

几种天然高分子泡沫体的组成、结构与力学性能

尹作栋 潘则林* 王 才 董宇平

(北京分子科学国家实验室, 中国科学院化学研究所新材料实验室, 北京 100080; 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081. * 联系人, E-mail: panzl@iccas.ac.cn)

摘要 向日葵髓芯、高粱秆芯和玉米秆芯是一类具有良好力学性能的低密度天然泡沫体. 基于仿生目的, 利用化学分析方法、光学显微镜和扫描电子显微镜对三种天然泡沫的化学组分、胞体形态结构与泡沫力学性能的关系进行研究. 化学组分分析显示, 三种天然泡沫体的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素, 它们的含量之和约为干基总量的 75%. 它们对泡沫性能的影响程度取决于一种与主成分含量有关的比值 R , 并随 R 值的减小, 泡沫的回弹性下降, 而抗压强度和抗弯硬度则提高. 通过对三种泡沫芯切面泡孔结构的比较观察, 得出向日葵髓芯由一种近似十四面体形状的胞体构成. 而高粱秆芯和玉米秆芯则由一种近似六棱柱和一定数量的圆管状胞体构成, 这两种胞体形状对高粱秆芯和玉米秆芯的轴向力学性能有明显的增强作用.

关键词 天然泡沫 组成 结构 力学性能 仿生

由于天然高分子材料的资源再生性和良好的环境相容性, 使得以天然高分子为原料制造环保材料的研究备受关注^[1], 尤其是用于包装、生物医学等方面的泡沫材料正日益受到重视^[2~4]. 近年来, 我们在研究以淀粉、纤维素为原料的发泡材料时注意到, 天然泡沫体如向日葵髓芯、高粱秆芯和玉米秆芯等, 它们不仅有很好的力学性能, 而且回弹率高, 密度小, 生物降解性好. 这些优良的综合性能是目前人工合成泡沫所无法比拟的.

根据细胞形态学, 单个游离的细胞多为等径的球形或不等径的卵形和椭圆形, 但植物体内部的细胞因为彼此的挤压而形成多面体形, 基本形状为十四面体. 此外, 由于多细胞植物体内细胞的分工和分化, 或者因为受到风力、自重等自然力的影响, 也有纺锤状、管状以及棱柱状等不同形状的细胞. 它们在空间通常呈有序排列, 其中的孔形多为六边形和四边形, 且沿茎的轴向重复堆积, 形成较规整的多孔结构. 但这些多孔结构并不是活的细胞, 而是失去生物活性的植物细胞的细胞壁. 对于不同的植物, 其细胞壁的组成和形态结构往往有很大的差异. 从材料力学的角度分析, 这会导致由细胞所构成的不同植物材料的力学性能的差异.

有关这类植物茎秆的研究, 以往已有一些报道,

其中多集中在禾谷类作物茎秆的形态与结构特征以及对抗倒伏强度的影响等方面^[5~9]. 而关于这类泡沫芯的化学组成、胞体形态结构与力学性能关系的研究至今报道很少. 本文以向日葵髓芯、玉米秆芯和高粱秆芯为研究对象, 对其化学组成、胞体形态结构以及部分力学性能进行表征和研究, 并通过天然高分子聚集态结构模型和天然泡沫独特的形态结构, 深入探讨了主要化学成分及胞体形状对泡沫力学性能的影响, 为天然高分子泡沫材料的仿生研究提供理论基础.

1 实验与方法

() 原料与制样. 向日葵、玉米秆和高粱秆选自北京市平谷区, 在实验室自然晾干, 除去坚硬外壳后, 将泡沫芯在砂纸上磨成微细粉末并过 40 目的筛, 以此作为成分分析样品. 用于力学性能测试的样品, 需用刀片将泡沫芯切成边长为 10 mm 的立方体, 为了保证立方体表面的光滑和平行, 每个样品的表面都在细砂纸上打磨光滑. 用于扫描电子显微镜观察的样品为长宽各 5 mm, 厚 2 mm 的薄片.

() 纤维素含量的测定. 纤维素含量的测定参照文献[10]的方法, 利用醋酸和硝酸混合酸将样品中的半纤维素、木质素和水溶性小分子等一起反应溶出, 通过离心使之与纤维素分离. 然后用一定量的重铬

酸钾溶液将纤维素氧化成二氧化碳，再用硫酸亚铁铵标准溶液滴定过量的氧化剂，经换算可定量计算出纤维素的含量。

() 半纤维素含量的测定。半纤维素含量的测定采用文献[11]的方法，用 80%的硝酸钙溶液将样品中的淀粉溶出，再用 2.0 mol/L 盐酸溶液在沸水温度条件下使样品中的半纤维素水解。水解得到的糖溶液经中和、定容后，其中的总糖量用铜碘法测定，即先用碱式铜试剂与水解生成的糖反应，再加入草酸-硫酸混合液酸化，释放出的碘用标准的硫代硫酸钠溶液滴定，经换算可确定半纤维素的含量。

() 还原糖总量测定。还原糖可溶于水，可直接用热水提取样品中的可溶物，得到提取液，再用上述提到的铜碘法测定提取液中还原糖——葡萄糖、果糖和麦芽糖的总量。

() 酸不溶木质素和其他成分含量的测定。根据 GB/T2677.5, GB/T2677.2, GB/T2677.3, GB/T2677.4, GB/T2677.6 的方法，分别测定样品的酸不溶木质素、水分、灰分、有机溶剂抽出物和热水抽出物的含量。参照 GB 10742-89 方法中的分光光度法测定样品的果胶质含量。

() 组织形貌与压缩性能测试。参照 ISO845-1977 标准测定泡沫的表观密度。用光学显微镜和 S-4300F 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司)观察泡沫形态结构。用 Instron3365 型万能试验机测试泡沫样品的压缩性能，测试条件为：温度 23℃，湿度 50%，满程载荷范围 5.0000 kN。每个样品分别重复测定 5 次，并取其平均值。

2 结果

2.1 化学组成

采用化学分析方法分别对三种天然泡沫的组分含量进行平行测定，并取平均值，所得数据见表 1。从表 1 中可知，它们的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素，这三种成分的含量之和约为干基总量的 75%，在高粱秆芯中甚至高达 87%。在这三者之中，

表 1 向日葵、高粱秆和玉米秆芯的组成含量分析结果

成分(%)	向日葵芯	高粱秆芯	玉米秆芯
纤维素	47.4	35.0	24.6
半纤维素	9.40	34.5	19.1
木质素	3.49	17.4	12.3
热水溶出物	18.7	4.29	30.5
还原糖总量	1.0	1.56	22.3
灰分	20.4	4.23	5.19
苯醇萃取物	4.91	4.51	5.09
水分	11.5	8.52	8.94
果胶质	6.0	2.0	3.5

又以纤维素的含量为最高，尤其是向日葵髓芯，纤维素的含量接近 50%。

热水萃取物、灰分和低分子还原糖，在不同的样品中其含量显示出较大的差别。通过比较可以看出，在向日葵髓芯中含有大量的易溶于水的无机盐成分，因为其灰分和热水萃取物的含量均在 20%左右，这种无机物可能更多地来自植物营养液。在玉米秆芯中，存在较多的低分子还原糖，含量达 22.3%，这与热水萃取物的含量高达 30.5%相符。而高粱秆芯则有相对较低的灰分、糖分和热水萃取物。

此外，三种样品的果胶质含量均在 2.0%以上，向日葵髓芯则高达 6.0%。果胶质含量虽然不高，但它是形成细胞壁基质的重要成分，具有决定细胞壁的孔隙度、改变细胞壁表面的带电状态等许多功能。

2.2 天然泡沫的力学性能

为了比较研究三种泡沫的力学性能，统一测试了它们在轴向的压缩杨氏模量、压缩屈服强度和回弹性，结果列在表 2。数据表明，这类表观密度相近且较低的天然泡沫，在总体上表现出具有较小的压缩杨氏模量和压缩屈服强度。但三者之间的力学性能存在较大的差异。其中玉米秆芯和高粱秆芯的压缩杨氏模量约为向日葵髓芯的 4.5 倍，其压缩屈服强度为向日葵髓芯的 2.5 倍以上。但向日葵髓芯的回弹性最好，高达近 70%。此外，玉米秆芯和高粱秆芯的回弹性、压缩杨氏模量以及压缩屈服强度的数据非常相近，说明两者有相似的力学性能。

表 2 向日葵髓芯、高粱秆和玉米秆芯样品的性能测试数据^{a)}

样品名	比值(R)	表观密度/g·cm ⁻³	回弹性(%) ^{b)}	压缩杨氏模量/MPa	压缩屈服强度/MPa
向日葵髓芯	3.68	0.0370 (0.0022)	67.8 (4.39)	11.4 (1.18)	0.383 (0.0287)
玉米秆芯	0.77	0.0356 (0.00028)	55.2 (3.91)	49.5 (8.62)	0.899 (0.148)
高粱秆芯	0.67	0.0370 (0.0016)	53.1 (3.23)	45.9 (7.99)	1.32 (0.0322)

a) 括号内的数据为它们的标准偏差; b) 回弹性 = 压缩后泡沫回弹的高度/实际压缩的高度，实际压缩高度 = 0.65 × 样品高度

需要说明的是, 表 2 中括号内的数据是每组 5 个样品测试结果的标准偏差值. 通过与相应平均值比较, 可以看出其标准偏差值较大, 说明每组数据的分散程度较大. 这可能是因为植物在生长过程中受到多种因素的影响, 使得天然胞体结构在形成过程中出现各种缺陷. 其次是受原材料的限制, 样品尺寸较小, 不仅给样品制作增加了难度, 而且难以满足测试仪器对试样的要求. 尽管如此, 这些偏差还不足影响对向日葵髓芯与高粱秆芯、玉米秆芯之间的比较研究结果.

3 讨论

3.1 组成对泡沫力学性能的影响

组成是影响材料力学性能的一个重要因素, 泡沫材料也是如此, 因为它决定细胞壁的性质. 三种样品的化学成分分析结果已表明, 构成这类胞壁的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素. 而其中纤维素分子通常又以氢键和分子间力彼此相结合, 以微纤丝的形式存在于细胞壁中. 并与半纤维素和木质素, 通过氢键、分子间力以及少量酯键或醚键等共价键方式相结合, 共同形成一种空间网络结构, 构成细胞壁的基本骨架^[4], 如图 1 所示. 这说明纤维素微纤丝是细胞壁骨架的核心成分, 而半纤维素和木质素则类似交联剂, 对纤维素微纤丝起较好的固定作用. 显然它们相对含量的变化势必影响骨架的刚性, 进而影响胞壁及泡沫的力学性能. 基于这种分析我们可以进一步探讨细胞壁组成的变化对天然泡沫力学性能的影响.

为了便于讨论, 这里引入一个与主成分含量有

关的参数 R :

$$R = \text{纤维素含量} / (\text{半纤维素含量} + \text{木质素含量}).$$

可见参数 R 是泡沫中纤维素含量与半纤维素和木质素含量之和的比值, 与三者含量之和的高低无关. 将表 1 的数据代入上式可以得到不同样品的 R 值, 结果见表 2. 从中可知, 在密度相近的条件下, 随 R 值的增大, 泡沫的回弹性增加, 而压缩屈服强度和压缩杨氏模量反而减小. 其原因在于 R 值的增大意味着起交联作用的半纤维素和木质素含量的相对减小, 这样纤维素微纤丝将有更大的空间自由度, 从而导致细胞壁具有相对较好的弹性. 相反, 当 R 值减小时, 半纤维素和木质素成分的含量相对增加, 网络中的作用点增多, 网络骨架的刚性增大, 细胞壁的承载能力提高, 最终导致泡沫的抗压及抗弯刚度提高, 决定了高粱秆芯和玉米秆芯的胞壁有相对较高的抗压强度和脆性. 其中高粱秆芯和玉米秆芯的 R 值相近, 结果其力学性能也相近. 由此可见, 纤维素、半纤维素和木质素的相对变化对天然泡沫材料的力学性能将产生重要影响.

虽然无机盐和果胶质等含量也会对细胞壁的力学性能产生一定的影响, 尤其是果胶质在细胞壁中形成一种类似凝胶的网络. 但因为其含量与主成分纤维素、半纤维素及木质素的含量相比相对较小. 因此, 它对细胞壁力学性能的影响是可以忽略的.

3.2 胞体形状对泡沫力学性能的影响

对于泡沫材料, 胞体的形态结构也是影响其力学性能的重要因素. 因为胞体形态结构的改变会引起压缩过程中变形机制的变化. 通过光学显微镜的

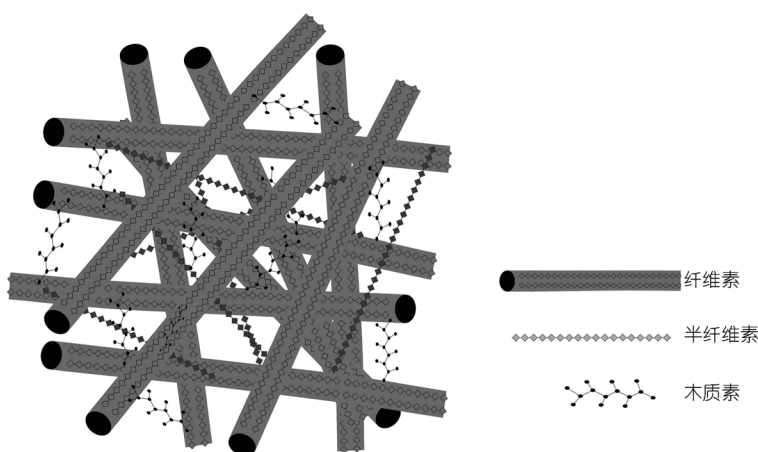


图 1 聚集态模型示意图

反复观察以及对向日葵髓芯、高粱秆芯和玉米秆芯扫描电子显微镜照片(见图2和3)的比较分析,可以看出高粱秆芯和玉米秆芯的胞体形态结构相似,但它们与向日葵髓芯之间存在差异。在横切面上,三种泡沫的泡孔形状均以六边形为主,但在纵截面上,向日葵髓芯的泡孔形状仍以六边形为主,且沿茎的轴向重叠成列,而高粱秆芯和玉米秆芯的泡孔形状则更接近于四边形,也沿茎的轴向重叠成列。由此可以得出构成向日葵髓芯泡沫的胞体基本形状是一种十四面体,理想的结构为 Kelvin 模型(见图4(a)),即由8个正六边形和6个正四边形组成的十四面体。而构成高粱秆芯和玉米秆芯的胞体基本形状更近似于一种六棱柱(见图4(b))。

当两种不同形状的胞体承受轴向(即图4中的Z轴方向或植物茎的轴向)载荷时,对于十四面体形的胞体,由于胞壁与载荷的方向形成一定的夹角,在线弹性区胞壁以弯曲变形为主,因此胞体抵抗变形的能力较低,导致其压缩杨氏模量和压缩屈服强度也较低。对于棱柱形胞体,因胞壁与载荷的方向平行,在线弹性区胞壁以压缩变形为主,胞体抵抗变形的能力大幅增加,使其相应的力学性能也明显提高。这就是为何向日葵髓芯的压缩杨氏模量和压缩屈服强度远小于高粱秆芯和玉米秆芯的重要原因。

3.3 管状胞体的增强作用

除了胞体形状不同外,结构上的另一个差别是在

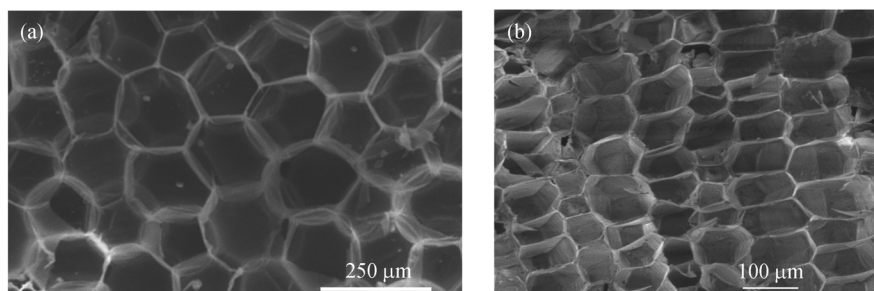


图2 向日葵髓芯的 SEM 照片

(a) 横截面; (b) 纵截面

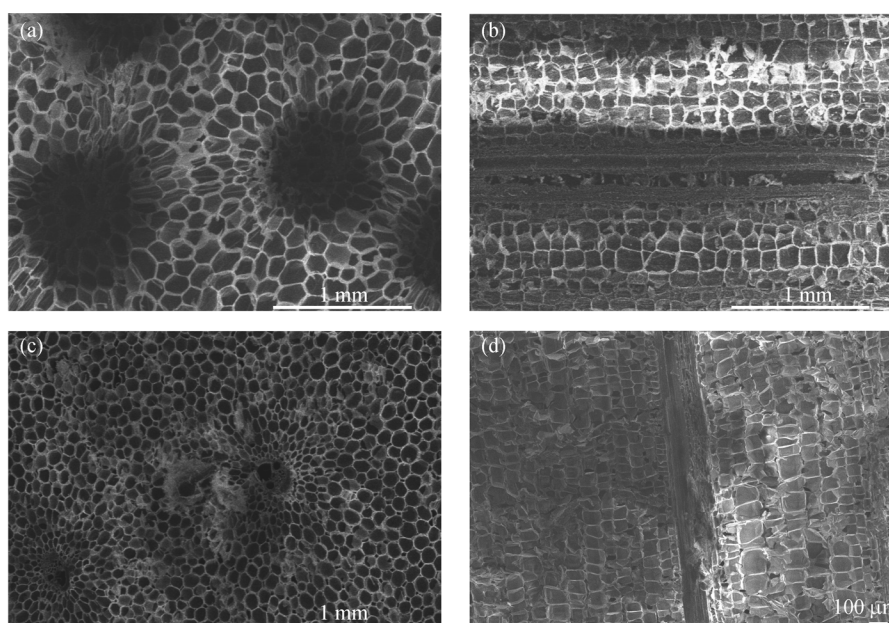


图3 玉米秆芯和高粱秆芯的 SEM 照片

(a) 玉米秆芯横截面; (b) 玉米秆芯纵截面; (c) 高粱秆芯横截面; (d) 高粱秆芯纵截面

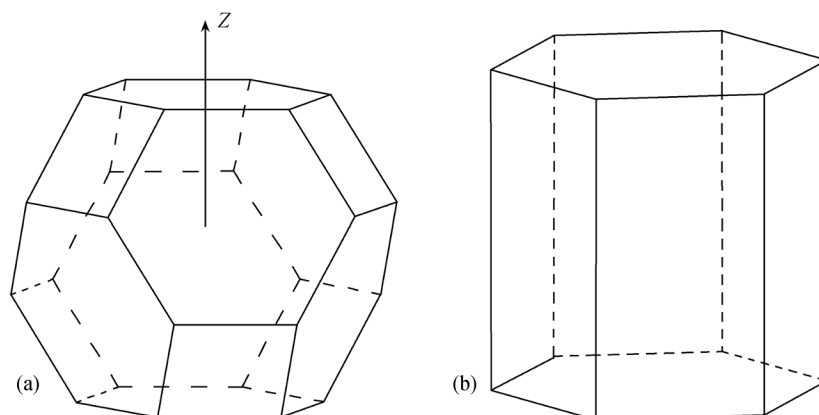


图 4 胞体形状
(a) Kelvin 模型; (b) 六棱柱. Z 代表轴向

高粱秆芯和玉米秆芯中分布有一定数量沿轴向排列的圆形厚壁导管. 这些导管实际上是一类扩大的植物细胞, 在植物生长过程中起着输送营养液的作用. 而从材料力学角度研究表明, 这些导管对天然泡沫芯在轴向的力学性能具有很好的支撑增强作用, 比如厚壁导管的轴向压缩杨氏模量是不规则六棱柱胞体的 105 倍^[12]. 由此可知, 这种厚壁导管有利于提高天然泡沫在轴向的力学性能. 这可能也是引起向日葵髓芯与高粱秆芯或玉米秆芯之间力学性能差异又一种原因.

在表观密度相近的条件下, 高粱秆芯和玉米秆芯有相似的力学性能. 原因在于这两种天然泡沫有相似的胞体形态结构和相近的 R 值. 因为基于胞壁压缩变形机制的研究表明^[2], 由棱柱状胞体构成的类蜂窝材料的轴向压缩杨氏模量(E^*)和压缩屈服强度(σ_{pl}^*)与材料的固体杨氏模量(E_s)或固体屈服强度(σ_{ys}), 以及相对密度(ρ^*/ρ_s)之间存在下列关系:

$$E^* = E_s(\rho^*/\rho_s), \quad (1)$$

$$\sigma_{pl}^* \approx 5.6 \sigma_{ys}(\rho^*/\rho_s)^{5/3}. \quad (2)$$

由此可知, 在胞体结构相似和表观密度相近的条件下, 其轴向力学性能将主要取决于固体杨氏模量或细胞壁的力学性能. 对于这类天然泡沫芯而言, 细胞壁的力学性能可能主要与参数 R 值有关. 所以, 在上述条件下, R 值相同或相近的天然泡沫芯应有相似的力学性能. 这与高粱秆芯和玉米秆芯的实际测试结果基本相符.

4 结论

通过对三种天然泡沫体的化学组成、形态结构和力学性能的研究, 得出这类天然泡沫的主要组成成分仍然是纤维素、半纤维素和木质素. 引起高粱秆芯和玉米秆芯的轴向压缩屈服强度和压缩杨氏模量远大于向日

葵髓芯的原因可能是主成分含量的相对变化、不同的胞体形状以及管状胞体等因素共同作用的结果.

致谢 衷心感谢中国科学院化学研究所吴美琰研究员的耐心指导.

参 考 文 献

- 1 王云芳, 王汝敏, 赵瑾, 等. 淀粉基环境可降解高分子材料研究进展. 材料导报, 2005, 19(4): 12—15
- 2 Gibson L J. Biomechanics of cellular solids. J Biomech, 2005, 38(3): 377—399[DOI]
- 3 Rajapakse C S, Thomsen J S, Espinoza Ortiz J S, et al. An expression relating breaking stress and density of trabecular bone. J Biomech, 2004, 37(8): 1241—1249[DOI]
- 4 周江, 佟金. 淀粉泡沫材料研究进展及其在包装领域的应用. 包装工程, 2006, 27(1): 1—3
- 5 Tripathi S C, Sayre K D, Kaul J N, et al. Growth and morphology of spring wheat culms and their association with lodging: Effects of genotypes, N levels and ethephon. Field Crops Res, 2003, 84(3): 271—290[DOI]
- 6 Chattopadhyay P S, Pandey K P. Mechanical properties of sorghum stalk in relation to quasi-static deformation. J Agric Eng Res, 1999, 73(2): 199—206[DOI]
- 7 王健, 朱锦懋, 林青青. 小麦茎秆结构和细胞壁化学成分对抗压强度的影响. 科学通报, 2006, 51(3): 679—685
- 8 王立信, 郭强, 苏青. 玉米抗倒性与茎秆显微结构的关系. 植物学通报, 1990, 7(3): 36—38
- 9 王群瑛, 胡昌浩. 玉米茎秆抗倒特性的解剖研究. 作物学报, 1991, 17(1): 70—75
- 10 荆家海, 丁钟荣, 译. 植物生物化学分析方法. 北京: 科学出版社, 1981. 132—178
- 11 Buchanan B B, Gruissem W, Jones R L. Biochemistry and Molecular Biology of Plants. New York: American Society of Plant Physiologists, 2000. 38
- 12 尹作栋, 潘则林, 王才, 等. 天然高分子材料的复合结构与力学性能研究. 复合材料学报, 2007, 24(3): 76—80