

文章编号: 1004-0374(2010)11-1173-04

## 木材细胞壁力学研究进展

费本华<sup>1\*</sup>, 余雁<sup>1</sup>, 黄安民<sup>2</sup>, 邢新婷<sup>2</sup>

(1 国际竹藤网络中心, 北京 100102; 2 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

**摘要:** 基于细胞水平的微观力学研究是探索木材复杂力学行为本质的核心内容。该文系统介绍木材细胞壁力学性能实验表征技术及力学模型的发展, 重点说明了我国在这方面取得的进展和成果, 在此基础上, 明确指出细胞壁力学在现阶段存在的不足, 并对其发展方向进行详细阐述, 以期丰富和推动我国木材科学理论体系的发展, 促进纸浆造纸、纺织材料、复合材料等相关领域的研究进展。

**关键词:** 细胞壁; 力学行为; 纳米压痕; 单纤维拉伸; 零距拉伸; 细胞壁力学模型

**中图分类号:** Q942.4; S781.2; TS721 **文献标识码:** A

## Progress in cell wall mechanics of wood

FEI Ben-hua<sup>1\*</sup>, YU Yan<sup>1</sup>, HUANG An-min<sup>2</sup>, XING Xin-ting<sup>2</sup>

(1 International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China; 2 Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

**Abstract:** Micromechanical investigation based on cell wall level is the key of exploring the complicated mechanical behavior of wood. This paper introduces systematically the development of the experiment methodology of mechanical characterization and mechanical model of wood cell wall, describes importantly the progress and production in this field in China, based on this, points out definitely the problems existing in the cell wall mechanics during the present time, and expatiates detail on the developing orientation. In a word, the present study will greatly enrich and promote the knowledge system of wood science in China, meanwhile directly benefits the research of pulping and papermaking, textile and composite materials industry.

**Key words:** cell wall; mechanical behavior; nanoindentation; single fiber tension; zero-span tension; mechanical model of cell wall

木材是一种兼有复合材料和多孔材料特性的复杂生物材料。在细胞水平, 细胞壁可视为木素、半纤维素为基质, 微纤丝为增强相的天然纳米纤维增强层板复合材料。在宏观水平上, 细胞通过胞间层粘接组成了具有明显各向异性特征天然多孔材料。木材的多级结构特征表明, 只有建立起从宏观到微观的完整力学测试和研究体系, 才能够真正把握木材的力学行为机制。由于细胞壁是木材的实际承载结构, 对材料的宏观力学性能有着极其重要的影响, 是把木材力学研究从宏观引向微观尺度的最佳桥梁。因此, 以细胞壁为主要研究对象的木材细胞壁力学正成为木材科学和制浆造纸领域新的研究热点。

木材细胞壁的微小尺度决定了细胞壁力学研究需要不同于常规力学测试的实验手段, 目前能够直接得到木材细胞壁力学信息的测试技术主要有单根纤维拉伸技术、微薄片零距拉伸技术, 以及最近几年才发展起来的纳米压痕技术。

### 1 单根纤维拉伸技术

单根纤维拉伸技术是对化学或机械离析的单根木材纤维直接进行轴向拉伸, 可以得到细胞壁的弹

收稿日期: 2010-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(30730076)

\*通讯作者 E-mail: feibenhua@icbr.ac.cn

性模量、强度、断裂伸长率等重要指标。Jayne<sup>[1]</sup>是这项工作最早的开创人之一,但Page领导的科研团队则做出了突出贡献,他们在Nature杂志发表的单根针叶材管胞力学特性及其测定方法的研究报道,引起了制浆造纸领域和木材科学界的极大兴趣<sup>[2]</sup>。20世纪90年代中期,Mott<sup>[3]</sup>和Groom等<sup>[4]</sup>在纤维夹具和单根木材纤维细胞壁面积测量这两个方面做了重要改进,显著提高了测量速度和准确性,使单根纤维拉伸技术在实用性方面迈出了重要的一步,成功用于研究火炬松管胞纵向力学性质在树木内的变异规律。Burgert等<sup>[5]</sup>则在纤维的制备方面做出了重要贡献,首次提出了使用机械剥离手段制备单根木材纤维的技术,避免了化学离析造成的细胞壁化学组成的变化。2009年,Eder等<sup>[6]</sup>利用机械剥离手段研究了过渡材一个年轮内单纤维的纵向力学性质,并将其和微纤丝角及细胞形状联系起来,得到了同一年轮内单纤维细胞壁的弹性模量的变化规律。研究还表明,如果把单根木材纤维拉伸技术与X射线衍射技术<sup>[7]</sup>、激光共聚焦显微镜<sup>[8]</sup>等结构表征手段联用,可以在亚细胞水平揭示细胞壁的拉伸变形机制。

余雁等<sup>[9]</sup>最早在一篇评述中对单根木材纤维拉伸技术的研究进行了报道,随后国际竹藤网络中心王戈和余雁研究团队及木材所费本华研究团队在“948”项目和国家自然科学基金项目的资助下,深入分析和总结国外有关植物短纤维力学性能测试技术,通过和国外合作交流,研发出了国内第一台植物短纤维力学性能测试专用设备<sup>[10]</sup>。该设备采用了我们自主研发的植物短纤维专用夹具,以及特有的纤维取向微调装置,可以快速、方便地对长度为1.2 mm以上的各种植物短纤维的纵向力学性能进行测定,并具备了研究植物短纤维力学性能水分依赖特性的功能。该设备的研制成功为科研人员开展植物短纤维性能与应用方面的高水平研究提供了新的实验手段。2009年,黄艳辉等<sup>[11]</sup>、曹双平等<sup>[12]</sup>使用该设备对毛竹及木材纤维的纵向力学性能进行了测定。

为了验证植物短纤维力学性能测试仪试验结果的正确性,国际竹藤网络中心王戈和余雁研究团队将植物短纤维拉伸仪的夹持、调节和录像系统与Instron微型力学试验机进行集成,组装出了一台高精度的单纤维拉伸系统。组装后的试验机,不仅具有Instron微型力学试验机测试精度高、稳定性好、软件功能强大等优点,还具有单纤维拉伸技术的优

点(解决了纤维夹持和应力集中难题,使纤维在拉伸过程中自由旋转伸直)。比较使用国内植物短纤维力学性能测试仪的测定结果<sup>[11,12]</sup>和国外其他学者如Groom等<sup>[4]</sup>和Burgert等<sup>[5]</sup>对木材的研究结果,说明测得的数据在合理范围之内,并且更为准确和精确。总之,在纤维拉伸设备上,我国已经处于国际领先水平,相关的研究和成果也将不断涌现。

## 2 零距拉伸技术

尽管众多学者已经对单根纤维拉伸技术做出了许多改进,但测试过程还是比较繁琐,特别对操作技巧的要求较高,而木材微薄片零距拉伸技术可以弥补上述不足。零距拉伸思想最早来自于制浆造纸领域,指的是拉伸时试样(纸张)两端的夹具紧密接触,间距几乎为零,是评价纸张纤维强度的标准方法。近几年,零距拉伸技术开始在木材科学界逐步得到应用。研究表明,在对厚度为80  $\mu\text{m}$ 左右的木材微薄片进行零距轴向拉伸时,试样的断裂几乎完全是由纤维本身的横壁断裂造成,从而排除了正常间距拉伸时纤维拔出的影响,因此可以直接用来评价木材纤维的纵向抗拉强度<sup>[13]</sup>。Turkulin和Sell<sup>[14]</sup>的研究进一步表明,微薄片零距拉伸技术是评价环境和人工老化对木材纤维纵向抗拉强度影响的有效方法。从2004年开始,在国家自然科学基金(30371125)的资助下,我们应用零距拉伸技术系统研究了人工林杉木、马尾松管胞纵向抗拉强度的株内变异规律及其主要影响因子,并取得了令人满意的成果<sup>[15-18]</sup>。2008年,林科院木材工业研究所购买了零距拉伸专用设备,这极大促进了相关研究的迅速发展<sup>[19]</sup>。

## 3 纳米压痕技术

随着研究的深入,人们意识到为了得到木材细胞壁完整的力学信息,需要能够在亚微米尺度对细胞壁各层的力学性能进行表征的方法。1997年,Wimmer等<sup>[20]</sup>首次应用纳米压痕技术比较了针叶材管胞次生壁 $S_2$ 层和胞间层之间力学性能的差异,开创了亚微尺度细胞壁力学性能表征的先河。纳米压痕技术的主要原理是把具有特定形状的金金刚石微小压针(针尖曲率半径40~100 nm)压入材料表面,并连续测量加卸载过程载荷和压痕深度,最后通过一定的理论模型获得样品的硬度和模量。Gindl等<sup>[21-23]</sup>、Wu等<sup>[24]</sup>和Tze等<sup>[25]</sup>的研究小组随后也分别发表了应用纳米压痕技术对针叶材管胞和阔叶材纤维细胞壁力学性能进行表征的系列研究报道。Wu等<sup>[26]</sup>和

Xing等<sup>[27]</sup>拓宽了该技术的应用领域, 将其应用到农业纤维及热力学精磨纤维的力学特性上来。但由于缺乏压痕纳米级定位方面的手段, 他们的研究均没有涉及细胞壁力学性能沿壁厚方向的变异问题。

我国从2002年开始把纳米压痕技术应用于木材细胞壁力学研究, 在样品的制备和测试技术方面做了初步的探讨<sup>[28]</sup>。随后又在国家自然科学基金(30400337)的资助下, 成功利用原位成像纳米压痕技术研究了针叶材管胞细胞壁纵向弹性模量和硬度在壁厚方向上的变异<sup>[29, 30]</sup>, 把纳微米尺度下的细胞壁力学性能的精细表征技术向前推进了一步。然而, 纳米压痕技术也有其局限性, 主要表现在只能得到材料的模量和硬度, 还不能得到强度方面的信息。

#### 4 细胞壁力学模型

在细胞壁力学性能实验表征技术发展的同时, 细胞壁力学性能的数学模拟, 特别是弹性模量的理论预测取得了重要进展。其中Mark<sup>[31]</sup>、Cave<sup>[32]</sup>、Schniewind和Barrett<sup>[33]</sup>在这方面做出了许多开创性工作, 从理论上证明了 $S_2$ 层微纤丝角对管胞细胞壁纵向刚性的决定性作用。之后, 许多学者陆续提出了各种修正后的细胞壁力学模型, 重点研究了细胞壁层构造、化学组成等其他因素对细胞壁纵向弹性模量的影响<sup>[34, 35]</sup>。我们认为, 有必要在现有的细胞壁力学模型的基础上, 考虑到细胞的形态和排列方式, 建立起细胞壁力学性能和木材宏观力学性能之间的联系。目前, 在国家自然科学基金重点项目(30730076)的资助下, 我们基于细胞壁力学模型的宏观力学指标——弹性模量的模型已经初步建立, 对杉木木材进行测试精确度都较高, 但该模型的应用和推广仍需要对多树种的大量数据进行验证和修正<sup>[36]</sup>。

#### 5 总结与建议

细胞壁力学经过几十年的发展, 已经在木材科学, 以及制浆造纸、植物生物力学等其他领域显示出强大的生命力。Page等<sup>[37, 38]</sup>使用单根纤维拉伸技术在实验上证明了 $S_2$ 层微纤丝角是决定细胞壁纵向力学性能的最重要因子, 微纤丝角越小, 管胞的纵向弹性模量和强度越大。这个结论为解释速生林幼龄材与成熟材之间的力学性能差异提供了最直接的证据。国外的纸浆造纸界已经广泛采用单根纤维拉伸技术来研究制浆工艺对纸浆纤维强度的影响, 对于优化制浆工艺、提高纸制品的力学性能具有重要

的现实意义。Lichtenegger等<sup>[39]</sup>根据木材细胞壁 $S_2$ 层微纤丝角与其纵向力学性能成反比, 但与断裂伸长率成正比的实验结果, 从植物生物力学的角度对“幼龄材的微纤丝角较大, 从内向外迅速降低, 到成熟材区域趋于零”这个普遍存在的微纤丝角径向变异规律给出了至今最为合理的解释: 树木在幼龄期由于树干直径较小, 在外部环境载荷(例如风)的作用下容易发生较大的弯曲变形, 此时便要求细胞壁具有较好的韧性, 否则便容易断裂, 所以微纤丝角较大。之后随着树干增粗, 弯曲变形减小, 自重增大, 此时木质部的微纤丝角便要相应减小, 使细胞壁具有更强的刚性以支撑重量不断增大的树干。

而我国的细胞壁力学研究仍处于起步阶段, 尤其在木材单根纤维拉伸测试技术方面还刚刚开始<sup>[40]</sup>, 没有建立起一个相对完整的细胞壁力学测试技术体系。即使在世界范围内, 木材细胞壁力学的研究体系也远未成熟, 主要表现在以下几个方面: (1)大部分研究所采用的测试技术比较单一。由于零距拉伸技术、单根纤维拉伸技术、纳米压痕技术各有优缺点, 因此有必要在一个研究框架内集成使用, 相互验证, 这样有可能会得到更多和更明确的信息; (2)细胞壁力学与木材宏观力学特性的研究相互脱节, 特别是对水分这个重要影响因子的研究极为缺乏; (3)细胞壁力学测试技术还只应用于制浆造纸和木材力学领域, 其科学意义还没有得到充分体现。我们认为, 木材宏观力学性能的任何变化, 必然在细胞壁的水平有所体现。因此该技术有望用于树木细胞发育学、木材改性等其他领域。

因此, 多种测试技术的联合应用必将是构建相对完整的细胞壁力学性能表征体系的关键。在此基础上, 从细胞水平阐明水分对木材宏观力学性能的影响机制, 并把细胞壁力学的研究手段拓展到树木发育学、木材改性、木材力学性质的早期预测等其他领域将是木材细胞壁力学的发展方向。总之, 木材细胞壁力学的研究具有重要的理论和现实意义, 有可能在木材力学、木材改性等相关领域的基础研究方面取得重要突破, 从而极大的丰富和推动我国木材科学理论体系的发展, 并对制浆造纸、纺织、复合材料等领域的研究也有直接的促进作用。

#### [参 考 文 献]

- [1] Jayne BA. Mechanical properties of wood fibres in tension. For Prod J, 1959, 10: 316-22
- [2] Page DH, El-Hosseiny F, Winkler K. Behaviour of single

- wood fibres under axial tensile strain. *Nature*, 1971, 229 (5282): 252-3
- [3] Mott L. Micromechanical properties and fracture mechanism of single wood pulp fibers[D]. Maine University, USA, 1995
- [4] Groom LH, Mott L, Shaler SM. Mechanical properties of individual southern pine fibers. Part I: Determination and variability of stress-strain curves with respect to tree height and juvenility. *Wood Fiber Sci*, 2002, 34(1): 14-27
- [5] Burgert I, Keckes J, Frühmann K, et al. A comparison of two techniques for wood fiber isolation—evaluation by tensile tests on single fibers with different microfibril angle. *Plant Biol*, 2002, 4: 9-12
- [6] Eder M, Jungnickl K, Burgert I. A close-up view of wood structure and properties across a growth ring of Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) *Trees*, 2009, 23: 79-84
- [7] Keckes J, Burgert I, Frühmann K, et al. Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood. *Nat Mater*, 2003, 2: 810-4
- [8] Sedighi-Gilani M, Navi P. Experimental observations and micromechanical modeling of successive-damaging phenomenon in wood cell's tensile behavior. *Wood Sci Technol*, 2007, 41: 69-85
- [9] 余雁, 江泽慧, 任海青, 等. 管胞细胞壁力学研究进展评述. *林业科学*, 2003, 39(5): 133-9
- [10] 余雁, 王戈, 费本华, 等. 植物短纤维专用力学性能测试仪的开发和应用[C]. 第二届全国生物质材料科学与技术研讨会, 中国呼和浩特, 2008
- [11] 黄艳辉, 费本华, 余雁, 等. 毛竹单根纤维力学性质. *中国造纸*, 2009, 28(8): 10-2
- [12] 曹双平, 王戈, 余雁, 等. 微拉伸技术测试植物单根短纤维力学性能对水分依赖特性[C]. 第二届中国林业学术大会——木材及生物质资源高效增值利用与木材安全论文集, 中国广西南宁, 2009
- [13] Soriano FP, Evans PD. A microtensile testing technique. Part 1: Theory and application in thin King William pine (*Athrotaxis selaginoides* D. Don) wood strips. *FPRDI J*, 1996, 22(2): 55-70
- [14] Turkulin H, Sell J. Investigation into the photo degradation of wood using microtensile testing. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2002, 60: 96-105
- [15] 余雁, 费本华, 张波, 等. 零距拉伸技术评价木材管胞纵向抗拉强度. *林业科学*, 2006, 42(7): 83-6
- [16] 费本华, 张波, 余雁, 等. 马尾松纤维的力学性能研究. *中国造纸学报*, 2006, 21(4): 1-5
- [17] Huang YH, Fei BH, Zhao RJ, et al. The best width of wood specimen for zero-span tension test. *Chn For Sci Technol*, 2008, 7(2): 29-32
- [18] 孙娟, 费本华, 王喜明, 等. 针叶材管胞纵向零距抗拉强度的研究. *木材加工机械*, 2009, 3: 9-12
- [19] 孙娟. 杉木、马尾松细观力学性能及热处理材性能研究[D]. 内蒙古农业大学, 2009
- [20] Wimmer R, Lucas BN, Tsui TY, et al. Longitudinal hardness and Young's modulus of spruce tracheid secondary walls using nanoindentation technique. *Wood Sci Technol*, 1997, 31(2): 131-41
- [21] Gindl W, Gupta AHS. Lignification of spruce tracheids secondary cell wall related to longitudinal hardness and modulus of elasticity using nano-indentation. *Can J Botany*, 2002, 80: 1029-33
- [22] Gindl W, Schöberl T. The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements. *Composites: Part A*, 2004, 35: 1345-9
- [23] Gindl W, Gupta HS, Schöberl T, et al. Mechanical properties of spruce wood cell walls by nanoindentation. *Appl Phys A*, 2004, 79: 2069-73
- [24] Wu Y, Wang SQ, Zhou DG, et al. Use of nanoindentation and silviscan to determine the mechanical properties of 10 hardwood species. *Wood Fiber Sci*, 2009, 41(1): 64-73
- [25] Tze WT, Wang SQ, Rial TG, et al. Nanoindentation of wood cell wall: continuous stiffness and hardness measurement. *Comp A: Appl Sci Manufact*, 2007, 38: 945-53
- [26] Wu Y, Wang SQ, Zhou DG, et al. Evaluation of elastic modulus and hardness of crop stalks cell walls by nano-indentation. *Bioresour Technol*, 2010, 101(8): 2867-71
- [27] Xing C, Wang S, George MP, et al. Effect of thermo-mechanical refining pressure on the properties of wood fibers. *Holzforchung*, 2008, 62: 230-6
- [28] 江泽慧, 余雁, 费本华, 等. 纳米压痕技术测量管胞细胞壁S<sub>2</sub>层的纵向弹性模量和硬度. *林业科学*, 2004, 40(2): 113-8
- [29] 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. *北京林业大学学报*, 2006, 28(5): 114-8
- [30] Yu Y, Fei BH, Zhang B, et al. Cell-wall mechanical properties of bamboo investigated by in-situ imaging nanoindentation. *Wood Fiber Sci*, 2007, 39(4): 527-35
- [31] Mark RE. Cell wall mechanics of tracheids[M]. Yale: Yale Univ Press, 1967
- [32] Cave ID. The anisotropic elasticity of the plant cell wall. *Wood Sci Technol*, 1968, 2(4): 268-78
- [33] Schniewind AP, Barrett JD. Cell wall model with complete shear restraint. *Wood Fiber*, 1969, 1(3): 205-14
- [34] Salmen L, Alf de Ruvo. A model for the prediction of fiber elasticity. *Wood Fiber Sci*, 1985, 17(3): 336-50
- [35] Yamamoto H, Kojima Y. Properties of cell wall constituents in relation to longitudinal elasticity of wood. Part 1: Formulation of the longitudinal elasticity of an isolated wood fiber. *Wood Sci Technol*, 2002, 36(1): 55-74
- [36] 张淑琴. 基于细胞壁力学模型的活立木快速无损检测技术研究[D]. 中国林业科学研究院, 2008
- [37] Page DH, El-Hosseiny F, Winkler K, et al. Elastic modulus of single wood pulp fibers. *Tappi*, 1977, 60(4): 114-7
- [38] Page DH, El-Hosseiny F. The mechanical properties of single wood pulp fibers: Part VI. Fibril angle and the shape of the stress-strain curve. *J Pulp Paper Sci*, 1983, 9: 99-100
- [39] Lichtenegger H, Reiterer A, Stanzl-Tschegg SE, et al. Variation of cellulose microfibril angles in softwoods and hardwoods—A possible strategy of mechanical optimization. *J Struct Biol*, 1999, 128(3): 257-69
- [40] 黄艳辉, 费本华, 赵荣军, 等. 木材单根纤维力学性质研究进展. *林业科学*, 2009, 28(8): 10-2