

基于 AFM 的 107 杨纤维表面形貌特征研究

熊福全, 周 亮, 刘盛全^{*}
(安徽农业大学林学与园林学院, 合肥 230036)

摘 要: 以 107 杨为研究对象, 采用过氧化氢和冰醋酸混合液对应拉木和正常木进行处理获得 2 种离析纤维; 采用铬酸对正常木进行处理获得 1 种离析纤维; 采用硫酸盐制备正常木化学浆获得 1 种化学浆纤维, 并取出一半化学浆进行打浆处理获得 1 种打浆纤维。使用原子力显微镜 (AFM) 对上述 5 种不同处理方法获得的纤维表面形貌进行观察比较。结果表明: 应拉木纤维比正常木纤维容易观测到清晰初生壁表面; 铬酸离析方法比过氧化氢和冰醋酸混合液离析方法容易观测到清晰初生壁表面; 相比离析纤维, 化学浆纤维次生壁微纤丝的定向排列方式清晰可见; 打浆后纤维较化学浆纤维, 微纤丝定向排列被干扰, 出现分丝帚化。

关键词: AFM; 107 杨; 纤维表面; 形貌特征

中图分类号: S

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2013)01-0000-00

Superficial topography feature of fiber in poplar 107 determined by AFM

XIONG Fu^{*}quan, ZHOU Liang, LIU Sheng^{*}quan

(School of Forestry and Landscape Architecture, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: In this paper, poplar 107 was selected as material. Two kinds of fibers, i.e., fibers of tension wood and fibers of normal wood, were obtained by macerating with mixture of hydrogen peroxide and glacial acetic acid, respectively. The macerating fibers were obtained by chromic acid. Meanwhile, other two kinds of fibers in normal wood, i.e., chemical pulp fibers was obtained with kraft pulping and refining chemical pulp fibers was got by further pulping the chemical pulp fibers. Topography features of five kinds of different treatment fiber surfaces were scanned by atomic force microscope (AFM), and that were further observed and compared. The results showed that the primary wall surfaces of fibers in tension wood were clearer to observe than those in normal wood, and the primary wall surfaces of fibers macerated by chromic acid were clearer to observe than that by mixture of hydrogen peroxide and glacial acetic acid. Compared with macerating fibers, the arrangement of microfibrils in secondary wall of chemical pulp fibers could be revealed clearly. Compared with chemical pulp fibers, the arrangement of the microfibrils was disordered, which presented fibrillating.

Key words: AFM; poplar 107; fiber surface; topography feature

原子力显微镜 (AFM) 是近 20 多年来分析表面成像技术的一种重要工具。它可以提供纳米尺寸范围内高分辨率的图像, 以反映物体表面形貌及表面结构等^[1]。与光学显微镜及电子显微镜不同, AFM 是用一端固定而另一端装有纳米级针尖的弹性微悬臂来检测样品表面形貌^[2], 具有操作容易、样品制备简单、操作环境不受限制、横向和纵向分辨率高等优点。AFM 不但在电化学和生物医学领域有着广

泛的应用, 而且在探索生物质材料纤维表面形貌特征上有很大发展。

早在 1994 年, Hanley 和 Gray 就在气相环境下用 AFM 对黑云杉 (*Picea mariana*) 管胞的壁层结构进行了显微分析^[3]。Boras 等对云杉 (*Spruce*) 木材热磨化学机械浆 (CTMP) 纤维表面形貌和化学成分进行了研究^[4]。Snell 等人利用 AFM 分析了火炬松 (*Torch pine*) 热磨机械浆 (TMP) 纤维表面粗糙度^[5]。研

收稿日期: 2012^{*}10^{*}

基金项目: 国家自然科学基金 (30871972) 和安徽省高校木材科学与技术重点实验室共同资助。

作者简介: 熊福全, 男, 硕士研究生。E^{*}mail: xiongfquan@126.com

* 通讯作者: 刘盛全, 男, 博士, 教授, 博士生导师。E^{*}mail: liusq@ahau.edu.cn

研究表明,纤维表面粗糙度随打浆压力的增大而增加。Koljonen 等人利用 AFM 和 ESCA 分析技术对云杉的热磨机械浆(TMP)、压力磨木浆(PGW)和化学热磨机械浆(CTMP)的表面化学组成和形貌进行了深入研究^[6]。Gustafsson 等人也利用 AFM 和 ESCA 研究了 2 种云杉的 TMP 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^[7]。余雁等人利用 AFM 观察了毛竹(*Phyllostachys pubescens*)不同壁层微纤丝取向^[8]。李辉等人利用 AFM 对非木材化学浆表面超微结构进行了观察^[9]。但目前国内外用 AFM 对 107 杨(*107 poplar*)不同处理纤维的研究尚未见报道。为此,作者以 107 杨为研究对象,用过氧化氢和冰醋酸混合液离析应拉木和正常木,获得应拉木和正常木纤维;用 10%铬酸溶液离析正常木,获得正常木纤维;此外,采用硫酸盐制备正常木化学浆获得化学浆纤维,并取出一半化学浆进行打浆处理获得打浆纤维。利用 AFM 扫描,获得不同处理纤维表面形貌特征,同时利用高清体视数码显微镜配合观察。从应拉木纤维与正常木纤维形貌特征、不同离析方法纤维形貌特征、化学浆纤维与离析纤维形貌特征、打浆纤维与化学浆纤维形貌特征 4 个方面开展研究,从而为杨树纤维的合理利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品制备

用过氧化氢和冰醋酸(体积比)1:1的混合液离析 107 杨正常木和应拉木,用 10%铬酸溶液离析正

常木,得到离析纤维;此外,采用硫酸盐制备正常木化学浆获得化学浆纤维,并取出一半的化学浆进行打浆处理获得打浆度为 40°SR(肖伯尔瑞格勒式打浆度仪测定)的打浆纤维。将 5 种不同处理方法获得的纤维用去离子水反复洗涤,然后用不同浓度酒精(50%、80%、90%、95%、100%)梯度脱水,置于云母片上待观察。

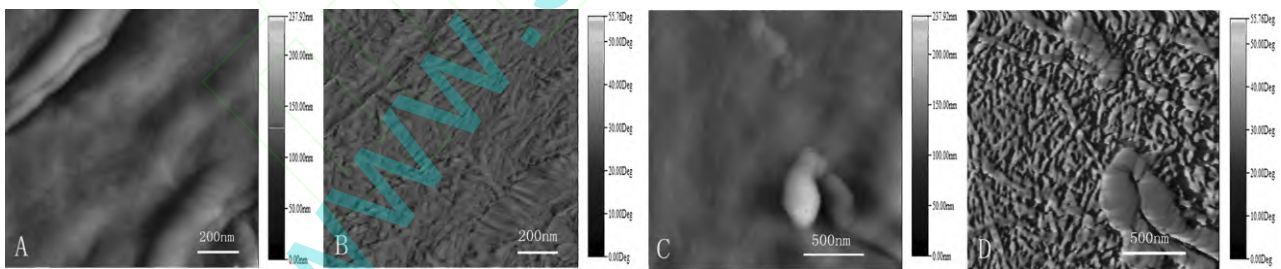
1.2 原子力显微镜观察

AFM 的具体原理在前人的研究中已有详细叙述^[10-12]。本研究使用的是国产本原公司的 CSPM5000 原子力显微镜,扫描频率为 1 Hz,三角形悬臂探针长 50 μm。应用前人对纤维表面采用轻敲模式成像的方法^[8,13],每次扫描能获得 3 种不同的图像。形貌图反映材料表面高度特征;振幅图除了能反映材料表面高度特征,还能将材料表面的细微变化反映出来;相移图反映信号源的相位角与探针实际振动的相位角之差的变化量。本研究主要分析形貌图和振幅图。

2 结果与分析

2.1 107 杨应拉木与正常木纤维形貌特征的比较

用过氧化氢和冰醋酸(体积比)1:1的混合液离析 107 杨应拉木纤维表面形貌特征(图 1A、图 1B)。图 1A 中纤维表面总体高度变化不明显,只是在部分微纤丝聚集区域高度变化非常明显。图 1B 中显示出非常清晰的初生壁微纤丝束,且微纤丝束排列非常致密。



A,B.应拉木, A.形貌图, B.振幅图; C,D.正常木, C.形貌图, D.振幅图

A, B. Tension wood, A. Topography image, B. Amplitude image; C, D. Normal wood, C. Topography image, D. Amplitude image

图 1 107 杨应拉木和正常木过氧化氢和冰醋酸离析纤维表面形貌特征

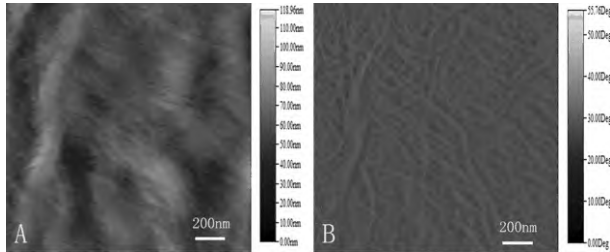
Figure 1 Superficial topography features of tension wood and normal wood fibers in poplar 107 macerated by hydrogen peroxide and glacial acetic acid

用过氧化氢和冰醋酸(体积比)1:1的混合液离析 107 杨正常木纤维表面形貌特征(图 1C、图 1D)。由于纤维表面高度变化不是很明显,以致于图 1C 的变化不明显。图 1D 显现出非常清晰的 107 杨初生壁无定向的微纤丝束排列。另外从图 1C 和图 1D

都可看出离析不彻底致使初生壁表面出现块状未脱除的基质物质^[14]。

比较图 1A 与图 1C 以及图 1B 与图 1D 可以看出:应拉木纤维和正常木纤维表面形貌特征差别较小,但在扫描过程中应拉木纤维较容易发现清晰的

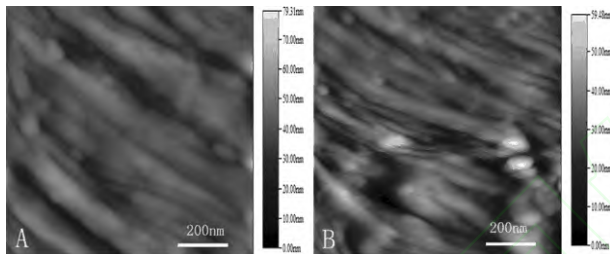
初生壁表面。其原因与应拉木和正常木化学组成有关: 由于应拉木纤维素含量明显高于正常木, 木素、半纤维素含量低于正常木^[15 16], 离析后, 应拉木初生壁上基质物质含量低于正常木初生壁上基质物质含量, 致使应拉木显现出非常清晰的初生壁微纤丝束排列方式。



A. 形貌图; B. 振幅图 A. Topography image; B. Amplitude image

图 2 107 杨正常木铬酸离析纤维表面形貌特征

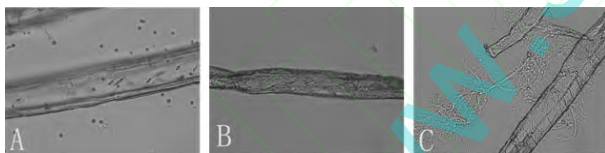
Figure 2 Superficial topography features of normal wood fibers in poplar 107 macerated by chromic acid



A,B. 形貌图 A, B. Topography image

图 3 107 杨正常木化学浆纤维表面形貌特征

Figure 3 Superficial topography features of chemical pulp fibers of normal wood in poplar 107



A. 离析纤维; B. 化学浆纤维; C. 打浆纤维

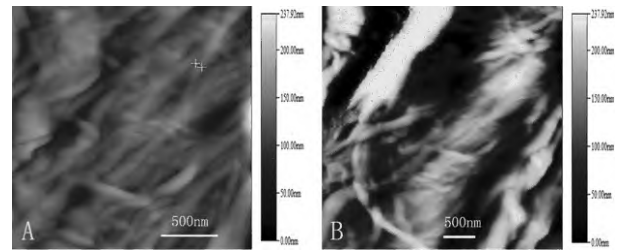
A. Macerating fibers; B. Chemical pulp fibers; C. Refining fibers
图 4 107 杨正常木不同处理纤维表面形貌的高清体视数码显微镜图像

Figure 4 Digital microscope image of superficial topography of different treatment fibers of normal wood in poplar 107

2.2 不同离析方法纤维形貌特征比较

图 2 为用 10% 铬酸溶液离析 107 杨正常木纤维表面形貌特征。形貌图 (图 2A) 和振幅图 (图 2B) 都非常清晰反映了初生壁微纤丝无定向排列, 且表面均未出现未脱除的基质物质。比较图 2A 与图 1C 以及图 2B 与图 1D 可以看出: 用 10% 铬酸溶液离析

107 杨正常木方法比用过氧化氢和冰醋酸 (体积比) 1:1 的混合液离析 107 杨正常木方法更容易观测到清晰初生壁表面。



A,B. 形貌图 A, B. Topography image

图 5 107 杨正常木打浆纤维表面形貌特征

Figure 5 Superficial topography features of refining fibers of normal wood in poplar 107

2.3 107 杨化学浆纤维与离析纤维形貌特征比较

107 杨化学浆纤维表面形貌特征见图 3。图 3A 反映了次生壁 S₂ 层微纤丝束的走向。图 3B 与图 3A 为不同位置纤维表面形貌图, 但图 3B 较为完整的揭示了次生壁 S₂ 层微纤丝束的排列方式, 轮廓线清晰。另外利用高清体视数码显微镜观察化学浆纤维表面 (图 4B), 由于纤维表面基质物质脱除致使其表面出现大量凹凸不平的痕迹。

利用 AFM 观察离析纤维表面形貌特征 (图 1), 只能观察到初生壁上微纤丝束的无定向排列, 且存在块状未脱除的基质物质; 利用高清体视数码显微镜观察离析纤维表面 (图 4A), 仅显示出表面纤维较为光滑, 纹孔口边缘较为清晰, 在纹孔周围展现出基质物质被脱除后的痕迹。与离析纤维相比较可以看出: 化学浆纤维表面基质物质脱除彻底, 能观察到非常清晰的次生壁 S₂ 层定向排列。

2.4 107 杨打浆后纤维与化学浆纤维形貌特征比较

打浆度为 40°SR 的 107 杨打浆纤维表面形貌特征见图 5。与图 3 中化学浆形貌特征相比, 图 5A 表明次生壁 S₂ 的定向排列在一定程度上已被干扰, 细小纤维乃至微纤丝从次生壁上剥离。图 5B 显示, 打浆后纤维表面产生较大起伏, 原本排列完好的微纤丝束之间出现了较大的高度落差。这些现象都是分丝帚化在纤维表面构造上的集中体现。

另外利用高清数码体视显微镜下对打浆度为 40°SR 的打浆纤维表面形貌进行了观察, 结果见图 4C。相比高清体视数码显微镜观察化学浆纤维表面 (图 4B), 可明显看出纸浆纤维表面出现了分丝帚化, 且表面的起伏加大。

3 小结与讨论

应拉木纤维表面形貌特征与正常木纤维表面形貌特征较一致,但应拉木离析纤维容易发现清晰初生壁表面。

用10%铬酸溶液离析107杨正常木方法比用过氧化氢和冰醋酸(体积比)1:1的混合液离析107杨正常木方法更容易观测到清晰初生壁表面。

相比离析纤维,化学浆纤维次生壁微纤丝定向排列方式清晰可见。

打浆处理后纤维表面形貌特征相比化学浆纤维表面形貌特征,打浆后纤维微纤丝定向排列被干扰,出现分丝帚化。

参考文献:

- [1] Bottomley L A. Scanning Probe Microscopy [J]. Anal Chem, 1998, 70(12): 425R-475R
- [2] 雷晓春, 赵宇. AFM 和 XPS 结合在化学浆和机械浆纤维表面分析中的应用[J]. 中国造纸学报, 2009, 24(2): 110-114.
- [3] Hauley S J, Gray D G. Atomic force microscope images of black spruce wood sections and pulp fibers [J]. Holzfor'schung, 1994, 48(1): 29-34.
- [4] Boras L, Gatenholm P. Surface composition and morphology of CTMP fibers [J]. Holzfor'schung, 1999, 53(2): 188-194.
- [5] Snell R, Groom L H, Rials T G. Characterizing the surface roughness of thermomechanical pulp fibers with atomic force microscope [J]. Holzfor'schung, 2001, 55(5): 511-520.
- [6] Koljonen K, Osterberg M, Johanssen 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(1-3): 143-158.
- [7] 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(1-3): 95-104.
- [8] 余雁, 江泽慧, 王戈, 等. 毛竹纤维微纤丝取向的原子力显微镜观察[J]. 北京林业大学学报, 2008, 30(1): 125-127.
- [9] 李辉, 付时雨, 刘浩, 等. 非木材化学浆表面超微构造的 AFM 观察[J]. 中国造纸学报, 2009, 24(3): 19-23.
- [10] 张德添, 何昆, 张飒, 等. 原子力显微镜发展近况及其应用[J]. 现代仪器, 2002, 8(3): 6-9.
- [11] 朱杰, 孙润广. 原子力显微镜的基本原理及其方法学研究[J]. 生命科学仪器, 2005, 3(1): 22-26.
- [12] 白春礼, 田芳, 罗克. 扫描力显微术[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [13] 雷春晓, 林鹿, 李可成. XPS、AFM 和 ToF-SIMS 的工作原理及在植物纤维表面分析中的应用[J]. 中国造纸学报, 2006, 21(4): 97-101.
- [14] 周崑, 姜笑梅. 黄花落叶松木材超微结构及其对渗透性的影响[J]. 林业科学, 1986, 22(3): 260-269.
- [15] Timell T E. The chemical composition of tension wood [J]. Svensk Papperstidn, 1969, 72: 173-181.
- [16] 周亮, 刘盛全, 高慧, 等. 欧美杨 107 正常木与应拉木纤维形态和化学组成比较[J]. 西北农林科技大学学报, 2012, 40(2): 64-70.