

废印刷电路板粉填充改性丁苯橡胶复合材料的性能研究

熊 煦¹ 陈晓松¹ 高炜斌¹ 杨海存² 芮月月¹

(1.常州工程职业技术学院化学与材料工程学院,常州 213164;

2.常州大学常州市高分子材料重点实验室,常州 213164)

摘 要 以废印刷电路板(PCB)非金属粉对丁苯橡胶(SBR)进行填充改性,采用机械共混法制备了 SBR/废 PCB 粉复合材料,考察了 SBR 接枝马来酸酐(SBR-g-MAH)、硅烷偶联剂 KH-792 的引入对 SBR/废 PCB 粉复合材料力学性能及硫化特性的影响。结果表明:SBR-g-MAH 和 KH-792 均能有效提升 SBR/废 PCB 粉复合体系的界面强度,SBR/SBR-g-MAH 最佳配比为 60/40(质量比,下同),硅烷偶联剂 KH-792 的最佳用量为 3%(质量分数),SBR-g-MAH 对复合材料的改性效果优于 KH-792。当 SBR/SBR-g-MAH 并用比为 60/40,废 PCB 粉填充量为 20 份时,复合材料的综合力学性能最佳。改性后的 SBR/废 PCB 粉复合材料的最小扭矩($F_{\min}$)、最大扭矩($F_{\max}$)和正硫化时间(t_{90})均高于纯 SBR,而焦烧时间(t_{10})低于纯 SBR。

关键词 丁苯橡胶,废印刷电路板粉,丁苯橡胶接枝马来酸酐,硅烷偶联剂,复合材料

Study on property of SBR filled with nonmetallic powder of waste PCB

Xiong Xu¹ Chen Xiaosong¹ Gao Weibin¹ Yang Haicun² Rui Yueyue¹

(1.Institute of Chemical and Materials Engineering,Changzhou Vocational Institute of Engineering,Changzhou 213164;2.Changzhou Key Laboratory of Polymer Materials, Changzhou University,Changzhou 213164)

Abstract Styrene butadiene rubber(SBR) composites were prepared by mechanical blending method filled with nonmetallic powder from waste printed circuit boards.The effects of maleic anhydride grafted styrene butadiene rubber (SBR-g-MAH), silane coupling agent KH-792 on mechanical and vulcanizing properties of composites were investigated.The results showed that both SBR-g-MAH and KH-792 could improved the interfacial bonding strength of SBR/waste PCB effectively,the optimal ratio of SBR/SBR-g-MAH was 60/40,the optimal dosage of KH-792 was 3%, the modified effect of SBR-g-MAH on the composites was better than that of KH-792.When the ratio of SBR/SBR-g-MAH was 60/40 and the content of waste PCB was 20phr, the composites had the best mechanical properties.The minimum torque ($F_{\min}$), maximum torque($F_{\max}$) and positive sulfuration time(t_{90}) of SBR/waste PCB were higher than that of vulcanized SBR after modification,but burning time(t_{10}) decreased.

Key words styrene butadiene rubber (SBR),nonmetallic powder of waste printed circuit board(PCB),maleic anhydride grafted styrene butadiene rubber(SBR-g-MAH),silane coupling agent,composite

印刷电路板(PCB)作为电子元件连接的互联件,通过装配各种元件成为具有一定功能的电子部件,广泛应用于电脑、手机、家用电器、娱乐电器及其辅助性产品等各种电子设备中,且由于人们对各种电器产品的需求日益提升,更换频率加快,故废弃电路板的数量随之不断增加。目前,对于提取有价金

属后剩余的非金属材料的回收利用主要是将其进行物理粉碎后,将所得非金属粉作为填料添加到其他基体材料中,提高材料力学性能并有效降低成本^[1-2]。类似的将废弃 PCB 非金属粉(简称废 PCB 粉)作为填料制备复合材料已有较多报道,但研究多集中于热塑性和热固性塑料的填充改性^[3-6],而将废

基金项目:江苏省环境材料与环境工程重点实验室课题(K12032);2016 年江苏省高等学校大学生创新创业训练计划(201613102003Y);常州工程职业技术学院科研重点项目(KJ14303)

作者简介:熊煦(1984-),男,硕士,讲师,主要研究方向为高分子改性和再生利用研究。

PCB粉填充到丁苯橡胶(SBR)中,从而有效提高SBR力学强度却尚未见报道。

本研究以废PCB粉为填料,选用SBR接枝马来酸酐(SBR-g-MAH)、硅烷偶联剂KH-792对废PCB粉进行表面处理,改善其与SBR的相容性,并考察SBR-g-MAH、KH-792的引入及填料粒径、填充量对SBR/废PCB粉复合材料力学性能及硫化特性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

废弃PCB非金属粉(废PCB粉),南京环务资源再生科技有限公司;丁苯橡胶(SBR,1502),浙江浙晨橡胶有限公司;*N*-β-(氨基乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷(KH-792),南京曙光化工集团有限公司;马来酸酐(MAH)、过氧化二苯甲酰(BOP)、抗氧剂1010、二甲苯、丙酮、无水乙醇、氧化锌、硬脂酸、促进剂CZ、硫磺,均为分析纯,市售。

开放式炼胶机(XK-160型)、平板硫化机(QLB-25D/Q型),无锡市第一橡塑机械设备厂;密炼机[S(X)M-1L-KA型],常州溯源橡塑科技有限公司;电子万能拉伸试验机(CMT4204型),深圳新三思检测有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Avatar 370型),美国Nicolet公司;橡胶机械性能试样裁刀及裁剪机(CP-25型)、橡胶硬度计(LX-A型),江都市试验机厂;索氏抽提器(250mL),天长市长城玻璃仪器制造厂;硫化仪(MDR-2000E型),无锡市蠡园电子化工设备有限公司;高速混合机(SHR-10A型),张家港亿利机械有限公司。

1.2 试样的制备

1.2.1 SBR-g-MAH的制备和纯化

SBR生胶剪碎加入到密炼机中塑炼1min,将SBR、MAH和BOP按100:5:0.25的质量比加入到密炼机中进行熔融接枝反应,反应温度135℃,反应时间4min,转子转速40r/min,得到SBR-g-MAH接枝产物。称取适量接枝物,在二甲苯中加热回流至全部溶解,以丙酮作为抽提剂利用索氏抽提器抽提48h后,将沉淀物干燥至衡重。

1.2.2 KH-792改性废PCB粉的制备

取适量硅烷偶联剂KH-792溶解于无水乙醇中,搅拌20min。称取适量干燥的废PCB粉,用不同含量KH-792(相对于废PCB粉)乙醇溶液低速搅拌回流1h后在室温下静置24h,然后在80℃下干燥3h,即得KH-792改性废PCB粉。

1.2.3 改性SBR/废PCB粉复合材料的制备

复合材料基本配方:SBR 100份,氧化锌3份,硬脂酸3份,硫化促进剂CZ 1份,SBR-g-MAH变量,废PCB粉(或KH-792改性废PCB粉)变量;将SBR在开放式炼胶机上塑炼6~8min后,按比例依次加入氧化锌、硬脂酸、硫化促进剂CZ、SBR-g-MAH、废PCB粉(或KH-792改性废PCB粉)、硫磺,混合均匀后调节辊距出片得混炼胶;混炼胶置于平板硫化机上进行模压成型,硫化条件为160℃×15MPa×25min。

1.3 性能测试与表征

拉伸性能按GB/T528—2009标准进行测试,哑铃型试样,拉伸速率500mm/min;邵氏A硬度按GB/T 531—2008标准进行测试;取少量纯化SBR-g-MAH产物,采用FT-IR对样品进行测试,扫描次数20,分辨率4cm⁻¹;采用无转子硫化仪测定橡胶复合材料的硫化性能。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR分析

图1为SBR和纯化SBR-g-MAH的FT-IR谱图。由图可知,未出现1590和1060cm⁻¹处的MAH特征吸收峰和1790cm⁻¹处的马来酸酐均聚物特征吸收峰,证明在纯化过程中已除去未反应的马来酸酐单体及其均聚物。但,1722cm⁻¹处出现了C=O特征吸收峰,1036cm⁻¹处为C—O—C的伸缩振动吸收峰,这两处都属于MAH的五元特征峰,而纯SBR中无此吸收峰,故可确定MAH已接枝到SBR上。

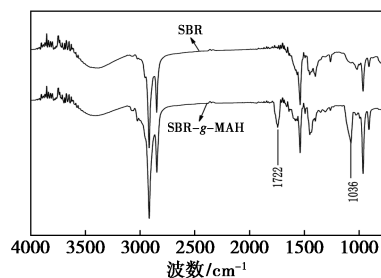


图1 SBR和SBR-g-MAH的FT-IR谱图

2.2 各因素对SBR/废PCB粉复合材料力学性能的影响

2.2.1 废PCB粉粒径

将未处理的废PCB粉作为填料与SBR进行混炼并模压成型,填充量为10份,废PCB粉粒径对SBR/废PCB粉复合材料的拉伸强度、300%定伸应

力、断裂伸长率及邵尔 A 硬度的影响见表 1。由表可知,在 SBR 中添加废 PCB 粉后,随着填料粒径的不断减小,SBR/废 PCB 粉复合材料的拉伸强度和断裂伸长率明显增加,300%定伸应力和邵尔 A 硬度虽有所增加但变化不大。这是由于废 PCB 粉中含有大量的环氧树脂粉末和玻璃纤维,其强度、模量均高于 SBR,且当废 PCB 粉粒径减小后,与橡胶的自由体积配合越好,自身杂质效应越小;同时,粒径越小,废 PCB 粉的比表面积越大,增大了其与橡胶基体的接触面积,增强了界面间的粘结强度,故 SBR/废 PCB 粉复合材料的力学性能有所提升。但当废 PCB 粉粒径小于 $125\mu\text{m}$ 时,SBR/废 PCB 粉复合材料的各项力学性能变化不大,考虑到粉碎成本问题,后续研究均选用 $125\mu\text{m}$ 的废 PCB 粉作为填料。

表 1 废 PCB 粉粒径对丁苯橡胶/废 PCB 粉复合材料力学性能的影响

粒径/ μm	拉伸强度/ MPa	300%定伸 应力/MPa	断裂伸长率/ %	邵尔 A 硬度/ HA
300	3.24	1.33	466.88	56
200	3.35	1.38	564.35	56
150	4.40	1.49	607.29	57
125	4.94	1.58	688.26	57
120	5.06	1.60	701.58	57
75	5.12	1.61	716.39	58

2.2.2 SBR-g-MAH 用量

以 SBR-g-MAH 为增容剂,制备 SBR/废 PCB 粉复合材料(填充量为 15 份),SBR-g-MAH 用量对复合材料力学性能的影响见图 2。

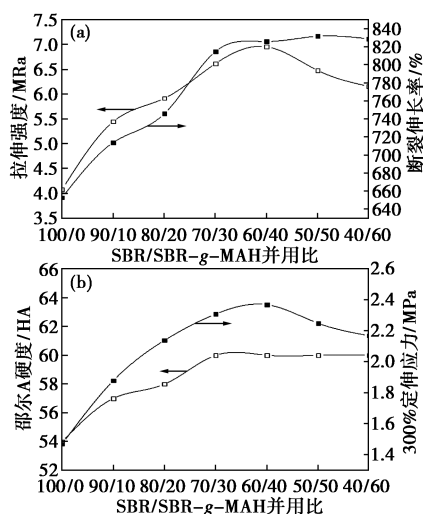


图 2 SBR-g-MAH 用量对 SBR/废 PCB 粉复合材料力学性能的影响

[(a)拉伸强度和断裂伸长率;(b)邵尔 A 硬度和 300%定伸应力]

由图可知,加入改性剂 SBR-g-MAH 后的 SBR/废 PCB 粉复合材料,其力学性能有了明显提升。随着 SBR-g-MAH 用量的增加,SBR/废 PCB 粉复合材料的拉伸强度和 300%定伸应力呈现先增大后减小的趋势,当 SBR/SBR-g-MAH 并用比为 60/40 时,拉伸强度和 300%定伸应力分别达到最大值 6.96 和 2.37MPa,较未添加改性剂 SBR-g-MAH 的 SBR/废 PCB 粉复合材料分别提高了 70.6%和 61.2%;断裂伸长率和邵尔 A 硬度则呈先增大后趋于平缓的趋势,当 SBR/SBR-g-MAH 并用比为 50/50 时,断裂伸长率达最大值为 832%,SBR/SBR-g-MAH 并用比为 70/30 时,邵尔 A 硬度达最大值为 60,较未添加改性剂 SBR-g-MAH 的 SBR/废 PCB 粉复合材料分别提高了 27.4%和 11.1%。这是因为 SBR 为非极性橡胶,而废 PCB 粉表面含有众多极性基团,未改性的废 PCB 粉与 SBR 相容性较差且在 SBR 中难以分散均匀^[7-8]。当加入 SBR-g-MAH 后,SBR-g-MAH 中 MAH 分子的酸酐基团会和废 PCB 粉表面的羟基发生反应形成氢键,有效防止了废 PCB 粉的团聚,同时改善了 SBR 基体与废 PCB 粉的相容性,使 SBR/废 PCB 粉复合材料的界面结合强度增大,且由于废 PCB 粉的强度和模量均高于 SBR,故能有效提高 SBR/废 PCB 粉复合材料的力学性能。但当 SBR-g-MAH 过多时则会相互缠结,形成类似桥联作用,反而使其的力学性能降低。综合考虑,SBR/SBR-g-MAH 最佳配比为 60/40。

2.2.3 硅烷偶联剂 KH-792 用量

以硅烷偶联剂 KH-792 为偶联剂,制备了 SBR/废 PCB 粉复合材料(填充量为 15 份),硅烷偶联剂 KH-792 用量对 SBR/废 PCB 粉复合材料力学性能的影响见图 3。

由图可知,经硅烷偶联剂 KH-792 改性后,SBR/废 PCB 粉复合材料的拉伸强度和 300%定伸应力均随硅烷偶联剂 KH-792 用量的增加先增加后降低,断裂伸长率呈先增大后趋于平缓的趋势,邵尔 A 硬度则变化不大。当硅烷偶联剂 KH-792 用量为 3%(wt,质量分数,下同)时,SBR/废 PCB 粉复合材料的拉伸强度和 300%定伸应力均达到最大值,分别为 5.97 和 1.92MPa,较改性前提高了 46.3%和 30.6%;而当硅烷偶联剂 KH-792 用量为 5%时,SBR/废 PCB 粉复合材料的断裂伸长率达到最大值,为 768%,较改性前提高了 17.6%。这是因为硅烷偶联剂 KH-792 醇解后会与废 PCB 粉表面的亲

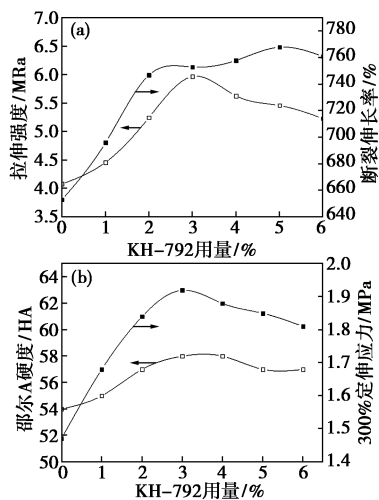


图 3 硅烷偶联剂 KH-792 用量对 SBR/废 PCB 粉复合材料力学性能的影响

[(a)拉伸强度和断裂伸长率;(b)邵尔 A 硬度和 300%定伸应力]

水性羟基发生反应,将 SBR 基体与废 PCB 粉“偶联”起来,增强了两相的界面结合力,进而提升了 SBR/废 PCB 粉复合材料的力学性能^[9-10]。但当硅烷偶联剂 KH-792 使用过多时,SBR/废 PCB 粉复合材料的部分力学性能逐渐下降,这是因为此时废 PCB 粉表面堆积了大量未反应偶联剂,充当了剥离剂的作用。综合考虑,KH-792 的最佳用量为废 PCB 粉用量的 3%。

2.2.4 废 PCB 粉填充量

废 PCB 粉填充量及不同改性方法对 SBR/废 PCB 粉复合材料力学性能的影响见图 4。以 SBR-g-MAH 进行增容改性时,SBR/SBR-g-MAH 并用比为 60/40,以硅烷偶联剂 KH-792 进行硅烷偶联剂改性时用量为 3%。由图可知,经 SBR-g-MAH 和硅烷偶联剂 KH-792 改性后的 SBR/废 PCB 粉复合材料,其力学性能较纯硫化胶大幅提高,且随改性废 PCB 粉用量的增加,拉伸强度、断裂伸长率和 300%定伸应力呈先增大后减小的趋势,邵尔 A 硬度随废 PCB 粉用量的增加而增大。这是由于添加 SBR-g-MAH 或利用硅烷偶联剂 KH-792 对废 PCB 粉进行表面改性增加了废 PCB 粉与 SBR 间的相容性,提高了废 PCB 粉在 SBR 基体中的分散性,且废 PCB 粉属刚性填料,本身具有较大硬度,故改性 SBR/废 PCB 粉复合材料的力学性能明显提升,但当废 PCB 粉填充量过多时,废 PCB 粉难以被足够量 SBR 分子充分润湿,致使其分散性降低,团聚增加,造成 SBR/废 PCB 粉复合材料的部分力学性能下降。另外,添加 SBR-g-MAH 进行增容改性其效

果优于硅烷偶联剂 KH-792。

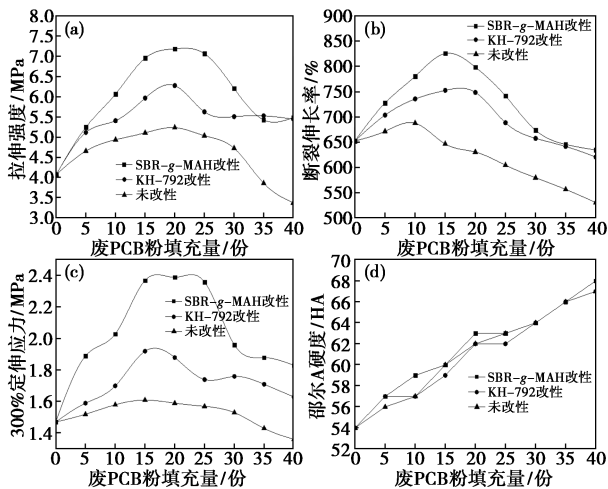


图 4 废 PCB 粉填充量对改性及未改性 SBR/废 PCB 粉复合材料力学性能的影响

[(a)拉伸强度;(b)断裂伸长率;(c)300%定伸应力;

(d)邵尔 A 硬度]

2.3 SBR/废 PCB 粉复合材料的硫化特性

SBR-g-MAH 和 KH-792 对 SBR/废 PCB 粉复合材料硫化特性的影响见表 2,其中废 PCB 粉填充量均为 20 份,其中以 SBR-g-MAH 进行增容改性时,SBR/SBR-g-MAH 并用比为 60/40,以硅烷偶联剂 KH-792 进行硅烷偶联剂改性时用量为 3%。由表可知,改性后的 SBR/废 PCB 粉复合材料的最小扭矩($F_{\min}$)和最大扭矩($F_{\max}$)均高于纯 SBR。这是由于在改性后的 SBR/废 PCB 粉复合材料中,废 PCB 粉与 SBR 基体的相容性增加,废 PCB 粉的分散性提高,胶料的门尼黏度增大,填料与橡胶间的作用亦增大^[11-12],故 $F_{\min}$ 和 $F_{\max}$ 增大。另外,由表还可看出,改性后的 SBR/废 PCB 粉复合材料的正硫化时间(t_{90})均高于纯 SBR,而焦烧时间(t_{10})低于纯 SBR,表明起硫后胶料的硫化速率较慢。

表 2 SBR-g-MAH 和 KH-792 对 SBR/废 PCB 粉复合材料硫化特性的影响

SBR 复合材料	$F_{\min}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	t_{10}/min	t_{90}/min
纯 SBR	5.89	28.63	14.5	24.3
SBR-g-MAH 改性	10.37	31.84	8.2	32.1
KH-792 改性	9.65	31.02	9.5	37.4

3 结论

(1)增容剂 SBR-g-MAH 能显著增强废 PCB 粉与 SBR 基体两者间的界面结合能力,进而改善了 SBR/废 PCB 粉复合材料的力学性能,SBR/SBR-g-

MAH 最佳配比为 60/40。

(2) 硅烷偶联剂 KH-792 能有效提高废 PCB 粉与 SBR 基体的相容性, 用其制备的 SBR/废 PCB 粉复合材料的力学性能得到了明显改善, 硅烷偶联剂 KH-792 的最佳用量为 3%。

(3) 改性后的 SBR/废 PCB 粉复合材料拉伸强度、断裂伸长率、300%定伸应力和邵尔 A 硬度随废 PCB 粉填充量的增加而增大, 但填充量过多时, 力学性能有所下降。

(4) 改性后的 SBR/废 PCB 粉复合材料的 $F_{\min}$ 、 $F_{\max}$ 和 t_{90} 均高于纯 SBR, 而 t_{10} 低于纯 SBR。

参考文献

- [1] Huang K, Guo J, Xu Z M. Recycling of waste printed circuit boards: a review of current technologies and treatment status in China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2-3): 399-408.
- [2] 贾伟峰, 段华波, 侯坤, 等. 废电路板非金属材料再生利用技术现状分析[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(2): 196-200.
- [3] 刘勇, 陈学娟, 陈少纯. 废弃线路板中非金属材料热解资源化利用的研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2009, 27(3): 11-14.
- [4] Li J, Lu H, Guo J, et al. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(6): 1995-2000.
- [5] Guo J, Rao Q L, Xu Z M. Application of glass-nonmetals of waste printed circuit boards to produce phenolic moulding compound[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158: 728-734.
- [6] Eswaraiiah C, Kavitha T, Vidyasagar S, et al. Classification of metals and plastics from printed circuit boards (PCB) using air classifier[J]. Chemical Engineering and Processing, 2008, 47(4): 565-576.
- [7] 肖建平, 岑兰, 邹梦娇, 等. 丁苯橡胶接枝马来酸酐对白炭黑/丁苯橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2015, 62(11): 660-664.
- [8] 陈晓松, 侯文顺, 李秀华, 等. 丁苯橡胶接枝马来酸酐增容丁苯橡胶/蛭石复合材料的制备[J]. 弹性体, 2012, 22(4): 33-36.
- [9] 齐卿, 吴友平, 梁桂花, 等. 偶联剂对淀粉/丁苯橡胶复合材料性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2006, 29(5): 351-355.
- [10] 林路, 古菊, 谢东, 等. 改性淀粉/丁苯橡胶复合材料的制备及性能研究[J]. 复合材料学报, 2010, 27(2): 16-22.
- [11] 张印民, 刘钦甫, 孙俊民, 等. 丁苯橡胶/高岭土复合材料的性能及补强机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(9): 74-79.
- [12] 张玉德, 杨世诚, 张乾. 磺酸盐改性无烟煤对丁苯橡胶复合材料微观结构和力学性能的影响[J]. 化工新材料, 2016, 44(10): 134-136.
- [13] Liu M, Liu R, Chen W. Graphene wrapped Cu_2O nanocubes: non-enzymatic electrochemical sensors for the detection of glucose and hydrogen peroxide with enhanced stability[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2013, 45: 206-212.
- [14] Ye C, Zhong X, Chai Y. Sensing glucose based on its affinity for concanavalin A on a glassy carbon electrode modified with a C_{60} fullerene nanocomposite[J]. Microchimica Acta, 2015, 182(13-14): 1-7.
- [15] Wang W, Kong L, Zhu J. One-pot preparation of conductive composite containing boronic acid derivative for non-enzymatic glucose detection[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 498: 1-8.
- [16] Qu Z B, Zhou X, Gu L. Boronic acid functionalized graphene quantum dots as a fluorescent probe for selective and sensitive glucose determination in microdialysate[J]. Chemical Communications, 2013, 49(84): 9830-9832.
- [17] Basiruddin S K, Swain S K. Phenylboronic acid functionalized reduced graphene oxide based fluorescence nano sensor for glucose sensing[J]. Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications, 2016, 58: 103-109.
- [18] Eatemadi A, Daraee H. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications[J]. Nanoscale Research Letters, 2014, 9(1): 393.
- [19] Jia X, Tan L. Quartz crystal microbalance and electrochemical cytosensing on a chitosan/multiwalled carbon nanotubes/Au electrode[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2008, 134(1): 273-280.
- [20] Speight R E, Cooper M A. A survey of the 2010 quartz crystal microbalance literature[J]. Journal of Molecular Recognition, 2012, 25(9): 451-473.
- [21] Yao C, Zhu T. Development of a quartz crystal microbalance biosensor with aptamers as bio-recognition element[J]. Sensors, 2010, 10(6): 5859-5871.
- [22] Kerner W, Bruckel J. Definition, classification and diagnosis of diabetes mellitus[J]. Experimental and Clinical Endocrinology & Diabetes, 2014, 122(7): 384-386.
- [23] Wu X. Selective sensing of saccharides using simple boronic acids and their aggregates[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42: 8032-8048.
- [24] Zhang C, Losego M D, Braun P V. Hydrogel-based glucose sensors: effects of phenylboronic acid chemical structure on response[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(15): 3239-3250.
- [25] Jameel F, Phang M, Wood L G, et al. Acute effects of feeding fructose, glucose and sucrose on blood lipid levels and systemic inflammation[J]. Lipids in Health and Disease, 2014, 13(1): 195.

收稿日期: 2017-09-04

收稿日期: 2017-06-08