

ISSN 0023-1118

# ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

**КХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА**

**POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS**

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

3

2024

УДК 676.1.054.1

## МЕЖСЛОЕВАЯ ПРОЧНОСТЬ ВОЛОКНИСТЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

*Представлены результаты исследования оценки межслоевой прочности волокнистых композиционных материалов. Лабораторные образцы одно-, двух- и трехслойных волокнистых материалов анализировались с помощью электронной сканирующей микроскопии для визуализации отличия между микроструктурой волокон на границе и внутри слоев. Полученные изображения дают понимание о причине снижении прочности между слоями волокон. Результатом исследований также стали экспериментальные данные по определению межслоевой прочности стандартным способом. Установлена взаимосвязь между содержанием доли волокнистого материала, обладающего незначительными межволоконными связями, и межслоевой прочностью многослойного композита в целом. На основе аналитических и экспериментальных данных разработаны практические рекомендации по повышению межслоевой прочности волокнистых целлюлозосодержащих композиционных материалов.*

Для придания волокнистым композиционным материалам требуемых свойств, а также для повышения однородности формования и, как следствие, улучшения физико-механических характеристик одинаковый по толщине и массе квадратного метра материал может состоять из одного, двух и более слоев. Многослойный композит включает слои, различные по природе и технологии подготовки волокон. При этом межслоевая прочность является одним из важных показателей, которая определяется межволоконными связями как внутри слоев, так и на их границе.

Межволоконные связи в многослойном материале формируются под воздействием различных сил, включая механическое сцепление, водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса, электростатические и др. На образование связей также влияют параметры волокон (размеры и прочность), их взаимное расположение и равномерность распределения по слоям. Межслоевая прочность в многослойном композиционном материале в основном зависит от процессов, происходящих на границе слоев, которая обычно характеризуется высокой пористостью. Различия в микроструктуре верхнего и нижнего слоев и границы слоев приводит к неравномерному распределению волокон в материале. Это создает области с различным содержанием волокон и может способствовать расслаиванию по границе слоя.

Снимок микроструктуры, представленный на рис. 1, хотя и имеет ограниченную протяженность,

показывает различия в структуре верхнего и нижнего слоев, а также области границы слоев. Однако для оценки межслоевой прочности этот снимок недостаточно пригоден из-за размытости микроструктуры. Тем не менее по поперечному срезу можно предположить, что расслаивание будет происходить по границе слоя. Это подтверждается снимками разрушенных образцов двухслойного волокнистого композиционного материала, подготовленных в водной среде (рис. 2) в соответствии с методом [2]. Разрушение волокнистой структуры в основном произошло по границе слоев, что подтверждается высоким содержанием белых волокон на фоне нижнего слоя темного цвета. Такой вид расслаивания характерен для двухслойного картона, полученного из волокон беленой целлюлозы, из которых сформирован покровный слой, и волокон небеленой целлюлозы – основы нижнего слоя.

Важную роль в межслоевой и межволоконной прочности играет процесс размола, осуше-

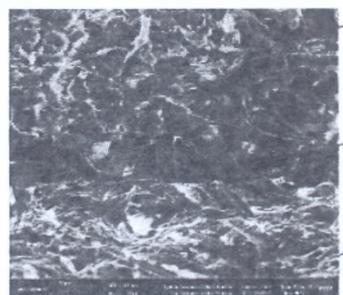


Рис. 1. Микроструктура [1] на границе раздела слоев в волокнистом композиционном материале:

1 – первый слой; 2 – граница слоев; 3 – второй слой.

E-mail: rector@sutd.ru

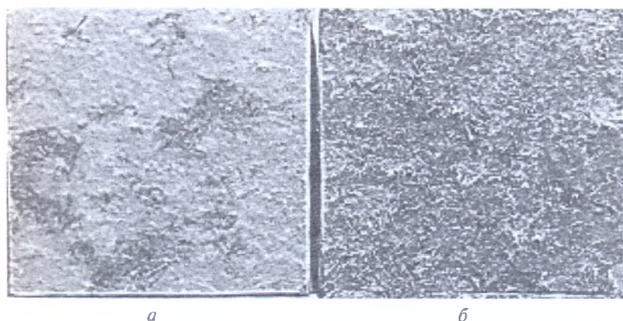


Рис. 2. Результат расслаивания двухслойного волокнистого композиционного материала из беленой и небеленой целлюлозы.

ствляемый с целью повышения фибрилляции волокон. При низкой фибрилляции связи в слое ослабляются настолько, что разрушение волокнистой структуры происходит не по границе, а внутри слоя, который изготовлен из неразмолотых волокон целлюлозы.

На рис. 3 показан характер расслаивания тест-лайнера с белым покровным слоем, изготовленным полностью из волокон, подготовленных сухим способом, без размола в водной среде. Как можно видеть, оба элемента, между которыми располагался многослойный волокнистый целлюлозный материал, после расслаивания содержали беленые волокна, что указывает на разрушение микроструктуры не по границе, а по структуре покровного слоя. Это характеризует низкое сопротивление расслаиванию покровного слоя, вызванное ослаблением связей между волокнами при использовании технологии без размола волокон в водной среде.

Поскольку волокна, подготовленные в водной среде, имеют более прочные межволоконные связи (водородные силы связи преобладают) и взаимодействуют на границе слоев с волокнами, подготовленными сухим способом, сопротивление расслаиванию на границе слоев выше, и волокнистая структура прочнее, чем в

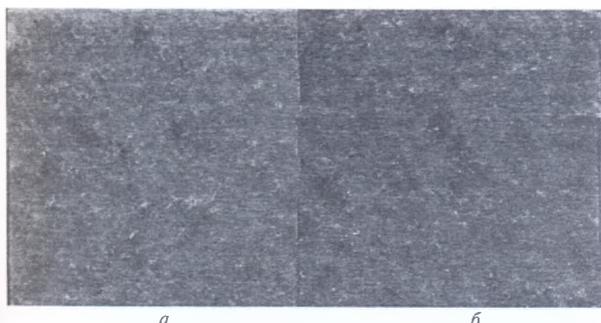


Рис. 3. Расслаивание двухслойного волокнистого композиционного материала с белым покровным слоем, содержащим волокна, подготовленные без размола в водной среде.

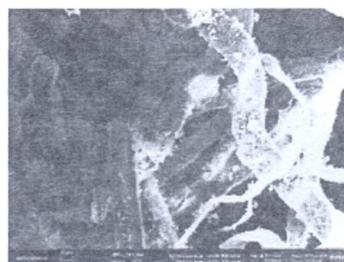


Рис. 4. Микроструктура волокон, размолотых в сухом состоянии.

покровном слое композиционного материала. Поэтому материал расслоился по структуре покровного слоя, а не по границе слоев.

Сравнительный анализ волокон, подготовленных сухим и мокрым способами, показал значительное различие в поперечном срезе материала (рис. 4). Предварительный визуальный анализ указывает на менее плотную укладку волокон, подготовленных сухим способом, что приводит к увеличению пустот (пор) в структуре материала.

Подготовка волокон сухим способом снизила воздействие факторов, связанных с уменьшением доли водородных связей на формирование межволоконного взаимодействия. Это связано с тем, что сухие волокна находятся в стеклообразном состоянии, что снижает поверхностный контакт и увеличивает расстояние между ними. Кроме того, сухой размол волокон целлюлозы не разрушает поверхностный слой волокна и не способствует фибрилляции, как это происходит при размолу в водной среде.

Другим фактором, ослабляющим межволоконные связи при сухой подготовке, является рубящее действие диспергаторов, распускающих сырье на отдельные волокна в воздушной среде. Это приводит к увеличению количества мелочи и снижению прочности многослойного волокнистого композиционного материала. В этом случае разрушение чаще происходит в деструктурированных областях, которых больше в волокнах макулатуры по сравнению с первичными полуфабрикатами.

Рис. 4 позволяет объяснить значительное уменьшение межслоевой прочности при подготовке волокон сухим способом. Снижение межслоевой прочности связано с уменьшением воздействия различных факторов. Во-первых, целлюлозные материалы, формирующиеся в стеклообразном состоянии при сухой подготовке, не находятся в высокоэластичном состоянии, необходимом для плотной укладки и образования прочных связей [3, 4]. Это не позволяет волокнам контактировать по большей площади, не

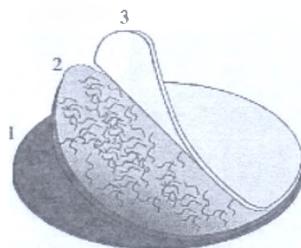


Рис. 5. Трехслойная отливка с белым слоем [10]:

1 – слой из вторичных волокон гофрокартона; 2 – слой из волокон газетной бумаги; 3 – слой из вторичных волокон офисной бумаги.

способствует взаимодействию гидроксильных групп, увеличивая воздействие сил трения и сил Ван-дер-Ваальса.

Для количественной оценки воздействия сил механического сцепления, водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса в многослойном волокнистом композиционном материале предлагается [5–7] новый подход, заключающийся в определении протяженности контакта волокон в поперечном срезе. Этот метод позволил количественно оценить факторы, определяющие межволоконные силы связи, несмотря на неопределенность состава и неравномерное распределение вторичных волокон в многослойном волокнистом композиционном материале.

Известно, что для образования водородных связей, сил механического трения и сил Ван-дер-Ваальса необходимо сближение контактирующих волокон или стенок волокна. Например, для образования водородных связей необходимо расстояние между волокнами 0.25 нм [8, 9]. Это условие является обязательным для взаимодействия активных групп целлюлозного материала. В остальной части зоны контакта действуют силы межволоконного сцепления и трения между волокнами, в то время как силы Ван-дер-Ваальса имеют наименьшее значение.

Исследование микроструктуры образцов волокнистого материала, осуществлялось с помощью сканирующей электронной микроскопии в центре коллективного пользования при НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей». Работа проводилась в рамках совместного Российско-Белорусского гранта\*.

\*Совместный научный и научно-технический проект, выполняемый 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» поддержан Комитетом по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга

При формировании многослойного композиционного материала использовались вторичные волокна, преимущественно гофрокартона для нижнего слоя (МС-5Б), газетной бумаги – для среднего слоя (МС-8В) и офисной для покровного слоя (МС-7А) (рис. 5).

Межслоевая прочность многослойного волокнистого композиционного материала определялась согласно стандарту [11]. Были проанализированы параметры одно-, двух- и трехслойного волокнистого композиционного материала, содержащего газетную макулатуру, вторичные волокна из офисной бумаги с размолотом и без него в подслое на межслоевую прочность. Результаты показали, что подготовка в водной среде, в отличие от использования сухих волокон, обеспечивает максимальную межслоевую прочность трехслойного волокнистого композиционного материала.

В таблице показано влияние содержания среднего слоя с низкими бумагообразующими свойствами на межслоевую прочность двух- и трехслойного волокнистого композиционного материала.

Из таблицы видно, что использование вторичных волокон из газетной бумаги в среднем слое приводит к существенному снижению межволоконных сил связи. Это уменьшает межслоевую прочность на 30% по сравнению с трехслойным волокнистым композиционным материалом, содержащим волокна из гофрокартона и офисной бумаги.

При подготовке волокон сухим диспергированием ухудшается межслоевая прочность, о чем свидетельствуют данные межслоевой прочности трехслойного волокнистого композиционного материала, содержащего вторичные волокна, подготовленные сухим способом.

Как видно из таблицы, присутствие воды при подготовке трехслойного целлюлозного волокнистого материала обеспечивает максимальную межслоевую прочность. Это связано с тем, что сухой размол волокон приводит к ослаблению межволоконных связей, существенно снижая межслоевую прочность. Межслоевая прочность уменьшается практически в три раза по сравнению с традиционным способом формирования при различном содержания сухих волокон. Расслаивание картона в данном случае происходит в среднем слое. Размол волокон в водной среде позволяет восстановить межслоевую прочность.

При подаче сухих волокон в покровный слой двухслойного волокнистого композиционного материала также наблюдается снижение межсло-

Межслоевая прочность одно-, двух- и трехслойного волокнистого композиционного материала

Двухслойный волокнистый материал, 150 г/м <sup>2</sup>	Трехслойный волокнистый материал (150 г/м <sup>2</sup> ), распределение массы слоёв в процентах					
МС-7А (мокрый размол), %	50	45	40	35	30	25
МС-8В (без размола), %	–	10	20	30	40	50
МС-5Б (мокрый размол), %	50	45	40	35	30	25
<b>Межслоевая прочность, Н</b>	<b>120</b>	<b>92</b>	<b>88</b>	<b>83</b>	<b>80</b>	<b>77</b>
МС-7А (мокрый размол), %	50	45	40	35	30	25
МС-7А (сухой роспуск и сухое формование), %	–	10	20	30	40	50
эМС-5Б (мокрый размол), %	50	45	40	35	30	25
<b>Межслоевая прочность, Н</b>	<b>120</b>	<b>65</b>	<b>54</b>	<b>42</b>	<b>40</b>	<b>38</b>
МС-7А (мокрый размол), %	50	45	40	35	30	25
МС-7А (мокрый размол), %	–	10	20	30	40	50
МС-5Б (мокрый размол), %	50	45	40	35	30	25
<b>Межслоевая прочность, Н</b>	<b>120</b>	<b>120</b>	<b>120</b>	<b>120</b>	<b>117</b>	<b>115</b>
Однослойный волокнистый материал, 120 г/м <sup>2</sup>	Двухслойный волокнистый материал, 120г/м <sup>2</sup>					
МС-7А (мокрый размол), %	–	10	20	30	40	50
МС-5Б (мокрый размол), %	100	90	80	70	60	50
<b>Межслоевая прочность, Н</b>	<b>120</b>	<b>115</b>	<b>110</b>	<b>102</b>	<b>93</b>	<b>84</b>
МС-7А (без размола), %	–	10	20	30	40	50
МС-5Б (мокрый размол), %	100	90	80	70	60	50
<b>Межслоевая прочность, Н</b>	<b>120</b>	<b>105</b>	<b>90</b>	<b>82</b>	<b>60</b>	<b>55</b>

евои прочности, но в других условиях, чем для трехслойного.

При использовании волокон, подготовленных сухим способом, в покровном слое двухслойного материала происходит перемешивание с волокнами, размолотыми в водной среде при подготовке массы. В отличие от трехслойного материала, где сухие волокна образуют отдельный слой, в двухслойном картоне такой слой не формируется. Это приводит к пропорциональному снижению межслоевой прочности при использовании сухих волокон, поскольку волокна недостаточно разделены и не образуют прочных связей между слоями. При этом межслоевая прочность приблизительно равна 40 Н, что соответствует межслоевой прочности трехслойного материала с высоким содер-

жанием сухих волокон. Однако размол массы позволяет восстановить межслоевую прочность двухслойного тест-лайнера, содержащего сухие волокна до уровня, аналогичного прочности трехслойного композиционного материала.

Показано влияние технологических особенностей подготовки вторичных волокон из офисной, газетной бумаги и гофрокартона на межслоевую прочность композиционного материала. Установлено, что низкие бумагообразующие свойства вторичных волокон из газетной макулатуры критически резко снижают межслоевую прочность, при этом расслаивание происходит по внутренней структуре среднего слоя. К такому же снижению межслоевой прочности приводит технология су-

хого роспуска. По полученным данным можно судить об изменении межслоевой прочности с повышением доли волокон, прошедших мокрый размол. Наиболее предпочтительным при формировании многослойного волокнистого материала является содержание примерно 70% волокон, прошедших мокрый размол. Дальнейшее увеличение доли волокон, прошедших энергозатратную стадию размола, приводит к незначительному увеличению межслоевой прочности.

#### Библиографический список

1. Мидуков Н.П., Куров В.С. и др. // Изв. вузов. Технол. лег. пром-сти. 2018. № 1. – С. 63-67.
2. TAPPI 569 om-14. Internal bond strength (Scott type). – 2014.
3. Кларк Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка ее на бумагу, методы испытаний). / Пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. – М.: Лесная промышленность. 1983. – 456 с.
4. Аким Э.Л. Основы химии и технологии обработки и переработки бумаги, и картона. – М.: Лесная промышленность. 1979. – 229 с.
5. Midukov N.P., Kazakov Ya.V., et al. // Fiber Chemistry. 2020. V. 52. No. 1. – P. 51-57.
6. Шрайннер Т., Гроссманн Х. и др. // Химия растит. сырья. 2020. № 4. – С. 251-260.
7. Midukov N.P., Kurov, V.S., et al. // Fiber Chemistry. 2023. V. 55. No. 2. – P. 79-84.
8. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров. – СПб.: СПбЛТА. 1999. – 628 с.
9. Шабиев Р.О., Смолин А.С. и др. // Химия растит. сырья. 2014. № 4. – С. 263-270.
10. ISO 5269-2. Pulps - Preparation of laboratory sheets for physical testing. Part 2. Rapid-Kuthen method // International Organization of Standardization.- Geneva, Switzerland. 2004. – 8 p.
11. DIN 54516 Testing of paper and board - Determination of plybond resistance. 2004. – 7 p.