

马尾松纤维的力学性能研究

费本华¹ 张波^{1,*} 余雁² 赵荣军¹

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

摘要:研究了人工林马尾松的纤维零距抗张强度、细胞壁的纵向弹性模量和硬度等力学指标。结果表明:马尾松纤维的零距抗张强度介于413~631MPa之间,平均为513MPa,从髓心向边材呈增大趋势,在同一年轮内晚材纤维强度显著大于早材;纤维细胞壁的纵向弹性模量和硬度在壁厚方向不一致,次生壁的弹性模量显著大于复合胞间层,两者之间的硬度差异不显著;成熟材次生壁纵向弹性模量和硬度均大于幼龄材,分别高出约40%和13%。

关键词:马尾松;纤维;零距抗张强度;纳米压痕;弹性模量;硬度

中图分类号:TS721⁺.1

文献标识码:A

文章编号:1000-6842(2006)04-0001-04

木材纤维力学性能的研究对于制浆和造纸具有重要意义,学者们也曾对此进行了大量研究,主要包括纤维本身的强度、弹性模量、硬度,以及不同物理、化学方法处理对纤维强度的影响等。目前,测试木材纤维力学性能的方法有多种,如将扫描电镜与微型加载装置联用拍摄不同加载阶段纤维的显微图像、运用数字图像处理技术得到纤维的强度与弹性模量^[1-2];拉曼激光光谱仪与微型加载装置联用通过拉曼特征峰的转移研究纤维样品在承受应力条件下高分子链的结构变化^[3];采用零距抗张测试法对木材微切片进行测试,根据断口处细胞壁物质面积计算纤维强度的平均值^[4];利用纳米压痕测试法,通过连续测量加卸载过程作用在压针上的载荷和压痕深度,获得细胞壁物质的弹性模量和硬度^[5-6]。

我国马尾松资源非常丰富,广泛分布于南方各省,是我国南方重要的制浆造纸原料;其木材纤维含量为45.51%~61.91%,纤维长度为3.0~6.5mm,适于制造各种新闻纸、高级纸张和人造丝等。本文采用零距抗张强度和纳米压痕测试法研究了马尾松纤维的零距抗张强度、细胞壁的弹性模量和硬度,以便进一步了解马尾松纤维的力学性能,为马尾松纤维的更好利用提供理论依据。

1 实验

1.1 原料

人工林马尾松(*Pinus massoniana* Lamb.)采自广西

凭祥市中国林业科学研究院热带林业实验中心下属实验林场,为1975年春季造林。在取样点内选取3株有代表性的样木,在1.5m高度处取厚度为50mm的圆盘2个,标明南北向,气干后备用。

1.2 分析方法

1.2.1 纤维的零距抗张强度

(1) 零距抗张强度的测试 在零距状态下纸张的断裂完全是由横跨夹具交界面两端的纤维断裂所致,排除了正常间距拉伸断裂时纤维拔出的影响,从而达到直接评价纸张纤维纵向抗张强度的目的。

首先利用零距抗张强度测试仪测出木材微切片的抗张力,然后除以试样断口处细胞壁物质的面积,得到木材细胞壁的零距抗张强度,即木材纤维的零距抗张强度。试样断口处细胞壁物质面积通过胞壁率和断口实际面积计算得到^[7]。

(2) 试样制备 将所取圆盘沿北向过髓心取中心条,木条的表面刨光后,厚度为30mm,宽7.5mm,置于蒸馏水中浸泡约3天,每天换水1次。然后用滑走式切片机(M2000R, Leica, 德国)在年轮较宽区域连续切制名义厚度为80 μ m的弦切片^[8],并夹在载玻片中间气干。测试前将样品放在温度20 $^{\circ}$ C、相对湿度65%的恒温恒湿箱内平衡24h,试样最终平衡时水分含量为12%。测量每个微切片的质量,精确到0.0001g,在每个微切片上沿长度方向均匀取4个点,用分辨率为

收稿日期:2006-07-16(修改稿)

基金项目:国家自然科学基金(30371125,3040037)资助。

作者简介:费本华,男;研究员,博士生导师;主要研究方向:木材基础性质。

* 通讯联系人:张波, E-mail:zhboe@yahoo.com.cn。

1 μm 的数显螺旋测微器 (Mitutoyo, Ip65, 日本) 测量试样的实际厚度, 选择其中厚度差异小于 3 μm 的试样备用。

(3) 测试仪器 零距抗张强度测试仪为美国 Pulmac 公司的 Z-Span1000 型, 夹头夹持力为 483 kPa。

1.2.2 纤维细胞壁的弹性模量与硬度

(1) 弹性模量与硬度的测定 利用纳米压痕测试法, 通过连续测量加卸载过程中作用在压针上的载荷和样品的压痕深度, 经理论计算获得样品的弹性模量和硬度。

(2) 试样制备 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宽为 10 mm 的木条。从木条的幼龄材和成熟材区域分别制取 5 mm \times 5 mm \times 5 mm 的小木块, 同时在对应的成熟材和幼龄材区域制取厚度为 1 mm 弦向木片各 3 片测量微纤丝角。木块在 80 $^{\circ}\text{C}$ 去离子水中软化 1~2 天, 然后用滑走式切片机对试样的横切面进行抛光, 要求步进不超过 5 μm , 抛光后样品的表面在肉眼下没有可见的刀痕, 并且抛光面和对应在肉眼下互相平行。测试前样品在温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 65% 的恒温恒湿箱内平衡 1 周。

把制备好的样品用快速固化胶黏剂粘在铁制样品托后, 利用仪器磁性底座产生的磁力固定在样品台上。通过光学显微镜选择研究区域, 用金刚石纳米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), 以获得较大倍数的图像, 然后从该图像上精确选择感兴趣区域作为压痕位置, 这种压痕定位方式的精度较高, 理论误差 10 nm。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, 以便对压痕实验的可靠性进行评价。计算机自动给出材料的弹性模量和硬度等数据。

(3) 测试仪器 所用仪器为美国 Hysitron 公司的 Triboindenter, 其载荷和位移分辨率分别为 1 nN 和 0.01 nm, 具有原位成像功能; 实验中使用的是 Berkovich 压针, 针头曲率半径小于 100 nm, 采用准静态的恒速率加卸载模式, 最大载荷 300 μN , 加载速率为 60 $\mu\text{N}/\text{s}$, 在最大载荷处保载 2 s, 用于消除蠕变的影响。

2 结果与讨论

2.1 马尾松纤维零距抗张强度的测定及在早晚材中的变化

(1) 马尾松纤维零距抗张强度的测定

人工林马尾松晚材率较高,

一般为 33.52% ~ 48.40%^[9], 晚材部分较硬, 切片机制样时成功率较低, 所得样本数较少, 在分析纤维零距抗张强度的径向变化时取早材部分的平均值。马尾松早材纤维零距抗张强度介于 413 ~ 631 MPa 之间, 平均为 513 MPa; 其与杉木早材纤维、美国南方松早材单纤维和竹纤维的零距抗张强度接近; 其明显大于马尾松木材的目标试件抗张强度 (70 ~ 80 MPa)^[10]。

表 1 为马尾松早材纤维零距抗张强度随树龄的变化趋势。由表 1 可知, 在径向从心材到边材纤维零距抗张强度呈增大趋势, 10 年后强度基本趋于稳定。而木材微纤丝角的研究结果^[11-12]显示: 木材微纤丝角自髓心逐渐减小而后趋于稳定, 心材部位微纤丝角较大, 约在 25 $^{\circ}$ ~ 30 $^{\circ}$ 之间; 进入边材微纤丝角相对平稳, 约在 8 $^{\circ}$ ~ 15 $^{\circ}$ 之间, 由此可知, 两者的变化规律相反, 从而证明微纤丝角与纤维纵向抗张强度之间存在负相关性, 与 Page^[13] 等采用单纤维直接拉伸的实验结果一致。由表 1 还可以看出, 各年轮内早材纤维抗张强度的变异系数在 4.2% ~ 11.5% 之间, 同一试样的多次测试也表明该测试法的结果可重复性极高, 因此, 该方法较适合于物理、化学方法处理对纤维强度影响的研究。

(2) 马尾松纤维零距抗张强度在早晚材中的变化

晚材部位制样极为困难, 但有限的样本测试仍然显示: 从早材到晚材管胞纵向抗张强度显著增加。图 1 为第 9 年轮从早材到晚材纤维零距抗张强度的变化, 从早材处的约 500 MPa 逐渐增加到晚材处的约 900 MPa。这可能与微纤丝角从早材到晚材逐渐减小, 而密度晚材则显著大于早材有关。一般来说, 在针叶材的解剖构造中, 随着早材到晚材的变化, 木材微纤丝角也发生变化, 早材部分微纤丝角较大, 约在 12 $^{\circ}$ ~ 15 $^{\circ}$ 之间, 晚材部分在 8 $^{\circ}$ ~ 10 $^{\circ}$ 之间; 而且即使在同一树种的针叶材中, 早晚材的密度也有相当大的差异, 密度比在 1:1.3 ~ 1:3.1, 平均为 1:2.5^[14]; 此外, 早材纤维细胞壁上的纹孔多于晚材, 这也在一定程度上弱化了早材纤维的强度。

2.2 马尾松细胞壁的弹性模量与硬度

原位成像纳米压痕 (In-situ imaging nanoindentation)

表 1 马尾松早材纤维在各年轮内的平均零距抗张强度

	树龄/a								
	4	6	8	10	13	14	18	21	23
零距抗张强度/MPa	470.80	469.55	470.36	526.23	534.26	541.13	553.01	531.69	546.92
标准差	21.29	26.81	54.17	42.18	22.41	35.08	33.61	29.47	60.49
变异系数/%	4.5	5.7	11.5	8.0	4.2	6.5	6.1	5.5	11.1

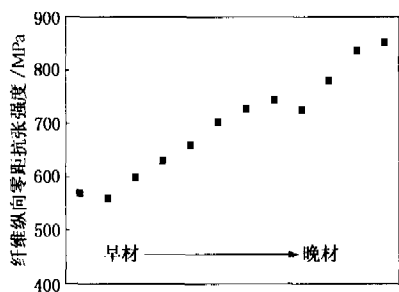
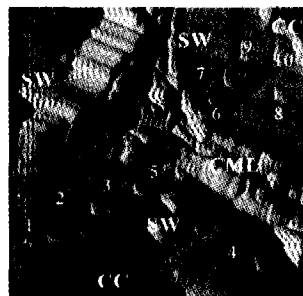
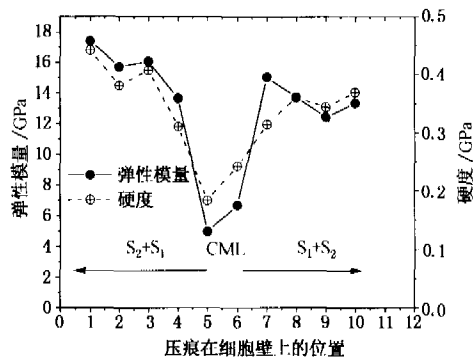


图 1 马尾松纤维零距抗拉强度年轮内的变化



注 数字代表压痕位置;SW—次生壁, CML—复合胞间层, CC—细胞腔。

(a) 原位扫描图像



注 S₁—次生壁 S₁ 层, S₂—次生壁 S₂ 层

(b) 对应位置的弹性模量和硬度

图 2 马尾松纤维细胞壁弹性模量和硬度沿壁厚方向的变化

表 2 马尾松纤维次生壁与复合胞间层弹性模量、硬度的差异

	次生壁 SW		复合胞间层 CML	
	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	0.60
最小值	8.54	0.23	5.49	0.21
平均值	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
样本数	37	37	10	10

测试法集纳米压入和原子力扫描成像功能于一身,简化了样品制备程序,使研究人员能够利用其纳米级的压痕定位精度,实现在细胞水平上的细胞壁力学性能的精细表征,而且其原位扫描成像功能能够在表面相对粗糙的区域内选择出表面质量符合纳米压痕测试要求的微小区域,从而可以使用滑走切片机代替超薄切片机对样品表面进行抛光,缩短了样品制备时间。

图 2 为马尾松纤维细胞壁横切面的原位扫描图像,从扫描图像无法区分出次生壁的 S₁、S₂、S₃ 层,但可以清楚看出复合胞间层和次生壁以及细胞腔的位置。实验中发现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) 中数字位置处的弹性模量和硬度见图 2(b); 图中 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。实验结果表明,细胞壁的弹性模量和硬度在细胞壁厚度方向上不均匀,次生壁的弹性模量和硬度均大于复合胞间层,这可能与 S₂ 层微纤丝几乎与细胞长轴方向平行有关。

马尾松纤维次生壁和复合胞间层的弹性模量和硬度统计结果见表 2。从表 2 可知,复合胞间层次生壁弹性模量和硬度的变异程度大于次生壁,这表明复合胞间层不同位置之间的化学组成物质密度可能存在较大差异。马尾松纤维次生壁的弹性模量为 15.86GPa,明显大于其复合胞间层的 8.16GPa。方差分析进一步表明,马尾松纤维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并不显著 ($P = 0.01$)。Wimmer^[15] 在比较杉木纤维次生壁 S₂ 层与胞间层力学性能的差异时发现,虽然 S₂ 层的纵向弹性模量远大于胞间层,但两者的硬度差异并不大。Gindl^[16] 的研究也证实了这一点。

图 3 为马尾松纤维细胞壁弹性模量与硬度的关系。图 3 表明次生壁和复合胞间层的弹性模量与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^[17-18] 可以得出,一定范围内,微纤丝角对细胞壁硬度有影响,微纤丝角越小,细胞壁硬度越大,这一点在表 3 中得到了证实。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,分别高出约 40% 和 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大于硬度。因此可以推测,微纤丝角对细胞壁硬度影响程度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,或无规取向时,细胞壁的化学组成和局部堆积密度将是硬度的重要影响因素。

表 3 马尾松幼龄材和成熟材纤维次生弹性模量、硬度的差异

	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	0.59	20.47	0.56
最小值	8.54	0.23	14.96	0.31
平均值	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
样本数	10	10	10	10

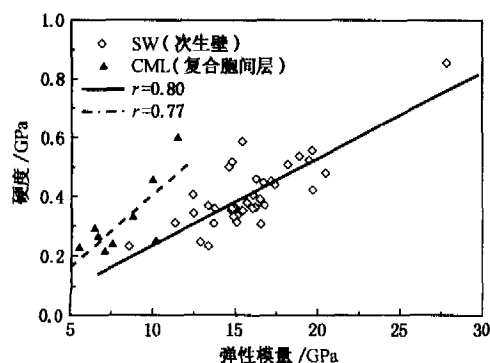


图3 马尾松纤维细胞壁弹性模量与硬度的关系

3 结论

3.1 马尾松早材纤维的零距抗张强度介于 413 ~ 631 MPa 之间, 平均为 513 MPa; 从早材到晚材, 其逐渐增大, 晚材纤维零距抗张强度显著大于早材纤维零距抗张强度。

3.2 细胞壁的弹性模量和硬度在壁厚方向不均匀, 马尾松纤维次生壁的弹性模量显著大于复合胞间层 ($P = 0.01$); 次生壁的硬度也略大, 但两者之间的硬度差异并不显著 ($P = 0.01$)。

3.3 成熟材纤维次生壁的弹性模量和硬度均大于幼龄材, 其中弹性模量大 40% 左右、硬度大 13% 左右; 微纤丝角对细胞壁纵向弹性模量的影响程度大于其对硬度的影响。

3.4 纤维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] Irving B S. Microscopic observation during longitudinal compression loading of single pulp fibers[J]. Tappi, 1986, 69 (7): 98
- [2] Shaler S M, Groom L, Mott L. Microscopic analysis of wood fibers using ESEM and confocal microscopy[C]. Proceeding of the Woodfiber-Plastic Composites. Madison: Forest Product Society, 1996
- [3] Eichhorn S J, Sirichaisit J, Young R J. Deformation mechanisms in cel-

lulose fibers, paper and wood[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36 (13): 3129

- [4] Stone J E, Clayton D W. The use of microtome sections for measuring the change in strength of spruce fibers due to pulping[J]. Pulp and Paper Magazine of Canada, 1960: 475
- [5] 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
- [6] 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): 2069
- [7] 余 雁. 人工林杉木管胞的纵向力学性质及其主要影响因素研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2003
- [8] Soriano F P, Evance P D. A microtensile technique: Part I. Theory and application in thin King William Pine wood strips[J]. FPRDI Journal, 1996, 22(2): 55
- [9] 鲍甫成, 江泽慧, 等. 中国主要人工林树种木材性质[M]. 北京: 中国林业出版社, 1997
- [10] Mott L, Groom Le, et al. Mechanical properties of individual southern pine fibers. Part II: Comparison of earlywood and latewood fibers with respect to tree height and juvenility[J]. Wood Fiber and Science, 2002, 34(2): 221
- [11] 费本华, 江泽慧, 阮锡根. 银杏木材微纤丝角及其与生长轮密度相关模型的建立[J]. 木材工业, 2000, 14 (3): 13
- [12] 潘 彪, 徐永吉, 张耀丽. 不同立地指数对马尾松年轮宽度、晚材率、纤维形态和纤丝角的影响[J]. 世界林业研究, 1995, 8 (专集): 320
- [13] Page D H F. The mechanical properties of single wood pulp fibers[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 1983, 9(4): 1
- [14] 李 坚. 木材科学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002
- [15] 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
- [16] Gindl W, Gupta H S. Lignification of spruce tracheids secondary cell wall related to longitudinal Hardness and modulus of elasticity using nanoindentation[J]. Canadian Journal of Botany, 2002, 80(10): 1029
- [17] Cave I D. The anisotropic elasticity of the plant cell wall[J]. Wood Science and Technology, 1968, 2 (4): 268
- [18] Page D H, El-Hosseiny F, Winkler K, et al. Elastic modulus of single wood pulp fibers. Tappi, 1977, 60 (4): 114

Mechanical Properties of *Pinus Massoniana* Fibers

FEI Ben-hua¹ ZHANG Bo^{1,*} YU Yan² ZHAO Rong-jun¹

(1. Chinese Academy of Forestry, Beijing, 100091; 2. International Center for Bamboo and Rattan, Beijing, 100102)

(* E-mail: zhboe@yahoo.com.cn)

Abstract: The tensile strength, modulus of elasticity (MOE) and hardness of *Pinus massoniana* fibers were determined by using zero-span tension and nanoindentation technique. It was shown that the average zero-span tensile strength of early wood fibers was 513 MPa, ranging from 413 MPa to 631 MPa. The mean strength of the earlywood fibers increased from the pith to the bark. The hardness of the compound middle lamella was almost as high as that of the secondary wall, but the MOE of the compound middle lamella was 50% lower than that of the secondary wall. There was about 40% increase in the average modulus of elasticity (12.91 to 17.89 MPa) and about 13% increase in the average hardness (0.40 to 0.46 GPa) of the late mature wood compared with the early juvenile wood of *Pinus massoniana*.

Key words: *Pinus massoniana*; fibers; fiber mechanics; zero-span, nanoindentation

(责任编辑: 关 颖)