



Woodiconf-02

آب در چوب: مروری بر مفاهیم رایج و کاستی های موجود در این علم

هاشم رهامین

دانش آموخته دکتری تخصصی فرآورده های چندسازه چوب، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران و مدرس گروه
سازه های چوبی دانشکده فنی انقلاب اسلامی تهران، دانشگاه فنی و حرفه ای

Email: Hashem_rahamin@ut.ac.ir

چکیده:

برهمکنش چوب و آب در کاربرد چوب بسیار مهم است، چراکه رطوبت بر بسیاری از ویژگی های مهم چوب تأثیر می گذارد. این موضوع بیش از یک قرن است که مورد بررسی قرار گرفته است، اما بهبود روش های آزمایشگاهی و محاسباتی در این زمینه همچنان منجر به تولید علوم جدید می گردد. این مطالعه، مفاهیم کلی از انواع حالت های آب موجود در چوب را بطور خلاصه مورد بررسی قرار داده و کمبودها و کاستی های علمی قابل توجهی را بطور ویژه مطرح می کند. بنابراین، تمرکز بر مواردی که تاکنون شناخته شده اند، به همان اندازه بر روی مواردی که هنوز ناشناخته هستند، اهمیت دارد. این مطالعه یک نمای کلی از حضور آب در قسمت های مختلف درخت شامل: تغییرات فاز و حالت تعادل آب موجود در چوب، ترمودینامیک جذب، اصطلاحاتی شامل آب دیواره سلولی (آب بنیادین)، آب موئینگی (آب آزاد)، نقطه اشباع الیاف و حداکثر رطوبت دیواره سلولی، همکشیدگی و واکشیدگی، پدیده هیستریزیس جذب، انتقال آب در چوب و سینتیک (جنبش شناسی) جذب بخار آب روی دیواره سلولی را ارائه می دهد.

کلمات کلیدی: رطوب، جذب، همکشیدگی، واکشیدگی، نقطه اشباع الیاف، حداکثر رطوبت دیواره سلولی، هیستریزیس، انتقال

مقدمه

امروزه فرآورده ها و محصولات ساخته شده از چوب از اجزای کلیدی و اساسی در جامعه مدرن محسوب می شوند و در زندگی روزمره و تقریباً در همه جای اطراف ما یافت می شوند. ما از چوب برای ساخت خانه، مبلمان و برخی از ابزارها استفاده می کنیم و الیاف چوب را نیز برای ساخت کاغذ، بسته بندی و مواد عایق مورد استفاده قرار می دهیم؛ همچنین در بسیاری از موارد برای تامین انرژی مورد نیاز جهت گرم کردن منازل، از کنده ها و هیزم های چوبی استفاده می کنیم، و حتی می توانیم از چوب برای تولید سوخت های زیستی و بیوشیمیایی نیز استفاده کنیم. چوب در هر کاربردی که مورد استفاده قرار گیرد، اجزاء آن همواره در مواجهه با رطوبت که می تواند به شکل بخار در هوا بوده و گاهی اوقات نیز به صورت آب مایع باشد قرار گیرند (به عنوان مثال، سازه های چوبی که در فضای باز در معرض باران قرار می گیرند).

چوب نیز همانند بسیاری از مواد زیست پایه، مولکول های آب را از محیط اطراف خود جذب کرده و آن را در داخل ساختار مواد تشکیل دهنده خود نگه می دارد. آب جذب شده ویژگی های اساسی این ماده (چوب) را که در کاربردهای آن دارای اهمیت زیادی هستند، بطور چشمگیری



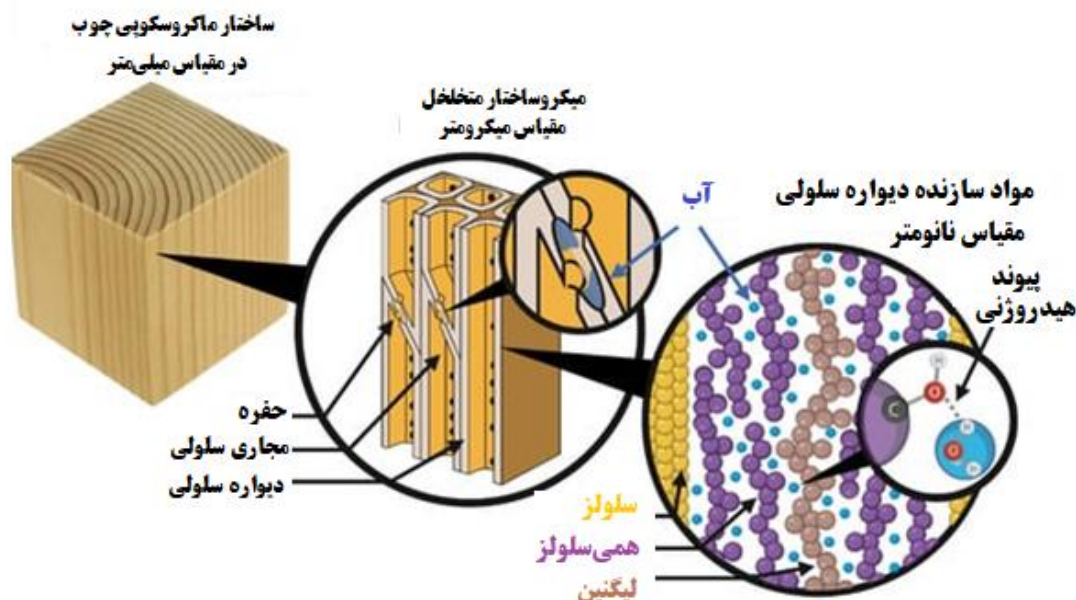
تحت تاثیر قرار می دهد؛ به عنوان مثال، جذب آب در چوب می تواند با تغییر خواص مکانیکی (سفتی، مقاومت، خزش) و تغییر ابعاد آن، استفاده سازه های از چوب را تحت تاثیر قرار دهد. [۱، ۲، ۳، ۴ و ۵]. رطوبت همچنین ظرفیت گرمایی و هدایت حرارتی چوب را نیز تحت تاثیر قرار می دهد [۶، ۷، ۸ و ۹] و بدین وسیله بر عملکرد چوب و مواد عایق چوب پایه (فرآورده های لیگنوسلولزی) تأثیر می گذارد. فرآورده های چوبی در محیط ساختمان باید دوام و عمر طولانی داشته باشند، اما رطوبت می تواند بر این امر تأثیر بگذارد، چراکه رطوبت بالا می تواند فعالیت قارچ های مخرب چوب را تسهیل کند [۱۰، ۱۱ و ۱۲]. از طرف دیگر، تولید الیاف یا مواد بیوشیمیایی از چوب نیازمند تجزیه موثر مواد تشکیل دهنده آن می باشد که آب در فرایند تهیه زیست توده چوب به این امر کمک می کند [۱۳، ۱۴]. علاوه بر این، آگاهی از حرکت و انتقال آب در چوب در زمینه خشک کردن چوب نیز بسیار مهم است. بنابراین، تعامل آب با چوب در تمام جنبه های استفاده از چوب در جامعه نقش اساسی دارد.

به دلیل اهمیت بالای واکنش چوب و آب، این موضوع برای بیش از یک قرن مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۶، ۱۵، ۱۰، ۴] و اطلاعات بدست آمده از این تحقیقات در طول سال های اخیر بصورت خلاصه در چندین کتاب، مقاله و سایت های علمی گزارش شده اند. [۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱، ۲۲، ۲۳، ۲۴ و ۲۵]. و در بستر همین تحقیقات، روش های آزمایشی و محاسباتی جدید و بهبود یافته ای در حوزه علم چوب معرفی شده اند و این پیشرفت ها تا به امروز نیز همچنان در حال توسعه و ادامه هستند. تکامل و پیشرفت های حاصله همچنان به تولید داده های جدید ادامه می دهد که ممکن است یافته های جدید با ایده ها و دانش فعلی ما در مورد "رطوبت در چوب" در تضاد باشد و یا آن را تأیید کند و یا اینکه با تفاوت های بسیار کوچک جدیدی همراه باشد. این موارد ما را مجبور می کنند که به طور پیوسته و منظم دانش و درک خود را در مورد علم "رطوبت در چوب" مورد تجدید نظر قرار داده و حتی در برخی موارد فرمول های جدیدی را ارائه دهیم. به هر حال در این زمینه ما نباید فقط بر روی آنچه که تاکنون می دانستیم متمرکز شویم، بلکه باید به آنچه که تاکنون نمی دانستیم و درک نکرده ایم نیز اهمیت دهیم. در این مقاله، ادراک و دانسته های کنونی ما از اصول "رطوبت در چوب" بطور خلاصه ارائه شده و کاستی های مورد نیاز برای پیشرفت در این زمینه نیز بطور برجسته ای مورد اشاره قرار گرفته است.

۲- آب کجاست؟

همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، رطوبت در چوب می تواند هم در داخل دیواره های سلولی و هم در ساختار متخلخل و منافذ درشت سلولی (حفرات سلولی) وجود داشته باشد. در داخل دیواره های سلولی، مولکول های آب معمولاً به عنوان "آب دیواره سلولی" یا "آب چسبنده" شناخته می شوند، چراکه با عناصر سازنده دیواره سلولی تعامل و واکنش نزدیک و خوبی دارند. آبی که در فضاهای خالی و متخلخل درشت مولکولی چوب قرار دارد «آب موئینگی» یا «آب آزاد» نامیده می شود و از طریق نیروهای سطحی با چوب تعامل و واکنش دارد.

اگرچه "آب آزاد" اغلب مورد استفاده قرار می گیرد، اما این اصطلاح تا حدودی گمراه کننده است، زیرا آب موئینگی در داخل حفرات سلولی چوب نگهداری شده و با دیواره سلولی نیز در تعامل است؛ هرچند که این تعامل با واکنش و برقراری پیوند آب موجود در ساختار دیواره سلولی متفاوت می باشد [۲۶]. در بخش های زیر وضعیت و موقعیت آب در دیواره های سلولی و حفرات سلولی چوب مورد بحث قرار گرفته اند.



شکل ۱ آب در قسمت های مختلف چوب. آب دیواره سلولی در داخل دیواره های سلولی که با گروه های هیدروکسیلی پلیمرهای تشکیل دهنده چوب (سلولز، همی سلولز و لیگنین) و بواسطه پیوندهای هیدروژنی واکنش می دهند، یافت می شود. آب موئینگی در ریزساختار متخلخل چوب، به عنوان مثال، در حفرات و مجاری سلولی یافت می شود.

۱-۲:

آب دیواره سلولی

مولکول های آب در داخل دیواره های سلولی چوب در نانو منافذ قرار دارند و عمدتاً از طریق پیوند هیدروژنی به گروه های هیدروکسیل (OH) با پلیمرهای دیواره سلولی (سلولز، همی سلولز و لیگنین) واکنش نزدیک دارند [۲۷، ۲۸] (شکل ۱). اگرچه سلولز بالاترین غلظت را در میان هیدروکسیل ها دارد [۱۷ و ۲۹]، اما همی سلولزها در دسترس ترین ترکیبات دیواره سلولی برای برقراری پیوند هیدروژنی با آب، به شمار می روند. چراکه بخش بزرگی از هیدروکسیل سلولز در داخل میکروفیبریل های تجمع یافته سلولز که در شرایط محیطی عادی در برابر آب غیرقابل نفوذ هستند، مشاهده می شود [۳۰ و ۳۱].

غلظت هیدروکسیل هایی که با آب در تعامل هستند «دسترسی پذیری هیدروکسیل»^۱ نامیده می شود. به طور معمول، دسترسی پذیری هیدروکسیل برای گونه های مختلف چوبی در محدوده ۶ تا ۱۰ میلی مول آب در هر گرم ماده خشک چوبی متغیر است [۲۹، ۳۲، ۳۳، ۳۴، ۳۵ و ۳۶]. با این حال، این مقادیر به دلیل محدودیت های روش شناختی تا حدودی نادیده گرفته می شوند. دسترسی پذیری هیدروکسیل معمولاً با تبادل دوتریوم^۲ تعیین می شود [۳۰، ۳۰، ۳۴ و ۳۷] که در آن، هیدروژن موجود بر روی هیدروکسیل های برهمکنشگر آب، با ایزوتوپ سنگین تر آن، یعنی دوتریوم، جایگزین می شود. این کار با تامین مداوم آب سنگین در چوب انجام می شود که به عنوان اکسید دوتریوم (D_2O) نیز شناخته می شود. بدین ترتیب، هیدروکسیل هایی که از طریق هیدروژن خود قابلیت برهمکنش دارند، یعنی به عنوان گیرنده پیوند

¹ hydroxyl accessibility

² deuterium



هیدروژنی با مولکول های D_2O عمل می کنند، اتم های هیدروژن را مبادله کرده و سنگین تر می شوند. با این حال، آن دسته از هیدروکسیل هایی که فقط می توانند از طریق اکسیژن خود برهم کنش داشته باشند، به دلیل ایجاد موانع فضایی نمی توانند، هیدروژن را با D_2O مبادله کنند [۳۸]. بنابراین، حدود یک سوم هیدروکسیل های قابل دسترس آب، در روی سطوح میکرو فیبریل های سلولزی را نمی توان دوتر 'کرد [۳۸] و به همین دلیل دسترسی پذیری هیدروکسیل اندازه گیری شده بسیار کم و ناچیز در نظر گرفته می شود. به عنوان مثال، میزان بسیار ناچیز (قابل اغماض) هیدروکسیل های سلولز قابل دسترس برای آب در گونه صنوبر نروژی در حدود ۰/۷ تا ۱ میلی مول برآورد شده است [۳۹]. پیش از این تصور می شد که دسترسی پذیری هیدروکسیل با افزایش رطوبت، افزایش می یابد [۳۷]، اما نتایج اخیر نشان می دهد که این نتیجه روش شناختی غیر واقعی است چرا که میزان دوتراسیون و پروتون سازی مجدد در رطوبت های بالاتر، بیشتر است [۴۰].

اینکه آیا آب موجود در دیواره سلولی می تواند بر اساس ویژگی های منحصر به فرد به انواع مختلف متمایز شود یا خیر، موضوع بحث های زیادی در نشریات علمی بوده است. چندین دهه تصور می شد که آب موجود در دیواره سلولی از ۲ نوع مختلف مولکول آب با خواص کاملاً متفاوت تشکیل شده است. که نوع ۱: با نام «آب اولیه (چسبنده)» که متشکل از مولکول های آبی که مستقیماً با مکان های جذب (هیدروکسیل ها) پیوند هیدروژنی برقرار می کند و نوع ۲: با نام «آب ثانویه (چسبنده)» شناخته می شد که فقط با سایر مولکول های آب (از جمله با آب اولیه) پیوند هیدروژنی دارد. ایده مذکور از مدل های ایزوترم جذب تئوری ناشی می شود که تعداد مولکول های آب جذب شده توسط چوب را به عنوان تابعی از محیط اطراف توصیف می کند (بخش ۳-۳). این ایده در سال ۱۹۸۰ با داده های تجربی بدست آمده از کالریمتری اسکن تفاضلی (DSC) که دو نوع «آب چسبنده» را به دو شکل منجمد و غیر منجمد در مواد سلولزی تشخیص داد، قوت بیشتری گرفت [۴۱، ۴۲] و [۴۳]. در تحقیق مذکور مشخص گردید که آب منجمد در طی زمان سرد شدن در محدوده دمایی ۲۰- تا ۱۰- درجه سانتیگراد، تغییر فاز نشان می دهد، در حالی که آب غیر منجمد هنگام سردتر شدن حتی تا دمای ۷۰- درجه سانتیگراد نیز هیچگونه تغییر فازی را نشان نداد [۴۲]، با این حال، در ۱۵ سال گذشته، تحقیقات انجام شده توسط کالریمتری اسکن تفاضلی (DSC) [۴۴ و ۴۵] و همچنین سایر تکنیک های آزمایشگاهی [۴۶، ۴۷] جهت مشاهده آب اولیه یا ثانویه در دیواره های سلول چوب با شکست مواجه شده اند.

علاوه بر این، زلینکا و همکاران [۴۵]، اعلام کردند که تغییر فاز مشاهده شده در اندازه گیری های DSC ، به دلیل آماده سازی نمونه اتفاق افتاده و بیانگر حضور ۲ نوع آب (اولیه و ثانویه) در دیواره سلولی. نمی باشد؛ در حالیکه در مطالعات اخیر انجام شده پیرامون این موضوع مشخص شده است که آب موجود در دیواره سلولی چوب، با استفاده از سایر تکنیک های آزمایشگاهی مانند طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته ای (NMR)^۲ با میدان کم دوبعدی و پراکندگی نوترون شبه الاستیک^۳ ($QENS$) [۵۲] در ۲ حالت (آب اولیه و ثانویه) مشاهده شده می باشد. در حالی که نتایج حاصله از آزمون های NMR و $QENS$ ممکن است با نتایج بدست آمده از DSC که بیانگر عدم وجود آب در ۲ حالت مذکور در چوب می باشد، در تضاد باشد، باید به این نکته توجه داشت که اندازه و مقیاس انواع فرضی آب دیواره سلولی در تکنیک های مختلف، بسیار متفاوت از هم است. در حال حاضر، درک درستی از آنچه که انواع آب دیواره سلولی را به درستی نشان دهد، وجود ندارد، اما پیشنهادات شامل خوشه های آب (گروه های آب) [۴۸] و مولکول های آب در مکان هایی است که در محیط شیمیایی متفاوت هستند [۴۹، ۵۰ و ۵۲].

¹ Cannot be deuterated

² nuclear magnetic resonance

³ Quasielastic Neutron Scattering



منطقی به نظر می‌رسد که انتظار داشته باشیم توزیع انواع مختلف آب در دیواره سلولی، به اندازه و شیمی نانو منافذ اشغال شده توسط آب دیواره سلولی، از جمله مقاومت و فراوانی اثرات متقابل پیوند هیدروژنی مربوط باشد.

با این حال، در حال حاضر هنوز مشخص نیست که حجم موجود در دیواره‌های سلولی و توزیع فضایی آن یا دسترسی هیدروکسیل چگونه بر توزیع انواع مختلف آب تأثیر می‌گذارد. درک بهتر این موضوع (انواع آب موجود در دیواره سلولی) با استفاده از اصلاحات شیمیایی مختلف دیواره سلولی ممکن است [۵۳ و ۵۴]. اصلاح شیمیایی می‌تواند دسترسی‌پذیری هیدروکسیل چوب را با جایگزین کردن برخی مواد شیمیایی با عملکرد بهتر بجای هیدروکسیل‌های موجود در دیواره سلولی (به عنوان مثال، گروه‌های استیل که در اثر واکنش با انیدرید استیک تشکیل می‌شوند) تغییر دهد [۵۶]. چنین واکنش‌هایی همچنین مقداری از فضای موجود برای آب را با حجم موجودات شیمیایی اضافه‌شده پر می‌کنند [۵۵]، بنابراین می‌توان به طور مستقل، دسترسی‌پذیری هیدروکسیل و فضای موجود برای آب در دیواره‌های سلولی را با استفاده از مواد شیمیایی که در اندازه و/یا توانایی جایگزینی یک یا چند هیدروکسیل متفاوت هستند، تنظیم کرد [۳۹]. به طور مشابه، مواد شیمیایی مختلف را می‌توان برای تغییر توزیع مکانی فضای موجود در مقیاس نانو استفاده کرد [۵۷]، در حالی که توزیع آب در دیواره سلولی در مقیاس میکرو را می‌توان با فرآیندهای اصلاح هدفمند تنظیم کرد [۵۸].

۲-۲- آب موئینگی

آب در منافذ و ماکرو ساختار متخلخل چوب از طریق نیروهای سطحی در سطح مشترک بین دیواره‌های سلولی جامد و فضای بین سلولی (منافذ سلولی و بین سلولی و غیره) برهم‌کنش و واکنش‌های متقابل برقرار می‌کند. این آب موئینگی می‌تواند از طریق تراکم موئینگی یا عمل موئینگی^۱ وارد چوب شود. تراکم موئینگی مکانیسمی است که توضیح می‌دهد که تراکم بخار آب می‌تواند در منافذ کوچک دیواره سلولی، در سطوح رطوبت نسبی کمتر از ۱۰۰ درصد اتفاق بیفتد [۵۹]. رطوبت نسبی که در آن تراکم موئینگی رخ می‌دهد، بستگی به اندازه و شکل هندسی حفره سلولی دارد [۶۰] (بخش ۳-۴). عمل موئینگی، جریان آب مایع در ساختار متخلخل را توصیف می‌کند که توسط نیروهای چسبنده بین سطوح مایع و جامد نگهداری می‌شود. اندازه، شکل هندسی و پیوستگی منافذ و ساختار متخلخل، همگی بر سرعت جریان آب توسط عملکرد موئینگی تأثیر می‌گذارند (بخش ۳-۷).

واکنش بین آب مایع و چوب، اغلب با استفاده از روش‌هایی که نیروهای بین سطحی یا خواص ترشوندگی سطوح حجیم چوب را تعیین می‌کنند، مشخص می‌شود [۶۱ و ۶۲]. در حالی که این موارد مرتبط با کاربردهای عملی و اجرایی چوب نظیر خیس کردن (خاصیت ترشوندگی) سطوح توسط چسب یا سایر پوشش‌ها می‌باشند، اما الزاماً نمی‌توانند ویژگی‌های سطحی مرتبط با آب موئینگی در ساختار چوب را توصیف کنند. این اتفاقات در سطوح دیواره سلولی داخل حفرات، پونکتواسیون‌ها، مجاری سلولی و سایر حفرات موجود در دیواره سلولی اتفاق می‌افتد، این درحالیست که دیواره‌های سلولی بریده شده نیز می‌توانند بر خواص ترشوندگی سطوح چوبی کمک کنند. بنابراین، توصیف نیروهای سطحی در ساختار متخلخل ماکروسکوپی چوب، نیازمند به اندازه‌گیری درجا در مقیاس میکرو می‌باشد.

¹ capillary condensation or capillary action

^۲ منظور همان اندازه‌گیری در محل یا همان اندازه‌گیری میدانی است.



به عنوان مثال، این کار را می توان با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (*AFM*) انجام داد [۶۳، ۶۴ و ۶۵]. روش دیگری که برای این منظور می تواند مورد استفاده قرار گیرد به این صورت است که زاویه تماس آب موئینگی در ساختار متخلخل ماکروسکوپی چوب را می توان بصورت درجا و توسط توموگرافی اشعه ایکس که برای تشریح و توصیف ویژگی های سیالات در سنگ های متخلخل مورد استفاده قرار می گیرد، تعیین کرد [۶۶ و ۶۷].

بااینکه چندین مطالعه با استفاده از روش *AFM* برای مشخص کردن حفرات درونی سطوح چوب انجام شده است، اما تاکنون هیچ مطالعه و تحقیقی در زمینه شناسایی زاویه تماس درجا^۱ آب موئینگی در چوب گزارش نشده است.

۳- حالات تعادل چوب - رطوبت

هنگام قرار دادن یک تکه چوب خشک در یک محیط با رطوبت نسبی و دمای مشخص، چوب شروع به جذب بخار آب از هوا می کند و جرم چوب افزایش می یابد؛ این روند تا زمانی که قطعه چوب از نظر رطوبت و دما با محیط اطراف به تعادل برسد ادامه می یابد. سپس چوب به حالت تعادل رسیده است و تا زمانی که شرایط آب و هوا ثابت نگه داشته شود، جرم چوب دیگر تغییری نشان نخواهد داد. جذب آب در چوب با جذب بخار آب اتفاق می افتد، این پدیده به تغییر فاز مولکول های آب از فاز بخار به فاز متراکم در چوب اشاره دارد، جایی که مولکول های آب در داخل دیواره سلولی یا ساختار مویرگی آقرار دارند (بخش ۲).

فرآیند جذب شامل ایجاد یا اختلال در جاذبه بین مولکولی قوی میان مولکول های آب و پلیمرهای چوب (سلولز، همی سلولز و لیگنین) است. تبادل مولکول های آب در هر دو جهت انجام می شود: در اینجا منظور از جذب، ورود و نفوذ بخار آب درون چوب بوده و منظور از دفع، رهاسازی آب جذب شده توسط چوب بصورت بخار می باشد. در بسیاری از متون و نشریات علم چوب، جذب بخار آب^۳ اغلب به عنوان جذب سطحی^۴ شناخته می شود. با این حال، واژه جذب موکداً به فرآیندهایی که با تعامل و توافق اعضای اتحادیه بین المللی شیمی خالص و کاربردی (*IUPAC*) حاصل شده است، اشاره دارد. جذب مولکول های آب در بخش عمده دیواره های سلول چوبی و ساختار متخلخل ماکروسکوپی آن، بیشتر با عبارت جذب (*absorption*) سازگارتر است تا جذب سطحی (*adsorption*).

رطوبت چوب به صورت نسبت جرم آب به مواد جامد خشک (الیاف و مواد سازنده چوب) تعریف می شود. در این مطالعه، مقدار رطوبت با نماد *u* و میزان رطوبت در حالت تعادل با نماد *ueq* نشان داده شده است. میزان رطوبت نیز معمولاً به صورت درصدی از جرم جامد خشک بیان می شود.

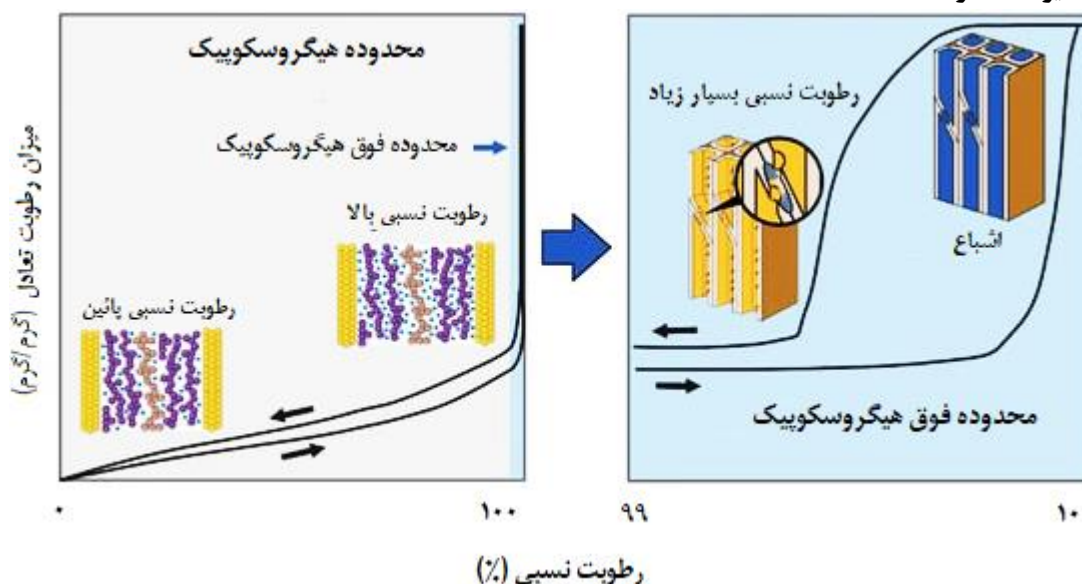
رابطه بین رطوبت تعادل (*ueq*) و رطوبت نسبی محیط (*RH*) در یک دمای معین به عنوان ایزوترم جذب بخار آب شناخته می شود، همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، این یک رابطه اساسی و بنیادی برای درک واکنش چوب و آب است.

¹ *In situ* contact angle

² capillary structure

³ absorption of water vapor

⁴ adsorption



شکل ۲. تصویری شماتیک از خطوط همدمای جذب (ایزوترم‌های جذب)^۱ در محدوده هیگروسکوپیک^۲ و فوق هیگروسکوپیک^۳. هر دو خط همدمای جذب (فلش‌های رو به راست) و دفع (فلش‌های رو به چپ) نشان داده شده‌اند. نمودار سمت راست، یک بزرگنمایی از محدوده فوق هیگروسکوپیک می‌باشد. در محدوده هیگروسکوپیک، آب به طور عمده در دیواره‌های سلولی در حالت واکنش با پلیمرهای چوب (سلولز، همی سلولز و لیگنین) یافت می‌شود. مکانیسم جذب غالب در محدوده فوق هیگروسکوپیک، از نوع تراکم مویرگی آب در ساختار متخلخل ماکروسکوپی می‌باشد.

محدوده کامل مقادیر رطوبت نسبی از ۰٪ تا ۱۰۰٪ معمولاً به دو بخش تقسیم می‌شود: محدوده هیگروسکوپیک و محدوده فوق هیگروسکوپیک. این تقسیم‌بندی منعکس‌کننده تفاوت‌های موجود در مکانیسم‌های جذب غالب و همچنین تکنیک‌های آزمایشگاهی برای متعادل‌سازی رطوبت نمونه‌ها می‌باشد. محدوده جذب رطوبت از ۰٪ تا حدود ۹۵٪ - ۹۸٪ رطوبت نسبی ادامه می‌یابد. حدود بالاتر از این محدوده ممکن است به ماده خاصی بستگی داشته باشد و لزوماً منعکس‌کننده یک انتقال ناگهانی نیست (شکل ۲). در محدوده هیگروسکوپی، آب عمدتاً در دیواره‌های سلول چوبی قرار دارد و با پیوند هیدروژنی با پلیمرهای سازنده چوب برهمکنش ایجاد می‌کند. در محدوده فوق هیگروسکوپیک، جذب رطوبت تا بیش از حدود ۹۵٪ تا ۹۸٪ رطوبت نسبی و حتی تا اشباع کامل الیاف گسترش می‌یابد، که در آن آب اضافی (آب آزاد) عمدتاً بصورت آب مویرگی (موئینگی) در حفرات ساختار متخلخل ماکروسکوپی نگهداری می‌شود (شکل ۲).

آب دیواره سلولی به شدت با سلولز، همی سلولز و لیگنین و عمدتاً از طریق پیوند هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیلی، برهمکنش ایجاد می‌کند (بخش ۲؛ همچنین منابع ۶۸ و ۶۹ را مطالعه کنید). جذب آب در دیواره سلولی شامل چندین پدیده فیزیکوشیمیایی است که ممکن است بر حالت تعادل رطوبت تأثیر بگذارد.

این موارد شامل آزاد شدن گرما است که به هنگام تغییر مولکول‌های آب از حالت بخار به حالت جذبی (بخش ۳.۲)، مکانیک دیواره سلولی در حین واکنشیدگی (بخش ۵)، انتشار مولکول‌های آب به دیواره‌های سلولی (بخش ۷.۲) و انتقال شیشه‌ای پلیمرهای آمورف که توسط آب نرم

¹ sorption isotherms

^۲ منظور از هیگروسکوپیک همان خاصیت یا قابلیت جذب رطوبت از محیط می‌باشد

^۳ منظور از محدوده فوق هیگروسکوپیک همان خاصیت جذب بسیار بالای رطوبت از محیط می‌باشد



می شوند، رخ می دهد [۷۰]. علاوه بر این، جذب آب در چوب، پدیده هیستریزس را هم در محدوده هیگروسکوپیک و هم در محدوده فوق هیگروسکوپیک نشان می دهد (بخش ۶). از سایر عوامل مؤثر می توان به تناسب نسبی سلولز منظم^۱، سلولز آمورف، همی سلولز و لیگنین و مقدار یون های معدنی و مواد استخراجی موجود در دیواره سلولی چوب اشاره کرد [۲۴، ۷۱، ۷۲، ۷۳، ۷۴ و ۷۵]. درک این پدیده ها تا حدی به دلیل توسعه و اصلاح روش های آزمایشگاهی و ابزارهای تحلیلی، همچنان در حال پیشرفت است، چراکه روز به روز بینش ها و فرضیه های جدیدی در حال شکل گیری هستند. در بخش زیر نیاز به قابلیت اطمینان در اندازه گیری شرایط تعادل چوب-آب، روابط ترمودینامیکی و مدل های جذب برای محدوده هیگروسکوپیک مورد بحث قرار گرفته است؛ سپس در مورد محدوده فوق هیگروسکوپیک بحث شده است.

۱-۳- دقت و احتیاط در هنگام اندازه گیری حالت های تعادل رطوبت

اندازه گیری های تجربی و آزمایشگاهی، اصول اصلی و اساسی برای توصیف روابط بین رطوبت تعادل (ueq)، رطوبت نسبی (RH) و دما هستند. اندازه گیری های معتبر و قابل اعتماد، مبنایی را برای تحلیل های ترمودینامیکی (بخش ۳.۲) و اعتبارسنجی مدل های جذب آزمایشگاهی و تئوری (بخش ۳.۳) فراهم می کنند. علاوه بر این، اندازه گیری حالت های تعادل رطوبت برای درک ارتباط مابین تغییرات ابعاد چوب با رطوبت تعادل (بخش ۵) و مشخص کردن هیستریزس (بخش ۶) مهم است. بنابراین هنگام اندازه گیری و متعادل سازی رطوبتی نمونه ها باید بسیار دقت و احتیاط کرد. در این بخش چندین نکته مهم که بر کیفیت داده ها تأثیر گذار هستند، بطور برجسته مشخص شده اند. جهت کسب اطلاعات بیشتر در مورد روش های اندازه گیری می توانید به مطالعات اخیر انجام شده در این زمینه [۷۶، ۷۷ و ۷۸] مراجعه کنید.

اندازه گیری های قابل اعتماد حالت های تعادل رطوبت در چوب به چندین معیار کلیدی بستگی دارد [۷۸]. مهمترین مورد مربوط به تعریف کاربردی "تعادل" است. برای این منظور اغلب از یک معیار پایداری جرم استفاده می شود، به این معنی که زمانی که نرخ و میزان تغییر جرم ماده (چوب) در شرایط محیطی ثابت با گذشت زمان به طور دلخواه کوچک می شود (کاهش یا افزایش جرم در یک شرایط محیطی ثابت با گذشت زمان کم می شود)، فرض می کنیم که میزان رطوبت به اندازه کافی به حالت تعادل نزدیک شده است. این تعاریف از دو جنبه متفاوت هستند: اندازه و میزان تغییر جرم و فاصله زمانی تمام شده که این معیار در آن اعمال می شود. برای اندازه گیری های دستی، فواصل زمانی تا ۲۴ ساعت یا بیشتر، با تغییر جرم کمتر از ۰/۱ درصد متعارف است [۷۹]. اما برای ابزارهای خودکار، اغلب یک ضابطه کلی گزارش شده است که در آن نرخ تغییر رطوبت کمتر از ۰/۰۰۲٪ بر دقیقه (۲۰ میکروگرم/گرم بر دقیقه^۲) در یک دوره ۱۰ دقیقه ای می باشد [۸۰ و ۸۱]. ادعا شده است که مقادیر رطوبت به دست آمده با استفاده از این ضابطه حدود ۰/۰۰۱ گرم بر گرم^۳ از مقدار رطوبت تعادل اندازه گیری شده در مدت زمان طولانی می باشد [۸۰]؛ هرچند که این ادعا بدون ارائه هیچ داده و اطلاعات تکمیلی ارائه شده است. با این حال، مشخص شد که این ضابطه در مقایسه با سایر روش های اندازه گیری که بطور گسترده، تغییر جرم بر اساس ثبات جرم ذاتی ابزار در نظر گرفته می شود، خطاهای بسیار بزرگ تری نسبت به آنچه قبلاً تصور می شد ایجاد می کند [۸۲]. مباحث و توصیه های بیشتر برای به حداقل رساندن خطا را می توان در منابع [۷۸، ۸۲] مطالعه کرد.

از سایر معیارهایی که می توانند کیفیت اندازه گیری های جذب را تحت تأثیر قرار دهند می توان به دقت کالیبراسیون اندازه گیری های جرم، دما و رطوبت نسبی و ثبات دما و شرایط رطوبت نسبی اشاره کرد [۷۸]. به طور کلی، برای اجتناب از اختلالات ناشی از قرار گرفتن نمونه در محیط اطراف، ترجیح داده می شود از توزین درجا (میدانی) نمونه ها استفاده شود. تاریخچه جذب در بخش ۶ همین مقاله مورد بحث قرار گرفته است.

¹ ordered cellulose

² 20 $\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$

³ 0.001 g g^{-1}

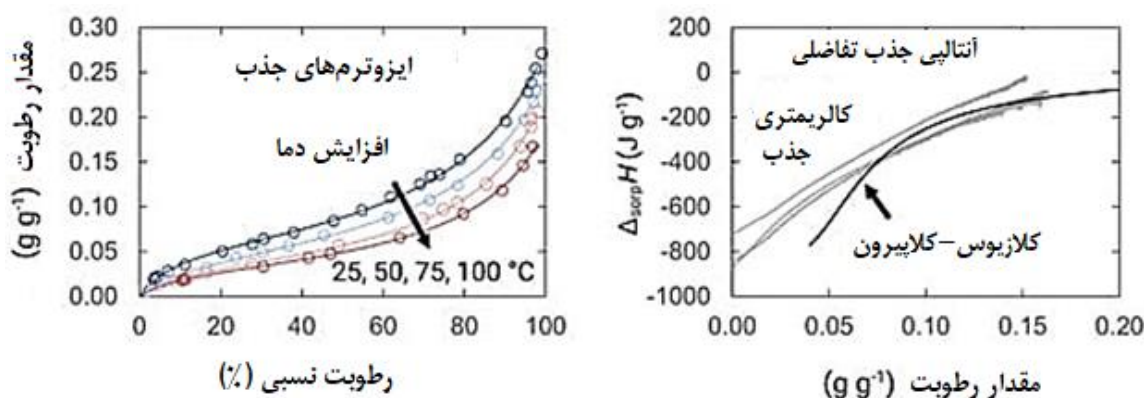


۲-۳: ترمودینامیک جذب

تبادل ترمودینامیکی به شرایط سیستمی اطلاق می شود که در آن جریان خالص گرما یا جرم وجود ندارد. ایزوترم های جذب کاملاً برگشت پذیر نیستند، اما پسماند رطوبتی (هیستریزیس) را نشان می دهند (بخش ۶)، بنابراین روابط ترمودینامیکی مورد بحث در این بخش باید با دقت مورد بررسی قرار گیرند، چراکه مفاهیمی را در مورد برهمکنش چوب و آب ارائه می دهند.

برای اندازه گیری انرژی برهمکنش بین آب و چوب از دو روش کلی استفاده می شود [۸۳ و ۸۴]. روش اول شامل کالریمتری است که گرمای منتشر شده توسط یک فرآیند را بطور مستقیم اندازه گیری می کند. انواع مختلفی از کالریمترها برای مطالعه آب در چوب استفاده می شوند، که در این میان می توان به کالریمتر جذب، کالریمتر محلول و کالریمتر همدم اشاره کرد [۸۴ و ۸۵].

برای فرآیند جذب که از یک ماده جامد خشک اولیه شروع می شود و به رطوبت تعادلی می رسد، چندین کمیت قابل اندازه گیری هستند. آنتالپی انتگرال جذب^۱ بیانگر کل گرمای منتشر شده به ازای هر گرم ماده خشک می باشد. در یک مقدار خاص از رطوبت تعادل، آنتالپی دیفرانسیل جذب^۲ ($\Delta_{sorp}H$)، مشتقی از آنتالپی انتگرال جذب با توجه به میزان رطوبت تعادل می باشد؛ از طرفی نیز بیانگر تفاوت بین آنتالپی آب جذب شده در چوب در رطوبت تعادل و آب مایع خالص در همان دما می باشد (شکل ۳). آنتالپی دیفرانسیل به ازای هر مول آب یا هر گرم آب بیان می شود (همچنین به عنوان آنتالپی مختلط نیز شناخته می شود [۸۴]) آنتالپی خیس شدن به کل گرمای صادر شده از یک ماده جامد، در زمانی که در یک مقدار از رطوبت تعادل اولیه به اشباع کامل با آب می رسد، اشاره دارد. این مقدار در هر گرم ماده جامد خشک بیان می شود.



شکل ۳. آنتالپی جذب دیفرانسیل (راست) که از معادله کلازیوس-کلاپیرون^۳ بر روی داده های ایزوترم جذب (سمت چپ) پس از جایگذاری ایزوترم ABC (معادله ۴ و بخش ۳-۳) به دست آمده است [۸۵]. علاوه بر این، آنتالپی جذب تفاضلی^۴ تعیین شده توسط یک کالریمتر جذب مستقیم نیز نشان داده شده است. داده های ایزوترم جذب برای صنوبر [۸۶] و داده های کالریمتری جذب برای کاج اسکاتلندی [۸۴] می باشند.

¹ The integral enthalpy of sorption

² differential enthalpy of sorption

³ Clausius-Clapeyron equation

⁴ Differential sorption enthalpy



اولین همایش ملی فناوری های نوین در سازه های چوبی و مهندسی مبلمان با رویکرد فنی و مهارتی
۲۸ آذر ۱۴۰۲
ایران - تهران

روش دوم شامل تجزیه و تحلیل داده های جذب به دست آمده در دماهای چندگانه است (شکل ۳). فعالیت رطوبت، a_w (یا رطوبت نسبی) نشانگر نسبت فشار جزئی بخار آب در حالت تعادل با ماده در دمای ثابت به فشار اشباع بخار آب (بخار در حالت تعادل با آب مایع خالص) در همان دما می باشد. لگاریتم طبیعی فعالیت رطوبت مورد نیاز برای دستیابی به یک رطوبت تعادل مشخص، در برابر دمای مطلق معکوس رسم می شود. سپس آنتالپی دیفرانسیل جذب برای یک رطوبت تعادل معین را می توان با معادله کلازیوس-کلاپیرون محاسبه کرد:

$$\Delta_{sorp}H = R \left. \frac{d \ln a_w}{d(1/T)} \right|_{u_{eq}} \quad (\text{معادله ۱})$$

که در آن R (8.31446 J mol⁻¹ K⁻¹) نشان دهنده ثابت گاز و T بیانگر دمای مطلق است.

معادله (۱) با فرض این که بخار آب را می توان با قانون گاز ایده آل توصیف کرد و حجم مولی آب جذب شده در مقایسه با حجم مولی بخار آب ناچیز است، قابل اعتماد است. این فرضیات تقریبی در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد معقول و قابل اعتماد هستند اما در دماهای بالاتر خطا ایجاد می کنند. یکی دیگر از محدودیت های معادله (۱) در عمل این است که در محدوده دمایی زیاد، آنتالپی مستقل از دما نیست. به عنوان مثال، آنتالپی تبخیر آب خالص بین ۲۵ درجه سانتیگراد تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد، ۸ درصد تغییر نشان می دهد. لازم به ذکر است که معادله کلازیوس-کلاپیرون نیازمند مقادیر فعالیت آب در یک مقدار رطوبت تعادل ثابت می باشد که اغلب به درونیابی بین داده های اندازه گیری شده نیاز دارد. علاوه بر مقادیر آنتالپی، یک کمیت ترمودینامیکی مهم به نام انرژی جذب گیبس^۱، $(\Delta_{sorp}G)$ است که در هر مول آب یا هر گرم آب بیان می شود. این کمیت بیانگر تفاوت بین پتانسیل شیمیایی آب جذب شده در چوب در حالت رطوبت تعادل و آب مایع خالص در همان دما می باشد. انرژی جذب گیبس با معادله ۲ محاسبه می شود:

$$\Delta_{sorp}G = RT \ln a_w \quad (\text{معادله ۲})$$

انرژی جذب گیبس منفی است، که نشان می دهد، فرآیند جذب در چوب بصورت خود به خود اتفاق می افتد (یک فرآیند ارادی نیست). از نظر ترمودینامیکی آب جذب شده در چوب، بهتر و مطلوب تر از آب مایع خالص است. با نزدیک شدن فعالیت آب به واحد ۱، انرژی جذب گیبس به سمت صفر میل می کند. آنتروپی دیفرانسیل جذب $(\Delta_{sorp}S)$ ، بیانگر درجه اختلال آب جذب شده در چوب نسبت به آب مایع خالص می باشد و با استفاده از رابطه کلی زیر (معادله ۳) قابل محاسبه است:

$$\Delta_{sorp}G = \Delta_{sorp}H - T \Delta_{sorp}S \quad (\text{معادله ۳})$$

منابع علمی چندانی در زمینه اندازه گیری مستقیم آنتالپی جذب آب در چوب با استفاده از کالریمتری وجود ندارد [۶، ۱۵، ۸۷، ۸۸] و بیشتر مقادیر آنتالپی جذب آب در چوب از معادله کلازیوس-کلاپیرون مشتق شده اند [۸۹، ۹۰، ۹۱، ۹۲].

¹ the Gibbs energy of sorption



با این حال، بکارگیری و توسعه کالری سنجی جذب [۹۳،۹۴،۹۵] در دو دهه گذشته فرصت های جدیدی را برای اندازه گیری های مستقیم فراهم کرده است و این پیشرفت می تواند درک بهتر و موثرتر واکنش های مابین چوب و رطوبت را [۸۴] علاوه بر چوب های طبیعی، در انواع چوب اصلاح شده با مواد مختلف حفاظتی نیز به همراه داشته باشد.

۳-۳- مدل های جذب تعادل

از مدل های جذب تعادل اغلب برای پیش بینی میزان رطوبت تعادل در محیط های خاص و برای تفسیر فیزیکی واکنش بین چوب و آب استفاده می شود. این مدل ها، رطوبت تعادل را تابعی از دما و رطوبت نسبی توصیف می کنند. مدل های متعددی در منابع علمی منتشر شده وجود دارد. به عنوان مثال، ون دن برگ و بروین^۱ [۹۶] به بررسی ۷۷ مدل مختلف پرداختند و از بین آنها چندین مدل از آن زمان تاکنون توسعه یافته است. مدل های آزمایشی مختلفی از نظر تناسب با داده های جذب برای چوب مورد ارزیابی قرار گرفته اند [۹۷،۹۸،۹۹،۱۰۰].

مدل های دیگر از نظریه هایی مشتق شده اند که فرآیند جذب را در یک سیستم فیزیکی ایده آل توصیف می کنند، که در این میان می توان به مدل های مختلفی از جمله مدل های معروفی مانند مدل های همدمای گوگنهایم-آندرسون-دو بوئر^۲ [۱۰۱، ۱۰۲، ۱۰۳، ۱۰۴]، هیلوود-هوربین^۳ [۱۰۵] و دنت^۴ [۱۰۶] اشاره کرد. در منابع علمی، این مدل ها اغلب برای پیش بینی ویژگی های چوب مانند ظرفیت مونو لایه^۵، که بیانگر تعداد مکان های جذب موجود در ماده است، مورد استفاده قرار می گیرند. تایبرینگ و همکاران [۱۰۷] دوازده مدل جذب تعادل، از جمله مدل های ایزوترم گوگنهایم-آندرسون-دو بوئر، هیلوود-هوربین و دنت را به داده های ایزوترم جذب بخار آب با کیفیت بالا برای چوب در دماهای متعدد تعمیم دادند. خواص فیزیکی پیش بینی شده توسط مدل ها با مقادیر مستقل اندازه گیری شده برای دسترسی پذیری هیدروکسیل، مقادیر نسبی آب اولیه و ثانویه، و آنتالپی تفاضلی جذب، مقایسه شدند و نتایج نشان داد که هیچ یک از مدل های مذکور نتوانستند هیچ یک از خواص فیزیکی مذکور را به طور دقیق پیش بینی کنند. تحلیل دقیق اختلافات نشان داد که اختلاف بین مقادیر پیش بینی شده (توسط مدل های مذکور) و مقادیر بدست آمده از آزمایشات را نمی توان به خطای آزمایشگاهی نسبت داد. بنابراین، باید نتیجه گرفت که این مدل های جذب تعادل، علیرغم تناسب خوبی که ارائه می دهند، برای آب موجود در دیواره های سلولی چوب، معتبر نیستند. با این حال، این مدل ها را می توان به یک فرم ریاضی عمومی تقلیل داد:

$$\frac{a_w}{u_{eq}} = Aa_w^2 + Ba_w + C \quad (\text{معادله ۴})$$

¹ van den Berg and Bruin

² the Guggenheim-Anderson-de Boer

³ Hailwood-Horrobin

⁴ Dent

⁵ The monolayer capacity



که در آن A ، B و C پارامترهای تنظیم مستقل هستند. زلینکا و همکاران [۸۵] پیشنهاد کردند که این ایزوترم (ABC) می تواند برای کاربردهای عملی و آزمایشگاهی مفید باشد و مستقل از چارچوب های تئوریک (نادرست) سایر مدل ها است.

بسیاری از مدل های دیگر هم که برای جذب بخار آب در چوب در دهه ۱۹۸۰ ارائه شده بودند نیز مورد بررسی قرار گرفتند [۹۸، ۹۹، ۹۹] و با اینکه برخی از این مدل ها تناسب تجربی خوبی را ارائه می دهند، اما هیچ کدام به طور مستقل برای جذب آب در چوب تأیید نشده اند. از آن زمان، چندین مدل، توسعه یافته و روی چوب اعمال شده است. مدل کار سطح اضافی [۱۰۸، ۱۰۹] بر اساس یک تابع ترمودینامیکی است که مستقیماً از مقادیر اندازه گیری شده محاسبه می شود. با این حال، تفسیر این مدل شامل مشکلی است که در بالا توضیح داده شد، که ظرفیت مونو لایه ای برای آب در چوب به دست آمده از این مدل نسبتاً مشابه با ظرفیت محاسبه شده توسط مدل های ایزوترم گونهایم-اندرسون-دو بوئر، هیلود-هوربین و دنت است که با اندازه گیری های مستقل دسترسی پذیری هیدروکسیل، همخوانی و مطابقت ندارند.

مدل اشغال محل جذب [۱۱۰، ۱۱۱] تقریباً با اندازه گیری های دسترسی پذیری هیدروکسیل سازگار است، وابستگی دمایی ایزوترم های جذب آب را توضیح می دهد و راهی برای کمی کردن (کمیت قابل محاسبه) هیستریزیس جذب نیز ارائه می کند. مدل دیگری از "معادله رویکرد حالت" [۱۱۲] که بر اساس متعادل سازی نیروهای شیمیایی، کلئیدی و مکانیکی در مقیاس های طولی چندگانه است و از هندسه های ساده سازی شده و ایده آل برای نمایش پلیمرهای دیواره سلولی چوب استفاده می کند نیز وجود دارد. این معادله، وابستگی دمایی ایزوترم های جذب آب و واکنش پذیری ناشی از جذب را توضیح می دهد، اما به توضیح در خصوص هیستریزیس جذب نمی پردازد. با اینکه این نگرش ها و رویکردها امیدوارکننده به نظر می رسند، اما داده های بدست آمده از جذب در دماهای چندگانه که برای مقایسه مورد استفاده قرار می گیرند، قابل اتکا و اعتماد نیستند [۷۸]. و از اینرو توسعه و بررسی بیشتر این رویکردها و همچنین مقایسه آن ها با اندازه گیری های مستقل قابل اعتماد مورد نیاز می باشد. به طور خلاصه می توان گفت که یک مدل فیزیکی معتبر می تواند به درستی مکان های جذب مولکولی، مقادیر مختلف آب دیواره سلولی و انرژی واکنش و برهم کنش بین آب و چوب را محاسبه کند. علاوه بر این، نقش واکنش پذیری ناشی از جذب آب، انتقال شیشه ای پلیمرهای آمورف دیواره سلولی چوب و هیستریزیس جذب را نیز تشریح می کند.

۳-۴- محدوده فوق هیگروسکوپیک

چوب در حالت تعادل با مقادیر بالای رطوبت نسبی، علاوه بر اینکه حاوی آب در دیواره سلولی است، در ساختار متخلخل ماکروسکوپی خود یعنی حفرات سلولی و روزنه های بین سلولی نیز حاوی آب آزاد (مویرگی) نیز می باشد. مقدار آب آزاد قابل جذب در حفرات سلولی و بین سلولی چوب، ارتباط نزدیکی با دانسیته آن دارد، بطوریکه هرچقدر دانسیته یک گونه چوبی کمتر باشد، فضای خالی ماکروسکوپی بیشتری برای اشغال شدن با آب آزاد در دسترس خواهد بود. ایجاد تعادل بین آب آزاد مایع و رطوبت نسبی را می توان با استفاده از معادله ۵ (معادله کلین) [۱۱۳] توصیف کرد:

$$\ln(a_w) = -\frac{\gamma M_w \cos \theta}{R \rho_w T} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{معادله ۵})$$

¹ The excess surface work model

² The sorption site occupancy model



که در آن a_w (-) فعالیت آب (تبادل در رطوبت نسبی)، γ ($N m^{-1}$) کشش سطحی آب، Mw (0.18 کیلوگرم بر مول) جرم مولی آب، θ زاویه تماس (رادیان)، ρw چگالی آب (کیلوگرم بر متر مکعب)، $r1$ و $r2$ دو شعاع اصلی انحنای فاز مشترک بخار و مایع هستند. قابل ذکر است که برای حفرات شکافی شکل، $r2 = \infty$ و برای حفرات استوانه‌ای $r1 = r2$ با هم برابر هستند.

بنابراین، اگر فضای خالی حاوی آب، کوچکتر از اندازه تعریف شده توسط شعاع اصلی انحنا باشد، آب مایع موجود در حفرات سلولی می‌تواند با مقادیر رطوبت نسبی کمتر از ۱۰۰٪ در تعادل باشد. اگر این شرایط برقرار باشد، آب موئینگی در مواد متخلخل در اثر تراکم مویرگی بوجود می‌آید، یعنی در حفرات، بخار آب به صورت آب مایع متراکم می‌شود. هرچه رطوبت نسبی بالاتر باشد، حفرات بزرگتر می‌توانند آب موئینگی را در تعادل با محیط اطراف در خود جای دهند. از آنجائیکه حفرات موجود در ساختار چوب عمدتاً دارای ابعاد میکرومتری هستند، تعادل بین آب موئینگی در این حفرات و رطوبت نسبی محیط فقط در مقادیر بسیار بالای رطوبت یعنی در رطوبت نسبی بالای ۹۹٪ قابل مشاهده است [۲۶، ۱۱۴]. بررسی حالت‌های تعادل رطوبت در محدوده با "فوق هیگروسکوپیک"، نیازمند روش‌های آزمایشگاهی و تجربی متفاوتی نسبت به روش‌های مورد استفاده در محدوده هیگروسکوپیک می‌باشد. و دلیل عمده آن نیز مربوط به مشکلاتی است که در نگهداری شرایط رطوبتی پایدار در محدوده نزدیک به نقطه اشباع وجود دارند و با روش‌های معمولی متعادل‌سازی رطوبت مانند استفاده از محلول‌های نمک اشباع، قابل دستیابی نیستند [۲۶، ۷۸]. در عوض، از تکنیک‌های صفحه فشار و غشای فشار^۱ که در ابتدا برای استفاده در علم خاک توسعه یافته بودند، می‌توان در این زمینه استفاده کرد. این دو تکنیک متکی بر کنترل انحنای منیسک آب^۲ (هلال آب) بواسطه فشار اعمال شده برای تولید رطوبت نسبی ویژه بسیار بالا، که مربوط به فشار اعمال شده می‌باشد، هستند:

$$\ln(a_w) = -\frac{M_w \Delta P}{RT \rho_w} \quad (\text{معادله ۶})$$

که ΔP بیانگر فشار نسبت به فشار اتمسفر (پاسکال) است. حداکثر فشار قابل اعمال در تکنیک صفحه فشار حدود ۱۵ بار است که با رطوبت نسبی ۹۸/۹٪ در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد مطابقت دارد؛ در حالی که تکنیک غشای فشار می‌تواند فشارهای اعمال شده را تا ۱۰۰ بار که با رطوبت نسبی حدود ۹۲/۹٪ مطابقت دارد، تحمل کند [۲۶]. به منظور ساخت ایزوترم‌های جذب در محدوده فوق هیگروسکوپیک، نمونه‌ها در چندین سطح مختلف فشار (رطوبت نسبی) متعادل‌سازی شده و جرم تعادل آنها تعیین می‌شود.

۴- نقطه اشباع الیاف و حداکثر مقدار رطوبت دیواره سلولی

نقطه اشباع فیبر یا (FSP) یک مفهوم مهم در روابط چوب و رطوبت است. علیرغم اهمیت عملی و تئوریک آن، مطالب کمی در متون تخصصی مربوط به علم چوب در مورد چگونگی تعریف و اندازه‌گیری FSP وجود دارد. در ادامه، در مورد تعریف اصلی نقطه اشباع الیاف صحبت می‌کنیم و در خصوص اینکه چگونه این تعریف ممکن است تا حدی دلیل اصلی عدم توافق و تفاهم درخصوص تعریف نقطه اشباع الیاف در بین محققین و نویسندگان مختلف گردد، بحث می‌کنیم.

۱-۴- تعریف اصلی نقطه اشباع الیاف

¹ the pressure plate and pressure membrane techniques

² water menisci



اولین تعریف برای *FSP* توسط تیمن^۱ در سال ۱۹۰۶ ارائه شد [۴] که تأثیر رطوبت بر مقاومت و سفتی چوب را بررسی کرد. او مشاهده کرد که مقاومت نهایی^۲ چوب با رسیدن به یک محدوده رطوبتی ثابت می ماند و با افزایش رطوبت از آن نقطه، دیگر تغییری در این مقاومت دیده نمی شود و در محدوده رطوبتی کمتر از این نقطه، مقاومت چوب کاملاً وابسته به تغییرات رطوبت می باشد. تیمن تأثیر این نقطه یا آستانه رطوبتی بر مقاومت نهایی چوب را با تعریف *FSP* توسط کلمات زیر بیان کرد:

در هنگام خشک کردن یک تکه چوب مرطوب، از آنجایی که آب آزاد باید قبل از رطوبت جذب شده در دیواره سلولی تبخیر شود، دوره ای وجود خواهد داشت که در طی آن، علیرغم مقادیر مختلف رطوبتی، مقاومت چوب ثابت می ماند و هیچ تغییری نشان نمی دهد. اما به محض اینکه آب آزاد خارج شد و دیواره های سلولی شروع به خشک شدن کردند، مقاومت چوب شروع به افزایش خواهد کرد، این نقطه همان نقطه اشباع فیبر می باشد.

این جملات اولین تعاریف ارائه شده در خصوص *FSP* بودند که در متون تخصصی چوب به روش های مختلفی تفسیر و بازتفسیر شده اند. نکته مهم این است که باید توجه داشت که تعریف تیمن در واقع سه حالت مختلف را توصیف می کند و تلویحاً فرض می کند که در مقادیر رطوبتی یکسان یافت می شوند. او شرایطی را توصیف می کند که در آن با کاهش رطوبت در چوب، مقاومت ها شروع به تغییر می کنند و این دقیقاً همان چیزیست که او در نتایج آزمایشات خود مشاهده کرد. تعریف تیمن از *FSP* بیانگر حالتی است که در آن، تغییرات ویژگی های مقاومتی در چوب شروع می شود و نشان دهنده حالتی است که در آن آب موئینگی در چوب وجود ندارد اما دیواره های سلولی کاملاً از آب اشباع شده اند.

از زمان انجام مطالعات تیمن که بیش از ۱۰۰ سال از آن می گذرد، نتایج تجربی نشان داده اند که مقادیر رطوبتی که در آن ویژگی های فیزیکی، مانند ابعاد، شروع به تغییر می کنند، همان رطوبتی نیست که در آن دیواره های سلولی کاملاً از آب اشباع هستند [۱۱۴، ۱۱۵، ۱۱۶، ۱۱۷]. بنابراین، می توان نتیجه گرفت، تعریفی که از تیمن برای نقطه اشباع فیبر ارائه داده است، نمی تواند واقعی باشد. با این حال، *FSP* اغلب برای گونه های مختلف چوب و چوب های اصلاح شده، اندازه گیری و گزارش می شود. از اینرو نباید از وجود طیف گسترده ای از روش های اندازه گیری و گزارش های ارائه شده برای *FSP* تعجب کرد.

۴-۲- تفاسیر متعاقب از نقطه اشباع فیبر

روش های مختلفی برای تعیین *FSP* مورد استفاده قرار گرفته است. از آنجائیکه تعریف متناسبی برای *FSP* وجود ندارد، هر یک از این روش ها حاوی پیش فرض هایی در مورد مفهوم *FSP* هستند. تیمن تعریف خود از *FSP* را بر مبنای مشاهداتش از مقاومت چوب ارائه کرد. با این حال، بسیاری از خواص چوب، حول یک رطوبت معین، در رفتار خود تغییراتی را نشان می دهند. برخی از محققان تعاریف خود از *FSP* را، بر اساس مقاومت یا سفتی چوب [۴، ۱۱۸]، تغییرات ابعادی [۱۲۰، ۱۱۹] و هدایت الکتریکی [۱۲۳، ۱۲۲، ۱۲۱] ارائه کرده اند. این روش ها بر بخشی از تعریف تیمن که تغییر در ویژگی چوب را توصیف می کند، متمرکز شده اند.

از این رو، در این مطالعات، *FSP* به عنوان مقدار رطوبت در نقطه تقاطع بین محدوده مقدار رطوبتی که در آن ویژگی فیزیکی تغییر می کند و محدوده ای که در آن ثابت است، شناسایی شد، همانطور که در شکل ۴ - الف نشان داده شده است. بنابراین، در این مطالعات، *FSP* به

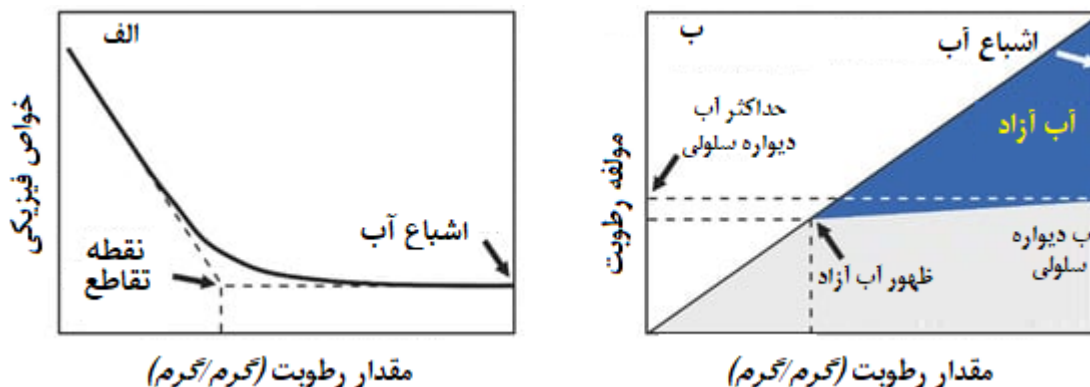
¹ Tiemann

² crushing strength



اولین همایش ملی فناوری های نوین در سازه های چوبی و مهندسی مبلمان با رویکرد فنی و مهارتی
۲۸ آذر ۱۴۰۲
ایران - تهران

عنوان نقطه تقاطع رطوبتی در نظر گرفته می شود که در یک محدوده آن خواص فیزیکی تغییر می کند و در محدوده دیگر آن، ثابت است (همانطور که در شکل ۴-الف نشان داده شده است).



شکل ۴- حالت های رطوبت در چوب براساس تعاریف مختلف نقطه اشباع الیاف (FSP). الف: اندازه گیری ویژگی فیزیکی و ب: تقسیم آب در چوب به آب آزاد و آب دیواره سلولی. در شکل الف، FSP به عنوان میزان رطوبت در نقطه تقاطع دو محدوده خطی تعریف می شود، در حالی که در شکل ب، FSP به عنوان حداکثر رطوبت دیواره سلولی یا محدوده ای از رطوبت که در آن، آب آزاد ظاهر می شود، تعریف می گردد. توجه داشته باشید که تعاریف مختلف به وضعیت رطوبتی یکسان در چوب اشاره نمی کنند.

در مقابل، روش های دیگری نیز برای اندازه گیری رطوبت اشباع دیواره سلول چوبی مورد استفاده قرار گرفته اند که تیمن در تحقیقات خود به آن ها اشاره کرده است. از روش های مذکور می توان به کالریمتری اسکن تفاضلی (DSC) [۱۲۴، ۱۲۵، ۱۲۶، ۱۲۷]، ریلکسومتری طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای با میدان کم^۲ [۱۲۸، ۱۲۹، ۱۳۰، ۱۳۱، ۱۳۲]، و حذف املاح [۱۲۶، ۱۳۳، ۱۳۴، ۱۳۵] اشاره کرد. در این روش ها معمولاً از یک نمونه کاملاً اشباع از آب در حداکثر رطوبت خود استفاده می شود. در این سه روش، مقدار آب آزاد نمونه محاسبه شده و با تفاضل این مقدار از رطوبت کل می توان میزان رطوبت دیواره سلولی را تعیین کرد. اگر چوب کاملاً از آب اشباع شده باشد، این روش ها حداکثر رطوبت دیواره سلولی را تعیین می کنند (همانطور که در شکل ۴-ب نشان داده شده است). البته با استفاده از برخی از روش ها همچنین می توان میزان رطوبت دیواره سلولی را در حالت های غیر اشباع نیز اندازه گیری کرد، به عنوان مثال، با روش های DSC و NMR با میدان کم، می توان میزان آب آزاد موجود را تعیین کرد. یا این طریق، حالت در نظر گرفته شده توسط تیمن، در جایی که آب آزاد برای اولین بار در مقادیر قابل توجهی ظاهر می شود، می تواند تعیین گردد (شکل ۴-ب)؛ با این حال، این موضوع مستلزم متعادل سازی دقیق نمونه ها برای جلوگیری از گرادیان رطوبت (جهت جلوگیری از بروز اشتباه در نتایج حاصله) است.

۳-۴- حداکثر رطوبت دیواره سلولی

در بخش های قبلی، مشکلات مربوط به استفاده از اصطلاح "نقطه اشباع الیاف" بیان شد. تعریف اولیه این اصطلاح شامل یک تعادل ضمنی بین سه حالت آب قابل حضور در چوب بود که بعداً مشخص شد نادرست است. بنابراین، لازم است بین نقطه تقاطع برای "تغییرات

¹ Differential Scanning Calorimetry

² Low-Field NMR (Nuclear Magnetic Resonance) Relaxometry



ویژگی چوب و "حداکثر رطوبت دیواره سلولی" تمایز قائل شد. برای شفافیت موضوع، اگر میزان رطوبت دیواره سلولی در حالت اشباع از آب باشد (که به عنوان مثال با یکی از روش های **DSC** و **NMR** با میدان کم و یا حذف املاح اندازه گیری می شود)، بهتر است به طور مداوم این میزان رطوبت را «حداکثر رطوبت دیواره سلولی» بنامیم. شاید بهتر است استفاده از اصطلاح "**FSP**" را برای اندازه گیری هایی که شامل تغییرات در خواص مکانیکی و ابعاد چوب هستند، اختصاص داد تا از سردرگمی بیشتر جلوگیری شود.

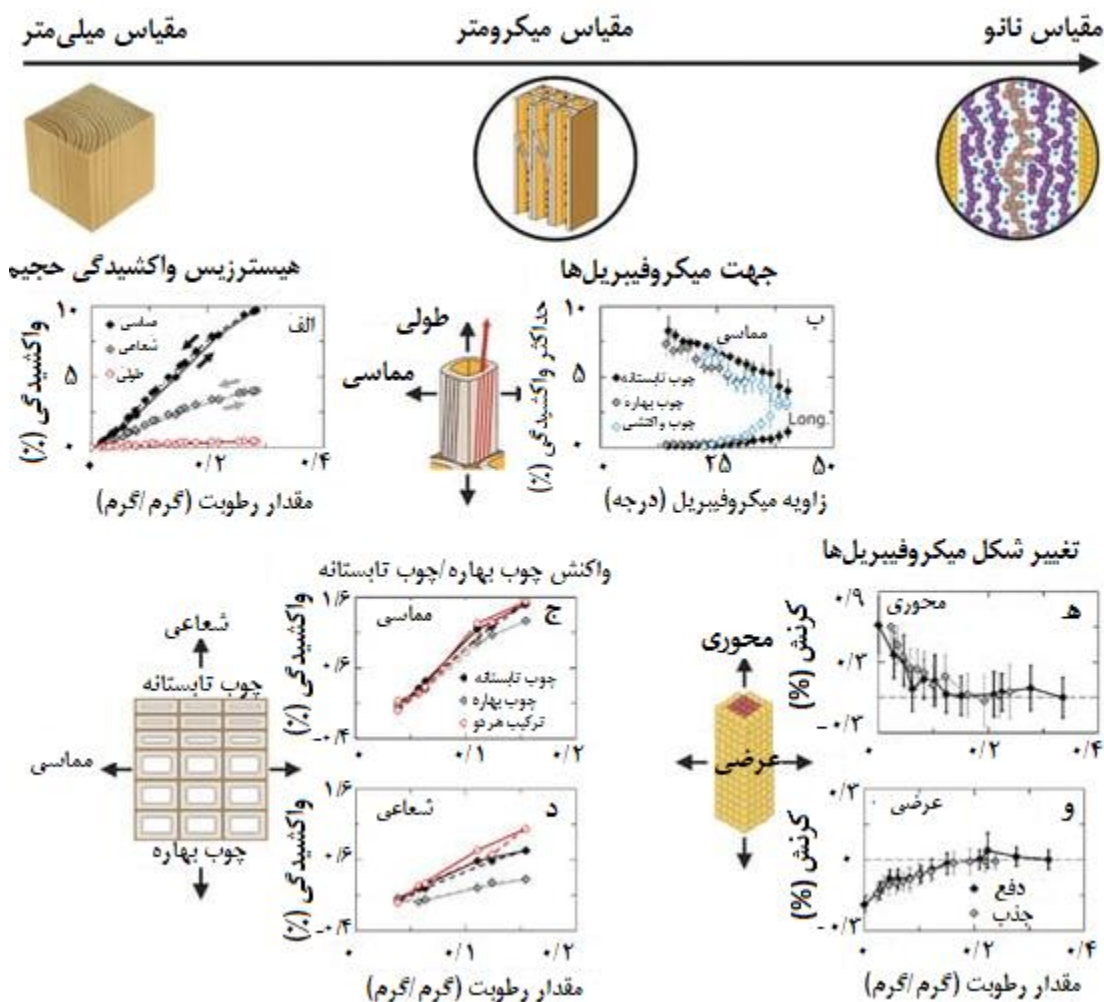
۵- همکشیدگی و واکشیدگی ناشی از رطوبت

همکشیدگی و واکشیدگی می تواند به تغییر حجم یا تغییر در یک بعد (مثلاً در جهت شعاعی، مماسی یا طولی) اشاره داشته باشد. واکشیدگی به تغییر حجم یا تغییر طول چوب نسبت به همان ابعاد در حالت خشک بیان می شود، در حالی که همکشیدگی بیانگر تغییر حجم یا طول نسبت به همان ابعاد در حالت کاملاً اشباع از آب تعریف می شود. زمانی که آب توسط دیواره سلولی جذب می شود، چوب واکشیده می شود و هنگامی که آب از دیواره سلولی خارج می گردد، چوب همکشیده می شود. در حالت خشک، دیواره های سلولی چوبی تقریباً غیر متخلخل هستند [۱۳۶، ۱۳۷، ۱۳۸]، بنابراین جذب مولکول های آب در دیواره های سلولی سبب ایجاد نانو منافذ در دیواره های سلولی [۱۳۹] شده و باعث انبساط ماده (واکشیدگی) می گردد. پس از این واکشیدگی اگر چوب آب را از دست دهد (دفع رطوبت)، نانو منافذی که در اثر جذب آب ایجاد شده بودند، حال در اثر انقباض (همکشیدگی) از بین خواهند رفت. در بخش های بعدی، مکانیسم های فیزیکی دخیل در همکشیدگی و واکشیدگی در مقیاس های متعدد و هرسونا یکسانی آن ها، مورد بحث قرار خواهند گرفت.

۱-۵- همکشیدگی و واکشیدگی در مقیاس های متعدد

همکشیدگی و واکشیدگی را می توان در تمام مقیاس های طولی چوب، از مقیاس نانو تا مقیاس های حجمی بزرگ مشاهده کرد. برای چوب حجمی، تغییرات ابعادی با میزان رطوبت در محدوده ۰/۰۵ گرم/گرم تا ۰/۲۵ الی ۰/۳ گرم/گرم تقریباً همبستگی خطی دارد [۱۴۰، ۱۴۱، ۱۴۲]. در محدوده فوق هیگروسکوپیک، جذب آب به طور همزمان در دیواره های سلولی و ساختار متخلخل ماکروسکوپی چوب اتفاق می افتد، اما فقط جذب در دیواره سلولی باعث تغییرات ابعادی می شود. بنابراین، همکشیدگی و واکشیدگی در محدوده فوق هیگروسکوپیک به عنوان تابعی از مقدار رطوبت کاهش می یابد، زیرا آب آزاد به طور فزاینده ای غالب می شود و تغییرات ابعادی در نهایت در رطوبت بالاتر از ۰/۴ الی ۰/۴۵ گرم/گرم کاهش می یابد [۱۴۰، ۱۴۱، ۱۴۲].

در مقیاس نانو، واکشیدگی منجر به افزایش فاصله بین میکروفیبریل های سلولز می شود، چراکه مولکول های آب به داخل این فیبریل ها نفوذ نمی کنند [۵۲، ۱۴۳]. علاوه بر این، نیروهای ایجاد شده در دیواره سلولی در طی همکشیدگی و واکشیدگی سبب تغییر شکل میکروفیبریل ها می شود [۱۴۴، ۱۴۵] (شکل ۵-ه و ۵-و).



شکل ۵- پدیده های متعددی که در واکشیدگی چوب از مقیاس ماکروسکوپی تا مقیاس نانو دخیل هستند. در مقیاس ماکرو، چوب حجیم، هیستریزیس واکشیدگی (الف) را نشان می دهد که بسته به پیشینه رطوبت، منجر به واکشیدگی متفاوت در رطوبت یکسان می گردد (فلش ها جهت جذب را نشان می دهند). در مقیاس میکرو، جهت غالب میکروفیبریل (ب)، یعنی زاویه میکروفیبریل، بر واکشیدگی در جهات مختلف سلول (که بصورت واکشیدگی مماسی و طولی نشان داده شده است) تأثیر می گذارد، و واکنش بین بافت نرم چوب اولیه (چوب بهاره) و بافت سفت تر چوب ثانویه (چوب تابسته) واکشیدگی در جهات مماسی (ج) و شعاعی (د) را تحت تأثیر قرار می دهد. در مقیاس نانو، تنش های واکشیدگی که ناشی از تغییرات رطوبت هستند، باعث تغییر شکل میکروفیبریل های سلولزی در جهات محوری (ه) و عرضی (و) می شوند. داده های بدست آمده: (الف): نونل [۱۴۶]، (ب) کاج رادپاتا [۱۴۷]، (ج)، (د) نونل نروژی [۱۴۸]، (ه)، (و) نونل نروژی [۱۴۴]. توجه داشته باشید که داده های مربوط به واکشیدگی در تصویر (ب) از داده های بدست آمده از کل همکشیدگی از شرایط سبز (اشباع) به شرایط خشک در کوره محاسبه شده اند، در حالی که داده های مربوط به واکشیدگی در تصاویر (ج، د) نسبت به ابعاد متعادل شده در رطوبت نسبی ۲۵٪ گزارش شده اند و مربوط به ابعاد در حالت خشک نمی باشند.



۲-۵- هرسونایکسان بودن^۱ همکشیدگی و واکشیدگی

چوب از نظر آناتومیکی در جهات مختلف به طور یکسان همکشیده و واکشیده نمی شود. در واقع، چوب در جهات مختلف، واکشیدگی بسیار متفاوت و چشمگیری دارد و می توان گفت علت آن تفاوت مواد تشکیل دهنده بافت چوب و قرارگیری آنها در جهات مختلف می باشد. در جهت طولی چوب، تغییرات ابعادی معمولاً بسیار کمتر از جهات شعاعی و مماسی است (شکل ۵-الف). نوع و زاویه جهت گیری میکروفیبریل های سلولزی در جهت طولی، علت تغییرات ابعادی ناچیز در این جهت است. اکثر میکروفیبریل های سلولزی با زاویه بسیار کم نسبت به جهت طولی قرار می گیرند که دارای اثر سفت کنندگی است. زاویه بین جهت طولی و جهت میکروفیبریل ها را زاویه میکروفیبریل (MFA^2) می گویند. برخی از سلول های چوبی، به عنوان مثال چوب فشاری در چوب های سوزنی برگ یا جوان چوب، نسبت به چوب های بالغ و نرمال، دارای زاویه میکروفیبریل بیشتری هستند (شکل ۵-ب)، این سلول های چوبی در جهت طولی تغییرات ابعادی بیشتری دارند، اما در عوض به دلیل افزایش سفتی حاصل از نوع قرارگیری میکروفیبریل ها، دارای تغییرات ابعادی کمتری در جهات شعاعی و مماسی می باشند [۱۴۷، ۱۴۹، ۱۵۰].

ناهمسان بودن واکشیدگی را نمی توان فقط به جهت گیری میکروفیبریل ها نسبت داد. همکشیدگی و واکشیدگی در جهات شعاعی و مماسی نیز متفاوت است و واکشیدگی مماسی حدود دو برابر بیشتر از واکشیدگی شعاعی است. هرسونایکسانی واکشیدگی چوب در چندین مقیاس طولی از لیف بسیار کوچک جدا شده از بافت چوب [۱۵۱] گرفته تا دسته الیاف جدا شده از چوب بهاره و تابستانه [۱۴۸، ۱۵۲، ۱۵۳] و قطعات و الوارهای حجیم چوبی [۱۵۴، ۱۵۵] در چندین مقیاس طولی مشاهده شده است. در مقیاس دیواره سلولی، آرایش میکروفیبریل ها در لایه های متحدالمرکز [۱۵۶] می تواند سبب ناهمسانی واکشیدگی برای مواد جدا شده دیواره سلولی گردد. با این حال، این مورد نمی تواند توضیح کافی برای علت اصلی زیاد بودن واکشیدگی مماسی نسبت به واکشیدگی شعاعی دیواره های سلولی (حدود دو برابر) باشد [۱۵۷، ۱۵۸، ۱۵۹]. در مقیاس نوع بافت چوب (بهاره و تابستانه)، تفاوت واکشیدگی در جهات مختلف چوب بهاره بیشتر از چوب تابستانه می باشد [۱۴۸، ۱۵۲، ۱۵۳، ۱۵۹، ۱۶۰] (شکل ۵-ج و ۵-د)؛ که علت آن می تواند اثر سفت کنندگی سلول های آرایش یافته در جهت شعاعی باشد و این سفتی در چوب تابستانه نسبت به چوب بهاره بیشتر است [۱۵۲، ۱۶۰]. هنگامی که در یک قطعه چوب بزرگ و حجیم، چوب بهاره و چوب تابستانه در مجاورت یکدیگر قرار می گیرند، همکشیدگی و واکشیدگی چوب بهاره و چوب نسبتاً سفت تر تابستانه بر هم اثر می گذارند و هرسونایکسان بودن واکشیدگی کلی را تحت تاثیر قرار می دهند [۱۴۸، ۱۵۲، ۱۵۸] (شکل ۵-ه و ۵-د). بنابراین، سازمان دهی ساختاری و تفاوت های موجود در سفتی مکانیکی بین عناصر چوبی (بیوپلیمرهای دیواره سلولی، لایه های دیواره سلولی، انواع بافت و غیره) می توانند بر تغییرات ابعادی در مقیاس های طولی متعدد (از مقیاس نانو تا چوب حجیم و الوار) تأثیر بگذارند. و این امر باعث پیچیده شدن مطالعه تغییرات ابعادی ناشی از تغییر رطوبت در چوب و تجزیه و تحلیل علل مکانیکی و فیزیکی اساسی موثر در کنترل آن می گردد [۱۶۱].

۳-۵- تغییر همکشیدگی و واکشیدگی با اصلاح چوب

برای مطالعه بیشتر مکانیسم های اساسی کنترل واکشیدگی و هرسونایکسانی آن، می توان از اصلاح چوب به عنوان ابزاری برای تنظیم خواص دیواره سلولی استفاده کرد [۵۳]. از آنجایی که مکانیک دیواره سلولی و در نتیجه واکشیدگی چوب به شیمی دیواره سلولی بستگی دارد، اصلاح چوب می تواند بر هر دو مورد تاثیر گذارد. یکی از اهداف اولیه در مبحث اصلاح چوب، تبدیل چوب به یک ماده با پایداری ابعادی بیشتر

¹ Anisotropy

² Microfibril Angle



بود [۱۶۲]. بنابراین، بسیاری از تغییراتی که فضای موجود برای دسترسی آب در داخل دیواره سلولی را محدود می کنند، سبب کاهش تغییرات ابعادی چوب به دلیل کاهش جذب آب می گردند. علاوه بر این، همچنین می توان فضای داخلی قابل دسترس برای آب در دیواره سلولی را با حذف انتخابی برخی از اجزای سازنده دیواره سلولی [۱۳۳] یا اصلاح حرارتی [۱۶۳] کاهش داد و چوب را اصلاح کرد. برای اصلاح حرارتی، واکنشیدگی به شرایط فرآیند اصلاح بستگی دارد، که می توان با کنترل میزان واکنش های پیوند عرضی در طی زمان اصلاح، واکنشیدگی را افزایش یا کاهش داد [۱۶۳]. پیوند عرضی بر سفتی دیواره سلولی تأثیر می گذارد و رهایی از تنش^۱ را محدود می کند، که می تواند با واکنش شیمیایی هیدروکسیل ها (به عنوان مثال گلیوکسال یا گلو تار آلدهید) نیز به دست آید [۱۶۴]. بنابراین، واکنشیدگی مواد دیواره سلولی را می توان با تنظیم ویژگی هایی مانند مکانیک دیواره سلولی و فضای داخلی قابل دسترس برای آب، حتی در صورتیکه دسترسی هیدروکسیل دیواره های سلولی اصلاح شده افزایش می یابد، دستکاری کرد، [۱۶۵].

۶- وابستگی به پیشینه رطوبت

یکی از علل پیچیدگی های مطالعه رطوبت در چوب، آگاهی از پیشینه حضور رطوبت در آن می باشد (یعنی بدانیم چوب قبلاً چندبار و از چه راه هایی رطوبت بدست آورده یا از دست داده است). بنابراین، میزان رطوبت در تعادل با یک رطوبت نسبی خاص، تنها به سطح رطوبت نسبی بستگی ندارد، بلکه به این بستگی دارد که آیا در حال حاضر یک قطعه چوب قبلاً مرطوبتر بوده و با دفع رطوبت از یک رطوبت تعادل بالاتر به حالت تعادل کنونی رسیده یا اینکه قبلاً دارای رطوبت کمتری بوده و با جذب رطوبت از یک رطوبت تعادل کمتر، به حالت تعادل کنونی رسیده است. این وابستگی به مسیر جذب و دفع رطوبت که پسماند جذبی (هیستریزیس) نامیده می شود، در مواد متخلخلی که با تغییرات رطوبت واکنشیده نمی شوند نیز مشاهده می شود. علاوه بر این، به نظر می رسد که چوب، هیستریزیس واکنشیدگی در مقیاس حجیم را نشان می دهد، یعنی تغییرات حجمی آن در اثر تغییرات رطوبت به این بستگی دارد که آیا با جذب رطوبت به تعادل رسیده است یا با دفع آن؟ بخش های زیر مکانیسم های زیربنایی هیستریزیس جذب در کل محدوده رطوبت و جنبه های روش شناختی مهم برای مطالعه مدل های پسماند جذب و هیستریزیس و همچنین هیستریزیس واکنشیدگی را مورد بحث قرار می دهند.

۱-۶- هیستریزیس جذب

اگرچه هیستریزیس جذب در کل محدوده رطوبتی مشاهده می شود، اما مکانیسم هایی که باعث ایجاد آن می شوند برای آب دیواره سلولی و آب آزاد متفاوت هستند. با اینکه هیستریزیس جذب در دیواره سلول های چوبی در محدوده جذب رطوبت به طور گسترده در علم چوب به رسمیت شناخته شده است، اما مکانیسم دقیق آن هنوز مبهم است. در طی دهه گذشته، چندین نظریه مختلف در این خصوص ارائه شده است. هیل و همکاران [۱۶۶] گفته اند که رطوبت تعادل، نتیجه انتقال شیشه ای در برخی از پلیمرهای چوبی در رطوبت های بالاتر است. در این چارچوب، پلیمرهای لاستیکی اجازه توزیع مجدد رطوبت را می دهند و گروه های هیدروکسیل بیشتری را در دسترس قرار می دهند. چن و همکاران [۱۶۹] از شبیه سازی دینامیک مولکولی برای بررسی هیستریزیس استفاده کردند و دریافتند که مناظر شبکه پیوند هیدروژنی و انرژی سلولز از نظر جذب و دفع متفاوت هستند. همچنین انگلوند و همکاران [۱۷] بیان کردند که حالت انرژی در جذب و دفع متفاوت است و این تفاوت ها را به یک اثر مکانیکی نسبت دادند که در آن تنش های مکانیکی ناشی از واکنشیدگی بر میزان رطوبت تعادل تأثیر می گذارد.

¹ Stress Relaxation



مکانیسم هیستریزیس جذب در آب مایع (موئینگی) نسبتاً به خوبی شناخته شده است، اما اطلاعات کمی در مورد میزان آن وجود دارد. جذب موئینگی رطوبت در چوب توسط معادله کلون کنترل می شود، (به معادله ۵ در بخش ۳-۴ مراجعه کنید). از آنجایی که بسیاری از کوچکترین منافذ چوب در خارج از دیواره سلولی، شعاعی در حدود ۱ میکرومتر دارند، تراکم مویرگی تنها می تواند در رطوبت های نسبی بالای ۹۹٪ کمک قابل توجهی کند [۱۶۷]. معادله کلون پیش بینی می کند که مواد متخلخل، از جمله چوب، هیستریزیس در سطوح بالای رطوبت نسبی را زمانی که منافذ بزرگ دارای دهانه کوچکی باشند، نشان می دهند. این مورد در چوب است که در آن حفراتی با شعاع بزرگ (بیشتر از ۱۰ میکرومتر) از طریق منافذ حاشیه دار به سایر حفرات سلولی متصل می شوند. این پدیده "اثر بطری جوهر" نامیده می شود و به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۶۸، ۱۶۹، ۱۷۰]. از آنجایی که بیشتر حجم منافذ چوب از حفرات سلولی متصل به دهانه های گلوگاه کوچک تشکیل شده است، میزان هیستریزیس جذب در محدوده فوق هیگروسکوپیک، بسیار بیشتر از ناحیه هیگروسکوپیک است [۲۶].

اندازه گیری هیستریزیس در محدوده فوق هیگروسکوپیک پیچیده تر از جمع آوری ایزوترم جذب در محدوده هیگروسکوپیک (بخش ۳-۴) است و بنابراین داده های کمتری در نشریات و مقالات موجود است [۱۶۸]. فردریکسون و طبرینگ [۱۱۴] اندازه گیری های صفحه فشار جذب و دفع را انجام دادند و هیستریزیس را در محدوده فوق هیگروسکوپیک بررسی کردند. با این حال، به دلیل جنبه های روش شناختی، از نمونه های نازک استفاده کردند که امکان دسترسی کامل به تمام تراکئیدها را فراهم کرد و بواسطه جریان رطوبت حفره به حفره از طریق منافذ حاشیه دار، اثرات بطری جوهر را حذف کرد. بنابراین، تمرکز این مطالعه بر روی هیستریزیس در رطوبت دیواره سلولی بود و هیستریزیس در آب آزاد در این اندازه گیری ها نادیده گرفته شد.

۲-۶- احتیاط و مراقبت در هنگام اندازه گیری ایزوترم های دفع

ایزوترم های دفع، یکی از جنبه های مهم هیستریزیس جذب به شمار می آیند. در حال حاضر، بیشتر داده های گزارش شده مربوط به جذب بخار آب، به عنوان توازن جذب خودکار (که اغلب به عنوان جذب بخار پویا یا DVS نامیده می شود) مورد استفاده قرار می گیرند [۷۷، ۸۱، ۸۲]. این اندازه گیری ها با ابزاری انجام می شوند که در آن نمونه در معرض جریان ثابت گاز با رطوبت نسبی مشخصی قرار می گیرد و تغییرات جرم نمونه به طور مداوم ثبت می شود. چنین ابزارهایی به محققان این امکان را می دهند که داده ها را در محدوده جذب رطوبت (رطوبت نسبی ۰٪ تا ۹۵٪) به راحتی جمع آوری کنند. عموماً این اندازه گیری ها، داده های جمع آوری شده را که از رطوبت نسبی ۰٪ شروع می شود، در مراحل رطوبت نسبی ۵٪ یا ۱۰٪ نشان می دهند، تا اینکه رطوبت نسبی تا حدود ۹۰٪ الی ۹۵٪ افزایش یابد، سپس رطوبت نسبی را بطور معکوس در همان مراحل کاهش می دهد تا مجدداً رطوبت نسبی به ۰٪ برسد. داده های حاصل از مراحل افزایشی (افزایش رطوبت نسبی) به عنوان منحنی جذب، رسم می شوند و داده های جمع آوری شده از ۹۵٪ (یا ۹۰٪) به سمت رطوبت نسبی پائین تر به عنوان ایزوترم دفع، برچسب گذاری می شوند. با این حال، از آنجایی که دیواره های سلولی در این محدوده رطوبتی کاملاً اشباع نشده اند [۲۶، ۱۱۴]، ایزوترم دفع جمع آوری شده از رطوبت نسبی ۰٪ تا ۹۵٪ و همچنین معکوس آن یعنی از ۹۵٪ تا ۰٪، با ایزوترم جمع آوری شده از یک نمونه چوبی که در حالت کاملاً اشباع از آب قرار دارد، یکسان نخواهد بود [۱۱۴] (همانطور که در شکل ۶-الف نشان داده شده است). در نتیجه، نتایج مربوط به هیستریزیس جذب بویژه در سطوح رطوبتی بالاتر،

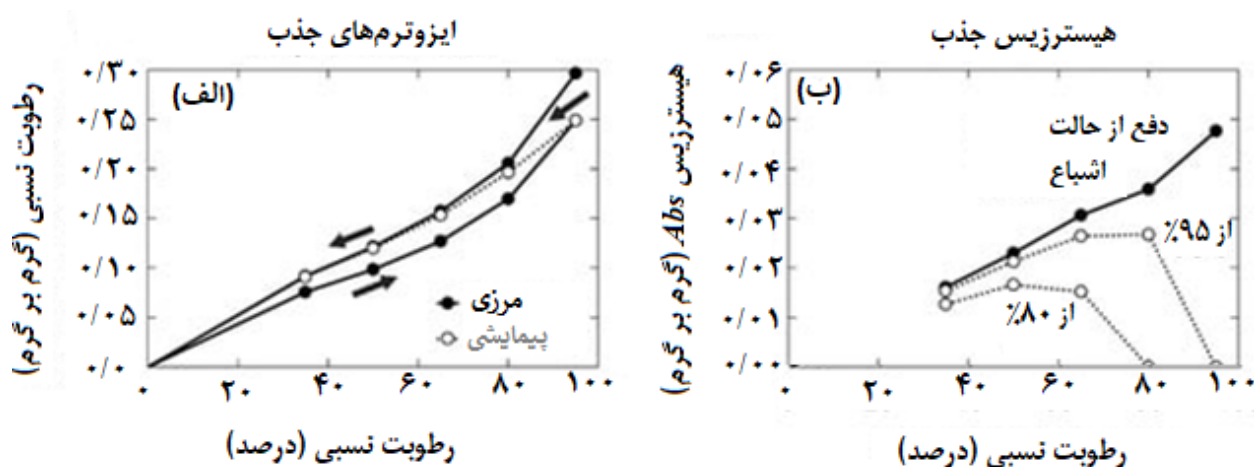
¹ Ink Bottle Effect

² Dynamic Vapor Sorption



اولین همایش ملی فناوری های نوین در سازه های چوبی و مهندسی مبلمان با رویکرد فنی و مهارتی
۲۸ آذر ۱۴۰۲
ایران - تهران

بصورت ناچیز و کم برآورد می شود؛ در رطوبت نسبی ۹۰ درصد، تفاوت در میزان رطوبت می تواند به ۰/۰۲ گرم بر گرم برسد [۱۱۴] (شکل ۶-ب).



شکل ۶-الف) ایزوترم های جذب رطوبت و (ب) منحنی های هیستریزیس مطلق برای چوب نوئل نروژی [۱۷۴]. ایزوترم های دفع یا از اشباع کامل آب (منحنی های مرزی^۱) و یا از متعادل سازی جذب در رطوبت نسبی ۹۵٪ یا ۸۰٪ (دفع پیمایشی^۲) تعیین می شوند.

بنابراین، در حالی که ایزوترم های دفع که با استفاده از توازن های جذب خودکار، جمع آوری شده اند، اغلب به عنوان اندازه گیری های "دفع" گزارش می شوند، باید این را بدانیم که آنها از نظر فنی، اندازه گیری های مربوط به "دفع" را اسکن می کنند و بالاتر بودن منحنی دفع مرزی نسبت به منحنی دفع جمع آوری شده به این روش، نادرست خواهد بود (شکل ۶-الف).

یکی دیگر از نکات مهم درخصوص جمع آوری ایزوترم های دفع، مقایسه دفع رطوبت در چوب خشک شده در کوره یا آون با چوب سبز یا کاملاً اشباع شده از آب است. برای سال های متمادی، در متون علم چوب، بیان می شد که دفع اول (تخستین دفع رطوبت) باعث از دست دادن غیرقابل برگشت رطوبت می شود (برای مثال مرجع [۱۷۱] را ببینید). یا به عبارت دیگر، هنگامی که یک تکه الوار سبز خشک شد، ایزوترم دفع آن دیگر هرگز نمی تواند به ایزوترم دفع اولیه نزدیک شود. و این ادعا با اول توسط اسپالت [۱۷۲] ارائه شد، که تفاوت هایی را در ایزوترم های جذب در رطوبت نسبی بالای ۷۰ درصد در چرخه های دفع اولیه و بعدی یافت. با این حال، تحقیق دقیق هافمایر و همکاران [۱۷۱] با چندین تکنیک آزمایشی مختلف نشان داد که اگر نمونه ها به درستی تا حالت اشباع کامل و با استفاده از چرخه های فشار و خلاء هیدراته شوند، امکان بازآفرینی ایزوترم دفع اولیه وجود خواهد داشت. بنابراین، جدیدترین تحقیقات انجام شده در مورد این موضوع نشان می دهد که این تفاوت های ظاهری حاصل روش های اندازه گیری مورد استفاده در آزمایش های اولیه روی این موضوع است.

¹ Boundary Curves

² Scanning Desorption



۶-۳- مدل های هیستریزیس جذب برای چوب

چندین محقق مدل های عددی را برای هیستریزیس جذب در چوب ارائه کرده اند. این مدل ها را می توان در مدل های نیم گرمائی^۱ (گرما و رطوبت) یا HAM ^۲ (گرما، هوا و رطوبت) که میزان رطوبت چوب را در ساختمان ها در پاسخ به شرایط محیطی پیش بینی می کنند، استفاده کرد [۱۷۵، ۱۷۶، ۱۷۷]. بسیاری از مدل ها را می توان به کارهای بنیادی که در دهه ۱۹۵۰ توسط اورت [۱۷۸] انجام شد و مدلی را برای همه موادی که رفتار هیستریتیک جذب (پسماند جذب) از خود نشان می دهند، توسعه داد، نسبت داد. چارچوب دامنه مستقری که توسط اورت [۱۷۹] ارائه شده بود، در دهه ۱۹۹۰ توسط پراتا [۱۸۰] کامل شد. از آن زمان چندین مدل هیستریتیک جدید ارائه شد [۱۸۱، ۱۸۲]. در حالی که این مدل های هیستریزیس ممکن است دقت مدل های نیم گرمائی یا HAM را بهبود بخشند، آنها بر اساس ایزوترم های جمع آوری شده در محدوده هیگروسکوپیک توسعه یافته اند و تفاوت زیاد بین ایزوترم های جذب و دفع در محدوده فوق هیگروسکوپیک را محاسبه نمی کنند.

۶-۴- هیستریزیس واکشیدگی

رطوبت تعادل چوب تحت شرایط آب و هوایی خاص، در اثر پسماند جذب، می تواند متفاوت باشد. بنابراین، حجم چوب در شرایط آب و هوایی یکسان ممکن است به دلیل پیشینه متفاوت حضور رطوبت در آن متفاوت باشد. با این حال، واکشیدگی چوب در مقیاس جرمی ممکن است در رطوبت مشابه، برای همان قطعه چوب، بسته به اینکه آیا حالت تعادل رطوبتی در اثر جذب رطوبت بدست آمده است یا در اثر دفع رطوبت [۱۸۶، ۱۸۵، ۱۸۴، ۱۸۳، ۱۴۶] می تواند کمی متفاوت باشد (شکل ۵-الف). تفاوت در واکشیدگی اندک است و گاهی اوقات مشاهده نمی شود [۱۸۰]. هنگامی که واکشیدگی چوب توسط توموگرافی اشعه ایکس [۱۸۸، ۱۴۸] مطالعه می شود، هیستریزیس واکشیدگی نیز به سختی در مقیاس بافت (مقیاس ساختار سلولی الیاف) قابل مشاهده است (شکل ۵-ج و ۵-د). به طور مشابه، در مقیاس نانو نیز به نظر می رسد که هیچ هیستریزیس واکشیدگی در تغییر شکل میکروفیبریل های سلولزی [۱۴۴] وجود ندارد (شکل ۵-ه و ۵-و). بنابراین، پدیده هیستریزیس واکشیدگی ممکن است فقط در مقیاس بزرگ و تحت اثر دلایلی که هنوز ناشناخته هستند، اتفاق بیفتد.

۷- انتقال رطوبت در چوب

همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، جابجایی و انتقال آب در چوب، بسته به فاز آب و مکان آن در ساختار چوب، از طریق چندین مسیر انجام می شود. بنابراین انتقال آب در چوب را می توان به انتشار بخار آب، انتشار آب دیواره سلولی و انتقال آب موئینگی تقسیم کرد. منظور از انتشار، جریان خالص جرم است که ناشی از حرکات مولکولی تصادفی صورت می پذیرد. انتشار می تواند در فاز بخار و در داخل دیواره سلولی چوب رخ دهد. در دمای ثابت، انتشار کلی آب از طریق چوب در محدوده جذب را می توان به صورت ریاضی بر حسب گرادیان در پتانسیل های فرضی مختلف، از جمله غلظت، مقدار رطوبت، فشار بخار، رطوبت نسبی، پتانسیل شیمیایی، فشار اسمزی و فشار انتشار توصیف کرد [۱۸۹، ۱۹۰]. انتقال آب از طریق انتشار، اغلب توسط قانون فیک^۳ [۱۹۱، ۱۹۲] توصیف می شود، که جریان آب را به گرادیان پتانسیل و یک ضریب توصیفی که بیانگر ظرفیت جسم انتشار دهنده برای حرکت در ماده است، مرتبط می کند. در شرایط "حالت پایدار" با گرادیان ثابت، این رابطه به صورت معادله شماره ۷ بیان می شود:

¹ Hygrothermal

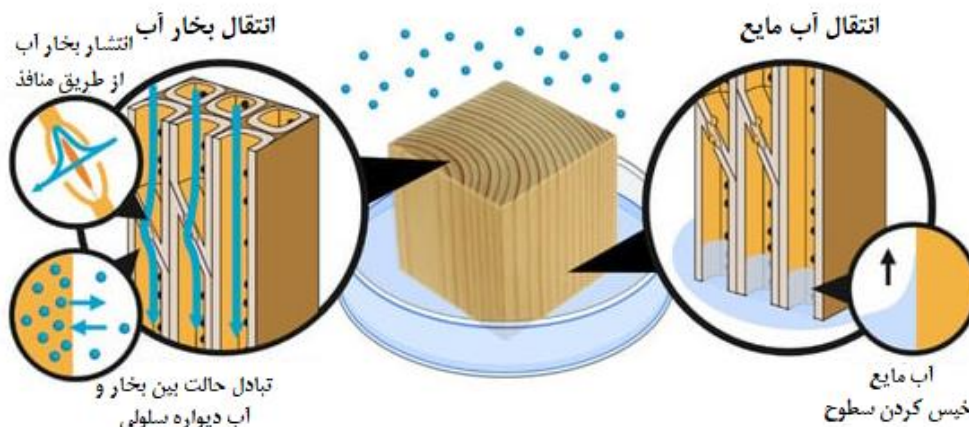
² Heat, Air, and Moisture

³ Fick's Law



$$J = D_{\alpha} \frac{d\alpha}{dx}$$

که در آن J (کیلوگرم بر متر مربع ثانیه) بیانگر شار آب است، x (متر) بیانگر فاصله در جهت شار، α پتانسیل محرک برای انتقال و D_{α} هم ضریب انتشار مربوط به آن پتانسیل خاص می باشد. بنابراین، شار هم به گرادیان در پتانسیل محرک، نسبت da به dx و همچنین به ضریب انتشار که یک ویژگی مادی است بستگی دارد.



شکل ۷- انتقال آب در چوب. ساختار متخلخل و درشت مولکولی (منافذ، حفرات و غیره) انتقال بخار آب توسط انتشار و انتقال آب مایع را با عمل موئینگی (خاصیت ترکنندگی) تسهیل می کند. آب دیواره سلولی بواسطه فرآیند انتشار در دیواره های سلولی منتقل می شود (در تصویر نشان داده نشده است). تبادل مولکول های آب در سطح مشترک بین دیواره های سلولی و حفرات ماکروسکوپی بصورت مداوم وجود دارد، که در اینجا تبادل بین بخار و آب دیواره سلولی نمونه ای از آن می باشد.

تفاوت در پتانسیل، به عنوان مثال، تفاوت موجود در فشار بخار، منجر به انتقال آب از سمت با فشار بخار بالا به سمت با فشار بخار کمتر می شود. با این حال، همچنین در عدم وجود گرادیان رطوبتی، مولکول های آب همچنان دارای حرکت مداوم هستند، اما هیچ جابجائی اساسی اتفاق نمی افتد. هنگامی که در یک قطعه چوب گرادیان دما بوجود می آید، وضعیت پیچیده تر شده و توصیف ریاضی انتشار ممکن است شامل چندین پتانسیل باشد [۱۸۹]. با این حال، تجزیه و تحلیل انتشار بخار آب غیر همدما در مصالح ساختمانی متخلخل نشان داده است که استفاده از فشار بخار به تنهایی به عنوان پتانسیل محرک کافی می باشد [۱۹۳]. انتقال آب مایع معمولاً با قانون دارسی [۱۹۴] توصیف می شود که شکل ریاضی مشابهی با قانون فیک برای شرایط حالت پایدار دارد:

$$J = \rho_w \frac{k}{\mu} \Delta \frac{dp}{dx}$$

(معادله ۸)

که در آن J (کیلوگرم بر مترمربع بر ثانیه) شار آب است، X بیانگر فاصله در جهت شار (متر) است، p فشار (پاسکال)، k نفوذپذیری مواد (متر مربع)، ρ_w چگالی آب (کیلوگرم بر مترمکعب) است و μ ویسکوزیته دینامیکی آب مایع (پوآز) است.

هرچند انتشار بخار آب، انتشار آب دیواره سلولی و انتقال آب موئینگی در بخش های جداگانه زیر توضیح داده شده اند، اما باید توجه داشت از آنجائیکه این مباحث در کنار هم و در تقابل با هم مورد بررسی قرار می گیرند، نباید به عنوان فرآیندهای جداگانه به آنها نگاه کرد. در محدوده



هیگروسکوپیک، مولکول های آب به طور مداوم بین فاز بخار و آب دیواره سلولی از طریق فرآیند جذب و دفع، تبادل حالت می کنند (بخش ۸)، همچنین به شکل ۷ نگاه کنید. در محدوده فوق هیگروسکوپیک، تبادل مداوم بین بخار آب، آب دیواره سلولی و آب موئینگی اتفاق می افتد. برای هر دو فرآیند انتقال آب موئینگی و انتشار، در جهات طولی، شعاعی و مماسی، تفاوت هایی وجود دارد. این موضوع در بخش های زیر بیشتر مورد بحث قرار گرفته است.

۷-۱- انتشار بخار آب در ماکرو ساختار متخلخل چوب

سرعت انتشار بخار آب در هوای ساکن (بدون همرفت دما) به سرعت حرکت انتقالی مولکولی و میانگین مسیر آزاد بین برخورد مولکول های آب با سایر مولکول ها از جمله نیتروژن، اکسیژن، دی اکسید کربن و غیره بستگی دارد. میانگین مسیر آزاد، به فشار کل هوا بستگی دارد، به طوریکه هر چه فشار کمتر باشد، میانگین مسیر آزاد بیشتر خواهد بود. در فشار ثابت، به دلیل میانگین سرعت مولکولی بیشتر، سرعت انتشار با دما افزایش می یابد.

سلول های غالب در چوب های سوزنی برگ، تراکئیدهای محوری هستند که حاوی حفرات ماکروسکوپی لوله ای بلند (منافذ سلولی) هستند که در جهت طولی قرار گرفته اند. در چوب های پهن برگ، سلول های غالب آوندها و تراکئیدهای فیبری هستند که آنها هم در جهت طولی قرار دارند. با توجه به این واقعیت که طول این عناصر سلولی به طور کلی بسیار بیشتر از قطرشان است، این حفرات مسیر پیوسته بیشتری را برای انتشار بخار آب در جهت طولی نسبت به جهات شعاعی و مماسی فراهم می کنند (شکل ۷ را ببینید). پره های چوبی نیز مسیر مشابهی را در جهت شعاعی تشکیل می دهند اما این عناصر سلولی درصد کمی از سطح مقطع را تشکیل می دهند. بطور کلی مطالعاتی که به بررسی اندازه گیری میزان انتقال بخار آب در چوب پرداخته اند، عنوان کرده اند که سرعت و مقدار انتشار بخار آب در جهت طولی نسبت به جهات شعاعی و مماسی بیشتر است [۱۹۵، ۱۹۶، ۱۹۷، ۱۹۸، ۱۹۹، ۲۰۰، ۲۰۱].

علاوه بر جهت، انتشار بخار آب از طریق چوب به نوع اتصال حفرات و منافذ با یکدیگر نیز بستگی دارد. منافذ بین سلولی، کمترین مقاومت را در برابر انتشار بخار آب در بین سلول های مجاور دارند. منافذ هاله ای لبه دار (سپردار)^۱ مهم ترین نوع منافذ برای انتقال مایعات در چوب های سوزنی برگ هستند چراکه سلول تراکئیدی طولی را به سلول تراکئیدی طولی مجاورش متصل می کنند [۲۰۲]. اگر حفرات آسپیراسیونی (دمیده با هوا) نشوند، مولکول های بخار آب می توانند از طریق رشته های میکروفیبریلی بین منفذی که حاشیه غشای منافذ (مارگو) را تشکیل می دهند، پخش شوند. با این حال، در منافذ آسپیراسیونی، توروس عبور مستقیم مولکول های آب در فاز بخار را مسدود می کند، بنابراین مقاومت در برابر انتقال را افزایش می دهد. برای عبور از توروس، مولکول های آب باید از فاز بخار بر روی یک سطح توروس بصورت سطحی جذب شوند، از طریق توروس پخش شده و از سطح مخالف بصورت فاز بخار دفع شوند.

۷-۲- انتشار آب در دیواره سلولی

شبیه سازی دینامیک مولکولی آب جذب شده در سیستم های پلیمری مدل، شامل سلولز آمورف، همی سلولز آمورف، و ترکیب سلولز کریستالین و منظم با همی سلولز، نشان می دهد که ضرایب انتشار آب تقریباً به طور تصاعدی (نمایی) با افزایش مقدار آب، افزایش می یابد [۲۰۳، ۲۰۴]. این مطالعات نشان می دهد که مولکول های آب جایی که پیوندهای هیدروژنی را با گروه های هیدروکسیل پلیمری تشکیل می دهند یا ساکن هستند،

¹ Bordered Pits



یا در حال حرکت انتقالی می باشند. با افزایش رطوبت، چندین پدیده باعث افزایش تحرک و جابجایی آب می شوند: سیستم های پلیمری با افزایش همزمان تخلخل، واکشیده می شوند، پیچ خوردگی و انحنای محیط برای حرکت آب کاهش می یابد، اتصال بین مولکول های آب افزایش می یابد و انرژی فعال سازی لازم برای شکستن پیوند هیدروژنی در محل جذب پلیمر کاهش می یابد [۲۰۳، ۲۰۴]. در شبیه سازی های دینامیک مولکولی، این پدیده ها با اندازه گیری هایی مطابقت دارند که نشان می دهند آب سبب نرم شدن پلیمرهای دیواره سلولی چوب می گردد [۷۰] و قدرت برهمکنش بین آب و پلیمرهای دیواره سلولی با افزایش رطوبت کاهش می یابد [۸۷، ۸۴، ۸۳، ۱۵، ۸۹] (بخش ۲-۳). علاوه بر این، ضرایب انتشار اندازه گیری شده با *NMR* برای آب جذب شده در الیاف سلولزی به طور تصاعدی با افزایش مقدار رطوبت افزایش می یابد [۲۰۵].

با توجه به جفت شدن و ایجاد اتصال بین بخار آب و آب موئینگی در ساختار متخلخل ماکروسکوپی، اندازه گیری انتشار آب در دیواره سلول چوبی به تنهایی چالش برانگیز است. استام [۲۰۶، ۲۰۷] تلاش کرد تا انتشار آب دیواره سلولی را با پر کردن فضاهای خالی با یک آلیاژ فلزی با نقطه ذوب پایین تفکیک کند. از آنجائیکه آلیاژ به طور کامل فضاهای خالی را پر نکرده است، مشخص نیست که آیا اندازه گیری های انتشار نشان دهنده آب دیواره سلولی هستند یا خیر. مشکل دیگری که وجود دارد این است که آلیاژ می تواند واکشیدگی دیواره سلولی را مهار کند. طبرینگ و فردریکسون [۵۳] به عنوان یک راه حل جایگزین، پیشنهاد کردند که با استفاده از یک اصلاح شیمیایی، حفرات سلولی با پلیمرهای آبگریز و انعطاف پذیر که قابلیت ایجاد پیوند با سطوح دیواره سلولی را دارند، پر شوند [۲۰۸، ۲۰۹]. علی رغم عدم قطعیت داده های استام، ضرایب انتشار اندازه گیری شده او به طور تصاعدی با افزایش مقدار رطوبت افزایش یافت، روندی که با شبیه سازی های دینامیک مولکولی و اندازه گیری های *NMR* که در بالا بحث شد، سازگار و همسو است. ضرایب انتشار اندازه گیری شده توسط استام در جهت طولی بیشتر از جهت عرضی بود. علاوه بر این، لگاریتم ضرایب انتشار به صورت خطی با دمای مطلق معکوس تغییر می کند، که نشان می دهد که فرآیند انتشار برای غلبه بر یک مانع فعال سازی (نظیر سینتیک آرنیوس^۱) به انرژی نیاز دارد. استام [۲۱۰، ۲۱۱] روندهای مشابهی را با میزان رطوبت و دما برای انتشار آب در لایه های نازک سلولز (فیلم سلولزی) بازسازی شده بر اساس انتقال حالت پایدار و اندازه گیری های جذب بخار وابسته به زمان مشاهده کرد.

۳-۷- انتقال آب مایع در ماکرو ساختار متخلخل چوب

در محدوده فوق هیگروسکوپی، آب مایع در ساختار درشت مولکولی و حفرات سلولی وجود دارد (بخش ۲-۲). جریان آب مایع توسط گرادیان موجود در فشار موئینگی هدایت می شود. در برخی موارد، جذب موئینگی همان وابستگی ریشه دوم زمان به عنوان انتشار می باشد. و بواسطه تسهیل انتقال آب مایع، حتی اگر یک پدیده انتشار نباشد، اغلب توسط قانون فیک (معادله ۷)، با ضریب انتشار توصیف می شود. اصطلاح مناسب برای تعیین کمیت انتقال مایع "نفوذپذیری" است، که بیانگر سرعتی است که در آن یک سیال در یک ماده متخلخل تحت یک گرادیان فشار جریان می یابد (معادله ۸ را ببینید). انتقال جریان آب مایع در چوب نیازمند اتصال ساختار عناصر متخلخل به یکدیگر می باشد، به عنوان مثال در سوزنی برگان این عمل از طریق منافذ بین سلولی سپردار اتفاق می افتد. با توجه به ساختار و جهت گیری سلول های غالب، انتقال آب مایع برای انتشار بخار آب در جهت طولی بسیار سریعتر از جهات شعاعی و مماسی [۲۱۲، ۲۱۳] می باشد (بخش ۱-۷). گونه های مختلف چوبی به طور قابل توجهی از نظر نفوذپذیری آب مایع باهم متفاوت هستند [۲۱۲، ۲۱۴] و در یک گونه چوبی معین نیز، نفوذپذیری آب مایع معمولاً در برون چوب بیشتر از درون چوب است، چراکه درون چوب دارای درجه بالاتری از آسپیراسیون حفره ای (انسداد حفرات) و اشغال شدن با مواد استخراجی است [۲۱۳].

¹ Arrhenius kinetics



در سوزنی‌برگان، تراکئیدهای محوری با جهت طولی و سلول‌های اشعه با جهت شعاعی انواع سلول‌های غالب، هستند. در جهت طولی، انتقال آب مایع در چوب تابستانه سریعتر از چوب بهاره است و همین موضوع باعث ایجاد پروفایل‌های گیرکنواخت رطوبتی می‌شود [۲۱۴، ۲۱۵، ۲۱۶]. به طور کلی این موضوع را می‌توان به خاطر بهم پیوستگی بیشتر سلول‌های چوبی در چوب تابستانه دانست، زیرا میزان آسپیراسیون حفره‌ای (انسداد حفرات) در چوب تابستانه به دلیل دیواره‌های سلولی ضخیم‌تر و غشای سفت‌تر منافذ، کمتر از چوب بهاره است [۲۱۹، ۲۱۸]. علاوه بر این، حفرات سلولی در چوب تابستانه باریک‌تر (کم قطرتر) از حفرات سلولی چوب بهاره هستند و همین امر باعث اختلاف فشار مؤئینگی بیش‌تر در چوب تابستانه می‌گردد. ساختار پهن‌برگان پیچیده‌تر و متنوع‌تر از سوزنی‌برگان است. در جهت طولی، جریان مایع در درجه اول از طریق آوندها انتشار و انتقال می‌یابد. در اینجا، نفوذپذیری آب مایع به وجود تیل‌ها بستگی دارد [۲۲۰].

جذب آب در چوب اغلب با "ضریب جذب آب"، که از شیب نمودار جذب آب در مقابل جذر زمان تعیین می‌شود، محاسبه می‌گردد. برای بسیاری از مواد، چنین داده‌هایی دو خطی هستند و ضریب جذب مؤئینگی از شیب قسمت اولیه منحنی ارزیابی می‌شود. با این حال، جذب آب در چوب اغلب غیرخطی است [۲۱۷، ۲۱۶، ۱۹۷، ۱۹۵] که ارزیابی را ساده‌تر می‌کند. همانطور که در بالا توضیح داده شد، غیرخطی بودن ممکن است به دلیل اختلاف موجود در انتقال آب مایع در چوب تابستانه و چوب بهاره باشد. علاوه بر این، انتقال چند فاز در چوب اتفاق می‌افتد و مشاهده شده است که رطوبت دیواره سلولی از نظر مکانی (جابجایی در یک مکان و فضا) زودتر از آب مؤئینگی افزایش می‌یابد [۲۲۱، ۲۲۲]. هنگامیکه بجای آب از یک مایع که فاقد خاصیت ایجاد واکشیدگی در چوب باشد، استفاده کنیم، شاهد یک رفتار خطی نیز برای چوب خواهیم بود [۱۹۵]، که نشان می‌دهد رفتار غیر خطی در چوب، مربوط به جذب آب در دیواره‌های سلولی است.

۴-۷- مدل‌هایی برای انتقال چند فاز

این یک واقعیت است که انتقال آب در چوب در چند فاز اتفاق می‌افتد و هر یک از این فازها با معادلات مختلف توصیف و تشریح می‌شوند و با تبادل ثابت بین فازها، مدل‌سازی را پیچیده می‌کند. چندین رویکرد و نگرش برای ساده‌سازی توصیف ریاضی این پدیده مورد استفاده قرار گرفته است. انتقال آب در حالت پایدار، یعنی با یک گرادیان ثابت، می‌تواند توسط یک ضریب انتشار منفرد بدست آید. با این حال، این نیز نمی‌تواند بیانگر تشریح و توصیف کامل مسیرهای انتقال اصلی آب و گستردگی این مسیرها باشد. بنابراین، برخی از محققین سعی کرده‌اند با ترکیب معادلات انتقال برای فازهای مختلف، تفاوت‌های انتقال آب بین جهت‌های آناتومیکی را درک کنند. یک تلاش نظری اولیه برای توضیح مسیرهای مختلف انتشار بخار آب و آب دیواره سلولی، استفاده از یک قیاس مدار الکتریکی شامل مقاومت‌های سری یا موازی بر اساس آناتومی تقریبی تراکئیدهای محوری سوزنی‌برگان بود [۲۲۳]. استفاده از "معادله تک‌ذره‌ای فیک^۱" برای توصیف انتقال آب همدم در چوب برای موارد کوتاه مدت که در آن میزان رطوبت با گذشت زمان تغییر می‌کند، با شکست مواجه می‌شود. به عنوان مثال، این امر با تفاوت در ضخامت نمونه، جهت جذب (جذب/دفع) و ضرایب انتشار محاسبه شده بین شرایط حالت پایدار و حالت گذرا مشاهده می‌شود [۲۲۴، ۲۲۵، ۲۲۶، ۲۲۷، ۲۲۸]. در عوض، چندین مطالعه برای توصیف انتشار بخار آب و آب دیواره سلولی از دو معادله فیک^۱ و یک مولفه اتصال برای توصیف تبادل بین فازها به طور جداگانه استفاده کرده‌اند [۲۲۹، ۲۳۰، ۲۳۱، ۲۳۲، ۲۳۳]. با این حال، این مطالعات تنها در مواردی که آب مایع در چوب حضور نداشته است، انتقال و جابجایی آب را در نظر گرفته‌اند.

¹ Single Fickian Equation



مدل سازی انتقال آب مایع برای خشک کردن چوب پس از برداشت، و همچنین برای چوب با مواد نگهدارنده یا اصلاح کننده شیمیایی و کارایی سازه های چوبی دارای اهمیت کاربردی می باشد و مدل های مختلفی برای توصیف آن مورد استفاده قرار گرفته اند. کرابنهافت و دامکید [۲۳۴] سعی کردند با استفاده از سه معادله فیزیکی، انتقال آب در چوب را به ۳ فاز مجزا تقسیم بندی کنند که برخی از آنها دارای شرایط اتصال بودند اما خطر نشان کردند که به دست آوردن تمام پارامترهای لازم برای چنین نگرشی دشوار است.

اخیراً، اوتنگروبر و همکارانش [۲۳۵] تلاش کردند تا توصیف فیزیکی انتقال ترکیبی بخار آب و آب دیواره سلولی را که توسط معادلات فیزیکی، معادله (۷) و انتقال آب مایع شرح داده شده توسط قانون دارسی (معادله ۸) که شامل تبادل مداوم بین فازها می باشد را ارائه دهند. مدل ارائه شده قادر به توصیف نتایج بدست آمده از تحقیقات انجام شده در منابع علمی متعدد بود. با این حال، در مورد مطالعه کرابنهافت و دامکید [۲۳۴]، تعداد زیادی از پارامترهای مدل باید به صورت تجربی تعیین و تایید شوند.

۸- سینتیک (جنبش شناسی) جذب بخار آب در دیواره سلولی

سینتیک جذب، مسیر طی شده جهت رسیدن به تعادل رطوبت را توصیف می کند. هرچند برای درک "تعادل رطوبت" در نمونه های چوبی بزرگ، انتقال رطوبت هم در ریزساختار متخلخل و هم در دیواره های سلولی مورد بررسی قرار می گیرند (بخش ۷)، اما تمرکز این بخش بر روی سینتیک جذب در دیواره های سلولی یعنی تعادل رطوبت بین دیواره های سلولی و رطوبت محیط اطراف می باشد. سینتیک جذب معمولاً بر روی نمونه های کوچک با روش های آزمایشی مشابهی که برای توصیف تعادل رطوبت مورد استفاده قرار می گیرد، به صورت "وزن سنجی" بررسی می شود (بخش ۳).

یک پارامتر رایج برای توصیف تعادل رطوبت، تغییر جزئی در مقدار رطوبت است که بصورت اختصاری با حرف E نشان داده می شود و بدین صورت (معادله ۹) محاسبه می گردد:

$$E(t) = \frac{u(t) - u_0}{u_{eq} - u_0} \quad (\text{معادله ۹})$$

که در آن u بیانگر مقدار رطوبت (گرم/گرم) در زمان (ثانیه) است، u_0 بیانگر مقدار رطوبت اولیه (گرم/گرم) در زمان آغاز (زمان صفر) و u_{eq} هم بیانگر رطوبت نهایی (گرم/گرم) در حالت تعادل می باشد. از آنجایی که داده های سینتیک جذب با استفاده از همان روش مورد استفاده برای وزن سنجی اندازه گیری های تعادلی جمع آوری می شوند، بسیاری از نگرانی های مربوط به قابلیت اطمینان و کیفیت داده های اندازه گیری های تعادل (بخش ۱-۳) برای داده های سینتیک جذب نیز وجود دارند. به عنوان مثال، تعیین صحیح حالت تعادل نهایی چوب (یعنی u_{eq} در معادله ۹) بر تجزیه و تحلیل و تفسیر سینتیک جذب تأثیر می گذارد (بخش ۲-۸). در بخش های بعدی مکانیسم های فیزیکی سینتیک جذب و همچنین مدل ها و روش های تجزیه و تحلیل داده های سینتیک جذب مورد بحث قرار گرفته اند.

۸-۱- پدیده های فیزیکی پیچیده در سینتیک جذب



جذب آب در چوب شامل چندین پدیده فیزیکی است که منجر به رفتار پیچیده آن می شود. به عنوان مثال، جذب آب باعث افزایش تنش های ناشی از همکشیدگی/واکشیدگی و رهایی از تنش متعاقب آن (بخش ۵)، تغییرات دما ناشی از جذب/آزادسازی گرما (بخش ۲-۳) و همچنین انتشار آب دیواره سلولی بین نقاط داخلی و سطوح دیواره های سلولی (بخش ۲-۷) می شود. علاوه بر این، وضعیت داخلی پلیمرهای آمورف چوب، همی سلولزها و لیگنین اگر از "دمای انتقال شیشه ای" یا همان "نقطه نرم شدن" خود عبور کنند ممکن است در طول جذب رطوبت تغییر نشان دهد؛ در نهایت، شرایط آزمایشی ممکن است بر سینتیک جذب مشاهده شده تأثیر بگذارد، چراکه مقاومت خارجی در برابر انتقال بخار که در اثر وجود یک لایه نازک از هوای فشرده در نزدیک سطوح مواد، بوجود می آید، می تواند در این امر موثر باشد. ضخامت این لایه (هوای فشرده) به جریان بخار آب در سراسر سطوح بستگی دارد که آن هم به نوبه خود به وضعیت و شرایط آزمایش بستگی دارد [۲۳۶، ۲۳۷]. تأثیر لایه هوای فشرده بر اندازه گیری های سینتیک به ویژه برای آزمایش هایی که با نمونه های نازک انجام می شوند، مهم است، چراکه نادیده گرفتن مقاومت خارجی (لایه هوای فشرده) می تواند منجر به نادیده گرفتن میزان قابل توجهی از سینتیک جذب واقعی نمونه ها شود [۲۳۶].

تنش های داخلی ناشی از همکشیدگی و واکشیدگی، در اثر محدودیت های مکانیکی میکرو فیبریل های سلولزی سفت و غیرالاستیک (بخش ۵) بوجود می آیند و کاهش این تنش ها باعث افزایش جزئی رطوبت در شرایط محیطی یکسان می شود [۲۳۸]. با گذشت زمان، خواص ویسکوالاستیک مواد دیواره سلولی باعث کاهش تنش شده و به تدریج تنش های داخلی را کاهش می دهد. تأثیر تنش های داخلی بر سینتیک جذب را می توان در نتایج بدست آمده از تحقیقات کریستنسن و همکارانش [۲۳۹، ۲۴۰، ۲۴۱] که در تعادل جذب خلاء انجام شده اند مشاهده کرد. به عنوان مثال، آنها اذعان کرده اند که مقدار جذب به طور مثبت به میزان افزایش رطوبت نسبی [۲۳۹] که وابسته به تنش های داخلی بزرگتر است، بستگی دارد. از طرف دیگر مشخص شد که افزایش رهایی از تنش با نگه داشتن طولانی مدت نمونه های چوبی در رطوبت نسبی ۵۳٪ قبل از هرگونه افزایش رطوبت نسبی، باعث کاهش سرعت جذب می شود [۲۴۱].

جذب آب سبب تغییر دمای سطحی در آن مولکول های آب که در حال تبادل فاز بین حالت بخار و آب دیواره سلولی هستند، می گردد. که آن نیز به نوبه خود باعث تغییر در رطوبت نسبی سطح می شود، چراکه فشار بخار اشباع به دما بستگی دارد. در نتیجه، تغییر دما بر پتانسیل محرک مورد نیاز برای انتقال رطوبت در سطح تأثیر می گذارد [۲۴۲، ۲۴۳]. اندازه گیری اثر تغییرات دما بر سرعت جذب از روی داده های آزمایشگاهی موجود در مقالات و تحقیقات دشوار است، زیرا داده های دقیق در مورد دمای سطح بسیار به ندرت گزارش می شوند. و این موضوع یک مانع برای درک عمیق تر از چگونگی تأثیر تغییرات دما بر سینتیک جذب می باشد.

انتشار آب دیواره سلولی فقط در رطوبت های پائین نقش مهمی دارد [۲۳۹]. به طوریکه، در یک سری آزمایش مربوط به تعادل جذب خلاء، کریستنسن [۲۳۹] دریافت که برای نمونه های چوبی نازک، با ضخامت مماسی بین ۲۰ میکرومتر تا ۳ میلی متر، در رطوبت نسبی بالاتر از ۶۰٪، مقدار جذب به ضخامت نمونه وابستگی ندارد. از آنجایی که این آزمایش ها در خلاء انجام شد، مقاومت خارجی در برابر انتقال رطوبت حذف گردید. در رطوبت نسبی زیر ۶۰٪، مقدار جذب تحت تأثیر ضخامت نمونه قرار گرفت که نشان دهنده تأثیر انتشار آب دیواره سلولی می باشد.

وضعیت داخلی پلیمرهای چوب، مکانیزم مستقیمی برای توضیح سینتیک جذب نیست، با این حال، پارامتری است که ممکن است مکانیسم های دیگر را تحت تأثیر قرار دهد [۷۰]. در مقادیر رطوبتی کم، پلیمرهای چوبی آمورف، همی سلولزها و لیگنین، در "حالت شیشه ای"^۱

¹ Glassy State



هستند که دارای ویژگی تحرک کم می باشند. با افزایش رطوبت، مولکول های آب پیوندهای هیدروژنی داخلی بین پلیمرهای چوب را می شکنند و در نتیجه احتمال جهت گیری مجدد قطعات پلیمری را افزایش می دهند [۲۴۴]. در دمای اتاق، همی سلولزها به نقطه انتقال شیشه ای خود (نقطه نرم شدن) در سطح رطوبت ۰/۱ تا ۰/۲ گرم بر گرم که متناظر با رطوبت نسبی حدود ۵۵٪ تا ۹۰٪ [۷۰، ۷۷] است، می رسند که در این محدوده تحرک پلیمر به طور قابل توجهی افزایش می یابد. از طرف دیگر، لیگنین فقط در دمای بالای ۵۰ درجه سانتی گراد و مقادیر رطوبتی بالا نرم می شود [۷۰، ۷۷]. نرم شدن پلیمرهای چوبی آمورف باعث افزایش انتشار آب دیواره سلولی [۷۰] و همچنین افزایش سرعت رهایی از تنش می شود [۲۴۵]، بنابراین سایر پدیده های فیزیکی درگیر در سینتیک جذب را تحت تأثیر قرار می دهد، از اینرو دستیابی به ارتباط مستقیم موجود بین وضعیت داخلی پلیمرهای چوب با رفتار سینتیک جذب خاص دشوار است.

۲-۸- مدل های سینتیک جذب

مدل های تئوریک مختلفی برای توضیح سینتیک جذب در چوب و سایر مواد سلولزی ارائه شده است [۲۲۹، ۲۴۲، ۲۴۶، ۲۴۷، ۲۴۸]. اغلب ادعا می شود که "سینتیک جذب" در چوب همانند بسیاری از پدیده های فیزیکی دیگر مانند واکنش های شیمیایی مرتبه اول و پوسیدگی رادیواکتیو، یک رفتار نمایی [۲۴۹، ۲۵۰، ۲۵۱، ۲۵۲، ۲۵۳] می باشد. بنابراین، بسیاری از مدل های "سینتیک جذب" در همان خانواده توابع نمایی یافت می شوند [۲۵۴] که توسط معادله زیر (معادله ۱۰) بیان می شوند:

$$E = \frac{u(t) - u_0}{u_{eq} - u_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \quad (\text{معادله } 10)$$

که در آن t بیانگر زمان (ثانیه) است، N تعداد اجزاء نمایی در مدل، τ_n زمان رهایی خاص^۱ به تعداد n از جزء نمایی است و A_n (-) وزن نسبی این جزء است. ادعا شده است که بسیاری از مدل های سینتیک جذب مطابقت خوبی با داده های تجربی دارند، که نشان دهنده توانایی این مدل ها در درک مکانیسم های فیزیکی حاکم بر جذب می باشد. به عنوان مثال، مدل عمومی سینتیک نمایی موازی [۲۴۶] با در نظر گرفتن $N = 2$ (در معادله ۱۰)، با استفاده از تعادل های جذب خودکار، اغلب تناسب خوبی با R^2 در مطالعات فراهم می کند [۲۵۵، ۲۵۶، ۲۵۷]. با این حال، تناسب در این مطالعات بر روی داده های جذب که قبل از رسیدن به تعادل، هنگامیکه یک معیار پایداری جرم ویژه برآورده گردید، قطع شده بودند، انجام شد. این مشکل ساز است زیرا مدل سینتیک نمایی موازی فقط زمانی بخوبی منطبق می شود که یک معیار پایداری سست^۲ که در اثر زمان نگهداری نسبتاً کوتاه در شرایط محیطی ثابت بوجود می آید، منجر به قطع جذب گردد [۲۵۸]. بنابراین، مدل سینتیک نمایی موازی با افزایش زمان جمع آوری داده ها با معیارهای دقیق تر پایداری جرم [۲۵۸] ضعیف تر و ضعیف تر می شود و اهمیت پروتکل های تجربی مناسب برای مطالعات سینتیک جذب را پررنگ تر می کند.

گلس و همکارانش [۲۵۴، ۲۵۸] روش جدیدی را معرفی کردند که بدون تکیه بر مدل خاصی، داده های سینتیک جذب را تجزیه و تحلیل می کند. آنها برای این منظور، استفاده از تحلیل پوسیدگی چندنمایی ($MEDEA^3$) را که اغلب در ریلکومتری NMR انجام می شود، پیشنهاد کردند. فرض اساسی این است که سینتیک جذب، رفتار نمایی را همانطور که در رابطه (۱۰) توضیح داده شده نشان می دهد، اما در غیر این صورت هیچ محدودیتی بر روی تعداد مولفه های نمایی یا وزن نسبی آنها اعمال نمی شود. اگرچه این رویکرد نمی تواند مکانیسم های فیزیکی

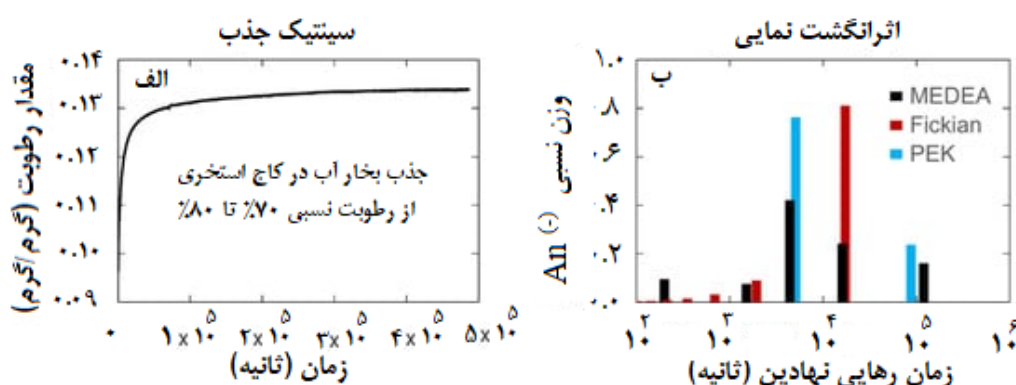
¹ Characteristic Relaxation Time

² Loose Stability Criterion

³ Multi-Exponential Decay Analysis



اساسی درگیر در جذب را شفاف کند، اما توصیفی قوی از مقیاس زمانی غالب سینتیک جذب ارائه می دهد. بدین ترتیب، این روش می تواند به عنوان ابزاری برای ارزیابی تئوری مدل های سینتیک جذب مورد استفاده قرار گیرد. هر یک از این مدل ها یک "اثر انگشت" (مشخصه منحصر به فرد)، یعنی ترکیبی از تعدادی مولفه های نمایی با زمان های رهایی و وزن های نسبی خاص دارند. به عنوان مثال، مدل شناخته شده "سینتیک نمایی موازی" دارای دو جزء نمایی است، به عنوان مثال، $N = 2$ در معادله (۱۰)، در حالی که مدل انتشار فیکي را می توان با مجموع نامحدودی از نمایی غالب با یک جزء زمان استراحت طولانی و یک سری نامحدود زمان استراحت کوتاه تر با کاهش سریع وزن ها توصیف کرد [۲۵۴]. بنابراین، "اثر انگشت" این مدل ها را می توان با "اثر انگشت" حاصل از داده های تجربی سینتیک جذب *MEDEA* همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، مقایسه کرد. این امر اجازه می دهد انطباق مدل ها با ماهیت بنیادی داده های تجربی را به خوبی درک و مشاهده کنیم.



شکل ۸- (الف): داده های جذب رطوبت برای کاج استخری^۲ در طی جذب از رطوبت نسبی ۷۰٪ تا ۸۰٪ [۸۱، ۸۲] و (ب): اثر انگشت داده های تجربی تحلیل شده توسط تجزیه گر پوسیدگی چند نمایی (*MEDEA*) و همچنین اثر انگشت مدل سینتیک نمایی موازی (*PEK*) و مدل انتشار فیکي (*Fickien*) پس از بهینه سازی تناسب با داده ها [۲۵۴، ۲۵۸].

متأسفانه، هیچ یک از مدل های تئوری موجود قادر به توصیف داده های تجربی برای چوب و سایر مواد سلولزی که در شکل ۸ نشان داده شده و در تحقیقات [۲۵۴، ۲۵۸] مستند شده اند، نیستند. داده های سینتیک جذب بدست آمده از تحقیقات تجربی رفتار پیچیده تری نسبت به مدل های تئوری رایج نشان می دهند. بنابراین، نیازمند مطالعات تجربی و توسعه مدل با هدایت *MEDEA* به عنوان یک ابزار ارزیابی مدل می باشیم.

۹- خلاصه و چشم انداز مطالعه

این بررسی، مفاهیم رایج رطوبت در چوب را بر اساس داده های موجود از روش های تجربی و محاسباتی توصیف می کند. این مفاهیم در طول زمان و با ظهور تدریجی داده های جدید تکامل یافته است. با این حال، همانطور که در هر یک از بخش های این مقاله بحث شد، طیفی از کاستی های علمی در مورد حضور آب در چوب وجود دارد. به عنوان مثال، وضعیت اساسی آب دیواره سلولی و منابع بالقوه یا انواع مختلف آن

¹ fingerprints

² Loblolly Pine



فعالاً مبهم باقی مانده‌اند. به طور مشابه، هنوز جزئیات مهمی در مورد مکانیسم‌های فیزیکی کنترل‌کننده جنبه‌های اساسی آب در چوب مانند حالت رطوبت تعادل، همکشیدگی و واکشیدگی چند مقیاسی، هیستریزیس، و سینتیک جذب، وجود ندارد.

با توجه به این کاستی‌های مداوم، جای تعجب نیست که مدل‌های نظری موجود برای توصیف روابط اساسی چوب-آب اغلب از نظر فیزیکی نامعتبر هستند. بنابراین، جهت توصیف تعادل رطوبت (ایزوترم‌های جذب)، سینتیک جذب، هیستریزیس جذب و انتقال رطوبت در فازهای متعدد بر اساس تئوری‌های جامد و شواهد تجربی، نیازمند به توسعه مدل‌های نظری واقع‌بینانه می‌باشیم. این توسعه نیازمند پشتیبانی از روش‌های آزمایشی جدید و بهبود یافته است که می‌توانند چوب را در مقیاس‌های طولی کوچک‌تر یا حتی با داده‌های بهتر و با کیفیت‌تر از قبل، با پشته‌های محاسباتی پالایش شده، بررسی کنند. علاوه بر این، اصلاحات شیمیایی فرصتی برای دستکاری خواص فیزیکی و شیمیایی مواد چوبی فراهم می‌کند. این امر می‌تواند به شفاف‌سازی جنبه‌های اساسی آب در چوب کمک کرده و برخی از کاستی‌های فعلی را رفع کند.

References

1. Gerhards, C.C. Effect of moisture-content and temperature on the mechanical-properties of wood—An analysis of immediate effects. *Wood Fiber* 1982, 14, 4–36. [[Google Scholar](#)]
2. Armstrong, L.D.; Kingston, R.S.T. The effect of moisture content changes on the deformation of wood under stress. *Aust. J. Appl. Sci.* 1962, 13, 257–276. [[Google Scholar](#)]
3. Gibson, E.J. Creep of Wood—Role of Water and Effect of A Changing Moisture Content. *Nature* 1965, 206, 213–215. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
4. Tiemann, H.D. Effect of Moisture upon the Strength and Stiffness of Wood; Bulletin 70; US Department of Agriculture, Forest Service: Washington, DC, USA, 1906.
5. Markwardt, L.J.; Wilson, T.R.C. Strength and Related Properties of Woods Grown in the United States; US Department of Agriculture: Washington, DC, USA, 1935.
6. Hearmon, R.F.S.; Burcham, J.N. Specific heat and heat of wetting of wood. *Nature* 1955, 176, 978. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
7. Kühlmann, G. Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Holz und Spanplatten in Abhängigkeit von Feuchtigkeit und Temperatur im hygroskopischen Bereich. *Holz Roh Werkst.* 1962, 20, 259–270. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
8. Sonderegger, W.; Hering, S.; Niemz, P. Thermal behaviour of Norway spruce and European beech in and between the principal anatomical directions. *Holzforschung* 2011, 65, 369–375. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
9. MacLean, J.D. Thermal conductivity of wood. *Heat. Pip. Air Cond.* 1941, 13, 380–391. [[Google Scholar](#)]
10. Zeller, S.M. Humidity in relation to moisture imbibition by wood and to spore germination on wood. *Ann. Mo. Bot. Gard.* 1920, 7, 51–74. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
11. Griffin, D.M. Water potential and wood-decay fungi. *Annu. Rev. Phytopathol.* 1977, 15, 319–329. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
12. Brischke, C.; Alfredsen, G. Wood-water relationships and their role for wood susceptibility to fungal decay. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2020, 104, 3781–3795. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



13. Amidon, T.E.; Liu, S. Water-based woody biorefinery. *Biotechnol. Adv.* 2009, 27, 542–550. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
14. Liu, S.; Lu, H.; Hu, R.; Shupe, A.; Lin, L.; Liang, B. A sustainable woody biomass biorefinery. *Biotechnol. Adv.* 2012, 30, 785–810. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
15. Volbehr, B.F.K.J. Untersuchungen über die Quellung der Holzfaser. In *Philosophischen Fakultät*; Universität Kiel: Kiel, Germany, 1896; pp. 1–37. [[Google Scholar](#)]
16. Carrington, H. The elastic constants of spruce as influenced by moisture content. *Aeronaut. J.* 1922, 26, 462–471. [[Google Scholar](#)]
17. Englund, E.T.; Thygesen, L.G.; Svensson, S.; Hill, C.A.S. A critical discussion of the physics of wood-water interactions. *Wood Sci. Technol.* 2013, 47, 141–161. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
18. Venkateswaran, A. Sorption of aqueous and nonaqueous media by wood and cellulose. *Chem. Rev.* 1970, 70, 619–637. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
19. Skaar, C. Theories of water sorption by wood. In *Wood-Water Relations*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1988; pp. 86–121. [[Google Scholar](#)]
20. Siau, J.F. Basic Wood-Moisture Relationships. In *Transport Processes in Wood*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1984; pp. 1–34. [[Google Scholar](#)]
21. Hawley, L.F. Wood-Liquid Relations; Technical Bulletin 248; US Department of Agriculture: Washington, DC, USA, 1931; pp. 1–34.
22. Tarkow, H. Interaction of Moisture and Wood; Report No. 2198; US Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: Madison, WI, USA, 1960; pp. 1–8.
23. Wangaard, F.F.; Wengert, E.M.; Mitchell, P.H.; Rosen, H.N.; Skaar, C.; Simpson, W.T.; Beall, F.C.; Spalt, H.A.; Arganbright, D.M.; Stewart, H.A.; et al. Proceedings of the Wood Moisture Content—Temperature and Humidity Relationships Symposium, Blacksburg, Virginia, 29 October 1979; Rosen, H.N., Simpson, W.T., Wengert, E.M., Eds.; USDA Forest Service, Forest Products Laboratory: Madison, WI, USA, 1979.
24. Stamm, A.J. *Wood and Cellulose Science*; The Ronald Press Company: New York, NY, USA, 1964. [[Google Scholar](#)]
25. Glass, S.V.; Zelinka, S.L. Chapter 4. Moisture Relations and Physical Properties of Wood. In *Wood Handbook. Wood as an Engineering Material*; FPL-GTR-282; Ross, R.J., Ed.; U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: Madison, WI, USA, 2021. [[Google Scholar](#)]
26. Fredriksson, M. On wood–water interactions in the over-hygroscopic moisture range—Mechanisms, methods, and influence of wood modification. *Forests* 2019, 10, 779. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
27. Matthews, J.F.; Skopec, C.E.; Mason, P.E.; Zuccato, P.; Torget, R.W.; Sugiyama, J.; Himmel, M.E.; Brady, J.W. Computer simulation studies of microcrystalline cellulose I beta. *Carbohydr. Res.* 2006, 341, 138–152. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
28. Lindh, E.L.; Terenzi, C.; Salmen, L.; Furo, I. Water in cellulose: Evidence and identification of immobile and mobile adsorbed phases by 2H MAS NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 4360–4369. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
29. Thybring, E.E.; Thygesen, L.G.; Burgert, I. Hydroxyl accessibility in wood cell walls as affected by drying and re-wetting procedures. *Cellulose* 2017, 24, 2375–2384. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



30. Hofstetter, K.; Hinterstoisser, B.; Salmén, L. Moisture uptake in native cellulose—The roles of different hydrogen bonds: A dynamic FT-IR study using deuterium exchange. *Cellulose* 2006, 13, 131–145. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
31. Salmén, L.; Bergström, E. Cellulose structural arrangement in relation to spectral changes in tensile loading FTIR. *Cellulose* 2009, 16, 975–982. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
32. Beck, G.; Strohbusch, S.; Larnøy, E.; Militz, H.; Hill, C. Accessibility of hydroxyl groups in anhydride modified wood as measured by deuterium exchange and saponification. *Holzforschung* 2017, 72, 17–23. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
33. Sumi, Y.; Hale, R.D.; Meyer, J.A.; Leopold, B.; Rånby, B.G. Accessibility of wood and wood carbohydrates measured with tritiated water. *Tappi* 1964, 47, 621–624. [[Google Scholar](#)]
34. Tarmian, A.; Burgert, I.; Thybring, E.E. Hydroxyl accessibility in wood by deuterium exchange and ATR-FTIR spectroscopy: Methodological uncertainties. *Wood Sci. Technol.* 2017, 51, 845–853. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
35. Digaitis, R.; Thybring, E.E.; Künniger, T.; Thygesen, L.G. Synergistic effects of enzymatic decomposition and mechanical stress in wood degradation. *Wood Sci. Technol.* 2017, 51, 1067–1080. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
36. Popescu, C.M.; Hill, C.A.S.; Curling, S.; Ormondroyd, G.A.; Xie, Y. The water vapour sorption behaviour of acetylated birch wood: How acetylation affects the sorption isotherm and accessible hydroxyl content. *J. Mater. Sci.* 2014, 49, 2362–2371. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
37. Taniguchi, T.; Harada, H.; Nakato, K. Determination of water-adsorption sites in wood by a hydrogen-deuterium exchange. *Nature* 1978, 272, 230–231. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
38. Lindh, E.L.; Bergenstråhle-Wohlert, M.; Terenzi, C.; Salmén, L.; Furó, I. Non-exchanging hydroxyl groups on the surface of cellulose fibrils: The role of interaction with water. *Carbohydr. Res.* 2016, 434, 136–142. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
39. Thybring, E.E.; Piqueras, S.; Tarmian, A.; Burgert, I. Water accessibility to hydroxyls confined in solid wood cell walls. *Cellulose* 2020, 27, 5617–5627. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
40. Altgen, M.; Rautkari, L. Humidity-dependence of the hydroxyl accessibility in Norway spruce wood. *Cellulose* 2021, 28, 45–58. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
41. Berthold, J.; Desbrieres, J.; Rinaudo, M.; Salmén, L. Types of adsorbed water in relation to the ionic groups and their counterions for some cellulose derivatives. *Polymer* 1994, 35, 5729–5736. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
42. Berthold, J.; Rinaudo, M.; Salmén, L. Association of water to polar groups; Estimations by an adsorption model for ligno-cellulosic materials. *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 1996, 112, 117–129. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
43. Nakamura, K.; Hatakeyama, T.; Hatakeyama, H. Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry. *Text. Res. J.* 1981, 51, 607–613. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
44. Kärenlampi, P.P.; Tynjälä, P.; Ström, P. Phase transformations of wood cell wall water. *J. Wood Sci.* 2005, 51, 118–123. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



45. Zelinka, S.L.; Lambrecht, M.J.; Glass, S.V.; Wiedenhoef, A.C.; Yelle, D.J. Examination of water phase transitions in Loblolly pine and cell wall components by differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta* 2012, 533, 39–45. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
46. Thygesen, L.G.; Englund, E.T.; Hoffmeyer, P. Water sorption in wood and modified wood at high values of relative humidity. Part I: Results for untreated, acetylated, and furfurylated Norway spruce. *Holzforschung* 2010, 64, 315–323. [[Google Scholar](#)]
47. Czihak, C.; Muller, M.; Schober, H.; Vogl, G. Ice formation in amorphous cellulose. *Physica B* 2000, 276, 286–287. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
48. Cox, J.; McDonald, P.J.; Gardiner, B.A. A study of water exchange in wood by means of 2D NMR relaxation correlation and exchange. *Holzforschung* 2010, 64, 259–266. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
49. Bonnet, M.; Courtier-Murias, D.; Faure, P.; Rodts, S.; Care, S. NMR determination of sorption isotherms in earlywood and latewood of Douglas fir. Identification of bound water components related to their local environment. *Holzforschung* 2017, 71, 481. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
50. Jeoh, T.; Karuna, N.; Weiss, N.D.; Thygesen, L.G. Two-dimensional ¹H-Nuclear Magnetic Resonance relaxometry for understanding biomass recalcitrance. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5, 8785–8795. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
51. Rostom, L.; Courtier-Murias, D.; Rodts, S.; Care, S. Investigation of the effect of aging on wood hygroscopicity by 2D ¹H NMR relaxometry. *Holzforschung* 2020, 74, 400–411. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
52. Plaza Rodriguez, N.Z. Neutron Scattering Studies of Nano-Scale Wood-Water Interactions; Department of Materials Science and Engineering, University of Wisconsin Madison: Madison, WI, USA, 2017; pp. 1–165. [[Google Scholar](#)]
53. Thybring, E.E.; Fredriksson, M. Wood modification as a tool to understand moisture in wood. *Forests* 2021, 12, 372. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
54. Zelinka, S.L.; Altgen, M.; Emmerich, L.; Guigo, N.; Keplinger, T.; Kymäläinen, M.; Thybring, E.E.; Thygesen, L.G. Review of wood modification and wood functionalization, technologies. *Forests* 2022, 13, 1004. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
55. Fuchs, W. Zur Kenntnis des genuinen Lignins, I.: Die Acetylierung des Fichtenholzes. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1928, 61, 948–951. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
56. Papadopoulos, A.N.; Hill, C.A.S.; Gkaraveli, A. Analysis of the swelling behaviour of chemically modified softwood: A novel approach. *Holz Roh Werkst.* 2004, 62, 107–112. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
57. Ibach, R.E.; Plaza, N.Z.; Pingali, S.V. Small angle neutron scattering reveals wood nanostructural features in decay resistant chemically modified wood. *Front. For. Glob. Chang.* 2022, 4, 814086. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
58. Ponzecchi, A.; Thybring, E.E.; Digaitis, R.; Fredriksson, M.; Solsona, S.P.; Thygesen, L.G. Raman micro-spectroscopy of two types of acetylated Norway spruce wood at controlled relative humidity. *Front. Plant Sci.* 2022, 13, 986578. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
59. Thomson, W. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 1871, 42, 448–452. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
60. Sing, K.S.W.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Llewellyn, P. 8—Assessment of mesoporosity. In *Adsorption by Powders and Porous Solids*, 2nd ed.; Rouquerol, F.,



- Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Llewellyn, P., Maurin, G., Eds.; Academic Press: Oxford, UK, 2014; pp. 269–302. [[Google Scholar](#)]
61. Sedighi Moghaddam, M.; Wålinder, M.E.P.; Claesson, P.M.; Swerin, A. Multicycle Wilhelmy plate method for wetting properties, swelling and liquid sorption of wood. *Langmuir* 2013, 29, 12145–12153. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
62. Gindl, M.; Sinn, G.; Gindl, W.; Reiterer, A.; Tschegg, S. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2001, 181, 279–287. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
63. Frybort, S.; Obersriebnig, M.; Müller, U.; Gindl-Altmutter, W.; Konnerth, J. Variability in surface polarity of wood by means of AFM adhesion force mapping. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2014, 457, 82–87. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
64. Jin, X.; Kasal, B. Adhesion force mapping on wood by atomic force microscopy: Influence of surface roughness and tip geometry. *R. Soc. Open Sci.* 2016, 3, 160248. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
65. Mao, J.; Abushammala, H.; Kasal, B. Monitoring the surface aging of wood through its pits using atomic force microscopy with functionalized tips. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2021, 609, 125871. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
66. Andrew, M.; Bijeljic, B.; Blunt, M.J. Pore-scale contact angle measurements at reservoir conditions using X-ray microtomography. *Adv. Water Resour.* 2014, 68, 24–31. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
67. AlRatrout, A.; Raeini, A.Q.; Bijeljic, B.; Blunt, M.J. Automatic measurement of contact angle in pore-space images. *Adv. Water Resour.* 2017, 109, 158–169. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
68. Plaza, N.Z. On the experimental assessment of the molecular-scale interactions between wood and water. *Forests* 2019, 10, 616. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
69. Chen, M.; Coasne, B.; Guyer, R.; Derome, D.; Carmeliet, J. Role of hydrogen bonding in hysteresis observed in sorption-induced swelling of soft nanoporous polymers. *Nat. Commun.* 2018, 9, 3507. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
70. Jakes, J.E.; Hunt, C.G.; Zelinka, S.L.; Ciesielski, P.N.; Plaza, N.Z. Effects of moisture on diffusion in unmodified wood cell walls: A phenomenological polymer science approach. *Forests* 2019, 10, 1084. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
71. Christensen, G.N.; Kelsey, K.E. Sorption of water vapour by constituents of wood: Determination of sorption isotherms. *Aust. J. Appl. Sci.* 1958, 9, 265–282. [[Google Scholar](#)]
72. Barbeta, A.; Fratzl, P.; Zemb, T.; Bertinetti, L. Impregnation and swelling of wood with salts: Ion specific kinetics and thermodynamics effects. *Adv. Mater. Interfaces* 2017, 4, 1600437. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
73. Thybring, E.E. Water relations in untreated and modified wood under brown-rot and white-rot decay. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2017, 118, 134–142. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
74. Vahtikari, K.; Rautkari, L.; Noponen, T.; Lillqvist, K.; Hughes, M. The influence of extractives on the sorption characteristics of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *J. Mater. Sci.* 2017, 52, 10840–10852. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



75. Wangaard, F.F.; Granados, L.A. The effect of extractives on water-vapor sorption by wood. *Wood Sci. Technol.* 1967, 1, 253–277. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
76. Thybring, E.E.; Kymäläinen, M.; Rautkari, L. Experimental techniques for characterising water in wood covering the range from dry to fully water-saturated. *Wood Sci. Technol.* 2018, 52, 297–329. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
77. Thybring, E.E.; Glass, S.V.; Zelinka, S.L. Kinetics of water vapor sorption in wood cell walls: State of the art and research needs. *Forests* 2019, 10, 704. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
78. Zelinka, S.L.; Glass, S.V.; Thybring, E.E. Evaluation of previous measurements of water vapor sorption in wood at multiple temperatures. *Wood Sci. Technol.* 2020, 54, 769–786. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
79. ISO 12571; Hygrothermal Performance of Building Materials and Products—Determination of Hygroscopic Sorption Properties. ISO: Geneva, Switzerland, 2000; pp. 1–15.
80. Hill, C.A.S.; Norton, A.; Newman, G. The water vapor sorption behavior of natural fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 112, 1524–1537. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
81. Glass, S.V.; Boardman, C.R.; Zelinka, S.L. Short hold times in dynamic vapor sorption measurements mischaracterize the equilibrium moisture content of wood. *Wood Sci. Technol.* 2017, 51, 243–260. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
82. Glass, S.V.; Boardman, C.R.; Thybring, E.E.; Zelinka, S.L. Quantifying and reducing errors in equilibrium moisture content measurements with dynamic vapor sorption (DVS) experiments. *Wood Sci. Technol.* 2018, 52, 909–927. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
83. Skaar, C. Moisture Sorption Thermodynamics. In *Wood-Water Relations*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1988; pp. 46–85. [[Google Scholar](#)]
84. Nopens, M.; Wadsö, L.; Ortmann, C.; Fröba, M.; Krause, A. Measuring the heat of interaction between lignocellulosic materials and water. *Forests* 2019, 10, 674. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
85. Zelinka, S.L.; Glass, S.V.; Thybring, E.E. Myth versus reality: Do parabolic sorption isotherm models reflect actual wood–water thermodynamics? *Wood Sci. Technol.* 2018, 52, 1701–1706. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
86. Weichert, L. Investigations on sorption and swelling of spruce, beech and compressed beech wood at temperatures between 20 C and 100 C. *Holz Roh Werkst.* 1963, 21, 290–300. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
87. Kelsey, K.E.; Clarke, L.N. The heat of sorption of water by wood. *Aust. J. Appl. Sci.* 1956, 7, 160–175. [[Google Scholar](#)]
88. Kelsey, K.E.; Clarke, L.N. Effect of temperature and initial moisture content on the heat of wetting of wood. *Nature* 1955, 176, 83–84. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
89. Stamm, A.J.; Loughborough, W.K. Thermodynamics of the swelling of wood. *J. Phys. Chem.* 1935, 39, 121–132. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
90. Simón, C.; Esteban, L.G.; de Palacios, P.; Fernández, F.G.; Martín-Sampedro, R.; Eugenio, M.E. Thermodynamic analysis of water vapour sorption behaviour of juvenile and mature wood of *Abies alba* Mill. *J. Mater. Sci.* 2015, 50, 7282–7292. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



91. Esteban, L.G.; de Palacios, P.; Fernández, F.G.; Guindeo, A.; Cano, N.N. Sorption and thermodynamic properties of old and new *Pinus sylvestris* wood. *Wood Fiber Sci.* 2008, 40, 111–121. [[Google Scholar](#)]
92. Weichert, L. Untersuchungen Über das Sorptions—Und Quellungsverhalten von Fichte, Buche und Buchenpressvollholz bei Temperaturen zwischen 20 °C und 100 °C, in Fakultät für Maschinenwesen und Elektrotechnik; TH München: Munich, Germany, 1963; pp. 1–96. [[Google Scholar](#)]
93. Wadsö, L.; Markova, N. A method to simultaneously determine sorption isotherms and sorption enthalpies with a double twin microcalorimeter. *Rev. Sci. Instrum.* 2002, 73, 2743–2754. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
94. Markova, N.; Sparr, E.; Wadsö, L. On application of an isothermal sorption microcalorimeter. *Thermochim. Acta* 2001, 374, 93–104. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
95. Wadsö, L.; Markova, N. A double twin isothermal microcalorimeter. *Thermochim. Acta* 2000, 360, 101–107. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
96. Van den Berg, C.; Bruin, S. Water activity and its estimation in food systems: Theoretical aspects. In *Water Activity: Influences on Food Quality*; Stewart, G.F., Ed.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 1981; pp. 1–61. [[Google Scholar](#)]
97. Simpson, W.T. Predicting equilibrium moisture content of wood by mathematical models. *Wood Fiber Sci.* 1973, 5, 41–49. [[Google Scholar](#)]
98. Simpson, W. Sorption theories applied to wood. *Wood Fiber* 1980, 12, 183–195. [[Google Scholar](#)]
99. Avramidis, S. Evaluation of 3-variable models for the prediction of equilibrium moisture-content in wood. *Wood Sci. Technol.* 1989, 23, 251–257. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
100. Glass, S.V.; Zelinka, S.L.; Johnson, J.A. Investigation of Historic Equilibrium Moisture Content Data from the Forest Products Laboratory; US Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: Madison, WI, USA, 2014.
101. Anderson, R.B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation. *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 68, 686–691. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
102. Anderson, R.B.; Hall, W.K. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation II. *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 1727–1734. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
103. Guggenheim, E.A. (Ed.) Chapter 11. Localized monolayer and multilayer adsorption of gases. In *Applications of Statistical Mechanics*; Clarendon Press: Oxford, UK, 1966; pp. 186–206. [[Google Scholar](#)]
104. De Boer, J.H. (Ed.) Chapter 5. The quantity: Unimolecular and multimolecular adsorption. In *The Dynamical Character of Adsorption*; The Clarendon Press: Oxford, UK, 1953; pp. 54–89. [[Google Scholar](#)]
105. Hailwood, A.J.; Horrobin, S. Absorption of water by polymers: Analysis in terms of a simple model. *Trans. Faraday Soc.* 1946, 42, B084–B092. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
106. Dent, R.W. Multilayer theory for gas sorption. 1. Sorption of a single gas. *Text. Res. J.* 1977, 47, 145–152. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
107. Thybring, E.E.; Boardman, C.R.; Zelinka, S.L.; Glass, S.V. Common sorption isotherm models are not physically valid for water in wood. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2021, 627, 127214. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



108. Adolphs, J.; Setzer, M.J. A model to describe adsorption isotherms. *J. Colloid Interface Sci.* 1996, 180, 70–76. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
109. Adolphs, J.; Setzer, M.J. Energetic classification of adsorption isotherms. *J. Colloid Interface Sci.* 1996, 184, 443–448. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
110. Willems, W. The water vapor sorption mechanism and its hysteresis in wood: The water/void mixture postulate. *Wood Sci. Technol.* 2014, 48, 499–518. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
111. Willems, W. A critical review of the multilayer sorption models and comparison with the sorption site occupancy (SSO) model for wood moisture sorption isotherm analysis. *Holzforschung* 2015, 69, 67–75. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
112. Bertineti, L.; Fratzl, P.; Zemb, T. Chemical, colloidal and mechanical contributions to the state of water in wood cell walls. *New J. Phys.* 2016, 18, 083048. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
113. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity; Academic Press: London, UK, 1967; p. 371. [[Google Scholar](#)]
114. Fredriksson, M.; Thybring, E.E. On sorption hysteresis in wood: Separating hysteresis in cell wall water and capillary water in the full moisture range. *PLoS ONE* 2019, 14, e0225111. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
115. Hernandez, R.E.; Caceres, C.B. Magnetic resonance microimaging of liquid water distribution in sugar maple wood below fiber saturation point. *Wood Fiber Sci.* 2010, 42, 259–272. [[Google Scholar](#)]
116. Passarini, L.; Malveau, C.; Hernández, R. Water state study of wood structure of four hardwoods below fiber saturation point with nuclear magnetic resonance. *Wood Fiber Sci.* 2014, 46, 480–488. [[Google Scholar](#)]
117. Almeida, G.; Gagne, S.; Hernandez, R.E. A NMR study of water distribution in hardwoods at several equilibrium moisture contents. *Wood Sci. Technol.* 2007, 41, 293–307. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
118. Wilson, T.R.C. Strength-Moisture Relations for Wood; Technical Bulletin 282; US Department of Agriculture: Washington, DC, USA, 1932; pp. 1–88.
119. Stamm, A.J. Shrinking and swelling of wood. *Ind. Eng. Chem.* 1935, 27, 401–406. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
120. Shupe, T.F.; Chow, P. Sorption, shrinkage, and fiber saturation point of kempas (*Koompassia malaccensis*). *For. Prod. J.* 1996, 46, 94. [[Google Scholar](#)]
121. Stamm, A.J. The fiber-saturation point of wood as obtained from electrical conductivity measurements. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1929, 1, 94–97. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
122. James, W.L. Electric Moisture Meters for Wood; U.S. Forest Service Research Note FPL-08; US Forest Service Forest Products Laboratory: Madison, WI, USA, 1963; p. 24. [[Google Scholar](#)]
123. James, W.L. Electric Moisture Meters for Wood; Forest Products Laboratory General Technical Report FPL-GTR-6; US Forest Service Forest Products Laboratory: Madison, WI, USA, 1988; p. 17. [[Google Scholar](#)]
124. Repellin, V.; Guyonnet, R. Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. *Holzforschung* 2005, 59, 28–34. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



125. Simpson, L.A.; Barton, A.F.M. Determination of the fibre saturation point in whole wood using differential scanning calorimetry. *Wood Sci. Technol.* 1991, 25, 301–308. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
126. Thybring, E.E.; Digaitis, R.; Nord-Larsen, T.; Beck, G.; Fredriksson, M. How much water can wood cell walls hold? A triangulation approach to determine the maximum cell wall moisture content. *PLoS ONE* 2020, 15, e0238319. [[Google Scholar](#)]
127. Zauer, M.; Kretzschmar, J.; Großmann, L.; Pfriem, A.; Wagenführ, A. Analysis of the pore-size distribution and fiber saturation point of native and thermally modified wood using differential scanning calorimetry. *Wood Sci. Technol.* 2014, 48, 177–193. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
128. Thygesen, L.G.; Elder, T. Moisture in untreated, acetylated, and furfurylated Norway spruce studied during drying using Time Domain NMR. *Wood Fiber Sci.* 2008, 40, 309–320. [[Google Scholar](#)]
129. Thygesen, L.G.; Elder, T. Moisture in untreated, acetylated, and furfurylated norway spruce monitored during drying below fiber saturation using time domain NMR. *Wood Fiber Sci.* 2009, 41, 194–200. [[Google Scholar](#)]
130. Beck, G.; Thybring, E.E.; Thygesen, L.G.; Hill, C. Characterization of moisture in acetylated and propionylated radiata pine using low-field nuclear magnetic resonance (LFNMR) relaxometry. *Holzforschung* 2018, 72, 225. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
131. Fredriksson, M.; Thygesen, L.G. The states of water in Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) studied by low-field nuclear magnetic resonance (LFNMR) relaxometry: Assignment of free-water populations based on quantitative wood anatomy. *Holzforschung* 2017, 71, 77–90. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
132. Kekkonen, P.M.; Ylisassi, A.; Telkki, V.V. Absorption of water in thermally modified pine wood as studied by nuclear magnetic resonance. *J. Phys. Chem. C* 2013, 118, 2146–2153. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
133. Stone, J.E.; Scallan, A.M. A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fibres based on their accessibility to macromolecules. *Cellul. Chem. Technol.* 1968, 2, 343–358. [[Google Scholar](#)]
134. Ahlgren, P.A.; Wood, J.R.; Goring, D.A.I. Fiber saturation point of various morphological subdivisions of Douglas-fir and aspen wood. *Wood Sci. Technol.* 1972, 6, 81–84. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
135. Feist, W.C.; Tarkow, H. A new procedure for measuring fiber saturation points. *For. Prod. J.* 1967, 17, 65–68. [[Google Scholar](#)]
136. Salmén, L.; Fahlén, J. Reflections on the ultrastructure of softwood fibers. *Cellul. Chem. Technol.* 2006, 40, 181–185. [[Google Scholar](#)]
137. Papadopoulos, A.N.; Hill, C.A.S.; Gkaraveli, A. Determination of surface area and pore volume of holocellulose and chemically modified wood flour using the nitrogen adsorption technique. *Holz Roh Werkst.* 2003, 61, 453–456. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
138. Fahlén, J.; Salmén, L. Pore and matrix distribution in the fiber wall revealed by atomic force microscopy and image analysis. *Biomacromolecules* 2005, 6, 433–438. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
139. Kulasinski, K.; Guyer, R.; Derome, D.; Carmeliet, J. Water adsorption in wood microfibril-hemicellulose system: Role of the crystalline–amorphous interface. *Biomacromolecules* 2015, 16, 2972–2978. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



140. Hernandez, R.E.; Bizon, M. Changes in shrinkage and tangential compression strength of sugar maple below and above the fiber saturation point. *Wood Fiber Sci.* 1994, 26, 360–369. [[Google Scholar](#)]
141. Almeida, G.; Hernandez, R.E. Changes in physical properties of yellow birch below and above the fiber saturation point. *Wood Fiber Sci.* 2006, 38, 74–83. [[Google Scholar](#)]
142. Almeida, G.; Hernández, R.E. Changes in physical properties of tropical and temperate hardwoods below and above the fiber saturation point. *Wood Sci. Technol.* 2006, 40, 599–613. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
143. Leppänen, K.; Bjurhager, I.; Peura, M.; Kallonen, A.; Suuronen, J.P.; Penttilä, P.; Love, J.; Fagerstedt, K.; Serimaa, R. X-ray scattering and microtomography study on the structural changes of never-dried silver birch, European aspen and hybrid aspen during drying. *Holzforschung* 2011, 65, 865–873. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
144. Zabler, S.; Paris, O.; Burgert, I.; Fratzl, P. Moisture changes in the plant cell wall force cellulose crystallites to deform. *J. Struct. Biol.* 2010, 171, 133–141. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
145. Toba, K.; Yamamoto, H.; Yoshida, M. Mechanical interaction between cellulose microfibrils and matrix substances in wood cell walls induced by repeated wet-and-dry treatment. *Cellulose* 2012, 19, 1405–1412. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
146. Seifert, J. Sorption and swelling of wood and wood base materials. 2. Swelling behavior of wood and wood base materials. *Holz Roh Werkst.* 1972, 30, 294–303. [[Google Scholar](#)]
147. Harris, J.M.; Meylan, B.A. The influence of microfibril angle on longitudinal and tangential shrinkage in *Pinus radiata*. *Holzforschung* 1965, 19, 144. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
148. Patera, A.; Van den Bulcke, J.; Boone, M.N.; Derome, D.; Carmeliet, J. Swelling interactions of earlywood and latewood across a growth ring: Global and local deformations. *Wood Sci. Technol.* 2018, 52, 91–114. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
149. Barber, N.F.; Meylan, B.A. The anisotropic shrinkage of wood. A theoretical model. *Holzforschung* 1964, 18, 146. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
150. Meylan, B.A. Influence of microfibril angle on longitudinal shrinkage-moisture content relationship. *Wood Sci. Technol.* 1972, 6, 293–301. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
151. Rafsanjani, A.; Stiefel, M.; Jefimovs, K.; Mokso, R.; Derome, D.; Carmeliet, J. Hygroscopic swelling and shrinkage of latewood cell wall micropillars reveal ultrastructural anisotropy. *J. R. Soc. Interface* 2014, 11, 20140126. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
152. Patera, A.; Derome, D.; Griffa, M.; Carmeliet, J. Hysteresis in swelling and in sorption of wood tissue. *J. Struct. Biol.* 2013, 182, 226–234. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
153. Murata, K.; Masuda, M. Microscopic observation of transverse swelling of latewood tracheid: Effect of macroscopic/mesoscopic structure. *J. Wood Sci.* 2006, 52, 283–289. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
154. Noack, D.; Schwab, E.; Bartz, A. Characteristics for a judgment of sorption and swelling behavior of wood. *Wood Sci. Technol.* 1973, 7, 218–236. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



155. Keylwerth, R. Untersuchungen über freie und behinderte Quellung von Holz—Erste Mitteilung: Freie Quellung. Holz Roh Werkst. 1962, 20, 252–259. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
156. Fahlén, J.; Salmén, L. On the lamellar structure of the tracheid cell wall. Plant Biol. 2002, 4, 339–345. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
157. Gu, H.; Zink-Sharp, A.; Sell, J. Hypothesis on the role of cell wall structure in differential transverse shrinkage of wood. Holz Roh Werkst. 2001, 59, 436–442. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
158. Ishimaru, Y.; Iida, I. Transverse swelling behavior of hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) revealed by the replica method. J. Wood Sci. 2001, 47, 178–184. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
159. Sakagami, H.; Matsumura, J.; Oda, K. Shrinkage of tracheid cells with desorption visualized by confocal laser scanning microscopy. IAWA J. 2007, 28, 29–37. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
160. Derome, D.; Griffa, M.; Koebel, M.; Carmeliet, J. Hysteretic swelling of wood at cellular scale probed by phase-contrast X-ray tomography. J. Struct. Biol. 2011, 173, 180–190. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
161. Arzola-Villegas, X.; Lakes, R.; Plaza, N.Z.; Jakes, J.E. Wood moisture-induced swelling at the cellular scale—Ab intra. Forests 2019, 10, 996. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
162. Stamm, A.J.; Burr, H.K.; Kline, A.A. Staywood—Heat-stabilized wood. Ind. Eng. Chem. 1946, 38, 630–634. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
163. Altgen, M.; Hofmann, T.; Militz, H. Wood moisture content during the thermal modification process affects the improvement in hygroscopicity of Scots pine sapwood. Wood Sci. Technol. 2016, 50, 1181–1195. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
164. Akitsu, H.; Norimoto, M.; Morooka, T.; Rowell, R.M. Effect of humidity on vibrational properties of chemically modified wood. Wood Fiber Sci. 1993, 25, 250–260. [[Google Scholar](#)]
165. Emmerich, L.; Altgen, M.; Rautkari, L.; Militz, H. Sorption behavior and hydroxyl accessibility of wood treated with different cyclic N-methylol compounds. J. Mater. Sci. 2020, 55, 16561–16575. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
166. Hill, C.A.S.; Keating, B.A.; Jalaludin, Z.; Mahrtdt, E. A rheological description of the water vapour sorption kinetics behaviour of wood invoking a model using a canonical assembly of Kelvin-Voigt elements and a possible link with sorption hysteresis. Holzforschung 2012, 66, 35–47. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
167. Englund, E.T.; Thygesen, L.G.; Hoffmeyer, P. Water sorption in wood and modified wood at high values of relative humidity. Part 2: Appendix. Theoretical assessment of the amount of capillary water in wood microvoids. Holzforschung 2010, 64, 325–330. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
168. Fortin, Y. Moisture Content-Matric Potential Relationship and Water Flow Properties of Wood at High Moisture Contents; Department of Forestry, University of British Columbia: Vancouver, BC, Canada, 1979; p. 187. [[Google Scholar](#)]
169. McBain, J.W. An Explanation of Hysteresis in the Hydration and Dehydration of Gels. J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 699–700. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



170. Ravikovitch, P.I.; Neimark, A.V. Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores: Equilibrium, pore blocking, and cavitation. *Langmuir* 2002, 18, 9830–9837. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
171. Skaar, C. Wood Moisture and the Environment. In *Wood-Water Relations*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1988; pp. 1–45. [[Google Scholar](#)]
172. Spalt, H.A. The fundamentals of water sorption by wood. *For. Prod. J.* 1958, 8, 288–295. [[Google Scholar](#)]
173. Hoffmeyer, P.; Englund, E.T.; Thygesen, L.G. Equilibrium moisture content (EMC) in Norway spruce during the first and second desorptions. *Holzforschung* 2011, 65, 875–882. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
174. Fredriksson, M.; Thybring, E.E. Scanning or desorption isotherms? Characterising sorption hysteresis of wood. *Cellulose* 2018, 25, 4477–4485. [[Google Scholar](#)]
175. Karagiozis, A. Advanced numerical models for hygrothermal research. In *Moisture Analysis and Condensation Control in Building Envelopes*; Treschel, H.R., Ed.; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2001; pp. 90–106. [[Google Scholar](#)]
176. Straube, J.; Burnett, E. Overview of hygrothermal (HAM) analysis methods. In *Moisture Analysis and Condensation Control in Building Envelopes*; Trechsel, H., Ed.; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2001; pp. 81–89. [[Google Scholar](#)]
177. Glass, S.V.; TenWolde, A.; Zelinka, S.L. Hygrothermal simulation: A tool for building envelope design analysis. *Wood Des. Focus* 2013, 23, 18–25. [[Google Scholar](#)]
178. Everett, D.H. A general approach to hysteresis. Part 4. An alternative formulation of the domain model. *Trans. Faraday Soc.* 1955, 51, 1551–1557. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
179. Peralta, P. Moisture Sorption Hysteresis and The Independent-domain Theory: The Moisture Distribution Function. *Wood Fiber Sci.* 1996, 28, 406–410. [[Google Scholar](#)]
180. Peralta, P.N. Modeling wood moisture sorption hysteresis using the independent-domain theory. *Wood Fiber Sci.* 1995, 27, 250–257. [[Google Scholar](#)]
181. Patera, A.; Derluyn, H.; Derome, D.; Carmeliet, J. Influence of sorption hysteresis on moisture transport in wood. *Wood Sci. Technol.* 2016, 50, 259–283. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
182. Merakeb, S.; Dubois, F.; Petit, C. Modeling of the sorption hysteresis for wood. *Wood Sci. Technol.* 2009, 43, 575. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
183. Arevalo, R.; Hernandez, R.E. Influence of moisture sorption on swelling of mahogany (*Swietenia macrophylla* King) wood. *Holzforschung* 2001, 55, 590–594. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
184. Chauhan, S.S.; Aggarwal, P. Effect of moisture sorption state on transverse dimensional changes in wood. *Holz Roh Werkst.* 2004, 62, 50–55. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
185. Hartley, I.D.; Avramidis, S. Static dimensional changes of Sitka spruce and Western hemlock influenced by sorption conditions. *J. Inst. Wood Sci.* 1996, 14, 83–88. [[Google Scholar](#)]



186. Hernandez, R.E. Influence of moisture sorption history on the swelling of Sugar maple wood and some tropical hardwoods. *Wood Sci. Technol.* 1993, 27, 337–345. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
187. Ishimaru, Y.; Arai, K.; Mizutani, M.; Oshima, K.; Iida, I. Physical and mechanical properties of wood after moisture conditioning. *J. Wood Sci.* 2001, 47, 185–191. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
188. Derome, D.; Zillig, W.; Carmeliet, J. Variation of measured cross-sectional cell dimensions and calculated water vapor permeability across a single growth ring of spruce wood. *Wood Sci. Technol.* 2012, 46, 827–840. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
189. Skaar, C. Moisture movement in the wood cell wall. In *Wood-Water Relations*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1988; pp. 177–206. [[Google Scholar](#)]
190. Siau, J.F. Steady-State Moisture Movement. In *Transport Processes in Wood*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1984; pp. 151–174. [[Google Scholar](#)]
191. Fick, A. Ueber Diffusion. *Ann. Der Phys.* 1855, 170, 59–86. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
192. Fick, A. On liquid diffusion. *Philos. Mag. Ser. 4* 1855, 10, 30–39. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
193. Janssen, H. Thermal diffusion of water vapour in porous materials: Fact or fiction? *Int. J. Heat Mass Transf.* 2011, 54, 1548–1562. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
194. Darcy, H. *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon* (The Public Fountains of the City of Dijon); Dalmont: Paris, France, 1856. [[Google Scholar](#)]
195. Zillig, W. Moisture transport in wood using a multiscale approach. In *Building Physics*; Katholieke Universiteit Leuven: Leuven, Belgium, 2009. [[Google Scholar](#)]
196. Sonderegger, W.; Vecellio, M.; Zwicker, P.; Niemz, P. Combined bound water and water vapour diffusion of Norway spruce and European beech in and between the principal anatomical directions. *Holzforschung* 2011, 65, 819–828. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
197. Zelinka, S.L.; Glass, S.V.; Boardman, C.R.; Derome, D. Moisture storage and transport properties of preservative treated and untreated southern pine wood. *Wood Mater. Sci. Eng.* 2016, 11, 228–238. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
198. Pidgeon, L.M.; Maass, O. The penetration of water vapor into wood. *Can. J. Res.* 1930, 2, 318–326. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
199. Buckman, S.J.; Rees, L.W. Moisture movement in coniferous wood below the fiber-saturation point. In *Technical Bulletin*; University of Minnesota: St. Paul, MN, USA, 1935; p. 19. [[Google Scholar](#)]
200. Choong, E.T. Movement of moisture through softwood in hygroscopic range. *For. Prod. J.* 1963, 13, 489–498. [[Google Scholar](#)]
201. Choong, E.T.; Fogg, P.J. Moisture movement in six wood species. *For. Prod. J.* 1968, 18, 66–70. [[Google Scholar](#)]
202. Petty, J.A.; Preston, R.D. Permeability and structure of the wood of Sitka spruce. *Proc. R. Soc. London. Ser. B. Biol. Sci.* 1970, 175, 149–166. [[Google Scholar](#)]
203. Kulasinski, K.; Guyer, R.; Derome, D.; Carmeliet, J. Water diffusion in amorphous hydrophilic systems: A stop and go process. *Langmuir* 2015, 31, 10843–10849. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



204. Kulasinski, K.; Ketten, S.; Churakov, S.V.; Guyer, R.; Carmeliet, J.; Derome, D. Molecular mechanism of moisture-induced transition in amorphous cellulose. *ACS Macro Lett.* 2014, 3, 1037–1040. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
205. Topgaard, D.; Söderman, O. Diffusion of water absorbed in cellulose fibers studied with H-1-NMR. *Langmuir* 2001, 17, 2694–2702. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
206. Stamm, A.J. Bound water diffusion into wood in the fiber direction. *For. Prod. J.* 1959, 9, 27–32. [[Google Scholar](#)]
207. Stamm, A.J. Bound-water diffusion into wood in across-the-fiber directions. *For. Prod. J.* 1960, 10, 524–528. [[Google Scholar](#)]
208. Keplinger, T.; Cabane, E.; Chanana, M.; Hass, P.; Merk, V.; Gierlinger, N.; Burgert, I. A versatile strategy for grafting polymers to wood cell walls. *Acta Biomater.* 2015, 11, 256–263. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
209. Keplinger, T.; Cabane, E.; Berg, J.K.; Segmehl, J.S.; Bock, P.; Burgert, I. Smart hierarchical bio-based materials by formation of stimuli-responsive hydrogels inside the microporous structure of wood. *Adv. Mater. Interfaces* 2016, 3, 1600233. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
210. Stamm, A.J. Diffusion of water into uncoated cellophane. 1. From rates of water vapor adsorption, and liquid water absorption. *J. Phys. Chem.* 1956, 60, 76–82. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
211. Stamm, A.J. Diffusion of water into uncoated cellophane. 2. From steady-state diffusion measurements. *J. Phys. Chem.* 1956, 60, 83–86. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
212. Siau, J.F. Permeability. In *Transport Processes in Wood*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1984; pp. 73–104. [[Google Scholar](#)]
213. Hansmann, C.; Gindl, W.; Wimmer, R.; Teischinger, A. Permeability of wood—A review. *Wood Res.* 2002, 47, 1–16. [[Google Scholar](#)]
214. Sedighi-Gilani, M.; Griffa, M.; Mannes, D.; Lehmann, E.; Carmeliet, J.; Derome, D. Visualization and quantification of liquid water transport in softwood by means of neutron radiography. *Int. J. Heat Mass Transf.* 2012, 55, 6211–6221. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
215. Almeida, G.; Leclerc, S.; Perre, P. NMR imaging of fluid pathways during drainage of softwood in a pressure membrane chamber. *Int. J. Multiph. Flow* 2008, 34, 312–321. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
216. Sedighi-Gilani, M.; Vontobel, P.; Lehmann, E.; Carmeliet, J.; Derome, D. Liquid uptake in Scots pine sapwood and hardwood visualized and quantified by neutron radiography. *Mater. Struct.* 2014, 47, 1083–1096. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
217. Desmarais, G.; Sedighi-Gilani, M.; Vontobel, P.; Carmeliet, J.; Derome, D. Transport of polar and nonpolar liquids in softwood imaged by neutron radiography. *Transp. Porous Media* 2016, 113, 383–404. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
218. Liese, W.; Bauch, J. On the closure of bordered pits in conifers. *Wood Sci. Technol.* 1967, 1, 1–13. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



219. Phillips, E.W.J. Movement of the pit membrane in coniferous woods, with special reference to preservative treatment. *For. Int. J. For. Res.* 1933, 7, 109–120. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
220. Siau, J.F. Wood Structure and Chemical Composition. In *Transport Processes in Wood*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1984; pp. 35–72. [[Google Scholar](#)]
221. Gezici-Koç, Ö.; Erich, S.J.F.; Huinink, H.P.; van der Ven, L.G.J.; Adan, O.C.G. Bound and free water distribution in wood during water uptake and drying as measured by 1D magnetic resonance imaging. *Cellulose* 2017, 24, 535–553. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
222. Sandberg, K.; Salin, J.G. Liquid water absorption in dried Norway spruce timber measured with CT scanning and viewed as a percolation process. *Wood Sci. Technol.* 2012, 46, 207–219. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
223. Stamm, A.J. Passage of Liquids, Vapors and Dissolved Materials through Softwoods; Technical Bulletin 929; US Department of Agriculture: Washington, DC, USA, 1946; pp. 1–80.
224. Comstock, G.L. Moisture diffusion coefficients in wood as calculated from adsorption, desorption, and steady state data. *For. Prod. J.* 1963, 13, 97–103. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
225. Skaar, C.; Prichananda, C.; Davidson, R.W. Some aspects of moisture sorption dynamics in wood. *Wood Sci.* 1970, 2, 179–185. [[Google Scholar](#)]
226. Wadsö, L. Measurements of water-vapor sorption in wood. 2. Results. *Wood Sci. Technol.* 1993, 28, 59–65. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
227. Wadsö, L. Unsteady-state water-vapor adsorption in wood—An experimental study. *Wood Fiber Sci.* 1994, 26, 36–50. [[Google Scholar](#)]
228. Wadsö, L. Describing non-fickian water-vapor sorption in wood. *J. Mater. Sci.* 1994, 29, 2367–2372. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
229. Krabbenhøft, K.; Damkilde, L. A model for non-Fickian moisture transfer in wood. *Mater. Struct.* 2004, 37, 615–622. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
230. Frandsen, H.L.; Damkilde, L.; Svensson, S. A revised multi-Fickian moisture transport model to describe non-Fickian effects in wood. *Holzforschung* 2007, 61, 563–572. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
231. Eitelberger, J.; Hofstetter, K.; Dvinskikh, S.V. A multi-scale approach for simulation of transient moisture transport processes in wood below the fiber saturation point. *Compos. Sci. Technol.* 2011, 71, 1727–1738. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
232. Eitelberger, J.; Hofstetter, K. A comprehensive model for transient moisture transport in wood below the fiber saturation point: Physical background, implementation and experimental validation. *Int. J. Therm. Sci.* 2011, 50, 1861–1866. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
233. Konopka, D.; Kaliske, M. Transient multi-Fickian hygro-mechanical analysis of wood. *Comput. Struct.* 2018, 197, 12–27. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
234. Krabbenhøft, K.; Damkilde, L. Double porosity models for the description of water infiltration in wood. *Wood Sci. Technol.* 2004, 38, 641–659. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



235. Autengruber, M.; Lukacevic, M.; Füssl, J. Finite-element-based moisture transport model for wood including free water above the fiber saturation point. *Int. J. Heat Mass Transf.* 2020, 161, 120228. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
236. Thorell, A.; Wadsö, L. Determination of external mass transfer coefficients in dynamic sorption (DVS) measurements. *Dry. Technol.* 2018, 36, 332–340. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
237. Wadsö, L. Surface mass transfer coefficients for wood. *Dry. Technol.* 1993, 11, 1227–1249. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
238. Christensen, G.N. Kinetics of sorption of water vapour by wood. *Aust. J. Appl. Sci.* 1960, 11, 295–304. [[Google Scholar](#)]
239. Christensen, G.N. The rate of sorption of water vapour by wood and pulp. *Appita J.* 1959, 13, 112–123. [[Google Scholar](#)]
240. Christensen, G.N.; Kelsey, K.E. The rate of sorption of water vapor by wood. *Holz Roh Werkst.* 1959, 17, 178–188. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
241. Christensen, G.N.; Hergt, H.F.A. Effect of previous history on kinetics of sorption by wood cell walls. *J. Polym. Sci. Part A 1 Polym. Chem.* 1969, 7, 2427–2430. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
242. Willems, W. Thermally limited wood moisture changes: Relevance for dynamic vapour sorption experiments. *Wood Sci. Technol.* 2017, 51, 751–770. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
243. Willems, W. Heuristic study on the interaction between heat exchange and slow relaxation processes during wood moisture content changes. *Holzforschung* 2021, 75, 303–312. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
244. Chen, W.; Lickfield, G.C.; Yang, C.Q. Molecular modeling of cellulose in amorphous state. Part I: Model building and plastic deformation study. *Polymer* 2004, 45, 1063–1071. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
245. Matsuoka, S.; Bair, H.E.; Bearder, S.S.; Kern, H.E.; Ryan, J.T. Analysis of non-linear stress relaxation in polymeric glasses. *Polym. Eng. Sci.* 1978, 18, 1073–1080. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
246. Kohler, R.; Dück, R.; Ausperger, B.; Alex, R. A numeric model for the kinetics of water vapor sorption on cellulosic reinforcement fibers. *Compos. Interfaces* 2003, 10, 255–276. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
247. Murr, A.; Lackner, R. Analysis on the influence of grain size and grain layer thickness on the sorption kinetics of grained wood at low relative humidity with the use of water vapour sorption experiments. *Wood Sci. Technol.* 2018, 52, 753–776. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
248. Olek, W.; Perré, P.; Weres, J. Inverse analysis of the transient bound water diffusion in wood. *Holzforschung* 2005, 59, 38–45. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
249. Guo, X.; Wu, Y.; Xie, X. Water vapor sorption properties of cellulose nanocrystals and nanofibers using dynamic vapor sorption apparatus. *Sci. Rep.* 2017, 7, 14207. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
250. Himmel, S.; Mai, C. Water vapour sorption of wood modified by acetylation and formalisation—Analysed by a sorption kinetics model and thermodynamic considerations. *Holzforschung* 2016, 70, 203–213. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



251. Simón, C.; Esteban, L.G.; de Palacios, P.; Fernández, F.G.; García-Iruela, A. Sorption/desorption hysteresis revisited. Sorption properties of *Pinus pinea* L. analysed by the parallel exponential kinetics and Kelvin-Voigt models. *Holzforschung* 2017, 71, 171. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
252. Hill, C.A.S.; Norton, A.; Newman, G. Analysis of the water vapour sorption behaviour of Sitka spruce [*Picea sitchensis* (Bongard) Carr.] based on the parallel exponential kinetics model. *Holzforschung* 2010, 64, 469–473. [[Google Scholar](#)]
253. Zaihan, J.; Hill, C.A.S.; Curling, S.; Hashim, W.S.; Hamdan, H. The kinetics of water vapour sorption: Analysis using parallel exponential kinetics model on six Malaysian hardwoods. *J. Trop. For. Sci.* 2010, 22, 107–117. [[Google Scholar](#)]
254. Glass, S.V.; Zelinka, S.L.; Thybring, E.E. Exponential decay analysis: A flexible, robust, data-driven methodology for analyzing sorption kinetic data. *Cellulose* 2021, 28, 153–174. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
255. Belbekhouche, S.; Bras, J.; Siqueira, G.; Chappey, C.; Lebrun, L.; Khelifi, B.; Marais, S.; Dufresne, A. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. *Carbohydr. Polym.* 2011, 83, 1740–1748. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
256. Jalaludin, Z.; Hill, C.A.S.; Samsi, H.W.; Husain, H.; Xie, Y.J. Analysis of water vapour sorption of oleo-thermal modified wood of *Acacia mangium* and *Endospermum malaccense* by a parallel exponential kinetics model and according to the Hailwood-Horrobin model. *Holzforschung* 2010, 64, 763–770. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
257. Xie, Y.J.; Hill, C.A.S.; Jalaludin, Z.; Curling, S.F.; Anandjiwala, R.D.; Norton, A.J.; Newman, G. The dynamic water vapour sorption behaviour of natural fibres and kinetic analysis using the parallel exponential kinetics model. *J. Mater. Sci.* 2011, 46, 479–489. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
258. Thybring, E.E.; Boardman, C.R.; Glass, S.V.; Zelinka, S.L. The parallel exponential kinetics model is unfit to characterize moisture sorption kinetics in cellulosic materials. *Cellulose* 2019, 26, 723–735. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]



Water in Wood: A Review of Current Understanding and Knowledge Gaps

Hashem Rahamin:

Ph.D. of wood based Composites, University of Tehran and Lecturer in the Department of Wood Structures The Islamic Revolution Faculty, Technical and Vocational University

Email: Hashem_rahamin@ut.ac.ir

Abstract

Current paper is a Persian translation of the review study done by Thybring et al. (2022) on moisture in wood, which was recently published in the forest database and contains new information in this field. It is hoped that the content will be useful and informative. Below is the main text of the mentioned article:

Wood-water interactions are central to the utilization of wood in our society since water affects many important characteristics of wood. This topic has been investigated for more than a century, but new knowledge continues to be generated as a result of improved experimental and computational methods. This review summarizes our current understanding of the fundamentals of water in wood and highlights significant knowledge gaps. Thus, the focus is not only on what is currently known but equally important, what is yet unknown. The review covers locations of water in wood; phase changes and equilibrium states of water in wood; thermodynamics of sorption; terminology including cell wall water (bound water), capillary water (free water), fiber saturation point, and maximum cell wall moisture content; shrinkage and swelling; sorption hysteresis; transport of water in wood; and kinetics of water vapor sorption in the cell wall.

Keywords: [moisture](#); [sorption](#); [shrinkage](#); [swelling](#); [fiber saturation point](#); [maximum cell wall moisture content](#); [hysteresis](#); [transport](#)