# “解”法：从高端树脂回收高价值化学品

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/21498.html

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

**“解”法：从高端树脂回收高价值化学品。** 环氧乙烯基树脂（VER）被认为是国际公认的耐腐蚀热固树脂，广泛应用于化工容器、管道内壁、船舶等要求高强度、耐化学腐蚀、耐溶剂的使用环境中。中国科学院山西煤炭化学研究所山西生物炼制工程技术中心的侯相林、邓天昇团队通过反应溶剂和催化剂的适配，高效降解环氧乙烯基树脂及其复合材料，实现了材料的可控化学降解及高附加值降解产物的回收，从复合材料中分离出来的玻璃纤维拉伸强度保留了原纤维强度的95.9%。该降解体系可循环使用，而且对不饱和聚酯树脂（UPR）的化学降解同样有效，具有工业化应用前景。

该成果近期发表于《废弃物管理》（Waste Management, 2023, 155, 260-268; ）。团队在环氧乙烯基酯树脂化学解聚及产物再利用方面已申请3项国家发明专利，其中两项获得授权（一种催化降解环氧乙烯基树脂的方法，ZL 202011444385.2，一种微波降解环氧乙烯基树脂的方法ZL 202011444352.8，一种新型聚氨酯材料及其制备方法，CN 202111262805.X）。

耐溶剂让常规方法失效

随着再生高分子材料在包装、家电、3C电子、汽车、快消品等领域用量大幅度增加，以塑料、橡胶和纤维为主要处理目标的高分子材料循环利用产业进入了高速重组时代。但是，国内尚缺乏经济高效降解传统树脂的方法，大量废弃材料既造成环保的压力，也是对宝贵资源的浪费，侯相林表示。

环氧乙烯基树脂（VER）是国际公认的耐腐蚀热固树脂，吨售价达到数万元。它是由环氧树脂与含有不饱和双键的化合物（如甲基丙烯酸）发生开环反应，然后由苯乙烯固化交联生成的网状结构，环氧乙烯基树脂（VER）就因其中含有乙烯基而得名。

热固树脂本身就有终极材料的称号，以它为主的复合材料应用非常广泛，降解难度很大。环氧乙烯基树脂因为交联度高、酯键密度低，并且含有耐溶剂的聚苯乙烯组分，使得其具有优异的化学稳定性，对其它树脂有效的化学解聚方法对VER通常效果较差甚至基本无效，市面上尚未见有效的化学降解手段。

侯相林、邓天昇团队多年来致力于各类树脂化学解聚方法的研发，设计开发的γ-戊内酯-水/对甲苯磺酸体系，可以高效降解VER树脂及其复合材料，其中，降解产物主要为苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物（SMAA）和双酚A二甘油醚两种热塑性树脂材料，SMAA具有优良的耐油性和耐水性、较好的加工流动性、低吸湿性和耐天候老化性能，可用于食品包装容器、医疗器具、胶黏剂，或与其他塑料进行共混改性，而双酚A二甘油醚是一种合成聚氨酯等热固性树脂的重要材料，主

要用作粘合剂、防腐涂料，也可用于浇铸工艺。两种化学品每吨售价均超过万元。另外，从复合材料中分离出来的玻璃纤维的拉伸强度保留了原纤维强度的95.9%。对不饱和聚酯树脂（UPR），该化学降解体系同样有效，团队在不饱和树脂化学解聚方面也申请了系列国家发明专利，其中已授权四件。

热固性树脂拆迁队

把这个材料拿去做一下，2020年9月，博士生张宁从老师侯相林那里接到一个新材料。起初因为环氧乙烯基树脂难度大，折腾了半年左右，试验了很多常用办法，一点作用也不起，直到有一天尝试了γ-戊内酯，形势突然柳暗花明。

γ-戊内酯在10余年前该课题组就从秸秆纤维素中制得，是一种绿色溶剂，对树脂有很好的溶胀作用。课题组选择了对甲苯磺酸作为催化剂，它与树脂的亲和性好，容易扩散进入树脂本体并催化树脂中酯键断裂，同时将水带入树脂本体，水又作为反应物使酯键发生水解。γ-戊内酯能进一步促进水和对甲苯磺酸催化剂在树脂内的传质。

选对了反应溶剂和催化剂，复杂的高分子材料迎刃而解。而且该降解体系可循环使用，降解完之后除了消耗少量的水，γ-戊内酯和对甲苯磺酸并未消耗。

从第一次拿到样品到完全解聚不到8个月时间。侯相林表示，解聚各种热固性树脂有难有易，随着样品的增多，课题组解聚经验也越来越丰富，例如，2022年下半年，课题组尝试解聚一种进口眼镜片常用的热固性树脂，仅仅花了一周时间就能完成，而且实验设计时设计了六种方案，结果六个反应釜内的化学降解实验全部成功。

面对成千上万的高分子材料，课题组在选择实验对象时也按照由浅入深的计划，方法层出不穷，速度也越来越快，特别是常见的热固树脂及其复合材料都已经被攻克。近两年，课题组先后开发了酚醛环氧乙烯基树脂、酸酐/胺固化环氧树脂、三聚氰胺甲醛树脂等高端树脂及其复合材料的化学降解方法。

侯相林表示，课题组以前解聚过的树脂，化学键选择性断裂都是碳和杂原子，包括碳-氧、碳-氮、碳-硫，都相对容易，我们长远的目标是实现可控制的碳-碳键断裂，届时，解聚更多高分子材料将会更加从容。

逐层下台阶

近年来，性能出众的复合材料层出不穷，2009年，侯相林判断这些高分子材料的回收利用将来必定成为一个大难题，由此从此开始了10多年的探索。

把热固树脂比作水泥，那么有机玻璃、碳纤维就是建筑的钢筋骨架，化学解聚的目标就是把各类复合材料中的水泥、钢筋区分开，水泥还要进一步分解，钢筋最好能还原最初的性状。

化学降解的目标是降级使用，下楼梯一次一层楼最好，太粗暴的方法燃烧、破碎、高温解聚等办法相当于跳楼，高级产品一瞬间分解为垃圾，没有了回收的价值，侯相林表示，我们力求找到一套最经济、最简单、最高效的方法。

当众多科学家将目光投向高分子化合物的制造和应用，沿着这一金字塔逐级而上时，侯相林团队

反向走在一条逆向的研发之路上。解聚热固树脂，未必能回到其最初生产的原材料，目标是降级回收，下一个台阶，常常得到意外‘惊喜’，例如生产该产品的原材料，甚至是从废弃物中直接提取出一些化工厂的成品。

作为全国最早从事热固性树脂选择性断键的团队，侯相林欣喜地看到更多的科研团队也加入到了这条大道，他说，假如某一天炼化行业能够规模化开展固废回收，那么亿吨级产能规模的高分子材料市场，必定能释放大量的高价值化学品回收利用的产能，将从源头上减少对石油煤炭的炼化需求，大大减少不可再生资源的消耗。（来源：中国科学报 李清波）

相关论文信息：https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.11.010

作者：侯相林等 来源：《废弃物管理》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发