

А. Е. Проценко, В. В. Петров*

Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, Россия

РЕЦИКЛИНГ СТЕКЛОАРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

A. E. Protsenko and V. V. Petrov*

RECYCLING OF FIBERGLASS FILLERS OBTAINED FROM POLYMER COMPOSITES BASED ON AN EPOXY VINYL ESTER BINDER

Keywords: polymer-matrix composites, glass-fibers-reinforced plastics, recycling, fiberglass, strength

Data found from an experimental study of the possibility of recycling polymer composites on the example of a fiberglass made from a linen fiberglass and an epoxy vinyl ester binder are presented with the aim to remove the polymer matrix and obtain a recovered fiberglass not inferior in its properties to the virgin material. The solvolysis method of the composite in a methyldiethanolamine medium is considered. The solvolysis time and the concentration of alkali metal hydroxide in the reaction medium in relation to the strength of recovered glass fibers is established. The solvolysis at a temperature of 180°C and a catalyst concentration of 5% for 6 h was accepted as the optimal regime. As a result, a regime that allowed us to recover fibers with a tensile strength equal to 92% of that of virgin fibers was determined. The recovered fabrics were studied by a thermal analysis and the scanning electron microscopy. GFRP samples were obtained from the recovered fabrics by the VaRTM method. The flexural strength of composites made from the secondary filler was 8.5% lower than that of the same material based on a virgin fabric.

Ключевые слова: композит с полимерной матрицей, стеклопластик, переработка вторичная, стекловолокно, прочность

*Автор, с которым следует вести переписку: protsenko.ae@yandex.ru
Corresponding author: protsenko.ae@yandex.ru

Представлены данные экспериментального исследования возможности рециклинга полимерных композитов на примере стеклопластика из полотняной стеклоткани и эпоксивинилэфирного связующего. Цель рециклинга — удаление полимерной матрицы и получение восстановленного стекловолокна, не уступающего по свойствам первичному материалу. Рассмотрен метод сольволиза композита в среде метилдиэтанолamina. Установлена зависимость влияния времени сольволиза и содержания гидроксида щелочного металла в реакционной среде на прочность восстановленных стеклянных волокон. Оптимальным принят режим сольволиза при температуре 180 °С и концентрации катализатора 5% в течение 6 ч. В результате определен режим, позволяющий получать волокна с разрывной прочностью 92% прочности первичных волокон. Восстановленные ткани исследованы методами термического анализа и растровой электронной микроскопии. Из восстановленных тканей получены образцы стеклопластиков методом VaRTM. Прочность при трехточечном изгибе композитов из вторичного наполнителя на 8,5% ниже, чем такого же материала на основе первичной ткани.

Введение

Высокая востребованность полимерных композитных материалов (ПКМ) обусловлена их уникальными свойствами. Однако большой спрос на изделия из полимерных композитов способствует развитию такой проблемы, с которой многие высокоразвитые страны уже столкнулись: накопление техногенных неразлагаемых трудно перерабатываемых отходов (рис. 1) [1].

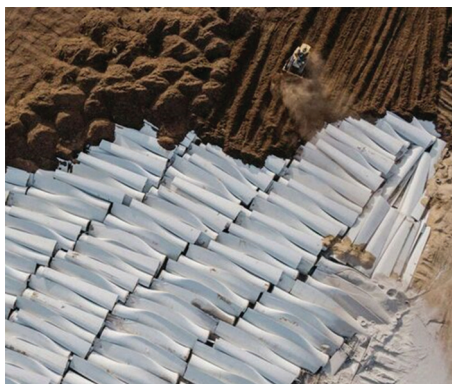


Рис. 1. Полигон захоронения отработанных лопастей ветрогенераторов в США [1].

Как известно, композиты — это гетерогенные структуры, в которых воздействию внешних агрессивных факторов в наибольшей степени подвержена полимерная матрица. Несмотря на то что жизненный цикл полимерных композитов значительно больше, чем обычных материалов, и может составлять от 25 до 50 лет в зависимости от назначения, в результате естественного старения происходит ухудшение эксплуатационных свойств изделий из них [2—4].

Ввиду длительного жизненного цикла изделий проблема рециклинга не стоит остро, однако с каждым годом мощности композитных производств растут и к 2024 г. по прогнозам достигнут 14 млн т/год [5]. Поэтому разработка высокоэффективных способов рециклинга полимерных композитных материалов на основе терморектопластов с целью возврата их в производственный цикл и расширения сырьевой базы производства полимерных композитных материалов является актуальной задачей.

В настоящее время в мире испытаны и пытаются использовать три основных метода утилизации ПКМ, не считая простого захоронения: физический, термический и химический. Самым распространенным методом утилизации армированных пластиков на сегодняшний день является пиролиз [6, 7]. Недостаток этого метода — уничтожение наиболее ценных составляющих ПКМ и высокая вероятность выброса вредных веществ в окружающую среду.

Среди физических методов механический — самый распространенный. Главными достоинствами являются сравнительная простота технологического оформления и универсальность, а также отсутствие вредных выбросов и испарений — он применим для любых ПКМ и полимеров, при этом происходит одновременная переработка волокон наполнителя и полимерного связующего. К недостаткам механического способа следует отнести высокую энергоемкость, сложность регулирования размеров измельченных пластиков, снижение механических свойств получаемого вторичного сырья и его дальнейшее ограниченное использование [8—12].

Исследования по утилизации ПКМ с использованием химических методов основаны на химическом разрушении полимерного связующего, продуктом на выходе является волокно.

Наиболее перспективным способом утилизации в настоящее время считается сольволиз, так как разложение полимерной матрицы в ПКМ происходит при сравнительно “мягких” условиях (давлении от 1 до нескольких атмосфер и при температуре от 25 до 400 °C).

Материалы и методы

Материалы. Исследовали композитные материалы на основе эпоксиэпидивинилэфирного связующего Derakane 411-350 (Ashland) и полотняной

стеклоткани 1250-T30-290 (Umatex). Данные материалы и их аналоги находят широкое применение в различных отраслях промышленности, например, авиации и судостроении. Образцы композитов изготавливали из девяти слоев стеклоткани с углом армирования 0° методом вакуумной инфузии (VaRTM) с использованием установки SVI-20-43 (MSH Techno). В качестве сольвента использовали метилдиэтаноламин 99% (Sigma-Aldrich).

Методы. *Сольволиз* проводили в лабораторном реакторе, представляющем круглодонную колбу, сообщенную с обратным холодильником. В колбу наливали 50 г метилдиэтанолamina (МДЭА), помещали образец композита массой 5 г и вводили катализатор (NaOH). Смесь перемешивали магнитной мешалкой и нагревали до 180°C . Сольволиз продолжался до достижения полного разделения матрицы и наполнителя.

Термоанализ образцов выполняли на приборе синхронного термического анализа STA 409 PC Luxx (NetzschGeraetebau GmbH). В процессе эксперимента проводили регистрацию данных термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Анализ выполняли в тиглях из корундовой керамики. Нагрев осуществлялся со скоростью 10 К/мин в воздушной атмосфере.

Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, оснащенный электронной пушкой с вольфрамовым катодом, при ускоряющем напряжении 5 кВ с использованием детектора вторичных электронов (SE).

Испытание стеклопластиков на изгиб. Образцы испытывали на трехточечный изгиб по ГОСТ Р 56810—2015 (ASTM D790-10) на универсальной испытательной машине Instron 3382. Размер образца $60 \times 15 \times 2$ мм. Для испытаний использовали опоры радиусом 2 мм, установленные на расстоянии 32 мм. Скорость нагружения 1 мм/мин.

Испытание стекловолокна на разрыв. Оценка прочности элементарных стеклянных волокон осуществлена в соответствии с ГОСТ Р 57063—2017 (ASTM C1557-14).

Результаты и обсуждение

Рассмотрена возможность рециклинга стеклопластика методом сольволиза в среде метилдиэтанолamina (МДЭА). Проведение сольволиза композита в присутствии МДЭА в диапазоне температур от 150 до 200°C приводит только к незначительному набуханию образцов и проявлению ими большей пластичности. Полной деполимеризации связующего не наблюдали (рис. 2).

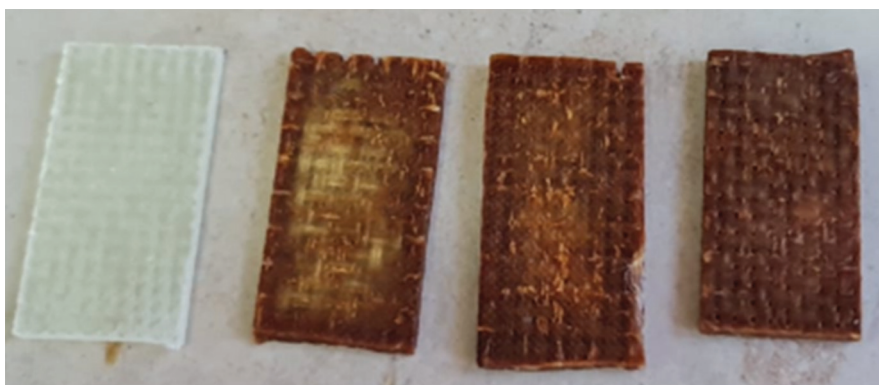


Рис. 2. Фото образцов, выдержанных в среде МДЭА при температуре 200 °С в течение 0, 2, 10, 24 ч (слева направо).

Для повышения эффективности деструкции полимерного связующего в качестве катализатора использовали гидроксид щелочного металла Na. Значительная каталитическая активность этого соединения в процессе деструкции полимерных термореактивных систем отмечена в [13]. Исследовали каталитические системы, содержащие 2, 4, 5 и 10% гидроксида Na.

Использование таких систем позволило получить регенерированную стеклоткань и жидкость, содержащую продукты распада эпоксивинилэфирного связующего (рис. 3).

Волокна, полученные на разных этапах эксперимента, исследовали методом термогравиметрического анализа для установления глубины деполимеризации связующего (рис. 4).

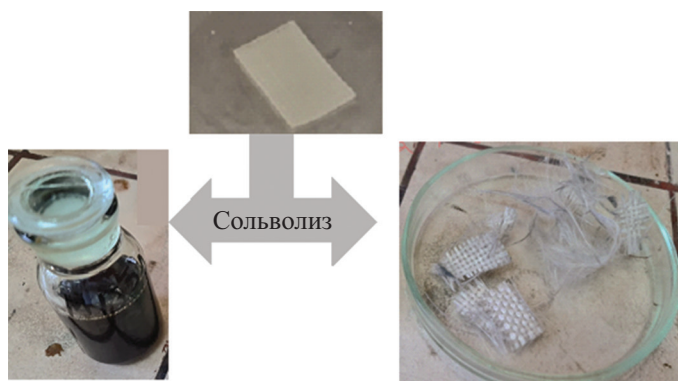


Рис. 3. Продукты сольволиза.

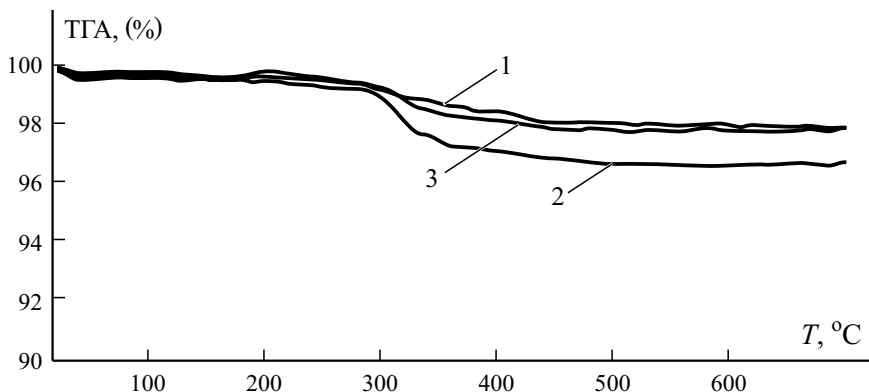


Рис. 4. Термограммы стеклонитей, восстановленных в среде МДЭА в присутствии 5% NaOH: 1 — первичное волокно; 2 — сольволиз 2 ч; 3 — сольволиз 6 ч.

В результате 6-часовой обработки в МДЭА (по данным рис. 4) в присутствии 5% NaOH удалось получить волокна, идентичные исходному

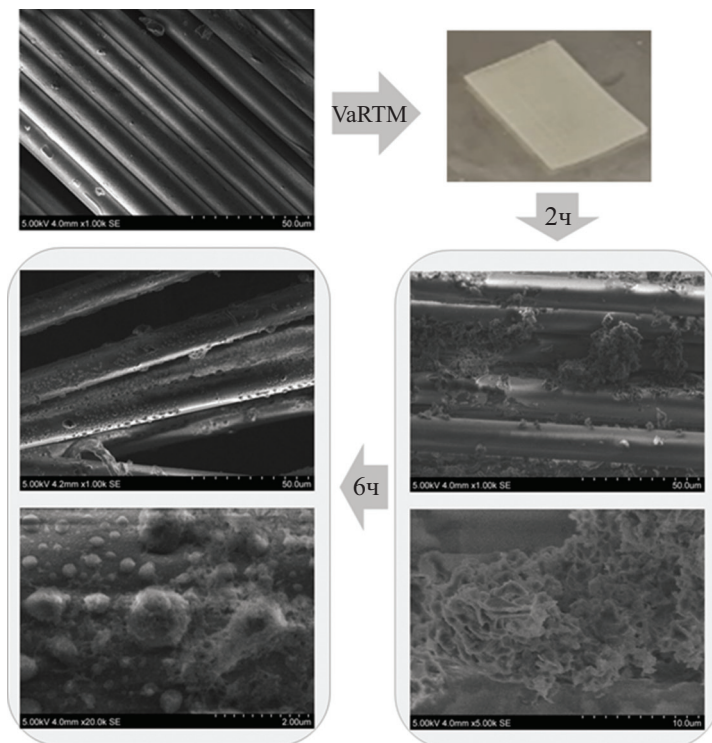


Рис. 5. Микроструктура волокон.

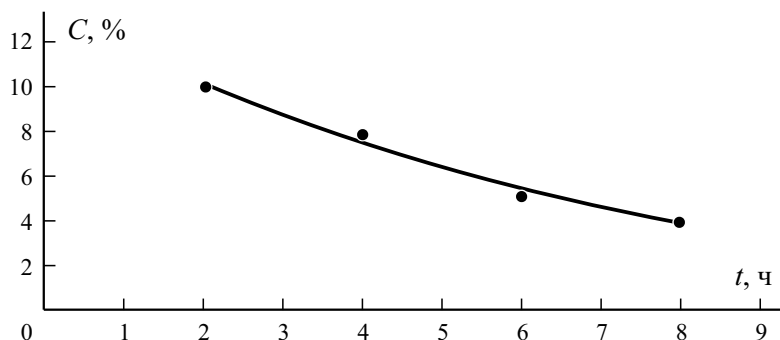


Рис. 6. Зависимость времени сольволиза t от концентрации C катализатора NaOH.

стекловолокну. Об этом также свидетельствуют изображения, полученные с помощью СЭМ (рис. 5). После 2 ч сольволиза на волокнах стеклоткани наблюдали значительное количество остатков органической матрицы, а после 6 ч экспозиции на поверхности волокон видны только мелкие частицы размером от 1,3 мкм до 120 нм.

По данным экспериментальных исследований получена зависимость времени сольволиза t до достижения полной деградации связующего в образцах стеклопластиков от концентрации катализатора C (рис. 6). Установлено, что с увеличением доли гидроксида NaOH в реакционной среде существенно снижается время сольволиза. Значительный интерес представляет оценка влияния концентрации NaOH C и времени сольволиза t на механическую прочность получаемых волокон, которую оценивали пределом прочности при разрыве σ_b (рис. 7). Испытания про-

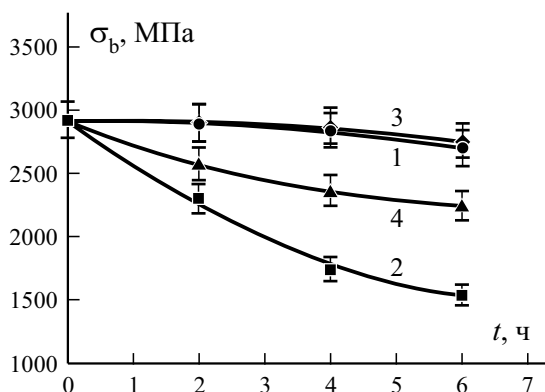


Рис. 7. Зависимость прочности волокон σ_b от времени обработки t при концентрации катализатора $C = 5$ (1); 10 (2); 4 (3); 8% (4).

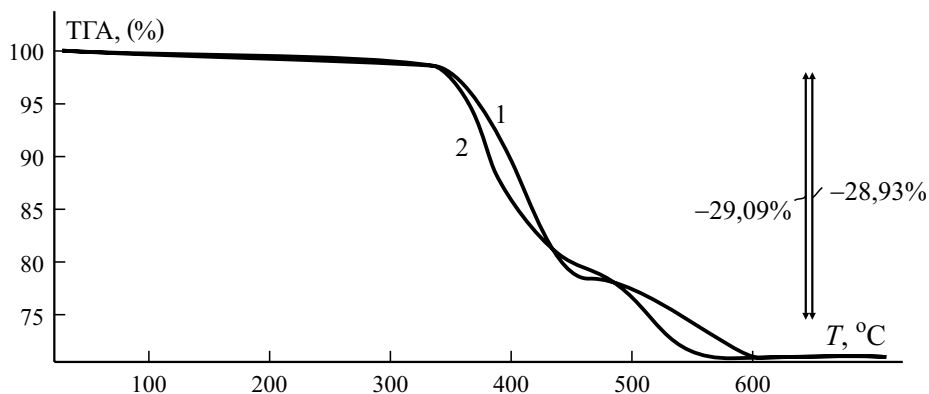


Рис. 8. Термогравиметрические кривые ПКМ из первичного волокна (1) и восстановленного волокна (2).

водили в соответствии с ГОСТ Р 56810—2015 на элементарных волокнах с использованием динамометра с чувствительностью 0,01 Н. Наиболее приемлемые результаты получены с использованием состава, содержащего 5% NaOH.

Таким образом, можно создать условия, при которых прочность волокон в результате рециклинга снижается только на 8%. При этом применение термических методов рециклинга позволяет получать волокна с прочностью, не превышающей 80% от исходной [14,15].

С использованием метода VaRTM были получены образцы ПКМ на основе связующего Derakane 411-350 из исходной стеклоткани и восстановленной при температуре 180 °C и концентрации катализатора 5%. Идентичность составов образцов ПКМ, полученных на основе восстановленного и исходного стекловолокна контролировали с помощью данных термогравиметрии (рис. 8). Соотношение волокно / матрица в полученных образцах составляло 70/30. Предел прочности при трехточечном изгибе композита на основе первичной стеклоткани — 482 МПа, прочность стеклопластика на основе стеклоткани, восстановленной в среде МДЭА в присутствии 5% NaOH в течение 6 ч, — 441 МПа, композита на основе стеклоткани, восстановленной в присутствии 10% NaOH в течение 2-часовой обработки, — 364 МПа. Эти данные свидетельствуют об эффективности использования МДЭА в качестве сольвента при рециклинге ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего. Прочность стеклопластика из восстановленной ткани на 8,5% ниже, чем на основе первичной ткани. Полученные результаты коррелируют с данными прочности стеклянных волокон (см. рис. 7).

В некоторых исследованиях с использованием в качестве среды сольволиза суб- и сверхкритической воды также удавалось удалить от

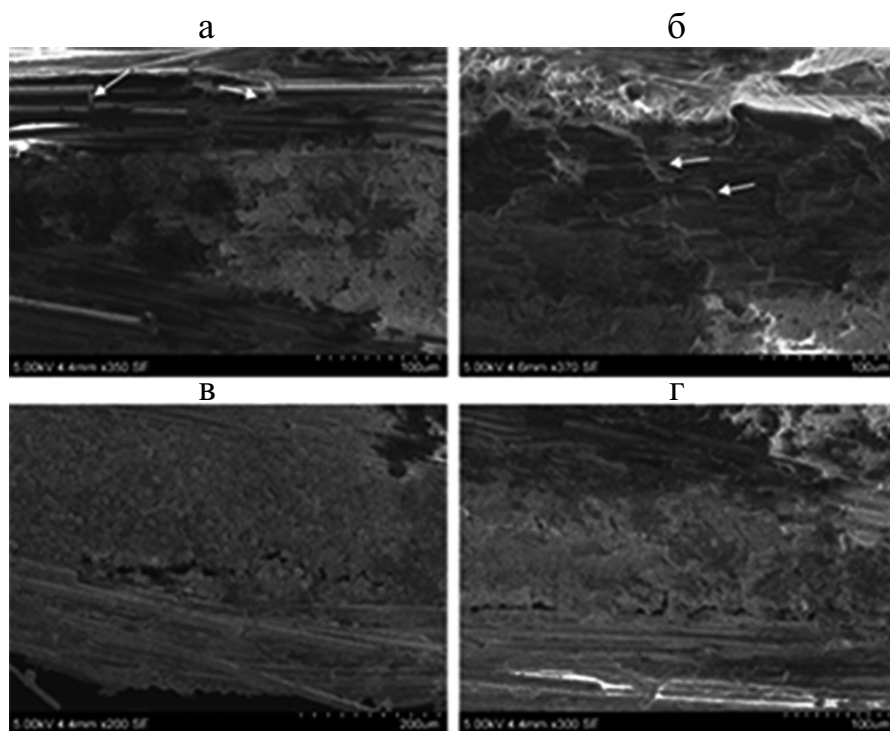


Рис. 9. Структура изломов образцов композитов из первичного (а, в) и восстановленного (б, г) волокон.

79 до 97% полимерной матрицы [16—18]. Прочность восстановленных таким методом стеклянных нитей достигает только 60% от прочности исходного волокна [16]. Хорошие результаты показали и системы на основе сверхкритических спиртов и кетонов [19, 20]. Главный недостаток такого метода рециклинга — необходимость наличия специального оборудования, способного работать при высоких давлении и температуре, а также длительность процесса.

Преимущество использования МДЭА заключается в возможности проведения процесса при атмосферном давлении, что коррелирует с результатами [21] в среде моноэтаноламина.

Структура и характер изломов образцов композитов (рис. 9) также подтверждают идентичность свойств полученных материалов. На рис. 9—а, б представлены области мест растяжения на изгибаемых образцах. На снимках наблюдаются места разрыва волокон, сопровождаемого его адгезионным отрывом от матрицы, в результате чего образуется соответствующий ложемент. В зоне сжатия изгибаемого образца (рис. 9—в, г) формируется трещина, которая провоцирует

расслоение. Формирование трещины в обоих случаях происходит по месту контакта утка и основы ткани. В образце композита из восстановленной стеклоткани торцы нитей имеют правильную округлую форму, расслоение идет по границе контакта волокно—матрица. Когезионного разрушения волокон не наблюдали, что свидетельствует о хорошей остаточной прочности нитей.

Заключение

Результаты исследования использования МДЭА в качестве среды в процессе рециклинга стеклопластиков на основе эпоксивинилэфирного связующего показало, что оно эффективно только в присутствии гидроксида натрия. Введение NaOH способствует значительному ускорению деструкции полимерной матрицы. Волокна стеклоткани, восстановленной в среде МДЭА, содержащей 5% NaOH, обладают практически такими же прочностными характеристиками, как и исходные волокна.

Таким образом, рассмотренный способ и исследованный состав среды сольволиза позволяют удалять связующее из композита с сохранением большинства свойств армирующего наполнителя. В сравнении с существующими данный метод рециклинга позволяет получать композиты, незначительно уступающие по свойствам аналогичным материалам из исходного сырья.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00246.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin C.* Wind Turbine Blades Can't Be Recycled, So They're Piling Up in Landfills. — Bloomberg, 2020. URL: <https://www.bloomberg.com/news/features/2020-02-05/wind-turbine-blades-can-t-be-recycled-so-they-re-piling-up-in-landfills> (дата обращения 27.01.2022)
2. *Chen J. Z., Li Z., Zhu S. R., Li Z. Q., Kong Y. L.* Prediction of long-term properties of fiberglass pipe based on the shift factors method // *Adv. Mater. Res.* — 2013. — Vol. 748. — P. 411—415.
3. *Bogner B.* Survey of long term durability of fiberglass reinforced plastics tanks and pipes // *Reinforced Plastics Durability.* — 1999. — P. 267—281.
4. *Каблов Е. Н., Старцев О. В., Кротов А. С., Кириллов В. Н.* Климатическое старение композитных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // *Деформация и разрушение материалов.* — 2010. — №. 11. — С. 7—19

5. Дориомедов М. С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Тр. ВИАМ. — 2020. — №. 6—7 (89). — С. 29—37.
6. Meyer L. O, Schulte K., Grove-Nielsen E. CFRP-recycling following a pyrolysis route: process optimization and potentials // J. Compos. Mater. — 2009. — Vol. 43, No. 9. — P. 1121—1132.
7. Schwarz S., Höftberger T., Burgstaller C., Hackl A., Schwarzinger C. Pyrolytic recycling of carbon fibers from prepregs and their use in polyamide composites // Open J. Compos. Mater. — 2020. — Vol. 10. — P. 92—105.
8. Howarth J., Mareddy S. S. R., Mativenga P. T. Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite // J. Clean. Prod. — 2014. — Vol. 81. — P. 46—50.
9. Longana M. L., Ondra V., Yu H., Potter K. D., Hamerton I. Reclaimed carbon and flax fibre composites: manufacturing and mechanical properties // Recycl. — 2018. — Vol. 3, No. 4. — P. 52 .
10. Palmer J., Ghita O. R., Savage L., Evans K. E. Successful closed-loop recycling of thermoset composites // Composites: Part A. — 2009. — Vol. 40, No. 4. — P. 490 — 498.
11. Ogi K., Nishikawa T., Okano Y., Taketa I. Mechanical properties of ABS resin reinforced with recycled CFRP // Adv. Compos. Mater. — 2007. — Vol. 16, No. 2. — P. 181—94.
12. Conroy A., Halliwell S., Reynolds T. Composite recycling in the construction industry // Composites: Part A. — 2006. — Vol. 37, No. 8. — P. 1216—1222
13. Yang P., Zhou Q., Yuan X. X., Van Kasteren J. M. N., Wang Y. Z. Highly efficient solvolysis of epoxy resin using poly(ethylene glycol)/NaOH systems // Polym. Degrad. Stab. — 2012. — Vol. 97, No. 7. — P. 1101—1106.
14. Protsenko A. E., Pimenova E. D., Petrov V. V. Recycling of glass fibers sheets from thermoset reinforced plastic using thermolysis method // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. — IOP Publ., 2020. — Vol. 734, No. 1. — P. 012185.
15. Ginder R. S., Ozcan S. Recycling of commercial e-glass reinforced thermoset composites via two temperature step pyrolysis to improve recovered fiber tensile strength and failure strain // Recycl. — 2019. — Vol. 4, No. 2(24). — P. 1—12.
16. Kao C. C., Ghita O. R., Hallam K. R., Heard P. J., Evans K. E. Mechanical studies of single glass fibres recycled from hydrolysis process using sub-critical water // Composites: Part A. — 2012. — Vol. 43, No. 3. — P. 398—406.
17. Bai Y., Wang Z., Feng L. Chemical recycling of carbon fibers reinforced epoxy resin composites in oxygen in supercritical water // Mater. Des. — 2010. — Vol. 31, No. 2. — P. 999—1002.
18. Piñero-Hernanz R., Dodds C., Hyde J., García-Serna J., Poliakoff M., Lester E., ... Wong K. H. Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water // Composites: Part A. — 2008. — Vol. 39, No. 3. — P. 454—461.
19. Okajima I., Sako T. Recycling fiber-reinforced plastic using supercritical acetone // Polym. Degrad. Stab. — 2019. — Vol. 163. — P. 1—6.

20. *Piñero-Hernanz R., García-Serna J., Dodds C., Hyde J., Poliakoff M., Cocero M. J., ... Lester E.* Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions // *J. Supercritical Fluids*. — 2008. — Vol. 46, No. 1. — P. 83—92

21. *Vallee M., Tersac G., Destais-Orvoen N., Durand G.* Chemical recycling of class A surface quality sheet-molding composites // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2004. — Vol. 43, No. 20. — P. 6317—6324

Поступила в редакцию 20.01.2022

Received Jan. 20, 2022
