

PVC/改性废 EMC 粉复合材料结构和性能的研究^{*}

许文娇¹ 陆书玉² 罗丽娟^{1,2} 杨文涛¹

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 上海市辐射环境监督站, 上海 200065)

摘要 以电子元器件生产塑封过程中产生的废环氧模塑料(废 EMC)作为填料, 以模压成型的方法制备 PVC/废 EMC 粉复合材料。研究了用硅烷偶联剂 KH-550 改性前后废 EMC 粉不同含量对复合材料力学性能的影响, 用扫描电子显微镜观察了复合材料的微观结构和形貌, 并研究了偶联剂的加入对复合材料耐热性能的影响。结果表明, KH-550 明显提高了复合材料的力学性能, 废 EMC 粉经改性后对复合材料起到了增强增韧作用, 可相应增大填充量, 有利于提高废料再利用率。KH-550 的加入改善了废 EMC 粉和 PVC 基体间的界面结合性能, 提高了复合材料的维卡软化温度。

关键词 废环氧模塑料粉 聚氯乙烯 改性 界面

环氧模塑料(EMC)是主要的电子封装材料, 由于其优异的耐热性和绝缘性, 在半导体工业中得到广泛的应用^[1]。随着电子产业的迅猛发展, 电子元器件封装产业也被带动发展起来, 随之而来的是生产过程中产生的大量塑封材料边角余料, 由于其是热固性塑料, 回收利用比较困难, 目前主要是通过简单填埋或焚烧处理来处置, 既危害环境、占用土地, 对资源又是一种浪费。如何对电子产品中废热固性材料进行资源化利用已引起世界各国的广泛关注, 将其作为填料进行回收利用是目前的研究热点, 且已见诸多报道^[2-5], 但大多是填充到热固性树脂基复合材料中。

EMC 是以环氧树脂为基体, 酚醛树脂为固化剂, 通过添加质量分数为 60%~90% 的填充剂和其它助剂混炼固化而成的复合材料, 脆性大容易磨成粉末。聚氯乙烯(PVC)是五大通用塑料之一, 因其产量大、综合性能优良而广泛应用于工业、农业、建筑、交通运输、电力和包装等行业。由于二者具有一定的亲和性, 笔者利用废 EMC 粉作为 PVC 的填充和增强材料, 通过对废 EMC 粉进行表面改性, 提高填充比例, 制备出性能优良的 PVC/改性废 EMC 粉复合材料。不仅扩大了 PVC 的应用范围, 降低了产品成本, 而且对提高废 EMC 回收利用率, 减轻环境污染, 提供了有效途径, 因此具有经济和环保双重意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

废 EMC 粉: 150 μm , 上海市伟翔环保科技发展有限公司;

PVC: SG-5 型, 台塑工业(宁波)有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 湖北武大有机硅新材料股份有限公司;

其它助剂: 市售。

1.2 主要设备、仪器

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港市曙光机械厂;

转矩流变仪: XSS-300 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

液压成型机: DY-25 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

万能电子试验机: WDW-5 型, 上海聚德永升测控系统有限公司;

简支梁冲击试验机: JBC-2 型, 上海聚德永升测控系统有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600LV 型, 日本电子株式会社;

傅立叶变换红外光谱仪(FTIR): Nicolet-8700 型, 美国热电公司;

维卡软化点温度测试仪: WKW-300 型, 长春智能仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) 偶联剂改性废 EMC 粉

将一定量的废 EMC 粉倒入高速混合机中搅拌, 然后将硅烷偶联剂 KH-550(废 EMC 粉用量的 1%) 分多次缓慢加入, 继续高速混合 3~5 min, 在 60~90℃ 下完成对废 EMC 粉的表面改性, 得到经硅烷偶联剂改性的废 EMC 粉, 备用。

^{*} 上海市科委基金资助项目(062312014)

收稿日期: 2010-08-20

(2) PVC/废 EMC 粉复合材料的制备

将 PVC、废 EMC 粉(改性或未改性)及其它助剂按一定比例在高速混合机中混合均匀,然后加入转矩流变仪混合器中密炼 3 min,设定温度为 185 ℃,转子转速为 45 r/min。然后将共混物置于液压机中在 200 ℃下,加压 15 MPa,热压 10 min,冷压 5 min 后模压成标准试样。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试;

冲击性能按 GB/T 1043-2008 测试;

SEM 观察:将试样冲击断面进行镀金处理,用 SEM 观察断面形貌并拍照;

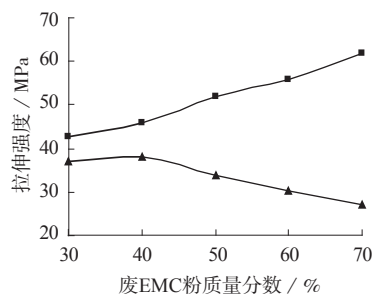
维卡软化点按 GB/T 1633-2000 测试,负荷 10 N,设定升温速率为 50 ℃/h。

2 结果与讨论

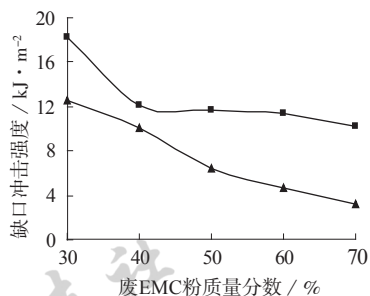
2.1 废 EMC 粉含量对 PVC/废 EMC 粉复合材料力学性能的影响

废 EMC 粉含量对复合材料力学性能的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出,除了弯曲弹性模量, PVC/废 EMC 复合材料拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度均随废 EMC 粉含量的增加呈降低趋势,其中缺口冲击强度降低最为明显。废 EMC 粉质量分数为 70% 时的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度分别比质量分数为 30% 时降低约 27%、9% 和 75%,可见填料含量对缺口冲击强度的影响最大。由于废 EMC 粉主要由硅微粉和固化的环氧树脂颗粒组成,本身刚性较 PVC 大,随着废 EMC 粉的加入, PVC/废 EMC 复合材料的刚性提高,反映在其弯曲弹性模量的提高。但随着填料的继续增加,树脂基体含量相对减少,真正承受拉力的基体树脂在某一单位截面上的比例减少,拉伸强度自然下降^[6]。另一方面,随着废 EMC 粉含量的增大,不但大大降低了基体树脂的连续性,而且废 EMC 粉颗粒引起的应力集中及产生的内部缺陷几率增加, PVC/废 EMC 粉复合材料受到冲击后不能有效地分散外应力,导致缺口冲击强度降低。

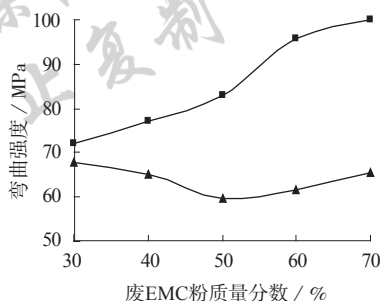
加入 KH-550 后, PVC/废 EMC 粉复合材料的力学性能整体上大幅提高,且随着改性废 EMC 粉含量的增加,改善效果更明显。当废 EMC 粉质量分数为 70% 时, PVC/废 EMC 粉复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别达到最大值 61.94 MPa 和 100.39 MPa,比未改性时分别提高约 107% 和 53%,缺口冲



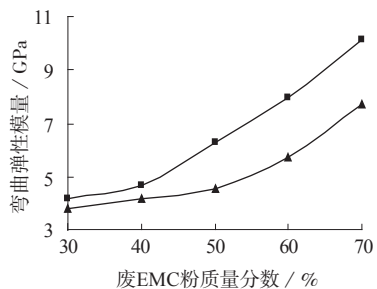
(a)



(b)



(c)



(d)

■—改性; ▲—未改性

a—拉伸强度; b—缺口冲击强度; c—弯曲强度; d—弯曲弹性模量

图1 废 EMC 粉含量对 PVC/废 EMC 复合材料力学性能的影响

击强度达到 10.3 kJ/m²,比未改性时提高约 69%,达到改性前只填充废 EMC 粉质量分数 40% 的水平,说明 KH-550 对 PVC/废 EMC 复合材料起到了有效的增强、增韧效果,因此可以增加 PVC/废 EMC 粉复合材料中废 EMC 粉的填充量。这是因为废 EMC 粉经 KH-550 改性后,其表面附着的偶联剂亲有机端可以通过分子间的范德华力及高分子链的物理缠结和交联作用将废 EMC 粉粒与 PVC 紧密地

结合在一起,从而使废 EMC 粉和 PVC 基体间获得充分有效的浸润和包覆,提高了界面粘结强度,同时偶联剂分子在废 EMC 粉粒和 PVC 基体间形成一层或多层柔性界面层,可以更好地传递应力、耗散能量,所以 PVC/废 EMC 复合材料的力学性能明显提高^[7-8]。

2.2 偶联剂对不同体系 PVC/废 EMC 粉复合材料耐热性能的影响

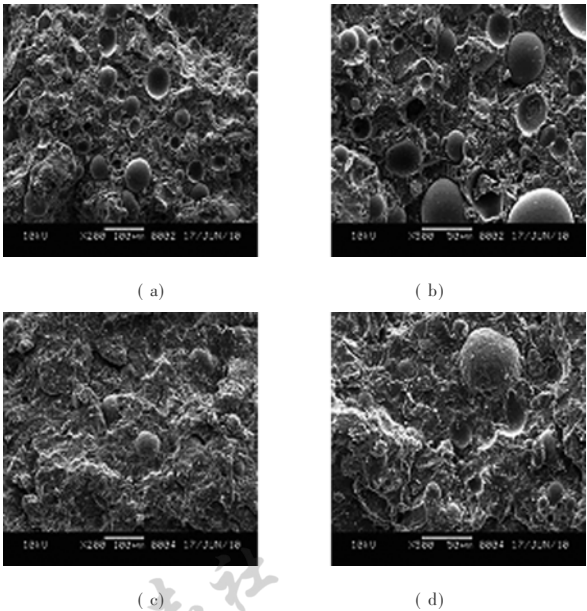
偶联剂对 PVC 和不同体系 PVC/废 EMC 粉复合材料的维卡软化温度的影响如表 1 所示。由表 1 可知, PVC/废 EMC 复合材料维卡软化温度比纯 PVC 高,这主要是因为废 EMC 粉自身具有较高的耐热性,对体系起到一定的增强、耐热作用,使得维卡软化温度有所提高。而当 EMC 粉质量分数为 50% 和 70% 时,经 KH-550 改性后的复合材料维卡软化点温度比未改性时分别提高了约 10.6% 和 14.5%。KH-550 通过与 PVC/废 EMC 粉的相互作用,起到了物理和化学交联点的作用,从而有效抑制了聚合物分子链段的活性性,使 PVC/废 EMC 复合材料的耐热性进一步得到提高。

表 1 PVC 和 PVC/废 EMC 复合材料的维卡软化点 /℃

废 EMC 粉质量分数 /%	0	50	70
未改性	83.6	93.2	100.7
改性	83.6	103.1	115.3

2.3 PVC/废 EMC 复合材料的断面结构形态

图 2 为 PVC/废 EMC 粉 (50/50) 复合材料的断面 SEM 形态。从图 2a、图 2b 可以看出, PVC/废 EMC 粉复合材料的冲击断面上废 EMC 粉和 PVC 树脂基体之间有明显孔隙,且出现填料从树脂基体中脱落形成的孔洞,填料表面光滑,界面清晰可辨,说明未改性废 EMC 粉与 PVC 树脂基体间粘结性较差,界面强度较低,在外力作用下容易造成界面脱粘,基体受到的应力无法有效传递给填料,因而 PVC/废 EMC 粉复合材料力学性能较低。由图 2c、图 2d 可知,加入 KH-550 后, PVC/废 EMC 粉复合材料微观结构发生明显变化,断裂表面粗糙呈网状,几乎观察不到脱落孔洞,填料表面被 PVC 树脂包覆,两者之间界面模糊无孔隙,说明 KH-550 改善了废 EMC 粉与 PVC 间的界面结合强度,增强了界面之间的作用力,使外界应力在 PVC 基体和废 EMC 粉之间得到有效传递,阻止裂纹进一步扩展,所以宏观上表现为 PVC/废 EMC 粉复合材料具有良好的力学性能。



a—未改性 (× 200); b—未改性 (× 500);
c—改性 (× 200); d—改性 (× 500)

图 2 PVC/废 EMC 复合材料的断面 SEM 照片

3 结论

(1) 废 EMC 粉含量对 PVC/废 EMC 粉复合材料的力学性能影响较大。除了弯曲弹性模量, PVC/废 EMC 粉复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度均随废 EMC 粉含量的增加呈降低趋势,其中缺口冲击强度降低最为明显。

(2) 加入 KH-550 后, PVC/废 EMC 粉复合材料的力学性能整体上大幅提高,且随着改性废 EMC 粉含量的增加,改善效果更佳。

(3) 当废 EMC 粉质量分数为 70% 时, KH550 改性的 PVC/废 EMC 复合材料的缺口冲击强度比相应未改性时提高了约 69%, 可达到改性前只填充质量分数为 40% 废 EMC 粉的水平, 说明 KH-550 对 PVC/废 EMC 粉复合材料起到有效的增强、增韧效果, 可以相应提高废 EMC 粉的填充量。

(4) 废 EMC 粉有助于提高 PVC/废 EMC 粉复合材料的维卡软化温度, 且经 KH-550 改性后, 其耐热性得到进一步提高。SEM 表明, 经 KH-550 改性后, PVC/废 EMC 粉复合材料的界面粘结性更好, 宏观上表现为更好的力学性能。

参考文献

[1] 杨明山, 单勇, 李林楷, 等. 集成电路封装用环氧树脂模塑料性能影响因素研究 [J]. 塑料工业, 2007, 35(2): 5-9.
[2] Iji M. Recycling of epoxy resin compounds for moulding electronic components [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(1): 45-53.

- [3] Yokoyama S, Iji M. Recycling of thermosetting plastic waste from electronic component production process [C] //Proceeding of 1995 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment. Tokyo: IEEE Press, 1995: 132 – 137.
- [4] 周玉敬. 废旧线路板粉料/玻璃纤维增强复合材料研制 [J]. 化工新型材料, 2008, 36 (12): 100 – 102.
- [5] Guo Jie, Rao Qunli, Xu Zhenming. Application of glass-nonmetals of waste printed circuit boards to produce phenolic moulding compound [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153 (1): 728 – 734.
- [6] 王贵斌. 硬质聚氯乙烯制品及工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 117 – 119.
- [7] 冯钠, 苏鸿翔, 王志强, 等. 表面处理工艺对 PA6/硅灰石复合材料力学性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37 (1): 5 – 9.
- [8] Du Xusheng, Xiao Min, Meng Yuezhong. Synthesis and Characterization of polyaniline-graphite conducting nanocomposites [J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2004, 42 (10): 1972 – 1978.

STUDY ON STRUCTURE AND PROPERTY OF PVC/MODIFIED WASTE EMC POWDER COMPOSITES

Xu Wenjiao¹, Lu Shuyu², Luo Lijuan^{1,2}, Yang Wentao¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Shanghai Radio-Environment Supervision Agency, Shanghai 200065, China)

ABSTRACT The waste epoxy molding compound (waste EMC) which was generated in the molding process of electronic components packages was used as the filler to prepare PVC/poly(vinyl chloride) waste EMC powder composites by compression molding. Effects of mass ratio of waste EMC powder with or without modification by silane coupling agent KH – 550 on the mechanical properties of the composites were studied. The morphology structure of PVC/waste EMC powder composites was observed by scanning electron microscope. Effect of the coupling agent on heat resistance of the composites was also studied. The results showed that the mechanical properties of the composites were improved significantly by using KH – 550. After modified by KH – 550, reinforcing and toughening of the composites were achieved. Increasing waste EMC powder content, was beneficial to increase the reusing rate of waste EMC. Furthermore, interfacial bonding and VST of the composites were improved by using KH – 550.

KEYWORDS waste epoxy molding compound powder, poly(vinyl chloride), modified, interface

聚丙烯新催化剂获中美专利授权

由中科院长春应用化学研究所合成橡胶组自主研发的新型聚丙烯催化剂, 近日分别获得美国专利和中国专利授权。

长春应化所合成橡胶课题组在聚丙烯给电子体研究方面另辟蹊径, 开发出以新型给电子体为核心的聚丙烯催化剂, 在聚丙烯均聚、共聚新产品开发方面具有独特的优势。以这种催化剂制备的均聚聚丙烯具有分子量分布宽、冲击强度高、屈服强度高、断裂伸长率高和弯曲弹性模量高等优异性能; 制备的共聚聚丙烯合金具有优异的刚韧平衡性能, 对提高我国聚丙烯产业的核心竞争力, 推动国内聚丙烯产业的发展将起到积极作用。

随着汽车工业的发展, 汽车材料的一体化、轻量化和可回收化带动了聚丙烯催化剂、聚合工艺技术和聚丙烯新材料的不断进步, 同时也使市场竞争更加激烈。我国聚丙烯产业增长势头强劲, 但在核心技术方面仍落后于发达国家。聚丙烯催化剂技术的进步是聚丙烯产品更新换代的关键, 也是国外专利技术垄断的重点。(中聚网)

木塑行业后来居上 稳坐半壁江山

据资料显示, 木塑材料在欧美国家已经流行四五十年了。由于其技术含量高、行业准入门槛高, 在国内的应用时间不长。而且木塑门窗主要应用于户外景观及包装托盘等专业领域, 间接导致普通消费者很少关注和了解木塑材料。

木塑产品在国内的发展时间尚不到 10 年, 但整个产业链已经逐渐开始成型, 从原料、技术、工艺等方面日趋完善。由于木塑产品的环保节能符合国家可持续发展战略和低碳经济的政策导向, 早在 2002 年, 木塑材料研究工作被列入中国科学院《2002 高技术发展报告》, 2003 年, 国家发改委将木塑复合材料列入“国家高技术产业化新材料专项项目”。在国家循环经济政策的鼓励和企业潜在效益需求双重动力的推动下, 全国性的“木塑热”正不断发展。木塑产业从业人员达到数万人, 生产能力大幅度提高, 木塑制品年产量已超过 12 万 t, 年产值逾人民币 20 亿元。

目前, 国内木塑室内门企业已超过 10 家, 部分实力雄厚的木门企业也有开发木塑项目的计划。虽然木塑室内门暂时还不是门业市场的主流产品, 但相信不久的将来, 木塑室内门也绝对会和木质门平分秋色, 甚至后来居上, 稳坐室内门市场半壁江山。

(中国建材网)

未来两年全球碳纳米管产能将翻两番

根据目前正在进行的新厂投资情况, 未来两年全球碳纳米管生产能力将翻两番。第一代商业碳纳米管已经被广泛应用于汽车、电子电气、体育用品、导航和海洋产业。更多的应用领域(如可再生能源、医疗和电缆市场)正在开发中。其中一个主要的应用领域是提高聚合物性能, 例如, 提高塑料的电导率和热导率, 提高其物理性能和阻燃性。

(工程塑料网)