



ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (online)



ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

3 • 2024

УДК 678.02

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОГО ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ ПУТЕМ ПОСЛОЙНОГО ФОРМОВАНИЯ

© Н.В. Евдокимов¹, Н.П. Мидуков^{1*}, В.С. Куров¹, А.А. Фёдоров²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Большая Морская, 18, Санкт-Петербург, 191186, Россия, mpr83@mail.ru

² Университет ИТМО, Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101, Россия

В статье представлены исследования реологических характеристик жидкого древесно-полимерного композиционного материала, полученного из древесной муки (в составе частицы сосны), эпоксидной смолы с отвердителем. Измерения вязкости проводились с помощью ротационного вискозиметра при различных концентрациях твердой фазы в композиционном материале. Установлена связь между напряжением сдвига и градиентом скорости сдвига. Анализ реологических характеристик показал, что композиционный материал проявляет на разных стадиях как ньютоновские, так и неньютоновские свойства жидкости при концентрациях ниже 30%, температуре 20 °С. Установлены границы перехода к наименьшей ньютоновской вязкости и определены пределы текучести при концентрациях твердой фазы, превышающие 20%. Полученные реологические характеристики могут быть использованы для расчета каналов подачи экструдера в 3D-принтерах, с целью предотвращения их забивки, при послойном нанесении композита в жидком виде.

Ключевые слова: древесно-полимерный композиционный материал, реологические характеристики, вязкость, градиент скорости сдвига.

Для цитирования: Евдокимов Н.В., Мидуков Н.П., Куров В.С., Фёдоров А.А. Реологические характеристики жидкого древесно-полимерного композита для изготовления деталей путем послойного формования // Химия растительного сырья. 2024. №3. С. 328–336. DOI: 10.14258/jcprm.20240313619.

Введение

Объектом исследования является древесно-полимерный композиционный материал в жидком виде на основе частиц древесины сосны и эпоксидной смолы с отвердителем. Исследуемый композиционный материал большей частью относится к текучим системам в диапазоне концентраций древесины от 0 до 30% в зависимости от температуры и вида полимера. За последние несколько лет большой интерес к таким композиционным материалам возрос в связи с их применением в аддитивных технологиях. Актуальной задачей в этом контексте является определение реологических характеристик многокомпонентного полимера с различным содержанием древесной муки, так как она определяет конструкцию экструдеров и режимы 3D-печати. Реологическая характеристика представляет собой зависимость напряжения сдвига от скорости деформации [1, 2].

Древесина является сложным полимером, в составе которого преобладает целлюлоза и лигнин. При высоких температурах и наличии пластификатора (воды) состав композиционного материала с частицами древесины становится текучим, обладающим особыми реологическими свойствами. В работах [3, 4] отмечено, что при повышении температуры, превышающей температуру стеклования лигнина, происходит переход в вязкотекучее состояние полимера, который обладает реологическими характеристиками, схожими с псевдопластичной системой, при этом отчетливо наблюдаются точки перехода от эффективной вязкости

* Автор, с которым следует вести переписку.

к наименьшей ньютоновской вязкости. В опытно-промышленных условиях авторами работы [4] было установлено, что при увеличении скорости сдвига происходит значительное уменьшение нагрузки на двигатель экструдера, что свидетельствует о снижении эффективной вязкости. После достижения некоторого значения скорости сдвига дальнейшее ее увеличение уже не изменяет эффективную вязкость и при этом достигается наименьшая ньютоновская вязкость.

Лигнин является природным компонентом, который связывает целлюлозные волокна. Кроме него в качестве связующего в композите используются синтетические полимеры, которые придают особые свойства волокнистым композиционным материалам на основе древесины. В работах [5–7] было рассмотрено влияние карбамидоформальдегидной, меламинаформальдегидной, фенолформальдегидной смол на свойства композиционных материалов при производстве древесных плит. Также были представлены результаты использования связующих на основе изоцианатов и различных химических добавок. В тех же работах [5–7] представлены данные о механизмах смачивания древесных частиц связующими, которые являются основополагающими для формирования изделий с определенными свойствами.

Известно, что целлюлозный материал существенно влияет на реологические характеристики системы даже при небольших изменениях концентрации. Например, повышение концентрации волокнистой суспензии до 5% (лигнин при этом в полимере практически отсутствует) вызывает существенные аномалии в реологических характеристиках. В работах [8–10] представлены реологические характеристики при различных концентрациях бумажной массы. На этих кривых отчетливо видны точки перехода волокнистой суспензии из структурированного в диспергированный режим течения. Однако в данных работах предполагается, что целлюлозные волокна изначально находятся в пластифицирующей среде (воде). С точки зрения послойного нанесения полимера, в котором содержатся частицы древесины и связующие, необходимо четко определиться с температурами. В частности, в работах [11, 12] подробно рассмотрены результаты исследования реологических характеристик композиционного материала на основе частиц древесины и полилактида. Диапазон концентраций, который был исследован, не превышал 40%, что согласуется с данными зарубежных исследователей. Анализируя рассмотренные работы, можно утверждать, что выше концентрации 40% текучесть композита невозможна. То есть композиционный материал перейдет в твердое состояние, что исключает его движение в каналах экструдеров и сопел 3D-принтеров.

Если речь идет о тиксотропной среде, когда полимер меняет агрегатное состояние в некоторых случаях, нет необходимости повышать температуру. В данном случае необходимо исследовать влияние времени на изменение свойств полимера. Авторы работ [11, 12] представили реологические характеристики древесно-полимерного композита на основе полилактида в диапазоне температур 180–240 °C при послойном нанесении. При этом переход из стеклообразного состояния в высокоэластичное возможен при высоких температурах (в экструдере 3D-принтера), а после снижения температуры (после нанесения полимера на рабочий стол 3D-принтера) полимер вновь приобретает твердое агрегатное состояние. Необходимы реологические характеристики композиционного материала, содержащего древесные частицы с полимером в рабочем диапазоне температуры от 20–60 °C. Чаще всего температура экструдера 3D-принтера, работающего в строительстве по технологии жидкого послойного формования (технология LDM (Liquid Direct Molding – технология послойного нанесения жидким полимером)), не превышает 40 °C.

Важной задачей является определение реологических характеристик древесно-полимерного композита, находящегося в жидком состоянии, в диапазонах невысоких температур. Известно время полной кристаллизации полимера, содержащего древесину и эпоксидную смолу с отвердителем, составляющее 5 суток. В течение 10 ч реологические характеристики этой среды практически не меняются, поэтому тиксотропность в работе не учитывалась. Это как раз то время, которое необходимо для изготовления изделий методом послойного нанесения жидким композиционным материалом с использованием контура из водорастворимого полимера (поливинилового спирта).

Знание реологических характеристик позволит определить режимы печати для технологии послойного нанесения полимера в жидком виде (для заполнения) в сочетании с экструзией полимерной нити из пластика (для создания контура изделия).

Материалы и методы исследования

В качестве древесины для получения муки была выбрана сосна, растущая в Ленинградской области, срубленная в зимний период. Сосна является одним из основных видов сырья для производства целлюлозы

в России, Скандинавии, Канаде. Для размол использовалась мельница «Stromberg HXUR 225A3» (Швеция) с характеристиками привода: мощность $N=2.2$ кВт; частота вращения $n=940$ об./мин. Частицы древесины сосны измельчались в режиме работы мельницы с минимальным зазором [13]. Древесная мука прошла 0, 1, 3, 5, 10 циклов размол в дисковой мельнице. Для получения составленной композиции полимера была использовалась древесная мука после 10 цикла размол. Размеры частиц древесины сосны были определены с помощью гранулометрического анализатора Mastersizer 2000, характеристики которого ранее были представлены в работе [14]. Гранулометрический анализ древесной муки проводился в центре коллективного пользования при НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей». Размеры частиц сосны более 180 мкм были исключены, так как просеивались через перфорированные перегородки. Перемешивание древесной муки с двухкомпонентной эпоксидной смолой с отвердителем осуществлялось в прозрачном сосуде объемом 50 мл в течение 5 мин. Оба компонента подавались одноразовыми шприцами в момент перемешивания. С периодичностью в 20–30 секунд осуществлялся визуальный контроль однородности среды.

Влажность сосны до и после размол составила приблизительно 7%, которая была измерена с помощью влагомера Sartorius M-45 (Германия). В качестве связующего использовался прозрачный эпоксидный компаунд «Арт-Массив» (в основе эпоксидная смола и специальный отвердитель (характеристика: предел по нанесению слоя 100 мм; без растворителя; вязкость компонента А (эпоксидная смола) + компонента В (отвердитель) 1 Па с при 22 °С; плотность А + В 1100 кг/м³)).

Реологические характеристики древесно-полимерного композита оценивались с помощью ротационного вискозиметра Rheotest RN4.1, параметры которого представлены на сайте производителя оборудования. Прибор внесен в Государственный реестр средств измерений РФ под № 22819-07. Универсальные ротационные вискозиметры серии «Реотест» используются согласно ГОСТ 1929-87 «Метод определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре», имеют обширную область потенциальных возможностей использования для контроля качества в производстве и лабораторных исследованиях следующих продуктов: масла; пасты; растворы; суспензии; эмульсии [15–18].

Для проведения измерений применяли цилиндрические измерительные системы Н1 и Н2, состоящие из стакана с затвором и цилиндрическим ротором. Выбор измерительной системы осуществлялся на основе оценки диапазона вязкости, в который попадал анализируемый образец. Сущность метода заключалась в регистрации момента сопротивления вращению внутреннего цилиндра с испытуемым жидким древесно-полимерным композиционным материалом при различных градиентах скорости сдвига и расчете напряжения сдвига и динамической вязкости.

Проводились замеры вязкости отдельно эпоксидной смолы и эпоксидной смолы с отвердителем, а также были получены реологические характеристики смеси с добавлением древесной муки из сосны (ДМ-180). Согласно ГОСТ-16361-79, древесная мука не должна содержать частицы размером более 180 мкм. Это требование было выдержано благодаря просеиванию через перфорированную сетку. Содержание древесной муки варьировалось от 0 до 30% по массе. При различных значениях содержания древесной муки температура выдерживалась 20 °С. Также после серий экспериментов был проведен эксперимент по определению вязкости при 40 °С для содержания древесной муки в 30%, как вероятно возможный уровень нагрева при 3D-печати по технологии LDM (жидкое послойное нанесение). Исследования проводились в диапазоне градиентов скорости сдвига при калибровке прибора глицерином и эпоксидная смола без отвердителя от 0 до 300 с⁻¹, при работе с исследуемым композитом с наполнителем от 0 до 100 с⁻¹.

Перед заполнением композиционного материала на основе древесной муки измерительный стакан тщательно очищался. После очистки с помощью шприца подавали 40 мл жидкого композиционного материала в емкость стакана. Далее измерительная система помещалась в сосуд для термостатирования. После термостатирования производилось измерение. Результаты исследований представлены в виде данных градиента скорости сдвига, напряжения сдвига и вязкости.

Использованный в работе метод и прибор позволили установить неньютоновское состояние жидкости по показателю текучести. При широком диапазоне текучести существует возможность обработки данных по закону Кросса, при котором фиксируется кажущаяся вязкость [19]. Такой вариант рекомендуется использовать для пастообразных смесей, в том числе для древесно-полимерных композитов. В зависимости от концентрации твердых частиц смесь может иметь предел текучести, который характерен бингамовскому течению [20, 21]. Законы распределения Гершеля-Балкли и Кассона и Чойшнера в работе не рассматриваются, так как работа 3D-принтера не предполагает свойств твердого тела при подаче ее через экструдер.

Предварительно было установлено, что концентрация частиц древесины до 30% в композиционном материале не переводит материал в твердое состояние.

В качестве калибровки прибора использовался глицерин с заранее известной вязкостью. Для этого в течение 20 мин производилось термостатирование при температуре 20 ± 0.05 °C. Максимальное отклонение вязкости по закону Ньютона не превысило 5%. Стандартное отклонение составило 0.998. Помимо экспериментов, проведенных с использованием глицерина, было проведено пять серий эксперимента с разным содержанием древесной муки (в интервале градиента скорости сдвига от 0 до 100 с^{-1}) и отдельно проведен опыт с эпоксидной смолой без отвердителя в диапазоне градиента сдвига от 0 до 300 с^{-1} . В данном случае (согласно заявленной производителем информации о двухкомпонентном связующем) система со временем меняет свою структуру и агрегатное состояние, что делает ее тиксотропной. Эксперименты проводились в течение 20 мин, поэтому тиксотропность не учитывалась. Для послойного нанесения большое значение имеет диапазон времени от 2 до 10 ч, что является средним временем для изготовления небольших деталей. В качестве удерживающего контура используется водорастворимый полимер (поливиниловый спирт).

Следует отметить, что вид древесины практически не влияет на реологические характеристики полимерного композиционного материала в диапазоне концентрации древесной муки ДМ-180 до 30%, как отмечается в работе [22].

Результаты и обсуждения

Согласно предварительным экспериментам установлено, что в исследуемом диапазоне времени тиксотропия древесно-полимерного композита существенно не проявлялась. При содержании древесины более 35% материал приобретал вязкоупругие свойства, при этом вязкость выходила за пределы диапазона, характерного для измерительных систем.

Реологическая характеристика представлена в виде зависимости касательного напряжения (напряжения сдвига) от градиента скорости. На рисунке 1 показаны реологические характеристики жидкого композиционного материала, содержащего до 10% древесной муки ДМ-180 на основе частиц сосны, измельченных до размеров менее 180 мкм.

Из рисунка 1 следует, что двухкомпонентное связующее в чистом виде является ньютоновской жидкостью. Известно, что с добавлением древесной муки реологическая характеристика меняется в малых диапазонах градиента скорости сдвига, в основном в сторону псевдопластичного поведения. Например, небольшое отклонение в сторону псевдопластичности наблюдалось при содержании частиц 10% (рис. 1, линия 2). Критический градиент скорости сдвига, при котором жидкость из псевдопластичного состояния переходила к ньютоновскому, составлял примерно на уровне 25 с^{-1} . Можно предположить, что в диапазоне содержания древесной муки от 0 до 10% композиционный материал будет в основном обладать свойствами, близкими к ньютоновской жидкости.

При концентрации твердой фазы до 10% бингамовской составляющей жидкости не наблюдалось, так как предел текучести композита находился в начале координат. На рисунке 2 представлены данные динамической вязкости в зависимости от градиента скорости. Для 3D-печати такой вариант (до 10% древесной муки в композите) интересен с точки зрения высокого качества получаемых изделий, однако повышение доли древесной муки в композиции позволило бы существенно удешевить материал для аддитивных технологий.

С повышением доли твердых частиц неньютоновская составляющая (с признаками псевдопластичности) имеет ярко выраженный характер. При содержании частиц 20% вязкость увеличилась на два порядка (относительно нулевого содержания) в диапазоне градиентов сдвига до 10 с^{-1} (рис. 3, линия 1). При этом неньютоновская составляющая древесно-полимерного композита проявлялась до значений градиента скорости сдвига $\sim 25 \text{ с}^{-1}$ и имела более ярко выраженный изгиб. При концентрации 20% композит можно отнести к жидкости, предел текучести которой находится в диапазоне напряжений сдвига от 300 до 450 Па (рис. 3, линия 1). По результатам регрессионного анализа предел текучести составил 305 Па (табл.).

Из графиков (рис. 3) следует, что с повышением концентрации до 20% переход от неньютоновского поведения к ньютоновскому смещается. Можно полагать, что по аналогии с волокнистыми суспензиями с повышением концентрации будет увеличиваться неньютоновская составляющая при малых скоростях сдвига, а с определенного момента вязкость примет постоянное значение, что характеризуется прямым участком на реологической кривой [8–10]. Поскольку авторов интересовала точка перехода от неньютонов-

ского к ньютоновскому состоянию (от структурированного режима к диспергированному [8–10]), была проведена прямая линия по имеющимся точкам. Истинное расположение кривой (рис. 3, линия 2) при 30% содержания древесной муки требует дополнительного изучения с большим количеством точек и с использованием различных приборов и методов измерения реологических характеристик. При проведении испытаний возможно, что при содержании древесной муки более 30% необходима замена измерительной системы либо способа измерения вязкости при градиенте скорости более 65 с^{-1} . Но при этом сопоставлять данные различных способов измерений реологических свойств сложных систем с такими реологическими свойствами затруднительно.

Композит при 30% содержании частиц ведет себя как неньютоновская жидкость с пределом текучести, находящимся в диапазоне напряжения сдвига от 750 до 800 Па. По результатам регрессионного анализа предел текучести составил 795 Па.

Последующее повышение доли твердых частиц выше 30% в системе приводит к резкому возрастанию вязкости с проявлением вязкоупругих свойств у материала (рис. 4, линия 2), что вызывает необходимость замены типа измерительной системы. Такой характер изменения вязкости характерен для многих древесно-полимерных композитов, исследованных в работах [23–25]. Для повышения доли использования древесины в композите рекомендуется увеличить температуру. Предполагается послойное нанесение тиксотропного полимера при температуре не выше 60°C . Рабочая температура при послойном нанесении по технологии LDM не превышает 40°C , при этом вязкость снижается до уровня, соответствующего композиционному материалу с содержанием древесной муки 20%.

В таблице представлены данные регрессионного анализа реологических характеристик, показанных на рисунках 1, 3. При содержании древесной муки более 10% каждая реологическая характеристика разделена на две области точкой перехода от области неньютоновского течения жидкости к области, где поведение исследованных образцов может быть описано законом вязкого трения. Для древесно-полимерного композита в жидком виде с содержанием древесной муки до 20% такой переход находился на уровне 25 с^{-1} , а при 30% – 65 с^{-1} .

Наиболее сложной зависимостью с точки зрения регрессионного анализа являлась линия 2 (рис. 3). Для расчета значимости параметров регрессии и корреляции были использованы все данные, зафиксированные прибором. Было использовано 9 значений одной серии эксперимента для оценки значимости параметров регрессии, результаты которых представлены в таблице. О том, что полученной зависимости можно верить, говорит большее значение фактического критерия Фишера над табличным.

Во всех остальных случаях регрессионный анализ показал высокую надежность выбранных зависимостей.

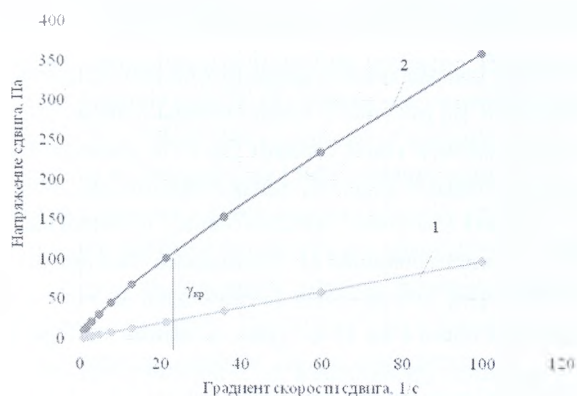


Рис. 1. Реологические характеристики композита на основе древесной муки из сосны и эпоксидной смолы с отвердителем; 1 – без частиц древесины; 2 – при содержании древесины 10%

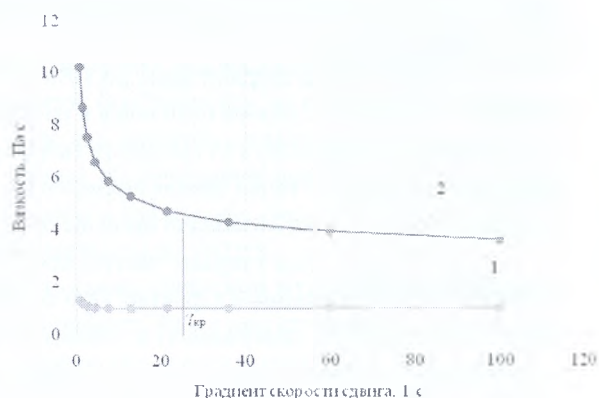


Рис. 2. Изменение вязкости композиционного материала на основе древесной муки из сосны и эпоксидной смолы с отвердителем в зависимости от градиента скорости сдвига; 1 – без частиц древесины; 2 – при содержании древесины 10%

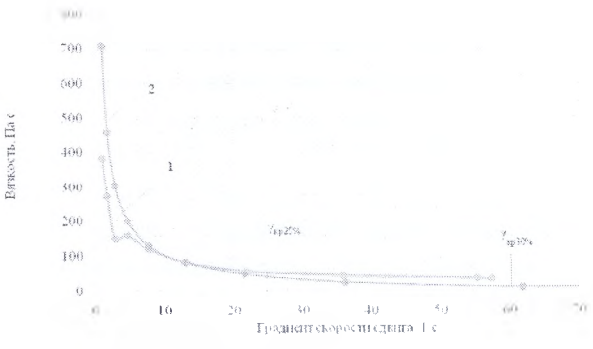
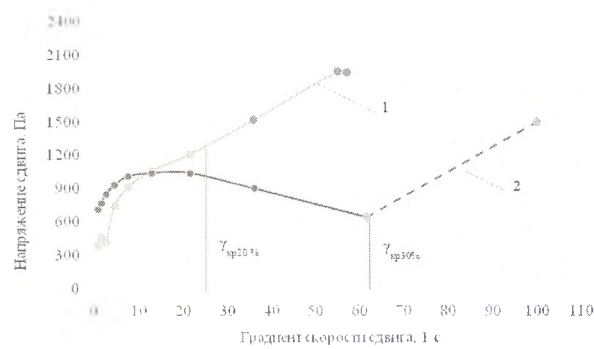


Рис. 3. Реологические характеристики композита на основе древесной муки из сосны и эпоксидной смолы с отвердителем; 1 – при содержании древесины 20%; 2 – 30%

Рис. 4. Изменение вязкости композиционного материала на основе древесной муки из сосны и эпоксидной смолы с отвердителем в зависимости от градиента скорости сдвига: 1 – при содержании древесины 20%; 2 – при содержании древесины 30%

Результаты регрессионного анализа реологических характеристик древесно-полимерного композита на основе эпоксидной смолы с отвердителем с частицами сосны размером менее 180 мкм

Древесно-полимерный композит из эпоксидной смолы с отвердителем, с различным содержанием древесной муки из сосны	Зависимость напряжения сдвига от градиента скорости сдвига	Классификация жидкости	Индекс корреляции, R	Индекс детерминации, R ²	Фактический критерий Фишера (Fфакт.)	Табличный критерий Фишера (Fтабл.)	Надежность уравнения
0% (рис. 1, линия 1)	$\tau = 0.986 \cdot \dot{\gamma} + 0.22$ линейная зависимость	ньютоновская	1	1	$6.1 \cdot 10^5$	5.3	надежное
10% (рис. 1, линия 2)	Градиент скорости сдвига: 0 – 25 с ⁻¹ $\tau = 9.9 \cdot \dot{\gamma}^{0.75}$ степенная зависимость	псевдопластичная	0.999	0.998	4708	6.6	надежное
	Градиент скорости сдвига: выше 25 с ⁻¹ $\tau = 3.28 \cdot \dot{\gamma} + 34.53$ линейная зависимость	ньютоновская	0.999	0.999	43.8	4.3	надежное
20% (рис. 3, линия 1)	Градиент скорости сдвига: выше 25 с ⁻¹ $\tau = -2.23 \cdot \dot{\gamma}^2 + 89.88 \cdot \dot{\gamma} + 305.4$ квадратичная зависимость	неньютоновская	0.98	0.97	80	5.7	надежное
	Градиент скорости сдвига: выше 25 с ⁻¹ $\tau = 21.39 \cdot \dot{\gamma} + 750.83$ линейная зависимость	ньютоновская	0.998	0.996	528	18.5	надежное
30% (рис. 3, линия 2)	Градиент скорости сдвига: до 60 с ⁻¹ $\tau = -0.34 \cdot \dot{\gamma}^2 + 18.19 \cdot \dot{\gamma} + 795.04$ квадратичная зависимость	неньютоновская	0.86	0.75	9	5.1	надежное

По результатам регрессионного анализа реологических кривых жидкого древесно-полимерного композита с содержанием древесной муки более 10% при градиенте сдвига от 0 до критического значения (рис. 1, 3) установлено, что зависимость имеет степенной характер течения. Также с высоким уровнем достоверности была определена параболическая зависимость для древесно-полимерного композита с содержанием древесной муки 30% при градиенте скорости до ≈65 с⁻¹. Реологическая характеристика качественно совпадает с характеристикой волокнистой суспензии (бумажной массы) концентрацией более 4% [8].

Вывод

Были получены вязкостные характеристики жидкого композиционного материала на основе древесной муки и двухкомпонентного полимера на основе эпоксидной смолы с отвердителем. По полученным данным можно заключить, что в рабочих диапазонах послойного нанесения полимера в районе 20 °С существует возможность подачи композита через сопла экструдера при концентрации 20%.

При концентрации древесной муки до 30% исследуемый древесно-полимерный композит на основе эпоксидной смолы с отвердителем обладает ярко выраженной неньютоновской составляющей. Кроме того, жидкий древесно-полимерный композиционный материал при содержании частиц сосны 20% имеет предел текучести.

Установленные точки перехода жидкости от неньютоновского течения к ньютоновскому позволяют организовать эффективную работу подающего устройства 3D-принтера, оценить режимы печати для технологии послойного нанесения полимера в жидком виде (для заполнения) в сочетании с экструзией полимерной нити из пластика (для создания контура изделия), рассчитать требуемые размеры каналов для подачи смеси [26]. Для подачи жидкого полимера со связующим рекомендовано повысить температуру до 40 °С для жидкого древесно-полимерного композита с концентрацией более 30%. Сложностей с подачей композита на основе эпоксидной смолы и отвердителя при концентрации до 20% древесной муки при температуре 20 °С нет. На основании проведенных экспериментальных исследований было разработано и запатентовано устройство для 3D-принтера для изготовления изделий из композиционных материалов.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна и Университета ИТМО. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров: 4-е изд., исправленное и дополненное. М., 2007. 573 с.
2. Захаров А.Г. Научные основы химической технологии углеводов. М., 2008. 528 с.
3. Akim E.L., Pekarets A.A., Rogovina S.Z., Berlin A.A. Relaxation state of wood and production of cellulose composites for energy purposes: wood briquettes and pellets // Polymer Science, Series D. 2021. Vol. 14, no 1. Pp. 102–105.
4. Пекарец А.А. и др. Упруго-релаксационные свойства древесины лиственницы и их роль при получении древесных и древесно-угольных брикетов // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2020. Т. 373, №1. С. 200–208.
5. Леонович А.А. Новые древесноплитные материалы. СПб., 2008. 160 с.
6. Леонович А.А. Технология древесных плит: прогрессивные решения: учебное пособие. СПб., 2005. 208 с.
7. Леонович А.А. Физико-химические основы образования древесных плит. СПб. 2003. 192 с.
8. Терентьев О.А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве. М., 1980. 248 с.
9. Куров В.С., Кокушин Н.Н. Машины для производства бумаги и картона. СПб., 2017. 646 с.
10. Тотухов Ю.А., Антуфьев С.В., Смирнова Э.А. Газодинамика: учебно-практическое пособие. СПб., 2019. 62 с.
11. Говядин И.К., Чубинский А.Н. Исследование свойств древесно-полимерного композита на основе pla // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2020. Т. 374, №2. С. 129–145.
12. Говядин И.К., Чубинский А.Н. Исследование влияния температуры на 3d-принтере на свойства древесно-полимерной нити // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2019. Т. 229, №1. С. 231–242.
13. Мидуков Н.П., Куров В.С., Евдокимов Н.В. Биорефайнинг древесноволокнистого сырья в композиции материала для аддитивных технологий // Химические волокна. 2023. №1. С. 66–72.
14. Евдокимов Н.В., Мидуков Н.П., Куров В.С., Старицын М.В., Петров С.Н. Исследование микроструктуры волокон в композиции сырья для применения в аддитивных технологиях // Химические волокна. 2022. №3. С. 38–43.
15. Liu T., Leusheva E., Morenov V., Li L., Jiang G., Fang C., Zhang L., Zheng S., Yu Y. Influence of polymer reagents in the drilling fluids on the efficiency of deviated and horizontal wells drilling // Energies. 2020. Vol. 13. 16 p.
16. Beloglazov I., Morenov V., Leusheva E., Gudmestad O.T. Modeling of heavy-oil flow with regard to their rheological properties // Energies. 2021. Vol. 14. 15 p.

17. ГОСТ 1929-87. Метод определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре. М., 1988. 18 с.
18. Barnes H.A. A Handbook of elementary rheology. institute of non-newtonian fluid mechanics. Aberystwyth, 2000. 568 p.
19. Ellwood R.J., Georgiou G.C., Papanastasiou T.C., Wilkes J.O. Laminar jets of Bingham - plastic liquids // J. Rheol. 1990. Vol. 34. Pp. 787–812.
20. Мошев В.В., Иванов В.А. Реологическое поведение концентрированных неньютоновских суспензий. М., 1990. 87 с.
21. Volfson S.I., Fayzullin I.Z., Musin I.N., Fayzullin A.Z., Grachev A.N., Pushkin S.A. The physicochemical and rheological characteristics of wood–polymer composites based on thermally and mechanically modified filler // Plasticheskie Massy. 2015. Vol. 5. Pp. 39–43.
22. Lv X., Hao X., Ou R., Liu, T., Guo C., Wang Q., Yi X., Sun L. Rheological properties of wood–plastic composites by 3D numerical simulations: different components // Forests. 2021. Vol. 417, no. 12. 12 p.
23. Kirchhoff N., Schröder C., Stute D., Moritzer E., Schmid H. Wood-plastic-composites: Rheologische Charakterisierung und Füllverhalten im Spritzgießprozess // Chem. Ing. Tech. 2012. Vol. 84. Pp. 1584–1589.
24. Sarabi M.T., Behraves A.H., Shahi P., Daryabari Y. Effect of polymeric matrix melt flow index in reprocessing extruded wood-plastic composites // Thermoplast. Compos. 2014. Vol. 27. Pp. 881–894.
25. Окишева М.К., Абрамов А.А., Цыганков П.Ю. Исследование реологических свойств частично сшитого альгината натрия для реализации процесса экструзионной 3D-печати // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35, №10. С. 98–100.
26. Патент №220692 (РФ). Устройство для 3D-принтера для изготовления изделий из композиционных материалов / Н.В. Евдокимов, Н.П. Мидуков, Т.И. Ефремов, В.С. Куров, М.А. Литвинов. – 2023.

Поступила в редакцию 28 сентября 2023 г.

После переработки 28 октября 2023 г.

Принята к публикации 20 марта 2024 г.

Evdokimov N.V.¹, Midukov N.P.^{1*}, Kurov V.S.², Fodorov A.A.² RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF A LIQUID WOOD-POLYMER COMPOSITE FOR THE PRODUCING OF DETAILS BY LAYER-BY-LAYER MOLDING

¹ Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Bolshaya Morskaya st., 18, Saint Petersburg, 191186, Russia, mnp83@mail.ru

² ITMO University, Kronverksky av., 49, Saint Petersburg, 197101, Russia

The article presents studies of rheological characteristics of a liquid wood-polymer composite material included wood flour (as part of a pine particle), epoxy resin with a hardener. Viscosity measurements were carried out using a rotary viscometer at various concentrations of the solid phase in the composite material. The relationship between the shear stress and the shear rate gradient is established. The analysis of rheological characteristics showed that the composite material exhibits both Newtonian and non-Newtonian properties of the liquid at concentrations below 30%, at a temperature of 20 °C. The boundaries of the transition to the lowest Newtonian viscosity are established and the yield limits at concentrations of the solid phase exceeding 20% are determined. The obtained rheological characteristics can be used to calculate the extruder feed channels in 3D printers, in order to prevent their clogging, when applying the composite in liquid form in layers.

Keywords: wood-based composite material, rheological characteristics, viscosity, velocity gradient.

For citing: Evdokimov N.V., Midukov N.P., Kurov V.S., Fodorov A.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 3, pp. 328–336. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240313619.

References

1. Tager A.A. *Fiziko-khimiya polimerov: 4-ye izd., ispravlennoye i dopolnennoye*. [Physicochemistry of Polymers: 4th ed., revised and supplemented]. Moscow, 2007, 573 p. (in Russ.).
2. Zakharov A.G. *Nauchnyye osnovy khimicheskoy tekhnologii uglevodov*. [Scientific foundations of chemical technology of carbohydrates]. Moscow, 2008, 528 p. (in Russ.).
3. Akim E.L., Pekarets A.A., Rogovina S.Z., Berlin A.A. *Polymer Science, Series D*, 2021, vol. 14, no 1, pp. 102–105.
4. Pekarets A.A. i dr. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal*, 2020, vol. 373, no. 1, pp. 200–208. (in Russ.).

* Corresponding author.

5. Leonovich A.A. *Novyye drevesnoplitnyye materialy*. [New wood-based materials]. St. Petersburg, 2008, 160 p. (in Russ.).
6. Leonovich A.A. *Tekhnologiya drevesnykh plit: progressivnyye resheniya: uchebnoye posobiye*. [Technology of wood boards: progressive solutions: a tutorial]. St. Petersburg, 2005, 208 p. (in Russ.).
7. Leonovich A.A. *Fiziko-khimicheskiye osnovy obrazovaniya drevesnykh plit*. [Physicochemical bases of formation of wood boards]. St. Petersburg, 2003, 192 p. (in Russ.).
8. Terent'yev O.A. *Gidrodinamika voloknistykh suspenziy v tsellyulozno-bumazhnom proizvodstve*. [Hydrodynamics of fibrous suspensions in pulp and paper production]. Moscow, 1980, 248 p. (in Russ.).
9. Kurov V.S., Kokushin N.N. *Mashiny dlya proizvodstva bumagi i kartona*. [Machines for the production of paper and cardboard]. St. Petersburg, 2017, 646 p. (in Russ.).
10. Totukhov Yu.A., Antuf'yev S.V., Smirnova E.A. *Gidrogazodinamika: uchebno-prakticheskoye posobiye*. [Hydro-gasdynamics: educational and practical manual]. St. Petersburg, 2019, 62 p. (in Russ.).
11. Govyadin I.K., Chubinskiy A.N. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal*, 2020, vol. 374, no. 2, pp. 129–145. (in Russ.).
12. Govyadin I.K., Chubinskiy A.N. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii*, 2019, vol. 229, no. 1, pp. 231–242. (in Russ.).
13. Midukov N.P., Kurov V.S., Yevdokimov N.V. *Khimicheskiye volokna*, 2023, no. 1, pp. 66–72. (in Russ.).
14. Yevdokimov N.V., Midukov N.P., Kurov V.S., Staritsyn M.V., Petrov S.N. *Khimicheskiye volokna*, 2022, no. 3, pp. 38–43. (in Russ.).
15. Liu T., Leusheva E., Morenov V., Li L., Jiang G., Fang C., Zhang L., Zheng S., Yu Y. *Energies*, 2020, vol. 13, 16 p.
16. Beloglazov I., Morenov V., Leusheva E., Gudmestad O.T. *Energies*, 2021, vol. 14, 15 p.
17. GOST 1929-87. *Metod opredeleniya dinamicheskoy vyazkosti na rotatsionnom viskozimetre*. [GOST 1929-87. Method for determining dynamic viscosity using a rotational viscometer]. Moscow, 1988, 18 p. (in Russ.).
18. Barnes H.A. *A Handbook of elementary rheology. institute of non-newtonian fluid mechanics*. Aberystwyth, 2000, 568 p.
19. Ellwood R.J., Georgiou G.C., Papanastasiou T.C., Wilkes J.O. *J. Rheol.*, 1990, vol. 34, pp. 787–812.
20. Moshev V.V., Ivanov V.A. *Reologicheskoye povedeniye kontsentrirrovannykh nen'yutonovskikh suspenziy*. [Rheological behavior of concentrated non-Newtonian suspensions]. Moscow, 1990, 87 p. (in Russ.).
21. Volfson S.I., Fayzullin I.Z., Musin I.N., Fayzullin A.Z., Grachev A.N., Pushkin S.A. *Plasticheskie Massy*, 2015, vol. 5, pp. 39–43.
22. Lv X., Hao X., Ou R., Liu, T., Guo C., Wang Q., Yi X., Sun L. *Forests*, 2021, vol. 417, no. 12, 12 p.
23. Kirchhoff N., Schröder C., Stute D., Moritzer E., Schmid H. *Chem. Ing. Tech.*, 2012, vol. 84, pp. 1584–1589.
24. Sarabi M.T., Behraves A.H., Shahi P., Daryabari Y. *Thermoplast. Compos.*, 2014, vol. 27, pp. 881–894.
25. Okisheva M.K., Abramov A.A., Tsygankov P.Yu. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2021, vol. 35, no. 10, pp. 98–100. (in Russ.).
26. Patent 220692 (RU). 2023. (in Russ.).

Received September 28, 2023

Revised October 28, 2023

Accepted March 20, 2024

Сведения об авторах

Евдокимов Николай Викторович – старший преподаватель, nikoev@rambler.ru

Мидуков Николай Петрович – доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов химической технологии, mnp83@mail.ru

Куров Виктор Сергеевич – заместитель директора по научной работе, vskurov18@mail.ru

Федоров Алексей Александрович – заведующий лабораторией, aafedorov@itmo.ru

Information about authors

Evdokimov Nikolay Viktorovich – Senior Lecturer, nikoev@rambler.ru

Midukov Nikolay Petrovich – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Processes and Apparatuses of Chemical Technology, mnp83@mail.ru

Kurov Viktor Sergeevich – Deputy Director for Research, vskurov18@mail.ru

Fedorov Aleksey Aleksandrovich – Head of the Laboratory, aafedorov@itmo.ru