

木材在毛细与非毛细管方向的吸收特征及 受液体性质影响的研究*

吴洪远 岳斌 沈青

(东华大学材料科学与工程学院高分子材料系 上海 200051)

摘 要: 分别应用水、甲酰胺和二碘甲烷 3 种不同性质的液体,研究木材吸收液体的动力学过程及在毛细管和非毛细管 2 个方向的不同吸收特征。结果表明:木材吸收液体过程无论在毛细还是非毛细管方向都为三段式进行,其特征是初始和最后阶段为线性吸收,即具有零级动力学吸收的特征;而中间阶段则具有复杂的一级和二级吸收反应动力学的特征。根据吸收现象分析,液体的粘度、极性及其 Lewis 酸碱反应性都将影响木材的吸收过程。根据所记录的动态吸收曲线,文中给出了木材吸收液体的动力学模型及参数。

关键词: 木材;吸收;毛细管;液体

中图分类号:S781.4 文献标识码:A 文章编号:1001-7488(2005)05-0106-04

Absorption of Liquids in Capillary and Non Capillary of Wood and the Effects of Liquid Properties

Wu Hongyuan Yue Bin Shen Qing

(Department of Polymer Materials, College of Material Science and Engineering of Donghua University Shanghai 200051)

Abstract: Applying water, formamide and diiodomethane, as probe liquids to penetrate into pine wood at its capillary and non capillary sections, respectively, the dynamic absorption models of wood had been deduced based on recorded absorption curves. Results showed that wood absorbs liquid in both capillary and non capillary sections following three steps, i.e. both the initial and final steps followed the zero order adsorption rate, while the bulk step was complexly dominated by a first or second order adsorption rate. Moreover, it was also found that the viscosity, polarity and the Lewis acid-base interactions of liquids were main factors to influence wood absorption.

Key words: wood; absorption; capillary; liquid

随着现代化水平的提高,人们对绿色材料的需求与日俱增,木材作为一种可再生环保材料越来越引起人们的关注,研究木材的性质有着十分重要的现实意义。

由于木材具有天然的多孔特征,而这种多孔特征最容易被观察到的是其毛细管特征,所以虽然在研究木材性能时有人按切割面将木材不同的面分别定义为径向、弦向、纹理方向和垂直纹理方向(Sjotron,1981),但依然有许多人习惯于根据肉眼可见的毛细管特征来认识木材(Hergt *et al.*,1972;Haishi,1980)。事实上,Shen等(1998c)曾按木材的不同切割面研究木材的表面性能,但发现受毛细管与非毛细管吸收的影响极为明显。这说明影响木材吸收性能的主要还是其毛细管与非毛细管之间在结构上的区别。

木材的吸收性能直接影响到木材的应用,至今为止国内外已经有许多人对其进行了研究(Hergt *et al.*,1972;Haishi,1980;Shen *et al.*,1998a-e;Siau,1984;鲍甫成等,2001;2002)。Hergt等(1972)研究了水和乙醇浸渍一系列木材毛细管的过程,并发现此过程分成 2 部分,首先是木材表面的迅速湿润,然后是木材的毛细管吸收,已经发现了液体的性质明显影响到木材的吸收,但未在工作中进一步考虑液体的表面性能。由于液体的表面性能可以分成仅含有 Lifshitz-van der Waals 力的,及仅含有或同时含有 Lewis 酸碱性质的(Shen,2000),所以根据液体的不同表面性质研究其在木材吸收中的作用及影响具有科学与实用的意义。

通过比较,本文研究了木材的毛细管与非毛细管吸收液体的动态过程。由于采用了一系列具有不同性

质的液体,如仅具有 Lifshitz-van der Waals 力的二碘甲烷,及同时具有 Lewis 酸碱性质的水和甲酰胺,并根据试验数据推导了动力学模型,所以其结果将有利于认识木材的吸收性质及进一步地应用木材。

1 材料与方方法

1.1 材料

试验用木材取自芬兰南方的欧洲赤松(*Pinus sylvestris*),长和宽各为 10 mm,厚 5 mm。木材的含水量约为 3%,未经过任何物理和化学方法处理(Shen *et al.*,1998a~e)。所用液体为经过无离子化处理的蒸馏水、分析纯的甲酰胺(FO)和二碘甲烷(DII)。这些液体的表面性质如表 1 所示(Shen,2000)(γ_L 为表面张力, γ_L^{LW} 为表面张力中的 Lifshitz-van der Waals 力成分, γ_L^{AB} 为表面张力中的 Lewis 酸碱反应能力的成分, γ_L^+ 和 γ_L^- 则分别代表 Lewis 酸和碱的成分, η 为液体的粘度)。

表 1 液体的表面性能
Tab. 1 Surface properties of liquids

液体 Liquids	$\gamma_L / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\gamma_L^{LW} / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\gamma_L^{AB} / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\gamma_L^+ / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\gamma_L^- / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	γ_L^{AB} / γ_L	η / cp
二碘甲烷 Diiodomethane	50.8	50.8	0	0	0	0	0.028
水 Water	72.75	21.8	51	39.66	16.39	0.70	0.010
甲酰胺 Formamide	58.2	39	19	3.54	25.49	0.33	0.046

1.2 测试仪器及木材吸收/吸附液体的试验过程

木材吸收液体的试验是在 Sigma KSV 70(芬兰 KSV 公司)表面张力仪上进行的。测试过程木片悬挂在液体上方,二者仅保持接触但无相对运动的状态,使得木材在吸收液体过程始终保持一种自发吸收液体的状态,以反映出木材的原始吸收特征。整个过程木材在不同时间所吸收液体的量由计算机进行动态监控和记录。木材的毛细管面与非毛细管面都分别被进行了测试,在 25 °C 条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 木材吸收液体的动态过程

图 1 记录和反映了木材自发吸收 3 种不同性质液体的动态过程,其中可以明显地看出,木材的毛细吸收要大于非毛细吸收,但液体的性质对吸收过程影响很大。

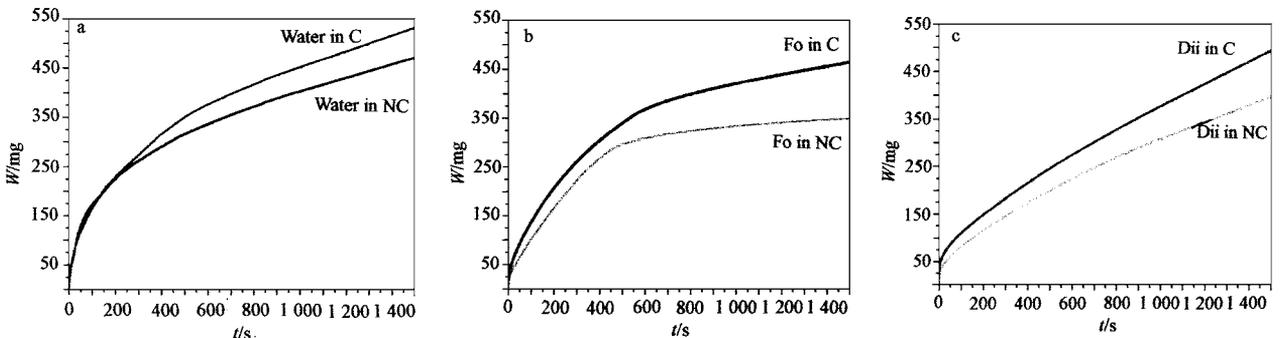


图 1 木材自发吸收 3 种流体的动态过程

Fig. 1 Absorption of three liquids in wood

a.水 Water, b.甲酰胺 Formamide, c.二碘甲烷 Diiodomethane, NC:非毛细管吸收 The non-capillary, C:毛细管吸收 The capillary.

由于以水为液体浸渍木材已被许多人研究过,所以图 1a 给出的现象非常有意义。首先,与图 1b、c 比较,木材的毛细管吸收性能可能是非毛细管吸收性能的 1.12 ~ 1.34 倍,尤其是吸收水的量明显大于其他 2 种液体。其次发现,由于水的表面张力明显大于二碘甲烷和甲酰胺(表 1),所以图 1 所示木材吸收水多于其他液体说明了液体表面张力不是一个影响木材吸收的因素。由于图 1 还显示木材吸收水的初期(0 ~ 200 s)

其毛细管和非毛细管的吸收曲线几乎重叠,而此现象又不意味着木材在这 2 个方向具有一样的吸收性能,如图 1b、c 所示,所以可以解释的理由是水的 Lewis 酸碱成分与木材的 Lewis 碱性成分在吸收一开始即发生了明显的反应,以至木材的非毛细管有了与毛细管一样的吸收特征,如一样的孔径。而随着吸收时间的增加,这种现象开始出现明显差异,即毛细方向吸收液体的量越来越多。这可能意味着此时木材中的 Lewis 酸碱成分已与水的 Lewis 酸碱成分进行反应达到了平衡。

根据图 1 及表 1 的分析,木材吸收液体的量与这些液体的其他表面性能参数之间的关系也似乎不大,但却与粘度的关系似乎更合乎逻辑,即粘度越小越容易被木材吸收。

此外,由于图 1 所示曲线代表了 3 种不同性质的液体在木材毛细与非毛细管 2 个方向的吸收特征,所以这些曲线的形状应该反映出我们所期望的重要的信息。二碘甲烷的吸收曲线似乎自一开始就显示出非常小的斜率,明显与其他 2 种液体的吸收曲线不一样。由于该液体仅具有 Lifshitz-van der Waals 力,而该木材被发现也具有较大的 Lifshitz-van der Waals 力(Siau, 1984),所以这个现象可能意味着 Lifshitz-van der Waals 力在木材吸收过程中扮演着非常重要的角色。

2.2 木材吸收液体的动力学模型及参数

为了进一步认识图 1 所示的曲线以认识木材的吸收特征,利用数学模型对这些曲线分别进行了描述,并归纳在表 2、3 中。由于所有曲线的拟合值 R 都在 0.994 44 到 0.999 97 之间,说明这些模型具有非常高的拟合度,即得出的数学模型基本上代表和反映了木材的真实吸收过程。

表 2 给出了木材吸收液体的动力学模型。由表 2 可知,与 Hergt 等(1972)的研究结果,如木材吸收液体分两步不一致,本文发现木材吸收液体过程无论是毛细管还是非毛细管方向都可以分成 3 步,其第 1 和第 3 步的规律都是按照零级吸收的特征 $dW/dt = A$ 进行,而区别仅在于吸收速率不同;但第 2 步却明显不一样,呈现出既有一级特征的吸收 $dW/dt = A + Bt$,也有二级特征的吸收 $dW/dt = A + Bt + Ct^2$ 。比如木材毛细方向吸收甲酰胺时出现了一个唯一的二级吸收特征,这显然意味着木材毛细管中 Lewis 酸性成分与呈 Lewis 碱性的甲酰胺有反应发生,而且说明木材吸收液体是一个复杂的过程。

表 2 木材吸收液体的动力学模型
Tab. 2 Kinetic model for absorption of liquid in wood

溶剂 Liquids	第 1 阶段吸收模型 Model for 1 st absorption stage	第 2 阶段吸收模型 Model for 2 nd absorption stage	第 3 阶段吸收模型 Model for 3 th absorption stage	说明 Ref.
水 Water	$W = 58.50 + 1.14t$ $W = 74.58 + 1.09t$	$W = 110.75 + 0.66t - 5.15 \times 10^{-4}t^2$ $W = 120.29 + 0.59t - 2.62 \times 10^{-4}t^2$	$W = 264.65 + 0.14t$ $W = 289.44 + 0.16t$	NC C
甲酰胺 Formamide	$W = 36.22 + 0.65t$ $W = 98.88 + 0.54t$	$W = 67.47 + 0.76t - 4.41 \times 10^{-4}t^2$ $W = 268.45 - 0.37t + 1.64 \times 10^{-3}t^2 - 1.24 \times 10^{-6}t^3$	$W = 296.42 + 0.04t$ $W = 324.05 + 0.10t$	NC C
二碘甲烷 Diiodomethane	$W = 3.48 + 5.43t$ $W = 6.14 + 7.97t$	$W = 31.97 + 0.66t - 1.67 \times 10^{-3}t^2$ $W = 51.96 + 0.79t - 2.05 \times 10^{-3}t^2$	$W = 127.90 + 0.18t$ $W = 141.64 + 0.24t$	NC C

表 3 进一步给出了木材吸收液体的动力学参数,结果发现木材吸收极性液体(甲酰胺和水)的速率与非极性液体(二碘甲烷)明显不一样。比如,表 3 显示木材吸收极性液体的第一阶段都是非毛细管方向大于毛细管方向,而在第三阶段这种吸收规律又变得相反;这种规律与木材吸收非极性液体时始终是毛细方向大于非毛细方向显然不一致(表 3)。这意味着木材的非毛细管部分有利于吸收极性液体。换言之,这意味着 Lewis 酸碱反应可能有利于木材吸收液体。

表 3 中还给出了木材吸收液体过程的分段时间。值得关注的是二碘甲烷的第 1 和第 2 转折点时间都明显小于其他 2 种液体,进一步说明 Lifshitz-van der Waals 力与 Lewis 酸碱力对木材吸收的影响不一样。尤其是甲酰胺的 2 个转折时间都明显大于其他 2 种液体,这不仅再次揭示了 Lewis 酸碱反应对木材吸收的影响是减少吸收量,降低吸收速率,也再次说明 Lewis 酸碱反应在木材吸收 Lewis 碱性液体时非常剧烈进行,尤其是在非毛细方向。显然,这意味着木材的毛细与非毛细方向有着结构与成分上的差异。但无论如何,表 3 给出的数据对木材的应用与处理是有益的。

表 3 木材吸收液体的动力学参数及各阶段之间转折点的时间

Tab. 3 Parameters of kinetic model in relation to absorption of liquid in wood and the milestone time for different steps

溶液 Liquids	初始吸收速率 Initial absorption rate/($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$)	最终吸收速率 Final absorption rate/($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$)	第 1 转折点 The first turning point/s	第 2 转折点 The second turning point/s	说明 Ref.
水 Water	1.14 1.09	0.14 0.16	83.70 86.90	577.20 683.00	NC C
甲酰胺 Formamide	0.65 0.54	0.04 0.09	423.49 350.42	1227.37 730.52	NC C
二碘甲烷 Diiodomethane	5.43 7.97	0.18 0.24	5.10 5.97	176.73 274.33	NC C

3 结论

根据木材吸收液体动力学的研究,本文发现木材吸收液体既受到毛细与非毛细这种天然性质的影响,但更受到液体性质,尤其是粘度、极性和 Lewis 酸碱性的影响。

木材吸收液体为三段式进行过程,其初始和最后都遵循零级吸收反应规律,而中间段则为复杂的一、二级吸收反应。

参 考 文 献

- 鲍甫成,侯祝强.2001.针叶树材管胞气体渗透流阻及其渗透系数.林业科学,37(4):80-87
- 鲍甫成,侯祝强.2002.针叶树材纵向气体渗透的三维流阻网络.林业科学,38(4):111-116
- Haishi T. 1980. Basic models of water absorption by woods I. The behaviors of bound and free water during penetration into wood. Mokuzai Gakkaishi, 26(8): 510-518
- Hergt H F A, Christensen G N. 1972. Capillary absorption by wood related to surface properties. Holzforschung, 26:26-31
- Shen Qing. 2000. On the choice of the acid/base ratio of water for applying to the van Oss-Chaudhury-Good combining rules. Langmuir, 16:4394
- Shen Qing. 1998a. Interfacial characteristics of wood and cooking liquor in relation to Delignification Kinetics. Åbo Akademi University Press
- Shen Qing, Mikkola P, Rosenholm J B. 1998b. Quantitative characterization of the subsurface acid-base properties of wood by using XPS and fowkes theory. Colloids and Surfaces A, 145(1/3):235-241
- Shen Qing, Nylund J, Rosenholm J B. 1998c. Estimation of the surface energy and acid-base properties of wood by means of wetting method. Holzforschung, 52: 521-529
- Shen Qing, Rahiala H, Rosenholm J B. 1998d. Evaluation of the structure and acid-base properties of bulk Wood by FT-Raman spectroscopy. J Colloid Interface Sci, 206(2):558-568
- Shen Qing, Rosenholm J B. 1998e. Kraft black liquors properties in relation to Delignification. Nordic Pulp Paper Res J, 13(3):40-44
- Siau J F. 1984. Transport processes in wood. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag
- Sjotron E. 1981. Wood chemistry, fundamentals and applications. Academic Press, Inc., USA