

热固性碳纤维复合材料回收技术研究进展

聂 婷, 王焕春, 李瑞怡, 马 岚, 王煊军*

(火箭军工程大学, 陕西 西安 710025)

摘 要: 对树脂基碳纤维增强复合材料 (Carbon Fiber Reinforced Polymer, CFRP) 的回收技术进行了总结, 比较了不同回收策略的经济性、环保性与降解机理, 说明了温和化学回收法的发展潜力以及由此发展起来的绿色循环闭路工艺的新趋势。在对比不同 CFRP 回收技术优缺点的基础上, 展望未来 CFRP 回收技术在碳纤维高性能维持、结构完整性保持及实现碳纤维闭环回收等问题上仍值得关注; 同时, 设计新型树脂基材料也是解决当前 CFRP 循环回收难题的重要思路。

关键词: 树脂基碳纤维增强复合材料; 回收与再利用; 降解机理

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 2097-2741(2024)04-108-011

Research Progress of Thermosetting Carbon Fiber Composites Recycling Technology

NIE Ting, WANG Huanchun, LI Ruiyi,

MA Lan, WANG Xuanjun*

(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, Shaanxi)

ABSTRACT: Firstly, the existing resin-based carbon fiber reinforced composite (CFRP) recycling technologies were summarized. Then, the economical efficiency, environmental protection and degradation mechanism of different recycling strategies were compared. Thereby, the development potential of mild chemical recycling and the new trend of green closed-loop recycling technology developed from it were analyzed. Furthermore, based on the comparison of advantages and disadvantages of different CFRP recycling technologies, the future CFRP recycling technology development on the maintenance of high performance and structural integrity of carbon fiber and closed-loop recycling were prospected. Meanwhile, it is expected that designing new resinbased materials is also an important approach to solve the current CFRP recycling problems.

KEYWORDS: resin-based CFRP; recovery and reuse; degradation mechanism

树脂基碳纤维增强复合材料 (Carbon Fiber Reinforced Polymer, CFRP) 是以碳纤维或碳纤维织物为增强体, 以树脂为基体所形成的复合材料。CFRP 具有高强度、耐腐蚀、耐高温、重量

轻、模量高等优点, 被大量用于航空航天、风电、汽车、压力容器以及体育用品等众多领域^[1-3]。随着 CFRP 需求量不断增加、各类装备服役时间积累, 从生产到产品报废的全生命周期结束后所堆

收稿日期: 2024-05-07

第一作者: 聂婷 (2000—), 女, 硕士研究生, 主要从事复合材料回收与资源化研究。E-mail: 731218791@qq.com

***通信作者:** 王煊军 (1965—), 男, 教授, 主要从事特种能源理论与技术研究。E-mail: wangxj503@sina.com

引用格式: 聂婷, 王焕春, 李瑞怡, 等. 热固性碳纤维复合材料回收技术研究进展[J]. 火箭军工程大学学报, 2024, 38 (4): 108-118.

积的废品数量也在逐年大幅度上升。可以预见, 在未来数十年内, 退役报废的CFRP有可能成为一类新的持久性环境污染源。

传统的CFRP处理方式主要为填埋、焚烧, 但是填埋会占用大量土地资源、污染地下水源, 焚烧法耗能高、环境污染严重。而从CFRP中回收高性能碳纤维 (Carbon Fiber, CF), 具有极大的环境和经济价值, 再生碳纤维 (recycled Carbon Fiber, rCF) 的二氧化碳污染程度还不到原始碳纤维的10%。rCF的再利用可以进一步降低复合材料的成本。例如: 在混合材料中以10%纯CF+90%rCF可降低成本70%。因此, 退役、失效、报废CFRP的处理已经成为全球关注的经济、环境和技术问题。

CFRP的成形工艺包括手糊法、预浸料法、拉挤成型和树脂传递模塑 (Resin Transfer Molding, RTM)。手糊法是将碳纤维布手工浸渍树脂后铺在模具上压实固化; 预浸料法将预先浸渍树脂的碳纤维铺在模具中加热固化; 拉挤成型通过加热模具拉挤成型; RTM则是在模具中注入树脂并固化。对于热固型树脂基碳纤维增强复合材料, 固化后所形成的三维交联固化网络不溶不熔, 处理很困难。当前, CFRP已经实现了由简单的物理回收向化学回收的过渡。尽管热解回收已经成功产业化, 但是其环境污染及能源耗损是无法克服的技术难题。所以, 研究者们从分子结构出发去探索条件更温和、操作更简便、更经济环保的回收工艺。Zhao等^[4]设计的闭路循环工艺不仅能回收高性能CF, 而且树脂与溶剂均能再生利用。

因此, 继续挖掘合理的技术路线, 采用绿色环保的技术手段科学处理退役、失效、报废碳纤维增强复合材料, 充分利用其性能和剩余附加值, 或从中回收利用高性能碳纤维, 对于填补我国短期内在高性能碳纤维产能中的短板、实现高附加值产品降级再利用、最大限度降低工业装备全生命周期对环境的污染和破坏等方面, 都具有重要意义。本文对CFRP的主要回收技术进行了分析与总结。

1 碳纤维增强复合材料回收技术

CFRP的回收技术主要分为机械回收、热解回收、化学回收以及一些其他类型的回收方法。CFRP回收技术的发展如图1所示。

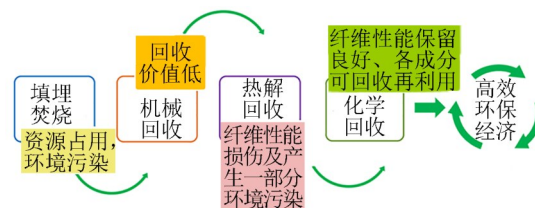


图1 CFRP回收技术发展

Fig. 1 Development of CFRP recycling technology

1.1 机械回收技术

机械回收是指不经过化学处理, 应用切割和破碎等方法改变复合材料的尺寸, 再加以利用的过程。回收工艺流程如图2所示^[5]。机械回收方式简单快捷、可操作性高、能耗低, 被广泛应用于工业生产中。但是经济性和环保性是制约其可持续发展的最大阻碍: 一方面机械回收的预处理以及回收过程需要大量的人力; 另一方面机械粉碎需要破坏长碳纤维的连续结构, 会导致碳纤维丢失高价值应用的可能性。

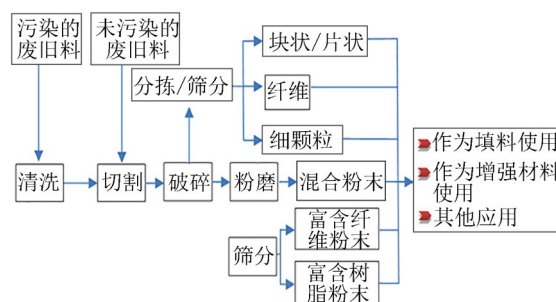


图2 机械回收工艺流程^[5]

Fig. 2 Procedure of mechanical recycling^[5]

碳纤维的成本平均高达13.61美元/kg (约94.2元/kg), 而钢筋混凝土等基质的成本只约为0.37美元/kg (约2.6元/kg)^[6], 与制造原碳纤维的经济和能源成本相比, 使用CFRP作为添加剂所获得的价值微不足道。同时, 作为填料所产生的环境问题也需要考虑。所以, 这种技术目前普遍应用于低价值玻璃纤维复合材料的再利用处理, 不适用于高生产成本和高性能碳纤维复合材料^[7]。充分利用高性能碳纤维复合材料的剩余价值, 设计回收率高、经济性好的方法, 回收高值组分, 是实现这类材料回收再利用的基本思路。

1.2 热解回收技术

相较于机械回收, 热解回收技术可以达到更高的CF回收率, 而且rCF可以保持90%以上的力学性能, 能较大幅度实现废弃CFRP的价值。这是目前唯一实现产业化的CFRP废料化学回收处

理方法^[8-9]。

1.2.1 高温热分解法

高温热解可以较彻底分解聚合物基质, 将 CFRP 中嵌入的高性能 CF 回收, 并将树脂降解为液态小分子油相加以利用。该法回收的 rCF 的质量取决于回收过程中的温度和停留时间, 因此要严格控制反应条件^[10]。Abdou 等^[11]研究发现在 550 °C 以上能获得性能良好的 rCF。ELG 公司采用相近的工艺, 回收的赫氏 AS4 碳纤维拉伸强度相较于原碳纤维有非常大范围的波动, 降低幅度可达 2%~85%^[12]。由此可知, 热解工艺参数对 rCF 的机械性能保持具有决定性意义。其次, 热分解分为 2 个工艺: 在 300~800 °C 的高温下惰性气氛中为热裂解, 在可控量氧气存在下进行的热分解则为气化^[13]。为了获得洁净的纤维, 热裂解和气化工艺通常需要结合。López 等^[14]采用热裂解-气化结合后回收了抗拉强度约为原始纤维的 70%、弹性约为原始纤维 90%~96% 的 rCF。

对于高温热解回收, 通过回收温度、处理时间和气体环境等工艺的优化, 可以获得理想的 rCF 回收率并保持较好的性能。然而树脂基体在高温条件下的降解机理及过程、工艺条件对碳纤维性能下降的影响机理及规律, 都是尚未被完全揭示的问题。同时, 复杂的工艺、降解产生的环境危害以及较高的能耗带来的经济成本, 都是热解法需要进一步解决的问题。

1.2.2 流化床热解法

流化床热解法用空气作为流化气体, 在一定温度下、硅砂床中将复合材料中的聚合物去除, 将纤维和填料带至高温燃烧室中以完全氧化聚合物, 过程中回收能量再用于预热冷气流, 得到的清洁碳纤维被气流带至旋风分离器后集聚^[15-16]。

流化床热解显著改善了高温热解传热过程并降低了工艺复杂程度, 一定程度上减少了 CFRP 回收的经济成本。然而它也存在一些挑战, 如高温环境下的能耗问题以及机械间相互作用导致回收纤维性能的损害、经济效益低、设备要求高等, 限制了其工业化大规模推广^[17]。

1.2.3 微波热解法

一般的加热模式下, CFRP 材料只能由外而内加热, 导致降解反应往往受限于加热表面积的大小。碳纤维对微波有较强的吸收能力, CFRP 可以在微波作用下实现由内而外加热, 这使 CFRP 的回收效率得到有效提高。诺丁汉大学

Lester 等^[18]用 3 kW 的微波对复合材料连续处理 8 s 之后可以得到相对干净且拉伸强度为原纤维 80% 的 rCF。Deng 等^[19]对 CFRP 的回收进行了微波热解和传统热解的比较, 结果表明, 微波热解比传统热解时间缩短了 56.67%, 回收率提高了 15%。显然, 用微波热解法回收 CFRP 的回收效率及 rCF 质量都优于其他热解法。

微波热解法可以实现快速回收 CFRP 的目的, 相较于其他热解方法回收时间更短; 所需的工艺简单, 因此设备规模也更小。但是回收过程中的参数设置以及不同材料的处理方式、工艺的优化升级等仍是亟待解决的问题。

1.2.4 能量回收法

最原始的能量回收方法为焚烧, 但其环境危害及经济损失不言而喻。热解回收中 CFRP 由热裂解过程中树脂基体分解产生的油和气提供能量, 其组分复杂, 再对其进行相互分离作为化工产品使用的经济价值不大, 通常为燃料回收过程提供能源^[13]。回收过程再利用自身所产生的能源以提供足够能量促进下一步反应, 可以有效节约能源, 这种自产自销的方式是整个 CFRP 回收行业最理想的回收理念, 能大幅度降低能源损耗, 具有一定商业价值。例如位于日本岐阜美浓加茂市的 CFRI 公司创立了以废料燃烧时所产生的热分解气作为碳纤维回收工程的热源的独有技术^[20], 不仅回收原 CF 中 80% 力学性能以上的 rCF, 而且比以往全部由外界提供能源的热解法节约 6 成能源。

热回收工艺适用于多种树脂基复合材料, 尤其适合于 CFRP 废料的批量回收, 但其高能耗、高污染的工艺特性影响了推广应用。同时, 由于高温导致碳纤维性能下降, 也是该工艺的弊端。

1.3 化学回收技术

在热解回收中, 高温会造成碳纤维性能损失, 尤其是单丝拉伸强度。为进一步提高 rCF 的机械性能保留程度, 研究发现使用化学溶剂能实现良好性能 CF 的回收。化学回收是指利用化学试剂在一定的条件下将树脂降解为小分子单体或低分子聚合物, 从而达到完整剥离出碳纤维且它的损伤程度较小的目的^[21]。

1.3.1 超/亚临界流体回收法

超/亚临界流体是指温度和压力接近或高于临界点状态的流体^[22]。流体在接近临界状态时, 黏度降低, 溶解能力增强, 扩散和质量传递过程得到极大强化, 尤其适合与溶解、氧化相关的化学

过程^[23]。在 CFRP 回收过程中, 这些性能有利于流体与聚合物表面和内部相互作用, 从而分解聚合物基质。目前常用的临界流体有水^[24-26]、CO₂^[27]、醇类^[28-29]和酮类^[30-32]。

超临界水是最理想的临界流体, 但是反应条件没有有机溶剂的温和, 在实际应用中, 水中一般会加入有机溶剂来调节反应条件, 在反应溶液中加入氢氧化钾 (KOH)、氢氧化钠 (NaOH)、苯酚或氧等催化剂也能进一步提高降解效率, rCF 只有少量有机物残留且抗拉伸强度几乎没有下降。但是有机溶剂有潜在的环境危害以及一定的经济成本。同时, 在超临界中, 树脂交联网络发生化学键的随机裂解, 得到的降解液是低分子量的混合物, 各组分分离复杂。该方法的广泛适用性还较为模糊, 待进一步研究论证。

超/亚临界流体回收可以根据高分子复合材料独特的溶解性来降解树脂基体^[9], 回收高机械性能的碳纤维, 反应时间比较短, 工艺环保。但是反应过程所需的高温高压条件比较苛刻, 设备成本高。进一步降低反应温度, 提高可操作性成为 CFRP 回收技术发展的方向。

1.3.2 低温溶剂回收法

溶剂回收法是在较低温度下 (<230 °C) 用一种化学溶剂或者多种组合剂降解树脂基质, 得到机械性能较好的碳纤维及树脂、化学溶剂的混合液体产物的一种工艺。溶剂回收法可设计性强, 操作简单, 可以实现低温下 CFRP 回收的环境效益最大化。其操作一般包括溶胀、降解两步。

1.3.2.1 CFRP 溶胀

普通化学试剂很难在温和条件下高效降解 CFRP, 但是一些有机溶剂可以在一定程度上使其溶胀分层^[33], 便于催化剂渗透到交联体系中, 随后作用于体系中的化学键使其三维交联结构得到破坏^[34], 溶胀降解机理如图 3 所示^[34]。

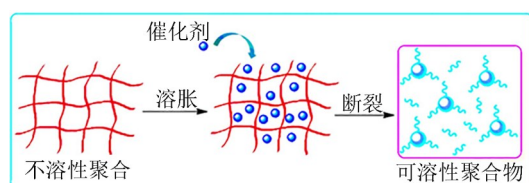


图 3 溶胀降解机理示意^[34]

Fig. 3 Schematic diagram of swelling degradation mechanism^[34]

Tian 等^[35]使用 N-甲基吡咯烷酮 (N-methylpyrrolidone, NMP) 在微波辅助下溶胀胺固化环

氧树脂使其形成多孔结构。结果表明, 降解效率对环氧树脂的溶胀有很强的依赖性, 在溶胀率 130% 时, 几乎完全降解。Wang 等^[36]在金属氯化物水溶液中对聚马来酸酐-邻苯二甲酸酐-1,2 丙二醇交联苯乙烯进行降解, 在金属氯化物水溶液中不发生反应, 可在某些溶剂中实现溶胀, 最后选用乙酸与 AlCl₃ 成功降解了该树脂。以上研究说明溶胀对降解效率的提高有决定性作用。如前所述, 反应时间的延长与温度的升高会导致 rCF 的性能下降; 而溶胀能显著增加溶剂与材料的接触面积, 缩短反应时间及降低温度, 有效提高了降解效率, 有利于保留 rCF 的力学性能。

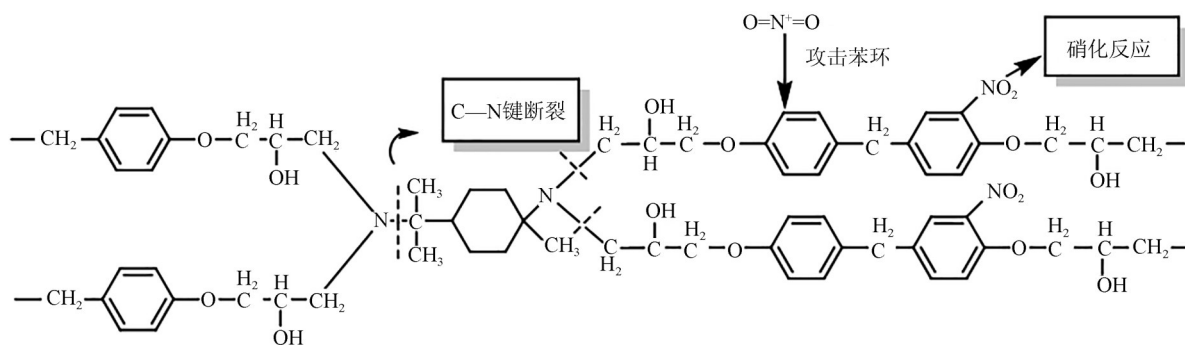
溶度参数可作为 CFRP 溶胀预处理时溶剂选择的一个重要参考^[37], 例如 Zhao 等^[38]先选用与甲基丙烯酸甲酯固化环氧树脂 (Methyl methacrylate cured Epoxy Resin, MER) 溶度参数相近的二氯甲烷对 MER 进行预处理, 获得多孔结构后提高了 MER 后续降解效率。

现有研究认为溶胀过程是一个溶剂与材料形成氢键而拉大 CFRP 三维网络结构, 从而导致其分层软化的过程。但 CFRP 溶胀的具体过程及机理尚未清楚。

1.3.2.2 胺固化 CFRP 降解

环氧树脂固化主要分为胺固化和酸酐固化, 固化后的环氧树脂是由 C—N 键 (305 kJ·mol⁻¹)、C—O—C 键 (326 kJ·mol⁻¹) 和 C—C 键 (332 kJ·mol⁻¹) 构成的三维交联网络^[39]。根据 CFRP 的不同类型选择化学试剂, 有针对性地降解树脂是目前该行业追寻的方向。在胺固化环氧树脂中, 由于 C—N 键键能相对于其他键能更低, 因此降解时一般发生 C—N 键断裂。Dang 等^[40-41]分别研究了不同胺类物质固化的环氧树脂降解行为, 红外测试表明胺固化环氧树脂分子间的 C—N 键断裂, 导致交联网络被破坏, 机理见图 4^[40]。一般认为, 胺固化的各类树脂均存在 C—N 键, 合理选择溶剂、促进 C—N 键的断裂, 被认为是降解胺固化环氧树脂复合材料通用的思路。

Schamel 等^[42]采用 n-丁基二乙醇胺作为模型化合物进行初步实验, 证明了胺是通过 Cope 消除反应^[42]、去除 C—N 键从而实现分子降解的。将此机制应用到固体环氧树脂处理中, 采用 NMP 溶胀与 H₂O₂ 降解两步法实现了树脂分解, 回收的 rCF 的抗拉伸强度和杨氏模量与 CF 基本相同。Hanaoka 等^[43]利用硝酸在低温 (80 °C) 常压下分解由

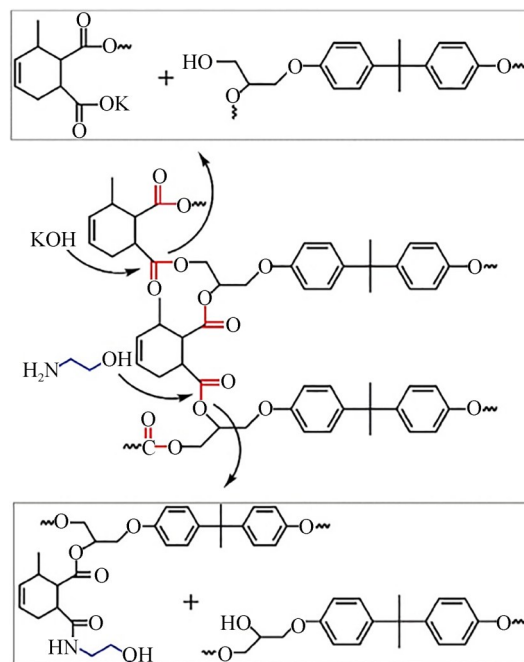
图 4 芳香胺固化的 BPF 环氧树脂在硝酸水溶液中分解示意^[40]Fig. 4 Decomposition of BPF epoxy resin cured by aromatic amine in nitric acid solution^[40]

双酚 F 型环氧树脂和典型胺固化剂组成的环氧树脂, 在反应过程中叔氮原子接收来自硝酸的氧原子, 形成 N-氧化物后并形成亚胺键, 随后水解导致 C—N 键断裂, 实现树脂降解。实验对比表明, 固化剂 C—N 键周围的化学结构和环结构强烈影响环氧树脂的分解效率。Deng^[44]、Wang^[45]、Liu^[46] 等使用 $\text{ZnCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、乙酸/ AlCl_3 、 ZnCl_2 /乙醇体系降解 CFRP, 通过金属离子对 C—N 键的配位作用, 断裂环氧树脂的交联结构。由于阳离子 (如 Al^{3+} 、 Zn^{2+}) 有未占据的电子轨道, 这类离子渗透进入交联网络后可以与 N 原子中的孤对电子结合, 从而使 C—N 键中的电子分布发生偏移, 减弱 C—N 键的结合能, 造成稍高温下 C—N 键的断裂, 使树脂基体发生分解。在熔融盐体系中也发现了类似降解机理^[47]。

1.3.2.3 酸酐固化 CFRP 降解

酸酐固化环氧树脂由于酯键相对不稳定且可与水发生水解反应、与醇发生反式酯化反应, 所以, 酸酐固化环氧树脂 CFRP 易于降解回收。Gersifi 等^[48]探究了酸酐固化的双酚 A 二缩水甘油酯等环氧树脂在二乙二醇与钛 (IV) 正丁醇体系以及单乙醇胺 (Monoethanolamine, MEA) 溶液中的解聚。通过表征, 证实了酯交换反应机理和醇解副反应的存在。Liu 等^[49]以质量分数仅为 1% 的环境友好型磷钨酸水溶液为催化剂体系, 实现了刚性 Nadic 酸酐固化的双酚 A 环氧树脂在水中的水解。水解过程中, 只有酯键被选择性地断解, 而其他键被保留。这为酸酐固化树脂的绿色处理提供了方法。例如 Zhao 等^[50]提出了一种简单而环保的方法, 使用 MEA 和 KOH 的混合溶液对酸酐固化的环氧基 CFRP 材料进行化学回收, 在常压、160 °C 条件下, 60 min 内通过酯键的裂解达到了树脂基体分解的目的。分解机理如图 5 所示。rCF

具有清洁的表面, 并保留了 95% 以上的原始刚度和强度。该工艺能通过简单蒸馏回收多余的溶剂和降解的环氧树脂, 实现“闭路”回收的目的。而使用同样的方法^[51]回收胺固化 CFRP 需要 90 min, rCF 抗拉强度下降了 6.5%。

图 5 环氧树脂在 MEA/KOH 体系中的分解反应机理^[50]Fig. 5 Decomposition mechanism of epoxy resin in MEA/KOH system^[50]

1.3.2.4 其他固化方式的降解

与其他环氧树脂基胺固化、酸酐固化方式不同, 苯并恶嗪基环氧树脂与双马来酰亚胺基环氧树脂的固化方式的降解回收机理需要更多的实验研究来确定, 现阶段局限于特定的几种溶剂。Lo 等^[52]发现硝酸铈铵 (Ceric Ammonium Nitrate, CAN) 能够在氯化钌 (RuCl_3) 存在下影响苯并恶嗪基环氧树脂聚合物基体的溶解。该反应在常压、

80 °C 下进行, 因其十分温和的条件使得溶剂和催化剂可单独回收重复利用, 而且可通过均相催化方法在非常温和的条件下回收一些环氧树脂配方, 但这只针对特殊的树脂结构。Zhao 等^[4] 仅用单乙醇胺溶液成功降解了双马来酰亚胺固化环氧树脂, 固化树脂交联结构中的 C—N 键和 C—C 键被破坏, 聚合物被降解, 碳纤维回收后抗拉伸强度保持率为 94%, 杨氏模量保持率为 97%, 且溶剂与降解的树脂可单独回收重复利用, 工艺如图 6 所示^[4]。报道^[4] 认为, 与酸酐固化环氧树脂水解、醇解降解机理不同, 双马来酰亚胺在 MEA 中的分解发生了 C—N 键氨解。也有文献报道利用硝酸根离子在亚临界状态下的强氧化性也可使树脂降解^[53], 但具体机理仍然需进一步研究。

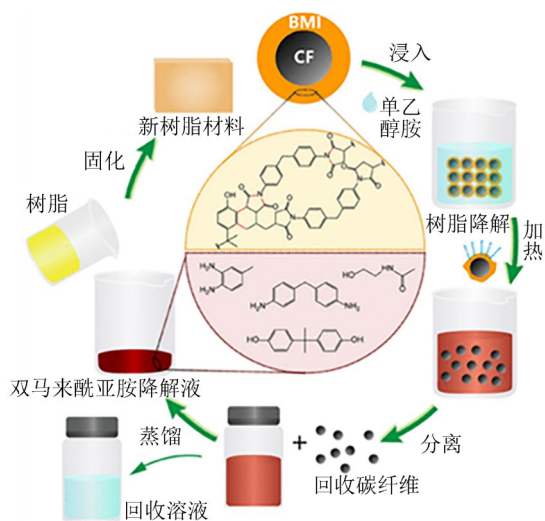


图 6 单乙醇胺降解双马来酰亚胺基碳纤维复合材料闭环回收工艺^[4]

Fig. 6 Closed-loop recycling process of bismaleimide carbon fiber composites degraded by monoethanolamine^[4]

1.3.3 其他化学回收法

1.3.3.1 熔融盐回收

熔融盐回收可以在没有溶剂的环境中实现对 CFRP 的降解, 得到高性能 rCF, 相较于以往的研究, 减少了有机废液的产生和排放, 降低了反应设备的复杂度。该方法在环境保护和经济效益方面具有优势。Wu 等^[47] 用 KCl/ZnCl₂ 熔盐 350 °C、90 min 内实现了飞机零部件 CFRP 的 C—N 键裂解。但此方法所需的温度比较高且需要进一步去除由环氧基降解产生的热解炭, 还要调整工艺, 保证回收的碳纤维不会被氧化破坏。

1.3.3.2 电化学回收

电化学降解复合材料根据电源类型可分为交

流和直流辅助回收^[22]。前者将 CFRP 试样浸泡在水中, 对其施加高压交流电以产生脉冲放电^[54]; 后者把 CFRP 样品作为阳极, 金属 (或碳) 棒作为阴极浸泡在电解质溶液中, 构造电解池, 通过电化学原理氧化分解聚合物, 得到碳纤维。该方法程序简单, 对处理设施要求低, 可处理大尺寸 CFRP, 提供了回收纤维商用价值更高的可能性^[55]。Sun 等^[56] 在电化学降解 CFRP 实验中探究不同电解质浓度和不同电流强度对其降解率的影响。得到表面干净、拉伸强度为原碳纤维 80% 的 rCF。而回收过程的物理化学机理有待进一步研究。

电化学回收操作容易, 程序简单, 设备要求低, 同时可以处理大尺寸 CFRP, 适合工业回收大范围推广。但是回收过程中的机理以及 rCF 性能的提高都有待更深入的研究。

1.3.4 小结

Cheul-Kyu 等^[57] 用兆焦耳当量 (MJ 当量) 表示的能源足迹及克 CO₂ 当量 (gCO₂ 当量) 表示的温室气体足迹对 CFRP 化学回收与热解方法进行比较。得出结论: 化学回收的能耗 (7.62 MJ 当量) 约为热解的 (47.88 MJ 当量) 1/6, 温室气体排放量 (1 196.22 gCO₂ 当量) 约为热解的 (5 916.08 g CO₂ 当量) 1/5; 化学溶剂法选用不同的溶剂能改变 CFRP 降解产物的可回收性及可利用的方法, 给以往无法或是低程度利用树脂基降解产物问题提供了解决渠道; 从反应物到反应物的全封闭环保高效回收也能由此实现, 对环境无害的同时提高了复合材料的再利用程度。

化学溶剂法回收 CFRP 成本低、绿色环保、可操作性强, 但是现在的大部分化学溶剂回收停留在单一固化剂、简单成分的 CFRP 实验阶段, 当应用对象为现实中未知组分、未知性能的树脂基碳纤维复合材料时, 其回收难度及程序会更复杂。依据指定键的裂解选取试剂回收 CFRP 能够进一步解决这类问题, 使废 CFRP 回收可以逐渐工业化, 而其中机理规律还待进一步研究。

2 树脂回收再利用技术

理想的 CFRP 回收结果应当不仅能够获得性能良好的碳纤维, 还能实现树脂降解产物循环回收与再利用。

2.1 废弃树脂的再生利用

废弃树脂的再生利用方式可以通过对降解机

理的探索研究,实现对降解后的液体进行成分提取和回收,随后对降解树脂成分的可利用性进行再分析。其次,针对树脂成分的差异,可以针对性地考虑它的不同应用领域,现有的研究证明降解树脂可以用于新型环氧树脂的制备、黏合剂、油水分离介质等。

Dang 等^[40-41]研究了将降解后的树脂与乙酸乙酯一起从硝酸水溶液中提取,作为反应原料直接用于制备新的环氧树脂,但这受限于降解后的分子量,小分子化合物的存在不利于再聚合制备再生树脂。此类方法适用性较普遍,但其取决于对降解程度的掌控。Tian 等^[58]从热固性树脂降解过程中传质、传热的决速步骤入手,利用 NMP 绿色溶剂使废弃树脂在微波中进行溶胀,通过物理改性使树脂产生均匀且互穿的纳米孔,由此可作为有效分离各种油水混合物的介质,为回收降解液后再制造再生树脂的利用提供了新思路。Chen 等^[59]使用乙醇胺成功回收了热固性聚酰亚胺碳纤维复合材料,除了回收反应试剂和编织碳纤维外,降解产物还可以充分、直接地作为高性能、可持续的黏合剂使用。Long 等^[60]提出了硝酸铈铵水溶液作为氧化体系降解回收 CF,得到了分子量较大(>800 0)的降解产物,其中树脂可作为黏合剂,实验流程如图 8 所示^[60],还成功应用于商用 CFRP 中。然而硝酸铈铵氧化体系目前针对的是特定的树脂基,在不同环氧树脂成分上的有效性需要继续探索。

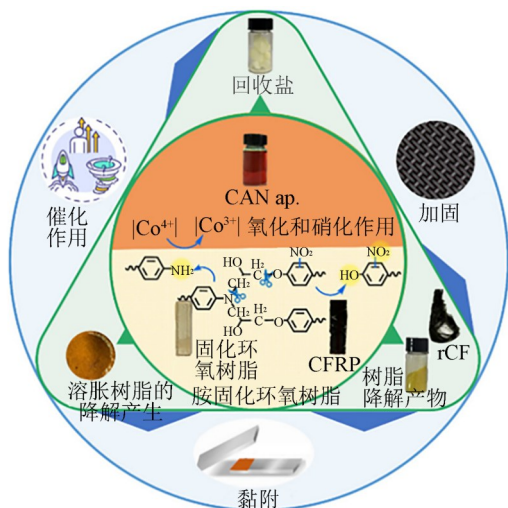


图 8 硝酸铈铵氧化体系可控降解胺固化碳纤维复合材料流程^[60]

Fig. 8 Controlled degradation of amine-cured carbon fiber composites by ammonium cerium nitrate oxidation system^[60]

对于直接在已有废弃树脂基础上进行再利用,其探索范围较为有限,开发新的应用思路需要大量的研究支持,并且将这些研究成果实际应用于工业生产中仍然面临诸多挑战。

2.2 可再生树脂的应用

2011 年, Montarnal 等^[61]提出了“Vitrimers”概念,设计了一种兼具不可溶和可加工性能的交联结构聚合物。它具有动态共价键,可以通过酯键-羟基和催化剂进行可逆交换反应,重新排列网络拓扑结构,使材料表现出固态塑性。典型的动态共价键有酯键、二硫键、席夫碱键、缩醛/酮键、硼酸酯键、狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)加成物^[62]等。这些共价键在一定的外部刺激(如温度、光照、机械力、pH 等)下可以发生分解或可逆反应。在树脂基体中引入共价适应网络(Co-valent Adaptive Networks, CANs)可以使树脂的降解回收再利用简单化。Yu 等^[63]利用乙二醇和金属催化剂 $Zn(Ac)_2$ 将环氧 CANs 热固性聚合物在 160~180 °C 的温度下降解,实现复合聚合物几乎 100% 的回收。该方法易于管理、环境友好、降解条件温和易操作、回收简单且回收产品应用广泛。

虽然引入共价动态键可以使复合材料同时拥有热固性和热塑性的优势,但共价键的引入是以牺牲复合材料的化学和热稳定性为前提的^[64],要使由 CANs 构建的可再生树脂达到生产化应用仍需要进一步研发改进。

3 展望

不同 CFRP 回收技术的优缺点如表 1 所示。

目前,碳纤维和树脂的回收再利用可行性已经得到了验证,CFRP 回收能够实现低成本、高效率、绿色环保的闭路循环,但伴随 CFRP 的需求不断上升以及环境保护需求的持续提高,要实现碳中和的目标,仍然需要解决部分技术问题。

1) 多种途径均能实现碳纤维回收再利用,从而降低碳纤维生产成本,然而 rCF 性能下降的问题仍然没有解决。基于新的回收原理设计新的回收技术,揭示回收工艺与碳纤维性能下降之间的内在联系,实现碳纤维高性能保持,是值得关注的课题。

2) 随着高性能碳纤维量产与普及,碳纤维新品成本逐年下降。开发高效、绿色、低能耗回收工艺,降低回收碳纤维成本,实现闭环回收和

表 1 CFRP 回收技术优缺点^[65-66]

Tab. 1 Advantages and disadvantages of CFRP recovery technology

方法	优点	缺点
机械回收	1. 能够同时回收纤维和树脂 2. 经济成本低 3. 工艺简单 4. 不产生有害物质	1. 人工程度高 2. 碳纤维机械性能损害大 3. 限制了碳纤维和树脂的再利用
热解回收	1. 能用于混合聚合物的回收 2. 副产物形态具有较高的经济价值,可用于生产燃料和油品 3. 机械性能相较于机械回收保持度高 4. 容易从树脂中提取原料 5. 不使用化学溶剂	1. 人工程度低 2. 工艺复杂度高 3. 反应温度高,能耗大 4. rCF 的机械性能低于化学回收的 rCF 5. 回收碳纤维表面有积炭 6. 热解法产生有毒气体如一氧化碳(CO)和温室气体二氧化碳(CO ₂) 7. 工艺参数对 rCF 的性能影响显著
超/亚临界流体回收	1. 高效分离树脂和纤维 2. 得到的 r-CF 具有很高的力学性能,纤维长度保留度高 3. 环境效益高	1. 反应条件苛刻 2. 设备和运行成本高 3. 适用性有限
低温溶剂回收	1. 高效分离树脂和纤维 2. 得到的 r-CF 具有很高的力学性能,纤维长度保留度高 3. 化学回收操作更简便,处理成本显著降低 4. 能耗低、设备要求低	1. 使用的一些化学溶剂对环境有害
熔融盐回收	1. 高效分离树脂和纤维 2. 环境效益高,能耗相对热解法较低	1. 设备要求高 2. 溶剂处理复杂 3. 工艺复杂
电化学回收	1. 高效分离树脂和纤维 2. 环境友好 3. 能耗低、设备要求低 4. 便于回收大块材料	1. 电极耐腐蚀性能要求高,成本高 2. 工艺复杂

零排放回收,是必须解决的技术问题。

3) 尽管有多种途径可以实现短碳纤维的回收,但长丝和丝束具有更大的应用价值。在不破坏碳纤维长度和结构的前提下,实现CFRP成型结构的整体回收,并通过再加工恢复结构的使用性能,是更具经济价值和挑战性的工作。

4) 考虑CFRP全寿命周期,设计高性能、可降解的新型树脂基体材料,满足碳纤维回收要求,将有利于彻底解决CFRP回收的技术问题。

参考文献:

[1] SARKER M, HADIGHEH S A, DIAS-DA-COSTA D. A performance-based characterisation of CFRP composite deterioration using active infra-red thermography[J]. Composite Structures, 2020, 241: 112134.

[2] 林刚. 2023 年全球碳纤维复合材料市场报告[R/OL].(2024-03-27)[2024-04-15]. https://mp.weixin.qq.com/s/_9_jXw6biCoXTzPrvh-IIA. LIN G. 2023 Global Carbon Fiber Composites Market Report. [R/OL].(2024-03-27)[2024-04-15]. https://mp.weixin.qq.com/s/_9_jXw6bi-CoX-

TzPrvh-IIA.

[3] 林刚. 国产碳纤维 何以突围: 2022 全球碳纤维复合材料市场报告[J]. 纺织科学研究, 2023(5): 16-35.

[4] ZHAO Q, JIANG J J, ZHANG L J, et al. Simple and mild method for the recycling of carbon-fiber-reinforced bismaleimide resin composite waste [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(7): 2830-2839.

[5] RUDOLPH N, KIESEL R, AUMNATE C. Understanding plastics recycling: Economic, ecological, and technical aspects of plastic waste handling[M]. Munich: Hanser Publishers, 2020: 14.

[6] NAVARRO C A, GIFFIN C R, ZHANG B Y, et al. A structural chemistry look at composites recycling[J]. Materials Horizons, 2020, 7(10): 2479-2486.

[7] 胡侨乐, 端玉芳, 刘志, 等. 碳纤维增强聚合物基复合材料回收再利用现状[J]. 复合材料学报, 2022, 39(1): 64-76.

HU Q L, DUAN Y F, LIU Z, et al. Current status of carbon fiber reinforced polymer composites recycling and re-manufacturing[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2022, 39(1): 64-76.

- [8] 张亮儒, 杨燕宁, 卢晨, 等. 碳纤维复合材料回收再利用的研究进展[J]. 合成纤维, 2023, 52(5): 38-41, 93.
ZHANG L R, YANG Y N, LU C, et al. Research progress in recycling and reuse of carbon fiber composites[J]. Synthetic Fiber in China, 2023, 52(5): 38-41, 93.
- [9] 胡炜杰, 钟明建, 杨营, 等. 碳纤维复合材料的回收与再利用技术[J]. 材料导报, 2021, 35(S2): 627-633.
HU W J, ZHONG M J, YANG Y, et al. Recycling and reuse technology of carbon fiber composite materials[J]. Materials Reports, 2021, 35(S2): 627-633.
- [10] BUTENEGRO J A, BAHRAMI M, ABENOGAR J, et al. Recent progress in carbon fiber reinforced polymers recycling: A review of recycling methods and reuse of carbon fibers[J]. Materials, 2021, 14(21): 6401.
- [11] ABDOL T R, BOTELHO JUNIOR A B, ESPINOSA D C R, et al. Recycling of polymeric composites from industrial waste by pyrolysis: Deep evaluation for carbon fibers reuse[J]. Waste Management, 2021, 120: 1-9.
- [12] PIMENTA S, PINHO S T. The effect of recycling on the mechanical response of carbon fibres and their composites[J]. Composite Structures, 2012, 94(12): 3669-3684.
- [13] 杜善义, 俞建勇, 方岱宁, 等. 先进复合材料丛书 复合材料回收再利用[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2021: 2-76.
- [14] LÓPEZ F A, RODRÍGUEZ O, ALGUACIL F J, et al. Recovery of carbon fibres by the thermolysis and gasification of waste prepreg[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104: 675-683.
- [15] JIANG G, PICKERING S J, WALKER G S, et al. Surface characterisation of carbon fibre recycled using fluidised bed[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(9): 2588-2593.
- [16] XUE X, LIU S Y, ZHANG Z Y, et al. A technology review of recycling methods for fiber-reinforced thermosets[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2022, 41(11-12): 459-480.
- [17] 杜晓渊, 程小全, 王志勇, 等. 碳纤维复合材料回收与再利用技术进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(8): 182-190.
DU X Y, CHENG X Q, WANG Z Y, et al. Recycling and reusing of carbon fiber reinforced polymer: A current technical progress[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(8): 182-190.
- [18] LESTER E, KINGMAN S, WONG K H, et al. Microwave heating as a means for carbon fibre recovery from polymer composites: A technical feasibility study[J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39(10): 1549-1556.
- [19] DENG J Y, XU L, ZHANG L B, et al. Recycling of carbon fibers from CFRP waste by microwave thermolysis[J]. Processes, 2019, 7(4): 207.
- [20] 罗益锋. 碳纤维复合材料废弃物的回收与再利用技术发展[J]. 纺织导报, 2013(12): 36-39.
LUO Y F. Technology development of recovery & reuse of carbon fiber composite[J]. Fiber Technology, 2013(12): 36-39.
- [21] 郭强, 徐恒元, 何凯, 等. 树脂基复合材料废弃物回收再利用现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2019, 33(S2): 634-638.
GUO Q, XU H Y, HE K, et al. Recycling status and development trend of resin matrix composites waste[J]. Materials Reports, 2019, 33(S2): 634-638.
- [22] LIU T, SHAO L, ZHAO B M, et al. Progress in chemical recycling of carbon fiber reinforced epoxy composites[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2022, 43(23): e2200538.
- [23] 刘雪辉, 徐世美, 张帆, 等. 高分子材料的化学升级回收[J]. 高分子学报, 2022, 53(9): 1005-1022.
LIU X H, XU S M, ZHANG F, et al. Chemical upcycling of polymeric materials[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(9): 1005-1022.
- [24] GONG X Y, KANG H J, LIU Y Y, et al. Decomposition mechanisms and kinetics of amine/anhidride-cured DGEBA epoxy resin in near-critical water[J]. RSC Advances, 2015, 5(50): 40269-40282.
- [25] LIU Y Y, SHAN G H, MENG L H. Recycling of carbon fibre reinforced composites using water in subcritical conditions[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 520(1-2): 179-183.
- [26] LIU Y, LIU J, JIANG Z W, et al. Chemical recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites in subcritical water: Synergistic effect of phenol and KOH on the decomposition efficiency[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(3): 214-220.
- [27] 孙霄. 超临界 CO₂ 流体回收碳纤维增强树脂基复合

- 材料方法研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014: 12-14.
- SUN X. Research on recycling method of Carbon fiber reinforced resin composites using CO₂ under super critical conditions[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014: 26-28.
- [28] OKAJIMA I, HIRAMATSU M, SHIMAMURA Y, et al. Chemical recycling of carbon fiber reinforced plastic using supercritical methanol[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2014, 91: 68-76.
- [29] OKAJIMA I, WATANABE K, HARAMIISHI S, et al. Recycling of carbon fiber reinforced plastic containing amine-cured epoxy resin using supercritical and subcritical fluids[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2017, 119: 44-51.
- [30] OKAJIMA I, SAKO T. Recycling fiber-reinforced plastic using supercritical acetone[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 163: 1-6.
- [31] OLIVEUX G, DANDY L O, LEEKE G A. Degradation of a model epoxy resin by solvolysis routes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 118: 96-103.
- [32] OLIVEUX G, BAILLEUL J L, GILLET A, et al. Recovery and reuse of discontinuous carbon fibres by solvolysis: Realignment and properties of remanufactured materials[J]. Composites Science and Technology, 2017, 139: 99-108.
- [33] 李紫鑫, 邢明飞, 张东晖, 等. 醋酸溶胀回收废弃碳纤维增强聚合物基复合材料[J]. 环境工程学报, 2022, 16(6): 1917-1924.
- LI Z X, XING M F, ZHANG D H, et al. Recycling of waste carbon fiber-reinforced polymer composite by acetic acid swelling method[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(6): 1917-1924.
- [34] KUMAR S, KRISHNAN S. Recycling of carbon fiber with epoxy composites by chemical recycling for future perspective: A review[J]. Chemical Papers, 2020, 74(11): 3785-3807.
- [35] TIAN F, WANG X L, YANG Y, et al. Energy-efficient conversion of amine-cured epoxy resins into functional chemicals based on swelling-induced nanopores[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(5): 2226-2235.
- [36] WANG Y Q, CUI X J, YANG Q Q, et al. Chemical recycling of unsaturated polyester resin and its composites via selective cleavage of the ester bond[J]. Green Chemistry, 2015, 17(9): 4527-4532.
- [37] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理[M]. 3版. 上海: 复旦大学出版社, 2007: 55.
- [38] ZHAO X, WANG X L, TIAN F, et al. A fast and mild closed-loop recycling of anhydride-cured epoxy through microwave-assisted catalytic degradation by trifunctional amine and subsequent reuse without separation[J]. Green Chemistry, 2019, 21(9): 2487-2493.
- [39] YIN J, LI G M, HE W Z, et al. Hydrothermal decomposition of brominated epoxy resin in waste printed circuit boards[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 92(1): 131-136.
- [40] DANG W R, KUBOUCI M, YAMAMOTO S, et al. An approach to chemical recycling of epoxy resin cured with amine using nitric acid[J]. Polymer, 2002, 43(10): 2953-2958.
- [41] DANG W R, KUBOUCI M, SEMBOKUYA H, et al. Chemical recycling of glass fiber reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid[J]. Polymer, 2005, 46(6): 1905-1912.
- [42] SCHAMEL E, WEHNERT G, SCHLACHTER H, et al. Chemical recycling of carbon fiber reinforced epoxy composites using mild conditions[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2021, 93(10): 1619-1628.
- [43] HANAOKA T, ARAO Y, KAYAKI Y, et al. Analysis of nitric acid decomposition of epoxy resin network structures for chemical recycling[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 186: 109537.
- [44] DENG T S, LIU Y, CUI X J, et al. Cleavage of C—N bonds in carbon fiber/epoxy resin composites[J]. Green Chemistry, 2015, 17(4): 2141-2145.
- [45] WANG Y Q, CUI X J, GE H, et al. Chemical recycling of carbon fiber reinforced epoxy resin composites via selective cleavage of the carbon-nitrogen bond[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(12): 3332-3337.
- [46] LIU T, ZHANG M, GUO X, et al. Mild chemical recycling of aerospace fiber/epoxy composite wastes and utilization of the decomposed resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 139: 20-27.
- [47] WU T Y, ZHAN W W, JIA X L, et al. Solvent-free rapid degradation of epoxy composites and recycling application of high performance carbon fibers through the synergic catalysis effect of molten salts and titanium dioxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 196: 109849.

- [48] EL GERSIFI K, DURAND G, TERSAC G. Solvolysis of bisphenol A diglycidyl ether/anhydride model networks[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(4): 690-702.
- [49] LIU T, GUO X L, LIU W C, et al. Selective cleavage of ester linkages of anhydride-cured epoxy using a benign method and reuse of the decomposed polymer in new epoxy preparation[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(18): 4364-4372.
- [50] ZHAO Q, AN L, LI C B, et al. Environment-friendly recycling of CFRP composites via gentle solvent system at atmospheric pressure[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 224: 109461.
- [51] ZHAO Q, JIANG J J, LI C B, et al. Efficient recycling of carbon fibers from amine-cured CFRP composites under facile condition[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 179: 109268.
- [52] LO J N, NUTT S R, WILLIAMS T J. Recycling benzoxazine-epoxy composites via catalytic oxidation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(6): 7227-7231.
- [53] WANG Y Q, LI J L, ZHOU X X, et al. Chemical degradation of carbon fiber reinforced bis-maleimide resin composites to recover carbon fiber and nitrogen doped carbon materials[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 199: 108342.
- [54] LEIBNER T, HAMANN D, WUSCHKE L, et al. High voltage fragmentation of composites from secondary raw materials-potential and limitations[J]. *Waste Management*, 2018, 74: 123-134.
- [55] ZHU J H, CHEN P Y, SU M N, et al. Recycling of carbon fibre reinforced plastics by electrically driven heterogeneous catalytic degradation of epoxy resin[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(7): 1635-1647.
- [56] SUN H F, GUO G P, ALI MEMON S, et al. Recycling of carbon fibers from carbon fiber reinforced polymer using electrochemical method[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 78: 10-17.
- [57] CHEUL-KYU L, YONG-KI K, PHIRADA P, et al. Assessing environmentally friendly recycling methods for composite bodies of railway rolling stock using life-cycle analysis[J]. *Transportation Research, Part D: Transport and Environment*, 2010, 15(4): 197-203.
- [58] TIAN F, YANG Y, WANG X-L, et al. From waste epoxy resins to efficient oil/water separation materials via a microwave assisted pore-forming strategy[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(8): 1733-1739.
- [59] CHEN H D, LIU X H, HE Q, et al. Upcycling waste thermosetting polyimide resins into high-performance and sustainable low-temperature-resistance adhesives[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(4): e2310779.
- [60] LONG Y W, TIAN F, BAI L, et al. A mild and efficient oxidative degradation system of epoxy thermosets: Full recovery and degradation mechanism[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(18): 7082-7091.
- [61] MONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNIL-HAC F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 965-968.
- [62] 李文斌, 陈洁, 黄金瑞, 等. 可降解热固性树脂及其碳纤维复合材料研究进展[J]. *热固性树脂*, 2022, 37(5): 60-69.
- LI W B, CHEN J, HUANG J R, et al. Research progress of degradable thermosetting resin and carbon fiber reinforced composites[J]. *Thermosetting Resins*, 2022, 37(5): 60-69.
- [63] YU K, SHI Q, DUNN M L, et al. Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(33): 6098-6106.
- [64] 刘端, 费铭恩, 赵保明, 等. 生物基类玻璃高分子材料的研究进展[J]. *高分子学报*, 2020, 51(8): 817-832.
- LIU T, FEI M E, ZHAO B M, et al. Progress in biobased vitrimers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2020, 51(8): 817-832.
- [65] PIMENTA S, PINHO S T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook[J]. *Waste Management*, 2011, 31(2): 378-392.
- [66] LAUZÉ M. Recycling carbon fibre reinforced composites: A market and environmental assessment [EB/OL]. 2014[2024-5-15]. <https://escholarship.mcgill.ca/downloads/0c483m94s?locale=en>