热固性树脂基复合材料的变革性制造方法研究进展

施前, 齐航, 王铁军*

西安交通大学航天航空学院工程力学系, 机械结构强度与振动国家重点实验室, 西安 710049

* E-mail: wangtj@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2019-02-17; 接受日期: 2019-06-10; 网络版发表日期: 2019-09-09

国家自然科学基金(批准号: 11732012)资助项目

摘要 热固性树脂所特有的共价键交联网络结构, 使其及其复合材料的降解回收再利用、连接、损伤修复、3D打印等成为世界难题, 也对学术界和工业界提出了重大挑战. 人们为此付出了巨大的努力, 但并未取得预期效果. 最近出现的自适应热固性树脂, 为解决这些难题提供了新的机会. 本课题组针对典型的自适应热固性树脂, 构建了跨尺度热压辅助连接界面力学模型及有限元实现方法, 研究了小分子介入的酯键交换反应原理, 实现了自适应热固性树脂的无压力连接, 连接界面的断裂能可达 4000 J/m^2 , 实现了自适应热固性树脂的循环3D打印, 自适应热固性树脂基复合材料的损伤修复、基体和纤维的近乎100%的回收再利用, 实现了工业用环氧树脂基复合材料中碳纤维和玻璃纤维的回收. 这些方法有望成为热固性树脂基复合材料的变革性制造技术. 本文拟综述这方面的最新研究进展, 并指出存在的问题和挑战, 提出理论研究、材料设计、工业应用等未来发展方向.

关键词 热固性树脂, 自适应树脂, 复合材料, 连接, 修复, 回收, 3D打印

1 引言

热固性树脂基复合材料是典型的轻质高性能材料, 已广泛应用于飞机、火箭、汽车、风电叶片、绝缘子、电路板等方面^[1,2]. 然而, 由于热固性树脂所特有的共价键交联网络结构, 使其降解回收再利用、连接、损伤修复、3D打印等成为世界难题, 也对工业界和学术界提出了重大挑战.

就热固性树脂及其复合材料的降解回收再利用而言, 人们付出了巨大的努力, 提出了 $450^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 高温裂解、强酸或 $20\sim 35 \text{ MPa}$ 超临界流体处理等方法^[3], 使

热固性树脂在高温、酸性或超临界环境中发生解聚、分子链的裂解和碳化等, 产生易挥发或易分离物, 从而分离出碳纤维. 但是, 酸性和超临界流体等易造成纤维性能退变^[4], 回收的纤维只能降级使用, 同时还会带来废液、废气处理等难题^[3], 且这些方法均不能回收热固性树脂本体, 从而造成巨大的资源浪费及环境问题. 此外, 由于热固性树脂难以降解, 其复合材料结构损伤的现场即时修复也成为难题.

就热固性树脂基复合材料的连接而言, 目前有3种方法可供选择. (1) 机械法, 即在复合材料构件上打孔, 然后通过螺栓或铆钉连接, 这样复合材料中的纤维会

引用格式: 施前, 齐航, 王铁军. 热固性树脂基复合材料的变革性制造方法研究进展. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 1121–1132

Shi Q, Qi H, Wang T J. Advances in the novel fabrication methods for thermoset composites (in Chinese). Sci Sin Tech, 2019, 49: 1121–1132, doi: 10.1360/SST-2019-0062

被打断, 从而破坏复合材料的原有优势, 另外孔边毛刺会成为疲劳源, 从而显著降低寿命^[5], 且金属连接件还会附加额外重量. (2) 胶黏法, 即通过人工合成胶将复合材料粘在一起, 其黏结强度会受到挑战, 且服役过程中胶层老化等会引起连接接头性能的退化^[6]. (3) 胶黏法与机械法相结合, 这样虽然可以提高接头强度, 但也继承了二者的缺点. 可见, 热固性树脂基复合材料的连接问题仍然没有有效的解决办法.

人们也尝试了通过3D打印法制备复杂的热固性复合材料结构, 目前有3种方法. (1) 光固化立体造型法(stereolithography)^[7], 即通过激光扫描液态光敏树脂材料实现固化成型. 最近, 这种方法又被扩展为数字光处理法(digit light processing), 主要是利用LED或者紫外光(UV light)代替激光^[8]. (2) 喷墨打印法(inkjet printing)^[9], 即通过高精度的打印头导引液态光敏树脂, 然后利用紫外光实现固化定型. 这两种方法只适用于特殊的光敏树脂^[9], 可打印材料的范围有限. (3) 直写式3D打印法(direct ink writing), 所用打印材料必须具有特定要求的黏度和剪切强度, 使其能从打印头中顺利挤出, 同时能稳定结构, 最后通过紫外光或高温处理后形成永久形状. 例如, Compton和Lewis^[10]采用直写式方法, 打印出环氧树脂基短碳纤维复合材料, 由于受限于打印材料的流变性能, 他们只能打印简单的一维线、平面及二维蜂窝结构^[10], 没能打印出真正的三维复杂结构, 从而失去了3D打印的优势. 这些打印的结构仍然无法有效连接、修复和回收再利用.

针对上述世界难题, 人们试图创造一种既保持传统热固性树脂热-力-化学稳定性, 又可回收、可再加工的新型热固性树脂. 基本思路是, 在传统热固性树脂的共价键交联网络中引入动态共价键(dynamic covalent bonds), 制成动态共价高分子(即dynamer或dynamic covalent polymer)^[11], 实现在光或热激励下动态共价键的可逆断裂和重新连接. 这种键的断裂-连接过程被称为键交换反应(bond exchange reactions). 动态共价高分子中持续发生的键交换反应能够不断释放应力, 同时伴随有微观分子链网络结构的重构, 表现出自发的适应环境特性. 为此, 动态共价高分子又被称为自适应热固性树脂或自适应共价键网状高分子(covalent adaptable network polymers)^[12], 简称为“自适应树脂”. 这类高分子易于降解和再交联. 在反复加工处理过程中, 分子链交联密度始终保持恒定且具有与玻璃相似

的流变性能的一类自适应树脂被称为类玻璃树脂(vitrimer)^[13]. 人们受古老的可逆化学反应启发, 产生了现代创新^[11,12], 通过不断尝试在交联聚合物中主动设计和引入键交换反应(例如Diels-Alder反应^[14]、酯键交换反应^[15]、双硫键交换反应^[16]、动态亚胺键^[17]等), 合成各种各样的、可再加工和可回收的高分子材料^[18-21], 且近年来逐渐形成了一股研究热潮.

自适应树脂的出现也吸引了力学家的目光. 为了进行自适应树脂及其复合材料结构的设计、连接、修复、回收再利用, 就必须定量描述自适应树脂的微观分子链网络演化和宏微观热力学行为的关系. 这方面的研究远远滞后于相关材料的发展, 目前仅有寥寥数篇文章发表, 例如, Ma等人^[22]研究了光引发的可逆加成-断裂链转移自由基反应(reversible addition-fragmentation chain transfer)及相应的光致应力松弛行为和光致塑性(photoinduced plasticity)变形行为. Long^[23]构建了含有可逆Diels-Alder反应的自适应树脂的热-力-化学本构方程, 研究了分子链交联密度动态变化引起的自适应树脂在玻璃态-橡胶态-液态间的黏弹性流变行为. Vernerey等人^[24]针对分子链交联密度可变和恒定的两类自适应树脂, 构建了一个分子链统计分布函数, 来描述自适应树脂变形与网络拓扑结构重构行为, 再结合热力学第一定律和第二定律, 实现自适应树脂的分子链网络演化的统计分布、连续性表述和宏观材料响应之间的转变.

最近, 本课题组研究了自适应树脂热压辅助连接问题, 建立了跨尺度的二维格栅结构界面力学模型^[25], 可反映交联分子链网络的热压辅助连接过程及其界面化学反应动力学行为, 并在内聚力模型框架下发展了相应有限元实现方法^[26]. 另外, 本课题组还深入研究了小分子介入的酯键交换反应原理^[27], 基于此实现了自适应树脂及其复合材料的无压力连接、循环3D打印、表面损伤修复和近乎100%的回收再利用^[28,29], 以及工业用热固性环氧基复合材料的回收利用^[30,31]. 这些方法有望成为热固性树脂基复合材料的变革性制造技术, 本文拟予以系统的总结与展望.

2 自适应树脂的热压辅助连接及其力学模型

自适应树脂的出现为解决热固性树脂连接的世界

难题带来了新希望. 在自适应树脂连接过程中, 为了使更多的分子链能够穿越界面并发生键交换反应, 须在加热的同时均匀施加一个从几百到几千千帕斯卡的外部压力, 如图1(a)所示^[25], 使界面逐渐融合, 最终连成一体, 这一过程被称为“热压辅助连接”. 本课题组对自适应树脂热压辅助连接过程进行了深入研究, 建立了跨尺度的二维格栅结构界面力学模型^[25]. 研究发现热压辅助连接可以抽象为两个独立作用过程: (1) 由自适应树脂宏观热力学特性决定的界面形貌演化过程, 如图1(a)所示; (2) 由微观分子链化学反应动力学特性决定的界面分子链密度演化过程, 如图1(b)所示.

从上述模型可见, 自适应树脂热压辅助连接问题就转变成成为研究界面处热激活键交换反应速率问题, 即分子链的断裂和重新连接概率问题, 也就是研究界面处分子链数目随时间、温度和压力的演化关系. 研究发现, 键交换反应的化学动力学特性能够直接反映在自适应树脂的宏观应力松弛行为上^[27], 键交换反应引起的应力松弛行为依赖于反应温度 T , 且松弛时间 τ 和温度 T 之间满足Arrhenius关系^[13,32]:

$$\tau(T) = \frac{1}{\bar{k}} \exp(E_a / RT), \quad (1)$$

式中, $\bar{k}(>0)$ 是动态化学反应常数, E_a 是键交换反应激活能, 理想气体常数 $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 由式(1)可见, 具有键交换反应能力的自适应树脂对温度的依赖关系较弱, 与热塑性高分子对温度的Williams-Landel-Ferry model (WLF)型依赖关系^[13,32]有根本区别, 后者在玻璃

化转变温度之上时, 表现出突然和强烈的应力松弛、黏度下降和液态流动现象.

经典化学反应碰撞理论指出, 反应物碰撞然后发生化学反应的概率与反应物浓度成正比, 即键交换反应速率正比于反应物浓度. 故在单位体积内含有 $\bar{N}$ 条分子链(即分子链密度)的材料系统中, 分子链的断裂速率, 即键交换反应速率, 与分子链密度成正比, 结合式(1)可得

$$r_{\text{BER}} = \frac{\bar{N}}{\tau} = \bar{k} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \bar{N}, \quad (2)$$

式中, r_{BER} 是键交换反应速率或分子链断裂速率.

图2所示的二维格栅结构模型^[25], 可描述图1所示的热压辅助连接过程. 图2(a)是两块自适应树脂的热压辅助连接示意图, 图2(b)是自适应树脂连接界面处的局部放大图, 即二维格栅结构模型. 界面处的键交换反应需要一定时间, 即界面处形成的动态共价键的数目与时间有关, 它决定了界面的连接强度. 将任意 t 时刻、任意 x 位置处的分子链密度记为 $n(t, x)$, 经过 Δt 时间反应后, 即在 $t+\Delta t$ 时刻、 x 位置处的分子链密度为 $n(t+\Delta t, x)$, 则有^[25]

$$\begin{aligned} n(t+\Delta t, x) = & n(t, x) - \frac{8}{9} r_{\text{BER}} \Delta t n(t, x) \\ & + r_{\text{BER}} \Delta t \left[\frac{1}{9} n(t, x-2\Delta x) + \frac{2}{9} n(t, x-\Delta x) \right. \\ & + \frac{2}{9} n(t, x) + \frac{2}{9} n(t, x+\Delta x) \\ & \left. + \frac{1}{9} n(t, x+2\Delta x) \right], \end{aligned} \quad (3)$$

图1 自适应树脂热压辅助连接过程的界面力学模型^[25]. (a) 界面接触变形示意图, 即由树脂自身热力学特性决定的界面接触面积在热压下的演化, F 为施加的外部压力, t_1 , t_2 和 t_3 分别为3个不同时刻; (b) 界面键交换反应示意图, 即当界面接触距离接近分子链热运动尺度(10^{-10} m)时, 分子链端部的热激活官能团通过键交换反应在界面附近形成化学共价键, 将界面连成一体

图2 自适应树脂热压辅助连接过程的界面化学反应动力学二维格栅结构模型^[25]。(a) 两块自适应树脂的热压辅助连接示意图; (b) 连接界面附近的代表性二维格栅结构模型

将式(2)代入式(3), 即可求得给定温度时, 界面附近任意时空(t, x)处的分子链密度分布。当 $x=0$ 时, 可得界面处的分子链密度分布, 如图2(b)所示。此外, 只要给定外加压力值, 即可决定界面的真实接触面积, 如图2(a)所示。结合分子链弹簧模型, 只要给定热压辅助的温度、时间和压力3个参数, 即可计算出连接界面处的有效分子链数目, 进而求得界面的连接强度参数, 如弹性模量和界面断裂能等。

基于上述理论, 发展了有限元数值分析方法^[26], 以指导和优化自适应树脂连接过程, 降低成本。采用图3(a)所示的内聚力模型来描述图3(d)所示的热压辅助连接后的自适应树脂的单轴拉伸界面分离过程。试件受拉时, 界面处分子链会被拉直、拔出等, 随着拉力的逐渐增加, 界面处分子链会出现部分断裂, 引起拉力和刚度的下降, 即界面开始出现损伤, 当变形达到临界值时, 界面处所有分子链都发生断裂, 即界面开始分离。界面处的微观示意图如图3(b)所示。通过ABAQUS用户子程序建模分析, 得到图3(c)所示的界面应

力分布, 这与图3(d)所示的实验结果非常吻合。

热压辅助法是一种能有效连接自适应热固性树脂的新方法, 但对有些自适应树脂体系而言, 比如脂肪酸固化的双酚A型环氧树脂, 由于氧化或官能团的自我湮没, 导致暴露在空气中的自适应树脂的激活官能团会大量衰减^[33], 需要对树脂的连接表面进行特殊处理, 如额外的切割和表面打磨等, 以增加新鲜表面, 满足热压辅助连接所需的足够数量的激活官能团。这就限制了热压辅助法的应用范围。为此, 我们研究了小分子介入的酯键交换反应原理, 发展了热固性树脂的无压力小分子介入连接、表面损伤修复和回收利用方法, 以降低对连接表面处理的要求, 下面分别予以介绍。

3 自适应树脂的无压力连接

3.1 小分子介入的酯键交换反应原理

以常用的热固性环氧树脂为例, 根据Montarnal等人^[32]提出的合成步骤, 合成了具有酯键交换反应能力

图3 自适应树脂热压辅助连接的有限元分析方法^[26]. (a) 内聚力模型; (b) 离散内聚力法示意图; (c) 受拉界面分离过程的有限元模拟结果; (d) 受拉界面分离过程的实验结果

的自适应环氧基树脂^[27]. 合成过程中, 选取绿色、无毒、可再生、沸点较高的乙二醇(ethylene glycol)^[34]作为小分子溶剂. 研究发现, 当自适应树脂和乙二醇的混合物加热到键交换激活温度以上时, 乙二醇中的羟基基团与树脂网络中的酯键发生键交换反应, 导致含有酯键的分子链网络中的大分子长链断裂, 从而导致自适应环氧基树脂降解. 树脂降解后, 乙二醇小分子溶剂能够利用自身的强扩散和蒸发能力完成蒸发, 留下降解后的分子单体或低聚物作为反应前体, 再重新聚合成固态高分子交联网络. 当这样的降解和再交联事件发生在两个拟连接的树脂界面上时, 即可实现无压力连接. 这个过程强烈地依赖于小分子的物理扩散和键交换反应速率, 且取决于温度和催化剂浓度.

图4是小分子介入的酯键交换反应原理示意图, 以

及自适应树脂降解和重新交联的过程^[27]. 图4(I)是乙二醇小分子侵入自适应树脂交联网络的过程, 这与乙二醇溶剂的浓度差密切相关; 图4(II)是小分子溶剂参与的键交换反应, 自适应树脂网络的主链被打断成短的分子链片段(低聚物); 图4(III)是自适应树脂降解后, 乙二醇在敞开的更高反应温度下挥发, 断裂的分子链片段开始重新连接成交联网络; 图4(IV)是乙二醇挥发后, 形成的完整自适应树脂网络结构.

3.2 自适应树脂的无压力连接

基于上述小分子介入的酯键交换反应原理, 可实现自适应热固性树脂的无压力连接^[27], 如图5(a)所示: (I) 将少量自适应树脂在乙二醇小分子溶剂中降解, 形成树脂和乙二醇混合液, 称之为胶水; (II) 将该胶水

图4 小分子介入的酯键交换反应过程^[27]

图5 自适应热固性树脂的无压力小分子介入连接^[27]. (a) 连接过程; (b) T型撕裂实验

(~0.02 mL)滴加到待粘接的树脂表面; (III) 轻轻按压、摩擦滴有胶水的树脂表面, 使胶水更好地铺展开; (IV) 将黏结的样品放入烘箱中加热(180°C, 3 h)即可实现树脂的连接. 在连接过程中, 界面处发生了图4所示的酯键交换反应, 保证了其连接性能. 这完全有别于上述热压辅助法, 它降低了对界面连接条件的要求, 无需压力和表面打磨.

采用T型撕裂实验, 如图5(b)所示, 可测得树脂界面的连接强度. 根据能量平衡原理, 可得界面断裂能的表达式为^[27]

$$G_c = \frac{2\bar{P}(1+e)}{b} - \tilde{E}he^2, \quad (4)$$

式中, $\tilde{E}$ 是材料的弹性模量, h 和 b 分别是样品厚度和宽度, e 是与裂纹稳态扩展时的平均撕裂力 $\bar{P}$ 对应的弹性应变, $\bar{P}$ 的表达式为

$$\bar{P} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} P(t) dt}{t_2 - t_1}, \quad (5)$$

式中, t_1 和 t_2 是裂纹稳态扩展的起止时间. 实验测得的连接界面断裂能在约1200~4000 J/m²范围内. 当催化剂浓度为7 mol%、加热3 h时, 界面断裂能可达4000 J/m².

根据式(4)和(5), 通过T型撕裂实验直接测得了无压力连接界面的断裂能^[27], 如图6中黑色半填充方形

数据点和绿色半填充圆形数据点所示. 图6中其他全填充数据点为第2节所述热压辅助连接界面的实验结果, 图中不同颜色和形状对应不同的压力大小. 比较发现, 随着压力的减小, 热压辅助连接时间效率降低(即达到相同连接性能, 需要更长的时间), 在极小辅助压力下, 连接效果完全消失. 而无压连接方法可以在没有任何压力的条件下, 达到与热压辅助连接相当的连接性能. 两者的反应过程和机理完全不同. 相比热压连接, 无压连接涉及更复杂的物理扩散和固-液转化过

图6 自适应热固性树脂的无压力连接和热压辅助连接性能对比^[27]

程, 其时间效率更低. 但是在相同连接性能情况下, 无压连接可大大降低对连接表面的处理要求, 可以有效连接粗糙表面、氧化表面、甚至有污物的表面, 而不需要表面打磨、等离子处理等, 最大限度地简化连接过程工艺.

基于上述小分子介入的酯键交换反应原理, 还可实现热固性树脂的回收与再制造, 比如热固性树脂的循环3D打印、表面损伤修复、纤维和基体的回收再利用等, 这为解决这些世界难题提供了新方向, 下面分别予以介绍.

4 自适应树脂的循环3D打印和表面损伤修复

树脂3D打印和损伤修复的本质是热激活条件下, 材料的黏性流动引起的物理扩散和化学反应过程. 打印和修复质量依赖于树脂的热力学稳定性. 图7是实验测得的不同温度下, 自适应热固性树脂回收前后的应力松弛曲线和应力松弛时间^[27]. 可见, 小分子介入再制造的自适应树脂的性能与原材料基本相同. 另外, 由式(1)计算得到的回收前后的键交换激活能约为70 kJ/mol, 接近于原始自适应树脂的68.2 kJ/mol^[35,36]. 这说明, 基于小分子介入的酯键交换反应原理, 可以方便地实现自适应热固性树脂的回收再制造.

根据小分子介入的酯键交换反应原理, 实现了自适应热固性树脂循环3D打印^[28]. 首先设计了可回收自适应热固性树脂打印墨水, 提出了循环3D打印热固性树脂概念, 如图8(a)所示, 然后采用直写式打印法(direct ink writing)成功实现了4次循环打印, 如图8(b)所

示, 包括: ① 单体混合物; ② 130℃真空环境下混合物预交联30 min后的第一代打印墨水; ③ 3D打印扭转花瓶结构; ④ 先在60℃下固化20 h, 然后在130℃下固化6 h, 初始较低温度固化使打印结构具有较高的剪切模量, 能够抵抗重力引起的结构变形, 高温固化后, 打印结构没有发生明显的歪曲变形. ⑤~⑨为第二个打印循环. 值得注意的是, 在第二代及其以后的打印墨水的配置过程中, 不需要添加任何额外试剂, 打印墨水完全来自先前的打印结构. ⑤和⑥是第一代打印结构在180℃小分子溶剂中加热6 h后完全降解; ⑦是降解后的自适应树脂在180℃开放环境中加热~8 h后, 形成的可打印预凝胶墨水; ⑧是第二次打印循环打印的格栅结构, 然后, 在80℃固化20 h, 再180℃固化4 h, 如⑨所示. 可见, 循环3D打印实际上就是自适应树脂的合成/降解/再交联过程.

需要指出的是, 第二次打印的树脂为回收的自适应树脂, 其中含有小分子溶剂, 而第一次打印的树脂为单体直接固化后的自适应树脂. 因此, 第二个打印循环花了更长的时间, 以保证小分子溶剂渗透和扩散. 另外, 循环打印的自适应热固性树脂的力学和化学性能保持不变.

图9(a)是自适应热固性树脂基复合材料的小分子介入表面损伤修复过程示意图^[29]: (1) 手工制造表面刮擦裂纹; (2) 将带裂纹的复合材料放入模具中; (3) 在复合材料表面覆盖一层自适应树脂粉末, 然后滴加乙二醇小分子溶剂; (4) 加热后, 自适应树脂粉末和复合材料表面由于发生小分子介入的酯键交换反应而连成一体, 复合材料损伤表面得到修复. 图9(b)是实验过程及修复后的复合材料试件^[29], 图9(c)是光学显微镜下修

图7 回收前后自适应热固性树脂的动态力学性能比较^[27]. (a) 实验测得的不同温度下正则化应力松弛曲线; (b) 从实验中提取的松弛时间和连续温度变化下的理论松弛时间

图8 自适应热固性树脂循环3D打印^[28]. (a) 概念示意图; (b) 树脂循环打印过程

图9 自适应热固性树脂基复合材料的小分子介入表面损伤修复. (a) 修复过程示意图^[29]; (b) 修复实验过程^[29]; (c) 表面修复前后的光学显微图像^[27]

复前后复合材料的表面形貌^[27].

5 热固性树脂基复合材料的回收再利用

5.1 自适应热固性复合材料的回收再利用

众所周知, 热固性树脂复合材料的回收再利用是一个世界难题. 为此, 本课题组发展了一种高效回收编织碳纤维增强的热固性环氧树脂基复合材料的新方

法, 可同时回收纤维和树脂, 其材料性能基本保持不变.

图10是自适应热固性树脂基编织碳纤维复合材料的回收过程示意图^[29]: 首先将复合材料样品浸入温和无刺激性的乙二醇小分子溶剂中(温度 180°C , 远低于碳纤维热解温度 500°C), 树脂基体逐渐降解, 可直接分离取出干净的碳纤维布. 将回收的碳纤维布和降解后的自适应树脂再次置入模具中, 降解后的自适应树脂会重新交联固化, 形成新的复合材料. 这样可以实现碳纤维和树脂基体二者的近乎100%回收再利用. 实验表明, 回收的碳纤维布的模量为 $223\pm 16.3\text{ GPa}$ 、强度为 $4.4\pm 0.53\text{ GPa}$, 非常接近于原始碳纤维布的模量($239\pm 11.7\text{ GPa}$)和强度($4.2\pm 0.19\text{ GPa}$). 与原始碳纤维布相比, 回收的碳纤维布表面整洁光亮, 没有出现损伤或尺寸变化, 如图11所示^[29].

5.2 工业热固性复合材料的回收再利用

基于上述小分子介入的酯键交换反应原理, 本课题组提出了一种常压、中温的工业环氧树脂基复合材料降解回收方法, 成功回收了高性能纤维^[30,31]. 首先将复合材料样品浸入不同混合比例的N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇小分子混合溶剂中, 再加入高效的有机催化剂, 然后将玻璃容器用铝箔纸密封, 置于烘箱中加热至 170°C , 保持0~3 h(具体加热时间取决于样品厚度), 即可完成树脂降解和纤维回收.

通过调节催化剂的催化效率、浓度等, 在温和反应条件下, 利用绿色乙二醇小分子溶剂, 成功回收了工业环氧基复合材料中的碳纤维布和玻璃纤维布, 如图12所示^[30,31]. 图12(a)是无人机复合材料机翼的回收

图10 自适应热固性树脂基复合材料近乎100%回收^[29]. (a) 回收过程示意图; (b) 回收实验结果

图11 回收前后的碳纤维电子显微镜图^[29]. (a) 原始碳纤维布; (b) 回收的碳纤维布

过程, 将机翼放入小分子溶剂中加热, 即可取出里面的多层碳纤维。图12(b)是从碳纤维增强复合材料板中回收碳纤维, 获得了图12(c)所示的18层碳纤维编织布, 其编织图案和结构保持完整。图12(d)是从玻璃纤维增强复合材料管中回收玻璃纤维, 获得了图12(e)所示的编织图案完整的玻璃纤维编织布。

文中涉及的材料主要包括自适应热固性树脂体系和工业热固性树脂基纤维增强复合材料体系。其中, 自适应热固性树脂包括软树脂和硬树脂两类。软树脂主要由双酚A环氧单体(Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA)、脂肪酸固化剂(Uniqema Inc., Paterson, NJ, USA)和催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA)合成; 硬树脂主要由双酚A环氧单体(Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA)、酸酐固化剂(Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA)和催化剂 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (Sigma

Aldrich, St. Louis, MO, USA)合成。而工业热固性树脂基纤维增强复合材料主要包括碳纤维增强复合材料和玻璃纤维增强复合材料两种, 树脂基体均为酸酐固化的环氧树脂。

6 结论与展望

热固性树脂具有永久性化学交联网络结构, 其降解回收再利用、连接、损伤修复和3D打印均属世界难题。为此, 本文提出了一种绿色无毒的全新解决方案, 即基于小分子介入的酯键交换反应原理, 实现自适应热固性树脂的降解回收、无压力连接和循环3D打印, 进而实现其复合材料的表面损伤修复、纤维和基体的近乎100%的回收再利用, 进一步还实现了目前工业界广泛应用的环氧树脂基复合材料中纤维的回收

图 12 工业热固性环氧复合材料纤维回收^[30,31]. (a) 复合材料机翼; (b) 碳纤维环氧基复合材料; (c) 回收后的多层碳纤维布; (d) 玻璃纤维环氧基复合材料; (e) 回收后的玻璃纤维布

再利用. 这有望成为热固性树脂基复合材料的变革性制造方法.

目前, 关于小分子介入的热固性树脂降解方法研究还不多, 2016年有4篇文章. 除我们的工作^[27,29]之外,

Taynton等人^[19]利用亚胺-胺基交换反应, 从动态热固性聚亚胺中取出了结构完整的碳纤维, 但该方法只针对特定的聚亚胺树脂, 且亚胺缩合反应不稳定、可直接水解, 导致复合材料严重吸水变形, 过量反应可引起自身降解, 反应可控性差, 且试剂二乙烯三胺溶剂具有强烈毒性, 降解后的溶剂与树脂低聚物无法分离, 因此无法回收热固性树脂基体. 类似地, Ruiz等人^[37]利用双硫键改性环氧树脂制造了自适应复合材料, 虽然实现了碳纤维的回收, 但不能回收树脂基体, 且动态双硫键键能较小, 反应不够稳定, 回收试剂2-巯基丙酸溶剂具有毒性和酸性, 对碳纤维有损害, 回收过程中的磁力搅拌还会造成碳纤维结构的完整性消失, 降解后的小分子溶剂与树脂低聚物无法分离, 因此也无法回收热固性树脂基体. 可见, 这两种方法的回收效果有限, 均不能实现纤维和基体的同时回收利用, 且有毒, 使用范围也有很大的局限性. 我们提出的小分子介入的热固性树脂基复合材料的降解回收方法^[27,29]具有明显优势, 其中采用了绿色可再生的乙二醇^[34]小分子溶剂, 绿色无毒, 可实现树脂和碳纤维近乎100%的回收, 且纤维性能几乎不变. 另外, 我们提出的小分子介入法, 还能实现热固性树脂的3D打印, 实现其复合材料的无压力自然连接和表面损伤修复. 上述三种热固性树脂基复合材料的降解回收与制造方法的比较如表1所示.

表 1 热固性复合材料回收与制造新方法的比较

方法来源	原理	效果及特点						是否有毒	不足及待改进之处
		回收		制造					
		纤维	树脂	修复	连接	3D打印			
Taynton等人 ^[19]	转氨作用引起的亚胺-胺基交换反应, 使聚亚胺降解, 溶于过量二乙烯三胺反应前体	是	否	否	否	否	是	(1) 适用于特定聚亚胺树脂. (2) 合成聚亚胺的亚胺缩合反应不稳定、可直接水解, 吸水变形严重. (3) 过量反应前体导致自身降解, 反应不可控. (4) 二乙烯三胺溶剂毒性强. (5) 磁力搅拌会造成碳纤维结构完整性消失. (6) 溶剂与降解后的树脂无法分离, 不能回收树脂	
Ruiz等人 ^[37]	基于双硫键交换反应的改性环氧树脂, 溶解于2-巯基丙酸/二甲基甲酰胺混合溶剂	是	否	否	否	否	是	(1) 适用于特定改性环氧树脂. (2) 2-巯基丙酸溶剂有毒和酸性, 对碳纤维有损害. (3) 磁力搅拌会造成碳纤维结构完整性散失. (4) 溶剂与降解后的树脂无法分离, 无法回收树脂	
Shi等人 ^[27,29]	小分子介入的键交换反应, 使环氧树脂溶解于醇类溶剂	是	是	是	是	是	否	需要考虑工业化成本	

为了彻底解决热固性树脂基复合材料的上述世界难题, 仍需开展大量的深入研究工作, 比如酯键交换反应温度与树脂结构和性能稳定性间的关系, 适用于更

多树脂的降解方法, 自适应树脂的本构理论、界面连接、表面损伤修复、3D打印相关力-化学耦合理论等.

参考文献

- 1 Das S, Warren J, West D, et al. Global carbon fiber composites supply chain competitiveness analysis. Technical Report. National Renewable Energy Lab, Golden, CO (United States), 2016. 1–99
- 2 Li Q, Chen L, Gadinski M R, et al. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites. *Nature*, 2015, 523: 576–579
- 3 Oliveux G, Dandy L O, Leeke G A. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties. *Prog Mater Sci*, 2015, 72: 61–99
- 4 Yuan Y, Sun Y, Yan S, et al. Multiply fully recyclable carbon fibre reinforced heat-resistant covalent thermosetting advanced composites. *Nat Commun*, 2017, 8: 14657
- 5 Thoppul S D, Finegan J, Gibson R F. Mechanics of mechanically fastened joints in polymer-matrix composite structures—A review. *Compos Sci Tech*, 2009, 69: 301–329
- 6 Budhe S, Banea M D, de Barros S, et al. An updated review of adhesively bonded joints in composite materials. *Int J Adhes Adhes*, 2017, 72: 30–42
- 7 Eckel Z C, Zhou C, Martin J H, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science*, 2016, 351: 58–62
- 8 Zheng X, Lee H, Weisgraber T H, et al. Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials. *Science*, 2014, 344: 1373–1377
- 9 Ding Z, Yuan C, Peng X, et al. Direct 4D printing via active composite materials. *Sci Adv*, 2017, 3: e1602890
- 10 Compton B G, Lewis J A. 3D-printing of lightweight cellular composites. *Adv Mater*, 2014, 26: 5930–5935
- 11 Zou W, Dong J, Luo Y, et al. Dynamic covalent polymer networks: From old chemistry to modern day innovations. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606100
- 12 Kloxin C J, Bowman C N. Covalent adaptable networks: Smart, reconfigurable and responsive network systems. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7161–7173
- 13 Denissen W, Winne J M, Du Prez F E. Vitrimers: Permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chem Sci*, 2016, 7: 30–38
- 14 Gandini A. The furan/maleimide Diels-Alder reaction: A versatile click-unclick tool in macromolecular synthesis. *Prog Polymer Sci*, 2013, 38: 1–29
- 15 Otera J. Transesterification. *Chem Rev*, 1993, 93: 1449–1470
- 16 Martin R, Rekondo A, de Luzuriaga A R, et al. Dynamic sulfur chemistry as a key tool in the design of self-healing polymers. *Smart Mater Struct*, 2016, 25: 084017
- 17 Belowich M E, Stoddart J F. Dynamic imine chemistry. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 2003–2024
- 18 Rekondo A, Martin R, de Luzuriaga A R, et al. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis. *Mater Horiz*, 2014, 1: 237–240
- 19 Taynton P, Ni H, Zhu C, et al. Repairable woven carbon fiber composites with full recyclability enabled by malleable polyimine networks. *Adv Mater*, 2016, 28: 2904–2909
- 20 Jin B, Song H, Jiang R, et al. Programming a crystalline shape memory polymer network with thermo- and photo-reversible bonds toward a single-component soft robot. *Sci Adv*, 2018, 4: eaao3865
- 21 Pei Z, Yang Y, Chen Q, et al. Mouldable liquid-crystalline elastomer actuators with exchangeable covalent bonds. *Nat Mater*, 2014, 13: 36–41
- 22 Ma J, Mu X, Bowman C N, et al. A photoviscoplastic model for photoactivated covalent adaptive networks. *J Mech Phys Solids*, 2014, 70: 84–103
- 23 Long K N. The mechanics of network polymers with thermally reversible linkages. *J Mech Phys Solids*, 2014, 63: 386–411
- 24 Vernerey F J, Long R, Brighenti R. A statistically-based continuum theory for polymers with transient networks. *J Mech Phys Solids*, 2017, 107: 1–20
- 25 Yu K, Shi Q, Li H, et al. Interfacial welding of dynamic covalent network polymers. *J Mech Phys Solids*, 2016, 94: 1–17

- 26 Yu K, Shi Q, Wang T, et al. A computational model for surface welding in covalent adaptable networks using finite-element analysis. *J Appl Mech*, 2016, 83: 091002
- 27 Shi Q, Yu K, Dunn M L, et al. Solvent assisted pressure-free surface welding and reprocessing of malleable epoxy polymers. *Macromolecules*, 2016, 49: 5527–5537
- 28 Shi Q, Yu K, Kuang X, et al. Recyclable 3D printing of vitrimer epoxy. *Mater Horiz*, 2017, 4: 598–607
- 29 Yu K, Shi Q, Dunn M L, et al. Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 6098–6106
- 30 Kuang X, Zhou Y, Shi Q, et al. Recycling of epoxy thermoset and composites via good solvent assisted and small molecules participated exchange reactions. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 9189–9197
- 31 Kuang X, Shi Q, Zhou Y, et al. Dissolution of epoxy thermosets *via* mild alcoholysis: The mechanism and kinetics study. *RSC Adv*, 2018, 8: 1493–1502
- 32 Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, 2011, 334: 965–968
- 33 Stukalin E B, Cai L H, Kumar N A, et al. Self-healing of unentangled polymer networks with reversible bonds. *Macromolecules*, 2013, 46: 7525–7541
- 34 Albertsson A C, Hakkarainen M. Designed to degrade. *Science*, 2017, 358: 872–873
- 35 Yu K, Taynton P, Zhang W, et al. Reprocessing and recycling of thermosetting polymers based on bond exchange reactions. *RSC Adv*, 2014, 4: 10108–10117
- 36 Yu K, Taynton P, Zhang W, et al. Influence of stoichiometry on the glass transition and bond exchange reactions in epoxy thermoset polymers. *RSC Adv*, 2014, 4: 48682–48690
- 37 de Luzuriaga A R, Martin R, Markaide N, et al. Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites. *Mater Horiz*, 2016, 3: 241–247

Advances in the novel fabrication methods for thermoset composites

SHI Qian, QI Hang & WANG TieJun

State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structures, Department of Engineering Mechanics, School of Aerospace, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

The permanently covalent cross-links in thermosetting polymers is a worldwide concern that impedes degradation and recycling as well as joining, repairing and 3D-printing of thermoset composites, which remains an enormous challenge in both academic and industrial fields. Great efforts have been devoted to this field, which, however, are not effective and are still open problems. With this regard, the recently-developed covalent adaptable networks (CANs) open up a new window for reprocessing thermoset composites. In view of the typical CANs, we established a multi-scale mechanical model and the correspondingly computational method for surface welding in covalent adaptable networks with assistance of thermal compression. Moreover, we investigated a novel transesterification reaction mechanism assisted with a small hydroxyl-based molecule, and it has been successfully used in the field of pressure-free joining of CANs attaining a maximum interfacial fracture energy of up to 4000 J/m². Simultaneously, a sustainable 3D-printing of CANs was achieved. Also, the surface damage repair of CANs-based thermosetting composites as well as near 100% reclamation and re-fabrication for CANs resins and fabrics have been attained. Particularly, this has been extended to the successful recycling of advanced carbon- and glass-fabrics from industrial grade epoxy composites. These tries possess a tremendous potential to be the revolutionary fabrication method for thermoset composites. Accordingly, this article systematically reviews the advances in CANs mentioned above and highlights their current issues and challenges. Finally, we suggest an outlook on the future of theoretical model, material design and industrial application of CANs that are in highly demanded.

thermosetting polymer, covalent adaptable network polymer, thermoset composites, joining, repair, recycling, 3D printing

doi: [10.1360/SST-2019-0062](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0062)