

# 超临界正丁醇对回收碳纤维 复合材料的降解及表征

黄海鸿, 张保玉, 赵志培

(合肥工业大学机械工程学院, 机械工业绿色设计与制造重点实验室, 合肥 230009)

**摘要** 采用响应面分析方法设计超临界正丁醇降解废弃的碳纤维/环氧树脂(CF/EP)复合材料降解实验, 用以回收碳纤维. 通过 Design-Expert V8.0 建立环氧树脂降解率和工艺参数之间的数学模型, 获得了最优工艺参数; 通过图形优化研究了工艺参数对环氧树脂基体降解率的影响规律; 通过场发射电子扫描显微镜、原子力显微镜、X射线光电子能谱仪、显微共焦激光拉曼光谱仪及单丝拉伸等分析最优工艺参数下回收的碳纤维的表面形貌、表面化学、石墨化程度及力学性能. 结果表明, 建立的数学模型拟合误差范围为 $\pm 5.5\%$ , 实现了回收工艺参数的预估; 单因素对环氧树脂基体降解率的影响程度为: 反应温度>保温时间>添加剂浓度>正丁醇含量; 最优工艺参数为: 反应温度 330  $^{\circ}\text{C}$ , 保温时间 60 min, 添加剂浓度 0.0538 mol/L, 投料比 0.024 g/mL. 回收的碳纤维表面无残留树脂, 没有发生明显的石墨化, 且表面平均粗糙度与原碳纤维相近; 与原始碳纤维相比, 回收的碳纤维的拉伸强度约为原碳纤维的 93.58%, 杨氏模量约为原碳纤维的 94.87%.

**关键词** 超临界正丁醇; 降解; 回收碳纤维; 碳纤维/环氧树脂复合材料

**中图分类号** O633.13; O69

**文献标志码** A

碳纤维/环氧树脂(CF/EP)复合材料广泛应用于航空航天、汽车及风电等领域<sup>[1-4]</sup>. 在 CF/EP 复合材料生产过程中产生的边角料、残次品以及使用过程中破坏的结构件和超过使用期的报废品中含有大量的高性能碳纤维, 因此实现 CF/EP 复合材料的回收再利用具有重要的环境意义和经济价值. 当前, CF/EP 复合材料的回收方法主要包括机械回收法、热解法和化学回收法. 其中, 机械回收法和热解法难以得到性能优异的碳纤维. 而化学回收方法通过将 CF/EP 复合材料中的树脂基体转化为小分子并脱除, 从而回收 CF/EP 复合材料中性能优异的长碳纤维. 超临界流体作为一种新的反应介质降低了溶剂对环境的影响, 并具有优异的溶解能力和传质能力.

Piñero-Hernanz 等<sup>[5]</sup>开发了超临界水分解法, 回收的纤维强度为原始纤维强度的 98%, 以 KOH 作为催化剂时, 树脂基体降解率可达 95% 以上. Bai 等<sup>[6]</sup>研究了超临界水氧化回收碳纤维树脂基复合材料的方法, 回收碳纤维的强度与原纤维相近, 但树脂的去除率仅约 85%. Okajima 等<sup>[7]</sup>采用近临界和超临界水降解 CF/EP 复合材料, 温度为 380  $^{\circ}\text{C}$ 、压力为 25 MPa 时, 可回收得到表面干净的碳纤维. Liu 等<sup>[8]</sup>采用硝酸溶剂降解 CF/EP 复合材料中的环氧树脂基体, 在温度为 70 ~ 90  $^{\circ}\text{C}$  时, 与原始碳纤维相比, 回收碳纤维的强度损失率约为 1.1%. Pickering 等<sup>[9,10]</sup>采用超临界正丙醇从 CF/EP 复合材料中回收高性能碳纤维, 得到的碳纤维表面光滑, 残余树脂含量较小, 且具有优异的力学性能. Hernanz 等<sup>[11]</sup>采用亚临界和超临界醇降解 CF/EP 复合材料, 与原始碳纤维相比, 回收的碳纤维强度保持率为 85% ~ 99%, 环氧树脂的分解率为 98%. Okajima 等<sup>[12]</sup>采用超临界丙酮降解 CF/EP 复合材料, 在反应温度为 320  $^{\circ}\text{C}$ 、反应为 20 min 时, 可获得表面干净的碳纤维. Liu 等<sup>[13]</sup>在温度为 260  $^{\circ}\text{C}$ 、反应为 105 min 时, 采用超临界水降解 CF/EP 复合材料, 获得的碳纤维单丝拉伸强度保持率为 98% 以上. 经德齐等<sup>[14]</sup>在

收稿日期: 2017-01-16. 网络出版日期: 2017-08-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51375135)和教育部新世纪优秀人才支持计划项目(批准号: NCET-12-0837)资助.

联系人简介: 黄海鸿, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事绿色制造、再制造与回收再资源化等研究.

E-mail: huanghaihong@hfut.edu.cn

330 ℃保温 2 h 以及在 KOH 作用下于 300 ℃保温 1 h 的条件下,采用超临界正丙醇降解回收 CF/EP 复合材料,得到的碳纤维单丝强度保持率分别为 99% 和 95%。

可见,超临界水和超临界正丙醇是降解 CF/EP 复合材料的主要介质.但水的临界条件难以实现,且对设备要求苛刻.而醇具有相对较低的临界压力(2 ~ 8 MPa)和临界温度(200 ~ 300 ℃),在超临界状态下能溶解大多数无机和有机材料.黄海鸿等<sup>[15,16]</sup>发现,超临界正丁醇对 CF/EP 复合材料中环氧树脂基体具有优异的降解能力.本文以 CF/EP 复合材料为回收对象,基于响应面分析方法,建立了 CF/EP 复合材料中树脂基体降解率与工艺参数之间的数学模型,实现了回收参数的预估,得到了最优工艺条件,并对回收的碳纤维进行性能表征,同时采用图形优化分析了关键工艺参数对树脂降解率的影响规律,对于提高 CF/EP 复合材料中树脂降解率、降低反应能耗具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

正丁醇[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH]、丙酮(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)及 KOH,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

SU8020 型场发射电子扫描显微镜(SEM),日本日立集团,加速电压为 5.0 kV,发射电流为 8000~9000 nA,工作距离为 10000 ~ 12000 μm; Dimension3100 型原子力显微镜(AFM),德国布鲁克公司,硅探针的弹性系数为 40 N/m; XQ-1 型纤维强伸度仪,上海新纤仪器公司,按照 GB/T31290-2014<sup>[17]</sup>分析回收碳纤维的单丝拉伸强度和杨氏模量; ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔公司,光子的能量为 1000~1500 eV; Horiba Jobin Yvon HR Evolution 型显微共焦激光拉曼光谱仪,法国 HORIBA Jobin Yvon 公司,波长 532 nm,光谱范围为 50~9000 cm<sup>-1</sup>。

### 1.2 CF/EP 复合材料的制备

CF/EP 复合材料预浸料(USN15000)中,树脂基体为双酚 A 环氧树脂,增强体为碳纤维(12K-A42).将 CF/EP 复合材料预浸料切割为 4 cm×4 cm 的薄片,置于自制模具中,采用层压成型法制备 CF/EP 复合材料单层板(120 ℃温度下保温 90 min,压力为 1 MPa)[图 1(A)].根据 GB/T3855-2005 《碳纤维增强塑料树脂含量试验方法》<sup>[18]</sup>测得 CF/EP 复合材料中环氧树脂的质量分数  $M_1$  为 33.3%。

### 1.3 实验方法

用 650 mL 间歇式反应釜进行 CF/EP 复合材料的降解实验.首先按照固定配比配制正丁醇/KOH 溶液,将 CF/EP 复合材料置于反应釜中,注入一定量的正丁醇/KOH 溶液,密封后程序控制升温至设定温度,待反应结束后,取出 CF/EP 复合材料降解后的碳纤维丝并收集反应釜中的液体[图 1(B)和(C)].碳纤维丝用丙酮浸泡清洗 3 次,并在 110 ℃恒温环境下干燥至质量恒定。



Fig.1 CF/EP before degradation and products after degradation

(A) CF/EP before degradation; (B) solid residue of CF/EP after degradation; (C) liquid residue of CF/EP after degradation.

### 1.4 环氧树脂基体的降解率

CF/EP 复合材料中的环氧树脂降解率( $Y$ )根据下式计算:

$$Y(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 \times w_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $m_1$ (g)为降解前复合材料的质量;  $m_2$ (g)为降解后复合材料的质量;  $w_i$ (%)为 CF/EP 复合材料中

树脂的质量分数,  $w_1 = 33.296\%$ .

## 1.5 实验设计

响应面优化法(RSM)对多因素实验条件优化是一种高效的实验设计方法<sup>[19]</sup>. 相比于正交实验, 响应面优化法的优势是: 在实验条件优化过程中可以连续地对实验的各个水平进行分析, 而正交实验只能对一个个孤立的实验点进行分析. 与正交实验相比, 响应面分析法-星点设计(CCD)不仅反映各因素对实验结果的影响, 还可体现各因素的显著性水平, 具有实验次数少、实验精度高的特点<sup>[20]</sup>; CCD能够更好地拟合相应曲面, 因而在多因素实验中应用较为广泛<sup>[21]</sup>. 根据 Design-Expert V8.0 软件提供的 CCD 设计超临界正丁醇降解 CF/EP 复合材料的实验. 将反应温度、保温时间、添加剂的浓度、正丁醇含量等实验参数作为 CF/EP 复合材料降解过程中的输入因子. 本文中响应因子为 CF/EP 复合材料中环氧树脂的降解率. 每个输入因子的范围根据单因素实验结果确定, 实验条件及水平列于表 1.

Table 1 Process parameters and levels

Code	Process parameter	Level				
		-2	-1	0	1	2
A	Reaction temperature/°C	290	300	310	320	330
B	Holding time/min	20	30	40	50	60
C	$c_{\text{KOH}}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
D	$V(n\text{-Butanol})/\text{mL}$	400	425	450	475	500

## 2 结果与讨论

### 2.1 数学模型的选择及验证

根据相应的因素水平组合进行 CF/EP 复合材料降解实验, 记录环氧树脂的降解率, 结果见支持信息表 S1. 基于 Design-Expert V8.0 软件进行分析, 线性模型中缺乏因素间的交互作用; 并且数学模型尽量选择高阶模型作为设计准则<sup>[22]</sup>, 因此, 选取三次方数学模型. 与二次方模型相比, 三次方模型对应的  $F$  检验值较大,  $R^2 = 0.9552$  与  $R^2 = 1$  差距较小, 表明三次方模型的拟合效果比二次方模型更精确.  $P$ -value 为  $F$  检验中的原假设对应的  $F$  值;  $F$ -value 为方差分析值;  $P$ -value >  $F$ -value 表示无显著影响的概率, 其值小于 0.05 时, 表明三次方模型有效. 为提高三次方数学模型的精确性, 进一步根据方差分析方法剔除  $A^2$ ,  $D^2$ ,  $A^2C$ ,  $ABD$ ,  $ACD$ ,  $B^3$  等不显著项, 最终得出最优数学模型, 其模型方差分析列于表 2.

Table 2 Analysis of variance for established mathematical model

Source	Sum of squares	Degree of freedom	$F$ -value	$P$ -value > $F$ -value	Significance
Relation	0.066	12	19.53	<0.0001	Significant
A	$4.773 \times 10^{-3}$	1	16.87	0.0007	Significant
B	0.011	1	38.60	<0.0001	Significant
C	$5.367 \times 10^{-3}$	1	18.97	0.0004	Significant
D	$6.055 \times 10^{-4}$	1	2.14	0.1608	Significant
AC	$1.830 \times 10^{-3}$	1	6.47	0.0204	Significant
CD	$4.442 \times 10^{-4}$	1	1.57	0.2263	Not significant
$B^2$	$3.353 \times 10^{-3}$	1	11.85	0.0029	Significant
$C^2$	$1.273 \times 10^{-3}$	1	4.50	0.0480	Significant
BCD	$1.051 \times 10^{-3}$	1	3.72	0.0698	Not significant
$A^2B$	$4.726 \times 10^{-3}$	1	16.70	0.0007	Significant
$A^2D$	$1.287 \times 10^{-3}$	1	4.55	0.0470	Significant
$AB^2$	$2.735 \times 10^{-3}$	1	9.66	0.0061	Significant
Residual	$5.093 \times 10^{-3}$	18			
Lack of fit	$4.109 \times 10^{-3}$	12	2.09	0.1884	Not significant
Pure error	9.843	6			

三次方数学模型如下:

$$Y = 0.94 + 0.024A + 0.037B + 0.015C + 8.700 \times 10^{-3}D - 0.011AC - 5.269 \times 10^{-3}CD - 0.011B^2 - 6.605 \times 10^{-3}C^2 + 8.106 \times 10^{-3}BCD - 0.030A^2B - 0.016A^2D + 0.023AB^2 \quad (2)$$

根据上述三次方数学模型可得 CF/EP 复合材料中环氧树脂的最佳降解条件为: 反应温度 330 °C, 保温时间 59.8 min, 添加剂浓度 0.0538 mol/L, 正丁醇含量 413.25 mL. 在此条件下得到的 CF/EP 复合材料中环氧树脂降解率为 100.00%.

采用 6 组不同于前面设计的工艺参数组合方案, 验证数学模型的精确性, 并为优化实验提供实际依据, 具体结果如表 3 所示.

Table 3 Experiments of process parameters to verify the mathematical model

No.	Reactor temperature/°C	Holding time/min	Additive concentration/ (mol · L <sup>-1</sup> )	V(n-Butanol)/ mL	Actual degradation rate (%)	Theoretical degradation rate (%)	Error (%)
1	330	40	0.04	443	98.82	99.20	-0.38
2	300	50	0.04	450	91.19	88.90	2.58
3	320	20	0.04	500	92.98	98.34	-5.45
4	330	60	0.03	430	99.59	101.50	-1.91
5	310	50	0.05	430	97.23	96.98	0.25
6	300	60	0.04	500	80.12	77.94	-2.18

表 3 中, 实际降解率为各工艺参数下环氧树脂降解率的测量值, 理论降解率是式(2)数学模型得出的计算值. 6 组实验中的环氧树脂降解率的误差范围为 ±5.5%, 表明该三次方模型的精确度较高, 能够作为下一步优化分析的数学模型. 误差( $e$ )的计算公式为  $e = (e_1 - e_2)/e_2$ , 其中,  $e_1$  为实际降解率;  $e_2$  为理论降解率.

## 2.2 图形优化

图 2(A) 给出保温时间为 40 min, 添加剂的浓度为 0.04 mol/L 时, 反应温度和正丁醇含量的交互作用对环氧树脂降解率的影响. 当反应温度一定时, 环氧树脂的降解率与正丁醇的含量呈较弱的正相关性; 正丁醇含量一定时, 环氧树脂的降解率与反应温度呈明显的正相关性, 且等高线沿温度方向的轴向比正丁醇含量轴向密集, 表明相对于正丁醇含量, 反应温度对环氧树脂降解率的影响更为显著.

图 2(B) 给出反应温度为 310 °C, 正丁醇含量为 450 mL 时, KOH 浓度和反应时间的交互作用对环氧树脂降解率的影响. 当反应时间为 20~60 min 时, 环氧树脂的降解率随着添加剂浓度的增加先递增后趋于平缓, 等高线沿时间方向的轴向密集程度大于沿添加剂浓度的轴向密集程度, 表明相对于添加

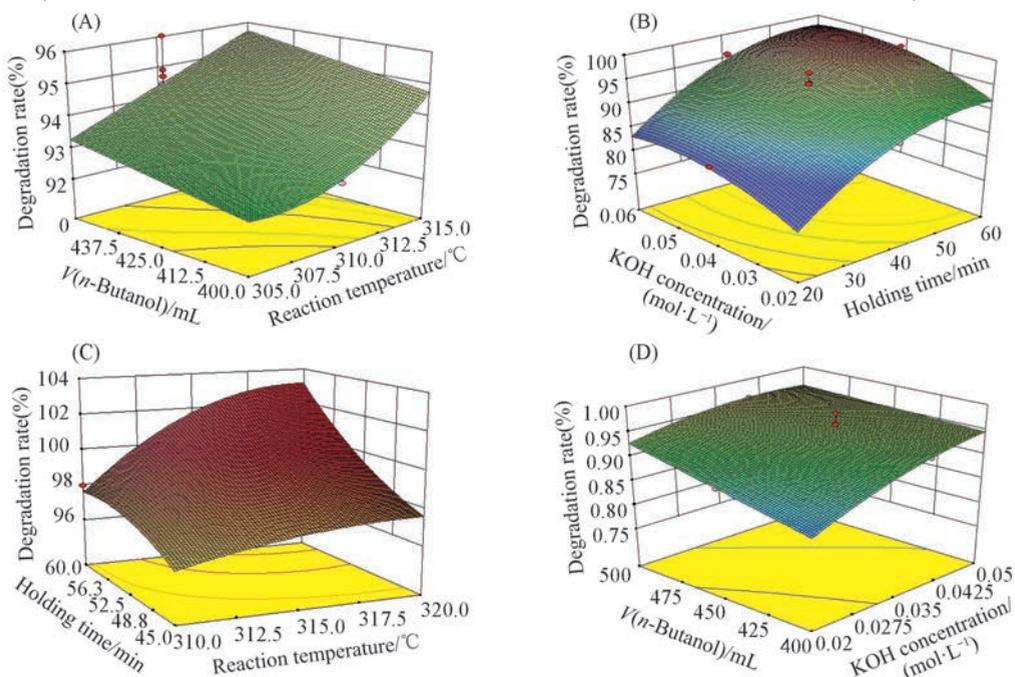


Fig.2 Effect of different process parameters on degradation rate

- (A)  $t = 40$  min,  $c = 0.04$  mol/L; (B) temperature = 310 °C,  $L = 450$  mL; (C)  $c = 0.04$  mol/L,  $L = 450$  mL; (D)  $t = 40$  min, temperature = 310 °C.

剂浓度, 反应时间对环氧树脂降解率的影响更为显著.

图 2(C) 给出 KOH 浓度为 0.04 mol/L, 正丁醇含量为 450 mL 时, 反应时间和反应温度的交互作用对环氧树脂降解率的影响. 当反应时间为 45~60 min 时, 环氧树脂的降解率随着反应温度的升高先递增后趋于平缓; 当反应温度为 310~320 °C 时, 环氧树脂的降解率随着反应时间的延长而递增; 图 2(C) 中曲面较陡, 表明反应时间和反应温度的交互作用对环氧树脂的降解率影响程度较大.

图 2(D) 给出反应温度为 310 °C, 反应时间为 40 min 时, 添加剂 KOH 浓度和正丁醇含量的交互作用对环氧树脂降解率的影响. 随着添加剂浓度和正丁醇含量的增加, 环氧树脂的降解率先递增后趋于平缓, 等高线沿添加剂浓度的轴向比正丁醇含量的轴向密集, 表明添加剂浓度对环氧树脂降解率的影响比正丁醇含量的影响程度大; 并且图 2(D) 曲面较平缓, 表明添加剂浓度和正丁醇含量的交互作用对环氧树脂的降解率影响程度较小.

由图 2 分析可得: 工艺参数对环氧树脂降解率的影响程度为: 反应温度>保温时间>添加剂浓度>正丁醇含量. CF/EP 复合材料中环氧树脂降解率与反应温度、保温时间、正丁醇含量呈正相关; 当其它条件一定时, 随着 KOH 浓度的增加, 环氧树脂降解率先递增再趋于平缓.

对上述响应模型所得的最佳工艺参数进行验证, 考虑到实际操作性, 将最优工艺条件中的反应时间改为 60 min, 正丁醇含量改为 413 mL. 6 次平行实验所得到的结果列于表 4.

Table 4 Experiments under the optimal process parameters

No.	Reaction temperature/°C	Holding time/min	$c(\text{Additive})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$V(n\text{-Butanol})/\text{mL}$	Actual degradation rate(%)	Theoretical degradation rate(%)
1	330	60	0.0538	413	100.69	100.00
2	330	60	0.0538	413	98.17	—
3	330	60	0.0538	413	99.50	—
4	330	60	0.0538	413	98.71	—
5	330	60	0.0538	413	100.40	—
6	330	60	0.0538	413	99.87	—

由表 4 可见, 6 组平行实验所得到的环氧树脂实际降解率平均值为 99.56%, 与计算值 100.00% 较为吻合, 误差范围为  $\pm 2\%$ . 表明建立的数学模型反映了各因素对树脂降解率的影响规律. 由于加入反应釜中的 CF/EP 复合材料为  $(10 \pm 0.1)$  g, 因此, 最佳的实验条件确定为: 反应温度 330 °C, 保温时间 60 min、添加剂浓度 0.0538 mol/L, 投料比 0.024 g/mL.

### 2.3 回收碳纤维的微观及表面形貌分析

图 3 给出最优实验条件下回收碳纤维和原丝的 SEM 照片. 可以看出, 超临界正丁醇向碳纤维表面的渗透过程阻力较小, 同时附着在碳纤维表面的液相产物分子能够及时地被超临界正丁醇去除, 使得回收碳纤维的表面干净, 环氧树脂去除完全.

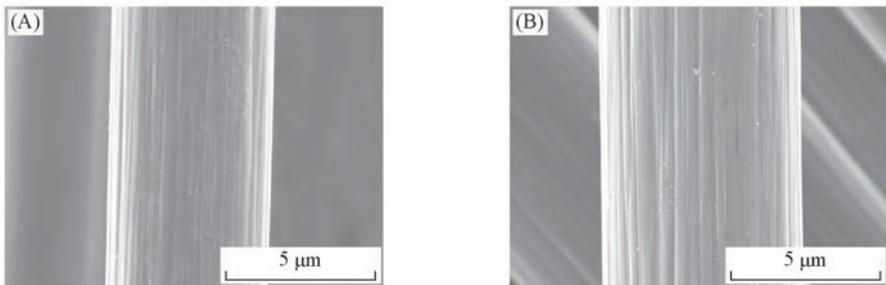


Fig.3 SEM images of the surfaces of original carbon fibers(A) and recycled carbon fibers(B)

采用 AFM 观察原碳纤维和最优工艺参数下回收碳纤维的表面形貌, 并测试碳纤维表面的平均粗糙度( $R_a$ ), 结果示于图 4. 碳纤维表面的测试区域为  $4000 \text{ nm} \times 4000 \text{ nm}$ , 可见回收碳纤维的表面光滑, 基本无残余树脂存在, 且表面存在少量沟槽, 原因是超临界正丁醇对碳纤维表面有一定的物理刻蚀作用, 原碳纤维的表面平均粗糙度  $R_a$  为 136 nm, 回收碳纤维表面的平均粗糙度  $R_a$  为 142 nm, 回收碳纤维的表面平均粗糙度与原碳纤维相近, 说明回收过程中碳纤维表面损伤较小.

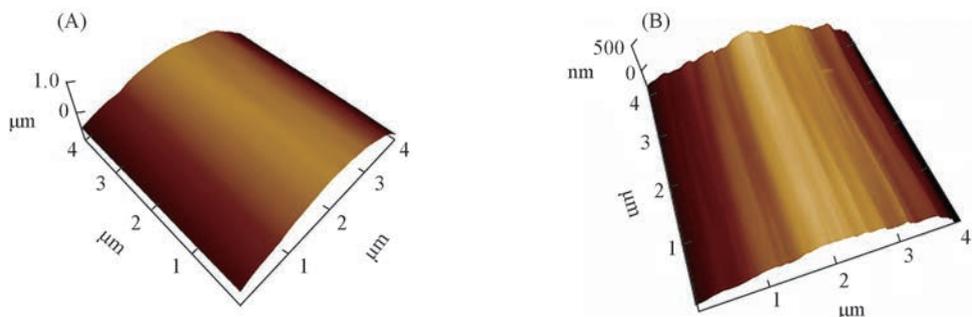


Fig.4 AFM images of the surfaces of original carbon fibers(A) and recycled carbon fibers(B)

## 2.4 回收碳纤维的 Raman 光谱

图 5 给出原碳纤维和回收碳纤维的 Raman 光谱. 回收碳纤维的 G 峰和 D 峰的强度比值 ( $I_G/I_D$ ) 为 1.022, 而原碳纤维的  $I_G/I_D$  为 1.025,  $I_G/I_D$  基本没有发生变化, 因此, 回收的碳纤维表面没有发生明显的石墨化.

## 2.5 回收碳纤维的 XPS 能谱

采用 XPS 分析原碳纤维和回收碳纤维的表面元素组成和含氧官能团分布, XPS 全扫描谱图和  $C_{1s}$  扫描谱图如图 6 和图 7 所示. 碳纤维表面的元素组成列于表 5. 回收碳纤维表面的元素主要以 C, O, N, Si 和 K 为主. C—C, C—OH, C=O, COOH 和  $CO_3^{2-}$  对应的结合能分别为 284.6, 285.8, 287.2, 289.2 和 290.6 eV, 对  $C_{1s}$  谱图做分峰处理并确定碳纤维表面的含氧官能团的变化, 结果列于表 6.

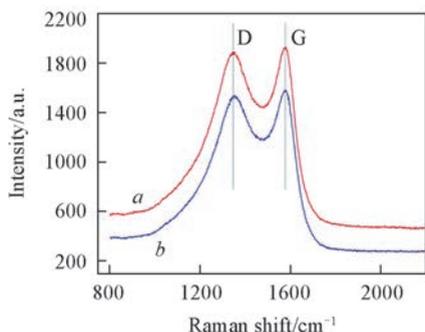


Fig.5 Raman spectra of original carbon fibers(a) and recycled carbon fibers(b)

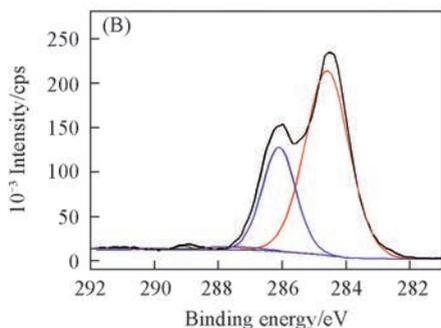
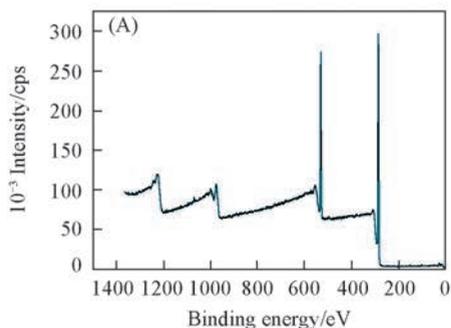


Fig.6 XPS spectrum of original carbon fibers(A) and peaks fitting(B)

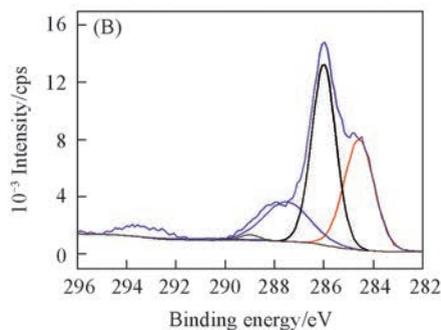
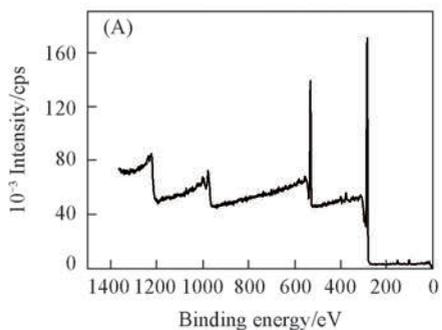


Fig.7 XPS spectrum of recycled carbon fibers(A) and peaks fitting(B)

回收的碳纤维表面含有少量的 K, 表明 KOH 与降解产物中酸性组分反应转变为含有  $K^+$  的盐类化合物附着在碳纤维表面. 回收碳纤维表面的 C 元素含量升高, O 元素含量降低, O/C 比下降不明显, 基本保证了回收碳纤维和新树脂基体之间的化学键合作用, 说明回收的碳纤维表面的残余树脂去除完

全. 由于含有  $K^+$  的盐类化合物附着在碳纤维表面, 因此导致  $C=O$ ,  $COOH$  和  $CO_3^{2-}$  含量显著增加.

**Table 5 Elemental composition of carbon fibers from XPS spectra**

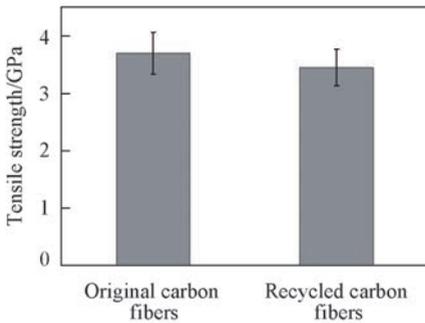
Species	C (%)	O (%)	N (%)	Si (%)	K (%)	O/C
Original carbon fiber	77.96	20.29	1.09	0.66	0	0.260
Recycled carbon fiber	78.46	16.70	1.86	1.71	1.27	0.213

**Table 6 Oxygen functional groups of carbon fibers from XPS spectra**

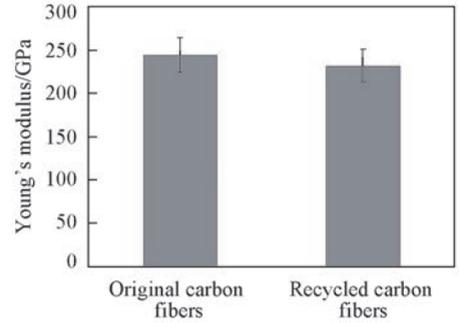
Species	Comporition (%)				
	C—C	C—OH	C—O	COOH	$CO_3^{2-}$
Original carbon fiber	67.93	29.13	1.45	0.48	0.99
Recycled carbon fiber	33.76	44.74	18.74	1.23	1.53

## 2.6 回收碳纤维的力学性能

图 8 和图 9 给出回收碳纤维和原碳纤维的力学性能对比图. 回收碳纤维的拉伸强度约为原碳纤维的 93.58%, 回收的碳纤维的杨氏模量约为原碳纤维的 94.87%, 表明回收的碳纤维的力学性能损失较小. 因此, 在最优条件下回收的碳纤维具有优异的力学性能.



**Fig. 8 Tensile strength of original carbon fibers and recycled carbon fibers**



**Fig. 9 Young's modulus of original carbon fibers and recycled carbon fibers**

综上所述, 建立了 CF/EP 复合材料中环氧树脂降解率与反应温度、保温时间、添加剂浓度、正丁醇含量之间的数学模型, 其拟合的误差范围为  $\pm 5.5\%$ , 实现了回收工艺参数的预估. 获得了回收 CF/EP 复合材料的最佳实验条件为: 反应温度  $330\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温时间  $60\text{ min}$ , 添加剂浓度  $0.0538\text{ mol/L}$ , 投料比  $0.024\text{ g/mL}$ . 其对环氧树脂降解率的影响程度为: 反应温度 > 保温时间 > 添加剂浓度 > 正丁醇含量. CF/EP 复合材料中环氧树脂降解率与反应温度、保温时间、正丁醇含量呈正相关; 其它条件一定时, 随着添加剂的浓度的增加, 环氧树脂降解率先递增再趋于平缓. 回收碳纤维表面无残留树脂, 未发生明显的石墨化, 表面平均粗糙度与原碳纤维相近, 碳纤维表面的 O/C 比下降不明显, 保证了回收碳纤维和新树脂基体之间的化学键合作用. 与原始碳纤维相比, 回收碳纤维的拉伸强度约为原碳纤维的 93.58%, 杨氏模量约为原碳纤维的 94.87%.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20170037>.

## 参 考 文 献

- [1] Zhang X. H., Meng Y., Zhang W., *Fiber Compos.*, **2004**, 21(1), 50—53(张晓虎, 孟宇, 张伟. 纤维复合材料, **2004**, 21(1), 50—53)
- [2] Su X. P., *Hi-Tech. Fiber Appl.*, **2004**, 29(5), 34—36(苏小萍. 高科技纤维与应用, **2004**, 29(5), 34—36)
- [3] Zhao J. X., *Hi-Tech. Fiber Appl.*, **2003**, 28(3), 1—4(赵稼祥. 高科技纤维与应用, **2003**, 28(3), 1—4)
- [4] Li W., Guo Q. F., *Chin. J. Opt. Lett.*, **2011**, 4(3), 201—212(李威, 郭权锋. 中国光学, **2011**, 4(3), 201—212)
- [5] Piñero-Hernanz R., Dodds C., Hyde J., García-Serna J., *Composites, Part A*, **2008**, 39(3), 454—461
- [6] Bai Y. P., Wang Z., Feng L. Q., *Mater. Des.*, **2010**, 31(2), 999—1002
- [7] Okajima I., Yamada K., Sugeta T., *Kagaku Kogaku Ronbun*, **2002**, 28(5), 553—558
- [8] Liu Y. Y., Meng L. L., Huang Y. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91(5), 1912—1916

- [ 9 ] Jiang G., Pickering S. J., Lester E., *Compos. Sci. Technol.*, **2009**, 69(2), 192—198
- [ 10 ] Hyde J. R., Lester E., Kingman S., *Composites, Part A*, **2006**, 37(11), 2171—2175
- [ 11 ] Piñero-Hernanz R., García-Serna J., Dodds C., *J. Supercrit. Fluids*, **2008**, 46(1), 83—92
- [ 12 ] Okajima I., Watanabe K., Haramiishi S., *J. Supercrit. Fluids*, **2017**, 119, 44—51
- [ 13 ] Liu Y. Y., Shan G. H., Meng L. H., *Mater. Sci. Eng., A*, **2009**, 520(1/2), 179—183
- [ 14 ] Yan H., Lv C. X., Jing D. Q., *New Carbon Mater.*, **2016**, 31(1), 46—54(严华, 吕春祥, 经德齐. 新型炭材料, **2016**, 31(1), 46—54)
- [ 15 ] Huang H. H., Zhao Z. P., Cheng H. B., Yin Y. Z., Jing D. Q., *Acta. Mater. Compos. Sin.*, **2016**, 33(8), 1621—1629(黄海鸿, 赵志培, 成焕波, 殷晏珍, 经德齐. 复合材料学报, **2016**, 33(8), 1621—1629)
- [ 16 ] Huang H. H., Yin Y. Z., Cheng H. B., Zhao Z. P., Zhang B. Y., *J. Polym. Environ.*, **2016**, 1—11
- [ 17 ] GB/T31290-2014, *Carbon Fibre. Determination of the Tensile Properties of Single-filament Specimens*, Standards Press of China, Beijing, **2014**(GB/T31290-2014, 碳纤维——单丝拉伸性能的测定, 北京: 中国标准出版社, **2014**)
- [ 18 ] GB/T3855-2005, *Test Method for Resin Content of Carbon Fiber Reinforced Plastics*, Standards Press of China, Beijing, **2008**(GB/T3855-2005, 碳纤维增强塑料树脂含量实验方法, 北京: 中国标准出版社, **2008**)
- [ 19 ] Bezerra M. A., Santelli R. E., Oliveira E. P., *Talanta*, **2008**, 76(5), 965—977
- [ 20 ] Montgomery D. C., *Disign and Analysis of Experiments*, Translated by Fu Y. S., Zhang J., Wang Z. Y., The People's Posts and Telecommunications Press, Beijing, **2009**, 366—379(傅钰生, 张健, 王振羽[译]. 实验设计与分析, 北京: 人民邮电出版社, **2009**, 366—379)
- [ 21 ] Qu L. L., Li Y. Q., Zheng B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2009**, 30(6), 1121—1127(渠凌丽, 黎源倩, 郑波. 高等学校化学学报, **2009**, 30(6), 1121—1127)
- [ 22 ] Xu X. H., He M. Z., *Experimental design and Design-Expert, SPSS application*, Science Press, Beijing, **2010**, 109—124(徐向宏, 何明珠. 试验设计与 Design-Expert, SPSS 应用, 北京: 科学出版社, **2010**, 109—124)

## Degradation and Characterization of Recycling Carbon Fiber/Epoxy Resin Composites in Supercritical *n*-Butanol<sup>†</sup>

HUANG Haihong\*, ZHANG Baoyu, ZHAO Zhipei

(School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract** Recycling carbon fibers from carbon fiber/epoxy resin (CF/EP) composites using supercritical *n*-butanol were reported. The quantitative relationship between the degradation rate of epoxy resin and recycling process parameters was proposed through response surface methodology. The influence of process parameters on the degradation rate of epoxy resin was investigated by graphical optimization. Besides, the microstructure, the graphitization degree, the surface chemistry and the mechanical properties of the recycled carbon fibers were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectrometry (XPS), Raman spectrum and single-filament tensile strength testing. The results show that the error between the actual and the theoretical degradation rate is within  $\pm 5.5\%$ , and the reaction temperature has the greatest impact on the degradation rate of epoxy resin, followed by the reaction time, KOH concentration and *n*-butanol volume. Given the optimal process parameters (*i.e.*, reaction temperature at 330 °C, reaction time at 60 min, KOH concentration at 0.0538 mol/L, and feed ratio at 0.024 g/mL), there were no residual resin and graphitization on the surface of the recycled carbon fibers; the average roughness ( $R_a$ ) and O/C ratio showed little change comparing with those of the original carbon fibers; and the average tensile strength and Young's modulus were about 93.58% and 94.87% of those of the original carbon fibers, respectively.

**Keywords** Supercritical *n*-butanol; Degradation; Recycling carbon fiber; Carbon fiber/epoxy resin (CF/EP) composite (Ed.: W, Z)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.51375135) and the Educational Ministry's New Century Excellent Talents Supporting Plan, China (No.NCET-12-0837).