

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-24-28

К.И. Донецкий¹, А.В. Хрульков¹**ПРИНЦИПЫ «ЗЕЛеной ХИМИИ» В ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПКМ**

В настоящее время использование технологий «зеленой химии» приобретает все большую актуальность. В Российской Федерации необходима модернизация устаревших технологий изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) и широкое использование новых, инновационных технологий. Замена растворных связующих на расплавные, использование натуральных наполнителей, автоматизация технологических процессов приведет к снижению экологической нагрузки от производства на окружающую среду. Утилизация ПКМ, выполненных по новым технологиям, характеризуется значительно меньшим остаточным воздействием на окружающую среду.

Ключевые слова: «зеленая химия», полимерные композиционные материалы (ПКМ), расплавное связующее, автоматизация производства, натуральные наполнители, эко-индикаторы.

At present an application of «green chemistry» technologies is becoming increasingly important. Upgrading of obsolete technologies of polymer composite materials (PCM) manufacture and a wide application of new innovative technologies is necessary in RF.

Replacement of solution binders by molten ones, usage of natural fillers, automation of technological processes will lead to a decrease of environmental pressure from production on environment. Utilization of PCM manufactured against new technologies is characterized considerably by smaller residual impact on environment.

Keywords: «green chemistry», polymer composite materials (PCM), molten binder, automation of production, natural fillers, ecological indicators.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Использование передовых современных технологий, отвечающих международным требованиям производства, является одним из основных показателей уровня развития государства. Процессы, характеризующиеся минимизацией негативного воздействия на окружающую среду, экологичностью используемых технологий, играют среди них все более значимую роль.

В настоящее время Российская Федерация по этим критериям отстает как от ведущих стран Европы и Америки, так и от ряда стран БРИКС – на многих отечественных предприятиях применяются технологии, разработанные еще в советский период с использованием давно устаревшего оборудования. И это относится не к отдельным, а к очень многим отраслям промышленности, за исключением, может быть, наиболее «критичных», таких как атомная и частично – военная и авиационная отрасли.

Применение таких устаревших технологий и оборудования приводит как к выпуску неэффективной и неконкурентоспособной продукции, так и к отрицательному воздействию на здоровье населения, проживающего в районах функционирования данных предприятий, а также на окружающую среду.

Достижение глобальных целей государства в области самосохранения и развития обеспечива-

ется выполнением ряда задач, среди которых – внедрение экологически эффективных инновационных технологий, часто называемых «зелеными», и в частности «зеленой химии». Здесь в первую очередь необходимо говорить о ресурсосберегающих и безотходных технологиях, которые должны предусматривать использование современного природоохранного оборудования. Для этого необходимо провести технологическое перевооружение действующих предприятий, а также обеспечить постепенный вывод из эксплуатации предприятий устаревшего оборудования.

Материалы и методы

Считается, что понятие «зеленая химия» возникло после издания в 1990 году в США «Акта о предотвращении загрязнений», хотя и ранее – в том же СССР – предпринимались попытки внедрения ресурсо- и энергосбережения, что также можно назвать «зелеными технологиями». Достаточно широко и часто упоминаемые двенадцать принципов «зеленой химии», впервые предложенные Полом Анастасом и Джоном С. Уорнером, создали систему, в соответствии с которой специалисты должны разрабатывать новые «зеленые» материалы, продукты и процессы [1]. Эти принципы являются базовой основой для создания экологически эффективных инновационных технологий последних десятилетий.

Нет необходимости упоминать здесь их все, поскольку в данной работе интерес представляют лишь те, которые связаны с разработкой полимерных композиционных материалов (ПКМ) различного применения. Можно упомянуть следующие пять принципов:

- лучше предотвратить выброс загрязнений, чем потом от них избавляться;
- синтез следует планировать так, чтобы максимальное количество использованных материалов вошли в конечный продукт;
- необходимо по возможности избегать использования в синтезе вспомогательных веществ (в первую очередь – растворителей и др.) или выбирать безвредные;
- следует использовать возобновляемое сырье там, где это технически и экономически обосновано;
- химический продукт должен быть таким, чтобы после использования он не оставался в окружающей среде, а разлагался на безопасные продукты.

Результаты

Все изложенные принципы так или иначе касаются современных высокотехнологичных способов получения продукции. Общеизвестен факт применения ПКМ во всех ведущих отраслях промышленности.оборот отрасли составлял солидную сумму в 70 млрд евро и имеет тенденцию расти на 5–10% в год [2]. Авиационная отрасль традиционно применяла передовые научные разработки, но в настоящее время она не единственный потребитель высокотехнологичных композиционных материалов [3–5]. Все шире ПКМ внедряются в такие отрасли, как автостроение, строительство и т. п., замена традиционных материалов на ПКМ в ряде случаев приводит к улучшению экологической составляющей. Например, американские специалисты провели исследования в области мостостроения и пришли к выводу, что замена традиционных материалов – таких как сталь или бетон – на ПКМ приводит (в суммарном пересчете) к значительному снижению выделения CO₂ за весь срок службы моста – от строительства до утилизации (табл. 1).

В зарубежном мостостроении все чаще используются такие перспективные материалы. В отечественном мостостроении из ПКМ, к сожалению, построено или разрабатывается лишь ограниченное количество действующих образцов [6–9].

Эксплуатацию изделия можно представить в виде отрезка «производство–утилизация», в этом промежутке времени и протекают основные технологические процессы. По пятому пункту экологических принципов необходимо упомянуть об использовании расплавных связующих при производстве ПКМ. В настоящее время для изготовления ПКМ используют приблизительно в равной пропорции связующие, наносимые как из раствора, так и из расплава [10–12]. Бесспорно, исполь-

зование безрастворных связующих является наиболее прогрессивным процессом с точки зрения воздействия на экологию.

Необходимо также отметить и экономическую составляющую использования этих технологий. Современные установки по изготовлению препрегов позволяют выпускать их с высокой точностью по нанесению связующего при сохранении дорогостоящих материалов и повышенных эксплуатационных характеристик материала (рис. 1). Модуль регулировки подачи связующего позволяет выставить валки, через которые происходит дозирование расплава связующего, с высокой точностью (до 1 мкм), в результате чего получаются качественные однородные калиброванные препреги.

Говоря о внедрении новых экономически эффективных технологий в производство ПКМ, необходимо упомянуть такие, которые позволяют автоматизировать производство и сократить цикл изготовления изделий [13], а также упростить технологические процессы и снизить экологические последствия производства. В технологически развитых странах получили распространение и внедрены в производство современные технологии изготовления ПКМ с использованием объемно-армирующих преформ, изготавливаемых способами плетения или ткачества (рис. 2) [14, 15]. Такие инновационные технологии позволяют обеспечить высокие физико-механические свойства изделий, а также снизить их стоимость при высокой стабильности свойств [16–19].

В перспективе потребителю приходится *утилизировать* изделие после использования. В настоящее время при производстве ПКМ в качестве наполнителей традиционно используются стекло- и углеволокна. Утилизация таких наполнителей является процессом непростым и дорогим, замена их на природные волокна существенно упростит и удешевит эту задачу. Один из принципов «зеленой химии» как раз указывает на использование возобновляемых компонентов производства, т. е. наполнителей природного происхождения [20].

В авиации, космонавтике и специальном машиностроении часто необходимо применение ПКМ на основе стекло- и угленаполнителей для высоконагруженных конструкций. Однако существует масса потребителей, которым необходимы материалы со «средними» свойствами [21]. В табл. 2 представлены основные свойства искусственных волокон, традиционно используемых при производстве ПКМ, и натуральных.

Видно однозначное превосходство свойств стекло-, а тем более углеволокна над натуральными волокнами, однако если сопоставлять плотности материалов, а соответственно, и массу изделий или удельную прочность, то разница выглядит не такой существенной.

Данные, приводимые западноевропейской компанией NATEX, которая достигла немалых успехов в разработке и изготовлении ПКМ с ис-



Рис. 1. Производство препрегов с использованием расплавных связующих (ФГУП «ВИАМ»)



Рис. 2. Тканая объемно-армирующая преформа (а) и образец изделия (б) на ее основе (фирма Albany Engineered Composites, США)

Таблица 1

**Анализ жизненного цикла мостовых конструкций из ПКМ, бетона и стали
(по данным University of Maine, США)**

Этап жизненного цикла	Выделение CO ₂ , кг/год, из разных материалов		
	ПКМ	Бетон	Сталь
Производство	410	496	465
Доставка	82	124	89
Возведение	245	340	413
Содержание	410	496	465
Утилизация	28	152	88
Суммарно, (кг/год)/м ²	45,71	69,17	59,10

Таблица 2

Свойства волокон из разных материалов [22]

Волокно	Плотность, г/см ³	Диаметр, мкм	Удлинение при разрыве, %	Удельная прочность, г/текс
Хлопок	1,2	11–12	7	0,8
Лен	1,3	5–40	3	1,3
Джут	1,5	8–30	2	0,5
Сизаль	1,45	8–40	2	0,5
Стекловолокно	2,55	5–24	2–5	1
Углеволокно	1,9	5–7	2	10

Таблица 3

**Сопоставление свойств ПКМ, выполненных на основе льняного и стеклянного волокна
(по данным компании NATEX)**

Свойства	Значения свойств* материалов со схемой армирования [±45°]	
	Лен	Стекловолокно
Предел прочности при изгибе, МПа	44,6	40
Модуль упругости, ГПа	2	1,9
Предел прочности при растяжении, МПа	25,4	29,2

* Приведенные к плотности материала.

пользованием натуральных волокон как по пре-преговой, так и по инфузионной технологии демонстрируют свойства ПКМ на основе льняного волокна в сопоставлении с ПКМ на основе стеклянного волокна (табл. 3).

Таким образом, в ряде случаев использование природных волокон при изготовлении ПКМ вполне оправдано, и такие крупные фирмы, как Audi, BMW, Opel, Peugeot, Renault, Seat, Volkswagen, Ford, Daimler, Chrysler, успешно используют эти материалы при производстве внутренней отделки автомобилей, различных панелей, сидений, бамперов. Применение волокон природного происхождения позволяет решить ряд задач, согласующихся с принципами «зеленой химии», таких как использование возобновляемого ресурса, возможность более полной утилизации материала и, кроме того, снижение стоимости изделий, а в ряде случаев – возможна замена стекловолокна.

Оценку влияния последствий утилизации материалов из ПКМ на окружающую среду дал исследователь из г. Эйндовена (Германия) [23], который подробно изучил, как соотносятся экоиндикаторы (определяемые по совокупности значительного числа параметров и включающие в

себя оценку влияния утилизации материала на озоновый слой, зимний и летний смог и еще порядка 15 факторов) материалов на основе льна и стекла. Оказалось, что экоиндикатор для ПКМ на основе льняных волокон значительно ниже (в ~9 раз), чем экоиндикатор для ПКМ на основе стекловолокна, что, в свою очередь, также соответствует упомянутым ранее принципам «зеленой химии». Такое существенное расхождение определяется возможностью гораздо более глубокой переработки и утилизации материала на основе природного волокна и значительно меньшим остаточным воздействием на окружающую среду.

Обсуждение и заключения

Таким образом, современные инновационные технологии изготовления ПКМ позволяют производителям значительно снизить пагубное влияние промышленности на окружающую среду. Заменяя растворные связующие на расплавные, используя по возможности натуральные наполнители, автоматизированные и энергосберегающие технологии, у разработчиков есть возможность совершить качественный технологический скачок в развитии отечественной промышленности и снизить негативное воздействие на экологию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anastas P.T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press. 1998. P. 30.
2. Overview of the worldwide composites industry: 2010–2015 /In: *JEC Composites Strategic Study*. Paris. 2011. P. 7–29.
3. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
4. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
5. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах. Ч. 1 // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. №10. С. 2–9.
6. Кленин Ю.Г., Панков А.В., Сорина Т.Г., Ушаков А.Е. Применение композиционных материалов для мостовых конструкций /В сб. статей: *Внедрение опыта прикладных перспективных технологий авиастроения в промышленности и на транспорте*. Вып. 3. М.: ЦАГИ. 2004. С. 5–12.
7. Казак А.Е., Панков А.В. Оценка возможности создания железнодорожного моста из композитных пултрузионных профилей /В сб. статей: *Внедрение опыта прикладных перспективных технологий авиастроения в промышленности и на транспорте*. Вып. 3. М.: ЦАГИ. 2004. С. 36–41.
8. Чурсова Л.В., Ким М.А., Панина Н.Н., Швецов Е.П. Наномодифицированное эпоксидное связующее для строительной индустрии // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 40–47.
9. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // *Труды ВИАМ*. 2013. №8. Ст. 03 (viam-works.ru).
10. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №2. С. 38–42.
11. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 260–265.
12. Эпоксидная композиция: пат. 2447104 Рос. Федерация; опубл. 05.10.2010.
13. Михайлин Ю.А. *Конструкционные полимерные композиционные материалы*. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
14. Донецкий К.И., Хрульков А.В., Коган Д.И. и др. Применение объемно-армирующих преформ при изготовлении изделий ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 35–39.
15. Донецкий К.И., Коган Д.И., Хрульков А.В. Использование технологий плетения при производстве элементов конструкций из ПКМ // *Труды ВИАМ*. 2013. №10. Ст. 04 (viam-works.ru).
16. Automated 3-D Braiding Machine and Method: pat. 6,439,096 B1. US; publ. 2002.
17. Mohamed M., Bogdanovich A. Comparative analysis of different 3D weaving processes, machines and products /In: *ICCM 17, 3D Textiles & Composites*. 27–31 July 2009.
18. Тканая лента сложной геометрической конфигурации для объемных армированных композиционных изделий: пат. 2459894 Рос. Федерация; опубл. 27.08.2012.
19. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения // *Труды ВИАМ*. 2013. №4 (viam-works.ru).
20. Угрюмов С.А. Совершенствование технологии производства композиционных материалов на основе древесных наполнителей и костры льна: Автореф. дис. д.т.н. М. 2009. 38 с.
21. Киселев М.В. Моделирование строения льняного чесаного волокна и процесса дробления льняных комплексов: Монография. Кострома: Изд-во КГТУ. 2009. 110 с.
22. Живетин В.В., Гинзбург Л.Н. *Масличный лен и его комплексное развитие*. М.: ЦНИИЛКА. 2000. 92 с.
23. Bos H. The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials /In: *Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven*. 2004. 192 p.