

特约专栏

热固性树脂及其复合材料的升级回收新方法

刘雪辉, 徐世美, 王玉忠

(四川大学化学学院 环保型高分子材料国家地方联合工程实验室
教育部环境与火安全高分子材料协同创新中心, 四川 成都 610064)

摘要: 作为一种再生资源, 废旧热固性树脂及其复合材料的回收利用成为研究者关注的热点。由于回收难度大, 目前其处理方式主要以填埋和焚烧为主, 造成了严重的环境污染和资源浪费。在现有的热固性树脂及其复合材料的回收方法中, 物理回收简单高效, 易于工业化推广, 但回收产品性能较差且附加值较低; 化学回收能够从废弃树脂中回收单体、低聚物或者增值化学品, 具有方法灵活、发展潜力大等优势, 但存在反应条件苛刻、产物复杂、后处理繁琐及再生产品性能差等问题。因此, 提出并建立新的热固性树脂及其复合材料的升级回收策略与方法具有十分重要的意义。综述了热固性树脂及其复合材料回收现状, 在此基础上, 重点介绍了作者团队近年来在热固性树脂升级回收领域的新进展, 并对该领域未来的发展做出了展望。

关键词: 热固性树脂; 升级回收; 功能材料; 物理回收; 化学降解

中图分类号: TQ323; X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)01-0007-07

引用格式: 刘雪辉, 徐世美, 王玉忠. 热固性树脂及其复合材料的升级回收新方法[J]. 中国材料进展, 2022, 41(1): 7-13.

LIU X H, XU S M, WANG Y Z. Upcycling of Thermosetting Resin and Its Composites[J]. Materials China, 2022, 41(1): 7-13.

Upcycling of Thermosetting Resin and Its Composites

LIU Xuehui, XU Shimei, WANG Yuzhong

(The Collaborative Innovation Center for Eco-Friendly and Fire-Safety Polymeric Materials (MoE),
National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials (Sichuan), College of Chemistry,
Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Waste thermosetting resin and its composites, as an unconventional carbon resource, display great potential for various applications but have not been fully exploited. Landfill and incineration are the mainstream methods for wastes treatment, which have caused serious environmental pollution and resources waste. At present, among the technologies for recycling thermosetting resin and its composites, physical recycling is simple and efficient, as well as easy to promote industrialization. However, the deteriorating performance and low value of recycled products limit its application. Chemical recycling is regarded as a versatile, flexible and promising recycling method since monomers, oligomers or value-added chemicals can be obtained from wastes, but the main disadvantages include harsh reaction conditions, complex post-treatment processes and low performance/value of recycled products. Therefore, it is of great significance to propose and establish new strategies for upcycling of thermosetting resin and its composites, and it is also very challenging and urgent to realize upcycling. This review introduces the recent progress on the recycling of thermosetting resin and its composites, focusing on our recent work on the upcycling of thermosetting resin, and makes a prospect for upcycling of the wastes.

Key words: thermosetting resin; upcycling; functional materials; physical recycling; chemical degradation

收稿日期: 2021-08-31 修回日期: 2021-10-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51721091); 高分子材料工程国家重点实验室开放基金资助项目(sklpme2020-1-02); 中央高校基本科研业务专项资金资助项目

第一作者: 刘雪辉, 女, 1992 年生, 博士后

通讯作者: 徐世美, 女, 1973 年生, 教授, 博士生导师,
Email: xushimei@scu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202108043

1 前言

热固性树脂是指通过不可逆的固化反应而形成的一类不溶、不熔的化学交联聚合物^[1-3], 具有力学性能好、耐热、耐化学腐蚀等优异性能, 在航空航天、交通运输、电子/电气等各领域具有广泛的应用, 其产量约占全球塑料的 15%~20%^[4, 5]。与碳纤维、玻璃纤维、硼纤维或芳纶纤维等复合后形成的纤维增强热固性树脂复合材料具

有耐用、轻质、刚性好等优点,可作为各种金属组分的替代产品,如用于大型飞机的主承力结构材料等。随着热固性树脂及其复合材料的广泛使用,生产过程中产生的边角料以及使用寿命到期后的废弃料日益增多。然而由于回收难度大且缺乏科学合理的处理途径,废弃的热固性树脂已造成了严重的环境污染和资源浪费,并且造成了碳排放量的增加。国务院 2021 年出台的《关于加快建立健全绿色低碳循环发展经济体系的指导意见》中指出,应加强废塑料等再生资源的回收利用。特别是为实现我国设定的 2030 年前“碳达峰”和 2060 年前“碳中和”的刚性目标,废弃高分子材料的回收利用已成为环境保护和资源循环利用的重要课题。

目前针对废弃热固性树脂及其复合材料的回收方法主要有物理回收、化学回收和能量回收^[6,7]。按回收产物的品质、性能或价值(包括经济/环境价值)的高低,可将回收过程分为升级回收和降级回收。其中,能量回收虽然对树脂种类不设限,但相比于其它方法会产生更大的碳排放,故为降级回收。物理回收是在不改变热固性树脂组成和化学结构的情况下,将废料回收得到新材料的过程。热固性树脂及其复合材料通过物理回收可获得不同长度的短纤维及树脂颗粒,将其作为填料用于制备建筑用复合板材或混凝土等其他混杂材料^[8-10]。该回收方法简单、高效、易于工业化推广,但再生产品的附加值较低,多为降级回收。

化学回收是将热固性树脂解聚成其单体、低聚物或转化成为其他化学品的过程,具有方法灵活、可设计性强等优点,有望实现热固性树脂及其复合材料的升级回收。热解是化学回收的途径之一,是在无氧、有氧或者有蒸汽的情况下,将废旧树脂解聚生成燃料油/气和固体产品(纤维、填料和焦炭),具有规模化生产的潜力。但该分解过程反应温度高(450~700℃),对回收纤维的力学性能破坏严重。其中玻璃纤维的强度在高温下可下降 50%以上^[11,12]。碳纤维具有较好的耐高温性能, Kim 等^[13]为降低热解过程的总能耗,采用低温(400℃ CO₂)和高温(700℃ 过热蒸汽)的两步热分解法从复合材料中回收碳纤维,回收纤维的强度保留了原纤维的 80%。热解适合于从复合材料中回收高价值的碳纤维,但存在能耗高、分解过程易产生有害气体等问题。相较于热解,溶剂解可以在相对温和的条件下,实现对热固性树脂及其复合材料的降解回收。Okajima 等^[14,15]研究了碳纤维增强环氧树脂复合材料在不同超临界醇/酮中的降解行为,发现树脂基体的降解速率与溶剂类型有关,其中超临界丙酮的降解效果最佳。回收的碳纤维保持了原织物的形状,表面无损伤及残留树脂,拉伸强度的下降可忽

略不计。Sokoli 等^[16]研究了热固性不饱和聚酯基复合材料在亚临界水中的降解行为,并对其在不同反应温度下的水解产物进行分析。发现在 300~350℃ 范围内可收集到水相和油相产物,在这两相中均可检测到各种酚类和芳香族化合物;单体苯乙烯在低于或等于 250℃ 时产生量最大,随着温度的升高,产物以苯甲醛和苯乙酮为主;当反应温度为 275~325℃ 时,可得到高纯度的邻苯二甲酸单体。然而,高压反应对设备要求高,且存在较大安全隐患。为此,研究人员探究了常压下的溶剂解。Varughes 等^[17]以稀 HNO₃ 和 H₂O₂ 的混合物为反应溶剂,借助超声波的辅助作用高效降解环氧树脂基复合材料。研究发现,超声作用使树脂的降解率提高了近 3 倍,最高可达 95%,且回收纤维的拉伸强度与原纤维相当。Zhang 等^[18]以具有高玻璃化转变温度($T_g \sim 210^\circ\text{C}$)的碳纤维增强环氧树脂复合材料为研究对象,利用乙醇对树脂的溶胀作用和路易斯酸 ZnCl₂ 与 C—N 键的强配位作用,在温和条件下(<200℃)将基体树脂降解为重均分子量约为 650 的低聚物。降解产物可以加入到新的环氧树脂固化体系中再利用,当加入量为 15% 时,新树脂仍能保持较好的力学性能。Jiang 等^[19]采用硝酸对碳纤维增强的环氧树脂复合材料进行初步降解和分层,之后在含有 KOH 催化剂的聚乙二醇 400 中,160℃ 下反应 200 min,得到完全溶于反应液的环氧树脂低聚物,且回收纤维的拉伸强度为原始纤维的 95%。Shibata 等^[20]使用磷酸衍生物或其盐和有机溶剂(二元醇、三元醇、四元醇等)降解热固性不饱和聚酯,其降解率可达到 90% 以上。常压低温下进行的溶剂解可使树脂降解产物组成相对简单,回收纤维力学性能损失较小,且对设备要求低,反应过程能耗降低,是一种相对较理想的回收方法。但目前溶剂解的研究尚处于起步阶段,仍存在如反应条件苛刻、分离纯化工艺复杂、再生产品附加值低等问题。

纵观热固性树脂及其复合材料的回收发展历程,由于增强纤维,特别是碳纤维的价值较高,早期的回收方法主要是从复合材料中回收高质量的纤维,而树脂的分解产物因成分复杂难以利用,引发了严重的二次污染。为实现可持续性发展,在热固性树脂及其复合材料的回收中,除了要实现高值增强纤维的高质回收,还应重视热固性树脂降解产物的高值化利用。近年来,科研工作者在热固性树脂降解产物的回收利用方面进行了不断的探索,多为从降解产物中提取回收单体用于制备新材料的原料,或者将降解产物直接用作再生树脂固化体系中的活性组分,然而以上方法仍存在再利用效率低、附加值不高、再生产品性能不佳且应用领域有限的问题。针对目前热固性树脂及其复合材料回收中存在的问题,作

者团队从物理和化学2种不同的方式出发,提出了新的升级回收方法,并取得了阶段性的成果。

2 物理升级回收

物理回收具有操作简单、高效且易于工业化生产等优点,传统物理回收仅是将废旧热固性树脂及其复合材料作为填料使用。不同于传统的降级回收,作者团队提出了物理升级回收的新方法。利用机械力将树脂或其复合材料破碎,从树脂自身结构和性能出发,结合颗粒的尺寸效应,将废旧树脂重构转变成多种功能性新材料(图1)^[21]。环氧树脂(epoxy resin, EP)具有很好的亲油性、疏水性、尺寸稳定性和耐化学腐蚀性,即使在机械

破碎后,这些性能优势依然保留。采用“破碎-堆积”的物理重构方式,环氧树脂颗粒(crushing epoxy resin particles, CEPs)可直接用作油水分离过滤柱中的填料。CEPs的粒径和堆积厚度将直接影响其对油水混合物的分离性能,当CEPs的粒径 ≤ 0.9 mm、堆积厚度为0.5 cm时,分离通量达到 $16\ 000\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,分离效率为97%。而且该方法具有普适性,同样适用于聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等热塑性材料的回收,分离通量最高可达 $57\ 325\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,分离效率为99%。此外,CEPs还可以用于分离表面活性剂稳定的乳液,且在酸化后对乳液的分离效果更佳,可高效分离多种油包水型乳液,分离通量高达 $1000\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,分离效率达98%,且具有良好的循环稳定性。

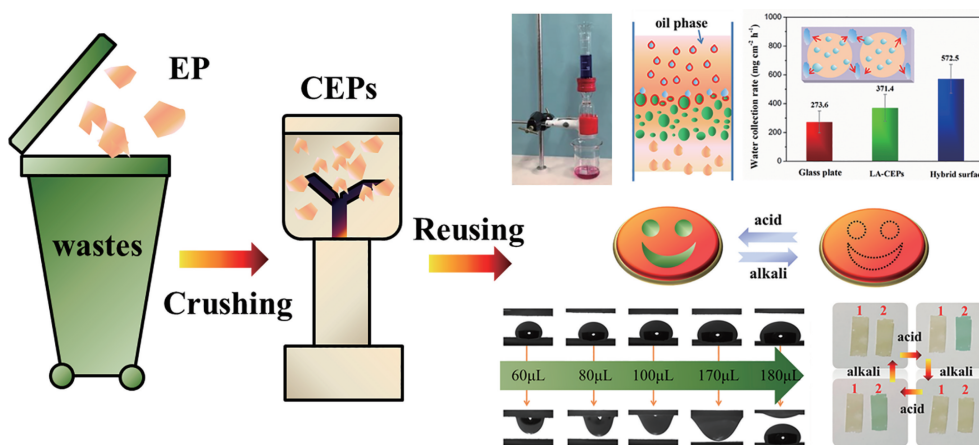


图1 废旧热固性环氧树脂颗粒制备的多种功能性材料^[21]

Fig. 1 Multiple functional materials from crushing waste thermosetting epoxy resins^[21]

除此之外,作者团队还提出了“破碎-镶嵌”的物理重构方式,利用树脂的疏水性和颗粒的尺寸效应,将CEPs与不同表面能的粘合剂相结合,构筑了粘附力不同的疏水涂层^[21]。以低表面能聚二甲基硅氧烷为粘合剂构筑的疏水涂层的粘附力为 $106\ \mu\text{N}$,而以EP为粘合剂时,疏水涂层粘附力可达 $219\ \mu\text{N}$,所得的疏水涂层可用于表面储水、水的定向运输和集水等。此外,作者团队还发现了胺固化CEPs独特的酸响应行为,可对酸性液/气体表现出快速且可逆的响应性变色,从而用于酸/碱性气体的可视化监测。另外,根据变色响应的速度及程度,其还可用于不同酸度和种类酸的检测。利用这一性质,还设计制备了具有酸诱导的信息存储智能涂层,为利用废旧资源回收制备功能智能材料提供了新的途径。

与机械粉碎不同,当部分破坏树脂的宏观连续结构时也可用于制备高性能的新材料。作者团队通过微波溶胀致孔法用环氧树脂直接制备得到高效、高强的油水分离材料^[22]。N-甲基吡咯烷酮(NMP)与环氧树脂具有良好

的相溶性,在微波作用下可以快速、均匀地进入树脂内部,树脂的溶胀率可达39.9%。之后经微波加热干燥,即可在完整的环氧树脂中形成均匀、贯通的纳米孔结构。通过调节溶胀剂的溶解度参数,可实现对树脂孔径的调控。在溶胀致孔的过程中环氧树脂并没有发生降解,但引入的纳米孔洞使得树脂表面的粗糙度和水接触角明显增加。将其用作油水分离材料,仅在重力作用下即可实现对油水混合物的快速分离。对于简单油水混合物,通量可达 $2000\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上,效率为99.99%。当树脂孔径为 $100\text{ nm}\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 时,可实现对颗粒粒径 $150\text{ nm}\sim 20\ \mu\text{m}$ 的乳液的高效分离,并且可以多次循环利用。当分离材料的孔径与乳液粒径相当时,乳液的分离效果最佳。该方法同样适用于其他热固性树脂及其复合材料。环氧树脂隔热板在微波溶胀处理后,对简单油水混合物的分离通量高达 $11\ 465\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,分离效率98.0%以上;对于粒径为 $3.5\ \mu\text{m}$ 的乳液,分离通量为 $3510\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,分离效率99.0%以上。

作者团队分别采用“破碎-再组装”和“致孔”2种不同

的物理升级回收方式制备了高效的油水分离材料, 不仅为废旧热固性树脂及其复合材料的处理提出了新的思路, 并且为油水分离材料的制备提出了新的方法。

3 化学升级回收

在高分子材料最终使用寿命结束时, 化学回收通过化学键的断裂使之解聚成低聚物或者单体, 为获得高价值的再生产品提供了更多的可能。作者团队在热固性树脂及其复合材料的温和可控降解和降解产物的高值化利用方面进行了不断的探索, 提出了化学升级回收的新方法。

3.1 环氧树脂

根据常用固化剂的不同可将环氧树脂分为胺固化和酸酐固化 2 类, 其中胺固化环氧树脂使用最多, 约占 71%^[3, 23]。在前期工作中, 作者团队将胺固化环氧树脂经微波溶胀致孔, 成功用于油水混合物的分离。在此基础上, 发现孔结构的引入还可改善降解过程中的传质, 使反应试剂与树脂快速接触, 进而实现树脂在温和条件下的高效降解(图 2)。环氧树脂颗粒经 NMP 溶胀致孔后, 与稀 HNO_3 在常压 60 °C 下反应 3 h, 树脂的降解率高达 99.6%^[24]。在降解过程中, 苯环等骨架结构保留, C—N 键选择性断裂, 得到分子量约为 9000 的线性大分子产物。此外, 反应液可循环使用。将这种回收方法推广至商用废旧风车叶片, 可实现纤维与树脂的回收, 回收纤维表面干净, 单丝拉伸强度的保留率为 97.42%, 基体树脂表现出与纯环氧树脂类似的降解规律。

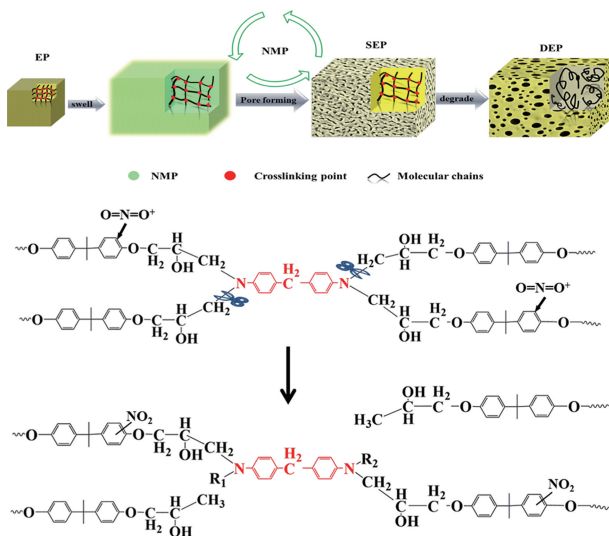


图 2 热固性环氧树脂的快速降解过程示意图及其可能的降解机理^[24]

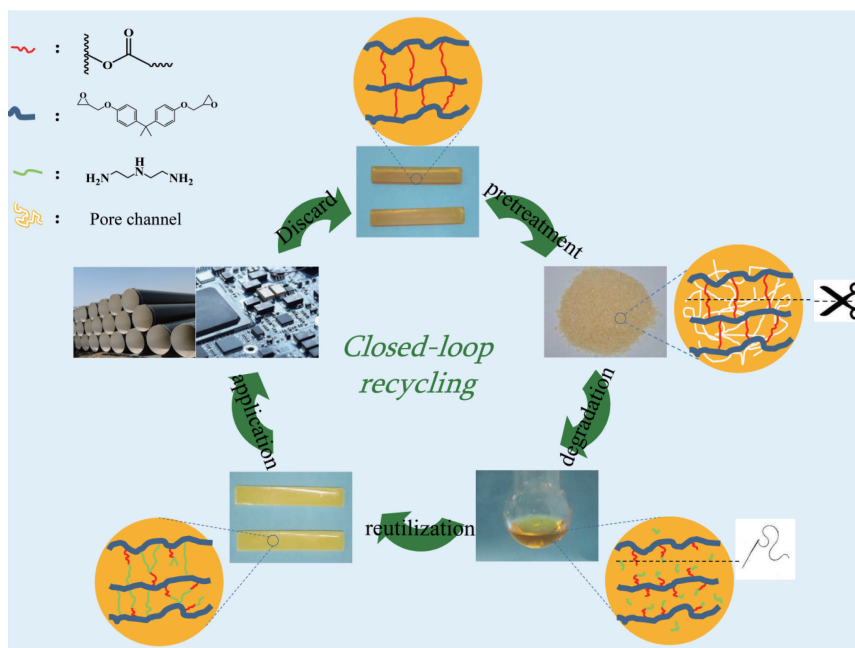
Fig. 2 Schematic illustration of the fast degradation process of the thermosetting epoxy resin and its possible degradation mechanism^[24]

由于上述降解条件温和, 环氧树脂的降解产物 (degraded products of epoxy resin, DEP) 为具有较高分子量的线性大分子, 基于其特性可开发新的应用。由于苯环等疏水骨架结构依然保留, DEP 具有良好的亲油疏水性。同时, DEP 结构中的羟基和醚键使其与多种基材具有强的结合力。因此, DEP 可用作疏水改性剂, 通过超声辅助浸涂的方式, 涂覆在多孔的三聚氰胺泡沫 (melamine foam, MF) 上, 成为高效的吸油材料 (DEP@MF)^[25]。DEP 的涂覆并没有破坏原始泡沫的骨架结构, 所得吸油材料依然具有良好的力学性能, 但其表面由原来的双亲性转变成了亲油疏水性, 水接触角为 $146.5^\circ \pm 1.5^\circ$ 。DEP@MF 可用于吸附多种类的油或者有机溶剂, 并表现出快的吸附速率 (2 s 吸附平衡) 和大的吸附量 ($116 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)。吸附的油品通过简单的机械挤压即可回收, DEP@MF 也可再次使用。在 10 次吸附循环过程中, DEP@MF 的吸油量保持相对稳定。以 DEP@MF 作为分离单元, 还可实现油水混合物的连续分离。低廉的成本和优异性能使 DEP 在未来疏水涂层和油水分离等领域具有潜在应用。

此外, 作者团队还研究了以酯键为交联点的酸酐固化环氧树脂的化学升级回收新方法^[26], 通过设计新的催化降解体系实现了树脂在温和条件下的选择性降解及降解液的全部高值化利用(图 3)。在用二氯甲烷对环氧树脂进行制孔预处理后, 利用兼具催化和溶剂化作用的二乙烯三胺降解体系, 在微波辅助作用下对树脂进行降解。在 130 °C 下反应 50 min, 树脂的降解率可达到 96% 以上。在降解过程中, 树脂中的酯键交联点选择性胺解, 转化为含有酰胺和胺基等活性基团的低聚物, 分子量约为 1200。降解液中的降解产物和未反应完的二乙烯三胺均可作为环氧树脂的固化剂, 因此降解液无需分离纯化, 可直接用于合成新的环氧树脂。将该化学升级回收方法用于纤维增强环氧树脂复合材料, 还可实现纤维的无损回收, 回收纤维拉伸强度为原纤维的 97.4%。

3.2 不饱和聚酯

不饱和聚酯树脂 (unsaturated polyester, UP) 是另一类重要的热固性树脂, 目前废弃 UP 的回收方法多是将树脂完全降解得到小分子产物, 存在反应条件苛刻、产物组成复杂且再利用价值低等问题。为避免因 UP 中骨架无规断裂产生小分子产物而造成再利用困难的问题, 作者团队研究了 K_2CO_3 /乙二醇催化体系对 UP 中酯键的选择性断裂行为^[27]。在常压及较低温度 (180 °C) 下, UP 中的酯基发生水解反应, 降解产物主要为含羧基和苯环结构的线性大分子产物及二醇、邻苯二甲酸盐小分子等。加入乙醇后可析出低聚物 (分子量范围 500~2000), 收

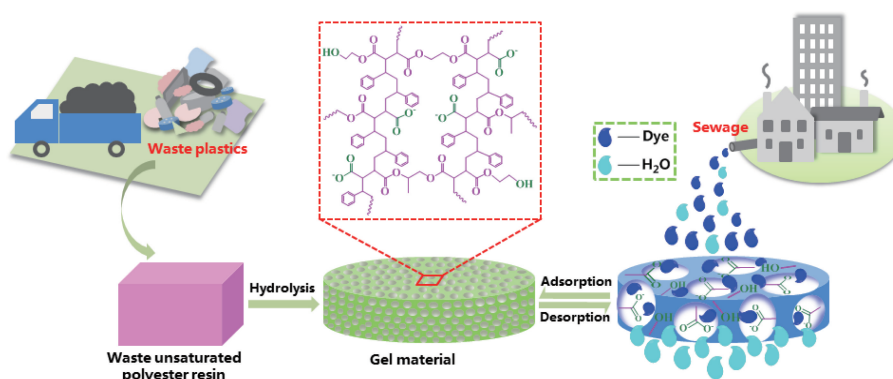
图 3 酸酐固化环氧树脂的闭环回收^[26]Fig. 3 Closed-loop recycling of anhydride-cured epoxy^[26]

率为 64%。将析出产物与聚乙烯醇交联、冷冻干燥后成功制得具有双亲性的气凝胶。所制气凝胶具有多级蜂窝孔结构,且具有良好的机械性能,可同时吸附水和各种油品。

以上研究虽然已实现 UP 在较温和条件下的选择性降解以及所得线性分子产物的高值化利用,但降解产物在功能化再利用前需要分离。因此,作者团队进一步通过更简单的方法将 UP 直接转化为功能材料^[28](图 4)。首先用二氯甲烷对 UP 进行破碎处理,之后采用乙二醇/水/ K_2CO_3 反应体系对预处理后的 UP 进行水解,在 140 °C 反应 12 h 即可直接制得凝胶材料,收率为 41.2%。该凝胶材料具有多孔结构,孔隙率为 59.1%,羧基含量约为 15.9%,可用

于染料废水的处理。所得凝胶材料对染料表现出快的吸附速率($0.000\ 98\sim 0.015\ 31\ g\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}$)、较大的吸附容量($754.65\ mg\cdot L^{-1}$)和较宽的 pH 应用范围。在 20 次循环使用后,凝胶对染料的去除率均能达到 99.2% 以上。此外,凝胶材料还可用作吸附柱填料,实现废水中染料的连续分离。该凝胶材料还可选择性吸附分离不同种和不同比例的阴阳离子染料混合液,也可作为载体负载催化剂用于染料废水的催化降解。

用微波加热替代传统的加热方式,采用 KOH 水溶液对二氯甲烷预处理后的 UP 进行催化降解,在常压 100 °C 下即可实现 UP 中部分酯基的水解,在降低反应温度和缩短降解时间的同时,凝胶材料的收率也明显提高,可达

图 4 废旧热固性不饱和聚酯树脂一锅法合成凝胶材料^[28]Fig. 4 One-pot synthesis of gel material from waste thermosetting unsaturated polyester resin^[28]

60%^[29]。得到的低溶胀凝胶材料可用作吸附柱中的填料,过滤速率可达 $27\,002.01\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

通过设计具有协同催化作用的多胺与 NaOH 二元碱水溶液催化体系,可进一步降低 UP 的降解温度并实现其高值化利用^[30](图 5)。当反应温度为 80 ℃时,树脂中的酯键部分断裂,得到了凝胶材料。反应温度升高,树脂中的酯键全部断裂,降解产物为分子量在 6000 以上的苯乙烯-马来酸盐共聚物。另外,多胺与 NaOH 的含量直

接影响了 UP 的降解转化程度,当 NaOH 含量为 2.8%、多胺为 41.7%时,UP 的凝胶产率为 42%。使用硼砂对脱离基体的大分子链段重新交联后,凝胶产率提高至 61%。所得凝胶材料中含有的丰富羧基和羟基,可通过静电吸引、氢键作用吸附阳离子染料以及带正电的金属离子,表现出较快的吸附速率(60 min 达到吸附平衡)以及较大的吸附容量,其中对染料与金属离子 Cu(II)的吸附容量分别达到 767 和 $173\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

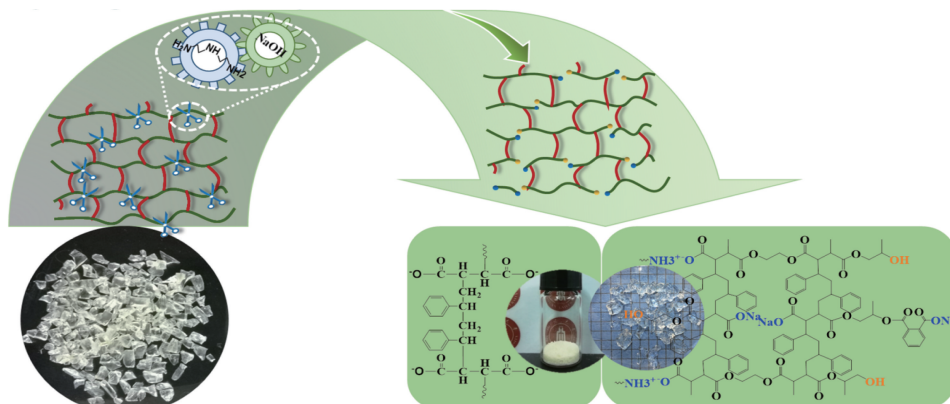


图 5 二元碱协同催化降解废旧热固性不饱和聚酯树脂^[30]

Fig. 5 Synergistic catalysis of binary alkalis for recycling of waste thermosetting unsaturated polyester resin^[30]

选用碱性催化体系选择性断裂 UP 中的酯键是较为经济有效的方法,为降低反应压力,常采用一些高沸点的反应试剂。作者团队选用低沸点的溶剂乙醇,在常压下即可实现对 UP 的选择性降解^[31]。结果证明,在 80 ℃下反应 30 min,UP 即转化成了多孔凝胶,产率达到 80%。反应体系中醇组分可有效改善反应试剂与 UP 之间的接触,而水可提高溶剂和催化剂的溶解性和扩散性。在降解过程中,酯基在 OH^- 作用下发生水解,在 EtO^- 作用下发生醇解,醇解产物进一步水解生成小分子醇,该小分子醇气化溢出后形成孔洞结构,最终得到了多孔的凝胶产物。所得凝胶材料吸水速率快且吸水倍率高,在 5 min 即达到吸附平衡,吸水倍率达到 107 以上。此外,分离回收的反应液可循环使用,在对 UP 循环降解 5 次后,降解效果无明显变化。该降解体系解决了溶剂降解中存在的反应条件苛刻、产物分离困难及产品再利用价值低等问题,因此作者团队也将该回收方法推广至其他含酯基的高分子材料,并取得了良好的效果。

4 结 语

废旧热固性树脂及其复合材料的回收利用受到了越来越多的重视,目前正朝着过程简单、绿色高效、反应条件温和及再生产品附加值高的方向发展。针对物理回收,可在充分利用树脂自身结构和性能优势的基础上,

结合重构技术来开发功能新材料,从而打破传统废旧树脂粉碎后只能用作填料的降级循环模式。由于热固性树脂具有致密的三维网络交联结构,实现温和化学回收首先需要解决传热和传质问题。除物理粉碎外,溶剂溶胀及致孔改性也是改善传质的有效方法,但是溶剂的多种参数如溶解度参数、沸点、粘度等均对溶胀效果有明显影响,需建立完善的溶剂溶胀体系数据库。同时,为实现热固性树脂的高效选择性降解及高值化利用,还需要建立新的升级回收理念,开发新的催化和溶剂体系,简化产物分离纯化流程。特别是对于热固性树脂复合材料,如何在保证回收过程高效绿色的前提下,实现材料各组分的全回收和高值利用仍是亟待解决的难题。虽然目前人们在热固性树脂及其复合材料的升级回收方面进行了一些有益探索,但要真正解决废旧树脂导致的环境及资源问题,仍有很长的路要走,需要化学、化工和材料等多学科的交叉融合及相关领域研究者的通力合作。

参考文献 References

- [1] MA S, WEBSTER D C. Progress in Polymer Science[J], 2018, 76: 65–110.
- [2] POST W, SUSA A, BLAAUW R, *et al.* Polymer Reviews [J], 2019, 60(2): 359–388.
- [3] MA S, LI T T, LIU X Q, *et al.* Polymer International[J], 2016, 65(2): 164–173.

- [4] SHIEH P, ZHANG W X, HUSTED K E L, *et al.* Nature[J], 2020, 583(7817): 542–547.
- [5] JEHANNO C, SARDON H. Nature[J], 2019, 568(7753): 467–468.
- [6] PAN D, SU F M, LIU C T, *et al.* Advanced Composites and Hybrid Materials[J], 2020, 3(4): 443–461.
- [7] IGNATYEV I A, THIELEMANS W, BEKE B V. ChemSusChem[J], 2014, 7(6): 1579–1593.
- [8] HANAN U A, HASSAN S A, WAHIT M U, *et al.* International Journal of Advanced and Applied Sciences[J], 2017, 4(3): 1–6.
- [9] YASUDA Y, KINOSHITA H, YASUI K, *et al.* Mechanical Engineering Journal[J], 2016, 3(4): 16–00078.
- [10] RANGELOV M, NASSIRI S, HASELBACH L, *et al.* Construction and Building Materials[J], 2016, 126: 875–885.
- [11] NAGEL U, YANG L, KAO C C, *et al.* Polymer Composites[J], 2018, 39(4): 1032–1040.
- [12] GOPALRAJ S K, KÄRKI T. SN Applied Sciences[J], 2020, 2(3): 1–21.
- [13] KIM K W, JEONG J S, AN K H, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2019, 58(2): 618–624.
- [14] OKAJIMA I, SAKO T. Degradation and Stability[J], 2019, 163: 1–6.
- [15] OKAJIMA I, WATANABE K, HARAMIISHI S, *et al.* The Journal of Supercritical Fluids[J], 2017, 119: 44–51.
- [16] SOKOLI H U, SIMONSEN M E, NIELSEN R P, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2016, 55(34): 9118–9128.
- [17] DAS M, VARUGHESE S. ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2016, 4(4): 2080–2087.
- [18] LIU T, ZHANG M, GUO X L, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2017, 139: 20–27.
- [19] JIANG J J, DENG G, CHEN X, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2017, 151: 243–251.
- [20] SHIBATA K, IZAWA H, MATSUO A. Treatment Liquid for Cured Unsaturated Polyester Resin and Treatment Method Thereof: US 6 780 894 B2[P]. 2004–08–24.
- [21] LIU X H, TIAN F, ZHAO X, *et al.* Materials Horizons[J], 2021, 8(1): 234–243.
- [22] TIAN F, YANG Y, WANG X L, *et al.* Materials Horizons[J], 2019, 6(8): 1733–1739.
- [23] ZHANG Y, YUAN L, LIANG G Z, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2018, 57(37): 12397–12406.
- [24] TIAN F, WANG X L, YANG Y, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2020, 8(5): 2226–2235.
- [25] LIU X H, TIAN F, ZHAO X, *et al.* Applied Surface Science[J], 2020, 529: 147151.
- [26] ZHAO X, WANG X L, TIAN F, *et al.* Green Chemistry[J], 2019, 21(9): 2487–2493.
- [27] WANG X L, AN W L, TIAN F, *et al.* Waste Management[J], 2021, 126: 89–96.
- [28] WANG X L, AN W L, YANG Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 361: 21–30.
- [29] WANG X L, AN W L, TIAN F, *et al.* Journal of Hazardous Materials[J], 2020, 384: 121465.
- [30] AN W L, WANG X L, YANG Y, *et al.* Green Chemistry[J], 2019, 21(11): 3006–3012.
- [31] WANG X L, AN W L, TIAN F, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2020, 8(42): 16010–16019.

(编辑 张雨明)