

ROZPRAWY NAUKOWE
514

Dorota Dukarska

Właściwości wybranych
tworzyw drewnopochodnych
wytwarzanych z udziałem nano-SiO₂



POZNAŃ 2019

WŁAŚCIWOŚCI WYBRANYCH TWORZYW DREWNOPOCHODNYCH WYTWARZANYCH Z UDZIAŁEM NANO-SiO₂

ABSTRAKT

Nanotechnologia jako interdyscyplinarna dziedzina nauki znajduje swoje zastosowanie również w drzewnictwie. Jednym z najbardziej wszechstronnych i wielofunkcyjnych nanomateriałów jest syntetyczna krzemionka płomieniowa (nano-SiO₂), która wprowadzona do matrycy polimerowej pozwala na znaczną poprawę wytrzymałości i odporności termicznej powstałego nanokompozytu.

Nadrzędnym celem niniejszej pracy było określenie wpływu dodatku nanokrzemionki do żywicy mocznikowo-formaldehydowej (UF) i fenolowo-formaldehydowej (PF) na właściwości wytworzonych przy ich użyciu sklejek oraz płyt wiórowych i na tej podstawie zaproponowanie nowych rozwiązań pozwalających na ograniczenie ilości środków wiążących stosowanych w produkcji sklejek oraz poprawę właściwości płyt wiórowych wytwarzanych z udziałem nieдрzewnych surowców lignocelulozowych. Uwzględniając fakt, iż nanokrzemionka wykazuje znaczną tendencję do aglomeracji, celem prowadzonych prac było również określenie stopnia powierzchniowej modyfikacji krzemionki wybranym silanowym środkiem sprzęgającym, pozwalającego na wytworzenie płyt o jak najlepszych właściwościach fizykomechanicznych. W badaniach wykorzystano 3-aminopropylotrietoksyilan (APTES) stosowany powszechnie jako promotor adhezji i modyfikator powierzchni wypełniaczy nieorganicznych w wielu układach polimerowych, w tym fenolowych, melaminowych i mocznikowo-formaldehydowych. Tego typu modyfikacja stosowana jest głównie w procesach wytwarzania kompozytów polimerowych zawierających w swoim składzie różnego rodzaju nanonapełniacze.

Zakres przeprowadzonych prac obejmował wytworzenie sklejek zaklejonych nanokompozytowymi żywicami klejowymi dla różnego jednostkowego ich naniesienia na powierzchnie fornirow, wytworzenie płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF z dodatkiem różnych ilości nano-SiO₂, wytworzenie sklejek i płyt wiórowych zaklejonych żywicami UF oraz PF z dodatkiem krzemionki modyfikowanej różną ilością APTES. Biorąc pod uwagę rosnące zainteresowanie przemysłu płyt drewnopochodnych stosowaniem surowców alternatywnych, szczególnie w procesie wytwarzania płyt wiórowych, w ramach badań wytworzono również płyty wiórowe z udziałem cząstek słomy rzepakowej zaklejone żywicą UF/nano-SiO₂. Wszystkie wytworzone płyty poddano ocenie ich właściwości fizykomechanicznych oraz higieniczności zgodnie z wymogami odpowiednich norm technicznych.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że zastosowanie nano-SiO₂ jako wypełniacza żywic UF i PF w procesie wytwarzania sklejek, pozwala na znaczną redukcję jednostkowego naniesienia żywic klejowych podczas klejenia arkuszy fornirow. Pomimo ograniczenia ilości nanokompozytowych żywic klejowych o 33% w przypadku żywicy UF i 25% w przypadku żywicy PF, wytworzone sklejki charakteryzowały się wymaganą jakością sklejenia. W przypadku żywicy UF wykazano również istotne ograniczenie emisji formaldehydu. Ze względu na wysokie koszty produkcji nanokrzemionki takie działania są ważne z ekonomicznego punktu widzenia, ale również zgodne z ideą

zrównoważonego rozwoju, promującego ograniczenie zużycia surowców, a w szczególności tych, które stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego. Modyfikacja żywicy UF odpowiednio dobraną ilością krzemionki pozwala również na poprawę właściwości fizyko-mechanicznych oraz higieniczności płyt wiórowych. Z kolei w przypadku płyt z udziałem odpadowych cząstek roślin jednorocznych, dodatek nano-SiO₂ do żywicy UF pozwolił na zwiększenie stopnia substytucji wiórów drzewnych cząstkami słomy. Płyty wytworzone z 50-procentowym udziałem cząstek słomy rzepakowej i zaklejone żywicą UF/nano-SiO₂ spełniały wymagania stawiane płytom typu P2. Dodatkowo jakość sklejenia, a w efekcie wytrzymałość zarówno sklejek, jak i płyt wiórowych zaklejonych nanokompozytowymi żywicami klejowymi można ulepszyć poprzez modyfikację nano-SiO₂ odpowiednio dobranym aminosilanem – APTES. Ciekawym rezultatem prowadzonych badań jest również poprawa wybranych cech palności płyt wiórowych, wynikająca w głównej mierze z wysokich właściwości barierowych nano-SiO₂. Jak wykazały wstępne badania palności, wprowadzenie do żywicy klejowej niewielkich ilości nano-SiO₂ pozwala na wytworzenie płyt wiórowych o większej odporności na działanie ognia, co przejawia się m.in. wydłużeniem czasu zapłonu płyt, ograniczeniem powierzchni wypału oraz wzrostem wskaźnika tlenowego.

Słowa kluczowe: nano-SiO₂, aminosilan, żywice klejowe, sklejka, płyta wiórowa, wytrzymałość, jakość sklejenia, formaldehyd

PROPERTIES OF SELECTED WOOD-BASED MATERIALS MANUFACTURED WITH THE USE OF NANO-SiO₂

ABSTRACT

As an interdisciplinary field of science, nanotechnology is applied also in wood processing. Synthetic silica (nano-SiO₂) is one of the most versatile and multipurpose nanomaterials: when introduced into a polymer matrix, it improves considerably the strength and heat-resistance of resulting nanocomposites.

The main objective of this research work was to determine the effect of nano-SiO₂ addition to urea-formaldehyde (UF) and phenol-formaldehyde (PF) resins on the properties of plywood and particleboards produced using them, and on this basis to propose new solutions. The purpose is to reduce the amount of binders required in the production of plywood and to improve properties of particleboards produced with the particles of non-wood raw lignocellulosic materials. Considering the fact that nanosilica shows a significant tendency to agglomerate, the goal of the work was also to determine the optimal degree of silica surface modification with a selected silane coupling agent, facilitating manufacture of boards with the best physico-mechanical properties. 3-Aminopropyl-triethoxysilane (APTES) was used as an adhesion promoter and surface modifier of inorganic fillers in many types of polymer systems, including phenolic, melamine and urea-formaldehyde systems. Such modification is applied mainly in the manufacturing of polymer composites, comprising various nanofillers.

The scope of works included the preparation of plywood specimens bonded with nanocomposite adhesive resins applied at different loads per unit of veneer surface, manufacture of particleboards glued with a UF resin with various amounts of nano-SiO₂ added, and preparation of plywood and particleboard specimens bonded with UF and PF resins with an addition of silica modified with various amounts of APTES. Taking into consideration an increasing interest in the use of alternative materials in the wood-based materials industry, especially in particleboard manufacturing, a part of the research work was devoted to particleboards supplemented with rape straw particles bonded with UF/nano-SiO₂ resin. All the particleboards made were tested for their physico-chemical and hygienic properties according to the respective technical standards.

The studies demonstrated that the use of nano-SiO₂ as a filler for UF and PF resins in plywood manufacturing facilitated a considerable reduction in the adhesive resin load in the veneer bonding process. Even though the consumption of the nanocomposite adhesive resins was by 33% and 25% lower for the UF and PF resins, respectively, the obtained plywood specimens showed the required bonding quality. Moreover, formaldehyde emissions from the UF resins were also markedly reduced. Given the high cost of nanosilica production, such measures are of great economic importance and they are in line with the concept of sustainable development, promoting reduced consumption of raw materials, especially those posing environmental hazards. Moreover, modification of the UF resin with a properly adjusted amount of silica improves physico-mechanical and hygienic properties of particleboards: in those enriched with annual plant waste the use of nano-SiO₂ in the UF resins facilitated a higher substitution of wood chips with straw

particles. Particleboards with a 50% content of rapeseed straw particles and bonded with UF/nano-SiO₂ resins met the requirements for type P2 particleboards. Bonding quality as well as strength of both plywood and particleboards bonded with nanocomposite adhesive resins can be further improved by modification of nano-SiO₂ with the suitable aminosilane – APTES. An interesting observation made in the research work is also that some of the combustion properties of particleboards were also improved, mainly due to high barrier properties of nano-SiO₂. As indicated by the preliminary flammability tests, introduction of small amounts of nano-SiO₂ into the adhesive resin provides particleboards with greater fire resistance, which is manifested e.g. in lengthening board ignition time, limiting the burned area and increasing the oxygen index.

Keywords: nano-SiO₂, aminosilane, adhesive resins, plywood, particleboard, strength, bonding quality, formaldehyde

KOMITET REDAKCYJNY

**Anna Golcz, Stanisław Grześ, Jolanta Komisarek, Andrzej Krauss,
Andrzej Mazur, Sebastian Nowaczewski, Julita Reguła, Arkadiusz Sadowski,
Jacek Wójtowski (przewodniczący), Anna Zielińska-Krybus**

Redaktor Działu

dr hab. inż. Andrzej Krauss

Recenzent

dr hab. inż. Mariusz Mamiński, prof. SGGW

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

©Copyright by Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu

Poznań 2019, Poland



Książka jest dostępna na licencji Creative Commons – Uznanie autorstwa – Użycie niekomercyjne – Bez utworów zależnych 4.0 Międzynarodowe (CC BY-NC-ND 4.0)

ISSN 1896-1894

ISBN 978-83-7160-932-9

e-ISBN 978-83-67112-81-9

<https://doi.org/10.17306/978-83-67112-81-9>

Opracowanie redakcyjne

Kamila Markowska

Skład i łamanie

Donata Latusek

WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU PRZYRODNICZEGO W POZNANIU

ul. Witosza 45, 60-693 Poznań

tel.: 61 848 7808, e-mail: wydawnictwo@up.poznan.pl

<https://wydawnictwo.up.poznan.pl/>

Ark. wyd. 7,4.

Wersja elektroniczna dostępna na stronie [https://wydawnictwo.up.poznan.pl/](https://wydawnictwo.up.poznan.pl/books.html?dostepnosc=open%20access)

books.html?dostepnosc=open%20access oraz w serwisie <https://www.ibuk.pl/>

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI	9
1. WSTĘP	11
1.1. Wprowadzenie	11
1.2. Geneza pracy	16
2. CEL I ZAKRES PRACY	25
3. MATERIAŁ BADAWCZY	27
3.1. Surowce lignocelulozowe	27
3.1.1. Surowiec drzewny	27
3.1.2. Surowiec niedrzewny	27
3.2. Środki wiążące	28
3.3. Hydrofilowa krzemionka płomieniowa	28
3.4. Silanowy środek sprzęgający	29
4. METODY BADAŃ	31
4.1. Modyfikacja nano-SiO ₂ oraz analiza jej struktury	31
4.1.1. Modyfikacja nano-SiO ₂ silanowym środkiem sprzęgającym APTES	31
4.1.2. Analiza struktury nano-SiO ₂	31
4.2. Wybrane właściwości nanokompozytowych żywic klejowych	32
4.2.1. Analiza struktury	32
4.2.2. Analiza termiczna	33
4.2.3. Badanie adhezji żywicy klejowej do drewna	33
4.3. Wytwarzanie sklejek oraz badanie ich właściwości	35
4.3.1. Wprowadzenie	35
4.3.2. Przygotowanie nanokompozytowych żywic klejowych	36
4.3.3. Wytwarzanie sklejek oraz badanie ich właściwości	37
4.4. Wytwarzanie płyt wiórowych oraz badanie ich właściwości	39
4.4.1. Płyty wiórowe z surowca drzewnego	39
4.4.2. Płyty wiórowe z udziałem cząstek słomy rzepakowej	39
4.5. Badanie fizykomechanicznych właściwości płyt wiórowych wytworzonych z udziałem nano-SiO ₂	40
4.6. Analiza statystyczna wyników badań	41
5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	42
5.1. Analiza struktury nano-SiO ₂ oraz nano-SiO ₂ -APTES	42

5.2.	Analiza struktury nanokompozytowych żywic klejowych	44
5.3.	Właściwości tworzyw drewnopochodnych wytwarzanych z udziałem nano-SiO ₂	50
5.3.1.	Sklejki zaklejone żywicami UF oraz PF z dodatkiem nano-SiO ₂	50
5.3.2.	Sklejki zaklejone żywicami UF oraz PF z dodatkiem nano-SiO ₂ -APTES	57
5.3.3.	Płyty wiórowe wytworzone z udziałem różnych ilości nano-SiO ₂	61
5.3.4.	Płyty wiórowe wytworzone z udziałem nano-SiO ₂ -APTES	65
5.3.5.	Płyty wiórowe wytworzone z udziałem cząstek słomy rzepakowej oraz nano-SiO ₂ -APTES	71
6.	PODSUMOWANIE	76
7.	WNIOSKI	78
	LITERATURA	80

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI

a, b, c...	– grupy jednorodne homogeneous groups
APTES	– 3-aminopropylotrietoksysilan 3-aminopropyltriethoxysilane
Df	– stopnie swobody degrees of freedom
DSC	– różnicowa kalorymetria skaningowa Differential Scanning Calorimery
DTG	– różnicowa analiza termograwimetryczna Differential Thermogravimetry
E_a	– energia aktywacji activation energy
E_m	– moduł sprężystości przy zginaniu modulus of elasticity
f_m	– wytrzymałość na zginanie modulus of rupture
f_t	– wytrzymałość na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzn płyty internal bond
f_v	– jakość sklejenia bond quality
FTIR	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera Fourier Transform Infrared Spectroscopy
G_t	– spęcznienie na grubość thickness swelling
IB	– wytrzymałość na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzn płyty internal bond
LOI	– wskaźnik tlenowy limited oxygen index
MOE	– moduł sprężystości przy zginaniu modulus of elasticity

MOR	– wytrzymałość na zginanie modulus of rupture
MS	– średnie kwadratowe mean squares
PF	– żywica fenolowo-formaldehydowa phenol-formaldehyde resin
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa scanning electron microscopy
SS	– suma kwadratów sum of squares
TG	– analiza termogravimetryczna thermogravimetric analysis
TS	– spęcznienie na grubość thickness swelling
UF	– żywica mocznikowo-formaldehydowa urea-formaldehyde resin
W_a	– praca adhezji work of adhesion
W_a^d	– składowa dyspersyjna pracy adhezji dispersive component of work of adhesion
W_a^p	– składowa polarna pracy adhezji polar component of work of adhesion
γ_S	– swobodna energia powierzchniowa free surface energy
γ_L^d	– składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej cieczy dispersive component of free surface energy of liquid
γ_L^p	– składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej cieczy polar component of free surface energy of liquid
γ_{S1S2}	– napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe – ciecz solid-liquid interfacial surface tension
γ_S^d	– składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej dispersive component of free surface energy
γ_S^p	– składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej polar component of free surface energy
θ	– kąt zwilżania contact angle

1. WSTĘP

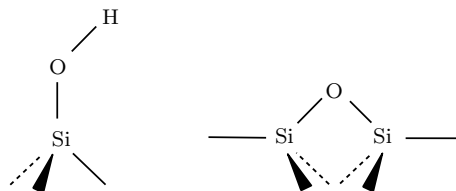
1.1. Wprowadzenie

Nanotechnologia to szybko rozwijająca się interdyscyplinarna dziedzina, która łącząc zagadnienia z zakresu chemii, fizyki, mechaniki, biologii, medycyny i informatyki, stwarza nowe możliwości zarówno w świecie nauki, jak i w praktyce przemysłowej. Rozwój nanotechnologii, który obserwuje się w ostatniej dekadzie, związany jest przede wszystkim z możliwością projektowania, tworzenia i stosowania materiałów o nanoskopowej wielkości cząstek, tj. nanomateriałów, których rozmiar cząstki pierwotnej zawiera się w granicach od 1 nm do 100 nm. Nanocząstki wykazują odmienne właściwości fizykochemiczne od analogicznych cząstek o wymiarach w skali mikro- i makroskopowej. Ich wysoki stosunek powierzchni do masy, wysoka aktywność chemiczna, różnorodność struktur oraz możliwość funkcjonalizacji sprawia, iż znajdują one zastosowanie w wielu technologiach różnych gałęzi przemysłu i wzbudzają coraz większe zainteresowanie badaczy. Z przeglądu literatury w zakresie nanotechnologii i stosowania nanomateriałów wynika, że jednym z najbardziej wszechstronnych i wielofunkcyjnych nanomateriałów jest syntetyczna krzemionka (nano-SiO₂), zdolna zarówno do tworzenia nanostruktur krzemionkowych składających się wyłącznie z ditlenku krzemu, jak i układów hybrydowych, w których pełni funkcję rdzenia nanostruktury pokrytego cienką warstwą innego materiału. Ze względu na metodę otrzymywania rozróżnia się kilka form nano-SiO₂, tj.: krzemionkę płomieniową, pół i wysoko aktywną krzemionkę strącaną oraz żele, zole i koloidy (Rahman i Padavettan, 2012). Największym zainteresowaniem wielu ośrodków badawczych cieszą się obecnie krzemionki stręcane z roztworu krzemianu sodu, otrzymywane metodą zol-żel z alkoksycyanów głównie z tetraetoksycyanu (TEOS) lub tetrametoksycyanu (TMOS) oraz amorficzna krzemionka płomieniowa powstała wskutek spalania SiCl₄ w piecach wodorowych w temperaturze 1100–1400°C (Bahattab, 2012; Gu i in., 2013; Jesionowski i in., 2013; Zucca i Sanjust, 2014; Muldering i in., 2017). Krzemionki stręcane wykazują małą powtarzalność oraz duży rozrzut wymiarów cząstek, co stanowi pewne utrudnienie w ich aplikacji (Jeziórska i in., 2009). Z kolei krzemionka płomieniowa charakteryzuje się mniejszą wielkością cząstek pierwotnych (rzędu 5–50 nm) i w konsekwencji większą powierzchnią właściwą (rzędu 50–500 m²/g) niż krzemionki stręcane. Wielkość jej cząstek może być kontrolowana przez odpowiedni dobór parametrów jej syntezy, tj. temperaturę, długość i intensywność turbulencji płomienia oraz stosunek reagentów (Gun'ko i in., 2005; Chrissafis i Bikiarius, 2011). Wadą tej krzemionki jest natomiast jej znaczna tendencja do agregacji oraz aglomeracji i tym samym wytwarzania większych skupisk cząstek o wielkości nawet do ok. 2 μm (Torro-Pa-

lau i in., 2001). Ponadto na jej powierzchni znajduje się mniej grup silanowych $\equiv\text{Si-OH}$ niż w przypadku krzemionki strącanej (Zaborski i in., 2002). Hydrofilowa krzemionka płomieniowa zawiera 2–3 grupy $\equiv\text{Si-OH}/\text{nm}^2$ powierzchni, podczas gdy krzemionki otrzymanywane tzw. metodą moką mają 6–14 grup $\equiv\text{Si-OH}/\text{nm}^2$. Charakteryzuje się również niższą niż inne krzemionki (np. aerozele) gęstością nasypaną rzędu 0,02–0,13 g/cm³. Zaletą krzemionki płomieniowej jest jej wysoka czystość chemiczna. Zawiera ona tylko niewielkie ilości jonów Cl^- , podczas gdy krzemionki strącane zanieczyszczone są w ilościach nawet do 2000 ppm, m.in. również poprzez jony Na^+ (Technical Biuletyn Evonik, 2006; Gallas i Lavalley, 1991; Zaborski i in., 2002).

Stosując proces zol-żel i TEOS jako prekursor krzemionki, otrzymuje się ksero- i aerozele, materiały powłokowe, włókna i monodispersyjne nanosfery (Jeziórska i in., 2009). Metoda zol-żel ma wiele zalet, m.in. możliwość otrzymania drobnych nanocząstek o jednorodnym rozkładzie. Jej wadę stanowi natomiast fakt, że hydroliza prekursora krzemionki oraz kondensacja jej produktów prowadząca do powstania wiązań Si-O-Si zachodzą jednocześnie, czego konsekwencją jest powstanie dwóch układów stanów równowagi (Jeziórska i in., 2009; Rahman i Padavettan, 2012). Z tego względu do uzyskania nanocząstek o odpowiedniej wielkości, strukturze i właściwościach, konieczna jest ścisła kontrola procesu ich wytwarzania poprzez właściwy dobór parametrów reakcji, takich jak stosunek reagentów, pH reakcji, obecność domieszek, szybkość mieszania, a nawet warunki suszenia.

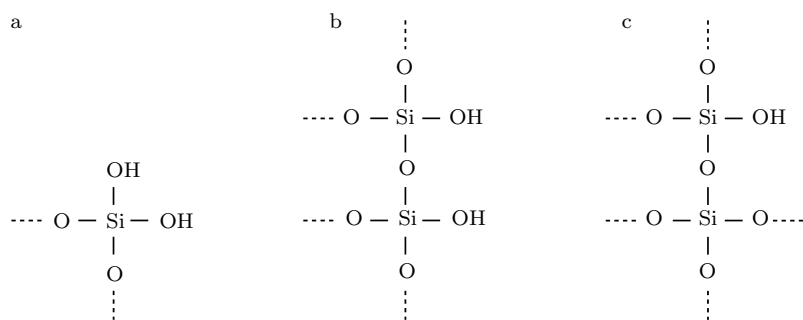
Wysoka aktywność nano- SiO_2 jako nanowypełniacza wynika z obecności na jej powierzchni grup silanowych ($\equiv\text{Si-OH}$) i siloksanowych ($\equiv\text{SiO-SiO}\equiv$), których struktury przedstawiono na rycinie 1 (Technical Biuletyn Evonik, 2006). Grupy silanowe nadają powierzchni krzemionki charakter hydrofilowy, przez co wykazują znaczną sorpcję wody oraz charakter kwasowy ze względu na możliwość odszczepiania protonu (Krysztafkiewicz i in., 1994; Ettliger i in., 2000). Mogą one występować w trzech formach, co zobrazowane zostało na rycinie 2 (Zucca i Sanjust, 2014).



Ryc. 1. Grupy silanowe i siloksanowe na powierzchni nano- SiO_2

Fig. 1. Silanol and siloxane groups on the surface of nano- SiO_2

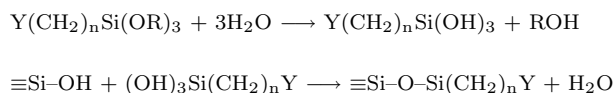
Ze względu na obecność w ich strukturze reaktywnego kwasowego wodoru pojedyncze, izolowane grupy silanowe są bardziej reaktywne niż połączone wiązaniem wodorowym grupy wicynalne (Chrissafis i Bikiaris, 2011; Pasieczna-Patkowska i Olejnik, 2012). Grupy siloksanowe ($\equiv\text{SiO-SiO}\equiv$) nadają powierzchni krzemionki charakter hydrofobowy, jednakże w wyniku dehydroksylacji mogą ulec przekształceniu w grupy silanowe. Obecność na powierzchni krzemionki grup silanowych



Ryc. 2. Rodzaje grup silanolowych występujących na powierzchni nanokrzemionki: a – geminalne (podwójne), b – wicynalne (zasocjowane), c – izolowane (pojedyncze)

Fig. 2. Types of silanol groups occurring on the surface of nanosilica: a – geminal (double), b – vicinal (associated), c – isolated (single)

umożliwia jej modyfikację, najczęściej silanowymi środkami sprzęgającymi, mono- lub wielofunkcyjnymi, zawierającymi ugrupowania aminowe, merkaptylowe, poliacrylowe i uretanowe. Proces modyfikacji przeprowadza się zarówno poprzez współkondensację na etapie syntezy krzemionki, jak i metodą postsyntezy gotowych produktów (Pasiczna-Patkowska i Olejnik, 2012). W literaturze przedmiotu opisano wiele metod modyfikacji powierzchniowej cząstek nano-SiO₂ uzależnionych od rodzaju i ilości modyfikatora, rodzaju rozpuszczalnika, pH, czasu reakcji oraz dodatku związków katalizujących (Krysztafkiewicz i in., 1994). Proces ten przeprowadza się w celu zmiany ich właściwości powierzchniowych, topografii, energii powierzchniowej, struktury porów i innych. Efektem tych działań jest zmiana właściwości powierzchniowych cząstek z hydrofilnych na hydrofobowe, co skutkuje poprawą ich dyspergowalności i zmniejszeniem tendencji do aglomeracji oraz zwiększeniem powinowactwa chemicznego do innych komponentów układu hybrydowego, głównie polimerów stanowiących osnowę w różnego rodzaju nanokompozytach. Ogólny schemat procesu silanizacji powierzchni krzemionki można zapisać według reakcji przedstawionej na rycinie 3 (Jesionowski i Krysztafkiewicz, 2000):



Ryc. 3. Ogólny schemat silanizacji powierzchni krzemionki

Fig. 3. The general scheme of silica surface silanization

gdzie Y oznacza grupę funkcyjną zdolną do interakcji, np. grupy aminowe (–NH₂) bądź merkaptylowe (–SH), a OR to grupy alkoksylowe zdolne do reakcji z materiałami posiadającymi wiązania hydroksylowe. Mechanizm oddziaływania silanu z powierzchnią krzemionki opisali m.in. Krysztafkiewicz i Jesionowski (2003). Według autorów, grupy funkcyjne silanów oddziałują z powierzchnią krzemionki za pomocą wiązań wodorowych, które odpowiadają za szybką adsorpcję silanu. Grupy alkoksylowe ulegają hydrolizie do silanoli, a szybkość tej reakcji zależy od

pH roztworu, stężenia silanu oraz rodzaju grupy funkcyjnej i alkoksylowej. Wraz z reakcją hydrolizy zachodzi reakcja kondensacji silanoli do dimerów, trimerów i tetramerów. Powstałe grupy silanolowe łączą się poprzez wiązania wodorowe z sąsiednimi zhydrolizowanymi cząsteczkami silanu. Efektem tego jest powstanie wiązań siloksanowych i trójwymiarowej sieci polimerycznego silanu na powierzchni krzemionki.

Istotną zaletą nanokrzemionki jest możliwość zmiany jej właściwości poprzez jej funkcjonalizację związkami różnego typu, co sprawia, iż jej zakres zastosowań jest wręcz nieograniczony. Z najnowszych doniesień literaturowych w zakresie modyfikacji i aplikacji nanokrzemionki wynika, że możliwe jest tworzenie nanostruktur krzemionkowo-metalicznych typu rdzeń/powłoka (core/shell). Proces ten polega na zaszczerpieniu na powierzchni krzemionki nanocząstek metali szlachetnych lub półprzewodników, takich jak: złoto (Au), srebro (Ag), platyna (Pt), pallad (Pd), miedź (Cu) czy też nikiel (Ni). Nanostruktury metaliczne tworzy się również z tlenków żelaza (Fe_2O_3) i tytanu (TiO_2), stopów oraz bimetalu typu Au–Ag, Au–Pd, Au–Pt (Xue i in., 2007; Jankiewicz i in., 2012). Mają one zdolność do absorbowania i rozpraszania światła, przez co znalazły zastosowanie w medycynie m.in. w diagnostyce nowotworów, w systemach kontrolowanego uwalniania leków, do wzmocnienia sygnału powierzchniowego w spektroskopii Ramana, w terapii fotodynamicznej oraz detekcji bakterii i jonów metali ciężkich (Dolmans i in., 2003; Kalele i in., 2006; Liu i in., 2015a; Tran i in., 2015; Turcheniuk i in., 2015; Aguilar-Garcia i in., 2016; Timin i in., 2016). Struktury takie jak Au/SiO₂, Pt/SiO₂ i Pd/SiO₂ stanowiąc mogą nanokatalizatory różnych reakcji chemicznych, m.in. utleniania węglowodorów (Bujak i in., 2012; Namedo i in., 2016), lub też bio- i fungistatyczne wypełniacze kompozytów polimerowych (Jeziórska i in., 2012; Zheng i in., 2012).

Ciekawym kierunkiem badań w zakresie możliwości modyfikacji krzemionki jest otrzymywanie hybrydowych układów z biopolimerami. Z bibliografii przedmiotu wynika, iż do tej pory prowadzone były badania z zastosowaniem ligniny, celulozy, skrobi, chityny oraz chitozanu. Szczególnie interesująca wydaje się możliwość zastosowania biomateriału w układzie krzemionka/lignina, który pozwala na wykorzystanie odpadów przemysłu celulozowo-papierniczego bądź biomasy z odpadów drzewnych i rolnych. W pracy Strzemieckiej i in. (2016a; 2016b) wykazano, iż tego typu wypełniacz oddziałuje silniej z żywicą fenolową niż czysta lignina, czego efektem jest poprawa właściwości termomechanicznych oraz wyższa temperatura zeszklenia żywicy. Z tego powodu może on znaleźć zastosowanie w przemyśle materiałów ciernych i ściernych jako wypełniacz żywicy fenolowo-formaldehydowej służącej do wiązania ziarna ściernego. Krzemionka modyfikowana ligniną stanowiąc również może doskonały wypełniacz tworzyw termoplastycznych, takich jak PP czy też PCV (Bula i in., 2015; Kłapiszewski i in., 2015; 2016). Funkcjonalizację krzemionki można przeprowadzić także, stosując pochodne ligniny. Kłapiszewski i in. (2014) wykazali możliwość wytworzenia układu hybrydowego na bazie nano-SiO₂ oraz lignosulfonianu magnezu. Jego wysoka stabilność termiczna sprawia, że może on służyć jako wypełniacz polimerów czy też biosorbent niebezpiecznych jonów metali lub szkodliwych związków organicznych. Prace w zakresie modyfikacji krzemionki ligniną i jej pochodnymi prowadzili również inni autorzy, w tym Saad

i Hawari (2013), Zhang i in. (2013), Zaher i in. (2014), Xiong i in. (2015) oraz Cabrera i in. (2016).

Badania z zastosowaniem nano-SiO₂ i celulozy dotyczą głównie możliwości wytwarzania aerożeli krzemionkowych. Stosując TEOS i nanofibryle celulozowe, otrzymać można aerożel o bardzo wysokiej porowatości, rozbudowanej powierzchni i wysokiej wytrzymałości na ściskanie, większej nawet o 8–30 razy niż wytrzymałość aerożeli wytworzonych bez udziału celulozy (Shi i in., 2013; Liu i in., 2015b; Wong i in., 2015; Fu i in., 2016; Gilani i in., 2016).

Interesującym rozwiązaniem, również z punktu widzenia zastosowania go w drzewnictwie, jest modyfikacja krzemionki skrobią. Tego rodzaju materiał hybrydowy może być stosowany do otrzymywania membran stanowiących barierę dla emitowanych substancji gazowych, aerożeli o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie, sorbentów jonów metali ciężkich i stabilizatorów kompleksów acetyloocetanów z metalami. Jest on też wykorzystywany w rekultywacji wód, w produkcji czujników optycznych i urządzeń do przechowywania danych (Singh i in., 2011; Sodhi i in., 2014; Saboktakin i Saboktakin, 2015). Jak się okazuje, krzemionkę modyfikowaną skrobią można zastosować również w przemyśle tworzyw drewnopochodnych. Wu i in. (2017) wykorzystali ją jako dodatek do żywicy UF w procesie wytwarzania sklejek. Efektem tego rodzaju nanomodyfikacji jest istotna poprawa jakości sklejania oraz wzrost higieniczności tych sklejek.

Wysoką wytrzymałością mechaniczną, niskim spęcznieniem oraz korzystnymi właściwościami cieplnymi charakteryzują się także nanokompozyty w układzie chitozan-krzemionka (Yeh i in., 2007; Ryan i in., 2016). Podobnie jak w układach z ligniną lub celulozą, zastosować je można jako sorbenty jonów metali ciężkich lub inteligentne biomateriały, np. nośniki leków (Gandhi i Meenakshi, 2012; Budnyak i in., 2015; Vecchione i in., 2016; Vunain i in., 2016).

Innym przykładem funkcjonalizacji powierzchni nanokrzemionki jest jej modyfikacja polimerami. Tego rodzaju proces przeprowadza się w celu poprawy stabilności i dyspersji nanocząstek krzemionki w matrycy polimerowej i rozpuszczalnikach organicznych oraz wzmocnienia nanokompozytów, np. gum i kauczuków. Z bibliografii przedmiotu wynika, iż przyłączenie łańcuchów polimerowych do powierzchni nano-SiO₂ zachodzi poprzez chemisorpcję, tworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy końcowymi grupami funkcyjnymi polimeru a aktywną powierzchnią krzemionki (szczepienie, grafting) oraz polimeryzację *in situ* monomerów (Park i in., 2010). Powierzchnię nano-SiO₂ modyfikowano m.in. polipropylenem, polistyrenem lub kopolimerami styrenowo-butadienowymi, polianiliną, poli(kwasem styrenosulfonowym), glikolem polietylenowym lub polipropylenowym, eterami winylowymi, cyklicznymi 1,3-dienami i in. (Spange, 2000; Shin i in., 2008; Park i in., 2010; Yuan i in., 2018). W opublikowanych do tej pory wynikach badań wykazano, iż tak przygotowaną krzemionkę stosować można w produkcji fluoropolimerowych lub epoksydowych materiałów powłokowych o wysokiej odporności na korozję (Chen i in., 2015; Wang i in., 2016a).

Interesujące z punktu możliwości i perspektyw aplikacyjnych jest zastosowanie nano-SiO₂ jako nośnika barwników organicznych oraz pigmentów. Tego rodzaju pigmenty kompozytowe otrzymuje się poprzez modyfikację krzemionki najpierw silanowym środkiem sprzęgającym, a następnie barwnikami organicznymi lub pig-

mentami, bądź też dzięki mechanicznemu wcieraniu (szminkowaniu) ich w powierzchnię krzemionki (Binkowski i in., 2000; Andrzejewska i in., 2007; Kosmala i in., 2010). Takie hybrydowe układy mają wiele zalet, jak na przykład możliwość otrzymania pigmentów o pożądanej sile krycia, wymaganym kolorze i przezroczystości, podwyższonej odporności chemicznej i na działanie światła (Krysztafkiewicz i Jesionowski, 2003). Ponadto poprzez dobór odpowiednich modyfikatorów powierzchni nano-SiO₂ można poprawić ich dyspergowalność w roztworach wodnych lub organicznych oraz zwiększyć zdolność adsorpcyjną barwników na nośniku krzemionkowym. Kompozyty polimerowe napełnione tak modyfikowaną nano-SiO₂, wykazują zwiększoną odporność na zmiany barwy pod wpływem czynników atmosferycznych, ale niższą wytrzymałość mechaniczną w odniesieniu do kompozytów napełnionych krzemionką niemodyfikowaną. W materiałach takich jak tworzywa sztuczne, gumy, kleje, farby, lakiery czy też tusze do drukarek, krzemionka modyfikowana barwnikiem może pełnić funkcję napełniacza o właściwościach barwiących i jednocześnie wzmacniających (Marzec i in., 2010).

Powyższe przykłady potwierdzają wszechstronność aplikacji nanokrzemionki, co wynika w głównej mierze z wyjątkowych możliwości zmian jej właściwości. Umożliwia to projektowanie i tworzenie nowych materiałów hybrydowych o właściwościach niespotykanych do tej pory. Skłania to badaczy z różnych dziedzin nauki do podejmowania kolejnych wyzwań i szukania coraz to nowszych obszarów jej zastosowań.

1.2. Geneza pracy

Znaczna część badań prowadzonych z zastosowaniem nanomateriałów, takich jak nanokrzemionka, nanoglina, montmoryllonit, fulereny, nanorurki węglowe czy też nanotlenki metali, dotyczy przede wszystkim nanokompozytów polimerowych. Są to materiały dwufazowe składające się z matrycy polimerowej oraz fazy rozproszonej w postaci nanocząstek pełniących funkcje napełniacza (wypełniacza). W przypadku nanokompozytów polimerowych aktywność krzemionki jako nanododatku zależy m.in. od jej struktury i wiązań chemicznych, jakie tworzy z grupami funkcyjnymi polimeru (Jesionowski i Krysztafkiewicz, 2001). Tradycyjną i najprostszą metodą wytwarzania nanokompozytów polimer/krzemionka jest bezpośrednie mieszanie krzemionki z polimerem w stanie stopionym bądź w roztworze. Z przeprowadzonych do tej pory badań wynika, iż jej dodatek do tworzyw takich jak polipropylen, polietylen, politereftalan etylenu, polichlorku winylu, polistyren, poliamid, poliuretan czy też żywica epoksydowa, powoduje zwiększenie ich sztywności, wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie, udurowienia oraz wzrost odporności termicznej (Fellahi i in., 1993; Jauregui-Beloqui i in., 1999; Chung i in., 2002; Rong i in., 2002; Liu i in., 2004; Malesa, 2006; Kontou i in., 2007; Chen i in., 2008; Ma i in., 2008; Bailly i Kontopoulou, 2009; Jeziórska i in., 2009; Liu i in., 2009; Dorigato i in., 2012; Ma i in., 2012; Gu i in., 2013; Iyer i Torkelson, 2015; Khan i in., 2016). Krzemionka ogranicza również chłonność wody powstałych nanokom-

pozytów oraz ich skurcz podczas utwardzania. Zmniejsza także ich rozszerzalność cieplną, a zwiększa współczynnik przewodzenia ciepła oraz ognioodporność (Pilawska i Jesionowski, 2008; Biruk-Urban i Kumaszewski, 2013; Khan i in., 2016). Torró-Palau i in. (2001) oraz Bahattab i in. (2012), badając właściwości reologiczne, mechaniczne oraz adhezję nanokompozytów poliuretanowych, wykazali, iż krzemionka, niezależnie od jej rodzaju, powoduje także podwyższenie temperatury zeszklenia kleju, zwiększenie jego zwilżalności, energii powierzchniowej i adhezji do podłoża. Tworzywa konstrukcyjne wysokiej jakości, takie jak polieterosulfon, polieteroeteroketon oraz poliiimid, polieterimid i inne, wykazują doskonałą termostabilność i wytrzymałość mechaniczną, jednak brak im wystarczającej odporności na działanie rozpuszczalników i środków chemicznych oraz stabilności wymiarowej w warunkach podwyższonej temperatury. Wprowadzenie do nich krzemionki płomieniowej powoduje wzrost odporności na działanie rozpuszczalników organicznych, jak również polepszenie stabilności wymiarowej i obniżenie ich właściwości dielektrycznych (Sadhan i Sachin, 2001; Abdalla i in., 2016).

Właściwości nanokompozytów polimerowych w istotnym stopniu zależą nie tylko od ilości dodawanej krzemionki, ale również od wielkości jej cząstek, stopnia ich dyspersji oraz sposobu modyfikacji powierzchni. Chemiczna obróbka powierzchni nano-SiO₂ środkami sprzęgającymi, głównie silanami, pozwala na uzyskanie lepszego wzmocnienia powstałych kompozytów, poprawę ich właściwości użytkowych i tym samym zwiększenie zakresu aplikacji. W przypadku niedostatecznego rozproszenia lub nadmiernej ilości nanocząstek krzemionki w matrycy polimerowej powstaje duża ilość agregatów i aglomeratów, których obecność wpływa niekorzystnie na morfologię kompozytu i w konsekwencji na jego fizykomechaniczne właściwości (Liu i Kontopoulou, 2006; Sadej-Bajerlain i in., 2011). Jednak, jak wykazano w badaniach Iyera i Torkelsona (2015), dobrze zdyspergowana nano-SiO₂ niepoddana modyfikacji powierzchniowej, pozwala na uzyskanie nawet lepszych właściwości nanokompozytów niż krzemionka organofunkcyjna. Autorzy sugerują, iż w przypadku uzyskania wysokiego stopnia dyspersji krzemionki, same siły van der Waalsa występujące pomiędzy polimerem a jej nanocząstkami są wystarczające do zwiększenia wytrzymałości nanokompozytów. Uwagę zwraca również fakt, że autorzy ci uzyskali wysoki stopień dyspersji krzemionki w matrycy polimerowej, pomimo zastosowania jej w stosunkowo dużych ilościach, nawet do 9% wag. Zazwyczaj dodatek krzemionki w ilościach 1–5% jest wystarczający do uzyskania pożądaných efektów, choć w pracy Li i in. (2015) wynosił on zaledwie 0,2% wag.

Powyżej wskazano na korzystny wpływ dodatku nanokrzemionki na fizykomechaniczne właściwości podstawowych i szeroko stosowanych tworzyw termoplastycznych, m.in. polietylenu, polipropylenu czy politereftalnu etylenu. Tego rodzaju tworzywa stosowane są w produkcji kompozytów polimerowo-drzewnych, określaných mianem Wood Plastic Composites (WPC). Stanowią one osnowę polimerową, do której dodawany jest napełniacz drzewny pełniący funkcję wzmocniającą kompozytu. Aktualne kierunki badań oraz trendy rozwoju produkcji kompozytów WPC związane są głównie z możliwością obniżenia kosztów ich produkcji poprzez zastosowanie surowców odpadowych zarówno recyklatów polimerowych, jak i surowca drzewnego. Ponadto podejmowane są również próby wytwarzania

kompozytów biodegradowalnych. Istotna jest również kwestia zmniejszenia palności kompozytów WPC, m.in. poprzez stosowanie różnego rodzaju nanomateriałów, w tym nanokrzemionki. Przykładem takich badań jest praca Zhanga i in. (2012), w której autorzy dowiedli, że poprzez dodatek krzemionki płomieniowej i polifosforanu amonu w sposób istotny można obniżyć palność kompozytu wytwarzanego na bazie polipropylenu. Świadczy o tym wzrost indeksu tlenowego, który odnotowano wraz ze wzrostem zawartości nano-SiO₂. Ponadto stwierdzono wzrost udarności, wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu kompozytu. Dodatek krzemionki znacznie poprawia także jego stabilność termiczną, odporność chemiczną oraz ogranicza zdolność pochłaniania wody. Z bibliografii przedmiotu wynika, że jest to efekt silnego wzajemnego oddziaływania pomiędzy nanocząstkami krzemionki, drewnem i matrycą polimerową (Deka i Maji, 2012; Katančić i in., 2014). Potwierdzono to również w wynikach badań uzyskanych przez Kiaei i in. (2018), którzy wykazali, że dodatek krzemionki do kompozytu na bazie polistyrenu zwiększa oczywiście jego termostabilność i ognioodporność, ale powoduje również wzrost kompatybilności pomiędzy matrycą polimerową a napelniaczem w postaci mączki drzewnej. Przykładem możliwości zastosowania nano-SiO₂ w procesie wytwarzania kompozytów WPC jest również cykl badań prowadzonych przez Jeziórką i in. (2012). Badacze ci określili wpływ dodatku nanokrzemionki zawierającej immobilizowane nanocząstki srebra na właściwości kompozytu na bazie HDPE. Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzili, iż powstały nanokompozyt poza większą wytrzymałością, sztywnością, udarnością i termostabilnością wykazuje także większą odporność na działanie wybranych mikroorganizmów niż kompozyt z dodatkiem samego napelniacza drzewnego. Inne ciekawe rozwiązanie zaproponowali Brostow i in. (2016), którzy – celem poprawy kompatybilności matrycy HDPE z napelniaczem w postaci mączki drzewnej – przeprowadzili modyfikację surowca drzewnego krzemionką w procesie zol-żel oraz wybranym silanem. W efekcie nanocząstki krzemionki wypełniły komórki włókien drzewnych i stały się ośrodkiem przyłączenia makrocząsteczek środka sprzęgającego. Rezultatem tego było zmniejszenie rozszerzalności cieplnej i kruchości kompozytu oraz zwiększenie jego odporności na zarysowanie, wydłużenie przy zerwaniu, wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości.

Sam proces modyfikacji drewna krzemionką nie stanowi *novum*. Badania w tym zakresie prowadzone są już od lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku. Jedne z pierwszych badań dotyczyły dwuetapowej modyfikacji drewna, najpierw wybranymi silanowymi środkami sprzęgającymi, a następnie prekursorem krzemionki TEOS w procesie zol-żel (Ogiso i Saka, 1993; 1994). Na ich podstawie stwierdzono, że w zależności od grupy funkcyjnej, silany wiązane są ze ścianą komórkową drewna poprzez tworzenie wiązań kowalencyjnych (silany epoksy- i izocyjanofunkcyjne) lub poprzez ich przyłączenie, głównie jako homopolimerów. Dalsza modyfikacja drewna żelem SiO₂ powoduje kowalencyjne wiązanie krzemionki z silanami i w efekcie poprawę stabilności wymiarowej drewna oraz zwiększenie jego odporności na ciepło. Wskazano zatem na możliwość wytworzenia kompozytu drzewno-nieorganicznego (ang. *wood-inorganic composite*) o lepszych właściwościach niż drewno niemodyfikowane, przy jednoczesnym zachowaniu charakterystycznej dla drewna struktury porowatej. Uzyskane rezultaty dały podstawy do dalszych ba-

dań m.in. nad opracowaniem bezpiecznych dla środowiska związków binarnych $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ i trimerów $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, które w znaczący sposób zwiększają ognioodporność drewna (Miyafuji i in., 1998). Na podstawie przeprowadzonych do tej pory analiz ogólnie stwierdzić można, że wbudowanie nanocząstek krzemionki w strukturę drewna powoduje poprawę jego właściwości mechanicznych, hydrofobowości, stabilności wymiarowej, odporności na degradację biologiczną, a przede wszystkim ognioodporności, czemu towarzyszy także znaczne ograniczenie emisji dymu oraz toksycznych gazów. Zastosowanie nano- SiO_2 w kombinacji z fosforanowymi środkami zmniejszającymi palność drewna ogranicza również ich wymywalność. Jest to o tyle istotne, iż sole fosforu są rozpuszczalne w wodzie, co prowadzi do stopniowej utraty ich właściwości i w konsekwencji ogranicza ich zastosowanie w kontakcie z wodą i w warunkach wilgotnych (Zhu i in., 2014). Zwiększenie ognioodporności drewna, jego stabilności wymiarowej i twardości, uzyskać można również poprzez jego impregnację żywicą UF w układzie ze środkiem ochrony drewna oraz syntetyczną krzemionką poddaną powierzchniowej obróbce środkami silanowymi (Shi i in., 2007). Palanti i in. (2010; 2011; 2012), znając grzybobójcze działanie związków miedzi, podjęli próbę zwiększenia odporności drewna względem jednych z najczęściej występujących w obiektach drewnianych grzybów, tj. *Coniophora puteana* powodującego brunatną zgniliznę drewna oraz grzyba białej zgnilizny *Trametes versicolor*. W tym celu przeprowadzili modyfikację drewna mieszaniną TEOS, wybranego silanu oraz soli miedzi (II). Jak sugerują autorzy, podczas penetracji zolu i postępującego procesu zol-żel, grupy Si-OH mogą współoddziaływać z kationami miedzi, tworząc wiązania typu Si-O-Cu. Ta interakcja powoduje ograniczenie wymywalności soli miedzi i tym samym istotny wzrost odporności na działanie wybranych patogenów. Równie zadowalające wyniki uzyskali Dong i in. (2015), którzy przeprowadzili chemiczną obróbkę drewna topoli poprzez polimeryzację *in situ* alkoholu furfurylowego (FA) z domieszką nanocząstek krzemionki. Autorzy stwierdzili, że zastosowanie układu FA/nano- SiO_2 powoduje znaczący wzrost stabilności termicznej, ognioodporności, twardości, wytrzymałości na ściskanie oraz modułu sprężystości drewna, pod warunkiem zastosowania nano- SiO_2 w ilości nie większej niż 1,5–2% wag.

Nanotechnologia stwarza również nowe możliwości w zakresie wykańczania powierzchni drewna i materiałów drewnopochodnych. Dzięki nanotechnologii opracowano nowe, specjalistyczne powłoki „smart coatings”, tzw. powłoki inteligentne o właściwościach antybakteryjnych, samoczyszczących i samonaprawialnych, w których nano- SiO_2 stosuje się głównie jako nanowypełniacz. Zaletą nanokrzemionki jako nanowypełniacza materiałów powłokotwórczych jest jej wysoka twardość (7 w skali Mohsa), stosunkowo niski współczynnik załamania światła, łatwość modyfikacji powierzchni i ogólna dostępność w handlu (Nikolic i in., 2015). W trakcie nakładania powłok, przestrzenna struktura krzemionki chroni układ przed ściekaniem, poprawia rozlewność i równomierność pokrycia (Barthel i in., 2002; Leder i in., 2002; Carneiro i in., 2012; Monn i in., 2013). W kompozycjach zawierających cząstki stałe typu pigment, krzemionka zapobiega ich sedymentacji. Z bibliografii przedmiotu wynika, iż obecność krzemionki w emaliach, lakierach oraz impregnatach do drewna umożliwia uzyskanie powłoki o odpowiednim stopniu zmatowienia, zwiększonej odporności termicznej, optycznej oraz mecha-

nicznej, szczególnie na ścieranie i zarysowanie (Bauer in., 2005; Sow i in., 2011; Szlezyngier i Brzozowski, 2012). Wu i in. (2014) w celu poprawy stopnia dyspersji krzemionki oraz właściwości mechanicznych powłoki epoksyakrylowej przeprowadzili modyfikację nanocząstek krzemionki akrylosilanem zawierającym strukturę trzeciorzędowej aminy. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że poza wzrostem właściwości mechanicznych, krzemionka wprowadzona do matrycy polimerowej absorbuje światło UV, wydłuża czas indukcji inicjatora oraz poprawia mobilność rosnącego łańcucha polimerowego. Z kolei Kim i in. (2006), porównując zachowanie nanokrzemionki hydrofilowej i hydrofobowej w dyspersji poliuretanowej utwardzanej światłem UV, stwierdzili, iż lepsze parametry wytrzymałościowe, większą odporność na ścieranie, sztywność oraz stabilność termiczną uzyskać można, stosując krzemionkę hydrofilową. Stwierdzono ponadto, że wraz ze wzrostem zawartości krzemionki do określonej ilości, niezależnie od jej rodzaju, wzrasta kąt zwilżania powłoki, a maleje jej spęcznienie, przy czym efekty te są bardziej widoczne w przypadku aplikacji krzemionki hydrofobowej. Zdaniem autorów krzemionka stanowi także fizyczną barierę ograniczającą migrację wody. Z kolei Nikolic i in. (2016) badali wpływ dodatku nano-SiO₂ modyfikowanej kwasem tłuszczowym oleju talowego (TOFA) i glicydoksypropylotrietoksylanem oraz heksametylodisilazanem na właściwości żywicy alkidowej stosowanej powszechnie do tworzenia powłok na powierzchniach drewnianych użytkowanych w warunkach zewnętrznych. Jak się okazało, dodatek tak modyfikowanej krzemionki przyczynił się nie tylko do wzrostu sztywności i wytrzymałości otrzymanej powłoki alkidowej, ale także spowolnił proces jej degradacji, prawdopodobnie na skutek zwiększenia odporności na działanie wody. Ciekawe badania przeprowadzili Rodriguez i in. (2009), którzy analizowali wpływ dodatku nanokrzemionki modyfikowanej chlorotrimetylosilanem do alkilo- i akrylo- poliuretanowych lakierów przeznaczonych do wykańczania powierzchni drewnianych instrumentów muzycznych. Zgodnie z oczekiwaniami, dodatek krzemionki do lakierów spowodował wzrost odporności powłok na zarysowanie oraz redukcję absorpcji wody. Analiza akustyczna wykazała natomiast, że uzyskana powłoka hybrydowa nie wpływa co prawda na częstotliwość drgań, jednakże skutkuje nieznacznym tłumieniem dźwięku. Zdaniem autorów wynika to z faktu, iż dodatek krzemionki powoduje wzrost sztywności i masy drewna, co w efekcie zmniejsza energię i amplitudę drgań.

Jednym z nowszych kierunków badań, jakie podjęto w ostatniej dekadzie w zakresie wykańczania powierzchni drewna, są powłoki superhydrofobowe inspirowane efektem liścia lotosu. Są to powłoki, których kąt zwilżania wynosi więcej niż 150°. Aby uzyskać powierzchnię o takich właściwościach, konieczne jest przeprowadzenie jej modyfikacji związkami o niskiej energii powierzchniowej (głównie związki perfluorowane, organosilany i kwas stearynowy) oraz nadanie jej odpowiedniej chropowatości. W ten sposób uzyskują zdolności samooczyszczające, antykorozyjne, antyoblodzeniowe, antymglowe i olejoodporne (Karasiewicz i in., 2014). Z przeglądu literatury wynika, iż takie właściwości powierzchni można uzyskać, stosując odpowiednio modyfikowaną nanokrzemionkę. Przykładem są badania przeprowadzone przez Wanga i in. (2011), którzy poprzez dwuetapową modyfikację powierzchni drewna, najpierw prekursorem krzemionki TEOS, a następnie perfluorosilanem (POTS), uzyskali zmianę właściwości powierzchni drewna z hydrofilowej na super-

hydrofobową. Z kolei Hsieh i in. (2011) na powierzchnię drewna nanieśli wodny roztwór krzemionki z dodatkiem fluorosurfaktantu. Powstała w ten sposób wielofunkcyjna powłoka superhydrofobowa i superoleofobowa odporna nie tylko na działanie wody, ale także glikolu etylenowego, oleju słonecznikowego oraz płynów powszechnie stosowanych w gospodarstwie domowym, m.in. kawy i wina. Zmodyfikowana w ten sposób powierzchnia drewna zachowuje swoją odporność mechaniczną oraz hydrofobowość przez dłuższy czas, nawet po kontakcie z wodą o temperaturze 0–100°C lub po próbie gotowania. Jedną z podstawowych metod wytwarzania powłok superhydrofobowych jest powlekanie powierzchni drewna układem polimerowym zawierającym różnego typu nanowypełniacze. Taką metodę zastosowali w swoich badaniach Wang i in. (2014). Autorzy sporządzili mieszaninę emulsji polistyrenu (PS) oraz krzemionki modyfikowanej oktadecylotrichlorosialnem, którą następnie naniesiono na powierzchnię drewna topoli. W efekcie uzyskali superhydrofobową kompozytową powłokę o doskonałych właściwościach mechanicznych i hydrofobowych, odporną nie tylko na czystą wodę, ale również na roztwory o odczynie kwaśnym i zasadowym oraz niektóre rozpuszczalniki organiczne. Zaletą opracowanej metody jest możliwość regulowania właściwości hydrofobowych powłoki poprzez kontrolę zawartości krzemionki w układzie emulsji PS. Podobnie zadowalające rezultaty uzyskano, powlekając drewno układem kompozytowym zawierającym krzemionkę oraz żywicę epoksydową lub polialkohol winylowy (PVA) (Liu i in., 2013; 2014). Czysty alkohol PVA stosowany jest do wytwarzania tymczasowych powłok ochronnych, jednakże ze względu na stosunkowo niskie właściwości mechaniczne, ma ograniczone zastosowanie. Okazuje się jednak, że dodatek nano-SiO₂ do PVA wzmacnia właściwości mechaniczne, odporność chemiczną oraz poprawia stabilność wymiarową powstałego nanokompozytu (Yang i in., 2011).

Z przeglądu literatury w zakresie stosowania nanokrzemionki wynika, że do tej pory nie podjęto szerszych badań nad jej zastosowaniem w procesie wytwarzania tworzyw drewnopochodnych. Opublikowane do tej pory relatywnie nieliczne prace w tym zakresie dowodzą, że zastosowanie nano-SiO₂ może przynieść wymierne korzyści zarówno w poprawie efektywności procesu wytwarzania tych materiałów, jak i ich właściwości. Przykładem mogą być płyty wiórowe spajane spoiwami mineralnymi, tj. płyty cementowo-wiórowe (WCB) o wszechstronnym zastosowaniu w budownictwie. Obecnie zainteresowanie badaczy tym zagadnieniem wynika z wcześniejszych badań dotyczących zastosowania dodatku krzemionki płomieniowej do zaczynów cementowych. W trakcie hydratacji cementu następuje wydzielenie produktu ubocznego w postaci dobrze rozpuszczalnego w wodzie wodorotlenku wapnia, który wpływa negatywnie na wytrzymałość i twardość materiałów cementowych. Jak wynika z opublikowanych do tej pory badań, krzemionka płomieniowa posiada właściwości pucolanowe i reaguje z wodorotlenkiem wapnia, tworząc cenny krzemian wapnia, a więc ten sam środek, który jest wytwarzany podczas hydratacji cementu portlandzkiego (Lange i in., 1989). Nano-SiO₂ modyfikuje właściwości reologiczne past i zapraw cementowych, przyspiesza proces hydratacji cementu, a w stanie utwardzonym zwiększa jego wytrzymałość na ściskanie, twardość oraz zmniejsza porowatość (Duval i Kandri, 1998; Min-Hong i in. 2012; Wang i in., 2016b). Biorąc to pod uwagę, podjęto prace nad zastosowaniem nanokrzemionki w procesie wytwarzania tworzyw drewnopochodnych spajanych cementem. Przy-

kładem tych przedsięwzięć są badania prowadzone przez Moslemi i in. (1995), którzy wykazali, że niezależnie od rodzaju surowca drzewnego dodatek krzemionki płomieniowej do cementu (w ilości 25–45%) w istotny sposób zwiększa wytrzymałość na zginanie płyt WCB, natomiast nie wpływa na ich rozszerzalność liniową oraz spęcznienie. Ciekawe rezultaty badań uzyskali także Del Menezzi i in. (2007), którzy podjęli próbę wytworzenia z wiórów orientowanych trójwarstwowych płyt cementowo-wiórowych o średniej gęstości rzędu 850 kg/m^3 , wiązanych spoiwem na bazie cementu i krzemionki płomieniowej. Krzemionkę zastosowano jako substytut cementu w ilości 10% i 20% całej masy cementowej. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy stwierdzili, że najlepsze rezultaty uzyskać można, stosując 10-procentowy stopień substytucji cementu nano-SiO₂, co pozwala na wytworzenie płyt o gęstości niższej niż tradycyjne płyty WCB (poniżej 1000 kg/m^3), a jednocześnie większej wytrzymałości na zginanie. Płyty te są jednak mniej wytrzymałe na rozciąganie, są niestabilne wymiarowo i wykazują większe spęcznienie niż typowe płyty WCB. Pozytywne rezultaty, jakie odnotowano po zastosowaniu krzemionki w procesie wytwarzania płyt wiązanych cementem, skłoniły badaczy do podjęcia dalszych badań nad możliwością wyrobu tego rodzaju płyt z surowców gorszej jakości będących odpadami roślin jednorocznych bądź też pochodzących z recyklingu (Mohammadkazemi i Doosthoseini, 2015; Khorami i in., 2017).

Innym rodzajem spoiwa mineralnego, będącego alternatywą powszechnie stosowanego cementu portlandzkiego, jest spoiwo geopolimerowe. Powstaje ono w reakcji reaktywnych glinokrzemianów naturalnych lub odpadów przemysłowych, takich jak popiół lotny, żużel i metakaolin z alkalicznymi roztworami NaOH, KOH czy szkła wodnego (Duan i in., 2016). W porównaniu do cementu portlandzkiego, geopolimery wykazują krótszy czas wiązania, podobne lub lepsze właściwości wiążące, większą wytrzymałość na ściskanie i zginanie, mniejszą przepuszczalność, lepszą odporność chemiczną i ognioodporność. Biorąc pod uwagę te właściwości oraz fakt, iż spoiwa te cechują się dobrą adhezją do drewna, oczywistym jest, że podjęto próby zastosowania geopolimerów w procesie wytwarzania tworzyw drewnopochodnych (Gouny i in., 2012; Sarmin i in., 2014). Przykładem tego rodzaju prac są badania prowadzone m.in. przez Shalbafana i in. (2017), którzy wykazali, że stosując krzemionkę płomieniową jako substytut pyłu lotnego, można uzyskać spoinę o większej wytrzymałości na ścinanie niż z niemodyfikowanych geopolimerów, jak również z powszechnie stosowanej w przemyśle płyt drewnopochodnych żywicy mocznikowo-formaldehydowej.

W ostatnim czasie podjęto także próby zastosowania różnego typu nanomateriałów w procesie wytwarzania powszechnie stosowanych tworzyw drewnopochodnych, takich jak sklejki, płyty wiórowe czy też płyty MDF. Stosowano w tym celu głównie nanoglinkę, nanocelulozę, nano-ZnO, nano-Al₂O₃, nano-TiO₂ oraz nano-SiO₂. Z opublikowanych do tej pory nielicznych badań wynika, iż nanomateriały te mają korzystny wpływ na właściwości mechaniczne wytworzonych przy ich udziale tworzyw drewnopochodnych oraz ich higieniczność (Lin i in., 2005; Dudkin i in., 2006; Samarżija-Jovanović i in., 2011; Zhang i in., 2011; Roumeli i in., 2012; Candan i Akbulut, 2013; 2014; 2015; Wu i in., 2017; Ozcifci i in., 2018). Zdaniem Candana i Akbuluta (2015) najlepsze rezultaty można uzyskać, stosując niewielkie ilości nano-Al₂O₃ oraz nano-SiO₂. Przywołani autorzy w pro-

cesie wytwarzania płyt wiórowych oraz sklejk zaklejonych żywcami aminowymi zastosowali trzy rodzaje nanocząstek – nano- Al_2O_3 , nano- ZnO oraz nano- SiO_2 . Na podstawie uzyskanych rezultatów badań stwierdzili, że ich dodatek do żywicy UF w ilości od 1–3% powoduje wzrost właściwości mechanicznych płyt wiórowych, a w szczególności wytrzymałości na zginanie oraz modułu elastyczności, natomiast przyczynia się do spadku ich wodoodporności. Stwierdzono także, iż w przypadku sklejki zaklejonej żywicą MUF, poprawę jakości sklejania oraz wytrzymałości na zginanie uzyskać można jedynie w przypadku zastosowania nano- Al_2O_3 . Zaprzeczono jednak temu we wcześniejszych badaniach przeprowadzonych przez autorkę niniejszej pracy, jak również w analizach innych naukowców, którzy dowiedli korzystnego wpływu krzemionki na jakość sklejania i wytrzymałość sklejek zaklejonych żywcami UF, MUPF oraz PF (Lin i in., 2005; Dukarska i Łęcka, 2010; Dukarska i Czarnecki, 2016). Podkreślić jednak należy, że w literaturze przedmiotu istnieją duże rozbieżności związane z ustaleniem ilości krzemionki, jaka powinna być dodana do roztworu żywicy klejowej w celu poprawy parametrów wytrzymałościowych tworzyw wytwarzanych z jej udziałem. Przykładowo, Ozcifci i in. (2018) najlepszą wytrzymałość drewna klejonego żywicą UF uzyskali, stosując dodatek krzemionki wynoszący aż 8%, podczas gdy Bardak i in. (2018) – 0,5–1%. Z kolei Candan i Akbulut (2015) odnotowali największy wzrost wytrzymałości płyt zaklejonych żywicą UF, stosując zaledwie 1% jej dodatku, a Roumeli i in. (2012) – 3,5%. Rozbieżności te wynikają prawdopodobnie ze zróżnicowanych właściwości reologicznych stosowanych środków wiążących, stopnia dyspersji nanocząstek krzemionki, jak i sposobu przygotowania i dozowania nanokompozytowych żywic klejowych.

Autorzy opublikowanych do tej pory prac są natomiast zgodni co do tego, że odpowiednie ilości nanocząstek wprowadzone do żywic mocznikowych i melaminowych pozwalają na wzrost higieniczności wytworzonych tworzyw wyrażający się spadkiem emisji wolnego formaldehydu (Candan i Akbulut, 2013). Podobne efekty, jednakże w zakresie właściwości płyt wiórowych zaklejonych nanokompozytową żywicą UF/nano- SiO_2 , uzyskali również Roumeli i in. (2012), przy czym autorzy ci zwrócili również uwagę na istotny aspekt dyspersji nanokrzemionki w roztworze żywicy klejowej. Analiza SEM wykonana przez tych autorów wykazała obecność w żywicy licznych aglomeratów krzemionki, których wielkość i ilość zwiększa się wraz ze wzrostem jej ilości. Aglomeraty te mają zdolność do osadzania się na powierzchni wiórów drzewnych, co zdaniem autorów może negatywnie wpłynąć na właściwości gotowych płyt wiórowych. Z ekologicznego i ekonomicznego punktu widzenia ciekawą propozycją zastosowania nanokompozytowych żywic klejowych w procesie wytwarzania płyt drewnopochodnych są badania Salariego i in. (2013), którzy podjęli próbę wytworzenia orientowanych płyt wiórowych ogólnego przeznaczenia (OSB/1) z drewna paulowni (*Paulownia fortunei*) uznanego w niektórych krajach za gatunek inwazyjny i o ograniczonym zastosowaniu. Wprowadzenie do roztworu żywicy UF nanokrzemionki przyczyniło się do wzrostu wytrzymałości płyt do poziomu wymaganego normą EN-300¹ oraz w istotny sposób ograniczyło emisję formaldehydu. Odnotowano także spadek wartości ich spęcznienia po 24 h moczenia w wodzie.

¹EN-300 1997: Oriented strand boards (OSB) – Definitions, classification specifications.

Powyższe rozważania stanowią zaledwie wycinek badań w zakresie możliwości aplikacji nanokrzemionki. Szeroki zakres jej zastosowań zarówno w czystej postaci, jak i w układach hybrydowych, powoduje, że ciągle podejmowane są nowe kierunki badań, a uzyskane wyniki pozwalają na poszerzenie istniejącego już stanu wiedzy oraz wprowadzają nowe wartości naukowe i uytylitarne. Nanokrzemionka w różnej postaci znajduje obecnie szerokie zastosowanie zarówno w nauce, jak i w technologii, jednakże nie jest stosowana jeszcze w procesie produkcji tworzyw drewnopochodnych, takich jak sklejka czy też płyta wiórowa. Z przeprowadzonych badań wynika jednak, iż istnieją przesłanki do jej aplikacji również w tej dziedzinie. Dlatego też konieczne są dalsze analizy, które pozwolą określić nie tylko jej wpływ na jakość gotowych produktów, ale także pomogą w ustaleniu najkorzystniejszych warunków ich wytwarzania oraz zaproponują nowe, korzystne z punktu widzenia ekonomii i ekologii rozwiązania technologiczne.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Stosowanie nanomateriałów, w tym nanokrzemionki, stwarza nowe możliwości badań interdyscyplinarnych, które przynoszą wymierne efekty dla dalszego rozwoju nauki oraz znaczny postęp w procesach technologicznych. Pomimo iż w ostatniej dekadzie znacząco wzrosła liczba prac opisujących korzyści wynikające ze stosowania nanokrzemionki, to jednak stosunkowo niewiele publikacji dotyczy możliwości jej aplikacji w przemyśle tworzyw drewnopochodnych. Biorąc jednak pod uwagę obszerną bibliografię w zakresie jej stosowania w różnych dziedzinach nauki i gałęziach przemysłu oraz korzyści z tego płynące, wydaje się celowe podjęcie badań również w tym temacie. Pozwoli to na określenie nowych możliwości i perspektyw zastosowania nanokrzemionki w procesie produkcji tworzyw drewnopochodnych.

Z bibliografii przedmiotu wynika, iż stosowanie w procesie wytwarzania płyt drewnopochodnych niewielkich ilości różnego typu nanomateriałów powoduje przede wszystkim wzrost ich fizykomechanicznych właściwości oraz poprawę higieniczności. Uwagę jednak zwraca fakt, iż prace te koncentrują się w głównej mierze na określeniu wpływu ilości i rodzajów nanododatku na właściwości wytwarzanych z ich udziałem tworzyw lub jak w przypadku nanometali np. na poprawie warunków ich prasowania. Ponadto dotyczą one głównie tworzyw zaklejonych żywicą UF, a tylko w nielicznych zastosowano żywicę PF. Zasadne wydaje się zatem podjęcie dalszych badań uwzględniających z jednej strony wyniki prac opublikowanych do tej pory, jak również nowe, dotychczas nieporuszone aspekty w zakresie stosowania nanomateriałów w procesie wytwarzania tworzyw drewnopochodnych. Biorąc powyższe pod uwagę, nadrzędnym celem pracy było określenie wpływu dodatku nanokrzemionki do żywic UF oraz PF na właściwości wytworzonych przy ich użyciu sklejek oraz płyt wiórowych i na tej podstawie zaproponowanie nowych rozwiązań pozwalających na ograniczenie ilości środków wiążących stosowanych w produkcji sklejek oraz poprawę właściwości płyt wiórowych wytwarzanych z udziałem niedrzewnych surowców lignocelulozowych. Uwzględniając fakt, iż nanokrzemionka wykazuje znaczną tendencję do aglomeracji, co może wpłynąć niekorzystnie na parametry wytwarzanych przy jej udziale płyt, celem prowadzonych prac było również określenie stopnia powierzchniowej modyfikacji krzemionki wybranym silanowym środkiem sprzęgającym, pozwalającego na wytworzenie płyt o jak najlepszych właściwościach fizykomechanicznych.

Realizacja tak sformułowanych celów pracy wymagała przeprowadzenia wielokierunkowych badań obejmujących swym zakresem:

1. Ocena wybranych właściwości nano-SiO₂ zarówno przed modyfikacją silanowym środkiem sprzęgającym (APTES), jak i po niej.
2. Określenie wpływu dodatku różnych ilości nano-SiO₂ i jej modyfikacji na fizykochemiczne właściwości żywic klejowych.
3. Wytworzenie z udziałem nano-SiO₂ wybranych tworzyw drewnopochodnych:
 - a. sklejek przeznaczonych do użytkowania w warunkach suchych i wilgotnych:

- przy zastosowaniu różnego jednostkowego naniesienia nanokompozytowych żywic klejowych na powierzchnie fornirów, zależnego od rodzaju środka wiążącego
 - zaklejonych żywicą UF oraz PF z dodatkiem nano-SiO₂ modyfikowanej różną ilością APTES
- b. płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF z dodatkiem:
- różnych ilości nano-SiO₂
 - nano-SiO₂ o różnym stopniu jej modyfikacji APTES
- c. płyt wiórowo-słomowych o różnym stopniu substytucji wiórów drzewnych cząstkami słomy rzepakowej zaklejonych żywicą UF/nano-SiO₂-APTES
4. Badanie fizykomechanicznych właściwości wytworzonych tworzyw drewnopochodnych.

3. MATERIAŁ BADAWCZY

3.1. Surowce lignocelulozowe

3.1.1. Surowiec drzewny

Do wytwarzania sklejek doświadczalnych zastosowano forniry brzozowe będące jednym z podstawowych surowców liściastych powszechnie stosowanych w przemyśle sklejkowym. Wysokie właściwości fizyczne i mechaniczne drewna brzozy gwarantują uzyskanie sklejek o dobrych parametrach wytrzymałościowych i szerokim zakresie zastosowań. W badaniach wytwarzano sklejki z fornirów o wilgotności $6 \pm 1\%$ i grubości w warstwach zewnętrznych 1,4 mm, a w warstwach wewnętrznych 1,7 mm.

W przemyśle płyt wiórowych podstawowym surowcem jest drewno sosnowe, toteż do wytworzenia doświadczalnych płyt wiórowych zastosowano płaskie wióry sosnowe pozyskane w warunkach przemysłowych o wilgotności $4 \pm 0,5\%$.

3.1.2. Surowiec niedrzewny

W wielu ośrodkach badawczych na świecie od lat prowadzone są prace badawcze nad możliwością zastosowania w procesie wytwarzania płyt wiórowych różnego typu surowców alternatywnych, głównie odpadów roślin jednorocznych. Wiadomym jest, iż wykorzystanie tego rodzaju surowców przyczynia się do pogorszenia fizykomechanicznych właściwości płyt wiórowych, co często rekompensuje się poprzez zastosowanie wyższych stopni zaklejenia bądź użycie środków wiążących charakteryzujących się dużą adhezją do podłoża, jak np. kleje pMDI. W pracy podjęto próbę poprawy fizykomechanicznych właściwości płyt wiórowych wytworzonych z udziałem cząstek słomy rzepakowej poprzez wprowadzenie do żywicy UF nano-SiO₂ modyfikowanej silanem typu APTES. Przy doborze tego rodzaju surowca kierowano się wynikami wcześniejszych badań własnych oraz innych autorów (Dziurka i in., 2005; Dukarska i in., 2006; Dziurka i Mirski, 2013; Dukarska i in., 2017). Z opublikowanych do tej pory wyników badań wynika, że może ona stanowić potencjalny surowiec do produkcji płyt wiórowych.

Do wytwarzania płyt doświadczalnych zastosowano cząstki słomy rzepakowej o wilgotności $3 \pm 0,5\%$, pozyskane poprzez dwustopniowe rozdrobnienie na rozdrabniarce nożowej.

W tabeli 1 przedstawiono podstawowe parametry wiórów drzewnych oraz cząstek słomy rzepakowej stosowanych do wytwarzania doświadczalnych płyt wiórowych.

Tabela 1. Parametry surowców lignocelulozowych stosowanych do wytwarzania płyt wiórowych
Table 1. Parameters of lignocellulosic raw materials used for production of particleboards

Parametr Parameter	Symbole i wzory Symbols and formulas	Rodzaj surowca Type of raw material	
		wióry drzewne wood chips	cząstki słomy rzepakowej rapeseed straw particles
Wilgotność (%) Moisture content (%)	–	3,5	4,2
Długość, szerokość, grubość (mm) Length, width, thickness (mm)	l, b, a	$13,25 \times 1,95$ $\times 0,97$	$15,30 \times 1,25$ $\times 1,05$
Smukłość Slenderness	$\lambda = \frac{l}{a}$	13,65	14,57
Współczynnik szerokości Width factor	$m = \frac{l}{b}$	6,79	12,24
Płaskość Flatness	$\psi = \frac{b}{a}$	2,01	1,19
Powierzchnia właściwa (m ² /kg) Specific surface (m ² /kg)	$F_w = \frac{2}{\rho_0} \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{b} + \frac{1}{a} \right)$	7,19	12,11

3.2. Środki wiążące

Żywice klejowe wytypowane do badań to środki wiążące, powszechnie stosowane w przemyśle tworzyw drewnopochodnych zarówno w produkcji płyt wiórowych, jak i sklejek przeznaczonych do użytkowania w warunkach suchych i wilgotnych. W badaniach zastosowano przemysłową żywicę mocznikowo-formaldehydową (UF) oraz żywicę fenolowo-formaldehydową (PF). Ich podstawowe właściwości przedstawiono w tabeli 2. Proces sieciowania żywicy UF inicjowano poprzez zastosowanie utwardzacza w postaci 20-procentowego wodnego roztworu azotanu (V) amonu (NH_4NO_3) o $\text{pH} = 5,5$ w ilości 2%.

Do wytwarzania sklejek, celem zwiększenia lepkości żywic klejowych oraz ograniczenia ich zużycia, zastosowano również następujące wypełniacze przemysłowe:

- żywica UF – wypełniacz skrobiowy (WS) w postaci mąki żytniej,
- żywica PF – wypełniacz garbnikowy (WG) będący mieszaniną garbnika mimosowego i kredy.

3.3. Hydrofilowa krzemionka płomieniowa

Zgodnie z tematem i celem pracy, w badaniach zastosowano amorficzną krzemionkę koloidalną o właściwościach hydrofilowych Orisil 200 (Ukraina, Orisil Kalusb, Subsidiary of Orisil) będącą odpowiednikiem Aerosilu 200 produkowanego

Tabela 2. Właściwości stosowanych w badaniach żywic klejowych
Table 2. Properties of adhesive resins used in experiments

Właściwości Properties	Jednostka Unit	Rodzaj żywicy Type of resin	
		UF	PF
Zawartość suchej substancji Solid content	%	65,5	47,9
Gęstość w 20°C Density at 20°C	g/m ³	1,295	1,215
pH pH value	–	8,52	12,36
Lepkość w 25°C Viscosity at 25°C	mPa·s	728	975
Czas żelowania Gel time	s	150*	235**
Mieszalność z wodą Miscibility with water	cm ³ /g	1,5	–

* – w temperaturze 100°C, ** – w temperaturze 130°C.

* – at 100°C, ** – at 130°C.

przez koncern Degussa. Przy wyborze nanokrzemionki kierowano się takimi właściwościami jak powierzchnia właściwa oraz wielkość cząstek pierwotnych, a przede wszystkim z technologicznego punktu widzenia – dostępnością, prostotą i łatwością jej aplikacji do roztworów żywic klejowych. Obecnie krzemionka Orisil 200 znajduje szereg zastosowań w różnych gałęziach przemysłu. Używana jest głównie jako środek tiksotropowy, zagęszczający i regulujący lepkość w produkcji klejów, szczeliw, żywic poliestrowych oraz smarów. W farmaceutyce i w kosmetyce stosowana jest jako stabilizator oraz środek przeciwbrylający. Dodana do farb przeznaczonych do druku typograficznego, wklęsłego i fleksograficznego pozwala na sterowanie ich przepływem, zapobiega rozmazywaniu oraz zwiększa szybkość ich utwardzania. W wyrobach chemii budowlanej używana jest również jako środek zapobiegający sedymentacji pigmentów, regulujący lepkość i niwelujący efekty elektrostatyczne. W przemyśle tworzyw sztucznych stosuje się ją głównie jako wypełniacz oraz środek wzmacniający właściwości mechaniczne. Charakterystykę stosownej w badaniach krzemionki przedstawiono w tabeli 3.

3.4. Silanowy środek sprzęgający

Zastosowana w badaniach krzemionka płomieniowa, jak większość materiałów o nanoskopowej wielkości cząstek, charakteryzuje się znaczną tendencją do tworzenia agregatów i aglomeratów, dlatego też celem uzyskania jak najlepszego stopnia dyspersji nanocząstek w roztworze polimeru przeprowadza się modyfikację jej powierzchni środkami sprzęgającymi, najczęściej silanami. Dobór rodzaju silanu do procesu modyfikacji powierzchni wypełniaczy nie jest ściśle określony ani budową powierzchni wypełniacza ani rodzajem grup alkoksylowych w czą-

Tabela 3. Charakterystyka krzemionki płomieniowej Orisil 200
Table 3. Characteristics of Orisil 200 fumed silica

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Wartość Value
Zawartość SiO ₂ , min. SiO ₂ content, min.	%	99,9
Zawartość Fe ₂ O ₃ , maks. Fe ₂ O ₃ content, max.	%	0,003
Zawartość Al ₂ O ₃ , maks. Al ₂ O ₃ content, max.	%	0,05
Zawartość TiO ₂ , maks. TiO ₂ content, max.	%	0,03
pH (4% zawiesiny) pH-value (4% aqueous dispersion)	–	3,6–4,3
Strata masy po suszeniu, (2 h w 1000 °C), maks. Loss on drying (2 h at 1000 °C), max.	%	1,5
Strata masy po suszeniu, (2 h w 105 °C), maks. Loss on drying (2 h at 150 °C), max.	%	1,5
Gęstość nasypowa Tapped density	g/l	50
Powierzchnia właściwa, BET BET surface area	m ² /g	200 ±25
Pozostałość na sicie 45 μm (Mocker), maks. Sieve residue 45 μm (Mocker), max.	%	0,04

steoczce silanu (Jesionowski i Krysztafkiewicz, 1996). Przy doborze silanowego środka sprzęgającego kierować się natomiast należy możliwością jego wiązania z samą krzemionką oraz z materiałem polimerowym. Dlatego też do badań wytypowano 3-aminopropylotrietoksylian (APTES, producent Unisil Tarnów, Polska, nazwa handlowa U-13) o wzorze NH₂(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃, będący bezbarwną cieczą o zapachu aminy, ciężarze cząsteczkowym 221,4 g/mol, gęstości 0,951 g/cm³ oraz o rozpuszczalności w bezwodnych alkoholach, węglowodorach alifatycznych i aromatycznych oraz eterach. Środek ten stosowany jest przede wszystkim jako promotor adhezji i modyfikator powierzchni wypełniaczy nieorganicznych do wielu układów polimerowych, w tym fenolowych, melaminowych i mocznikowo-formaldehydowych.

4. METODY BADAŃ

4.1. Modyfikacja nano-SiO₂ oraz analiza jej struktury

4.1.1. Modyfikacja nano-SiO₂ silanowym środkiem sprzęgającym APTES

Proces powierzchniowej modyfikacji wypełniaczy nieorganicznych silanowymi środkami sprzęgającymi zależy od wielu czynników, w tym od rodzaju rozpuszczalnika i substancji modyfikującej, jej ilości, czasu trwania modyfikacji oraz obecności środków katalizujących przebieg tego procesu. W niniejszej pracy stosowaną w badaniach krzemionkę poddano silanizacji według metody zaproponowanej przez Krysztafkiewicza i in. (1994). Z przeglądu literatury w zakresie stosowania silanowych środków sprzęgających wynika, iż najlepsze rezultaty uzyskać można, prowadząc modyfikację krzemionki poprzez naniesienie na jej powierzchnię 1–5 cz.w. silanu/100 cz.w. nano-SiO₂. Stosowanie większych ilości modyfikatora jest niecelowe, ponieważ nie powoduje już istotnych zmian właściwości powierzchniowych modyfikowanych w ten sposób wypełniaczy (Krysztafkiewicz i in. 1994, Jesionowski i in. 1996).

Proces silanizacji nano-SiO₂ rozpoczęto od przeprowadzenia hydrolizy aminosilanu APTES w roztworze metanolu i wody zmieszanych w stosunku 4:1. Ilość APTES, którą zastosowano w badaniach, wynosiła 1, 2, 3, 4 i 5 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂. Tak przygotowaną mieszaninę o temperaturze pokojowej nanoszono partiami atomizerem na powierzchnię krzemionki w warunkach ciągłego mieszania w czasie 1 h. Po tym etapie celem odparowania rozpuszczalnika, zmodyfikowaną krzemionkę suszono w temperaturze 105°C w czasie 3 h.

4.1.2. Analiza struktury nano-SiO₂

Porównanie struktury nanokrzemionki zarówno przed modyfikacją, jak i po niej, jest niezbędne do potwierdzenia efektywności przeprowadzonej silanizacji. W tym celu określono jej strukturę chemiczną na podstawie spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR oraz dokonano analizy morfologii jej powierzchni (wybrane warianty) przy zastosowaniu skaningowej mikroskopii elektronowej SEM.

Spektroskopia w podczerwieni jest jedną z podstawowych metod identyfikacji grup funkcyjnych charakterystycznych dla określonych związków chemicznych. Jest to metoda tania, prosta i szybka w wykonaniu oraz wymagająca tylko niewielkiej ilości próbki badanego materiału. Pozwala ona na analizę struktury badanych substancji, ich jakości i czystości, stężenia zanieczyszczeń lub dodatków oraz analizę przebiegu reakcji chemicznych. W prowadzonych badaniach zastosowano spektrofotometrię FTIR w zakresie długości fali 4000-500 cm⁻¹. Widma FTIR rejestrowano przy użyciu aparatury ATI Mattson Infinity Series FTIR, stosując

technikę pastylkowania w bezwodnym KBr. Wszystkie próbki poddano suszeniu nad P_2O_5 w eksykatorze próżniowym. Pastylki przygotowano, stosując mieszaninę KBr z dodatkiem nano-SiO₂ w stosunku wagowym 1:200.

Z kolei skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) to technika stosowana m.in. do badania topografii powierzchni, mikrostruktury i składu chemicznego różnego typu materiałów. Pozwala ona na określenie wielkości oraz kształtu ziaren, dlatego szczególnie przydatna jest w badaniach nanomateriałów i nanokompozytów m.in. do oceny agregacji i aglomeracji nanocząstek. Biorąc to pod uwagę, w badaniach przeprowadzono analizę SEM w celu oceny morfologii nano-SiO₂ zarówno przed jej modyfikacją APTES, jak i po niej. Do badań użyto elektronowy mikroskop skaningowy Hitachi S-3400N, stosując tryb wysokiej próżni. Wybrane próbki krzemionki poddano napyleniu warstwą złota. Analizę przeprowadzono przy stałym napięciu przyspieszającym 21,3 kV i przy powiększeniu $\times 10\ 000$.

4.2. Wybrane właściwości nanokompozytowych żywic klejowych

4.2.1. Analiza struktury

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę wybranych właściwości nanokompozytowych żywic klejowych celem wyjaśnienia sposobu kształtowania się wyników uzyskanych w toku badań wytworzonych tworzyw drewnopochodnych. Szczegółowe opisy metodyki badań żywic klejowych z dodatkiem nano-SiO₂, zwłaszcza w przypadku żywicy UF, jak również analizę uzyskanych wyników, opublikowano już we wcześniejszych pracach autorki, tj. Dukarska i Łęcka (2010), Dukarska i in. (2011), Dukarska i Bartkowiak (2016) oraz Dukarska i Czarnecki (2016).

Wpływ dodatku nano-SiO₂ na strukturę utwardzonych żywic klejowych wykorzystanych w badaniach oceniono analogicznie jak w badaniach samej krzemionki. W tym przypadku użyto również spektrofotometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR w zakresie długości fali 4000–500 cm⁻¹ przy użyciu aparatury ATI Mattson Infinity Series FTIR, stosując technikę pastylkowania w bezwodnym KBr. Przygotowanie do analizy próbek nanokompozytowych żywic klejowych zawierających w składzie 2 cz.w. nano-SiO₂/100 cz.w. żywicy polegało na ich utwardzaniu w temperaturze odpowiedniej dla danego rodzaju żywicy, tj. żywica UF w 100°C oraz żywica PF w 130°C, a następnie rozdrobnieniu ich w młynku udarowym i przesianiu przez sita o różnej wielkości oczek. Do badań FTIR zastosowano frakcję przechodzącą przez sito o boku oczka 0,2 mm. Wszystkie próbki badanych żywic przed wykonaniem analizy suszono nad P_2O_5 w eksykatorze próżniowym. Pastylki przygotowano, stosując mieszaninę KBr i żywic z dodatkiem nano-SiO₂ lub bez niej w stosunku wagowym 1:200

Skaningowa mikroskopia elektronowa to technika przydatna również w ocenie stopnia dyspersji nanocząstek oraz struktury utwardzonych żywic klejowych. Biorąc to pod uwagę, w badaniach przeprowadzono analizę SEM topografii powierzchniowej utwardzonych żywic klejowych z dodatkiem krzemionki. Ponadto

na przykładzie żywicy UF zbadano wpływ dodatku krzemionki niemodyfikowanej, jak i poddanej silanizacji na morfologię przełamów utwardzonej żywicy, czyli powierzchni w miejscu przełamania próbki. Obrazy SEM, podobnie jak w przypadku krzemionki, wykonano na mikroskopie elektronowym Hitachi S-3400N, stosując te same warunki pomiaru.

4.2.2. Analiza termiczna

Analiza termiczna to zespół metod badawczych pozwalających w dużym stopniu wnioskować o termostabilności badanego materiału. Umożliwia rejestrację zmian masy próbki materiału ogrzewanego w warunkach politermicznych. W trakcie przebiegu analizy TG próbka badanego materiału ulega przemianom fizycznym i chemicznym, które zależą od geometrii naczynka pomiarowego, masy i właściwości badanej próbki, szybkości ogrzewania oraz rodzaju i natężenia przepływu gazu w układzie pomiarowym.

W pracy analizę TG zastosowano w celu określenia termostabilności żywicy UF z dodatkiem nano-SiO₂ przed jej modyfikacją APTES, jak i po niej. Badania wykonano przy użyciu termowagi LABSYS TM firmy SETARAM w otwartym tygielku platynowym, przy szybkości ogrzewania 10°C/min w zakresie temperatur 20–600°C, w atmosferze helu o stałym przepływie wynoszącym 2 dm³/h. Do określenia szybkości zmiany masy próbki wraz ze wzrostem temperatury wyznaczono również różnicowe krzywe TG, tj. DTG. Prowadzona jednocześnie analiza DSC pozwoliła natomiast na określenie efektów cieplnych, jakie towarzyszą przemianom zachodzącym w trakcie ogrzewania badanych żywic klejowych.

Analizę DSC zastosowano również w celu oceny reaktywności stosowanej w analizach nanokompozytowej żywicy klejowych UF/nano-SiO₂. W tym przypadku badanie przeprowadzono w zamkniętych tygielkach aluminiowych przy użyciu termowagi LABSYS TM firmy SETARAM, stosując szybkości ogrzewania 10°C/min w zakresie temperatur 20–185°C przy przepływie He 2 dm³/h. Szczegółową metodykę oraz analizę uzyskanych wyników badań reaktywności żywicy UF i PF z domieszką krzemionki przedstawiono już we wcześniejszych pracach Dukarskiej i in. (2011) oraz Dukarskiej i Czarneckiego (2017).

4.2.3. Badanie adhezji żywicy klejowej do drewna

Adhezja jest zjawiskiem złożonym rozpatrywanym na podstawie kilku teorii. Jedną z nich to teoria adsorpcyjna, według której kontaktujące się bezpośrednio ze sobą cząsteczki kleju i materiału klejonego oddziałują na siebie siłami powierzchniowymi. Określenie wielkości tych sił pozwala na ustalenie teoretycznej maksymalnej adhezji występującej pomiędzy danymi materiałami. Warunkiem jej wystąpienia jest jednak spełnienie zasady minimalizacji napięcia powierzchniowego na powierzchni granicznej kontaktujących się ze sobą materiałów, tzn. $\gamma_{S1S2} \rightarrow 0$ (Paprzycki, 1991).

Do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej materiałów stosuje się model Owensa-Wendta, według którego wartość γ_S to suma składowej dyspersyjnej (γ_S^d) i polarnej (γ_S^p):

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad (1)$$

Założenie to pozwala na sformułowanie twierdzenia, że adhezję można oceniać również na podstawie stosunku składowych dyspersyjnych i polarnych swobodnej energii powierzchniowej kontaktujących się materiałów (Paprzycki, 1991). Układy o najwyższej adhezji spełniają zatem następujące warunki:

$$\left(\frac{\gamma_{S1}^d}{\gamma_{S2}^d} \right) = 1 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\gamma_{S1}^p}{\gamma_{S2}^p} \right) = 1 \quad (3)$$

Wartości swobodnej energii powierzchniowej wraz ze składową dyspersyjną i polarną, napięcia powierzchniowego na granicy faz oraz pracy adhezji ze składową dyspersyjną i polarną, wyznacza się w oparciu o pomiar kąta zwilżania ciała stałego cieczą (Liptáková i Kúdela, 2002). Należy jednak podkreślić, że w przypadku utwardzonych klejów charakteryzujących się gładką powierzchnią można stosować pomiar kropli statycznej, natomiast w przypadku drewna, ze względu na jego porowatość, stosuje się metodę kropli dynamicznej. Analizując zjawisko zwilżania drewna przez wodę, można wyznaczyć wartość początkową kąta zwilżania θ_0 oraz równowagowego kąta zwilżania θ_u . Na ich podstawie określa się właściwy kąt zwilżania θ_w , odnoszący się do idealnie gładkiej powierzchni drewna (Liptáková i Kúdela, 1994):

$$\cos \theta_w = \frac{\cos \theta_u + \cos \theta_0}{\cos \theta_0 - \cos \theta_u + 2} \quad (4)$$

W niniejszej pracy kąty zwilżania oznaczono dla żywicy UF z dodatkiem różnych ilości nano-SiO₂, głównie celem wyjaśnienia zmian właściwości płyt wiórowych zaklejonych tego rodzaju żywicą. W przypadku żywicy PF/nano-SiO₂ wyniki zostały opublikowane już w pracy Dukarskiej i in. (2011). Roztwory żywicy UF/nano-SiO₂ nanoszono na powierzchnię lamel bukowych o wymiarach 150 × 50 × 5 mm w ilości 160 g/cm². Po 5 min czasu otwartego i nałożeniu na przygotowane próbki folii antyadhezyjnej, żywice poddano utwardzeniu w prasie laboratoryjnej stosując ciśnienie jednostkowe 0,5 N/mm², temperaturę 135°C oraz czas prasowania wynoszący 4 min. Pomiar kąta zwilżania powierzchni utwardzonej żywicy klejowej przeprowadzono dla wody jako cieczy zwilżającej, zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-EN 828. Wodę redestylowaną nanoszono strzykawką chromatograficzną w postaci 5 kropeł o objętości 5 µl, a następnie po upływie 10 s dokonywano pomiarów kąta specjalistycznym mikroskopem z przystawką goniometryczną. Uzyskane wyniki pomiaru kąta zwilżania pozwoliły na oszacowanie wartości swobodnej energii powierzchniowej wraz z jej składową polarną i dyspersyjną, wyznaczenie napięcia powierzchniowego na granicy faz oraz pracy adhezji układu klej–drewno z jej składową polarną i dyspersyjną. Swobodną energię powierzchniową (γ_S) oraz składowe dyspersyjne (γ_S^d) i polarne (γ_S^p) oszacowano

wędlęg następujących równań (Kloubek, 1974; Neumann i in., 1974; Liptáková i Kúdela, 2002; Kúdela, 2014):

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \theta \quad (5)$$

$$\gamma_S^d = \left(\sqrt{\gamma_L^d \frac{1 + \cos \theta}{2}} \pm \sqrt{\gamma_L^p} \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L} - \left(\frac{1 + \cos \theta}{2} \right)^2} \right)^2 \quad (6)$$

$$\gamma_S^p = \left(\sqrt{\gamma_L^p \frac{1 + \cos \theta}{2}} \pm \sqrt{\gamma_L^d} \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L} - \left(\frac{1 + \cos \theta}{2} \right)^2} \right)^2 \quad (7)$$

gdzie: γ_L^d i γ_L^p to odpowiednio składowa dyspersyjna i polarna napięcia powierzchniowego wody.

W obliczeniach przyjęto następujące wartości swobodnej energii powierzchniowej dla wody, które ustalono w oparciu o dane literaturowe (Liptáková i Kúdela 1994): $\gamma_S = 72,8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_S^d = 21,8 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma_S^p = 51,0 \text{ mJ/m}^2$.

Pracę adhezji (W_a), będącą jednym z kryteriów oceny adhezji, określono według równania Duprégo, które definiuje ten parametr jako różnicę pomiędzy sumą swobodnych energii powierzchniowych materiałów (γ_{S1} , γ_{S2}) a napięciem powierzchniowym na granicy faz pomiędzy nimi (γ_{S1S2}):

$$W_a = \gamma_{S1} + \gamma_{S2} - \gamma_{S1S2} \quad (8)$$

Z kolei składową dyspersyjną (W_a^d) i polarną (W_a^p) pracy adhezji oraz napięcie powierzchniowe na granicy faz (γ_{S1S2}) wyznaczono na podstawie poniższych równań (Kúdela i Liptáková, 2006):

$$W_a^d = 2\sqrt{\gamma_{S1}^d \cdot \gamma_{S2}^d} \quad (9)$$

$$W_a^p = 2\sqrt{\gamma_{S1}^p \cdot \gamma_{S2}^p} \quad (10)$$

$$\gamma_{S1S2} = \left(\sqrt{\gamma_{S1}^d} - \sqrt{\gamma_{S2}^d} \right)^2 + \left(\sqrt{\gamma_{S1}^p} - \sqrt{\gamma_{S2}^p} \right)^2 \quad (11)$$

4.3. Wytwarzanie sklejek oraz badanie ich właściwości

4.3.1. Wprowadzenie

We wcześniejszych badaniach nad możliwością rozjaśnienia barwy spoiny klejowej z żywicy PF sklejek wodoodpornych za pomocą pigmentu bieli, nano-SiO₂ był użyty jako środek pomocniczy stabilizujący pigment oraz regulujący właściwości reologiczne mieszaniny klejowej (Dukarska i in., 2011). Przeprowadzone badania

wykazały, iż wprowadzenie do żywicy PF niewielkiej ilości nanokrzemionki zapobiega sedymentacji pigmentu i w znacznym stopniu wpływa na lepkość żywicy klejowej oraz poprawia właściwości użytkowe sporządzonych do zaklejania fornirów mieszanin klejowych, tj. ich homogeniczność, stabilność i rozlewność. Podjęto zatem próbę zastosowania nano-SiO₂ jako wypełniacza żywic klejowych w procesie wytwarzania sklejek zaklejonych żywicami UF oraz PF. W tym celu przeprowadzono wielokierunkowe badania, biorąc pod uwagę następujące aspekty:

- wpływ dodatku nano-SiO₂ do żywic klejowych na właściwości wytworzonych przy ich udziale sklejek,
- określenie możliwości redukcji jednostkowego naniesienia nanokompozytowych żywic klejowych UF/nano-SiO₂ oraz PF/nano-SiO₂ na powierzchnie arkuszy fornirów,
- zbadanie wpływu modyfikacji nano-SiO₂ różną ilością aminosilanu APTES na właściwości sklejek zaklejonych nanokompozytowymi żywicami klejowymi.

4.3.2. Przygotowanie nanokompozytowych żywic klejowych

Zastosowanie wypełniaczy w procesie zaklejania arkuszy fornirów podczas produkcji sklejk ma na celu regulację lepkości żywicy klejowej, ograniczenie jej zużycia i nadmiernego wnikania w głąb tkanki drzewnej. Dzięki właściwie dobranemu wypełniaczowi żywica ma lepszą smarowność, co ułatwia jej aplikację, a wytworzona spoina klejowa wykazuje mniejszą kurczliwość. Stosując w badaniach nano-SiO₂ jako zamiennik typowych wypełniaczy przemysłowych, konieczne było ustalenie optymalnej ilości krzemionki umożliwiającej sporządzenie mieszanin klejowych o odpowiednich właściwościach reologicznych. W tym celu przeprowadzono badania lepkości nanokompozytowych żywic klejowych zawierających różne ilości krzemionki, tj.: 0,5, 1,0, 1,5 i 2,0 cz.w./100 cz.w. żywicy. Punktem odniesienia była lepkość żywic z dodatkiem wypełniaczy przemysłowych w ilościach:

- wypełniacz skrobiowy (WS) – 10 cz.w./100 cz.w. żywicy UF,
- wypełniacz garbnikowy (WG) – 14 cz.w./100 cz.w. żywicy PF.

Przygotowując roztwory nanokompozytowych żywic klejowych, wzięto pod uwagę fakt, iż na właściwości reologiczne nanokompozytu w istotny sposób wpływa stopień dyspersji nanocząstek w matrycy polimerowej, ich wielkość oraz właściwości powierzchniowe (Cassagnau, 2008). W celu uzyskania jak najlepszej dyspersji nanomateriałów stosowane są różne techniki m.in. homogenizacja ultradźwiękowa, kalandrowanie oraz mechaniczne mieszanie wolno- i szybkoobrotowe. Z badań Lin i in. (2006) wynika, iż na właściwości nanokompozytowej żywicy UF/nano-SiO₂ i w konsekwencji wytworzonych przy jej udziale tworzyw drewnopochodnych, istotny wpływ mają nie tylko parametry samej żywicy klejowej oraz ilość wprowadzonej do niej krzemionki, lecz również sposób jej dyspersji. Na podstawie przeprowadzonych badań autorzy ci stwierdzili, iż najlepsze rezultaty uzyskać można, stosując homogenizację ultradźwiękową bądź też mechaniczną przy

użyciu dużych prędkości obrotowych mieszadła. Dlatego też do przygotowania nanokompozytowych żywic klejowych wykorzystano szybkoobrotowy homogenizator typu CAT 500 pozwalający na uzyskanie prędkości obrotowej wirnika rzędu 11000 obr/min.

Lepkość badanych żywic klejowych zawierających różne ilości niemodyfikowanej nano-SiO₂ określono w temperaturze 20°C przy użyciu lepkościomierza Brookfielda DV-II+PRO bezpośrednio po ich przygotowaniu. Biorąc pod uwagę, iż modyfikacja krzemionki APTES zmienia jej właściwości hydrofilowe, dodatkowo wykonano badania lepkości nanokompozytowych żywic klejowych zawierających określoną ilość krzemionki jednakże o różnym stopniu silanizacji APTES. Wyniki tych badań przedstawiono w tabelach 4–5.

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że lepkość nanokompozytowych żywic klejowych porównywalną z mieszaninami odniesienia uzyskać można przy dodatku nano-SiO₂ rzędu 1,0–1,5 cz.w. Biorąc jednak pod uwagę obserwacje własne poczynione w trakcie wcześniejszych badań, jak również fakt, iż lepkość nanokompozytowych żywic klejowych w warunkach podwyższonej temperatury – jeszcze przed procesem ich kondensacji – istotnie maleje, przyjęto, że korzystniejsze będzie użycie większych ilości krzemionki, tj. 2,0 cz.w./100 cz.w. żywicy. Ma to szczególne znaczenie w przypadku żywicy UF, dla której w charakterze wypełniacza zwykle stosuje się mąkę żytnią. Cechują ją wyjątkowa zdolność do pochłaniania znacznej ilości wody (wodochłonność w granicach 55–65%) oraz pęcznienia, ponieważ tworzy układ koloidalny o właściwościach lepkosprężystych. Proces ten dodatkowo intensyfikuje podwyższona temperatura, jaka stosowana jest właśnie w procesie prasowania sklejek. Krzemionka, pomimo rozbudowanej powierzchni właściwej o znacznej chłonności wody, wykazuje zdolność do regulacji lepkości roztworów polimerowych, jednakże w warunkach podwyższonej temperatury ich lepkość gwałtownie spada. W przypadku zaklejania arkuszy fornirów może to skutkować nadmiernym wnikiem żywicy w strukturę drewna i powstaniem na powierzchni gotowej sklejk tzw. plam klejowych. Ponadto wzięto pod uwagę fakt, iż wraz ze wzrostem stopnia modyfikacji nano-SiO₂ lepkość żywic również maleje. Przyjęto zatem, iż ilość krzemionki niezbędna do nadania żywicy przydatności do procesu klejenia arkuszy fornirów wynosi 2,0 cz.w./100 cz.w. żywicy UF oraz PF.

4.3.3. Wytwarzanie sklejek oraz badanie ich właściwości

W celu realizacji zamierzonych celów, w ramach prowadzonych badań wytworzono sklejki w trójwarstwowym układzie fornirów o grubości $1,4 \times 1,7 \times 1,4$ mm, zaklejone mieszaninami klejowymi na bazie żywic UF oraz PF, które przygotowywano według powyższych receptur bezpośrednio przed klejeniem fornirów i nanoszono na ich powierzchnię w ilościach:

- żywica UF – 160, 140, 120 i 100 g/m²,
- żywica PF – 180, 160, 140, 120 i 100 g/m².

W analizie uzyskanych wyników badań, próby odniesienia stanowiły sklejki zaklejone żywicami klejowymi z dodatkiem tradycyjnych wypełniaczy przemysłowych.

Tabela 4. Lepkość żywic UF i PF z dodatkiem różnych ilości nano-SiO₂**Table 4.** Viscosity of UF and PF resins with an addition of different amounts of nano-SiO₂

Ilość nano-SiO ₂ (cz.w./100 cz.w. żywicy) Amount of nano-SiO ₂ (PBW/100 PBW of resin)	Rodzaj żywicy klejowej – Type of resin	
	UF	PF
	Lepkość – Viscosity (mPa·s)	
0	728	975
0,5	1 356	1 234
1,0	1 968	1 659
1,5	3 104	2 041
2,0	3 512	2 325
Żywica UF + WS* UF resin + WS*	1 825	–
Żywica PF + WG* PF resin + WG*	–	2 050

*WS – wypełniacz żywicy UF, WG – wypełniacz żywicy PF.

*WS – filler of UF resin, WG – filler of PF resin.

Tabela 5. Lepkość żywic UF i PF z dodatkiem nano-SiO₂ modyfikowanej różną ilością APTES**Table 5.** Viscosity of UF and PF resins with an addition of nano-SiO₂ modified with a different amounts of APTES

Ilość APTES (cz.w./100 cz.w. nano-SiO ₂) Amount of APTES (PBW/100 PBW of nano-SiO ₂)	Rodzaj żywicy klejowej – Type of resin	
	UF	PF
	Lepkość – Viscosity (mPa·s)	
0	3 512	2 325
1	3 291	2 162
2	3 122	2 076
3	3 075	2 023
4	2 943	1 969
5	2 887	1 915

We wszystkich rozważanych wariantach, zaklejone arkusze fornirów po skompletowaniu w zestawy prasowano stosując temperaturę 135°C, ciśnienie jednostkowe 1,6 N/mm² i czas prasowania 240 s.

Wytworzone sklejkę poddano badaniu wytrzymałości na zginanie (f_m) i modułu sprężystości przy zginaniu (E_m) według normy PN-EN 310:1994 oraz jakości sklejania określanej na podstawie wytrzymałości na ścinanie po przeprowadzeniu wymaganych testów starzeniowych zależnych od rodzaju żywicy klejowej zgodnie z wymogami normy PN-EN 314-2:2001. W przypadku sklejek zaklejonych żywicą UF dokonano również pomiaru emisji formaldehydu metodą butelkową według normy PN-EN 717-3:1999.

4.4. Wytwarzanie płyt wiórowych oraz badanie ich właściwości

4.4.1. Płyty wiórowe z surowca drzewnego

W ramach pracy określono wpływ dodatku różnych ilości nano-SiO₂ na fizykomechaniczne właściwości płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF. Doświadczalne, jednowarstwowe płyty wiórowe o grubość 12 mm i gęstości 700 kg/m³ wytworzono w warunkach laboratoryjnych, stosując 12-procentowy stopień zaklejenia. Proces prasowania prowadzono w temperaturze 200°C, przy ciśnieniu jednostkowym 2,5 N/mm² oraz w czasie prasowania 22 s/mm grubości płyty. Do żywicy UF wprowadzono nano-SiO₂ w ilości 0,5, 1,0, 1,5 i 2,0% w stosunku do suchej masy żywicy.

Wytworzone płyty wiórowe poddano badaniom ich podstawowych właściwości i na tej podstawie wytypowano ilość krzemionki pozwalającą na wytworzenie płyt o jak najlepszych parametrach fizykomechanicznych.

Analogicznie jak w przypadku sklejk, w dalszym etapie badań wytworzono płyty zaklejone żywicą UF z dodatkiem krzemionki modyfikowanej w różnym stopniu APTES, tj. w ilościach 1, 2, 3, 4 i 5 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂.

W analizie wyników badań, za próbę odniesienia przyjęto płytę wiórową wytworzoną w tych samych warunkach jednakże bez udziału nano-SiO₂.

4.4.2. Płyty wiórowe z udziałem cząstek słomy rzepakowej

Biorąc pod uwagę fakt, że zastosowanie do wytwarzania płyt lignocelulozowych odpadów roślin jednorocznych powoduje spadek ich wytrzymałości, podjęto również badania, których celem była poprawa właściwości płyt wiórowo-słomowych oraz zwiększenie stopnia substytucji wiórów drzewnych cząstkami słomy rzepakowej. Warto podkreślić, że do tej pory w literaturze przedmiotu brak jest doniesień na temat możliwości zastosowania nanomateriałów w procesie wytwarzania płyt wiórowych z udziałem nie drzewnych surowców lignocelulozowych takich jak słoma zbóż. Ta część badań obejmowała zatem zbadanie wpływu dodatku nano-SiO₂ do żywicy UF na właściwości płyt wiórowo-słomowych zawierających różne udziały cząstek słomy rzepakowej. Stopień substytucji wiórów drzewnych cząstkami słomy wynosił: 0, 10, 20, 30, 40 i 60%. Płyty te wytwarzano w takich samych warunkach prasowania jak płyty z samych wiórów drzewnych. Ilość nanokrzemionki, którą dodawano w tym przypadku do żywicy UF, ustalono na podstawie badań właściwości płyt wytworzonych w 100% z wiórów drzewnych.

4.5. Badanie fizykomechanicznych właściwości płyt wiórowych wytworzonych z udziałem nano-SiO₂

Płyty wiórowe wytworzone zarówno z wiórów drzewnych, jak i z udziałem cząstek słomy rzepakowej, poddano badaniom ich właściwości fizycznych i mechanicznych według określonych norm technicznych. Oznaczono wytrzymałość na zginanie (f_m) i moduł sprężystości przy zginaniu (E_m) według PN-EN 310:1994, wytrzymałość na rozciąganie prostopadle do płaszczyzn płyty (f_t) według PN-EN 319:1999 oraz spęcznienie (G_t) po 24 h moczenia w wodzie według PN-EN 317:1999. Celem określenia wpływu dodatku nanokrzemionki i jej modyfikacji na higieniczność wytworzonych płyt wiórowych zbadano również zawartość wolnego formaldehydu metodą perforatora według normy PN-EN 120:1994.

Biorąc pod uwagę doniesienia wielu autorów w zakresie możliwości zwiększenia ognioodporności różnego rodzaju nanokompozytów poprzez zastosowanie do ich wytwarzania nanomateriałów, w ramach niniejszej pracy określono również palność wybranych wariantów płyt wiórowych. Testy przeprowadzono na próbkach płyt wiórowych zaklejonych czystą żywicą UF oraz z dodatkiem krzemionki niemodyfikowanej i modyfikowanej APTES w ilościach 3 i 5 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂. W tym celu zastosowano metodę opisaną przez Soltaniego i in. (2016) oraz Esmailpoura in. (2017) i opatentowaną przez Irańską Organizację Badawczą ds. Nauki i Technologii (nr licencji 67232).

Każdą próbkę badanej płyty o wymiarach 150 × 150 cm zważono z dokładnością do 0,001 g i umieszczono na statywie pod kątem 45°. Centralnie pod próbką ustawiono palnik z płomieniem o wysokości ok. 30 mm. Całkowity czas trwania testu wyniósł 20 min. Ocenę palności badanych tworzyw określono na podstawie pomiaru czasu zapłonu próbki, średniego ubytku masy, głębokości wypału oraz oceny kształtu i wielkości powierzchni wypału za pomocą planimetru.

Uzupełnieniem powyższych badań było wyznaczenie wskaźnika tlenowego LOI, określającego minimalne stężenie tlenu w mieszaninie tlenu z azotem, przy którym podtrzymuje się palenie danego materiału (w określonych warunkach pomiaru). Parametr ten jest przydatny do oceny palności różnego typu materiałów w tym tworzyw sztucznych, drewna i kompozytów typu WPC. Wskaźnik tlenowy LOI można wyrazić wzorem:

$$\text{LOI} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{O}_2} - V_{\text{N}_2}} \quad (12)$$

gdzie: V_{O_2} i V_{N_2} – przepływ tlenu i azotu w atmosferze otaczającej próbkę badanego materiału.

Testy przeprowadzono na 10 próbkach o wymiarach 100 × 12 × 5 mm. Każdą z nich, z zaznaczoną poziomą linią graniczną w odległości 75 mm od jej końca, umieszczono pionowo w szklanej kolumnie, przez którą przepuszczono mieszaninę tlenu i azotu o sumarycznym przepływie ok. 200 ± 5 cm³/s. Po ok. 30 s i po ustabilizowaniu się przepływu gazów, przy pomocy palnika gazowego zapalano koniec próbki w czasie 30 s. Następnie usunięto palnik i obserwowano palenie się próbki własnym płomieniem. Jeżeli próbka uległa całkowitemu spaleni w ciągu 180 s lub gdy czoło płomienia przekroczyło linię graniczną, kolejny pomiar wyko-

nywano przy niższym przepływie tlenu. Jeśli natomiast płomień na próbce zniknął w czasie krótszym niż 180 s, to następne badanie przeprowadzono ze zwiększonym przepływem tlenu. Czynności te powtarzano do momentu, aż metodą kolejnych przybliżeń otrzymano graniczną zawartość tlenu, przy której próbka uległa całkowitemu spaleni, a przy redukcji przepływu tlenu o ok. 2–3% nastąpiło zgaśnięcie próbki. Po znalezieniu tej granicy, czynności te powtarzano jeszcze kilkakrotnie celem potwierdzenia uzyskanego wyniku testu.

W przeprowadzonych testach za próbę odniesienia przyjęto płyty wiórowe zaklejone czystą żywicą UF.

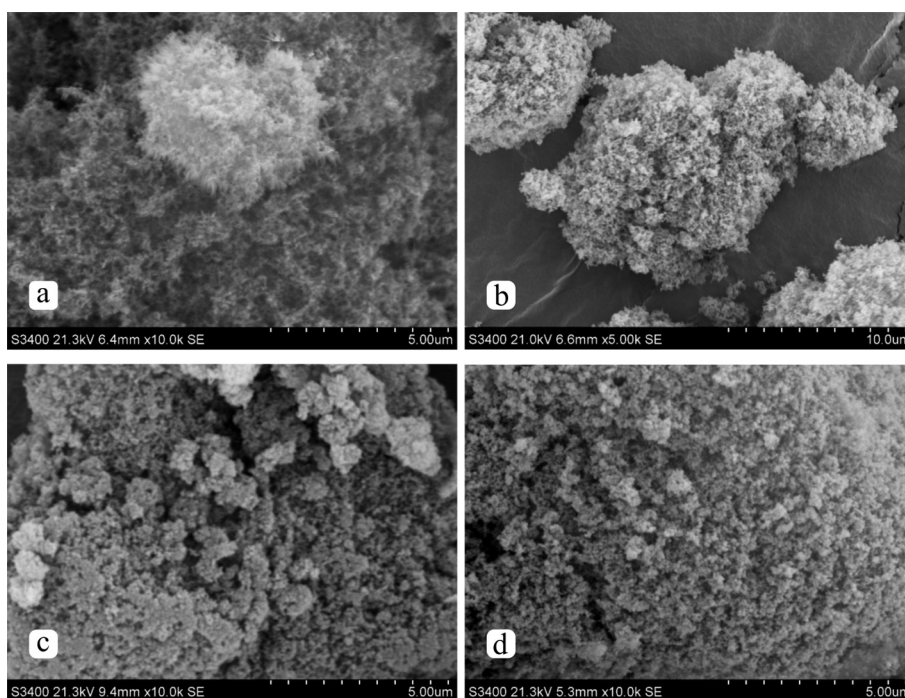
4.6. Analiza statystyczna wyników badań

Uzyskane wyniki badań poddano ocenie statystycznej przy użyciu dedykowanego programu Statistica w wersjach 10 i 13.1. Wyznaczono wartości średnie i odchylenie standardowe badanych właściwości, a istotne statycznie różnice pomiędzy nimi określono przy zastosowaniu jedno- i dwuczynnikowej analizy wariancji ANOVA. Analiza ta pozwala na formułowanie wniosków dotyczących wpływu danego czynnika lub wielu czynników i ich interakcji na obserwowane wartości zmienne. Analizując uzyskane wyniki badań, zastosowano test wielokrotnych porównań HSD Tukeya oraz test NIR Fishera przy poziomie istotności statystycznej równym 0,05. Testy te pozwalają na wyodrębnienie grup jednorodnych uzyskanych średnich wartości danego parametru.

5. WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

5.1. Analiza struktury nano-SiO₂ oraz nano-SiO₂-APTES

Celem zobrazowania mikrostruktury stosowanej w badaniach krzemionki płomieniowej oraz jej zmiany pod wpływem powierzchniowej modyfikacji silanowym środkiem sprzęgającym typu APTES wykonano mikrografie skaningowym mikroskopem elektronowym, które przedstawiono na rycinie 4. Ich analiza udowodniła, że cząstki pierwotne krzemionki wykazują znaczną tendencję do gromadzenia się w duże aglomeraty o wielkości mikronowej, tworząc tzw. klastry (ryc. 4 a, b). W bibliografii przedmiotu taka struktura klastrowa krzemionki płomieniowej postrzegana jest jako zespół cząstek pierwotnych o strukturze mającej wymiar fraktalny (Cassagnau, 2008; Boldridge, 2010; Muldering i in., 2017).

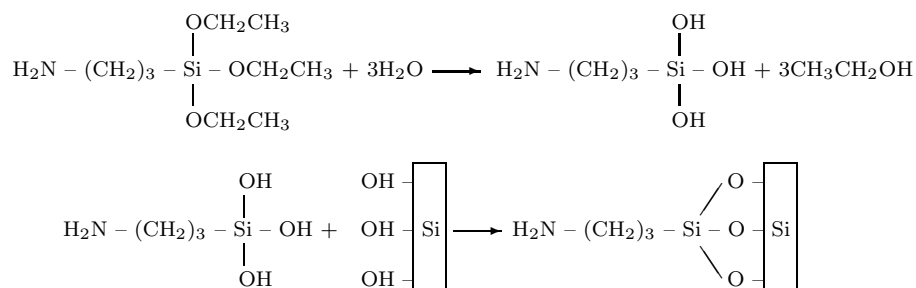


Ryc. 4. Mikrografie SEM: a, b – niemodyfikowanej nano-SiO₂, c, d – modyfikowanej APTES w ilościach odpowiednio 1 i 3 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂

Fig. 4. SEM micrographs: a, b – unmodified nano-SiO₂, c, d – modified of APTES at 1 and 3 PBW/100 PBW of nano-SiO₂ respectively

Wyjątkowa tendencja krzemionki do samoagregacji jest konsekwencją jej struktury fraktalnej, dużej powierzchni właściwej oraz wysokiej aktywności powierzchniowych grup silanolowych zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy

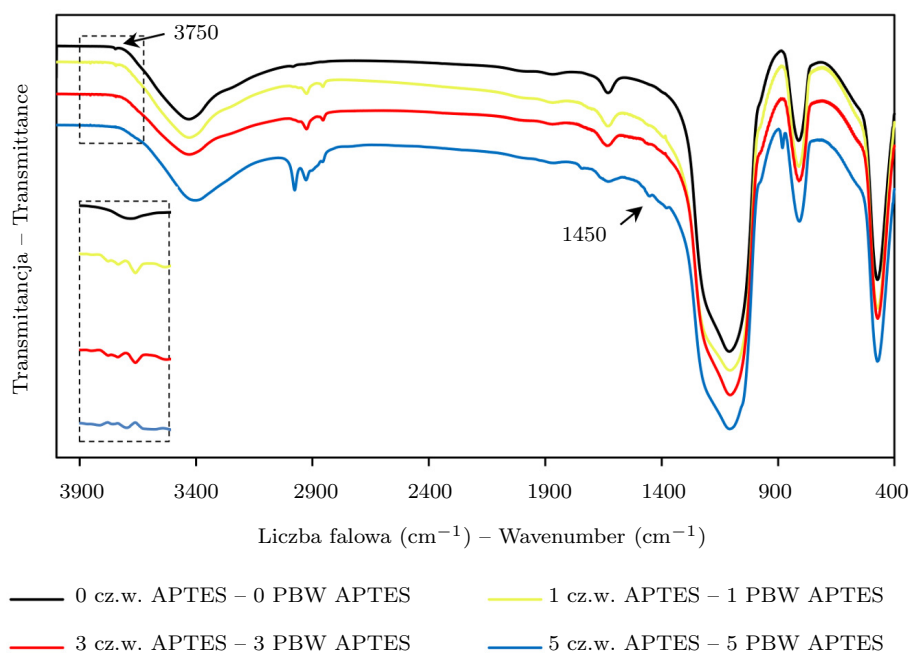
sąsiadującymi cząstkami (Jesionowski i in., 2002; Cassagnau, 2008; Moldering i in., 2017). Na zamieszczonych natomiast na rycinie 4 c i 4 d obrazach SEM wykazano, że przeprowadzony proces silanizacji krzemionki w istotny sposób wpływa na jej strukturę, powodując zmniejszenie rozmiarów jej agregatów i aglomeratów. Szczególnie widoczne jest to przy zastosowaniu większej ilości APTES, tj. 3 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂. Efekt ten wynika z częściowej zmiany charakteru powierzchni krzemionki z hydrofilowej na bardziej hydrofobową i tym samym z osłabienia wiązań wodorowych pomiędzy poszczególnymi grupami silanolowymi obecnymi na jej powierzchni. Powoduje to degradację istniejących aglomeratów i ujednoczenie rozkładu nanocząstek krzemionki (Domka i in., 2006). Sądzić zatem można, iż silanizacja powierzchni krzemionki za pomocą APTES w ilości 3 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂ jest wystarczająca do uzyskania dobrej dyspersji w roztworach żywic klejowych i tym samym winna przyczynić się do wzrostu wytrzymałości wytworzonych z nich spoin klejowych. Proces silanizacji krzemionki APTES można zapisać według schematu reakcji przedstawionej na rycinie 5.



Ryc. 5. Schemat reakcji APTES z powierzchnią krzemionki

Fig. 5. Scheme of APTES reaction with silica surface

Celem potwierdzenia skuteczności przeprowadzonej silanizacji powierzchniowej nano-SiO₂ wykonano widma FTIR czystej krzemionki oraz tej poddanej modyfikacji, które przedstawiono na rycinie 6. Na widmie czystej krzemionki w zakresie liczby falowej 3750 cm⁻¹ zarejestrowano pasmo bardzo niskiej intensywności odpowiadające pojedynczym (swobodnym) grupom silanolowym Si-OH, które zanika w miarę wzrostu stopnia jej silanizacji (Pokora i in., 2006). W przypadku krzemionki niemodyfikowanej w rejonie 3500-3430 cm⁻¹ widoczne jest również pasmo pochodzące od drgań rozciągających silanolowych grup -OH występujących na jej powierzchni oraz zaabsorbowanej przez nią wody. Po silanizacji krzemionki pasmo to ulega nieznacznie poszerzeniu, co wynika prawdopodobnie z nałożenia się pasma pochodzącego od drgań rozciągających grup -OH oraz drgań rozciągających wiązania N-H ugrupowania -NH₂ modyfikatora. Pasma zarejestrowane w zakresie liczby falowej 2970 i 2855 cm⁻¹ na widmach krzemionki modyfikowanej przypisać można asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym wiązań C-H ugrupowań alifatycznych -CH₂- i -CH₃ (Pokora i in., 2006; Pasieczna-Patkowska i Olejnik, 2012; Yu i in., 2012). Uwagę zwraca fakt, iż intensywność tego pasma wzrasta wraz ze stopniem modyfikacji krzemionki. Dodatkowo na widmach krzemionki poddanej silanizacji obecne jest pasmo o niskiej intensywności w zakresie



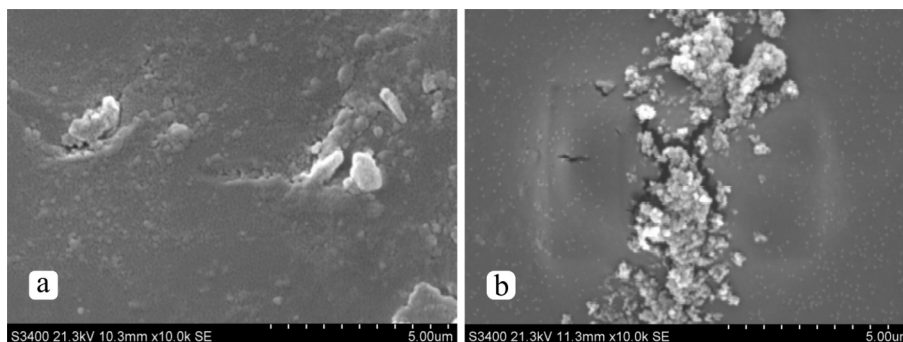
Ryc. 6. Widma FTIR nano-SiO₂ przed i po modyfikacji różną ilością APTES

Fig. 6. FTIR spectra of nano-SiO₂ before and after modification with different amounts of APTES

1450 cm⁻¹ odpowiadające drganiom zginającym N-H. Zaobserwowane powyższe zmiany są dowodem prawidłowego przebiegu procesu modyfikacji nano-SiO₂. Pasma przy liczbie falowej 1647 cm⁻¹ widoczne na widmach krzemionki zarówno przed modyfikacją, jak i po niej odpowiadają drganiom grup -OH i świadczą o obecności na jej powierzchni fizycznie zaadsorbowanych cząsteczek wody. Na wszystkich widmach obecne są także pasma przy 1108 cm⁻¹ i 472 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciągającym grupy Si-O-Si występującym na powierzchni nano-SiO₂ oraz przy 810 cm⁻¹ pasmo odpowiadające drganiom wiązania Si-OH (Becuwe i in., 2010). Uzyskane wyniki analizy znajdują potwierdzenie w pracach innych autorów, jak np. Park i in. (2010), Yu i in. (2012) czy też Wu i in. (2017).

5.2. Analiza struktury nanokompozytowych żywic klejowych

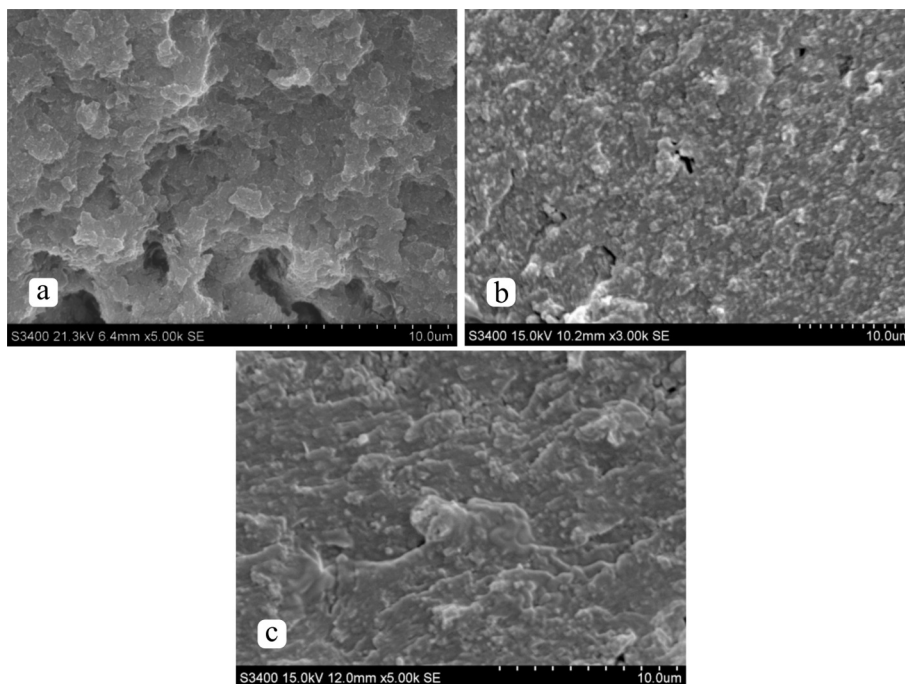
Silanizacja zmienia właściwości powierzchniowe krzemionki, dzięki czemu zwiększa zakres jej zastosowań, ale także zapobiega tworzeniu się większych skupisk nanocząstek i umożliwia lepszą ich dyspersję w roztworze polimeru (Jesionowski i in., 2010; Pasieczna-Patkowska i Olejnik, 2012). Na rycinie 7 przedstawiono mikrografie SEM obrazujące topografię powierzchni utwardzonych żywic UF oraz PF z dodatkiem krzemionki w ilości 2 cz.w. nano-SiO₂/100 cz.w. żywicy.



Ryc. 7. Mikrografie SEM powierzchni utwardzonych żywic klejowych z dodatkiem nano-SiO₂: a – żywica PF, b – żywica UF

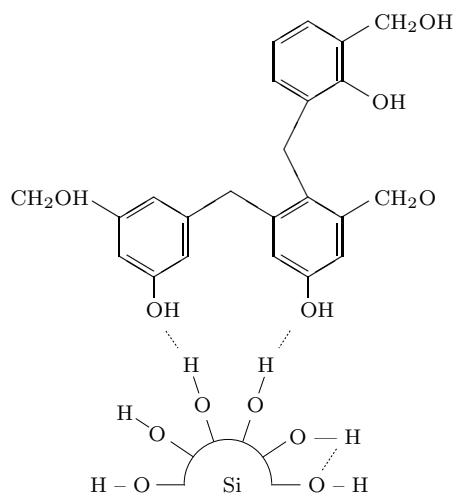
Fig. 7. SEM micrographs of surface of cured adhesive resin with an addition of nano-SiO₂: a – PF resin, b – UF resin

Widoczne są na nich liczne aglomeraty krzemionki o różnej geometrii (ryc. 7 a). Nadmierne ich zagęszczenie w strukturze utwardzonej żywicy powoduje zmniejszenie obszaru międzyfazowego pomiędzy krzemionką a żywicą i koncentrację naprężeń na granicy faz ich kontaktu. Przyczynia się to do powstania mikropęknięć powodujących w efekcie osłabienie spoiny klejowej, co zaobserwować można na rycinie 7 b (He i. in., 2008; Jeziórska i in., 2009). Spostrzeżenia te potwierdzili w swoich pracach tacy autorzy jak Roumeli i in. (2012), Cadan i Akbulut (2014), Ozicifci i in. (2018) czy też Razavi i in. (2018). Lepszy jednak pogląd na strukturę utwardzonej żywicy z domieszką różnego rodzaju nanocząstek daje obserwacja jej morfologii w przekroju poprzecznym w miejscu tzw. przelomu. Potwierdzeniem tego są przedstawione na rycinie 8 obrazy mikroskopowe przedstawiające morfologię przelomu utwardzonej czystej żywicy UF oraz z dodatkiem krzemionki niemodyfikowanej jak i poddanej silanizacji APTES w ilości 3 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂. Czysta żywica UF charakteryzuje się wyraźnie warstwową, stratyfikowaną strukturą z licznymi mikroporami i obszarami pustych przestrzeni o stosunkowo dużych rozmiarach, powstałymi prawdopodobnie na skutek wydzielania się wody podczas reakcji jej kondensacji (ryc. 8 a). Są to miejsca, przez które w warunkach wysokiej wilgotności cząsteczki wody przenikają w strukturę spoiny klejowej, co skutkować może pogorszeniem jej wytrzymałości, a tym samym wodoodporności i wytrzymałości wytworzonych przy jej udziale tworzyw drewnopochodnych (Gao i in., 2012). Z kolei mikrografie zamieszczone na rycinie 8 b i 8 c obrazują heterogeniczną strukturę żywicy UF/nano-SiO₂. Zauważyć można, że zdyspergowana w żywicy krzemionka przyjęła postać licznych aglomeratów różnej wielkości równomiernie rozmieszczonych w żywicy i mocno z nią związanych. Widoczne jest tu wyraźne zagęszczenie struktury żywicy i pomimo obecności aglomeratów krzemionki, jest ona bardziej zwarta i jednolita. Dodatek nano-SiO₂ istotnie ograniczył ilości mikroporów i pustek przestrzennych. Świadczy to o dobrej kohezji nanokompozytowej żywicy i wskazuje na silne oddziaływanie pomiędzy jej komponentami. Jak wynika z bibliografii przedmiotu oddziaływanie te zarówno w przypadku żywicy UF, jak i PF wynikają z jednej strony z fizycznej



Ryc. 8. Mikrografie SEM utwardzonej żywicy UF: a – bez dodatku nano-SiO₂, b – z dodatkiem nano-SiO₂, c – z dodatkiem nano-SiO₂-APTES

Fig. 8. SEM micrographs of cured UF resin: a – without addition of nano-SiO₂, b – with an addition of nano-SiO₂, c – with addition of nano-SiO₂-APTES

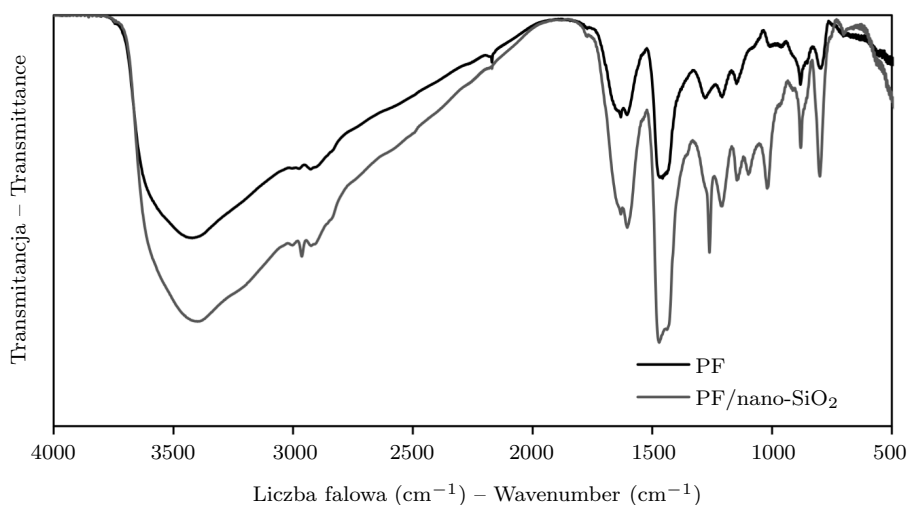


Ryc. 9. Schemat reakcji nano-SiO₂ z żywicą PF

Fig. 9. Scheme of reaction of nano-SiO₂ with PF resin

adsorpcji łańcuchów polimerowych kleju na powierzchni krzemionki, z drugiej zaś ze zdolności grup silanolowych Si–OH krzemionki do tworzenia wiązań wodorowych z grupami hydroksylowymi żywicy klejowej (Zhang i Archer, 2002; Roumeli i in., 2012). Schemat tego typu reakcji na przykładzie żywicy PF przedstawiono na rycinie 9.

Potwierdzeniem tego typu oddziaływań jest zamieszczone na rycinie 10 widmo FTIR żywicy PF z dodatkiem nano-SiO₂. Widoczne są na nim charakterystyczne dla czystej żywicy PF pasma absorpcji, tj. przy 3426 cm⁻¹ pasmo pochodzące od drgań rozciągających –OH, w zakresach 1443–1663 cm⁻¹ przy 880–801 cm⁻¹ pasma drgań rozciągających C=C pierścieni aromatycznych oraz przy 1148 cm⁻¹ pasmo charakterystyczne dla drgań rozciągających C–O–C. Na widmie żywicy z dodatkiem nano-SiO₂ zarejestrowano dodatkowo pasmo przy 1102 cm⁻¹ pocho-

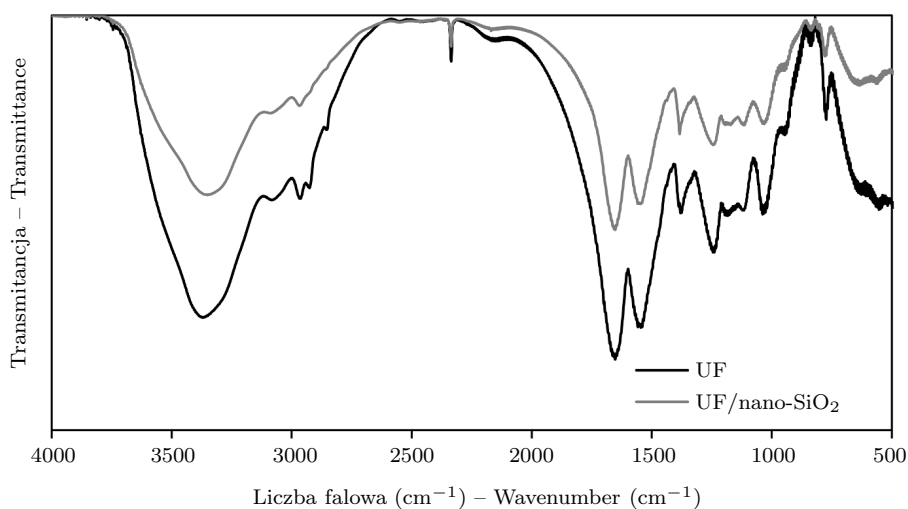


Ryc. 10. Widmo FTIR żywicy PF i PF/nano-SiO₂
Fig. 10. FTIR spectra of PF and PF/nano-SiO₂ resin

dzące od drgań rozciągających Si–O–Si. Uwagę zwraca jednak fakt, iż na widmie żywicy PF z domieszką nano-SiO₂ pojawia się nowe pasmo przy 1020 cm⁻¹. Z literatury przedmiotu wynika, iż w tym obszarze mogą pojawić się pasma pochodzące głównie od wiązania Si–O lub Si–O–C (Periadurai i in., 2010; Yu i in., 2012; Wu i in., 2017). Ponadto widoczne jest również dyskretne przesunięcie pasma rozciągającego –OH z 3426 cm⁻¹ do 3393 cm⁻¹. Zaobserwować również można wzrost intensywności pasma przy 2964 cm⁻¹ odpowiadającego wiązaniom C–H ugrupowań alifatycznych –CH₂–. Zaobserwowane zmiany świadczą zatem o tworzeniu się wiązań wodorowych pomiędzy grupami silanolowymi nano-SiO₂ a łańcuchem polimerowym żywicy (Roumeli i in., 2012).

Podobne zależności zaobserwowano w przypadku żywicy UF. Na zarejestrowanych widmach zarówno czystej żywicy UF, jak i UF/nano-SiO₂ (ryc. 11) widoczne są szerokie pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających –OH i –NH. W przypadku czystej żywicy UF pasmo to występuje przy 3373 cm⁻¹, a na widmie żywicy z dodatkiem krzemionki jest ono przesunięte w kierunku niższej liczby fa-

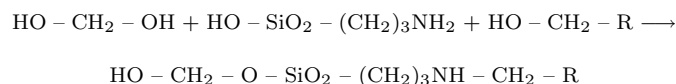
lowej, tj. do 3349 cm^{-1} . Towarzyszy temu również wyraźne zmniejszenie intensywności tego pasma. Ten sam efekt zaobserwować można w przypadku pasma wiązań alifatycznych C–H pochodzących od drgań deformacyjnych przy 1381 cm^{-1} oraz pasma przy 1038 cm^{-1} odpowiadającego drganiom rozciągającym C–C–O ugrupowania $-\text{CH}_2\text{OH}$, co sugeruje, że tworzy się wiązanie Si–O–C. Ponadto na widmie żywicy z dodatkiem nano-SiO₂ zauważalne jest wyraźne zmniejszenie intensywności pasm w zakresie $3080\text{--}2865\text{ cm}^{-1}$ pochodzących od wiązań C–H ugrupowań alifatycznych $-\text{CH}_2-$. Pozostałe pasma w zakresie $1652\text{--}1545\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają drganiom deformacyjnym N–H, a w zakresie $1239\text{--}1116\text{ cm}^{-1}$ drganiom rozciągającym C–N. Analogicznie jak w przypadku żywicy PF, zaobserwowane zmiany potwierdzają zdolność krzemionki do reakcji z łańcuchem polimerowym żywicy UF. Warto podkreślić, iż tego typu obserwacje korespondują z pracami innych autorów, takich jak Arafa i in. (2004), Roumeli i in. (2012) czy też Wu i in. (2017).



Ryc. 11. Widmo FTIR żywicy UF i UF/nano-SiO₂
Fig. 11. FTIR spectra of UF and UF/nano-SiO₂ resin

Kontynuując analizę zdjęć mikroskopowych zamieszczonych na rycinie 8 c, zaobserwować można, iż silanizacja krzemionki przyczynia się do rozbicia jej aglomeratów, bądź znacznego ograniczenia ich ilości i wielkości, poprawiając tym samym homogeniczność struktury badanej żywicy. Jest ona bardziej jednorodna i pozbawiona większości wad widocznych na obrazach czystej żywicy. Struktura żywicy o tak zagęszczonym przekroju pozwala na bardziej efektywne przenoszenie i lepszy rozkład odkształceń występujących np. przy próbach wytrzymałości na zginanie danego materiału (Cassagnau, 2008). Ponadto ogranicza ona dostęp wody do warstw spoiny klejowej, co przyczynia się do poprawy jej wytrzymałości i wodoodporności (Gao i in., 2012; Li i in., 2015). Wynika to również z reakcji aktywnych grup silanu z łańcuchem polimerowym żywicy, której przebieg na przykładzie żywicy UF zamieszczono na rycinie 12 (Wu i in., 2017).

Warto dodać, iż grupy reaktywne silanu APTES mogą reagować także z grupami hydroksylowymi występującymi na powierzchni drewna (Ratajczak i in.,

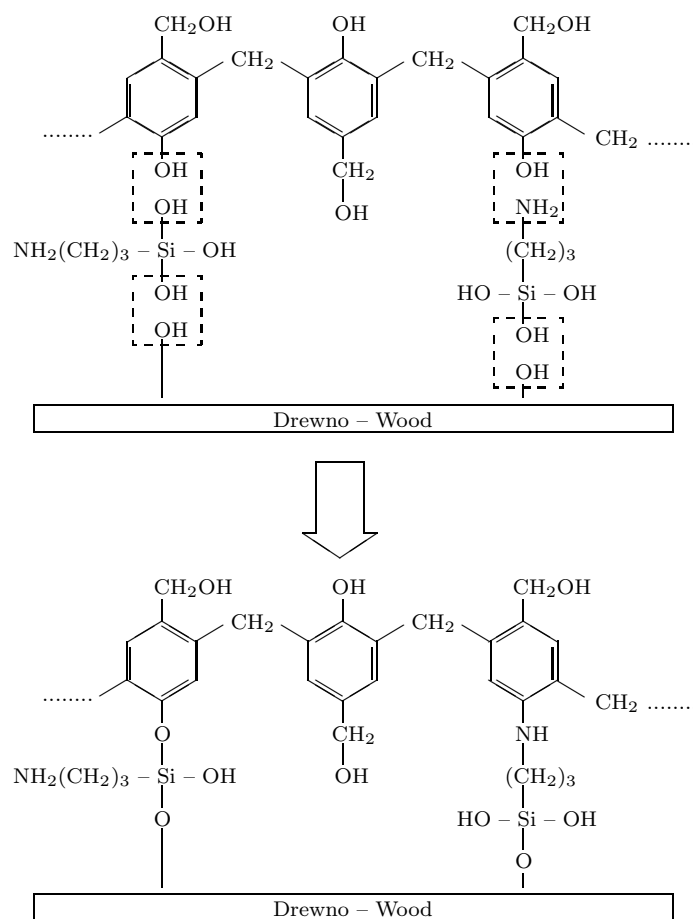


Ryc. 12. Schemat reakcji nano-SiO₂ modyfikowanej APTES a żywicą UF i wolnym formaldehydem

Fig. 12. Scheme of reaction between APTES modified nano-SiO₂, UF resin and free formaldehyde

2015). Schemat tego typu reakcji w obecności żywicy PF przedstawiono na rycinie 13 (Wei i Wang, 2018).

Spodziewać się zatem można, iż struktura nanokompozytowych żywic klejowych UF/nano-SiO₂ oraz PF/nano-SiO₂, a w szczególności tych zawierających



Ryc. 13. Schemat reakcji APTES z żywicą PF i drewnem

Fig. 13. Scheme of APTES reaction with PF resin and wood

krzemionkę modyfikowaną APTES, będzie miała korzystny wpływ na wytrzymałość i wodoodporność tworzyw drewnopochodnych wytworzonych z ich udziałem.

5.3. Właściwości tworzyw drewnopochodnych wytwarzanych z udziałem nano-SiO₂

5.3.1. Sklejki zaklejone żywicami UF oraz PF z dodatkiem nano-SiO₂

Ilość mieszaniny klejowej nanoszonej na powierzchnię fornirów w znaczący sposób wpływa na właściwości sklejek. Duże zużycie kleju generuje wysokie koszty produkcji, a nie zawsze zapewnia uzyskanie większej wytrzymałości gotowego produktu (Bekhta i Marutzky, 2007). W przypadku zastosowania nowego wypełniacza, jakim jest nanokrzemionka, istotne jest określenie jednostkowego naniesienia mieszaniny klejowej na forniry, gwarantującego wytworzenie sklejek o wymaganych parametrach fizykomechanicznych. W tabelach 6–8 przedstawiono wyniki badań wpływu dodatku nano-SiO₂ do żywic UF oraz PF na właściwości wytworzonych przy ich użyciu sklejek oraz możliwości zredukowania jednostkowego naniesienia mieszanin klejowych na arkusze fornirów. W ramach przeprowadzonych badań oszacowano jakość sklejania wytworzonych sklejek, ich wytrzymałość na zginanie oraz moduł sprężystości w obu kierunkach przebiegu włókien w ich warstwach zewnętrznych. W przypadku sklejek zaklejonych żywicą UF określono również ich higieniczność poprzez oznaczenie emisji wolnego formaldehydu. W analizie uzyskanych wyników badań próby odniesienia stanowiły sklejki zaklejone żywicą UF z dodatkiem wypełniacza skrobiowego (WS) przy zastosowaniu jednostkowego naniesienia rzędu 180 g/m² oraz sklejki zaklejone żywicą PF z dodatkiem wypełniacza garbnikowego (WG) dla naniesienia rzędu 160 g/m². Z danych zawartych w tabeli 6 wynika, iż zastosowanie nano-SiO₂ jako wypełniacza żywicy UF pozwala na wytworzenie sklejek o jakości sklejania porównywalnej, a nawet nieco wyższej niż sklejki zaklejone żywicą z dodatkiem wypełniacza skrobiowego. W przypadku aplikacji mieszanin klejowych w ilości rzędu 180 g/m², niezależnie od rodzaju wypełniacza, odnotowane wartości f_v kształtują się na podobnym poziomie. Świadczy o tym przeprowadzony test post hoc Tukeya, który dla rozważanych wariantów wyodrębnił tę samą grupę jednorodną – ab. Ocena wizualna powierzchni wytworzonych sklejek zaklejonych żywicą UF/nano-SiO₂ wykazała jednak obecność licznych przebiegów klejowych w postaci plam o różnej wielkości. Należy podkreślić, iż sklejki zaklejone w tradycyjny sposób z wykorzystaniem wypełniacza skrobiowego pozbawione były tych wad. Jak już wspomniano w opisie przygotowania nanokompozytowych żywic klejowych, wynika to z faktu, iż lepkość żywicy z dodatkiem mąki żytniej w warunkach podwyższonej temperatury zwiększa się, podczas gdy z dodatkiem nano-SiO₂ maleje. Z tego powodu w początkowym etapie prasowania, kiedy dochodzi do przegrzania prasowanego zestawu fornirów, lepkość żywicy z dodatkiem nano-SiO₂ spada, co powoduje jej intensywne wnikanie w strukturę drewna. Efekt ten dodatkowo potęguje zastosowanie, jak się okazało w tym przy-

Tabela 6. Jakość sklejania sklejek zaklejonych żywicą UF i PF w zależności od rodzaju wypełniacza i ilości mieszaniny klejowej nanoszonej na forniry

Table 6. Bond quality of plywood bonded with UF and PF resin depending on the type of filler and the amount of adhesive mixture spread onto veneers

Rodzaj wypełniacza Type of filler	Naniesienie mieszaniny klejowej Glue load (g/m ²)	Rodzaj żywicy klejowej Type of resin		
		UF	PF	
		próba moczenia soaking test	próba moczenia soaking test	próba gotowania boiling test
		f_v (N/mm ²)		
WS/WG*	180	1,62 (0,12) ab	–	–
	160	1,53 (0,18) ab	1,83 (0,12) abc	1,59 (0,09) ab
	140	1,46 (0,16) b	1,84 (0,13) abc	1,58 (0,10) ab
	120	1,22 (0,32) cd	1,65 (0,17) a	1,35 (0,10) b
	100	1,02 (0,41) c	1,35 (0,30) d	1,24 (0,22) c
nano-SiO ₂	180	1,78 (0,13) ab	–	–
	160	1,84 (0,10) a	1,95 (0,11) bc	1,67 (0,11) b
	140	1,86 (0,12) a	2,01 (0,12) bc	1,63 (0,10) a
	120	1,57 (0,15) ab	1,84 (0,18) abc	1,52 (0,09) ab
	100	1,49 (0,29) b	1,69 (0,19) ab	1,41 (0,23) ab

*WS – wypełniacz żywicy UF, WG – wypełniacz żywicy PF.

(...) – odchylenie standardowe; a, b... – grupy jednorodne wyznaczone na podstawie testu HSD Tukeya.

*WS – filler of UF resin, WG – filler of PF resin.

(...) – standard deviation; a, b... – homogeneous groups according to HSD Tukey's test.

padku, nadmiernej ilości żywicy klejowej. Konsekwencją tego są zaobserwowane na powierzchni gotowych sklejek plamy klejowe. Zadawalające natomiast efekty odnośnie jakości powierzchni uzyskano poprzez obniżenie jednostkowego naniesienia mieszanin klejowych do 160 i 140 g/m². Wykazano bowiem, że zabieg ten w przypadku nano-SiO₂ pozwolił na wytworzenie sklejek nie tylko o znacznie lepszej jakości powierzchni bez przebiegów klejowych, ale również o większej wodoodporności niż sklejki zaklejone żywicą z dodatkiem wypełniacza skrobiowego.

Oczywiste jest, że niezależnie od rodzaju stosowanego wypełniacza, wraz z redukcją jednostkowego naniesienia mieszanin klejowych na arkusze fornirów, wytrzymałość na ścinanie sklejek po 24 h moczenia w wodzie ulega pogorszeniu. Jednakże sklejki wytworzone z udziałem żywicy UF/nano-SiO₂ w ilości 160 g/m² wykazują wartość f_v większą o ok. 20%, niż sklejki zaklejone żywicą z dodatkiem mąki, a w przypadku aplikacji żywic w ilościach rzędu 140 g/m² nawet o ok. 27%. Istotność statystycznych różnic uzyskanych wyników badań, potwierdza przeprowadzony test Tukeya, który dla uzyskanych średnich wartości wytrzymałości na ścinanie po próbie moczenia w przypadku nano-SiO₂ wyodrębnił tylko jedną grupę jednorodną a, podczas gdy dla WS przypisał dwie grupy – ab i b. W stosunku do próby odniesienia, zmniejszenie jednostkowego naniesienia mieszanin klejowych zawierających wypełniacz skrobiowy do ilości 120 i 100 g/m² powoduje dalszy istotny statystycznie spadek wartości f_v (grupy jednorodne c i cd) nawet o ok. 37%. Jednakże zabieg ten w przypadku sklejek zaklejonych żywicą UF/nano-SiO₂ przyczynia się do spadku f_v o ok. 18%. Należy przy tym zauważyć, że sklejki zaklejone nanokompozytową żywicą w ilości 100 g/m² wykazują wytrzymałość na ścinanie

po teście starzeniowym na poziomie tylko nieznacznie niższym niż sklejki odniesienia. Różnica średnich wartości f_v wynosi zaledwie 8%. Uwagę jednak zwraca fakt, iż pomimo uzyskania tak wysokich wartości wytrzymałości na ścinanie po próbie moczenia (powyżej wartości wymaganej normą, tj. powyżej $1,0 \text{ N/mm}^2$) sklejki zaklejone tak małą ilością środka wiążącego charakteryzują się stosunkowo dużym rozrzutem średnich wartości f_v , o czym świadczą oszacowane dla nich odchylenia standardowe. Wynika to z utrudnionej aplikacji mieszanin klejowych uniemożliwiającej uzyskanie równomiernego pokrycia powierzchni fornirów. Szczególnie kłopotliwe okazało się to w przypadku użycia wypełniacza skrobiowego.

W podobny sposób kształtuje się jakość sklejenia sklejek zaklejonych żywicą PF z dodatkiem wypełniacza garbnikowego i nano-SiO₂. Z danych zawartych w tabeli 6 wynika, iż zastosowanie żywicy PF/nano-SiO₂, w ilości 140–160 g/m², pozwala na wytworzenie sklejek wodoodpornych o jakości sklejenia porównywalnej do jakości sklejek wytwarzanych z udziałem wypełniacza garbnikowego. Potwierdzeniem tego jest przeprowadzony test HSD Tukeya, który średnie wartości f_v określane po wymaganych testach starzeniowych przypisał do podobnych grup jednorodnych, a poziom prawdopodobieństwa testowego osiągnął wartość powyżej założonego poziomu istotności statystycznej, tj. powyżej 0,05. Większe zróżnicowanie wartości wytrzymałości na ścinanie po próbach starzeniowych odnotowano dopiero po zmniejszeniu ilości aplikowanych na forniry mieszanin klejowych do poziomu 120 i 100 g/m². Szczególnie widoczne jest to w przypadku sklejek zaklejanych mieszaniną klejową zawierającą w swoim składzie wypełniacz garbnikowy. Przy tak małej ilości mieszaniny klejowej (rzędu 100 g/m²), w stosunku do próby odniesienia, następuje spadek wytrzymałości na ścinanie po próbach starzeniowych o ok. 20–25% (grupy jednorodne c i d). Z kolei sklejki zaklejone taką ilością żywicy z domieszką nano-SiO₂ wykazują jakość sklejenia niższą niż sklejki odniesienia o niecałe 10%. Uwagę zwraca również fakt, iż nawet przy najniższym jednostkowym naniesieniu, charakteryzują się one jakością sklejenia porównywalną do sklejek wytworzonych z udziałem wypełniacza WG i przy aplikacji żywicy rzędu 160–180 g/m². Świadczy o tym przypisanie średnich wartości f_v do tej samej grupy jednorodnej ab. Z wcześniejszych badań przeprowadzonych w tym zakresie wynika, iż istnieje możliwość dalszej redukcji ilości żywicy PF/nano-SiO₂ stosowanej w procesie wytwarzania sklejek wodoodpornych – nawet do 80 g/m², tj. o 50% (Dukarska i Łęcka, 2010). Warunkiem aplikacji tak małych ilości żywic klejowych na powierzchnię fornirów jest odpowiednie ich przygotowanie. W tym celu poddano je wstępnemu prasowaniu w warunkach podwyższonej temperatury oraz ciśnienia (temperatura 100°C, ciśnienie jednostkowe 2,0 N/mm² i czas prasowania 3 min). Pozwoliło to na zniwelowanie falistości arkuszy fornirów oraz uzyskanie powierzchni o mniejszej chropowatości, co jest efektem uplastycznienia powierzchniowych warstw fornirów podczas oddziaływania wysokiej temperatury i ciśnienia i eliminacji porów oraz mikropęknięć fornirów powstałych na ich powierzchni w trakcie procesów ich skrawania oraz suszenia (Bekhta i in., 2012).

W tabelach 7–8 przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych wytworzonych sklejek. Analiza uzyskanych danych pozwala stwierdzić, iż sklejki wytworzone z udziałem nano-SiO₂ wykazują wyższe parametry wytrzymałościowe niż analogiczne sklejki zaklejone żywicami z dodatkiem wypełniacza skrobiowego

Tabela 7. Właściwości mechaniczne sklejek zaklejonych żywicą UF w zależności od rodzaju wypełniacza oraz ilości mieszaniny klejowej naniesionej na fornir

Table 7. Mechanical properties of plywood bonded with UF resin depending filler type and the amount of adhesive mixture spread onto veneer

Naniesienie mieszaniny klejowej Glue load (g/m ²)	Rodzaj wypełniacza Filler type			
	WS		Nano-SiO ₂	
	f_m - MOR	E_m - MOE	f_m - MOR	E_m - MOE
	(N/mm ²)			
Wzdłuż włókien – Along the fibres				
180	151 (7,7) abc	12 500 (350) ab	157 (5,6) a	12 800 (290) ab
160	154 (7,4) ac	12 400 (500) a	159 (8,6) a	13 100 (530) b
140	149 (6,4) abc	12 900 (480) ab	155 (5,4) a	12 700 (630) a
120	146 (7,1) bc	12 700 (350) ab	156 (5,5) a	12 300 (570) a
100	144 (9,2) b	12 100 (480) b	152 (4,6) abc	12 500 (460) ab
W poprzek włókien – Across the fibres				
180	35,9 (1,1) ab	1 470 (90) abc	37,9 (0,69) b	1 560 (55) c
160	35,2 (1,7) ab	1 430 (37) ab	36,7 (1,1) b	1 570 (79) c
140	34,6 (1,3) a	1 420 (76) ab	36,2 (0,9) ab	1 510 (59) bc
120	32,1 (3,2) cd	1 360 (87) a	35,3 (2,2) ab	1 470 (62) ab
100	31,7 (2,8) c	1 290 (113) a	35,9 (1,3) ab	1 410 (77) ab

(...) – odchylenie standardowe; a, b... – grupy jednorodnie wyznaczone na podstawie testu HSD Tukeya.

(...) – standard deviation; a, b... – homogeneous groups according to HSD Tukey's test.

Tabela 8. Właściwości mechaniczne sklejek zaklejonych żywicą PF w zależności od rodzaju wypełniacza oraz ilości mieszaniny klejowej naniesionej na fornir

Table 8. Mechanical properties of plywood bonded with PF resin depending on filler type and the amount of adhesive mixture spread onto veneer

Naniesienie mieszaniny klejowej Glue load (g/m ²)	Rodzaj wypełniacza Filler type			
	WS		Nano-SiO ₂	
	f_m - MOR	E_m - MOE	f_m - MOR	E_m - MOE
	(N/mm ²)			
Wzdłuż włókien – Along the fibres				
160	154 (3,13) ab	12 600 (220) a	158 (8,92) b	13 100 (350) a
140	152 (5,59) ab	12 500 (310) ab	156 (11,8) ab	12 800 (390) a
120	148 (4,18) abc	12 300 (370) ad	149 (14,2) ab	12 900 (470) a
100	142 (3,40) abc	11 900 (380) cd	154 (11,1) ab	12 700 (321) ab
W poprzek włókien – Across the fibres				
160	35,8 (1,57) bcd	1 480 (16,1) b	38,6 (1,32) a	1 690 (73) a
140	36,6 (1,21) cde	1 490 (44,2) b	38,9 (1,85) a	1 670 (93) a
120	34,8 (1,18) bc	1 440 (20,4) bc	37,2 (0,49) ade	1 720 (82) a
100	34,4 (1,16) b	1 390 (48,5) c	37,8 (1,41) ae	1 630 (86) a

(...) – odchylenie standardowe; a, b... – grupy jednorodnie wyznaczone na podstawie testu HSD Tukeya.

(...) – standard deviation; a, b... – homogeneous groups according to HSD Tukey's test.

czy też garbnikowego. Szczególnie widoczne jest to w przypadku wyników pomiarów prowadzonych dla kierunku prostopadłego przebiegu włókien w warstwach zewnętrznych sklejek. Wynika to z faktu, iż drewno w tym kierunku charakteryzuje się zdecydowanie niższą wytrzymałością na zginanie i sztywnością niż w kierunku równoległym. Dlatego też poprawa jakości sklejenia, jaką odnotowano w przypadku sklejek zaklejonych żywicami z dodatkiem nano-SiO₂, wpłynęła korzystnie również na wytrzymałość tego rodzaju. Jak należało oczekiwać, wraz z ograniczeniem jednostkowego naniesienia mieszanin klejowych na forniry następuje stopniowy spadek wytrzymałości na zginanie oraz modułu sprężystości. Największe spadki i istotne statystycznie różnice wartości f_m i E_m odnotowano głównie w przypadku sklejek zaklejonych żywicami z dodatkiem tradycyjnych wypełniaczy i przy zastosowaniu jednostkowego naniesienia rzędu 120 i 100 g/m². Potwierdzono to na podstawie przeprowadzonej analizy porównawczej Tukeya, według której średnie wartości f_m i E_m oszacowane dla tych wariantów przypisano do odrębnych grup jednorodnych, ewentualnie pośrednich. Z kolei sklejkę wytworzone w podobnych warunkach klejenia, jednakże z zastosowaniem krzemionki, wykazują średnio o 10% wyższą wytrzymałości na zginanie kierunku w prostopadłym do przebiegu włókien w warstwach zewnętrznych. Towarzyszy temu również wzrost modułu sprężystości o ok. 10% w przypadku żywicy UF i w granicy 15–20% dla żywicy PF. Świadczy to nie tylko o korzystnym wpływie krzemionki na wytrzymałość badanych sklejek, ale pozwala na stwierdzenie, iż zastosowanie nano-SiO₂ umożliwia wytworzenie sklejek o wysokich parametrach fizycznych i mechanicznych przy jednocześnie znacznej redukcji ilości środków wiążących takich jak żywica UF bądź PF. Warto podkreślić, iż wzrost wytrzymałości na zginanie i sztywności płyt drewnopochodnych zaklejonych żywicami aminowymi bądź fenolowymi z dodatkiem różnego typu nanocząstek został wykazany również w pracach innych autorów, takich jak Candan i Akbulut (2014; 2015), Ozicifci i in. (2018) czy też Bardak i in. (2018).

Przeprowadzona dwuczynnikowa analiza wariancji, której wyniki przedstawiono w tabelach 9–10, pozwala zatem stwierdzić, że na jakość sklejenia oraz wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości szczególnie w kierunku prostopadłym do przebiegu włókien w warstwach zewnętrznych wytworzonych sklejek, istotny wpływ ma rodzaj zastosowanego wypełniacza, ilość żywicy klejowej aplikowanej na powierzchnie fornirów, a także interakcja tych dwóch czynników głównych (efekt synergiczny). Dla każdego z nich oraz wzajemnej ich interakcji, poziom prawdopodobieństwa testowego p osiąga wartość poniżej założonego poziomu istotności statystycznej, tj. poniżej wartości 0,05.

Przyczyną uzyskania tak dobrej jakości sklejenia oraz wytrzymałości mechanicznej sklejek zaklejonych żywicami UF i PF z dodatkiem nano-SiO₂ jest niewątpliwie odmienna struktura wytworzonych spoin klejowych. Zastąpienie nanokrzymionką tradycyjnych wypełniaczy o wielkości cząstek w skali mikro zwiększa jednorodność spoiny, co pozwala na bardziej efektywne przenoszenie oraz lepszy rozkład naprężeń wewnętrznych występujących w trakcie jej utwardzania (Muñoz i Moya, 2018). Dodatkowo, zmniejszenie grubości spoiny klejowej na skutek redukcji jednostkowego naniesienia żywic na powierzchnie fornirów ogranicza powstanie nierówności strukturalnych spoiny w postaci pustek przestrzennych lub mikro-pęknięć powstających pod wpływem samorównoważących się naprężeń własnych

Tabela 9. Analiza wariancji czynników głównych wpływających na jakość sklejenia sklejek za-klejonych żywicą UF/nano-SiO₂ oraz PF/nano-SiO₂

Table 9. Analysis of variance for main factors influencing bond quality in plywood glued with UF/nano-SiO₂ and PF/nano-SiO₂ resin

Zmienna Variable	Żywica UF – UF resin				
	SS	Df	MS	F	p
A	3,641	1	3,641	77,92	0,0000
B	2,434	4	0,609	13,03	0,0000
A·B	0,766	4	0,191	4,10	0,0043
Żywica PF – PF resin					
Próba moczenia – Soaking test					
A	1,225	1	1,225	43,56	0,0000
B	1,597	3	0,532	1,80	0,0000
A·B	0,299	3	0,099	3,52	0,0190
Próba gotowania – Boiling test					
A	0,285	1	0,285	13,89	0,0004
B	0,817	3	0,272	13,24	0,0000
A·B	0,171	3	0,057	2,78	0,0442

A – rodzaj wypełniacza, B – naniesienie mieszaniny klejowej, A·B – rodzaj wypełniacza · naniesienie mieszaniny klejowej.

A – type of filler, B – glue load, A·B – type of filler · glue load.

Tabela 10. Wartość istotności statystycznej (wartość *p*) czynników głównych wpływających na wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości badanych sklejek

Table 10. Values of statistical significance (*p*-value) of main factors affecting bending strength and modulus of elasticity in tested plywood

Zmienna Variable	Rodzaj żywicy – Type of resin							
	UF				PF			
			⊥				⊥	
	<i>f_m</i> MOR	<i>E_m</i> MOE	<i>f_m</i> MOR	<i>E_m</i> MOE	<i>f_m</i> MOR	<i>E_m</i> MOE	<i>f_m</i> MOR	<i>E_m</i> MOE
A	0,0000	0,3417	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000
B	0,0859	0,0886	0,0000	0,0000	0,0014	0,0001	0,0001	0,0073
A·B	0,0019	0,0002	0,3056	0,4293	0,0238	0,0024	0,0532	0,0043

A – rodzaj wypełniacza, B – naniesienie mieszaniny klejowej, A·B – rodzaj wypełniacza · naniesienie mieszaniny klejowej.

|| – wzdłuż włókien, ⊥ – w poprzek włókien.

A – type of filler, B – glue load, A·B – type of filler · glue load.

|| – along the fibres, ⊥ – across the fibres.

(Zenkter, 1996). Wprowadzenie do żywic klejowych krzemionki charakteryzującej się wysokim stosunkiem powierzchni cząstek do ich objętości prowadzi do powstania dużego obszaru międzyfazowego pomiędzy nanododatkiem a matrycą polimerową kleju (Kaboarani i Riedl, 2011). Według Cassagnau (2008) struktura fraktalna krzemionki płomieniowej, jej rozbudowana powierzchnia właściwa oraz zdolność do samoagregacji sprawia, iż w matrycy polimerowej tworzy się sieć połączonych lub silnie oddziałujących ze sobą nanocząstek, mająca korzystny wpływ na wytrzymałość nanokompozytu. Sprzyja temu tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy grupami silanolowymi krzemionki a hydroksylowymi żywicy klejowej. Ta strefa oddziaływania otaczająca każdą nanocząstkę wypełniacza, w zasadniczy sposób zmienia właściwości powstałej nanokompozytowej żywicy klejowej w stosunku do jej czystej postaci i prowadzi do poprawy jej wytrzymałości (Song, 1996).

Konsekwencją tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy powierzchnią nano-SiO₂ a żywicą klejową jest również intensywny wzrost jej lepkości (Haddadi i in., 2017). Wiadomym jest natomiast, że w początkowym etapie prasowania, lepkość żywicy – jeszcze przed procesem jej kondensacji – maleje. Wprowadzenie nano-SiO₂ do żywic klejowych powoduje, że w warunkach podwyższonej temperatury, żywica lepiej niż w przypadku tradycyjnych wypełniaczy wnika w strukturę drewna. Tworzy to obszar przejściowy na granicy żywica – drewno, w którym właściwości wszystkich składników układu (drewno, żywica klejowa i nanododatek) łączą się, zwiększając tym samym wytrzymałość powstałej spoiny klejowej, a w efekcie gotowej sklejki (Muñoz i Moya, 2018). W badaniach Zhanga i in. (2015) wykazano ścisłą zależność pomiędzy właściwościami mechanicznymi ścian komórkowych drewna klejonego żywicą UF a ilością dodawanej do niej nanofibrylowanej celulozy oraz nanokrzemionki. Jak wykazali ci autorzy, wpływa to przede wszystkim na wytrzymałość na ścinanie drewna klejowego tego rodzaju żywicą. Poprawa jakości sklejania badanych sklejek przyczynia się także do zwiększenia ich wytrzymałości na zginanie i modułu sprężystości. Poprawa tego rodzaju wytrzymałości wynika również z faktu, iż krzemionka może wypełniać wszelkie nierówności obecne na powierzchni drewna powstałe w trakcie jego skrawania i suszenia (Xu i in., 2011).

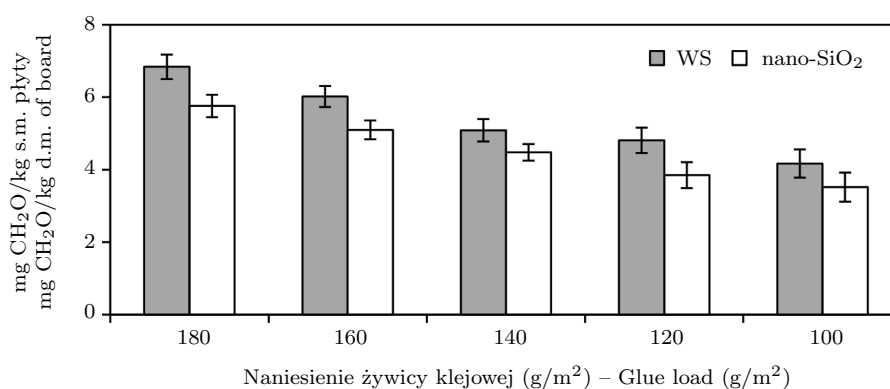
Na rycinie 14 przedstawiono wyniki badań emisji formaldehydu ze sklejek zaklejonych żywicą UF z dodatkiem zarówno wypełniacza skrobiowego jak i nano-SiO₂ w zależności od jednostkowego naniesienia mieszanin klejowych na powierzchnie fornirów. Na jej podstawie stwierdzono, iż wprowadzenie do żywicy UF nano-SiO₂ pozwala na wzrost higieniczności wytworzonych sklejek. Przy maksymalnej ilości mieszaniny klejowej stosowanej w badaniach, tj. przy 180 g/m² zastąpienie wypełniacza skrobiowego nanokrzemionką pozwoliło na obniżenie poziomu emisji formaldehydu o ok. 15%. Koresponduje to z wcześniejszymi rezultatami badań autorki (Dukarska i Czarnecki, 2016) oraz z wynikami prac innych autorów, którzy badając wpływ dodatku różnego typu nanocząstek na higieniczność płytowych materiałów drewnopochodnych, wykazali istotne ograniczenie emisji formaldehydu z płyt zaklejonych nanokompozytową żywicą UF, nawet o 80% (Dudkin i in., 2006; Roumeli i in., 2012; Cadan i Akbulut, 2013; Salari i in., 2013; Cadan i Akbulut, 2015; Wu i in, 2017). Korzystny wpływ nano-SiO₂ na higieniczność wytworzonych sklejek wynika z faktu, iż nanocząstki krzemionki charakteryzują się porowatą strukturą oraz wysoce rozwiniętą powierzchnią właściwą zdolną do pochłaniania wydzielającego się z żywicy formaldehydu. Poza tym krzemionka może reagować z wolnym formaldehydem oraz aktywnymi grupami żywicy mocznikowej, co dodatkowo przyczynia się do obniżenia poziomu jego emisji (Lin i in., 2006; Xu i in., 2011). Poza tym wzrost higieniczności sklejek jest następstwem ograniczenia ilości żywicy UF stosowanej do ich wytworzenia. W stosunku do próby kontrolnej, zastosowanie żywicy UF/nano-SiO₂ w ilości 120 g/m² pozwoliło na redukcję emisji formaldehydu o prawie 50%.

Reasumując, stwierdzić można, iż zastosowanie krzemionki płomieniowej jako wypełniacza żywic UF oraz PF pozwala na znaczną redukcję jednostkowego naniesienia mieszanin klejowych na arkusze fornirów do 120 g/m², czyli odpowiednio do rodzaju żywicy o 33% i 25%. Pomimo tak istotnego ograniczenia ilości środków wiążących, wytworzone sklejki charakteryzowały się wysoką jakością sklejania, wy-

trzymałością na zginanie oraz wysokim modułem sprężystości. Podkreślić należy, że takie działania mają korzystny wymiar ekonomiczny, z uwagi na utrzymującą się wysoką cenę nanomateriałów oraz fakt, iż wykorzystane w niniejszych badaniach żywice klejowe należą do środków wiążących najczęściej stosowanych w przemyśle tworzyw drewnopochodnych. Istotne jest również to, że użycie zarówno krzemionki, jak i ograniczenie ilości żywicy UF w procesie klejenia fornirów przyczynia się do redukcji emisji formaldehydu, co stanowi ważny aspekt z punktu widzenia zdrowia ludzkiego. Stosując nanokrzemionkę, należy jednak mieć na uwadze fakt, iż do końca nie jest jeszcze poznana szkodliwość materiałów o nanoskopowej wielkości cząstek. Warto również podkreślić, że w trakcie przygotowywania mieszanin klejowych oraz zaklejania arkuszy fornirów zaobserwowano, iż nanokompozytowe żywice klejowe UF/nano-SiO₂ oraz PF/nano-SiO₂ charakteryzowały się zdecydowanie lepszą rozlewnością i smarownością niż mieszaniny zawierające tradycyjne wypełniacze. Ułatwiło to w znacznej mierze ich nanoszenie oraz równomierne rozprowadzenie na powierzchni fornirów. Wynika to z faktu, że w przypadku cieczy takich jak farby, lakiery i kleje, przestrzenna struktura krzemionki chroni układ przed ściekaniem oraz poprawia rozlewność i równomierność pokrycia.

5.3.2. Sklejki zaklejone żywicami UF oraz PF z dodatkiem nano-SiO₂-APTES

W tabeli 11 przedstawiono wyniki badań jakości sklejenia sklejek zaklejonych żywicą UF z dodatkiem krzemionki o różnym stopniu modyfikacji APTES. Uwzględniając fakt, iż aplikacja żywicy UF/nano-SiO₂ na powierzchnię fornirów w ilości 180 g/m² skutkowało powstaniem plam klejowych na powierzchni gotowych sklejek, w dalszych badaniach jako próbę odniesienia przyjęto sklejki zaklejone nanokompozytową żywicą UF/nano-SiO₂ w ilości 160 g/m². Jak wykazano powyżej, wprowadzenie do żywic klejowych UF oraz PF niemodyfikowanej krzemionki przyczynia się do wzrostu wytrzymałości na ścinanie określanej po wyma-



Ryc. 14. Emisja formaldehydu ze sklejek zaklejonych żywicą UF w zależności od ilości mieszaniny klejowej naniesionej na arkusze forniru oraz rodzaju wypełniacza

Fig. 14. Formaldehyde emission from plywood glued with UF resin depending on the amount of the adhesive mixture applied to veneer sheets and the type of filler

Tabela 11. Jakość sklejenia sklejek zaklejonych żywicami UF i PF z dodatkiem nano-SiO₂ modyfikowanej różną ilością APTES

Table 11. Bond quality of manufactured plywood bonded using UF and PF resin with an addition of nano-SiO₂ modified with different amounts of APTES

Ilość APTES (cz.w./100 cz.w. nano-SiO ₂) Amount of APTES (PBW/100 PBW of nano-SiO ₂)	Rodzaj żywicy klejowej Type of resin		
	UF	PF	
	próba moczenia soaking test	próba moczenia soaking test	próba gotowania boiling test
	f_v (N/mm ²)		
0	1,84 (0,13) a	1,95 (0,18) a	1,67 (0,31) ab
1	1,89 (0,17) ab	1,99 (0,12) ab	1,63 (0,19) a
2	1,93 (0,10) abc	2,09 (0,11) bc	1,64 (0,05) a
3	1,98 (0,11) c	2,14 (0,10) c	1,80 (0,10) b
4	1,91 (0,15) bc	2,03 (0,10) abc	1,80 (0,11) b
5	1,83 (0,10) ab	1,91 (0,11) ab	1,69 (0,18) a
F (5; 54)	3,3814	3,3814	2,6825
p	0,00059	0,00099	0,0309

(...) – odchylenie standardowe; a, b... – grupy jednorodne wyznaczone na podstawie testu NIR Fishera.

(...) – standard deviation; a, b... – homogeneous groups according to Fisher's NIR test.

ganych testach starzeniowych. Dodatek krzemionki poddanej silanizacji w ilości do 3 cz.w. APTES/100 cz.w. SiO₂ powoduje dalsze polepszenie jakości sklejenia niezależnie od rodzaju stosowanej żywicy klejowej. Wzrost wytrzymałości na ścinanie badanych sklejek określonej po testach starzeniowych wynosi ok. 8–10%. Jest to co prawda stosunkowo niewielka poprawa jakości sklejenia, jednakże odnotowane różnice średnich wartości f_v są statystycznie istotne, co potwierdza przeprowadzony test NIR Fishera, który dla tego stopnia modyfikacji krzemionki przypisał odrębne grupy jednorodne przy poziomie istotności $p < 0,05$. Zwiększenie ilości APTES w procesie modyfikacji krzemionki do 5 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂ powoduje jednak stopniowy spadek jakości sklejenia badanych sklejek, praktycznie do poziomu porównywalnego do sklejek zaklejonych żywicami z domieszką krzemionki niemodyfikowanej. Przeprowadzone testy post hoc wyodrębniły dla tych dwóch wariantów podobne grupy jednorodne.

W tabelach 12–13 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie oraz modułu sprężystości sklejek zaklejonych żywicami z dodatkiem krzemionki o różnym stopniu silanizacji. Wynika z nich, iż pomimo poprawy jakości sklejenia, zmierzone wartości tych parametrów, niezależnie od stopnia modyfikacji krzemionki, oscylują na podobnym poziomie. Przeprowadzona analiza ANOVA po uwzględnieniu dwóch czynników głównych, tj. rodzaju zastosowanego w badaniach środka wiążącego i stopnia modyfikacji nano-SiO₂ nie wykazała różnic istotnych statystycznie ($p > 0,05$). Wyjątkiem jest wytrzymałość na zginanie prostopadłe do przebiegu włókien w warstwach zewnętrznych sklejek zaklejonych żywicą UF/nano-SiO₂-APTES, dla których poziom istotności statystycznej osiągnął wartość poniżej 0,05. Analizując jednak uzyskane średnie wartości f_m oraz przypisane do nich grupy jednorodne, trudno znaleźć wyraźną zależność. Stwierdzić zatem można, iż w tym przypadku na wytrzymałość na zginanie badanych sklejek w większym stopniu wpływa zróżnicowanie właściwości samych fornirow niż stopień modyfikacji nano-SiO₂.

Tabela 12. Wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości sklejek zaklejonych żywicą UF z dodatkiem nano-SiO₂ modyfikowanej różną ilością APTES

Table 12. Bending strength and modulus of elasticity of plywood bonded with UF resin with an addition of nano-SiO₂ modified with different amounts of APTES

Ilość APTES (cz.w./100 cz.w. nano-SiO ₂) Amount of APTES (PBW/100 PBW of nano-SiO ₂)	f_m – MOR	E_m – MOE	f_m – MOR	E_m – MOE
	wzdłuż włókien along the fibres		w poprzek włókien across the fibres	
	(N/mm ²)			
0	157 (5,60) b*	12 500 (290) ab	37,9 (0,9) bc	1 560 (55) a
1	162 (5,01) a	12 400 (150) a	37,2 (1,0) abc	1 570 (64) a
2	161 (3,58) ab	12 500 (90) ab	36,7 (1,3) ab	1 590 (41) a
3	159 (4,37) ab	12 400 (180) a	38,1 (1,5) bc	1 590 (50) a
4	163 (5,77) ab	12 600 (260) b	37,7 (1,9) abc	1 570 (56) a
5	159 (6,48) a	12 300 (340) a	36,5 (1,9) a	1 600 (49) a
F (5,54)	1,8048	1,7069	2,1117	1,03
p	0,1274	0,1488	0,0780	0,4094

(...) – odchylenie standardowe; a, b... – grupy jednorodne wyznaczone na podstawie testu NIR Fishera.

(...) – standard deviation; a, b... – homogeneous groups according to Fisher's NIR test.

Tabela 13. Wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości sklejek zaklejonych żywicą PF z dodatkiem nano-SiO₂ modyfikowanej różną ilością APTES

Table 13. Bending strength and modulus of elasticity in plywood glued with PF resin with an addition of nano-SiO₂ modified with different amounts of APTES

Ilość APTES (cz.w./100 cz.w. nano-SiO ₂) Amount of APTES (PBW/100 PBW of nano-SiO ₂)	f_m – MOR	E_m – MOE	f_m – MOR	E_m – MOE
	wzdłuż włókien along the fibres		w poprzek włókien across the fibres	
	(N/mm ²)			
0	158 (8,9) a	13 100 (350) a	38,6 (1,3) b	1 690 (73) a
1	160 (5,7) a	13 500 (390) b	37,4 (0,9) c	1 700 (47) a
2	159 (9,6) a	13 300 (500) ab	39,6 (1,0) a	1 710 (50) a
3	161 (7,7) a	13 100 (560) ab	39,2 (0,45) ab	1 670 (74) a
4	161 (8,6) a	13 400 (320) ab	39,7 (0,59) a	1 720 (41) a
5	159 (12,2) a	13 200 (460) ab	38,1 (1,11) bc	1 680 (65) a
F (5; 54)	0,2249	1,4202	10,6544	1,1584
p	0,9502	0,2318	0,00000	0,3416

(...) – odchylenie standardowe; a, b... – grupy jednorodne wyznaczone na podstawie testu NIR Fishera.

(...) – standard deviation; a, b... – homogeneous groups according to Fisher's NIR test.

Przeprowadzona silanizacja krzemionki nie wpłynęła również w znaczący sposób na higieniczność wytworzonych sklejek. Niezależnie od ilości APTES, oznaczone wartości emisji formaldehydu oscylowały na podobnym poziomie, w granicach 6,50–7,84 mg/100 kg s.m. płyty.

Polepszenie jakości sklejenia sklejek zaklejonych żywicami klejowymi z dodatkiem krzemionki poddanej silanizacji APTES w ilości do 3 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂ tłumaczyć można uzyskaniem w trakcie homogenizacji mieszaniny klejowej zdecydowanie lepszego stopienia dyspersji nanowypełniacza, co też potwierdza przeprowadzona analiza SEM. Wpływa to na istotne ograniczenie ilości aglomeratów krzemionki w roztworach żywic klejowych i w efekcie na wytworzenie spoin klejowych o bardziej jednorodnej i zwartej strukturze. Ponadto lepsze rozproszenie

nanocząstek wypełniacza w roztworze żywicy klejowej przyczynia się niewątpliwie do lepszego przenoszenia naprężeń wewnętrznych powstałych w trakcie jej utwardzania, co skutkuje wzrostem wytrzymałości spoiny i jednocześnie poprawą jakości sklejenia wytworzonych sklejek. Efekt ten indukowany jest dodatkowo poprzez silne oddziaływanie krzemionki z aktywnymi grupami żywicy klejowej, co prowadzi do zwiększenia sił kohezji w układzie (Wu i in., 2017).

Pogorszenie jakości sklejenia sklejek zaklejonych nanokompozytowymi żywicami klejowymi w przypadku zastosowania APTES w ilości powyżej 3 cz.w. wynikać może z kilku powodów. Jednym z nich jest fakt, iż silanizacja krzemionki zwłaszcza w ilościach powyżej 3 cz.w. zwiększa charakter hydrofobowy jej powierzchni, co skutkuje mniejszą chłonnością wody zawartej zarówno w żywicy, jak i tej wydzielającej się w trakcie reakcji jej kondensacji. Konsekwencją tego jest zahamowanie początkowego etapu procesu sieciowania żywicy, czego przejawem może być zwiększenie energii aktywacji oraz obniżenie stopnia konwersji żywicy (Xing i in., 2004, za: Wang, 1995; Dukarska i Bartkowiak, 2016). Wprowadzenie hydrofilowej krzemionki do żywicy powoduje bowiem już w początkowym etapie absorpcję wody i nieznaczne przyspieszenie procesu utwardzania, czego dowodem jest nieznaczne obniżenie temperatur T_{onset} z $95,5^{\circ}\text{C}$ do $93,0^{\circ}\text{C}$. Potwierdzeniem tego są zamieszczone na rycinie 15 krzywe DSC czystej żywicy UF oraz z dodatkiem nano-SiO₂. Wprowadzona do żywicy krzemionka zarówno niemodyfikowana, jak i w postaci zmodyfikowanej stanowi fizyczną barierę dla przepływu ciepła. Ma ona bowiem znacznie większą pojemność cieplną aniżeli czysta żywica, więc jej dodatek powoduje również istotny wzrost pojemności cieplnej żywicy (Bharath i Shin, 2013). Powoduje to redukcję ilości ciepła wydzielanego w trakcie jej kondensacji, czego przejawem jest widoczne na rycinie 15 zmniejszenie powierzchni zarejestrowanego piku egzotermicznego. Nanokompozyty, w których uzyskano wysoki stopień dyspersji nanocząstek, mają znacznie większą pojemność cieplną aniżeli układy zawierające ich aglomeraty (Shin i Banerjee, 2010; Lasfargues i in., 2015). Tłumaczy to zatem dalsze ograniczenie ilość ciepła wydzielanego podczas kondensacji żywicy z dodatkiem krzemionki modyfikowanej APTES. Należy dodać, iż proces kondensacji żywicy UF to reakcja egzotermiczna, stąd przyjmuje się, że ilość ciepła wydzielana w trakcie tego procesu jest proporcjonalna do stopnia konwersji żywicy klejowej (Xing i in., 2004). Stopień konwersji definiuje się jako stosunek ilości ciepła wydzielanego w czasie do całkowitego ciepła reakcji. Biorąc powyższe pod uwagę, stwierdzić zatem można, że silanizacja krzemionki nadmierną ilością APTES powoduje zmniejszenie stopnia konwersji żywicy UF, co w efekcie przyczynia się do zmniejszenia jakości sklejenia badanych sklejek (Chen i in., 2014; Haddadi i in., 2017).

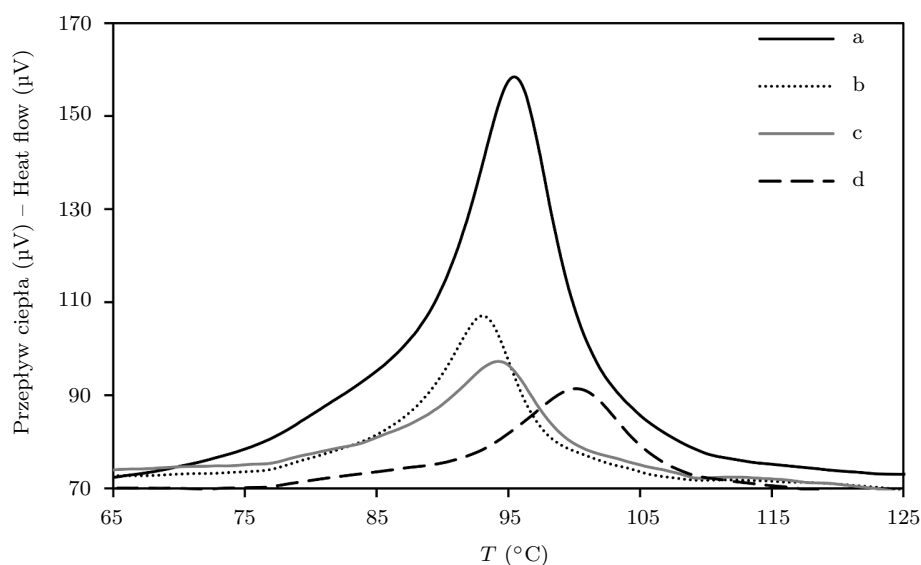
Nawiązuje to również do hipotezy, że nanocząstki krzemionki stosowane w nadmiernej ilości stanowią fizyczną zawadę przestrzenną ograniczającą mobilność łańcucha polimerowego żywicy i łączenie się ze sobą jego większych bądź mniejszych fragmentów, co również skutkuje obniżeniem stopnia usieciowania żywicy i w efekcie jej wytrzymałości. Proces ten dodatkowo utrudnia obecność zaszczepionych na powierzchni krzemionki grup aminowych, które nie tylko reagują z żywicą, ale również uczestniczą w tworzeniu wiązań wodorowych pomiędzy sąsiadującymi cząstkami modyfikowanej krzemionki. Jak wykazali Jesionowski i in. (2010), zwiększenie

ilości APTES z 3 cz.w. do 5 cz.w. powoduje wzrost ilości tego typu wiązań, czego efektem jest zwiększenie tendencji nano-SiO₂ do wtórnej aglomeracji. Ponadto Zhang i Archer (2002) stwierdzili, że funkcjonalizacja krzemionki organosilanami hamuje proces adsorpcji łańcuchów polimerowych na jej powierzchni, co osłabia oddziaływania na granicy faz nanocząstka – polimer.

Podsumowując, stwierdzić można, iż modyfikacja krzemionki APTES powoduje polepszenie jakości sklejenia sklejek zaklejonych nanokompozytowymi żywicami klejowymi UF i PF, natomiast nie wpływa ona w sposób znaczący na ich właściwości mechaniczne. Jednak warunkiem uzyskania takiego efektu jest zastosowanie w procesie modyfikacji krzemionki odpowiednich ilości APTES, tj. w granicach 3 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂.

5.3.3. Płyty wiórowe wytworzone z udziałem różnych ilości nano-SiO₂

Właściwości płyt wiórowych wytworzonych z udziałem różnych ilości nano-SiO₂ przedstawiono w tabeli 14 oraz na rycinie 16. W analizie uzyskanych wyników badań jako próbę odniesienia przyjęto płytę zaklejoną czystą żywicą UF. Na ich podstawie stwierdzono, że wytworzone płyty wiórowe charakteryzują się wysokimi właściwościami mechanicznymi spełniającymi w tym zakresie wymogi, jakie stawiane są płytom typu P2, tj. płytom przeznaczonym do wyposażenia wnętrz, łącznie z meblami i użytkowanymi w warunkach suchych. Cechuje je jednak stosunkowo wysokie spęcznienie po 24 h moczenia w wodzie. Wynika to z faktu, iż



Ryc. 15. Krzywe DSC żywicy UF: a – bez nano-SiO₂, b – z nano-SiO₂, c – z nano-SiO₂ + 3 cz.w. APTES, d – z nano-SiO₂ + 5 cz.w. APTES

Fig. 15. DSC curves of UF resin: a – without nano-SiO₂, b – with nano-SiO₂, c – with nano-SiO₂ + 3 PBW of APTES, d – with nano-SiO₂ + 5 PBW of APTES

Tabela 14. Właściwości płyt wiórowych w zależności od ilości nano-SiO₂ dodanej do żywicy UF
Table 14. Properties of particleboards depending on the amount of nano-SiO₂ added to UF resin

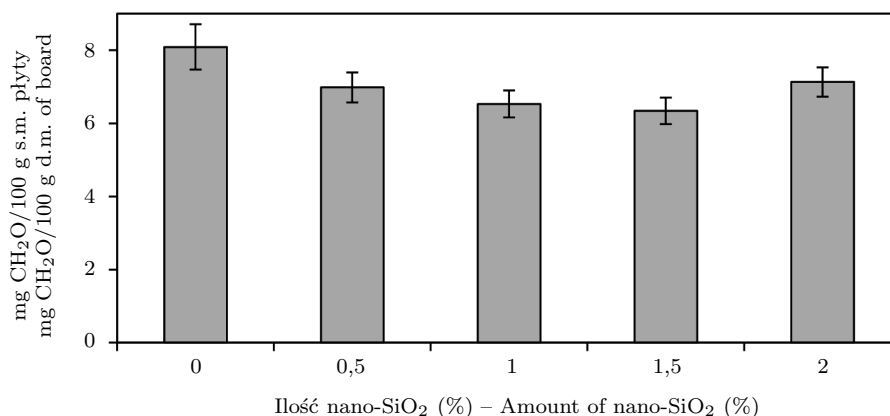
Ilość nano-SiO ₂ Amount of nano-SiO ₂ (%)	f_t – IB	f_m – MOR	E_m – MOE	G_t – TS
	(N/mm ²)			%
0	0,58 (0,02) a	14,8 (1,6) a	2 530 (180) a	26,3 (2,0) b
0,5	0,60 (0,02) ab	15,3 (1,8) ab	2 660 (160) ab	24,9 (1,7) ab
1,0	0,64 (0,04) b	15,8 (2,1) ab	2 650 (200) ab	26,5 (2,1) b
1,5	0,67 (0,03) d	16,4 (1,6) b	2 780 (170) b	27,3 (1,9) bc
2,0	0,61 (0,02) cd	15,1 (1,6) a	2 710 (220) ab	28,7 (2,8) c
F (4; 70)	24,336	3,4507	1,7729	5,6271
p	0,02355	0,01243	0,04403	0,01845

(...) – odchylenie standardowe; a, b... – grupy jednorodne wyznaczone na podstawie testu HSD Tukeya.

(...) – standard deviation; a, b... – homogeneous groups according to Tukey's HSD test.

w trakcie ich wytwarzania nie stosowano środków hydrofobowych mogących ograniczyć negatywne skutki długotrwałego oddziaływania wody. Podkreślić jednak należy, iż norma PN-EN 312:2000 nie określa minimalnego poziomu spęcznienia dla tego rodzaju płyt. Przeprowadzona analiza porównawcza wykazała natomiast, że wprowadzenie do żywicy klejowej nanokrzemionki w ilości 0,5–1,5% powoduje stopniowy wzrost zarówno wytrzymałości na zginanie, jak i modułu sprężystości płyt. W stosunku do płyty kontrolnej odnotowano wzrost wartości f_m oraz E_m średnio o 10%. Największe zmiany odnotowano jednak w przypadku testów wytrzymałości na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzn badanych płyt. Jak się okazało, płyty wytworzone z udziałem 1,5% nano-SiO₂ cechują się wytrzymałością na rozciąganie o 15% większą niż wytrzymałość płyt zaklejonych czystą żywicą UF. Warto zaznaczyć, iż wyraźną poprawę tego parametru uzyskać można już przy niższych dodatkach nano-SiO₂, rzędu 1,0%, dla których odnotowano wzrost f_t o 10%. Dalsze zwiększenie dodatku modyfikatora do żywicy skutkuje jednak pogorszeniem właściwości mechanicznych płyt, głównie wytrzymałości na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzn. W nieco inny sposób kształtuje się wodoodporność badanych płyt określana na podstawie spęcznienia po 24 h moczenia w wodzie. Wykazano bowiem, iż poprawę stabilności wymiarowej płyt uzyskać można tylko w przypadku zastosowania bardzo niewielkich ilości krzemionki, tzn. przy dodatku nie większym niż 0,5%. Zastosowanie większego dodatku nano-SiO₂ przyczynia się do stopniowego pogorszenia wodoodporności wytworzonych płyt. Przy 2-procentowej domieszce nano-SiO₂ płyty charakteryzują się spęcznieniem, którego wartość G_t kształtuje się na poziomie wyższym niż wartość oszacowana dla płyty kontrolnej (o ok. 9%). Są to co prawda stosunkowo niewielkie różnice, jednak jak wykazał test Tukeya, statystycznie istotne – $p < 0,05$.

Zadawalające efekty uzyskano natomiast w przypadku pomiarów zawartości wolnego formaldehydu w badanych płytach, których wyniki przedstawiono na rycinie 16. Analizując uzyskane wartości perforatora, zaobserwowano, że przy dodatku odpowiednich ilości nanokrzemionki można efektywnie poprawić higieniczność płyt zaklejanych żywicą UF. Słuszność tego stwierdzenia potwierdza ilość wolnego formaldehydu oznaczona dla płyt wiórowych zaklejonych nanokompozytową żywicą zawierającą w swoim składzie 1,5% krzemionki. Dla tej ilości nano-SiO₂ odno-



Ryc. 16. Zawartość wolnego formaldehydu w płytach wiórowych w zależności od ilości nano-SiO₂ dodawanej do żywicy UF

Fig. 16. Free formaldehyde content of particleboards depending on the amount of nano-SiO₂ added to UF resin

towano istotny spadek zawartości wolnego formaldehydu o ok. 20%. Zauważyć jednak należy, że dalsze zwiększenie ilości krzemionki skutkuje nieznacznym pogorszeniem higieniczności płyt. Uwagę może zwracać również stosunkowo wysoka wartość perforatora zwłaszcza w przypadku płyty kontrolnej, jednak wynika to z faktu, iż w trakcie wytwarzania płyt nie stosowano żadnych środków wiążących formaldehyd.

Obserwowane zmiany właściwości badanych płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF z dodatkiem różnych ilości nano-SiO₂ mogą wynikać z wielu powodów. Wynikają one m.in. z faktu iż, krzemionka dodana do żywicy w niewielkich ilościach (maks. do 1,5%), na skutek reakcji z żywicą UF wzmacnia jej siłę wiązania, czego przejawem jest wzrost wytrzymałości płyt, a w szczególności wytrzymałości na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzn. Jak wynika z przeprowadzonej analizy SEM, znaczenie ma również odmienna morfologia utwardzonej żywicy klejowej, która nie tylko korzystnie wpływa na wytrzymałość płyt, ale również przyczynia się do ograniczenia ich spęcznienia. Spadek spęcznienia badanych płyt tłumaczyć może również hipoteza Shi i in. (2007), według której nano-SiO₂ ogranicza dostęp wody do submikroskopowej struktury drewna, a zarazem do obecnych na jego powierzchni grup hydroksylowych, powodując tym samym zwiększenie stabilności wymiarowej płyt. W taki sam sposób Salari i in. (2013), wyjaśnili wzrost stabilności wymiarowej płyt OSB zaklejonych żywicą UF z dodatkiem nano-SiO₂.

Poprawa higieniczności płyt, jak już wyjaśniono wcześniej, wynika natomiast nie tylko z właściwości barierowych krzemionki, ale przede wszystkim z wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej oraz zdolności do fizycznej i chemicznej adsorpcji formaldehydu.

Wprowadzenie do żywicy klejowej krzemionki w zbyt dużych stężeniach skutkuje powstaniem aglomeratów, które – jak wykazano w badaniach Roumeli i in. (2012) – mają tendencję do osadzania się na nierównych krawędziach wiórów. W przypadku punktowego nanoszenia żywic klejowych (jak ma to miejsce podczas

zaklejania wiórów drzewnych oraz braku ciągłości spoin klejowych) zjawisko to może wpływać negatywnie na jakość sklejenia i powodować spadek wytrzymałości na rozciąganie prostopadle do płaszczyzn płyt oraz zwiększenie ich spęcznienia. Wpływ na wytrzymałości płyt i ich spęcznienie może mieć również fakt, iż dodatek krzemionki do żywicy klejowej powoduje spadek stopnia jej kondensacji (Dukarska i Bartkowiak, 2016). Ponadto, jak już wspomniano, krzemionka, zwłaszcza wprowadzona w nadmiernych ilościach, stanowi fizyczną zawadę przestrzenną ograniczającą mobilność łańcucha polimerowego żywicy podczas jej kondensacji. Dodatkowo wysoko reaktywne grupy silanowe obecne na powierzchni nano-SiO₂, tworząc wiązania z łańcuchem polimerowym, mogą uczestniczyć w reakcji kondensacji (Roumeli i in., 2012). Duże znaczenie ma również fakt, iż nano-SiO₂ powoduje znaczący wzrost lepkości żywicy, co oczywiście jest zjawiskiem pożądanym w procesie wytwarzania sklejek, jednakże niekorzystnym w przypadku płyt wiórowych. Zwiększenie lepkości żywicy pogarsza bowiem równomierność jej naniesienia na powierzchnie wiórów oraz ogranicza wnikanie jej w strukturę drewna. Przeprowadzone pomiary kąta zwilżania utwardzonej żywicy UF/nano-SiO₂ wodą oraz oszacowane na jego podstawie pozostałe kryteria adhezji wykazały, że wraz ze wzrostem stężenia nano-SiO₂ w żywicy UF następuje nieznaczny wzrost kąta zwilżania oraz wartości swobodnej energii powierzchniowej (tab. 15). Towarzyszy temu wzrost

Tabela 15. Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa żywicy UF z dodatkiem różnych ilości nano-SiO₂

Table 15. Contact angle and free surface energy of UF resin with an addition of different amounts of nano-SiO₂

Ilość nano-SiO ₂ Amount of nano-SiO ₂ (%)	Kąt zwilżania Contact angle θ (°)	Swobodna energia powierzchniowa Free surface energy		
		γ_s	γ_s^d	
			γ_s^p (mJ/m ²)	
0	61,51 (0,47)	46,45	31,61	14,84
0,5	61,21 (0,71)	46,63	31,60	15,03
1,0	63,61 (0,45)	45,22	31,64	13,58
1,5	63,48 (0,40)	45,30	31,64	13,65
2,0	64,95 (0,50)	44,44	31,64	12,80

napięcia powierzchniowego na granicy faz oraz spadek wartości stosunków jego składowych polarnych, pracy adhezji i jej składowej polarnej (tab. 16). Świadczy to o nieznacznie gorszych właściwościach klejących żywicy UF/nano-SiO₂ w stosunku do żywicy niedomieszkowanej. Zmiany tych parametrów widoczne są już dla dodatku krzemionki w ilościach powyżej 0,5 cz.w./100 cz.w. żywicy, co koresponduje z wynikami pomiarów spęcznienia badanych płyt. Warto podkreślić, iż podobne wnioski sformułowano również w przypadku badania adhezji żywicy PF/nano-SiO₂ (Dukarska i in., 2011).

Podsumowując uzyskane rezultaty badań, stwierdzić można, że wprowadzenie do żywicy UF krzemionki w ilości 1,5% pozwala na poprawę właściwości mechanicznych płyt wiórowych typu P2, a w szczególności ich wytrzymałości na rozciąganie prostopadle do płaszczyzn płyt. Towarzyszy temu istotne ograniczenie zawartości wolnego formaldehydu. W toku badań wykazano natomiast, że dodatek do żywicy UF większych ilości nanokrzemionki, tj. powyżej 1,5%, powoduje pogor-

szenie fizykomechanicznych parametrów płyt, a w szczególności ich wytrzymałości na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzn oraz spęcznienia po 24 h moczenia w wodzie.

5.3.4. Płyty wiórowe wytworzone z udziałem nano-SiO₂-APTES

Pozytywny wpływ modyfikacji krzemionki określoną ilością APTES (3 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂) na jakość sklejenia sklejek zaklejonych nanokompozytowymi żywcami klejowymi UF/nano-SiO₂ oraz PF/nano-SiO₂ skłoniły do podjęcia analogicznych badań w zakresie wytwarzania płyt wiórowych. Zasadność podjętych prac potwierdzają wcześniej już wspomniane doniesienia innych autorów (Roumeli i in., 2012), którzy wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową, wykazali, iż w trakcie zaklejenia wiórów drzewnych żywicą UF/nano-SiO₂ dochodzi do osadzania się na ich powierzchni, a zwłaszcza na krawędziach, aglomeratów krzemionki. Biorąc pod uwagę powyższą informację, jak również wyniki badań własnych w zakresie właściwości płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF/nano-SiO₂, określono wpływ modyfikacji nano-SiO₂ różną ilością APTES na fizykomechaniczne właściwości płyt wiórowych. Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabeli 17. Na ich podstawie stwierdzić można, analogicznie jak w przypadku sklejk, korzystny wpływ funkcjonalizacji krzemionki na właściwości płyt wiórowych, pod warunkiem zastosowania APTES w ilości do 3 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂. Silanizacja nano-SiO₂ taką ilością modyfikatora powoduje 10-procentowy wzrost wartości wytrzymałości płyt na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzn. Przeprowadzony test NIR Fishera potwierdza istotność statystyczną różnic uzyskanych wyników badań. Dowodzi tego przypisanie do odrębnych grup jednorodnych średnich wartości f_t (grupy c i b) oszacowanych dla płyt zaklejonych żywicą z dodatkiem nano-SiO₂ niemodyfikowanej i modyfikowanej APTES w ilości 3 cz.w. Jak można było oczekiwać, zwiększenie stopnia modyfikacji nano-SiO₂ skutkuje pogorszeniem wytrzymałości płyt na rozciąganie praktycznie do poziomu płyt zaklejonych żywicą z dodatkiem czystej krzemionki. Wyniki te korespondują

Tabela 16. Parametry określające kryteria adhezji żywicy UF z dodatkiem różnych ilości nano-SiO₂

Table 16. Parameters determining criteria of adhesion of UF resin with an addition of different amounts of nano-SiO₂

Ilość nano-SiO ₂ Amount of nano-SiO ₂ (%)	Napięcie powierzchniowe na granicy faz Interfacial surface tension γ_{S1S2}	Praca adhezji Work of adhesion			$\gamma_{S1}^d/\gamma_{S2}^d$	$\gamma_{S1}^p/\gamma_{S2}^p$
		W_a	W_a^d	W_a^p		
		(mJ/m ²)				
0	6,96	106,07	56,58	49,49	1,25	0,36
0,5	6,84	106,37	56,57	49,80	1,25	0,36
1,0	7,88	103,95	56,60	47,34	1,25	0,33
1,5	7,80	104,08	56,60	47,47	1,25	0,33
2,0	8,45	102,57	56,60	45,96	1,25	0,31

Tabela 17. Właściwości płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF z dodatkiem nano-SiO₂ modyfikowanej różną ilością APTES

Table 17. Properties of particleboards bonded with UF resin with an addition of nano-SiO₂ modified with different amounts of APTES

Ilość APTES (cz.w./100 cz.w. nano-SiO ₂) Amount of APTES (PBW/100 PBW of nano-SiO ₂)	f_t – IB	f_m – MOR	E_m – MOE	G_t – TS
	N/mm ²			%
0	0,72 (0,04) c	17,4 (1,5) a	2 810 (190) a	24,4 (1,7) ab
1	0,76 (0,04) ab	17,7 (0,9) a	2 870 (150) a	22,8 (1,2) cd
2	0,74 (0,04) a	17,8 (1,2) a	2 850 (120) a	21,6 (2,1) c
3	0,79 (0,03) b	17,9 (1,0) a	2 810 (100) a	22,3 (1,7) cd
4	0,75 (0,05) ab	17,9 (0,8) a	2 820 (150) a	24,5 (1,5) ab
5	0,70 (0,05) cd	17,5 (1,1) a	2 780 (130) a	25,8 (1,3) b
F (5; 54)	6,5815	0,4158	0,6111	7,9112
p	0,0006	0,8357	0,4923	0,0000

(...) – odchylenie standardowe; a, b... – grupy jednorodnie wyznaczone na podstawie testu NIR Fishera.

(...) – standard deviation; a, b... – homogeneous groups according to Fisher's NIR test.

z rezultatami badań sklejek zaklejonych żywicą z dodatkiem krzemionki o takim samym stopniu modyfikacji. Sądzić zatem można, iż przeprowadzona silanizacja krzemionki przy zastosowaniu APTES w ilości 3 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂ pozwala na lepszą dyspersję nanocząstek krzemionki w roztworze żywicy klejowej oraz ogranicza ich tendencję do tworzenia aglomeratów i osadzania się ich na powierzchni zaklejanych wiórów drzewnych. Poprawia to jakość ich sklejania o czym świadczy odnotowany wzrost wytrzymałości na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzn płyt. W przypadku wytrzymałości na zginanie i modułu sprężystości, choć zauważalna jest pewna zmienność wyników badań, to jednak analiza post hoc, dla rozważanych wariantów wyodrębniła tę samą grupę jednorodną, a poziom prawdopodobieństwa testowego p osiągnął wartość znacznie powyżej założonego poziomu istotności statystycznej, tj. powyżej wartości 0,05. Nie odnotowano również wpływu modyfikacji krzemionki na emisję wolnego formaldehydu. Oznaczone wartości perforatora niezależnie od stopnia modyfikacji nano-SiO₂ kształtowały się na podobnym poziomie w granicach 8,65–10,02 mg CH₂O/100 g s.m. płyty.

Inny charakter zmian obserwuje się natomiast w przypadku wodoodporności badanych płyt, wyrażonej ich spęcznieniem po 24 h moczenia w wodzie. Wykazano, że zastosowana modyfikacja krzemionki również przynosi pożądane efekty, jednakże przy zastosowaniu APTES w ilości nie większej niż 2 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂. Taka ilość silanu naniesiona na powierzchnię nano-SiO₂ ogranicza spęcznienie płyt o ok. 11%. Zastosowanie natomiast większych ilości modyfikatora skutkuje pogorszeniem wodoodporności płyt i wzrostem wartości G_t powyżej poziomu oszacowanego dla płyty zaklejonej żywicą z dodatkiem niemodyfikowanej krzemionki.

Podsumowując ten etap badań, stwierdzić można, że sklejalność wiórów drzewnych w procesie wytwarzania płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF/nano-SiO₂ można poprawić poprzez zastosowanie modyfikacji krzemionki silanem typu APTES w ilościach nie większych niż 3 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂. Przynosi to oczekiwane efekty w postaci wzrostu wytrzymałości płyt na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzn. Niecelowe jest natomiast stosowanie większych ilości silanu. Jak wy-

kazały powyższe wyniki badań oraz wcześniejsze obserwacje, zastosowanie silanu w ilościach powyżej 3 cz.w./100 cz.w. SiO₂ skutkuje pogorszeniem jakości sklejenia surowca drzewnego, co przejawia się przede wszystkim pogorszeniem wytrzymałości na rozciąganie wytworzonych płyt wiórowych oraz ich stabilności wymiarowej pod wpływem długotrwałego oddziaływania wody.

Z punktu widzenia praktycznych zastosowań tworzyw drewnopochodnych, poza właściwościami wytrzymałościowymi i wodoodpornością, istotna również jest ich reakcja na ogień oraz odporność na czynniki biologiczne. W pracy Dukarskiej i in. (2017) zaprezentowano wstępne wyniki badań odporności płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF/nano-SiO₂ na działanie grzyba pleśniowego *Aspergillus niger*. Wykazano w nich, iż wprowadzenie do żywicy klejowej nano-SiO₂ znacznie ogranicza i spowolnia rozwój zarodników na powierzchni płyt wiórowych. W niniejszej pracy podjęto badania pozwalające określić wybrane cechy palności wytworzonych płyt wiórowych. Należy jednak podkreślić, że przedstawione w tabeli 18 dane stanowią jedynie przyczynek do kolejnego podjętego kierunku badań w zakresie możliwości poprawy ognioodporności tworzyw drewnopochodnych wytworzonych z udziałem nano-SiO₂. Badania przeprowadzono na próbkach płyt wiórowych zaklejonych zarówno czystą żywicą UF, jak i nanokompozytowymi żywicami zawierającymi w swoim składzie 1,5% krzemionki niemodyfikowanej oraz modyfikowanej APTES w ilości 3 i 5 cz.w./100 cz.w nano-SiO₂. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dodatek do żywicy UF krzemionki niemodyfikowanej powoduje wydłużenie czasu zapłonu o ok. 40% oraz ogranicza ubytek masy o ok. 10%. Pozostałe parametry, takie jak głębokość wypału i jego powierzchnia, pozostają praktycznie bez zmian (ryc. 17). Podobne efekty uzyskał Esmailpour i in. (2017), stosując inny rodzaj nanomateriału, tj. włókna wollastonitu. Podkreślić jednak należy, że autorzy ci uzyskali istotne skrócenie czasu zapłonu, stosując wollastonit w znacznie większych ilościach, tj. 20%. O ile tak znaczny dodatek wollastonitu przyczynił się do ograniczenia palności płyt wiórowych, to jednak w sposób znaczący pogorszył ich właściwości fizykomechaniczne.

Tabela 18. Wybrane cechy palności płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF/nano-SiO₂

Table 18. Selected flammability characteristics of particleboards glued with UF/nano-SiO₂ resin

Rodzaj żywicy Type of resin	Czas zapłonu Ignition time (s)	Ubytek masy Weight loss (%)	Głębokość wypału Depth of carbon layer (mm)	Powierzchnia wypału Burned area (cm ²)	Wskaźnik tlenowy Oxygen Index (%)
UF	11,30 (0,47)	7,14 (0,71)	8,08 (0,71)	61,85 (2,33)	20,00
UF/nano-SiO ₂	15,75 (1,48)	6,40 (0,38)	8,76 (0,31)	64,83 (3,96)	21,95
UF/ nano-SiO ₂ + 3 cz.w. APTES	16,00 (0,71)	6,52 (0,21)	8,29 (0,81)	63,8 (3,20)	21,95
UF/ nano-SiO ₂ + 5 cz.w. APTES	19,25 (1,92)	5,62 (0,31)	8,55 (0,69)	58,23 (4,62)	21,95

(...) – odchylenie standardowe.

(...) – standard deviation.

Silanizacja powierzchni nanocząstek krzemionki spowodowała dalsze korzystne, z punktu widzenia ognioodporności, zmiany cech palności badanych płyt wió-



Ryc. 17. Płyty wiórowe zaklejone żywicą UF po próbach palności: a – bez nano-SiO₂, b – z nano-SiO₂ + 3 cz.w. APTES, c – z nano-SiO₂ + 5 cz.w. APTES

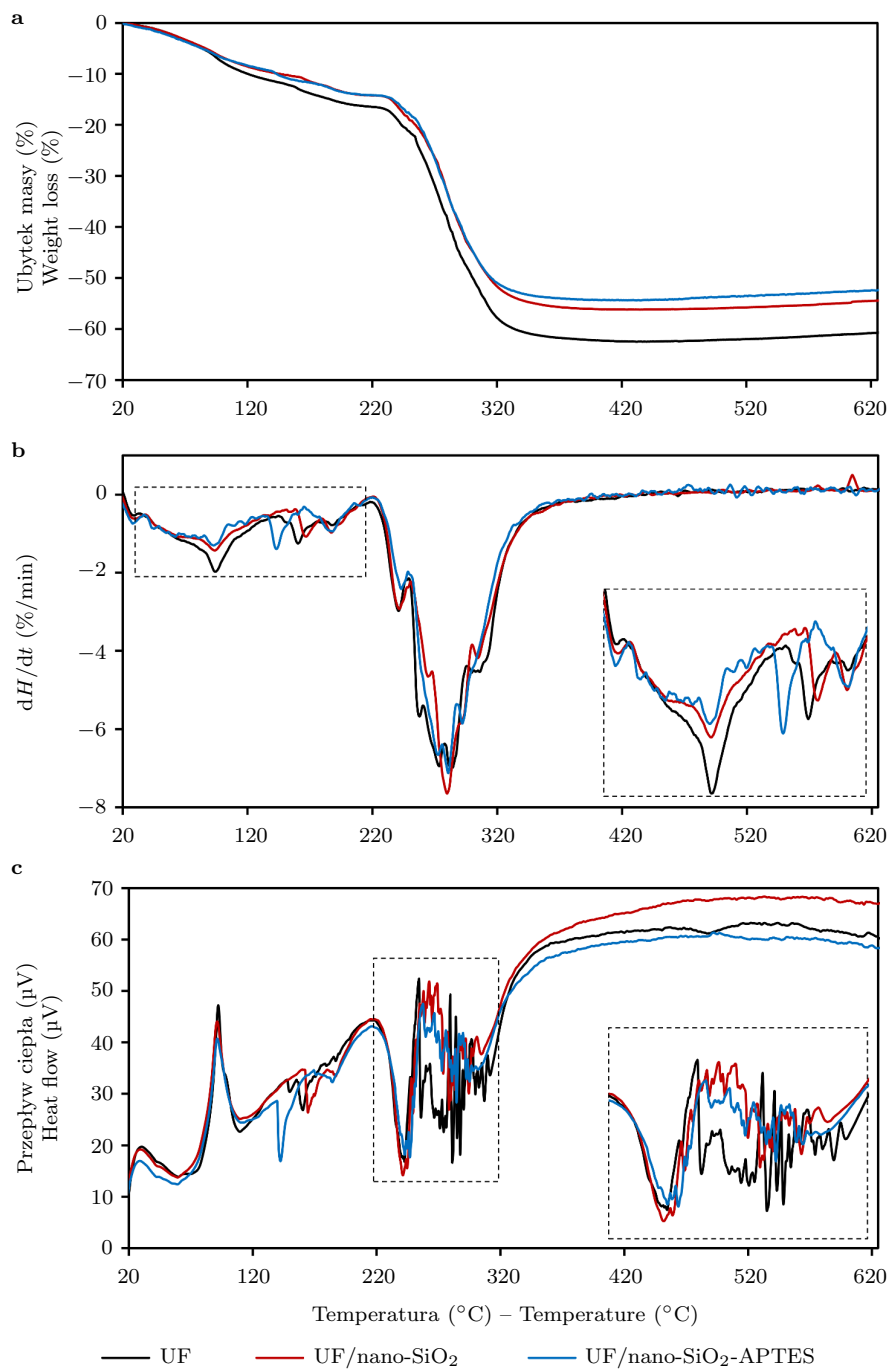
Fig. 17. Particleboards bonded with UF resin after the flame test: a – without of nano-SiO₂, b – with nano-SiO₂ + 3 PBW of APTES, c – with nano-SiO₂ + 5 PBW of APTES

rowych. W stosunku do płyty odniesienia, płyty zaklejone żywicą z dodatkiem krzemionki z zaszczepionym na jej powierzchni APTES w ilościach 3 cz.w. i 5 cz.w. wykazują czas zapłonu dłuższy odpowiednio o 41 i 70%. Towarzyszy temu zmniejszenie ubytku masy odpowiednio o 9% i 21%, podczas gdy powierzchnia wypału pozostaje praktycznie bez zmian. Tak istotne wydłużenie czasu zapłonu w przypadku płyt zaklejonych żywicą z dodatkiem nano-SiO₂ świadczy niewątpliwie o mniejszej ich podatności na zapłon.

Do oznaczenia palności badanych płyt zastosowano również metodę wskaźnika tlenowego LOI, która charakteryzuje się prostotą wykonania, ale też dobrą powtarzalnością uzyskanych wyników badań. Uzyskane wyniki testu wykazują, że wprowadzenie do żywicy UF krzemionki zarówno niemodyfikowanej, jak i modyfikowanej APTES powoduje wzrost wskaźnika tlenowego o ok. 10%. Oznacza to, że płyty zaklejone nanokompozytową żywicą klejową wykazują mniejszą palność niż analogiczne płyty zaklejone czystą żywicą UF. Zauważyć przy tym należy, że materiały wykazujące wskaźnik tlenowy na poziomie mniejszym lub równym 21% można zakwalifikować do materiałów łatwopalnych, natomiast te, dla których LOI przyjmuje wartości w zakresie 21–26% to materiały o mniejszej palności (Janowska i in., 2007). Zgodnie z tą klasyfikacją można przyjąć, iż płyty zaklejone żywicą UF z dodatkiem krzemionki zarówno niemodyfikowanej, jak i modyfikowanej APTES, są trudnopalne. Należy jednak mieć na uwadze, iż metoda wskaźnika tlenowego nie jest wystarczająca do określenia palności danego materiału. Na wartość LOI danego materiału wpływ ma jego struktura, skład, wielkość próbki, szybkość przepływu gazów, temperatura oraz sposób zapłonu. Dlatego też metodę tę należy stosować głównie do porównania palności różnego typu materiałów.

Polepszenie właściwości palnych płyt wiórowych zaklejonych nanokompozytowymi żywicami klejowymi wynika z faktu, iż krzemionka wprowadzona do żywicy klejowej i równomiernie wraz z nią naniesiona na powierzchnię wiórów drzewnych stanowi barierę dla przepływu ciepła i tlenu. Ogranicza ona przepływ masy i energii pomiędzy fazą stałą a fazą gazową palącej się próbki oraz intensyfikuje tworzenie izolującej warstwy węglowej (Rybiński i in., 2010; Rybiński i Janowska, 2013). Należy przy tym podkreślić, iż sama krzemionka jest stabilna termicznie (ubytek masy w temperaturze 1000°C to zaledwie 1,5%; tab. 3) i jej dodatek do

żywicy klejowej w efekcie zwiększa jej właściwości barierowe. Sprzyja temu również modyfikacja nano-SiO₂ pozwalająca na jej lepsze dyspergowanie w żywicy klejowej (Deka i in., 2012). Ponadto krzemionka cechuje się wysoką pojemnością cieplną, przez co może absorbować część ciepła, zapobiegając jego przenikaniu w głąb płyty. Istotny jest również fakt, iż wiązania wodorowe, które tworzą się w kontakcie nano-SiO₂ z żywicą UF, odpowiedzialne są m.in. za jej wyższą stabilność termiczną. Obrazują to krzywe termogravimetryczne (TG) oraz krzywe różnicowe (DTG) charakteryzujące odpowiednio zmiany masy i ich szybkość wraz ze wzrostem temperatury. Uzupełnieniem są krzywe różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) określające efekty cieplne, jakie towarzyszą przemianom chemicznym i fizycznym czystej żywicy UF, UF/nano-SiO₂ oraz UF/nano-SiO₂-APTES w trakcie ich ogrzewania. Wyniki tych analiz przedstawiono na rycinie 18. Przebieg termogramów żywicy UF z dodatkiem nanokrzemionki przed modyfikacją i po niej skorelowano z krzywą czystej żywicy UF. Na termogramach badanych mieszanin klejowych wyróżnić można charakterystyczne dla tego rodzaju żywicy klejowej podstawowe etapy termorozkładu. Pierwszy etap, który obejmuje zakres temperatur od 50°C do 80°C przypisuje się intensywnemu endotermicznemu odprowadzeniu wody oraz niskocząsteczkowych substancji lotnych, co widoczne jest przede wszystkim na rycinie 18 c. Ubytek masy niezależnie od badanego wariantu kształtuje się na poziomie 4,5%. Kolejny etap odpowiadający na termogramach zakresowi temperatur 80–130°C związany jest z procesem sieciowania żywicy i jednocześnie wydzieleniem wody reakcyjnej. W obszarze tym widoczne są trzy piki. Pierwszy z nich, z wyraźnie większą szybkością ubytku masy oraz z maksimum efektu cieplnego w temperaturze 107°C, odpowiada procesowi sieciowania czystej żywicy UF. Towarzyszy temu intensywne odprowadzenie wody. Pozostałe dwa piki o podobnej szybkości ubytku masy i podobnym efekcie cieplnym odpowiadają reakcji sieciowania żywicy z dodatkiem krzemionki przed modyfikacją i po niej. Ubytki mas, które odpowiadają temu etapowi, wynoszą 8,6% dla czystej żywicy UF oraz 7,5% dla mieszanin zawierających krzemionkę. Kolejne piki, jakie można zaobserwować, to obszary odpowiadające końcowemu etapowi procesu sieciowania żywicy i odszczepieniu się grup metyloolowych. Największą szybkością ubytku masy i maksimum efektów cieplnych zarejestrowano dla żywicy UF czystej oraz z dodatkiem niemodyfikowanej krzemionki w temperaturze ok. 160°C. W przypadku żywicy z dodatkiem nano-SiO₂ modyfikowanej 3 cz.w. APTES piki te zostały przesunięte do 145°C. Ubytki mas, jakie zarejestrowano w tym obszarze, kształtują się na poziomie 10–13%. Do najintensywniejszego rozkładu żywicy dochodzi w zakresie temperatur 250–350°C. Na rycinie 18 b widoczne są piki, których maksimum przypada na 279 ± 1°C, niezależnie od rodzaju badanej żywicy. Towarzyszą temu liczne efekty cieplne zarówno endo-, jak i egzotermiczne. Według bibliografii przedmiotu, w tej temperaturze dochodzi do rozpadu wiązań metyloeterowych, metylenowych, procesu dezaminacji oraz wydzielenia się produktów gazowych (Jóźwiak i Proszyk, 2001; Samaržija-Jovanović i in., 2011). Odpowiada temu 37-procentowy ubytek masy czystej żywicy UF oraz 32-procentowe ubytki masy żywic z dodatkiem nano-SiO₂ przed modyfikacją APTES i po niej. W końcowym etapie termolizy w 650°C całkowity ubytek masy dla czystej żywicy UF wynosił ok. 61%. Wprowadzenie do żywicy klejowej nano-SiO₂ zarówno niemody-



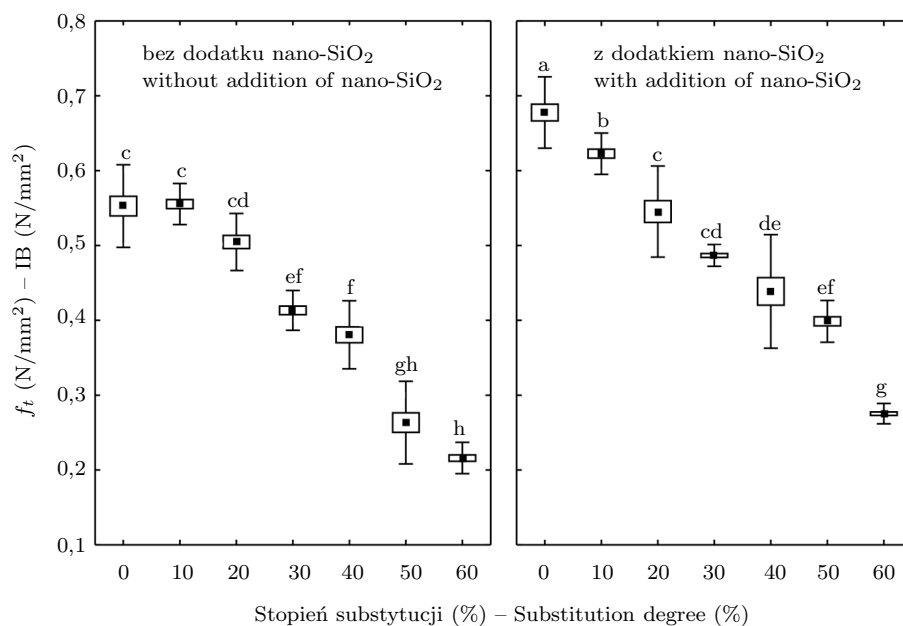
Ryc. 18. Termogramy żywicy UF oraz UF/nano-SiO₂: a – TG, b – DTG, c – DSC
Fig. 18. Thermograms of UF and UF/nano-SiO₂: a – TG, b – DTG, c – DSC

fikowanej, jak i poddanej silanizacji, spowodowało zatem wzrost jej termoodporności, czego przejawem jest zmniejszenie ubytku masy do poziomu odpowiednio 54% i 52%. Szczegółową analizę wpływu modyfikacji nanokrzemionki różną ilością APTES na termostabilność nanokompozytowej żywicy UF opisano już wcześniej w pracy Dukarskiej i Bartkowiak (2016). Należy podkreślić, że powyższe wyniki analizy termicznej korespondują z wynikami uzyskanymi dla żywic UF, MUPF oraz PF z dodatkiem krzemionki przeprowadzonymi we wcześniejszych badaniach (Dukarska i in., 2011; Dukarska i Czarnecki, 2016; Dukarska i Bartkowiak, 2016) oraz z pracami innych autorów (Arafa i in., 2004; Roumeli i in., 2012).

5.3.5. Płyty wiórowe wytworzone z udziałem cząstek słomy rzepakowej oraz nano-SiO₂-APTES

Z przeprowadzonych badań wstępnych, których wyniki opublikowano w pracy Dukarskiej (2013), wynika, iż 1,5-procentowy dodatek do żywicy klejowej nano-SiO₂ modyfikowanej silanem powoduje wzrost wytrzymałości płyt rzepakowych na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzn, wytrzymałość na zginanie oraz zwiększenie modułu sprężystości. Poprawie ulega również ich higieniczność określana zawartością wolnego formaldehydu. Zwrócono jednak uwagę, iż płyty te, pomimo poprawy parametrów wytrzymałościowych, spełniają wymogi przewidziane normą PN-EN 312:2000 tylko dla płyt typu P1. Dlatego też, kontynuując badania w tym zakresie, podjęto próbę wytworzenia płyt wiórowo-słomowych zaklejonych nanokompozytową żywicą klejową UF/nano-SiO₂, które spełniałyby wymagania stawiane co najmniej płytom typu P2, tj. płytom do wyposażenia wnętrz, łącznie z meblami, i przeznaczonych do użytkowania w warunkach suchych. Wyniki tych badań opublikowano w pracy Dukarskiej i Derkowskiego (2014) oraz przedstawiono w tabeli 19 i na rycinie 19. Z kolei w tabeli 20 zawarto wyniki analizy wariancji czynników głównych wpływających na właściwości badanych płyt.

Jak należało oczekiwać, wzrost udziału cząstek słomy rzepakowej w płytach wiórowych powoduje pogorszenie ich parametrów wytrzymałościowych oraz wodoodporności. Szczególnie widoczne jest to w przypadku wytrzymałości na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzn płyt (ryc. 19). Wzrost udziału cząstek słomy rzepakowej powyżej 20% skutkuje bowiem istotnym spadkiem wartości f_t w stosunku do płyty wytworzonej jedynie z wiórów drzewnych. Potwierdza to analiza post hoc, w której płytom zawierającym większe ilości cząstek słomy przypisano odrębne grupy jednorodne (e–h). Przyczyną mniejszej wytrzymałości na rozciąganie płyt z udziałem cząstek słomy jest mniejsza niż w przypadku wiórów drzewnych adhezja żywicy UF oraz fakt, że cząstki słomy mają znacznie większą powierzchnię właściwą, co sprawia, że przy tym samym stopniu zaklejenia wraz ze wzrostem udziału cząstek słomy zmniejsza się powierzchnia spoin klejowych. Dlatego też wymogi stawiane płytom typu P2 spełniają w tym zakresie jedynie płyty zawierające w swoim składzie do 30% cząstek słomy. Wprowadzenie natomiast do żywicy UF nanokrzemionki modyfikowanej APTES pozwala na wytworzenie płyt wiórowo-słomowych o większej wytrzymałości na rozciąganie niż analogicznych płyt wytworzonych bez jej udziału. Wykazano, że dodatek nano-SiO₂ pozwala na



Ryc. 19. Wytrzymałość płyt na rozciąganie w zależności od stopnia substytucji wiórów drzewnych cząstkami słomy rzepakowej i dodatku nano-SiO₂ (Dukarska i Derkowski 2014)
Fig. 19. Internal bond of particleboard depending on the rate of wood chips substitution with rapeseed straw and an addition of nano-SiO₂ (Dukarska and Derkowski, 2014)

otrzymanie płyt z 50-procentowym udziałem cząstek słomy charakteryzujących się wytrzymałością na rozciąganie właściwą dla płyt typu P2. Koresponduje to z wynikami dotyczącymi wpływu dodatku nano-SiO₂ do żywicy klejowej na właściwości płyt wiórowych oraz z pracami innych badaczy, którzy podjęli próbę zastosowania surowca gorszej jakości w procesie wytwarzania płyt wiórowych np. typu OSB (Salari i in., 2013).

Substytucja wiórów drzewnych cząstkami słomy oraz dodatek nano-SiO₂ w sposób istotny wpływa również na wytrzymałość na zginanie płyt. Potwierdzeniem tego jest wygenerowanie w teście Tukeya aż sześciu różnych grup średnich wartości f_m , odpowiednich dla każdego stopnia substytucji ($p < 0,05$) oraz analiza wariancji czynników głównych wpływających na kształtowanie się badanych właściwości (tab. 19). Płyty zaklejone czystą żywicą UF i zawierające w swoim składzie do 30% cząstek słomy spełniają wymagania przewidziane dla płyt typu P1 (wartość wymagana normą – 12,5 N/mm²), a dla płyt P2 warunkom tym (wartość wymagana – 13,0 N/mm²) odpowiada jedynie płyta kontrolna lub zawierająca 10% słomy. Wprowadzenie do żywicy klejowej nano-SiO₂ zwiększa znacznie wytrzymałość na zginanie płyt oraz ich moduł sprężystości, czego przejawem jest istotny statystycznie wzrost wartości f_m oraz E_m . Umożliwia to zwiększenie stopnia substytucji wiórów drzewnych cząstkami słomy i wytworzenie płyt zawierających 50% cząstek słomy, a jednocześnie charakteryzujących się wytrzymałością właściwą dla płyt typu P2. Badając natomiast wodoodporność wytworzonych płyt słomowo-wiórowych, stwierdzono, że płyty zawierające w swoim składzie do 30% słomy

Tabela 19. Wybrane właściwości płyt wiórowo - słomowych w zależności od stopnia substytucji wiórów drzewnych cząstkami słomy oraz dodatku nano-SiO₂ (Dukarska i Derkowski, 2014)

Table 19. Selected properties of straw-particle boards depending on wood chips substitution degree with straw particles and an addition of nano-SiO₂ (Dukarska and Derkowski, 2014)

Stopień substytucji Substitution degree (%)	f_m – MOR	E_m – MOE	G_t – TS (%)
	(N/mm ²)		
Płyty bez dodatku nano-SiO ₂ – Nano-SiO ₂ -free boards			
0	13,5 (1,27) c	2 340 (110) c	20,7 (1,1) a
10	13,5 (1,6) c	2 350 (120) c	21,7 (1,8) ab
20	12,8 (2,0) bc	2 300 (130) bc	22,5 (2,5) ab
30	12,8 (1,3) bc	2 280 (97) bc	24,6 (4,0) c
40	12,0 (1,4) ab	2 220 (62) ab	29,1 (3,1) d
50	12,5 (0,8) abc	2 250 (98) abc	33,2 (2,7) e
60	11,4 (1,1) a	2 130 (100) a	37,6 (3,2) e
Płyty z dodatkiem nano-SiO ₂ – Nano-SiO ₂ -supplemented boards			
0	15,2 (0,85) ef	2 590 (99) d	22,7 (1,7) ab
10	15,4 (0,78) f	2 510 (102) d	24,3 (2,4) b
20	14,5 (1,2) def	2 600 (130) d	23,5 (3,4) ab
30	14,6 (1,0) def	2 530 (104) d	29,8 (2,1) c
40	13,9 (1,7) cdf	2 590 (56) d	35,4 (1,7) de
50	13,3 (0,99) bcd	2 600 (89) d	41,1 (0,9) f
60	12,8 (0,83) abc	2 480 (99) d	47,8 (2,3) g

(...) – odchylenie standardowe, a, b... – grupy jednorodne wyznaczone na podstawie testu HSD Tukeya.

(...) – standard deviation, a, b... – homogeneous groups according to Tukey's HSD test.

Tabela 20. Analiza wariancji czynników głównych wpływających na kształtowanie się właściwości płyt wiórowo-słomowych zaklejonych żywicą UF/nano-SiO₂

Table 20. Analysis of variance of main factors influencing quality of straw particleboard bonded with UF/nano-SiO₂ resin

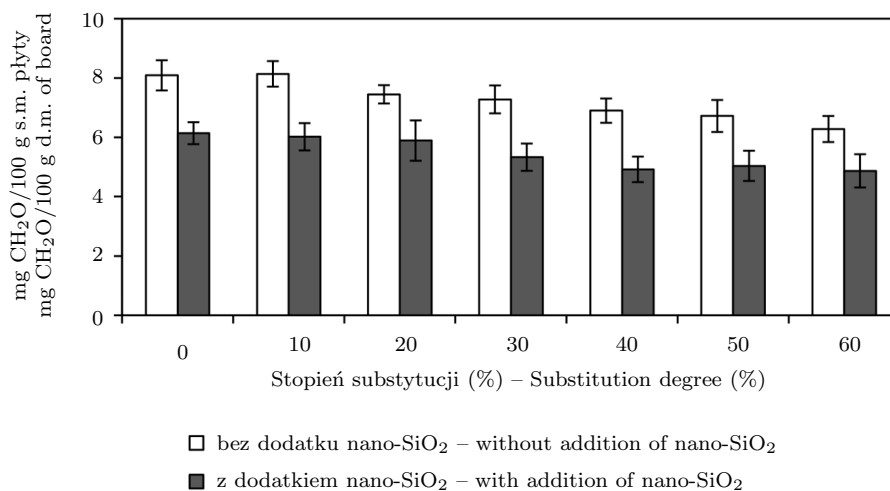
Zmienna Variable	SS	Df	MS	F	p
f_m – MOR					
A	129,58	1	21,60	14,07	0,0000
B	140,06	6	140,06	91,23	0,0000
A·B	6,68	6	1,11	0,73	0,6293
E_m – MOE					
A	4,33·10 ⁶	1	4,33·10 ⁶	422,4	0,0000
B	2,60·10 ⁵	6	4,34·10 ⁴	4,2	0,0005
A·B	4,74·10 ⁵	6	7,90·10 ⁴	7,7	0,0000
f_t – IB					
A	3,29	1	304,79	304,79	0,0000
B	0,33	6	185,99	185,99	0,0000
A·B	0,006	6	5,38	5,38	0,0000
G_t – TS					
A	11 733,9	6	1 955,6	317,20	0,0000
B	1 319,1	1	1 319,1	213,95	0,0000
A·B	510,7	6	13,81	13,81	0,0000

A – stopień substytucji, B – dodatek nano-SiO₂, A·B – stopień substytucji · dodatek nano-SiO₂.

A – substitution degree, B – addition of nano-SiO₂, A·B – substitution degree · addition of nano-SiO₂.

rzepakowej zaklejane zarówno czystą żywicą UF, jak i żywicą z dodatkiem nano-SiO₂ wykazują wartości spęcznienia na podobnym poziomie (grupy jednorodne a, b lub ab). Jednakże dodatek nano-SiO₂ do żywicy klejowej i jednocześnie zwiększenie udziału cząstek słomy powoduje znaczący wzrost spęcznienia płyt pod wpływem długotrwałego oddziaływania wody. Testy porównań wielokrotnych Tukeya wykazały, że największe statystycznie istotne różnice zachodzą w przypadku płyt zawierających 50% i 60% cząstek słomy rzepakowej. W odniesieniu do płyt zaklejanych czystą żywicą UF, płyty spajane żywicą UF/nano-SiO₂ wykazują wzrost wartości G_t średnio o 25%. Pogorszenie wodoodporności płyt zawierających cząstki słomy rzepakowej na skutek dodatku do żywicy klejowej krzemionki modyfikowanej APTES wyjaśnić można w podobny sposób jak w przypadku pogorszenia wodoodporności płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF/nano-SiO₂. Jednakże stosując słomę w procesie wytwarzania płyt wiórowych, istotnego znaczenia nabiera również kwestia adhezji żywicy UF/nano-SiO₂ i zwilżalność powierzchni cząstek słomy. Jak już wykazano, dodatek nano-SiO₂ do żywicy UF nieznacznie pogarsza jej zdolności klejące, co niekorzystnie wpływa na sklejalność cząstek słomy. Dodatkowo sytuację pogarsza mniej porowata niż w przypadku drewna struktura powierzchni słomy ograniczająca przenikanie żywicy klejowej w głąb jej tkanki. Istotne znaczenie ma również skład chemiczny słomy. Słoma rzepakowa zawiera bowiem poza substancjami ekstrakcyjnymi rozproszonymi w całej jej masie, znaczne ilości substancji mineralnych, które dodatkowo ograniczają zwilżalność jej powierzchni (Grigoriou, 2000).

Jak należało oczekiwać, wyjątkowe właściwości krzemionki wpływają korzystnie również na higieniczności płyt wiórowo-słomowych, co przejawia się spadkiem zawartości wolnego formaldehydu (ryc. 20). Należy przy tym zauważyć, iż sama substytucja wiórów drzewnych cząstkami słomy wpływa na obniżenie oznaczonej



Ryc. 20. Zawartość wolnego formaldehydu w płytach wiórowych w zależności od stopnia substytucji wiórów drzewnych cząstkami słomy rzepakowej oraz dodatku nano-SiO₂ (Dukarska i Derkowski, 2014)

Fig. 20. Free formaldehyde contents in particleboards depending on wood chips substitution degree with rapeseed straw and an addition of nano-SiO₂ (Dukarska and Derkowski, 2014)

wartości perforatora. Płyty wytworzone w 50% i 60% ze słomy oraz z udziałem nano-SiO₂ wykazały o ok. 40% mniejszą zawartość wolnego formaldehydu niż analogiczne płyty wykonane jedynie z surowca drzewnego oraz bez dodatku nano-SiO₂. Potwierdza to wyniki wcześniejszych badań prowadzonych w zakresie wytwarzania płyt wiórowych zaklejanych nanokompozytową żywicą UF/nano-SiO₂.

Podsumowując, stwierdzić można, że na właściwości wytworzonych płyt wiórowo-słomowych istotny wpływ miał stopień substytucji wiórów drzewnych cząstkami słomy rzepakowej oraz dodatek krzemionki do żywicy klejowej. Dla tych dwóch czynników głównych oraz ich interakcji, poziom prawdopodobieństwa testowego p osiągnął wartość poniżej założonego poziomu istotności statystycznej, tj. poniżej 0,05 (tab. 20). Zatem wprowadzenie do żywicy UF nano-SiO₂ powoduje wzrost właściwości wytrzymałościowych oraz higieniczności płyt wiórowo-słomowych i pozwala na zwiększenie stopnia substytucji wiórów drzewnych cząstkami słomy rzepakowej do 50%. Przy takim udziale cząstek słomy wytworzone płyty można zakwalifikować do płyt typu P2, tj. płyt stosowanych do wyposażenia wnętrz, łącznie z meblami, użytkowanych w warunkach suchych.

6. PODSUMOWANIE

W pracy wykazano, iż zastosowanie nanokrzemionki płomieniowej w procesie wytwarzania sklejek oraz płyt wiórowych, w tym płyt z udziałem surowców alternatywnych, umożliwia nie tylko poprawę ich właściwości fizykomechanicznych oraz higieniczności, ale również zastosowanie w procesie ich wytwarzania rozwiązań pozwalających w znacznej mierze na oszczędności materiałowe. Z przedstawionych rezultatów badań wynika, iż nanokrzemionka w istotny sposób zwiększa lepkość żywic UF i PF, co pozwala na wykorzystanie jej w procesie wytwarzania sklejek w charakterze wypełniacza żywic klejowych. Tego rodzaju nanokompozytowe żywice klejowe charakteryzują się wysoką homogenicznością, stabilnością w czasie i zdecydowanie lepszą rozlewnością aniżeli mieszaniny zawierające tradycyjne wypełniacze przemysłowe. Pozwala to na znaczne ograniczenie ilości środków wiążących stosowanych w procesie klejenia fornirów i jednocześnie wytworzenie sklejek charakteryzujących się wysoką jakością sklejania i dobrymi właściwościami mechanicznymi. Uzyskane wyniki badań pokazały, iż w przypadku sklejek zaklejonych żywicą UF istnieje możliwość zmniejszenia jednostkowego naniesienia kleju na powierzchnię fornirów o 33%, a w przypadku żywicy PF o 25%. Poza aspektem ekonomicznym, ma to również istotne znaczenie ze względów środowiskowych. Jednocześnie bowiem zastosowanie krzemionki i ograniczenie ilości żywicy UF w procesie wytwarzania sklejek w istotny sposób poprawia ich higieniczność poprzez redukcję emisji formaldehydu.

Korzystne efekty przynosi również zastosowanie nano-SiO₂ w procesie wytwarzania płyt wiórowych. W odniesieniu do płyt zaklejonych czystą żywicą UF, płyty spajane nanokompozytową żywicą klejową wykazują lepsze właściwości mechaniczne, a w szczególności wyższą wytrzymałość na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzn oraz – analogicznie jak w przypadku sklejek – wyższą higieniczność. Wysoka jakość sklejania zarówno sklejek, jak i płyt wiórowych wytworzonych z udziałem nano-SiO₂ wynika m.in. z faktu, iż dodatek do żywic klejowych krzemionki charakteryzującej się wysokim stosunkiem powierzchni cząstek do ich objętości prowadzi do powstania rozwiniętej granicy faz i silnych oddziaływań pomiędzy nanocząstkami krzemionki a matrycą polimerową kleju. Spektroskopowe badania FTIR wykazują, że spowodowane jest to m.in. reakcją grup silanolowych Si-OH obecnych na powierzchni krzemionki z łańcuchem polimerowym żywicy klejowej. Istotne jest natomiast zastosowanie odpowiednich ilości nano-SiO₂, ponieważ zbyt duża jej ilość wprowadzona do żywicy skutkuje pogorszeniem zarówno wytrzymałości, jak i wodoodporności płyt, określanej ich spęcznieniem pod wpływem długotrwałego oddziaływania wody. Z badań adhezji wynika bowiem, iż wprowadzenie do żywicy UF krzemionki, zwłaszcza w ilościach powyżej 1,5%, skutkuje nieznacznym pogorszeniem właściwości klejących żywicy. Ponadto, jak można było zaobserwować na obrazach mikroskopowych SEM, krzemionka wprowadzona do roztworu żywicy klejowej w większych ilościach ma tendencję do tworzenia aglomeratów o różnej geometrii, co przyczynia się niekiedy do powstania w obszarach ich występowania samoistnych mikropęknięć. Są to miejsca, przez które woda może

wnikać w strukturę spoiny klejowej i tym samym przyczynić się do osłabienia jej wytrzymałości oraz wodoodporności. Dlatego też celowe jest przeprowadzenie powierzchniowej modyfikacji krzemionki odpowiednio dobranym środkiem sprzęgającym. W pracy zastosowano 3-aminopropylotrietoksylan (APTES) używany powszechnie jako promotor adhezji i modyfikator powierzchni wypełniaczy nieorganicznych. Odpowiedni stopień modyfikacji nano-SiO₂ tym silanem zapobiega tworzeniu się większych skupisk nanokrzemionki i – jak wynika z przeprowadzonej analizy SEM – pozwala na uzyskanie spoin o bardziej jednorodnej i zwartej strukturze, a tym samym o lepszej wytrzymałości oraz wodoodporności. Badając właściwości sklejek i płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF z dodatkiem krzemionki o różnym stopniu modyfikacji APTES, ustalono, iż najlepsze efekty uzyskuje się, stosując 3 cz.w. APTES/100 cz.w. nano-SiO₂. Taka ilość silanu poprawia przede wszystkim jakość sklejenia sklejek określaną po testach starzeniowych oraz zwiększa wytrzymałość na rozciąganie prostopadle do płaszczyzn płyt wiórowych.

Wydaje się, że ciekawie prognozują również zaprezentowane w niniejszej pracy wstępne wyniki badań cech palności płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF z domieszką nano-SiO₂. Jak się okazało, wprowadzenie do żywicy UF krzemionki, zwłaszcza poddanej silanizacji, powoduje znaczne wydłużenie czasu zapłonu płyt, zmniejszenie ubytku masy w miejscu przyłożenia płomienia oraz zwiększenie wskaźnika tlenowego. Dodatkowo, przeprowadzona analiza termiczna wykazała, iż zastosowana nanomodyfikacja żywicy UF powoduje istotny wzrost jej termostabilności. Wraz z wysokimi właściwościami barierowymi nano-SiO₂ przyczynia się to w głównej mierze do ograniczenia palności płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF/nano-SiO₂-APTES.

Obiecujące wyniki badań, które uzyskano w przypadku płyt wiórowych zaklejonych żywicą UF z dodatkiem modyfikowanej krzemionki, skłoniły do podjęcia dalszych prac w tym zakresie, jednakże z zastosowaniem odpadów roślin jednorocznych. Należy podkreślić, iż w ostatnim czasie, kwestia racjonalnego wykorzystania zasobów surowca drzewnego oraz możliwość stosowania nowych, alternatywnych surowców mogących stanowić pełnowartościowy substytut surowca drzewnego nabiera istotnego znaczenia. Dlatego też w pracy podjęto próbę poprawy właściwości fizykomechanicznych płyt wiórowych wytworzonych z różnym udziałem cząstek roślin jednorocznych – słomy rzepakowej. Jak wykazano, wprowadzenie do żywicy UF niewielkich ilości krzemionki (1,5%) poddanej silanizacji pozwala na poprawę wytrzymałości płyt wiórowo-słomowych i jednocześnie zwiększenie stopnia substytucji wiórów drzewnych cząstkami słomy aż o 20%. Tak więc płyty wiórowo-słomowe z 50-procentowym udziałem cząstek słomy rzepakowej charakteryzują się wytrzymałością właściwą dla płyt typu P2, tj. płyt stosowanych do wyposażenia wnętrz, łącznie z meblami, i użytkowanych w warunkach suchych. Ze względu jednak na mniejszą adhezję nanokompozytowej żywicy klejowej jak również specyfikę budowy i składu chemicznego słomy, tego rodzaju płyty wykazują mniejszą wodoodporność niż analogiczne płyty zaklejone czystą żywicą UF.

7. WNIOSKI

1. Zastosowanie nanokrzemionki płomieniowej jako wypełniacza żywic klejowych UF oraz PF umożliwia wytworzenie sklejek o lepszych właściwościach mechanicznych oraz o lepszej jakości sklejanania i higieniczności niż analogiczne sklejki wytworzone w udziale tradycyjnych wypełniaczy przemysłowych.
2. Dodatek krzemionki do żywic UF i PF pozwala nadać im lepsze właściwości użytkowe niż w przypadku stosowania wypełniaczy przemysłowych o cząstkach rozmiarów mikrometrycznych. Umożliwia to znaczne obniżenie jednostkowego naniesienia kleju na powierzchnie fornirow. Możliwe jest zatem wytworzenie sklejek o wymaganej jakości sklejanania stosując jednostkowe naniesienie mieszaniny klejowej obniżone o 33% w przypadku żywicy UF i o 25% w przypadku żywicy PF.
3. Ograniczenie o 25% ilości żywicy UF/nano-SiO₂ stosowanej w procesie wytwarzania sklejek przeznaczonych do użytkowania w warunkach suchych powoduje 50-procentowy spadek emisji formaldehydu i tym samym poprawę ich higieniczności.
4. Dzięki silnemu oddziaływaniu powierzchni nanocząstek krzemionki z żywicą UF możliwe jest wytworzenie płyt wiórowych o lepszych parametrach wytrzymałościowych oraz higieniczności niż płyty zaklejone niemodyfikowaną żywicą.
5. Na właściwości płyt wiórowych zaklejonych nanokompozytową żywicą klejową UF/nano-SiO₂ istotny wpływ ma ilość stosowanej krzemionki, dlatego też konieczne jest ustalenie jej ilości pozwalającej na poprawę fizykomechanicznych parametrów wytworzonych płyt.
6. Stosowanie nadmiernych ilości krzemionki w procesie wytwarzania płyt wiórowych jest niecelowe ze względów ekonomicznych i skutkuje pogorszeniem właściwości klejących żywic UF, a tym samym spadkiem wytrzymałości oraz wodoodporności gotowych płyt.
7. Ze względu na tendencję nanokrzemionki do aglomeracji wskazane jest stosowanie zarówno w procesie wytwarzania sklejek, jak i płyt wiórowych, powierzchniowej modyfikacji krzemionki odpowiednio dobranym silanowym środkiem sprzęgającym – APTES w ilościach ok. 3 cz.w./100 cz.w. nano-SiO₂.
8. Wysoka stabilność termiczna nanokompozytowej żywicy klejowej UF/nano-SiO₂, jak również wysokie właściwości barierowe samej krzemionki ograniczają palność wytworzonych przy jej użyciu płyt wiórowych. Efekt ten dodatkowo wzmacnia użycie krzemionki modyfikowanej silanowym środkiem sprzęgającym.

9. Zastosowanie odpowiednich ilości krzemionki modyfikowanej aminosilanem w procesie wytwarzania płyt wiórowo-słomowych pozwala na zwiększenie stopnia substytucji wiórów drzewnych cząstkami słomy rzepakowej i tym samym wytworzenie płyt zawierających 50% nieдрzewnych cząstek lignocelulozowych i właściwościach wymaganych dla płyt typu P2, tj. płyt stosowanych do wyposażenia wnętrz użytkowanych w warunkach suchych, łącznie z meblami.
10. W badaniach wykazano, iż stosowanie odpowiednich ilości krzemionki nano-SiO₂ w procesie wytwarzania tworzyw drewnopochodnych pozwala nie tylko na poprawę ich właściwości fizykomechanicznych, ale również na ograniczenie ilości środków wiążących stosowanych w procesie produkcji klejek, a w przypadku płyt wiórowych – zastosowanie większych ilości nieдрzewnych surowców lignocelulozowych. Daje to korzystne prognozy na możliwości zastosowania tego rodzaju nanomateriału w przemyśle tworzyw drewnopochodnych.

LITERATURA

- Abdalla, S., Al-Marzouki, F., Obaid, A., Gamal, S. (2016). Effect of addition of colloidal silica to films of polyimide, polyvinylpyridine, polystyrene, and polymethylmethacrylate nano-composites. *Materials*, 9, 2, 104.
- Aguilar-Garcia, D., Ochoa-Teran, A., Paraguay-Delgado, F., Diaz-Garcia, M.E., Pina-Luis, G. (2016). Water-compatible core-shell Ag@SiO₂ molecularly imprinted particles for the controlled release of tetracycline. *J. Mater. Sci.*, 51, 12, 5651–5663.
- Andrzejewska, E., Krysztafkiewicz, A., Jesionowski, T. (2007). Treatment of textile dye wastewater using modified silica. *Dyes Pigments*, 75, 1, 116–124.
- Arafa, I. M., Fares, M. N., Barham, A. S. (2004). Sol-gel preparation and properties of interpenetrating, encapsulating and blend silica-based urea-formaldehyde hybrid composite materials. *Eur. Polym. J.*, 40, 1477–1487.
- Bahattab, M. A., García-Parcios, V., Donate-Robles, J., Martín-Martínez, J. M. (2012). Comparative properties of hydrophilic and hydrophobic fumed silica filled two-component polyurethane adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 23, 1–3, 303–315.
- Bailly, M., Kontopoulou, M. (2009). Preparation and characterization of thermoplastic olefin/nanosilica composites using a silane-grafted polypropylene matrix. *Polymer*, 50, 2472–2480.
- Bardak, T., Sozen, E., Kayahan, K., Bardak, S. (2018). The impact of nanoparticles and moisture content on bonding strength of urea formaldehyde resin adhesive. *Drvna Ind.*, 69, 1, 247–252.
- Barthel, H., Dreyer, M., Gottschalk-Gaudig, T., Litvinov, V., Nikitina, E. (2002). Fumed silica – rheological additive for adhesives, resins, and paints. *Macromolecular Symposia*, 187, 573–584.
- Bauch, A. J., Donigian, D. W., Robert, A., Gill, R. A. (1997). Effects of PCC fillers on plain paper ink-jet print quality. *Interactive Paper*, 3327, 82–87.
- Bauer, F., Mehnert, R., (2005). UV curable acrylate nanocomposites: properties and applications. *J. Polym. Res.*, 12, 6, 483–491.
- Becuwe, M., Cazier, F., Woisel, P., Landy, D., Delattre, F. (2010). Rapid synthesis of versatile organic/inorganic hybrid material based on pyrogenic silica. *J. Colloid Interface Sci.*, 350, 1, 83–89.
- Bekhta, P., Marutzky, R. (2007). Reduction of glue consumption in the plywood production by using previously compressed veneer. *Holz Roh Werkst.*, 65, 1, 87–88.
- Bekhta, P., Niemz, P., Sedlacik, J. (2012). Effect of pre-pressing of veneer on the glueability and properties of veneer-based products. *Eur. J. Wood Wood Prod.*, 70, 1–3, 99–106.
- Bharath, D., Shin, D. (2013). Effect of nanoparticle dispersion on specific heat capacity of a binary nitrate salt eutectic for concentrated solar power applications. *Int. J. of Therm. Sci.*, 69, 37–42.
- Binkowski, S., Jesionowski, T., Krysztafkiewicz, A. (2000). Preparation of pigments on modified precipitated silicas. *Dyes Pigments* 47, 247–257.
- Biruk-Urban, K., Kumaszewski, J. (2013). Modyfikacja klejów epoksydowych w aspekcie ich właściwości cieplnych. *Technologia i Automatyzacja Montażu*, 2, 31–34.

- Boldridge, D. (2010). Morphological characterization of fumed silica aggregates. *Aerosol Sci. Technol.*, 44, 182–186.
- Brostow, W., Datashvili, T., Jiang, P., Miller, H. (2016). Recycled HDPE reinforced with sol-gel silica modified wood sawdust. *Eur. Polym. J.*, 76, 28–39.
- Budnyak, T. N., Pylypchuk, I. V., Tertykh, V., Yanovska, E. S., Kolodynska, D. (2015). Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. *Nanoscale Res. Lett.*, 10, 87.
- Bujak, P., Bartczak, P., Polański, J. (2012). Highly efficient room-temperature oxidation of cyclohexene and D-glucose over nanogold Au/SiO₂ in water. *J. Catal.*, 295, 15–21.
- Bula, K., Klapiszewski, L., Jesionowski, T. (2015). A novel functional silica/lignin hybrid material as a potential bio-based polypropylene filler. *Polymer Compos.*, 36, 5, 913–922.
- Cabrera, Y., Cabrera, A., Larsen, F. H., Felby, C. (2016). Solid-state Si-29 NMR and FTIR analyses of lignin-silica coprecipitates. *Holzforschung*, 70, 8, 709–718.
- Candan, Z., Akbulut, T. (2013). Developing environmentally friendly wood composite panels by nanotechnology. *BioResources*, 8, 3, 3590–3598.
- Candan, Z., Akbulut, T. (2014). Nano-engineered plywood panels: Performance properties. *Compos. Part B-Eng.*, 64, 155–161.
- Candan, Z., Akbulut, T. (2015). Physical and mechanical properties of nanoreinforced particleboard composites. *Maderas-Ciencia y Tecnologia*, 17, 2, 319–334.
- Carneiro, C., Vieira, R., Mendes, A. M., Magalhães, F. D. (2012). Nanocomposite acrylic paint with self-cleaning action. *J. Coat. Technol. Res.*, 9, 6, 687–693.
- Cassagnau, Ph. (2008). Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposite. *Polymer*, 49, 2183–2189.
- Chen, C., Justice, R. S., Schaefer, D. W., Baur, J. W. (2008). Highly dispersed nanosilica-epoxy resins with enhanced mechanical properties. *Polymer*, 49, 3805–3815.
- Chen, L., Gao, Q., Zhang, J., Chen, H., Zhang, S., Li, J. (2014). Effects of assembly time on wet shear strength and formaldehyde emission of plywood bonded by urea formaldehyde resin. *BioResources*, 9, 2, 2975–2986.
- Chen, L., Song, R.G., Li, X.W., Guo, Y.Q., Wang, C., Jiang, Y. (2015). The improvement of corrosion resistance of fluoropolymer coatings by SiO₂/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposite particles. *Appl. Surf. Sci.*, 353, 30, 254–262.
- Chrissafis, K., Bikiaris, D. (2011). Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochim. Acta*, 523, 1–24.
- Chung, S., Hahm, W., Im, S. (2002). Poly(ethylene terephthalate)(PET) nanocomposites filled with fumed silicas by melt compounding. *Macromol. Res.*, 10, 4, 221–229.
- Deka, B.K., Maji, T.K. (2012). Effect of nanoparticles on flammability, UV resistance, biodegradability, and chemical resistance of wood polymer nanocomposite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 11881–11891.
- Del Menezzi, C. H. S., de Castro, V. G., de Souza, M. R. (2007). Production and properties of a medium density wood-cement boards produced with oriented strands and silica fume. *Maderas-Ciencia y Tecnologia*, 9, 2, 105–115.

- Dolmas, D. E. J. G., Fukumura, D., Jain, R. K. (2003). Photodynamic therapy for cancer. *Nat. Rev. Cancer*, 3, 380–387.
- Domka, L., Krysztafkiewicz, A., Marciniak, B., Guliński, J., Urbanik, W. (2006). Napełniacze krzemionkowe i krzemianowe modyfikowane krajowymi silanowymi związkami proadhezyjnymi. *Przem. Chem.*, 75, 10, 376–378.
- Dong, Y., Yan, Y., Zhang, S., Li, J., Wang, J. (2015). Flammability and physical-mechanical properties assessment of wood treated with furfuryl alcohol and nano-SiO₂. *Eur. J. Wood Wood Prod.*, 73, 4, 457–464.
- Dorigato, A., D'Amato, M., Pegoretti, A. (2012). Thermo-mechanical properties of high density polyethylene – fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment. *J. Polym. Res.*, 19, 9889.
- Duan, P., Yan, C., Zhou, W., Luo, W. (2016). Fresh properties, mechanical strength and microstructure of fly ash geopolymer paste reinforced with sawdust. *Constr. Build. Mater.*, 111, 600–610.
- Dudkin, B. N., Krivoschapkin, V. P., Krivoschapkina, E. F. (2006). Effect of aluminium oxide nanoparticles on the properties of urea-formaldehyde resin. *Russian J. Appl. Chem.*, 79, 9, 1522–1525.
- Dukarska, D. (2013). The effect of an addition of nano-SiO₂ to urea resin on the properties of boards manufactured from rape straw. *Ann. WULS – SGGW, For. and Wood Technol.*, 82, 242–245.
- Dukarska, D., Bartkowiak, M. (2016). The effect of organofunctional nanosilica on the cross-linking process and thermal resistance of UF resin. *J. Polym. Res.*, 23, 8, 1–8.
- Dukarska, D., Bartkowiak, M., Czarnecki, R., Łęcka, J. (2011). Properties of PF resin with an addition of pigments used in the manufacture of water-resistant plywoods with a light colour glue line. *Ann. of WULS – SGGW, For. and Wood Technol.*, 74, 33–39.
- Dukarska, D., Cofta, G., Krzykowska, J. (2017). Resistance of selected wood based materials glued with nano-SiO₂/UF resin on infection by *A. niger*. *Ann. WULS – SGGW, For. and Wood Technol.*, 97, 114–117.
- Dukarska, D., Czarnecki, R. (2016). Fumed silica as filler for MUPF resin in the process of manufacturing water-resistance plywood. *Eur. J. Wood Wood Prod.*, 74, 1, 5–14.
- Dukarska, D., Czarnecki, R., Dziurka, D., Mirski, R. (2016). Construction particleboards made from rapeseed straw glued with hybrid pMDI/PF resin. *Eur. J. Wood Wood Prod.*, 75, 2, 175–184.
- Dukarska, D., Derkowski, A. (2014). Rape straw-wood particleboards resinated with UF resin with the addition of nano-SiO₂. *Ann. WULS – SGGW, For. and Wood Technol.*, 85, 49–52.
- Dukarska, D., Dziurka, D., Łęcka, J., Mirski, R. (2006). The effect of amounts of rape straw added to chips on properties of particle boards depending on the type of bonding agent. *Electron. J. Pol. Agric. Unive., Wood Technol.*, 9, 3, #12.
- Dukarska, D., Łęcka, J. (2010). Synthetic silica as a filler of phenolic resin in the manufacture of exterior plywood. *Ann. WULS – SGGW, For. and Wood Technol.*, 71, 152–156.
- Duval, R., Kandri, E. H. (1998). Influence of silica fume on the workability and compressive strength of high-performance concrete. *Cement Concrete Res.*, 28, 4, 533–547.

- Dziurka, D., Mirski, R. (2013). Lightweight boards from wood and rape straw particles. *Drewno*, 56, 190, 19–31.
- Dziurka, D., Mirski, R., Łęcka, J. (2005). Properties of boards manufactured from rape straw depending on the type of the binding agent. *Electron. J. Pol. Agric. Univ., Wood Technol.*, 8b, 3, #5.
- Esmailpour, A., Taghiyari, H. R., Nouri, P., Jahangiri, A. (2017). Fire-retarding of nanowollastonite in particleboard. *Fire Mater.*, 42, 3, 306–315.
- Ettliger, M., Ladwig, T., Weise, A. (2000). Surface modified fumed silicas for modern coatings. *Prog. Org. Coat.*, 40, 1–4, 31–34.
- Fellahi, S., Biukobbal, S., Boudjenana, F. (1993). Study of the effect of fumed silica on rigid PCV properties. *J. Vinyl Addit. Technol.*, 15, 17–21.
- Fu, J., Wang, S., He, C., Lu, Z., Huang, J., Chen, Z. (2016). Facilitated fabrication of high strength silica aerogels using cellulose nanofibrils as scaffold. *Carbohydr. Polym.*, 147, 89–96.
- Gallas, J. P., Lavalley, J. C. (1991). Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 4. Infrared study of dehydroxylation by thermal treatments. *Langmuir*, 7, 1235–1240.
- Gandhi, M. R., Meenakshi, S. (2012). Preparation and characterization of silica gel/chitosan composite for the removal of Cu (II) and Pb (II). *Int. J. Biol. Macromol.*, 50, 650–657.
- Gao, Q., Li, J., Shi, S. Q., Liang, K., Zhang, X. (2012). Soybean meal-based adhesive reinforced with cellulose nano-whiskers. *BioResources*, 7, 4, 5622–5633.
- Gilani, M. S., Boone, M. N., Fife, J. L., Zhao, S., Koebel, M. M., Zimmermann, T., Tingaut, P. (2016). Structure of cellulose-silica hybrid aerogel at sub-micron scale, studied by synchrotron X-ray tomographic microscopy. *Compos. Sci. Technol.*, 124, 71–80.
- Gouny, F., Fouchal, F., Maillard, P., Rossignol, S. (2012). A geopolymer mortar for wood and earth structures. *Constr. Build. Mater.*, 36, 188–195.
- Grigoriou, A. (2000). Straw-wood composites bonded with various adhesive systems. *Wood Sci. Technol.*, 34, 4, 355–365.
- Gu, H., Guo, Y., Wong, S. Y., He, Ch., Li, X., Shim, V. P. W. (2013). Effect of interphase and strain-rate on the tensile properties of polyamide 6 reinforced with functionalized silica nanoparticles. *Compos. Sci. Technol.*, 75, 62–69.
- Gun'ko, V. M., Mironyuk, I. F., Zarko, V. I., Voronin, E. F., Turov, V. V., Pakhlov, E. M., Goncharuk, E. V., Nychiporuk, Y. M., Vlasova, N. N., Gorbik, P. P., Mishchuk, O. A., Chuiko, A. A., Kulik, T. V., Palyanytsya, B. B., Pakhovoichin, S. V., Skubiszewska-Zięba, J., Janusz, W., Turov, A. V., Leboda, R. (2005). Morphology and surface properties of fumed silicas. *J. Colloid Interf. Sci.*, 289, 427–445.
- Haddadi, S. A., Kardar, P., Abbasi, F., Mahdavin, M. (2017). Effect of nano-silica and boron carbide on the curing kinetics of resole resin. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 128, 1217–1226.
- He, Ch., Liu, T. X., Tjiu, W. Ch., Sue, H. J., Yee, A. F. (2008). Microdeformation and fracture mechanisms in polyamide-6/organoclay nanocomposites. *Macromolecules*, 41, 1, 193–202.

- Hsieh, C-T., Chang, B-S., Lin, J-Y. (2011). Improvement of water and oil repellency on wood substrates by using fluorinated silica nanocoating. *Appl. Surf. Sci.*, 257, 18, 7997–8002.
- Iyer, K. A., Torkelson, J. M. (2015). Importance of superior dispersion versus filler surface modification in producing robust polymer nanocomposites: The example of polypropylene/nanosilica hybrids. *Polymer*, 68, 147–157.
- Jankiewicz, B., Jamiola, D., Choma, J., Jaroniec, M. (2012). Silica-metal core shell nanostructures. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 170, 1–2, 28–47
- Janowska, G., Przygocki, W., Włochowicz, A. (2007). *Palność polimerów i materiałów polimerowych*. Warszawa: Wyd. Naukowo-Techniczne.
- Jauregui-Beloqui, B., Fernandez-Garcia, J. C., Orgiles-Barcelo, A. C. (1999). Rheological properties of thermoplastic polyurethane adhesive solutions containing fumed silicas of different surface areas. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 19, 4, 321–328.
- Jesionowski, T., Ciesielczyk, F., Krysztafkiewicz, A. (2010). Influence of selected alkoxy-silanes on dispersive properties and surface chemistry of spherical silica precipitated in emulsion media. *Mater. Chem. Phys.*, 119, 65–74.
- Jesionowski, T., Klapiszewski, Ł., Milczarek, G. (2013). Kraft lignin and silica as precursors of advanced composite materials and electroactive blends. *J. Mater. Sci.* 49, 1376–1385.
- Jesionowski, T., Krysztafkiewicz, A. (1996). Production of a highly disperse sodium aluminium silicate to be used as a white pigment or as a white polymer filler. *Pigm. Resin Technol.*, 3, 4–14.
- Jesionowski, T., Krysztafkiewicz, A. (2000). Comparison of the techniques used to modify amorphous hydrated silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 277, 45–57.
- Jesionowski, T., Krysztafkiewicz, A. (2001). Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas. *Appl. Surf. Sci.*, 172, 1–2, 18–32.
- Jesionowski, T., Żurawska, J., Krysztafkiewicz, A. (2002). Surface properties and dispersion behaviour of precipitated silicas. *J. Mater. Sci.*, 37, 1621–1633.
- Jeziórska, R., Świerż-Motysia, B., Zielecka, M., Strudziński, M. (2009). Nanokompozyty poliamid/nanokrzemionka o budowie sferycznej. *Polimery*, 54, 10, 647–656.
- Jeziórska, R., Zielecka, M., Szadkowska, A., Żakowska, Z., Gutarowska, B. (2012). Effect of silica containing immobilized nanosilver on the structure and selected properties of wood-filled high-density polyethylene composites. *J. Biobased Mater. Bio.*, 6, 370–379.
- Jóźwiak, M., Proszek, S. (2001). Badania wpływu długotrwałego termicznego utwardzania na właściwości klejowych żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehadowych. *Folia For. Pol.*, B, 32, 53–65.
- Kaboorani, A., Riedl, B. (2011). Effect of adding nano-clay on performance of polyvinyl acetate (PVA) as a wood adhesive. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, 42, 1031–1039.
- Kalele, S., Gosavi, S. W., Urban, J., Kulkarni, S. K. (2006). Nanoshell particles: synthesis, properties and applications. *Curr. Sci. India*, 91, 8, 1038–1052.
- Karasiewicz, J., Dutkiewicz, A., Maciejewski, H. (2014). Fluorokarbofunkcyjne silany jako prekursorzy materiałów silnie hydrofobowych. *Chemik*, 68, 11, 945–956.

- Katančić, Z., Krehula, L. K., Siročić, A. P., Grozdanic, V., Hrnjak-Murčić, Z. (2014). Effect of modified nanofillers on fire retarded high-density polyethylene/wood composites. *J. Compos. Mater.*, 48, 30, 3771–3783.
- Khan, R., Azhar, M. R., Anis, A., Alam, M. A., Boumaza, M., Al-Zahrani, S. M. (2016). Facile synthesis of epoxy nanocomposite coatings using inorganic nanoparticles for enhanced thermo-mechanical properties: a comparative study. *J. Coat. Technol. Res.*, 13, 1, 159–169.
- Khorami, M., Ganjian, E., Mortazavi, A., Saidani, M., Olubanwo, A., Gand, A. (2012). Utilisation of waste cardboard and nano silica fume in the production of fibre cement board reinforced by glass fibres. *Constr. Build. Mater.*, 152, 746–755.
- Kiaei, M., Amiri, H., Samariha, A., Amani, N. (2018). Effect of nanosilica on thermal, flammability and morphological properties of WF/RPS-based nanocomposites. *Cerme*, 24, 1, 59–66.
- Kim, B. S., Park, S. H., Kim, B. K. (2006). Nanosilica-reinforced UV-cured polyurethane dispersion. *Colloid Polymer Sci.*, 284, 9, 1067–1072.
- Klapiszewski, L., Bula, K., Sobczak, M., Jesionowski, T. (2016). Influence of processing conditions on the thermal stability and mechanical properties of PP/silica-lignin composites. *Int. J. Polymer Sci.*, article ID 1627258.
- Klapiszewski, L., Pawlak, F., Tomaszewska, J., Jesionowski, T. (2015). Preparation and characterization of novel PVC/silica-lignin composites. *Polymers*, 7, 9, 1767–1788.
- Klapiszewski, L., Szalaty, T. J., Zdarta, J., Jesionowski, T. (2016). Activated lignin and aminosilane-grafted silica as precursors in hybrid material production. *Physicochem. Probl. Mi.*, 52, 1, 459–478.
- Klapiszewski, L., Zadra, J., Szatkowski, T., Wysokowski, M., Nowacka, M., Szwarz-Rzepka, K., Bartczak, P., Sivińska-Stefańska, K., Ehrlich, H., Jesionowski, T. (2014). Silica/lignosulfonate hybrid materials: Preparation and characterization. *Cent. Eur. J. Chem.*, 12, 6, 719–735.
- Kloubek, J. (1974). Calculation of surface free energy components of ice according to its wettability by water, chlorobenzene and carbon disulfide. *J. Colloid Interf. Sci.*, 46, 2, 185–190.
- Kontou, E., Anthoulis, G. (2007). The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene. *J. Appl. Polymer Sci.*, 105, 1723–1731.
- Kosmala, A., Zaboreski, M., Sokołowska, J. (2010). Właściwości pigmentów kompozytowych SiO₂/barwnik i ich zastosowanie w kauczuku silikonowym. *Polimery*, 55, 3, 215–221.
- Krysztafkiewicz, A., Jesionowski, T. (2003). Układy hydrydowe krzemionka-barwnik organiczny: otrzymywanie i zastosowanie. *Przem. Chem.*, 8–9, 844–846
- Krysztafkiewicz, A., Reger, B., Maik, M. (1994). Wpływ modyfikacji powierzchni na właściwości fizykochemiczne krzemionki strąconej. *Physicochem. Probl. Mi.*, 28, 177–186.
- Kúdela, J. (2014). Wetting of wood surface by liquids of a different polarity. *Wood Res. Slovakia*, 59, 1, 11–24.
- Kúdela, J., Liptáková, E. (2006). Adhesion of coating materials to wood. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 20, 8, 875–895.

- Lange, H., Simatupang, M. H., Neunauer, A. (1989). Influence of latent hydraulic binders on the properties of wood-cement composite. In: Proceeding from 1st Inorganic Bonded Wood and Fiber Composite Symposium. For. Prod. Res. 48–52.
- Lasfargues, M., Geng, Q., Cao, H., Ding, Y. (2015). Mechanical dispersion of nanoparticles and its effect on the specific heat capacity of impure binary nitrate salt mixtures. *Nanomaterials*, 5, 1136–1146.
- Leder, G., Ladwig, T., Valter, V., Frahn, S., Meyer, J. (2002). New effects of fumed silica in modern coatings. *Prog. Org. Coat.*, 45, 139–144.
- Li, J., Long, L.-J., He, W.-T., Zhang, K., Xiang, Y.-S., Zhang, J., Zhang, M.-M., Yang, C.-P., Yu, J. (2015). Crystallization behavior and mechanical properties of nanosilica-reinforced isotactic polypropylene composites. *Int. Polym. Proc.*, 30, 5, article ID 542547.
- Li, X., Li, J., Li, J., Gao, Q. (2015). Effect of sepiolite filler in malamine-urea-formaldehyde resin on the properties of three-ply plywood. *BioResources*, 10, 4, article ID 66246634.
- Lin, Q., Yang, G., Liu, J., Roa, J. (2006). Property of nano-SiO₂/urea formaldehyde resin. *Front. Forest. China*, 2, 230–237.
- Liptáková, E., Kúdela, J. (1994). Analysis of the wood-wetting process. *Holzforschung*, 48, 2, 139–144.
- Liptáková, E., Kúdela, J. (2002). Study of the wood-coating material. Part 2. Wood-solid coating material. *Holzforschung*, 56, 5, 547–557.
- Liu, D. M., Wu, Q., Andersson, R. L., Hedenqvist, M. S., Farris, S., Olsson, R. T. (2015). Cellulose nanofibril core-shell silica coatings and their conversion into thermally stable nanotube aerogels. *J. Mater. Chem. A*, 3, 30, 15745–15754.
- Liu, F., Gao, Z., Zang, D., Wang, C., Li, J. (2014). Mechanical stability of superhydrophobic epoxy/silica coating for better water resistance of wood. *Holzforschung*, 69, 3, 367–374.
- Liu, F., Wang, S., Zhang, M., Ma, M., Wang, C., Li, J. (2013). Improvement of mechanical robustness of the superhydrophobic wood surface by coating PVA/SiO₂ composite polymer. *Appl. Surf. Sci.*, 280, 1, 686–692.
- Liu, J., Detrembleur, C., De Pauw-Gillet, M., Mornet, S., Jerome, C., Duguet, E. (2015a). Gold nanorods coated with mesoporous silica shell as drug delivery system for remote near infrared light-activated release and potential phototherapy. *Small*, 11, 19, 2323–2332.
- Liu, S., Zhang, H., Zhang, Z., Sprenger, S. (2009). Epoxy resin filled with high volume content nano-SiO₂ particles. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9, 2, 1412–1417.
- Liu, Y., Kontopoulou, M. (2006). The structure and physical properties of polypropylene and thermoplastic olefin nanocomposites containing nanosilica. *Polymer*, 47, 7731–7739.
- Liu, W., Tian, X., Cui, P., Li, Y., Zheng, K., Yang, Y. (2004). Preparation and characterization of PET/silica nanocomposites. *J. Appl. Polymer Sci.*, 91, 1229–1232.
- Lu, Y., Feng, M., Zhan, H. B. (2014). Preparation of SiO₂-wood composites by an ultrasonic-assisted sol-gel technique. *Cellulose*, 21, 6, 4393–4403.
- Lu, T. H., Li, Q., Chen, W. S., Yu, H. P. (2014). Composite aerogels based on dialdehyde nanocellulose and collagen for potential applications as wound dressing and tissue engineering scaffold. *Compos. Sci. Technol.*, 94, 132–138.

- Ma, J., Mo, M.-S., Du, X.-S., Rosso, P., Friedrich, K., Kuan, H.-Ch. (2008). Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems. *Polymer*, 49, 3510–3523.
- Ma, Q., Mao, B., Cebe, P. (2012). Inorganic reinforcement in PET/silica electrospun nanofibers. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 109, 3, 1245–1251.
- Malesa, M. (2006). Nanonapełniacze kompozytów polimerowych. Część II. Krzemionka. *Elastomery*, 10, 2, 10–15.
- Marzec, A., Lipińska, M., Zaborski, M. (2010). Krzemionki modyfikowane pigmentem jako napełniacze kompozytów elastomerowych. *Przem. Chem.*, 89, 11, 1475–1478.
- Min-Honh, Z., Jahidul, J., Sulapha, P. (2012). Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag. *Cement Concrete Compos.*, 34, 5, 650–662.
- Miyafuji, H., Saka, S., Yamamoto, A (1998). SiO₂-P₂O₅-B₂O₃ wood-inorganic composites prepared by metal alkoxide oligomers and their fire-resisting properties. *Holz-forschung*, 52, 410–416.
- Mohammadkazemi, F., Doosthoseini, K. (2015). Rice husk and old corrugated container cement boards: Performance of nano-SiO₂ on strength and dimensional stability. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.-Int. English Edition*, 34, 3, 91–98.
- Moon, S. H., You, J. S., Kim, J. S., Kweon, J. O, Ahn, J. B., Noh, S. T. (2013). Rheological behavior and film characterization of fumed silica dispersion in carbodiimide based UV-curable coating material. *Macromol. Res.*, 21, 2, 146–152.
- Moslemi, A. A., Souza, M. R., Geimer, R. (1995). Accelerated ageing of cement-bonded particleboard. in: inorganic bonded wood and fiber composite materials. *For. Prod. Soc.* 4, 83–88.
- Muldering, A., Beaucage, G., Vogtt, K., Jiang, H., Kuppa, V. (2017). Quantification of branching in fumed silica. *J. Aerosol. Sci.*, 109, 38–37.
- Muñoz, F., Moya, R. (2018). Effect of nanoclay-treated UF resin on the physical and mechanical properties of plywood manufactured with wood from tropical fast growth plantations. *Maderas: Ciencia y Tecnología*, 20, 1, 11–24.
- Namdeo, A., Mahajani, S.M., Suresh, A.K. (2016). Palladium catalysed oxidation of glycerol. Effect of catalyst support. *J. Mol.Catal. A: Chemical*, 421, 45–56.
- Neumann, A. W., Good, R. J., Hope, C. J., Sejpal, M. (1974). An equation-of-state approach to determinate surface of low energy solids from contact angles. *J. Colloid Interf. Sci.*, 49, 2, 291–302.
- Nikolic, M., Lawther, J. M., Sanadi, A. R. J (2015). Use of nanofillers in wood coatings: a scientific review. *J. Coat. Technol. Res.*, 12, 3, 445–461.
- Nikolic, M., Nguyen, H. D., Daugaard, A. E., Lof, D., Mortensen, K., Barsberg, S., Sanadi, A. (2016). Influence of surface modified nano silica on alkyd binder before and after accelerated weathering. *Polymer Degrad. Stabil.*, 126, 134–143.
- Ogiso, K., Saka, S. (1993). Wood-inorganic ultrasonic treatments ic composites prepared by sol-gel process. 2. Effects of on preparation of wood-inorganic composites. *Mokuzai Gakkaishi*, 39, 3, 301–307.
- Ogiso, K., Saka, S. (1994). Wood-inorganic composites prepared by sol-gel process. 4. Effects of chemical-bonds between wood and inorganic substances on properly enhancement. *Mokuzai Gakkaishi*, 40, 10, 1100–1106.

- Ozcifci, A., Kara, M. E., Kaymakci, A. (2018). Impact of PF and MUF resin adhesives modified with TiO_2 and SiO_2 on the adhesion strength. *Wood Res.*, 63, 1, 75–84.
- Palanti, S., Feci, E., Predieri, G., Vignali, F. (2010). Copper anchored to amino-group functionalized silica gel as wood preservative against brown-rot decay. *Maderas: Ciencia y Tecnología*, 12, 3, 259–266.
- Palanti, S., Feci, E., Predieri, G., Vignali, F. (2012). Copper complexes grafted to amino-functionalized silica gel as wood preservatives against fungal decay: Mini-blocks and standard test. *BioResources*, 7, 4, 5611–5621.
- Palanti, S., Predieri, G., Vignali, F., Feci, E., Casoli, A., Conti, E. (2011). Copper complexes grafted to functionalized silica gel as wood preservatives against the brown rot fungus *Coniophora puteana*. *Wood Sci. Technol.*, 45, 4, 707–718.
- Paprzycki, O. (1991). Adhezja powłok lakierowanych do drewna jako funkcja składowej dyspersyjnej i polarnej swobodnej energii powierzchniowej. *Folia For. Pol. Seria B*, 22, 65–72.
- Park, J. T., Seo, J. A., Ahn, S. H., Kim, J. H. (2010). Surface modification of silica nanoparticles with hydrophilic polymers. *J. Ind. Eng. Chem.*, 16, 517–522.
- Pasieczna-Patkowska, S., Olejnik, T. (2012). Badania wybranych właściwości fizykochemicznych modyfikowanych grupami aminowymi mezoporowatych materiałów krzemionkowych. W: Red. J. Ryczkowski, Nauka dla gospodarki. Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko (s. 69–91). Rzeszów: Wyd. Uniwersytetu Rzeszowskiego.
- Periadurai, T., Vijaykumar, C. T., Balasubramanian, M. (2010). Thermal decomposition and flame retardant behaviour of SiO_2 -phenolic resin nanocomposite. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 89, 244–249.
- Pilawska, R., Jesionowski, T. (2008). Kompozyty epoksydowe z napełniaczami krzemionkowymi. *Kompozyty*, 8, 4, 360–363.
- PN-EN 120:1994. Tworzywa drzewne. Oznaczanie zawartości formaldehydu. Metoda ekstrakcyjna, zwana metodą perforatora. Warszawa: PKN.
- PN-EN 310:1994. Płyty drewnopochodne. Oznaczanie modułu sprężystości przy zginaniu i wytrzymałości na zginanie. Warszawa: PKN.
- PN-EN 312:2000. Płyty wiórowe. Wymagania techniczne. Wymagania dla płyt do wyposażenia wnętrz (łącznie z meblami) użytkowanych w warunkach suchych. Warszawa: PKN.
- PN-EN 313-2:2000. Sklejka. Klasyfikacja i terminologia. Część 2: Terminologia. Warszawa: PKN.
- PN-EN 314-1:2004. Sklejka. Jakość sklejenia. Część 1: Metody badań. Warszawa: PKN.
- PN-EN 314-2:2001. Sklejka. Jakość sklejenia. Część 2: Wymagania. Warszawa: PKN.
- PN-EN 319:1999. Płyty wiórowe i płyty pilśniowe. Oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty. Warszawa: PKN.
- PN-EN 717-3:1999. Płyty drewnopochodne. Oznaczanie emisji formaldehydu. Emisja formaldehydu metoda butelkową. Warszawa: PKN.
- PN-EN ISO 2555:2011. Polimery w stanie ciekłym, w postaci emulsji lub dyspersji. Oznaczenie lepkości pozornej metodą Brookfielda. Warszawa: PKN.
- PN-89 C-04963:1989. Analiza chemiczna. Oznaczanie pH wodnych roztworów produktów chemicznych. Warszawa: PKN.

- PN-EN 317:1999. Płyty wiórowe i płyty pilśniowe. Oznaczanie spęcznienia na grubość po moczeniu w wodzie. Warszawa: PKN.
- PN-EN 828:2000. Kleje. Oznaczanie zwilżalności poprzez pomiar kąta zwilżania i krytycznego napięcia powierzchniowego powierzchni ciała stałego. Warszawa: PKN.
- Pokora, M., Krysztafkiewicz, A., Jesionowski, T., Ciesielczyk, F. (2006). Ocena stopnia modyfikacji strąconych krzemionek i krzemianów metodą spektroskopii FT-IR. *Przem. Chem.*, 88, 8–9, 1349–1352.
- Rahman, I. A., Padavettan, V. (2012). Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites – a review. *J. Nanomater.*, article ID 132424, 1–15.
- Ratajczak, I., Rzepecka, E., Woźniak, M., Szentner, K., Mazela, B. (2015). The effect of alkyd resin on the stability of binding (3-aminopropyl) triethoxysilane with cellulose and wood. *Drewno*, 58, 195, 91–99.
- Razavi, S. M., Ayatollahi, M. R., Nemati Giv, A., Khoramishad, H. (2018). Single lap joints bonded with structural adhesives reinforced with a mixture of silica nanoparticles and multi walled carbon nanotubes. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 80, 76–86.
- Rodriguez, R., Vargas, S., Rubio, E., Pacheco, S., Estevez, M. (2006). Abrasion properties of alkyd- and acrylic-based polymer-ceramic nano-hybrid coatings on wood surfaces. *Mater. Res. Innov.*, 10, 2, 193–206.
- Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Zheng, Y. X. (2002). Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. *Compos. Sci. Technol.*, 62, 1327–1340.
- Roumeli, E., Papadopoulou, E., Pavlidou, E., Vourlias, G., Bikiaris, D., Paraskevopoulos, K. M., Chrissafis, K. (2012). Synthesis, characterization and thermal analysis of urea-formaldehyde/nanoSiO₂ resin. *Thermochim. Acta*, 527, 33–39.
- Ryan, C. C., Delezuk, J. A. M., Pavinatto, A., Oliveira, O. N., Fudouzi, H., Pemble, M. E., Bardosova, M. (2016). Silica-based photonic crystals embedded in a chitosan-TEOS matrix: preparation, properties and proposed applications. *J. Mater. Sci.*, 51, 11, 5388–5396.
- Rybiński, P., Janowska, G. (2013). Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów elastomerowych. *Polimery*, 25, 7–8, 533–542.
- Rybiński, P., Janowska, G., Kucharska-Jarząbek, A. (2010). Influence of surface modification on thermal stability and flammability of cross-linked rubbers. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 100, 3, 1037–1044.
- Saad, R., Hawari, J. (2013). Grafting of lignin onto nanostructured silica SBA-15: preparation and characterization. *J. Porous Mater.*, 20, 1, 227–233.
- Saboktakin, A., Saboktakin, M. R. (2015). Improvements of reinforced silica aerogel nanocomposites thermal properties for architecture applications. *Int. J. Biol. Macromol.*, 72, 230–234.
- Sadej-Bajerlain, M., Gojzewski, H., Andrzejewska, E. (2011). Monomer/modified nano-silica systems: Photopolymerization kinetics and composite characterization. *Polymer*, 52, 1495–1503.
- Sadhan, C. J., Sachin, J. (2001). Dispersion of nanofillers in high performance polymers using reactive solvents as processing aids. *Polymer*, 42, 6897–6905.

- Salari, A., Tabarsa, T., Khazaeian, A., Saraeian, A. (2013). Improving some of applied properties of oriented strand board (OSB) made from underutilized low quality paulownia (*Paulownia fortunei*) wood employing nano-SiO₂. *Ind. Crop. Prod.*, 42, 1–9.
- Samaržija-Jovanović, S., Jovanović, V., Konstantinović, S., Marković, G., Marinović-Cincović, M. (2011). Thermal behaviour of modified urea-formaldehyde resins. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 104, 1159–1166.
- Sarmin, S. N., Welling, J., Krause, A., Shalbafana, A. (2014). Investigating the possibility of geopolymer to produce inorganic-bonded wood composites for multifunctional construction material – a review. *BioResources*, 9, 4, 7941–7950.
- Shalbafan, A., Welling, J., Hasch, J. (2017). Effect of aluminosilicate powders on the applicability of innovative geopolymer binders for wood-based composites. *Eur. J. Wood Wood Prod.*, 75, 6, 893–902.
- Shi, J., Li, J., Zhou, W., Zhang, D. (2007). Improvement of wood properties by urea-formaldehyde resin and nano-SiO₂. *Front. Forestry China*, 2, 1, 104–109.
- Shi, J., Lu, L., Guo, W., Zhang, J., Cao, T. (2013). Heat insulation performance, mechanics and hydrophobic modification of cellulose-SiO₂ composite aerogels. *Carbohydr. Polym.*, 98, 1, 282–289.
- Shin, D., Banerjee, D. (2010). Effect of silica nanoparticles on enhancing the specific heat capacity of carbonate salt eutectic. *Int. J. Solids Struct.*, 2, 2, 25–31.
- Shin, Y., Lee, D., Lee, K., Ahn, K. H., Kim, B. (2008). Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications. *J. Ind. Eng. Chem.*, 14, 4, 515–519.
- Singh, V., Singh, S. K., Pandey, S., Kumar, P. (2011). Sol-gel synthesis and characterization of adsorbent and photoluminescent nanocomposites of starch and silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 357, 1, 194–201.
- Sodhi, R. K., Changotra, A., Paul, S. (2014). Metal acetylacetonates covalently anchored onto amine functionalized silica/starch composite for the one-pot thioetherification and synthesis of 2H-indazoles. *Catal. Lett.*, 144, 1, 1819–1831.
- Soltani, A., Hosseinpourpia, R., Adamopoulos, S., Taghiyari, H. R., Gahaffari, E. (2016). Effects of heat-treatment and nano-wallastonite impregnation on fire properties of solid wood. *BioResources*, 11, 4, 8953–8967.
- Song, G. J. (1996). Polymeric nano-meterecomposites. *Material Report*, 4, 57–60.
- Sow, C., Riedl, B., Blanchet, P. (2011). UV-waterborne polyurethane-acrylate nanocomposite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood: mechanical, optical and thermal properties assessment. *J. Coat. Technol. Res.*, 8, 2, 211–221.
- Spange, S. (2000). Silica surface modification by cationic polymerization and carbenium intermediates. *Prog. Polym. Sci.*, 25, 781–849.
- Strzemiecka, B., Klapiszewski, Ł., Jamrozik, A., Szalaty, T. J., Matykiewicz, D., Sterzyński, T., Voelkel, A., Jesionowski, T. (2016a). Physicochemical characterization of functional lignin-silica hybrid fillers for potential application in abrasive tools. *Materials (Basel)*, 9, 517.
- Strzemiecka, B., Klapiszewski, Ł., Matykiewicz, D., Voelkel, A., Jesionowski, T. (2016b). Functional lignin-SiO₂ hybrids as potential fillers for phenolic binders. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 30, 10, 1031–1048.

- Szlezynghier, W., Brzozowski, Z. (2012). *Tworzywa sztuczne. Tom 3. Środki pomocnicze i specjalne zastosowanie polimerów*. Rzeszów: Wydawnictwo Oświatowe FOSZE.
- Surina, I., Jablonsky, M., Haz, A., Sládková, A., Briškárová, A., Kačík, F., Šima, J. (2015). Characterization of non-wood lignin precipitated with sulphuric acid of various concentrations. *BioResources*, 10, 1, 1408–1423.
- Technical Biuletin Evonik Basic (2006). Characteristics and applications of AEROSIL products. *Technical Bulletin Fine Particles* 11, 1–70.
- Timin, A. S., Khashirova, S. Y., Rumyantsev, E. V., Goncharenko, A. A. (2016). Magnetic silica hybrids modified with guanidine containing co-polymers for drug delivery applications. *Mat. Sci. Eng. C: Materials for Biological Applications*, 64, 20–28.
- Torró-Palau, A. M., Fernández-García, J. C., Orgilés-Barceló, A. C., Martín-Martínez, J. M. (2001). Characterization of polyurethanes containing different silicas. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 21, 1, 1–9.
- Tran, H. N., Nghiem, T. H. L., Vu, T. T. D., Chu, V. H., Le, Q. H., Hoang, T. M. N., Nguyen, L.T., Pham, D. M., Tong, K. T., Do, Q. H., Vu, D., Nguyen, T. N., Pham, M. T. i in. (2015). Optical nanoparticles: synthesis and biomedical application. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 6, 2, article ID 023002.
- Turcheniuk, K., Turcheniuk, V., Hage, C. H., Dumych, T., Bilyy, R., Bouckaert, J., Heliot, L., Zaitsev, V., Boukherroub, R., Szunerits, S. (2015). Highly effective photodynamic inactivation of E-coli using gold nanorods/SiO₂ core-shell nanostructures with embedded verteporfin. *Chem. Commun.*, 51, 91, 16365–16368.
- Vecchione, R., Luciani, G., Calcagno, V., Jakhmola, A., Silvestri, B., Guarnieri, D., Belli, V., Costantini, A., Netti, P. A. (2016). Multilayered silica-biopolymer nanocapsules with a hydrophobic core and a hydrophilic tunable shell thickness. *Nanoscale*, 8, 16, 8798–8809.
- Vunain, E., Mishra, A. K., Mamba, B. B. (2016). Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: a review. *Int. J. Biol. Macromol.*, 570–586.
- Wang, C., Zhang, M., Xu, Y., Wang, S., Liu, F., Ma, M., Zang, D., Gao, Z. (2014). One-step synthesis of unique silica particles for the fabrication of bionic and stably superhydrophobic coatings on wood surface. *Adv. Powder Tech.*, 25, 2, 530–535.
- Wang, D., Shi, C., Wu, Z., Wu, L., Xiang, S., Pan, X. (2016b). Effects of nanomaterials on hardening of cement-silica fume-fly ash-based ultra-high-strength concrete. *Adv. Cement Res.*, 28, 9, 555–566.
- Wang, H., Gan, M., Ma, L., Zhou, T., Wang, H., Wang, S., Dai, W., Sun, X. (2016a). Synthesis of polyaniline-modified mesoporous-silica containers for anticorrosion coatings via in-situ polymerization and surface-protected etching. *Polymer. Adv. Tech.*, 27, 7, 929–937.
- Wang, S., Li, C., Liu, G., Zhang, M., Li, J., Wang, C. (2011). Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process. *Appl. Surf. Sci.*, 258, 806–810.
- Wei, Q., Wang, W.-H. (2018). Properties of phenol formaldehyde resin modified with silane coupling agent (KH550). *Int. J. Adhes. Adhes.*, 84, 166–172.
- Wong, J. C. H., Kaymak, H., Tingaut, P., Brunner, S., Koebel, M. M. (2015). Mechanical and thermal properties of nanofibrillated cellulose reinforced silica aerogel composites. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 217, 150–158.

- Wu, J., Ma, G., Li, P., Ling, L., Wang, B. (2014). Surface modification of nanosilica with acrylsilane-containing tertiary amine structure and their effect on the properties of UV-curable coating. *J. Coat. Technol. Res.*, 11, 3, 387–395.
- Wu, L., Guo, J., Zhang, Z., Zhao, S. (2017). Influence of oxidized starch and modified nano-SiO₂ on performance of urea-formaldehyde (UF) resin. *Polymer (Korea)*, 41, 1, 83–89.
- Xing, C., Riedl, B., Cloutier, A., He, G. (2004). The effect of urea-formaldehyde resin pre-cure on the internal bond of medium density fibreboard. *Holz Roh- Werkst.*, 62, 439–444.
- Xing, Ch., Deng, J., Zhang, S. Y., Riedl, B., Cloutier, A. (2005). Differential scanning calorimetry characterization of urea-formaldehyde resin curing behaviour as affected by less desirable wood materials and catalyst content. *J. Appl. Polymer Sci.*, 98, 2027–2032.
- Xiong, W., Yang, D., Zhong, R., Li, Y., Zhou, H., Qiu, X. (2015). Preparation of lignin-based silica composite submicron particles from alkali lignin and sodium silicate in aqueous solution using a direct precipitation method. *Ind. Crops Prod.*, 74, 285–292.
- Xu, H. N., Ma, S., Lv, W., Wang, Z. (2011). Soy protein adhesives improved by SiO₂ nanoparticles for plywoods. *Pigm. Resin Technol.*, 40, 3, 191–195.
- Xue, J., Wang, Ch., Ma, Z. (2007). A facile method to prepare a series of SiO₂@Au core/shell structured nanoparticles. *Mater. Chem. and Phys.*, 105, 2–3, 419–425.
- Yang, C. C., Li, Y. J., Liou, T.-H. (2011). Preparation of novel poly(vinyl alcohol)/SiO₂ nanocomposite membranes by a sol-gel process and their application on alkaline DMFCs. *Desalination*, 276, 366–372.
- Yeh, J. T., Chen, C. L., Huang, K. S. (2007). Synthesis and properties of chitosan/SiO₂ hybrid materials. *Mater. Lett.*, 61, 6, 1292–1295.
- Yu, C. B., Wei, C., Lv, J., Liu, H.X., Meng, L.T. (2012). Preparation and thermal properties of mesoporous silica/phenolic resin nanocomposites via in situ polymerization. *Express Polym. Lett.*, 6, 10, 783–793.
- Yuan, W. J., Wang, F., Chen, Z. M., Gao, C., Liu, P., Ding, Y. F., Zhang, S. M., Yang, M. S. (2018). Efficient grafting of polypropylene onto silica nanoparticles and the properties of PP/PP-g-SiO₂ nanocomposites. *Polymer*, 151, 242–249.
- Zaborski, M., Paryjczak, T., Kaźmierczak, A., Albińska, J. (2002). Charakterystyka fizykochemicznych właściwości nieorganicznych składników polimerowych o budowie jądro-powłoka. *Polimery*, 47, 3, 201–207.
- Zaher, K. S. A., Swellem, R. H., Nawwar, G. A. M., Abdelarazek, F. M., El-Sabbagh, S. H. (2014). Proper use of rice straw black liquor: lignin/silica derivatives as efficient green antioxidants for SBR rubber. *Pigm. Resin Technol.*, 43, 3, 159–174.
- Zenkter, M. (1996). *Kleje i klejenie drewna*. Poznań: Wydawnictwo Akademii Rolniczej.
- Zhang, H., Zhang, J., Song, S., Wu, G., Pu, J. (2011). Modified nanocrystalline cellulose from two kinds of modifiers used for improving formaldehyde emission and bonding strength of urea-formaldehyde resin adhesive. *BioResources*, 6, 4, 4430–4438.
- Zhang, Q., Archer, L. A. (2002). Poly(ethylene oxide)/silica nanocomposites: structure and rheology. *Langmuir*, 18, 26, 10435–10442.

- Zhang, Y., Cong, L., Sigun, W., Yan, W., Yujie, M., Juqing, C., Zhaobing, Z., Libo, M. (2015). The influence of nanocellulose and silicon dioxide on the mechanical properties of the cell wall with relation to the bond interface between and urea-formaldehyde resin. *Wood Fiber Sci.*, 47, 3, 249–257.
- Zhang, Z. X., Gao, C. Y., Xin, Z. X., Kim, J. K. (2012). Effects of extruder parameters and silica on physico-mechanical and foaming properties of PP/wood-fiber composites. *Compos. Part B: Eng.*, 43, 4, 2047–2057.
- Zhang, X. J., Zhao, Z. H., Ran, G. J., Liu, Y., Liu, S., Zhou, B., Wang, Z. C. (2013). Synthesis of lignin-modified silica nanoparticles from black liquor of rice straw pulping. *Powder Technol.*, 246, 664–668.
- Zheng, L. P., Zhang, Z., Zhang, B., Wang, J. W. (2012). Antifungal properties of Ag-SiO₂ core-shell nanoparticles against phytopathogenic fungi. *Adv. Mater. Res.*, 476–478, 814–818.
- Zhu, X., Wu, Y., Tian, C., Qing, Y., Yao, Ch. (2014). Synergistic effect of nanosilica aerogel with phosphorus flame retardants on improving flame retardancy and leaching resistance of wood. *J. Nanomater.*, article ID 867106.
- Zucca, P., Sanjust, E. (2014). Inorganic materials as supports for covalent enzyme immobilization: Methods and mechanisms. *Molecules*, 19, 9, 14139–14194.