



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102115547 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 06

(21) 申请号 201010592920. 9

(22) 申请日 2010. 12. 17

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 唐涛 刘杰 姜治伟 刘燕
王艳辉

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

C08J 11/16 (2006. 01)

C08L 63/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种熔融浴及其回收热固性环氧树脂或复合材料的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种熔融浴及其回收热固性环氧树脂或复合材料的方法。所述的熔融浴,包括选自氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种碱金属氢氧化物和至少一种添加剂;碱金属氢氧化物与添加剂的重量百分比为 80 ~ 99.9% : 0.1 ~ 20%。本发明还提供了一种利用熔融浴回收环氧树脂或复合材料的方法,可以在常压下有效分解热固性环氧树脂及其复合材料,实现环氧树脂与无机材料的分离,解决废旧环氧树脂及其复合材料回收过程处理效率低,经济性不高的问题,环氧树脂或其复合材料中的环氧树脂分解率可达 90-100%。本发明的工艺过程容易放大工业化,是环氧树脂或其复合材料有效回收的资源化的技术。

1. 一种熔融浴,其特征在于,其包括选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾的碱金属氢氧化物中的至少一种以及至少一种添加剂;碱金属氢氧化物与添加剂的重量百分比为 80 ~ 99.9% : 0.1 ~ 20% ;

所述的添加剂选自亚硝酸钠、硝酸钾、硝酸钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、氯化钠、氯化钾、磷酸钾和磷酸钠中的至少一种。

2. 一种利用权利要求 1 所述的熔融浴回收环氧树脂或复合材料的方法,包括如下步骤:将组成上述熔融浴的化合物按配比放入到反应器中,加热到 200 ~ 350℃的熔融状态,将环氧树脂或其复合材料投入到熔融浴中,环氧树脂或其复合材料与熔融浴的材料重量百分比为 1 : (1 ~ 50),反应 5 ~ 120 分钟,反应结束后,取出无机材料与树脂降解产物,水洗后分离出无机材料和树脂降解产物。

一种熔融浴及其回收热固性环氧树脂或复合材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于固体废弃物回收利用技术领域,涉及一种熔融浴和用其回收热固性环氧树脂及其复合材料的方法。

背景技术

[0002] 环氧树脂(Epoxy resin)因其具有粘接强度优异、高强度、耐腐蚀、介电性能良好、变定收缩率小、制品尺寸稳定性好等优点,被广泛应用于黏合剂、耐腐蚀涂料、电气绝缘材料(如集成电路封装和电路板)和复合材料等的制造。然而,由于环氧树脂固化物为三维网络交联结构,无法再次熔融,因而不能像热塑性树脂一样再次成型加工,这给环氧树脂复合材料的回收再利用造成了困难。废弃的环氧树脂复合材料通常含有许多高价值的材料,例如,废弃的印刷电路板中含有金、钯、铜、稀土等贵金属,废弃的碳纤维/环氧树脂复合材料中通常含有高价值的碳纤维。采用传统的填埋和焚烧方法处理废弃物不仅浪费材料和能源,而且污染环境。

[0003] 目前,国内外废弃的环氧树脂复合材料资源化再利用主要有物理回收、热能回收、加热分解和溶剂分解等回收方法。物理回收主要是将废弃物机械粉碎用作填料制成再生产品,产品使用价值非常低。热能回收是指直接燃烧废弃物获得热能,其中有用的碳纤维材料等也作为燃料被烧掉。加热分解法存在的问题是环氧树脂需要的分解温度较高,因此会影响得到的无机材料的性能,另外复合材料中包含卤素等添加剂时,分离这些物质需要较多的工序,增加了处理成本。溶剂分解法通过溶剂分解网状交联高分子基体,得到有用的无机材料的同时,同时还可以回收树脂。采用硝酸溶液(CN03132542.4)和四氢萘或十氢萘(CN200610151145.7)可以有效的分解环氧树脂,但存在污染环境和溶剂价格贵等缺点。利用水或其他溶剂为反应介质,在一定温度下也可以分解环氧树脂固化物及其复合材料(CN200710144538.X, CN 200910046524.3, CN 00819116.6),但使用的高压反应釜是间歇处理,面临处理速度和成本等问题,实现工业化仍有许多困难。

发明内容

[0004] 为了解决已有技术存在的问题,本发明提供涉及一种熔融浴和用其回收热固性环氧树脂及其复合材料的方法。该方法可以常压反应条件下较快的实现环氧树脂固化物的有效分解。

[0005] 本发明提供一种熔融浴,其特征在于,其包括选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾的碱金属氢氧化物中的至少一种以及至少一种添加剂;碱金属氢氧化物与添加剂的重量百分比为80~99.9%:0.1~20%。

[0006] 所述的添加剂选自亚硝酸钠(NaNO_2)、硝酸钾(KNO_3)、硝酸钠(NaNO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸钾(K_2CO_3)、碳酸锂(Li_2CO_3)、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、磷酸钾(K_3PO_4)和磷酸钠(Na_3PO_4)中的至少一种。

[0007] 此外,本发明还提供了一种利用上述熔融浴回收环氧树脂或其复合材料的方法。

该方法包括如下步骤：将组成上述熔融浴的化合物按配比放入到反应器中，加热到 200 ~ 350℃ 的熔融状态，将环氧树脂或其复合材料投入到熔融浴中，环氧树脂或其复合材料与熔融浴的材料的重量百分比为 1 : (1 ~ 50)，反应 5 ~ 120 分钟，反应结束后，取出无机材料与树脂降解产物，水洗后分离出无机材料和树脂降解产物。

[0008] 本发明中熔融浴的处理效果可由环氧树脂分解率来评价，环氧树脂或其复合材料 = (投放的环氧树脂或其复合材料重量 - 分解后的环氧树脂或其复合材料重量) × 100% / 投放的环氧树脂或其复合材料重量。

[0009] 有益效果：本发明公开了一种熔融浴和用其回收热固性环氧树脂及其复合材料的方法。本发明的方法可以在常压下实现固性环氧树脂及其复合材料的快速有效分解，实现环氧树脂与无机材料的分离，可以解决废旧环氧树脂及其复合材料回收过程处理效率低，经济性不高的问题，环氧树脂或其复合材料中的环氧树脂分解率可达 90-100%。本发明的工艺过程容易放大工业化，是环氧树脂或其复合材料有效回收的资源化的技术。

具体实施方式

[0010] 实施例 1

[0011] 本实施例中环氧树脂 (EP) 基体为双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂 (环氧值 0.48-0.54)，甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MeTHPA) 为固化剂，卞基二甲胺 (BDMA) 为促进剂，其重量比为 EP/MeTHPA/BDMA = 100 : 80 : 1，固化条件为 100℃ 下 2 小时，150℃ 下 5 小时，环氧树脂样条大小为 1cm × 4cm × 0.4cm，环氧树脂或其复合材料与熔融浴的材料的重量百分比为 1 : 20。

[0012] 将氢氧化钾和亚硝酸钠加入到不锈钢反应器中，氢氧化钾在混合物中的质量百分含量为 95%，加热到 300℃ 制得熔融浴。放入环氧树脂固化物，反应时间为 10 分钟，结束反应后取出未反应的环氧树脂，水洗干燥后称重。结果见表 1。

[0013] 实施例 2

[0014] 本实施例与实施例 1 的不同之处为：氢氧化钾在混合物中的质量百分含量为 99%。结果见表 1。

[0015] 实施例 3

[0016] 本实施例与实施例 1 的不同之处为：氢氧化钾在混合物中的质量百分含量为 99.9%。结果见表 1。

[0017] 实施例 4

[0018] 本实施例与实施例 1 的不同之处为：氢氧化钾在混合物中的质量百分含量为 90%。结果见表 1。

[0019] 实施例 5

[0020] 本实施例与实施例 1 的不同之处为：氢氧化钾在混合物中的质量百分含量为 80%。结果见表 1。

[0021] 表 1 不同熔融浴处理环氧树脂的分解效率

实例	熔融浴中氢氧化钾质量百分含量 (%)	环氧树脂分解效率 (%)
1	95%	95.5
2	99%	65.4
3	99.9%	42.4
4	90%	26.4
5	80%	61.9

[0022] 实施例 6

[0023] 本实施例与实施例 1 的不同之处为 : 温度为 200℃。结果见表 2。

[0024] 实施例 7

[0025] 本实施例与实施例 1 的不同之处为 : 温度为 250℃。结果见表 2。

[0026] 实施例 8

[0027] 本实施例与实施例 1 的不同之处为 : 温度为 350℃。结果见表 2。

[0028] 表 2 不同温度熔融浴处理环氧树脂的分解效率

[0029]

实例	温度 (°C)	环氧树脂分解效率 (%)
6	200	4.6
7	250	24.7
3	300	95.5
9	350	100

[0030] 实施例 9

[0031] 本实施例与实施例 1 的不同之处为 : 将氢氧化锂和亚硝酸钠加入到不锈钢反应器中。环氧树脂分解效率为 57.9%。

[0032] 实施例 10

[0033] 本实施例与实施例 1 的不同之处为 : 将氢氧化钠和亚硝酸钠加入到不锈钢反应器中。环氧树脂分解效率为 68.4%。

[0034] 实施例 11

[0035] 本实施例与实施例 1 的不同之处为 : 将氢氧化钾、氢氧化钠和亚硝酸钠加入到不锈钢反应器中, 氢氧化钾在混合物中的质量百分含量为 50%, 氢氧化钠在混合物中的质量百分含量为 45%。环氧树脂分解效率为 76.3%。

[0036] 实施例 12

[0037] 本实施例与实施例 1 的不同之处为 : 环氧树脂或其复合材料与熔融浴的材料的重量百分比为 1 : 1。环氧树脂分解效率为 88.2%。

[0038] 实施例 13

[0039] 本实施例与实施例 1 的不同之处为 : 环氧树脂或其复合材料与熔融浴的材料的重

量百分比为 1 : 50。环氧树脂分解效率为 100%。

[0041] 实施例 14

[0042] 本实施例与实施例 1 的不同之处为 : 反应时间为 120 分钟。环氧树脂分解效率为 100%。

[0043] 实施例 15

[0044] 本实施例与实施例 9 的不同之处为 : 与氢氧化钾混合的化合物为硝酸钠。结果见表 3。

[0045] 实施例 16

[0046] 本实施例与实施例 9 的不同之处为 : 与氢氧化钾混合的化合物为磷酸钠。结果见表 3。

[0047] 实施例 17

[0048] 本实施例与实施例 9 的不同之处为 : 与氢氧化钾混合的化合物为碳酸钾。结果见表 3。

[0049] 实施例 18

[0050] 本实施例与实施例 9 的不同之处为 : 与氢氧化钾混合的化合物为氯化钠。结果见表 3。

[0051] 实施例 19

[0052] 本实施例与实施例 9 的不同之处为 : 与氢氧化钾混合的化合物为亚硝酸钠和碳酸钠, 亚硝酸钠在混合物中的质量百分含量为 2.5%, 碳酸钠在混合物中的质量百分含量为 2.5%。结果见表 3。

[0053] 实施例 20

[0054] 本实施例与实施例 9 的不同之处为 : 与氢氧化钾混合的化合物为亚硝酸钠和硝酸钠, 亚硝酸钠在混合物中的质量百分含量为 2.5%, 硝酸钠在混合物中的质量百分含量为 2.5%。结果见表 3。

[0055] 实施例 21

[0056] 本实施例与实施例 9 的不同之处为 : 与氢氧化钾混合的化合物为亚硝酸钠和氯化钠, 亚硝酸钠在混合物中的质量百分含量为 2.5%, 氯化钠在混合物中的质量百分含量为 2.5%。结果见表 3。

[0057] 实施例 22

[0058] 本实施例与实施例 9 的不同之处为 : 与氢氧化钾混合的化合物为碳酸钠和硝酸钠, 碳酸钠在混合物中的质量百分含量为 2.5%, 硝酸钠在混合物中的质量百分含量为 2.5%。结果见表 3。

[0059] 实施例 23

[0060] 本实施例与实施例 9 的不同之处为 : 与氢氧化钾混合的化合物为亚硝酸钠、碳酸钠和硝酸钠, 亚硝酸钠在混合物中的质量百分含量为 2%, 碳酸钠在混合物中的质量百分含量为 2%, 硝酸钠在混合物中的质量百分含量为 1%。结果见表 3。

[0061] 表 3 氢氧化钾与不同化合物组成的熔融浴处理环氧树脂的分解效率

实例	添加剂	环氧树脂分解效率 (%)
15	5wt%硝酸钠	92.1
16	5wt%磷酸钠	56.2
17	5wt%碳酸钾	83.4
18	5wt%氯化钠	82.6
[0062] 19	2.5wt%亚硝酸钠+2.5wt%碳酸钠	97.2
20	2.5wt%亚硝酸钠+2.5wt%硝酸钠	98.4
21	2.5wt%亚硝酸钠+2.5wt%氯化钠	95.7
22	2.5wt%碳酸钠+2.5wt%硝酸钠	92.1
23	2wt%亚硝酸钠+2wt%碳酸钠+1wt%硝酸钠	96.5

[0063] 实施例 24

[0064] 本实施例中环氧树脂 (EP) 基体为双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂 (环氧值 0.48-0.54), 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM) 为固化剂, 其重量比为 EP/DDM = 100 : 28, 固化条件为 80℃ 下 2 小时, 150℃ 下 4 小时, 环氧树脂样条大小为 1cm×4cm×0.4cm, 物料与熔融浴质量比为 1 : 20。

[0065] 将氢氧化钾和亚硝酸钠的混合物加入到不锈钢反应器中, 亚硝酸钠在混合物中的质量百分含量为 5%, 加热到 300℃ 制得熔融盐浴。放入固化的环氧树脂, 反应 10 分钟后取出未反应的环氧树脂, 水洗干燥后称重, 环氧树脂分解效率为 74.3%。

[0066] 实施例 25

[0067] 本实施例选择甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MeTHPA) 固化的环氧树脂为基体树脂, 增强材料为碳纤维的复合材料来分解, 其中环氧树脂占复合材料的质量百分含量为 40%。将厚度为 0.2cm 的复合材料切割成 2cm×4cm 的矩形片, 环氧树脂复合材料与熔融浴质量比为 1 : 20。

[0068] 将氢氧化钾和亚硝酸钠的混合物加入到不锈钢反应器中, 亚硝酸钠在混合物中的质量百分含量为 5%, 加热到 300℃ 制得熔融盐浴。放入环氧树脂 / 碳纤维复合材料, 反应时间为 30 分钟, 结束反应后取出未反应的环氧树脂, 水洗干燥后称重。环氧树脂的分解率为 99.6%。

[0069] 实施例 26

[0070] 本实施例选择 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM) 固化的环氧树脂为基体树脂, 增强材料为碳纤维的复合材料来分解, 其中环氧树脂占复合材料的质量百分含量为 40%。将厚度为 0.2cm 的复合材料切割成 2cm×4cm 的矩形片, 环氧树脂复合材料与熔融浴质量比为 1 : 20。

[0071] 环氧树脂复合材料与熔融浴质量比为 1 : 20。将氢氧化钾和亚硝酸钠的混合物加入到不锈钢反应器中, 亚硝酸钠在混合物中的质量百分含量为 5%, 加热到 300℃ 制得熔融盐浴。放入环氧树脂 / 碳纤维复合材料, 反应时间为 30 分钟, 结束反应后取出未反应的环氧树脂, 水洗干燥后称重。环氧树脂的分解率为 100%。