

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Комсомольский-на-Амуре государственный университет»

На правах рукописи

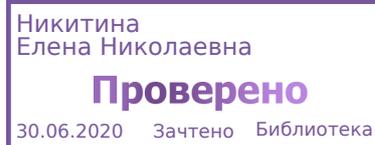
Гнатик Алина Олеговна

**Исследование и повышение эффективности  
термических методов утилизации  
полимерных композиционных материалов**

Направление подготовки  
22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

**АВТОРЕФЕРАТ  
МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ**

2020



Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре  
государственный университет»

Научный руководитель

Ким Владимир Алексеевич  
доктор технических наук, доцент  
кафедры «Материаловедение и техноло-  
гия новых материалов»

Рецензент

Штанов Олег Викторович  
кандидат технических наук, заместитель  
директора по научной работе ОП ООО  
«Информационные технологии»

Защита состоится « 30 » июня 2020 года в 09 часов 00 мин на за-  
седании государственной экзаменационной комиссии по направлению подго-  
товки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» в Комсомоль-  
ском-на-Амуре государственном университете по адресу: 681013, г. Комсо-  
мольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 202/2.

Автореферат разослан 23 июня 2020 г.

Секретарь ГЭК

И.В. Белова

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** За рубежом существует достаточное количество методов использования вторично переработанных ПКМ из различных наполнителей, а в России на проблему данного типа только начинают обращать внимание. В настоящее время наибольший интерес представляет процесс производства нетканых материалов из утилизированных углеродных волокон основными преимуществами которого являются следующие пункты: - способность перерабатывать волокна от коротких (1 см) до очень длинных (20 см), что открывает широкие возможности для эффективного использования отходов дорогостоящего углеродного волокна и других типов волокон этим способом; - возможность использования минимального количества технологических операций, чтобы сохранить длину хрупких углеродных волокон; - возможность широкого применения; - простота дальнейшей переработки полученного сырья. Таким образом, проведение исследований с целью разработки наиболее рациональных способов рециклинга полимерных композиционных материалов с использованием термических и химических методов утилизации полимерной матрицы является актуальной научной задачей.

### **Цель диссертационной работы:**

исследование возможности рециклинга армирующих наполнителей полимерных композиционных материалов термokatалитическим методом и получения полимерных композитов из них; исследование влияния температуры, давления и среды на структуру и свойства армирующих наполнителей и физико-механические свойства полимерных композитов.

Для достижения поставленной цели, необходимо решить ряд задач:

- изучить изменения физико-химических свойств полимерных композитов в результате термообработки;
- исследовать влияния термообработки на структуру композитов и стекловолокна;
- определить наиболее подходящие технические режимы переработки стеклопластиков с получением вторичного материала;
- исследовать влияния условий проведения рециклинга на прочность на изгиб образцов стеклопластиков, полученных из регенерированных наполнителей.

**Степень достоверности.** Экспериментальные исследования проведены с использованием современного оборудования. Подготовка и испытания образцов проведены в соответствии с действующими государственными стандартами. Определение уровня свойств полученных материалов проводилось с применением статистических методов оценки погрешности измерений. Выводы, сделанные в диссертации, не противоречат современным научным представлениям и опираются на передовые достижения и классические постулаты химии, физической химии, теплотехники, механики, термодинамики, металлургии, материаловедения.

### **Публикации.**

Protsenko, A.E. Investigation of the Possibilities to Obtain Integral Sandwich Constructions / A.E. Protsenko, D.P. Malysheva, A.O. Gnatik, V.V. Petrov // Defect and Diffusion Forum. Vol. 394 – 2019. – P. 5 – 8.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.394>.

**Личный вклад автора в работу.** Непосредственно при участии автора, совместно с руководителем, осуществлена постановка проблемы, определен круг задач экспериментальных и теоретических исследований, а также разработана общая концепция работы. Автор лично принимал участие в проведении экспериментов, испытаний, расчетов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, написании публикаций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, общих выводов по работе, списка использованной литературы.

Диссертация изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 25 рисунков, 15 таблиц, список использованной литературы из 73 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, поставлена цель и задачи исследований, сформулирована научная новизна, достоверность и обоснованность результатов научных исследований..

**В первой главе** представлен аналитический обзор в области утилизации полимерных композиционных материалов, в котором освещены следующие вопросы: 1) дано общее определение композиционным материалам; 2) приведена классификация композитов; 3) приведены характеристики стеклопластиков; 4) рассмотрены доступные технологии переработки полимерных композитов и приведена оценка методов их утилизации; 5) рассмотрен рециклинг термореактопластов, приведена классификация полимерных отходов.

**Во второй** представлено обоснование выбора основного материала исследования, методики и аппаратуры для исследований, описание экспериментальной установки.

Ввиду того, что широкое распространение имеют конструкционные пластики на основе эпоксидных матриц, возможности рециклинга ПКМ изготавливался образец композиционного материала, состоящий из 6 слоев стеклоткани СТ62004 и пропитанный связующим, в состав которого входило эпоксивинилэфирная смола DerakonaMomentum 411, катализатор нафтенат кобальта в концентрации 0,2 % и инициатор полимеризации с концентрацией 2 %. Изготавливался стеклопластик методом вакуумной инфузии.

Для выборки режима деструкции композита проводились исследования методом термогравиметрического анализа (ТГА) позволяющий выполнять измерения изменения массы и тепловых эффектов. Механические испытания проводились на испытательной машине INSTRON 3382, твердость ис-

следовалась по методу Бринелля. Исследования структуры полимерной матрицы проводилось методом растровой электронной микроскопии.

**В третьей** главе приведены результаты проведенного эксперимента, осуществлен мониторинг прочности волокон и ПКМ на разных режимах термической обработки.

Осуществлен выбор наиболее подходящего связующего методом ТГА. Эпоксивинилэфирные связующие были подвергнуты деструкции до температуры 580 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. У связующего Derakane Momentum самая большая температура пика, это означает, что переработка ПКМ на основе этого связующего будет самым технологически-сложным вариантом. Так же оно обеспечивает достаточную стойкость к химической коррозии, включая окислители, щелочи и некоторые кислоты. Характеризуется высокой механической прочностью и превосходной надежностью

Методика выбора наиболее подходящего режима переработки состояла, в термообработки эталонного образца ПКМ в интервале температур от 350 °С до 550 °С с постепенным охлаждением. В результате анализа полученных данных установлено, что пик деструкции ПКМ приходится на интервал температур 450 – 500 °С.

Для определения точной температуры начала процесса деструкции связующего были отобраны пробы затвердевшего материала и подвержены деструкции в интервале температур от 350 до 500 °С, в приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 409 и проанализированы результаты на растровом электронном микроскопе Hitachi S-3400N (рисунок 1).

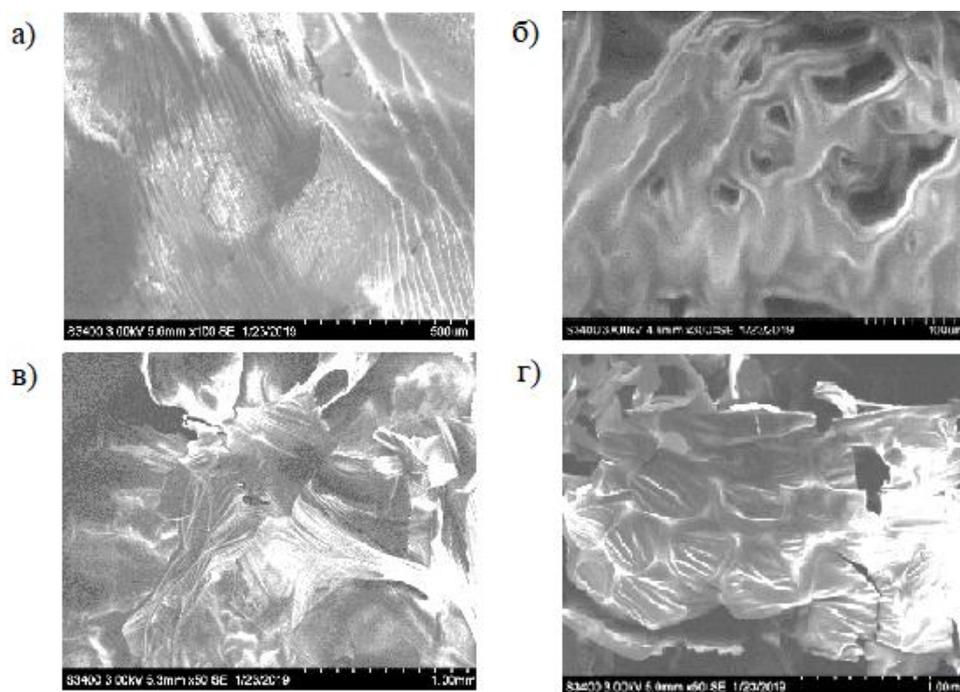


Рисунок 1 – Структура образцов связующего подвергшихся деструкции: а – при температуре 350 °С; б – при температуре 400 °С; в – при температуре 450 °С; г – при температуре 500 °С

При термоллизе на температурах 400, 450 и 500 °С материал начинает вспучиваться, с увеличением температуры процесс интенсифицируется. Целесообразно использовать именно этот интервал температур для дальнейшего эксперимента.

Процесс деструкции проводился при скоростях нагрева 5, 10, 15, 20 и 25 °С/мин. Согласно методике Киссенджера, была рассчитана энергия активации исследуемого вещества. Для установления кинетических параметров по термограммам определялась температура (Т), соответствующая максимуму экзотермического пика исследуемого процесса. Экспериментальные и рассчитанные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1- Данные кинетического анализа

Температура (Т), К	Скорость нагрева (v), К/мин	$\ln(v/T^2)$	1000/Т
408,6	5	-10,4	2,4
420,8	10	-9,8	2,4
437,8	15	-9,5	2,3
444,1	25	-9,0	2,3

На рисунке 2 представлены зависимости расчетных параметров по Киссенджеру.

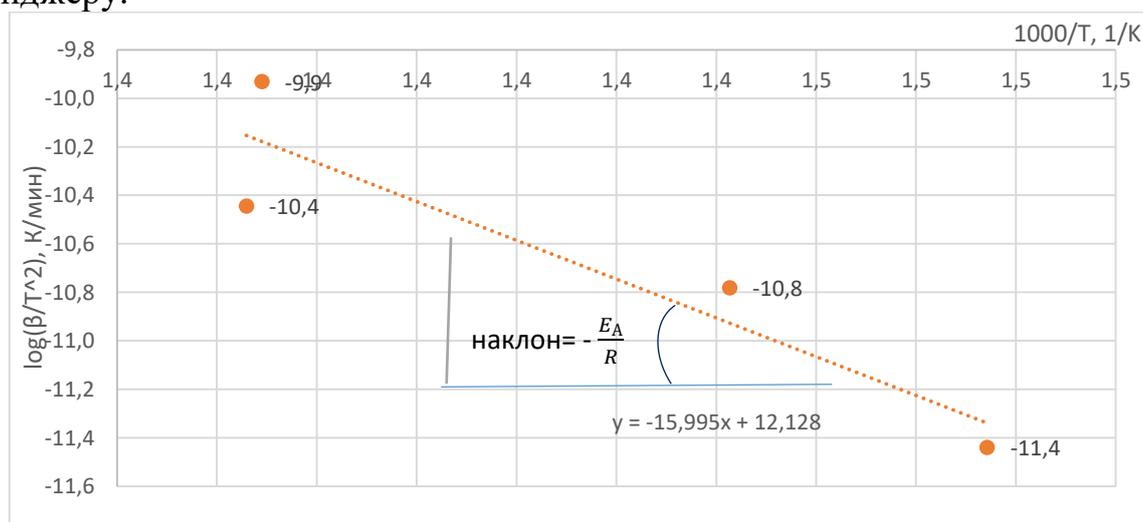


Рисунок 2 – Зависимость Киссенджера

По полученному графику тангенс угла наклона прямых равен -6,6335, а энергия активации связующего Derakane Momentum 55,15 кДж/моль.

Помимо деструкции связующего был проведен анализ влияния температур на свойства стекловолокна. Начало температуры плавления составила 926,5 °С. Пик составляет 1001,6 °С. Эти данные позволяют сделать вывод, что температура деструкции связующего позволяет не изменять физического состояния стекловолокна.

В дальнейшем волокна, подвергшиеся термообработке были изучены на растровом электронном микроскопе Hitachi S-3400N, была выявлена зависимость диаметра волокон от температуры нагрева (рисунок 3).

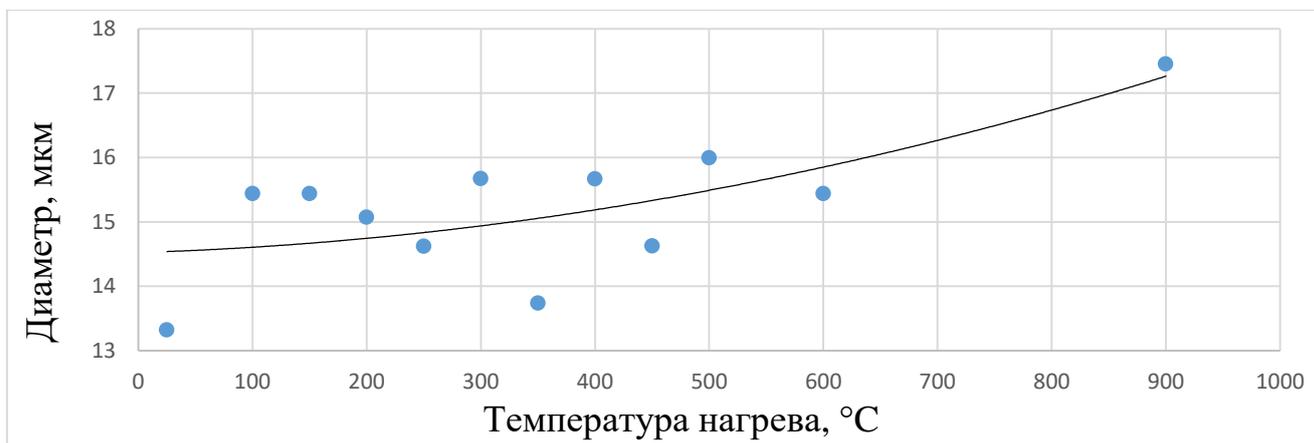


Рисунок 3 – Зависимость диаметра волокна от температуры нагрева

Помимо образцов, полученных непосредственно при деструкции ПКМ, были разработаны образцы с преждевременной термической обработкой стекловолокна, для проверки гипотезы о влиянии связующего и его остатков на механическую прочность. Температуры обработки 400, 450, 500, 600, 700 °C и способами охлаждения: постепенным в печи, в воде, в растворе замасливателя, на воздухе. Для проверки количества оставшегося в образцах углерода и проверки пика деструкции проводился анализ на приборе синхронного термического анализа NETZSCH 409 PCLuxx. В ходе анализа было выявлено, что время выдержки образцов ПКМ не существенно снижает количество остатков от пиролиза.

На приборе термогравиметрического анализа была проведена деструкция полученных ПКМ. Полученные данные показывают, что среднее значение пика деструкции вторично переработанных ПКМ приходится на температуру 425 °C.

Образцы композита подвергались пиролизу при температурах 400, 450, 500 и 900 °C, полученные образцы стеклоткани исследовались на растровом электронном микроскопе Hitachi S-3400N (рисунок 4).

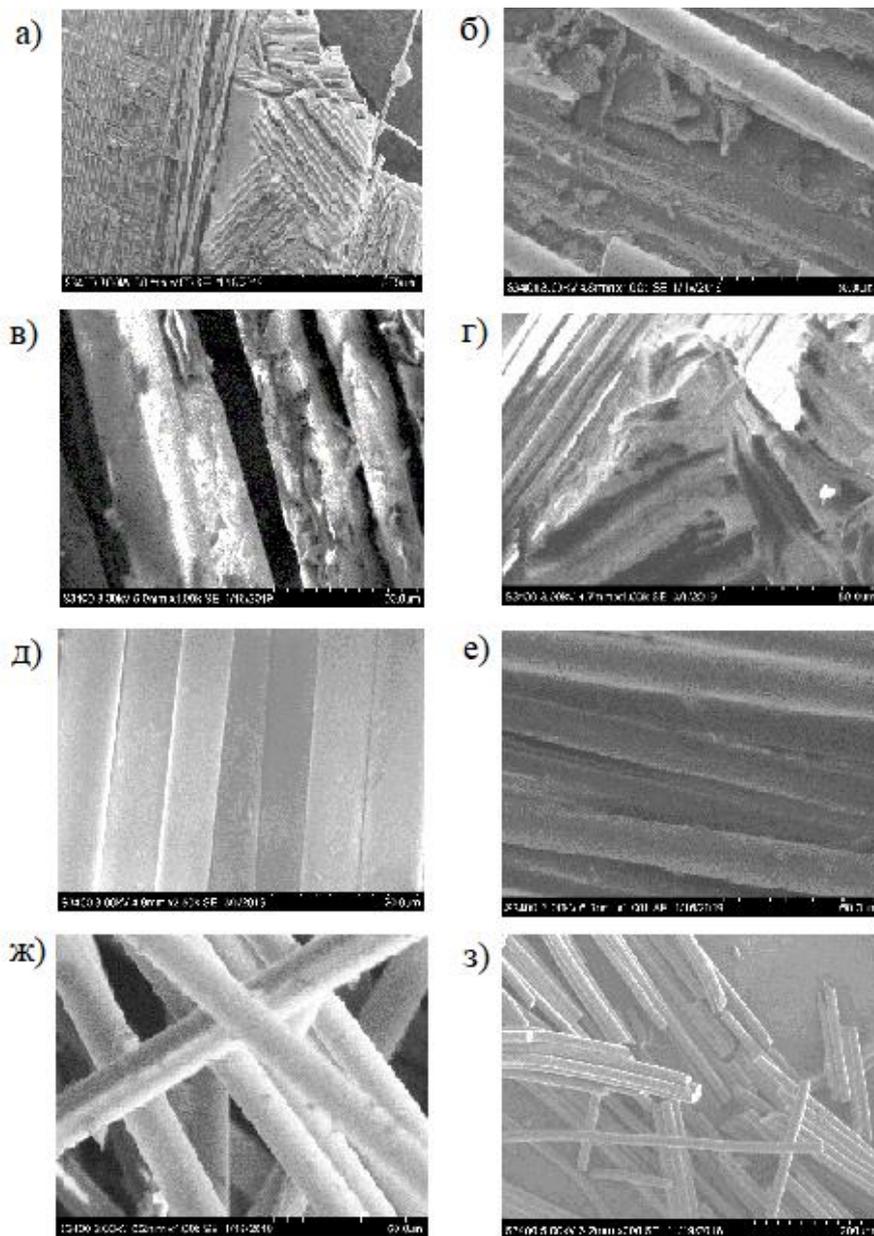


Рисунок 4 – Структура образцов стеклопластиков после термической обработки при температуре:  
 а – 200 °С; б – 250 °С; в – 300 °С; г – 400 °С; д – 450 °С; е – 500 °С;  
 ж – 600 °С; з – 900 °С

Выявлены зависимости предела прочности стекловолокна в зависимости от: времени выдержки, различных температур нагрева, от способа сушки и присутствия замасливателя (рисунки 5-.7)

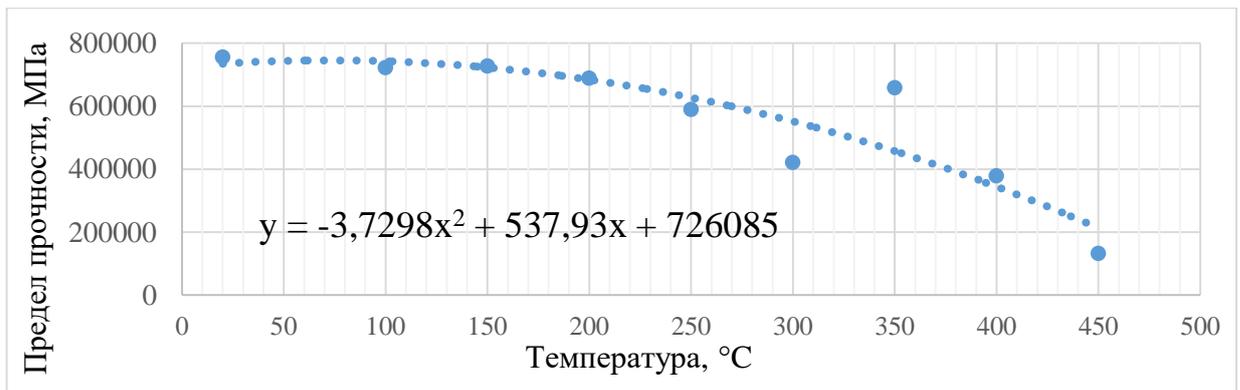


Рисунок 5 - Зависимость предела прочности от разных температур нагрева

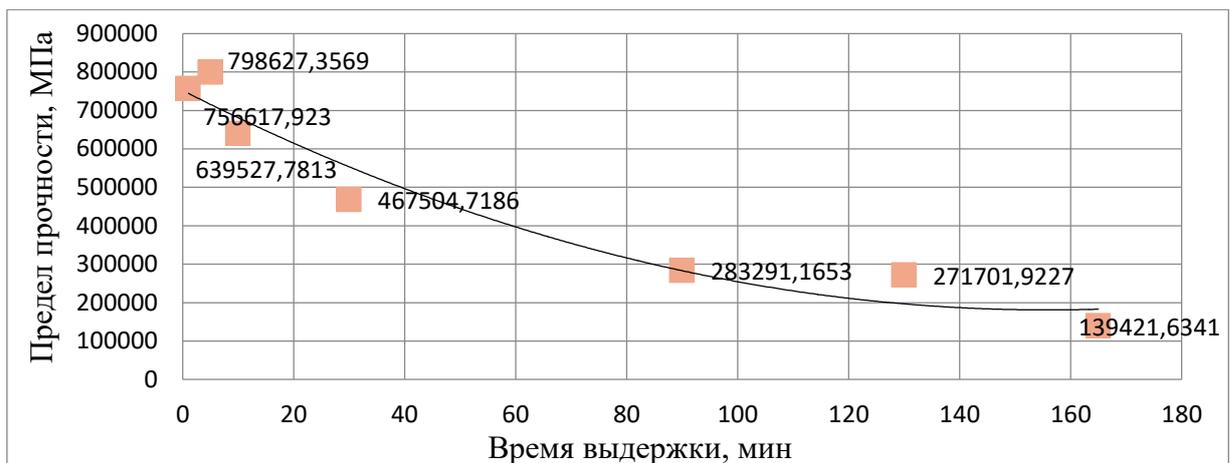


Рисунок 6 - Зависимость предела прочности от времени выдержки при нагреве на 400 °C

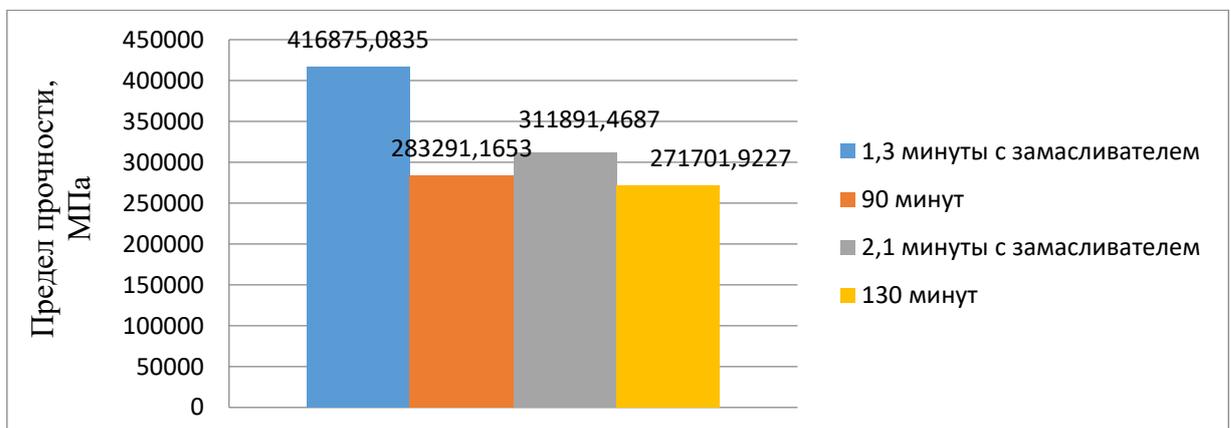


Рисунок 7 - Зависимость предела прочности от времени выдержки и присутствия замасливателя при обработке на 400 °C

На основе стеклотканей, полученных в результате пиролиза стеклопластиков, изготавливались образцы композиционных материалов по такой же технологии, что и исходные образцы. Далее исследовались образцы стеклопластиков из тканей полученных в результате пиролиза при 400 °C при различном времени выдержки и способе охлаждения. Данные результатов исследования предела прочности на изгиб представлены на рисунках 8-10.

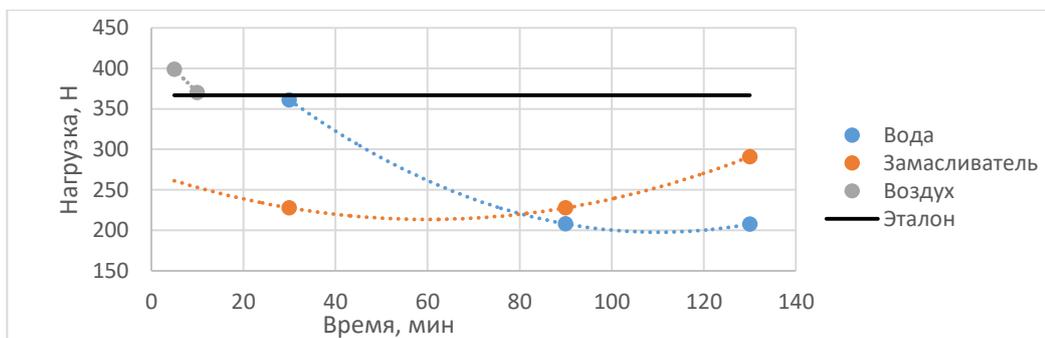


Рисунок 8 - Зависимость среднего предела прочности от температуры обработки

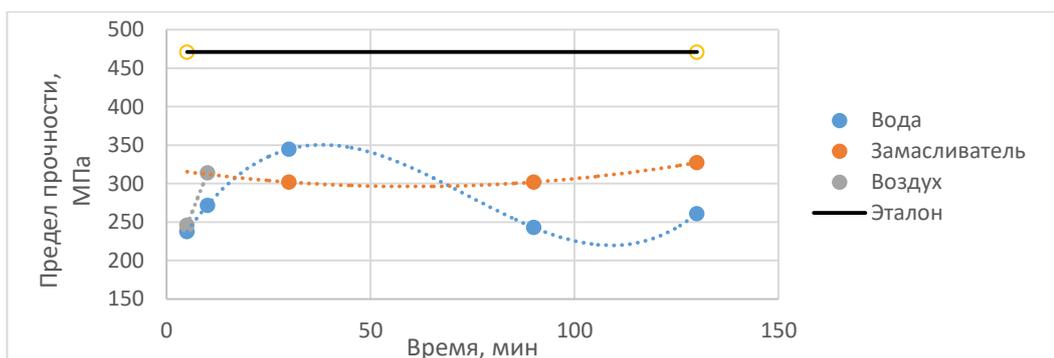


Рисунок 9 - Зависимость среднего предела прочности от температуры обработки

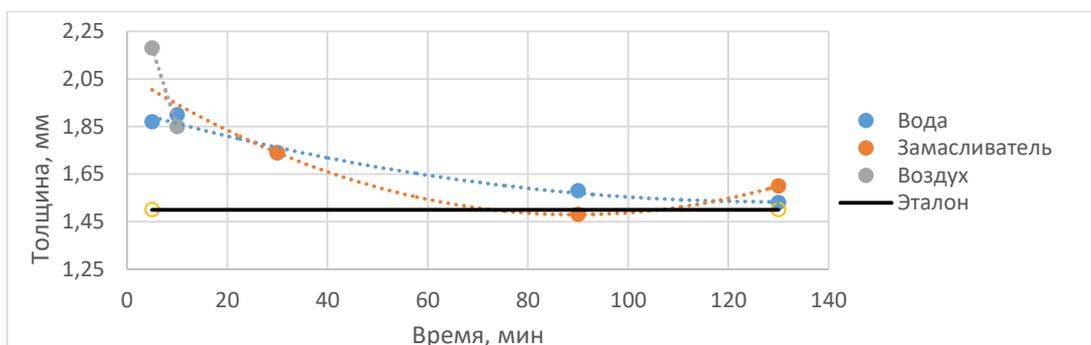


Рисунок 10 - Зависимость среднего предела прочности от температуры обработки

При увеличении температуры и времени выдержки прочность на изгиб уменьшается. Охлаждения в воде более эффективно, чем на воздухе.

### Основные выводы

1. Показана возможность использования вторичного сырья, полученного в процессе рециклинга в качестве армирующего материала, в производстве стеклопластиков.
2. Определены наиболее подходящие технические режимы переработки стеклопластиков с получением вторичного материала.

3. Экспериментально установлено, что прочность на изгиб образцов стеклопластиков, полученных из регенерированных наполнителей, прямопропорциональна температуре рециклинга и снижается по линейному закону.

4. Предел прочности при трехточечном изгибе стеклопластиков из регенерированного сырья снижается на 26,8 – 49,7 % в зависимости от условий проведения процесса рециклинга стеклопластиков на основе стеклоткани СТ 62004 и связующего DerakaneMomentum 411.

5. Толщина стеклопластиков, полученных из регенерированных наполнителей пропорциональна квадрату времени рециклинга и снижается с увеличением продолжительности процесса.

6. Образец ПКМ из наполнителя полученного при 30 минутной обработке при 400 °С и закалкой в воде имеет прочность на изгиб на 1,6 % ниже, чем у эталонного образца.

7. Использование регенерированной стеклоткани позволяет получать стеклопластик, выдерживающие такую же нагрузку, как и исходные образцы, при равном содержании в них связующего.

Гнатик Алина Олеговна

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ  
ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УТИЛИЗАЦИИ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Автореферат магистерской диссертации