

УДК 678.8:658.567.1

М.С. Дориомедов¹, А.В. Петров¹, М.И. Дасковский¹, С.Ю. Скрипачев¹

ПЕРЕРАБОТКА АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-12-12

Проведен анализ различных тканых волокнистых наполнителей для создания полимерных композиционных материалов (ПКМ), рассмотрены их структуры и возможные технологии их разрушения с целью дальнейшей переработки волокон. Предложена переработка утилизированных волокон из ПКМ в нетканые материалы как наиболее удобное и универсальное направление для дальнейшей переработки сырья. Рассмотрена технология получения нетканых материалов из углеродных волокон и возможности их применения.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

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

The analysis of various tissues of fibrous fillers to create polymer composite materials (PCM) is performed, their structure and possible technology of their destruction with the aim of further processing of the fibers is considered. It is suggested to process recycled fiber from PCM into nonwoven materials as the most convenient and universal direction for further processing. The technology of producing nonwoven fabrics of carbon fibers and their application are considered.

The work was executed within implementation of the complex scientific direction 13.1. «Binding for polymer and composite materials of constructional and special purpose» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

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

¹Федеральное 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

Введение

В России с учетом активного развития отрасли композиционных материалов, обусловленного как мерами государственной поддержки, так и возросшими требованиями высокотехнологичных областей экономики, ожидается, что к 2020 г. общий объем потребления полимерных композиционных материалов (ПКМ) на душу населения вырастет более чем на 160%: с 0,3 кг/чел. (в 2012 г.) до 0,8 кг/чел.

При этом одной из основных проблем на пути дальнейшего распространения и применения композиционных материалов в различных секторах экономики станет их утилизация. С учетом специфических свойств ПКМ, таких как стойкость к механическим и химическим воздействиям, проблема утилизации такого рода материалов носит, прежде всего, экологический характер. В настоящее время объемы только производственных отходов из ПКМ, предназначенных для последующей утилизации, составляют сотни тонн в год. По данным электронных торговых площадок представлены следующие сведения о количестве отходов ПКМ, образующихся на предприятиях:

Вид производственных отходов	Количество отходов, т/год, образующихся на предприятиях	
	АО «ОНПП „Технология”»	АО «КумАПП»
Затвердевшие стеклопластики	9,0	2,343
Затвердевшие углепластики	6,0	–
Стеклолакоткани	44,0	3,510
Затвердевшие разнородные пластмассы	1,1	0,228

С учетом количества отечественных предприятий, занятых в сфере разработки и производства композиционных материалов, и темпов наращивания последними производственных мощностей ожидается, что к 2020 г. объемы производственных отходов превысят тысячи тонн.

Необходимо отметить, что ПКМ сложно утилизировать традиционными методами. При их сжигании образуются опасные для здоровья человека и окружающей среды соединения, которые не могут быть полностью удалены или нейтрализованы с помощью имеющихся технологий. Не является решением проблемы и захоронение отходов ПКМ в землю, и не только по причине длительных сроков их разложения, но и по причине загрязнения почвы химически опасными материалами. Следовательно, наиболее перспективным направлением утилизации отходов из ПКМ является их вторичная переработка.

В настоящее время в мире известны три метода утилизации ПКМ: физический, термический и химический. Подробный анализ этих методов представлен в статье [2]. Наиболее перспективным способом утилизации сейчас считается сольволиз, так как разложение полимерной матрицы в ПКМ происходит при сравнительно «мягких» условиях: при давлении от 1 до нескольких атмосфер и при температуре от 25 до 400°C. За рубежом для отработки данной технологии была проведена отдельная научно-исследовательская работа в рамках 7-й рамочной программы (EURECOMP – Recycling Thermoset Composites of the SST). Объем финансирования программы составил 2,55 млн евро [3].

Поскольку именно армирующий наполнитель является основным элементом, характеризующим свойства изделий из ПКМ, выделение его из связующей матрицы при утилизации является одной из перспективных задач. При этом выделение волокна из ПКМ позволит решить не только проблему утилизации материала в целом, но и привлечь значительные объемы вторичного сырья в производство (рис. 1), что способно повысить экономическую эффективность предприятия благодаря расширению потребительской базы, снижению себестоимости продукции и т. п. [4, 5].



Рис. 1. Общая схема утилизации ПКМ с волокнистым наполнителем и вторичное использование компонентов ПКМ

Отметим также, что в настоящее время в мире используется достаточно большая номенклатура наполнителей и связующих для создания ПКМ с заданными свойствами. При этом в качестве волокнистых наполнителей используются как непрерывные, так и дискретные волокна различного химического состава. В качестве полуфабрикатов для

изготовления конструкций и изделий из ПКМ могут использоваться как полотна (изделие из плотно прилегающих друг другу волокон различного вида), так и ткани различного переплетения (полотно, саржа, сатин) и структуры (1«D», 2«D», 2,5«D» и 3«D») или нетканые материалы с хаотично уложенными волокнами. Для удобства восприятия на рис. 2 приведена классификация по длине волокна, по плетению (ткань или нетканое полотно), по структуре ткани. На рис. 3–5 представлен внешний вид структур материалов различного плетения.



Рис. 2. Классификация волокнистых наполнителей, применяемых для создания ПКМ

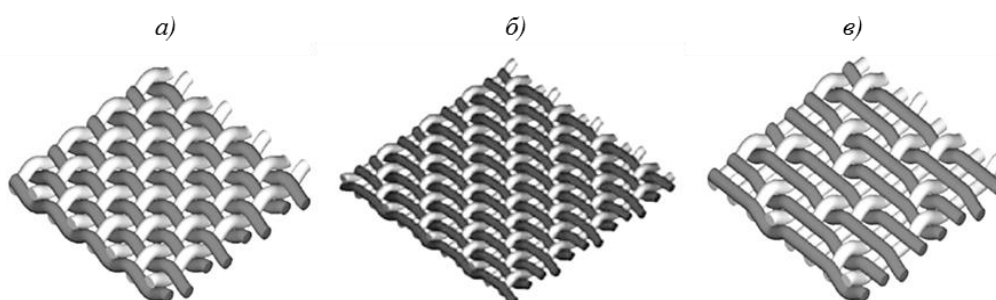


Рис. 3. Внешний вид структур двунаправленного материала (2«D»)-основа) при полотняном (а), саржевом (б) и сатиновом (в) видах переплетения волокон

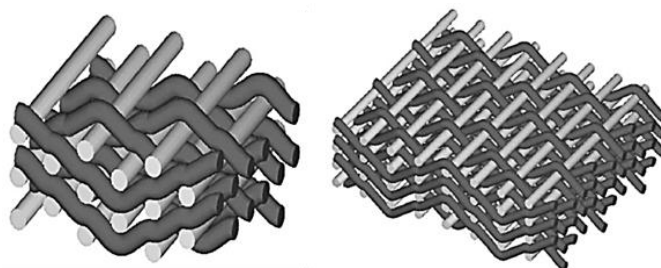


Рис. 4. Внешний вид структуры 2,5«D», при которой нити утка пронизывают не все слои нитей основы одновременно, а слой за слоем

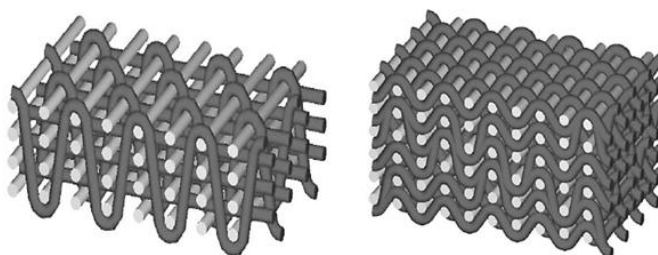


Рис. 5. Внешний вид трехмерной структуры (3«D») в виде мата

Таким образом видно, что существует многообразие структур волокнистых наполнителей, используемых для изготовления ПКМ, каждая из которых предназначена для своей области деятельности.

В отличие от композиционного материала, изготовленного из армирующего наполнителя в форме нитей (препрега из ориентированных комплексных нитей, слои которого совпадают или ориентированы под различными углами относительно друг друга), процесс утилизации которого не представляет проблемы ввиду того, что продуктом переработки являются хаотично ориентированные волокна, особую сложность представляет утилизация композиционных материалов, выполненных с применением армирующих наполнителей в форме тканей, которые невозможно повторно использовать после удаления связующего из-за целостности структуры переплетения и ее высоких прочностных характеристик. В данном случае дополнительно требуются технологические режимы, позволяющие разрушить переплетения волокон (нитей, ровингов). Очевидно, что в зависимости от частоты переплетения волокон (нитей, ровингов) при разрушении тканой структуры образуются волокна разной длины. За рубежом существует достаточное количество методов использования вторично переработанных ПКМ из различных наполнителей, в России на проблему данного типа только начинают обращать внимание [6].

Известно, что в текстильной промышленности для разрушения структуры тканей используются щипальные машины, а для окончательного разрушения – чесальные машины [7], которые позволяют получать волокна различной длины.

В настоящее время наибольший интерес представляет процесс производства нетканых материалов из утилизированных углеродных волокон [8], основные преимущества которого следующие:

- позволяет перерабатывать волокна от коротких (1 см) до очень длинных (20 см), что открывает широкие возможности для эффективного использования отходов дорожного углеродного волокна и других типов волокон этим способом;
- необходимо использовать минимальное количество технологических операций, чтобы сохранить длину хрупких углеродных волокон;
- возможность широкого применения;
- простота дальнейшей переработки.

Кроме того, в настоящее время нетканые материалы в большинстве случаев с успехом заменяют тканые текстильные материалы, что связано с относительной простотой технологического оборудования, хорошей изотропностью свойств нетканого материала, высоким коэффициентом использования сырья и относительно невысокой стоимостью самого нетканого материала.

На рис. 6 представлена условная схема, отображающая принцип производства нетканого материала, которая разделена на два процесса. Первый *I* – формирование холста. В данном процессе волокна обретают пушистость, равномерность и преобразуются в равномерный слой (рис. 7). Получается холст с низкой поверхностной плотностью (20–400 г/м²), который имеет высокую пористость, обеспечивающую хорошую проницаемость и возможность пропитывания материала смолой. Вторым *II* – собственно скрепление волокон в холсте нитями (рис. 8). Процесс относится к механическому способу производства – используются вязально-прошивные машины.

Оборудование для получения нетканых материалов из различных волокон широко представлено на рынке – это отечественные вязально-прошивные машины марок ВП-9, ВП-10 и ВП-11, а также зарубежное вязально-прошивное оборудование фирмы Karl Mayer (Германия) типа: Malimo, Maliwatt, Maliwatt-G, Malivlies, Multiknit, Malipol, Schusspol, Liropol, Liroflor и др. [9]. У оборудования данной фирмы имеются свои особенности, однако общий принцип работы у всех машин одинаков.

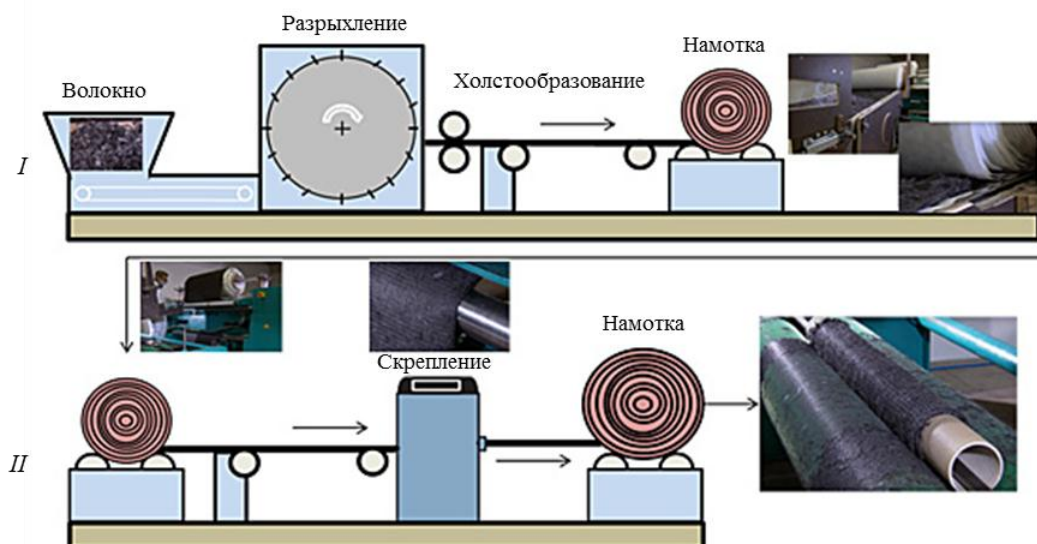


Рис. 6. Схема производства нетканого материала из вторичных углеродных волокон



Рис. 7. Процесс разрыхления и формирования равномерного холста [10]



Рис. 8. Скрепленный нетканый углеродный материал [10]

Преимущества данной переработки очевидны – в качестве сырья возможно использовать отходы не только текстильного производства, но и отходы производства различных отраслей промышленности, где применяется углепластик [1, 11–15].

В зависимости от средней длины волокон в нетканом материале следует выделить две основные области его применения: фильтрация и создание ПКМ.

Использование нетканых материалов для фильтрации налагает ряд важных требований: определенная длина волокон, при которой материал не будет разрушаться во время фильтрации, и химическая стойкость волокон к фильтрующим средам. Существуют перспективы использования углеродных нетканых материалов для комплексной фильтрации – очистка фильтруемой среды от твердых механических включений и адсорбция различных газов и паров органических веществ.

Нетканые материалы могут быть использованы в качестве наполнителей для различных термо- и реактопластичных матриц, а видов полуфабрикатов может быть

достаточно много. Это открывает широкие возможности для вторичного использования утилизированных углеродных волокон и стимулирует к созданию новых материалов для сельскохозяйственной и автомобильной техники, строительной индустрии и т. п. Кроме того, вторичное использование углеродных волокон сможет уменьшить их дефицит на рынке и максимально реализовать потенциал в различных изделиях.

Заключение

Таким образом, представлены особенности производства и перспективы дальнейшего применения вторичных углеродных волокон в нетканом материале, что позволит придать дополнительный импульс при изготовлении конструкций и изделий из композиционных материалов, созданных с их использованием. Данный способ переработки открывает широкие возможности эффективного использования отходов дорогостоящих углепластиков, что может привести к получению изделий с заданными физико-механическими свойствами, уменьшению трудоемкости изготовления и стоимости изделий из ПКМ.

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. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №8. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.02.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9.
3. Recycling Thermoset Composites of the SST (EURECOMP). [Электронный ресурс]. URL: http://www.cordis.europa.eu/project/rcn/90590_en.html (дата обращения: 10.02.2016).
4. Дасковский М.И., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Систематизация базисных факторов, препятствующих внедрению полимерных композиционных материалов в России // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №5. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.05.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-6-6.
5. Дориомедов М.С., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю., Шеин Е.А. Полимерные композиционные материалы в железнодорожном транспорте России // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №7. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 25.07.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-12-12.
6. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Зарубежный опыт развития производства изделий с использованием вторично переработанных полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №12. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.02.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-12-12.
7. Кирюхин С.М., Шустов Ю.С. *Текстильное материаловедение*. М.: КолосС, 2011. 360 с.
8. Бершев Е.Н., Смирнов Г.П., Заметта Б.В., Назаров Ю.П., Корнеев В.Н. *Нетканые текстильные полотна: справочное пособие*. М.: Легпромбытиздат, 1987. 400 с.
9. Горчакова В.М., Сергеевков А.П., Волощик Т.Е. *Оборудование для производства нетканых материалов*. М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006. Ч. 2. 776 с.
10. CFK Valley Stade Recycling: [официальный сайт]. URL: <http://www.cfk-recycling.com> (дата обращения: 10.02.2016).
11. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
12. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // *Металлы Евразии*. 2012. №3. С. 10–15.
13. Каблов Е.Н. *Авиационное материаловедение: итоги и перспективы* // *Вестник Российской академии наук*. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.
14. Каблов Е.Н. *Материалы – основа любого дела* // *Деловая слава России*. 2013. №2 (40). С. 4–9.
15. Каблов Е.Н. *Инновационное развитие – важнейший приоритет государства* // *Металлы Евразии*. 2010. №2. С. 6–11.