

研究简报

固相力化学方法回收利用废弃聚丙烯/废旧电路板的研究

杨双桥,白时兵*,王 琪

(四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学), 成都 610065)

摘要:采用固相力化学技术制备废旧电路板非金属材料(WPCB)改性粉体,填充废弃聚丙烯(PP),制备了高性能废旧 PP/WPCB 复合材料,研究了固相剪切对 WPCB 粒度、粒度分布以及 PP/WPCB 复合材料结构、流变性能和力学性能的影响。结果表明,磨盘碾磨使 WPCB 粉体体积粒径由 $282.4\mu\text{m}$ 降到 $63.5\mu\text{m}$,比表面积由 $0.06\text{m}^2/\text{g}$ 提高到 $0.14\text{m}^2/\text{g}$,粒度分布明显变窄,玻纤与环氧树脂剥离效果明显。固相力化学方法制备 WPCB 粉体填充废旧 PP 后,其分散大幅改善,加工性能明显优于未碾磨体系,复合材料力学性能优于纯 PP 和未经固相力化学处理的 PP/WPCB 复合材料,相对于纯 PP 拉伸强度提高 14.6%,弯曲模量提高 82.5%,缺口冲击强度提高 11.2%。得到的材料表面色泽均一、成本低廉,具有良好工业化前景。

关键词:固相力化学;回收;废弃聚丙烯;废旧电路板

印刷电路板产量和用量都很巨大,但废旧印刷电路板(WPCB)难以回收利用^[1~3]。我国是全球最大的印刷电路板的生产和消费国,约占 40%。每年废弃的 WPCB 超过 50 万吨,一般通过堆放、焚烧或填埋处理,不仅浪费大量可再回收资源,还对环境造成严重危害^[4,5]。如何将其合理回收利用是国民经济持续发展亟待解决的关键问题。

WPCB 中的金属材料回收已较为成熟,但其中的非金属粉的回收是最大难题。利用 WPCB 中的非金属材料制备复合材料是当前研究的热点和主流,如将 WPCB 非金属粉填充环氧树脂^[6]、聚氯乙烯(PVC)^[7],代替木粉制备酚醛复合材料^[8,9]或作为增强填料增强聚酯^[10]、聚丙烯(PP)^[11~13]等。但常规制备方法制备的复合材料样品外观和力学性能极差,难以被市场接受,其实用性面临巨大的挑战,因此需要开发 WPCB 复合材料新工艺新技术。

固相力化学反应器^[14,15]借鉴了中国传统石磨的构思和结构,其独特的三维剪结构具有粉碎、分散、混合、力化学反应等多种功能,在室温可实现难分离共混填充复合型废弃高分子材料的超细粉碎,均匀混合分散,由复合粉体的粒度和粒度分布控制制品相畴尺寸和性能,解决传统回收技术需组分相容和粘度匹配因而需分类分离的难题,为废弃高分子材料回收利用提供了一种经济、高效、环境友好的新途径^[16,17]。

本文拟通过固相力化学反应器制备 WPCB 改性粉体,改善 WPCB 粉体结构和界面相容性,用以填充废弃 PP,制备高性能 PP/WPCB 复合材料,为高值化回收废旧电路板提供新技术新方法。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

废弃聚丙烯(PP):主要为 T30s, MFI=3.5g/10min;废旧电路板非金属粉(WPCB),市场购买,平均粒度 40 目;聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH):CG-700,蓝星(成都)新材料有限公司;KH550,分析纯,成都科龙化工试剂厂;乙醇:分析纯,成都科龙化工试剂厂。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.01.006

收稿:2014-05-16;修回:2014-09-01;

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)课题(2012AA063003)资助;

作者简介:杨双桥,男(1990—),四川南充人,在读硕士研究生,研究方向为力化学回收废弃高分子材料;

* 通讯联系人, E-mail: baishibing@scu.edu.cn.

1.2 样品制备

将 WPCB 粉由加料口加入磨盘型固相力化学反应器,由螺杆加压系统控制碾磨面间压力为 2~5MPa,控制转速为 30r/min~35r/min,物料在磨盘中滞留时间为每次 10~15s。磨盘碾磨过程产生的热量由冷却水通过循环带出,经过一次碾磨后粉料由出料口出料,然后从进料口进入下一次碾磨循环。将 1% KH550 分别加入碾磨 30 次的 WPCB 和未碾磨过的 WPCB 粉体中,高速混合机混合 10min。加入 10% PP-g-MAH 后与废旧 PP 混合,用平行双螺杆挤出机(TSSJ-25 型,成都中蓝晨光化工研究院科强化工装备公司,从进口到出口的挤出温度为 170℃、190℃、200℃、200℃、190℃、180℃)挤出造粒,再通过注射成型机(K-TEC40 型,德国 Terromatik Milacron 公司,注塑温度为 190℃、210℃、210℃、195℃)注射成力学性能测试标准样条。

1.3 测试与表征

- 1.3.1 粒径分析 以乙醇作为分散介质,超声分散 5min,采用 Mastersizer 2000 型激光粒度仪测定 WPCB 粉体不同碾磨次数的粒度及粒度分布。
- 1.3.2 SEM 分析 将 WPCB 碾磨不同次数粉体及 PP/WPCB 复合材料断面喷金后,采用日本日立 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜观察粉体形貌,测试电压 30kV。
- 1.3.3 加工流变性测试 采用双头毛细管流变仪 Rosand RH7D(英国 Malvern 仪器公司)进行挤出,口模直径 $D=1\text{mm}$,长度 $L=16\text{mm}$ 。
- 1.3.4 力学性能测试 分别采用瑞格尔仪器有限公司 RGL-10 型电子万能试验机和新三思公 ZBC-4B 型冲击试验机按 GB/T 1040-2006 和 GB/T 1043-2008 测试试样的相关力学性能。

2 结果与讨论

2.1 固相力化学粉碎过程分析

本文使用的 WPCB 粉主要由玻璃纤维(70wt%)和环氧树脂(30wt%)组成,由于玻璃纤维和环氧树脂共同存在,致使 WPCB 非金属粉的粒度分布比较复杂。图 1 为 WPCB 粉体碾磨不同次数的粒度分布图,表 1 为 WPCB 粉体碾磨不同次数的粒径测试结果,图 2 是碾磨前后 WPCB 粉体形貌对比。

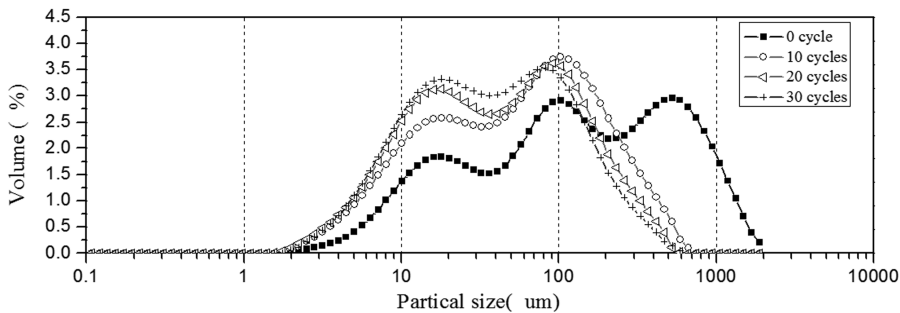


图 1 WPCB 粉体碾磨不同次数的粒度分布
Figure 1 Particle size distribution of Pan-milled WPCB

表 1 WPCB 粉体碾磨不同次数的粒径测试结果
Table 1 Particle size analysis results of Pan-milled WPCB

研磨次数	0	10	20	30
平均体积粒径/(μm)	282.4	95.9	69.1	63.5
比表面积/(m^2/g)	0.06	0.11	0.12	0.14
分散度	6.04	4.16	4.00	3.49

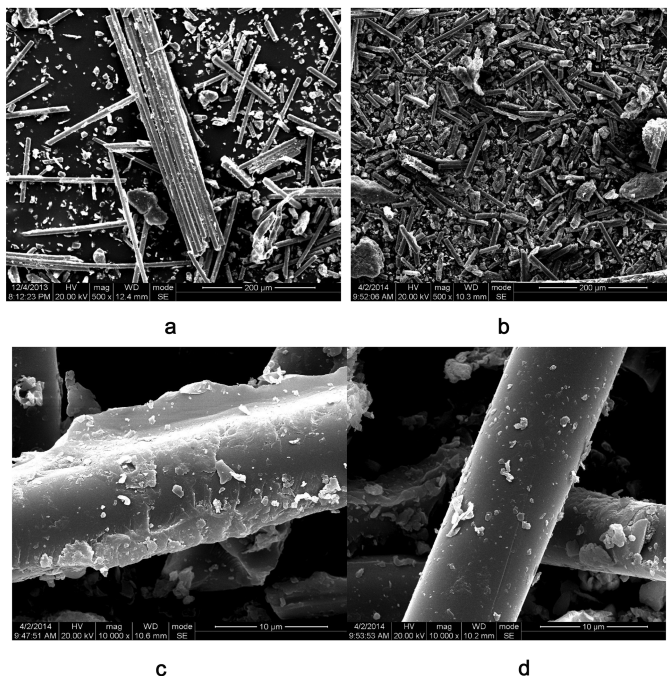


图 2 WPCB 粉体形貌(a、c)未碾磨, (b、d)碾磨 30 次

Figure 2 Morphology of WPCB powder(a、c) raw (b、d) pan-milled 30 cycles

可以看出,未经碾磨的 WPCB 粉末粒径呈三峰分布:粒径为 $500\mu\text{m}$ 的较大长条状粘接有环氧树脂的玻璃束;粒径为 $100\mu\text{m}$ 左右的块状玻璃束及单根玻璃纤维;粒径为 $15\mu\text{m}$ 左右的环氧树脂粉末。磨盘碾磨 10 次后, $500\mu\text{m}$ 左右的峰消失。随着碾磨次数的增加, $100\mu\text{m}$ 峰面积减小, $15\mu\text{m}$ 左右的环氧树脂峰面积增加。由于未碾磨时玻璃纤维和环氧树脂间良好的粘接作用,玻璃纤维未能完全剥离,呈现粒径约为 $500\mu\text{m}$ 的较大粒径,从图 2(a)的 SEM 照片中可以清楚地看到长条状玻璃纤维束及小块状玻璃束,磨盘碾磨时,脆性的玻璃纤维首先承受外界应力,磨盘强大的三维剪切作用^[18,19]使长径比较大的玻璃纤维迅速断裂,粒径变小,致使 $500\mu\text{m}$ 左右粒径峰消失。继续增加碾磨次数, WPCB 粉体粒分布变窄,平均体积粒径随碾磨次数的增加而降低。如表 1 所示磨盘碾磨使 WPCB 粉体体积粒径 (Mean volume diameter) 由 $282.4\mu\text{m}$ 降到 $63.5\mu\text{m}$, 比表面积 (Specific Surface Area) 由 $0.06\text{m}^2/\text{g}$ 提高到 $0.14\text{m}^2/\text{g}$, 粒度分布明显变窄, 粒径分散度 (span) $(d_{0.9} - d_{0.1})/d_{0.5}$ 由 6.04 减小到 3.49, 磨盘的粉碎效果明显。

此外,对比碾磨前后 WPCB 粉体形貌(见图 2),可以看到,碾磨前后玻璃纤维表面形貌变化较大,未碾磨的 WPCB 玻璃纤维表面粗糙,附有较多环氧树脂,而碾磨过后 WPCB 粉体中的玻璃纤维表面光滑,这有利于玻璃纤维的表面改性,为进一步提高玻璃纤维与 PP 基体树脂的粘接性提供了有利的条件。

2.2 PP/WPCB 脆断面形貌分析

图 3 为 WPCB 未碾磨及碾磨 30 次数后 PP/WPCB 复合材料的脆断面形貌。从图 3(a、b)对比中可以发现,未经碾磨的 WPCB 中的玻璃纤维在基体中分散不均匀,而且能够观察到块状的玻璃束表面粘接有大量的环氧树脂。由于环氧树脂与 PP 的界面相容性较差,界面结合力很弱,可以看到明显分界面。碾磨后玻璃纤维的长度有一定幅度的下降,在基体树脂中分散均匀,没有明显团聚现象,且环氧树脂的相畴尺寸较小。此外,磨盘碾磨 30 次后 PP/WPCB 复合材料玻纤表面与基体树脂粘接良好,无明显分界面,相容性较好。

2.3 PP/WPCB 复合材料加工流变性能分析

图 4 为碾磨前后 WPCB 粉体填充 PP 制备的 PP/WPCB 复合材料的表观粘度与剪切速率的关系。从图中可以看出,随剪切速率的增大,所有样品熔体粘度逐渐降低,且剪切速率越大,粘度越小,表观粘

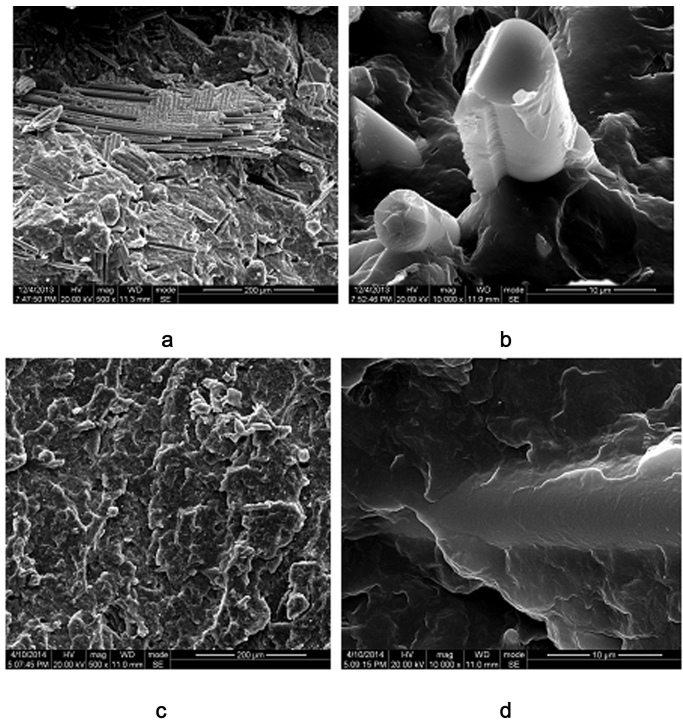


图 3 PP/WPCB 复合材料脆断面形貌(a,b PP/WPCB 未碾磨, c,d PP/WPCB 碾磨 30 次)
Figure 3 Morphology of PP/WPCB composite (a,b) raw (c,d) pan-milled 30 cycles

度与剪切应变速率的双对数曲线呈线性关系,碾磨前后都表现出假塑性流体的“剪切变稀”特征。未碾磨 WPCB 粉体直接填充 PP 制备的 PP/WPCB 复合材料,在同一剪切速率下其表观粘度较纯 PP 明显增大,加工性能变差,这主要是由于未经碾磨的 WPCB 粉体中玻璃纤维被环氧树脂粘接成块状,其体积较大分散不均匀,导致流动阻力较大。经固相力化学反应器碾磨后的 WPCB 粉体制备的 PP/WPCB 复合材料,由于纤维与环氧树脂几乎完全剥离,长度降低,对体系的流动阻碍较小,其表观粘度较未碾磨 PP/WPCB 复合材料下降,与纯 PP 较为接近,加工性能较好。

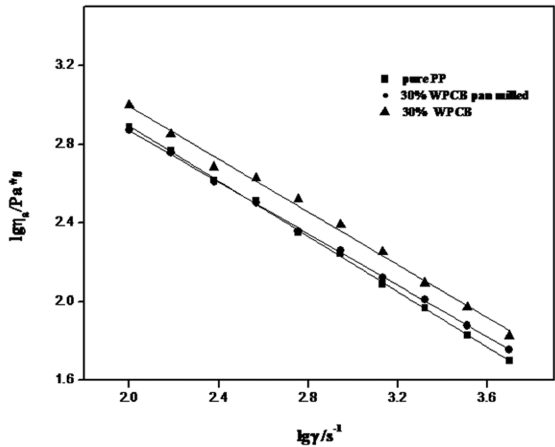


图 4 PP/WPCB 复合材料表观粘度与剪切速率的关系
Figure 4 The relationship between logarithm viscosity and logarithm shear rate of PP/WPCB composite

2.4 力学性能分析

表 2 为经过固相力化学反应器碾磨前后 PP/WPCB 复合材料的力学性能。从表 2 可以看出,未经固相力化学处理的 WPCB 加入 PP 后拉伸强度、断裂伸长率以及缺口冲击强度全部下降,但弯曲强度和弯

曲模量有一定幅度提高。这是由于未经固相力化学处理的 WPCB 粉体粒度较大,容易成为复合材料中的缺陷,同时其中的玻璃纤维被环氧树脂粘接成玻璃纤维束,不利于其在 PP 树脂中分散,容易产生团聚,因此,加入废弃 PP 后力学性能下降。

表 2 PP/WPCB 复合材料的力学性能
Table 2 Mechanical property of PP/WPCB composites

Samples	Tensile strength/ (MPa)	Elongation/ (%)	Flexural strength/ (MPa)	Flexural modulus/ (GPa)	Notched Impact Strength/(kJ/m ²)
Pure PP	34.3	73.3	50.6	1.7	2.6
PP/WPCB(30%)	32.2	8.8	55.8	2.6	2.3
PP/WPCB(30%) pan-milled	39.3	20.5	54.2	3.1	3.0

但 WPCB 经过固相力化学反应器碾磨 30 次制备的 PP/WPCB 复合材料力学性能明显提高,除断裂伸长率外各项性能甚至优于纯 PP,相对于纯 PP 拉伸强度提高 14.6%,弯曲模量提高 82.5%,缺口冲击强度提高 11.2%。相对于未碾磨的样品拉伸强度提高 21.0%,断裂伸长率提高 52%,缺口冲击强度提高 30.4%。经固相力化学处理后的 WPCB 粉体填充到 PP 基体后复合材料的强度和刚性都得到了改善,一方面由于粉体的粒度减小、分散得到改善,材料的力学性能增加;另一方面固相力化学碾磨使 WPCB 粉体中的玻璃纤维表面粘接的环氧树脂基本剥落,有利于玻纤表面改性,提高其与 PP 的相容性,同时碾磨后基体树脂与玻纤直接粘接,相对于粘接有较多环氧树脂的玻纤表面,其界面粘接更加牢固,弥补了玻璃纤维长度降低带来的性能劣化。

2.5 样品外观及经济性分析

图 5 为 WPCB 碾磨前后制备的 PP/WPCB 复合材料外观对比,可以看到,制品的外观有非常明显的改善。未碾磨的样品表面有大量的团聚 WPCB 粉末浅黄色斑点,严重影响制品的美观,其实用性面临巨大的挑战。而经过磨盘碾磨后样品外观色泽均一,WPCB 粉末在 PP 基体树脂中分散均匀,力学性能优于纯 PP,能够在实际工业产品中被接受,且成本低廉,具有广泛的应用前景。



图 5 PP/WPCB(30%)复合材料外观(左)未磨(右)碾磨 30 次

Figure 5 Appearance of PP/WPCB(30%) composite (left)raw (right)pan-milled 30cycles

3 结论

本文采用固相力化学技术制备了废旧电路板非金属材料改性粉体,并填充制备废弃 PP/WPCB 复合材料。结果表明,WPCB 粉经磨盘碾磨后复合粉体粒径随碾磨次数增加而降低,粒度分布明显变窄,粉体比表面积大幅增加,玻璃纤维与粘接的环氧树脂基本剥离;固相力化学方法制备 WPCB 粉体填充废旧 PP 后,其分散度大幅改善,加工性能明显优于未碾磨体系,复合材料力学性能优于纯 PP 和未经固相力化学处理的 PP/WPCB 复合材料,相对于纯 PP 拉伸强度提高 14.6%,弯曲模量提高 82.5%,缺口冲击强

度提高 11.2%;制备的废弃 PP/WPCB 材料外观良好,成本低廉、工业化前景广阔,为高值化回收废旧电路板提供新技术和新方法。

参考文献:

- [1] Cui J, Forssberg E. *J Hazard Mater*, 2003, 99(3): 243~263.
- [2] 李步祥,宋立岩,吴季勇. 环境污染治理技术与设备,2005,6(10):13~18.
- [3] Hall W J, Williams P T. *Resour Conserv Recy*, 2007, 51(3): 691~709.
- [4] Huang K, Guo J, Xu Z. *J Hazard Mater*, 2009, 164(2): 399~408.
- [5] Gröning M, Eriksson H, Hakkarainen M. *Polym Degrad Stabil*, 2006, 91(8): 1815~1823.
- [6] Peng M, Dong X, Xiaoyong P. *Electronics and the Environment*, 2005. Proceedings of the 2005 IEEE International Symposium on IEEE, 2005: 205~209.
- [7] Wang X, Guo Y, Liu J. *J Environ Manage*, 2010, 91(12): 2505~2510.
- [8] Guo J, Rao Q, Xu Z. *J Hazard Mater*, 2008, 153(1): 728~734.
- [9] 王新杰,郭玉文,刘景洋. 环境科学研究,2013,20(2):227~231.
- [10] Hong S G, Su S H. *J Environ Sci Heal A*, 1996, 31(6): 1345~1359.
- [11] 徐敏. 废弃印刷电路板的资源化回收技术研究. 上海:同济大学博士学位论文,2008. (5).
- [12] Zheng Y, Shen Z, Cai C, Ma S, Xing W. *J Hazard Mater*, 2009, 163(2): 600~606.
- [13] 郭晓晨. 废旧印刷电路板基材填充聚丙烯复合材料的性能研究. 太原:中北大学硕士学位论文,2013(5).
- [14] 徐僖,王琪. 中国, ZL95111258. 9, 9, 2001.
- [15] Wang Q, Cao J, Huang J. *Polym Eng Sci*, 1997, 37(6): 1091~1101.
- [16] 徐僖. 2006 年全国高分子材料科学与工程研讨会论文集, 2006.
- [17] 卢灿辉,张新星,梁梅. 国外塑料,2008,26(2): 66~69.
- [18] 王琪,徐僖. 高等学校化学学报,1997,18(7): 1197~1201.
- [19] 王琪,卢灿辉,夏和生. 高分子通报, 2013, 9: 35~49.

Study on Recycling of Waste PP/Waste Printed Circuit Boards Composite by Solid State Shear Milling

YANG Shuang-qiao, BAI Shi-bing*, WANG Qi

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University,
Chengdu 610065, China)

Abstract: In this article, pan milled wasted printed circuit boards (WPCB) powder and polypropylene (PP)/Waste Printed Circuit Boards (WPCB) composite with high performance were prepared by Solid State Shear Milling (S^3M). The particles size and distribution of WPCB powder, dispersion, rheology and mechanical properties of the composite were further investigated. The results showed that the average particle size and surface area of WPCB powder dropped from 282.4 μm to 63.5 μm and 0.06 m^2/g to 0.14 m^2/g respectively. Meanwhile, the particles size distribution become narrow and the epoxy resin exfoliated from fiberglass obviously. After pan milled the dispersion of WPCB and the processibility of composite is significantly improved. The mechanical test result showed that the mechanical properties of PP/WPCB composites which prepared by S^3M was superior to pure PP. The maximum increment of tensile strength, flexural modulus and the heated-distortion temperature is 14.6%, 82.5% respectively. The composite obtained has a good surface color, low cost and a very broad prospect for industrialization.

Key words: Pan milling; Recycle; Wasted polypropylene; Wasted printed circuit boards