

化学成分对木材细胞壁纵向弹性模量和硬度的影响

王传贵¹ 江泽慧^{2,3} 费本华^{2,3} 余雁^{2,3} 张双燕^{1,3}

(1 安徽农业大学林业与园林学院 2 国际竹藤中心 3 国家林业局竹藤科学与技术重点实验室)

摘要:以杉木成熟材晚材为研究对象,采用化学成分选择性脱除方法依次脱除木质素和半纤维素。利用纳米压痕技术,在纳米尺度上,探讨半纤维素和木质素对木材细胞壁压入力学性能的影响。结果表明:木质素对细胞壁的弹性模量影响显著,脱除木质素后细胞壁弹性模量损失了6.53%。半纤维素是一种界面高分子,在细胞壁中作为连接纤维素和木质素的界面偶联剂,对细胞壁的纵向弹性模量影响极显著,脱除半纤维素后细胞壁弹性模量损失约为9.16%。木质素和半纤维素对细胞壁的硬度影响均显著。木质素脱除后,细胞壁硬度降低了16.98%。半纤维素脱除处理与脱木质素处理相比,硬度仅下降了0.87%。

关键词: 纳米压痕; 细胞壁; 半纤维素; 木质素; 弹性模量; 硬度

中图分类号: S781.29 文献标志码: A 文章编号: 1000-1522(2012)03-0107-04

WANG Chuan-gui¹; JIANG Ze-hui^{2,3}; FEI Ben-hua^{2,3}; YU Yan^{2,3}; ZHANG Shuang-yan^{1,3}. **Effects of chemical components on longitudinal MOE and hardness of wood cell wall.** *Journal of Beijing Forestry University* (2012) **34**(3) 107-110 [Ch, 15 ref.]

1 School of Forestry and Landscape Architecture, Anhui Agricultural University, Hefei, 230036, P. R. China;

2 International Center for Bamboo and Rattan, Beijing, 100102, P. R. China;

3 State Forestry Administration Key Laboratory on Bamboo and Rattan Science and Technology, Beijing, 100102, P. R. China.

In this study, we used targeted modification method to extract lignin and hemicellulose from mature latewood of Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) Hook) successively. We applied nanoindentation technology to study the effects of hemicellulose and lignin on nano-mechanical properties of wood cell wall at nano-scale. Results showed that lignin influenced the modulus of elasticity (MOE) significantly (at 0.05 level). The loss of elastic modulus was 6.53% after de-lignifying treatment. Hemicelluloses, which act as an interfacial coupling agent between the highly ordered cellulose of the microfibrils and lignin, affected MOE of cell wall significantly (at 0.01 level). The loss of elastic modulus was about 9.16% after being treated with hemicellulose extraction. Hemicellulose and lignin affected the hardness of cell wall significantly (at 0.05 level), which decreased with the degradation of hemicellulose or lignin. After de-lignifying treatment, the hardness of cell wall decreased by 16.98%, while it only decreased by 0.87% after hemicellulose-extracting treatment.

Key words nanoindentation; cell wall; hemicellulose; lignin; modulus of elasticity; hardness

木材细胞壁是树木的实质承载结构,是以纤维素微纤丝为增强相,木质素、半纤维素为基质的层板结构纳米复合材料。纤维素、半纤维素和木质素各组分在细胞壁中的分布、结合方式以及各组分自身的性能对木材细胞壁及其宏观力学性能有着重

要的影响,因此细胞壁结构和功能研究对了解木材物理力学性质的本质起源,指导树木遗传改良、仿细胞壁结构复合材料设计以及制浆造纸等应用研究都具有重要意义。

纳米压痕技术是在亚微米或者纳米尺度下研

收稿日期: 2011-07-14

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(30730076)。

第一作者: 王传贵, 博士, 副教授。主要研究方向: 生物质材料性质及其加工利用。电话: 0551-5785667 Email: nj230036@163.com 地址: 230036 安徽省合肥市市长江西路130号60号信箱。

责任作者: 费本华, 博士, 研究员。主要研究方向: 木材科学与技术。电话: 010-84789788 Email: feibenhua@icbr.ac.cn 地址: 100102 北京市朝阳区望京阜通大街8号国际竹藤中心。

本刊网址: <http://journal.bjfu.edu.cn>

究材料力学性能的有利工具。与传统单根纤维拉伸技术相比,该技术不用分离单根纤维,可在纳米尺度下直接对木材细胞壁力学性能进行原位测量,测试的结果代表单个细胞壁的属性。该技术已经在材料科学领域得到了广泛应用,成为研究薄膜、微小材料、微结构力学性能的重要手段。近年来该技术已经迅速扩展到生物材料研究领域^[1-3]。应用纳米压痕技术,可以准确地得出木材细胞壁的弹性模量、硬度、屈服强度、塑性及蠕变等力学性能,进而清楚地了解木材细胞壁对木材整体属性的影响。目前,国内外已利用该技术对针叶材细胞壁进行了大量的研究^[4-5],而利用纳米压痕技术研究细胞壁主要化学成分与细胞壁力学性能之间关系的报道却未见。鉴于此,本文在前人研究的基础上,以杉木木材单根纤维(管胞)为研究对象,通过选择性脱除化学成分的方法分别脱除细胞壁的化学成分,运用纳米压痕技术,从力学的角度研究主要化学成分对木材细胞壁纵向压入力学性能的影响,揭示化学成分对细胞壁纵向压入力学性能的影响机制,为丰富细胞壁的力学研究内容以及纤维的选择性利用提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料

试材取自安徽省黄山区黄山公益林场的人工林杉木(*Cunninghamia lancolata*),选取成熟材晚材部分,用锋利刀片取截面为1 mm×1 mm、长为5 mm的小木条试样待用。

1.2 方法

1.2.1 化学处理实验

1) 抽提实验:全部试样在进行化学处理前用苯醇溶液(体积比2:1)进行抽提,冷水充分冲洗后室温下气干。

2) 脱木质素处理实验:将制备好的试样放入装有150 mL蒸馏水、1.0 g亚氯酸钠和2.0 mL冰醋酸混合液的烧杯中,在80℃的恒温水浴锅里处理8 h。

3) 脱半纤维素处理实验:采用逐步增加碱液质量分数的分级抽提法做实验。将脱除木质素的试样分别用质量分数为6%、8%和10%氢氧化钠溶液在60℃水浴中处理各2 h。

1.2.2 纳米压痕测试

1.2.2.1 样品制备

将处理前后的试样经过不同浓度的酒精脱水至绝干包埋于Spurr树脂中,放入70℃烘箱固化8 h^[6]。利用超薄切片机(LKB-2188,刀头为钻石刀)对包埋块的表面进行抛光,抛光后用定制的夹具将

样品固定到纳米压痕仪的样品台上进行测试。

1.2.2.2 测试方法

测试设备为美国Hysitron公司生产的纳米压痕仪,载荷和位移的分辨率分别为1 nN和10 μm。实验使用的是钻石Berkovich压针,针尖曲率半径小于100 nm,采用准静态恒速率的加卸载模式,最大载荷为150 μN,加卸载速率为30 μN/s。整个测试过程中,压痕点选择在次生壁S₂层上,每个样品选取5~8个晚材纤维进行压痕,压痕总数为30个。整个测试过程由计算机控制完成,温度保持在21℃,相对湿度为60%。纳米压痕测试过程和木材纤维细胞壁压痕形貌如图1所示。

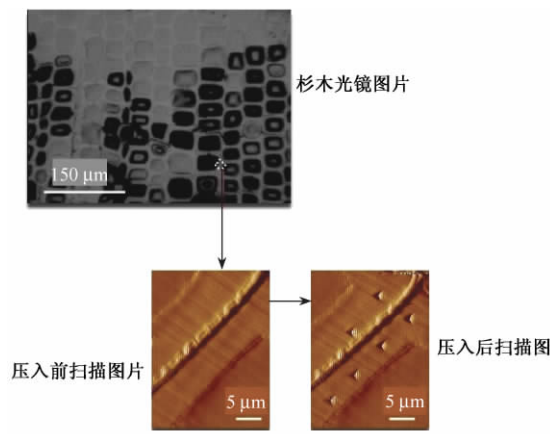


图1 纳米压痕测试过程

Fig. 1 Schematic representation of nanoindentation testing

根据Oliver等^[7]的O&P法知纳米压痕的硬度 H 为

$$H = \frac{P_{\max}}{A(h_c)} = \frac{P_{\max}}{24.56h_c^2} \quad (1)$$

式中: P_{\max} 是最大压痕深度时压针上的载荷, $A(h_c)$ 是最大压痕深度压针的接触面积(投影面积), h_c 是探针针尖接触深度。

样品的弹性模量 E 为

$$E = (1 - \nu^2) \left(\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1} \quad (2)$$

式中: E_r 为复合响应模量, E_i 为压针的弹性模量, ν 为被测样品的泊松比, ν_i 为压针的泊松比。本次实验所用的钻石针尖压痕头, $E_i = 1114$ GPa, $\nu_i = 0.07$ 。一般情况下,弹性模量对 ν 的值不敏感。大多数材料,当 ν 在 0.25 ± 0.1 之间时, E 只会产生5%的误差。已有研究表明,针叶材管胞细胞壁纵向泊松比在 $0.37 \sim 0.47$ 之间。本研究取0.4作为细胞壁的纵向泊松比。对于Spurr树脂, $\nu = 0.30$ 。复合响应模量为 $E_r = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A(h_c)}} \cdot S$,其中 β 为常数,由压痕头几何形状决定(Berkovich压头的 β 为

1.034) S 为卸载曲线最初部分的斜率。

1.2.3 红外光谱的测定

利用 Nexus670 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司)对处理前后的样品进行测定,谱图扫描次数 200 次,分辨率 4 cm^{-1} ,光谱采集范围 $4\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 。组处理中进行 3 次重复扫描,每个样品分别在 3 个不同位置扫描,利用仪器自带的 Ominic 7.1 软件对每个谱图进行归一化处理。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

图 2 是处理前后样品 $1\,800\sim800\text{ cm}^{-1}$ 范围内的傅里叶变换红外光谱图。本文只对细胞壁化学成分的相对变化进行分析,细胞壁聚合物特征峰^[8-11]见表 1。 $1\,510\text{ cm}^{-1}$ 是与苯环伸展振动相关的特征峰,采用亚氯酸钠法脱木质素处理后,该吸收峰相对强度显著降低,几乎消失。 $1\,730$ 、 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 是反映木聚糖中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的峰, 805 cm^{-1} 是与甘露聚糖环骨架振动相关的峰,它们均为半纤维素的特征峰。当采用碱液脱除半纤维素处理后,发现 $1\,730$ 、 $1\,600$ 、 805 cm^{-1} 吸收峰消失,这表明样品中的木聚糖、葡甘露聚糖分别被脱除。

表 1 细胞壁聚合物特征峰及归属

Tab. 1 Characteristic wave number of cell wall polymer bands

化学成分	波数/ cm^{-1}	谱峰归属
木质素	1 510	苯环伸缩振动
半纤维素 木聚糖	1 730、1 600	$\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动
葡甘露聚糖	805	甘露糖环骨架振动

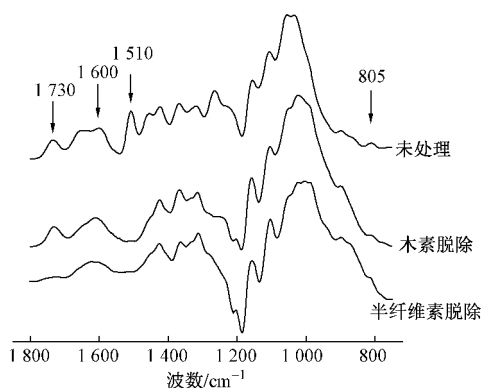


图 2 处理前后样品傅里叶变换红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of different chemical treatments

从图 2 可知:亚氯酸钠法处理后细胞壁中木质素首先被脱除;随后采用逐步增加碱液浓度分级抽提法处理后,细胞壁中木聚糖、葡甘露聚糖分别被脱除,即半纤维素被脱除。

2.2 化学成分对细胞壁纵向弹性模量的影响

化学成分选择性脱除处理前后,木材细胞壁典型的载荷-压入深度曲线如图 3 所示。从图 3 可以

看出:加载过程中,样品发生弹性变形和塑性变形,导致加载曲线的非线性;卸载曲线反映样品的弹性恢复过程。整个过程分为加载阶段、保持阶段和卸载阶段。

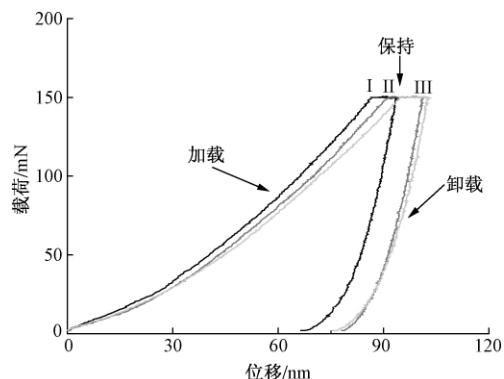


图 3 细胞壁典型载荷-压入深度曲线

Fig. 3 Typical load-displacement curves of cell wall

注: I 为未处理样品, II 为脱木质素处理样品, III 为脱半纤维素处理样品。

木材细胞壁纵向弹性模量随着细胞壁化学成分选择性的脱除而降低,如图 4 所示。从图 4 可以看出:未处理材细胞壁的平均纵向弹性模量为 20.34 GPa ;脱木质素处理后,平均纵向弹性模量为 19.01 GPa ,弹性模量损失了 6.53% ;脱半纤维素处理后,平均纵向弹性模量为 17.27 GPa ,弹性模量损失了 9.16% 。结构和微纤丝角不同会造成细胞壁强度上的差异。已有研究表明,细胞壁纵向弹性模量随着微纤丝角的增大而减小。而本研究所测试的杉木为成熟材晚材部分的细胞壁,其微纤丝角的变化不大,在 10° 左右,因此微纤丝角对细胞壁强度的影响可以不考虑。导致细胞壁弹性模量下降主要与细胞壁结构有关。随着细胞壁中木质素、半纤维素的降解,细胞壁主要成分之间的相互作用力削弱^[12-13],在一定程度上破坏了细胞壁的完整性。细胞壁中,半纤维素是一种界面高分子,充当连接纤维素的界面偶联剂;因此,半纤维素对细胞壁的弹性模量影响极显著。

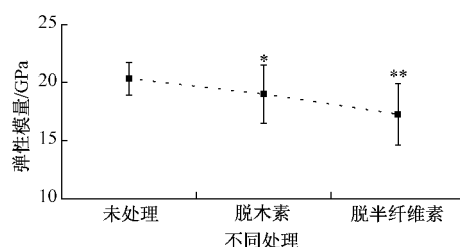


图 4 细胞壁纵向弹性模量

Fig. 4 Longitudinal MOE of cell wall

注:与未处理材相比,*为在 0.05 水平下显著,**为在 0.01 水平下极显著。下同。

2.3 化学成分对细胞壁硬度的影响

细胞壁硬度随着细胞壁主要化学成分的变化而变化,如图5。从图5可以看出:细胞壁的硬度随着木质素、半纤维素的降解而降低。这表明化学成分的降解导致细胞壁抗永久变形能力降低,细胞壁的塑性增强。与未处理材相比,脱木质素处理后细胞壁硬度减少了16.98%;与脱木质素处理相比,脱半纤维素处理后细胞壁硬度只减少了0.87%。这是因为木质素是一种具有相对较高硬度的高聚物,所以当木质素脱除时,细胞壁硬度降低幅度较大。Tze等^[4]和 Gindl等^[14]研究的结果也证实了此点。

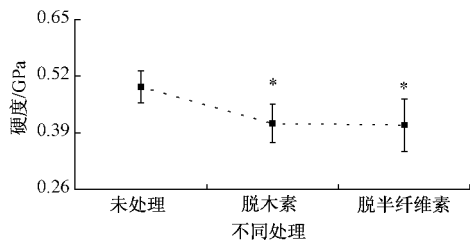


图5 细胞壁硬度

Fig. 5 Hardness of cell wall

2.4 化学成分对细胞壁残余变形的影响

细胞壁S₂层的微纤丝角与细胞长轴的夹角很小,压针纵向压入时,变形区域内微纤丝之间的间距由于压针的进入而明显增大,产生了永久塑性变形^[15]。化学成分对细胞壁的残余变形的影响,如图6所示。从图6可以看出:随着细胞壁主要化学成分的降解,细胞壁残余变形逐渐增大,细胞壁塑性增强。这一结果与细胞壁硬度测试的结果一致。

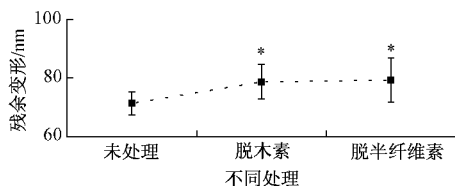


图6 细胞壁残余变形

Fig. 6 Residual deformation of cell wall

3 结论与讨论

1) 木质素对木材细胞壁弹性模量和硬度影响显著(0.05水平下)。木质素脱除后,细胞壁弹性模量损失了6.53%,硬度降低了16.98%。

2) 半纤维素是一种界面高分子,在细胞壁中起到黏结木质素和纤维素的作用,对细胞壁弹性模量影响极显著(0.01水平下)。半纤维素脱除处理后,细胞壁弹性模量损失了9.16%。在0.05水平下,半纤维素对细胞壁的影响显著,但与脱木质素处理相比,半纤维素的脱除处理后硬度仅降低了0.87%。

参考文献

- [1] HABELITZ S, MARSHALL S J, MARSHALL J *et al.* Mechanical properties of human dental enamel on the nanometer scale [J]. *Archives of Oral Biology* 2001, 46(2): 173-183.
- [2] RHO J Y, PHARR G M. Effects of drying on the mechanical properties of bovine femur measured by nanoindentation [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1999, 10(8): 485-488.
- [3] TURNER C, RHO J Y, TAKANO Y *et al.* The elastic properties of trabecular and cortical bone tissues are similar: Results from two microscopic measurement techniques [J]. *Journal of Biomechanics* 1999, 32(3): 437-441.
- [4] TZE W T Y, WANG S, RIALS T G *et al.* Nanoindentation of wood cell walls: Continuous stiffness and hardness measurements [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2007, 38(3): 945-953.
- [5] GINDL W, SCHÖBERL T. The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2004, 35(11): 1345-1349.
- [6] 朱丽霞. 生物学中的电子显微技术 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1983: 1-80.
- [7] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. *Journal of Material Research* 1992, 7(6): 1564-1583.
- [8] SCHWANNINGER M, RODRIGUES J C, PEREIRA H *et al.* Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose [J]. *Vibrational Spectroscopy* 2004, 36(1): 23-40.
- [9] ÅKERHOLM M, SALMEN L. The oriented structure of lignin and its viscoelastic properties studied by static and dynamic FT-IR spectroscopy [J]. *Holzforchung* 2003, 57(5): 459-465.
- [10] MARCHESSAULT R H. Applications of infrared spectroscopy to the study of wood polysaccharides [J]. *Spectrochim Acta* 1962, 18: 876-876.
- [11] LIANG C Y, MARCHESSAULT R H. Infrared spectra of crystalline polysaccharides II: Native celluloses in the region from 640 to 1 700 cm⁻¹ [J]. *Journal of Polymer Science* 1959, 39(135): 269-278.
- [12] FUSHITANI M. The stress relaxation of delignification treated wood [G] // *The 15th conference on Japan wood science research institute*. Tokyo: JWSRI, 1965: 1-50.
- [13] SUMIYA K, NOMURA T, YAMADA T. Greep and infrared spectra of chemically treated Hinoki wood [J]. *Material* 1967, 16(169): 830-833.
- [14] GINDL W, GUPTA H S, GRÜNWALD C. Lignification of spruce tracheid secondary cell walls related to longitudinal hardness and modulus of elasticity using nano-indentation [J]. *Canadian Journal of Botany* 2002, 80(10): 1029-1033.
- [15] 余雁, 费本华, 张波, 等. 针叶材管胞细胞壁不同壁层的纵向弹性模量和硬度 [J]. 北京林业大学学报 2006, 28(5): 114-118.

(责任编辑 李文军)