

讨论与建议

动态热机械分析在木材加工行业的应用

程瑞香

(东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 阐述动态热机械分析的基本原理, 讨论动态热机械分析方法在木质材料的力学性能检测和评价等方面的应用。

关键词: 动态热机械分析(DMA); 木材加工; 木质材料; 力学性能; 玻璃化转化温度

中图分类号: TS6 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2005)04-0028-03

Applications of Dynamic Mechanical Analysis in Wood Processing Industry

CHENG Ruixiang

(Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: This paper presents the principle of dynamic mechanical analysis (DMA) method, which could be used to examine and evaluate mechanical performance of wood-based materials. It also discusses some specific uses of DMA in the wood processing industry.

Key words: dynamic mechanical analysis (DMA); wood processing; wood material; mechanical performance; glass transition temperature

1 动态热机械分析原理

动态热机械分析(DMA)是在程控温度下,测量物质在振动负荷下的动态模量和力学损耗与温度关系的技术。通过DMA测定材料受到周期性应力时的机械反应,可以确定材料的黏弹性及流变性能。有些DMA分析仪还可以测定材料的应力松弛及蠕变行为。在施加交变力时,DMA可同时考察温度、施力状况和频率对材料性能的影响。通过DMA测试,能对多种工况下材料的短、长期力学性能进行评估。

木质材料的许多性质对温度和时间具有强烈的依赖性,原因是其具有黏弹性。众所周知,一般材料可分为3大类,即黏性材料、弹性材料和黏弹性材料。黏性液体具有作用力(F)与变形速率($d\varepsilon/dt$)成比例的性质,纯弹性固体具有作用力(F)和变形(ε)成比例的性质^[1],黏弹性材料则同时具有类似于黏性液体和纯弹性固体的性质,其应力和应变关系如图1所示,应变 ε 滞后于应力 σ 一个相位角 δ 。对于虎克弹性体, $\delta=0$,动态变形时外力所做的功都作为势能贮存起来,以后又转换成动能而释放。对于牛顿黏性

体, $\delta=\pi/2$,外力对系统所做的功都转变为热能而损耗。对于黏弹性材料, $0<\delta<\pi/2$,外力对体系所做的功,一部分被贮存,另一部分则转变成热能。

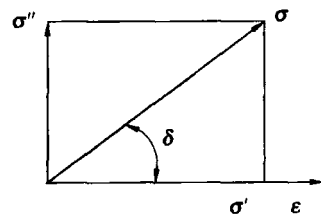


图1 黏弹性材料的应力-应变关系

Fig. 1 Relation between stress and strain for viscoelastic materials

当黏弹性材料受到交变应力作用时,材料的模量具有复数形式:

$$E^* = \sigma/\varepsilon = E' + iE'' = E'(1 + i \tan \delta) \quad (1)$$

而

$$E' = |E^*| \cos \delta \quad (2)$$

$$E'' = |E^*| \sin \delta \quad (3)$$

$$\tan \delta = E''/E' \quad (4)$$

式中: σ —应力; ε —应变; E' —实数模量,又称储能模量,反映材料变形时储存能量的多少,以及材料弹性部分,表征材料的刚度; E'' —虚数模量,又称损耗模

收稿日期: 2004-08-19; 修改稿: 2005-06-15

作者简介: 程瑞香(1968—),女,东北林业大学副教授,博士。

量,反映材料变形时能量损耗的多少,以及材料黏性成分,表征材料的阻尼特性^[2-3]; E^* —复合模量; δ —应力和应变之间的相位角,也称损耗角; $\tan \delta$ —损耗角正切,力学损耗因子。

2 DMA在木材加工行业中的应用

2.1 测定玻璃化转变温度(T_g)

玻璃化转变是高聚物的普遍现象, T_g 是表示聚合物玻璃化转变的重要指标。在发生玻璃化转变时,材料的许多性能会发生急剧变化,特别是力学性能。即使温度只在几度范围内变化,材料的模量也会改变三四个数量级,导致其使用性能发生较大改变。

测定 T_g 的方法很多,常用的有3种,即DMA、热机械分析法(TMA)和差示扫描量热法(DSC)。一般情况下,材料发生玻璃化转变时,其热容(DSC测定的基础)和热膨胀系数(TMA测定的基础)变化不明显,而模量会发生几个数量级的变化,因而利用DMA测定 T_g 更容易,更灵敏。

木材是由结晶纤维素和非结晶半纤维素、木素等聚合物构成的。当加热到玻璃转化点温度时,木质材料的非结晶区部分会发生玻璃化转变,此时木质材料的物理力学强度均会发生巨大变化。在DMA测试中,利用损耗角正切曲线的峰顶温度,可以确定木材的 T_g ^[4,5]。

2.2 评定木质材料软化效果

在木材加工行业中,水热处理应用非常广泛。在水热处理过程中,由于水分的增塑作用,木质材料吸水后 T_g 降低,故可通过DMA测定木质材料的干、湿态 T_g , 评判水热处理效果: 相对于材料的干态 T_g 测定值,其湿态 T_g 测定值越低,说明水热处理的效果越好。干、湿态 T_g 都可通过试验直接测得,但由于在升温过程中,材料会失去部分水分,因此,对于湿态 T_g 的测试结果尚有一些争议。

图2所示为取自同一根毛竹(*Phyllostachys pubescens*)的2个试件的DMA损耗角正切值($\tan \delta$)随温度变化的曲线^[6]。一个作为对照,未进行软化处理,另一个在密闭、温度120℃条件下软化处理30 min。以 $\tan \delta$ 峰值表示 T_g , 则未软化处理竹材的 T_g 为120℃, 而软化竹材的 T_g 为88℃, 下降了26.66%, 说明高温120℃软化竹材的效果十分明显。

2.3 选择高温环境的使用材料

采用DMA连续测定材料的模量,当接近 T_g 时,材料的强度、刚度急剧下降,因此, T_g 代表着材料的最高使用温度,为高温下材料的使用选择提供依据。

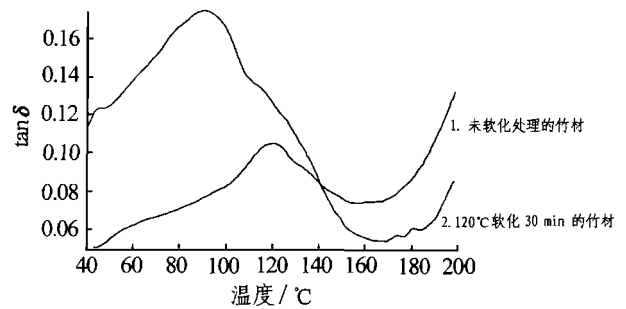


图2 软化与未软化竹材 $\tan \delta$ 随软化温度变化的曲线

Fig.2 Curves of mechanical loss factor vs. softening temperature for untreated and treated bamboo

图3是毛竹的DMA分析结果。可以看到,从45℃开始,随着温度升高,竹材复合模量 E^* 逐渐降低,到115~130℃时降到最低,随后又升高,至180℃时达到峰值,说明115~130℃是竹材复合模量下降较多、性能恶化的温度点。

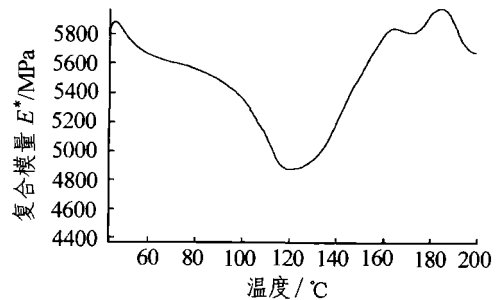


图3 竹材复合模量 E^* 随温度变化的曲线

Fig.3 Composite modulus of bamboo vs. temperature

图4所示为木塑复合材料DMA图谱,可见材料的储能模量发生急剧下降时的温度点,正对于损耗角正切曲线峰顶温度(T_g); 因此, T_g 反映了木塑复合材料的最高使用温度,可作为衡量其耐热性的指标。

2.4 测定材料耐湿热环境的性能

可通过测定湿态玻璃化转变温度 T_{gw} 来衡量复合材料耐湿热环境的能力。在潮湿环境下,复合材料吸收水分后 T_g 下降,也会使其耐热性降低; 因此,湿和热对复合材料强度有显著的影响,湿态玻璃化转变温度 T_{gw} 是复合材料耐湿热环境性能的指标。

2.5 研究热固性材料的固化程度和测定凝胶点

DMA可测量出树脂固化学响应的变化,这种变化是树脂固化过程中发生分子交联的直接结果。树脂固化后,体系的交联密度增加, T_g 相应提高,从 T_g 的相对高低可判断出树脂交联密度的大小。在高温动力学测量中,树脂的固化程度可用储能模量和相对刚度值来表示。

将黏性树脂涂于玻璃布上,在恒定的温度下采用

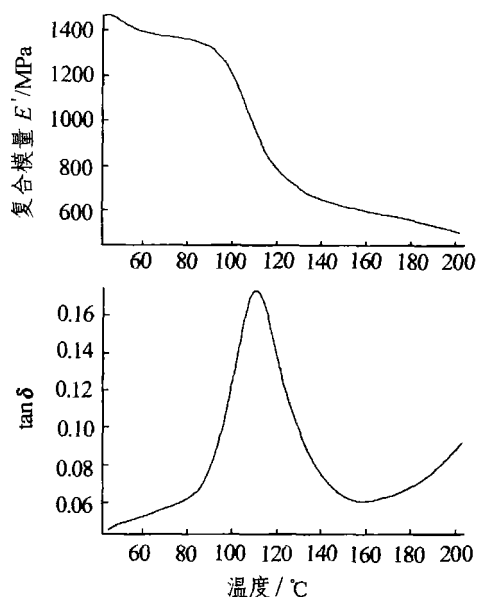


图4 木塑复合材料 E' 和 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线

Fig.4 Curves of storage modulus and mechanical loss factor vs. temperature for wood plastic composites

DMA, 测量储能模量及损耗模量随时间的变化, 可以反映体系黏度(模量)的变化。当发生凝胶时, 体系的 E' 及 E'' 发生突变。因此, 在对热固性胶黏剂的固化过程进行动态研究时, 可以通过测定 E'' 极大值, 来确定该温度下树脂固化的凝胶点^[7]。

2.6 研究胶黏剂固化反应产物的动态力学行为

例如, 利用 DMA 研究固化剂种类对固化产物的动态力学行为的影响。采用二异氰酸酯(TDI)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作固化剂时, 聚氨酯的 T_g 分别为 -5 和 35 °C, 其差别正是由于固化剂的结构不同所致。HDI 是柔性的直链结构, 形成的聚氨酯比较柔软, 所以 T_g 较低; 而 TDI 是芳香族化合物, 对

聚氨酯有补强作用, 形成的聚氨酯较硬, 所以 T_g 升高^[8]。

2.7 评估木质材料的使用性能

实验室中, 一般用动态力学实验来考察木质材料在交变应力下的行为, 试验中所施加的力和所产生的形变都是时间的正弦函数, 因而可以同时测得材料的弹性模量和力学阻尼。但随着木质材料的广泛使用, 由 DMA 直接测得的几个动态力学参数已远远不能适应发展的需要。根据 DMA 的测试结果, 建立动态力学参量与应用性能(如韧性、疲劳损伤和抗压性能等)的关系, 可望利用动态力学性能直接表征材料的使用性能, 为木质材料的广泛使用提供依据。

参考文献:

- [1] 陈文怡. 端胺基聚氨酯/环氧树脂胶粘剂的固化过程与热性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2003: 53-56.
- [2] 谭亮红, 张友南, 周淑华, 等. 热机械法评估减震橡胶制品的耐老化性能[J]. 橡胶工业, 2002(49): 167-169.
- [3] 王山根, 何铭. 复合材料的动态力学参量和使用性能的关系[J]. 材料工程, 1996(6): 17-19.
- [4] 赵军, 白萍. 动态热机械分析法对环氧树脂固化程度的研究[J]. 中国胶粘剂, 2001, 10(3): 33-34.
- [5] Wolcott M P, Yin S Z, Rials T G. Using Dynamic Mechanical Spectroscopy to Monitor the Crystallization of PP/ MAPP Blends in the Presence of Wood [J]. Composite Interfaces, 2000, 7(1): 3-12.
- [6] 程瑞香. 刨切微薄竹和旋切竹单板工艺技术研究[R]. 南京: 南京林业大学博士后科研流动站, 2002: 35-40.
- [7] 殷苏州. 三聚氰胺脲素-甲醛树脂固化初期胶层粘度变化的热机械分析研究[J]. 木材工业, 1997, 11(3): 3-6.
- [8] 范世霞, 花荣, 韩孝族, 等. 不同异氰酸酯固化的蓖麻油/酚氧树脂聚氨酯的动态力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(4): 170-171.

(责任编辑 向琴)

(上接第24页)

4) 竹指接集成材经老化试验后, 水煮剥离率较高, 但其指接处几乎无剥离。其 MOE 和 MOR 数值虽远低于竹集成材, 但 MOE 值仍高于马尾松和杉木, MOR 值略小于或与之持平。

参考文献:

- [1] 赵仁杰, 陈哲, 张建辉. 中国竹材人造板的科技创新历程与展望[J]. 人造板通讯, 2004, 11(3): 9-11.
- [2] 唐宏辉, 陈鸿斌, 王正. 结构用竹集成材制造工艺技术简介[J]. 人造板通讯, 2004, 11(9): 16-19.
- [3] JAS SE 9. Structural Glued Laminated Timber[S]. Notification NO. 992, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries dated Jul 20, 2000.

- [4] JAS SE 11. Structural Laminated Veneer Lumber[S]. Notification NO. 237, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries dated Feb 27, 2003.
- [5] ASTM D3434-00. Standard Test Method for Multiple Cycle Accelerated Aging Test (Automatic Boil Test) for Exterior Wet Use Wood Adhesives[S]. 2000, 232.
- [6] JAS SE 13. Finger Jointed Structural Lumber for Wood Frame Platform Construction[S]. Notification NO. 590, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries dated March 25, 1994.
- [7] 吕斌, 付跃进, 吴盛富, 等. 几种人工林树种单板层积材的生产试验及力学性能研究[J]. 林产工业, 2004, 31(3): 13-17.
- [8] 成俊卿. 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1985.
- [9] 中国主要树种的木材物理力学性质. 中国林业科学研究院木材研究所材性研究室[R]. 研究报告, 森(61)56, 1963.

(责任编辑 鲍加芬)