

利用 DSC 研究异氰酸酯与纤维素的反应机理

高振华 顾继友 李志国

(东北林业大学 材料科学与工程学院 哈尔滨 150040)

摘要： 本文应用 DSC 分析中的等温扫描和等速升温扫描，研究异氰酸酯与不同含水率纤维素反应机理。等温 DSC 研究揭示含水纤维素与异氰酸酯反应时，存在无规成核机理、扩散机理和相界面机理等多种情形，水分迁移作用和异氰酸酯与水反应速率较快是致使异氰酸酯与含水纤维素的反应机理复杂的关键。通过等速升温 DSC 研究，找到一种能够描述异氰酸酯与不同含水纤维素等速升温反应的机理函数。

关键词： 异氰酸酯 纤维素 含水率 DSC 分析 反应机理

The DSC Study on the Reaction Mechanism of Isocyanate with Cellulose

Gao Zhenhua Gu Jiyou Li Zhiguo

(College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry Univ., Harbin 150040)

Abstract: The paper studied the reaction mechanism of isocyanate with cellulose containing different MC by DSC analysis of isothermal scanning and temperature-increased scanning. The isothermal DSC analysis showed that the Ruleless Coring Mechanism, Diffusion Mechanism and Phase Interface Mechanism would control the reaction of isocyanate and cellulose with different MC. The key effects of complicated mechanism rest with water transference and fast reaction of isocyanate and water. A mechanism function that will describe ideally the temperature-increased reaction of isocyanate and cellulose with different MC was brought forward.

Key words: Isocyanate, cellulose, moisture content, DSC analysis, reaction mechanism

木材的化学成分主要是纤维素、半纤维素和木素，其中能与异氰酸酯胶粘剂形成化学键胶接的木材活性点主要是纤维素和半纤维素的醇羟基和木素的酚羟基，统称为羟基。所以，异氰酸酯粘接木材实质上主要是异氰酸酯与木材羟基的反应。当异氰酸酯粘接含水木材时，异氰酸酯与水的反应速率要比其与羟基的反应速率快，异氰酸酯与水的反应不可避免，因此，异氰酸酯与水和木材活性点的反应是一对竞争反应。

由于木材结构与化学成分的复杂性及变异性较大，加之异氰酸酯在木材工业应用时间相对较短，人们对于异氰酸酯与木材羟基和水竞争反应的研究不多，然而这一竞争反应的研究对于异氰酸酯粘接木材的意义重大，只有通过竞争反应的研究，才能根本质地了解异氰酸酯粘接木材的胶接机理，从而为异氰酸酯粘接木材的工艺改进等提供科学的理论依据。

DSC 动力学研究能用于所有具有热效应的反应，尤其适用于固体-固体、液体-固体、一般方法难以测量的液体-液体之间的反应，或者是在较低温度下反应比较慢，而在较高温度下又不易于测试的情形。树脂的固化反应很适于 DSC 动力学分析，目前已取得了较广泛的应用^[1-6]

纤维素结构相对简单，原料易得、易纯化，因此本文将以纤维素代替木材，利用 DSC 研究讨论异氰酸酯与不同含水率纤维素的反应机理。

第一作者简介：高振华，1976 年生，男，东北林业大学材料科学与工程学院，讲师，博士。主要从事木材加工用异氰酸酯胶粘剂，人造板工艺方面的研究。电话：0451-82190635；电子邮件：gaozh1976@sohu.com。

1 实验

1.1 实验原料与仪器

实验的主要原料：异氰酸苯酯，GC 纯，德国 Merck-Schuchardt；环己酮（C₆H₁₀O），分析纯，天津市化学试剂一厂；纤维素(C₆H₁₀O₅)_n，利用医用脱脂棉制备，吉林长春卫生材料厂，将脱脂棉利用球磨机磨成 200 目以下的粉末，在恒温室或烘箱中调节其绝对含水率(MC)为 9.78%（气干）、4.83%和 0（绝干）；去离子蒸馏水。

实验仪器：PE-DSC7 型差式扫描量热仪，美国 PerkinElmer 公司；WL-1 型微粒球磨机，天津市机房设备厂；实验室常规化学仪器及玻璃器皿

1.2 实验方法

为了使异氰酸酯与纤维素粉末充分混合，先配制质量百分比为 17.62% 的苯基异氰酸酯/环己酮溶液。室温下，取定量的苯基异氰酸酯溶液与不同含水率的纤维素充分混合，混合后立即取适量(6-12mg)混合物至于坩埚内，密封，随即进行 DSC 分析。在各种反应体系中，苯基异氰酸酯占体系绝干纤维素的质量的 8.81%，表观异氰酸酯基和纤维素羟基比约为 1:25。

DSC 实验条件：对于每个含水率梯度纤维素，分别进行等温扫描和等速升温扫描。等温扫描温度，在达到扫描温度前的升温速率为 80℃/min；等速升温扫描的升温速率为 2.5、5、7.5、10 和 12.5℃/min。每个实验的起始温度为室温（20℃左右）。DSC 实验条件如表 1。

表 1 异氰酸酯与纤维素反应的 DSC 实验条件

Tab.1 the DSC conditions of the isocyanate reacted with cellulose

纤维素含水率 MC of cellulose (%)	DSC 实验条件	DSC conditions
	等温扫描温度(℃) Isothermal scanning temp. (°C)	升温扫描的升温速率(℃/min) Rate of temp. increasing(°C/min)
0	110、130、140	2.5、5、7.5、10、12.5
4.83	110、120、130	2.5、5、7.5、10、12.5
9.78	98、110、120、130	5、7.5、10、12.5

表 2 常见固体反应的 m 值与反应机理^[7]

Tab.2 the Value m and reaction mechanism of some ordinary solid reactions

控制反应速率过程 The controlled course of rate	机理函数 Mechanism function	m 值 Value m
一维扩散 1 dimensional diffusion	$\alpha^2 = kt$	0.62
二维扩散，圆柱形对称 2 dimensional diffusion, column symmetry	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = kt$	0.57
三维扩散，球形对称 3 dimensional diffusion, sphere symmetry	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt$	0.54
三维扩散，柱形对称 3 dimensional diffusion, pole symmetry	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3} = kt$	0.57
无规成核，Avrami 方程 I Rulelss coring, Avrami Equat. I	$[-\ln(1-\alpha)^{1/2}] = kt$	2.00
无规成核，Avrami 方程 II Rulelss coring, Avrami Equat. I	$[-\ln(1-\alpha)^{1/3}] = kt$	3.00
相界面反应，圆柱形对称 Phase interface reaction, column symmetry	$1 - (1-\alpha)^{1/2} = kt$	1.11
相界面反应，球形对称 Phase interface reaction, sphere symmetry	$1 - (1-\alpha)^{1/3} = kt$	1.07

1.3 DSC 分析方法与数据处理

为了实现 DSC 动力学分析，必须求得每一条 DSC 曲线上不同时刻的异氰酸酯的转化率 α ，美国 PerkinElmer 公司的 PE-DSC7 型差式扫描量热仪能够直接计算反应的转化率。

对于等温扫描，采用 $\ln\ln$ 分析法判断反应机理种类，以 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 对 $\ln t$ 作图，将得到一直线，由此可以求得等温反应的反应速率常数 k 和反应动力学参数 m ，依照 m 的值结合表 2，可判定反应过程的机理属性。

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + m \ln t \quad (1)$$

对于等速升温扫描的分析，基于等温扫描研究结果，选取合适的反应机理函数 $f(\alpha)$ ，按照方程 (2)，通过代入法，以 $\ln[G(\alpha)/(T-T_0)]$ 对 $1/T$ 作图，应得到一条直线，其斜率为 $-E/R$ ，截据为 $\ln A/\beta$ ，实现对动力学三要素的求解。

$$\ln \frac{G(\alpha)}{(T-T_0)} = \ln \frac{A}{b} - E/(RT) \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 等温条件下的异氰酸酯与不同含水率纤维素的反应规律

按照表 1 的条件，对三种含水率的纤维素进行等温扫描，所得到的等温 DSC 谱图如图 1 至图 3。

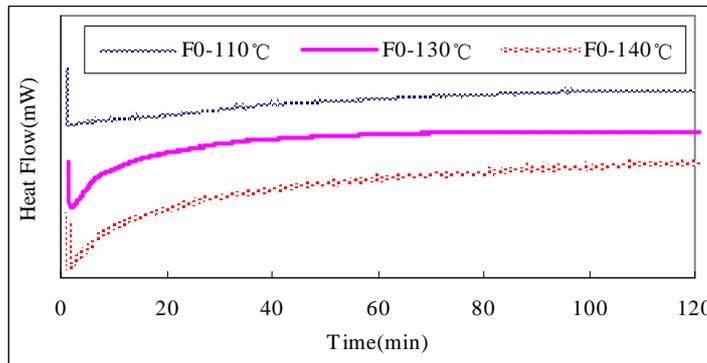


图 1 绝干纤维素的等温 DSC 扫描谱图
Fig.1 the isothermal DSC spectrum of dry cellulose

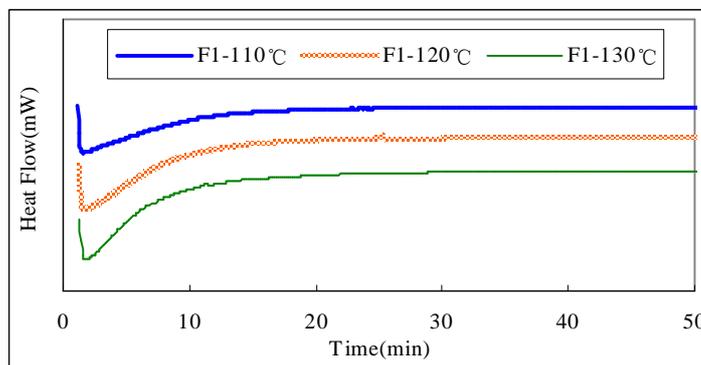


图 2 含水率为 4.83% 纤维素的等温 DSC 扫描谱图
Fig.2 the isothermal DSC spectrum of MC4.83% cellulose

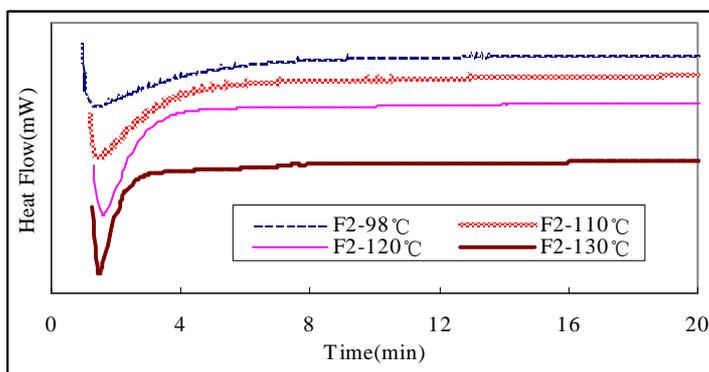


图3 含水率为9.78%纤维素的等温DSC扫描谱图
Fig.3 the isothermal DSC spectrum of MC9.78% cellulose

DSC谱图中,单位时间的峰面积的大小说明反应速率快慢,曲线走平说明体系的异氰酸酯反应趋于结束。由图1至图3可见,随着反应温度的提高,每一组反应中单位时间的峰面积越大,意味着升高反应温度,体系的反应越快;但是温度越高,曲线很快就走平,说明反应很快就结束,这都符合异氰酸酯反应动力学规律。

等温DSC扫描谱图还揭示,随着反应体系含水率的增加,反应速率越快,曲线走平就越快,观察不同含水率纤维素与异氰酸酯于130℃等温反应时,反应的终点时间(曲线走平时的时间),对于绝干纤维素需要80min左右,含水率为4.83%的纤维素需要34min左右,而对于含水率为9.78%的纤维素只需8.5min左右。由此可见,体系含水率对异氰酸酯的反应影响重大,随着水分增加,异氰酸酯消耗越来越快。

表3 不同含水纤维素与异氰酸酯反应的lnln分析法之m值、含水率、温度等
Tab.3 The value m, MC, temperature of isocyanate reacted with cellulose by lnln analysis

含水率 MC(%)	扫描温度(℃) Scanning temp.	转化率(%) Translating percent	回归方程 Regression Equat. (时间 Time: t/min)	相关系数 relat. coeffic.	M 值 Value m
0	110	0-100	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=1.1816 \ln t - 8.8697$	0.9964	1.182
	130	0-100	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=1.0372 \ln t - 7.5200$	0.9967	1.037
	140	0-100	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=1.0136 \ln t - 7.0472$	0.9954	1.014
4.83	110	0-100	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=1.2905 \ln t - 2.3733$	0.9976	1.291
	120	0-100	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=1.2841 \ln t - 2.2677$	0.9961	1.284
	130	0-100	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=1.1372 \ln t - 1.9683$	0.9967	1.137
9.78	98	0-24.99	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=2.2694 \ln t - 1.7118$	0.9828	2.269
		42.40-100	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=1.1935 \ln t - 1.3932$	0.9993	1.194
	110	0-30.70	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=2.8092 \ln t - 1.2106$	0.9773	2.809
		51.23-100	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=1.1209 \ln t - 0.8387$	0.9937	1.121
	120	0-38.56	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=2.9721 \ln t - 1.1784$	0.9819	2.972
		54.79-100	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=0.7612 \ln t - 0.4990$	0.9838	0.761
	130	0-37.16	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=2.4695 \ln t - 0.2099$	0.9835	2.470
		62.71-100	$\ln[-\ln(1-\alpha)]=0.7033 \ln t - 0.2780$	0.9929	0.703

为了根据等温DSC扫描谱图研究异氰酸酯在不同含水率纤维素中的反应机理,首先将按照方程(1)进行回归,回归结果如表3所示。异氰酸酯与不同含水率纤维素的反应机理并不是恒定不变,其反应动力学参数m与反应温度、纤维素含水率的变化和反应转化率的不同密切相关,尤其是纤维素的含水率。

当异氰酸酯与绝干纤维素反应时，此时反应体系没有水份干扰，反应能够代表异氰酸酯粘接木材时，异氰酸酯与纤维素的反应。改变不同的反应温度，反应动力学参数 m 值变化较小，在 1.182-1.041 之间，参照表 2 可见此时异氰酸酯的反应属于相界面反应机理。因为纤维素与异氰酸酯/环己酮溶液不相溶，异氰酸酯主要分布于纤维素颗粒表面，所以异氰酸酯与绝干纤维素的反应机理属于相界面反应是合理的。表 3 中回归方程的截据表示速率常数的对数 $\ln k$ ，随着反应温度的提高，反应动力学参数 m 和速率常数对数逐渐增大，说明提高反应温度有利于异氰酸酯与纤维素的反应。回归方程的相关系数 R^2 都大于 0.995，说明利用 $\ln \ln$ 法能够很好地判定反应机理。

当异氰酸酯与含水率为 4.83% 的纤维素反应，其反应温度高于 100°C 左右时，纤维素中的结合水受热会向外转移，此时体系的异氰酸酯在与纤维素反应的同时，还能够和水发生反应。如果异氰酸酯主要与纤维素反应，那么此时反应速率常数对数 $\ln k$ 应与异氰酸酯与绝干纤维素反应时相差不大，然而相同温度下异氰酸酯与含水率 4.83% 纤维素和绝干纤维素反应的速率比在 160-660 之间，即当纤维素含有 4.83% 水分时，异氰酸酯的反应速率提高了 160-660 倍左右，说明异氰酸酯与水发生了显著反应。此时反应动力学参数 m 在 1.14-1.29 之间，按照表 2，此时控制反应的机理介于相界面机理和无规成核机理之间。

关于异氰酸酯与含水纤维素反应出现无规成核反应机理尚不清楚，因此无法给予合理的解释，其作用机制有待于进一步研究。其过程可能是：当纤维素的水分从其内部逐渐往外扩散到达表面时，与异氰酸酯接触并反应生成取代脲，取代脲逐渐集聚形成颗粒（核），此时存在某种作用而使此时的异氰酸酯消耗的由无规成核机理控制。扩散出的水分并不完全与纤维素表面的异氰酸酯反应，部分会越过纤维素表面的异氰酸酯覆盖层，进入空气，并与异氰酸酯形成新的界面，但异氰酸酯并不与水气相容，在界面处仍会与异氰酸酯反应，加上异氰酸酯基与纤维素的界面反应，由部分异氰酸酯消耗属于相界面反应机理控制，因此总的反应机理介于无规成核机理和相界面反应机理。

当纤维素的含水率再提高到 9.78% 时，此时反应机理变得非常复杂，表现为在同一条温度扫描 DSC 曲线上出现了两个动力学参数 m 。在异氰酸酯转化率较低时 m 值在 2.26-2.97 之间，在反应的中后期 m 值在 0.703-1.137 之间，在二者之间是一个过渡区。以 120°C 时 F2 纤维素与异氰酸酯等温扫描时的 $\ln \ln$ 回归图，如图 4。

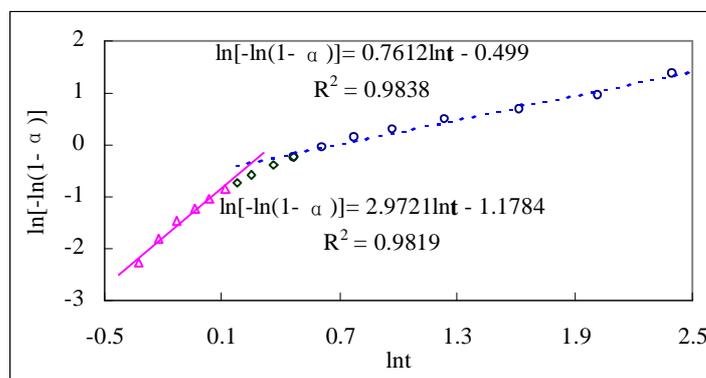


图 4 含水率为 9.78% 纤维素与异氰酸酯在 120°C 等温反应的 $\ln \ln$ 回归图
Fig.4 the $\ln \ln$ regression of MC9.78% cellulose reacted with isocyanate in 120°C

按照表 2 可见，当含水率 9.78% 的纤维素与异氰酸酯反应时，在反应初期的反应机理是无规成核机理，到了后期是扩散机理和相界面反应机理。因为纤维素含水较高，反应前期时水分往外扩散并与异氰酸酯反应生成取代脲颗粒，此时消耗的异氰酸酯属于成核机理控制。到了反应后期，

异氰酸酯的消耗速率取决于扩散出来的水分，尤其是在较高温度（140℃）时，因此水分扩散速率控制反应程度；当反应温度较低（98℃）时，异氰酸酯与水的反应速率相对较慢，到反应后期水气会弥布于坩埚空白空间，鉴于异氰酸酯与水气不相容，其反应机理是相界面反应机理。

综上所述，纤维素含有水和异氰酸酯与水反应很快使异氰酸酯反应机理变得复杂的根本原因，水份的迁移是影响异氰酸酯与含水纤维素反应机理多样性的关键，因此反应机理与影响水分迁移的因素——含水率和温度密切相关。对比三个含水率梯度下，异氰酸酯反应速率常随着含水率增加而迅速增加，这意味异氰酸酯与水反应的速率要比其与纤维素反应的速率快很多，绝大部分异氰酸酯与水发生反应。

2.2 不同升温速率下异氰酸酯与不同含水率纤维素的反应规律

DSC 的等速升温过程是体系从室温以一定的升温速率逐渐升温，升温过程时间较长，异氰酸酯将与不同含水率纤维素发生不同程度的反应，而影响异氰酸酯反应两个因素水分迁移和温度都在不断的变化，因此利用等速升温 DSC 对异氰酸酯与不同含水率纤维素反应的研究将更加复杂。按照表 1 的条件，对三种含水率的纤维素进行等速升温扫描，所得到的 DSC 谱图如图 5 至图 7。

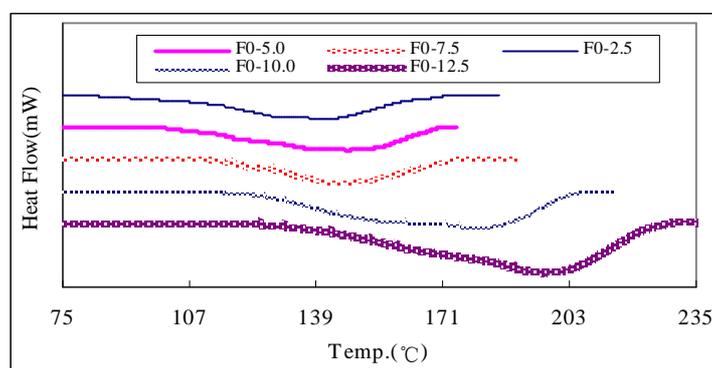


图 5 异氰酸酯与绝干纤维素的等速升温 DSC 扫描谱图
Fig.5 the temp. increasing DSC spectrum of dry cellulose

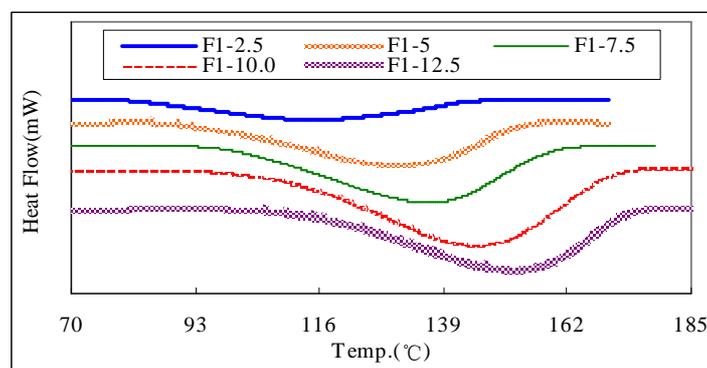


图 6 含水率为 4.83%纤维素的等速升温 DSC 扫描谱图
Fig.6 the temp. increasing DSC spectrum of MC4.83% cellulose

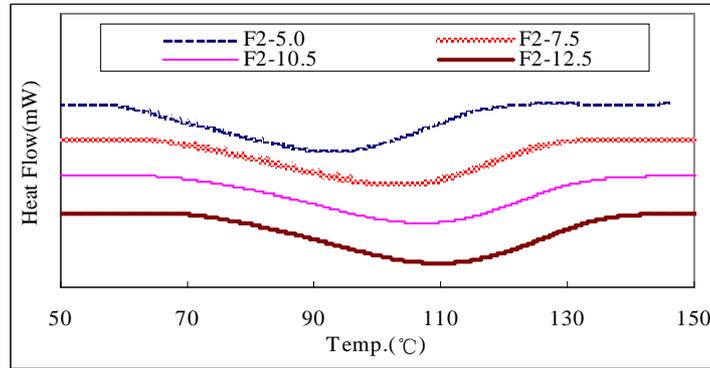


图 7 含水率为 9.78% 纤维素的等速升温 DSC 扫描谱图
Fig.7 the temp. increasing DSC spectrum of MC9.78% cellulose

为了研究解析等速升温 DSC 作用机理,关键是找到能够客观合理描述异氰酸酯与纤维素在升温过程反应的作用机理函数 $f(\alpha)$ 或其积分式 $G(\alpha)$ 。本论文结合胡荣祖等归纳的 45 种常用机理函数^[8],采用代入回归的办法,选找最概然机理函数积分式 $G(\alpha)$ 。然而等温 DSC 扫描研究表明,异氰酸酯与不同含水率纤维素的反应存在多种作用机理,因此单一的机理函数无法描述其作用机理,考虑到它们在等温反应时都存在相界面作用机理,因此论文基于相界面机理函数通式,通过调节其参数,回归得到如下方程 (3) 反应机理函数,它能够同时描述异氰酸酯与不同含水率纤维素在等速升温时的作用机理。

$$\left. \begin{array}{l} \text{相界面机理积分通式: } G(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^n] \quad n = 1, 1/2, 1/3 \\ \text{异氰酸酯与不同含水率纤维} \\ \text{素相界面机理积分式: } G(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^{1/4}] \end{array} \right\} \quad (3)$$

将不同升温速率和含水率纤维素反应得到的不同时刻转化率按照方程 (3) 进行回归,结果如表 4 所示。回归结果表明,异氰酸酯与不同含水率纤维素在等速升温时的反应可以用方程 (3) 拟合,每一个方程的相关系数 R^2 都大于 0.93,绝大多数在 0.977 以上。拟合方程的意义尚不清楚,但其方程与相界面机理方程相似,因此它意味着等速升温过程中,异氰酸酯与纤维素反应主要是相界面机理控制。那么,方程中的斜率 D 与活化能 E 关系为 $D = E/R$, R 为普适气体常数。因此通过回归方程可以看出,随着纤维素含水率的增加,活化能逐渐降低。对于绝干纤维素,其反应活化能约为 67.1-71.8 kJ/mol,含水率为 4.83% 的纤维素约为 56.7-62.4 kJ/mol,含水率为 9.78% 的纤维素约为 45.1-54.2 kJ/mol。在 4.9 的研究中测得异氰酸酯与水均相反应时的活化能约为 40.56 kJ/mol。异氰酸酯与含水率为 9.78% 纤维素反应时的活化能已接近均相时的活化能,说明随着纤维素中水份的增加,异氰酸酯与水反应的比例逐渐增加,当含水率达到 9.78% 以上时,大部分的异氰酸酯与水反应。

另外由等速升温的 DSC 谱图可见,在相同的升温速率时,随着体系含水率的增加,异氰酸酯与不同水分纤维素反应的最高转化率温度(峰谷温度)逐渐左移。对于绝干纤维素,异氰酸酯开始反应的温度要高于 105°C 以上,最高转化率要在 135°C 以上才出现。而含水率达到 9.78% 时,在 55°C 时就开始反应,异氰酸酯转化率在 100°C 前后达到最大(这与水的沸点一致),到了 140°C 左右异氰酸酯基本已完全消耗,而此时异氰酸酯与绝干纤维素才开始反应不久,尚未达到最高转化率,由此从另一角度说明,异氰酸酯在纤维素含水率较多时主要还是与水发生反应。

表 4 不同含水纤维素与异氰酸酯反应的等速升温 DSC 曲线线性化回归表
 Tab.4 The temp. increasing DSC regression of isocyanate reacted with cellulose

含水率 MC(%)	升温速率 Temp. rate (°C/min)	峰起点温度 Peak start temp. (°C)	峰谷温度 Peak vale temp.(°C)	回归方程 Regression Equat. (温度 Temp.: T/K)	相关系数 relat. coeffic.
0	2.5	105.1	134.7	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -8358.9/T + 15.034$	0.9861
	5.0	115.1	158.8	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -8638.1/T + 14.450$	0.9307
	7.5	118.3	162.6	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -8089.3/T + 13.000$	0.9654
	10.0	120.0	178.1	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -8326.7/T + 12.251$	0.9429
	12.5	125.0	198.1	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -8073.6/T + 11.538$	0.9832
4.83	2.5	76.4	112.4	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -6824.9/T + 12.087$	0.9769
	5.0	90.3	129.7	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -7020.0/T + 12.123$	0.9978
	7.5	96.9	138.7	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -7147.9/T + 12.224$	0.9995
	10.0	104.7	145.6	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -7387.3/T + 12.314$	0.9893
	12.5	111.6	152.4	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -7508.4/T + 12.452$	0.9903
9.78	5.0	55.3	93.4	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -5424.8/T + 9.7097$	0.9644
	7.5	62.0	101.3	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -6267.6/T + 11.515$	0.9813
	10.0	65.3	106.6	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -6239.6/T + 11.229$	0.9869
	12.5	69.0	112.2	$\ln[G(\alpha)/(T-T_0)] = -6522.6/T + 11.847$	0.9843

注：回归方程中 T_0 指峰的起点温度，函数 $G(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^n$

Note: the T_0 in regression equation refers to the peak start temperature; function $G(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^n$

3 结论

1) 等温 DSC 研究揭示，对于绝干纤维素与异氰酸酯反应时，因为异氰酸酯主要分布于纤维素颗粒表面，且不相溶，反应机理属于相界面反应；对于含水纤维素与异氰酸酯反应时，因为含水率、反应温度和异氰酸酯转化率的不同，存在无规成核机理、扩散机理和相界面机理等情形。

2) 水分迁移作用和异氰酸酯与水反应速率较快等原因，致使异氰酸酯与含水纤维素的反应机理复杂的关键。

3) 等速升温 DSC 研究发现，异氰酸酯与不同含水率纤维素反应可以使用如下方程进行线性化回归或求解动力学参数。由此求得的活化能随着含水率的增加而明显降低。

$$\ln \frac{1 - (1 - \alpha)^{1/4}}{(T - T_0)} = \ln \frac{A}{\beta} - E/(RT)$$

4) DSC 研究还揭示，体系含水率对异氰酸酯的反应影响重大，随着水分增加，异氰酸酯消耗越来越快，并且主要与水份反应。

参考文献

- 1 J. Lavric, A. Sebenik and U. Osredkar. Kinetics of crosslinking of Poly(hydroxyethyl acrylate) with isocyanates. J. of coating technology, 1991, 63: 29-32
- 2 Shuyan Li, Elina Vuorimaa and Helge Lemmetyinen. Application of isothermal and model-free isoconversional modes in DSC measurement for the curing process of the PU system. J. of Applied polyer science, 2001, 81: 1474-1480

- 3 M. Sarrionandia, I. Mondragon, S.M. Moschiar, et al. Analysis of kinetic parameters of an urethane-acrylate resin for pultrusion process. *J. of Applied polyer science*, 2000, 77:355-362
- 4 A. Thakur, A.K. Banthia and B.R. Maiti. Studies on the kinetics of free-radical bulk polymerization of multifunctional acrylates by DSC. *J. of Applied polyer science*, 1995 58:959-966
- 5 JL. Han, YC Chern *et al.*, Kinetics of curing reaction of urethane function on base-catalyzed epoxy reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68:121-127
- 6 万勇军, 顾宜, 谢美丽等. 聚氨酯 / 乙烯基酯树脂顺序互穿聚合物网络形成反应动力学的研究. *四川大学学报 (工程科学版)*, 2001, 33:69-72
- 7 柯以侃, 董慧茹. 化学分析手册——热分析分册. 北京: 化学工业出版社, 1998.9
- 8 胡荣祖, 史启楨. 热分析动力学. 北京: 科技出版社, 2001.8