

含水率对樟子松细胞壁弹性模量和硬度的影响规律

骆 雪,赵栋梁,薛振华*,包秀春,邵金保

(内蒙古农业大学 材料科学与艺术设计学院/内蒙古自治区沙生灌木资源纤维化和能源化开发利用重点实验室;内蒙古 呼和浩特 010018)

摘 要:为探明水分对木材细胞壁力学性能的影响,选取樟子松为对象,利用热水、1%氢氧化钠以及苯-乙醇溶液在 80 ℃、6 h、固液比 1:20 的工艺条件下对试样进行抽提处理,抽提后的木材样品加工成金字塔形,然后对试样进行吸湿处理并且调控试样含水率,借助纳米压痕测试研究含水率对木材细胞壁力学性能的影响,并建立机理模型做进一步分析。结果表明,随着含水率的增加,木材的纵向弹性模量与硬度,均出现了一定程度的下降。分析发现,水分子进入细胞壁后与游离羟基形成氢键,随着含水率增加,会被部分原有的氢键破坏,并与之前进入的水分子形成氢键,在内部形成水分子簇,增大了细胞壁分子链之间的距离,使空隙增多,进而降低木材的弹性模量,且水分会使木材细胞壁主成分逐渐软化,硬度降低。

关键词:含水率;纳米压痕;弹性模量;硬度;结晶度

中图分类号:S781.2

文献标志码:A

文章编号:1001-7461(2022)05-0218-05

Influence Law of Moisture Content on Elastic Modulus and Hardness of *Pinus sylvestris* var. *mongolica* Cell Wall

LUO Xue, ZHAO Dong-liang, XUE Zhen-hua*, BAO Xiu-chun, SHAO Jin-bao

(College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University/Inner Mongolia Autonomous Region Key Laboratory for Sand Shrubs Fibrosis and Energy Development and Utilization, Hohhot 010018, Inner Mongolia, China)

Abstract: In order to clarify the effect of water on the mechanical properties of wood cell wall, wood samples of *Pinus sylvestris* var. *mongolica* were selected as the research materials. Firstly, the samples were extracted with hot water, 1% sodium hydroxide solution and benzene-ethanol solution at 80 ℃ for 6 hours, and the ratio of solid to liquid was 1:20, then, the extracted wood samples were processed into pyramid shape, and to perform moisture absorption treatment, from which the sample moisture was adjusted. Nanoindentation test was carried out to investigate the effect of moisture content on the mechanical properties of wood cell wall, and to establish a mechanism model for further analysis. The results showed that the longitudinal elastic modulus and hardness decreased to some extents with the increase of moisture content. The analysis showed that water molecules entered the cell wall and formed hydrogen bonds with free hydroxyl groups. With the increase of water content, not only some of the original hydrogen bonds were destroyed, but also hydrogen bonds were formed with the water molecules entered before, and water molecules cluster was formed in the cell wall, the distance between the molecular chains of cell wall increased, the number of voids increased, and then the elastic modulus of wood decreased. The moisture would gradually soften the main components of the wood cell wall and reduce the hardness.

Key words: moisture content; nanoindentation; elastic modulus; hardness; degree of crystallinity

收稿日期:2021-08-18 修回日期:2021-12-28

基金项目:国家自然科学基金(31860187)。

第一作者:骆 雪。研究方向:生物质功能材料。E-mail:2143550347@qq.com

*通信作者:薛振华,博士生导师,教授。研究方向:生物质功能材料。E-mail:x_zhenhua@126.com

细胞壁作为木材的实际承载结构,是联系宏观和微观的桥梁,对其性能的研究具有重要意义。研究细胞壁力学可以从细胞水平阐明水分对木材宏观力学性能的影响机制,有可能在木材力学、木材改性等相关领域的基础研究取得突破,丰富我国木材科学理论体系的发展,具有重要的理论和现实意义。因此,木材细胞壁力学性质方面的研究逐渐成为木材科学研究者关注的热点。但是,细胞壁力学的研究在国内仍然处于发展阶段。木材细胞壁的微小程度决定了对其研究需要非常规的力学测试手段,目前能够直接测试木材细胞壁力学性能的主要方法有:零距离拉伸技术、单根纤维拉伸技术及纳米压痕技术^[1]。纳米压痕技术与其他技术相比具有操作方便,测量、定位准确的优势,因此倍受研究者青睐。

R. Wimmer *et al*^[2]首次利用纳米压痕技术对针叶材管胞壁纵向弹性模量和硬度进行了测定,比较了云杉木材次生壁 S₂ 层和胞间层之间力学性能的差异。W. Gindl *et al*^[3]和 Y. Wu *et al*^[4]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一系列研究报道。Y. Yu *et al*^[5]采用原位成像纳米压痕技术研究了含水率(MC)对马尾松细胞壁纵向力学性能的影响,发现木材细胞壁的弹性模量、硬度和压缩屈服应力均与含水率呈线性关系。其中,硬度对含水率的变化比弹性模量的变化更加敏感;蠕变速率随含水率的增加(7.7%~13.1%)呈线性增加。L. Bertineti *et al*^[6]利用纳米压痕技术测量云杉木细胞壁硬度与模量在不同湿度和温度环境中的变化。结果表明,细胞壁层的硬度在湿度为 6%的环境中平均约 0.6 GPa,当湿度达到 79%时,硬度约为 0.2 GPa,下降了 3 倍。而且,在相同条件下,压痕模量也降低了大约 40%。

目前,纳米压痕测试技术(NI)的测试样品一般会使用包埋剂进行包埋,然后切削制得测试样品,但有研究表明,树脂等包埋剂进入木材内部以后会提高其尺寸稳定性与硬度^[7]。本研究中需要对樟子松(*Pinussylvestris* var. *mongolica*)进行吸湿处理,使用包埋剂包埋制样的方法制得的木材样品会阻碍水分子的进入,从而影响木材的平衡含水率。因此,本研究选用晚材带制样法制备樟子松试样,对其晚材完整细胞壁进行纳米压痕测试,揭示水分对木材细胞壁力学性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

樟子松来自内蒙古农业大学校工厂。选取 20 a

以上(主伐年龄)的樟子松,以树高 2 m 为分界点,取 1 m 长试样。取边材部分,沿树干径向加工成 2 cm 厚的板材,然后将板材加工至尺寸为 10 cm(纵向)×1 cm(径向)×1 cm(弦向)的木条。要求加工后的试件纹理平直,无结疤、无损坏、无腐朽等缺陷,尺寸按照数据严格控制。每种试样加工完毕后放入鼓风干燥箱内至绝干,称重,记录。为了减小抽提物对后续研究的影响,对试样进行抽提处理,使用水、1%氢氧化钠溶液以及苯—乙醇溶液进行抽提,加工完毕后放入鼓风干燥箱内至绝干,称重,记录。具体工艺方法见文献[8]。

1.2 仪器设备

试验所用试剂及设备见表 1。

表 1 仪器设备		
Table 1 Instrument and equipment		
名称	型号	厂家
真空干燥箱	DZF-6020	常州金坛精达仪器制造有限公司
滑走切片机	SM2010R	德国 Leica
超薄切片机	EMUC7	德国 Leica
纳米压痕仪	TriboIndener	美国 Hysitron

1.3 试验方法

1.3.1 试样制备 将抽提后的木材样品切割成体积为 1 cm³ 的正方体(图 1B),然后用滑走切片机(SM2010R 德国)对晚材带较宽的木块加工成金字塔形,其塔尖位于晚材带内。为了降低试样表面粗糙度对细胞壁力学性能测试的影响,利用超薄切片机(EMUC7 德国)配备玻璃刀对金字塔形木块的塔尖进行修整,直到能切出连续的木片时,再利用钻石刀进行最后的修整,直至木材表面光滑。

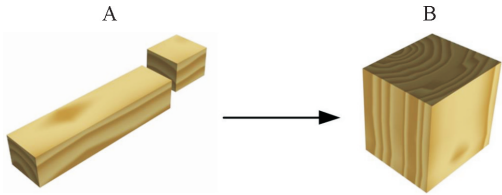


图 1 试样加工示意
Fig. 1 Schematic diagram of sample processing

1.3.2 水蒸气等温吸附 将上述木材样品放入不同种类饱和盐溶液中进行吸湿处理,直至恒重,计算其含水率(表 2)。试样 1 绝干后未经过饱和盐溶液处理。

表 2 试样不同相对湿度下平衡含水率					
Table 2 Equilibrium moisture content of samples under different relative humidities					
试样编号	1	2	3	4	5
相对湿度	0	11.30	57.57	84.34	97.30
平衡含水率	0	2.93	8.19	13.17	24.54

1.3.3 纳米压痕测试 利用装有 Berkovich 金刚石压针的原位纳米力学测试系统 (TriboIndenter, Hysitron, 美国) 对木材试样进行测试。在进行纳米压痕测试之前, 先在光学显微镜下寻找平整性最好的细胞壁, 然后压针压入细胞壁并进行扫描, 以得到一个完整光滑的细胞壁图像。根据此图像可以确定后续压痕的位置, 确保压点位置在细胞壁 S_2 层之上以避免边缘效应。压入深度不超过 200 nm, 最大载荷 400 μN , 加载速率 50 $\mu\text{N} \cdot \text{s}^{-1}$, 在最大载荷处保持 6 s, 以消除蠕变的影响。在上述不同平衡含水率试样细胞壁上选取的压入点总数在 12 个左右。为了保证数据的可靠性, 预先对压痕点进行筛选, 将没有压到 S_2 层上的点剔除。利用 Origin 2017 对数据进行处理。结果见图 2。

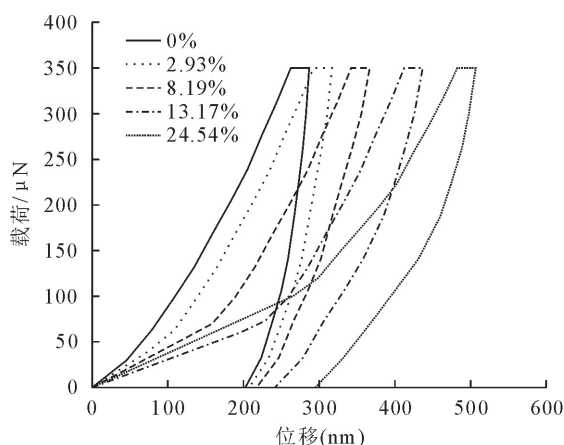


图 2 不同含水率细胞壁的载荷-位移曲线

Fig. 2 Load-displacement curve diagram of cell wall with different moisture contents

1.4 弹性模量与硬度的计算

木材试样细胞壁的纵向弹性模量 (E) 可以通过载荷-位移曲线与公式结合确定^[9]。

$$E_r = \frac{d_p}{d_h} \times \frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \quad (1)$$

式中: E_r 为复合响应模量; $\frac{d_p}{d_h}$ 为与卸载曲线相切直线的斜率。

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-V_2}{E} + \frac{1-V_{2i}}{E_i} \quad (2)$$

式中: E_r 为复合响应模量; E 为木材试样的纵向模量弹性; V 为木材试样的泊松比, 取 0.25; E_i 与 V_i 分别是压针的弹性模量和泊松比, 分别取 1 141 GPa、0.07。

$$H = \frac{P}{A} \quad (3)$$

式中: H 为硬度; P 为最大载荷; A 为压针与木材横切面的接触面积 (最大载荷处)。

2 结果与分析

将图 2 木材细胞壁的载荷-位移曲线与式 (1)~式 (3) 相结合计算, 得出不同含水率细胞壁的纵向弹性模量与硬度值, 结果见图 3。

从图 3 中可以看出, 木材细胞壁的纵向弹性模量在测试的含水率范围内远大于其硬度值。这是由于压针在进入细胞壁时, 会受到纤维素微纤维强烈的影响, 其部分结晶结构内部存在的碳-碳与碳-氧共价键会提供给细胞壁更大的弹性模量。而硬度主要受到细胞壁内无定形基质 (半纤维素与木质素) 的影响。因此, 细胞壁的纵向弹性模量远大于其硬度值^[10]。

图 3A 为木材细胞壁的纵向弹性模量与含水率的关系, 并对数据进行线性回归分析。分析可知, 当细胞壁含水率从 0% 增加到 24.54% 时, 纵向弹性模量从 12.79 GPa 下降到 5.83 GPa, 下降了 54.42%。基于回归方程进一步分析可知, 含水率每增加 1%, 纵向弹性模量减少 0.29 GPa。W. J. Li *et al.*^[11] 在对木材细胞壁纵向弹性模量、硬度与微纤丝角 (MFA) 关系的研究中提出, 细胞壁的纵向弹性模量除了受到水分的影响外, 还与 MFA 值有关。本研究进行纳米压痕测试时均在同一块木材上测试, 因此 MFA 对纵向弹性模量的影响可忽略不计。

图 3B 为木材细胞壁的硬度与含水率的关系, 并对数据进行线性回归分析。可以看出, 细胞壁的硬度对于含水率的变化比纵向弹性模量更加敏感 ($R^2=0.97$)。这可能与硬度不受纤维素微纤维或微纤丝角影响有关^[10]。当细胞壁含水率从 0% 增加到 24.54% 时, 硬度值从 0.62 GPa 下降到 0.24 GPa, 下降了 61.29%, 比纵向弹性模量的下降幅度更大。基于图 3B 的回归方程进一步分析可知, 含水率每增加 1%, 硬度值减少 0.15 GPa。这与 Y. Yu *et al.*^[5] 的研究结论相一致。

为了对木材细胞壁的力学行为作出科学解释, 结合木材细胞壁构造, 构筑了分子物理模型 (图 4)。由于细胞次生壁层 (S 层) 的中层 (S_2 层) 结构内的微纤丝角更小, 而且含有较多的主要化学组成物, 如纤维素、半纤维素、木质素以及少量的抽提物 (图 4B), 因此木材的机械支撑作用主要由细胞次生壁层 (S 层) 提供^[12]。

樟子松在经过抽提处理后, 其内部抽提物多数被剔除, 尽可能减小了抽提物在试材吸湿时产生的影响。利用 Hailwood-Horrobin 模型对吸湿曲线进行拟合。分析得出:

一方面, 在低相对湿度环境内, 木材对水分子的

吸附主要以单分子层吸附为主^[13],水分子进入细胞壁后与三大主成分上游离的羟基相结合,形成一个水分子厚度的单分子吸附层(图 4E)。随着相对湿度的增加,木材对水分子的吸附主要以多分子层吸附为主,后续进入的水分子,会在所形成的单层水分子的基础上继续结合,形成多分子层吸附层(图 4F)^[14],水分子之间发生团聚作用,形成水分子簇。

这些水分子簇会随外界湿度的增加而变大,导致木材细胞壁内空隙增大,弹性模量降低。同时,木材内的化学组分会在高湿条件下软化^[15-16],即在木材吸湿过程中,内部半纤维素、木质素等无定形高聚会由玻璃态转变为高弹态,分子链之间易发生相对滑移,导致木材细胞壁逐渐软化,塑性增加,硬度下降。

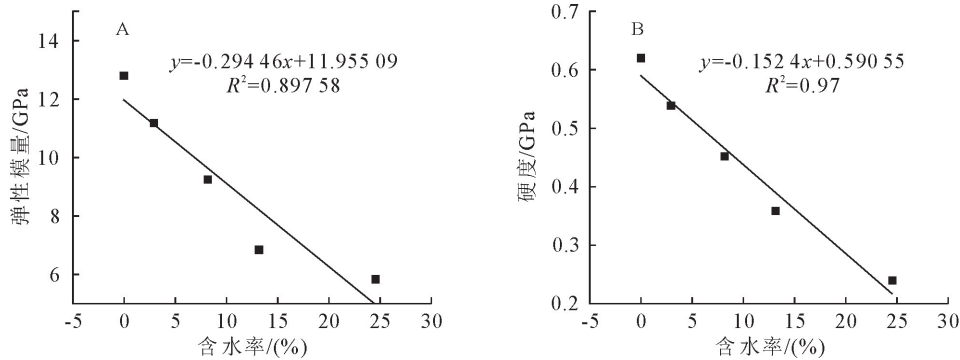


图 3 木材试样细胞壁的纵向弹性模量(A)、硬度(B)与含水率的关系

Fig. 3 The relationship between the longitudinal elastic modulus (A), hardness (B) and moisture content of wood sample cell wall

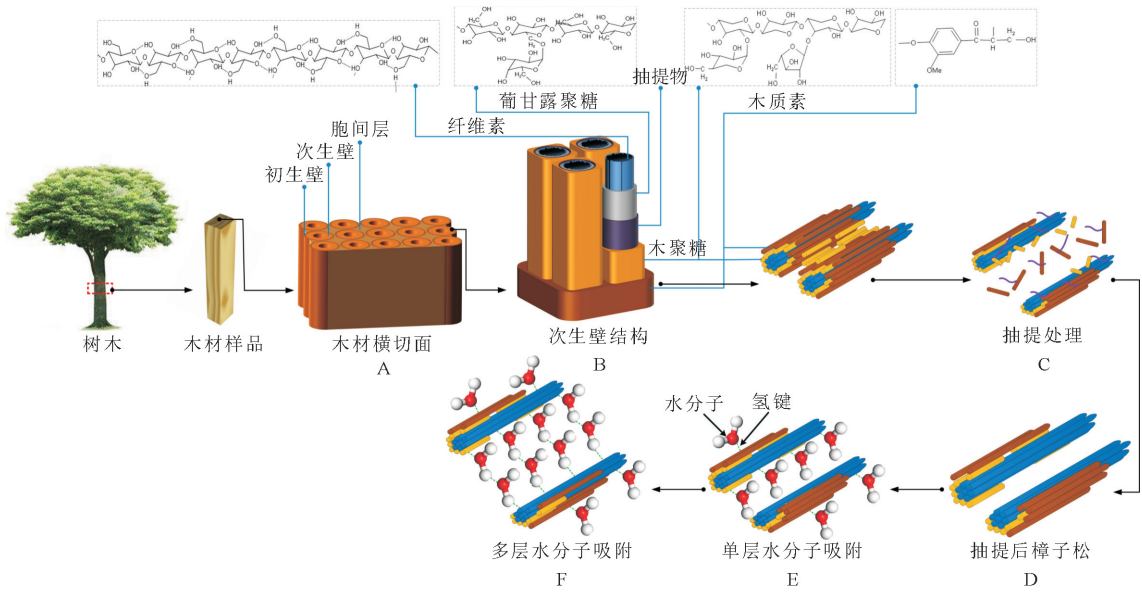


图 4 机理分析

Fig. 4 Mechanism analysis diagram

另一方面,水分子并没有进入木材结晶区,只是与无定形区内的羟基结合,导致纤维素链间的扭曲区域被释放出来,分子链重新排列,结晶度增加^[17]。水分子的进入增加了木材的结晶度,同时也增加了木材的塑性,使得木材细胞壁硬度及模量呈下降趋势^[16]。

3 结论与讨论

1)当细胞壁含水率从 0%增加到 24.54%时,纵向弹性模量从 12.79 GPa 下降到 5.83 GPa,下降了

54.42%。回归方程进一步分析可知,含水率每增加 1%,纵向弹性模量减少 0.29 GPa。

2)当细胞壁含水率从 0%增加到 24.54%时,硬度值从 0.62 GPa 下降到 0.24GPa,下降了 61.29%,比纵向弹性模量的下降幅度更大。由于回归方程可知,含水率每增加 1%,硬度值减少 0.15 GPa。

3)细胞壁的硬度对于含水率的变化比纵向弹性模量更加敏感,细胞壁的弹性模量与纤维素的性质密切相关,其部分结晶特性导致纤维素对水分的敏

感性不如无定型基质。

参考文献:

- [1] 上官蔚蔚,邢新婷,费本华,等. 木材细胞壁力学试验方法研究进展[J]. 西北林学院学报,2011,26(6):149-153.
SHANGGUAN W W,XING X T,FEI B H,*et al.* Advances in the experimental methods of mechanical test of wood cell wall [J]. Journal of Northwest Forestry University,2011,26(6):149-153. (in Chinese)
- [2] 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.
- [3] GINDL W,GUPTA H S,SCHÖBERL T,*et al.* Mechanical properties of spruce wood cell walls by nanoindentation [J]. Appl Phys A,2004,79:2069-2073.
- [4] WU Y,WANG S Q,ZHOU D G,*et al.* Use of nanoindentation and silviscan to determine the mechanical properties of 10 hardwood species [J]. Wood Fiber Sci,2009,41(1):64-73.
- [5] YU Y,FEI B,WANG H,*et al.* Longitudinal mechanical properties of cell wall of Masson pine (*Pinus massoniana* Lamb) as related to moisture content: a nanoindentation study [J]. Holzforschung,2011,65(1):121-126.
- [6] BERTINETTI L,HANGEN U D,EDER M,*et al.* Characterizing moisture-dependent mechanical properties of organic materials: humidity-controlled static and dynamic nanoindentation of wood cell walls [J]. Philosophical Magazine,2015,95(16-18):1992-1998.
- [7] 陆全济,李家宁,李民,等. 树脂浓度对改性橡胶木尺寸稳定性和硬度的影响 [J]. 西北林学院学报,2017,32(6):259-263.
LU Q J,LI J N,LI M,*et al.* Effect of resin concentration on dimensional stability and surface hardness of impregnated rubber wood [J]. Journal of Northwest Forestry University,2017,32(6):259-263. (in Chinese)
- [8] 赵栋梁,包秀春,刘金炜,等. 抽提物对木材吸湿性与热稳定性的影响 [J]. 内蒙古农业大学学报:自然科学版,2021,43(2):1-14.
ZHAO D L,BAO X C,LIU J W,*et al.* Effects of extractive on moisture absorption and thermal stability of wood [J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University: Natural Science,2021,43(2):1-14. (in Chinese)
- [9] JAKES J E,FRIHART C R,BEECHER J F,*et al.* Experimental method to account for structural compliance in nanoindentation measurements [J]. Journal of Materials Research,2008,23(4):1113-1127.
- [10] 翟阳洋. 木材抽提物分布规律的研究 [D]. 南京:南京林业大学,2017.
- [11] LI W J,WANG H K,WANG H,*et al.* Moisture dependence of indentation deformation and mechanical properties of masson pine (*Pinus massoniana* Lamb) cell walls as related to microfibrillar angle [J]. Wood and Fiber Science,2014,46(2):228-236.
- [12] 刘一星,赵广杰. 木材学 [M]. 北京:中国林业出版社,2012.
- [13] ZHAN T Y,JIANG J L,LU J X,*et al.* Influence of hygrothermal condition on dynamic viscoelasticity of Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*). Part 1: moisture adsorption [J]. Holzforschung,2018,72(7):567-578.
- [14] RAWAT S P S,KHALI D P. Clustering of water molecules during adsorption of water in wood [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,1998,36(4):665-671.
- [15] 陈晓雷. 论中国古代木建筑结构与现代伞结构的传承和发展 [J]. 设计,2013(7):177-179.
CHEN X L. The relationship on inheritance and development about structure of Chinese ancient timber—frame architecture and modern umbrella [J]. Design,2013(7):177-179. (in Chinese)
- [16] 王玉年. 水分对再生木质纤维素材料和木材动态粘弹性的影响初探 [D]. 合肥:安徽农业大学,2016.
- [17] TSYGANOVA S,MAZUROVA E,BONDARENKO G,*et al.* Influence of prolonged exposure of wood to water on wood structure and biochar properties [J]. Wood Science and Technology,2016,50(5):963-972.