

УДК 544.54:678.743

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.2.122

## МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ФТОРСОПОЛИМЕРАМИ И ТЕЛОМЕРАМИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА\*

*А.Н. Иванкин<sup>1</sup>, д-р хим. наук, проф.*

*В.Г. Санаев<sup>1</sup>, д-р техн. наук, проф.*

*Г.А. Горбачева<sup>1</sup>, канд. техн. наук, доц.*

*А.К. Агеев<sup>1</sup>, студ.*

*Д.П. Кирюхин<sup>2</sup>, д-р хим. наук, проф.*

*Г.А. Кичигина<sup>2</sup>, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.*

*П.П. Куц<sup>2</sup>, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.*

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), 1-я Институтская ул., д. 1, г. Мытищи, Московская область, Россия, 141005; e-mail: aivankin@inbox.ru, aivankin@mgul.ac.ru

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, просп. акад. Семенова, д. 1, г. Черноголовка, Московская область, Россия, 142432

Изучен процесс поверхностной модификации фторированными полимерами целлюлозосодержащих материалов, в качестве которых использовали древесный шпон и бумагу. Для модификации свойств материалов применяли растворы сополимера гексафторпропилена с винилиденфторидом марки Ф-26, а также растворы радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена марки «Черфлон» (ТФ-4). Изучены изменения физико-механических свойств обработанных и необработанных материалов, а также защитное воздействие нанесенных фторполимеров на огнестойкость и способность изучаемых объектов удерживать внутренние химические компоненты, входящие в состав композитов, при их модельной экстракции органическими растворителями (смесь метанола с хлороформом). Прочность при растяжении вдоль волокон, обработанных 5 %-м раствором Ф-26 образцов сосны, бука и березы, составила соответственно 136, 158 и 140 МПа, а обработанных ТФ-4 – 145, 162, 148 МПа против 103, 140 и 136 МПа у исходных образцов. Установлено, что поверхностная обработка на 20...45 % упрочняет бумажные образцы. Исследование экстрагируемости защищенных материалов методом хромато-масс-спектрометрии показало, что нанесение защитной поверхностной пленки фторполимеров на 10...150 % снижает возможные потери веществ в экстракт, а также изменяет химический состав экстрагируемой композиции, в которой преобладают соединения природных жирных кислот, карбонитрилов, бензофуранов, амидов и хинонов. Испытание прямого

---

\*Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 55 «Арктика – научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития» и Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 37.8809.2017/БЧ «Исследование строения, свойств и характеристик древесины как природного функционального материала для разработки энергосберегающих и экологических технологий продукции с заданными механическими, электрическими, химическими и тепловыми характеристиками».

*Для цитирования:* Иванкин А.Н., Санаев В.Г., Горбачева Г.А., Агеев А.К., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П. Модификация свойств природных целлюлозосодержащих композиционных материалов фторсополимерами и теломерами тетрафторэтилена // Лесн. журн. 2018. № 2. С. 122–132. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.2.122

воздействия пламени на целлюлозосодержащие материалы подтвердило, что нанесение фторированного покрытия на 20...50 °С увеличивает их огнестойкость и позволяет варьировать декоративные свойства материалов.

*Ключевые слова:* древесный шпон, бумага, сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом, Ф-26, теломеры тетрафторэтилена, ТФ-4.

### *Введение*

Целлюлозосодержащие материалы достаточно давно используются в виде деловой древесины и продукта ее глубокой химической переработки – бумаги [3,10].

Уникальные свойства природной целлюлозы в составе композитов на ее основе в ряде случаев нуждаются в существенной модификации, поскольку недостаточно высокая термо- и теплостойкость, а также невысокая химическая устойчивость ограничивают потенциальные области применения этих композитов. Относительная дешевизна данных материалов и возобновляемый источник их получения делает целлюлозосодержащие композиты одними из самых распространенных [4].

Существующие ныне синтетические полимеры позволяют «подправлять природу» и получать материалы практически с любыми свойствами. В силу значимости перечисленных выше недостатков ряд синтетических полимеров можно рассматривать как потенциальный резерв «модификаторов природы». К ним можно отнести фторопласты [1, 2, 5–7]. Их высокая термическая устойчивость к агрессивным средам и внешнему воздействию позволяет рассматривать фторполимеры как перспективные модификаторы свойств композитов широкого спектра применения [7, 8].

Композиционные материалы на основе древесного шпона и фторированных полимеров могут найти применение в качестве материалов для инкрустирования элитных художественных панно. Целлюлозосодержащие пленки на основе бумаги и фторполимеров могут использоваться в качестве конденсаторных бумаг высокочастотных электрических устройств.

Существенным недостатком большинства фторполимеров является их ограниченная растворимость, что не позволяет в полной мере реализовывать существующие технические решения для получения диспергированных композиционных материалов [9, 10, 12, 13].

Определенный интерес представляют сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом –  $[\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)]_x[\text{CF}_2\text{-CH}_2]_y$  (Ф-26) и теломеры тетрафторэтилена (ТФ-4). Последние получают радиационно-химическим синтезом мономера в различных растворителях [1]. В результате происходит образование короткоцепочечных фторсодержащих соединений с различными функциональным концевыми звеньями –  $\text{A}[\text{CF}_2\text{-CF}_2]_z\text{B}$ . Значение  $z = 5\text{...}100$  и концевые звенья (А, В) определяются условиями проведения синтеза и химической природой применяемого растворителя. В настоящей работе использованы теломеры тетрафторэтилена, полученные в растворе ацетона ( $z = 5\text{...}30$ ; концевые звенья –Н, – $\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ) в специально разработанном реакторе [2]. Растворы ТФ-4 используются для создания тонких защитных гидрофобных, антифрикционных, термостойких покрытий и композитов со свойствами, аналогичными тефлону [1, 2, 5], в том числе и для получения высокодиспергированных целлюлозосодержащих композитов [11, 14, 15].

Цель работы – изучение эффекта поверхностной модификации целлюлозосодержащих материалов (древесина, бумага) фторированными сополимерами.

*Объекты и методы исследования*

В работе использовали образцы бумаги писчей (плотность 80 г/м<sup>2</sup>, толщина 0,1 мм) и газетной (толщина 0,07 мм), древесный шпон буковый, сосновый, березовый (толщина 0,5 мм).

В качестве модифицирующих фторопластов применяли сополимер Ф-26 (ТУ 6-05-1706–85) с молекулярной массой  $1,5 \cdot 10^5$  а. е. м. [16, 18] и теломер ТФ-4 со средней молекулярной массой  $1,5 \cdot 10^3$  а. е. м., полученный радиационным  $\gamma$ -облучением раствора тетрафторэтилена в ацетоне [1, 2, 5]. Для нанесения фторполимеров на поверхность целлюлозосодержащих образцов использовали 5 %-е растворы фторполимеров в ацетоне. Двустороннее нанесение покрытия осуществляли путем погружения образца в раствор с последующим высушиванием при комнатной температуре в течение суток.

Разрывную прочность при растяжении изучали при помощи разрывной машины Instron 3369 (США).

Состав экстрагируемых компонентов определяли на газовом хроматографе 7890А с капиллярной колонкой HP-Innowax (диаметр 0,2 мм, длина 30 м, толщина слоя неподвижной фазы 0,33 мкм) с пламенно-ионизационным детектором и колонкой HP-5MS (диаметр 0,25 мм, длина 30 м, толщина слоя неподвижной фазы 0,25 мкм) с масс-селективным детектором 5975CVL MSD Agilent Technologies (USA). Образец массой 1...10 г экстрагировали в течение 3...24 ч смесью 10 мл хлороформа + 10 мл метанола по модифицированному методу Фолча в присутствии 1 %-го раствора KCl для растворения липидных компонентов, экстракт фильтровали через бумагу и упаривали досуха [21]. Остаток (0,01 г) смешивали с 3 мл 15 %-го раствора ацетилхлорида в метаноле, выдерживали в течение 2 ч при температуре 100 °С. Добавлением насыщенного раствора KOH в метаноле создавали pH смеси 5,0–6,0. К смеси добавляли по 3 мл насыщенного водного раствора NaCl и гексана, через несколько минут отбирали для анализа 0,2 мл из прозрачного гексанового слоя, содержащего метиловые эфиры жирных кислот.

Условия хроматографирования на капиллярной колонке HP-Innowax с пламенно-ионизационным детектором: повышение температуры колонки в термостате от 100 до 260 °С со скоростью 10 °С/мин; температура инжектора 250 °С, детектора – 300 °С. Газ-носитель – азот, расход 20 мл/мин; расход водорода 35 мл/мин; объем анализируемой пробы 1 мкл; деление потока 1:100. Общая продолжительность анализа 30 мин. Количество определяемого соединения оценивали сравнением площади его пика с площадью пика внутреннего стандарта. Для расчета содержания изомеров использовали автоматическую базу поиска и идентификации данных хромато-масс-спектрометрии NIST08 MS Library с вероятностью соотнесения пиков более 80 %, для идентификации эфиров жирных кислот – растворы стандартов смеси метиловых эфиров (C<sub>4</sub>–C<sub>24</sub>) жирных кислот (масляной, капроновой, каприловой, каприновой, деценовой, ундециловой, лауриновой, тридекановой, миристиновой, миристолеиновой, пентадекановой, *цис*-10-пентадеценовой, пальмитиновой, пальмитолеиновой, маргариновой, гептадеценовой, стеариновой, олеиновой, элаидиновой, линолевой, гамма-линоленовой, альфа-линоленовой, нондекановой, ара-

хиновой, гадолеиновой, *цис*-11,14-эйкозадиеновой, *цис*-8,11,14-эйкозатриеновой, *цис*-11,14,17-эйкозатриеновой, арахидоновой, эйкозапентаеновой, генэйкозановой, бегеновой, эруковой, *цис*-13,16-докозадиеновой, клупанодоновой, докозагексаеновой, трикозановой, лигноцериновой, нервоновой) в метаноле № 47885U Supelco массовой концентрацией 10 мг/мл, а также индивидуальные стандарты (*транс*-9-октадеценовой № 6231811, *транс*-11-октадеценовой № 62318121, *транс*, *транс*-9,12-октадекадиеновой № 46951U Supelco) [17].

Температурную огнестойкость материалов испытывали в пламени горелки на расстоянии 5 см от поверхности образца в течение 10 с при визуальной регистрации начала поверхностных изменений.

Кроме того, в работе использовали следующие реактивы: гидроксид калия (х. ч.), метанол (для ВЭЖХ), ацетон (х.ч.), гексан (для ВЭЖХ), хлорид натрия («Serva», ФРГ), ацетилхлорид («Fluca», Швейцария), фторсополимер Ф-26 (НПО «Пластполимер», С.-Петербург), теломер ТФ-4 (получен в ИПХФ РАН, г. Черноголовка).

#### Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1–2 представлены некоторые результаты исследования физико-механических свойств строганого древесного шпона для конструкционных и декоративных изделий из наиболее распространенных древесных пород (сосна, бук, береза) разной влажности и образцов бумаги различного назначения вдоль и поперек волокон.

Таблица 1

#### Предел прочности (МПа) при растяжении вдоль волокон образцов необработанной и обработанной древесины различных пород

Древесина	Образец		
	необработанный	обработанный	
		раствором Ф-26	теломером ТФ-4
<i>Влажность 12 %</i>			
Сосна	103	136	145
Бук	140	158	162
Береза	136	140	148
<i>Влажность 15 %</i>			
Сосна	5	6	6
Бук	7	8	9
Береза	6	7	7

Таблица 2

#### Прочность на разрыв (МПа) при растяжении образцов необработанных и обработанных видов бумаги

Бумага	Образец		
	необработанный	обработанный	
		раствором Ф-26	теломером ТФ-4
<i>Вдоль волокон</i>			
Писчая	13	16	17
Газетная	16	18	23
<i>Поперек волокон</i>			
Писчая	12	14	15
Газетная	15	17	20

Как видно из данных табл. 1–2, прочность обработанных материалов возрастает по сравнению с исходными материалами во всех случаях, причем существеннее при использовании растворов радиационно-синтезированного теломера ТФ-4. Поверхностная обработка образцов фторопластом приводит к упрочнению структуры материала. В случае теломера ТФ-4, молекулярная масса которого существенно меньше, чем у Ф-26, происходит более глубокое

Таблица 3

**Основной химический состав (% от суммы основных компонентов)  
экстрактов необработанных и обработанных образцов древесины**

Характеристический пик, мин	Компонент	Образец		
		необработанный	обработанный	
			раствором Ф-26	теломером ТФ-4
6,800	Метилоктаноат	н/о*	н/о	0,13
7,931	Метилнонаноат	н/о	н/о	0,22
8,268	2-Метилгексановая кислота	0,26	н/о	н/о
8,424	Метилдодеcanoат	0,26	0,68	0,13
9,119	Метилгексаказаноат	0,85	н/о	н/о
9,970	Метилундеcanoат	0,61	0,35	0,14
10,479	1-Тридецен	0,32	0,25	н/о
10,769	Метилпентадеcanoат	3,11	н/о	0,59
11,558	2-Метилоктадекан-7,8-диол	1,40	1,18	0,27
11,947	2-Додеценол	н/о	н/о	1,66
12,295	Метилтетрадеcanoат	8,95	7,13	1,65
12,819	Метил-12-метилтетрадеcanoат	0,33	0,54	1,46
13,011	Метилпентадеcanoат	4,42	3,88	3,15
13,685	Метилгексадеcanoат	51,46	0,24	15,86
14,168	Метил-10-метилгексадеcanoат	0,81	0,55	1,42
14,344	Метилгептадеcanoат	1,56	1,62	1,93
14,822	Метил-9-октадецеаноат	4,89	4,95	7,18
14,962	Метилоктадеcanoат	12,89	13,17	7,28
15,336	8-Метил-6-ноненамид	н/о	н/о	0,46
15,974	1-Этил-2(1Н)-пиридинон	0,37	0,23	0,94
16,098	Дигидро-5-тетрадецил-2(3Н)-фуранон	н/о	н/о	3,38
16,627	1-Фенилциклобутанол	н/о	0,41	0,32
16,700	N-Метил-1-адамнтаноацетамид	0,43	0,38	0,18
17,447	1-Бутил-2-этилциклобутанон	0,64	0,44	0,42
18,173	4-Этилциклогексанон	0,27	0,34	0,28
19,958	(3бета)-холеста-4,6-диен-3-ол	н/о	н/о	0,36
19,990	Изопропиловый эфир 6-(4-этокси-фенил)-3-метил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидро-1Н-индол-2-карбоновой кислоты	0,47	0,33	н/о
22,584	3-Диаллиламинометил-2,8-диметилхинолин-4-ол	0,28	0,23	н/о
23,616	6,7-Диметокси-3-[2-(2-метокси-фенил)-2-оксоэтил]-1(3Н)-изобензофуранон	0,26	0,34	н/о
24,270	2-Оксо-4-фенил-6-(4-хлоро-фенил)-1,2-дигидропиримидин	0,3	0,45	н/о

Примечание. н/о – содержание компонента менее 0,01 %.

проникновение в структуру целлюлозного материала. Действительно, при визуальном изучении под микроскопом среза древесного шпона было отмечено, что затемненный или забеленный, в зависимости от объема раствора, поверхностный слой древесины, пропитанный ТФ-4, имеет большую толщину, чем в случае обработки Ф-26. Эффект усиления прочностных свойств образцов газетной бумаги, по-видимому, связан с большей продольной ориентацией волокон при технологическом изготовлении бумажной газетной основы. Поскольку бумага является более пористым материалом, очевидно, что при пропитке наблюдается аналогичный эффект увеличения прочности.

Известно, что нанесение пленочного покрытия на поверхность композита модифицирует его физико-химические свойства [3, 4]. Это особенно относится к целлюлозосодержащим материалам. Так, сама древесина является достаточно лабильной. Поверхность изделий из нее легко поддается даже визуально заметным изменениям, связанным, прежде всего, с воздействием воды и кислорода воздуха. Эти изменения сопровождаются частичным высвобождением легко экстрагируемых веществ [17, 18], что во многом предопределяет характерный запах свежей древесины.

Представляло интерес оценить влияние тонкого слоя фторопласта, нанесенного на поверхность, на состав химических веществ, выделяемых древесиной.

В табл. 3 приведен химический состав основных веществ «запаха» древесины, которые удалось идентифицировать, используя модельные условия экстракции защищенной фторполимером древесины и способность высвобождать содержащиеся в ней вещества при экстракции смесью полярных растворителей метанола и хлороформа в соотношении 1:1. Эта смесь растворителей хорошо экстрагирует липиды древесины и может использоваться как модель для определения химической стойкости древесных материалов.

Анализ данных химического состава веществ, экстрагированных из защищенных и незащищенных поверхностной пленкой фторопласта образцов древесины, показал, что экстрагируемые компоненты представлены в основном замещенными производными жирных кислот, фуранов, индолов и пуринов. Это только основные вещества, в то время как в экстракт переходит несколько сотен природных соединений древесины, количественная идентификация которых определяется точностью и чувствительностью применяемого метода хромато-масс-спектрометрии [19].

Для полноты характеристики обработанных бумажных композитов и древесины необходимо знать фактическое количество экстрактивных веществ (табл. 4). Во всех случаях нанесение пленки фторопластов приводило к снижению выхода веществ при обработке органическими растворителями. Это свидетельствует о повышении устойчивости материалов в результате обработки.

Таблица 4

**Количество экстрагируемых веществ (% от исходной массы)  
из образцов необработанных и обработанных материалов**

Материал	Образец		
	необработанный	обработанный	
		раствором Ф-26	теломером ТФ-4
Сосна	12	4	5
Бук	8	3	2
Береза	7	4	3
Бумага:			
писчая	2	1	1
газетная	4	2	1

Важной характеристикой целлюлозосодержащих материалов является их горючесть. Для древесины разных пород заметное температурное воздействие обычно отмечается, начиная с температуры 120...150 °С [8, 21]. Для бумаги температура возгорания составляет 150...250 °С [20, 21].

Проведенные испытания (табл. 5) показали, что поверхностное нанесение как фторопласта Ф-26, так и теломера ТФ-4 приводит к существенному увеличению температуры визуально отмечаемого воздействия на обрабатываемые открытым пламенем испытываемые образцы.

Таблица 5

## Огнестойкость материалов (°С)

Материал	Образец		
	необработанный	обработанный	
		раствором Ф-26	теломером ТФ-4
Сосна	135	157	165
Бук	148	171	177
Береза	130	164	170
Бумага:			
писчая	119	136	149
газетная	138	159	167

## Заключение

Обработка древесных материалов фторполимерами приводит к повышению предела их прочности на 3...40 %, а образцов бумаги – на 20...45 %.

Использование содержащих фторопласты пленочных покрытий увеличивает огнестойкость при повышенных температурах и способность изученных материалов удерживать химические компоненты древесного происхождения в образцах в процессе экстракции.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности модифицирования фторопластами целлюлозосодержащих природных композиционных материалов, что способствует улучшению их физико-механических и химических свойств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Куц П.П., Петряков Д.Н., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Смирнов Ю.Н. Разработка технологических основ изготовления стеклополимерных композиционных материалов с применением в качестве связующего олигомеров (теломеров) тетрафторэтилена // Докл. Академии наук. 2013. Т. 449, № 1. С. 55–59.
2. Большаков А.И., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. Радиационный синтез теломеров при постоянной концентрации тетрафторэтилена в ацетоне // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43, № 6. С. 512–515.
3. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы. Томск: Томск. политехн. ун-т, 2013. 111 с.
4. Иванкин А.Н., Неклюдов А.Д., Вострикова Н.Л. Биологически активные соединения природного происхождения. Получение и структурно-функциональные взаимосвязи. Саарбрюккен: AP Lambert Academic Publishing, 2011. 488 с.
5. Иванкин А.Н., Тевлина А.С., Загорец П.А. О механизме радиационной прививки метил- $\alpha$ -фторакрилата и  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -трифторстирола на перфторированный сополимер // Высокомолекулярные соединения. 1983. Сер. А. Т. XXV, № 4. С. 812–817.

6. *Кириухин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М.* Теломеры тетрафторэтилена: радиационно-химический синтез, свойства и перспективы использования // Высокомолекулярные соединения. 2013. Сер. А. Т. 55, № 11. С. 1321–1332.
7. *Кононов Г.Н.* Дендрохимия: химия, нанохимия и биогеохимия компонентов клеток, тканей и органов древесины: моногр.: в 2 т. М.: МГУЛ, 2015. 1111 с.
8. *Корольченко А.Я., Корольченко Д.А.* Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справ.: в 2 ч. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Ассоциация «Пожнаука», 2004. Ч. 1 – 713 с. Ч. 2 – 774 с.
9. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы III Всерос. конф., 23–27 апр. 2007 г.: в 3 кн. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. Барнаул: Алт. ун-т, 2007. Кн. 1 – 271 с. Режим доступа: [http://conf.chem.asu.ru/public/conferences/3/biblio/conf-2007/sbornik\\_tezis-2007-kniga-I.pdf](http://conf.chem.asu.ru/public/conferences/3/biblio/conf-2007/sbornik_tezis-2007-kniga-I.pdf) (дата обращения: 20.10.2017).
10. *Фляте Д.М.* Технология бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 440 с.
11. *Ahmed S., Bui M.N., Abbas A.* Paper-Based Chemical and Biological Sensors: Engineering Aspects // Biosensors and Bioelectronics. 2016. Vol. 77, no. 3. Pp. 249–263.
12. Autoignition Point of Selected Substances. Available at: [http://dobrokot.ru/pics/i2014-07-08\\_01-52-26\\_27kb.png](http://dobrokot.ru/pics/i2014-07-08_01-52-26_27kb.png) (дата обращения: 20.10.2017).
13. *Café T.* Physical Constants for Investigators. Available at: <http://www.tcforensic.com.au/docs/article10.html#2.1> (дата обращения: 20.10.2017).
14. *Carlsson L.A., Lindstrom T.* A Shear-Lag Approach to the Tensile Strength of Paper // Composites Science and Technology. 2005. Vol. 65, no. 2. Pp.183–189.
15. *Fajgar R., Vitek J., Pola J., Bastl Z., Tlaskal J., Gregora I., McGhee L., Stevenson P.R., Winfield J.M.* IR Laser Degradation of Some Fluoro-Polymers // Journal of Fluorine Chemistry. 1995. Vol. 72, no. 1. Pp. 111–116.
16. *Fermeglia M., Pricl S.* Molecular Dynamics Simulations of Real Systems: Application to Chloro-Fluoro-Hydrocarbons and Polymers // Fluid Phase Equilibria. 1999. Vol. 158–160, no. 6. Pp. 49–58.
17. *John A., Chen Y., Ko H.U., Kim J.* Preparation of Fluoro Derivative of Cellulose Acetate with (1,1,1,3,3,3)-Hexafluoro-2-Propanol by Mitsunobu Reaction and Its Characterization // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 84, no. 1. Pp. 677–680.
18. *Kovalchuk N.M., Trybala A., Starov V., Matar O., Ivanova N.* Fluoro- vs Hydrocarbon Surfactants: Why do They Differ in Wetting Performance // Advances in Colloid and Interface Science. 2014. Vol. 210, no. 8. Pp. 65–71.
19. *Kumar G.G., Kim A.R., Nahm K.S., Yoo D.J., Elizabeth R.* High Ion and Lower Molecular Transportation of the Poly Vinylidene Fluoride–Hexafluoropropylene Hybrid Membranes for the High Temperature and Lower Humidity Direct Methanol Fuel Cell Applications // Journal of Power Sources. 2010. Vol. 195, no. 18. Pp. 5922–5928.
20. *Nikitina T.S.*  $\alpha\beta$ -Trifluorostyrene and Polymers Based on It // Russian Chemical Reviews. 1990. Vol. 59, no. 6. Pp. 575–589.
21. *Xu L., Xu L., Dai W., Tsuboi T., Xie H.* Preparation and Characterization of a Novel Fluoro-Silicone Acrylate Copolymer by Semi-Continuous Emulsion Polymerization // Journal of Fluorine Chemistry. 2013. Vol. 153, no. 9. Pp. 68–73.

Поступила 18.11.17

UDC 544.54:678.743

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.2.122

**Modification of Properties of Natural Cellulose-Containing Composite Materials by Fluoroelastomers and Tetrafluoroethylene Telomers***A.N. Ivankin<sup>1</sup>, Doctor of Chemical Sciences, Professor**V.G. Sanaev<sup>1</sup>, Doctor of Engineering Sciences, Professor**G.A. Gorbacheva<sup>1</sup>, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor**A.K. Ageev<sup>1</sup>, Student**D.P. Kiryukhin<sup>2</sup>, Doctor of Chemical Sciences, Professor**G.A. Kichigina<sup>2</sup>, Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Officer**P.P. Kushch<sup>2</sup>, Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Officer*

<sup>1</sup>Bauman Moscow State Technical University, Pervaya Institutskaya ul., 1, Mytishchi, Moscow region, 141005, Russian Federation; e-mail: aivankin@inbox.ru, aivankin@mgul.ac.ru

<sup>2</sup>Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova, 1, Chernogolovka, 142432, Russian Federation

The paper presents the study of the surface modification process of cellulose-containing materials (wood veneer and paper) by fluorinated polymers. The solutions of a copolymer of hexafluoropropylene with vinylidene fluoride of grade F-26, and solutions of radiation-synthesized telomers of tetrafluoroethylene of the Cherflon brand (TF-4) are used to modify the properties of materials. Changes in the physical and mechanical properties of treated and raw materials, as well as the protective effect of applied fluoropolymers on fire resistance and the ability of the studied objects to retain the internal chemical components of the composites during their model extraction by organic solvents (a mixture of methanol and chloroform) are studied. The tensile strength along the fibers treated with 5 % F-26 solution of pine, beech and birch samples is 136, 158 and 140 MPa, respectively, and those treated with TF-4 are 145, 162, 148 MPa against 103, 140 and 136 MPa for the original samples. Surface treatment of paper samples leads to their hardening by 20...45 %. A study of the extractability of protected materials by chromatography-mass spectrometry shows that applying a protective surface film of fluoropolymers reduces possible losses of substances to the extract by 10...150 %, and changes the chemical composition of the extractable composition, in which the compounds of natural fatty acids, carbonitriles, benzofurans, amides and quinones predominate. The test of direct flame effect on cellulose-containing materials confirms that the application of a fluorinated coating to 20...50 °C increases their fire resistance and allows varying decorative properties of materials.

*Keywords:* wood veneer, paper, vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer, F-26, tetrafluoroethylene telomers, TF-4.

## REFERENCES

1. Aldoshin S.M., Barelko V.V., Kiryukhin D.P., Kushch P.P., Petryakov D.N., Dorokhov V.G., Bykov L.A., Smirnov Yu.N. Razrabotka tekhnologicheskikh osnov izgotovleniya steklopolimernykh kompozitsionnykh materialov s primeneniem v kachestve svyazuyushchego oligomerov (telomerov) tetraforetilena [Development of Technological

---

*For citation:* Ivankin A.N., Sanaev V.G., Gorbacheva G.A., Ageev A.K., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. Modification of Properties of Natural Cellulose-Containing Composite Materials by Fluoroelastomers and Tetrafluoroethylene Telomers. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2018, no. 2, pp. 122–132. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.2.122

Foundations of Production of Glass/Polymer Composite Materials Using Tetrafluoroethylene Oligomers (Telomers) as Binders]. *Doklady Akademii nauk* [Proceedings of the Russian Academy of Sciences], 2013, vol. 449, no. 1, pp. 55–59.

2. Bol'shakov A.I., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P. Radiatsionnyy sintez telomerov pri postoyannoy kontsentratsii tetraftoretilena v atsetone [Radiation Synthesis of Telomers at a Constant Tetrafluoroethylene Concentration in Acetone]. *Khimiya vysokikh energiy* [High Energy Chemistry], 2009, vol. 43, no. 6, pp. 512–515.

3. Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. *Polimernye kompozitsionnye materialy* [Polymeric Composite Materials]. Tomsk, TPU Publ., 2013. 111 p. (In Russ.)

4. Ivankin A.N., Neklyudov A.D., Vostrikova N.L. *Biologicheskie kativnye soedineniya prirodnogo proiskhozhdeniya. Poluchenie i strukturno-funktsional'nye vzaimosvyazi* [Biologically Active Compounds of Natural Origin. Production and Structural and Functional Relationships]. Saarbrücken, AP Lambert Academic Publ., 2011. 488 p. (In Russ.)

5. Ivankin A.N., Tevlina A.S., Zagorets P.A. O mekhanizme radiatsionnoy privivki metil- $\alpha$ -ftorakrilatai  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -triflorostirola na perftorirovannyi sopolimer [On the Mechanism of Radiation Inoculation of Methyl- $\alpha$ -Fluoroacrylate and  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -Trifluorostyrene on the Perfluorinated Copolymer]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [Polymer Science], 1983, vol. 25, no. 4, pp. 812–817.

6. Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Buznik V.M. Telomery tetraftoretilena: radiatsionno-khimicheskii sintez, svoystva i perspektivy ispol'zovaniya [Tetrafluoroethylene Telomers: Radiation-Initiated Chemical Synthesis, Properties, and Application Prospects]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A* [Polymer Science. Ser. A], 2013, vol. 55, no. 11, pp. 1321–1332.

7. Kononov G.N. *Dendrokimiya: khimiya, nanokhimiya i biogeokhimiya komponentov kletok, tkaney i organov drevesiny. V 2 t.* [Dendrochemistry: Chemistry, Nanochemistry and Biogeochemistry of Components of Cells, Tissues and Organs of Wood. In 2 Vol.]. Moscow, MSFU Publ., 2015. 1111 p. (In Russ.)

8. Korol'chenko A.Ya., Korol'chenko D.A. *Pozharo vzryvoopasnost' veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya* [Fire and Explosion Hazard of Substances and Materials and Extinguishing Agents]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004. Part 1, 713 p.; Part 2, 774 p. (In Russ.)

9. Bazarnova N.G., Markin V.I., eds. *Novye dostizheniya v khimii khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya: materialy III Vseros. konf., 23–27 apr. 2007 g. V 3 kn.* [New Achievements in Chemistry and Chemical Technology of Plant Raw Materials: Proc. 3d All-Russ. Conf., April 23–27, 2007. In 3 Books]. Barnaul, ASU Publ., 2007. Book 1. 271 p. Available at: [http://conf.chem.asu.ru/public/conferences/3/biblio/conf-2007/sbornik\\_tezis-2007-kniga-I.pdf](http://conf.chem.asu.ru/public/conferences/3/biblio/conf-2007/sbornik_tezis-2007-kniga-I.pdf) (accessed 20.10.2017).

10. Flyate D.M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper Technology]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p. (In Russ.)

11. Ahmed S., Bui M.N., Abbas A. Paper-Based Chemical and Biological Sensors: Engineering Aspects. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, vol. 77, no. 3, pp. 249–263.

12. *Autoignition Point of Selected Substances*. Available at: [http://dobrokot.ru/pics/i2014-07-08\\_01-52-26\\_27kb.png](http://dobrokot.ru/pics/i2014-07-08_01-52-26_27kb.png) (accessed 20.10.2017).

13. Café T. *Physical Constants for Investigators*. Available at: <http://www.tforensic.com.au/docs/article10.html#2.1> (accessed 20.10.2017).

14. Carlsson L.A., Lindstrom T. A Shear-Lag Approach to the Tensile Strength of Paper. *Composites Science and Technology*, 2005, vol. 65, no. 2, pp. 183–189.

15. Fajgar R., Vitek J., Pola J., Bastl Z., Tlaskal J., Gregora I., McGhee L., Stevenson P.R., Winfield J.M. IR Laser Degradation of Some Fluoro-Polymers. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1995, vol. 72, no. 1, pp. 111–116.

16. Fermeiglia M., Pricl S. Molecular Dynamics Simulations of Real Systems: Application to Chloro-Fluoro-Hydrocarbons and Polymers. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, vol. 158–160, no. 6, pp. 49–58.

17. John A., Chen Y., Ko H.U., Kim J. Preparation of Fluoro Derivative of Cellulose Acetate with (1,1,1,3,3,3)-Hexafluoro-2-Propanol by Mitsunobu Reaction and Its Characterization. *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 84, no. 1, pp. 677–680.

18. Kovalchuk N.M., Trybala A., Starov V., Matar O., Ivanova N. Fluoro- vs Hydrocarbon Surfactants: Why do They Differ in Wetting Performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 210, no. 8, pp. 65–71.

19. Kumar G.G., Kim A.R., Nahm K.S., Yoo D.J., Elizabeth R. High Ion and Lower Molecular Transportation of the Poly Vinylidene Fluoride–hexa Fluoro Propylene Hybrid Membranes for the High Temperature and Lower Humidity Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Journal of Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 18, pp. 5922–5928.

20. Nikitina T.S.  $\alpha\beta$ -Trifluorostyrene and Polymers Based on It. *Russian Chemical Reviews*, 1990, vol. 59, no. 6, pp. 575–589.

21. Xu L., Xu L., Dai W., Tsuboi T., Xie H. Preparation and Characterization of a Novel Fluoro-Silicone Acrylate Copolymer by Semi-Continuous Emulsion Polymerization. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013, vol. 153, no. 9, pp. 68–73.

Received on November 18, 2017

---