

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФАНЕРЫ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ДОБАВЛЕНИЕМ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

К.В.Жужукин

к.т.н, старший преподаватель кафедры «Химии и биотехнологии»

А.В.Дорошенко

Ассистент кафедры «Химии и биотехнологии»

С.И. Савченко

преподаватель СПО кафедры «Кафедра промышленного транспорта, строительства и геодезии»

Е.И.Майер

преподаватель кафедры «Кафедра лесной промышленности, метрологии, стандартизации и сертификации»

А.С.Тарасова

Ассистент кафедры «Химии и биотехнологии»

*Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова»,
г. Воронеж, Россия*

Аннотация.

Было проведено исследование свойств фанеры на основе карбамидоформальдегидного связующего с добавлением многостепенных углеродных нанотрубок(МУНТ). Ключевой целью было изучение влияния концентрации ф-МУНТ на физико-механические, термические и экологические характеристики полученных материалов. Комплексный анализ с использованием метода ПЭМ, Рамановской и ИК-Фурье спектроскопии подтвердил успешное введение карбоксильных групп на поверхность нанотрубок. Прочностные характеристики (MOR и MOE) фанеры достигли максимума при содержании 1,5% ф-МУНТ, увеличившись на 62,7% и 113% по сравнению с контрольным образцом. Показатели водостойкости улучшались с ростом концентрации наполнителя, показывая наилучший результат при 4% ф-МУНТ. Результаты проведенного исследования демонстрируют высокую эффективность использования функционализированных МУНТ для создания фанеры с улучшенным комплексом свойств.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, фанера, карбамидоформальдегидная смола, прочность, термостойкость, выделение формальдегида

RESEARCH OF THE PROPERTIES OF PLYWOOD BASED ON UREA- FORMALDEHYDE BINDER WITH THE ADDED MULTI-WALL CARBON NANOTUBES

K.V. Zhuzhukin

PhD, Senior Lecturer, Department of Chemistry and Biotechnology

A.V. Doroshenko

Assistant, Department of Chemistry and Biotechnology

S.I. Savchenko

Lecturer, Department of Industrial Transport, Construction, and Geodesy

E.I. Mayer

Lecturer, Department of Forest Industry, Metrology, Standardization, and Certification,

A.S. Tarasova

Assistant Professor, Department of Chemistry and Biotechnology
Voronezh State Forest Engineering University named after G.F. Morozov,
Voronezh, Russia

Abstract.

A study was conducted on the properties of plywood based on a urea-formaldehyde binder with the addition of multi-stage carbon nanotubes (MWCNTs). The key objective was to investigate the effect of f-MWCNT concentration on the physical, mechanical, thermal, and environmental characteristics of the resulting materials. A comprehensive analysis using TEM, Raman, and FTIR spectroscopy confirmed the successful introduction of carboxyl groups onto the nanotube surface. The strength properties (MOR and MOE) of the plywood reached their maximum at a content of 1.5% f-MWCNTs, increasing by 62.7% and 113%, respectively, compared to the control sample. Water resistance improved with increasing filler concentration, demonstrating the best result at 4% f-MWCNTs. The results of this study demonstrate the high efficiency of using functionalized MWCNTs to create plywood with an improved range of properties.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, plywood, urea-formaldehyde resin, strength, heat resistance, formaldehyde emissions

Древесина представляет собой материал со сложной анизотропной структурой обусловленной особенностями строения её клеточной стенки. Слои клеточной стенки и отдельные ламеллы в древесине различаются ориентацией целлюлозных микрофибрилл. У трахеид и волокон либриформа характер ориентации микрофибрилл примерно одинаков. Структура межклеточного вещества аморфна, целлюлоза в нем отсутствует. В первичной стенке доля целлюлозы невелика и ее микрофибриллы образуют беспорядочную рыхлую сетку с некоторой продольной ориентацией микрофибрилл в наружной части стенки и поперечной на ее внутренней поверхности.

Направленный рост клеточных волокон, ориентация микрофибрилл в клеточных стенках и частей молекул целлюлозы в микрофибриллах приводят к существенной анизотропии механических свойств в продольном, радиальном и тангенциальном направлениях [1]. Особенности структуры древесины определяют различный характер износа узлов и конструкций из натуральной древесины и оказывает существенное влияние на ограничение условий их эксплуатации [2]. Альтернативой натуральной древесине могут выступать древесные плитные материалы, отличающиеся оптимальными физико-механическими показателями и меньшей анизотропией [4, 5, 6], производимые из недорогой древесины быстрорастущих пород [3, 8], а также отходов деревообрабатывающих производств [7, 9] они отличаются экономической привлекательностью и сырьевой доступностью.

Фанера является одним из наиболее распространенных плитных в материалов с ежегодным объемом производства в мире 170 млн. м³, 3 % от которого изготавливается в Российской Федерации [10]. Использование фанеры в качестве конструкционного материала обосновывается наличием возможности структурных изменений в технологии ее изготовления, позволяющих прогнозировать необходимые свойства получаемого материала.

Свойства связующего играют первостепенную роль в качестве клеевого соединения фанеры и, как следствие, во многом определяют физико-механические показатели получаемой продукции. Проведен ряд исследований, направленных на комплексное улучшение связующего вследствие применения к нему модифицирующей добавки [11, 12, 13].

Проведено комплексное исследование свойств карбаминоформальдегидной смолы, модифицированной многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), функционализированными азотной кислотой, и фанерных композитов на ее основе. Целью работы было изучение влияния концентрации ф-МУНТ на физико-механические, термические и экологические характеристики полученных материалов.

В работе использовались современные методы анализа: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) подтвердила морфологию нанотрубок с внешним диаметром 10-30 нм и длиной ≥ 2 мкм; метод Рамановской спектроскопии выявил характерные D и G полосы; ИК-Фурье спектроскопия зафиксировала появление карбонильных групп (1700 см^{-1}) и усиление полосы валентных колебаний ОН-групп ($3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) после функционализации, что свидетельствует об успешном введении карбоксильных групп на поверхность нанотрубок. Анализ дзета-потенциала подтвердил повышенную стабильность модифицированных композиций.

Установлено наличие межмолекулярного взаимодействия между функциональными группами ф-МУНТ и карбаминоформальдегидной смолы, что подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Термогравиметрический анализ показал повышение термической стабильности модифицированных материалов. У образца смолы с ф-МУНТ отсутствовал экзотермический пик при $171\text{ }^{\circ}\text{C}$, связанный с деструкцией диметиленэфирных мостиков, а начало интенсивной термической деградации фанеры сдвинулось с $214\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $244\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Прочностные характеристики фанеры достигли максимума при содержании 1.5% ф-МУНТ: модуль упругости при разрыве (MOR) увеличился на 62.7%, а модуль упругости (MOE) — на 113% по сравнению с контрольным образцом.

Показатели водостойкости устойчиво улучшались с ростом концентрации наполнителя. Наилучший результат показали образцы с 4% ф-МУНТ: водопоглощение снизилось на 22% (через 2 ч) и на 18% (через 24 ч), а набухание по толщине — на 17.2% и 14.5% соответственно.

Выявлена выраженная тенденция к снижению эмиссии свободного формальдегида с увеличением доли нанонаполнителя. Минимальное значение эмиссии — 15.9 мг/л (снижение на 65% относительно контроля) — было зафиксировано для образцов с 4% ф-МУНТ после 21 суток испытаний.

Таким образом, результаты работы демонстрируют высокую эффективность применения функционализированных МУНТ в качестве модифицирующей добавки для карбаминоформальдегидного связующего. Предложенный подход позволяет получить фанеру с принципиально улучшенным комплексом свойств: повышенной прочностью, термостабильностью, водостойкостью и пониженной эмиссией формальдегида, что существенно расширяет потенциал ее применения в экологичном строительстве и производстве мебели.

Список литературы

1. Auriga R, Gumowska A, Szymanowski K, Wronka A, Robles E, Ocipka P, Kowaluk G. Performance properties of plywood composites reinforced with carbon fibers. *Compos Struct.* 2020;248:112533.
2. Ashori A, Ayilimis N, Heydari V. Enhancing interfacial adhesion through coupling agent incorporation in plywood/ plastic waste composite materials. *Int J Adhes Adhes.* 2023;127:103513.
3. Auriga R, Gumowska A, Szymanowski K, Wronka A, Robles E, Ocipka P, Kowaluk G. Performance properties of plywood composites reinforced with carbon fibers. *Compos Struct.* 2020;248:112533.
4. Castanié B, Peignon A, Marc C, Eyma F, Cantarel A, Serra J, Curti R, Hadji H, Denaud L, Girardon S, Marcon B. Wood and plywood as eco-materials for sustainable mobility: A review. *Compos Struct.* 2024;329:117790.

5. Chen S, Cheng C. Determination of gaseous formaldehyde by derivatization using magnetic multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) and high-performance liquid chromatography – ultraviolet detection (HPLC-UV). *Instrum Sci Technol.* 2022;50(2):174–89.
6. Ding Z, Ding Z, Liu J, Xie Y, Yang F. Derivative thermogravimetric analysis curve for characterizing the curing process of urea-formaldehyde resins. *Int J Adhes Adhes.* 2022;117:103184.
7. Dong C, Yang Y, Yuan C, Bai X, Guo Z. Effects of anisotropy of lignum vitae wood on its tribological performances. *Compos B Eng.* 2022;228:109426.
8. Karri R, Lappalainen R, Tomppo L, Yadav R. Bond quality of poplar plywood reinforced with hemp fibers and lignin-phenolic adhesives. *Composites Part C: Open Access.* 2022b;9:100299.
9. Golubewa LN, Kulahava TA, Leonik YuS, Shuba M V., Semenkova GN. Application of Raman Spectroscopy for Studying the Mechanisms of Neutrophil Activation by Carbon Nanotubes. *J Appl Spectrosc.* 2021;88(1):77–84.
10. Dorieh A, Selakjani PP, Shahavi MH, Pizzi A, Ghafari Movahed S, Farajollah Pour M, Aghaei R. Recent developments in the performance of micro/nanoparticle-modified urea-formaldehyde resins used as wood-based composite binders: A review. *Int J Adhes Adhes.* 2022;114:103106.
11. Mirski R, Dukarska D, Derkowski A, Czarnecki R, Dziurka D. By-products of sawmill industry as raw materials for manufacture of chip-sawdust boards. *Journal of Building Engineering.* 2020;32:101460.
12. Natarelli CVL, Lemos ACC, de Assis MR, Tonoli GHD, Trugilho PF, Marconcini JM, de Oliveira JE. Sulfonated Kraft lignin addition in urea–formaldehyde resin. *J Therm Anal Calorim.* 2019;137(5):1537–47.
13. Pramreiter M, Nenning T, Huber C, Müller U, Kromoser B, Mayencourt P, Konnerth J. A review of the resource efficiency and mechanical performance of commercial wood-based building materials. *Sustainable Materials and Technologies.* 2023;38:e00728.

References

1. Auriga R, Gumowska A, Szymanowski K, Wronka A, Robles E, Ocipka P, Kowaluk G. Performance properties of plywood composites reinforced with carbon fibers. *Compos Struct.* 2020;248:112533.
2. Ashori A, Ayrilmis N, Heydari V. Enhancing interfacial adhesion through coupling agent incorporation in plywood/ plastic waste composite materials. *Int J Adhes Adhes.* 2023;127:103513.
3. Auriga R, Gumowska A, Szymanowski K, Wronka A, Robles E, Ocipka P, Kowaluk G. Performance properties of plywood composites reinforced with carbon fibers. *Compos Struct.* 2020;248:112533.
4. Castanié B, Peignon A, Marc C, Eyma F, Cantarel A, Serra J, Curti R, Hadji H, Denaud L, Girardon S, Marcon B. Wood and plywood as eco-materials for sustainable mobility: A review. *Compos Struct.* 2024;329:117790.
5. Chen S, Cheng C. Determination of gaseous formaldehyde by derivatization using magnetic multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) and high-performance liquid chromatography – ultraviolet detection (HPLC-UV). *Instrum Sci Technol.* 2022;50(2):174–89.
6. Ding Z, Ding Z, Liu J, Xie Y, Yang F. Derivative thermogravimetric analysis curve for characterizing the curing process of urea-formaldehyde resins. *Int J Adhes Adhes.* 2022;117:103184.
7. Dong C, Yang Y, Yuan C, Bai X, Guo Z. Effects of anisotropy of lignum vitae wood on its tribological performances. *Compos B Eng.* 2022;228:109426.

8. Karri R, Lappalainen R, Tomppo L, Yadav R. Bond quality of poplar plywood reinforced with hemp fibers and lignin-phenolic adhesives. *Composites Part C: Open Access*. 2022b;9:100299.
9. Golubewa LN, Kulahava TA, Leonik YuS, Shuba M V., Semenkova GN. Application of Raman Spectroscopy for Studying the Mechanisms of Neutrophil Activation by Carbon Nanotubes. *J Appl Spectrosc*. 2021;88(1):77–84.
10. Dorieh A, Selakjani PP, Shahavi MH, Pizzi A, Ghafari Movahed S, Farajollah Pour M, Aghaei R. Recent developments in the performance of micro/nanoparticle-modified urea-formaldehyde resins used as wood-based composite binders: A review. *Int J Adhes Adhes*. 2022;114:103106.
11. Mirski R, Dukarska D, Derkowski A, Czarnecki R, Dziurka D. By-products of sawmill industry as raw materials for manufacture of chip-sawdust boards. *Journal of Building Engineering*. 2020;32:101460.
12. Natarelli CVL, Lemos ACC, de Assis MR, Tonoli GHD, Trugilho PF, Marconcini JM, de Oliveira JE. Sulfonated Kraft lignin addition in urea–formaldehyde resin. *J Therm Anal Calorim*. 2019;137(5):1537–47.
13. Pramreiter M, Nenning T, Huber C, Müller U, Kromoser B, Mayencourt P, Konnerth J. A review of the resource efficiency and mechanical performance of commercial wood-based building materials. *Sustainable Materials and Technologies*. 2023;38:e00728.