

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.028

热固性树脂基复合材料的化学回收方法及再利用现状

雷蕊英, 齐锴亮

(陕西工业职业技术学院电气工程学院, 陕西咸阳 712000)

摘要: 综述了应用最广泛的热固性树脂基复合材料的回收再利用化学回收方法的研究进展, 其中包括热解法、常压溶剂法、超/亚临界流体法和电化学法, 而且回收纤维能保留较好的性能, 也介绍了国内外回收碳纤维的再利用现状, 指出了碳纤维回收再利用可能带来的经济和环境效益。

关键词: 化学回收; 复合材料; 纤维再利用

中图分类号: TQ319 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0134-04

Chemical Recycling and Reusing of Thermosetting Resin Based Composites

Lei Ruiying, Qi Kailiang

(School of Electrical Engineering, Shaanxi Polytechnical Institute, Xianyang 712000, China)

Abstract: The research progress of chemical method for fiber reinforced thermosetting resin based composites recycling were reviewed, which includes thermal recycling, dissolving at atmospheric pressure, supercritical/subcritical fluids and electrochemical method. On the other hand, the performance of recovered fiber was well preserved. The development of the technology to reuse recovered fiber in global field was also demonstrated. It is pointed out that recycling these materials can lead to economic and environmental benefits.

Keywords: chemical recycling; composite; fiber reusing

近年来,随着碳纤维(CF)增强树脂复合材料在航空、汽车、体育用品、新能源、交通等领域的应用越来越多,树脂基CF应用的增长也引起了CF复合材料废弃物的急速增长^[1]。然而,由于其三维网络结构,热固性树脂基复合材料不能被熔化和溶解,因此,以较优的方式回收CF布是研究人员面临的难题。垃圾填埋处理虽然简单省钱,但是这种方法除了占有大面积的土地,而且有毒物质的沉淀和从不腐烂的性质使其对环境造成更深更持久的污染。此外,从资源回收和环境保护的长远观点来看,传统的掩埋处理是一种浪费,这个方法不可取^[2]。

世界各地的研究人员都在努力开发各种回收技术,比如机械粉碎、热能回收以及化学处理等^[3-4]。粉碎和碾磨的机械回收成本相对便宜并且操作简单,但它只回收得到颗粒或粉末的短纤维,力学性能差,只能用作填充物^[5]。热能回收是将复合材料废弃物通过焚烧处理,将燃烧过程中产生

的热量转化为其它能量加以利用,该方法无法得到可利用的纤维和聚合物,且焚烧中易产生有毒气体及含有毒物质的成分,污染环境^[6]。化学方法是指通过化学溶剂和高温热的协同作用,使聚合物中的化学键断开,溶解聚合物的同时回收得到增强纤维。笔者详细介绍近几年最具有吸引力的各类化学回收方法的相关情况及再利用研究进展。

1 化学回收方法

1.1 热解法

金鑫^[7]采用催化热降解对环氧树脂(EP)/T700CF进行回收,通过对比研究选择以氯化锌作为固态催化剂时,在空气中400℃处理30 min,回收得到的CF表面几乎没有残留,催化热降解得到的CF拉伸强度可达到原丝的94%。G. G. M. Rodrigues等^[8]以空气为介质,通过热解法回收了纤维增强EP基复合材料。实验表明,在450℃下加热2 h能实现EP的分解。K. W. Kim等^[9]将CF增强复合材料放置于

通讯作者: 雷蕊英, 硕士, 助教, 主要从事树脂基复合材料及光伏电池材料的改性与加工 E-mail: Lruiying097@126.com

收稿日期: 2018-08-26

引用格式: 雷蕊英, 齐锴亮. 热固性树脂基复合材料的化学回收方法及再利用现状[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11): 134-137.

Lei Ruiying, Qi Kailiang. Chemical recycling and reusing of thermosetting resin based composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 134-137.

550℃碳化硅炉中,向炉中通入超热水蒸气 30 min,再通入空气加热氧化 30 min 后冷却至室温回收得到 CF,单根纤维拉伸试验表明,其拉伸强度可以达到原始纤维的 90.42%。

Yang Jie 等^[10]设计的热分解实验在固定床反应器中进行,反应气体为 5%O₂,10%O₂,空气,在 650℃时,5%O₂ 条件下反应 45 min 获得表面干净的 CF,其拉伸强度约为原纤维强度的 83%;在 10%O₂ 和空气的条件下,树脂在 15 min 内完全分解,但回收 CF 的拉伸强度损失严重,仅为原纤维的 30%~70%,这是因为氧浓度的增加,回收 CF 表面氧化严重。

E. Lester 等^[11]用多模微波器在氮气条件下处理 CF 复合材料,结果发现,在 3 kW 功率下处理 8 s,此过程中持续通入 N₂,以防止加热过程中 CF 燃烧。相比 CF 原丝,回收得到的 CF 单丝拉伸强度下降了 20%,拉伸弹性模量下降了 12%,表面粗糙度下降了 33.6%。S. Pimenta 等^[12]设计了一系列不同的回收条件,在 500~700℃下通过热解法对美国郝氏的预浸料废弃物进行回收,回收得到的 CF 力学性能差别较大,无残留树脂的纤维表面有大量裂纹,拉伸强度仅为原纤维强度的 16%,500℃下所得纤维的拉伸强度几乎没有下降,但是表面有接近 10%的残留树脂。N. A. Shuaib 等^[13]也研究了微波加热回收 CF 的拉伸强度,所回收纤维能保持原纤维拉伸强度的 79% 左右。总体上,在商业应用上,热解法回收得到的 CF 力学性能较差。

1.2 常压溶剂法

常压溶剂法是指大气条件下采用溶剂分解热固性树脂基体,使其变为小分子溶于一定的溶剂中,并且回收得到增强纤维。

Li Juan 等^[14]提出了一种在绿色温和条件下有效回收 CF 的新策略,首先将复合材料置于乙酸中进行预处理,使其分层获得更大的表面积,然后再用 H₂O₂ 和丙酮的混合溶液在 60℃下进行协同氧化分解 30 min 后,EP 的分解比例超过 90%,CF 的强度仍保持在其原始强度的 90% 以上。Xu Pinglai 等^[15]同样采用乙酸将复合材料在 120℃下预处理 30 min,使材料溶胀后比表面积增大,再使用 H₂O₂ 和 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 的混合溶液在 90℃下处理 30 min 后,树脂的分解率达到了 90%,回收的 CF 单丝拉伸强度保留率可达 95%。A. D. La Rosa 等^[16]以乙酸-水作二元溶剂(25%的乙酸),在 85℃下加热 1.5 h 处理 CF 增强树脂基复合材料 (CFRP) 废物,从聚合物基体中回收得到 CF 增强材料。

Jiang Jianjun 等^[17]报道了一种在更短时间、更低温度下回收 CF 的方法。首先在硝酸中预处理 EP/CF 复合材料,将分层的 EP/CF 放入有 KOH 作催化剂的聚乙二醇 (PEG)-400 中,在 160℃反应 200 min,EP 的去除率可达到 95%。回收得到的 CF 的拉伸强度保留了原始纤维的 95%,

并且与原始纤维相比,回收的 CF 表面极性成分比例增加,润湿性得到了改善。与其它回收方法相比,此方法得到的回收纤维损伤很小,反应液中包含双酚 F-环氧氯醇环氧树脂的单体或二聚物,反应液被重新聚合得到 EP,此回收过程没有浪费。

G. Oliveux 等^[18]的工作已经证明了由溶剂溶解回收的再生纤维提供了很好的增强潜力并且可以与原始纤维竞争。在水和丙酮的比例为 20:80 的条件下,用 2.2 L 的混合溶液对复合材料进行回收实验,在 320℃下加热 2 h 后得到干净的纤维。回收 CF 虽然没有良好的纤维表面和排列,在某些条件下这些再生纤维可以替代不连续的原始纤维,甚至以更低的价格代替在具有复杂形状的应用中使用连续的原始纤维。徐平来^[19]以 H₂O₂/丙酮组成反应试剂,将密封反应釜在 50~300℃下加热 30 min,使复合材料中树脂降解为苯酚及其同系物,回收的 CF 强度可达到原始纤维强度的 90% 以上,纤维表面几乎无残留树脂。

使用溶剂分解法回收时需要用到大量试剂,反应后混合溶液的后处理也比较麻烦,对于工业化应用还有待研究。

1.3 超/亚临界流体法

超/亚临界状态流体的温度和压力处于临界点,兼具气体和液体的特性。超/亚临界流体法是指利用流体优异的溶解性、可压缩性、较低的黏度和较高的扩散性,使复合材料废弃物中的树脂分解,实现回收纤维的目的。

李兰^[20]在亚临界水的环境中对 EP/CF 复合材料进行降解,通过反应时间 75 min,反应温度 340℃,蒸馏水 10 mL,0.45 mol/L 的 KOH 溶液,回收得到表面光滑的 CF,并将其重新压制成新的 EP 复合材料,其拉伸强度为原复合材料的 92.85%,弯曲强度为 96.47%,说明近临界水对回收得到的 CF 的力学性能影响较小。Liu Yuyan 等^[21]以不同浓度的酸/碱作催化剂,在亚临界水中,对甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MeTHPA) 固化的 EP 进行化学分解。随着 KOH 或 H₂SO₄ 催化剂浓度的升高,树脂体系的降解比例增加。通过气相色谱-质谱联用仪分析,当 KOH 被用作催化剂时,分解产物中的苯酚和苯酚衍生物的比例很高,当 H₂SO₄ 被用作催化剂时,液体分解产物的成分主要包括酚类化合物和酸酐化合物。这是因为 KOH 能够加速 E-51/MeTHPA 体系醚键的断裂,而酯键的断裂受到抑制。然而, H₂SO₄ 对醚键和酯键的断裂有着同样的促进作用。王一明^[22]在亚临界水的环境中,研究酸酐固化 EP/CF 复合材料的分解反应。结果表明,以亚临界水作介质时, KOH 与苯酚对酸酐固化 EP 的分解没有协同作用,碱性物质更有利于酯键的断裂,催化剂为 KOH 时可完全分解,且回收 CF 的拉伸强度和表面未受影响。

C. Morin 等^[23]使用超临界水在半连续反应器中回收 CF,反应 30 min 后,EP 被完全分解成低分子量有机化合物,单根纤维的拉伸强度测试表明,回收得到的 CF 具有接近原始纤维的力学性能。M. Princaud 等^[24]对超临界水降解 EP 复合材料的回收利用进行了一个环境可行性分析,研究者认为,通过超临界水回收 CF,可以使所有生态指标比填埋处理 CF 废弃物高出 80%,从经济学观点看,再生 CF 的力学性能与价格的比值高于原始 CF。

与超临界水相比,超临界醇类溶剂的温度、压力相对较低,对反应设备的要求低,因此越来越多的研究者选择超临界醇类作为热固性树脂降解的溶剂。

Yan Hua 等^[25]研究在超临界异丙醇中分解温度、反应时间和添加剂对 EP 基复合材料中 CF 回收的影响。研究表明,随温度的增加,树脂的降解速率增加,但回收纤维的力学性能有轻微降低。随着反应时间的增加,树脂的降解速率和回收纤维的拉伸强度降低。CFRP 废物中热固性树脂的降解也可以在乙二醇/水两种混合溶剂的亚临界条件下进行^[26]。

成焕波^[27]通过气相色谱-质谱联用、傅立叶变换红外光谱等手段分析了 EP/CF 在超临界正丁醇中非催化和催化降解产生的液相产物组分与结构,正丁醇在超临界状态下发生 Guerbet 反应,正丁醇脱氢生成正丁醛时产生了游离的 H,与 EP 固化体系链段中 C—C, C—O 键以及 C—N 键断裂产生的自由基结合形成稳定单体,起到链终止的效应, Guerbet 反应过程中继续产生的 H 会与 EP 体系的大分子链碰撞,从而使得 EP/CF 复合材料中 EP 基体能够被超临界正丁醇降解。赵志培^[28]研究了在相同工艺条件下水、正丁醇、50% 水/正丁醇混合流体对 EP/CF 复合材料的降解行为,与单一水和单一醇作流体时相比,水/正丁醇混合流对 EP 的降解率可以达到 90.38%。当催化剂 KOH 浓度为 0.02 mol/L 时,树脂的降解率可以达到 99.34%,EP 基本被完全降解。殷晏珍^[29]、黄海鸿等^[30]设计的超临界正丁醇降解废弃 EP/CF 复合材料降解实验,所回收纤维的拉伸强度均为原始纤维的 93% 以上。

1.4 电化学法

Sun Hongfang 等^[31]研究了电化学方法回收 CF 的工艺过程,实验设计以不同的溶液浓度 (3%, 10%, 20%NaCl) 和不同应用电流 (4, 10, 20, 25 mA),以便确定影响 CF 回收效率的重要参数。通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察,CF 上残留的 EP 随着应用电流的降低而减少,随着溶液浓度的增加,CF 回收效率降低。测试单根 CF 的拉伸强度,可以发现 CF 的拉伸强度随着溶液浓度的增加而降低,电解质溶液浓度为 3%,应用电流 25 mA 时,CF 的拉伸强度是原始纤维的 80%。然而,考虑回收 CF 的质量,应用电流 4 mA, NaCl

溶液浓度 3% 被认为是电化学回收 CF 的最佳参数。陈丕钰^[32]在常温常压下,通过电化学回收的方法,将 CF 树脂基复合材料置于其中进行持续 18 d 的回收,研究发现,在较高的 NaCl 浓度环境中施加电流超过 70 mA 时未回收到 CF,而当施加小电流 20 mA 时,能够完全清除 CF 表面的 EP,回收 CF 的拉伸强度能够达到原 CF 的 81.19%。

电化学法作为一种新颖的回收技术,反应条件比较温和,并且对设备和操作要求较低,但其回收周期较长,对 EP 的去除率也有待提高。

2 回收 CF 的再利用

目前,回收复合材料废弃物的再利用技术和方法还十分有限,且大多还停留在实验室阶段,再生 CF 发展最好的是 ELG 公司^[33],其供应链中有 1300 t 的 CF 来自制造废料。该公司拥有一条年产 250 t 的生产线专门生产不织布 CF 垫,同时与汽车注射成型公司 Sanko Gosei 合作开发的车前灯,将原有的 30% 玻璃纤维 (GF) 更换成 CF,提高硬度的同时可以使质量减少 8%。

O. Saburow 等^[34]将切碎的 CF 织物的切割废料直接处理制造成压缩模塑料 (BMC),其力学性能可与原始 CF 制造的片状模塑料相媲美。T. Yamamoto 等^[35]通过粉碎 CF 增强塑料获得再生 CF,通过静电作用对 CF 表面进行吸附,以此促进 CF 与聚甲基丙烯酸甲酯树脂之间的界面粘连,从而提高树脂纤维的分散性。由于填料与树脂之间的化学成分间的相互作用,以及与未改性纤维相比,吸附在树脂中的 CF 更好的分散性,使得复合材料的屈服应力和弹性模量得到了改善。K. Stoeffler 等^[36]研究了回收 CF 增强聚苯硫醚 (PPS) 的力学性能,利用双螺杆挤出机分别得到回收 CF、工业级 CF 增强 PPS 复合材料。结果表明,由再生 CF 制成的 PPS 复合材料的拉伸性能略高于 Panex-35 短 CF 增强 PPS 复合材料。纯 PPS 的拉伸强度是 79 MPa,加入 40% 工业级的 Panex-35 纤维拉伸强度提高到 260 MPa,加入 40% 回收 CF,拉伸强度为 325 MPa,热分解温度仍保持在 515℃,对 PPS 固有的热稳定性并没有影响。

3 结论

每种化学回收方法比传统的填埋法在经济和环境上都有利,通过化学方法回收的 CF 与原始纤维相比,降低生产成本的同时仍保持了比较好的力学性能,可以将其用于汽车工业的防碰撞组件、飞机内部部件、建筑行业以及风力涡轮机等方面。因此,热固性树脂基复合材料的回收再利用技术对复合材料产业的发展具有十分重要的意义。

参考文献

- [1] Nie Weidong, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 111:247-256.

- [2] 杨萍. 玻璃钢, 2013(4):42-46.
Yang Ping. Fiber Reinforced Plastics, 2013(4):42-46.
- [3] 徐平来, 等. 工程塑料应用, 2013, 42(1):100-104.
Xu Pinglai, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 42(1):100-104.
- [4] Yang Peng, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(7):1101-1106.
- [5] 张东致, 等. 中国塑料, 2013, 27(2):1-6.
Zhang Dongzhi, et al. China Plastics, 2013, 27(2):1-6.
- [6] 易可, 等. 江西化工, 2013(2):151-156.
Yi Ke, et al. Jiangxi Chemical Industry, 2013(2):151-156.
- [7] 金鑫. T700 碳纤维-环氧树脂复合材料的催化热降解研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
Jin Xin. The research of T700 carbon fiber/epoxy resin composites by catalytic pyrolysis[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [8] Rodrigues G G M, et al. Polymer Degradation & Stability, 2014, 109:50-58.
- [9] Kim K W, et al. Journal of Environmental Management, 2017, 203:872-879.
- [10] Yang Jie, et al. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2015, 112:253-261.
- [11] Lester E, et al. Materials Research Bulletin, 2004, 39(10):1549-1556.
- [12] Pimenta S, et al. Composite Structures, 2012, 94(12):3669-3684.
- [13] Shuaib N A, et al. Procedia CIRP, 2015, 29:662-667.
- [14] Li Juan, et al. Green Chemistry, 2012, 14:3260-3263.
- [15] Xu Pinglai, et al. Composites Science & Technology, 2013, 82(15):54-59.
- [16] Rosa A D La, et al. Composites Part B, 2016, 104:17-25.
- [17] Jiang Jianjun, et al. Composites Science and Technology, 2017, 8:1-35.
- [18] Oliveux G, et al. Composites Science and Technology, 2017, 139:99-108.
- [19] 徐平来. CN102391543A[P]. 2012-03-28.
Xu Pinglai. CN102391543A[P]. 2012-03-28.
- [20] 李兰. 近临界水分解碳纤维/环氧复合材料层合板的实验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
Li Lan. Research on recycling of carbon fiber/epoxy composite layer plate near critical water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [21] Liu Yuyan, et al. The Royal of Chemistry, 2014, 4:22367-22373.
- [22] 王一明. 酸酐固化环氧树脂降解及其降解机理 [D]. 长春: 长春工业大学, 2014.
Wang Yiming. Degradation of anhydride cured epoxy resin and its degradation mechanism[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2014.
- [23] Morin C, et al. Supercrit Fluids, 2012, 66:232-240.
- [24] Princaud M, et al. Sustainable Chemistry & Engineering, 2014(2):1498-1502.
- [25] Yan Hua, et al. New Carbon Materials, 2016, 31(1):46-54.
- [26] Yildirim E, et al. The Journal of Supercritical Fluids, 2014, 92:107-114.
- [27] 成焕波. 碳纤维/环氧复合材料的超临界流体回收机理及工艺研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
Cheng Huanbo. Research on recycling mechanism and process of carbon fiber/epoxy resin composites by supercritical fluids[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016.
- [28] 赵志培. 超临界水/醇混合流体回收 CF/EP 复合材料的工艺研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
Zhao Zhipei. Research on recycling process of CF/EP composites under supercritical water/alcohol mixture[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.
- [29] 殷晏珍. CF/EP 复合材料的超临界正丁醇回收工艺及降解机理 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
Yin Yanzhen. Recycling process and degradation mechanism of CF/EP composites under supercritical n-Butanol[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016.
- [30] 黄海鸿, 等. 高等学校化学学报, 2017, 38(9):1687-1694.
Huang Haihong, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2017, 38(9):1687-1694.
- [31] Sun Hongfang, et al. Composites, 2015, 78:10-17.
- [32] 陈丕钰. 碳纤维增强复合材料的电化学回收方法研究 [D]. 深圳: 深圳大学, 2017.
Chen Piyu. Study on electrochemical recovery of carbon fiber reinforced composites[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2017.
- [33] Holmes M. Reinforced Plastics, 2017, 11:1-6.
- [34] Saburow O, et al. Procedia, 2017, 66:265-270.
- [35] Yamamoto T, et al. Advanced Powder Technology, 2017(8):1-5.
- [36] Stoeffler K, et al. Composites Science and Technology, 2013, 84:65-71.

奥美凯扩大医用预着色工程塑料产品线

奥美凯扩大其用于医疗应用的预着色工程塑料 ColorRx® 产品系列的供应, 新增 PC/ABS 合金料和 PC/聚酯合金料两种产品。其中, ColorRx®PA-2000RX, PC/ABS 合金料, ColorRx®PCT1000FRRX, PC/聚酯合金料已通过第三方测试, 符合 ISO10993 生物相容性标准且经 UL 阻燃等级测试确定为自熄性材料, 材料点燃后会自行熄灭。

与标准 PC/聚酯合金料相比, 该 PC/聚酯合金料具有更高的耐化学药品性。ColorRx® 系列所有产品均面向全球

销售, 服务于全球医疗设备厂商。

该公司的 ColorRx® 产品系列已通过生物相容性测试, 且符合 USP Class VI 标准或 ISO10993 标准。还提供锁定配方和较短的交货时间的服务, 并且没有最低订货量限制。这些服务有助于减轻医疗制造商的物质风险, 加快产品开发过程, 从而加快商业化进程。奥美凯位于中国苏州的制造工厂已经通过了 ISO13485:2016 认证和 ISO9001:2015 认证。能够获得 ISO13485:2016 的认证, 进一步证明了其对医疗和保健市场的承诺。
(慧聪塑料网)