

ISSN 0023-1118

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

www.khimvol.su



2023

УДК 674.816

БИОРЕФАЙНИНГ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЯ В КОМПОЗИЦИИ МАТЕРИАЛА ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Н.П. Мидуков, В.С. Куров, Н.В. Евдокимов

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

Работа направлена на решение проблемы, связанной со сложностью использования волокон из древесных отходов в качестве сырья для быстроразвивающейся аддитивной технологии. Возможность приспособить древесноволокнистый композиционный материал к аддитивным технологиям позволит обеспечить отрасль с ежегодным ростом более 20 % новым видом недорогого биоразлагаемого материала. Для решения проблемы проведен анализ литературных источников, описывающих способы 3D-печати и композиционные материалы, которые используются в аддитивных технологиях. Предложена комбинация двух способов экструзионной печати полимерной нитью и пастообразным составом, содержащим в себе древесноволокнистые отходы. Опытные образцы изготовлены с помощью двухэкструдерного 3D-принтера. Морфологические характеристики волокнистого композиционного материала из древесины сосны предварительно исследованы с помощью анализатора частиц и электронной сканирующей микроскопии. Исследована также прочность образцов, изготовленных из различных видов многокомпонентных полимеров с различным содержанием волокнистого композиционного материала из древесных отходов. Даны рекомендации по использованию композиции полимера, содержащего волокна древесины сосны, для 3D-печати при изготовлении декоративных изделий сложной формы для мебели.

В процессе переработки древесины различных пород образуется большое количество древесных волокнистых отходов, утилизация которых является актуальной задачей. В 2019 г. объем производства целлюлозы в мире составил примерно 52 млн т, из них в России – 2.2 млн т. [1]. Наша страна входит в десятку ведущих экспортеров целлюлозы и бумаги. Известно, что при производстве целлюлозы на этапе подготовки щепы образуется не менее 2% опилок. Реальная цифра отходов опилок порой достигает 5 %, а это составляет около 2.6 млн/год. В России эта цифра составляет примерно 110 тыс. т/год [2].

В современных условиях опилки становятся ценным волокнистым сырьем, из которого можно получить экологически чистый продукт. В 2020 г. в странах Восточной Европы и Азии прирост производства целлюлозы составил 7.6% [3, 4].

Еще в 2018 г. правительство России приняло стратегию развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г. [5]. В соответствии с ней, древесные отходы классифицируют как «отходы сельского и лесного хозяйства, животноводства, растениеводства, пищевые отходы», при этом предприятия деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности обязаны их перерабатывать [6, 7]. Поэтому появление новых сфер использования волокнистых материалов из древесных отходов является актуальной задачей практически для каждого предприятия целлюлозно-бумажной промышленности, а использование и внедрение древесных отходов в высокотехнологичных и наукоемких отраслях позволяет повысить стоимость волокнистых композиционных материалов.

Одним из наиболее перспективных и быстроразвивающихся способов переработки волокнистых отходов является их подготов-

ка и использование в качестве сырья для аддитивных технологий. Инвестиции в аддитивные технологии с каждым годом увеличиваются более чем на 20%. В 2020 г. объем инвестиций в аддитивные технологии в мире превысил 12.7 млрд долл. С развитием технологий 3D-печати и увеличением продаж 3D-принтеров растет потребность в расходных материалах. По прогнозам экспертов в 2027 г. объем инвестиций в аддитивные технологии составит 41.6 млрд долл. Одним из главных векторов развития станет увеличение объемов производства материалов для 3D-печати, главным образом для экструзионной [8, 9].

Волокнистые отходы ввиду их особенностей без специальной обработки и подготовки сложно приспособить к печати на 3D-принтере. Прежде всего необходимо рассмотреть существующие способы 3D-печати с позиции использования древесных отходов. На сегодняшний день порошковые материалы применяются в технологии SLM (лазерная 3D-печать металлическим порошком) [10-12]. Однако использование древесных волокнистых отходов в данной технологии невозможно, так как спекание прочных металлических порошков осуществляется при температуре выше 500 °С, а температура самовоспламенения древесины составляет 330 °С.

Порошкообразные материалы в аддитивных технологиях нашли применение при реализации технологии Binder Jetting [13, 14]. Главным недостатком этой технологии являются низкие показатели механических характеристик изделий. Несмотря на биологическое происхождение древесины ее сложно рассматривать в качестве сырья для 3D-биопечати. В качестве материалов для печати используются биочернила (модифицированные ствольные клетки, желатин, белковые соединения, жировые клетки и др.) [15-17]. Не исключено, что растительные волокна в каких-то вариантах могут рассматриваться для 3D-биопечати, однако для этого они должны быть модифицированы и специально подготовлены.

Технология стереолитографии SLA также неприменима при использовании в качестве сырья древесных волокнистых матери-

алов. Объясняется это тем, что процесс перехода в твердое состояние жидкой фотополимерной смолы осуществляется путем ее отверждения с использованием ультрафиолетового лазерного излучения [18, 19]. Поэтому для равномерного перехода из жидкого состояния в твердое материал для 3D-печати должен быть однородным, без содержания частиц с высокой оптической плотностью, которой обладают древесноволокнистые отходы по сравнению со смолой [20].

Наиболее распространенная в мире технология 3D-печати осуществляется экструзией полимерной нити (FDM) [21-24]. Волокнистый материал при экструзии широко используется в строительной промышленности. Содержание волокон в строительных материалах может достигать 40%, при этом их физико-механические характеристики определяются свойствами пластика и природой волокна. В качестве древесноволокнистого наполнителя часто используются волокна сосны, так как их длина достигает 3.5 мм, что позволяет получить более прочный материал. Исследованная канадскими учеными технология экструзии древесного пластика позволила использовать волокна древесины в строительном 3D-принтере, сопла которого превышают 10 мм. Для принтеров, работающих по FDM технологии, печатающих пластиковую нитью диаметром в 1.75 и 2.85 мм, такой способ не подходит, так как волокна будут забивать печатающее сопло. Для таких 3D-принтеров необходимо использовать мелкие фракции древесины и контролировать морфологические характеристики частиц. На рынке доступных материалов для 3D-печати встречается пластик с наполнением из небольшого количества древесной пыли (FiberWood) и ESUN Wood, который только имитирует цвет древесины. Поэтому полимерная нить, содержащая измельченные волокнистые отходы при концентрациях волокон, сопоставимых с их концентрацией в древесноволокнистых плитах (до 40%), не может быть использована при 3D-печати по технологии FDM.

Еще одним вариантом использования древесных отходов является применение их в виде пасты. Технология нанесения пасто-

образного материала, например шоколада, известна в аддитивных технологиях как LDM-печать [25]. Исследователями Дрезденского технического университета в качестве связующего для пасты, содержащей опилки, была использована смесь метилцеллюлозы и воды и подробно представлены механические характеристики полученных образцов [26]. Перед разрушением образцы были нарезаны ножом, так как контур поверхности деталей без обрезки имел большую шероховатость, связанную с нанесением слоя через экструдер с диаметром сопла в 8 мм.

Американские исследователи лаборатории лесных технологий и продуктов Майнинского университета представили широкий обзор использования пасты, содержащей опилки с различными связующими, и результаты физико-механических испытаний образцов. Хотя решение проблемы использования сопла большого размера и предполагает внедрение технологии LDM в строительное производство, однако поверхность изделий требует серьезной обработки [27, 28].

Таким образом, среди существующих технологий 3D-печати можно выделить технологии FDM и LDM, которые наиболее близко подходят для использования древесноволокнистых отходов. Однако небольшой диаметр сопла экструдеров и сложность изготовления пластиковой нити с высоким содержанием древесных волокон не позволяет использовать технологию FDM, а технология LDM связана с низкой точностью изготовления, что объясняется применением сопел большого диаметра.

Поэтому разработка способа нанесения древесноволокнистого материала (в композиции до 40%) на рабочий стол 3D-принтера, позволяющая изготавливать изделия с высокой точностью, является целью данного исследования. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: исследовать морфологические характеристики и микроструктуру древесноволокнистых отходов; изготовить образцы из древесноволокнистого материала; проверить прочность образцов, полученных с использованием различных связующих и при разном содержании древесноволокнистых отходов в композиции материала.

Подготовка древесных отходов из сосны осуществлялась с помощью мельницы «Stromberg HXUR 225A3» (Швеция) (привод: мощность – $N=2200$ Вт, число оборотов – $n=15$ с⁻¹, КПД – $\eta=80$ %). Древесные отходы измельчали при наименьшем зазоре между ротором и статором. Влажность опилок не превышала 9 %, плотность древесных отходов находилась в пределах от 900 до 950 кг/м³. Плотность и влажность были измерены с помощью влагомера «Sartorius M-45» (Германия) при диапазоне измерения 0.1–90% и точности 0.001 г. Микроструктуру древесных отходов исследовали с помощью электронного микроскопа Tescan MIRA3 LMH [29, 30]. Оценку размеров волокон и распределение их по размерам (гранулометрический анализ) осуществляли с помощью анализатора частиц «Mastersizer 3000» (Великобритания); принцип работы анализатора – лазерная дифракция, диапазон измерения частиц – от 0.01 до 3500 мкм, погрешность измерения – не более 1% [30].

В качестве связующего были использованы различные марки многокомпонентного пластика, представленные на российском рынке:

– двухкомпонентная полиуретановая система «Ерохітахх» (полное отверждение 20 мин, рекомендуемое соотношение компонентов 1:1, не требует дегазации);

– двухкомпонентный пластик Real Cast M6 (время полного отверждения от 24 до 48 мин при 25 °С, рекомендуемое соотношение компонентов 1:1, не требует дегазации, вязкость 85 мПа·с);

– прозрачный эпоксидный компаунд компании «Арт-Массив», (в основе эпоксидная смола и специальный отвердитель (предел нанесения слоя 100 мм, без растворителя, вязкость компонента А + В – 1 Па·с при 22 °С, плотность А + В – 1100 кг/м³).

Образцы для разрушения были изготовлены в соответствии с размерами, установленными ГОСТ 11262–2017, с помощью двухэкструдерного 3D-принтера «MegaBot Dual Kit» (диаметр сопла 0.4 мм, пространство для печати 200 × 200 × 180 мм, технология печати FDM\FFF, 2 экструдера, заявленная точность печати 100 мкм, максимально возмож-

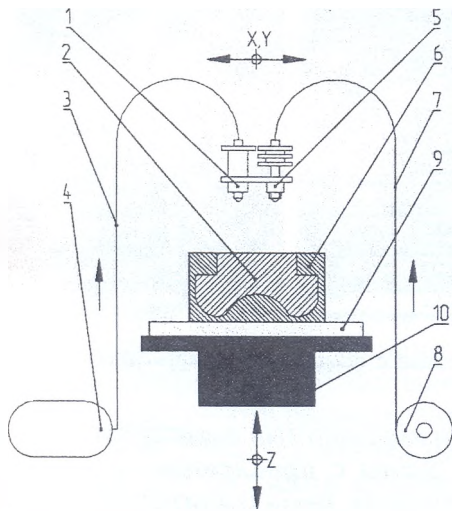


Рис. 1. Принцип формирования изделия из древесноволокнистого материала комбинацией LDM и FDM 3D-печати:

1 – экструдер пасты, содержащей волокнистый композиционный материал; 2 – изделие; 3 – трубка для подачи пасты; 4 – бункер хранения пасты; 5 – сопло экструдера; 6 – матрица; 7 – трубка подачи пластиковой нити; 8 – пластиковая нить; 9 – подложка; 10 – рабочий стол.

ная температура экструдера 240 °С). В один из экструдеров загружался водорастворимый 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 древесные отходы вместе с двухкомпонентной системой, наносилась по контурам водорастворимого пластика.

Изготовленные образцы разрушались с помощью универсального учебного комплекса для статических испытаний материалов КСИМ-40 (производитель – Россия, НПП «Учебная техника», максимальная нагрузка 40 кН).

Результатом критического анализа источников информации по существующим способам 3D-печати и возможностью использования древесноволокнистых отходов в качестве сырья стал способ подготовки и подачи волокнистого материала на рабочий стол 3D-принтера. Древесноволокнистый композиционный материал формировал из-

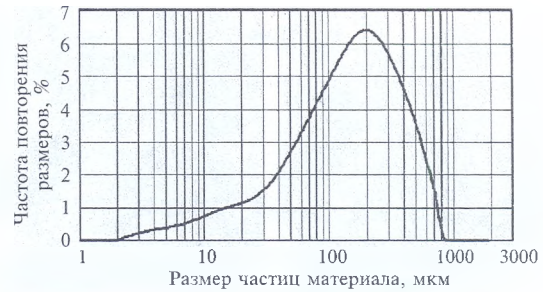


Рис. 2. Результаты анализа распределения по размерам частиц волокнистого композиционного материала из древесины сосны.

делия по двум способам 3D-печати: FDM печать водорастворимым пластиком для создания контура изготавливаемого изделия и LDM печать из пасты, содержащей до 40 % измельченных древесноволокнистых отходов. Принцип формирования изделия из волокнистого композиционного материала по предлагаемому способу представлен на рис. 1

Для создания изделия сложной геометрической формы 2 используется двухэкструдерный 3D-принтер, в котором формирующая поверхность (контур) и поддерживающие структуры печатаются растворимым в воде филаментом (нитью) из поливинилового спирта (или PVA-пластика) 8. Пластиковая нить по трубке 7 проталкивается в предварительно разогретое сопло экструдера 5, в котором пластик расплавляется и наносится слоями на поверхность подложки 9, формируя матрицу будущего изделия 6. Паста, содержащая древесноволокнистый композиционный материал, из бункера 4 поступает по трубке 3 и заполняет образованный слой матрицы за счет избыточного давления, создаваемого в экструдере 1. Оба экструдера перемещаются в направлениях X , Y , а при печати каждого нового слоя рабочий стол 10 опускается на толщину слоя вдоль оси Z .

Особые требования предъявляются к морфологии волокнистого композиционного материала на основе сосны, частицы которого должны быть максимально возможно измельчены и иметь наиболее равномерный фракционный состав. Результатом исследования стала статистическая обработка размеров волокнистых частиц сосны, представленная в виде графика распределения частиц по размерам (рис. 2).

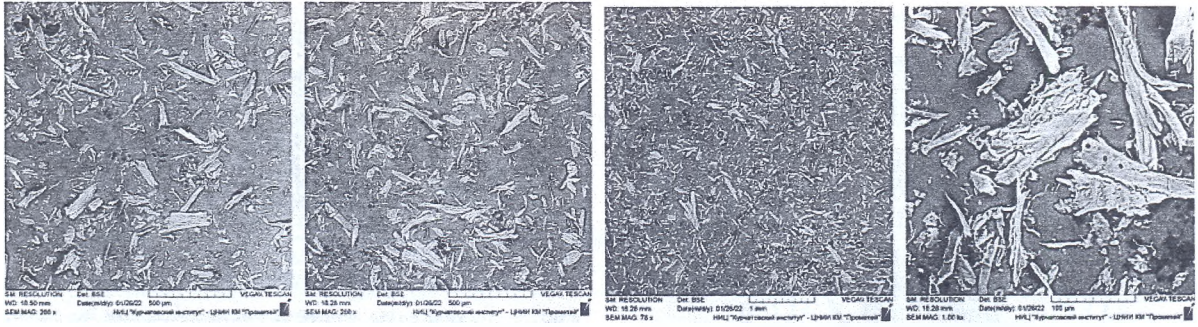


Рис. 3. Снимки волокнистого материала из древесины сосны, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Из рис. 2 видно, что большинство частиц волокнистого материала на основе сосны имеет размер 200 мкм. Известно, что частицы большего размера ухудшают экструзию пасты из сопла, что приводит к дефектам, пропускам нанесения материала при 3D-печати. Гранулометрический анализ частиц древесноволокнистого материала показал, что при минимальном зазоре между дисками мельницы фракционный состав частиц такой, что их размеры не превышают внутреннего диаметра сопла LDM принтера. Использовались сопла с условным проходом от 2 до 3 мм.

Микроскопический анализ частиц показал, что измельченные волокнистые древесные отходы имеют неправильную форму частиц (рис. 3). Очевидно, что материал с такими морфологическими характеристиками может быть применим в технологии LDM. Точность, обусловленная использованием сопел малого диаметра, будет зависеть от тщательной подготовки древесноволокнистого материала, так как неровные крупные волокнистые частицы будут цеплять друг друга и создавать пустоты, неравномерно укладываясь в виде слоя.

Результаты исследования микроструктуры с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 3) подтверждают данные, полученные с помощью анализатора частиц (рис. 2).

При составлении композиции из проклеивающего состава и древесноволокнистых отходов может возникнуть большое количество воздуха в изготавливаемых образцах, что отрицательно скажется на механических свойствах изделия, поэтому при исследовании образцов на растяжение были исполь-

зованы измельченные древесноволокнистые отходы сосны с проклеивающими составами различных производителей. На рис. 4 представлены результаты исследования влияния содержания частиц древесины сосны на предельное разрушающее усилие при разрыве образцов.

Из рис. 4 видно, что с увеличением содержания частиц сопротивляемость разрыву деталей снижается. При 40%-ном содержании древесноволокнистых частиц в композиции с любым проклеивающим составом отмечается критическое, очень малое значение предельного разрушающего усилия. Ин-

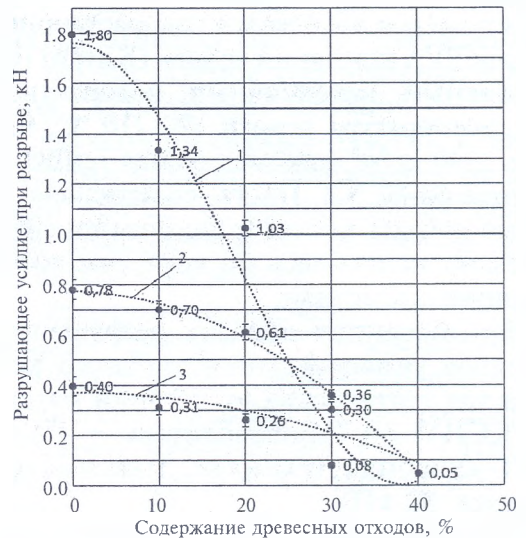


Рис. 4. Результаты оценки предельного усилия при разрыве образцов с различным содержанием древесноволокнистого композиционного материала:

1 – двухкомпонентный пластик Real Cast M6; 2 – эпоксидная смола Арт-Массив и специальный отвердитель; 3 – двухкомпонентный пластик Eрохіmax.

тервал значений концентрации от 20 до 30% для изготовленных с помощью 3D-принтера изделий можно считать оптимальным. Так как изделия сложной формы, используемые в качестве декора для мебели, редко испытывают большие нагрузки, российские производители предлагают на рынке множество вариантов двухкомпонентного пластика, который обеспечивает максимальную прочность. Стоимость и первого и третьего вариантов рис. 4 значительно выше по сравнению с Арт-Массивом. Важно отметить, что в работе рассмотрена лишь небольшая часть представленных на рынке связующих для создания композиции, поэтому окончательно утверждать о преимуществе какого-то производителя нельзя. В данном конкретном случае большое значение может иметь двухкомпонентность системы, которая позволит разделить составы и тем облегчить обслуживание экструдера 3D-принтера. Необходимо учитывать тот факт, что отверждение пластика происходит для различных составов в разное время. Например, двухкомпонентная полиуретановая система «Ерохітахх» переходит в твердое состояние через 20 мин, а двухкомпонентный пластик Real Cast M6 затвердевает через 30 мин при 25 °С, прозрачный эпоксидный компаунд от компании «Арт-Массив» – за несколько суток. В третьем варианте с обслуживанием сопла экструдера проблем не возникнет, так как после печати будет достаточно времени для того, чтобы прочистить, а в первых двух вариантах экструдер может забиться частицами древесноволокнистого материала.

Полученная заготовка, оставаясь в жидком состоянии, окончательно принимает форму матрицы, заполняя все ее полости. Изменяя температуру заготовки, возможно повлиять на скорость затвердевания.

– Гранулометрический анализ и электронная сканирующая микроскопия волокнистого материала (измельчение выполнялось при минимально возможном зазоре дисковой мельницы) на основе древесины сосны показали возможность использования при экструзии через сопло размером в 2-3 мм пастообразного волокнистого

сырья, так как большинство частиц волокнистого материала имеет размер в 200 мкм, а содержание частиц крупнее 1 мм минимально.

– Исследование изготовленных и разрушенных образцов позволило рекомендовать содержание в материале измельченных древесноволокнистых частиц от 20 до 30%, при этом наиболее прочными при растяжении были образцы, выполненные из двухкомпонентного пластика Real Cast M6 со временем затвердевания 30 мин при температуре 25 °С.

– Показана возможность нанесения древесноволокнистого материала с помощью двухэкструдерного 3D-принтера. Волокнистый композиционный материал на основе древесины сосны подавался методом комбинации принципов FDM печати водорастворимым полимером с LDM печатью пастообразным материалом, содержащим до 40% древесноволокнистого материала и многокомпонентного связующего.

Авторы благодарят центр коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей».

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования. Соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068). Уникальный идентификационный номер RF-2296.61321X0014.

Библиографический список

1. Аким Э.Л., Пекарец А.А. и др. В сб. матер. междунар. науч.-технич. конф., посвященной памяти проф. В.И. Комарова “Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов”. – Архангельск. 2021. – С. 224-230.
2. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. / Под ред. П.С. Осипова. Т.3 (Ч1). – СПб: Политехник. 2002. – 420 с.
3. Пекарец А.А. Технология древесных и древесно-угольных брикетов из опилок древесины лиственницы. 27.11.2020. – СПб: СПбГУПТД. 2020. – 141 с.
4. Forest Products Annual Market Review 2020–2021 [электронный ресурс] /Forestry and Timber – UNECE, 2021. – 100 p. URL: https://unece.org/sites/default/files/2021-11/2114516E_Inside_Final_web.pdf (дата обращения: 12.01.2022).
5. Комментарии к стратегии развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года. Бюллетень Ассоциации «Лестех». 2021. № 5. URL: <https://>

- alestech.ru/bulletin/article/47 (дата обращения: 13.01.2022).
6. Федеральный классификационный каталог отходов. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242 (с изменениями от 29.03.2021 N 149). URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=429132> (дата обращения 09.01.2023).
7. Федеральный закон от 31.12.2017 N 503-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» и отдельные законодательные акты Российской Федерации». URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/42728> (дата обращения: 09.01.2023).
8. Рынок технологий 3D-печати в России и мире: перспективы внедрения аддитивных технологий: разбор технологий 3D печати и сопутствующих технологий. URL: <https://3dtoday.ru/blogs/news3dtoday/rynok-tekhnologii-3d-pecati-v-rossii-i-mire-perspektivy-vnedreniya-additivnykh-tekhnologii-v-proizvodstvo> (дата обращения 09.01.2023).
9. iQB Technologies. 2020. URL: <https://blog.iqb.ru/state-of-3d-printing>. (дата обращения: 09.01.2023).
10. Ponnusamy P., Rizwan A.R., e. a. // *Materials*. 2020. V. 13. No. 19. – P. 51. DOI:10.3390/ma13194301.
11. Gardner L., Kyvelou P., e. a. // *J. Construct. Steel Res.* 2020. V. 172/ – P. 12. DOI:10.1016/j.jcsr.2020.106233.
12. Zhang R., Buchanan C., e. a. // *Materials a. Design*. 2021. V. 208. – P. 20. DOI:10.1016/j.matdes.2021.109921.
13. Shapira A., Dvir T. // *Adv. Sci.* 2021. V. 8. No. 18. – P. 23. DOI:10.1002/advs.202003751.
14. Paranthaman M.P., Shafer C.S., Elliott A.M. // *J. Materials. Metals*. 2016. V. 68. No. 7. – P. 1978-1982. DOI:10.1007/s11837-016-1883-4.
15. Meenashisundaram G.K., Xu Z., e. a. // *Materials*. 2020. V. 13. No. 17. – P. 23. DOI:10.3390/ma13173744
16. Skylar-Scott M. A., Uzel S., e. a. // *Sci. Adv.* 2019. V. 5. No. 9. – P. 13. DOI:10.1126/sciadv.aaw2459.
17. Murphy S. V., De Coppi P., Atala A. // *Nature Biomed. Eng.* 2020. V. 4. No. 4. – P. 370-380. DOI:10.1038/s41551-019-0471-7
18. Uzcategui A., Archish M., e. a. // *Adv. Eng. Materials*. 2018. V. 20. No. 12. – P. 19. 10.1002/adem.201800876.
19. Dall'Argine C., Hochwallner A., e. a. // *Macromol. Materials a. Eng.* 2020. V. 305. No. 10. – P. 25. DOI: 10.1002/mame.202000325.
20. Taneva I., Uzunov T. // *J. Phys. Conf. Series*. 2020. V. 1492. – P. 6. DOI:10.1088/1742-6596/1492/1/012018.
21. Harris M., Potgieter J., e. a. // *Materials*. 2019. V. 12. No. 10. – P. 35. DOI:10.3390/ma1210166.
22. Oztan C., Karkkainen R., e. a. // *J. Compos. Materials*. 2018. V. 53. No. 2. – P. 271-278. DOI:10.1177/0021998318781938.
23. Wickramasinghe S., Do T., Tran P. // *Polymers*. 2020. V. 12. No. 7. – P. 42. DOI:10.3390/polym12071529.
24. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А. и др. // Труды Всероссийского ал.-магниевого ин-та. 2019. № 10. – С. 34-49.
25. Rosenthal M., Henneberger C., a. // *Europ. J. Wood a. Wood Products*. 2018. V. 76. No. 1. – P. 797-799. doi:10.1007/s00107-017-1274-8.
26. Rosenthal M., Rüggeberg M., e. a. // *Rapid Prototyp. J. V. ahead-of-print. No. ahead-of-print.* – P. 27. DOI:10.1108/RPJ-09-2022-0322.
27. Gardner D.J., Wang Lu, Wang J. // *Materials for Compos. Appl. Conf.* 2019. – P. 16.
28. Tescan Mira3 URL: [microscope/ www.tescan.com/en-us/technology/sem/mira3](https://www.tescan.com/en-us/technology/sem/mira3).
29. Tescan Mira3 microscope. Download Brochure. URL: www.tescan-uk.com/tecnology/sem/mira3.