

УДК 66.092.1

DOI: 10.15372/ChUR20180601

Исследование рециклинга углеродных волокон путем термического сольволиза полимерных композиционных материалов с применением каменноугольного пека

Е. И. АНДРЕЙКОВ^{1,2}, А. С. КАБАК^{1,2}, Н. Ю. БЕЙЛИНА³, С. И. МИШКИН⁴¹Институт органического синтеза им. И. Я. Пастовского Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

E-mail: cc@ios.uran.ru

²АО “ВУХИН”,
Екатеринбург (Россия)³АО “НИИГрафит”,
Москва (Россия)⁴ФГУП “ВИАМ”,
Москва (Россия)

Аннотация

Исследован процесс рециклинга углеродных волокон (УВ) путем термического сольволиза полимерных композиционных материалов в среде каменноугольного пека в интервале температур 320–400 °С. Изучено влияние термообработки в среде каменноугольного пека на свойства выделенных рециклингом УВ. Представлены результаты исследования методом растровой электронной микроскопии и механических испытаний выделенных УВ в сравнении с исходными УВ, используемыми для создания полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: рециклинг углеродных волокон, термический сольволиз, полимерные композиционные материалы, каменноугольный пек

ВВЕДЕНИЕ

Армированные углеродными волокнами полимерные композиционные материалы (ПКМ), углепластики, обладают исключительными показателями прочности на разрыв и ударопрочности, отличными электроизоляционными и антикоррозионными свойствами, а также малым удельным весом [1–5]. Благодаря своим уникальным характеристикам они нашли широкое применение в космической, авиационной, автомобильной, строительной отраслях, в ядерной и альтернативной энергетике, в производстве спортивного инвентаря [6–10]. Спрос на углепластики постоянно растет: по мнению экспертов, их мировое производство в 2020 г. составит 155 000 т [11].

С ростом объемов производства углепластиков увеличивается количество образующихся отработанных изделий и отходов производства. В состав углепластиков входят стойкие к воздействию окружающей среды термореактивные полимеры, поэтому утилизация их отходов путем захоронения запрещена. Кроме того, они содержат большое количество дорогостоящего углеродного волокна (УВ), поэтому необходимо разрабатывать методы утилизации углепластиков с извлечением волокна, т. е. методы рециклинга УВ. В странах ЕС и США проблема утилизации ПКМ, в том числе углепластиков, стоит остро. В России же на нее только начинают обращать внимание [12]. Разработка эффективных методов рециклинга УВ из ПКМ помо-

жет не только решить эту проблему, но и получить вторичное сырье.

Для утилизации ПКМ могут применяться механические, термические и химические методы [13–17]. Химические методы утилизации, в частности сольволиз, обработка с использованием химически активного растворителя, позволяют после разрушения полимерной матрицы выделить волокнистый наполнитель из ПКМ. К преимуществам сольволиза перед термическими методами относятся использование более низких температур и возможность достижения полной деструкции полимерного связующего [18–25]. Этот метод позволяет выделить УВ в чистом виде, сохранив или незначительно ухудшив их прочностные свойства. Наиболее эффективные и безопасные растворители для рециклинга УВ – вода, спирты и гликоли, которые используются в сверхкритическом состоянии [23–25]. Однако высокая стоимость используемых растворителей и/или необходимость применения аппаратуры, работающей под давлением, затрудняют реализацию данного метода утилизации в промышленных масштабах.

Ранее было показано, что использование каменноугольного пека, остатка дистилляции каменноугольной смолы, в качестве растворителя в процессах термического сольволиза термореактивных полимеров, содержащих фенольные фрагменты, позволяет полностью разрушить полимер и получить с высоким выходом фенольные продукты [26, 27]. Таким образом, каменноугольный пек может быть использован в качестве активного растворителя для утилизации термореактивных полимеров и ПКМ на их основе, в том числе углепластиков.

В данной работе исследован процесс рециклинга УВ путем термического сольволиза ПКМ в среде каменноугольного пека. Последний не содержит низкокипящих компонентов, что позволяет проводить процесс до 420 °С при атмосферном давлении. Цель работы – определение влияния каменноугольного пека на свойства УВ при температурах процесса термического сольволиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы образцы ПКМ, армированные УВ, на основе эпоксидного свя-

зующего и исходные УВ марки SYT45-3К, предоставленные ФГУП “ВИАМ”. В качестве растворителя использовали промышленный среднетемпературный каменноугольный пек со следующими показателями: температура размягчения по “Кольцу и стержню” 68 °С; массовая доля нерастворимых в толуоле веществ 27.3 %; массовая доля нерастворимых в хинолине веществ 5.2 %; выход летучих веществ при 850 °С 60.8 %.

Проведение термического сольволиза

Термический сольволиз образцов ПКМ в каменноугольном пеке проводили в изотермических условиях в интервале температур 320–400 °С в металлическом реакторе при атмосферном давлении в течение 60 и 120 мин.

В реактор помещали сетчатую ячейку с образцом ПКМ или УВ массой до 5 г и загружали 80–100 г каменноугольного пека, взятого в избытке с целью повторного использования в последующих экспериментах. Реактор помещали в электрическую печь и включали нагрев. Контроль температуры осуществляли с помощью термопары. После расплавления пека и достижения температуры в реакторе 130–160 °С начинали перемешивание пропеллерной мешалкой. Образующиеся в процессе сольволиза жидкие продукты деструкции связующего выделялись из реакционной зоны через трубку в крышке реактора, конденсировались в воздушном холодильнике и собирались в приемнике жидких продуктов.

По окончании эксперимента ячейку с УВ извлекали из расплава пека, помещали в колбу и отмывали волокна от остатков каменноугольного пека с использованием N-метилпирролидона. Затем УВ промывали водой, сушили до постоянной массы при 120 °С и взвешивали. Выход УВ определяли как отношение массы выделенных волокон к массе исходного образца ПКМ. Остаток в реакторе представлен каменноугольным пеком, химически измененным в процессе сольволиза [27].

Исследование волокон

Морфологию поверхности исходных и выделенных УВ исследовали методом растровой

электронной микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа Zeiss EVO MA 10 при ускоряющем напряжении 15 кВ в ФГУП “ВИАМ”. На поверхность образцов наносили токопроводящий слой (слой платины толщиной 10–15 нм) на установке для ионного напыления JFC-1600. Получены микрофотографии УВ в режиме вторичных электронов при увеличении 10 000.

Механическую прочность УВ определяли в АО “НИИГрафит” с помощью испытательной машины Zwick. Определяли прочность при растяжении и модуль упругости элементарных волокон (филаментов), выделенных из углеродного жгута исследуемого образца. Количество филаментов, отбираемых для анализа от каждого жгута, не менее 30. Рабочая длина испытуемого элементарного волокна 10 мм, скорость нагружения образца при испытаниях на растяжение 1 мм/мин. Фиксировали усилие при разрыве волокна, диаметр элементарного волокна. Расчетным путем определяли прочность при растяжении, модуль упругости при растяжении, относительное удлинение образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Продукты сольволиза ПКМ в среде каменноугольного пека

В результате термического сольволиза ПКМ в среде каменноугольного пека образуются жидкие продукты деструкции эпоксидного связующего, которые выделяются из реактора и собираются в приемнике. Ячейка с УВ извлекается из расплава пека, а каменноугольный пек, модифицированный в результате химического взаимодействия с полимерной матрицей, остается в реакторе.

В работе [27] показано, что при термическом сольволизе в среде каменноугольного пека может быть достигнута полная деструкция эпоксидного связующего с получением фенола и *n*-изопропилфенола, выход которых в расчете на загруженное связующее составляет 40,3 %. В процессе сольволиза значительно изменяется состав каменноугольного пека, в результате повышается температура размягчения, растет содержание нерастворимых в толуоле и хинолине веществ и коксового остатка.

Варьирование отношения ПКМ/каменноугольный пек, температуры термического сольволиза и времени выдержки позволяет достичь необходимых характеристик модифицированных пеков с высокой температурой размягчения, которые могут использоваться в качестве промышленного сырья.

Выход углеродных волокон в процессе сольволиза ПКМ

По данным ФГУП “ВИАМ”, исходные образцы ПКМ содержат до 65 % УВ. Результаты экспериментов по термическому сольволизу армированных образцов в среде каменноугольного пека приведены в табл. 1. Видно, что выход УВ при температуре процесса 320 °С составляет 82 %. Это связано с неполной деструкцией полимерного связующего, часть которого остается на наполнителе. Повышение температуры приводит к увеличению степени деструкции эпоксидной матрицы, и выход УВ сопоставим с данными для исходного образца ПКМ. Увеличение времени изотермической выдержки с 60 до 120 мин существенно не отразилось на выходе УВ.

На фотографиях исходного образца ПКМ и выделенных в результате термического сольволиза УВ (рис. 1) видно, что проведение

ТАБЛИЦА 1

Условия термического сольволиза ПКМ в каменноугольном пеке и данные о выходе УВ

Условия процесса		Выход углеродных волокон, %
Температура, °С	Время выдержки, мин	
320	60	82
340	60	65
360	60	62
360	120	60

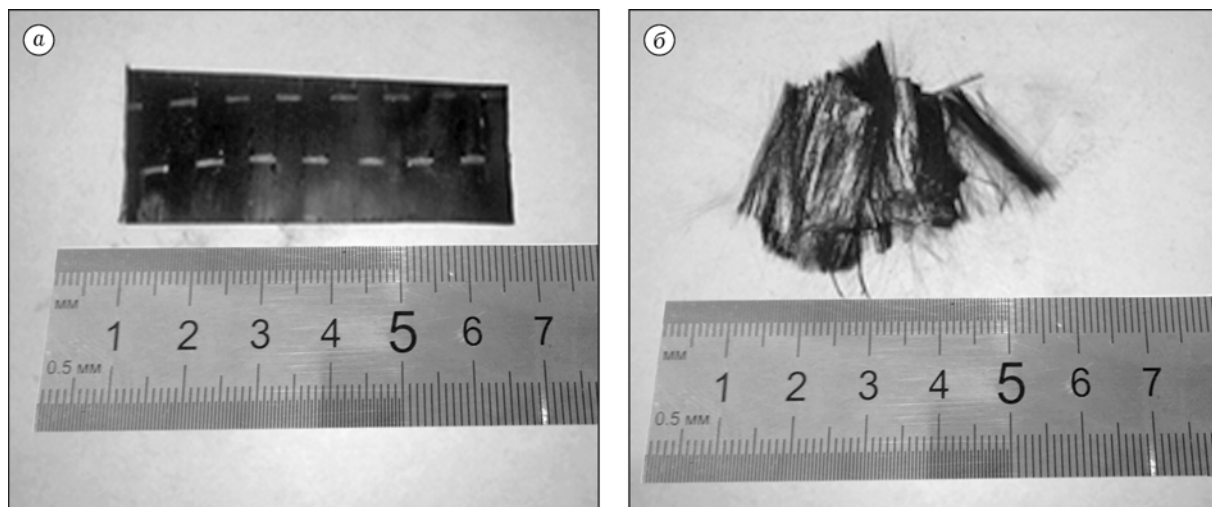


Рис. 1. Исходный образец ПКМ (а) и выделенные УВ в процессе сольволиза (б).

термического сольволиза ПКМ в среде каменноугольного пека позволяет разрушить связующее и выделить УВ. Термический сольволиз достаточно эффективно идет при температурах 340 °С с получением УВ, освобожденных от полимерного связующего.

Оценка свойств выделенных углеродных волокон

С использованием растровой электронной микроскопии получены микрофотографии исходных и выделенных при сольволизе ПКМ в каменноугольном пеке УВ (ув. 10 000, рис. 2).

Признаков повреждения поверхности волокон после термического сольволиза не выявлено; включения на поверхности выделен-

ных волокон могут быть остатками аппрета, наносимого на исходные УВ.

С целью определения влияния каменноугольного пека на свойства волокон проведены эксперименты по термической обработке исходных УВ марки SYT45-3K в каменноугольном пеке при 320 и 380 °С в течение 120 мин.

Определение свойств исходных и обработанных УВ проведено в АО «НИИГрафит». Результаты испытаний представлены на рис. 3, 4. Видно (см. рис. 3), что диаметр УВ до и после термической обработки в каменноугольном пеке остается неизменным, что соотносится с данными растровой электронной микроскопии. Можно сделать вывод, что УВ после сольволиза не содержат остатков полимерного связующего, а

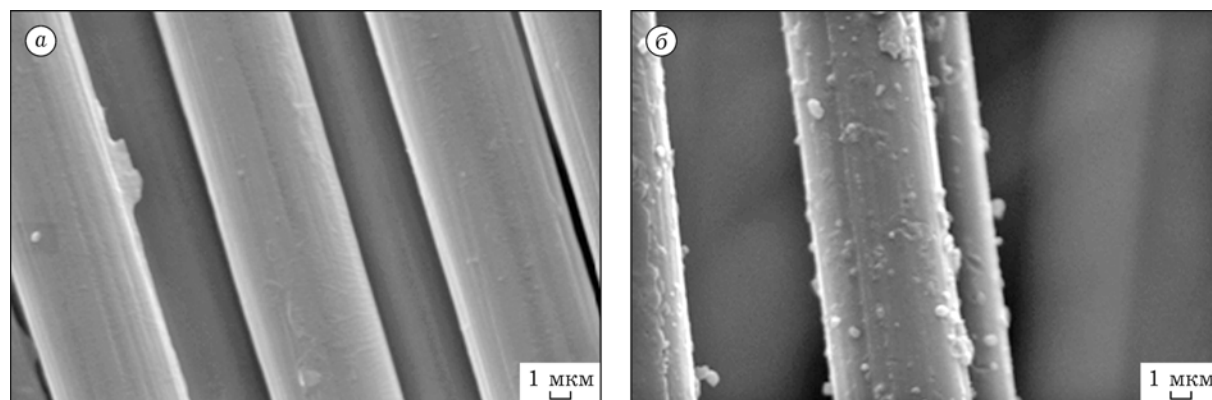


Рис. 2. РЭМ-изображения исходных (а) и выделенных (б) из ПКМ УВ.

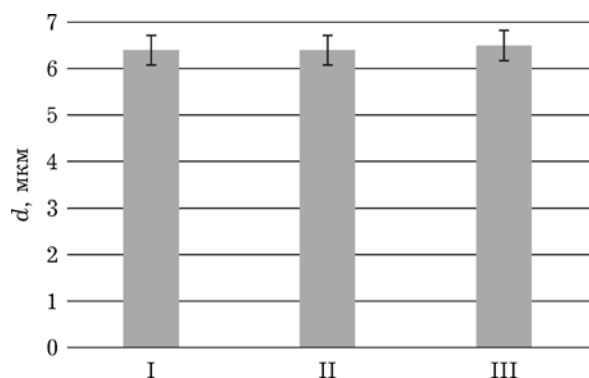


Рис. 3. Диаметр исходных (I) и обработанных в каменноугольном пеке УВ при 320 (II) и 380 °С (III) в течение 120 мин.

каменноугольный пек полностью удаляется с поверхности волокон на стадии отмывки.

Из данных рис. 4 следует, что термическая обработка в среде каменноугольного пека не приводит к заметным изменениям в прочности УВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность рециклинга УВ путем термического сольволиза ПКМ в среде каменноугольного пека. Основные продукты сольволиза ПКМ представлены фенольными продуктами деструкции связующего, УВ и модифицированным каменноугольным пеком.

Проведение процесса при температурах выше 340 °С позволяет полностью разрушить

полимерное связующее и выделить УВ в чистом виде. Признаков повреждения УВ, выделенных в результате сольволиза, не выявлено. Диаметр, прочность на разрыв и модуль упругости обработанных в каменноугольном пеке УВ сопоставимы с характеристиками исходных УВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hadden C., Klimek-Mcdonald D., Pineda E., King J., Reichanadter A., Miskioglu I., Gowtham S., Odegard G. // *Carbon*. 2015. Vol. 95. P. 100–112.
- Mastali M., Dalvand A., Sattarifard A. // *Compos. B Eng.* 2017. Vol. 112. P. 74–92.
- Chen J., Wu J., Ge H., Zhao D., Liu C., Hong X. // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2016. Vol. 82. P. 141–150.
- Pan Y., Wu G., Huang Z., Wu X., Liu Y., Ye H. // *Corrosion Sci.* 2017. Vol. 115. P. 152–158.
- Tamilarasan U., Karunamoorthy L., Palanikumar K. // *Mater. Res.* 2015. Vol. 18. P. 1029–1037.
- Tang S., Hu C. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. P. 117–130.
- M'Saoubi R., Axinte D., Soo S., Nobel C., Attia H., Kappmeyer G., Engin S., Sim W. // *CIRP Annals Manufacturing Technology*. 2015. Vol. 64. P. 557–580.
- Machado J., Gamarra P., Marques E., Silva L. // *Compos. Struct.* 2018. Vol. 185. P. 373–380.
- Al-Abdwais A., Al-Mahaidi R., Al-Tamimi A. // *Construct. Build Mater.* 2017. Vol. 132. P. 296–302.
- UMATEX Group [Электронный ресурс]. Отрасли применения. URL: <http://umatex.com/applications/applications/> (дата обращения: 03.09.2018).
- European Composites Industry Association [Электронный ресурс]. URL: http://www.eucia.eu/userfiles/files/20161128_market_report_2016_english.pdf (дата обращения 21.09.2018).
- Петров А. В., Дориомедов М. С., Скрипачев С. Ю. // *Тр. ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. Т. 12,

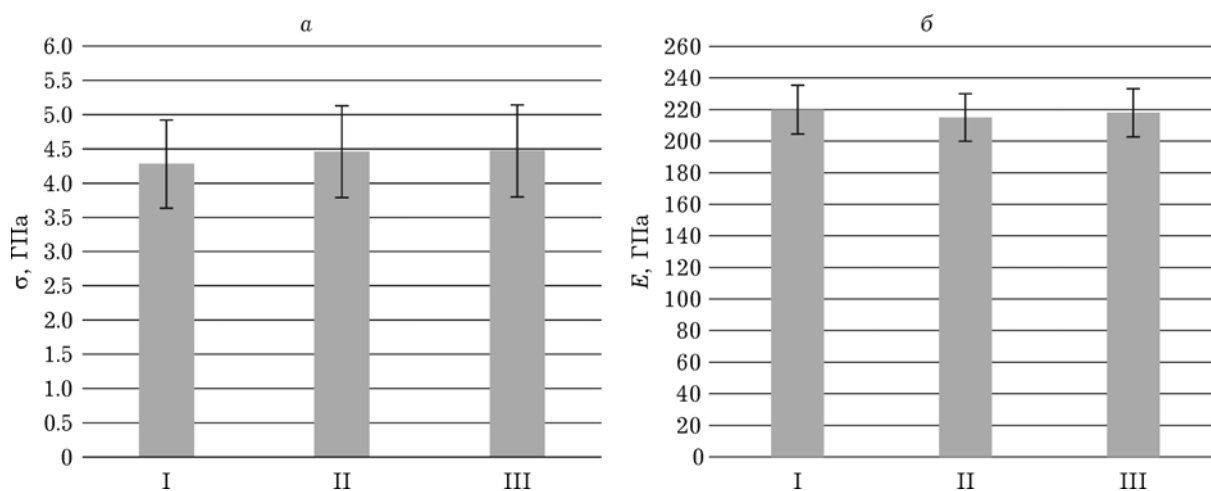


Рис. 4. Прочность на разрыв (а) и модуль упругости (б) исходных (I) и обработанных в каменноугольном пеке УВ при 320 (II) и 380 °С (III) в течение 120 мин.

- Ст. 12. URL: <http://viam-works.ru/ru/articles> (дата обращения: 21.09.2018).
- 13 Петров А. В., Дориомедов М. С., Скрипачев С. Ю. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. Т. 8, Ст. 9. URL: <http://viam-works.ru/ru/articles> (дата обращения: 21.09.2018)
- 14 Werma S., Balasubramaniam B., Gupta R. // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2018. Vol. 13. P. 86–90.
- 15 Pickering S. // *Compos. Part A*. 2006. Vol. 37. P. 1206–1215.
- 16 Yang Y., Boom R., Irion B., Wit H., Kuiper P., Heerden D. // *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intensification*. 2012. Vol. 51. P. 53–68.
- 17 Oliveux G., Dandy L., Leeke G. // *Progress in Mater. Sci.* 2015. Vol. 72. P. 61–99.
- 18 Liu Y., Meng L., Huang Y., Du J. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2004. Vol. 95. P. 1912–1916.
- 19 Lee S., Choi H., Kim J., Lee C., Kim Y., Ju C. // *Korean J. Chem.Eng.* 2011. Vol. 28, No. 2. P. 449–454.
- 20 Shibata K., Nakagawa M. // *Hitachi Chem. Techn. Report*. 2014. Vol. 56. P. 6–11.
- 21 Feraboli P., Kawakami H., Wade B., Gasco F., DeOto L., Masini A. // *J. Compos. Mater.* 2011. Vol. 46, No. 12. P. 1459–1473.
- 22 Das M., Chacko R., Varughese S. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. Vol. 6. P. 1564–1571.
- 23 Morin C., Loppinet-Serani A., Cansell F., Aymonier C. // *J. Supercritical Fluids*. 2012. Vol. 66. P. 232–240.
- 24 Henry L., Schneller A., Doerfler J., Mueller W., Aymonier C., Horn S. // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 133. P. 264–274.
- 25 Yan H., Lu C., Chang C., Liu N., Hou X. // *New Carbon Mater.* 2016. Vol. 31, No. 1. P. 46–54.
- 26 Андрейков Е. И., Сафаров Л. Ф., Первова М. Г., Мехаев А. В. // *Химия тв. топлива*. 2016. Т. 88, № 1. С. 13–21.
- 27 Кабак А. С., Андрейков Е. И., Первова М. Г., Койтов С. А., Селезнев А. М. // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 2. С. 135–140.