

УДК 678.747.2

С.С. Малаховский<sup>1</sup>, С.И. Мишкин<sup>1</sup>**ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ  
ВТОРИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-73-79

*Приведены современные методы извлечения углеродного армирующего наполнителя из полимерных композиционных материалов. Наиболее популярными методами являются сольволиз и пиролиз. Представлены конкретные изделия из переработанного углеродного волокна и фирмы, которые специализируются в данной сфере производства. Показано, что наиболее востребованным способом производства с использованием вторичного углеродного волокна является 3D-печать из гранул на основе термопластичного полимера.*

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

S.S. Malakhovskiy<sup>1</sup>, S.I. Mishkin<sup>1</sup>**THE MAIN TRENDS OF RECEIVING AND APPLICATIONS  
SECONDARY CARBON FIBRES (review)**

*Describes the modern methods of extracting carbon reinforcing fibers from polymer composite materials. The most popular methods are solvolysis and pyrolysis. Presents specific products from recycled carbon fiber and firms that specialize in this area of production. It is shown that the most popular method of manufacturing using recycled carbon fiber is 3D-printing from granules based on a thermoplastic polymer.*

**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

**Введение**

В России и во всем мире неуклонно растет производство и потребление полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1, 2]. Причины быстрого роста композитной отрасли следующие: малая плотность изделий, высокие физико-механические характеристики, стойкость к коррозии и агрессивным средам, возможность создания материалов с заданными уникальными и специальными свойствами и многое другое. Все это дает импульс для производителей и исследователей к внедрению и распространению ПКМ с различными наполнителями (в том числе и углеродными) и полимерными матрицами [3–5].

Поскольку спектр применения углеродных ПКМ расширился, возникла острая необходимость во вторичной переработке композитов [6]. Проблема отходов осложняется тем, что постоянно растет объем применения таких материалов во многих секторах промышленности: спортивной индустрии, авиастроении, транспорте, строительстве, ветроэнергетике и т. д. Важным фактором повышения внимания к проблеме утилизации ПКМ является также все более жесткое усиление законодательства ряда стран в области экологии и переработки отходов.

С каждым годом техника, десятки и сотни самолетов и вертолетов, сотни тысяч автомобилей и прочих средств передвижения устаревают. Все больше производителей стремятся снизить издержки и получить максимальную выгоду с единицы товара. Так, сплавы и металлические изделия давно заменяются легкими и прочными конструкционными углепластиками – например, доля углеродного композитного материала в конструкции пассажирских самолетов уже достигла 50% [7], а автомобильные концерны стремятся найти новые решения для внедрения композитов в машины. Мировая структура потребления углепластиков такова, что треть (33%) всего их потребления приходится на автомобилестроение и авиакосмическую технику [8].

Все эти показатели свидетельствуют об огромном масштабе невостребованного материала, который не способен разлагаться до исходных компонентов самостоятельно. Иная проблема заключается в высокой цене армирующего наполнителя – углеродных жгутов и тканей, чья стоимость существенно влияет на стоимость конечного изделия.

При утилизации отходов углепластика можно решить несколько проблем:

- экологическую – среда получит меньше твердых и сложноразлагаемых отходов;
- изделие из вторичного углепластика будет стоить меньше, чем изделие, полученное из первичных непрерывных волокон;
- сократится потребление нефтересурсов и снизится антропогенная нагрузка.

При создании углеродного ПКМ перед материаловедами и химиками стоит непростая задача – получить высокопрочный, стойкий к агрессивным средам и тепловлажностному старению углепластик. Именно такие положительные качества углепластика вносят ограничения в процесс утилизации ПКМ [9, 10].

Основной путь решения проблемы утилизации ПКМ – это их вторичная переработка. Задача при утилизации ПКМ – извлечение дорогостоящего армирующего углеродного наполнителя, который в дальнейшем может использоваться повторно при производстве ПКМ.

Полученное вторичное углеродное волокно уже не несет в себе те ценные качества, которые были задействованы при изготовлении первичного материала. В результате химической деструкции, механических обработок и пиролиза первоначальные характеристики наполнителя, а именно удельная прочность и жесткость, утрачиваются. Восстановленные волокна не могут быть востребованы в конструкциях, требующих жесткости и высокой прочности, по причинам, изложенным ранее. Например, углеродные наполнители, задействованные в конструкции силовых элементов корпуса самолета (кессонов стабилизатора, киля и т. д.), не могут быть повторно использованы в аналогичных частях.

Чаще всего после переработки вторичные волокна получают рублеными, что ограничивает сферу их применения. В настоящее время промышленное производство с использованием переработанных волокон – довольно редкое явление в России, что объясняется неуверенностью производителя в реализации продукта, а покупателя – в достаточно высоких механических параметрах конечного изделия.

Переработка композитов остается сложной задачей [11], несмотря на достаточно большой объем научно-технической литературы, посвященной данной проблематике как внутри страны, так и за рубежом.

### ***Методы утилизации армированных углеродными волокнами ПКМ***

В настоящее время существует три способа вторичной переработки ПКМ: физический, химический и термический [12]. Самым распространенным, достаточно простым и дешевым методом является механическая переработка. Вышедшее из эксплуатации

изделие подвергается механическому разрушению. В результате дробления, просеивания и сепарации образуются фракции порошков, обогащенные измельченными волокнами. Повторно такие порошки используют в качестве наполнителей для SMC (sheet molding compound) и BMC (bulk molding compound) материалов, а также для создания композиций, перерабатываемых по *crush-core*-технологии [13].

Радиационный метод утилизации ПКМ имеет свои недостатки: в первую очередь – это радиационное излучение для человека. Однако данный метод универсальный и заключается в подаче высокоэнергетического ионизирующего излучения на изделие, под действием которого практически вся полимерная матрица разрушается, а углеродный наполнитель остается неповрежденным.

К одному из самых распространенных способов переработки ПКМ относят химический метод утилизации, который, в свою очередь, делится на термокатализ, сольволиз и FBR-метод (окисление в псевдооживленном слое).

Подробнее следует остановиться на сольволизе, так как именно этот метод получил наиболее широкое распространение, о чем свидетельствует достаточно большой объем работ по данной проблематике. С помощью сольволиза осуществляют химическую переработку ПКМ с использованием растворителей для растворения полимерной матрицы. Метод может быть реализован с использованием широкого набора растворителей, температур, давлений и катализаторов [14]. Установлено, что процесс сольволиза позволяет удалить до 90% смолы, в результате чего образуются восстановленное волокно и жидкая фракция, состав которой имеет потенциальную коммерческую ценность, так как содержит такие вещества, как бензойную кислоту, бензальдегид, изопропилфенилкетон, метилэтиловый эфир, метилизобутиловый эфир, бензол и ацетальдегид [12, 15]. Недостатком сольволиза является необходимость очистки углеродного наполнителя от растворителя и остатков полимерной матрицы на волокне. Так, в Институте органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского совместно с АО «ВУХИН» (г. Екатеринбург) разработан сольватационный метод обработки отходов ПКМ с выделением наполнителя и химических продуктов. В качестве растворителя использован каменноугольный пек при атмосферном давлении и температуре 360–400°C. Отсутствие в каменноугольном пеке соединений с низкой температурой кипения позволяет проводить процесс при атмосферном давлении с выделением из реактора органических продуктов деструкции полимерного связующего ПКМ. Кроме того, каменноугольный пек является дешевым многотоннажным промышленным продуктом.

Термические способы переработки ПКМ включают: сжигание, газификацию и пиролиз. Из трех представленных методов самым распространенным методом утилизации армированных пластиков является пиролиз. Все три метода требуют высоких энергетических затрат (подвод теплоты), а в первом случае – дополнительного подвода кислорода. Сжигание ПКМ ведет к загрязнению воздуха, а также может быть повреждено углеродное волокно, так как, например, при пиролизе температура сжигания в печи поднимается до 1500°C. Однако, по свидетельству авторов работы [12], преимуществами пиролиза являются высокий выход волокон при оптимизированном процессе, использование теплоты от разложения полимерного связующего, универсальность оборудования, хорошая адгезия эпоксидного связующего к переработанным волокнам армированного пластика.

Следует отметить, что предпочтительными методами при утилизации ПКМ на основе углеродных наполнителей являются пиролиз и сольволиз [12].

### *Применение вторичных углеродных волокон*

Максимальный срок службы, например, самолетов достигает 30 лет, а применение углепластиков в авиастроении происходит уже более 50 лет, что, в свою очередь, приводит к большому объему не востребовавшегося материала на полигонах захоронения. Отходы углеродных волокон, использованных в аэрокосмической отрасли, исчисляются тысячами тонн в год, они могут быть легко перенаправлены для применения в интерьерах самолетов, в электромобилях, в потребительских товарах и спорт-индустрии.

Вторичное рубленое и измельченное углеродное волокно можно применять в качестве наполнителя с большинством конструкционных термопластов с различными объемными долями наполнения. Типичными термопластами, которые возможно армировать углеродным волокном, являются ABS-пластик, полиамид 6, полиамид 66 и полиэтилен. Стоимость извлеченных из ПКМ волокон до 50% меньше стоимости первичного волокна, что делает экономически выгодным их применение.

Успешным примером по рециклингу и вторичному применению углеволокна можно считать компанию Vartega Inc. (США), развивающую технологии, специализирующиеся на процессе переработки армирующего углеродного наполнителя. По заявлению компании переработанное углеродное волокно этой фирмы марки Vartega обладает хорошими механическими свойствами, а также минимальным коэффициентом линейного теплового расширения и высокой электропроводностью и используется в товарах потребительского сектора, а также в нефтяной и газовой промышленности [16]. Переработанные волокна марки Vartega могут быть задействованы в разных областях, включая нетканые материалы, термопластичные гранулы и волокна для 3D-печати. Технологии запатентованы и являются коммерческой тайной [16].

Примером применения вторичного углеродного волокна может служить композитный сосуд (рис. 1), который сконструирован компанией Steelhead Composites и изготовлен методом намотки из переработанного жгута, поставляемого фирмой Vartega.



Рис. 1. Композитный сосуд для газов из вторичного углеродного волокна [17]

Плодотворным можно назвать сотрудничество американского авиагиганта Boeing и британской компании ELG Carbon Fiber (CF), целью которого является создание новых углеродных материалов на переработанном волокне. Фирма Boeing поставляет поврежденные или изношенные детали конструкций самолета из ПКМ, из которых с помощью пиролиза извлекается ценное углеродное волокно. Вторичный материал поставляется другим компаниям и может быть использован для производства таких продуктов, как электронные аксессуары, автомобильное оборудование или даже мебель (рис. 2) [18]. Компания ELG CF перерабатывает при помощи запатентованного процесса пиролиза более 2000 т отходов в год, используя в качестве сырья как отходы производства, так и отвержденные детали [19].



Рис. 2. Дизайнерские стулья из вторичного углеродного волокна [20]

Другим примером использования композитного мусора может служить компания Plastic Omnium (Франция) восстановленные и измельченные волокна применяются в формовочных смесях для автомобильных изделий.

Компания Universal Asset Management (UAM) использовала вторичное углеродное волокно из деталей коммерческих самолетов в составе гранул на основе термопласта для 3D-печати. Из полученных гранул напечатан стенд двигателя (рис. 3), что подтверждает возможность применения материала из вторичного углеродного волокна для аддитивного производства [21].



Рис. 3. Стенд двигателя, изготовленный из переработанного углеродного волокна [21]

Следует отметить, что именно аддитивные технологии, такие как 3D-печать, становятся все более востребованы для создания изделий из вторичного углеродного волокна.

Американская компания Carbon Conversations (Лэйк-Сити, США), которая специализируется на рециклинге углепластиков, производит рубленые волокна под брендом re-Evo®. Волокна подразделяются на высокопрочные и среднемодульные рубленые волокна, а также измельченные волокна. В зависимости от целей и задач, волокна перерабатываются по технологиям SMC и BMC или для наполнения термопластов для производства разнообразных продуктов. Недавно компания продемонстрировала часть днища автомобиля, произведенного из их материалов [22].

Компания CFK Valley Recycling (Германия) производит около 1000 т переработанных волокон в год, а партнерская компания CarboNXT изготавливает из полученного наполнителя различные виды нетканых материалов. Измельченное углеродное

волокно из вторичного сырья используется в качестве наполнителя для изготовления композитного материала на основе полиуретана для заднего и переднего бампера нового автомобиля Mercedes AMG GTC [23].

Компания Refiber (Дания) занимается получением вторичного стекловолокна с помощью пиролиза. Далее его смешивают с полипропиленом, который выступает в качестве полимерной матрицы, для формования изоляционных плит [23].

Следует отметить, что не только восстановленные углеродные волокна находят место во вторичных изделиях, но для этого также могут быть задействованы при рециклинге стекло- и органопластики. Источники отходов – это бракованные детали, изделия с истекшим сроком годности, обрезки, неиспользованные препреги, остатки волокон на бобинах и т. д. [23].

### Заключения

Полимерные композиты успешно внедрены во многие отрасли промышленности благодаря их уникальным физико-механическим свойствам. Углеродное волокно в составе ПКМ является дорогостоящим сырьем, которое необходимо извлекать из вышедших из эксплуатации изделий и применять повторно. Помимо дороговизны основного компонента, многие специалисты и ученые задумываются о сокращении потребления нефтересурсов и переходе к энергоемкому и ресурсосберегающему образу жизни.

В настоящее время решение проблемы утилизации и переработки ПКМ является приоритетной материаловедческой и технологической задачей [24]. Все больше в качестве метода получения вторичных углеродных волокон используется сольволиз, хотя ранее основными методами утилизации были пиролиз и механическое дробление ПКМ.

С каждым годом также увеличивается количество компаний, которые используют в качестве сырья для изготовления изделий вторичные углеродные волокна. Их применение уже распространилось на аддитивные технологии. Рубленое вторичное волокно в различных пропорциях смешивают с термопластом и получают готовые изделия из гранул с помощью 3D-принтера.

Ранее основным продуктом, получаемым из переработанного волокна, являлись теплоизоляционные маты, а в настоящее время многие компании предлагают уже готовые изделия широкого народного потребления. Фирмы, которые занимаются вторичной переработкой ПКМ, вплотную работают с крупными потребителями композитов, у которых, в свою очередь, появилась возможность избавляться от вышедших из строя изделий из ПКМ, не загрязняя окружающую среду.

Анализ зарубежной научно-технической литературы и существующих методов использования вторичного углеродного наполнителя показал актуальность работ в этой области материаловедения. Вторичное углеродное волокно, извлеченное из состава ПКМ различными способами, уже находит широкое применение в различных отраслях промышленности – в основном в интерьере самолетов, автомобилей и судов, а также в дизайне мебели, панелей и малых архитектурных форм [25].

### 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
3. Каблов Е.Н. Россия на рынке интеллектуальных ресурсов // Эксперт. 2015. №28 (951). С. 48–51.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.

5. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
6. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
7. Дасковский М.И., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Систематизация базисных факторов, препятствующих внедрению полимерных композиционных материалов в России (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №5 (41). Ст. 06. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 09.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-6-6.
8. Мишкин С.И., Малаховский С.С. Быстроотверждаемые связующие и препреги: получение, свойства и области применения (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2019. №5 (77). Ст. 04. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-32-40.
9. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №4. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2019).
10. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
11. Pimenta S., Pinho S.T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: technology review and market outlook // *Waste Management*. 2011. Vol. 31. No. 2. P. 378–392.
12. 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://viam-works.ru> (дата обращения: 11.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9.
13. Чурсова Л.В., Цыбин А.И., Гребенева Т.А., Панина Н.Н. Рециклинг эпоксидных связующих и полимерных композиционных материалов на их основе (обзор) // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №5–6 (31). Ст. 06. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 12.07.2019).
14. Куликова Ю.В., Тукачева К.О. Анализ технологий утилизации полимерных композиционных материалов // *Транспорт. Транспортные сооружения. Экология*. 2017. №4. С. 103–122.
15. Conroy A., Halliwell S., Reynolds T. Composite recycling in the construction industry // *Composites. Part A*. 2006. Vol. 37. P. 1216–1222.
16. Products: Application and Properties // Vartega: офиц. сайт. URL: <https://www.vartega.com> (дата обращения: 12.07.2019).
17. Steelhead-composites-winds-first-recycled-COPV-with-Vartega-fiber // Vartega: офиц. сайт. URL: <https://www.vartega.com/news-and-media/2017/5/24/steelhead-composites-winds-first-recycled-COPV-with-vartega-fiber> (дата обращения: 13.07.2019).
18. Smalley M. Boeing, ELG Carbon Fibre to recycle aerospace materials // *Recycling today* [Электронный ресурс]. URL: <https://www.recyclingtoday.com/article/boeing-carbon-fibre-recycle-aerospace-materials/> (дата обращения: 15.07.2019).
19. По материалам [www.recyclingtoday.com](http://www.recyclingtoday.com), [www.compositesworld.com](http://www.compositesworld.com). Переработка композитов набирает силу // *Композитный мир*. 2017. №3. С. 48–53.
20. Каталог материалов дизайнерской мебели // Kickstater: офиц. сайт. URL: <https://www.kickstarter.com/projects/1868198703/the-recycled-carbon-chair> (дата обращения: 14.07.2019).
21. UAM Says It's First To Recycle Aircraft Carbon Fiber // *The ProfitChain*: офиц. сайт. URL: <https://www.theprofitchain.com/recycle-aircraft-carbon-fiber/> (дата обращения: 16.07.2019).
22. Маты и текстиль из переработанного углеродного волокна // *Carbon Conversations*: офиц. сайт. URL: <http://www.carbonconversations.co.uk/2017/01/new-website.html> (дата обращения 17.07.2019).
23. Job S. Summary of recent research and development // *Composite Recycling – Materials KTN Report*. 2010. P. 5–7.
24. Шайдурова Г.И., Шевяков Я.С., Васильев И.Л. Оценка возможности утилизации углепластиков химическим методом // *Прикладная экология*. 2018. №3. Т. 8. С. 135–140. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-3-135-140.
25. Павлюченкова М.А., Куликова Ю.В. Анализ направлений использования вторичного углеволокна // *Химия. Экология. Урбанистика*. 2018. Т. 1. С. 470–473.