

На правах рукописи



Жужукин Константин Викторович

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО ПРОПИТЫВАЮЩЕГО СОСТАВА ДЛЯ
ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ДРЕВЕСИНЫ

4.3.4 – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и
переработки древесины

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Воронеж – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Бельчинская Лариса Ивановна

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВОДО-, БИОСТОЙКОСТИ И ПРОЧНОСТИ	13
1.1 Анализ современных способов и технологий повышения водо- и биостойкости древесины берёзы	13
1.2 Пропиточные составы для защиты древесины от биодegradации.....	32
1.3 Основные методы пропитки древесины для придания ей водо- и	36
биостойкости	36
1.4 Выводы. Цель и задачи исследования	40
2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРОПИТОЧНОГО СОСТАВА.....	42
2.1 Исследование функциональных групп древесины	42
2.2 Теоретические предпосылки выбора отработанного моторного масла в качестве основного компонента пропиточного состава	44
2.3 Теоретические предпосылки выбора талловой канифоли как компонента пропиточного состава	47
2.4 Смачивание и межмолекулярное взаимодействие в процессе пропитки древесины.....	50
2.5 Выводы	52
3 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ.....	53
ИССЛЕДОВАНИЙ.....	53
3.1 Материалы, используемые для проведения исследования	53

3.2	Методика получения композиционных составов для пропитки древесины.....	57
3.2.1	Методика получения первого пропиточного состава, включающего наполнитель в виде муки древесины и муки коры различных пород	57
3.2.2	Методика получения второго пропиточного состава, включающего нефтяной битум и технический парафин	58
3.2.3	Методика получения третьего типа пропиточных комплексов, состоящих из технического парафина канифоли и отработанного моторного масла.....	59
3.3	Методика пропитки древесины для получения композиционного материала	60
3.4	Методы исследования композиционного пропиточного состава	61
3.4.1	Методика определения условной и кинематической вязкости пропиточных составов.....	61
3.4.2	Определение краевого угла смачивания древесины пропиточными составами	62
3.4.3	Определение размеров частиц и стабильности пропиточного состава с древесными наполнителями.	63
3.4.4	Методика проведения ИК спектроскопического анализа с Фурье преобразованием.	64
3.5	Методы исследования нового композиционного материала на основе пропитанной древесины	64
3.5.1	Методика определения прироста веса в процентах после пропитки	64
3.5.2	Методика определения водопоглощения древесины	65
3.5.3	Методика определения объемного разбухания и разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях.....	66
3.5.4	Методика определения влагопоглощения	67
3.5.5	Методика определения эффективности против разбухания (ASE)	67

3.5.6	Метод проведения анализа морфологии поверхности, пропитанной и натуральной древесины.....	68
3.5.7	Методика проведения термогравиметрического и калориметрического анализа.....	68
3.5.8	Методика проведения ускоренных испытаний по оценки биостойкости пропитанной и непропитанной древесины	68
3.5.9	Методика определения плотности и пористости древесины	69
3.5.10	Методика проведения полигонных испытаний древесины на.....	70
	биостойкость.....	70
3.5.11	Методика определения физико-механических испытаний материала на основе древесины	71
3.5.12	Методика проведения микрорентгеновской компьютерной.....	72
	томографии для исследования глубины пропитки.....	72
4.	ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ ПРОПИТОЧНОГО СОСТАВА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ.....	73
4.1	Выбор и обоснование применения компонентов пропиточного состава	73
4.2	Исследование свойств матрицы (отработанного моторного масла) пропиточного состава	77
4.2.1	Определение краевого угла смачивания древесины ОММ и вязкости ОММ.....	77
4.2.2	Термические, дифференциально термические и калориметрические исследования отработанного моторного масла	81
4.3	Подбор наполнителей пропиточного состава и исследование их свойств. ..	83
4.3.1	Изучение возможности применения нефтяного строительного битума и технического парафина в качестве наполнителей-модификаторов пропиточного состава	83
4.4	Применение муки древесины различной степени дисперсности в качестве наполнителей пропиточного состава	87

4.4.1	Влияние степени дисперсности наполнителя отработанного моторного масла на водостойкость пропитанной древесины	87
4.4.2	Исследование влияния ультразвукового диспергирования на стабильность пропиточного состава и распределение наполнителя в объёме пропиточного состава.....	91
4.5	Выбор наиболее эффективного композиционного пропиточного состава и исследование его свойств.....	94
4.6	Термические, дифференциально термические и калориметрические исследования композиционного материала на основе древесины	96
4.7	Исследование возможности образования межмолекулярных взаимодействий при пропитке древесины методом ИК-Фурье спектроскопии	100
4.8	Исследование гидрофобности природной и модифицированной древесины берёзы.....	104
4.8.1	Исследование пористости и плотности древесины берёзы	104
4.8.2	Определение прироста массы (в процентах) после пропитки.....	106
4.8.3	Исследование формоустойчивости, вымываемости и водостойких показателей древесины после пропитки.....	107
4.9	Исследование биостойкости пропитанной древесины методом полигонных и ускоренных испытаний.....	112
4.10	Исследование морфологии поверхности на световом и растровом электронном микроскопах	114
4.11	Исследование краевого угла смачивания пропитанной и непропитанной древесины.....	116
4.12	Исследование физико-механических показателей композиционного материала	118
4.13	Исследование степени пропитки древесины методом микрорентгеновской томографии	120
4.14	Выводы	124

5	КОРРЕКТИРОВКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОПИТКИ ДРЕВЕСИНЫ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕ-ХОЛОДНЫХ ВАНН С ИСПОЛЬЗУЕМОГО РАЗРАБОТАННОГО КОМПЛЕКСНОГО ПРОПИТОЧНОГО СОСТАВА	127
5.1	Определение оптимального диапазона температуры при пропитке предложенным новым пропиточным составом	127
5.2	Установление режимов пропитки древесины разработанными комплексными составами на основании исследуемых кинематической вязкости состава, времени пропитки, влажности и температуры.....	129
5.3	Оценка технико-экономического эффекта технологии пропитки разработанным пропиточным составом	133
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	159
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	171
	ПРИЛОЖЕНИЕ В	172
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г	173
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д	174
	ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	175
	ПРИЛОЖЕНИЕ Ж.....	176
	ПРИЛОЖЕНИЕ З	177

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Общая площадь лесов в мире по данным Продовольственной и сельскохозяйственной Организации Объединенных Наций оценивается в 4,06 млрд. га. В Российской Федерации находится 0,809 млрд. га лесных насаждений с общим запасом древесины (согласно данным Рослесхоза) 102,2 млрд. куб.м. В центральной части Российской Федерации береза является основной древесной породой с общей площадью березняков около 0,08 млрд. га и запасом деловой древесины, примерно, 60 млрд. м³.

Древесина представляет собой наиболее распространенный экологически чистый, возобновляемый природный полимер со сложной структурой, основными компонентами которого являются целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин и экстрактивные вещества. Древесина, имея значительные преимущества перед другими материалами, обладает существенным недостатком, восприимчивостью к влаге, в том числе и атмосферной. Этот недостаток обусловлен наличием в ее химической структуре большого количества гидроксильных групп. Под действием влаги происходит изменение размеров древесины и снижение ее эксплуатационных показателей, значительное сокращение срока службы изделий, биологическое разложение.

В Российской Федерации, в соответствии с действующими стандартами, древесина, используемая в среде с высокой влажностью и постоянным контактом с водой должна подвергаться процессу пропитки. Основными пропиточными составами для такой древесины являются креозотовое масло, каменноугольное масло и другие нефтесодержащие составы. Эти составы, обеспечивая существенную защиту древесины от биологического и климатического разрушений и значительно повышая её водостойкость, обладают высокой токсичностью и поэтому представляют опасность для окружающей среды. Зарубежные пропиточные составы обеспечивают высокую водо- и биостойкость, однако технология пропитки мно-

гоэтапная и характеризуется сложностью и значительными трудо- и энергозатратами.

В связи с этим актуальной задачей является разработка нового пропиточного состава и технологии пропитки для получения материала с улучшенными показателями водо- и влагостойкости, формоустойчивости, значительной стойкостью к биодegradации и низкой стоимостью.

Диссертация выполнена в рамках проекта от Фонда содействия инновациям № договора 15368ГУ/2020) по теме «Разработка нового композиционного материала на основе древесины, отработанного моторного масла и мелкодисперсного наполнителя», Гранта Президента РФ для магистров (GP865), внутривузовского гранта для молодых ученых от ВГЛТУ, а также в рамках госбюджетной тематики кафедры химии ВГЛТУ: «Физико-химическая активация процессов сорбции, катализа, импрегнирования и формирование природоподобных композитов на основе минеральных и биополимеров». Регистрационный номер: 11605101001.

Степень разработанности проблемы.

Одним из перспективных способов решения проблемы является разработка новых пропиточных составов и технологии пропитки древесины. Разработкой пропиточных составов для модифицирования древесины, определения структуры и способов пропитки древесины, изучением свойств полу-чаемого материала посвятили свои работы: Пятакин В.И., Базаров С.М., Григорьев Г.В., Кацадзе В.А., Шамаев В.А., Бельчинская Л.И., Бурындин В.Г., Паринов Д.А., Чубинский А.Н., Ahmed B.M., Esteves B., Hill CAS, Humar M., Lesar B., Papadopoulou A.N., Rowell R.M., Samyn P., Scholz G., Militz H., Krause A., Taman A.R., Thanamongkollit N., Wang C., Wilson A., Xie Y., Zanini S, и др.

Цель исследований. Разработка комплексного пропитывающего состава на основе отработанного моторного масла с добавлением органических наполнителей и технологии пропитки древесины, для повышения её эксплуатационных свойств.

Задачи исследования.

1. Провести анализ существующих технологий, методов модификации и основных структурных компонентов древесины для повышения ее эксплуатационных показателей.

2. Обосновать выбор органических компонентов комплексного состава для пропитки древесины, обеспечивающих её более высокие эксплуатационные показатели.

3. Обосновать режимы пропитки древесины методом горяче-холодных ванн с учетом разработанного пропиточного состава.

4. Исследовать эксплуатационные показатели древесного композиционного материала, пропитанного разработанным комплексным составом.

5. Провести технико-экономическое обоснование технологии пропитки древесины разработанным комплексным составом.

Объектом исследования являются натуральная и модифицированная древесина, технология пропитки, пропиточный состав и его компоненты.

Предметом исследования являются эксплуатационные свойства натуральной и модифицированной древесины, характеристики разработанного пропиточного состава.

Научная новизна работы:

1. Разработан новый пропиточный состав на основе отработанного моторного масла бензинового двигателя, отличающейся включением наполнителей в виде талловой канифоли и технического парафина, позволяющих повысить водостойкие и антисептические показатели древесины.

2. Определена высокая степень межфазного взаимодействия древесины и отработанного моторного масла (по величине краевого угла смачивания), отличающаяся снижением межфазных затруднений при диффузии молекул компонентов пропиточного состава в структуру древесины.

3. Установлены закономерности межмолекулярного взаимодействия древесины и разработанного пропиточного состава, отличающиеся взаимодействием пероксидных, карбонильных, карбоксильных и других функциональных групп,

находящихся в компонентах пропиточного состава, способных к образованию связей с гидроксильными группами древесины.

4. Установлены зависимости физико-механических свойств древесины от процентного соотношения компонентов пропиточного состава, отличающиеся повышением эксплуатационных показателей древесины.

5. Обоснованы режимы пропитки древесины разработанным комплексным составом методом горяче-холодных ванн, отличающиеся высоким качеством пропитки и меньшими энергозатратами.

Теоретическая значимость работы заключается в обосновании межмолекулярного взаимодействия реакционноспособных функциональных групп компонентов пропиточного состава с гидроксильными группами древесины.

Научная значимость заключается в уточнении процесса проникновения и распределения разработанного пропиточного состава по анатомическим элементам древесины; установлении изменения межфазного взаимодействия древесины и пропиточного состава; установлении механизма гидрофобизации пропитанной древесины в результате межмолекулярного взаимодействия функциональных групп компонентов древесины и разработанного пропиточного состава, отличающихся наличием ряда реакционноспособных групп, способных к образованию межмолекулярных связей

Практическая значимость работы состоит в разработке технологии получения комплексного пропиточного состава и технологии пропитки для создания композиционного древесного материала, обеспечивающего более высокие эксплуатационные свойства при использовании в нежиллом строительстве в качестве различных конструктивных сооружений. Результаты исследований используются в ООО «Модификация», ООО «Дизель-Сервис», и в учебном процессе ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова» при подготовке бакалавров и магистров.

Методологическая, теоретическая и эмпирическая база исследования. При диссертационном исследовании базовыми являлись труды ученых в области технологий получения комплексных пропиточных составов и композиционных

материалов, древесиноведения, технологии деревообработки, лесного хозяйства. При проведении экспериментальных исследований использовались современная электронно-микроскопическая и тензиометрическая (измерение угла контакта) аппаратура, гравиметрия, рентгенометрия, спектрометрия и термометрия, методы статистической обработки опытных данных.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Новый пропиточный состав на основе отработанного моторного масла бензинового двигателя, талловой канифоли, технического парафина и технологии его получения, позволяющий повысить эксплуатационные свойства древесины.

2. Закономерности межмолекулярного взаимодействия древесины и разработанного пропиточного состава, отличающиеся взаимодействием пероксидных, карбонильных, карбоксильных и других функциональных групп, находящихся в компонентах пропиточного состава, способных к образованию межмолекулярных связей с гидроксильными группами древесины, позволяющие повысить физико-механические свойства древесины.

3. Зависимости изменения процентного соотношения компонентов пропиточного состава, позволяющие влиять на основные эксплуатационные показатели композиционного материала.

4. Разработанные технологические режимы получения, модифицирующего состава и пропитки древесины методом горяче-холодных ванн, обеспечивающие высокие технико-экономические показатели технологии и качества пропитки.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Полученные научные результаты соответствуют пунктам паспорта специальности 4.3.4. «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины»: пункту 4 «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах».

Личный вклад соискателя состоит в: определении актуальности, цели и задач исследования, обосновании применения основных компонентов пропиточного состава, обосновании и выборе наиболее эффективной пропиточной композиции,

установлении закономерности межмолекулярного взаимодействия реакционно-способных групп отработанного моторного масла и наполнителей с функциональными группами структурных компонентов древесины, проведении экспериментальных исследований по определению водостойкости, биостойкости, термической стабильности пропиточного состава и пропитанной древесины, распределения пропиточного состава по структуре древесины, корректировке технологии пропитки древесины методом горяче-холодных ванн, обеспечивающей высокое качество пропитки и технико-экономические показатели, статистической обработке результатов экспериментов, подготовке основных публикаций по теме исследования. Постановка задач исследования, интерпретация полученных результатов и формулировка выводов проводилась совместно с научным руководителем д.т.н., проф. Л.И. Бельчинской. Все представленные результаты получены автором самостоятельно или в соавторстве с научными коллегами.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, из них 4 входит в перечень изданий, рекомендуемых ВАК РФ, 4 статьи Scopus и WoS, 4 патента на изобретения.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и рекомендаций, списка использованных источников и приложений. Общий объем работы 177 страниц машинописного текста, включающего 134 страницы основного текста, 18 таблиц, 58 рисунков.

1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВОДО-, БИОСТОЙКОСТИ И ПРОЧНОСТИ

1.1 Анализ современных способов и технологий повышения водо- и биостойкости древесины берёзы

Общая площадь мировых лесов по данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций оценивается в 4033 млн. га [37]. На Российскую Федерацию приходится 809 млн. га лесных насаждений, из которых общий запас древесины составляет 82 млрд. куб. м. Древесина является мировым стратегическим материалом, который в будущем возможно сможет заменить существующие не возобновляемые конструкционные материалы. Одной из самых распространенных лиственных древесных пород в РФ является береза повислая (*Betula pubescens*) и береза пушистая (*Betula pendula*). Площадь данных насаждений оценивается в 80 млн. га с запасом древесины около 6 млрд. куб. м. Береза является основной древесной породой центральной части Российской Федерации.

Традиционно древесина березы в больших количествах используется в таких отраслях промышленности, как целлюлозно-бумажная, древесностружечная, фанерная, лесопильная, мебельная, а также в качестве дров. Фармацевтическая, косметическая и пищевая промышленность используют листья, кору и сок березы для производства лекарственных трав, антиоксидантов, косметики, пищевых добавок и напитков [113, 153, 110]. Однако вышеупомянутые виды использования березовой древесины не полностью раскрывают ее потенциал как возобновляемого материала. Основными факторами, определяющими промышленную полезность древесины, являются анатомическая и химическая структура. Древесина березы состоит из одревесневших клеточных стенок, включающих древесные волокна, сосуды, сердцевинные лучи и др. Признание древесины березы в качестве

сырья имеет важное значение, поскольку в центральной части Европы и России наблюдается увеличение спроса на это сырье [117]. Эта тенденция обусловлена ее более высокой потребностью для целлюлозно-бумажной и фанерной промышленности, а также в особом типе волокон, используемых в производстве изделий, характеризующихся исключительной прочностью (т. е. изделий из полимеров), или тканей с особыми изоляционными свойствами. Модифицированная древесина березы находит широкое применение в строительстве в качестве конструкционных и вспомогательных материалов [61].

Древесина является сложным биологическим полимерным композиционным материалом, широко используемым в различных областях промышленности, обладающим высокой гидрофильностью. Гидрофильность древесины является причиной поглощения воды и влаги с последующим изменением ее размеров и свойств, препятствующие ее многонаправленному использованию.

Выбор древесины березы для исследования обусловлен ее большой распространённостью в центрально - чернозёмном регионе Российской Федерации. Леса Воронежской области (2020г.) занимают 512,9 га, плюсовые насаждения березы – 149 га. Физико- химические показатели березы сравнимы с показателями сосны и широко используются в конструкторских целях [151]. К тому же древесина березы обладает распространённой, усредненной структурой, позволяющей использовать ее в качестве модельного объекта для исследований, что облегчает анализ и сравнение с результатами других ученых в данной области.

С ростом населения, индустриализации и распространения автомобильного транспорта растет спрос на смазочные масла. В настоящее время объем мирового рынка смазочных материалов составляет 157,6 млрд долларов США и, по прогнозам, к 2025 году достигнет 182,6 млрд долларов США [136]. Среди различных типов доступных смазочных материалов моторные смазочные масла составляют 57 % от общего мирового спроса на смазочные материалы [151].

Основными областями применения смазочных масел являются: смазка металлических частей автомобильного двигателя, охлаждение цикла сгорания и удаление тяжелых металлов в силовом агрегате [123]. Моторное масло подверга-

ется сложному процессу старения, при котором одновременно происходит деградация базового масла и истощение присадок [217]. Основные факторы изменения смазочного масла включают окислительную деградацию, загрязнение сажей, водой и этиленгликолем, а также включение частиц металла в процессе работы [143]. В связи с этим для дальнейшей стабильной работы узлов, в которых применяются масла приходится заменять это отработанное деградированное масло новым смазочным материалом. Следовательно, около 50 % свежего смазочного масла оказывается ненужным из-за нежелательных, токсичных и экологически опасных веществ, которые могут оказывать разрушающее воздействие как на здоровье человека, так и на окружающую среду [118]. Эти побочные эффекты включают мутагенные, регенеративные и канцерогенные последствия для человека [101]. Кроме того, попадание масла в водную среду может полностью испортить её и сделать неприменимой для человека. К тому же даже незначительные объемы отработанного масла могут значительно замедлить процесс очистки сточных вод [144].

Высокие затраты на управление утилизацией отработанного масла приводят к незаконному сбросу отработанного масла в водоемы, почву и другие экосистемы. Это, в свою очередь, ставит под угрозу жизнь водных, лесных и почвенных экосистем, приводя к гибели многих живых организмов. По существующим оценкам во всем мире собирается и утилизируется только 25-45 % доступных отработанных масел, оставшиеся 55–75 % утилизируются либо с нарушениями, либо просто выбрасываются в окружающую среду. [58]. Таким образом, возникает потребность в экологически устойчивом, социально приемлемом и экономичном решении данной проблемы.

Вещества на основе нефти и нефтепродуктов (в том числе и отработанное моторное масло) нашли применение для использования в качестве агента, позволяющего снизить воздействие дереворазрушающих микроорганизмов. Отработанное моторное масло (ОММ) имеет низкую стоимость, гидрофильную природу и менее токсично, чем используемые для пропитки древесины нефтепродукты [165].

Для сохранения и улучшения свойств и структуры древесины подвергается гидрофобизации, т.е. процессу обработки материалами, образующими слабую химическую связь с молекулами воды и энергетически прочно связанные с поверхностью древесины. Проведены многочисленные исследования [98, 85, 73, 70, 149, 171], направленные на улучшение гидрофобных свойств древесины при физической или химической модификации. Основные способы гидрофобизации древесины представлены на рисунке 1.1

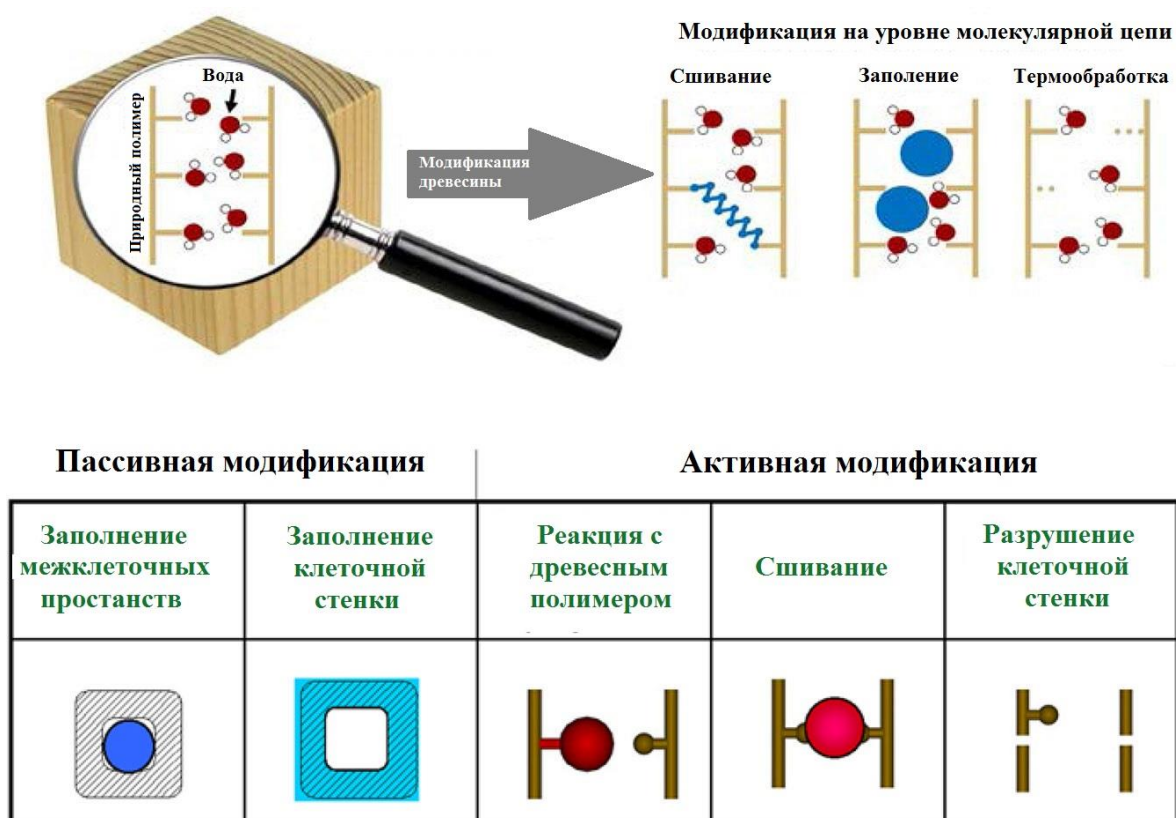


Рисунок 1.1 – Основные способы защиты древесины от воды и влаги

Выделяют три основные направления модификации на уровне молекулярной цепи: 1 – сшивание функциональных групп древесины различными полимерами, позволяющее снизить доступность ОН групп древесины для воды; 2 – заполнение клеток и межклеточных пространств гидрофобизирующим составом, который не позволяет молекулам воды присоединиться к гидроксильным группам древесины, гидрофобизирующие растворы образуют тонкий мономолекулярный

слой на стенках анатомических структур древесины, в результате молекулы воды не могут проникнуть внутрь.; 3 – снижение количества свободных ОН групп древесины методом разрушения в процессе термообработки.

Одним из способов защиты древесины от воды является её поверхностная гидрофобизация. Данный метод основан на блокировании возможностей взаимодействия между поверхностными гидроксильными группами и адсорбированной влагой из воздуха, благодаря наличию в химических компонентах древесины функциональных (гидроксильных групп). Существует два основных метода поверхностной гидрофобизации, которые получили широкое распространение в связи с относительной простотой применения и высокой эффективностью водо-и влагозащиты: (1) использование гидрофобных покрытий, (2) плазменная обработка поверхности древесины.

Метод поверхностной гидрофобизации древесины заключается в создании супергидрофобного покрытия, имеющего краевой угол смачивания водой поверхности древесины более 150° и углами скольжения менее 10° [194]. Данный результат достигается за счет создания поверхности с высокой шероховатостью на микро- и мезоуровнях и последующей её модификации материалом с низкой поверхностной энергией. Схема получения покрытия по данному способу представлена на рисунке 1.2.

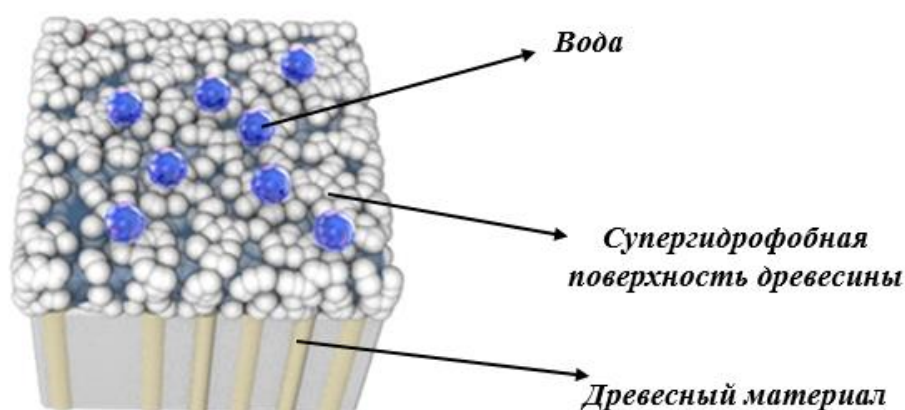


Рисунок 1.2 – Общий метод формирования супергидрофобной поверхности на древесине

Основываясь на данном подходе проведены обширные исследования для разработки супергидрофобных поверхностей на древесине с использованием таких способов как золь-гель процесс [196], химические методы [193, 197] и методы осаждения [197].

Wang и соавторы [196] разработали метод получения супергидрофобной поверхности на древесине методом мокрого химического осаждения наностержней ZnO на клеточную стенку и их последующую модификацию стеариновой кислотой. При использовании данной методики наностержни, в виде молекулы ZnO, сначала осаждались на поверхности древесины с димерными связями и образованием затравочного слоя (рисунок 1.3). Краевой угол смачивания данной поверхности при контакте с водой достигал значения $153,5^\circ$

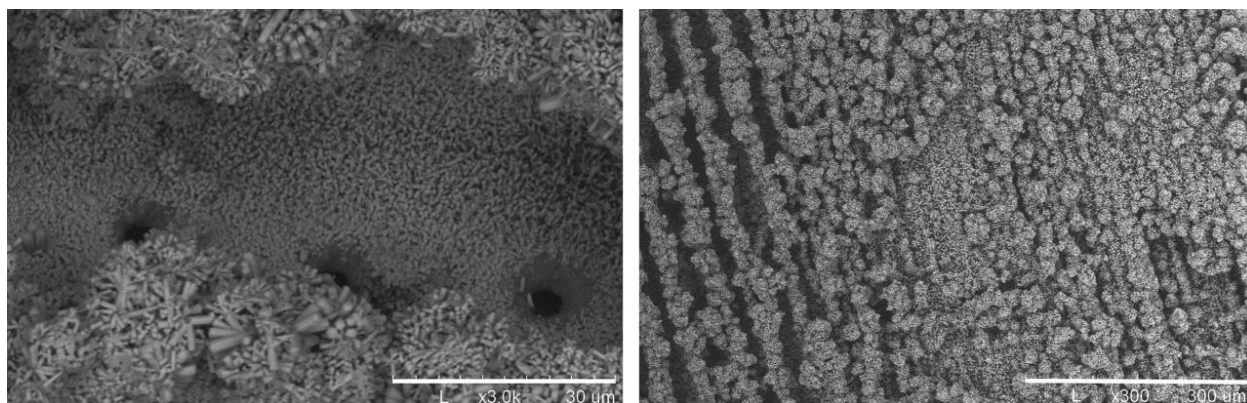


Рисунок 1.3 – Микрофотографии (СЭМ) молекул ZnO на клеточной стенке древесины (изображения предоставлены [196, 183])

Hsieh и соавторы [95]. разработали метод формирования покрытия на основе фторированного диоксида кремния с максимальным углом контакта с водой $168,3^\circ$. В данном исследовании частицы кремнезема наносили методом капельного покрытия на поверхность древесины с последующей модификацией. Авторами [95] установлена устойчивость данного покрытия к маслу и некоторым органическим растворителям. Супергидрофобная поверхность с углом контакта воды 164° и углом скольжения менее 3° получена при комбинации наночастиц кремнезема, которые имеют высокую шероховатость поверхности, и перфторалкилтриэтокси-

силана (POTS) с низкой поверхностной энергией. Угол контакта с водой 158° и угол скольжения 4° получили с использованием супергидрофобных сферически подобных пленок α -FeOOH на деревянных поверхностях. Данный метод использует процесс гидротермальной реакции $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с мочевиной и последующим самоформированием монослоя в растворе октадецилтрихлорсилана (ОТС) [198].

В работе [182] представлен одноэтапный подход к получению супергидрофобной древесины с повышенной механической прочностью. Образцы древесины погружали в заранее приготовленный раствор, состоящий из гидроксида натрия, винилтриэтоксисилана, растворенного в этаноле с диоксидом кремния и диспергированного ультразвуком. Данный метод позволяет получить высокую степень гидрофобизации и придать древесине стойкость к истиранию. Процесс получения характеризуется небольшими временными затратами и относительной простотой процесса.

Wentao и соавторы [201] разработали супергидрофобное покрытие, которое способно поглощать микроволновое излучение. Для этого были синтезированы магнитные наночастицы CoFe_2O_4 . Полученные частицы обрабатывались ультразвуком в перфтордецилтриэтоксисилане в течение 24 часов и смешивались с эпоксидной смолой. В полученный раствор погружали образцы древесины. Полученное супергидрофобное покрытие показало высокую стойкость к истиранию наждачной бумагой и высокое поглощение микроволнового излучения с частотой 16 ГГц.

Разработанные методы и способы поверхностной гидрофобизации древесины с низкой поверхностной энергией способны обеспечить высокое значение краевого угла смачивания [30]. Однако, в значительной степени из-за морфологического строения древесины, а именно, ее пористой, анизотропной структуры, в большинстве случаев остаются непокрытые места, через которые может адсорбироваться влага [175]. Поэтому создание таких покрытий неспособно качественно защитить древесину от биологической деградации.

В связи с этим, необходимо создавать толстые, непроницаемые покрытия, гидрофобизирующие древесину полностью со всех сторон, тем самым предотвращая адсорбирование влаги.

Относительно новым методом модификации поверхности древесины является плазменная обработка [141]. Преимуществом использования данного метода является интенсивное прохождение процесса с выделением большого количества ионов, создаваемых во время разряда. Кроме того, применение данного метода позволяет модифицировать поверхность без увлажнения и использования токсичных и едких химических веществ [59]. Вводя различные органические газы или жидкие вещества в качестве прекурсоров можно создавать на поверхности слои пластика или даже слои алмазоподобного углерода [161, 151]. В большинстве случаев модификация поверхности происходит низкотемпературной плазмой с образованием тонкого гидрофобного слоя.

Широко применяется методика введения гексаметилдисилоксана (ГМДС) при плазменной обработке. ГМДС полимеризуется с поверхности древесины, что приводит к сшитой макромолекулярной структуре, включающей связи Si-O-Si и Si-O-C. Значение краевого угла смачивания древесины водой достигает 130° [71, 53]. Использование гексаметилдисилоксана возможно с различными газами, такими как N_2 , He, SF_6 [128, 213]. Результат гидрофобизации зависит от времени воздействия, породы древесины, природы используемого газа и вспомогательных веществ, расстояния между древесиной и плазмой. Также плазменная обработка способствует увеличению шероховатости поверхности [59].

Данный тип обработки может обеспечить высокую гидрофобизацию поверхности с незначительными изменениями текстуры древесины. Применение различных прекурсоров при их плазменном напылении приводит к созданию сшитой макромолекулярной защитной пленки. Однако технология получения является сложной и многоэтапной, в связи с этим целесообразность применения значительно нивелируется.

Пропитка терморезистивными смолами (карбамидоформальдегидная, фенолоформальдегидная, меламиноформальдегидная) представляет собой эффектив-

ный метод осаждения и образования водонерастворимого слоя в структуре клеточных стенок древесины. Пропитка смолами происходит в жидком состоянии, а полимеризация - при термообработке. Данный процесс значительно повышает водостойкость и формоустойчивость натуральной и прессованной древесины.

Обнаружено, что диффузия смол в структуру клеточной стенки древесины зависит от различных свойств смолы и древесины, таких как молекулярная масса и концентрация смол, влажность древесины, содержание экстрактивных веществ, пористость, порода [167, 137]. Молекулярная масса терморезактивной смолы является наиболее значимым фактором при определении осаждения смолы в структурах древесины [137], отмечено, что смолы с низкой и средней молекулярной массой от 290 до 480 способны проникать через клеточные стенки. Если молекулярная масса смолы приближается к 820, то смола, в основном, остаётся в межклеточных пространствах. [84]. Авторами [160] было обнаружено повышение формоустойчивости древесины сосны при пропитке меламиноформальдегидной смолой.

Высокая эффективность снижения объемного разбухания и показателей водопоглощения были достигнуты при пропитке карбамидоформальдегидной и фенолоформальдегидной смолами [69]. В исследовании [88] ель и тополь обрабатывали меламиновой смолой с низкой молекулярной массой и низкой степенью полимеризации. Эти древесные породы приобрели высокую формоустойчивость и стойкость к атмосферным воздействиям. Данные смолы образуют химические связи с гидроксильными группами древесины, создавая жесткую сшитую молекулярную сеть, уменьшающую водопоглощение [68].

Терморезактивные смолы активно используются для стабилизации размеров прессованной древесины. Процесс модификации методом прессования включает пропитку древесины терморезактивными смолами с последующим их отверждением при высокой температуре. На данном этапе клеточная стенка размягчается и пластифицируется смолой, далее древесина сжимается до высокой плотности путем деформации клеточной стенки, но без ее разрушения. При этом образуется жесткая молекулярная сеть с гидроксильными группами клеточных стенок. Та-

ким образом препятствуется водопоглощение и повышается формоустойчивость древесины [121, 89]. Японская береза (*Betula meximowicziana*), пропитанная смолой и прессованная при 150 °С, имела большее водопоглощение, чем непропитанные и непрессованные контрольные образцы [154]. Относительно недавние исследования [156] показали, что пропитка фенолоформальдегиновой смолой прессованной древесины с высокой молекулярной массой обеспечивает большую водостойкость, чем смолы с малой молекулярной массой, а также отмечено, что предварительная обработка паром может значительно облегчить процесс пропитки [157].

В работах [26, 27] была разработана технология пропитки карбамидоформальдегидной смолой и одновременного прессования фаутной древесины мягких лиственных пород для получения модифицированной древесины высокого качества. В данном исследовании установлено, что пропитанная и прессованная древесина имеет более низкие значения водопоглощения и объемного разбухания сравнимые с этими показателями для натуральной древесины.

Пропитка натуральной и прессованной древесины термореактивными смолами является эффективным методом придания водостойкости, однако после полимеризации термореактивные смолы становятся хрупкими, а, следовательно, сужаются области применения древесины, используемой при ударных нагрузках [156].

Пропитка древесины восками и парафинами является эффективным и распространенным методом улучшения качества древесины и расширения областей ее применения. Благодаря своим известным гидрофобным свойствам воски и парафины получили широкое применение в лакокрасочной промышленности в качестве гидрофобизаторов древесины и целлюлозно-бумажных материалов [96, 187, 155]. Их использование для модификации древесины позволяет улучшить формоустойчивость, стойкость к атмосферным воздействиям и к грибкам белой и коричневой гнили, а также повышает физико-механические показатели [124-127, 152, 165].

Воски, применяемые для пропитки, являются в основном природными нетоксичными соединениями, легко растворимыми во многих органических растворителях, представляя собой сложные эфиры жирных кислот с высшими спиртами [92, 82]. Для пропитки древесины используются, в основном, водные эмульсии [176]. Пропитка восковыми эмульсиями позволяет заполнить межклеточные пространства, препятствуя сорбции воды. В исследовании [177] также сообщается об осаждении воска в структуре клеточной стенки. В работе [80] для пропитки древесины сосны методом прогрев-холодная ванная использовали расплав парафина. В результате пропитки, влагопоглощение с 12 % снизилось до 0,8 % при относительной влажности воздуха 35 %, древесина приобретала высокую формоустойчивость и повышенные физико-механические показатели. Кроме того, пропитка воском может уменьшить атмосферные воздействия и повысить устойчивость древесины к термитам [125, 179]. Пропитка под давлением древесины сосны южной парафиновыми эмульсиями с концентрациями 0,5-2 % значительно увеличивает формоустойчивость и снижает водопоглощение [62]. В работах [198, 54, 131] показана эффективность применения индивидуальных восковых эмульсий и в сочетании с другими методами, такими как термическая модификация, плазменная обработка.

Обычно восковая эмульсия представляет собой дисперсию, в которой гидрофобный воск гомогенно диспергирован в воде в присутствии эмульгаторов, но в последнее время для стабилизации границы раздела фаз жидкость-парафин используют твердые частицы (эмульсия Пикеринга) [83, 22]. В данной системе нано- и микротвердые частицы накапливаются на границе раздела двух фаз несмешивающихся жидкостей и образуют монослой между дисперсной и дисперсионной фазами [208]. Jiang с соавторами использовали парафиновую эмульсию Пикеринга, стабилизированную нано-SiO₂ [105]. Они обнаружили, что введение твердых наночастиц-SiO₂ улучшает стабильность эмульсии и уменьшает размер капель. Кроме того, кремнезем положительно влияет на механические свойства и термическую стабильность древесины. Процесс пропитки водной эмульсией Пикеринга с последующим ее осаждением на внутренней поверхности представлен

на рисунке 1.4. После модификации данной эмульсией краевой угол смачивания водой составлял 110° , водопоглощение после 140 часов - 75 %.

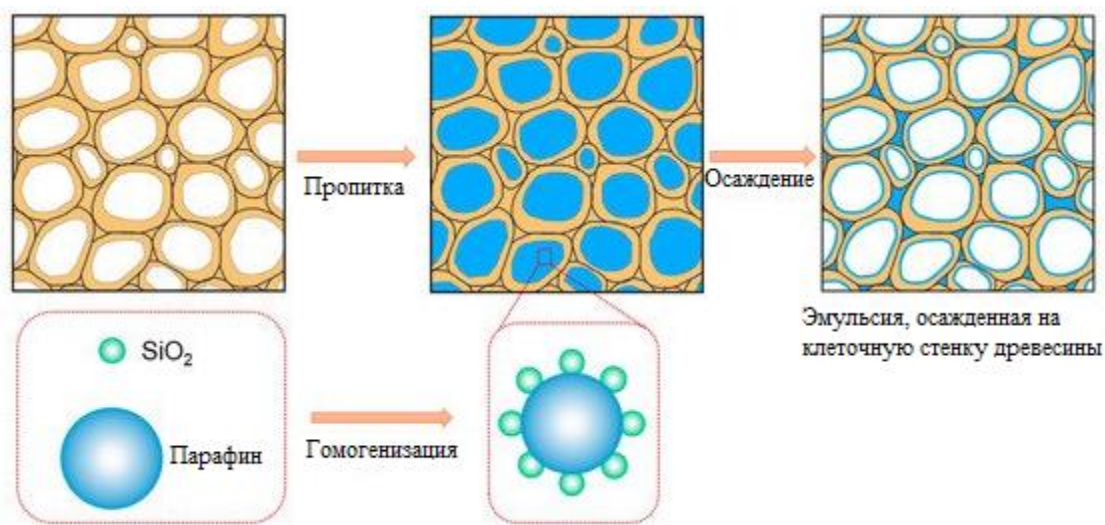


Рисунок 1.4 – Процесс пропитки древесины эмульсией Пикеринга с нано-SiO₂

Пропитка воском и восковыми эмульсиями является экологичным способом защиты древесины с относительно несложной технологией применения. Однако, при нагревании парафин переходит в жидкое состояние, и адгезия к древесине значительно снижается [132, 178], что может привести к снижению водостойкости.

Химическая модификация древесины осуществляется в результате реакции модификатора с полимерными компонентами древесины (лигнин, гемицеллюлоза или целлюлоза). Этот процесс способствует образованию стабильной ковалентной связи между реагентом и составляющими клеточной стенки [171].

Химическая модификация считается активной, если она приводит к химическому изменению полимеров клеточной стенки. Основными процессами активной химической модификации являются ацетилирование и фурфулирование, т.е. пропитка древесины в вакууме фурфурольным спиртом с последующими консервацией и сушкой. В результате внутри структуры древесины образуется фурановый полимер. Ацетилирование - это метод химической модификации, происходящий

между гидроксильными группами древесины и молекулой уксусного ангидрида [102]. Сложноэфирные связи, образующиеся между древесиной и уксусным ангидридом, модифицируют гидроксильные группы, что предотвращает взаимодействие воды с древесиной [171]. Реакция уксусного ангидрида с полимерами древесины приводит к этерификации доступных гидроксильных групп в клеточной стенке с образованием побочного продукта - уксусной кислоты и его последующим удалением из древесины. Такая древесина не содержит токсичных компонентов [93]. Кроме того, процесс ацетилирования древесины является химической реакцией однократного присоединения, т.е. одна ацетильная группа реагирует с одной гидроксильной группой. Процесс ацетилирования древесины представлен на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Процесс ацетилирования древесины уксусным ангидридом

Применение данного метода позволяет значительно увеличить формоустойчивость и водостойкость древесины. Было обнаружено [78,52,102], что наибольший эффект модификации достигается при поглощении древесиной 20 % уксусного ангидрида от массы древесины. Дальнейшее увеличение количества пропитывающего агента может приводить к чрезмерному набуханию клеточной стенки и изменению ее структуры [162]. В настоящее время компания Accsys Technologies в Арнеме (Нидерланды) производит ацетилированную древесину в промышленных масштабах. Для производства компания использует *Pinus radiata* (сосна лучистая) и *Alnus spp.* (ольха) [79].

Фурфулирование – это модификация изделий из древесины фурфуроловым спиртом [140,119]. Фурфуроловый спирт имеет маленький размер молекул доста-

точный для проникновения в клеточную стенку древесины и способный полимеризоваться внутри под воздействием тепла, радиоактивного излучения или с использованием катализатора [57]. Полимеризация молекул фурфурилового спирта с полимерами клеточной стенки предотвращает ее разбухание и значительно снижает водопоглощение [200]. В исследовании [157] авторы сообщают о снижении на 85 % (по сравнению с необработанной древесиной) объемного разбухания сосны обыкновенной и японского кедра, обработанных фурфуриловым спиртом с добавлением катализатора в виде боратов.

Термореактивные смолы в виде фурфурилового спирта также может быть использован для стабилизации размеров уплотненной или прессованной древесины [156, 118].

В настоящее время промышленное производство фурфурилированной древесины осуществляется компанией Kebony AS (ранее Wood Polymer Technologies) в Норвегии. По данным Lande et al. [174], промышленный процесс фурфурилирования древесины представляет собой следующий технологический процесс: смешивание в смесительном баке химикатов (фурфуриловый спирт, инициаторы/катализаторы, буферные агенты, поверхностно-активные вещества, вода). Перекачка полученного раствора в резервную емкость. Пропитка древесины методом вакуум-давление-вакуум. Полимеризация пропиточного состава с полимерами клеточной стенки древесины происходит при термообработке в результате сушки в печи.

Таким образом, разработанные методы и способы поверхностной гидрофобизации древесины способны обеспечить высокое значение угла контакта с водой. Из-за морфологического строения древесины (ее пористой, анизотропной, многомерной структуры) остаются непокрытые места достаточно большой площади, через которые может адсорбироваться влага. Это приводит к необходимости создавать толстые, непроницаемые покрытия, гидрофобизирующие древесину полностью со всех сторон, тем самым предотвращая адсорбирование влаги, что значительно влияет на стоимость и сложность технологического процесса.

Метод плазменной обработки обеспечивает высокую гидрофобизацию поверхности с незначительными изменениями текстуры древесины. Применение различных прекурсоров при их плазменном напылении приводит к созданию сшитой макромолекулярной защитной пленки. Однако технология получения является сложной и многоэтапной. В связи с этим применения этой технологии ограничено или нецелесообразно. Пропитка натуральной и прессованной древесины терморезистивными смолами относится к эффективному методу получения водостойкого древесного материала. Однако после полимеризации терморезистивные смолы становятся хрупкими, а, следовательно, сужаются области применения древесины, используемой при ударных нагрузках. К тому же создание данных покрытий неспособно качественно защитить древесину от биологической деградации.

В Российской Федерации, в соответствии с действующими стандартами, древесина, используемая в среде с высокой влажностью и постоянным контактом с водой, например, железнодорожные шпалы, деревянные мостовые сооружения, опоры линий электропередач должна подвергаться процессу пропитки [51]. Основными пропиточными составами для такой древесины являются: креозотовое масло, каменноугольное масло и другие нефтесодержащие составы [181]. Данные составы обеспечивают высокую защиту древесины от биологического разрушения и придают ей достаточную водостойкость, однако эти материалы опасны для окружающей среды, в виду повышенной токсичности [74].

Растительные масла давно используются для защиты древесины от плесени и грибкового распада, а также для снижения доступности влаги [178]. Они являются безвредными для окружающей среды и эффективными для обработки древесины. Однако, количество масла, необходимого для достижения антисептического эффекта, на порядок превышает, чем для креозотового масла, вследствие чего пропитку проводят под давлением.

Распространённым маслянистым составом для пропитки является талловое масло. Это химически побочный продукт производства крафт-целлюлозы, представляющий собой смесь жирных кислот, смоляных кислот и неомыляемых ве-

ществ [66]. В таблице 1.1 показана массовая доля веществ, входящих в состав таллового масла.

Таблица 1.1 – Состав веществ, входящих в талловое масло [178]

Группа веществ	Массовая доля, масс. %
Смоляные кислоты	20–50
Высшие жирные кислоты	25–75
Гидроксикислоты	3–10
Нейтральные вещества	15–40

Исследования [136] показали, что талловое масло может снижать поглощение капиллярной воды древесиной и подавлять рост грибков. Результаты исследований влияния таллового масла на устойчивость к гниению несколько противоречивы, что предполагает различия в составе и качестве используемого таллового масла сравнивали производные борной кислоты и таллового масла и отметили не эффективную защиту от грибкового распада. Талловое масло прекратили широко применять в виду необходимости использовать большой объём масла для пропитки, недостаточного объёмного проникновения масла в древесину и выделению его из обработанной древесины на поверхности [86]. Наиболее пригодным для применения является неочищенное талловое масло [114]. Поэтому в основном консервант для древесины изготавливают из растительных масел, содержащих жирные и смоляные кислоты.

Значительное количество исследований посвящено использованию льняного растительного масла для комбинированной обработки древесины: термообработка-пропитка. При этом поглощение масла древесиной значительно увеличивается в процессе охлаждения после термической обработки маслом, что, в свою очередь, снижает поглощение воды древесиной на величину от 10 % до 85 %. Влияние времени охлаждения на тангенциальное набухание обработанной древесины незначительно, несмотря на повышенное поглощение масла при длительном времени охлаждения, которое в данном случае менее важно для стабильности

размеров. Авторы сделали вывод о снижении стоимости обработки за счет уменьшения поглощения масла древесиной и минимизации периода охлаждения после термической обработки маслом. Охлаждение термообработанной в масле древесины в масляной ванне имеет преимущества, заключающиеся в повышении стабильности древесины и снижение рисков для работников, связанных с обращением в промышленном применении.

Новым методом защиты древесины является применение масла лампанте, полученного после отжима оливок и обработки жмыха гексаном [55]. Данное масло не пригодно для употребления в пищу человеком и имеет нежелательные органолептические и/или химические характеристики. Это масло обычно дополнительно очищается или используется в технических целях [88]. Применяемая пропиточная жидкость не только действует как гидрофобизирующий агент, но также содержит фенольные соединения с противогрибковыми свойствами, которые могут ингибировать скорость роста ряда грибов [211].

В последнее время распространенным методом защиты является пропитка древесины тунговым маслом, которое получают из орехов тунгового дерева. Данное масло состоит из α -элеостеариновой, олеиновой и линолевой кислот [208]. Этот гидрофобизатор широко используется в качестве водонепроницаемого покрытия для деревянной мебели, зданий или лодок [95]. В нескольких исследованиях сообщили, что пропитка тунговым маслом может улучшить размерную стабильность, устойчивость к гниению и устойчивость к атмосферным воздействиям образцов древесины [186, 184, 111]. Однако процесс пропитки обычно приводил к высокому процентному увеличению веса обработанной древесины (около 60 %), потерям тунгового масла и увеличению стоимости продукции [50, 21]. Обработка тунговым маслом является эффективным методом улучшения стабильности размеров древесины. Тунговое масло легко проникает в древесину, и уменьшает тангенциальный и радиальный коэффициенты набухания древесины на 30,8 % и 29,6 % соответственно. Следовательно, обработка тунговым маслом улучшает стабильность размеров древесины и снижает водопоглощение на 50 %.

В исследовании [29] авторы использовали пропитку конопляным маслом в сочетании с термической обработкой. Древесина европейского бука последовательно пропитывалась конопляным маслом и термически модифицировалась при 200 °С. Затем проводили анализ обработанной древесины: цвета, гигроскопичности, стабильности размеров, свойств на изгиб и устойчивости к гниению против белой гнили. В результате установили, что комплексная обработка, т.е. термообработка в сочетании с обработкой маслом, более эффективна, чем индивидуальная термообработка.

Авторами [30] предложены антисептики для пропитки древесины и защиты её от биоповреждений на основе продуктов переработки нефтяного сырья:

1) антисептик представлен фракцией, выкипающей при температуре от 160 до 360 °С, смесь нефтепродуктов (10-70 мас. % абсорбента А-2 или А-8), 10-70 мас. % смолы пиролизной тяжелой; 10-70 мас. % фракции ароматических углеводородов; 10-70 мас. % отработанного дизельного топлива;

2) антисептик содержит смесь фракций, выкипающих при температуре от 160 до 250 °С и 250-360 °С, полученных из кубового остатка, выкипающего от 160 до 360 °С, от ректификации абсорбента А-2 или А-8 или вышеописанной смеси нефтепродуктов при соотношении фракций 25-75:25-75 (мас. %);

Известен материал для покрытия, который может применяться для различных пористых поверхностей, в том числе и для древесины, реактивно отверждаемый без испарения растворителя, состоящий из смеси битума с водой, синтетического латекса или натурального латекса, парафина и др. компонентов. Особенностью данного материала является его многокомпонентность, что позволяет наиболее эффективно подбирать состав под различные требования.

Однако получаемый материал имеет ряд недостатков. В его состав в значительном количестве входит смесь битума с водой, которая может привести к образованию расслоившейся эмульсионной системы, ухудшающей гидрофобизирующие показатели материала. Введение в данный состав синтетического или натурального латекса увеличивает его общую стоимость. В данном изобретении ис-

пользуются в качестве адгезионной и регулирующей добавки токсичные (2 класс опасности) алифатические амины, эфирспирты, высококипящие углеводороды, представляющие опасность для человека.

В работе [73] для пропитки древесины использовались различные гидрофобизирующие составы: раствор каучука в керосине; раствор низкомолекулярного полиэтилена в керосине; дивинилстирольный термоэластопласт плюс канифоль в уайт-спирите; латекс; отработанное машинное масло; полимерный лак КОРС. Известен пропиточный состав, состоящий из смеси каменноугольного масла [11] (ГОСТ 2270-74 «Масло каменноугольное для пропитки древесины») и нефтяного масла-мягчителя ХМ-1 (ТУ 38.301.08-31-89).

В результате приготовления смеси из каменноугольного масла, нефтяного масла-мягчителя ХМ-1 и перемешивающего агента в виде острого водяного пара образуется трехслойная система в связи с отличием плотностей компонентов состава, что является существенным недостатком данного пропиточного состава. Кроме того, масло-мягчитель ХМ-1 вызывает коррозию черных металлов, которая может привести к коррозионному разрушению жесткой металлической подкладки и железнодорожного костыля, а также снижает прочность древесины (ГОСТ 20022.2-80).

Известны [29] составы органического происхождения, приготовленные из отработанного моторного масла с добавлением различных наполнителей. Был разработан [49] более экологичный пропиточный состав ЖТК, включающий отдельные маслянистые фракции каталитического крекинга, выкипающие в следующих пределах: 325-420 °С и 205-325 °С. Этот состав является малоопасным (4 класс опасности) и не имеет приведенных выше недостатков. Однако, этот антисептик достаточно дорогой и требует фильтрования от механических примесей, что усложняет технологический процесс. [49].

1.2 Пропиточные составы для защиты древесины от биодegradации

При повышенной влажности древесины (более 20 %) в ней развиваются грибные окраски, поражения и процессы гниения. Для нейтрализации этих явлений древесину пропитывают специальными составами - антисептиками. Так например, для развития грибов коричневой гнили влажность древесины должна быть выше 95 %, а влажность заболони сосны и ели выше 25-30 % [187]. В результате гниения скорость разрушение деревянных конструкций значительно увеличивается и достигает максимальных значений при содержании влаги в необработанной древесине в пределах от 40 до-120 % относительно абсолютно сухой древесины [43].

Биологическое разрушение древесины вызывается деятельностью микроорганизмов, использующих целлюлозу, гемицеллюлозу, лигнин или другие лигно-целлюлозные материалы древесины древесной биомассы в качестве питательных веществ [41]. Древесная биомасса состоит в основном из полисахаридов, которые и являются основным потенциальным источником питания микроорганизмов. Основные компоненты древесины, подвергаемой биологическому разрушению, представлены в таблице 1.2 [163].

Таблица 1.2 – Процентное соотношение основных компонентов древесины [163]

Наименование компонента	Хвойные породы (масс., %)	Лиственные породы (масс., %)
Целлюлоза	42-49	42-51
Лигнин	25-30	18-24
Гемицеллюлоза	24-30	27-40
Экстрактивные вещества	2-9	1-10

В древесине, подвергаемой разрушению, обычно выделяют три основных типа гнили, местоположение которых показано на рисунке 1.6 [143].

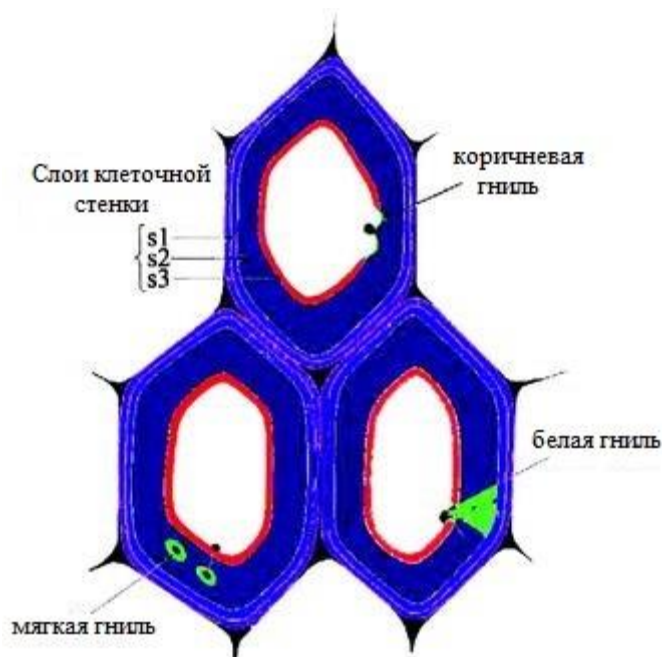


Рисунок 1.6 – Основные типы гнили и их расположение в структуре клеточной стенки древесины [143]

Коричневая гниль является основным разрушителем гемицеллюлозы и целлюлозы. Процесс разрушения целлюлозы, признанный научным сообществом [184], основан на работе с аскомицетом *Trichoderma* spp. В соответствии с этой теорией разложение целлюлозных материалов начинается в аморфных областях микрофибрилл под воздействием фермента комплексного целлюлолитического действия целлюлазы, который катализирует гидролиз бета(1,4)-гликозидных связей в целлюлозе, расщепляет молекулу целлюлозы на моносахариды, такие как бета-глюкоза, или более короткие полисахариды и олигосахариды. После дегградации аморфных областей свободные концы молекулярной цепи целлюлозы подвергаются расщеплению на три- и бискарнды, которые в дальнейшем делятся на глюкозу [184]. Некоторыми исследователями [202] было предложено включить в механизм разложения низкомолекулярные соединения, которые намного меньше ферментов, что позволило объяснить, как активные вещества могут проникать через стенки древесинных клеток и достигать целлюлозы [65]. Процесс разложения под действием целлюлазы представлен на рисунке 1.7.

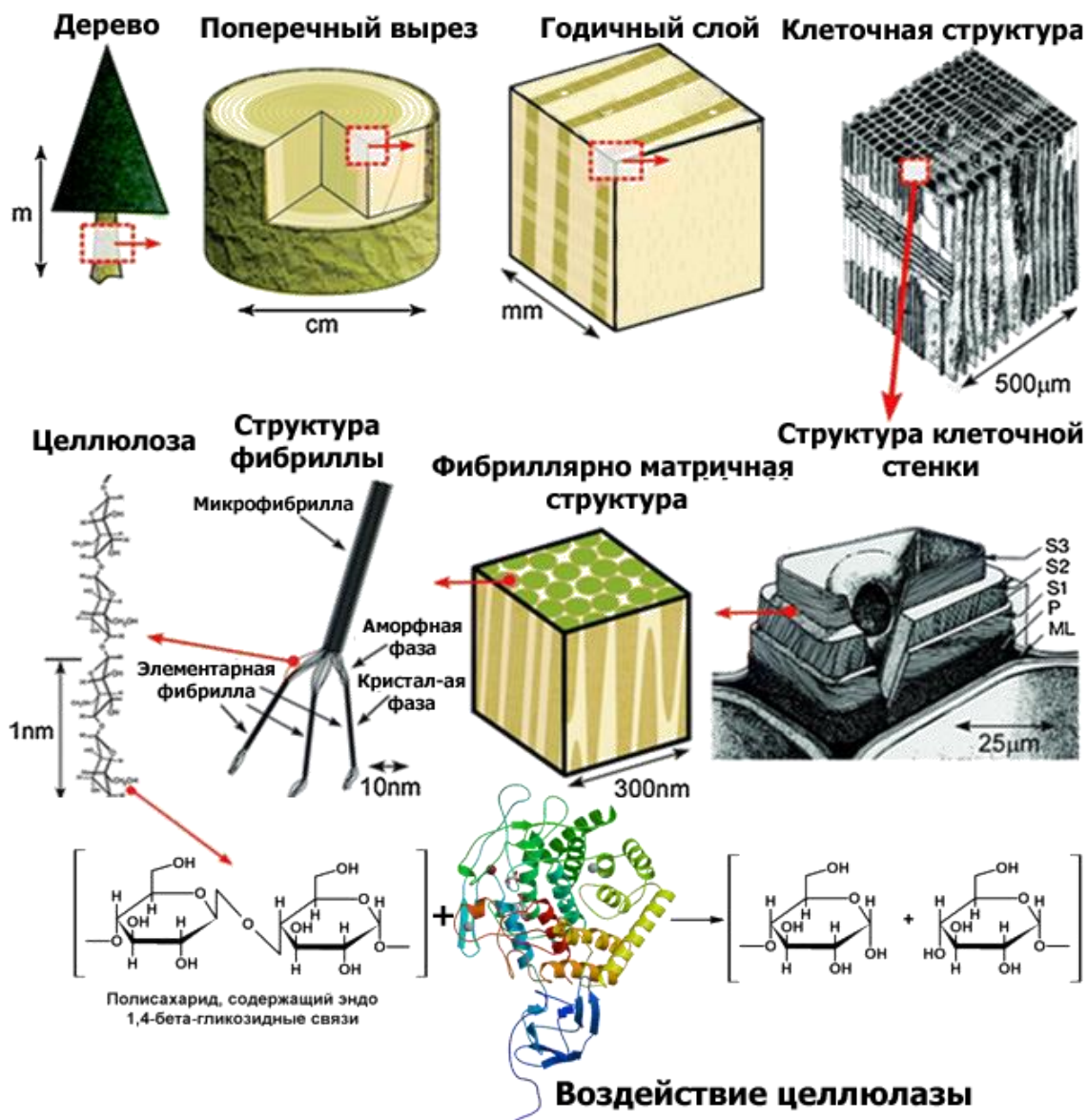


Рисунок 1.7 – Деградация природного полимера целлюлозы под действием фермента целлюлазы

Белая гниль преимущественно участвует в разложении лигнина, сложной макромолекулы древесины, характеризующейся относительной стойкостью к биологическому разрушению [47].

Мягкая гниль обычно встречается в древесине, содержащей большое количество влаги и достаточное количество кислорода. Грибки мягкой гнили разлагают целлюлозу и гемицеллюлозу во втором слое клеточной стенки (s2) (рисунок 9) [74].

Таким образом, разрушение древесины под воздействием дереворазрушающих грибов напрямую связана с защитой древесины от воды. Древесные материалы, имеющие высокую степень гидрофобизации, в меньшей степени подвержены коррозии под действием деревоокрашивающих и дереворазрушающих микроорганизмов. На сегодняшний момент были разработаны различные методы защиты древесины от биодegradации: химическая обработка, снижение влажностных показателей древесины и даже биологические способы защиты древесины.

Синтетические токсичные химические вещества широко используются для защиты древесины из-за их относительно низкой стоимости и доказанной эффективности в различных средах обитания. Однако некоторые химические вещества, особенно хлорированные, стали причиной экологических аварий и оказались очень вредными для окружающей среды. Были разработаны методы защиты древесины при помощи других грибковых микроорганизмов, препятствующих размножению дереворазрушающих грибов. Представители рода *Trichoderma* являются наиболее изученными грибами для защиты древесины. Эти виды быстро растут, хорошо переносят экологический стресс и широко распространены в биосфере [179]. Данные виды микроорганизмов используют в защите древесины благодаря противогрибковым соединениям, которые они производят, к ним относятся летучие и нелетучие антибиотики, сидерофоры и различные ферменты, разрушающие клеточную стенку [45].

Существуют методы защиты древесины при помощи бактерий. В отличие от грибковых антагонистов, бактерии не оказывают существенного влияния на внешний вид древесины и в этом отношении являются предпочтительным выбором в качестве антагонистов. Бактерии быстро иницируют процесс колонизации и легко распространяются по поверхности древесины. Они также могут переносить различные условия роста и химическую обработку древесины, их легко культивировать и производить в больших количествах для биоконтроля [91].

Предотвращение микробной деградации древесины биологическими средствами имеет большое экономическое и экологическое значение. В лабораторных и экспериментальных экспериментах было продемонстрировано, что биологиче-

ская борьба с деградацией древесины может быть столь же эффективной, как и химическая защита [111].

Защита древесины с помощью жидкой химической пропитки зависит от длительных и энергозатратных процессов, а также от использования токсичных соединений. Альтернативные технологии, изменяющие химическую структуру древесины, такие как модификация древесины фурфуриловым спиртом [169], ацелирование уксусным ангидридом [48], модификация 1,3-диметил-4,5-дигидрокси-этиленмочевины [104] и термической обработки [199], являются высокодоступными и отличаются другим механизмом действия по сравнению с традиционными консервантами древесины на основе биоцидов. Однако данные способы модификации древесины являются дорогостоящими, и большинство современных коммерческих средств защиты древесины по-прежнему полагаются на традиционные консерванты для древесины с высокотоксичными компонентами. [61].

Поиск альтернатив существующим средствам защиты древесины обусловлен снижением производственных затрат, меньшим взаимодействием с опасными веществами, сокращением производства опасных отходов, уменьшением выщелачивания консерванта древесины и минимизацией негативного влияния процесса обработки. Кроме того, желательна возможность использования защитных средств для древесины, которые не зависят от породы древесины, поскольку характеристики продукта зависят от поглощения и распределения средств для защиты древесины [204].

1.3 Основные методы пропитки древесины для придания ей водо- и бистойкости

В зависимости от целевого назначения и условий эксплуатации изделий из древесины по ГОСТ 20022.2-2018 [8] их необходимо подвергать защите пропиточными составами. Выбор способа пропитки зависит от условий службы, источника и характера увлажнения, объекта защиты и периода активного биологиче-

ского разрушения. По ГОСТ 20022.2-2018 выделяют 18 классов, в которых может находиться древесина при её эксплуатации.

Согласно ГОСТ 20022.6-93 [10] выделяют 8 различных способов пропитки, каждый из которых отвечает определенному классу защиты древесных изделий, эксплуатируемых в различных условиях. Для придания древесине 1-8 класса защиты используют метод поверхностного нанесения, заключающийся в погружении на определенное время пропитываемого материала в пропитывающий состав при атмосферных показателях окружающей среды. Данный метод допускает нанесение пропиточного состава кистью или опрыскиванием при влажности пропитываемого изделия из древесины не более 30 %. Способ вымачивания, обеспечивающий 8-12 классы защиты, имеет существенное отличие от метода нанесения на поверхность только в значительно большем времени выдержки изделия в пропиточном составе. Время выдержки зависит от группы пропитываемости (легкопропитываемые, умеренно пропитываемые, трудно пропитываемые) древесины. Пропиточная жидкость проникает в структуру древесины по морфологическим элементам: капиллярам, сердцевинным лучам, порам, сосудам, трахеидам [40]. Близким к данному способу пропитки является диффузионная, отличающийся тем, что происходит поверхностное нанесение в несколько слоев. Пропитка данным методом занимает продолжительное время и имеет низкую эффективность, кроме того, применение данного метода возможно только при использовании пропиточных составов с высокой вязкостью при комнатной температуре.

Способ пропитки прогрев-холодная ванна или метод горяче-холодных ванн имеет 3 варианта применения:

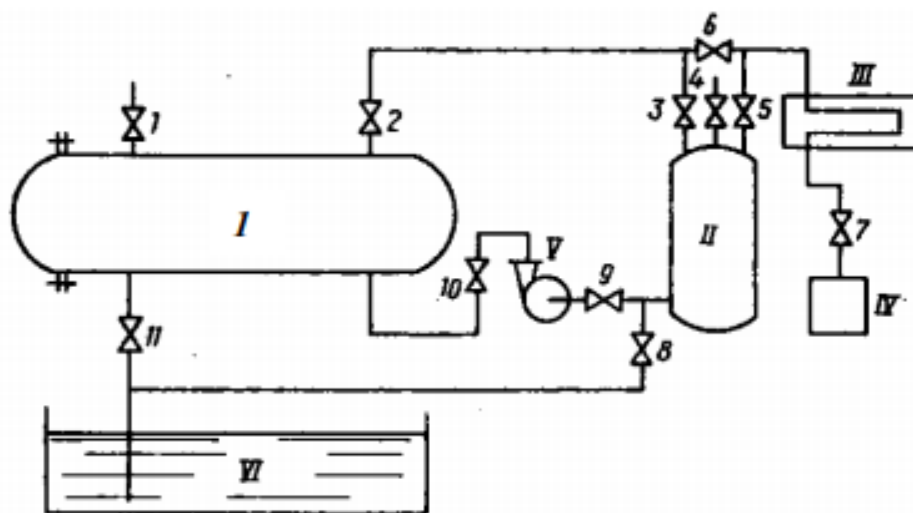
1. Процесс пропитки осуществляется в одной емкости и включает две основные операции: прогрев древесины паром или самим пропиточным составом с заменой горячего раствора на холодный таким образом, чтобы предотвратить обнажение древесины или заливание горячего раствора после прогрева паром.

2. Второй метод заключается в пропитке древесины в горячем растворе и последующем ее выдерживание в емкости до остывания пропиточной жидкости.

3. Последний вариант пропитки по данному методу заключается в пропитке древесины в емкости с горячим составом и последующим переносом пропитываемого материала в ванну с холодным раствором.

Данный способ обеспечивает защиту древесины 1-12 класса, может применяться для большинства пропиточных составов с варьированием времени выдерживания в ваннах, температуры и начальной влажности изделий из древесины. Процесс пропитки происходит за счет резкого перепада температур и создании отрицательного давления в прогретой до высокой температуры (100-140 °С) древесине. За счет разницы в давлениях и происходит активное поглощение пропиточной жидкости древесиной.

Для придания изделиям из древесины высокого класса защиты применяют автоклавную пропитку. Принципиальной особенностью данного метода является применение повышенного давления для увеличения глубины и качества пропитки. Выделяют следующие способы автоклавной пропитки: автоклавно-диффузионный, автоклавный методом вакуум-давление-вакуум, метод вакуум-атмосферное-давление-вакуум. Принципиальная схема для автоклавной пропитки приведена на рисунке 1.8.



I- Автоклав; II – мерник; III – конденсатор; IV – вакуумный насос;
V – жидкостный насос; VI – маневровая емкость; 1–11 – вентили

Рисунок 1.8 – Принципиальная схема установки для пропитки автоклавным методом

Пропитка осуществляется за счет резкого снижения давления, затем значительного повышения. Данный способ обеспечивает высокую глубину пропитки и достаточную производительность, однако для его применения необходимо дорогостоящее оборудование и высокие энергозатраты.

Разработан метод [38] аэрозольной пропитки древесины, заключающийся в аэрозольном распылении пропиточного состава через форсунки на образцы древесины, закрепленные в форме, к которой подключен вакуумный насос, обеспечивающий разряжающее давление снизу заготовки в 80 кПа. Пропитка заготовок из древесины осуществляется за счет мелкодисперсных капель пропиточного состава, способных проникать глубоко внутрь по морфологическим структурам древесины и за счет создания разряжающего давления снизу заготовки. Принципиальная схема данной установки представлена на рисунке 1.9 [19].

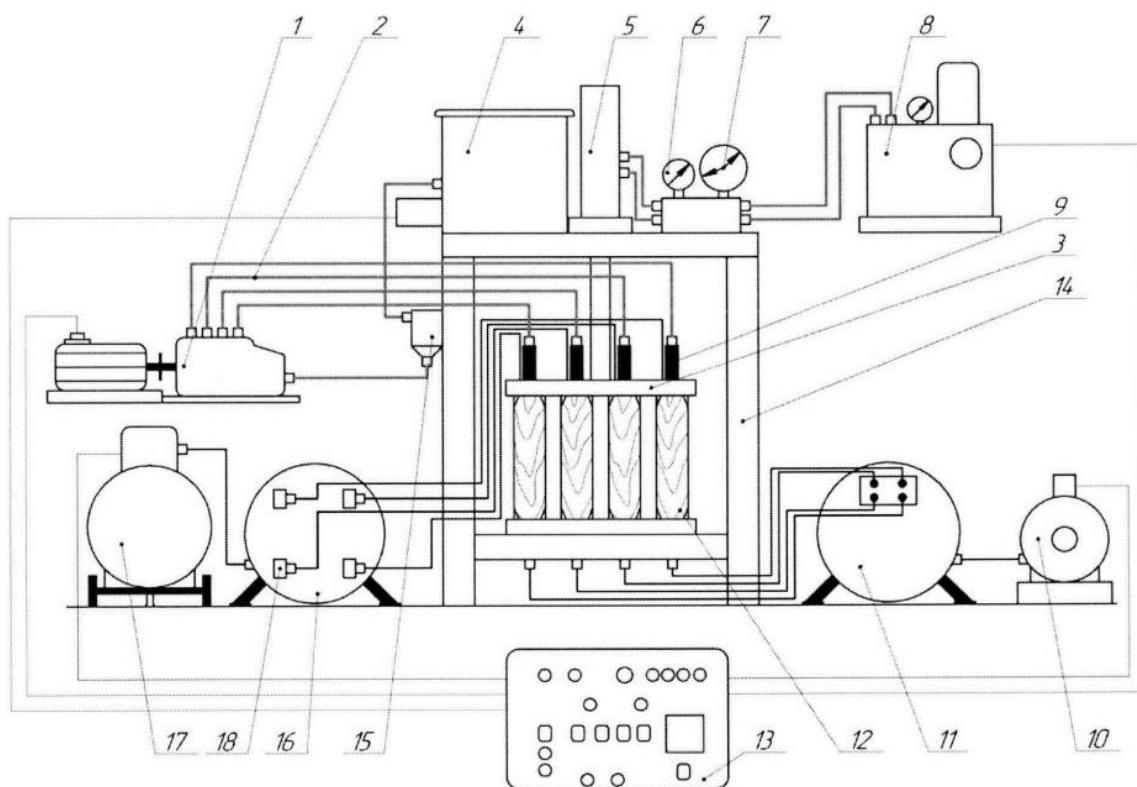


Рисунок 1.9 – Принципиальная схема аэрозольной установки [27]

Данная установка содержит следующие элементы: топливный насос высокого давления (ТНВД) 1, трубопроводы - 2, 16 - гнездную пресс-форму 3, бак 4 с пропитывающим раствором, гидроцилиндр 5, закрепленный на сварной раме 14,

манометр 6 контроля давления прижима, электроконтактный манометр 7, гидростанцию 8, форсунки 9 для впрыска аэрозоля, вакуум-насос 10, вакуумный ресивер 11, образцы древесины в виде брусков 12, пульт управления 13, фильтр 15 тонкой очистки, ресивер 16 избыточного давления, компрессор 17, пневмоклапаны 18 [119].

Существует способ центробежной пропитки древесины. Пропитка древесины данным способом основывается на взаимодействии находящихся в поле центробежных сил пропитывающей жидкости и капиллярнопористой структуры. При использовании данного метода значительно сокращается время пропитки. Способ центробежной пропитки на центрифуге известен, апробирован и дает при обработке древесины хорошие результаты [1, 31, 33, 197].

В настоящее время активно проводятся исследования по гидрофобизации поверхности древесины золь-гелями на основе силоксанов [156, 97]. Принцип их действия заключается во введении перехода жидких органических соединений путем гидролиза или поликонденсации в гель, который в процессе нагревания переходит в тонкослойное композитное покрытие, создающее на поверхности древесины супергидрофобное покрытие с краевым углом смачивания $>120^\circ$.

1.4 Выводы. Цель и задачи исследования

1. В первой главе рассмотрены основные методы модификации древесины для улучшения её водостойких и биостойких показателей. Разработанные способы и методы защиты древесины обладают большим количеством преимуществ, однако у каждого из них существуют свои недостатки, не позволяющие в полной мере защитить древесину от негативных воздействий: поверхностная гидрофобизация требует нанесения толстого слоя вещества и невозможность защитить древесину по всему объему; метод плазменной обработки является технически сложным в исполнении; пропитка древесины термореактивными смолами делает её хрупкой и неустойчивой к биологическому воздействию; применения методов ацетилирования и фурфулирования позволяет обеспечить высокие показатели во-

достоинства и прочности, однако придают недостаточную стойкость к дереворазрушающим микроорганизмам;

2. На основании обзора литературных источников установлено, что увеличение производства и закупка автомобильного транспорта влечет за собой значительное повышение в перспективе использования смазочных материалов, в том числе моторных масел, утилизация которых в мире и России происходит в незначительных объемах, что влечет за собой отрицательные экологические последствия для окружающей среды и человека.

3. Пропиточные составы на нефтяной основе придают антисептические свойства древесине, но являются высокотоксичными и опасными для человека и окружающей среды. В связи с этим требуется разработка нового комплексного модифицирующего состава, сочетающего в себе возможность придания древесине высоких гидрофобных показателей и биостойкости без снижения прочностных показателей.

Целью работы является разработка комплексного пропитывающего состава на основе отработанного моторного масла с органическими наполнителями и технологии пропитки древесины, для повышения её эксплуатационных свойств. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ существующих технологий, методов модификации и основных структурных компонентов древесины для повышения ее эксплуатационных показателей.

2. Обосновать выбор органических компонентов комплексного состава для пропитки древесины, обеспечивающих её более высокие эксплуатационные показатели.

3. Обосновать режимы пропитки древесины методом горяче-холодных ванн с учетом разработанного пропиточного состава.

4. Исследовать эксплуатационные показатели древесного композиционного материала, пропитанного разработанным комплексным составом.

5. Провести технико-экономическое обоснование технологии пропитки древесины разработанным комплексным составом.

2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРОПИТОЧНОГО СОСТАВА

К пропиточным составам для гидрофобизации и антисептирования древесины применяются определенные требования для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик. Модифицирующие пропиточные составы должны не только обеспечивать защиту древесины от воды, влаги и биологических воздействий, но и обладать рядом других свойств: экологичность, дешевизна, низкая вымываемость, гомогенность. Особенно значимыми показателями для качества пропитки древесины является степень межфазного взаимодействия и формирование устойчивых химических связей или межмолекулярного взаимодействия, что обеспечивает не только физическое присутствие состава в структуре древесины, но и позволяет достичь долговечной защиты.

2.1 Исследование функциональных групп древесины

Древесина является сложным биологическим полимерным композиционным материалом, широко используемым в различных областях промышленности, обладающим высокой гидрофильностью [72, 194].

Гидрофильность древесины обусловлена наличием в ее составе гидроксильно-содержащих компонентов: целлюлозы, лигнина и полисахаридов, содержащих большое количество активных гидроксильных групп, доступных для взаимодействия с водой из внешней среды, основной стадией которого является сорбционный процесс полярного пористого сорбента древесины с молекулами воды. Функциональные гидроксильные группы, располагающиеся в компонентах клеточной стенки древесины, адсорбируют влагу из окружающей среды, что приводит к изменению физико-механических свойств древесины, снижению водостойкости, формоустойчивости и способствует её биологической деструкции под воздей-

ствием дереворазрушающих микроорганизмов [140]. Влажность является основной причиной биологической нестойкости древесины. При повышенной влажности древесины (более 20 %) в ней развиваются грибные окраски, поражения и процессы гниения. Для более полного анализа и теоретического обоснования возможности образования химических или межмолекулярных взаимодействий пропиточного состава и древесины березы были рассмотрены основные функциональные группы древесного материала. Гидроксильным группам отводится существенная роль в образовании межмолекулярных связей между функциональными группами древесины и пропиточного состава. Снижение в древесине количества гидроксильных групп (-ОН) и затруднение доступа к ним позволит улучшить эксплуатационные показатели древесины [102, 164, 88, 141].

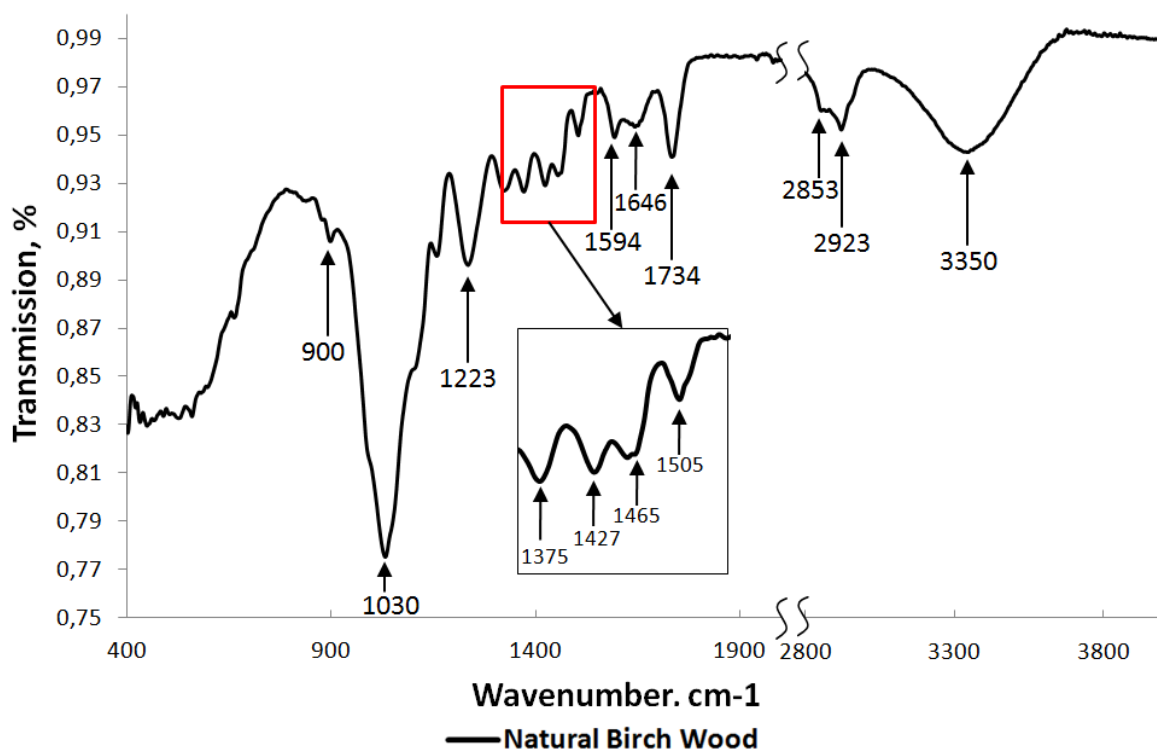


Рисунок 2.1 - ИК-спектр непропитанной древесины березы

В результате ИК спектроскопического анализа древесины берёзы (рисунок 2.1) установлено наличие полосы поглощения группы ОН при частоте 3350 см⁻¹, слабо выраженные пики при частотах 2923 см⁻¹ и 2853 см⁻¹ (колебания СН групп). Небольшая интенсивность полос поглощения 1460 см⁻¹ и 1380 см⁻¹ свидетельствует о колебаниях метильной группы. На ИК спектре наблюдается интенсивная по-

лоса 1035 см^{-1} , которая определяет наличие целлюлозы. Полоса 1595 см^{-1} соответствует валентным колебаниям бензольного кольца лигнина. Интенсивность полосы 1035 см^{-1} определяется, в основном, наличием связи С–О в целлюлозе [35, 75].

Таким образом, гидрофильность древесины является причиной поглощения воды и влаги с последующим изменением её размеров и свойств, препятствующие её многонаправленному использованию. В связи с этим выбор пропиточного состава или его компонентов необходимо осуществлять с учетом структурно-химических особенностей древесины.

2.2 Теоретические предпосылки выбора отработанного моторного масла в качестве основного компонента пропиточного состава

Все современные моторные масла включают базовые дистиллятные масла и различные присадки в зависимости от назначения, улучшающие их свойства [31]. В качестве базовых минеральных масел обычно используют углеводороды и их смеси. В моторном масле базовое масло составляет 86 %, [32]. Синтетические масла состоят из синтетических углеводородов - полиальфаолефинов, гликолей, полиорганосилоксанов, сложных эфиров. В качестве присадок используют ингибитор коррозии диалкилдитиофосфат цинка – 1 %, моющие присадки сульфонаты бария и кальция – 4 %, многофункциональные добавки полиметилметакрилат - 4 %, модификатор вязкости полиизобутилен. До сих пор не определены органические соединения, преобладающие в составе отработанных масел. Тем не менее, выделены несколько классов соединений, обычно присутствующих в составе отработанных масел: алифатические соединения и структуры моно-, ди-, три- полиароматических колец. Алифатические соединения составляют 73-80 % от массы использованного масла. Эта фракция состоит из алканов и циклоалканов (1-6 колец). Основные химические изменения в маслах происходят в результате окисления при работе двигателя под действием нагрева. Парафиновые углеводороды при окислении превращаются в гидропероксиды, которые разлагаются до воды и кетона с последующим образованием карбоновой кислоты и альдегида.

Минеральное моторное масло содержит ряд функциональных групп, которые потенциально могут взаимодействовать с гидроксильными группами (-ОН) при определенных условиях. Сложноэфирные группы (-СОО-) могут реагировать с гидроксильными группами с образованием сложноэфирной связи (-СОО-). Эта реакция может происходить в присутствии кислотного катализатора или при высоких температурах. Эфирные группы могут быть обнаружены в минеральном моторном масле в результате этерификации карбоновых кислот спиртами. Карбоновые кислоты (-СООН) могут реагировать с гидроксильными группами с образованием сложноэфирной связи (-СОО-).

Кроме того, в отработанном моторном масле присутствуют асфальтены - высокомолекулярные углеводороды, имеющих гроздевидную форму молекул и состоящих на 80-89 % из углерода, до 8,5 % водорода, 8,5 % серы, 3-5 % кислорода, 1-3 % азота и других элементов [196]. В состав молекулы асфальтена входят фрагменты гетероциклических, алициклических, конденсированных углеводородов, состоящие из 5-8 циклов [157]. Крупные фрагменты молекул связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы. Наиболее характерные заместители в циклах - алкилы с небольшим количеством углеродных атомов и функциональные группы, например, карбонильная, карбоксильная, тиолы. Асфальтены склонны к ассоциации с образованием надмолекулярных структур, представляющих собой стопку плоских молекул с расстоянием между ними около 0,40 нм. Содержание асфальтенов в нефтях менее 20 %, в отработанном моторном масле - 3,0 – 5,0% [103]. Предполагается, что надмолекулярные структуры асфальтенов будут разрушаться в условиях воздействия ультразвука на пропиточный состав, что позволит интенсифицировать массоперенос в системе и повысить качество пропитки древесины. В связи с этим применение ультразвука для получения пропиточного состава может быть целесообразным.

Для более точного и объективного описания состава функциональных групп отработанного моторного масла и их возможного изменения в процессе пропитки и работы в двигателе были получены ИК - спектры минерального, полусинтетического и отработанного моторных масел (ОММ), которые показаны на рисунке 2.2.

На ИК спектрах сравнивали природу функциональных групп минерального моторного масла, полусинтетического и отработанного моторных масел, определяли наличие новых функциональных групп и связей, проводили сопоставление с функциональными группами древесины березы.

Полученные ИК- спектры практически идентичны для минерального и полусинтетических масел, но ИК- спектр отработанного моторного масла существенно отличается. Для всех спектров характерно наличие хорошо выраженного двухгорбого пика при частоте поглощения 2925 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям СН группы алканов, и 2850 см^{-1} колебаниям СН простых метиловых эфиров. Полосы поглощения 1465 см^{-1} и 1380 см^{-1} соответствуют колебаниям метильной группы, а содержание метиленовых групп СН_2 определяется по полосе 720 см^{-1} .

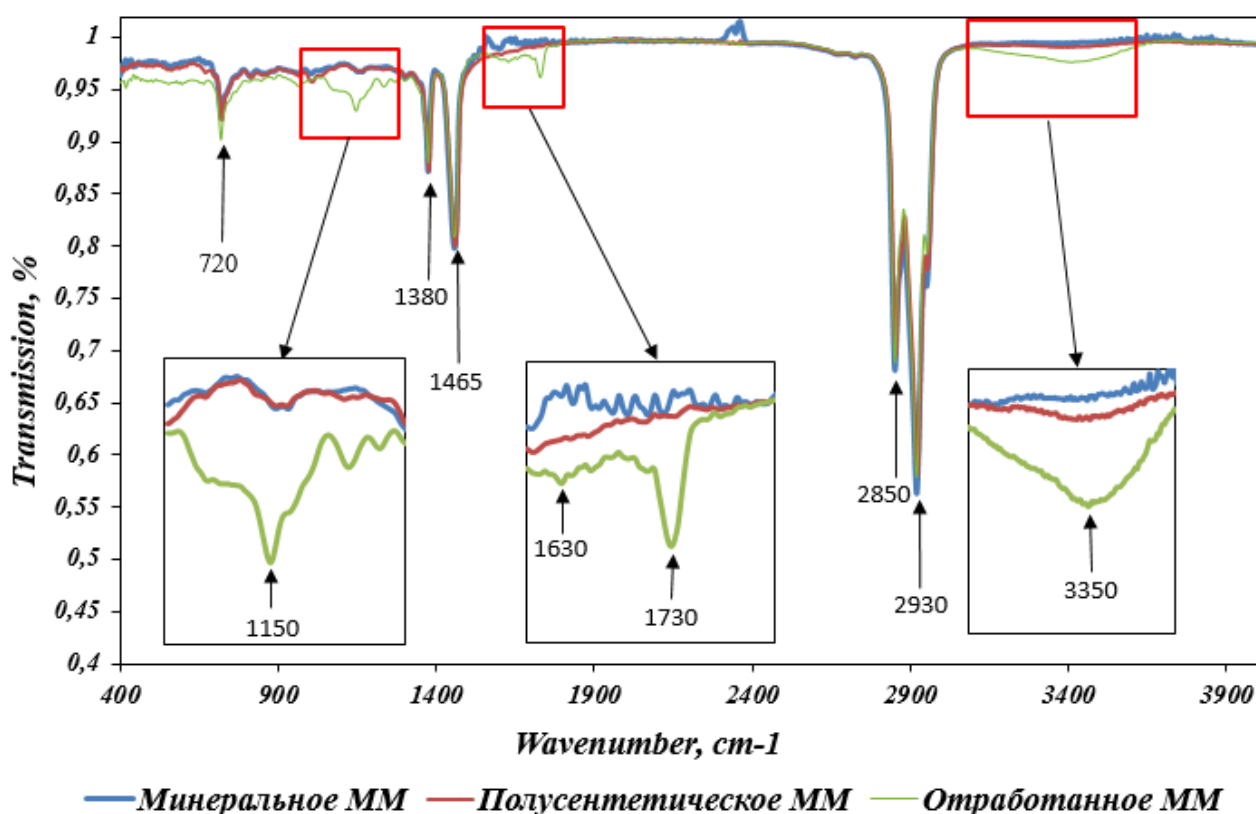


Рисунок 2.2 - ИК спектры минерального, полусинтетического и отработанного моторных масел

На ИК-спектре отработанного моторного масла более выраженные пики: широкий пик $3600 - 3000 \text{ см}^{-1}$, образующийся при характеристических колебаниях ОН группы, свидетельствующий об обводнении моторного масла, узкий пик 1740 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$). Кроме этих пиков обнаружен новый пик при частоте 1150 см^{-1} и слабо выраженный пик 970 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям пероксидной группы ($-\text{C}-\text{O}-\text{O}-$), которая появляется в качестве первичных продуктов окисления углеводородов в результате работы автомобильных двигателей. Реакционноспособные пероксидные соединения обладают большой избыточной энергией и легко вступают в химические взаимодействия. Образованию всех первичных молекулярных продуктов окисления предшествует образование перекисных радикалов. Экзотермическая реакция разложения пероксидов в условиях работы двигателя протекает по цепному механизму. Наличие пероксидов в системе является предпосылкой химического взаимодействия отработанного моторного масла с функциональными группами древесины.

2.3 Теоретические предпосылки выбора талловой канифоли как компонента пропиточного состава

Талловая канифоль является побочным продуктом целлюлозно-бумажного производства [179]. Она образуется в процессе сульфатной варки хвойных пород древесины и состоит, в основном, из смоляных кислот (90 %) и нейтральных компонентов (10 %) с общей формулой $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$, [63, 96]. Процентное содержание смоляных кислот в используемой канифоли и их структурные формулы представлены в таблице 2.1 и на рисунке 2.3.

Таблица 2.1 – Процентное содержание смоляных кислот в используемой канифоли [96]

Название смоляной кислоты	Процентное содержание (%)
Абиетиновая кислота	56
Левопимаровая кислота	-
Палюстровая кислота	14
Неоабиетиновая кислота	12
Дегидроабиетиновая кислота	6
Пимаровая кислота	9
Изопимаровая кислота	1
Сандаракопимаровая кислота	2
Другие свободные смоляные кислоты	0

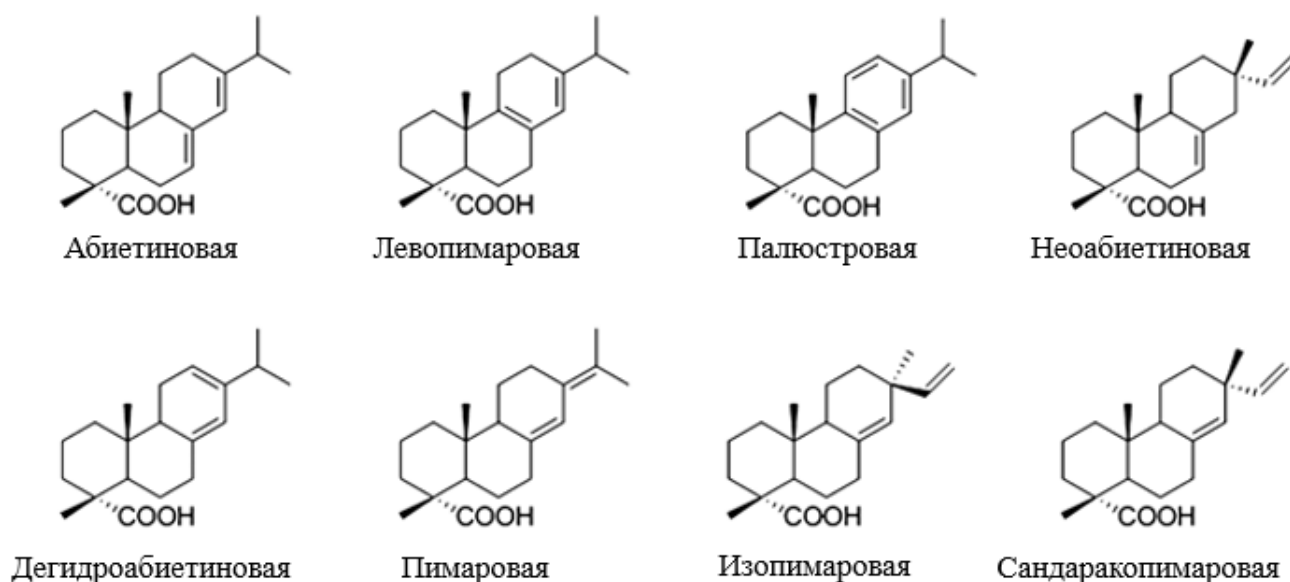


Рисунок 2.3 – Структура основных смоляных кислот талловой канифоли

При выборе наполнителя комплексного пропиточного состава исследовали талловую канифоль и смолу сосны, обладающих гидрофобными свойствами в связи с тем, что содержат смоляные кислоты в наибольшем процентном соотношении – абиетиновая кислота. В результате анализа ИК-спектров (рисунок 2.3) представляется возможность сравнить функциональные группы компонентов смолы древесины сосны и талловой канифоли.

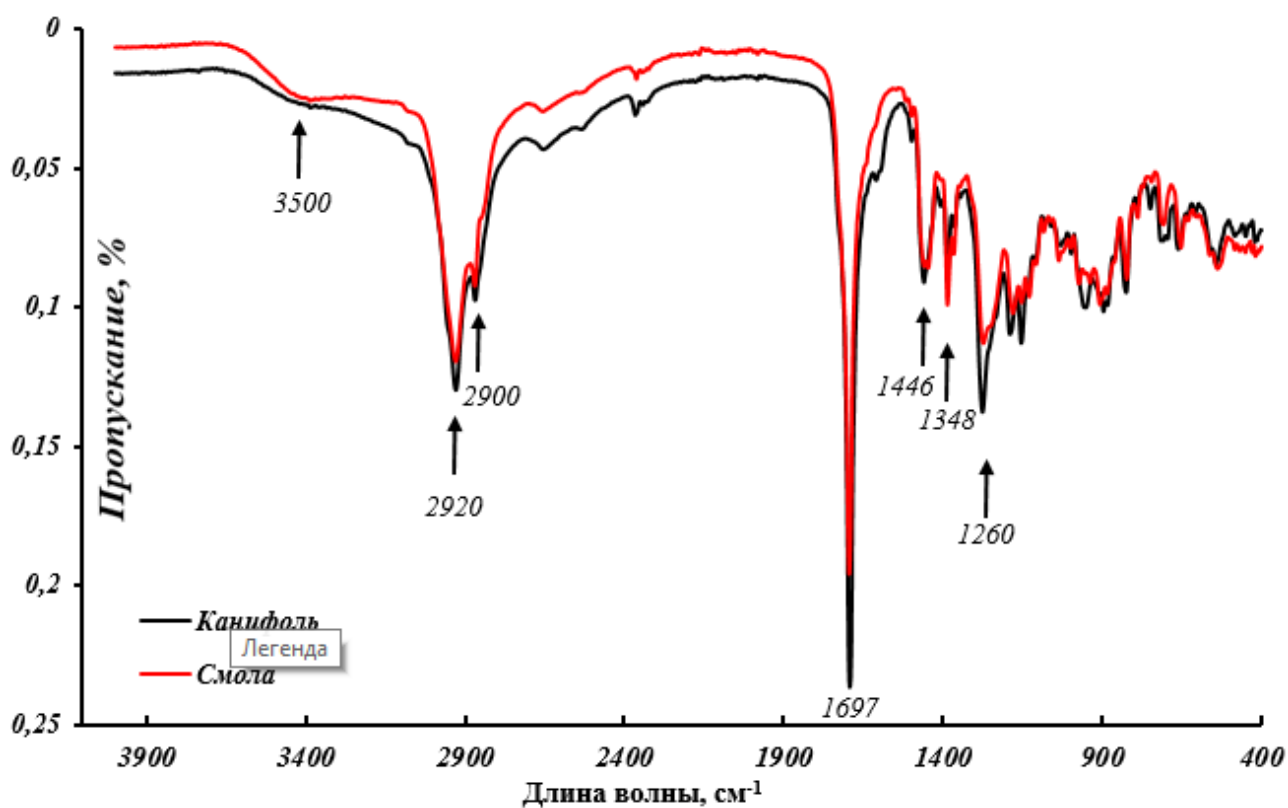


Рисунок 2.3 – ИК-спектры талловой канифоли и смолы сосны

Основные характерные пики талловой канифоли имеют полосы поглощения в диапазоне $3300-3600\text{ см}^{-1}$, что соответствует растяжению ОН связи в структуре карбоновой кислоты. На ИК спектрах канифоли и смолы имеется полоса 2920 см^{-1} , соответствующая валентным ассиметричным колебаниям группы CH_2 , интенсивная полоса поглощения валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ 1697 см^{-1} , характерная для абиединовой кислоты. Полоса поглощения в области частот 1446 см^{-1} свидетельствует о наличии дитерпеновой левопимаровой кислоты, одной из кислот абиединового типа, составляющей 30-50 % от состава живицы, образующаяся при окислении абиединовой кислоты. При повышенной температуре левопимаровая кислота изомеризуется в более устойчивую абиединовую кислоту. Полоса 1260 см^{-1} соответствует спиртовой или фенольной группе ОН. Пик 1348 см^{-1} свидетельствует о растяжении связи $-\text{C}-\text{O}$ и соответствует $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной связи [104, 42, 178, 39]. Характерные полосы поглощения для ИК спектра канифоли наблюдались в области частот 2920 и 2900 см^{-1} и представляют колебания растяжения $\text{C}-\text{H}$ метила и метилена.

Основным компонентом талловой канифоли является абиетиновая кислота и ее изомеры, которые имеют потенциальную возможность для взаимодействия с древесиной. Абиетиновая кислота содержит два реакционных центра: группу карбоновой кислоты и сопряженные двойные связи. Все производные канифоли являются результатом химических реакций на одном или обоих этих участках.

2.4 Смачивание и межмолекулярное взаимодействие в процессе пропитки древесины

Способность пропиточных составов проникать в структуру древесины определяется возможностью ее смачивания пропиточным составом, что особенно важно при применении метода горяче-холодных ванн, где величина краевого угла смачивания является определяющей в начальной стадии технологического процесса пропитки.

Первым этапом смачивания древесины отработанным моторным маслом является адсорбция, т.е. поверхностное межмолекулярное взаимодействие древесинного вещества с моторным маслом в результате избытка свободной энергии сравнительно с объемом за счет нескомпенсированных химических связей и стремления системы к минимуму свободной энергии. Адсорбция улучшает смачивание поверхности той жидкостью, из которой происходит преимущественная адсорбция. Далее происходит диффузия молекул пропитывающего вещества в капиллярную систему древесины.

Разрушение межмолекулярных ван-дер-ваальсовых и водородных связей между центрами адсорбции древесины и молекулами воды происходит на первой, горячей стадии пропитки. При смачивании молекулами воды гидрофильной поверхности древесины, которая происходит в результате адсорбции и капиллярной конденсации, происходит притяжение диполей воды к отрицательно заряженной поверхности молекулярных цепей целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина за счёт наличия на их поверхности ненасыщенных валентностей гидроксидов. На второй, холодной стадии пропитки свободные адсорбционные центры могут образовать

вать межмолекулярные связи с функциональными группами химических компонентов моторного масла. Это может значительно повысить водостойкость древесины и стабильность ее размеров.

Способность межфазного взаимодействия между древесиной и пропиточным составом можно оценить по величине краевого угла смачивания, а также установить степень гидрофобности пропитанной древесины. Зависимость гидрофобности и уровня межфазного взаимодействия между пропиточной жидкостью и древесиной представлено на рисунке 2.5.

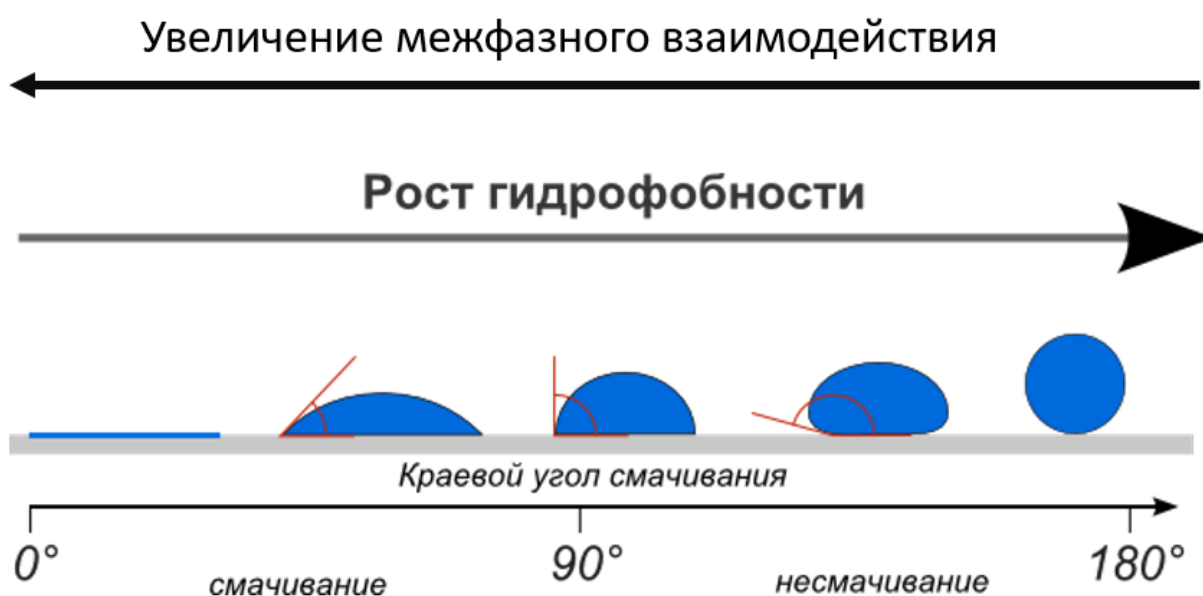


Рисунок 2.5 – Зависимость гидрофобности и уровня межфазного взаимодействия между пропиточной жидкостью и древесиной

Подтверждение взаимодействия между древесиной и пропиточным составом можно судить по результатам дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, которые позволяют оценить возможность химического или межмолекулярного взаимодействия

2.5 Выводы

1. В результате ИК-спектроскопического исследования минерального, полусинтетического и отработанного моторных масел (ОММ) установлена идентичность ИК-спектров для минерального и полусинтетических масел, но ИК- спектр ОММ существенно отличается более выраженным пиком $3600 - 3000 \text{ см}^{-1}$, образующийся при характеристических колебаниях ОН группы, свидетельствующий об обводнении моторного масла, узкий пик 1740 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) и образованию новых пиков при частоте 1150 см^{-1} и слабо выраженный пик 970 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям высокорекреационной пероксидной группы ($-\text{C}-\text{O}-\text{O}-$), способной к образованию химических связей с функциональными группами древесины и наполнителей пропитывающего комплексного состава.

2. Установлено, что ИК спектры талловой канифоли и смолы хвойных пород древесины практически полностью идентичны по основным функциональным группам, что позволяет использовать любое из этих природных соединений в качестве компонента пропиточного состава. Основным компонентом талловой канифоли является абиетиновая кислота и ее изомеры, которые имеют потенциальную возможность для взаимодействия с древесиной.

3. Качественная пропитка древесины зависит от степени межфазного взаимодействия, что можно оценить измерением угла контакта между древесиной и пропиточным составом. Определение возможности смачивания древесины пропиточным материалом является предпосылкой получения эффективного пропиточного состава.

3 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Материалы, используемые для проведения исследования

Для проведения экспериментов использовалась древесина березы повислой (*Betula pendula*) возрастом не более 30 лет, которая была получена из учебно-опытного лесного хозяйства Воронежского государственного лесотехнического университета (Воронежская область, Россия). Образцы для исследований были выпилены по всему сечению ствола на высоте от 1,3 метра. Схема отбора образцов представлена на рисунке 3.1.

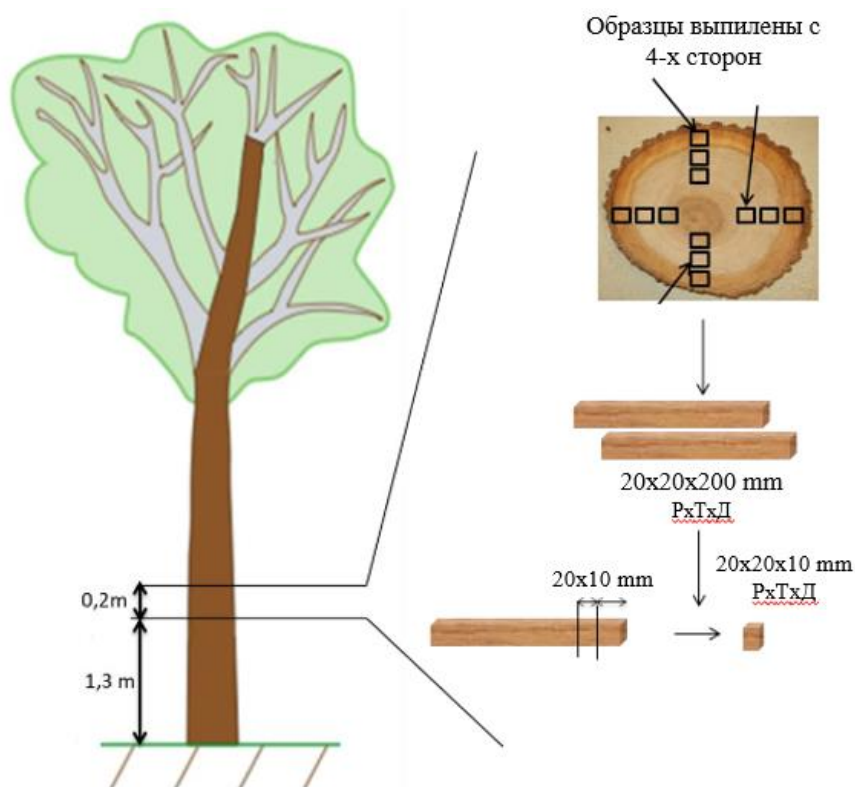


Рисунок 3.1 – Схема выпиливания образцов из древесины для проведения испытаний

Для получения усредненных показателей выпиленные образцы были перемешаны между собой, отбор при проведении эксперимента осуществлялся случайным образом из общей массы, перемешанных образцов.

Для выбора основного компонента пропиточного состава провели исследования по использованию отработанного подсолнечного масла, отработанного кукурузного масла, отработанного трансмиссионного масла, жидкости товарной консервационной, отработанного моторного масла, полученного на основе базового дистиллятного масла.

Отработанное моторное масло GULF Formula GX Powermax SAE 5W-40 приобретено у компании Avroga Avto (Воронеж, Российская Федерация), производитель LLK International. Масло было слито из бензинового двигателя автомобиля Lada Granta, (г. Тольяти, Россия), объем двигателя 1,6 литра. Общий пробег автомобиля 149000 km, пробег на приобретенном масле – 7900 km. Масло сливали в одноразовую полиэтилентерефталатовую (ПЭТ) бутылку. Показатели отработанного моторного масла, определённые поставщиком в лаборатории OEM-OIL (г. Москва, Россия), протокол испытаний № 000113u (таблица 3.1)

Таблица 3.1 – Физико-химические показатели отработанного моторного масла по данным компании Avroga Avto

Наименование показателя	Единица измерения	Метод испытания	Фактическое значение
Кинематическая вязкость при 40 °С	мм ² /с	ASTM D 445	82,6
Кинематическая вязкость при 100°С	мм ² /с	ASTM D 445	13,7
Индекс вязкости	-	ASTM D 2270	170
Щелочное число TBN (Total Base Number)	мг, KOH на	ASTM D 4739	8,28
Кислотное число TAN (Total Acid Number)	мг, KOH на	ASTM D 664	2,08
pH	-	ASTM D 664	5,8
Массовая доля элементов: молибден (Mo)	мг/кг	ASTM D 5185	17
фосфор (P)			1051

Цинк (Zn)			1123
Бор (B)			91
Магний (Mg)			8
Кальций (Ca)			3032
железо (Fe)			4
марганец (Mg)			1
калий (K), барий(Ba) , оло- во(Sn), свинец (Pb), алюми- ний (Al), хром (Cr), медь (Cu), никель (Ni), титан (Ti), кремний (Si), натрий (Na), литий (Li)			0
Содержание воды	IR Units	ASTM E 2412	<0,1
Содержание этиленгликоля			-
Содержание сажи			0,1
Содержание продуктов окисления			11
Содержание топлива			<0,1
Содержание продуктов нит- рации			8

Отработанные подсолнечное и кукурузное масла получены как отход приготовления пищи. При обжарке масло разогревалось до температуры 130-150 °С. После обжарки масла подвергались процессу фильтрации через фильтровальную бумагу.

Отработанное трансмиссионное масло было слито из автоматической 5 ступенчатой коробки передач автомобиля Lada Granta, (г. Тольяти, Россия) и приобретено у ООО «Аврора Авто». Жидкость товарная консервационная (ЖТК) была предоставлена АО «ЕДРИД».

В качестве наполнителей и модификаторов для получения композиционного пропиточного состава использовали: талловую канифоль, технический парафин, муку хвойных и лиственных пород древесины, и кору дуба, березы, сосны, битум нефтяной.

Канифоль приобретена у компании «Югреактив», Ростов-на-Дону. Основным компонентом смоляных кислот является абиетиновая кислота.

Технический нефтяной парафин куплен у ООО «Промхим» (Воронеж), соответствует требованиям ГОСТ 23683-89. Основные свойства применяемого парафина по данным производителя представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Технические параметры, используемого парафина по данным производителя

Наименование показателя	Значение
Температура плавления, °С	57-60
Присутствие маслосодержащих компонентов, %, не более	0,75
Величина проникновения иглой при 25°С, не более	14
Запах	Отсутствуют
Механические примеси	Отсутствуют

Древесные опилки, используемы для получения композиционного материала, собраны на лесопилке учебно-опытного лесхоза ВГЛТУ при распиловке древесины березы повислой (*Betula pendula*) и древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) возрастом 25-30 лет. Для отбора фракций опилок использовали комплекс алюминиевых сит с размером ячейки 0,85 мм. Собранные опилки просеивались через сита и имели исходную влажность 14,24 %. После просеивания древесные опилки подсушивали в течении 4 часов в сушильном шкафу при температуре 80 °С до влажности 7,5 % и использовали для формирования композита.

Строительный нефтяной битум 90/10 приобретен у ООО «ПРОТЭК» РФ. Материал соответствует ГОСТ 6617-76 и имеет, по данным поставщика [11], технические характеристики, представленные в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Технические характеристики, используемого строительного нефтяного битума 90/10

Наименование показателя	Значение показателя	Метод испытания
1. Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	5-20	По ГОСТ 11501 [15]
2. Температура размягчения по кольцу и шару, °С	90-105	По ГОСТ 11506 [17]
3. Растяжимость при 25 °С, не менее	1,0	По ГОСТ 11505 [16]
4. Растворимость, %, не менее	99,50	По ГОСТ 20739 [18]
5. Изменение массы после прогрева, %; не более	0,50	По ГОСТ 18180 [14]
6. Температура вспышки, °С, не ниже	240	По ГОСТ 4333 [13]
7. Массовая доля воды	Следы	По ГОСТ 2477 [12]

3.2 Методика получения композиционных составов для пропитки древесины

3.2.1 Методика получения первого пропиточного состава, включающего наполнитель в виде муки древесины и муки коры различных пород

При получении пропиточных составов, включающих в качестве наполнителя муку древесины хвойных и лиственных пород древесины, муку коры различных пород. На начальном этапе происходит фракционный отбор наполнителя с использованием комплекса алюминиевых сит с размером ячейки 0,85 мм. Полученные фракции наполнителя подсушиваются в сушильном шкафу при температуре 80 градусов в течении 4 часов. Затем взвешивали необходимое количество определённой фракции наполнителя. Для получения комплексного пропиточного состава отфильтровывали отработанное моторное масло, являющегося основным компонентом пропиточного состава. Затем все компоненты смешивали с помощью магнитной мешалки с частотой 8000 об/мин. в течении 40 минут. Схема получения пропиточного состава с древесным наполнителем представлена на рисунке 3.3.



Рисунок 3.3 – Процесс получения композиционного пропиточного состава с древесным наполнителем

3.2.2 Методика получения второго пропиточного состава, включающего нефтяной битум и технический парафин

Второй комплексный состав для гидрофобизации древесины включает отработанное моторное масло, строительный битум и технический парафин. Строительный битум помещали в химический стакан и нагревали до состояния расплава при температуре 110°C в течении 20 минут. К полученному расплаву постепенно, маленькими порциями добавляли предварительно разогретое отработанное моторное масло при постоянном перемешивании и поддержанием постоянной температуры. Затем в полученный состав добавляли технический парафин и выдерживали его в нагретом состоянии до полного растворения парафина. Процесс получения композиции для гидрофобизации и антисептирования древесины представлен на рисунке 3.4.



Рисунок 3.4 – Схема процесса формирования пропиточной композиции, для гидрофобизации и антисептирования древесины

3.2.3 Методика получения третьего типа пропиточных комплексов, состоящих из технического парафина канифоли и отработанного моторного масла

Получен третий тип комплексного пропиточного состава, включающего талловую канифоль, технический парафин и отработанное моторное масло. На первом этапе получали расплав талловой канифоли в процессе нагревания до температуры 90⁰С в течении 25 минут. Параллельно разогревали парафин и смешивали его с предварительно разогретым отработанным моторным маслом. Затем эти компоненты смешивали в течении 40 минут, используя магнитную мешалку с частотой 8000 об/мин. Далее к расплаву талловой канифоли маленькими порциями при постоянном перемешивании добавляли смесь из технического парафина и отработанного моторного масла.

После смешивания всех компонентов пропиточного состава смесь выдерживалась в течении 30 минут при температуре 90⁰С и постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Процесс получения третьей пропиточной композиции для гидрофобизации и антисептирования древесины представлен на рисунке 2.5.

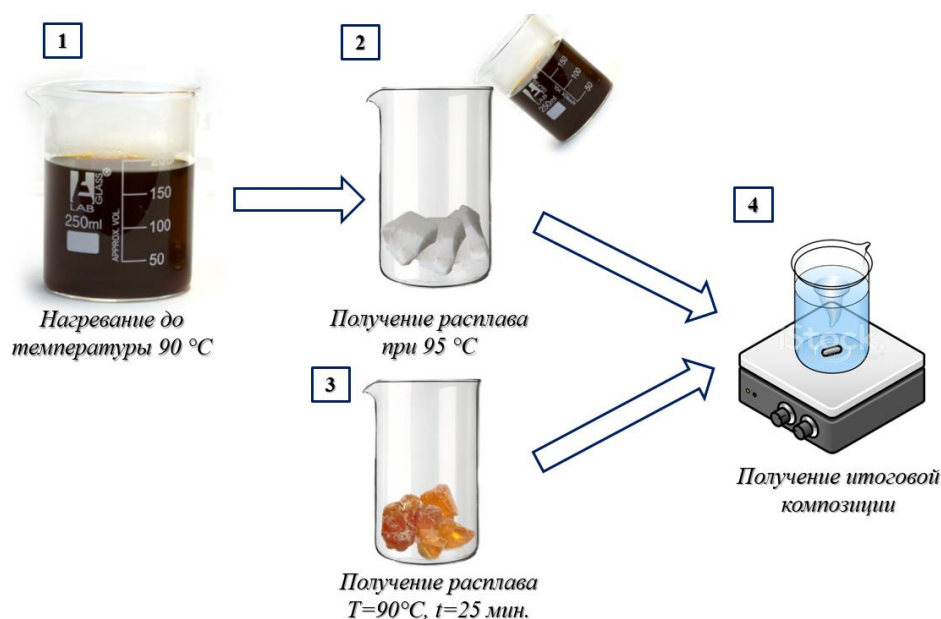


Рисунок 3.5 – Процесс получения композиционного состава для антисептирования и гидрофобизации древесины

3.3 Методика пропитки древесины для получения композиционного материала

Пропитку образцов древесины осуществляли методом горяче-холодных ванн, при атмосферном давлении. В каждом эксперименте использовали не менее 30 образцов. Контрольная группа образцов не пропитывалась. Пропитку осуществляли в несколько этапов: после взвешивания образцов их погружали в емкость с отработанным моторным маслом на 60 минут при температуре 120 °С. Потом производили перемещение образцов в емкость с холодным отработанным моторным маслом при температуре 30 °С и выдерживали в течении 60 минут, так, чтобы не допустить их соприкосновение с воздухом. Древесина пропитывалась в результате резкого перепада температур, приводящего к созданию отрицательного давления в древесине. Данные условия способствуют интенсификации проникновения пропиточного состава в структуру древесины. Следующим этапом была сушка образцов древесины сначала при комнатной температуре в условиях окружающей среды в течении 3 суток, а потом сушка в печи при постоянной темпера-

туре 60 °С в течении 72 часов (температуру контролировали для избежание выделения масла из образцов рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Процесс пропитки древесины модифицирующими составами методом горяче-холодных ванн

3.4 Методы исследования композиционного пропиточного состава

3.4.1 Методика определения условной и кинематической вязкости пропиточных составов

Условную вязкость пропиточных составов определяли на вискозиметре ВЗ-4 для оценки степени пропитки древесины разработанными составами. Вязкость определялась при различных температурах. Разработанные пропиточные составы помещали в сушильный шкаф, нагревали до требуемой температуры, которую контролировали ртутным термометром, помещённым в пропиточный состав в середину ёмкости. При определении условной вязкости вискозиметр также нагревали до такой же температуры, как и пропиточный состав. Вязкость определяли следующим образом, пропиточный состав наливали до отметки вискозиметра и засекали полное время истечения жидкости. Измерение условной вязкости проводили на вискозиметре при диапазоне температур 20-130 °С.

Кинематическую вязкость определяли на вискозиметре Пинкевича ВПЖ-2, с диаметром сопла 0,5-2 мм в соответствии с ГОСТ 33-2016. При определении ки-

нематической вязкости образец нагревали в контейнере в течении 1 часа при той же температуре и помещался в стеклянную колбу вискозиметра объёмом 100 см³ и плотно закрывался. Измеряли время протекания комплексного состава по капилляру определенного размера в зависимости от скорости истечения (0,5-2 мм). По среднему арифметическому измеренных значений рассчитывали кинематическую вязкость, мм²/с² по формуле 3.1

$$v = C \cdot t, \quad (3.1)$$

где C – постоянная вискозиметра (в зависимости от диаметра капилляра);
 t – время истечения, мм²/с².

3.4.2 Определение краевого угла смачивания древесины пропиточными составами

Для определения краевого угла смачивания древесины пропиточными составами использовали собранный в лаборатории гониометр. Он состоит из USB микроскопа, держателя, регулируемого по высоте предметного столика и подсвечивающей межфазное соприкосновение жидкости и поверхности древесины светового источника в виде диода. Общий вид установки для определения угла контакта представлен на рисунке 3.7.

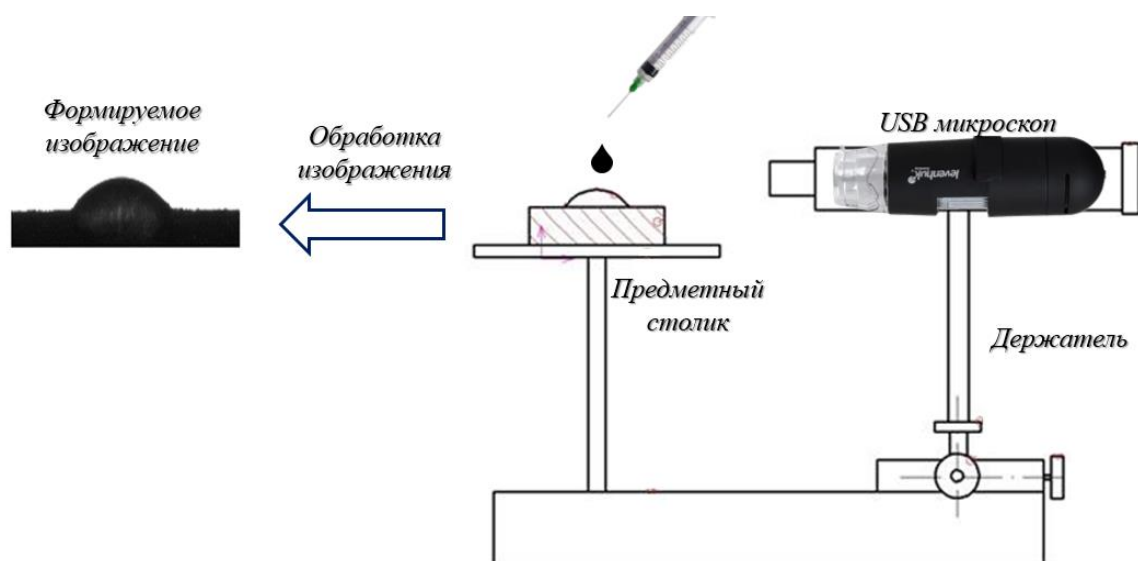


Рисунок 3.7 – Общий вид установки для определения краевого угла смачивания методом лежащей капли.

Краевой угол смачивания древесины дистиллированной водой измеряли методом лежащей капли с использованием программы HView 10. Жидкость на поверхность древесины наносили микрошприцом объёмом 0,01 мл. Изображение регистрировали портативной камерой микроскопа Digital Microscope (Ruihoge, Китай) и фиксировали в течение 90 секунд. На каждое направление образца (тангенциальное, радиальное, торцовое) наносили 4 капли в разные места. Полученные данные анализировали с использованием программного комплекса КОМПАС 3D (Askon, Российская Федерация). Пропиточные жидкости наносили на образцы древесины размером 20x20x20 мм (длина, ширина, высота). Перед нанесением пропиточных жидкостей образцы подсушивали в сушильном шкафу при температуре 80⁰С в течении 4 часов. Образцы из сушильного шкафа доставали последовательного с целью максимального контроля влажности испытываемых образцов. Пропиточные жидкости при нанесении имели температуру окружающей среды.

3.4.3 Определение размеров частиц и стабильности пропиточного состава с древесными наполнителями.

Для получения пропиточного состава с высокой степенью распределённости наполнителя по объёму жидкости проводили его ультразвуковую обработку с использованием ультразвукового гомогенизатора Sonicator Q500, время обработки составляло 30 минут, частота 22 кГц, мощность 100Вт. Перед ультразвуковой обработкой взвешивали требуемое количество наполнителя и смешивали пропиточную жидкость с наполнителем в химическом стакане на магнитной мешалке с постоянным перемешиванием. В процессе ультразвуковой обработки смесь охлаждалась на водяной бане, для предотвращения перегрева.

Размер частиц и их распределённости по объёму пропиточного состава оценивалось на анализаторе размеров частиц PhotocorMini методом динамического рассеяния света. Чувствительность диапазона от 1 нм до 10 мкм с погрешностью ± 1 %.

Для оценки способности комплексного состава сохранять стабильную дисперсность определяли размер частиц и их распределённость после 21 суток отстаивания состава.

3.4.4 Методика проведения ИК спектроскопического анализа с Фурье преобразованием

ИК спектроскопические исследования проводились на ИК-Фурье спектрометре Bruker VERTEX 70, который обеспечивает регистрацию ИК спектров в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$ на приставке НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) с разрешением 2 см^{-1} в режиме передачи с алмазной призмой, позволяющей получать спектры в среднем ИК диапазоне.

Инфракрасные спектры были сняты для отработанного моторного масла, а также для минерального и полусинтетического неотработанного масла с целью сравнения изменений функциональных групп. Все масла получены ООО Лукойл, марки 10w-40. Также проведен анализ спектров наполнителя – талловой канифоли и проведено его сравнение со смолой древесины сосны.

3.5 Методы исследования нового композиционного материала на основе пропитанной древесины

3.5.1 Методика определения прироста веса в процентах после пропитки

Количество пропиточного состава, который заполняет объем древесины, влияет на её эксплуатационные характеристики [134]. Измерение прироста веса (в процентах) является одним из основных факторов при оценке качества пропитки. Данный показатель определяется по разнице соотношении массы образца древесины до и после пропитки (в процентах).

Для проведения расчётов, пропитанные образцы высушивали в сушильном шкафу по методике, описанной в п. 2.3. (сначала при комнатной температуре в условиях окружающей среды в течении 3 суток, а потом сушка в печи при пост-

янной температуре 60 °С в течении 72 часов). Взвешивание образцов проводили на аналитических весах, с точностью до 0,01 %.

Изменение прироста веса в процентах определяли на основе разницы массы образцов до и после пропитки, которое рассчитывали по формуле 3.2

$$WPG = \frac{W_w - W_o}{W_o} \cdot 100 (\%) \quad (3.2)$$

где W_o - представляет собой вес образца, высушенного в печи до обработки, г;

W_w - вес образца, высушенного в печи после обработки, г.

3.5.2 Методика определения водопоглощения древесины

Для определения водопоглощения предварительно высушенные образцы (пропитанные, контрольные) помещали под эксикаторную вставку в дистиллированную воду при температуре 20 °С на 1,2,3,6,9,13,20,30 суток. После каждого измерения излишки воды с образцов удаляли фильтровальной бумагой, а дистиллированную воду в эксикаторе заменяли на новую порцию.

Для определения водопоглощения образцы взвешивали на аналитических весах с точностью 0,01 г, а значение данного показателя было рассчитано по формуле 3.3.

$$W = \frac{m_i - m_o}{m_o} \cdot 100 \quad (3.3)$$

где m_i —масса образца после нахождения в дистиллированной воде в течении

определенного промежутка времени, г;

m_o - масса предварительно высушенного образца до помещения его в воду,

г.

Количество образцов для измерения составляло не менее 25 штук.

3.5.3 Методика определения объемного разбухания и разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях

Объемное разбухание (S) и разбухание (a) в радиальном и тангенциальном направлениях является прямым показателем формоустойчивости модифицированной древесины. Показатели разбухания были рассчитаны по разнице изменений размеров до и после выдерживания образцов под эксикаторной вставкой. Размеры образцов были измерены при помощи электронного штангенциркуля с точностью, 0,01 мм. Измерение образцов проводилось с одинаковым усилием по центру образца. Перед измерением размеров образцы промокали фильтровальной бумагой для удаления лишней влаги.

Объемное разбухание рассчитывали после нахождения образцов в дистиллированной воде в течении 40 суток по формуле 3.4.

$$S = \frac{V_{\omega} - V_d}{V_d} \cdot 100, \% \quad (3.4)$$

где V_{ω} – объем образцов после нахождения в дистиллированной воде в течении определенного времени, м³;

V_d – объем предварительно высушенного образца до помещения его в воду, м³.

Разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях рассчитывали по формуле 3.5 после 1, 10 и 30 суток выдерживания.

$$a = \frac{l_w - l_0}{l_0} \cdot 100, \% \quad (3.5)$$

где l_w – размер образцов после нахождения в дистиллированной воде в течении определенного времени, мм;

l_0 – начальный размер образца, мм.

3.5.4 Методика определения влагопоглощения

Для определения влагопоглощения (МА) образцы помещали в климатическую камеру (Binder TYP KBF 240, Germany) при постоянной температуре температура 20 °С и влажностью 95 % на 1,2,3,6,9,13,20,30,40 суток. После определенных интервалов кондиционирования в климатической камере образцы взвешивали, влагопоглощение было рассчитано по формуле 3.6.

$$MA = \frac{W_a - W_b}{W_b} \cdot 100, \% \quad (3.6)$$

где W_a – масса образцов после нахождения в климатической камере в течении определенного времени, г;

W_b – масса образцов до кондиционирования в климатической камере, г.

3.5.5 Методика определения эффективность против разбухания (ASE)

Эффективность против разбухания или противоусадочную эффективность (ASE) рассчитывали по изменению объемного набухания натуральной и пропитанной древесины до и после нахождения в дистиллированной воде 1, 10, 30 суток по формуле 3.7.

$$ASE = \frac{S_u - S_t}{S_u} \cdot 100, \% \quad (3.7)$$

где S_u – объемное разбухание пропитанных образцов, %;

S_t – объемное разбухание непропитанных образцов, %.

Данный показатель характеризует способность древесины противостоять разбуханию, а также даёт возможность оценить эффективность модификаторов в условиях многократных перепадов влажности в древесине.

3.5.6 Метод проведения анализа морфологии поверхности, пропитанной и натуральной древесины

Анализ морфологии поверхности проводился на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250 (Япония) под увеличением X250, X2500 в высоковакуумном режиме. Для предотвращения электризации образцов на них был напылён токопроводящий слой золота толщиной 40 нм. Для эксперимента выбраны образцы размером 1,0 x 1,0 x 0,1 мм, полученные при срезе скальпелем.

3.5.7 Методика проведения термогравиметрического и калориметрического анализа

Для исследования изменения массы и тепловых эффектов отработанного моторного масла, исходных и пропитанных образцов проводили термогравиметрический анализ и калориметрический анализ в газообразном азоте на анализаторе (Netzsch STA449F3, Германия) при скорости нагрева 5 К/мин до температуры 723 К. Данный метод анализа позволяет оценить термическую стабильность древесины, а также изменение тепловых эффектов в процессе деструкции, что особенно важно при ее использовании в качестве конструкционного материала. Для анализа использовались натуральная древесина и пропитанная древесина в виде порошка, предварительно высушенная в сушильном шкафу.

3.5.8 Методика проведения ускоренных испытаний по оценке биостойкости пропитанной и непропитанной древесины

Для проведения ускоренных испытаний подготовили стерильную культуральную среду объемом 25 мл, полученную из ячменного солода (40 г) и бактериологического агара (20 г) (HiMedia Laboratories, Россия), растворенных в 1 литре дистиллированной воды. Культуральную среду помещали в чашки Петри диаметром 9 см. Далее засеивали небольшое количество мицелия свежевыращенной культуры *Poria placenta*, инкубированной в течение 2 недель для обеспечения полной колонизации среды мицелием при 22 °С и относительной влажности 65 %.

Обработанные и контрольные образцы помещали в чашку Петри в стерильные условия. Инкубацию проводили в течение 16 недель при 22 °С и относительной влажности 65 % в климатической камере Binder TYP KBF 240. В конце испытания (после 16 недель) мицелий удаляли сухой щеткой и образцы помещали в сушильный шкаф для высушивания до постоянной массы при температуре 103 °С. Потерю массы (WL) определяли по следующей формуле 3.8:

$$WL = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (3.8)$$

где m_0 и m_1 — начальная и конечная массы высушенных образцов древесины до и после воздействия грибов соответственно, г.

3.5.9 Методика определения плотности и пористости древесины

Определяли пористость древесины, характеризующую объем внутренних пустот (полостей клеток, межклеточных пространств), выраженный в процентах от объема древесины в абсолютно сухом состоянии [37].

Знание относительной плотности древесинного вещества ($\rho_0 = 1530 \text{ кг/м}^3$) и плотности древесины в абсолютно сухом состоянии ρ_0 позволяет рассчитать величину пористости (П) по формуле 3.9:

$$П = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_{д.в.}} \right) \cdot 100, \quad \% \quad (3.9)$$

Образцы готовили стандартных размеров 20×20×30мм и по ГОСТ 16483.1-84 определяли их плотность в абсолютно сухом состоянии и базисную плотность древесины.

Массу образца устанавливали взвешиванием. Взвешивание проводили на весах с точностью до 0,001 г. Объем образца определяли по трем линейным измерениям (ширине, толщине и высоте). Ширину и толщину образца измеряли посередине высоты, а высоту – между центрами оснований. Измерения проводили штангенциркулем с точностью до 0,01 мм. Объем образца выражаем в долях ку-

бического метра. Вполне очевидно, что точность определения объема образца по описанному способу зависит от тщательности изготовления образца и может снижаться, если образец по форме отличается от прямоугольного параллелепипеда.

Плотность в абсолютно сухом состоянии определяли по формуле 3.10:

$$\rho_0 = \frac{M_0}{V_0} \quad (3.10)$$

где M_0 – масса в абсолютно сухом состоянии, г;

V_0 – объем в абсолютно сухом состоянии, см³

3.5.10 Методика проведения полигональных испытаний древесины на биостойкость

Для определения биостойкости пропитанной и непропитанной древесины проведены полигональные испытания в течении одного года в земляной, песчаной и водной средах. При проведении испытания образцы размером 500x20x20 мм помещались на глубину 50 см. Изменения массы определили после высушивания образцов в течении 12 часов при температуре 102±3 °С. Схема проведения испытания представлена на рисунке 3.8.

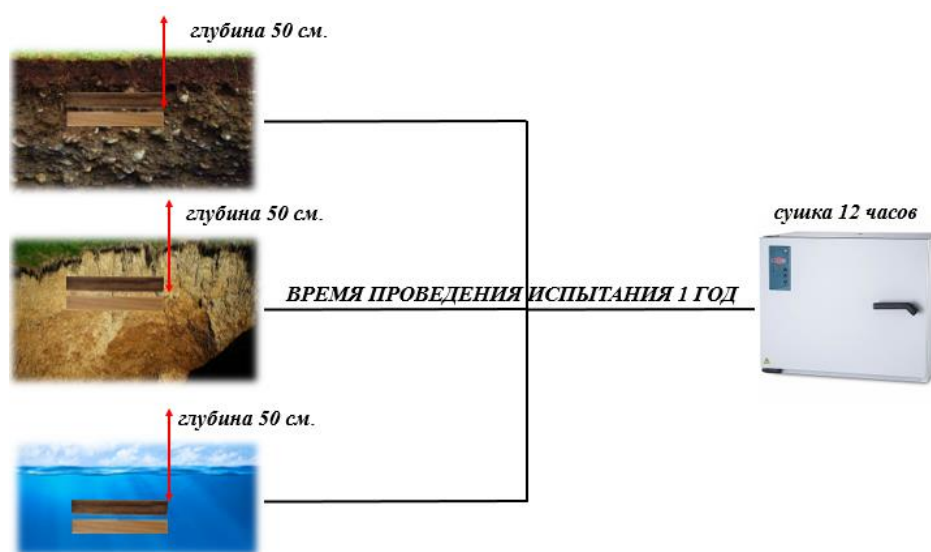


Рисунок 3.8 – Схема проведения полигонального испытания на биостойкость

3.5.11 Методика определения физико-механических испытаний материала на основе древесины

Физико-механические показатели являются основополагающими характеристиками многих конструкционных материалов и композитов на их основе, в том числе и древесины. Применение модифицирующих пропиточных составов способно оказывать значительное влияние на прочностные характеристики, получаемого композиционного материала, в связи с этим были проведены исследования по определению прочности древесины на скол, сжатие, изгиб, торцовую твердость.

Испытания были проведены на универсальной разрывной машине Enerpac. После проведения испытаний полученные показатели были пересчитаны в соответствии с методикой для стандартной влажности древесины равной 12 %.

Для проведения испытания на изгиб в трех точках в соответствии со стандартом ASTM D-7264 размерами $100 \times 5 \times 3,2$ мм, при этом образец балансировался на двух опорах, а сосредоточенная нагрузка увеличивалась со скоростью 1мм/мин наносится в центре до разрушения. Был использован диапазон 80 мм с выступом 10 мм с обеих сторон опоры. В таблице 3.5 представлены размеры и количество испытываемых образцов для каждого условия проведения испытания

Таблица 3.5 – Размеры и количество испытываемых образцов для каждого условия проведения испытания

Свойства	Размеры образца древесины	Количество испытываемых образцов
Сжатие вдоль волокон и статический изгиб	15 мм (ширина) × фактическая толщина × 200 мм (длина)	8
	15 мм (ширина) × фактическая толщина × 200 мм (длина)	8
Торцовая твердость	15 мм (ширина) × фактическая толщина × 20 мм (длина)	6

3.5.12 Методика проведения микрорентгеновской компьютерной томографии для исследования глубины пропитки

В этой работе были выполнены измерения поглощения рентгеновского излучения образцами древесины до и после пропитки. Рентгеновские фотоны взаимодействуют с электронами на их траектории из-за их субнанометровых длин волн. При столкновении с электроном рентгеновский фотон может рассеиваться, или частично, или полностью поглощаться. В макроскопическом масштабе затухание пучка рентгеновских фотонов через вещество описывается законом Бера–Ламберта

Для проведения рентгеновской микрокомпьютерной томографии использовали рентгеновский микроскоп SkyScan 1172 (Bruker) со следующими настройками сканирования: напряжение источника = 100 кВ; ток источника = 100 мкА; размер пикселя изображения = 3.40 мкм; шаг поворота = 0,3°; усреднение по кадру НА (5); случайное перемещение НА (30); использовать поворот на 360°, ДА; фильтр = Al + Cu. Для реконструкции, анализа и 3D-моделирования мы использовали программные средства NRecon, CTan и CTvox соответственно.

Образцы древесины представляли собой цилиндрические керны, взятые из центров, пропитанных и не пропитанных образцов древесины размерами 150x40x40 мм (длина, толщина, ширина).

4. ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ ПРОПИТОЧНОГО СОСТАВА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

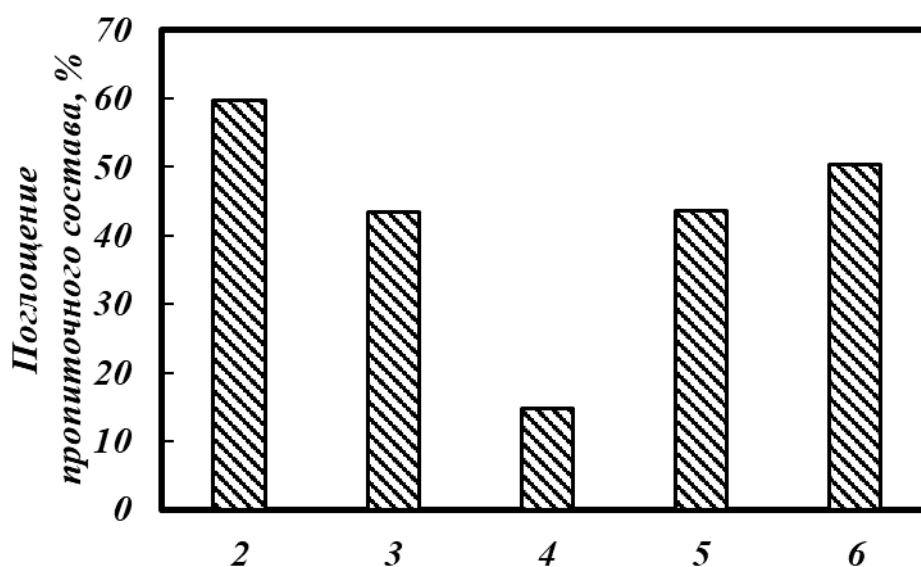
4.1 Выбор и обоснование применения компонентов пропиточного состава

В процессе разработки комплексного пропиточного состава важным этапом является выбор матрицы комплекса. При выборе матрицы для формирования состава необходимо учитывать стоимость и доступность материала, степень проникающей способности в структуру древесины, а также его способность придавать водостойкие и антисептические свойства.

Выбор матрицы пропиточного состава определялся по следующим показателям: процент поглощения древесиной пропиточного состава, водопоглощение, влагопоглощение, разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях, условная вязкость, краевой угол смачивания древесины пропиточным составом. В качестве матрицы комплексного пропиточного состава выбраны следующие маслянистые жидкости: отработанное моторное масло (ОММ), отработанные подсолнечное (ОПМ) и кукурузное масла (ОКМ), маслянистая антисептическая жидкость ЖТК, отработанное трансмиссионное масло (ТММ). Определено поглощение 5 комплексных пропиточных составов древесиной березы, представленное на рисунке 9. На рисунке 10 приводятся данные водопоглощения пропитанной древесины показанными выше 6 комплексными составами после 40 суток нахождения в дистиллированной воде под эксикаторной вставкой. Результаты определения разбухания пропитанной древесины в двух взаимно перпендикулярных направлениях представлены на рисунках 4.1, 4.2.

Установлена наибольшая масса пропитывающего состава (59,4 %) в пропитанной древесине берёзы с использованием в качестве матрицы отработанного моторного масла (рисунок 4.1). Использование трансмиссионного масла, как основного компонента пропиточного состава, неэффективно, т.к. поглощение про-

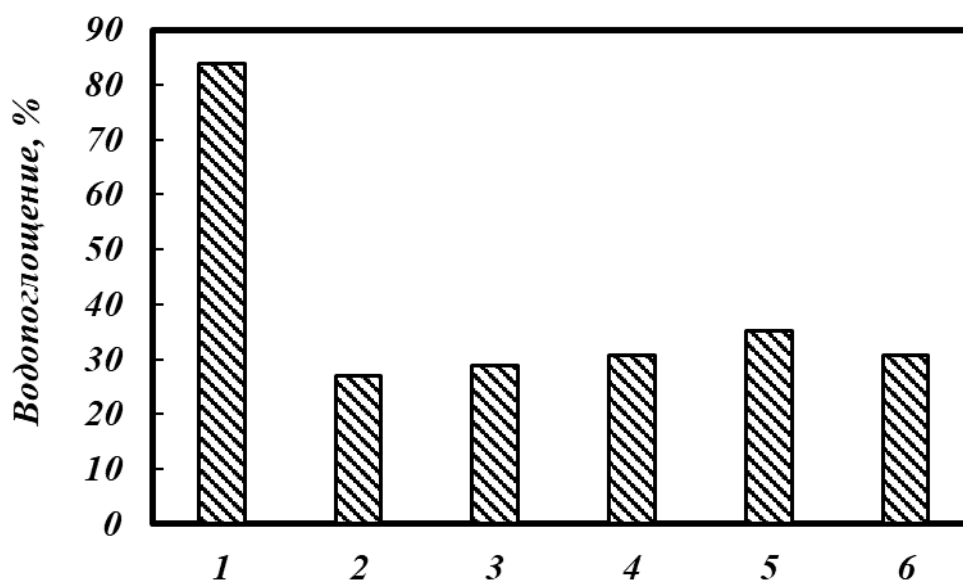
питочного состава составляет всего 14,7 % (рисунок 4.1) в виду большей плотности трансмиссионного масла ($0,95 \text{ г/см}^3$) в сравнении с плотностью ОММ ($0,86 \text{ г/см}^3$).



2 - отработанное моторное масло; 3 - антисептик ЖТК; 4 - отработанное трансмиссионное масло; 5 - отработанное подсолнечное масло; 6- отработанное кукурузное масло

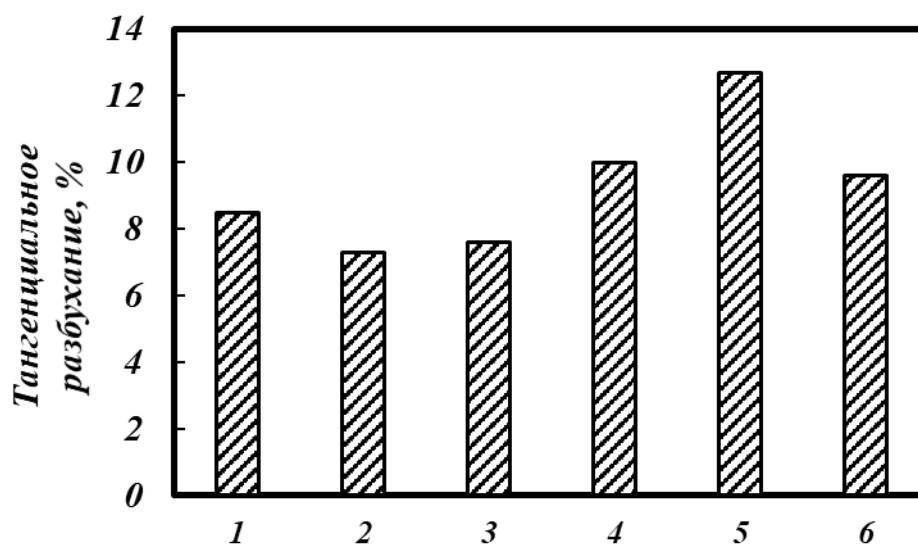
Рисунок 4.1 – Поглощение древесиной берёзы различных пропиточных составов

Для сравнения водостойкости древесины, пропитанной различными составами использовали показатель водопоглощения, определенный после 40 суток нахождения пропитанных образцов в дистиллированной воде. В результате было установлено, что для непропитанной древесины данный показатель составлял более 80 %. Для древесины, пропитанной отработанным моторным маслом, водопоглощение составляет 22,5 %, т.е. снижение превышает 57 %. При обработке древесины другими пропиточными составами водопоглощение находилось в диапазоне от 28 до 35 % и максимальном значении при использовании отработанного подсолнечного масла, что может быть связано с высокой вымываемостью данного состава из древесины в течении 40 дней нахождения в воде при анализе водопоглощения пропитанной древесины (рисунок 4.2).



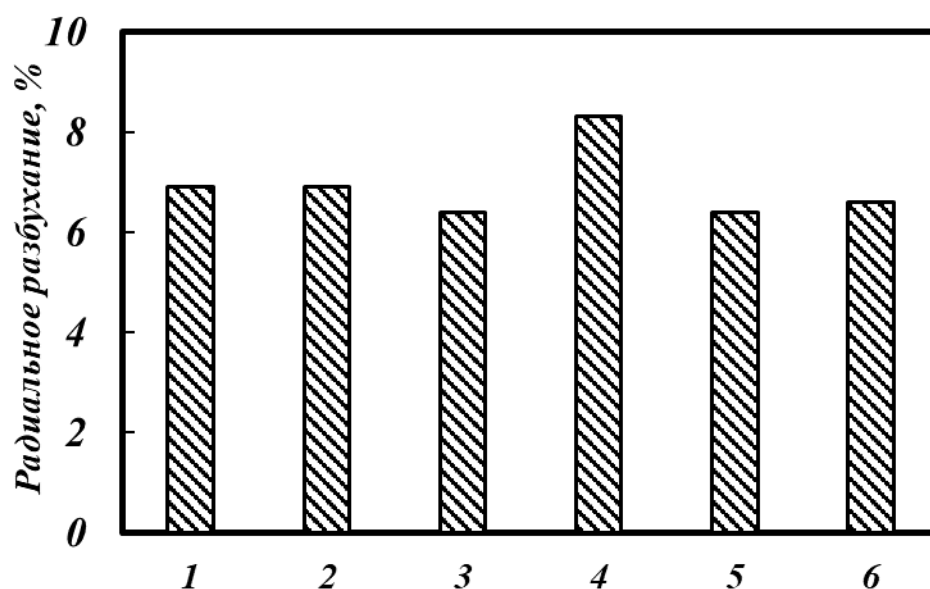
1 – непропитанная древесина; 2 - отработанное моторное масло; 3 - антисептик ЖТК; 4 - отработанное трансмиссионное масло; 5 - отработанное подсолнечное масло; 6- отработанное кукурузное масло

Рисунок 4.2 – Исследование влагопоглощения после 30 суток для пропитанной и непропитанной древесины



1 – непропитанная древесина; 2 - отработанное моторное масло; 3 - антисептик ЖТК; 4 - отработанное трансмиссионное масло; 5 - отработанное подсолнечное масло; 6- отработанное кукурузное масло

Рисунок 4.3 – Разбухание в тангенциальном направлении непропитанной и пропитанной древесины



1 – непропитанная древесина; 2 - отработанное моторное масло; 3 - антисептик ЖТК; 4 - отработанное трансмиссионное масло; 5 - отработанное подсолнечное масло; 6- отработанное кукурузное масло

Рисунок 4.4 – Разбухание в радиальном направлении непропитанной и пропитанной древесины

На основании данных, представленных в таблицах 4.1, 4.2, установлена наименьшая разбухаемость в тангенциальном направлении древесины, обработанной в ОММ (7,5 %), в большей степени разбухает древесина, пропитанная отработанным подсолнечным маслом (13 %). Радиальное разбухание древесины более сглажено между вариантами. Отмечается наибольшее разбухание древесины, пропитанной отработанным подсолнечным маслом (8,5 %), для остальных вариантов этот вид разбухания древесины берёзы находится в интервале 6,4-6,9 % (рисунок 4.4) [129].

Таким образом, на основании полученных данных (рисунок 4.1-4.4) в качестве матрицы комплексного состава для пропитки древесины берёзы выбрано ОММ.

4.2 Исследование свойств матрицы (отработанного моторного масла) пропиточного состава

4.2.1 Определение краевого угла смачивания древесины ОММ и вязкости ОММ

Были определены краевые углы смачивания древесины матрицей пропиточного состава в трех взаимно перпендикулярных направлениях (торцовое, тангенциальное и радиальное). Полученные данные сравнивались с углом смачивания древесины дистиллированной водой.

На рисунке 4.5 представлены результаты определения динамического краевого угла смачивания дистиллированной водой древесины березы в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

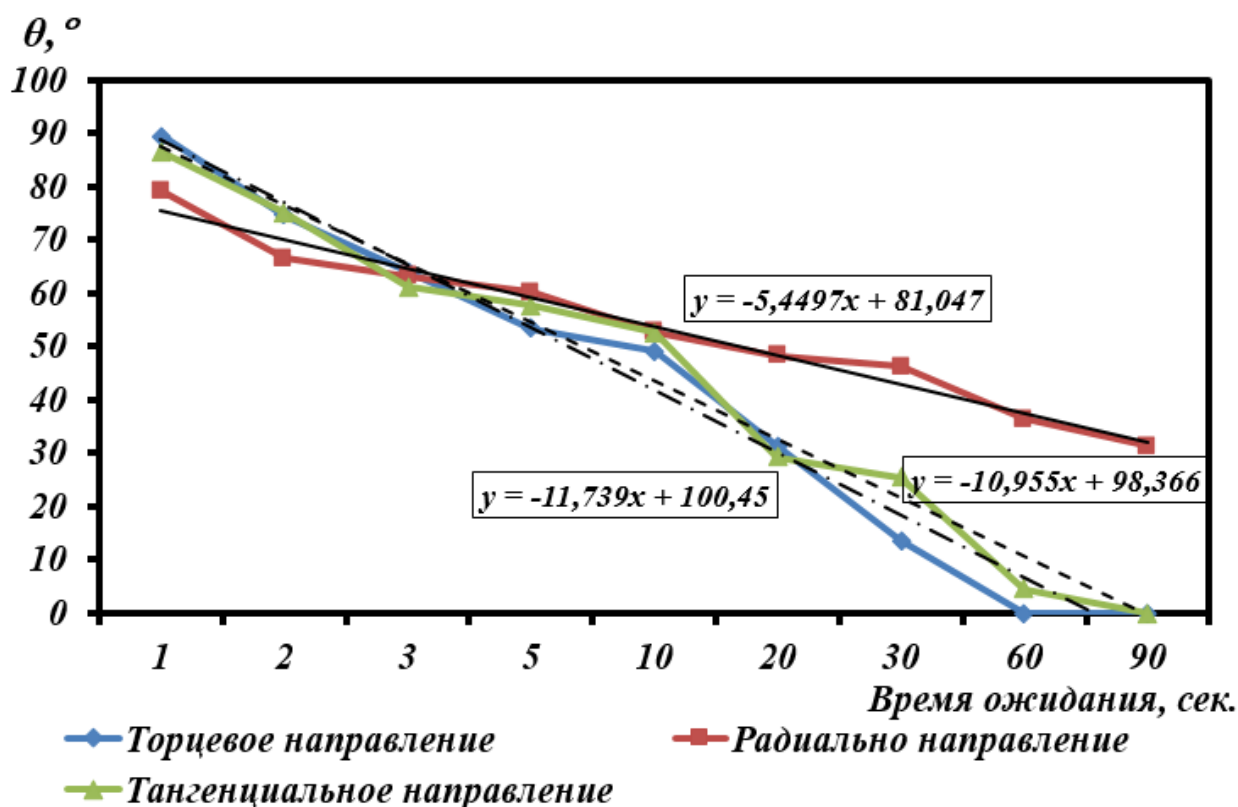


Рисунок 4.5 – Изменение динамического краевого угла смачивания (θ^0) древесины берёзы дистиллированной водой в трех направлениях от времени нахождения капли на поверхности древесины

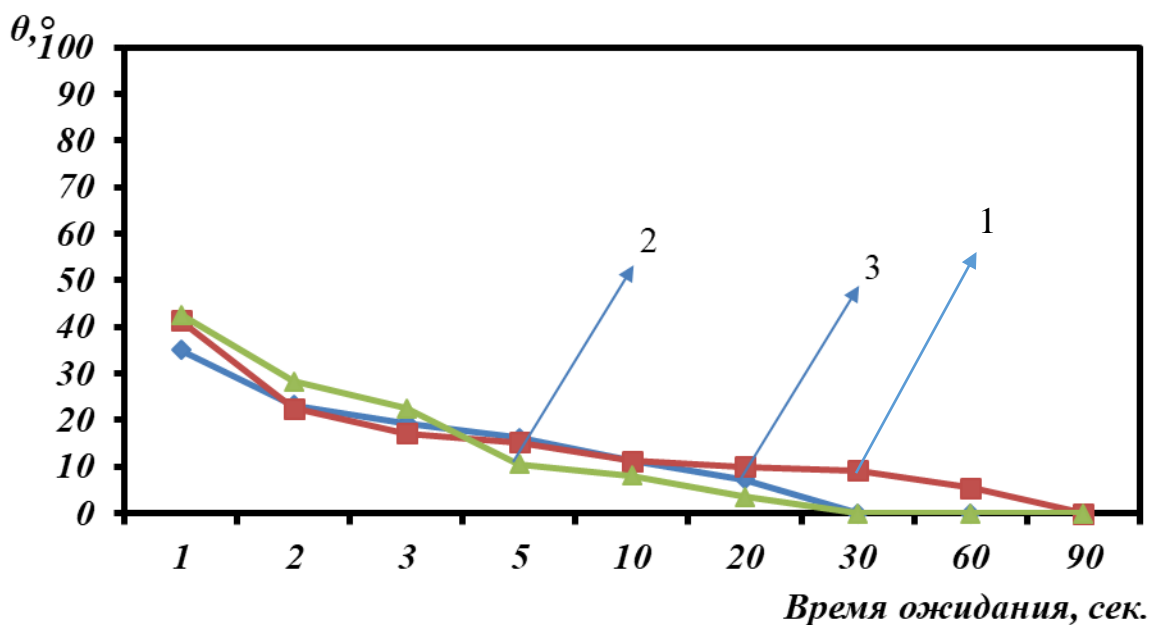
В соответствии с данными, представленными на рисунке 3.5, краевые углы смачивания за первую секунду нахождения воды на древесине в любом направлении незначительно отличаются между собой. Наименьшее значение θ за первую секунду наблюдается в радиальной плоскости ($79^{\circ}4'$). При этом изменение динамического краевого угла смачивания описывается уравнением (1) $y = -5,4497x + 81,047$. Данная зависимость сохраняется и через 30 секунд.

После 30 секунд θ в торцовой плоскости составляет $13^{\circ}7'$, в тангенциальной - $25^{\circ}51'$. Изменение краевого угла смачивания в течении 30 секунд математически описано уравнениями для торцовой $y = -11,739x + 100,45$ (2) и тангенциальной плоскости: $y = -10,955x + 98,366$ (3). Краевой угол смачивание через 60 секунд уменьшается практически до 0 в торцовой плоскости, а в тангенциальном направлении через 90 секунд.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о лучшем межфазном взаимодействии древесины березы с водой в торцовом направлении за счет присутствия большого количества пустых внутрискелетных полостей, заполняющихся водой, что способствует значительному снижению краевого угла смачивания.

На рисунке 4.6 представлены результаты определения угла контакта между древесиной березы и отработанным моторным маслом. В результате было установлено значительное снижение θ^0 от 5 до 30 раз в процессе межфазного взаимодействия в трех взаимно перпендикулярных направлениях относительно дистиллированной воды (рисунок 4.5, 4.6).

На рисунке 4.7 представлены результаты определения условной вязкости отработанного моторного масла в диапазоне температур от 0 до 120 градусов. Полученная зависимость графически выражается гиперболой. Условная вязкость снижается с 58 до 15 с при 60°C и практически не меняется (на 3с) при повышении температуры до 120°C .



1 – Радиальная плоскость; 2 – торцовая плоскость; 3 – тангенциальная плоскость

Рисунок 4.6 – Изменение краевого угла смачивания древесины отработанным моторным маслом

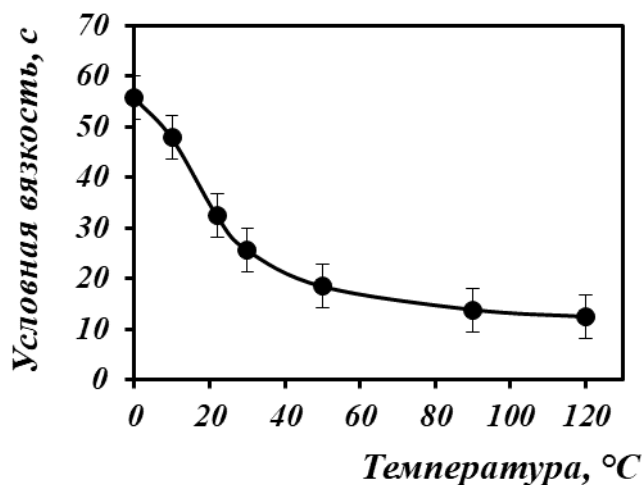


Рисунок 4.7 – Влияние температуры на величину условной вязкости отработанного моторного масла

На рисунке 4.8 представлены результаты сравнения динамического (а) и статического (б) краевого угла смачивания древесины березы отработанным мо-

торным маслом и дистиллированной водой в наиболее пропитываемом торцовом направлении (рисунок 4.5, 4.6).

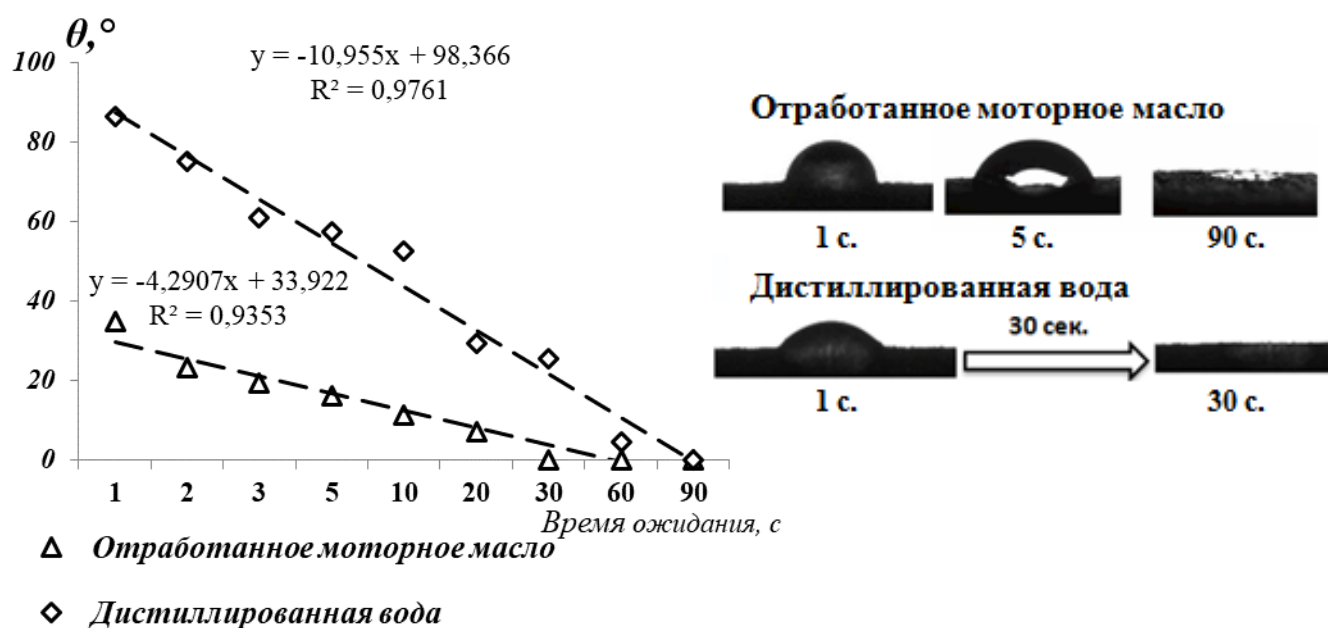


Рисунок 4.8 – Сравнение краевого угла смачивания древесины отработанным моторным маслом и дистиллированной водой в торцовом направлении

Значение углов контакта в первую секунду после нанесения дистиллированной воды и отработанного моторного масла на торцовую поверхность древесины составлял $86^{\circ}44'$ и $37^{\circ}03'$ соответственно. В течение последующего времени до 30 секунд происходит значительное снижение угла контакта для исследуемых жидкостей. Полное впитывание отработанного моторного масла происходит через 30 секунды (рис. 4.8) при угле контакта между поверхностью древесины и водой $25^{\circ}5'$. Максимальное проникновение пропиточного состава в древесину происходит через 90 секунду и угол контакта снижается до минимального значения (рис. 4.8). Исследование угла контакта в статическом режиме позволяет установить его значение через длительные промежутки времени и визуализировать изменение его значений без рассмотрения процесса в динамике, что вносит определённую ошибку при определении этой величины. Установление динамического краевого угла смачивания позволяет количественно определить изменение угла контакта на

протяжении всего процесса пропитки. Изменение угла контакта в динамике позволяет наблюдать изменение состояния системы древесина-пропиточный материал и тем самым оценить процесс межфазного взаимодействия в этой системе.

Анализ динамического и статического краевых углов смачивания дают возможность установить значительное снижение их величин при использовании пропиточного состава на основе отработанного моторного масла, по-видимому, в результате межфазного взаимодействия между древесиной и гидрофобной матрицей пропиточного состава.

4.2.2 Термические, дифференциально термические и калориметрические исследования отработанного моторного масла

Термогравиметрические исследования проводились для установления изменения массы ОММ в процессе повышения температуры и термодеструкции, а также для выявления изменения тепловых эффектов, происходящих в процессе термодеструкции. На рисунке 4.9 представлены результаты исследования с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (а), дифференциального термического (б) и термогравиметрического (в) анализов.

При определении теплового эффекта реакции разложения ОММ методом сканирующей калориметрии (рисунок 4.9 а) наблюдалось значительное выделение энергии при возрастании температуры выше 45°C . В процессе нагревания ОММ до температуры 330°C происходит значительное повышение теплового эффекта, которое пролонгировалось вплоть до температуры 417°C с последующим резким его снижением. Тепловой эффект экзотермической реакции разложения ОММ определялся графически по площади кривой ДСК. Процесс можно отнести к энергоёмкому, поскольку тепловой эффект реакции равен 1661 Дж/г.

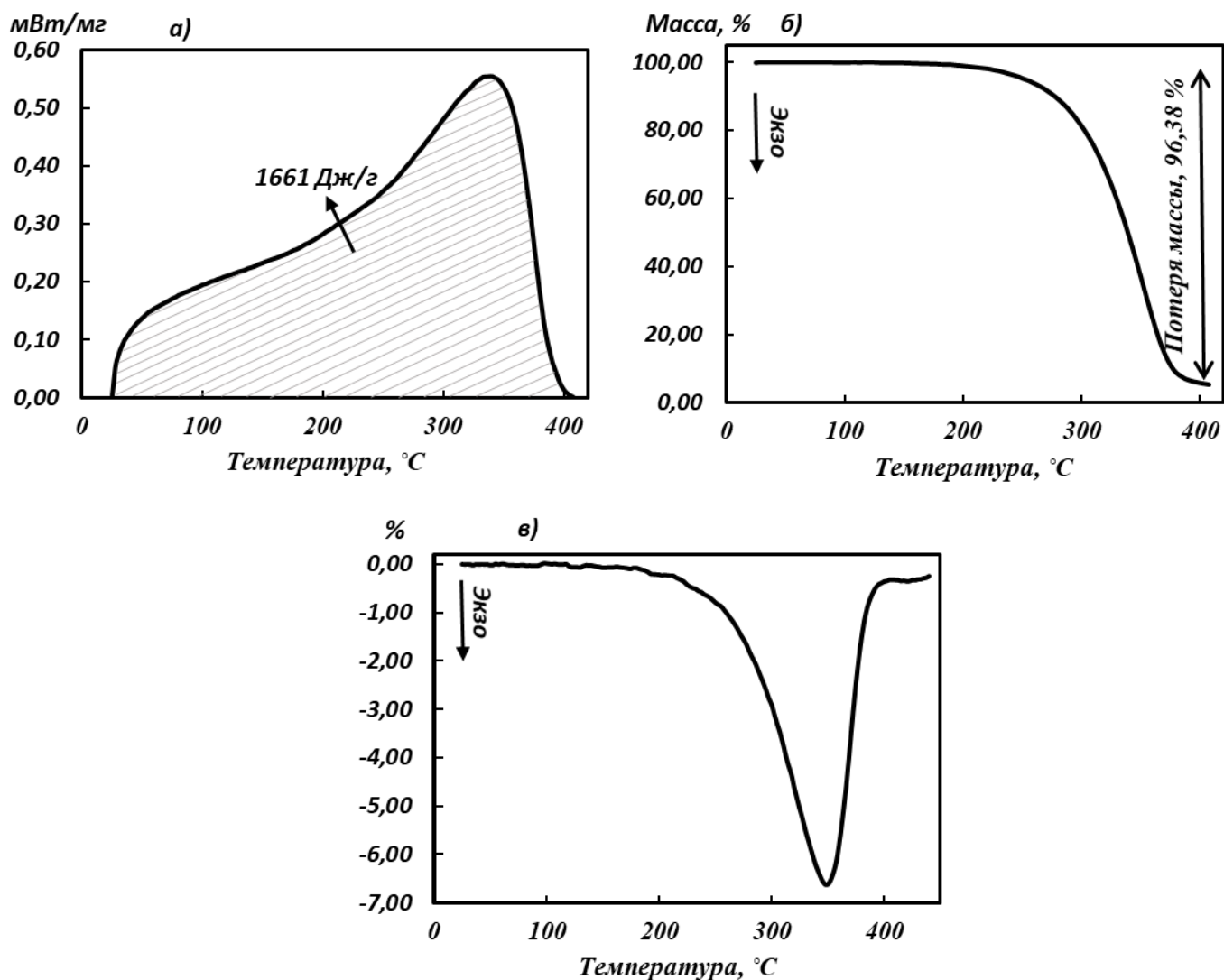


Рисунок 4.9 – Изменение массы (а) и тепловых эффектов (б, в) при термодеструкции ОММ

Кривая термогравиметрического анализа (ТГ) отражает непрерывный процесс потери массы отработанного моторного масла, который можно разделить на три различных участка: зону сушки, зону пиролиза и зону карбонизации. В области сушки (первая зона) температура изменяется от 25 °С до 198 °С. В этом температурном диапазоне происходит удаление влаги и малолетучих добавок (рисунок 3.10 б), что отражается на кривой дифференциального термического анализа (ДТА, рисунок 3.10 в) в виде пика. При этом общая потеря массы масла составляет 3,4 %. Вторая область - это активная зона пиролиза, представленная четким единичным пиком в диапазоне от 250 °С до 400 °С, где в основном происходит

деградация более тяжелых органических соединений с образованием низкомолекулярных образований и газов. В этой области происходит общая конверсия летучих веществ (зона пиролиза), потеря массы превышает 90 %. Третий участок - это зона карбонизации, которая характеризуется длинным хвостом при температуре выше 400 °С. В этой зоне происходит обугливание, практически без потери массы. Кривая термогравиметрического анализа согласуется с кривой дифференциального сканирующего анализа (рисунок 4.9 в) и характеризуется острым пиком при температуре 330°С.

4.3 Подбор наполнителей пропиточного состава и исследование их свойств

4.3.1 Изучение возможности применения нефтяного строительного битума и технического парафина в качестве наполнителей-модификаторов пропиточного состава

Существует незначительное количество исследований по использованию технического парафина и нефтяного строительного битума для модификации древесины. Известен материал для покрытия [24], который может применяться для различных пористых поверхностей, в том числе для древесины. Этот материал реактивно отверждается без испарения растворителя и состоит из смеси битума с водой, синтетического латекса или натурального латекса, парафина и др. компонентов. Особенностью данного материала является его многокомпонентность, что позволяет подбирать состав для определённых видов использования пропитанной древесины [23]. Однако пропитывающий материал имеет ряд недостатков. В его состав в значительном количестве входит смесь битума с водой, которая может привести к образованию расслоившейся эмульсионной системы, ухудшающей гидрофобизирующие показатели материала. Введение в данный состав синтетического или натурального латекса увеличивает его общую стоимость. В качестве адгезионной и регулирующей вязкость добавки используются алифатические амины, эфирспирты, высококипящие углеводороды, являющиеся токсичными (в основном 2 класс опасности) и представляющими опасность для человека.

В проведенном исследовании созданы композиции (таблица 4.1), включающие нефтяной битум, технический парафин и отработанное моторное минеральное масло, полученное из базового дистиллятного масла.

Таблица 4.1 – Массовый состав компонентов создаваемых пропиточных композиций

Наименование компонента	Композиция 1	Композиция 2	Композиция 3
Битум, масс. ч.	70	70	70
Парафин, масс. ч.	10	15	20
Отработанное моторное минеральное масло, масс. ч.	20	15	10

Введение в комплексный состав парафина и отработанного моторного минерального масла позволяет существенно повысить его показатели гидрофобизации и антисептичности. Отработанное моторное минеральное масло позволяет более глубоко и интенсивно проникать составу в пористую структуру древесины. Кроме того, введение отработанного моторного минерального масла обеспечивает надежную защиту от дереворазрушающих грибов и микроорганизмов. Парафин в составе композиции обеспечивает более высокую гидрофобизацию пропитываемой древесины. Все компоненты композиции смешиваются друг с другом, образуя гомогенную смесь.

В таблицах 4.2-4.4 представлены результаты определения водопоглощения, влагопоглощения, разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях, а также глубины пропитки с торца.

После пропитки на образцах образуется тонкий 1-3 мм защитный слой, обладающей высокой адгезией к древесине, способный проникать в поверхностный слой древесины [32].

Таблица 4.2 – Водостойкость, формоустойчивость и глубина пропитки древесины пропиточной композицией 1

Время выдержки, час \ Показатель	1	12	24	36	48	60	72	84	576	720
Водопоглощение, %	0,00	0,12	0,17	0,21	1,64	2,31	2,82	3,41	3,54	3,55
Влагопоглощение, %	0,00	0,04	0,07	0,41	0,85	1,17	1,45	1,93	1,98	1,99
Разбухание в радиальном направлении, %	0,00	0,02	0,08	0,27	0,48	0,63	0,92	1,12	1,21	1,21
Разбухание в тангенциальном направлении, %	0,00	0,00	0,07	0,19	0,35	0,52	0,74	0,96	1,23	1,24
Глубина пропитки с торца, мм.	11									

Таблица 4.3 – Водостойкость, формоустойчивость и глубина пропитки древесины пропиточной композицией 2

Время выдержки, час \ Показатель	1	12	24	36	48	60	72	84	576	720
Водопоглощение, %	0,00	0,09	0,12	0,19	0,49	1,43	1,76	2,12	2,27	2,27
Влагопоглощение, %	0,00	0,03	0,11	0,28	0,76	0,84	1,09	1,31	1,39	1,39
Разбухание в радиальном направлении, %	0,00	0,02	0,07	0,14	0,31	0,53	0,78	0,94	1,02	1,02
Разбухание в тангенциальном направлении, %	0,00	0,00	0,04	0,11	0,24	0,42	0,61	0,76	0,84	0,86
Глубина пропитки с торца, мм.	8									

Таблица 4.4 – Водостойкость, формоустойчивость и глубина пропитки древесины пропиточной композицией 3

Время выдержки, час	1	12	24	36	48	60	72	84	576	720
Показатель										
Водопоглощение, %	0,00	0,00	0,03	0,16	0,88	1,11	1,33	1,64	1,69	1,72
Влагопоглощение, %	0,00	0,01	0,06	0,19	0,41	0,54	0,89	1,11	1,16	1,19
Разбухание в радиальном направлении, %	0,00	0,00	0,02	0,10	0,27	0,54	0,7	0,8	0,83	0,85
Разбухание в тангенциальном направлении, %	0,00	0,00	0,02	0,07	0,16	0,48	0,52	0,64	0,72	0,77
Глубина пропитки с торца, мм.	14									

В результате проведенных экспериментов установлена значительная эффективность применения составленных композиций для модифицирования древесины. Водопоглощение после 720 часов для 3 композиций не превышало 4 %, влагопоглощение 3 %, разбухание в двух взаимно перпендикулярных направлениях было не выше 1,5 %. Глубина пропитки с торца варьировалась от 8 до 14 мм, что связано с вязкостью составов.

Разработанный композиционный состав для пропитки древесины имеет следующие преимущества: в состав входят экономичные компоненты, включая отход автомобильной промышленности, придаёт пропитанной древесине высокие показатели водо-, влагопоглощения, разбухания в тангенциальном и радиальном направлениях. Пропитка данным составом позволит надежно защитить древесину от воды и влаги, что расширит возможности применения древесных материалов в условиях негативного воздействия окружающей среды. Однако использование в композиции нефтяного битума не позволяет достигать высокой степени пропитки древесины, но применение в композиции технического парафина значительно по-

вышает её степень гидрофобности при большей глубине пропитки в сравнении с нефтяным битумом.

4.4 Применение муки древесины различной степени дисперсности в качестве наполнителей пропиточного состава

4.4.1 Влияние степени дисперсности наполнителя отработанного моторного масла на водостойкость пропитанной древесины

Количество поглощенного пропиточного состава является одним из основных факторов для оценки эффективности процесса пропитки древесины и последующего повышения качества получаемого композиционного материала. [44]. Повышение количества пропиточного состава в древесине происходило при введении природных наполнителей древесной природы. определенной степени дисперсности и процентного содержания от общей массы композиции [2]. В качестве наполнителей в данном исследовании использовали древесную муку хвойных и лиственных пород древесины, а также муку коры дуба, березы и сосны. Степень дисперсности частиц 10, 15, 20, 25, 30 мкм. Отбор наполнителей, полученных с ОАО «Радовицкий ДОЗ» (Московская обл., пос. Радовицкий), проводился методом просева через систему сит с различным шагом ячейки. Для определения оптимальной степени дисперсности в отработанное моторное масло добавляли 1 % наполнителя и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Результаты исследований по определению оптимальной степени дисперсности и выбора оптимального наполнителя представлены в таблице 4.5.

На основании данных таблицы 4.5 установлены размеры частиц наполнителя для наиболее эффективной пропитки древесины. Дисперсность наполнителя (обеспечивающая максимальное содержание пропиточного состава в древесине): 20 мкм для древесной муки хвойных и лиственных пород; 15 мкм для муки коры дуба, березы, сосны. Наибольшей эффективностью обладает пропиточный состав с добавлением муки древесины хвойных пород (таблица 4.6). Водопоглощение

пропитанных образцов после 30 суток нахождения в дистиллированной воде, составляет 20,1 %.

Таблица 4.5 – Зависимость водопоглощения и разбухания древесины от степени дисперсности древесного наполнителя пропиточного состава

Степень дисперсности наполнителя 10 мкм					
	1*	2*	3*	4*	5*
A**	65,1	61,4	63,5	62,6	60,4
B**	22,3	28,7	29,7	27,3	29,1
C**	7,1	8,0	7,8	7,6	7,9
D**	6,2	6,3	6,5	6,4	6,4
Степень дисперсности наполнителя 15 мкм					
A**	68,6	67,2	66,9	64,3	63,0
B**	21,3	26,1	24,2	25,3	25,6
C**	7,3	7,3	7,6	7,5	7,4
D**	6,4	6,2	6,2	6,2	6,3
Степень дисперсности наполнителя 20 мкм					
A**	70,4	69,5	65,2	62,5	61,8
B**	20,1	23,8	27,2	25,4	28,1
C**	7,0	7,5	7,7	8,2	8,0
D**	6,1	6,1	6,4	6,6	6,3
Степень дисперсности наполнителя 25 мкм					
A**	62,3	62,7	64,2	59,9	60,1
B**	26,4	26,7	25,4	28,3	28,2
C**	7,3	7,6	7,5	8,2	7,9
D**	6,4	6,4	6,3	6,7	6,5
Степень дисперсности наполнителя 30 мкм					
A**	58,6	56,3	59,5	55,7	59,1
B**	32,3	31,8	34,3	35,3	31,4
C**	7,8	8,0	7,9	8,3	8,2
D**	6,9	6,5	6,7	6,1	6,8

*Примечание: 1 – древесная мука хвойных пород;
2 – древесная мука лиственных пород;
3 – мука коры дуба;
4 – мука коры березы;
5 – мука коры сосны.

**Примечание: А – содержание пропиточного состава;
В – водопоглощение после 30 суток выдерживания в воде;
С – разбухание пропитанной древесины после 30 суток выдерживания в воде в тангенциальном направлении;
D – разбухание в радиальном направлении.

Для определения оптимального количества наполнителя в пропиточном составе добавляли 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 % древесной муки таблица 4.6.

Таблица 4.6 – Зависимость водопоглощения и разбухания древесины от количества древесного наполнителя в пропиточном составе

Отработанное машинное масло с 0,5 % наполнителя					
	1*	2*	3*	4*	5*
A**	47,8	44,2	51,3	46,2	49,7
B**	35,6	37,1	31,8	34,7	35,1
C**	8,2	8,4	8,1	8,3	8,4
D**	7,4	7,5	7,3	7,2	7,0
Отработанное машинное масло с 1 % наполнителя					
A**	70,4	69,5	66,9	64,3	63,0
B**	20,1	23,8	24,2	25,3	25,6
C**	7,0	7,5	7,3	7,5	7,4
D**	6,1	6,1	6,2	6,2	6,3
Отработанное машинное масло с 1,5 % наполнителя					
A**	54,2	58,1	57,6	53,2	51,9
B**	31,8	30,4	31,2	32,8	31,5
C**	7,9	7,8	7,9	8,0	7,7
D**	6,6	7,0	7,1	7,5	6,7
Отработанное машинное масло с 2,0 % наполнителя					
A**	29,6	33,3	28,1	27,8	29,5
B**	42,4	40,3	25,6	48,4	43
C**	9,5	8,3	8,5	8,5	8,4
D**	7,3	7,2	7,4	7,5	7,1

*Примечание: 1 – древесная мука хвойных пород;

2 – древесная мука лиственных пород;

3 – мука коры дуба;

4 – мука коры березы;

5 – мука коры сосны.

**Примечание: А – содержание пропиточного состава;

В – водопоглощение после 30 суток выдерживания в воде;

С – разбухание пропитанной древесины в тангенциальном направлении;

D – разбухание в радиальном направлении.

Определено водопоглощение и разбухание (в тангенциальном и радиальном направлениях) для составов 1-5 с процентным содержанием наполнителя 0,5-2,0 %. На основании полученных данных приоритетным составом является состав 1 (ОММ+1 % муки древесины хвойных пород, степень дисперсности 20 мкм). Для сравнения использования процентного количества муки древесины хвойных по-

род представлены обобщенные результаты сравнения влияния процента наполнителя в пропиточном составе (рисунки 4.10, 4.11)

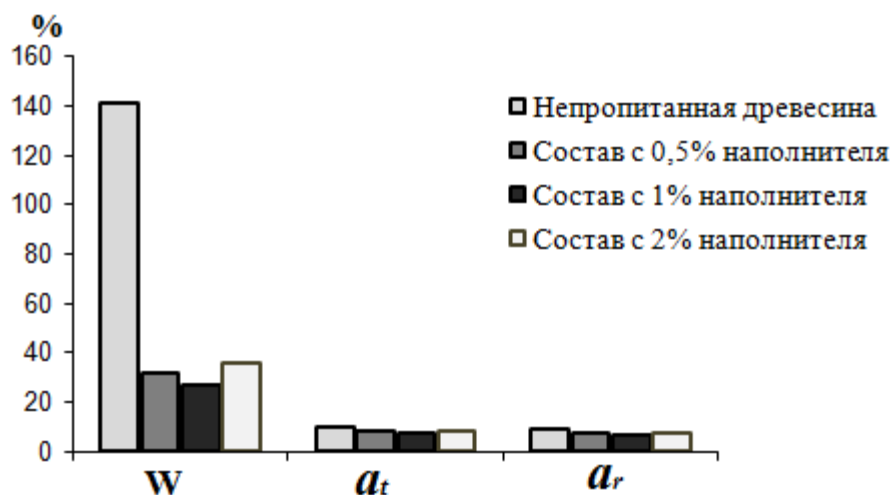
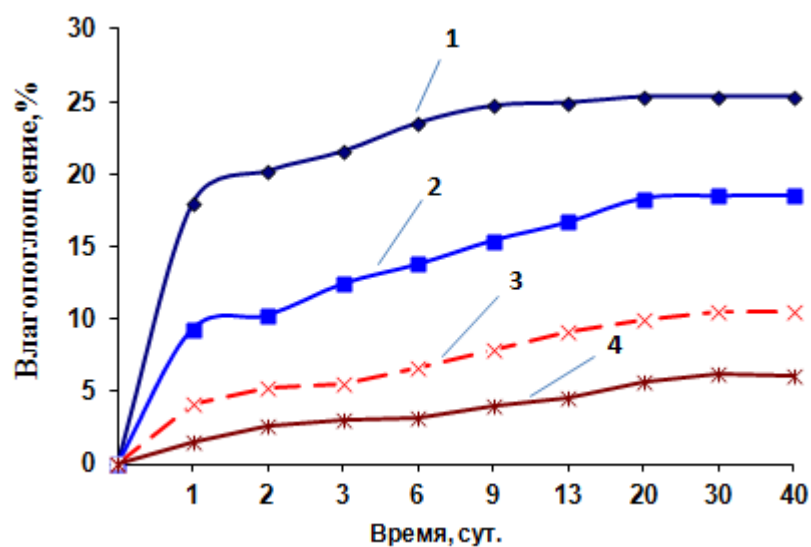


Рисунок 4.10 – Водопоглощение (W) и разбухание в радиальном (a_r) и тангенциальном (a_t) направлениях древесины, пропитанной (наполнитель - мука хвойных пород) и непропитанной древесины (после 30 суток выдерживания в дистиллированной воде)



1 – непропитанные образцы; 2 – образцы, пропитанные составом с 0,5 % наполнителя; 3 – с 2 % наполнителя; 4 – с 1 % наполнителя. Наполнитель пропиточного состава - мука хвойных пород)

Рисунок 4.11 – Кинетика влагопоглощения непропитанной и пропитанной древесины

На основании данных рисунков 4.10 и 4.11 наиболее эффективным является пропиточный состав, включающий отработанное моторное масло и 1 % муки (от массы масла) древесины хвойных пород (МХПД). Влапоглощение при пропитки данным составом снижается более чем в 4 раза и достигает 6 %. Показатели водопоглощения и разбухания в двух взаимно перпендикулярных направлениях являются самыми низкими при пропитке данным композиционным составом, подтверждая наибольшую эффективность использования данного наполнителя в композиционном пропиточном составе.

Таким образом, в результате анализа влияния степени дисперсности и количества наполнителей для отработанного моторного масла на перечисленные выше физические показатели определили оптимальный композиционный состав для пропитки древесины берёзы: 99 % отработанного моторного масла и 1 % муки древесины хвойных пород. Эффективность введения МДХП обусловлена, по-видимому, его наибольшим химическим сродством к структурным компонентам древесины.

4.4.2 Исследование влияния ультразвукового диспергирования на

стабильность пропиточного состава и распределение наполнителя
объёме пропиточного состава

Гидрофобные свойства древесины определяются как ее составом и морфологией, так и химической природой модификаторов – наполнителей, физико-химическими свойствами всех компонентов пропиточных составов. Добавление наполнителя к отработанному моторному маслу увеличивает степень гетерогенности системы и способствует снижению скорости массопереноса в процессе импрегнирования древесины. Для повышения степени гомогенности пропиточной композиции может быть использовано ультразвуковое воздействие, которое благодаря эффекту акустической кавитации, возникающей в среде при распространении ультразвуковых волн, приводит к увеличению степени дисперсности частиц за счет разрушения агломератов частиц, упорядоченности их распределения в дисперсных системах [17-19].

При добавлении в отработанное моторное масло наполнителей органической природы происходит агломерация и размер частиц увеличивается, что снижает проникающую способность композиционного состава в структуру древесины. Ультразвуковое диспергирование используется для разделения агрегированных частиц и более равномерного распределения частиц в растворе, что позволит повысить степень дисперсности наполнителя и улучшить пропитывающую способность состава [2].

На рисунке 4.12 показано распределение частиц по размерам в образце отработанного масла (а), с наполнителем в виде муки хвойных пород древесины (b), после седиментации в течении 21 суток (с), после ультразвуковой обработки (d), где I/I_{\max} – степень рассеивания света в объеме (I) к его максимальному значению (I_{\max}).

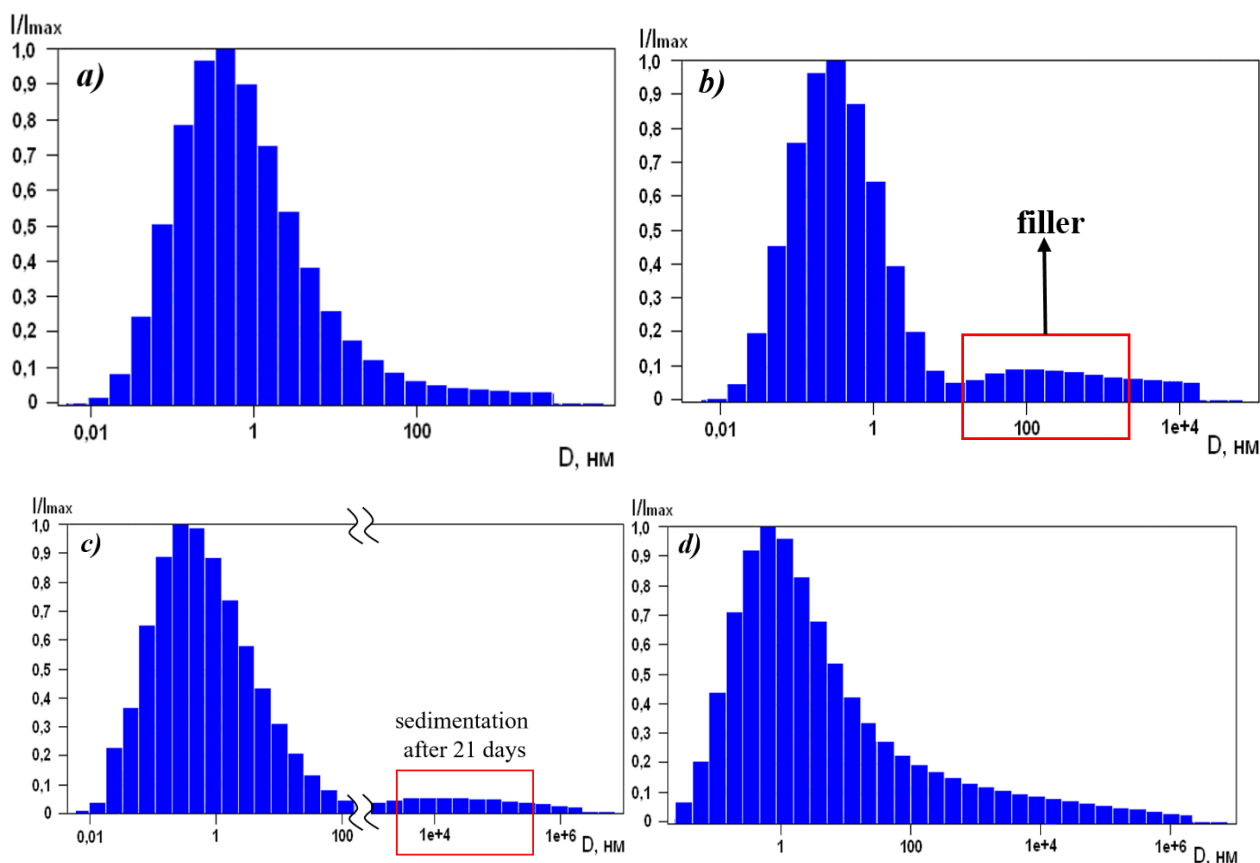


Рисунок 4.12 – Распределение частиц по размерам в объёме отработанного моторного масла (а) с наполнителем в виде муки хвойных пород (b), после седиментации в течение 21 суток (с), после ультразвуковой обработки (d)

Как следует из рисунке 4.12а, основной размер частиц, присутствующих в образце ОММ, очевидно, частиц асфальтенов, представлен диапазоном 0,01-80 нм. Кроме этого, в незначительном количестве присутствуют крупные частицы размером 1 мкм и более. При работе автомобильного двигателя количество асфальтенов в масле повышается, что объясняет наличие более крупной надмолекулярной дисперсной фазы в образце [46, 132]. Механические примеси в ОММ находятся в виде частиц окарины и металла размером более 100 нм, образовавшиеся в результате трения поршней о стенки двигателя [46].

При добавлении наполнителя в ОММ происходит процесс смачивания муки древесины хвойных пород ОММ в результате протекания сорбционного процесса на межфазной границе и снижения величин энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса [46]. Результатом ультразвукового воздействия на композицию является более равномерное распределение наполнителя по всему объему пропиточного состава. На рисунке 4.12б показано распределение частиц в системе «ОММ – 1 % муки хвойных пород древесины» после перемешивания в течение 30 минут. Данная система преимущественно представлена фракциями частиц с размером 0,01-40 нм (частицы ОММ), и частицами наполнителя диаметром 100 нм и более.

В изучаемом образце, во-первых, исследовалось распределение частиц по размеру (через 21 сутки после приготовления композиции), во-вторых устанавливалась степень стабильности пропиточного состава во времени. На рис. 20 с появляются более крупные частицы, свидетельствующие о более стабильном состоянии системы. Основание самого крупного пика расширилось с сохранением его высоты. Таким образом, исследуемая композиция «ОММ – 1 % МДХП» является достаточно стабильной, что позволяет использовать её для практических целей.

При добавлении в отработанное моторное масло муки древесины хвойных пород размер частиц в композиции возрастает в результате их агломерации, массоперенос замедляется, что не позволяет диффундировать более крупные частицы в структуру древесины, пропитка древесины замедляется. Для повышения качества пропитывающего раствора используется метод ультразвукового диспергиро-

вание, приводящего к уменьшению размера частиц, и, соответственно, к гомогенизации системы «ОММ–1 % МХПД» и более равномерному распределению частиц в системе. На рис. 20d представлены результаты ультразвукового диспергирования в системе «ОММ–1 % МХПД» по методике, описанной выше. При сравнении данных рис. 4.12а и d отмечается значительное снижение при ультразвуковом диспергировании размеров частиц наполнителя и улучшения их распределённости по объёму ОММ в результате их диспергирования, что логично способствует возрастанию пропитывающей способности композиции.

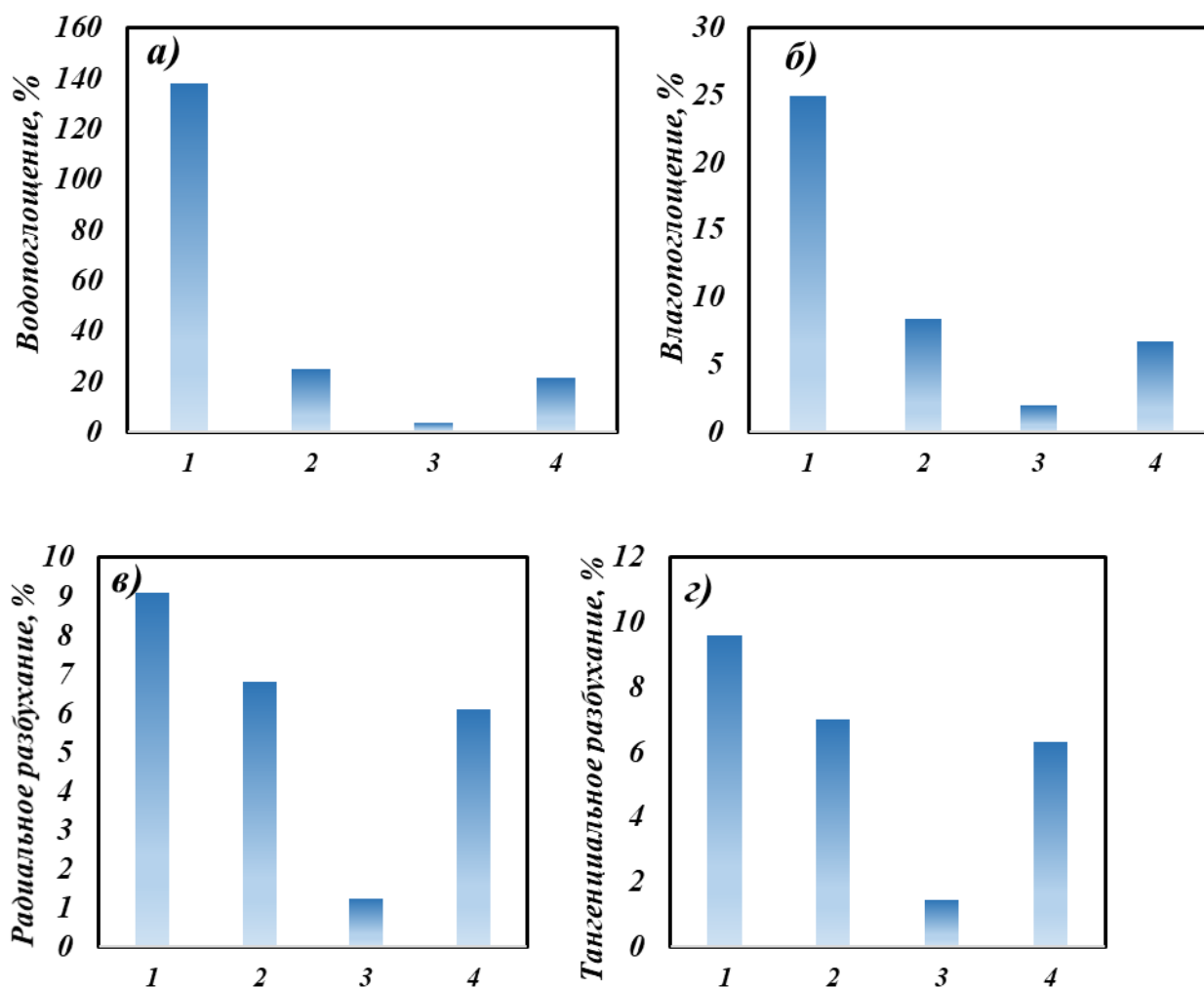
4.5 Выбор наиболее эффективного композиционного пропиточного состава и исследование его свойств

В результате проведенных исследований по определению матрицы пропиточного состава и её наполнителей были выделены 3 основных состава. Для выбора наиболее перспективного состава проведен сравнительный анализ по показателям водопоглощения, влагопоглощения, разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях (рисунок 4.13).

В результате сравнения 3 видов пропиточных составов было установлено снижение показателя водопоглощения для всех испытываемых пропиточных составов. Наименьшее значение отмечено для состава 3, включающего значительную долю нефтяного битума. При определении влагопоглощения также установлен наименьший показатель для состава, содержащего нефтяной битум. Однако следует отметить, что состав 2, включающий талловую канифоль и технический парафин является вторым по эффективности среди всех составов. Разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях было снижено для всех исследуемых составов с минимумом у составов 3 и 2.

Таким образом, применение нефтяного битума в сочетании с техническим парафином обеспечивают наибольшую степень гидрофобизации древесины, однако значительная вязкость композиции снижает степень проникновения состава в глубь древесины, что скажется на эксплуатационных показателях древесины. В

связи с этим наилучшим – приоритетным составом является композиция, включающая отработанное моторное масло, технический парафин и талловую канифоль [31].



а – водопоглощению; б – влагопоглощению; в – радиальному разбуханию; г – тангенциальному разбуханию; 1 – натуральная древесина; древесина пропитанная; 2 – ОММ с 1 % муки древесины хвойных пород; 3 – ОММ (15 %) с нефтяным битумом (70 %) и техническим парафином (15 %); 4 – ОММ (70 %), талловой канифолью (15 %) и техническим парафином (15 %)

Рисунок 4.13 – Сравнение пропиточных составов

4.6 Термические, дифференциально термические и калориметрические исследования композиционного материала на основе древесины

В процессе нагревания в структуре древесины происходят термодеструктивные изменения, усиливающиеся при повышении температуры. Термическая деструкция древесины в инертной и окислительной средах сопровождается термическим разложением отдельных компонентов: гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина, причём температурные интервалы деструкции этих компонентов частично перекрываются [121]. Термическое разложение гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина происходит соответственно в интервалах 225–325, 305–375 и 250–500 °С. Целлюлоза характеризуется более высокой термической стабильностью, чем гемицеллюлозы и лигнин, что обусловлено высокой упорядоченностью структуры целлюлозы за счёт кристалличности, которая обусловлена наличием межцепочечных водородных связей, (изменения кристалличности отражают уменьшение или увеличение этой связи). Три основных полимерных компонента в древесине термически разлагаются с образованием смеси летучих газов, смолы (левоглюкозана) и углеродистого угля. В другом источнике [107] показано, что терморазложение древесины включает термодеградацию отдельных полимерных компонентов в несколько суженном интервале температур, кроме лигнина: сначала разлагается гемицеллюлоза (180-350 °С), затем целлюлоза (275-350 °С) и лигнин (250-500 °С). Авторы [201] считают, что термическая стабильность лигнина обусловлена крепко сшитой структурой и высокой молекулярной массой. Основные процессы термодеструкции древесины обобщены и представлены в таблице 4.7 [121, 107, 201].

Для оценки термических изменений свойств древесины при пропитке отработанным моторным маслом построены термогравиметрические (TG) и дифференциально-термические кривые (DTG) (рисунок 4.14). На участке кривой TG, обозначенном цифрой «1», в диапазоне температур от 30 до 95 °С наблюдается небольшая потеря массы (около 2-4 мас. %). Это связано с эндотермическим процессом дегидратации несвязанной воды из древесины без разложения основных компонентов древесины [21].

Таблица 4.7 – Процессы разложения древесины при различных температурах

Диапазон температур	Процессы разложения
>100 °С	Испарение химически несвязанной воды.
160-200 °С	Три полимерных компонента древесины начинают медленно разлагаться. Газы, образующиеся на этой стадии, являются негорючими (в основном H ₂ O).
200-225 °С	Пиролиз древесины все еще происходит очень медленно, и большая часть образующихся газов является негорючими.
225-275 °С	Начало основного пиролиза, пламенное горение происходит с помощью контрольного пламени.
280-500 °С	Образуются летучие газы (СО, метан и т.д.), видны частицы дыма. По мере разрушения структуры древесины быстро происходит обугливание.
>500 °С	Образование летучих веществ завершено. Уголь продолжает тлеть и окисляться с образованием СО, СО ₂ и H ₂ O

На полученных кривых TG существенной дегидратации не наблюдается в связи предварительным подсушиванием образцов в печи. В области «2», где температура изменяется от 95 до 230 °С, некоторые компоненты древесины (например, гемицеллюлоза) может подвергаться деградации [117,106,123,124], сопровождающейся разрывом связей между другими структурными компонентами. Наиболее интенсивная потеря массы образца происходит в области «3» (в диапазоне 230 - 385 °С), где потеря массы (от общей массы) достигает 87,29 % для обработанных образцов и 89,67 % для контрольной группы. При температурах 302 и 357 °С образцы, пропитанные отработанным моторным маслом, имеют два острых эндотермических пика (рис.4.1). При этих температурах происходит окисление и разложение углеводородных компонентов моторного масла [137]. На кривых для контрольной группы появляется пик при 352 °С, соответствующий термическому разложению целлюлозы [196]. В области, обозначенной «4», потеря массы образцами практически отсутствует. Остаточная масса для образцов контрольной группы составляла 4,32 %, для пропитанных образцов с более термостойкими компонентами - 10,64 % [137].

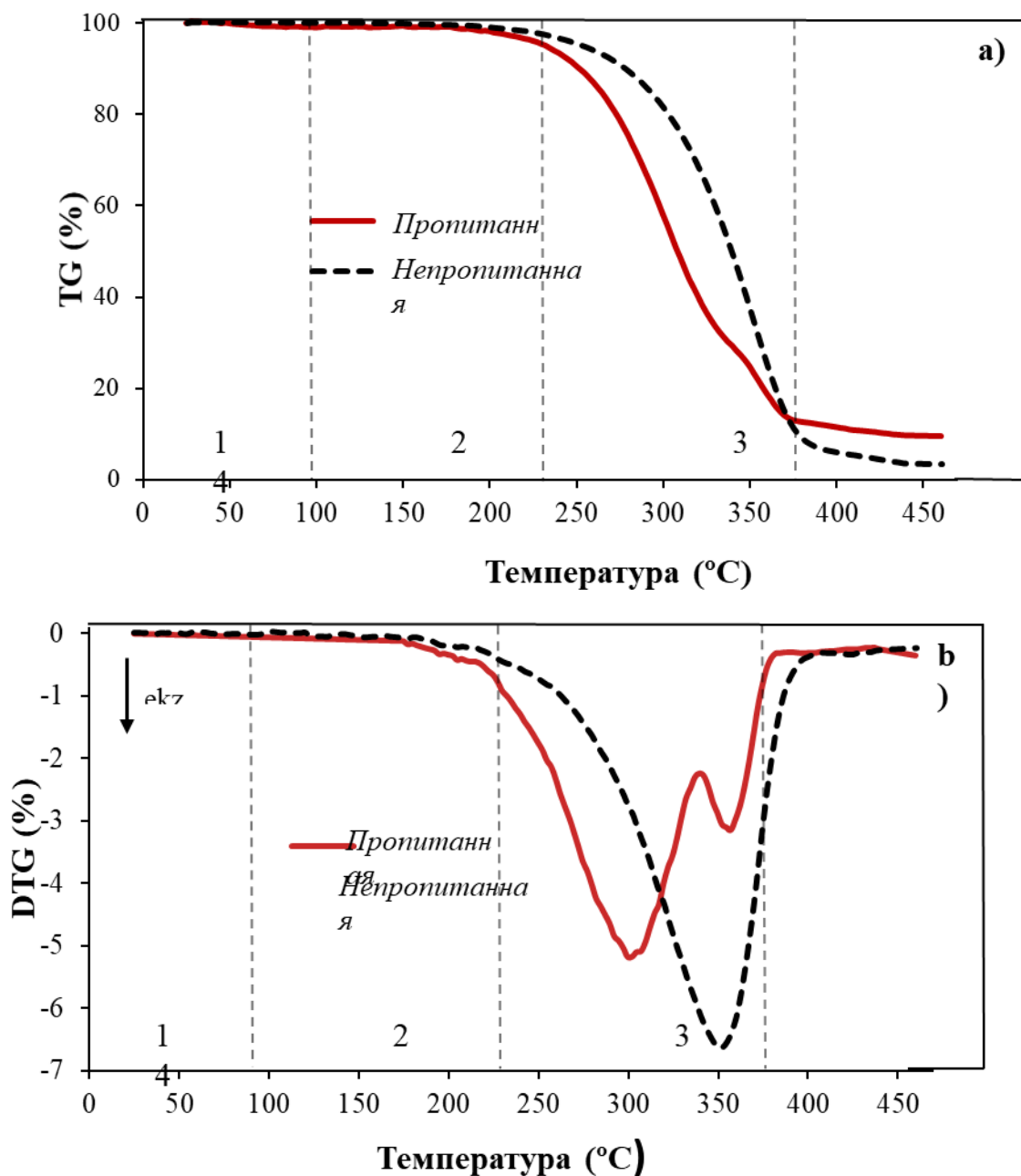
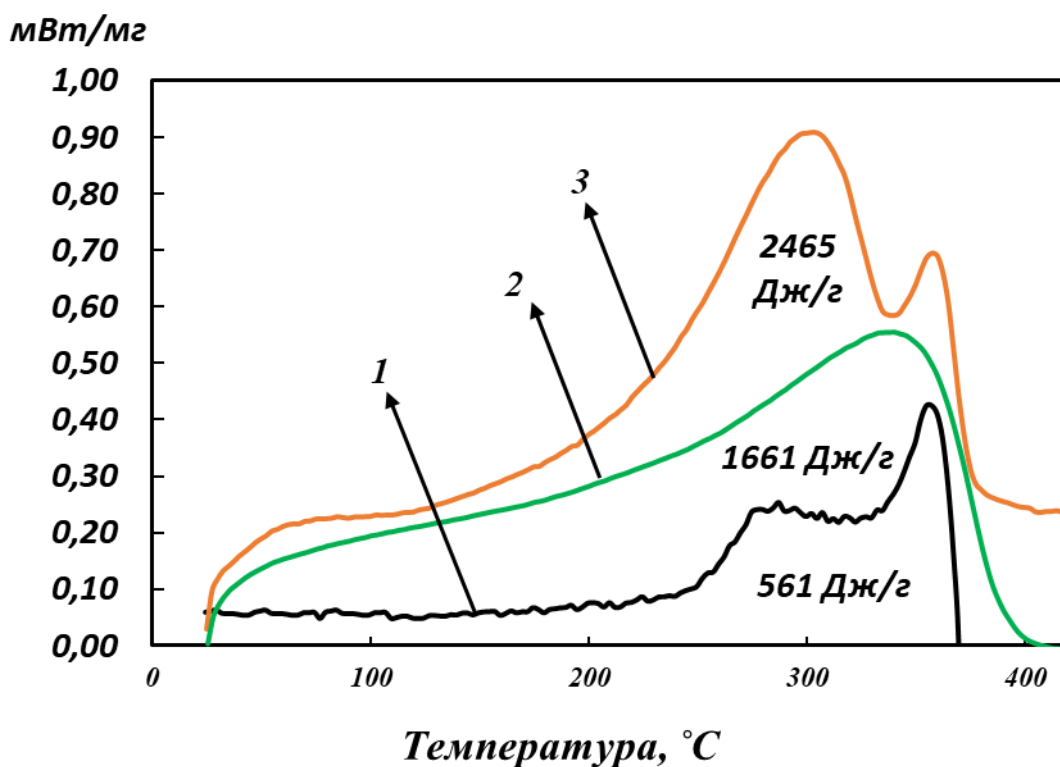


Рисунок 4.14 – Кривые TG (a) и TGA (b) образцов исходной древесины и пропитанной обработанным моторным маслом

На рисунке 4.15 представлены результаты исследований дифференциально сканирующей калориметрии натуральной и пропитанной древесины, а также отработанного моторного масла. На графике представлена зависимость теплового эффекта в мВт/мг от температуры.



1 – непропитанная древесина березы; 2 – отработанное моторное масло;
 3 – древесина, пропитанная моторным маслом

Рисунок 4.15 – Результаты исследований дифференциальной сканирующей калориметрии: непропитанной древесины березы

В результате проведения дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образца древесины березы (рисунок 4.15, кривая 1) наблюдаются два основных пика термодеструкции, примерно, при температурах 280 и 375 °С. Эти максимумы соответствуют сгоранию углеводов и лигнина, площадь пика составляет 561 Дж/г.

Общие оценочные показатели ДСК представлены температурой пика и температурной зоной. Начальная и конечная температуры пика характеризуют диапазон термодеструкции отработанного моторного масла (рисунок 4.2, кривая 2). Эндотермический пик связан с поглощением тепла образцом в результате деструкции. На кривой 2 (рисунок 4.15) показано постепенное увеличение эндотермического процесса в результате повышения температуры до 345°С, что, по-видимому, связано с испарением короткоцепочечных и длинноцепочечных углеводов.

Используя анализ ТГА установлена максимальная скорость деградации при 300 и 350 °С, которая составляет 40 %.

Кривая 3 на рисунке 4.15 отражает изменение теплового процесса пропитанной древесины при ее термодеструкции. Тепловой эффект составляет 2465 Дж/г, что является наибольшим для трёх изучаемых систем. На кривой 3 (рис.4.15) появляются два пика при температурах 305 и 360 °С, что может быть связано с межмолекулярным взаимодействием функциональных групп компонентов отработанного моторного масла с функциональными группами древесины.

Итак, в результате проведённых исследований установлено снижение температуры образования пика при повышении его размера и площади в ряду «древесина – масло для пропитки древесины – пропитанная маслом древесина» и соответствующая интенсификация процесса термодеструкции с повышением теплового эффекта в этом ряду от 561 до 2465 Дж/г.

4.7 Исследование возможности образования межмолекулярных взаимодействий при пропитке древесины методом ИК-Фурье спектроскопии

На рисунке 4.16 представлены результаты ИК-спектроскопии компонентов композиционного пропиточного состава: отработанное моторное масло; отработанное моторное масло с талловой канифолью (15 % от массы масла); талловая канифоль.

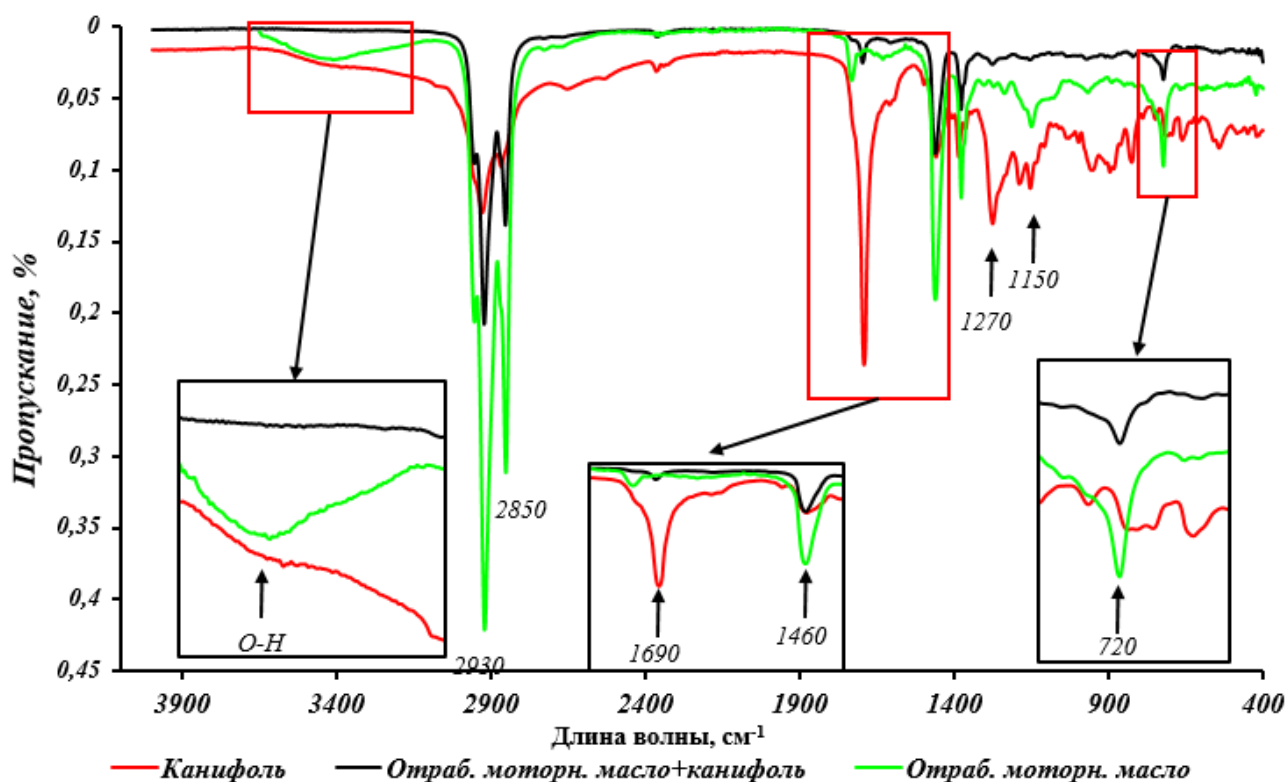


Рисунок 4.16 – ИК-спектры основных компонентов пропиточного состава

На полученных ИК спектрах смеси отработанного моторного масла и талловой канифоли обнаружено снижения интенсивности валентных нелинейных колебаний ОН карбоксильной группы в области частот 3300-3600 см^{-1} . Обнаружен двухгорбый пик при частоте поглощения 2925 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям СН группы алканов, и 2850 см^{-1} колебаниям СН простых метиловых эфиров в отработанном моторном масле. Установлено значительное снижение интенсивности этих колебаний в ИК спектре этой композиции сравнительно с отработанным моторным маслом и повышении интенсивности пиков относительно ИК спектра канифоли. Данное обстоятельство свидетельствует о различных типах взаимодействий функциональных групп компонентов композиции. Наиболее интересны изменения в ИК спектрах при частоте 1690 см^{-1} . Эта полоса соответствует наличию абиетиновой кислоты, и она практически исчезает на ИК спектре композиции, что свидетельствует о взаимодействии химических групп абиетиновой кислоты и отработанного моторного масла. Величина пика 1460 см^{-1} на ИК спектре композиции значительно снижается относительно этого же пика на спек-

тре отработанного моторного масла и практически не меняется сравнительно со спектром канифоли, подтверждая возможность химического взаимодействия компонентов отработанного моторного масла и канифоли. Возможность взаимодействия пероксидной группы отработанного моторного масла (частоты 1150 см^{-1} и 970 см^{-1}) с функциональными группами талловой канифоли обнаружена по снижению интенсивности валентных колебаний при этих частотах.

ИК спектры отработанного моторного масла, пропитанной и непропитанной древесины представлены на рисунке 4.17. На полученных спектрах присутствует полоса поглощения в области $3300\text{--}3400$, характерная для колебаний растяжения O–H групп воды в обработанной и необработанной древесине [198] и в отработанном моторном масле при загрязнении этиленгликолем отработанного моторного масла в процессе работы двигателя [100,128]. В результате пропитки древесины берёзы отработанным моторным маслом на спектрах обнаруживаются чёткие полосы поглощения в областях 2925 см^{-1} , 2850 см^{-1} характеризующиеся симметричными и ассиметричными колебаниями метиленовой ($-\text{CH}_2$) и метильной групп ($-\text{CH}_3$) в алифатических цепях [139], присутствующих в большом количестве в отработанном моторном масле и сохраняющихся в обработанной древесине. На ИК спектрах обработанной древесины сохраняются пики, присутствующие в ИК спектре необработанной древесины и отработанного моторного масла в области 1735 см^{-1} . (Полоса поглощения в области 1735 см^{-1} , обусловлена валентными колебаниями $-\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы). Он характерен для валентных колебаний углеродного скелета в древесине [78], и колебаний карбонильной группы в отработанном моторном масле [139] с повышением интенсивности данной полосы после пропитки древесины. Полосы поглощения 1380 см^{-1} и 1460 см^{-1} , присутствующие в отработанном моторном масле и появляющиеся в древесине после пропитки, представляют собой ассиметричную деформацию CH, CH_2 и CH_3 групп. Пик 1240 см^{-1} , присутствующий в древесине до и после обработки, соответствует валентным колебаниям CO связей в сочетании с колебаниями ароматического кольца в лигнине, величина которого возрастает в пропитанной древесине [117]. На спектре, обработанной и необработанной древесины полоса поглощения

в области 1030 см^{-1} , характеризуется симметричным растяжением С–О–С диалкиловых эфиров, а также деформация СН связей и связи $\beta\text{-O-4}$ в лигнине [117].

При работе двигателя внутреннего сгорания моторные масла подвергаются воздействию высоких температур и давления, контакту с кислородом воздуха и различными металлами, в результате углеводороды масла окисляются, конденсируются и разлагаются [202]. В составе отработанных моторных масел обнаружены полосы поглощения при частоте 720 см^{-1} и 1150 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям пероксидной группы (-С-О-О-), обладающей повышенной химической активностью [192]. Эти группы образуются при окислении углеводородов в результате работы двигателей автомобилей [192]. В процессе пропитки древесины берёзы отработанным моторным маслом полосы поглощения 720 и 1150 см^{-1} практически исчезают, вероятно, в результате взаимодействия между группами -ОН древесины и химически активными пероксидными группами отработанного моторного масла [202]. Полоса поглощения 3350 см^{-1} в натуральной древесине соответствует частоте колебания О-Н групп. Эта полоса в пропитанном ОММ образце сдвигается в область более низких частот (на 50 см^{-1}) в связи с возможным участием этих групп в образовании водородной связи.

Переход молекулы воды из ее основного колебательного состояния в возбужденное соответствует инфракрасной полосе 1594 см^{-1} . При переходе от мономеров воды к димерам и тримерам максимум поглощения валентных колебаний связи О-Н сдвигается в сторону меньших частот. Напротив, для деформационных колебаний Н-О-Н наблюдается смещение в сторону более высоких частот. На ИК спектрах деформационные колебания связи НОН соответствуют частоте 1595 см^{-1} при положении максимума поглощения 1645 см^{-1} , что свидетельствует о взаимодействии функциональных групп пропиточного масла и древесинную систему.

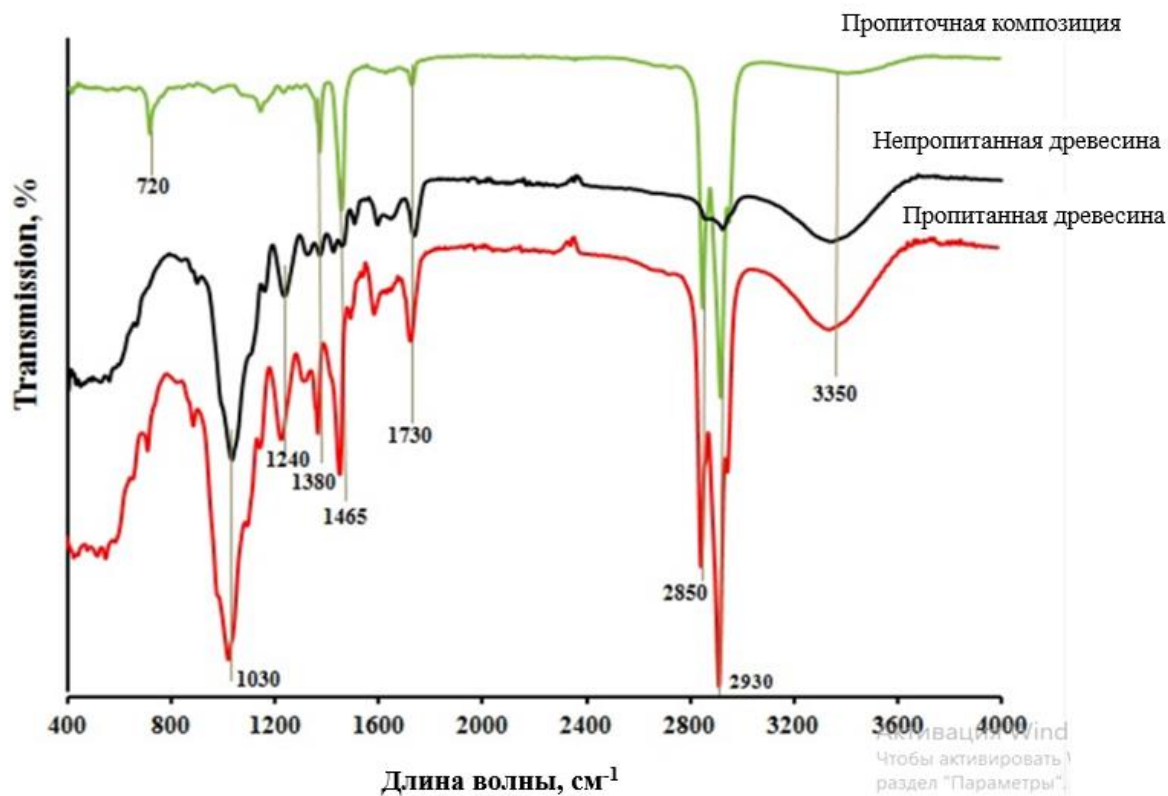


Рисунок 4.17 – ИК-спектры пропиточной композиции, пропитанной и непропитанной древесины

Других изменений функциональных групп после обработки отработанным моторным маслом по данным FTIR не обнаружено.

4.8 Исследование гидрофобности природной и модифицированной древесины берёзы

4.8.1 Исследование пористости и плотности древесины берёзы

В процессе пропитки древесины происходит диффузия пропиточного состава во внутренний объём древесного материала. Одним из факторов, определяющих возможность диффузии молекул пропиточного состава в древесину является свободное пространство в структуре древесины, которое может быть определено по показателю пористости. Пористость древесины берёзы определялась в абсо-

лютно сухом состоянии. В таблице 4.8 представлены масса (после сушки), объём до и после сушки, плотность и пористость древесины берёзы.

Таблица 4.8 – Физические показатели древесины берёзы до и после пропитки

Образец	m после сушки, г	V после сушки, м ³	V при насыщении влагой	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Базисная плотность
1	6,30	11,22	12,82	0,469	69,4	0,412
2	6,46	11,29	12,91	0,476	70,0	0,435
3	6,64	11,46	13,65	0,485	69,1	0,431
4	7,98	11,39	12,54	0,492	68,3	0,451
5	6,29	11,01	12,67	0,480	68,7	0,481
6	6,85	11,60	12,47	0,512	69,4	0,464
7	6,48	11,50	13,49	0,491	66,4	0,435
8	6,64	11,56	13,12	0,512	65,2	0,430
9	6,47	11,25	12,97	0,506	64,3	0,480

По результатам полученных данных была построена зависимость пористости древесины от ее плотности, которая представлена на рисунке 4.18.

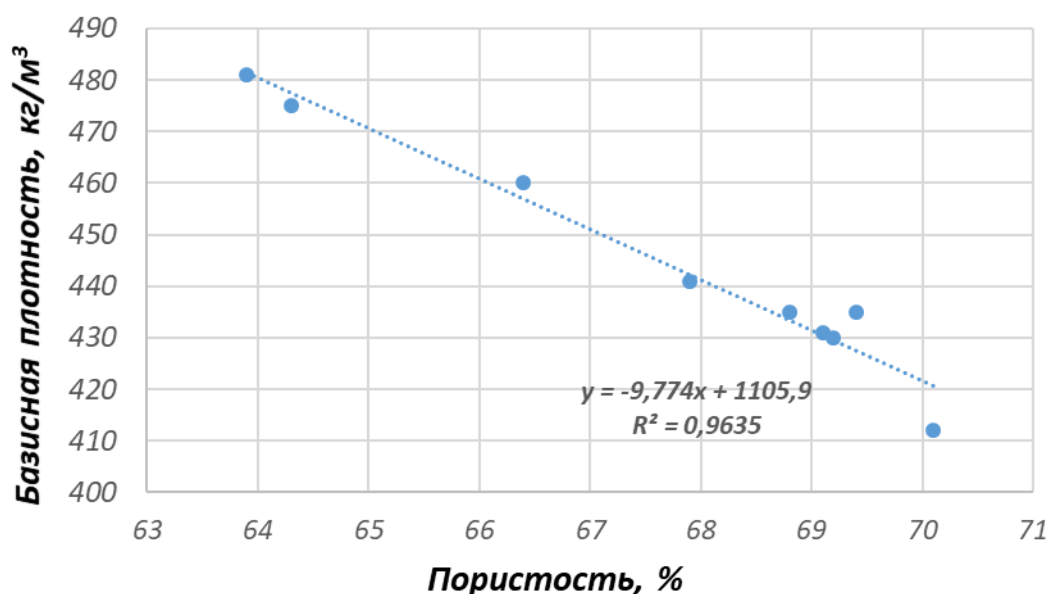


Рисунок 4.18 – Зависимость пористости от базисной плотности древесины берёзы

Анализируя данные рисунка 4.17 отмечается обратно пропорциональная линейная зависимость величины плотности от пористости с достоверностью аппроксимации (R) 0,9635. Таким образом, чем ниже плотность древесного материала, тем большее количество пропиточного состава может проникнуть внутрь древесины.

4.8.2 Определение прироста массы (в процентах) после пропитки

Увеличение количества пропиточного состава в древесине даёт возможность получения более высоких показателей гидрофобности и формоустойчивости пропитываемого материала. В связи с этим определен прирост веса древесины в процентах после пропитки для трех вариантов композиции. Содержание основных компонентов трёх пропитываемых составов древесины представлен в таблице 4.9

Таблица 4.9 – Содержание основных компонентов в экспериментальных пропиточных составах

№ состава	Отработанное моторное масло (масс. ч.)	Технический парафин (масс. ч.)	Талловая канифоль (масс. ч.)
1	70	15	15
2	70	5	25
3	70	10	20

Прирост массы модифицирующего состава образцами древесины представлен в таблице 4.10.

Средняя масса высушенных образцов до пропитки составом составляла 2,12 г, после пропитки - 3,56 г. Прирост веса в процентах после пропитки составляет 63,65 %, что позволяет оценить достаточно высокую способность проникновения отработанного моторного масла в структуру древесины.

Однако при изменении количества компонентов пропиточного состава прирост массы в процентах составил 80,68 %, что может быть связано с межмолекулярным взаимодействием компонентов канифоли (абиетиновой кислоты или других кислот абиетинового типа) (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Прирост массы образцов до и после пропитки составами 1-3

№ состава	Масса до пропитки, г.	Масса после пропитки, г.	Прирост массы, %
1	2,17±0,14	3,56±0,16	63,65
2	2,09±0,08	3,78±0,14	78,61
3	2,13±0,11	3,84±0,16	80,68

4.8.3 Исследование формоустойчивости, вымываемости и водостойких показателей древесины после пропитки

Изучение влияния компонентов пропиточного состава на водостойкие показатели проводилось на образцах березы обыкновенной (*Betula pendula*) с относительно однородной морфологической структурой, распространенной древесной породой центрального федерального округа. В качестве наполнителей пропиточного состава изучали таловую канифоль, являющуюся побочным продуктом целлюлозно-бумажного производства и состоящую, в основном, из жирных кислот с общей формулой $C_{20}H_{30}O_2$. Следующими компонентами комплексного пропиточного состава являются технический парафин и отработанное моторное масло GULF Formula GX Powermax SAE 5W-40.

Пропитка древесины осуществлялась методом горяче-холодных ванн при влажности древесины не более 25 %. В пропиточную жидкость, разогретую до температуры 115-125°C, помещались образцы древесины березы размером 20x20x10 (тангенциальное, радиальное, поперечное соответственно) и выдерживались в течение 40 минут в модифицирующем составе. Содержание основных компонентов пропиточного состава варьировали при следующем соотношении компонентов, масс. ч.: – 70,– 5-25,– 5-25 подробно показанных в таблице 4.10.

Результаты определения водостойких показателей древесины березы, пропитанной различными составами, представлены на рисунке 4.19.

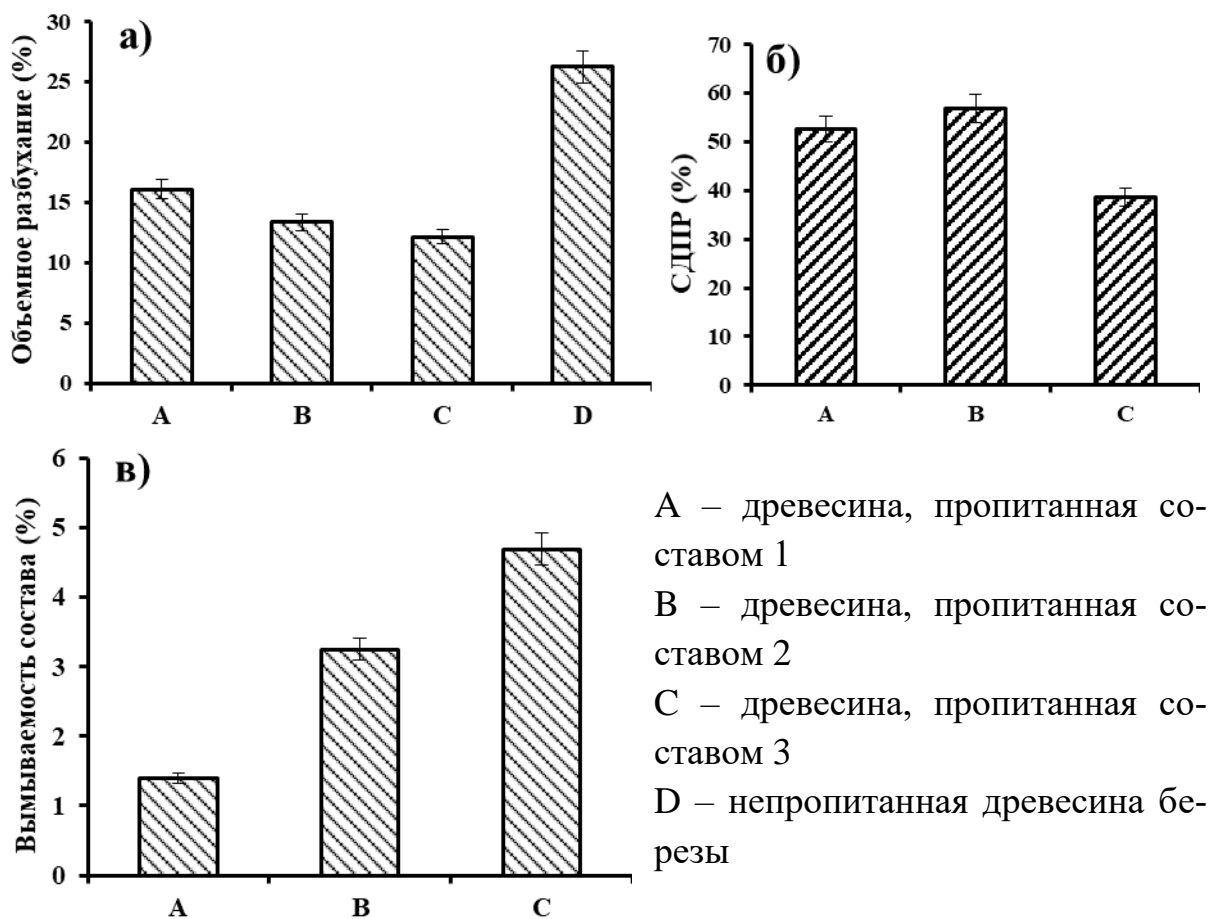


Рисунок 4.19 – Водостойкие показатели пропитанной древесины: объемное разбухание (а), способность древесины противостоять разбуханию (б), вымываемость пропиточного состава из древесины (в)

Объемное разбухание для составов 2 и 3 снизилось более чем в два раза в сравнении с натуральной древесиной и составляло 12,15 % и 13,35 % соответственно. Данный показатель, предположительно, снижается за счет большего количества таловой канифоли в составах 2 и 3 (таблица 4.10), положительно влияющей на гидрофобность древесины. Абиетиновая кислота, присутствующая в составе таловой канифоли, образует водородную связь с многочисленными гидроксильными (ОН) группами древесины. В результате снижается количество свободных гидроксильных групп, повышается формоустойчивость и водостойкие показатели древесины. Результаты высокой формоустойчивости древесины подтверждаются данными по определению способности противостоять разбуханию (ри-

сунок 4.19, б). Вымываемость пропиточного состава после выдерживания образцов древесины в воде составляет не более 5 % для всех исследуемых составов, что свидетельствует о высокой степени удерживания пропиточного состава в структуре древесины. Однако следует отметить, что показатель вымываемости повышается при увеличении содержания пропиточного состава в древесине, т.к. достигается адсорбционное насыщение поверхности древесины пропиточным составом и молекулы пропиточного состава, не образующие межмолекулярные связи с функциональными группами древесины, вымываются из структуры древесины.

В результате проведенных исследований, установлена наибольшая эффективностью состава, содержащего отработанное моторное масло (70 масс. ч.), технический парафин (10 масс. ч.), талловая канифоль (20 масс. ч.). Для определения гидрофобности пропитанной составом 3 древесины исследовали водопоглощения, влагопоглощения, разбухания в тангенциальном и радиальном направлениях. С этой целью построены кинетические зависимости водопоглощения и влагопоглощения пропитанной и непропитанной древесины рисунок 4.19 (а,б). На рисунке 4.19а показано влагопоглощение после кондиционирования образцов в климатической камере при температуре 20 °С и влажности 95 %. После 1 суток нахождения в климатической камере наблюдался прирост содержания влаги во всех образцах на 12 % (рисунок 4.9а). В последующие 10 суток количество адсорбированной воды на поверхности древесины составило 24,69 % и 5,44 % для необработанной и обработанной древесины соответственно. При повышении времени кондиционирования до 40 суток влагопоглощение образцов составило 25,31 %, а для обработанных 6,87 %, что в два раза ниже, чем для необработанной древесины (рис. 4.19 а).

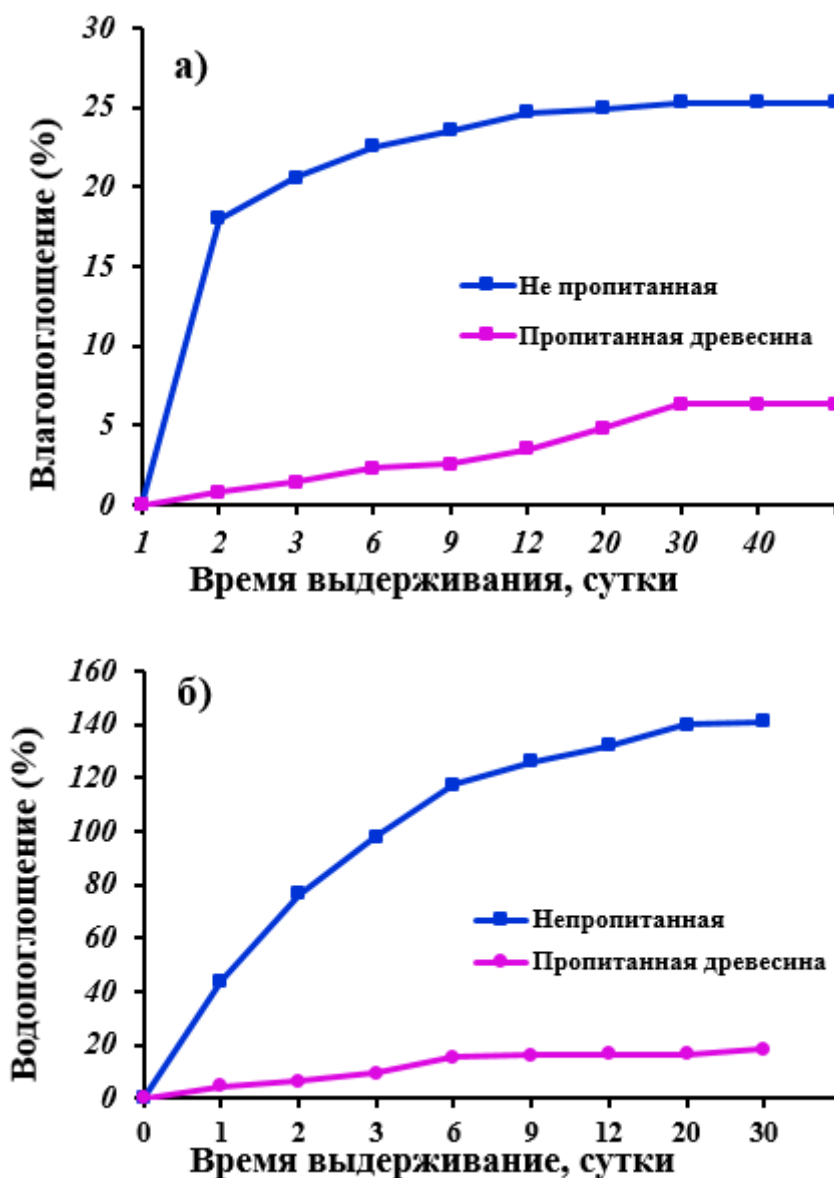


Рисунок 4.20 – Влагопоглощение (а) и водопоглощение (б) пропитанной и непропитанной древесины березы

На рисунке 4.20б показано изменение водопоглощения обработанной и не обработанной древесины в течение 30 суток. После 1 суток выдерживания не пропитанных и пропитанных образцов в дистиллированной воде водопоглощение снизилось с 43,9 % до 4,38 % соответственно. Значительное увеличение водопоглощения для обеих групп образцов наблюдалось после 12 суток эксперимента и составляло 132,0 % для необработанных образцов и 16,56 % для обработанных. После выдерживания образцов в течение 30 суток в дистиллированной воде водопоглощение обработанных образцов уменьшилось с 141,2 % до 18,5 % (в 7,8 раз).

При сравнении полученных результатов с литературными данными [54, 62] по пропитке древесины креозотовым и каменноугольным маслами водопоглощение образцов практически не отличаются. Влагопоглощение древесины бука пропитанной конопляным маслом после 40 суток кондиционирования составляло 17 % [58]. При пропитке восковыми эмульсиями европейской ели данный показатель значительно хуже полученных результатов, так после 500 часов эксперимента он составлял 80 %.

Пропитка древесины разработанным составом способствовало значительному снижению влаго- и водопоглощения древесины. Этот эффект обосновывается появлением более мелких молекул ОММ, образующихся при термодеструкции исходных молекул при работе автомобильного двигателя, более легко диффундирующих в объём древесины и обеспечивающего наполняемость древесины модификатором на 80,68 %. (рисунок 4.20, таблица 4.10), что обеспечивает дополнительную защиту древесины от воды и влаги. На первой стадии пропитки в результате повышения температуры до 90⁰С происходит деструкция межмолекулярных ван - дер ваальсовых и водородных связей между адсорбционными центрами древесины и молекулами воды. Вторая стадия характеризуется образованием межмолекулярных связей между освободившимися активными центрами древесины и функциональными группами химических компонентов моторного масла, что позволяет существенно повысить водостойкость древесины и стабильность ее размеров.

В процессе эксплуатации изделий из древесины размерная стабильность оказывает существенное влияние на качество и срок службы изделий. Количественная оценка размерной стабильности древесины проводилась по величинам набухания в тангенциальном и радиальном направлениях, объемному набуханию и способности древесины противостоять разбуханию (СДПР). На рисунке 4.22а показаны результаты определения радиального, тангенциального и объемного набухания древесины после ее нахождения в дистиллированной воде в течение 40 суток. Среднее значение набухания в тангенциальном направлении (%) для обработанной древесины снизилось до 8,1, т.е. на 56,8 % в сравнении с контрольной

группой (12,7). Среднее значение набухания в радиальном направлении (%) снизилось на 45,7 % и составило 7,0 сравнительно с контролем (10,2). Объемное набухание (S , %) для обработанных образцов снизилось на 25,23 % относительно S для необработанных и составило 16,09 % для обработанной группы образцов и 20,15 % для необработанной.

СДПР после 1 суток составляла 73,20 %. После 10 суток данный показатель значительно уменьшился и составлял 38,61 %. После 30 суток СДПР снизился всего на 2,43 % и был равен 36,18 % (рисунок 4.20б).

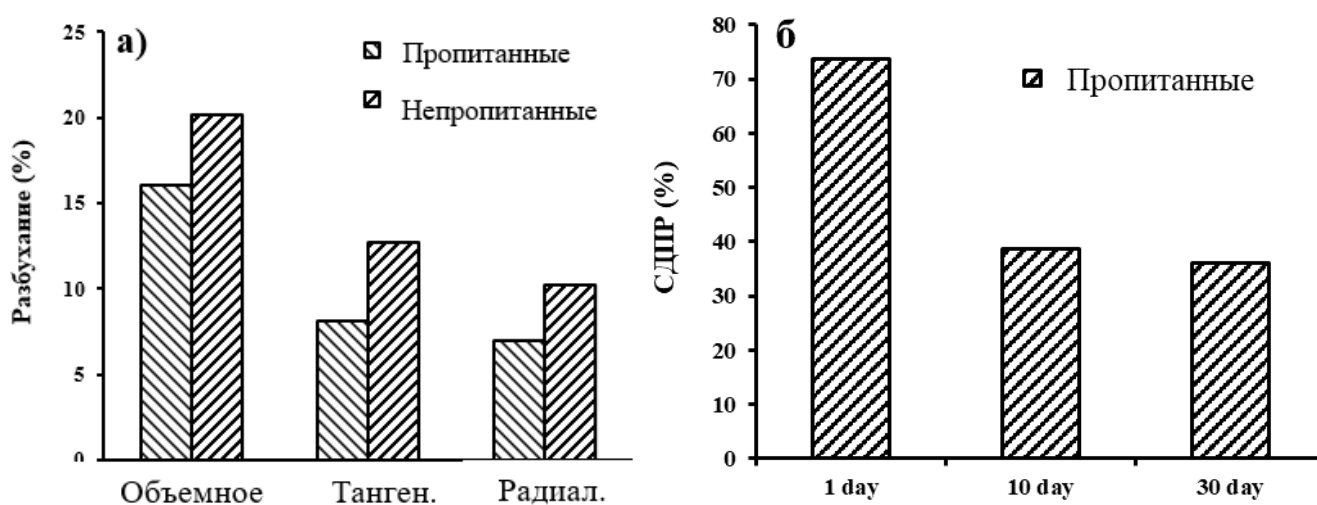


Рисунок 4.21 – Кинетика разбухания (а) и способности древесины противостоять разбуханию (б) пропитанной и непропитанной древесины березы

4.9 Исследование биостойкости пропитанной древесины методом полигонных и ускоренных испытаний

Для определения биостойкости нового композиционного материала проведены полигональные испытания в течении одного года в земляной, песчаной и водной средах (рисунок 4.22).



Рисунок 4.22 – Биостойкость пропитанной и не пропитанной древесины по потере массы после годичных полигональных испытаний

В результате проведения полигональных испытаний установлена значительная степень защиты от биоразложения в трех средах. Потеря массы образцов после года в земляной среде составила 25 % и 4 % соответственно для непропитанной и пропитанной древесины. Данный показатель для песчаной среды минимален как для пропитанной, так и непропитанной древесины – 20 %, 3,2 % соответственно. При проведении испытания в водной среде данный показатель максимален, потеря массы необработанных образцов составила более 40 %, а для обработанных уменьшалась более 8 раз. Исходя из полученных результатов, пропитка древесины предлагаемым составом для получения нового композиционного материала является эффективной и позволяет придать материалу высокие показатели биостойкости.

На рисунке 4.23 представлены результаты определения биологической устойчивости пропитанной и непропитанной древесины березы к грибу бурой гнили *Poria placenta*. После 16 недель необработанные образцы были полностью покрыты мицелием этого гриба в отличие от образцов, пропитанных отработанным моторным маслом, которые проявили высокую стойкость к *Poria placenta*.

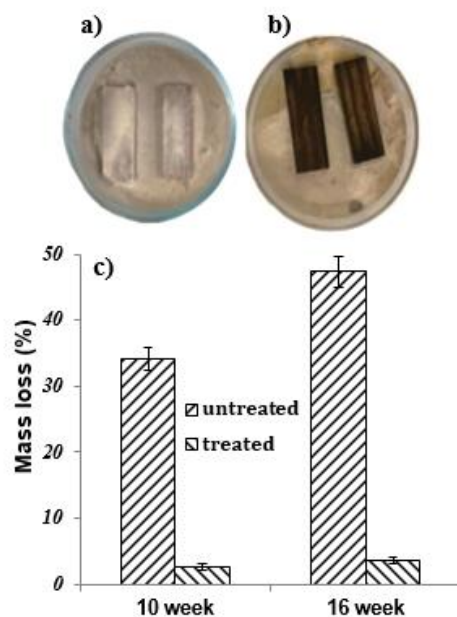


Рисунок 4.23 – Биостойкость против *Poria placenta* обработанной (b) и необработанной древесины (a) после 16 недель испытания; (c) потеря массы образцами после 10 и 16 недель инкубирования бурой гнили

Через 10 недель инкубирования в климатической камере потеря массы необработанных образцов составляла 34,25 %, а для обработанных 2,57 %, подтверждая высокую устойчивость пропитанной древесины к биодegradации.

После прохождения 16 недель испытания потеря массы для необработанных образцов увеличилась на 13,07 % и составила 47,32 %, а для обработанных - на 1,04 % и равнялся 3,61 %.

4.10 Исследование морфологии поверхности на световом и растровом электронном микроскопах

При контакте воды с древесиной в первую очередь происходит поверхностное межфазное взаимодействие. В связи с этим для более полного анализа процесса пропитки, а также защиты древесины от воды, необходимо иметь представ-

ление о морфологии поверхности пропитанного и непропитанного композиционного материала на основе древесины.

На рисунках 4.23, 4.24 представлены результаты морфологического исследования.

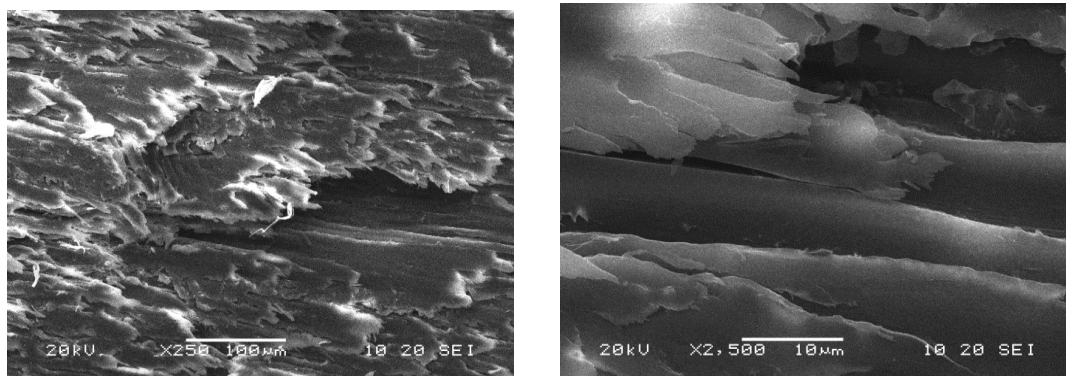


Рисунок 4.24 - Срез образца натуральной древесины березы в тангенциальном направлении при увеличении x250 и x2500 соответственно

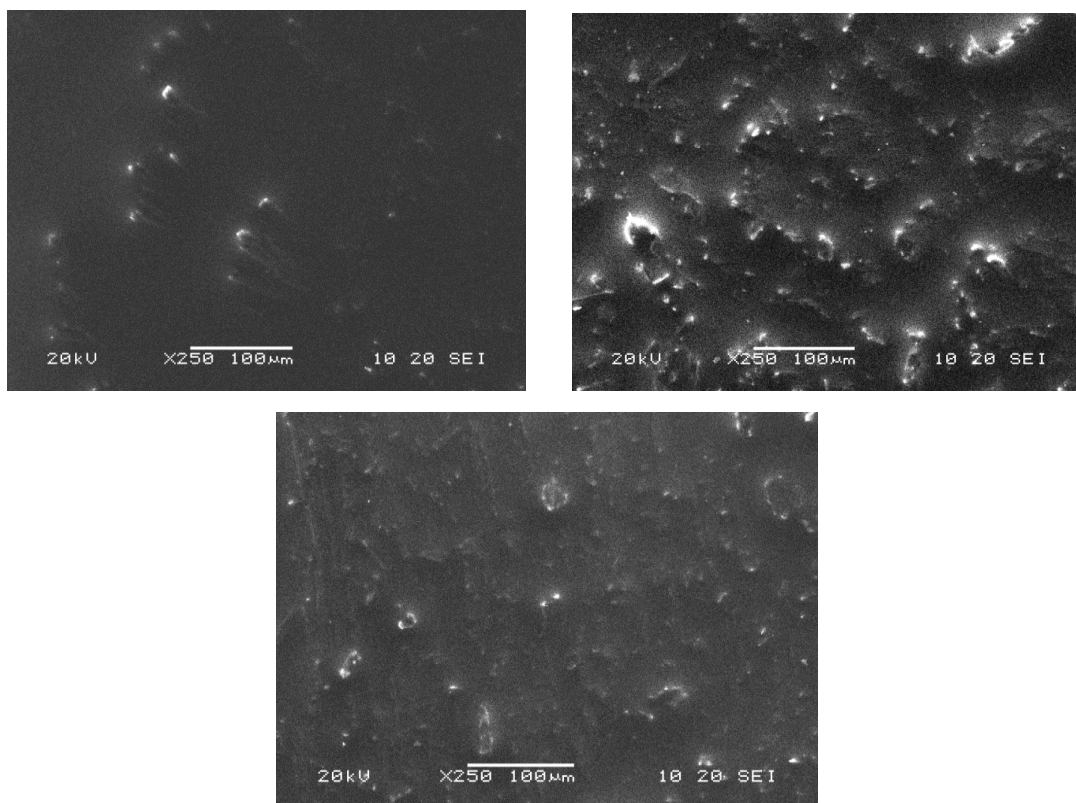


Рисунок 4.25 - Срезы образцов пропитанной древесины березы в тангенциальном, торцовом и радиальном направлениях при увеличении x250 соответственно

На полученных фотографиях (рисунок 4.25) отчетливо различимы пустые полости древесины березы. На фотографии, полученной при увеличении 2500, видны структурные элементы древесины, которые могут быть потенциально заполнены пропиточным составом. После пропитки морфология поверхности древесины изменилась в результате высокой степени заполнения полостей и пустот пропитывающим составом. При увеличении 250х отчетливо видно (рисунок 4.25) заполнение пропиточным составом пустот древесины в независимости от исследуемого направления. Высокая степень заполняемости пор и пустот древесины снижает доступ воды и влаги к гидроксильным группам древесины, способствуя повышению водостойкости и формоустойчивости.

4.11 Исследование краевого угла смачивания пропитанной и непропитанной древесины

Степень гидрофобности древесины определяется возможностью смачивания ее водой. Основным методом для определения смачиваемости поверхности является угол контакта поверхности с жидкостью [162]. Значение данного показателя определяет водостойкость древесины и ее размерную стабильность, а, следовательно, напрямую влияет на качество и длительность эксплуатации изделий из древесины. На рисунке 4.24 а, б, в представлены результаты определения угла контакта пропитанной и непропитанной древесины в трех взаимно перпендикулярных направлениях (поперечное, радиальное, тангенциальное).

Угол контакта для контрольного образца в течение первых 20 секунд в поперечном направлении снизился с $90,6^\circ$ до $26,43^\circ$, что указывает на высокую степень поверхностного взаимодействия древесины с дальнейшим проникновением дистиллированной воды внутрь по анатомическим структурам. Угол контакта для обработанной древесины за 20 секунду в поперечном направлении был равен $61,21^\circ$, что более чем в 3 раза выше, чем для контрольной группы. После 60 секунд угол контакта для пропитанной и непропитанной древесины в поперечном

направлении был равен $55,3^\circ$ и 3° соответственно. При дальнейшем увеличении времени нахождения воды на древесине угол контакта изменялся незначительно и составлял для пропитанной древесины $52,3^\circ$, а для непропитанной древесины 0° .

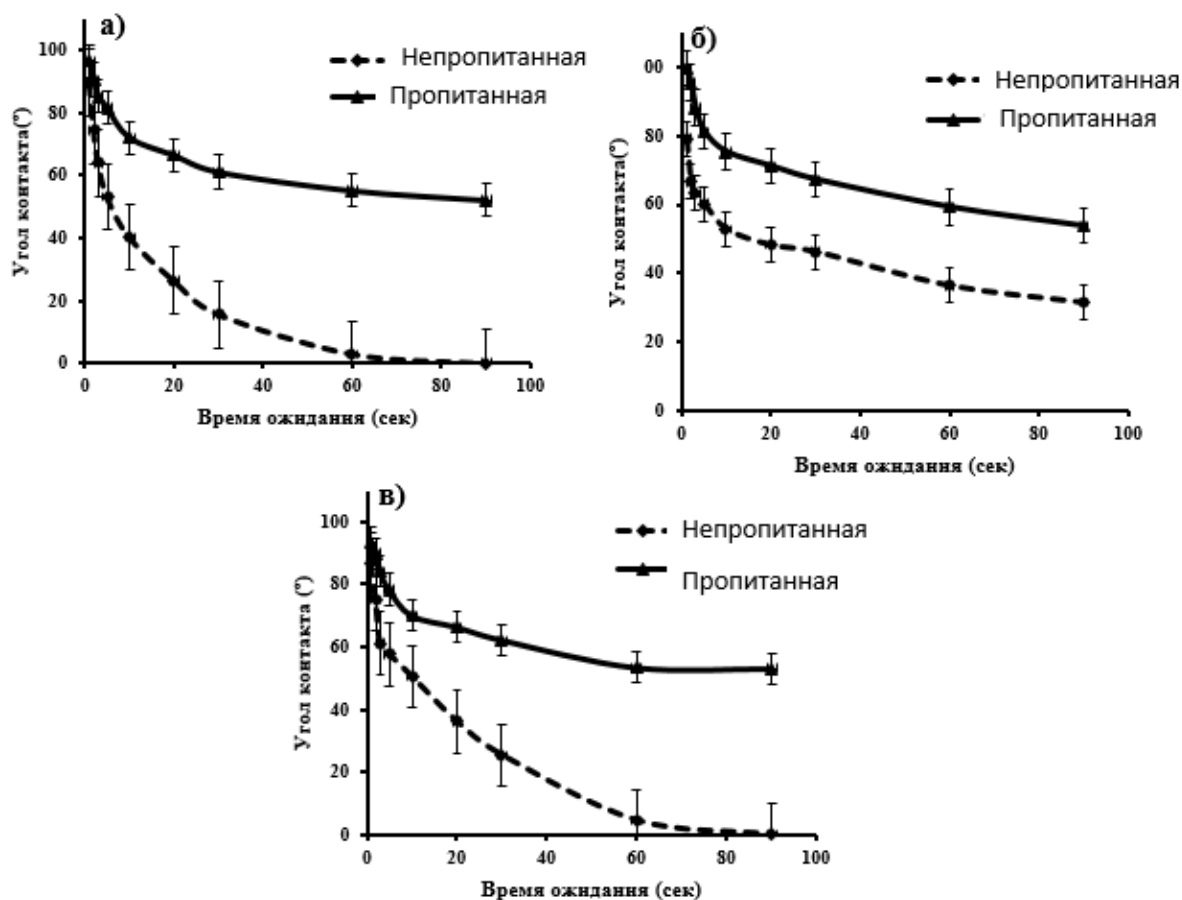


Рисунок 4.26 – Угол контакта пропитанной и непропитанной древесины с дистиллированной водой в поперечном (а), радиальном (б), тангенциальном (в) направлениях. Вертикальными линиями указана стандартная погрешность измерений

В радиальном направлении (рис. 4.26) угол контакта для пропитанной древесины за первые 20 секунд снизился до $71,2^\circ$ и в дальнейшем в отличие от угла контакта на поперечном направлении снижался менее интенсивно и после 60 секунд был равен $59,3^\circ$. Угол контакта для непропитанной древесины за 60 секунд был меньше на 62 % относительно пропитанной древесины и составлял $36,39^\circ$. Изменение угла контакта в тангенциальном направлении незначительно и сопо-

ставимо с поперечным направлением. Угол контакта после 90 секунд для обработанной древесины составляет 52,3°, а для необработанной 0°.

Приведенное изменение углов контакта позволяет сделать вывод о значительной гидрофобизации пропитанной древесины в трех направлениях.

4.12 Исследование физико-механических показателей композиционного материала

Физико-механические показатели являются основополагающими характеристиками многих конструкционных материалов и композитов на их основе, в том числе и древесины. Применение модифицирующих пропиточных составов способно оказывать значительное влияние на прочностные характеристики, получаемого композиционного материала, в связи с этим были проведены исследования по определению прочности древесины на скол, сжатие, изгиб, торцовую твердость.

Испытания проведены на универсальной разрывной машине. Изображения образцов для проведения испытаний (до и после) представлены на рисунке 4.27. Испытывалась устойчивость древесины на скол, сжатие и статический изгиб. Полученные показатели пересчитывали в соответствии с методикой для стандартной влажности древесины, равной 12 %. Значения физико-механических показателей рассчитаны в соответствии с [4-7].

Таблица 4.12 – Физико-механические показатели нового композиционного материала на основе древесины, пропитанного разработанным составом

Показатель Образец	Сжатие вдоль воло- кон, МПа	Статический изгиб, МПа	Торцовая твердость	Скалывание вдоль воло- кон
Натуральная древесина	52,6	84,6	41	4,6
Пропитанная древесина	53,1	96,3	64	4,3

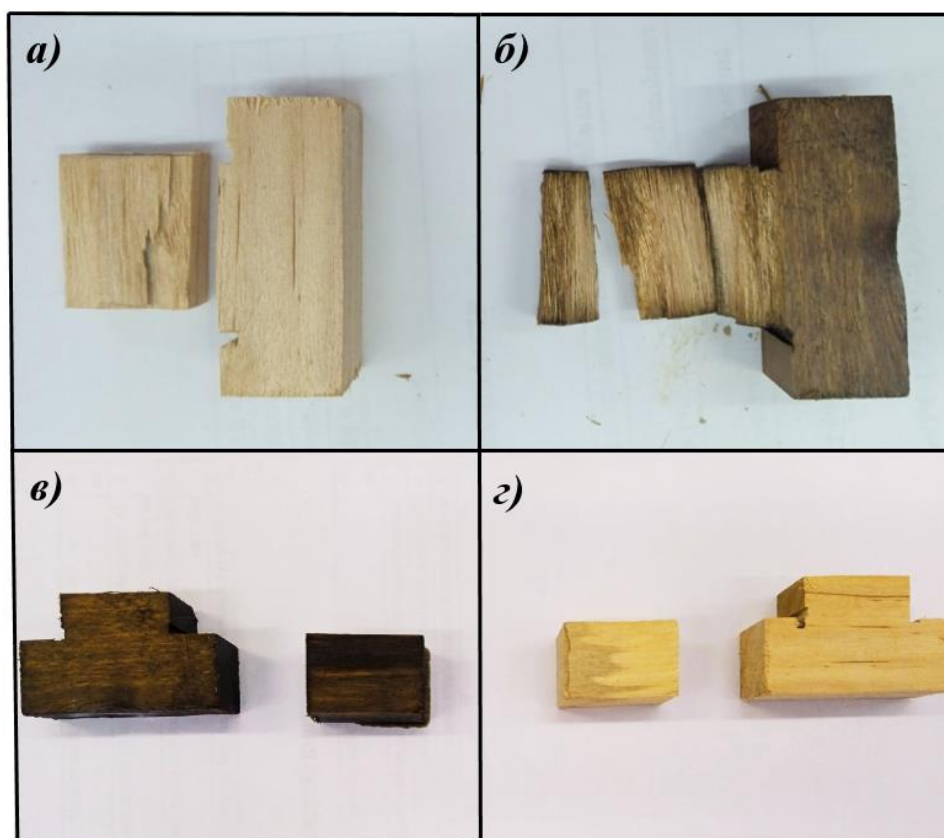


Рисунок 4.27 – Изображения образцов пропитанной и непропитанной древесины до и после проведения физико-механических испытаний: а, б) образцы после испытаний на скалывание в, г) до испытаний на скалывание и сжатие

В результате определения физико-механических показателей композиционного материала и натуральной древесины березы было установлено, что сжатие вдоль волокон у натуральной и пропитанной древесины практически не изменилось, однако показатель статического изгиба значительно увеличился у пропитанной древесины после пересчета на стандартное значение влажности (на 12 МПа). Торцовая твердость пропитанной древесины увеличилась примерно на 30 %, показатель скалывания вдоль волокон достоверно не изменился. Таким образом пропитка древесины разработанным пропиточным составом позволяет повысить физико-механические показатели нового композиционного материала, в большей степени её торцевую твёрдость и статический изгиб.

4.13 Исследование степени пропитки древесины методом микрорентгеновской томографии

В данном исследовании была проведена микрорентгеновская томография, позволяющая проводить визуальное 3D-исследование анатомических деталей древесины на микроскопическом уровне. Понимание исходной микроструктуры древесины имеет решающее значение, когда дело доходит до анализа качества пропитки. На рисунке 4.28 представлены результаты данного сканирования. Были обнаружены клеточные структуры, такие как трахеиды, сосуды и клетки паренхимы. Объемные изображения иллюстрируют анатомические особенности древесины березы до и после пропитки. Можно было визуализировать даже небольшие отверстия в клеточной стенке, ямки. Например, были идентифицированы характерные фенестриформные поперечные ямки. Как и ожидалось из предыдущих рентгенокомпьютерных исследований не было получено визуализации небольшие микроструктуры, такие как мембрана ямы в окаймленных ямах, из-за ограничений разрешающей способности.

Дифференциация материала образца на томографических изображениях в значительной степени зависит от ослабления рентгеновского излучения изображаемых материалов. Материалы с высокой рентгеновской плотностью можно отличить от материалов с низкой рентгеновской плотностью по их более ярким оттенкам серого на томографических изображениях. После сканирования полученные стопки проекционных изображений были преобразованы в объемную модель с помощью реконструкции проекции с обратной фильтрацией с помощью программного обеспечения `datos| reconstruction®` (`phoenix| x-ray`, GE Sensing & Inspection Technologies GmbH, Вунсторф, Германия).

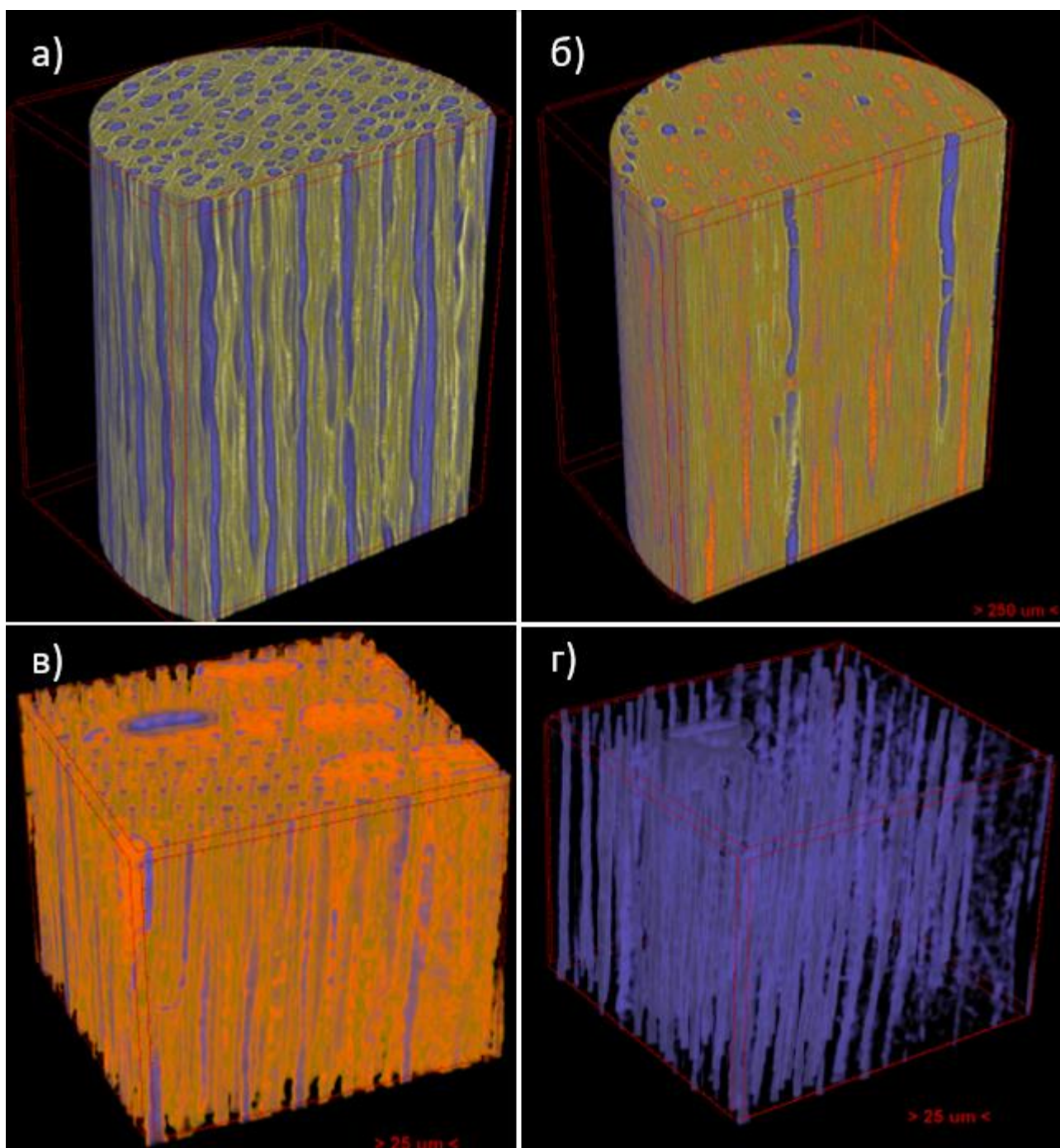


Рисунок 4.28 – 3Д модели образцов древесины до (а) и после (б) пропитки, а также визуализация пустотного пространства (в) и распределения пропиточной композиции (г)

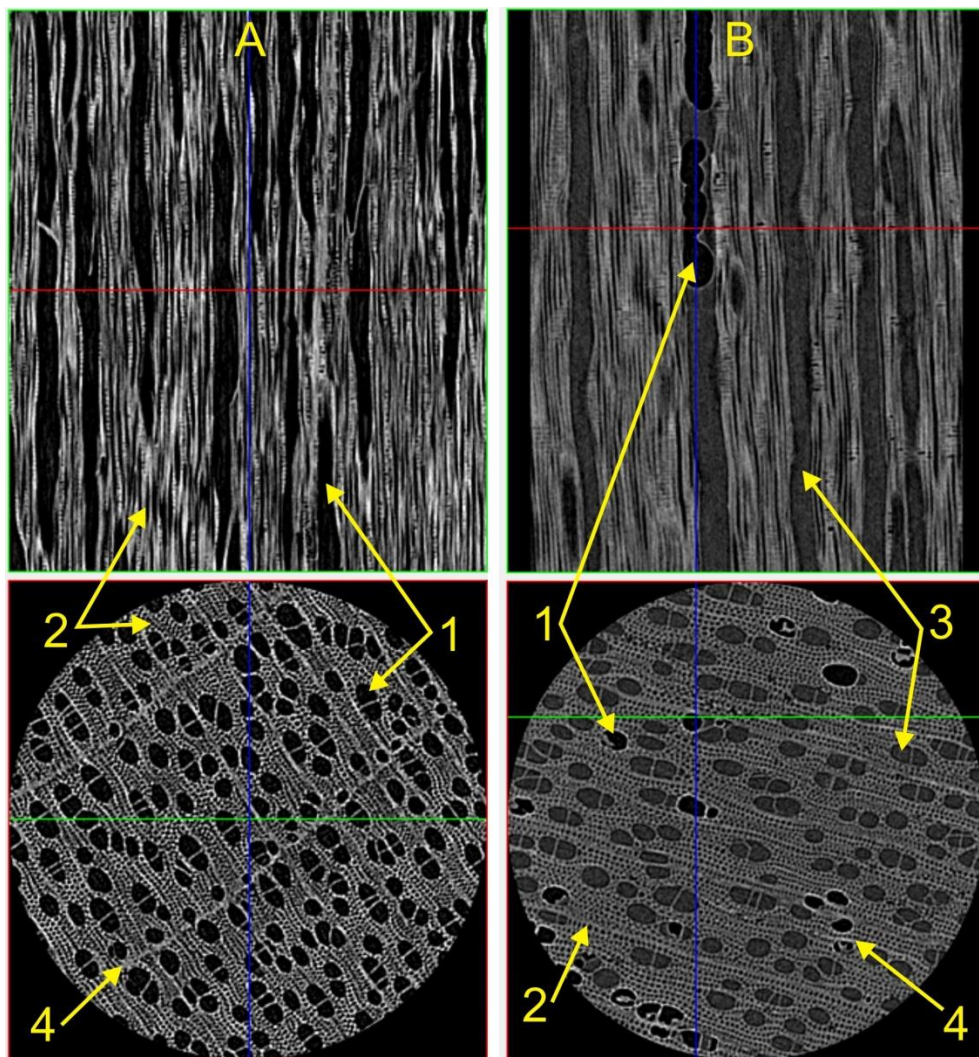


Рисунок 4.29 – Исходный микрорентгеновский снимок в двух направлениях визуализации образцов древесины березы до (а) и после (б) пропитки разработанным составом

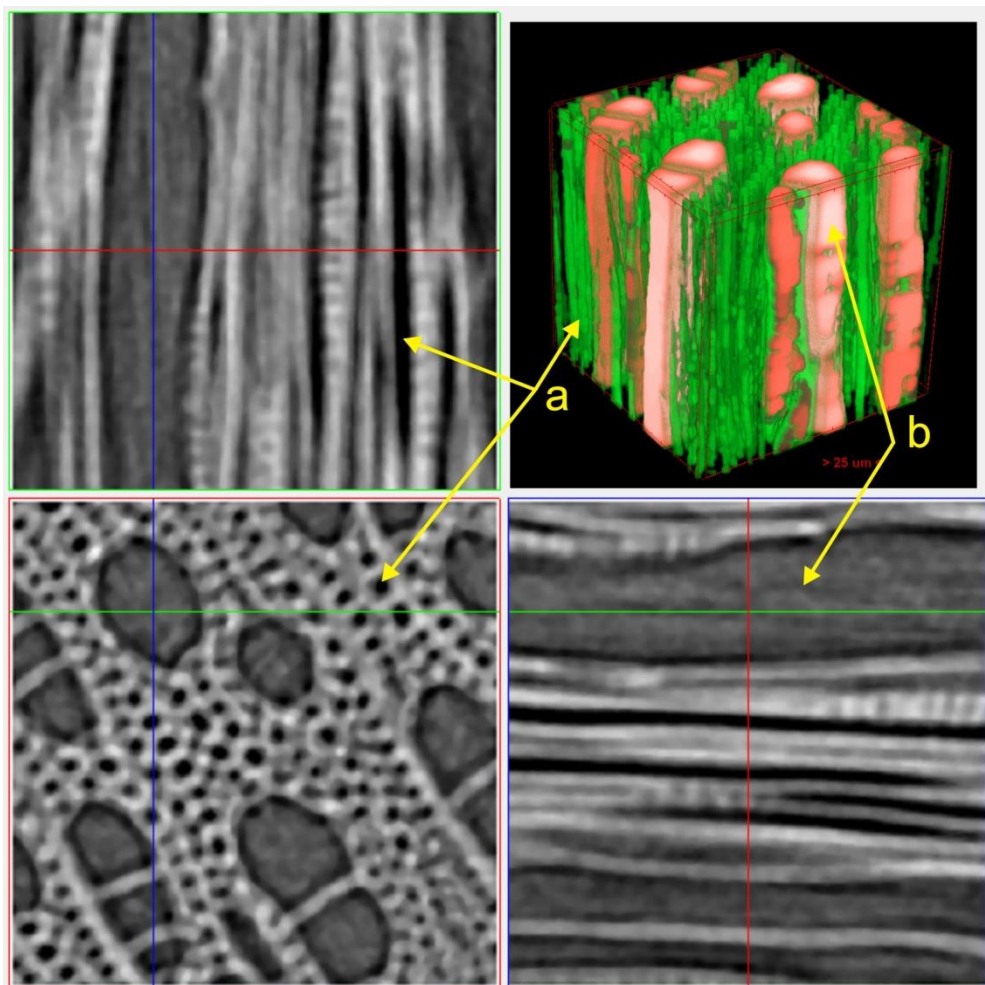


Рисунок 4.30 – Срез 3d визуализации образцов древесины березы после пропитки разработанным составом

Метод микрорентгеновской томографии позволяет оценивать степень и глубину пропитки. На полученных изображениях отчетливо видны анатомические структуры древесины свободные для заполнения пропиточным составом. На рисунках 4.29, 4.30 б представлены результаты исследований после пропитки древесины. На полученных изображениях отчетливо видно изменение, связанное с заполняемостью анатомических структур древесины, что подтверждается изменением процента пористости древесины с 33 % до 2,66 % (определены методом вычитания серых оттенков на снимках 4.29. Заполняемость пор и пустот составила более 80 %, что косвенно подтверждается данными по поглощению пропиточного состава древесиной после пропитки (раздел 4.3.2, таблица 4.3).

Таким образом, установлена высокая степень пропитки и заполняемости пропиточным составом пустотных анатомических структур древесины.

4.14 Выводы

1. Определена матрица комплексного пропиточного состава на основании полученных данных изменения массы пропиточного состава в древесине, водопоглощения и разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях. Установлено, что наиболее эффективной матрицей для создания композиционного пропиточного состава является отработанное моторное масло.

2. При сравнении краевого угла смачивания непропитанной древесины водой и ОММ установлено снижение его величины при смачивании ОММ (в 2,56 раза) в сравнении с водой в связи с более интенсивной диффузией молекул гидрофобного ОММ в древесину.

3. Проведены термогравиметрические исследования ОММ и установлен значительный тепловой эффект реакции термодеструкции (1661 Дж/г), что может быть связано со значительной потерей массы образца ОММ в результате снижения компонентов моторного масла легкой фракции (96,38 %) при термодеструкции ОММ. В результате термогравиметрических и калориметрических исследований исходной и модифицированной древесины установлена интенсификация процесса термодеструкции пропитанной древесины при повышении теплового эффекта от 561 до 2465 Дж/г.

4. При анализе ИК спектров древесины, ОММ и пропитанной древесины установлено наличие химически активных пероксидных групп, образующихся при деструкции ОММ в результате работы автомобильного двигателя, способных взаимодействовать с функциональными группами древесины (преимущественно с -ОН группами), а также образование межмолекулярной водородной связи при пропитке древесины. Найдено изменение полос поглощения на ИК-спектрах ОММ, таловой канифоли и древесины, заключающееся в отсутствии групп абие-

тиновой кислоты на ИК спектре композиции, что свидетельствует о взаимодействии химических групп абиединовой кислоты и отработанного моторного масла.

5. Изучена возможность применения технического парафина, нефтяного строительного битума, а также муки коры дуба, березы и сосны различной степени дисперсности 10, 15, 20, 25, 30 мкм в качестве наполнителей-модификаторов пропиточного состава. Установлена высокая эффективность применения муки древесины хвойных пород, имеющей в составе абиединовую кислоту, повышающую поверхностную гидрофобность древесины. Наличие парафина в комплексном пропитывающем материале вносит вклад в повышение гидрофобности пропитанной древесины. Введение в комплексный пропитывающий состав нефтяного строительного битума имеет два противоположных эффекта: значительное возрастание водостойкости пропитанной древесины (0-5 %) и сравнительно небольшой глубины пропитки (до 13 мм), что несколько снижает диапазон использования пропитанной древесины.

6. При пропитке древесины березы ОММ установлен высокий прирост массы (в процентах) древесины, составляющий 80,68 %, что позволяет оценить исследуемый модификатор как эффективный пропиточный материал. Кроме того, пропитка ОММ значительно улучшила размерную стабильность: водо- и влагопоглощение древесины снизилось в 3,7 раза и 97,6 % соответственно; набухание в тангенциальном и радиальном направлениях на 56,8 % и 45,7 % соответственно. О возрастании гидрофобности пропитанной поверхности свидетельствует увеличение угла контакта после пропитки во всех трех направлениях (радиальное, тангенциальное, поперечное) относительно необработанной древесины.

7. Проведены полигональные и ускоренные испытания на биостойкость пропитанной и исходной древесины. По уменьшению массы древесины установлена значительная эффективность пропиточных составов для её защиты от биологического разрушения: через 16 недель инкубирования с наличием *Poria placenta* процент потери массы для необработанных образцов составлял 47,32 %, а для обработанных равнялся 3,61 %. Потеря массы образцов в результате годичных по-

лигональных испытаний не превышала 5 % и уменьшалась более 8 раз относительно непропитанных образцов.

8. Установлена методом сканирующей электронной микроскопии и методом микрорентгеновской томографии высокая степень заполняемости пор и пустот древесины, снижающая доступ воды и влаги к гидроксильным группам древесины и способствуя повышению её водостойкости и формоустойчивости.

9. В результате определения физико-механических показателей композиционного материала и натуральной древесины березы была установлена неизменность сжатия вдоль волокон у натуральной и пропитанной древесины, однако показатель статического изгиба значительно увеличился у пропитанной древесины (после пересчета на стандартное значение влажности на 12 МПа). Торцовая твердость возросла у пропитанной древесины примерно на 30 %, показатель скалывания вдоль волокон достоверно не изменился.

5 КОРРЕКТИРОВКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОПИТКИ ДРЕВЕСИНЫ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕ-ХОЛОДНЫХ ВАНН С ИСПОЛЬЗУЕМОГО РАЗРАБОТАННОГО КОМПЛЕКСНОГО ПРОПИТОЧНОГО СОСТАВА

5.1 Определение оптимального диапазона температуры при пропитке предложенным новым пропиточным составом

В зависимости от целевого назначения и условий эксплуатации изделий из древесины по ГОСТ 20022.2-2018 [8] их необходимо подвергать защите пропиточными составами. Выбор способа для пропитки зависит от условий службы, источника и характера увлажнения, объекта защиты и периода активного биологического разрушения. Способ пропитки древесины методом горяче-холодных ванн обеспечивает ее защиту 1-12 класса и может применяться для большинства пропиточных составов с варьированием по времени выдерживания в ваннах, температуры и начальной влажности изделий из древесины. Процесс пропитки происходит за счет резкого перепада температур и создания отрицательного давления в прогретой до высокой температуры (100-140 °С) древесине. В результате разницы давлений происходит активное поглощение древесиной пропиточной жидкости.

Древесина является сложной слоисто-пористой системой с высокой степенью анизотропии по всему объему. Из-за разветвленной, неоднородной системы пор значительное воздействие на качество пропитки оказывает вязкость пропиточной композиции, которая существенно влияет на прохождение состава во внутренние структуры древесины, что напрямую сказывается на свойствах полученного композита. Оптимальную вязкость и, как следствие, качество пропитки, возможно обеспечить подбором температурных режимов в процессе модификации. В связи с этим были проведены исследования влияния температуры пропитки на условную вязкость пропиточных составов. Измерение условной вязкости

проводили на вискозиметре ВЗ-4 в диапазоне температур 20-130 °С для составов 1, 2 и 3, содержание основных компонентов которых представлено в таблице 4.3 раздела 3. Результаты определения условной вязкости для трех составов и скола древесины после пропитки с оптимальной температурой представлены на рисунке 5.1.

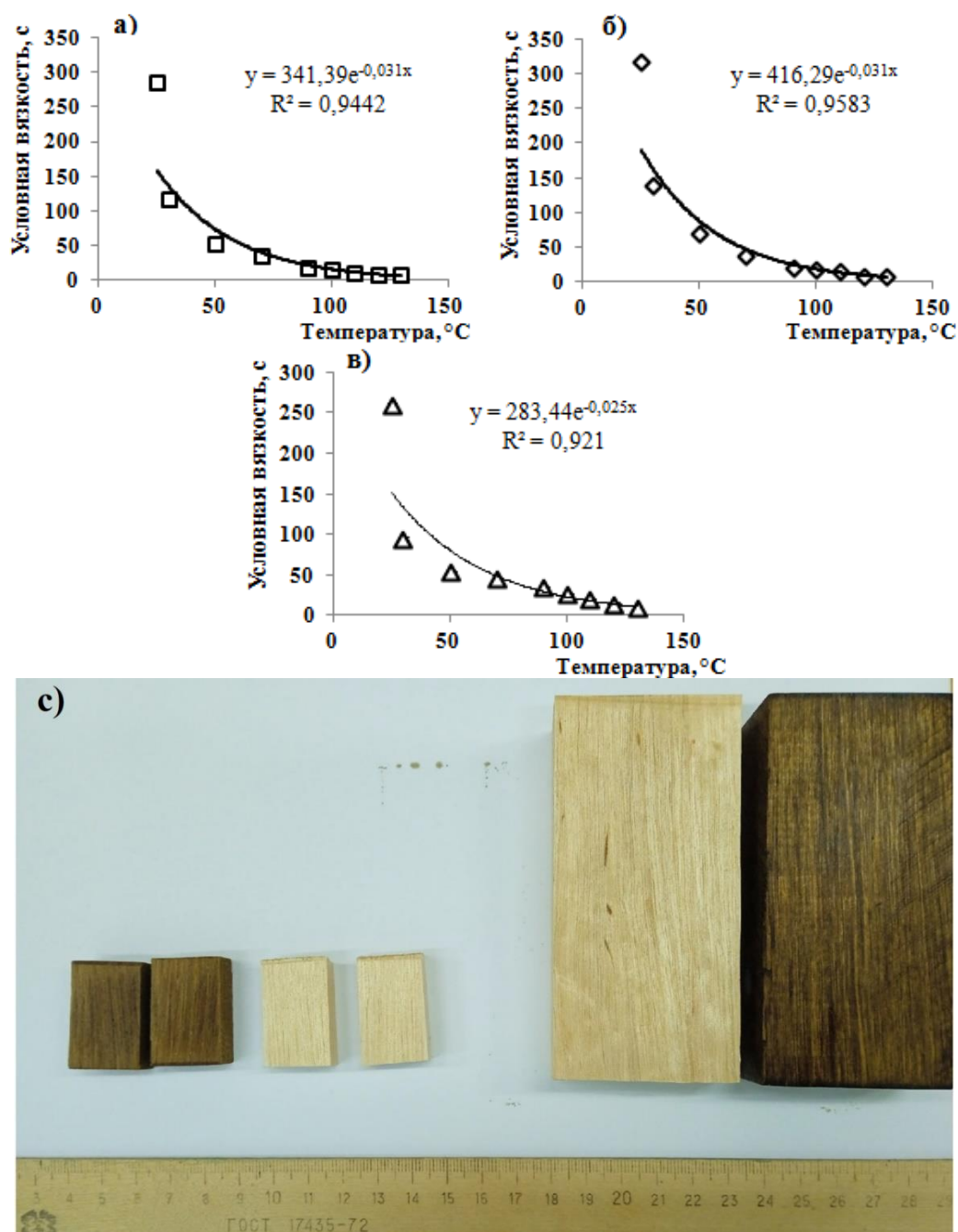


Рисунок 5.1 – Зависимость условной вязкости комплексных пропиточных составов от температуры для: состава 1 (а), состава 2 (б), состава 3 (в) и скол пропитанной древесины березы (с)

По данным рисунка 5.1 для всех составов наблюдается экспоненциальное снижение условной вязкости при возрастании температуры, коэффициент детерминации (R^2) для всех составов составляет не менее 0,92. В диапазоне температур от 20 до 120⁰ происходит существенное уменьшение условной вязкости. При более высокой температуре условная вязкость изменяется незначительно (рисунка 5.1). Более резкое снижение условной вязкости наблюдается для состава 1, что может быть связано с малым количеством технического парафина. При увеличении температуры более 120-130 °С условная вязкость снижается незначительно и не может оказывать существенного влияния на качество пропитки составами. Следовательно, для качественной пропитки древесины температура композиционного состава должна быть в диапазоне температур 120-130 °С.

5.2 Установление режимов пропитки древесины разработанными комплексными составами на основании исследуемых кинематической вязкости состава, времени пропитки, влажности и температуры.

Основным условием качества пропитки является определение процентного содержания состава в древесине, который напрямую влияет на защиту древесины от воды и влаги, а также от дереворазрушающих микроорганизмов. В процессе совершенствования режимов пропитки древесины новым пропиточным составом, включающим отработанное моторное масло (70 %), технический парафин (15 %) и талловую канифоль (15 %), проведены испытания по определению количества пропиточного состава в древесине березы в зависимости от исходной влажности, пропитываемой древесины, времени выдержки в холодной и горячей ванне, а также температуры горячей ванны.

Для установления оптимальной температуры пропитки проведены исследования кинематической вязкости состава на вискозиметре ВПЖ-1 с диаметром капилляра 2 мм проводили. Процентное содержание компонентов состава установлено в главе 4. Пропитка древесины с различной влажностью осуществлялась методом горяче-холодных ванн (рисунок 2г) (ГОСТ 20022.6-93). Размеры образцов

20x20x10 (тангенциальное, радиальное, поперечное) в соответствии с ГОСТ 16483.20-72 выдерживались в течение 20-50 минут (рисунок 2в). Для определения каждого из показателей использовалось не менее 10 образцов. Результаты определения параметров пропитки представлены на рисунках 50-53.

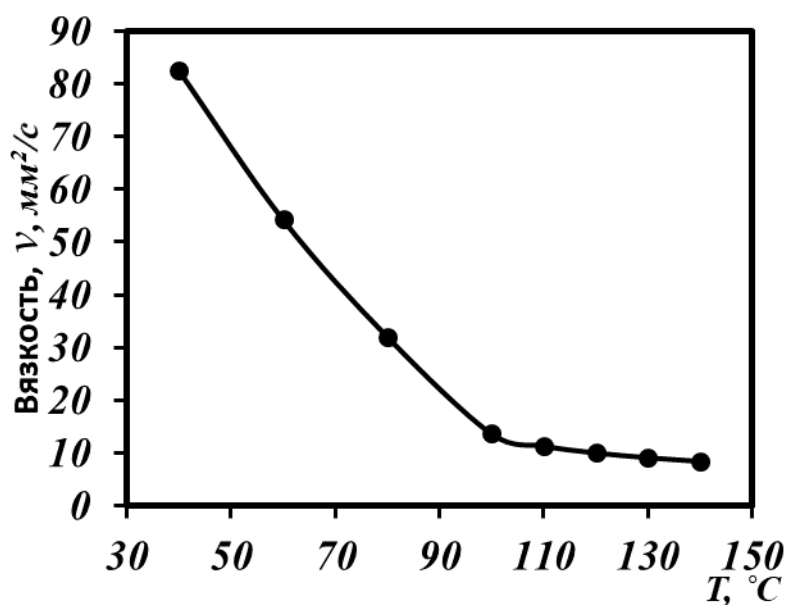


Рисунок 5.2 – Зависимость кинематической вязкости пропиточного состава от температуры

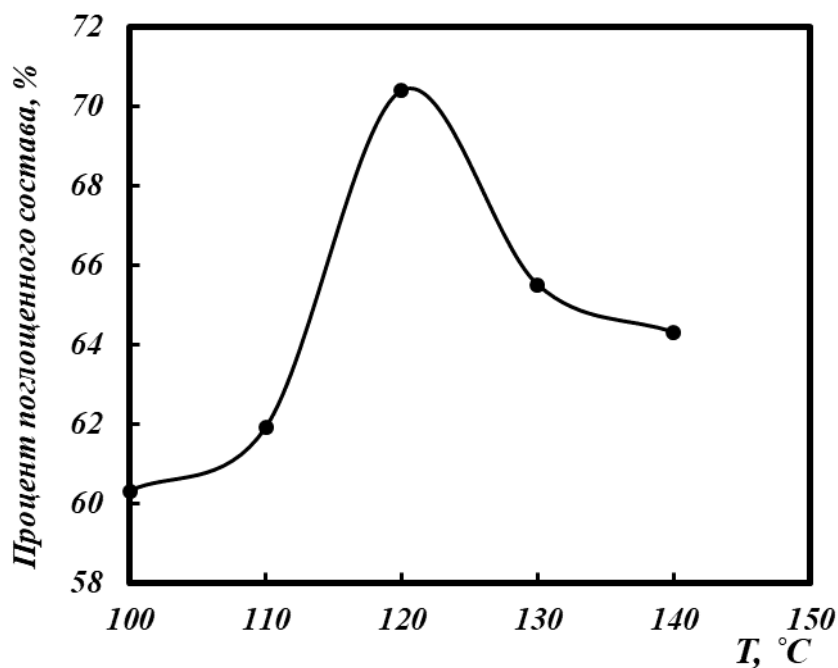


Рисунок 5.3 – Зависимость поглощения древесиной пропиточного состава (%) от температуры

Для определения оптимальной температуры пропитки образцы древесины пропитывали композиционным составом, разогретым в температурном диапазоне от 100 до 140 градусов. На основании рисунка 5.3 установлена наиболее эффективная температура пропиточного состава, обеспечивающая наибольший процент прироста состава в древесине (70,4 %). В результате определения условной вязкости состава найдено максимальное снижение вязкости при температуре 100 °С (рисунок 5.2). При дальнейшем увеличении температуры происходит незначительное снижение данного показателя на 6,5 %. На основании рисунка 5.3 экстремум, соответствующий максимальному содержанию пропиточного состава в древесине, наблюдается при температуре пропиточного состава 120 °С.

Для определения времени пропитки древесины пропитку проводили последовательно в горячей и холодной ваннах при 20, 25, 30, 40 и 50 минутах. Из графика (рисунок 5.4) видно, что наибольшее количество пропиточного состава обнаружено при достижении времени 30 минут. Дальнейшее повышение времени пропитки нецелесообразно, т.к. количество пропиточного состава в древесине увеличивается только на 1 %. При определении влияния влажности на пропитку древесины установлено небольшое влияния этого фактора и установлен диапазон влажности древесины от 4 до 12 %, при которой целесообразно проводить процесс пропитки. Незначительное влияние показателя влажности может быть связано с относительно высокой температурой пропитки, при которой происходит выравнивание влажности древесины за относительно небольшой промежуток времени.

Рекомендуемые параметры пропитки для состава представлены в таблице 5.1

Таблица 5.1 – Установленные технологические параметры для состава 3

Технологический параметр	Значение
Время пропитки, мин (г/х)	30/30
Влажность, %	8-14
Температура, °С	120

Таким образом, установлен режим пропитки древесины разработанным наиболее эффективным комплексным составом.

5.3 Оценка технико-экономического эффекта технологии пропитки разработанным пропиточным составом

Оценка экономической эффективности разработанного комплексного пропиточного состава и технологии пропитки проводилась путем сравнения традиционных антисептиков-гидрофобизаторов с разработанным на 1 куб. м. древесины.

В настоящее время на потребительском рынке распространены несколько разновидностей пропиточных составов для получения пропитанной древесины: за рубежом на основе растительных масел с добавлением растворителя и наполнителей, в странах СНГ на основе нефтепродуктов. Например, композиционные материалы на основе древесины, полученные при пропитке составами, включающими растительные масла (Wood protect, СНЕЖ, производитель Россия), обладают стойкостью к ультрафиолетовому излучению, являются экологически чистыми, но при этом сложны в получении, имеют высокую стоимость и недостаточные показатели защиты от дереворазрушающих грибов и микроорганизмов. По проведенным полигонным испытаниям на материалах, полученных на основе данных составов, обнаружено большое количество заражений дереворазрушающими микроорганизмами.

Преимуществами материалов, получаемых при пропитке составами на нефтяной основе (ЖТК и его модификации, ХМ-1, сланцевое масло, производитель Россия) являются высокие антисептические показатели; достаточный срок службы материалов при контакте с почвой (около 10-15 лет); отсутствие изменения физико-механических показателей композиционного материала. Недостатками данных композиционных материалов являются: высокий класс опасности 2; расслоение состава на фракции при длительном отстаивании из-за использования компонентов разной плотности; высокую стоимость в связи с включением в со-

став композиции нефтяных фракций при производстве топлива; необходимость фильтрования и перемешивания перед использованием (дополнительная стадия в технологическом процессе).

В таблице 5.2 представлены показатели стоимости наиболее распространенных пропиточных составов

Таблица 5.2 – Стоимость антисептических и гидрофобизирующих пропиточных составов за 1 литр.

Название пропиточного состава	Объем в литрах	Стоимость, руб.	Стоимость за 1 литр, руб.
Wood protect	10	7469	746,9
Антисептик СЕНЕЖ	2	1920	960,0
Антисептик ХМ-11	10	2456	245,6
Разработанный пропиточный состав Отработанное моторное масло (10р. за 1 литр); талловая канифоль (550 р. за 1 кг.); технический парафин (388 р. за 1 кг.)	1	142	142

Стоимость разработанного пропиточного состава складывается из его основных компонентов с учетом их процентного соотношения (отработанное моторное масло – 70 %; талловая канифоль – 15 %; технический парафин – 15 %).

С учетом среднего значения поглощения пропиточного состава при пропитке древесины методом горяче-холодных ванн 200-250 л/м³ и одинаковых технологических параметров пропитки оцениваемая экономическая эффективность применения разработанного пропиточного состава составляет 103,6 руб. на 1 литр пропиточного состава. На 1 куб.м. древесины 25900 руб, при этом прогнозируемый срок службы изделия не изменится или возрастет за счет более высокой водо- и биостойкости. Расширенный экономический расчет представлен в приложении А.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология получения нового композиционного материала на основе древесины берёзы, пропитанной комплексным модифицирующим составом, включающем отработанное моторное масло, талловую канифоль, технический парафин, что позволяет получить древесный композит с улучшенными водо- и биостойкостью.

2. Теоретически обоснован выбор основных компонентов пропиточного состава в виде отработанного моторного масла и талловой канифоли способных к межмолекулярному взаимодействию с гидроксильными группами древесины за счет наличия реакционноспособных пероксидных, карбонильных, карбоксильных и других функциональных групп.

3. Исследована возможность использования битума и парафина в качестве наполнителей пропитывающего состава. Несмотря на высокие качества пропитывающего состава по водо-, влагопоглощению, разбуханию в тангенциальном и радиальном направлениях использование в композиции нефтяного битума не позволяет достигать высокой степени пропитки древесины, однако применение в композиции технического парафина значительно повышает степень гидрофобности древесины при большей глубине пропитки в сравнении с нефтяным битумом.

4. Обосновано наиболее эффективное соотношение компонентов пропиточного состава: отработанное моторное масло (70%), талловая канифоль (15%), технический парафин (15%) обеспечивающие, уменьшение водопоглощения в 3,7 раза и влагопоглощения на 97,6 %, разбухания в тангенциальном направлении на 56,8 %, в радиальном направлении на 45,7 % относительно непропитанной древесины за счет высокой степени заполняемости анатомических структур древесины (более 70%).

5. Установлены режимы эффективной пропитки древесины березы разработанным комплексным модифицирующим составом: время пропитки - первая

ступень 30 минут, вторая ступень 30 минут; влажность – 8-14 %; температура пропитки 120⁰С.

6. Установлена значительная эффективность пропиточных составов для защиты древесины от биологического разрушения. Через 16 недель инкубирования с грибом рода *Poria placenta* потеря массы необработанных образцов составляет 47,32 %, обработанных - 3,61 %. Понижение массы образцов в результате годичных полигонных испытаний не превышала 5 % и уменьшалась более 8 раз относительно непропитанных образцов.

7. На основе данных, полученных при изучении эксплуатационных показателей нового композиционного материала на основе древесины берёзы, пропитанной новым комплексным составом, экономически обоснована целесообразность его применения в условиях повышенной влаги и содержания воды. Экономический эффект разработанной технологии составляет 103,6 р на один литр и 25900 руб. 1 куб.м. древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базаров С.М., Марков В.И., Пятакин В.И. Элементы теории центробежной пропитки древесины. — М.:ВНИПИЭИ, №6,1989.

2. Влияние ультразвукового диспергирования пропиточного состава древесины на её гидрофобизацию / Л. И. Бельчинская, К. В. Жужукин, Л. А. Новикова [и др.] // Лесотехнический журнал. – 2019. – Т. 9. – № 2 (34). – С. 126–136. – Библиогр.: с. 134–136

3. Бельчинская, Л. И. Использование отработанного моторного масла для получения композитов / Л. И. Бельчинская, К. В. Жужукин, Н. В. Жужукин // Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых в области получения композитных материалов нового поколения : Материалы национального молодежного научного симпозиума, Воронеж, 25–27 сентября 2018 года. – Воронеж: ВГЛТУ им. Г.Ф. Морозова, 2018. – С. 236-241.

4. ГОСТ 16483.12-85 Древесина. Метод определения предела прочности при скалывании поперек волокон [Электронный ресурс] : с Изменением № 1. – Действ. с 01.01.1973. – Москва : Изд-во стандартов, 1999. – Доступ из справ.-поиск. системы «Техэксперт».

5. ГОСТ 16483.16-81 (СТ СЭВ 2367-80) Древесина. Метод определения ударной твердости [Электронный ресурс] : с Изменением № 1. – Действ. с 01.01.1983. – Москва : Изд-во стандартов, 1999. – Доступ из справ.-поиск. системы «Техэксперт».

6. ГОСТ 16483.17-81 Древесина. Метод определения статической твердости [Электронный ресурс] : с Изменением № 1. – Действ. с 01.01.1983. – Москва : Изд-во стандартов, 1999. – Доступ из справ.-поиск. системы «Техэксперт».

7. ГОСТ 16483.27-85 Древесина. Метод определения модуля упругости при растяжении поперек волокон [Электронный ресурс] : с Изменениями № 1, 2. –

Действ. с 01.01.1975. – Москва : Изд-во стандартов, 1999. – Доступ из справ.-поиск. системы «Техэксперт».

8. ГОСТ 20022.2-2018 Защита древесины. Классификация (с Изменениями N 1, 2) ; Введ. 2019-04-01. – М. : Изд-во Стандартиформ, 2018 – 19 с.

9. ГОСТ 20022.2-2018 Защита древесины. Классификация (с Изменениями N 1, 2) ; Введ. 2019-04-01. – М. : Изд-во Стандартиформ, 2018 – 19 с.

10. ГОСТ 20022.6-93 Защита древесины. Способы пропитки ; Введ. 1995-01-01. – М. : Изд-во Стандартиформ, 1995 – 22 с.

11. ГОСТ 21046-86 «Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия». [Текст]; введ. 1987-01-01. - М. : Изд-во стандартов 2004. – 5 с.

12. ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды (с Изменениями № 1, 2, 3) ; Введ. 1966-01-01. – М. : Изд-во Стандартов, 1965 – 9 с.

13. ГОСТ 26378.1-84 Нефтепродукты отработанные. Метод определения воды (с Изменением № 1) ; Введ. 1987-01-01. – М. : Изд-во Стандартиформ, 2006 – 6 с.

14. ГОСТ 26378.2-84 Нефтепродукты отработанные. Метод определения механических примесей и загрязнений (с Изменением № 1) ; Введ. 1987-01-01. – М. : Изд-во Стандартов, 2006 – 4 с.

15. ГОСТ 26378.3-84 Нефтепродукты отработанные. Метод определения условной вязкости (с Изменениями № 1, 2) ; Введ. 1987-01-01. – М. : Изд-во Стандартиформ, 2006 – 4 с.

16. ГОСТ 26378.4-84 Нефтепродукты отработанные. Метод определения температуры вспышки в открытом тигле (с Изменением № 1) ; Введ. 1987-01-01. – М. : Изд-во Стандартиформ, 2006 – 4 с.

17. ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94) Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости ; Введ. 2002-01-01. – Минск. : Изд-во Стандартиформ, 2008 – 20 с.

18. ГОСТ 4333-87 Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле (с Изменением № 1) ; Введ. 1988-06-30. – М. : Изд-во Стандартиформ, 2015 – 8 с.

19. Григорьев Г.В., Куницкая О.А., Дмитриева И.Н. Совершенствование центробежного способа пропитки лиственной древесины.:. Научное издание / Санкт-Петербург, 2015.

20. Дисперсии воска в форме наночастиц, способ их получения и способ гидрофобизации материалов с их использованием. Буххольц Томас, Шайдат Ханс Йорг. Патент на изобретение RU 2449887, С2, 28.03.2007

21. Е. В. Томина, А. И. Дмитренко, К. В. Жужукин, Н. А. Ходосова, Н. В. Мозговой / Повышение водостойкости древесины пропиточным составом на основе растительного масла с диоксидом кремния // Лесотехнический журнал. – 2022. – Т. 12. – № 2 (46). – С. 68–79. – Библиогр.: с. 76–78 (20 назв.). – DOI: <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2022.2/6>

22. Жужукин, К. В. Применение воска и парафина для пропитки древесины / К. В. Жужукин, Л. И. Бельчинская // Подготовка кадров в условиях перехода на инновационный путь развития лесного хозяйства : Научно-практическая конференция, Воронеж, 21–22 октября 2021 года. – Воронеж: ВГЛТУ им. Г.Ф. Морозова, 2021. – С. 148-151.

23. Композиционный состав для гидрофобизации древесины. Бельчинская Л.И., Жужукин К.В., Дмитренко А.И., Новикова Л.А., Ходосова Н.А. Патент на изобретение RU 2729741 С1, 11.08.2020.

24. Материал для покрытия, его применение и способ нанесения материала для покрытий Брукбауер А. [текст] / Патент на изобретение № 2337121; МПК С09D 195/00, С08L 95/00, С04В 28/02; опубл. 27.10.2008

25. Медведев, И.Н. Модифицирование натуральной и фаутной древесины мягких пород соединениями формальдегида и карбамида [Текст] / И. Н. Медведев // Вестник Московского Государственного Университета Леса – Лесной вестник. – 2007. - №4. – С. 129-130.

26. Медведев, И.Н. Основные направления повышения формоустойчивости прессованной древесины [Текст] / И.Н. Медведев, С.С. Глазков, В.А. Шамаев // Технология и оборудование деревообработки в XXI веке : межвуз. сб. науч. тр. / ВГЛТА.- Воронеж, 2005. – Вып. 3. – С. 142-146.

27. *Паринов Д.А.* Пропиточная установка для повышения антифрикционных свойств конструкционного материала на основе модифицированной древесины.: Лесной вестник. Forestry Bulletin. 2017. Т. 21. № 4. С. 95-100.

28. Пат. 2303522. Антисептик нефтяной для пропитки древесины – жидкость товарная консервационная (варианты) [Текст]: / Л. В. Долматов, А.Ф. Ахметов, С. Н. Караван // заявл. 12.05.2006; опубл. 27.07.2007, Бюл.№21.

29. Патент на изобретение RU 2690633 С1, 04.06.2019. Состав для пропитки железнодорожных шпал / Бельчинская Л.И., Жужукин К.В., Дмитренко А.И., Новикова Л.А. Заявка № 2018113065 от 10.04.2018.

30. Патент на изобретение 2777340 С1, 02.08.2022. Заявка № 2021136837 от 13.12.2021. Композиционный состав для гидрофобизации и консервирования древесины Дмитренко А. И., Жужукин К. В., Бельчинская Л. И., Томина Е. В., Ходосова Н. А., Новикова Л. А.

31. Патент на изобретение 2752954 С1, 11.08.2021. Заявка № 2020139691 от 01.12.2020. Композиционный состав для антисептической и гидрофобизирующей защиты древесины / Жужукин К.В., Бельчинская Л.И.

32. Патент на изобретение 2729741 С1, 11.08.2020. Заявка № 2019142034 от 16.12.2019. Композиционный состав для гидрофобизации древесины / Бельчинская Л.И., Жужукин К.В., Дмитренко А.И., Новикова Л.А., Ходосова Н.А.

33. Серговский П.С. Гидротермическая обработка и консервирование древесины. — М.: Лесная промышленность, 1975. - 400 С.

34. Способ изготовления торцевой шашки для паркетных щитов или настенных панелей. Глазков С.С., Филонов А.А., Тарасова А.И., Чернышев А.Н., Седых В.А. Патент на изобретение RU 2096171; 20.01.2004

35. Саушкин В.В., Матвеев Н.Н., Постников В.В., Камалова Н.С., Лисицын В.И., Евсикова Н.Ю., Жужукин К.В., Нгуен Х.Т. Исследование влияния им-

пульсного магнитного поля и адсорбированной воды на свойства древесины методом инфракрасной спектроскопии / Лесотехнический журнал. 2018. Т. 8. № 2 (30). С. 222-232.

36. Таксационный справочник по лесным ресурсам России (за исключением древесины) / Л. Е. Курлович, В. Н. Косицын – Пушкино : ВНИИЛМ, 2018. – 282 стр. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2015.02.006>

37. Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения [текст]: Учебник / Б.Н. Уголев. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2007 – 351 с.

38. Устройство для пропитки древесины *Шамаев В.А., Юдин Р.В., Паринов Д.А., Шакирова О.И., Семиндеев А.Н.* Патент на изобретение RU 2684312 С1, 05.04.2019. Заявка № 2017137598 от 26.10.2017.

39. Флейшер, В. Л. Модифицированная канифоль: получение, свойства и применение : монография / В. Л. Флейшер, Н. В. Черная. – Минск : БГТУ, 2019. – 305 с. – ISBN 978-985-530-779-3.

40. Эффективность способов пропитки древесины / *Патякин В.И., Соколова В.А.* Вестник КрасГАУ. 2011. № 5 (56). С. 159-163.

41. Tereza Tribulová F.K.D.V.E. IMPACTS OF INORGANIC CHEMICALS USED FOR WOOD PROTECTION: A REVIEW // ACTA FACULTATIS XYLOLOGIAE ZVOLEN. 2017. Vol. 55. P. 5–22.

42. Xie Y. et al. Effect of treatments with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea (DMDHEU) on the tensile properties of wood // *Holzforschung*. 2007. Vol. 61, № 1. P. 43–50.

43. Ahmed B.M., French J.R.J., Vinden P. Evaluation of borate formulations as wood preservatives to control subterranean termites in Australia // *Holzforschung*. 2004. Vol. 58, № 4. P. 446–454.

44. Ahmed, S.A., Morén, T., Sehlstedt-Persson, M. et al. Effect of oil impregnation on water repellency, dimensional stability and mold susceptibility of thermally modified European aspen and downy birch wood // *J Wood Sci.* – 2017. – V. 63. – P. 74–82.

45. Aktuganov G. et al. Wide-range antifungal antagonism of *Paenibacillus ehimensis* IB-X-b and its dependence on chitinase and β -1,3-glucanase production // Canadian Journal of Microbiology. 2008. Vol. 54, № 7. P. 577–587.
46. Al-Saffar Z.H. et al. A review on the usage of waste engine oil with aged asphalt as a rejuvenating agent // Mater Today Proc. 2021. Vol. 42. P. 2374–2380.
47. Anagnost SE, Worrall JJ and Wang CJK Diffuse cavity formation in soft rot of pine. Doc No IRG/WP 92–154, Int Res Group on Wood Preservation, Stockholm, Sweden, 1992, 9 pp.
48. Andreas Treu, Erik Larnøy, Impact of a low pulsed electric field on the fungal degradation of wood in laboratory trials, International Biodeterioration & Biodegradation, V. 114, 2016, P. 244-251, ISSN 0964-8305, <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.07.007>.
49. Aparicio R. Handbook of Olive Oil / ed. Harwood J., Aparicio R. Boston, MA: Springer US, 2000.
50. Aseeva R., Serkov B., Sivenkov A. (2014) Fire Protection of Timber Building Structures and Constructions. In: Fire Behavior and Fire Protection in Timber Buildings. Springer Series in Wood Science. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7460-5_9
51. Ashori A, Matini Behzad H, Tarmian A. Effects of chemical preservative treatments on durability of wood flour/HDPE composites. Compos Part B. 2013;47:308–13.
52. Avramidis G, Hauswald E, Lyapin A, Militz H, Viöl W, Wolkenhauer A. Plasma treatment of wood and wood-based materials to generate hydrophilic or hydrophobic surface characteristics. Wood Mater Sci Eng. 2009;4(1-2):52–60.
53. Avramidis, G.; Scholz, G.; Nothnick, E.; Militz, H.; Viöl, W.; Wolkenhauer, A. Improved bondability of wax-treated wood following plasma treatment. Wood Sci. Technol. 2010, 45, 359–368.
54. 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. Vol. 79, № 1. P. 161–175.

55. Baysal E, Ozaki SK, Yalinkilic MK. Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates. *Wood Sci Technol.* 2004;38(6):405–15.
56. Belchinskaya L. et al. Impregnation of Wood with Waste Engine Oil to Increase Water- and Bio-Resistance // *Forests.* 2021. Vol. 12, № 12. P. 1762.
57. Bente M, Avramidis G, Förster S, Rohwer EG, Viöl W. Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for creating water repellent characteristics. *Holz Roh Werkst.* 2004;62(3):157–63.
58. Betts W.D. The Properties and Performance of Coal-Tar Creosote as a Wood Preservative // *The Chemistry of Wood Preservation.* Elsevier, 2005. P. 136–160.
59. Bol'shakov A.P. et al. Damping Properties of Sequoia, Birch, Pine, and Aspen under Shock Loading // *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics.* 2001. Vol. 42, № 2. P. 202–210.
60. Chau, T.; Ma, E.; Yang, T. Moisture sorption and hygroexpansion of paraffin wax emulsion-treated Southern pine (*Pinus spp.*) under dynamic conditions. *For. Prod. J.* 2017, 67, 463–470.
61. Cheremisinoff N., Rosenfield P., Davletshin A. Responsible care: a new strategy for pollution prevention and waste reduction through environment management. – Elsevier, 2013.
62. Cheremisinoff N.P., Rosenfeld P.E. Wood-preserving technology // *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production.* Elsevier, 2010. P. 27–41.
63. Colophony: Rosin in Unmodified and Modified Form. In: John, S., Johansen, J., Rustemeyer, T., Elsner, P., Maibach, H. (eds) *Kanerva's Occupational Dermatology.* Springer, Cham. – 2020. – pp 607–624 https://doi.org/10.1007/978-3-319-68617-2_41
64. D. Cheng, L. Chen, S. Jiang, Q. Zhang Oil uptake percentage in oil-heat-treated wood, its determination by soxhlet extraction, and its effects on wood compression strength parallel to the grain *BioResources*, 9 (2014), pp. 120-131
65. Daniel G. et al. Characteristics of *Gloeophyllum trabeum* Alcohol Oxidase, an Extracellular Source of H₂O₂ in Brown Rot Decay of Wood // *Applied and Environmental Microbiology.* 2007. Vol. 73, № 19. P. 6241–6253.

66. Deka M, Das P, Saikia CN. Studies on dimensional stability, thermal degradation and termite resistant properties of bamboo (*Bambusa tulda* Roxb.) treated with thermosetting resins. *J Bamboo Rattan*. 2003;2(1):29–41.
67. Deka M, Saikia CN, Baruah KK. Treatment of wood with thermosetting resins: effect on dimensional stability, strength and termite resistance. *Indian J Chem Technol*. 2000;7(6):312–7.
68. Deka M., Saikia C.N. Chemical modification of wood with thermosetting resin: effect on dimensional stability and strength property // *Bioresource Technology*. 2000. Vol. 73, № 2. P. 179–181.
69. Denes AR, Tshabalala MA, Rowell R, Denes F, Young RA. Hexamethyl-disiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics. *Holzforschung*. 1999;53(3):318–26.
70. Dennis Jones and Christian Brischke. Wood as bio-based building material // *Performance of Bio-based Building Materials*. Elsevier, 2017. P. 21–96.
71. Devi R.R., Ali I., Maji T.K. Chemical modification of rubber wood with styrene in combination with a crosslinker: effect on dimensional stability and strength property // *Bioresource Technology*. 2003. Vol. 88, № 3. P. 185–188.
72. Dolmatov, L.V., Akhmetov, A.F. & Kutukov, I.E. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* (2001) 37: 274. <https://doi.org/10.1023/A:1012364006534>
73. Dubey, M.K., Pang, S. & Walker, J. Oil uptake by wood during heat-treatment and post-treatment cooling, and effects on wood dimensional stability. *Eur. J. Wood Prod.* 70, 183–190 (2012). <https://doi.org/10.1007/s00107-011-0535-1>
74. Eaton RA and Hale MDC *Wood-decay, Pest and Protection*, Chapman & Hall, London, UK, 1993, 546 pp
75. Studying and imparting moisture absorption qualities of the new wood based bio-composite material / L. I. Belchinskaya, K. V. Zhuzhukin, A. I. Dmitrenkov, F. Roessner // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Voronezh, 23 октября 2020 года. – Voronezh, 2020. – P. 012053. – DOI 10.1088/1755-1315/595/1/012053.

76. Esteves B, Nunes L, Pereira H. Properties of furfurylated wood (*Pinus pinaster*). *Eur J Wood Wood Prod.* 2011;69(4):521–5.
77. Esteves, B., Nunes, L., Domingos, I. et al. Improvement of termite resistance, dimensional stability and mechanical properties of pine wood by paraffin impregnation. *Eur. J. Wood Prod.* 72, 609–615 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00107-014-0823-7>
78. Elaboration of a composition based on spent engine oil and wood flour for birch wood impregnation and railway sleepers production/ Belchinskaya L.I., Zhuzhukin K.V., Dmitrenkov A.I., Novikova L.A., Khodosova N.A./В сборнике: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International scientific and practical conference "Forest ecosystems as global resource of the biosphere: calls, threats, solutions" (Forestry-2019). 2019. C. 012075 DOI: 10.1088/1755-1315/392/1/012075
79. Fengel D, Wegener G (2003) *Wood-chemistry, Ultrastructure, reactions.* Remagen, Kessel
80. Fujii, S.; Read, E.S.; Binks, B.P.; Armes, S.P. Stimulus-responsive emulsifiers based on nanocomposite microgel particles. *Adv. Mater.* 2005, 17, 1014–1018.
81. Furuno T, Imamura Y, Kajita H. The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: a properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls. *Wood Sci Technol.* 2004;37(5):349–61.
82. Gabrielli C.P., Kamke F.A. Phenol–formaldehyde impregnation of densified wood for improved dimensional stability // *Wood Science and Technology.* 2010. Vol. 44, № 1. P. 95–104.
83. Gindl W, Dessipri E, Wimmer R. Using UV-microscopy to study diffusion of melamine-urea-formaldehyde resin in cell walls of spruce wood. *Holzforschung.* 2002;56(1):103–7.
84. H. Chiu, H. Chiang, C. Lo, C. Chen, H. Chiang Constituents of volatile organic compounds of evaporating essential oils *Atmos. Environ.*, 43 (2009), pp. 5743-5749

85. Hansmann C, Deka M, Wimmer R, Gindl W. Artificial weathering of wood surfaces modified by melamine formaldehyde resins. *Holz Roh Werkst.* 2006;64(3):198–203.
86. Hazarika A, Maji TK. Properties of softwood polymer composites impregnated with nanoparticles and melamine formaldehyde furfuryl alcohol copolymer. *Polym Eng Sci.* 2014;54(5):1019–29.
87. He Z. et al. Effects of Tung oil treatment on wood hygroscopicity, dimensional stability and thermostability // *Industrial Crops and Products.* 2019. Vol. 140. P. 111647.
88. He, Z.; Zhang, Y.; Wang, Z.; Zhao, Z.; Yi, S. Reducing Wood Drying Time by Application of Ultrasound Pretreatment. *Drying Technology* 2016, 34, doi:10.1080/07373937.2015.1099107.
89. Heinrichs FL (2003) Montan wax. In: Bhonet M (ed) *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*, vol 39. Wiley-VCH, Weinheim, pp 154–159. Chap 3
90. Hill CAS (2006). *Wood modification - chemical, thermal and other processes.* Wiley Series in Renewable Resources, Wiley and Sons, Chichester, UK, pp. 260.
91. Howell C.R. Mechanisms Employed by *Trichoderma* Species in the Biological Control of Plant Diseases: The History and Evolution of Current Concepts // *Plant Disease.* 2003. Vol. 87, № 1. P. 4–10.
92. Hsieh CT, Chang BS, Lin JY. Improvement of water and oil repellency on wood substrates by using fluorinated silica nanocoating. *Appl Surf Sci.* 2011;257(18):7997–8002.
93. Huang X, Kocaefe D, Kocaefe Y, Boluk Y, Pichette A. Study of the degradation behavior of heat-treated jack pine (*Pinus banksiana*) under artificial sunlight irradiation. *Polym Degrad Stab.* 2012;97(7):1197–214.
94. Humar M., Lesar B. Efficacy of linseed- and tung-oil-treated wood against wood-decay fungi and water uptake // *International Biodeterioration & Biodegradation.* 2013. Vol. 85. P. 223–227.

95. Hundhausen U., Kloeser L., Mai C. Usability of maleic anhydride as wood modification agent for the production of medium density fibreboards (MDF) // *European Journal of Wood and Wood Products*. 2015. Vol. 73, № 3. P. 283–288.
96. Improvement of water resistance, dimensional stability, and mechanical properties of poplar wood by rosin impregnation. Dong, Y., Yan, Y., Wang, K. et al. *Eur. J. Wood Prod.* 74, – 2016.– 177–184 <https://doi.org/10.1007/s00107-015-0998-6>
97. Influence of surface modification of wood with octadecyltrichlorosilane on its dimensional stability and resistance against *Coniophora puteana* and molds / A. Kumar [et al.] // *Cellulose*. – 2016. – No. 23: 3249-3263. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1009-8>.
98. Jafari A.J., Hassanpour M. Analysis and comparison of used lubricants, regenerative technologies in the world // *Resources, Conservation and Recycling*. 2015. Vol. 103. P. 179–191.
99. Jebrane M, Pichavant F, Sèbe G. A comparative study on the acetylation of wood by reaction with vinyl acetate and acetic anhydride. *Carbohydr Polym.* 2011;83(2):339–45.
100. Jia, X.; Huang, B.; Bowers, B.F.; Zhao, S. Infrared Spectra and Rheological Properties of Asphalt Cement Contain-ing Waste Engine Oil Residues. *Construction and Building Materials* 2014, 50, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.10.012.
101. Jiang, J.; Cao, J.; Wang, W.; Shen, H. Preparation of a synergistically stabilized oil-in-water paraffin Pickering emulsion for potential application in wood treatment. *Holzforschung* 2018, 72, 489–497.
102. Jiang, J.; Li, J.; Gao, Q. Effect of Flame Retardant Treatment on Dimensional Stability and Thermal Degradation of Wood. *Construction and Building Materials* 2015, 75, doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.10.037.
103. Jie Zhang, Chuanxian Li, Fei Yang, Lei Shi, Bo Yao, Guangyu Sun, Influences of asphaltene subfractions with different polarities on hydrate growth at water/oil interface, *Fuel*, Volume 330, 2022, 125546, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125546>.

104. Kamdem D.P., Pizzi A., Jermannaud A. Durability of heat-treated wood // Holz als Roh- und Werkstoff. 2002. Vol. 60, № 1. P. 1–6.
105. Karnaouri A., Rova U., Christakopoulos P. Effect of Different Pretreatment Methods on Birch Outer Bark: New Biorefinery Routes // Molecules. 2016. Vol. 21, № 4. P. 427.
106. Kesik, H.I.; Korkut, S.; Hiziroglu, S.; Sevik, H. An Evaluation of Properties of Four Heat Treated Wood Species. In: Industrial Crops and Products 2014, 60, doi:10.1016/j.indcrop.2014.06.001.
107. Kim HS, Kim S, Kim HJ, Yang HS: Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. Thermochim Acta 2006, 451: 181–188. 10.1016/j.tca.2006.09.013
108. Kociołek-Balawejder E, Żebrowska MK (2009) Brzoza – kierunki wykorzystania biomasy. Prace naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu nr 57. Nauki Inżynierskie i Technologie 1:252–265
109. KORUKLUOGLU M., SAHAN Y., YIGIT A. ANTIFUNGAL PROPERTIES OF OLIVE LEAF EXTRACTS AND THEIR PHENOLIC COMPOUNDS // Journal of Food Safety. 2008. Vol. 28, № 1. P. 76–87.
110. Kubicek C.P., Komon-Zelazowska M., Druzhinina I.S. Fungal genus Hypocrea/Trichoderma: from barcodes to biodiversity // Journal of Zhejiang University SCIENCE B. 2008. Vol. 9, № 10. P. 753–763.
111. L. Liibert, A. Treu, P. Meier The fixation of new alternative wood protection systems by means of oil treatment Mater. Sci. (Medžiagotyra), 17 (2011), pp. 402–406
112. Lachowicz H. et al. The chemical composition of silver birch (*Betula pendula* Roth.) wood in Poland depending on forest stand location and forest habitat type // Cellulose. 2019. Vol. 26, № 5. P. 3047–3067.
113. Lam S.S. et al. Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. Vol. 53. P. 741–753.

114. Lande S, Westin M, Schneider M (2004). Properties of furfurylated wood. *Scandinavian Journal of Forest Research* 19 (5): 22-30.
115. Lande S, Westin M, Schneider M. Development of modified wood products based on furan chemistry. *Mol Cryst Liq Cryst.* 2008;484:1/[367]–2/[78].
116. Lande S, Westin M, Schneider M. Properties of furfurylated wood. *Scand J For Res Suppl.* 2004;19(5):22–30.
117. Lee, S.H.; Ashaari, Z.; Lum, W.C.; Abdul Halip, J.; Ang, A.F.; Tan, L.P.; Chin, K.L.; Md Tahir, P. Thermal Treatment of Wood Using Vegetable Oils: A Review. *Construction and Building Materials* 2018, 181, 408–419, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.06.058.
118. Lei B. et al. A study on lubricant oil supply for positive-displacement expanders in small-scale organic Rankine cycles // *Energy*. 2014. Vol. 78. P. 846–853.
119. Lesar B, Humar M. Use of wax emulsions for improvement of wood durability and sorption properties. *Eur J Wood Wood Prod.* 2011;69(2):231–8.
120. Lesar B, Pavlič M, Petrič M, Škapin AS, Humar M. Wax treatment of wood slows photodegradation. *Polym Degrad Stab.* 2011;96(7):1271–8.
121. Lesar B, Straže A, Humar M. Sorption properties of wood impregnated with aqueous solution of boric acid and montan wax emulsion. *J Appl Polym Sci.* 2011;120(3):1337–45.
122. Levasseur O, Stafford L, Gherardi N, Naudé N, Blanchard V, Blanchet P, et al. Deposition of hydrophobic functional groups on wood surfaces using atmospheric-pressure dielectric barrier discharge in helium-hexamethyldisiloxane gas mixtures. *Plasma Process Polym.* 2012;9 (11-12):1168–75.
123. Li, T.; Cheng, D.; Avramidis, S.; Wålinder, M.E.P.; Zhou, D. Response of Hygroscopicity to Heat Treatment and Its Relation to Durability of Thermally Modified Wood. *Construction and Building Materials* 2017, 144, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.03.218.
124. Lin, B.-J.; Colin, B.; Chen, W.-H.; Pétrissans, A.; Rousset, P.; Pétrissans, M. Thermal Degradation and Compositional Changes of Wood Treated in a Semi-

Industrial Scale Reactor in Vacuum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2018, 130, doi:10.1016/j.jaap.2018.02.005.

125. Lin, B.-J.; Colin, B.; Chen, W.-H.; Pétrissans, A.; Rousset, P.; Pétrissans, M. Thermal Degradation and Compositional Changes of Wood Treated in a Semi-Industrial Scale Reactor in Vacuum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2018, 130, doi:10.1016/j.jaap.2018.02.005.

126. Liu, M.; Zhong, H.; Ma, E.; Liu, R. Resistance to fungal decay of paraffin wax emulsion/copper azole compound system treated wood. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2018, 129, 61–66

127. Liu, R.; Liu, X.; Zhang, Y.; Liu, J.; Gong, C.; Dong, Y.; Li, J.; Shi, J.; Wu, M. Paraffin Pickering Emulsion Stabilized with Nano-SiO₂ Designed for Wood Impregnation. *Forests* 2020, 11, 726.

128. Liu, S.; Peng, A.; Wu, J.; Zhou, S.B. Waste Engine Oil Influences on Chemical and Rheological Properties of Different Asphalt Binders. *Construction and Building Materials* 2018, 191, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.10.126.

129. L.I. Belchinskaya, K.V. Zhuzhukin, L.A. Novikova, A.I. Dmitrenkov, JanSedliachik. Effect of spent engine oil with additives on water and bio resistance of birch and pine wood /Лесотехнический журнал. 2018 Т.8. №2 с. 196-204 DOI: 10.12737/article_5b2406191848a1.09510619

130. Lubricants Market by Base Oil (Mineral Oil, Synthetic Oil, Bio-based Oil), Product Type (Engine Oil, Hydraulic Fluid, Metalworking Fluid), Application (Transportation and Industrial lubricants), Region - Global Forecast to 2025 n.d. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/lubricants-market-182046896.html> (accessed April 22, 2021).

131. Lukowsky D. Influence of the formaldehyde content of water-based melamine formaldehyde resins on physical properties of scots pine impregnated therewith. *Holz Roh Werkst.* 2002;60(5):349–55.

132. Luo H. et al. Analysis of relationship between component changes and performance degradation of Waste-Oil-Rejuvenated asphalt // *Constr Build Mater.* 2021. Vol. 297. P. 123777.

133. M.K. Dubey, S. Pang, J. Walker Effect of oil heating age on colour and dimensional stability of heat treated Pinus radiata Eur. J. Wood Wood Prod., 69 (2011), pp. 255-262
134. Macián V. et al. Low viscosity engine oils: Study of wear effects and oil key parameters in a heavy duty engine fleet test // Tribology International. 2016. Vol. 94. P. 240–248.
135. Mahlberg R, Niemi H, Denes F, Rowell R (1997) Effect of oxygen and hexamethyldisiloxane plasma on morphology, wettability and adhesion properties of polypropylene and lignocellulosics. Int J Adhesion Adhesives 18:283–297
136. Mantanis G (2017). Chemical modification of wood by acetylation or furfurylation: a review of the present scaled-up technologies. BioResources 12 (3): 115-122.
137. Mishra A. et al. Extensive thermogravimetric and thermo-kinetic study of waste motor oil based on iso-conversional methods // Energy Conversion and Management. 2020. Vol. 221. P. 113194.
138. Mishra A. et al. Pyrolysis of waste lubricating oil/waste motor oil to generate high-grade fuel oil: A comprehensive review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. Vol. 150. P. 111446.
139. Mishra, A.; Kumari, U.; Turlapati, V.Y.; Siddiqi, H.; Meikap, B.C. Extensive Thermogravimetric and Ther-mo-Kinetic Study of Waste Motor Oil Based on Iso-Conversional Methods. Energy Conversion and Management 2020, 221, doi:10.1016/j.enconman.2020.113194.
140. Mitani, A.; Barboutis, I. Changes Caused by Heat Treatment in Color and Dimensional Stability of Beech (*Fagus Sylvatica* L.) Wood. Drvna industrija 2014, 65, doi:10.5552/drind.2014.1250.
141. Montgomery RAP. The role of polysaccharidase enzymes in the decay of wood by basidiomycetes. In: Frankland JC, Hedger JN and Swift MJ (eds.) Decomposer basidiomycetes, their biology and ecology. UK: Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1982.

142. Muñoz F., Moya R. Effect of nanoclay-treated UF resin on the physical and mechanical properties of plywood manufactured with wood from tropical fast growth plantations // *Maderas. Ciencia y tecnología*. 2018. № ahead. P. 0–0.
143. N. Sönnichsen Distribution of the global lubricants market by product 2018 2021 April 22, 2021 <https://www.statista.com/statistics/411654/lubricants-market-worldwide-by-product-group/>
144. Odrášková M, Szalay Z, Ráhel J, Zahoranová A, Černák M. Wood surface modification in diffuse coplanar surface barrier discharge for creating water repellent films from N₂/HMDSO and N₂/HMDS mixtures. International conference PLASMA 2007 on research and applications of plasmas: 4th German-Polish conference on plasma diagnostics for fusion and applications - 6th French-Polish Seminar on Thermal Plasma in Space and Laboratory, Greifswald; 2008. p. 391-4.
145. Ozolinčius R, Bareika V, Rubinskienė M, Viškelis P, Mažeika R, Staugaitis G (2016) Chemical composition of silver birch (*Betula pendula* Roth.) and downy birch (*Betula pubescens* Ehrh.) Sap. *Balt For* 22(2):222–229
146. Palanti S, Feci E, Torniai AM. Comparison based on field tests of three low-environmental-impact wood treatments. *Int Biodeterior Biodegrad*. 2011;65(3):547–52.
147. Papadopoulos AN, Hill CAS. The biological effectiveness of wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against *Coniophora puteana*. *Holz Roh Werkst*. 2002;60(5):329–32.
148. Papadopoulos AN, Hill CAS. The sorption of water vapour by anhydride modified softwood. *Wood Sci Technol*. 2003;37(3-4):221–31.
149. Papadopoulos AN, Militz H, Pfeffer A. The biological behaviours of pine wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against soft rot fungi. *Int Biodeterior Biodegrad*. 2010;64(5):409–12.
150. Papadopoulos AN, Pougoula G. Mechanical behaviour of pine wood chemically modified with a homologous series of linear chain carboxylic acid anhydrides. *Bioresour Technol*. 2010;101(15):6147–50.

151. Pfriem A, Dietrich T, Buchelt B. Furfuryl alcohol impregnation for improved plasticization and fixation during the densification of wood. *Holzforschung*. 2012;66(2):215–8.
152. Pilgård A, Treu A, Van Zeeland AN, Gosselink RJ, Westin M. Toxic hazard and chemical analysis of leachates from furfurylated wood. *Environ Toxicol Chem*. 2010;29(9):1918–24.
153. Pittman Jr CU, Kim MG, Nicholas DD, Wang L, Ahmed Kabir FR, Schultz TP, et al. Wood enhancement treatments I. Impregnation of southern yellow pine with melamine-formaldehyde and melamine-ammeline-formaldehyde resins. *J Wood Chem Technol*. 1994;14(4):577–603.
154. Podgorski L, Bousta C, Schambourg F, Maguin J, Chevet B. Surface modification of wood by plasma polymerisation. *Pigm Resin Technol*. 2002;31(1):33–40.
155. Preparation of highly hydrophobic and anti-fouling wood using poly (methylhydrogen) siloxane / W. Lin [et al.] // *Cellulose*. – 2018. – No. 25. P. 7341. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2074-y>.
156. R. Khalesi Moghaddam, H.W. Yarranton, G. Natale, Interfacial micro and macro rheology of fractionated asphaltenes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 651, 2022, 129659, ISSN 0927-7757, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129659>.
157. Rafidah KS, Hill CAS, Ormondroyd GA. Dimensional stabilization of rubberwood (*Hevea brasiliensis*) with acetic or hexanoic anhydride. *J Trop For Sci*. 2006;18(4):261–8.
158. Ramsden M.J., Blake F.S.R., Fey N.J. The effect of acetylation on the mechanical properties, hydrophobicity, and dimensional stability of *Pinus sylvestris* // *Wood Science and Technology*. 1997. Vol. 31, № 2. P. 97–104.
159. Rapp AO, Beringhausen C, Bollmus S, Brischke C, Frick T, Haas T, Sailer M, Welzbacher CR (2005) Hydrophobierung von Holz-Erfahrungen nach 7 Jahren Freilandtest. In: 24th Holzschutztagung der DGFH, Leipzig, Germany, pp 157–170

160. Rapp AO, Bestgen H, Adam W, Peek RD. Electron energy loss spectroscopy (EELS) for quantification of cell-wall penetration of a melamine resin. *Holzforschung*. 1999;53(2):111–7.
161. Rayner Boddy Lynne. A.D.M. Fungal decomposition of wood : its biology and ecology. Chichester; New York: Wiley, 1988.
162. Rossi, D.; Rossi, S.; Morin, H.; Bettero, A. Within-Tree Variations in the Surface Free Energy of Wood Assessed by Contact Angle Analysis. *Wood Science and Technology* 2012, 46, doi:10.1007/s00226-011-0407-1.
163. Rouco, M.C.A.; Muñoz, G.R. Influence of Blue Stain on Density and Dimensional Stability of *Pinus Radiata* Timber from Northern Galicia (Spain). *Holzforschung* 2015, 69, doi:10.1515/hf-2014-0014.
164. Rowell R.M. et al. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat-treated and acetylated wood // *Wood Material Science and Engineering*. 2009. Vol. 4, № 1–2. P. 14–22.
165. Rowell RM (1983). Chemical modification of wood: a review. Commonwealth Forestry Bureau, Oxford, UK, vol. 6, pp. 363-382.
166. Rowell RM, Dawson BS, Hadi YS, Nicholas DD, Nilsson T, Plackett DV, et al. Worldwide in-ground stake test of acetylated composite boards. In: Chalmers Tekniska Hogskola, 1998, pp. 7.
167. S. Lande Furfurylation of Wood - Wood Modification by the Use of Furfuryl Alcohol Doctoral Thesis Thesis Norwegian University of Life Sciences, Ås, Norway (2008)
168. Samyn P, Stanssens D, Paredes A, Becker G. Performance of organic nanoparticle coatings for hydrophobization of hardwood surfaces. *J Coat Technol Res*. 2014;11(3):461–71.
169. Sandberg D, Kutnar A, Mantanis G (2017). Wood modification technologies - a review. *iForest* 10: 895-908. - doi: 10.3832/ifer2380-010
170. Scholz G, Krause A, Militz H (2009) Capillary water uptake and mechanical properties of wax soaked scots pine. In: 4th European conference on wood modification, Stockholm, pp 209–212

171. Scholz G, Krause A, Militz H. Exploratory study on the impregnation of Scots pine sapwood (*Pinus sylvestris* L.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) with different hot melting waxes. *Wood Sci Technol.* 2010;44(3):379–88.
172. Scholz G, Nothnick E, Avramidis G, Krause A, Militz H, Viöl W, et al. Adhesion of wax impregnated solid beech wood with different glues and by plasma treatment. *Eur J Wood Wood Prod.* 2010;68(3):315–21.
173. Scholz, G.; Militz, H.; Gascón-Garrido, P.; Ibiza-Palacios, M.; Oliver-Villanueva, J.-V.; Peters, B.; Fitzgerald, C. Improved termite resistance of wood by wax impregnation. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2010, 64, 688–693
174. Seng Hua Lee, Zaidon Ashaari, Wei Chen Lum, Juliana Abdul Halip, Aik Fei Ang, Li Peng Tan, Kit Ling Chin, Paridah Md Tahir, Thermal treatment of wood using vegetable oils: A review, *Construction and Building Materials*, Volume 181, 2018, Pages 408-419, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.058>.
175. Shanshan Jia, Haibo Chen, Sha Luo, Yan Qing, Songlin Deng, Ning Yan, Yiqiang Wu One-step approach to prepare superhydrophobic wood with enhanced mechanical and chemical durability: Driving of alkali *Applied Surface Science*, Volume 455, 2018, pp. 115-122
176. Studying and imparting moisture absorption qualities of the new wood based bio-composite material L Belchinskaya, K Zhuzhukin, A Dmitrenkov and F Roessner 2020 *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 595 012053 <https://doi.org/10.1088/1755-1315/595/1/012053>
177. Susi P. et al. Biological control of wood decay against fungal infection // *Journal of Environmental Management.* 2011. Vol. 92, № 7. P. 1681–1689.
178. Tall Oil Rosin. In: Gooch, J.W. (eds) *Encyclopedic Dictionary of Polymers / Gooch, J.W..* Springer, New York, NY. 2011 – 263 p https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8_11543
179. Taman AR, Mohamed SZ, Negieb ZR. Effect of addition of petroleum wax on wood pulp for paper making. *Res Ind.* 1990;35(1):52–6.

180. Tang T. et al. Research on the Physico-Mechanical Properties of Moso Bamboo with Thermal Treatment in Tung Oil and Its Influencing Factors // *Materials*. 2019. Vol. 12, № 4. P. 599.
181. Terho M., Hantula J., Hallaksela A.-M. Occurrence and decay patterns of common wood-decay fungi in hazardous trees felled in the Helsinki City // *Forest Pathology*. 2007. Vol. 37, № 6. P. 420–432.
182. Thanamongkollit N., Miller K.R., Soucek M.D. Synthesis of UV-curable tung oil and UV-curable tung oil based alkyd // *Progress in Organic Coatings*. 2012. Vol. 73, № 4. P. 425–434.
183. Tomina E.V., Dmitrenkov A.I., Zhuzhukin K.V. The Use of Nanosized ZnO in Compositions for Wood Protective Treatment. *LesnoyZhurnal = Russian Forestry Journal*, 2022, no. 4, pp. 173–184. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-4-173-184>
184. Viitanen Hannu. Factors affecting the development of mould and brown rot decay in wooden material and wooden structures. Swedish University of Agricultural Sciences, Dept. of Forest Products, 1996.
185. Wang C, Piao C, Lucas C. Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces. *J Appl Polym Sci*. 2011;119(3):1667–72.
186. Wang C, Zhang M, Xu Y, Wang S, Liu F, Ma M, et al. One-step synthesis of unique silica particles for the fabrication of bionic and stably superhydrophobic coatings on wood surface. *Adv Powder Technol*. 2014;25(2):530–5.
187. Wang C., Piao C., Lucas C. Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces // *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 119, № 3. P. 1667–1672.
188. Wang S, Liu C, Liu G, Zhang M, Li J, Wang C. Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process. *Appl Surf Sci*. 2011;258(2):806–10.
189. Wang S, Shi J, Liu C, Xie C, Wang C. Fabrication of a superhydrophobic surface on a wood substrate. *Appl Surf Sci*. 2011;257(22):9362–5.

190. Wang S, Wang C, Liu C, Zhang M, Ma H, Li J. Fabrication of superhydrophobic spherical-like α -FeOOH films on the wood surface by a hydrothermal method. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2012;403:29–34.
191. Wang, W.; Zhu, Y.; Cao, J.; Guo, X. Thermal modification of Southern pine combined with wax emulsion preimpregnation: Effect on hydrophobicity and dimensional stability. *Holzforschung* 2015, 69, 405–413
192. Wei L. et al. Motor oil degradation during urban cycle road tests // *Fric-tion.* 2021. Vol. 9, № 5. P. 1002–1011.
193. Wentao Gan, Likun Gao, Wenbo Zhang, Jian Li, Xianxu Zhan. Fabrication of microwave absorbing CoFe_2O_4 coatings with robust superhydrophobicity on natural wood surfaces *Ceramics International*, Volume 42, Issue 11, 2016, pp. 13199-13206
194. Westin M, Sterley M, Rossi F, Hervé JJ. Compreg-type products by furfurylation during hot-pressing. *Wood Mater Sci Eng.* 2009;4(1-2):67–75.
195. Wilson A. Cañas-Marín, Bibian A. Hoyos, Doris L. Gonzalez, The Hard-Core Effect on PC-SAFT to Model Asphaltene Precipitation in Petroleum Reservoir Fluids, *Fluid Phase Equilibria*, 2022, 113590, ISSN 0378-3812, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113590>.
196. Wood surface protection with different alkoxysilanes: a hydrophobic barrier / E. Cappelletto [et al.]. – *Cellulose.* – 2013. – No. 20. P. 3131. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0038-9>.
197. Wu, Z.; Deng, X.; Li, L.; Xi, X.; Tian, M.; Yu, L.; Zhang, B. Effects of Heat Treatment on Interfacial Properties of Pi-nus Massoniana Wood. *Coatings* 2021, 11, doi:10.3390/coatings11050543.
198. Xie Y. et al. Effect of treatments with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxy-ethyleneurea (DMDHEU) on the tensile properties of wood // *Holzforschung.* 2007. Vol. 61, № 1. P. 43–50.
199. Xu G., Goodell B. Mechanisms of wood degradation by brown-rot fungi: chelator-mediated cellulose degradation and binding of iron by cellulose // *Journal of Biotechnology.* 2001. Vol. 87, № 1. P. 43–57.

200. Yang H, Yan R, Chen H, Zheng C, Lee D, Liang DT: In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy Fuels* 2006, 20: 388–393. 10.1021/ef0580117
201. Yang J., Hasell T., Wanget W.X., Li J, Brown PD, Poliakoff M. Preparation of hybrid polymer nanocomposite microparticles by a nanoparticle stabilized dispersion polymerization // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 998–1002.
202. Yang Z. et al. A novel co-treatment scheme for waste motor oil and low rank coal slime: Waste dispose waste // *Fuel*. 2021. Vol. 292. P. 120275.
203. Yildiz S. Retention and penetration evaluation of some softwood species treated with copper azole // *Building and environment*. – 2007. – T. 42. – №. 6. – C. 2305-2310.
204. Yoo Y., Youngblood J.P. Tung Oil Wood Finishes with Improved Weathering, Durability, and Scratch Performance by Addition of Cellulose Nanocrystals // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 29. P. 24936–24946.
205. Zanini S, Riccardi C, Orlandi M, Fornara V, Colombini MP, Donato DI, et al. Wood coated with plasma-polymer for water repellence. *Wood Sci Technol*. 2008;42(2):149–60.
206. Zhe Yang, Yinfei Liao, Hourui Ren, Xiaodong Hao, Xingwei Song, Zechen Liu, A novel co-treatment scheme for waste motor oil and low rank coal slime: Waste dispose waste, *Fuel*, Volume 292, 2021, 120275, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120275>.
207. Žlahtič M. et al. Distribution and penetration of tung oil in wood studied by magnetic resonance microscopy // *Industrial Crops and Products*. 2017. Vol. 96. P. 149–157.
208. Zzeyani S., Mikou M., Naja J. Physicochemical Characterization of the Synthetic Lubricating Oils Degradation under the Effect of Vehicle Engine Operation // *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 13, № 4.

ПРИЛОЖЕНИЕ А – Экономическая эффективность

Разрабатываемый композиционный материал будет представлять собой древесину, пропитанную комплексным модифицирующим составом. Технические характеристики представлены в таблице А1

Таблица А1 – Технические характеристики композиционного материала из древесины

Наименование продукции	Габариты, мм			Вес, кг	Объем, м ³	Плотность, кг/м ³	Влажность, %
	длина	ширина	высота				
Пропитанная древесина	2750	250	180	70	0,12	750-800	20

Для производства разрабатываемого материала будет необходим автоклав диаметром не менее 1,5 метра и длиной 6 м., с производительностью за 1 цикл 5-6 куб/м либо установка для пропитки методом горяче-холодных ванн. Давление, создаваемое в автоклаве не должно превышать 12 бар. Для обеспечения качества пропитки древесного материала брусьев древесину необходимо предварительно подсушивать до влажности 12 %. Сушка древесины может быть осуществлена в самом пропиточном составе. Пропитка древесного материала должна осуществляться при температуре 100-120 градусов со временем рабочего цикла 4-6 часов. Для увеличения качества и глубины пропитки композиционного материала рекомендуется выдерживать в холодном составе, например, в резервной емкости, в течение 2,5 часов, в этот период времени происходит остывание бруса, но процесс пропитки продолжается.

Композиционный материал в зависимости от методики пропитки может быть различных размеров необходимых заказчиком, но габаритные размеры материала не могут превышать в длину 3 метров, ширину 2 метров, толщину 1 метра.

Эксплуатация нового материала предполагает его использование в нежилом строительстве. Планируемый срок службы материала при использовании в высоковлажных средах при наличии различных групп микроорганизмов 10-15 лет. При эксплуатации изделия в условиях умеренной влажности и небольшим количеством микроорганизмов срок службы будет оцениваться 25-30 лет. Материал способен выдерживать высокие ударные и фрикционные нагрузки, удобен для крепежных материалов.

Хранение материала возможно как в техническом помещении, так и на улице под навесом. При хранении материала в стопах необходимо вставлять прокладки при формировании каждого нового уровня стопы. Требования к упаковке материала не предъявляются.

Материал имеет высокую стойкость к атмосферным осадкам и низким температурам.

Композиционный материал имеет 4 класс опасности (малоопасный), не требует специальной упаковки, транспортировка возможна железнодорожным, автомобильным или любым другим видом транспорта.

Основные технические параметры:

1) Создаваемый композиционный материал на основе древесины является стойким к дереворазрушающим грибам и микроорганизмам. При нахождении материала на полигоне зараженным микроорганизмами в течении 90 суток на образцах не было обнаружено следов микроорганизмов.

2) Использование в качестве основы пропиточного состава отработанного моторного минерального масла с добавлением отходов деревообрабатывающей промышленности позволяет существенно снизить его стоимость в сравнении с существующими аналогами.

3) Композиционный материал, полученный в процессе разработки, является более водо-, влаго-, и формоустойчивым в сравнении с существующими аналогами.

По проведенным экспериментам у материала в 1,5 раза выше водостойкие показатели в сравнении с аналогом, полученным на основе ЖТК.

4) Разрабатываемый композиционный материал обладает повышенными физико-механическими показателями относительно существующих аналогов. Статическая твердость в 2,5 раза выше натуральной древесины материалов и в 1,7 раза относительно аналога.

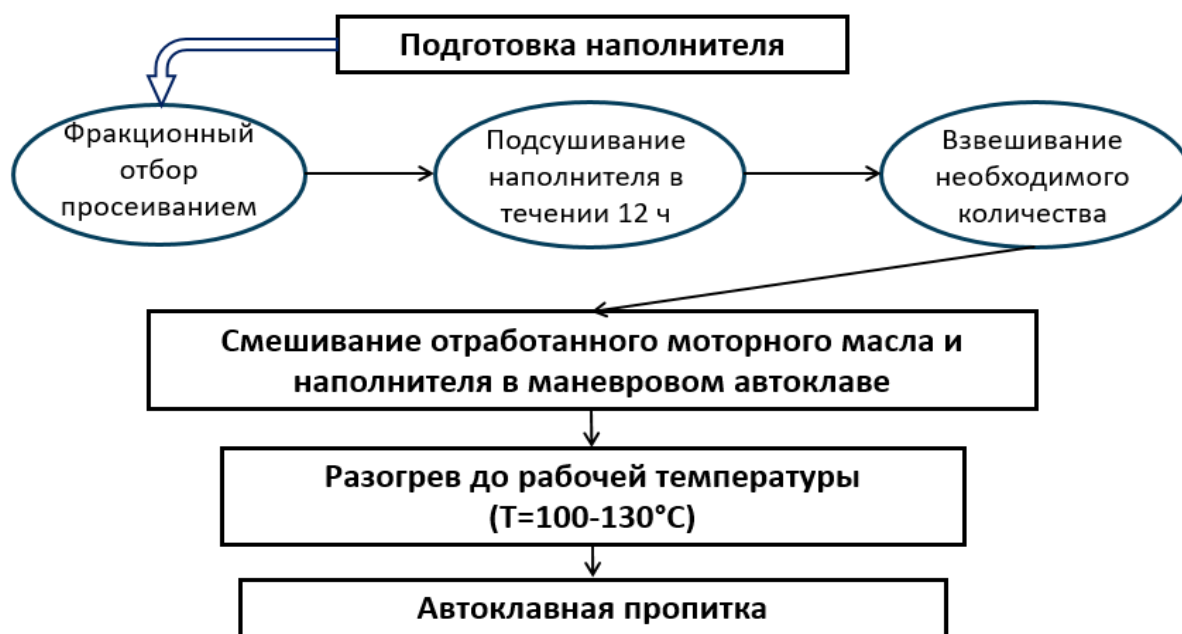


Рисунок 1А - Схема производственного процесса выпуска композиционного материала на основе древесины

Сырьем для изготовления композиционного материала из древесины является стволовая древесина малоценных лиственных (ольхи, осины, березы, тополя) и хвойных пород диаметром 260-360мм и длиной 2750 мм без гнили (ложное ядро допускается). Круглые лесоматериалы поступают на двупильный станок, где происходит их распиловка до сечения 240х240мм.

Перед пропиткой происходит фракционный отбор наполнителя, его подсушивание в течении 12 часов. Потом осуществляется смешивание отработанного моторного масла с компонентами состава в маневровом автоклаве с последующим прогревом.

Далее на пропиточной установке происходит пропитка заготовок поштучно антисептиком-гидрофобизатором или течение 20 мин.

При сушке древесины происходит удаление влаги и одновременно - прессование древесины. За счет введенного стабилизатора получаемая модифицированная древесина изменяет свои размеры в среде с переменной влажностью так же, как и натуральная. Наличие в древесине антисептика обеспечивает требуемую биостойкость. При этом технология позволяет использовать в качестве антисептика новый экологически безопасный антисептик.

Таким образом, за счет совмещения как по месту, так и по времени всех стадий модифицирования - пропитки, сушки, технологический цикл производства значительно сокращается по сравнению с традиционной технологией, что и обуславливает их более низкую себестоимость.

Организация технологического процесса производства модифицированной древесины строится на максимальной загруженности оборудования, которая разделяется на производственные циклы. Один производственный цикл - это время, в течение которого будет обработано сырье. Наиболее продолжительный процесс в технологической цепочке производства занимает сушка (6 часов). Таким образом, полный производственный цикл в рамках данного Проекта составит 1 сутки.

Технико-экономические показатели производственного процесса рассчитаны исходя из режима работы - 1 смена по 8 эффективных рабочих часов (при этом за процессом сушки будут круглосуточно осуществлять контроль двое рабочих (диспетчеры), 22 рабочих дня в месяц, 11,5 рабочих месяцев (0,5 месяца – профилактика и ремонт технологического оборудования - декабрь).

В проекте учитывались затраты на приобретение материальных ресурсов: увеличение стоимости материальных затрат по проекту от 844 тыс. руб. в 2022 г. до 999 тыс. руб. к 2026 году (таблица 1А). Расчёт производился до изменения цен на сырье и материалы (на 1 февраля 2022).

Таблица 1А – Материальные затраты, тыс. руб.

Показатели	2022 год	2023 год	2024 год	2025 год	2026 год
1	2	3	4	5	6
Затраты на сырье и материалы	844	881	919	958	999

Проект предусматривает наличие административно-управленческого персонала (руководитель и бухгалтер), основных производственных рабочих (операторов установки) (таблица 2).

Таблица 2А – Численность и заработная плата

Показатели	2022 год	2023 год	2024 год	2025 год	2026 год
1	2	3	4	5	6
Численность основного производственного персонала	4	4	4	4	4
Зарботная плата основного производственного персонала	960	1 001	1 044	1 089	1 136
Начисления на заработную плату	295	307	321	334	349
Численность АУП	2	2	2	2	2
Зарботная плата АУП	120	125	131	136	142
Начисления на заработную плату	37	38	40	42	44
Итого численность	6	6	6	6	6
Итого расходы на зарплату	1 080	1 126	1 175	1 225	1 278
Итого Начисления на заработную плату	332	346	361	376	392

Расходы на оплату труда по проекту в 2022 г. составят 1080 тыс. руб., в 2026 г. они увеличатся до 1278 тыс. руб. Начисления на заработную плату в 2022 г. – 332 тыс. руб., к 2026 г. вырастут до 392 тыс. руб.

Текущие затраты по проекту складываются из:

- затраты на сырье и материалы;
- затраты на заработную плату основного производственного персонала и начисления к ней;
- общепроизводственные расходы с учетом НДС;

- расходы на управление (зарплата административно-управленческого персонала, начисления на заработную плату, расходы на управление, НДС к расходам на управление);

- амортизационные отчисления.

Производственные затраты в нашем проекте равны полным текущим затратам, так как коммерческих расходов, включающих заработную плату сбытового персонала, не предусмотрено.

Полные текущие затраты по проекту увеличились с 2474 тыс. руб. в 2022 г. до 2888 тыс. руб. в 2026 г. (таблица 3А).

Таблица 3А - Текущие затраты, тыс. руб.

Показатели	2022 год	2023 год	2024 год	2025 год	2026 год
1	2	3	4	5	6
Сырье и материалы	844	881	919	958	999
Зарплата основного производственного персонала	960	1 001	1 044	1 089	1 136
Начисления на заработную плату	295	307	321	334	349
Зарплата административно-управленческого персонала	120	125	131	136	142
Начисления на заработную плату	37	38	40	42	44
Итого расходов на управление	157	164	171	178	186
Эксплуатационные затраты	2 256	2 353	2 454	2 560	2 670
Амортизационные отчисления	218	218	218	218	218
Производственные затраты	2 474	2 571	2 672	2 778	2 888
Полные текущие затраты	2 474	2 571	2 672	2 778	2 888

Таким образом, выручка от продажи продукции будет превышать полные текущие затраты по проекту (таблица 4А).

Таблица 4А – Выручка от продажи продукции, тыс. руб.

Показатели	2020 год	2021 год	2022 год	2023 год	2024 год	Всего
1	2	3	4	5	6	7
Выручка от продажи	3 240	3 379	3 525	3 676	3 834	3 240
Текущие затраты	-2 474	-2 571	-2 672	-2 778	-2 888	-2 474
Прибыль от основной деятельности	766	808	853	899	947	766

По проекту предполагается производство композиционного материала на основе древесины с улучшенными водостойкими и антисептическими характеристиками в соответствии с разработанной технологией (таблица 5А).

Таблица 5А – Объем производства продукции, м³

Показатели	2022 год	2023 год	2024 год	2025 год	2026 год
1	2	3	4	5	6
Композиционный материал на основе древесины с улучшенными водостойкими и антисептическими характеристиками	1080	1080	1080	1080	1080

Выручка от продаж композиционного материала будет возрастать (таблица 6А).

Таблица 6А – Выручка от продаж продукции

Показатели	2022 год	2023 год	2024 год	2025 год	2026 год
1	2	3	4	5	6
Цена за 1 м ³ композиционного материала, руб.	3 000	3 129	3 264	3 404	3 550
Объем продаж, м ³	1080	1080	1080	1080	1080
Выручка от продаж, тыс. руб.	3 240	3 379	3 525	3 676	3 834

Обоснованность плана коммерциализации инновационного проекта – это привлечение инвесторов для финансирования деятельности по реализации новшества из расчета участия в будущей прибыли в случае успеха. Процесс выведения

инновационного проекта на рынок является ключевым этапом инновационной деятельности, после выведения на рынок происходит возмещение затрат разработчика инновационного продукта и получение им прибыли от своей деятельности. Процесс коммерциализации инновационного проекта содержит несколько этапов:

1. Формирование финансовых средств. Так как собственных средств для реализации проекта недостаточно, необходимо привлечь инвесторов или кредиторов.

2. Закрепление прав на проект и распределение между участниками.

3. Внедрение инновационной технологии в производственный процесс или организация производства инновации с последующей ее доработкой, если требуется.

Экономическая эффективность инновационного проекта включает определение показателей прибыли, коммерческой эффективности, бюджетной эффективности.

В результате реализации проекта ежегодно будем получать чистую прибыль в размере (таблица 8А): в 2022 г. – 291 тыс. руб., 2023 г. – 399 тыс. руб., 2024 г. – 508 тыс. руб., 2025 г. – 620 тыс. руб., 2026 г. – 733 тыс. руб.

Таблица 8А – Отчет о прибыли, тыс. руб.

Показатели	2022 год	2023 год	2024 год	2025 год	2026 год	Всего
1	2	3	4	5	6	7
Выручка от реализации	3 240	3 379	3 525	3 676	3 834	17 654
Текущие затраты	-2 474	-2 571	-2 672	-2 778	-2 888	-13 382
Прибыль от основной деятельности	766	808	853	899	947	4 273
Проценты по кредитам, уменьшающие налогооблагаемую прибыль	-216	-173	-130	-86	-43	-648
Прибыль до налогообложения	550	636	723	812	903	3624

Окончание таблицы 8А

Налогооблагаемая прибыль	550	636	723	812	903	3 624
Налог на прибыль	-83	-95	-108	-122	-136	-544
Проценты по кредитам, выплачиваемые из прибыли (не уменьшающие налогооблагаемую прибыль)	-177	-141	-106	-71	-35	-530
Чистая прибыль	291	399	508	620	733	2550
Нераспределенная прибыль	291	399	508	620	733	2550
Нераспределенная прибыль нарастающим итогом	291	690	1 198	1 818	2 550	2550

Накопленная чистая прибыль к 2026 г. составит 2550 тыс. руб.

Налоговые отчисления от реализации предлагаемого проекта ежегодно увеличиваются – в 2022 г. они составляют 507 тыс. руб., в 2026 г. – 688 тыс. руб. (таблица 9).

Таблица 9 – Налоговые отчисления, тыс. руб.

Показатели	2022 год	2023 год	2024 год	2025 год	2026 год
1	2	3	4	5	6
Отчисления на социальные нужды	332	346	361	376	392
НДФЛ	140	146	153	159	166
Налог на прибыль	83	95	108	122	135
Сумма налоговых поступлений в бюджеты	554	588	622	657	694

Методы анализа эффективности инвестиций, основанные на дисконтированных (временных) оценках, предусматривают следующие критерии:

- Чистый дисконтированный доход (NPV).
- Норма доходности на инвестированный капитал (индекс рентабельности инвестиций).
- Внутренняя норма рентабельности (доходности) (IRR).
- Дисконтированный срок окупаемости.

Расчет окупаемости и оценка экономической эффективности проекта представлены в таблице 10А.

Таблица 10А – Показатели окупаемости и экономической эффективности проекта

Показатели	2020 год	2021 год	2022 год	2023 год	2024 год
1	2	3	4	5	6
Выручка от продаж	3 240	379	525	676	834
Итого приток средств	3 240	379	525	676	834
Полные инвестиционные затраты	-1 084	1	1	1	1
Эксплуатационные расходы	-2 256	353	454	560	670
Налоговые выплаты	-83	95	108	122	136
Итого отток средств	-3 422	447	561	680	805
Чистый поток денежных средств (ЧПДС)	-182	32	63	96	004
То же, нарастающим итогом	-167	66	729	725	729
Ставка сравнения номинальная годовая, %	12	2	2	2	12
Коэффициент дисконтирования	1,000	0,931	0,867	0,807	0,752
Дисконтированный ЧПДС	-182	68	35	04	5
То же, нарастающим итогом	-167	01	536	340	095
Простой срок окупаемости, лет	2,2				
Дисконтированный срок окупаемости, лет	2,2				
NPV (чистый дисконтированный доход), т.р.	3095				
IRR (внутренняя норма доходности), %	4				
Норма доходности на инвестированный капитал, %	286				

По данным расчетов таблицы 10А значение NPV > 0, следовательно, проект является целесообразным, так как денежные доходы по проекту больше суммы предполагаемых расходов.

Норма доходности на инвестированный капитал характеризует, что доходы инвестиционного проекта за рассматриваемый период покрывают 186 % затрат по нему.

Внутренняя норма рентабельности (доходности) - это такое значение показателя дисконта, при котором современное значение расходов по проекту равно современному значению доходов по нему. Таким образом, внутренняя норма доходности - это такая процентная ставка, при которой чистая приведенная стоимость проекта равна нулю, в нашем проекте $IRR=4\%$.

Дисконтированный срок окупаемости инвестиционного проекта равен 2,2 года и представляет собой период времени, начиная с которого первоначальные вложения и другие затраты, связанные с инвестиционным проектом, покрываются суммарными результатами его осуществления.

Простой срок окупаемости инвестиций равен 2,2 года, характеризует период времени, который требуется для возвращения инвестору вложенной денежной суммы.

Следует отметить, что ни один из перечисленных критериев сам по себе не является достаточным для принятия решения о финансировании проекта. Решение об инвестировании средств в проект должно приниматься с учетом значений всех перечисленных критериев и интересов всех участников инвестиционного проекта.

По результатам проведенных расчетов можно сделать вывод об эффективности вложения денежных средств в инновационный проект.

Для реализации проекта необходимы инвестиции в размере 3650 тыс. руб., что позволит получать запланированные объемы нового композиционного материала на основе древесины с улучшенными водостойкими и антисептическими характеристиками.

Потенциальные риски коммерциализации проекта представлены следующими: научные, технические, производственные, рыночные, организационные, общеэкономические, форс-мажорные обстоятельства.

Вероятность рисков инновационного проекта и меры по их снижению представлены в таблице 11А.

Таблица 11А – Вероятность рисков инновационного проекта и меры по их снижению


Виды рисков	Влияние на эффективность проекта	Возможные меры по предупреждению
1 Научные, связанные с научной разработкой идеи	Несостоятельность проекта	Контроль исходных теоретических расчетов и оценок, защита интеллектуальной собственности
2. Технические, связанные с разработкой технического/технологического решения	Несостоятельность проекта	Контроль качества разработок, ускорение реализации проекта
3. Производственные, связанные с организацией производства	Увеличение издержек, снижение прибыли	Договора с контрагентами
4. Рыночные, связанные с коммерциализацией	Увеличение издержек, снижение прибыли	Поддержание благоприятного имиджа, PR
5. Организационные, связанные с управлением проектом	Снижение загруженности площадей, потеря прибыли	Контроль выполнения проекта
6. Общеэкономические, связанные с внешними по отношению к предприятию факторами	Потери прибыли	Страхование, контроль конкурентоспособности
7. Форс-мажорные обстоятельства (стихийные бедствия, противоправные действия третьих лиц)	Вынужденная остановка производства, непредвиденные затраты, потеря прибыли	Страхование

Таким образом, риски коммерциализации данного проекта невысоки.

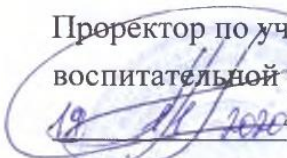
ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РЕКОМЕНДОВАНО:

Учебно-методической комиссией
Протокол № 3 от 19 ноября 2020 г.
Зам. председателя УМК по направлению
«Технология лесозаготовительных и дерево-
перерабатывающих производств»

к.т.н., доц.  Абрамов В.В.

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по учебной и
воспитательной работе ВГЛТУ
 Черных А.С.



Акт

О внедрении в учебный процесс на кафедре химии патента на изобретение № 2729741 «Композиционный состав для гидрофобизации древесины» по разделу «Разработка пропиточных составов и способы улучшения свойств древесных материалов», предусмотренного госбюджетной тематикой кафедры «Адсорбционные процессы в технологии деревообработки; улучшение свойств древесных материалов; дендроиндикация».

1. Авторы: Бельчинская Л.И., Жужукин К.В., Дмитренко А.И., Новикова Л.А., Ходосова Н.А.

2. Краткое описание результатов внедрения, конечный результат.

Патент № 2729741 «Композиционный состав для гидрофобизации древесины» позволяет расширить знания обучающихся в области химии древесины и химического анализа древесных материалов при изучении способов и методов защиты древесины.

3. Внедрение осуществляется по дисциплинам: «Химический анализ древесных материалов», «Химия древесины»

4. Внедряемые результаты знакомят студентов с новыми современными достижениями в технологии пропитки древесины, что позволит повысить качество подготовки бакалавров и магистров.

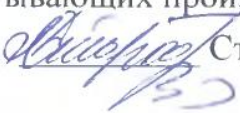
И.о. зав. кафедрой химии,
к.т.н., доцент




Дмитренко А.И.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

РЕКОМЕНДОВАНО:

Учебно-методической комиссией
Протокол № 2 от 30 сентября 2021 г.
Председатель УМК по направлению
«Технология лесозаготовительных и дере-
воперерабатывающих производств»
д.т.н., проф.  Стородубцева Т.Н.

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по учебной и
воспитательной работе ВГЛТУ
 Черных А.С.



Акт

О внедрении в учебный процесс на кафедре химии патента на изобретение № 2752954 «Композиционный состав для антисептической и гидрофобизирующей защиты древесины».

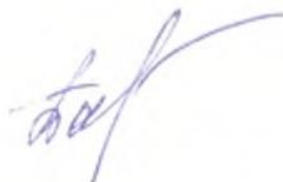
1. Авторы: Жужукин К.В., Бельчинская Л.И.
2. Краткое описание результатов внедрения, конечный результат.

Патент № 2752954 «Композиционный состав для антисептической и гидрофобизирующей защиты древесины» позволяет расширить знания обучающихся в области химии древесины и химического анализа древесных материалов при изучении методов защиты древесины от дереворазрушающих микроорганизмов.

3. Внедрение по дисциплинам: «Промышленная экология», «Химия древесины».

4. Влияние на качество подготовки бакалавров: внедряемые результаты знакомят студентов с технологиями пропитки древесины и составами для пропитки древесины, что позволяет повысить качество подготовки бакалавров.

Зав. кафедрой химии,
д.х.н., доцент



Томина Е.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Утверждаю

Директор ООО «Дизель-Сервис»

 Пархоменко В.В.

« 3 » 03 2023



Акт

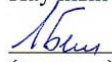
о внедрении законченной научно-исследовательской, опытно-конструкторской работы

Мы, нижеподписавшиеся, представитель воронежского государственного лесотехнического университета им. Г.Ф. Морозова в лице руководителя научно-исследовательской, опытно-конструкторской работы, д.т.н., проф, Бельчинской Л.И., ответственного исполнителя в лице аспиранта кафедры химии Жужукина К.В. и директора ООО «Дизель-Сервис», Пархоменко В.В. составили настоящий акт о том, что результаты научно-исследовательской работы на тему «Разработка комплексного пропитывающего состава для повышения эксплуатационных показателей древесины» выполненная на кафедре химии ФГБОУ ВО «ВГЛУ им. Г.Ф. Морозова», использованы в процессе защитной обработки древесных материалов с использованием композиционного пропиточного состава на основе отработанного моторного масла, полученного из базового дистиллятного масла с добавлением органических наполнителей (талловая канифоль, технический парафин).


Внедрение результатов исследования по применению пропиточной композиции для защитной обработки древесины березы и сосны и технологических режимов пропитки методом горяче-холодных ванн позволило повысить глубину пропитки брусьев с торца на глубину более 25 см, в поперечном направлении не менее 2 см. Повышенная глубина пропитки и высокие антисептические свойства пропиточной композиции позволяют обеспечить повышение срока службы изделий на 10-15 %.

Замечания и предложения по дальнейшей работе по внедрению: продолжить исследования поразработке пропиточных составов для повышения эксплуатационных показателей конструкционных материалов на основе древесины для труднопропитываемых древесных пород.

Научный руководитель

 д.т.н., проф. Бельчинская Л.И.
(подпись)

Исполнитель – аспирант

 Жужукин К.В.
(подпись)

Директор ООО «Дизель-Сервис»

 Пархоменко В.В.
(подпись)

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Утверждаю

Директор ООО «Модификация»

Шамаев Н.В.



2023

Акт

о внедрении законченной научно-исследовательской, опытно-конструкторской работы

Мы, нижеподписавшиеся, представитель воронежского государственного лесотехнического университета им. Г.Ф. Морозова в лице руководителя научно-исследовательской (опытно-конструкторской) работы, д.т.н., проф. Бельчинской Л.И., ответственного исполнителя в лице аспиранта кафедры химии Жужукина К.В. и инженера-механика ООО «Модификация», к.т.н. Трубникова Н.А., составили настоящий акт о том, что результаты научно-исследовательской (опытно-конструкторской) работы по апробации комплексного пропитывающего состава подтверждают повышение биологической стойкости древесины и её гидрофобизационных свойств.

Внедрение пропиточного состава на основе отработанного моторного масла, технического парафина и талловой канифоли позволили увеличить водостойкие и антисептические показатели древесины, обеспечивающих повышение срока службы изделий на 15-20 %. Применение в составе пропиточной композиции компонента с низкой базовой стоимостью (отработанного моторного масла) позволила снизить себестоимость пропиточного состава и готового изделия не менее чем на 10-20 %.

Замечания и предложения по дальнейшей работе по внедрению: продолжить исследования в области повышения эксплуатационных показателей конструкционных материалов на основе древесины других пород и снижения энергетических затрат при их пропитке.

Научный руководитель

Л.И. Бельчинская д.т.н., проф. Бельчинская Л.И.
(подпись)

Исполнитель – аспирант

К.В. Жужукин Жужукин К.В.
(подпись)

Инженер-механик ООО «Модификация»

Н.А. Трубников к.т.н., Трубников Н.А.
(подпись)

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2752954

Композиционный состав для антисептической и гидрофобизирующей защиты древесины

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова" (RU)*

Авторы: *Жужукин Константин Викторович (RU),
Бельчинская Лариса Ивановна (RU)*

Заявка № 2020139691

Приоритет изобретения 01 декабря 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 11 августа 2021 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 01 декабря 2040 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.Н. Ивелиев



ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2729741

Композиционный состав для гидрофобизации древесины

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова" (RU)*

Авторы: *Бельчинская Лариса Ивановна (RU), Жужукин Константин Викторович (RU), Дмитренко Александр Иванович (RU), Новикова Людмила Анатольевна (RU), Ходосова Наталья Анатольевна (RU)*

Заявка № 2019142034

Приоритет изобретения 16 декабря 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 11 августа 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 16 декабря 2039 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2690633

Состав для пропитки железнодорожных шпал

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова" (RU)*

Авторы: *Бельчинская Лариса Ивановна (RU), Жужукин Константин Викторович (RU), Дмитренко Александр Иванович (RU), Новикова Людмила Анатольевна (RU)*

Заявка № 2018113065

Приоритет изобретения 10 апреля 2018 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 04 июня 2019 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 10 апреля 2038 г.



Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев