

废旧酚醛树脂印刷电路板的热解特征*

周文贤** 陈烈强 关国强

(华南理工大学, 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广州, 510640)

摘要 采用热重差热联用分析仪研究了废旧酚醛树脂电路板的热解特征, 结果表明, 热失重曲线有两个主要快速失重阶段(270℃—350℃, 350℃—480℃), 通过裂解气相色谱质谱联用仪分析其主要裂解产物为苯酚、溴酚、二氧化碳、对甲苯酚、邻异丙烯基苯酚、邻甲苯酚、对异丙基苯酚、糠醛等。

关键词 废旧电路板, 酚醛树脂, 热解, 热失重分析.

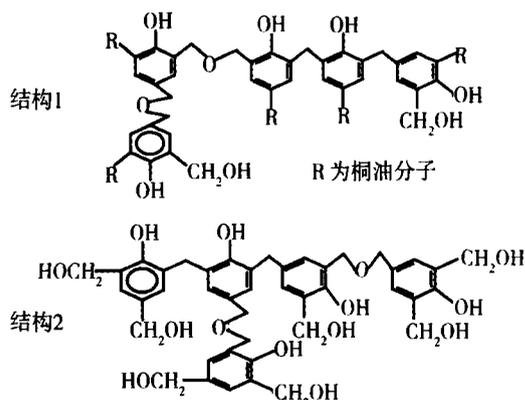
目前, 对于酚醛树脂电路板热解的研究较为鲜见, 随着酚醛树脂的不断改善, 其用量的不断增加, 废旧酚醛树脂电路板也逐渐增多. 因此, 研究其热解回收利用很有必要^[1, 2].

本文以废旧酚醛树脂电路板(PR-WPCBs)为研究对象, 采用红外光谱、热重差热联用分析仪和裂解气相色谱质谱联用仪对其进行分析, 研究其热解反应机理.

1 实验方法

将废旧酚醛树脂电路板破碎成一定的大小, 混合分样, 再用锉刀锉成粉末进行分析.

实验中树脂的结构为:



热重分析采用 Q600 SDT 热重差热联用分析仪(美国 TAINC 公司), 氮气流量为 $100\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 实验设定终温为 800°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

裂解-色谱/质谱(Py-GC/MS)分析所用的裂解器为 PRY-2A 型裂解装置(日本 SHIMADZU 公司), 裂解室温度 600°C , 裂解时间 10s. 气相色谱质谱联用仪为 6890GC/15973iMS(美国 Agilent 公司). 色谱条件: $15\text{m} \times 0.2\text{mm}$ HP25ms 弹性石英毛细管柱, 柱始温 50°C , 保温 2min, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱终温 240°C , 保持 15min; 进样口温度 280°C , 载气为 He, 流量为 $10\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 分流比 50:1. 质谱条件: EI 源电子能量为 70eV, 离子源温度为 250°C , 接口温度 250°C , 质量扫描范围 29—450 u.

2 裂解-色谱/质谱分析

电路板样品在 600°C 热解产物的总离子流图见图 1, 表 1 是样品在 Py-GC/MS 分析过程中鉴定出的产物. 从表 1 可知, 废旧电路板主要的热解产物为二氧化碳、苯酚、邻甲苯酚、对异丙烯基苯酚、对异丙基苯酚和糠醛等化合物, 占产物的 70% (按出峰面积计算) 以上, 这些成分主要是树脂的降解产物.

2008 年 1 月 29 日收稿.

* 基金项目: 广东省科技重点计划项目 (2006A36703001), 广州市科技计划项目 (2006J1 - C0431).

** 通讯联系人, E-mail: zhou.wenxian@mail.scut.edu.cn.

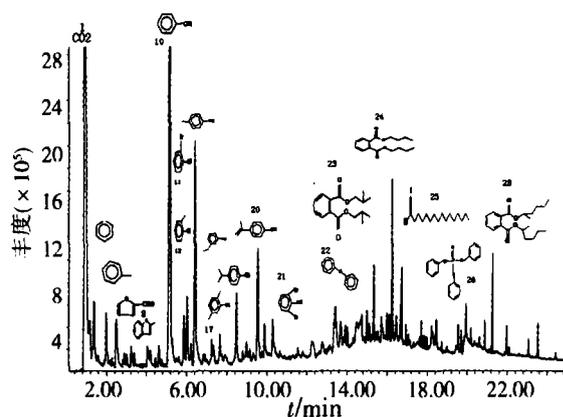


图1 废旧酚醛树脂电路板热解产物总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of the pyrolysis products of PR-WPCBs

表1 废旧酚醛树脂电路板在 Py-GC/MS 热解实验的鉴定产物

Table 1 Products identified by Py-GC/MS analysis of PR-WPCBs

峰号	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%	峰号	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%
1	0.91	二氧化碳	15.31	15	6.84	1-丁炔苯	0.25
2	1.4	苯	2.52	16	7.27	萘	0.66
3	2.01	甲苯	2.14	17	7.36	2, 5-二甲基苯酚	1.21
4	2.5	糠醛	3.31	18	7.67	3-乙基苯酚	1.55
5	2.92	乙苯	0.33	19	8.5	对异丙基苯酚	3.72
6	3.03	对二甲苯	0.5	20	9.55	对异丙稀基苯酚	6.45
7	3.25	苯乙烯	0.69	21	9.9	2, 6-二溴苯酚	1.68
8	4.06	5-甲基糠醛	0.85	22	14.51	二苯醚	1.01
9	4.63	苯并呋喃	0.77	23	15.35	邻苯二甲酸二异丁酯	0.95
10	5.17	苯酚	31.62	24	16.27	邻苯二甲酸二丁酯	1.56
11	5.87	2-溴苯酚	2.22	25	16.75	十六(烷)酸	1.61
12	6.03	邻甲苯酚	3.7	26	19.96	磷酸三苯酯	1.19
13	6.24	2-甲基苯并呋喃	0.51	27	20.64	磷酸二苯甲苯酯	0.31
14	6.42	对甲苯酚	13.39	28	21.82	邻苯二甲酸二辛酯	1.14

3 热重分析

从热重实验结果来看(见图2), 热失重曲线主要有两个快速失重区间(270℃—350℃, 350℃—480℃)。在100℃之前的失重是由于PR-WPCBs中的水挥发所致, 其含水率约5%。100℃—270℃这一过程中发生了微量失重, 失重曲线几乎成一平台。随着温度的升高, 树脂发生后交联, 分子间和分子内脱去小分子, 形成醚键或者亚甲基键在基体大分子中, 另一方面, 基体大分子中的末端开始断裂生成苯酚和甲酚等物质, 这些小分子及其它挥发分逐渐逸出, 失重增大。因此, 在270℃—350℃之间经历一个快速的失重阶段, 快速失重率为40%, 最大失重温度为311℃, 占整个失重过程失去重量的60%左右。此阶段失重主要是树脂中酚醛基团的进一步缩合脱水(见图3), 是结合水形成的主要阶段。

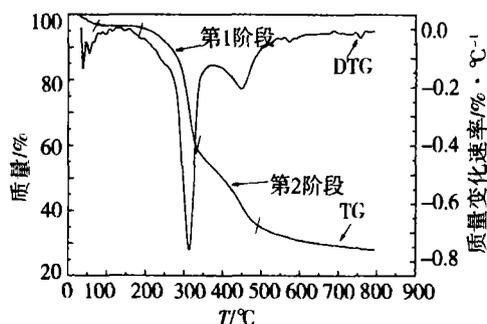


图2 废旧酚醛树脂电路板 TG/DTG 曲线

Fig. 2 TG/DTG curves of PR-WPCBs

Trick 等^[3]认为这一阶段生成的结合水主要是由亚甲基和羟基官能团缩聚反应形成的(见图3e) Kim^[4]则认为主要是由两个羟基官能团形成醚键生成水。从树脂的结构可以看出, 可以发生交联缩聚

形成结合水的羟基和羟甲基官能团比较多, 尤其是结构 2. 由于树脂中的亚甲基和醚桥键的断裂键能比较小^[5], 容易断裂, 遇到各种活泼的游离基团($H\cdot$, 溴阻燃剂受热分解放出自由基 $Br\cdot$), 从而生成各种取代酚或者溴代酚(见图 4), 如本实验在 Py-GC/MS 中检测到的对甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚和 3-乙基苯酚等. 有较多的对异丙基苯酚和对异丙烯基苯酚的形成则是由于亚甲基可能在桐油分子上断裂. 芳香物质容易直接从主链的亚甲基断裂形成, 所以相对含量比较多. 此阶段发生的反应有裂解、脱水和脱氢, 产生大量的气体, 失重最大. 这与徐复铭、赵明等^[6, 1]研究的酚醛树脂裂解机理一致.

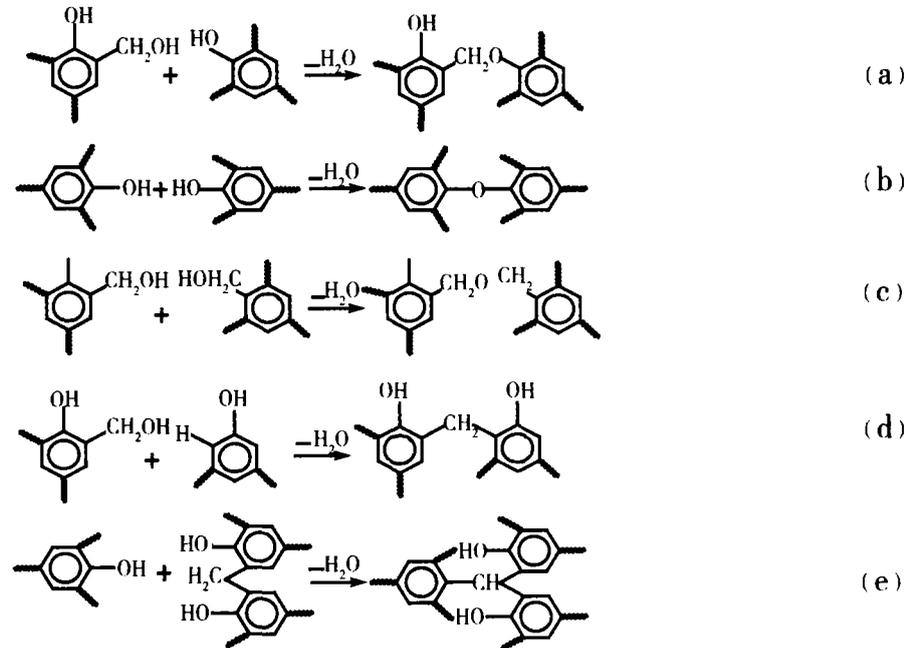


图 3 形成缩合水的反应

Fig. 3 Possible condensation reactions of the formation of water

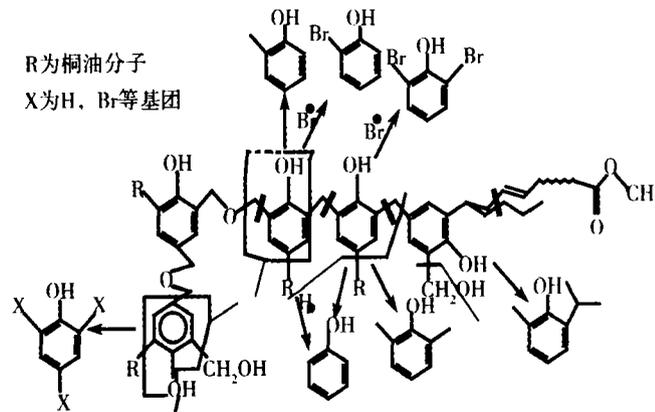


图 4 废旧酚醛树脂电路板在 270℃—500℃ 范围内的热解

Fig. 4 Pyrolysis of PR-WPCBS between 270 °C to 500 °C

快速失重第二阶段为 350℃—480℃, 经历的失重率为 20%, 占整个失重过程的 30% 左右, 最大的失重温度为 445℃ 左右. 废旧电路板热解机理是一系列复杂的反应, 在每个失重阶段的反应互相交叉, 没有明显的分界线. 在第二个快速失重阶段, 仍然存在着许多交联缩合反应生成结合水. 在此阶段仍然存在缩聚反应生成水.

TRICK 等^[3]根据热气体及热解样品的红外分析, 表明在 400℃ 的结合水主要是由酚羟基交联反应成醚键时形成的; Kim 等^[4]也认为此阶段的水是由羟基交联成醚键时生成的, 主要是联苯醚 ($Ph-O-Ph$)、烷基—苯基醚 ($-CH_2-O-Ph$)、烷基—烷基醚 ($-CH_2-O-CH_2-$) 这三个醚键. 另一方面, 酚类物质开始从侧链或者主链末端裂解, 发展到在主链的芳环—亚甲基间发生大量的键断裂, 从而逸出多种酚类热解产物. 在主链同时发生许多 $-CH_2-$ 和 $-O-$ 桥的断裂, 桥的断裂产生一些未配

对的电子而同时与苯核直接结合, 形成苯、甲苯或者各种甲基苯酚. 主链在芳环—亚甲基间发生大量的键断裂而逸出多种酚类热解产物. 另外, 聚合物本身可以通过产生的 OH 或者 H₂O 氧化, 氧化的末端基团形成如甲醛和羧酸以及 CO₂^[4], CO₂主要是从此阶段开始形成. 因此, 随着结合水和酚类物质 CO₂的不断生成, 此阶段表现出快速失重.

在 480℃—800℃ 发生缓慢的失重, 失重率小于 6%, 占样品总失重的 10% 以下. 随着交联结构的破坏, 形成其它聚芳族化合物, 生成甲烷和氢气等物质, 失重比较慢. 根据 Lytle 等^[7] 在不同裂解温度下进行的研究, 表明此过程开始形成苯、甲苯和萘, 并随着温度的升高而成为此阶段的主要产物. 这是因为除了主链的降解方式不同, 还存在着酚类物质会转变为苯或者甲苯^[7].

废旧电路板的热解机理比较复杂, 其裂解的方式明显地受传热传质特性的影响, 其详细的裂解机理至今仍有很多不清楚的地方, 仍需要进一步深入的研究探讨.

综上所述, 废旧酚醛树脂电路板热失重经历两个主要的快速失重阶段 (270℃—350℃ 和 350℃—480℃), 270℃—350℃ 快速失重阶段的失重率为 40%, 最大失重温度为 311℃, 占整个失重过程中失去重量的 60% 左右. 350℃—480℃ 快速失重阶段的失重率为 20%, 占整个失重过程的 30% 左右, 最大的失重温度为 445℃ 左右. 在 270℃—350℃ 快速失重阶段内, 一方面树脂发生交联缩聚反应生成结合水; 另一方面树脂中的亚甲基和醚桥键开始断裂, 与各种活泼的游离基团 (H·, 溴阻燃剂受热释放出自由基 Br·) 相结合, 生成苯酚及各种取代酚或者溴酚物质. 在 350℃—480℃ 快速失重阶段内, 除了延续前阶段的交联缩合反应生成结合水, 和主链的芳环—亚甲基间发生大量的键断裂形成酚类物质, 还生成 CO₂ 等小分子物质.

参 考 文 献

- [1] 赵明, 李金惠, 温雪峰, 阻燃性酚醛树脂印刷电路板粉碎处理中热解污染的试验研究 [J]. 矿冶, 2006, 15 (4): 76—83
- [2] 祝大同, 国内纸基覆铜箔板用热固性酚醛树脂的发展 [J]. 热固性树脂, 2000, 15 (1): 41—46
- [3] Trick Kimberly A, Saliba Tony E, Mechanisms of the Pyrolysis of Phenolic Resin in a Carbon/Phenolic Composite [J]. Carbon, 1995, 33 (11): 1509—1515
- [4] Kim Young Jeon, Kim Myung Il, Yun Chang Hun et al., Comparative Study of Carbon Dioxide and Nitrogen Atmospheric Effects on the Chemical Structure Changes during Pyrolysis of Phenol-formaldehyde Spheres [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 274 (2): 555—562
- [5] 罗渝然, 化学键能数据手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2005, 141—146
- [6] 徐复铭, 周伟良, Resol 型酚醛树脂热解特征的 TG-MS 研究 [J]. 新材料新工艺, 2003, 33 (1): 18—23
- [7] Lytle C A, Bertsch W, McKinley M, Determination of Novolac Resin Thermal Decomposition pProducts by Pyrolysis - Gas Chromatography - Mass Spectrometry [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1998, 45 (2): 121—131

PYROLYSIS CHARACTERISTIC OF WASTE PHENOLIC-RESIN-BASED PRINTED CIRCUIT BOARDS

ZHOU Wen-xian CHEN Lie-qiang GUANG Guo-qiang

(The Key Lab. of Enhanced Heat Transfer & Energy Conservation, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou, 510640, China)

ABSTRACT

Pyrolysis characteristics of waste phenolic-resin-based printed circuit boards (PR-WPCBs) have been studied by thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG-DSC). The reactions in two distinct stages of thermogravimetric process (270℃—350℃, 350℃—480℃) were discussed. In addition, the compositions of pyrolysis products were analysed by pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (Py-GC/MS). The pyrolysis products were mainly composed of phenol, bromophenol, carbon dioxide, 4-methylphenol, p-isopropylphenol, 2-methylphenol, o-isopropylphenol and furfuraldehyde.

Keywords: waste printed circuit boards, phenolic resin-based, pyrolysis, thermogravimetry analysis.