

北京林业大学研究生教学用书建设基金资助

Chemical Rheology of Wood
Fundamentals and Applications

木材化学流变学 基础与应用

赵广杰 马尔妮 编著



科学出版社

木材化学流变学基础与应用

Chemical Rheology of Wood
Fundamentals and Applications

赵广杰 马尔妮 编著

科学出版社

北 京



内 容 简 介

本书分为两篇:化学流变学基础篇和化学流变学应用篇。基础篇由五章构成,主要包括:流变学中关于变形和流动的一般理论、物理流变学和化学流变学的分类、架桥反应和永久变形、化学应力松弛的测定,以及劣化作用与化学流变学等内容;在应用篇中,首先介绍了木材的流变学特性,然后以 20 世纪 70 年代以来开展的几个标志性研究为例,对木材的化学应力松弛以及化学蠕变进行了较为系统的归纳。

本书可作为木材科学与技术学科等相关专业的研究生教材,也可作为木材科学与技术及其相关领域的科学研究工作者参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

木材化学流变学基础与应用/赵广杰,马尔妮编著. —北京:科学出版社,2013. 10

ISBN 978-7-03-038891-9

I. ①木… II. ①赵…②马… III. ①木材化学-流变学-研究 IV. ①TQ351.01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 245342 号

责任编辑:朱 丽 杨新政 / 责任校对:包志虹

责任印制:赵德静 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

安泰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 10 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2013 年 10 月第一次印刷 印张:10

字数:200 000

定价:50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

流变学(rheology)是一门关于变形和流动的学科,主要研究材料在应力、应变、温度、湿度、辐射等条件下与时间因素有关的变形和流动的规律。流变学一词由拉法耶特学院的尤金·库克·宾厄姆教授于1920年首创。

1929年,美国设立了流变学学会;1939年,荷兰皇家科学院成立了以伯格教授为首的流变学小组;1940年英国出现了流变学家学会。1948年,国际流变学会议在荷兰举行。其后几十年间,流变学在理论和实验上的研究都取得了长足的进步,尤其在高分子领域内迅速发展。20世纪50年代初,化学流变学(chemical rheology)的研究才开始起步,主要集中在高分子材料的交联(或架桥)、裂解、劣化等方面。该时期研究者以化学流变学的开创者 Tobolsky 和日本的村上为代表。

木材的化学流变学研究则始于青木務。自20世纪90年代年以来,日本学者则元京等进一步开展了水蒸气、热处理木材的化学流变学研究。在我国,有关高分子材料化学流变学方面的研究为数不多,在木材科学领域,编著者曾做过一些尝试性的研究工作,但涉足者可以说是寥若晨星。

编著者在多年从事“木材流变学”的研究和教学工作基础上,整理完成本书。在化学流变学基础篇中,主要归纳了流变学中关于变形和流动的一般理论;Stein 和 Tobolsky 的基于高分子构造变化与物理、化学应力松弛之间的对应关系;物理流变学和化学流变学的分类;化学流变学研究路径与其他方法的长短之处;对 Tobolsky 等关于不连续应力松弛理论与测定方法等内容进行了较为详细、系统的介绍。在化学流变学应用篇中,以20世纪70年代以来开展的几个标志性研究例,尤其是对以木材的黏弹性、化学应力松弛,以及化学蠕变等为主线的研究进行了归纳。

本书旨在使国内木材科学界对木材化学流变学基础理论及其研究概况有一个比较全面的了解。本书除了可作为木材科学与技术学科的研究生教材外,也可作为木材科学与技术及其相关领域科学研究工作者的参考用书。

在本书编著过程中,日本京都大学中野隆人教授在资料收集和解读方面给予了热情指导;加拿大林产工业研究所王洁瑛、中国木材与木制品流通协会谢满华、德国 Max Planck Institute for Chemical Ecology 唐晓淑在资料提供

方面给予了大力支持;西华大学王晓芬老师,北京林业大学虞宇翔、朱昀儿同学对排版、编辑工作付出了辛勤劳动;在此一并表示衷心感谢!

本书出版得到了北京林业大学研究生教材建设项目资助,以及科学出版社朱丽编辑的大力支持。

由于编著者文笔粗涩,书中难免存在疏漏之处,恳请各位读者给予指正。

编著者

2013年5月

目 录

前言

第一篇 化学流变学基础篇

第 1 章 绪论	3
1.1 变形和流动	3
1.2 流变学在各个领域中的应用	5
1.3 理想橡胶的弹性	7
1.3.1 单纯拉伸变形时的热力学理论	7
1.3.2 理想橡胶网的弹性	8
第 2 章 物理流变学和化学流变学	10
2.1 物性变化和分子构造	10
2.2 化学流变学研究特征	11
2.3 物理、化学变化引起的黏弹性	12
第 3 章 架桥反应和永久变形	17
3.1 架桥反应定量-不连续应力松弛测定	17
3.1.1 Tobolsky 法	17
3.1.2 Ore 不连续应力松弛改良法	19
3.1.3 SMCIR 法	21
3.2 永久变形	22
3.2.1 永久变形的化学反应机理	23
3.2.2 永久变形量	23
3.2.3 实验例	24
第 4 章 化学应力松弛的测定	28
4.1 测定仪器	28
4.1.1 天平式应力松弛测定仪	28
4.1.2 力传感器式应力松弛测定仪	29
4.2 测定条件	30
4.2.1 试片形状	30

4.2.2	氧气分压	30
4.2.3	温度	31
4.2.4	试片状态的调节	31
4.2.5	伸长率	32
4.3	数据处理分析方法	32
4.3.1	相对应力	32
4.3.2	初期网状链浓度	33
4.3.3	活化能	33
第5章	劣化作用与化学流变学	35
5.1	热劣化与化学流变学	35
5.2	光劣化与化学流变学	37
参考文献		40

第二篇 化学流变学应用篇

第6章	木材的黏弹性	43
6.1	木材的蠕变	43
6.2	木材的应力松弛	44
6.3	黏弹性的力学模型	45
6.3.1	Maxwell 模型	45
6.3.2	Voigt 模型	47
6.4	动态黏弹性	49
6.4.1	滞后与力学损耗	49
6.4.2	动态弹性模量	50
第7章	木材的化学应力松弛	53
7.1	研究进展	53
7.1.1	早期研究	53
7.1.2	化学处理过程中的化学应力松弛	54
7.1.3	热处理、水蒸气处理过程中的化学应力松弛	54
7.1.4	化学处理木材的应力松弛	55
7.2	热处理固定过程中压缩木材的应力松弛	56
7.2.1	绪言	56
7.2.2	材料与方法	56
7.2.3	结果与讨论	59

7.2.4 结论	69
7.3 热处理过程中木材的物理-化学应力松弛	71
7.3.1 绪言	71
7.3.2 材料与方法	71
7.3.3 结果与讨论	72
7.3.4 结论	77
7.4 温度周期变化过程中脱 matrix 处理木材的应力松弛	77
7.4.1 绪言	77
7.4.2 材料与实验方法	78
7.4.3 结果与讨论	79
7.4.4 结论	84
7.5 水浸渍过程中化学处理木材的拉伸应力松弛	85
7.5.1 绪言	85
7.5.2 材料与方法	86
7.5.3 结果与讨论	86
7.5.4 结论	100
7.6 温度上升或下降过程中化学处理木材的应力松弛	102
7.6.1 绪言	102
7.6.2 材料与实验方法	102
7.6.3 结果与讨论	103
7.6.4 结论	109
7.7 空气介质中非晶化木材在应力松弛过程中的分子构造变化 ..	110
7.7.1 绪言	110
7.7.2 材料与方法	110
7.7.3 结果与讨论	111
7.7.4 结论	121
第8章 木材的化学蠕变	122
8.1 化学蠕变与木材细胞壁主成分的关系	122
8.1.1 纤维素	122
8.1.2 半纤维素	122
8.1.3 木素	123
8.2 热处理压缩木材的蠕变	123
8.2.1 绪言	123

8.2.2	材料与方法	124
8.2.3	结果与讨论	125
8.2.4	结论	132
8.3	γ 射线辐射杉木压缩木材的蠕变	133
8.3.1	绪言	133
8.3.2	材料与方法	134
8.3.3	结果与讨论	136
8.3.4	结论	143
参考文献		145

第一篇 化学流变学基础篇

第 1 章 绪 论

1.1 变形和流动

众所周知,遵从胡克(Hooke)定律的物体是理想的弹性体(又称胡克弹性体),遵从牛顿(Newton)黏性定律的物体是理想的黏性体(又称牛顿流体)^[1]。前者是弹性力学的研究对象,在外力的作用下表现出弹性行为,即产生的弹性变形为瞬时响应并在外力撤销时能够恢复,且产生形变时储存能量,形变恢复时还原能量,具有弹性记忆效应;而后者是流体力学的研究对象,表现出黏性行为,即在一定时间内产生永久变形,形变不可恢复并耗散部分能量,不具有记忆效应^[2]。

胡克弹性体和牛顿流体实质上是两类性质被简化的物质,二者受外力作用时的性质对比如表 1.1 所示。然而,许多物质的性质或行为介于胡克弹性体和牛顿流体之间,例如,人们在研究油漆、玻璃、混凝土、金属等工业材料,或是岩石、土、石油、矿物等地质材料,以及血液、肌肉、骨骼等生物材料的性质过程中,发现经典的弹性体理论和牛顿流体理论已不能说明这些材料的复杂特性,这些则属于一般变形和流动所涉及的流变学领域。

表 1.1 胡克弹性体和牛顿流体受外力作用时的性质对比

	行为表现	数学描述	变形时间	变形回复	能量	记忆效应
胡克弹性体	弹性	胡克定律	瞬时完成	能够恢复	储存	有
牛顿流体	黏性	牛顿黏性定律	一定过程	永久变形	耗散	无

流变学的研究对象主要是流体,以及软固体或者在某些条件下可以发生流动而不是弹性形变的固体。它适用于具有复杂结构的物质,包括泥浆、污泥、悬浮液、聚合物、食品、体液和其他生物材料。这些物质的流动在固定温度下不能用单一黏度值来表征。

图 1.1 为英国流变学家学会对物体的一般变形和流动所进行的分类^[3]。如图 1.1 所示:(a)中,加载后物体的变形瞬间完成,而卸载后其变形又瞬间回复且回复完全,同时,应力与应变呈线性关系,服从胡克定律,因而为理想胡克

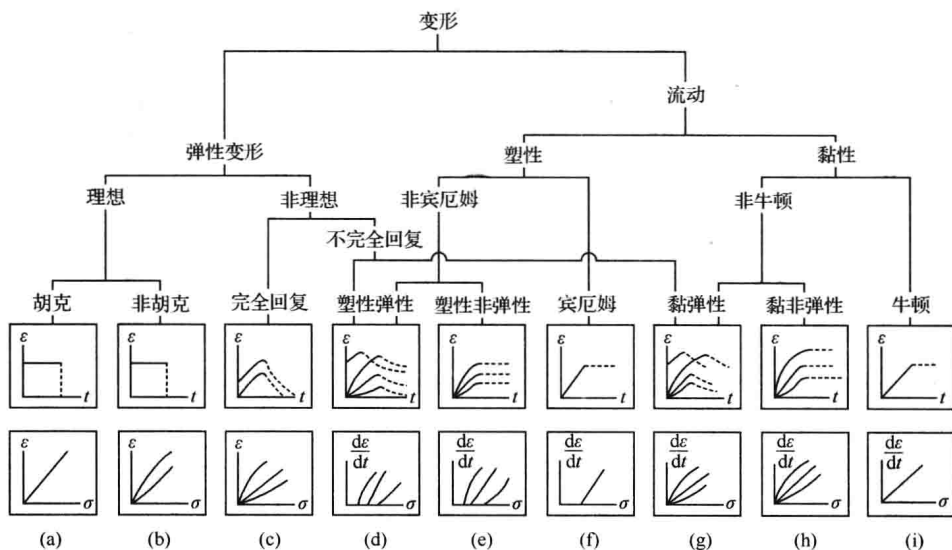


图 1.1 一般变形和流动的分类

 ϵ : 应变; σ : 应力; t : 时间

弹性变形。(i)中,加载后物体的变形与时间线性相关,而卸载后其变形不变、不回复,同时, $d\epsilon/dt$ 与应力 σ 呈线性关系,服从牛顿黏性定律,因而为牛顿黏性变形。(b)中,物体的变形同样是加载后瞬间完成的,卸载后瞬间回复且回复完全,但其应力与应变呈非线性关系,不服从胡克定律,因而为理想非胡克弹性变形。(c)中,加载后物体变形非瞬间完成,而是随时间变化,即经过充分的时间得到一定的变形,卸载后变形又渐渐减少,最终完全回复,同时,应力与应变也呈非线性关系,因而为非理想完全回复弹性变形。(d)中,加载后物体变形随时间变化,即经过充分的时间得到一定的变形,卸载后变形渐渐减少,但不能完全回复,而是具有残留永久变形,即其变形中存在着流动部分,同时, $d\epsilon/dt$ 与应力 σ 呈非线性关系,而且,应力小时不产生流动,当应力超过屈服值 (yield value) 时开始发生流动,从而体现出塑性 (plasticity),因而为非理想塑性弹性变形。(e)中,加载后物体变形随时间变化,即经过充分的时间得到一定的变形,卸载后变形不变、不回复,同时, $d\epsilon/dt$ 与应力 σ 呈非线性关系,且当应力超过屈服值时才开始发生流动,因而为塑性非弹性变形。(f)中,物体超过屈服值时发生的流动行为和牛顿流体相同,称为宾厄姆 (Bingham) 塑性变形。(g)中,加载后物体变形随时间变化,即经过充分的时间得到一定的变形,卸载后变形又稍稍回复,但不完全,具有弹性性质,同时, $d\epsilon/dt$ 与应力 σ 呈

非线性关系,而且,即使应力小也会产生流动而不需要某个屈服值,从而体现出黏性,因而为非牛顿黏弹性变形。(h)中,加载后物体变形随时间变化,即经过充分的时间得到一定的变形,但卸载后变形不变、不回复,从而不具有弹性性质,同时, $d\epsilon/dt$ 与应力 σ 呈非线性关系,并且具有黏性,因而为非牛顿黏非弹性变形。

综上,物体的变形可以分为弹性变形和流动。弹性变形又可分为理想胡克弹性变形、理想非胡克弹性变形、非理想完全回复弹性变形、非理想塑性弹性变形和非牛顿黏弹性变形。流动作为变形的一种形态,可分为塑性流动和黏性流动。其中当应力超过一定的屈服值时,塑性流动产生,具体可分为塑性弹性变形、塑性非弹性变形和宾厄姆塑性变形;而黏性流动则当应力很小时也会产生,具体可分为非牛顿黏弹性变形、非牛顿黏非弹性变形和牛顿黏性变形。流动和变形构成了流变学的研究内容。

1.2 流变学在各个领域中的应用

流变学既有很强的基础理论性,又有极为广泛的实际应用性,目前,已经在国防、地质、土木工程、化纤与塑料工业、石油工业、生物等领域中长足发展。

现代国防的发展,如空间飞行器、核反应堆、深潜器、装甲车等都需要了解金属合金、陶瓷晶须在高温、高压下承受复杂荷载历程及经受辐射等极端条件下的性能,因此同固体蠕变、黏弹性和蠕变断裂有关的流变学迅速发展起来。核工业中核反应堆和粒子加速器的发展,为研究由辐射产生的变形打开了新的领域。又如,导弹弹头的防微波干扰、喷气飞机结构的复合材料化、固体推进药柱分析,以及深水核潜艇上用作浮桶的玻璃钢空心球和亚音速歼击机上气密座舱罩等材料的优质化,都需要弄清楚材料微观组元的流变性能,然后进行“分子设计”,这样就能够把规定力学性能的材料制造出来。

在地质科学中,人们很早就知道时间过程这一重要因素。流变学为研究地壳中极有趣的地球物理现象提供了物理-数学工具,如冰川期以后的上升、层状岩层的褶皱、造山作用、地震成因以及成矿作用等。为了很好地理解地壳、上地幔的运动状态,就需要深入地研究岩体材料在不同温度、围压、裂隙水等环境条件下的流变特性。同时,地壳本身就是处于永恒的流变状态,应变速率为 $10^{-16} \sim 10^{-14}$ mm/s,而且变形状态取决于构造应力的历史。因此,对于地球内部过程,如岩浆活动、地幔热对流等,现在可利用高温、高压岩石流变实验来模拟,从而发展了地球动力学。

在土木工程中,构筑物的经典设计方法也是让构建受载后的变形极小且符合胡克定律,尽管在塑性力学中考虑了非弹性变形使物体内的应力分配发生变化及变形后物体内部的残余应力状态,但当研究极限平衡问题时仍然采用了简化模型。一旦全截面均进入塑性状态,无限制的塑性流动便成为可能,在二维或三维应力状态的条件下,屈服条件问题变得复杂得多,在塑性阶段,应变状态不但与应力状态有关,而且依赖于整个应力历史,流变学认为整个过程具有“记忆”,从而也就不一定要求几何变形线性化,即不一定限制物体的变形属于微小变形。同时,建筑的土地基的变形可延续数十年之久。地下隧道竣工数十年后,仍可出现蠕变断裂。因此,土流变性能和岩石流变性能的研究日益受到重视。

在化纤与塑料工业中,加强了对高聚物熔体在拉伸变形下形成稳定细丝的能力及在运动纺丝线上形成纤维的定常态和非定常态的动力学研究;深入探讨了高聚物熔体的可纺性,非稳态伸长的流动,挤压过程中进口区的收缩流与出口区条的模口胀大,等温和非等温纺丝动力学、纺丝线的稳定性与破裂及其对干扰的响应等一系列的问题;进一步从熔体的拉伸,运动丝线上的热传导,高聚物结晶动力学三者间的相互作用,来阐明熔体纺丝成型理论的流变学原理。

对于石油工业,我国原油大多具有“三高”特点,即高黏度、高含蜡量、高凝固点。因此,主要从以下几个方面对原油的流变性能进行研究:①常温运输特性及管输特点;②黏度、屈服值与温度、剪切梯度间的关系;③触变性对黏度、屈服值的影响;④描述不同流动条件下原油流变特性的本构关系;⑤蜡胶沥青结构的降解机理;⑥屈服值对管道运输后启动的影响。对这些流变性能的研究不但对提高输油效率、节约油耗有重大的实用意义,而且对理解具有屈服值的非牛顿流体也具有一定的理论意义。

最后,在生物领域,自 20 世纪 60 年代以来,随着生命科学的发展和研究的深入,生命中的许多流变问题被提了出来。比如血液流动的动力学问题、关节液润滑理论等,一门新的学科生物流变学应运而生。一般而言,将研究生物体内可以观察到的流变现象以及构成生物体物质的流变特性的学科称为生物流变学。它是随着流变学研究在生命科学领域中不断深入以及生物有关的流变学研究得到迅速发展而形成的。生物流变学是利用流变学的研究方法和理论与生物学、医学相结合的一门边缘学科,它可分为主要研究血液及其组成成分的血液流变学、内皮细胞流变学、体液流变学、软组织流变学、骨骼及软骨流变学等。

1.3 理想橡胶的弹性

具有高弹性的物质——橡胶,在人民生活 and 国民经济的各个领域中成为不可代替的重要材料之一,它具有如下两个特点^[4]。

第一,弹性模量小而形变量很大。通常把橡胶类物质的弹性形变称为高弹形变。一般铜、钢等金属的变形为原试样的1%,而橡胶的高弹形变可达1000%,这主要是因为,在常温下橡胶中的长链分子处于卷曲状态。

第二,发生变形时具有热效应。橡胶在拉伸时放热,在回缩时吸热,且伸长时的热效应随伸长率而增加,被称为热弹效应。这主要是因为,橡胶伸长变形时,分子链或链段由混乱排列逐渐转变为较规则排列,熵值减少,同时由于分子间摩擦而产生一定热量;此外,分子的规则排列也会导致结晶的发生,在结晶过程中亦会放出部分热量。

1.3.1 单纯拉伸变形时的热力学理论

此处主要介绍 Tobolsky 的处理方法^[5]。关于橡胶弹性的分子物理统计方法,可以参阅 Flory^[6] 和 Treloar^[7] 的专著。

假定橡胶试样在恒定温度下受张力 F 拉伸,伸长量为 dL ,由热力学第一定律可知,体系的内能变化 dU 等于体系吸收的热量 Q 与体系对外做功 W 的差,即

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.1)$$

橡胶被拉长时,体系对外做功包括两个部分:一是拉伸过程中体积变化所做的功 PdV ,二是形状变化所做的功 $-FdL$,则有

$$\delta W = PdV - FdL \quad (1.2)$$

根据热力学第二定律,对于等温可逆过程

$$\delta Q = TdS \quad (1.3)$$

式中, T 为温度、 S 为熵。将式(1.2)和式(1.3)代入式(1.1)中,可以得到

$$dU = TdS - PdV + FdL \quad (1.4)$$

由于研究表明橡胶在拉伸过程中体积基本不发生变化,则 $dV \approx 0$,于是

$$dU = TdS + FdL \quad (1.5)$$

或表示为

$$F = \left(\frac{dU}{dL} \right)_{T,V} - T \left(\frac{dS}{dL} \right)_{T,V} \quad (1.6)$$

由式(1.6)可知,维持弹性物体长度 L 的平衡张力由两个部分组成,即动张力 $-T(dS/dL)_{T,V}$ 和内部张力 $(dU/dL)_{T,V}$ 。其中,动张力的可以由式(1.7)计算得到:

$$-T\left(\frac{dS}{dL}\right)_{T,V} = T\left(\frac{dF}{dT}\right)_{V,L} \quad (1.7)$$

式中, $(dF/dT)_{V,L}$ 的大小从实验上不易得到。这是因为温度变化时,必须使体积 V 和长度 L 保持一定。对于橡胶类物体的近似式如下:

$$-T\left(\frac{dS}{dL}\right)_{T,V} \approx T\left(\frac{dF}{dT}\right)_{P,\alpha} \quad (1.8)$$

式中, α 是伸长比,由式(1.9)定义:

$$\alpha = \frac{L}{L_0} \quad (1.9)$$

式中, L_0 是当应力为零、压力为 1 个大气压、温度 T 下的长度。由于存在热膨胀, L_0 是温度的函数。

对于橡胶类物体,求得 $(dF/dT)_{P,\alpha}$ 主要有两个方法:一是使 L/L_0 一定时,用温度调节长度 L ,二是在一定长度情况下,把力作为温度的函数来测定。

将式(1.8)代入式(1.6),可得如下形式:

$$\left(\frac{dU}{dL}\right)_{T,V} \approx F - T\left(\frac{dF}{dT}\right)_{P,\alpha} \quad (1.10)$$

一定伸长比下,在橡胶状行为出现的温度域内,如果张力和热力学温度成比例,即 $F = \alpha T$ 成立的话,由式(1.10),内部张力 $(dU/dL)_{T,V} = 0$ 。应力仅由动张力产生,加硫橡胶、天然橡胶均符合这个条件,一般称满足此式的橡胶为理想橡胶。

1.3.2 理想橡胶网的弹性

为了弄清楚理想橡胶的伸长机理,其中一个非常重要的思路就是在一定伸长比情况下,利用在橡胶状行为的温度域内张力与热力学温度成比例这个关系进行研究。由上述讨论可知,理想橡胶中的张力是由熵变产生的。

天然橡胶或许多合成橡胶都是由架桥结合的,长且具有由可绕性的链状分子形成的立体网状构造。当相对分子质量足够大时,在适当温度范围内线状高分子也会出现橡胶状行为。这是因为高分链间联结起到瞬时架桥作用。此外,线状高分子在高温域内会产生流动。例如,未加硫天然橡胶在温室情况下呈橡胶状,高温状态下则出现流动行为,因此其用途受到限制。

在未伸长状态下,网状链(相邻架桥点间分子链部分)处于无规则线圈状