

木质素改性可发性甲阶酚醛树脂的固化动力学研究

胡立红^{1,2},薄采颖¹,周 静¹,梁兵川¹,周永红^{1*},王占军¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所,国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,南京 210042;
2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所,北京 100091)

摘要:以酚醛摩尔比 1:1.7,氧化降解木质素 40%替代苯酚制备可发性甲阶酚醛树脂,采用 DSC 研究其等温条件不同温度下的固化动力学,并运用哈克流变仪研究该树脂的固化活性。结果表明,不同温度下树脂的固化反应焓变基本相同,随着固化温度的升高,固化速率得到较大提高;木质素改性可发性甲阶酚醛树脂的固化动力学方程: $da/dt=2.83\times10^{17}\times\exp(-125.27\times10^3/RT)(1-\alpha)^{0.84}$ 。由该方程模拟的等温聚合反应程度与时间的关系曲线与实际情况基本吻合。

关键词:木质素;甲阶酚醛树脂;差示扫描量热;固化动力学

引言

木质素是重要的天然酚类化合物,被公认为是理想的化石基苯酚替代物。在木材苯酚液化过程中,木质素首先从木材中溶出,由固相转为液相,纤维素和半纤维素作为残渣过滤掉,因此用苯酚液化木材实际上就是利用其中的木质素^[1]。国内外对木质素改性可发性甲阶酚醛树脂的研究与开发,主要集中在将木质素酚化以后替代苯酚制备可发性甲阶酚醛树脂,如 Lee 等用木材^[2]、黄元波等用核桃壳^[3]、张文博等用意杨树皮^[1]、张金萍等用竹粉^[4]、巴西 Ouro Preto 联邦大学^[5]用木焦油中提取出来的蒸馏油、吴强林等^[6]和张伟^[7]用木质素。由于苯酚液化木质素,其分子量降低有限,极易导致可发性酚醛树脂黏度急剧增加,尤其是缩聚阶段^[2,5]。高黏度树脂与发泡助剂共混不充分,导致泡沫质量差。

本论文采用常压中低温氧化降解技术,将木质素为小分子酚类化合物,用来部分替代苯酚与多聚甲醛反应制备可发性甲阶酚醛树脂。这种方法可以促进木质素与苯酚和甲醛之间的有效反应,尤其是缩聚阶段黏度增加不明显,且没有废水产生,是一种绿色化工工艺。目前尚未有关于这种树脂的固化动力学研究报道,本研究采用等温固化方法,研究氧化降解木质素改性可发性甲阶酚醛树脂的固化动力学,并依此为依据,对等温固化过程的动力学进行模拟。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

木质素磺酸钙(重均分子量 19605,数均分子量 17774,灰分 16.3%),江苏飞皇化工有限公司提供,其它试剂为分析纯级。差示扫描量热仪,Diamond DSC 型,美国 Perkin-Elmer 公司;旋转流变仪,Haake Mars II 型,德国 Haake 公司。

1.2 实验方法

在装配有冷凝器、电动搅拌器和温度计的四口烧瓶中,对木质素进行氧化降解^[8]。反应结束后,加入熔融苯酚(酚醛摩尔比 1:1.7)和碱性催化剂,多聚甲醛分批加入,55℃~70℃反应一定时间,升温至 80℃

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.12.012
收稿:2015-06-01;修回:2015-07-20;
基金项目:国家林业局 948 资助项目(2013-4-12);国家基金资助项目(31470613);
作者简介:胡立红(1974—),女,博士,副研究员,主要从事生物质资源转化与利用研究;E-mail:zhhlh990907@sina.com;
* 通讯联系人,E-mail:zyh@icifp.cn.

~95℃ 反应 0.5h~1h。黏度合格后降温至 50℃~60℃ 出料。普通可发性甲阶酚醛树脂按同样方法制备。

1.3 分析测试

1.3.1 木质素改性可发性酚醛树脂固化过程 DSC 热分析 用镊子小心称取样品 4~6mg,置于铝坩锅后加盖,用样品机压实铝坩锅,参比物为铝空皿。分别在 408K、413K、418K 和 423K 温度下测定样品从室温快速升温到上述指定温度后恒温固化过程的热焓变化,升温速率 200℃/min,N₂ 氛围。

1.3.2 木质素改性可发性酚醛树脂反应活性分析 采用旋转流变仪,在旋转模式下,转子型号为 PP20E,固定剪切速率为 7s⁻¹,30℃~130℃(30min),升温速率 10℃/min,130℃ 下考察凝胶化情况。

2 结果与讨论

以酚醛摩尔比 1:1.7,木质素替代 40%苯酚制备的可发性甲阶酚醛树脂(以下简称 PF-40)为研究对象。作为对比,研究了相同条件制备的普通可发性甲阶酚醛树脂(以下简称 PF-00)固化行为和反应活性情况。

2.1 不同温度对树脂固化过程焓变的影响

可发性甲阶酚醛树脂在加热情况下可以固化。以 PF-40 为研究对象,选择 408K、413K、418K、423K 对树脂作等温固化研究。图 1 为四个温度下等温固化的 DSC 曲线。可以看出,随着温度的升高,固化时间明显缩短。

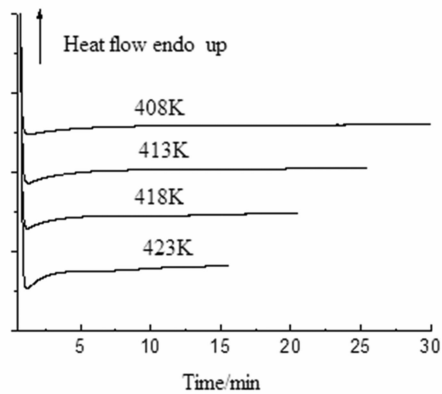


图 1 木质素改性可发性酚醛树脂等温固化 DSC 曲线
Figure 1 Isothermal curing DSC curves of PF-40 resol resin

对上述等温固化过程的热焓曲线进行积分,随着温度的升高,固化反应释放的热焓值基本不变,具体情况见下表 1。

表 1 不同温度下等温固化的反应焓变
Table 1 Isothermal curing enthalpy at different temperature

试验序号	温度/K	热焓 H/(J•g ⁻¹)
1	408	-41.838
2	413	-40.319
3	418	-39.142
4	423	-38.954

2.2 不同温度对树脂固化速率的影响

以图 1 提供的热流信号与基线间的峰面积进行换算,得到树脂固化程度 α 与时间 t 的关系,如图 2 所

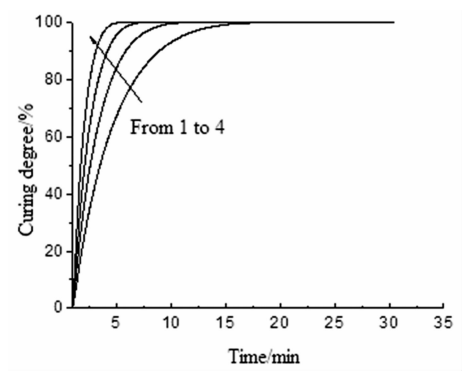


图 2 固化反应程度随时间的变化
1:408K;2:413K;3:418K;4:423K
Figure 2 Relationship between curing degree and time
1:408K;2:413K;3:418K;4:423K

示,随着等温固化温度的提高,固化程度得到很大的提高,固化时间从 15min 降至 5min 以内。
对图 1 曲线进行二次求导,得到固化反应速率 $d\alpha/dt$ (表示固化反应速率)与时间的关系,如图 3 所示,数据显示在起始固化阶段固化反应速率很快上升,到达最高点后,即缓慢下降。

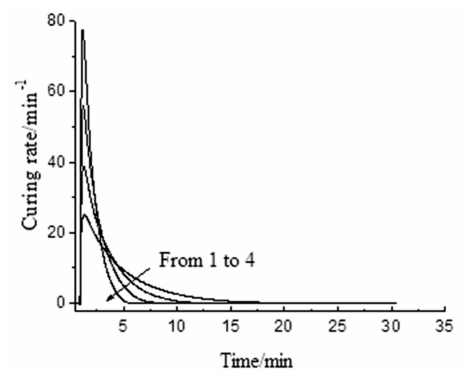


图 3 固化反应速率随时间的变化
1:408K;2:413K;3:418K;4:423K
Figure 3 Relationship between curing rate and time
1:408K;2:413K;3:418K;4:423K

2.3 不同温度对树脂固化的动力学方程

对图 3 中固化反应速率过程以 $\ln(d\alpha/dt)$ 对 $\ln(1-\alpha)$ 作图 4,可以看出,在 α 介于 0.1~0.9 之间均存在良好的线性关系,且根据公式 $\ln(d\alpha/dt)=\ln(k(T))+n\ln(1-\alpha)$ 可以计算反应级数。表明该固化过程遵循 n 级反应动力学原理,可以用 n 级反应动力学模型处理,计算固化反应动力学参数。

根据 Arrhenius 方程

$$\ln k(t) = \ln A - E_a/RT$$

(1)

将表 2 中的 $\ln[k(t)]$ 和 $1/T$ 的数值进行归一化处理,得到指前因子 $2.83 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$,固化反应活化能为 $125.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据反应级数、活化能和指前因子可以得出体系的 n 级固化反应动力学模型,如公式(2)所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2.83 \times 10^{17} \times \exp\left(-\frac{125.27 \times 10^3}{RT}\right) (1-\alpha)^{0.84}$$

(2)

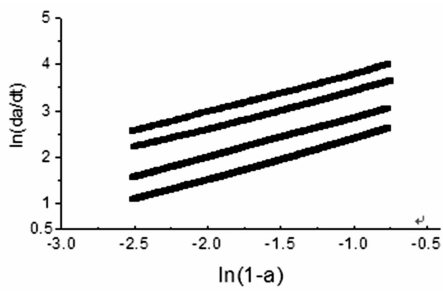


图 4 固化反应速率的对数与未固化程度的对数之间的关系
1:408K;2:413K;3:418K;4:423K
Figure 4 Relationship between logarithm (dα/dt) and logarithm (1-α)
1:408K;2:413K;3:418K;4:423K

表 2 等温固化反应动力学参数

Table 2 Reaction dynamic parameter of curing reaction					
温度/K	反映级数 n	ln(k(t))	相关系数	指前因子/(min ⁻¹)	活化能 Ea/(kJ•mol ⁻¹)
408	0.878	3.267	0.999	2.83×10 ¹⁷	125.27
413	0.847	3.693	0.999		
418	0.813	4.227	0.999		
423	0.813	4.595	0.999		
平均	0.838				

2.4 树脂等温固化过程的模拟

α 在 0.1~0.9 范围内以 0.02 为步进单位,对 T=408K,413K,418K 和 423K 时的 dα/dt 进行计算,并对之进行线性拟合,得到形如 dα/dt=mα+n 的方程式,其中 m、n 和相关系数 R² 值列于表 3。

表 3 等温固化反应的拟合方程参数

Table 3 Fitting equation parameters of isothermal curing reation			
温度/K	m	n	R
408	-0.280	28.113	0.998
413	-0.449	45.124	0.996
418	-0.688	69.172	0.995
423	-1.0321	103.662	0.994

对方程 dα/dt=mα+n 进行积分,得到 α=(n/m)×(e^{mt}-1)的公式,确定 t 在 0~35min 范围内以 1min 为步进单位计算 α 值,并作图 5,连续的曲线是由实验仪器测得的 α 与 t 之间的试验数据关系,符号是根据公式得到的计算模拟值,纵观所有试验与分析,拟合数据域试验数据还是相当吻合的,说明该动力学方程与实际情况比较吻合。

以 PF-00 作对比,按同样方法进行固化动力学分析,得到 PF-00 固化反应活化能为 110.35KJ•mol⁻¹,反应级数 0.845,指前因子 2.09×10¹⁷,因此体系的 n 级固化反应动力学模型如公式(3)所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2.09 \times 10^{17} \times \exp\left(-\frac{110.35 \times 10^3}{RT}\right) (1-\alpha)^{0.85}$$

(3)

可以看出,不含木质素的可发性甲阶酚醛树脂固化活化能稍低于含有木质素的可发性甲阶酚醛树脂固化活化能,说明木质素的引入降低了酚醛树脂的反应活性,需要稍高能量树脂才能固化,但不影响木质

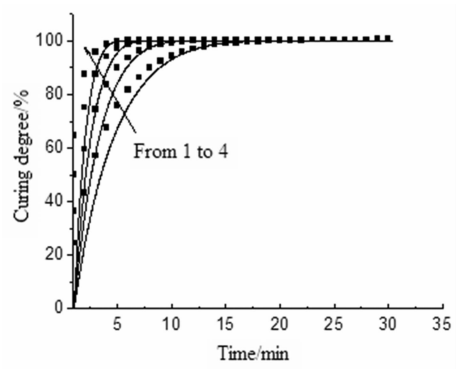


图 5 等温固化反应中实验值与模拟值的比较(实线是试验曲线,符号是模拟值)

1:408K; 2:413K; 3:418K; 4:423K

Figure 5 Comparison of experimental values(line) and calculated values(symbol)

1:408K; 2:413K; 3:418K; 4:423K

素改性酚醛泡沫的流水线生产。

2.5 树脂反应活性分析

树脂反应活性指树脂在发泡过程中交联固化的快慢,一般用秒表记录树脂在 130℃ 铁板上的凝胶化时间来表示,存在着铁板温度控制和秒表记录误差较大的问题。本实验采用哈克旋转流变仪在 130℃ 恒定的剪切速率下观察树脂的黏度变化,当黏度急剧上升表明树脂开始经凝胶直至固化,比较直观准确。图 6 显示 PF-40 反应活性降低,PF-00 在升温到 125℃ 左右树脂黏度开始急剧上升(如图 6 中的 1 所示),表明凝胶化开始,但 PF-40 的开始凝胶化时间延后,在 130℃ 左右开始凝胶,且凝胶化时间较短,黏度在瞬间急剧增加。这一方面是木质素的加入影响了反应体系中有效碰撞的几率,另一方面木质素中含有灰分和还原糖,降低了改性树脂中活性官能团含量,因此树脂活性降低。与树脂的固化活化能变化结果一致。

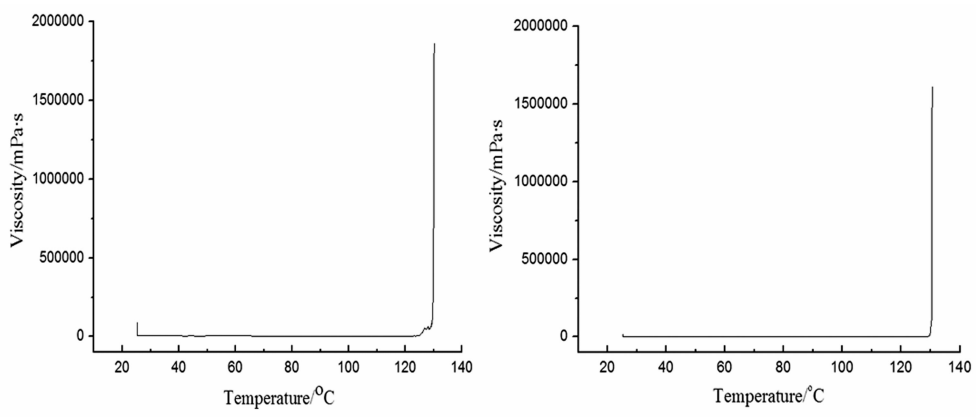


图 6 木质素对可发性酚醛树脂反应活性的影响

(1:PF-40,2:PF-00)

Figure 6 Effect of lignin on reactive activity of foaming resol resin

(1:PF-40,2:PF-00)

3 结论

在等温条件下,不同温度的 PF-40 固化反应焓变基本相同,且随着固化温度的升高,固化速率得到较大提高,其固化反应活化能为 $125.27 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,PF-00 固化反应活化能为 $110.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。PF-00

在 125℃时黏度开始增加,凝胶化程度较缓慢,PF-40 在 130℃时黏度急剧增加,凝胶化时间明显缩短。两种研究均表明改性树脂活性稍低于普通树脂。其活化能稍高于同酚醛摩尔比下的普通可发性甲阶酚醛树脂,即改性树脂活性稍低于普通树脂,但不影响其工业化流水线生产。

参考文献:

[1] 张 文 博,牛 敏,孙 丁 阳. 林 产 化 学 与 工 业,增 刊,2009,29:129~132.
[2] Lee S H, Teramoto Y, Shiraishi N. J Appl Polym Sci,2002,84:468~472.
[3] Huang Y B, Zheng Z F, Pan H. Adv Mater Res,2011, 236/238: 241~246.
[4] 张 金 萍,杜 孟 浩,王 敬 文. 安 徽 农 业 科 学,2010, 38(28):15710~15713.
[5] Dos-Santos C G, Costa M A, Morais W A D, Pasa V M D. J Appl Polym Sci, 2010,115:923~927.
[6] 吴 强 林,方 红 霞,丁 运 生,等. 工 程 塑 料 应 用,2012,40(11):69~73.
[7] 张 伟. 生 物 炼 制 木 质 素 基 酚 醛 树 脂 的 制 备 与 应 用. 北 京:中 国 林 业 科 学 研 究 院 博 士 学 位 论 文,2013.
[8] Hu L H, Zhou Y H, Liu R J. Ind Crop Prod, 2013(44):364~366.

Kinetics Study of Foaming Phenolic Resin Modified with Lignin

HU Li-hong^{1,2}, BO Cai-ying¹, ZHOU Jing¹, LIANG Bing-chuan¹,
ZHOU Yong-hong^{1*}, WANG Zhan-jun¹

(1. *Key and Open laboratory on Forest Chemical Engineering, SFA Institute of Chemical Industry of Forestry Products, Chinese Academy of Forestry (CAF), Nanjing 210042, China;*
2. *Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing100091, China*)

Abstract:40% weight of phenol was substituted by oxidatively degradated lignin to formulate foaming phenolic resin at molar ratio of phenol to formaldehyde of 1:1.7. Kinetics of the modified phenolic resin and its curing activity were studied by using isothermal differential scanning calorimeter(DSC) and HAAKE rheometer, respectively. The results showed that temperature had no significant effect on the enthalpy of curing process, and the velocity of curing increased with increasing temperature. The dynamic equation of curing process of the modified phenolic resin was $d\alpha/dt=2.83\times10^{17}\times\exp(-125.27\times10^3/RT)(1-\alpha)^{0.84}$. The relationship between reaction and time deduced by the equation was almost the same as the real data.

Key words:Lignin; Phenolic resin; Differential sacnning calorimeter; Kinetics of the polymerization