

Техническое и физико-математическое направления

УДК 678.7:658.567.1

ГРНТИ 87.53.02

О ПРОБЛЕМЕ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Гиннэ Светлана Викторовна

к.п.н., доцент кафедры технологии композиционных материалов и древесиноведения
ФГБОУ ВО Сибирский государственный университет науки и технологий имени
академика М.Ф. Решетнёва
Россия, г. Красноярск

Аннотация: Работа посвящена изучению ключевых особенностей (специфики), достоинств и недостатков современных технологий утилизации полимерных композиционных материалов с целью выявления, и описания перспективных способов переработки полимерных композиционных материалов на основе углеродного волокна (углепластиков). Разработана обобщённая система классификация современных технологий утилизации полимерных композиционных материалов, в соответствии с которой по механизму осуществления данного процесса все способы переработки таких материалов можно разделить на четыре группы (направления): физические, термические, химические и термохимические. Установлено, что в настоящее время в промышленном производстве чаще всего используются термические, термохимические и механические технологии утилизации полимерных композиционных материалов на основе углеродного волокна (углепластиков), среди которых приоритетными к применению рекомендуются сольволиз и пиролиз с дальнейшим внедрением в производственную практику комплексных способов переработки углепластиков.

Ключевые слова: композиционные материалы, полимерные композиционные материалы на основе углеродного волокна, углепластики, утилизация.

ABOUT OF THE PROBLEM OF UTILIZATION OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON CARBON FIBER

Ginne Svetlana Viktorovna

PhD, Associate Professor of the branch of technology of composite materials and wood science
Reshetnev Siberian State University of science and technologies,
Russia, the city of Krasnoyarsk

Abstract: The work is devoted to the study of the key features (specifics), advantages and disadvantages of modern technologies for the utilization of polymer composite materials in order to identify and describe promising ways of processing polymer composite materials based on carbon fiber (carbon fiber plastics). A generalized classification system of modern technologies for the utilization of polymer composite materials has been developed, according to which, depending on the mechanism of this process, all ways of processing these materials can be divided into four groups (directions): physical, thermal, chemical and thermochemical. It has been established that thermal, thermochemical and mechanical technologies for the utilization of polymer composite materials based on carbon fiber (carbon fiber plastics) are most often used at present in industrial production, among which solvolysis and pyrolysis are recommended for

priority use with further introduction into production practice of complex ways for processing carbon fiber plastics.

Keywords: composite materials, polymer composite materials based on carbon fiber, carbon fiber plastics, utilization.

Непрерывное расширение сфер применения полимерных композиционных материалов на основе углеродного волокна (углепластиков) в различных отраслях индустрии (автомобилестроение, машиностроение, строительство, авиастроение, производство ракетно-космической техники, информация, связь, ветроэнергетика и многих других [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7]) актуализирует проблему безопасной, надёжной и экономически эффективной утилизации этих материалов. Согласно точки зрения ряда экспертов, данная проблема главным образом обусловлена тем, что в отличие от традиционных конструкционных материалов, которые относительно легко перерабатываются или являются востребованным вторичным сырьём (например, лом чёрных и цветных металлов), завершение жизненного цикла углепластиков связано с рядом экологических затруднений вследствие образования при их разложении высокотоксичных соединений [4], [8], [9]. При этом, специалисты подчёркивают тот факт, что проблема утилизации полимерных композиционных материалов на основе углеродного волокна является достаточно новым вызовом для отходоперерабатывающей промышленности, поскольку не смотря на то, что изготовление изделий из таких материалов началось относительно недавно, и объёмы их производства сравнительно невелики, однако, рост объёмов производства углепластиков в геометрической прогрессии может привести к тому, что масса ежегодно образующихся отходов станет критической и проблема утилизации данных материалов потребует неотложного решения. По мнению исследователей, это может произойти даже ранее окончания срока эксплуатации изделий из полимерных композиционных материалов на основе углеродного волокна длительного пользования, так как помимо отходов потребления при изготовлении изделий из углепластиков образуется большое количество отходов (например, при раскройке и выкладке будущих изделий до 30% препрегов уходит в отходы). Решение обозначенной проблематики предполагает детальное изучение ключевых особенностей (специфики), достоинств и недостатков современных технологий утилизации полимерных композиционных материалов с целью выявления, и описания перспективных способов (направлений) переработки полимерных композиционных материалов на основе углеродного волокна (углепластиков).

Анализ научно-технической литературы [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16] позволил разработать обобщённую систему классификации технологий утилизации полимерных композиционных материалов, в соответствии с которой по механизму осуществления данного процесса современные способы переработки полимерных композиционных материалов можно разделить на четыре группы (направления): физические, термические, химические и термохимические (рисунок 1), имеющие свои отличительные характеристики, преимущества и недочёты, в том числе в плане воздействия на окружающую среду.

Среди физических технологий утилизации полимерных композиционных материалов многообещающими считаются механические (самые распространённые) и радиационные способы переработки, так как захоронение представляет собой ликвидационный метод обращения с отходами полимерных композиционных материалов и не позволяет использовать их ресурсный потенциал. Основным продуктом утилизации полимерных композиционных материалов механическими способами является рециклат различной степени измельчения. Учёные указывают четыре главных достоинства механических способов переработки полимерных композиционных материалов: 1) сравнительная простота и большое разнообразие технологического оформления, начиная от обычных шредеров и измельчителей и заканчивая воздушным измельчителем-разделителем типа «зигзаг»; 2) универсальность – применимость для любых полимерных

композиционных материалов и полимеров; 3) одновременная переработка армирующего компонента (наполнителя) и полимерного связующего (матрицы); 4) экологичность – отсутствие вредных выбросов и испарений. К первостепенным недостаткам механических способов переработки полимерных композиционных материалов научно-технические работники относят: 1) высокую энергоёмкость; 2) сложность регулирования размеров измельчённых материалов; 3) не обезвреженное полимерное связующее; 4) снижение механических свойств измельчённых материалов; 5) ограниченное вторичное применение переработанных материалов.



Рисунок 1 – Обобщённая система классификации технологий утилизации полимерных композиционных материалов

В свою очередь, общий принцип радиационного способа переработки полимерных композиционных материалов основан на разрушении (деструкции) полимерной матрицы под действием высокоэнергетического излучения, основополагающим преимуществом которого выступает его универсальность – под действием высокоэнергетического излучения разрушаются практически все полимерные матрицы, а наполнитель остаётся неповреждённым. Серьёзными недостатками этого способа эксперты называют: 1) излишнюю радиационную нагрузку на окружающую среду и человека; 2) возможность утилизации главным образом тонкослойных отходов полимерных композиционных материалов (до нескольких миллиметров). Однако, не смотря на перечисленные отрицательные качества, специалисты полагают, что радиационный способ переработки в будущем может стать одной из ведущих технологий утилизации некоторых видов армированных полимерных композиционных материалов благодаря своей энергоэффективности и деструкции полимеров.

В числе термических технологий утилизации полимерных композиционных материалов, различающихся между собой содержанием кислорода в рабочей среде, отдельные способы переработки имеют значительное ограничение (вплоть до запрещения к использованию) в промышленном употреблении из-за наличия у них неприемлемых изъянов, в некоторых случаях недопустимых законодательством. Такими способами могут быть сжигание (уничтожение полимерных композиционных материалов при нормальном содержании кислорода) и газификация (разложение полимерных композиционных материалов при недостатке кислорода с последующим получением синтез-газа), потому что: во-первых, наносят большой вред окружающей среде посредством загрязнения воды и воздуха производимыми отходами; во-вторых, приводят к уничтожению наиболее ценных компонентов полимерных композиционных материалов; в-третьих, единственным полезным продуктом выступает энергетический потенциал отходов, т.е. тепловая и

электрическая энергия, выделяемая при переработке полимерных композиционных материалов. В качестве наиболее широко применяемого и производственно выгодного термического способа переработки армированных полимерных композиционных материалов упоминается пиролиз (ликвидация полимерных композиционных материалов при отсутствии кислорода), который обладает: 1) экологической безопасностью и хорошей производственной оптимизацией процесса; 2) высоким выходом и сохранением свойств переработанного армирующего компонента (наполнителя); 3) неплохой адгезией связующего компонента (полимерной матрицы) к переработанному армирующему компоненту (наполнителю); 4) значительным потенциалом коммерческого употребления за счёт возможности повторного индустриального обращения продуктов утилизации.

Химические технологии утилизации полимерных композиционных материалов базируются на деполимеризации (химическом разрушении) полимерной матрицы (связующего компонента) этих материалов, в результате чего продуктом на выходе получают переработанный (вторичный) наполнитель (армирующий компонент) полимерных композиционных материалов. Среди химических технологий утилизации полимерных композиционных материалов к прогрессивному способу переработки учёные причисляют окисление в псевдоожигенном слое, которое, тем не менее, по ряду показателей результативности заметно уступает термо-химическому способу утилизации полимерных композиционных материалов – сольволизу, имеющему такие важные преимущества, как: 1) хорошая сохранность (не менее 80 %) свойств переработанного (вторичного) наполнителя (армирующего компонента); 2) возможность повторного применения продуктов утилизации (переработанного (вторичного) наполнителя и продуктов разложения полимерной матрицы); 3) высокая энергоэффективность технологии.

Обобщая рассмотрение вопроса утилизации полимерных композиционных материалов, большинство исследователей советуют развивать комплексные способы переработки этих материалов: сначала совмещая термические (пиролиз) и механические способы для отработки общей технологии утилизации полимерных композиционных материалов, а потом развивая термokatалитические способы (термокатализ и сольволиз) переработки данных материалов при создании новых полимерных связующих (матрицы). При этом экономически целесообразным и экологически предпочтительным способом утилизации полимерных композиционных материалов в условиях современного законодательства многие специалисты обозначают вторичную переработку, в результате которой получается дополнительное количество полезных продуктов для различных отраслей промышленности, и не происходит повторного загрязнения окружающей среды.

Переходя к выявлению перспективных технологий утилизации полимерных композиционных материалов на основе углеродного волокна (углепластиков) необходимо отметить, что: во-первых, переработка полимерных композиционных материалов, армированных непрерывными волокнистыми наполнителями представляет собой особую сложность, как из-за их высоких прочностных свойств, так и из-за проблем повторного использования утилизированных отходов; во-вторых, все способы утилизации армированных полимерных композиционных материалов, которые ориентированы на выделение армирующего компонента (переработанного (вторичного) волокна), объединяет необходимость разрушения связующего компонента (полимерной матрицы) с получением на выходе различных продуктов переработки. Касаясь узловых моментов процесса утилизации углепластиков, научно-технические работники сообщают о невозможности их переработки традиционными способами (к примеру, переплавкой) отходоперерабатывающей промышленности, которые широко употребляются для металлических материалов и многих полимеров (полиэтилена, полиэтилентерефталата и др.). Этот феномен эксперты объясняют тремя фактами: 1) изготовлением матрицы углепластиков из реактопластов, которые представляют собой неплавкие полимеры, разрушающиеся под действием температуры без образования расплава; 2) получением при

термическом разрушении матрицы дискретного и разнонаправленного вторичного углеродного волокна, по причине того, что производство углепластиков осуществляется преимущественно с использованием непрерывных волокон или плетёных тканей (при этом направление волокна имеет большое значение, так как углепластики являются материалами с анизотропными свойствами).

Как свидетельствуют итоги изучения научных трудов, на современном этапе развития промышленного производства чаще всего применяются термические, термохимические и механические технологии утилизации полимерных композиционных материалов на основе углеродного волокна (углепластиков) [4], [8], [9], [10], [15], [16]. Исследователи пишут о существовании трёх ключевых особенностей термических технологий утилизации углепластиков: 1) при извлечении углеродного волокна происходит разложение органической полимерной матрицы с последующим сжиганием продуктов данного разложения; 2) правильно подобранная рабочая температура позволяет получать вторичное углеродное волокно достаточного качества; 3) максимальное избавление от остатков смолы и пироуглерода возможно при наличии небольшого количества кислорода в рабочей среде. Важнейшими достоинствами термохимических технологий утилизации углепластиков учёные признают: 1) более мягкие температурные условия по сравнению с термическими методами; 2) возможность более гибкого управления качеством получаемого вторичного углеродного волокна. Говоря о недостатках выше отмеченных способов переработки углепластиков, специалисты обращают внимание на то, что: 1) в рабочую среду добавляют достаточно агрессивные реагенты; 2) компоненты полимерной матрицы, перешедшие в виде мономеров и олигомеров в раствор, не всегда могут быть полезно использованы ввиду их качества, поэтому утилизация таких растворов может стать трудноразрешимой задачей. Относительно механических технологий утилизации углепластиков специалисты информируют о неэффективности их практического употребления с учётом технико-технологических характеристик и стоимости получаемых вторичных продуктов.

Производственный опыт утилизации углепластиков показывает, что для максимального сохранения свойств переработанного армирующего наполнителя (вторичного углеродного волокна) целесообразно использовать сольволиз и пиролиз. В ходе промышленных испытаний обнаружено, что в процессе пиролиза отходов углепластиков, при нагревании которых наполнитель обычно разрушается вместе со связующим веществом, в ряде случаев можно получить достаточно дорогостоящие и эффективные углеродные адсорбенты типа активированных углей, которые могут быть использованы в многочисленных технико-технологических процессах для рафинирования газовых и жидких сред и потоков, в различных отраслях индустрии при решении широкого круга задач защиты окружающей среды.

Проведённый анализ теоретических и практических аспектов промышленной реализации технологий утилизации полимерных композиционных материалов в целом и полимерных композиционных материалов на основе углеродного волокна (углепластиков) в частности позволяет сформулировать следующие выводы. Во-первых, на сегодняшний день проблема переработки углепластиков по окончании их жизненного цикла является важной для научно-технических работников и, не смотря на относительно большое количество исследований по данному вопросу, до сих пор не существует универсальных высокопродуктивных промышленных технологий утилизации этих материалов. Во-вторых, перспективными направлениями ликвидации углепластиков выступают технологии утилизации, которые позволяют осуществлять вторичную переработку данных материалов: другими словами, основной задачей при утилизации углепластиков является извлечение армирующего углеродного волокна, который в дальнейшем может использоваться повторно при производстве полимерных композиционных материалов. В-третьих, для утилизации углепластиков можно использовать термические, термохимические и механические способы переработки, у каждого из которых есть своя специфика,

достоинства и недостатки, требующие дальнейшего совершенствования технологий их реализации с целью повышения продуктивности.

Список литературы:

1. Каблов Е.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов / Е.Н. Каблов, Л.В. Чурсова, А.Н. Бабин, Р.Р. Мухаметов, Н.Н. Панина // Полимерные материалы и технологии. – Гомель, 2016. – Т. 2. – № 2. – С.37–42.
2. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. информ. материалов. 3-е изд., перераб. и доп. / Е.Н. Каблов. – М. : ВИАМ, 2015. – 720 с.
3. Xu Y. Current overview of carbon fiber: Toward green sustainable raw materials / Y. Xu, Y. Liu, S. Chen, Y. Ni // BioRes. – NY, 2020. – № 15 (3). – P.7234–7259.
4. Малаховский С.С. Углепластики в современном мире: их свойства и применения / С.С. Малаховский, А.Н. Панафидникова, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии. – М., 2019. – Т. XXXIII. – № 6 (216). – С.62–64.
5. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Термостойкие углепластики для рабочего колеса центробежного компрессора / Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – М., 2016. – № 2 (38). – С.64–71.
6. Гиннэ С.В. К вопросу о полимерных композиционных материалах на основе углеродных волокон / С.В. Гиннэ // Механики XXI века : научно периодическое издание по материалам XXI Всероссийской научно-технической конференции «Механики XXI века». – Братск : Изд-во БрГУ, 2022. – № 21. – С.235–241.
7. Чепелева К.В. Восстановление и усиление несущих конструкций внешним армированием – углеродной лентой «FibARM» / К.В. Чепелева, О.С. Никитина, С.В. Рябчевская, Д.С. Максимцев // Эпоха науки. – Ачинск, 2016. – № 8. – С.169–173.
8. Ильиных Г.В. Основные направления утилизации углепластиков / Г.В. Ильиных // Бюллетень науки и практики. – Нижневартовск, 2019. – Т. 5. – № 12. – С.69–78.
9. Петров А.В. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) / А.В. Петров, М.С. Дориомедов, С.Ю. Скрипачев // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – М., 2015. – № 8. – С.2–16.
10. Николайкин Н.И. Экология : учебник для вузов / Н.И. Николайкин, Н.Е. Николайкина, О.П. Мелехова. – М. : Дрофа, 2004. – 624 с.
11. Pickering S.J. Recycling technologies for thermoset composite materials - current status / S.J. Pickering //Composites: Part A 37. – 2006. – P.1206–1215.
12. Борщевский А.А. Механическое оборудование для производства строительных материалов и изделий / А.А. Борщевский, А.С. Ильин. – М. : Высшая школа, 1987. – 366 с.
13. Pinero-Hernanz R. Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water / R. Pinero-Hernanz, C. Dodds, J. Hyde et al. //Composites: Part A. – 2008. – Vol. 39. – P.454–461.
14. Howarth J. Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite / J. Howarth, S.R. Sada, P.T. Mativenga //Journal of Cleaner Production. – 2014. – Vol. 81. – P.46–50.
15. Gosau J-M. Integrated Composite Recycling Process / J-M. Gosau, T.F. Wesley, R.E. Allred // Proc. 38th. SAMPE Tech. Conf. – Dallas, TX, November 7-9, 2006. – URL: https://www.researchgate.net/publication/286712047_Integrated_Composite_Recycling_Process (дата обращения 24.05.2022 г.)
16. Нистратов А.В. Термографическое исследование отходов угле- и органопластиков как средство оценки рациональных условий их деструкции / А.В. Нистратов, К.Л. Ву, В.Н. Клушин, С.И. Мишкин, М.С. Дориомедов, М.И. Дасковский // Труды ВИАМ. – М., 2017. – № 11 (59). – С.98–106.