

DOI: 10.19666/j.rlfld.202505087

酸酐固化型环氧树脂在风电叶片化学降解回收中的应用研究

王 蒙¹, 武德涛², 吴福梅², 董 阳²

(1. 国能铁路装备有限责任公司, 北京 100089;

2. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211)

[摘 要] 酸酐固化型环氧树脂可通过复合材料成型工艺制成风电叶片大梁等结构件, 其交联后具有不易降解、不易回收的特点, 是风电叶片回收处理的难点之一。甲基四氢邻苯二甲酸苯酐是酸酐固化剂的一种, 通过研究不同液体有机胺、不同的催化剂和不同的工艺条件对该酸酐固化的环氧树脂块降解的影响, 确定了最佳降解液和降解催化剂组合、降解工艺条件, 实现了酸酐固化环氧体系的快速降解。同时还对降解后的产物进行了萃取分离和红外、核磁等检测, 确定了回收产物的主要成分, 并分析了液体有机胺对酸酐固化型环氧树脂的降解机理, 为酸酐固化型环氧树脂的化学回收和再利用提供了新的思路和有益的探索。

[关 键 词] 风电叶片; 有机胺; 酸酐; 环氧树脂; 降解

[引用本文格式] 王蒙, 武德涛, 吴福梅, 等. 酸酐固化型环氧树脂在风电叶片化学降解回收中的应用研究[J]. 热力发电, 2026, 55(1): 39-47. WANG Meng, WU Detao, WU Fumei, et al. Chemical degradation and recovery technology of anhydride-cured epoxy resin for wind turbine blades[J]. Thermal Power Generation, 2026, 55(1): 39-47.

Chemical degradation and recovery technology of anhydride-cured epoxy resin for wind turbine blades

WANG Meng¹, WU Detao², WU Fumei², DONG Yang²

(1. China Energy Railway Equipment Co., Ltd., Beijing 100089, China;

2. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

Abstract: The anhydride-cured epoxy resin can be made into structural parts such as wind turbine blades and girders by pultrusion process. After crosslinking, it is difficult to degrade and recycle, which is one of the difficulties in the treatment of wind turbine blades. Methyl tetrahydro phthalic anhydride is a kind of anhydride curing agent. The effects of different liquid organic amines, different catalysts and different process conditions on the degradation of epoxy resin block cured by this anhydride were studied, and the best combination of degradation solution and degradation catalyst and degradation process conditions were determined, which realized the rapid degradation of anhydride cured epoxy system. At the same time, the degraded products were extracted and separated, and detected by infrared ray (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR), and the main components of the recovered products were determined. Moreover, the degradation mechanism of the anhydride-cured epoxy resin by liquid organic amine was deduced, which provided a new idea and beneficial exploration for chemical recovery and reuse of the anhydride-cured epoxy resin.

Key words: wind turbine blades; organic amines; anhydride; epoxy resin; degradation

环氧树脂是一种热固性树脂, 其本身不能固化, 在加入胺类或酸酐类固化剂经加热固化后能够形成高度交联的三维网状结构, 交联后的产物具有尺寸稳定、耐腐蚀性强及力学性能优良等优点, 因

收稿日期: 2025-05-28 修回日期: 2025-06-16 接受日期: 2025-06-25

基金项目: 国家能源集团科技创新项目 (GJNY-20-141)

Supported by: Scientific and Technological Innovation Project of National Energy Group (GJNY-20-141)

第一作者简介: 王蒙 (1990), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为复合材料制造技术, 382122367@qq.com。

通信作者简介: 武德涛 (1985), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为绿色复合材料开发与复合材料回收技术, 20035833@ceic.com。

此在胶黏剂、涂料、电工装备、风电叶片复合材料等领域有广泛应用。其中, 甲基四氢苯酐固化型环氧树脂通过拉挤工艺或真空导入工艺可制成风电叶片大梁等结构件。据风电材料行业报告, 2025 年在风电领域全球酸酐固化剂的需求量就高达 6 万吨。环氧树脂的交联是一把“双刃剑”, 交联后树脂虽然性能优良, 但同时具有难以降解、无法再加工、再利用的缺点, 这使得大量采用环氧树脂制造的复合材料面临着退役后无法回收处理, 进而产生大量固废垃圾, 对环境造成严重影响。复合材料处理法规逐渐收紧, 如 2005 年 6 月德国开始禁止风电叶片的堆放和填埋, 而焚烧叶片因为会产生大量废弃物和有害气体, 不被鼓励采用。

当前对废弃环氧树脂制品的回收处理方法主要分为机械法回收、热裂解回收和化学溶剂回收^[1]。机械回收是将环氧树脂制品粉碎后作为填料使用^[2-5], 热裂解回收是使环氧树脂在高温无氧环境中发生化学键裂解, 从而可以回收生成的冷凝油及纤维等不凝气体作为燃料使用^[6-9]。化学溶剂回收法是通过将催化剂和化学试剂相配合, 在一定温度和压力下使环氧树脂中的化学键断裂, 从而可回收树脂降解单体或低分子量产物^[10-17]。机械回收法回收的产物较为初级, 再利用价值较低; 热裂解法可能会产生有害气体及 CO₂, 相对能耗比较高, 不符合绿色循环回收的要求^[10]; 化学溶剂回收法可以在较低温度下将环氧树脂降解成化学原料使用, 回收产物的价值相对较高。

酸酐固化型环氧树脂的化学降解是当前研究热点, 一般该类型环氧树脂的化学降解多采用水解或醇解技术实现。水解方案采用水为溶剂, 较为环保, 但降解过程反应压力大, 对设备要求高。醇解方案多是通过碱性催化剂加醇溶剂进行酯交换降解的方法来实现^[11-14], 常见的醇溶剂包括乙醇、乙二醇和丙二醇等, 常用的催化剂为 NaOH、磷酸钾、哌啶等。Liu 等人^[15]使用磷钨酸/水溶液在 190 °C 条件下加热 5 h 实现了环氧树脂的水解 (降解率大于 95%), 并回收了降解产物。赵鑫等^[13]采用无水乙醇、K₃PO₄在 120 °C 条件下加热 3 h 回收了环氧低聚物。安乐等^[14]采用乙二醇在 180 °C 条件下加热 2 h 降解回收了戊二酸酐固化环氧树脂, 并实现了环氧复合材料的闭环回收和再制造。醇解一般降解条件相对水解要温和, 但采用乙醇降解反应压力仍然很大, 而采用高沸点的降解溶剂进行再次回收时回收过程较为耗能, 且无法做到完全回收醇溶剂。

将液体有机胺作为胺解试剂的研究较少, 活泼胺对酯键的胺解效率更高, 且降解后的回收液有可能整体作为环氧树脂的固化剂整体使用, 具有降解快速、条件温和、回收产物经济价值高等优点^[16-17]。Zhao 等人^[16]研究了二乙烯三胺和氨基乙醇在酸酐固化环氧降解领域的应用, 在降解前均需要对环氧树脂进行前处理, 且未深入研究其降解因素及降解动力学过程。本文研究了液体有机胺与不同催化剂组成的降解体系对酸酐固化型环氧树脂的降解过程, 探索不同工艺因素对该降解过程的影响, 实现了环氧树脂块不经前处理即可完成快速降解回收, 并拟合出了降解动力学方程, 确定了降解产物的成分和降解机理, 为酸酐固化型环氧树脂基复合材料的降解回收和高值化再利用提供参考。

1 实验内容

1.1 实验材料与仪器

双酚 A 环氧树脂 (E51) 为工业纯, 购于南通星辰环氧树脂厂; 酯环胺 (异佛尔酮二胺)、聚醚胺 (D230) 为工业纯, 购于深圳市佳迪达新材料科技有限公司; 甲基四氢邻苯二甲酸苯酐 (MeTHPA) 为化学纯, 购于上海麦克林生化科技股份有限公司; 2,4,6-三 (二甲氨基甲基) 苯酚 (DMP-30) 为化学纯, 购于常州山峰化工有限公司; 1,5,7-三氮杂双环 [4.4.0] 癸烯-5-烯 (TBD) 为化学纯, 购于北京颖诺凯胜科技有限公司; 醋酸锌为化学纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 二乙烯三胺 (DETA)、三乙烯四胺 (TETA)、四乙烯五胺 (TEPA)、哌啶为化学纯, 购于阿拉丁试剂公司。

红外测试采用衰减全反射红外 (ATR-FTIR) 光谱, 设备型号为岛津傅里叶红外光谱仪 IRPrestige-21, 扫描范围 400~4 000 cm⁻¹; 采用凝胶渗透色谱法 (GPC) 进行降解产物分子量及其分布表征, 溶液质量浓度为 1.0 mL/mg, 温度为 40 °C, 溶剂为四氢呋喃, 设备型号为安捷伦 PL-GPC220 常温凝胶渗透色谱仪; 核磁共振采用频率为 400 MHz 进行 ¹³C 谱测试, 溶剂为以氘代 DMSO, 核磁设备型号为 Bruker Avance III; 固化样条力学性能测试采用美国 INSTRON 公司 5 965 万能力学试验机; 差示扫描量热仪 (DSC) 扫描区间为 0~200 °C, 升温速率为 10 °C/min, 设备型号为 TA 公司 Q2000 型。

1.2 实验方法

1.2.1 酸酐固化环氧树脂制备

按 E51:MeTHPA:DMP-30=100:75:1.5 的质量比

混合均匀,在真空烘箱中抽真空脱除气泡,然后将混合物倒入自制四氟模具中,在烘箱中进行升温固化,固化程序为^[18]先 100 °C 固化 2 h,然后 150 °C 固化 5 h;固化完成后,冷却至室温脱模得到酸酐固化树脂块,树脂块尺寸约为 15 mm×10 mm×10 mm,作为降解物备用。

1.2.2 树脂降解实验

将 20.0 g 液体胺降解试剂放入 50 mL 带有回流装置的烧瓶中,再加入降解催化剂,加入质量为总质量的 0.5%~2.5%,打开磁力搅拌设为 500 r/min 加热至 60~80 °C,使催化剂在降解液中完全溶解。然后加入质量约 1.60~1.80 g 的酸酐固化树脂块,保持磁力转速为 500 r/min 并加热至实验温度,定时取出降解物并称重以计算固化环氧树脂块的降解率。降解率为降解前与降解后环氧树脂的质量差与降解前环氧树脂质量之比。

1.2.3 降解产物分离

对降解后的降解液加水进行萃取,可以实现降解液中不同产物的分离。具体操作步骤为:在降解液中加入大量去离子水,搅拌均匀后静置沉淀至出现水油两相分离,采用分液漏斗进行分离。油相物质在 60 °C 真空条件下进行干燥,可得产物-油相降解物(标记为 RO);水相物质先进行蒸馏,挥发出水分和残留的脂肪胺,然后在 60 °C 真空条件下进行干燥,可以得到产物-水相降解物(标记为 RW)。分别对 RO 和 RW 进行红外和核磁检测。

1.2.4 降解液再利用实验

四乙烯五胺加入质量分数 2.5%的 TBD 的混合液作为降解试剂,加入 1 块酸酐环氧树脂块在 180 °C 条件下进行完全降解得到降解液(标记为 RN)。按质量比为 100:15 取环氧树脂 E51 和四乙烯五胺,分别加入 0 份、3 份、6 份、10 份的 RN 搅拌混合均匀,并在真空烘箱中抽真空脱除气泡,然后将混合物倒入自制四氟模具中,在烘箱中进行升温固化。固化程序为^[18]常温 24 h,然后 100 °C 1 h,固化样条分别标记为 RN-0、RN-1、RN-6、RN-10。对比测试不同样条的拉伸性能,测试拉伸速率为 5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 酸酐固化环氧固化情况分析

按 1.2.1 节方法固化完成后所得固化环氧树脂进行差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)测试,结果如图 1 所示。由图 1 可见:采用

DSC 方法测得酸酐固化后树脂块的玻璃化转变温度为 129.26 °C,这比文献[15]中的略高;同时树脂块在 DSC 升温扫描过程中未出现明显的放热峰,这说明实验所用树脂块固化交联度高,固化完全。

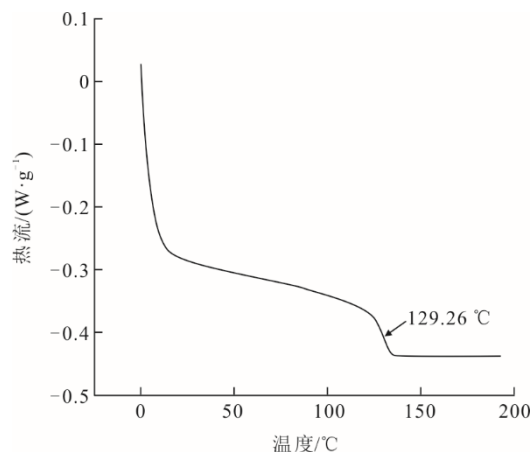


图 1 甲基四氢苯酐固化环氧树脂块 DSC 曲线
Fig.1 DSC curve of the anhydride cured resin block

2.2 降解因素分析

2.2.1 不同催化剂对降解率的影响

选择多种液体胺作为降解液进行降解对比实验,初步验证何种液体胺更适合作为降解溶剂。液体胺选择多种脂肪胺、单乙醇胺、酯环胺、聚醚胺等,降解条件为温度 150 °C,时间为 1 h,降解反应结束后取出酸酐固化块观察外观以初步定性降解程度。降解程度可分为 3 个等级:1)可降解,肉眼观测固化物在任一方向上有明显尺寸变化,固化块外表层针刺软化明显;2)轻微降解,肉眼观测固化物任一方向上尺寸变化不明显,但固化块外表层针刺有软化;3)降解不明显,肉眼观测固化物任一方向上尺寸变化不明显,固化块外表层针刺无明显软化。不同液体胺体系降解情况如表 1 所示。

表 1 不同液体胺体系降解情况
Tab.1 Degradation status of different liquid amine systems

降解物	降解液	液体胺 分子量	液体胺 沸点/°C	降解效果
酸酐固化物	四乙烯五胺	189.3	340	轻微降解
酸酐固化物	三乙烯四胺	146.2	266	可降解
酸酐固化物	二乙烯三胺	103.2	206	可降解
酸酐固化物	单乙醇胺	61.1	170	可降解
酸酐固化物	酯环胺	170.3	247	降解不明显
酸酐固化物	聚醚胺	90.1	232	降解不明显

根据表 1,本节为对比不同催化剂对降解的催化作用,选用具有轻微降解效果但是降解速度较慢的四乙烯五胺为降解液,并添加质量分数 2.5%的不

同种类碱性催化剂进行降解,降解温度设为 150、180 ℃。对比不同催化剂对降解速率的影响,结果如图 2 所示。图 2 表明,在 150、180 ℃下,不添加催化剂时四乙烯五胺对酸酐固化环氧树脂块的降解均比较缓慢,加入碱性催化剂后可以提高降解速率,尤其是 TBD 对树脂块降解的加速效果非常明显,其次是哌啶和 NaOH,醋酸锌对降解的加速不明显。与不添加催化剂相比,添加 TBD 后 150 ℃ 1 h 的降解率由 2.5%提至 65.0%,180 ℃时 1 h 降解率由 38.0%提至 98.0%,高温下催化剂的加速作用更加明显。这可能是因为碱性催化剂与脂肪胺达到了协同催化作用,可以加速胺解反应的进行。

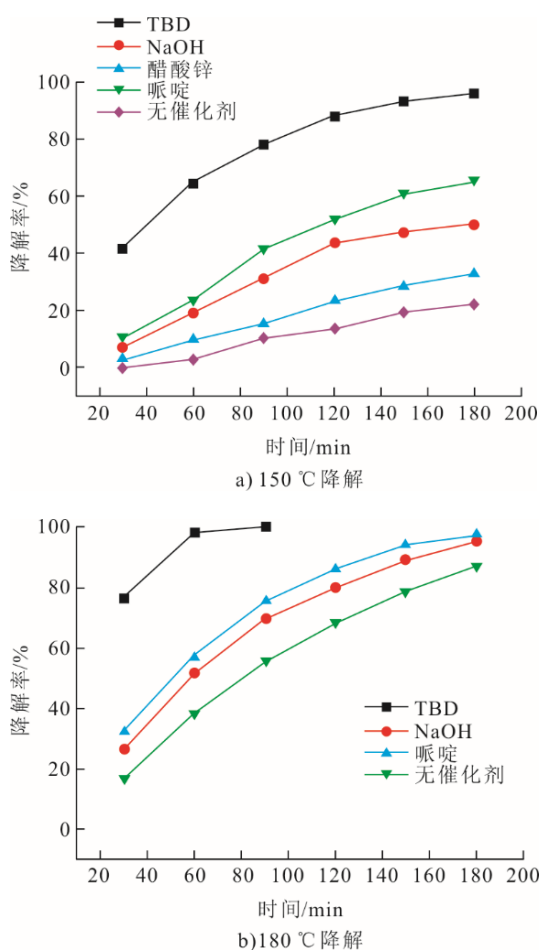


图 2 四乙烯五胺中不同催化剂对降解速率的影响
Fig.2 Effects of different catalysts on degradation rate in tetraethylenepentamine

2.2.2 不同液体胺降解液对降解率的影响

选择有降解效果的 4 种有机胺,并添加质量分数 2.5%的 TBD 作为催化剂,在 150 ℃下进行不同时间的降解率对比测试,其降解速率与降解时长的关系如图 3 所示。由图 3 可以看出,脂肪胺体系中

降解速率随着脂肪胺分子量的变大而逐渐变慢,因此选用低分子量脂肪胺能获得快速降解效果,低分子量胺可能更有利于扩散并参与反应。但是随着分子量的降低,高温下液体胺挥发较快,会引起物料和能量浪费。

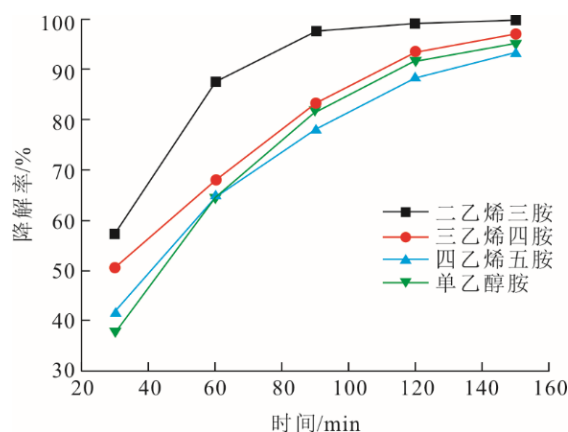


图 3 150 ℃降解温度时不同降解液对降解速率影响
Fig.3 Effect of different degradation solutions on degradation rate at 150 ℃

单乙醇胺虽然分子量更低,但酐型环氧树脂的降解主要来自于端氨基上的一个活泼氢与酯键的反应^[11],从端氨基当量考虑,其高于二乙烯三胺,略高于三乙烯四胺,同时又低于四乙烯五胺,所以其降解速率低于二乙烯三胺,略低于三乙烯四胺,并高于四乙烯五胺。可见,二乙烯三胺应该比较适合酸酐固化型环氧降解使用的低分子量液体胺,其在 150 ℃条件下 150 min 内即可达到 99%的降解率。

2.2.3 不同液体胺的降解动力学

降解动力学研究参考 Keith 等人^[19]的方式,假设降解速率 r_A 只与降解过程中树脂含量 M 有关,并假设反应为 1 级反应,可得:

$$M = \frac{m_1}{m_2} = 1 - RD \quad (1)$$

$$-r_A = \frac{dM}{dt} = -\kappa_{A,R} M \quad (2)$$

$$\ln(M) = -\kappa_{A,R} t_R + c \quad (3)$$

由公式(1)一式(3)可以推导出:

$$RD = 1 - e^{-\kappa_{A,R} t_R + c} \quad (4)$$

式中: M 为降解过程中树脂质量分数; m_1 为某时刻树脂块降解后的质量; m_2 为树脂块的原始质量; RD 为某时刻树脂块的降解率; r_A 为降解速率; t_R 为降解反应时间; $\kappa_{A,R}$ 为阿伦纽斯反应常数; c 为常数。

由式(3)可知, $\ln(M)$ 与降解反应时间 t_R 成线性关

系,从而可以推导出 150 °C 条件下各降解液的反应常数。

为此,拟合了不同反应温度下 $\ln(M)-t_R$ 曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,拟合后直线的 R^2 约为 0.99 以上,说明拟合效果较好,其中二乙烯三胺和三乙烯四胺的拟合度略低,这可能与这 2 种脂肪胺的降解速率较快,导致剩余树脂块质量太小,称量误差相对较大有关。拟合结果说明,树脂块的降解反应基本符合 1 级反应情况。从而可计算出不同降解液 150 °C 下的阿伦尼乌斯常数和常数 c ,从而可以根据式(4)计算出不同时刻下的树脂块的降解速率,结果见表 2。由表 2 可见,二乙烯三胺的降解速率是四乙烯五胺的 2 倍多,单乙醇胺和三乙烯三胺的降解速率接近,这与前面的分析一致。

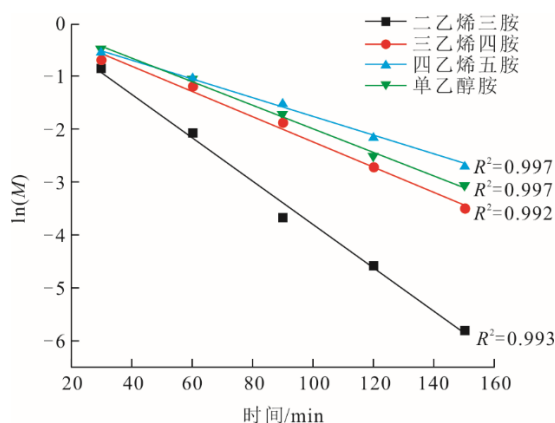


图 4 150 °C 降解温度时 $\ln(M)-t_R$ 拟合曲线
Fig.4 The fitted curve of $\ln(M)-t_R$ at 150 °C

表 2 不同降解液 150 °C 下反应速率常数
Tab.2 Reaction rate constants of different degradation solutions at 150 °C

降解液情况/°C	降解过程反应速率常数/($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)
二乙烯三胺	4.15
三乙烯四胺	2.41
四乙烯五胺	1.90
单乙醇胺	2.23

2.2.4 催化剂添加量对降解率的影响

二乙烯三胺和 TBD 的混合降解液降解速率较大。进一步在二乙烯三胺中添加不同量的 TBD 作为降解催化剂,降解温度设为 180 °C,树脂块降解情况如图 5 所示。由图 5 可以看出,在降解液中加入 TBD 作为催化剂后,达到相同降解率的情况下,降解时间大幅缩短。例如 50% 的降解率,质量分数 1.5% 催化剂添加量下,降解时间可缩短 50% 以上。

由前面分析可知,降解反应为 1 级反应,则同

样可以计算不同催化剂质量分数条件下的 $\ln(M)-t_R$ 拟合曲线及反应常数,结果见表 3。由表 3 看出,不同催化剂添加量下 $\ln(M)-t_R$ 均可以满足直线关系, $R^2 > 0.97$, 拟合效果较好。在添加质量分数 2.5% 的催化剂 TBD 后,相对于不添加催化剂,反应速率常数提高了 4 倍,大大加速了降解反应的进行,说明 TBD 对该反应具有良好的催化作用。

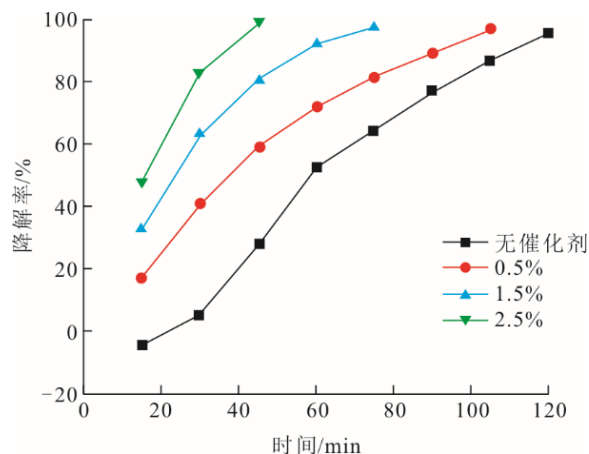


图 5 180 °C 降解温度时催化剂质量分数对降解效率影响
Fig.5 Influence of catalyst mass fraction on degradation efficiency at 180 °C

表 3 不同催化剂质量分数下拟合曲线及反应常数
Tab.3 Fitting curves and reaction constants with different catalyst mass fractions

催化剂添加质量分数/%	拟合曲线	R^2	反应速率常数/($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)
0	$Y = -0.029X + 0.979$	0.975	2.9
0.5	$Y = -0.030X + 0.392$	0.980	3.0
1.5	$Y = -0.055X + 0.621$	0.979	5.5
2.5	$Y = -0.144X + 1.927$	0.974	14.4

2.2.5 树脂块与有机胺质量比对降解率的影响

采用 20 g 的二乙烯三胺,并添加质量分数 2.5% 的 TBD 作为降解液,降解温度设为 180 °C。分别加入 1 块、3 块、6 块、8 块、11 块环氧树脂块,即树脂块与有机胺质量比分别为 1:10、1:4、1:2、1:1.3、1:1,降解 1 h 后情况如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着树脂块用量的增加,其降解率不断下降,特别是加入 8 块树脂块时(质量比约为 1:1.3)降解率快速下降,树脂与降解液的配比约为 1:2 时降解最高效。这是因为:一方面随着树脂块的降解和溶解,降解液整体黏度越来越大,降低了降解液的渗透性,抑制了降解反应过程;另一方面单位时间树脂降解量随着树脂的添加已达到极限,导致整体降解率不断下降。

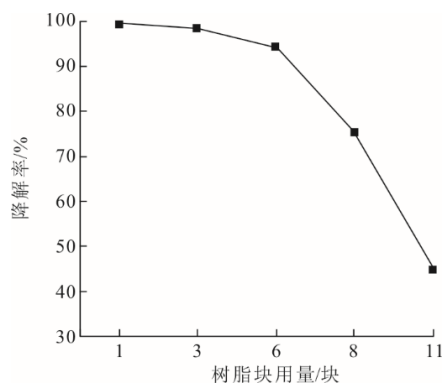


图6 树脂块用量对降解率的影响 (降解时长为 60 min)
Fig.6 Influence of the amount of resin block on degradation rate (degradation time: 60 minutes)

2.2.6 反应温度对降解率的影响

采用高温下降解速率较低的四乙烯五胺,并添加质量分数 2.5%的 TBD 作为降解液,这样便于准确称量以对比不同温度 T 下 60 min 时树脂块的降解率,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,随着反应温度提高,树脂块的降解率快速提高,说明降解反应受温度影响比较大,60 min 内在 180 °C 以上就可以达 90%以上的降解率。因为相同时间内,降解率与反应速率常数基本成正比例,拟合 $\ln(RD)-1/T$,其基本满足线性关系。拟合方程为 $\ln(RD)=12.44-3599.35/T$, $R^2=0.945$,拟合度比较高。由该方程预测得到 200 °C 以下降解率和温度的关系,其他有机胺降解体系也可以进行类似拟合。

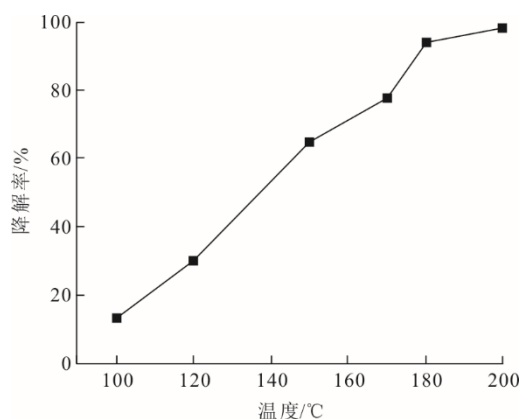


图7 降解温度对降解率的影响 (降解时长为 60 min)
Fig.7 Influence of degradation temperature on degradation rate (degradation time: 60 minutes)

以上研究基本确定了温度、时间、不同降解体系、降解液用量对酸酐固化环氧的影响,并拟合了对应方程,可以指导大规模的环氧树脂降解工艺控制。

2.3 降解产物组分分析

为了对比不同时长下降解液中产物情况,采用

四乙烯五胺为降解液,并添加 2.5%的 TBD 催化剂对酸酐固化环氧进行降解和组分分析。

2.3.1 红外分析

分别对降解 30、60、90、120 min 后的降解液进行红外检测,并与固化的树脂块进行对比,结果如图 8 所示。相比于降解前的树脂块,降解液在 1730 cm^{-1} 处未见明显的酯键中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,取而代之的是在 1650 cm^{-1} 处出现了较明显的酰胺 I 带的特征峰,在 1508 cm^{-1} 处出现了苯环中 $\text{C}-\text{C}$ 键弯曲振动峰,且峰强度均随着降解时间的增加而不断加强。这些基团原降解液中没有,说明降解液随着环氧降解出现了含有酰胺键和苯环的物质,且该产物质量浓度随时间增长而不断增加。酰胺键强度和苯环强度基本呈现等比例增加,说明酰胺键生成和含苯物质降解同步发生,即降解和酰胺键同步进行。

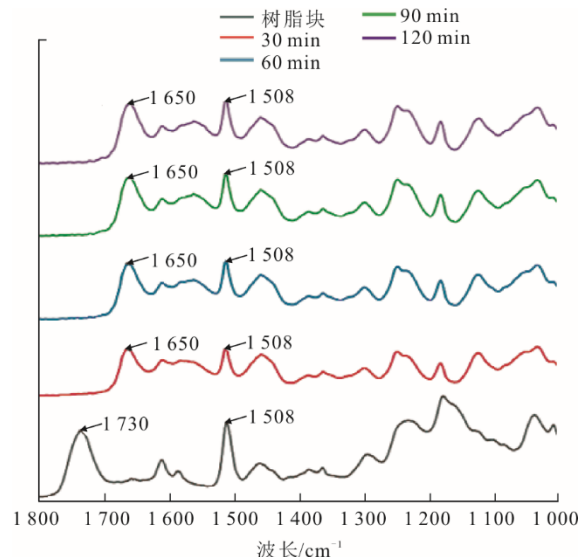


图8 不同降解时长下降解液红外光谱对比
Fig.8 The infrared spectra of degradation solutions with different degradation times

分别对降解后水相分离产物 (RW) 和油相分离产物 (RO) 进行红外分析,结果如图9所示。由图9可以看出,降解前环氧树脂的主要特征峰为 1608、1508 cm^{-1} 处苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 键弯曲振动峰,971、913 cm^{-1} 处环氧基特征峰,1243 cm^{-1} 脂肪芳香醚 $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$ 反对称伸缩振动峰。降解后的水相分离物质在 1650 cm^{-1} 处有非常强的酰胺 I 带特征峰,在 1550 cm^{-1} 处出现了较强的酰胺 II 带吸收峰,说明相对于油相物质,水相物质中的酰胺含量非常高;同时,在 1608、1508 cm^{-1} 处未出现苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 键弯曲振动峰,说明水相分离产物中基本不含苯环,在 3267 cm^{-1} 处出现较强的 $-\text{NH}$ 的伸缩振动

峰,也说明了酰胺键的存在。降解后的油相分离产物在 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处只出现较小不明显的酰胺 I 带特征峰;同时,在 $1\ 608$ 、 $1\ 508\ \text{cm}^{-1}$ 处有苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 键弯曲振动峰,说明含苯环的物质已经降解进入油相产物;脂肪芳香醚 $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$ 反对称伸缩振动峰也比较明显,在 $3\ 340\ \text{cm}^{-1}$ 处对比纯环氧树脂出现了较明显的羟基- OH 伸缩振动峰,说明油相产物分离产物中有较多的羟基生成。

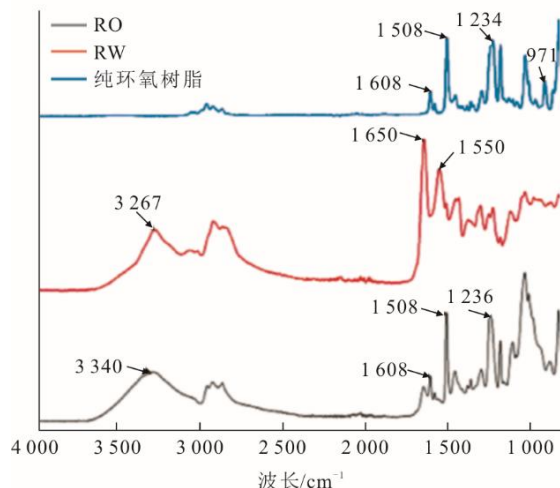


图 9 回收产物与环氧树脂的红外光谱对比

Fig.9 Comparison of infrared spectra between the recycled products and the epoxy resin

通过以上对比可以看出,固化后的环氧树脂经过降解分成了水相、油相 2 个部分。其中,水相分离物质中含有较多的酰胺键,基本无苯环构成;油相分离物质中保留了较多的原环氧树脂成分,并生成了大量的羟基。

2.3.2 核磁分析

对油相物质进行了 ^{13}C 核磁谱测试,结果如图 10。

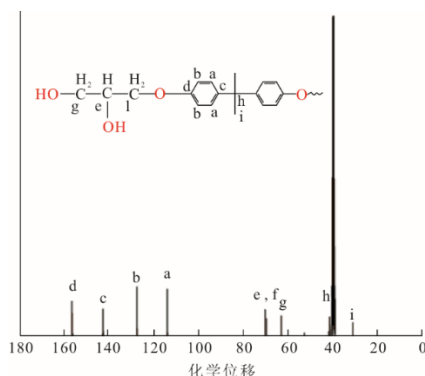


图 10 油相分离产物的 ^{13}C 核磁谱图

Fig.10 The ^{13}C nuclear magnetic resonance spectrum of the oil phase separation product

根据图 10 可见,油相降解产物 (RO) 与参比

样 2,2-二[4-(2,3-二羟基丙氧基)苯基]丙烷各碳峰位置基本一致,可以判定油相降解产物 (RO) 主要由该物质或其多聚物组成,这与前面的红外分析的判断结果也相符。

2.3.3 分子量测试

对纯环氧树脂和油相降解产物 (RO) 进行 GPC 分析,采用四氢呋喃为流动相,测试结果显示 2 种样品均有 2 个流出峰,分子量结果对比见表 4。由表 4 可知:环氧树脂分子量分布比较均匀, M_w/M_n 约等于 1; RO 分子量有比较明显的 2 个峰,重均分子量 M_w 分别为 222 和 1 027,分子量分布比纯环氧树脂宽。 $M_w=222$ 处是降解主要产物,分子量基本与纯环氧树脂相似,少量的低分子量杂质导致分子量比纯环氧树脂偏低; $M_w=1\ 027$ 处是降解后的少量多聚物,也可能与环氧树脂本身的分子量分布有关。

表 4 环氧树脂和油相分离产物分子量
Tab.4 Molecular weight of the epoxy resin and oil phase separation products

样品名称	流出峰	数均分子量 M_n	重均分子量 M_w	M_w/M_n	面积占比/%
环氧树脂	1	1 010	1 025	1.01	4.5
	2	381	405	1.06	95.5
RO	1	802	1 027	1.28	26.1
	2	150	222	1.48	73.9

2.4 降解机理推测

根据上述分析推断,酸酐型环氧树脂的降解主要是酸酐固化环氧树脂中的酯键和液体低分子胺中的 $-\text{NH}_2$ 发生了反应,使原分子结构中产生交联的酯键发生断裂,生成了酰胺键,从而发生了环氧树脂交联体系的降解。该降解反应在环氧固化物表面上逐步进行,属一级反应方程。这种降解主要是由于端氨基中活泼氢的参与,所以端氨基活泼氢越多的液体胺,越利于降解的发生。降解反应不加催化剂反应较慢,通过加入 TBD 或其他碱性物质可以催化过程,加快降解速度和程度。TBD 加速降解机理与文献[11]中采用乙二醇作为降解试剂进行降解的情况类似。TBD 是迈克尔加成反应的催化剂,因此其对环氧和酸酐反应生成酯的胺解过程也有较好的催化作用。

对反应产物组分进行检测,推测其反应过程如图 11。如果对其水相分离产物 (RW) 进一步酸化、脱水,有望回收原料甲基四氢邻苯二甲酸苯酐 (MeTHPA) 继续使用;而油相分离产物 (RO) 富含羟基,也可以作为聚氨酯、环氧树脂等的交联剂。

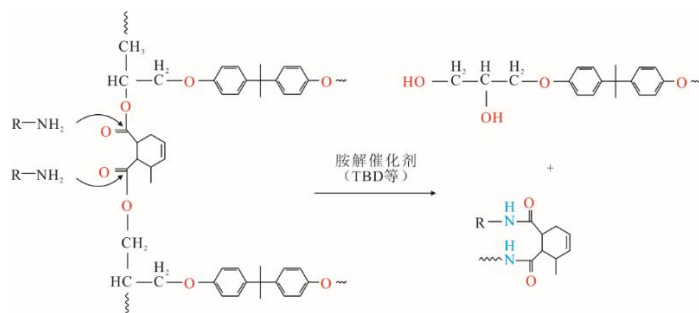


图 11 酸酐固化环氧树脂液体胺降解机理

Fig.11 The degradation mechanism of liquid amines on anhydride-cured epoxy resin

2.5 降解产物再利用

按 1.2.4 节方法制备样条并测试拉伸性能, 结果如图 12 所示。测量结果显示: 相较于原降解液样条, RN-3 固化样条拉伸强度上升 5.4%, RN-6、RN-10 固化样条拉伸强度分别下降了 5.3% 和 16.2%。分析原因可能是由于: 少量添加降解液 RN, 对固化物整体的环氧和活泼氢当量影响不明显, 但降解液中含有的多羟基物质在高温下对四乙烯五胺固化环氧树脂具有促进作用, 因此可提高固化样条的拉伸强度; 但当降解液用量过多时, 多余的脂肪胺和降解树脂无法参与固化, 只能作为填充物混入固化样条中, 起到内部润滑物的作用, 导致固化链段活性增强, 样条的整体拉伸强度下降。因此可以看出, 降解液在不分离的情况下, 只能少量添加作为环氧固化的促进剂使用。

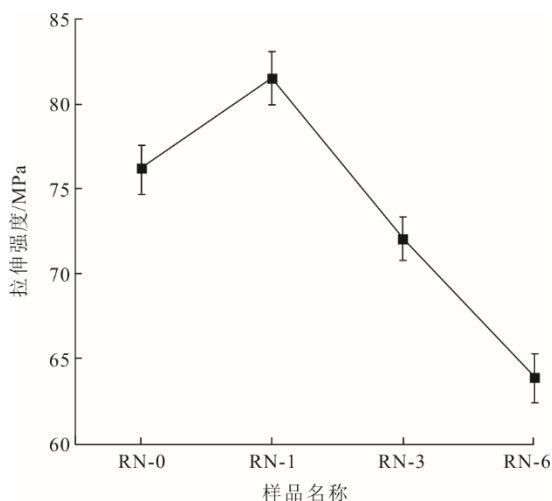


图 12 降解液固化样条拉伸强度对比

Fig.12 Comparison of tensile strength of samples cured with degradation solution

2.6 经济性分析

本文回收工艺降解条件温和, 且不需要对复合

材料进行精细研磨, 可用于回收风电叶片主梁中的碳纤维, 而且主梁中的环氧树脂含量少, 因此降解更加迅速。对碳纤维拉挤板进行了降解实验, 加热 30 min 即可实现快速降解, 耗能少、降解快, 而降解后的降解液可整体作为固化剂使用, 也可以通过减压蒸馏循环使用。假设 1 000 kg 主梁中碳纤维质量分数为 60%, 则最优方案需要降解液 800~1 000 kg, 通过循环回收工艺假设降解液损耗为 5%, 回收碳纤维 600 kg, 特种树脂 300 kg, 过程中整体电耗为 300~500 kW h, 回收纤维按 25 元/kg 计算, 特种树脂和有机胺都按 20 元/kg 计算。仅从纯物料角度估算经济性, 催化剂损耗 1 500 元, 则每吨可以实现毛利润约 1.6 万元, 扣除其他成本后收益仍可观。所以该方案对于回收风电叶片碳纤维主梁经济性较好, 形成连续生产后成本还可进一步减少。

3 结 论

本文研究了风电叶片制造中常用的甲基四氢苯酐固化型环氧树脂的化学降解及回收过程, 降解方案条件相对温和, 反应速率快, 是一种环氧树脂绿色回收的良好方案。

1) 液体有机胺可以实现酸酐固化型环氧树脂的快速降解, 特别是加入 TBD 作为催化剂后, 二乙烯三胺可在 150 °C 下, 不经任何前处理约 1.5 h 完成 90% 以上降解。相对于水解和低压醇解, 该降解具有降解过程温和, 无需精细粉碎前处理, 降解高效, 降解过程无压力, 回收液可完全回用等优点, 有望实现低成本整体、连续性回收风电叶片主梁结构, 并得到连续性的玻璃纤维或碳纤维, 应用前景广阔。

2) 研究了酸酐固化型环氧树脂的降解动力学方程, 确定该降解过程符合 1 级反应方程, 并以根据预测公式推断出不同时刻、不同温度下树脂的降解率, 对大规模的环氧树脂制品, 尤其是风电叶片

主梁的降解及回收具有理论指导作用。

3) 对降解产物进行了分离和检测, 通过水相分离萃取得到不溶于水相的多羟基低分子量产物和可溶于水相的多酰胺基低分子量产物, 确定回收产物实现了分子链的解离。回收的 2 种物质均含有丰富的活性官能团, 可实现高价值循环利用, 也可整体作为环氧固化添加剂使用, 具有潜在的较高经济价值。

【参 考 文 献】

- [1] 马文静, 张宇彤, 杨春振, 等. 大宗风电退役风机叶片资源化回收利用技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(10): 17-26.
MA Wenjing, ZHANG Yutong, YANG Chunzhen, et al. Research progress on resource recycling technology of retired wind turbine blades in bulk wind power plants[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(10): 17-26.
- [2] 武德涛, 柴树飞, 张国鹏. 废弃风电叶片材料的机械法回收及资源化利用技术研究[J]. 能源科技, 2024, 22(1): 66-70.
WU Detao, CHAI Shufei, ZHANG Guopeng. Research on mechanical recovery and recycling technology for materials of obsolete wind power blades[J]. Energy Science and Technology, 2024, 22(1): 66-70.
- [3] RIBEIRO M C S, MEIRA-CASTRO A C, SILVA F G, et al. Re-use assessment of thermoset composite wastes as aggregate and filler replacement for concrete-polymer composite materials: a case study regarding GFRP pultrusion wastes[J]. Resources Conservation and Recycling, 2015, 104: 417-426.
- [4] GARCÍA D, VEGAS I, CACHO I. Mechanical recycling of GFRP waste as short-fiber reinforcements in microconcrete[J]. Construction and Building Materials, 2014, 64: 293-300.
- [5] RODIN H, NASSIRI S, ENGLUND K, et al. Recycled glass fiber reinforced polymer composites incorporated in mortar for improved mechanical performance[J]. Construction and Building Materials, 2018, 187: 738-751.
- [6] 程明, 张铎, 马骏, 等. 三种气氛下退役风电叶片热失重特性研究[J]. 化工环保, 2025, 45(3): 377-384.
CHENG Ming, ZHANG Duo, MA Jun, et al. Thermogravimetric characteristic of retired wind turbine blades under three atmospheres[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2025, 45(3): 377-384.
- [7] TOSHIHIRA I, REIKA A, MIHO H, et al. Elucidation of damage factors to recycled carbon fibers recovered from CFRPs by pyrolysis for finding optimal recovery conditions[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 218: 108939.
- [8] TAO Y, HADIGHEH S A, WEI Y. Recycling of glass fiber reinforced polymer (GFRP) composite wastes in concrete: a critical review and cost benefit analysis[J]. Structures, 2023, 53: 1540-1556.
- [9] EDWARD L, SAM K, KOK H W, et al. Microwave heating as a means for carbon fiber recovery from polymer composites: a technical feasibility study[J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39: 1549-1556.
- [10] 刘贺晨, 魏利伟, 孙章林, 等. 催化剂对基于动态酯交换 Vitrimers 材料性能的影响[J]. 电工技术学报, 2024, 39(16): 5134-5148.
LIU Hechen, WEI Liwei, SUN Zhanglin, et al. Effect of catalysts on the performance of vitrimers based on dynamic ester exchange[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(16): 5134-5148.
- [11] KUANG X, ZHOU Y Y, SHI Q, et al. Recycling of epoxy thermoset and composites via good solvent assisted and small molecules participated exchange reactions[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2018, 6: 9189-9197.
- [12] YANG P, ZHOU Q, YUAN X X, et al. High efficient solvent of epoxy resin using poly (ethylene glycol)/NaOH systems[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 1101-1106.
- [13] 赵鑫, 李文栋, 郭旺, 等. 环氧树脂醇解回收再制备固化动力学研究[J]. 西安交通大学学报, 2024, 58(7): 94-104.
ZHAO Xin, LI Wendong, GUO Wang, et al. Research on alcoholysis recovery, re-preparation, and curing kinetics of epoxy resin[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2024, 58(7): 94-104.
- [14] 安乐, 赵文哲, 金宸宇. 工业用环氧树脂及其复合材料的闭环回收再制造[J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2575-2586.
AN Le, ZHAO Wenzhe, JIN Chenyu. Closed-loop recycling and re-manufacturing of engineering epoxy and its composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2575-2586.
- [15] LIU T, GUO X, LIU W, et al. Selective cleavage of ester linkages of anhydride-cured epoxy using a benign method and reuse of the decomposed polymer in new epoxy preparation[J]. Green Chemistry, 2017, 19(18): 4364-4372.
- [16] ZHAO X, WANG X L, TIAN F, et al. A fast and mill closed loop recycling of anhydride cured epoxy through microwave assisted catalytic degradation by trifunctional amine and subsequence reuse without separation[J]. Green Chemistry, 2019, 21: 2487-2493.
- [17] LIU B T, CAO Q, LI J H, et al. Facile recycling of anhydride-cured epoxy thermoset under mild conditions with multifunctional hydrazine hydrate[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(12): 9189-9197.
- [18] 陈平, 刘胜平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 46.
CHEN Ping, LIU Shengping, WANG Dezhong. Epoxy resin and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 46.
- [19] KEITH M J, LEEKE G A, INGRAM A. Recycling a carbon fibre reinforced polymer with a supercritical acetone/water solvent mixture: comprehensive analysis of reaction kinetics[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 161: 225-234..

(责任编辑 杨嘉蕾)