

## 淀粉-碱木素改性酚醛树脂的粘接性能及固化动力学研究

于红卫, 刘志坤, 方 群, 罗从军, 沈哲红, 鲍滨福

(浙江农林大学 工程学院, 浙江 临安 311300)

**摘要:** 利用淀粉和碱木素改性酚醛树脂, 讨论了各种因素对该胶黏剂所压制的胶合板的胶合强度、甲醛释放量的影响; 并采用差示扫描量热(DSC)法探讨了淀粉-碱木素改性酚醛树脂的固化反应过程, 运用 Kissinger 和 Ozawa 法进行了动力学研究, 得到其固化反应活化能, 并通过 Crane 法得到了反应级数。结果表明: 该胶所压制的胶合板的胶合强度达到国家一类胶标准要求, 甲醛释放量达到国家 E1 级标准要求; 当碱木素用量为质量分数 18.00%、羟甲基化产物加入量为质量分数 12.00% 时, 所压制的胶合板的胶合强度最大(其值为 1.22 MPa); 而当碱木素用量为质量分数 18.00%、羟甲基化产物加入量为质量分数 9.00% 时, 胶合板的甲醛释放量最小(其值为  $0.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。2 种方法计算得到活化能的大小顺序是一致的, 高质量分数羟甲基的改性酚醛树脂在固化过程中具有的活化能比低质量分数羟甲基的酚醛树脂的要高, 意味着高质量分数羟甲基的改性酚醛树脂固化时需要较多热量, 所以不宜添加过多羟甲基化产物。反应级数为小数(0.69~0.86), 说明淀粉-碱木素改性酚醛树脂的固化反应是一个复杂反应。图 1 表 7 参 9

**关键词:** 木材学; 淀粉; 碱木素; 酚醛树脂; 固化动力学; 粘接性能

**中图分类号:** S718.65; TQ433.4      **文献标志码:** A      **文章编号:** 2095-0756(2014)01-0129-07

## Bonding properties and curing kinetics of phenolic resins modified with starch and lignin

YU Hongwei, LIU Zhikun, FANG Qun, LUO Congjun, SHEN Zhehong, BAO Bingfu

(School of Engineering, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

**Abstract:** Phenol-formaldehyde (PF) resins were modified with starch and alkaline lignin and then plywood panels were manufactured with these modified PF resins. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to determine the curing behavior of the modified phenolic resins, and a kinetic analysis was performed using the Kissinger and the Ozawa Methods. Influence of various factors on bond strength and formaldehyde emissions of the panels were determined. Results showed that, according to the National Standard, bond strength met the requirements for a Grade resin, and formaldehyde emissions of the manufactured panels met the requirements of Grade E1 ( $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). When the alkaline lignin content was 18.0% and addition of a hydroxymethylated product was 12.0%, bond strength reached a maximum of 1.22 MPa. When the alkaline lignin content was 18.0% and the addition of a hydroxymethylated product was 9.0%, formaldehyde emissions reached a minimum of  $0.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Activation energies from the Kissinger Method were consistent with those calculated by the Ozawa Method. Compared to a lower hydroxymethylate content, resin with a higher hydroxymethylate content had a higher activation energy. Also, curing had nominal reaction orders between 0.69 and 0.86. Thus, with a higher hydroxymethylate content more energy was needed to activate the curing reactions of the resin, and the nominal reaction orders meant that the curing behavior of the modified phenolic resins was complicat-

收稿日期: 2013-03-28; 修回日期: 2013-05-28

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD24B03-3); 浙江省木材加工产业科技创新团队项目(2012R10023-08)

作者简介: 于红卫, 副教授, 从事胶合材料研究。E-mail: yhw416@sina.com

ed. [Ch, 1 fig. 7 tab. 9 ref.]

**Key words:** wood science; starch; alkaline lignin; phenolic resin; curing kinetics; bonding performance

工业木质素是制浆造纸工业所产生废液的主要成分,木质素的分子结构中含有酚羟基,而愈创木基和对羟基的邻空位具有一定的反应活性,可以在一定条件下参与苯酚、甲醛的缩合固化反应<sup>[1]</sup>。近年来造纸业排放出的草浆造纸黑液,由于其中含有大量的游离碱、硫化物和有机物,导致黑液碱性大、颜色深、臭味强、泡沫多,并大量消耗水中的溶解氧,严重污染了环境<sup>[2-3]</sup>。淀粉是以大规模、高效率生产与提纯的一种廉价的再生的天然高分子材料,由于淀粉分子中含有糖苷键和易于发生化学反应的羟基,所以淀粉能和许多物质发生化学反应,这一性质是制备性能优异的胶黏剂的理论基础。本研究就是利用造纸黑液中所含有的木质素与淀粉进行反应,采用羟甲基化使之活化,同时寻找一种合理的配方,以此为原料代替部分价格较高的苯酚,用来合成淀粉-木质素酚醛树脂,以实现造纸黑液和淀粉的资源化利用,在保证胶合强度的前提下,尽可能降低生产成本。同时通过固化动力学模型的建立在理论上预测固化反应的进程。通过测定各种固化反应动力学参数,如固化活化能和反应级数等,对了解固化反应过程及反应机制具有重要意义。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

1.1.1 化学试剂和单板 化学试剂:苯酚(分析纯);甲醛溶液(37%, 370.00 g·L<sup>-1</sup>, 分析纯);氢氧化钠(96%, 960.00 g·kg<sup>-1</sup>, 分析纯);面粉(市售);硼砂(分析纯);工业淀粉(市售);工业碱木素(山东省潍坊市昌乐县世纪阳光纸业有限公司提供,工业碱法制浆黑液进行酸析沉淀而得到)。单板:杨木单板 400.00 mm × 400.00 mm × 1.60mm,含水率 8.00%~12.00%,浙江升华云峰新材股份有限公司提供。

1.1.2 仪器设备 试验热压机,型号为 XLB-D500×500;恒温水浴锅;电子天平,感量为 0.01 g;电子式人造板试验机,型号为 MWD-10B;紫外分光光度计,型号为 751-GW 等;STA 409 PC 同步热分析仪。

### 1.2 制备淀粉-碱木素改性酚醛树脂

淀粉碱木素羟甲基化产物的制造:将一定量的淀粉、碱木素、硼砂、甲醛和水一起加入到装有搅拌器和温度计的 500.00 mL 三口烧瓶中,常温下开始加热,用 300.00 g·kg<sup>-1</sup> 氢氧化钠调节到 pH 10.00,当反应进行到 pH 7.00 时终止反应,冷却后放料,得到淀粉碱木素羟甲基化产物。

淀粉-碱木素改性酚醛树脂的制造:将一定量的苯酚和氢氧化钠在水浴温度低于 40.00℃ 的情况下加入到三口烧瓶中,反应 20.00 min 后,加入第 1 部分甲醛,升温到 90.00~95.00℃ 时保温 20.00 min,然后使其冷却到 82.00℃,再加入第 2 部分甲醛和淀粉碱木素羟甲基化产物,升温到 90.00~95.00℃,反应至黏度至 5.50~6.00 Pa·s 时(25.00℃),冷却放料,得到淀粉-碱木素改性酚醛树脂。

### 1.3 3 层胶合板制造与性能检测

在改性酚醛树脂(PF)胶 100 份中加入面粉 10 份搅匀。施胶量为 280.00~300.00 g·m<sup>-2</sup>(双面),人工辊涂。涂胶后闭合陈放 1.00 h 后热压。压板温度(135±1)℃,压力 1.00 MPa,热压时间 1.00 mm·min<sup>-1</sup>。胶合板性能检测压制的胶合板室温放置 24.00 h 后检测。胶合强度按 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中 4.15 规定中 I 类板的标准检测,甲醛释放量按照干燥器法检测。

### 1.4 非等温 DSC 测试

本研究应用差示扫描量热(DSC)法研究淀粉-碱木素改性酚醛树脂在不同温度下的固化行为,拟采用 Kissinger 方程和 Crane 方程通过研究固化过程升温速率  $\beta$  与固化放热峰特征温度(如峰顶温度  $T_p$ )之间的关系求得固化反应的动力学参数,根据测定的不同升温速率下固化过程 DSC 曲线的数据结果,由 Kissinger 方程求得固化反应的表观活化能;同时通过 Crane 方程求出反应级数,并利用线性回归相关理论来验证该模拟方程的拟合度,期望达到较好的固化行为模拟效果,另外利用 Ozawa 方程来验证由 Kissinger 方程计算得出的表观活化能。

采用 STA409PC 同步热分析仪,样品用量约 20.00 mg,氮气流速为 20.00 mL·min<sup>-1</sup>,从 20.00~

300.00 °C, 选择 10.00, 15.00, 20.00, 25.00 °C·min<sup>-1</sup> 等 4 个升温速率对该树脂进行动态固化行为扫描。

## 2 结果与分析

### 2.1 碱木素与羟甲基化产物加入量对胶合板胶合强度与甲醛释放量的影响

分别研究碱木素与羟甲基化产物加入量不同时, 胶合板的胶合强度与甲醛释放量的变化情况。碱木素用量按照羟甲基化产物总量的质量分数 12.00%, 14.00%, 16.00%, 18.00%, 20.00% 依次增加; 羟甲基化产物加入量按照酚醛树脂中苯酚总量的质量分数 6.00%, 9.00%, 12.00%, 15.00%, 18.00% 依次增加。结果如下表 1。

表 1 胶合板胶合强度的变化情况

Table 1 Change of bond strength of plywood

碱木素用量质量分数/%	不同羟甲基化产物加入量质量分数(%)下的胶合板胶合强度/MPa				
	6.00%	9.00%	12.00%	15.00%	18.00%
12.00	1.01	1.08	1.02	0.99	0.89
14.00	1.03	0.95	0.9	1.21	1.15
16.00	0.97	1.15	1.02	0.82	1.03
18.00	0.79	0.94	1.22	1.03	0.98
20.00	0.88	1.04	1.00	1.01	0.95

由表 1 可知: 当碱木素用量与羟甲基化产物加入量以任何质量分数配比时, 所制得的胶合板的胶合强度都符合国家 I 类胶合板的胶合强度指标值规定(杨木胶合板 I 类板胶合强度国家指标值  $\geq 0.70$  MPa); 当羟甲基化产物的加入量相同时, 随着碱木素用量的依次增加, 胶合板胶合强度的变化并不大; 当碱木素用量相同时, 随着羟甲基化产物加入量的增加, 胶合板的胶合强度基本上呈现一种波动状态。但当碱木素用量为质量分数 18.00% 时, 胶合板的胶合强度随着羟甲基化产物的增加, 其胶合强度先上升后下降的趋势, 当加入量为质量分数 12.00% 时, 达到最大值(1.22 MPa), 其原因可能是随着羟甲基化产物的增加, 树脂的交联程度提高, 分子量增加, 胶合强度相应增加; 但增加到一定程度后, 树脂中羟甲基质量分数过多, 与水结合的机率增加, 树脂的防水性能下降, 胶合板的胶合强度下降。

由表 2 所知: 用改性酚醛树脂胶所压制出的胶合板甲醛释放量都达到国家 E1 级标准要求(国家标准  $0.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \leq \text{E1} \leq 1.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ); 而当碱木素用量为质量分数 18.00%, 羟甲基化产物加入量为质量分数 9.00% 时, 胶合板的甲醛释放量最小(其值为  $0.32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 这与纯酚醛树脂胶合板相比要高一些(纯酚醛树脂胶合板甲醛释放量一般是  $\leq 0.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 原因可能是碱木素改性酚醛树脂的摩尔比偏高, 树脂本身的游离甲醛量较高所致。研究发现, 当碱木素用量为质量分数 14.00% 时, 随着羟甲基化产物用量的增加甲醛释放量呈现增加的趋势, 并且甲醛的释放量始终比其他各组都要大, 导致这种情况出现的原因可能有以下 4 个方面: ①在制作羟甲基化产物时, 碱木素与甲醛未充分反应, 羟甲基化产物中游离甲醛过高; ②在制胶过程中, 羟甲基化产物、甲醛、苯酚等原料未反应完全; ③进行压板实验时, 施胶量偏大; ④测量甲醛释放量实验时, 由于人为操作而导致的误差。当羟甲基化产物加入量相同时, 随着碱木素用量的增加, 胶合板的甲醛释放量随碱木素用量的增加而减少, 其原因是随着碱木素的增加, 与甲醛反应的机率增加, 树脂中游离甲醛质量分数相应减少, 胶合板中的甲醛释放量自然就减少。

表 2 胶合板甲醛释放量的变化情况

Table 2 Changes of the plywood formaldehyde emission

碱木素用量质量分数/%	不同羟甲基化产物加入量质量分数(%)下的胶合板甲醛释放量/(mg·L <sup>-1</sup> )				
	6.00%	9.00%	12.00%	15.00%	18.00%
12.00	0.81	0.94	0.82	0.87	1.01
14.00	1.01	1.21	1.35	1.34	1.43
16.00	0.74	0.94	0.82	0.94	0.73
18.00	0.41	0.32	0.84	0.85	0.60
20.00	0.44	0.34	0.87	0.82	0.51

## 2.2 淀粉-碱木素改性酚醛树脂(PF)差示扫描量热(DSC)分析

根据前期的研究结论,当碱木素用量为质量分数 18.00%,羟甲基化产物加入量为质量分数 9.00%时,胶合板的甲醛释放量最小,因此,以此为前题重点研究改性 PF 在 10.00, 15.00, 20.00, 25.00  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温速率下的特征固化温度,以及同一升温速率下(10.00  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )的非等温固化特征温度。结果如表3~4。

表 3 不同升温速率下的特征固化温度

Table 3 Characteristic curing temperature at different heating rates

升温速率 $\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	起始固化温度 $T_i/^{\circ}\text{C}$	峰顶固化温度 $T_p/^{\circ}\text{C}$	終了固化温度 $T_f/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	固化时间 $t_c/\text{min}$
10.00	68.50	90.00	133.50	65.00	6.50
15.00	118.40	122.10	148.20	29.80	1.99
20.00	118.80	128.80	156.80	38.00	1.90
25.00	127.10	131.00	163.00	35.90	1.44

表 4 同一升温速率下的特征固化温度

Table 4 Characteristic curing temperature under the same heating rate

羟甲基化产物质量分数/%	特征温度/ $^{\circ}\text{C}$		
	$T_i$	$T_p$	$T_f$
6.00	67.50	88.00	107.40
9.00	67.10	89.70	106.10
12.00	68.50	90.00	109.50
15.00	68.70	92.00	110.00
18.00	70.30	92.30	139.60

特征固化温度是指热固性树脂在某一固化条件下的固化特征温度,它可以用来描述热固性树脂的固化过程。从表 3 中可以看出:随着升温速率的提高,改性 PF 的起始固化温度  $T_i$ 、峰顶固化温度  $T_p$ 、終了固化温度  $T_f$  都有提高,同时固化时间  $t_c$  缩短。这是因为升温速率增加,单位时间内产生的热效应越大,产生的温度差就越大,固化反应的放热峰也就相应的向高温方向移动。

从表 4 中可以看出:在升温速率相同的情况下,改性 PF 的峰顶固化温度  $T_p$  随着羟甲基化产物质量分数的增加而逐渐升高,而起始固化温度  $T_i$  和終了固化温度  $T_f$  并不是递增的,但可以看出还是有升高趋势。这说明羟甲基质量分数越高,固化反应所需热量越多,峰顶固化温度也就越高。当羟甲基加入量为质量分数 18.00%时,峰顶固化温度  $T_p$  达到 92.30  $^{\circ}\text{C}$ ,終了固化温度  $T_f$  达到 139.60  $^{\circ}\text{C}$ ,比 15.00%加入量的終了固化温度  $T_f$  高了 29.60  $^{\circ}\text{C}$ ,因此,为了节约能源,羟甲基化产物的加入量必须控制在质量分数 15.00%以下。

## 2.3 Kissinger 法计算淀粉-碱木素改性 PF 的固化活化能

Kissinger 方程<sup>[4]</sup>是对多个升温速率下的 DSC 曲线进行动力学处理的方法。它假设固化反应的最大速率发生在固化反应放热峰的峰顶温度,反应级数  $n$  在固化过程中保持不变。

Kissinger 方程如下:

$$-\ln(\beta/T_p^2) = -\ln(AR/E_a) + (1+T_p)(E_a/R)$$

其中:  $T_p$  为该改性酚醛树脂固化反应放热峰的峰顶温度,  $\beta$  为升温速率,可表达为  $\beta = d\alpha/dt$ 。根据 Kissinger 方程可知,  $A$  和  $E_a$  的值可由  $-\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图得到。实验中不同羟甲基质量分数的改性 PF 的  $-\ln(\beta/T_p^2) \sim 1/T_p$  的关系如图 1 所示。只要知道  $-\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图所得直线的斜率值,就可知固化活化能  $E_a$  这一基本动力学常数。

通过 Kissinger 方程的应用来验证当羟甲基加入量为质量分数 15.00%时的相关系数  $r$ ,同时证明模型采用是否得当。假设回归方程的模型:

$$y = b_1x + b_0 (b_1 = E_a/R)$$

其中:  $y = -\ln(\beta/T_p^2)$ ,  $x = 1/T_p$ 。  $b_1$  和  $b_0$  系数的求解利用最小二乘法求出:  $b_1 = \sum [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})] / \sum (x_i - \bar{x})^2$ 。



其中： $\bar{x}=2.56$ ， $\bar{y}=9.13$ ，可以得出  $b_1=2.108$ 。 $b_0=\bar{y}-b_1\bar{x}=9.13-2.108\times 2.56=3.734$ 。则回归方程：

$$y=2.108x+3.734。$$

并可求出  $E_a=2.108\times R=17.53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

通过  $r$  的计算验证回归方程的拟合度：

$$r^2=\frac{\sum (y-\bar{y})^2}{\sum (y_i-\bar{y})^2}。$$

其中：SSR 为回归平方和，SST 为总平方和。将  $x$  分别代入后得到  $y$  的数值分别为 9.53, 9.07, 8.98, 8.94 代入上式后得： $r^2=0.784$ ，则  $r=0.885$ ，根据线性回归相关理论可以知道：当  $0.75<|r|<1.00$  时，则表明相关性很强<sup>[5]</sup>。我们例子中  $r=0.885$ ，表明了  $-\ln(\beta/T_p^2)$  与  $1/T_p$  之间具有很强的正线性相关性，同时也说明了我们的模型采用得当。同理，依据此法算出各组  $E_a$  和  $r$ ，结果如表 6。

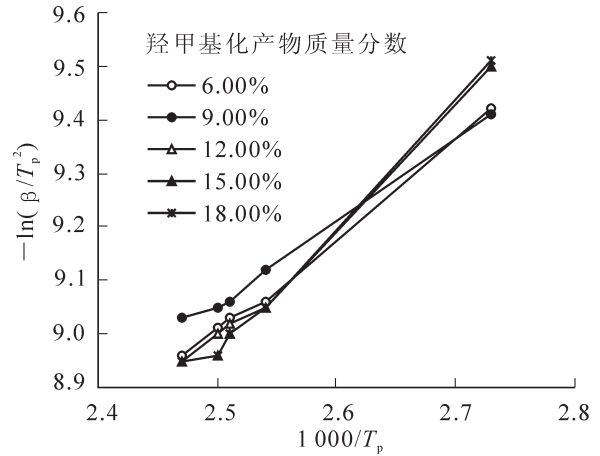


图 1  $-\ln(\beta/T_p^2)-1000/T_p$  的关系图

Figure 1 Relation schema of  $-\ln(\beta/T_p^2)-1000/T_p$

表 6 Kissinger 法计算淀粉-碱木素改性酚醛树脂固化动力学参数

Table 6 Curing kinetics parameters of starch-alkali lignin modified phenolic resin by Kissinger calculation

羟甲基化产物质量分数/%	升温速率 $\beta/(\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_p / \text{C}^\circ$	$E_a / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相关系数 $r$
6.00	10.00	88.00	14.88	0.81
	15.00	125.50		
	20.00	128.70		
	25.00	129.20		
9.00	10.00	89.70	15.97	0.80
	15.00	130.70		
	20.00	132.80		
	25.00	128.00		
12.00	10.00	90.00	17.53	0.89
	15.00	122.10		
	20.00	128.80		
	25.00	131.00		
15.00	10.00	92.00	17.87	0.84
	15.00	125.00		
	20.00	127.80		
	25.00	130.40		
18.00	10.00	92.30	18.86	0.88
	15.00	120.00		
	20.00	129.40		
	25.00	128.20		

从表 6 中可以看出：高质量分数羟甲基的改性酚醛树脂在固化过程中具有的活化能比低质量分数羟甲基的改性酚醛树脂要高，这就意味着高质量分数羟甲基的改性酚醛树脂固化时需要较多热量，羟甲基不宜加入过多。同时根据线性回归的相关理论，考察相关系数的数值，其值都在 0.80 至 1.00 之间，表明我们假设的模型线性相关很强，从而验证了该模型的正确性。

#### 2.4 利用 Ozawa 法验证 kissinger 法所得到的固化活化能

Ozawa 法<sup>[6-7]</sup>避开了反应机制函数的选择而直接求出  $E$  值。与其他方法相比，它避免了因反应机制函数的假设不同而可能带来的误差。因此，往往被其他学者用来检验由他们假设反应机制函数的方法求

出的活化能值,这是 Ozawa 法的一个突出优点。Ozawa 法的一个实验基础是,对于同一个固化体系而言,DSC 曲线峰顶处的反应程度与升温速率无关,是一个常数<sup>[8]</sup>。Ozawa 方程为:

$$\lg \beta = \lg [AE/RG(\alpha)] - 2.315 - 0.456 7E_a/RT_p$$

其中:  $G(\alpha)$  为与转化率有关的函数;  $E_a$  为自由能 ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $R$  为气体常数 (8.314);  $A$  为常数。由于在不同  $\beta$  下,选择相同  $\alpha$ , 则  $G(\alpha)$  是一个恒定值, 这样  $\lg \beta$  与  $1/T_p$  即呈线性关系, 从斜率可求出  $E_a$  值。斜率为  $k = -0.456 7E_a/R$ , 所以, 固化活化能  $E_a$  为  $-kR/0.456 7$ 。

以 Kissinger 法举的例子(羟甲基化产物质量分数为 15.00%)为背景, 以  $\lg \beta$  作为因变量 ( $y$ ),  $1/T_p$  作为自变量 ( $x$ ), 利用其模型仍为  $y = b_1x + b_0$ , 而该  $b_1 = -0.456 7E_a/R$ , 从而即可得到  $E_a = 23.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

同理, 依据此法算出各组利用 Ozawa 法计算得出的  $E_a$ , 从而进行比较(表 7)。

表 7 Kissinger 法与 Ozawa 法计算所得的固化活化能值比较

Table 7 Curing activation energy value comparison table by Kissinger and Ozawa calculation

羟甲基化产物质量分数/%	$E_a / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
	Kissinger	Ozawa
6.00	14.88	21.28
9.00	15.97	22.49
12.00	17.53	23.96
15.00	17.87	24.26
18.00	18.86	25.21

由表 7 可以看出: 用 Kissinger 法计算的固化活化能值比 Ozawa 法计算的活化能略低, 虽然这 2 种计算方法不同, 但 2 种方法计算得到的活化能的大小顺序是一致的, 从而验证了 Kissinger 法所得到的固化动力学结论: 高质量分数羟甲基的改性酚醛树脂在固化过程中具有的活化能比低质量分数羟甲基的改性酚醛树脂要高, 这就意味着高质量分数羟甲基的改性酚醛树脂固化时需要较多热量, 羟甲基不宜加入过多。

### 2.5 淀粉-碱木素改性 PF 固化反应级数的测定

由 Crane 方程<sup>[9]</sup>求淀粉-碱木素改性酚醛树脂固化反应级数:

$$d \ln \beta / d(1/T_p) = -E_a / nR + 2T_p$$

当  $\Delta E_a / nR \geq 2T_p$  时, 则  $2T_p$  可以忽略, 以羟甲基加入量为质量分数 15.00%, 说明 Crane 方程的计算过程。采用回归方程的模型仍然为:

$$y = b_1x + b_0 \quad (b_1 = -E_a / nR)$$

其中:  $y = \ln \beta$ ,  $x = 1000/T_p$ 。  $b_1$  和  $b_0$  系数的求解利用最小平方方法求出:

$$b_1 = \frac{\sum [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

其中:  $\bar{x} = 2.560$ ;  $\bar{y} = 2.810$ , 可以得出:  $b_1 = -2.882$ ,  $b_0 = \bar{y} - b_1\bar{x} = 2.810 + 2.882 \times 2.560 = 10.188$ 。则回归方程为:

$$y = -2.882x + 10.188, \quad r = 0.930$$

直线斜率  $k = -2.882$  代入 Crane 方程, 得固化反应级数  $n = 0.730$ 。同理, 通过对其余不同羟甲基质量分数的改性酚醛树脂的反应级数的测定, 发现其反应级数为 0.69~0.86, 反应级数为小数说明淀粉-碱木素改性酚醛树脂的固化反应是一个复杂反应。

## 3 结论

胶合板的胶合强度都符合国家 I 类胶合板规定指标值, 当碱木素为质量分数 18.00%, 羟甲基化产物加入量为质量分数 12.00% 时, 胶合板的胶合强度最大 ( $x_c = 1.22 \text{ MPa}$ )。

胶合板的甲醛释放量为  $0.30 \sim 1.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 且当碱木素用量为质量分数 18.00%, 羟甲基化产物加入量为质量分数 9.00%, 胶合板的甲醛释放量最小 ( $0.32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

淀粉-碱木素改性酚醛树脂的固化反应是一个放热反应。随着升温速率的提高, 酚醛树脂的起始固化温度  $T_i$ , 峰顶固化温度  $T_p$ , 終了固化温度  $T_f$  都有提高, 同时固化时间  $t_c$  缩短。

Kissinger 法和 Ozawa 法计算得到的活化能的大小顺序是一致的。低质量分数羟甲基的改性酚醛树脂

(PF)在固化过程中具有的固化活化能比高质量分数羟甲基的改性 PF 要低,这就意味着高质量分数羟甲基的改性 PF 固化时需要较多热量。因此,改性(PF)的羟甲基质量分数越高,固化反应的活化能就越高,不宜添加过多羟甲基。

通过对该胶固化反应级数的测定,发现其反应级数为 0.69~0.86,反应级数为小数说明淀粉-碱木素改性酚醛树脂的固化反应是一个复杂反应。

#### 参考文献:

- [1] 孙勇,李佐虎,萧妍,等.木质素综合利用的研究进展[J].纤维素科学与技术,2005,13(4):42-48.  
SUN Yong, LI Zuohu, XIAO Xin, *et al.* Utilization of lignin-based material [J]. *J Cellul Sci Technol*, 2005, 13(4): 42 - 48.
- [2] 吴江顺.木质素在木材胶粘剂中的研究与应用[J].广州化工,2008,36(5):29-30,39.  
WU Jiangshun. Research progress and applications of lignins in wood adhesives [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2008, 36(5): 29 - 30, 39.
- [3] 易昌凤,周枝群,徐祖顺.木素及其衍生物的接枝改性及应用[J].化学与生物工程,2005(2):10-12.  
YI Changfeng, ZHOU Zhiqun, XU Zushun. Modification and applications of lignin and its derivate [J]. *Chem & Bioeng*, 2005(2): 10 - 12.
- [4] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702 - 1706.
- [5] 冯力.回归分析方法原理及SPSS实际操作[M].北京:中国金融出版社,2004:20-40.
- [6] 胡荣祖,史启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001.
- [7] OZAWA T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis [J]. *J Therm Anal*, 1970, 2(3): 301 - 324.
- [8] 冯煜.氰酸酯树脂改性体系的研究[D].杭州:浙江大学,2005.  
FENG Yu. *Study on Modified Cyanate Ester Resin* [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [9] 葛建芳.DSC法研究偶联剂存在下的环氧树脂固化动力学[J].化学世界,1998(1):33-34.  
GE Jianfang. Curing kinetics of epoxy resin in the presence of DSC method of coupling agent [J]. *Chem World*, 1998(1): 33 - 34.