

水 乳 性 腰 果 酚 醛 树 脂 的 研 制



LIU Yue-rong

刘月蓉

(福建省林业科学研究院, 福建 福州 350012)

摘 要: 用 α -烯基磺酸钠(AOS)与苯乙烯-丙烯酰胺-丙烯酸酯共聚物(BAA)(质量比 3:5)的复配物为乳化剂制备了稳定性高的腰果酚醛树脂乳液。最佳乳化条件为乳化剂用量 10%,温度为 100~105℃,搅拌速度为 800 r/min。AOS 与 BAA 复配物对腰果酚醛树脂的乳化效果与其临界胶束浓度(CMC)变化趋势相同,在质量比为 3:5 时 AOS 与 BAA 的协同作用最大。抄纸时添加 0.1% 的含有催干剂的腰果酚醛树脂乳液 YGE-8,纸页的干、湿强度分别增加了 17.1% 和 16.3%。

关键词: 腰果酚醛树脂;乳化;高分子表面活性剂

中图分类号:TQ322.4

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2006)04-0051-03

Preparation of Cardanol Formaldehyde Resin Emulsions

LIU Yue-rong

(Fujian Institute of Forestry Science, Fuzhou 350012, China)

Abstract: The cardanol formaldehyde resin (CFR) emulsions with high stability were prepared with the mixture of α -olefin sulfonate (AOS) and styrene-acrylamide-acrylic ester copolymer (BAA) at mass ratio 3:5 of AOS and BAA. The optimum emulsifying conditions were as follows: dosage of surfactants 10%, temperature 105–115℃, stirring rate 800 r/min. AOS and BAA showed the largest synergistic effect at mass ratio 3:5. When YGE-8 was added at dosage of 0.1% during formation of paper sheets, the dry and wet strengths of the sheets were increased by 17.1% and 16.3%, respectively.

Key words: cardanol formaldehyde resin; emulsification; polymeric surfactants

酚醛树脂具有优异的胶接强度和耐水性,在木材加工业中作为 I 类胶广泛用于生产各种防水胶合板、竹胶合板、贴面人造板等。但是近年国际石油价格带动了苯酚等化工原料价格的高涨,生产企业面临巨大的成本压力。腰果壳液含有约 98% 的腰果酚,其资源丰富、价格低廉。由腰果壳液和甲醛所制得的腰果酚醛树脂(俗称腰果漆,CFR)具有优良的理化性能,在工艺美术漆器、木器等的装饰上得到广泛应用。CFR 结构与酚醛树脂相近,且不饱和双键长链烃基在干燥中能形成交联结构,可增强黏接物的机械强度。因此开发水基 CFR,替代酚醛树脂用于人造板黏接和纸张增强,蕴含较大经济和社会效益。水基树脂主要有水溶性和水乳性两大类型。王赛兰^[1]和林文成^[2]分别使顺酐化油与腰果酚醛缩合物反应,引入足量的羧基,制备了水溶性 CFR。但由于大量亲水基团引入,影响了 CFR 的胶接强度和耐水性等性能。水乳性树脂是用乳化剂将疏水性的 CFR 乳化为水溶性乳液,本文将报告用高分子表面活性剂研制 CFR 乳液的主要结果。

1 实验

1.1 原料

腰果酚醛树脂(CFR)由福州锦盛化工有限公司提供,腰果酚与甲醛的物质质量比为 1:1.5,未添加催干剂;高分子表面活性剂(BAA),自制^[3]; α -烯基磺酸钠(AOS)、环烷酸锰和环烷酸钴均为工业品,使用前未精制。再生浆,自制,将包装电器的废纸箱撕成小块,用水浸泡一昼夜,在 Vally 打浆机中打浆至

收稿日期:2005-09-08

作者简介:刘月蓉(1957-),女,福建建瓯人,高级工程师,主要从事林产化工的研究。

30 °SR, 滤去大部分水(纸浆含水率约为75%), 在5 °C下保存, 供实验使用。

1.2 腰果酚醛树脂(CFR)乳液的制备

将 CFR 加入带回流装置的三口烧瓶中加热至完全熔化, 在 150 r/min 搅拌下慢慢加入预热至 70 °C 的乳化剂, 形成均匀的油包水乳液。然后提高搅拌速度至 800 r/min, 慢慢滴加所定量的热水, 待转相后降低搅拌速度并快速冷却至 40 °C 以下, 得到 CFR 乳液。

1.3 纸张强度的测定

称取绝干质量为 5 g 的废纸浆, 用蒸馏水配成 0.5 % (质量分数, 下同) 浆料, 于高速搅拌机中疏解 0.5 min。将浆料倒入烧杯中, 加入酚醛树脂乳液和 3 % 的硫酸铝(绝干浆质量为基准), 搅拌 5 min 后, 按标准法在 ZQJ1-B 型纸页抄造器上抄定量为 120 g/m² 的纸片, 并测定纸张的干、湿拉伸强度^[4]。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂间的协同效应

高分子表面活性剂不仅具有优良乳化稳定性, 而且其高分子效应可减小表面活性剂的亲水性对树脂性能的影响。基于前人研究的结果^[3,5], 本研究选用苯乙烯-丙烯酰胺-丙烯酸酯共聚物(简称 BAA) 为高分子表面活性剂。与其他高分子表面活性剂一样, BAA 降低表面张力的能力相对较差, 作为乳化剂单独使用时, 常常得不到性能好的产品。目前常用的乳化剂大部分都是两种或两种以上的表面活性剂复配物, 这样往往显示出更为优良的性能。AOS 具有优良的表面活性、乳化性能和抗硬水能力。

由 BAA、AOS 及其复配物的表面张力的测定结果可知, AOS 降低溶液的表面张力的能力远大于 BAA, 当表面活性剂质量分数为 1 % 时, BAA 和 AOS 的表面张力分别为 49.1 和 32.5 mN/m。AOS 有明显的临界胶束浓度(CMC), 而 BAA 的表面张力-浓度(γ -lgC) 曲线表现出多转折点的典型高分子表面活性剂的特征, 没有明显的 CMC。由不同质量比的 BAA 和 AOS 复配物的 γ -lgC 曲线确定复配物的 CMC。当 AOS 与 BAA 复配体系的质量比为 8:0、5:3、4:4、3:5、2:6 和 1:7 时, 其 CMC 为 0.8、1.2、1.8、2.0、4.8、10 g/L。由此可见随着复配物中 AOS 的质量比不断减少, 复配物的 CMC 逐渐增大。在 AOS 与 BAA 的质量比为 3:5 后继续减少 AOS 的含量, 复配物的 CMC 迅速增大, 意味着复配物的性质发生较大的变化。

2.2 影响腰果酚醛树脂乳化的因素

本研究采用转相法制备 CFR 乳液。转相法具有设备简单、可常压操作等优点, 但影响乳化效果的因素较多, 如乳化剂的结构和用量、转速、温度和催干剂等。由表 1 可见, 在乳化温度、机械搅拌速度等都相同(见 1.2 节)的条件下, AOS 与 BAA 的质量比极大地影响 CFR 的乳化效果。单纯的 AOS 或 BAA(实验 No. 1 和 5)均不能使 CFR 成为乳液。3 种不同质量比的 AOS 与 BAA 复配物(实验 No. 2~4)中, 只有 AOS 与 BAA 的质量比为 3:5 时 CFR 成为稳定的乳液, 室温下贮存 6 个月后乳液的理化性质基本不变化。从表 1 结果可

表 1 AOS 与 BAA 的质量比和用量对 CFR 乳化效果的影响
Table 1 Effects of mass ratio and amounts of AOS and BAA on emulsification of CFR

实验号 No.	$m(\text{AOS}) : m(\text{BAA})$	用量/% amount	结果 results
1	1:0	10	不乳化 no emulsifying
2	4:4	10	部分沉淀 partly sediments
3	3:5	10	稳定乳液 stable emulsion
4	2:6	10	凝集 aggregation
5	0:1	10	不乳化 no emulsifying
6	3:5	8	凝集 aggregation
7	3:5	12	稳定乳液 stable emulsion
8 ¹⁾	2.5:5.5	10	稳定乳液 stable emulsion

1) 添加 3 % (以 CFR 计) 的催干剂(质量比为 5:1 的环烷酸锰和环烷酸钴的混合液) 3 % (based on CFR) siccativ (the mixture of manganese naphthenate and cobalt naphthenate at mass ratio 5:1) was added

以看出, AOS 与 BAA 复配物对 CFR 的乳化效果与其 CMC 变化趋势相同。复配物在质量比为 3:5 时 CMC 变化出现转折, 其乳化作用最大, 因此可以推测此时 AOS 与 BAA 的协同作用最大。由实验 No. 2、6 和 7 的结果可知, 用质量比为 3:5 的 AOS 与 BAA 复配物为乳化剂时, 用量应在 10 % 以上。

乳化过程中机械搅拌是必不可少的, 它不仅可提供剪切作用, 使树脂表面自由能增加, 而且使乳化

剂与树脂混合均匀充分,从而提高乳化效果。CFR的熔点较低,约在70℃已完全形成流动性好的熔融状态,在转速为80~100 r/min下易与乳化剂形成油包水型乳液。但考虑CFR对能量的需求和操作等因素,选定乳化温度为100~105℃。油包水型乳液向水包油型乳液转变时通常需提高搅拌速度,以加速外加水与油包水乳液的混合和增大剪切作用,得到更细小的乳胶颗粒。但对比实验结果表明,在实验No.3的条件下和500~1100 r/min的范围内搅拌速度对乳液的稳定性和乳胶颗粒的大小影响不大,故取搅拌速度为800 r/min。

CFR应用中通常加入催干剂以加速不饱和烷烃链上的双键开裂,形成交联结构。常用的催干剂为环烷酸锰和环烷酸钴的混合液,它们的结构与CFR有较大的差别,用实验No.3的乳化条件虽能将添加3%的催干剂的CFR乳化,但放置一周后乳液的底部出现水层。通过调整AOS与BAA的质量比为2.5:5.5,在实验No.8的乳化条件下制备了稳定贮存6个月含3%催干剂的CFR乳液。

2.3 腰果酚醛树脂乳液的纸力增强效果

为了考察CFR乳液的纸力增强效果,实验No.3和8的乳液(分别称为YGE-3和YGE-8)被用于抄纸实验,结果如图1所示。在本研究的条件下YGE-3对纸页干强度的增加效果较小,而YGE-8的作用效果较为明显,添加量为0.1%时,纸页的干强度增加了17.1%,但其后增幅变化不明显,见图1(a)。YGE-3与YGE-8的主要差别在于后者含有催干剂,因此YGE-3的纸力增强效果差的原因可能是无催干剂存在时腰果酚不饱和侧链间交联少。由图1(b)可知,YGE-3和YGE-8对纸页湿强度的作用效果与干强度的大致相同,YGE-3对纸页湿强度增加效果较小,YGE-8的作用效果较为明显,添加量为0.1%时,纸页的湿强度增加了16.3%,添加量增大为0.5%时,纸页的湿强度增幅为23.3%。

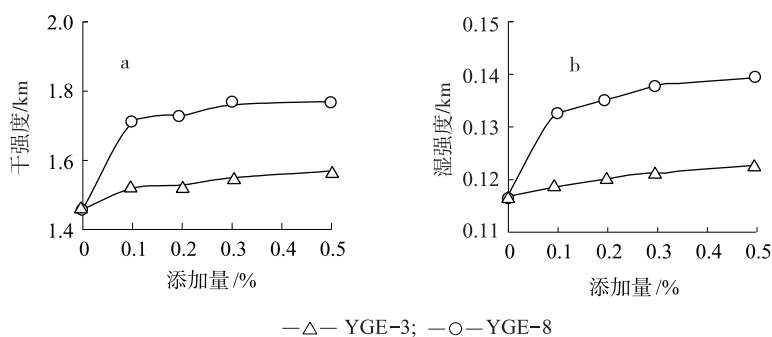


图1 CFR乳液添加量与纸页干(a)和湿(b)强度的关系

Fig. 1 Relations between dosage of CFR emulsion and dry(a) and wet(b) strengths

3 结论

3.1 AOS与BAA之间存在着相互作用,复配物的质量比为3:5时其临界胶束浓度(CMC)变化出现转折,对腰果酚醛树脂(CFR)的乳化作用最大。

3.2 用质量比为3:5的AOS与BAA的复配物为乳化剂,可制备稳定性能高的CFR乳液,最佳制备条件为乳化剂用量10%,乳化温度100~105℃,搅拌速度为800 r/min。

3.3 抄纸时添加0.1%的含有催干剂的CFR乳液YGE-8,纸页的干、湿强度分别增加了17.1%和16.3%。

参考文献:

- [1]王赛兰.水溶性腰果酚醛漆[J].涂料工业,1995(3):14-16.
- [2]林文成.水溶性腰果酚醛漆的研制[J].福建化工,1995(3):17-18,11.
- [3]吴宗华,陈少平,李爱民,等.萜烯树脂乳液的研制[J].林产化学与工业,2005,25(1):102-104.
- [4]屈维均,陈佩蓉,何福望.制浆造纸实验[M].北京:中国轻工业出版社,1995:193-197.
- [5]吴宗华,陈少平,卢玉栋.纤维板防水剂用石蜡松香乳液的组分与性能的关系[J].林产化学与工业,2005,25(2):95-98.