

综合评述

木材的机械吸湿蠕变*

曹金珍 赵广杰 鹿振友

(北京林业大学森林工业学院, 100083, 北京; 第一作者女, 22岁, 硕士生)

摘要 为了弄清楚木材的机械吸湿蠕变的机理, 许多研究者从不同角度对木材的机械吸湿蠕变现象作了各自的解释. 该文对其中主要的观点作了比较详细的评述, 并对在分子水平上揭示木材的机械吸湿蠕变现象的实质提出了一些初步的构想.

关键词 木材, 机械吸湿蠕变, 分子水平

中图分类号 S781.3

Mechano-Sorptive Creep of Wood

Cao Jinzhen Zhao Guangjie Lu Zhenyou

(College of Forest Products and Engineering, Beijing For. Univ., 100083, P. R. China)

ABSTRACT In order to clarify the mechanism of mechano-sorptive creep of wood, many researchers gave various explanations in different ways. In this paper, the authors introduce several main viewpoints and meanwhile propose some preliminary ideas in uncovering the essence of the mechano-sorptive creep behavior of wood at molecular level.

KEY WORDS wood, mechano-sorptive creep, molecular level

自 Armstrong^[1]发表木材的机械吸湿蠕变现象研究以来, Hearmon^[2], Gibson^[3], Takemura^[4~6], Leicester^[7], Mukudai^[8~10], Van der Put^[11]以及 Nakano^[12,13]等人都从不同角度对这种特异的蠕变现象作出了不同程度的解释. 弄清楚木材的机械吸湿蠕变现象的本质, 对木材科学理论体系来说是一个突破性的进展. 这将在分子水平上解明构成木材实质高分子和水分子的相互作用机理, 从而丰富木材细胞壁层构造学、木材物理学、木材流变学等学科的基础理论体系. 另一方面, 木材的机械吸湿蠕变现象的研究, 还将促进新的木材加工工艺技术的诞生, 如木材的可塑化处理技术、木材的大变形加工、木材弯曲加工、人造板加工工艺技术等.

木材的机械吸湿蠕变现象的研究, 可以说是木材科学尤其是木材物理学领域的前沿课题. 它涉及到木材细胞壁层构造、木材吸放湿热力学、木材流变学等方面的内容. 迄今为止, 我国木材学界在这方面的研究工作尚未开展, 而且有关木材的机械吸湿蠕变方面系统的介绍文章亦寥寥无几. 鉴于此, 本文旨在将有关这方面的代表研究作一个比较系统的归纳, 以期引起国内

1998-04-15 收稿

* 国家自然科学基金资助项目 (39770597)

研究者们对这个问题的广泛关注.同时,著者根据多年的研究实践,提出了几点用于解释包括木材的机械吸湿蠕变现象在内的水分非平衡状态下,木材诸物性变化的分子机理的构想.

1 木材的机械吸湿蠕变现象的特征

1961年,Armstrong等^[1]测定了在含水率变化过程中木材的蠕变曲线,提出了木材的机械吸湿蠕变的概念.结果如图1所示.

从图中我们可以发现木材的机械吸湿蠕变的一些特征.首先在第一个吸湿过程,即图1所示的AB过程中,木材的蠕变变化趋势与其它吸湿过程截然不同.在第一个吸湿过程中,蠕变有一个很大的增量,而在其它的吸湿过程中,却都出现了一定程度的蠕变恢复.其次,所有的解吸过程中木材的蠕变趋势是一致的,即在解吸过程的初期阶段,蠕变的增大非常迅速,而到了某一个阶段,蠕变的速度逐渐降低.如果延长解吸过程的时间,这种平缓的趋势更为明显.另外,研究还发现,在任意的平衡含水率下,无论是高的平衡含水率还是低的平衡含水率下,木材所发生的蠕变都比含水率变化过程中的蠕变量小得多. Gibson^[3]认为在解释这种特异的蠕变现象时应该考虑到在吸放湿过程中木材实质高分子之间的氢键结合重组问题.

2 解释木材的机械吸湿蠕变现象的几种代表观点

2.1 Takemura 的观点^[4~6]

Takemura^[5]研究了水分解吸过程中木材的应力松弛现象.他认为当水分子由木材细胞壁中解吸的瞬间,将形成空穴,这样便为邻近木材实质吸着点或其它运动单元提供了能够自由运动的空间,于是,这些运动单元变得更容易移动了.因此,在水分解吸过程中木材的应力松弛比水分平衡状态下大得多.由于应力松弛和蠕变都可以表示构成木材实质高分子的运动情况,所以 Takemura 又进一步把他的观点应用到了解释水分解吸过程中的木材蠕变现象上.

Takemura 在解释水分解吸过程中的应力松弛现象时,认为任一时刻的应力和解吸水分量 M 之间关系可用下式表达:

$$S/S_0 = S/S_0 \exp(-M/\quad) \tag{1}$$

式中, S 为水分解吸过程中任一时刻 t 的应力, S_0 为加载后瞬间应力, 表示解吸后水分达到平衡时的值, M 是到 t 时刻为止木材中解吸出的总的水分量, 是一个参数.

用这个表达式计算的木材在水分解吸过程中各时刻的应力值与实验值十分吻合,从而证明了上述观点适用于解释水分解吸过程中木材的应力松弛现象.

为了证明(1)式对水分解吸过程中的木材蠕变现象同样适用,就必须将它经过适当的变形,使之能够用于计算木材在水分解吸过程中的蠕变量.经过一系列的推导及假设, Takemura 最后得到了(2)式.

$$r/r_0 = r/r_0 + r/r_0 \cdot M/\quad \tag{2}$$

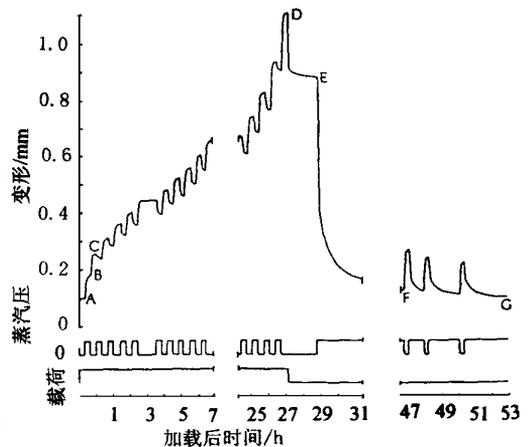


图1 木材在弯曲应力下的机械吸湿蠕变曲线
FIGURE 1 The mechano-sorptive creep curve of wood under bending stress

式中, r 为水分解吸过程中任一时刻的蠕变量, r_0 为加载后瞬间产生的应变。

通过(2)式就可以求出水分解吸过程中木材的蠕变量,与实验结果进行比较后可以发现,计算值与实验值非常吻合.因此, Takemura 认为他的这个观点可以用于解释水分解吸过程中木材的蠕变现象.

2.2 Mukudai 的观点^[8-10]

Mukudai^[8,9]首先从木材细胞壁的微观构造出发,确定了构筑力学模型的基本研究思想,接着在此基础上建立力学模型,通过计算机对模型进行模拟计算后,把计算值和实验值进行比较,来验证最初研究思想及力学模型的正确性.

2.2.1 Mukudai^[8]观点的框架

木材细胞壁主要由胞间层 I、初生壁 P、次生壁外层 S_1 、次生壁中层 S_2 和次生壁内层 S_3 组成.

在干燥过程中, S_3 层首先干燥,接着是 S_2 层. S_2 层干燥时首先在 S_1 和 S_2 层间产生一个松散区域,使得分布到 $I + P + S_1$ 层上的应力在干燥初始阶段就产生了很大的增量.且由于 $I + P + S_1$ 层的柔韧性很高,因此相应地产生一个大的应变增量.在干燥达到一定阶段后,应变的增长趋势变得很平缓,这是因为在水分解吸过程中,伴随着水分量的不断减少,木材分子之间逐渐接近,因此在它们之间将形成氢键结合.氢键结合重组完成后, $S_2 + S_3$ 层和 $I + P + S_1$ 层结合成一个整体,两者之间的应变差保持恒定.

在吸湿过程中, S_3 层首先膨胀,然后是 S_2 层,这时应力由外向里分布,应变量下降.当吸湿过程进行到一定阶段时, S_1 层象箍一样包围在 S_2 层的周围,这就是所谓的箍效应.由于箍效应在 S_1 层和 S_2 层的界面处形成很大的摩擦力,从而使 $S_2 + S_3$ 层和 $I + P + S_1$ 层结合成一个整体,共同抵抗外力.

2.2.2 建立力学模型

基于上述考虑, Mukudai^[8]首先建立了图2所示的在拉伸应力作用下的机械吸湿蠕变模型.这个模型由两个子模型和组成,其中 代表木材细胞壁的 $S_2 + S_3$ 层, 代表 $I + P + S_1$ 层.每一个子模型都由一个 Maxwell 模型、一个 Voigt 模型和一个干缩湿胀因子组成. α_1, α_2 分别表示干缩湿胀因子 A_1 和 A_2 的干缩湿胀系数. B 是一个滑块, C 是一根横杆, D 是一种吸湿性材料, E 是应力作用线. F_1 和 F_2 是两个连接点,在一般情况下可以自由转动,当氢键结合重组完成或产生箍效应时固定.

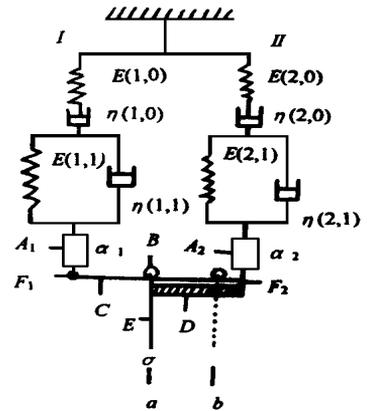


图2 拉伸应力作用下的木材机械吸湿蠕变模型

FIGURE 2 Mukudai's mechano-sorptive model of wood under tension stress

用这个模型可以清楚地描述木材细胞壁在干燥及吸湿过程中的变化情况.以干燥过程为例,干燥时 D 产生干缩,使应力作用线向 $I + P + S_1$ 层一侧移动,在 $S_2 + S_3$ 层和 $I + P + S_1$ 层之间产生了应力偏差.由于 $I + P + S_1$ 层的柔韧性较高,所以这部分应力偏差能使它产生一个很大的应变增量.当干燥进行到一定阶段时氢键结合重组完成, F_1 和 F_2 被固定, 和 之间的应变差保持恒定.

在这个模型的基础上, Mukudai^[9]又发展了弯曲应力作用下的机械吸湿蠕变模型,如图3所示.它由两个基本模型组成,分别代表试材的拉伸面和压缩面的表层,两者之间的距离即为试材的厚度.在两个基本模型中,子模型 均放在外侧,这主要是考虑到整个基本模型的变形

是由模型 的应变决定的.

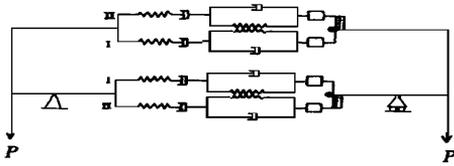


图 3 弯曲应力作用下的木材机械吸湿蠕变模型
FIGURE 3 Mukudai's mechanor-sorptive model of wood under bending stress

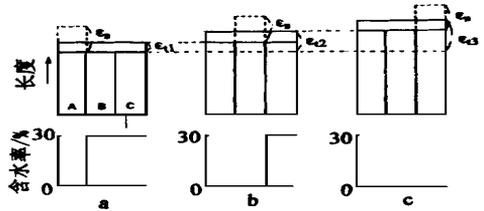


图 4 干燥过程中试材各部分之间的相互限制作用
FIGURE 4 The interaction between different parts of the specimen during drying process

2.2.3 模拟计算及比较

如果对上述模型中的各个元件选取适当的参数,就可以用计算机模拟计算木材在水分非平衡过程中的蠕变值.将模拟结果与实验值比较可以发现,两者在干燥及吸湿过程中表现出的趋势是一致的,但是蠕变的增加及恢复量模拟结果都比实验值大. Mukudai^[8]认为这主要是由于实验所用的试材具有一定的厚度,故干燥或吸湿过程中各个部分不可能同时进行,这样在试材的各层之间产生了相互限制移动的作用力,如图 4 所示.图中 A 表示试材的表层,C 表示试材的中心.图 4(a)中,A 层首先干燥,在没有外力作用下时产生 的应变,但由于 B 和 C 对它的限制作用,实际产生的应变只有 ϵ_1 .同样在 B 层和 C 层干燥时也产生这样的现象,如图 4 (b)和(c)所示.

Mukudai^[10]的机械吸湿蠕变理论不仅经过力学模型模拟得到了证实,此外,静态弯曲试验、抗拉强度实验和电镜观察的结果也同样证明了在干燥过程中 S_1 和 S_2 层之间产生松散区域这一事实.

综上所述,Mukudai 提出的有关解吸过程中 S_1 和 S_2 层间产生松散区域的观点是合理的,用这个观点可以解释木材在水分解吸过程中的蠕变增大及吸湿过程中产生的蠕变恢复.另外,对于第一个吸湿过程中产生的蠕变增大现象,Mukudai 也给出了解释.他认为试材在第一个吸湿过程的加载之前已经历了干燥过程,所以在 S_1 和 S_2 层间已经产生了松散区域.在这个状态下加载,蠕变量自然会增大.

2.3 Nakano^[12,13]的观点

2.3.1 水分解吸过程中木材的蠕变

Nakano^[13]从 Eyring 的空穴理论和绝对速度反应论^[16]以及 Doolittle 的自由体积理论^[17]出发,得到了木材在解吸过程中的粘度公式,两者的结果相同.粘度公式表示为:

$$\eta(t) = \eta_0 / [1 + n F(t)] \tag{3}$$

式中, η_0 表示平衡含水率时木材的粘度. $n = 1/f$, f 表示木材细胞壁中自由体积所占的比例. $F(t)$ 是水分解吸速率.

由于木材的应力与粘度之间的关系还不明确,Nakano 认为可以用牛顿流体变化规律来计算木材蠕变量.尽管木材作为一种生物材料不可能完全符合这样的规律,但作者目的是为了比较水分非平衡状态及平衡状态下的应变.在 Maxwell 模型中,粘壶的应变与时间呈线性关系.

$$\epsilon = (\eta_0 / E) t \tag{4}$$

将(3)式代入(4)式中,就可以求得在水分解吸过程中木材的应变:

$$\epsilon(t) = (\eta_0 / E) \int_0^t (1 / [1 + n M(t)]) dt = \eta_0 [t + n M(t)] / E \tag{5}$$

当式中的 $M(t) = 0$ 时,即为水分平衡状态下木材的应变值.此时:

$$= \epsilon_0 t / e \quad (6)$$

将(5)式和(6)式进行比较可以发现,木材在水分解吸过程中的蠕变比水分平衡状态下的蠕变大得多.

2.3.2 水分解吸过程中的熵变

一般,在没有外力作用条件下系统的熵值总是向着增大的方向发展.当木材在应力作用下产生应变增量后,木材分子的排列将变得更加规则,因此熵值下降.通过粘度公式(3)和 Eyring 的绝对速度反应论^[16]可知: $K = n / e$.这样,根据应变公式可以求得水分解吸过程中及水分平衡状态下的熵降.

在解吸过程中,

$$S_{ne} = Q_{ne} / T = \epsilon_0 (t) / T = \epsilon_0 [t / e + KM(t)] / T \quad (7)$$

在水分平衡状态下,

$$S_e = Q_e / T = \epsilon_0 / T = \epsilon_0 [t / e] / T \quad (8)$$

式中, Q_{ne} 表示水分解吸过程中发生蠕变所消耗的能量, Q_e 表示平衡状态下发生蠕变所消耗的能量.将(7)式和(8)式进行比较可以发现,在解吸过程中产生的熵降比平衡含水率下产生的熵降要大,这部分多余的熵降用 S 表示.

$$S = S_{ne} - S_e = - \epsilon_0 KM(t) / T \quad (9)$$

Nakano 认为在吸湿过程中出现的蠕变恢复现象是由这部分多余熵降引起的.在解吸过程中,由于木材的变形较大,木材分子比平衡状态下发生蠕变时排列得更加规则,并且这种变形由于氢键结合重组的完成而被固定.当吸湿过程开始后,由于水分子的进入破坏了木材细胞壁中的氢键重组,分子排列趋于混乱,熵值增大,因此蠕变又迅速恢复到相应的状态.

对于在第一个吸湿过程中出现的蠕变增大现象,Nakano 没有给出明确的解释.不过他认为在这个过程中之所以没有出现蠕变恢复,可能是由于在这之前没有经历解吸过程,因此没有多余熵降.

3 解释木材的机械吸湿蠕变现象的构想

在上述研究中,Takemura 认为由于水分解吸使木材细胞壁中形成大量的空穴,Mukudai 认为水分解吸过程中在 S_1 和 S_2 层之间形成了松散区域,Nakano 从 Eyring 的空穴理论和 Doolittle 的自由体积理论出发来构筑自己的观点.可以说,这些研究的基本理念都是建筑在木材分子运动的结果之上的,即木材分子构象变化的结果是形成“空穴”、“松散”或“自由体积”等.实际上,水分非平衡状态下的机械吸湿蠕变之所以与平衡状态下的蠕变现象有如此大的区别,其根本原因还在于木材细胞壁无定形区中的吸着点与吸着水分子之间的相互作用,以及吸着水分子运动引起的木材分子构象发生变化而引起的.因此只有通过实验手段在分子水平上去考察水分非平衡状态下木材实质与吸着水分子之间相互作用的机理,才能够真正地从本质上去解释木材的机械吸湿蠕变现象.

3.1 介电弛豫的方法^[18~27]

吸着在木材细胞壁中的水分子是一种典型的电偶极子,在交变电场的作用下将发生回转向运动,这样就引起了介电弛豫过程.通过测定水分移动过程中木材细胞壁中吸着水的介电弛豫的频率谱和温度谱,可以得到在弛豫过程中吸着水的活化焓、活化熵和活化自由能等物理量,从而在分子水平上去考察木材细胞壁中的吸着水与吸着点之间相互作用的机理,在此基础上

上对木材的机械吸湿蠕变过程作出解释.

为了实现上述目的,通过将某一低相对湿度环境中达到平衡含水率的试片转移到某一高相对湿度环境中的操作或其反向操作来实现水分非平衡状态,测定木材细胞壁中吸着水的介电常数和介电损耗的温度谱及频率谱的经时变化.为了实现温度谱和频率谱的经时测定,拟采取在定温定频情况下测定伴随着水分变化而引起的木材细胞壁中吸着水的介电特性物理量的变动,然后逐一改变温度和频率这样的方法来实现^[18~23].

由上述的温度谱和频率谱的测定结果,根据 Eyring 的绝对速度反应理论,可以求出水分非平衡状态下木材细胞壁中吸着水的活化焓、活化熵和活化自由能的经时变化.另外,根据 Cole-Cole^[24] 圆弧则,还可以解析出木材细胞壁中吸着水的介电弛豫强度 ($\epsilon_0 - \epsilon_\infty$)、弛豫时间分布参数 τ 等物理量,以及介电弛豫时间的 Wagner 型^[25]、Frohlich 型^[26]和 Fouss-Kridwood 型^[27]分布的经时变化形式.由得到的这些结果,可以考察水分由非平衡状态向平衡状态变化的过程中,木材细胞壁中吸着水分子切断同木材实质之间形成的氢键结合进行回转取向运动的介电弛豫机构的经时变化情况.

3.2 水分吸着、解吸等温线的方法^[28~33]

通过对木材在水分动态变化过程中的水分吸着和解吸等温线的测定,求出吸着水在水分动态变化过程中的微分吸着热 Q_L 、微分吸着自由能 G 以及微分吸着熵 $T S$,同样也可以来考察木材细胞壁中分子在水分动态变化过程中的情况.

将绝干试材置于某一恒温恒湿环境中,使其逐步趋于平衡含水率,记录该过程中试材的含水率随时间的变化情况.接着变换环境的相对湿度,测出此时含水率随时间的变化情况,这样就可以得到在某一温度下试材的含水率随时间变化的一组数据,如图 5(a)所示.变换环境的温度,又可以得到另外一组数据,如图 5(b)所示.用时间 t 来截取这些曲线,就可以得到在水分趋于平衡的过程中任意时刻的水分吸着或解吸等温线,如图 5(c)所示.

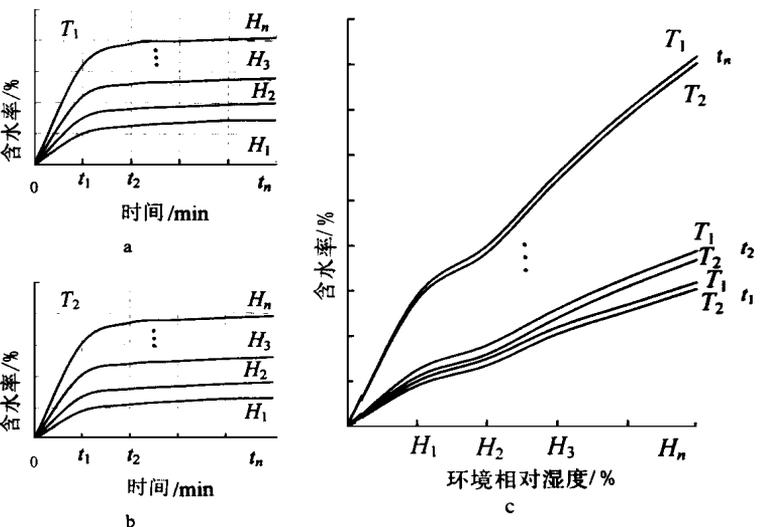


图 5 用水分吸着和解吸等温线的方法求水分非平衡过程中的各热力学量
FIGURE 5 The thermodynamic properties of adsorbed water at non-equilibrium state obtained by adsorption and desorption isotherms

热力学量 Q_L , G 和 $T S$ 的计算公式为^[32]:

$$Q_L = 0.254 [T_1 T_2 \lg (h_1 h_2)] / (T_2 - T_1) \tag{10}$$

$$G = R T / 18 \ln (1 / h) \tag{11}$$

$$T S = Q_L - G \tag{12}$$

式中, h_1, h_2 表示在某一含水率下温度 T_1 和 T_2 分别对应着的相对湿度, R 为气体常数.

由上述公式可以得到在水分动态变化过程中任意时刻木材细胞壁中吸着水的微分吸着热、微分吸着自由能及微分吸着熵与含水率之间的关系.这样就能够得到有关木材细胞壁中吸

着点与吸着水分子之间相互作用变化情况的信息,从而解释木材的机械吸湿蠕变现象.

参 考 文 献

- 1 Armstrong L D, Christensen G N. Influence of moisture change on deformation of wood under stress. *Nature*, 1961, 196: 869 ~ 870
- 2 Hearmon R F S, Paton J M. Moisture content changes and creep of wood. *Forest Prod J*, 1964, 14: 357 ~ 359
- 3 Gibson E J. Creep of wood: Role of water and effect of a changing moisture content. *Nature*, 1965, 206: 213 ~ 215
- 4 Takemura T. Plastic properties of wood in relation to the non-equilibrium states of moisture content. *Mem Coll Agric Kyoto Univ*, 1966, 88: 31 ~ 48
- 5 Takemura T. Plastic properties of wood in relation to the non-equilibrium states of moisture content (continued). *Mokuzai Gakkaishi*, 1967, 13: 77 ~ 81
- 6 Takemura T. Plastic properties of wood in relation to the non-equilibrium states of moisture content (re-continued). *Mokuzai Gakkaishi*, 1968, 14: 406 ~ 410
- 7 Leister R H. A rheological model for mechano-sorptive deflections of beams. *Wood Sci Technol*, 1971, 5: 211 ~ 220
- 8 Mukudai, Yata. Modeling and simulation of viscoelastic behavior (tensile strain) of wood under moisture change. *Wood Sci Technol*, 1986, 20: 335 ~ 348
- 9 Mukudai, Yata. Modeling and simulation of viscoelastic behavior (bending deflection) of wood under moisture change. *Wood Sci Technol*, 1987, 21: 49 ~ 63
- 10 Mukudai, Yata. Verification of Mukudai's mechano-sorptive model. *Wood Sci Technol*, 1988, 22: 43 ~ 58
- 11 Van der Put T A C M. Theoretical explanation of the mechano-sorptive effect in wood. *Wood & Fiber Sci*, 1994, 21: 219 ~ 230
- 12 Nakano T. Mechanism of thermoplasticity for chemically modified wood. *Holzforschung*, 1994, 48: 318 ~ 324
- 13 Nakano T. Viscosity and entropy change in creep during water desorption for wood. *Wood Sci Technol*, 1996, 30: 117 ~ 125
- 14 Halsey H, White Jr H J, Eyring H. Mechanical properties of textiles. *Textile Research J*, 1945a, 15: 295 ~ 311
- 15 Halsey H, Eyring H. Mechanical properties of textiles. *Textile Research J*, 1945, 15: 451 ~ 459
- 16 Eyring H, Halsey G. Mechanical properties of textiles. *Textile Research J*, 1946, 16: 13 ~ 25
- 17 Doolittle A K, Doolittle D B. Studies in Newtonian Flow. *V J Appl Phys*, 1957, 28: 901 ~ 905
- 18 赵广杰, 则元京, 山田正, 等. 木材に吸着した水の誘電緩和. *木材学会志*, 1990, 36(4): 257 ~ 263
- 19 则元京, 赵广杰. 木材に吸着した水の誘電緩和. *木材学会志*, 1993, 39(3): 249 ~ 257
- 20 赵广杰, 西野吉彦, 高桥撤, 等. ホルマル化木材に吸着した水の誘電緩和. *木材学会志*, 1994, 40(4): 258 ~ 262
- 21 赵广杰, 西野吉彦, 高桥撤, 等. ア・チル化木材に吸着した水の誘電緩和. *木材学会志*, 1994, 40(6): 271 ~ 276
- 22 赵广杰, 西野吉彦, 高桥撤, 等. ホルマル化处理・ルロスに吸着した水の誘電緩和. *木材学会志*, 1995, 41(7): 677 ~ 682
- 23 赵广杰. 木材中吸着水介电弛豫的扩散方程及其形式解. *北京林业大学学报*, 1997, 19(3): 63 ~ 67
- 24 Cole K S, Cole R H. Dispersion and adsorption in dielectric. *J Chem Phys*, 1941, 9: 341 ~ 351
- 25 赵广杰, 则元京, 尚德库. 木材-吸着水系的 Wagner 型介电弛豫. *东北林业大学学报*, 1992, 20(1): 43 ~ 47
- 26 赵广杰, 则元京, 尚德库. 木材-吸着水系的 Frohlich 型介电弛豫. *东北林业大学学报*, 1992, 20(5): 49 ~ 54
- 27 Kirkwood J G, Fous R H. Anomalous dispersion and dielectric loss in polar polymers. *J Chem Phys*, 1941, 9: 329 ~ 341
- 28 Stamm A J. *Wood and Cellulose Science*. New York: The Ronald Press, 1964. 317 ~ 320
- 29 伏谷贤美, 木方洋二, 冈野健, 等. *木材の物理*. 东京: 永文堂, 1985. 41, 247
- 30 Skarr C. *Water in Wood*. Syracuse: Syracuse Univ Press, 1972. 128 ~ 139
- 31 日本木材学会编. *木材科学实验书*. 物理·工学编. 日本: 东京中外产业调查会, 1985. 46 ~ 48
- 32 Stamm A J, Loughborough W K. Thermodynamics of the swelling of wood. *J Phys Chem*, 1934, 39: 121
- 33 曹金珍, 赵广杰, 鹿振友. 热处理木材的水分吸着热力学特性. *北京林业大学学报*, 1997, 19(4): 26 ~ 33

(责任编辑 孙艳玲)