

УДК 678.8:620.1

А.В. Нистратов¹, Ву Ким Лонг¹, В.Н. Клушин¹,
С.И. Мишкин², М.С. Дориомедов², М.И. Дасковский²

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТХОДОВ УГЛЕ- И ОРГАНОПЛАСТИКОВ КАК СРЕДСТВО ОЦЕНКИ РАЦИОНАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ИХ ДЕСТРУКЦИИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-10-10

С привлечением термографии изучено термическое разложение образцов угле- и органо-пластиков в атмосферах азота и воздуха. Выявлены особенности потерь массы и тепловых превращений при их нагревании. Установлено, что связующее углепластиков при нагревании разрушается при $\sim(300-410)^\circ\text{C}$, а при их пиролизе в отличие от прокаливания сохраняется внешний вид отдельных углеродных волокон. Связующее органо-пластиков разлагается при $\sim 390^\circ\text{C}$, а их волокна карбонизируются либо выгорают/окисляются. Обоснованы рациональные параметры термической обработки образцов композиционных материалов, обеспечивающие возможность выделения из них вторичных волокон либо получения материалов, требующих исследования их свойств как адсорбентов.

Ключевые слова: отходы, полимерные композиционные материалы, пиролиз, термическое окисление, термический анализ.

The thermal decomposition of samples of several carbon- and organic plastics in atmosphere of nitrogen and air was studied using thermographic method. Characteristics of mass loss and thermal transitions of the materials were revealed when heated. It is established, that binding of carbon plastics is destroyed by heating at $\sim 300-410^\circ\text{C}$, and their pyrolysis in contrast to incineration retains exteriorly individual carbon fibers. Adhesive of organic plastics decomposes at $\sim 390^\circ\text{C}$, and their fibers become carbonized or fade/oxidize. The rational parameters of thermal treatment of studied samples composites were grounded, providing the ability to extract from them secondary fibers or to produce carbonized materials, requiring study of their properties as adsorbents.

Keywords: wastes, polymer composites, pyrolysis, thermal oxidation, thermal analysis.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» [Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Mendeleev University of Chemical Technology of Russia»]; e-mail: rector@muctr.ru

²Федеральное 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

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) [1, 2] с ожидаемым общим объемом выпуска в России к 2020 г. в размере 118 тыс. т/год активно используют практически во всех отраслях промышленности. С учетом этого объем ПКМ, подлежащих утилизации, по различным оценкам может достигать 1–3% от годового производства [3, 4]. Для широкого круга таких отходов, имеющих высокие значения показателей термической и химической стойкости, стойкости к внешним воздействиям окружающей среды [5], механической прочности и стоимости входящих в них углеродных

наполнителей (у рубленого углеродного волокна 3–5,5 тыс. руб./кг), проблема утилизации носит как экологический [6], так и экономический характер.

Все методы утилизации отходов угле-, органо- и стеклопластиков, ориентированные на выделение армирующего наполнителя (волокна), объединяет необходимость разрушения матрицы (связующего), сопровождаемого получением различных продуктов переработки. При сопоставлении возможных методов показано [3, 7–11], что для максимального сохранения свойств каждого наполнителя предпочтителен свой метод утилизации: для углепластиков, например, это пиролиз и сольволиз, для стеклопластиков – пиролиз. Отмечено, что при пиролизе отходов органопластиков, при нагревании которых наполнитель обычно разрушается вместе со связующим веществом, в ряде случаев можно ориентироваться на получение достаточно дорогостоящих и эффективных углеродных адсорбентов типа активированных углей. Данные адсорбенты могут быть использованы в многочисленных промышленных производствах для рафинирования газовых и жидких сред и потоков, в различных отраслях экономики при решении широкого круга задач защиты окружающей среды [12].

Работа выполнена в рамках комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Материалы и методы

Термическая переработка отходов композиционных материалов по ряду причин обычно является более технологичной. Эффективным инструментом изучения ее особенностей и результативности, преследующего цель получения вторичных волокон или углеродных адсорбентов, является термография. С ее использованием авторами данной статьи оценен характер процессов термической деструкции ПКМ отечественного производства в виде семи углепластиков (У) и двух органопластиков (О), представляющих собой сверхпрочные пластины с низкой влажностью, низкой зольностью и преобладанием в составе углерода. Вещественный состав этих материалов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав образцов угле- и органопластиков

Условное обозначение образца	Основа материала	Тип связующего	Тип ткани
У-1	Углеродные и минеральные волокна	Эпоксидное	Однонаправленная на основе волокна Т-800
У-2		Эпоксивинилэфирное	Однонаправленная на основе углеродного жгута Panex 35
У-3		Эпоксивинилэфирное	Плетеная на основе углеродного жгута Panex 35
У-4		Полицианэфирное	Ткань углеродная из жгутов TohoTenax HTS-4512K E23
У-5		Эпоксидное (с полисульфоном)	Ткань углеродная из жгута HTS-40 3К фирмы TohoTenax
У-6		Эпоксидное (с полисульфоном)	Ткань углеродная из жгута HTS-45 12К фирмы TohoTenax
У-7		Эпоксидное (с полисульфоном)	Однонаправленный углеродный наполнитель IMS65 E23 24К
О-1	Органические волокна	Клеевое	Ткань равнопрочная на основе волокна Русар
О-2 (препрег)		Клеевое	Ткань равнопрочная на основе волокна Русар

Исследования образцов названных материалов в измельченном виде выполнены на дериватографе Q-1200 фирмы MOM (Венгрия) при равномерном нагревании до 900°C со скоростью нагрева 8,8°C/мин в атмосферах азота и воздуха. Спецификой исследований в воздушной атмосфере является стесненное поступление воздуха в нижние слои находящегося в тигле прибора порошкового вещества вследствие разноплановых диффузионных затруднений. Внешний вид типичных ПКМ и величины навесок соответствующих образцов представлены на рис. 1, характеристики – в табл. 2.



Рис. 1. Внешний вид образцов из углепластика У-3 (а) и органопластика О-1 (б) в исходном состоянии и термообработанных

Таблица 2

Масса и физическая форма образцов для термографических исследований

Вид образца	Условное обозначение образца	Величина навески, мг, в атмосфере	
		азота	воздуха
Разноформенные и разноразмерные образцы толщиной 2–4 мм	У-1	307	257
	У-2	235	359
	У-3	277	286
	У-4	345	422
	У-5	267	433
	У-6	471	378
	У-7	240	246
Аналогичные фрагменты толщиной 1 мм	О-1	457	432
	О-2	85	172

Результаты и обсуждение

Термическое поведение образцов углепластиков У-1, У-3 и У-5, выбранных в качестве наиболее отличающихся среди вариантов образцов У-1–У-7 составом связующего и волокон, иллюстрируют данные рис. 2 в виде зависимостей от температуры их масс (кривые ТГ) и тепловых превращений (кривые ДТА).

Количественно более четкую картину сопоставимости массовых превращений испытанных образцов характеризуют данные табл. 3.

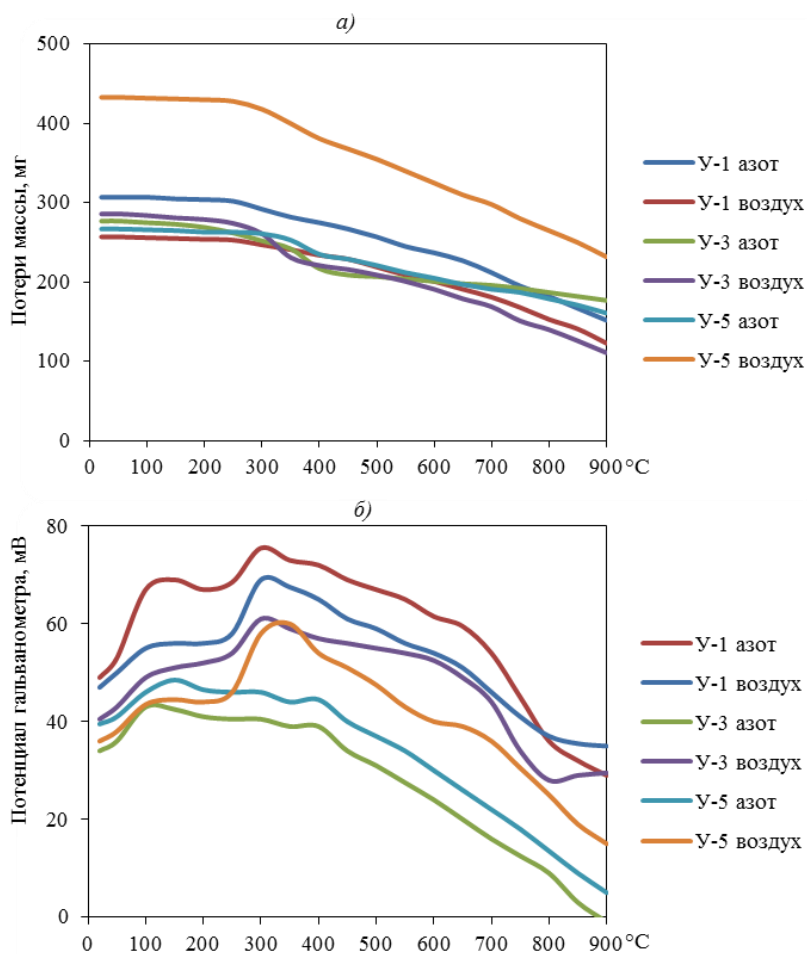


Рис. 2. Кривые ТГ (а) и ДТА (б) образцов углепластиков

Таблица 3

Данные термогравиметрического анализа угле- и органопластиков

Условное обозначение образца	Среда	Зольный остаток волокон (мг) / его выход (%) при температуре, °С				Температура максимально интенсивной потери массы*, °С
		300	500	700	900	
У-1	Азот	290/94,5	255/83,1	210/68,4	56/18,2	300
	Воздух	247/96,1	216/84,0	178/69,3	1/0,27	300
У-2	Азот	219/93,2	173/73,6	157/66,8	126/53,6	360
	Воздух	333/93,0	254/70,8	222/61,8	105/29,4	320
У-3	Азот	267/96,4	206/74,4	194/70,0	145/52,2	370
	Воздух	260/90,9	182/63,6	140/49,0	56/19,66	310
У-4	Азот	341/98,8	271/78,6	255/73,9	150/43,4	410
	Воздух	417/99,0	335/79,4	282/66,8	103/24,4	390
У-5	Азот	262/98,1	227/85,0	203/76,0	121/45,3	370
	Воздух	420/97,0	358/82,7	303/70,0	148/34,1	360
У-6	Азот	465/98,7	371/78,8	350/74,3	160/34,0	405
	Воздух	375/99,2	295/78,0	243/64,3	113/30,0	380
У-7	Азот	232/96,7	190/79,2	149/62,1	107/44,4	360
	Воздух	233/95,1	190/77,2	149/55,3	107/3,3	360
О-1	Азот	440/96,3	277/60,6	222/48,6	182/39,9	390–490
	Воздух	417/96,5	292/67,6	212/49,1	70/16,3	360–490
О-2	Азот	81/95,0	70/82,0	50/59,0	22/26,3	500
	Воздух	166/96,5	143/83,1	74/43,0	0/0	500

* По данным кривых ДТГ.

Общая картина термического разложения углепластиков такова: при нагревании до $\sim 300^\circ\text{C}$ степень их деструкции не превышает 9% (по массе), а основная потеря массы происходит в интервале температур $\sim(300\text{--}410)^\circ\text{C}$. Вплоть до температуры $\sim 500^\circ\text{C}$ не наблюдается заметного влияния среды на ход разложения материалов (кроме образца У-3). Выход остатков пиролиза образцов в азоте при 900°C сравнительно высок: 18,2–53,6%, а сохранность отдельных волокон, несмотря на разрушение связующего, свидетельствует об их термостойкости.

Более детальный анализ приведенной информации требует учета доступных сведений о термическом поведении компонентов, входящих в состав характеризуемых композитов – углеродных, стеклянных, арамидных волокон и связующих. Последние в углепластике представлены различными эпоксидными смолами (табл. 1).

Авторы работ [14, 15], посвященных теории термо- и термоокислительной деструкции эпоксидных смол, показали, что их термический распад начинается при температуре $>200^\circ\text{C}$, является радикально-цепным процессом и носит автокаталитический характер. В результате изучения продуктов термического распада эпоксидных смол предложен механизм процесса, состоящий из нескольких стадий, включая отрыв концевых групп смолы с образованием радикала, его изомеризацию с выделением таких продуктов, как акролеин и гидроксил, или распад на формальдегид и новый радикал. Кроме отрыва концевых групп имеет место разрыв связей между атомами углерода в алифатических участках цепей эпоксидной смолы. При этом могут образовываться летучие продукты с невысокой молекулярной массой. В твердых продуктах деструкции эпоксидных смол обнаружено появление термостойких конденсированных ароматических и других систем с сопряженными двойными связями.

Температура начала окисления материалов на основе эпоксидных смол колеблется в пределах $150\text{--}200^\circ\text{C}$, температура воспламенения – ниже 400°C . Основными летучими продуктами горения являются СО и СО₂, в продуктах сгорания находят также муравьиную кислоту и другие вещества [16].

Известно, что основу углепластиков составляют углеродные волокна, получаемые обработкой синтетических или природных органических волокон при температурах до 3000°C в инертной среде. Такие волокна имеют исключительно высокую термостойкость: при нагревании до $1600\text{--}2000^\circ\text{C}$ в отсутствие кислорода их механические показатели не изменяются. Следовательно, они химически устойчивы к нагреванию до 900°C в азоте в условиях термографических испытаний. Однако они окисляются при нагревании в присутствии кислорода: их предельная температура эксплуатации на воздухе составляет $\sim(300\text{--}370)^\circ\text{C}$.

Углепластик У-1 имеет связующим эпоксидную смолу, для которой заметное разложение начинается с температур ~ 280 и $\sim 180^\circ\text{C}$ в азоте и на воздухе соответственно (рис. 2, а), и протекает относительно равномерно вплоть до 900°C . Формы кривых ТГ для образца У-1 сравнительно близки в обеих атмосферах, хотя каждая из них и демонстрирует определенные особенности. Пиролиз приводит к частичному сохранению волокон основы, а окисление – к их выгоранию со следами золы. Фиксированные термограммами (рис. 1, а) изменения массы в целом согласуются с результатами указанных ранее исследований эпоксидных смол. Кривые же ДТА для образца У-1 в азоте и воздухе характеризуются существенными различиями, указывающими наряду с отмеченными ранее особенностями кривых ТГ на неодинаковость механизмов имеющей место деструкции.

С помощью приведенных в работе [17] термографических исследований углепластиков констатировано, что основная потеря массы в нейтральной среде происходит в интервале температур $190\text{--}490^\circ\text{C}$, причем максимальному разложению соответствует температура 380°C . При обработке в окислительной среде разложение начинается при той же температуре (190°C), но протекает быстрее. Основной процесс разложения углепластиков протекает согласно кинетическому уравнению 1-го порядка (механизм авторами работы [17] не указан).

Углепластик У-2 отличается от углепластика У-1 модификацией эпоксидного связующего винилэфирными группами, что отражается на характере термического разложения. Так, потеря массы образцом У-2 в обеих средах начинается при температурах $\sim(90-120)^\circ\text{C}$, в атмосферах азота и воздуха ее максимальные скорости (пики) соответствуют ~ 360 и $\sim 320^\circ\text{C}$ и связаны, очевидно, с распадом указанных групп. В то же время масса твердого остатка при 900°C составляет $>53\%$ в азоте (табл. 3), причем волокна частично сохранены, и лишь 29% – на воздухе, остаток в котором имеет вид черной пыли (зола).

Образец У-3 на основе плетеной углеродной ткани характеризуется, по данным кривых ДТГ, пиками потери массы при ~ 370 и $\sim 310^\circ\text{C}$ в атмосфере азота и воздуха соответственно, связанной с разложением связующего. При дальнейшем нагревании в азоте масса образца снижается плавно за счет частичной деструкции основы, однако высокий выход остатка ($52,2\%$) и присутствие в нем отдельных агломератов (черной пыли – зола) различной формы свидетельствуют о высокой сохранности углеродных волокон. Окисление на воздухе при температуре выше $\sim 500^\circ\text{C}$ приводит к заметной потере массы с разрушением и самих волокон до пыли (зола), хотя полного выгорания не происходит. Превращение образца У-3 в азоте во всем интервале температур экзотермично со слабо выраженными пиками при ~ 100 и $\sim 400^\circ\text{C}$ (рис. 2, б), на воздухе же наблюдается также экзоэффект с четким максимумом при $\sim 310^\circ\text{C}$, завершаемый к $\sim 800^\circ\text{C}$.

Образец У-4 отличается от остальных как строением связующего (полицианэфирное), так и наличием термостойкого стекловолокна. Заметное разложение его начинается с $\sim 300^\circ\text{C}$ в обеих атмосферах и достигает наибольшей скорости при $\sim(390-410)^\circ\text{C}$. В азоте основное превращение композита завершается до $\sim 550^\circ\text{C}$ с явно выраженным максимумом около $\sim 180^\circ\text{C}$, в атмосфере воздуха окисление как связующего, так и углеродной части волокон сопровождаются экзотермическими эффектами с явно выраженными максимумами (около 370 и 430°C). Вид остатка после пиролиза при 900°C позволяет судить о сохранении структуры материала, хотя и с сильной усадкой, при окислении остаются волокна.

Образец У-5 на основе эпоксидного связующего с полисульфоном и равнопрочной углеродной ткани имеет близкие значения характеристик процессов термической деструкции в азоте и воздухе. Модификация связующего повышает его термостойкость по сравнению с эпоксидной смолой: заметная потеря массы начинается при $\sim(200-240)^\circ\text{C}$, приобретая характер пиков при $\sim(360-370)^\circ\text{C}$ в обеих атмосферах, далее продолжаясь равномерно. Пикам потери массы сопутствуют слабые экзотермические эффекты в азоте (~ 150 и 390°C) и более выраженный, связанный с окислением связующего при $\sim(300-360)^\circ\text{C}$, – на воздухе (рис. 2, б). Основное разложение материала протекает при температурах выше $\sim 700^\circ\text{C}$, причем его твердые продукты характеризует более значительный выход, чем в случае однонаправленной ткани (У-1), и даже при окислении сохраняются отдельные волокна.

Образец У-6 сравним с образцом У-4: связующие различного строения имеют относительно близкие максимумы потери массы ($\sim 405^\circ\text{C}$ – в азоте и $\sim 380^\circ\text{C}$ – на воздухе). Однако разложение в азоте сопровождается явными перегибами кривых ТГ при температурах ~ 405 и $\sim 660^\circ\text{C}$. На воздухе окисление смолы и углеродной составляющей волокон происходит с выделением тепла, максимумы которого соответствуют температурам ~ 380 и $\sim 580^\circ\text{C}$. Твердые продукты как пиролиза, так и окисления, с выходом $30-34\%$ (табл. 3) представляют собой волокна армирующего компонента.

Характер разложения образца У-7 в азоте отличается от такового его аналога (образец У-1) большей термостойкостью связующего (максимум интенсивности разложения соответствует $\sim 360^\circ\text{C}$) и экзотермическими проявлениями с максимумами при ~ 340 и $\sim 660^\circ\text{C}$. Пиролизу образца У-7 при нагреве выше $\sim 360^\circ\text{C}$ свойственна равномерная деструкция материала с существенной потерей массы. Окисление того же

образца на воздухе сходно с превращением в азоте до $\sim 320^\circ\text{C}$, при дальнейшем нагреве образец прогрессивно разрушает, очевидно, за счет выгорания углеродных компонентов, подтверждаемого максимумами эффектов тепловыделения при температурах $\sim(320-360)$, ~ 490 и $\sim 800^\circ\text{C}$. Остатку пиролиза (сохранившиеся волокна) свойственен выход 55% (табл. 3), прокаливанию же образца У-7 в воздушной атмосфере присущ минимальный остаток лишь фрагментов таких волокон.

Исходная информация о термическом поведении образцов использованных органопластиков представлена на рис. 3, тенденции их количественно описываются данными табл. 3.

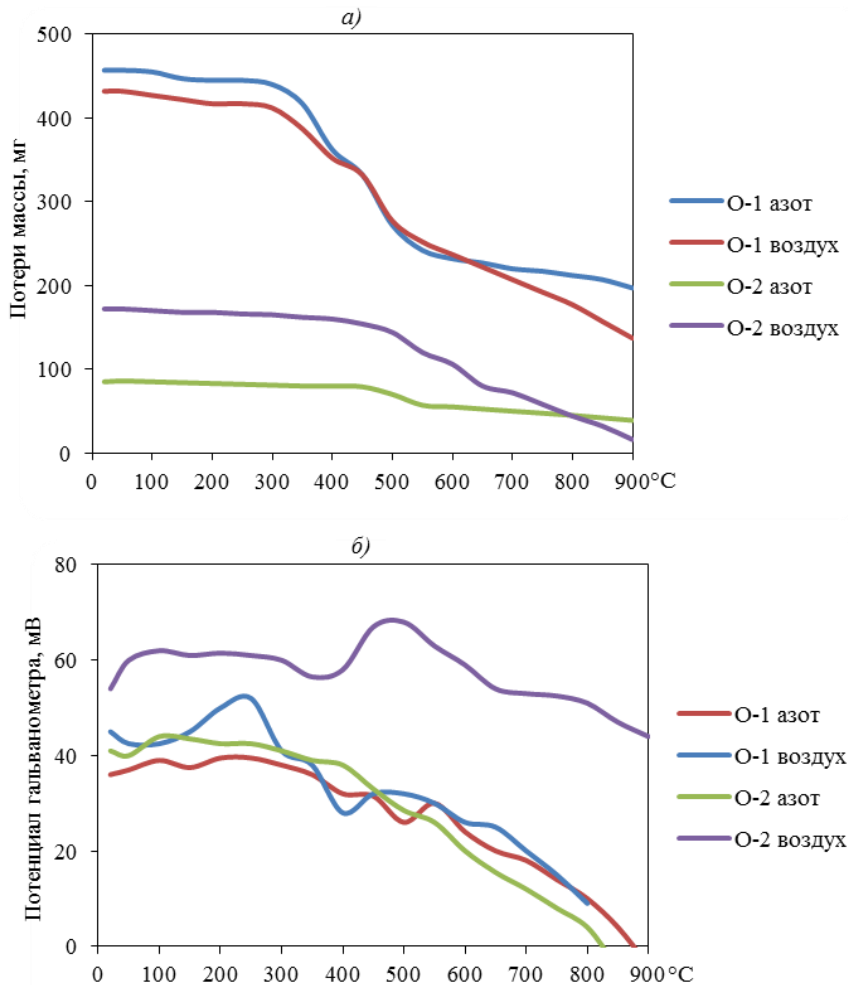


Рис. 3. Кривые ТГ (а) и ДТА(б) образцов органопластиков

Образцу органопластика О-1, представляющего собой композит из клеевого связующего и арамидной ткани, свойственен ряд этапов термического разложения (рис. 3, а). Отличаясь температурой начала разложения ниже $\sim 100^\circ\text{C}$, этот образец демонстрирует, согласно данным ДТГ, два пика наиболее интенсивной потери массы (при ~ 390 и $\sim 490^\circ\text{C}$ в азоте), связанные, очевидно, с разложением клеевого связующего и арамидной ткани. Эти изменения на кривой ДТА (рис. 3, б) сопровождаются чередованием слабых тепловых эффектов, разрывом связей N–H, иными структурными перестройками материала [18]. При окислительной деструкции образца О-1, судя по кривой ТГ, происходят такие же превращения – кривая ДТА имеет подобный первой кривой вид, но с более выраженным экзоэффектом при $\sim 340^\circ\text{C}$, связанным с окислением продуктов

деструкции [19]. Значительный твердый остаток пиролиза при $\sim 900^\circ\text{C}$ (40%) представлен частично спеченными арамидными волокнами, существенно меньший остаток после прокаливания в атмосфере воздуха – отдельные частицы пыли (золы).

Образец О-2 – препрег органопластика – гибкая арамидная ткань, пропитанная клеевым связующим. Образец начинает терять массу (рис. 3, а) также при $\sim 100^\circ\text{C}$, но имеет лишь один выраженный максимум разложения при $\sim 500^\circ\text{C}$ в обеих атмосферах. Дальнейший нагрев в азоте до 900°C приводит к постепенному разложению до остатка с выходом 26% (волокна сохраняются), на воздухе – к полному сгоранию материала. Разложение в первом случае сопровождается слабым экзоэффектом, во втором на кривой ДТА заметны два выраженных пика: размытый экзоэффект в области $\sim (90\text{--}280)^\circ\text{C}$ и четко выраженный эффект при $\sim 500^\circ\text{C}$.

Заключения

Обобщение изученных зависимостей позволяет констатировать, что, во-первых, термическое превращение образцов углепластиков (У-1–У-7) в азоте в основном обусловлено разложением эпоксидного связующего (при $\sim (300\text{--}410)^\circ\text{C}$), сопровождаемым разрушением физической структуры углеродной ткани, но сохранением ее волокон: выход последних при 900°C зависит от типа и содержания ткани и составляет 18–54% массы образца; во-вторых, поведение углепластиков при нагреве в воздушной атмосфере до $\sim 500^\circ\text{C}$ схоже с таковым в инертной атмосфере, однако далее сопровождается окислением вплоть до полного сгорания в случае образца У-2; в-третьих, органопластики при нагревании теряют связующее ($\sim 390^\circ\text{C}$) и образуют вторичные волокна с выходом 26–40% только в азоте.

Таким образом, пиролиз [20, 21] отходов изученных композитов с целью термической регенерации углеродных и минеральных волокон требует их нагревания до температур не менее 700°C и последующей оценки прежде всего механических свойств целевых продуктов. Практически целесообразно выявление возможности и эффективности использования регенерированных волокон (либо их фрагментов) при нагревании на воздухе. Изложенная информация позволяет рекомендовать условия термической обработки изученных отходов применительно к необходимому направлению их утилизации [22, 23].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
2. Каблов Е.Н. Материалы – основа любого дела // *Деловая слава России*. 2013. №2 (40). С. 4–9.
3. 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: 17.09.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9.
4. Хрульков А.В., Гусев Ю.А., Мишкин С.И., Дориомедов М.С. Эффективность утилизации композиционных материалов // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн*. 2016. №6 (24). Ст. 09. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 17.09.2017).
5. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // *Деформация и разрушение материалов*. 2010. №11. С. 19–27.
6. Николайкин Н.И. Анализ модели воздействия результатов производственных процессов гражданской авиации на окружающую среду // *Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации*. 2006. №100. С. 48–54.

7. Oliveux G., Dandy L.O., Leeke G.A. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties // *Progress in Materials Science*. 2015. Vol. 72. P. 61–99.
8. Howarth J., Mareddy S.S.R., Mativenga P.T. Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite // *Journal of Cleaner Production*. 2014. Vol. 81. P. 46–50.
9. Pinero-Hernanza R., Garcia-Serna J., Dodds C. et al. Chemical recycling of carbon fiber composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2008. Vol. 46. Issue 1. P. 83–92.
10. Pickering S.J. Recycling technologies for thermoset composite materials—current status // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006. Vol. 37. Issue 8. P. 1206–1215.
11. Pimenta S., Pinho S.T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook // *Waste Management*. 2011. Vol. 31. Issue 2. P. 378–392.
12. Николайкин Н.И., Николайкина Н.Е., Мелехова О.П. Экология: учебник для вузов. М.: Дрофа, 2004. 624 с.
13. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
14. Feng N., Wang X., Wu D. Surface modification of recycled carbon fiber and its reinforcement effect on nylon-6 composites: Mechanical properties, morphology and crystallization behaviors // *Current Applied Physics*. 2013. Vol. 13. Issue 9. P. 2038–2050.
15. Шибряева Л.С., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Термоокислительная деструкция композиции на основе эпоксидного олигомера // *Химическая физика*. 2014. Т. 33. №9. С. 65–77.
16. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976. 126 с.
17. Захаров А.К. К вопросу о кинетике процесса термического разложения углепластиков. Химия и технология углеродистых материалов // *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*. 1979. Вып. 105. С. 101–102.
18. Кудрявцев Г.И., Жмаева И.В. Органические волокна – армирующие материалы // *Журнал ВХО*. 1978. №3. С. 253–258.
19. Process for preparing active carbon fibers: pat 3464268 USA. B01 4 21/18; publ: 13.07.76.
20. Планковский С.И., Гарин В.О., Цегельник Е.В. Современные методы утилизации полимерных композиционных материалов // *Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии*. 2011. №51. С. 186–193.
21. Шимкин А.А. Термический анализ в контроле качества полимерных материалов // *Сб. тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в 5 т.* Екатеринбург: УрО РАН, 2016. Т. 1. С. 130.
22. Дориомедов М.С., Петров А.В., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю. Переработка армирующих наполнителей при утилизации изделий из ПКМ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №8 (44). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.09.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-12-12.
23. 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: 17.09.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-12-12.