

УДК 771.528(665.345.4+66.022.34)+674.048

## ВЫСОКО- И СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЛЬНЯНОГО МАСЛА И СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И (ФТОР)АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ<sup>1</sup>

© 2022 г. О. В. Коляганова<sup>1</sup>, М. О. Дуридивко<sup>1</sup>, В. В. Климов<sup>1, 2</sup>,  
М. Д. Ле<sup>3</sup>, В. О. Харламов<sup>1</sup>, Е. В. Брюзгин<sup>1</sup>, А. В. Навроцкий<sup>1</sup>, И. А. Новаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет, пр. им. Ленина, д. 28, Волгоград, 400005 Россия

<sup>2</sup>Химический факультет, Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-технологический  
центр (Южный филиал), Хошимин, 72509 Вьетнам

\*e-mail: bryuzgin\_e@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2022 г.

После доработки 20.05.2022 г.

Принята к публикации 22.05.2022 г.

В работе обсуждается формирование гидрофобных покрытий на основе льняного масла и сополимеров глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов на поверхности древесины сосны, и показана возможность достижения супергидрофобного состояния с углами смачивания до 154°. Методом энергодисперсионного анализа показано, что метакриловые сополимеры равномерно распределены по поверхности древесины и проникают на глубину более 400 мкм. Предлагаемая модификация древесины обеспечивает достижение устойчивых водоотталкивающих свойств с замедленным процессом сорбции влаги на начальных этапах контакта с водой и снижение показателя водопоглощения в 2.5 раза спустя 60 сут нахождения в воде.

**Ключевые слова:** модификация древесины, льняное масло, сополимеры глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов, гидрофобность, водопоглощение, водозащита

**DOI:** 10.31857/S0023291222040073

### ВВЕДЕНИЕ

Древесина – природный возобновляемый ресурс, являющийся экологичным, легкодоступным и относительно недорогим материалом [1, 2], что обуславливает ее широкое применение во многих отраслях народного хозяйства и в качестве строительного материала [3, 4]. Разнообразие видов древесины и расширение сфер ее использования приводит к необходимости улучшения физических, механических или эстетических свойств пиломатериалов [5–8], шпонов или древесно-стружечных композитов [9–13]. Подобная модификация, как правило, направлена на устранение недостатков изделий на основе древесины, связанных с зависимостью линейных размеров от контактов с влагой, низкой устойчивостью к УФ-излучению и биоповреждениям [2, 14–17].

Одной из актуальных задач является придание поверхности изделий на основе древесины водо-

отталкивающих свойств наряду с сохранением исходного внешнего вида. Уменьшения самопроизвольного водопоглощения древесины при изменении влажности среды можно достичь за счет модификации гидрофобными агентами по гидроксильным группам, которые отвечают за сорбцию воды [18]. Пропитка поверхности древесины растительными маслами и продуктами их переработки – один из распространенных подходов для создания водоотталкивающих покрытий, обусловленный доступностью, возобновляемостью и экологичностью сырья, при этом поверхность, обработанная маслом, сохраняет свой первоначальный внешний вид [19, 20].

Исходя из литературных данных, льняное масло используется в качестве основы для создания защитных пропиток, например, олифы [21, 22]. Механизм действия основан на образовании пленки на поверхности за счет полимеризации триглицеридов по ненасыщенным группам линолевой и линоленовой кислот под действием кислорода воздуха [23, 24]. В результате образуется целостное покрытие, обеспечивающее защитное водоотталкиваю-

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0023291222040073 для авторизованных пользователей.

шее действие за счет алкильных заместителей триглицеридов масла. Однако, такие покрытия подвержены вымыванию, что ограничивает применение масел и продуктов на их основе для эффективной защиты от атмосферных воздействий [25].

Одним из подходов улучшения характеристик получаемого покрытия является модификация исходного масла для повышения реакционной способности. Известно эпоксирированное льняное масло [26, 27], получаемое в результате воздействия пероксидами или пероксидами на ненасыщенные связи в триглицеридах [28, 29]. Эффективность применения эпоксирированного льняного масла объясняется возможностью образования ковалентных связей с гидроксильными группами клеточных стенок древесины [30, 31]. Необходимо отметить, что в результате реакции эпоксирирования образуются и другие кислородсодержащие группы, препятствующие достижению стабильных гидрофобных свойств. Поэтому перспективным направлением является модификация льняного масла введением функциональных добавок, способных к химическому взаимодействию с поверхностью древесины и обеспечивающих достижение устойчивых гидрофобных свойств на границе раздела фаз.

Ранее нами показана возможность использования растворов сополимеров алкил- и фторалкилметакрилатов (АлМА/ФМА) и глицидилметакрилата (ГМА) в метилэтилкетоне для модификации поверхности древесины с получением супергидрофобных покрытий с углами смачивания до  $167^\circ$  [32]. В данной работе обсуждается возможность создания эффективных водоотталкивающих пропиток на основе льняного масла за счет добавок функциональных сополимеров, содержащих якорные реакционноспособные эпоксидные группы и функциональные заместители АлМА/ФМА, обеспечивающие снижение свободной энергии поверхности. При этом использование льняного масла в качестве основы позволит снизить безвозвратные потери растворителя и за счет вклада гидрофобного модификатора усилить водоотталкивающие и биозащитные характеристики поверхности древесины без изменения внешнего вида. Целью работы является изучение особенностей формирования на поверхности древесины гидрофобных покрытий на основе льняного масла, модифицированного реакционноспособными сополимерами ГМА и АлМА/ФМА, и стабильности водоотталкивающих свойств в зависимости от строения гидрофобного агента.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Материалы и реактивы*

В исследовании использовали образцы древесины сосны размером 20 (рад.)  $\times$  20(тан.)  $\times$  10(прод.) мм (ГОСТ 16483.20-72); растворите-

ли: масло льняное нерафинированное холодного отжима торговой марки "Dial-Export", метилэтилкетон (МЭК), метанол, гексан фирмы "Вектон"; дистиллированная вода. Глицидилметакрилат (ГМА), 97%; лаурилметакрилат (ЛМА), 96%; тетрадецилметакрилат (ТДМА), 96%; стеарилметакрилат (СМА), 97%; 2,2,2-трифторэтилметакрилат (ТЭМА), 99%; 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилметакрилат (ГИМА), 99%; 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилметакрилат (ГБМА), 99,5%; азобисизобутиронитрил, 98%; фирмы "Aldrich".

### *Синтез сополимеров ГМА и АлМА/ФМА и модификация древесины*

Синтез статистических сополимеров АлМА/ФМА и ГМА проводили в МЭК с мольными соотношениями мономеров АлМА : ГМА = 1 : 1.5 и ФМА : ГМА = 1 : 0.5 при  $70^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, с общей концентрацией мономеров 1 моль/л. В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил. Например, синтез СМА : ГМА = 1 : 1.5 проводили следующим образом: в 5.6 мл предварительно продутого аргоном метилэтилкетона растворяли глицидилметакрилат (0.605 мл, 4.43 ммоль), стеарилметакрилат (1.16 мл, 2.95 ммоль) и азобисизобутиронитрил (0.004 г, 0.0246 ммоль), затем продували аргоном в течение 20 мин. Полученную реакционную смесь выдерживали при  $70^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Полимер высаживали в ледяной метанол, отфильтровывали на колбе Бунзена и сушили при пониженном давлении 24 ч. При этом сополимеры ФМА и ГМА высаживали в ледяной гексан.

### *Приготовление пропиточных растворов*

Растворы сополимеров ГМА и АлМА в льняном масле готовили следующим образом: навеску сополимеров 1.5% и 3% (мас.) растворяли в льняном масле при  $70^\circ\text{C}$  при перемешивании в течение 24 ч.

Кроме того, для модификации древесины использовали растворы сополимеров ГМА и АлМА/ФМА в смесевом растворителе льняное масло : МЭК. Для этого готовили растворы сополимеров ГМА и АлМА/ФМА в МЭК согласно методике, описанной ранее [32]. В полученные растворы добавляли льняное масло при варьировании объемного соотношения льняное масло : МЭК = 1 : 1; 1 : 3, нагревали при  $70^\circ\text{C}$  в течение 30 мин при перемешивании.

### *Модификация образцов древесины пропиточными растворами на основе льняного масла*

Образцы древесины предварительно промывали в ультразвуковой ванне в деионизированной воде в течение 15 мин и сушили согласно ГОСТ 16483.7-71 "Древесина. Методы определения влаж-

ности”. Высушенные образцы помещали в отдельные стаканы без соприкосновения между собой. Во избежание всплытия, образцы сверху накрывали сеткой, поверх которой был установлен груз. В стаканы наливали льняное масло так, чтобы образцы были полностью погружены и над образцами древесины образовывался слой не менее 5 мм. Пропитку исходным льняным маслом проводили в течение 30 и 120 мин, растворами сополимеров ГМА и АлМА/ФМА – 120 мин. По окончании пропитки образцы древесины извлекали из масла, промакивали фильтровальной бумагой и помещали в бюксы. Далее образцы подвергали термической обработке в сушильном шкафу при 140°C в течение 2 ч. Высушенные образцы извлекали из сушильного шкафа и оставляли в закрытых бюксах на воздухе (при нормальных условиях) в течение 10 мин для охлаждения, а затем взвешивали.

*Методика испытания на влагопоглощение*

Испытания проводили согласно ГОСТ 21523.6-77 “Модифицированная древесина. Метод определения влагопоглощения”. Исследуемые образцы помещались в эксикатор с водным пересыщенным раствором углекислого натрия боковой поверхностью на вставку эксикатора. Образцы не касались друг друга и стенок эксикатора. Далее эксикатор закрывали крышкой и выдерживали при температуре (20 ± 2)°C. Для оценки влагопоглощения проводили взвешивание образцов. Первое взвешивание через сутки с момента помещения образцов в эксикатор, последующие – через 2, 3, 6, 9, 13, 20 и далее через каждые 10 сут. Испытание закончили, когда разность между двумя последними взвешиваниями была не более 0.002 г. Для каждого модификатора проводили три параллельных эксперимента и вычисляли среднеарифметическое значение показателя влагопоглощения.

*Методика испытания на водопоглощение*

Испытания образцов древесины проводили согласно ГОСТ 21523.5-77 “Модифицированная древесина. Метод определения водопоглощения”. Исследуемые образцы помещались в эксикатор под вставку, далее заливали дистиллированной водой так, чтобы одна из плоскостей поперечного среза оставалась сухой, закрывали крышкой и выдерживали при температуре (20 ± 2)°C. Для контроля водопоглощения образцы вынимали из воды, осушали поверхность фильтровальной бумагой и взвешивали. Первое взвешивание проводили через 2 ч после выдерживания в эксикаторе, затем через 1, 2, 3, 6, 9, 13, 20 сут и далее через каждые 10 сут. Испытания закончили, когда разность между двумя последними взвешиваниями была не более 0.05 г. Для каждого модификатора про-

водили три параллельных эксперимента и вычисляли среднеарифметическое значение показателя водопоглощения.

*Методы исследования*

Состав синтезированных сополимеров исследовали на СНNOS-элементном анализаторе фирмы Vario EL Cube (Германия) методом “2 мг 70 с”. Время анализа одного образца составляет 10 мин, расход He – 230 мл/мин, O<sub>2</sub> – 38 мл/мин со временем подачи кислорода 70 с. Температуры окислительной и восстановительной колонок составляли 1150 и 850°C соответственно.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на установке “Shimadzu” (Япония) с колонками, наполненными полистирольным гелем с размером пор 10<sup>4</sup> и 10<sup>3</sup> нм, элюент – тетрагидрофуран, при 40°C. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения “LCsolution”. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полиметилметакрилата (ПММА).

Изучение фазовых переходов сополимеров проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH DSC 204 F1 (Германия). Образцы исследовали в температурном интервале от –20 до 140°C со скоростью нагрева 10 К/мин.

ИК спектры с поверхности образцов снимали на ИК Фурье-спектрометре ФТ-801 фирмы SIMEX (Россия) в диапазоне от 450 до 4000 см<sup>-1</sup> с использованием методов однократного нарушенного полного внутреннего отражения и зеркально-диффузного отражения на универсальной приставке НПВО-ЗДО с элементом из селенида цинка и вкладышем ЗДО.

Морфологические особенности и химический состав модифицированных образцов древесины до и после модификации исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Versa 3D (FEI, США), оснащенный энергодисперсионным (ЕДС) микроанализатором EDAX Apollo X в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10–80 Па, ускоряющем напряжении от 15 до 20 кВ, токе пучка от 13 пА до 4 нА.

Для изучения глубины проникновения гидрофобизирующего раствора в результате пропитки производили излом модифицированных образцов древесины вдоль волокон в двух перпендикулярных друг к другу и боковым поверхностям направлениях. Для исключения длительного контакта подготовленного образца с лабораторным воздухом исследование морфологии и элемент-

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа и молекулярно-массовые характеристики сополимеров АлМА/ФМА и ГМА

Полимерный модификатор	Мольное соотношение [АлМА]/[ФМА] : [ГМА]		${}^1M_n \times 10^{-3}$	${}^2M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	${}^3T_g, ^\circ\text{C}$
	теоретическое	экспериментальное				
Поли-(ЛМА-со-ГМА)	1–1.5	1–2.2	64.4	117.6	1.8	34.7
Поли-(ТДМА-со-ГМА)	1–1.5	1–1.9	44.6	81.8	1.8	35.7
Поли-(СМА-со-ГМА)	1–1.5	1–2.0	89.0	173.1	1.9	30.9
Поли-(ТЭМА-со-ГМА)	1–0.5	1–0.61	30.2	54.0	1.8	78.1
Поли-(ГИМА-со-ГМА)	1–0.5	1–0.54	33.8	51.1	1.5	57.1
Поли-(ГБМА-со-ГМА)	1–0.5	1–0.52	50.9	81.1	1.6	55.0

${}^1M_n$  – среднечисловая молекулярная масса;  ${}^2M_w$  – среднемассовая молекулярная масса;  ${}^3T_g$  – температура стеклования

ного состава слюма проводили сразу после описанной выше процедуры.

Определение угла смачивания проводили на приборе фирмы DataPhysics марки ОСА 15 ЕС (Германия). Измерения проводили путем нанесения капле деионизированной воды объемом 5–7 мкл на поверхность подложки и вычисляли контактный угол сидящей капли по методу Юнга-Лапласа. Проводили 6–8 измерений на двух поверхностях образцов вдоль и поперек волокон и вычисляли среднеарифметическое значение контактных углов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Водоотталкивающие свойства субстрата определяются многомодальной структурой поверхностного слоя и гидрофобными модификаторами с низкой поверхностной энергией [33, 34]. В качестве перспективных агентов снижения поверхностной энергии предлагается ряд сополимеров на основе (фтор)акрилметакрилатов и глицидилметакрилата (табл. 1). Наличие алкильных и фторалкильных заместителей приводит к уменьшению поверхностной энергии, а глицидилные группы обеспечивают ковалентное закрепление модификатора на поверхности субстрата [35–37].

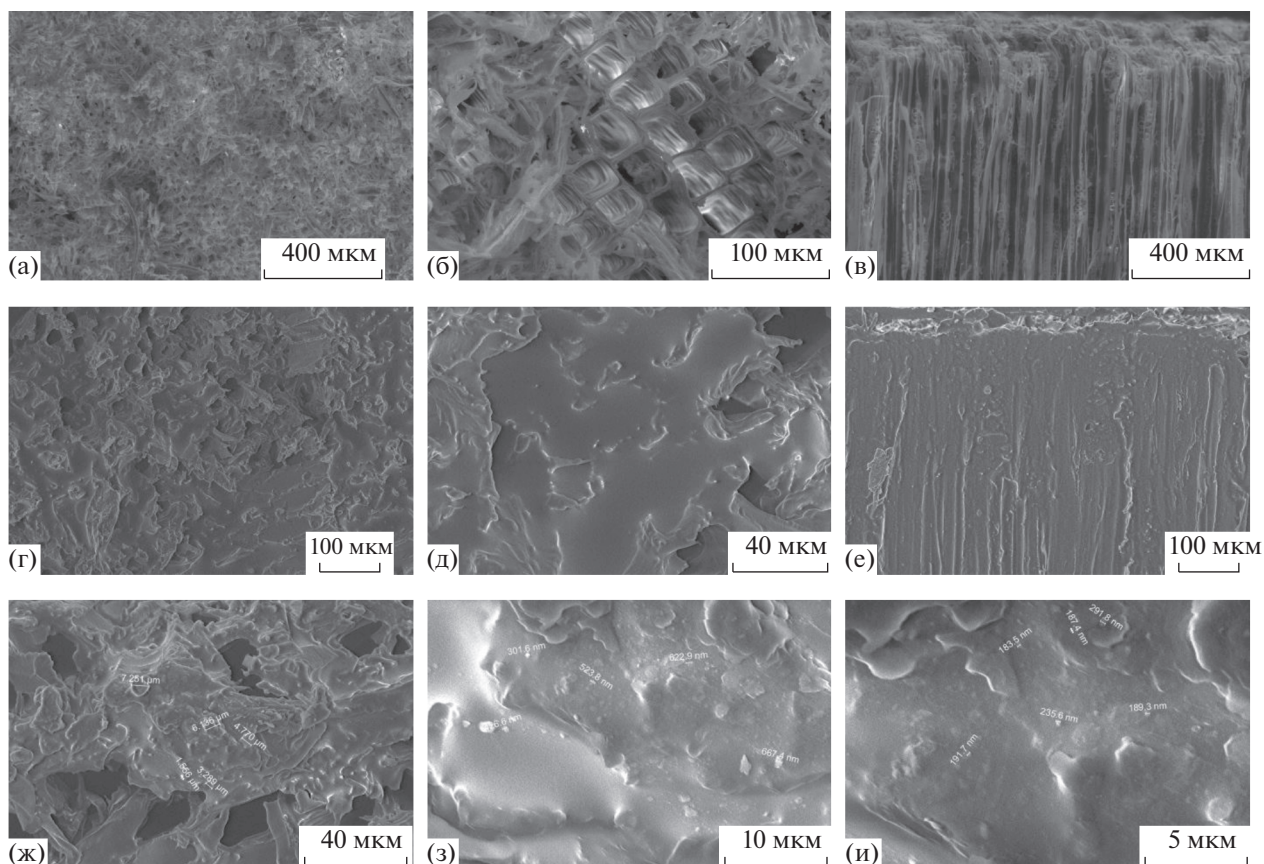
Состав синтезированных сополимеров АлМА/ФМА и ГМА подтверждали проведением элементного анализа. На основании экспериментальных данных (табл. 1) по содержанию углерода и водорода видно, что полученное соотношение мономеров [АлМА/ФМА] : [ГМА] близко к теоретическому. Увеличенное содержание глицидилметакрилата в сополимерах обусловлено особенностями сополимеризации этих мономеров. Синтезированные сополимеры характеризуются невысокой молекулярной массой до  $1 \times 10^5$  и достаточно узким молекулярно-массовым распределением с индексом полидисперсности от 1.5 до 1.9, что обуславливает возможность сравнения свойств полимерных покрытий в зависимости от структуры функционального сомономера. Данные ДСК

свидетельствуют о наличии одной температуры стеклования для каждого сополимера. Сополимеры находятся в стеклообразном состоянии при температурах до 35 и 78 $^\circ\text{C}$  для сополимеров на основе алкилметакрилатов и фторалкилметакрилатов, соответственно.

Закрепление сополимеров АлМА/ФМА и ГМА на поверхности древесины подтверждали данными ИК-Фурье спектроскопии (спектры представлены в дополнительных материалах на рис. 1–3). В спектрах поверхности древесины, модифицированной сополимерами ГМА и ФМА/АлМА из растворов в метилэтилкетоне, появляются характерные пики в области 2870  $\text{cm}^{-1}$  и 2920  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям С–Н связей метиленовой и метильной групп, и наблюдается увеличение интенсивности и смещение полосы 1746  $\text{cm}^{-1}$  в область 1725–1735  $\text{cm}^{-1}$ , относящейся к колебаниям карбонильной группы метакрилатов. В результате модификации сополимером поли-(ГМА-со-ГБМА) за счет вклада колебаний связи С–F появляется интенсивный пик в области 1226  $\text{cm}^{-1}$ , вызывающий смещение пика в области 1264  $\text{cm}^{-1}$  в спектре исходной древесины, соответствующего колебаниям простых эфирных связей. Спектры поверхности образцов, модифицированных пропиточными составами на основе льняного масла, практически не различимы между собой, пики функциональных групп масла и сополимеров накладываются друг на друга. Стоит отметить, что в спектрах поверхности древесины, модифицированной составами на основе масла, отсутствуют колебания в области 1660  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие ненасыщенным связям жирных кислот.

Закрепление сополимеров на поверхности древесины контролировали гравиметрически. Из данных табл. 2 видно, что при использовании растворов сополимеров АлМА/ФМА и ГМА в МЭК наблюдаемые привесы составляют порядка 1 мас. %. Формирование полимерных покрытий из растворов МЭК происходит в результате полного испарения растворителя. В случае примене-



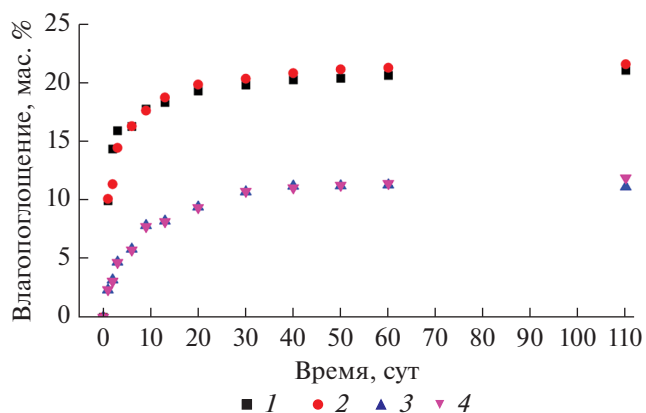


**Рис. 1.** СЭМ изображение поверхности древесины при различном увеличении: (а, б) исходная в поперечном направлении, масштабные отрезки 400 и 100 мкм; (в) тангенциальное направление, 400 мкм. (г–и) Поверхность древесины, модифицированная пропиткой на основе льняного масла с добавкой сополимеров: поли-(СМА-со-ГМА) в поперечном направлении, масштабные отрезки (г) 100 и (д) 40 мкм, (е) в тангенциальном направлении – 100 мкм; поли-(ГБМА-со-ГМА) в поперечном направлении (ж) 40, (з) 10, (и) 5 мкм.

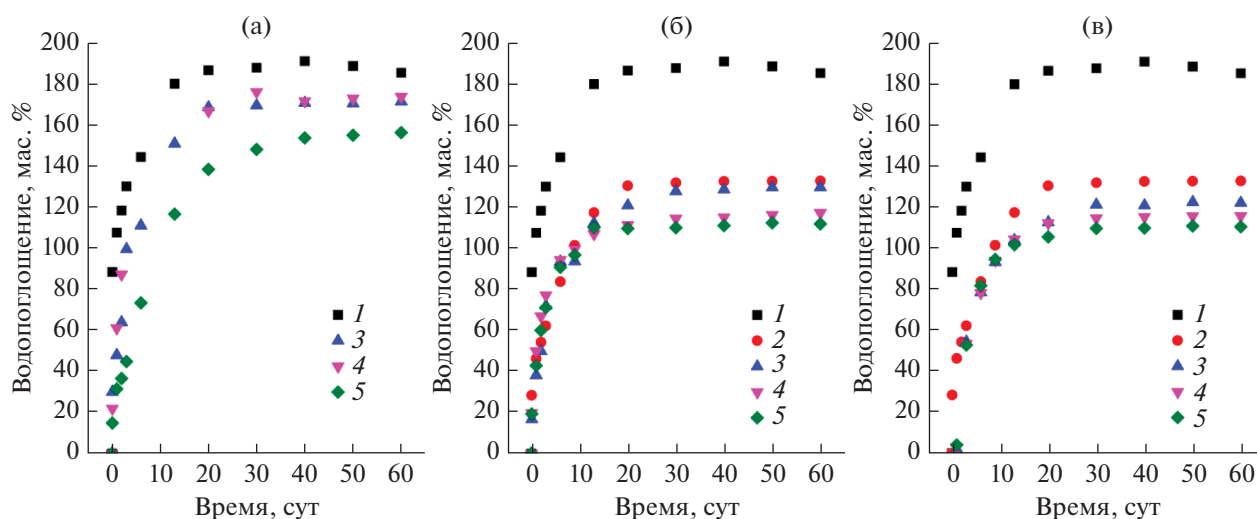
ния пропиточных растворов на основе льняного масла наблюдается проникновение масла в межволоконное пространство по открытым порам и формирование пленки на поверхности срезов и клеточных стенок, что значительно увеличивает массу образцов.

Сополимеры на основе АлМА возможно использовать в качестве функциональных добавок к пропиточным составам на основе масел, что обусловлено совместимостью триглицеридов масла и сополимеров. Однако, состав сополимера и структура углеводородного заместителя, отвечающая за гидрофобные свойства, оказывает критическое влияние на растворимость сополимера в масле. Так для состава сополимеров [АлМА] : [ГМА], равного 1 : 1.5, при количестве атомов углерода в боковой цепи мономерного звена менее 12 наблюдается набухание и лишь частичное растворение, а сополимеры ФМА и ГМА не растворяются в льняном масле. Поэтому для повышения растворимости сополимеров АлМА/ФМА и ГМА необходимо использование смесевой системы растворителей (льняное масло – МЭК). Из табл. 2 видно,

что это приводит к незначительному снижению массовых привесов с 25 до 20 мас. %. Необходимо отметить, что добавка сополимера в состав композиций для пропитки практически не влияет на



**Рис. 2.** Динамика влагопоглощения древесины: (1) A0; (2) D4; (3) A4; (4) D1.



**Рис. 3.** Водопоглощение древесины, пропитанной растворами сополимеров в: (а) МЭК; (б) льняном масле с концентрацией модификатора 3 мас. %; (в) смешанном растворителе [льняное масло] : [МЭК] в соотношении 3 : 1: 1 – исходная древесина; 2 – льняное масло без модификатора; 3 – поли-(ЛМА-со-ГМА); 4 – поли-(ТДМА-со-ГМА); 5 – поли-(СМА-со-ГМА).

показатель массового привеса, основной вклад обеспечивается льняным маслом.

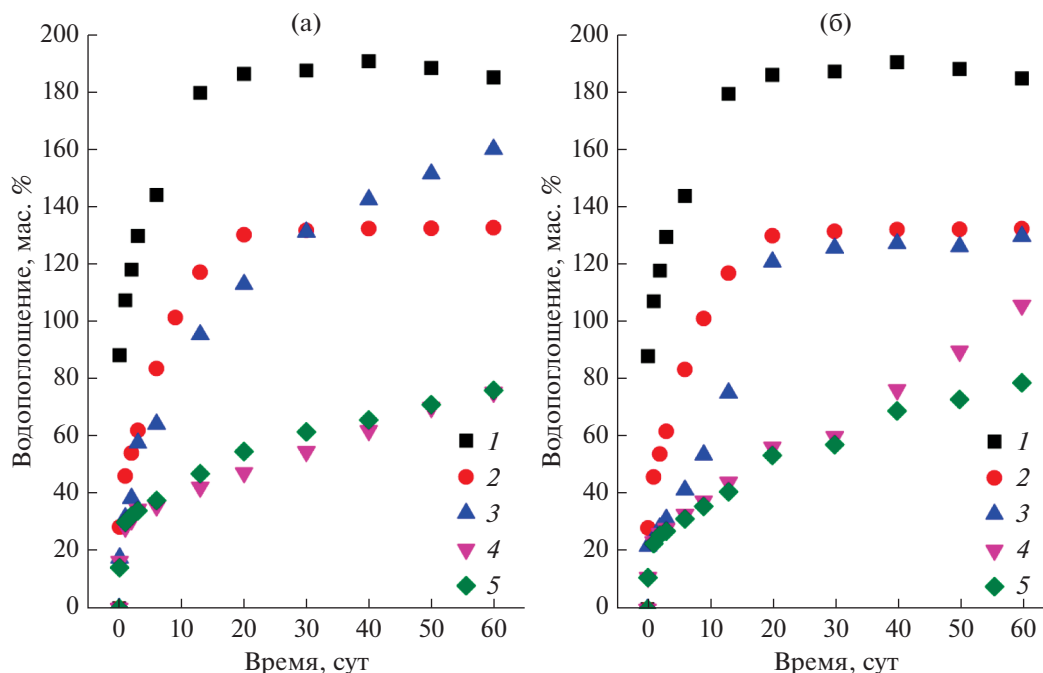
Морфологические особенности исходной и модифицированной древесины сосны изучали методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1 видно, что поперечный срез исходной древесины представляет собой систему открытых микрокапилляров, выполняющих водопроводящую функцию, с размером около 30 мкм. В результате обработки древесины пропиточными составами на основе масла на поверхности наблюдается формирование полимерной пленки, образованной за счет полимеризации масла (рис. 1г, 1д). Пленка частично закрывает проводящую систему исходной древесины. На фотографиях поверхности слома исходной и модифицированной древесины (рис. 1в, 1е) в тангенциальном направлении видно, что пропиточные составы

проникают в систему транспорта воды с образованием новой поверхности из масляной пленки. Из рис. 1ж видно, что при модификации древесины из растворов сополимеров в смешанном растворителе формируется несплошное полимерное покрытие, и сохраняется система пор. Интересная особенность обнаружена при формировании полимерного покрытия на основе сополимеров ФМА и ГМА, несовместимых с льняным маслом (рис. 1ж–1и): при образовании полимерной пленки из смешанного растворителя наблюдается композиционная неоднородность с вкраплениями (выступами) полимерного модификатора микро- (1.5–7 мкм) и нанометрового (200–600 нм) размера. Эта особенность является преимуществом благодаря образованию нового уровня шероховатости, но, вероятно, может приводить к формированию областей, обедненных

**Таблица 2.** Изменение массы образцов древесины при варьировании состава водоотталкивающих пропиток

Модификатор	Изменение массы древесины, % при варьировании растворителя			
	МЭК	льняное масло	смесь 1*	смесь 2*
Без модификатора	–	25.0	20.1	18.7
Поли-(ЛМА-со-ГМА)	0.8	24.6	21.2	18.0
Поли-(ТДМА-со-ГМА)	1.1	24.9	21.1	20.2
Поли-(СМА-со-ГМА)	1	23.7	23.5	20.4
Поли-(ТЭМА-со-ГМА)	0.6	–	–	20.9
Поли-(ГИМА-со-ГМА)	0.7	–	–	20.7
Поли-(ГБМА-со-ГМА)	0.7	–	–	21.3

\* Смесь 1: льняное масло : МЭК = 3 : 1; Смесь 2: льняное масло : МЭК = 1 : 1.



**Рис. 4.** Водопоглощение древесины, пропитанной растворами сополимеров ФМА и ГМА в: (а) МЭК; (б) смешевом растворителе [льняное масло] : [МЭК] в соотношении 1 : 1 — 1 — исходная древесина; 2 — льняное масло без модификатора; 3 — поли-(ТЭМА-со-ГМА); 4 — поли-(ГИМА-со-ГМА); 5 — поли-(ГБМА-со-ГМА).

вводимым полимерным модификатором. Модификация древесины полимерами из раствора в метилэтилкетоне позволяет сохранить естественную структуру древесины, при этом не наблюдается изменения внешнего вида образцов с сохранением светлой окраски (микрофотографии представлены в дополнительных материалах на рис. 4).

Начальные углы смачивания на поверхности исходной высушенной древесины на гранях с разным направлением волокон одинаковы и лежат вблизи 120° (табл. 3). Следует отметить, что значения углов смачивания для исходной древесины получены в начальный момент времени после постановки капли, и такое состояние неустойчиво [38, 39]. Ранее нами в работе [32] показано, что полное впитывание древесиной капли воды наблюдается менее чем за минуту. При этом модификация поверхности древесины сополимерами ГМА и АлМА проходит в поверхностном слое, сохраняет открытые микрокапилляры, и углы смачивания сохраняются около 150° и более в течение 2 ч. Пропитка льняным маслом без полимерного модификатора не приводит к увеличению углов смачивания, поскольку на поверхности формируемой пленки остаются незэкранированные кислородсодержащие группы, способные к взаимодействию с молекулами воды. Однако образуемая пленка позволяет стабилизировать систему за счет уменьшения скорости впитывания воды. Введение в состав льняного масла функциональных сополимеров на основе АлМА/ФМА и ГМА позволяет

придать поверхности древесины высоко- и супергидрофобные свойства. С увеличением длины углеводородного и фторалкильного заместителя наблюдается увеличение углов смачивания от 136° до 154° на поверхности древесины поперек волокон, через капиллярную систему которой и осуществляется основной транспорт воды. Необходимо отметить, что в результате модификации поверхности древесины растворами сополимеров в метилэтилкетоне удается достигнуть эффекта супергидрофобности с углами смачивания до 160°. Это обусловлено увеличением на поверхности концентрации гидрофобных заместителей сополимеров, обеспечивающих водоотталкивающие свойства, и, при этом, отсутствует пленка на основе триглицеридов, приводящая к сглаживанию рельефа поверхности.

Химический анализ исходной и модифицированной древесины позволяет определить содержание модификатора на поверхности и в приповерхностном слое (до 400 мкм). Изучение химического состава приповерхностного слоя проводили методом энергодисперсионного микроанализа. В состав исходной древесины входит только углерод (60.6 ат. %) и кислород (39.4 ат. %), что согласуется с литературными данными. Из полученных экспериментальных данных видно, что в результате пропитки древесины льняным маслом наблюдается увеличение концентрации атомов углерода, соответствующих алкильным фрагментам триглицеридов. В составе

**Таблица 3.** Начальные углы смачивания на поверхности древесины сосны в результате модификации

Модификатор	Растворитель	Обозначение состава	Время пропитки, мин	Температура сушки, °С	Угол смачивания, град	
Исходная древесина		<b>A0</b>	—	—	Поперек волокон Вдоль волокон	121 ± 3 119 ± 2
—	Льняное масло	<b>A1</b>	30	20	Поперек волокон Вдоль волокон	98 ± 1 79 ± 3
		<b>A2</b>		140	Поперек волокон Вдоль волокон	113 ± 2 112 ± 2
		<b>A3</b>	120	20	Поперек волокон Вдоль волокон	110 ± 2 81 ± 3
		<b>A4</b>		140	Поперек волокон Вдоль волокон	116 ± 1 114 ± 1
Поли(ЛМА-со-ГМА)	Льняное масло	<b>B1</b>	120	140	Поперек волокон Вдоль волокон	136 ± 2 129 ± 1
	Льняное масло МЭК (3 : 1)	<b>B2</b>			Поперек волокон Вдоль волокон	140 ± 3 137 ± 3
	Льняное масло МЭК (1 : 1)	<b>B3</b>			Поперек волокон Вдоль волокон	143 ± 3 140 ± 3
	МЭК	<b>B4</b>			Поперек волокон Вдоль волокон	153 ± 4 144 ± 4
Поли(ТДМА-со-ГМА)	Льняное масло	<b>C1</b>	120	140	Поперек волокон Вдоль волокон	140 ± 3 135 ± 3
	Льняное масло МЭК (3 : 1)	<b>C2</b>			Поперек волокон Вдоль волокон	143 ± 2 140 ± 2
	Льняное масло МЭК (1 : 1)	<b>C3</b>			Поперек волокон Вдоль волокон	145 ± 3 140 ± 3
	МЭК	<b>C4</b>			Поперек волокон Вдоль волокон	154 ± 4 145 ± 3
Поли(СМА-со-ГМА)	Льняное масло	<b>D1</b>	120	140	Поперек волокон Вдоль волокон	150 ± 3 140 ± 2
	Льняное масло МЭК (3 : 1)	<b>D2</b>			Поперек волокон Вдоль волокон	149 ± 4 143 ± 2
	Льняное масло МЭК (1 : 1)	<b>D3</b>			Поперек волокон Вдоль волокон	150 ± 4 146 ± 3
	МЭК	<b>D4</b>			Поперек волокон Вдоль волокон	154 ± 4 145 ± 4
Поли(ТЭМА-со-ГМА)	Льняное масло МЭК (1 : 1)	<b>E3</b>	120	140	Поперек волокон Вдоль волокон	148 ± 4 137 ± 1
	МЭК	<b>E4</b>			Поперек волокон Вдоль волокон	157 ± 5 140 ± 5
Поли(ГИМА-со-ГМА)	Льняное масло МЭК (1 : 1)	<b>F3</b>	120	140	Поперек волокон Вдоль волокон	151 ± 3 139 ± 4
	МЭК	<b>F4</b>			Поперек волокон Вдоль волокон	159 ± 4 145 ± 5
Поли(ГБМА-со-ГМА)	Льняное масло МЭК (1 : 1)	<b>G3</b>	120	140	Поперек волокон Вдоль волокон	151 ± 4 147 ± 3
	МЭК	<b>G4</b>			Поперек волокон Вдоль волокон	160 ± 5 147 ± 5

**Таблица 4.** Химический состав поверхности слома образца древесины сосны в зависимости от состава пропитки

Глубина анализа, мкм	Концентрация, ат. %									
	A4		D2		G3			G4*		
	О	С	О	С	О	С	F	О	С	F
0	22.3	77.7	23.5	76.5	21.8	69.5	8.7	34.1	61.4	4.4
100	28.6	71.4	25.2	74.8	29	70.3	0.7	37.2	61.7	1.1
250	28.9	71.1	29.3	70.7	32	68	0	36.8	62.3	0.9
400	30.1	69.9	30.4	69.6	30	70	0	34	64.8	1.1

\* Для образца G4 глубина анализа составляет: 0; 200; 400; 600 мкм.

сополимеров АлМА и ГМА отсутствуют индикаторные элементы, что не позволяет оценить количество закрепленного сополимера. Однако, при введении в состав пропитки метилэтилкетона данные элементного анализа показывают уменьшение общей концентрации атомов углерода на поверхности модифицированных образцов, что связано с уменьшением толщины образуемого покрытия, и согласуется с данными гравиметрии. В результате пропитки древесины составами на основе масла наблюдается увеличенная концентрация углерода (порядка 70 ат. %) в приповерхностном слое, что будет оказывать определяющее влияние на стабильность водоотталкивающих свойств.

Из данных элементного анализа видно, что на поверхности образцов, модифицированных составами с сополимерами на основе ФМА и ГМА, содержащих индикаторный элемент, детектируется достаточно высокая концентрация фтора до 8.7 ат. %. Из данных элементного анализа поверхности слома образцов (табл. 4, рис. 5 в дополнительных материалах) видно увеличенное содержание углерода, свидетельствующее о проникновении пропиточного состава в структуру древесины. Однако, в случае использования состава на основе смеси растворителей сополимер детектируется только в приповерхностном слое толщиной до 100 мкм. Это обусловлено образованием композиционной неоднородности и осаждения функционального сополимера в приповерхностном слое образца в результате несовместимости масла и сополимеров ФМА и ГМА. При этом необходимо отметить, что сополимер распределен по всей поверхности древесины, что подтверждается элементным анализом в режиме картирования с площади 0.5 мм<sup>2</sup> (изображения представлены в дополнительных материалах на рис. 6): в качестве основных элементов детектируются кислород, углерод и фтор, которые равномерно распределены по всей поверхности.

Приведенные ранее начальные углы смачивания свидетельствуют лишь об изменении свойств на границе раздела фаз, и необходимо изучение водоотталкивающих характеристик модифици-

рованных материалов при длительных контактах с водными средами. Одним из важных технологических параметров использования изделий из древесины является показатель влагопоглощения. Модификация полимерными гидрофобными агентами из раствора в МЭК не приводит к заполнению пор древесины и сохраняет систему транспорта жидкости, что позволяет водяному пару проникать и сорбироваться. Из рис. 2 видно, что в данном случае параметр влагопоглощения модифицированной древесины через 110 сут не отличается от исходной и находится в диапазоне от 20.5 до 21.2%. Использование льняного масла в качестве основы пропиточного состава за счет образования пленки на поверхности системы капилляров и поперечного среза древесины приводит к замедлению и уменьшению сорбции влаги в два раза.

Основным параметром, характеризующим водоотталкивающие свойства модифицированной древесины, является показатель водопоглощения при погружении в воду. Использование для модификации растворов сополимеров на основе АлМА и ГМА в метилэтилкетоне приводит к заметному снижению водопоглощения (рис. 3а). Изучение динамики процесса водопоглощения показывает замедление процесса сорбции влаги на начальных этапах выдержки образцов в воде. Спустя двое суток исходная древесина набирает 118 мас. %, а модифицированная сополимером поли-(ГМА-со-СМА) 60 мас. %. Необходимо отметить, что длительный контакт с водной средой сопровождается значительным увеличением массы образцов древесины спустя 60 сут: исходная – 185 мас. %, модифицированная – 150 мас. %. Использование классического водозащитного агента – льняного масла, приводит к снижению данного показателя до 135% после 60 сут контакта с водой. Следует отметить, что варьирование условий модификации (время пропитки и температура) не влияет на количество поглощаемой образцами воды (зависимость представлена в дополнительных материалах на рис. 7).

Добавка функциональных сополимеров АлМА и ГМА в состав льняного масла обеспечивает уси-





**Рис. 5.** Демонстрация эффекта самоочистки поверхности древесины, пропитанной: (а) А4; (б) D2; (в) G3; (г) G4; в результате воздействия струи воды и капли крупного размера.

ление гидрофобных свойств, что отражается в увеличении начальных углов смачивания, и обеспечивает снижение скорости водопоглощения для всех образцов модифицированной древесины (рис. 3б, 3в). В данном случае наблюдается синергетический эффект, обусловленный проникновением масла в структуру древесины с созданием пленки, препятствующей транспорту воды, и водоотталкивающих характеристик сополимера. Стоит отметить, что длина углеводородного заместителя полимерного модификатора оказывает влияние на водоотталкивающие свойства. Лучший показа-

тель водопоглощения в 110 мас. % через 60 сут контакта с водной средой наблюдается для сополимера поли-(ГМА-со-СМА).

Использование фторсодержащих полимерных модификаторов позволяет значительно увеличить водоотталкивающие характеристики модифицированных образцов (рис. 4). С увеличением количества атомов фтора в мономерном звене наблюдается уменьшение показателя водопоглощения. Лучшими водоотталкивающими свойствами обладают образцы, модифицированные поли-(ГМА-со-ГБМА). Из рис. 4 видно, что на 2-е сут

модифицированная древесина набирает порядка 30 мас. %, а на 60-е — 75 мас. %.

Одним из главных показателей практического применения супергидрофобных материалов является эффект самоочистки поверхности. На рис. 5 представлен ряд фотографий воздействия струи и больших капель воды на загрязнения на модифицированной поверхности древесины в разный момент времени. Выше показано, что использование льняного масла придает поверхности древесины водозащитные свойства. Из рис. 5а видно, что при взаимодействии с водой наблюдается смачивание, и часть загрязнений остается на поверхности. Добавка функциональных сополимеров АлМА/ФМА и ГМА обеспечивает достижение высоко- и супергидрофобных свойств. Видно, как капли воды отскакивают от супергидрофобной поверхности, и частицы почвы переходят на границу раздела фаз жидкость-пар (видео представлено в дополнительных материалах), что демонстрирует достижение эффекта самоочистки модифицированной поверхности.

В работе [25] авторами показано, что использование эпоксицированного льняного масла позволяет снизить показатель водопоглощения до 3 раз через 48 ч контакта с водой, однако не приведены данные по измерению гидрофобных характеристик поверхности обрабатываемых материалов. Авторами [27] в результате модификации поверхности древесины эпоксицированным льняным маслом с добавками карнаубского воска удалось достигнуть высокогидрофобного состояния с углами смачивания до 140° и снижения водопоглощения в 2 раза через 48 ч контакта с водой. Предлагаемая нами модификация древесины пропиточными составами на основе льняного масла с добавками функциональных сополимеров глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов позволяет обеспечить супергидрофобные свойства на поверхности с углами смачивания до 154° и снизить показатель водопоглощения в 4.5 раза после контакта с водой в течение 48 ч и в 2.5 раза после 60 сут.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, модификация поверхности древесины сосны составами на основе льняного масла с введением добавок сополимеров глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов позволяет сохранить естественный вид и достигнуть высоко- и супергидрофобных свойств с начальными углами смачивания до 154° в случае использования фторалкилметакрилатов. В результате формирования полимерного покрытия на основе сополимеров ФМА и ГМА наблюдается образование новой фазы полимерного модификатора с системой выступов микро- (1.5–7 мкм) и нанометрового (200–600 нм) размера, при этом элементный анализ поверхности в режиме картиро-

вания показывает равномерное распределение сополимера по поверхности древесины с концентрацией атомов фтора до 8.7 ат. %. Изучение поверхности слома модифицированных образцов древесины методом энергодисперсионного анализа показывает проникновение пропиточных составов в систему транспорта воды на глубину более 400 мкм. Установлено, что увеличение количества фтора в мономерном звене от 3 до 7 атомов и длины алкильного заместителя от C12 до C18 в составе сополимера ГМА и АлМА оказывает незначительное влияние на повышение начальных углов смачивания, однако, обеспечивает замедление сорбции влаги на начальных этапах выдержки образцов в воде и, по сравнению с исходным льняным маслом, приводит к снижению показателя водопоглощения (согласно ГОСТ 21523.5-77) до 2 раз. Спустя 60 сут водопоглощение исходной древесины составило 185 мас. %, модифицированной льняным маслом — 130 мас. %, модифицированной льняным маслом с добавкой поли(ГМА-со-ГБМА), — 75 мас. %.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-73-10147.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin W., Huang Y., Li J., Liu Z., Yang W., Li R., Chen H., Zhang X.* Preparation of highly hydrophobic and anti-fouling wood using poly(methylhydrogen)siloxane. // *Cellulose*. 2018. V. 25. P. 7341.
2. *Song L., Zhang X., Wang Z., Bai Y., Feng Y., Yao J.* Metal-ion induced surface modification for durable hydrophobic wood // *Adv. Mater. Interfaces*. 2020. V. 7. P. 2001166.
3. *Chen C., Kuang Y., Zhu S., Burgert I., Keplinger T., Gong A., Li T., Berglund L., Eichhorn S.J., Hu L.* Structure–property–function relationships of natural and engineered wood // *Nat. Rev. Mater*. 2020. V. 5. P. 642.
4. *Tsyganova S.I., Korol'kova I.V., Bondarenko G.V., Kargin V.F.* Formation of the pore structure of modified wood by treatment with heat and water // *Russ. J. Appl. Chem*. 2011. V. 84. P. 1997.
5. *Kumar R.N., Pizzi A.* Surface modification of wood // *Adhesives for Wood and Lignocellulosic Materials*. 2019. P. 223–238.
6. *Pelaez-Samaniego M.R., Yadama V., Lowell E. and Espinoza-Herrera R.* A review of wood thermal pretreatments to improve wood composite properties // *Wood Sci. Technol*. 2013. V. 47. P. 1285.
7. *Riedl B., Angel C., Prigent J., Blanchet P., Stafford L.* Effect of wood surface modification by atmospheric-pressure plasma on waterborne coating adhesion // *BioResources*. 2014. V. 9. P. 292.
8. *Podgorski L., Chevet B., Onic L., Merlin A.* Modification of wood wettability by plasma and corona treatments // *Int. J. Adhes. Adhes*. 2000. V. 20. P. 103.

9. Sandberg D., Kutnar A., Mantanis G. Wood modification technologies – a review // *iForest – Biogeosciences For.* 2017. V. 10. P. 895.
10. Deka M., Saikia C.N. Chemical modification of wood with thermosetting resin: effect on dimensional stability and strength property // *Bioresour. Technol.* 2000. V. 73. P. 179.
11. Saji A. Dimensional stabilization of engineered wood floor using linseed oil and paraffin wax impregnation // *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* 2021. V. 9. P. 776.
12. Kocaefe D., Huang X., Kocaefe Y. Dimensional stabilization of wood // *Curr. For. Reports.* 2015. V. 1. P. 151.
13. Safin R.R., Beliakova E.A., Mukhtarova A.R. Heat treatment of wood in liquids // *Solid State Phenom.* 2018. V. 284. P. 975.
14. Chengyu Wang, Cheng Piao C.L. Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 119. P. 1667.
15. Englund E.T., Thygesen L.G., Svensson S., Hill C.A.S. A critical discussion of the physics of wood–water interactions // *Wood Sci. Technol.* 2013. V. 47. P. 141.
16. Lozhechnikova A., Vahtikari K., Hughes M., Österberg M. Toward energy efficiency through an optimized use of wood: the development of natural hydrophobic coatings that retain moisture-buffering ability // *Energy Build.* 2015. V. 105. P. 37.
17. Kluev A.Y., Skakovskii E.D., Rozhkova E.I., Kozlov N.G., Molchanova O.A., Puchkova N.V. Synthesis and investigation of antiseptic rosin-based compositions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. P. 230.
18. Jebrane M., Franke T., Terziev N., Panov D. Natural weathering of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood treated with epoxidized linseed oil and methyltriethoxysilane // *Wood Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 12. P. 220.
19. Megnis M., Olsson T., Varna J., Lindberg H. Mechanical performance of linseed oil impregnated pine as correlated to the take-up level // *Wood Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 1.
20. Ahmed S.A., Morén T., Sehlstedt-Persson M., Blom Å. 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.
21. Humar M., Lesar B. Efficacy of linseed- and tung-oil-treated wood against wood-decay fungi and water uptake // *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 2013. V. 85. P. 223.
22. Koski A., Ahonen R. Applicability of Crude Tall Oil for Wood Protection. 2008. ISBN 9789514287220.
23. Lazzari M., Chiantore O. Drying and oxidative degradation of linseed oil // *Polym. Degrad. Stab.* 1999. V. 65. P. 303.
24. Juita Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M., Mackie J.C. Low temperature oxidation of linseed oil: a review // *Fire Sci. Rev.* 2012. V. 1. P. 3.
25. Temiz A., Kose G., Panov D., Terziev N., Alma M.H., Palanti S., Akbas S. Effect of bio-oil and epoxidized linseed oil on physical, mechanical, and biological properties of treated wood // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 130. P. 1562.
26. Chen J., Soucek M.D., Simonsick W.J., Celikay R.W. Epoxidation of partially norbornylized linseed oil // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. P. 2042.
27. Chen J., Wang Y., Cao J., Wang W. Improved water repellency and dimensional stability of wood via impregnation with an epoxidized linseed oil and carnauba wax complex emulsion // *Forests.* 2020. V. 11. P. 271.
28. Chen J., Soucek M.D., Simonsick W.J., Celikay R.W. Synthesis and photopolymerization of norbornyl epoxidized linseed oil // *Polymer (Guildf).* 2002. V. 43. P. 5379.
29. Tan S.G., Chow W.S. Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: a review // *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2010. V. 49. P. 1581.
30. Jebrane M., Fernández-Cano V., Panov D., Terziev N., Daniel G. Novel hydrophobization of wood by epoxidized linseed oil. Part 1. Process description and anti-swelling efficiency of the treated wood // *Holzfor-schung.* 2015. V. 69. P. 173.
31. Jebrane M., Fernández-Cano V., Panov D., Terziev N., Daniel G. Novel hydrophobization of wood by epoxidized linseed oil. Part 2. Characterization by FTIR spectroscopy and SEM, and determination of mechanical properties and field test performance // *Holzfor-schung.* 2015. V. 69. P. 179.
32. Kolyaganova O., Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Le M.D., Kharlamov V.O., Bryuzgina E.B., Navrotsky A.V., Novakov I.A. Modification of wood with copolymers based on glycidyl methacrylate and alkyl methacrylates for imparting superhydrophobic properties // *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139. P. 51636.
33. Gallyamov M.O., Nikitin L.N., Nikolaev A.Y., Obraztsov A.N., Bouznik V.M., Khokhlov A.R. Formation of superhydrophobic surfaces by the deposition of coatings from supercritical carbon dioxide // *Colloid J.* 2007. V. 69. P. 411.
34. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // *Usp. Khim.* 2008. V. 77. P. 619.
35. Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Navrotsky A.V., Novakov I.A. Superhydrophobic behavior of coatings based on fluoroalkyl methacrylate copolymers on a textured aluminum surface // *Surfaces and Interfaces.* 2021. V. 25. P. 101255.
36. Zdyrko B., Swaminatha Iyer K., Luzinov I. Macromolecular anchoring layers for polymer grafting: comparative study // *Polymer (Guildf).* 2006. V. 47. P. 272.
37. Köthe M., Müller M., Simon F., Komber H., Jacobasch H.-J., Adler H.-J. Examination of poly(butadiene epoxide)-coatings on inorganic surfaces // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 1999. V. 154. P. 75.
38. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S. Analysis of long-term durability of superhydrophobic properties under continuous contact with water // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2010. V. 2. P. 1754.
39. Bryuzgin E.V., Klimov V.V., Repin S.A., Navrotsky A.V., Novakov I.A. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 419. P. 454.