

УТИЛИЗАЦИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ**С.С. Ившин, А.А. Ившина, А.В. Федоров, Д.Н. Зарипова**

Сергей Сергеевич Ившин (ORCID 0000-0002-4085-7215) *, Алина Альбертовна Ившина (ORCID 0000-0003-1325-7406), Александр Владимирович Федоров (ORCID 0000-0002-6466-4864), Дина Наилевна Зарипова (ORCID 0000-0002-8174-8111)

Кафедра технологии изделий из пиротехнических и композиционных материалов, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация, 420015

E-mail: ivss5555@mail.ru *, lina.ivss@mail.ru, alexander.fedorov.96@inbox.ru, dina.dins2017@yandex.ru

Утилизация композиционных материалов на основе терморезактивных связующих является одним из главных аспектов производства и эксплуатации изделий из них. Существует множество методов, однако основное внимание исследователей направлено на разделение полимерной матрицы и волокнистого наполнителя. В работе представлены результаты исследования по оценке возможности вторичной переработки изделий из стеклопластиков на основе терморезактивного связующего типа АГ-4В, состоящего преимущественно из фенолформальдегидной смолы, путем механической переработки: дробление, измельчение, истирание. Проведен микроструктурный анализ полученных регенератов, определен их масштаб гетерогенности. После механического воздействия отмечены признаки химических реакций на поверхности порошков, полученных в результате измельчения и истирания, что подтверждается результатами дифференциально-сканирующей калориметрии. Установлено, что механически-активированные порошки способны к экзотермическим превращениям в диапазоне температур 150-200 °С, соответствующих области отверждения фенолформальдегидной смолы. Также отмечено усиление эндотермических эффектов в диапазоне температур, соответствующих размягчению фенолформальдегидных смол. Описан возможный механизм структурообразования волокнистых реактопластов на основе вторично переработанного сырья по типу химической сварки. Проведена оценка прочности формируемых стеклопластиков на основе регенерированного сырья. Показана принципиальная возможность повторного использования продуктов вторичной переработки реактопластов в качестве самостоятельного исходного сырья. Установлено, что введение 7% вспомогательного фенолформальдегидного связующего позволяет повысить прочность материала в 1,76 раза, а повышение давления до 100 МПа – в 1,5 раза. Показано, что прочность стеклопластиков на основе вторично переработанного сырья соответствует прочности реактопластов на основе применяемых в промышленности материалов типа АГ-4В.

Ключевые слова: терморезактопласт, вторичная переработка, утилизация, регенерация, стеклопластик, композиционный материал, фенолформальдегидная смола, измельчение, дифференциально-сканирующая калориметрия, прочность

UTILIZATION OF FIBERGLASS BASED ON PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN**S.S. Ivshin, A.A. Ivshina, A.V. Fedorov, D.N. Zaripova**

Sergey S. Ivshin (ORCID 0000-0002-4085-7215)*, Alina A. Ivshina (ORCID 0000-0003-1325-7406), Alexander V. Fedorov (ORCID 0000-0002-6466-4864), Dina N. Zaripova (ORCID 0000-0002-8174-8111)

Department of Technology of Products from Pyrotechnic and Composite Materials, Kazan National Research Technological University, K. Marx st., 68, Kazan, Republic of Tatarstan, 420015, Russia

E-mail: ivss5555@mail.ru *, lina.ivss@mail.ru, alexander.fedorov.96@inbox.ru, dina.dins2017@yandex.ru

Utilization of composite materials based on thermosetting binders is one of the main aspects of the production and operation of products from them. There are many methods, but the main attention of researchers is directed to the separation of the polymer matrix and fibrous filler. The paper presents the results of a study on assessing the possibility of recycling products made of fiberglass based on a thermosetting binder type AG-4V, consisting mainly of phenol-formaldehyde resin, by mechanical processing: crushing, grinding, abrasion. A microstructural analysis of the obtained regenerates was carried out, and their heterogeneity scale was determined. After mechanical action, there are signs of chemical reactions on the surface of powders obtained as a result of grinding and abrasion, which is confirmed by the results of differential scanning calorimetry. It has been established that mechanically activated powders are capable to exothermic transformations in the temperature range of 150-200 °C, corresponding to the curing region of the phenol-formaldehyde resin. An increase in endothermic effects was also noted in the temperature range corresponding to the softening of phenol-formaldehyde resins. A possible mechanism of structure formation of fibrous thermosets based on recycled raw materials by the type of chemical welding is described. An assessment of the strength of molded glass-reinforced plastics based on regenerated raw materials was carried out. The principal possibility of reusing the products of secondary processing of thermoplastics as an independent feedstock is shown. It has been established that the introduction of 7% auxiliary phenol-formaldehyde binder makes it possible to increase the strength of the material by 1.76 times, and an increase in pressure to 100 MPa - by 1.5 times. It is shown that the strength of glass-reinforced plastics based on recycled raw materials corresponds to the strength of thermoplastics based on industrially used materials of the AG-4V type.

Key words: thermoset, recycling, regeneration, fiberglass, composite material, phenol-formaldehyde resin, grinding, differential scanning calorimetry, strength

Для цитирования:

Ившин С.С., Ившина А.А., Федоров А.В., Зарипова Д.Н. Утилизация стеклопластиков на основе фенолформальдегидной смолы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 9 С. 104–109. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6707.

For citation:

Ivshin S.S., Ivshina A.A., Fedorov A.V., Zaripova D.N. Utilization of fiberglass based on phenol-formaldehyde resin. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 9. P. 104–109. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6707.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в нашей стране активно развивается отрасль композитных материалов. Обладая комплексом уникальных характеристик, волокнистые композиты на основе реактопластов находят широкое применение в различных отраслях промышленности: строительной, авиа-, судо- и автомобилестроении, в производстве электротехнических изделий, спортивного инвентаря и многого другого. При этом в случае брака или поломки, а в большинстве случаев невозможности его ремонта, изделия из таких материалов не используются вторично, а собираются и вывозятся на полигоны захоронения отходов. Кроме этого, существуют и технологические отходы производства. Таким образом, основной проблемой применения композиционных материалов на термореактивной матрице является их утилизация [1-5].

Несмотря на разнообразие способов утилизации волокнистых композитов, основной упор исследователи [6, 7] делают на методы разделения термореактивной матрицы и волокнистого наполнителя: пиролиз [8] и химические методы, основанные на деполимеризации связующего [9-11]. Последний способ достаточно трудоемкий и опасный с точки зрения технологии и применяемых реагентов. В свою очередь в результате пиролиза происходит выделение большого числа токсичных продуктов, очистка и нейтрализация которых также является отдельной важной задачей.

Одним из распространенных термореактивных полимеров, используемых в качестве связующего в составе волокнистых композитов, являются фенолформальдегидные смолы резольного типа [12-15]. В результате их пиролиза остается большое количество коксового остатка, что снижает эффективность данного метода [16].

Перспективным методом утилизации волокнистых композиционных материалов на термоактивной матрице является их механическое измельчение, в результате чего получается дисперсный продукт, включающий как полимерные частицы, так и волокна наполнителя [17-20]. На данный момент регенерат, получаемый по данной методике, находит применение лишь в качестве добавок к другим полимерным связующим и неорганическим вяжущим веществам.

Использование высокоинтенсивных методов измельчения приводит к разогреву перерабатываемого материала. Несмотря на структурную стабильность при повышении температуры, термореактопласты, входящие в состав волокнистых композитов, способны к так называемой химической сварке, где в результате воздействия высоких температур на контактирующей поверхности происходит активация не прореагировавших в ходе отверждения функциональных групп [21]. На основании этого можно предположить, что в результате высокоинтенсивного механического воздействия на композиционный материал в ходе измельчения произойдет локальный разогрев частиц получаемого регенерата, что приведет к активации поверхности термореактопласта. При этом произойдет увеличение удельной поверхности порошка и, как следствие, увеличение площади контакта активированных частиц полимера, что также облегчит и интенсифицирует процесс активации. Такой регенерат будет являться активным наполнителем, а в перспективе станет самостоятельным прессматериалом.

Таким образом, целью данной работы было изучение методов механической утилизации стеклопластиков на основе фенолформальдегидной смолы и возможности их вторичного использования в качестве основы термоактивных композитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использовались детали, изготовленные из стеклонаполненных пресс-материалов марки АГ-4В.

Переработка стеклопластиков осуществлялась тремя способами:

- 1) дробление на режущей мельнице PULVERISETTE 15 без установленного сита;
- 2) измельчение на режущей мельнице PULVERISETTE 15 с установленным ситом (размер ячейки 0,25 мм);
- 3) истирание на вибрационном истирателе ИВЧ-3.

Диспергирование исходного материала на режущей мельнице PULVERISETTE 15 осуществляется в результате дробления установленными на роторе ножами. Дополнительно в камере измельчения непосредственно под вращающимися ножами устанавливается металлическое сито, что обуславливает дальнейшее измельчение материала за счет принудительного продавливания материала через ячейки сита вращающимися ножами. После этого материал попадает в приемный бункер.

Принцип действия прибора ИВЧ-3 заключается в истирающем действии размольных тел (кольца и установленного в нем ролика) в замкнутом объеме чаши за счет центробежных сил, создаваемых круговыми колебательными движениями вибратора, на котором установлена чаша.

Оценка физико-механических показателей осуществлялась с использованием универсальной испытательной машины «Quasar 100» со скоростью нагружения 20 мм/мин (ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002)). Для этого изготавливались образцы методом горячего прессования при давлении прессования 100 МПа, температуре прессования 150 °С и времени выдержки под давлением 15 мин.

В качестве вспомогательного связующего в некоторых образцах применялась фенолформальдегидная смола резольного типа марки СФ-340А. Содержание связующего в образцах составило 7 масс. %. Введение фенолформальдегидной смолы осуществлялось в виде 50% спиртового раствора. Полученная смесь высушивалась при температуре 40 °С до полного удаления растворителя.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) выполнялась на приборе TGA/DSC 1 фирмы "Mettler-Toledo AG". Микроструктурные исследования проводились с использованием микроскопа Olympus BX51. Определение удельной поверхности осуществлялось на приборе ПСХ-12.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе рассмотрены три метода диспергирования материалов: дробление; измельчение, включающее в себя предварительное дробление режущими ножами, и затем принудительное протирание через сетку с размером ячейки 0,25 мм, а также истирание.

Результаты микроструктурного исследования показали, что после дробления вторичный продукт представляет собой светло-оранжевую крупнодисперсную массу, состоящую из кусков исходного волокнистого материала размерами 1-2 мм. Удельная поверхность продукта составила 407,56 см²/г.

После измельчения и истирания вторичный продукт представляет собой высокодисперсный порошок насыщенно рыжего и серого цвета соответственно, состоящий из разделенных частиц матричного материала и стеклянных волокон. Порошки обладают полидисперсным составом. Размер частиц матричного материала колеблется в пределах 20-40 мкм. Волокнистый наполнитель присутствует в виде штапельного волокна длиной 400-1500 мкм. Удельная поверхность порошков составила 1549,92 см²/г после измельчения и 1573,21 см²/г после истирания.

Использование методов высокоинтенсивного механического воздействия позволяет уменьшить размеры частиц регенерата и тем самым увеличить его удельную площадь поверхности в приблизительно 3,8 раза. Вне зависимости от метода (измельчение или истирание) показатель удельной площади поверхности находится на одном уровне, однако получаемые порошки имеют разный цвет (насыщенный рыжий и серый соответственно) как относительно друг друга, так и исходного материала (светло оранжевый). Изменение цвета свидетельствует о протекании различных химических реакций на поверхности частиц в результате механического воздействия в зависимости от используемого метода.

Проведен анализ полученных вторичных материалов с использованием метода ДСК (рисунок).

Известно, что полимеризация фенолформальдегидных связующих происходит при повышенных температурах около 150 °С. Данная реакция является экзотермической, поэтому свойства образцов рассматривали в температурном диапазоне 50-250 °С.

Результаты исследования показывают, что в образцах, полученных путем дробления исходного материала, в диапазоне температур 150-250 °С, не происходит каких-либо реакций. Для образцов, полученных путем измельчения в области 160-165 °С фиксируется начало экзотермического процесса, что может свидетельствовать о протекании реакции между не полимеризованными молекулами и возможности связывания частиц порошка при повторной переработке. В случае истирания начало экзотермической реакции фиксируется ближе к 200 °С, что соответствует началу разложения фенолформальдегидных смол. Во всех образцах при нагреве до 150-180 °С протекают эндотермические процессы, сопоставимые с процессами размягчения фенолформальдегидных смол. Интенсивность реакции может свидетельствовать о количестве несвязанных макромолекул.

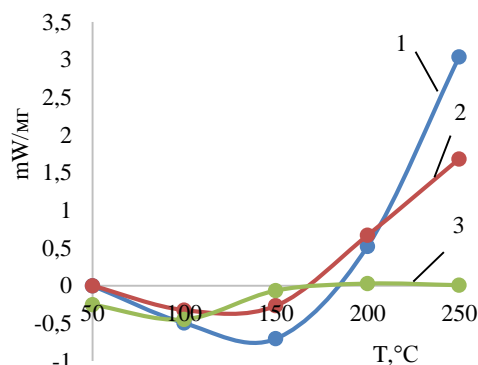


Рис. Сравнительный анализ технологии переработки: 1 – дробление, 2 – измельчение, 3 – истирание
Fig. Comparative analysis of processing technology: 1 - crushing, 2 - grinding, 3 – attrition

Полученные данные дают основание полагать, что наиболее целесообразным является использование регенерата, полученного путем измельчения.

Проведен сравнительный анализ прочностных характеристик образцов, сформованных из полученного регенерата, регенерата с добавкой вспомогательного связующего и применяемых в промышленности пресс-материалов (таблица).

Таблица

Сравнительный анализ прочности композитов, полученных из пресс-материалов различного типа
Table. Comparative analysis of the strength of composites obtained from various types of press materials

Тип пресс-материала	Предел прочности, МПа
АГ-4В	130
ГСП	127
ДСВ	127
Регенерат (50 МПа)	58
Регенерат+СФ-340А (50 МПа)	102
Регенерат (100 МПа)	87
Регенерат+СФ-340А (100 МПа)	153

Результаты показывают принципиальную возможность формирования изделий из вторично переработанного композиционного материала. Введение вспомогательного связующего СФ-340А позволяет увеличить прочность формируемого материала в 1,76 раза относительно материала на основе регенерата. Повышение давления прессования до 100 МПа позволяет повысить прочность материала на основе регенерата в приблизительно 1,5 раза как без, так и с использованием вспомогательного связующего.

Материалы, полученные в результате вторичной переработки, обладают достаточной проч-

ностью для производства изделий, не воспринимающих больших механических нагрузок. Регулирование параметров формования позволяет повысить прочностные характеристики композита на основе вторично переработанного сырья до уровня, сопоставимого с применяемыми в производстве аналогами.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований показана принципиальная возможность вторичной переработки стеклопластиков на основе фенолформальдегидных смол. Показано, что в результате измельчения происходит активация поверхности частиц регенерата, что способствует их химической сварке при горячем прессовании. Введение 7 масс. % вспомогательного фенолформальдегидного связующего позволяет повысить прочность материала из вторично переработанных стеклопластиков в 1,76 раза, а повышение давления прессования до

100 МПа в 1,5 раза. Прочность стеклопластиков на основе вторично переработанного сырья соответствует прочности реактопластов на основе применяемых в промышленности материалов типа АГ-4В. Необходимо дальнейшее исследование закономерностей вторичной переработки для определения условий активации поверхности частиц регенерата и технологических особенностей формования стеклопластиков на его основе, что позволит создать новые материалы на основе вторично переработанных композитов с термореактивной матрицей, а также изделия на их основе, удовлетворяющие требуемым характеристикам.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. // *Тр. ВИАМ*. 2015. № 8. С. 60-71. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9.
2. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. // *Тр. ВИАМ*. 2015. № 12. С. 98-104. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-12-12.
3. Yongxiang Yang, Rob Boom, Brijan Irion, Derk-Jan Heerden, Pieter Kuiper, Hans Wit. // *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intens.* 2012. V. 51. P. 53–68. DOI: 10.1016/j.cep.2011.09.007.
4. Peng Hao Wang, Natalie Zimmermann. // *JOJ Material Sci.* 2020. 6(1). 555679. DOI: 10.19080/JOJMS.2020.06.555679.
5. Гусев Е.В., Набойщикова Н.А., Агеева Т.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 58-63. DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6553.
6. Job S. // *Reinforced Plastics*. 2014. V. 58. N 5. Pt. 1. P. 32–34. DOI: 10.1016/S0034-3617(14)70213-9.
7. Job S. // *Reinforced Plastics*. 2014. V. 58. N 5. Pt. 2. P. 36–38. DOI: 10.1016/S0034-3617(14)70213-9.
8. Meyer L.O., Schulte K., Grove-Nielsen E. // *J. Comp. Mater.* 2009. V. 43. P. 1121–1132. DOI: 10.1177/0021998308097737.
9. Pinero-Hernanz R., Dodds C., Hyde J. // *Composites: Pt. A*. 2008. V. 39. P. 454–461. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.01.001.
10. Okajima I. // *J. Adv. Res. Phys.* 2012. V. 3. N 2. P. 1–4.
11. Pico D., Seide G., Gries T. // *Chem. Eng. Transact.* 2014. V. 36. P. 211–216.
12. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С. // *Науч. обзор. Техн. науки*. 2017. № 2. С. 96-114.
13. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. // *Науч. обзор. Техн. науки*. 2017. № 2. С. 15-28.
14. Застрогина О.Б., Сияков С.Д., Серкова Е.А. // *Тр. ВИАМ*. 2021. № 10 (104). С. 58-66. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-58-66.

REFERENCES

1. Petrov A.V., Doriomedov M.S., Skripachev S.Yu. // *Tr. VIAM*. 2015. N 8. P. 60-71 (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9.
2. Petrov A.V., Doriomedov M.S., Skripachev S.Yu. // *Tr. VIAM*. 2015. N 12. P. 98-104 (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-12-12.
3. Yongxiang Yang, Rob Boom, Brijan Irion, Derk-Jan Heerden, Pieter Kuiper, Hans Wit. // *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intens.* 2012. V. 51. P. 53–68. DOI: 10.1016/j.cep.2011.09.007.
4. Peng Hao Wang, Natalie Zimmermann. // *JOJ Material Sci.* 2020. 6(1). 555679. DOI: 10.19080/JOJMS.2020.06.555679.
5. Gusev E.V., Naboyshchikova N.A., Ageeva T.A. // *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 58-63 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6553.
6. Job S. // *Reinforced Plastics*. 2014. V. 58. N 5. Pt. 1. P. 32–34. DOI: 10.1016/S0034-3617(14)70213-9.
7. Job S. // *Reinforced Plastics*. 2014. V. 58. N 5. Pt. 2. P. 36–38. DOI: 10.1016/S0034-3617(14)70213-9.
8. Meyer L.O., Schulte K., Grove-Nielsen E. // *J. Comp. Mater.* 2009. V. 43. P. 1121–1132. DOI: 10.1177/0021998308097737.
9. Pinero-Hernanz R., Dodds C., Hyde J. // *Composites: Pt. A*. 2008. V. 39. P. 454–461. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.01.001.
10. Okajima I. // *J. Adv. Res. Phys.* 2012. V. 3. N 2. P. 1–4.
11. Pico D., Seide G., Gries T. // *Chem. Eng. Transact.* 2014. V. 36. P. 211–216.
12. Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S. // *Nauch. Obozr. Tekhn. Nauki*. 2017. N 2. P. 96-114 (in Russian).
13. Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. // *Nauch. Obozr. Tekhn. Nauki*. 2017. N 2. P. 15-28 (in Russian).
14. Zastrogina O.B., Sinyakov S.D., Serkova E.A. // *Tr. VIAM*. 2021. N 10 (104). P. 58-66 (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-58-66.

15. **Застрогина О.Б., Синяков С.Д., Серкова Е.А.** // *Тр. ВИАМ*. 2021. № 11 (105). С. 55-65. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-55-65.
16. **Сабадаха Е.Н., Прокончук Н.Р., Шутова А.Л., Гроба А.И.** // *Тр. Белорус. гос. технол. ун-та*. 2017. № 2. Сер. 2. С. 108-115.
17. **Howarth J., Sada S.R., Mativenga P.T.** // *J. Cleaner Prod.* 2014. V. 81. P. 46–50. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.06.023.
18. **Palmer J., Ghita O.R., Savage L., Evans K.E.** // *Composites: Pt. A*. 2009. V. 40. P. 490–498. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.02.002.
19. **Keiji Ogi, Takashi Nishikawa, Yasutaka Okano, Ichiro Taketa.** // *Adv. Comp. Mater.* 2007. V. 16. N 2. P. 181–194. DOI: 10.1163/156855107780918982.
20. **Conroy A., Halliwell S., Reynolds T.** // *Composites. Pt. A*. 2006. V. 37. P. 1216–1222. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.05.031.
21. **Бурдикова Т.В.** Адгезионная прочность композиционных материалов. Казань: КНИТУ. 2018. 148 с.
15. **Zastrogina O.B., Sinyakov S.D., Serkova E.A.** // *Tr. VIAM*. 2021. N 11 (105). P. 55-65 (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-55-65.
16. **Sabadakha E.N., Prokonchuk N.R., Shutova A.L., Groba A.I.** // *Tr. Belarus. Gos. Tekhnol. Un-ta*. 2017. N 2. Ser. 2. P. 108-115 (in Belarus).
17. **Howarth J., Sada S.R., Mativenga P.T.** // *J. Cleaner Prod.* 2014. V. 81. P. 46–50. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.06.023.
18. **Palmer J., Ghita O.R., Savage L., Evans K.E.** // *Composites: Pt. A*. 2009. V. 40. P. 490–498. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.02.002.
19. **Keiji Ogi, Takashi Nishikawa, Yasutaka Okano, Ichiro Taketa.** // *Adv. Comp. Mater.* 2007. V. 16. N 2. P. 181–194. DOI: 10.1163/156855107780918982.
20. **Conroy A., Halliwell S., Reynolds T.** // *Composites. Pt. A*. 2006. V. 37. P. 1216–1222. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.05.031.
21. **Burdikova T.V.** Adhesion strength of composite materials: study guide. Kazan: KNRTU. 2018. 148 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 22.08.2022

Принята к опубликованию 14.04.2023

Received 22.08.2022

Accepted 14.04.2023