

· 综述 ·

碱/脲体系再生纤维素材料的取向调控、表征及高性能化研究进展

许娟娟[†] 杨婷婷[†] 傅晓童[†] 叶凯艳 叶冬冬*

(安徽农业大学 材料与化学学院 合肥 230036)

摘要 再生纤维素材料的高性能化, 核心在于对其聚集态结构, 特别是分子链长程有序排列的精准调控. 然而, 传统再生过程中受限于分子链强烈的无序聚集倾向, 难以实现微观结构的定向组装. 碱/脲水溶液体系通过形成动态包合物实现了纤维素的低温非衍生化溶解, 为构筑有序结构提供了理想的均相前驱体. 近年来, 基于该体系确立了氢键屏蔽作用下“交联网络取向”策略: 即在纤维素分子链处于动态包合物稳定的溶解状态、分子内与分子间氢键相互作用被暂时屏蔽的条件下, 通过化学交联构建共价拓扑网络, 实现体系由单链随机运动向网络协同形变的机制转变; 继而利用外场诱导分子链有序取向, 并借由包合物解离所触发的氢键重构, 将取向结构永久固定. 本文综述了交联网络拓扑对分子链构象的调控机制, 归纳了流场、机械及微流控等取向诱导方法; 重点阐述了高取向结构在克服强韧矛盾及提升功能特性方面的构效关系. 此外, 结合显微拉曼成像技术在原位解析多尺度取向分布及微观应力传递方面的进展, 突显了其在揭示“结构-性能”关联中的独特优势, 并展望了该领域的发展趋势.

关键词 纤维素; 碱/脲体系; 交联网络取向; 拉曼成像; 高性能化

引用: 许娟娟, 杨婷婷, 傅晓童, 叶凯艳, 叶冬冬. 碱/脲体系再生纤维素材料的取向调控、表征及高性能化研究进展. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26041.

Citation: Xu, J. J.; Yang, T. T.; Fu, X. T.; Ye K. Y.; Ye, D. D. Progress in aligned structural regulation, characterization, and high-performance of regenerated cellulose materials from alkali/urea aqueous system. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26041.

在全球积极推进“双碳”目标与绿色生物经济的宏观背景下, 纤维素作为生物基材料领域的关键支柱, 其战略地位日益凸显. 作为植物界碳库的主要载体, 该材料贡献了植物体半数以上的碳含量, 年生物合成量极高, 构成了地球上最庞大的可再生高分子资源库^[1]. 得益于其卓越的生态友好性、良好的生物亲和力以及丰富的化学反应位点, 纤维素在从传统纺织到高端制造、生物医药及绿色能源等多元化场景中展现出巨大的应用潜力^[2,3]. 然而, 天然纤维素致密的结晶结构及复杂的链间氢键网络, 使其具有“不熔融、难溶

解”的加工惰性^[4,5]. 传统的粘胶法等加工工艺面临高能耗、重污染等环保压力, 严重制约了其高值化利用进程^[6]. 开发绿色高效的新型溶解体系, 实现纤维素的均相加工与精准改性, 已成为该领域亟待突破的关键课题^[7,8].

在众多新型纤维素溶剂体系中^[9-12], 碱/脲低温水溶液体系凭借其组分简单、绿色低毒及非衍生化溶解等优势, 通过低温动态包合机制实现均相溶解, 并利用独特的溶胶-凝胶转变行为赋予流体丰富的流变学特征, 为纤维素分子链构象与聚集态结构的精准调控提供广阔的操作窗

生物基高分子专辑; 2026-02-06收稿, 2026-03-31录用,

网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52473090, 52503126)、安徽省自然科学基金(基金号 2408085Y025, 2508085QE172).

[†] 共同第一作者.

* 通信联系人, E-mail: ydd@whu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26041; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7599

口^[13-18]。然而, 解决溶解难题仅是实现纤维素高效利用的第一步。随着国家战略对生物材料提出从“资源消耗”向“高值功能化”转变的迫切需求, 传统再生纤维素材料面临的瓶颈日益凸显: 在快速的再生过程中, 纤维素分子链极易发生无序聚集^[19], 难以实现长程有序组装与微观结构的精准调控。这种微观上的无序性直接导致了宏观材料在力学上存在“强韧倒置”的经典难题, 且在离子传输、热光调控等性能上无法满足特定应用需求。因此, 如何克服再生过程中的随机聚集倾向, 建立从分子尺度的链段构象到宏观尺度的聚集态结构的长程有序组装机制, 是突破纤维素材料性能极限的关键。

针对上述聚集态结构调控难题, 单纯依赖物理氢键网络的自组装已难以奏效。基于碱/脲体系的“交联网络-外场协同”策略提供了新思路: 通过引入化学交联锚定分子链, 限制熵致松弛, 实现由单链无规排布向“网络协同形变”的转变^[20-23]。在此基础上, 配合外场诱导定向形变与氢键重构, 可实现取向结构的精准锁定^[24]。本文将重点综述在此体系下, 如何通过纤维素交联网络的构建与外场诱导实现分子链的高取向控制, 并探讨显微拉曼成像等先进表征技术在解析微观结构演变及构筑高性能纤维素材料方面的最新进展。

1 基于交联网络拓扑结构的取向控制策略

再生纤维素材料的宏观有序性, 本质上源于其前驱体溶液中分子链的空间排布特征。碱/脲体系中独特的动态包合物在纤维素分子链之间形成了氢键屏蔽作用, 为在溶解状态下直接构建共价键网络提供了可能。氢键屏蔽作用下的“交联网络取向”策略是指: 在碱/脲体系形成的动态包合物作用下, 纤维素分子链处于分子内与分子间氢键被暂时屏蔽的溶解状态, 此时通过化学交联构建共价拓扑网络, 使体系由单链随机运动转变为网络协同形变; 随后在流场、应力场等外场作用下诱导分子链有序取向, 并在包合物解离后依靠氢键网络的重构, 将外场诱导形成的有序构象永久锁定。在氢键屏蔽作用下通过精确调控化学交联点(如醚键)的键合密度, 可诱导体系发生从“自由流动的稀溶液”向“弹性受限的凝胶网络”

的拓扑演变^[20,25]。这种网络拓扑的可调性, 不仅决定了前驱体对流场、应力场等外场的流变学响应机制, 更为定制化构筑取向结构提供了3种截然不同的策略(图1)。

1.1 物理交联驱动自组装策略

该策略不引入外加化学交联剂, 主要依赖纤维素分子链的本征物理纠缠与自组装行为。通过流延或纺丝工艺施加剪切应力, 诱导主要呈无规卷曲状的分子链沿流场方向初步排布。在随后由反溶剂引发的再生过程中, 包合结构解离, 暴露的羟基迅速重构氢键网络, 试图将流场诱导的瞬态取向予以锁定^[26]。然而, 由于缺乏强效共价键的拓扑约束, 分子链在再生阶段极易发生熵致松弛, 导致最终材料的取向度有限且微观结构相对疏松, 难以维持长程有序。

1.2 低度化学交联构建“柔性网络”策略

在氢键屏蔽条件下引入化学交联, 可先实现纤维素分子链的预取向, 随后在不良溶剂介入和氢键网络恢复过程中将高取向结构有效固定, 从而避免传统物理交联后再经牵伸增强取向所带来的潜在缺陷及调控难度; 具体而言, 通过调控交联剂浓度或反应动力学, 在分子链间引入低密度共价键(如短链醚键), 可构建宏观上仍保持准流体特征、微观上具有初步链间关联的“柔性网络”^[20], 这些少量化学交联点能够增强链段间的协同联动效应, 提高受外力诱导时的应力传递效率, 并显著抑制再生过程中的取向回缩, 随着反溶剂介入, 氢键网络恢复, 最终形成高取向纤维素结构^[24,28]; 当交联密度进一步提高并跨越流动阈值后, 纤维素溶液体系发生溶胶-凝胶转变, 形成具有显著黏弹性的碱凝胶, 此时体系演变为高度受限的“弹性网络”, 分子链被密集共价键束缚, 链段运动受到明显限制^[25], 该类凝胶前驱体因具备优异的力学承载能力, 可在大倍率机械牵伸下强制分子链实现更高层次的定向排列, 而在后续再生过程中, 致密的化学键网络与辅助恢复的氢键网络协同作用, 能够有效抵抗强烈的熵致回缩力, 将高倍率牵伸诱导的有序构象稳定锁定, 从而获得兼具卓越强度、模量及热稳定性的超高取向结构^[20,29,30]。

需要说明的是, 共价键的引入并不会牺牲纤维素材料固有的生物降解性与生物安全性, 因为交联反应通常发生于纤维素分子链侧基的游离羟

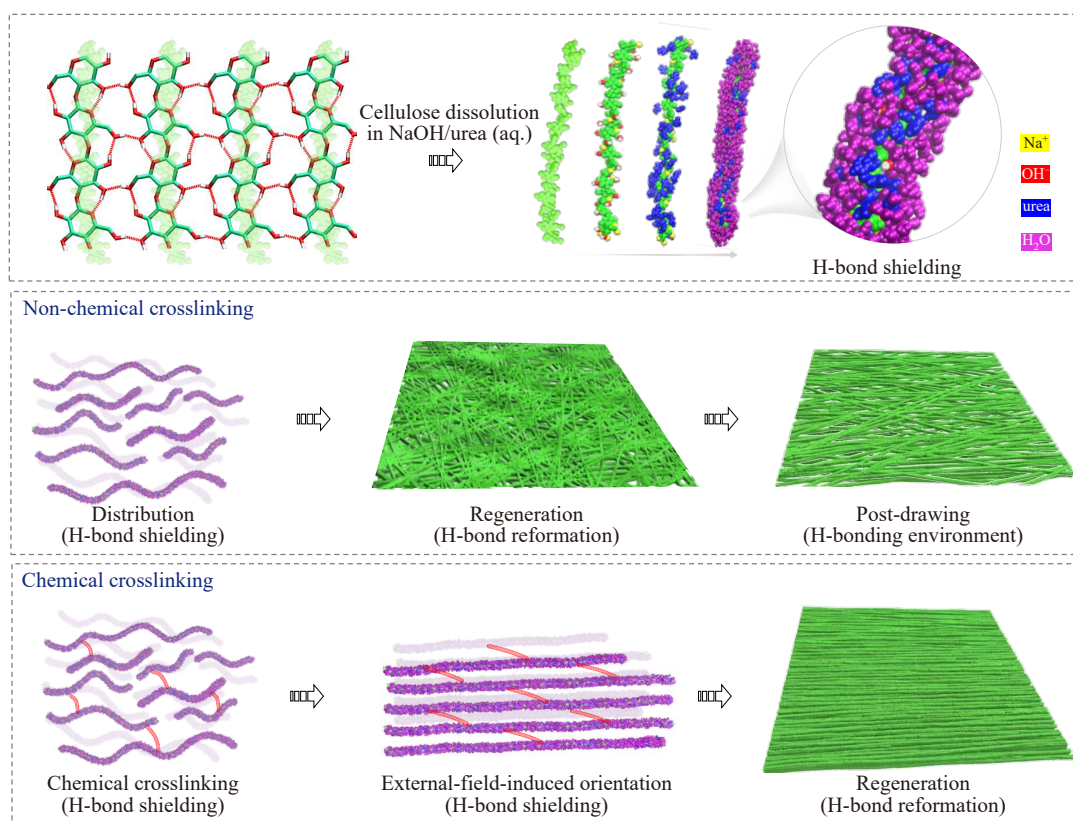


Fig. 1 Orientation of cellulose molecular chains with or without chemical crosslinking under hydrogen-bond shielding.

基之间，并未破坏构成纤维素骨架的 β -1,4-糖苷键，因此并不改变其生物降解本质，同时经过充分再生与水洗后，未反应交联剂及小分子副产物可被有效去除，纤维素分子链网络中不存在游离毒性基团，从而保证材料在生物接触及环境排放过程中的安全性。

2 纤维素交联分子链取向控制的外场诱导机制

外部能量场是驱动纤维素分子链克服热运动、从无规卷曲走向有序排列的动力源。然而，外场能量在微观尺度的传递效率及分子链的构象响应，受到交联网络拓扑结构的严格制约。不同的拓扑状态(物理纠缠、柔性网络、弹性网络)表现出差异显著的流变学与力学特征，进而决定了其对流场剪切与机械牵伸的响应模式(图2)。根据外场作用形式的不同，主要分为流场剪切、机械牵伸应力及其他辅助场诱导机制。

2.1 流场剪切诱导机制

流场剪切机制主要应用于处于溶液状态或具有准流动特性的前驱体体系，其核心在于利用流体动力学剪切效应驱动分子链沿流线方向发生各

向异性排布。在一维纤维制备过程中，湿法纺丝工艺作为经典的成型技术，通过挤出阶段形成的强剪切流场与后续多级牵伸过程的协同作用，诱导分子链沿纤维轴向实现高度排布^[31]。在此基础上，若辅以双交联策略构建柔性网络，则可进一步实现对纤维晶体结构及取向排列的精细调控^[27]。

此外，新兴的微流控纺丝技术利用微通道内的流体力学剪切效应，为在受限空间内实现“微通道流场重构网络”提供了理想平台，进而实现对纤维内部微观结构的精密构筑。与传统宏观纺丝中的剪切流场不同^[32]，微通道流场重构网络是依托微通道内高度可控的层流剪切效应，深入调控前驱体溶液中分子链网络的形变、取向行为以及溶胶-凝胶转变动力学，从而实现纤维素分子链网络的可控构建^[33,34]。研究表明，该技术不仅能在单根纤维尺度上实现复杂的分子链取向控制，还可在纤维径向方向诱导形成梯度孔隙结构^[35]。在二维薄膜制备方面，当材料前驱体处于溶液态时，膜材料通常主要通过流延法制备，并借助刮膜过程中的剪切流动场驱动分子链取向排列，进而获得具有微观取向特征的再生纤维素膜^[28]。

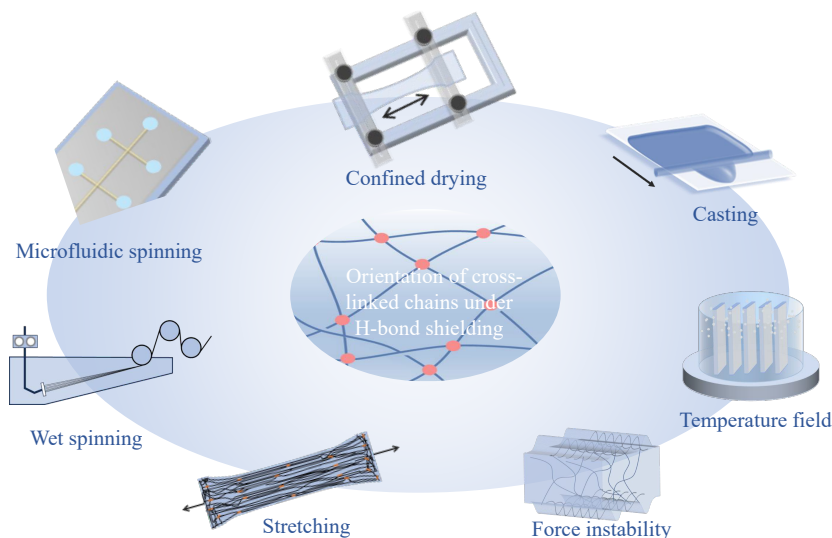


Fig. 2 External field-driven orientation of cross-linked cellulose molecular chains.

2.2 机械牵伸应力诱导机制

对于已经发生溶胶-凝胶转变并具备显著黏弹性特征的体系,机械牵伸应力场是实现高取向的关键.该机制主要依赖化学网络的弹性记忆效应,通过单向或双向的大倍率机械牵伸,强制分子链发生定向排布,并在再生阶段将其有序状态锁定于固相网络中.在薄膜领域,通过对碱凝胶前驱体实施定向牵伸,可借助化学交联点的锚定作用有效克服体系的熵弹性回复,从而制备出高度取向的薄膜材料^[36].同样的机制也适用于凝胶材料的构筑,即通过对碱凝胶进行定向牵伸,并结合化学锚定与氢键互锁对其结构进行固定,能够获得具有显著各向异性特征的取向双交联水凝胶材料^[37].这种基于弹性锚定的强制性取向机制,能够将宏观形变高效传递并转化为微观链段的有序排列,是获得高性能结构材料的重要途径.

2.3 辅助场协同调控机制

除了直接的剪切与牵伸,温度场梯度、溶剂挥发诱导的收缩应力以及机械失稳等辅助场手段,也能在特定条件下诱导独特的有序结构.在薄膜干燥过程中,可针对各向同性水凝胶薄膜实施限域干燥与界面诱导策略,即通过在特定边界条件下固定样品,利用溶剂挥发产生的各向异性收缩应力驱动分子链沿应力方向排列,并在膜表面沿拉伸方向诱导出周期性的纳米级褶皱结构^[38].在三维材料表面构筑中,利用机械失稳机制同样有效:通过对预牵伸凝胶进行表面局部再生,利用硬质再生层与弹性核心层之间的模量差

异诱发屈曲失稳,从而在材料表面形成垂直于受力方向且间距与深度可调的有序微褶皱沟槽^[30].

此外,借鉴纳米纤维素领域中温场调控的研究思路,在再生纤维素凝胶构筑过程中引入定向冷冻技术,利用温度梯度引导冰晶定向生长.冰晶作为物理模板,在生长过程中会排挤纤维素组分,并诱导纤维素分子链沿温度场方向实现高度有序排列;经冷冻干燥后,最终可形成具有优异各向异性特征的蜂窝状通道结构气凝胶^[39].

另外,凝胶态中建立的取向网络本质上属于一种过渡状态,最终材料的微观有序程度在一定程度上取决于后续干燥工艺中的边界约束条件.在溶剂脱除过程中,凝胶网络的取向结构会因干燥方式不同而发生部分松弛、完整保留,甚至进一步强化.若取向水凝胶在无外界物理约束条件下自然干燥,在液相毛细管收缩力与高分子链构象熵恢复的共同驱动下,原本被强制拉伸的网络会倾向于自发回缩,导致凝胶态中建立的取向结构发生部分松弛,宏观上表现为材料各向异性特征的减弱.当水凝胶在干燥过程中其边界被完全固定时,边界锚定力能够有效抵抗溶剂挥发所引起的宏观形变,从而使凝胶态中预设的取向排布得以在固相中较为完整地保留.而当采用沿初始取向方向施加约束的单向限域干燥方式时,材料在垂直于取向的径向方向可以自由收缩,而轴向则持续受到限制并形成拉伸效应.在这一过程中,水分蒸发促使分子链在横向逐渐致密化的同时,沿受限轴向发生更程度的伸展与紧密堆砌,从而使凝胶态的取向结构得到进一步强化.

3 取向再生纤维素材料的构效关系与功能化应用

取向结构的构筑打破了再生纤维素材料微观上的各向同性, 通过在特定维度上建立非对称的物理场或化学梯度, 赋予了材料在光学调控、热管理、物质传输、生物交互及力学增强等领域独特的各向异性功能(图3).

3.1 光学调控

纤维素分子链的高度有序排列导致折射率的轴向差异, 从而赋予材料显著的双折射效应与表面光子学特性, 为先进光学器件的开发提供了物理基础. 通过精细调控分子链的取向序参数, 可实现对入射偏振光相位延迟行为的精准调控. 基于该机制开发的再生纤维素纤维不仅具备独特的光学美学特征, 而且在可穿戴智能织物、高级光学防伪及偏振光学器件等领域展现出广阔的应用前景^[27].

除了材料本体所具有的光学各向异性外, 通过限域干燥诱导纤维素膜表面形成定向排列的纳米褶皱结构, 也进一步拓展了其在光子学领域的应用潜力. 这些周期性纳米纹理能够作为贵金属纳米颗粒的高效负载平台, 并构建高密度电磁“热点”区域, 从而制备出高性能柔性表面增强拉曼散射(SERS)基底. 该基底能够显著提升痕量分子的光谱响应灵敏度, 实现对食品中超痕量农药残留的现场快速检测^[38].

当前该领域的主要瓶颈在于: 如何在宏观连

续制备过程中精确维持材料纳米级周期结构的均匀性, 仍然是一项重大挑战. 此外, 纤维素固有的强亲水性使其光学器件在复杂环境中, 尤其是在高湿环境下, 易发生基底溶胀和结构松弛, 因此其光学信号的长期循环稳定性仍有待进一步提升.

3.2 声子传输与热管理

取向结构为声子的相干传输或散射提供了可控路径, 通过对微观结构的定向设计, 纤维素材料能够在热绝缘与热传导两个极端方向上实现性能突破. 一方面, 通过在纤维素气凝胶中构筑与热流方向垂直的层状取向结构, 或调控其梯度孔径分布, 可显著增强声子散射并延长热传导路径, 从而获得极低的热导率, 使其在高性能隔热织物及航天热防护材料中展现出突出优势^[35,40,41]. 另一方面, 在导热领域, 高结晶度与高取向度能有效抑制声子散射, 显著提高声子的平均自由程. 利用双交联策略构筑的高度取向再生纤维素纤维, 建立了高效的轴向声子传输通道, 实现了材料热导率的显著提升. 进一步将其作为导热增强相引入聚合物基体, 为解决柔性电子器件中高效散热难题提供了新的解决思路^[42].

当前该领域的主要瓶颈在于: 在热阻隔应用中, 多孔气凝胶材料的力学脆性和吸湿性问题尚未得到有效解决. 更为重要的是, 纤维素网络中的氢键体系对水分高度敏感, 环境湿度的波动极易破坏其原有的声子传输或散射路径, 导致材料

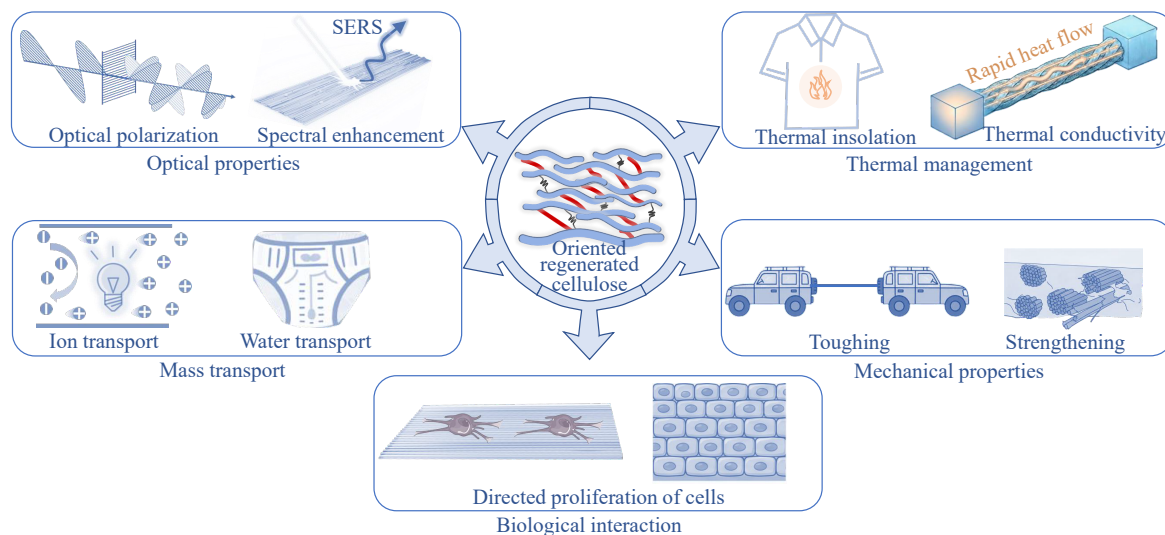


Fig. 3 Functional applications of aligned regenerated cellulose materials.

在湿态条件下的热管理性能发生明显衰减。

3.3 物质传输

取向纳米通道所表现出的流体限域效应与电荷富集特性,能够显著降低物质传输过程中的能垒,为能源转化与传感技术开辟了新的途径.利用力学牵伸或流场诱导构筑的取向纳米通道,能够约束离子的布朗运动行为,促进其沿通道方向发生定向迁移,并产生显著的流动电势.基于此类取向膜构建的纳米流体器件,可高效收集环境中的水动力能(水伏效应)及盐差能(渗透能),为绿色微纳电源的开发提供了新思路^[36,39,43-45].

此外,取向纤维材料凭借优异的毛细压差效应与定向润湿特性,可进一步集成于智能织物体系中,实现流体的单向运输.该类材料能够实时捕获人体汗液,并将其定向输送至原位电化学传感器,从而实现对生化指标的无创、连续和精准监测^[46].

当前该领域的主要瓶颈在于:在实际高盐度环境或长期流体冲刷条件下,浓差极化现象以及膜材料的过度溶胀会引起通道结构松弛与离子富集效应衰减,进而严重制约其能量转化效率及长期运行稳定性.

3.4 生物交互

在生物医学领域,取向结构提供的物理拓扑信号对细胞行为具有显著的接触诱导作用.具有定向微米褶皱的再生纤维素凝胶表面,能够有效模拟天然细胞外基质的各向异性微环境特征.这种特异性的拓扑线索能诱导成骨细胞^[30]、心肌细胞^[25]等沿褶皱方向定向粘附、迁移与增殖.

因此,该类材料在受损神经修复、肌肉组织重建等依赖细胞定向生长的再生医学应用场景中展现出巨大的临床潜力.当前该领域的主要瓶颈在于:在真实体内动态微环境中,如何实现纤维素材料降解速率与新生组织长入速率之间的有效匹配,仍是一项关键难题.此外,其在体内的长期降解行为及潜在免疫炎症反应,仍需借助长期动物模型开展系统性评估.

3.5 力学性能提升

针对再生纤维素材料单一网络力学性能不足以及各向同性结构在载荷传递方面的局限性,通过多尺度网络拓扑设计、晶体结构调控与取向组装调控,可以最大程度挖掘高分子骨架的本征力学潜力.

一方面,预取向辅助物理化学双交联策略被提出,用于借助强自聚集作用锁定分子链的有序排列,成功将强韧化设计由分子层面拓展至宏观聚集态层面,从而制备出高强度(7.98 MPa)与高韧性(2.08 MJ/m³)取向纤维素水凝胶^[25],远超各向同性对照组(0.45 MPa; 0.23 MJ/m³)^[37].该机理进一步拓展至薄膜与纤维体系,结合外场诱导取向与干燥致密化效应,有效克服了干态材料的脆性缺陷,制得兼具高强高韧的取向再生纤维素膜^[29](最高 253 MPa; 41.1 MJ/m³)与纤维^[27](最高 263 MPa; 80.4 MJ/m³),性能显著优于莱赛尔纤维的 305 MPa; 18.5 MJ/m³),从而满足高性能应用需求.另一方面,在三维多孔结构构筑中,通过温度场调控冷冻动力学,可诱导纤维素在冰晶边界处紧密组装,形成高结晶度的致密厚壁结构^[41],使材料机械强度提升至原来的 5.6 倍,并赋予其优异的结构稳定性与应力分散能力,在绿色减压缓冲材料领域展现出替代石油基海绵的巨大潜力.

当前该领域的主要瓶颈在于:将实验室尺度的牵伸策略转化为工业化连续制造过程(如高速湿法纺丝)时,复杂流场条件下前驱体溶液流变行为的突变以及动态交联网络均匀性的精准控制,仍然是制约其规模化应用的核心技术障碍.

3.6 外部服役环境对取向结构与性能的影响

尽管取向结构的引入赋予了再生纤维素材料优异的各向异性功能,但在实际工程服役过程中,光、热、湿度以及长期动态载荷等外部物理场均可能诱发取向网络的结构松弛与性能衰减.具体而言,在高湿环境下,水分子易渗入纤维素材料基体并破坏链间氢键,进而引发网络溶胀及热力学驱动下的结构松弛,导致材料在力学、光学等方面的各向异性特征发生不可逆削弱甚至丧失;长期热暴露不仅会促使纤维素糖苷键发生热氧降解,还可能由于材料在平行和垂直取向方向上热膨胀系数的不匹配而诱导微裂纹产生;高能紫外辐射所引发的自由基反应与光氧化,则会进一步导致材料出现宏观黄变以及交联网络脆化等问题;此外,长期动态载荷的持续作用还会引起纤维内部结构演化与局部损伤累积,进而诱发微裂纹萌生与扩展.

因此,未来研究亟需在维持材料高取向度与功能各向异性的基础上,进一步融合表面疏水屏

蔽、抗紫外改性以及互穿聚合物网络构建等策略,从而系统提升再生纤维素材料在复杂自然环境中的全天候服役寿命、结构稳定性与应用可靠性.

4 先进表征技术:拉曼成像技术辅助的微观结构解析与设计

纤维素的再生与成形过程伴随着快速的溶胶-凝胶转变及复杂的应力传递,其宏观性能的优劣直接溯源于微观结构的有序程度与应力分布状态.传统的同步辐射与中子散射技术虽然解析能力强大,但受限于稀缺的机时资源及严苛的样品制备要求,难以实现对材料内部微纳结构演变过程的连续、原位捕捉.针对这一挑战,利用显微拉曼成像技术无损、高时空分辨率的优势,构建了一套“光谱信号-微观结构”解析体系^[47].通过分析拉曼特征峰的频移(应力/相变)、强度(密度/含量)及偏振特性(取向度),将晦涩的光谱数据转化为直观的化学组分分布、分子链堆砌状态及内应力场等可视化图像,实现了对纤维素制备、组装及功能化全过程的原位监测(图4).

4.1 拉曼频率与强度

拉曼散射强度与特征频率的演变是解析材料化学组分分布、动态组装过程及物理堆砌密度的关键指纹.在化学组分与交联结构方面,利用C—N、C=O等特定官能团拉曼峰的指纹特异

性,突破了传统显微技术难以区分同质异构或化学组成相近物质的限制,成功实现了纤维素复合材料内部组分类型、化学交联位点及离子交联网络的空间可视化成像,直观揭示了交联剂在基体中的非均匀分布特征^[20,36,48].在动态组装与反应动力学方面,基于反应及相变引起的峰位移差异,开发了高时间分辨率的原位动态监测技术,能够实时捕捉溶胶-凝胶相变^[49]、药物缓释^[50]及纳米粒子催化反应进程^[51].此外,针对决定力学性能的聚集态物理结构,通过建立拉曼信号强度与物质局部浓度的线性关系,创立了空间堆砌密度分布成像方法,精准解析了界面动态组装机制及干燥致密化过程中微观孔隙的演变规律^[35,36,41,52].

4.2 偏振拉曼

偏振拉曼技术利用了纤维素分子键振动方向与入射激光偏振方向之间的选择性耦合效应,为各向异性研究提供了量化视角.通过精确调制入射光的偏振方向,并系统分析散射光在不同偏振角度下的退偏比,研究者能够构建出分子链的空间排布模型.另外,利用该技术计算得出的取向序参数,可从统计学角度定量评价纤维素微观有序度,为高取向纤维素材料工艺优化提供科学判据^[27,31].

4.3 拉曼峰位

拉曼特征峰位的微小位移是揭示材料微观力学传递机理与能量耗散机制的灵敏探针,为攻克

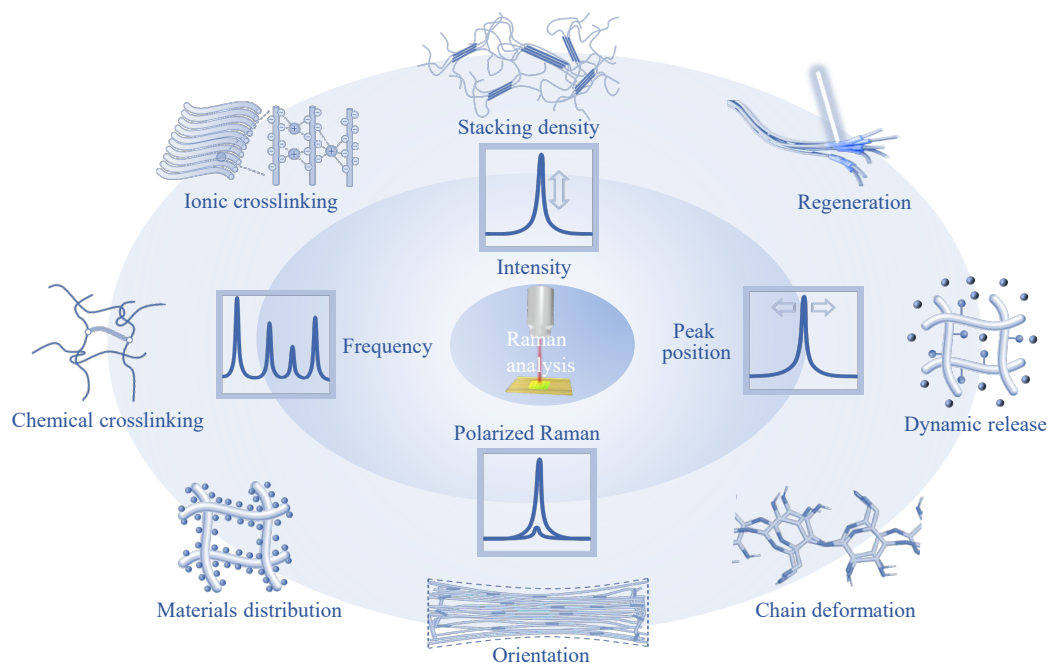


Fig. 4 Raman imaging-guided microstructural analysis and design of regenerated cellulose materials.

高分子材料内部应力难以直接可视化表征的问题提供了有效手段. 当材料承受外力时, 高分子骨架的键长与键角发生形变, 进而引起分子振动能级的偏移. 基于此, 已有研究建立了纤维素环外 C—O—C 键^[27,53]及芳纶特征化学键^[54]拉曼峰红移与应力值的定量关系. 可以原位捕捉分子链在应力场作用下的受力状态, 并系统解析不同化学交联密度下纤维内部的应力传递路径与分布机制. 这为深入理解高强纤维的断裂机制以及交联网络在极端载荷条件下的能量耗散行为提供了重要支撑.

需要强调的是, 尽管拉曼成像技术在解析化学组分空间分布、局部应力传递及短程分子链取向方面具有独特的原位可视化优势, 但若若要全面揭示再生纤维素复杂层级结构的演变规律, 仍需依赖多尺度表征技术之间的深度协同. 例如, 传统的广角及小角 X 射线散射(WAXS/SAXS)技术, 在提供具有宏观统计意义的晶体学信息(如结晶度、晶粒尺寸及微纤角)以及纳米尺度相畴结构特征(如微纤束聚集形态与周期性孔隙网络)方面具有不可替代的作用. 相较而言, 拉曼光谱更侧重于探测分子尺度的化学键振动信息及局部微环境变化, 而 X 射线散射则能够表征跨越纳米至微米尺度的长程结构特征. 因此, 将显微拉曼成像获得的局域结构信息与 SAXS/WAXS 等表征手段所提供的全局统计结果相结合, 不仅能够有效弥补单一表征技术在复杂体系机制解析中的局限性, 还能够构建从分子构象、纳米晶相到宏观网络拓扑的完整多尺度结构图谱. 可为系统阐明外场诱导与化学交联协同作用下的结构-性能关系提供更加坚实的物理证据.

5 总结与展望

碱/脲水溶液体系作为一类绿色、低成本的纤维素溶剂, 为纤维素科学的基础研究及应用开发提供了高效而重要的平台. 使再生纤维素材料在微观结构调控和宏观力学性能提升方面取得了显著进展, 为生物基材料的高值化利用开辟了重要路径. 需要指出的是, 相较于天然生物组织(如植物茎秆、动物肌腱等)所呈现的多级有序且兼具高强高韧的复杂拓扑结构, 当前再生纤维素材料的构筑仍多局限于单一维度的取向控制, 在复杂结构设计、动态功能集成以及工程化连续制备

等方面仍存在较大的发展空间. 在此背景下, 引入人工智能与机器学习等先进方法, 构建“性能预测—聚集态结构调控—宏观性能”之间的关联模型, 并辅助设计新型交联体系、精准预测结构演变规律, 将有望显著加速该领域由经验试错向数字化理性设计的转变.

未来研究首先应致力于借助上述数字化设计手段突破单一取向调控的局限, 推动材料构筑向多尺度仿生结构演进. 具体而言, 可模仿生物体系中的复杂拓扑逻辑, 结合微流控技术与增材制造技术的协同优势, 实现纤维素分子链在微纳尺度上的数字化精准排布; 或通过引入非均匀流场及复合力场, 构筑具有空间梯度、螺旋或手性特征的异质结构, 从而为从根本上缓解再生材料中强度与韧性难以兼顾的问题提供新的解决思路.

在此基础上, 赋予材料智能响应能力与动态自修复功能将是另一重要发展方向. 通过在交联网络中引入动态共价键或超分子相互作用, 可推动材料由静态力学支撑体系向具备环境交互能力的动态智能材料转变, 实现对光、电、pH 值或湿度等外部刺激的定向形变响应; 同时, 利用网络中的动态作用位点构建损伤自修复机制, 有望有效缓解各向异性材料在复杂服役环境下易疲劳、难修复的问题, 从而拓展其在软体机器人、智能穿戴等前沿领域的应用潜力.

然而, 从实验室批次化制备迈向连续化、规模化生产, 仍面临严峻的工程化挑战. 以碱/脲体系的连续化纺丝为例, 该溶液属于热力学亚稳态体系, 对温度波动极为敏感. 在长时间高速挤出与多级牵伸过程中, 设备摩擦产生的剪切热以及环境热传导极易导致体系局部升温, 进而诱发尿素分解、纤维素分子过早凝胶化或相分离等问题. 这种溶剂组成及体系相态的不稳定性, 不仅易引起纺丝组件堵塞, 还会造成连续成型过程中纤维宏观形貌与力学性能的显著波动.

此外, 成型装备放大所带来的尺度效应同样不可忽视. 例如, 当精密湿法纺丝或微流控纺丝由单孔喷丝向工业级多孔喷丝板过渡时, 组件内部流场分布的不均匀性以及凝固浴传质效率的空间差异, 极易导致不同丝束之间交联网络取向度与凝胶化动力学的严重失配, 进而引发批次内材料宏观性能的显著离散.

因此, 推动实验室研究成果向工业化应用的

范式转型,是实现纤维素材料高值利用的关键途径.针对碱/脲体系,亟需进一步优化溶剂闭环回收技术,建立更加完善的全生命周期绿色评价体系;同时,开发适用于高交联度体系的连续化纺丝与流延成型装备,突破大面积、高取向材料制备过程中稳定性与均一性不足的关键瓶颈.可以

预见,随着材料基因组学、人工智能与先进制造技术的深度融合,碱/脲体系再生纤维素材料有望逐步实现由单一“结构调控”向“高性能-功能化集成”方向的跨越,进一步发展性能优异的先进基础材料,并为绿色低碳与可持续发展提供重要支撑.



作者简介:叶冬冬,男,1990年生.安徽农业大学材料与化学学院教授,生物质基可持续材料团队PI.2018年于武汉大学高分子系获得理学博士学位(导师 张俐娜教授).2018~2023年在五邑大学纺织学院担任副教授.2023年至今在安徽农业大学材料与化学学院担任教授.主持国家自然科学基金面上和青年基金项目(C类)项目各1项;获安徽省优秀青年基金项目计划(2024年)及中国化学会纤维素与生物质化学委员会“青年学者奖”(2025年).现任中国纤维素行业协会会员,《Science Bulletin》、《科学通报》、《纺织学报》等期刊青年编委,以通讯作者在*Nat. Commun.*, *Adv. Mater.*, *Adv. Energy Mater.*等期刊上发表研究论文35篇,他引超3000次, H-index 30, 授权国家发明专利11项.主要研究领域为纤维素的聚集态结构与性能.

REFERENCES

- 1 Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(22), 3358–3393.
- 2 Altinkaya, C.; Aydin, E.; Ugur, E.; Isikgor, F. H.; Subbiah, A. S.; De Bastiani, M.; Liu, J.; Babayigit, A.; Allen, T. G.; Laquai, F.; Yildiz, A.; De Wolf, S. Tin oxide electron-selective layers for efficient, stable, and scalable perovskite solar cells. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(15), 2005504.
- 3 Rosenboom, J. G.; Langer, R.; Traverso, G. Bioplastics for a circular economy. *Nat. Rev. Mater.*, **2022**, 7(2), 117–137.
- 4 段博, 涂虎, 张俐娜. 可持续高分子-纤维素新材料研究进展. *高分子学报*, **2020**, 51(1), 66–86.
- 5 Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40(7), 3941–3994.
- 6 Hellström, P.; Heijnesson-Hultén, A.; Paulsson, M.; Håkansson, H.; Germgård, U. The effect of Fenton chemistry on the properties of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, **2014**, 21(3), 1489–1503.
- 7 Zhu, H. L.; Luo, W.; Ciesielski, P. N.; Fang, Z. Q.; Zhu, J. Y.; Henriksson, G.; Himmel, M. E.; Hu, L. B. Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(16), 9305–9374.
- 8 吕昂, 张俐娜. 纤维素溶剂研究进展. *高分子学报*, **2007**, 38(10), 937–944.
- 9 尹春春, 宋广杰, 田卫国, 张晓程, 张金明, 张军. 离子液体在纤维素中的应用研究新进展. *高分子学报*, **2026**, 57(1), 23–46.
- 10 张金明, 武进, 余坚, 张晓程, 米勤勇, 张军. 以离子液体为介质的纤维素加工与功能化. *高分子学报*, **2017**, 48(7), 1058–1072.
- 11 Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Dissolution of cellulose [correction of cellose] with ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(18), 4974–4975.
- 12 Zhang, Q. H.; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jérôme, F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(21), 7108–7146.
- 13 Cai, J.; Zhang, L. N. Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions. *Macromol. Biosci.*, **2005**, 5(6), 539–548.
- 14 Chen, Y.; Nishiyama, Y.; Lu, A.; Fang, Y.; Shao, Z. Q.; Hu, T.; Ye, D. D.; Qi, H. S.; Li, X. D.; Wohlert, J.; Chen, P. The thermodynamics of enhanced dope stability of cellulose solution in NaOH solution by urea. *Carbohydr. Polym.*, **2023**, 311, 120744.
- 15 Li, R.; Wang, S.; Lu, A.; Zhang, L. N. Dissolution of cellulose from different sources in an NaOH/urea aqueous system at low temperature. *Cellulose*, **2015**, 22(1), 339–349.
- 16 Xiong, B.; Zhao, P. P.; Hu, K.; Zhang, L. N.; Cheng, G. Z. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: role of urea. *Cellulose*, **2014**, 21(3), 1183–1192.

- 17 Cai, J.; Zhang, L. N. Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Biomacromolecules*, **2006**, 7(1), 183–189.
- 18 Isobe, N.; Kimura, S.; Wada, M.; Kuga, S. Mechanism of cellulose gelation from aqueous alkali-urea solution. *Carbohydr. Polym.*, **2012**, 89(4), 1298–1300.
- 19 Zhang, Q.; Ding, Z. T.; Li, Y.; Wang, X.; Huang, J. T. Conformational regulation and aggregation structure evolution during cellulose regeneration process. *Carbohydr. Polym.*, **2025**, 370, 124332.
- 20 Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv. Mater.*, **2003**, 15(14), 1155–1158.
- 21 Ye, D. D.; Chang, C. Y.; Zhang, L. N. High-strength and tough cellulose hydrogels chemically dual cross-linked by using low- and high-molecular-weight cross-linkers. *Biomacromolecules*, **2019**, 20(5), 1989–1995.
- 22 Deng, J. X.; Bai, R. X.; Zhao, J.; Liu, G. Q.; Zhang, Z. M.; You, W.; Yu, W.; Yan, X. Z. Insights into the correlation of cross-linking modes with mechanical properties for dynamic polymeric networks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(37), e202309058.
- 23 Sang, Y. H.; Fang, W. F.; Kong, K. R.; Pan, H. H.; Guo, Y. T.; He, X. Y.; Yu, X.; Song, S. F.; Tang, R. K.; Liu, Z. M. Ultratough and ultrastiff elastomers formed by inorganic ionic molecular linkers. *Matter*, **2025**, 8(10), 102193.
- 24 Kontturi, E.; Laaksonen, P.; Linder, M. B.; Nonappa, Gröschel, A. H.; Rojas, O. J.; Ikkala, O. Advanced materials through assembly of nanocelluloses. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(24), 1703779.
- 25 Ye, D. D.; Yang, P. C.; Lei, X. J.; Zhang, D. H.; Li, L. B.; Chang, C. Y.; Sun, P. C.; Zhang, L. N. Robust anisotropic cellulose hydrogels fabricated via strong self-aggregation forces for cardiomyocytes unidirectional growth. *Chem. Mater.*, **2018**, 30(15), 5175–5183.
- 26 Wang, Y.; Yuan, L.; Tian, H. F.; Zhang, L. N.; Lu, A. Strong, transparent cellulose film as gas barrier constructed via water evaporation induced dense packing. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 585, 99–108.
- 27 Fu, X. T.; Liu, Z. R.; Jiao, C. L.; Chen, P.; Long, Z.; Ye, D. D. Aesthetic cellulose filaments with water-triggered switchable internal stress and customizable polarized iridescence toward green fashion innovation. *ACS Nano*, **2024**, 18(10), 7496–7503.
- 28 Zhou, B. L.; Lin, Z. W.; Xie, Z. J.; Fu, X. T.; Yuan, Z. H.; Jiao, C. L.; Qin, X. Z.; Ye, D. D. Scalable fabrication of regenerated cellulose nanohybrid membranes integrating opposite charges and aligned nanochannels for continuous osmotic energy harvesting. *Nano Energy*, **2023**, 115, 108693.
- 29 Ye, D. D.; Lei, X. J.; Li, T.; Cheng, Q. Y.; Chang, C. Y.; Hu, L. B.; Zhang, L. N. Ultrahigh tough, super clear, and highly anisotropic nanofiber-structured regenerated cellulose films. *ACS Nano*, **2019**, 13(4), 4843–4853.
- 30 Zou, J.; Wu, S. Q.; Chen, J.; Lei, X. J.; Li, Q. H.; Yu, H.; Tang, S.; Ye, D. D. Highly efficient and environmentally friendly fabrication of robust, programmable, and biocompatible anisotropic, all-cellulose, wrinkle-patterned hydrogels for cell alignment. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(46), 1904762.
- 31 Zhou, B. L.; Zou, J.; Lin, Z. W.; Yuan, Z. H.; Qin, X. Z.; Chen, P.; Ye, D. D. Aligned regenerated cellulose-based nanofluidic fibers with ultrahigh ionic conductivity and underwater stability for osmotic energy harvesting. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 457, 141167.
- 32 Chien, R. D.; Jong, W. R.; Chen, S. C. Study on rheological behavior of polymer melt flowing through micro-channels considering the wall-slip effect. *J. Micromech. Microeng.*, **2005**, 15(8), 1389.
- 33 Du, X. Y.; Li, Q.; Wu, G.; Chen, S. Multifunctional micro/nanoscale fibers based on microfluidic spinning technology. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(52), 1903733.
- 34 Zhao, G. X.; Wu, T. L.; Wang, R. H.; Li, Z.; Yang, Q. Z.; Wang, L.; Zhou, H. W.; Jin, B. R.; Liu, H.; Fang, Y. S.; Wang, D.; Xu, F. Hydrogel-assisted microfluidic spinning of stretchable fibers via fluidic and interfacial self-adaptations. *Sci. Adv.*, **2023**, 9(42), ead5407.
- 35 Li, Q. H.; Yuan, Z. H.; Zhang, C.; Hu, S. Q.; Chen, Z. M.; Wu, Y. Z.; Chen, P.; Qi, H. S.; Ye, D. D. Tough, highly oriented, super thermal insulating regenerated all-cellulose sponge-aerogel fibers integrating a graded aligned nanostructure. *Nano Lett.*, **2022**, 22(9), 3516–3524.
- 36 Xie, Z. J.; Xiang, Z. R.; Fu, X. T.; Lin, Z. W.; Jiao, C. L.; Zheng, K.; Yang, M.; Qin, X. Z.; Ye, D. D. Decoupled ionic and electronic pathways for enhanced osmotic energy harvesting. *ACS Energy Lett.*, **2024**, 9(5), 2092–2100.
- 37 Ye, D. D.; Cheng, Q. Y.; Zhang, Q. L.; Wang, Y. X.; Chang, C. Y.; Li, L. B.; Peng, H. Y.; Zhang, L. N. Deformation drives alignment of nanofibers in framework for inducing anisotropic cellulose hydrogels with high toughness. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(49), 43154–43162.
- 38 Lin, Z. W.; Fu, X. T.; Zheng, K.; Han, S. B.; Chen, C. J.; Ye, D. D. Cellulose surface nanoengineering for visualizing food safety. *Nano Lett.*, **2024**, 24(33), 10016–10023.

- 39 Zhang, L. Y.; Yuan, Z. H.; Fu, X. T.; Shi, S. A.; Chen, X.; Chen, P.; Ye, D. D. Biomass-derived gradient and aligned structured aerogel for sustainable agricultural irrigation. *Nano Lett.*, **2025**, 25(13), 5383–5390.
- 40 Liu, Z. R.; Yang, T. T.; Zhou, J.; Xu, J. J.; Ye, K. Y.; Chu, F. Y.; He, C. B.; Xiao, R. F.; Jiao, C. L.; Han, S. B.; Fu, X. T.; Ye, D. D. Customizable structured cellulose aerogel fibers by regulating regeneration rate for enhanced thermal insulation. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 311, 143657.
- 41 Zou, J.; Li, S. F.; Yuan, Z. H.; Pei, X. L.; Yu, H.; Chen, P.; Ye, D. D. Temperature-mediated construction of a plantar pressure-relieving, thermally insulating, and biodegradable thick-walled cellulose sponge insole. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 451, 138876.
- 42 Wu, J.; Dou, Z. L.; Zhang, Y. Z.; Qiao, Z. S.; Ye, D. D.; Fu, Q.; Wu, K. Axial thermal conductivity of regenerated cellulose fibers: a quasi-linear correlation driven by crystal length in long-period structure. *Polymer*, **2026**, 343, 129412.
- 43 Xiao, R. F.; Zhou, X. Y.; Yang, T. T.; Liu, Z. R.; Han, S. B.; Wang, J. F.; Wang, H. Q.; Ye, D. D. Biomimetic gradient aerogel fibers for sustainable energy harvesting from human sweat *via* the hydrovoltaic effect. *Nano Energy*, **2025**, 136, 110759.
- 44 Zhou, J.; Xiang, Z. R.; Zhang, L. Y.; Ye, D. D. A general crystallinity-control approach to enhance ion transport in biomass nanofluidic membranes. *J. Membr. Sci.*, **2026**, 740, 125003.
- 45 丁振华, 袁开宇, 周敬, 叶冬冬. 面向渗透能收集的纤维素纳米流体系统研究进展. *纺织学报*, **2025**(6), 56–62.
- 46 Zou, J.; Lin, Z. W.; Yuan, Z. H.; Zhou, B. L.; Fu, X. T.; Ye, D. D. High-strength, high-toughness regenerated cellulose/graphene oxide nanofluidic membrane with highly oriented and charged nanochannels for wearable sweat-monitoring systems. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 467, 143485.
- 47 林泽婉, 叶冬冬. 基于光谱信息的拉曼成像技术助力生物质材料结构设计研究进展. *纺织高校基础科学学报*, **2024**, 37(3), 1–10.
- 48 Yuan, Z. H.; Meng, D. D.; Wu, Y. Z.; Tang, G. Q.; Liang, P.; Xin, J. H.; Ye, D. D. Raman imaging-assisted customizable assembly of MOFs on cellulose aerogel. *Nano Res.*, **2022**, 15(3), 2599–2607.
- 49 Zhao, D. W.; Pang, B.; Zhu, Y.; Cheng, W. K.; Cao, K. Y.; Ye, D. D.; Si, C. L.; Xu, G. W.; Chen, C. J.; Yu, H. P. A stiffness-switchable, biomimetic smart material enabled by supramolecular reconfiguration. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(10), 2107857.
- 50 Li, X. W.; Ye, D. D.; Xiang, Z. R.; Wang, H.; Wang, H. Q.; Lu, Y.; Yao, R. S. High-performance nanomesh-structured cellulose as a versatile pharmaceutical excipient. *Ind. Crops Prod.*, **2023**, 197, 116580.
- 51 Cheng, Q. Y.; Li, Q. H.; Yuan, Z. H.; Li, S. F.; Xin, J. H.; Ye, D. D. Bifunctional regenerated cellulose/polyaniline/nanosilver fibers as a catalyst/bactericide for water decontamination. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(3), 4410–4418.
- 52 Yu, L.; Gao, T. T.; Mi, R. Y.; Huang, J.; Kong, W. Q.; Liu, D. P.; Liang, Z. Q.; Ye, D. D.; Chen, C. J. 3D-printed mechanically strong and extreme environment adaptable boron nitride/cellulose nanofluidic macrofibers. *Nano Res.*, **2023**, 16(5), 7609–7617.
- 53 Ding, Y. J.; Zhang, X.; Zhou, J.; Yang, T. T.; Fu, X. T.; Jiao, C. L.; Ye, D. D. Eco-friendly all-biomass pipes with high toughness, low internal stress, and self-degradation for sustainable agricultural irrigation. *Cellulose*, **2025**, 32(14), 8359–8369.
- 54 Fu, X. T.; Si, L. M.; Zhang, Z. X.; Yang, T. T.; Feng, Q. C.; Song, J. W.; Zhu, S. Z.; Ye, D. D. Gradient all-nanostructured aerogel fibers for enhanced thermal insulation and mechanical properties. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 2357.

Review

Progress in Aligned Structural Regulation, Characterization, and High-performance of Regenerated Cellulose Materials from Alkali/Urea Aqueous System

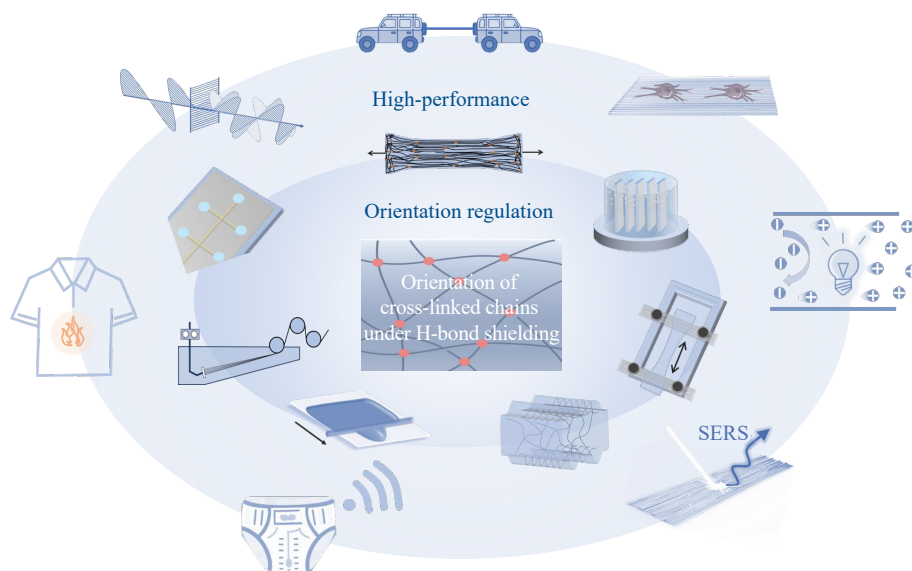
Juan-juan Xu[†], Ting-ting Yang[†], Xiao-tong Fu[†], Kai-yan Ye, Dong-dong Ye*
(School of Materials and Chemistry, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract High-performance regenerated cellulose materials rely on the precise regulation of aggregate structures,

[†] These authors contributed equally to this work.

*Corresponding author: Dong-dong Ye, E-mail: ydd@whu.edu.cn

particularly the long-range ordered alignment of molecular chains. However, conventional regeneration is generally hindered by cellulose chains' strong tendency toward disordered aggregation, making it difficult to achieve directional assembly of microstructures. The alkali/urea aqueous system provides an ideal precursor for alignment via dynamic inclusion complexes, enabling the low-temperature non-derivatizing dissolution of cellulose and thereby offering an ideal homogeneous precursor for the construction of ordered structures. Recently, an "oriented crosslinked network" strategy has been established based on this system under hydrogen-bond shielding. In this strategy, cellulose chains remain dissolved *via* dynamic inclusion complexes, while intra- and intermolecular hydrogen-bond interactions are temporarily screened. Chemical crosslinking is then used to construct a covalent topological network, transforming the deformation mechanism from the random motion of individual chains to the cooperative deformation of the network. Subsequently, external fields are employed to induce orientation, followed by the permanent locking of the aligned structure *via* hydrogen bond reconstruction triggered by the dissociation of inclusion complexes. This review summarizes the mechanisms by which crosslinked network topology regulates molecular-chain conformation and discusses orientation-induction methods, including flow fields, mechanical stretching, and microfluidic techniques. Particular emphasis is placed on how highly oriented structures can overcome the strength–toughness trade-off and improve functional properties. In addition, recent advances in micro-Raman imaging for *in situ* characterization of multiscale orientation distribution and microscopic stress transfer are highlighted, underscoring its unique advantages in elucidating structure-property relationships. Finally, future prospects in this field are discussed.



Keywords Cellulose; Alkali/urea system; Crosslinked network orientation; Raman imaging; High performance