复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第25卷 第4期 8月 2008年
Vol. 25 No. 4 August 2008

文章编号：1000-3851(2008)04-0029-06

废旧线路板粉料增强不饱和聚酯复合材料力学性能

周玉敬，张宗科，吴国清*，黄 正
（北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100083）

摘 要： 以废旧线路板回收处理过程中得到的塑料粉料作为增强填料，采用模压成型的方法制备成不饱和聚酯复合材料。改变填料形状、加入量及尺寸大小，研究其对复合材料性能的影响。结果表明：用废弃粉料与短切玻璃纤维作为组合增强体制得的不饱和聚酯复合材料的力学性能远大于仅用废弃粉料作为增强体的力学性能；颗粒长度为1～3 mm的纤维状粉料对复合材料性能的提高远远大于颗粒长度为0.25 mm的纤维状粉料对复合材料性能的提高，且填充量也较大，质量分数可达65%，弯曲强度和冲击强度可达150 MPa、18 kJ/m^2。

关键词： 废旧线路板基板粉末；玻璃纤维；不饱和聚酯；复合材料；力学性能
中图分类号： TQ314.262；TQ323.1 **文献标志码：** A

Mechanical properties of waste printed wiring board powder reinforced unsaturated polyester resin (UPE) composites

ZHOU Yujing, ZHANG Zongke, WU Guoqing*, HUANG Zheng
(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Chopped glass fiber and waste printed wiring board powder reinforced composites were prepared by compression molding. Effects of the shape, content and size of waste powders on the mechanical property of waste filler reinforced composites were studied, and the application of waste composite was discussed. The results show that the mechanical property of composite reinforced by chopped glass fiber and waste printed wiring board powder is better than that of waste powder reinforced composite. Effects of large powders (1～3 mm) on composite properties were better than of small powders (0.25 mm). Large powder mass fraction can reach 65%, and a mixed reinforced composite with flexural strength of 150 MPa and impact strength of 18 kJ/m^2 can be developed.

Keywords: waste printed wiring board powder; glass fiber; unsaturated polyester resin; composites; mechanical properties

随着信息产业的高速发展，电子产品更新换代不断加快，线路板数量也急剧增长[1]。废旧线路板基板主要由覆铜箔板纸经浸渍、干燥、覆铜箔、热压成型制成的，约占废弃线路板重量的30%[2]，按使用原料分类，覆铜箔板纸分为植物纤维纸、玻璃纤维纸和合成纤维纸，通常以酚醛树脂、环氧树脂或不饱和聚酯等热固性塑料为粘结剂[3]。由于热固性塑料本身的特点，废旧线路板回收处理得到的基板粉料一般通过焚烧回收热值，或是作为粉料用于涂料、铺路材料[4]。在焚烧过程中这些有机粉料会释放出溴苯、溴甲苯等有毒气体，对环境产生二次污染。而且，上述方法得到的再生产品档次不高，在经济投资和资源利用方面处于劣势。如何有效地回收利用废弃线路板粉料一直为社会所关注。近来人们开展了将废弃物通过模压工艺制成板材等新的资源[5-6]，既回收利用废弃物，又减少原始材料用量，是资源综合利用的有效途径。

采用废弃粉料作为复合材料增强体，由于其本身强度不高，对复合材料的增强效果与玻璃纤维等增强效果相比存在较大的差距[7]，其应用范围受到了限制。要想拓展此类材料的应用范围，必须设法提高其力学性能。本文中用废旧线路板粉料与短切玻璃纤维作为增强体，制备了组合增强的不饱和聚酯复合材料，研究了粉料形状、大小和含量对复合

收稿日期： 2007-09-20；**收修改稿日期：** 2007-12-11
通讯作者： 吴国清，副教授，主要从事材料循环利用、轻质材料设计与成型的研究 E-mail：guoqingwu@buaa.edu.cn

材料力学性能的影响。

1　实验材料及实验方法

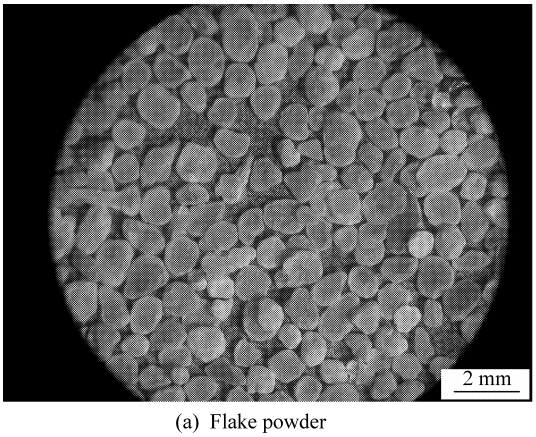
实验所用废旧线路板塑料粉料由杭州大地环保有限公司提供；DS988 型不饱和聚酯由天津合成材料厂生产；EM180 玻璃纤维由天津思腾纤维科技有限公司生产，纤维长度为 6 mm；AR 型过氧化苯甲酰由广州汕头西陇化工厂生产。

将大小不同的粉料与不饱和聚酯按一定配比，置于 GH-100Y 型高速混合机混合 2 min，将称好的预混料填入钢模具中，在 15t 液压机上热压成型（模压温度为 147℃，模压压强为 6 MPa，模压时间为 2 min）。在 MTS880 型机械万能试验机上进行弯曲试验，试样尺寸为 55 mm×6 mm×4 mm，压头位移速度为 2 mm/min（GB 1042－79）。在 JB6 型简支梁式摆锤冲击试验机上进行冲击试验，试样尺寸为 50 mm × 6 mm × 4 mm（GB/T 1043－1993）。在 TGHM 型体视显微镜和 JSM-5800 型扫描电子显微镜下对复合材料试样的断口形貌进行观察分析。

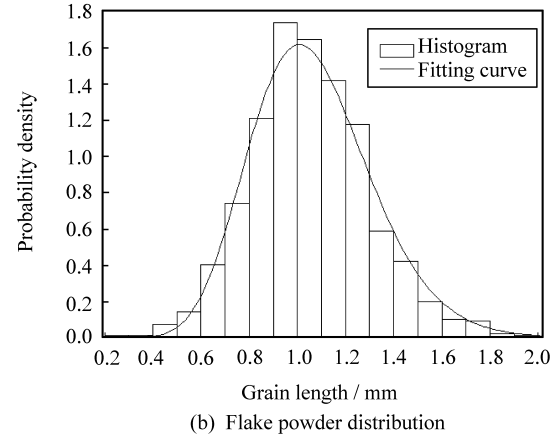
2　实验结果与讨论

2.1　粉料形状对复合材料性能的影响

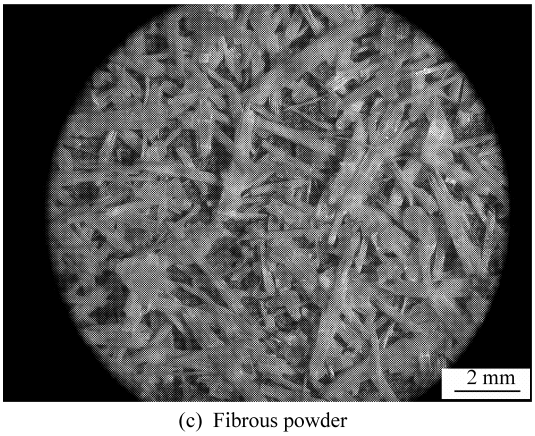
粉料形状对复合材料性能有着较大的影响。本文中选取了纤维状和片状两种典型粉料，其显微照片及颗粒大小分布情况如图 1 所示。圆片状粉料尺寸统计结果服从 log-正态分布，粉料主要集中在 1.0 mm 左右。长纤维状粉料长度统计数据服从 γ 分布，粉料主要集中在 1.0～3.0 mm 之间。由于树脂对圆片状粉料包覆性差，圆片状粉料质量分数为 75%时，树脂含量太少，树脂与圆片状粉料无法粘结压制成型，因此选择粉料质量分数为 65%条件下进行热压。在相同模压工艺下，纤维状粉料增强复合材料的冲击强度可达 7.91 kJ/m^2，而片状粉料增强复合材料的冲击强度只有 2.25 kJ/m^2，而且圆片状的粉料在热压过程中成品率不高，难成型，易



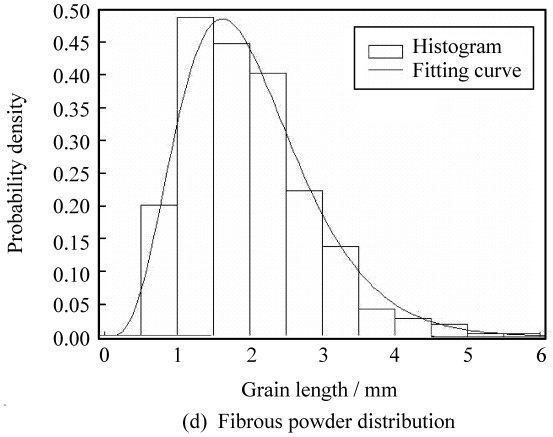
(a) Flake powder



(b) Flake powder distribution



(c) Fibrous powder



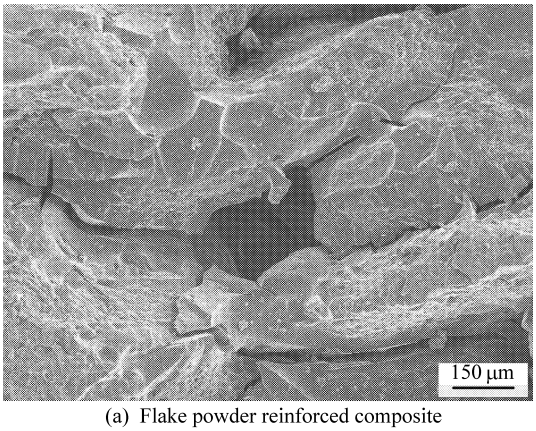
(d) Fibrous powder distribution

图 1　不同形状粉料的体视显微镜照片及颗粒大小分布

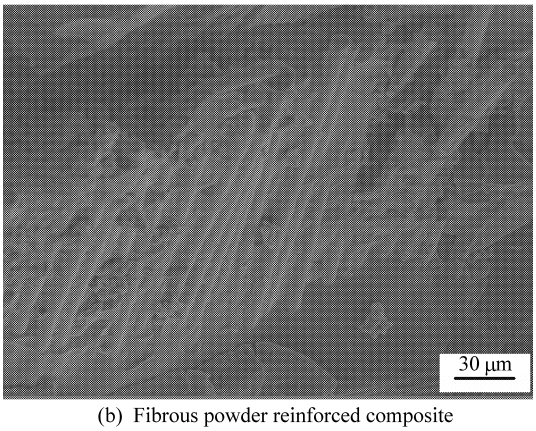
Fig. 1　Stereology microscopic photos of different shape powders and powder distribution

粘模。

从其弯曲断口的形貌来看，圆片状粉料增强复合材料(图 2(a))中存在孔洞和裂纹，圆片状粉料颗粒直径大小比较集中，在树脂固化过程中，不饱和聚酯的固化速度较快，容易产生孔洞，同时，由于片状粉料的比表面积小，和树脂基体的浸润面积也小，当有外载荷存在时，界面容易被破坏，造成相界面分离，沿片状粉料产生平直裂纹，其吸附能量和消除应力的能力差，降低了片状粉料对复合材料性能的贡献[8]。而对于纤维状粉料增强复合材料，颗粒分布范围广，排列比较紧密，不易产生孔洞，且其中的纤维与基体的接触面积大，与树脂基体之间的界面结合较好(图 2(b))，可以产生更多的屈服，提高复合材料力学性能。



(a) Flake powder reinforced composite



(b) Fibrous powder reinforced composite

图 2 不同形状粉料增强复合材料冲击断口形貌的 SEM 照片

Fig. 2 Scanning electron micrographs of impact surface fracture of composites reinforced with different shape powders

2.2 粉料加入量对复合材料性能的影响

从复合材料性能和成本的角度出发，粉料的加入量是一个重要的工艺参数。由于片状粉料的成型工艺性较差，本文中重点研究了纤维状粉料的加入量对复合材料性能的影响。从图 3 可以看出，在粉料/不饱和聚酯体系中，当粉料(纤维状)质量分数低于 75%，随着粉料含量的增加，抗弯强度和冲击

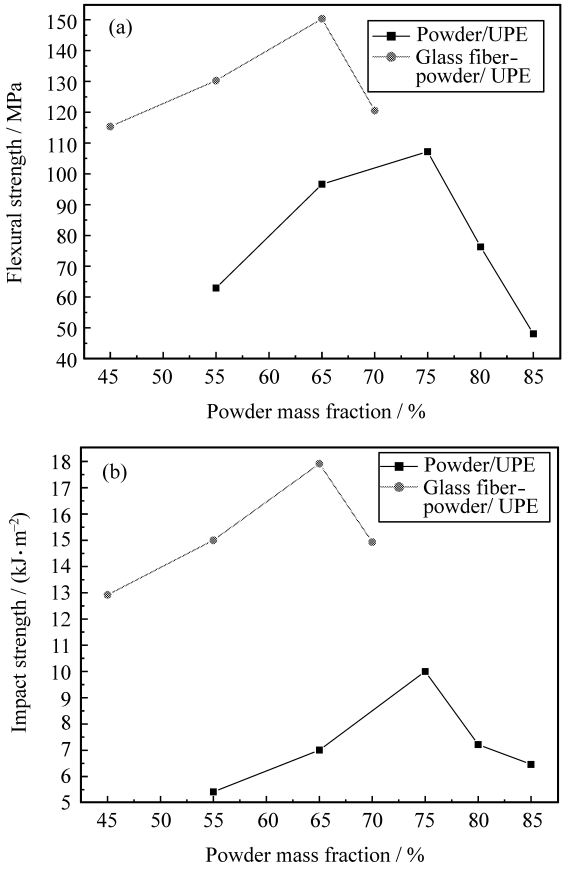


图 3 纤维状粉料含量对粉料/不饱和聚酯体系和玻璃纤维-粉料/不饱和聚酯体系冲击强度的影响

Fig. 3 Effect of fibrous powder content on flexural properties and impact properties of powder /UPE composites and glass fiber-powder /UPE composites

性能提高，其最大值分别为 107 MPa 和 10 kJ/m^2。当粉料含量进一步增加，复合材料弯曲性能和冲击性能明显降低。由于粉料含量增加，会有更多的粉料承担基体传递的载荷，因而复合材料的强度相应提高。当粉料质量分数大于 75%时，树脂含量相对减少，粉料和基体间的粘结性能变差，导致复合材料的强度下降[9]。另外，粉料较多容易发生团聚，降低成型流动性，甚至出现粘模现象。在含有质量分数为 15%的玻璃纤维-粉料/不饱和聚酯体系中，当粉料质量分数大于 65%时，材料的弯曲、冲击性能开始下降，体系在混合过程中，部分玻璃纤维和废弃粉料已经不能完全被树脂包覆，导致界面贫胶而引起材料弯曲、冲击性能下降。

此外，玻璃纤维的添加量对复合材料力学性能有很大的影响。从图 3 可以看出，在废旧线路板粉料质量分数为 65%时，粉料和玻璃纤维组合增强不饱和聚酯复合材料的弯曲和冲击强度分别高达 150 MPa 和 17.92 kJ/m^2，较粉料(质量分数为 65%)增强不饱和聚酯复合材料的弯曲和冲击强度分别提高了 55.8%和 126%。

2.3　粉料大小对复合材料的影响

粉料粒径的大小是粉料填充效果的一个重要影响因素。图 3(a)和图 4 比较可以看出，大颗粒粉料的增强效果远好于小颗粒粉料。小粉料(0.25 mm)的填充量大于 20%后，材料的弯曲性能急剧下降，而大颗粒粉料的填充量可达 65%。

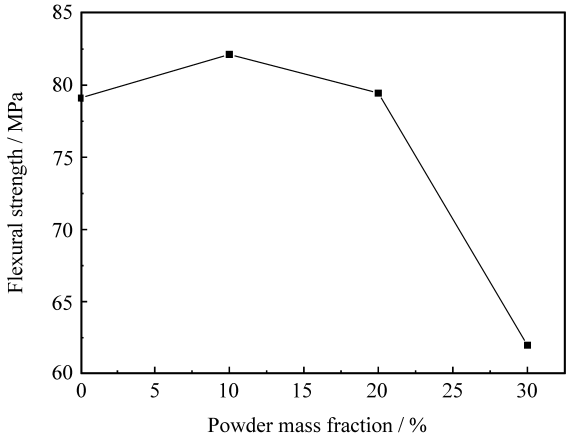


图 4　纤维状粉料含量对 15%玻璃纤维复合材料弯曲强度的影响

Fig. 4　Effect of fibrous powder content on flexural properties of composites with 15% glass fiber

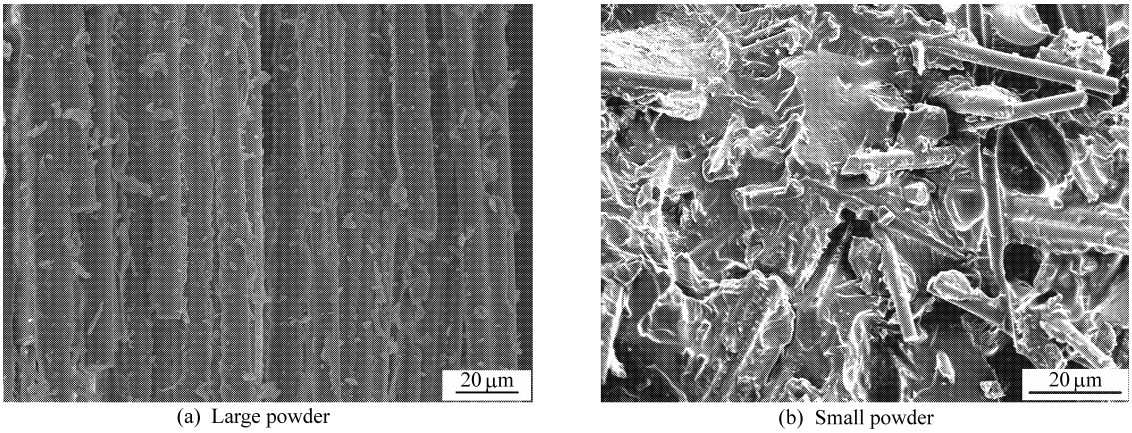
线路板本身就是纤维增强热固性复合材料，弯曲强度在 300～600 MPa 之间。大粉料中树脂与增强体并没有完全分离，纤维在粉料内部呈现规则有序排列 (图 5(a))，而小粉料(图 5(b))中纤维束被打碎，存在大量的杂乱的单根纤维。从图 6 弯曲断口形貌也可以看出，小粉料增强材料的断面处存在大量单根纤维，且分布杂乱无章，而大粉料增强的复合材料弯曲断面处发现大量粉料中的纤维束。因此，在采用大粉料增强不饱和聚酯基复合材料时，纤维局部有序性较好，能更好地发挥玻璃纤维的增强作用，对复合材料力学性能贡献较大[10-11]。

添加到复合材料中的废弃粉料表面粘附着大量树脂，因而冲击断口形貌中，可以通过纤维表面光滑程度来区分，表面较为光滑的纤维为玻璃纤维，其余则为粉料自身的纤维。从图 7 和图 8 可以看出，在小粉料增强复合物材料中粉料与树脂的粘结效果较好；而玻璃纤维与基体之间存在严重脱粘现象(图 7)，大粉料增强材料中未发现玻璃纤维与基体严重脱粘的现象(图 8)，对应着较高的力学性能。

3　结　论

(1) 纤维状粉料对复合材料的增强效果好于圆片状粉料的增强效果。

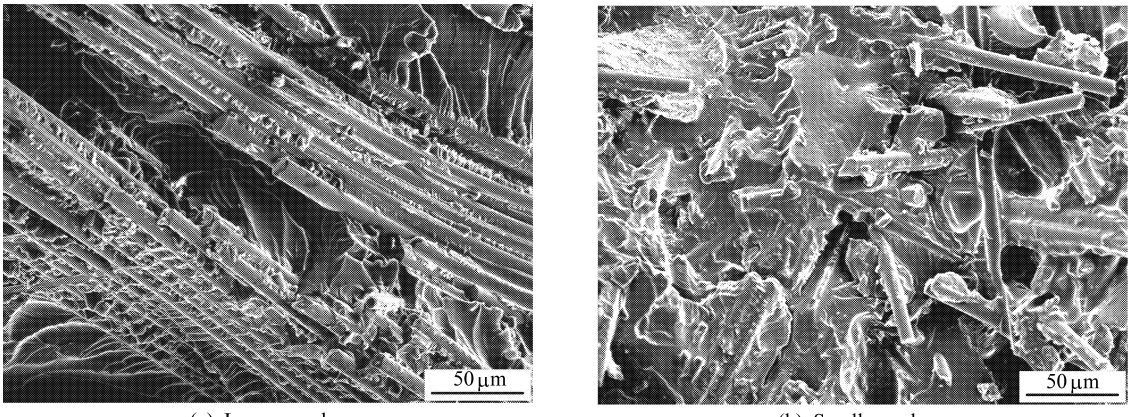
(2) 随着废旧线路板粉料含量的增大，复合材料的性能先增强后减弱；粉料与玻璃纤维组合增强不饱和聚酯时，弯曲强度和冲击强度均出现了正的混杂效应，使相同粉料含量下复合材料的弯曲和冲击性能最大值比未加玻璃纤维时提高了 50%、70%。



(a) Large powder　　(b) Small powder

图 5　不同粉料的 SEM 照片

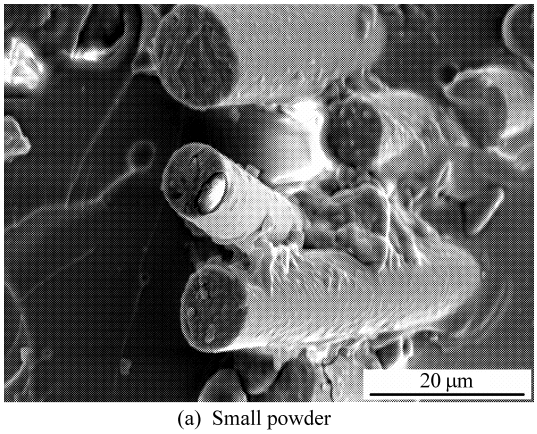
Fig. 5　Scanning electron micrographs of different size powders



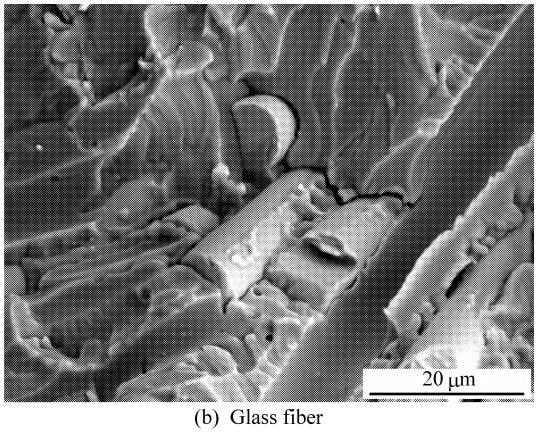
(a) Large powder (b) Small powder

图 6 大小不同粉料增强复合材料的弯曲断口形貌 SEM 照片

Fig. 6 Scanning electron micrographs of flexural surface fracture of composites reinforced with different size powders



(a) Small powder



(b) Glass fiber

7 小粉料(0.25 mm)增强复合材料的冲击断口形貌 SEM 照片

ig. 7 Scanning electron micrographs of impact surface fracture of small powders (0.25 mm) reinforced composites

(3) 与玻璃纤维复合增强时，废弃线路板粉料颗粒大小对复合材料性能的影响与普通粉料不同。大颗粒粉料的增强效果远好于小颗粒粉料，且加入量较大。

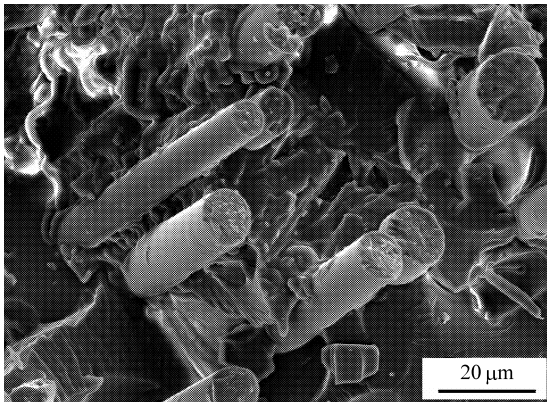


图 8 大粉料(1～3 mm)增强复合材料的冲击断口形貌 SEM 照片

Fig. 8 Scanning electron micrograph of impact surface fracture of large powders (1～3 mm) reinforced composites

(4) 废旧线路板粉料增强不饱和聚酯复合材料的力学性能优良，成型工艺简单，成本价格为目前市场上销售的木塑建筑材料的 1/2，而其弯曲性能则是木塑建筑材料的 10 倍，在性能和价格上均有很大优势，可以在制作垃圾桶、室外塑料座椅、栅栏等方面替代某些木、塑材料，应用前景广阔。

参考文献：

[1] Lee Jae-Chun, Song Hyo-Teak, Yoo Jae-Min. Present status of the recycling waste electrical and electronic equipment in Korea [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2007, 50: 380-397.

[2] La Dou Joseph. Printed circuit board industry [J]. Int J Hyg Environ - Health, 2006, 209: 211-219.

[3] 李劲松，侯晓兰，刘 文. 覆铜箔板纸的技术进展 [J]. 现代浆纸技术，2006，25(2)：24-25.

Li Jinsong, Hou Xiaolan, Liu Wen. Technical development of printed circuit board paper [J]. Pulp and Paper Technology, 2006, 25(2): 23-25.

[4] Lee Cheng-Hua, Chang Chang-Tang, Chang Tien-Chin. An overview of recycling and treatment of scrap computers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 114(18): 93-100.

[5] Mou Peng, Wa Laiding, Xiang Dong, Gao Jiangang, Duan Guanghong. A physical process for recycling and reusing waste printed circuit boards [J]. International Symposium on Electronics & the Environment, 2004, 6(5): 241-242.

[6] Mathur V K. Composite materials from local resources [J]. Construction and Building Materials, 2006, 20: 470-477.

[7] 张士华，陈　光，崔　崇，米　成，顾金萍，于静静. 偶联剂处理对玻璃纤维/尼龙复合材料力学性能的影响 [J]. 复合材料学报，2006，23(3)：34-36.
Zhang Shihua, Chen Guang, Cui Cong, Mi Cheng, Gu Jinping, Yu Jingjing. Effect of silicon coupling agent treatment of glass fiber on mechanical properties of GFRMCN [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 34-36.

[8] Yang D G, Jansen K M B, Ernst L J, Zhang G Q, Bressers H J L, Janssen J H J. Effect of filler concentration of rubbery shear and bulk modulus of molding compounds [J]. Microelectronics Reliability, 2007, 47: 233-239.

[9] 蒋　向，邓剑如. 芳纶短纤维/聚氨酯树脂复合材料成型工艺研究 [J]. 玻璃钢/复合材料，2007(2)：48-50.
Jiang Xiang, Deng Jianru. Study on molding process of short aramid fiber reinforced polyurethane resin composites [J]. GRP/Composite, 2007(2): 48-50.

[10] 金　政，孟令辉，张志谦. 沥青基炭纤维 γ-射线改性对炭/炭复合材料力学性能的影响 [J]. 复合材料学报，2006，16(3)：28-29.
Jin Zheng, Meng Linghui, Zhang Zhiqian. Effect of γ-ray radiation of pitch carbon fiber on mechanical properties of carbon/carbon composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 16(3): 28-29.

[11] 李　劲，李　伟，范　群，陈振华. 碳纤维单丝带对酚醛树脂基复合材料力学性能的增强作用 [J]. 复合材料学报，2006，23(1)：53-55.
Li Jin, Li Wei, Fan Qun, Chen Zhenhua. Reinforcing effect of separated carbon fiber tape on mechanical properties of phenolic resin composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 53-55.