

针叶材管胞细胞壁不同壁层的纵向弹性模量和硬度

余 雁¹ 费本华² 张 波² 王 戈¹

(1 国际竹藤网络中心 2 中国林业科学研究院北京林业机械研究所)

摘要:该文利用原位成像纳米压痕技术研究了针叶材管胞细胞壁不同壁层之间在纵向弹性模量 (*MOE*) 和硬度方面的差异.结果表明,当压针从细胞壁的纵向压入时,细胞壁变形机制以塑性变形为主;细胞壁纵向弹性模量和硬度在细胞壁厚方向的分布不均匀. S_3 层与细胞腔交界处、 S_1 层与复合胞间层(CML)交界处的弹性模量和硬度均明显小于次生壁(SW) S_2 层.此外,相邻管胞次生壁 S_2 层之间的弹性模量和硬度也存在一定差异.ANOVA分析表明,杉木管胞、马尾松管胞次生壁的弹性模量均显著大于复合胞间层,但两者之间的硬度差异不显著.虽然马尾松成熟材管胞次生壁的纵向弹性模量和硬度均大于幼龄材,但差异的程度不同.弹性模量前者比后者约大40%,但硬度只大13%.管胞次生壁和复合胞间层的弹性模量和硬度之间均存在较显著的正线性相关关系.

关键词:纳米压痕, 原位成像, 管胞, 弹性模量, 硬度

中图分类号:S781 文献标识码:A 文章编号:1000-1522(2006)05-0114-05

YU Yan¹; FEI Ben-hua²; ZHANG Bo²; WANG Ge¹. **Longitudinal *MOE* and hardness of different cell wall layers of softwood tracheids.** *Journal of Beijing Forestry University* (2006)28(5) 114-118 [Ch, 17 ref.]

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

2 Beijing Institute of Forestry Machinery, Chinese Academy of Forestry, 100091, P. R. China.

In situ imaging nanoindentation was used to characterize the differences in longitudinal Modulus of Elasticity (*MOE*) and hardness of different cell wall layers of softwood tracheids. It was found that the deformation of cell wall was mainly plastic when tips were indented in longitudinal direction. The distribution of longitudinal *MOE* and hardness along cell wall thickness was uneven with much lower values at the interface between S_3 layer and cell cavity as well as S_1 layer and compound middle lamella (CML) compared with that measured in S_2 layer. There also existed differences in *MOE* and hardness between S_2 layers of adjacent tracheids. ANOVA indicated significant differences in *MOE* between secondary wall (SW) and CML, but no significant difference for hardness. Both *MOE* and hardness of mature wood tracheids were larger than that of juvenile wood, but in a different degree. The SW of mature wood tracheids displayed an *MOE* nearly 1.4 times of that of juvenile wood, but only 13% harder than juvenile wood. A positive linear correlation between *MOE* and hardness was also found both for SW and CML of tracheids.

Key words nanoindentation, *in situ* imaging, tracheids, *MOE*, hardness

纳米压痕技术作为一种目前较为成熟的纳微米尺度下的力学性能测试技术,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].1997年,Wimmer等^[4-5]首

次报道了纳米压痕技术在木材科学领域的应用实例,研究了挪威云杉管胞次生壁 S_2 层,以及细胞角隅处的力学性能,为在细胞水平研究木材的力学特性开辟了新的途径.Gindl等^[6-9]随后发表了应用纳米压痕技术对针叶材管胞细胞壁力学性能进行表征

收稿日期:2005-12-20

<http://journal.bjfu.edu.cn>

基金项目:国家自然科学基金面上项目(30371125, 30400337).

第一作者:余雁,博士.主要研究方向:微尺度木材力学特性.电话:010-64728877-6130 Email: yuyan@icbr.ac.cn 地址:100102 北京朝阳区望京阜通东大街8号国际竹藤网络中心.

责任作者:费本华,研究员.主要研究方向:木材科学与技术.电话:010-64270413 Email: fbh@mail.forestry.ac.cn 地址:100091 中国林业科学研究院北京林业机械研究所.

的系列研究报道. 但由于缺乏压痕纳米级定位方面的手段, 他们的研究没有涉及细胞壁纵向弹性模量和硬度沿细胞壁厚度方向的变异问题. 此外, 在样品的制备方面, 上述学者都是参照透射电镜样品的制备程序, 采用超薄切片机对木材表面进行抛光, 样品必需经过水煮软化、梯度脱水、树脂包埋、超薄切片等一系列程序, 制备周期较长. 本次研究我们选择了人工林杉木 (*Cunninghamia lanceolata*) 和马尾松 (*Pinus massoniana*) 为研究对象, 并采用了目前比较先进的原位成像纳米压痕技术 (insitu imaging nanoindentation), 不仅简化了纳米压痕样品的制备程序, 还成功实现了在单细胞水平上管胞细胞壁力学性能的精细表征.

1 材料与方 法

1.1 样品制备

杉木采自安徽绩溪县杨溪林场, 树龄 25 a 左右. 马尾松采自广西大青山实验林场, 树龄 30 a 左右. 在树高中部取厚度为 25 mm 圆盘, 然后在圆盘北向过髓心沿径向取一宽为 10 mm 的木条. 从木条的幼龄材和成熟材区域分别制取尺寸为 5 mm × 5 mm × 5 mm 的试样各 5 块. 木块在 80 °C 下软化 1 ~ 2 d, 然后用滑走切片机 (M2000R, Leica 公司, 德国) 对试样的横切面进行仔细抛光, 要求步进不超过 5 μm. 抛光后样品表面在肉眼下没有可见的刀痕, 并且抛光面 and 对应表面在肉眼下互相平行. 测试前样品在环境条件为温度 20 °C, 相对湿度为 65% 的调温调湿箱内平衡 7 d. 压痕测试完成后, 从小木块上制取厚度为 1.5 mm 弦向木片各 3 片, 利用 X 射线衍射仪 (X'pert pro, Panalytical, USA) 测量其微纤丝角.

1.2 纳米压痕测试

纳米压痕技术主要是通过连续测量加卸载过程作用在压针上的载荷和样品的压痕深度, 并通过一定的理论计算, 从而获得样品的硬度和模量, 具体的原理可参见文献 [10-11]. 实验所用纳米压痕仪 (Triboindenter, Hysitron 公司, 美国) 载荷和位移的分辨率分别为 1 nN 和 0.01 nm, 具有原位成像功能. 实验中首先用仪器附属的光学显微镜在样品表面选择一个目标区域, 然后利用压针对该区域进行接触式恒力扫描成像 (类似于原子力显微镜成像), 从而获得具有较大倍数的图像, 然后从该图像上精确选择平坦的微小区域作为压入位置. 压入结束后, 压针自动在同一区域重新扫描, 原位获得压痕的拓扑形貌和在样品中的实际位置. 实验使用的是 Berkovich 压针, 针尖曲率半径小于 100 nm, 采用的是准静态恒速率加卸载模式, 最大载荷 300 μN, 加卸载速率为

60 μN/s. 由于管胞细胞壁是由具有明显蠕变特性的高分子组成, 因此必须考虑其蠕变. 在本次研究中, 保持载荷的时间为 2 s, 程序将自动测量材料的蠕变速率, 并在随后的计算中将其扣除.

2 结果与讨论

2.1 管胞细胞壁的力学特性

管胞细胞壁典型的载荷-压入深度曲线和时间载荷曲线见图 1. 整个实验过程由加载、保载和卸载 3 个阶段组成. 从图 1(a) 可知, 纵向卸载后的压痕残余深度约为 110 nm, 约占总深度 150 nm 的 73%, 弹性恢复只占总变形的 27%. 这表明纵向压入时细胞壁变形机制以塑性变形为主. 我们猜测, 由于细胞壁 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, 产生了恒久塑性变形. 这些塑性变形抑制了卸载后木质素-半纤维素复合体的弹性恢复.

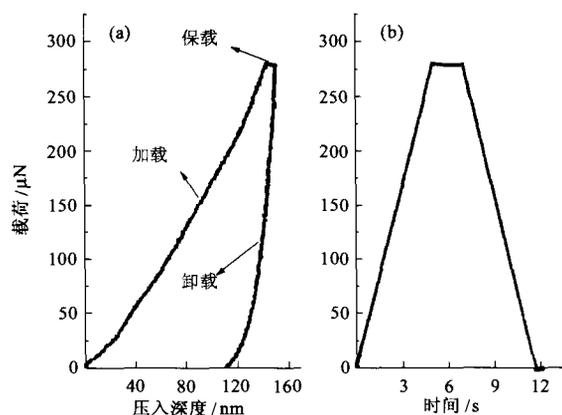


图 1 载荷-压入深度曲线和时间-载荷曲线
FIGURE 1 Curves of load vs displacement and load vs time of a nanoindentation experiment

2.2 细胞壁弹性模量和硬度在壁厚方向的变化

图 2(A-1、B-1) 为杉木、马尾松管胞横切面的原位扫描图像. 由于所用的 Berkovich 压针的针尖曲率半径 (约 100 nm) 明显大于专用原子力针尖的曲率半径 (10 ~ 20 nm), 因此扫描图像的分辨率要低于后者. 虽然从扫描图像我们无法区分出次生壁的 S₁、S₂、S₃ 层, 但我们仍可以清楚地区分出复合胞间层、次生壁以及细胞腔的位置. 次生壁的表面较为光滑平整, 比较适合纳米压痕测试, 而复合胞间层的表面较为粗糙. 图 2(A-1、B-1) 中的数字代表压痕在细胞壁上的位置, 该位置相应的弹性模量和硬度见图 2(A-2、B-2).

图 2(A-1) 中的 5、6 两点近似位于次生壁 S₁ 层与复合胞间层的交界处, 1、9 则位于 S₃ 层与细胞腔的交界处. 正如我们所预想的, 细胞壁的弹性模量和

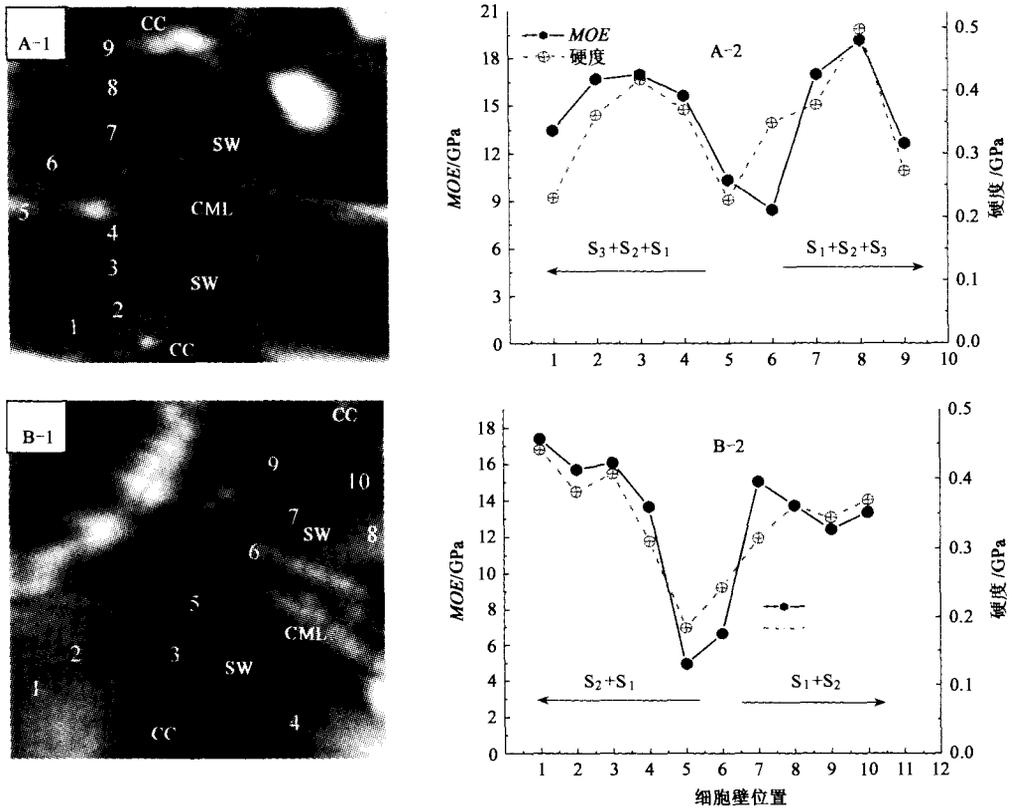


图 2 细胞壁弹性模量和硬度沿壁厚度方向变化

FIGURE 2 Variation of MOE and hardness along cell thickness

注: A 代表杉木, B 代表马尾松. 左图为压针原位扫描图像, 图中数字代表压痕在细胞壁中的位置, 扫描尺寸为 $18 \mu\text{m} \times 18 \mu\text{m}$; 右图为对应位置的弹性模量和硬度.

硬度在壁厚方向是不均匀的, S_3 层与细胞腔交界处、 S_1 层与复合胞间层交界处的弹性模量和硬度均明显小于次生壁 S_2 层. 这显然是 S_1 层和 S_3 层的微纤丝几乎与细胞长轴方向垂直的缘故, 另外, 当压痕落在 S_3 层与细胞腔界面附近, 压入时胞壁物质容易向胞腔扩展可能也是降低其模量和硬度的原因之一. 由此可见, 压痕的精确定位对于获得可靠的实验结果非常重要. 此外, 相邻细胞的次生壁之间的弹性模量和硬度也存在一定差异, 但这种差异的大小和普遍性还需进一步研究.

2.3 细胞壁不同壁层纵向弹性模量和硬度的差异

杉木、马尾松管胞次生壁和复合胞间层的弹性模量和硬度统计结果见表 1、2. 由于胞间层的表面平整度明显比次生壁差, 不容易找到合适的压痕区域, 因此压痕数量较少. 从表 1、2 可知, 复合胞间层弹性模量和硬度的变异程度一般都大于次生壁, 这表明胞间层不同位置之间的化学组成和密度可能存在较大的变异. 对于杉木, 次生壁的纵向弹性模量平均值为 16.52 GPa, 明显大于复合胞间层的 10.16 GPa. 马尾松管胞次生壁的弹性模量为 15.86 GPa, 也明显大于其复合胞间层的 8.16 GPa. ANOVA 分析进一步表明, 杉木管胞、马尾松管胞次生壁的弹性模量

均显著大于复合胞间层 ($P = 0.01$), 但两者之间的硬度差异不显著 ($P = 0.01$). 管胞次生壁的纵向弹性模量明显大于复合胞间层, 是由于细胞壁中的增强相微纤丝在次生壁 S_2 层几乎沿着细胞的长轴方向排列, 而复合胞间层中的微纤丝则是无定向排列. Wimmer^[5] 在比较杉木管胞次生壁 S_2 层与胞间层细胞角隅处力学性能的差异时, 也发现虽然 S_2 层的纵向弹性模量远高于胞间层, 但两者的硬度差异不大. Gindl^[9] 的研究也证实了这一点, 这似乎表明 S_2 层微纤丝角对细胞壁的硬度没有显著影响.

表 1 人工林杉木管胞次生壁与复合胞间层弹性模量、硬度的差异

TABLE 1 Comparison in MOE and hardness between SW and CML of Chinese fir tracheids

	次生壁		复合胞间层	
	弹性模量/ GPa	硬度/ GPa	弹性模量/ GPa	硬度/ GPa
最大值	22.40	0.64	12.93	0.69
最小值	11.55	0.23	8.27	0.23
均值	16.52	0.39	10.16	0.38
标准差	2.44	0.07	1.67	0.13
变异系数/%	15	18	16	35
压痕数	43	43	10	10

表 2 马尾松管胞次生壁与复合胞间层弹性模量、硬度的差异

TABLE 2 Comparison in MOE and hardness between SW and CML of Masson pine tracheids

	次生壁		复合胞间层	
	弹性模量/ GPa	硬度/ GPa	弹性模量/ GPa	硬度/ GPa
最大值	27.81	0.85	11.47	0.6
最小值	8.54	0.23	5.49	0.21
均值	15.86	0.41	8.16	0.32
标准差	3.18	0.12	2.02	0.13
变异系数/%	20	28	25	40
压痕数	37	37	10	10

表 3 马尾松幼龄材和成熟材管胞次生壁弹性模量、硬度的差异

TABLE 3 Comparison in MOE and hardness of SW between mature and juvenile tracheids of Masson pine

	幼龄材 (微纤丝角:22°)		成熟材 (微纤丝角:10°)	
	弹性模量/ GPa	硬度/ GPa	弹性模量/ GPa	硬度/ GPa
最大值	15.35	0.594	20.47	0.56
最小值	8.54	0.23	14.96	0.31
均值	12.91	0.40	17.89	0.46
标准差	2.39	0.14	1.87	0.90
变异系数/%	18.48	35.82	10.46	19.64
压痕数	10	10	10	10

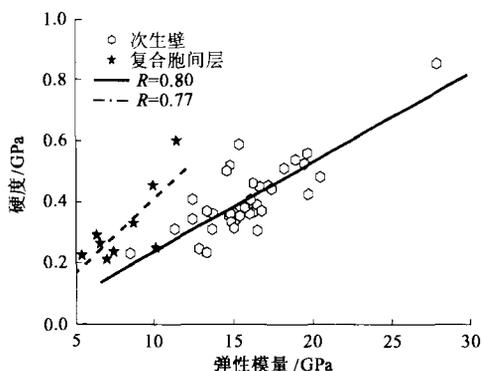


图 4 次生壁、复合胞间层弹性模量与硬度之间关系

FIGURE 4 Correlation between MOE and hardness of SW and CML

但图 4 却清晰地表明,次生壁和复合胞间层的弹性模量和硬度之间均存在较显著的正线性相关关系.考虑到微纤丝角与次生壁纵向弹性模量的高度相关性^[12-17],完全忽视 S_2 层微纤丝角对细胞壁硬度的影响是不合理的.我们认为,在一定的范围内,微纤丝角对细胞壁硬度是有影响的,微纤丝角越小,细胞壁的硬度越大.这一点在表 3 中得到了证实.表 3 表明,由于成熟材的微纤丝角小于幼龄材,其次生壁纵向弹性模量和硬度均大于幼龄材.其中弹性模量大约 40%,但硬度只大约 13%.这表明微纤丝角对细胞壁纵向弹性模量的影响程度明显强于硬度.我们猜测,微纤丝角对细胞壁硬度影响程度将随微纤丝角的增大而减弱,当微纤丝的取向接近与细胞长

轴垂直或无规取向,此时细胞壁的化学组成和局部堆积密度将是硬度的决定性因素.我们在对竹材纤维细胞壁力学性能的研究中也已经发现,竹纤维细胞壁横向硬度与其纵向硬度之间没有显著差异,这在一定程度上支持了我们的猜测.

3 结 论

本次研究由于使用了原位成像纳米压痕技术,不仅极大地简化了样品的制备程序,还实现了压痕在管胞细胞壁上的纳米级定位,使我们研究管胞细胞壁不同壁层的力学性能差异成为可能,初步研究结果表明:

1) 纳米压针从细胞壁的纵向压入时,细胞壁变形机制以塑性变形为主.

2) 细胞壁的弹性模量和硬度在壁厚方向是不均匀的, S_3 层与细胞腔交界处、 S_1 层与复合胞间层交界处的弹性模量和硬度均明显小于次生壁 S_2 层.此外,相邻细胞的次生壁之间的弹性模量和硬度也存在一定差异,但这种差异的大小和普遍性还需进一步研究.

3) ANOVA 分析表明,杉木管胞、马尾松管胞次生壁的弹性模量均显著大于复合胞间层,但两者之间的硬度差异不显著.

4) 成熟材管胞次生壁的纵向弹性模量和硬度均大于幼龄材,但程度不同.微纤丝角对细胞壁纵向弹性模量的影响程度大于硬度.

5) 管胞次生壁和复合胞间层的弹性模量和硬度之间均存在较显著的正线性相关关系.

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] WIMMER R, LUCAS B N, TSUI T Y, *et al.* Longitudinal hardness and Young's modulus of spruce tracheid secondary walls using nanoindentation technique [J]. *Wood Science and Technology*, 1997, 31(2): 131-141.
- [5] WIMMER R, LUCAS B N. Comparing mechanical properties of secondary wall and cell corner middle lamella in spruce wood [J]. *IAWA*, 1997, 18(1): 77-88.

- [6] GINDL W, GUPTA H S. Lignification of spruce tracheids secondary cell wall related to longitudinal hardness and modulus of elasticity using nano-indentation [J]. *Canadian Journal of Botany*, 2002, 80: 1 029-1 033.
- [7] GINDL W, GUPTA H S. Cell hardness and Young's modulus of melamine-modified spruce wood by nanoindentation [J]. *Composites: Part A*, 2002, 33(11): 1 141-1 145.
- [8] GINDL W, SCHÖBERL T. The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements [J]. *Composites: Part A*, 2004, 35: 1 345-1 349.
- [9] GINDL W, GUPTA H S, SCHÖBERL T, *et al.* Mechanical properties of spruce wood cell walls by nanoindentation [J]. *Applied Physics A*, 2004, 79(8): 2 069-2 073.
- [10] ANTHONY C. *Fischer-cripps nanoindentation* [M]. 2nd ed. Berlin: Springer Verlag, 2004.
- [11] 张泰华, 杨业敏, 赵亚溥. 纳米硬度技术的发展和应[用]. *力学进展*, 2002, 32 (3): 349-364.
ZHANG T H, YANG Y M, ZHAO Y P. Developments and applications of nano-hardness techniques [J]. *Advances in Mechanics*, 2002, 32 (3): 349-364.
- [12] CAVE I D. The anisotropic elasticity of the plant cell wall [J]. *Wood Science and Technology*, 1968, 2 (4): 268-278.
- [13] CAVE I D. The longitudinal Young's modulus of *Pinus radiata* [J]. *Wood Science and Technology*, 1969, 3 (1): 40-48.
- [14] PAGE D H, EL-HOSSEINY F, WINKLER K, *et al.* Elastic modulus of single wood pulp fibers [J]. *Tappi*, 1977, 60 (4): 114-117.
- [15] KOPONEN S, TORATTI T, KANERV A. Modeling elastic and shrinkage properties of wood based on cell structure [J]. *Wood Science and Technology*, 1991, 25(1): 25-32.
- [16] HARRINGTON J J, BOOKER R, ASTLEY R J. Modeling the elastic properties of softwood (I): The cell-wall lamellae [J]. *Holzals Roh-und Werkstoff*, 1998, 56(1): 37-41.
- [17] ASTLEY R J, STOL K A, HARRINGTON J J. Modeling the elastic properties of softwood (II): The cellular microstructure [J]. *Holzals Roh-und Werkstoff*, 1998, 56(1): 43-50.

(责任编辑 李文军)

《安徽农学通报》地址变更启事

《安徽农学通报》是由安徽省农学会主办,安徽省作物学会协办的综合性农业科技期刊,是《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、《中文科技期刊数据库》、《中国核心期刊(遴选)数据库》全文收录期刊,以文字版和电子版两种形式向国内外公开发行人,刊号:ISSN 1007-7731, CN34-1148/S,是国家职称评定认定学术期刊。融学术性、指导性、实用性于一体,既刊登作物栽培与育种、植物保护、土壤肥料、园艺、蚕桑、茶园、畜牧、水产及其他农业科学的硬科学研究报告、综述、研究简报和实用技术;也发表农业经济、农业科技管理、农业发展战略、农产品加工及农业产业化等方面研究论文、调查报告和对策性文章,是农业推广领域唯一的科技杂志。欢迎赐稿,欢迎订阅,信封及插页欢迎刊登广告。

编辑部地址发生变更如下:

投稿邮箱:230001 合肥市美菱大道 421 号省农委《安徽农学通报》编辑部

联系电话:0551-2675980, 3214796(小灵通), 传真:0551-2632455

投稿邮箱: nxb_z@yahoo.com.cn ahnxb_z@163.com

国内外公开发行人刊号:ISSN 1007-7731 CN34-1148/S

网址: <http://ahnbc.chinajournal.net.cn>