## = КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ =

УДК 678.7

# ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СОЛЬВОЛИЗА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ АРМИРОВАННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ

# © Е. А. Лебедева<sup>1</sup>, С. А. Астафьева<sup>1</sup>, Т. С. Истомина<sup>1</sup>, Д. К. Трухинов<sup>1</sup>, Г. В. Ильиных<sup>2</sup>, Н. Н. Слюсарь<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3
<sup>2</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29 E-mail: itch.elena@mail.ru

> Поступила в Редакцию 12 сентября 2019 г. После доработки 23 сентября 2019 г. Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Представлены результаты исследований по извлечению углеродных волокон методом низкотемпературного сольволиза из препрега и углепластика на его основе. Охарактеризована поверхность углеродных волокон, извлеченных из препрега и углепластика, с помощью методов растровой электронной микроскопии, термического анализа, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье и спектроскопии комбинационного рассеяния с целью понимания их характеристик термостабильности, возможного химического состава поверхности и наличия функциональных групп. Показано, что в случае сольволиза однослойного углепластика извлекаемые углеродные волокна содержат меньшее количество неразложившейся полимерной матрицы, чем при сольволизе препрега.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы; вторичная переработка; углепластики; сольволиз; утилизация

DOI: 10.31857/S0044461820060092

Полимерные композиционные материалы, армированные углетканью, благодаря их превосходным механическим и физическим свойствам широко используются в качестве конструкционных материалов [1, 2], и объемы их производства удваиваются каждые 5 лет. Однако производство углепластиков сложно назвать «экологически чистым», основные экологические проблемы касаются обращения с отходами, образующимися на разных стадиях производства и применения этих материалов. Так, например, в процессе производства углепластиков по технологии с использованием препрегов до 30% препрегов оказываются отходами производства готовых изделий [3]. Экологическое законодательство развитых стран становится все более и более строгим, все больше ограничивая виды материалов, размещаемых на свалках с последующим захоронением [4], что обусловливает возрастающую актуальность разработки промышленных решений по переработке термореактивных углепластиков. В мире всего пара десятков компаний производит утилизацию полимерных композитов из углепластиков, в России такие технологии отсутствуют, и отходы размещаются на свалках и полигонах, оказывая негативное воздействие на окружающую среду [5].

Несмотря на то что большая часть промышленно реализованных в настоящее время технологий извлечения углеродных волокон основана на методе пиролиза [6, 7], исследование возможностей сольволиза для этих целей остается актуальным, так как сольволиз обладает рядом преимуществ, в том числе меньшими энергозатратами и меньшим количеством выбросов загрязняющих веществ в атмосферу [4, 8].

Условия для сольволиза углепластиков должны быть подобраны с учетом не только состава и свойств матрицы композита, но также типа плетения ткани, количества ее слоев и условий отверждения композита, так как основным фактором, ограничивающим скорость разложения смолы, является скорость диффузии растворителя (воды), а не скорость химической реакции [9, 10]. В таком случае различная степень отверждения полимерной матрицы в некондиционном отбракованном препреге и углепластике на его основе окажет влияние на скорость процесса сольволиза.

Извлеченные углеродные волокна должны соответствовать ряду требований, предъявляемых к ним, в частности, они должны обладать высокими прочностными свойствами. При выборе условий сольволиза необходимо учитывать, что свойства извлеченного волокна напрямую зависят от температуры проведения процесса, т. е. чем ниже температура процесса сольволиза, тем меньше деструкция волокна и лучше его свойства [4].

Выполненные ранее исследования по утилизации полимерных композиционных материалов подтвердили принципиальную возможность извлечения вторичных углеродных волокон методом низкотемпературного сольволиза [11].

Цель работы — изучение влияния условий низкотемпературного сольволиза на структурные и термоокислительные характеристики углеродных волокон, извлеченных из препрега и углепластика на его основе.

## Экспериментальная часть

Были исследованы исходное углеродное волокно и волокна, извлеченные из препрега и углепластика. Углепластик марки ВКУ-39 изготовлен методом автоклавного формования из препрега на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212 (ТУ 1-595-12-1068, ФГУП «ВИАМ») и углеродной ткани Porcher 3692 (Porcher Ind.) на основе нити НТА-40 3К (Toho Tenax) (табл. 1).

Для проведения сольволиза использованы следующие реактивы: серная кислота, х.ч. (ООО «АО РЕАХИМ»), пероксид водорода, 50%, х.ч. (ООО «РусХимтрейд»).

Анализ структуры поверхности исходного и извлеченного волокна проведен с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650FEG (FEI, США).

Для изучения изменений, происходящих на поверхности извлеченных волокон, использовали инфракрасную спектроскопию (ИК) с преобразованием Фурье и спектроскопию комбинационного рассеяния (КР). ИК-спектры получали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) при частоте съемки 4 см<sup>-1</sup> с помощью спектрометра IFS66/S (Bruker, Германия).

Спектры комбинационного рассеяния получали на спектрометре SENTERRA Raman microscope (Bruker, Германия) в диапазоне 100–4000 см<sup>-1</sup> с длиной волны излучения 532 нм. Разложение полученных спектров производилось с помощью программного пакета Origin.

Исследование термического поведения образцов волокна, извлеченного из препрега и углепластика, проведено методом синхронного термического анали-

Образец	Вид волокна	Время обработки сольволизным раствором	Особые условия
vCF-39	Исходное	Нет	Волокно из ткани Porcher 3692
rCF-pr-30	Извлеченное из препрега	30 мин	Препрег с нарушенными условиями хранения
rCF-pl-30	Извлеченное из углепластика	30 мин	Углепластик ВКУ-39 измельченный, один слой

Таблица 1 Характеристика исследуемых углеродных волокон

за на термоанализаторе TGA/DSC 1 (Mettler Toledo) в температурном интервале 250–1000°С со скоростью нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup> на воздухе. Держатель образца — тигель из оксида алюминия объемом 70 мкл. Навески всех образцов волокон составляли 18.3 мг. Обработка данных включала анализ термогравиметрических кривых (ТГ-кривые), дифференциальных термогравиметрических кривых (ДТГ-кривые) и экспериментальных кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-кривые).

Извлечение волокон проходило в два этапа: предварительное механическое измельчение препрега и углепластика до размеров 2 × 1 см с их последующим сольволизом при атмосферном давлении в смеси растворителей (далее сольволизный раствор). Смесь для сольволиза представляла собой 2.5 мас. ч. серной кислоты, 3 мас. ч. пероксида водорода, 1 мас. ч. воды.

Образцы помещали в стеклянный кислотостойкий и термостойкий реактор, добавляли сольволизный раствор. Далее образцы подогревали до температуры кипения сольволизного раствора и выдерживали при данной температуре 30 мин при атмосферном давлении. Весь процесс осуществлялся в вытяжном шкафу для удаления образующихся газов.

После завершения процесса сольволиза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и фильтровали. Извлеченное волокно несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления остатков кислоты, а также продуктов деструкции полимерной матрицы, затем сушили до постоянной массы при температуре 105°С.

Первичная визуальная оценка волокон показала, что образцы исходного волокна vCF-39 и волокна rCF-pr-30, извлеченные из препрега, практически не имеют внешних различий, что говорит о малой деструкции rCF-pr-30. При этом волокна rCF-pl-30, извлеченные из пластика, спутанные, более тонкие и короткие, что, вероятно, свидетельствует о том, что они подверглись большей степени деструкции (рис. 1).

## Обсуждение результатов

Для визуальной оценки качества удаления связующего из препрега и углепластика с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) была исследована поверхность извлеченных волокон (рис. 2). Исходные углеродные волокна преимущественно имеют круглое сечение и фибриллярное строение. Каждое моноволокно (филамент) диаметром 6–9 мкм состоит из фибрилл диаметром 150–250 нм, расположенных параллельно друг другу. На поверхности также присутствуют некоторые неровности, наличие которых может быть связано с неравномерным распределением нанесенного аппрета.

Поверхность волокон rCF-pr-30, извлеченных из препрега (рис. 2, *в*, *е*), отличается от исходных волокон, а также от поверхности волокон rCF-pl-30 (рис. 2, *д*, *е*), извлеченных из композита. Так, для волокон rCF-pr-30 наблюдается гладкая поверхность, фибриллярная структура волокна практически не просматривается, визуально определяются плоские чешуйчатые дефекты. Иная картина наблюдается для волокон rCF-pl-30, извлеченных из пластика. Поверхности волокна rCF-pl-30 и исходного волокна vCF-39 практически идентичны. Также наблюдается четкая фибриллярная структура с несколько большим содержанием дефектов на поверхности волокон, которые представляют собой остатки деструктировавшей матрицы.

Методом ИК НПВО оценили наличие функциональных групп на поверхности исследуемых волокон



Рис. 1. Фотографии исходного волокна vCF-39 (*I*) и волокон, извлеченных из препрега rCF-pr-30 (*II*) и из углепластика rCF-pl-30 (*III*).



Рис. 2. Микрофотографии углеродных волокон: *a*, *б* — исходных vCF-39; *в*, *г* — извлеченных из препрега rCF-pr-30; *д*, *e* — извлеченных из углепластика rCF-pl-30.

(рис. 3). В табл. 2 представлены результаты интерпретации ИК-спектров отражения для всех исследуемых волокон, которые совпадают по соотнесению полос и групп со спектрами, описанными в [12–14]. В области 3570–3200 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний гидроксильных групп. О наличии на поверхности волокон ОН-групп свидетельствуют также полосы в диапазоне 1480–1400 см<sup>-1</sup>, характерные для деформационных колебаний этих групп. На спектрах всех волокон наблюдаются интенсивные пики метильных групп (–CH<sub>3</sub>) в диапазоне 2880–2860 см<sup>-1</sup> и метиленовых групп (–СН<sub>2</sub>) в диапазоне 2935–2915 см<sup>-1</sup>. О наличии альдегидных, кетон- и сложноэфирных групп –С=О свидетельствуют полосы в диапазоне 1750–1720 см<sup>-1</sup>. Вероятно, в области 1590–1620 см<sup>-1</sup> происходит наложение двух пиков валентных колебаний двойной связи в ароматическом кольце С=С и деформационных колебаний аминной группы.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии на поверхности извлеченных волокон гидроксильных и карбоксильных групп, способных образо-





вывать ковалентные межфазные связи, что приведет к межфазному взаимодействию и улучшению адгезии при вторичном использовании волокон.

Об уровне графитизации углеродных волокон судят по типичным полосам КР-спектров [15]. Как

правило, в КР-спектрах углеродных материалов выделяют две области: первого (1100-1800 см<sup>-1</sup>) и второго (2350-3350 см<sup>-1</sup>) порядка. В области первого порядка обычно наблюдаются две характерные полосы D (дефектов) на 1343-1356 см<sup>-1</sup> и *G* (графитовая) на 1586–1594 см<sup>-1</sup> [16–18]. Полоса G, соответствующая идеальной графитовой колебательной моде с симметрией  $E_{2g}$ , определяется колебаниями атомов углерода в плоскости «графеновых» слоев и ассоциируется с атомами углерода в состоянии *sp*<sup>2</sup>-гибридизации. Полоса *D* индуцируется неупорядоченными атомами углерода, соответствует колебаниям решетки с симметрией A<sub>1g</sub> и ассоциируется с атомами углерода в состоянии как *sp*<sup>2</sup>-, так и *sp*<sup>3</sup>-гибридизации, локализующимися в области дефектов и периферии «графеновых» слоев [16-18]. В спектрах второго порядка особое внимание уделяется анализу формы пика 2D при 2700 см<sup>-1</sup>, который является обертоном *D*-пика и позволяет судить о взаимодействии графеновых слоев.

D 1	Обнаруженный пик, см <sup>-1</sup>			Интенсивность/	-	
Волновое число, см <sup>-1</sup>	vCF-39	rCF-pr-30	rCF-pl-30	тип вибрации	Функциональная группа	
3740	3745	3747	3743	ν	-OH	
3438	3446	3440	3446	v <sub>ac</sub>	-NH <sub>2</sub>	
3342	3355	3346	3355	ν <sub>c</sub>		
2960	2962	2958	2958	ν	-CH <sub>3</sub>	
2940-2915	2927	2927	2927	$v_{ac}$ (c.)	-CH2-	
2870-2845	2856	2856	2856	$v_{c}(c.)$		
2158	2146	2154	2154	ν	-C=C=O-	
		2135	2135			
1745	1745	1745	1745	v <sub>ac</sub>	-C=O	
1710	1714	1716	1718	ν <sub>c</sub>		
1680–1660	_	1666	1666	с.	Сопряженные полиеновые С=С-С=С-	
1620	1620	1620	1620	ν	С=С(в аром. кольце)	
1596		1596	1593	δ	-NH <sub>2</sub>	
1480–1440	1465	1465	1465	$\Delta$ (cp.)	-CH2-	
1423	1425	1419	1423	$\delta_{ac}$	-CH <sub>3</sub>	
1385–1370	1373	1380	1381	δ	-CH2-	
1370–1365	1361	1369	1361	cp.	-C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
1120	1122	1120	1118	ν	CO	
1050	1049	1049	1049	ν	С–С	

Таблица 2
Поверхностные группы исходного и извлеченного углеродного волокна, идентифицированные
с помощью ИК-спектроскопии

Структурные параметры углеродных волокон, полученные с помощью метода КР-спектроскопии								
	пик G		$D_1$					
Образец	позиция, см <sup>-1</sup>	ширина, см <sup>-1</sup>	высота <i>H</i> , см <sup>-1</sup>	позиция, см <sup>-1</sup>	ширина, см-1	высота <i>Н</i> , см <sup>-1</sup>	$(D_1/G)H$	
vCF-1	1586.65	69.87	1882.13	1343.92	280.77	2991.75	1.59	
rCF-39-pl-30	1594.00	62.65	596.67	1356.71	228.16	730.94	1.23	
rCF-39-pr-30	1589.32	69.43	324.44	1349.99	209.86	386.39	1.19	

Таблица 3 Структурные параметры углеродных волокон, полученные с помощью метода КР-спектроскопии

Соотношение интенсивностей D- и G-мод  $(I_D/I_G)$  позволяет судить о степени упорядоченности углеродного материала. Для указанного соотношения  $I_D/I_G$  чем выше значение, тем выше степень графитизации структуры [16, 18].

Анализ данных, полученных с помощью КРспектроскопии, показал в области первого порядка (1100–1800 см<sup>-1</sup>) две широкие интенсивные полосы *G* (графитовая) при 1586–1594 см<sup>-1</sup> и  $D_1$  (дефектов) при 1343–1356 см<sup>-1</sup> (рис. 4, табл. 3). Максимальное значение *R* характерно для исходных волокон, что говорит об их низкой степени кристалличности. Химическая активность поверхности углеродного волокна определяется в основном суммарной площадью участков с аморфной структурой. Таким образом, можно говорить о вероятном снижении взаимодействия углеродное волокно–полимерная матрица в ряду vCF-39  $\rightarrow$  $\rightarrow$  rCF-pr-30  $\rightarrow$  rCF-pl-30.

Процесс термодеструкции образцов исходного и извлеченного волокна был исследован с помощью метода синхронного термического анализа (ТГА/ДСК). Сравнение термоокислительной стабильности образцов волокон по результатам термогравиметрического анализа (ТГА) проводили по значению температуры, соответствующей 5, 10 и 50%-ной потере массы ( $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$ ).

По данным ТГА (рис. 5, табл. 4) извлеченных волокон и исходного аппретированного волокна было установлено, что все образцы извлеченного волокна обладают меньшей термостабильностью, чем исход-



Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния исходного и извлеченных волокон. *1* — vCF-39, *2* — rCF-pr-30, *3* — rCF-pl-30.

ное аппретированное волокно (табл. 4), о чем свидетельствует сдвиг температуры 5 и 10%-ной потери массы образцов в область более низких температур. Среди извлеченных волокон наибольшей термоокислительной стабильностью и наибольшим коксовым остатком обладают образцы волокна, извлеченного из пластика rCF-39-pl-30.

Основная потеря массы всех образцов извлеченного волокна происходит при температуре выше 550°С в два этапа. Наложение пиков на ДТГ-кривых может

Образец	Температура, °С, соответствующая потере массы, %			Коксовый остаток, %		
	T <sub>5%</sub>	T <sub>10%</sub>	T <sub>50%</sub>	при 600 °C	при 800°С	
vCF	636	669	763	97.3	25.8	
rCF-39-pr-30	584	619	725	93.2	10.0	
rCF-39-pl-30	618	658	754	96.1	22.9	

Таблица 4

Характеристика термоокислительной стабильности исхолного образца и извлеченных волокон



Рис. 5. Данные синхронного термического анализа исходного образца и извлеченных волокон.

свидетельствовать о протекании двух процессов в данном температурном интервале: выгорании коксового остатка, образовавшегося в процессе деструкции полимерной матрицы, и выгорании карбонизованного углеродного волокна. Согласно данным ДСК (табл. 6) деструкция всех образцов сопровождается выделением большого количества тепла.

На кривой ДСК (рис. 5, табл. 6) образцов всех извлеченных волокон присутствует несколько перекры-

Таблица 5					
Cl	равнительная характеристика исходного образца и извлеченных волокон				
	по данным дифференциальных термогравиметрических кривых				

Образец	Начало ступени, соответствующей температуре изменения массы, °С	T <sub>max</sub> , °C	Окончание ступени, соответствующей температуре изменения массы, °С
vCF	618.1	804.4	847.3
rCF-39-pr-30	564.2	768.7	830.47
rCF-39-pl-30	637.7	777.0	850.6

## Таблица 6

Сравнительная характеристика исходного образца и извлеченных волокон по данным дифференциальной сканирующей калориметрии

Образец	Начало ступени, соответствующей температуре теплового эффекта, °С	Пик, °С	Окончание ступени, соответствующей температуре теплового эффекта, °С	Величина теплового эффекта, кДж∙г <sup>-1</sup>
vCF	672.4	812.1	850.1	10.9
rCF-39-pr-30	581.12	785.84	832.95	12.5
rCF-39-pl-30	671.94	817.60	850.26	13.3

вающихся экзотермических пиков, которые, вероятно, свидетельствуют о наложении процессов выгорания коксового остатка, образовавшегося в процессе деструкции полимерной матрицы, оставшейся на извлеченном волокне, и выгорании самого углеродного волокна. Суммарный тепловой эффект термоокислительной деструкции для образцов извлеченного волокна превышает суммарный тепловой эффект деструкции исходного аппретированного волокна, что также свидетельствует о расходе тепла на выгорание полимерной матрицы. При этом наибольшее количество тепла выделяется при деструкции волокна, извлеченного из пластика.

Из анализа данных РЭМ и ТГА видно, что разложение полимерной матрицы в случае препрега и углепластика носит различный характер. Гладкая поверхность извлеченных волокон из препрега rCF-pr-30, согласно микрофотографиям (рис. 2), представляет собой, по всей видимости, оставшуюся полимерную матрицу. По данным ТГА, согласно [19] потери массы до 600°С свидетельствуют о деструкции полимерного аппрета, покрывающего углеродные волокна, и полимерной матрицы. Таким образом, наименьшее значение коксового остатка при 600°С (93.2%, табл. 4) в случае углеродного волокна rCF-39-pr-30 говорит о том, что в данном образце выше содержание полимерной матрицы, чем в образцах vCF-39 и rCF-39-pl-30.

Процесс извлечения волокна из препрега и углепластика можно представить двумя процессами: процесс растворения полимерной матрицы, при котором происходит разрушение межмолекулярных связей без разрушения макромолекул; и процесс сольволиза, который подразумевает разрыв внутримолекулярных связей [20]. К сольволизу наиболее чувствительными являются соединения, содержащие насыщенный атом углерода, присоединенный к гетероатомсодержащей функциональной группе [21]. В случае связующего ВСЭ-1212 основными гидрофильными группами являются аминоспиртовая группа, а также группа –SO<sub>2</sub> [22].

Авторами [23] показано, что для образцов эпоксидных смол, имеющих избыток эпоксидных групп (в нашем случае препрег, так как он не прошел процесс отверждения), водопоглощение протекает в два этапа. Первый этап обусловлен физической сорбцией, а второй — гидролизом эпоксидных групп, при этом последний не контролируется диффузией растворителя (воды) и по времени многократно превышает процесс диффузии воды в эпоксидной матрице.

На основании этого можно предположить, что в случае углепластика реализуется одностадийный про-

цесс сольволиза, ограниченный возможностями диффузии сольволизного раствора в глубь полимерной матрицы. Также некоторая неоднородность извлеченных волокон rCF-pl-30, связанная с глобулярной надмолекулярной структурой полимера, характерной для отвержденных фенолформальдегидных и эпоксидных смол [24], приводит к более длительному разрушению полимера в плотноупакованных упорядоченных областях. В случае сольволиза препрега лимитирующей стадией деструкции полимерной матрицы будет являться стадия гидролиза непрореагировавших эпоксидных групп сольволизным раствором. Как видно из результатов, в случае 30-минутной обработки сольволизным раствором препрега и однослойного углепластика извлеченные углеродные волокна последнего покрыты меньшим количеством полимерной матрицы и обладают лучшей термокислительной стабильностью.

#### Выводы

При извлечении углеродных волокон из препрега и углепластика на его основе методом низкотемпературного сольволиза происходит изменение структурных и термоокислительных свойств извлеченных волокон относительно исходных волокон той же марки. Остаточное количество полимерной матрицы на углеродных волокнах, извлеченных из препрега, выше, чем у образцов волокна, извлеченных из углепластика. Волокна, извлеченные из препрега, обладают наименьшей термоокислительной стабильностью, а на поверхности извлеченных волокон присутствуют гидроксильные и карбоксильные группы, способные образовывать ковалентные межфазные связи. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при вторичном использовании волокон реакционная способность волокон будет снижаться в ряду vCF-39  $\rightarrow$  rCF-pr-30  $\rightarrow$  rCF-pl-30.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность в проведении КР-спектроскопии к.т.н. Д. М. Киселькову (ИТХ УрО РАН).

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ в рамках мероприятия «Инициативные научные проекты», код заявки 5.9729.2017/8.9 (ПНИПУ), а изучение свойств углеродных волокон — при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590024 р\_а.

## Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

*Лебедева Елена Анатольевна*, к.т.н., н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5847-0396

*Астафьева Светлана Асылхановна*, к.т.н., зав. лаб., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2018-2908

*Истомина Татьяна Станиславовна*, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6668-9574

*Ильиных Галина Викторовна*, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8829-3500

Слюсарь Наталья Николаевна, д.т.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0123-6907

*Трухинов Денис Константинович*, аспирант, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3044-9864

## Список литературы

- [1] Dong A. M., Azzaro-Pantel C., Boix M. A multi-period optimisation approach for deployment and optimal design of an aerospace CFRP waste management supply chain // Waste Management. 2019. V. 95. P. 201–216. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.002
- [2] Kim J. K., Mai Y.-W. High-strength, high fracturetoughness fiber composites with interface control — a review // Composites Sci. Technol. 1991. V. 41 (4). P. 333–378.

https://doi.org/10.1016/0266-3538(91)90072-W

- [3] *Gardiner G.* Recycled carbon fiber update: Closing the CFRP lifecycle loop. 2014. https://www. compositesworld.com/articles/recycled-carbon-fiberupdate-closing-the-cfrp-lifecycle-loop
- [4] Oliveux G., Dandy L. O., Leeke G. A. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties // Progress Mater. Sci. 2015. V. 72. P. 61–99. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.00
- [5] Петров А. В., Дориомедов М. С., Скрипачев С. Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. № 8. С. 9. https://doi.org/10.18577/2207.6046.2015.0.8.0.0

https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9

[6] Петров А. В., Дориомедов М. С., Скрипачев С. Ю. Зарубежный опыт развития производства изделий с использованием вторично переработанных полимерных композиционных материалов (обзор) // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. № 12. С. 100–106.

https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-12-12-12

 [7] *Pickering S. J.* Recycling technologies for thermoset composite materials — current status // Composites. Part A: Appl. Sci. and Manufacturing. 2006. V. 37 (8). P. 1206–1215.

https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.030

- [8] Das M., Chacko R. An efficient method of recycling of CFRP waste using peracetic acid // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. V. 6 (2). P. 1564–1571. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01456
- [9] Ma Y., Nutt S. R. Chemical treatment for recycling of amine/epoxy composites at atmospheric pressure // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 153. P. 307–317. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.011
- [10] Wang Y., Cui X., Ge H., Yang Y. Chemical recycling of carbon fiber reinforced epoxy resin composites via selective cleavage of carbon-nitrogen bond // ACS Sustainable Chem. Eng. 2015. V. 3 (12). P. 3332–3337. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00949
- [11] Куликова Ю. В., Ильиных Г. В., Слюсарь Н. Н., Чудинов С. Ю., Шаманов В. А., Шевяков Я. С. Утилизация отходов полимерных композитных материалов на основе фенолформальдегидных смол // Экология и пром-сть России. 2018. Т. 22. № 11. С. 24–29.

https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-11-24-29

[12] Sokoli H. U., Simonsen M. E., Nielsen R. P., Henriksen J., Madsen M. L., Pedersen N. H., Sogaard E. G. Characterization of the liquid products from hydrolyzed epoxy and polyester resin composites using solid-phase microextraction and recovery of the monomer phthalic acid // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55 (34). P. 9118–9128.

https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02111

- [13] Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Глазков С. С., Хорохордин А. М., Губин А. С. Контроль отверждения эпоксидной смолы по содержанию свободного бисфенола А методом ТСХ // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 2. С. 135–143. https://doi.org/10.15826/analitika.2017.21.2.004
- [14] Maia B. S., Sain M., Tjong J. Material characterization of recycled and virgin carbon fibers for transportation composites lightweighting // Mater. Today Sustainability. 2019. V. 5. ID 100011. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100011
- [15] Washer G., Blum F. J. Raman spectroscopy for the nondestructive testing of carbon fiber // Res. Lett. Mater. Sci. 2008. V. 2008. ID 693207. https://doi.org/10.1155/2008/693207
- [16] Ferrari C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. 2000. V. 61 (20). P. 14095–14107. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095

- [17] *Tuinstra F., Koenig J. L.* Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126–1130. https://doi.org/10.1063/1.1674108
- [18] Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. N 11. P. 1276– 1290. https://doi.org/10.1039/B613962K
- [19] Rodrigues G. G. M., Paiva J. M. F., Carmo J. B., Botaro V. R. Recycling of carbon fibers inserted in composite of DGEBA epoxy matrix by thermal degradation // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 109. P. 50-58. https://doi.org/10.1016/j. polymdegradstab.2014.07.005
- [20] Knappich F., Klotz M., Schlummer M., Wölling J., Mäurer A. Recycling process for carbon fiber reinforced plastics with polyamide 6, polyurethane and epoxy matrix by gentle solvent treatment // Waste Management. 2019. V. 85. P. 73–81. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.016

- [21] Akiya N., Savage P. E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2725–2750. https://doi.org/10.1021/cr000668w
- [22] Николаев Е. В., Барботько С. Л., Андреева Н. П., Павлов М. Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 1. Исследование влияния сорбированной влаги на эпоксидную матрицу и углепластик на ее основе // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. № 12. С. 86–99. https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-12-11-11
- [23] Tcharkhtchi A., Bronnec P. Y., Verdu J. Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks // Polymer. 2000. V. 41(15). P. 5777-5785. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00801-0
- [24] Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. С. 58–64.