



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102516594 A

(43) 申请公布日 2012.06.27

(21) 申请号 201110346114.8

(22) 申请日 2011.11.04

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 唐涛 刘燕 刘杰

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08J 11/28(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

热固性环氧树脂或其复合材料的回收方法

(57) 摘要

本发明提供一种热固性环氧树脂或其复合材料的回收方法,包括:将热固性环氧树脂或其复合材料和离子液体置于有机溶剂中加热,环氧树脂在离子液体的催化作用下发生降解,离子液体为咪唑盐、吡啶盐、哌啶盐或季铵盐类。本发明采用咪唑盐、吡啶盐、哌啶盐或季铵盐类离子液体作为催化剂,上述离子液体对环氧树脂具有较好的降解催化作用,并且反应条件温和,不会对复合材料中的无机材料性能造成影响,同时离子液体不易挥发,也提高了回收工艺的环保性能。反应结束后,离子液体回收简便,有利于实现资源的再利用。

1. 一种热固性环氧树脂或其复合材料的回收方法,其特征在于,包括:
将热固性环氧树脂或其复合材料和离子液体置于有机溶剂中加热,环氧树脂在离子液体的催化作用下发生降解;
所述离子液体为咪唑盐类、吡啶盐类、哌啶盐类或季铵盐类离子液体。
2. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,所述离子液与有机溶剂的重量比为(0.07 ~ 0.14) : 1。
3. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,所述咪唑盐类离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑氯盐、1-丁基-3-甲基咪唑溴盐、1-丁基-3-甲基咪唑羟基盐、1-丁基-3-甲基咪唑碳酸氢盐、1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1-己基-3-甲基咪唑氯盐或1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐。
4. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,所述吡啶盐类离子液体为1-丁基吡啶氯盐、1-丁基吡啶溴盐或1-己基吡啶溴盐。
5. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,所述哌啶盐类离子液体为1-丁基-1-甲基哌啶溴盐、1-丁基-1-甲基哌啶二腈胺盐或1-丙基-3-甲基哌啶双(三氟甲基磺酰基)亚胺。
6. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,所述季铵盐类离子液体为三丁基铵氯盐、三丁基铵硫酸氢盐或N,N,N-三甲基-N-丙基铵双(三氟甲基磺酰基)亚胺。
7. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,所述有机溶剂为醇和/或酚。
8. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,所述加热的温度为130℃~300℃。
9. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,反应的时间为60min~300min。
10. 根据权利要求1所述的回收方法,其特征在于,还包括:向反应后得到的混合物中加入水或乙酸乙酯后依次进行萃取、蒸馏,得到离子液体和环氧树脂降解产物。

热固性环氧树脂或其复合材料的回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环氧树脂回收领域,特别涉及一种热固性环氧树脂或其复合材料的回收方法。

背景技术

[0002] 环氧树脂泛指分子中含有至少两个环氧基团的有机高分子化合物。环氧树脂粘结性能和抗化学腐蚀性能优异,具有较高的拉伸强度和尺寸稳定性,此外,它还是一种介电性能良好的绝缘材料。环氧树脂的上述优异性能使其被广泛应用于粘合剂、耐腐蚀涂料、电器绝缘材料如集成电路封装和电路板,和复合材料等方面,尤其在航空航天、汽车、船舶、电路板和体育用品领域,其是不可缺少的基础材料。

[0003] 对于废弃的环氧树脂制品的处理方法,通常为填埋或焚烧,但废弃的环氧树脂制品中通常含有诸多具有高附加值的材料,例如:废弃的印刷电路板中含有金、钯、铜、稀土等贵金属;废弃的高性能复合材料中含有碳纤维或玻璃纤维等,因此传统处理方法会造成资源的浪费,此外还会污染环境。

[0004] 近年来,随着环氧树脂应用的愈加广泛,对其的回收利用也逐渐引起了人们的关注。然而,固化形式的环氧树脂为三维网络的交联结构,无法再次熔融,因而不能像热塑性树脂一样再次成型加工,这给环氧树脂制品的回收再利用带来了困难。

[0005] 目前,热固性环氧树脂制品的回收方法主要包括物理回收法、热能回收法和化学回收法。其中,物理回收是将废旧材料机械粉碎后直接用作填料使用,该方法生产成本较低、处理方法简单,但是在回收长纤维材料的过程中,破坏了长纤维的原始尺寸,丧失了较多利用价值。热能回收是指直接燃烧废旧材料获得热能,这种方法对其中的纤维增强材料是极大的浪费。化学回收法是目前最为常用的一种回收方法,其是通过化学方法使树脂基体降解成小分子单体或低聚物,使树脂与填料分离的方法。而通过溶剂降解废旧材料,不仅可以避免破碎或粉碎对废旧材料中纤维的损伤,得到力学性能损失较小的纤维,同时还可以将树脂作为原料进行回收。因此,溶剂降解法是回收废旧环氧树脂或其复合材料的研究热点之一。

[0006] 现有技术公开了多种利用溶剂降解法回收环氧树脂制品的方法,例如:申请号为 200610151145.7 的中国专利文献公开了一种降解热固性环氧树脂及其复合材料的方法,其是采用四氢萘或十氢萘等氢化的芳香族化合物降解热固性环氧树脂。这种方法的缺陷在于有机溶剂的大量使用对环境污染较为严重。又如:申请号为 03132542.4 的中国专利公开了一种热固性环氧树脂复合材料的化学回收方法,其是采用硝酸溶液降解热固性环氧树脂;申请号为 200910046524.3 的中国专利文献公开了一种高温水相分离热固性环氧树脂或其复合材料的方法,其是使用杂多酸作为催化剂催化环氧树脂降解;申请号为 00819116.6 的中国专利公开了一种处理还原树脂固化产物的方法,该方法是以碱金属/碱金属化合物、含磷酸/含磷酸盐、有机酸和/或有机盐中的一种或多种作为催化剂,催化环氧树脂降解。上述三种方法均存在的问题为:以强酸或强碱为催化剂,采用强酸/强碱对复

合材料中的无机材料性能影响较大,同时存在腐蚀反应容器的情况。

发明内容

[0007] 本发明解决的技术问题在于提供一种热固性环氧树脂或其复合材料的回收方法,该回收方法较为环保,反应条件温和,不会破坏复合材料中无机材料的性能。

[0008] 有鉴于此,本发明提供一种热固性环氧树脂或其复合材料的回收方法,包括:

[0009] 将热固性环氧树脂或其复合材料和离子液体置于有机溶剂中加热,环氧树脂在离子液体的催化作用下发生降解;

[0010] 所述离子液体为咪唑盐类、吡啶盐类、哌啶盐类或季铵盐类离子液体。

[0011] 优选的,所述离子液与有机溶剂的重量比为(0.07~0.14):1。

[0012] 优选的,所述咪唑盐类离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑氯盐、1-丁基-3-甲基咪唑溴盐、1-丁基-3-甲基咪唑羟基盐、1-丁基-3-甲基咪唑碳酸氢盐、1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1-己基-3-甲基咪唑氯盐或1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐。

[0013] 优选的,所述吡啶盐类离子液体为1-丁基吡啶氯盐、1-丁基吡啶溴盐或1-己基吡啶溴盐。

[0014] 优选的,所述哌啶盐类离子液体为1-丁基-1-甲基哌啶溴盐、1-丁基-1-甲基哌啶二腈胺盐或1-丙基-3-甲基哌啶双(三氟甲基磺酰基)亚胺。

[0015] 优选的,所述季铵盐类离子液体为三丁基铵氯盐、三丁基铵硫酸氢盐或N,N,N-三甲基-N-丙基铵双(三氟甲基磺酰基)亚胺。

[0016] 优选的,所述有机溶剂为醇和/或酚。

[0017] 优选的,所述加热的温度为130℃~300℃。

[0018] 优选的,反应的时间为60min~300min。

[0019] 优选的,还包括:向反应后得到的混合物中加入水或乙酸乙酯后依次进行萃取、蒸馏,得到离子液体和环氧树脂降解产物。

[0020] 本发明提供一种热固性环氧树脂或其复合材料的制备方法,包括:将热固性环氧树脂或其复合材料和离子液体置于有机溶剂中加热,环氧树脂在离子液体的催化作用下发生降解,离子液体为咪唑盐、吡啶盐、哌啶盐或季铵盐类。由上述方案可知,本发明采用咪唑盐、吡啶盐、哌啶盐或季铵盐类离子液体作为催化剂,上述离子液体对环氧树脂具有较好的降解催化作用,并且反应条件温和,不会对复合材料中的无机材料性能造成影响,同时离子液体不易挥发,也提高了回收工艺的环保性能。反应结束后,离子液体回收简便,有利于实现资源的再利用。

具体实施方式

[0021] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0022] 本发明提供一种热固性环氧树脂或其复合材料的回收方法,包括:

[0023] 将热固性环氧树脂或其复合材料和离子液体置于有机溶剂中加热,环氧树脂在离子液体的催化作用下发生降解。

[0024] 本发明提供的上述方法是以离子液体作为催化剂,在有机溶剂介质中催化环氧树脂发生降解,使环氧树脂降解成为易于分离的低聚体和 / 或单体物质,由此实现环氧树脂的回收再利用。

[0025] 本发明使用的离子液体为咪唑盐、吡啶盐、哌啶盐或季铵盐类,本发明人以上述四种离子液体作为催化剂的原因在于:

[0026] 上述四种离子液体对环氧树脂的降解具有较好的催化效果;

[0027] 使用离子液进行催化降解,反应条件温和,不会影响复合材料中的无机材料性能,也不会腐蚀反应容器;

[0028] 离子液体具有良好的热稳定性和化学稳定性,可操作温度范围较宽,使用安全性高;

[0029] 离子液体蒸汽压极低,不易挥发,由此避免因挥发产生的环氧污染问题,环保性好;

[0030] 离子液体易与其它物质分离,易于循环利用。

[0031] 因此,采用上述四种离子液体作为催化剂降解环氧树脂,不易产生挥发性物质,环保性能好,反应条件温和,不会对复合材料中的无机材料和反应容器造成影响,且催化剂易于回收再利用。

[0032] 上述离子液体中,咪唑盐类离子液体优选为 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 ([bmim]Cl)、1-丁基-3-甲基咪唑溴盐 ([bmim]Br)、1-丁基-3-甲基咪唑羟基盐 ([bmim]OH)、1-丁基-3-甲基咪唑碳酸氢盐 ([bmim]HCO₃)、1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺、1-己基-3-甲基咪唑氯盐或 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐。吡啶盐类离子液体优选为 1-丁基吡啶氯盐、1-丁基吡啶溴盐或 1-己基吡啶溴盐。哌啶盐类离子液体优选为 1-丁基-1-甲基哌啶溴盐、1-丁基-1-甲基哌啶二脒胺盐或 1-丙基-3-甲基哌啶双(三氟甲基磺酰基)亚胺。季铵盐类离子液体优选为丁基铵氯盐、三丁基铵硫酸氢盐或 N,N,N-三甲基-N-丙基铵双(三氟甲基磺酰基)亚胺。

[0033] 上述方法所采用的有机溶剂可以为醇和 / 酚,醇优选采用甲醇、乙醇、正丙醇、正辛醇、2-乙基-辛醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、正己醇、正庚醇、环己醇、苯甲醇、苯乙醇、乙二醇、丙二醇和丙三醇中的一种或多种。酚优选为苯酚、甲酚、二甲酚、乙基苯酚、正丙基苯酚、异丙基苯酚、叔丁基苯酚、戊基苯酚、对环己基苯酚、对特辛基苯酚、壬基苯酚、十二烷基苯酚、邻苯二酚、对苯二酚、间苯二酚或双酚-A 中的一种或多种。

[0034] 采用上述方法对热固性环氧树脂或其复合材料进行回收的方法具体为:向反应容器中加入热固性环氧树脂或其复合材料、上述离子液体和有机溶剂并加热,环氧树脂发生降解反应,降解成为易于分离的单体和 / 或低聚物,反应结束后将降解产物、复合材料中的无机材料和离子液体进行分离。

[0035] 降解反应过程中,离子液体的选择、反应的温度和时间,以及离子液体和溶剂的比例均对环氧树脂的降解率有影响。为了提高环氧树脂的降解率,本发明优选选择碱性的上述离子液体,如咪唑羟基盐,优选为 1-丁基-3-甲基咪唑羟基盐。反应温度的升高和时间的延长有助于环氧树脂降解率的提高,为此本发明优选设置反应温度为 130℃~300℃,更优选为 180℃~300℃,最优选为 240℃~300℃。反应时间优选为 60min~300min,优选为

120min ~ 300min, 最优选为 240min ~ 300min。本发明还优选控制离子液体与溶剂的重量比为 (0.07 ~ 0.14) : 1, 更优选为 (0.9 ~ 0.14) : 1。

[0036] 降解反应后, 环氧树脂降解为易于分离的低聚体和 / 或单体物质, 从而可以简便的将处理后的环氧树脂进行回收, 对于含有无机材料如金属、碳纤维或玻璃纤维的环氧树脂复合材料, 也易于将无机材料进行分离, 并且处理前后无机材料的性能不会受到影响。分离可以采用本领域技术人员熟知的方式, 如将反应液进行固液分离, 便分离出无机材料, 再对液体混合物中加入水或乙酸乙酯进行萃取, 将离子液体和环氧树脂降解物进行分离, 最后进行蒸馏得到离子液体和环氧树脂降解物。

[0037] 由上述方案可知, 本发明采用咪唑盐、吡啶盐、哌啶盐或季铵盐类离子液体作为催化剂, 上述离子液体对环氧树脂具有较好的降解催化作用, 并且反应条件温和, 不会对复合材料中的无机材料性能造成影响, 同时离子液体不易挥发, 也提高了回收工艺的环保性能。反应结束后, 离子液体回收简便, 有利于实现资源的再利用。

[0038] 为了进一步理解本发明, 下面结合实施例对本发明提供的热固性环氧树脂或其复合材料的回收方法进行描述, 本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0039] 以下实施例中使用的热固性环氧树脂样条均是按照如下方法制备的:

[0040] 以双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂 E-51 (环氧值 : 0.48 ~ 0.54), 为环氧树脂基体, 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, 三者质量比为 E-51/MeTHPA/BDMA = 100 : 80 : 1, 将上述三种物料混合在 100 °C 下固化 2 小时, 然后在 150 °C 下固化 5 小时, 制得热固性环氧树脂, 将热固性环氧树脂制备成大小为 1cm × 4cm × 0.4cm 的样条。

[0041] 实施例 1 ~ 15

[0042] 将环氧树脂样条、离子液体和溶剂加入至反应器中, 常压加热至反应温度, 控制反应时间, 反应结束后取出未反应的环氧树脂, 依次用乙酸乙酯和丙酮洗涤, 干燥后称重, 计算得到环氧树脂降解率, 具体反应条件和环氧树脂降解率结果列于表 1。

[0043] 表 1 实施例 1 ~ 16 的反应条件和树脂降解率

[0044]

实施 例	离子液体	溶剂	离子液体与溶剂用 量比 (g/g)	反应温度 (°C)	反应时间 (min)	环氧树脂 降解率(%)
1	[bmim]OH	苯甲醇	0.14:1	180	240	92.2

[0045]

2	[bmim]OH	环己醇	0.14:1	200	300	58.1
3	[bmim]OH	苯酚	0.14:1	200	300	65.2
4	[bmim]OH	对甲酚	0.14:1	250	240	98.5
5	[bmim]Cl	苯甲醇	0.14:1	160	240	60.2
6	[bmim]HCO ₃	苯甲醇	0.14:1	160	240	65.5
7	[bmim]OH	苯甲醇	0.14:1	160	240	82.5
8	[bmim]OH	苯甲醇	0.14:1	180	60	40.0
9	[bmim]OH	苯甲醇	0.14:1	180	120	53.8
10	[bmim]OH	苯甲醇	0.14:1	180	180	79.5
11	[bmim]OH	苯甲醇	0.14:1	180	300	100
12	[bmim]OH	苯甲醇	0.14:1	130	240	10.5
13	[bmim]OH	苯甲醇	0.14:1	200	240	100
14	[bmim]OH	苯甲醇	0.07: 1	180	240	82.3
15	[bmim]OH	苯甲醇	0.9: 1	180	240	100

[0046] 由实施例 5、6 和 7 可知,碱性离子液体对环氧树脂的降解率较高;

[0047] 由实施例 1 和 8 ~ 11 可知,随着反应时间的延长,环氧树脂的降解率逐渐增加;

[0048] 由实施例 1、7 和 12 ~ 13 可知,温度的升高有利于环氧树脂的降解完全;

[0049] 由实施例 1 和 14 ~ 15 可知,离子液体与溶剂的用量比对树脂降解率也有影响,离子液体与溶剂的用量比最优为 0.9 : 1。

[0050] 实施例 16 ~ 17

[0051] 以下实施例 16 中的环氧树脂复合材料的基体树脂为固化的双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂,增强材料为碳纤维的复合材料,其中环氧树脂占复合材料的质量百分比含量为 40%,复合材料样条大小为 1cm×4cm×0.1cm。

[0052] 以下实施例 17 中的环氧树脂复合材料的基体树脂为固化的双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂,增强材料为玻璃的复合材料,其中环氧树脂占复合材料的质量百分比含量为 40%,复合材料样条大小为 1cm×4cm×0.1cm。

[0053] 将环氧树脂复合材料样条、离子液体和溶剂加入至反应器中,常压加热至反应温度,控制反应时间,反应结束后取出未反应的复合材料,依次用乙酸乙酯和丙酮洗涤,干燥后称重,计算得到环氧树脂降解率,具体反应条件和环氧树脂降解率结果列于表 2。

[0054] 表 2 实施例 16 ~ 17 的反应条件和树脂降解率

[0055]

实施 例	离子液体	溶剂	离子液体与溶剂用 量比 (g/g)	反应温度 (°C)	反应时间 (min)	环氧树脂 降解率(%)
16	[bmim]OH	苯甲醇	0.14:1	180	120	98.5
17	[bmim]OH	苯甲醇	0.14:1	180	120	96.7

[0056] 由上述结果可知,采用本发明提供的方法回收环氧树脂或其复合材料进行回收,环氧树脂降解率高,反应条件温和,环保性能好。

[0057] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0058] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。