

DOI:10.12171/j.1000-1522.20200317

DSC 法研究水分含量对低分子量 MUF 树脂固化特性的影响

李中昊¹ 李贤军¹ 张晓萌¹ 吕建雄¹ 周川玲¹ 徐康^{1,2}

(1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410004; 2. 浙江省林业科学研究院, 浙江杭州 310023)

摘要:【目的】探究水分含量对低分子量三聚氰胺脲醛(MUF)树脂溶液固化特性的影响,为阐明树脂浸渍材在不同干燥阶段、不同空间层位中的树脂固化特性提供数据支撑。【方法】以实验室自制的 MUF 树脂溶液为研究对象,将其稀释成 20%、30%、40%、50% 后进行升温差示扫描量热测试(DSC),通过外推法消除升温速率对峰顶温度的影响,拟合求解其最佳固化温度,定性阐述水分含量对 MUF 树脂固化特性的影响,并运用 Kissinger 微分法和 Flynn-Wall-Ozawa 积分法计算 20%、30%、40%、50% 树脂溶液固化反应的表现活化能,定量分析水分对树脂固化特性的影响。【结果】随着 MUF 树脂溶液质量分数的降低,DSC 曲线中峰顶温度整体上呈现向高温方向偏移的趋势,但是在升温速率 15 和 20 °C/min 条件下,20% 树脂溶液 DSC 曲线的峰顶温度峰位置向低温区域发生了偏移;通过外推法得到的 20%、30%、40%、50% MUF 树脂溶液的最佳固化温度分别为 93.99、90.71、85.46 和 79.71 °C;运用 Kissinger 微分法计算得到其表现活化能分别为 92.94、82.37、65.93 和 50.68 kJ/mol,其结果与 Flynn-Wall-Ozawa 积分法验算结果相近。【结论】整体上,消除升温速率的影响后,水分对树脂固化反应起阻碍作用,并且水分越多,阻碍效应越明显;但在较高升温速率(15 和 20 °C/min)条件下,20%MUF 树脂溶液的 DSC 测试结果表明水分促进树脂固化反应,这可能是由分子运动加剧造成的。

关键词: 差示扫描量热法;三聚氰胺脲醛树脂;固化特性;表现活化能

中图分类号: TQ433.4⁺3 文献标志码: A 文章编号: 1000-1522(2021)01-0119-08

引文格式: 李中昊,李贤军,张晓萌,等. DSC 法研究水分含量对低分子量 MUF 树脂固化特性的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2021, 43(1): 119-126. Li Zhonghao, Li Xianjun, Zhang Xiaomeng, et al. Effects of moisture content on curing characteristics of low molecular mass melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin by differential scanning calorimetry (DSC) method [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2021, 43(1): 119-126.

Effects of moisture content on curing characteristics of low molecular mass melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin by differential scanning calorimetry (DSC) method

Li Zhonghao¹ Li Xianjun¹ Zhang Xiaomeng¹ Lü Jianxiong¹ Zhou Chuanling¹ Xu Kang^{1,2}

(1. College of Material Science and Engineering, Central South University of

Forestry and Technology, Changsha 410004, Hunan, China;

2. Zhejiang Academy of Forestry, Hangzhou 310023, Zhejiang, China)

Abstract: [Objective] In order to clarify the resin curing characteristics of the resin impregnated wood in different spatial layers during different drying stages, the effects of moisture content on resin solution curing process were studied. [Method] The melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin solution prepared in the laboratory was diluted to 20%, 30%, 40% and 50%, respectively. Then, they were analyzed by differential

收稿日期: 2020-10-20 修回日期: 2020-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(31800479), 湖南省自然科学基金项目(2020JJ5978), 湖南省教育厅优秀青年项目(19B592), 中南林业科技大学引进人才科研启动基金项目(2019YJ015)。

第一作者: 李中昊。研究方向: 木材功能性改良。Email: Lzh9684@163.com 地址: 410004 湖南省长沙市韶山南路 498 号中南林业科技大学。

责任作者: 徐康, 博士, 硕士生导师。主要研究方向: 木材功能性改良和木材干燥。Email: xkang86@126.com 地址: 同上。

本刊网址: <http://j.bjfu.edu.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

scanning calorimetry (DSC) method. Without the effect of heating rate, the optimum curing temperature was obtained by extrapolation method to clarify the effect of moisture on MUF resin curing characteristics qualitatively. The apparent activation energy of resin solution, which was diluted to 20%, 30%, 40% and 50%, was calculated by the Kissinger differential method and Flynn-Wall-Ozawa integral method, to quantify the effect of moisture on resin curing process. [Result] The peak temperature (T_p) tended to shift to the higher temperature with the decrease of mass fraction of MUF resin solution. Under the heating rate of 15 and 20 °C/min, the T_p of 20% resin solution shifted to the lower temperature region. The optimum curing temperatures of 20%, 30%, 40% and 50% MUF resin solution were 93.99, 90.71, 85.46 and 79.71 °C, respectively. And their apparent activation energies calculated by Kissinger differential method were 92.94, 82.37, 65.93 and 50.68 kJ/mol, respectively, which were similar to those of the Flynn-Wall-Ozawa integral method. [Conclusion] Generally, the moisture hinders the resin solution curing reaction in the absence of heating rate effect, and the blocking effect increases with the increase of moisture content. However, in the condition of higher heating rate (15 and 20 °C/min), the DSC result of 20% resin solution shows that the moisture promotes the resin curing process, which might due to the drastic molecular movement.

Key words: differential scanning calorimetry (DSC) method; melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin; curing characteristics; apparent activation energy

低分子量热固性树脂浸渍改性是一种常用的木材改性技术,可以显著提高木材密度、力学强度,并改善木材的尺寸稳定性^[1-4],是木材尤其是人工速生木材提质增值利用的重要手段。木材低分子量树脂浸渍改性包括木材真空-加压浸渍处理以及浸渍后木材的干燥处理。其中浸渍材干燥是影响最终改性效果的重要环节,也是制约木材树脂浸渍改性产业化的关键瓶颈^[5-7],相关研究正逐步引起研究人员的关注与重视。目前,已初步开展的相关研究主要包括:酚醛(phenol-formaldehyde, PF)树脂浸渍毛白杨(*Populus tomentosa*)木材的常规干燥与高温干燥^[6],PF树脂浸渍杉木(*Cunninghamia Lanceolata*)^[8],脲醛(urea-formaldehyde, UF)树脂浸渍毛白杨木材的常规干燥^[9]和UF树脂浸渍杉木的过热蒸汽干燥^[10]。此外,也有学者采用热压干燥^[11-12]、微波干燥^[13]、真空干燥^[14]等方法对浸渍材进行干燥或固化处理,但并未对其干燥特性、干燥工艺开展系统研究。

相比未改性木材的干燥,树脂浸渍材的干燥更为复杂。树脂溶液浸渍入木材复杂的多尺度孔隙结构后,形成了由无数个“单元化”微纳结构组成的“木材-水分-树脂”体系^[15-17]。体系在不同干燥阶段的整体水分含量,以及表层至芯层的分层水分含量均存在差异,即水分迁移蒸发造成的含量变化是时间与空间的函数,而水分迁移蒸发与树脂脱水缩聚又存在相互影响^[5,18-19],导致了树脂浸渍材热质迁移与应力发展过程更为复杂,干燥工艺和干燥质量控制难度加大^[7]。以常规干燥为例,若干燥温度较低,则表层中的水分迁移速率慢,不仅延长了干燥时间,且影响树脂的固化进程,易导致树脂固化不完全,最终影

响树脂浸渍材的力学性能并增加其吸湿性能^[20];若干燥温度较高,则可能导致木材表层中的树脂在干燥初期快速固化,固化的树脂沉积在木材细胞腔甚至木材细胞壁中,阻碍木材芯层中的水分向外迁移,严重影响整体干燥效率^[6-7,21]。由此可知,树脂浸渍材干燥特性研究的复杂性是由木材特殊的结构以及干燥过程中树脂溶液体系中水分蒸发与树脂缩聚相互影响所共同引起的。为阐明树脂浸渍材的干燥特性,有必要先理清树脂溶液的固化特性,特别是水分对树脂固化特性的影响。

热固性树脂的固化过程一般都伴随有明显的热效应,因此可使用热分析方法测试。常用的热分析包括热焓分析和动态热机械分析(dynamic mechanical analysis, DMA),热焓分析包括差示热分析法(differential thermal analysis, DTA)和差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)。DTA与DSC原理相似,两者都可用于树脂固化研究,但相较而言,DSC法可直接测量固化过程中的热焓数据,操作方便,分辨率高,便于分析测量,因此在树脂固化研究中DSC法最为常用,是目前研究热固性树脂固化动力学最常用的方法之一^[22]。DSC法得到的数据经动力学计算可获得树脂固化反应的“动力学三因子”,即固化反应表观活化能 E_a 、频率因子 A 和机理函数 $f(\alpha)$ 。目前,动力学理论计算模型较多,其具体应用往往与热分析试验设计有关^[23]。

本研究以实验室自制的低分子量三聚氰胺脲醛(melamine-urea-formaldehyde, MUF)树脂为研究对象,对20%、30%、40%、50%树脂溶液进行升温DSC测试,研究水分含量对MUF树脂固化特性的影响,

并运用 Kissinger 微分法和 Flynn-Wall-Ozawa 积分法计算 4 种树脂溶液固化反应的表现活化能, 为后续研究 MUF 树脂浸渍材干燥过程中水分对树脂固化的影响机制提供数据支撑。

1 材料与方 法

1.1 材 料

试验原料主要为甲醛(37%, 分析纯)、甲醇(分析纯)、三聚氰胺(化学纯)、尿素(分析纯)等, 均购置于国药集团化学试剂有限公司。40% NaOH、20% NaOH、10% HCl 溶液, 均为实验室配制。低分子量液 MUF 树脂由实验室自制, 主要制备流程如图 1 所示, 得到黏度 5.4 mPa·s, 固含量 53.2%(质量分数), pH 7.5, 水混比 > 9, 颜色为无色透明的树脂溶液。用蒸馏水将其质量分数配制成 20%、30%、40%、50% 后备用。

1.2 方 法

试验设备为差示扫描量热仪(TA 公司, Q20)。取 3 mg 左右样品至于标准铝坩锅中, 加盖(盖上扎孔), 空铝坩锅做参比。在 15~180 °C 温度条件下进行升温 DSC 测试。设置升温速率分别为 5、10、15、20 °C/min。所有样品测试均在高纯氮气保护下进行。

2 结果与讨论

2.1 不同质量分数 MUF 树脂溶液 DSC 曲线分析

图 2 为 20%、30%、40%、50% MUF 树脂溶液在 5、10、15、20 °C/min 升温速率条件下的 DSC 曲线。通常来说树脂固化过程是放热反应, MUF 树脂及改性 MUF 树脂固化过程均表现为吸热反应, 这可能是由于 MUF 树脂固化过程断键吸收的能量大于成键的释放能量、水分蒸发等多种因素共同引起。从图 2 中可以看出: 20%、30%、40%、50% MUF 树脂溶液 DSC 曲线在低温区(80~120 °C)均出现了一个吸热峰, 而随着升温速率升高, 30%、40%、50% 树脂溶液在高温区(120~140 °C)又出现了另一个吸热峰。出

现两个吸热峰的原因可能是: MUF 树脂体系中除了主要成分 MUF 之外, 还可能同时存在三聚氰胺甲醛树脂(melamine-formaldehyde, MF)体系与脲醛树脂体系。各体系中反应物具有不同的反应活性, 因此, MUF 树脂的 DSC 测试曲线中可能会出现几个不同温度区域的吸热峰^[24]。目前, 关于 MUF 树脂的 DSC 曲线中的两个吸热峰的具体归属还存在一定争议。其中, 王辉等^[25]认为 MUF 共缩聚树脂中, 低温区的吸热峰主要来自脲醛树脂体系中尿素之间亚甲基(-CH₂-)的形成, 高温区的吸热峰可能存在多种体系的反应, 既有三聚氰胺甲醛体系、尿素甲醛体系, 也有共缩聚体系的存在。Pizzi 等^[26]认为低温区的吸热峰主要是由三聚氰胺甲醛体系的亚甲基键、二亚甲基醚键(-CH₂-O-CH₂-)形成, 高温区的吸热峰主要由三聚氰胺甲醛尿素共缩聚体系中的-CH₂-、-CH₂-O-CH₂-形成。而 Jones 等^[27]指出: -CH₂-O-CH₂-与环状结构三聚氰胺相连(图 3a)比-CH₂-与环状结构三聚氰胺相连(图 3b)更加稳定, 而-CH₂-O-CH₂-与非环结构尿素相连(图 3c)比-CH₂-与非环状结构的尿素相连(图 3d)更容易断裂。因此, 高温区的吸热峰还可能由不同结构单元连接的-CH₂-与-CH₂-O-CH₂-断裂造成的。

树脂溶液的 DSC 曲线中低温区的吸热峰主要是由自由水蒸发和树脂固化共同作用形成的。由于树脂在低温区域已初步固化交联, 而高温区域下自由水可快速蒸发^[25], 因此水分主要影响低温区域树脂固化的反应进程, 从而影响低温区的吸热峰。从图 2a、2b 中可以看出: 在升温速率为 5 和 10 °C/min 的条件下, 随着树脂溶液质量分数的递减, 即溶液中水分含量增加, 低温区吸热峰的峰顶温度向高温方向移动。这表现为水分对树脂固化过程有一定阻碍作用。一方面, 这可能是由于 MUF 中的各个体系的聚合反应均为平衡可逆缩聚反应^[28], 且水是缩聚反应的产物之一, 因此水分的存在可能抑制缩聚反应正向进行; 另一方面, 从分子运动角度来说, 树脂溶

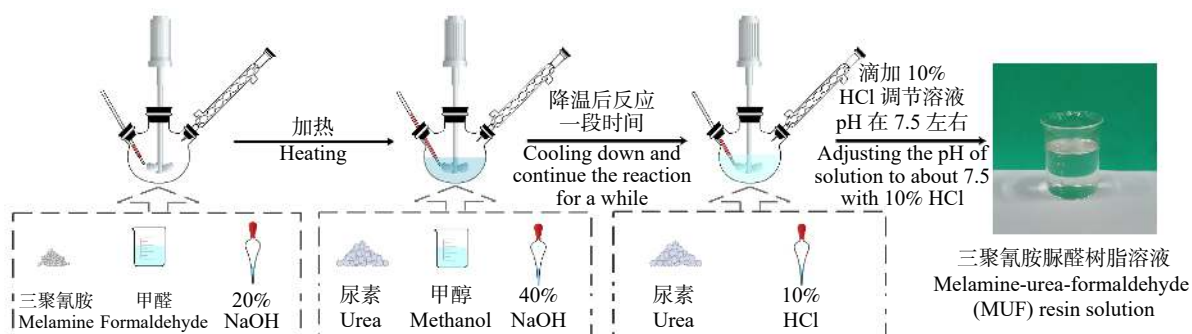


图 1 低分子量 MUF 树脂溶液制备流程

Fig. 1 Preparing process of low molecular mass MUF resin solution

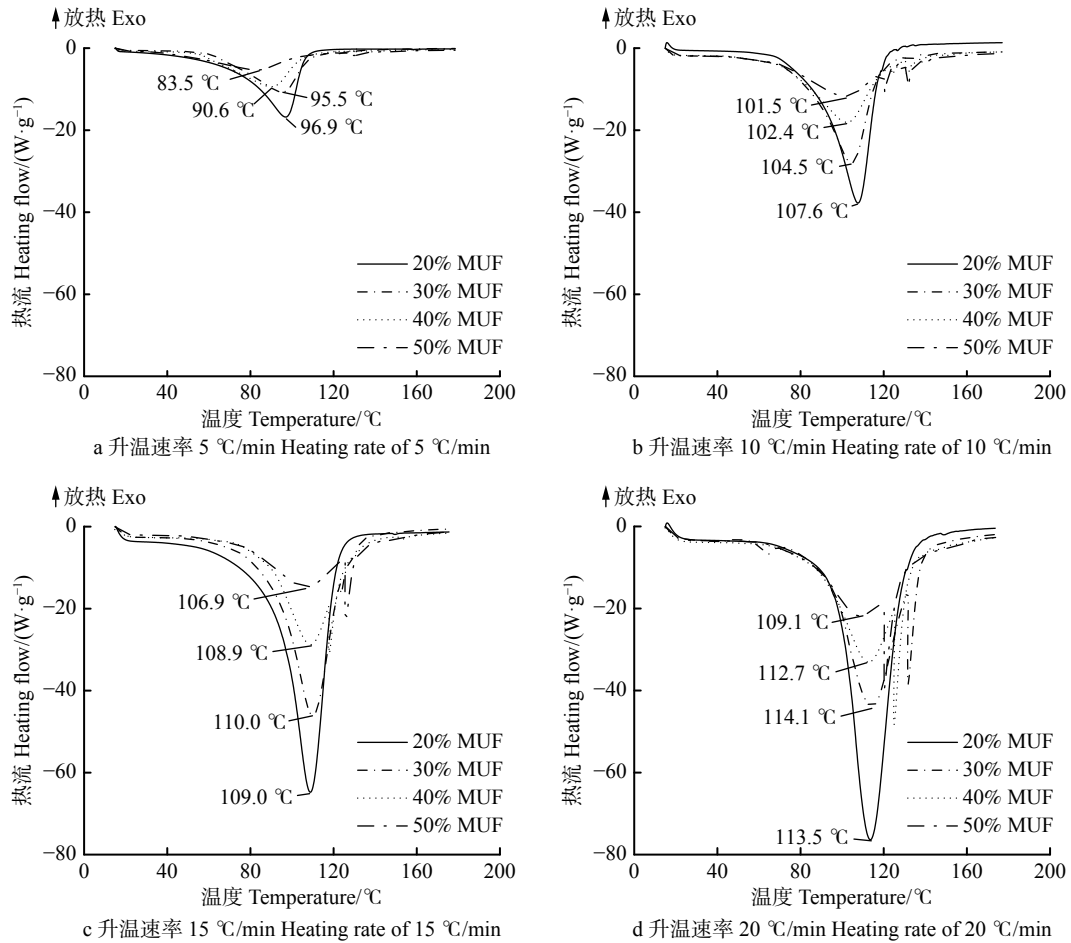


图2 不同质量分数MUF树脂溶液的不同升温速率DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of different heating rates of MUF resin solution with different mass fractions

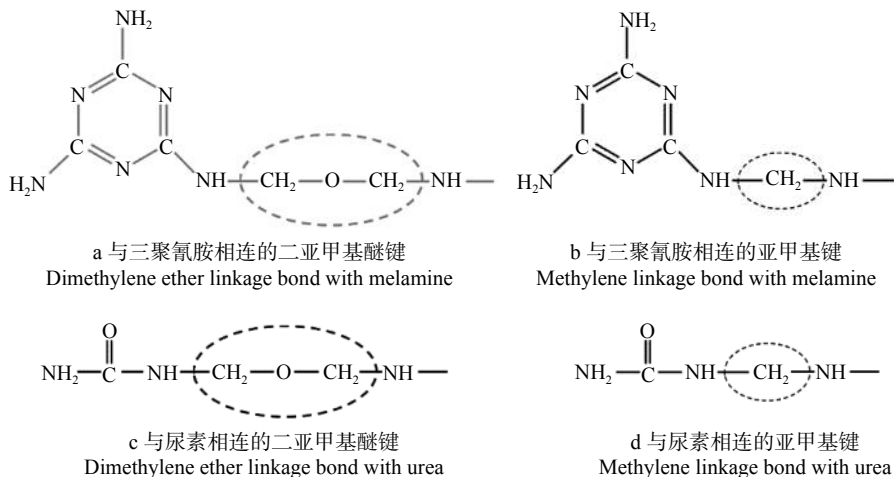


图3 与不同结构单元相连的二亚甲基醚键和亚甲基键

Fig. 3 Dimethylene ether and methylene linkage with different structural units

液中水分含量高可能降低分子上反应基团间的碰撞概率,导致缩聚反应受阻。从图2c、2d中可以看出:在升温速率为15和20 °C/min的条件下,20%树脂溶液的DSC曲线的峰顶温度相比于30%树脂溶液的向低温区域发生了偏移。这表明水分对树脂溶液固化过程有一定的促进作用,这可能是由于升温速率加快后,体系在单位时间将吸收更多的热量,体系

中溶质分子与溶剂分子运动更加剧烈,导致反应基团运动性提高,增加了分子上反应基团间的碰撞概率,进而缩聚反应速率提高^[29-30]。由此可知:水分对树脂溶液固化进程可能存在双重影响,一方面水分可以抑制树脂固化反应,但在一定条件下又可能促进树脂的固化反应进程。此外,从图2中还可以看出:升温速率对树脂固化过程有一定的影响,可能影

响峰顶温度的位置。下面将通过外推法消除升温速率的影响,讨论 20%、30%、40%、50% MUF 树脂溶液的最佳固化温度和固化特性。

2.2 不同质量分数 MUF 树脂溶液最佳固化温度

DSC 表征热固性树脂固化过程时,假设体系中的热量产生速率正比于树脂固化速率^[23],因此升温 DSC 曲线中的峰值意味着树脂固化速率的峰值,峰顶温度则意味着树脂最佳固化温度。对 MUF 树脂溶液进行升温 DSC 测试过程中,树脂溶液的峰顶温度随着升温速率改变而改变,因此通过峰顶温度判断树脂固化特性可能不够准确,且此时各个质量分数树脂溶液的峰顶温度也无法视作其最佳固化温度。因而,通过外推法得到升温速率为 0 °C/min 时的各个质量分数树脂溶液固化峰顶温度以及其最佳固化温度,可以更准确地说明水分含量对树脂溶液固化特性的影响。

图 4 为 20%、30%、40%、50% MUF 树脂溶液在 4 个升温速率下的峰顶温度与升温速率的拟合关系图,将每条拟合直线延长至纵坐标相交时得到截距,此截距即为升温速率为 0 °C/min 条件下的峰顶温度,由此获得 20%、30%、40%、50% 树脂溶液在升温

速率为 0 °C/min 条件下的峰顶温度分别为 93.99、90.71、85.46、79.71 °C。结果表明:在不受升温速率影响的条件下,随着树脂溶液质量分数的降低,其峰顶温度逐步向高温区域移动,表现出水分对树脂固化过程起到抑制作用。但水分也可能对树脂溶液固化过程起到促进作用,例如:升温速率为 15 和 20 °C/min 时,20% 树脂溶液的 DSC 曲线的峰顶温度相比于 30% 树脂溶液的向低温区域发生了偏移,表现水分对树脂固化交联过程起到了促进作用。从反应动力学角度来说,这一现象可能是由于树脂溶液固化过程升温速率提高,降低了其体系固化的表观活化能,导致体系中分子之间的脱水缩合更容易进行。20%、30%、40%、50% 树脂溶液固化反应的表观活化能可以通过 Kissinger 微分法进行计算,进一步定量分析水分对树脂溶液固化反应的影响。

2.3 不同质量分数 MUF 树脂溶液固化反应表观活化能

为比较不同质量分数树脂溶液固化过程的难易程度,通常采用 Kissinger 微分法和 Flynn-Wall-Ozawa 积分法(简称 Ozawa 积分法)处理升温模式 DSC 法得到的数据。与其他方法相比,Ozawa 积分法避免

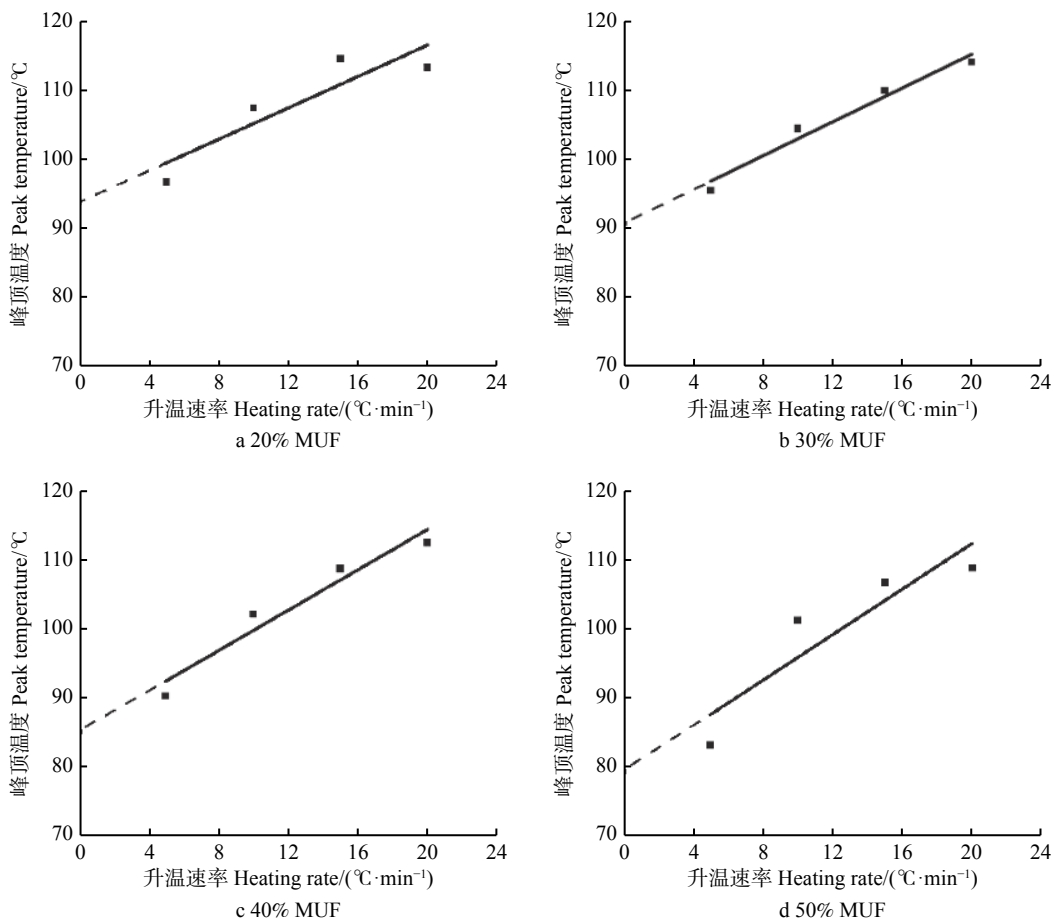


图 4 不同质量分数 MUF 树脂溶液峰顶温度对升温速率的线性拟合关系图

Fig. 4 Linear fitting diagram of peak temperature versus the heating rate of MUF resin solution with different mass fractions

了因反应机理函数的假设不同而可能带来的误差,因此通常被研究人员用来检验假设反应机理函数求出的活化能的准确性。因此,本文首先运用 Kissinger 微分法^[31] 计算低分子量 MUF 树脂溶液固化反应表观活化能,再通过 Ozawa 积分法^[32] 对 Kissinger 微分法的计算结果进行验算。

固化反应过程的基本动力学关系式可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

式中: α 为固化过程树脂转化率或反应程度, t 为反应时间, $k(T)$ 是温度 T 的函数, $f(\alpha)$ 为树脂固化反应机理函数。

Kissinger 在处理上述动力学方程时,假设反应机理函数 $f(\alpha)$ 符合 n 级反应模型,即:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (2)$$

式中: n 为反应级数。

将式(2)代入式(1)中,得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1-\alpha)^n \quad (3)$$

$k(T)$ 可用 Arrhenius 公式表示:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

式中: T 为差示扫描量热仪中某一时刻的温度, A 为频率因子, E_a 为固化反应表观活化能, R 为气体常数 (8.314 J/(mol·K))。

将式(4)代入式(3)中,得:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-\alpha)^n \quad (5)$$

式(5)两边同时对 t 求导,得:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = A \frac{E_a}{RT^2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{dT}{dt} (1-\alpha)^n - \frac{d\alpha}{dt} A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) n(1-\alpha)^{n-1} \quad (6)$$

将 $A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-\alpha)^n = \frac{d\alpha}{dt}$ 代入式(6),得:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = \frac{d\alpha}{dt} \left(\frac{E_a}{RT^2} \frac{dT}{dt} - A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) n(1-\alpha)^{n-1} \right) \quad (7)$$

DSC 曲线达到峰值时,即 T 达到峰顶温度 T_p 时,此时固化速率达到最大值,固化速率对时间的二阶导数 $\frac{d}{dt} \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = 0$, Kissinger 认为 $n(1-\alpha)^{n-1}$ 与升温速率无关,其值近似等于 1,且 $\frac{dT}{dt} = \beta$,代入式(7):

$$\frac{E_a}{RT_p^2} \beta = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (8)$$

对式(8)两边同时取自然对数:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (9)$$

通过 Kissinger 微分法研究升温速率与树脂溶液固化反应峰值温度之间的关系,可以求得固化反应表观活化能。根据表 1 中的数据,绘制 20%、30%、40%、50% MUF 树脂溶液 $\ln(\beta/T_p^2) = a + b \frac{1}{T_p}$ 的曲线,并按式(9)进行拟合,得到的直线斜率为 $-\frac{E_a}{R}$ 。通过进一步计算得到 20%、30%、40%、50% 树脂溶液的活化能分别为 92.94、82.37、65.93、50.68 kJ/mol。

升温 DSC 数据的另一种常用的处理方法是 Ozawa 积分法,其常用于验算基于假设反应机理函数方法求出的活化能,例如假设反应机理函数 $f(\alpha)$ 符合 n 级反应模型的 Kissinger 微分法。

Ozawa 方程的一般形式为:

$$\lg \beta = \lg\left(\frac{AE_a}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

式中: β 为升温速率, $G(\alpha)$ 为固化反应机理函数的积分形式。各放热峰的峰顶温度处的固化程度值近似相等,因此可将式(10)简化为 $\lg \beta = m + n \frac{1}{T}$ 。

将升温 DSC 得到的数据,按 $\lg \beta = m + n \frac{1}{T}$ 进行线性拟合,获得直线斜率为 $-0.4567 \frac{E_a}{R}$ 。通过进一步计算得 20%、30%、40%、50% 树脂溶液的活化能分

表 1 MUF 树脂溶液固化反应表观活化能

Tab. 1 Apparent activation energy of MUF resin solution during curing process

| 参数 Parameter | 20% MUF | | | | 30% MUF | | | | 40% MUF | | | | 50% MUF | | | |
|--|---|------|------|------|--|------|------|------|--|------|------|------|---|------|------|------|
| β (°C·min ⁻¹) | 5 | 10 | 15 | 20 | 5 | 10 | 15 | 20 | 5 | 10 | 15 | 20 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| $-\ln(\beta/T_p^2)$ | 10 | 9.6 | 9.2 | 8.9 | 10 | 9.6 | 9.2 | 8.9 | 10 | 9.6 | 9.2 | 8.9 | 10 | 9.5 | 9.2 | 8.9 |
| $(1/T_p) \times 10^3$ | 2.7 | 2.62 | 2.61 | 2.59 | 2.71 | 2.65 | 2.61 | 2.58 | 2.75 | 2.67 | 2.62 | 2.59 | 2.75 | 2.67 | 2.63 | 2.62 |
| $\ln(\beta/T_p^2) = a + b \frac{1}{T_p}$ | $\ln(\beta/T_p^2) = -11.18 \frac{1}{T_p} + 19.96$ | | | | $\ln(\beta/T_p^2) = -9.90 \frac{1}{T_p} + 16.66$ | | | | $\ln(\beta/T_p^2) = -7.93 \frac{1}{T_p} + 11.60$ | | | | $\ln(\beta/T_p^2) = -6.10 \frac{1}{T_p} + 6.90$ | | | |
| E_a (kJ·mol ⁻¹) | 92.94 | | | | 82.37 | | | | 65.93 | | | | 50.68 | | | |

注: β 为升温速率; T_p 为峰顶温度; E_a 为固化反应表观活化能。Notes: β is heating rate, T_p is peak temperature, and E_a is apparent activation energy of curing reaction.

别为 94.35、84.29、68.61、54.03 kJ/mol, Ozawa 积分法计算得到的表观活化能普遍大于 Kissinger 微分法计算得到的表观活化能,但其结果与 Kissinger 微分法得到的表观活化能误差均在 10% 之内。根据有效碰撞理论,反应物分子从外界获得能量,使一部分原来能量较低的分子变成活化分子,增加了活化分子的百分数,使得有效碰撞次数增多,从而降低了反应表观活化能,提升了反应速率^[33],因此,表观活化能的大小直接决定了反应进行的难易程度。Kissinger 微分法与 Ozawa 积分法计算结果表明:随着树脂体系中水分的增加,树脂溶液固化反应表观活化能越高,树脂固化交联越难以进行。一方面,这可能是由于 MUF 溶液中各体系的聚合反应均为平衡可逆缩聚反应,水分的存在可能抑制缩聚反应正向进行;另一方面,树脂溶液中水分含量越高,反应基团间的碰撞概率越小,能量较低分子激活成活化分子所需要的外界能量越高,造成其固化反应表观活化能越高,表现出水分对树脂固化交联过程存在阻聚效应。

3 结 论

研究树脂溶液的固化特性是阐明树脂浸渍材干燥过程中水分迁移与树脂固化交互作用的前提基础。以实验室自制的低分子量 MUF 树脂为研究对象,用蒸馏水将其稀释成 20%、30%、40%、50% MUF 树脂溶液后进行升温 DSC 测试,并运用 Kissinger 微分法和 Flynn-Wall-Ozawa 积分法计算其固化反应的表观活化能,考察和分析水分对树脂溶液固化特性的影响,主要获得以下结论:

(1)随着树脂溶液质量分数的降低,其峰顶温度逐渐向高温处偏移,表现出水分对树脂固化的阻碍效应。但是,在 DSC 升温速率 15 和 20 °C/min 条件下,20% MUF 树脂溶液的峰顶温度向低温处偏移,可能是在较高升温速率下,溶液中官能团的运动性提高,反应基团碰撞概率增加,提高了树脂固化反应速率,因此表现出水分对树脂固化反应的促进作用。

(2)将 20%、30%、40%、50% MUF 树脂溶液在不同升温速率条件下的峰顶温度外推至升温速率为 0 °C/min,得到其最佳固化温度分别为 93.99、90.71、85.46、79.71 °C,说明随着溶液中水分的增加,其固化反应越困难,水分对树脂固化交联起阻碍效应。

(3)Kissinger 微分法计算得到 20%、30%、40%、50% MUF 树脂溶液表观活化能分别为 92.94、82.37、65.93、50.68 kJ/mol; Ozawa 积分法得到的表观活化能分别为 94.35、84.29、68.61、54.03 kJ/mol。两者计算结果数值接近,变化规律一致。这进一步说明,随着树脂溶液质量分数的降低,其表观活化能逐渐

升高,即水分含量越高对树脂固化反应阻碍效应越明显。

参 考 文 献

- [1] Hill C A S. Wood modification: an update[J]. *Bioresources*, 2011, 6(2): 918–919.
- [2] Furuno T, Imamura Y, Kajita H. The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: a properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls[J]. *Wood Science & Technology*, 2004, 37(5): 349–361.
- [3] 刘君良, 江泽慧, 孙家杰. 酚醛树脂处理杨树木材物理力学性能测试[J]. *林业科学*, 2002, 38(4): 176–180.
Liu J L, Jiang Z H, Sun J J. Measurement the physical-mechanical properties of poplar lumber by PF resin treatment[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2002, 38(4): 176–180.
- [4] 谢延军, 符启良, 王清文, 等. 木材化学功能改良技术进展与产业现状[J]. *林业科学*, 2012, 48(9): 154–163.
Xie Y J, Fu Q L, Wang Q W, et al. Wood chemical modification: the state of the art of technologies and commercialization[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2012, 48(9): 154–163.
- [5] 徐康, 吕建雄, 刘君良, 等. 浸渍后处理及干燥处理对木材树脂浸渍改性效果的影响[J]. *林业科学*, 2018, 54(4): 84–92.
Xu K, Lü J X, Liu J L, et al. Influence of post-treatment and drying process on the modification of wood with resin-impregnation[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2018, 54(4): 84–92.
- [6] 周永东. 低分子量酚醛树脂强化毛白杨木材干燥特性及其机理研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2009.
Zhou Y D. Study on drying characteristics and mechanism of poplar lumber strengthened with low molecular weight phenol-formaldehyde resin[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2009.
- [7] Militz H, Lande S. Challenges in wood modification technology on the way to practical applications[J]. *Wood Material Science & Engineering*, 2009, 4(1–2): 23–29.
- [8] 王舒. 浸渍处理人工林杉木干燥特性的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2009.
Wang S. Study on the drying characteristic of resin-impregnated Chinese fir[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2009.
- [9] 彭冲, 张振伟, 夏朝彦, 等. 浸渍毛白杨锯材的干燥工艺[J]. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2015, 44(3): 329–332.
Peng C, Zhang Z W, Xia C Y, et al. Optimized drying process for resin impregnated Aspen wood[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)*, 2015, 44(3): 329–332.
- [10] Li Y, Li X, Quan P, et al. Investigation of drying characteristics in superheated steam drying of UF-impregnated Chinese fir[J]. *European Journal of Wood & Wood Products*, 2018, 76(2): 583–589.
- [11] 钱俊, 叶良明, 余肖红, 等. 速生杉木的改性研究—UF 树脂浸渍后热压法改性[J]. *木材工业*, 2001, 15(2): 14–16.
Qian J, Ye L M, Yu X H, et al. Modification on fast-growing

- Chinese fir by hot-pressing after impregnated with UF resin[J]. *China Wood Industry*, 2001, 15(2): 14–16.
- [12] Wu G F, Lang Q A, Qu P, et al. Effect of chemical modification and hot-pressing on poplar wood[J]. *BioResources*, 2010, 5(4): 2581–2590.
- [13] Li W, Zhang L, Peng J, et al. Effects of microwave irradiation on the basic properties of woodceramics made from carbonized tobacco stems impregnated with phenolic resin[J]. *Industrial Crops & Products*, 2008, 28(2): 143–154.
- [14] Shams M I, Yano H, Endou K. Compressive deformation of wood impregnated with low molecular weight phenol formaldehyde (PF) resin (I): effects of pressing pressure and pressure holding[J]. *Journal of Wood Science*, 2004, 50(4): 337–342.
- [15] Gibson L J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials[J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2012, 9(76): 2749–2766.
- [16] Englund E T, Thygesen L G, Svensson S, et al. A critical discussion of the physics of wood-water interactions[J]. *Wood Science and Technology*, 2013, 47(1): 141–161.
- [17] 王哲, 王喜明. 木材多尺度孔隙结构及表征方法研究进展[J]. *林业科学*, 2014, 50(10): 123–133.
Wang Z, Wang X M. Research progress of multi-scale pore structure and characterization methods of wood[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2014, 50(10): 123–133.
- [18] Siimer K, Kaljuve T, Christjanson P, et al. Changes in curing behaviour of aminoresins during storage[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2005, 80(1): 123–130.
- [19] He G, Yan N. Effect of wood on the curing behavior of commercial phenolic resin systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95(2): 185–192.
- [20] 徐康. MUF 树脂浸渍杨木干燥过程中水分迁移和树脂固化特性研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2017.
Xu K. Moisture transfer and resin curing characteristics of MUF impregnated poplar wood during drying process[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2017.
- [21] Xu K, Yuan S F, Gao Y L, et al. Characterization of moisture states and transport in MUF resin impregnated poplar wood using low field nuclear magnetic resonance[J/OL]. *Drying Technology*, 2020 [2020-08-23]. <http://doi.org/10.1080/07373937.2020.1719503>.
- [22] Kamal M R, Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2010, 13(1): 59–64.
- [23] 何平笙. 热固性树脂及树脂基复合材料的固化[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 2011.
He P S. Curing of thermosetting resins and resin matrix composites[M]. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2011.
- [24] 吴晓青, 李嘉禄, 康庄, 等. TDE-85 环氧树脂固化动力学的 DSC 和 DMA 研究[J]. *固体火箭技术*, 2007, 30(3): 264–268.
Wu X Q, Li J L, Kang Z, et al. Study on curing kinetics of TDE-85 epoxy resin by means of DSC and DMA[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(3): 264–268.
- [25] 王辉, 杜官本, 雷洪. 高性能三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂研制 (I): 缩聚反应后期尿素的影响[J]. *化学与粘合*, 2010, 32(2): 45–49.
Wang H, Du G B, Lei H. Development of high-performance melamine-urea-formaldehyde co-condensation resin (I): influence of urea addition at later condensation reaction[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2010, 32(2): 45–49.
- [26] Pizzi A, Panamgama L A. Diffusion hindrance vs. wood-induced catalytic activation of MUF adhesive polycondensation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 58(1): 109–115.
- [27] Jones F N, Chu G, Samaraweera U. Recent studies of self-condensation and co-condensation of melamine-formaldehyde resins; cure at low temperatures[J]. *Progress in Organic Coatings*, 1994, 24(1–4): 189–208.
- [28] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
Pan Z R. Polymer chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [29] 刘乃亮, 齐暑华, 理莎莎, 等. 高固含量聚醚醚酮改性酚醛树脂固化动力学研究[J]. *中国胶粘剂*, 2011, 20(3): 16–20.
Liu N L, Qi S H, Li S S, et al. Study on curing kinetics of high solid content polyetheretherketone modified phenolic resin[J]. *China Adhesives*, 2011, 20(3): 16–20.
- [30] 陈玉竹. 脲醛树脂预固化特性及控制机理研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2015.
Chen Y Z. Pre-curing characters and regulating mechanism of urea-formaldehyde resin[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2015.
- [31] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [32] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881–1886.
- [33] 郝朝瑜, 王鑫阳, 赵庆彪, 等. 低变质程度煤自燃特性的改进着火活化能方法研究[J]. *中国安全科学学报*, 2013, 23(10): 27–32.
Hao C Y, Wang X Y, Zhao Q B, et al. Study on an improved ignition activation energy method for evaluating spontaneous combustion characteristics of low metamorphic coal[J]. *China Safety Science Journal*, 2013, 23(10): 27–32.

(责任编辑 吴娟
责任编辑 赵广杰)