

# 胺改性酚醛树脂的合成及应用研究<sup>\*</sup>



TIAN Z J

田中建, 邱化玉, 张学金, 吉兴香

(山东轻工业学院 制浆造纸工程省级重点学科, 山东 济南 250100)

**摘 要:** 利用二甲胺和异丙胺在合适的条件下对酚醛树脂进行改性, 得到了两类不同的阳离子型酚醛树脂 (CPFR)。将其与聚氧化乙烯 (PEO) 组成二元助留体系, 应用于脱墨废纸浆抄纸工艺。实验结果表明, 该体系能显著提高细小组分的一次留着率, 使其达到 90% 以上。而影响 PEO-CPFR 体系效果的因素主要有助留剂的用量、PEO 与 CPFR 的比值、纸料体系的 pH 值、剪切力等。该体系的最佳应用条件为 PEO 用量 0.02% ~ 0.04%, PEO 与 CPFR 的比为 1:6 ~ 1:12, pH 值 4~9, 能耐受剪切力为 400~1000 r/min 转速转子的剪切。

**关键词:** 阳离子型酚醛树脂; 助留体系; 留着率

中图分类号: TQ323.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2005)03-0103-04

## SYNTHESIS AND APPLICATION OF PHENOL-FORMALDEHYDE RESIN MODIFIED WITH AMINES

TIAN Zhong-jian, QIU Hua-yu, ZHANG Xue-jin, JI Xing-xiang

(Shandong Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100, China)

**Abstract** Syntheses of phenol-formaldehyde resin (PFR) modified with diethylamine and isopropylamine respectively under suitable conditions were investigated. Cationic phenol-formaldehyde resins (CPFR) and polyethylene oxide (PEO) comprised a binary retention system which was used for deinked pulp of waste paper. The results showed that the retention system could improve the retention of micro-fibers and fillers remarkably, and the first pulp retention could be achieved more than 90%. Effects on the retention system composed of PEO and CPFR were affected by dosages of retention aids, ratio of PEO-CPFR, pH value of pulp and shearing stress, etc. The optimal conditions of the system were as follows: dosage of PEO 0.02% - 0.04%, ratio of PEO-CPFR 1:6 - 1:12, pH value 4-9. The system can endure shearing stress of rotor at 400-1000 r/min.

**Key words** cationic phenol-formaldehyde resin; retention system; retention

聚氧化乙烯 (PEO) 与酚醛树脂 (PFR) 的双组分助留体系是近年来出现的一种非离子型造纸助留体系。已有研究表明<sup>[1-3]</sup>, 单一的聚氧化乙烯助留体系对细小纤维的留着有选择性, 而聚氧化乙烯与酚醛树脂组成的二元助留体系, 由于 PEO 可与 PFR 中的酚羟基形成立体网状结构, 从而对细小纤维产生良好的助留作用。目前该二元体系已经成功应用于含废纸浆和机械浆较多的纸张生产中。虽然 PEO-PFR 应用于含废纸浆的纸张生产表现出了诸多优点, 但由于废纸浆中大量“阴离子垃圾”的存在, 对 PEO-PFR 的助留效果有一定的负面影响。而在 PFR 中引入阳离子基团作为“阴离子捕捉剂”, 先中和废纸浆中的阴离子干扰物, 可大大提高助留体系的效能。作者着重研究了用胺改性酚醛树脂, 合成阳离子酚醛树脂 (CPFR) 的条件及 PEO-CPFR 的不同用量、不同比例、体系的 pH 值、转速等对废纸浆助留效果的影响。

\* 收稿日期: 2004-07-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39770601, 30070636)

作者简介: 田中建 (1978-), 男, 山东济南人, 硕士, 研究方向: 造纸化学品。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及药品

浆料: 90%的废新闻纸脱墨浆 + 10%漂白针叶木硫酸盐浆, 打浆度 58°SR, 取自山东某纸厂; 填料: 滑石粉, 工业品, 通过 220目筛的颗粒  $\geq 99\%$ , 白度  $\geq 86\%$ , 取自山东某造纸厂; 药品与助剂: 苯酚, 天津市河东区红岩试剂厂; 甲醛, 莱阳精细化工厂; 二甲胺, 北京益利精细化学品有限公司; 异丙胺, 北京益利精细化学品有限公司; NaOH, 天津市天达净化材料精细化工厂, 以上均为分析纯; 聚氧化乙烯, 工业品, 天津乐泰化工有限公司, 主要指标: 相对分子质量  $8 \times 10^6$ , 外观白色小颗粒状粉末, 熔点 66~77 °C, 表观密度 0.25~0.40 g/cm<sup>3</sup>。

### 1.2 实验仪器

单排双孔恒温水浴锅, 黄骅综合电器厂; JJ-1型可调速搅拌器, 常州市国华电器有限公司; GBJ-A型纤维标准解离器, 长春市小型实验机厂; Motmatic 型动态滤水仪 (DDJ), 美国 Billerrica MA 公司; 722型紫外分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司。

### 1.3 阳离子酚醛树脂 (CPFR)的合成

向装有搅拌器、冷凝器和温度计的三口瓶中加入一定量的苯酚和二甲胺或异丙胺, 升温至 70 °C。在此温度下滴加甲醛溶液, 滴完后升温至 95 °C, 保温一定时间。冷却, 加入 20% (质量分数) 的 NaOH 溶液, 得到深红色粘状目标产物, 固含量约为 42%, 粘度 280~357 mPa·s (20 °C)。

### 1.4 助留剂溶液的配制

取一定量的 CPFR, 溶于 500 mL 容量瓶中, 制成 0.02% (质量分数) 的溶液。取一定量的聚氧化乙烯 (PEO), 搅拌溶解, 配制成 0.01% (质量分数) 的溶液, 静置 20 h 后使用。

### 1.5 回归方程的建立

取 10 g 绝干浆加水 1 800 mL, 用标准打散器打散, 依次加入辅料, 取出后用水稀释至 2 000 mL。每次向动态滤水仪 (DDJ) 内加入 500 mL 浆料, 在 1 400 r/min 下收取滤液 200 mL。重复此步骤, 接取 4 份滤液。取前 3 份滤液, 用已恒重的滤纸过滤, 在 105 °C 烘干至恒重, 测得其滤液的浓度。另取剩余部分滤液用 100 mL 容量瓶稀释至不同浓度, 用 722 型分光光度计在 500 nm 测透光率, 回归分析, 建立滤液浓度与透光度的回归方程。

### 1.6 一次留着率的测定

每次取 2 g 绝干浆配成 0.4% (质量分数) 的悬浮液, 加入助剂后混合均匀, 倒入动态滤水仪 (滤网 200 目) 中, 以 650 r/min 的转速进行搅拌, 同时用秒表开始计时, 搅拌 30 s 立刻开启放液阀, 接取 100 mL, 测定滤液浓度, 然后根据滤液浓度和纸料浓度用以下方程计算一次留着率 (FPR):

$$\text{一次留着率} = (\text{浆料浓度} - \text{滤液浓度}) / \text{浆料浓度} \times 100\%$$

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 PEO-CPFR 二元体系的助留作用

**2.1.1 PEO 与 CPFR 的比例对助留效果的影响** 在 PEO 用量为 0.02% (对绝干浆, 质量分数, 以下同), 先加 CPFR 后加 PEO 的情况下, 改变两者之间的比例, 一次留着率的变化见图 1。由图 1 可以看出, CPFR 和 PEO 的比例对浆料的留着率有一定的影响, 并且不同的胺改性 PFR 的适宜比例是不同的。二甲胺改性的 CPFR 与 PEO 的比例在 4:1~12:1 (质量比, 以下同) 时效果最好; 异丙胺改性的 CPFR 与 PEO 的适宜比例为 6:1~12:1。

**2.1.2 不同助留体系和用量对助留效果的影响** 在 CPFR 与 PEO 为 6:1 时, 改变它们的用量, 其助留效果也随之改变, 结果见图 2(a)。由图 2(a) 可以看出, 随着助留剂用量的增加, 一次留着率增大; PEO-CPFR 二元助留体系助留效果要优于 PEO 单元助留体系。在 0.02%~0.04% 用量内随着用量的增大, 改性 PFR-PEO 助留效果明显好于 PEO 单元助留体系; PEO 的用量超过 0.04% 时, 一次留着率增

长变得缓慢, 所以该助留体系的适宜用量是 0.02% ~ 0.04%。

**2.1.3 pH 值对助留效果的影响** 在 CPFR 与 PEO 比为 6:1, PEO 用量为 0.02% 时, 通过改变浆料的 pH 值, 研究不同 pH 值对浆料留着率的影响, 其结果见图 2(b)。由图 2(b)可知, 虽然 pH 值对不同的胺改性物有着不同的影响, 当浆料的 pH 值小于 6 时, 留着率超过 93%; 当浆料环境由酸性向中、碱性变化时, CPFR 中正电荷的量逐渐减少, 对“阴离子垃圾”的中和效能下降, 所以一次留着率下降较快, 尤其是在 pH 值 5~8 范围内。虽然 pH 值对 PEO-CPFR 体系的助留作用影响较大, 但总体来说, 在较宽的 pH 值范围内, 浆料的一次留着率都在 90% 以上, 这说明该体系适应的 pH 值范围比较宽。

**2.1.4 剪切力对 PEO-CPFR 助留效果的影响** 由于现代纸机向着大型化、高速化发展, 所以助留体系要有一定的耐剪切性。本实验

在 CPFR 与 PEO 比 6:1, PEO 用量为 0.04%、助留剂添加顺序为先 CPFR 后 PEO 时, 通过改变 DDJ 的转速, 研究了剪切力对 PEO-CPFR 体系助留作用的影响, 结果见图 2(c)。由图 2(c)可知, 不同的胺改性 PEO-CPFR 二元助留体系, 受剪切力的影响程度是不同的。二甲胺改性 PEO-CPFR 受剪切力的影响更大, 一次留着率几乎呈线性下降, 而异丙胺改性 PEO-CPFR 二元助留体系则可以在较大的转速范围内保持较高的一次留着率。整体上随着转子转速的增大, PEO-CPFR 体系所受到的剪切力增加, 一次留着率降低。当转子转速低于 800 r/min 时, 两种改性物助留体系一次留着率都能超过 90%。从图 2(c)还可以看出, 在 400~1000 r/min 这一较大范围内, 浆料仍能保持较高的留着率。这说明, 这两类 PEO-CPFR 助留体系都有较强的抗剪切性能, 尤其是异丙胺改性 PEO-CPFR 二元助留体系更抗剪切。

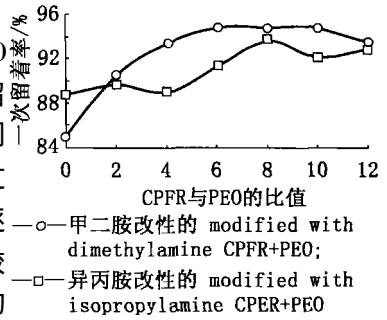


图 1 CRFR 与 PEO 比值对一次留着率的影响

Fig. 1 Effect of the ratio of CPFR to PEO on FPR

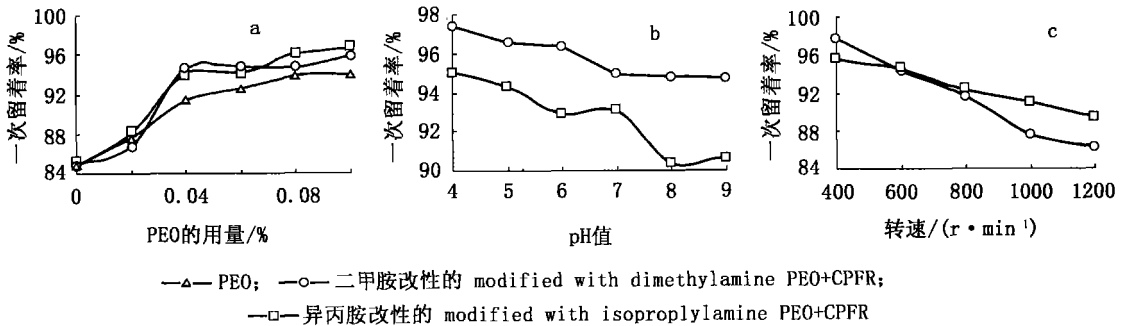


图 2 不同因素对一次留着率的影响

Fig. 2 Effects of different factors on FPR

**2.2 PEO-CPFR 体系对再生纸纸张性能的影响**

在浆料中加入一定量的 PEO 和 CPFR (先加 CPFR 后加 PEO, 二者的用量均对绝干浆), 抄片并检测其物理指标<sup>[4]</sup>, 结果见表 1。

由表 1 中纸样定量总的变化趋势可以看出, 随着 PEO 和 CPFR 用量的增加, 填料和细小纤维留着增加, 浆料的留着率明显增加, 但纸页匀度略有下降。主要表现在纸样抗张和撕裂指数略有下降, 其中抗张指数下降幅度较小, 最大不超过 10%, 而撕裂指数下降较大, 但最大也不超过 20%。纸样的白度受 PEO 和 CPFR 用量的影响较小, 在初始阶段纸样白度随用量增加而增大, 而后随两者用量的增加而减小, 这可能因为滑石粉的白度较高, 在最初阶段, 填料滑石粉留着的增加, 有利于纸页白度的增大, 而 CPFR 的过多加入对纸的白度会产生不利的影响, 因此纸白度有先增大后减小的趋势。但总的来说, PEO 和 CPFR 的用量对纸样白度的影响很小。

表 1 PEO-CPFR 体系对再生纸纸张性能的影响<sup>1)</sup>

Table 1 Effects of PEO-CPFR system on properties of recycled paper

CPFR 用量 / % dosage of CPFR	PEO 用量 / % dosage of PEO	纸样定量 / ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ) basis weight		抗张指数 / ( $\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$ ) tensile index		撕裂指数 / ( $\text{mN} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) tear index		白度 / % whiteness	
0.00	0	38.14	38.14	26.04	26.04	8.39	8.39	58.0	58.0
0.04	0.01	39.06	38.86	25.41	25.49	7.49	7.85	58.4	58.2
0.08	0.02	39.09	39.04	24.59	24.76	7.49	7.43	58.7	58.9
0.12	0.03	38.76	39.14	23.97	24.13	7.57	7.65	59.2	58.9
0.16	0.04	39.37	38.98	23.71	23.79	7.07	7.32	58.1	58.4
0.20	0.05	40.07	39.46	23.79	24.02	6.95	7.13	57.6	58.1
0.24	0.06	40.25	40.12	24.18	23.97	7.30	6.98	57.4	57.7
0.28	0.07	40.68	40.25	23.60	23.67	7.29	6.79	58.1	57.9
0.32	0.08	40.20	40.33	24.93	23.70	7.31	7.03	57.8	57.8
0.36	0.09	40.27	40.20	24.26	24.10	7.61	7.52	57.7	57.6
0.40	0.10	40.30	40.43	24.95	24.23	7.34	7.20	57.7	57.8

1) 二甲胺改性的 modified with dimethylamine CPFR+ PEO; 异丙胺改性的 modified with isopropylamine

### 3 结论

3.1 胺改性得到的聚氧化乙烯-阳离子酚醛树脂 (PEO-CPFR) 作为一种新型的双元助留体系, 其助留效果明显优于 PFR-PEO 体系。这是因为在新型助留体系中, 酚醛树脂胺基改性物中的阳离子基团充当了阴离子捕捉剂, 减少了阴离子杂质对体系的干扰。

3.2 随着 PEO 及 CPFR 用量的加大, 两种助留系统都呈现出较好的留着效果, 该助留体系 PEO 的适宜用量是 0.02% ~ 0.04% (对绝干浆, 质量分数)。CPFR 和 PEO 的比对浆料的留着率也有一定的影响, 但在不同助留体系中, 胺改性物和 PEO 的最佳比值是不同的。二甲胺改性的 CPFR 与 PEO 的适宜比是 4:1 ~ 12:1; 而异丙胺改性的 CPFR 与 PEO 的适宜比为 6:1 ~ 12:1。pH 值对 PEO-CPFR 体系的助留效果有较大的影响, 当浆料环境由酸性向中、碱性变化时, 一次留着率下降较快, 但在中、碱性条件下, 两种体系对浆料的一次留着率仍能保持在 90% 以上, 所以说, 该助留体系可以适应较宽的 pH 值范围, 适用于酸性和中性抄纸系统。不同 PEO-CPFR 系统对剪切作用敏感程度不同, 但整体上这两种助留体系抗剪切能力较强, 可以适应中、高速纸机生产的要求。

3.3 PEO-CPFR 助留系统对纸页的物理性能有一定的影响, 主要表现为纸样的抗张和撕裂指数略有下降, 而对纸页的白度影响非常小。

参考文献:

- [1] VAN D V T G M, ALNCE B. Association-induced polymer bridging: New insights into the retention of fillers with PEO [J]. JPPS, 1996, 22(7): 257-263
- [2] XIAO H, PELTON R, HAM ELECA. Retention mechanisms for two component systems based on phenolic resins and PEO or new PEO-copolymer retention aids [J]. JPPS, 1996, 22(12): 457-485.
- [3] VAN D V T G M. Mechanisms of fines and filler retention with PEO/cofactor dual retention aid systems [J]. JPPS, 1997, 23(9): 447-451
- [4] 石淑兰, 何福望, 张曾, 等. 制浆造纸分析与检测 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003