

网络出版时间:2018-11-06 16:58 DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2019.05.007
网络出版地址:<http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20181106.1657.014.html>

细胞壁微纤丝角和结晶区对木材物理力学性能影响研究进展

孙海燕^{a,b}, 苏明垒^{a,b}, 吕建雄^b, 赵荣军^b, 任海青^b, 王玉荣^{a,b}

(中国林业科学研究院 a 林业新技术研究所, b 木材工业研究所, 北京 100091)

[摘要] 木材是由不同种类的细胞组成的天然材料, 其实体物质是组成其结构的各类型细胞的细胞壁。细胞壁的超微构造主要包括微纤丝和结晶区, 微纤丝角能表征纤维素微纤丝的取向, 纤维素大分子链排列的有序程度及排列形态决定其结晶程度和微晶形态等结晶区特征。基于前人的研究, 系统概述了细胞壁微纤丝和结晶区对木材物理力学性能影响的研究进展, 重点围绕微纤丝角和结晶度 2 个方面, 分别归纳了二者对木材密度、尺寸稳定性、木材声学等物理性质以及弹性模量、强度等力学性质的影响作用, 同时阐述了微纤丝角与木材硬度和刚度以及结晶度与冲击韧性等的相互关系, 并概述了细胞壁微晶形态对木材润湿性和纤维强度影响方面的研究进展, 最后对今后的研究方向进行了展望。

[关键词] 木材; 微纤丝角; 结晶区; 物理性质; 力学性质

[中图分类号] S718.29

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2019)05-0050-09

Research progress on effect of microfibril angle and crystalline area in cell wall on wood physical and mechanical properties

SUN Haiyan^{a,b}, SU Minglei^{a,b}, LÜ Jianxiong^b,
ZHAO Rongjun^b, REN Haiqing^b, WANG Yurong^{a,b}

(a Research Institute of Forestry New Technology, b Research Institute of Wood Industry,
Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Wood is one kind of natural materials consisting of various type of cells. Physical substance of wood is cell walls that form its structure. Ultrastructure of wood cell walls includes microfibril and crystalline area. Microfibril angle can characterize the orientation of cellulose microfibrils, while crystallinity and microcrystalline morphology are determined by the order and arrangement of cellulose macromolecular chains. Based on previous researches, this study systematically summarizes the effect of microfibril angle and crystallinity on basic material properties of woods. The effects of microfibril angle and crystallinity on physical and mechanical properties, such as dimensional stability and density, elastic modulus and strength are elaborated. The relationships between microfibril angle and hardness and stiffness as well as between crystallinity and impact toughness of wood are discussed, and the influence of microcrystalline morphology on wettability and fiber strength of woods is introduced. Finally, the perspectives for future study are also included.

Key words: wood; microfibril angle; crystalline area; physical property; mechanical property

[收稿日期] 2018-03-16

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2017YFD0600201); 中央级公益性科研院所基金项目(CAFYBB2018GD001)

[作者简介] 孙海燕(1993—), 女, 山东泰安人, 硕士, 主要从事木材力学性能评价研究。E-mail:sunhaiyan6038@163.com

[通信作者] 王玉荣(1974—), 女, 内蒙古锡盟人, 副研究员, 博士, 主要从事木材力学性能评价及其结构机理研究。

E-mail:yurwang@caf.ac.cn

细胞壁是木材的实体物质,主要由纤维素、半纤维素和木质素3种高分子聚合物组成,其中纤维素是木材细胞壁的“骨架”结构^[1]。木材细胞壁骨架的超微构造主要以纤维素微纤丝以及结晶区的形式体现,并常用微纤丝角表征细胞壁次生壁S₂层微纤丝排列方向与细胞主轴方向的夹角,用结晶度和微晶形态表征结晶区及其基本组成结构的大小,微纤丝角、结晶度和微晶形态在一定程度上可以反映木材的物理和力学性质。

目前,木材科学中关于微纤丝角、结晶度和微晶形态对木材性能的影响已有不少报道,如微纤丝角的大小能够影响木材的密度、尺寸稳定性及弹性模量、强度和蠕变特性等^[2-3],结晶度与木材的声学性质、干缩性、弹性模量、冲击韧性和力学强度等性能密切相关^[4-6],微晶形态对木材的润湿性和纤维强度等性能有一定影响^[7]。由此可见,细胞壁微纤丝角、纤维素结晶度是评价木材品质和性能的重要依据,详细了解并揭示其对木材性能的影响十分必要。因此关于木材细胞壁超微构造对材料性能影响方面的研究,成为近些年木材科学领域的研究热点之一。

在以往的研究中,对于木材细胞壁超微构造的研究多集中于某一超微构造或超微构造对某一材性的影响等方面,而关于其对木材应用中重要的物理和力学性能的影响未见系统报道。本文主要综述了木材细胞壁微纤丝角、结晶区对木材物理和力学性质影响的研究进展,并对今后的研究方向进行了展望,以期为木材超微构造的深入研究及基于细胞壁微纤丝、微晶结构特征的木材基础性质预测、早期良种选育、细胞壁改性处理、材料的高效利用等提供全面详细的科学资料。

1 微纤丝角对木材物理性能的影响

在木材常用的物理性质中,密度、干缩性和声学性能都是木材性能和品质的重要评价指标^[1]。密度的大小决定了木材中细胞壁实体物质的多少,是力学强度评价中的重要影响因子;干缩性则关系到木材的尺寸稳定性能;而声学性能是乐器音板用材树种加工利用过程中的重要参考指标。微纤丝角对木材物理性能的影响也主要表现在密度、干缩性能和声学性能几个方面。

1.1 木材密度

通常认为,密度与微纤丝角呈负相关关系。在正常木中,邱肇荣等^[8]在长白落叶松各生长轮早晚材中发现,木材密度随着平均微纤丝角的减小而增

加,并建立了回归方程,相关系数为-0.78,证实了木材平均微纤丝角与密度之间的负相关关系。之后在天然白桦木、刺槐、荷木、山枣和拟赤杨人工林木材的研究中也发现了相同规律^[7,9]。在人工授力产生的杨木应拉木中发现,随人工授力倾斜角度的增大,应拉区和对应区木材的微纤丝角均呈递减趋势,而基本密度随之增大,两者呈负相关关系^[10]。微纤丝倾角与木材密度呈负相关关系,这是因为某区域内若平均微纤丝角较大,则微纤丝的沉积相对较为杂乱,相互之间将产生较多的空隙,与沉积相对规则的区域相比,孔隙度增大,实体物质将会减少,从而导致木材密度降低。

1.2 木材干缩性能

微纤丝角是影响木材干缩性能最重要的因素之一,特别是木材管胞或纤维细胞壁中厚度最大的S₂层,其微纤丝角最小,对木材各向干缩有较大影响^[11]。木材干缩主要体现在轴向和横向干缩上,一般正常木材中,轴向干缩率在0.1%~0.9%,横向干缩率中的径向和弦向干缩率分别为2.4%~11.0%和3.5%~15.0%,轴向干缩与横向干缩具有较大差异^[12]。轴向干缩率与S₂层微纤丝角呈正相关,在微纤丝角小于30°时较为恒定,微纤丝角越小,轴向收缩率越小;当微纤丝角大于30°时,轴向干缩率明显增加,致使板材等易发生翘曲现象^[12-14]。与轴向干缩不同的是,横向干缩与S₂层微纤丝角呈负相关关系,其中径向和弦向干缩与微纤丝角的相关性大小与具体树种有关^[10,14]。如荷木和拟赤杨人工林木材径向干缩系数与微纤丝角分别在P≤0.05水平和P≤0.01水平呈显著负相关;荷木人工林木材的微纤丝角与弦向干缩系数相关性不显著,但拟赤杨人工林木材中两者呈极显著负相关^[7]。总体而言,细胞壁S₂层微纤丝角较小时横向干缩较大,当微纤丝角大于30°时横向干缩急剧下降;当微纤丝角为45°时,轴向干缩和横向干缩相同,超过45°时,轴向干缩大于横向干缩^[13-14]。

由此可见,因次生壁中层的微纤丝绕细胞主轴方向呈斜率较小的螺旋排列,细胞壁轴向的干缩分量比垂直于轴向方向的分量要小得多,故轴向干缩远小于横向干缩,且随着细胞壁S₂层微纤丝角的减小,轴向干缩减小,横向干缩变大。木材轴向和横向干缩具有较大差异的另一个原因是S₂层的微纤丝几乎与轴向平行,且纤维素分子链内部化学键的作用力大于分子链之间的范德华力和氢键力,干缩过程中,分子链之间的水分子较分子链内部的水分子

更容易离开,造成分子链长度方向变化较小,宽度方向变化较大,使材料轴向和横向干缩差异显著。

1.3 木材声学性能

木材的声学性能包括木材的振动特性、传声特性、空间声学特性等与声波有关的固体材料特性^[12]。现有的平均微纤丝角对木材声学性能影响的研究认为,平均微纤丝角越小,木材振动性能越好,声学品质越高。云杉属木材具有良好的声学性能,是乐器音板用材的常用树种,在对云杉属 7 种木材振动特性参数的研究中发现,比动弹性模量随着微纤丝角的减小而增大,且该变化趋势接近于直线^[15];而损耗角正切则随着微纤丝角的增大而增大^[1],且一般微纤丝角在 9°~13°时,振动周期内能量损耗量最低,振动性能最好^[16],即微纤丝角小的木材其振动声能转换效率较高,是声学性能较好的木材。此外,关于木材微纤丝角与声音在木材中传播速度的相关性研究认为,两者呈显著负相关。正常木中,21 年生挪威云杉的平均微纤丝角与声速的平方呈显著负相关,相关系数为 0.94^[17];对辐射松应力木和对应木的研究发现,其平均微纤丝角与声速平方的相关系数均在一 0.8 左右^[18];在扭叶松和幼龄云杉材中,声速与木材平均微纤丝角的相关性也很强^[19]。相关学者认为,利用声速与微纤丝角的强相关性进行早期木材优良材性个体或家系的定向林木选育及成熟木材微纤丝角的预测,是一种方便且准确的方法,利用木材的超声声速来评估木材基础材性已经成为一种常用的方法^[20]。

2 结晶度对木材物理性能的影响

结晶度是对纤维素结晶区域所占比例的表征。研究表明,纤维素分子链高度有序、不易变形的结晶区和分子链排列致密度较小、存在较多羟基的无定形区是相对存在的,两者自身不同的特性及所占比例,会对木材的密度、干缩性能和声学性能产生影响。

2.1 木材密度

密度是木材最重要的物理性质之一,木材密度会随结晶度的增加而增大。对针叶材湿地松和阔叶材相思木的研究表明,结晶度高的木材密度也较大^[21~22]。此外,在不同家系的阔叶材青钱柳木材中发现,各家系木材的结晶度与其密度均呈正相关关系,密度最大的昆明 1 号(0.55 g/cm^3)结晶度约为 45%,而密度最小的剑河 2 号(0.44 g/cm^3)结晶度约为 42%,具有较高结晶度的青钱柳密度也较

高^[23~24]。宁国艳等^[25]研究表明,胡杨木的结晶度从 50%降到 45%时,其平均密度从 0.55 g/cm^3 降到 0.40 g/cm^3 。分析认为,无定形区的纤维素大分子链呈无序排列,分子间距离较大,结晶区则刚好相反。在结晶度较高的木材中,纤维素分子链排列致密的区域较大,无序排列的区域较少,单位体积内聚集的实体物质增多,从而使木材密度增大。

2.2 木材干缩性能

在木材加工利用方面,木材干缩系数的大小决定了木材在干燥过程中变形量的大小及尺寸稳定性,尺寸稳定性好的木材材质较好。目前的研究表明,结晶度高的木材,尺寸稳定性较好^[13]。随着细胞壁结晶度的增加,木材的干缩率减小,尺寸稳定性增强,而与非结晶区域有关的延展性和润涨性等降低^[13,26]。分析发现,在木材的干缩湿胀中,虽有一部分水分的得失与半纤维素等细胞质基质有关,但由于木材的主要组成成分是纤维素,其是由每个单元含三个羟基的葡萄糖组成的聚合物,具有极强的亲水性,因此木材的干缩湿胀很大一部分是由纤维素的吸湿和解吸造成的^[27]。纤维素的吸湿和解吸主要发生在具有大量游离羟基的无定形区线性分子链上和结晶区表面^[28]。结晶度越大意味着结晶区域面积较大,纤维之间的结合越紧密,游离羟基较少或没有,水分子越难进入到纤维素分子链之间,且无定形区的相对减少,使可以结合水分子的羟基数量减少,纤维素的吸湿或解吸能力下降,同时较大结晶区对无定形区的约束力更大,使其干缩湿胀的能力减小,尺寸稳定性提高^[29]。

从微晶形态方面分析发现,不同种类木材纤维素微晶的大小和形状并不均一,其主要取决于纤维素的生长过程或成型条件,目前针对纤维素微晶的研究主要集中在其形态方面,一般纤维素微晶宽 3~5 nm,厚 2~5 nm,长十至数百纳米,具体形态因树种而异,如银杏的微晶宽度为 3.2 nm,长度为 28.7 nm,人工林杉木的微晶宽度为 3.1 nm,长度为 10.2 nm^[30~31]。目前关于微晶形态对木材物理性质影响的研究较少。现有研究表明,结晶区的表面有部分可以吸附水分子的极性基团,因此微晶形态会影响木材的润湿性和干缩性,木材能被湿润的原因之一是其有巨大的比表面积,微晶尺寸越大,比表面积越大,润湿性有一定程度提高;同样,更大的比表面积会提供更多的羟基等极性基团,使其干缩湿胀的能力增强,即微晶尺寸越大,木材干缩性越强^[32]。此外有研究指出,微晶宽度的主要作用是在无定形区

的微小区域内保持水溶性多糖和晶体的横向联系,微晶宽度的倒数与单分子层吸着水之间具有线性相关关系,相关系数为0.92^[32]。

2.3 木材声学性能

结晶度大小与木材声学性能呈正相关关系,如云杉属木材是良好的声学材料,其结晶度大小与比动态弹性模量存在密切的线性关系,结晶度的提高使比动弹性模量明显提高,同时对数衰减系数降低,声学性质提高;当纤维素结晶度在60%左右时,木材声学振动性能达到最佳^[6,33-34]。对鱼鳞云杉、马尾松、白桦、水曲柳及泡桐等木材的研究发现,纤维素结晶值的适度增加,有利于木材振动效率的提高,如鱼鳞云杉的结晶度从50.8%提高到60.7%时,比动态弹性模量、抗声辐射系数和杨氏模量均提高,声阻力下降,从而使木材的声学性能提高^[35-36],大多数树种木材各项特征常数达到最优时的纤维素结晶度在56%~65%^[16]。结晶度对木材声学性质的影响归根结底是结晶度对弹性模量的影响,比动态弹性模量作为木材声学性质最重要的参数,是动态弹性模量和密度的比值,而结晶度与木材弹性模量为正相关关系,所以在同种木材中结晶度越大,木材声学振动性能越好。

3 微纤丝角对木材力学性能的影响

细胞壁是木材的实体物质,也是木材受力时的承载结构。细胞壁中占整个细胞壁厚70%~90%的次生壁S₂层,对木材的力学性质起着重要作用,尤其是倾角最小的S₂层微纤丝角,其大小对木材力学性质的影响历来是人们研究的重要内容。微纤丝角不仅影响木材宏观力学性能,同时也是微观力学性能重要的影响因素之一。目前,微纤丝角对木材力学性质的影响主要体现在对硬度、模量、强度以及蠕变特性的影响方面。

3.1 木材硬度

细胞壁微纤丝角对木材硬度影响的研究表明,通常细胞壁微纤丝角越小,木材的硬度越好,辐射松和西加云杉早材的微纤丝角从40°降到10°时,木材硬度增加5~6倍^[37];马尾松的微纤丝角从21.7°减小到13.5°时,其硬度增加18.37%^[38]。

在微观力学性能研究方面,Xing等^[39]和Wimmer等^[40]分别研究了针叶材挪威云杉、火炬松的纵向力学性能与微纤丝角的关系,结果表明微纤丝角越小,其细胞壁硬度越大。有学者研究发现,同一年轮内,微纤丝角稍小的杉木晚材管胞细胞壁S₂层平

均硬度为0.39 GPa,高于微纤丝角稍大的早材硬度(0.31 GPa)^[41];在同一细胞内,云杉、马尾松等针叶材管胞次生壁S₁层的微纤丝角在50°~70°,S₂层在10°~30°,S₁层的硬度略低于S₂层^[41-42]。在阔叶材杨木上的研究表明,响叶杨细胞次生壁各壁层微纤丝角有较大差别,但细胞壁S₂层的硬度与次生壁S₁、S₂、S₃层的平均硬度差异不大^[43];美洲黑杨及其杂交杨(*P. deltoides* × *P. trichocarpa*)的平均微纤丝角分别约为14°和17°,其细胞壁硬度分别为0.25和0.28 GPa,微纤丝角较小的木材其细胞壁的硬度较大,但相关性并不显著^[44]。综上分析认为,微纤丝角是影响木材硬度的因素之一,其对木材宏观硬度的影响大于对木材细胞壁硬度的影响。

3.2 木材弹性模量

目前,有关细胞壁微纤丝角对木材宏观和微观弹性模量影响的研究较为系统和充分。宏观性能方面的研究表明,在从髓心到树皮的整个木质部范围内,木材的平均微纤丝角与弹性模量均呈负相关关系。不同树种间,Treacy等^[45]发现爱尔兰4个种源西加云杉的平均微纤丝角与弹性模量间呈显著的负线性相关关系;桉树木材中单独微纤丝角变化可引起87%的弹性模量变化,微纤丝角与弹性模量呈显著负相关关系^[46]。在对辐射松、日本落叶松、红橡和白橡等不同树种木材的研究中发现,其弹性模量从髓心到树皮逐渐增加,与平均微纤丝角沿径向从髓心到树皮逐渐减小的变异规律相反^[42,47-49]。在鱼鳞云杉的整个木质部中,靠近髓心、平均微纤丝角较大的幼龄材部分,其弹性模量与微纤丝角的相关性大于成熟材^[50]。在同一年轮内,杉木、马尾松和落叶松晚材中较小的微纤丝角决定了晚材管胞的纵向弹性模量高于早材^[51-52]。以上研究均表明,细胞壁微纤丝角会影响木材的弹性模量,一般来说,微纤丝角越小,木材的弹性模量越高。微纤丝角与细胞壁弹性模量的相关性与宏观性能一致,两者也呈非线性负相关关系。在对针叶材管胞壁力学性能的研究中发现,细胞壁弹性模量沿壁厚方向分布不均匀,微纤丝角大的次生壁S₁层与S₃层的弹性模量明显低于微纤丝角较小的S₂层,其中杉木纤维次生壁S₂层的弹性模量比S₃层高50%左右^[41,53];挪威云杉在不区分壁层的情况下,平均微纤丝角从20°增加到50°时,弹性模量从16.0 GPa减小到8.0 GPa,微纤丝角与弹性模量的负相关性显著^[54]。对不同阔叶树种木材的研究发现,10种阔叶树木材的细胞壁弹性模量和微纤丝角均具有明显差异,一般微纤丝角

越小,其细胞壁弹性模量越大^[55]。在同一树种中,生长慢的杂交杨与美洲黑杨相比,杂交杨具有更小的微纤丝角(11.5°)和更大的细胞壁弹性模量(12.2 GPa)^[44];在细胞壁各壁层力学的探究中发现,响叶杨中微纤丝角较小的细胞壁 S₂ 层的弹性模量为 18.5 GPa,高于微纤丝角较大的 S₁、S₃ 层的弹性模量均值(16.9 GPa)^[43]。综合针叶材和阔叶材细胞壁弹性模量的研究认为,微纤丝倾角对木材微观弹性模量的影响显著,微纤丝角越小,细胞壁弹性模量越大。

3.3 木材强度

在影响木材强度的因子中,微纤丝角是一个不容忽视的因子。微纤丝角对木材宏观强度性能的影响主要体现在顺纹抗拉和抗弯强度两个方面。一般来说平均微纤丝角越小,木材的抗弯强度越大。研究发现,西加云杉和油松的微纤丝角与抗弯强度呈线性负相关,其中油松微纤丝角与抗弯强度的相关系数为 -0.88,相关性显著^[26,37]。

微纤丝角的大小还会影响木材的抗拉强度,是木材顺纹抗拉强度最重要的影响因素。研究发现,木材的抗拉强度会随着平均微纤丝角的增大而降低,但两者并非线性相关。在不同树种的对比研究中发现,管胞微纤丝角较小的华北油松,其抗拉强度高于华北落叶松^[56];油松木材的微纤丝角与抗拉强度呈显著负相关关系,两者的相关系数达 -0.97^[57]。在同一树种的研究中发现,平均微纤丝角差异在 10° 左右的人工赤松幼龄材和成熟材的顺纹抗拉强度在 $P \leq 0.05$ 水平差异显著^[58]。综合以上分析发现,微纤丝角对木材宏观性能中的抗拉和抗弯强度有显著影响,且为负相关关系。

微观力学性能方面的研究也表明,微纤丝角会影响细胞壁的抗拉强度,且两者呈负相关关系。对针叶材的研究发现,在整个木质部,杉木、日本落叶松管胞纵向抗拉强度在径向上从髓心向外迅速增加,到第 10 年后基本趋于稳定^[51,57,59],与木材平均微纤丝角的变化趋势相反^[23],两者存在负相关关系,与 Page 等^[60]采用单纤维直接拉伸的试验结果一致。此外,在美国红橡、白橡、黑胡桃、枫木等阔叶木材中也发现,平均微纤丝角的增大会导致细胞壁纵向抗拉强度降低^[61]。这是因为微纤丝角越小,微纤丝的排列越接近细胞主轴的方向,细胞壁受到轴向外力作用时抵抗外力的作用越强,从而提高了木材的宏观和微观强度。

3.4 木材蠕变

木材作为生物材料,同时具有弹性和黏性两种不同机理的变形,是具有蠕变特性的黏弹性材料。研究表明,细胞壁平均微纤丝角会显著影响木材蠕变行为,微纤丝角增大会加剧木材细胞壁的蠕变^[62]。在挪威云杉微纤丝角与木材蠕变相关性的研究中发现,早材的微纤丝角比晚材大,同样早材的蠕变变形量也大于晚材^[63-64]。欧洲赤松的平均微纤丝角在 $10^\circ \sim 18^\circ$ 时,蠕变变形量与微纤丝角呈线性正相关,当平均微纤丝角大于 18° 时,两者不再呈线性关系,但蠕变变形量随着微纤丝角的增大而显著增加^[65];并且随着微纤丝角增加,木材机械吸湿蠕变柔量也呈增大趋势^[66]。对欧洲赤松的研究发现,在微纤丝角为 $12^\circ \sim 18^\circ$ 时,机械吸湿蠕变量相近;当微纤丝角超过 18° 后,机械吸湿蠕变量随微纤丝角的增加明显增大^[67],随后张淑琴等^[59]在杉木研究中也得到了相似的规律。在同一年轮内,微纤丝角的不同也会影响蠕变柔量的大小,晚材具有细胞壁厚、微纤丝角小等特点,因此在相同条件下晚材通常具有较小的蠕变柔量^[66-68]。

4 结晶度对木材力学性能的影响

树木的生长过程是各类物质逐渐累积,进而使树木的体积和质量产生不可逆增加的过程,同时也是纤维素基元纤丝逐渐累积、结晶区和结晶度不断增大的过程。结晶度的不断增大,使分子链之间的结合力越来越强,纤维的定向性越来越好,一般来说,这会使多数木材的大部分力学性能增强。

4.1 木材弹性模量

研究表明,细胞壁结晶度与木材的弹性模量呈正相关关系,细胞壁结晶度的增加会使木材的抗弯弹性模量增大。如毛白杨细胞壁结晶度与抗弯弹性模量的相关系数为 0.75,且在用木腐菌分解杉木纤维素的研究中发现,杉木抗弯弹性模量的减小与其木材纤维素结晶度的降低有关^[5,69],可见结晶度增大有助于提高木材的抗弯弹性模量。微观力学方面,在不对细胞壁造成明显机械压缩和损伤的情况下,热压后杨木细胞壁的纵向弹性模量从 12.5 GPa 增加到 15.7 GPa,分析发现结晶度的增加是导致细胞壁纵向弹性模量提高的最重要因素之一^[70]。这是因为结晶区内纤维素分子链排列整齐且相互之间为作用力较大的苷键连接,结晶度越高,结晶区域越大,排列紧密且相互之间作用力更大的纤维素大分子链相对含量越多,无定形区域内排列松散且相互

作用力较小的分子链相对含量减少,使材料抵抗外力的作用更强,受外力作用时更不易产生变形,相同应力下产生的应变越小,弹性模量也就变大。

4.2 木材强度

研究表明,对大多数木材而言,结晶度越大,其断裂强度和抗拉强度越大。这主要是因为结晶区高度有序的结构可以提高木材的纵向强度和刚性,具体表现为纤维素结晶度和结晶区越大,纤维之间的结合越紧密,从而纤维素的断裂强度和抗拉强度等力学性质越好,其中结晶度和木材抗拉强度呈正相关关系^[24,29,71-73]。同时有研究也发现,结晶度与木材一些力学性能的相关性较小或呈负相关关系。如结晶度与木材抗弯强度和握钉力相关性极低,而与木材的冲击韧性和表面硬度呈弱负相关,相关系数分别为-0.594和-0.713,即随着结晶度的增加,木材的冲击韧性和硬度降低^[5,71]。这些研究结果为木材的高效及分类利用提供了理论依据。

分析认为,高结晶度对多数木材的纵向力学指标更为有利的原因是当木材受拉伸外力作用时,纤维素分子链沿外力方向平行排列而产生择优取向,分子间的相互作用力会大大加强,结晶区中纤维素分子链不仅排列整齐、接近轴向,且基环间以结合力较强的昔键连接,其相互作用力大于非结晶区^[12],因此结晶区的增加可以提高木材的抗拉强度和断裂强度等。

目前,有关木材微晶形态对力学性质影响的研究较少。林剑等^[74]利用X射线和红外光谱分析发现,真菌侵蚀木材使木材的结晶区和晶体宽度减小,导致木材各项力学性能受到影响。沈新元^[75]的研究也发现,纤维晶体尺寸与纤维性能呈正相关关系,即晶体粗大,则纤维的刚性、弹性模量和脆性较大,延伸度较小。关于微晶形态对各项力学性质特别是微观力学性能的影响有待进一步的系统研究。

5 结论与展望

本文就细胞壁微纤丝角和结晶度对木材物理力学性能影响的研究现状进行了较为系统的疏理,总结发现微纤丝角与结晶度对木材物理力学性能的影响表现为:微纤丝角与木材的轴向干缩率呈正相关关系,与横向干缩率、弹性模量及抗拉强度呈负相关关系;结晶度与木材声学性质、尺寸稳定性、抗弯弹性模量和抗拉强度等多项性能呈正相关关系。综上发现,目前关于纤维素微晶形态方面的研究已逐渐兴起,但有关微晶形态及其对木质纤维材料解剖、物

理和力学等性质影响的相关研究报道不多。此外,国内外关于细胞壁微纤丝角和结晶度及其对木材基础性能影响的研究多集中在不同种类的木材中,而对于同一木材从不同尺度揭示其细胞壁超微结构的变化特点及其对该木材基础性能影响的研究尚少有报道。因此,今后的研究工作可以从以下几个方面展开:1)揭示微晶形态对木材解剖、物理和力学等性能的影响作用;2)揭示微纤丝角、结晶度和微晶形态等细胞壁超微构造协同对木材物理力学性能的影响机理;3)尝试构建基于细胞壁超微构造预测木材各项性能的关系模型,达到根据树种幼龄材细胞壁超微构造特征进行多性状基因改良以及早期良种选育的目的。

[参考文献]

- [1] 刘一星,赵广杰.木质资源材料科学[M].北京:中国林业出版社,2004:59,61.
Liu Y X,Zhao G J. Wood resource science [M]. Beijing: China Forestry Press,2004:59,61.
- [2] Abraham Y,Elbaum R. Quantification of microfibril angle in secondary cell walls at subcellular resolution by means of polarized light microscopy [J]. New Phytologist, 2013, 197 (4): 1012-1019.
- [3] 陈存,丁昌俊,苏晓华,等.欧美杨纤维含量构成因素的相关和通径分析[J].林业科学,2016,52(11):124-133.
Chen C,Ding C J,Su X H, et al. Correlation and path analysis of the components of fiber content for *Populus* × *Euramericana* [J]. Scientia Silvae Sinicae,2016,52(11):124-133.
- [4] Toba K,Yamamoto H,Yoshida M. Crystallization of cellulose microfibrils in wood cell wall by repeated dry-and-wet treatment,using X-ray diffraction technique [J]. Cellulose,2013,20 (2):633-643.
- [5] 范文俊,涂登云,彭冲,等.热处理对毛白杨木材力学性能的影响机理[J].东北林业大学学报,2015,43(10):88-91.
Fan W J,Tu D Y,Peng C, et al. Influence of heat treatment on mechanical properties of *Populus tomentosa* wood [J]. Journal of Northeast Forestry University,2015,43(10):88-91.
- [6] Eodo K,Obataya E,Zeniya N, et al. Effects of heating humidity on the physical properties of hydrothermally treated spruce wood [J]. Wood Science and Technology,2016,50(6):1161-1179.
- [7] 林金国.福建中亚热带人工阔叶林材质变异规律及预测研究[M].北京:化学工业出版社,2008:4.
Lin J G. Study on the variation and prediction of the material quality of the artificial broad leaved forest in the mid subtropical zone of Fujian [M]. Beijing:Chemical Industry Press,2008: 4.
- [8] 邱肇荣,刘君良,张士诚.长白落叶松木材管胞微纤丝角的变异规律[J].吉林林学院学报,1996,12(3):152-155.

- [8] Qiu Z R, Liu J L, Zhang S C. Study on the variation in wood tracheid microfiber angles of Changbai Larch [J]. Journal of Jilin Forestry University, 1996, 12(3): 152-155.
- [9] Ma T, Inagaki T, Tsuchikawa S. Calibration of SilviScan data of cryptomeria japonica wood concerning density and microfibril angles with NIR hyperspectral imaging with high spatial resolution [J]. Holzforschung, 2017, 71(4): 341-347.
- [10] 刘亚梅, 刘盛全. 人工授力欧美杨 107 杨不同倾斜角度苗木的微纤丝角、基本密度和轴向干缩率 [J]. 林业科学, 2011, 47(8): 115-120.
- Liu Y M, Liu S Q. Microfibril angle, basic density and longitudinal shrinkage of different inclined angles in artificial leaned saplings of Poplar 'I-107' (*Populus × euramericana* 'Neva') [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2011, 47(8): 115-120.
- [11] 何正斌, 赵紫剑, 伊松林. 木材干燥热质传递理论与树枝分析 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2013: 54.
- He Z B, Zhao Z J, Yi S L. Heat and mass transfer theory and tree branch analysis of wood drying [M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2013: 54.
- [12] 李 坚. 木材科学 [M]. 北京: 科学出版社, 2014: 96, 168.
- Li J. Wood science [M]. Beijing: Academic Publishing House, 2014: 96, 168.
- [13] Leonardon M, Altaner C M, Vihermaa L, et al. Wood shrinkage: influence of anatomy, cell wall architecture, chemical composition and cambial age [J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2010, 68(1): 87-94.
- [14] 郑拓宇. 木材干缩影响因素及减少干燥开裂的方法 [J]. 林业机械与木工设备, 2014, 42(3): 30-32, 35.
- Zheng T Y. Factors influencing timber dry shrinkage and methods for reducing timber desiccation cracks [J]. Forestry Machinery and Woodworking Equipment, 2014, 42(3): 30-32, 35.
- [15] Obataya E, On O T, Norimoto M. Vibrational properties of wood along the grain [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 2993-3001.
- [16] 雷福娟, 黄腾华, 陈桂丹. 音板声学品质的主要影响因子及其评测方法 [J]. 陕西林业科技, 2017(5): 85-89, 94.
- Lei F J, Huang T H, Chen G D. The main factors affecting acoustic quality of soundboard and the methods to evaluate the acoustic quality of soundboard [J]. Shaanxi Forest Science and Technology, 2017(5): 85-89, 94.
- [17] Chen Z Q, Karlsson B, Lundqvist S O, et al. Estimating solid wood properties using pilodyn and acoustic velocity on standing trees of Norway spruce [J]. Annals of Forest Science, 2015, 72(4): 499-508.
- [18] Sharma M, Apiolaza L A, Chauhan S, et al. Ranking very young *Pinus radiata* families for acoustic stiffness and validation by microfibril angle [J]. Annals of Forest Science, 2016, 73(2): 393-400.
- [19] Lenz P, Auty D, Achim A, et al. Genetic improvement of white spruce mechanical wood traits-early screening by means of acoustic velocity [J]. Forests, 2013, 4(3): 575-594.
- [20] Mason E G, Hayes M, Pink N. Validation of ultrasonic velocity estimates of wood properties in discs of radiata pine [J]. New Zealand Journal of Forestry Science, 2017, 47(1): 16-20.
- [21] 秦特夫, 黄洛华. 5 种不同品系相思木材的化学性质: I. 木材化学组成及差异性 [J]. 林业科学研究, 2005, 18(2): 191-194.
- Qin T F, Huang L H. Study on the difference of chemical properties among five *Acacia* species woods: I. Study on the difference of chemical composition [J]. Forest Research, 2005, 18(2): 191-194.
- [22] 杨 忠, 赵荣军, 费本华, 等. 木材结晶度与树木年轮的生长特征、化学组成的相关性 [J]. 北京林业大学学报, 2010, 32(4): 223-226.
- Yang Z, Zhao R J, Fei B H, et al. Correlation of wood crystallinity with chemical composition and annual ring characteristics of slash pine trees [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2010, 32(4): 223-226.
- [23] Deng B, Shang X L, Fang S Z, et al. Integrated effects of light intensity and fertilization on growth and flavonoid accumulation in *Cyclocarya paliurus* [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(25): 6286-6292.
- [24] 邓 波, 杨万霞, 方升佐, 等. 青钱柳幼龄期生长与木材性状表现及其性状相关分析 [J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2014, 38(5): 113-117.
- Deng B, Yang W X, Fang S Z, et al. Growth and wood properties of juvenile *Cyclocarya paliurus*, and their correlation analysis [J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition), 2014, 38(5): 113-117.
- [25] 宁国艳, 王喜明, 王 哲. 不同状态胡杨木材物理性质变化研究 [J]. 西北林学院学报, 2017, 32(4): 224-228.
- Ning G Y, Wang X M, Wang Z. Study on the changes of wood physical properties in different States of *Populus euphratica* [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2017, 32(4): 224-228.
- [26] 杨淑敏, 江泽慧, 任海清, 等. 利用 X 射线法测定竹材纤维素结晶度 [J]. 东北林业大学报, 2010, 38(8): 75-77.
- Yang S M, Jiang Z H, Ren H Q, et al. Determination of cellulose crystallinity of bamboo culms with X-ray diffraction spectrum [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2010, 38(8): 75-77.
- [27] Umesh P, Agarwal, Sally A, et al. Effect of sample moisture content on XRD-estimated cellulose crystallinity index and crystallite size [J]. Cellulose, 2017, 24: 1971-1984.
- [28] 张求慧, 钱 桦. 家具材料学 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2013: 54.
- Zhang Q H, Qian H. Furniture materials science [M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2013: 54.
- [29] 石江涛, 丁笑红, 张 鳥, 等. 天然次生林杉木枝材与干材材性比较 [J]. 林业工程学报, 2017, 2(1): 20-24.
- Shi J T, Ding X J, Zhang X, et al. Comparison of characteristics of branch and trunk of *Cunninghamia lanceolata* from natural secondary forest [J]. Journal of Forestry Engineering, 2017, 2(1): 20-24.

- [30] Seppo A, Yurong W, Raili P, et al. Cellulose structure and lignin distribution in normal and compression wood of the Maidenhair tree (*Ginkgo biloba* L.) [J]. *Journal of Integrative Plant Biology*, 2015, 57(4): 388-395.
- [31] 尹江萍,郭娟,赵广杰,等.湿热-压缩处理木材的纤维素晶体结构变化 [J]. *林产工业*, 2017, 44(7): 10-14.
Yin J P, Guo J, Zhao G J, et al. Cellulose crystalline structure changes of the wood treated by compression combined with steam [J]. *China Forest Products Industry*, 2017, 44(7): 10-14.
- [32] Driemeier C, Bragatto J. Crystallite width determines monolayer hydration across a wide spectrum of celluloses isolated from plants [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2013, 117(1): 415-421.
- [33] 赵美霞,康柳,储德森,等.超声/高温热处理对古琴面板声学性能的影响 [J]. *木材加工机械*, 2016, 27(4): 45-50.
Zhao M X, Kang L, Chu D M, et al. Impact of ultrasonic/high temperature heat treatment on acoustics performance of Chinese zither instruments plates [J]. *Wood Processing Machinery*, 2016, 29(4): 45-50.
- [34] 刘一星,沈隽,刘镇波,等.结晶度对云杉属木材声振动特性参数的影响 [J]. *东北林业大学学报*, 2001, 29(2): 4-6.
Liu Y X, Shen J, Liu Z B, et al. The effect of crystallinity index on vibration properties of *Picea* wood [J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2001, 29(2): 4-6.
- [35] 马丽娜.木材构造与声振性质的关系的研究 [D]. 合肥:安徽农业大学, 2005.
Ma L N. Study on relationships between wood structures and acoustic vibration properties [D]. Hefei: Agricultural University of Anhui, 2005.
- [36] Zhu L J, Liu Y X, Liu Z B. Effect of high-temperature heat treatment on the acoustic-vibration performance of *Picea jezoensis* [J]. *Bioresources*, 2016, 11(2): 4927-4934.
- [37] Cowdrey D R, Preston R D. Elasticity and microfibrillar angle in the wood of *Sika spruce* [J]. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 1996, 166(1004): 245-272.
- [38] 田根林,王汉坤,余雁,等.微纤丝取向对木材细胞壁力学性能的影响研究 [J]. *纳米科技*, 2010, 7(2): 63-66.
Tian G L, Wang H K, Yu Y, et al. Study the effect of MTA to the elastic modulus and hardness of wood cell wall [J]. *Nano-science and Nanotechnology*, 2010, 7(2): 63-66.
- [39] Xing D, Li J, Wang X Z, et al. In situ measurement of heat-treated wood cell wall at elevated temperature by nanoindentation [J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 87: 142-149.
- [40] 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, 31(2): 131-141.
- [41] 余雁,费本华,张波,等.针叶材管胞细胞壁不同壁层的纵向弹性模量和硬度 [J]. *北京林业大学学报*, 2006, 28(5): 114-118.
Yu Y, Fei B H, Zhang B, et al. Longitudinal MOE and hard-
- ness of different cell wall layers of softwood tracheid [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2006, 28 (5): 114-118.
- [42] Ammann S, Obersriebnig M, Konnerth J, et al. Comparative adhesion analysis at glue joints in European beech and *Norway spruce* wood by means of nanoindentation [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2014, 50: 45-49.
- [43] 周兆兵,徐朝阳,张洋,等.响叶杨细胞壁尺寸参数及其纳米压痕特性 [J]. *林业科学*, 2010, 46(11): 138-143.
Zhou Z B, Xu C Y, Zhang Y, et al. Dimension parameters and nanoindentation of *Populus adenopoda* wood cell [J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2010, 46(11): 138-143.
- [44] Wang Y R, Liu C W, Zhao R J, et al. Anatomical characteristics, microfibril angle and micromechanical properties of cottonwood (*Populus deltoides*) and its hybrids [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 93: 72-77.
- [45] Treacy M, Dhubhain A, Evertsen J. The influence of microfibril angle on wood quality in four provenances of Irish grown *Sitka spruce* [J]. *Journal of the Institute of Wood Science*, 2000, 15(4): 211-220.
- [46] Yang J L, Evans R. Prediction of MOE of eucalypt wood from microfibril angle and density [J]. *Holz als Roh und Werkstoff*, 2003, 61: 449-452.
- [47] Barrios A, Trincado G, Watt M, et al. Wood properties of juvenile and mature wood of *Pinus radiata* D. Don trees growing on contrasting sites in Chile [J]. *Forest Science*, 2017, 63 (2): 184-191.
- [48] Sun C, Lai M, Zhang S, et al. Age-related trends in genetic parameters for wood properties in *Larix kaempferi* clones and implications for early selection [J]. *Frontiers of Agricultural Science and Engineering*, 2017, 4(4): 482-492.
- [49] 吴燕,周定国,王思群,等.木材微纤丝角和密度与弹性模量的关系 [J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2009, 33(4): 113-116.
Wu Y, Zhou D G, Wang S Q, et al. Relationship of wood MFA and density with elastic modulus [J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition)*, 2009, 33 (4): 113-116.
- [50] Jun T, Futoshi I, Akira T, et al. Radial and between-family variations of the microfibril angle and the relationships with bending properties in *Picea jezoensis* families [J]. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 2017, 32(1): 39-44.
- [51] 江泽慧,余雁,费本华,等.纳米压痕技术测量管胞次生壁S₂层的纵向弹性模量和硬度 [J]. *林业科学*, 2004, 40(2): 113-118.
Jiang Z H, Yu Y, Fei B H, et al. Using nanoindentation technique to determine the longitudinal elastic modulus and hardness of tracheids secondary wall [J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2004, 40(2): 113-118.
- [52] 邵亚丽,安珍,邢新婷,等.落叶松木材力学性质及应用研究进展 [J]. *木工加工机械*, 2011, 22(3): 46-50.
Shao Y L, An Z, Xing X T, et al. Advance on mechanical properties and application of *Larix* [J]. *Wood Processing Machin-*

- ery, 2011, 22(3): 46-50.
- [53] Arthur G, Arie L, Bruno C, et al. Contribution of cellulose to the moisture-dependent elastic behaviour of wood [J]. Composites Science and Technology, 2017, 138: 151-160.
- [54] Hlavata V, Kuklik P, Celler J, et al. Microfiber angle and its effect on wood cell behavior [J]. Advanced Materials Research, 2017, 1144: 88-93.
- [55] Wu Y, Wang S, Zhou D, et al. Use of nanoindentation and silvicscan to determine the mechanical properties of 10 hardwood species [J]. Wood and Fiber Science, 2009, 41(1): 64-73.
- [56] 蒋坤云, 陈丽华, 杨苑君, 等. 华北油松、落叶松根系抗拉强度与其微观结构的相关性研究 [J]. 水土保持学报, 2013, 27(2): 8-12, 19.
- Jiang K Y, Chen L H, Yang Y J, et al. Relationship between tensile strength and selected anatomical features of two different conifer species' roots in north China [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2013, 27(2): 8-12, 19.
- [57] 徐有明. 油松木材管胞纤丝角的变异及其与解剖、抗拉强度和抗弯强度的关系 [J]. 安徽农学院学报, 1989, 16(2): 141-151.
- Xu Y M. Variation in microfiberillary angle of tracheid in *Pinus tabulaeformis* and its correlations to structure, tensile and bending strength [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 1989, 16(2): 141-151.
- [58] 金春德, 张美淑, 文桂峰, 等. 人工林赤松幼龄材与成熟材力学性质的比较 [J]. 浙江林学院学报, 2006, 23(5): 477-481.
- Jin C D, Zhang M S, Wen G F, et al. Mechanical properties of juvenile and mature wood of *Pinus densiflora* from plantations [J]. Journal of Zhejiang Forestry College, 2006, 23(5): 477-481.
- [59] 张淑琴, 余 雁, 费本华, 等. 杉木木材管胞纵向弹性模量的研究 [J]. 北京林业大学学报, 2012, 34(6): 126-130.
- Zhang S Q, Yu Y, Fei B H, et al. Longitudinal modulus of elasticity of Chinese fir tracheid [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2012, 34(6): 126-130.
- [60] Page D H, Hosseing F, Winkler K, et al. Elastic modulus of single wood pulp fibers [J]. Tappi, 1977, 60(4): 114-117.
- [61] 李新宇, 张明辉. 利用 X 射线衍射法探究木材含水率与结晶度的关系 [J]. 东北林业大学学报, 2014, 42(2): 96-99.
- Li X Y, Zhang M H. Relationship of wood moisture content and the degree of crystallinity by X-ray diffraction [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2014, 42(2): 96-99.
- [62] 李安鑫, 吕建雄, 蒋佳荔. 木材细胞壁结构及其流变特性研究进展 [J]. 林业科学, 2017, 53(12): 136-143.
- Li A X, Lü J X, Jiang J L. A review of wood cell wall structure and its rheological property [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2017, 53(12): 136-143.
- [63] 彭 辉, 蒋佳荔, 詹天翼, 等. 木材普通蠕变和机械吸湿蠕变研究概述 [J]. 林业科学, 2016, 52(4): 117-126.
- Peng H, Jiang J L, Zhan T Y, et al. A review of pure viscoelastic creep and mechano-sorptive creep of wood [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2016, 52(4): 117-126.
- [64] Pan Y H, Zhong Z. Analysis of creep and modulus loss of the wood cell wall [J]. Acta Mechanic, 2016, 227(11): 3191-3203.
- [65] Roszyk E, Mania P, Molinski W. The influence of microfibril angle on creep of Scotch pine wood under tensile stress along the grains [J]. Wood Research, 2012, 57(3): 347-358.
- [66] Engelund E T, Svensson S. Modelling time-dependent mechanical behaviour of softwood using deformation kinetics [J]. Holzforschung, 2011, 65(2): 231-237.
- [67] Roszyk E, Kwiatkowski T, Molinski W. Mechanical parameters of pine wood in individual annual rings under tensile stress along the grains in dry and wet state [J]. Wood Research, 2013, 58(4): 571-580.
- [68] Engelund E T, Salmén L. Tensile creep and recovery of Norway spruce influenced by temperature and moisture [J]. Holzforschung, 2012, 66(8): 959-965.
- [69] 陈美玲, 张双燕, 王传贵. 密粘褶菌生物性降解对杉木木材性质的影响 [J]. 安徽农业大学学报, 2016, 43(3): 378-382.
- Chen M L, Zhang S Y, Wang C G. Wood properties of Chinese-fir after biological degradation by *gloeophyllum trabeum* (Pers.) murrill [J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2016, 43(3): 378-382.
- [70] Wang X Z, Deng Y H, Wang S Q, et al. Evaluation of the effects of compression combined with heat treatment by nanoindentation (NI) of poplar cell walls [J]. Holzforschung, 2014, 68(2): 167-173.
- [71] Borrega M, Ahvenainen P, Serimaa R, et al. Composition and structure of balsa (*Ochroma pyramidalis*) wood [J]. Wood Science and Technology, 2014, 49(2): 403-420.
- [72] Ding T, Gu L, Li T. Influence of steam pressure on physical and mechanical properties of heat-treated Mongolian pine lumber [J]. European Journal of Wood Products, 2011, 69(1): 121-126.
- [73] Zhao L Y, Jiang J H, Lu J X. Effect of thermal expansion at low temperature on mechanical properties of birch wood [J]. Cold Regions Science and Technology, 2016, 126: 61-65.
- [74] 林 剑, 赵广杰, 孟令萱. 利用 X 射线衍射技术与红外光谱分析真菌侵蚀的木材 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(6): 1674-1678.
- Lin J, Zhao G J, Meng L X. Analysis of decayed wood by fungi with X-ray diffractometry and fourier transform infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(6): 1674-1678.
- [75] 沈新元. 化学纤维手册 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2008: 45.
- Shen X Y. Handbook of chemical fibers [M]. Beijing: China Textile Press, 2008: 45.