复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 28 卷 第 6 期 12 月 2011 年
Vol. 28 No. 6 December 2011

文章编号：1000-3851(2011)06-0132-05

杉木苯酚液化产物的动态黏弹性分析

陈俊宏，赵广杰*1
（北京林业大学 材料学院，北京 100083）

摘 要： 为了研究杉木苯酚液化工艺过程中液化产物动态黏弹性的变化规律，采用动态黏弹性分析(DMA)方法，在频率 1、10、50 Hz，温度－120～100 ℃ 条件下，测定了不同液化工艺因素制备的杉木苯酚液化产物的存储模量 E' 和损耗因子 tgδ 温度谱和频率谱，讨论了液化工艺因素对杉木苯酚液化产物动态黏弹性的影响。结果表明：在测试温度范围内液化产物存在一个玻璃转化温度 T_g；0～50 ℃ 范围内有一个 α' 松弛过程，50～100 ℃ 范围内有一个 α'' 松弛过程，且 α'' 松弛过程的活化能高于 α' 的活化能，α' 的活化能随着液化时间增加而增大，α'' 的活化能则随着苯酚与杉木质量比的增加而减小。

关键词： 液化；杉木；活化能；动态黏弹性
中图分类号： **文献标志码：** A

Dynamic viscoelasticity analysis of phenol liquefied product from Chinese fir

CHEN Junhong, ZHAO Guangjie*1
(College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to understand the dynamic viscoelasticity property of phenol liquefaction products from Chinese fir, this research studied storage modulus E' and loss factor tgδ property at 1Hz, 10Hz, 50Hz and －120～100 ℃ using dynamic mechanical analysis and discussed the effect of liquefaction factors on dynamic viscoelasticity. The results show that a glass transfer temperature (T_g) occurs in the liquefaction products. An α' relaxation peak exists at the range of 0～50 ℃ and an α'' relaxation peak exists at the range of 50～100 ℃. The activation energy of α'' is much higher than that of α'. Moreover, the activation energy of α' increases with the increasing of liquefaction time, while the activation energy of α'' decreases with the increasing of the mass ratio of phenol to Chinese fir.

Keywords: liquefaction; Chinese fir; activation energy; dynamical viscoelasticity

木材是天然高分子黏弹性材料，木材的黏弹性对温度、时间等刺激具有一定规律的响应。在木材加工工业中，水、热、力条件下进行木材处理十分广泛[1]。因此，研究木质材料的动态黏弹性对于木材加工领域具有重要理论意义和实用价值。近年来，有关木质材料的动态黏弹性研究报告很多，Peng 和 Shi 等人[2]曾研究过温度对木材黏弹性的影响；蒋佳荔等[3]研究过木材动态黏弹性的各向异性；党文杰等人[4]提出了木纤维/聚丙烯复合物动态黏弹性的改良措施。此外，动态黏弹性在树脂及胶黏剂中的研究也比较普遍，但是，对于木材液化物的动态黏弹性的研究尚未见公开报道。因此，本文作者通过液化产物与杉木的动态黏弹性，同液化产物间的性能进行比较，进一步研究液化因素对产物动态黏弹性的影响，为木材液化物的应用提供理论依据和技术参数。

1 原材料与实验方法

1.1 原材料

杉木(Cunninghamia Ianceolata)：杉木去树皮，经植物粉碎机加工成 220～833 μm 的木粉，置于鼓风干燥箱中，在 105 ℃ 下干燥 12 h 以上，然后置于干燥器中至室温待用。所有试剂均为分析纯，市售。

收到初稿日期： 2010-12-20；**收到修改稿日期：** 2011-05-31；**网络出版时间：** 2011-07-20 14:18:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110720.1418.022.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20110720.1418.022
基金项目： 林业公益性行业科研专项(201004057)
通讯作者： 赵广杰，教授，博士生导师，主要研究方向：木材学 E-mail：zhaows@bjfu.edu.cn

1.2 实验方法

1.2.1 杉木液化

秤取 5 g 绝干杉木木粉，按照液固比(苯酚与杉木的质量比)称取定量的液化剂苯酚，以浓硫酸作为催化剂(质量分数，以苯酚的质量为基准)，置入 250 mL 的三口烧瓶中，放入预先加热至 160 ℃的油浴中，开动冷凝装置和搅拌器并开始计时。达到反应设定时间后，撤除冷凝装置，迅速将烧瓶从油浴中取出，置于 30 ℃的水浴中终止反应。将得到的液化产物用大量丙酮稀释，用玻璃过滤器(型号为 G3)，在真空泵(真空度为 0.095 MPa)下进行抽滤，直至滤液为无色，得到丙酮溶解部分，将此部分置于梨形瓶中，在 50 ℃的旋转蒸发器中蒸馏 4 h 以去除丙酮，将剩余液化物置于干燥器中保存供试验使用。液化参数见表 1。

表 1 杉木液化参数

Table 1 Liquefaction parameters of Chinese fir

Mass ratio of phenol to Chinese fir	Mass ratio of H_2SO_4 to phenol/%	Time/h
3∶1	1	1
4∶1	3	2
5∶1	6	3

1.2.2 液化产物的动态黏弹性(DMA)分析

将杨木加工成 50 mm×10 mm×0.6 mm 的杨木片，在两个杨木片间均匀地涂上一定质量的液化产物，粘合两个杨木片，用游标卡尺测得总厚度并记录，置于 DMA 分析仪中(DMA 242C，德国 NETZSCH 公司制造)进行动态黏弹性分析。选用三点弯曲的模式，振幅 0.3 mm，振频 1、5、10 Hz，比例因子 1.3，动态力 1 N，静态力 0，氮气为保护气，速率为 200 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 木材与液化产物的动态黏弹性差异

图 1 是不同液化条件下木材苯酚液化产物的动态黏弹性曲线及各松弛过程的损耗因子。从动态黏弹性的曲线可以看出，木材苯酚液化产物的存储模量 E' 随着温度的升高呈降低趋势，液化产物在某个温度下瞬间下降。这是因为液化产物在测试温度范围内经历了从玻璃态到高弹态的转变，即围绕玻璃转化温度 T_g 产生了一个松弛过程。

损耗因子 tgδ 是存储模量 E' 与损耗模量 E'' 的比值，表征了材料内分子的黏性流动的难易程度[5]，其值越大，表明黏性流动越容易，消耗的能量也越多，反之越难。薛振华曾研究了杉木在 75 、−60、−150 ℃附近产生了 α、β、γ 三个松弛峰[6]。其中，α 峰是由无定形区主链的微布朗运动引起的[7-8]；β 峰是由—CH_2OH、吡喃环、无定形区氢键及木材吸水的影响引起的[9-10]；γ 峰是由无定形区的伯醇羟基的回转取向运动产生的[7]。木材苯酚液化物在 0～50 ℃ 间观测到 α′松弛过程，50～100 ℃内观测到一个 α″松弛过程，而 β、γ 的松弛过程消失了。α′松弛是杉木 α 松弛向低温域位移，说明了液化反应中产生了小分子物质，因而运动单元所需要的温度降低；α″松弛是杉木 α 松弛向高温域位移，说明液化反应产生了大分子物质，这些大分子运动单元需要的温度升高；而 β、γ 松弛过程的消失则说明杉木经液化后，—CH_2OH、木材中主成分纤维素的吡喃环发生了断裂反应。

2.2 工艺因素对杉木液化产物动态黏弹性的影响

2.2.1 催化剂含量的影响

图 2 是催化剂含量对液化产物的储存模量 E' 及损耗因子 tgδ 的影响。可以看出，不同浓度条件下，三者的玻璃转化温度 T_g 的大小分别为 10.3、31.9、36.7 ℃，即 3%的最小。原因可能是催化剂质量分数为 3%的液化物中含有较多的小分子链段，运动较容易，因而开始运动的温度最低。

在玻璃转化之前，E'的大小顺序为 1%＜3%＜6%，而在转变后，3%与 6%的 E'值相近。E'值高可能由以下两个原因造成：(1) 分子间具有较高的交联度；(2) 具有较大的初始分子质量[11]。

2.2.2 液化时间的影响

图 3 是不同液化时间下液化产物的储存模量与损耗因子。可知，三者的玻璃转化温度 T_g 的大小顺序为 1 h＜2 h＜3 h。可见，随着液化反应的进行，分子链段开始运动所需的能量也逐渐增加。这是因为随着液化反应时间的增加，发生了更多的缩聚反应，导致分子链运动的势垒增加。

在玻璃化转变点之前，2 h 的液化物的 E'值高于其它两个，而 1 h 与 3 h 的 E'值非常相近，说明 2 h的液化产物交联性更高或者初始分子质量更大，因此具有最好的刚度。

2.2.3 液固比的影响

图 4 是液固比对液化产物的存储模量及损耗因子的影响。可知，三种液化产物的玻璃转化温度 T_g 的大小顺序为 4∶1＜5∶1＜3∶1，说明液固比较低时，分子链段开始运动需要更多的能量。值得

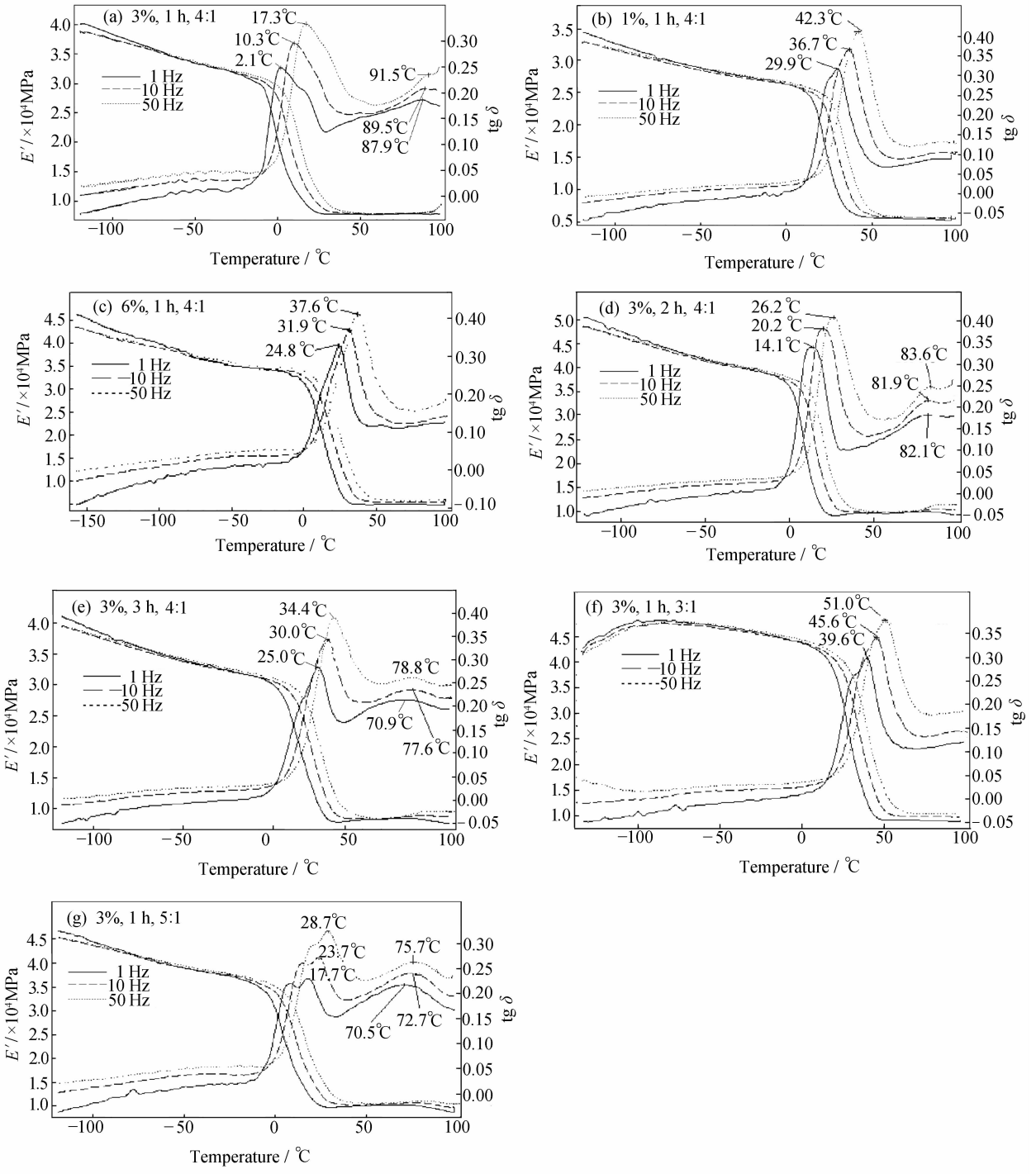


图 1　杉木苯酚液化产物在不同 H_2SO_4 与苯酚质量比、不同液固比及不同液化时间下的动态黏弹性曲线

Fig. 1　Curves of dynamic viscoelasticity of Chinese fir liquefied products at different ratios of H_2SO_4 to phenol, liquid-solid ratios and different liquefaction times

注意的是，液固比 5∶1 的液化产物在 0～50 ℃间的主峰变为两个紧邻的分峰。

E'的顺序为 4∶1＜5∶1＜3∶1，即液固比为 3∶1时的液化产物含有的存储模量最高，且其值明显高于其他液固比。

2.3　木材苯酚液化物的表观活化能

表观活化能是指分子从常态转变为容易发生化学反应的活跃状态所需要的能量，反映了分子运动

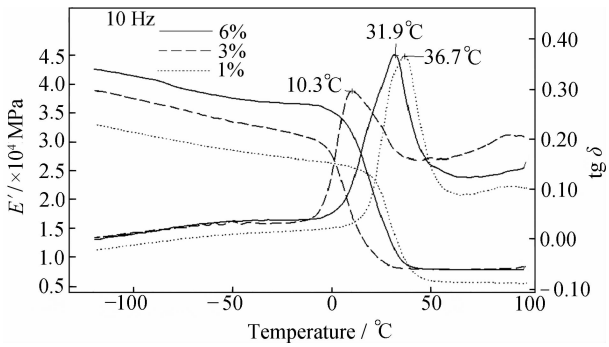


图 2　不同催化剂质量分数下杉木液化产物的储存模量及损耗因子

Fig. 2　Storage modulus and loss factors of Chinese fir liquefied products with different mass fractions of catalyst

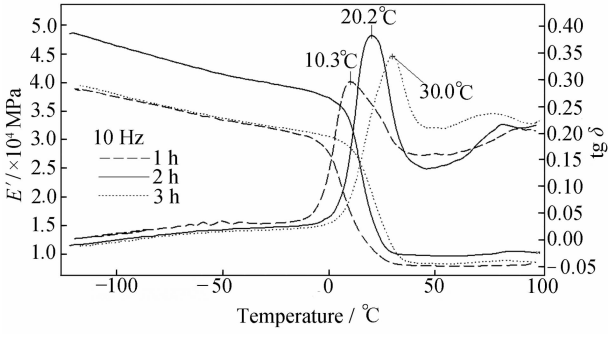


图 3　不同液化时间下液化产物的储存模量及损耗因子

Fig. 3　Storage modulus and loss factor of wood liquefied products with different liquefaction times

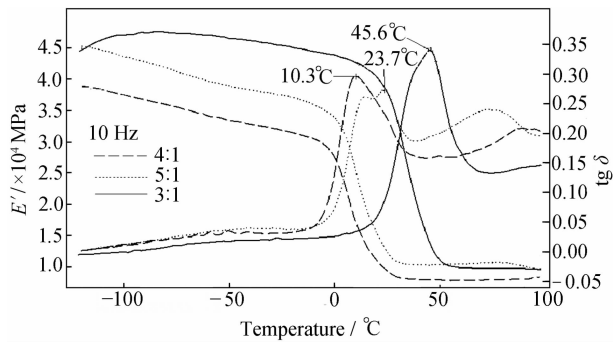


图 4　不同液固比时杉木液化产物的存储模量及损耗因子

Fig. 4　Storage modulus and loss factors of liquefied products from Chinese fir with different liquid-solid ratios

本身的难易程度[6]。根据 Eyring 绝对速度反应论[12]：

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT} \tag{1}$$

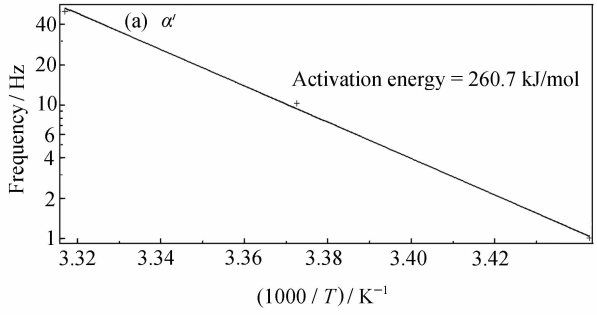
变换得到

$$\ln\tau = \ln\tau_0 + \frac{\Delta E}{RT} \tag{2}$$

式中：τ 为松弛时间；τ_0 为平均松弛时间；ΔE 为表观活化能。对于每个运动单元有 $\tau = 1/\omega$，$\omega = 2\pi f$。因此将式(2)变换得到

$$\ln f = -\frac{\Delta E}{RT} + A \tag{3}$$

根据公式(3)，通过频率 f 对温度的倒数作图，求得 α' 与 α'' 松弛过程的表观活化能，如图 5 所示，结果列于表 2。由图 1 可见，在 50～100 ℃间产生 α''



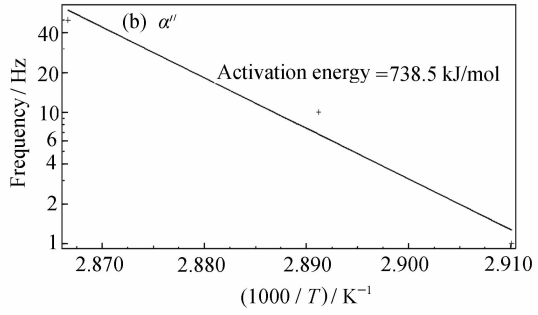


图 5　杉木苯酚液化产物的活化能(苯酚与杉木的质量比 5∶1，液化时间 1 h，H_2SO_4 与苯酚质量比 3%)

Fig. 5　Activation energy of liquefied product from Chinese fir (liquid-solid ratio 5∶1, time 1 h, catalyst mass fraction 3%)

表 2　杉木及液化物的活化能

Table 2　Activation energy of Chinese fir and liquefied products　　kJ/mol

	Chinese fir	Mass ratio of H_2SO_4 to phenol/%			Mass ratio of phenol to Chinese fir			Time/h		
		1	3	6	3∶1	4∶1	5∶1	1	2	3
α	1473.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α′	—	250.3	171.4	236.7	100104	171.4	260.7	171.4	231.7	316.3
α″	—	—	1175.0	—	—	1175.0	738.5	1175.0	1870.0	729.0

的液化物的条件有催化剂含量3%、液固比4∶1及5∶1、液化时间1、2、3 h，从表2中可以看出它们的α″松弛过程的活化能均明显高于α′的活化能，证明大分子的运动需要比小分子更多的能量。

值得注意的是当液固比为3∶1时，α′的活化能达到1.0×10^5 kJ/mol以上，远远大于其他产物的α′及α″活化能，说明液固比对活化能有显著影响，液固比较低(3∶1)时，分子活性非常低；且随着液固比的增加，α″的活化能逐渐降低。这是由于高液固比不利于缩聚反应的发生，因而分子链较短或者分子质量较小。α′的活化能随着液化时间的增加而增大，说明在一定范围内随着液化时间的延长，液化反应越充分，更多的小分子参与反应，使分子质量增大。

3　结　论

(1) 在测试温度范围，木材苯酚液化产物存在玻璃转化温度T_g。

(2) 在0～50 ℃间观测到α′松弛过程，50～100 ℃之间观测到一个α″松弛过程。

(3) 木材苯酚液化产物的α″松弛过程的活化能高于α′的活化能，且α′的活化能随着液化时间的增加而升高，α″的活化能则随着液固比的增加而降低。

参考文献：

[1] 程瑞香. 动态热机械分析在木材加工行业的应用[J]. 木材工业，2005，19(4)：28-30.
Chen Ruixiang. Applications of dynamic mechanical analysis in wood processing industry[J]. China Wood Industry，2005，19(4)：28-30.

[2] Peng Y C，Shi S Q，Kim M G. Effect of temperature on the dynamic mechanical properties of resin film and wood[J]. Forest Products Journal，2008，58(12)：68-74.

[3] 蒋佳荔. 干燥处理材的动态黏弹性研究[M]. 北京：中国林业科学研究院，2006.

[4] Dang W J，Song Y M，Wang Q W，et al. Improvement in compatibility and mechanical properties of modified wood fiber/polypropylene composites[J]. Frontiers of Forestry in China，2008，3(2)：243-247.

[5] 吕　冬，杜中杰，张　晨，等. 聚氨酯/聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯)互穿聚合物网络聚合物的阻尼性能[J]. 石油化工，2006，35(10)：994-997.
Lv Dong，Du Zhongjie，Zhang Chen，et al. Damping property of polyurethane/poly (methyl methacrylate - butyl methacrylate) interpenetrating polymer network polymer[J]. Petrochemical Technology，2006，35(10)：994-997.

[6] 薛振华. 蒙脱土/木材复合材料的构造与流变学特性[M]. 北京：北京林业大学，2006.

[7] Sugiyama M，Obataya E，Normoto M. Viscoelastic properties of the matrix substance of chemically treated wood[J]. Journal of Materials Science，1998，33：3505-3510.

[8] Morooka T，Norimoto M，Yamada T，et al. Viscoelastic properties of (cellulose oligo-oxymethylene ether) aceylates[J]. Journal of Applied Polymer Science，1982，27(11)：4409-4419.

[9] Manabe S，Fujioka R. Thermal molecular motion from 150 to 350 K for regenerated cellulose solids[J]. Polym J，1996，28：860-866.

[10] Yamashiki T，Matsui T，Kowsaka K，et al. New class of cellulose fiber spun from the novel solution of cellulose by wet spinning method[J]. Appl Polym Sci，1992，44：691-698.

[11] Nielsen L E. Mechanical properties of polymers and composites[M]. New York：Marcel Dekker，1974.

[12] Glasstone S，Laidler K J，Eyring H. The theory of rate processes[M]. New York and London：Mcgraw-Hill，1941：544-551.