

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

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

На правах рукописи

Люхо Илья Андреевич

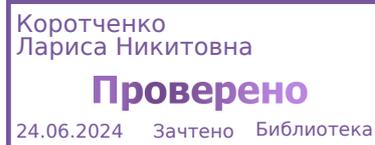
Разработка углепластика на основе вторичного сырья

Направление подготовки

22.04.01 - «Материаловедение и технологии материалов»

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

2024



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

Научный руководитель

кандидат технических наук,
доцент кафедры ХиХТ

Проценко Александр Евгеньевич

Рецензент

кандидат технических наук,
Жилин Сергей Геннадьевич

Защита состоится «19» июня 2024 года в 09 часов 00 мин на заседании государственной экзаменационной комиссии по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» в Комсомольском-на-Амуре государственном техническом университете по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 202/2.

Автореферат разослан ____ июня 2024 г.

Секретарь ГЭК

Бурдасова Александра Александровна

Цели и задачи исследования

Цель работы заключается в разработке технологии утилизации отходов полимерных композитов методом сольволиза с извлечением армирующих волокон и получение на их основе новых армированных пластиков

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие основные задачи исследования:

- Изучение процесса деструкции полимерной матрицы композитов под действием сольволитической смеси.
- Анализ влияния параметров процесса на степень деструкции.
- Исследование состава продуктов сольволиза.
- Оценка сохранности прочностных свойств извлеченных волокон.
- Получение полимерных композитов на основе вторичных волокон.
- Изучение физико-механических свойств композиционных материалов на основе регенерированных наполнителей.

Объект исследования: композиты на основе армирующих наполнителей, восстановленных из стеклопластиков и углепластиков с эпоксидной и эпоксивинилэфирной матрицами.

Предмет исследования. структура и физико-механические свойства наполнителей, восстановленных из полимерных композитов, и материалов на их основе.

Методы исследования. В работе используются общенаучные методы исследования: практические и теоретические. Структура и морфология образцов исследовались оптической и сканирующей электронной микроскопией. Свойства восстановленных волокон и композитов исследовались методами термического анализа и стандартными методами испытаний физических и механических свойств.

Новизна полученных результатов:

Установлены закономерности влияния концентрации NaOH и времени процесса на деструкцию полимерных матриц и прочностные свойства

восстановленных волокон. Остаточная прочность на разрыв углеродных волокон составила 62 %.

Впервые проведены исследования влияния дисперсных наполнителей, полученных из восстановленных волокон, на физико-механические свойства новых дисперсно-армированных пластиков.

Экспериментально показана возможность получения углепластиков на основе эпоксидного связующего и восстановленной углеродной ткани методом вакуумной инфузии. Остаточная прочность полученного материала составляет 75-85 %.

Достоверность и обоснованность результатов исследования.

Достоверность полученных и представленных в диссертации результатов подтверждается использованием современных независимых, взаимодополняющих методов исследования, большим объемом непротиворечивых экспериментальных данных, согласованность с данными теоретических исследований. Анализ экспериментальных данных проведен с соблюдением критериев достоверности измерений.

Практическая значимость и ценность работы.

Предложен способ получения вторичных армирующих наполнителей из полимерных композитов на основе эпоксидных и эпоксивинилэфирных матриц с использованием метода сольволиза. Получены новые полимерные композиционные материалы на основе данных наполнителей. Рассчитаны технико-экономические показатели проекта по организации производства.

Личный вклад автора.

Представленные в работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

Анализ литературных источников, проведение экспериментальных исследований, а также обработка и анализ результатов экспериментов выполнены лично автором. Постановка задач исследований и обсуждение результатов проведено при непосредственном участии автора совместно с научным руководителем.

Основные положения, выносимые на защиту:

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты работы:

- Результаты исследования физико-механических свойств полимерных композитов на основе восстановленных наполнителей, в том числе углеродных тканей.

- Результаты экспериментальных исследований структуры и свойств извлеченных углеродных волокон и дисперсных наполнителей.

- Техничко-экономическое обоснование проекта утилизации отходов композитов.

Апробация работы

Результаты работы представлялись на следующих мероприятиях:

1. Конференция «Молодежь и наука: Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований», Комсомольск-на-Амуре, 2020-2024 г;

2. Конференция «Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению» 2020-2024 г;

3. Хабаровский студенческий фестиваль исследовательских работ «Студенческая весна» 2020-2024 г;

4. Конференция «Химия и химическая технология: Достижения и перспективы», Кемерово, 2022 г;

5. Защита доклада на внутривузовском этапе XXV конкурса молодых ученых и аспирантов, Комсомольск-на-Амуре, 2022 г.

Структура и объём магистерской диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка использованных источников. Общий объём работы составляет 84 страницы, включая 47 рисунков, 23 таблицы, список используемых источников, состоящий из 37 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснования актуальности темы диссертационной работы, изложены основные направления проведённых исследований, сформулированы цель и задачи исследований.

В первом разделе представлен обзор литературных данных, посвящённый особенностям применения, изготовления и современным методам утилизации полимерных композиционных материалов

Во втором разделе представлен патентный поиск, ориентированный на исследование новейших разработок в сфере производства и утилизации ПКМ

В третьем разделе описаны материалы и методы, используемые в исследовании. Исследование проводилось на образцах полимерных композиционных материалов. Стеклопластики, подвергаемые деструкции, изготавливались из 9 слоев стеклоткани 1250-T30-290 (Umatex). Углепластик выкладывался из 9 слоев ткани 3К-1000-200 (Umatex). Композиты изготавливались методом вакуумной инфузии с использованием эпоксидной SR8100 (Sicomín) и эпоксивинилэфирной (Derakane 411-350) смол.

В качестве растворителя применялся водный раствор спирта с массовой долей этанола в 90 %. Исследовалось ускорение процесса деструкции с применением NaOH (XЧ).

Выбор воды и этанола в качестве растворителей обусловлен рядом факторов. Данная смесь является нетоксичной и относительно безопасной. Этанол обладает хорошей растворяющей способностью по отношению к продуктам деструкции полимерных матриц.

Процесс проводили при температуре 250 °С с целью интенсификации реакции деструкции полимерной матрицы и не допуская деструкции фторопластового вкладыша, время процесса варьировалось от 2 до 7 часов. Концентрация NaOH изменялась от 0 до 0,4 г NaOH к 1 г композита (для установления зависимости степени деструкции от количества катализатора). По истечению времени реакция останавливалась посредством охлаждения

реактора в проточной воде, извлеченные образцы промывались от продуктов сольволиза

Определение степени деструкции производилось с помощью термогравиметрического анализа на приборе STA 409 PC Luxx.

Морфология поверхности полученных образцов исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi SEM S-3400N в режиме вторичных электронов (SE).

Испытание на изгиб производилось в соответствии с ГОСТ Р 56810-2015 и осуществлялись на испытательной машине Instron 3382, Испытание композитов на сжатие проводилось в соответствии с ГОСТ 33519-2015.

Твердость композитов исследовалась на измерителе твердости ТН600 (Time inc) методом Бринелля

В четвертом разделе приводятся экспериментальные данные обсуждение результатов исследования.

С целью исследования процессов деструкции полимерных матриц эксперименты первоначально проводились на стеклонаполненных композитах, после чего полученные режимы использовались для рециклинга углепластиков.

Сольволиз проводили при температуре 250 °С с целью интенсификации реакции деструкции полимерной матрицы и не допуская деструкции фторопластового вкладыша, время процесса варьировалось от 2 до 7 часов. Концентрация NaOH изменялась от 0 до 0,4 г NaOH к 1 г композита. По истечению времени реакция останавливалась посредством охлаждения реактора в проточной воде, извлеченные образцы промывались от продуктов сольволиза

У извлеченных наполнителей определялась остаточная прочность. Результаты показали, что степень деградации прочности напрямую зависит от концентрации щелочи в реакционной среде. При малых концентрациях NaOH (до 0,1 г/г композита) снижение прочности волокон было незначительным. Однако дальнейшее повышение концентрации приводило к существенной

потере прочностных свойств вплоть до 50-75 % от исходных значений при максимальном содержании NaOH. Стекловолокна, полученные при больших концентрациях NaOH (0,2 и более), потеряли более 90 % свойств, в результате чего данные о прочности снять не удалось.

На основе полученных экспериментальных данных в качестве оптимально режима сольволиза с целью выделения наполнителей из эпоксидных и эпоксивинилэфирных матриц с лучшими прочностными свойствами и минимальным остаточным содержанием продуктов деструкции на их поверхности принята концентрация NaOH 0,25 г/г. Время 3 часа. Использование данного режима позволяет получить углеродные волокна с остаточной прочностью более 60 % (таблица 1)

Для установления фактической остаточной прочности волокон измерены их диаметры и произведено испытание на разрыв одиночных волокон в соответствии с ГОСТ 19170-2001.

Таблица 1 – Свойства углеродных волокон 3К-1000-200 (Umatex)

Свойства	Наполнитель	
	Первичные волокна	Вторичные волокна
Диаметр, мкм	6,4	6,7
Прочность при разрыве элементарного волокна, МПа	4346	2703

Полученные восстановленные наполнители использовались для получения новых композитов. В случае стеклопластиков порошок вводился в эпоксидную матрицу. Содержание наполнителя в пробах варьировалось от 0 до 60 % и составляло 0, 5, 10, 15, 30, 50, 60 %. После 60 % консистенция смеси напоминала пасту, что не позволяло заливать её в формы, в следствие чего исследования проб с содержанием наполнителя выше 60 % не производились.

В случае углепластиков восстановленные ткани использовались для формирования 9-слойных заготовок, которые пропитывались эпоксидным связующим SR8100 (Sicomín) методом вакуумной инфузии и отверждались при комнатной температуре.

Фактическое содержание наполнителя устанавливалось с применением термогравиметрического анализа на приборе STA 409 PC Luxx.

Результаты исследования прочностных свойств представлены в таблице 2. Испытание на изгиб производилось по ГОСТ Р 56810-2015 (рисунок 1).

Таблица 2 – Результаты испытания механических и физических свойств

Свойства	Наполнитель – углеткань	
	Первичные волокна	Вторичные волокна
Прочность на изгиб, МПа	771	648
Прочность на сжатие, МПа	435	328
Влагопоглощение, %	1,26	1,33
Плотность, кг/м ³	1164	1135

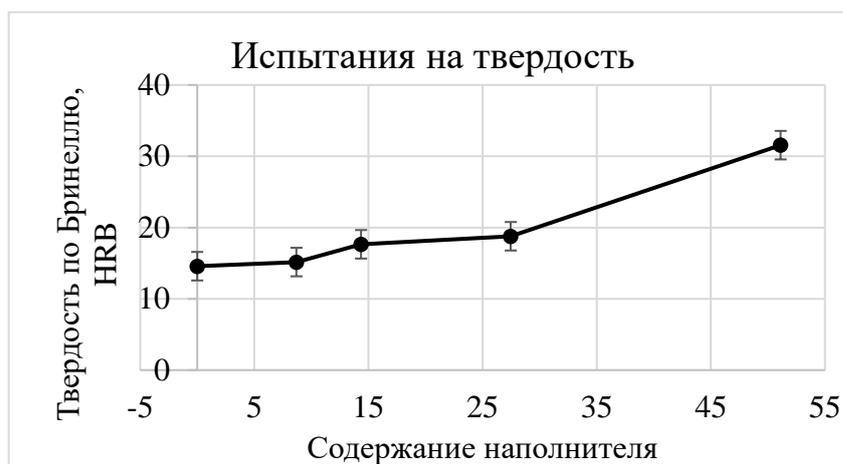


Рисунок 1 – Диаграмма прироста твердости

При испытании на изгиб наблюдалось постепенное снижение прочности образцов с увеличением концентрации измельченных волокон. Это может быть связано с повышением жесткости материала и ухудшением адгезии на границе волокно-матрица. Применение стеклосфер в качестве наполнителя вызывало более существенное падение прочности на изгиб.

Твердость полимерных композитов возрастала с повышением содержания измельченных волокон, достигая максимума при 50 % наполнителя. Это свидетельствует о возможности регулирования твердости материала за счет изменения концентрации дисперсного наполнителя.

Результаты испытаний на сжатие показали, что введение измельченных волокон приводит к повышению прочности композитов при данном виде нагружения. Максимальный прирост прочности при сжатии был зафиксирован для образцов с 30 % содержанием наполнителя и составил около 36 % по

сравнению с ненаполненной эпоксидной матрицей. Дальнейшее увеличение концентрации волокон не приводило к существенному росту прочности.

Поведение дисперсно-армированных пластиков при сжатии зависит от нескольких факторов. С одной стороны, введение высокомодульных волокон способствует упрочнению матрицы за счет эффективного перераспределения напряжений. С другой стороны, при высоких содержаниях наполнителя ухудшается адгезия на границе раздела волокно-матрица, что может инициировать преждевременное разрушение материала по этим границам.

Сопоставление результатов испытаний на изгиб и сжатие показывает, что введение измельченных волокон оказывает более значительное упрочняющее действие при сжатии по сравнению с изгибом. Это может быть обусловлено различным характером напряженного состояния в материале при данных видах нагружения.

Микроструктурные исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии выявили равномерное распределение измельченных волокон в полимерной матрице для всех исследованных концентраций наполнителя. Отсутствие крупных агломератов и скоплений волокон является благоприятным фактором для достижения изотропных свойств дисперсно-армированных пластиков.

Использование сольволиза в среде этилового спирта с NaOH позволяет получать восстановленные углеткани, которые возможно применять для получения слоистых композитов. Прочность на изгиб углепластика на основе эпоксидной матрицы и вторичных тканей составила 84 % от первоначальной, прочность на сжатие составила 75,4 % от первоначальной. Прочность на разрыв композита ухудшилась на 15,1 %.

Дисперснонаполненные стеклокомпозиции возможно применять в качестве клеевых компаундов и декоративных изделий. Композиты на основе вторичных тканых углеродных наполнителей возможно использовать для малонагруженных изделий

В пятом разделе рассчитывается бизнес-план проекта «Цех переработки полимерных композиционных материалов», в том числе приведен план денежных потоков проекта (таблица 3), рассчитаны простой и дисконтированный сроки окупаемости (рисунок 2)

Таблица 3 – План денежных потоков проекта

Параметр, млн. руб	Период реализации (год)						
	0	1	2	3	4	5	6
Приток	0,00	575,34	575,34	575,34	575,34	575,34	575,34
Капитальные вложения	54,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Текущие затраты	373,66	373,66	373,66	373,66	373,66	373,66	373,66
Чистый денежный приток (ЧДП)	-428,39	201,68	201,68	201,68	201,68	201,68	201,68
Кумулятивный денежный приток (КЧДП)	-428,39	-226,71	-25,04	176,64	378,32	579,99	781,67
Дисконтированный чистый денежный приток (ДЧДП)	-428,39	171,42	145,71	123,85	105,28	89,48	76,06
Чистая текущая стоимость (ЧТС)	-428,39	-256,96	-111,25	12,60	117,88	207,36	283,42

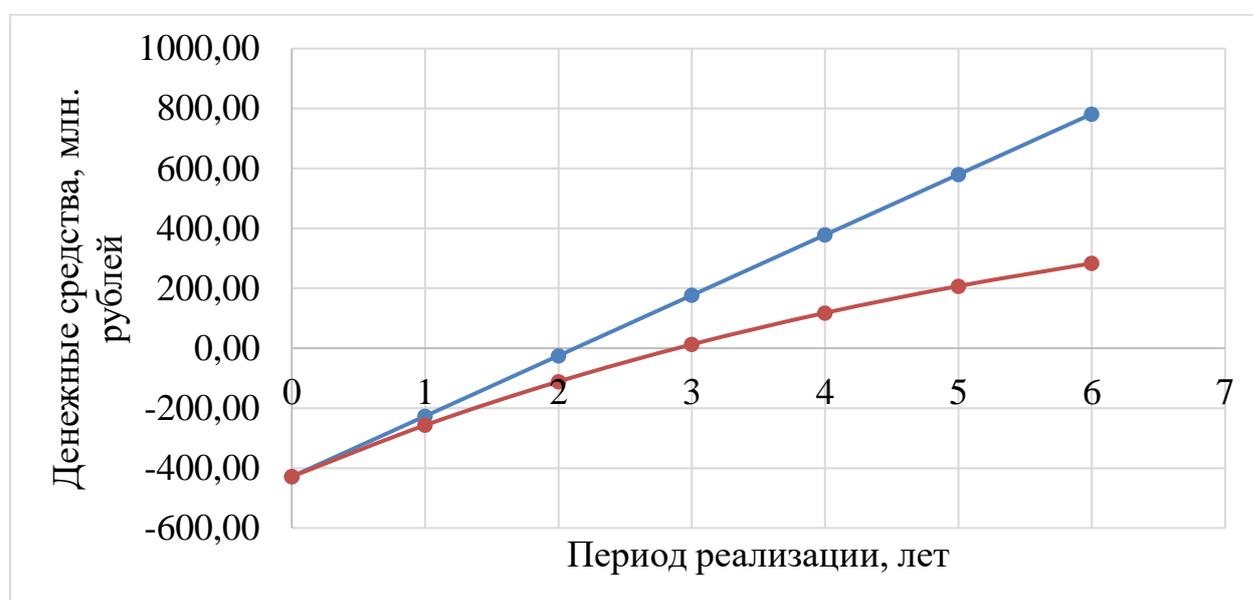


Рисунок 2 – График простого и дисконтированного сроков окупаемости

К проекту приложены расчеты капитальных и переменных затрат, к карточке проекта прилагается дорожная карта и матрица угроз SWOT
Дорожная карта проекта:

1. Подготовительный этап (0 год):
 - Привлечение инвестиций (428,39 млн руб);
 - Закупка и монтаж оборудования;

- Наем и обучение персонала;
- Разработка проектной документации;
- 2. Запуск производства (1 год):
 - Пусконаладочные работы;
 - Выход на плановую производительность;
- 3. Функционирование и развитие (2-6 годы):
 - Оптимизация производственных процессов;
 - Мониторинг рынка и возможностей расширения;
 - Модернизация и обновление оборудования (по мере необходимости).

Таблица 4 – Матрица угроз и возможностей SWOT:

Сильные стороны	Слабые стороны
1. Низкая стоимость сырья (отходы производств) 2. Высокая рентабельность производства (66%) 3. Относительно короткие сроки окупаемости (2-3 года)	1. Высокие первоначальные инвестиции 2. Зависимость от поставок сырья и топлива 3. Опасность выбросов при Сольволизе (экология)
Возможности	Угрозы
1. Расширение производства и выпуск новой продукции 2. Выход на новые рынки сбыта 3. Совершенствование технологий Сольволиза	1. Изменение законодательства в сфере утилизации 2. Рост цен на сырье и топливо 3. Появление более совершенных технологий переработки

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о возможности эффективного регулирования комплекса механических свойств полимерных композитов за счет изменения содержания извлеченных при сольволизе измельченных волокон в качестве дисперсного наполнителя. Это открывает перспективы для разработки новых композиционных материалов с заданными эксплуатационными характеристиками на основе переработанных отходов полимерных композитов. По результатам работы можно сформировать следующие выводы:

1. Разработана технология рециклинга углеродных наполнителей из полимерного композита на основе эпоксидной матрицы. Полученные

углеродные тканые наполнители обладают остаточной прочностью более 60 %, что позволяет их использовать для производства малонагруженных изделий из ПКМ. Остаточная прочность в испытаниях на сжатие, изгиб и растяжение разнится от 75,40 % до 84,90 %.

2. Получены дисперсно-армированные стеклопластики. Порошковый наполнитель получен в результате измельчения волокон, выделенных сольволизом. Прочность твердость.

3. Установлены закономерности влияния времени процесса и концентрации NaOH на степень деструкции эпоксидной и эпоксивинилэфирной матриц. При содержании 0,25 г NaOH на 1 г композита степень деструкции составляет более 90 %, а при 0,3 г/г композита наблюдается полная деструкция матрицы. Эпоксидный полимер подвергается деструкции несколько интенсивнее, чем эпоксивинилэфирный, что обусловлено различиями в их химическом строении. Оптимальным диапазоном времени проведения процесса сольволиза является 3-5 часов, после чего степень деструкции выходит на плато, достигая максимального значения.

4. Установлено, что тип наполнителя также влияет на степень деструкции материала. Стекловолокна частично растворяются в щелочной среде, что затрудняет процесс удаления полимерной матрицы. Углеродные волокна, напротив, обладают высокой стойкостью к воздействию щелочей.

5. Проект является экономически целесообразным, с хорошими показателями рентабельности и сроков окупаемости. Капитальные затраты составляют 428,39 млн руб, ежегодные текущие затраты - 323,24 млн руб. Чистая прибыль в первый год - 201,68 млн руб, чистая приведенная стоимость к 6 году - 283,42 млн руб. Ключевые риски - зависимость от поставок сырья/топлива, изменения в законодательстве, появление новых технологий. Важные факторы успеха - низкая стоимость сырья, высокая рентабельность производства, относительно короткие сроки окупаемости. Для развития

проекта необходимо постоянно совершенствовать технологии, диверсифицировать сырье/рынки сбыта.

Основные результаты диссертации были опубликованы в следующих работах:

Статьи в рецензируемых журналах:

1) Проценко А.Е. И др. Химический рециклинг стеклопластиков с термореактивной матрицей в среде сверхкритического этанола: // Ползуновский вестник. – 2023. – №. 2. – с. 193-200.;

2) И. А. Люхо, А. Е. Проценко, А. Н. Проценко [и др.] Исследование пиролиза эпоксивинилэфирного реактопласта и возможности использования продуктов деструкции // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 3(49). – С. 93-99. – DOI 10.25699/SSSB.2023.49.3.004. – EDN NEERCZ.

Статьи и материалы конференций:

3) Protsenko A., Lyukho I., Petrov V. Extraction of chemical components from polymer composites waste //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2023. – Т. 2910. – №. 1.

4) Люхо И.А., Проценко А.Е. Установление оптимальной концентрации NaOH при проведении алкоголиза матриц разной природы //молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований. – 2023. – с. 148-151.;

5) Проценко А.Е., Люхо И.А. Исследование деструкции эпоксидной матрицы и стекловолоконного наполнителя ПКМ в среде этилового спирта в присутствии NaOH //наука, инновации и технологии: от идей к внедрению. – 2022. – с. 64-67.;