

韧皮纤维的层级结构及其力学行为研究进展

陈冰炜 阚玉娜 翟胜丞 潘明珠 王新洲 梅长彤

Research progress on the hierarchical structure and mechanical behaviors of phloem fibers

CHEN Bingwei, KAN Yu' na, ZHAI Shengcheng, PAN Mingzhu, WANG Xinzhou, MEI Changtong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220512.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

加捻植物纤维增强树脂基复合材料偏轴拉伸非线性多层次角度融合建模

Modeling the off-axis tensile nonlinearity of twisted plant fiber reinforced composites fused with hierarchical angles
复合材料学报. 2018, 35(8): 2103–2109 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171206.002>

载Ag改性桑枝韧皮纤维素/聚乙烯醇复合膜的制备及表征

Preparation and characterization of Ag-carried tetracycline-mulberry bast carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol composite films
复合材料学报. 2019, 36(11): 2502–2508 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190412.003>

三维角联锁机织铝基复合材料面内拉伸力学行为与失效机制

Mechanical behavior and failure mechanism of the 3D angle interlocking woven reinforced aluminum matrix composites under in-plane tensile loading
复合材料学报. 2021, 38(9): 2997–3007 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.007>

基于分子动力学模拟的铜锆晶体/非晶双相纳米复合材料力学行为

Mechanical behavior of copper-zirconium crystal/amorphous dual-phase nanocomposite based on molecular dynamics simulation
复合材料学报. 2021, 38(12): 4239–4246 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210223.001>

珍珠母及其仿生复合材料力学行为的研究进展

Recent progress on mechanical behaviors of nacre and its bio-inspired composites
复合材料学报. 2021, 38(3): 641–667 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201208.002>

基于分层损伤分析的碳纤维增强树脂复合材料-金属传动轴扭转性能

Torsion properties of carbon fiber reinforced polymer composite-metal transmission shaft based on delamination damage analysis
复合材料学报. 2021, 38(5): 1476–1486 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200723.005>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220512.004

韧皮纤维的层级结构及其力学行为研究进展



分享本文

陈冰炜, 阚玉娜, 翟胜丞*, 潘明珠, 王新洲, 梅长彤*

(南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘要: 韧皮纤维是一种重要的非木质植物纤维, 具有较好的力学性能和环境友好性, 被广泛用于增强复合材料。在韧皮纤维细胞壁中, 螺旋结构的纤维素被半纤维素、果胶、木质素等无定形基质聚合物包裹。随着纤维素微纤丝角度变化, 形成了多薄层/壁层的细胞壁结构。这种不同层级细胞壁的组装构筑, 对于韧皮纤维力学性能的产生与力学行为的表现均具有重要影响。本文总结了以麻为代表的韧皮纤维在组织层级、细胞层级、细胞壁层级及分子层级的结构特点; 重点分析了不同微观尺度的构造特征对单轴拉伸过程中纤维力学行为的影响; 最后对韧皮纤维层级结构与力学行为研究存在的问题及未来发展方向提出了建议和展望, 以期韧皮纤维的利用及多尺度仿生结构的构建提供新思路。

关键词: 韧皮纤维; 细胞壁; 断裂失效; 结晶纤维素; 力学行为; 植物纤维

中图分类号: TB332; TS721

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2023)01-0038-13

Research progress on the hierarchical structure and mechanical behaviors of phloem fibers

CHEN Bingwei, KAN Yu'na, ZHAI Shengcheng*, PAN Mingzhu, WANG Xinzhou, MEI Changtong*
(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Phloem fiber (or Bast fiber), a kind of non-woody plant fiber, is widely used to reinforce composites due to its good mechanical properties and eco-friendliness. In the cell wall of phloem fiber, abundant cellulose microfibrils with the helical structure are embedded in an amorphous matrix composed of hemicellulose, pectin, and lignin. The variation of the cellulose microfibril angle forms a highly ordered hierarchical structure of the cell wall. The assembly structure and compositions at different scales are of great significance for mechanisms and principles of the excellent mechanical performance of phloem fiber. This work summarized the structural characteristics of phloem fibers represented by hemp and flax at the tissue level, cell wall level, ultrastructural level, and molecular level. The emphasis was focused on the underlying interactions at different levels which generated the special mechanical behavior of the phloem fibers during the axial stretching process. Finally, the existing problems were pointed out, and the development trends of future research were prospected. The extracted concepts may provide new ideas for improving the utilization of phloem fiber and serve as inspiration for biomimetic applications.

Keywords: bast fiber; cell wall; fracture failure; crystalline cellulose; mechanical behavior; plant fiber

近年来, 在倡导绿色经济发展理念的推动下, 天然植物纤维因其力学性能优异与可再生的特点, 被广泛用于制备生物质复合材料^[1-2]。在天然植物

系统中, 纤维是植物机械组织的主要细胞类型, 为不同器官和整个植物机体提供机械支撑^[3-4]。植物在生长过程中为响应环境刺激, 会在不同层级

收稿日期: 2022-03-22; 修回日期: 2022-04-21; 录用日期: 2022-05-04; 网络首发时间: 2022-05-12 17:47:32

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220512.004>

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (31400496); 江苏省自然科学基金青年项目 (BK20140981); 南京林业大学“一流学科”建设经费 (PNFD) National Natural Science Foundation of China (31400496); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20140981); Project Funded by the National First-class Disciplines (PNFD)

通信作者: 翟胜丞, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物质材料微观结构与细观力学 E-mail: zhais@njfu.edu.cn;

梅长彤, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为木质及生物质复合材料 E-mail: mei@njfu.edu.cn

引用格式: 陈冰炜, 阚玉娜, 翟胜丞, 等. 韧皮纤维的层级结构及其力学行为研究进展 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(1): 38-50.

CHEN Bingwei, KAN Yu'na, ZHAI Shengcheng, et al. Research progress on the hierarchical structure and mechanical behaviors of phloem fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(1): 38-50(in Chinese).

上产生不同的适应性参数,例如组织类型、细胞几何形状、细胞壁厚度、细胞壁内微纤维的取向及单一壁层的化学成分与分子结构^[5-6]。这些跨越不同尺度复杂又巧妙的结构相互影响、协同作用,共同决定了植物纤维本身的力学性能与力学行为^[7],也进一步影响植物纤维后期的加工与利用。

韧皮纤维 (Bast fiber 或 Phloem fiber) 是一种重要的天然植物纤维,密度较小,常具有优于木质纤维的比强度和比模量^[8]。韧皮纤维主要存在于乔木、灌木、草类或藤本植物树皮的韧皮部中。常见的商用韧皮纤维可分为两大类:一类主要来自草本纤维作物的茎皮,如大麻 (Hemp, *Cannabis sativa*)、亚麻 (Flax, *Linum usitatissimum*)、洋麻 (Kenaf, *Hibiscus cannabinus*)、苧麻 (Ramine, *Boehmeria nivea*); 另一类主要存在于木本植物幼茎或嫩枝的树皮中^[3-4],如桑 (*Morus spp.*)、构 (*Broussonetia spp.*)、青檀 (*Pteroceltis tatarinowii*) 等。本文综述了韧皮纤维的层级结构特征,阐明不同尺度结构特征对纤维力学行为的影响,提供了连接韧皮纤维宏观特性与微观结构之间的关键信息,也为多层次生物基

复合材料、依此结构为启发的仿生材料的制备与优化提供思路^[9-11]。

1 韧皮纤维的多尺度结构

不同植物原料的植株 (Plant) 结构差异较大,如图 1(a)~1(d) 所示。草本作物茎秆直径较小、组织结构简单,由内到外依次为髓、木质部、形成层、韧皮部和表皮 (图 1(a) 和图 1(b))。其韧皮部主要由韧皮纤维与薄壁细胞构成,杂细胞少、纤维组织含量高。木本植物茎干主要由树皮、形成层、木质部组成,树皮结构较草本作物复杂。以三年生青檀幼茎为例 (图 1(c) 和图 1(d)), 其树皮由周皮、木栓层、初生韧皮部与次生韧皮部组成。树皮中除韧皮纤维外,还含有如木栓细胞、韧皮射线、筛胞、晶体等大量杂细胞,因此木本植物树皮中的韧皮纤维提取率常低于草本作物。

在组织 (Tissue) 层级上,韧皮纤维属于提供力学支撑作用的厚壁组织。根据其分生来源可分为初生韧皮纤维与次生韧皮纤维,分别由原始形成层和维管形成层分生形成。韧皮纤维细胞通过果胶轴向搭接或侧向转接形成纤维束,纤维束之

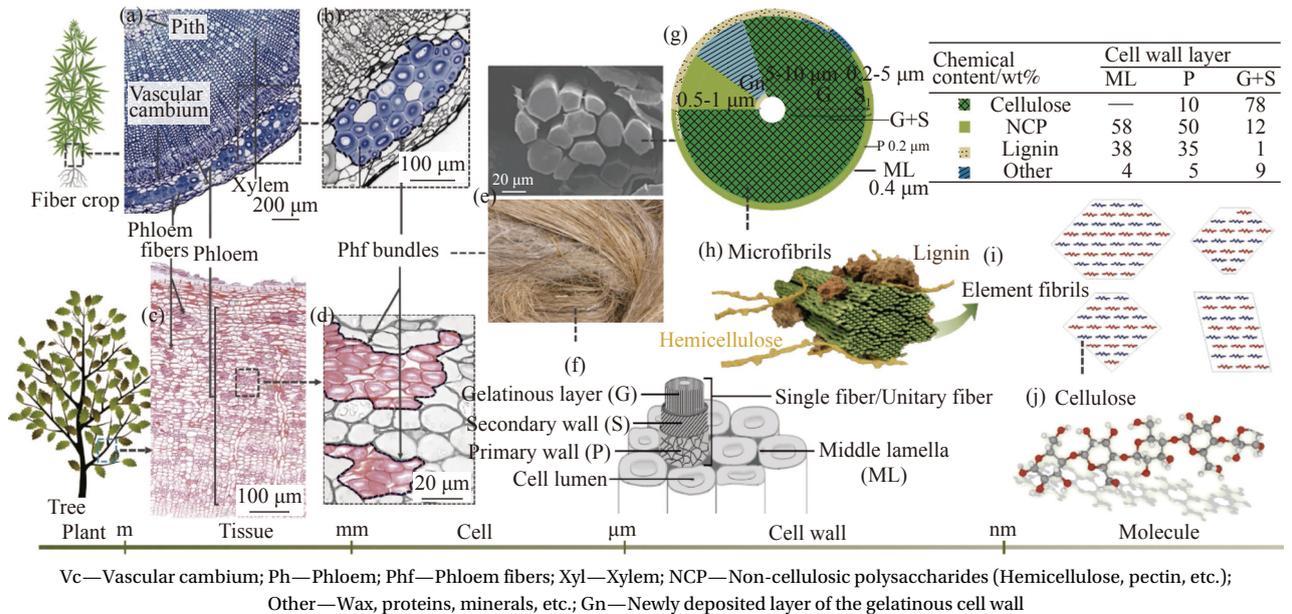


图 1 不同植物来源韧皮纤维的多层级结构示意图: ((a)、(b)) 成熟亚麻茎秆横截面显微构造及局部放大图^[2]; ((c)、(d)) 青檀幼茎树皮横截面显微构造及局部放大图 (未发表图片); (e) 亚麻纤维束及其横断面 SEM 图像^[14]; (f) 纤维束与细胞壁模型; (g) 亚麻单根纤维横截面示意图, 细胞壁层厚度和不同化学成分的相对含量; (h)-(j) 微纤丝、基元纤丝、纤维素示意图

Fig. 1 Hierarchical structure of the different phloem fibers: ((a), (b)) Anatomical structure of the mature flax and the magnified view of the fiber bundles^[2]; ((c), (d)) Anatomical structure of the juvenile bark of the wingceltis (*P. tatarinowii*) and the magnified view of the fiber bundles (unpublished images); (e) Flax fiber bundles and SEM image of the transverse section^[14]; (f) Schematic of fiber bundles and the cell wall of the single phloem fiber; (g) Relative chemical content of different cell wall compositions in the flax cell wall, with marks about the thickness of different cell wall layers; (h)-(j) Schematic of microfibrils, element fibrils, and cellulose molecular chain

间分布着大量薄壁细胞、筛胞、伴胞等^[3]。研究表明, 成熟大麻同时含有初生与次生韧皮纤维, 而成熟亚麻仅含有初生韧皮纤维^[12]。对于多年生木本植物, 初生韧皮纤维靠近外皮/周皮。由于植物径生长, 初生韧皮纤维易随周皮一起剥落。因此, 使用幼龄树枝、嫩茎能在一定程度上避免, 由于树木生长导致的韧皮纤维提取率过低。

在细胞 (Cell) 水平及细胞壁层级上, 韧皮纤维壁层结构如图 1(f) 所示, 通常由胞间层 (Middle lamella, ML)、初生壁 (Primary wall, P)、次生壁 (Secondary wall, S) 组成, 并且在 S 层内侧还存在类似应拉木纤维的胶质层 (Gelatinous layer, G)^[3-4]。韧皮纤维细胞壁较厚, 以亚麻为例, 其纤维双壁厚约为 6.6~27 μm , 腔径为 4.4~21 μm , 如图 1(g) 所示。

在分子 (Molecule) 水平上, 韧皮纤维细胞壁主要由纤维素、半纤维素、木质素、果胶组成。尽管不同植物来源韧皮纤维细胞壁的组成物质含量差距较大, 但纤维素仍是韧皮纤维细胞壁的主要组成成分 (图 1(g))。纤维素是由大量 D-葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键构成的链状分子。前人研究提出, 18 条、24 条或 36 条纤维素分子链相互连接构成了基元纤丝, 基元纤丝进一步聚集形成了微纤丝^[13], 如图 1(h)~1(j) 所示。微纤丝构成了细胞壁的多糖骨架, 微纤丝的取向与纤维素结晶结构都会对纤维的力学性能产生重要影响; 2.2 节与 2.3 节将就此进一步阐述。

2 微尺度结构特征对韧皮纤维力学行为的影响

2.1 韧皮纤维的细胞形态特征

生长应力、环境作用及提取过程中的物理、化学、生物处理, 都可能导致韧皮纤维表面或内部产生“缺陷” (Defects)。从材料力学角度, 缺陷常会降低纤维的拉伸强度^[15], 并且可能导致拉伸时, 裂纹在基体相与纤维的界面间迅速产生并扩展^[16]。Richely 等^[1]在其最新发表的综述中, 将韧皮纤维中的“缺陷”分为“材料的不连续性” (Material discontinuity) 和“存在不均匀性” (Presence of inhomogeneity) 这两类, 如图 2(a) 所示。其中, 不连续性缺陷指纤维束表面附着杂质 (Surface impurities)、微裂纹 (Cracks) 和纤维的层间分离 (Interlaminar decohesion)。不均匀性缺陷可分为位错 (Dislocations)^[17], 如节结 (Node)、鳞片 (Scale)、扭结 (Kink), 及形态缺陷 (Morpho-

logical defect), 如纤维扭曲 (Twisting)、细胞壁塌陷 (Collapse) 等。研究者发现, 位错缺陷是细胞壁内纤维素的区域性无序排列造成的, 并且可以贯穿整个细胞壁及相邻纤维, 形成较大的横向扭结带^[18], 如图 2(b) 和图 2(c) 所示。Thygesen 等^[19]观察到经过拉伸试验后, 大麻纤维细胞壁上的位错在短时间内会被消除, 位错缺陷的数量对于大麻韧皮纤维刚度的影响并不明显。根据纤维的断裂情况, 推测裂纹在某一位错缺陷处萌生, 随后并不会沿着位错方向持续发生横向扩展, 而是沿着纤维轴进行纵向传播, 导致细胞壁不同壁层间的剪切破坏。Aslan 等^[20]对亚麻韧皮纤维的断裂行为进行了观察, 进一步证实了这一假设。如图 2(d) 和图 2(e) 所示, 裂纹可能萌生于纤维的横向位错缺陷, 并导致部分韧皮纤维沿着横切面发生了横向脆性断裂; 随后裂纹沿细胞壁内部进行纵向传递, 直到下一个内部缺陷处或纤维间最薄弱区域, 最终发生完全断裂。韧皮纤维断裂面显示相互分离的不同壁层 (薄层), 并且纤维断面末端出现分丝帚化。前人研究者还指出, 韧皮纤维细胞壁的这种“先横向、后纵向”的裂纹扩展方式, 是由细胞壁的天然缺陷和各向异性共同造成的^[20]。因此, 韧皮纤维细胞壁中缺陷的尺寸、数量、分布都将影响韧皮纤维的拉伸强度、断裂行为, 也增加了纤维拉伸强度的不稳定性。

植物韧皮纤维的长度、宽度、双壁厚、壁腔比等形态学几何参数, 对其力学性能也有影响。一些研究表明, 单根纤维的拉伸性能与对应纤维的直径有关^[21-23]。对比同种植物来源的韧皮纤维, 直径越小的单根纤维可能具有更大的拉伸强度与弹性模量。Placet 等^[21]利用 3D 弹性理论对大麻纤维进行建模, 结果显示对于直径恒定的纤维, 细胞腔直径增大则纤维拉弹模量减小, 因为此时实际起到力学支撑作用的细胞壁面积占比下降。此外, 纤维长度或直径增加也意味着缺陷存在概率与数量的增加, 进而导致纤维因缺陷过早断裂失效^[24]。

2.2 韧皮纤维的细胞壁构造特征

2.2.1 细胞壁的壁层结构

国内外研究者们已经对草本纤维作物大麻^[12,25-26]、亚麻^[27-28]、洋麻^[29]、苧麻^[30]的韧皮纤维细胞壁结构进行了大量研究。以亚麻韧皮纤维细胞壁为例, 如图 3(a) 和图 3(b) 所示, 原子力显微镜下其呈现

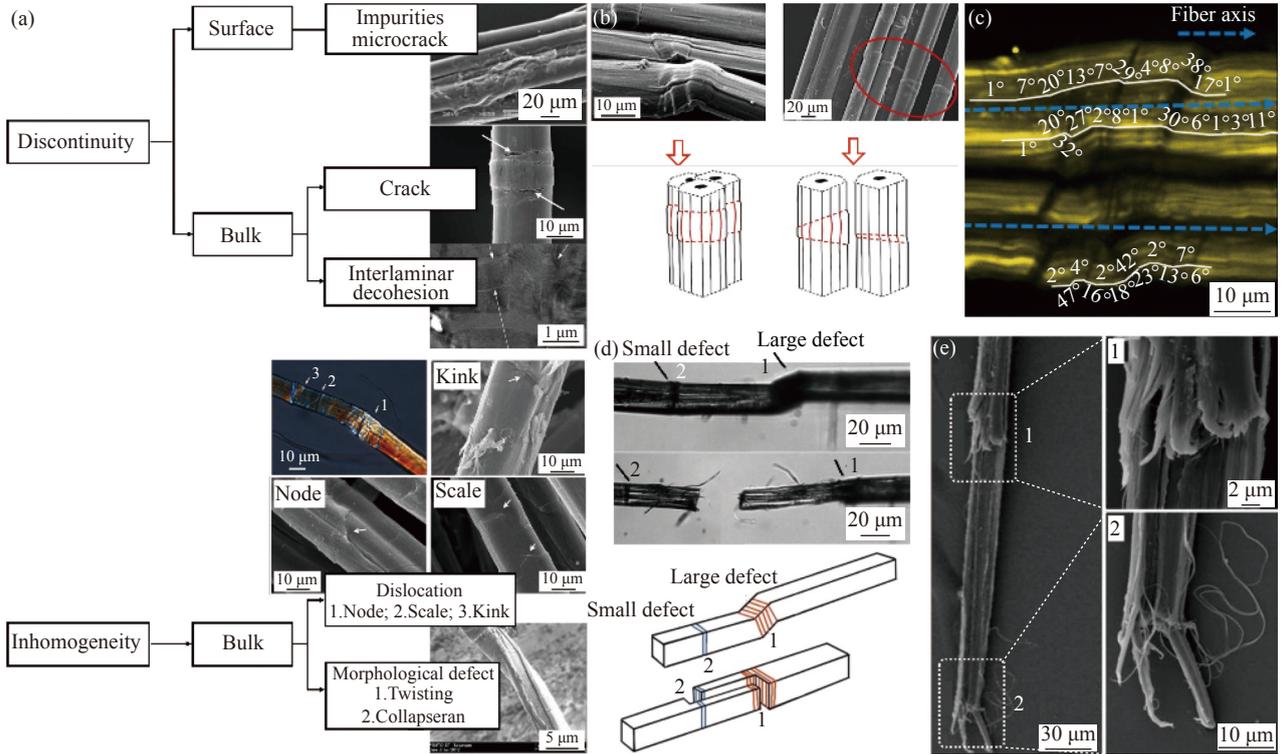


图2 韧皮纤维的多种缺陷及位错对断裂行为的影响: (a) 韧皮纤维中的缺陷可以分为两大类, 即表面或整体的“不连续性”和“不均匀性”, 如表面杂质、裂纹、层间分离、位错和扭曲^[1]; ((b)、(c)) 亚麻纤维束扭转结带的电镜图及二次谐波成像图^[18]; ((d)、(e)) 亚麻的断裂行为, 裂纹由表面大缺陷开始沿纤维纵向扩展, 断面出现分丝化^[20]

Fig. 2 Different defects present in the phloem fibers and the influence of dislocation on the fracture: (a) Schematic illustration of different kinds of defects present in plant fibers divided between discontinuities and inhomogeneities at the surface or in bulk: Surface impurities, cracks, interlaminar decohesion, dislocations, and twisting^[1]; ((b), (c)) SEM images and SHG images of kink-band regions in flax fibers^[18]; ((d), (e)) Fracture behavior of a flax fiber, the cracks started from surface defects, extended longitudinally along the fiber, and the fibrillation occurred at the fractured ends^[20]

明暗不同的壁层结构反映了亚麻韧皮纤维细胞壁厚薄不同的多壁层构造。Gorshkova等^[31]认为在S层内侧较明亮的壁层为G层, 将靠近细胞膜、较暗的一层定义为新生胶质层(Newly deposited layer of the gelatinous cell wall), 即Gn层。在细胞壁形成过程中, 结构松散的Gn层不断被修饰, 最终形成结构致密的G层^[27], 这也标志了亚麻纤维的成熟^[12]。Goudenhooff等^[32]发现亚麻韧皮纤维G层的压弹模量约19.5 GPa, 明显高于Gn层(13.0 GPa), 并且仅含G层的成熟亚麻纤维具有更高的拉伸强度(图3(b))。在成熟大麻初生韧皮纤维^[25, 33]与一些木本植物的韧皮纤维^[34-36]中, 研究者还观察到宽-窄薄层交替的多壁层结构。如图3(c)中成熟大麻韧皮纤维与图3(d)中野梧桐(*Mallotus japonicus*)韧皮纤维结构所示, 在初生壁(P层)内侧木质化薄层与未木质化胶质层交替出现, 这一结构与竹纤维^[37]、应拉木纤维^[38]细胞壁结构类似。此外研究者还对胞间层(ML)或复合胞间层(CML)

进行了研究, 结果显示这些区域的刚度小于相邻S层^[39]。因此, Baley等^[40]提出对于韧皮纤维增强的复合材料, 加载时裂纹会优先沿着纤维束中的ML传播。但Zamil等^[41]认为ML/CML层不直接导致裂纹产生与纤维失效, 因为细胞壁内部不同壁层间发生的层间分离, 更可能成为造成纤维束整体破坏的最薄弱区域。Melelli等^[39]则指出对于各壁层均紧密连接的纤维细胞, 刚性较弱的ML层能在一定程度上限制机械载荷的传递、减小剪切应力对内侧细胞壁的破坏, 起到能量耗散的作用。

目前, 对于植物细胞壁的显微、超微构造已有较多研究, 但涉及细胞壁内载荷分布、不同壁层的界面性质、层间应力传递、裂纹扩展等细观力学的研究仍然较少。结合前人学者针对复杂层级结构与力学性能的相互关系进行的研究, 本文提出以下猜想: (1) 韧皮纤维细胞壁中不同壁层间的界面及重复出现的木质化薄层, 可能产生了更

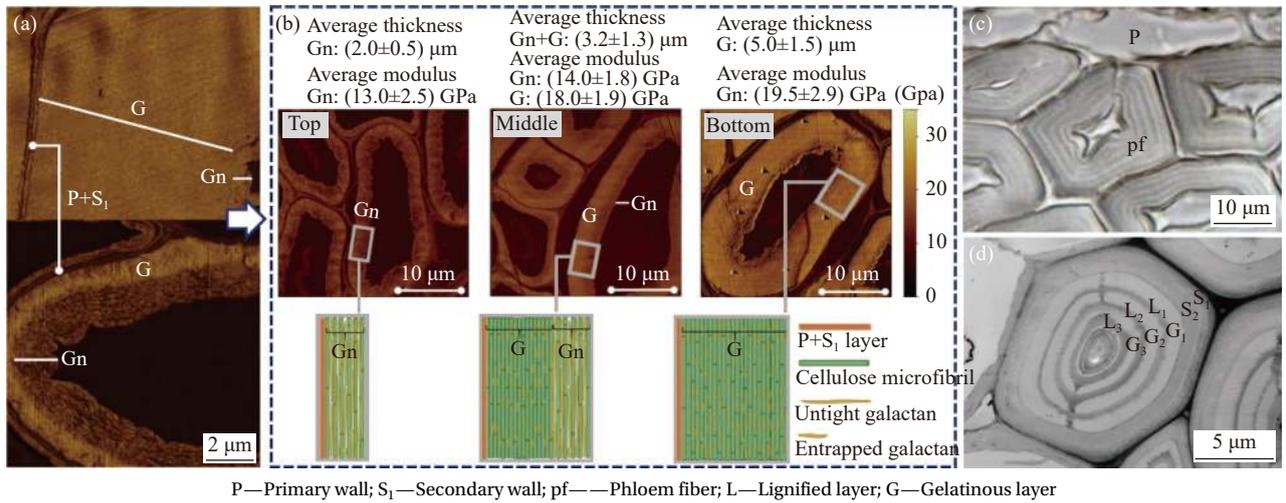


图3 韧皮纤维细胞壁超微构造: (a) 不同生长阶段的亚麻韧皮纤维细胞壁具有不同厚度的G层与Gn层^[2]; (b) 亚麻韧皮纤维细胞壁层形成示意图及不同壁层的压弹模量^[32]; (c) 成熟大麻初生韧皮纤维显示多层壁层结构^[33]; (d) 野梧桐 (*M. japonicus*) 韧皮纤维显示出厚-薄交替多层壁层结构^[36]

Fig. 3 Ultrastructure of bast fiber cell wall: (a) Cell walls of flax phloem fibers at different growth stages showed different thicknesses of G and Gn layers^[2]; (b) Atomic force microscopy (AFM) peak-force quantitative nano-mechanical (PF-QNM) mapping of the indentation modulus of developing flax fibers at top, middle, and bottom parts of the stem^[32]; (c) Multilayered structure in the mature hemp primary phloem fibers^[33]; (d) Multilayered structure in the phloem fibers of *M. japonica*^[36]

多的非弹性区域，在轴向拉伸时，有利于裂纹偏转的产生与能量的吸收^[42]；(2) 多层壁层数的增加，则可能提高韧皮纤维的韧性^[37]；(3) 外部载荷作用于纤维束时，不仅单根纤维，相邻纤维之间的结构与相互作用也会影响整体的力学性能和力学行为。

2.2.2 壁层中微纤丝排列与微纤丝角

细胞壁中纤维素微纤丝的排列与取向，对于植物纤维力学性能具有重要影响。生长过程中，植物可以通过调节细胞壁内微纤丝的排列，改变植株机体的刚度和延展性，实现适应性生长^[43-44]。从材料角度，细胞壁可看作由刚性微纤丝螺旋排列增强非纤维素柔性基质构成的、多层空心圆柱形复合材料。通常，微纤丝与纤维纵轴的螺旋角称为微纤丝角 (Microfibril angle, MFA)。研究表明，随微纤丝角减小，韧皮纤维的纵向弹性模量与拉伸强度增大，断裂伸长率降低^[45]。不同壁层的微纤丝排列取向与微纤丝角差异较大：P层的微纤丝结构较为松散^[46-47]，大致呈现垂直于纤维轴的横向取向^[48]，以限制纤维生长中的过度膨胀；而S层与G层的微纤丝常具有明显的轴向取向。WAXS^[45, 49]、SEM^[50]、POM^[51]、二次谐波成像显微镜^[52]等多种检测结果表明，韧皮纤维G层的微纤丝，呈现近乎平行于纤维轴的排列，微纤丝角度在0°~11°之间 (图4(a)-I^[53])；而S层的微纤丝角在10°~30°之间。基于对木、竹等其他植物纤维的研

究，前人发现微纤丝角小则相邻微纤丝间的接触面积大，纵向加载时，纤维抵抗外界破坏的能力大^[37, 54]。反之，具有较大微纤丝角的木纤维/管胞细胞刚性下降，但细胞壁的延展性与韧性明显增加^[55]。尽管不同壁层具有区别明显的微纤丝角，但相邻壁层间微纤丝取向显示一定角度的梯度偏转，即存在薄层过渡区，如图4(a)-II^[56]所示。利用3D打印技术与有限元分析，Zorsetto等^[57]模拟了具有不同微纤丝角的次生壁(S1、S2、S3层)在受载状态下的力学行为，如图4(b)~4(d)所示。该模拟结果显示，当S2层的微纤丝角由0°增加到45°，S2层的刚度降低 (图4(c)) 且非纤维素基质中应变能密度不断增加 (图4(e))。此外，当S1、S2、S3层的微纤丝分别以“横-纵-横”的取向交错排布时 (即S1与S3层微纤丝均水平取向)，这种壁层结构增加了其对形变能的吸收，实现了形变能在刚性纤维与柔软基质之间的传递与再分配，也减小细胞壁局部区域的峰值应力与应变。Donaldson^[55]指出，细胞壁中水平取向微纤丝可以起到一定的抗膨胀作用，增加了细胞壁的横向硬度和抗压强度。不同细胞壁壁层微纤丝呈现的交错结构，不仅提供了较高的轴向刚度，也提高了植物的抗倒伏能力，确保了植物机体的直立生长。结合图4可知，韧皮纤维同时含有微纤丝轴向排列的厚胶质层与微纤丝角较大趋于水平排列

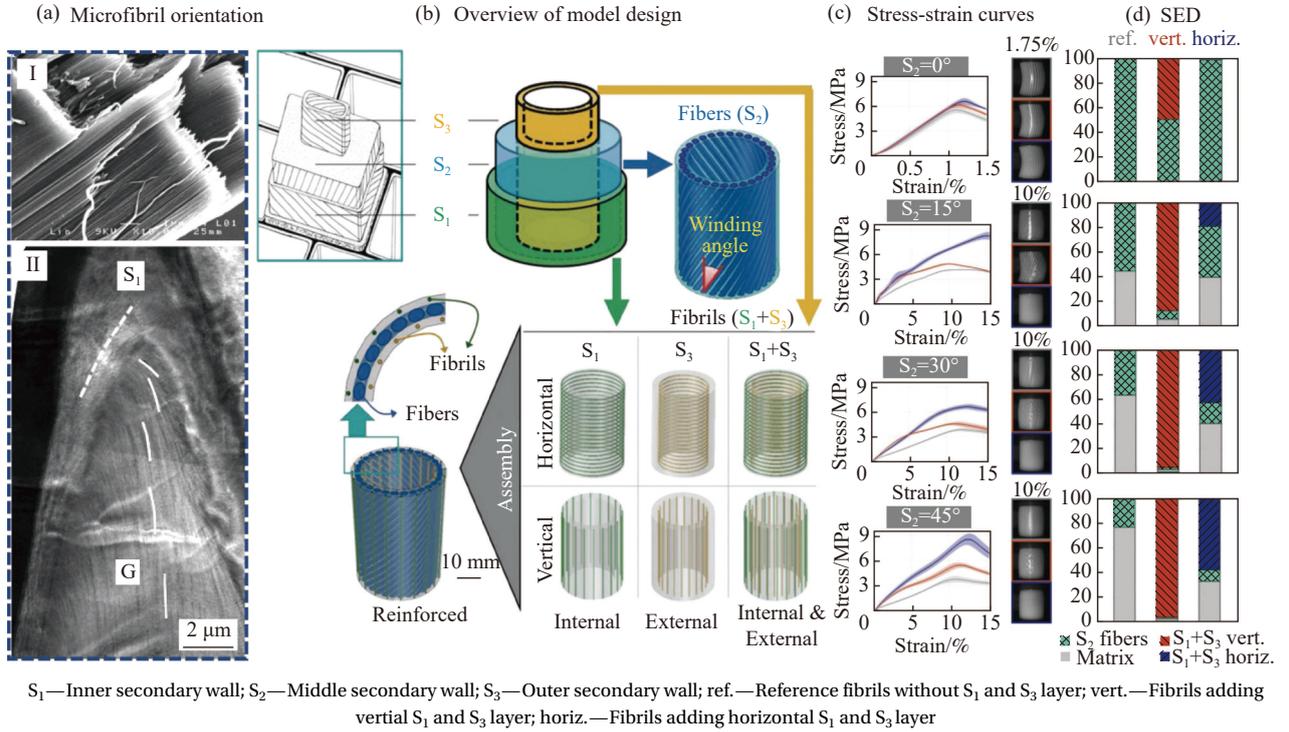


图4 纵向加载时具有不同微纤丝排列取向的细胞壁显示不同力学行为: (a) I—亚麻韧皮纤维断面显示微纤丝轴向取向^[53], II—山茶黄胶质纤维中G层内部到外部微纤丝取向逐渐变化^[56]; (b) 细胞壁模拟设计概述^[57]; (c) 3D打印圆柱的实验应力-应变曲线与形变构造^[57]; (d) 基于有限元模拟的基质、微纤丝与纤维的相对应变能密度 (SED)^[57]

Fig. 4 Cell wall layers with different microfibril orientations display different mechanical behavior under longitudinal loading: (a) I—Fracture surfaces of a flax fiber showing axial orientation of microfibrils^[53]; II—Gradual change in microfibril orientation from the inner to outer parts of the G-layer in *Cornaceae* spp.^[56]; (b) Overview of model design^[57]; (c) Experimental stress-strain curves and deformed configurations of 3D-printed cylinders^[57]; (d) Relative strain energy density (SED) adsorption in matrix, fibers, and fibrils from the finite element simulations^[57]

的薄层,其细胞壁是具有不同微纤丝螺旋取向的多壁层结构。这种植物为适应生长而产生的细胞壁结构,可能是造成韧皮纤维高拉伸强度与弹性模量的潜在原因。

2.3 韧皮纤维细胞壁化学组成的分子结构特征

2.3.1 纤维素

了解韧皮纤维主要化学组分的分子结构对其细胞壁力学性能的影响,不仅是纤维材料后期应用与功能化改性的基础,也能为构建新型仿生材料提供一定启发。纤维素是细胞壁中的多糖骨架,其质量可占韧皮纤维G层的85%^[26],在韧皮纤维中起主要力学承载作用^[58]。纤维素由D-吡喃葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键连接形成线性分子链,进一步通过相邻分子链间的氢键形成了结晶聚集体。天然纤维素晶体主要为I型,由 I_α 型和 I_β 型两种结晶异形体共同构成。其中, I_β 型为高等植物中纤维素的主要晶型^[59]。如图5(a)所示, I_β 型纤维素中相邻葡萄糖单元,通过分子内氢键O3—HO3...O5和O2—HO2...O6形成稳定的构象。

一直以来,纤维素复杂的分子内和分子间氢键网络被认为是影响纤维素力学性能的主要原因。最近的研究表明,氢键对于纤维素产生高轴向刚度的单一影响仍需要进一步审查^[60]。在单一分子链中,氢键比糖苷键(C—O—C)更容易被拉伸,并且其刚度明显小于C—O共价键。因此,纤维素链中共价键的键长、键角与二面角也可能对轴向形变、力学性能产生影响^[61]。通常,键长和键角的变化主要发生在C—O—C和吡喃糖环上,而二面角的旋转发生在羟基和羟甲基中。如图5(b)所示,拉伸时C—O—C键长变化最明显,而二面角基本不变,表明纤维素链的拉伸形变主要通过C—O—C键长与键角的变化产生^[61]。拉伸过程中,糖苷键的变化也在光谱中得到证实。Hinterstoisser等^[62]使用偏振红外观察发现纤维素在低应变正弦拉伸过程中表现出弹性响应,并且处于拉伸状态的C—O—C骨架向高波数方向移动。Gierlinger等^[63]利用拉曼光谱对机械载荷作用下的细胞壁进行了原位观察,发现 1097 cm^{-1} 处纤维素C—O—

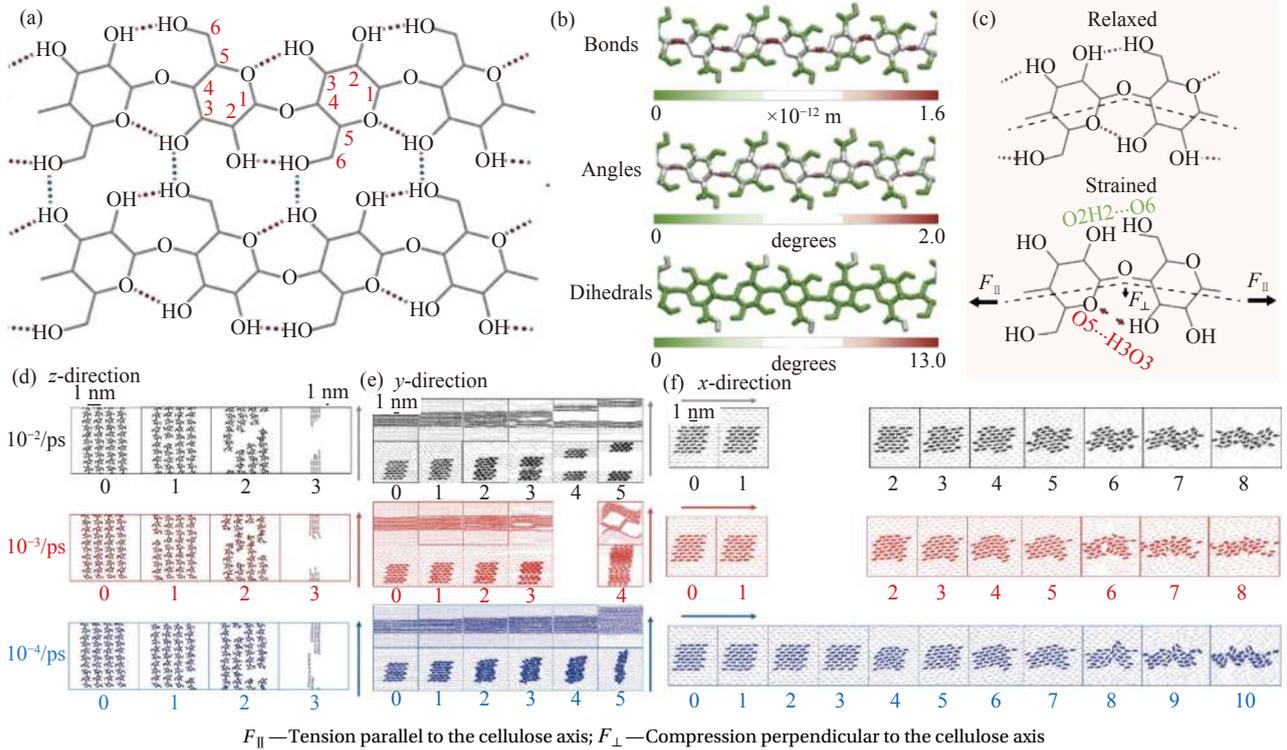


Fig. 5 (a) Crystal structure of cellulose I_{β} ^[60]; (b) Response to tensile strain in different degrees of freedom^[61]; (c) A molecular scale leverage effect^[65]; (d)-(f) Schematic of cellulose I_{β} deformation under uniaxial tensile at three orthogonal directions with three different strain rates by using molecular dynamics (MD) simulations^[69]

C 特征峰与施加的应力、应变之间具有较强关联，拉伸过程中该峰变得尖锐并逐渐向短波数方向移动。1 126 cm^{-1} 处谱带强度不随纤维取向改变^[64]，其与 1 097 cm^{-1} 波段的峰高比值可用于追踪拉伸过程微纤丝的取向变化。结果表明，拉伸时峰高比例下降，推测这是由于 C—O—C 的键角随拉伸不断变大^[63]，导致纤维素链获得了更加平行于纤维轴的取向^[58]。此外，轴向拉伸时，纤维素链的 C—O—C 的形变和分子内氢键的形变还可能存在相互制约。Altaner 等^[65] 提出了一种分子尺度的杠杆机制对此进行解释：轴向拉伸时，C—O—C 键长的增加受到 O3—HO3...O5 氢键的制约，而另一侧的 O2—HO2...O6 氢键在拉伸过程中不发生形变。此时，共价键形成了一个支点，增强了 O3—HO3...O5 氢键的形变，放大了氢键对分子链拉伸刚度的影响，如图 5(c) 所示。这些结果表明，纤维素分子内反式糖苷氢键不仅起到了稳定纤维素 I_{β} 型晶体结构的作用，还可能通过复杂的分子机制与共价键的协同作用，共同影响纤维素的轴向刚度^[60]。

XRD 与同步辐射等检测分析显示，韧皮纤维 G 层与 S 层的纤维素均为单斜 I_{β} 结构^[43, 66]，但 G 层纤维素具有更高的结晶度和更大的微晶尺寸^[59, 67]。Bonatti 等^[68] 通过固体核磁 (^{13}C NMR)、XRD 对韧皮纤维中纤维素的晶体结构进行了表征，发现亚麻韧皮纤维中纤维素的结晶度与微晶尺寸均大于大麻与洋麻。这表明不同来源韧皮纤维中所含的纤维素具有不同的结晶度、氢键网络与微晶尺寸^[13, 68]。Wu 等^[69] 使用分子动力学模型研究 I_{β} 型纤维素在 3 个正交方向和 3 种应变速率下的单轴拉伸变形，其对应阶段结构示意图如图 5(d)~5(f) 所示。结果表明，纤维素晶体的弹性模量、泊松比、屈服应力应变及极限应力应变，均具有高度的各向异性。 I_{β} 型纤维素的弹性行为与应变率无关，但应变速率会影响屈服和极限特性，导致不同的形变和失效机制。首先，晶体在 z 方向（即轴向）含有大量共价键及较强的分子间氢键，这造成了 z 方向具有最大的屈服应力与极限应力。此外，分子链间的相互作用在 z 方向影响较小，一旦第一条分子链失效，其他链也会随之迅速断

裂,有限的变形机制表明了 I_{β} 型纤维素晶体在 z 方向的脆性失效和快速断裂(图 5(d))。 x 和 y 方向均没有共价键存在,因此晶体对这两个方向的应变响应与 z 方向截然不同。图 5(e) 显示,在经过弹性形变 (0~1) 后晶体发生塑性形变 (3~5)。当应变速率较大时 ($10^{-2}/\text{ps}$),纤维素分子链间出现孔隙,并不断变大直到相邻分子链完全分离;当应变速率足够小时 ($10^{-4}/\text{ps}$),分子链可以通过滑移与重排来响应应变,而不产生分离,造成 y 方向具有最大的极限应变。最后,屈服应变和极限应变在 x 方向上均最小,并且在 x 方向任何应变速率加载下均不出现孔隙,所有应变都通过纤维素链的滑动、重新定向和局部位移来适应。由于纤维素分子链中的共价键提供了微纤丝在 z 方向的力学强度,可以推测,对韧皮纤维进行轴向拉伸时,纤维素相对结晶度的提高与微晶尺寸的增大,均对纤维力学性能具有增强作用。

2.3.2 非纤维素基质聚合物

尽管纤维素是韧皮纤维细胞壁的主要成分,但非纤维素基质聚合物对细胞壁生物力学性能的作用同样不可忽视^[32]。Girault 等^[70]认为,存在于微纤丝与细胞壁不同壁层间的非纤维素多糖可以确保裂纹沿多糖基质传播,而非直接破坏纤维素。当拉伸加载期间基质内的剪切应力到达阈值,多糖聚合物还可以通过相互间的氢键断裂、滑移、重排,促使载荷在多糖基质与微纤丝间转移^[71]。在韧皮纤维 G 层与 Gn 层中存在大量 RG-I 型果胶 (Rhamnogalacturonan-I, RG-I)^[12, 43]。RG-I 型果胶以鼠李糖半乳糖醛酸 I 为主链骨架,具有高度支化且复杂的侧链结构,通常其侧链由 β -(1,4)-半乳糖组成。研究发现, RG-I 可对大麻、亚麻韧皮纤维细胞壁中的 G 层与 Gn 层的结构产生影响^[72]。大麻、亚麻韧皮纤维细胞壁的 Gn 层中,存在大量含有长半乳聚糖侧链的 RG-I^[73]。这种结构的 RG-I 在新生成的纤维素分子链间起物理阻隔作用,影响纤维素链结晶区的排列和微纤丝的聚集^[74],使得 Gn 层中纤维素结构松散、结晶度低,力学性能差。随着生长发育,细胞质内产生大量 β -半乳糖苷酶对 Gn 层中 RG-I 的半乳聚糖侧链进行水解,导致果胶分子量下降、体积减小,在微纤丝间的阻隔作用减弱,微纤丝间的横向连接增加,产生大量结晶区域,成为结构致密的 G 层,促使力学强度显著增加^[27]。Cosgrove 等^[75]研究推测,

果胶多糖是确保微纤丝相互滑移和分离不可缺少的多糖成分。微纤丝之间的果胶多糖含量越高,可供微纤丝滑动空间越大^[45]。大麻细胞壁中果胶含量低于亚麻,可能是造成大麻韧皮纤维拉伸断裂强度低于亚麻的主要生化原因^[76]。

木聚糖是 (Xylan) 一种重要的半纤维素,是细胞壁形成抗降解屏障的主要成分,有助于植物对食草动物及病原体的防御、增加木质纤维细胞壁的抗降解顽固性^[77]。研究显示,木聚糖主要存在于细胞壁 S 层中, G 层基本不存在^[33, 36]。Nakagawa 等^[36]认为木聚糖的积累对于次生壁的形成至关重要, S 层中的木聚糖可起到固定细胞径向尺寸的作用,但木聚糖对于 G 层是否具有作用仍有待研究。

木质素 (Lignin) 是细胞壁中的主要酚类物质,其沉积在纤维素、半纤维素等多糖类物质间形成的孔隙中。木质素的沉积,可以使细胞壁孔隙率降低、疏水性增加,并赋予细胞壁一定的力学强度^[78]。Åkerholm 等^[79]发现偏振红外光谱显示木质素的芳香骨架在细胞壁中并非以各向同性方式分布,即木质素的苯环单元可能也具有沿纤维轴方向的择优取向。与碳水化合物相比,木质素表现出更多黏弹性行为,在细胞壁中可能起到应力传递的作用^[79]。韧皮纤维的木质化程度相较其他木质纤维低,仅在 ML 和 S 层区域可检测出明显木质素沉积, G 层几乎不显示明显木质素信号。以大麻韧皮纤维为例,次生韧皮纤维木质化程度略高于初生韧皮纤维^[12],细胞壁 G 层仅存在轻微木质化^[31]。目前,针对木质素对韧皮纤维力学性能影响的研究并不深入,仍有待于进一步探索。

2.3.3 拉伸过程中纤维素与非纤维素基质聚合物的相互作用

Richely 等^[1]研究表明,韧皮纤维的杨氏模量为 45~70 GPa,拉伸强度为 850~1 400 MPa,失效应变为 1.8%~3.3%。由于韧皮纤维本身的性质与测试条件的差异,其力学性能指标显示较大的散射性。结合国内外研究进展,以麻纤维为例,分析了轴向拉伸过程中,韧皮纤维可能存在的力学行为与细胞壁内化学物质的相互作用,如图 6 所示。

(1) 拉伸初始阶段对应弹性形变,细胞壁内所有化学物质共同影响韧皮纤维的弹性模量(图 6(a)),且弹性模量随平均微纤丝角的减小而增大。(2) 当应变超过屈服点,剪切应力可能破坏了

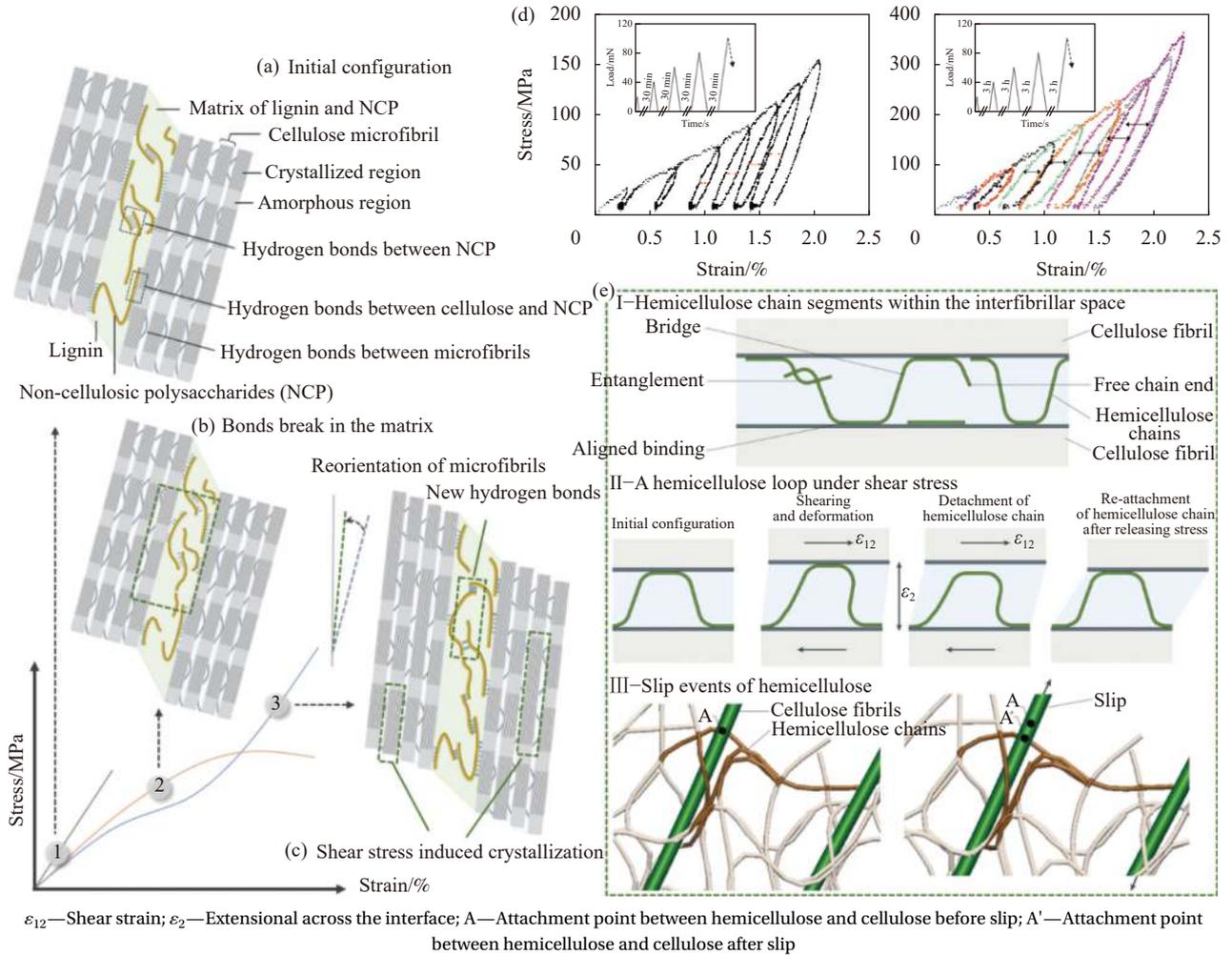


图6 ((a)-(d)) 基于大麻韧皮纤维拉伸行为提出的假设^[80]; (e) 微纤丝与半纤维素间界面的结构与相互作用机制^[82]

Fig. 6 ((a)-(d)) Schematic assumption based on the complex tensile behavior of hemp fiber^[80]; (e) Structure and mechanics of the interfaces between hemicellulose and microfibrils^[82]

基质聚合物间的共价键、范德华力与大量分子间氢键，造成基质聚合物的黏性流动与纤维弹性模量下降(图6(b))。对于静态加载状态或拉伸速率较大时，基质聚合物间的共价键或分子间氢键将持续或快速断裂，使纤维发生断裂失效。但若在此阶段，对纤维进行恒定负载或渐进负载循环加载，则均可以观察到韧皮纤维的弹性模量随循环次数的增加而增加，如图6(d)^[80]所示。对此，可以参考 Keckes等^[81]提出了“粘-滑机制”(Stick-slip mechanism/Velcro mechanism)。当负载超过基质与微纤丝界面间的临界剪切应力时，基质聚合物间的氢键断裂，使得相邻微纤丝能够相互滑移；此时若卸载，基质聚合物会在新的位置立即重新形成氢键，以保持纤维的刚度基本不变。Barthelat等^[82]对此机制进行了完善，如图6(e)所

示。桥接于微纤丝界面间的长链半纤维素，介导了基质聚合物与微纤丝的相对滑移(图6(e)-I)。剪切应力破坏了部分半纤维素与微纤丝间的氢键，导致半纤维素主导的基质发生剪切形变，微纤丝随之产生滑移；当应力释放，半纤维素可以通过氢键重新与微纤丝连接(图6(e)-II)。通过粗粒度建模和分子建模，分别展示了轴向拉伸过程中半纤维素与微纤丝间氢键的断裂与重新形成(图6(e)-III)。可以发现，由于细胞壁中微纤丝的滑移、延伸、重新取向及基质聚合物黏性流动后的重新定位，循环加载会造成韧皮纤维的残余应变。不可逆残余应变将在每个循环中积累，而可逆残余应变则受到时间与速率的强烈影响(图6(d))。(3)如图6(c)所示，经过屈服点后继续拉伸，韧皮纤维弹性模量还可能出现上升，非结晶纤维素发生

“应变诱导结晶”可能是主要原因^[80, 83]。Astley等^[83]利用小角X-射线散射观察到亚麻韧皮纤维拉伸过程中纤维素(200)晶面强度增加, 据此推测原始非结晶纤维素分子链具有平行于结晶分子链的轴向取向, 并非完全无序排列, 因而在拉伸过程中这部分非晶纤维素顺应拉伸方向产生了结晶。Placet等^[80]提出非晶纤维素形成的新结晶区, 可能进一步导致微纤丝间界面产生变化, 出现了新的氢键结合位点, 促进纤维素分子链的重排与重新取向, 韧皮纤维细胞壁内微纤丝产生更为紧密的排列, 最终引起了刚性增加。

3 总结与展望

人类对于韧皮纤维的利用历史悠久, 韧皮纤维一直是造纸、纺织等行业的重要原料。近年来, 在环境与能源的多种压力下, 各行各业对于韧皮纤维的基础研究与高值利用也愈加深入。本文综述了韧皮纤维在组织、细胞、细胞壁至分子水平的多尺度层级结构; 分析了外力载荷作用下, 不同尺度结构特征对韧皮纤维力学性能与力学行为的影响。综合近年来国内外研究成果, 未来围绕韧皮纤维层级结构与力学行为的研究还应重点关注以下问题:

(1) 韧皮纤维细胞壁不同壁层及层间界面性质。如相邻壁层的连接方式、微纤丝角与化学组分的过渡变化、外部载荷作用下的应力分布与传递。对于系统研究韧皮纤维多尺度结构与力学的构-效关系, 需要联合运用多种测试技术并进行跨学科多元合作。例如, 利用分子动力学、有限元分析等数值模拟与仿真方法, 对实验中无法直接获得的数据进行模拟分析, 以作为繁琐表征工作的有力补充。

(2) 韧皮纤维的改性。作为植物纤维, 水分对于韧皮纤维的影响不可忽视。细胞壁内的非纤维素基质与无定形纤维素易与水分相互作用。吸湿性影响了纤维的尺寸稳定性, 也导致纤维与基体相间存在较弱的界面连接; 并且根据环境的温、湿度条件变化, 会产生更显著的变异。如何对韧皮纤维进行改性, 在不剧烈影响其力学性能的同时, 增加纤维与基体的界面相容性, 应当深入研究。

(3) 改善培育方式、开发先进纤维提取方式。生长环境、脱胶处理, 都会导致韧皮纤维细胞壁产生缺陷, 造成不可逆的负面作用。从应用角度,

基于当今气候变化, 培育出顺应环境生长、性质稳定并且保持纤维特性的韧皮纤维, 同时提高提取过程中韧皮纤维的产量与质量, 是实现降低提取成本并推动其大规模使用的关键。此外, 在韧皮纤维提取、改性过程中获得的副产物, 也具有生物精炼的潜力, 可能成为降低总成本的一种解决方案。

参考文献:

- [1] RICHEL E, BOURMAUD A, PLACET V, et al. A critical review of the ultrastructure, mechanics and modelling of flax fibres and their defects[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 124: 100851.
- [2] GOUDENHOOFT C A, BOURMAUD A, BAILEY C. Flax (*Linum usitatissimum* L.) fibers for composite reinforcement: Exploring the link between plant growth, cell walls development, and fiber properties[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2019, 10: 411.
- [3] ANGYALOSSY V, PACE M R, EVERT R F, et al. IAWA list of microscopic bark features[J]. *IAWA Journal*, 2016, 37(4): 517-615.
- [4] EVERT R F. Phloem: Secondary phloem and its various structures. *Esau's pflanzenanatomie: Meristeme, zellen und gewebe der pflanzen ihre struktur, funktion und entwicklung*[M]. New York: De Gruyter, 2009: 373-390.
- [5] EVERT R F. Phloem: Cell types and aspects of the development. *Esau's pflanzenanatomie: Meristeme, zellen und gewebe der pflanzen ihre struktur, funktion und entwicklung*[M]. New York: De Gruyter, 2009: 327-372.
- [6] BURGERT I. Exploring the micromechanical design of plant cell walls[J]. *American Journal of Botany*, 2006, 93(10): 1391-1401.
- [7] BURGERT I, FRÜHMANN K, KECKES J, et al. Structure-function relationships of four compression wood types: Micromechanical properties at the tissue and fibre level[J]. *Trees*, 2004, 18(4): 480-485.
- [8] WEGST U G K, ASHBY M. The mechanical efficiency of natural materials[J]. *Philosophical Magazine*, 2004, 84(21): 2167-2186.
- [9] AHMED M M, DHAKAL H N, ZHANG Z Y, et al. Enhancement of impact toughness and damage behaviour of natural fibre reinforced composites and their hybrids through novel improvement techniques: A critical review[J]. *Composite Structures*, 2021, 259: 113496.
- [10] GUAN Q F, YANG K P, HAN Z M, et al. Sustainable multiscale high-haze transparent cellulose fiber film via a biomimetic approach[J]. *ACS Materials Letters*, 2021, 4(1): 87-92.

- [11] 贾云龙, FIEDLER Bodo. 吸湿对单向亚麻纤维复合材料力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 616-624.
JIA Yunlong, FIEDLER Bodo. Influence of moisture absorption on the mechanical properties of unidirectional flax fibre composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(2): 616-624(in Chinese).
- [12] CHERNOVA T E, MIKSHINA P V, SALNIKOV V V, et al. Development of distinct cell wall layers both in primary and secondary phloem fibers of hemp (*Cannabis sativa* L.)[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 117: 97-109.
- [13] JAVIS M C. Structure of native cellulose microfibrils, the starting point for nanocellulose manufacture[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2018, 376(2112): 20170045.
- [14] AMIRI A, ULVEN C A, HUO S. Effect of chemical treatment of flax fiber and resin manipulation on service life of their composites using time-temperature superposition[J]. *Polymers*, 2015, 7(10): 1965-1978.
- [15] HÄNNINEN T, MICHUD A, HUGHES M. Kink bands in bast fibres and their effects on mechanical properties[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2013, 40(6-7): 307-310.
- [16] RASK M, MADSEN B, SØRENSEN B F, et al. In situ observations of microscale damage evolution in unidirectional natural fibre composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(10): 1639-1649.
- [17] NYHOLM K, ANDER P, BARDAGE S, et al. Dislocations in pulp fibres-their origin, characteristics and importance—A review[J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2001, 16(4): 376-384.
- [18] MELELLI A, DURAND S, ARNOULD O, et al. Extensive investigation of the ultrastructure of kink-bands in flax fibres[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 164: 113368.
- [19] THYGESEN L G, EDER M, BURGERT I. Dislocations in single hemp fibres—investigations into the relationship of structural distortions and tensile properties at the cell wall level[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(2): 558-564.
- [20] ASLAN M, CHINGA-CARRASCO G, SØRENSEN B F, et al. Strength variability of single flax fibres[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(19): 6344-6354.
- [21] PLACET V, TRIVAUDEY F, CISSE O, et al. Diameter dependence of the apparent tensile modulus of hemp fibres: A morphological, structural or ultrastructural effect?[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(2): 275-287.
- [22] DUVAL A, BOURMAUD A, AUGIER L, et al. Influence of the sampling area of the stem on the mechanical properties of hemp fibers[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(4): 797-800.
- [23] CHARLET K, JERNOTA J P, EVE S, et al. Multi-scale morphological characterisation of flax: From the stem to the fibrils[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(1): 54-61.
- [24] FAN M. Characterization and performance of elementary hemp fibres: Factors influencing tensile strength[J]. *Bioresources*, 2010, 5(4): 2307-2322.
- [25] KIYOTO S, YOSHINAGA A, FERNANDEZ-TENDERO E, et al. Distribution of lignin, hemicellulose, and arabinogalactan protein in hemp phloem fibers[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2018, 24(4): 442-452.
- [26] BEHR M, FALERI C, HAUSMAN J F, et al. Distribution of cell-wall polysaccharides and proteins during growth of the hemp hypocotyl[J]. *Planta*, 2019, 250(5): 1539-1556.
- [27] ROACH M J, MOKSHINA N Y, BADHAN A, et al. Development of cellulosic secondary walls in flax fibers requires beta-galactosidase[J]. *Plant Physiology*, 2011, 156(3): 1351-1363.
- [28] IBRAGIMOVA N, MOKSHINA N, AGEEVA M, et al. Rearrangement of the cellulose-enriched cell wall in flax phloem fibers over the course of the gravitropic reaction[J]. *Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(15): 5322-5344.
- [29] ABDUL KHALIL H P S, YUSRA A F I, BHAT A H, et al. Cell wall ultrastructure, anatomy, lignin distribution, and chemical composition of Malaysian cultivated kenaf fiber[J]. *Industrial Crops and Products*, 2010, 31(1): 113-121.
- [30] QI H H, CHEN K W, MAO Z D, et al. Investigation of the structure of ramie fibers by enzymatic peeling[J]. *Cellulose*, 2019, 26(5): 2955-2968.
- [31] GORSHKOVA T A, GURJANOV O P, MIKSHINA P V, et al. Specific type of secondary cell wall formed by plant fibers[J]. *Russian Journal of Plant Physiology*, 2010, 57(3): 328-341.
- [32] GOUDENHOOF T C, SINISCALCO D, ARNOULD O, et al. Investigation of the mechanical properties of flax cell walls during plant development: The relation between performance and cell wall structure[J]. *Fibers*, 2018, 6(1): 6.
- [33] BLAKE A W, MARCUS S E, COPELAND J E, et al. In situ analysis of cell wall polymers associated with phloem fibre cells in stems of hemp, *Cannabis sativa* L.[J]. *Planta*, 2008, 228(1): 1-13.
- [34] JIN K, LIU X, WANG K, et al. Imaging the dynamic deposition of cell wall polymer in xylem and phloem in *Populus × euramericana*[J]. *Planta*, 2018, 248(4): 849-858.
- [35] NAKAGAWA K, YOSHINAGA A, TAKABE K. Anatomy and

- lignin distribution in reaction phloem fibres of several Japanese hardwoods[J]. *Annals of Botany*, 2012, 110(4): 897-904.
- [36] NAKAGAWA K, YOSHINAGA A, TAKABE K. Xylan deposition and lignification in the multi-layered cell walls of phloem fibres in *Mallotus japonicus* (Euphorbiaceae)[J]. *Tree Physiology*, 2014, 34(9): 1018-1029.
- [37] CHEN M, DAI C, LIU R, et al. Influence of cell wall structure on the fracture behavior of bamboo (*Phyllostachys edulis*) fibers[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 155: 112787.
- [38] GHISLAIN B, CLAIR B. Diversity in the organisation and lignification of tension wood fibre walls—A review[J]. *IAWA Journal*, 2017, 38(2): 245-265.
- [39] MELELLI A, ARNOULD O, BEAUGRAND J, et al. The middle lamella of plant fibers used as composite reinforcement: Investigation by atomic force microscopy[J]. *Molecules*, 2020, 25(3): 632.
- [40] BALEY C, PERROT Y, BUSNEL F, et al. Transverse tensile behaviour of unidirectional plies reinforced with flax fibres[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(24): 2984-2987.
- [41] ZAMIL M S, GEITMANN A. The middle lamella-more than a glue[J]. *Physical Biology*, 2017, 14(1): 015004.
- [42] AIZENBERG J, WEAVER J C, THANAWALA M S, et al. Skeleton of *Euplectella* sp.: Structural hierarchy from the nanoscale to the macroscale[J]. *Science*, 2005, 309(5732): 275-278.
- [43] MIKSHINA P, CHERNOVA T, CHEMIKOSOVA S, et al. Cellulosic fibers: Role of matrix polysaccharides in structure and function[M]. London: Intech Open, 2013.
- [44] FRATZL P, ELBAUM R, BURGERT I. Cellulose fibrils direct plant organ movements[J]. *Faraday Discuss*, 2008, 139: 275-282.
- [45] BOURMAUD A, MORVAN C, BOUALI A, et al. Relationships between micro-fibrillar angle, mechanical properties and biochemical composition of flax fibers[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 44: 343-351.
- [46] RONGPIPI S, YE D, GOMEZ E, et al. Progress and opportunities in the characterization of cellulose—An important regulator of cell wall growth and mechanics[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2019, 9: 1894.
- [47] ZHANG T, ZHENG Y Z, COSGROVE D J. Spatial organization of cellulose microfibrils and matrix polysaccharides in primary plant cell walls as imaged by multichannel atomic force microscopy[J]. *Plant Journal*, 2016, 85(2): 179-192.
- [48] SAXE F, EDER M, BENECKE G, et al. Measuring the distribution of cellulose microfibril angles in primary cell walls by small angle X-ray scattering[J]. *Plant Methods*, 2014, 10: 25.
- [49] MÜLLER M, CZIHAK C, VOGL G, et al. Direct observation of microfibril arrangement in a single native cellulose fiber by microbeam small-angle X-ray scattering[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(12): 3953-3957.
- [50] WANG C, WANG N, LIU S, et al. Investigation of microfibril angle of flax fibers using X-ray diffraction and scanning electron microscopy[J]. *Journal of Natural Fibers*, 2018, 17(7): 1001-1010.
- [51] CHEN B, ZHAI S, KAN Y, et al. New insights into Chinese traditional handmade paper: Influence of growth age on morphology and cellulose structure of phloem fibers from *Pteroceltis tatarinowii*[J]. *Cellulose*, 2021, 28(15): 9943-9957.
- [52] MELELLI A, JAMME F, LEGLAND D, et al. Microfibril angle of elementary flax fibres investigated with polarised second harmonic generation microscopy[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 156: 112847.
- [53] BALEY C. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33(7): 939-948.
- [54] 孙海燕, 苏明垒, 吕建雄, 等. 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[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2019, 47(5): 50-58.
- SUN Haiyan, SU Minglei, LV Jianxiong, et al. Research progress on effect of microfibril angle and crystalline area in cell wall on wood physical and mechanical properties[J]. *Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition)*, 2019, 47(5): 50-58(in Chinese).
- [55] DONALDSON L. Microfibril angle: Measurement, variation and relationships—A review[J]. *IAWA Journal*, 2008, 29(4): 345-386.
- [56] HIGAKI A, YOSHINAGA A, TAKABE K. Heterogeneous distribution of xylan and lignin in tension wood G-layers of the S₁+G type in several Japanese hardwoods[J]. *Tree Physiology*, 2017, 37(12): 1767-1775.
- [57] ZORZETTO L, RUFFONI D. Wood-inspired 3D-printed helical composites with tunable and enhanced mechanical performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(1): 1805888.
- [58] SALMÉN L, BURGERT I. Cell wall features with regard to mechanical performance. A review[J]. *Holzforschung*, 2009, 63(2): 121-129.
- [59] STURCOVA A, HIS I, APPERLEY D C, et al. Structural details of crystalline cellulose from higher plants[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4): 1333-1339.
- [60] WOHLERT M, BENSELFELT T, WÄGGERBERG L, et al. Cellulose and the role of hydrogen bonds: Not in charge of everything[J]. *Cellulose*, 2021, 29(1): 1-23.

- [61] DJAHEDI C, BERGLUND L A, WOHLERT J. Molecular deformation mechanisms in cellulose allomorphs and the role of hydrogen bonds[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 130: 175-182.
- [62] HINTERSTOISSER B, AKERHOLM M, SALMÉN L. Effect of fiber orientation in dynamic FTIR study on native cellulose[J]. *Carbohydrate Research*, 2001, 334: 27-37.
- [63] GIERLINGER N, SCHWANNINGER M, REINECKE A, et al. Molecular changes during tensile deformation of single wood fibers followed by Raman microscopy[J]. *Macromolecules*, 2006, 7(7): 2077-2081.
- [64] GIERLINGER N, LUSS S, KONIG C, et al. Cellulose microfibril orientation of *Picea abies* and its variability at the micron-level determined by Raman imaging[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2010, 61(2): 587-595.
- [65] ALTANER C M, THOMAS L H, FERNANDES A N, et al. How cellulose stretches: Synergism between covalent and hydrogen bonding[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(3): 791-798.
- [66] MÜLLER M M, BURGHAMMER M, SUGIYAMA J. Direct investigation of the structural properties of tension wood cellulose microfibrils using microbeam X-ray fibre diffraction[J]. *Holzforschung*, 2006, 60(5): 474-479.
- [67] VIÉTOR R J, NEWMAN R H, HA M A, et al. Conformational features of crystal-surface cellulose from higher plants[J]. *The Plant Journal*, 2002, 30(6): 721-731.
- [68] BONATTI P M, FERRARI C, FOCHER B, et al. Histochemical and supramolecular studies in determining quality of hemp fibres for textile applications[J]. *Euphytica*, 2004, 140: 55-64.
- [69] WU X, MOON R J, MARTINI A. Tensile strength of I_{β} crystalline cellulose predicted by molecular dynamics simulation[J]. *Cellulose*, 2014, 21(4): 2233-2245.
- [70] GIRAULT R, BERT F, RIHOUEY C, et al. Galactans and cellulose in flax fibres putative contributions to the tensile strength[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1997, 21(1-2): 179-188.
- [71] DUCHEMIN B, THUAULT A, VICENTE A, et al. Ultrastructure of cellulose crystallites in flax textile fibres[J]. *Cellulose*, 2012, 19(6): 1837-1854.
- [72] MOKSHINA N N, IBRAGIMOVA V V, AMENITSKII S I, et al. Galactosidase of plant fibers with gelatinous cell wall: Identification and localization[J]. *Russian Journal of Plant Physiology*, 2012, 59(2): 246-254.
- [73] GORSHKOVA T, MORVAN C. Secondary cell-wall assembly in flax phloem fibres: Role of galactans[J]. *Planta*, 2006, 223(2): 149-158.
- [74] BOWLING A J, VAUGHN K C. Immunocytochemical characterization of tension wood: Gelatinous fibers contain more than just cellulose[J]. *American Journal of Botany*, 2008, 95(6): 655-663.
- [75] COSGROVE D J, JARVIS M C. Comparative structure and biomechanics of plant primary and secondary cell walls[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2012, 3: 204.
- [76] MARROT L, LEFEURE A, PONTOIRE B, et al. Analysis of the hemp fiber mechanical properties and their scattering (Fedora 17)[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 51: 317-327.
- [77] 许凤, 张逊, 周霞, 等. 农林生物质预处理过程中细胞壁主要组分溶解机理研究进展[J]. *林业工程学报*, 2016, 1(4): 1-9.
XU Feng, ZHANG Xun, ZHOU Xia, et al. An investigation of dissolution mechanism of major components in cell walls of agricultural and forest biomass[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2016, 1(4): 1-9(in Chinese).
- [78] DONALDSON L A. Lignification and lignin topochemistry—An ultrastructural view[J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(6): 859-873.
- [79] ÅKERHOLM M, SALMÉN L. The oriented structure of lignin and its viscoelastic properties studied by static and dynamic FT-IR spectroscopy[J]. *Holzforschung*, 2003, 57: 459-465.
- [80] PLACET V O, CISSÉ O, LAMINE BOUBAKAR M. Nonlinear tensile behaviour of elementary hemp fibres. Part I: Investigation of the possible origins using repeated progressive loading with in situ microscopic observations[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, 56: 319-327.
- [81] KECKES J, BURGERT I, FRÜHMANN K, et al. Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(12): 810-813.
- [82] BARTHELAT F, YIN Z, BUEHLER M J. Structure and mechanics of interfaces in biological materials[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(4): 16007.
- [83] ASTLEY O M, DONALD A M. The tensile deformation of flax fibres as studied by X-ray scattering[J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38: 165-171.