

ISSN 0023-1118

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA
POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

www.khimvol.su



2024

УДК 674.816

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ПОСЛОЙНОГО ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ С УЧЕТОМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ*Н.В. Евдокимов**, *А.М. Баганик***, *Н.П. Мидуков**, *В.С. Куров**, *Э.Л. Аким**** Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,**** НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург*

Работа посвящена исследованию композиционного материала на основе древесной муки и связующего, в качестве которого использован многокомпонентный синтетический полимер, реактопласт, в частности модифицированная эпоксидная смола с отвердителем. Возможность использования композиционного материала для послойного изготовления изделий подтверждается результатами термомеханических исследований. Установлены температуры, при которых композиционный материал с содержанием древесной муки до 30% переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Определены интервалы температур, характерные для плато высокоэластического состояния, и температуры перехода многокомпонентного композиционного полимера в вязкотекучее состояние. Результаты исследований позволили установить оптимальное содержание древесной муки в композиционном материале (20-25%), которое соответствует более прочному состоянию материала. Результаты исследования согласуются с тенденцией увеличения показателя механических свойств и изменения термомеханических кривых композитов с содержанием древесины, выявленным учеными разных стран. Новизну составляют установленные пределы концентрации древесной муки в реактопласте, представляющем собой многокомпонентный композит на основе эпоксидной смолы с отвердителем. Практическая значимость работы связана с получением необходимых температурных и скоростных режимов работы 3D-принтеров, работающих по технологии послойного нанесения полимера в жидком агрегатном состоянии.

Целлюлозные волокна являются основным компонентом древесины, широко применяемой в различных отраслях промышленности. Для придания особых свойств целлюлозные волокна размалываются до требуемых размеров, смешиваются с синтетическим полимером – связующим, образуя сложные по структуре композиционные материалы [1]. Свойства композиционного материала во многом зависят от содержания частиц древесины, связующего и конструкции формирующего устройства [2-4]. В качестве связующего может использоваться реактопласт. Характеристики этого многокомпонентного связующего зависят от скорости реакции поликонденсации.

Одним из основных показателей, позволяющих оценить возможность применения композиционного материала в 3D-печати изделий, являются термомеханические свойства многокомпонентного композита. Поэто-

му рассмотрение влияния содержания древесного компонента на термомеханические свойства композиционного материала на основе многокомпонентного связующего, представляющего собой реактопласт, является важной задачей при оценке его применимости в 3D-печати.

Как известно, термомеханический анализ позволяет определить температурные границы как фазовых, так и релаксационных (физических) состояний полимеров, области их перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичное и в вязкотекучее. Фундаментальные основы по исследованию природных и синтетических полимеров различных видов представлены в работах [5-8], которые позволяют правильно классифицировать и охарактеризовать свойства получаемых материалов на основе природных и синтетических полимеров. Информация о фазовых и релаксационных переходах полимерных компонентов композиционных материалов может быть получена с использо-

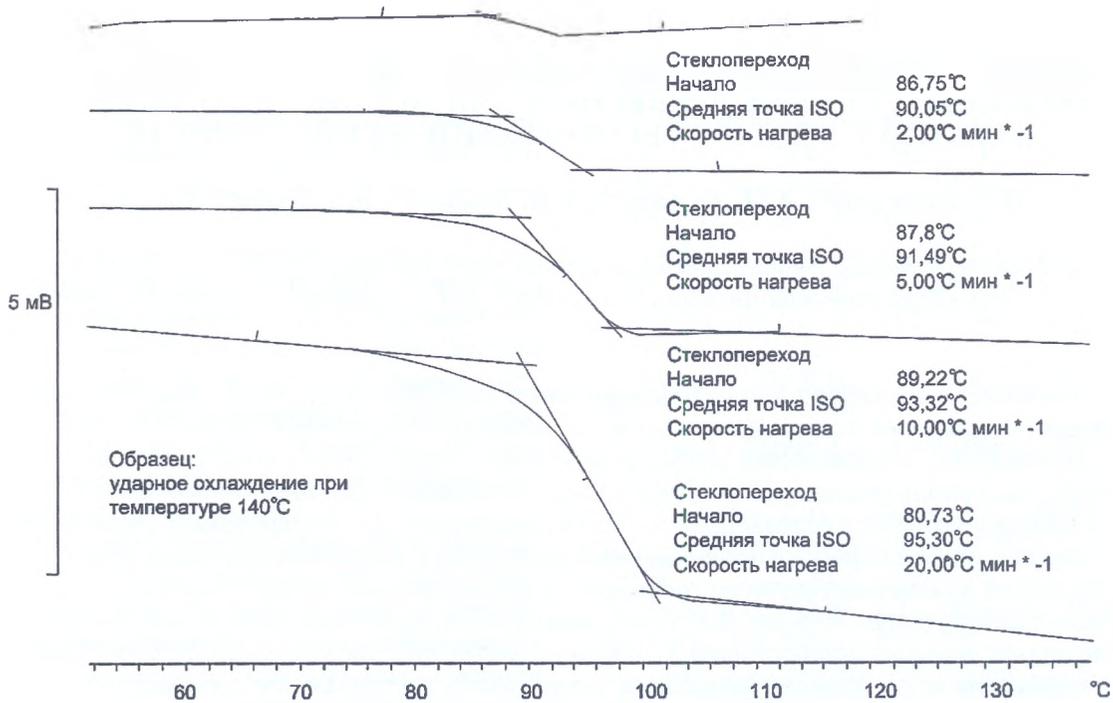


Рис. 1. Результаты DSC измерений полистирола при различных режимах.

ванием широкой гаммы методов, рассмотренных как в публикациях, связанных с использованием полимеров и композитов [5-10], так и в специальных монографиях, например, по неразрушающим методам [11]. Такая информация дает возможность определить необходимые температурные, скоростные режимы 3D-печати, а также во многом определяет конструкцию формирующего устройства.

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии [12-14] был установлен температурный режим послойного нанесения термопластика. Были определены температуры релаксационных и фазовых пе-

реходов композиционных материалов на основе древесной муки и полилактида [12], что позволило создать установку для получения полимерной нити для 3D-печати [13, 14] и формировать декоративные элементы мебели.

Как известно, температура стеклования представляет собой среднюю температуру области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое (и наоборот). Сама область перехода может находиться в пределах от 5 до 20-30 °C, а ее ширина зависит от скорости нагревания и охлаждения и скорости механического нагружения.

С увеличением скорости нагрева точка стеклования смещается в область более высоких температур. На рис. 1 показаны кривые стеклования полистирола при четырех различных скоростях нагрева. Относительный сигнал: шум возрастает с повышением температуры.

Рис. 2. Результаты исследования методом ДМА композиционного материала на основе древесной муки и метакриловой смолы:

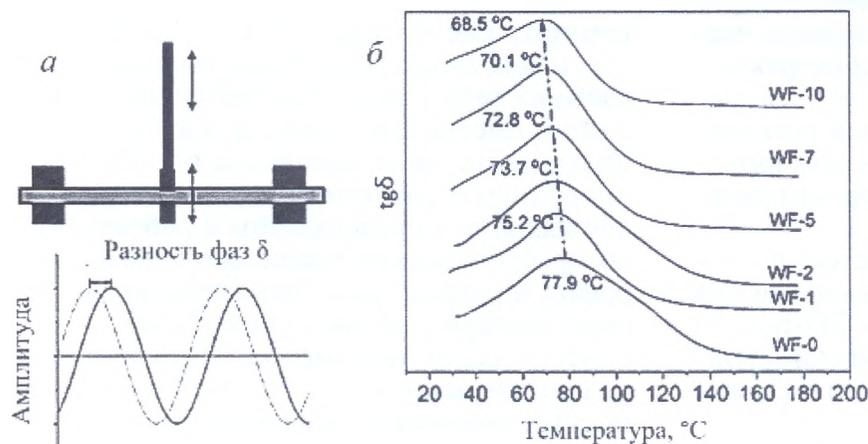


Рис. 2. Результаты исследования методом ДМА композиционного материала на основе древесной муки и метакриловой смолы:

a – схема воздействия на образцы; *b* – результаты ДМА измерений; WF – полимер с различным содержанием древесной муки.

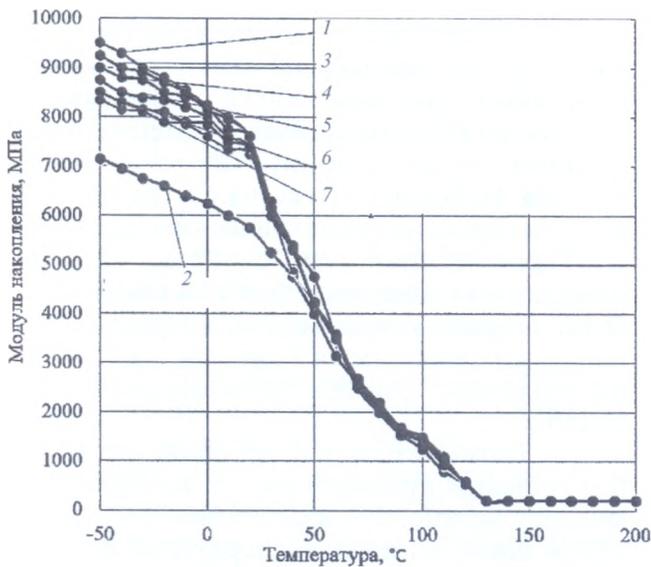


Рис. 3. Результаты DMA анализа композиционного материала с частицами различного размера:

1 – зазор 20-400 мкм; 2 – зазор 80-120 мкм; 3 – зазор 80-120, 40-80, 20-40 мкм; 4 – зазор 80-120, 10-20 мкм; 5 – зазор 40-80, 20-40 мкм; 6 – зазор 40-80 мкм; 7 – зазор 10-20 мкм.

Образцы композиционного материала должны быть исследованы при одинаковых условиях.

Методом DMA композиционного материала на основе древесной муки и метакриловой смолы [21] было зафиксировано снижение температуры стеклования при повышении содержания древесной муки. Результаты этого исследования имеют практическое значение для 3D-печати, основанной на стереолитографии (рис. 2). Авторы [21] решили задачу повышения определенных свойств изделий путем добавления в смолу нескольких процентов древесной муки. Однако очевидно, что при высоком содержании древесной муки необходима другая технология послойного нанесения (3D-печати).

Авторы работы [21] использовали в качестве связующего для частиц древесины полиэтилена высокой плотности. Ими установлено влияние размера частиц на термомеханические свойства получаемых изделий (рис. 3).

Температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичное исследуемого композита составляла 50 ± 5 °C. Большим размерам частиц (120 мкм) соответствует более низкая температура стеклования [22].

Другими авторами [13] помимо полиэти-

лена высокой плотности также были исследованы смеси из полипропилена с модифицирующими добавками. Была представлена возможность нанесения слоя из такой смеси с помощью экструдера.

Анализ литературных данных показывает, что DMA является распространенным способом, позволяющим измерить термомеханические характеристики полимеров, содержащих частицы древесины и различные связующие. Однако в литературе отсутствуют данные о термомеханических свойствах реактопластов на основе эпоксидной смолы с высоким содержанием древесной муки. В работах, посвященных 3D-печати по технологии LDM, термомеханическим свойствам внимание не уделяется, несмотря на перспективные результаты использования частиц древесины со связующими [23-26]. Поэтому целью данной работы является исследование методом дифференциального механического анализа термомеханических свойств образцов, полученных послойным нанесением композиционного материала из древесной муки и многокомпонентного связующего на основе эпоксидной смолы и отвердителя. С учетом широкого использования системы эпоксидная смола – отвердитель в машиностроении нам представлялось целесообразным также рассмотреть возможность и перспективность использования методов 3D-печати для изготовления не только декоративных изделий, но и конструктивных элементов, например, для целлюлозно-бумажной промышленности.

Ранее было установлено [2-4], что из исследуемых пород древесины наиболее предпочтительно использовать муку из отходов сосны. Размол отходов сосны в древесную муку осуществлялся с помощью мельницы «Stromberg HXUR 225A3» (Швеция) (привод: мощность 2200 Вт; частота вращения 15 с^{-1} ; коэффициент полезного действия 80%). Древесные отходы измельчались при наименьшем зазоре между ротором и статором. Влажность опилок не превышала 9%, насыпная плотность древесных отходов составляла $900 - 950 \text{ кг/м}^3$. Плотность и влажность были измерены с помощью влагомера Sartorius M-45 (Германия) (диапазон измерения 0.1 – 90%; точность – 0.001 г).

В качестве связующего был использован прозрачный эпоксидный компаунд от компании «Арт-Массив», основой которого являлась эпоксидная смола (компонент А), и

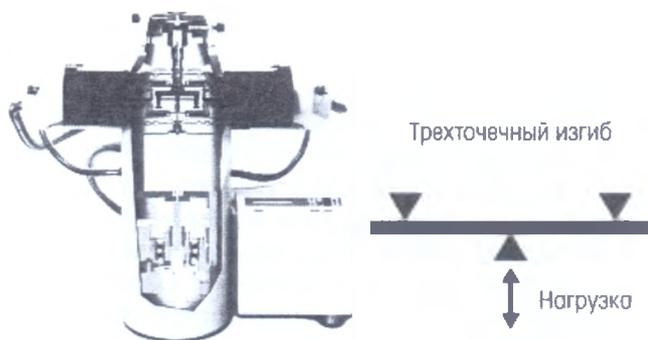


Рис. 4. Динамический механический анализатор DMA/SDTA 861e.

специальный отвердитель (компонент В). Характеристика связующего: предел по нанесению слоя 100 мкм, без растворителя; вязкость компонентов А + В 1 Па·с при 22 °С; плотность А + В 1100 кг/м³.

Образцы на основе древесно-полимерного композита для растяжения были изготовлены в соответствии с размерами, установленными ГОСТ 11262-2017 с помощью двухэкструдерного 3D-принтера MegaBot Dual Kit со следующими характеристиками: диаметр сопла 0.4 мм, пространство для печати 200×200×180 мм, технология печати FDM/FFF, количество экструдеров 2, заявленная точность печати 100 мкм, максимально возможная температура экструдера 240 °С). В один из экструдеров загружался водорастворимый полимер – поливиниловый спирт (пластик PVA компании «eSun» (Китай) биоразлагаемый, нетоксичный, водорастворимый, температура печати 190-210 °С, плотность 1140 кг/м³, рекомендуемая температура стола 60-80 °С). Паста, содержащая дре-

весную муку, вместе с двухкомпонентной системой наносилась по контурам водорастворимого пластика. Образцы древесно-полимерного композиционного материала имели длину 40 мм, ширину ~5.1 мм, толщину ~1.3 мм. Небольшая разница в размерах была компенсирована геометрическим фактором.

Термомеханические свойства образцов определяли с помощью прибора DMA/SDTA 861e. Образцы подвергали трехточечному изгибу со свободными концами (рис. 4). Характеристика прибора представлена в работе [15].

Термомеханические свойства образцов описаны кривыми рис. 5, которые позволяют установить взаимосвязь между модулем накопления и температурой для древесно-полимерного композита, содержащего древесную муку. Модуль накопления уменьшался во всем исследуемом диапазоне от 20-70 °С.

Как можно видеть, разница в значениях модуля накопления при различном содержании древесной муки в композиционном материале существенна. Например, разница между модулем накопления для композита без древесной муки и при ее содержании 20-25% составляет более 1000 МПа. В интервале температуры от 44 до 49 °С модуль накопления резко снижается при всех значениях содержания древесной муки. Были зафиксированы границы перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичное: для композита без содержания древесной муки температура перехода составила 46.9 °С, при 10% – 44.6 °С, при 20% – 45.3 °С, при 25% – 45.9 °С, при 30% – 48.3 °С. Плато высокоэластичного состояния исследуемого древесно-полимерного композита находилось

в пределах до 60 °С, после чего вне зависимости от содержания древесной муки композит переходил в вязкотекучее состояние.

Важно отметить, что модуль накопления не находится в пропорциональной зависимости от содержания

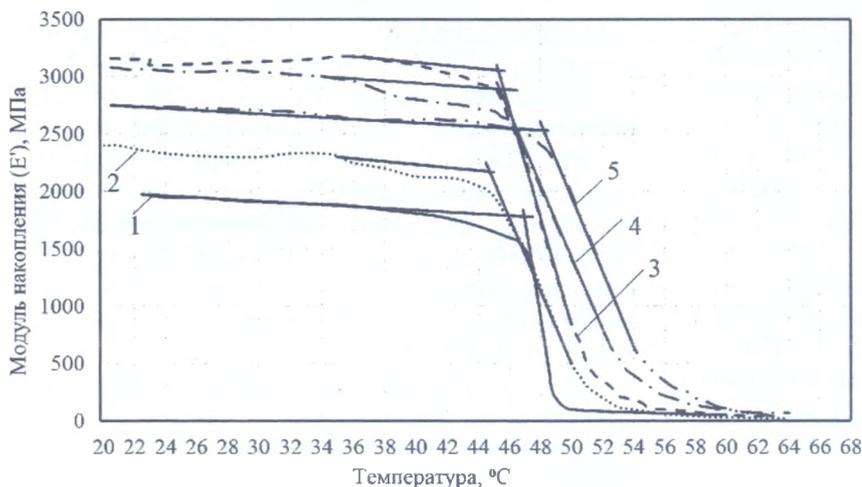


Рис. 5. Термомеханические кривые исследуемого композита с различным содержанием древесной муки (в %): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 25; 5 – 30.



Рис. 6. Зависимость модуля накопления от содержания древесной муки в композиционном материале при 24 °С.

древесной муки. При температуре 24 °С наблюдается пик механической характеристики (модуля накопления) (рис. 6).

Следует иметь в виду, что при высоком содержании древесной муки (>30%) возникает возможность контакта частиц наполнителя между собой. Как правило, в этом случае свойства материала изменяются скачкообразно, что служит критерием, ограничивающим содержание древесной муки [9, 10]. Подобная тенденция была отмечена для некоторых механических характеристик полимера на основе древесной муки и метакриловой смолы при изготовлении изделий с помощью 3D-печати по технологии стереолитографии [3]. Авторы работы зафиксировали низкие показатели механических свойств при содержании древесной муки 0 и 10%, а при ее содержании 3% наблюдались максимальные показатели механических свойств [20].

Для обсуждения полученных результатов целесообразно обратиться к проблемам релаксационных состояний полимерных компонентов древесины, путям их направленного смещения и роли релаксационных состояний полимерных компонентов, в частности, лигнина, в процессах биорефайнинга. К сожалению, этому вопросу в монографиях, даже вышедших недавно [27–29], уделяется мало внимания. Исключением является глава «Полимерные свойства лигнина и его производных» в книге «Лигнины (структура, свойства и реакции)» [30].

Ранее [6–8] было показано, что при взаимодействии полиэтиленового покрытия с бумагой адгезия покрытия возрастает в интервале температуры, соответствующем температуре расстекловывания целлюлозы. Опубликованные в последние годы работы, посвященные роли релаксационных состояний полимерных компонентов в процессах биорефайнинга [31–34], показали, что имен-

но направленное изменение релаксационного состояния полимерных компонентов древесины играет определяющую роль как при получении композиционных материалов упаковочного назначения, так и при получении биотоплива второго и третьего поколений.

Приведенные в данном исследовании результаты позволяют сделать вывод, что при изменении содержания в композите древесной муки изменяются свойства получаемого композита. С другой стороны, открывается возможность направленного изменения функций древесной муки — от инертного наполнителя к усиливающему компоненту, если область высокоэластического состояния полимерных компонентов древесины совпадет с областью вязкотекучего состояния связующего при наличии у них реакционноспособных групп.

Можно ожидать, что при температурно-влажностных условиях, обеспечивающих нахождение полимерных компонентов древесины в расстеклованном состоянии, а компонентов синтетического реактопласта — в вязкотекучем состоянии, возникают предпосылки для создания между ними связей во всем их многообразии — от водородных до химических. В древесной муке частицы сохраняют свою капиллярно-пористую структуру, размеры частиц превышают размер микрофибрилл. Иными словами, древесная мука из инертного наполнителя превращается в активный наполнитель, в котором могут реализовываться прочностные свойства целлюлозных фибрилл.

В недавно опубликованных работах [35, 36] было показано, что капиллярно-пористая структура древесины выполняет в живом дереве не только проводящие функции транспортировки участвующих в биосинтезе жидкостей, но и обеспечивает, благодаря жидкостному заполнению, усталостную прочность древесины, причем присутствующий в древесине лиственницы комплекс арабиногалактан–вода может рассматриваться как природный эвтектический растворитель, сочетающий в себе также и свойства эвтектического пластификатора. Позднее было показано, что замещение этого комплекса другим эвтектическим комплексом глицерин–вода позволяет сохранить полимерные компоненты древесины в расстеклованном состоянии в широком интервале температур. Таким образом, при использовании в

качестве наполнителя древесной муки из лиственницы может измениться характер взаимодействия бикомпонентного связующего с частицами древесной муки, и это позволит перейти от 3D-печати декоративных элементов к 3D-печати изделий конструкционного назначения.

– Определены термомеханические характеристики предлагаемого древесно-композиционного материала для 3D-печати по комбинации технологий LDM и FDM.

– Композиционный материал при содержании древесной муки до 30% может выдерживать механические нагрузки при температуре до 45 °С, что дает возможность использовать его не только для изготовления декоративных изделий для мебели, но и для изготовления на целлюлозно-бумажных комбинатах ряда запасных частей и деталей.

– При содержании древесной муки 20-25% установлено максимальное значение модуля накопления при изгибе, что позволяет рекомендовать это содержание при создании древесно-полимерного композита для аддитивных технологий.

Авторы благодарят центр коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» за помощь в оценке динамических механических характеристик древесно-полимерного композиционного материала.

Работа выполнена в рамках совместного научного и научно-технического проекта, выполняемого образовательными и научными организациями, расположенными на территориях Санкт-Петербурга и Республики Беларусь на тему «Разработка методов оценки и анализ неоднородности межволоконных связей в 2D/3D гетерогенной среде целлюлозных композиционных материалах» поддержана Комитетом по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга

Библиографический список

1. Клесов А. Древесно-полимерные композиты. – СПб: Научные основы и технологии. 2010. – 736 с.
2. Евдокимов Н.В., Мидуков Н.П. и др. // Хим. волокна. 2022. № 3. – С. 38-43.
3. Евдокимов Н.В., Мидуков Н.П., Куров В.С. // Хим. волокна. 2023. № 1. – С. 66-72.
4. Евдокимов Н.В., Мидуков Н.П. и др. Пат. РФ № 220692 Устройство для 3D-принтера для изготовления изделий из композиционных материалов // Заявл. 06.06.2023. Оpubл. 28.09.2023. БИ № 28.
5. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. Изд. 4-е перераб. и доп. – М.: Научный мир. 2007. – 573 с.
6. Аким Э.Л. Синтетические полимеры в бумажной промышленности. // М.: Лесн. пром-сть. 1986. – 248 с.
7. Аким Э.Л. Взаимодействие целлюлозы и других полисахаридов с водными системами // Научные основы химической технологии углеводов. – М.: Изд. ЛКИ, 2008. – С. 265-348.
8. Akim E.L. // Chemistry of polysaccharides. – Leiden: VSP – Brill. 2005. – P. 221-293.
9. Берлин А.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие. Изд. 4-е испр. и доп. – СПб: ЦОП Профессия, 2014. – 592 с.
10. Баженов С.Л., Берлин А.А. и др. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. – Долгопрудный: ИД Интеллект. 2010. – 347 с.
11. Ерыхов Б.П. Неразрушающие методы исследования целлюлозно-бумажных и древесных материалов. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Лесн. пром-сть. 1987. – 225 с.
12. Говядин И.К., Чубинский А.Н. // Изв. вузов. Лесн. журн. 2020. № 2. – С. 129-145. DOI: 10.37482/0536-1036-2020-2-129-145.
13. Говядин И.К. Пат. РФ № 190068 Портативный шнековый экструдер для производства древесно-полимерной нити. Заявл. 05.02.2019. Оpubл. 17.06.2019, БИ № 7.
14. Говядин И.К., Чубинский А.Н. Пат. РФ № 194407 Экструдер для изготовления продукции методом FDM-печати. Заявл. 12.07.2019. Оpubл. 09.12.2019, БИ № 8.
15. Mettler Toledo. Термический анализ на практике. Советы и рекомендации: Кн. 2. – М.: 2021. – 46 с. URL: Termichesky-analiz.pdf (eltemiks-lab.ru).
16. Mettler Toledo. Dynamic Mechanical Analysis. Sets new standards. – Switzerland. 2014. – 14 p. <https://cdn.labwrench.com/eMan/manualNo>.
17. Динамический механический анализ (ДМА). DMA 8000. Руководство для начинающих. Динамический термомеханический анализатор PerkinElmer DMA 8000. // SchelTech AG. 2020. – 26 с.
18. ГОСТ Р 57739-2017 Композиты полимерные. Определение температуры стеклования методом динамического механического анализа. – М.: Стандартформ, 2017. – 19 с.
19. ASTM E1640-18 Стандартный метод испытаний для определения температуры стеклования методом динамического механического анализа. – США. 2018. – 6 с.
20. Zhang S., Bhagia S., e. a. // Materials a. Design. 2021. V. 206. – P. 8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109773>
21. Xu H., Yang Y., e. a. //Materials. 2023. V. 16. No. 5801. – P. 14. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16175801>
22. Song Y., Wang Q., e. a. // J. Forest Res. 2010. V. 21.

- No. 3. – P. 373-378. DOI: 10.1007/s11676-010-0084-1
23. Rosenthal M., Henneberger C., Gutkes A. // European J. Wood a. Wood Products. 2018. V. 76. No. 1. – P. 797-799. DOI:10.1007/s00107-017-1274-8.
24. Rosenthal M., Ryggeberg M., e. a. // Rapid Prototyping J. 2022. V. 9. No. 29. – P. 3-22. DOI:10.1108/RPJ-09-2022-0322.
25. Gardner D.J., Wang Lu, Wang J. // Materials for Composite Applications Conference. USA. 2019. – 16 p.
26. Rosenthal M., Hennenberger C., e. a. // European J. Wood a. Wood Products. 2018. V. 76. No. 1. – P. 797-799. DOI:10.1007/s00107-017-1274-8.
27. Лунин В.В., Богалицын К.Г. и др. Физическая химия лигнина. – М.: Академкнига, 2010. – 484 с.
28. Wertz J.-L., Deleu M., e. a. Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries // CRC Press. Taylor & Francis Group. 2018. – 308 p.
29. Чунка Э.И. Окислительно-восстановительные превращения лигнина и углеводов при щелочных обработках древесины: Монография. – СПб: Медиапапир, 2023. – 498 с.
30. Лигнины (структура, свойства и реакция). / Под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвиг. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 632 с.
31. Аким Э.Л. // Хим. волокна. 2016. № 3 – С. 14-18.
32. Smolin A.S., Akim E.L. // Fiber Chemistry. 2018. V. 50. No. 4. – P. 336–344
33. Akim E.L., Mandre Y.G., Pekaretz A.A. // Fibre Chemistry. 2019. V. 51. No. 3. – P. 164-169.
34. Аким Э.Л., Пекарец А.А. и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. № 3. – С. 2-8.
35. Аким Э.Л., Rogovina S.Z., Berlin A.A. // Докл. Рос. АН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 491. – С. 73-76.
36. Akim E.L., Rogovina S.Z., Berlin A.A. // Novel Aspects on Chemistry and Biochemistry. 2023. V. 8. – P. 87-94. DOI: 10.9734/bpi/nacb/v8/1706G