УДК 674.048:674.032+678.7

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-12-247-72-81

*О. В. Коляганова, Ш. Ж. Аристангалиев, А. А. Рысухина, Е. Б. Брюзгина,
В. В. Климов, Е. В. Брюзгин, А. В. Навроцкий*

**ВОДООТТАЛКИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ СОПОЛИМЕРАМИ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: o_koliaganova@vstu.ru

Аннотация. В работе рассмотрены особенности модификации древесины (сосны) реакционноспособными сополимерами на основе глицидилметакрилата и фтор(алкил)метакрилатов для придания водоотталкивающих свойств. Подобная модификация обеспечивает достижение супергидрофобных свойств и уменьшение водопроницаемости материала за счет меньшего пятна контакта капель воды с поверхностью. Показатель водопоглощения древесины снижается в 3 раза.

Ключевые слова: модифицирование древесины, сосна, сополимеры фторалкилметакрилатов и алкилметакрилатов, пропитка, гидрофобность, водопоглощение.

© Коляганова О. В., Аристангалиев Ш. Ж., Рысухина А. А., Брюзгина Е. Б., Климов В. В., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., 2020.

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

В настоящее время среди конструкционных материалов древесина занимает лидирующие позиции наравне с бетоном и металлом. Древесина – уникальный материал живой природы на основе биополимеров, относящийся к традиционным строительным материалам, который используется человеком на всем протяжении его истории [1]. Древесина используется в строительстве, производстве мебели, изготовлении музыкальных инструментов, и сферы ее применения продолжают расширяться [2–4].

Однако изделия на основе древесины обладают рядом недостатков, связанных с составом и специфической структурой. Древесина – анизотропный материал обладает неодинаковыми свойствами в различных направлениях симметрии, состоит из трех основных групп биополимеров: целлюлозы, выполняющей роль каркаса, лигнина и гемицеллюлоз, образующих матрицу с взаимопроникающими сетками их химических и физических связей [5]. Для некоторых видов древесины характерно наличие смол, таннидов, жиров, белков и минеральных веществ в небольших количествах. Вследствие этого, за счет большого количества гидроксильных групп и неоднородности поверхности ей свойственны такие недостатки, как низкая био- и водостойкость, деформация в условиях влажности. Таким образом, для увеличения сроков эксплуатации деревянных изделий и сооружений необходимо осуществлять защиту от воздействия разрушающих факторов.

Поскольку древесина является единственным природным возобновляемым конструкционным материалом, актуальным направлением является разработка способов модификации для получения материалов из древесины с заданными свойствами с сохранением природных характеристик.

Как известно, основными техническими приемами модифицирования являются пропитка, прессование и термическая обработка, включающая сушку древесины [6–8]. Дополнительно древесина может подвергаться воздействию магнитных и электрических полей [9, 10], ультразвука [11], проникающей радиации [12], лазеров и плазмы [13, 14] и т. д. Из наиболее известных и широко применяемых способов пропиточной модификации для повышения стойкости древесины к агрессивным воздействиям являются антисептирование и антипирирование [3].

То есть имеется широкий выбор способов модификации древесины, позволяющих прида-

вать защитные свойства, в том числе повышать водостойкость. Одним из перспективных способов является химическая модификация древесины пропитывающими растворами. Однако для придания защитных свойств зачастую приходится создавать многокомпонентные составы, проводить длительную пропитку и применять высокие температуры для закрепления модификаторов на поверхности и в древесной части сосудистых пучков, что значительно увеличивает стоимость готовой продукции. Нередко компонентами таких растворов являются дорогостоящие, токсичные, горючие и взрывоопасные материалы [15–17].

Одним из путей решения повышения водостойкости древесины является пропиточная модификация гидрофобизирующими полимерными агентами. В научной литературе [18, 19] показаны преимущества использования высокомолекулярных модификаторов для придания гидрофобных свойств, длительной водо- и агрессивностойкости, а в некоторых случаях для повышения прочностных показателей. В работе в качестве модификаторов предлагается использовать реакционноспособные сополимеры на основе глицидилметакрилата (ГМА) и функциональных сомономеров с низкой поверхностной энергией – алкил-, фторалкилметакрилаты. Подобные сополимеры являются перспективными модификаторами за счет высокоактивной эпоксидной группы, способной к образованию ковалентной связи с гидроксильными группами биополимеров, входящих в состав древесины (сосны). Таким образом, целью работы является придание водоотталкивающих характеристик древесине (сосне) путем модификации реакционноспособными сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов, изучение влияния условий модификации, а также состава гидрофобных агентов на свойства получаемых материалов.

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы. В исследованиях использовались древесина сосны в виде образцов размером 20×20×10 мм (ГОСТ 16483.20-72); растворители: метилэтилкетон (МЭК), дистиллированная вода; сополимеры на основе алкилметакрилатов (АлМА) и фторалкилметакрилатов (ФМА) и глицидилметакрилата.

Глицидилметакрилат (ГМА), 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 %; децилметакрилат (ДМА), 95 %; лаурилметакрилат (ЛМА), 96 %; тетрадецилметакрилат (ТДМА), 96 %; стеарилметакрилат (СМА), 97 %; азобисизобутиронитрил (ДАК), 98 %; фирмы «Aldrich».

Глицидилметакрилат перед использованием перегоняли под вакуумом при 50 °С.

Синтез сополимеров ГМА и АлМА/ФМА, и модификация древесины.

Синтез статистических сополимеров ГМА и АлМА/ФМА проводили в МЭК с мольными соотношениями мономеров ГМА:ФМА = 1:2, ГМА:АлМА = (4; 2.5; 2; 1.5):1 при 70 °С в течение 24 часов, с общей концентрацией мономеров 1 моль/л. В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил (ДАК). Сополимеры ГМА и ФМА высаживали в холодный гексан, ГМА и АлМА в холодный метанол, затем сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Растворы сополимеров готовили в МЭК согласно методике, описанной ранее [20].

Модификация образцов древесины (сосны).

Для проведения модификации, предварительно высушенные образцы древесины, согласно ГОСТ 16483.7-71 «Древесина. Методы определения влажности» [21], помещали в отдельные стаканы без соприкосновения между собой. Во избежание всплытия, образцы сверху накрывали сеткой, поверх которой был установлен груз. В стаканы наливали 3 % масс. растворы сополимеров так, чтобы образцы были полностью погружены и над образцами древесины оставался слой раствора не менее 5 мм. Пропитку проводили в течение 2 ч. По окончании пропитки образцы древесины извлекали из растворов модификатора и помещали в бюксы для дальнейшей термической обработки при 140 °С в течение 2 ч. Далее высушенные образцы извлекали из сушильного шкафа и оставляли в закрытых бюксах на воздухе (при нормальных условиях) в течение 10 минут для охлаждения, а затем взвешивали.

Методика испытания на влагопоглощение. Испытания проводились согласно ГОСТ 21523.6-77 «Модифицированная древесина. Метод определения влагопоглощения» [22]. Образцы, обработанные модифицирующим раствором, 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) °С. 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 суток. Испытание закончили, когда разность между двумя последними взвешиваниями была не более 0,002 г.

Методика испытаний на водопоглощение. Испытания образцов древесины проводились согласно ГОСТ 21523.5-77 «Модифицированная древесина. Метод определения водопоглощения» [23]. Модифицированные 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) °С. Для контроля водопоглощения образцы вынимали из воды, осушали поверхность фильтровальной бумагой и взвешивали. Первое взвешивание проводили через 2 часа после выдерживания в эксикаторе, затем через 1, 2, 3, 6, 9, 13, 20 суток и далее через каждые 10 суток. Испытания закончили, когда разность между двумя последними взвешиваниями была не более 0,05 г.

Методика измерения угла смачивания. Углы смачивания модифицированных поверхностей определяли на приборе ОСА 15 ЕС фирмы DataPhysics (Германия). Измерение проводили путем нанесения капель деионизированной воды объемом 5–7 мкл на поверхность подложки и вычисляли контактный угол сидящей капли по методу Юнга–Лапласа. Проводили 8–12 измерений на боковых гранях образца (вдоль и поперек волокон), и вычисляли среднеарифметическое значение контактного угла.

Исследования поведения капли на поверхности модифицированных образцов при длительных временных интервалах проводили в ячейке, насыщенной водяными парами, типа камера в камере. В условиях высокой влажности и отсутствия контакта с внешней средой обеспечивается низкая скорость испарения капли на модифицированной поверхности, что позволяет проследить изменения угла смачивания сидящей капли в длительных временных интервалах. Измерения угла смачивания проводили в соответствии с методикой, описанной выше.

Обсуждение результатов

В качестве обрабатываемой древесины использовалась сосна – один из самых дешевых и распространенных материалов. Древесина сосны используется в строительстве (для изго-

товления строительных конструкций и деталей), столярно-мебельном производстве, судо-, вагоно-, мосто-, машиностроении, при изготовлении труб, фанеры, ящиков и др. [24].

Для придания повышенной водостойкости древесине сосны в данной работе использовались пропиточные гидрофобизирующие растворы реакционноспособных сополимеров ГМА и ФМА/АлМА, способные не только адсорбироваться на поверхности материала, но и вступать во взаимодействие с гидроксильными группами полисахаридов.

Перед пропиткой древесина должна быть предварительно высушена. В этом случае перемещение пропиточного раствора будет происходить под действием капиллярных сил и отчасти незначительного гидростатического давления. Пропиточный раствор будет заполнять полости микрокапилляров в образце, полностью погруженном в пропиточную жидкость, под действием капиллярного всасывания, которое происходит в результате перепада давления. В хвойных древесинах, в частности, в сосне, такие микрокапилляры называются – трахеидами. Трахеиды выполняют водопроводящую функцию и составляют основную долю ее объема. Проницаемость древесины сосны вдоль волокон значительно выше, чем поперек [25].

Для получения равномерного по толщине и прочного модифицированного слоя на образцах сосны, пропиточный раствор должен хорошо смачивать древесину, растекаться по ее поверхности и уже потом, пропитывать древесину [26, 27]. Растворы сополимеров в метилэтилкетоне представляют собой истинные растворы с низкой вязкостью, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к пропиточным растворам.

Рис. 1. Фотография образцов древесины: исходной (пропитаны водой и утонули) и модифицированной сополимером поли-(ГФБМ-со-ГМА) (плавают на поверхности воды) на 60-е сутки эксперимента

В результате двухчасовой пропитки среднее изменение массы лежит в диапазоне: для ГМА: ФМА (0,5–0,7) %, для ГМА:АлМА (0,8–1,3) %, то есть при модификации происходит хемосорбирование сополимеров в поверхностный слой и дальнейшая термообработка позволяет получать ковалентно закрепленные полимерные покрытия. Пропитка древесины растворами сополимеров в метилэтилкетоне не изменяет внешний вид образцов, они остаются светлыми. На фотографии (рис. 1) видно, что модифицированные образцы не изменяют цвет при контакте с водной средой и плавают на поверхности воды на 60-й день эксперимента, в то время как исходные образцы древесины полностью погружены в воду.

Начальные углы смачивания на поверхности исходной высушенной древесины на гранях с разным направлением волокон примерно одинаковы и лежат вблизи 120° (см. таблицу). Следует отметить, что данный угол измерен в начальный момент времени после постановки капли, и такое состояние не устойчиво – наблюдается полное впитывание капли воды менее чем за минуту.

Результаты измерений угла смачивания модифицированной и исходной древесины

Сополимер		Угол смачивания, °				
		Соотношение мономерных звеньев в сополимере				
		1.5:1	2:1	2.5:1	4:1	2:1
Без модификатора	поперек волокон	121±3				
	вдоль волокон	119±2				
Поли-(ТЭМА-со-ГМА)	поперек волокон	–	–	–	–	157±5
	вдоль волокон	–	–	–	–	140±5
Поли-(ГИМА-со-ГМА)	поперек волокон	–	–	–	–	159±4
	вдоль волокон	–	–	–	–	145±5
Поли-(ГБМА-со-ГМА)	поперек волокон	–	–	–	–	160±5
	вдоль волокон	–	–	–	–	147±5

Окончание таблицы

Сополимер		Угол смачивания, °				
		Соотношение мономерных звеньев в сополимере				
		1.5:1	2:1	2.5:1	4:1	2:1
Поли-(ГМА-со-ДМА)	поперек волокон	153±4	144±5	145±4	145±4	–
	вдоль волокон	144±4	138±5	141±3	144±4	–
Поли-(ГМА-со-ТДМА)	поперек волокон	154±4	152±3	153±4	151±4	–
	вдоль волокон	145±3	144±3	147±3	147±3	–
Поли-(ГМА-со-СМА)	поперек волокон	154±4	156±4	153±3	148±4	–
	вдоль волокон	145±4	146±4	144±4	145±4	–

В результате модификации образцов древесины (сосны) происходит изменение режима смачивания, поверхность приобретает высоко- и супергидрофобные свойства с углами смачивания до 160°. Наблюдается существенное отличие контактных углов на поверхностях с различной ориентацией волокон, что связано с шероховатостью. На поверхности поперек волокон угол смачивания превышает границу супергидрофобности в 150°, а вдоль волокон значения контактных углов в основном находится в пределах 140–145°. Лучшие результаты показывают образцы, модифицированные сополимерами ГМА и ФМА. При этом видно, что уве-

личение количества атомов фтора в мономерном звене не приводит к заметному увеличению начального угла смачивания. Подобная закономерность наблюдается и в случае сополимеров ГМА и АлМА. В данном случае существенный вклад вносит состав сополимеров, когда при увеличении содержания функционального мономера удается достигать супергидрофобного состояния. Необходимо отметить, что начальные углы смачивания свидетельствуют лишь об изменении свойств на границе раздела фаз, и необходимо изучение устойчивости данного состояния во времени.

Рис. 2. Зависимость контактного угла и изменения объема (%) капли воды в насыщенных условиях от времени контакта на поверхности образца древесины, модифицированной:
 а – поли-(ГМА-со-СМА) (постановка капель на поверхность поперек волокон); б – поли-(ГМА-со-ГМА) (постановка капель на поверхность поперек волокон); в – поли-(ГМА-со-ГМА) (постановка капель на поверхность вдоль волокон)

Эксперимент по исследованию устойчивости супергидрофобного состояния проводили в закрытой камере, насыщенной водяным паром, что практически исключает испарение капли и позволяет фиксировать контактный угол капли воды на поверхности как функцию времени. Данный эксперимент является показательным по изучению стабильности супергидрофобного состояния и впервые был описан в работах [28, 29] группы академика РАН Л. Б. Бойнович. Древесина изначально содержит большое количество окси-групп и является пористым гигроскопичным материалом. Так, при постановке капель воды на поверхность исходной древесины наблюдается полное впитывание менее чем за минуту. На рис. 2, а, б представлены кривые изменения угла смачивания и объема капли от времени контакта для древесины, модифицированной сополимерами поли-(ГМА-со-СМА), соотношение мономерных звеньев 1.5:1, и поли-(ГБМА-со-ГМА), соотношение мономерных звеньев 2:1. Из рисунков видно, что модифицированные образцы характеризуются высокими значениями начальных углов смачивания, но с течением времени происходит изменение данного параметра. Ввиду проницаемости древесины наряду с углом смачивания регистрировали изменение объема капли. Как видно из рис. 2, а, б наблюдается значительное уменьшение объема капли

за счет впитывания (испарение исключено камерой с насыщенной атмосферой). Древесина характеризуется анизотропией свойств, и на рис. 2, в видно, что на поверхности с ориентацией волокон вдоль впитывание идет в 3 раза меньше, и контактный угол практически не изменяется. Модификация древесины пропиткой растворами сополимеров ГМА и АлМА/ФМА обеспечивает достижение супергидрофобности, и за счет меньшего пятна контакта капли воды с поверхностью уменьшается водопроницаемость материала. Однако для детальной оценки водостойкости древесины необходимо исследовать водопоглощение при погружении в воду.

Одним из технологических параметров использования изделий из древесины является показатель влагопоглощения. По результатам испытаний на влагопоглощение модифицированной и немодифицированной древесины были получены следующие результаты (рис. 3). Из рис. 3 видно, что параметр влагопоглощения через 60 суток для исходного и модифицированных образцов практически не изменяется и находится в диапазоне от 20,5 % до 21,2 %. Самое низкое значение влагопоглощения характерно при модификации поли-(ГБМА-со-ГМА). При этом модификация полимерными гидрофобными агентами не заполняет поры древесины и систему транспорта жидкости, что позволяет водяному пару проникать и сорбироваться.

Рис. 3. Динамика влагопоглощения древесины:
1 – без модификатора; с модификатором: 2 – поли-(ГБМА-со-ГМА), соотношение мономерных звеньев 2:1;
3 – поли-(ГМА-со-ЛМА); 4 – поли-(ГМА-со-ДМА), соотношение мономерных звеньев 1.5:1

Рис. 4. Динамика водопоглощения:
без модификатора – 1; с модификатором: 2 – поли-(ГМА-со-ДМА); 3 – поли-(ГМА-со-ТДМА);
4 – поли-(ГМА-со-СМА); соотношение мономерных звеньев 1.5:1

Рис. 5. Динамика водопоглощения древесины:
без модификатора – 1; с модификатором: 2 – поли-(ГМА-со-ДМА); 3 – поли-(ГМА-со-ТДМА);
4 – поли-(ГМА-со-СМА); соотношение мономерных звеньев 2:1

Рис. 6. Динамика водопоглощения древесины:
без модификатора – 1; с модификатором: 2 – поли-(ГМА-со-ДМА); 3 – поли-(ГМА-со-ТДМА);
4 – поли-(ГМА-со-СМА); соотношение мономерных звеньев 4:1

Рис. 7. Динамика водопоглощения древесины:
 1 – без модификатора; с модификатором: 2 – поли-(ГЭМА-со-ГМА); 3 – поли-(ГИМА-со-ГМА);
 4 – поли-(ГБМА-со-ГМА), соотношение мономерных звеньев 2:1

Изучение водопоглощения модифицированной древесины (рис. 4–7) показывает, что структура и состав полимерного модификатора значительно влияют на свойства. Для всех модифицированных образцов характерно меньшее водопоглощение по сравнению с исходной древесиной. При модификации рядом сополимеров ГМА и АлМА на показатель водопоглощения существенное влияние оказывает длина углеводородного заместителя функционального сомономера и его содержание. Лучшие результаты характерны для сополимера поли-(ГМА-со-СМА) с молярным соотношением ГМА:СМА = 1.5:1. Заметное снижение водопоглощения наблюдается уже на начальных этапах выдержки образцов в воде. Так, через двое суток исходная древесина набрала 118 масс. %, а модифицированная сополимером поли-(ГМА-со-СМА) 90, 71 и 60 масс. % в зависимости от соотношения мономерных звеньев (ГМА:СМА = 4:1; 2:1 и 1.5:1 соответственно). Увеличенное содержание функционального сомономера приводит к уменьшению кислородсодержащих групп в приповерхностном слое, что и обеспечивает меньшую сорбцию воды. Однако при длительном контакте с водной средой даже для соотношения ГМА : СМА = 1.5 : 1 наблюдается существенное увеличение массы образцов: 185 % масс. для исходного, 150 % для модифицированного спустя 60 суток.

В качестве альтернативных модификаторов выбраны фторсодержащие сополимеры и показано, что с увеличением количества атомов

фтора в мономерном звене показатель водопоглощения уменьшается. Так на 60-е сутки исходная древесина набрала 185 % масс., а образец, модифицированный поли-(ГБМА-со-ГМА), 60 % масс. Если провести анализ водопоглощения на вторые сутки видно, что древесина, модифицированная поли-(ГБМА-со-ГМА), набирает 31 % масс. При этом все образцы, модифицированные сополимерами ФМА и ГМА, не тонут в воде и остаются светлыми.

Стоит отметить, что в случае защиты древесных материалов традиционными лакокрасочными покрытиями происходит консервация поверхности, и деградация свойств протекает по дефектам покрытия. Однако при пропитке древесины растворами сополимеров ГМА и АлМА/ФМА происходит модификация приповерхностного слоя, и модификаторы не перекрывают поры и капилляры, сохраняя исходные характеристики и нативную структуру древесины. Проведенные исследования показывают возможность придания древесине (сосне) супергидрофобных и водоотталкивающих свойств, являются отправной точкой для детального изучения механизма сорбции, выявления закономерностей процесса, а именно, влияние концентрации, времени и температуры на устойчивость свойств.

Заключение

Таким образом, показано, что модификация древесины сосны растворами сополимеров ГМА и АлМА/ФМА позволяет достигнуть супергидрофобного состояния с начальными кон-

тактными углами до 160° . На основании эксперимента по изучению динамики изменения контактного угла и параметра водопоглощения (согласно ГОСТ 21523.5-77) выявлено, что модификация сополимерами на основе фторалкилметакрилатов придает устойчивые водоотталкивающие свойства, снижая водопоглощение более чем в три раза. Спустя 60 суток для исходной древесины водопоглощение составило 185 % масс., для образца, модифицированного поли-(ГБМА-со-ГМА), – 60 % масс. Варьирование состава и концентрации модификатора позволит изучить корреляционные зависимости между количеством, глубиной проникновения модификатора и устойчивостью защитных (водоотталкивающих) свойств материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Расев, А. И. Технология и оборудование защитной обработки древесины / А. И. Расев, А. А. Косарин, Л. П. Кра-сухина. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2010. – 171 с.
2. Горшин, С. Н. Консервирование древесины / С. Н. Гор-шин. – М.: Лесная промышленность, 1977. – 335 с.
3. Серговский, П. С. Гидротермическая обработка и кон-сервирование древесины / П. С. Серговский. – М.: Лесная промышленность, 1975. – 400 с.
4. Шамаев, В. А. Модифицирование древесины: моно-графия / В. А. Шамаев, Н. С. Никулина, И. Н. Медведев. – М.: ФЛИНТА, 2013. – 448 с.
5. Уголев, Б. Н. Древесиноведение и лесное товарове-дение: учебник / Б. Н. Уголев; 5-е изд., перераб. и доп. – М.: МГУЛ, 2007. – 351 с.
6. ГОСТ 24329-80 Древесина модифицированная. Спо-собы модифицирования. – М.: Издательство стандартов, 1980.
7. Кречетов, И. В. Сушка древесины / И. В. Кречетов. – М.: Лесная промышленность, 1980. – 432 с.
8. Расев, А. И. Сушка древесины / А. И. Расев. – М.: Высшая школа, 1980. – 181 с.
9. Постников, В. В. Воздействие слабых импульсных магнитных полей на модифицированную древесину / В. В. Постников // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – Вып. 9. – С. 14–19.
10. Пат. RU2401195C2, МПК B27K 3/50, 3/14, 5/04, 5/06; B27N 7/00. Способ модифицирования древесины; заяви-тель и патентообладатель Общество с ограниченной от-ветственностью «ЛИГНУМ». – № 2008139547/05; заявл. 07.10.2008; опубл. 10.10.2010 Бюл. № 28.
11. Пат. RU2391202, МПК B27K 3/08, 3/34; F26B 5/02, 7/00. Способ получения модифицированной древесины; заявитель и патентообладатель Государственное образо-вательное учреждение высшего профессионального обра-зования «Воронежская государственная лесотехническая академия». – №2009108587/04; заявл. 26.03.2007; опубл. 10.06.2010.
12. Пат. RU2400977, МПК A01M 1/00. Способ и уст-ройство облучения бревен электронными лучами для фи-тосанитарной обработки; заявитель и патентообладатель ЦИНГХУА УНИВЕСИТИ, НУКТЕК КОМПАНИ ЛИМИТЕД. – №2008114111/12; заявл. 14.04.2008; опубл. 10.10.2010 Бюл. № 28.
13. Пат. RU2099154, МПК B05D 3/06, 3/10. Способ модификации пористых материалов; заявитель и патенто-обладатель Пономарев Александр Владимирович, Мака-ров Егор Евгеньевич, Похило Сергей Борисович. – №96102366/04; заявл. 09.02.1996; опубл. 20.12.1997.
14. Witt A. E. Applications in wood plastics // Radiation Physics and Chemistry. – 1977. – Т. 9. – С. 271–288.
15. Wang, S., Liu, C., Liu, G., Zhang, M., Li, J., Wang, C. Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol–gel process // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 258, Iss. 2. – P. 806–810.
16. Wang, N., Wang, Q., Xu, S., Qu, L., & Shi, Z. Robust Superhydrophobic Wood Surfaces with Mechanical Durability // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020.
17. Liu, C., Wang, S., Shi, J., & Wang, C. Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process // Applied Surface Science – 2011. – Vol. 258, Iss. 2. – P. 761–765.
18. Cogulet et al. Wood weathering: A review // Bio Re-sources. – 2018. – Vol. 13, Iss. 1. – P. 2116–2138.
19. Wang, C., Piao, C., & Lucas, C. Synthesis and charac-terization of superhydrophobic wood surfaces // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – Vol. 119, Iss.3. – P. 1667–1672.
20. Bryuzgin E. V. et al. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // Applied Surface Science. – 2017. – Т. 419. – С. 454–459.
21. ГОСТ 16483.7-71. Древесина. Методы определе-ния влажности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1971.
22. ГОСТ 21523.6-77 Модифицированная древесина. Метод определения влагопоглощения. – М.: ИПК Изда-тельство стандартов, 1977.
23. ГОСТ 21523.5-77 Модифицированная древесина. Метод определения водопоглощения. – М.: ИПК Изда-тельство стандартов, 1977.
24. Степанов, Б. А. Материаловедение (деревообра-ботка): учебное пособие / Б. А. Степанов. – М.: Издатель-ский центр «Академия», 2007. – 80 с.
25. Расев, А. И. Гидротермическая обработка и кон-сервирование древесины; учебное пособие / А. И. Расев, А. А. Косарин. – М.: ФОРУМ, 2010. – 416 с.
26. Кошелева, Н. А. Исследование процесса пропитки полимерами при модификации малоценных пород древе-сины / Н. А. Кошелева, Д. В. Шейкман // Вестник техно-логического университета. – 2015. – Т. 18. – № 14. – С. 126–130.
27. Серговский, П. С. Гидротермическая обработка и консервирование древесины / П. С. Серговский, А. И. Ра-сев. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 360 с.
28. Boinovich L., Emelyanenko A., Pashinin A. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2010. V. 2. P. 1754–1758.
29. Boinovich L. B., Emelyanenko A. M., Ivanov V. K., Pashinin A. S. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013 V. 5. № 7. P. 2549–2554.

REFERENCES

1. Rasev. A. I. Tekhnologiya i oborudovaniye zashchitnoy obrabotki drevesiny / A. I. Rasev. A. A. Kosarin. L. P. Kra-sukhina. – M.: GOU VPO MGUL. 2010.-171 s.
2. Gorshin. S. N. Konservirovaniye drevesiny / S. N. Gor-shin. – M.: Lesnaya promyshlennost. 1977.- 335 s.
3. Sergovskiy. P.S. Gidrotermicheskaya obrabotka i kon-servirovaniye drevesiny / P. S. Sergovskiy. – M.: Lesnaya pro-myshlennost. 1975. – 400 s.

4. *Shamayev. V. A.* Modifitsirovaniye drevesiny: monografiya / V. A. Shamayev, N. S. Nikulina, I. N. Medvedev. – M.: FLINTA. 2013. – 448 s.
5. *Ugolev. B. N.* Drevesinovedeniye i lesnoye tovarovedeniye: uchebnik. – 5-e izd., pererab. i dop. – M.: MGUL. 2007. – 351 s.
6. GOST 24329-80 Drevesina modifitsirovannaya. Spособy modifitsirovaniya.
7. *Krechetov. I. V.* Sushka drevesiny / I. V. Krechetov. – M.: Lesnaya promyshlennost. 1980. – 432 s.
8. *Rasev. A. I.* Sushka drevesiny / A. I. Rasev. – M.: Vysshaya shkola. 1980. – 181 s.
9. *Postnikov. V. V.* i dr. Vozdeystviye slabykh impulsnykh magnitnykh poley na modifitsirovannuyu drevesinu // Pisma v ZhTF. – 2005. – T. 31. – Vyp. 9. – S. 14-19.
10. Pat. RU2401195S2. MPK V27K 3/50, 3/14, 5/04, 5/06; V27N 7/00. Spособ modifitsirovaniya drevesiny; zayavitel i patentoobladatel Obshchestvo s ogranichennoy otvetstvennostyu «LIGNUM». – № 2008139547/05; zayavl. 07.10.2008; opubl. 10.10.2010 Byul. № 28.
11. Pat. RU2391202. MPK V27K 3/08, 3/34; F26B 5/02, 7/00. Spособ polucheniya modifitsirovannoy drevesiny; zayavitel i patentoobladatel Gosudarstvennoye obrazovatelnoye uchrezhdeniye vysshego professionalnogo obrazovaniya «Voronzhskaya gosudarstvennaya lesotekhnicheskaya akademiya». – №2009108587/04; zayavl. 26.03.2007; opubl. 10.06.2010.
12. Pat. RU2400977. MPK A01M 1/00. Spособ i ustroystvo oblucheniya breven elektronnyimi luchami dlya fitosanitarной obrabotki; zayavitel i patentoobladatel TsINGKHUA UNIVERSITY, NUKTEK COMPANY LIMITED. – №2008114111/12; zayavl. 14.04.2008; opubl. 10.10.2010 Byul. № 28.
13. Pat. RU2099154. MPK V05D 3/06, 3/10. Spособ modifikatsii poristyykh materialov; zayavitel i patentoobladatel Ponomarev Aleksandr Vladimirovich, Makarov Egor Evgenyevich, Pokhilo Sergey Borisovich. – №96102366/04; zayavl. 09.02.1996; opubl. 20.12.1997.
14. *Witt A. E.* Applications in wood plastics // Radiation Physics and Chemistry. – 1977. – T. 9. – S. 271-288.
15. *Wang. S., Liu. C., Liu. G., Zhang. M., Li. J., Wang. C.* Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 258. Iss. 2. – P. 806–810.
16. *Wang. N., Wang. Q., Xu. S., Qu. L., & Shi. Z.* Robust Superhydrophobic Wood Surfaces with Mechanical Durability // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020.
17. *Liu. C., Wang. S., Shi. J., & Wang. C.* Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process // Applied Surface Science – 2011. – Vol. 258. Iss. 2. – P. 761–765.
18. Cogulet et al. Wood weathering: A review // Bio Resources. – 2018. – Vol. 13. Iss. 1. – P. 2116-2138.
19. *Wang. C., Piao. C., & Lucas. C.* Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – Vol. 119. Iss.3. – P. 1667–1672.
20. *Bryuzgin E. V.* et al. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // Applied Surface Science. – 2017. – T. 419. – S. 454-459.
21. GOST 16483.7-71. Drevesina. Metody opredeleniya vlazhnosti.
22. GOST 21523.6-77 Modifitsirovannaya drevesina. Metod opredeleniya vlagopogloshcheniya.
23. GOST 21523.5-77 Modifitsirovannaya drevesina. Metod opredeleniya vodopogloshcheniya.
24. *Stepanov. B. A.* Materialovedeniye (derevoobrabotka): uchebnoye posobiye / B. A. Stepanov. – M.: Izdatelskiy tsentr «Akademiya». 2007. – 80 s.
25. *Rasev. A. I., Kosarin. A. A.* Gidrotermicheskaya obrabotka i konservirovaniye drevesiny; uchebnoye posobiye / A. I. Rasev, A. A. Kosarin. – M.: FORUM. 2010. – 416 s.
26. *Kosheleva. N. A., Sheykman. D. V.* Issledovaniye protessa propitki polimerami pri modifikatsii malotsennykh porod drevesiny // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta. – 2015. – T.18. – № 14. – S. 126-130.
27. *Sergovskiy. P. S., Rasev. A. I.* Gidrotermicheskaya obrabotka i konservirovaniye drevesiny / P. S. Sergovskiy, A. I. Rasev. – M.: Lesnaya promyshlennost. 1987. – 360 s.
28. *Boinovich L., Emelyanenko A., Pashinin A.* // ACS Applied Materials & Interfaces. 2010. V. 2. P. 1754-1758.
29. *Boinovich L. B., Emelyanenko A. M., Ivanov V. K., Pashinin A. S.* // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013 V. 5. № 7. P. 2549–2554.

*O. V. Kolyaganova, Sh. Zh. Aristangaliev, A. A. Rysukhina,
E. B. Bryuzgina, V. V. Klimov, E. V. Bryuzgin, A. V. Navrotsky*

WATER-REPELLENT PROPERTIES OF WOOD MODIFIED WITH GLYCIDYL METHACRYLATE COPOLYMERS

Volgograd State Technical University

Abstract. The paper considers the features of modification of wood (pine) with reactive copolymers based on glycidyl methacrylate and fluorine (alkyl) methacrylates to impart water-repellent properties. Such modification provides the achievement of superhydrophobic properties and a decrease in the water permeability of the material due to a smaller spot of contact of water drops with the surface. Wood water absorption index reduced by 3 times.

Keywords: wood modification, pine, copolymers of fluoroalkyl methacrylates and alkyl methacrylates, impregnation, hydrophobicity, water absorption.