

# 原子力显微镜在木材科学研究中的进展

高步红<sup>1</sup>,徐莉<sup>1,2\*</sup>,孙海军<sup>1</sup>,宣艳<sup>1</sup>,唐颖<sup>1</sup>

(1. 南京林业大学 现代分析测试中心,江苏 南京 210037;2. 南京林业大学 江苏省南方现代林业协同创新中心,江苏 南京 210037)

**摘要:**原子力显微镜应用技术是通过检测探针-样品之间相互作用力对样品表面的三维形貌和力学性能进行表征的新型显微技术。该文综述了原子力显微镜在木材微观尺度结构研究、纤维素形貌和粗糙度分析以及基于原子力显微镜的纳米压痕技术在木材细胞壁力学性能测定等木材科学相关方面的研究进展。为了进一步拓宽原子力显微镜在木材科学领域中的应用,还可以在基于原子力显微镜的峰值力纳米力学模量成像、多技术联用以及微观力学模型等方面继续开展深入研究。

**关键词:**原子力显微镜;微观尺度结构;纤维素形貌;纤维素粗糙度;细胞壁力学性能

**中图分类号:**S712; TH744

**文献标志码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1001-7380.2018.01.013

木材作为传统的4大材料(其他为塑料、水泥、钢铁)之一,是具有多尺度分级结构的复杂天然高分子复合材料<sup>[1]</sup>。它具有高强重比、良好的声学 and 美学等特性,但也存在着尺寸不稳定、易腐朽、易燃烧等缺陷,在某种程度上严重制约了木材的使用。近几十年来,许多科研工作者已致力于木材的改性工作,以便提高木材的强度,改善其尺寸稳定性以及防腐和阻燃等性能。因此,需要借助各种表征手段对改性后木材的结构特性和力学性能进行研究,从而实现对木材结构信息的准确把握和进一步拓宽木材的应用范围。

目前,对木材结构和力学性能进行表征的技术主要有拉曼光谱仪、X射线衍射仪、红外光谱仪、扫描电子显微镜(SEM)以及透射电子显微镜(TEM)等。但是这些技术的操作条件苛刻,或样品制备过程复杂,并不利于在生理状态下对木材这种天然高分子复合材料结构和力学性能的表征。原子力显微镜(AFM)可在大气条件下、液体环境中或真空条件下通过探针与样品表面作用力的监测实现导电样品或非导电样品的表面形态和力学性能的测定,因此非常适合木材样品的分析与研究。原子力显微镜以其独特的优势成为研究木材微观结构和超微观结构不可或缺的重要仪器,为致力于木材科学

研究的科研工作者提供了一种更为简洁有效的分析工具。本文综述了原子力显微镜在木材微观尺度结构研究、纤维素表面形貌和粗糙度分析以及基于AFM的纳米压痕技术在木材细胞壁力学性能测定等方面的研究现状,并展望了原子力显微镜技术应用于木材胶合界面结构尺寸和性能的原位定量测试,及与其他技术的联用实现对细胞力学性能的测定。

## 1 原子力显微镜在木材微观尺度结构研究中的应用

木材是一种多孔状、层次状、各向异性的非均质天然高分子复合材料。现阶段,科研者主要从微观、细观以及宏观3个尺度对木材的性能进行研究。其中的微观尺度通常指在微米尺度下能够观察到的木材细胞壁各层次的结构。早期,SEM和TEM被广泛用于微观尺度下木材细胞壁特性的研究。AFM作为一种新兴的表面结构表征手段,因样品制备简单、分辨率高、可提供真实的三维形貌以及可以在多种环境中进行测试也被开始用于木材微观尺度结构的分析。

Hanley等<sup>[2]</sup>于1994年在气相环境下通过AFM对云杉管胞的壁层结构进行了研究,从图片上能清

收稿日期:2017-07-19;修回日期:2017-09-27

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介:高步红(1986-),女,江苏盐城人,实验师,博士。主要从事显微仪器的应用与技术研发工作。E-mail:gaobuhong@126.com。

\*通信作者:徐莉(1966-),女,辽宁沈阳人,教授。主要从事材料物理与化学研究工作。E-mail:xuliqby@163.com。

晰的观察木材细胞壁层结构,并明显地观察到在S2横截面处呈周期性排列的层状结构。2001年,Clair等<sup>[3]</sup>利用AFM对同种木材的细胞分别在浸水和气干2种状态下的微观形貌进行了表征,并同时采用SEM对细胞壁的干燥表面进行分析,发现2者的观察结果基本一致。2002年,Fahlén等<sup>[4]</sup>通过AFM和SEM对挪威云杉管胞壁层结构进行了分析。AFM研究结果显示破坏区域的细胞壁呈同心薄层状结构,薄层厚度在15—25 nm,相当于单根微纤丝。上述研究结果证明,可以将其他显微技术和AFM联用,相互补充,以便掌握更全面的分析数据。

1997年,Neinhuis等<sup>[5]</sup>通过等离子体技术提高云杉木材表面的耐水性,并利用AFM对处理前后木材表面形貌进行表征。从AFM图片上明显地看出木材表面粗糙度的变化情况,充分体现出了等离子体处理的效果,认为经处理过的木材表面形貌的变化引起了表面粗糙度的改变,从而提高了木材的耐水性。上述结论与Bente等的研究结果基本一致<sup>[6]</sup>。进一步采用红外光谱、元素分析等表征手段对木材表面耐水性提高的反应机理进行了更深层次的揭示。试验表明可以将AFM与多种表征技术相结合,获得更加全面的木材结构信息,为更好地利用木材及拓宽其应用提供理论基础和依据。

## 2 原子力显微镜在纤维素形貌和粗糙度分析中的应用

随着全球范围能源危机的加重,生物质资源的研究与开发引起了科研工作者广泛的关注。而纤维素作为生物质资源中最重要的一种天然高分子化合物,在纺织、食品和医药等领域得到了广泛的应用,因此对纤维素的结构进行研究具有重要的意义。原子力显微镜作为一种新型的表面结构表征技术,可以通过检测探针和样品之间的相互作用力,实现纤维素表面形态和粗糙度的研究。

1998年,Baker等<sup>[7]</sup>利用原子力显微镜对结晶纤维素大分子结构进行分析,发现天然纤维素在结构上以纤维二糖为重复单元,在整个结晶区内,单斜晶系和三斜晶系紧密相连,并以1/4重复单元的错位排列。Yamamoto和Debzi等<sup>[8-9]</sup>后期的研究工作发现,经过热处理后的热亚稳型的三斜晶系可以转化成为稳定的单斜晶系。2008年,有人利用AFM对纤维素表面形态进行分析,发现当选用的基体带正电荷时,纤维素能够舒展地附着在表面,而当基

体表面带有负电荷时,纤维素则会形成紧凑的球形结构存在于表面。上述现象是由于纤维素本身含有的极性羟基使其表面带有负电荷而产生的。因此,在利用AFM对纤维素的形态进行观测时,需要综合考虑基体材料对其形貌的影响。

造纸作为纤维素的一个重要工业应用,AFM对制浆工艺过程的改善具有现实指导意义。2000年,研究者通过AFM对松木和桦木浆的表面进行了分析,对比了浆料氧脱木素的碱处理脱木素前后的纤维表面形貌的变化情况,结果发现,在脱除木素的过程中,细纤维表面取代了颗粒表面,并且随着浆料Kappa值降低,颗粒相也减少<sup>[10]</sup>,这说明颗粒结构的物质主要是木素。最小颗粒粒径与文献中木素分子的理论值一致。2003年,Koljonen等<sup>[11]</sup>利用AFM对3种云杉机械浆(压力磨木浆、热磨机械浆和化学热磨机械浆)表面化学和形貌进行了分析,发现机械浆纤维表面的不均匀性。Gustafsson等<sup>[12]</sup>利用AFM和ESCA研究了2种云杉的热磨机械浆的表面性能,同时探讨了纤维分离温度以及精磨工序的影响。

AFM能够测量纤维素表面的粗糙度,纤维素表面粗糙度对纤维间的结合力有一定的影响,因此对纤维表面粗糙度的分析具有实际意义。2001年,Snell等<sup>[13]</sup>通过AFM的Z高度方向数据,对火炬松热磨机械浆(TMP)纤维表面粗糙度进行了测定。试验结果证明,纤维表面粗糙度随着打浆压力的增大而明显增加。王建清等<sup>[14]</sup>利用AFM对添加不同含量SiO<sub>2</sub>制得的纤维素薄膜的表面形貌及粗糙度进行表征,发现随着SiO<sub>2</sub>含量的增加,复合纳米纤维素薄膜的粗糙度在增加,同时结合SEM断面扫描发现,SiO<sub>2</sub>添加量不同时,断面结构存在明显的差别。

## 3 基于AFM的纳米压痕技术在木材细胞壁力学性能测定中的应用

纳米压痕和原子力显微镜是分析木材亚微观结构的重要表征技术,能够对木材中强化纤维聚合物的界面及木材细胞壁进行原子级空间分辨的表面结构表征,对纳米级硬度、弹性、塑性等力学性能进行测定<sup>[15]</sup>。传统的纳米压痕技术是直接采用专用纳米压痕仪进行检测,而将纳米压痕技术与AFM结合是一种新兴的测定力学性能的方法。基于AFM的纳米压痕技术是微纳米尺度下研究木材及木质材料硬度和弹性模量的重要方法,可以实现对

木质材料细胞壁的力学性能(硬度、弹性模量、屈服强度)的量测。

1997年,Wimmer等<sup>[16-17]</sup>采用纳米压痕技术首次对云杉木材管胞壁的硬度和弹性模量进行了报道,对80年生云杉早晚材管胞2S层的纵向模量平均值的大小进行了计算,并进一步发现尖削形状管胞细胞壁边缘的机械性能最优。后续的研究工作发现,通过纳米压痕技术测得的细胞壁上的数据是离散的,且相邻管胞次生壁之间的弹性模量和硬度数据不一致,研究者推测该现象可能与细胞壁微纤丝角、压针的有效压入角度(压针轴与细胞纵轴之间的夹角)以及几何形状等因素相关。2002年,Gindl等<sup>[18-20]</sup>通过基于AFM技术的纳米压痕仪和小角X射线衍射仪的联用,对三聚氰胺改性后的云杉细胞壁S2层的纵向力学性能与微纤丝角之间的作用进行了研究,研究结果发现,纳米压痕技术测得的弹性模量值与微纤丝角的大小紧密相关,而硬度值受微纤丝角影响较小。2006年,Wang等<sup>[21-23]</sup>采用连续纳米压痕技术研究了木材细胞壁的纳米级硬度和弹性模量,并报道了天然木材纤维的硬度和弹性模量大小,发现这与纤维素微纤丝角的大小有关。2009年,Konnerth等<sup>[24]</sup>采用准静态纳米压痕技术,同时结合广角X射线散射技术和拉曼光谱技术,全面地对纳米压痕测试结果的影响因素展开研究,认为压针的有效压入角度对弹性模量测量结果的影响最大,从而使相邻管胞次生壁之间的弹性模量值的大小存在差别。

在研究厚度为纳米级的界面力学性能时,表征较为困难。纳米压痕技术受限于分辨率,不能测得真正的界面区域<sup>[25]</sup>;而普通的原子力显微镜的力学成像效果受限于材料刚度,不能反应界面的力学信息<sup>[26]</sup>。然而,Hurley<sup>[27]</sup>于2009年引入了接触谐振力显微镜(contact-resonance force microscopy,简称CR-FM),即超声原子力显微镜。它可对纳米尺度下的界面形貌特征及其力学信息分布进行表征,从而实现在纳米级分辨率下对材料真实力学性能进行定量表征,成为微观力学表征技术的发展趋势。Nair等<sup>[28]</sup>于2010年利用超声原子力显微镜技术对天然纤维细胞壁各个壁层以及强化天然纤维聚合物界面的力学性能展开研究。根据实验结果计算出纤维细胞壁S2层、S1层、胞间层的模量分别为22.5—28.0,17.9—20.2,15.0—15.5 GPa,而被马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)改性后的界面为118—

160 nm,进一步发现纤维与聚合物间界面区域的弹性模量呈梯度变化。

## 4 展 望

原子力显微镜作为一种新型的表面结构分析仪器,因其独特优势已被广泛地应用于木材科学领域,诸如木材微观尺度结构表征,纤维素表面形貌和粗糙度分析以及基于AFM的纳米压痕技术在木材细胞壁力学性能测定。为了进一步拓展原子力显微镜在木材科学领域中的应用,以及将其不断深入到木材学科的研究工作中,在今后的科研工作中还可以在以下几方面继续开展深入研究:

(1)加强峰值力纳米力学模量成像技术在木材领域的研究与应用。峰值力纳米力学模量成像技术作为原子力显微镜技术的延伸,具有高效率、高分辨率、稳定性以及可多次原位测量等特征,能够实现对界面结构形貌及物理特性的定量检测,也是对多相材料区域力学性能进行表征的前沿技术。目前,峰值力纳米力学模量成像技术在木材领域的研究尚未普及。今后的科研工作可以加强该方法在木材胶合界面结构尺寸和性能的原位定量测试,为深入研究木材胶合界面的微小区域提供了新的方法和思路。

(2)木材的各向异性和不均匀性使其结构非常复杂,使用单一表征手段很难对其结构进行全面表征,因此可以将原子力显微镜技术与其他多种表征技术相结合及采用不同方法间相互验证、相互补充,可以更全面地掌握木材结构信息。比如将原子力显微镜与激光共聚焦显微镜结合使用,观察树脂在细胞壁上的分布,从而量化树脂对细胞壁力学性能的影响;或者将原子力显微镜技术与二维核磁共振技术结合,可用于研究涂料和木材间复杂的化学反应与细胞壁力学性能之间的关系,但目前缺乏相关的表征报道。

(3)基于AFM的纳米压痕技术对木材样品细胞壁的力学性能(硬度、弹性模量等)及其影响因素的研究,以便建立木材细胞壁力学性能与木材产品的力学性能之间的数学模型,从而为对木材进行加工和改性提供理论依据,最终实现木材产品的超前设计。

### 参考文献:

- [1] 李 坚.木材科学[M].北京:高等教育出版社,2002.

- [2] HANLEY S J, GRAY D G. Atomic force microscope images of black spruce wood sections and pulp fibers [J]. *Holzforschung*, 1994, 48 (1): 29-34.
- [3] CLAIR B, THIBAUT B. Shrinkage of the gelatinous layer of poplar and beech tension wood [J]. *IAWA Journal*, 2001, 22 (2): 121-131.
- [4] FAHLÉN, SALMÉ. On the lamellar structure of the tracheid cell wall [J]. *Plant Biology*, 2002, 4 (2): 339-345.
- [5] NEINHUIS C, BARTHOLOTT W. Characterization and distribution of water repellent, self-cleaning plant surfaces [J]. *Annals of Botany*, 1997, 79 (6): 667-677.
- [6] BENTE M, AVRAMIDIS G. Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for creating water repellent characteristics [J]. *Holz Roh Werkst*, 2004, 62 (3): 157-163.
- [7] BAKER A A, HELBERT W, SUGIYAMA J, et al. Surface structure of native cellulose microcrystals by AFM [J]. *Applied Physics A*, 1998, 66: s559-s563.
- [8] YAMAMOTO H, HORII F, ODANI H. Structural-changes of native cellulose crystals induced by annealing in aqueous alkaline and acidic solutions at high temperatures [J]. *Macromolecules*, 1989, 22 (10): 4130-4132.
- [9] DEBZI E M, CHANZY H, SUGIYAMA J, et al. The  $I_{\alpha} \rightarrow I_{\beta}$  transformation of highly crystalline cellulose by annealing in various mediums [J]. *Macromolecules*, 1991, 24 (26): 6816-6822.
- [10] MALKAVAARA J P, ALÉN R, PELTONEN J. Scanning probe microscopy of pine and birch kraft pulp fibres [J]. *Polymer*, 2000, 41 (6): 2121-2126.
- [11] KOLJONEN K, STERBERG M, JOHANSSON L S, et al. Surface chemistry and morphology of different mechanical pulps determined by ESCA and AFM [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 228 (1): 143-158.
- [12] GUSTAFSSON J, LEHTO J H, TIENVIERI T. Surface characteristics of thermomechanical pulps; the influence of defibration temperature and refining [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 225 (1): 95-104.
- [13] SNELL R, GROOM L H, RIALS T G. Characterizing the surface roughness of thermo mechanical pulp fibers with atomic force Microscopy [J]. *Holzforschung*, 2001, 55 (5): 511-520.
- [14] 王建清, 徐梅, 金政伟, 等. 纳米  $\text{SiO}_2$ /纤维素包装薄膜结构形态及性能研究 [J]. *包装工程*, 2009, 30(9): 1-4.
- [15] 张泰华. 微/纳米力学测试技术及其应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2004: 32-37.
- [16] 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, 1 (2): 131-141.
- [17] WIMMER R, LUCAS B N. Comparing mechanical properties of secondary wall and cell corner middle lamella in spruce wood [J]. *IAWA Journal*, 1997, 18 (1): 77-88.
- [18] GINDL W, GUPTA H S. Cell-wall hardness and Young's modulus of melamine-modified spruce wood by nanoindentation [J]. *Composites: Part A*, 2002, 33 (8): 1141-1145.
- [19] GINDL W, GUPTA H S, SCHOBERT T, et al. Mechanical properties of spruce wood cell walls by nanoindentation [J]. *Applied Physics A*, 2004, 79 (8): 2069-2073.
- [20] GINDL W, SCHOBERT T. The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements [J]. *Composites: Part A*, 2004, 35 (11): 1345-1349.
- [21] WANG S, LEE S H, TZE W T Y, et al. Nanoindentation as a tool for understanding nano-mechanical properties of cell wall and biocomposites [C] // 2006 International Conference on Nanotechnology. Atlanta Marriott Marquis Hotel, Atlanta, Georgia, 2006.
- [22] WANG S, LEE S H, TZE W T Y, et al. Investigating nano-mechanical properties of the wood and its composites by continuous nanoindentation [C] // The 8<sup>th</sup> Pacific Rim Bio-based Composites Symposium. Kuala Lumpur, Malaysia, 2006.
- [23] TZE W T Y, WANG S, RIALS T G, et al. Nanoindentation of wood cell wall: continuous stiffness and hardness measurements [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, 38 (3): 945-953.
- [24] KONNERTH J, GIERLINGER N, KECKES J, et al. Actual versus apparent within cell wall variability of nanoindentation results from wood cell walls related to cellulose microfibril angle [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44 (16): 4399-4406.
- [25] LEE S H, WANG S Q, ENDO T, et al. Visualization of interfacial zones in lyocell fiber-reinforced polypropylene composite by AFM contrast imaging based on phase and thermal conductivity measurements [J]. *Holzforschung*, 2009, 63(2): 240-247.
- [26] LEE S H, WANG S Q, PHARR G M, et al. Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, 38 (6): 1517-1524.
- [27] HURLEY D C. Contact resonance force microscopy techniques for nanomechanical measurements [M]. In *Applied Scanning Probe Methods XI: Scanning Probe Microscopy Techniques*, Berlin Heidelberg: Springer, 2009: 97-138.
- [28] NAIR S S, WANG S, HURLEY D C. Nanoscale characterization of natural fibers and their composites using contact-resonance force microscopy [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41 (5): 624-631.