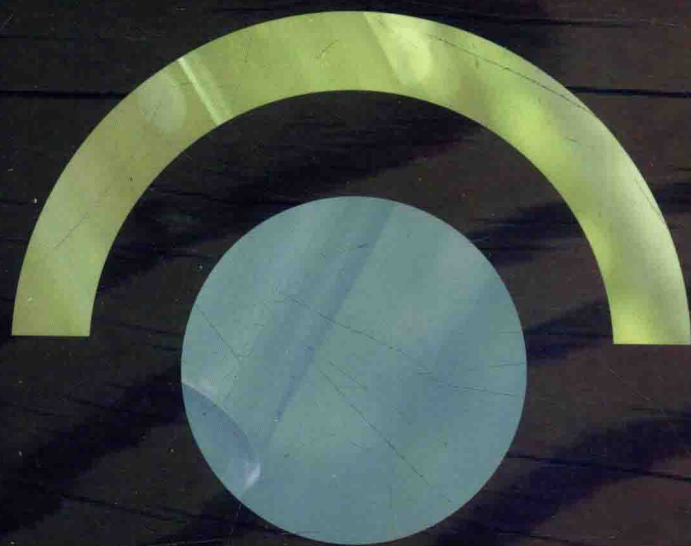


生物质材料丛书

基于动态塑化的 木质纤维塑性加工原理

欧荣贤 王清文 著



科学出版社

生物质材料丛书

基于动态塑化的 木质纤维塑性加工原理

欧荣贤 王清文 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为“生物质材料丛书”之一,全书共分6章,分别从木质纤维塑性加工研究动态,离子液体塑化杨木纤维的动态黏弹性,离子液体塑化杨木的热塑性变形,提取细胞壁组分对木粉/HDPE 复合材料流变性能的影响,离子液体处理木粉对 HDPE 复合材料流变性能的影响,细胞壁化学改性对 HDPE 复合材料流变性能的影响等方面,全面系统地分析讨论了木质纤维的动态塑化机理,提出了以木质纤维的动态塑化为基础、以木塑复合为基本途径的木质纤维塑性加工的基本理论。

本书适合从事木质纤维材料、木塑复合材料相关领域的科技人员、教师和研究生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

基于动态塑化的木质纤维塑性加工原理/欧荣贤,王清文著. —北京:科学出版社, 2016

(生物质材料丛书)

ISBN 978-7-03-049064-3

I. ①基… II. ①欧… ②王… III. ①木纤维-塑化-加工 IV. ①TS102.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 141898 号

责任编辑:周巧龙 李丽娇 / 责任校对:杜子昂
责任印制:张伟 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年6月第一版 开本:720×1000 B5

2016年6月第一次印刷 印张:9 3/4

字数:184 000

定价:58.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“生物质材料丛书”

编写委员会

主 编 王清文

编 委 (以姓氏汉语拼音为序)

邸明伟 高振华 王清文

王伟宏 谢延军 于海鹏

“生物质材料丛书”序

生物质 (biomass) 是由植物、动物和微生物的生命活动所产生的天然有机物质, 其总量之大可能超出人们的想象——据生物学家估算, 目前全球每年产生约 1500 亿吨生物质, 地球表面曾经存在过的生物体的总量大约是地球质量的数十倍! 植物以二氧化碳和水为原料通过光合作用所产生的生物质, 一般由纤维素、半纤维素和木质素三种主要高分子以及淀粉、果胶、蛋白质、抽提物等其他多种成分构成, 通常以各种形态的木材、竹材、藤材、秸秆、果壳等形式存在。生物质的巨大储量和自然再生、零碳排放属性, 决定了生物质资源是社会可持续发展和生态文明建设的重要物质基础。

生物质资源利用的主要途径, 一是通过热化学和生物技术等手段制备生物质能源和化学品, 包括固体、液体和气体状态的各种燃料与平台化合物, 是可永续利用的再生能源和基本化工原料; 二是通过物理化学改性、生物技术转化以及异质复合等方法制备生物质材料 (biomass materials), 作为典型的生态环境材料广泛服务于人们的住与行, 尤其在园林景观、绿色家居、集成建筑、物流交通等应用领域前景广阔。

生物质材料拓展了传统木材加工产业的原料来源和产品应用领域, 木材竹材加工剩余物、低质木材、废旧木材、森林抚育采伐剩余物、农作物秸秆、果壳乃至城市固体有机垃圾等各种生物质纤维都是生物质材料的优质原料, 以改性功能化人工林速生材、生物质-聚合物复合材料 (俗称木塑复合材料)、生物质-无机质复合材料为代表的生物质新材料, 作为天然林优质珍贵木材的替代品和木质人造板、防腐木、家具与装饰材料、轻质保温建材以及交通工具用材等大宗材料的升级换代产品, 为传统产业升级和战略性新兴产业的形成开辟了新的途径, 从而推动生物质资源的高效率、高附加值利用。

十余年来, 在国家自然科学基金、“863”计划、国家科技支撑计划和国际合作专项等科研项目的资助下, 生物质材料科学与技术教育部重点实验室 (东北林业大学) 组织专家学者和研究生, 与企业密切配合, 针对生物质材料的结构设计、成型加工、性能评价和典型应用, 进行了较为系统的基础理论研究、共性关键技术创新和重点产品开发, 提出将现有两个孤立的生物质产业链 (生物质能源、生物质材料) 串联, 即以废旧生物质材料作为生物质能源的原料, 建立“生物质-生物质材料-生物质能源”产业链, 通过生物质产业链条的叠加实现生物质资源利用效益的最大化, 同时解决两个产业相互争夺原料的问题。

“生物质材料丛书”以团队的系列研究成果为主线，同时吸收相关研究的国内外优秀成果，力求通过对大量翔实数据、研究论文、专利文献、工程化研究和产业化经验的深入分析，经系统总结和理论概括形成规律性认识，编辑成书以飨读者。内容涉及生物质材料的改性功能化、塑性加工、界面科学与流变学、阻燃理论与技术，木塑复合材料及其表面处理与胶接，基于蛋白质、木质素、纤维素的生物基新材料，生物质材料应用工程，以及废旧生物质材料的能源化学品转化等，可供从事生物质材料研究、教学、生产和应用的人士及相关专业学生阅读参考。

感谢科学出版社对本丛书出版工作的大力支持，作者们尤其要感谢周巧龙高级编辑的鼓励、帮助和在整个出版过程中付出的艰辛！

谬误和不足之处，敬请读者批评指正！

王清文

2016年3月于广州

前 言

木质纤维材料主要由纤维素、半纤维素和木质素三种天然高分子化合物组成。纤维素线性大分子结构的高度规整性和大量羟基的存在,使得纤维素物质形成大量分子内和分子间氢键,具有较高的结晶度,构成木质纤维的基本骨架;起到黏结和增强作用的无定形结构半纤维素和三维网状结构的木质素,与纤维素一道形成了木质纤维特有的微观结构。这种特有的化学组成和结构,使得木质纤维材料具有较高强重比,在通常的条件下既不能溶解于普通溶剂也不能在高温下熔化,具有一定的刚性,而木质纤维特有的中空细胞结构则赋予其较好的韧性。因此,木材加工行业一直以锯解、刨切、砂光等切削加工为主要生产方式,不得不以损失部分原材料为代价,尤其对于小径木、间伐材、采伐剩余物和最终尺寸较小的工件,加工所造成的资源浪费极其严重,各种废弃物占到原木材积的50%以上。与金属、塑料等塑性材料的塑性成型加工其原料利用率接近100%相比,木材传统加工方法的一次有效利用率实在太低。创新木质纤维材料的加工利用方式,探索大幅度提高木材资源利用效率的新途径,对于木材加工产业升级无疑具有战略意义,也是木材科学与技术 and 生物质材料学科未来发展的重要方向和学术制高点。鉴于此,作者于2007年提出了木质纤维材料塑性加工的设计:在基本保持木质纤维材料优良性能的前提下,以相对较低的成本和较高的加工效率,通过综合运用机械、物理、化学、生物等方法,赋予木质纤维材料以更高的塑性,使其在塑性较突出的条件下,以类似于塑料加工的方式进行成型加工,制备高性能产品,获得近乎100%的原料利用率,实现木质纤维资源的高效利用;在此基础上,于2009年进一步提出木质纤维材料“动态塑化”的概念,并结合木塑复合材料挤出成型加工技术开展了木质纤维材料塑性加工的探索性研究。2010年以来,有关研究相继得到国家自然科学基金重大国际合作研究项目、国家科技支撑计划课题和林业公益性行业科研专项资金重大项目等科研项目的资助。

以上述研究的系列成果为主线,吸收国际相关研究的优秀成果,经过系统分析、梳理归纳和总结凝练形成此书,希望对读者朋友们有所启发。

限于作者水平,书中谬误之处在所难免,恳请读者批评指正。

著 者

2016年3月于广州

目 录

“生物质材料丛书”序

前言

第 1 章 木质纤维塑性加工研究动态	1
1.1 引言	1
1.2 木质纤维材料	1
1.2.1 木质纤维材料的化学组成	1
1.2.2 木质纤维材料的细胞壁结构	5
1.2.3 细胞壁组分的相互作用和组装模式	8
1.3 改善木质纤维材料热塑性的方法概述	12
1.3.1 木质纤维材料的热塑化改性	12
1.3.2 木质纤维材料的溶解	14
1.4 与塑性加工相关的木质纤维材料的材料学特性	15
1.4.1 热性质	15
1.4.2 动态黏弹性	16
1.4.3 应力松弛	19
1.4.4 蠕变	20
1.4.5 木质纤维材料的可及性	20
1.4.6 木质纤维材料的热可塑性	21
1.5 WPC 概述及其发展瓶颈	22
1.6 WPC 的流变学研究进展	23
1.6.1 WPC 的结构流变学	23
1.6.2 WPC 的加工流变学	25
1.7 木质纤维动态塑化与塑性加工理念	31
1.7.1 木质纤维动态塑化与塑性加工理念的提出	31
1.7.2 主要研究内容	31
1.7.3 创新点	32
参考文献	33
第 2 章 离子液体塑化杨木纤维的动态黏弹性	45
2.1 引言	45
2.2 实验部分	46

2.2.1	主要原料	46
2.2.2	主要仪器及设备	46
2.2.3	木片和木粉的制备	47
2.2.4	木材纤维的制备	47
2.2.5	离子液体处理木材纤维	48
2.2.6	表征方法	48
2.3	离子液体对杨木纤维动态黏弹性的影响	50
2.3.1	XRD 分析	50
2.3.2	DSC 分析	51
2.3.3	DMA 分析	52
2.4	本章小结	60
	参考文献	60
第 3 章	离子液体塑化杨木的热塑性变形	65
3.1	引言	65
3.2	实验部分	66
3.2.1	主要原料	66
3.2.2	主要仪器及设备	67
3.2.3	木材样品的制备	67
3.2.4	木材样品的处理	67
3.2.5	表征方法	68
3.3	离子液体处理杨木纤维塑性变形的影响	69
3.3.1	升温压缩测试	69
3.3.2	DSC 分析	71
3.3.3	TGA 分析	72
3.3.4	微观形貌分析	75
3.3.5	XRD 分析	78
3.3.6	应变恢复	80
3.4	本章小结	81
	参考文献	81
第 4 章	提取细胞壁组分对木粉/HDPE 复合材料流变性能的影响	85
4.1	引言	85
4.2	实验部分	86
4.2.1	主要原料	86
4.2.2	主要仪器及设备	86
4.2.3	木材纤维的制备	87

4.2.4	WPC 共混物的制备	87
4.2.5	表征方法	87
4.3	细胞壁组分与 HDPE 木塑复合材料流变性能的关系	92
4.3.1	傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析	92
4.3.2	纤维尺寸和形态分析	94
4.3.3	复合材料界面形貌分析	96
4.3.4	微量混合流变仪分析	97
4.3.5	转矩流变仪分析	100
4.3.6	毛细管流变仪分析	100
4.3.7	旋转流变仪分析	103
4.3.8	力学性能分析	105
4.4	本章小结	107
	参考文献	108
第 5 章	离子液体处理木粉对 HDPE 复合材料流变性能的影响	112
5.1	引言	112
5.2	实验部分	112
5.2.1	主要原料	112
5.2.2	主要仪器及设备	113
5.2.3	离子液体处理木粉	113
5.2.4	WPC 共混物的制备	114
5.2.5	表征方法	114
5.3	离子液体处理木粉对 HDPE 复合材料流变性能的影响	115
5.3.1	XRD 分析	115
5.3.2	DMA 分析	116
5.3.3	TGA 分析	117
5.3.4	复合材料微观形貌分析	118
5.3.5	微量混合流变仪分析	119
5.3.6	转矩流变仪分析	121
5.3.7	毛细管流变仪分析	122
5.3.8	旋转流变仪分析	124
5.4	本章小结	125
	参考文献	126
第 6 章	细胞壁化学改性对 HDPE 复合材料流变性能的影响	128
6.1	引言	128
6.2	实验部分	128

6.2.1	主要原料	128
6.2.2	化学试剂	129
6.2.3	主要仪器及设备	129
6.2.4	木粉的化学改性	129
6.2.5	WPC 共混物的制备	130
6.2.6	表征方法	130
6.3	木粉化学改性对 HDPE 复合材料流变性能的影响	131
6.3.1	GA 和 DMDAEU 与木粉的反应机理	131
6.3.2	木粉的增重率 (WPG)	132
6.3.3	XRD 分析	132
6.3.4	WPC 的微观形貌分析	133
6.3.5	微量混合流变仪分析	134
6.3.6	转矩流变仪分析	136
6.3.7	旋转流变仪分析	136
6.3.8	毛细管流变仪分析	138
6.4	本章小结	140
	参考文献	140
	总结与展望	142

第1章 木质纤维塑性加工研究动态

1.1 引言

木质纤维在本书中是纤维状或粉末状木质纤维材料 (lignocellulosic materials) 的简称, 木质纤维材料是由木质化了的植物纤维细胞构成的材料, 是包括原木、锯材、森林抚育剩余物、原木造材剩余物、木材加工剩余物、废弃木制品和竹藤材乃至农作物秸秆等各种形态的天然植物纤维材料的总称, 是可利用的森林资源的主体和重要的农业资源。与金属、无机非金属和合成高分子材料不同, 木质纤维材料是地球上唯一可自然再生的大宗基础材料, 其利用的效率和效益是林业产业发展的决定性因素和生态环境建设的重要影响因素。

木质纤维材料特有的化学组成和结构, 使其具有较高的强度和刚性, 且为热的不良导体, 在高温加工过程中由于导热慢, 导致表面局部降解而细胞壁内部却很少受到影响。因此, 在通常的条件下, 木质纤维材料既不能溶解于普通溶剂又不能通过挤出或模压等方式进行熔融加工。因此, 木材加工行业一直以锯解、刨切、砂光等切削加工为主要生产方式, 不得不以损失部分原材料为代价, 尤其对于小径木、间伐材、采伐剩余物和最终尺寸较小的工件, 加工所造成的资源浪费极其严重, 各种废弃物占到原木材积的 50% 以上 (刘一星, 2005)。

热塑性塑料的塑性成型加工是一种利用材料在高温熔融条件下具有流动性而当冷却后又恢复刚性的特点而进行的加工过程, 其突出优点是基本不产生加工剩余物, 并且仅经过一次加工就能获得结构和形状复杂的产品, 是塑性材料的先进加工方式。与金属、塑料等热塑性材料的塑性加工 (有效利用率接近 100%) 相比, 木材传统加工方法的一次有效利用率实在太低。尽管木质纤维材料在通常条件下是不溶解不熔化的黏弹性材料, 但是作为天然高分子材料的复合体, 它在一定条件下表现出较高的黏性, 这就为研究木质纤维材料的塑性加工提供了可能。木质纤维材料塑性加工是探索大幅度提高木质资源利用效率的重要途径之一, 对于林产工业产业技术的升级换代具有战略意义。

1.2 木质纤维材料

1.2.1 木质纤维材料的化学组成

木质纤维材料的主要化学成分包括纤维素、半纤维素和木质素, 还有少量的有机抽提物和无机矿物质。其中高摩尔质量的主要化学结构成分为多糖 (65%~

75%) 和木质素 (18%~35%), 低摩尔质量的为有机抽提物和无机矿物质 (4%~10%) (Rowell, 1984)。纤维素、半纤维素、木质素的含量随树种的变化而变化, 一些典型的木质纤维材料的化学成分如表 1-1 所示 (Hon, 1996)。杨木木质部中纤维素含量为 43%~48%、半纤维素为 24%~34%、木质素为 19%~21% (Mellerowicz et al., 2001)。Olson 等 (1985) 报道美洲黑杨 (*Populus deltoids*) 含 α -纤维素 48%~56%。杨木中的半纤维素主要为聚-O-乙酰基-4-O-甲基-葡萄糖醛酸基本糖, 含量为 18%~28% (Mellerowicz et al., 2001)。

表 1-1 木质纤维材料的化学成分 (%)

种类	纤维素	半纤维素	木质素	抽提物
阔叶树材 (hardwood)	43.0~47.0	25.0~35.0	16.0~24.0	2.0~8.0
针叶树材 (softwood)	40.0~44.0	25.0~35.0	25.0~31.0	1.0~5.0
蕉麻 (abaca)	63.7	5.0~10.0	21.8	1.6
甘蔗渣 (bagasse)	40.0	30.0	20.0	10.0
椰壳 (coir)	32.0~43.0	10.0~20.0	43.0~45.0	4.5
玉米棒 (corn cobs)	45.0	35.0	15.0	5.0
玉米秆 (corn stalks)	35.0	25.0	35.0	5.0
棉 (cotton)	95.0	2.0	0.9	0.4
大麻 (hemp)	70.2	22.4	5.7	1.7
赫纳昆 (henequen)	77.6	4.0~8.0	13.1	3.6
龙舌兰 (istle)	73.5	4.0~8.0	17.4	1.9
黄麻 (jute)	71.5	13.6	13.1	2.2
洋麻 (kenaf)	36.0	21.5	17.8	2.2
苧麻 (ramie)	76.2	16.7	0.7	6.4
剑麻 (sisal)	73.1	14.2	11.0	1.7
菽麻 (sunn)	80.4	10.2	6.4	5.0
麦秸 (wheat straw)	30.0	50.0	15.0	5.0

1.2.1.1 纤维素

纤维素以微纤丝的形态存在于细胞壁中, 有较高的结晶度, 使木材具有较高的强度 (Rowell, 1984), 占干材质量的 40%~50%。纤维素是由 5000~10 000 个 β -D-吡喃式葡萄糖基彼此以 (1 \rightarrow 4)- β -苷键连接而成的线性天然高分子化合物 (相对分子质量约 10^6) (图 1-1)。每个葡萄糖残基与相邻的葡萄糖残基依次偏转 180° 排列, 完

全以椅式构象通过(1→4)- β -苷键连接使得纤维素大分子结构非常稳定,柔顺性达到最低。纤维素的基本重复单元是由两个葡萄糖残基组成的纤维素二糖基(图 1-1)。纤维素大分子链相互扭转聚集成束(Preston, 1986),构成微纤丝。



图 1-1 纤维素的化学结构

纤维素大分子,由于其独特的结构,具有形成强烈的氢键的倾向。氢键链接可分为两种,即分子内和分子间氢键。其中分子内氢键主要有两种(Gardner and Blackwell, 1974; Zugenmaier, 2001):一种是C3—OH与相邻吡喃葡萄糖基环上的O原子之间的氢键(O3—H \cdots O5'),另一种是C2—OH与相邻葡萄糖残基上的C6氧原子之间的氢键(O2—H \cdots O6')。分子间氢键沿 a 轴方向发生在C6—OH和C3氧原子上(O6—H \cdots O3') (Zugenmaier, 2001),如图 1-2 所示,这些氢键对纤维素形态和反应活性有着重要的影响,尤其是C6—OH与邻近分子环上的氢所形成的分子间氢键不仅增强了纤维素分子链的线性完整性和刚性,而且使其分子链紧密排列而成高侧序的结晶区,其结晶度可达50%~70%。单个的纤维素链与其他可溶性多糖(如直链淀粉)相比,在本质上其亲水性和疏水性并没有什么区别,但是,纤维素广泛的分子内和分子间氢键结合形成晶体,使其在一般的水溶液中完全不溶。然而,纤维素可溶于一些特殊的溶剂,如 N -甲基吗啡啉- N -氧化物

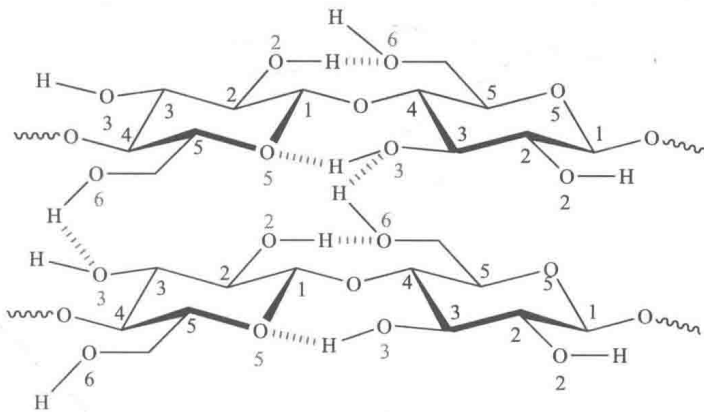


图 1-2 链内与链间氢键连接

(NMNO)、LiCl/DMAc、DMSO/PF、熔融盐水合物 $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和离子液体 (Araki and Ito, 2006; Fischer et al., 2002, 2003; Fort et al., 2007; Heinze and Liebert, 2001; Masson and Manley, 1991; Swatloski et al., 2002)。

天然纤维素的晶格受物理或化学作用而变化。球磨能够完全破坏纤维素晶体晶格 (Hon, 1985), 溶解和沉淀也能改变纤维素的晶格 (Fengel and Wegener, 1984), 研究还发现化学和热处理能够改变纤维素的晶体形态, 其中最典型的是 Na-纤维素 I 和纤维素 II。Na-纤维素 I 是通过碱液处理得到的, 纤维素膨胀程度决定于碱液的种类和浓度以及处理温度。处理后经冲洗除去钠离子, Na-纤维素 I 转变成纤维素 II——具有更加稳定的晶格和更低的堆积能 (Blackwell et al., 1978)。

1.2.1.2 半纤维素

木质纤维材料的第二主成分是半纤维素, 一种由多种单糖构成的多糖, 占干材质量的 25%~35%, 其中针叶材 28%, 阔叶材 35% (Rowell, 1984)。除了葡萄糖外, 半纤维素还含有各种其他的糖单元 (Ishii et al., 2001; Timell, 1964), 如半乳糖、甘露糖、木糖、阿拉伯糖、4-O-甲基葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸残基等 (图 1-3)。这些非葡萄糖单元, 由于其特殊环状结构和羟基构造, 因此呈现不同于葡萄糖残基的反应活性, 其反应活性一般较纤维素高 (Timell, 1967)。半纤维素的分子量比纤维素低, 糖单体的重复数大约只有 150。在半纤维素结构中, 虽然主要还是线状的, 但常常有各种短支链。

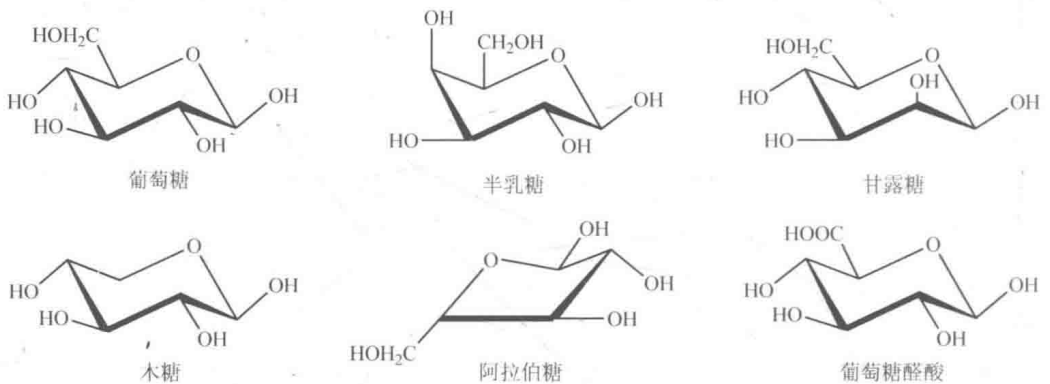


图 1-3 半纤维素的主要成分

1.2.1.3 木质素

木质纤维材料的第三主成分是木质素, 在针叶材中占质量的 23%~33%, 阔叶材中占 16%~25% (Bridgewater, 2004)。苯丙烷作为木质素的主体结构单元, 共有三种基本结构, 即对羟基苯基结构 (H)、愈创木基结构 (G) 和紫丁香基结构 (S) (图 1-4)。针叶树木质素以 G 为主, S/G 约为 1:3~1:2, 含有少量 H; 阔

叶树木质素以 G 和 S 为主, S/G 约为 2 : 1, H 含量极少; 草类木质素与阔叶材木质素的结构单元组成相似, S/G 约为 1 : 2~1 : 1, 但是 H 含量较多 (Boerjan et al., 2003; Harton et al., 2012)。木质素是一种无定形物质, 没有精确的结构, 包围在微纤维、大纤维等之间, 作为黏合剂将纤维聚集在一起, 同时起着保护层的作用防止纤维素纤维受到微生物和真菌的快速侵蚀。木质素是三维网状、高度支链化的多酚化合物, 苯基丙烷单元被“羟基”和“甲氧基”取代通过各种键接形成不规则排列 (McCarthy and Islam, 2000)。与纤维素和半纤维素的缩醛官能团不同, 木质素中醚键占主导地位, 但也存在碳碳键, 同时, 木质素与多糖之间还存在共价键, 即木质素-多糖复合体 (LCC) (Fengel and Wegener, 1984), 这就大大增强了纤维素纤维和木质素基体之间的胶接强度, 起到黏结和强固作用。

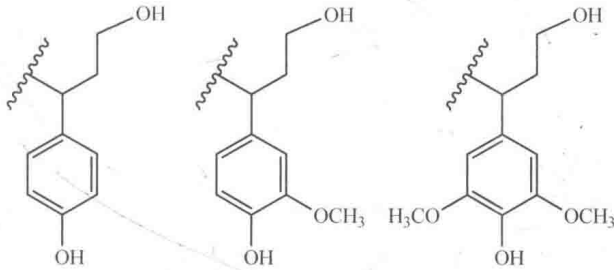


图 1-4 木质素结构单元的三种类型: 对羟基丙烷 (H)、愈创木基丙烷 (G) 和紫丁香基丙烷 (S)

1.2.2 木质纤维材料的细胞壁结构

木质纤维材料的细胞壁主要由纤维素、半纤维素和木质素三种成分构成, 它们对细胞壁的物理作用分工有所区别。如图 1-5 (a) 所示, 纤维素是以分子链聚集成排列有序的微纤维 (CMF) 束状存在于细胞壁中, 赋予木质纤维抗拉强度, 起着骨架作用, 故被称为细胞壁的骨架物质; 半纤维素以无定形状态包覆在微纤

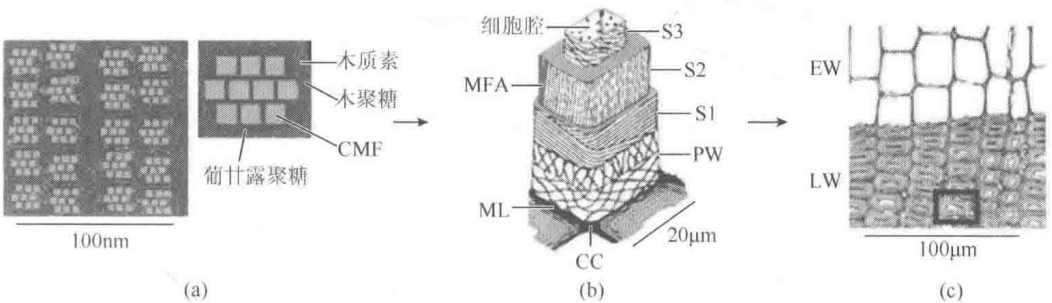


图 1-5 木质纤维材料细胞壁的结构示意图

CMF 为纤维素微纤维; S1 为次生壁外层; S2 为次生壁中层; S3 为次生壁内层; PW 为初生壁; CC 为细胞角隅; ML 为胞间层; MFA 为微纤维角; EW 为早材; LW 为晚材

丝表面并渗透在骨架物质之中，借以增加细胞壁的刚性，被称为基体物质；而木质素是细胞分化的最后阶段才形成的，它渗透在细胞壁的骨架物质中，可使细胞壁坚硬，所以被称为结壳物质或硬固物质（刘一星和赵广杰，2004）。

细胞壁各部分由于化学组成的不同和微纤丝排列方向（微纤丝角，MFA）的不同，在结构上呈同心层状，如图 1-5（b）所示，这种层状结构在电子显微镜下清晰可见（Fengel and Wegener, 1984）。胞间层（ML）类似于胶黏剂将细胞牢固地黏接在一起，ML 的厚度变异较大，尤其在细胞角隅（CC），从 0.5 μm 到 1.5 μm 。在细胞形成初期，ML 主要由一种无定形、胶体状的果胶物质所组成，形成网络结构，木质素不断沉积形成密实结构。初生壁（PW）壁薄，约 0.1 μm ，由纤维素、半纤维素、木质素、果胶和蛋白质组成。由于 ML 很难从 PW 层中分离开，因此将二者一起称为复合胞间层（CML）。次生壁（SW）是细胞停止增大以后，在初生壁上继续形成的壁层，主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。由于微纤丝排列方向不同，可将 SW 明显地分为 3 层，即次生壁外层（S1）、次生壁中层（S2）和次生壁内层（S3），分别为 0.1~0.35 μm 、1~10 μm 和 0.5~1.1 μm （Plomion et al., 2001）。S1 层和 S3 层富含半纤维素，S2 层富含纤维素。S1 层的 CMF 呈平行排列，与细胞轴呈 60°~80°，以 S 形缠绕；在 S2 层，CMF 排列的平行度最好，呈 Z 形缠绕，早材中 MFA 为 10°~30°，晚材中 MFA 为 0°~10°；S3 层靠近细胞腔，CMF 与细胞轴呈 60°~90°，以 S 形缠绕，与 S2 层的 CMF 几乎垂直（Core et al., 1979; Plomion et al., 2001）。

木质素在细胞壁层间的分布不均匀，CC>CML>SW（Gierlinger and Schwanninger, 2006; Horvath et al., 2012）。杨木细胞角隅区域木质素平均含量最高为 63%，不同细胞间存在差异为 52%~71%，导管次生壁中木质素含量次之为 25%，韧型木纤维的次生壁中木质素含量最低为 6%（Donaldson et al., 2001）。

如图 1-6 所示，纤维素具有独特的层次结构，由线性葡萄糖分子链→基元纤丝→3~4nm 宽的微纤丝→大纤丝→细胞壁→纤维（Isogai et al., 2011）。而有研究认为（Ding and Himmel, 2006），纤维素的合成顺序为线性葡萄糖分子链→基

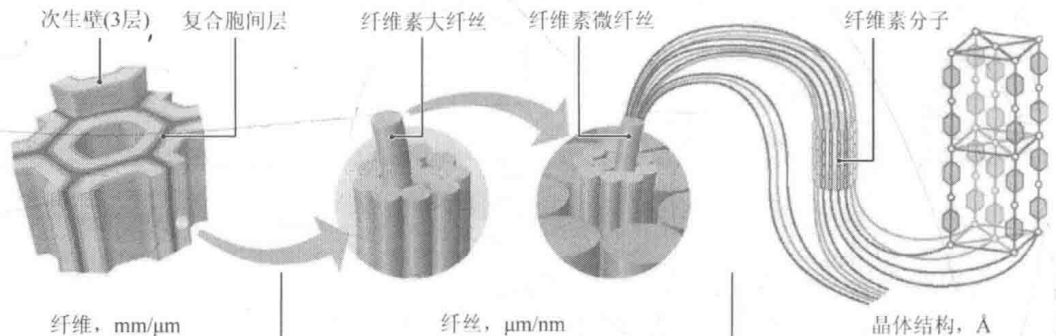


图 1-6 细胞壁中纤维素单元的组装示意图