

TPF 树脂增强处理湿法纤维板时 留着率测定方法及提高途径的探讨

高振忠 吴方明

(华南农业大学林学院, 广州, 510642)

摘要 采用三波长 UV 光谱法测定了单宁胶在增强处理湿法纤维板时的留着率; 采用正交试验和光谱分析相结合的方法, 对纤维浆料的留着率进行了分析和测定, 提出了提高留着率的方法、措施; 确定了在浆内施加条件下, 留着率最佳的合理工艺。

关键词 TPF 树脂; 三波长 UV 光谱法; 湿法纤维板; 增强剂; 留着率

中图分类号 TQ332.4

TPF 树脂是一种单宁取代苯酚 60% 的单宁-苯酚-甲醛树脂, 以下简称 TPF 树脂或 TPF 胶。我国是从 70 年代才开始单宁制胶的研究。目前仍处于试验阶段, 尚未正式工业化生产。经试验证明: TPF 树脂是一种具有与酚醛树脂类似性能, 而成本仅为酚醛树脂二分之一, 可用于作湿法纤维板增强处理的一种树脂; 由于近年来用于制革工业的单宁供大于求, 生产单宁胶的单宁来源有保证; TPF 树脂作为湿法纤维板的增强剂, 性能优良, 成本较低, 原料来源广泛。在提高纤维板产品质量的同时, 又为单宁的合理利用开辟了一条新路。TPF 树脂用于增强湿法纤维板目前未见成功的报导。以往用树脂增强处理湿法纤维板的主要问题是认为树脂的留着率低, 用量少难以达到预定的增强效果; 用量多则在提高了产品质量的同时, 也提高了产品成本, 大大地降低了单位产品的利润。由于树脂的大量流失, 对环境也造成了污染。所以, 找到一种适当的方法, 测定并提高 TPF 树脂在增强处理湿法纤维板时的留着率, 就成为 TPF 树脂在湿法纤维板生产应用上首先要解决的问题。本试验探索性地采用三波长 UV 光谱法, 对 TPF 树脂增强处理湿法纤维板的留着率进行了测定, 并对提高留着率的方法进行了探讨。

1 实验原理

1.1 实验基本原理

TPF 树脂是一种以单宁为主要原料的树脂。单宁是多元酚的衍生物。通常是由相同或相似的多种多元酚的衍生物组成的复杂混合物。落叶松单宁和黑荆树单宁是制作 TPF 树脂的主要原料。属凝缩类单宁。TPF 树脂所用单宁是兴安落叶松单宁。从兴安落叶松树皮抽出物的提取中分离出来的水溶性单宁, 通过花青色素反应, ^{13}C -NMR、UV 和红外光谱分析等研究方法鉴定, 判定兴安落叶松的结构为原花青啉。水溶性单宁的平均聚合度为 8 (孙达旺, 1986)。由于落叶松单宁主体具有苯环结构, 所以其 UV 谱图必有特征吸收峰存在。

1994-12-30 收稿

1.2 被测物浓度的确定(赵澡藩, 1990)

浓度确定的主要依据是 Beer-Lambert 定律。测定时被吸收的人射光份数正比于入射光的份数, 正比于光程中吸光物质的分子数目; 对于溶液, 如果溶剂不吸收, 则被溶液所吸收光的份数, 正比于光所通过的距离。可用下式表示:

$$A = \log(I_0/I) = a \times b \times c = \log(1/T)$$

式中: A : 吸光度 $T = I/I_0$ (透射比)

I_0 : 入射光强度 I : 透过光强度

b : 光在溶液中经过的距离, 一般为吸收池的厚度

c : 吸收物质溶液的浓度 $a = A/(b \times c)$, 吸光系数

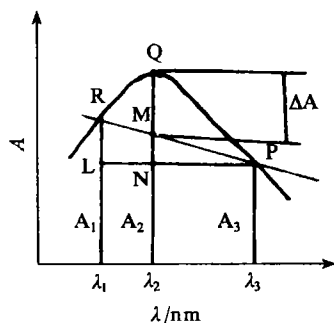


图1 待测组分

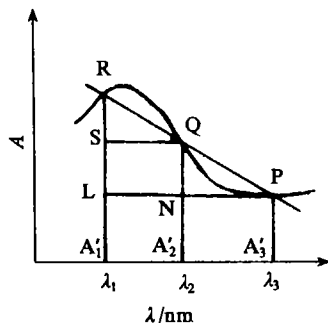


图2 干扰组分

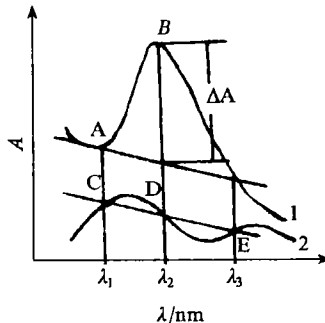


图3 作图计算法

1. 待测组分 2. 干扰组分

在本试验中, 为提高测试精度, 拟采用三波长法进行测定。测定原理见图1, 考虑待测组分, 从图中可见:

$$m = \lambda_2 - \lambda_1; \quad n = \lambda_3 - \lambda_2$$

$$\because \triangle PMN \sim \triangle PRL \quad \therefore MN/RL = PN/PL = n/(m+n)$$

$$\because RL = A_1 - A_3 \quad \therefore MN = (nA_1 - nA_3)/(m+n)$$

$$\Delta A = A_2 - A_3 - MN$$

$$= A_2 - A_3 - (nA_1 - nA_3)/(m+n)$$

$$= A_2 - (nA_1 + mA_3)/(m+n)$$

$$= [a_{\lambda_1} - (na_{\lambda_1} + ma_{\lambda_3}) / (m+n)] bc \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

b : 光程 c : 待测物的浓度

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$: 待测组分吸收曲线上3个波长

$a_{\lambda_1}, a_{\lambda_2}, a_{\lambda_3}$: 分别为3个波长处的吸光度系数

由(1)式可知, ΔA 值与待测组分的浓度成正比, 可用于测定浓度。考虑干扰组分见图2, 如果在所选的三波长处, 干扰组分吸收曲线上的3点恰在一条直线上, 此时

$$\triangle PQN \sim \triangle QRS \quad \therefore PN/QS = QN/RS$$

$$\because PN = n \quad QS = m \quad QN = A'_2 - A'_3 \quad RS = A'_1 - A'_2$$

$$\text{代入上式得: } n/m = (A'_2 - A'_3)/(A'_1 - A'_2)$$

$$A'_2 - (nA'_1 + mA'_3)/(m+n) = 0 \quad \text{定义}$$

$$\Delta A = A_2 - (nA_1 + mA_3)/(m+n) \quad \text{可见此时对干扰组分来说, 其}$$

$$\Delta A' = A'_2 - (nA'_1 + mA'_3)/(m+n)$$

即此时干扰组分的 $\Delta A'$ 值为零,也就是说可以使待测组分浓度值和干扰组分浓度无关。由此可见,只要在干扰组分的吸收曲线上能找到在同一条直线上的3个点,其对应的波长处测得的混合物的吸光度,由于干扰组分此时 $\Delta A'$ 值为零,与混合物待测组分浓度成正比。所以可以消除干扰进行测定。

1.3 三波长确定的方法(图3)

3个波长可以用作图法加以确定。其选择方法为:先选待测组分吸收曲线上吸光度差别较大的2个波长(如1个峰、1个谷)作为 λ_1 和 λ_2 (图中A和B点,这样可使干扰组分的 $\Delta A'$ 值近似为零)。粗选得出3个测定波长。然后配制干扰组分浓度不同的溶液3个,以求得使 $\Delta A'$ 值为零的那个 A_3 值所对应的波长 λ_3 。本试验采用的就是这种方法。

2 实验准备

2.1 特征吸收峰的确定

将预先制好的 TPF 树脂配制成下列浓度的溶液:0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 40, 80, 100, 200, 400(单位:1/1 000 000)然后分别在 UV 光谱仪上测定其吸收曲线。实验得出,其特征吸收峰在 250 ~ 290 nm 之间,特征吸收峰位移的主要原因认为是由于 pH 值的变化而产生的红移和蓝移,从结果分析未见 pH 值对特征吸收峰强度产生明显的影响,数据回归后线性关系良好(试验中均以制胶用水作为背景和稀释水)。特征吸收峰附近的峰形良好。确定在 250 ~ 290 nm 的吸收峰为特征吸收峰。

2.2 试样准备

实验模拟工厂实际情况进行。首先将胶稀释成 5% 浓度的水溶液,石蜡乳化 5% 浓度的乳液,制作配方如下(高木纯等,1964):石蜡 100 份;油酸 15 份;氨水 7.5 份;1 次乳化水 7.5 份;2 次乳化水 15 份;1 次稀释水 55 份;2 次稀释水 1 900 份。成型过程模拟生产实际情况。特制一个直径 5 cm 的圆桶,置于一 18 目筛网上,网下滤液用烧杯盛起,沉淀后倒入编号的试管。同时进行空白试验。得网下滤液作为测该样的背景。测定中有关参数为:板坯厚 8 ± 1 cm;沉淀时间 5 s;石蜡用量 1%;浆料含水率 58%;所用稀释液是调到一定 pH 值的硫酸铝溶液。成型操作的步骤是:先将标准浓度浆料备好,称定量的石蜡乳液和已配好的 TPF 树脂,先倒入石蜡,后倒 TPF 树脂搅拌 5 s 后,倒入小桶中成型。

2.3 试验仪器、材料

试验材料:纤维浆料,石蜡,硫酸铝等均取自某工厂。所有测试均在 BACKMAN DU-7UV 光谱仪上完成。

2.4 方案设计

由于影响湿法纤维板增强处理时留着率的因素较多,如:树脂种类、树脂分子量和分子量分布、浆料质量、浆料浓度、浆温、浆料 pH 值、施胶量、胶的沉淀时方法等等诸多因素,都影响着 TPF 树脂的留着率。本实验采用正交试验的方法。根据生产经验,初步选定对留着率影响较大的浆料 pH 值(B),浆料浓度(A)和施胶量(C)等参数,选用 $L_9(3^4)$ 正交方案进行试验。重复系数为 2。方案设计见表 1,表 2。

表 1 $L_9(3)$ 正交试验表头设计

因 素	浆浓度 (A)/%	pH 值 (B)	施胶量 (C)/%	空列 (D)
水平 1	1.0	4.5	0.3	
水平 2	1.5	5.0	0.7	
水平 3	2.0	5.5	1.1	

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验方案设计

试验号	A/%	B	C/%	D
1	1(1.0)	1(4.5)	1(0.3)	1
2	1(1.0)	2(5.0)	2(0.7)	2
3	1(1.0)	3(5.5)	3(1.1)	3
4	2(1.5)	1(4.5)	2(0.7)	3
5	2(1.5)	2(5.0)	3(1.1)	1
6	2(1.5)	3(5.5)	1(0.3)	2
7	3(2.0)	1(4.5)	3(1.1)	2
8	3(2.0)	2(5.0)	1(0.3)	3
9	3(2.0)	3(5.5)	2(0.7)	1

3 结果及讨论

3.1 试验结果见表 3、表 4、表 5

表 3 正交试验结果

序号	λ/nm	ΔA	$R^{(1)}$	序号	λ/nm	ΔA	$R^{(1)}$
1	278.5	0.539 6	68.25	10	282.0	2.181 4	58.75
2	278.5	0.544 6	67.95	11	280.0	1.028 3	36.35
3	280.0	1.104 5	70.84	12	280.0	1.026 0	36.80
4	280.0	1.104 0	70.85	13	280.0	0.993 5	83.31
5	282.0	1.637 7	69.03	14	280.0	0.991 1	83.35
6	282.0	1.644 3	69.91	15	280.0	1.118 9	31.07
7	277.0	1.305 8	67.17	16	280.0	1.122 0	30.88
8	277.0	1.307 1	67.13	17	277.0	1.792 4	54.93
9	282.0	2.170 8	58.95	18	277.0	1.800 0	54.74

(1) R 代表留着率

表 4 不同波长下工作曲线

λ/nm	相关系数	回归方程 ($\times 10^{-4}$)
273.0	0.999 7	$C=2.612\ 1\times 10^{-3}+21.370\ 8\Delta A$
277.0	0.999 9	$C=4.576\ 4\times 10^{-2}+17.015\ 0\Delta A$
278.0	0.999 9	$C=4.734\ 7\times 10^{-2}+17.600\ 7\Delta A$
278.5	0.999 9	$C=5.810\ 0\times 10^{-2}+17.644\ 1\Delta A$
280.0	0.999 9	$C=6.636\ 9\times 10^{-2}+18.479\ 5\Delta A$
282.0	0.999 9	$C=8.607\ 5\times 10^{-2}+20.800\ 7\Delta A$

表 5 试验方差分析结果

名 称	SA	SB	SC	SD
分 析 结 果	791.10	1 493.84	2 059.05	192.36
显著性分析	**	***	***	

3.2 分析和讨论

从试验结果分析可以得出: (1)用三波长 UV 光谱法测定 TPF 树脂增强湿法纤维板的平均留着率数值, 与以往文献报导数值相比较, 结果适中; (2)增强剂的留失率并不随着施胶量的提高而提高; (3)影响留着率值的主次顺序为: 施胶量、pH 值、浆料浓度; (4)3 个因素都对留着率有着显著的影响; (5)在试验条件下的平均留着率为 60.01%; (6)从以上正交试验得出的合理施加工工艺为 $A_1-B_1-C_3$, 即浆浓度为 1%, 浆料 pH 为 4.5; 施胶量为 1.1% 条件下, 可以得到最佳的增强剂的留着率。留着率应在 80% 以上。浆料对为进一步研究各因素对纤维浆料留着率的影响, 我们又进行了单因素试验, 试验选择对浆料留着率影响较大的破乳时间, 浆料温度, 浆料浓度等因素作了进一步试验。试验方案见表 6, 试验结果见表 7。

表 6 单因素试验方案

水 平	1	2	3
破乳时间/s	5	10	20
温度/℃	20	40	60
浆料浓度/%	1.0	1.5	2.0

表 7 单因素试验结果

序号	λ/nm	ΔA	$(C \times 10^{-6})$	R/%	序号	λ/nm	ΔA	$(C \times 10^{-6})$	R/%
S ₁	277.0	0.717 6	12.232 8	80.75	R ₄	278.5	1.050 3	18.600 2	73.43
S ₂	277.0	0.713 6	12.186 9	80.78	R ₅	273.0	1.134 5	24.747 4	64.65
S ₃	278.0	0.750 5	13.256 6	81.60	R ₆	273.0	1.117 5	23.884 5	65.88
S ₄	278.0	0.743 7	13.136 9	81.23	n ₁	278.0	1.051 9	18.561 4	73.48
S ₅	278.0	0.763 1	13.478 4	82.52	n ₂	278.0	1.053 1	18.582 6	73.45
S ₆	278.0	0.761 8	13.455 5	82.59	n ₃	278.0	0.949 6	16.760 9	76.06
R ₁	278.0	0.935 7	16.516 3	76.40	n ₄	278.0	0.958 6	16.743 3	76.08
R ₂	278.0	0.949 1	16.752 1	76.70	n ₅	278.0	0.868 6	15.335 2	78.09
R ₃	278.5	1.050 5	18.603 7	73.42	n ₆	278.0	0.846 3	15.259 6	78.20

从单因素试验得出, 除温度外, 其余二因素对留着率无明显影响。在浓度变大时, 留着率略有提高。所以考虑实际生产情况, 合理的工艺条件应是 $A_1-B_1-S_1-R_1-N_2$ 为好。其实际留着率均可达 80% 以上。为保证试验结果的可靠性, 又进行了验证试验, 结果见表 8。

表 8 验证试验结果

名 称	λ/nm	ΔA	$C(\times 10^{-6})$	R/%
TPF 树脂	278.0	0.217 7	3.749 9	87.5

4 结 论

TPF 树脂是一个较新的胶种, 作为湿法纤维板的增强剂, 具有和酚醛树脂几乎相同的增强效果, 通过对 TPF 树脂增强处理湿法纤维板留着率测定方法及提高留着率途径的研究, 表明对 TPF 树脂增强处理湿法纤维板时施加方法的改进, 在实验室条件下, 可以将树脂的留着率提高 27.49%。这种增强剂及这条施加工工艺路线可以降低湿法纤维板生产成本, 提高产品质量, 减少酚类物质的流失, 降低对环境的污染。三波长 UV 光谱法有助于试验精度的提高。这项研究具有明显的经济效益和一定的社会效益。

参 考 文 献

- 孙达旺.1986.落叶松树皮单宁组分的研究.林产化学与工业,4:1~2
高木纯,河口昌德.1964.湿式纤维板制造.木材学会志,9:97
赵藻藩.1990.仪器分析.北京:高等教育出版社,41

STUDY ON THE TECHNOLOGY OF RETENTION RATE DETERMINATION AND IMPROVED METHOD FOR TPFR STRENGTHENING OF WET-PROCESSED FIBERBOARD

Gao Zhenzhong Wu Fangming

(Forestry College, South China Agr. Univ., Guangzhou, 510642)

Abstract

This paper deals with a technology for raising the retention rate during the strengthening of wet-processed fiberboard with TPFR (Tannin-Phenol-Formaldehyde Resin). Based on the results of three-wave-length UV spectrum analysis and orthogonal test, an improved processing method allowing optimum retention is proposed. the new processing technology raises the retention rate by more than 27% on the average.

Key words TPFR; strengthen processing; three-wave-length UV spectrum; wet-processed fiberboard; retention rate