

## 基于 SR-WAXS 技术的竹材纤维素晶胞模型研究

安鑫<sup>1,2</sup>, 杨淑敏<sup>2</sup>, 刘嵘<sup>2</sup>, 韦鹏练<sup>2</sup>, 杨春明<sup>3\*</sup>, 费本华<sup>2\*</sup>

1. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091
2. 国际竹藤中心竹藤科学与技术重点实验室, 北京 100102
3. 上海光源中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201204

**摘要** 竹材中纤维素聚集态结构的不同, 将直接影响到竹纤维复合材料性能, 对于竹材纤维素晶胞单元的认识主要基于 Meyer-Misch 模型, 由于天然纤维素的同质异构体, 在每种植物中存在比例不同, 所以竹材中纤维素应有其特有的晶胞模型。以毛竹(*Phyllostachys edulis* (carriere) J. Houz)为研究对象, 通过同步辐射广角 X 射线散射技术对毛竹纤维素晶胞模型进行研究, 利用单斜晶系晶面间距公式与毛竹纤维素衍射峰, 精确计算晶胞模型。结果显示, 若以  $b$  轴为纤维轴的单斜晶系纤维素单元, 则晶胞参数为:  $a=8.35 \text{ \AA}$ ,  $b=10.38 \text{ \AA}$ ,  $c=8.02 \text{ \AA}$ ,  $\beta=84.99^\circ$ , 该晶胞包含四个葡萄糖基, 由两条反向平行分子链构成。研究结果可为开发制作高性能竹纤维复合材料等高附加值应用提供理论依据。

**关键词** 竹材; 纤维素晶胞; 广角 X 射线散射

中图分类号: S781.9 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2016)11-3704-05

### 引言

纤维素是由 1,4- $\beta$  糖苷键连接而成的链状高分子, 与其他聚合物比较, 纤维素分子的重复单元是简单而均一的, 分子表面较为平整, 使其易于伸展, 葡萄糖环上有反应性强的侧基, 十分有利于形成规整性的结晶结构, 从而表现出具有晶体特性的 X 射线衍射图, 这部分称为结晶区<sup>[1]</sup>。纤维素是细胞壁的骨架物质是由组成, 而细胞壁又是承载竹材各种力学性质的单元, 因此, 可以认为纤维晶胞是承载竹材力学性质的基本单元。对纤维素晶胞结构的研究主要采用 X 射线衍射技术(XRD)、电子衍射技术(ED)以及中子衍射技术(ND), 其中 X 射线衍射技术应用最为广泛<sup>[2]</sup>。纤维素晶胞的研究历史悠久, Sponser 和 Dore 利用 X 射线粉末衍射研究了苕麻的纤维素晶胞, 提出天然纤维素的结晶结构属于单斜晶系, 认为纤维素晶胞为单链<sup>[3]</sup>。后来 Meyer 和 Misch 提出了纤维素的晶胞模型为双链且极性相反的结构<sup>[4]</sup>, 这一模型被广泛的接受。随着研究的深入, 纤维素晶胞模型得到了迅猛的发展, 各种纤维素的同质异晶体陆续被发现, 为纤维素及其衍生物的应用研究奠定了基础<sup>[5]</sup>。

竹材的利用日趋广泛, 毛竹是用途最多的竹种, 对于毛

竹的高附加值利用成为重要的发展趋势, 纤维素聚集态结构的不同, 将直接影响到竹制品的性质, 然而竹材中的纤维素晶胞模型未见报道。为了深入研究竹材中纤维素大分子的聚集态结构, 利用具有高亮度、高准直性等<sup>[6]</sup>多个优点的同步辐射广角 X 射线散射技术对毛竹纤维素晶胞模型进行研究, 通过纤维衍射峰, 结合单斜晶系晶面间距公式, 精确计算其晶胞模型, 为制作高性能竹纤维复合材料等的高附加值方面应用提供理论依据。

### 1 实验部分

#### 1.1 材料

取自安徽黄山市公益林场 2 年生毛竹(*Phyllostachys edulis* (carriere) J. Houz), 从露出地面记为第 1 节, 取第 10 节中部作为实验材料, 将气干后毛竹条切割成大小为 20 mm  $\times$  10 mm  $\times$  1.5 mm(纵向  $\times$  弦向  $\times$  径向)的竹片, 选择维管束分布密度大竹青处竹材作为实验材料, 以便获得较好的衍射信号。

#### 1.2 仪器设备

同步辐射广角 X 射线散射(SR-WAXS)采用上海光源小角散射光束线站(BL16B1), 光束线达到的技术指标为: 能量

收稿日期: 2015-11-03, 修订日期: 2016-03-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31370563), 留学回国科研启动基金项目(教外司留[2014]1685)资助

作者简介: 安鑫, 1987 年生, 中国林业科学研究院木材工业研究所助理研究员 e-mail: ax\_caf@163.com

\*通讯联系人 e-mail: feibenhua@icbr.ac.cn; yangchunming@sinap.ac.cn

范围为 5~20 keV、能量分辨率为  $4 \times 10^{-4}$  @10 keV、光子通量为  $3.18 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  @10 keV、聚焦光斑尺寸为  $0.25 \text{ mm (h)} \times 0.47 \text{ mm (v)}$  @10 keV。本次实验入射光波长为  $0.124 \text{ nm}$ ，探测器为 Mar165CCD，其每个像素点的尺寸为  $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ ，圆形 Beam-Stop 直径为  $20 \text{ mm}$ 。样品台与探测器之间的距离为  $113 \text{ mm}$ (事先经过单晶  $\text{LaB}_6$  和  $\text{AgB}$  粉末标准样品的标定校准)，采集空气散射信号数据用于扣除背底，将竹片以垂直于入射 X 射线的方向竖直固定于样品台上，曝光时间为  $100 \text{ s}$ 。

### 1.3 计算方法

将得到的二维 SR-WAXS 图采用 Fit2D 软件数据处理，首先扣除背底，然后分别对赤道方向和子午方向进行扇形积分，赤道方向的积分角度为  $-20^\circ \sim 20^\circ$ ，子午方向的积分角度为  $70^\circ \sim 110^\circ$ ，横坐标选择 D-SPACINGS。将一维曲线通过 Gauss Amp 拟合方程，拟合曲线的顶点所对应的晶面间距  $d$  代入单斜晶系的晶面间距计算式(1)，联立各个晶面间距方程，计算出相应的晶胞参数。

$$d_{hkl} = \frac{\sin\beta}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \sin^2\beta + \frac{l^2}{c^2} - 2\frac{hl}{ac} \cos\beta\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

其中  $h, k, l$  是晶面指数(密勒指数)， $a, b, c$  和  $\beta$  为晶胞参数， $b$  轴为纤维轴，晶面夹角为锐角。

## 2 结果与讨论

图 1 是毛竹材的二维 SR-WAXS 图，为便于直观对比，在图中标注了纤维素的衍射峰位置，与典型的纤维素 I 二维散射图较为相似<sup>[7]</sup>。从图 1 中可以看出，赤道方向有 2 个主要衍射斑点，较小的斑点是  $(101)$  和  $(10\bar{1})$  晶面衍射的叠加效果，较大的斑点是  $(002)$  晶面衍射的效果，最外环的斑点是由于  $(040)$  晶面取向不规则，在赤道方向有较弱的斑点出现。在子午方向上主要是  $(020)$  和  $(040)$  晶面的两个衍射斑点。虽然  $(002)$  晶面在赤道方向上取向良好，由于天然竹材属于多晶结构，所以在子午方向仍有较弱的衍射斑点，表现为  $(200)$  晶面，同时在靠近子午方向有清晰的  $(021)$  晶面衍射斑点。

对二维 SR-WAXS 数据分别在赤道方向和子午方向进行扇形积分，结果见图 2(a)和(b)。从图 2(a)可以看到 3 个衍

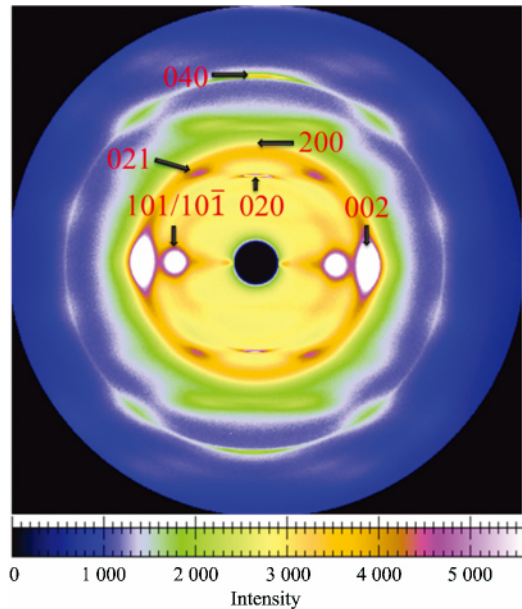
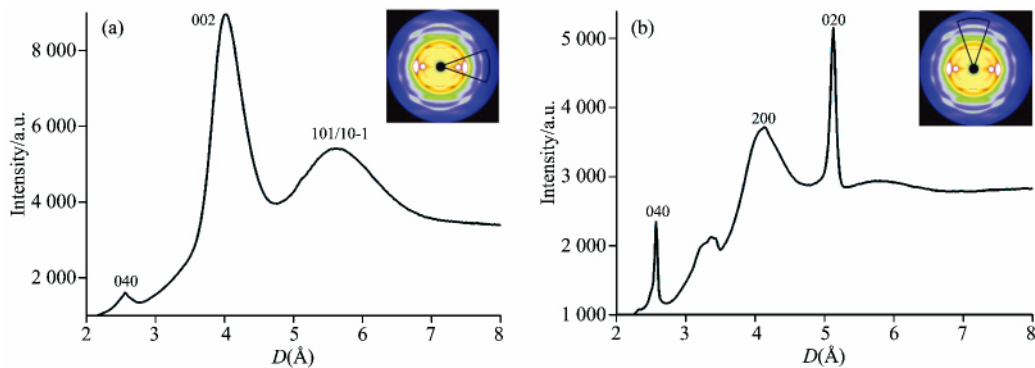


图 1 竹材二维散射图

Fig 1 2D scattering image from bamboo

射峰，其中  $(040)$  峰受到晶体取向不规则的影响衍射强度较弱，峰型表现为顶部较尖底部较宽， $(002)$  晶面取向最为一致，所以衍射峰强度最高， $(101)$  和  $(10\bar{1})$  是两个互相垂直的晶面，且晶面间距较为接近，所以表现为一个叠加在一个的衍射峰。从图 2(b) 可以看到 3 个主要的衍射峰，其中  $(020)$  和  $(040)$  为尖峰， $(020)$  晶面取向良好，在子午方向上的衍射强度最强， $(040)$  晶面次之， $(200)$  晶面取向相对较差，峰型较宽。 $(021)$  晶面取向较好，所以可调整合适方位角，单独对  $(021)$  晶面做扇形积分的结果见图 2(c)。

选择取向较好的晶面衍射峰用 Gauss Amp 方程拟合，确定每个拟合曲线的顶点为对应晶面的间距。赤道方向选择  $(002)$  和  $(101/10\bar{1})$  衍射峰，子午方向选择  $(040)$ ， $(200)$  和  $(020)$  衍射峰，以及  $(021)$  衍射峰。为了避免准晶和非结晶区对上述晶面拟合的影响，所有衍射峰均进行扣背底的单独拟合，其中将  $(101/10\bar{1})$  重叠衍射峰通过分峰拟合得到  $(101)$  和  $(10\bar{1})$  两个衍射峰，分峰拟合结果见图 2(d)，所有晶面间距拟合值见表 1。



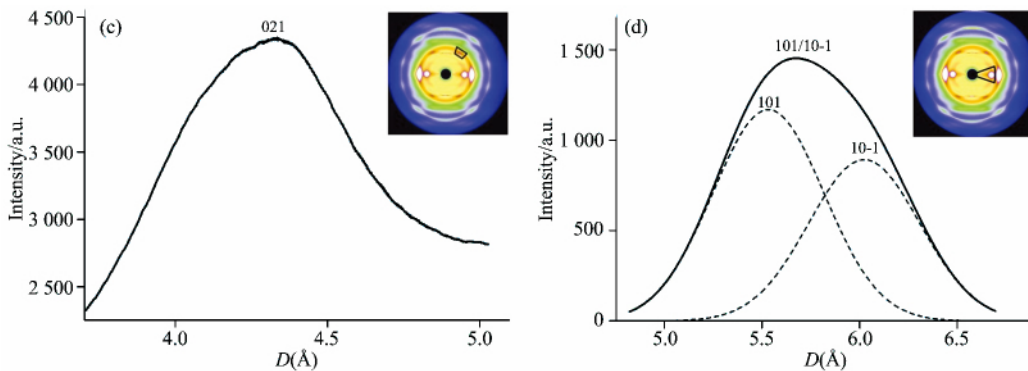


图 2 竹材的广角衍射积分曲线

(a): 赤道方向积分; (b): 子午方向积分; (c): (021)衍射峰; (d): (101/10 $\bar{1}$ )衍射峰

Fig 2 Integrated WAXS profiles obtained from selected WAXS patterns of bamboo

(a), (b), (c), (d) were one-dimensional patterns from in the equatorial direction, in meridional direction, the (021) peak, the (101/10 $\bar{1}$ ) peak

表 1 各个晶面的晶面间距拟合值

Table 1 Fitted values  $d$  of the crystallographic planes

Miller index	Fitted values/ $\text{\AA}$
101	6.029 5
10 $\bar{1}$	5.536 4
002	4.100 0
020	5.186 1
021	4.159 3
200	2.598 9
040	4.277 8

首先, 将(020)和(040)的晶面间距拟合值代入式(1), 然后可以得到  $b$  的值分别为 10.37 和 10.40  $\text{\AA}$ , 取其平均值  $b=10.38 \text{\AA}$ 。再将(002)的晶面间距拟合值代入式(1), 可以得到等式(2)

$$d_{002} = \frac{\sin\beta}{\left(0 + 0 + \frac{2^2}{c^2} - 0\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

整理后得到等式(3)

$$2d_{002} = c \sin\beta \quad (3)$$

由(200)晶面间距可以得到等式(4)

$$d_{hkl} = \frac{\sin\beta}{\left(\frac{2^2}{a^2} + 0 + 0 - 0\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

整理后得到等式(5)

$$2d_{200} = a \sin\beta \quad (5)$$

由(101)晶面间距可以得到等式(6)

$$d_{101} = \frac{\sin\beta}{\left(\frac{1^2}{a^2} + 0 + \frac{1^2}{c^2} - 2 \times \frac{1}{ac} \cos\beta\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (6)$$

等式(6)变形整理可得到等式(7)

$$\left(\frac{1}{d_{101}}\right)^2 = \left(\frac{1}{a \sin\beta}\right)^2 + \left(\frac{1}{c \sin\beta}\right)^2 - \frac{2 \cos\beta}{ac \sin^2\beta} \quad (7)$$

等式(7)联立等式(3)和式(5)整理可得到:  $\beta=86.45^\circ$ 。同理, 用(10 $\bar{1}$ )的晶面间距可以计算得:  $\beta=83.53^\circ$ 。 $\beta$ 取平均值为

84.99°, 代入到等式(3)和式(5), 分别可以求得  $c=8.23 \text{\AA}$ ,  $a=8.35 \text{\AA}$ 。此时, 竹材纤维素晶胞模型各参数均已求出, 而  $\beta$  是利用(101/10 $\bar{1}$ )衍射峰分峰拟合计算得到的, (101)和(10 $\bar{1}$ )衍射峰计算的  $\beta$  存在  $2^\circ$  左右的差值, 这就给  $a$  和  $c$  的计算增加了误差, 所以再用(021)晶面的间距可以得到等式(8)

$$d_{021} = \frac{\sin\beta}{\left(0 + \frac{2^2}{b^2} \sin^2\beta + \frac{1^2}{c^2} - 0\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (8)$$

等式(8)中的  $b$  和  $\beta$  均已求得, 所以可求出  $c=7.58 \text{\AA}$ , 结合等式(3)计算的  $c$  值, 可求得  $c$  的平均值为  $8.02 \text{\AA}$ 。最后, 毛竹中纤维素单元晶胞参数为:  $a=8.35 \text{\AA}$ ,  $b=10.38 \text{\AA}$ ,  $c=8.02 \text{\AA}$ ,  $\beta=84.99^\circ$ , 结合前人研究成果<sup>[4, 8]</sup>, 模型示意图见图 3。

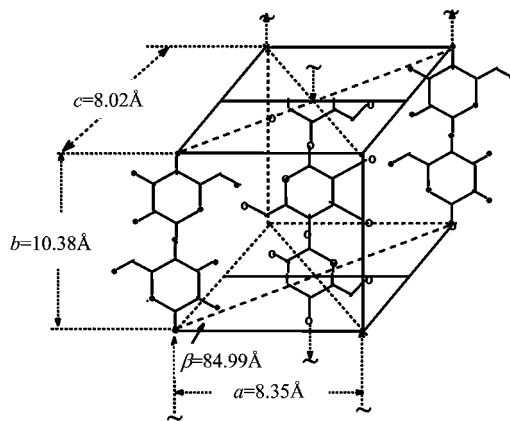


图 3 竹材纤维素晶胞

Fig 3 Crystal structures of bamboo cellulose

在这个模型中, 有四条边和一条中心线与纤维轴平行排列, 每个边上含有一个纤维素链, 即两个反转  $180^\circ$  的葡萄糖基, 但这两个葡萄糖基又被四个毗邻的晶胞共有, 因此每个边上的葡萄糖基占本晶胞的  $\frac{1}{4}$ , 四条边上实际占有两个葡萄糖

糖基。中心轴上的两个葡萄糖基为由此晶胞独占，实际上是两个  $\frac{1}{2}$  葡萄糖基与一个葡萄糖基构成。因此，每个纤维素晶胞单元中包含四个葡萄糖基。依据单斜晶系的对称性，纤维素分子链是两组二次螺旋对称，中心的分子链与四边的分子链彼此之间的高度相差半个葡萄糖基，且取向完全相反，四条边“向上”，则中心链“向下”。所以，该模型是包含四个葡萄糖基的两条反向平行分子链的单斜晶系单元晶胞。

该模型的提出是利用了具有国际先进水平的同步辐射光源与一般的 X 射线相比，光源亮度要高出几个数量级，准直性好、精确计算等多个优点<sup>[9]</sup>，X 射线可直接透射竹片，同时使用 Mar165CCD 二维高分辨探测器，所以与 X 射线粉末衍射仪相比，样品衍射峰的强度、峰位等都具备明显优势。天然纤维素晶胞模型的研究是一百多年来的热点，表 2 中列举了一些重要的纤维素晶胞模型。需要指出的是，较早的研究都是以 *b* 轴为纤维轴，后来采用 *c* 轴为纤维素分子链方向，由于标识方法不同，晶胞参数也不同。Sponslor 和 Dore 首次提出以吡喃葡萄糖构成的链型纤维素<sup>[3]</sup>，Meyer 和 Misch 提出反向平行的单斜晶胞模型<sup>[4]</sup>，hermans 提出分子链是弯曲链构象，blackwell 和 sarko 证明了纤维素分子链反向排列<sup>[10-11]</sup>。Honjo 和 Watanabe 对纤维素的研究发现不能用两链晶胞模型解释所得到的实验现象，所以提出八链纤维素晶胞模型<sup>[12]</sup>。Hebert 和 Muller 提出了天然纤维素非单斜晶系<sup>[13]</sup>，Atalla, Vanderhart 和 Sugiyama 等相继发现天然纤维素 I 具有两种不同的同质异晶体<sup>[1, 14]</sup>，即具有三斜晶体结构的  $I_{\alpha}$  和单斜晶体结构的  $I_{\beta}$ ，两者以不同的比例存在于不同的细胞壁中，Nishiyama 等利用 SR-WAXS 和 ND 精确计算了纤维素  $I_{\beta}$  的晶胞参数<sup>[15]</sup>。将毛竹纤维素晶胞模型按照 *c* 轴为纤维轴旋转后，可得到： $a=8.02 \text{ \AA}$ ， $b=8.35 \text{ \AA}$ ， $c=10.38 \text{ \AA}$ ， $\gamma=95.01^{\circ}$ 。通过与前人天然纤维素晶胞比较，竹材纤维素晶胞参数值与两分子链模型参数比较接近。

但是，这个晶胞模型是理想化单斜晶系模型，不仅材料本身属性对模型计算有影响，还有实验误差和计算误差存在。

## References

- [1] Atalla R H, Vanderhart D L. Science, 1984, 223(4633): 283.
- [2] O'Sullivan A C. Cellulose, 1997, 4(3): 173.
- [3] Sponsler O, Dore W. Annual Review of Biochemistry, 1936, 5: 63.
- [4] Meyer K H, Misch L. Helv. Chim. Acta, 1937, 20(1): 232.
- [5] Ie D. Journal of Applied and Natural Science, 2010, 2(2): 330.
- [6] XU Lu, BAI Liang-gui, YAN Ting-zi, et al(许璐, 柏莲桂, 颜廷姿, 等). Polymer Bulletin(高分子通报), 2010, 10: 1.
- [7] Sarko A. Recent X-Ray Crystallographic Studies of Celluloses. Cellulose: Structure, Modification and Hydrolysis. Wiley Interscience New York, 1986.
- [8] LIU Ren-qing(刘仁庆). Chemical Basis for Cellulose(纤维素化学基础). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1985.
- [9] Hendrickson W A. Science, 1991, 254(5028): 51.
- [10] Sarko A, Muggli R. Macromolecules, 1974, 7(4): 486.
- [11] Gardner K, Blackwell J. Biopolymers, 1974, 13(10): 1975.
- [12] Honjo G, Watanabe M. Nature, 1958, 181(1): 326.
- [13] Herbert J, Muller L. J. Appl. Polymer. Sci., 1974, 18(11): 3373.

表 2 天然纤维素晶胞单元参数

Table 2 Unit-cell dimensions of native cellulose

Reference	<i>a</i> /Å	<i>b</i> (fiber axis)/Å	<i>c</i> /Å	$\beta$ ( $^{\circ}$ )
[2]	6.1	10.34	5.4	88
[4]	8.35	10.3	7.9	84
[12]	16.78	10.58	15.88	82
Reference	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> (fiber axis)/Å	$\gamma$ ( $^{\circ}$ )
[11]	16.34	15.72	10.38	97.0
[14]	8.01	8.17	10.36	97.3
[15]	7.784	8.201	10.38	96.55

首先，在竹材细胞中纤维素晶型是  $I_{\alpha}$  和  $I_{\beta}$  混合， $I_{\beta}$  所占比例高于  $I_{\alpha}$ <sup>[6]</sup>，纤维素  $I_{\alpha}$  和  $I_{\beta}$  的占比为 0.18<sup>[17]</sup>，虽然毛竹中纤维素  $I_{\alpha}$  含量较低，也会在计算理想化单斜晶胞模型时，衍射峰必然受到三斜晶系的纤维素  $I_{\alpha}$  的影响。其次，SR-WAXS 图对样品到探测器距离十分敏感，因样品厚度和样品的摆放位置，这些因素都会影响到衍射峰的形状和位置。最后，在利用 Gauss Amp 方程拟合曲线时，为了除去准晶和非结晶区对衍射峰的影响，均进行了线性扣背底处理，而扣背底方法的不同也会对拟合曲线位置有影响。综上所述，该模型是毛竹中纤维素晶胞单元的平均化结果，虽然受材料、操作、计算等因素的影响，但对于特定材料的毛竹来说，包含了纤维素同质异构体等因素，所以是竹材中最具代表性的模型。

## 3 结论

通过同步辐射广角 X 射线散射技术对竹种即毛竹纤维素晶胞模型进行研究，提出最具有代表性的毛竹竹材的纤维素晶胞模型，该模型以 *b* 轴为纤维轴的单斜晶系，晶胞参数为： $a=8.35 \text{ \AA}$ ， $b=10.38 \text{ \AA}$ ， $c=8.02 \text{ \AA}$ ， $\beta=84.99^{\circ}$ ，该晶胞包含四个葡萄糖基，由两条反向平行分子链构成。研究结果可为开发高性能竹纤维复合材料等高附加值应用提供理论依据。

- [14] Sugiyama J, Persson J, Chanzy H. *Macromolecules*, 1991, 24(9): 2461.
- [15] Nishiyama Y, Langan P, Chanzy H. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(31): 9074.
- [16] Sun Y, Lin L, Deng H, et al. *BioResources*, 2008, 3(2): 297.
- [17] CAI Yu-lan, WANG Dong-wei(蔡玉兰, 王东伟). *Journal of Cellulose Science and Technology(纤维素科学与技术)*, 2009, 17(1): 1.

## Study on the Crystal Structure of Cellulose in Bamboo with Synchrotron Radiation Wide Angle X-Ray Scattering

AN Xin<sup>1,2</sup>, YANG Shu-min<sup>2</sup>, LIU Rong<sup>2</sup>, WEI Peng-lian<sup>2</sup>, YANG Chun-ming<sup>3\*</sup>, FEI Ben-hua<sup>2\*</sup>

1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China

2. International Centre for Bamboo and Rattan, Key Laboratory of Bamboo and Rattan Science and Technology, Beijing 100102, China

3. Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China

**Abstract** The crystal structure of cellulose will directly affect the properties of bamboo fiber-reinforced composite, but the unit cell of native cellulose in bamboo has never been investigated. The most accepted model for the structure of native cellulose is Meyer-Misch model which provides a reference to understand the unit cell of native cellulose in bamboo. The native cellulose consists of two different crystal structures ( $I_{\alpha}$  and  $I_{\beta}$ ) which exist in different plants with different proportions. Because of this situation, the crystal structure of bamboo cellulose should have a unique model. The moso bamboo (*Phyllostachys edulis* (Carr.) H. de Lehaie) was selected. The crystal structure of cellulose of bamboo was investigated with two dimensional synchrotron radiation wide angle X-ray scattering (SR-WAXS). The values of the interplanar spacings of each peak were obtained from SR-WAXS patterns, and then crystal structure parameters were calculated according to monoclinic crystal system. The results show that the fibre axis of a bamboo cellulose unit cell with a monoclinic unit cell of  $a=8.35 \text{ \AA}$ ,  $b$  (fiber axis) $=10.38 \text{ \AA}$ ,  $c=8.02 \text{ \AA}$ ,  $\beta=84.99^\circ$ . This model has a two antiparallel arrangement for the chains in unit cell, with four glucose residues. Thus, the model may be used to provide a theoretical basis for high value-added bamboo fiber-reinforced composite.

**Keywords** Bamboo; Crystal structures of cellulose; Synchrotron Radiation Wide Angle X-ray Scattering

(Received Nov. 3, 2015; accepted Mar. 11, 2016)

\* Corresponding authors