

纳米纤维素序构材料界面力学行为和设计的研究进展

宋戎妆^{1,2}, 侯远震^{1,2}, 何泽洲^{1,2}, 夏骏^{1,2}, 朱银波^{1,2*}, 吴恒安^{1,2}

1. 中国科学技术大学近代力学系, 安徽合肥 230027;
2. 中国科学院材料力学行为和设计重点实验室, 安徽合肥 230027
* 通讯作者. E-mail: zhuyinbo@ustc.edu.cn

摘要: 纳米纤维素是具有优异力学性能的可再生天然生物质材料, 基于纳米纤维素的序构材料有望成为新一代高性能结构和功能材料并引领可持续发展. 合理构建界面力学行为和材料微结构之间的非线性耦合关系是纳米纤维素序构材料强韧化设计研究的关键. 本文综述了目前纳米纤维素序构材料界面力学行为和设计的研究进展. 重点讨论了纳米纤维素的界面氢键行为、多尺度界面力学以及一些典型的界面和序构设计案例, 总结并展望了下一步研究工作的重点方向, 旨在从微纳力学和多尺度力学的视角为设计和制备高性能纳米纤维素序构材料提供新思路.

关键词: 纳米纤维素; 多尺度力学; 氢键; 界面; 序构; 材料设计
中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

传统材料通常面临着日益严峻的环境污染、不可再生、资源浪费等问题. 其中, 塑料废弃物污染已成为一个全球性问题^[1], 对自然生态环境和人类健康构成极大的、不容忽视的长期威胁(图 1). 当前塑料制品大多难以降解, 即使通过较长时间得以分解, 仍然以大量微塑料颗粒的形式存在, 并最终通过生态循环影响到整个生态圈, 从而对地球生态系统造成难以预知的深层次严重危害^[2-5]. 虽然各个国家已对废弃塑料的严重污染性达成共识, 但由于新型材料研发周期长以及成本较高等问题, 人类社会当前依然高度依赖各种塑料制品^[6-8]. 因此, 寻求合适的绿色可降解可再生材料替代广泛使用的有害塑料成为当前社会发展非常迫切的需求^[9-11].

“回归自然”是材料发展的一个必然趋势并得到人们广泛认同, 基于生物质的高性能纳米复合材料正逐渐成为未来结构和功能应用的理想原材料^[13-17]. 纤维素是可再生而且可完全生物降解的绿色天然生物质材料(图 1), 广泛存在于自然界中的植物、藻类以及部分细菌和背囊类动物中^[10-12]. 天然纤维素是工业生产中重要的原材料, 廉价而且易于大量获取,

可用于制备人造纤维素薄膜以及各种纤维素衍生物, 例如食品、印刷品、化妆品、纺织品、封装材料、生物燃油、家庭生活和生物医学用品等. 纤维素纳米晶和纤维素纳米纤维可以较容易地从自然界中获取, 如植物纤维素和细菌纤维素等^[11]. 纳米纤维素具有优异的力学性能、较大的比表面积、可生物降解、热稳定性好以及易于化学改性等特点. 目前, 科学家正在积极倡导“后塑料”时代和“木塑”时代, 即采用纳米纤维素为原材料, 代替塑料制品中难以降解的对环境有害的人工合成高聚物, 并且, 纳米纤维素在智能材料、能源转化、食品和生物医学等领域也崭露头角, 当前我国已部署多项重大科研项目以加快纤维素相关的基础和应用研究. 因此, 基于纳米纤维素的复合材料有望成为新一代绿色环保的高性能结构和功能材料, 并引领可持续发展^[18].

20 世纪 90 年代, Chanzy 和 Cavaille 课题组首先开启了纤维素纳米复合材料的研究^[19]. 随着制备工艺和实验技术的改进, 纳米纤维素及其复合材料的研究和功能应用更加广泛, 例如通过碳化得到气凝胶材料、与高聚物复合得到柔性材料、作为载体负载纳米颗粒和催化剂等^[20-25]. 近年来, 随着实验技术的发展, 人们对纤维素纳米晶/纳米纤维有了更为清晰的

Citation: 宋戎妆, 侯远震, 何泽洲, 等. 纳米纤维素序构材料界面力学行为和设计的研究进展. 中国科学技术大学学报, 2021, 51(10): 766-786.

Song Rongzhuang, Hou Yuanzhen, He Zezhou, et al. Research progress of interfacial mechanical behavior and design of nanocellulose-based sequentially architected materials. J. Univ. Sci. Tech. China, 2021, 51(10): 766-786.

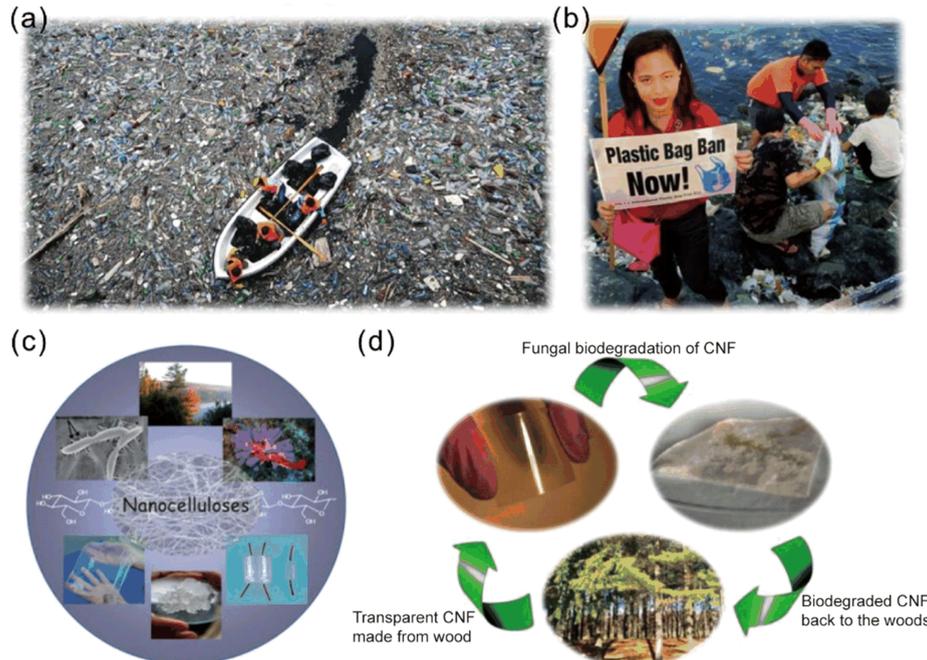


图 1 塑料废弃物污染与绿色可降解可再生的纤维素复合材料。(a) 塑料废弃物漂浮在河面上^[1], (b) 人们呼吁减少塑料袋的使用, (c) 纳米纤维素的来源和广泛应用, (d) 纳米纤维素材料可持续绿色循环^[12]。

Figure 1. Pollution of plastic waste and green, degradable, and renewable cellulose-based composites. (a) Countless plastic wastes float on the river^[1]. (b) People call for reducing the use of plastic bags. (c) The origin and wide applications of nanocellulose. (d) Sustainable and green cycle of nanocellulose-based materials^[12].

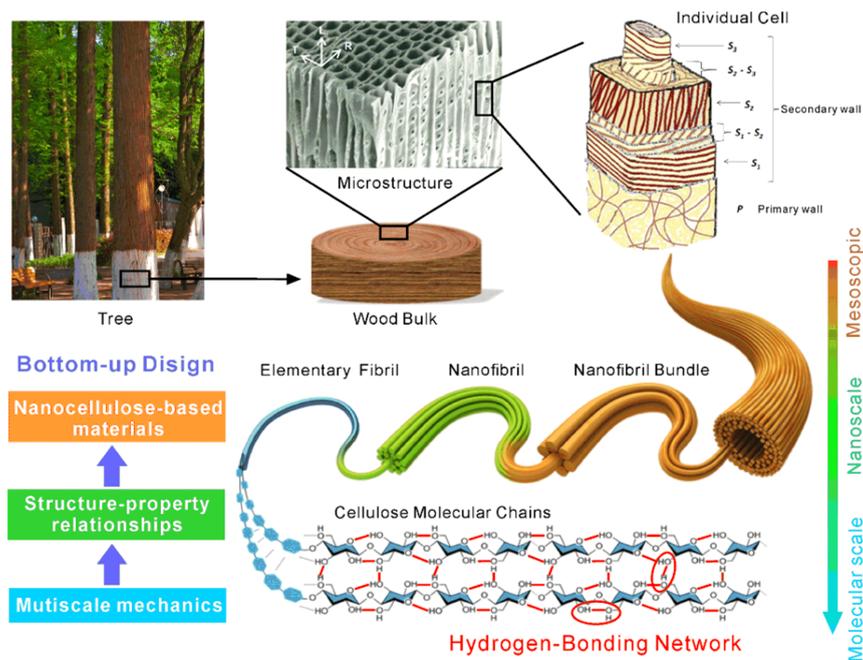


图 2 木材微结构与纤维素多尺度示意图^[26-30]。

Figure 2. Microstructures of wood and multiscale scheme of cellulose^[26-30].

认知. 日常生活中, 最常见的纤维素是木材纤维素, 具有典型的多尺度结构和界面特征. 如图 2 所示, 木材

具有取向结构^[26-30], 这些取向结构在微观上主要是管胞, 其中管胞壁主要由纤维素微米纤维、半纤维素、

木质素组成. 在单个管胞的细胞壁中, 纤维素微米纤维主要有 3 层螺旋取向结构, 相邻层之间有一定的角度差异. 在木材纤维素的多级结构中, 按照尺度分解, 纤维素微米纤维主要由纤维素纳米纤维束组成, 其最底层结构是由纤维素分子链构成的有序纤维素纳米晶. 纤维素分子链由葡萄糖分子通过糖苷键 (C-O-C 共价键) 聚合连接形成, 链间和链内通过羟基形成大量氢键, 因此在结构上, 链内氢键和糖苷键使得直线链状分子链能够稳定并提供优异的分子链强度和刚度, 同时链间氢键促进多条分子链并行堆积成稳定结构^[10,31-34]. 纤维素分子链间和链内的氢键广泛存在于 (110) 和 (010) 晶面, 而 (100) 晶面间的相互作用则由范德华力主导. 纤维素晶体通常有 4 种, 其中 I 型纤维素晶体通常可从自然界中植物和细菌等有机体获得. I 型纤维素有两种不同结构相: 三斜晶系 $I\alpha$ 和单斜晶系 $I\beta$. 其中, $I\beta$ 晶系的氢键数量明显多于 $I\alpha$ 晶系, 使得 $I\alpha$ 纤维素分子链间的结合强度相比 $I\beta$ 纤维素较弱, 导致 $I\alpha$ 纤维素更易在较低的温度下发生热降解, 因而 $I\beta$ 纤维素的稳定性往往优于 $I\alpha$ 纤维素^[35-40]. 同时, 高等植物纤维素和细菌纤维素主要是 $I\beta$ 相, 因此大多数研究是以 $I\beta$ 纤维素分子结构作为研究对象^[41,42]. 单个纤维素分子 ($C_6H_{10}O_5$)_n 的分子量 n 可以达到 10000 至 15000, 由纤维素分子构成的纤维素纳米纤维的直径通常在 5 ~ 100 nm, 长度通常能达到数十微米甚至毫米量级, 单根纤维素纳米纤维的弹性模量范围是 80 ~ 150 GPa, 拉伸强度为 2 ~ 6 GPa, 尺寸和力学性能因制备方法和来源不同有一定的差异性^[31,43].

纳米纤维素表面丰富的羟基基团赋予其易于化学改性等功能化特点, 可以与其他化学分子或者纳米材料产生交联作用^[44,45]. 因此, 纳米纤维素作为性能优异的纳米材料单元, 可以通过有序微结构设计制备性能优异的纳米纤维素序构材料, 在航空航天、生医工程、智能器件、建筑消防和绿色能源等领域具有广阔的应用前景^[46-49]. 目前, 纳米纤维素的相关研究多集中于制备工艺、能源转化和复合材料功能应用等方面, 而纳米纤维素序构材料多尺度力学行为的相关研究仍然较为缺乏, 特别是缺少合适的理论框架体系指导纳米纤维素序构材料的强韧化设计. Martin-Martinez 教授指出^[22], 基于构效关系和纤维素改性等, 耦合考虑纳米尺度机理的多尺度力学模型将能有效指导纤维素纳米复合材料自下而上地设计. Makus Buehler 教授在展望中指出^[50], 纤维素材料为多尺度模型应用提供了一个很好的例子, 即多尺度力学模型

能够抓住多级序构材料在不同尺度的关键基本特征. 因此, 亟需以新的视角开展纳米纤维素序构材料的力学设计研究, 阐明纳米纤维素本征物性、多尺度界面和有序微结构对材料宏观力学性能的作用规律及其调控机理, 提出适用于纳米纤维素序构材料的强韧化设计理论, 具有十分重要的基础科学研究意义和迫切的应用背景需求.

综上所述, 纳米纤维素序构材料具有典型的多尺度特征, 合理构建界面力学行为和材料微结构之间的多尺度非线性耦合关系是纳米纤维素序构材料强韧化设计研究的关键. 本文详细介绍纳米纤维素序构材料界面力学行为和设计的相关研究进展. 在节 2 中, 我们主要介绍了纳米纤维素的界面氢键行为. 在节 3 中, 我们主要介绍了纳米纤维素的多尺度力学模型. 在节 4 中, 我们主要介绍了几类典型的纳米纤维素复合材料的界面和序构设计. 最后, 总结并展望了此领域未来发展的重点和方向.

2 界面氢键行为

纤维素分子含有大量的羟基官能团, 在链内和链间均可形成有序的氢键网络^[26-30] (图 2), 是一种典型的氢键体系材料^[51-53]. 氢键在变形中具有可断裂重构的特点, 理解纤维素纳米晶/纳米纤维的氢键行为是研究纳米纤维素序构材料力学行为的基础^[54-57]. 纤维素的链内氢键支撑起其分子链的刚性骨架, 且在外载作用下可发生特定的本征变形行为, 如弯折、扭转和扭结等^[58-61]. 特别地, 近期 Kelvin 等^[62]通过对纤维素分子链的纳米尺度成像, 实验证实了纤维素氢键构型是其分子链局部柔性起源的重要因素. 链间氢键则将多条分子链拼接组装成稳定的堆积结构, 且在纳米纤维素序构材料的多尺度界面变形中起到关键作用, 从分子尺度阐明纳米纤维素的界面氢键行为是实现高性能材料自下而上力学设计的基本前提^[22,63-66]. 本节将主要介绍界面氢键的黏滑机制和其主导的材料强韧性尺度律.

2.1 纤维素界面氢键的黏滑机制

界面氢键的影响主要体现在纤维素 $I\beta$ 型晶体的 (110) 晶面, Keten 教授课题组在分子尺度模拟了两根 36 链纤维素纳米纤维模型沿 (110) 晶面的界面剪切过程^[67] (图 3(a)). 在连续剪切过程中, 界面羟基官能团之间的对齐和错位交替发生 (图 3(b)). 如图 3(c) 和图 3(d) 所示, 当羟基官能团相互对齐时 (①和③), 体系的势能曲线处于极小值点且界面氢键数量达到极大值, 结构处于稳定状态. 相邻稳态位置之

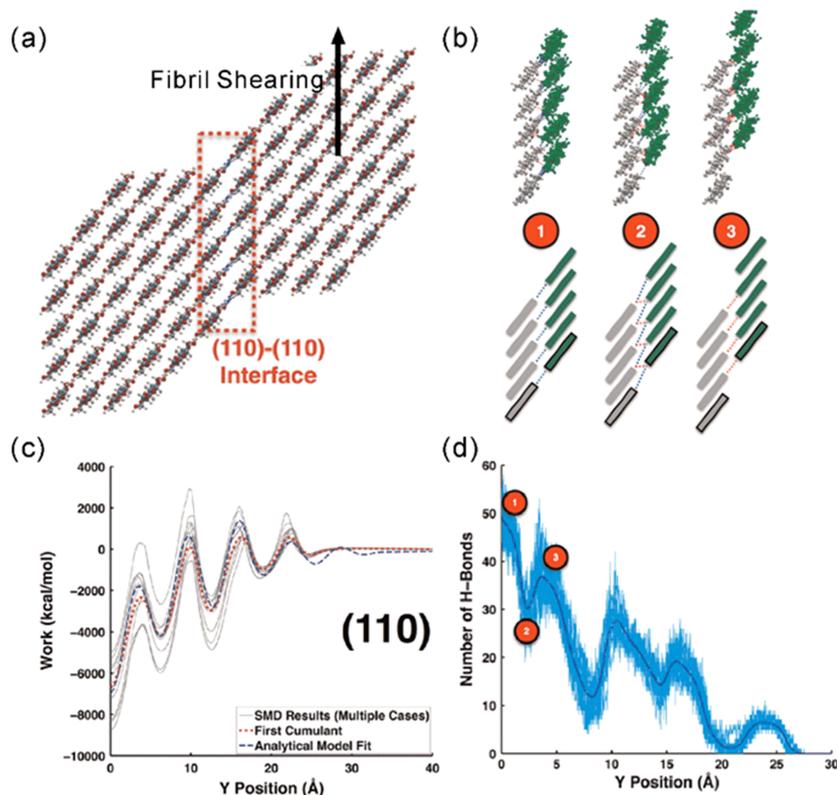


图 3 纤维素界面氢键的黏滑机制^[67]. (a) 相邻纤维素 I β 型晶体沿 (110) 晶面剪切滑移, (b) 剪切过程中界面氢键网络的变化过程, (c) 剪切过程中牵引力的做功曲线, (d) 剪切过程中界面氢键数量的变化曲线.

Figure 3. Stick-slip mechanisms in the hydrogen-bonding interface of nanocellulose^[67]. (a) Slipping of adjacent I β cellulose nanocrystals along the (110) interface. (b) Evolution of interfacial hydrogen bonds during the shear slipping. (c) Work of traction force during the slipping process. (d) The number of interfacial hydrogen bonds during the shear slipping.

间位于过渡态(②), 界面羟基官能团之间相互错位, 界面氢键发生断裂重构, 使得氢键数量减少, 体系处于不稳定状态. 因此, 纤维素晶体界面之间的连续剪切滑移表现出典型的黏滑效应. 虽然氢键作为一种典型的非共价作用在本质上较弱, 但是在大量的链间配位数和较高的排列序构下仍能提供可观的内聚力, 且由氢键断裂和重构引起的黏滑行为使得纳米纤维素界面之间的内聚力在很长的滑动距离上保持较高水平, 并伴随有显著的能量耗散^[68,69].

2.2 氢键主导的强韧化机制

开发高强度材料的一个可行方案是尽可能使用小尺寸的材料微结构, 如金属中的小尺寸晶粒可以有效阻碍位错扩展, 从而获得更高的宏观强度. 然而小尺寸晶粒也可能会抑制裂尖钝化等延缓局部应力集中的机制, 使得材料的韧性大幅降低. 近年来基于非共价界面调控的力学设计为这种传统的强韧性矛盾提供了可靠的解决方案. 例如, 李腾教授和胡良兵教授课题组基于纳米纤维素独特的氢键界面行为, 提出了纤维素纳米纸一种新的强韧性尺度规律: 纤维直径越

小, 材料强度越高, 且韧性越强^[70]. 由于单根纤维素纳米纤维具有极高的拉伸强度, 所以纤维素纳米纸的破坏极可能是由纤维间的滑移引起的. 该课题组采用分子动力学模拟揭示了纤维素纳米纤维之间滑移破坏的过程(图 4(a)), 并给出了界面能关于滑移位移的演化曲线(图 4(b)). 能量曲线的锯齿形特征由纤维素分子链间氢键界面的构型变化引起, 局部能量极大值对应滑移过程中形成的不稳定氢键, 随后能量的降低对应氢键的断裂重构过程, 直至在能量极小值处形成新的稳定氢键构型(图 4(b)). 界面氢键的断裂重构在纤维素分子链拔出过程中对能量的周期性耗散及纤维的断裂韧性有着重要贡献, 且断裂重构次数越多, 能量耗散越多, 断裂韧性越强. 作为对比, 碳纳米管纤维之间的相对滑移则未出现锯齿状的能量曲线(图 4(c)), 这是因为碳纳米管之间微弱的范德华相互作用无法提供纤维素氢键界面产生的足够的能量耗散机制. 基于模拟结果可以推断, 随着纤维直径的减小, 参与界面滑移的氢键空间密度增加, 能量耗散显著提升, 进而提高材料的断裂韧性. 实验结果表

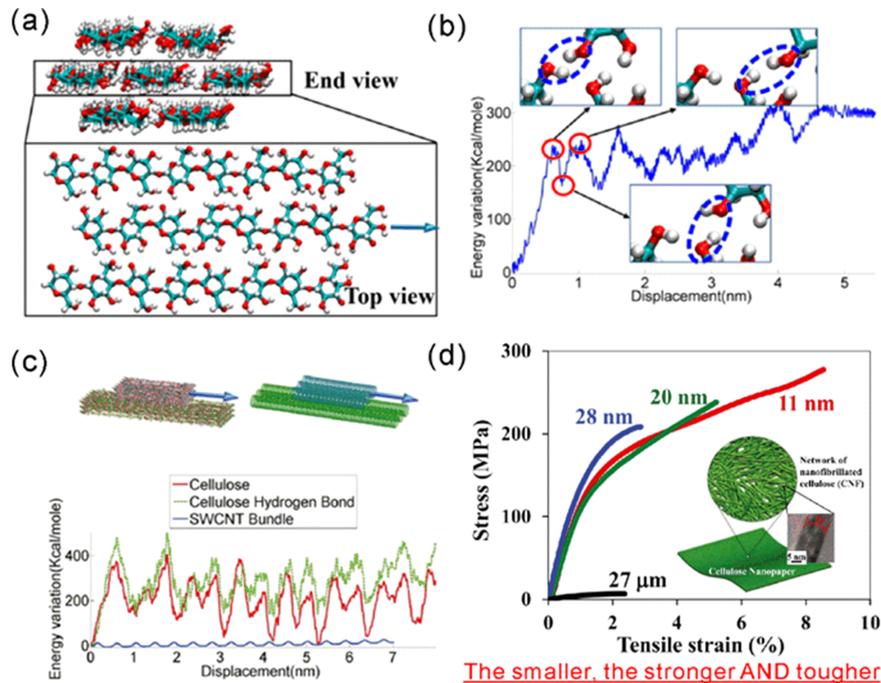


图 4 氢键主导的材料强韧化机制^[70]。(a) 纤维素纳米纤维中分子链滑移拔出示意图, (b) 滑移过程中氢键断裂重构引起的势能变化, (c) 纤维素纳米纸界面和碳纳米管界面间滑移的对比, (d) 不同平均直径的纳米纤维制备的纤维素纳米纸的应力应变曲线。

Figure 4. Hydrogen bonds-dominated strengthening-toughening mechanisms in materials^[70]. (a) Scheme of the pullout of cellulose molecular chains. (b) Evolution of potential energy during the slipping process. (c) Comparison of interfacial sliding between cellulose nanocrystals and carbon nanotubes. (d) Stress-strain curves of cellulose nanopapers fabricated by cellulose nanofibrils with different diameters.

明,当纤维素纤维的平均直径从 27 微米缩小到 11 纳米时,纤维素纸的强度和韧性分别提高了约 40 倍和 130 倍(图 4(d)). 因此,这种由界面氢键主导的强韧性尺度律有效解决了材料设计中传统的强韧性矛盾,为高性能纳米纤维素序构材料的强韧化设计提供了重要指导意义。

3 多尺度界面力学

纳米纤维素序构材料主要由纤维素纳米纤维按照一定的有序微结构组装而成,具有典型的层级结构和多尺度界面. 其中,界面不仅提供了纤维素纳米纤维之间的内聚力,保持了材料结构的完整性,还能传递纤维之间的载荷,引导材料的微观断裂破坏,从而使得宏观材料产生特殊的变形行为并获得优异的力学性质^[71,72]. 此外,纳米纤维素序构材料的多尺度界面主要由氢键主导,氢键能够动态断裂和重构的特性赋予了界面在长距滑移下仍能提供滑动阻力和内聚力,产生显著的非线性变形行为和能量耗散. 因此,针对纳米纤维素序构材料的多尺度界面结构和变形行为,该领域产生了一系列力学模型,以研究该材料的多尺度

变形机理和强韧化机制. 本节主要综述纳米纤维素序构材料多尺度界面力学模型的研究进展。

3.1 非线性剪滞模型

纳米纤维素序构材料,如纳米纤维素纸、取向线、超级木头等,主要通过纤维素纳米纤维之间的氢键界面传递载荷,从而将纳米纤维素优异的力学性能传递到宏观尺度的材料. 为了研究纤维之间载荷传递特性以及界面力学行为, Cox 等在 1952 年首次将剪滞分析方法(图 5(a))引入纸和其他纤维材料的变形分析^[73]. 其基本假设是纤维之间的界面主要传递剪切载荷,从而极大地简化了计算,使得该模型被广泛应用于单向增强复合材料、二维材料在基底上的面内变形以及仿贝壳纳米复合材料等界面力学行为占主导的材料或纳米器件^[69,74]. 传统剪滞模型假设剪切载荷关于界面相对滑动是线性关系,因此在纤维承受轴向拉伸时,由于纤维拉伸模量与界面剪切模量不一致,可能产生纤维与界面的变形不匹配,导致界面剪切载荷只分布在局部区域,从而极大地限制了纤维之间的载荷传递效率. 当界面能够产生塑性变形时(如剪切载荷关于界面相对滑动在短距滑移下是线性关系,在长距

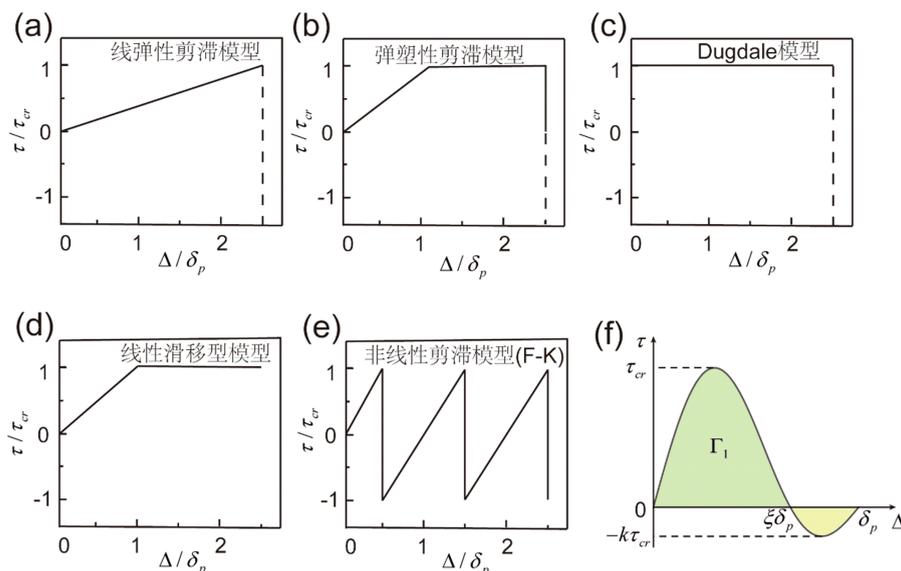


图 5 不同剪滞模型的界面本构关系。 τ_{cr} 为剪切强度, δ_p 为界面有效本构关系的周期, Δ 为相对位移。(a) 线弹性剪滞模型的界面本构关系, (b) 弹塑性剪滞模型的界面本构关系, (c) Dugdale 模型的界面本构关系, (d) 线性滑移型模型的界面本构关系, (e) 非线性剪滞模型(F-K)的界面本构关系, (f) 一个周期内有效界面本构关系剖面^[75]。

Figure 5. Interfacial constitutive relations of different shear hysteresis models. τ_{cr} represents the shear strength, δ_p represents the period of the interfacial effective constitutive relation, τ_{cr} represents the shear strength, and Δ is relative displacement. (a) Interfacial constitutive relation of linear elastic shear-lag model. (b) Interface constitutive relation of elastic-plastic shear-lag model. (c) Interface constitutive relation of Dugdale model. (d) Interface constitutive relation of linear shear-lag model. (e) Interfacial constitutive relation of linear elastic shear-lag model. (f) Profile of the effective interface constitutive relation within one period^[75]

滑移下是塑性流动的或损伤衰减的(图 5(b)), 剪切载荷由于界面变形的非线性会重新分布, 使得变形局域化效应得到缓解, 这极大地提高了纤维之间的界面载荷传递效率和能量耗散能力, 增强了宏观材料的强度和韧性。无论是线弹性界面还是塑性界面, 先前研究均假设界面本构关系存在破坏应变, 因而界面的能量耗散能力是有限的。我们定义界面的能量耗散能力为界面韧性, 则宏观材料的强度关于纤维长度的关系可以通过 Dugdale 模型(图 5(c))描述^[75]。当纤维长度较小时, 材料的强度关于纤维长度是线性的, 此时界面的剪切强度主导了材料的力学性能。当纤维长度较长时, 材料的强度不再随纤维长度变化, 此时材料的力学性能由界面韧性主导。

在纳米纤维素序构材料中, 界面由于氢键的动态断裂和重构始终保持载荷传递和能量耗散的能力, 不存在传统不可恢复界面的破坏应变, 因而界面的剪切载荷在长距滑移下会不断重新分布, 从而极大地提高了界面的载荷传递能力。为了描述纳米纤维素纸中氢键界面这种特性, 孟庆华副研究员认为其本构关系是线性滑移型(图 5(d))的, 即在短距滑移下, 剪切应力关于相对滑移是线性的, 在长距滑移下, 剪切应力关于相对滑移保持不变^[76]。结合剪滞模型, 学者建立

了基于定向纳米纤维素纸微观结构的非线性本构关系, 给出了纤维力学性质和界面力学参数, 如剪切模量、剪切强度、氢键密度等, 与宏观材料模量、强度和韧性的定量函数关系。理论研究表明, 随着纤维素纳米纤维直径的减小或长度的增加, 纳米纤维素纸的强度和韧性都显著增强, 且表现出理想的标度律, 即纳米纤维越小越长, 材料越强韧。同时, 在一定范围内增加界面氢键密度可以同时提升纳米纤维素纸的力学性能。进一步地, 提出了将纳米纤维素纸的力学性能与微观结构参数相关联的比例关系, 为纳米纤维素序构材料的设计提供指导。

上述研究虽然能够较好地描述氢键界面自修复特性产生的非线性变形行为, 但是忽略了不同氢键空间分布导致不同界面堆叠构型的影响, 以及由此带来的完全不同于传统剪滞模型所描述的变形模型。界面堆叠构型的影响常见于双层碳纳米管和二维材料异质结构等具有规则晶体界面的材料体系中, 通常以公度和非公度堆叠区分^[75]。公度堆叠界面具有较高的抗滑阻力, 而非公度界面的抗滑阻力往往很低。因此, 即使两个界面具有相同的交联作用和交联密度, 当界面堆叠构型不同时也会表现出截然不同的力学特性。基于此, 吴恒安教授课题组最近通过拓展界面本构关

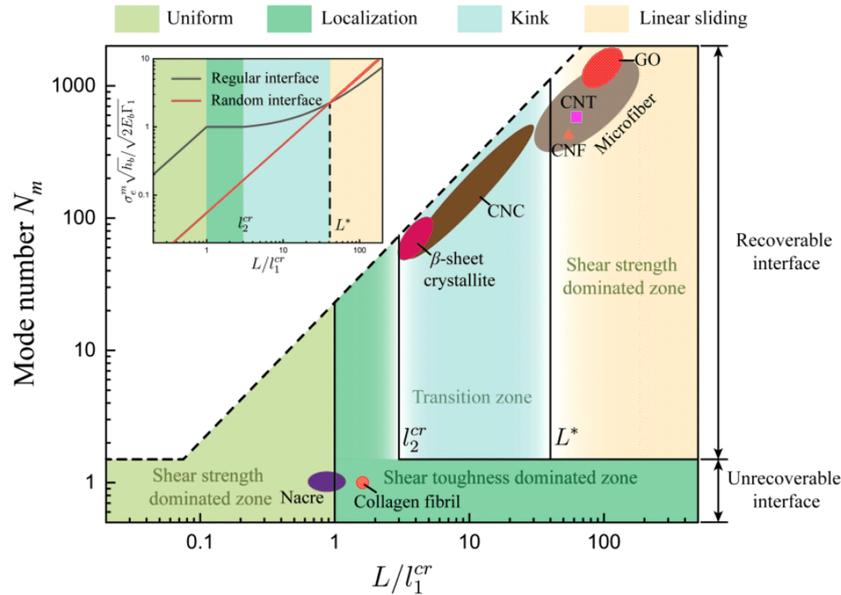


图 6 考虑特征尺寸和界面本构的层状纳米复合材料的变形模式相图^[75]。

Figure 6. Deformation-mode phase diagram of laminated nanocomposites under different length scales and interfacial mode number^[75].

系,提出了一套自下而上的一般力学框架来研究具有自修复特性界面的纳米复合材料多尺度变形行为和力学性质.首先针对不同的界面堆叠构型,该课题组将界面本构关系归纳为正弦型、锯齿型和线性滑移型.其中,正弦型描述的是光滑的公度堆叠界面,锯齿型描述的是官能团化的公度堆叠界面,线性滑移型描述的是非公度堆叠界面.在公度堆叠界面中,由于纤维与界面变形的剪滞效应,界面变形存在显著的尺寸效应,即随着纤维长度的增加,会依次出现均匀化变形、局域化变形及扭结变形.扭结变形对应于界面氢键网络的拓扑缺陷,随着载荷的增加,拓扑缺陷会从边缘成核,并逐渐向界面内部传播,使得界面捕获多个拓扑缺陷,将界面分割成多个小的片段,从而提高了界面的能量耗散能力和载荷传递效率.有趣的是,理论分析与分子动力学模拟验证表明,当纤维足够长且界面粗糙时,非公度界面的载荷传递能力会超过公度界面,表现出与传统晶体界面相反的结果.该课题组通过修正的 Frenkel-Kontorova 模型(图 5(e))解释这种反常的现象.因此,更具有普适性的有效界面本构关系有两个区域,即区间长度为 $\xi\delta_p$ ($0.5 \leq \xi \leq 1$) 的正区域和振幅为 $k\tau_{cr}$ ($0 \leq k \leq 1$) 的负区域,如图 5(f)所示.

公度界面受拉伸载荷时由于存在公度和非公度的转变,非公度区域不承受载荷甚至承受反向载荷,从而不能有效利用粗糙界面的能量耗散.而非公度界

面载荷分布均匀,能够有效利用界面的粗糙性耗散能量.基于一般剪滞模型,使用变形特性参数,提出了界面主导的层状纳米复合材料的变形模式相图(图 6),给出了珍珠层、纤维素纳米晶体、 β 折叠蛋白晶体、纤维素纳米纤维以及合成纳米材料在相图中的位置,揭示了层状纳米复合材料的一般强韧化机制,从而为各种界面主导的层级结构材料提供了设计图景.

除了上述多尺度界面力学行为,氢键以及其他可自修复的界面还存在许多变形行为与力学机制亟待研究,例如:自修复界面与交错结构相互作用导致纤维拔出过程的应变局域化现象^[75],水分子、二价金属阳离子、共价小分子等交联作用对自修复界面力学行为的影响,以及自下而上制备材料时引入的纤维取向分散、界面缺陷等对宏观性能的影响^[77].

3.2 多尺度断裂力学模型

在材料科学中,韧性反映的是材料在完全破坏失效前变形过程吸收能量的能力.材料韧性的一种定义是材料在破坏之前可以吸收的单位体积的能量,有一种测量方法是通过断裂力学的方法测量材料的断裂韧性,以描述具有显著缺陷材料的承载能力,反映材料在受外载时的抗断裂性质.上述定义被称为材料的有效韧性,常用于纤维线、薄膜和纳米纸等难以制备成标准试件的材料,一般可以通过应力应变曲线下的面积来量化.然而,有效韧性依旧很难反映层级结构材料的韧性以及相关的损伤容限和裂纹敏感性等力学性质,

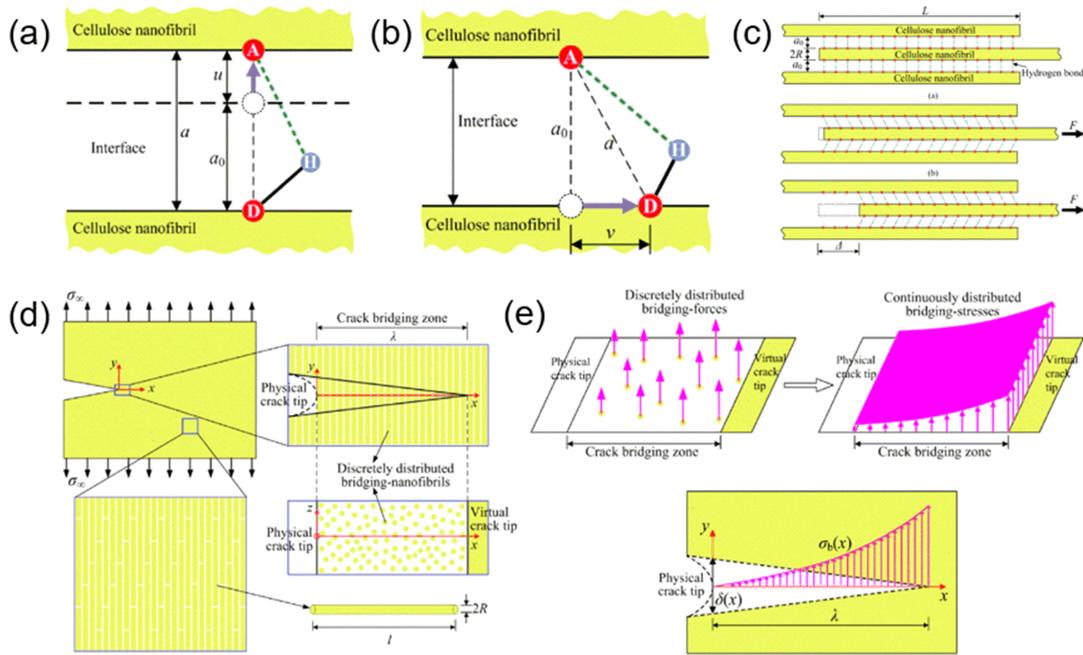


图 7 纤维素纳米纸的多尺度断裂力学模型^[78]。(a) 氢键界面相互作用, (b) 氢键界面剪切作用, (c) 纤维素纳米纤维拔出过程中的氢键行为, (d) 裂纹桥接模型, (e) 裂纹桥接模型中桥接应力分布。

Figure 7. Multiscale fracture mechanical model of cellulose nanopaper^[78]. (a) Interfacial interaction of hydrogen bonds. (b) Interfacial shear interaction of hydrogen bonds. (c) Pullout of cellulose nanofibrils and the associated hydrogen-bonding behavior. (d) Crack-bridging model of cellulose nanopaper. (e) Distribution of bridging stress in the crack-bridging zone.

需要引入断裂力学分析方法,建立联系从纳尺度界面交联作用到宏观材料力学性能的多尺度力学模型。

胡良兵教授课题组通过断裂力学实验研究了纳米纤维素纸的断裂韧性及其相应的力学行为,发现断裂韧性和强度随着纤维直径的减小而同时提高,在断口处纤维具有取向一致的拔出行为^[70]。他们认为随着纤维素纳米纤维直径的减小,纤维的内在缺陷尺寸也减小,根据断裂力学理论,纤维断裂强度与缺陷尺寸的二分之一次方成反比,因此纳米纤维素纸强度随着纤维直径减小而提高。与此同时,随着纤维直径的减小,纤维的比表面积增加,界面氢键密度增大,从而提高了界面能量耗散效率,因此材料的韧性与强度随着纤维直径的减小而同步提高。基于此,清华大学冯西桥教授课题组采用多尺度裂纹桥接模型并结合氢键界面的自修复特性系统地研究了纳米纤维素纸的增韧机制(图7)^[78]。该模型认为在远场拉应力作用下,纳米纤维素纸在裂纹稳定扩展时的应力强度因子 K_I^∞ 包括材料内在的断裂韧性 K_I^0 和纤维在裂纹桥接区内的桥接应力引起的应力强度因子 K_I^b 。其中, K_I^b 是裂纹桥接应力与桥接长度的函数,且与桥接应力正相关。由于氢键界面的自修复特性,界面剪切应力分布是均匀的,桥接应力随着界面剪切强度线性增大,

随着纤维拔出线性减小,且与纤维直径成反比。此外,由于拔出过程中氢键界面能始终保持载荷传递能力,纤维素纳米纤维的有效拔出长度与纤维长度正相关。因此,纳米纤维素纸的断裂韧性随着纤维直径减小或长度增加而增大,且与界面剪切强度正相关。结合上述多尺度断裂力学模型,他们通过量纲分析进一步给出了断裂韧性关于纤维尺寸、纤维力学性质、界面力学参数等的标度律,为纳米纤维素增强复合材料的力学设计提供了指导。

需要指出的是,纳米纤维素序构材料中纤维通常具有一定的取向,冯西桥课题组提出了一种指数形式的概率密度函数来描述纤维在材料中的随机分布,发展了纤维取向分布依赖的断裂力学模型。发现纳米纤维素纸的断裂韧性很大程度上取决于纤维的取向程度,纤维具有取向的纳米纤维纸沿负载方向的断裂韧性远高于纤维随机分布的,纤维的取向度增加有助于改善纳米纤维素纸的力学性能^[79]。此外,受到生物结构材料中扭转 Bouligand 结构的启发,在纳米纤维素序构材料中引入扭转结构受到了广泛关注, Suksangpanya 等基于三维裂纹偏转模型提出了一种力学模型来确定在 Bouligand 结构中连续扭转裂纹的局部应力强度因子^[80], Song 等提出了耦合裂纹偏

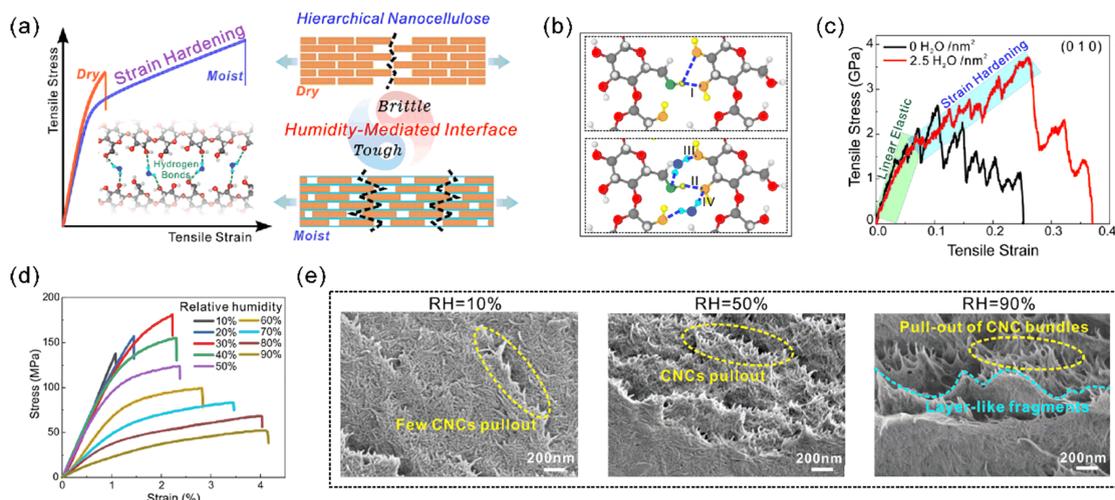


图 8 纳米纤维素湿度界面的多尺度力学行为^[82]. (a) 湿度界面调控多级纳米纤维素强韧化的微观力学机制, (b) 水分子和纤维素分子链之间形成的桥接氢键, (c) 应力-应变曲线中的线弹性阶段和随后的应变硬化阶段, (d) 纳晶纤维素薄膜在不同环境湿度下的应力-应变曲线. (e) 纳晶纤维素薄膜在不同环境湿度下断口的微观形貌图.

Figure 8. Multiscale mechanical behaviors of humidity-mediated interfaces in nanocellulose^[82]. (a) Micromechanical mechanisms of strengthening and toughening hierarchical nanocellulose via humidity-mediated interfaces. (b) CNC-water-CNC bridging hydrogen bonds. (c) Strain hardening found in tensile stress-strain curves. (c) Tensile stress-strain curves of CNC films under different humidity values. (e) Fracture topographies of CNC films under different humidity values.

转与桥接的混合模型来预测短纤维扭转 Bouligand 结构的断裂韧性, 实现了扭转角度和纤维长度优化设计^[81], 这些研究极大地丰富了纳米纤维素序构材料的设计空间.

3.3 纳米纤维素湿度界面多尺度力学行为

纤维素的应用功能稳定性通常受使役环境的制约, 其中, 湿度对于纤维素而言无疑是一个非常敏感的问题, 因不可控变形和力学性能下降而通常被认为是纤维素材料的一个不利因素. 由于缺乏对纳米纤维素界面力学行为的深入认识, 保持纤维素基材料在不同相对湿度下的预期性能具有很大挑战.

吴恒安教授课题组从多尺度力学出发, 结合实验验证, 揭示了纳米纤维素中湿度界面变形的微观力学机理^[82], 提出了通过湿度界面调控纳米纤维素材料宏观力学性能的新方法(图 8(a)). 首先通过第一性原理计算阐明了氢键差异, 发现水分子和纤维素分子间的桥接氢键与纤维素纳米晶(CNC)界面氢键在强度和密度上有明显差异, 水分子作为插层介质可以极大地影响纳米纤维素在原子尺度的界面力学行为(图 8(b)). 随后采用分子动力学模拟建立了带有水分子界面的多级纳米纤维素模型, 通过单轴拉伸研究其力学行为和变形模式. 模拟实验发现, 带有湿度界面的多级纳米纤维素表现出明显的应变硬化效应, 即应力-应变曲线在线弹性阶段后的锯齿状第二阶段

(图 8(c)), 该阶段可以平均为斜率稍低的线性段, 使得峰值应力有一定幅度的增加而断裂应变大幅度增加. 初始线弹性阶段主要是纤维素纳米晶本身的拉伸, 而越过拐点后的第二阶段是界面滑移导致. 在湿度界面滑移过程中, 氢键差异导致形成局部的无序界面结构, 即相邻的纤维素分子链被 CNC-water-CNC 桥接氢键拖拽形成新的界面, 这有效促进了应力传递, 延缓了应变局域化过程. 界面水分子较多时, 应变硬化阶段会被弱化, 这主要是因为过多的水分子不能形成有效的 CNC-water-CNC 氢键网络, 而且水分子间的氢键较弱. 最后, 通过宏观实验验证了环境湿度(RH)对纳米晶纤维素薄膜力学性能的影响规律(图 8(d)和图 8(e)). 当 $RH \leq 50\%$ 时, 应变硬化效应使得断裂应变大幅度增加, 与分子模拟结果相呼应. 在合适的 RH 范围内, 纳米晶纤维素薄膜的强度和韧性都得到了显著提高, 当 $RH \geq 60\%$ 时, 弹性模量和强度明显下降, 这主要是由于界面水分子过多导致溶胀, 削弱了界面强度并阻碍了载荷传递能力. 该研究表明, 氢键在纳米纤维素湿度界面力学行为中发挥了关键作用, 揭示了氢键对纳米纤维素序构材料设计的重要性, 为自下而上地设计高性能纳米纤维素复合材料提供了新策略.

4 界面和序构设计

传统的纳米纤维素复合材料大多受限于无序微观结

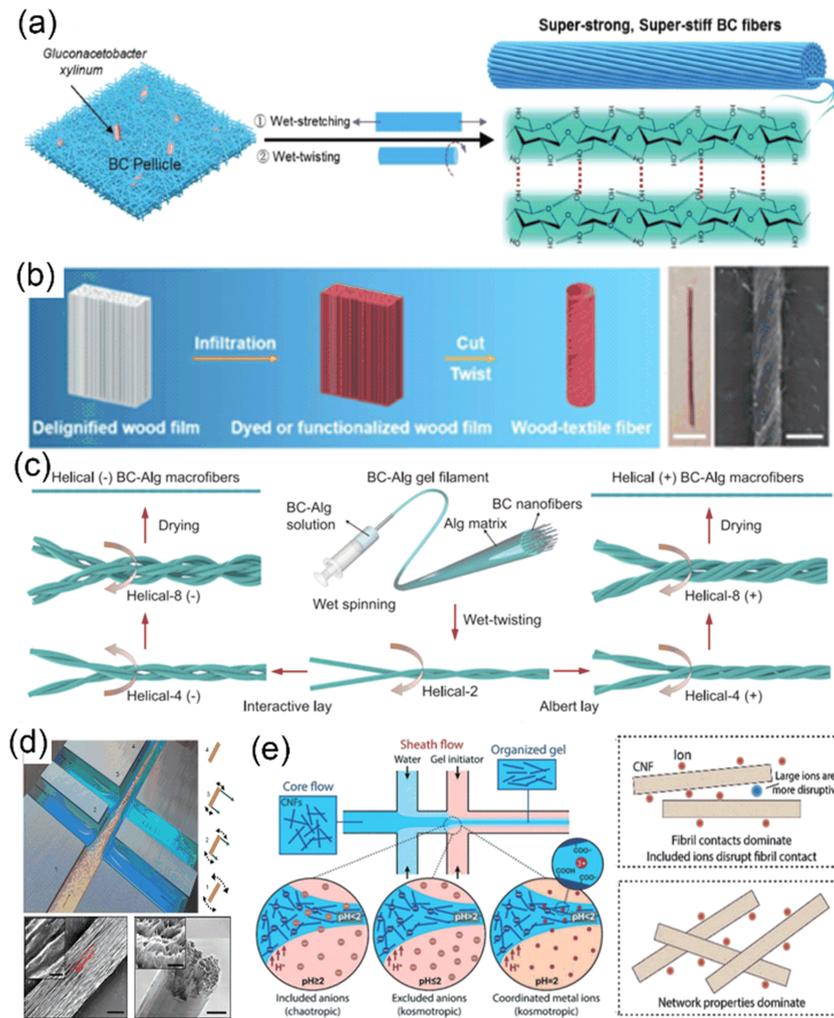


图 9 纳米纤维素取向纤维。(a) 细菌纤维素通过湿拉伸和湿扭转得到超强纤维^[83], (b) 木材薄片通过去木质素和功能化并进一步扭转得到纤维素线^[84], (c) 细菌纤维素和海藻酸钠复合纤维通过多级加捻得到具有多级结构的纤维素线^[85], (d) 通过微流体组装方法得到纳米纤维素高度取向的纤维素线^[77], (e) 离子交联的纤维素线^[86]。

Figure 9. Oriented nanocellulose-based fibers. (a) Super-strong and super-stiff fibers through the wet-stretching and wet-twisting of bacterial cellulose (BC) nanofibrils^[83]. (b) Twisted cellulose fibers through delignified and functionalized wood film^[84]. (c) Hierarchical helical BC-Alg microfibrils^[85]. (d) Highly oriented nanocellulose-based microfibrils through flow-assisted organization^[77]. (e) Nanocellulose-based microfibrils with ionic crosslinks^[86].

构以及纳米纤维素尺寸和缺陷等因素,通常导致力学性能和稳定性较差,特别是强度和韧性之间的矛盾难以避免。纳米纤维素具有优异的力学性能而且易于化学改性,因此有望通过界面和序构设计来制备一系列性能优异的纳米纤维素序构材料。本节主要综述一些基于纳米纤维素(纤维素纳米晶、木质纤维素、细菌纤维素)的结构和功能材料(线、薄膜、块材)的界面和序构设计研究进展,并在表 1 中对材料的不同制备方法进行了综合比较。

4.1 纤维素取向线

纤维素纳米纤维具有优异的力学性能,如何设计和制

备宏观尺寸的高性能纤维素线仍然面临诸多挑战。胡良兵教授课题组(图 9(a))^[83]提出了一种超高强度纤维素微米线的设计组装方法,采用无缺陷和高长径比的细菌纤维素取代常用的化学或机械剥离的纤维素纳米材料,对其进行湿法拉丝取向,然后通过湿扭和干燥等处理手段,得到了拉伸强度高达 826 MPa 和杨氏模量高达 65.7 GPa 的细菌纤维素长纤维。在湿润状态下的拉丝取向使得细菌纤维素获得了较好取向的有序微结构,湿扭和干燥进一步消除了纳米纤维间的微观孔隙和水分,使细菌纤维素之间形成大量的氢键,因此最终的纤维素线具有很高的强度和模

量. 这种细菌纤维素长纤维表明从纤维素原料中制造高强纤维具有可行性, 为基于纤维素的高性能生物复合材料在纺织和生物医学等领域的应用开阔了视野. 此外, 该团队提出了一种自上而下利用宏观木材发展纺织工业的方法(图 9b)^[84], 即利用天然木材中纳米纤维素取向生长排列的有序性, 通过去除木质素然后扭转消除微孔道, 最终形成致密的木质纤维素微米纤维, 其强度约为自然木材的两倍, 韧性较天然木材高出了约 20 倍. 通过该方法得到的纤维线具有优异的针织性能和染色性能, 而且在去除木质素后可通过填充功能性材料等手段得到具有特定功能的木材织物纤维, 为木质纤维素应用和新型纺织工业发展提供了新方向.

为解决基于纳米纤维素制备的宏观纤维线存在的低伸长率和脆性等问题, 俞书宏院士团队(图 9c)^[85]提出了一种仿生分级螺旋与纳米复合结构设计相结合的策略. 首先将简单的湿纺工艺和随后的多级加捻工艺相结合, 制备了细菌纤维素和海藻酸钠复合的宏观尺寸纤维线. 海藻酸钠分子(Alg)含有大量的羟基官能团, 可作为细菌纤维素(BC)纳米纤维间的软基质并与细菌纤维素形成大量氢键, 即在纳米尺度形成良好的界面作用. 然后将细菌纤维素和海藻酸钠的混合物通过毛细针管挤出到氯化钙溶液中得到连续的 BC-Alg 凝胶纤维, 在这个过程中, 针管受限空间内混合物的剪切流动会使得细菌纤维素沿着挤出方向进行取向. 随后, 将得到的多根凝胶纤维进行不同层次的加捻扭转, 如顺捻和交互捻. 最终的多级扭转凝胶纤维干燥后可得到结构致密的大尺寸分层螺旋纤维线, 具有优异的强度和断裂伸长率, 韧性较以往的纤维素线有大幅提高.

Söderberg 教授团队采用双流通道聚集的流体力学自组装方法得到了超强的纤维素纳米纤维线(图 9(d))^[77]. 由去离子水构成的第一鞘层流动可以防止纳米纤维接触到通道壁面形成玻璃态转变, 并使纤维素纳米纤维沿着流场方向进行取向排列. 在纳米纤维有序性被布朗运动削弱之前, 第二鞘层的低 pH 酸溶液通过羟基质子化作用降低了纳米纤维间的静电排斥力并最大程度地限制了布朗运动, 因此纳米纤维之间的范德华作用使得纤维素纳米纤维高度取向并保持最优的接触状态. 最终的纤维线的杨氏模量达到 86 GPa, 抗拉强度达到 1.57 GPa, 超越了已知的天然或合成生物高分子纤维材料的力学性能, 并且其比强度优于大多金属、合金和玻璃纤维等工程材料. 随后, 该团队(图 9(e))^[86]利用同样的自组装方法研究了

离子交联作用对纤维线力学性能的影响. 研究结果表明离子交联的纤维线主要受离子的水合焓和极化度等特性的影响, 阴离子与湿润纳米纤维素表面的相互作用对纤维素力学性能的影响满足 Hofmeister 序列效应, 纳米纤维素线最终力学性能明显受胶体溶液 pH 值、纳米纤维素浓度、离子类型的影响. 该方法得到的离子交联纳米纤维素线具有优异的综合力学性能: 强度 1010 MPa、韧性 62 MJ·m⁻³、模量 57 GPa, 对设计和制备高性能有序纳米纤维素线具有重要意义.

4.2 纤维素薄膜

纤维素薄膜在电子器件、功能器件、塑料替代、生医工程等领域具有巨大潜在的应用价值, 其力学性能通常受纤维素纳米纤维的取向以及纤维间的微孔隙制约. 通过控制纳米纤维取向和尺寸等, 有望获得力学性能优异且稳定的纤维素薄膜. 胡良兵教授团队(图 10(a))^[87]采用木醋杆菌获得高结晶度的细菌纤维素薄膜, 首先在分子层次上进行取向得到较粗的纳米纤维, 然后在自下而上的组装过程中进行微观层次的取向处理, 最终得到沿拉伸方向高度取向的纤维素薄膜. 该方法可以有效提高纤维素纳米纤维之间的接触面积, 形成更密的氢键网络而且氢键在拉伸过程中能够更有效地重构, 因此最终使材料兼具优异的强度和韧性. 张俐娜院士团队(图 10(b))^[88]利用纤维素溶液, 通过化学与物理双交联结构的机械牵引实现了对纤维素纳米纤维自下而上的取向操控. 首先向溶解在氢氧化锂/尿素/水中的纳米纤维素溶液加入少量环氧氯丙烷进行疏松化学交联, 随后在水凝胶状态下对纤维素网络结构进行预牵引取向和凝固处理, 然后在风干过程中进行结构致密化, 成功制备出各向异性的纤维素薄膜.

李腾教授团队(图 10(c))^[70]发现, 随着纤维素纳米纤维直径的减小, 纤维素薄膜的强度和韧性能够同时大幅提高, 克服了传统材料中强度与韧性之间的矛盾. 进一步的理论模拟研究表明, 随着纤维素纳米纤维直径的减小, 纳米纤维比表面积显著增加, 微孔隙率和缺陷大幅降低, 提供了大量氢键. 在拉伸过程中, 氢键的断开-重构机制是纤维素薄膜提升断裂伸长率和韧性的关键. 该研究为自下而上设计高强高韧纳米复合材料提供了研究范例. Budtova 教授团队(图 10(d))^[89]近期提出了一种兼具高强度高韧性的未改性纤维素纳米纸的制备新方法. 该团队利用离子液体对纤维素纳米纤维进行分散, 当离子浓度低于纤维素与半纤维素的溶解极限时, 半纤维素的膨胀导致

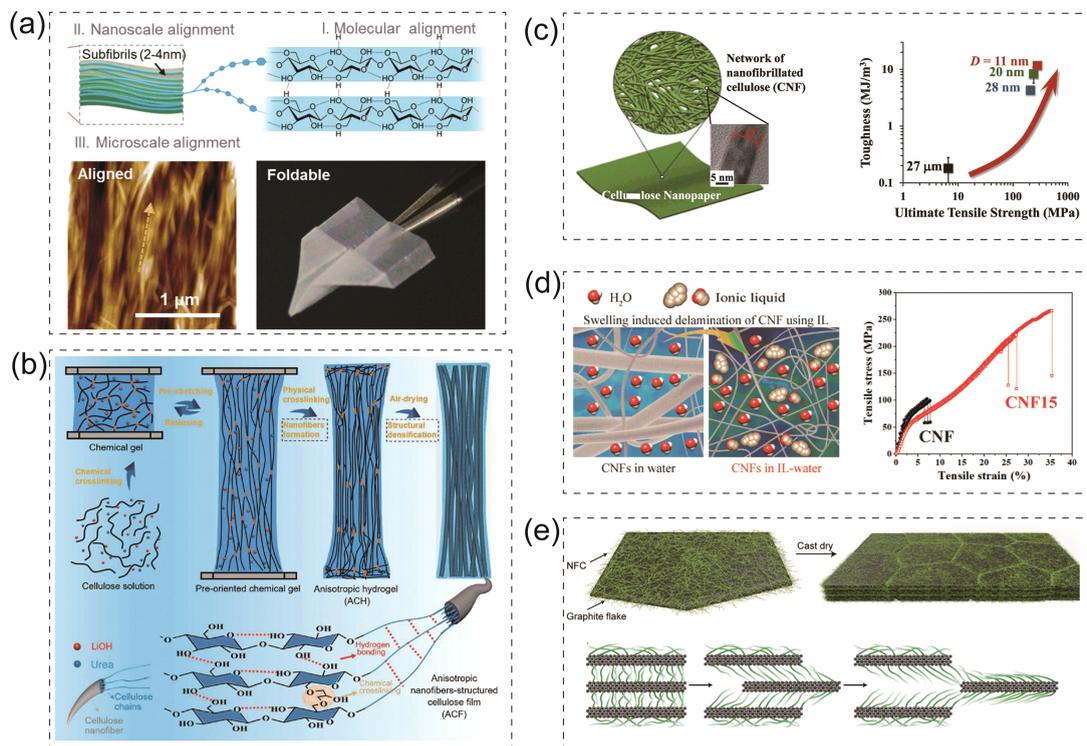


图 10 纳米纤维素薄膜材料。(a) 从分子尺度到微观尺度多层次取向制备纳米纤维素透明柔性薄膜^[87], (b) 机械牵引取向纳米纤维素^[88], (c) 直径更小的纳米纤维素实现纤维素纸的强度和韧性同时提升^[70], (d) 离子液体辅助分散纳米纤维素制备高强高韧纤维素纸^[89], (e) 纳米纤维素和石墨薄片制备大尺寸高强高韧薄膜复合材料^[90]。

Figure 10. Nanocellulose-based films. (a) Nanocellulose-based transparent flexible film through hierarchical alignments at the nanoscale and microscale^[87]. (b) Oriented nanocellulose film through the mechanical traction of cross-linked network^[88]. (c) Nanocellulose with smaller diameter realizing the simultaneous improvement of strength and toughness^[70]. (d) Strong and tough cellulose nanopaper fabricated by ionic liquid dispersed nanocellulose^[89]. (e) Large-size nanocellulose-graphite nanocomposite^[90].

直径较粗的纤维素纳米纤维束分散为直径更小的纳米纤维,从而形成更为致密缠结的复杂网络。较细的纤维素纳米纤维具有更高的比表面积,能够形成更高密度的氢键网络,在纤维素薄膜拉伸过程中形成更为有效的纤维间界面滑移和能量耗散,因此这种纤维素纳米纸具备高延展性、高强度和高韧性,同时透明度得到提升,有望成为新型的可持续可生物降解的高性能生物质材料。

胡良兵教授团队(图 10(e))^[90]利用二次键合策略,在室温下制备了大尺寸高力学性能的石墨/纤维素纳米复合材料。纳米纤维素上大量羟基官能团可以与石墨片边缘的氧化缺陷形成氢键作用,使得石墨粉与纳米纤维素水溶液混合形成稳定的超高浓度(20%质量分数)的且具有良好分散性的石墨/纳米纤维素黏稠胶状物,然后在玻璃平板上进行平铺干燥,得到了具有层状仿贝壳堆叠微结构的石墨/纤维素纳米复合材料。这种薄膜材料的力学性能可以达到:强度 1 GPa、韧性 30 MJ · m⁻³,优于大多数传统材料

的力学性能,而且制备流程简易、低能耗,不产生有害废弃物,为开发新一代可持续的高性能纤维素基复合材料提供了新视角。

4.3 纤维素基大尺寸块材

纤维素纳米纤维是典型的一维纳米材料,如何通过自上而下或者自下而上的方法构筑宏观三维尺寸的块材是其面向结构材料应用的关键。天然木材作为一种结构材料,在建筑和家具等领域具有悠久的广泛应用的历史,然而其力学性能相对于金属、合金等材料仍然较为逊色,而且具有易燃和易受潮腐烂等缺点。胡良兵教授课题组(图 11(a))^[91]提出了一种自上而下的方法直接将天然木材转化为高性能结构材料。该方法包含两个步骤,首先在氢氧化钠和亚硫酸钠溶液中浸泡天然木材,去掉部分木质素和半纤维素,然后通过热压的方法得到密实化的超级木头。这种超级木头具有优异的力学性能(强度 548.8 MPa、韧性 3.9 MJ · m⁻³)和抗冲击性能,较天然木材提高 10 倍以上,优于绝大多数常用的工程材料和金属合金材料等。

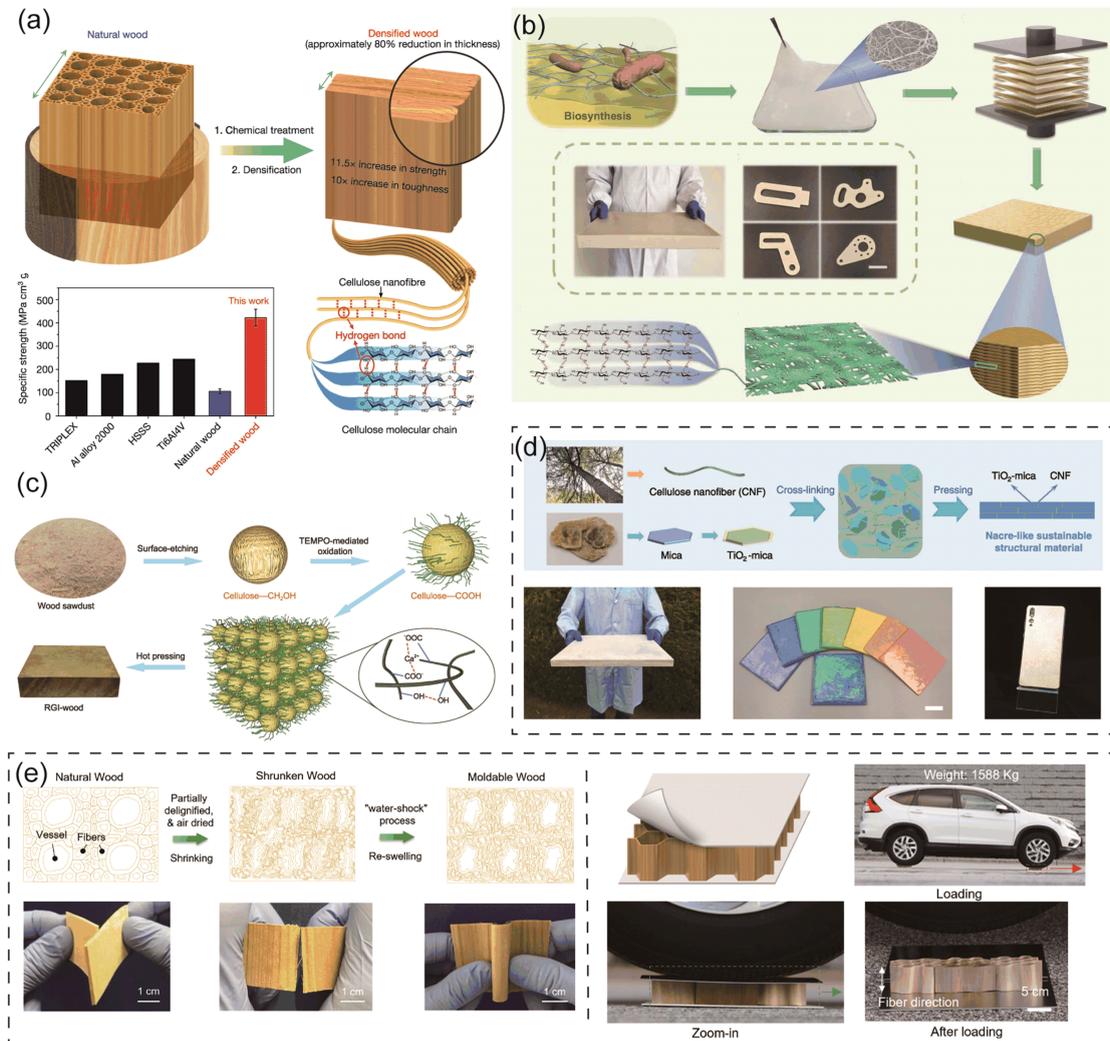


图 11 纤维素基大尺寸块体材料。(a) 通过化学处理去除部分木质素的密实化“超级木头”^[91], (b) 大尺寸细菌纤维素层状板材^[92], (c) 木屑粉末通过表面化学修饰和热压形成各向同性木材^[93], (d) 基于云母片和纳米纤维素的仿贝壳结构块材^[94], (e) 基于细胞壁工程的高性能可模压木材^[95]。

Figure 11. Cellulose-based large-size bulk composites. (a) Densified super wood through chemical treated bulk natural wood^[91]. (b) Large-size bacterial cellulose-based laminar materials^[92]. (c) Bulk isotropic wood prepared by chemical modified bits of wood^[93]. (d) Mica-nanocellulose nacre-like composites^[94]. (e) High performance mouldable wood based on cell wall engineering^[95].

俞书宏院士团队(图 11(b))^[92]基于细菌纤维素宏量制备技术,采用自下而上的方法得到了大尺寸细菌纤维素层合板.首先将细菌纤维素水凝胶压缩得到微米尺寸厚度的薄板,然后利用聚合物溶液对纤维素薄板表面进行改性,并对多层薄板进行热压,最终形成的结构包含了三维纳米纤维网络,纤维间的大量氢键可以在外力作用时迅速地解离再重构.这种三维尺寸的细菌纤维素板材具有易于生产、低成本、轻质、高强、高韧、耐冲击和极低热膨胀系数等优点.力学模拟研究表明,这种细菌纤维素层合板的力学性能依赖于界面性质,可以通过界面交联设计实现整体材料由脆

转韧的变化,增加了其性能的可调控性.

此外,俞书宏院士团队(图 11(c))^[93]还基于木质纤维素自下而上设计了多种宏观尺寸纤维素基块材.木屑和秸秆等材料通常难以得到有效回收利用,俞书宏院士团队针对该问题提出了一种制备可再生各向同性木材的方法.首先将木屑和秸秆等进行粉末化,放在碱溶液中进行腐蚀,使得颗粒表面暴露出纤维素纳米纤维结构.然后对化学刻蚀得到的颗粒物进行清洗和氧化,将纤维素纳米纤维表面的羟基转化为羧基.最后加入钙离子交联剂,热压成各向同性的块状类木材材料.这种可再生木材具有优异的力学性

能,可重复利用,为设计和制备生物质基可持续的结构材料提供了新思路.俞书宏院士团队(图 11(d))^[94]受珍珠层微结构启发,以全天然的原材料为基础,对剥离的云母片进行化学处理,使其与木质纤维素充分混合,然后加入钙离子交联剂进一步促进被修饰的云母片表面与纳米纤维素的相互作用,形成凝胶状材料,最后通过压缩得到块状材料.压缩过程中,内部剪切变形使得云母片发生取向,与木质纤维素形成类似于贝壳的砖泥微结构.这种云母片/纤维素仿贝壳结构具有优异的综合力学性能:强度 281 MPa、韧性 11.5 MPa m^{1/2}、刚度 20 GPa,同时具有极低的热膨胀系数,为利用纯天然材料设计仿生结构材料进行塑料替代等应用提供了新思路.

在木基材料设计领域,如何在实现材料高机械强度的同时保证其可塑性是一个棘手的问题.胡良兵教授团队基于此报告了一种细胞壁工程加工策略(图 11(e))^[95],将去除了部分木质素和半纤维素木材风干去除水分后形成收缩的木材中间体(水含量约为 12wt%),然后将其浸入水中 3 分钟,该过程称为“水冲击”,在此过程中木材会重新膨胀并选择性地打开导管最终产生独特的皱纹细胞壁结构,这种结构中导管部分被打开而纤维几乎完全闭合,部分开放的空间使结构能更好地适应拉伸和压缩变形,且高度致密的封闭纤维还可以提供机械支撑,从而使木材在保持强度的同时具备了可变形能力.可塑形木材可以改造为不同的形状,并通过进一步的空气干燥形成最终的 3D 成型木制品.研究人员利用这种木材制备了拉伸强度约为 300 MPa 的蜂窝芯材料,它能够在承受极高压时仍保持结构完整性.木质细胞壁工程进一步增强了木材作为结构材料替代塑料和金属的潜在能力.

4.4 木基功能材料

近年来,木基功能材料得到了广泛关注,这里我们简要综述几类典型的木基功能材料应用范例.天然木材具有沿生长方向的规则取向的介孔结构,胡良兵教授团队等基于天然木材的这一特点设计了一系列木基功能材料.胡良兵教授团队(图 12(a))^[21]首先通过对天然木材进行简单的化学处理限制离子迁移,然后利用分子链的取向制备了在低热梯度条件下具有高选择性扩散能力的纤维素膜器件.当把电解质渗入纤维素膜并施加沿纤维素方向的温度梯度时,离子导体的热梯度比高达 24 mV · K⁻¹,高于当前报道的热电器件的最高值的两倍.该研究为新型热电转换装置的规模化生产提供了新策略.该团队(图 12(b))^[96]进

一步利用这种取向的纳米纤维通道提出了高性能固态聚合物离子导体的制备策略.利用铜离子与一维纤维素纳米纤丝的配位,增大了纤维素分子链间的间距,便于锂离子的快速插入和传输.最终得到的 Li-Cu-CNF 离子导体具有高电导率、高的锂离子迁移数和宽的电化学稳定性窗口等特性,为制备高性能固态电池开拓了新视角.

基于块状天然木材的结构、热学、光学特性,胡良兵教授团队(图 12(c))^[97]开发设计了一系列宏观尺寸的木基功能材料.受肌腱结构各向异性和分层微结构的启发,该团队提出了一种利用天然木材制备高弹性纤维材料的方法.首先化学处理去掉木质素和半纤维素,使细胞壁软化并使纤维素在木材微孔道的基础上形成网络结构,然后冷冻干燥得到具有取向微孔道结构的纤维素网络块体材料.该材料具有良好的弹性,在大变形压缩条件下仍然能够恢复到原有结构形貌.水分子在纤维素网络结构中能够通过氢键作用进行自由和可逆的变化,从而使弹性木材在大变形压缩条件下仍然能够恢复到原有结构形貌.其电导率可通过改变材料压缩应变来调节,可高达 0.5 mS · cm⁻¹,有望应用于纳米流体器件、水净化和传感器等设计.木材中含有的化学键使其可以产生红外反射效应,有望应用于辐射制冷材料,从而减少传统空调制冷带来的能源浪费和环境污染等.胡良兵教授团队(图 12(d))^[98]将天然木材进行化学处理,去除木质素和半纤维素等,然后通过对木材密实化使纤维素取向排列实现红外反射效应的放大,可以实现辐射制冷效果高达 10 度,有望在节能建筑和设备隔热等领域有重要应用.

基于天然木材的取向微孔道特性,该团队(图 12(e))^[99]设计了一种高效太阳能蒸发器.首先沿木材生长方向钻孔形成阵列的直径为毫米尺寸的贯穿通道,然后选择垂直于通道的一个表面进行碳化.在太阳光照射下,盐水中的离子在毫米尺寸的钻孔通道与微米尺寸的木材微孔道之间产生横向的浓度梯度,从而在木材细胞壁孔隙产生垂直于通道方向的自发交换,因此盐结晶不会在孔道中堆积而堵塞水蒸气输运.该研究为设计基于界面水蒸发的太阳能海水淡化系统提供了新思路.此外(图 12(f))^[100,101],去除木质素的天然木材,在其微孔道中渗透特定的聚合物可以得到各向异性的透明木材.木材在生长过程中形成特殊的年轮形貌,选择性去除木质素可以保留天然木材的年轮图案和透光度,胡良兵教授团队基于该特征设计了一种新型美学木材用于替代建筑装修玻璃.这

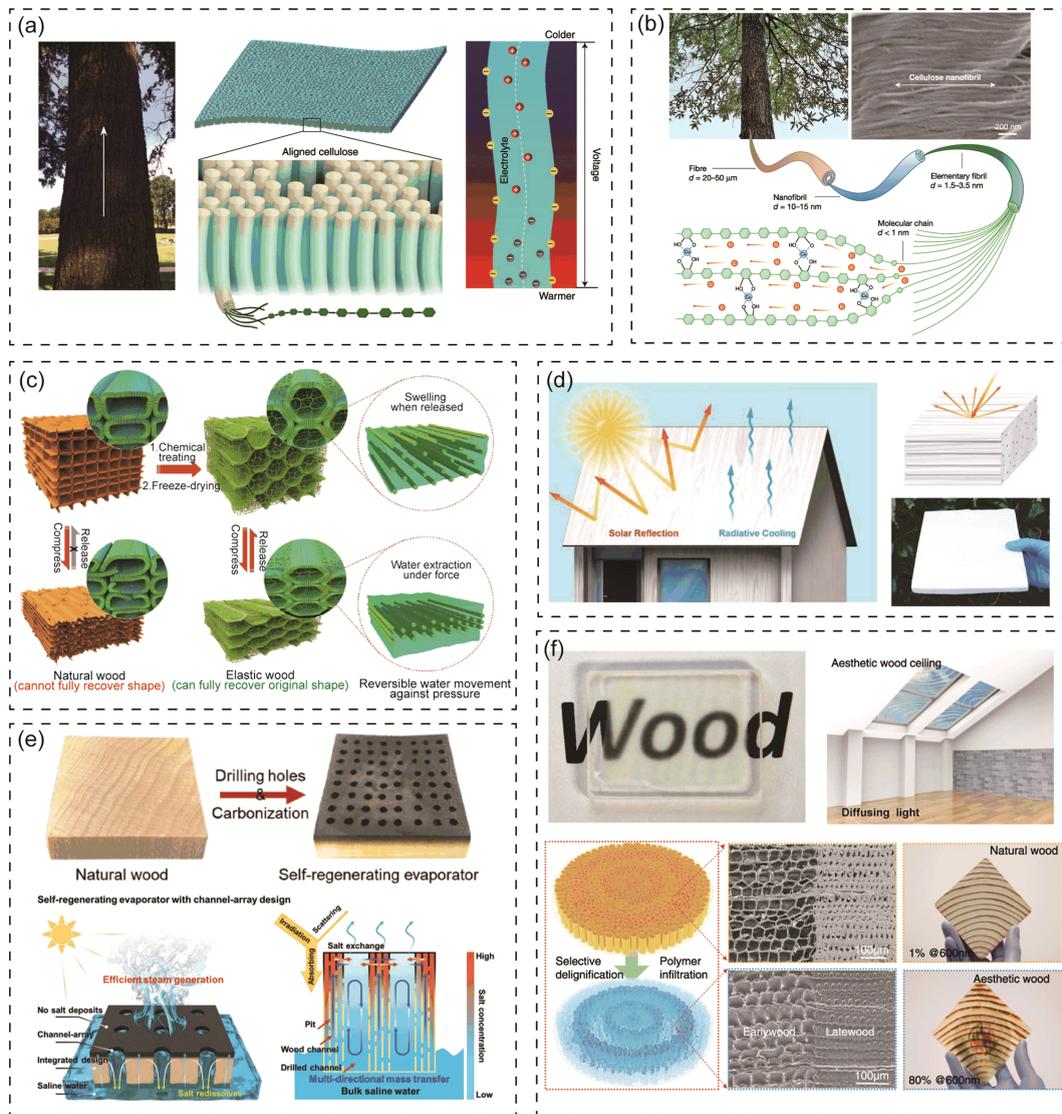


图 12 木基功能材料设计. (a) 具有高选择性扩散能力的纤维素膜^[21], (b) 基于纳米纤维通道的高性能固态聚合物离子导体^[96], (c) 弹性木头^[97], (d) 辐射制冷材料^[98], (e) 表面碳化木头^[99], (f) 透明木头和美学木材^[100,101].

Figure 12. Material design of wood-based functional materials. (a) Cellulose film with high selective diffusion ability^[21]. (b) High performance solid polymer ion conductor based on nanofiber channel^[96]. (c) Elastic wood^[97]. (d) Radiation refrigerating material^[98]. (e) Surface carbonized wood^[99]. (f) Transparent wood and aesthetic wood^[100,101].

种美学木材具有高达 80% 的透光率,可以防紫外线,而且具有优异的力学性能,有望应用于兼具绿色节能和美学功能的建筑材料。

5 结论与展望

纳米纤维素具有优异的力学性能而且易于化学改性和从自然界中大量获取,基于纳米纤维素的序构材料有望成为新一代绿色环保的先进结构和功能材料并引领可持续发展^[44-49]. 如何有效解决强度和韧性的互斥性是新型先进结构材料力学设计领域面临的重要难题. 面对不可降解塑料带来的日益严峻的环境问

题,如何基于力学理念的材料设计手段获得性能更为优异和稳定的纳米纤维素序构材料已成为当前社会发展的迫切需求和固体力学领域的前沿问题. 本文从界面和序构出发,详细介绍了近年来纳米纤维素序构材料界面力学行为和设计的相关研究进展。

纳米纤维素序构材料具有典型的多尺度界面特征. 纤维素分子链上大量的羟基官能团使得纳米纤维素序构材料具有复杂的氢键网络并且易于化学改性和调控. 氢键是一种典型的非共价相互作用,在变形过程中能够不断地断开和重构,使得界面在维持较高强度的同时具有远超界面厚度尺寸的可恢复变形能

表 1 纳米纤维素序构材料比较

工作索引	制备方法	序构类型	界面调控	力学性能
文献[83]	对细菌纤维素湿法拉丝取向后加以湿扭和干燥	自下而上取向纤维	氢键交联	拉伸强度 826 (MPa) 杨氏模量 65.7 (GPa)
文献[84]	对天然木材去木质素加以扭转	自上而下木材微结构	氢键交联	拉伸强度 106.5 (MPa) 韧性 7.7 (MJ · m ⁻³)
文献[85]	湿纺工艺获得 BC-Alg 凝胶纤维,加捻旋转致密结构	自下而上取向纤维	氢键交联	拉伸强度 535 (MPa) 韧性 45 (MJ · m ⁻³)
文献[77]	双流通道聚集的流体力学自组装方法	自下而上取向纤维	氢键交联	拉伸强度 1.57 (GPa) 杨氏模量 86 (GPa)
文献[87]	分子层次取向组装再取向	自下而上取向纤维	氢键交联	拉伸强度 1.0 (GPa) 韧性 25 (MJ · m ⁻³)
文献[88]	对化学与物理双交联结构机械牵引	自下而上取向纤维	氢键交联 离子交联	韧性 41.1 (MJ · m ⁻³)
文献[89]	利用离子溶液分散纤维素纳米纤维素使粗纤维分散为细纤维	自下而上无序网络	氢键交联 离子交联	拉伸强度 260 (MPa) 韧性 51 (MJ · m ⁻³)
文献[90]	将石墨烯粉与纤维素水溶液混合后平铺干燥.	自下而上仿贝壳微结构	氢键交联	拉伸强度 1 (GPa) 韧性 30 (MJ · m ⁻³)
文献[91]	化学方法去除部分木质素和半纤维素后热压	自上而下木材微结构	氢键交联	强度 548.8 (MPa) 韧性 3.9 (MJ · m ⁻³)
文献[92]	热压多层改性后的纤维素薄板	自下而上层合板结构	氢键交联 界面高分子交联	比强度 198 (MPa · (Mg · m ⁻³) ⁻¹) 比冲击韧性 67 (kJ · m ⁻² · (Mg · m ⁻³) ⁻¹)
文献[93]	碱溶液刻蚀木屑和秸秆,钙离子交联后热压	自下而上 Hairy-type 颗粒组装	氢键交联 离子交联 分子链缠结	抗弯刚度 170 (MPa) 弯曲模量 10 (GPa)
文献[94]	化学方法混合云母片与木质纤维素,钙离子交联后压缩	自下而上仿贝壳微结构	离子交联	强度 281 (MPa) 刚度 20 (GPa)

力. 在纳米纤维素中, 氢键网络从分子尺度跨越到结构尺度, 不同插层小分子可以与纳米纤维素形成不同类型的化学交联作用, 这些微观界面相互作用会直接影响纳米纤维素序构材料的宏观力学行为, 合理构建界面力学行为和材料微结构之间的多尺度非线性耦合关系是纳米纤维素序构材料多尺度力学研究的关键^[22,58-61,71]. 从微观界面出发, 自下而上地建立纳米纤维素序构材料的多尺度力学模型, 有助于更全面认识不同尺度变形模式背后的物理力学机制和关键影响因素, 对建立纳米纤维素序构材料多尺度构效关系具有重要意义.

如何设计基于纳米纤维素的高性能结构和功能材料仍面临诸多挑战. 在纳米纤维素序构材料中, 界

面与序构在多个尺度上协同发挥作用, 传统力学研究已无法单独构建纳米纤维素序构材料从微纳尺度到宏观尺度的理论框架, 亟需发展新的理论和方法指导以应用需求为导向的纳米纤维素序构材料的高性能优化设计. 多尺度力学模型能够抓住多层次序构材料在不同尺度的关键基本特征, 阐明纳米纤维素本征物性、多尺度界面和有序微结构对材料宏观力学性能的作用规律和调控机理^[102-108]. 因此, 基于多尺度力学模型, 结合实验验证, 探索界面和序构的匹配性设计方法, 建立纳米纤维素序构材料的强韧化设计理论, 对指导以应用需求为背景的宏观尺寸纳米纤维素序构材料的力学设计和综合性能优化有重要价值, 而且有望在保证力学性能需求的前提下实现对纳米纤维

素序构材料进行功能化再设计^[105]. 在宏量尺寸上, 序构设计是纳米纤维素复合材料制备面临的重要技术难题, 而且序构设计通常和界面交联设计相互耦合. 目前, 基于自上而下设计的纳米纤维素序构材料大多依赖于木材(或其他富含纤维素的生物材料)自身的微观结构, 极大地拓展了木材等天然纤维素材料的结构和功能化用途, 但无法对界面和序构进行精细化调控; 而基于自下而上设计的纳米纤维素序构材料可以从界面和序构的多个方面进行设计, 但受原材料、制备工艺、尺寸、微结构等因素的限制^[109], 难以实现低成本大规模的可控制备. 在纳米纤维素序构材料的实验设计中, 应充分结合多尺度力学理论和模型, 从力学上理解材料结构-性能关联和尺寸效应等, 实现从配方式走向理性设计、从小分子调控到微结构组装、从小尺度样品到工程可用的大尺度材料, 着力解决材料设计中的力学-材料-化学-物理多学科交叉共性难题. 相比其他成熟的工业材料, 纤维素材料还处于早期发展阶段, 随着对纳米纤维素物性、材料设计、材料工艺等的深入研究, 纳米纤维素作为高性能可再生天然生物质材料在未来具有更为广阔的应用前景.

致谢

本文工作得到中国科学技术大学青年创新重点基金项目(YD2480002002).

利益冲突

作者声明本文没有利益冲突.

作者信息

宋戎妆, 硕士研究生. 研究方向: 纳米纤维素序构材料力学设计.

侯远震, 博士研究生. 研究方向: 纳米纤维素序构材料力学设计.

何泽洲, 博士后. 研究方向: 微纳结构材料力学行为和设计.

夏骏, 博士后. 研究方向: 非共价界面纳尺度力学行为.

朱银波, 中国科学院青年创新促进会会员. 曾获得 2017 年度中国科学院院长特别奖和 2018 年度中国科学院优秀博士学位论文奖, 入选 2017 年度博士后创新人才支持计划. 研究方向: 微纳结构材料力学行为和设计.

吴恒安, 教授, 博士生导师, 工程科学学院执行院长. 曾获得 2015 年度国家杰出青年科学基金、2017 年度安徽省教学成果特等奖、2018 年度高等教育国家级教学成果二等奖、2020 年度宝钢优秀教师特等奖、2020 年度中国科学院青年科学家国际合作伙伴奖、2021 年度全国徐芝纶力学优秀教师奖, 入选 2015 年度科技部创新人才推进计划中青年科技创新领军人才、2017 年度第三批国家高层次人才特殊支持计划领军人才、2018 年度安徽省教学名师. 研究领域为: 微纳结构材料力学行为和设计、固液界面微力学与限域传质、计算力学方法及工程应用.

参考文献

- [1] Rochman C M, Browne M A, Halpern B S, et al. Classify plastic waste as hazardous. *Nature*, 2013, 494 (7436): 169–171.
- [2] Uhrin A V, Schellinger J. Marine debris impacts to a tidal fringing-marsh in North Carolina. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(12): 2605–2610.
- [3] Browne M A, Dissanayake A, Galloway T S, et al. Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.). *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 5026–5031.
- [4] Lithner D, Larsson A, Dave G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(18): 3309–3324.
- [5] Teuten E L, Saquing J M, Knappe D R U, et al. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, 2009, 364 (1526): 2027–2045.
- [6] Browne M A, Crump P, Niven S J, et al. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (21): 9175–9179.
- [7] Pauly J L, Stegmeier S J, Allaart H A, et al. Inhaled cellulosic and plastic fibers found in human lung tissue. *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, 1998, 7 (5): 419–428.
- [8] Mettang T, Thomas S, Kiefer T, et al. Uraemic pruritus and exposure to di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in haemodialysis patients. *Nephrology Dialysis Transplantation*, 1996, 11(12): 2439–2443.
- [9] Mohanty A K, Vivekanandhan S, Pin J M, et al. Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations. *Science*, 2018, 362(6414): 536–542.
- [10] Moon R J, Martini A, Nairn J, et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40 (7): 3941–3994.
- [11] Xu Z P, Zheng Q S. Micro- and nano- mechanics in China: A brief review of recent progress and perspectives. *Science China-Physics Mechanics & Astronomy*, 2018, 61 (7): 18–31.
- [12] Zhu H L, Luo W, Ciesielski P N, et al. Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications. *Chemical Reviews*, 2016, 116(16): 9305–9374.
- [13] Mayer G. Rigid biological systems as models for synthetic composites. *Science*, 2005, 310(5751): 1144–1147.
- [14] FRatzl P, Weinkamer R. Nature's hierarchical materials. *Progress in Materials Science*, 2007, 52(8): 1263–1334.

- [15] Barthelat F. Biomimetics for next generation materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A, Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2007, 365(1861): 2907–2919.
- [16] Chen P Y, Lin A Y M, Lin Y S, et al. Structure and mechanical properties of selected biological materials. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2008, 1(3): 208–226.
- [17] Espinosa H D, Rim J E, Barthelat F, et al. Merger of structure and material in nacre and bone - Perspectives on *de novo* biomimetic materials. *Progress in Materials Science*, 2009, 54(8): 1059–1100.
- [18] Duan bo, Tu H, Zhang Lina. Material research progress of the sustainable polymer-cellulose. *Acta Polymerica Sinica*, 2020, 51(1): 66–86 (Chinese).
- [19] Favier V, Canova G R, Cavaille J Y, et al. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymers for Advanced Technologies*, 1995, 6(5): 351–355.
- [20] Wu Z Y, Liang H W, Chen L F, et al. Bacterial cellulose: A robust platform for design of three dimensional carbon-based functional nanomaterials. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 96–105.
- [21] Nardecchia S, Carriazo D, Ferrer M L, et al. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: Synthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(2): 794–830.
- [22] Biener J, Stadermann M, Suss M, et al. Advanced carbon aerogels for energy applications. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 656–667.
- [23] Chabot V, Higgins D, Yu A P, et al. A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(5): 1564–1596.
- [24] Huang Y, Zhu C L, Yang J Z, et al. Recent advances in bacterial cellulose. *Cellulose*, 2014, 21(1): 1–30.
- [25] Hu W L, Chen S Y, Yang J X, et al. Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 1043–1060.
- [26] Ansell M P. Wood microstructure - A cellular composite. *Wood Composites*. Woodhead Publishing, 2015: 3–26.
- [27] Salmén L. Wood cell wall structure and organisation in relation to mechanics. *Plant Biomechanics*. Springer, 2018: 3–19.
- [28] Li T, Zhang X, Lacey S D, et al. Cellulose ionic conductors with high differential thermal voltage for low-grade heat harvesting. *Nature Materials*, 2019, 18(6): 608–613.
- [29] Martin-Martinez F J. Designing nanocellulose materials from the molecular scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(28): 7174–7175.
- [30] Hou Y, Guan Q F, Xia J, et al. Strengthening and toughening hierarchical nanocellulose via humidity-mediated interface. *ACS Nano*, 2021, 15(1): 1310–1320.
- [31] Meng Q H, Wang T J. Mechanics of strong and tough cellulose nanopaper. *Applied Mechanics Reviews*, 2019, 71(4): 040801.
- [32] Dufresne A, Cavaille J Y, Vignon M R. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64(6): 1185–1194.
- [33] Taniguchi T, Okamura K. New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer International*, 1998, 47(3): 291–294.
- [34] Revol J F, Bradford H, Giasson J, et al. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1992, 14(3): 170–172.
- [35] 王莎. 高性能纤维素材料的构建与性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2018.
- [36] Osullivan A C. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 1997, 4(3): 173–207.
- [37] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2005, 44(22): 3358–3393.
- [38] Ishikawa A, Okano T, Sugiyama J. Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, III and IVI. *Polymer*, 1997, 38(2): 463–468.
- [39] Koyama M, Sugiyama J, Itoh T. Systematic survey on crystalline features of algal celluloses. *Cellulose*, 1997, 4(2): 147–160.
- [40] Horikawa Y, Sugiyama J. Localization of crystalline allomorphs in cellulose microfibril. *Biomacromolecules*, 2009, 10(8): 2235–2239.
- [41] Moon R J, Martini A, Nairn J, et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 3941–3994.
- [42] Imai T, Putaux J L, Sugiyama J. Geometric phase analysis of lattice images from algal cellulose microfibrils. *Polymer*, 2003, 44(6): 1871–1879.
- [43] Duan B, Chang C Y, Ding B B, et al. High strength films with gas-barrier fabricated from chitin solution dissolved at low temperature. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(5): 1867–1874.
- [44] Lani N S, Ngadi N, Johari A, et al. Isolation, characterization, and application of nanocellulose from oil palm empty fruit bunch fiber as nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2014: 702538.
- [45] Bacakova L, Pajorova J, Bacakova M, et al. Versatile application of nanocellulose: From industry to skin tissue engineering and wound healing. *Nanomaterials*, 2019, 9(2): 164.
- [46] Abitbol T, Rivkin A, Cao Y F, et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, 39: 76–88.
- [47] Naz S, Ali J S, Zia M. Nanocellulose isolation characterization and applications: A journey from non-remedial to biomedical claims. *Bio-Design and Manufacturing*, 2019, 2(3): 187–212.
- [48] Trache D, Tarchoun A F, Derradji M, et al. Nanocellulose: From fundamentals to advanced

- applications. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 33.
- [49] Guo A F, Sun Z H, Sathitsuksanoh N, et al. A review on the application of nanocellulose in cementitious materials. *Nanomaterials*, 2020, 10(12): 2476.
- [50] Martin-Martinez F J, Jin K, Barreiro D L, et al. The rise of hierarchical nanostructured materials from renewable sources: learning from nature. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 7425–7433.
- [51] Djahedi C, Berglund L A, Wohler J. Molecular deformation mechanisms in cellulose allomorphs and the role of hydrogen bonds. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 130: 175–182.
- [52] Hofstetter K, Hinterstoisser B, Salmen L. Moisture uptake in native cellulose—The roles of different hydrogen bonds: a dynamic FT-IR study using Deuterium exchange. *Cellulose*, 2006, 13(2): 131–145.
- [53] Nishiyama Y, Langan P, Wada M, et al. Looking at hydrogen bonds in cellulose. *Acta Crystallographica Section D-Biological Crystallography*, 2010, 66: 1172–1177.
- [54] Djahedi C, Bergenstrahle-Wohler M, Berglund L A, et al. Role of hydrogen bonding in cellulose deformation: the leverage effect analyzed by molecular modeling. *Cellulose*, 2016, 23(4): 2315–2323.
- [55] Kovalenko V I. Crystalline cellulose: Structure and hydrogen bonds. *Russian Chemical Reviews*, 2010, 79(3): 231–241.
- [56] Kondo T. Hydrogen bonds in regioselectively substituted cellulose derivatives. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1994, 32(7): 1229–1236.
- [57] Roig F, Dantras E, Dandurand J, et al. Influence of hydrogen bonds on glass transition and dielectric relaxations of cellulose. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2011, 44(4): 045403.
- [58] Hou Y, He Z, Zhu Y, et al. Intrinsic kink deformation in nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118578.
- [59] Ciesielski P N, Wagner R, Bharadwaj V S, et al. Nanomechanics of cellulose deformation reveal molecular defects that facilitate natural deconstruction. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(20): 9825–9830.
- [60] Bu L, Himmel M E, Crowley M F. The molecular origins of twist in cellulose I-beta. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 125: 146–152.
- [61] Dumitrica T. Intrinsic twist in Ibeta cellulose microfibrils by tight-binding objective boundary calculations. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 230: 115624.
- [62] Anggara K, Zhu Y, Fittolani G, et al. Identifying the origin of local flexibility in a carbohydrate polymer. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(23): e2102168118.
- [63] Zhao D Q, Deng Y, Han D L, et al. Exploring structural variations of hydrogen-bonding patterns in cellulose during mechanical pulp refining of tobacco stems. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 204: 247–254.
- [64] Kamide K, Okajima K, Kowsaka K. Dissolution of natural cellulose into aqueous alkali solution—Role of super-molecular structure of cellulose. *Polymer Journal*, 1992, 24(1): 71–86.
- [65] Chundawat S P S, Bellesia G, Uppugundla N, et al. Restructuring the crystalline cellulose hydrogen bond network enhances its depolymerization rate. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(29): 11163–11174.
- [66] Hosoya T, Sakaki S. Levoglucosan formation from crystalline cellulose: Importance of a hydrogen bonding network in the reaction. *Chemsuschem*, 2013, 6(12): 2356–2368.
- [67] Sinko R, Keten S. Traction-separation laws and stick-slip shear phenomenon of interfaces between cellulose nanocrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2015, 78: 526–539.
- [68] 何泽洲. 非共价界面层状纳米复合材料的尺度力学与设计[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [69] He Z Z, Zhu Y B, Xia J, et al. Optimization design on simultaneously strengthening and toughening graphene-based nacre-like materials through noncovalent interaction. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2019, 133: 103706.
- [70] Zhu H L, Zhu S Z, Jia Z, et al. Anomalous scaling law of strength and toughness of cellulose nanopaper. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(29): 8971–8976.
- [71] Barthelat F, Yin Z, Buehler M J. Structure and mechanics of interfaces in biological materials. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(4): 1–16.
- [72] Dastjerdi A K, Rabiei R, Barthelat F. The weak interfaces within tough natural composites; Experiments on three types of nacre. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2013, 19: 50–60.
- [73] Cox H L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials *British Journal of Applied Physics*. *British Journal of Applied Physics*, 1952, 3(3): 72–79.
- [74] He Z Z, Zhu Y B, Wu H G. Edge effect on interlayer shear in multilayer two-dimensional material assemblies. *International Journal of Solids and Structures*, 2020, 204: 128–137.
- [75] He Z Z, Zhu Y B, Wu H A. A universal mechanical framework for noncovalent interface in laminated nanocomposites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2022, 158: 104560.
- [76] Meng Q H, Shi X H. A microstructure-based constitutive model of anisotropic cellulose nanopaper with aligned nanofibers. *Extreme Mechanics Letters*, 2021, 43: 101158.
- [77] Mittal N, Ansari F, Gowda V K, et al. Multiscale control of nanocellulose assembly; Transferring remarkable nanoscale fibril mechanics to macroscale fibers. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 6378–6388.
- [78] Meng Q H, Li B, Li T, et al. A multiscale crack-bridging model of cellulose nanopaper. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2017, 103: 22–39.
- [79] Meng Q H, Li B, Li T, et al. Effects of nanofiber orientations on the fracture toughness of cellulose nanopaper. *Engineering Fracture Mechanics*, 2018, 194: 350–361.
- [80] Suksangpanya N, Yaraghi N A, Kisailus D, et al.

- Twisting cracks in Bouligand structures. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, 76: 38–57.
- [81] Song Z Q, Ni Y, Cai S Q. Fracture modes and hybrid toughening mechanisms in oscillated/twisted plywood structure. *Acta Biomaterialia*, 2019, 91: 284–293.
- [82] Hou Y Z, Guan Q F, Xia J, et al. Strengthening and toughening hierarchical nanocellulose via humidity-mediated interface. *ACS Nano*, 2021, 15 (1): 1310–1320.
- [83] Wang S, Jiang F, Xu X, et al. Super-strong, super-stiff macrofibers with aligned, long bacterial cellulose nanofibers. *Advanced Materials*, 2017, 29 (35): 1702498.
- [84] Jia C, Chen C, Kuang Y, et al. From wood to textiles: Top-down assembly of aligned cellulose nanofibers. *Advanced Materials*, 2018, 30(30): e1801347.
- [85] Gao H-L, Zhao R, Cui C, et al. Bioinspired hierarchical helical nanocomposite macrofibers based on bacterial cellulose nanofibers. *National Science Review*, 2020, 7 (1): 73–83.
- [86] Mittal N, Benselfelt T, Ansari F, et al. Ion-specific assembly of strong, tough, and stiff biofibers. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(51): 18562–18569.
- [87] Wang S, Li T, Chen C, et al. Transparent, anisotropic biofilm with aligned bacterial cellulose nanofibers. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(24): 1707491.
- [88] Ye D, Lei X, Li T, et al. Ultrahigh tough, super clear, and highly anisotropic nanofiber-structured regenerated cellulose films. *ACS Nano*, 2019, 13(4): 4843–4853.
- [89] Chen F, Xiang W, Sawada D, et al. Exploring large ductility in cellulose nanopaper combining high toughness and strength. *ACS Nano*, 2020, 14(9): 11150–11159.
- [90] Zhou Y, Chen C, Zhu S, et al. A printed, recyclable, ultra-strong, and ultra-tough graphite structural material. *Materials Today*, 2019, 30: 17–25.
- [91] Song J, Chen C, Zhu S, et al. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material. *Nature*, 2018, 554(7691): 224–228.
- [92] Guan Q F, Yang H B, Han Z M, et al. Lightweight, tough, and sustainable cellulose nanofiber-derived bulk structural materials with low thermal expansion coefficient. *Science Advances*, 2020, 6(18): eaaz1114.
- [93] Guan Q F, Han Z-M, Yang H-B, et al. Regenerated isotropic wood. *National Science Review*, 2021, 8(7): 132–140.
- [94] Guan Q F, Yang H B, Han Z M, et al. An all-natural bioinspired structural material for plastic replacement. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5401.
- [95] Xiao S, Chen C, Xia Q, et al. Lightweight, strong, moldable wood via cell wall engineering as a sustainable structural material. *Science*, 2021, 374 (6566): 465–471.
- [96] Yang C, Wu Q, Xie W, et al. Copper-coordinated cellulose ion conductors for solid-state batteries. *Nature*, 2021, 598(7882): 590–596.
- [97] Chen C, Song J, Cheng J, et al. Highly elastic hydrated cellulosic materials with durable compressibility and tunable conductivity. *ACS nano*, 2020, 14(12): 16723–16734.
- [98] Li T, Zhai Y, He S M, et al. A radiative cooling structural material. *Science*, 2019, 364 (6442): 760–763.
- [99] Kuang Y, Chen C, He S, et al. A high-performance self-regenerating solar evaporator for continuous water desalination. *Advanced Materials*, 2019, 31 (23): e1900498.
- [100] Zhu M, Song J, Li T, et al. Highly anisotropic, highly transparent wood composites. *Advanced Materials*, 2016, 28(26): 5181–5187.
- [101] Mi R, Chen C, Keplinger T, et al. Scalable aesthetic transparent wood for energy efficient buildings. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1–9.
- [102] Ray U, Zhu S Z, Pang Z Q, et al. Mechanics design in cellulose-enabled high-performance functional materials. *Advanced Materials*, 2021, 33(28): 2002504.
- [103] Paakko M, Ankerfors M, Kosonen H, et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 2007, 8(6): 1934–1941.
- [104] Fang Z Q, Li B, Liu Y, et al. Critical role of degree of polymerization of cellulose in super-strong nanocellulose films. *Matter*, 2020, 2(4): 1000–1014.
- [105] Henriksson M, Berglund L A, Isaksson P, et al. Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules*, 2008, 9(6): 1579–1585.
- [106] Galland S, Berthold F, Prakobna K, et al. Holocellulose nanofibers of high molar mass and small diameter for high-strength nanopaper. *Biomacromolecules*, 2015, 16 (8): 2427–2435.
- [107] Ozkan M, Borghei M, Karakoc A, et al. Films based on crosslinked TEMPO-oxidized cellulose and predictive analysis via machine learning. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 1–9.
- [108] Ozkan M, Karakoc A, Borghei M, et al. Machine learning assisted design of Tailor-made nanocellulose films: A combination of experimental and computational studies. *Polymer Composites*, 2019, 40 (10): 4013–4022.
- [109] Lamm M E, Li K, Qian J, et al. Recent advances in functional materials through cellulose nanofiber templating. *Advanced Materials*, 2021, 33 (12): 2005538.

Research progress of interfacial mechanical behavior and design of nanocellulose-based sequentially architected materials

SONG Rongzhuang^{1,2}, HOU Yuanzhen^{1,2}, HE Zezhou^{1,2},
XIA Jun^{1,2}, ZHU Yinbo^{1,2*}, WU Hengan^{1,2}

1. Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;

2. CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China

* Corresponding author. E-mail: zhuyinbo@ustc.edu.cn

Abstract: Nanocellulose exhibits superior mechanical properties and is a renewable natural biomass material. Nanocellulose-based sequentially architected materials are expected to become a new generation of environment-friendly high-performance structural and functional materials leading sustainable development. The construction of reasonable multiscale nonlinear coupling relationship between interfacial mechanical behavior and material microstructure is pivotal to the strengthening-toughening design of nanocellulose-based materials. Recent research progress of interfacial mechanical behavior and design of nanocellulose-based sequentially architected materials was reviewed here. The interfacial hydrogen-bonding behavior, multiscale interfacial mechanics, and some design cases of interfaces and microstructures were discussed. At last, the summary and perspective of key points in this field were given. This paper would aim to provide new perspectives for the design and preparation of high-performance nanocellulose-based sequentially architected materials based on micro-nano mechanics and multiscale mechanics.

Keywords: nanocellulose; multiscale mechanics; hydrogen bonds; interface; ordered microstructure; material design

(Continued from p. 724)

不稳定传输中受损视频的低延迟修复方法

魏侯童¹, 鲍秉坤², 张子祺³, 朱进^{1*}

1. 中国科学技术大学自动化系, 安徽合肥 230027;

2. 南京邮电大学通信与信息工程学院, 江苏南京 210003;

3. 声网公司, 上海 200082

* 通讯作者. E-mail: jinzhu@ustc.edu.cn

摘要: 视频流量已逐渐成为移动流量的重要组成部分, 而不稳定传输中的视频缺损却仍然是一个亟待解决的问题. 这种类型的视频缺损往往带有完全随机的特性, 很难对其进行低延迟并且高精度的修复. 我们率先关注了该不稳定传输中视频修复的任务, 并提出了一种低延迟的视频修复方法, 该方法包括两个阶段: 在粗略修复阶段, 先从参考帧中提取受损的二维光流图, 再建立线性预测模型, 根据运动在时间维度的连续性, 来对受损帧进行初步的粗略修复. 在精细修复阶段, 提出了一个部分卷积神经网络(PCFC-Net), 用于对所有参考信息进行综合并计算精细修复的结果. 与基线相比, 该方法在 DAVIS 数据集上的参考帧等待时间大大减少, 同时 PSNR 和 SSIM 也提高了 4.0% ~ 12.7%.

关键词: 视频修复; 不稳定传输; 部分卷积神经网络; 线性预测