

硅烷偶联剂溶液对废旧电路板非金属粉末 改性沥青性能的影响试验分析

王 弘, 李秀君

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 针对废旧电路板非金属粉末改性沥青在实际道路工程应用中存在的特点和不足, 采用不同质量分数的硅烷偶联剂溶液 (KH550) 对非金属粉末 (NMP) 进行预处理, 再用处理过的粉末作为改性剂改性沥青。通过对 NMP 改性沥青的高温性能、低温性能、感温性能和相容性能开展试验研究, 最终得到 KH550 表面处理 NMP 的合理质量分数为 2%。采用傅里叶红外光谱仪, 研究了处理前后 NMP 的表面特性以及 NMP 改性沥青的微观改性机理。结果表明: 采用硅烷偶联剂处理过的非金属粉末可显著提高 NMP 改性沥青的高温性能和存储稳定性, 降低温度敏感性, 但对其低温性能无明显改善。

关键词: 改性沥青; 废旧印刷电路板; 非金属粉末; 硅烷偶联剂; 改性机理

中图分类号: U 414 **文献标志码:** A

Experimental analysis of the effect of silane coupling agent solution on properties of nonmetal powder modified asphalt for waste printed circuit boards

WANG Hong, LI Xiujun

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In view of the characteristics and deficiencies of the nonmetal powder modified asphalt of waste printed circuit boards in the practical application of road engineering, the nonmetal powder (NMP) was pretreated with silane coupling agent solution (KH550) of different mass fractions, and then the powder modified asphalt was used. Through the high-temperature performance, low-temperature performance, temperature sensitivity and compatibility of NMP modified asphalt, the reasonable mass fraction of NMP for surface treatment of KH550 was finally obtained as 2%. The surface characteristics of NMP before and after treatment were studied by Fourier transform infrared spectrometer. The results show that the nonmetal powder treated with silane coupling agent can significantly improve the high-temperature performance and storage stability of NMP modified asphalt and reduce the temperature sensitivity, but it has no obvious improvement on the low-temperature performance.

收稿日期: 2020-12-29

基金项目: 上海理工大学环境与建筑学院大学生创新创业项目; 浙江省公路与运输管理中心科技计划项目 (2019H15)

第一作者: 王 弘 (1996-), 男, 硕士研究生。研究方向: 道路材料。E-mail: 1873861754@qq.com

Keywords: *modified asphalt; waste printed circuit boards; nonmetal powder; silane coupling agent; modification mechanism*

随着当今社会科技和经济的飞速发展,电子产品成为人们日常生活中不可缺少的一部分,它的种类和数量呈爆发式增长。电子产品给人们生活带来便利的同时,隐藏着巨大的危机,大量电子废弃物带来了严重的环境污染问题。其中,废旧印刷电路板(waste printed circuit boards,简称 WPCBs)的占比在 3% 左右,是一种数量庞大的典型电子废弃物^[1]。节能、减排、循环、环保的“绿色公路”理念在近年来的公路建设中深入人心,人们变得越来越重视环境与社会和谐发展。目前绝大部分的 WPCBs 回收是为了其中的金属成分,而针对非金属成分的回收利用相对较少^[2]。针对这一问题,本文将 WPCBs 非金属成分作为改性剂添加到基质沥青中制成改性沥青,不仅能无害化地处理和利用 WPCBs 中的非金属粉末(nonmetal powder, NMP),同时还能提高沥青路面的使用性能。

郭久勇^[3]、郭杰^[4]等与尹健标^[1]所做的研究提出,WPCBs 中的 NMP 是一种很好的树脂基填充料,其中的玻璃纤维和固化树脂粉末则可以用来加强沥青与集料的胶结性能。目前对于 NMP 改性沥青的少数研究当中,大多都是研究粉末细度、粉末掺量、添加工艺等对改性沥青性能的影响,而很少有关关注到 NMP 改性沥青的相容性和存储稳定性^[5]。硅烷偶联剂(KH550)是一种能显著改善有机物与无机物界面作用的添加剂,能在有机无机之间架起一座“分子桥”^[6]。根据目前国内外关于 NMP 改性沥青研究中存在的不足,本文采用跨学科研究思想,从微观改性机理层面进行研究。参考橡胶沥青的研究方法^[7-9],在将 NMP 添加进基质沥青制作改性沥青之前,用 KH550 对 NMP 进行预处理,作为 NMP 与沥青的界面改性剂,以探讨 KH550 对改性沥青相容性、存储稳定性等性能改善的可行性。

1 KH550 溶液对 NMP 的表面处理工艺及改性沥青的制备

1.1 原材料与性能

a. 基质沥青: 70A 道路石油沥青,技术指标见表 1。

表 1 70A 沥青技术指标

Tab.1 70A asphalt technical index

类别	密度(15℃)/(g·cm ⁻³)	延度(15℃)/cm	针入度(25℃)/(0.1 mm)	软化点/℃
规范要求	实测记录	≥100	60~80	≥46
实测数值	1.032	>100	67	48

b. 废旧电路板: 废品回收站回收的 FR-4 型电路板基板,通用型号,已去除带金属部分。试验用 FR-4 型电路板 NMP 主要成分为环氧树脂与玻璃纤维。液态环氧树脂被广泛应用于改性沥青之中且效果良好,虽然电路板粉末中环氧树脂已固化,但仍可认为它能作为较好的细颗粒型填充物存在于沥青中。玻璃纤维常被用于需要给其他材料“加筋”的地方,如混凝土、沥青中也有使用过。在试验用的 NMP 中,通过高清便携式数码显微镜放大 500 倍以后可见粉末中有较多裸露在外的玻璃纤维,多呈“杆状”,如图 1 所示,因此可认为是很好的沥青加筋材料。



图 1 放大 500 倍的 NMP
Fig.1 NMP with 500 times magnification

c. 硅烷偶联剂: 南京创世化工助剂有限公司生产的 KH550,外观为无色透明液体,其分子式为 H₂NCH₂CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃,主要物理指标见表 2。

表 2 KH550 技术指标

Tab.2 KH550 technical index

品名	国内牌号	物理形态	熔点	分解温度
γ-氨丙基三乙氧基硅烷	KH550	无色透明液体	<-70℃	>217℃

1.2 KH550 的性质

KH550 最早是由美国联合碳化物公司开发出

来用于玻璃纤维增强塑料的一种化学剂。作为一种同时具备有机官能团和可水解无机官能团的分子,它能够显著改善有机物与无机物两者之间的界面作用力,分子结构式为 $Y-R-Si(OR)_3$ 。其中,有机官能团 Y 基团能与有机树脂、橡胶等有机材料结合,而可水解的无机基团 $SiOR$ 则可与无机材料(包括填料或其他增强材料)相结合,从而在两种材料之间形成“分子桥”,达到有机-无机材料的黏合,提高复合材料的性能。

1.3 表面处理工艺

常温下,采用水与无水乙醇配置成质量分数为70%的乙醇溶液,滴入KH550制备成质量分数为1.5%,2.0%,2.5%的3种KH550。NMP的处理方法采用浸泡法,将额定质量的NMP分别加入水解1h的3种KH550中浸泡处理,考虑到粉末的比表面积较大,为使其能充分反应,浸泡处理时间在1h左右。将处理好的NMP放入烘箱中烘干,完全烘干的标志是粉末均匀分散,且前后称重质量差小于0.1%。

1.4 NMP改性沥青的制备

- 将基质沥青放入135℃烘箱内加热至充分流动状态;
- 将额定重量完全烘干的NMP加入基质沥青中,搅拌均匀;
- 将其放入170℃的烘箱内发育30min;
- 将发育后的沥青混合物继续搅拌15~20min,即得NMP改性沥青。

2 NMP改性沥青性能研究

为更加直观说明KH550的改性作用,本文将对沥青最主要的4个性能进行测试。根据预试验结果:NMP改性沥青的NMP掺量为8%(粉末与基质沥青质量比);NMP的粒径为74 μm ;KH550质量分数选为0%(原状粉末),1.5%,2.0%,2.5%。

2.1 沥青性能试验设计

参照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20-2011)的试验方法,对沥青高温性能、低温性能、温度敏感性和相容性进行试验。高温性能用针入度、软化点和当量软化点表征(软化点采用环球法测定,针入度用针入度仪测定, T_{800} 则是根据15,25,30℃这3种不同温度下的针入度指标通过公式计算得来);低温性能用15℃

延度表征(沥青延度试验器);温度敏感性用针入度指数PI表征(PI值通过15,25,30℃这3种不同温度下的针入度数值通过公式计算得出);相容性用聚合物改性沥青离析试验表征(由于NMP成分复杂,既有聚合物也有非聚合物,因此NMP改性沥青在本质上属于复合改性沥青,故对规范中的试验方法进行了修改来对其相容性能进行判定),最终确定KH550对NMP处理的最佳质量分数。

2.2 KH550水解作用机理

关于无机基团的作用机理很多,目前学界普遍认同的是化学键和理论,它认为KH550可以通过一系列化学反应,与材料表面的活性基团形成化学键,以此达到无机与有机两种材料间黏合的效果。美国学者Arkles^[10]对此提出4步反应模型,即:a.硅烷水解为硅醇;b.硅醇缩合为低聚物;c.低聚物与无机材料表面的羟基形成氢键;d.在干燥、固化条件下,第三步的产物与无机材料表面的羟基缩合失水形成共价键。反应主要过程的表达式如图2所示。

据此反应过程可知,KH550适用于表面富含羟基的材料,羟基的存在是形成氢键和共价键的前提和基础,接下来的试验需要验证NMP表面羟基的存在。

2.3 高温性能试验

由图3可见,随着KH550质量分数的逐渐增加,NMP改性沥青的软化点和当量软化点呈现先升高后降低的趋势。图4所示的25℃针入度呈现先降低后升高的趋势,这两种不同的趋势变化都说明了经KH550处理过的NMP改性沥青的高温性能得到改善。当KH550质量分数在0%~2%时,NMP改性沥青高温性能大致呈线性增长,但在质量分数达到2.5%时性能出现小幅度下降。

高温性能得到提高是因为改性NMP的表面能够形成一层硅烷偶联膜,它不仅能将NMP破碎、断裂,且不均匀的表面连接成较均匀的连续面,而且能与NMP和沥青形成牢固的化学键,将两者连接成稳定的连续体。在高温条件下硅烷偶联膜与沥青的反应则更加剧烈,形成稳定结构,因此NMP改性沥青的高温性能改善效果较强。最后出现性能下降主要是由于质量分数过大导致粉末处理后变黏且在烘干后结团,造成其在沥青中分布不均匀,出现应力集中的现象,如图5所示。

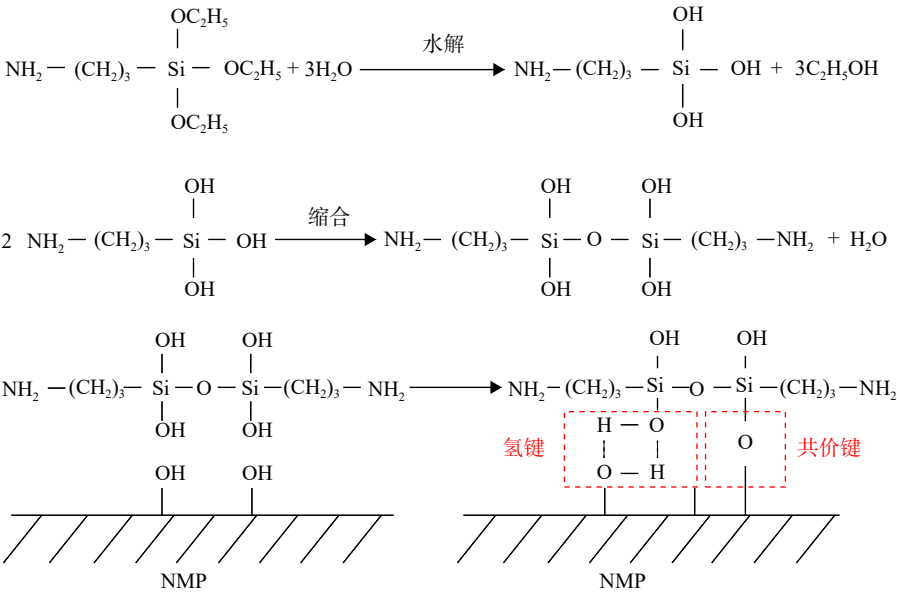


图 2 KH550 水解反应过程

Fig.2 Hydrolysis reaction process of KH550

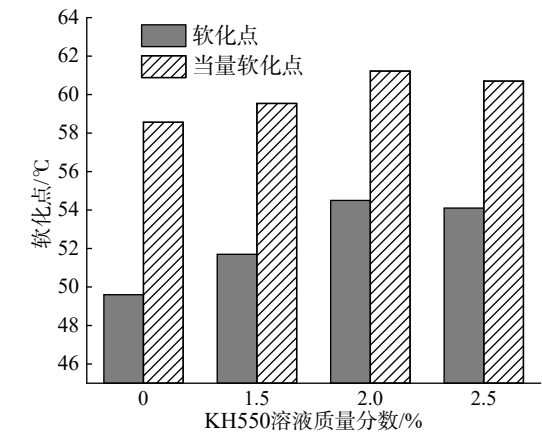


图 3 KH550 质量分数对 NMP 改性沥青软化点影响

Fig. 3 Effect of mass fraction of KH550 on softening point of NMP modified asphalt

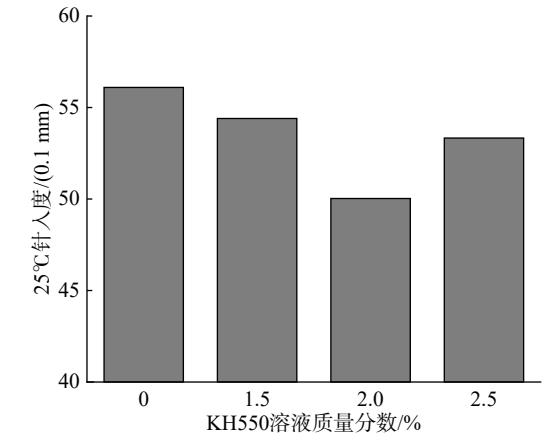


图 4 KH550 质量分数对 NMP 改性沥青 25 °C 针入度影响

Fig. 4 Effect of mass fraction of KH550 on the penetration of NMP modified asphalt at 25 °C



图 5 NMP 结团

Fig. 5 Nonmetal powder agglomerates

根据试验数据及性能变化趋势可知，在 KH550 质量分数为 2% 时高温性能最佳。

2.4 低温性能试验

由图 6 可见，改性沥青的延度和当量脆点随 KH550 质量分数的增加并没有出现较大幅度的变化。如上文所述，高温条件更适合硅烷偶联膜与沥青的反应，低温时反应则较为平缓。这表明 KH550 对 NMP 改性沥青的低温性能影响不大，但相较而言，在 KH550 质量分数为 2% 时低温性能相对最佳。

2.5 温度敏感性试验

温度敏感性由针入度指数 PI 来表征。PI 越大表明沥青的温度敏感性越低，感温性能越好。针入度值及 PI 值见表 3。

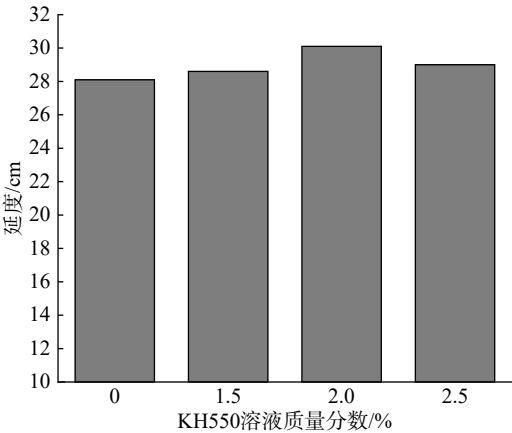


图 6 KH550 质量分数对 NMP 改性沥青 15 °C 延度影响
Fig. 6 Effect of mass fraction of KH550 on 15 °C ductility of NMP modified asphalt

表 3 NMP 改性沥青的针入度指数 PI
Tab.3 PI of NMP modified asphalt

NMP 改性沥青	针入度/(0.1 mm)			PI
	15 °C	25 °C	30 °C	
NMPMA ₀	24.1	58.5	98.1	-0.05
NMPMA _{1.5}	23.9	56.2	96.1	0.03
NMPMA _{2.0}	23.4	53.3	92.2	0.15
NMPMA _{2.5}	23.7	54.7	94.3	0.08

由表 3 数据可见，随着 KH550 质量分数的逐渐增加，NMP 改性沥青的 PI 值在质量分数为 2% 时达到最大，随后减小。这表明 KH550 对 NMP 的表面特性起到了改善作用，提高了粉末与基质沥青的相容性，降低了改性沥青的温度敏感性，使得感温性能得到明显提升。

2.6 相容性试验

NMP 改性沥青中已固化的环氧树脂、酚醛树脂属于聚合物改性沥青中的塑料-热固性树脂，其中的玻璃纤维属于非聚合物改性沥青中的矿物纤维。因此，结合规范要求 and NMP 改性沥青自身的特点，考虑到试验的可操作性，对规范的离析试验方法进行适当调整，以得到一种定性 with 定量相结合的方法。具体试验方案如下：

第一步，铝管试验，利用铝管上下部沥青的软化点之差反映出改性剂在沥青中的存储分布稳定性；

第二步，参考 PE，EVA 类改性沥青离析试验的方法，将融化后的沥青倒入针入度试模后放入烘箱静置 24 h，通过观察沥青表面状态 and 沉淀状况来定性地判断其存储稳定性。

烘箱静置 24 h 后，改性沥青的状态为无表面结皮但容器底部有薄的沉淀，且沉淀量随着 KH550 质量分数的提高而减小。

由表 4 数据可知，原样 NMP 改性沥青软化点之差为 3.2 °C，大于《公路沥青路面施工技术规范》(JTG F40-2004)中不大于 2.5 °C 的要求，而随着改性 KH550 质量分数的增加，其软化点之差逐渐减小，且都满足要求，表明 KH550 能有效提高 NMP 与沥青的相容性，使其存储和使用稳定性得到提高。

表 4 NMP 改性沥青离析性能试验结果
Tab.4 Test results of segregation performance for NMP modified asphalt

NMP改性沥青	软化点/°C		
	上	下	差
NMPMA ₀	46.8	50.0	3.2
NMPMA _{1.5}	49.5	51.6	2.1
NMPMA _{2.0}	53.1	54.9	1.8
NMPMA _{2.5}	53.0	54.7	1.7

2.7 红外光谱试验

NMP 的表面官能团对研究 NMP 与基质沥青的相容性、界面结合强度以及自身的团聚倾向有重要意义，对改性沥青的工艺参数影响很大，因此对其成分结构及官能团的变化进行表征^[11]。为了研究 KH550 对 NMP 的表面改性效果，对原状 NMP 和 KH550 改性过后的 NMP 进行红外光谱分析，并以此来评价 KH550 对 NMP 以及改性沥青的影响，试验结果如图 7 所示。

从图 7 红外光谱对比图可以看出两曲线存在

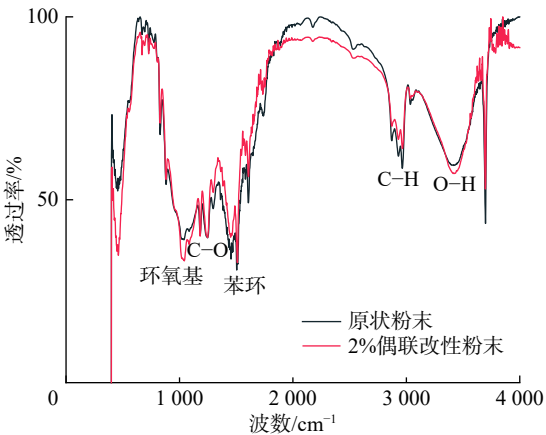


图 7 KH550 改性前后 NMP 红外光谱对比
Fig. 7 Comparison of NMP infrared spectra before and after KH550 modification

较为明显的差异,这说明经 KH550 改性后, NMP 的表面性质发生了变化。

原状粉末图中 3000 cm^{-1} 附近的化学键为 C—H 键, 改性 NMP 的 C—H 键要高于原状 NMP 的吸收峰, 这表示此时饱和 C—H 键发生断裂形成了不饱和键, NMP 与 KH550 发生了较强的化学反应, 产生化学键的断裂与接合, 形成了某种稳定的化学键, 为与沥青更好的结合以及相容性的提高提供了基础。 3500 cm^{-1} 附近的官能团为 —OH, 应该来自固化环氧树脂的残余羟基以及玻璃纤维中二氧化硅末端的硅醇基, 而在上文对 KH550 的改性作用机理阐述中可知, KH550 适用于表面富含羟基的材料, 因此两者一定存在改性作用。

根据红外光谱测试结果可知: NMP 环氧树脂中存在羟基、饱和碳氢键、苯环、碳溴键等基团; 玻璃纤维中含有硅氧键。正是因为这些活性基团的存在使得废旧电路板 NMP 具有一定的活性, 也为提高其利用率提供了可行性支撑^[12]。

3 混合料试验验证

根据沥青常规试验结果可知, 经 KH550 改性过的 NMP 在制成改性沥青后性能上有明显提升。为进一步验证这一结果, 参考铁尾矿沥青混合料的试验方案^[13], 将原状 NMP 改性沥青与经质量分数 2% 的 KH550 改性后的 NMP 改性沥青用相同级配制成混合料, 对比研究混合料性能变化。以上文研究结果为基础, NMP 掺量为 8%, 混合料级配为 AC-13, 制作工艺采用湿拌法, 即先制备改性沥青后制作混合料。

3.1 集料级配

AC-13 型沥青混合料所用集料为: 5~16 mm、5~8 mm、3~5 mm 碎石和 0~4 mm 石屑及矿粉, 经检测各项技术指标均满足规范《公路沥青路面施工技术规范》(JTG F 40-2004) 的要求。级配曲线如图 8 所示。

3.2 水稳性能

采用浸水马歇尔试验与冻融试验残余稳定度来评价 NMP 改性沥青混合料的水稳性能, 试验结果见表 5 和表 6。

由表中数据可见, NMP 改性沥青混合料经 KH550 改性后, 浸水马歇尔残留稳定度提高 5.8%, 改性后满足改性沥青混合料配合比设计检验指标中马歇尔残留稳定度大于 85% 的要求; 冻融劈裂

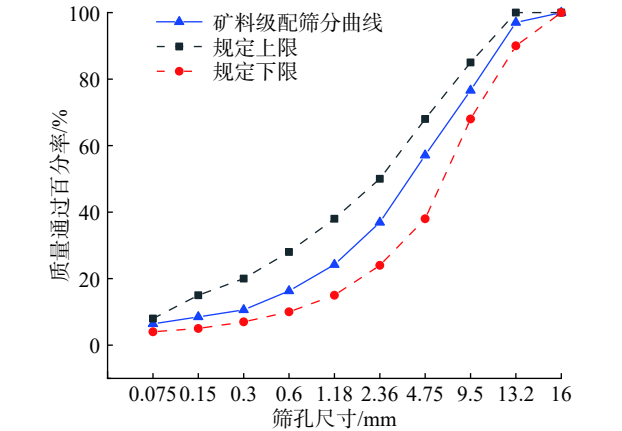


图 8 AC-13 沥青混合料级配曲线
Fig. 8 Grading curve of AC-13 asphalt mixture

表 5 沥青混合料浸水马歇尔试验 Tab.5 Immersion Marshall test for asphalt mixture				
试验条件	偶联改性NMP	稳定度/kN	流值/mm	残余稳定度/%
标准马歇尔试验 (60 ℃, 0.5 h)	改性前	10.98	4.29	—
	改性后	11.68	4.25	—
浸水马歇尔试验 (60 ℃, 48 h)	改性前	9.30	4.51	84.7
	改性后	10.57	4.46	90.5

表 6 沥青混合料冻融劈裂试验 Tab.6 Freeze-thaw splitting test for asphalt mixture				
试验条件	偶联改性NMP	最大破坏荷载 /kN	劈裂抗拉强度 /MPa	残留强度比 /%
劈裂试验 (25 ℃, 2 h)	改性前	11.97	1.17	—
	改性后	12.71	1.24	—
冻融劈裂试验 (-18 ℃, 16 h; 60 ℃, 24 h; 25 ℃, 2 h)	改性前	10.02	0.98	83.8
	改性后	11.09	1.11	88.1

残留强度比提高 4.3%, 都满足规范要求的残留强度比大于 80% 的要求。两种试验均表明 NMP 改性沥青混合料经 KH550 改性后具有较好的水稳性能。

3.3 高温稳定性

采用车辙试验得到沥青混合料动稳定度, 以此评价沥青混合料高温稳定性。同种级配改性前沥青混合料动稳定度为 1247 次/mm, 经 KH550 改性后 NMP 改性沥青混合料动稳定度则为 1823 次/mm, 增幅高达 46.2%。

4 结 论

a. 针对废旧电路板非金属粉末改性沥青的特

点，研究了 KH550 对 NMP 的表面处理工艺和 NMP 改性沥青的制备工艺，并通过高温性能、低温性能、温度敏感性和相容性等试验，确定了对 NMP 进行表面处理的 KH550 合理质量分数为 2%。

b. 采用红外光谱试验，结合 KH550 的改性机理，证实粉末表面确实存在羟基，为 NMP 改性沥青性能的提高提供了可靠的机理解释。同时也表明经过 KH550 改性的 NMP 与原粉末相比性质变化明显，能更好地与基质沥青融合，能够提高 NMP 改性沥青的相容性、稳定性等性能。

c. NMP 改性沥青混合料试验结果显示，经 KH550 改性后，其高温稳定性增幅达到 46.2%，水稳性能提升 5% 左右，效果显著。

参考文献：

[1] 尹健标. 废旧电路板非金属成分改性沥青及混合料试验研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2010.

[2] 蒋英, 郭杰, 许振明. 废旧印刷电路板中非金属材料资源化的新进展 [J]. 材料导报, 2011, 25(11): 133–138.

[3] 郭久勇. 废弃电路板非金属材料填充不饱和聚酯团状模塑料及改性沥青研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2009.

[4] 郭杰. 破碎—分选废弃电路板中非金属粉的资源化利用

研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2011.

[5] DONG F Q, YU X, CHEN J, et al. Investigation on compatibility and microstructure of PCBs - modified asphalt[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(25): 44798.

[6] 杜慧翔, 黄活阳, 王文鹏, 等. 硅烷偶联剂的偶联作用机理及其在密封胶中的应用 [J]. 化学与黏合, 2013, 35(2): 63–65, 75.

[7] 柳力, 刘朝晖, 向宇, 等. 偶联表面改性橡胶沥青性能及其机理研究 [J]. 建筑材料学报, 2017, 20(1): 150–155.

[8] 曹卫东, 刘树堂, 房建果, 等. 硅烷偶联剂对橡胶沥青性能的影响 [J]. 建筑材料学报, 2009, 12(4): 497–500.

[9] 申泽春, 黄云艳. 胶粉表面改性对橡胶沥青性能影响及机理分析 [J]. 湖南交通科技, 2017, 43(2): 4–8, 62.

[10] ARKLES B. Tailoring surfaces with silanes[J]. Chemtech, 1977, 7(12): 766–778.

[11] 郭晓晨. 废旧印刷电路板基材填充聚丙烯复合材料的性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2013.

[12] 王会娟. 废线路板非金属细粉资源化与实用化研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.

[13] 田知文. 铁尾矿沥青混合料性能评价及改善措施研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.

(编辑：丁红艺)