии производства ДПК позволяет не только получать инновационную конкурентоспособную продукцию, но и решать вопросы переработки древесных и полимерных отходов. В данной работе рассмотрен древесный полимер-песчаный композит (ДППК) с матрицей из полимерных отходов, наполненный древесными отходами. Уменьшить негативное воздействие влаги и микроорганизмов как на древесину, так и на композит в целом возможно за счет применения для защиты пропитывающего состава на основе глиоксаля. В работе рассмотрено влияние температуры пропитки на водопоглощение древесных образцов. Установлено, что увеличение температуры от 50 до 150 °C приводит к повышению формостабильности образцов древесины и понижению водопоглощения испытываемых образцов. По результатам ИК-спектроскопии установлено, что взаимодействие компонентов древесины с глиоксалем с образованием эфирных связей более активно протекает при повышенных температурах. Такая взаимосвязь имеет ценное значение, учитывая тот факт, что изделия из ДППК формируются при температуре свыше 200 °C.

Ключевые слова: древесина, пропитка, отходы, водопоглощение, температура, пропитывающий агент.

PROTECTIVE TREATMENT OF WOOD WITH GLYOXAL

DSc in Engineering, Professor **T. N. Storodubtseva**¹

A. A. Aksomitny¹

DSc in Engineering, Professor **S. S. Nikulin**²

PhD in Chemistry, Associate Professor **A. S. Gubin**²

1 – Federal State Budget Education Institution of Higher Education «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», Voronezh, Russian Federation

2 – Federal State Budget Education Institution of Higher Education «Voronezh State University of Engineering Technologies», Voronezh, Russian Federation

Abstract

Wood has a unique combination of properties – low weight, high specific strength, good machinability, etc. All this has determined its wide application in various spheres of human activity. In addition, it has several disadvantages: low resistance to fire, high water and moisture absorption, low biological stability. This explains the urgent need to replace wood by material which is similar in properties, devoided its shortcomings and surpasses it in the quality. The current trend of production of new substitute materials of wood is connected with the creation of high-tech production of environmentally friendly material – thermoplastic wood-polymer composite (WPC). In appearance these materials are similar to wood and yet impervious to rot and mould, do not absorb moisture, do not have surface defects, high-tech and eco-friendly. In addition, the development of production technology of WPC allows not only to obtain innovative and competitive products, but also to solve the problems of processing wood and plastic waste. In this paper, wood polymer-sand composite (WPSC) with a matrix of polymer waste filled with wood waste is considered. To reduce the negative effects of moisture and microorganisms both on wood and composite as a whole is possible due to application of impregnating composition based on glyoxal. The paper discusses the influence of the temperature of impregnation on water absorption of wood specimens. The increase of temperature from 50 to 150 °C increases form stability of wood samples and decrease water absorption of test specimens. The results of the IR spectroscopy show that the interaction of the components of wood with glyoxal with the formation of ester bonds more actively proceeds at elevated temperatures. This relationship is valuable, given the fact that the products of WPSC are formed at temperatures above 200 °C.

Keywords: wood, impregnation, waste, water sorption, temperature, impregnating agent.

Древесина – это уникальный, дорогостоящий природный полимерный материал, обладающий комплексом уникальных свойств и широко используемый в самых различных отраслях промышленности [1]. Однако наряду с большим количеством положительных свойств древесина имеет и несколько существенных недостатков, которые в ряде случаев ограничивают области её применения. К таким недостаткам можно отнести низкую водо- и влагостойкость, невысокую биостойкость (поражение плесенью, грибами и др.), низкую стойкость к возгоранию (пожароопасность) и др. Уменьшить некоторые из перечисленных выше недостатков, присущих природной древесине, – важная и актуальная задача.

Достоинством древеснополимерных композиционных материалов (ДПК) является относительно низкое, по сравнению с древесиной, водопоглощение. Это одно из свойств, по которому ДПК превосходят древесину, что относится непосредственно к размерной стабильности и долговечности материала, но, прежде всего, к стойкости по отношению к микробиологическому разрушению.

Поглощение воды, в основном, имеет место в наружных слоях композиционных материалов, и оно последовательно снижается при продвижении вглубь матрицы.

Поглощение воды ДПК зависит от пористости, количества и фракционного состава древесного наполнителя и доступности внешней воды. Композиты обычно пористые и степень их пористости определяется влажностью сырьевого материала и условиями переработки (в первую очередь локальным перегревом), которые определяют плотность (удельный вес) конечного изделия. Чем больше содержание влаги в исходном сырье, тем выше количество летучих продуктов, образующихся при переработке; чем выше пористость, тем ниже плотность материала и тем выше поглощение воды.

Поры в композиционных материалах обычно открытые и образуют цепи, пронизывающие всю матрицу. Вода проникает внутрь композиционной матрицы очень медленно. В древесине же проникновение воды происходит быстрее. Минеральные наполнители, как правило, не поглощают

воду (или поглощают очень незначительно), так что они снижают показатель водопоглощения. Что касается полимера, то чем ниже его содержание, тем выше поглощение воды при том же самом составе, поэтому увеличение содержания полимера в композите ведет к уменьшению поглощения воды. К аналогичному результату ведет и приращение аппретирующего вещества.

В литературных источниках представлено большое количество пропитывающих составов, позволяющих повысить ряд показателей древесины и изделий на её основе [2]. Однако, предлагаемые в ряде случаев пропитывающие составы содержат в своем составе дефицитные и дорогостоящие компоненты, что приводит к повышению себестоимости получаемых изделий и снижению их конкурентоспособности. Поэтому поиск новых пропитывающих компонентов, обладающих невысокой стоимостью, низкой токсичностью, доступностью имеет важное и актуальное значение.

Перспективными в этом плане могут быть отходы и побочные продукты химических, нефтехимических и других производств [8], использование которых позволит не только более полно и рационально использовать природные ресурсы, но и решить ряд вопросов экологического характера.

Отходы нефтехимических производств, к которым относятся и предприятия, производящие синтетические каучуки, содержат большое число разнообразных реакционноспособных соединений. Эти соединения могут служить ценным сырьем как для органического синтеза, так и для получения различных олигомерных материалов, используемых в производстве лакокрасочных, пропиточных составов, композиционных материалов различного назначения и др. [3, 4, 5, 6, 7].

Одним из перспективных пропитывающих агентов для древесины и изделий на её основе может служить глиоксаль. Наличие альдегидных групп в глиоксале позволяет, при определенных условиях, осуществить не только пропитку древесины, но и химическое взаимодействие компонентов древесины с альдегидными группами глиоксала с образованием химических соединений (наподобие ацеталей и полуацеталей [8, 9]).

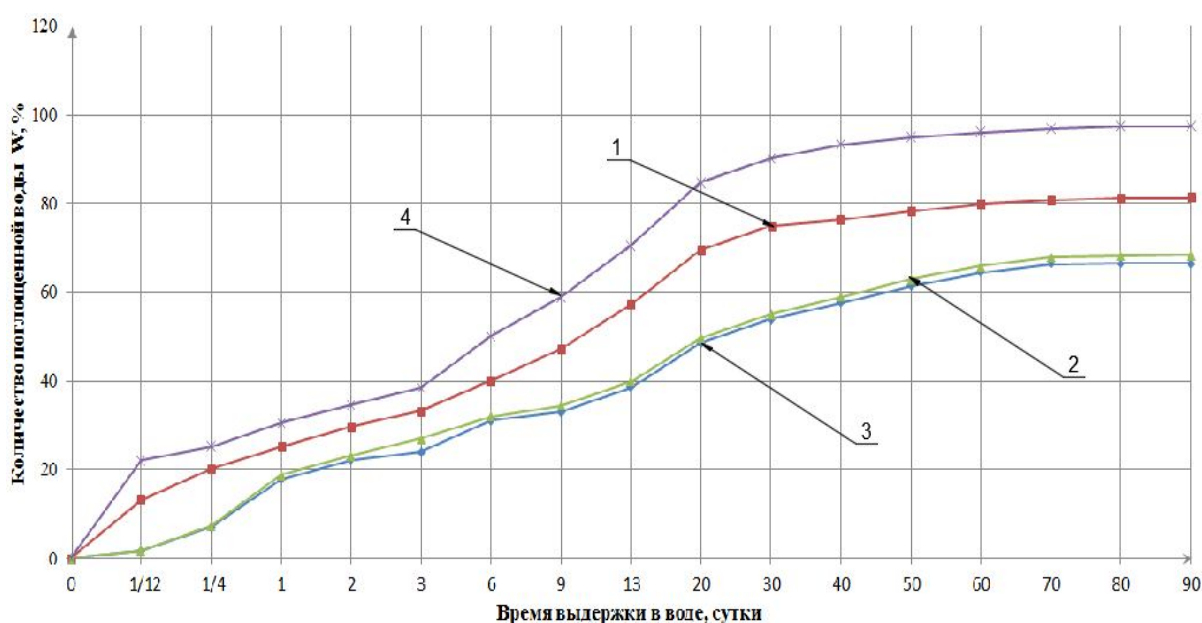
Цель данной работы – изучить влияние глиоксала, который в последующем выступит в роли аппретирующего вещества в древесном полимер-песчаном композите, на водопоглощение древесины, с учетом температурного воздействия.

Ранее были испытаны образцы древесины, покрытой одним, двумя и тремя слоями глиоксаля [10]. Нанесение пропитки на поверхность осуществлялось с помощью кисточки. Время между нанесением первого и каждого последующего слоя составляло 24 часа. Для пропитки древесных наполнителей ДПК в промышленных масштабах так же возможно использовать пропитку путем погружения. На рис. 1 представлен график зависимости водопоглощения чистой древесины и обработанной одним, двумя и тремя слоями глиоксаля от времени выдержки в воде.

Установлено, что обработка тремя слоями

глиоксаля значительно лучше защищает древесину от водопоглощения, чем один слой, разница же между двумя и тремя слоями незначительна. Поэтому в целях удешевления изделий из ДПК с таким наполнителем, целесообразно применять двухслойную пропитку. Однако, в данном опыте температура пропитки не изменялась и составляла 20 °С. В связи с выше сказанным, на первом этапе оценивали влияние температуры пропитки на свойства древесины березы модифицированной глиоксалем (табл. 1-3).

Наилучшими показателями обладают образцы древесины березы, покрытые тремя слоями глиоксаля и подвергнутые термической обработке при температуре 150 °С.



№ 1, № 2, № 3 – серии образцов древесины, покрытые одним, двумя и тремя слоями глиоксаля соответственно; № 4 – чистая древесина

Рис. 1. График зависимости водопоглощения древесины от времени выдержки в воде

Таблица 1

Влияние температуры пропитки на водопоглощение древесины березы, модифицированной глиоксалем, выдержанной в воде 1 сутки

Исследуемая характеристика	Контрольная серия образцов	Древесина березы, покрытая тремя слоями глиоксаля		
		$t_{np}=50\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_{np}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_{np}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$
Водопоглощение, %	32	18,7	17,9	16,8

Таблица 2

Влияние температуры пропитки на водопоглощение древесины березы, модифицированной глиоксалем, выдержанной в воде 30 суток

Исследуемая характеристика	Контрольная серия образцов	Древесина березы, покрытая тремя слоями глиоксаля		
		$t_{np}=50\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_{np}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_{np}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$
Водопоглощение, %	90,2	56,5	54,8	53,7

Влияние температуры пропитки на водопоглощение древесины березы, модифицированной глиоксалем, выдержанной в воде 90 суток

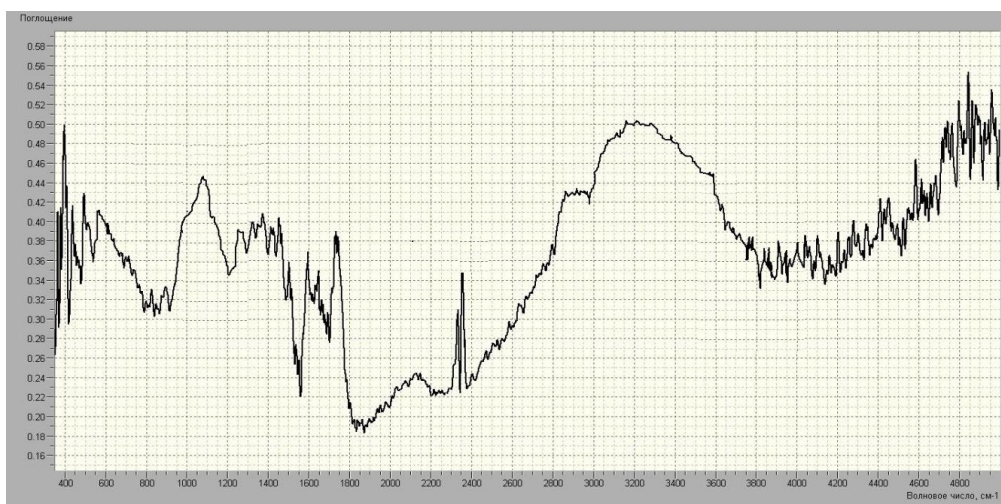
Исследуемая характеристика	Контрольная серия образцов	Древесина березы, покрытая тремя слоями глиоксала		
		$t_{\text{пр}}=50\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{пр}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{пр}}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$
Водопоглощение, %	98	68,1	64,9	63,4

Снижение температуры до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к понижению формостабильности образцов древесины и повышению водопоглощения испытуемых образцов.

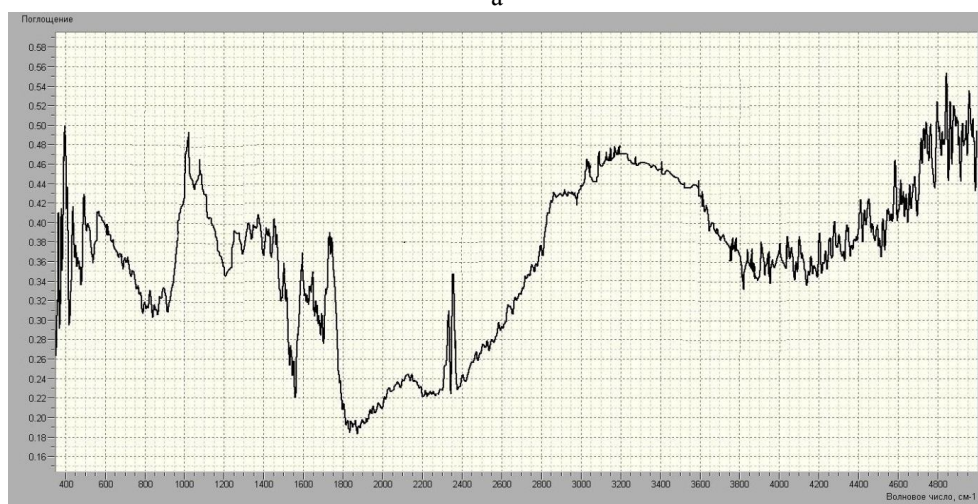
Положительное влияние повышенных температур на показатели получаемых образцов древесины березы связано с тем, что при повышенных температурах более активно протекает взаимодействие компонентов древесины с глиоксалем с образованием эфирных связей, что подтверждается

данными ИК-спектроскопии.

Для проведения исследования образцов с применением ИК-спектроскопии образцы древесины измельчали с помощью наждачной бумаги. Полученный измельченный продукт смешивали с KBr (PIKE TECHNOLOG{ESTM}) в соотношении 1 : 15. Анализ проводили с применением ИК-Фурье спектрометра ИнфраЛИОМ ФТ-08 и приставки EasyDiff (PIKE TECHNOLOG{ESTM}) в диапазоне $351\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} . Анализ ИК-спектров показал появление нового пика (рис. 2, б) при



а



б

а – при $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, б – при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рис. 2. ИК-спектры древесины березы, модифицированной глиоксалем

1025 см⁻¹ и увеличение интенсивности пика при 1090 см⁻¹, характерных для сложноэфирных групп (область 1300-1000 см⁻¹), что свидетельствует об образовании сложноэфирных связей между компонентами древесины и глиоксалем. Профиль остальной части спектра в целом остается без изменений. Пик 1025 см⁻¹ отсутствует в образцах древесины, модифицированных глиоксалем при пониженной температуре (рис. 2, а), при этом интенсивность пика при 1090 см⁻¹ существенно ниже.

Выводы

1. Увеличение температуры пропитки до 150 °С приводит к повышению формостабильности образцов древесины и снижению водопоглощения испытуемых образцов.

2. Анализ результатов ИК-спектроскопии выявил появление нового пика при 1025 см⁻¹ и увеличению интенсивности пика при 1090 см⁻¹, характерных для сложноэфирных групп, что свидетельствует об образовании сложноэфирных связей между глиоксалем и компонентами древесины.

Библиографический список

1. Хрулев, В. М. Технология и свойства композиционных материалов для строительства [Текст] / В. М. Хрулев. – Уфа, 2001. – 168 с.
2. Равич, Б. М. Комплексное использование сырья и отходов [Текст] / Б. М. Равич. – М. : Химия, 1988. – 288 с.
3. Experimental study on flexural behavior of glulam and laminated veneer lumber beams [Text] / W. Q. Liu [et al.] // Modern bamboo structures: Conference: 1st International Conference on Modern Bamboo Structures Location: Hunan Univ, Changsha, China. – Date: OCT 28-30, 2007. – 2008. – P. 159-169.
4. Laminated veneer lumber from Rowan (*Sorbus aucuparia* Lipsky) [Text] / H. S. Kol, H. Keskin, S. Korkut, T. Akbulut // African journal of agricultural research. – OCT. 2009. – P. 1101-1105.
5. Okereke, M. I. Virtual testing of advanced composites, cellular materials and biomaterials: A review [Text] / M. I. Okereke, A. I. Akpoyomare, M. S. Bingley // Original Research Article. Composites Part B: Engineering. – 2014. – Vol. 60. – P. 637-662.
6. Lu, X. Fibrous insulation materials in building engineering applications [Text] / X. Lu, M. Viljanen // Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications. – 2011. – P. 271-305.
7. Polymer matrix influence on stability of wood polymer composites [Text] / R. Porebska, A. Rybak, B. Kozub, R. Sekula // Polymers for Advanced Technologies. – 2015. – No. 26. – P. 1076-1082.
8. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза [Текст] / С. С. Никулин [и др.] – М. : Химия, 1989. – 240 с.
9. Водянкина, О. В. Глиоксаль [Текст] : моногр. / О. В. Водянкина, Л. Н. Курина, Л. А. Петров. – М., 2007. – 247 с.
10. Стородубцева, Т. Н. Исследование влияния фракционного состава и обработки древесного наполнителя на водопоглощение композита [Текст] / Т. Н. Стородубцева, А. А. Аксомитный // Лесотехнический журнал. – 2015. – Т. 5. – № 4 (20). – С. 161-169.

References

1. Khrulev V. M. *Tekhnologiya i svoystva kompozitsionnykh materialov dlya stroitel'stva* [Technology and properties of composite materials for construction]. Ufa, 2001, 168 p. (In Russian).
2. Ravich B. M. *Kompleksnoe ispol'zovanie syr'ya i otkhodov* [Complex use of raw materials and waste]. Moscow, 1988, 288 p. (In Russian).
3. Liu, W. Q. Yang, H. F. Dong, F. Q. [et al.] Experimental study on flexural behavior of glulam and laminated veneer lumber beams. Modern bamboo structures: Conference: 1st International Conference on Modern Bamboo Structures Location: Hunan Univ, Changsha, PEOPLES R CHINA Date: OCT 28-30, 2007. 2008, pp. 159-169.
4. Kol H. S., Keskin H., Korkut S., Akbulut T. Laminated veneer lumber from Rowan (*Sorbus aucuparia* Lipsky) African journal of agricultural research – OCT, 2009, pp. 1101-1105

5. Okereke M. I., Akpoyomare A. I., Bingley M. S. Virtual testing of advanced composites, cellular materials and biomaterials: A review Original Research Article. *Composites Part B: Engineering*, 2014, Vol. 60, pp. 637-662.
6. Lu X., Viljanen M. Fibrous insulation materials in building engineering applications. *Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications*, 2011, pp. 271-305.
7. Porebska R., Rybak A., Kozub B., Sekula R. Polymer matrix influence on stability of wood polymer composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, no. 26, pp. 1076-1082.
8. Nikulin S.S., Shein V.S., Zlotkiy S.S., Cherkashin M.I. *Otkhody i pobochnye produkty neftekhimicheskikh proizvodstv – syr'e dlya organicheskogo sinteza* [Waste and by-products of petrochemical production – raw materials for organic synthesis]. Moscow, 1989, 240 p. (In Russian).
9. Vodyankina O.V., Kurina L.N., Petrov L.A. *Gliksal' : monografiya* [Glyoxal]. Moscow, 2007, 247 p. (In Russian).
10. Storodubtseva T. N., Aksomitnyy A.A. *Issledovanie vliyaniya fraktsionnogo sostava i obrabotki drevesnogo napolnitelya na vodopogloshchenie kompozita* [A study of the influence of the fractional composition and the processing of wood filler on water absorption of the composite]. *Lesotekhnicheskii zhurnal*, 2015, Vol. 5, no. 4 (20), pp. 161-169. (In Russian).

Сведения об авторах

Стородубцева Тамара Никаноровна – профессор кафедры промышленного транспорта, строительства и геодезии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», доктор технических наук, доцент, г. Воронеж, Российская Федерация; email: tamara-tns@yandex.ru.

Аксомитный Алексей Андреевич – аспирант кафедры промышленного транспорта, строительства и геодезии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», г. Воронеж, Российская Федерация; email: axomitny@yandex.ru.

Никulin Сергей Саввович – профессор кафедры технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», доктор технических наук, профессор, г. Воронеж, Российская Федерация; email: nikulin.nikuli@yandex.ru.

Губин Александр Сергеевич – доцент кафедры технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кандидат химических наук, доцент, г. Воронеж, Российская Федерация; email: goubinne@mail.ru.

Information about authors

Storodubtseva Tamara Nikanorovna – Professor of Department of Industrial Transport, Civil Engineering and Geodesy Federal State Budget Education Institution of Higher Education «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», DSc in Engineering, Associate Professor, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tamara-tns@yandex.ru.

Aksomitnyy Aleksey Andreevich – Post-graduate student of Department of Industrial Transport, Civil Engineering and Geodesy Federal State Budget Education Institution of Higher Education «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», Voronezh, Russian Federation; e-mail: tamara-tns@yandex.ru.

Nikulin Sergey Savvovich – Professor of Department of technology of organic synthesis and high-molecular connections Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Voronezh State University of Engineering Technologies», DSc in Engineering, Professor, Voronezh, Russian Federation; e-mail: nikulin.nikuli@yandex.ru.

Gubin Aleksandr Sergeevich – Associate Professor of Department of technology of organic synthesis and high-molecular connections Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Voronezh State University of Engineering Technologies», PhD in Chemistry, Associate Professor, Voronezh, Russian Federation; e-mail: goubinne@mail.ru.