

固体火箭发动机壳体碳纤维复合材料的 溶胀降解

聂婷^{1a}, 王焕春^{1a,2}, 李瑞怡^{1b}, 马岚^{1a,1b}, 王煊军^{1a,2*}

(1. 火箭军工程大学 a. 智剑实验室 b. 导弹工程学院, 西安 710025;

2. 陕西省特种能源化学与材料重点实验室, 西安 710025)

摘要: **目的** 降解固体发动机壳体, 回收其高性能碳纤维。**方法** 首先通过 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMAC)、乙酸 (CH_3COOH) 4 种有机溶剂对混合树脂为基体的 CFRP 溶胀效果比较, 分析不同的因素 (温度、时间) 对溶胀的影响。然后将溶胀后的固体发动机壳体复合材料在二乙二醇 (DEG)-氢氧化钾 (KOH) 体系中低温常压降解处理。**结果** 经过 2 h 溶胀处理, NMP 对固体发动机壳体复合材料具有最好的溶胀效果, 溶胀率达到 180.81%, 远超 DMF、DMAC、 CH_3COOH 溶胀效果。温度对各溶剂的溶胀效果均存在明显的影响。溶胀溶剂与聚合物基体基本不发生化学反应。可通过旋转蒸发再生。在 DEG-KOH 体系中, 树脂降解率接近 100%, 同时可得到表面清洁、力学性能保留 90% 以上的碳纤维 (CF)。**结论** 得到了一种固体发动机壳体复合材料绿色处理的手段, 实现了胺固化环氧树脂基碳纤维复合材料的降解回收。

关键词: 固体发动机壳体; 胺固化树脂基碳纤维复合材料; 碳纤维回收; 溶胀; 降解; 化学法

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2024)11-0082-10

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.11.011

Swelling Degradation of Carbon Fiber Composites in Solid Rocket Engine Shells

NIE Ting^{1a}, WANG Huanchun^{1a,2}, LI Ruiyi^{1b}, MA Lan^{1a,1b}, WANG Xuanjun^{1a,2*}

(1. a. Zhijian Laboratory, b. Missile Engineering College, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Special Energy Chemistry and Materials, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT: The work aims to degrade solid engineshell and recycle its high-performance carbon fiber. The swelling effect of N-methylpyrrolidone (NMP), dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMAC) and acetic acid (CH_3COOH) on CFRP based on mixed resin was compared, and the effect of different factors (temperature and time) on swelling was analyzed. Then, the swelling solid engine shell composite was degraded in diethylene glycol (DEG)-potassium hydroxide (KOH) system at low temperature and atmospheric pressure. NMP had the best swelling effect on solid engine shell composite after 2 hours of swelling treatment, and the swelling rate reached 180.81%, which was far higher than DMF, DMAC and CH_3COOH in swelling effect. The temperature had an obvious effect on the swelling effect of each solvent. The swelling solvent and the polymer matrix

收稿日期: 2024-07-25; 修订日期: 2024-08-11

Received: 2024-07-25; Revised: 2024-08-11

引文格式: 聂婷, 王焕春, 李瑞怡, 等. 固体火箭发动机壳体碳纤维复合材料的溶胀降解[J]. 装备环境工程, 2024, 21(11): 82-91.

NIE Ting, WANG Huanchun, LI Ruiyi, et al. Swelling Degradation of Carbon Fiber Composites in Solid Rocket Engine Shells[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(11): 82-91.

*通信作者 (Corresponding author)

did not react chemically. It could be regenerated by rotary evaporation. The degradation rate of resin was close to 100%, and the carbon fiber (CF) with clean surface and mechanical properties of more than 90% could be obtained. A green treatment method of solid engine shell composite has been obtained, realizing the degradation and recycle of amine-cured epoxy resin-based carbon fiber composite.

KEY WORDS: solid engine shell; amine-cured resin-based carbon fiber composite; carbon fiber recycling; swelling; degradation; chemical method

碳纤维增强树脂基复合材料 (CFRP) 因其优异的力学性能、耐腐蚀性能和耐高温性能, 在航空航天、风电叶片、压力容器、桥梁建筑、交通工具等领域备受青睐^[1-4]。尤其高性能碳纤维增强的复合材料, 成为飞行器蒙皮、固体火箭发动机壳体等航天和军工领域关键装备的主要结构材料。2022 年全球碳纤维需求中, 航空航天军工领域的 CFRP 用量比 2021 年增长了 28.3%^[5], 2023 年更是占了全球碳纤维市场需求的 49.9%^[6], 其中超过 80% 成是高性能碳纤维。使用量的不断上升也造成了大量边角料、残次品的产生, 而随着服役时间的延长, 这类装备退役后还将形成大量具有高剩余价值性能的复合材料^[7]。对废弃 CFRP 的合理处置, 成为这类材料广泛应用过程中必须解决的现实问题。

固体火箭发动机壳体使用 T700、T800 以及更高性能碳纤维作为增强材料, 具有极好的化学稳定性和热稳定性, 能承受高达上千摄氏度的高温, 在自然环境中也将长期稳定存在, 成为半永久性固体废弃物。因此, 通过焚烧或者粉碎的方式来处理这些废弃物, 不仅会造成极大的经济价值损失, 还会造成严重的环境污染。对碳纤维增强复合材料进行回收和循环利用, 是这类材料最具潜力的处置方法。Rijo 等^[8]、Hanaoka 等^[9-10]报道了采用酸解的方法处理树脂复合材料, 实现碳纤维的回收。由于硝酸具有强烈的氧化性, 可以在较高温度下氧化分解树脂基体, 因此酸解被认为是能够有效处理复合材料的方法。Schamel 团队^[11]报道了一种选择性降解胺固化树脂基碳纤维复合材料的方法, 他们采用两步工艺, 在常压、150 °C 下。使用双氧水作为溶剂, 分解了树脂中的交联网络, 获得了表面光滑的回收碳纤维。测试结果表明, 回收碳纤维能保持 95% 以上原丝的力学性能。类似的方法还包括以 NaOCl^[12]、CH₃COOH-H₂O₂^[13]、丙酮-双氧水^[14]混合溶剂作为氧化剂的降解方法。为了提高分解树脂的选择性, Zhao 等^[15]报道了使用单乙醇胺作为溶剂分解双马来酰亚胺基 CFRP。该团队使用这一方法在 60 min 内实现了 99% 的树脂降解率, 并保留了碳纤维 95% 的抗拉强度^[16]。这可能是由于 KOH 能有效促进树脂中酯键的分解和断裂, 从而使酸酐固化的树脂分解为单体。

一般的化学试剂难以在温和条件下高效降解树脂, 但溶胀作用可以使 CFRP 体积膨胀, 利于溶剂体

系渗透, 使三维网络结构更快瓦解。Dang 等^[17]用硝酸在 400 h 条件下处理后, 完全降解了胺固化树脂。Tian 等^[18]发现, 胺固化环氧树脂 (EP) 的降解率对溶胀率有强烈的依赖性, 当 EP 溶胀率达到 130% 时, EP 能够在短时间内降解完全。因此, CFRP 通常需要经过溶胀预处理, 溶胀被认为是影响降解过程的重要步骤。被用于溶胀的溶剂包括 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMAC)、乙酸 (CH₃COOH) 等。通常溶胀被认为是溶剂作用于树脂交联网络中 N、O、H 等原子形成氢键, 促使发生碳纤维布层间分离的过程, 不会引发树脂网络中 C—C、C—N 和 C—O 键的断裂。溶胀的主要作用是使原有层状结构变得松散, 加快分解反应步骤中扩散和交换作用的进行^[19,20]。

尽管不同的溶剂体系都能溶胀、降解胺固化、酸酐固化的环氧树脂复合材料树脂基体, 但以单一树脂体系的降解和碳纤维回收为主。固体发动机壳体复合材料使用双酚 A 二缩水甘油醚 (E-51) 和 4,5-环氧四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯 (TDE-85) 作为树脂基体, 对于这类混合树脂复合材料分解和回收的方法尚未开展。对固体火箭发动机壳体复合材料的降解回收的溶胀和降解工艺条件、溶胀和降解机理的探索研究仍有必要。

本文以固体火箭发动机壳体复合材料为研究对象, 采用溶胀、降解两步方法, 降解复合材料树脂基体, 回收高性能碳纤维。对溶胀过程的影响因素进行了详细比较, 对降解回收效果进行了试验验证, 并且将该方法应用于市面广泛采用的双酚 A 二缩水甘油醚 (E-51) 胺固化 CFRP 的降解回收, 同样也得到了较好的回收结果。为固体火箭发动机壳体复合材料的处置以及同一类的胺固化 CFRP 的降解回收提供了参考。

1 试验

1.1 试样处理及方法

1) 材料切割。固体火箭发动机壳体 CFRP (由 2 种树脂及 4,4-二氨基二苯基甲烷固化剂等合成, 壳体结构为碳纤维三维湿法缠绕编织, 且其外层黏附一层橡胶绝热层) 为制造过程样品。将材料切割成 20 mm×25 mm×5 mm 大小 (3~5 g), 试验前切除橡胶

绝热层。

2) 试验方法。试验使用配备冷凝器管的 250 mL 三颈烧瓶, 在常压下进行。采用温度计(室温~380 °C, 分度为 0.1 °C) 测量实际反应温度。使用电热套加热。试验在通风橱中进行。溶胀和降解后的样品经过滤分离。

3) CFRP 溶胀过程。将 40 mL 溶剂加入三口烧瓶, 打开冷凝水开关, 用加热套将溶液加热到指定温度后, 称取 1 块 CFRP 放入溶胀溶剂中。反应结束后, 样品与溶液通过过滤分离, 将固体静置 5 min, 再用去离子水清洗 3 次, 然后将溶胀后的 CFRP 放入 100 °C 真空烘箱中烘干至恒质量。

4) CFRP 降解。在三口烧瓶中加入适量二乙二醇作为溶剂, 加入 KOH (质量分数为 10%) 作为催化剂, 打开冷凝水开关, 用加热套将烧瓶内液体加热至指定温度。将经过溶胀并干燥的壳体 CFRP 浸入溶剂中, 在 180 °C 处理 2 h。反应结束后, 过滤分离固体(碳纤维)与液体, 用丙酮和去离子水在超声浴中洗涤回收纤维交替 2 次, 每次 15 min。洗净后将碳纤维放入 100 °C 真空烘箱中烘干至恒质量, 计算壳体 CFRP 的降解率。

1.2 分析方法

树脂膨胀的程度和降解程度由方程(1)和(2)的溶胀率 S 和降解率 D_r 确定。

$$S = \frac{M_1 - M_2}{M_0 \cdot M_r} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$D_r = \frac{M_0 - M_3}{M_0 \cdot M_r} \cdot 100\% \quad (2)$$

式中: M_0 为 CFRP 层压板的原始质量; M_1 为膨胀后的 CFRP 层压板(含有一定量的溶剂)的质量; M_2 为膨胀后的 CFRP 层压板干燥处理后的质量; M_3 为降解后固体产物干燥处理后的质量; M_r 为原始 CFRP 的环氧树脂质量分数, 由 TGA 测定。

2 壳体 CFRP 的溶胀结果与讨论

为了确定壳体 CFRP 的耐热性能和树脂含量, 试验首先对壳体 CFRP 进行热重分析, 结果如图 1 所示。通过测试发现, 该类样品在 350 °C 以下几乎没有质量损失, 具有非常好的热稳定性, 表明在该温度以下, 壳体 CFRP 中的树脂本身不会发生分解。温度超过 350 °C 后, 壳体 CFRP 质量损失明显, 800 °C 时质量仅剩 72.16%。这是树脂基体高温分解所致, 也说明这类样品中树脂含量为 27.84%。壳体 TGA 结果与报道所述一致^[21]。

2.1 CFRP 溶胀的最佳工艺条件探索

试验比较了不同温度下壳体 CFRP 在 NMP、

DMF、DMAC、乙酸溶剂中 2 h 后的溶胀率 S (100~180 °C), 如图 2 所示。结果表明, 随着温度的升高, 所有溶剂中溶胀率均有明显增加。这是因为温度升高能够加快溶剂的传质速率, 强化溶剂分子在环氧树脂表面和周围环境的扩散过程。经过溶胀的壳体 CFRP, 层间黏附力显著下降, 如图 3 所示, 与报道的现象一致^[19-20]。

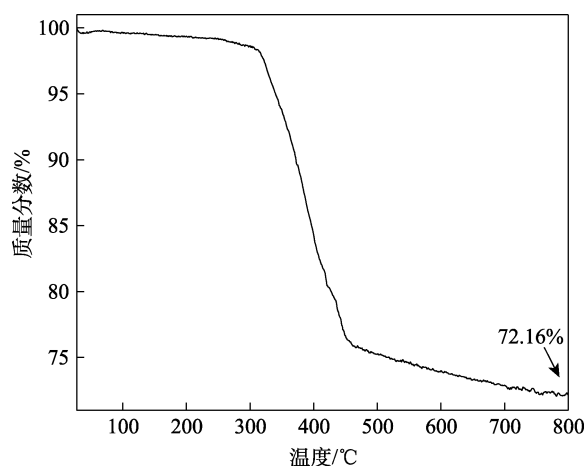


图 1 壳体 CFRP 的 TGA 曲线
Fig.1 TGA curve of shell CFRP

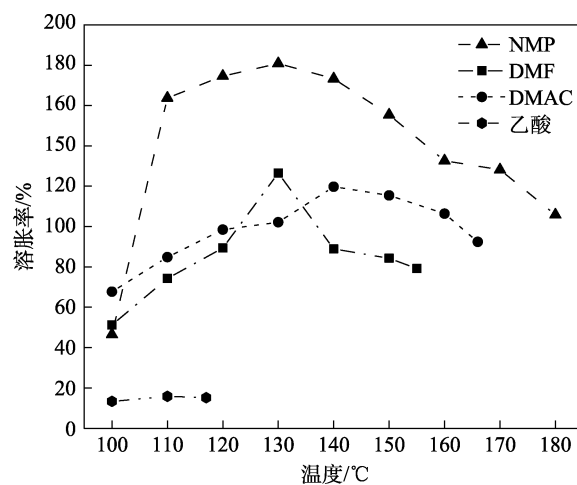


图 2 温度对 CFRP 溶胀的影响
Fig.2 Effect of temperature on CFRP swelling

经分析发现, 随着温度进一步提高, 不同壳体 CFRP 的溶胀率存在明显的拐点。温度高于某一阈值后, 溶胀率反而下降。通常认为, 含有 N、H、O 的溶剂, 可以与树脂中的—OH、C—O—C、C—N 的 H、O、N 形成氢键, 从而使复合材料发生分层现象。在氢键形成过程中, C—N、C—O—C、C—C 等化学键没有发生断裂和新键的形成。

从壳体 CFRP 溶胀率的计算公式分析可知, 在原始树脂含量不变的情况下, 溶胀后样品质量的减少是导致溶胀率下降的主要原因。这可能是由于壳体中混合树脂与溶胀试剂之间除了形成氢键、促使壳体分层

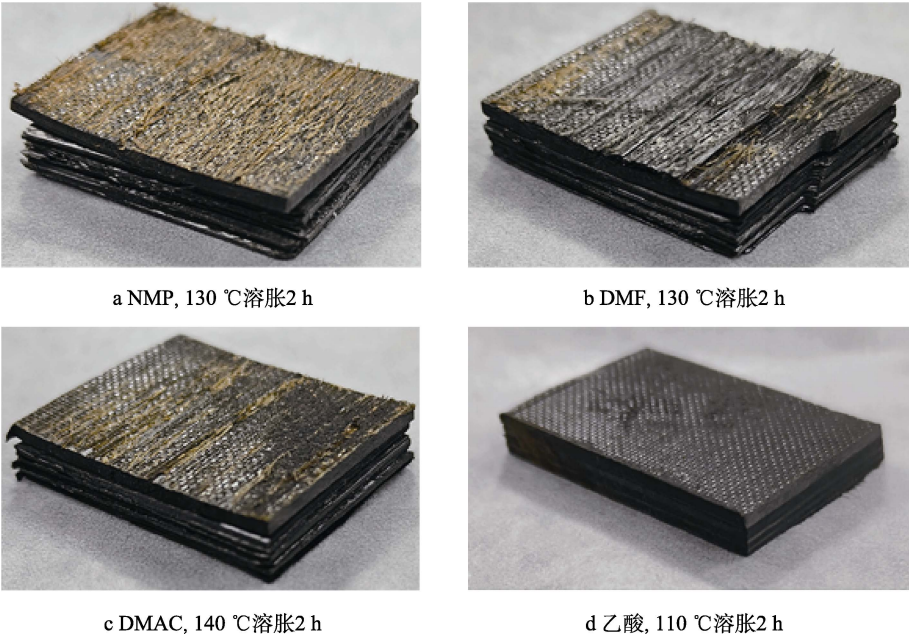


图 3 不同溶胀试剂对壳体的溶胀干燥后的壳体

Fig.3 Shell after swelling and drying by different swelling reagents: a) NMP, swelling at 130℃ for 2h; b) DMF, swelling at 130℃ for 2h; c) DMAC, swelling at 140℃ for 2h; d) acetic acid, swelling at 110℃ for 2h

之外,还存在其他化学反应,导致树脂的分解^[19]。随着温度的升高,后者作用更加明显,从而使树脂含量下降,导致了溶胀率的下降。

比较还发现,NMP对壳体CFRP具有最高的溶胀率,130℃、2h条件下可以达到180.81%,远高于DMF中130℃和DMAC中140℃的溶胀率(126.55%和119.76%)。在乙酸中,壳体CFRP的溶胀率较低,并且乙酸沸点较低(117℃),在常压下并不能进一步提高对壳体CFRP的溶胀效果。

试验还比较了固定温度下不同溶剂中溶胀率的变化规律,如图4所示。在溶剂沸点以下,NMP、DMF、DMAC对CFRP的溶胀率在2h达到最大,随着反应时间继续延长,溶胀率略有降低。由于NMP、DMF、DMAC对壳体树脂基体可能存在的分解作用,随着溶胀的进行,溶剂与树脂的接触界面增加,使得树脂表面的溶解过程加快,因此延长溶胀时间,并不能更有效地促进壳体CFRP的分层。综合溶胀时间、温度和溶胀率,选择NMP作为壳体CFRP溶胀试剂,溶胀条件为130℃、2h。

2.2 溶胀后产物的表征

2.2.1 表面形貌

使用SEM对CFRP溶胀前后的表面形貌进行分析,结果如图5所示。分析发现,原CFRP表面被树脂覆盖,其断面可看到内部较为致密,碳纤维与树脂界面紧实,几乎没有空隙。经NMP溶胀后,CFRP表面的树脂被明显剥离,这也是导致碳纤维复合材料分层的原因。溶胀过程中,NMP溶剂在高温下渗入

树脂内部,破坏了碳纤维和树脂的界面,从而导致层间分离。同时,这种渗入以及形成的氢键,使得树脂体积膨胀,形成更多空隙,结构更加松散,如图5d所示。这也使得后续降解过程中溶剂与树脂的接触界面更大,促进溶剂的扩散^[22],有利于降解的进行。同时也可以发现,在溶胀过程中,碳纤维表面部分树脂发生溶解、碎裂和脱黏^[23],导致树脂脱离CFRP材料,这与溶胀率的变化规律相符。

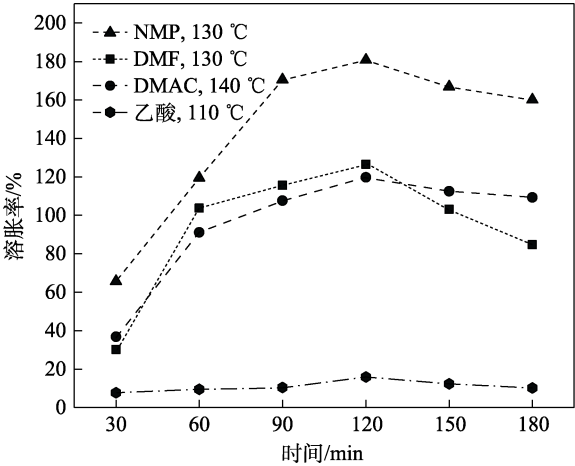


图 4 时间对 CFRP 溶胀的影响

Fig.4 Effect of time on CFRP swelling

2.2.2 XPS 表征

采用XPS表征了CFRP溶胀前后表面元素的化学状态,结果如图6所示。分析发现,溶胀前后表面元素种类、化学状态没有明显变化,说明溶胀反应中

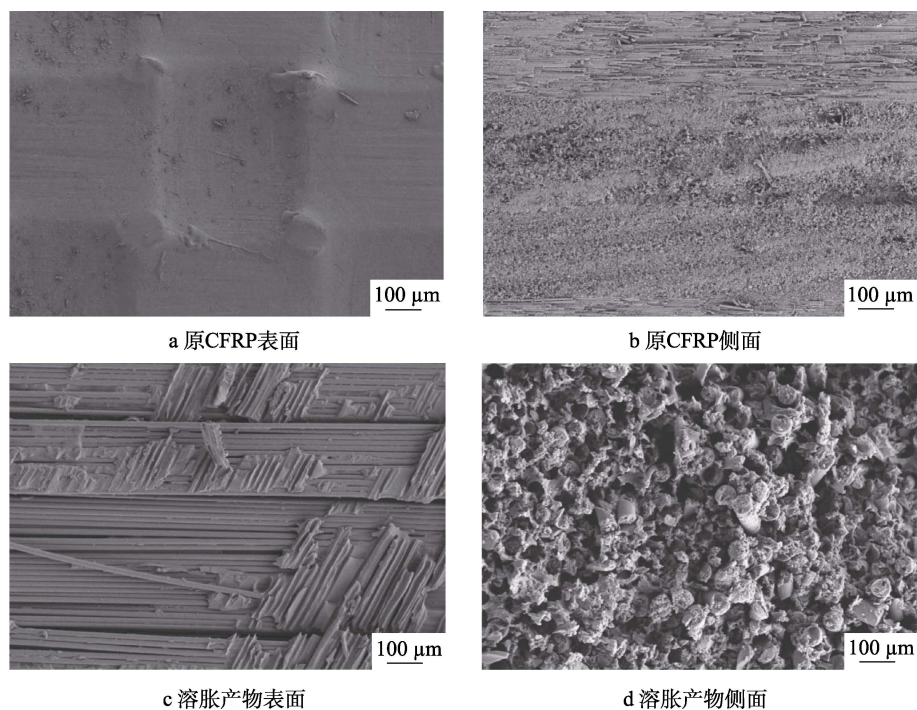


图 5 壳体 CFRP 溶胀前后的 SEM 形貌

Fig.5 SEM before and after shell CFRP swelling: a) surface of the original CFRP; b) side of the original CFRP; c) surface of the swelling product; d) side of the swelling product

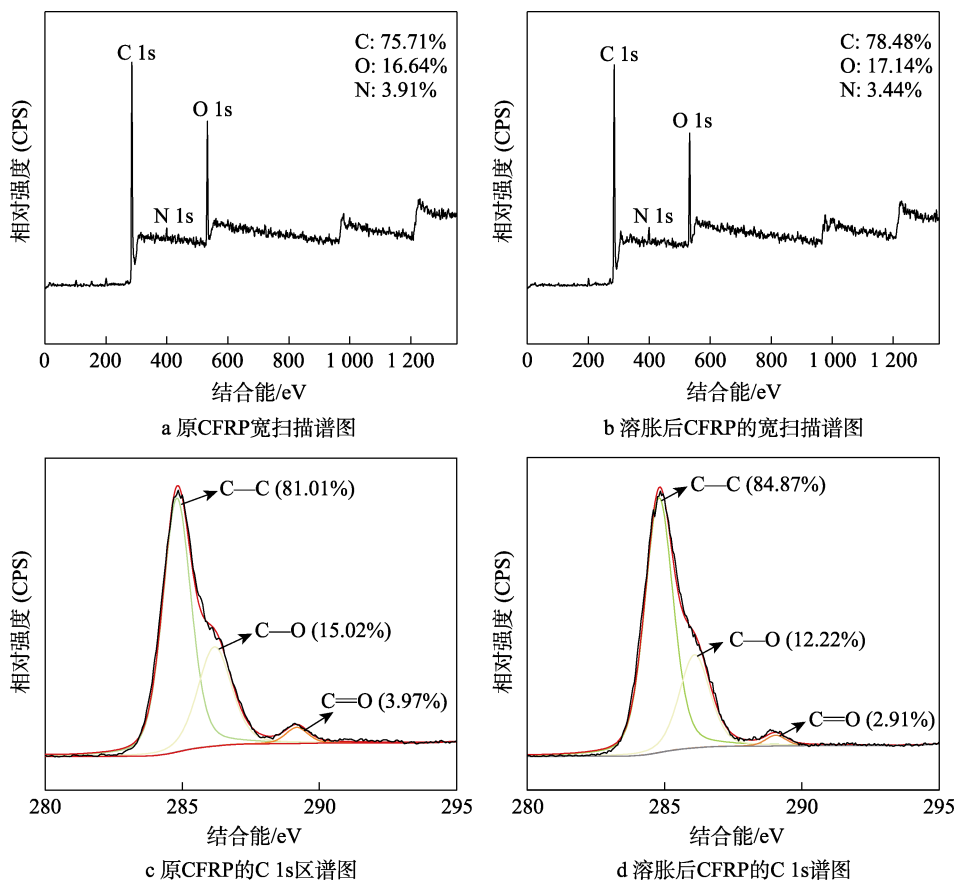


图 6 壳体 CFRP 表面溶胀前后 XPS 谱图

Fig.6 XPS before and after swelling on the surface of CFRP shell: a) broad scan spectrum of original CFRP; b) broad scan spectrum of CFRP after swelling; c) C 1s region spectrum of the original CFRP; d) C 1s spectrum of CFRP after swelling

并没有新的化学官能团形成或原有官能团分解, 可以认为溶胀属于物理变化^[20], 与文献报道基本一致。通过观察 C 的精细谱可知, C—C 键来自树脂的骨架, C—O 键是树脂中 C—O—C 键, 少量的 C=O 键来自树脂基体中未反应的酯基键。比较发现, 尽管经过溶胀后 3 种化学键的相对含量比例略有变化, 但溶胀前后 C 的化学位移几乎没变。这表明溶胀未改变树脂的化学键类型, 而是由于表面氢键形成, 使得不同表面官能团相对含量改变。

2.2.3 红外表征

为了解溶胀过程中的相关机理, 将原 CFRP 与在 130 ℃ 的 NMP 溶液中溶胀 2h 的产物分别进行了 FTIR 测试与比较, 结果如图 7 所示。溶胀产物在 1 726、1 659 cm⁻¹ 的环羰基 C=O 伸缩振动证实了 NMP 附着在产物上, 且其结构完整。DMF、DMAC、乙酸溶胀后的产物也有类似现象, 这归因于溶剂与 CFRP 的强相互作用, 与干燥后产物质量大于或稍小于原 CFRP 现象相互印证, 这与文献[24]中所述一致。固化树脂形成的三维网络主要含 C—C、C—N、C—O—C 键^[25], 而壳体溶胀前后的特征基团未消失, 溶胀后产物在 1 612、1 504、1 456 cm⁻¹ 出现苯环骨架信号, 说明溶胀前后大分子苯骨架未发生化学变化, 表明壳体树脂基的基本结构未发生较大变化, 而 3 724、3 610、3 358 cm⁻¹ 处的—OH 峰信号加强、峰型变宽, 且发生向低波数发生了移动的现象, 表明壳体与 NMP 溶剂之间产生了分子间氢键作用^[26]。

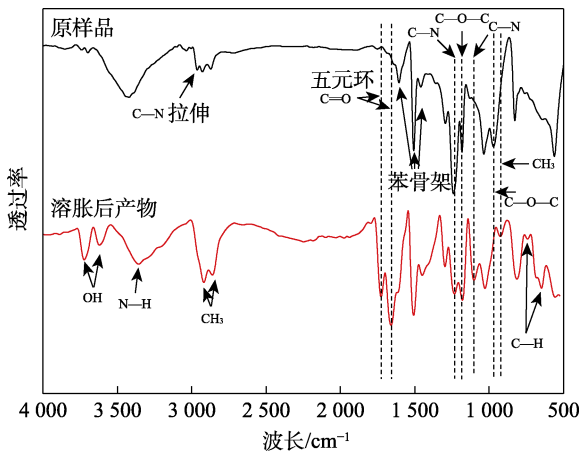


图 7 壳体 CFRP 溶胀前后 FTIR
Fig.7 FTIR before and after shell CFRP swelling

2.3 溶胀机制

通常溶剂的溶度参数是判断溶胀效果和溶剂选择的主要依据^[27]。NMP、DMAC、DMF、乙酸的分子式及相关特性见表 1。NMP、DMF、DMAC 含有羰基 (C=O)、乙酸含有羧基 (—COOH), 能够与固化后的环氧树脂极性基团相互作用、形成氢键。4 种

溶剂的极性由大到小为 NMP、DMAC、DMF、乙酸^[28]。NMP、DMF、DMAC、乙酸溶度参数分别为 22.9、24.86、22.77、21.46 MPa^{1/2}, 环氧树脂溶度参数为 19.85~20.46 MPa^{1/2}, 都接近环氧树脂溶度参数^[29]。

表 1 溶剂基本性质
Tab.1 Physical properties of solvents

名称	结构式	化学式	溶度参数/ MPa ^{1/2}	沸点/ ℃
N-甲基吡咯 烷酮		C ₅ H ₉ NO	22.9	202
N,N-二甲基 甲酰胺		C ₃ H ₇ NO	24.86	153
N,N-二甲基 乙酰胺		C ₄ H ₉ NO	22.77	164
醋酸		CH ₃ COOH	21.46	117.9

有报道以单一的溶解度参数作为溶胀溶剂选择的依据^[23]。乙酸的溶解度参数更接近环氧树脂的溶解度参数, 但经过试验发现, 其溶胀效果欠佳。这可能与 CFRP 的树脂组成以及溶胀的过程有关。溶胀是溶剂分子与树脂中官能团作用的结果, 包括氢键的形成、溶剂的扩散和交换。由于氢键的形成一般只发生在树脂表面, 只有当溶剂扩散进入树脂内部, 才能使 CFRP 发生分层。而溶剂对树脂的分解作用, 有利于提供更多的溶胀界面, 促进溶胀的发生。

NMP 中 CFRP 溶胀过程可能存在的氢键类型如图 8 所示。NMP 是良好的氢键受体^[30], 所以 CFRP 与 NMP 可能形成 H—O、H—N、N—H 等氢键^[31], 拉大了三维网络空间, 从而导致 CFRP 软化与分层。固化树脂网络中醚键的 O 与 NMP 中甲基上的 H 形成 H—O 键。叔胺上的 N 原子与 NMP 上的 N 原子都具有强电负性, 会相应地吸引对方氢键受体中的 H 原子形成 H—N 键和 N—H 键。固化树脂网络中的 OH 中的 H 会从 NMP 中的 O 中吸收电子, 最后形成 H—O 氢键。由于复合材料溶胀属于形成氢键的过程, NMP 分子未发生分解等化学反应, 所以经过溶胀后的溶剂能通过旋转蒸馏方法实现回收, 回收率超过 90%, 具有一定的经济价值。

3 壳体 CFRP 的降解结果与讨论

3.1 CFRP 降解的最佳工艺条件探索

本文探究了温度、时间、KOH 浓度对溶胀干燥

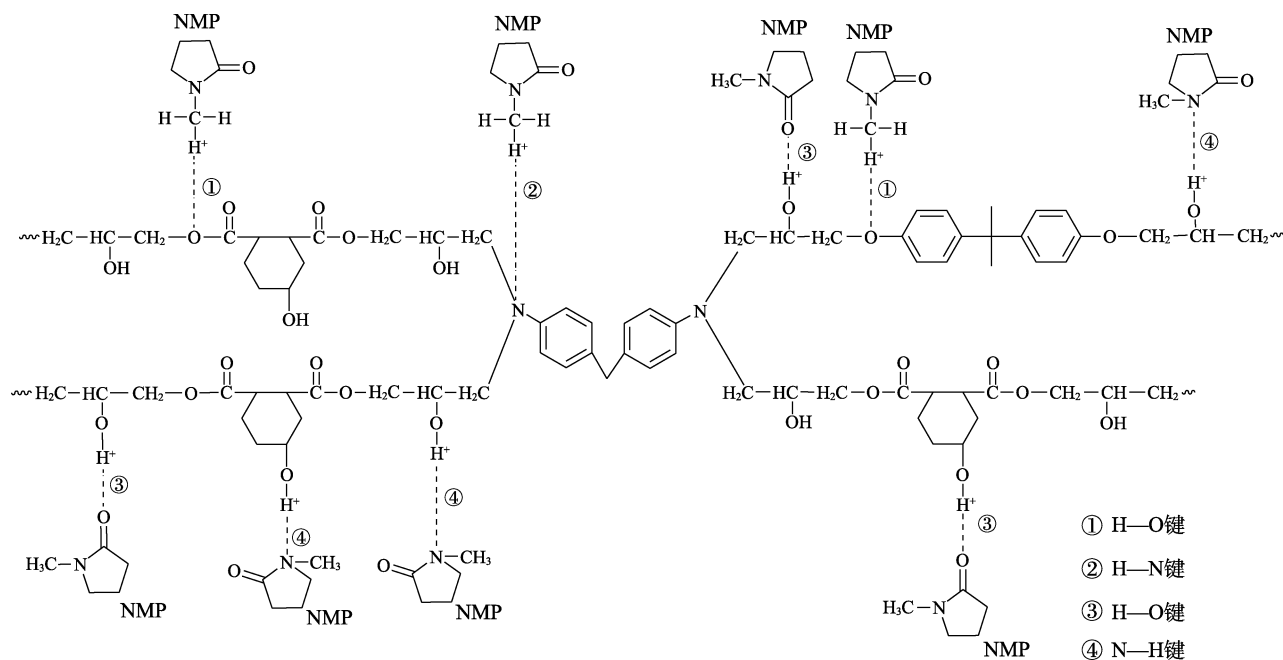


图 8 NMP 通过氢键作用溶胀 CFRP 机理

Fig.8 Mechanism of CFRP swelling by hydrogen bonding of NMP

后的壳体降解率的影响因素,如图 9 所示。由图 9 可知,在 130、140 ℃ 条件下,壳体的降解率达到了 80% 以上,在 150 ℃ 就达到了 97.03% 的降解率。此温度远低于 DEG 沸点 (245 ℃),进一步有效减少了 DEG 对环境的污染。之后提高温度,降解率无较大变化。

在此温度下探究了 KOH 浓度及时间对壳体降解率的影响,如图 10 所示。由图 10 可知,随着时间的延长,壳体降解率逐渐升高,而 KOH 浓度越高,降解率也随之越高,在 KOH 质量分数为 10%、150 ℃、反映 2 h 条件下,壳体的降解率接近 100%。

3.2 CFRP 降解工艺及回收效果

实际壳体材料的溶胀降解工艺流程如图 11 所

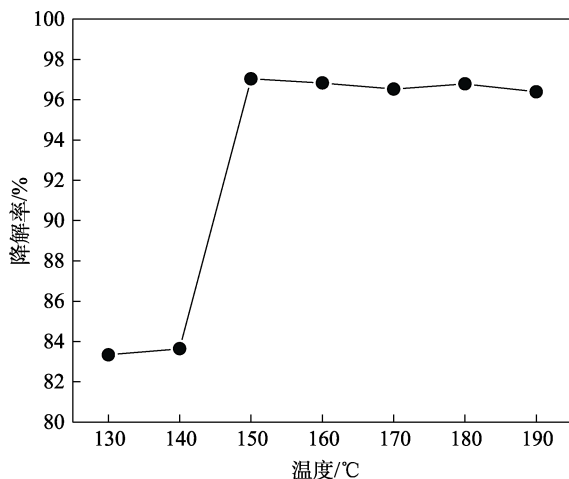


图 9 10%KOH 反应 2 h 条件下温度对壳体降解率的影响
Fig.9 Effect of temperature on shell degradation rate under the condition of 10wt%KOH reaction for 2 h

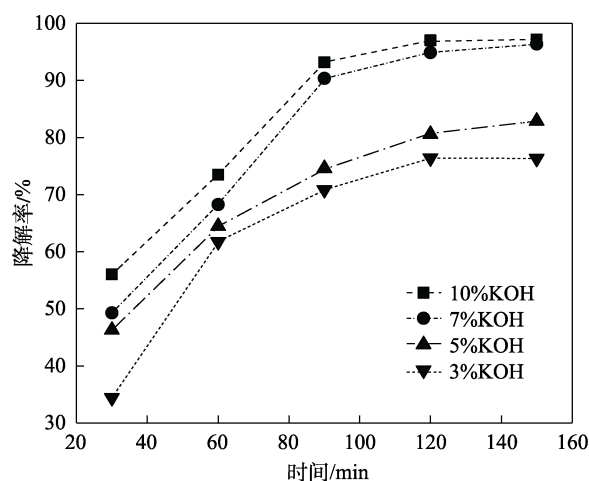


图 10 150 ℃ 条件下时间和催化剂浓度对壳体降解率的影响

Fig.10 Effect of time and catalyst concentration on shell degradation rate at 150 ℃

示。结果表明,经过 NMP 溶胀的壳体材料,在 DEG-KOH 体系中的降解率为 97.03%,表明树脂被几乎完全分解。回收碳纤维表面清洁,形貌完整,没有被过度分解而损伤表面结构,如图 12 所示。说明 NMP 溶胀工艺基础上的 DEG 降解方法,可以实现壳体 CFRP 中碳纤维的回收。力学测试表明,回收碳纤维抗拉伸强度达到原纤维 90% 以上,达到固体火箭发动机壳体复合材料回收处置的目的。将该工艺方法应用于市面上广泛使用的 E-51CFRP 的降解回收,同样也得到了较好的回收结果,说明该方法具有一定的普适性。

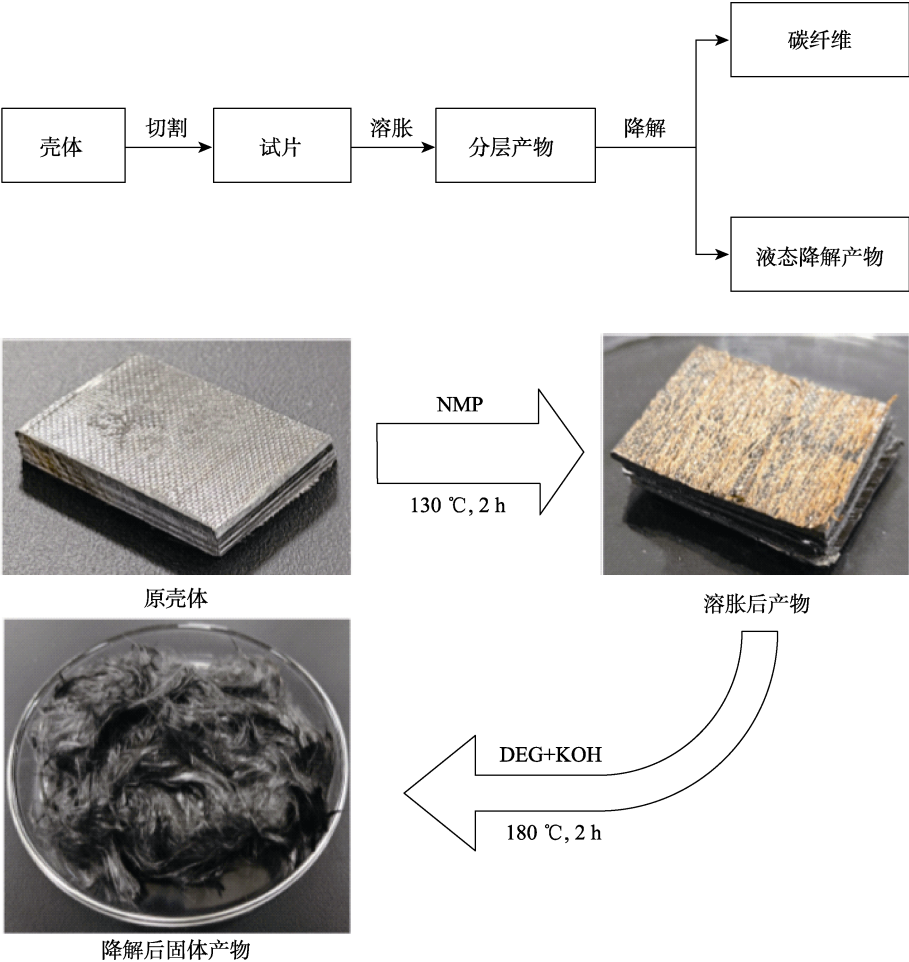


图 11 壳体 CFRP 回收工艺
Fig.11 CFRP recycling process of shell

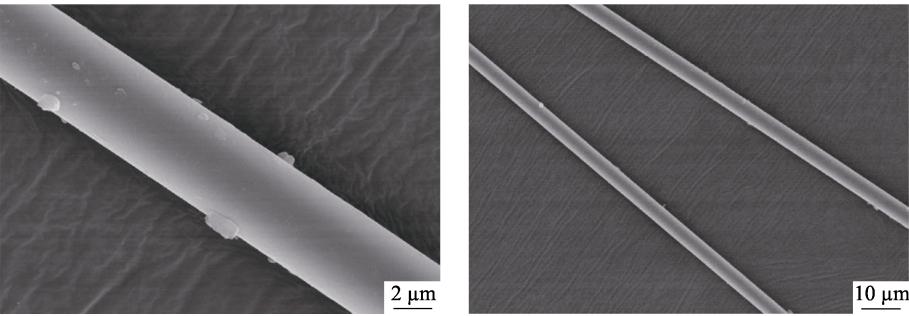


图 12 回收碳纤维的 SEM 形貌
Fig.12 SEM image of recycled carbon fiber

4 结论

本文以固体火箭发动机壳体复合材料的回收处置为目标, 比较研究了不同溶剂对壳体 CFRP 的溶胀效果, 探讨了温度、时间对溶胀率的影响, 确定了理想的溶胀条件, 并进行了壳体 CFRP 降解试验, 获得了 97.03% 的树脂降解率, 实现了碳纤维的清洁、高力学性能回收。

1) 在 NMP、DMF、DMSO、乙酸等有机溶剂中,

温和条件下壳体 CFRP 均会发生溶胀, 从而导致原本致密 CFRP 发生分层和松散现象。

2) 相比于 DMF、DMSO、乙酸等溶剂, NMP 对 CFRP 的溶胀效果最好, 在 130 °C、2 h 下对 CFRP 的溶胀率达到 180.81%。NMP 溶剂能通过旋转蒸发实现再生, 具有一定的经济价值。

3) 以二乙二醇为溶剂, 添加 10% 的 KOH, 溶胀干燥后的壳体 CFRP 在 150 °C、2 h 条件下的降解率接近 100%, 可以回收表面清洁、保留良好力学性能的

碳纤维。

4) 固体发动机壳体复合材料属于高性能混合树脂复合材料, 含有 E-51 和 TDE-85 等 2 种典型环氧树脂。通过对商用 E-51CFRP 进行的试验验证, 说明本文研究结果对于含有以上述 2 种树脂的复合材料降解、回收, 都具有借鉴价值, 该方法具有普适性。

参考文献:

- [1] SARKER M, ALI HADIGHEH S, DIAS-DA-COSTA D. A Performance-Based Characterisation of CFRP Composite Deterioration Using Active Infrared Thermography[J]. *Composite Structures*, 2020, 241: 112134.
- [2] MACHADO J J M, GAMARRA P M R, MARQUES E A S, et al. Numerical Study of the Behaviour of Composite Mixed Adhesive Joints under Impact Strength for the Automotive Industry[J]. *Composite Structures*, 2018, 185: 373-380.
- [3] 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: 108053.
- [4] 马治军, 黄朝阳, 滕昊, 等. 钢-CFRP 异质复合 B 柱的弯曲实验分析[J]. *精密成形工程*, 2023, 15(1): 101-105.
MA Z J, HUANG X Y, TENG H, et al. Bending Test Analysis of Steel-CFRP Hybrid Composite B-Pillar[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2023, 15(1): 101-105.
- [5] 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, 34(5): 16-35.
LIN G. Why Domestic Carbon Fibers Break through—2022 Global Carbon Fiber Composites Market Report[J]. *Textile Science Research*, 2023, 34(5): 16-35.
- [6] 林刚. 2023 年全球碳纤维复合材料市场报[EB/OL]. https://mp.weixin.qq.com/s/_9_jXw6biCoXTzPrvh-IIA,2024-03-27.
LIN G. 2023 Global Carbon Fiber Composites Market Report[EB/OL]. https://mp.weixin.qq.com/s/_9_jXw6biCoXTzPrvh-IIA,2024-03-27.
- [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] RIJO B, DIAS A P S, SANTOS CARVALHO J P. Recovery of Carbon Fibers from Aviation Epoxy Composites by Acid Solvolysis[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2023, 35: e00545.
- [9] HANAOKA T, ARAO Y, KAYAKI Y, et al. New Approach to Recycling of Epoxy Resins Using Nitric Acid: Regeneration of Decomposed Products through Hydrogenation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(37): 12520-12529.
- [10] 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.
- [11] SCHAMEL E, WEHNERT G, SCHLACHTER H, et al. Chemical Recycling of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites Using Mild Conditions[J]. *ChemieIngenieur-Technik*, 2021, 93(10): 1619-1628.
- [12] YU A, HONG Y, SONG E, et al. Advanced Oxidative Chemical Recycling of Carbon-Fiber Reinforced Plastic Using Hydroxyl Radicals and Accelerated by Radical Initiators[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 112: 193-200.
- [13] MA Y J, NAVARRO C A, WILLIAMS T J, et al. Recovery and Reuse of Acid Digested Amine/Epoxy-Based Composite Matrices[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 175: 109125.
- [14] LI J, XU P L, ZHU Y K, et al. A Promising Strategy for Chemical Recycling of Carbon Fiber/Thermoset Composites: Self-Accelerating Decomposition in a Mild Oxidative System[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(12): 3260-3263.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] DANG W R, KUBOUCHI 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.
- [18] 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.
- [19] 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: 109230.
- [20] LI Z X, XING M F, ZHAO L, et al. Recovery of Carbon Fiber-Reinforced Polymer Waste Using Dimethylacetamide Base on the Resin Swelling Principle[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 1050827.
- [21] 李龙, 田野, 李安东. EP/DDM 固化工艺及增韧改性研究[J]. *沈阳化工大学学报*, 2014, 28(4): 348-354.
LI L, TIAN Y, LI A D. EP/DDM Curing Process and Toughening Modification[J]. *Journal of Shenyang Uni-*

- versity of Chemical Technology, 2014, 28(4): 348-354.
- [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] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 41-42.
- WENG S F, XU Y Z. Fourier transform infrared spectrum analysis [M]. 3rd Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2016: 41-42.
- [27] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2010: 54-55.
- JIN R G, HUA Y Q. Polymer Physics[M]. 3rd Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 54-55.
- [28] 许文林, 毛峰, 王进, 等. 蒽在 N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺和 1-N-2-甲基吡咯烷酮中溶解度的测定与关联[J]. *化学工程*, 2006, 34(12): 44-47.
- XU W L, MAO F, WANG J, et al. Solubility Behavior of Anthracene in N, N-Dimethylformamide, N, N-Dimethylacetamide and N-Methylpyrrolidinone[J]. *Chemical Engineering*, 2006, 34(12): 44-47.
- [29] HANSEN C M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook[M]. 2nd ed. Boca Raton, Fla: Taylor & Francis, 2007: 1-544.
- [30] WATH S B, KATARIYA M N, SINGH S K, et al. Separation of WPCBS by Dissolution of Brominated Epoxy Resins Using DMSO and NMP: A Comparative Study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 391-398.
- [31] 李展, 邢明飞, 李紫鑫, 等. N, N-二甲基乙酰胺溶胀解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 Z, XING M F, LI Z X, 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.