

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.04.005

树脂玻璃化转变辅助机械分层回收碳纤维层压板

徐婉婷¹, 邢明飞¹, 李展¹, 崔鹏煜², 付硕飞¹, 董丽丽¹

(1. 河南理工大学资源环境学院, 河南焦作 454000; 2. 河南省焦作生态环境检测中心, 河南焦作 454000)

摘要: 在碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)中,脆硬玻璃态基体树脂导致碳纤维层压板难以被裁切成形状均一的薄片或细丝。为解决该问题,利用树脂玻璃化转变原理辅助机械弯折工艺实现CFRP的分层解离回收。将碳纤维层压板在250~350℃空气气氛下加热5~15 min,CFRP中所含的脆硬玻璃态环氧树脂快速转变为柔软的高弹态。树脂的玻璃化转变不仅使坚硬的CFRP变得柔软可弯曲,同时使高弹态树脂的剪切强度显著下降,仅为原始玻璃态树脂的0.5%~6.61%。利用弯折机使软化的CFRP发生剧烈弯曲变形,在CFRP弯曲变形过程中,碳纤维层间的高弹态树脂容易被撕裂,导致碳纤维层压板解离为单层碳纤维片。当树脂重新冷却至室温后,其剪切强度可恢复到原始树脂的64.02%~97.02%。玻璃化转变过程温和,不会对碳纤维束的力学性能产生明显影响。碳纤维束的拉伸强度和拉伸弹性模量分别为原始碳纤维束的97.81%~99.10%和93.10%~98.58%。所得单层碳纤维片材可以被切割成尺寸均一的薄片或细丝,然后通过热压法重新制备成新的CFRP板。新制备CFRP板的弯曲强度和拉伸强度分别为原始CFRP的59.00%~82.86%和54.58%~87.91%。

关键词: 碳纤维复合材料;环氧树脂;玻璃化转变;机械分层;热压法

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)04-0029-08

Resin glass transition assisted mechanical delamination recovery of carbon fiber laminates

XU Wanting¹, XING Mingfei¹, LI Zhan¹, CUI Pengyu², FU Shuofei¹, DONG Lili¹

(1. Institute of Resource and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. Henan Jiaozuo Ecological Environment Testing Center, Jiaozuo 454000, China)

Abstract : In carbon fiber reinforced polymer composites (CFRP), the brittle and hard polymer matrix makes it difficult to cut the CFRP laminate into thin, regular pieces or filaments. In response to this problem, the resin glass transition principle was used to assist the mechanical bending process to achieve the dissociative recycling of CFRP laminate. The CFRP laminate was heated in an air atmosphere at a temperature of 250-350 °C for 5-15 min. The brittle, hard glassy epoxy resin contained in CFRP rapidly transforms into a soft, highly elastic state. The glass transition of the resin not only makes the hard CFRP soft and bendable, but it also causes the shear strength of the high-elasticity state resin to decrease significantly, dropping to only 0.50%-6.61% of the original glassy state resin. The softened CFRP laminate was bent and deformed violently using a bending machine. During the bending deformation of CFRP, the highly elastic resin between the carbon fiber layers was easily torn, causing the carbon fiber laminate to dissociate into single-layer carbon fiber sheets. When the resin was cooled to room temperature, the resin shear strength could be restored to 64.02%-97.02% of the original resin. The glass transition process was mild, it would not have a significant impact on the mechanical properties of carbon fiber. The tensile strength and tensile modulus of the carbon fiber were 97.81%-99.10% and 93.10%-98.58% of those of the original carbon fiber, respectively. The obtained single-layer carbon fiber sheet could be cut into thin sheets or filaments of uniform size and then re-prepared into new CFRP board by hot pressing. The newly prepared CFRP board's bending strength and tensile strength were 59.00%-82.86% and 54.58%-87.91% of the original CFRP, respectively.

Keywords : carbon fiber-reinforced polymer ; epoxy resin ; glass transition ; mechanical delamination ; hot pressing

基金项目: 国家自然科学基金项目(52370135),河南省科技攻关项目(242102320079,242300421649)

通信作者: 邢明飞,副教授,研究方向为固体废弃物资源化利用

收稿日期: 2025-02-05

引用格式: 徐婉婷,邢明飞,李展,等.树脂玻璃化转变辅助机械分层回收碳纤维层压板[J].工程塑料应用,2025,53(4):29-36.

XU Wanting, XING Mingfei, LI Zhan, et al. Resin glass transition assisted mechanical delamination recovery of carbon fiber laminates[J].

Engineering Plastics Application, 2025, 53(4): 29-36.

碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)具有优异的热稳定性和耐腐蚀性,是一类应用前景广阔的轻质高强度材料^[1-3]。由于全球对节能减排问题的关注,CFRP被广泛应用于清洁能源(如风力涡轮机叶片和储氢船)和轻质运输(包括汽车、航空航天和轨道交通)等领域^[4-5]。伴随CFRP应用领域的不断扩展,废弃CFRP的数量也随之快速增加^[6]。一方面废弃CFRP中含有大量难降解环氧树脂,填埋处理会占用大量土地,焚烧处理会引发大气污染问题^[7-8];另一方面,碳纤维制备成本高、能耗大。因此,从废弃CFRP中回收利用碳纤维,不仅可以有效防治环境污染、减少能源消耗与碳排放,也能显著降低CFRP的制备成本^[9]。

固化环氧树脂(CEP)是一种典型的热固性树脂,因具备优异的耐热性和化学稳定性,常被用作CFRP基体树脂^[10]。然而,这些优异的特性也使得从CFRP中低成本、环保回收高性能碳纤维成为一项挑战。在CFRP机械回收过程中,覆盖着脆性环氧树脂的碳纤维不可避免地会被粉碎成价值较低的粉末或短纤维^[11]。此外,CEP具有优异的热稳定性,在较高温度条件下才会充分热解。传统的非催化热解条件为500~700℃(30~180 min),使用ZnCl₂或AlCl₃作为催化剂可将热解温度降至400℃以下^[12]。然而,再生碳纤维的拉伸强度会降低15%~50%^[13]。热解过程能耗较高,需要进一步降低热解温度。此外,环氧树脂具有出色的化学稳定性,在亚/超临界环境中使用强酸/碱溶液、氧化剂和有机溶剂可以有效降解树脂^[14]。但试剂成本高、设备要求高等缺点限制了化学回收方法的实际应用^[15]。因此,迫切需要开发一种绿色、低成本的CFRP回收技术。

与传统的化学和热回收法相比,机械回收法具有操作简单、成本低和环保等优点^[16]。由于树脂基体的脆性和刚性,长纤维不可避免地会被粉碎成价值较低的粉末或短纤维。同时,脆硬玻璃态树脂将CFRP中柔软的碳纤维紧密结包裹,这就导致其很难像木材一样被切割成规则的薄片或细丝。因此,必须改变树脂的力学性质,以减少CFRP机械回收过程对碳纤维长度和强度的影响。

CEP的力学性能可通过玻璃化转变原理进行改变。玻璃化转变温度(T_g)是指树脂在玻璃态和高弹态之间发生转变的温度^[17]。对树脂进行加热,当加热温度高于 T_g 时,环氧树脂中的链段开始移动,

使其从硬而脆的玻璃态过渡到软而有弹性的高弹态。高弹态树脂的力学性能远低于玻璃态环氧树脂^[18]。更重要的是玻璃化转变是可逆的,这意味着当树脂冷却到室温时,其力学性能还可以恢复到原来的玻璃态。因此,根据玻璃化转变原理开发了一种新型的CFRP层压板机械分层回收工艺。首先将CFRP层压板在空气环境中加热至250~350℃(5~15 min),随后将加热后软化的CFRP层压板放入手动弯折机中进行弯折处理,CFRP层压板在弯折作用下分层解离为单层碳纤维片。之后将单层碳纤维切割为大小一致的薄片或细丝,再热压成新的CFRP板材。因此该方法可以克服传统碳纤维热解回收法或化学回收法降解树脂引发的二次污染问题,同时可以将废弃碳纤维复合材料中的树脂随同碳纤维一起转入新的碳纤维制品中,实现废弃树脂的高值利用。

玻璃转化技术是一种相对温和的热处理方法,不同于传统的热解方法(500~700℃,30~150 min),原因如下:(1)玻璃转化过程中的温度(250~350℃)和加热时间(5~15 min)均有所降低,因此玻璃化转变过程的能耗和成本较低;(2)在温和的玻璃化转变过程中,环氧树脂几乎不会降解,冷却到室温后,其力学性能可恢复到原来的玻璃态。废弃CFRP中的碳纤维和树脂都得到了充分利用。因此,玻璃转化辅助机械回收技术在实现大规模、环保、低成本和高附加值的CFRP废弃物回收利用方面具有巨大潜力。基于此,笔者主要研究了玻璃态/高弹态环氧树脂的力学性能和热稳定性,并根据玻璃化转变原理阐明CFRP层压板的机械分层机理,最后测试了新制备的CFRP板材的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

废弃CFRP层压板:WP-3001,4 mm,威海光威碳纤维有限公司;

环氧树脂:6508(固化剂为双氰胺),威海光威股份有限公司;

碳纤维丝束:T300-3k,威海光威碳纤维有限公司。

1.2 主要仪器及设备

纤维强度测试仪:XQ-1A,上海新纤仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SUPRA40,德国Zeiss

公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: AIM-9000, 日本岛津公司;

万能试验机: WDW-20, 长春万能材料试验机厂;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 204 F1 Phoenix[®], 耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;

热重(TG)及同步热分析仪: 梅特勒 TGA/DSC2, 苏州佐藤精密仪器有限公司;

高温烘箱: GW-150B, 湖南力辰仪器科技有限公司;

热风枪: ZTGQ1B-1600B 数显, 深圳市通用现代科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) CEP块的制备。

为研究玻璃化转变过程中树脂的热稳定性和力学性能的变化, 制备了尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的环氧树脂块。首先将 6508 树脂加热至 80 °C, 以获得流动性良好的液态树脂。然后将液态环氧树脂注入 1 cm×1 cm×1 cm 的硅胶模具中, 在 120 °C 下固化 3 h 后即可获得边长为 1 cm 的正方体 CEP。

(2) 基于树脂玻璃化转变原理的 CFRP 层压板机械分层过程。

首先将大块 CFRP 层压板切割成 80 mm×10 mm×4 mm 的碳纤维板。之后将碳纤维板放入烘箱中加热, 温度范围为 200~350 °C (温度间隔为 25 °C), 加热时间分别为 5, 10 min 和 15 min。加热结束后, 迅速将 CFRP 从烘箱中取出, 并使用弯曲机进行弯折。弯折机由一个固定中心轴、一个弯曲手柄和一个弯曲压头组成。弯曲压头安装在弯曲手柄上, 使两者围绕固定中心轴同步转动。CFRP 的一端固定在中心轴上, 通过旋转手柄对 CFRP 进行弯折实验。当弯曲角度超过 120° 时, 层压板的另一端就会分层成多个单层碳纤维 (80 mm×10 mm×0.30 mm)。然后将弯曲手柄复位到初始位置, 交换层压板的两端, 并重复弯曲过程。最后, CFRP 层压板完全分层为单层碳纤维。为了防止加热后的层压板在室温下冷却变硬, 弯曲过程进行得非常迅速。实验中使用的碳纤维板尺寸较小, 只需弯曲两次就能完全分层, 每次弯折分层过程大概持续 1 s, 加上调换碳纤维层压板两端, 整个 CFRP 层压板的机械分层过程

大约持续 5 s。同时弯折处理前也对弯折机进行了预热处理 (加热到 200~350 °C), 避免常温弯折机金属部件与碳纤维板接触后引发碳纤维板快速降温。基于树脂玻璃化转变的 CFRP 层压板的机械分层过程如图 1 所示。

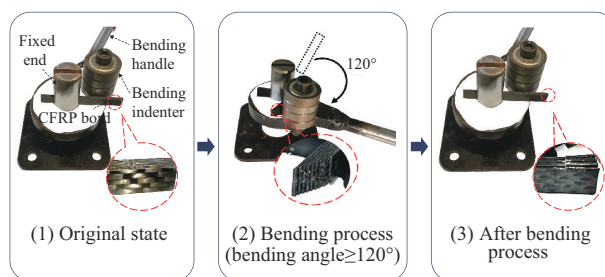


图1 基于树脂玻璃化转变的CFRP层压板的机械分层过程

Fig. 1 Mechanical delamination process of CFRP board based on resin glass transition

(3) 分层产物重新制备 CFRP。

在分层产物表面均匀涂抹上少量未固化环氧树脂, 之后将 12 层 CFRP 分层产物通过热压工艺 (120 °C, 180 min, 压力 0.10 MPa) 重新制备成 CFRP。基于树脂玻璃化转变回收废弃 CFRP 过程如图 2 所示。

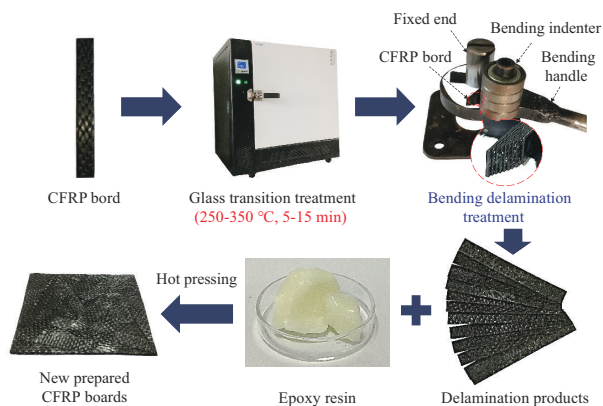


图2 基于树脂玻璃化转变原理回收废弃CFRP流程图

Fig. 2 Flow chart for recycling waste CFRP based on resin glass transition principle

1.4 测试与表征

(1) DSC 测试。固化环氧树脂通常为块状, 利用制样机将其磨成粉末后, 选用 DSC 仪测定 CEP 块的 T_g 。在空气气氛中进行, 升温速率为 10 °C/min, 降温速率为 10 °C/min, 温度范围为室温~250 °C。

(2) 热稳定性测试。通过 TG 及同步热分析仪对固化环氧树脂粉末进行 TG 分析, 探讨其在不同温度下的分解速率和分解效果。实验在空气气氛中进行, 升温速率为 10 °C/min, 降温速率为 10 °C/min,

温度范围为室温~800℃。

(3) FTIR 分析。将不同温度处理过后的固化环氧树脂块经定时制样机磨成粉末状,并和干燥处理过的纯溴化钾进行混合研磨(环氧树脂与溴化钾的质量比为1:50),并利用压片机在90 kN下压片制样。其中FTIR仪的分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数32次,透光率范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

(4) 剪切强度测试。分析不同实验条件下环氧树脂的剪切强度,其中树脂剪切强度分析分别包括:①室温下呈玻璃态原始固化树脂剪切强度;②加热状态下呈高弹态环氧树脂剪切强度(采用热风枪对树脂块加热5 min,待树脂块充分受热后测试其剪切强度);③冷却至室温后恢复至玻璃态环氧树脂的剪切强度。

按照ASTM D1002-2019标准^[19]对树脂的剪切强度 τ 进行测量,计算公式见式(1)。

$$\tau = \frac{F}{bl} \quad (1)$$

式中: F 为实测载荷; b 为搭链宽度(25 mm); l 为搭链长度(12.7 ± 0.5) mm。

(5) 弯曲强度测试。按照ASTM D790-2017标准通过三点弯曲试验对CFRP的弯曲强度进行了测定。其中万能试验机的加载速度为2 mm/min。弯曲强度 σ 的计算公式见式(2)。

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (2)$$

式中: P 为最大载荷,单位N; l 为跨距,单位mm; b 和 h 为CFRP的宽度和厚度,单位mm。

(6) 拉伸强度测试。使用纤维强度测试仪,依照GB/T 31290-2022来测定碳纤维的单丝拉伸强度,拉伸速度为10 mm/min。

(7) SEM 表征。将原始CFRP板和不同实验条件下的CFRP分层产物烘干后进行喷金处理,并上机测试观察碳纤维表面微观形貌结构,研究实验过程对碳纤维和环氧树脂表面微观特征的影响(加速电压为0.5~30 kV)。

2 结果与讨论

2.1 CEP玻璃化转变过程中的热稳定性

CEP的DSC热分析结果如图3所示。由图3可见,CEP的 T_g 约为140.6℃。所采用的基于树脂可逆玻璃化转变机械回收废弃CFRP法的加热温度范围为200~350℃,保证加热温度能够使固化环氧树脂由玻璃态彻底转化为高弹态。

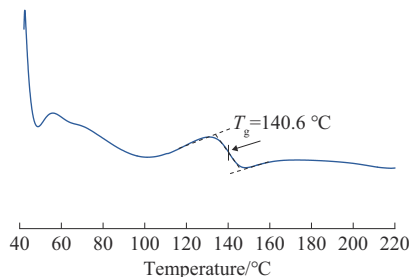


图3 CEP的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of CEP

CEP在空气气氛下的TG和DTG曲线如图4所示。由图4可知,在室温~300℃时CEP的质量变化不明显。当温度超过300℃后,CEP开始逐渐分解。CEP的DTG曲线分别在319.8℃和480.7℃出现2个峰。在300~350℃的有氧环境下,少量CEP发生热解生成自由基,自由基可以与氧反应形成过氧化物自由基。而在450~650℃,过氧化物自由基网络开始发生断裂,大部分CEP发生热解^[20]。因此CEP在室温~300℃空气气氛下的热稳定较好。虽然CEP在300~350℃高温条件下会发生小部分降解,但是在此条件下CEP的软化效果好、加热时间短,后期机械分层时碳纤维片不容易断裂。因此,综合考虑CEP热稳定性、加热软化效果和工艺能耗,将热处理温度范围确定为200~350℃。

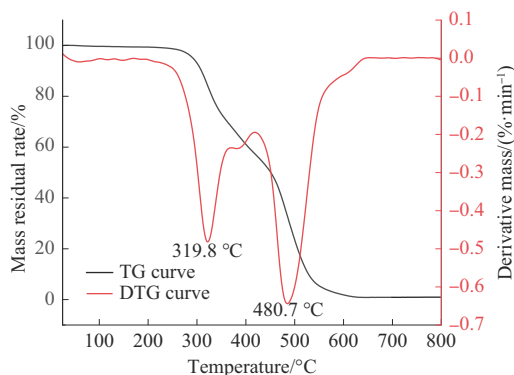


图4 CEP的TG和DTG曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of CEP

图5为玻璃化转变处理前后CEP的FTIR谱图。从图5可以看出,处理前后环氧树脂中C—O—C键($1\,031\text{ cm}^{-1}$),C—C键($1\,508\text{ cm}^{-1}$),C—N键($1\,298\text{ cm}^{-1}$)和C=C键($1\,608\text{ cm}^{-1}$)的峰值强度随温度升高无明显变化。这表明CEP具有相对较好的热稳定性。

2.2 玻璃化转变对CEP及CFRP力学性能的影响

将CFRP层压板的两端固定,中间悬挂一个200 g的标准砝码,探究CFRP层压板玻璃化转变处理前后的载荷变形,如图6所示。由图6可见,常温

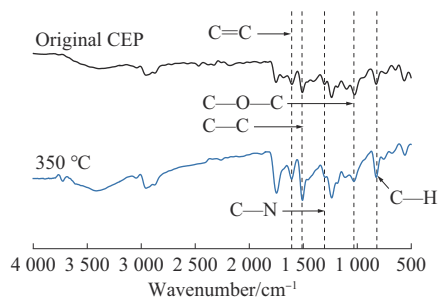


图5 CEP玻璃化转变处理前后的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectra of CEP before and after glass transition treatment

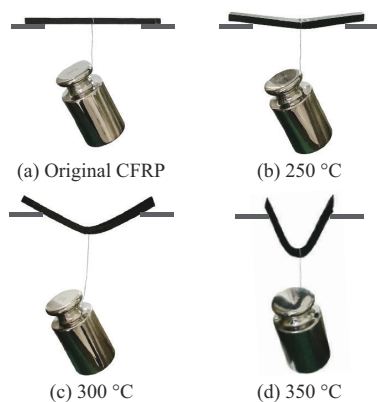


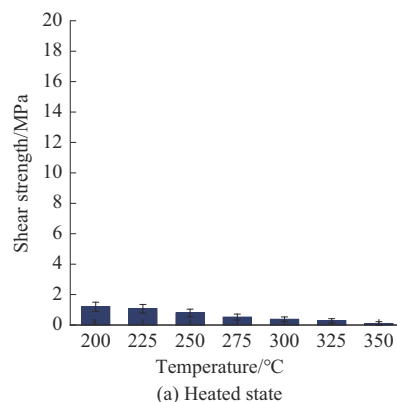
图6 CFRP层压板玻璃化转变处理前后载荷变形图

Fig. 6 Load deformation diagram of CFRP laminate before and after glass transition treatment

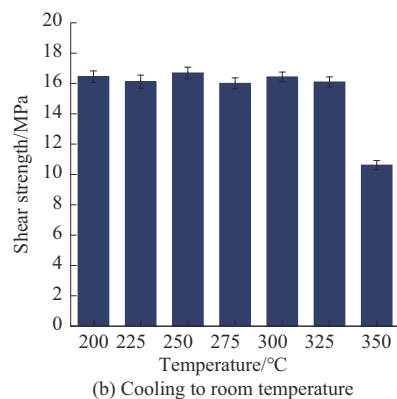
条件下,具有优异力学性能的CFRP层压板在外力作用下没有发生明显弯折变形。当热处理温度升高至250℃时,树脂由于发生玻璃化转变现象,从坚硬玻璃态转变为柔软高弹态。CFRP层压板开始出现轻微弯曲现象。之后CFRP层压板弯曲变形程度随着温度升高不断增大。该现象说明利用环氧树脂的玻璃态转化原理可以显著改变CFRP的力学性能,使CFRP从坚硬的脆硬体变为可加工的弹性体,提高CFRP的机械加工性能。

图7为处于加热状态(高弹态)和冷却至室温后(玻璃态)环氧树脂的剪切强度。经测得,未经任何处理的原始树脂剪切强度为18.15 MPa。当加热到200℃时,树脂的剪切强度迅速下降至1.20 MPa,仅为原始环氧树脂剪切强度的6.61%。随着温度升高,树脂剪切强度持续降低。在350℃时,树脂的剪切强度降至0.09 MPa,仅为原始环氧树脂剪切强度的0.50%。树脂的玻璃化转变过程是可逆的,当受热树脂(200~325℃)再次冷却至室温(25℃)时,环氧树脂的剪切强度可恢复至原始环氧树脂剪切强度的88.71%~97.02%。

图8为不同处理温度条件下碳纤维单丝的拉伸



(a) Heated state



(b) Cooling to room temperature

图7 处于加热状态和冷却至室温后环氧树脂的剪切强度

Fig. 7 Shear strength of epoxy resins in the heated state and after cooling to room temperature

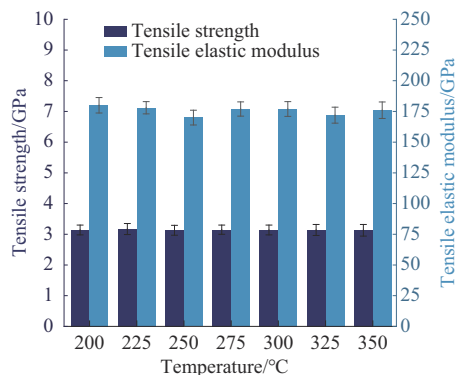


图8 不同处理温度条件下碳纤维单丝的拉伸强度和拉伸弹性模量

Fig. 8 Tensile strength and modulus of elongation of carbon fiber monofilaments at different temperatures

强度和拉伸弹性模量。已知原始碳纤维丝束的拉伸强度为3.2 MPa,拉伸弹性模量为182.6 MPa。由图8可见,玻璃化转变处理前后碳纤维丝束的拉伸强度和拉伸弹性模量分别为原始碳纤维丝束的97.81%~99.10%和93.10%~98.58%。实验结果表明,玻璃化转变的温和反应条件(200~350℃)不会对碳纤维丝束的力学性能产生显著影响^[21]。因为碳纤维在制备过程中需要经历预氧化(200~300℃)、

碳化(1 000~1 500 °C)和石墨化(2 000~3 000 °C)等高温热处理过程。本研究所采用200~350 °C的温和热处理条件,不会对热稳定好的碳纤维丝束拉伸强度产生明显影响。

2.3 基于树脂玻璃化转变的CFRP层压板机械弯折分层过程研究

图9为基于玻璃化转变原理的CFRP层压板的机械分层机理。如图9所示,将加热处理后的CFRP板迅速放入弯折设备中,CFRP板一端放入固定端固定,然后使弯曲压头围绕固定的中心轴做圆周运动,从而引起CFRP层压板的弯曲变形。这种弯曲变形会导致CFRP层压板内相邻碳纤维层之间产生相对位移。随着CFRP层压板弯曲角度的增大,层压板内相邻碳纤维层之间发生的相对位移也就越大,因此施加在相邻碳纤维层间树脂上的剪切力也就越强。当温度达到或超过 T_g 时,坚硬的玻璃态环氧树脂会逐渐转变为有弹性且柔韧的高弹态。高弹态环氧树脂的剪切强度仅为原始环氧树脂剪切强度的0.5%~6.61%。如果相邻碳纤维层间树脂上受到的剪切力超过了高弹态环氧树脂的承受极限,相邻碳纤维层间的环氧树脂便会被撕裂或脱黏,从而实现CFRP层压板分层解离。如图9b所示,当弯曲角度大于120 °C时,CFRP的层间位移导致其出现明显分层。将弯曲压头恢复到初始位置时,碳纤维增强复合材料层压板的一端会分层为多个单层碳纤维薄板。如果加热不充分,树脂仍表现出较高的刚度,使得碳纤维增强复合材料层压板中仅能产生相对较低的结构应变。因此,层压板在弯曲点处容易断裂,并且大多数碳纤维增强复合材料薄片仍黏结在一起。当温度升高到250 °C以上并保持15 min时,环氧树脂由玻璃态转变为高弹态,CFRP能够被轻易地弯曲并分层为单独的单层碳纤维层。

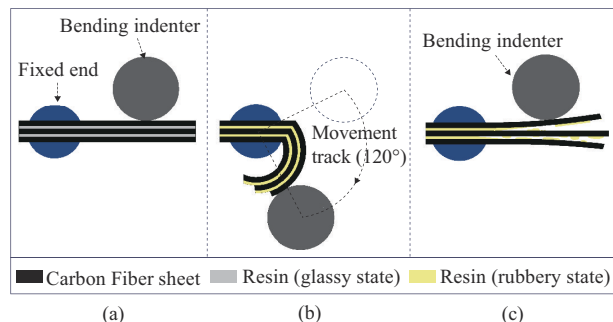


图9 基于树脂玻璃化转变的CFRP层压板的机械分层机理

Fig. 9 Mechanical delamination mechanism of CFRP laminates based on resin glass transition

图10展示了原始CFRP以及CFRP分层产物的SEM图像。由图10可见,原始CFRP表面相对光滑,碳纤维被树脂紧密包裹。在250 °C时,碳纤维的表面变得粗糙,树脂表面出现了许多不规则的凸起。这是因为在机械弯折过程中CFRP中相邻碳纤维层因相对位移对碳纤维层间树脂产生剪切应力。在加热状态下树脂自身剪切强度大幅降低,同时又受到CFRP弯曲变形对其施加的剪切应力,从而导致树脂被撕裂。树脂表面产生的撕裂纹理密集。但是随着热处理温度的升高,树脂剪切强度显著降低,树脂表面的撕裂纹理逐渐变得疏松和平滑。在350 °C时,在环氧树脂表面观察到了许多小圆孔,这是由于树脂发生了轻微的热分解所致。

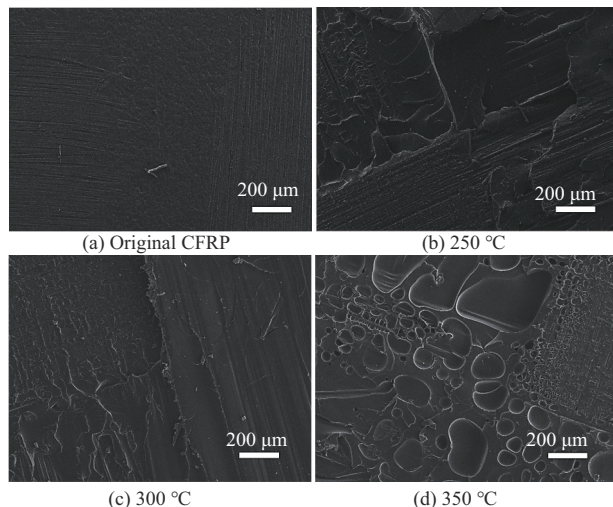


图10 原始CFRP层压板以及各温度条件下分层产物的SEM图像

Fig. 10 SEM images of original CFRP laminate and delamination products at different temperatures

滑,碳纤维被树脂紧密包裹。在250 °C时,碳纤维的表面变得粗糙,树脂表面出现了许多不规则的凸起。这是因为在机械弯折过程中CFRP中相邻碳纤维层因相对位移对碳纤维层间树脂产生剪切应力。在加热状态下树脂自身剪切强度大幅降低,同时又受到CFRP弯曲变形对其施加的剪切应力,从而导致树脂被撕裂。树脂表面产生的撕裂纹理密集。但是随着热处理温度的升高,树脂剪切强度显著降低,树脂表面的撕裂纹理逐渐变得疏松和平滑。在350 °C时,在环氧树脂表面观察到了许多小圆孔,这是由于树脂发生了轻微的热分解所致。

2.4 新制备CFRP的力学性能

将在250~350 °C下处理5~15 min后所获得的分层产物与未固化液态环氧树脂混合,并热压成一块新的碳纤维增强复合材料板(80 mm×10 mm×4.5 mm)。新制备的CFRP层压板的弯曲强度及拉伸强度如图11所示。原始CFRP的弯曲强度和拉伸强度分别为699.07 MPa和306.51 MPa。新制备CFRP的弯曲强度为原始CFRP弯曲强度的59.00%~82.86%。拉伸强度为原始CFRP的54.58%~87.91%。新制备CFRP层压板的弯曲强度及拉伸强度都是随着软化温度的提升,呈现先增大后减小的趋势,并在325 °C达到最大值分别为579.25 MPa和269.46 MPa。造成新制备CFRP层压板力学性能随温度变化的原因可能是:随着温度升高(250~325 °C),树脂软化效果

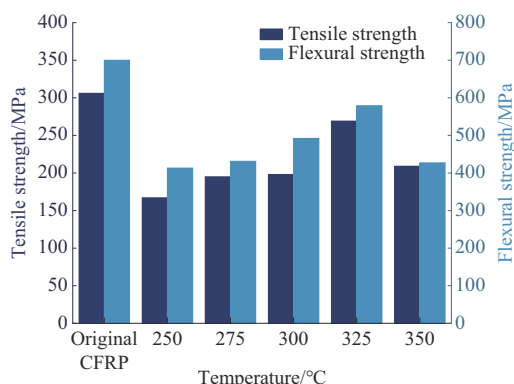


图 11 新制备的CFRP板的弯曲强度和拉伸强度

Fig. 11 Flexural and tensile strength of newly prepared CFRP

增强,CFRP层压板机械弯折过程对树脂损伤较小;但是当温度过高(350 °C),树脂开始轻微降解,会降低新制备碳纤维板力学性能。因此,笔者采用的玻璃化转变辅助机械分层回收方法最佳的反应温度为325 °C左右。

当层压板被弯曲时,树脂内部会产生大量裂纹。随着温度升高,树脂的刚度降低,而弹性增加,这些裂纹的数量和大小也会逐渐减小。尽管在热压过程中,CFRP表面的一些裂纹可以被新添加的环氧树脂填充,但内部仍会残留一些裂纹。CFRP内部残留的裂纹越少,新制备的CFRP的弯曲强度和拉伸强度就越高。虽然升高温度能够减轻弯曲过程中因开裂造成的树脂损伤,但温度过高会导致树脂降解,进而使新生产的碳纤维增强复合材料层压板的强度降低。

2.5 CFRP分层产物再利用方法

图12为CFRP分层产物的不同再利用方法。可根据CFRP废料的尺寸将分层的制品切割成不同形状,然后通过热压制成新的CFRP板材。应当注意的是,由于CFRP中使用了不同的环氧树脂,其 T_g 也有所不同。因此,在实际生产过程中通过预试验来确定最佳温度范围至关重要。新制备的CFRP板的力学性能取决于若干因素,包括剪切产品的尺寸和

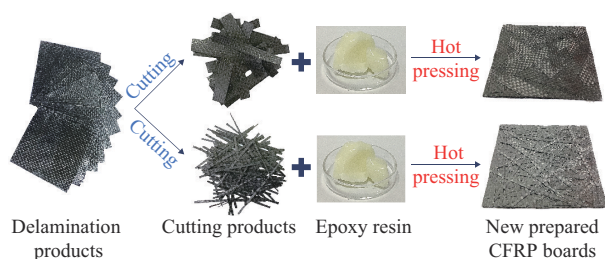


图 12 CFRP分层产物的不同再利用方法

Fig. 12 Different reuse methods for CFRP delamination products

形状、剪切产品的铺设方式、所添加树脂的类型以及所采用的成型工艺。本研究使用的树脂黏度较高,这阻碍了其对碳纤维片材内部裂纹的完全渗透和填充。因此,在热压过程中,应当选择流动性良好的树脂来填充裂纹。此外,在热压过程中添加环氧树脂会降低层压板中碳纤维的相对含量,从而使得新制备的层压板与原始CFRP层压板相比力学性能有所降低^[22]。所以,有必要提高成型压力以去除多余的树脂,降低层压板中的树脂含量。

3 结论

基于树脂玻璃化转变原理辅助机械分层方法实现了废弃CFRP的绿色、低成本回收。所用环氧树脂的 T_g 为140.6 °C。环氧树脂在250~350 °C空气气氛下加热5~15 min,会从坚硬的玻璃态转变为柔软的高弹态。发生玻璃化转变树脂的剪切强度仅为原始树脂的0.5%~6.61%。树脂的玻璃化转变使得坚硬的CFRP层压板变得有弹性,从而能够轻易地弯曲并分层为单独的碳纤维片材。重要的是,玻璃化转变是可逆的,这使得树脂在冷却时能够恢复到原来的玻璃态。恢复至玻璃态的树脂的剪切强度可达到原始强度的64.02%~97.02%。由此得到的分层产品可轻易地被切割成尺寸均匀的薄片或细丝,并通过热压制成新的CFRP板。热压过程只需添加少量树脂,用于填充弯折过程中树脂产生的裂隙。这些新制备的CFRP板的弯曲强度和拉伸强度分别为原始CFRP板的59.00%~82.86%和54.58%~87.91%。笔者采用的玻璃化转变辅助机械分层回收方法最佳的反应温度为325 °C左右。在325 °C时,冷却至室温的环氧树脂剪切强度恢复至原始环氧树脂的89.27%,碳纤维单丝的拉伸强度为原始的98.13%,新制备CFRP层压板的弯曲强度及拉伸强度达到最大值分别为579.25 MPa和269.46 MPa。此时,CFRP的回收利用效果最好。整个回收工艺简单、能耗与成本低、环境污染小,可同时实现CFRP中碳纤维与树脂绿色、低成本、高附加值回收利用。

参考文献

- [1] AKBAR A, LIEW K M. Assessing recycling potential of carbon fiber reinforced plastic waste in production of eco-efficient cement-based materials[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 274. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123001.
- [2] RANI M, CHOUDHARY P, KRISHNAN V, et al. A review on recycling and reuse methods for carbon fiber/glass fiber composites waste from wind turbine blades[J]. Composites Part B:Engineering, 2021, 215:108768.1–108768.15..

- [3] LIU W H, HUANG H H, ZHU L B, et al. Integrating carbon fiber reclamation and additive manufacturing for recycling CFRP waste [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 215. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.108808.
- [4] 李光霁, 刘新玲. 汽车轻量化技术的研究现状综述[J]. *材料科学与工艺*, 2020, 28(5):47-61.
LI Guangji, LIU Xinling. Literature review on research and development of automotive lightweight technology[J]. *Materials Science and Technology*, 2020, 28(5):47-61.
- [5] KIM Y N, KIM Y O, KIM S Y, et al. Application of supercritical water for green recycling of epoxy-based carbon fiber reinforced plastic[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 173:66-72.
- [6] 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 Xiaoyuan, CHENG Xiaoquan, WANG Zhiyong, et al. Recycling and reusing of carbon fiber reinforced polymer: A current technical progress[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(8):182-190.
- [7] GENNA S, PAPA I, LOPRESTO V, et al. Mechanical characterisation of CFRP laminates with recycled carbon fiber obtained by resin infusion under Flexible Tooling (RIFT) technology[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 199. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108328.
- [8] PEI C, CHEN P Y, KONG S C, et al. Recyclable separation and recovery of carbon fibers from CFRP composites: Optimization and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 278. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119591.
- [9] OLIVEUX G, DANDY L O, LEEKE G A. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties[J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 72: 61-99.
- [10] MUSTATA F, TUDORACHI N. Curing kinetics and thermal characterization of epoxy resin cured with amidodicarboxylic acids[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 125:285-296.
- [11] 李展, 邢明飞, 李紫鑫, 等. N,N-二甲基乙酰胺溶胀分离回收碳纤维增强环氧树脂复合材料[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(4): 7-12.
LI Zhan, XING Mingfei, LI Zixin, et al. Swelling and dissociation process of recycled carbon fiber epoxy resin composites by N,N-dimethylacetamide[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(4):7-12.
- [12] WEI Y, HADIGHEH S A. Development of an innovative hybrid thermo-chemical recycling method for CFRP waste recovery[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 260. DOI: 10.1016/j.compositesb.2023.110786.
- [13] ZHANG J, CHEVALI V S, WANG H, et al. Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 193. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108053.
- [14] LEE M, KIM D H, PARK J J, et al. Fast chemical recycling of carbon fiber reinforced plastic at ambient pressure using an aqueous solvent accelerated by a surfactant[J]. *Waste Management*, 2020, 118:190-196.
- [15] BRANFOOT C, FOLKVORD H, KEITH M, et al. Recovery of chemical recyclates from fibre-reinforced composites: A review of progress[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 215. DOI: 10.1016/j.POLYMDEGRADSTAB.2023.110447.
- [16] 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 Qiaole, DUAN Yufang, LIU Zhi, et al. Current status of carbon fiber reinforced polymer composites recycling and remanufacturing[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(1): 64-76.
- [17] LIU J H, ZHANG X Q, LIU S H, et al. Allyl-modified epoxy networks that break and reorganize at high temperatures to avoid Tg reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140674.
- [18] ANANTRAO J, MOTICHAND J, NARHARI B S. A review on: Glass transition temperature[J]. *International Journal of Advanced Research*, 2017, 5(8):671-681.
- [19] YEH H Y. Mixed mode fracture analysis of the lap shear specimen test per ASTM D1002[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2005, 24(8):839-853.
- [20] 朴颖慧, 王志, 文放. 典型碳纤维/环氧树脂复合材料热解动力学研究[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(6):139-143, 148.
PIAO Yinghui, WANG Zhi, WEN Fang. Study on pyrolysis kinetics of typical carbon fiber/epoxy composites[J]. *New Chemical Materials*, 2024, 52(6):139-143, 148.
- [21] URSACHE Ș, CERBU C, HADĂR A. Characteristics of carbon and kevlar fibres, their composites and structural applications in civil engineering—A review[J]. *Polymers*, 2023, 16(1). DOI: 10.3390/polym16010127.
- [22] XING M F, LI Z X, ZHENG G H, et al. Recycling of carbon fiber-reinforced epoxy resin composite via a novel acetic acid swelling technology[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109230.