

# Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 665.9; 674-419.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12719>

## Роль нанонаполнителей различной природы в морфологических изменениях полимерного связующего для производства фанеры

Е. В. Ющенко<sup>1✉</sup>, Л. И. Бельчинская<sup>1</sup>, А. В. Костюченко<sup>2</sup>, Д. А. Жукалин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова», ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

### Аннотация

Наномодификация kleевой композиции является одним из перспективных методов повышения качества древесных слоистых материалов. Морфологические изменения наноструктур позволяют управлять функциональными характеристиками получаемых нанокомпозитов. Методом атомно-силовой микроскопии изучены форма и распределение частиц наноцеллюлозы и многостенных углеродных нанотрубок в карбамидоформальдегидной смоле, используемой для получения фанеры. Микрорельеф поверхности отверженного связующего при наличии многостенных углеродных нанотрубок характеризуется равномерно распределенными включениями размером 50 нм – 1 мкм; и включениями размером 70 нм – 2 мкм в случае модификации смолы нанокристаллической целлюлозой. Исследован фазовый состав и кристаллическая структура наночастиц биологического и углеродного наполнителей связующего. Даные о качественном и количественном составе, структурном состоянии нанокристаллической целлюлозы и многостенных углеродных нанотрубок, а также отверженной смолы в исходном и модифицированном виде получены методом рентгеновской дифрактометрии. Немодифицированная карбамидоформальдегидная смола характеризуется низкой степенью кристалличности: размер кристаллитов 10 нм. При модификации смолы многостенными углеродными нанотрубками размер кристаллов увеличивается до 18 нм, и при модификации нанокристаллической целлюлозой – до 15 нм. Наиболее вероятный тип решетки исследуемой смолы – примитивная кубическая с параметром  $a = 0.840$  нм. Наблюдается увеличение объема элементарной кристаллической ячейки смолы, модифицированной многостенными углеродными нанотрубками ( $a = 0.844$  нм) и нанокристаллической целлюлозой ( $a = 0.842$  нм). Повышение размера кристаллических областей в смоле, а также увеличение объема элементарной кристаллической ячейки смолы в результате применения наномодификаторов может способствовать улучшению эксплуатационных характеристик фанеры.

**Ключевые слова:** кристаллическая решетка, карбамидоформальдегидная смола, многостенные углеродные нанотрубы, нанокристаллическая целлюлоза, модификация

**Благодарности:** Авторы благодарят рецензентов за вклад в экспертную оценку статьи.

**Для цитирования:** Ющенко Е. В., Бельчинская Л. И., Костюченко А. В., Жукалин Д. А. Роль нанонаполнителей различной природы в морфологических изменениях полимерного связующего для производства фанеры. Конденсированные среды и межфазные границы. 2024;26(1): 139–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12719>

**For citation:** Yushchenko E. V., Belchinskaya L. I., Kostyuchenko A. V., Zhukalin D. A. The role of nanofillers of various nature in the morphological changes of the polymer binder for plywood production. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 139–145. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12719>

✉ Ющенко Екатерина Викторовна, e-mail: katerina.vgltu@yandex.ru  
© Ющенко Е. В., Бельчинская Л. И., Костюченко А. В., Жукалин Д. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Россия относится к числу лидеров среди стран-производителей и экспортеров фанеры [1]. Необходимость производства фанеры обусловлена широким спектром её применения в различных сферах производства [2]. Актуальным направлением в фанерном производстве является использовании нанотехнологий для повышения качества слоистых материалов [3, 4]. В отличие от других термореактивных смол карбамидоформальдегидная смола имеет кристаллическую структуру, что позволяет усилить структуру полимерной матрицы и улучшать её механические характеристики [5]. Кристаллические области благоприятны для гидролитической стабильности фанеры [6]. Наномодификация КФС способна влиять на размер и дисперсию кристаллических областей в смоле и комплексно улучшать эксплуатационные характеристики материала [5]. Известно, что состав КФ-смолы влияет на степень кристалличности и морфологию кристаллов в структуре связующего [6]. Кристалличность смолы сохраняется при отверждении КФС, находящейся в контакте со шпоном древесины, однако упорядоченность кристаллической решетки нарушается [7]. Для исследования выбраны био- и углеродный наномодификаторы карбамидоформальдегидного связующего для производства фанеры: наноцеллюзоза и многостенные углеродные нанотрубки. Морфологические измененияnanoструктур позволяют управлять их функциональными характеристиками.

Таким образом, целью данной работы является анализ методами атомно-силовой микроскопии (ACM) и рентгеновской дифрактометрии (РД) морфологии nanoструктуры карбамидоформальдегидной смолы (КФС) при введении в неё наноцеллюзозы (НКЦ) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ).

## 2. Объекты и методы

Объектом исследования является связующее на основе КФС марки КФ-Ж-Ф, модифицированное многостенными углеродными нанотрубками и нанокристаллической целлюлозой.

Для проведения эксперимента в качестве полимерной матрицы использовали карбамидоформальдегидную смолу марки КФ-Ж-Ф (ПАО «Уралхимпласт», г. Н. Тагил, Россия). Нанонаполнителями выступали МУНТ со средним диаметром 9.5 нм, длиной 1.5 мкм (Nanocyl Technology, Sambreville, Belgium) и НКЦ со средним размером частиц (ширина х длина): 10–20 × 300–

900 нм (Nanografi Nano Technology, Ankara, Turkey). Активной подложкой служил лущенный шпон березы (*Betula pendula* L.), произведенный ООО «ГаличЛес» (г. Галич, Россия), пассивной – стекло. В качестве отвердителя смолы применяли хлористый аммоний (ООО «Компонент-Реактив», г. Москва, Россия).

Суспензию МУНТ в водном растворе лаурилсульфата – поверхностно активного вещества (ПАВ) получали методом ультразвукового диспергирования при постоянном охлаждении в течение 30 минут на ультразвуковом диспергаторе УЗД-0.1/22 мощностью 100 Вт, частотой 22 кГц. Концентрация дисперсной фазы в суспензии составляла 4.5%.

Для получения клеевой композиции КФС/МУНТ компоненты механически смешивали в течении 10 минут с добавлением МУНТ в концентрации 1.25 мас. %. Ультразвуковое диспергирование клеевой композиции в системе смолы – наполнитель осуществляли при постоянном охлаждении в течение 3 минут в ультразвуковой установке УЗК 1.3 частотой 24 кГц, мощностью 80 Вт. Охлаждение проводилось на водяной бане до температуры 20 °C во избежание полимеризации клеевой композиции. Отвердитель добавляли в количестве 1 мас. %. Клеевую композицию КФС/НКЦ получали аналогично, добавляя НКЦ концентрацией 2 мас. %.

Затем образцы модифицированной и немодифицированной смолы отверждали в камере сушильного шкафа на инертной подложке – стекле, и активной подложке – шпоне при температуре 115 °C, после чего выдерживали 24 часа при комнатной температуре и влажности 65±5 % для завершения процесса полимеризации.

Форма и распределение в смоле нанонаполнителей изучены с помощью сканирующего зондового микроскопа марки NT-MDT в режимах топологии и фазового контраста. Получены изображения поверхности, отверженного на активной подложке (шпоне) немодифицированного связующего, а также связующего, модифицированного МУНТ или НКЦ.

Фазовый состав и кристаллическую структуру исходных порошков МУНТ и НКЦ исследовали методом дифракции электронов в режиме «на просвет» на электронографе ЭГ-100М. Пробоподготовку осуществляли ультразвуковым диспергированием исследуемого материала в ПАВ с последующим нанесением на предметную сетку и сушкой при температуре 20 °C до полного высыхания.

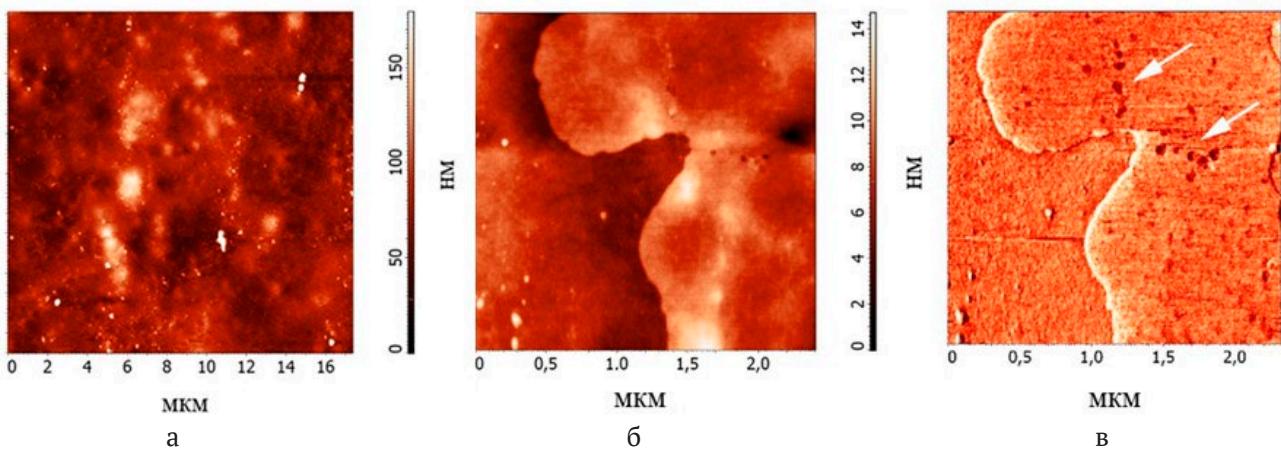
Фазовый (качественный и количественный) состав и структурное состояние нанонаполнителей, отверженной смолы в чистом и модифицированном виде определяли методом рентгеновской дифрактометрии, используя рентгеновский дифрактометр Burken D2-Phaser (Германия). Рентгенограммы образцов получали с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от 7 до  $70^\circ$ . В процессе съемки образцы располагались на кремниевой пластине с «нулевым» фоном. Для определения параметров решетки кристаллических фаз и оценки среднего размера кристаллитов профили рентгеновских дифрактограмм анализировали по методу Ритвельда в программе HighScore Plus.

### 3. Результаты и обсуждения

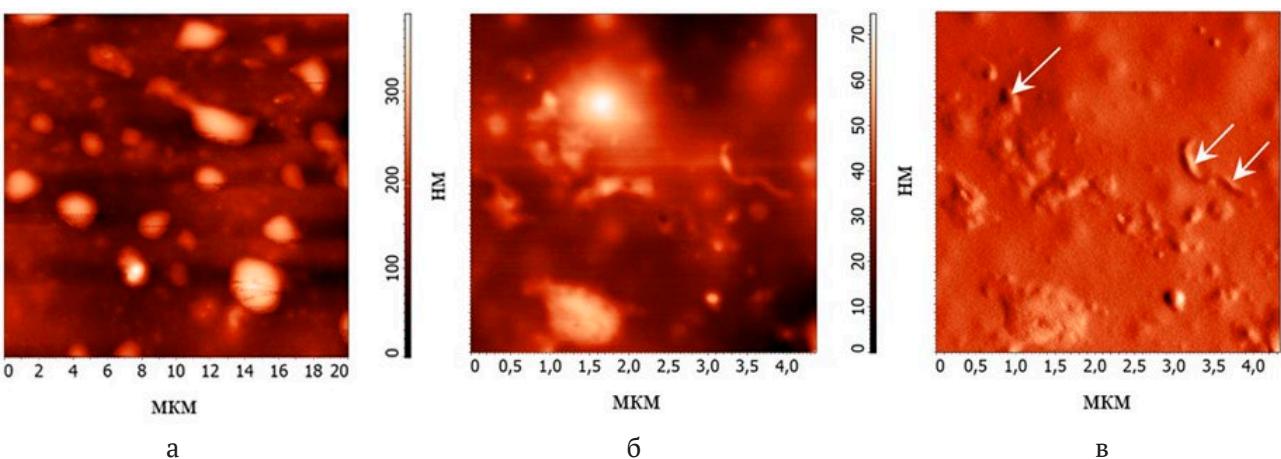
Методом атомно-силовой микроскопии в режимах топологии и фазового контраста получены изображения поверхности отверженного на активной подложке (шпон) связующего,

го, модифицированного МУНТ (рис. 1) или НКЦ (рис. 2).

Микрорельеф поверхности смолы, модифицированной МУНТ, представлен неоднородностями размером около 1 мкм (рис. 1а). На АСМ-скане, полученном в режиме топологии (рис. 1б), наблюдаются наноразмерные неоднородности в виде выступов с латеральным размером около 50 нм. На изображении, полученном в режиме фазового контраста (рис. 1в), присутствуют более тёмные по сравнению с фоном неоднородности округлой формы размером до 70 нм (указанны стрелками на рис. 1в). Отсутствие соответствующих неоднородностей на изображении, полученном в режиме топологии поверхности, указывает на то, что темные неоднородности являются нановключениями с иными по сравнению с матрицей полимера механическими свойствами. Наноразмерные неоднородности, весьма вероятно, соответствуют расположению МУНТ.



**Рис. 1.** Изображения поверхности отверженного на активной подложке (шпон) связующего, модифицированного МУНТ



**Рис. 2.** Изображения поверхности отверженного на активной подложке (шпоне) связующего, модифицированного НКЦ

Микрорельеф поверхности смолы, модифицированной НКЦ (рис. 2а), представлен крупными, равномерно распределенными неоднородностями с латеральным размером 0.5–2 мкм и высотой до 0.5 мкм. Между неоднородностями микрорельеф слабо развит. Рельеф второго уровня в областях между крупными неоднородностями представлен неоднородностями неправильной формы размером 70–300 нм (указаны стрелками на рис. 2в), очевидно, соответствующими включениям в виде волокон (рис. 2б, в). Выраженный фазовый контраст от включений не наблюдается, что можно объяснить близкими упругопластическими характеристиками НКЦ и смолы.

На рис. 3 представлены электронограммы исходных компонентов: порошков МУНТ (а) и НКЦ (б).

На электронограмме (рис. 3а) наблюдается полный набор отражений, соответствующий МУНТ [8]. На электронограмме (рис. 3б) все наблюдаемые отражения соответствуют кристаллической решетке целлюлозы [9].

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы (РД) порошка НКЦ (рис. 4, кривая 1); порошка МУНТ после диспергирования в ПАВ (лаурилсульфат натрия (ЛСН)) и последующей сушки (рис. 4, кривая 2); смеси НКЦ и

МУНТ после диспергирования в ПАВ и последующей сушки (рис. 4, кривая 3).

На РД порошка НКЦ (рис. 4, кривая 1) наблюдаются весьма размытые максимумы, положение которых совпадает со спектром отражений от кристаллической решетки целлюлозы. Ширина максимумов указывает на нанокристаллическую структуру целлюлозы.

На РД МУНТ+ЛСН (рис. 4, кривая 2) наблюдаются все отражения, соответствующие кристал-

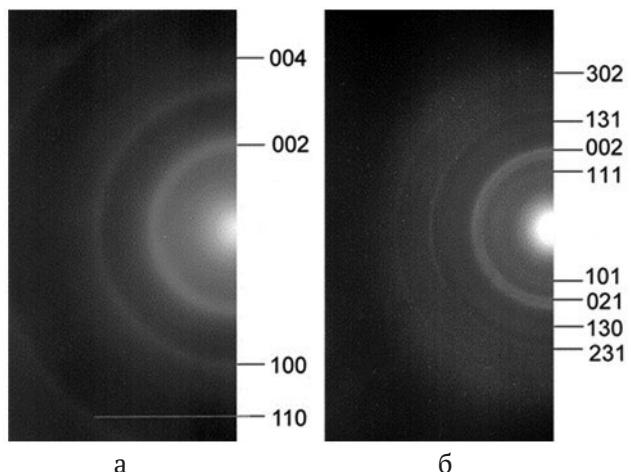


Рис. 3. Электронограммы порошков МУНТ (а) и НКЦ (б)

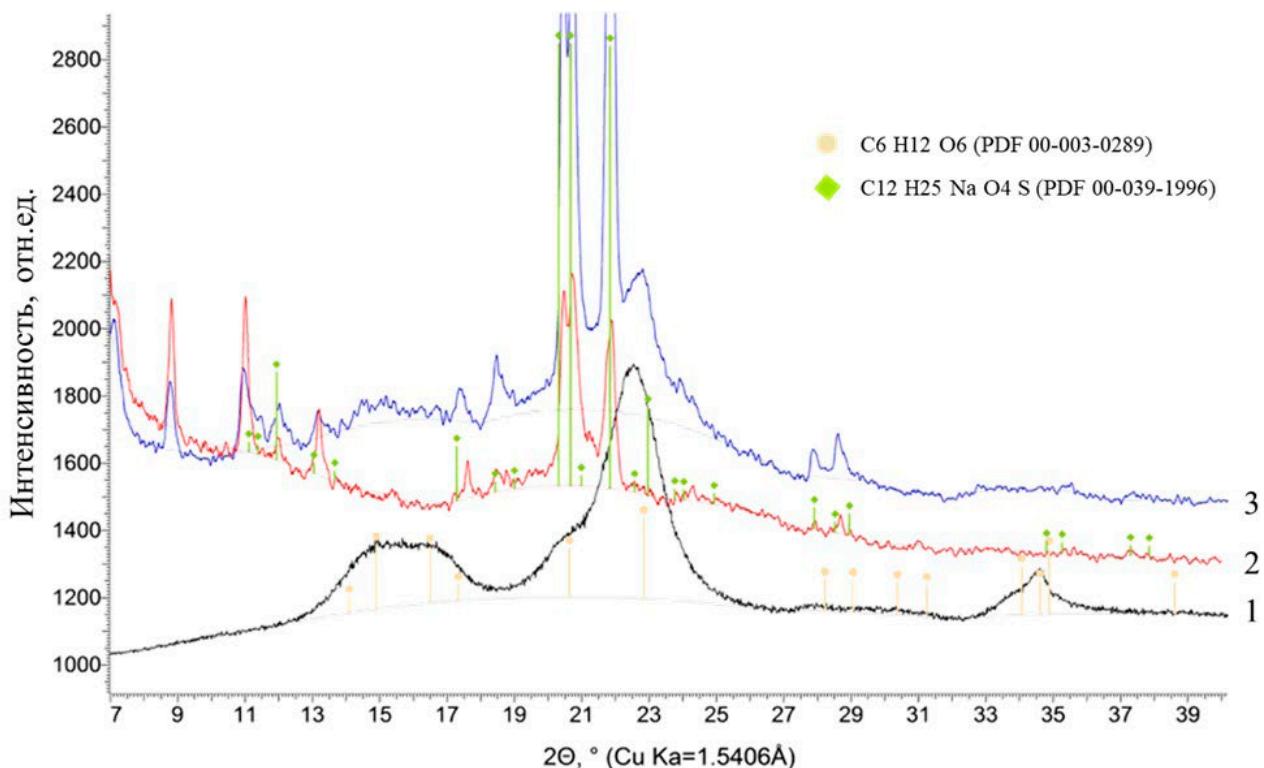


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошка НКЦ (1); порошка МУНТ, диспергированного в ПАВ с последующей сушкой (2); смеси НКЦ и МУНТ, диспергированной в ПАВ с последующей сушкой (3)

лическому ЛСН. Отсутствие отражений, соответствующих МУНТ обусловлено как низкоразмерным характером нанотрубок, так и сравнительно малым их количеством.

На РД от МУНТ+НКЦ+ЛСН (рис. 4, кривая 3) наблюдаются все отражения, присутствующие на первых двух дифрактограммах. Отражения, связанные с иными кроме НКЦ и ЛСН фазами, не наблюдаются, что указывает на отсутствие в образце кристаллических продуктов реакции МУНТ с НКЦ.

На рис. 5 приведены рентгеновские дифрактограммы (РД) немодифицированного связующего (рис. 5, кривая 1) и связующего, модифицированного НКЦ (рис. 5, кривая 2) и МУНТ (рис. 5, кривая 3).

РД немодифицированной смолы (рис. 5, кривая 1) представлена широкими максимумами в виде гало, наиболее интенсивный среди которых в диапазоне углов  $2\theta = 18-28^\circ$ . На фоне указанного гало наблюдается малоинтенсивный пик с вершиной  $2\theta = 21.11^\circ$ . Характер наблюдаемых на дифрактограмме максимумов указывает на низкую степень кристалличности смолы.

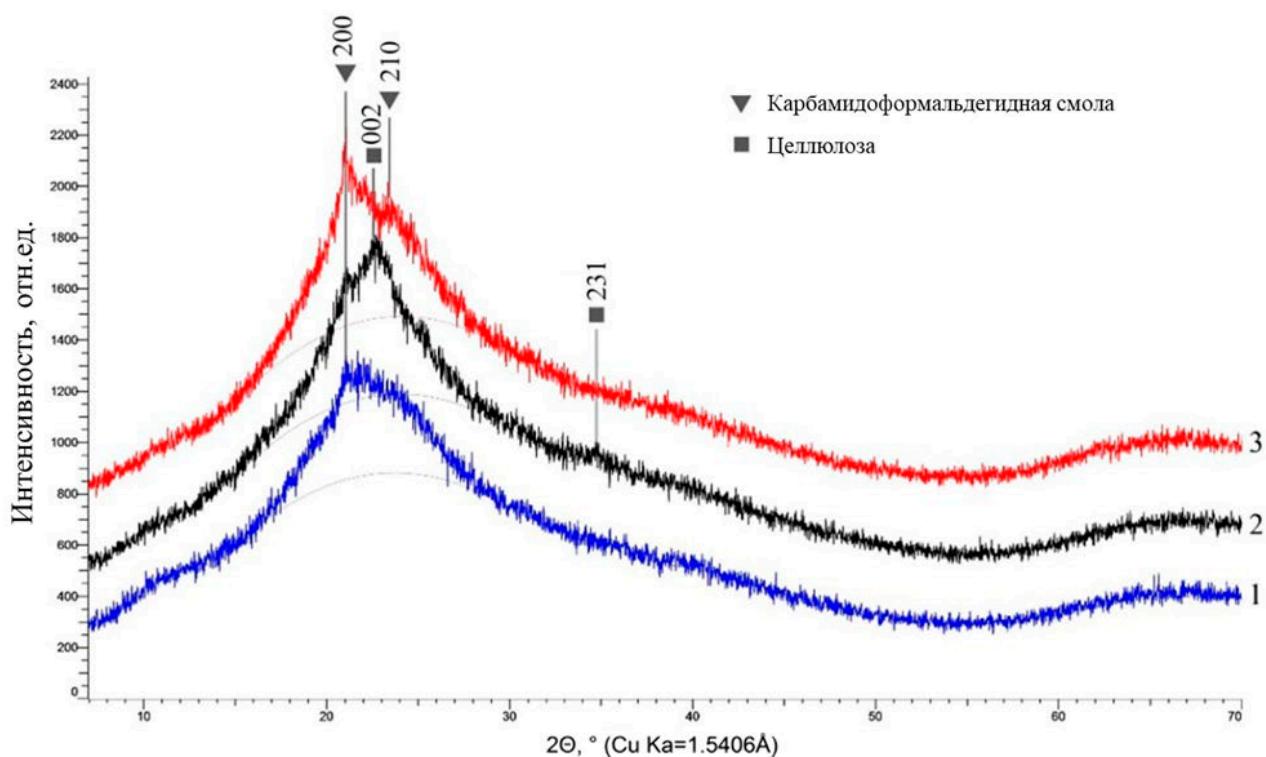
В композиционном связующем, содержащем МУНТ (рис. 5, кривая 3), помимо гало наблюдается 2 выраженных максимума с верши-

ной  $2\theta = 21.03^\circ$  и  $23.6^\circ$ . Более высокая интенсивность первого максимума по сравнению с РД смолы без наполнителя и появление второго максимума указывают на повышение степени кристалличности смолы с наполнителем из МУНТ (увеличением размера и доли кристаллитов). Отражения, характерные для МУНТ, на РД не наблюдаются, вероятно, в силу их малой объемной доли в связующем.

Дифрактограммы, аналогичные РД немодифицированной и модифицированной УНТ карбамидоформальдегидной смолы, описаны в работе для формальдегидной смолы с разным молярным соотношением. [10]. Появление выраженных пиков на дифрактограммах смолы авторы объясняют повышением степени кристалличности полимера за счет образования водородных связей между линейными молекулами [10].

На РД смолы, модифицированной НКЦ (рис. 5, кривая 2), наблюдается гало, аналогичное немодифицированной смоле. Также наблюдается максимумы с вершиной  $2\theta = 21.08^\circ$  и  $34.8^\circ$ . Эти максимумы, согласно работе [11], соответствуют отражениям от кристаллической решетки целлюлозы.

Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния), рассчитанный в результате профиль-



**Рис. 5.** Рентгеновские дифрактограммы немодифицированного связующего (1) и связующего, модифицированного НКЦ (2) и МУНТ (3)

ного анализа рентгеновских дифрактограмм в области максимума с вершиной  $21.1^\circ$ , составил около 10 нм для смолы без наполнителя, 15 нм для смолы с наноцеллюзой, 18 нм для смолы с МУНТ. Влияние увеличения размеров кристаллитов на прочностные характеристики получаемой нанокомпозитной фанеры подтверждается экспериментальными данными. Так, предел прочности при скальвании по kleевому слою фанеры, модифицированной МУНТ, возрастает на 76 % (с 0.68 МПа до 1.2 МПа), модифицированной НКЦ – на 194 % (с 0.68 МПа до 2 МПа) по сравнению с немодифицированной фанерой [12].

Таким образом, на основе сравнительного дифракционного анализа образцов немодифицированной и модифицированной смолы можно отметить следующее: смола, содержащая активированные ультразвуком МУНТ [12], после отверждения имеет большую степень кристалличности сравнительно с немодифицированной смолой. Модификация НКЦ смолы, активированной ультразвуком [13], приводит к менее выраженному повышению степени ее кристалличности.

Наиболее вероятный тип решетки смолы – примитивная кубическая. Постоянная  $a$  кубической решетки составила для чистой смолы, КФС/МУНТ и КФС/НКЦ, соответственно, 0.840, 0.844 и 0.842 нм. Наблюдается слабо выраженная тенденция – увеличение объема элементарной ячейки при использовании МУНТ в качестве наномодификатора смолы КФ-Ж-Ф. Для смолы с НКЦ индексы наблюдаемых отражений: 200 и 210. Такой набор отражений может указывать на фактически одномерное упорядочение волокон полимера параллельно друг другу с относительно произвольным радиальным поворотом. Индексы отражений 002 и 231 характерны для порошка НКЦ, что подтверждается данными электронограммы (рис. 3б).

#### 4. Заключение

Микрорельеф поверхности отверженного на активной подложке модифицированного связующего КФС/МУНТ характеризуется наличием равномерно распределенных нановключений МУНТ размером 50 нм – 1 мкм. На микрорельефе поверхности смолы, модифицированной НКЦ, отмечается наличие равномерно распределенных включений наноцеллюзы размером 70 нм – 2 мкм. Наборы отражений, наблюдаемые на электронограммах наномодификаторов соответствуют МУНТ и НКЦ.

Данные рентгеновской дифрактометрии немодифицированной смолы свидетельствуют о низкой степени ее кристалличности. Модификация связующего как МУНТ, так и НКЦ сопровождается повышением степени кристалличности полимера. Размер кристаллитов смолы без наполнителя составляет 10 нм; смолы, модифицированной наноцеллюзой – 15 нм; смолы, наномодифицированной МУНТ – 18 нм. Повышение размера кристаллитов в смоле может привести к увеличению ее плотности, прочности, твердости материала и химической стойкости.

Определен наиболее вероятный тип решетки КФ-смолы – примитивная кубическая с параметром  $a = 0.840$  нм. Постоянная кубической решетки смолы с МУНТ и НКЦ составляет, соответственно, 0.844 и 0.842 нм, т. е. наблюдается слабо выраженное увеличение объема элементарной ячейки смолы КФ-Ж-Ф, модифицированной МУНТ.

Таким образом, данные атомно-силовой микроскопии позволяют сделать вывод о равномерном распределении армирующих компонентов (МУНТ, НКЦ) в полимерной матрице. Данные АСМ по морфологии поверхности композитов с НКЦ очевидно коррелируют с данными РД: согласно первому методу наблюдаются морфологические признаки присутствия волокон, согласно второму – признаки кристаллической решетки НКЦ. Для МУНТ данные АСМ по морфологии коррелируют с данными электронографии. Электронография подтверждает, что армирующий материал имеет кристаллическую структуру МУНТ. А АСМ выявляет наличие в полимере включений с иными упруго-пластичными свойствами. В совокупности оба метода указывают на то, что включения в матрице – это именно МУНТ. Рентгеновская дифрактометрия в случае МУНТ оказалась малочувствительной.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Назаренко И. Н., Назаренко М. В. Состояние и перспективы развития фанерного производства. Управ-

ленческий учет. 2022;1-2: 299–310. <https://doi.org/10.25806/uu1-22022299-310>.

2. Чуркина А. В. Анализ использования фанеры как сырья. Форум молодых ученых. 2019;2(30): 1645–1648. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38693672>

3. Dorieh A., Selakjani P. P., Shahavi M. H., ... Aghaei R. Recent developments in the performance of micro/nanoparticle-modified urea-formaldehyde resins used as wood-based composite binders: a review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2022;114: 103106. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103106>

4. Кантиева Е. В., Пономаренко Л. В., Томина Е. В., Томенко Д. К. Влияние наноразмерного оксида кремния на эксплуатационные характеристики фанеры. *Системы. Методы. Технологии*. 2022;3(55): 129–134. <https://doi.org/10.18324/2077-5415-2022-3-129-134>

5. Liu M., Rooban Venkatesh K. G. Thirumalai, Wu Y., Wan H. Characterization of the crystalline regions of cured urea formaldehyde resin. *RSC Advances*. 2017;7: 49536–49541. <https://doi.org/10.1039/C7RA08082D>

6. Singh A. P., Causin V., Nuryawan A., Park B-D. Morphological, chemical and crystalline features of urea-formaldehyde resin cured in contact with wood. *European Polymer Journal*. 2014;56: 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.04.014>

7. Ferra J. M. M., Mendes A. M., Costa M. R. N., Carvalho L. H., Magalhães F. D. A study on the colloidal nature of urea-formaldehyde resins and its relation with adhesive performance. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010;118 (4): 1956–1968. <https://doi.org/10.1002/app.31112>

8. Farbod M., Khajehpour Tadavani S., Kiasat A. Surface oxidation and effect of electric field on dispersion and colloids stability of multiwalled carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;384: 685–690. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.041>

9. Database: JCPDS, Powder Diffraction File Alphabetical Index Inorganic Compounds, Publication SMA - 27, Published by the JCPDS International Center for Diffraction Data

10. Li J., Zhang Y. Morphology and crystallinity of urea-formaldehyde resin adhesives with different molar ratios. *Polymers*. 2021;13: 673. <https://doi.org/10.3390/polym13050673>

11. Yudhanto F., Yudha V., Ridzuan M., ... Sudarisman. Morphology, crystallinity and thermal properties of

nanocrystalline cellulose isolated of sisal fiber by acid hydrolysis-ultrasonication. *International Journal of Nanoelectronics and Materials (IJNeAM)*. 2024;2(17): 180–188. <https://doi.org/10.58915/ijneam.v17i2.657>

12. Ющенко Е. В., Бельчинская Л. И., Жужукин К. В., Жукалин Д. А. Модифицированная многостенными углеродными нанотрубками и ультразвуком карбамидоформальдегидная смола: преимущества использования для производства магнитообработанной композитной фанеры. *Лесотехнический журнал*. 2024;14(3): 238–259. <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2024.3/14>

13. Ющенко Е. В., Бельчинская Л. И., Жужукин К. В. Нанокомпозитная эко-фанера: морфологическое, экологическое, ИК-спектроскопическое обоснования получения. *Лесотехнический журнал*. 2024;14(3): 260–283. <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2024.3/15>

## Информация об авторах

Ющенко Екатерина Викторовна, аспирант кафедры древесиноведения, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова (Воронеж, Российская Федерация).

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4827-2756>  
katerina.vgltu@yandex.ru

Бельчинская Лариса Ивановна, д. т. н., профессор, гл. н. с. научно-исследовательского отдела, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0003-3921-8018>  
e-mail: belbom@mail.ru

Костюченко Александр Викторович, к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0002-0049-3664>  
e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

Жукалин Дмитрий Алексеевич, к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0002-0754-4989>  
d.zhukalin@mail.ru

Поступила в редакцию 17.10.2024; одобрена после рецензирования 13.12.2024; принята к публикации 16.12.2024; опубликована онлайн 25.03.2024.