

УДК 678:658.567.1

*А.В. Петров<sup>1</sup>, М.С. Дориомедов<sup>1</sup>, С.Ю. Скрипачев<sup>1</sup>***ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНО ПЕРЕРАБОТАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-12-12

*Рассмотрен опыт ряда стран (Япония, США, Великобритания, Германия и др.) по снижению негативного воздействия на окружающую среду, удовлетворяющий требованиям законодательства, путем производства изделий народно-хозяйственного назначения из вторично переработанных угле- и стеклопластиков и полипропилена. Описаны некоторые основные технологические процессы, применяемые за рубежом при изготовлении изделий из вторично переработанных композиционных материалов.*

*В настоящее время решение вопроса утилизации является одним из аспектов, способствующих широкому внедрению и применению полимерных композиционных материалов в приоритетных отраслях промышленности. Это связано с тем, что потребители все чаще отдают предпочтение тем материалам и изделиям, при изготовлении, применении и утилизации которых негативное воздействие на окружающую среду было бы минимальным.*

**Ключевые слова:** полимерный композиционный материал, вторичная переработка, вторичное применение, армированные пластики.

*The article describes the experience of several countries (Japan, USA, UK, Germany and others.) to reduce the negative impact on the environment and meet the legal requirements by manufacturing products of national economic destination of the recycled carbon fiber reinforced plastics, fiberglass reinforced plastics and fiber reinforced polypropylene. Some of the main technological processes using abroad in the manufacture of products from recycled polymers composite materials are described.*

*At present, the solution of recycling problem is one of the aspects contributing to widespread adoption and application of polymeric composite materials in priority industries. This is due to the fact that today more and more consumers prefer those materials and products the negative influence of which on the environment in the process of manufacture, use and disposal would be minimal.*

**Keywords:** polymer composite material, recycling, secondary use, fiber reinforced plastic.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Анализ развития науки и технологий как в России, так и за рубежом, показывает, что развитие и создание новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) с принципиально улучшенным комплексом свойств, разработка энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий их переработки (утилизации) являются ключевыми направлениями для технологического прорыва в различных отраслях промышленности [1–4].

Решение вопроса утилизации является одним из аспектов, способствующих широкому внедрению и применению ПКМ в приоритетных отраслях промышленности. Это связано с тем, что традиционные способы утилизации ПКМ (как правило, сжигание) экономически не выгодны, а учитывая их химический состав – экологически опасны, поэтому потребители все чаще отдают предпочтение тем продуктам при изготовлении,

применении и утилизации которых негативное воздействие на окружающую среду было бы минимальным.

Особенно остро данная проблема стоит перед странами ЕС и США из-за жесткого экологического законодательства и ресурсосберегающей технологической политики. В России на данную проблему только начинают обращать внимание в связи с расширением объемов производства композиционных материалов, которое к 2020 г. достигнет 118 млн кг, а доля ПКМ, подлежащих утилизации, составляет 1–3% от годового производства.

Перспективный путь решения проблемы утилизации ПКМ – вторичная переработка. Развитие технологий вторичной переработки ПКМ и изделий из них имеет значительные перспективы, поскольку позволяет не только решать проблему утилизации отходов производства и вышедших из строя изделий, но и привлекать значительные объемы вторичного сырья для повторной переработки, что способствует экономической эффективности производства целого ряда изделий.

В настоящее время за рубежом технологии утилизации ПКМ уделяется особое внимание в связи с развитием приоритетных работ, основанных на применении принципов наилучших доступных технологий и «зеленой химии» [5].

Ведутся активные работы по созданию процессов регенерации армирующих наполнителей из ПКМ, сущность которых объединяет одно – необходимость разрушения матрицы (связующего), чтобы выделить армирующей наполнитель (волокно), с получением на выходе различных продуктов переработки. Условно рассматривают три метода утилизации ПКМ (рис. 1). Информация о технологических процессах переработки армированных ПКМ, о преимуществах и недостатках этих процессов представлена в работе [6].

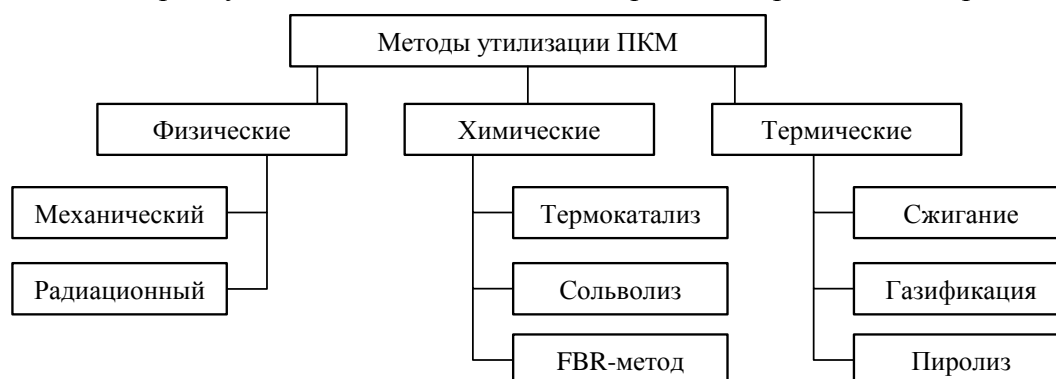


Рис. 1. Методы утилизации полимерных композиционных материалов (ПКМ); FBR (fluidized bed process) – окисление в псевдооживленном слое

Ведутся работы по созданию термореактивных связующих [7], подлежащих вторичной переработке, как на полиэфирной, так и на эпоксидной основах, а также работы по созданию экономически эффективных технологий вторичной переработки ПКМ и изделий из них на основе термореактивных и термопластичных матриц. В ходе этих исследований хорошие результаты достигнуты компаниями Adesso Advanced Materials (Япония) и Connora Technologies (США) [8, 9]. Так, компания Adesso Advanced Materials предлагает утилизируемый отвердитель для эпоксидных смол или полноценную утилизируемую эпоксидную систему. Аналогично компания Connora Technologies разработала утилизируемый отвердитель для существующих эпоксидных систем и низкоэнергетический процесс утилизации, при котором после сольволиза образуется эпоксидный термопласт, что достигается разрывом определенных связей в молекуле отвердителя. В настоящее время компанией проводятся исследования по созданию аналогичных отвердителей для полиэфирных смол.

За рубежом большинство компаний имеют в своем распоряжении технологии и практический опыт применения вторичных композиционных материалов для изделий гражданских отраслей. Успехов в этой области достигли такие компании, как Hitachi Chemical (Япония), ELG Carbon Fibre, Sigmatex Ltd., Technical Fibre Products (Великобритания), Reprocover (Бельгия), Procotex (Франция), ReFiber ApS (Дания), CFK Valley Stade Recycling (Германия), Adherent Technologies (США) и другие. При этом продукция из переработанных ПКМ охватывает целый спектр изделий – начиная от простых, таких как крышки канализационных люков, и заканчивая изделиями, применяемыми в транспортном машиностроении, сельском хозяйстве и т. п.

Так, компания Reprocover производит изделия с использованием переработанных композиционных материалов, включая стеклопластики и отходы стекловолокна от компании 3B-fibreglass. Процесс получения вторичных изделий представляет собой измельчение и смешивание в различных пропорциях переработанных материалов. Результатом является твердый продукт, который устойчив к воздействию пламени, резким колебаниям температуры, ультрафиолетовому излучению и агрессивным химическим веществам, не подвержен коррозии, имеет хорошее сопротивление скольжению и малую массу [10]. Продукция компании представлена такими изделиями, как канализационные люки, цветочные и защитные коробки, кабельные короба, каналы и т. д. (рис. 2) [11].

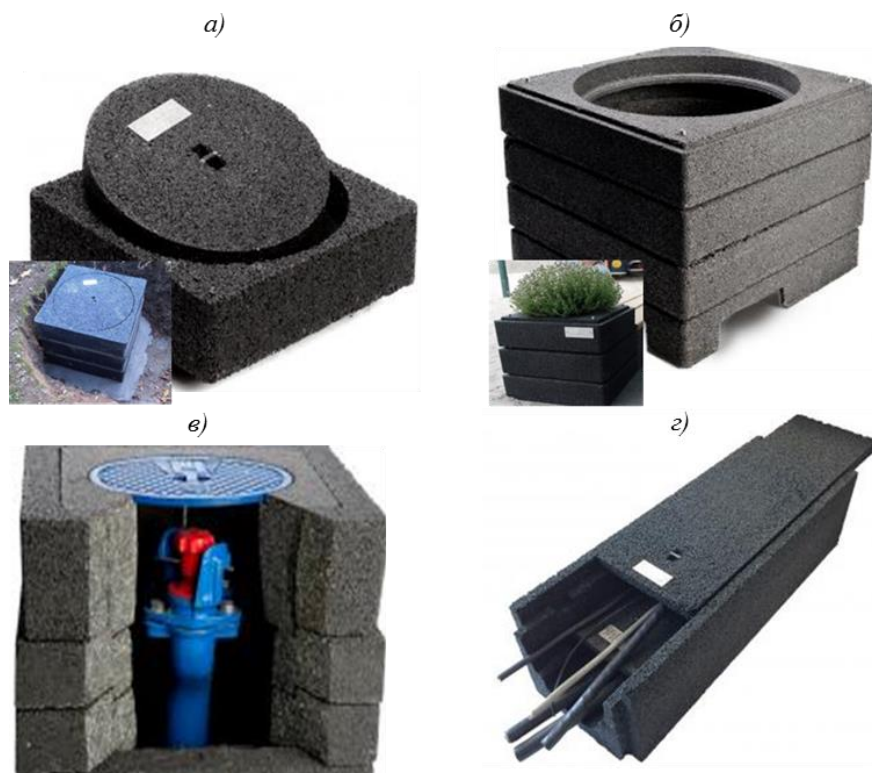


Рис. 2. Изделия из переработанных композитов: а – крышка люка; б – модель цветочной коробки; в – пот (коробка) для защиты пожарного крана; г – кабельные короба

Перспективность применения вторично переработанных ПКМ показывают ранее разработанные железнодорожные шпалы с отличным звукопоглощением (рис. 3), которые в настоящее время проходят комплексные испытания [11]. В ближайшее время в Европе на эти шпалы могут заменить деревянные из-за запрещения на законодательном уровне использования креозота для обслуживания деревянных шпал. Аналогичные испытания и исследования проводит фирма ECO-WOLF совместно с компанией Global Fiberglass Solutions, которая стремится управлять объектами сбора и переработки стеклопластиков по всей территории США [12].

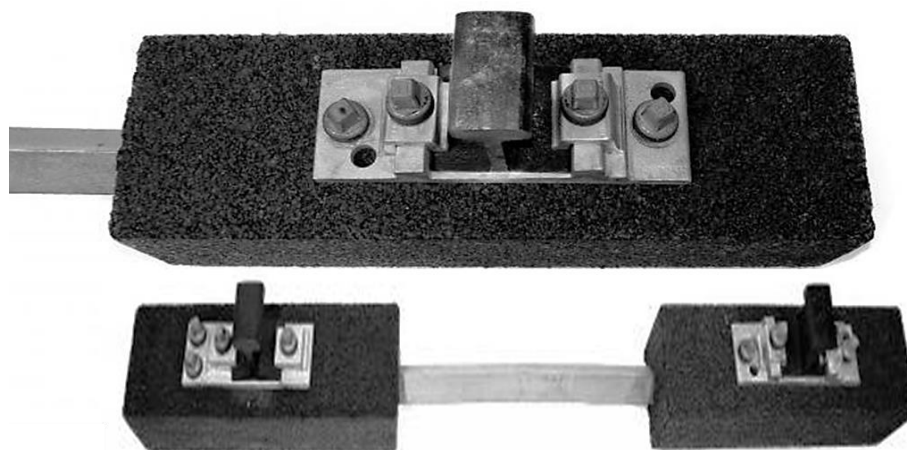


Рис. 3. Блочная железнодорожная шпала, изготовленная из вторично переработанных полимерных композиционных материалов

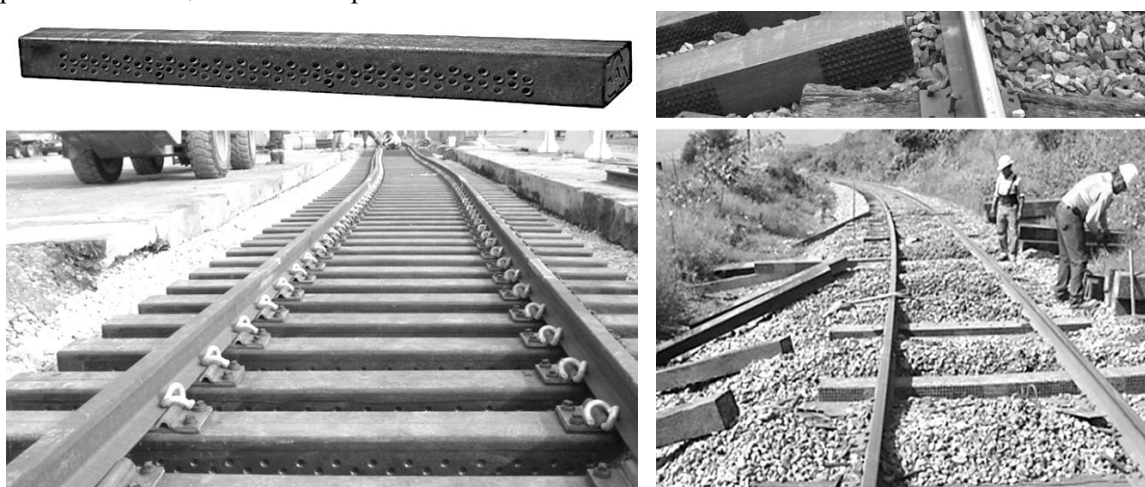


Рис. 4. Железнодорожные шпалы, изготовленные из переработанных полимерных композиционных материалов

В США компаниями AXION International's и IntegriCo Composites [13, 14] широко освоено применение шпал, изготовленных из вторично переработанных композиционных материалов (рис. 4), свойства которых удовлетворяют и даже превосходят требования стандартов AREMA (American Railway Engineers Maintenance-of-way Association). Компании публикуют следующие данные по свойствам продукции (см. таблицу).

**Физико-механические характеристики композиционных шпал, изготовленных из вторично переработанных полимерных композиционных материалов**

Показатели	Значения показателей для продукции компаний		Требования по стандартам AREMA
	AXION	IntegriCo Composites	
Плотность (ASTM D6111), кг/м <sup>3</sup>	849–897	1089–1121	Отсутствуют
Предел прочности при сжатии (ASTM D6108), МПа:			
– параллельно волокнам	20,6	15,8	Не менее 6,2
– перпендикулярно волокнам	8,3	–	–
Предел прочности при сжатии в плоскости листа (ASTM D6109), МПа	176,5	260	Отсутствуют
Остаточная деформация (ASTM D6108), см	0,33	–	–
Модуль упругости (ASTM D6109), МПа	1724	1647	Не менее 1167
Модуль при разрыве (ASTM D6109), МПа	20,6	18,5	Не менее 13,7

Видно, что в случае использования шпал, изготовленных из переработанных композиционных материалов, физико-механические свойства изделий значительно выше требований стандартов, регламентирующих их применение.

Фирма ReFiber ApS в настоящее время ведет работы по регенерации армирующих наполнителей из стеклопластиков, а также их вторичному использованию как в виде коротковолокнистого армирующего наполнителя, так и в виде нетканых форм, изоляционных материалов (рис. 5) [15, 16]. Процесс получения вторичных изделий – это среднетемпературный пиролиз с предварительным измельчением стеклопластиков.



Рис. 5. Продукт переработки стеклопластиков

Исследования по регенерации армирующих наполнителей из углепластиков (рис. 6) и их вторичному использованию проводят компании Hitachi Chemical [17] и CFK Valley Stade Recycling [18]. Процесс получения вторичных изделий представляет собой в первом случае деполимеризацию матрицы под действием различных жидкостей с катализаторами в виде солей щелочных металлов, а во втором – среднетемпературный пиролиз. На выходе получают волокно, которое используется для изготовления композитных пластин, нетканых материалов.

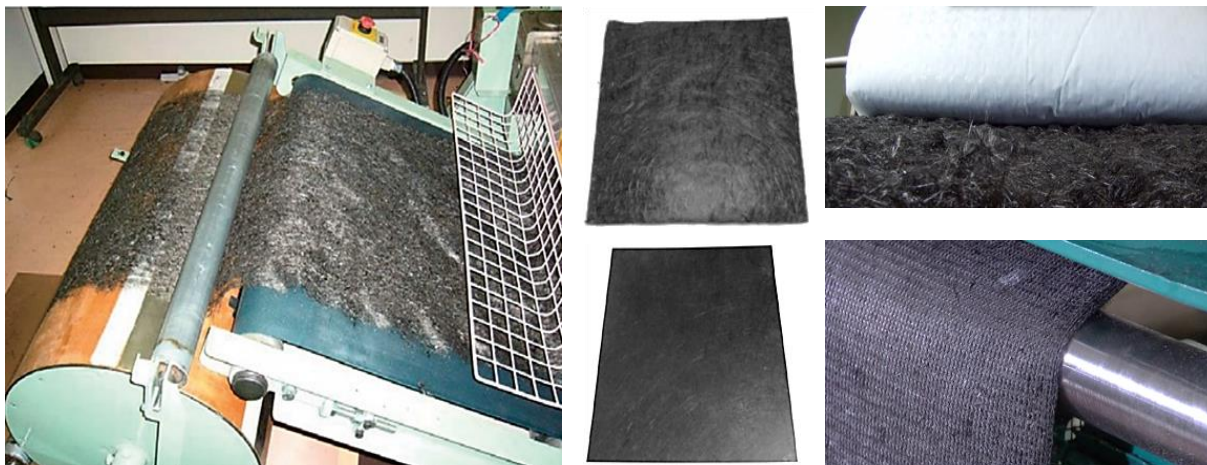


Рис. 6. Продукты переработки углепластиков

Следует отметить, что резкое повышение интереса к разработке технологий переработки изделий из ПКМ за рубежом вызвано не только ужесточением законодательства Европейского союза по утилизации отходов, но и заинтересованностью самих компаний-производителей в снижении негативного воздействия на окружающую среду, а также повышении экономической эффективности собственного производства путем привлечения значительного объема вторичного сырья.

В настоящее время поиск рынка использования вторичного сырья является основной задачей, от решения которой зависит принятие жизнеспособного решения утилизации ПКМ в целом. Зарубежные компании сосредоточены в основном на использовании переработанных углеродных, стеклянных и других волокон. Например, переработанные углеродные волокна используют для изготовления небольших объемов формовочных BMC (Bulk Moulding Compound) и листовых SMC (Sheet Moulding Compound) масс, которые широко применяются в автомобильной промышленности и для других продуктов, не имеющих жестких эксплуатационных нагрузок, к которым не предъявляются требования, связанные с ответственностью детали (рис. 6 и 7). Переработанные стеклянные или полипропиленовые волокна, применяют для снижения усадки и увеличения трещиностойкости бетона, что увеличивает его прочность и долговечность. Этот бетон может быть использован для изготовления полов, тротуаров, дорожек и бордюров.



Рис. 7. Листовые (SMC) и формовочные (BMC) продукты, изготовленные из нарезанного препрега [19]

Так, преимущества применения переработанных волокон в строительной индустрии были продемонстрированы компаниями *Hambleside Danelaw* и *Mixt Composites Recyclables* в рамках проекта *BeAware* (Built Environment Action on Waste Awareness and Resource Efficiency) и исследований по *CERIB* (Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie du Béton) [11].

В России, несмотря на перспективы и предполагаемую экономическую эффективность, о переработке и вторичном применении ПКМ известно мало и, к сожалению, в настоящее время эти методы широкого развития не получили. Сложность технологий и необходимость проведения полномасштабных исследований не позволяют в настоящий момент изготавливать и применять изделия из вторично переработанных ПКМ. Попытки освоения технологий переработки и вторичного применения композиционных материалов ранее проводились [20, 21], однако в связи с низким объемом производства ПКМ в гражданских отраслях результаты работы дальнейшего развития не получили.

В рамках прошедшего III Международного конгресса «Сбор, хранение, переработка и утилизация углеводородсодержащих отходов: актуальные проблемы экологической безопасности России» было отмечено, что экологическая безопасность России является одним из основных факторов развития приоритетных отраслей промышленности, поэтому необходимы консолидация профессиональных усилий для решения возрастающих с каждым годом экологических проблем и реализация конкретных мер, направленных на их решение.

Таким образом, в настоящее время в мире наблюдается устойчивая тенденция к увеличению исследований по вторичному использованию отходов изделий из углепла-

стиков и стеклопластиков в различных отраслях промышленности. Ведущие позиции в проведении исследований по утилизации и вторичному применению ПКМ для изделий гражданских отраслей прочно удерживают зарубежные фирмы Японии, Дании, Бельгии, Германии и США. В России интерес к технологиям утилизации и использования продуктов вторичной переработки ПКМ также возрастает. Однако на данный момент об имеющихся разработках практически ничего не известно. Развитие технологий переработки ПКМ и их вторичного использования позволит реализовать ряд преимуществ, среди которых снижение потребности промышленности в первичных ресурсах, экономическая эффективность производства, снижение объемов выбросов, сбросов и отходов производства.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
4. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 03 (viam-works.ru).
5. Донецкий К.И., Хрульков А.В. Принципы «зеленой химии» в перспективных технологиях изготовления изделий из ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2014. №S2. С. 24–28.
6. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2015. №8. Ст. 09 (viam-works.ru).
7. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
8. Adesso Advanced Materials. URL: <http://www.adessomaterials.com> (дата обращения: 10.03.2015).
9. Connor Technologies. URL: <http://www.connoratech.com> (дата обращения: 10.03.2015).
10. Job S. Recycling composites commercially (part 2) //Reinforced Plastics. 2014. V. 58. №5. P. 36–38.
11. Reprocover. URL: <http://www.reprocover.com> (дата обращения: 07.04.2015).
12. Job S. Recycling glass fibre reinforced composites – history and progress (part 1) //Reinforced Plastics. 2013. URL: <http://www.materialstoday.com> (дата обращения: 09.04.2015).
13. AXION International's. URL: <http://www.axionintl.com> (дата обращения: 29.04.2015).
14. IntegriCo Composites. URL: <http://integrico.com> (дата обращения: 03.03.2015).
15. ReFiber. URL: <http://www.refiber.com> (дата обращения: 23.04.2015).
16. Способ переработки композиционных материалов: пат. WO 2002088277 A1; опубл. 07.11.2002.
17. Hitachi Chemical Technical Report №56. Hitachi Chemical Co., Ltd. March. 2014.
18. CFK Valley Stade Recycling. URL: <http://www.cfk-recycling.com> (дата обращения: 07.04.2015).
19. Black S. Redesigning for simplicity and economy //High-Performance Composites. 2012. URL: <http://www.compositesworld.com> (дата обращения: 18.03.2015).
20. Установка для пиролиза отходов композиционных материалов: пат. 2208203 Рос. Федерация; опубл. 10.07.2003.
21. Коротаев В.Н. Разработка технологии утилизации крупногабаритных корпусов ракетных двигателей, изготовленных из органических композиционных пластиков: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1996. 18 с.