

废弃印刷电路板材料裂解产物的高分辨 裂解气相色谱-质谱分析

张燕红, 黄 洪, 夏正斌, 陈焕钦

(华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640)

摘要 :采用高分辨裂解气相色谱-质谱法(PyGC-MS)分析了 FR-4 型印刷电路板粉末样品的裂解产物。在氦气氛围中,分别在 350、450、550、650 和 750 °C 下对印刷电路板粉末样品进行热裂解,并通过毛细管气相色谱-质谱对裂解产物进行分析,研究了不同裂解温度下裂解产物分布以及主要裂解产物的产率与裂解温度的关系,根据热分解产物的组成,探讨了热分解反应机理。

关键词 :气相色谱-质谱法;溴化环氧树脂;裂解;热分解;印刷电路板;废弃物

中图分类号 :O658 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-8713(2008)04-0519-04 **栏目类别** :研究论文

Characterization of pyrolysis of waste printed circuit boards by high-resolution pyrolysis gas chromatography- mass spectrometry

ZHANG Yanhong, HUANG Hong, XIA Zhengbin, CHEN Huanqin

(School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract : Thermal degradation of pyrolysis of waste circuit boards was investigated by high-resolution pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (PyGC-MS) and thermogravimetry (TG). In helium atmosphere, the products of FR-4 waste printed circuit board were pyrolyzed at 350, 450, 550, 650, and 750 °C, separately, and the pyrolysis products were identified by on-line MS. The results indicated that the pyrolysis products of the FR-4 waste circuit board were three kinds of substances, such as the low boiling point products, phenol, bisphenol and their related products. Moreover, under 300 °C, only observed less pyrolysis products. As the increase of pyrolysis temperature, the relative content of the low boiling point products increased. In the range of 450 – 650 °C, the qualitative analysis and character were similar, and the relative contents of phenol and bisphenol were higher. The influence of pyrolysis temperature on pyrolyzate yields was studied. On the basis of the pyrolyzate profile and the dependence of pyrolyzate yields on pyrolysis temperature, the thermal degradation mechanism of brominated epoxy resin was proposed.

Key words : gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); brominated epoxy resin (BER); pyrolysis ; thermal degradation ; printed circuit boards ; waste

电子废弃物是一种特殊类型的废弃物,它的主要成分是塑料物质,另外还含有金属、装填物和阻燃剂。随着电子产品更新换代的周期不断缩短,电子类废弃物的数量也在急剧增加,其中废弃的印刷电路板是其中重要的一部分。如何安全处理和循环使用这些废弃物已成为人们所关注的问题。目前,热处理法是处理电子类废弃物的有效途径之一^[1,2]。

在热解过程中,电子废弃物中的高分子有机材料能够裂解成小分子烷烃、苯酚、双酚 A,合理回收后可作为燃料和化工原料使用;同时,电子废弃物中的金属、玻璃纤维等无机物质大多不发生性质变化,可回收使用。四溴双酚 A 作为共聚单体与双酚 A 二缩水甘油醚反应可获得具有良好阻燃性质的溴化环氧树脂(BER, 结构式见图1), BER 广泛用于各种印刷

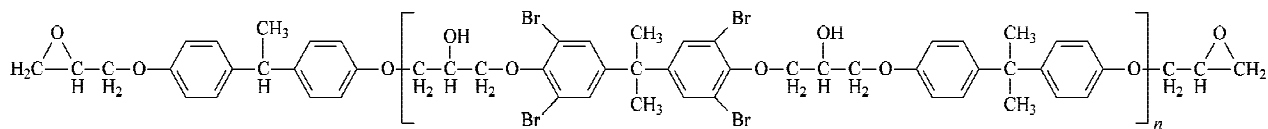


图 1 溴化环氧树脂的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of brominated epoxy resin (BER)

电路板的制造^[3,4]。因此,深入研究电路板中 BER 的热分解机制对于电路板的热解处理非常重要。

裂解气相色谱-质谱(PyGC-MS)作为一种分析高分子材料热分解产物的有效手段,可对所有裂解产物进行分离、鉴定,为研究高分子材料的结构组成及热分解等方面提供丰富的信息^[5-10]。本文利用 PyGC-MS 对印刷电路板在不同温度下的热裂解行为进行了研究,对其裂解产物与温度的关系进行了探讨,并根据裂解产物推断了 BER 可能的裂解机理。

1 实验部分

1.1 样品的制备

实验样品为 FR-4 型环氧树脂印刷电路板,样品由附近的电脑回收厂提供,经碎样机碎样,过 0.5 mm 的筛,得粉末样品。印刷电路板材料的主要原料为 BER,其中还掺有玻璃纤维布、固化剂以及其他助剂。

1.2 仪器与操作条件

1.2.1 热重分析(TG)条件

STA 449C 热重分析仪(德国耐驰公司),氮气流量 60 mL/min,样品用量 8 ~ 10 mg,升温速率 10 °C/min。

1.2.2 裂解条件

Double-Shot Pyrolyzer PY-2020iD 裂解器(日本岛津公司配套裂解器,由日本 FRONTIER LAB 公司生产);裂解室温度 320 °C;裂解温度 350,450,550,650 和 750 °C。样品在裂解器中裂解,试样量是 0.01 ~ 0.03 mg,裂解产物由与之直接相连的气相色谱-质谱联用仪分离和鉴定。

1.2.3 色谱条件

GC 2010 气相色谱仪(日本岛津公司); Ultra ALLOY⁺-5 金属毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);程序升温 40 °C,保持 2 min,以 5 °C/min 速率升至 300 °C,保持 20 min。进样口温度 250 °C。氮气作载气,总流量 119.9 mL/min,分流比 100:1。

1.2.4 质谱条件

MS 2010 质谱仪(日本岛津公司)。采用电子轰击电离源(EI),电子能量 70 eV。离子源温度 200 °C。接口温度 270 °C。质量扫描范围 20 ~ 800 u。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

图 2 是电脑电路板粉末样品的 TG 曲线,大约从 300 °C 开始失重,500 °C 时失重达 36%,320 °C 时失重速率最大。

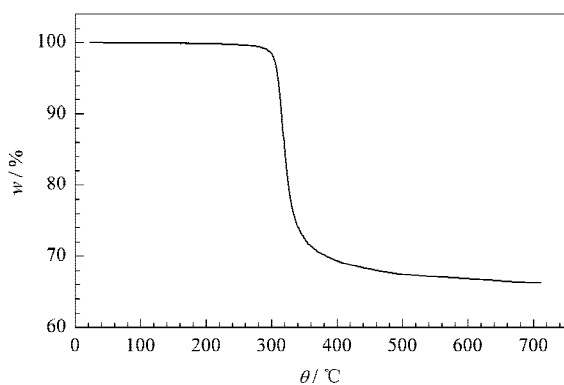


图 2 样品在氮气氛围下的热重实验

Fig. 2 Thermogravimetric analysis of the sample in nitrogen atmosphere

Heating rate : 20 °C/min.

2.2 溴化环氧树脂裂解产物的分析

图 3 是印刷电路板粉末样品在 550 °C 裂解温度下的 PyGC-MS 总离子流色谱图(TIC),谱图上的主要色谱峰用质谱鉴定,其主要裂解产物的结构分别由 NIST 147 和 NIST 27 标准质谱数据库中的标准质谱图检索得到或以质谱碎片峰的组成推断。实验

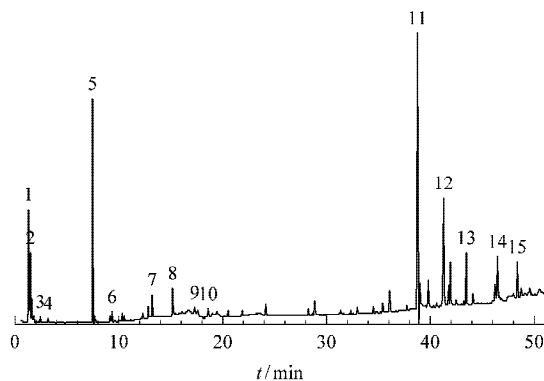


图 3 印刷电路板粉末在 550 °C 裂解温度下的裂解气相色谱-质谱的总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion current chromatogram (TIC) of a printed circuit board at a pyrolysis temperature of 550 °C

For peak identifications, see Table 1.

结果表明,热分解产物主要可分为三大类:第一类为低沸点产物,如二氧化碳、一溴甲烷、丙酮和一溴丙酮;第二类为苯酚、一溴苯酚、对异丙基苯酚、对异丙烯基苯酚、2-溴-4-异丙基苯酚和 2-溴-4-异丙烯基苯酚;第三类为双酚 A、一溴双酚 A、二溴双酚 A 和三溴双酚 A。在 PyGC-MS 分析中,未检测到溴化氢,这可能是由于在质谱的高真空条件下,溴化氢被快速地蒸发消除,另一方面也可能是发生了二次反应。图 3 中色谱峰编号为 1~15 的裂解产物的名称、保留时间及其相对分子质量(M_r)见表 1。其中峰 1~8 及峰 11 皆用 NIST 147 和 NIST 27 标准质谱数据库检索定性,峰 9、10 和峰 12~15 在上述标准质谱数据库中检索不到,其相应的质谱图如图 4 所示,其定性结果与国外报道^[11]的结果一致。

表 1 印刷电路板裂解产物的分析结果
Table 1 Analysis results of a printed circuit board pyrolysis

Peak No.	t_R / min	Pyrolysis compound	M_r
1	1.32	CO ₂	44
2	1.41	bromomethane	94
3	1.62	acetone	58
4	3.24	bromoacetone	136
5	7.51	phenol	94
6	9.38	2-bromophenol	173
7	13.25	<i>p</i> -isopropylphenol	136
8	15.18	<i>p</i> -isopropenylphenol	134
9	17.30	2-bromo-4-(1-methylethyl) phenol	215
10	18.61	2-bromo-4-(1-methylethenyl) phenol	213
11	38.74	bisphenol	228
12	41.20	bromobisphenol A	307
13	43.40	dibromobisphenol A	386
14	46.42	dibromobisphenol A	386
15	48.32	tribromobisphenol A	464

2.3 裂解温度的影响

表 2 为 FR-4 型印刷电路板的主要特征裂解产物的相对产率(实验中将各种特征产物的峰面积总和定为 100%)随着裂解温度变化的情况。在 300 ℃ 以下对该电路板进行裂解,即使延长裂解时间,也只能观察到极少量的裂解产物,这与它的热失重曲线相一致。在 450~650 ℃ 的裂解温度范围内,该电路板裂解谱图的定性组成和特征基本相似,表明在此区间内其热分解机理基本相同。由表 2 还可看出,裂解产物中低沸点裂解产物的含量随着裂解温度的升高而增高,在 450~650 ℃ 裂解温度范围内,苯酚和双酚 A 的相对产率高,显然在 450~650 ℃ 范围内有利于这类裂解产物的形成,这对于研究其裂解行为和机理是十分重要的。当裂解温度继续升高时,大分子物质会进一步裂解,小分子产物增多。

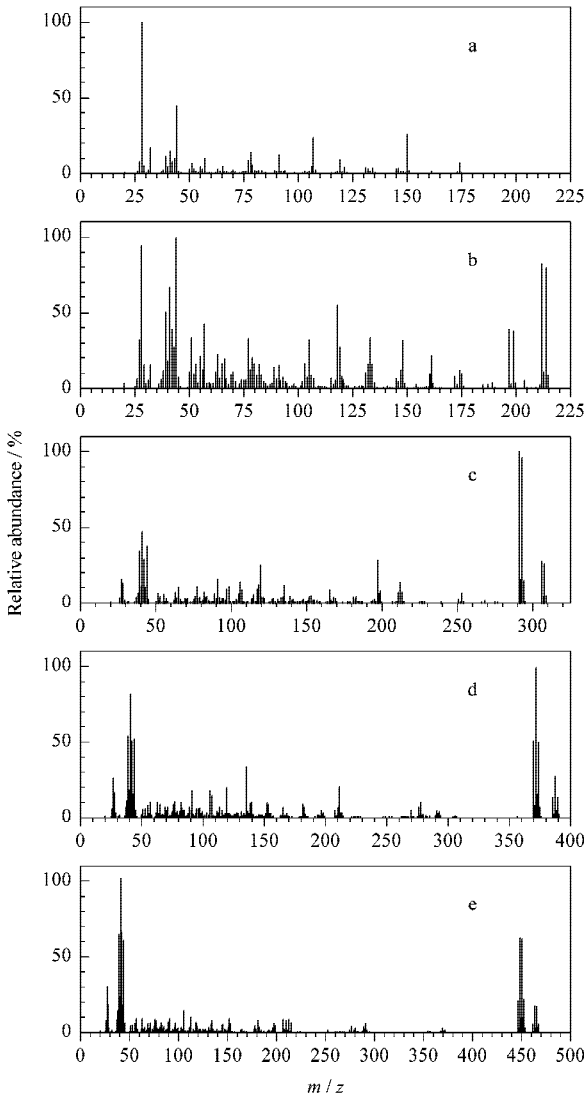


图 4 (a) 2-溴-4-异丙基苯酚、(b) 2-溴-4-异丙烯基苯酚、(c) 一溴双酚 A、(d) 二溴双酚 A 和 (e) 三溴双酚 A 的质谱图

Fig. 4 Mass spectra of (a) 2-bromo-4-(1-methylethyl) phenol, (b) 2-bromo-4-(1-methylethenyl) phenol, (c) bromobisphenol A, (d) dibromobisphenol A and (e) tribromobisphenol

表 2 印刷电路板在不同裂解温度下裂解物的产量分布
Table 2 Pyrolyzates yields of a printed circuit board at different pyrolysis temperatures

Peak No.	350 ℃	450 ℃	550 ℃	650 ℃	750 ℃
1-3	9.36	8.71	18.93	20.04	25.56
4	0.19	0.88	0.35	0.32	0.38
5	3.51	8.61	9.98	8.94	1.03
6	-	0.56	1.41	0.82	0.39
7	0.32	0.46	2.26	0.30	0.28
8	1.05	2.36	1.55	1.86	0.79
9	-	0.28	0.23	0.19	-
10	-	0.25	0.21	0.52	-
11	8.62	31.54	33.73	35.62	27.83
12	2.58	8.24	11.06	6.64	3.57
13	1.29	2.81	4.77	2.68	1.63
14	1.69	5.75	6.84	5.00	2.45
15	1.08	3.45	4.58	3.08	1.52

2.4 溴化环氧树脂的裂解机理

在本实验中,BER 热裂解产物的组成分布与 Blazso 等^[11]报道的结果一致,推断其可能的裂解机理如图 5 所示。其中反应(1)是重排反应。PyGC-MS 分析的裂解产物中只有微量的溴化氢,而一溴甲烷和一溴丙酮能被检测到。一溴甲烷的含量远大于溴化乙烷和溴化丙烷的含量。这些实验结果可被解释为溴化氢在高真空的 PyGC-MS 中被快速蒸发,大部分的溴化氢在 PyGC-MS 体系中进攻苯酯键,导致图 5 中反应(2)和反应(3)的发生^[11,12],从而产生一溴甲烷和一溴丙酮。

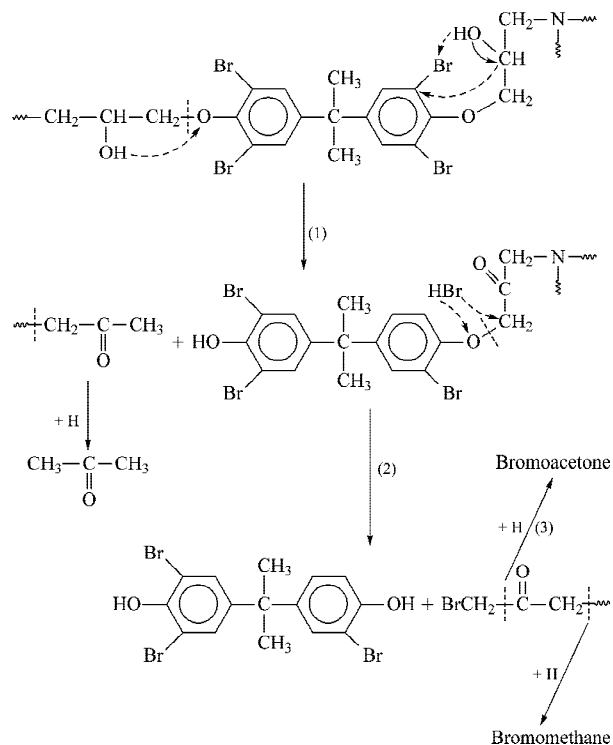


图 5 溴化环氧树脂的热分解机理示意图

Fig. 5 Proposed thermal degradation mechanism of brominated epoxy resin

3 结论

FR-4 型印刷电路板在 350 ~ 750 ℃ 下可裂解出三大类物质:低沸点产物、苯酚及其衍生物、双酚 A 及其衍生物。在 300 ℃ 以下时,只观察到极少量的裂解产物。在 450 ~ 650 ℃ 时,裂解谱图的定性组成和特征基本相似,随着裂解温度的升高,低沸点裂解产物的含量增多,苯酚和双酚 A 的相对产率高。利用 PyGC-MS 对印刷电路板进行热裂解研究,可对电子废弃物的合理回收利用提供可靠的理论依据。

参考文献:

- [1] Chen Y C, Wang H P, Lin K S, et al. Chemosphere, 2000, 40(4): 383
- [2] Sun L S, Lu J D, Wang S J, et al. Journal of Chemical Industry and Engineering (China) (孙路石, 陆继东, 王世杰, 等. 化工学报), 2003, 54(3): 408
- [3] Gao J G, Zhao M, Yang L T. Appl Polym Sci, 1997, 63(9): 1137
- [4] Luda M P, Balabanovich A I, Camino G. J Anal Appl Pyrol, 2002, 65: 25
- [5] Ohtani H, Nagaya T, Sugimura Y. J Anal Appl Pyrol, 1982, 4: 117
- [6] Luo Y F, Huo R Z, Jin X G, et al. J Anal Appl Pyrol, 1995, 34: 229
- [7] Jiang Z, Luo Y F, Jin X G, et al. J Anal Appl Pyrol, 1993, 26: 145
- [8] Wu Y Q, Yang L, Liu F, et al. Chinese Journal of Chromatography (吴亿勤, 杨柳, 刘芳, 等. 色谱), 2007, 25(3): 408
- [9] Huang L Y, Shi Y, Jin X G. Polymer Bulletin (黄俐研, 史焱, 金熹高. 高分子通报), 1998(1): 17
- [10] Fan Y, Fu W W, Guo B C, et al. Journal of Instrumental Analysis (范毅, 傅伟文, 郭宝春, 等. 分析测试学报), 2004, 23(1): 52
- [11] Blazso M, Czegeny Z, Csoma C. J Anal Appl Pyrol, 2002, 64: 249
- [12] Barontini F, Marsanich K, Petarca L, et al. Ind Eng Chem Res, 2004, 43: 1952