

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.025

碳纤维增强热固性复合材料回收再利用技术研究进展

张灵静¹, 陈桦¹, 蒋建军², 陈星², 赵琪², 王林文², 陈世浩¹, 张其帅¹

(1. 西安工业大学机电工程学院, 西安 710021; 2. 西北工业大学机电学院, 西安 710072)

摘要:从工艺方法出发,总结了近些年对碳纤维增强热固性复合材料回收工艺的技术进展,通过对回收的技术条件以及回收后碳纤维的性能进行分析,概述了各工艺方法的特点。简述了回收碳纤维在工业领域的再利用现状,认为对碳纤维增强热固性复合材料进行回收利用极具商业价值。最后对碳纤维增强热固性复合材料回收技术的未来发展方向进行了展望。

关键词:碳纤维增强热固性复合材料; 废弃物; 回收方法; 碳纤维; 再利用

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0134-07

Research Progress on Recycling and Reuse Technology of Carbon Fiber Reinforced Thermosetting Composites

Zhang Lingjing¹, Chen Hua¹, Jiang Jianjun², Chen Xing², Zhao Qi², Wang Linwen², Chen Shihao¹, Zhang Qishuai¹

(1. School of Mechatronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China;

2. School of Mechanical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The technical progress on recycling process of carbon fiber reinforced thermosetting composites in recent years was summarized based on the process method. The characteristics of each process method were summarized by analyzing the recycling technical conditions and the properties of recovered carbon fiber. The current status of reuse for recycling carbon fiber in the industrial field was briefly described, and it was considered that the recycling of carbon fiber reinforced thermosetting plastic had great commercial value. Finally the future development direction of carbon fiber reinforced thermosetting plastic recycling technology was prospected.

Keywords: carbon fiber reinforced thermosetting composite; waste; recycling method; carbon fiber; reuse

20 世纪以来,随着航空、航天、导弹等技术的飞速发展,在设计飞机等主承力结构时,现有的钢铁和合金材料很难满足发展的需求。理想的结构材料应具有轻质、高强(质量轻、比强度和比模量高)的特点。即使使用高强度钢,但由于其密度大,而比强度却很低,故对于许多承载部件来说仍然毫无意义。20 世纪 40 年代迅速发展起来的新型复合材料可以满足理想结构材料的特点,其中碳纤维增强热固性复合材料(CFRTP)在工业领域极具发展前景。

CFRTP 作为工程材料被广泛应用于航空航天、汽车、建筑和体育用品等领域,预计其市场在未来仍会继续扩大。全球碳纤维的市场需求预计将从 2016 年的 7.65 万 t 扩大到 2020 年的 11.2 万 t 左右^[1],如图 1 所示。

与此同时,过去使用的 CFRTP 将陆续达到它们的寿命极限,加上国内外各产业对 CFRTP 的需求量越来越大,不免

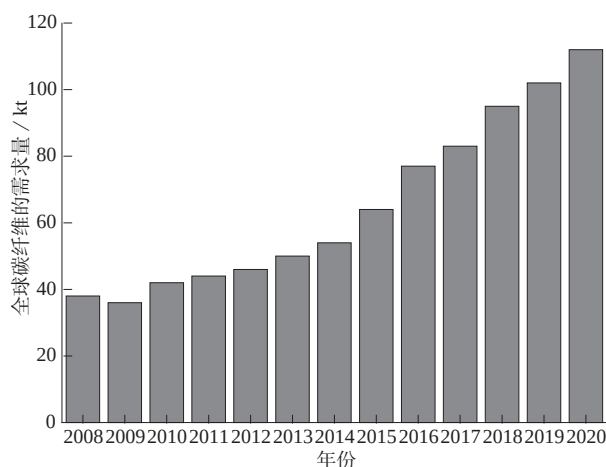


图 1 全球碳纤维需求量及预测

会有大量的废弃物持续产生。因此,从经济和环境的角度看,再生碳纤维具有成本效益,对 CFRTP 进行回收,获得再生碳

通讯作者: 蒋建军, 博士, 教授, 主要研究方向为先进复合材料成型机理与制造工程、功能复合材料设计与制造工程 E-mail: jianjun@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2019-04-01

引用格式: 张灵静, 陈桦, 蒋建军, 等. 碳纤维增强热固性复合材料回收再利用技术研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7): 134-140, 150.

Zhang Lingjing, Chen Hua, Jiang Jianjun, et al. Research progress on recycling and reuse technology of carbon fiber reinforced thermosetting composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7): 134-140, 150.

纤维,在保留它原有价值的基础上使其得以二次利用^[2],这对工业可持续发展具有重大的推进作用。近年来,由于国内外陆续出台一些相关的法律法规,对CFRTP废弃物的回收处理做出了严格的规定,所以早期对其废弃物进行焚烧或在垃圾填埋场处理会极大地污染环境,不符合环境保护的要求,已不再可行^[3]。那么,开发一种高效且环保的回收方法对响应节能减排的号召具有重要意义。

CFRTP主要由碳纤维和热固性树脂基体组成。所以对CFRTP进行回收即是对树脂基体进行有效地处理,使其从CFRTP上脱落,留下高利用价值的碳纤维。目前,以酸酐固化的环氧树脂基体和胺固化的环氧树脂基体的应用最为广泛。

对于基体为热固性树脂的CFRTP,它经过不可逆的固化反应,形成一种具有三维交联网状的结构,因而具有较高的热稳定性和不溶不熔性^[4],这使得对其废弃物的回收处理面临着极大的挑战。近20来,国内外许多研究机构纷纷对CFRTP的回收进行研究,回收得到的碳纤维等经过有效的处理被重新利用。目前,国内外对CFRTP的回收方法主要可以分为三大类:机械回收法、热解回收法和化学回收法^[2]。

1 机械回收法

机械回收法是将废弃的CFRTP切割成小尺寸的碎片或继续研磨成非常细的粉末,然后将不同尺寸的回收物通过旋风分离器和筛子等进行分类回收。回收得到的材料分为两大类:一类是纤维部分;另一类是粉末状或颗粒状的聚合物基体。这些材料通常被用做填料、水泥原料、铺路原料和高炉炼铁的还原剂等^[5-6]。机械回收法多应用于玻璃纤维增强复合材料和团状模塑料(BMC)及片状模塑料(SMC),也应用于CFRTP^[7]。

自20世纪90年代以来,对废弃的复合材料进行机械研磨后作为填料掺入到原材料中二次使用的方法已经普遍应用于工业生产中。此方法主要集中于对BMC和SMC进行回收^[8]。对于碳纤维增强的聚酯树脂复合材料,通常以聚酯树脂为基体,加入高比例的填料组成,填料一般是碳酸钙或氢氧化铝阻燃剂,用回收的SMC来代替碳酸钙用于复合材料,可提高混合物黏度,但干混合物粘结力变弱,从而使得复合材料成型后的力学性能降低^[9]。对于碳纤维增强的聚醚醚酮(PEEK)树脂复合材料回收工艺,将研磨得到的树脂材料掺入到原始的PEEK树脂中并通过注射或压制成型至一半的质量,研磨后的纤维部分难以重复使用,特别是作为加固材料,即使取很少一部分掺入其中,由于回收的纤维与新树脂之间粘结性差,力学性能也会明显降低^[10]。对三种典型的热固性复合材料(聚酯玻璃纤维复合材料、环氧基碳纤维复合材料和环氧基酰胺纤维复合材料)进行机械研磨,得

到的材料可以作为增强剂用于热塑性复合材料,且其力学性能良好^[5]。J. Palmer等^[8]对废弃的复合材料进行机械处理后,通过空气锯齿形分离器将回收物按等级分离开:长纤维、短纤维以及作为填料使用的颗粒或粉末。选出部分二次纤维按一定的比例与原始纤维混合生产BMC,这样得到的BMC具有明显的优点:降低生产成本,且对力学性能的影响较小。对混合材料进行一定的调整可以有效地提高复合材料的强度。随后,一种新的研磨工艺被提出,该工艺利用电动力学破碎法对碳纤维增强热塑性材料进行粉碎,将材料放在两个电极之间的水中,然后在50~200 kV的高电压下,将材料粉碎成非常小的碎片^[11]。

机械回收法的优点在于其成本较低,且整体工序相对简单。但此方法回收得到的材料价值较低,纤维力学性能损失非常严重,而碳纤维的生产成本和使用价值往往比玻璃纤维等其它纤维都高,故此方法多适用于玻璃纤维复合材料的回收。

2 热解回收法

热解回收指在高温条件下将废弃的CFRTP进行降解,降解的产物一般为油、气体和固体产物(纤维、最终的填料和焦炭等)。热解回收是目前回收复合材料最常用的方法,也是商业规模常用的方法。热解回收包括高温热解、流化床热解、微波辅助裂解。

2.1 高温热解

一般地,热解是在惰性气体氛围下^[12]对CFRTP进行的一个加热分解过程。在350~800℃的惰性气体环境下,将有机物降解为气体,部分浓缩为液体,固体残留物包括填料的无机部分、增强纤维和少量的残留炭(如焦炭)^[13]。但由于CFRTP的热解过程和其它的聚合物有所不同,其表面总有焦炭生成,这样会影响对回收碳纤维的再利用,因此,需引入氧气来去除这些焦炭。为除去表面的焦炭,通常在惰性气体中通入少量空气^[14],氧气过多会有爆炸的危险或会导致碳纤维过氧化。CFRTP的热解取决于固化剂的化学性质、环氧单体和纤维的类型及含量。CFRTP在有氧条件下的热分解分为三个阶段:树脂基体分解并产生焦炭、焦炭的氧化及碳纤维的氧化^[15]。热解温度范围内,碳纤维不易受温度影响,但树脂降解后的残留焦炭会影响其与新树脂的重新粘结,故而限制了回收碳纤维的二次利用。

2.2 流化床热解

采用流化床热解,首先需将CFRTP粉碎至小于25 mm的碎片,然后将粉碎的CFRTP置于流化床反应器的加料斗中使其降解分离。英国诺丁汉大学开发的流化床工艺,不仅可以对碳纤维进行回收,而且回收过程中产生的能量也可以进行再利用^[13]。该工艺的主要参数是温度和流化速度,

温度越高分解越快,但温度过高,纤维部分会受到一定的损伤。所以一般在 450 ~ 550℃ 条件下,空气向流化床流动,使 CFRTP 发生分解。其中纤维部分因密度小而被气体吹到顶部,在旋风分离器中与气体分离并回收,而树脂基体部分主要被分解为气体 (H_2 , H_2O , CO , CO_2 及低碳烷烃和芳香类化合物等),有机气体可以进行二次燃烧,产生的能量被用于回收过程中加热空气^[16]。

流化床热解的优点是对受污染严重的废料也可以进行处理回收,且整个过程中可以实现连续的进料和出料,回收的碳纤维表面无树脂和积炭的残留,而分解树脂基体产生的能量可以用于回收过程中。但此工艺回收得到的纤维杂乱蓬松,长度太短,力学性能损失较为严重,碳纤维的单丝拉伸强度最多达到原始纤维的 75%^[17]。

2.3 微波辅助裂解

微波辅助裂解是在惰性气体中通过微波辅助加热的作用,使废弃的复合材料降解为气体和油。这种方法在 2004 年首次由英国诺丁汉大学的 Lester 等人用于复合材料的回收中^[7]。利用传统的加热方法在 340℃ 条件下反应 3 h,树脂基体基本不发生分解;而利用微波辅助加热的方法,在同样的温度下仅几分钟树脂基体就能发生分解^[18],从而纤维可以完全被回收,且回收的纤维表面比较干净。但这种方法得到的玻璃纤维力学性能往往下降较多,而若把回收的玻璃纤维和原始纤维混合用于生产新的热固性复合材料,其复合材料具有较好的力学性能^[19];由这种方法得到的碳纤维力学性能也会有所下降,但可将回收碳纤维作为增强材料用于新型高分子材料(非极性聚丙烯和极性尼龙)来提高其力学性能,回收的碳纤维在非极性材料中性能较好^[20]。

微波裂解的主要优点是对 CFRTP 内部进行加热,使热可以迅速地传递出来从而节约能源,整个过程易于控制。但回收得到的碳纤维力学性能损失较为严重。

热解回收工艺原理简单,即对 CFRTP 进行加热,根据在一定的温度范围内碳纤维受温度影响不大甚至不受温度影响,而树脂基体在这个温度下会熔解掉的原理,从而实现纤维的回收。表 1 为三类热解回收法的优缺点比较。

表 1 热解回收法优缺点比较

回收方法	优点	缺点
高温热解	纤维力学性能保留较好;尺寸可控	产生有害气体;回收的纤维表面有残留物
流化床热解	对受污染严重的材料也能处理;纤维表面无树脂或积炭残留;树脂基体可以作为能量回收利用	纤维尺寸太低;力学性能损失严重
微波辅助裂解	可直接对材料内部进行加热,节约能源	纤维力学性能损失较严重

3 化学回收法

化学回收法也称为溶剂回收法,是一种相对较新的回

收方法,是指利用化学试剂将 CFRTP 中的交联结构断裂,形成低分子聚合物或部分溶于试剂中,从而达到将碳纤维与树脂基体分离的目的。根据固化剂和树脂的种类不同,形成的 CFRTP 中的分子结构各不相同,所以降解所需的试剂各不相同。

目前,固化剂多以酸酐类和胺类的应用最为广泛,树脂基体多为环氧树脂。而环氧树脂的种类很多且在不断的发展,它们共同的特点是分子中含有两个以上的环氧基,但又因为环氧基两端所连接的化学基团种类各不相同,所以会形成不同的化学结构。因此,在对 CFRTP 中的树脂基体进行化学降解的研究中,需根据特定的化学结构及各基团间的相互影响,找出可以进行反应的化学机理,从而使得 CFRTP 的树脂基体部分得到有效的处理并从纤维上脱落。

化学回收法不需要像热解那样在特别高的温度下进行,比较温和的温度就可以实现,回收得到的碳纤维上残留的树脂极少,树脂基体经降解后处理也可进行回收。因此,化学回收法是目前最受关注且在将来研究最多的一种方法^[21]。它往往包括超/亚临界流体法和常压溶剂回收法。

3.1 超/亚临界流体法

超临界流体处于临界温度和临界压力以上,介于气体和液体之间的流体兼有气体和液体的双重特性:低黏度、高传质系数、高扩散系数,因此被广泛用于复合材料的回收研究^[22]。

醇既能溶解多种无机物,又能溶解多种有机物,故常用醇来作为反应溶剂。以亚临界醇和超临界醇为反应介质,在间歇式和半连续系统中对 CFRTP 进行降解回收,分别将甲醇、乙醇、1-丙醇等升温加压达到超临界状态作为溶剂,利用碱金属催化剂(KOH , $NaOH$, $CsOH$ 等),可以成功地将 CFRTP 降解回收,而回收得到的碳纤维其拉伸强度是原始纤维的 85%~99%^[23]。

水作为一种绿色的反应溶剂,在超临界或亚临界条件降解中广泛被人所关注。水在亚临界状态下具有强氧化性,亚临界水具有“强烈的将有机物溶解于水中”和“强烈的分解力”等普通水所不具备的性质^[24]。Y. Liu 等^[25]经分析认为 KOH 和苯酚协同在亚临界水中可以降解 4,4' 二氨基二苯甲烷固化的环氧树脂。经实验表明,当 KOH 、苯酚和水的配比为 1 g : 1 g : 100 mL 且温度为 325℃ 时,CFRTP 的降解效率最高,回收碳纤维的拉伸强度几乎与原始纤维相同。环氧树脂的降解产物为单酚类、双酚类和胺类化合物,而酚类和胺类化合物通过碱化、酸化或萃取等方法处理,可对其进行回收再利用。其中苯酚产生的酚氧自由基对化学键的断裂起到主要作用,从而促进 CFRTP 的降解。在此基础上,现有文献在不添加任何别的试剂的情况下,仅用超临界水在半小时内即可实现对 CFRTP 的完全回收,将回收的碳纤

维与对苯二甲酸丁二酯配合可制备成导电的碳纤维复合材料^[26]。

利用超/亚临界流体对碳纤维树脂基复合材料进行回收,得到的碳纤维力学性能损失较少,但超/亚临界流体对温度和压力的要求较高,故而对设备的要求较高,除此之外,降解过程中会存在较大的安全隐患。

3.2 常压溶剂回收法

在常压条件下,选用适当的溶剂和催化剂将CFRTP中的树脂基体降解为可溶性的物质,从而将纤维分离出来,甚至能将降解的树脂低聚物提取出来。Hitachi Chemical公司开发了常压溶剂回收法,采用高沸点的醇为溶剂,以碱金属盐为催化剂,对CFRP进行降解回收^[27-29]。

(1) 强酸强碱。

早期的探讨研究主要是使用一些强酸强碱来降解回收CFRP。一直以来, HNO_3 作为强酸和 KOH 作为强碱广泛为人所关注。W. Dang等^[30-31]以 HNO_3 为溶剂降解胺固化的双酚F型环氧树脂,将回收的树脂重新用酸酐固化,在同样的固化条件下,回收树脂的力学性能甚至比原始树脂更好一些。作者将同样的方法用于降解玻璃纤维增强的二氨基二苯甲烷固化的双酚F型环氧树脂,发现可将玻璃纤维从玻璃纤维增强的环氧树脂复合材料(GFRP)中分离出来。W. Nie等^[32]以熔融态的 KOH 作为反应介质,在圆柱形的不锈钢反应器中,以硝酸钠、亚硝酸钠和硝酸钾的混合液为盐浴,将 KOH 放入反应中加热至熔融状态,用镍网包裹住CFRTP,然后向其中注入熔融 KOH ,发现回收碳纤维的力学性能是原始纤维的95%以上。J. Jiang等^[22]在聚乙二醇和 KOH 的作用下升温至 $120\sim 180^\circ\text{C}$ 对胺固化的双酚F型树脂基复合材料进行降解,发现回收碳纤维的力学性能是原始纤维的95%以上。Y. Ma等^[33,35]和 C. A. Navarro等^[34]分别探索了以苯甲醇、 K_3PO_4 为溶剂和催化剂的碱降解体系,以及以乙酸、 H_2O_2 为溶剂和催化剂的酸降解体系,发现酸和碱都可以降解胺固化的环氧树脂,但酸降解体系在较低的温度下即可进行,且反应速率较快,回收到的碳纤维的质量也比碱降解的好。

(2) 动态共价键重组。

通过引入动态共价键重组结构,如酯交换反应、D-A反应和二硫交换^[36-41]等可逆反应,可以使热固性聚合物基体再生循环使用,而多数情况下,这种结构可以通过对原物质增加一些化学修饰来实现。根据酯交换反应机理,即酯与醇、酸或酯在酸或碱的催化下可生成一种新酯和一种新醇、新酸或新酯。K. Shibata等^[42]在常压 190°C 条件下,以 K_3PO_4 作为催化剂,发现聚酯树脂很容易溶于苯甲醇中,对酸酐固化的苯缩水甘油醚进行降解,通过核磁共振检测分析得出其降

解机理为树脂与苯甲醇之间发生酯交换反应。T. Liu等^[43]采用了一种新型的绿色催化剂——磷钨酸,在 190°C 条件下成功降解掉酸酐固化的环氧树脂,降解得到的聚合物基体可以取代40%的环氧树脂用于新的酸酐固化环氧树脂体系,而催化剂磷钨酸易回收且能保持很高的催化性能。

(3) 强氧化剂 (H_2O_2)。

H_2O_2 作为一种绿色的强氧化剂在最近研究中应用较多, H_2O_2 的存在可以加速CFRTP的降解,于是一种自加速的概念被提出。通过乙酸预处理使CFRTP膨胀分层后,以 H_2O_2 和丙酮的混合液^[24]或 H_2O_2 和 *N,N*-二甲基甲酰胺的混合液^[44]作为反应介质,对CFRTP进行降解回收,其中环氧树脂的降解率高达90%,回收碳纤维的拉伸强度达到原始纤维的95%左右,且回收的碳纤维表面相对光滑,可以和新树脂进行粘合。 H_2O_2 既具有强氧化性,又是一种绿色溶剂,所以在回收CFRTP的研究工作中它是一种很重要的试剂。以稀 HNO_3 和 H_2O_2 的混合液为反应介质,在超声的作用下可以提高降解的速率,超声作用下的降解速率是未超声的3倍^[2],回收得到的碳纤维的力学性能与原始纤维相当;以醋酸和 H_2O_2 混合溶液作为反应介质回收CFRTP,回收纤维的拉伸强度与原始纤维的几乎相同,且回收的树脂可以和环氧树脂共同使用且力学性能良好^[45]。虽然 H_2O_2 绿色环保,但它的降解反应不具备选择性,降解后的溶液不易处理。除此之外, H_2O_2 是一种爆炸性试剂,使用过程中极危险^[35]。

(4) C—N键的选择性断裂。

复杂的化学分子结构中,如果可以对特定的化学键进行断裂,而不破坏其它的键,其产物是可以预知的,这就可以实现对CFRTP的完全回收。C—N键的选择性断裂有利于回收CFRTP(如图2所示),而小型的Lewis酸可以实现C—N键的选择性断裂^[46]。

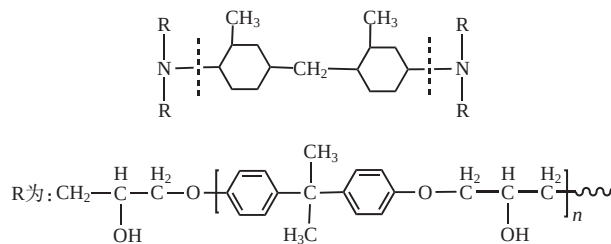


图2 C—N键的选择性断裂分子结构图

通过对CFRTP的分子结构分析,认为 Zn^{2+} 作为路易斯酸的一种极易进入环氧树脂基体,选择性的断裂仲碳氮键,而不会破坏其它的分子结构。这种方法可以保持环氧树脂原始的骨架结构,较其它的方法相比的优点在于能够实现对CFRTP的完全回收,不仅回收的碳纤维可以二次利用,降解液通过处理可将树脂低聚物回收再利用。 AlCl_3 , ZnCl_2 等因价壳层未充满电子而作为路易斯酸的一类,也可对C—N

键进行选择断裂,以 AlCl_3 和 CH_3COOH 溶液作为降解体系,在 180°C 的条件下,环氧树脂的降解率可达到 97.43%,而回收碳纤维的拉伸强度高达原始纤维的 97.77%^[3];以 ZnCl_2 的乙醇溶液作为降解体系也可以很好地降解 CFRTP,通过降解回收的聚合物基体可以作为一种很好的环氧树脂添加剂^[47]。

(5) 自修复或完全回收。

对碳纤维增强热固性复合材料进行自修复,使得碳纤维在几乎不散乱的情况下实现完全回收。共价自适应网络具有断裂和重组的能力,即利用化学反应中的可逆反应实现对 CFRTP 的完全回收和再固化成型:过量的乙二醇在 180°C 条件下促进对 CFRTP 的降解分离,然后通过升温将乙二醇蒸馏出,余下的溶液在高温下重新聚合再固化。这种方式也可对受损伤(树脂基体损伤而纤维布不受任何损坏)的 CFRTP 进行直接修复,且修复后的性能与原始性能几乎相同^[4]。目前为止,对碳纤维复合材料进行闭环回收主要通过引入动态共价键^[48],即 D-A 反应、酯交换反应、二硫交换反应等化学可逆反应来实现。最近有报道同样根据酯交换反应机理在比较温和的条件(170°C 、常压)下,1.5 h 即可实现对 CFRTP 进行大面积的回收,如图 3 所示,他们在烘箱里对整块的碳纤维层合板进行加热,回收的纤维织物不散乱,降解液经处理提取出的小分子低聚物可以被再利用,较以往研究很大不同之处在于:回收碳纤维的性能较原始纤维有所提高,且对其进行多次回收后其力学性能依次提高^[49]。与上述有所不同的另外一种共价自适应网络,其核心是开发一种含有亚胺键的新型树脂基体,既可以保证其固化后的力学性能,又可以根据亚胺键的可逆反应很方便地对 CFRTP 进行降解,这样同样得到完整的碳纤维织物,且其力学性能损失很少^[50]。

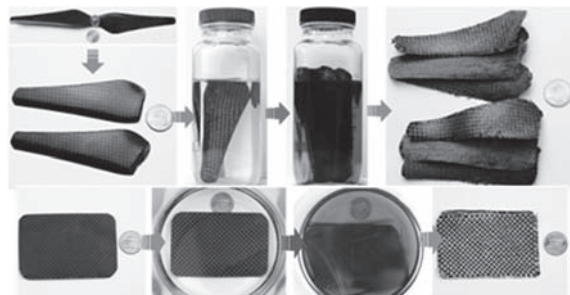


图3 对纤维层压预制品的完全回收^[49]

(6) 电解。

利用电化学促进催化,在电解液中对 CFRTP 的降解回收。这种方法使用简单的设备和传统的无毒电解质,于常温、常压下成功回收掉完整的碳纤维。J. H. Zhu 等^[51]提出的电驱动非均相催化分解(EHD)法,将 CFRTP 浸入到含有 KOH 催化剂的 NaCl 电解液中,直流电源提供单向电流,CFRTP 作为阳极连接到电源的正极,不锈钢条作为阴极连接到电源的负极。在 $40 \sim 75^\circ\text{C}$ 的条件下,36 h 内树脂基体的降解率达到 99.3%~99.9%。回收碳纤维的力学性能达到原始纤维的 90% 以上。这种方法可以回收较大尺寸的 CFRTP,且程序简单,显著提高了再生纤维的商业价值。

常压溶剂回收法得到的碳纤维力学性能损失极少,还可将树脂基体回收进行二次利用,其工艺相对简单。但降解过程中产生的废液难以处理,因此需探究易处理更环保的溶剂及催化剂使 CFRTP 更快速高效地降解分离。

化学回收法可以根据复合材料聚合物中特定的分子结构设计相应的反应类型,从而有目的地将树脂从纤维上脱落。表 2 为上述化学回收法各自的优缺点比较。分子结构确定,相应的降解机理也随之确定。因特定的化学键对应特定的反应机理,所以需根据 CFRTP 中树脂和固化剂种类不同从而选择相应的溶剂和催化剂对其进行降解。

表2 化学回收法优缺点比较

回收方法	优点	缺点
超/亚临界流体法	纤维尺寸可控;纤维性能损失少	成本高;条件苛刻
强酸强碱	纤维力学性能保留较好;降解速率快	对环境极不友好;废液不易处理
动态共价键重组	机理明确;几乎可以实现完全回收;纤维力学性能损失少	针对特定的固化剂、树脂起作用
强氧化剂 (H_2O_2)	绿色溶剂;纤维力学性能损失少	试剂具有危险性;废液不易处理
C—N 键的选择性断裂	机理明确;纤维力学性能损失极少;过滤后的溶液经有效的处理分离出树脂部分二次使用	只针对含有 C—N 键的复合材料;催化剂不易回收
自修复或完全回收	受损的 CFRTP 可以直接修复;回收的纤维不散乱,树脂基体也可回收	有机溶剂本身较为复杂,且多有危险性
电解	可回收较大尺寸的 CFRTP;绿色友好	纤维力学性能保留率不如其它化学法

4 再生碳纤维的利用

美国华盛顿特区的复合材料回收技术中心用回收的碳纤维与专门的 UV 涂层相结合来替换公园的长椅(如图 4 所示),长椅的背部和座椅部分在烘箱中进行固化,腿部使用喷水技术进行压缩成型。以前的长凳是用木材和钢材制成

的,而这两种常规的材料往往会被腐蚀或生锈,每过几年,都需要对这些长凳进行修理或替换,繁杂且代价高。用回收碳纤维制得的长椅,既减轻质量,又经久耐用。此外,碳纤维和涂层的组合也可以更方便清除长椅上的涂鸦^[52]。

英国 ELG 公司首次将再生碳纤维用于轨道车辆方面,



图4 回收的碳纤维用于公园长椅

设计和制造了轨道客运车辆再生碳纤维材料转向架原型,如图5所示。该公司拥有从制造废料和终端零部件中回收碳纤维的一整套方法,这种利用再生碳纤维制成的列车转向架质量比常规转向架减少了50%,优化了垂直和横向刚度。优势在于:在轨道磨损、能源消耗以及维护成本等方面都有所降低,从而节省了大量成本开支^[53]。

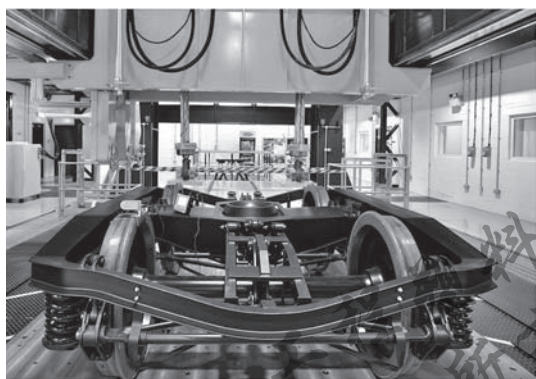


图5 回收的碳纤维用于轨道车辆

Vartega公司开发的3D打印机长丝已进入市场,其材料组成中含有再生碳纤维,基体树脂分别是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料和聚乳酸树脂,具有非常好的打印质量,易使用,且具有良好的力学性能。此公司还与其它的公司合作,建立了一个“闭环”系统,使碳纤维自行车具有可持续发展性。除此之外,他们也致力于再生碳纤维应用于汽车行业,包括注射成型件、引擎罩下应用及内部和外部车身面板的应用^[54]。

因此,回收的碳纤维可二次应用于汽车、航空航天、体育及休闲及能源行业等领域。实现CFRTP中碳纤维的回收再利用,对建设资源节约型、环境友好型社会及对环境保护、节能减排和响应可持续发展的号召具有极其重要的意义^[55]。

5 结语

对CFRTP回收即是将其中的树脂基体经过有效的处理后从碳纤维上脱落,从而将更具有价值的碳纤维回收再利用。受实验室回收装置的限制,回收过程往往是先将大面积的CFRTP进行切割、粉碎,这样就导致回收得到的碳纤维的尺寸太小且杂乱无章。于是,对回收的碳纤维进行二次利用又会成为一大难题。为此,北京化工大学已做了一些工作,

对短切纤维进行取向排列,从而获取高性能的短切纤维取向毡增强复合材料,提高了回收纤维的可利用性^[56]。未来对CFRTP的回收研究将可能增加以下几点研究内容:

(1) 对回收方法及回收装置进行深入研究,使废弃的CFRTP可以进行大尺寸、整体性的回收,同时尽可能的保持回收的碳纤维织物或CFRTP层合板的力学性能。

(2) 以往对CFRTP的回收研究多侧重于对碳纤维的回收,而很少对过程中的降解液进行有效的处理再利用。未来应着重开发更为环保、友好的方法使得碳纤维被回收的同时,树脂基体经反应得到目标产物也可进行再利用或在降解过程中不破坏树脂基体的结构而将其回收。

(3) 对CFRTP降解回收工艺进行产业化的推广,完善整套回收装置及工艺流程,建立CFRTP废弃物的检测方式和分类标准及回收物分类标准。

当前我国仍处于工业化、城镇化快速发展阶段,工业发展资源环境代价较大。因此,树立绿色发展意识,走循环经济发展道路,树立和落实资源再生战略,建立起主要资源循环利用体系,大幅提升资源利用效率、降低资源能源消耗,是我国工业可持续发展的必然要求和根本出路。

随着碳纤维行业的高速发展及在航空航天、风电、体育休闲、汽车以及压力容器等工业领域逐渐开展大规模的应用,对CFRTP的回收再利用将持续成为研究的热点之一。为了响应环境保护、节能减排及可持续发展的策略,应继续开发出能耗小、回收效果更好甚至趋于完善的碳纤维复合材料废弃物工业化回收及再利用工艺,从而实现废弃CFRTP的资源化回收再利用。

参考文献

- [1] 2018年全球及中国碳纤维市场需求量预测[EB/OL].(2018-03-22)[2019-04-01].<http://www.chyxx.com/industry/201803/621905.html>.
Demand forecast of carbon fiber market of Global and China for 2018[EB/OL].(2018-03-22)[2019-04-01].<http://www.chyxx.com/industry/201803/621905.html>.
- [2] Das M, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(4):2080-2087.
- [3] Wang Y, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(12):3332-3337.
- [4] Yu K, et al. Advanced Functional Materials, 2016, 26(33):6098-6106.
- [5] Kouparitsas C E, et al. Polymer Composites, 2002, 23(4):682-689.
- [6] Pickering S J. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(8):1206-1215.
- [7] Oliveux G, et al. Progress in Materials Science, 2015, 72:61-99.
- [8] Palmer J, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(4):490-498.

- [9] Jutte R B, et al. *Plastics Engineering*, 1991, 47(5):13–14.
- [10] Schinner G, et al. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1996, 9(3):239–245.
- [11] Roux M, et al. Processing and recycling of a thermoplastic composite fibre / PEEK aerospace part[C / OL]//Proceedings of the 16th European conference on composite materials (ECCM 16).2014:[2019-04-01].<https://www.researchgate.net/publication/273575078>.
- [12] Meyer L O, et al. *Journal of Composite Materials*, 2009, 43(9): 1 121–1 132.
- [13] Wong K, et al. *Science China Technological Sciences*, 2017, 60(9): 1 291–1 300.
- [14] López F A, et al. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2013, 104:675–683.
- [15] 何天白. 碳纤维复合材料轻量化技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2015:63–72.
- He Tianbai. *Lightweight technology of carbon fiber composite*[M]. Beijing: Science Press, 2015:63–72.
- [16] Pickering S J, et al. *Composites Science and Technology*, 2000, 60:509–523.
- [17] Jiang G, et al. *Applied Surface Science*, 2008, 254:2 588–2 593.
- [18] Kamimura A, et al. *Chem Sus Chem*, 2011, 4:644–649.
- [19] Åkesson D, et al. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, 31(17):1 136–1 142.
- [20] Jiang L, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(41). doi:10.1002/app.42658.
- [21] Ma Yijia, et al. Recycling of carbon fiber composites using chemical treatment: Reaction characterization and optimization[C / OL]//Proc of the 2017 society for the advancement of material and process engineering (SAMPE) technical conference.2017:[2019-04-01].<https://www.researchgate.net/publication/320720098>.
- [22] Jiang J, et al. *Composites Science and Technology*, 2017, 151:243–251.
- [23] Piñero-Hernanz R, et al. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2008, 46(1):83–92.
- [24] Li J, et al. *Green Chemistry*, 2012, 14(12):3 260–3 263.
- [25] Liu Y, et al. *Polymer degradation and stability*, 2012, 97(3):214–220.
- [26] Kim Y N, et al. *Composites Science and Technology*, 2019, 173: 66–72.
- [27] Iwaya T, et al. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(7):2 452–2 456.
- [28] Maekawa K, et al. Assessment of effects of carbon fibers recovered from CFRP with depolymerization under ordinary pressure on the environment (LCA)[C]//Proceedings of the 60th society of polymer science Japan annual meeting. [S.l.:s.n.], 2011:2 088.
- [29] Shibata K, et al. CFRP recycling technology using depolymerization under ordinary pressure[R]. Hitachi Chemical Technical Report, 2014(56):6–11.
- [30] Dang W, et al. *Polymer*, 2002, 43(10):2 953–2 958.
- [31] Dang W, et al. *Polymer*, 2005, 46(6):1 905–1 912.
- [32] Nie W, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 111:247–256.
- [33] Ma Yijia, et al. A parametric study of the recyclability of carbon fiber reinforced polymers[C / OL]//Proc of the 2016 society for the advancement of material and process engineering (SAMPE) technical conference.2016:[2019-04-01].<https://www.researchgate.net/publication/320720095>.
- [34] Navarro C A, et al. *Topics in Catalysis*, 2018, 61(7–8):704–709.
- [35] Ma Y, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 153:307–317.
- [36] Montarnal D, et al. *Science*, 2011, 334(6 058):965–968.
- [37] Yang Y, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7):2 118–2 121.
- [38] Li H, et al. *ACS Macro Letters*, 2016, 5(9):995–998.
- [39] Duval A, et al. *Green Chemistry*, 2015, 17(11):4 991–5 000.
- [40] Ma Z, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2017, 55(10):1 790–1 799.
- [41] Rekondo A, et al. *Materials Horizons*, 2014, 1(2):237–240.
- [42] Shibata K, et al. CFRP recycling using depolymerization of acid anhydride cured epoxy resin[C]//The 19th international conference on composite materials, proceedings. [S.l.:s.n.], 2013:8 511–8 518.
- [43] Liu T, et al. *Green Chemistry*, 2017, 19(18):4 364–4 372.
- [44] Xu P, et al. *Composites Science and Technology*, 2013, 82:54–59.
- [45] Das M, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2):1 564–1 571.
- [46] Deng T, et al. *Green Chemistry*, 2015, 17(4):2 141–2 145.
- [47] Liu T, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 139:20–27.
- [48] Taynton P, et al. *Advanced Materials*, 2016, 28(15):2 904–2 909.
- [49] Kuang X, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7):9 189–9 197.
- [50] Yuan Y, et al. *Nature Communications*, 2017, 8.doi:10.1038/ncomms14657.
- [51] Zhu J H, et al. *Green Chemistry*, 2019, 21(7):1 635–1 647.
- [52] 美国 CRTC 用回收碳纤维增强树脂复合材料制造公园长椅 [J]. 塑料科技, 2017(6):35.
- USA CRTC manufactures park benches with recycled carbon fiber reinforced resin composite materials[J]. *Plastic Science and Technology*, 2017(6):35
- [53] 再生碳纤维将用于轨道车辆项目 [J]. 高科技纤维与应用, 2017(2):59.
- Recycled carbon fiber will be used in railway vehicle project[J]. *Hi-tech Fiber & Application*, 2017(2):59.

- [3] Quan X, et al. *Soft Matter*, 2016, 12(14):3 352–3 359.
- [4] Chu C W, et al. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(15):2 309–2 316.
- [5] Higaki Y, et al. *Polymer Journal*, 2017, 50(1):101–108.
- [6] Krishnamoorthy M, et al. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21):10 976–11 026.
- [7] Jiang H, et al. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(8):3 394–3 426.
- [8] Stern L A, et al. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(7):6 253–6 261.
- [9] Gody G, et al. *Nature Communications*, 2013, 4(9):2 505–2 514.
- [10] Dadashi S, et al. *Macromolecules*, 2018, 51(11):4 250–4 258.
- [11] Aguiar L G, et al. *Current Organic Chemistry*, 2018, 22(13): 1 255.
- [12] Benetti E M, et al. *Macromolecules*, 2017, 50(15):5 711–5 718.
- [13] Perveen T, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2018, 27(5):297–306.
- [14] Liu Y, et al. *Dalton Transactions*, 2017, 46(18):6 117–6 127.
- [15] Yue L, et al. *Polymer*, 2018, 135:25–29.
- [16] 刘新华. *精细化工*, 2018, 35(10):1 724–1 730.
Liu Xinhua, et al. *Fine Chemicals*, 2018, 35(10):1 724–1 730.
- [17] Ye L, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(9):1–8.
- [18] 王雅珍, 等. *工程塑料应用*, 2017, 45(2):22–26.
Wang Yazhen, et al. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(2):22–26.
- [19] 肖成龙, 等. *工程塑料应用*, 2009, 37(12):80–83.
Xiao Chenglong, et al. *Engineering Plastics Application*, 2009, 37(12):80–83.
- [20] 蔡湘雯, 等. *湖南文理学院学报: 自然科学版*, 2014(3):20–24.
Cai Xiangwen, et al. *Journal of Hunan University of Arts and Science: Natural Science Edition*, 2014(3):20–24.
- [21] 吴蓉, 等. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(1):13–18.
Wu Rong, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2013, 29(1):13–18.
- [22] Mukumoto K, et al. *Macromolecules*, 2014, 47(22):7 852–7 857.
- [23] Góis J R, et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018, 169:107–117.
- [24] 宋燕, 等. *工程塑料应用*, 2016, 44(2):1–6.
Song Yan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(2): 1–6.
- [25] Nagase K, et al. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2018, 16:9–23.
- [26] Kerr A, Hartlieb M, et al. *Chemical Communications*, 2017, 53(87):11 901–11 904.
- [27] Kayser L V, et al. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(13):4 459–4 468.
- [28] Weber C, et al. *Macromolecules*, 2013, 46(13):5 107–5 116.
- [29] Cook A B, et al. *Journal of Interdisciplinary Nanomedicine*, 2018, 3(4):164–174.
- [30] Wen Yanning, et al. *Polymers*, 2018, 10(2):214–232.
- [31] Danke V, et al. *European Polymer Journal*, 2018, 103:116–123.
- [32] Zhang S, et al. *Polymer*, 2018, 146:304–311.
- [33] Garcia-Valdez O, et al. *Polymer Chemistry*, 2017, 1(3):1–9.
- [34] Zhao Yulai, et al. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(10): 1 195–1 216.
- [35] 王剑, 等. 含稳定氮氧自由基的梳形聚合物的合成与表征 [C]//中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会摘要集——主题 A: 高分子化学 (2). 北京: 中国化学会, 2017:25–26.
Wang Jian, et al. Synthesis and characterization of comb-type polymers containing stabilized nitroxide radicals[C]//Abstract summary of the 2017 national polymer academic thesis conference of CCS—Topic A: polymer chemistry (2). Beijing: Chinese Chemical Society, 2017:25–26.
- [36] Yeo J S. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2017, 78:89–94.
- [37] 程进, 等. *塑料工业*, 2017, 45(7):11–13.
Cheng Jin, et al. *China Plastics Industry*, 2017, 45(7):11–13.
- [38] Kashiwa N, et al. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2003, 41(22):3 657–3 666.
- [39] 赵天靓, 等. *长春理工大学学报: 自然科学版*, 2015(2):90–94.
Zhao Tianliang, et al. *Journal of Changchun University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2015(2):90–94.
- [40] Chang Ruixue, et al. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(2): 31–39.
- [41] Du Jinzhi, et al. *Biomacromolecules*, 2009, 10(8):2 169–2 174.
- [42] Jia Yanyu, et al. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2018, 303(9):1–11.
- [43] Conzatti G, et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2017, 151:143–155.
- [44] Huang Xin, et al. *Small*, 2012, 8(23):3 579–3 583.
- [45] 马立群, 等. *工程塑料应用*, 2018, 46(10):141–144, 154.
Ma Liqun, et al. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(10):141–144, 154.

(上接第 140 页)

- [54] Recycled carbon fiber opens the door to expanded applications [EB / OL]. (2018-3-26)[2019-04-01]. <https://www.rdmag.com/article/2018/03/recycled-carbon-fiber-opens-door-expanded-applications>.
- [55] 刘建叶, 等. *化工新型材料*, 2014(8):216–218.
Liu Jianye, et al. *New Chemical Materials*, 2014(8):216–218.
- [56] 李燕杰, 等. 取向度可控的短切碳纤维取向毡的水压法制备及其结构与性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
Li Yanjie, et al. Preparation, structure and properties of short-cut carbon fiber oriented felt with controllable degree of orientation by hydraulic method[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.