



浸渍树脂在汽车滤纸

生产中的应用(一)

天津造纸研究所

赵美英 纪玉珍

1 前言

汽车滤清器是汽车发动机上的一个非常重要的部件。作为滤清器过滤介质的汽车滤纸对滤清器的性能起着决定性的作用。在汽车发动机上装置空气滤纸滤清器、润滑油滤纸滤清器和燃油滤纸滤清器。这3种滤清器分别有效地滤除掉进入汽车发动机内空气中的硬质杂质、腐蚀性微粒、机油中的微量切屑、机油本身氧化腐效淤泥、胶质和燃烧不完全的生成物,从而分别达到净化含尘空气,保持发动机机油经常清洁和防止尘埃与微量水珠混入燃油中的目的,进而使发动机免受磨损,以达到发动机安全运转,收到延长发动机使用寿命的效果。纸质滤清器对汽车的保养和维修有着举足轻重的作用。

汽车滤纸是空气滤清器滤纸、润滑油滤清器滤纸和燃油滤清器滤纸的统称,我国滤纸生产者则习惯称其为“汽车三滤纸”或“三用滤纸”。由于汽车滤纸的生产和滤清器用纸质滤芯的制造分属造纸和滤清器两个行业,因此在国内外的文献资料中,常把由造纸生产厂向滤清器厂提供的滤纸称其为浸渍型滤纸(Impregnating type filter paper 或 Impregnated filter paper)或B段纸。浸渍型滤纸在滤清器生产厂的自动化滤清器生产线上,经分压、压波、收波和固化等工艺的工装而制成滤芯,组装在滤清器中。纸质滤清器的寿命,取决于滤纸的质量和滤芯的制作质量。滤纸的质量包括很多方面,其中对滤纸质量影响较大的因素有如下几方面:纸的孔隙大小是

否合适、孔隙是否均匀、纸的强度和挺度是否合乎要求。浸渍型滤纸的生产工艺包括滤纸的抄造和滤纸的树脂浸渍处理。滤纸的抄造对滤纸的过滤性能和最终用途起着主要的影响作用;而树脂浸渍处理对上述性能指标有很大影响,它将赋予滤纸具有一定的强度,以经受滤芯工艺和最终用途的各项要求。在滤纸的树脂浸渍处理工艺中的树脂浸渍方式和浸渍树脂的种类及其选择,将成为汽车滤纸结构设计中的一个重要部份,亦是从事汽车滤纸生产者和研究工作者的一个重要研究课题之一。

2 滤纸树脂浸渍处理的目的

由木浆等造纸纤维原料抄制出来的滤纸,由于其紧度(约为 $0.15\sim 0.4\text{g}/\text{cm}^3$)低于普通的纸($0.5\sim 1.0\text{g}/\text{cm}^3$),因此,滤纸纸页疏松,其固有强度较低,质地柔软,不能经受滤芯生产中所要求的剧烈加工过程,满足不了滤芯使用的性能要求。为保证汽车滤纸产品质量,必须采用树脂对滤纸进行浸渍加工处理。因为滤纸经树脂浸渍处理,可提高滤纸的物理强度(如挺度)及其结构强度,从而使滤纸具有良好的加工性能和使用性能。具有较高物理强度和结构强度的滤纸,能经受住滤芯生产中所要求的剧烈加工过程;在用于过滤时,可防止在过滤过程中滤纸的纤维和其它组份发生移动现象。在压差下,滤芯结构不坍塌,并保持住滤纸的原有孔隙,进而保持良好的过滤性能。

滤纸树脂浸渍处理之所以能达到上述目

的,是因为所用的树脂为热固性酚醛树脂,这种树脂在加热时发生交联固化反应。交联固化结果形成一种三维结构。具有这种结构的滤纸就坚挺结实。另外,滤纸用树脂浸渍处理

时,树脂溶液将纤维之间的交错点进行粘合(见图1),不致堵塞纤维之间的间隙,并能获得最大的强度。

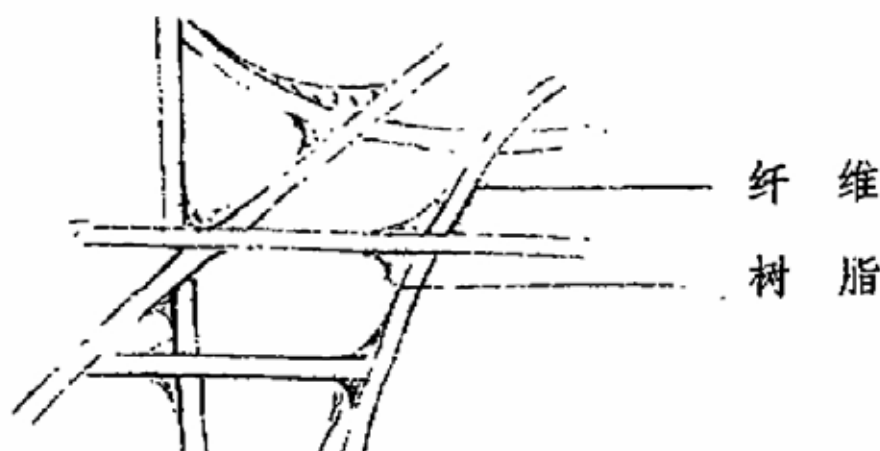


图1 在纤维素纤维接点上的树脂分布

除了上述的目的以外,滤纸的树脂浸渍处理的另一目的,是使滤纸具有较高的抗化学性和抗溶剂性能,并能改变滤纸的润湿特性。对于用于油滤(润滑油、燃油)的一次性滤纸来说,可提高其容尘量。

3 滤纸浸渍处理方法

滤纸的浸渍处理方法实际上是对卷筒滤纸进行树脂加工处理的方法。有2种方式,一是浸一挤方式。卷筒纸通过一个浸渍浴,饱吸树脂溶液,然后用橡胶辊挤出过量的树脂溶

液。由于挤压作业往往会损伤表面而降低成品滤芯的容尘能力。另外,浸一挤处理方式使用的树脂浸渍液的固形物含量较低(约5%左右),经浸渍处理的纸中树脂含量不高,一般达20%左右,因此,此加工处理方式不特别经济。

第2种处理方式是辊涂方式,是目前国际上广为采用的方式。涂布操作是依靠原纸的自然吸收能力,将树脂分布到纸页纤维上。

典型的辊式涂布装置如图2所示。

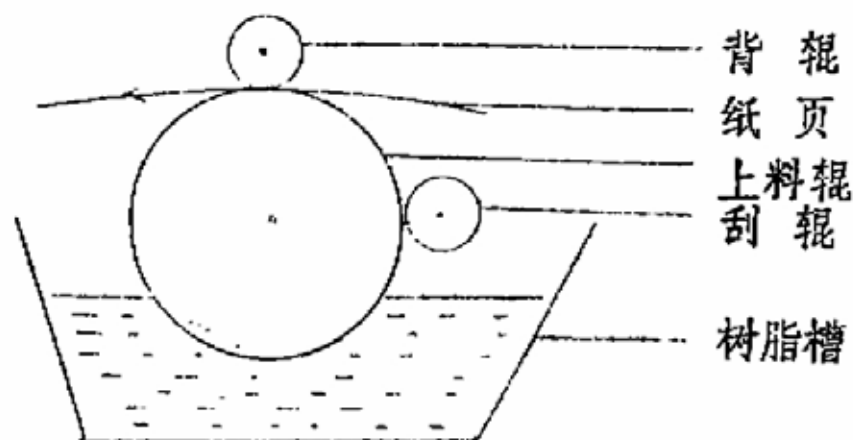


图2 滤纸树脂处理用涂布装置

图2中,上料辊浸渍于树脂溶液槽中,使用刮辊控制上料辊上的树脂涂布量。刮辊也

可换为刮刀。上料辊表面可以是平面的,抑或是凹版网纹面,至今仍具有专利法律效力的

美国 Hollingsworth & Vose 公司的一篇内燃机机油滤纸专利所使用的上料辊是凹版网纹辊。网纹图形包括任何一种几何图形。如圆形、椭圆形、长方形、三角形和有规则的与无规则的多边形等几何图形。该专利中实施例披露了辊面的凹版网纹为正方形图形,正方

形边长 2 mm, 每个正方形之间间距为 0.7 mm。该辊将树脂胶液施涂在纸页的网面上。纸面上呈有正方形图案的树脂加工处理滤纸见图 3。图 3 中〔10〕为涂布有树脂胶液的正方块, 每个方块之间的间隙〔12〕是无树脂胶液的空白处。



图 3

据称这种呈有几何图案的浸渍型滤纸作为汽车用油滤纸, 其容尘能力和过滤效率高于整面纸页涂满树脂胶液的滤纸。

另外, 也可以对滤纸进行两面涂布, 为此, 可分别在纸两侧面上安排辊面为平面的上料辊和凹版网纹上料辊涂布头。这种双涂布系统使滤纸两面得到不同的涂布面层。背辊仅使纸页与上料辊保持紧密接触, 但对纸页不起压榨作用。辊式涂布方式在保证树脂胶液的固形物含量可达 20%~35%。辊式涂布方式的树脂溶液浓度显然高于第一种浸渍方式, 这对于溶剂型树脂用溶剂的耗量或树脂的回收, 无疑都是有益的。

滤纸浸渍处理后, 紧接着进行干燥, 也可以在干燥之前, 将经浸渍的滤纸通过“煨热”段 (Mulling state) 处理。所谓“煨热”, 是把浸渍过的纸卷在烘干前放置一段时间。在“煨热”过程中, 依靠滤纸的自然吸收能力, 使树脂分布均匀。溶剂少、粘度高的树脂溶液一般可以采用此法。就少用溶剂而言, “煨热”方法具有明显的经济效益。但是, 在实际操作中,

间歇操作的“煨热”方法抵消了其经济效益。另外, 此法也较难于控制树脂的分布。

浸渍过后的滤纸, 在烘干过程中切忌强烘干。因为强烘干将使滤纸内部含有的树脂随溶剂剧烈蒸发而迅速“迁移”至滤纸表面。在采用烘房的场合下, 树脂“迁移”至两表面。在采用烘缸的场合下, 树脂“迁移”至温度较高的表面。从而使滤纸表面的纤维因树脂含量过多而变脆, 或使滤纸产生“分层”现象。

对于成品滤纸的过滤性能来讲, 树脂分布已成为一个非常重要的因素, 特别是对于空气过滤的滤纸, 更是一个极为重要的因素。因此, 滤纸生产者正不断地探索既能高效过滤又能增长过滤寿命的途径。单面浸渍方式的可取之处, 是造纸生产者生产的“过滤表面”能得以保持。单面涂布方法已用于增强从“过滤面”到“非过滤面”呈有梯度密度变化, 以试图提高滤纸的容尘能力。

4 树脂的选择

据刊登在 1978 年第 5 期“Filtration & Separation”杂志上的题为“汽车滤纸产品用

浸渍纸”(Impregnated paper for Automotive Filtration)文献报道,欧洲国家的汽车滤纸产品用的浸渍纸(浸渍型滤纸),绝大多数是用醇溶性热固型酚醛树脂浸渍处理的。用这种树脂浸渍处理滤纸的优点是,树脂未固化时,纸比较柔韧,利于折叠成型,固化之后,树脂变硬并在滤纸中形成一种三维结构,从而使制成的滤芯的刚度大大提高,坚挺结实,同时

赋有高度抗化学性能。

热固型酚醛树脂产品,主要有两种:甲阶酚醛树脂(resols)和线型酚醛清漆(novolaks)。这两种产品都可以作为滤纸用树脂浸渍剂。前者是酚与醛摩尔比小于1,并在碱性催化条件下生成的热固性酚树脂。后者是在酸性催化条件下,酚与醛摩尔比大于1,反应生成线性酚醛树脂(图4)。

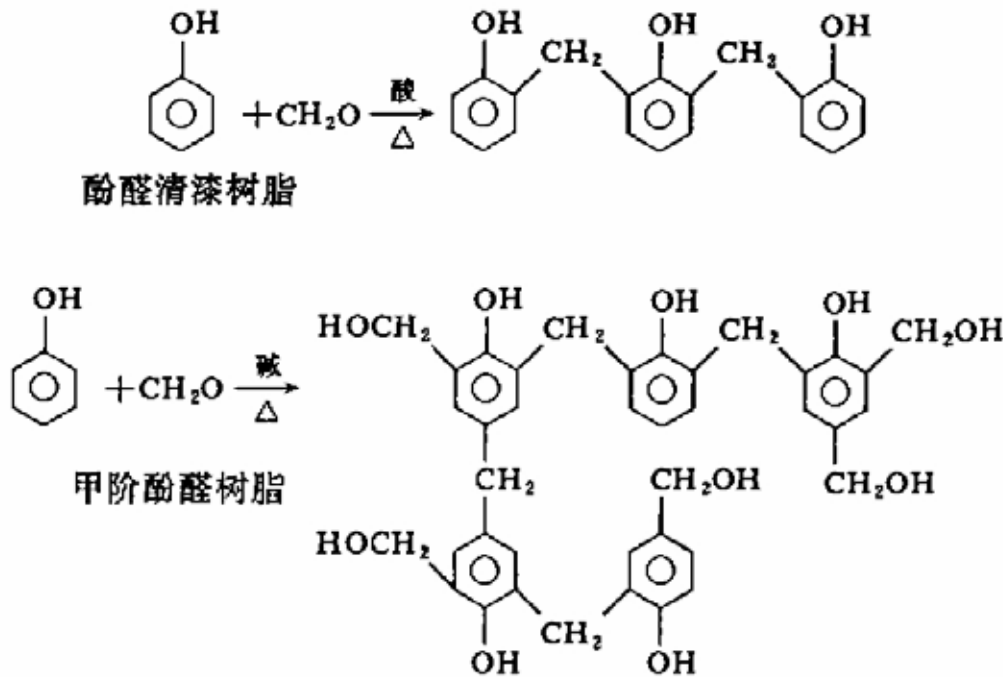


图4 酚醛清漆树脂和甲阶酚醛树脂的生成

上述两种酚醛树脂是热固性酚醛树脂类中的重要产品。这两种产品都可用来浸渍处理滤纸。

为使从事汽车滤纸生产者对这两种树脂浸渍剂的应用有所认识和了解,笔者认为有必要进一步对酚醛清漆和甲阶酚醛树脂的结构、性质及其固化原理与条件作一简述。

4.1 酚醛清漆树脂

前已述,在酸性催化剂的催化作用下,甲醛与过量的苯酚反应生成线型酚醛树脂(见图4)。由于线型酚醛树脂加热时可熔,因而又称作热塑性酚醛树脂,俗称酚醛清漆。其分子量较窄,约600~800之间。在这种树脂分

子中由于几乎不含有羟甲基和亚甲基醚键。因此,在没有补给醛时,它不能进一步反应而固化,只有借助于加入六次甲基四胺或多聚甲醛等种固化剂在加热下与树脂中酚核余下的活性点反应而交联固化变成不熔不溶体型结构树脂。因此,当使用酚醛清漆浸渍滤纸时,必须与六次甲基四胺固化剂混合使用。六次甲基四胺的存在使含固化酚醛清漆树脂的滤纸呈鲜黄色,酚醛清漆树脂的选用在很大程度上取决于滤芯制造者对色泽的要求,基本上不取决于所需的滤芯过滤性能。

4.2 甲阶酚醛树脂

在碱性催化剂的条件下苯酚与过量的甲

醛(酚与醛的摩尔比 <1)相互反应生成甲阶酚醛树脂。一般制成含水的液体或固体,它能溶于酒精、丙酮及碱性水溶液中,因为甲醛是过量的,而且还有着大量的羟甲基,这些羟甲基可与酚核上余下的活性点反应或互相反应而使分子链继续增大,所以甲阶酚醛树脂本身是不稳定的,进一步加热会逐步反应而形成不溶不熔的交链高分子,习惯上把甲阶酚醛树脂形成不溶不熔的体型结构树脂的反应全过程分为A、B、C3个阶段,在这3个阶段中生成的树脂分别称为甲阶酚醛树脂,乙阶酚醛树脂和丙阶酚醛树脂。甲阶酚醛树脂是A阶段反应生成的树脂。制备上,需将反应控制在A阶段。市售的热固性酚醛树脂大多是A阶段反应生成的固体甲阶酚醛树脂。

4.3 乙阶酚醛树脂和丙阶酚醛树脂

过量的甲醛,使分子中保存的大量羟甲基与余下酚核的活性点进一步缩聚反应,当这些分子继续增长形成较长的链时,发生了轻度交联,此时的树脂在乙醇、丙酮中的溶解度减少,稍微有点凝胶化,其形态有点类似橡胶,我们就说此时树脂达到了B阶段,这种树脂称为乙阶酚醛树脂或半溶酚醛树脂(resitol)。乙阶酚醛树脂的特性是加热可软化,在 $110\sim 125^{\circ}\text{C}$ 时,树脂象弹性的高分子一样,可拉成长丝,但冷却后变成脆性的物质,仅能部分地溶解在丙酮或醇类溶剂中,大部分树脂在溶剂中溶胀。

将乙阶树脂进一步加热,使分子之间发生更多交联,此阶段即为C阶段,C阶段的树脂变为不溶不熔的固化树脂,称其为丙阶酚醛树脂(resite)。

热固性酚醛树脂在上述3个阶段中发生的变化,实质上是树脂的加热交联固化进程。汽车滤纸就是应用热固性酚醛树脂的加热交联固化反应,使之获得最大的强度,从而改善自身结构强度。在汽车滤纸生产中,使用甲阶

酚醛树脂浸渍,从开始浸渍处理滤纸直至滤芯经高温固化而制成成品滤芯这一全过程中所发生的反应全过程,如上所述,分为A、B、C3个阶段。这3个阶段所生成的树脂对处于浸渍处理的滤纸的作用如下:

甲阶酚醛树脂开始浸渍处理滤纸时,因该树脂分子量低以及短分子链,对滤纸尚未有增强效果。甲阶酚醛树脂浸渍的滤纸经低温干燥后,甲阶酚醛树脂在其分子不断增大,形成较长的分子链时变成乙阶酚醛树脂,含乙阶酚醛树脂的滤纸在送进折叠成形机时,因树脂仅轻度交联而未全固化,纸比较柔软可进行折叠成形,随后进入高温(150°C)固化处理阶段,在此阶段乙阶酚醛树脂在纸中形成不溶不熔的完全固化的丙阶酚醛树脂,使浸渍滤纸具有三维空间结构,使多孔体滤纸中纤维之间的孔隙被树脂间隔开,不致使孔隙堵塞,从而达到了树脂浸渍处理滤纸的目的。

值得注意的是,从市场上购来的甲阶酚醛树脂在受热时,能自动地从甲阶酚醛树脂转变为乙阶酚醛树脂,进而成为丙阶酚醛树脂。由于甲阶酚醛树脂在贮存过程中,也会逐渐发生此类变化。因此,这种树脂有一定的贮存期,一般贮存期为3个月左右。因贮存保管不善而导致甲阶酚醛树脂变为丙阶酚醛树脂则不能用来浸渍处理滤纸。

4.4 两种酚醛树脂浸渍剂的固化温度和固化程度对比

作为滤纸用的热塑性酚醛清漆树脂和甲阶酚醛树脂浸渍剂,由于它们的固化条件不相同,因此在相同的固化温度下,两者达到同一固化程度所需固化时间有差别,见图5。

4.5 酚与甲醛的摩尔比对滤纸质量的影响

在使用碱性催化剂催化制备热固性酚醛树脂时,酚与甲醛的摩尔比,对滤纸的质量有

着较大的影响。其影响结果如表 1 所示。

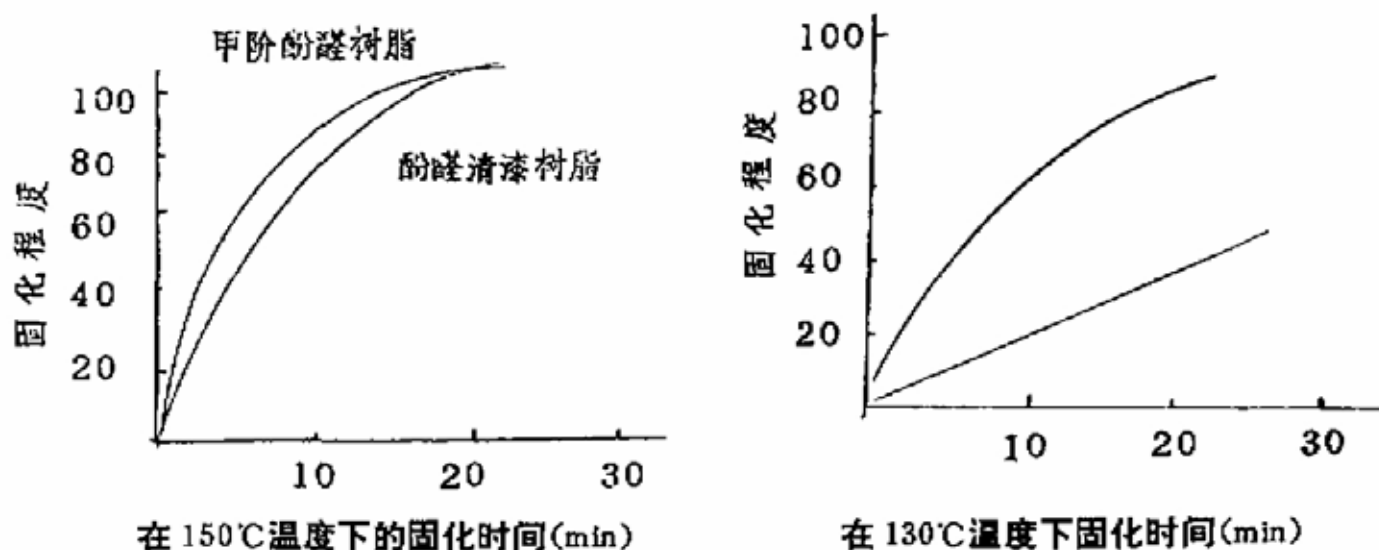


图 5 经两种树脂浸渍的滤纸的固化程度及所需时间

表 1 酚/甲醛的摩尔比对滤纸质量的影响

摩尔比 酚, 甲醛	对滤纸质量的影响
1:1	浸渍滤纸, 固化时 80% 的线性交联, 使纸张具有坚挺和柔韧的特性。但与使用较高摩尔比甲醛的树脂处理过的纸张比较, 其挺度较低, 由于此摩尔比的树脂是短分子链, 以及留在纸张中的游离酚, 使纸张的抗水度较差。
1:2	这种摩尔比树脂所含的羟甲基和二苯醚都较高。用此种树脂浸渍处理滤纸, 固化时交联密度较大, 因此挺度高, 防水性好, 耐磨度也好, 但柔韧性差。滤纸打褶时, 需要在含有一定挥发物量 (约 8%~14%) 时进行, 否则会造成褶子的破裂。
1:3	耐破度、抗张强度和抗水性都比 1:2 树脂的高得多, 但因交联密度过大, 其挺度过高, 不符合要求, 不但打褶困难, 而且在固化时, 在滤纸的任意一面上形成非多孔性固化树脂膜, 从而使滤纸透气度下降。

浸渍滤纸用的标准醇溶性酚醛树脂的酚与甲醛的摩尔比, 究竟应是多少为好呢? 在英国申请专利并获得专利权的美商孟山都公司指出, 酚与甲醛的摩尔比以 1:1~1:1.3 为好。最终滤纸的良好性能, 尤其柔韧性要求使用这样低的摩尔比酚醛树脂。高摩尔比酚醛树脂在固化时易使最终滤纸成品趋于脆化。在生产实践中, 人们发现到低摩尔比酚醛树脂的缺点, 其主要缺点是低摩尔比树脂的固化速度较慢, 以致使固化设备的线速度不能提高; 另外要求较高的固化温度, 这无形中要消耗过多的燃料, 从而造成生产不经济。此

外, 低摩尔比酚醛树脂浸渍处理的滤纸也较脆, 在打褶操作中时而发生折断现象。针对低摩尔比酚醛树脂的缺点, 美国孟山都公司提出了既能改善滤纸柔韧性, 又能快速固化的醇溶性高摩尔比酚醛树脂与聚酯酸乙烯树脂混合使用的快速固化浸渍胶液, 酚醛树脂系为甲醛/酚摩尔比为 1.5~3.0 的甲阶酚醛树脂; 聚酯酸乙烯树脂的分子量为 10000~60000, 其用量为混合胶液的 30%~50%, 聚酯酸乙烯树脂的分子量, 若超过 60000, 就有减少浸渍滤纸孔隙率的趋向。因此, 聚酯酸乙烯树脂的分子量不应超过 60000, 聚酯酸乙

烯树脂与摩尔比较高的甲阶酚醛树脂混合配制的树脂浸渍胶液对滤纸浸渍处理,将具有以下优点:

(1)聚醋酸乙烯树脂能协调和加速高摩尔比甲阶酚醛树脂的固化速率。

(2)聚醋酸乙烯树脂使脆性的高摩尔比甲阶酚醛树脂塑化,增强滤纸的柔韧性,在折褶操作中不易断裂。在使用条件下滤纸成品有较好柔韧性,应力性能良好。

经快速固化型高摩尔比酚醛树脂—聚醋酸乙烯树脂浸渍胶液浸渍处理的滤纸,在150℃温度下,浸渍滤纸中的树脂达到的固化率和所需的时间如表2所示。

表 2

在150℃下达到的固化率%	达到固化率所需的时间,min
50	2.8
70	4.3
90	6.8

5 树脂浸渍剂的剂型选择

5.1 水溶性酚醛树脂

尽管醇溶性酚醛树脂在汽车滤纸生产中的应用至今已有41年之久,但是由于配制醇溶性酚醛树脂浸渍胶液不仅要耗用大量的有机溶剂,而且有机溶剂有着造成环境污染和存在事故隐患的问题。基于这些原因,美国、波兰和捷克斯洛伐克等国家,还有我国(上海和天津),对由醇溶性酚醛树脂浸渍剂改用水溶性酚醛树脂浸渍剂的可行性进行了探讨研究。

现将国外和我国使用水溶性酚醛树脂作滤纸浸渍剂情况简介如下:

(1)美国 Ashland 化学公司认为水溶性酚醛树脂不适宜用来浸渍滤纸。在该公司撰写的题为《酚醛树脂工艺学》一文中这样报道的:低分子量酚醛树脂,由于能极佳地浸透于

纤维中,因此低分子量树脂将能支撑滤纸介质,水溶性酚醛树脂常常应用于造纸湿部,通过酸性材料之沉积在纤维上而使纸张坚挺,尽管如此,水溶性酚醛树脂却不适宜用来浸渍滤纸。其原因是水溶性酚醛树脂不是真正的低分子量酚醛树脂品种,而是一种用过量氢氧化钠使之溶解而制成的分子量更高的酚醛树脂。

当水溶性低分子量酚醛树脂在有水存在情况下骤然加热时候,加热将使表面水分蒸发,低分子量树脂与水发生共蒸馏作用。纸张通过“灯芯”作用把纸内多余的树脂和水迁移至纸表面,使纸不是太脆就是强度较差。

(2)波兰

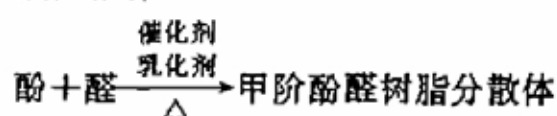
在70年代中期,波兰汽车滤纸生产者对于国产的牌号为 Modnfen 53 水溶性酚醛树脂浸渍滤纸的可行性进行探讨研究,以确定最佳的浸渍条件。研究结果表明,水溶性酚醛树脂(Modofen 53)的最佳浸渍条件是:胶液槽温为35℃,浸渍时间60s。经浸渍处理的纸,应在不超过100℃的温度中干燥,在140℃固化温度下固化10min。在这种条件下,浸渍滤纸中含30%树脂,从而获得良好过滤性能、令人满意的物理强度和高度抗水性。

(3)中国

上海:上海汽车滤纸生产厂过去曾使用水溶性酚醛树脂浸渍处理滤纸,其结果总是不甚理想,后来使用水溶性双酚酸三乙醇胺甲醛树脂,并掺配硅酮防水剂乳液浸渍处理滤纸,浸渍处理效果除了滤纸的挺度稍差外,其他性能基本上接近于醇溶性酚醛树脂浸渍处理的滤纸。

天津:天津市造纸研究所使用掺配一些助剂的水溶性酚醛树脂浸渍处理滤纸,其结果是除了滤纸的挺度需进一步改善外,其它性能达到用户使用要求。

从波兰和我国使用水溶性酚醛树脂的浸渍效果来看,通过改性和加添防水剂的水溶性酚醛树脂,用来浸渍处理滤纸具有可行性,但也存在一些问题,主要表现在强度和过滤寿命,与醇溶性酚醛树脂浸渍处理的滤纸有些差距。基于此,国外研制开发一种兼有水基和溶剂型酚醛树脂的优点的酚醛树脂水乳液。该酚醛树脂是由酚和醛在加有乳化剂、并于碱性催化剂催化下加热反应生成的甲阶酚醛树脂分散体。

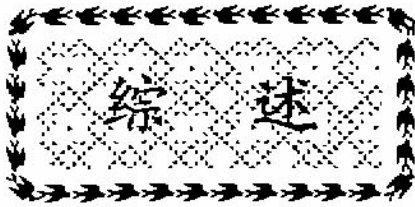


酚醛树脂水乳液含有平均粒径为 5~10 μ 、稳定的甲阶酚醛树脂粒子分散体,固含量为 40%~50%。根据需要,很容易地用水并在搅拌下,配制任何浓度的稀释溶液。酚醛树脂水乳液已应用在纸浆模制品、复合制品、

磨擦片、隔热和隔音材料上。据称,这种乳液作滤纸浸渍胶液用,其浸渍效果接近溶剂基的效果。

近年来,国外已对溶剂型热固性酚醛树脂和聚酯酸乙烯酯以及 2 种聚合物(聚酯酸乙烯酯,自交联苯代丙烯酸酯 styrene acrylate)乳液分别浸渍处理滤纸的效果进行对比研究和评价。对比结果的结论是:强度和过滤性能基本相同;水乳的缺点是,干燥和固化的总时间较长,但强度性能可在较低温度下获得,即不用高的温度固化。水乳的另一优点是节能。

从以上国外对树脂浸渍剂的剂型研究工作来看,国外对汽车滤纸用树脂浸渍剂剂型正朝向无环境污染的、节能的水乳系剂型开展研究开发与应用。(待续)



浸渍树脂在汽车滤纸 生产中的应用(二)

天津市造纸研究所

赵美英 纪玉珍

6 树脂浸渍剂组份与剂型的新发展

自 1953 年美国首次推出经醇溶性酚醛树脂浸渍处理的具有高效除杂质性能的汽车滤纸以来,欧美等国家的造纸者把使用醇溶性酚醛树脂胶液浸渍处理滤纸的生产工艺视为汽车滤纸的常规生产工艺。在常规生产工艺中所用的酚醛树脂浸渍剂有其致命的缺点,即脆性大、颜色深、呈褐色,在传统的酚醛树脂浸渍工艺中所存在的问题,主要表现在以下几方面:

(1)固化速度较慢,致使不能提高轧波处理机的线速度。固化温度较高,需耗用大量能源以达到所要求的固化程度。

(2)经醇溶性酚醛树脂浸渍处理的滤纸,要经过 B 化(溶剂挥发段)和 C 化(热固化处

理段)两个阶段,工艺较复杂,设备运转费相应增加,导致成品的成本提高。

(3)传统酚醛树脂浸渍的滤纸较脆,在轧波操作中易破裂。这种滤纸虽坚挺,但缺乏柔韧性,较难于将滤纸组装在金属滤器中。

针对上述存在的缺点与问题,国外在改进树脂浸渍剂组份及其剂型方面,开展了大量的研究工作。从 80 年代以来发表的有关滤纸用树脂浸渍剂方面的国外专利文献来看,其篇数不多,所公开的树脂浸渍剂,其剂型为溶剂型和水乳型。其组份多为改性聚酯酸乙烯树脂与酚醛树脂混合组成的复合型树脂浸渍剂;水乳型的组份以水系聚酯酸乙烯树脂为主。国外专利文献披露的几种新型树脂浸渍剂如表 3 所示。

表 3 开发的几种新型树脂浸渍剂

类 型	组 份	剂型	浸渍方式	效 果
1. 常规工艺用高温固化型复合浸渍剂	酚醛树脂+丙烯树脂	溶剂型	辊式涂布	1. 浸渍滤纸具有良好刚柔性,易于打褶加工处理; 2. 其使用寿命可与单独用醇溶性酚醛树脂浸渍滤纸相媲美。
2. 高摩尔比酚醛树脂快速固化浸渍剂	高摩尔比酚醛树脂+聚酯酸乙烯树脂	溶剂型	辊式涂布	1. 加速固化速率; 2. 增加固化后滤纸的挺度,应力性能良好。
3. 低温快速固化型浸渍剂	以聚酯酸乙烯系树脂为主+最低限量酚醛树脂	溶剂型	辊式涂布	1. 固化温度范畴 110℃~130℃, 固化时间 5~10min。 2. 减轻滤纸成品着色程度。

续表 3

类 型	组 份	剂型	浸渍方式	效 果
4. 改进透气度的低温快速固化型浸渍剂	① 丙烯酸改性醋酸乙烯系树脂+聚缩水甘油胺化合物(B) ② 羟甲基丙烯酸酰胺改性醋酸乙烯系树脂+(B) ③ 醋酸乙烯/丙烯酸 95:5 100份+(B)2份+酚醛树脂 2~3份	溶剂型	辊式涂布	1. 浸渍滤纸的强度和透气度得到进一步改善。 2. 固化温度范围 15~130℃, 固化时间 5~10min 3. 因加添(B), 使常温下固化成为可能。
5. 不固化(非固化)型水乳浸渍剂	聚醋酸乙烯树脂+聚乙烯醇+聚异氰酸盐化合物(如 TDI 或 MDI)或自我乳化型聚异氰酸盐化合物	水乳型	辊式涂布	1. 可去掉 C 化阶段或只在低温下进行干燥。 2. 浸渍滤纸的过滤性能得到改善。

表 3 所涉及的酚醛树脂为甲阶酚醛树脂,也可用与线型酚醛树脂并用的甲阶酚醛树脂或者使用含有六次甲基四胺的线型酚醛树脂。

7 新型树脂浸渍剂的专利应用实施例

结合上述浸渍剂的专利文献中的实施例,加以说明这些浸渍剂(除高摩尔比醇溶性酚醛树脂与聚醋酸乙烯树脂混合组成的浸渍剂以外)的应用及其浸渍滤纸的性能。

(1) 常规固化工艺用改进树脂浸渍剂实施例:

A、醇溶性丙烯树脂 A 的特性值:固含量为 50%,粘度为 400 厘泊(25℃),重量平均

分子量为 8000。

B、醇溶性丙烯树脂 B 的特性值:固含量为 50%,粘度为 550 厘泊(25℃),重量平均分子量为 8000。

C、醇溶性酚醛树脂:为大日本油墨化学工业(株)生产的,固含量为 60%,商品名称:ブライオーフェンフー-325。

D、滤纸:主要由棉短绒浆抄成,定量为 140g/m²,厚度为 0.6mm。

将 A 或 B 与 C 混合组成浸渍胶液,其固含量浓度用甲醇稀释,组成物用量及浸渍后滤纸的性能见表 4。

表 4 高温固化型复合浸渍剂与单一酚醛树脂所浸渍处理的滤纸性能比较

		1	2	对比例
浸渍[*1] 剂胶 液的 组成 (份)	甲阶酚醛树脂 [*2] [牌号ブライオーフェンフー-325,大油墨化学工业(株)] 丙烯树脂 ^A ^B 磷酸酯[ベツカミンリ-198 大油墨化学工业(株)] 甲醇	50(30%) 140(70%) 810	50(30%) 140(70%) 2 813	167(100%) 833

续表 4

		1	2	对比例	
树脂固含量附着量,(份)[*3]		17.5	16.9	16.5	
固化条件,℃/min		150/10	100/2	150/10	
试验项目	耐破应力,kg/cm ² 湿强度,kg/cm ²	3.5 1.5	3.4 1.8	3.4 3800	
	挺度 g-cm	干燥 煮沸后	3200 1800	3000 1600	3800 2100
	打褶加工性		良好	良好	不好,有折痕
	耐油 试验	过滤效率 % 使用寿命,b[*4]	85—93 49	84—90 45	不能测定 不能测定

注 [*1]:浸渍剂胶液中的树脂固含量浓度为 10%。

[*2]:()内的数字是树脂固含量浓度。

[*3]:树脂附着量,对浸渍前滤纸(以 100 份重量计)。

[*4]:压力损失为 1kg/cm²。

这种混合浸渍剂适合于须经过 C 化工序的浸渍滤纸,用它浸渍处理的滤纸不会象原来的酚醛树脂浸渍滤纸 C 化工序后那么硬,因此该滤纸在打褶加工机上容易弯曲,特别是在弯曲时不易产生裂痕。用它制作油滤清器的油滤纸,在过滤热油(80℃)时的使用寿命可与原来酚醛树脂浸渍的油滤纸相媲美。

(2)低温快速固化型浸渍剂

实施例:

A:按表 5 给出的条件,将含有 10%N-羟甲基丙烯酰胺的改性醋酸乙烯树脂的甲醛溶液(树脂固含量 70%)作为浸渍液,对定量

为 90g/m²、厚度为 0.3mm 的无纺布进行浸渍处理。浸渍后的无纺布经风干挥发掉甲醇,然后在 130℃下固化 5min,便得到作汽车滤纸用浸渍无纺布滤纸成品。

B:按表 5 给出的用量,将改性的醋酸乙烯树脂的甲醇溶液与甲阶酚醛树脂的甲醇溶液进行混合(混合溶液中的树脂固含量浓度调整为 10%),把此混合液作为浸渍液使用。如同 A 方法制成汽车滤纸用浸渍无纺布滤纸成品。

测定浸渍无纺布滤纸(A 和 B)的性能,列于表 5。

表 5 改性醋酸乙烯系树脂用量及其浸渍纸性能

醋酸乙烯系树脂		酚醛树脂	固化条件		抗张强度 kg/25mm		透气性	着色 程度
改性剂	含量%	用量	温度℃	时间 min	湿态	干态		
A·N-羟甲基丙烯酰胺	10	—	130	5	4.0	15.5	0.7	5
B·N-羟甲基丙烯酰胺	10	20	130	5	4.5	17.3	0.7	3
酚醛树脂(单独)			150	15	1.5	9.5	0.7	1
滤纸原纸					0.1	2.8	0.6	—

注:着色程度:以目测评价,分 5 级。5 级为完全没有着色,保持无纺布原有的颜色。1 级:完全变色。

这种浸渍剂的固化温度比原来酚醛树脂的低些,固化时间短得多;其最大特点是改善了浸渍滤纸的着色程度。

(3)改进透气度的低温快速化型浸渍剂

实施例:

由醋酸乙烯系树脂和酚醛树脂混合组成的浸渍剂溶液浸渍处理的滤纸,可在低温、短时间里进行固化处理。固化后浸渍滤纸的强度比单独使用酚醛树脂浸渍处理滤纸高得多。但是,该浸渍滤纸不能满足目前高效滤清器对其用的滤纸的高质量和高物性方面的要求。从固化作业考虑,人们期望能在常温下使浸渍滤纸固化。于是,据此要求,开发了能改善透气度的低温快速固化型浸渍剂。这种浸渍剂的特征在于在醋酸乙烯系树脂中,抑或在醋酸乙烯系树脂与酚醛树脂所组成的混合物中,加添聚缩水甘油胺化合物(ボソグリシジルリシン化合物)。所选用的聚缩

水甘油胺化合物的分子中,是含有2个以上(通常为4个)的环氧基,例如,N·N·二缩水甘油基苯胺,NN·二缩水甘油基甲苯胺等。如果醋酸乙烯系树脂为100份(重量计)时,则该化合物用量为0.1~10份,最好是1~5份。若用量在0.1份以下,则固化不充分;若高于10,则降低浸渍滤纸的弹性,从而不具有实用性。

实施例:在含有3%丙烯酸的改性醋酸乙烯树脂的甲醇溶液(树脂固含量为20%)中,加入2份N、N、N'、N'—四缩水甘油基—m—二甲苯二胺(牌号:ラトラッドソ日本三菱煤气化学[株]制)。将其作为浸渍液。浸渍处理定量为190g/m²、厚0.6mm的无纺布(机制滤纸也可以),而后风干挥发甲醇,再在60℃温度下固化10min,或在130℃温度下固化5min,便可得到具有强度、良好的透气性和加工性能的浸渍滤纸。其性能见表6。

表6 使用加添和不加添聚缩水甘油胺化合物的改性醋酸乙烯系树脂浸渍液浸渍处理滤纸的固化条件及其性能对比

浸渍液组份		实施例		对照例	
		丙烯酸改性醋酸乙烯系树脂 ラトラッドソ		丙烯酸改性醋酸乙烯系树脂 —	
固化条件	温度℃	60	130	60	130
	时间 min	10	5	10	5
强度	常态耐破应力 kg/cm ²	3.2	3.5	2.3	2.7
	耐水耐破应力 kg/cm ²	1.7	2.1	0	0.8
	湿态下抗张强度 kg/25mm	4.9	6.1	1.2	3.2
	湿态下伸长率%	0.7	0.6	1.6	1.4
打褶加工性		0	0	0	△ 稍有些裂纹
透气性 mmHg	10 l/min	3.1	2.9	3.5	3.3
	40 l/min	13.2	12.9	14.7	13.3

注:ラトラッドソ系为日本三菱煤气(株)生产的N、N、N'、N'—四缩水甘油基—m—二甲苯二胺

参照表 7 所示的条件和实施例的方法配制含酚醛树脂的浸渍液,并用它浸渍处理滤

纸和测定其性能(见表 7)。

表 7 3 种组份混合组成的浸渍液浸渍处理滤纸固化条件及其性能

浸渍液组份		实 施 例		实 施 例		
		醋酸乙烯树脂		醋酸乙烯, 丙烯酸 95, 5(100)		
		酚醛系树脂		(20)		
		聚缩水甘油苯胺 化 合 物		テトラッドC (2)		
固化条件		温度 °C	70	130	70	130
		时间 min	10	5	10	5
常态下耐破应力 kg/cm ²		2.9	3.4	2.8	3.2	
耐水耐破应力 kg/cm ²		1.7	2.2	1.5	2.0	
湿态下抗张强度 kg/25mm		4.8	6.1	4.5	5.8	
湿态下伸长率 %		0.9	0.7	1.0	0.7	
打褶加工性		0	0	0	0	
透气性 mmHg		10 l/min	3.2	2.9	3.2	3.1
		40 l/min	13.6	13.1	13.7	13.3

注:()是配比重量(份);

テトラッドC:N,N',N'——四缩水甘油基双胺甲基环己烷“0”:表示打褶加工性良好。

(4)非固化型浸渍剂水乳液

专利指出,由于醋酸乙烯—丙烯酸系乳液本身所含有的水份的蒸发潜热大,光靠浸渍后短时间的干燥,是得不到热固化效果的;再说这种热塑性树脂不能发挥充分的热固化效应。因此,砍掉最后一道的低温固化工序(低温固化型滤纸)或非固化型滤纸的硬化干燥工序,将得不到具有令人满意的强度的浸渍滤纸产品,也就是说,把这种纸作为空气滤清器用的滤纸时,存在耐破强度低、吸湿时的刚性显著低下和打褶加工的滤纸成品的过滤性能显著降低等缺点。

针对水系醋酸乙烯树脂类乳液作滤纸用浸渍液时所存在的缺点,提出于浸渍液中加添能在水中分散乳化且含有 2 个以上的异氰酸盐基的化合物(其用量为浸渍液的 0.5%~20%,以重量计)和最后根据需要再加添含有 2 个以上羟基的亲水性高分子化合物

(其用量为水系树脂乳液的 0.1%~20%,重量计)的非固化型浸渍水乳液。

所述的含有 2 个以上异氰酸盐基的化合物(以下简称为聚异氰酸盐化合物),典型的有甲苯二异氰酸盐(TDI)、粗 TDI、二苯甲烷二异氰酸盐(MDI)、粗 MDI、三苯甲烷三异氰酸盐,还有聚甲烯聚苯异氰酸盐等,或者是从聚异氰酸盐化合物诱导下来的自我乳化型聚异氰酸盐化合物等。可在其中加添表面活性剂,用量为化合物的 0.01%~20%(重量计)。

聚异氰酸盐化合物的添加量,以水系树脂乳液组成的浸渍液为基准,为该浸渍母液的 0.5%~30%(重量计),最好是在 1%~25%(重量计)范围内。添加量太少时,效果不显著;添加量过多时,其剩余部分只与水反应,因此无助于所要达到的过滤性能的进一步提高。

水乳液树脂不含任何氢氧基时,可以使用亲水性高分子化合物,这种亲水性高分子化合物是其分子中含有2个以上氢氧基、能与异氰酸盐基起反应、当树脂水乳液的水份挥发或挥散后能残留在树脂中的一种化合物。具有代表性的这种亲水性化合物是聚醚类化合物。如聚丙烯甘醇等,还有聚乙烯醇、羟乙基纤维素等。其用量最好为水系树脂乳液的0.1%~20%(重量计)。

实施例:

表8 添加与不添加聚异氰酸盐化合物的水系树脂乳液浸渍处理滤纸的各种性能对比

水系乳液树脂		实 施 例			对比例
		1	2	3	1
		ボンコート			ボンコート 2830
聚异氰酸盐化合物	种 类	コロネート			3053 ⁽⁴⁾
	添加量 ⁽¹⁾	3	6	9	—
树脂附着率, % ⁽²⁾		17.5	18.0	18.6	17.4
耐破强度 kg/cm ²		3.0	3.1	3.3	3.0
湿态耐破强度 kg/cm ²		1.8	2.1	2.3	<0.5
挺度(g-cm)	干态时	3600	3700	4000	3500
	煮沸后	1700	1900	2000	4000
水中伸长率 %		0.92	0.85	0.78	1.53
耐油标准试验	过滤效率 %	85~90	86~91	87~92	80~90
	使用寿命, h ⁽³⁾	43	44	45	10

注:(1)添加量以“份”表示,对100份浸渍母液。

(2)以浸渍前滤纸的重量为基准。

(3)压力损失为1kg/cm²。

(4)ボンコート 2830:大日本油墨化学工业(株)生产的水系聚醋酸乙烯树脂。

(5)コロネート 3053:日本聚尿烷工业(株)生产的二苯甲烷二异氰酸盐系二异氰酸盐化合物。

以上是国外专利报道的几种新型的复合型(混合型)浸渍剂胶液对滤纸进行浸渍处理的实施例以及所浸渍滤纸的各种性能的对比结果。

8 结束语

从上述浸渍剂专利的技术背景和技术特征的角度来看,国外的浸渍剂的改进与发展,促进了浸渍滤纸的固化工序的改进,由原来高温低速固化工艺,逐渐转向为低温快速固

以棉浆、棉短绒浆为主的纸浆抄制定量为140g/m²、厚度为0.6mm的纸作为滤纸用。该滤纸使用如表8所示的含聚异氰酸盐化合物的水系聚醋酸乙烯树脂浸渍乳液进行浸渍处理,使纸的重量成为浸渍前滤纸自身重量的3倍。最后将每张浸渍滤纸在120℃的循环式热风干燥机上干燥3min,之后对得到的浸渍滤纸的各种性能进行检测,其检测结果列于表8中。

化工艺,一种可以不进行最后固化加工处理,只是在低温下进行干燥的非固化型树脂浸渍剂正在发展之中;这些浸渍剂所浸渍处理的滤纸的强度、柔韧性和使用寿命都将得到进一步改善和提高。因此,由原来的酚醛树脂浸渍剂,逐步地转向为聚醋酸乙烯类树脂和改性聚醋酸乙烯类树脂浸渍剂成为浸渍滤纸用树脂的发展趋势,其中水系聚醋酸乙烯类乳液浸渍剂的发展更为引人注目。

不论是醇溶性聚醋酸乙烯树脂浸渍剂的开发,还是水乳聚醋酸乙烯树脂浸渍剂和具有稳定性的甲阶酚醛树脂水乳液的推出,都为减少酚醛树脂用量或者选用新型水乳酚醛树脂,或者不用酚醛树脂提供了新途径。同时为从事汽车滤纸产品开发和生产者选择和使用树脂类浸渍剂指明了方向。

本情报调研报告希望能引起我国从事汽车滤纸产品开发和生产者的关注与借鉴。为作为我国国民经济的支柱产业的汽车工业的发展和作为我国“八五”期间将要建成的4个15万辆轿车生产基地之一的天津汽车工业的蓬勃发展,生产出具有高附加值的优质汽车滤纸产品。

参 考 文 献

- [1] 赵美英等,汽车滤清器用滤纸及汽车配套用纸制品原纸生产与发展现状,1992. 11. 28
- [2] 杨玉昆等,合成胶粘剂:酚醛树脂化学,科技出版社,1986
- [3] 徐修成,胶粘剂及其应用,化工进展,92(1)
- [4] 颜镇,甲醛木材胶粘剂,中国粘合剂,92(16)
- [5] 王致禄,聚合物胶粘剂 P116,酚醛树脂的固化
- [6] 曹升焱,上海市造纸研究所,滤纸技术探讨
- [7] *Filtration & Separation* 1978, 15(5), 418—425
- [8] *Tappi* 1978. 6(3), 101~105
- [9] 1982 Paper synthetics conference: 278
- [10] 液体燃料过滤用滤纸的浸渍 ABIPC 1975. 45(8), 8153
- [11] 1979 Paper synthetics conference: 177~179, 183, 186
- [12] 美国专利: 4, 161, 422
- [13] 英国专利: 2, 014, 587
- [14] 手岛正博,树脂加工,1961(7), 43~49
- [15] 日本专利,特开昭 58—207918
- [16] 日本专利,昭 59—115719
- [17] 日本专利,特开昭 60—34696
- [18] 日本专利,特开昭 61—239085
- [19] 日本专利,特开平 1—260097