

## Каталитический алкоголиз стеклопластика с эпоксидной матрицей

### Catalytic alcoholysis of fiberglass reinforced epoxy resin composites

*А.Е. ПРОЦЕНКО*

*A.E. PROTSENKO*

Комсомольский-на-Амуре государственный университет, г. Комсомольск-на-Амуре, Россия  
Komsomolsk-na-Amure State University, Komsomolsk-na-Amure, Russia  
protsenko.ae@yandex.ru

В статье представлены результаты исследования алкоголиза стеклопластика с эпоксидной матрицей, полученного методом вакуумной инфузии. С целью интенсификации алкоголиза в реакционную среду вводились хлориды, нитраты и сульфаты кобальта (II) и меди (II) в количестве 5% от массы этилового спирта для каждой системы. Эффективность системы оценивалась на основе данных анализа изменения массы образцов композитов в процессе алкоголиза, данных термогравиметрического анализа и растровой электронной микроскопии. Установлено, что присутствие хлоридов металлов способствует увеличению скорости процесса алкоголиза в 5 раз, а остаточная прочность полученных образцов восстановленных волокон составляет не менее 95% от исходной.

**Ключевые слова:** полимерные композиты, эпоксиды, винилэфир, рециклинг, сольволиз, алкоголиз, прочность, термоанализ, катализ

The article presents the results of a study of alcoholysis of fiberglass reinforced epoxy resin composites obtained by vacuum infusion. To intensify alcoholysis, chlorides, nitrates and sulfates of cobalt (II) and copper (II) were introduced into the reaction medium in an amount of 5% of the mass of ethyl alcohol for each system. The efficiency of the system was assessed based on data from the analysis of mass change of composite samples during alcoholysis, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. It was found that the presence of metal chlorides contributes to 5 times increase of the alcoholysis velocity. The residual strength of the recovered fiber samples obtained is at least 95%.

**Keywords:** polymer composites, epoxies, vinyl ethers, recycling, solvolysis, alcoholysis, strength, thermal analysis, catalysis

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-44-47

#### *Введение*

Полимерные композиты являются одними из наиболее востребованных материалов в современной промышленности, они находят применение в строительстве, благоустройстве, машиностроении [1–4]. Высокий спрос на данные материалы вызван их уникальными свойствами и длительным сроком эксплуатации, который может достигать 50 лет [5, 6]. Наибольшее распространение на сегодняшний день получили стеклопластики и углепластики, при этом активно проводятся исследования в направлении внедрения базальтопластиков [7] и композитов на основе возобновляемых наполнителей природного происхождения.

Значительная доля используемых композитов изготавливается на основе реактопластичных матриц [1, 8, 9], таких как эпоксидные, полиэфирные, винилэфирные, фенолформальдегидные, имидные. Особенностью таких материалов является невозможность вторичной переработки. В ряде городов предложено использование отслуживших свой срок изделий из композитов в качестве объектов социальной инфраструктуры. Однако в дальнейшем необходимо развивать направление утилизации и вторичной переработки изделий из композитов на основе термореактопластичных матриц. Технологии рециклинга позволяют вернуть в производственный цикл армирующий наполнитель, что даст возможность снизить стоимость изделий.

Известны методы рециклинга полимерных композитов [10–14]: механический, химический и термический. Механический метод реализуется с использованием дробилок и мельниц, данный метод универсален и позволяет перерабатывать большие объемы материала, однако в результате переработки происходит разрушение волокон с существенной потерей их товарных качеств. Также данный метод не позволяет удалить полимерную матрицу с поверхности наполнителя. Перечисленные недостатки существенно ограничивают область вторичного использования таких материалов. Термический метод также находит практическую реализацию для вторичной переработки, но с точки зрения полу-

чения компонентов полимерного композита для вторичного использования не является лучшим вариантом. Данный метод энергозатратный и чаще всего связан с проведением процессов сжигания или пиролиза. В результате могут быть получены тканые наполнители и сконденсированные продукты горения полимера. В большинстве реализуемых технологических решений армирующий наполнитель в значительной степени утрачивает свои эксплуатационные характеристики.

Химические методы являются наиболее перспективными с позиции вторичного использования компонентов полимерных композитов, сольволиз позволяет проводить деструкцию полимерной матрицы в более «мягких» условиях. В качестве среды сольволиза широкое применение нашли спирты [15]. Особый интерес представляет направление сверхкритических технологий, где в результате высокой проникающей способности флюида обеспечивается более высокая степень очистки армирующего наполнителя от продуктов деструкции матрицы [14, 16]. Однако данные процессы также связаны с высокими температурами и длительны, поэтому оптимизация состава растворителей, а также поиск эффективных катализаторов процессов деструкции полимерных матриц является актуальной задачей.

В работе [17] установлено, что присутствие в реакционной среде комплекса (2,3,5-трифенилтетразолий)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] оказывает существенное влияние на скорость алкоголиза эпоксидного стеклопластика, вследствие чего интересным представляется исследовать другие соединения d-металлов переходного ряда на примере меди(II) и кобальта(II) с целью разработки эффективной методики рециклинга стеклонаполненных полимерных композитов с эпоксидной матрицей.

#### *Материалы и методы*

Объектом исследования выступал полимерный композиционный материал на основе полотняной стеклоткани 1250-Т30-290 (ТУ 1916-037-90160486-2013, Юматекс, Россия) и двухкомпонент-

ного эпоксидного связующего SR8100/SD8824 (Sicom, Франция), данный материал и его аналоги широко применяются в различных отраслях машиностроения. Девятислойные пластики были изготовлены методом вакуумной инфузии.

Процесс алкоголиза проводился в реакторе из политетрафторэтилена, представляющем собой сосуд объемом 25 мл с плотно прилегающей крышкой. В реактор помещался образец композита массой 2 г и этанола концентрацией 90 масс.%. Также в реактор вносился катализатор в количестве 5% от массы растворителя. В качестве катализаторов исследовали хлориды, нитраты и сульфаты кобальта(II) и меди(II). Реактор с реакционной средой помещался в металлический корпус с винтовой крышкой, обеспечивающей герметичность фторопластового вкладыша в широком диапазоне температур. Алкоголиз проводился при температуре 250°C ( $T_{кр} = 514,71$  К;  $P_{кр} = 6,268$  МПа).

Термогравиметрия восстановленных волокон проводилась на приборе синхронного термического анализа STA 409 PC Luxx (Netzsch Geraetebau GmbH, Германия) в тиглях из корундовой керамики со скоростью нагрева 10 К/мин в воздушной среде.

Кинетика набухания образцов стеклопластиков в результате обработки в сверхкритическом этаноле оценивалась по изменению массы по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0} 100\%,$$

где  $\Delta m$  – изменение массы образцов, %;  $m_0$  – начальная масса образца, г;  $m_t$  – масса образца после алкоголиза, г.

Взвешивание проводилось на аналитических весах с точностью 0,001 г.

Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенный электронной пушкой с вольфрамовым катодом. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 5 кВ с использованием детектора вторичных электронов (SE). Исследование состава объектов и поверхности восстановленных волокон проводили с использованием приставки энергодисперсионного анализа EDX Thermo при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Оценка прочности элементарных стеклянных волокон осуществлялась в соответствии с ГОСТ 6943.5-79 на универсальном испытательном стенде ZQ-21A (Zhiqiu, Китай), оснащенный прецизионным динамометром DS2-2N (Zhiqiu, Китай).

#### Результаты и обсуждение

С целью установления влияния солей металлов на процесс алкоголиза эпоксидной матрицы полимерных композитов выполнен ряд экспериментов в лабораторном реакторе с фторопластовым вкладышем. На первом этапе исследования необходимо было оценить вклад аниона, входящего в состав соли, на процесс деструкции. Для этой цели были выбраны сульфаты, нитраты и хлориды меди (II), которые были прокалены и хранились в эксикаторе над хлоридом кальция. В рамках серии выполненных экспериментов проводили отслеживание изменения массы образца композита. Для этого отрезки одинаковой массы помещались в реакторы, каждый из которых извлекался из печи в установленное время. Все опыты проводили при равной концентрации солей в спиртовом растворе, равной 5%. Данная концентрация выбрана исходя из результатов работ [17, 18]. По результатам пяти параллельных серий получены средние значения изменения массы композита для различного времени выдержки. Данные экспериментальных исследований представлены на рисунке 1.

Максимальное набухание образцов (50%) наблюдается в присутствии хлорида меди (II) через 1 час после начала процесса, при этом в присутствии солей нитрата и сульфата кобальта (II) степень набухания исследуемых пластиков значительно ниже. В присутствии сульфата меди (II) максимальное набухание было достигнуто через 4 часа после начала процесса и составило 29%. Для нитрата меди (II) максимум был достигнут через 2 часа и составил 20%. Также в ходе экспериментов установлено, что после достижения максимального изменения массы происходит снижение массы композита, что свидетельствует о начале растворения полимерной матрицы. Спустя два часа выдержки в спиртовом растворе хлорида меди (II) образец композита полностью разделился на отдельные листы ткани. Остаточный прирост массы наполнителя составил 4%. Образцы, подвергшиеся

алкоголизу в присутствии нитрата и сульфата кобальта (II), частично расслаивались. На поверхности тканого наполнителя наблюдалось значительное количество остатков полимерной матрицы, что также подтверждается возросшей массой образцов при завершении процесса. Установлено, что время до завершения алкоголиза эпоксидной матрицы в присутствии хлорида меди (II) составляет 2 часа, тогда как для остальных образцов процессы деструкции, сопровождающиеся снижением массы композита, занимают значительно больше времени. Для образца, который был подвергнут алкоголизу в присутствии нитрата меди (II), процесс останавливается спустя 8 часов, что подтверждается выходом на плато графика функции изменения массы от времени алкоголиза. Для системы сольволиза, содержащей сульфат меди (II), процесс был остановлен через 12 часов.

Для подтверждения обоснованности полученных результатов о влиянии аниона на процесс деструкции эпоксидной матрицы в этиловом спирте была проведена серия экспериментов алкоголиза композита в растворах хлорида, нитрата и сульфата кобальта (II) с концентрацией 5%. Графики изменения массы образцов от времени процесса представлены на рисунке 2.

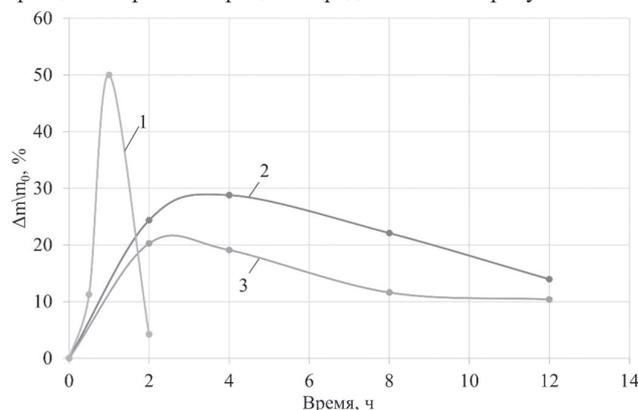


Рис. 1. Зависимость изменения массы композита от времени алкоголиза в присутствии солей меди (II): 1 – CuCl<sub>2</sub>, 2 – CuSO<sub>4</sub>, 3 – Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

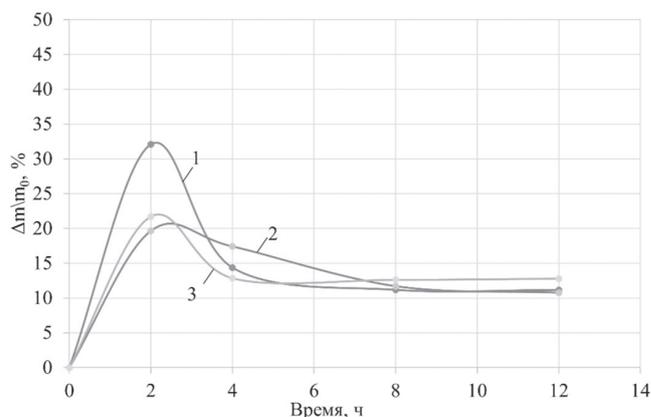


Рис. 2. Зависимость изменения массы композита от времени алкоголиза в присутствии солей кобальта a(II): 1 – CoCl<sub>2</sub>, 2 – CoSO<sub>4</sub>, 3 – Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

В присутствии хлорида кобальта (II) так же, как и с хлоридом меди (II), наблюдается максимальное набухание, которое составило 32%. При этом через 4 часа процесса алкоголиза были получены очищенные волокна. В присутствии солей нитрата и сульфата кобальта (II) образцы эпоксидных композитов ограниченно набухают. Снижение массы набухшего образца после двух часов выдержки в реакционной среде свидетельствует о частичной деструкции эпоксидной матрицы, однако полного удаления полимера с поверхности волокон не происходит. При более длительной выдержке удастся получить восстановленные волокна армирующего наполнителя.

В соответствии с результатами, представленными в работе [16], в процессе сольволиза в среде этилового спирта практически полное удаление эпоксидной матрицы с поверхности волокон стеклопластика происходит в автоклаве через 10 часов при 250°C. При проведении алкоголиза в аналогичных условиях в присутствии солей нитратов и сульфатов меди (II) и кобальта (II) происходит незначительное ускорение процесса.

Фотографии образцов композитов, полученных после алкоголиза с различными солями после двух часов выдержки в реакторе, представлены на рисунке 3.

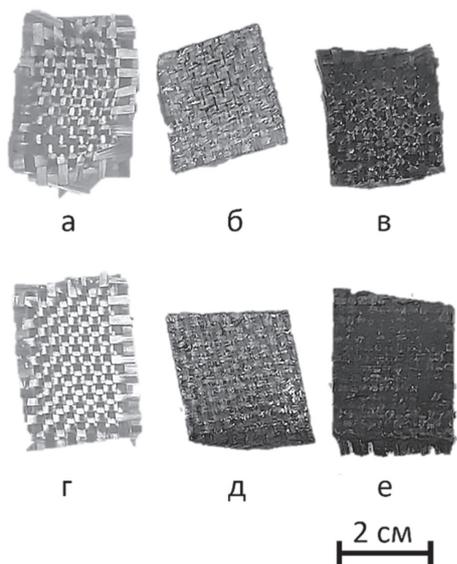


Рис. 3. Фотографии образцов, полученных в результате алкоголиза в присутствии солей: а –  $\text{CoCl}_2$ , б –  $\text{CoSO}_4$ , в –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , г –  $\text{CuCl}_2$ , д –  $\text{CuSO}_4$ , е –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

Как видно по представленным снимкам, образцы, полученные в присутствии хлоридов кобальта(II) и меди(II) достигли значительно большей степени деструкции полимерной матрицы, в отличие от остальных. С целью количественной оценки деструкции эпоксидной матрицы композита восстановленные волокна исследовали методом термогравиметрического анализа. Результаты представлены на рисунке 4.

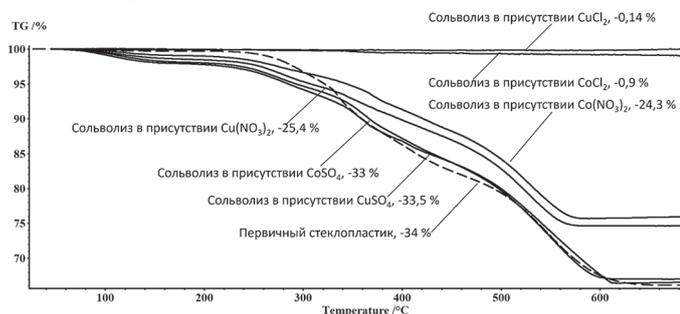


Рис. 4. Термогравиметрические кривые восстановленных волокон.

Данные термогравиметрического анализа подтверждают эффективность спиртовых растворов хлоридов меди (II) и кобальта (II). Остаточное содержание продуктов деструкции полимерной матрицы не превышает 1%. Также подтверждаются результаты исследования набухания и изменения массы композита в процессе алкоголиза в присутствии нитратов и сульфатов металлов. Присутствие сульфат-ионов в реакционной среде в меньшей степени оказывает влияние на процесс деструкции. Нитрат-ионы способствуют незначительному ускорению процесса. Так, по прошествии двух часов выдержки образца в спиртовом растворе, содержащем нитрат кобальта (II), при температуре 250°C остаточное содержание органических компонентов составило 24,3 и 25,4% для нитрата меди (II).

Данные растровой электронной микроскопии образцов, полученных по истечении 2 часов алкоголиза в присутствии различных солей, представлены на рисунке 5.

Данные микроскопического анализа подтверждают результаты термогравиметрии. Образцы, полученные в присутствии  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{CuCl}_2$ , состоят из параллельно уложенных волокон, образующих нити ткани. Между волокнами отсутствует матрица. На поверхности волокон, восстановленных в присутствии  $\text{CoCl}_2$ , наблюдаются множественные включения размером до 0,8 мкм ( $\text{CoCl}_2$ ), отдельные частицы достигают размера 1–2 мкм. Волокна, выделенные из композита в спиртовом растворе хлорида меди (II), характеризуются большей чистотой поверхности.

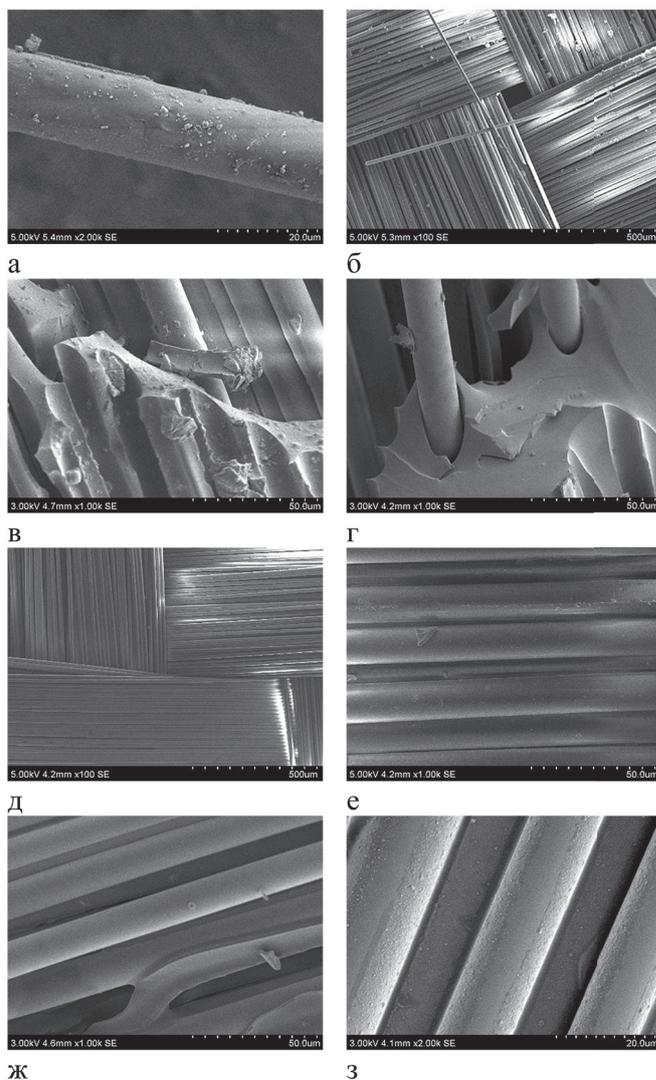


Рис. 5. Снимки поверхности восстановленных волокон: а, б –  $\text{CoCl}_2$ , в –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , г –  $\text{CoSO}_4$ , д, е –  $\text{CuCl}_2$ , ж –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , з –  $\text{CuSO}_4$ .

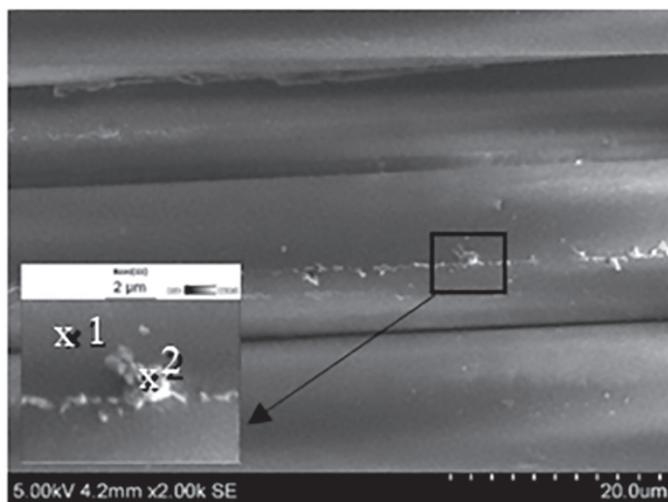


Рис. 6. Точки исследования энергодисперсионным анализом.

С целью установления природы загрязнений поверхности волокон проведен энергодисперсионный анализ с использованием приставки растрового электронного микроскопа Hitachi S-3400N (рис. 6). В точках 1 и 2 исследовался состав на поверхности стеклянного волокна. В точке 1, соответствующей непосредственно поверхности волокна, идентифицированы такие элементы, как кислород, кремний, алюминий, кальций, что соответствует химическому составу стеклянных волокон. Также в данной точке обнаружено небольшое количество углерода, который указывает на наличие остатков продуктов деструкции матрицы, которые неравномерно распределены по всей поверхности волокон и образуют тонкий слой [16]. В точке 2, расположенной на загрязнении, иден-

тифицированы углерод, кислород и азот, эти элементы входят в состав эпоксидной матрицы. Также на поверхности исследуемой частицы обнаружены небольшие количества меди и хлора. Таким образом, можно сделать вывод об органическом происхождении выявленных включений, которые адсорбировали небольшое количество солей. Загрязнения на поверхности волокон, восстановленных в присутствии хлорида кобальта (II), также имеют комбинированную природу.

На снимках остальных образцов (рис. 5) наблюдаются значительные фрагменты эпоксидной матрицы, связывающей волокна и нити, что свидетельствует о низкой эффективности использования данных систем.

С целью установления возможности вторичного использования восстановленных наполнителей исследовалась прочность волокон. В соответствии с ранее полученными данными длительность процесса и температура оказывают существенное влияние на прочностные свойства стеклянных волокон [13, 15]. По данным, представленным в таблице 1, прочность на разрыв волокон, полученных в результате сольволиза эпоксидного стеклопластика в среде этанола, содержащего 5%  $\text{CuCl}_2$ , составляет 98% от исходной. Волокна, полученные алкоголизом раствора, содержащего 5%  $\text{CoCl}_2$ , сохраняют 95% прочности.

**Таблица 1. Прочность восстановленных волокон.**

Катализатор	Разрывное напряжение, МПа	Остаточное содержание продуктов матрицы, %
$\text{CoCl}_2$	2771	0,9
$\text{CuCl}_2$	2868	0,14
Первичное стекловолокно	2918	–

#### Заключение

Полученные результаты подтверждают выдвинутую гипотезу о влиянии солей металлов на процесс деструкции эпоксидной матрицы в среде этилового спирта. Установлено, что введение в раствор 5% хлорида металла способствует ускорению процесса деструкции в 5 раз. При этом разрывное напряжение восстановленных волокон составляет не менее 95% от прочности первичных волокон, остаточное содержание органических компонентов на поверхности волокон не превышает 0,9%. В отличие от хлоридов, сульфаты и нитраты не оказывают существенного влияния на процесс алкоголиза. Остаточное содержание органических компонентов матрицы в этих образцах после двух часов сольволиза превышает 24%.

Таким образом, разработанные методики рециклинга стеклопластиков с эпоксидной матрицей позволяют получить и вернуть в производственный цикл армирующий наполнитель. В дальнейшем также требуется более подробное изучение продуктов деструкции эпоксидной матрицы с целью установления механизмов процесса. В рамках данной работы рассмотрены хлориды только двух металлов, в перспективах дальнейшего исследования – установление влияния катиона соли на процесс алкоголиза.

*Благодарности.* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01137.

#### Литература

1. Kablov E.N. Strategical areas of developing materials and their processing technologies for the period up to 2030 // *Aviation*. 2012. P. 7–17.
2. Дориомедов М.С., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю., Шеин Е.А. Полимерные композиционные материалы в железнодорожном транспорте России (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2016. N 7(43). С. 113–118.

3. Balıkoğlu F., Demircioğlu T. K., Yıldız M., Arslan N., Ataş A. Mechanical performance of marine sandwich composites subjected to flatwise compression and flexural loading: Effect of resin pins // *Journal of Sandwich Structures and Materials*. 2018. Vol. 22. P. 2030–2048.
4. Li X., Li P., Lin X., Yang D. Mechanical behavior of a glass-fiber reinforced composite to steel joint for ships / X. Li, // *Journal of Marine Science and Application*. – 2015. Vol. 14, N1 P. 39–45.
5. Majewski P., Florin N., Jit J., Stewart R. A. End-of-life policy considerations for wind turbine blades // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 164. P. 112538.
6. Еренков О.Ю., Ивахненко А.Г. Токарная обработка заготовок из полимерных материалов после механической деструкции поверхностного слоя // *Технология машиностроения*. 2006. №9. С. 18–20.
7. Matveeva I.G., Lebedev, M.P. Polymer Composite Materials Based on Basalt // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2018. Vol. 52, N4. P. 670–672.
8. Petrova A.P., Mukhametov R.R. Binders for Polymer Composite Materials Based on Epoxy Oligomers // *Polymer Science: Series D*. Pleiades Publishing. 2019. Vol. 12, N1. P. 35–40.
9. Doriomedov M.S. Russian and world market of polymer composites (review) // *Proceedings of VIAM. FSUE All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Material*. 2020. N67. P. 29–37.
10. Хрульков А.В., Гусев Ю.А., Мишкин С.И., Дориомедов М.С. Эффективность утилизации композиционных материалов // *Новости материаловедения*. Наука и техника. 2020. Т. 6, №24. С. 69–74.
11. Pietrolungo M., Padovano E., Frache A. Badini C. Mechanical recycling of an end-of-life automotive composite component // *Sustainable Materials and Technologies*. Elsevier, 2020. Vol. 23. P. e00143.
12. Gopalraj S.K., Kärki T. A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: fibre recovery, properties and life-cycle analysis // *SN Applied Sciences*, 2020. Vol. 2. P. 433.
13. Protsenko A.E., Pimenova E.D., Petrov V.V. Recycling of glass fibers sheets from thermoset reinforced plastic using thermolysis method // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. P. 12185.
14. Okajima I., Sako T. Recycling fiber-reinforced plastic using supercritical acetone // *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 163. P. 1–6.
15. Protsenko A.E., Petrov V.V. Recycling of Fiberglass Fillers Obtained from Polymer Composites Based on an Epoxy Vinyl Ester Binder // *Mechanics of Composite Materials*. 2022. Vol. 58, N4. P. 537–544.
16. Проценко А.Е., Петров В.В. Упрочнение стеклянных волокон, полученных при рециклинге полимерного композиционного материала // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2022. Т. 18, №8(212). С. 347–351.
17. Protsenko A.E., Protsenko A.N., Shakirova O.G., Petrov V.V. Recycling of Epoxy Fiberglass Composite Using Supercritical Ethanol with (2,3,5-Triphenyltetrazolium)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] Complex // *Polymers*. 2023. Vol. 15. P. 1559.
18. Protsenko A.E., Petrov V.V. Recycling of the polymer composite fillers in amino alcohol medium // *Journal of Physics: Conference Series*. 2022. Vol. 2353. N1. P. 012009.