

X射线在棕榈藤纤维细胞壁结构研究上的应用

汪佑宏¹, 张菲菲^{1,2}, 薛夏¹, 季必超¹, 李担¹, 张利萍¹

1. 安徽农业大学林学与园林学院, 安徽 合肥 230036

2. 黄山华塑新材料科技有限公司, 安徽 黄山 245900

摘要 棕榈藤(rattan)是热带森林中仅次于木材和竹材、重要的非木材林产品,具有很高的经济价值和开发前景。由于目前对棕榈藤的细胞结构,尤其是藤纤维的细胞壁结构知之甚少,严重限制了对棕榈藤材的研究和加工利用。因此,为构建棕榈藤材纤维细胞壁结构模型、探索棕榈藤强韧机理,选择高地钩叶藤为研究对象,采用X射线衍射法(XRD),分别测量并计算藤纤维微纤丝角、结晶度及微晶体尺寸等结晶参数;其中微纤丝角计算选用0.4 T法。微纤丝角测试时,试样沿直径方向由一侧藤皮开始依次切取尺寸为 $L(\text{长}) \times T(\text{厚}) \times W(\text{宽}) = 25 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times W$ 的试件8片,然后放置在温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $65\% \pm 5\%$ 的调温调湿箱中平衡处理至少一周。结晶度及微晶体尺寸测试时,每个试样再分藤皮、藤中和藤芯三个部分,使用球磨机磨成粉末后放入烘箱中在 $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下烘至绝干。研究结果表明:高地钩叶藤微纤丝角在 $22.53^\circ \sim 49.47^\circ$ 间变异,平均值为 36.50° 。径向上藤皮处微纤丝角最小,藤芯处微纤丝角最大,说明藤皮强度比藤芯好;轴向上微纤丝角为2 m处>梢部>中部>基部,微纤丝角与藤龄间规律性不强。藤茎结晶度在 $21.40\% \sim 36.45\%$ 间变异,平均值为 29.99% 。径向上纤维素结晶度为藤皮>藤中>藤芯;轴向上随藤龄减小,结晶度呈先升后降变化趋势,且最大值在中部、最小值在基部。纤维素微晶体宽度在 $5.72 \sim 6.19 \text{ nm}$ 间变异,平均值为 6.03 nm 。藤皮处微晶体宽度最小,藤芯最大;藤茎平均微晶体宽度与藤中、藤芯一样,随着藤茎高度的升高呈先下降后至中部达最小值后又上升的变化趋势。微晶体长度在 $13.07 \sim 19.34 \text{ nm}$ 间变异,平均值为 15.59 nm 。径向上微晶体长度为藤皮>藤芯>藤中;微晶体长度轴向随着藤茎高度上升,均呈“降—升—降”趋势,总体上微晶体长度基部高于梢部,呈下降趋势。高地钩叶藤藤茎中段比基部和梢部材质好、藤皮比藤芯质量高。

关键词 高地钩叶藤; X射线衍射法(XRD); 微纤丝角; 结晶度; 微晶体宽度; 微晶体长度

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1442-05

引言

棕榈藤(rattan)属于棕榈科(Palmae)省藤亚科(Calamoideae),是具有重要经济价值和开发前景的热带和亚热带森林中的藤类植物资源。藤茎每年向上持续生长,具有多种用途,是仅次于木材和竹材的重要非木材林产品,为家具制作和工艺器具编制的优良材料^[1]。目前,全球共有棕榈藤13个属664种,我国自然分布有4属37种,但经济价值较高的全球仅有20~30种^[2]。

微纤丝角为细胞壁 S_2 层微纤丝与细胞主轴之间的夹角。大量研究表明了利用X射线衍射法(XRD)能快速有效的测定式样的微纤丝角,具有重现性好、代表性强的特点,且测

试速度快,在样本数量较大的变异研究中极其适用^[3-4]。植物细胞壁主要是由纤维素、半纤维素和木质素组成,纤维素有结晶区和非结晶区(无定形区)交错联结而成;纤维素的结晶度是指纤维素的结晶区质量(或体积)占纤维素整体质量(或体积)的百分数。利用X射线衍射法不仅能测定纤维素的结晶度,还有对其晶胞参数、晶粒尺寸等进行测试^[5-7]。此外,X射线衍射法还可应用于微量物证鉴定^[8]、表面残余应力^[9]及木材含水率测试等。但微纤丝角和纤维素结晶度都能直接影响着材料的性能,是评价生物材质材料的纤维品质和性质的重要依据,如微纤丝角小,其轴向干缩率小、顺纹强度大;纤维结晶度高,则其吸湿性低、尺寸稳定性好等。本文通过对高地钩叶藤材微纤丝角、纤维素结晶度及微晶体尺寸及其变异进行研究,对于构建棕榈藤材细胞壁结构模型、探

收稿日期: 2019-04-19, 修订日期: 2019-08-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(31570553), 国家“十二五”科技支撑计划研究任务项目(2015BAD04B0302)资助

作者简介: 汪佑宏, 1970年生, 安徽农业大学林学与园林学院教授 e-mail: wangyh@ahau.edu.cn; 1962683332@qq.com

索棕榈藤强韧机理,为藤材高附加值加工利用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与设备

1.1.1 材料

高地钩叶藤 (*Plectocomia himalayana* Griff) 属钩叶藤属^[1], 丛生、攀援, 采自云南南部的梁河县、海拔为 1 480~1 500 m 的山地常绿阔叶林中。藤径 1.30~3.00 cm (2 m 处), 藤长 16.0~20.0 m, 节间长 16.5~26.5 cm。分别在基部、2 m 处、中部和梢部四个部位截取长约 50 cm 的节间、编号备用。

1.1.2 设备

XD-3 全自动多晶 X 射线衍射仪 (北京普析仪器有限公司), Cu 靶 X 光管, 测角仪扫描半径为 180 mm, 扫描轴水平, 测角仪角度重现性 0.000 6°; X 射线发生器 kV、mA 稳定度优于 0.01%、额定功率 3 kW。

1.2 方法

1.2.1 微纤丝角测试

分别在地钩叶藤藤茎基部、2 m 处、中部及梢部四个部位取样, 再沿直径方向由一侧藤皮开始, 依次、均匀选取尺寸为 $L(\text{长}) \times T(\text{厚}) \times W(\text{宽}) = 25 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times W$ 的薄片 8 片; 然后放置在温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $65\% \pm 5\%$ 的调温调湿箱中平衡处理至少一周, 使样品平衡含水率达到 12% 左右为止。

微纤丝角测定采用 X 射线衍射法, 设定 $2\theta = 22.4^\circ$, 测定范围 $70^\circ \sim 270^\circ$, 测定速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

通常用 (002) 面的衍射强度曲线来求试样的平均微纤丝角, 由于在测定范围内只有一个波峰, 故选用 0.4 T 法计算该藤的微纤丝角, 即 40% 峰高处的宽度 (M_4) (见图 1)。

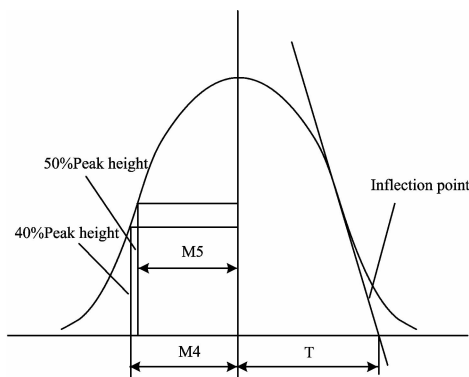


图 1 X 射线衍射曲线 (002) 测微纤丝角

Fig. 1 Measuring MFA with X-ray diffraction curve (002)

1.2.2 结晶度及微晶体尺寸测试

在在地钩叶藤藤茎的基部、2 m 处、中部和梢部分别选取藤皮、藤中和藤芯三个位置试样, 使用球磨机磨成粉末后放入烘箱中在 $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下烘至绝干。然后应用 X 射线衍射仪 (Cu), 在电压为 36 kV, 电流为 20 mA, 扫描范围为 10°

$\sim 45^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 采用逐步扫描法进行。

结晶度 (CrI) 按式 (1) 计算

$$\text{CrI} = \frac{I_{002} - I_{\text{am}}}{I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

式 (1) 中, CrI 为结晶度 (%); I_{002} 为 002 面晶格衍射角的极大强度; I_{am} 为非晶格背景衍射的散射强度。

根据所得 XRD 谱图, 还可以计算样品的微晶体尺寸等结晶参数 (见图 2)。其微晶体尺寸 (L) 可由 Scherrer 式 (2) 计算

$$L_{\text{hkl}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

式 (2) 中: L_{hkl} 为垂直于 (hkl) 面的微晶体尺寸; K 为形状因子常数, $K = \frac{2\sqrt{3\ln 2}}{\pi} = 0.918\ 023$, 一般取 $K = 0.90$; λ 为 X 射线波长, 为 0.154 2 nm; β 为以弧度表示的半峰宽处的角度值, $B/2$ 时对应晶粒的宽度, $b/2$ 时对应晶粒的长度; θ 为 Bragg 角, 为峰值横坐标的一半, 对于 002 面对应晶粒的宽度; 对于 004 面对应晶粒的长度。

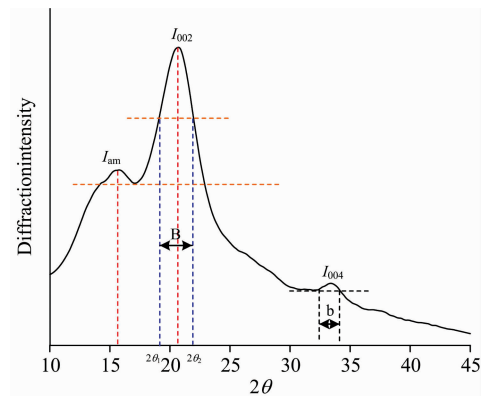


图 2 测定结晶度 X 射线曲线图

Fig. 2 Schematic diagram of measuring crystallinity X-ray curve

2 结果与讨论

2.1 微纤丝角变异

2.1.1 微纤丝角径向变异

高地钩叶藤基部、2 m 处、中部和梢部微纤丝角分别在 $22.53^\circ \sim 46.36^\circ$, $30.06^\circ \sim 49.47^\circ$, $29.14^\circ \sim 32.12^\circ$ 和 $23.47^\circ \sim 44.80^\circ$ 范围内变化, 平均依次为 34.94° , 41.07° , 35.02° 和 38.88° ; 藤茎微纤丝角平均在 $29.93^\circ \sim 43.90^\circ$ 间变化, 总平均值为 36.50° , 与黄藤材的 36.1° 相当、比钩叶藤材 31.05° 大 17.55%。在藤茎上由藤皮-藤芯-藤皮方向, 四个部位即不同高度上微纤丝角均呈抛物线的变异趋势, 藤茎最外层的微纤丝角最小, 而藤茎中间部位的微纤丝角最大 [见图 3 (a)]。

由于微纤丝是组成细胞壁的基本单位, 直接影响细胞壁的性质, 从而影响材料的性质和用途, 一般来讲微纤丝角越小, 细胞的顺纹抗拉、抗压的强度越大, 柔韧性越好, 但伸缩性会变差, 由此说明该藤藤茎最外层强度比藤芯好。

2.1.2 微纤丝角轴向变异

轴向上,对高地钩叶藤藤茎基部、2 m处、中部及梢部四个部位,分藤皮、藤中(位于藤皮与藤芯之间)和藤芯分别进行了微纤丝角的测试和分析。其中,藤皮处微纤丝角在 $26.52^{\circ}\sim 33.34^{\circ}$ 范围变化,梢部 $>2\text{ m}$ 处 $>$ 中部 $>$ 基部;藤中处微纤丝角在 $31.21^{\circ}\sim 36.17^{\circ}$ 范围变化,基部 $>2\text{ m}$ 处 $>$ 中部 $>$ 梢部;藤芯处微纤丝角在 $39.41^{\circ}\sim 48.97^{\circ}$ 范围变化,为 2 m 处 $>$ 梢部 $>$ 基部 $>$ 中部。总体上藤茎微纤丝角在 $34.94^{\circ}\sim 41.07^{\circ}$ 范围变化,具体表现为 2 m 处 $>$ 梢部 $>$ 中部 $>$ 基部,但规律性不强,可能原因是雨季和旱季形成的藤材(相当于木材的早、晚材)、藤龄等对微纤丝角有一定的影响,因取材时几乎无法保证全部取到早材或晚材,所以轴向变异规律性不强[见图 3(b)]。

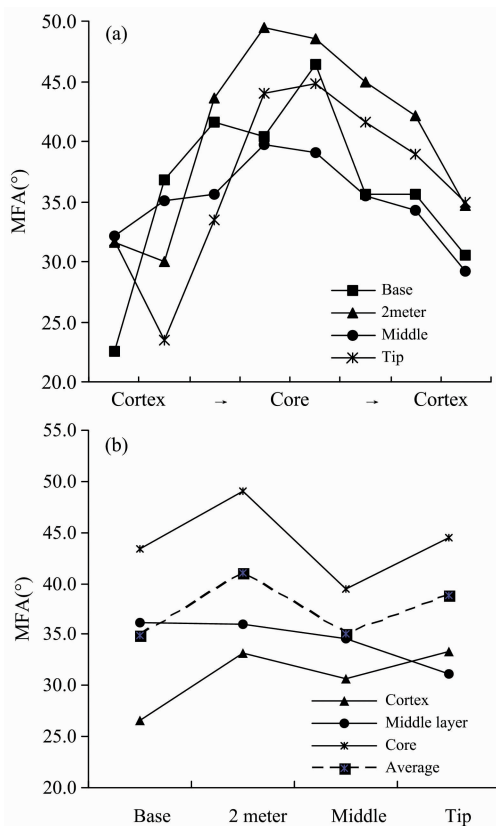


图 3 微纤丝角径向(a)与轴向(b)变异

Fig. 3 The radial (a) and axial (b) variation of MFA

2.2 结晶度变异

高地钩叶藤藤茎基部、2 m处、中部和梢部纤维素结晶度分别在 $21.40\%\sim 34.01\%$, $24.75\%\sim 36.45\%$, $27.35\%\sim 35.58\%$ 和 $24.94\%\sim 34.60\%$ 范围内变化,平均依次为 28.43% , 31.18% , 32.05% 和 29.98% ;藤茎纤维素结晶度平均在 $24.61\%\sim 35.16\%$ 间变异,总平均值为 29.99% ,分别比钩叶藤和黄藤高出 29.57% 和 4.87% 。

在轴向上,藤皮、藤中、藤芯及藤茎平均纤维素结晶度分别在 $34.01\%\sim 36.45\%$, $25.37\%\sim 33.23\%$, $21.40\%\sim 27.35\%$ 及 $28.43\%\sim 32.05\%$ 间变化,对应平均结晶度依次为 35.16% , 30.20% , 24.61% 和 29.99% 。藤茎平均纤维素结晶度从基部先逐渐上升,至中部达最大值后又下降,与藤

中、藤芯处结晶度的轴向变化趋势完全一致;而藤皮处结晶度也呈先上升后下降的变化趋势,但其最大值出现在2 m处。此外,除藤中处结晶度最小值出现在梢部外,藤茎平均、藤皮及藤芯处结晶度最小值均出现在基部(见图 4)。

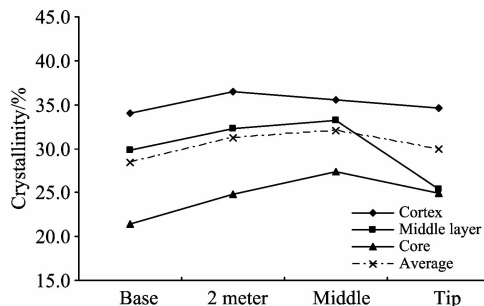


图 4 结晶度的变异

Fig. 4 Variation of crystallinity

轴向上,藤茎纤维素结晶度为中部 $>2\text{ m}$ 处 $>$ 梢部 $>$ 基部;径向上,纤维素结晶度表现为藤皮 $>$ 藤中 $>$ 藤芯,且除梢部外,其余各处藤皮和藤中的结晶度明显要比藤芯高。因此,高地钩叶藤藤茎中段的大部分要比藤茎基部和梢部材质好、藤皮比藤芯质量高。

2.3 微晶体尺寸变异

2.3.1 微晶体宽度变异

高地钩叶藤材纤维素微晶体宽度在 $5.72\sim 6.19\text{ nm}$ 间变异,平均值为 6.03 nm ,是黄藤材微晶体宽度的 2.51 倍^[10];其中藤皮、藤中、藤芯微晶体宽度分别在 $5.32\sim 5.98$, $5.77\sim 6.12$, $6.07\sim 6.57\text{ nm}$ 之间变化,平均微晶体宽度依次为 5.74 , 6.02 和 6.33 nm 。藤皮处微晶体宽度最小,藤芯最大。

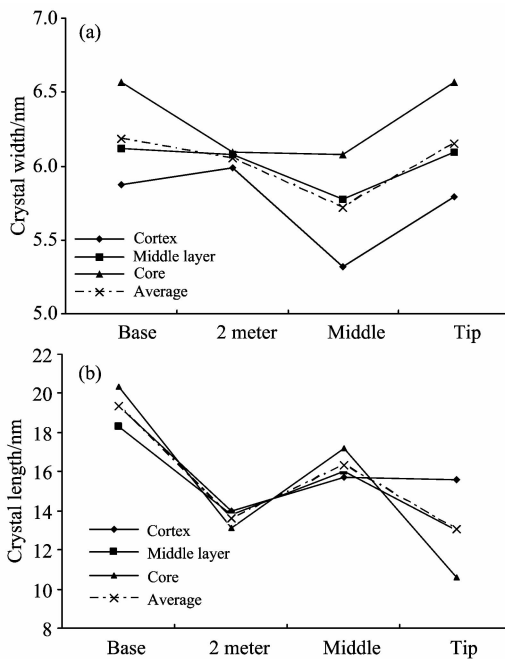


图 5 微晶体宽度(a)与微晶体长度(b)变异

Fig. 5 The variation of crystal width (a) and crystal length (b)

藤茎平均微晶体宽度与藤中、藤芯一样,随着藤茎高度的升高呈先下降后至中部达最小值后又上升的变化趋势,而藤皮处微晶体宽度呈“升-降-升”的趋势[见图 5(a)]。

2.3.2 微晶体长度变异

高地钩叶藤纤维素微晶体长度在 13.07~19.34 nm 间变异,平均值为 15.59 nm,是黄藤材微晶体长度的 1.43 倍^[10];其中藤皮、藤中、藤芯微晶体长度分别在 14.00~19.38 nm, 13.02~18.31, 10.61~20.32 nm 之间变化,平均微晶体长度依次为 16.17, 15.28 和 15.31 nm。微晶体长度径向变化没有一定的规律;而轴向随着藤茎高度的上升,均呈“降-升-降”的趋势,总体上微晶体的长度基部高于梢部,呈下降趋势,尤其是藤芯处,基部微晶体的长度比梢部高 47.79%,这与黄藤的变化相反^[10][见图 5(b)]。

高地钩叶藤材抗弯强度(49.95 MPa)、基本密度($0.36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)等均小于黄藤材,高地钩叶藤材抗压强度(33.12 MPa)却大于黄藤材,而高地钩叶藤材纤维素微晶体宽度、长度均比黄藤材的大;那么棕榈藤微晶体尺寸与其顺纹抗压强度、抗弯强度和基本密度等之间是否存在正、负相关关系,以及与其他物理、力学性质间存在一定的相关性,还有待进一步研究。

3 结 论

高地钩叶藤藤茎径向微纤丝角在 $29.93^\circ \sim 43.90^\circ$ 范围内

变化,且藤皮处微纤丝角最小,藤芯处微纤丝角最大,说明藤皮强度比藤芯好;轴向上藤茎微纤丝角在 $34.94^\circ \sim 41.07^\circ$ 范围变化,具体为 2 m 处>梢部>中部>基部,微纤丝角与藤龄间规律性不强。总体上藤茎微纤丝角在 $22.53^\circ \sim 49.47^\circ$ 间变异,均值为 36.50° 。

高地钩叶藤藤茎径向纤维素结晶度 $24.61\% \sim 35.16\%$ 间变化,径向上结晶度为藤皮>藤中>藤芯;轴向上随藤龄的减小,结晶度呈先升后降变化趋势,且最大值在中部、最小值在基部。总体上藤茎结晶度在 $21.40\% \sim 36.45\%$ 间变异,平均值为 29.99% 。

高地钩叶藤材纤维素微晶体宽度在 5.72~6.19 nm 间变异,平均值为 6.03 nm。藤皮处微晶体宽度最小,藤芯最大;藤茎平均微晶体宽度与藤中、藤芯一样,随着藤茎高度的升高呈先下降后至中部达最小值后又上升的变化趋势。微晶体长度在 13.07~19.34 nm 间变异,平均值为 15.59 nm。径向上微晶体长度为藤皮>藤芯>藤中;微晶体长度轴向随着藤茎高度的上升,均呈“降~升~降”的趋势,总体上微晶体的长度基部高于梢部,呈下降趋势。

综合高地钩叶藤微纤丝角、结晶度分析,藤茎中段的大部分要比藤茎基部和梢部材质好、藤皮比藤芯质量高。

References

- [1] JIANG Ze-hui, WANG Kang-lin(江泽慧, 王慷林). Rattan in China(中国棕榈藤). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2013. 93.
- [2] JIANG Ze-hui, WANG Kang-lin. Handbook of Rattan in China. Beijing: Science Press, 2018. i.
- [3] SUN Hai-yan, SU Ming-lei, LÜ Jian-xiong, et al(孙海燕, 苏明垒, 吕建雄, 等). Journal of Northwest A&F University • Nat. Sci. Ed. (西北农林科技大学学报 • 自然科学版), 2019, 47(5): 50.
- [4] LIU Zhi-gang, GAO Yan, JIN Hua, et al(刘治刚, 高艳, 金华, 等). China Measurement & Test(中国测试), 2015, 41(2): 38.
- [5] Gupta P K, Vanshi U, Naithani. Carbohydrate Polymers, 2013, (94): 843.
- [6] ZHANG Jing-jing, QI Yan-yong, DENG Lei(张晶晶, 齐砚勇, 邓磊). China Measurement & Test(中国测试), 2014, 40(3): 53.
- [7] SHI Wen-hua, ZHANG Zhen-feng(石文华, 张振锋). Chemical Enterprise Management(化工管理), 2016, (32): 332.
- [8] WANG Xiao-yu, REN Li-ping, XU Xing-hong, et al(王晓宇, 任丽萍, 徐星泓, 等). Physical Testing and Chemical Analysis • Part A: Physical Testing(理化检验 • 物理分册), 2017, 53(7): 470.
- [9] LI Xin-yu, ZHANG Ming-hui(李新宇, 张明辉). Journal of Northeast Forestry University(东北林业大学学报), 2014, 42(2): 96.

Application of X-Ray in the Study of Cell Wall Structure of Rattan Fibers

WANG You-hong¹, ZHANG Fei-fei^{1, 2}, XUE Xia¹, JI Bi-chao¹, LI Dan¹, ZHANG Li-ping¹

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

2. Huangshan Huasu New Material Science & Technology Co., Ltd., Huangshan 245900, China

Abstract Rattan is an important non-timber forest product inferior to timber and bamboo, with high economic value and development prospects. But little is known about the cell structure of rattan, especially the cell wall structure of fiber at present, which seriously limits the research, processing and utilization of rattan. Therefore, in order to construct the fiber wall structure model and explore the toughness mechanism of rattan, *Plectocomia himalayana* was chosen as the research material, and X-ray diffraction (XRD) was used to calculate the microfibril angle (MFA), crystallinity and size of microcrystals, among them 0.4T method was used to calculate the MFA. In the MFA test, eight specimens with the size of $L(\text{long}) \times T(\text{thick}) \times W(\text{wide}) = 25 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times W$ were selected from one side of the cortex in turn along the diameter direction of the sample, and then placed in the Temperature and Humidity Control Box with the temperature of $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ and the relative humidity of $65\% \pm 5\%$ for at least one week. When measuring crystallinity and microcrystalline size, each sample was divided into the cortex, middle layer and core. After grounding into powder by Ball Mill, it was put into the Oven and dried to absolute drying at $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$. The results showed that: the MFA of *P. himalayana* varied from 22.53° to 49.47° with an average of 36.50° . The MFA was the smallest in the cortex and the largest in the core in radial, which indicated the strength of cortex was better than that of the core. The MFA was $2 \text{ m} > \text{the tip} > \text{the middle} > \text{the base}$ in axial, and the regularity between the MFA and the rattan age was not obvious. The cellulose crystallinity varied from 21.40% to 36.45% with an average of 29.99%, and the cellulose crystallinity was the cortex $>$ middle layer $>$ core in radial. Axial upward, with the decrease of rattan age, the crystallinity increased first and then decreased and the maximum value was in the middle and the minimum value was at the base. The microcrystal width of cellulose varied from 5.72 to 6.19 nm with an average of 6.03 nm. The average width of microcrystals at cortex was the smallest and the core was the largest. Like the middle layer and core, the average width of microcrystals of rattan stem decreased first, then reached the minimum in the middle and then rose with the increase of the height. The microcrystal length varied from 13.07 nm to 19.34 nm with an average of 15.59 nm. The length of microcrystals was the cortex $>$ core $>$ middle layer in radial; the length of microcrystals showed a downward-upward-downward trend along with the increase of rattan height in axial, and the microcrystal length at the base was higher than that at the tip, showing a downward trend. The middle part of the stem is better than the base part and the tip part, and the cortex is better than the core.

Keywords *P. himalayana*; X-ray diffraction(XRD); Microfibril angle(MFA); Crystallinity; Microcrystal width; Microcrystal length

(Received Apr. 19, 2019; accepted Aug. 26, 2019)