

ISSN 0023-1118

# ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

**KHIMICHESKIE VOLOKNA**  
POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

[www.khimvol.su](http://www.khimvol.su)



2023



УДК 676.1.054.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОЛОКОН МНОГОСЛОЙНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА ПУТЕМ 3D-МОДЕЛИРОВАНИЯ

*Н.П. Мидуков, В.С. Куров, М.А. Литвинов, М.В. Колосова*

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

*Описан способ контроля параметров волокнистого целлюлозосодержащего материала с помощью получения 3D-микроструктуры. Разработанный способ изучения взаимодействия волокон путем их 3D-моделирования может применяться для прогнозирования и контроля качества бумаги и картона. К числу определяемых показателей относятся его объем и пористость, равномерность формования волокнистого целлюлозного материала, объем волокон и равномерность их распределения. С помощью описанного способа также можно прогнозировать, в определенной степени, физико-механические показатели по 3D-микроструктуре образцов волокнистого целлюлозного материала, а именно по оценке поверхности контакта волокон между собой и по равномерности их распределения. Для разработки 3D-модели волокон были использованы программы графического формата работы с файлами. Представлены микроскопические срезы волокнистого композиционного материала, которые в последующем были оцифрованы и распределены на расстоянии в 5 мкм. Затем с помощью команды «Лофт» графический редактор выдал плоскости и сформировал объемное тело волокнистого композиционного материала, что позволило получить 3D-модель волокнистой микроструктуры. Изложен алгоритм действий для определения и прогнозирования свойств волокнистого композиционного материала по анализу его 3D-микроструктуры.*

Целью исследования является разработка способа получения 3D-микроструктуры для контроля параметров волокнистого целлюлозосодержащего материала, который применим при оценке качества бумаги и картона.

Известен способ подготовки и оценки поперечного среза ламинированной бумаги [1], который включает подготовку многослойной бумаги с содержанием наполнителей – высокомолекулярного полиакриламида и силиката кальция в слоях. Равномерность распределения ламинированного слоя оценивали по поперечным срезам, полученным с помощью скальпеля или микротом. Пористость целлюлозосодержащего материала оценивали по методу Герлея [2, 3], который основан на воздухопроницаемости бумаги и картона, а плотность определяли по отношению массы  $1 \text{ м}^2$  образца к его толщине. Механические характеристики материала, исследованного в этой работе [1], определяли путем контроля параметра связеобразования между волокнами по методу Скотта [4, 5]. Недостатком предложенного метода является низкое качество поперечного среза, которое было получено с помощью микротом. При воздействии ножа микротом расположение волокон в поперечном сечении изменялось, из-за чего искажалось изображение

микроструктуры поперечного среза: волокна деформировались, и не просматривался контур среза, не различались границы слоев. Фактически отсутствовала возможность создания 3D-микроструктуры, что не позволяло рассчитать объем и материала, и волокон.

Существует метод определения равномерности распределения волокон по контролю анизотропии углового распределения волокон в структуре плоского волокнистого материала [4]. Наряду с общепринятым методом определения индекса формования (ТАРР1) [5] предлагаемый способ позволяет оценить качество формования бумаги и картона путем определения светопроницаемости волокнистого материала.

Известен способ получения поперечного среза методом ионной резки, контроля поверхностных и механических параметров [6]. Согласно методу, целлюлозосодержащий материал, мелованную бумагу формируют в несколько слоев, в том числе формируют покровный слой из минеральных компонентов. Помимо основного слоя из волокнистого материала бумага имеет барьерный слой из каолина и покровные слои из мела с содержанием наночастиц серебра. Полученный методом ионной резки поперечный срез позволяет получить качественное изображение микроструктуры ламинированного покрытия бумаги. Однако протяженность среза в 5-10 мкм ох-

ватывает только область покровного слоя, состоящего из минеральных веществ без волокнистой микроstructures целлюлозосодержащего материала, что не позволяет оценить связеобразование волокон, а следовательно, механические показатели. Поверхностные свойства, такие как пористость, шероховатость авторы определяют разными методами. В частности, пористость определяют согласно методу, основанному на ртутной порометрии, которая связана с заполнением пор ртутью и дальнейшим измерением массы образца, а шероховатость – по методу Паркера, т. е. профиль материала устанавливают по излучению света с дальнейшим его отражением и анализом [7, 8].

Наиболее значим для формирования 3D-микроstructures волокнистого композиционного материала метод подготовки поперечного среза для контроля параметров целлюлозосодержащего материала [9], согласно которому образцы из целлюлозосодержащего волокнистого материала с заданными свойствами толщиной 50–250 мкм подвергают ионной резке при 8–10 кВ с продолжительностью от 1 до 2 ч. Далее получают изображение поперечного среза с помощью сканирующего электронного микроскопа и карту элементного состава поперечного среза, после чего изображения протяженностью от 50 до 150 мкм соединяют в панорамные снимки длиной от 1 до 10 мм. На следующем этапе микроскопические снимки преобразовывают графически, подбирая оттенки черного, белого и серого цвета с контролем контрастности изображений. По профилям поверхности и профилю границы слоев в поперечном срезе волокон оценивают шероховатость: профиль поверхности создают по выступам и впадинам, находящимся на поверхности материала. Также формируют профиль линии границы слоев, на панорамном снимке поперечного среза выделяют область поперечного среза и делят ее на слои с определением профиля линии границы. Затем отмечают линии контакта волокон между собой, линии контакта стенок волокна, выделяют область среза волокон, область фибрилл, мела, пор и шероховатость, профили поверхности и границы слоев. Согласно описанию способа существует возможность оценки распределения толщины слоев, по размерам которых устанавливают равномерность формирования слоев волокнистого материала.

По протяженности линий контакта волокон и протяженности линий контакта стенок волокон, а также по равномерности их распределения в поперечном срезе прогнозируют прочнос-

тные характеристики бумаги и картона. По их плотности расположения и протяженности судят о связеобразовании волокон, следовательно, о механических показателях.

По равномерности распределения срезов волокон по размерам оценивают однородность волокнистой структуры, а по площади, занимаемой фибриллами, определяют фибрилляцию волокон.

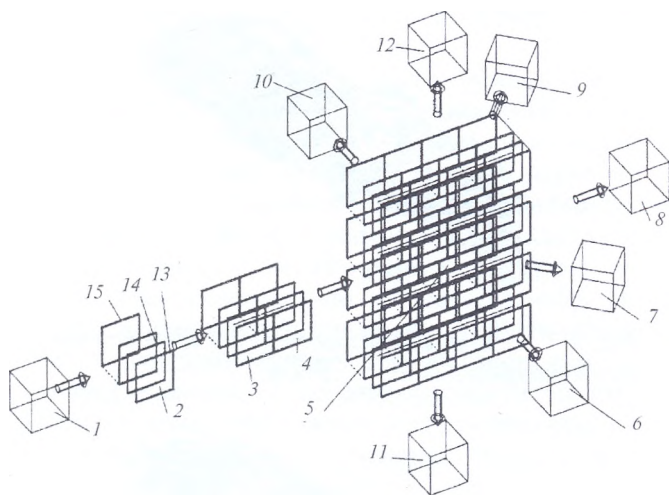
По разнице между общей площадью и площадью области среза волокон и фибрилл оценивают пористость.

По рассчитанной площади области, которую занимает кальций, соответствующий определенному цвету на карте распределения элементного состава, оценивают содержание наполнителя – мела (карбоната кальция) и однородность его распределения в поперечном сечении волокна. Способ позволяет контролировать множество показателей волокнистого целлюлозосодержащего материала, однако они определяются по единственному поперечному срезу, достаточному для оценки содержания и распределения наполнителя – мела, каолина и т.д.

Однако описанный выше способ позволяет исследовать бумагу и картон только по микроstructure, изображенной на плоскости, а для полной картины необходима 3D-модель. Использование 3D-модели дает возможность более полно и достоверно оценить взаимодействие волокон между собой, тем самым спрогнозировать физико-механические показатели по поверхности контакта волокон, пористость в микрометрах кубических по разнице объемов материала и волокна, равномерность распределения волокон по всему объему материала и шероховатость по рельефу поверхности. Предлагаемый способ исключает погрешность, связанную с неоднородностью и неопределенностью состава целлюлозосодержащего материала при оценке 3D-микроstructures.

Подготовку основного и поверхностного слоев многослойного волокнистого целлюлозосодержащего материала осуществляют в экспериментальной лаборатории подготовки волокнистой суспензии и получения образцов волокнистого целлюлозосодержащего материала согласно международным и российским стандартам. Массу абсолютно сухого волокна в образце и в полуфабрикate определяют по ISO 638 [10], влажность образцов контролируют согласно ISO 287 [11]. Волокнистую суспензию для получения образцов подготавливают при определенной концентрации по ISO 4119 [12]. Подготовка массы вклю-





**Рис. 1. Последовательность создания 3D-микроструктуры волокнистого композиционного материала:**

1 – подготовка образцов; 2 – подготовка поперечного среза; 3 – получение изображений поперечных срезов, выполненных с шагом в 5 мкм; 4 – предварительная обработка изображений поперечных срезов волокнистого материала; 5 – графическое преобразование изображений поперечных срезов; 6 – формирование рельефа поверхности бумаги и картона; 7 – оценка равномерности поверхности; 8 – выделение и расчет площади поверхности контактов волокон; 9 – равномерность распределения областей контактов волокон; 10 – определение поверхности контакта внутренних стенок волокон; 11 – оценка равномерности распределения поверхностей контактов внутренних стенок волокон; 12 – оценка равномерности формирования волокнистого целлюлозного материала; 13 – графическое преобразование поперечного среза в векторный формат файла; 14 – распределение изображений поперечных срезов в шаге 5 мкм в программе векторного формата; 15 – выдавливание областей срезов с помощью команды «Лофт» в графической программе (3D-моделирование волокнистого материала).

чает в себя роспуск макулатуры согласно стандарту ISO 5263-1 [13], размол в мельнице Валлей – согласно ISO 5264-2 [14]. В ходе подготовки контролируют среднюю длину волокна согласно ISO 16065-1 [15] и степень помола согласно стандарту ISO 5267-1:1999 [16]. Из подготовленной волокнистой суспензии выполняют многослойные отливки в листоотливном аппарате согласно ISO 5269-2 [17].

Из подготовленных образцов получают поперечный срез методом ионной резки, используя установку ионного травления. Ионную резку образцов производят многократно с шагом в 5

мкм не менее 200 раз с помощью установки Technoorg Linda SEMPrep2 (модель SC-2100), образец устанавливают в устройство для ионной резки на стадии подготовки поперечного среза (рис.1). На рис. 2 изображен поперечный срез образца, полученный с помощью электронного микроскопа Tescan MIRA3 LMH (Чешская Республика) [17].

3D-модель микроструктуры волокнистого композиционного материала формировалась в последовательности, представленной на рис. 1, согласно которой образцы волокнистого целлюлозосодержащего материала подготавливают в лаборатории или берут с производственной линии. Стадию подготовки образцов 1 с заданными свойствами реализуют согласно стандартам получения образцов в лаборатории или по техническим условиям, разработанным на предприятии. Затем образец устанавливают в устройство для ионной резки на стадии подготовки поперечного среза 2. Образцы волокнистого целлюлозосодержащего материала многократно подвергают ионной резке с повторением срезов через 5 мкм не менее 200 раз.

Подготовленные поперечные срезы бумаги или картона визуализируют с помощью сканирующего электронного микроскопа на стадиях 3, 4. На стадии 3 получают изображение поперечного среза. Стадии 3, 4 имеют важное значение для дальнейшего преобразования микроснимков на следующей стадии. Графическое преобразование изображений на стадии 5 осуществляют с помощью графических программ, в частности, изображения поперечных срезов преобразуют в векторный формат с выделением срезаемых областей волокнистого материала и определением их расположения друг относительно друга по изображениям срезов. После этого путем выдавливания по областям срезанных волокон формируют 3D-модели объемных тел с образованием 3D-микроструктуры волокнистого целлюлозного материала.

На дальнейших стадиях 6-12 по графически преобразованным изображениям поперечных срезов и сформированной 3D-микроструктуре с помощью известных программных продуктов оценивают физико-механические показатели волокнистого целлюлозного материала. Так, с помощью графических программ на стадии 6 выстраивают рельеф поверхности бумаги и картона, получив профили нижней и верхней поверхностей в объеме, по ним оценивают равномерность поверхности 7. На 3D-микроструктуре, реализованной в векторном формате, выде-

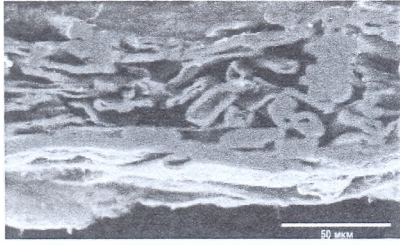


Рис. 2. Поперечный срез волокнистого целлюлозосодержащего композиционного материала.

ляют поверхности контакта волокон между собой, а на стадии 8 рассчитывают площадь поверхности контакта и равномерность их распределения 9. Подобное преобразование выполняют при определении поверхности контакта внутренних стенок волокон 10 и определяют равномерность их распределения по поперечному срезу 11. По разнице между общим объемом материала и объемом волокон определяют пористость в микрометрах кубических и по равномерности распределения агломератов волокон по размерам оценивают равномерность формирования волокнистого целлюлозного материала 12.

Графическое преобразование изображений на стадии 5 (рис.1) осуществляют с помощью графических программ, работающих в векторном формате работы с файлом. В результате получают изображение поперечного среза волокнистого целлюлозосодержащего материала, представленное на рис. 2, которое в последующем преобразовывают, выделив области среза волокнистого целлюлозосодержащего композиционного материала (рис. 3). Для лучшего восприятия фон снимка поперечного среза волокнистого материала удален, чтобы на белом фоне остались только элементы срезанных областей (рис. 4).

Затем изображения поперечных срезов, в которых выделены срезанные области волокнистого материала, располагают с шагом в 5 мкм друг относительно друга (рис. 5).

Благодаря векторному формату по областям, выделенным на изображениях поперечного среза путем выдавливания (команда «Лофт»), фор-

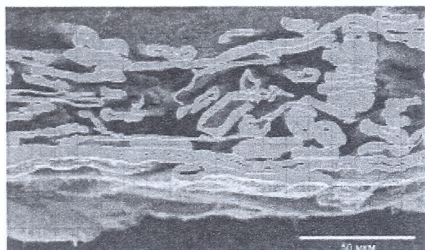


Рис. 3. Графически преобразованный срез волокнистого материала с выделенными областями.

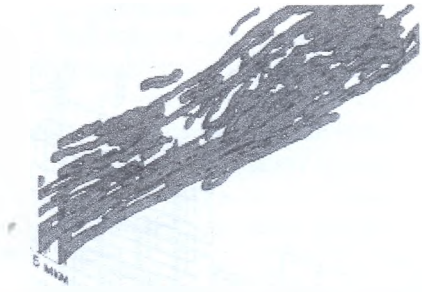


Рис. 4. Результат выделения областей среза волокнистого композиционного материала.

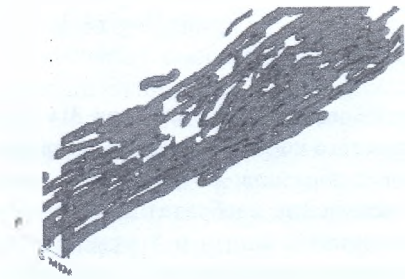


Рис. 5. Распределение областей среза волокон с шагом в 5 мкм.

мируют 3D-модели объемных тел 16 с образованием 3D-микроструктуры волокнистого целлюлозного материала (рис. 6).

С помощью графической программы, работающей в векторном формате, на стадии 6 (рис.1) выстраивают рельеф поверхности бумаги и картона, получив профили нижней и верхней поверхностей в объеме, по ним оценивают равномерность поверхности.

Таким образом, предлагаемый способ подготовки микроструктуры для контроля параметров волокнистого целлюлозосодержащего материала позволяет оценить шероховатость не по поперечному срезу волокнистого целлюлозосодер-

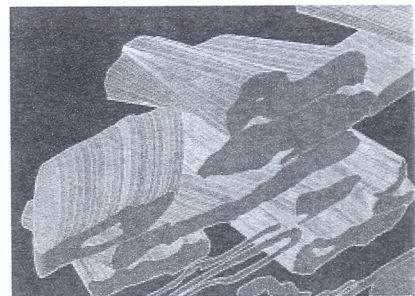


Рис. 6. 3D-микроструктура волокнистого целлюлозного материала.



жашего материала, а по профилю поверхности объемного тела

На 3D-микроструктуре, реализованной в векторном формате, выделяют поверхности контакта волокон между собой, а на стадии 8 рассчитывают площадь поверхности контакта и их равномерность распределения 9. Подобное преобразование выполняют при определении поверхности контакта внутренних стенок волокон 10 и определяют их равномерность распределения по поперечному срезу 11. По разнице между общим объемом материала и объемом волокон определяют пористость в микрометрах кубических, по равномерности распределения агломератов волокон по размерам оценивают равномерность формирования волокнистого целлюлозного материала 12.

О механических показателях судят по поверхности контакта волокон, которые выделяют в объеме 3D-микроструктуры с помощью команды определения поверхности пересечения объемных тел в программе AutoCAD. По площади поверхности контакта между волокнами судят о межволоконных силах связи (чем больше поверхность, по которой волокна контактируют между собой, тем выше силы механического сцепления между ними и больше вероятность возникновения водородных связей при сближении волокон), следовательно, механические показатели материала. По количеству и равномерности поверхностей контактов волокон судят о механических показателях, например о прочности. Выделяют область контакта волокон с помощью команды определения поверхности пересечения объемных тел в программе AutoCAD, а с помощью команды «Масс-Хар» определяют координаты центра выделенных поверхностей. Затем по удаленности центров поверхности пересечения объемных тел друг от друга оценивают равномерность их распределения в объеме волокнистого целлюлозосодержащего материала.

В идеальных условиях, когда близлежащие центры поверхностей пересечения объемных тел равноудалены друг от друга и соединяющие их отрезки одинаковы, механические показатели волокнистого целлюлозосодержащего материала наилучшие. Таким образом, по оценке поверхности контакта волокон, которая характеризуется значением площади поверхности пересечения объемных тел и равномерности распределения этих поверхностей, которую определяют равноудаленностью от центров, судят о связеобразовании волокон, то есть о механических характеристиках. Заявляемый способ позво-

ляет исключить погрешность, связанную с неоднородностью и неопределенностью состава целлюлозосодержащего материала, оценивая 3D-микроструктуру.

По значениям общего объема материала и объема волокон определяют пористость в микрометрах кубических, которую оценивают в разделе свойств выделенных объектов в программе AutoCAD, работающей в векторном формате. Объем волокон оценивают в кубических микрометрах, а объем материала ограничен профилями поверхностей. Разница между объемами материала и волокон позволяет установить пористость волокнистого целлюлозосодержащего материала в объеме по 3D-микроструктуре, что повышает точность измерения.

---

– Предлагаемый способ исследования взаимодействия волокон многослойного целлюлозосодержащего материала путем 3D-моделирования позволяет определять ряд физических параметров и прогнозировать механические характеристики.

– Объемная микроструктуры композиционного материала дает представление о взаимодействии волокон между собой, а современные графические программы в «один клик» позволяют установить объем волокнистого материала, площади соприкосновения волокон, равномерность их распределения. Эти новые знания позволяют лучше понять причины изменения физико-механических свойств материала, что открывает широкие возможности для производителей и ученых в разработке практических рекомендаций по созданию новых композиционных материалов с заданными свойствами.

*Авторы благодарят центр коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей». Работа по оценке морфологических характеристик и гранулометрического состава волокнистого композиционного материала выполнена в рамках финансовой поддержки Министерства науки и высшего образования РФ. Соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068). Уникальный идентификационный номер – RF—2296.61321X0014.*

#### Библиографический список

1. Song S., Yuan S., et al. // BioResources. 2018. V. 13. No. 3. – P. 6631–6641.
2. Безносова Е., Марончук Е.Ю., Кастен У. // III Междунар. науч.-техн. конф. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов». – Архангельск. 2015.

- С. 76-81.
3. TAPPI Test Method T460 om-11 Air resistance of paper (Gurley method) // Standard Specific Interest Group for this Test Method. – Wisconsin, USA. 2006. – 19 p.
4. TAPPI Test Method T 541 om-89 Internal bond strength of paperboard (z-direction tensile). Wisconsin, USA. // Standard Specific Interest Group for this Test Method. Wisconsin, USA. 2021. – 4 p.
5. Koubaa A., Koran Z. // Tappi J. March. 1995. V. 78. No. 3. – P. 103-111.
6. Шляхтенко П.Г., Нефедов В.П. и др. Пат. 2463578 РФ Способ контроля анизотропии углового распределения волокон в структуре плоского волокнистого материала. Бюлл. изобр. 2012. № 28. – С. 12.
7. DIN ISO 8791-4:2008-05 Paper and board – Determination of roughness/smoothness (air leak methods) – Part 4: Print-surf method (ISO 8791-4:2007). – 26 p.
8. Кирсанкин А.А., Михалева М.Г. и др. // Химия растит. сырья. 2016. № 4. – С. 159-163. DOI: 10.14258/jcrpm.2016041415.
9. Мидуков Н.П., Куров В.С. и др. Пат. 2723972 РФ Способ подготовки поперечного среза для контроля параметров целлюлозосодержащего материала // Бюлл. изобр. 2020. № 17. – С. 22.
10. ISO 638 (Paper, board and pulps – Determination of dry matter content – Oven-drying method) // International Organization for Standardization. – Geneva, Switzerland. 2021. – 10 p.
11. ISO 4119 (Pulps- Determination of stock concentration) // International Organization for Standardization. – Geneva, Switzerland. 1995. – 4 p.
12. ISO 5263-1 (Pulps – Laboratory wet disintegration – Part 1: Disintegration of chemical pulps) // International Organization for Standardization. – Geneva, Switzerland. 2004. – 6 p.
13. ISO 5264-2 (Pulps – Laboratory beating – Part 2: PFI mill method) // International Organization for Standardization. – Geneva, Switzerland. 2011. – 11 p.
14. ISO 16065-1 (Pulps – Determination of fibre length by automated optical analysis – Part 1: Polarized light method Pvtes) // International Organization for Standardization. – Geneva, Switzerland. – 2014. – 4 p.
15. ISO 5267-1 (Pulps – Determination of drainability – Part 1: Schopper-Riegler method) // International Organization for Standardization. – Geneva, Switzerland. – 1999. – 5 p.
16. ISO 5269-2 (Pulps – Preparation of laboratory sheets for physical testing – Part 2: Rapid-Kutthen method) // International Organization for Standardization. – Geneva, Switzerland. 2004. – 11 p.
17. Tescan: MIRA3 microscope. Download Brochure [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.tescan-uk.com/tecnology/sem/mira3> (дата обращения: 13.09.2022).