

热分析技术在木材科学与加工中的应用

李 华 韦益民

(北京林业大学森工系)

摘 要

热分析技术是在程序温度控制下,测量物质的物理性质与温度关系的一种技术。木材是天然高分子材料,利用热分析技术可以研究木质纤维素材料及有关化合物的热分解及氧化降解反应,进而获得化学组成、反应动力学参数、燃烧值、以及热稳定性等有关数据。此外对研究木材干燥、纤维素的水份及木质素含量、木质素的玻璃化温度及在木材改性方面亦有着广泛的用途。热分析技术也可以用于研究合成树脂的树脂化反应、固化反应、降解反应,以及评价其胶合性能,从而能快速、简便地为胶粘剂配方和人造板热压工艺参数的选取提供可靠的依据。

前 言

自1887年Le Chatelier首先用热分析技术研究粘土以来,已有一百年的历史。本世纪五十年代,热分析仪的问世使热分析的内容不断扩充,应用领域日趋广泛,在理论、数据分析和实验方法上也取得较大进展而成为一门跨越许多科学技术领域的边缘学科,1965年,成立了国际热分析协会(ICTA)。中国化学会于1979年成立了“热力学、热化学、热分析”专业组。1980年和1984年分别召开了第一次及第二次学术报告会^[1]。

热分析是在程序温度控制下,测量物质的物理性质与温度关系的一种技术。热分析曲线已被用来测定在加热过程中与化学变化相关的热力学和动力学参数、物质的热容、一级和二级转变温度、转变潜热、辐射及添加剂对天然和合成聚合物的影响等。特别成功的是出现了热分析技术之间以及热分析与其它分析技术(如红外光谱、气相色谱、质谱及核磁共振等)的联用。

热分析技术主要有热重法(TG)、差热法(DTA)、差示扫描量热法(DSC)、逸出气分析(EGA)、热机械分析(TMA)、动态热机械法(DMA)等。在木材及相关材料的研究中常用的是前三种技术。

一、热分析在木质纤维素材料研究中的应用

用热分析方法来研究木质纤维素材料热性能的

工作,只有二十来年的历史,大多属热反应和热稳定性方面的研究。

1.对未改性材料的研究

纤维素是一种脱水—D—吡喃葡萄糖借 β —(1,4)配糖键连接起来的线型聚合物,聚合度约介于7,000—10,000之间。

Košík等人^[2]在研究纤维素的热分解时,发现了三种主要反应,即热氧化反应、脱水反应和葡萄糖的生成反应。他们采用DTA技术,在非氧化气氛中,在210—260℃温度范围内出现的是脱水吸热峰,在310℃出现了较大的吸热峰,这是有挥发产物和左旋葡萄糖生成的解聚反应;在160—250℃温度范围内,即使在这种非氧化气氛中,也会发生热氧化反应。纤维素链的降解可能是大分子内单体单元的重排后带来1-4配糖键的断裂,而生成1-6-脱水— β —D吡喃葡萄糖。

DTA也能用于测定含水率对纤维素热性能的影响^[3]。在含水率为3.5%时吸热峰的温度高于含水率为16%或18%时吸热峰的温度。由此可见,蒸发结合水需要较高的温度。Nelson^[4]采用DSC技术测定了各种纤维素样品的含水转变。他发现DSC技术对测定水分结合点、总结合水转变和纤维饱和点有很高的精度。在一定的条件下,用DSC和TG来研究精制纸浆纤维的胞壁结合水含量和比热能成为控制机械打浆质量的有效手段。此外,这些方法还适用于表征亚硫酸盐纸浆和纸张特性,如含水率、灰分和动力学参数的快速测定^[5]。

木质素是木材的主要非碳水化合物组分。它们是由苯酚-丙烷单元交联、支化和网状化组成的复杂聚合物。

木质素是无定型聚合物，在加热中，经历一个二级转变(玻璃化转变： T_g)。这个二级转变伴随着自由体积、热容和热膨胀系数的突变。

Domburgs等人报导，在木质素和模型化合物的连接键中，芳基-烷基醚键和酚-配糖键的稳定性最差。这些键的断裂依循异种溶解机理(heterolytic mechanism)，断键发生于220-300℃范围内。羟基的存在进一步降低了这些键的稳定性，以至于在150-200℃就发生键的断裂。而C—C键(烷基-烷基、芳基-芳基、芳基-烷基)要稳定得多，到325-330℃才开始破坏。在邻位上出现羟基会削弱联苯键，但这种羟基被醚化后会将联苯键的分解温度提高到355℃。在400℃发生的吸热峰表示强键断裂，如酚-香豆素或松脂醇结构。他们将木质素三种典型化合物的稳定性做了对比研究。(图1)

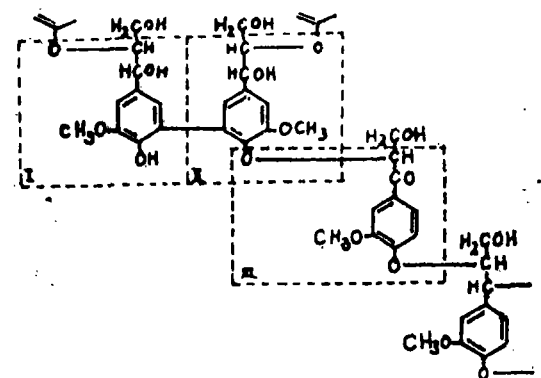


图1. 在木质素大分子中β-烷基-芳基-醚键的大致位置

Hornof等人^[6]发现，木材纸浆降解的活化能强烈地依赖于木质素的含量。木质素含量从23%降低到3.7%，相应的活化能从41.4千卡/摩尔(173.3千焦耳/摩尔)增加到67.0千卡/摩尔(280.5千焦耳/摩尔)。他们提议，等温热重分析能用于测定纸浆中木质素的含量。

Nassar等人^[7]用DTA技术，并配合红外光谱(IR)和扫描电子显微镜(SEM)的分析，研究了木质素的热分解机理。

木材是由三种聚合物——纤维素、半纤维素和木质素组成的化学非均相物质。

Shafizadeh等人测定了木材热分解曲线(图2)。由图可见碳水化合物和木质素组分的个性综

合表现为木材的热性能。

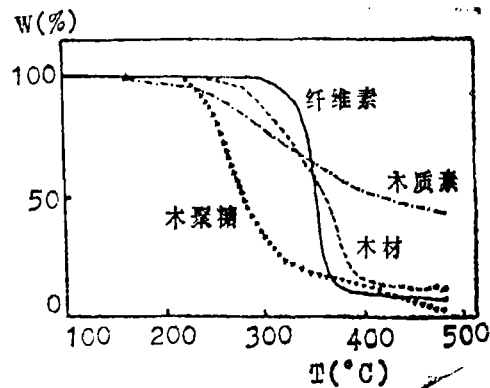


图2 木材及其各组份的TG曲线

Basch等人^[8]报导了在氮气中木材的DTA分析。在107℃出现的吸热峰与失水相对应。在270—330℃有一个弱的吸热峰与木材各组分的脱水和解聚反应相对应。在367℃有一个很强的吸热峰与纤维素的分解相对应。在400℃以上还有一个放热峰，估计可能是由纤维素与木质素分解物的放热再结合所产生的。

由桦木锯末的DTA和TG分析可以看到木材的干燥过程。实验温度范围在30-500℃之间，以4℃/分钟的速度程序升温，典型的干燥曲线显示出：在100-140℃水份减少75%，在190℃时水分能完全逸尽。

2. 对改性材料的研究

热分析技术在定量研究经阻燃剂处理过的木质纤维素材料中可能有着最广泛的应用。Hirata等人研究了已知阻燃剂对纤维素和木材热解的不同影响。用磷酸氢二胺处理纤维素或木材，DTA曲线上出现三个吸热峰，分别对应的是盐、改性材料和未改性材料的热分解。盐的分解发生在最低温，残余纤维素的热分解发生在最高温。随着含盐量的增加，热分解温度降低，炭量增加，残余纤维素的DTA峰面积呈指数减少。

热分析方法还可以用于表征热处理对木材性能的影响。短时间的热处理能提高木材的热稳定性。

在恒定载荷、等速加热的条件下，也可用变形方法来研究酯化木材的热软化和热熔。引入三至十八碳的各种酰基可使木材增加热塑性，其软化点 T_s 可低至100℃，(未改性木材为260℃)熔点在220-250℃^[9]。

Roger等人^[10]利用EGA和TG技术试验了经环氧丙烷、环氧丁烷、醋酸酐和异氰酸酯改性的南

方松的热稳定性。

二、热分析技术在木材胶粘剂及热压工艺中的应用

甲醛类热固性树脂大量用做木材胶粘剂。热分析技术成为揭示这些树脂的合成过程、固化特征及热降解反应的有效方法。DTA、DSC和TG技术都成功地用于这一领域的研究。缩聚型树脂的合成反应或固化反应都会生成一些低分子的挥发物,为了研究这类反应,特设计了高压池或压紧样品盒。

Erä等人采用DSC技术研究了苯酚与甲醛的反应。在酸催化条件下,热分析曲线是一个单峰,说明加成反应和缩聚反应是同时进行的。所测得的反应热为94.2—100.4千焦耳/摩尔,这与用其它方法测得的反应热相符。在碱性催化条件下,反应的活化能为153.6—166.6千焦耳/摩尔。在这两种反应中,活化能的值均随催化剂用量的增加而减少。进而他们观察到树脂溶液粘度与反应热呈线性关系,反应热与苯酚/甲醛的摩尔比亦成线性关系,甲醛比例的提高使各组分的反应活性大大提高。

Sebenic等人^[11]用DSC技术测得碱催化的苯酚与甲醛的反应有两个峰,它们分别是羟甲基酚的加成和缩聚反应峰。Borchardt等人^[12]测得苯酚与甲醛的加成反应和缩聚反应的活化能分别为99.2—80.8千焦耳/摩尔和73.6—65.7千焦耳/摩尔,反应级数分别为2和1。

James利用DSC技术求取热固性树脂的凝胶点^[13]。图3表示环氧树脂固化反应的放热峰。在前半峰面做曲线的切线,与基线的交点为开始温度(T_{OS}),即说明聚合反应开始。转变点温度(T_{IP})接近放热峰温度(T_{EXO})与开始温度(T_{OS})的中点。在后半峰面,曲线的切线与基线的交点为固化反应

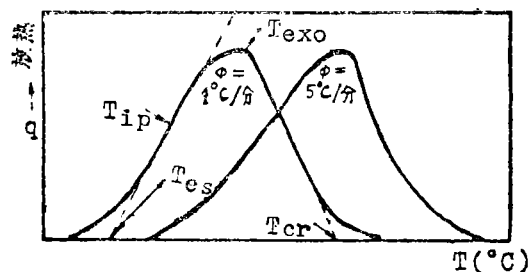


图3 环氧树脂固化的DSC曲线

q: 能量释放率 ϕ : 升温速度
 T_{OS} : 开始温度 T_{EXO} : 放热峰温度
 T_{IP} : 转变点温度 T_{CR} : 完全固化温度

完成的温度(T_{CR})。由粘度测量表明,在给定的加热速率下,凝胶点发生在 T_{IP} 点。此外通过变化升温速度可以看出,随着升温速率的加快,曲线向高温方向位移。Westwood^[14]及King^[15]等人采用高压池与DSC相联,研究酚醛树脂固化反应的动力学。他们发现加热速率对树脂固化放热影响很大,提高加热速率,反应峰向高温方向位移。用等温法研究苯酚与甲醛摩尔比为1:1.2的树脂的固化反应后,测得活化能为84.5千焦耳/摩尔,反应为一级反应,速度常数为0.16/分(140℃),反应热为263.7焦耳/克。同时也可以比较催化剂的类型与用量对固化反应放热的影响。固化反应的热谱图出现了两个重叠峰,可能分别属于亚甲基键和醚键的生成反应。此外也看到了溶液的pH值和催化剂的类型都会影响亚甲基键与醚键的生成。

White和Rust^[16]测定了在碱性催化剂作用下酚醛树脂的固化反应,发现在135—150℃的温度范围内出现了放热峰,潜热的面积与固化程度有关。同时他们还找到了温度、催化剂用量、树脂改性和固体含量对酚醛树脂固化反应的影响。在实验中,他们采用了一定的热固化周期,测得了一些相关的动力学参数,然后通过计算也可以求取固化程度。

Chow^[17, 18]利用TG及DTA技术研究了胶合板用胶的固化问题,发现酚醛树脂胶在DTA曲线上分别于122—135℃及145—170℃出现了两个峰,而在高于第二个峰的温度下进行固化,胶层的交联程度高、耐久性也好。在TG曲线上,在85℃及135℃处出现了转变点,后一温度与树脂开始固化相对应。之后他又试验了苯酚/甲醛以不同的摩尔比、不同的氢氧化钠用量(包括分批加碱)对树脂软化温度及胶合板胶合性能的影响。

另外,他用TG及DTA技术研究了脲醛树脂胶粘剂^[19]。探讨了在<90℃温度下,有氯化铵存在时脲醛树脂的放热反应,氯化铵用量、贮存期和尿素补加量对木材胶合的影响。并用热软化装置和红外光谱法研究了脲醛树脂胶在固化过程中的物理与化学变化,测定了脲醛树脂胶与木材的胶合能力。由红外光谱、热重分析及软化温度的测量表明,放热峰与脲醛树脂的固化有关。他用脲醛树脂胶在高于和低于放热峰的温度下分别压制了胶合板,然后比较了它们的胶合性能。

Chow^[20]还用热分析法测定了六种木材胶粘剂(苯酚-间苯二酚甲醛树脂胶、酚醛树脂胶、脲醛树脂胶、尿素-三聚氰胺甲醛树脂胶、三聚氰胺

甲醛树脂胶及聚酯酸乙烯酯乳液胶)干、湿树脂的软化温度,并且推断树脂热软化温度范围与胶粘剂的耐久温度范围是一致的。

在酚醛树脂的热降解反应中,氧化起着主要作用,即使在惰性气体中也是如此,因为树脂本身就含氧。Lochte等人^[21]采用TG技术研究了这一降解反应。在100-300℃范围内的失重是由于水、溶剂及其它低分子的挥发物所致。在400-700℃范围内主要发生的是降解反应。他们指出在高温下的热降解反应主要取决于二羟基-二苯基甲烷单元的稳定性。

也有一些有关动态热机械法(DMA)用于研究木质复合材的报导^[22]。美国Perkin-Elmer公司仪器部的研究人员曾向美国材料试验学会建议,将热分析技术纳入ASTM测试标准中^[23]。此外,还有用热分析模拟人工加速老化过程来研究聚合物耐老化性能的报导,在木材与木材胶合研究中或可借鉴。(本文由李华执笔)

参考文献

- (1) 李余增, 1987, 热分析, 清华大学出版社, P3-5.
- (2) Kosik M., et al, 1972, Thermal and thermoxidative degradation of cellulose. *Cellul. Chem. Technol.*, (6) : 589.
- (3) Mikhailov G.M. et al, 1973, Reactions of cellulose during the solid stage studied by DTA. *Cellul. Chem. Technol.*, (7) : 623.
- (4) Nelson R.A., 1977, The determination of moisture transition in cellulose materials using DSC., *J. Appl. Polym. Sci.*, 21: 645.
- (5) Law K.N., et al, 1975, Characterization of mechanical pulp by thermal methods, *Tappi*, 58 (5) : 98.
- (6) Hornof V., et al, 1977, Effect of lignin content of thermal degradation of wood pulp. *Thermochim. Acta*, 19: 63.
- (7) Nassar M.M., et al, 1984, Mechanism of thermal decomposition of lignin, *Wood and Fiber Sci.*, 16 (3) : 441-453.
- (8) Basch A., et al, 1973, Pyrolysis of brominated Wood. *Cellul. Chem. Technol.*, (7) : 255.
- (9) Shiraishi N., et al, 1979, Thermal

softening and melting of esterified wood prepared in N_2O_4 -DMF cellulose solvent medium, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24: 2361.

- (10) Roger M.R., et al, 1984, Bonding fire retardants to wood, *Wood and Fiber Sci.*, 16(2): 214-23.
- (11) Sebenik A., et al, 1974, Determination of kinetic parameters for the reaction between phenol and formaldehyde by DSC. *Eur. Polym. J.*, (10): 273.
- (12) Borchardt H.J., et al, 1957, The application of DTA analysis to the study of reaction kinetics, *J. Am. Chem. Soc.* (79) : 41.
- (13) James F. Capper, 1976, Instrumental techniques for developing epoxy cure cycles, *Natl. SAMPE. Symp. Exhib.* 21: 783-802.
- (14) Westwood A.R., 1971, Analysis of the curing reactions of thermosetting polymer by DSC, *Therm. Anal. Proc. Int. Conf. 3rd*, 3: 169-177.
- (15) King P.W., et al, 1974, Structural analysis of phenolic resole resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, (18): 1117.
- (16) White R.H., et al, 1965, Cure rates of phenolic resins by DTA, *J. Appl. Polym. Sci.*, (9) : 777.
- (17) Chow S., 1972, Thermal analysis of liquid PF resin curing, *Holzforschung*, 26(6): 229-32.
- (18) Chow S., et al, 1975, Thermal reactions of PF resins in relation to molar ratio and bond quality, *Wood Sci.*, 8 (1) : 34-39.
- (19) Chow S., et al, 1975, Catalytic exothermic reactions of UF resin, *Holzforschung*, 29(1): 4-10.
- (20) Chow S., 1973, Softening temperatures and durability of wood adhesives. *Holzforschung*, 27 (2) : 64-8.
- (21) Lochte H.W., et al, 1965, The thermoxidative degradation of PF polycondensates, *J. Appl. Polym. Sci.*, (9) : 2799.

(下转第29页)

3.未变性木素加补强剂,其混合物加甲醛(也可不加)成为胶粘剂,或加甲醛缩聚成为胶粘剂,

4.未变性木素加甲醛在碱性条件下生成羟甲基化木素,再加补强剂与甲醛缩合成胶粘剂;也可以用羟甲基化木素加补强剂混合后再加或不加甲醛成胶粘剂;未变性木素加酚类在酸性条件下生成酚化木素再加补强剂与甲醛缩聚成胶粘剂,也可以在酚化木素与补强剂的混合液中加入甲醛成为胶粘剂。

所用的补强剂通常为酚、间苯二酚、尿素、三聚氰胺,以及它们的预聚体,如线型酚醛树脂型预聚体,可溶性酚醛树脂型预聚体等。

据报导,在刨花中添加20~25%硫酸盐纸浆废液,在170~235℃下成型,继而在170~210℃下作后期处理可获得耐水性的板子,但能耗及成本高而工业化有困难。加拿大用浓缩的亚硫酸铵纸浆废液喷雾干燥分离出高分子量木素,用作华夫板的胶粘剂,获得了良好的胶合,只是热压温度比一般酚醛树脂高10℃,达220℃左右。这说明除木素外,废液中所含多量碳水化合物转化来的糠醛也起了作用。但为了提高胶合的耐久性,木素还是与酚醛树脂并用为好。

芬兰从纸浆废液中制取木素,并用来添加到酚醛树脂中(产品Karatex),据称在工艺上和经济上可与石油系酚醛树脂相比,配方中木素占的比例为40~70%。

我们用造纸黑液浓缩液(25~30波美)直接制造了木素酚醛胶粘剂。配方计算中视木素分子量为94,代替苯酚的40~50%。所制得的胶粘剂制造云南松三合板(厚4毫米)和五合板(厚12毫米),获得了与纯酚醛胶合板相当的胶合性能。而胶粘剂成本与脲醛树脂相近。由于固体含量低容易透胶,可用添加核桃壳粉,栲胶粉的方法来克服。试件在户外暴露一年后,胶合强度未见降低。

一般说来木素酚醛三元系共聚树脂,在经济上是有利的(要看木素的价格)。但由于木素本身的稳定性和分子构造庞大和立体结构不能不阻碍固化和固化产物分子间的交联密度。所以为了获得粘度适当和固化性能优良的可供实用的胶粘剂,大约60份木素需配合40份酚。此外,使用时热压条件也比较严格。

有的研究者使含有碳水化合物、无机物的硫酸盐纸浆废液1000g(内含木素约180~190克,木素:碳水化合物:无机物=1:1:1),加甲醛160g,在室温保持72小时,使之羟甲基化,而后用硫酸105g进行酸化处理(pH=5~6),最后取其生成物8份与甲阶酚醛树脂2份相混合,调制成胶粘剂。也有将硫酸盐木素羟甲基化后与酚醛树脂相配合,调制成刨花板用胶粘剂,调制方法是硫酸盐木素(1摩尔)180份与甲醛(1.1摩尔)33份,加氢氧化钠至pH=12,50℃,反应2小时,其生成物羟甲基木素与酚醛树脂以50~65:35:50的比例混合而成为刨花板用胶粘剂。

加酚改性。用钠基硫酸盐纸浆废液,经酚化取得前期处理物,再调制为碱性甲醛系树脂。此时,酚的配合比为0.33~0.50,于200℃下酚化120分钟,再与甲醛在pH=9.5~11.5,80~90℃下树脂化而生成耐水性胶粘剂,但要求的热压温度稍高些。加热前期处理的硫酸盐木素·酚·甲醛共聚树脂的调制方法是:硫酸盐木素(0.58摩尔)58份加占木素重量20%的氢氧化钠,140℃处理3小时,然后与酚(0.42摩尔)42份、甲醛(1.32摩尔)42份,在80℃共聚60分钟。

另一种相似的利用方法是烷基置换或羧化经化学转换多元醇的聚合胶粘剂,这种化学转换有相当程度的均质作用,使木素的变异性得以下降。

(上接第33页)

(22) Rials T.C., 1984, Characterizing wood components as network polymers by DMA. Wood and Fiber Sci., 16(4): 537-42.

(23) Brennan W.P., 1977, Some applications

of thermal analysis as a supplement to or replacement for ASTM testing standards. Thermochim Acta, 18(1): 101-11.