

# 酚醛树脂层压基板真空热裂解产物分析表征

吴文彪 丘克强\* 李承龙 徐筱群

(中南大学化学化工学院,长沙 410083)

**摘要** 利用程序升温的热解炉反应器对酚醛树脂层压基板进行真空热裂解,通过元素分析、傅里叶红外(FT-IR)分析和气相色谱-质谱(GC-MS)分析,对原料及产物油成分进行了表征。研究表明,热解油上层清液主要是一些较易溶于水的物质,如苯酚、甲酚、二甲酚、糖类、乙内酰胺类、吗啉类、吡喃酮类和吡啶类化合物等;而下层沉淀则主要为不溶或难溶于水的物质,如大取代基酚类(取代基碳原子数 $\geq 2$ )、磷酸三芳基酯类、脂肪酸酯类和腈类化合物等。其中,三聚氰胺在上层清液和下层沉淀中都有较高的含量。

**关键词** 层压基板 真空热裂解 酚醛树脂 表征

## 1 引言

随着电子产品更新换代频率的加快,废弃电子电器的数量迅猛增加。电路板是废弃电器的组成部分之一。目前,处理废旧电路板的方法有很多,其中,热解技术具有易分离其中的金属、玻璃纤维和有机物等成分,并且对环境友好的优点,因此该技术具有非常好的应用前景<sup>[1]</sup>。目前,利用热解技术来处理废弃电路板的研究主要集中于环氧树脂电路板<sup>[2-8]</sup>,而酚醛树脂电路板的热解处理却鲜见报道。

本研究采用真空热裂解技术对阻燃的 FR-4 型酚醛层压基板进行了深入的研究。由于 FR-4 层压基板的制造工艺多以桐油改性的酚醛树脂为主体树脂,加入部分环氧树脂、含氮树脂(如三聚氰胺甲醛树脂、苯胺甲醛树脂、海因树脂等)并与阻燃剂、固化剂、增塑剂等助剂配合使用<sup>[9]</sup>。故该层压基板的热裂解反应过程复杂,所得到的油产品成分多,且其沸点和分子量也比较接近,采用常规仪器分析比较困难,而采用 GC-MS 则可以较为准确、方便地进行定性与定量分析,辅之以傅里叶红外(FT-IR)分析和元素分析可以更好地确定产物油成分,从而为热解油的后续处理及应用提供理论依据。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与材料

Nicolet Magna AVATR-360 傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);2010 气相色谱-QP2010 质谱联用仪(日本岛津公司);Vario EL III CHNS 元素分析仪(德国 Elementar 公司);DWJ-3L 低温冷阱(北京松源华兴科技发展有限公司);WTS 型温控装置(东南大学自动化仪表研究所);DP-A 型数字压力计(南京桑力电子设备厂);TW-4A 型旋片式真空泵(温岭市挺威真空设备有限公司);自制加热电阻炉。甲醇(色谱纯,天津市大茂化学试剂厂)。实验所用材料为阻燃 FR-4 型纸基酚醛层压覆铜箔板(长沙维思电子电路有限公司),本实验暂不考虑金属元素的作用,故所用电路板为光板,且板上铜箔已腐蚀去除。

### 2.2 实验流程和方法

**2.2.1 实验流程** 将电路板切割成约 1 cm × 1 cm 的碎片,称取 20 g 装入自制热裂解反应器中。实验流程如图 1 所示。在真空条件下,以设定的升温速率提高到最终热解温度,保持一定时间。裂解反应产生的气体和气溶胶被真空泵迅速抽离反应器进入低温冷阱(二级,最低温度可达 -40 °C),冷凝得到热解油;未冷凝的部分则通过吸收塔(碱石灰为吸收剂)除去气溶胶和酸性气体,剩下的气体由真空泵抽出,进入气体吸收池(30% NaOH 溶液),净化后的气体直接排空。对热解油进行 FT-IR 及 GC-MS 分析。

**2.2.2 仪器工作参数** FT-IR 条件:分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,扫描时间 32 s,扫描范围 400 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>;GC 条件:DB-1 色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)。升温程序为 100 °C (3 min),以 10 °C/min 升到 280 °C,

2009-06-15 收稿;2009-08-25 接受

本文系国家 863 资助项目(No. 2006AA06Z375)

\* E-mail: qiuwhs@sohu.com

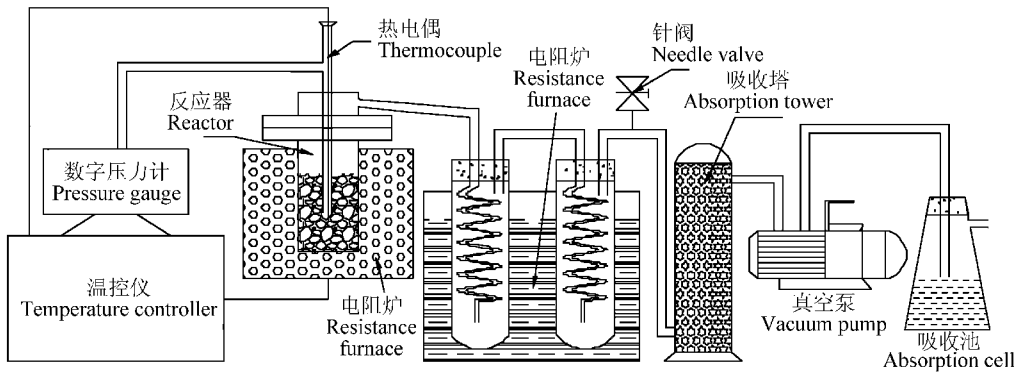


图 1 实验流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental process

保持 5 min。进样口温度 260 °C；分流比 10:1；柱流量 1.2 mL/min；载气(He)流量 3.0 mL/min；柱压 89.7 kPa。MS 条件:标准 EI 源,电子能量 70 eV,离子源温度 200 °C；接口温度 250 °C； $m/z$  40 ~ 600；扫描间隔 0.2 s；电子倍增器电压 0.8 kV。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 元素分析和 FT-IR 分析

利用元素分析仪对电路板进行了分析,其中 C、H 和 N 含量分别为 55.3%、6.55% 和 5.56% 不含 S。图 2 为在热解终温 650 °C、体系压力 10 kPa、升温速率 90 °C/min、保温时间 30 min、冷凝温度 -30 °C 条件下所得热解油的红外光谱图。3700 ~ 3000  $\text{cm}^{-1}$  为 O—H 及 N—H 的伸缩振动吸收峰,该峰宽且强,说明热解油中含有较多的酚、醇及含氮化合物。2971.86, 2928.03 和 2873.55  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为甲基( $\text{CH}_3$ )、亚甲基( $\text{CH}_2$ )和次甲基( $\text{CH}$ )的 C—H 伸缩振动吸收峰,1456.48, 1412.87 和 1381.40  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C— $\text{CH}_3$ ,  $\text{CHR}=\text{CHR}'$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  的 C—H 变形振动吸收峰。

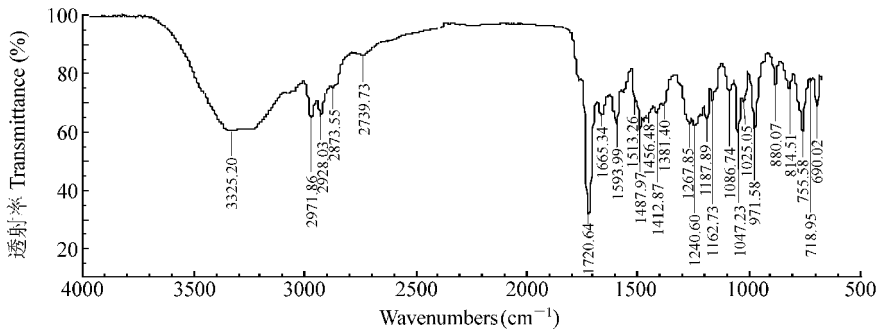


图 2 热解油的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of pyrolysis oil

1720.64  $\text{cm}^{-1}$  处为羰基的 C=O 伸缩振动吸收峰,1665.34  $\text{cm}^{-1}$  为两个羰基同环或二芳基酮的 C=O 伸缩振动吸收峰,这两个峰都较强,证明热解油中含有较多的含羰基的化合物;而 2739.73  $\text{cm}^{-1}$  处的中强吸收峰表明热解油中也含有醛类物质。1187.89 和 1162.73  $\text{cm}^{-1}$  为酯类的 C—O 伸缩振动吸收峰,说明热解油中含有酯类物质。

1593.99, 1513.26, 1487.97 和 1473.15  $\text{cm}^{-1}$  处较强的吸收峰为苯环的 C=C 骨架伸缩振动的特征吸收峰,证明热解油中含有较多的苯系化合物。900 ~ 650  $\text{cm}^{-1}$  较强的吸收峰是识别苯环上取代基位置和数目的重要特征峰,这些峰为苯环的 C—H 面外变形振动吸收峰。814.51  $\text{cm}^{-1}$  为苯环 1,4-取代的特征吸收峰,755.58  $\text{cm}^{-1}$  为苯环 1,2-取代的特征吸收峰,690.02  $\text{cm}^{-1}$  为苯环单取代的特征吸收峰,这 3 个峰较强,表明热解油中 1,4-取代苯、1,2-取代苯和单取代苯的含量较高;718.95  $\text{cm}^{-1}$  为苯环 1,3-取代的特征吸收峰,该峰较弱,表明热解油中 1,3-取代苯含量较低。这些结果与 GC-MS 解析结果一致。

1086.74, 1047.23 和 1025.05  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰主要为伯醇和仲醇的 C—O 伸缩振动吸收; 971.58  $\text{cm}^{-1}$  为环氧丙烷类醚的 C—O 伸缩振动吸收。结合 GC-MS 检测结果, 这些吸收峰主要由糖类物质产生; 1267.85  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为芳基及芳脂基醚的 C—O—C 伸缩振动吸收, 由苯并咪唑类物质产生; 1240.6  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为磷酸三芳基酯的 P—O—Ar 伸缩振动吸收峰, 主要由磷酸三芳基酯类物质产生。

### 3.2 GC-MS 分析

热解所得的油类物质静置后可明显分为两层, 上层为棕红色澄清液体, 下层为褐色絮状沉淀。本实验采用 0.2  $\mu\text{m}$  滤膜过滤上层清液和下层沉淀。其中上层清液直接进行 GC-MS 检测; 而下层沉淀则先利用甲醇溶解(1:5, V/V), 然后进行 GC-MS 检测。图 3a 和图 3b 分别给出了热解终温 650  $^{\circ}\text{C}$ 、体系压力 10 kPa、升温速率 90  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、保温时间 30 min、冷凝温度 -30  $^{\circ}\text{C}$  时热解油上层清液和下层沉淀的总离子流图谱, 其主要成分分别列于表 1 和表 2 (详表见 <http://www.analchem.cn/table/090585.pdf>)。

由表 1 和表 2 可知, 解析结果中有较多的含氮物质但没有含硫的物质, 这与样品元素分析的结果一致; 解析出的物质所含的官能团与 FT-IR 分析结果也一致。对比图 3 及表 1、表 2 的解析结果可知, 上层清液与下层沉淀的组成和含量有很大差别。上层清液主要是一些较易溶于水的物质, 如苯酚、甲酚、二甲酚、糖类、乙内酰脲类、吗啉类、吡喃酮类和吡啶类化合物等; 而下层沉淀则主要为不溶或难溶于水的物质, 如大取代基酚类、磷酸三芳基酯类、脂肪酸酯类和腈类化合物等, 具体解析结果见表 3。

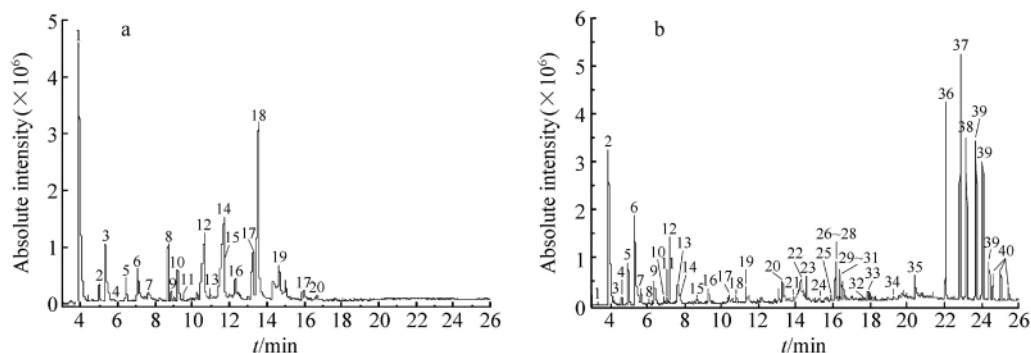


图 3 热解油上层清液(a)和下层沉淀(b)的总离子流图谱

Fig. 3 Total ion chromatograms of pyrolysis oil of upper clear liquid(a) and lower sediment(b)

表 1 热解油上层清液的主要解析结果(简表)

Table 1 Analysis results of the upper clear liquid pyrolysis oil (brief)

峰号 Peak No.	保留时间 Ret. time (min)	组分 Compounds	相似度 Similarity	相对含量 Relative content (%)
1	3.886	苯酚 Phenol	97	21.31
2	4.989	2-甲基苯酚 2-Methyl-phenol	93	1.05
3	5.329	4-甲基苯酚 4-Methyl-phenol	95	5.11
5	6.439	3-羟基-2-甲基-4H-吡喃-4-酮 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	92	1.59
6	7.061	3-羟基吡啶 3-Hydroxypyridine	93	3.51
7	7.657	4-氨基苯酚 4-Amino-phenol	85	1.25
8	8.695	1,4:3,6-二酐- $\alpha$ -D-吡喃(型)葡萄糖 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose	96	2.33
9	8.871	2,3-酐-D-甘露聚糖 2,3-Anhydro-D-mannosan	91	0.84
10	9.213	3-甲基-2,3-二氢苯丙咪唑 3-Methyl-2,3-dihydro-benzofuran	91	2.15
12	10.675	1-羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲 1-Hydroxymethyl-5,5-dimethyl-hydantoin	96	10.14
14	11.697	5-甲基-乙内酰脲 5-Methyl-hydantoin	94	12.94
15	11.753	dl-5-乙基-5-甲基乙内酰脲 dl-5-Ethyl-5-methyl-hydantoin	91	1.8
16	12.317	4-乙醇基吗啉 4-Morpholineethanol	82	2.4
17	13.264	4-乙氨基吗啉 4-Morpholineethanamine	85	7.35
18	13.542	D-阿洛糖 d-Allose	96	19.15
19	14.317	三聚氰胺 Melamine	93	5.5

注(note): 峰号与图 3a 中的峰号相同(The peak number is the same as in Fig. 3a)。

表 2 热解油下层沉淀的主要解析结果(简表)

Table 2 Analysis results of lower sediment pyrolysis oil (brief)

峰号 Peak No.	保留时间 Ret. time (min)	组分 Compounds	相似度 Similarity	相对含量 Relative content (%)
2	3.886	苯酚 Phenol	97	13.38
5	4.961	2-甲基苯酚 2-Methyl-phenol	95	2.39
6	5.289	4-甲基苯酚 4-Methyl-phenol	96	8.0
7	5.662	2,3-二甲基苯酚 2,3-Dimethyl-phenol	95	0.69
10	6.36	2,5-二甲基苯酚 2,5-Dimethyl-phenol	95	1.97
11	6.857	4-乙基苯酚 4-Ethyl-phenol	92	0.5
13	7.634	4-(1-甲基乙基)-苯酚 4-(1-Methylethyl)-phenol	95	1.56
16	9.252	3-甲基-2,3-二氢苯丙咪喃 3-Methyl-2,3-dihydro-benzofuran	90	1.48
17	10.398	1-羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲 1-Hydroxymethyl-5,5-dimethyl-hydantoin	95	0.81
18	10.784	4-戊基苯酚 4-Pentyl-phenol	91	0.54
19	11.314	5-甲基乙内酰脲 5-Methyl-hydantoin	89	0.84
20	13.268	d-阿洛糖 d-Allose	94	1.59
21	14.021	4-壬基苯酚 4-Nonyl-phenol	87	0.41
22	14.266	三聚氰胺 Melamine	94	4.77
23	14.582 16.467	十六烷腈 Hexadecanenitrile	93	1.53
26	16.129	十八烷酸甲酯 Octadecanoic acid, methyl ester	95	0.68
27	16.18	8-十八烯酸甲酯 8-Octadecenoic acid, methyl ester	95	0.93
29	16.365	9,12-十八烯酸甲酯 9,12-Octadecenoic acid, methyl ester	96	0.77
31	16.542	E-11-十六烯醛 E-11-Hexadecenal	84	1.04
34	18.911	2-[(4-羟基苯基)甲基]-苯酚 2-[(4-Hydroxyphenyl)methyl]-phenol	85	0.35
35	20.42	双酚 A 4,4'-(1-甲乙基)二苯酚 Bisphenol A 4,4'-(1-Methylethylidene) bis-phenol	78	2.35
36	22.112	磷酸三苯脂 Triphenyl phosphate	94	8.53
37	22.898	磷酸二苯邻甲苯酯 Cresyl diphenyl phosphate	83	13.91
38	23.188	磷酸二苯对甲苯酯 Monotolyl diphenyl phosphate	84	7.68
39	23.724 24.077 24.423	磷酸一苯二甲苯酯 Monotolyl ditolyl phosphate	86	16.45
40	24.647 25.046 25.476	磷酸三甲苯酯 Tris(4-methylphenyl) phosphate	94	3.52

注(note):峰号与图 3b 中的峰号相同(The peak number is the same as in Fig. 3b)。

表 3 GC-MS 解析结果

Table 3 Summary of GC-MS analysis results

化合物种类 Compounds	上层清液 Supernatant		下层沉淀 Sediment	
	对应图 3a 峰号 Peak No. of Fig. 3a	总含量 Total content (%)	对应图 3b 峰号 Peak No. of Fig. 3b	总含量 Total content (%)
小取代基酚类 Small Substituent Phenolics	1, 2, 3, 7	28.72	2, 5, 6	23.77
大取代基酚类 Big Substituent Phenolics	4	0.25	7, 9 ~ 15, 18, 21, 34, 35	9.77
糖类 Sugars	8, 9, 18	22.32	20	1.59
三聚氰胺类 Melamines	13, 19	6.16	22	4.77
苯并咪喃类 Benzofurans	10	2.15	16	1.48
磷酸三芳基酯类 Aryl Phosphate Esters	-	-	36 ~ 40	50.09
脂肪酸酯类 Fatty Acid Esters	-	-	26 ~ 30, 32, 33	3.0
腈类 Nitriles	-	-	1, 4, 8, 23, 30	2.26
乙内酰脲类 Hydantoins	12, 14, 15, 20	25.14	17, 19	1.65
吗啉类 Morpholines	16, 17	9.75	-	-
吡喃酮类 Pyranones	5	1.59	-	-
吡啶类 Pyridine	6, 11	3.92	-	-
其它 Others	-	-	3, 24, 25, 31	1.62

“-”不含该物质(The compound is not present)。

如表3所示,下层沉淀也含有糖类、乙内酰脲类等较易溶于水的物质,但含量相对较低,这可能是由于沉淀部分残留了少量的上层清液。

由于热解油所含的成分多且杂,将热解油直接作为化工原料合成酚醛树脂替代物的方法难度较大;而且热解油中含有较多具有阻燃性的磷酸三芳基酯类化合物,限制了热解油直接作为燃料使用。然而,由于热解油成分的物化性质有很大差异,故可对热解油进行分离,其中酚类物质、三聚氰胺和乙内酰脲类物质可分别重新用于合成酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂和海因树脂;磷酸三芳基酯类物质可作为阻燃增塑剂重新用于树脂中;而糖类及脂肪酸酯类等其它化合物可视情况作为燃料或其它用途。

## References

- 1 William J Hall, Williams P T. *Resources, Conservation and Recycling*, **2007**, 51(3): 691 ~ 709
- 2 Chen K S, Chen H C, Wu C H, Chou Y M. *J. Envir. Engrg.*, **1999**, 125(3): 277 ~ 283
- 3 Blazsó M, Czégény Z, Csoma C. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2002**, 64(2): 249 ~ 261
- 4 Balabanovich A I, Hornung A, Merz D, Seifert H. *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 85(1): 713 ~ 723
- 5 Luda M P, Balabanovich A I, Camino G. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2002**, 65(1): 25 ~ 40
- 6 Barontini F, Marsanich K, Petarca L, Cozzani V. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44(12): 4186 ~ 4199
- 7 Chien Y C, Wang H P, Lin K S, Huang Y J, Yang Y W. *Chemosphere*, **2000**, 40(4): 383 ~ 387
- 8 PENG Shao-Hong(彭绍洪), CHEN Lie-Qiang(陈烈强), GAN Ge(甘舸), CAI Ming-Zhao(蔡明招). *Chinese Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报)*, **2006**, 57(11): 2720 ~ 2726
- 9 TIAN Ming-Bo(田民波), LIN Jin-Du(林金堵), ZHU Da-Tong(祝大同). *Series of High-density Packaging Substrate/New Materials and its Application in High-tech(高密度封装基板/新材料及在高技术中的应用丛书)*. Beijing(北京):Tsinghua University Press(清华大学出版社), **2003**: 332

## Characterization of Vacuum Pyrolysis Products from Phenolic Resin Laminate Substrate

WU Wen-Biao, QIU Ke-Qiang\*, LI Cheng-Long, XU Xiao-Qun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

**Abstract** Vacuum pyrolysis of phenolic resin laminate substrate in temperature-programmed furnace reactor was studied. The sample and product oils were characterized by elemental analysis, Fourier transform infrared (FT-IR) analysis and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Analytical results showed that the upper clear liquid of pyrolysis oils was mainly consisted of water-soluble substances, such as phenol, cresol, xylenol, sugars, hydantoin, morpholines, pyranones and pyridine derivatives compounds, etc., while the lower sediment was mainly insoluble or hardly water-soluble substances, such as the big substituent phenolics (the number of substituent carbon atoms of which is greater than or equal to 2), aryl phosphate esters, fatty acid esters and nitrile compounds, and so on. Both of the upper clear liquid and lower sediment have a higher content of melamines.

**Keywords** Laminate substrate; Vacuum pyrolysis; Phenolic resin; Characterization

(Received 15 June 2009; accepted 25 August 2009)