

纤维素纳米晶手性向列液晶在颜色防伪中的应用

黄伟杰, 高萌, 张正健, 陈蕴智

(天津科技大学 包装与印刷工程学院中国轻工业食品包装材料与技术重点实验室, 天津 300222)

摘要: **目的** 介绍纤维素纳米晶 (Cellulose Nanocrystal, CNC) 手性向列液晶的形成原理与特征, 以及该结构的调控方法, 包括螺距和折射率的调控, 最后总结纤维素纳米晶及其衍生材料在颜色防伪中的应用。 **方法** 归纳 CNC 手性向列液晶的形成机理方法, 如硫酸水解结合蒸发诱导自组装法以及以 CNC 为手性模板与其他溶液共混制备法。最后总结国内外 CNC 手性向列液晶在颜色防伪中的研究现状, 并简要讨论纤维素纳米晶在颜色防伪的未来发展趋势。 **结论** 纤维素纳米晶, 具有绿色环保、来源丰富、合成工艺简单等特点, 在一定条件下能形成手性向列液晶结构, 具有独特的光学性质并呈现出结构色, 可应用于颜色防伪。

关键词: 纤维素纳米晶; 手性向列; 颜色防伪

中图分类号: O636.1⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)23-0085-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.23.013

Application of Cellulose Nanocrystal Chiral Nematic Liquid Crystal in Color Anti-counterfeiting

HUANG Wei-jie, GAO Meng, ZHANG Zheng-jian, CHEN Yun-zhi

(College of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, China Light Industry Key Lab of Food Packaging Materials and Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce the formation principle and characteristics of cellulose nanocrystal (CNC) chiral nematic liquid crystal, as well as the control methods of the structure, including the control of pitch and refractive index, and finally summarize the application of cellulose nanocrystal and its derivatives in color anti-counterfeiting. The formation mechanism and methods of CNC chiral nematic liquid crystal were summarized, such as sulfuric acid hydrolysis combined with evaporation induced self loading method and the preparation method of CNC as chiral template mixed with other solutions. Finally, the research status of CNC chiral nematic liquid crystals in color anti-counterfeiting at home and abroad was summarized, and the future development trend of cellulose nanocrystals in color anti-counterfeiting was briefly discussed. Cellulose nanocrystals are characterized by environmental protection, rich sources and simple synthesis process. They can form chiral nematic liquid crystal structure under certain conditions, have unique optical properties and show structural color, and can be used in color anti-counterfeiting.

KEY WORDS: cellulose nanocrystals; chiral nematic, color anti-counterfeiting

收稿日期: 2019-06-11

基金项目: 天津市自然科学基金 (18JCQNJC76800); 天津市教委科研计划 (2018KJ096, 2018KJ095)

作者简介: 黄伟杰 (1993—), 男, 天津科技大学硕士生, 主攻功能印刷与防伪技术。

通信作者: 张正健 (1981—), 男, 天津科技大学副教授、硕导, 主要研究方向为纳米纤维材料的制备和改性、印刷电子功能油墨的研究及功能涂布加工纸等。

纤维素是自然界中分布最广、含量最高的一种可再生多糖,是组成植物细胞壁的主要成分^[1]。纤维素具有优异的生物相容性和生物降解性,因此被广泛用于可持续功能材料的制备和研究^[2-3]。在 20 世纪 50 年代, Rany 等开发了一种利用酸处理微原纤维,分离获得纤维素纳米晶体(CNC)的方法^[4]。CNC 是一种直径约为 5~15 nm,长度约为 100~300 nm 的刚性棒状纤维素^[5]。CNC 具有高纯度、高结晶度、高弹性模量等特性,其结晶度可达 55%~95%^[6-7],同时 CNC 表现出优异的力学性能,轴向拉伸模量超过 130 GPa^[8-9],常用于增强聚合物复合材料^[10],以上特性与其生物来源、提取条件等因素密切相关^[6]。1959 年, Marchessault 等^[11]报道,硫酸水解的 CNC 分散体可形成溶致液晶相,具有双折射光学特性。1992 年, Revol 等发现 CNC 分散体在干燥过程中可以自发地发生自组装行为,并形成手性向列(胆甾醇型)液晶结构^[12]。CNC 手性向列液晶的这种螺旋状纳米结构^[13]可以选择性地衍射某些波长的光,使其呈现一定的结构色^[14],因而被应用于感应^[15]、防伪^[16]、装饰^[17]等领域。

近年来,由于 CNC 手性向列液晶原料易得、制备方法简单、结构可调,且具有特殊的光学性质,因此具有巨大的潜在应用价值,引起了科研工作者的广泛关注。通过改变 CNC 的螺距以及折射率等条件,CNC 手性向列液晶在溶剂、湿度、温度、压力等作用下会发生颜色变化,因此,在颜色防伪方面的应用被广泛研究。

文中综述 CNC 手性向列液晶形成原理与结构特征、调控方法及其在颜色防伪领域的应用研究进展。最后展望 CNC 手性向列液晶的发展前景及机遇挑战。

1 CNC 手性向列液晶的形成原理及结构特征

1.1 CNC 手性向列液晶的形成原理

纤维素由非结晶部分和结晶部分组成,其表面的羟基结构形成了复杂的氢键网络^[18],通过强硫酸水解或盐酸水解等方法^[11],可以分离得到稳定的 CNC 悬

浮液。这是因为酸选择性水解纤维素的非结晶部分,从而留下结晶部分,见图 1。当使用硫酸水解时,纤维素一些表面羟基被转化为硫酸酯,引入负表面电荷,进而形成稳定 CNC 的水分散体。CNC 在一定浓度条件下自组装形成稳定的溶致手性向列结构^[5,19],见图 2。

CNC 悬浮液可以自发地表现出溶致液晶行为。这主要由于单个纳米棒的旋转熵和平移熵之间平衡^[20],溶致型液晶的形成过程中分别存在两个临界浓度,分别记为 C_1 和 C_2 ^[21]; C_1 为各向异性相开始析出浓度, C_2 为完全转变为各向异性相时的浓度。当溶液的浓度小于 C_1 时,不会出现液晶相,溶液处于各向同性;当溶液的浓度大于 C_1 时,各向异性的液晶相开始出现;当溶液的浓度大于 C_1 小于 C_2 时,各向异性的液晶相与各向同性的溶液相共存;当溶液的浓度大于另一临界浓度 C_2 时,溶液转变为单一的各向异性液晶相^[22]。酸水解后得到的 CNC 悬浮液,随着浓度增加,悬浮液经历从各向同性到各向同性和各向异性共存的中间体系,到最后胆甾相的转变^[23],见图 3。在低浓度的 CNC 悬浮液中,胆甾相的转变、表面锚定以及与外界的相互作用由热力学决定。随着 CNC 悬浮液浓度提高,达到了动力学凝胶的状态,纳米棒螺距减少,热力学停止发挥作用,剩余溶剂进一步蒸发导致所形成的纳米结构在干燥几何形状的方向上压缩,导致螺距(P)不断减少,并且局部地影响胆甾取向及其螺距。当达到临界浓度时,螺距尺寸(P)达到微米(光学反射带转移到可见光中),可反射产生鲜明的结构色,表现出胆甾相液晶的光学特性。

1.2 CNC 手性向列液晶的结构特征

CNC 与其他纤维素材料具有相同的化学结构,但由于 CNC 在一定的条件下能够形成手性向列液晶

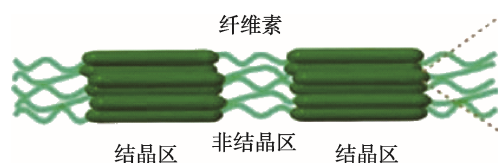


图 1 纤维素结构

Fig.1 Cellulose structure

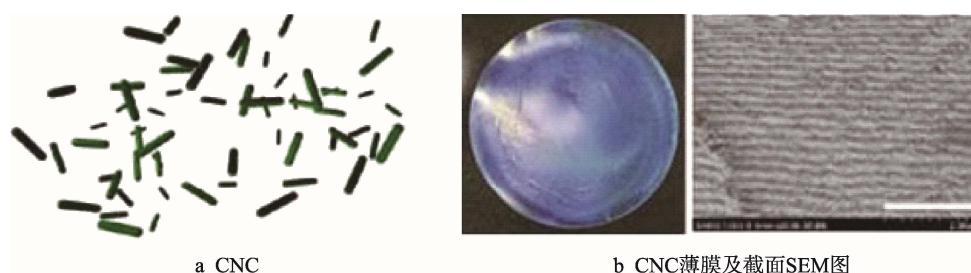


图 2 CNC 自组装形成具有手性向列结构的胆甾向液晶薄膜

Fig.2 Formation of cholesteric liquid crystals with chiral nematic structure by self-assembly of CNC

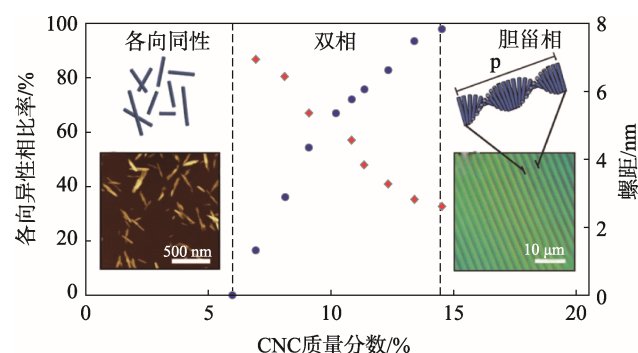


图 3 CNC 悬浮液在蒸发过程中自组装形成结构色薄膜示意

Fig.3 Schematic diagram of the self-assembly of a CNC suspension upon evaporation to form a structurally colored film

结构，导致其光学性质与其他纤维素材料有很大差异，主要表现为 2 个方面，即双折射率和旋光性。

当一束光波投射到晶体界面上，一般会产生 2 束折射光，这种现象称为双折射。由于晶体材料各向异性，这 2 束折射光线的夹角大小与光波传播方向以及偏振状态有关^[24]，将各向异性的 CNC 手性向列液晶放于偏光显微镜下，可以观测到平面织构（Planar Texture）或指纹状织构（Fingerprint Texture）^[25]，见图 4。使用偏光显微镜观察 CNC 手性向列液晶，在平面织构中其螺旋轴与显微镜基片垂直，产生双折射现象，可以观测到鲜艳的彩虹色；在指纹状织构中其螺旋轴与显微镜基片平行，可以观测到明暗相间的指纹状衍射条纹。指纹织构是手性向列型液晶的特有织构，可作为 CNC 手性向列液晶的判断依据。

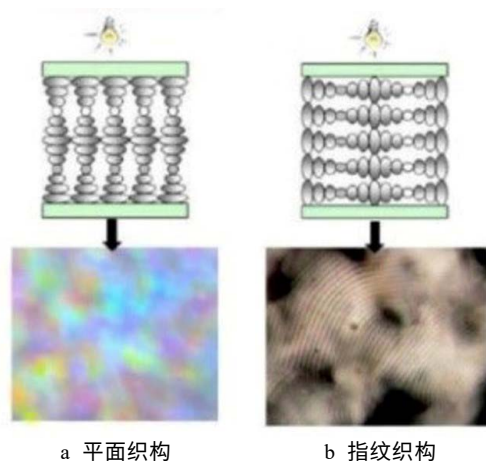


图 4 CNC 手性向列液晶的平面织构与指纹织构示意及偏光显微镜图

Fig.4 Schematic diagram of planar texture and fingerprint texture of CNC chiral nematic liquid crystal and corresponding polarized micrograph

CNC 手性向列液晶的另一个特点是具有强烈的旋光性。CNC 手性向列液晶属于左旋手性液晶，当一束光入射到垂直于光轴 χ 的平面上时，左旋圆偏振光被 CNC 手性向列液晶反射，右旋圆偏振光将透过 CNC 手性向列液晶，因而图像信息仅能在左旋圆偏

振光视野下观察到，这也是 CNC 手性向列液晶的重要判断依据^[26—27]，见图 5—6。

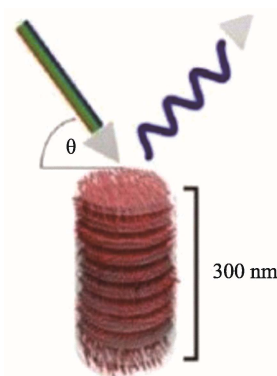


图 5 左旋手性液晶对光的选择性反射示意

Fig.5 Schematic diagram of selective reflection of left-handed liquid crystal on light

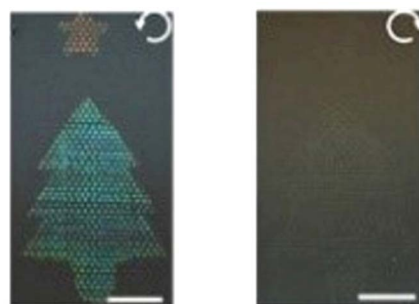


图 6 左旋圆偏振光与右旋圆偏振光的显微图

Fig.6 Left-handed circularly polarized light and right-handed circularly polarized light micrograph

2 CNC 手性向列液晶的波长调控

CNC 手性向列结构通常被称为一维光子晶体。光子晶体是在一维、二维或三维中具有周期性变化折射率的材料，可以选择性地衍射某些波长的光^[28]。根据公式^[29]： $\lambda_{\max} = n_{\text{avg}} P \sin \theta$ ，其中， λ 为反射光的波长中心峰值； θ 为入射光与垂直于光轴的平面间夹角； n_{avg} 为样品平均折射率； P 为螺距。当其反射波长在可见光范围内时，出现彩虹色。反射波长取决于螺距、折射率以及入射角的大小，这些因素会影响干燥后 CNC 膜的颜色。

2.1 螺距的调控

CNC 手性向列液晶的光学性质与螺距有着本质联系，其螺距除了受到 CNC 悬浮液组成、分散等条件的影响外，外界作用力也会使螺距发生变化。以下就 CNC 悬浮液和外界作用力等 2 个方面讨论如何通过螺距的调控改变其反射波长。

CNC 手性向列液晶的排列结构是由初始 CNC 悬浮液和干燥过程的条件决定的。在干燥过程中的各个阶段，螺距会受到不同机制影响。由于纤维素液晶干

燥成膜后其结构将被固定^[30], 因此必须在纤维素纳米晶干燥成膜前调控 CNC 手性向列结构的螺距。CNC 棒形状、胶体分散、排斥作用、引力作用以及自主装过程条件的控制对螺距的影响机理见表 1^[23]。从不同原材料中提取的 CNC 纳米棒具有不同长径比, 长径比影响 CNC 手性向列结构的螺距^[31], 长径比较大的 CNC 纳米棒形成的手性向列结构螺距较大^[32]; 超声处理: 超声处理制备 CNC 悬浮液以促进其分散^[33], CNC 手性结构的螺距随着超声能量输入而增加; 添加电解质: 通过添加少量电解质减少 CNC 表面电荷来减小纳米棒之间静电排斥的范围或强度, 由于德拜屏蔽作用^[34—35], 因此降低了有效的纳米棒体积, 使得纳米棒之间堆积更紧密, 纳米棒间具有更强的手性相互作用, 大大降低了纤维素纳米晶液晶的螺距^[36], 可以使得其具有手性向列结构的薄膜出现蓝移的光学性质。添加具有较高介电常数的溶剂: 添加甲酰胺 ($\epsilon_r=111$) 或 N-甲基甲酰胺 ($\epsilon_r=189$), 会导致 CNC 悬浮液的螺距显著减小, 最后导致 CNC 手性向列膜蓝移^[36]。

表 1 在初始悬浮液及干燥过程中影响硫酸化 CNC 手性结构螺距的不同机理

Tab.1 Different mechanisms that influence the cholesteric pitch of sulfated-CNCs, either in the initial suspension or during the drying process

CNC 调控阶段	方法	机理
悬浮液	分馏	控制 CNC 形貌
	超声	打破聚集
	添加电解质	排斥相互作用
	溶剂交换	引力相互作用
干燥过程	调整温度	控制组装条件
	改变浓度	

2.2 折射率的调控

由布拉格公式可知, 折射率也会影响波长的大小。当折射率增大, CNC 薄膜反射波长会发生红移, 反之蓝移。这是由于去除纤维素模板 (n (折射率)=1.51) 后, 相应部分产生充满空气的孔 ($n=1.00$), 进而导致多孔材料的平均折射率降低, 薄膜颜色蓝移。实验中常用 CNC 手性向列液晶作为模板, 获得基于其他材料的多孔反相结构。如 Shopsowitz^[37]等将由 CNC 模板制备的手性介孔二氧化硅材料浸渍于 AgNO_3 溶液中制备了具有载银手性二氧化硅材料, 该材料的圆二色谱具有较强的光学信号, 且圆二色谱信号的强度与 AgNO_3 溶液的浓度成正比。

3 CNC 手性向列液晶在颜色防伪中的应用

利用 CNC 手性向列液晶结构及其为模板的反

相多孔结构可制备多种含手性结构的新型功能材料^[38], 已应用于电子学^[39]、光学^[28]、能量储存^[40]和电化学^[41]等领域。基于 CNC 的结构可调性, 通过改变 CNC 的螺距以及折射率等条件, CNC 手性向列结构在不同的条件作用下会发生颜色变化, 其在感应防伪领域具有很大的应用价值^[42], 如溶剂感应颜色防伪、湿度感应颜色防伪、温度感应颜色防伪、压力感应颜色防伪等, 引起了人们的广泛关注。

3.1 基于溶剂感应的颜色防伪

CNC 悬浮液通过与不同水相分散前体自组装得到具有独特性质的光子薄膜, 前体在不同溶剂下发生润胀, 使得手性向列光子膜的螺距或折射率发生改变, 从而改变膜的颜色, 基于这一特性制备溶剂感应的颜色防伪薄膜。

Wan 等^[43—44]通过将 CNC 和水性聚氨酯(WPU)共同组装, 利用 CNC 的手性向列型结构和 WPU 弹性体的柔韧性来制造快速响应且具有柔性的光子纸, 复合膜在不同浓度的乙醇/水混合溶液润湿下, 颜色发生改变。该膜具有可重复书写、快速响应、力学性能高以及制造方法简单等优点。

由于 CNC 手性向列结构具有可调性, 因此可作为制备其他纳米结构材料的模板, 赋予材料可调的光子性质。Khan^[45]等将 CNC/酚醛树脂 (PF) 共组装, 再去除 CNC 模板制备双层介孔酚醛光子树脂膜, 该薄膜在不同体积比的水/丙酮混合物中可实现不同程度的弯折, 见图 7—8。具有不同螺距层的手性向列相结构薄膜在 2 个不同波长下反射, 当遇水时, 两层间孔隙尺寸和密度的结构差异会导致非对称

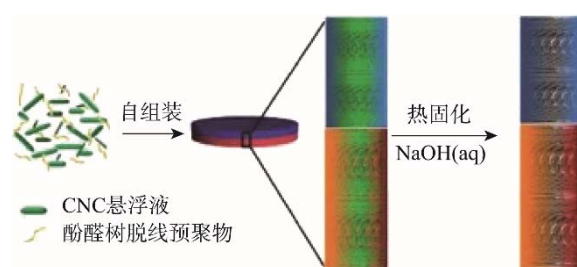


图 7 介孔双层酚醛树脂膜合成示意

Fig.7 Synthesis of mesoporous double-layer phenolic resin film

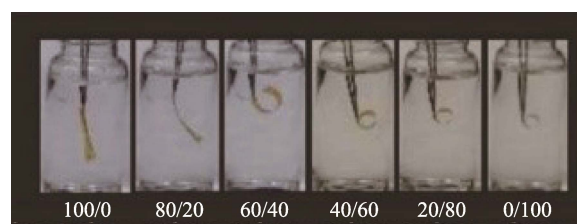


图 8 不同体积比水/丙酮混合物中不同程度的弯折

Fig.8 Different degree of bending in different volume ratio of water/acetone mixture

溶胀行为,螺距较长、和孔径较大的层比螺旋间距较短的层溶胀更大,这导致在极性溶剂中干燥和溶胀时出现定向卷曲和不卷曲。

Khan 等^[46]使用纤维素纳米晶体作为模板制备的手性向列介孔苯酚-甲醛树脂可以用作底物以产生潜在的光子图像,合成示意图 9。这些树脂会发生溶胀,从而改变反射颜色。通过用“化学油墨”在薄膜上书写,树脂中羟甲基的密度发生变化,随后影响膨胀程度,从而影响其颜色;使用喷墨打印,可以制作更高分辨率的光子图案,既可作为文本,也可通过干燥消除和可视化图像。如图 10 所示,这种在树脂薄膜中印刷光子图案的新方法可用于制备颜色防伪标签和装饰。

Shopsowitz 等^[37]将烷氧基硅烷前体如四甲氧基硅烷(TMOS)或原硅酸四乙酯(TEOS)与水性悬浮液中的 CNC 共组装,通过煅烧去除纤维素获得具有手性向列型结构的介孔二氧化硅膜,该膜可用于感应水溶剂颜色变化防伪。当水滴在介孔二氧化硅膜上

时,水被迅速吸收,并造成结构色消失,变为完全透明的薄膜,见图 11。这种效应主要由于孔隙中吸收液体($n_{\text{水}}=1.33$)和介孔二氧化硅($n_{\text{二氧化硅}}=1.46$)的折射率近似匹配。

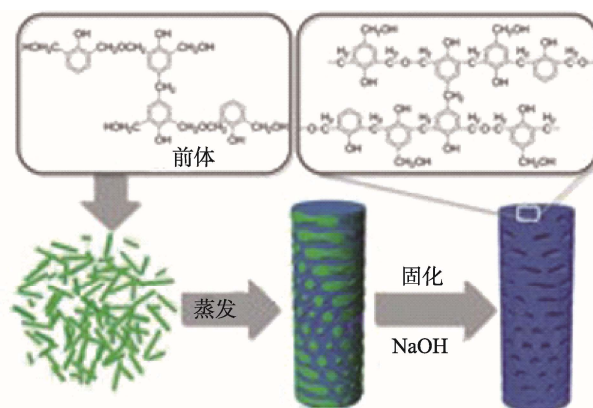


图 9 手性向列型介孔酚醛树脂薄膜的合成过程
Fig.9 Synthesis of chiral nematic mesoporous phenolic resin film

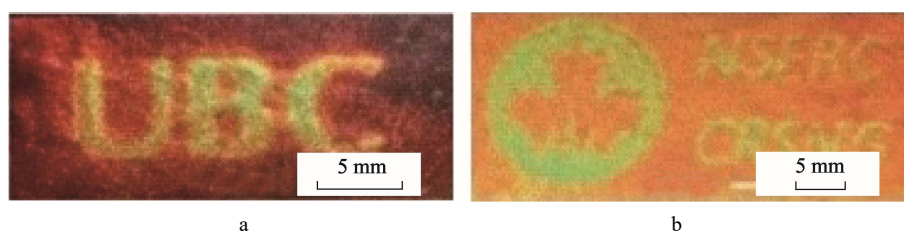
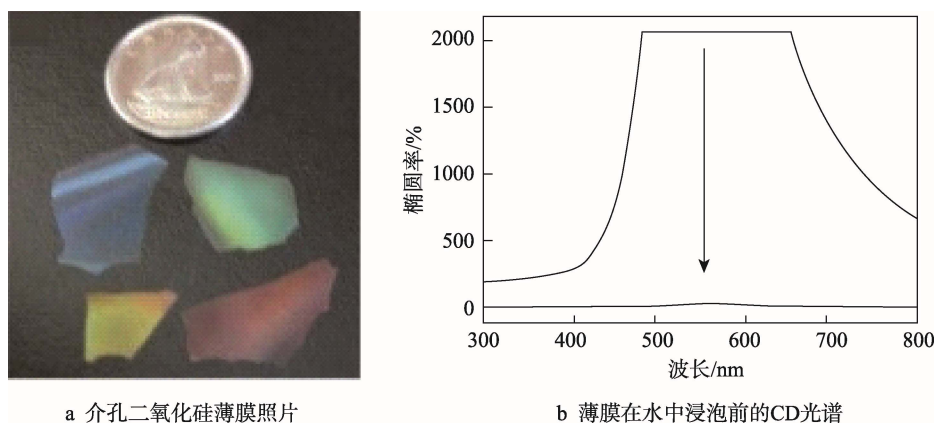


图 10 图案在水/乙醇混合物中的显示效果

Fig.10 Synthesis of chiral nematic mesoporous phenolic resin film and pattern displayed in water / ethanol mixture



a 介孔二氧化硅薄膜照片

b 薄膜在水中浸泡前的CD光谱

图 11 介孔二氧化硅薄膜及其对水的响应光谱

Fig.11 Mesoporous silicon dioxide film and its spectrum responding to the water

3.2 基于湿度感应的颜色防伪

湿度对许多应用非常重要,例如生物医学^[47]、食品工业^[48]和农业^[49],CNC 手性材料的光学性质与手性结构的螺距有着密切关系,可通过在不同湿度条件下改变螺距大小,同时空气中水蒸气浸入 CNC 手性材料中也增大了空隙处的折射率,进而改变 CNC 复合膜的颜色。

Zhang 等^[50]通过常规的溶液浇铸方法在培养皿中制备了较厚的 CNC 薄膜,其表现出湿度响应的色

度,可逆的颜色转变基于手性向列螺距吸附-解吸过程中的膨胀和收缩;薄膜湿度灵敏度低,颜色变化不均匀且观察到多个阻带。在此基础上,Lu 等^[51]将 CNC 和聚丙烯酰胺进行自主装,得到具有手性向列结构的薄膜,当暴露于不同的湿度时,聚合物聚丙烯酰胺的体积会因水蒸气的吸收或脱水而变化,从而导致 CNC 螺距的变化,进而造成薄膜的颜色变化。Youssef 等^[18]将聚乙二醇和 CNC 悬浮液自组装,形成了具有均

匀结构色且柔性的复合膜,在不同的湿度条件下聚乙二醇发生润胀导致复合膜螺距改变,颜色发生可逆改变,因此 CNC/聚乙二醇(PEG)复合可以作为湿度感应颜色防伪的应用。

Zhao 等^[27]通过基板的微图案化控制各个 CNC 薄膜的尺寸和位置来设计复杂的点阵图像,采用缓慢蒸发,通常观察到的剪切或“咖啡环”效应不会破坏 CNC 的沉积和自组装;可制造具有高反射性的基于湿度响应性的微薄膜,其中颜色由 CNC 油墨配方来控制;为 CNC 的响应光子颜料开辟了新的途径,被应用于装饰、传感或防伪等领域。

3.3 基于温度感应颜色防伪

CNC 手性材料的光学性质与手性结构的折射率有密切关系,可以通过改变折射率改变 CNC 手性向列结构膜的颜色。Gies 等^[52]将热致液晶掺入手性向列介孔材料中,以产生复合结构,温度发生改变导致介孔内的液晶排列改变,进而导致折射率变化、介孔薄膜发生颜色改变,且颜色变化是可逆的,见图 12。材料的可逆热致变色响应为温度传感器颜色防伪提供了新途径。

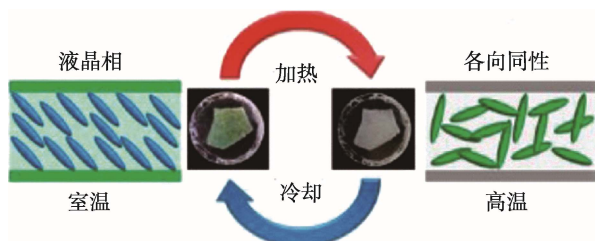


图 12 CNC/热致变色 4'-正辛基-4-氰基联苯(8CB)手性相列复合膜在室温及高温状态下的实物及示意

Fig.12 Physical object and schematic diagram of CNC/thermochromic 4'-Octyl-4-biphenylcarbonitrile liquid crystal (8CB) chiral nematic composite film at room temperature (left) and high temperature (right)

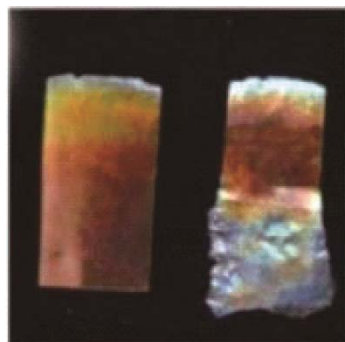
3.4 基于压力传感的颜色防伪

除了可通过在不同湿度条件下改变螺距大小,在机械外力的作用下同样可以改变 CNC 复合膜的螺距,导致复合膜颜色改变。基于这一特性,通过添加有机聚合物改善 CNC 手性复合膜的力学性能,进一步提高复合膜的压力敏感性。

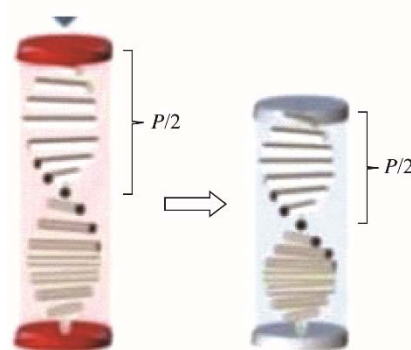
Giese 等^[53]利用三聚氰胺尿素甲醛树脂(MUF)与纤维素纳米晶体复合组装,制备出了压敏光子材料。此材料具有良好的压敏特性,在不同压力下可改变复合膜螺距,导致发生反射波段迁移,从而改变复合膜的颜色,见图 13。

Giese 等^[54]通过引入小分子(甘油)作为增塑剂和吸湿剂,与 CNC 进行自组装制备了高度灵活、具有压力刺激响应的纤维素纳米晶体复合膜。通过“S”

形印章在复合薄膜上加压,使得螺距压缩,在上升后留下蓝色标记,见图 14。



a MUF复合膜压力下颜色变化



b 螺距减小示意

图 13 MUF 复合膜在压力下螺距减少导致颜色发生改变
Fig.13 Color change caused by reduced pitch of MUF composite film under pressure



图 14 CNC/甘油膜复合物显色机理

Fig.14 Color development mechanism of CNC/glycerol film composite

大多数基于光子 CNC 的材料仅限于 2D 薄膜形式,机械响应 CNC 光子薄膜的颜色变化是由螺旋节距的变化或胆甾体域的倾斜角度造成的。近期,Cao 等^[55]利用冷冻干燥技术成功制备了具有压敏特性的 3D CNC 气凝胶。通过将一定浓度的 CNC 悬浮液冷冻干燥得到具有疏松孔径的手性向列结构气凝胶,利用浸渍方法将 PDMS(聚二甲基硅氧烷,一种弹性前体)引入 CNC 气凝胶中,得到具有压敏特性的 3D CNC 气凝胶,待压力消失后颜色恢复,见图 15。

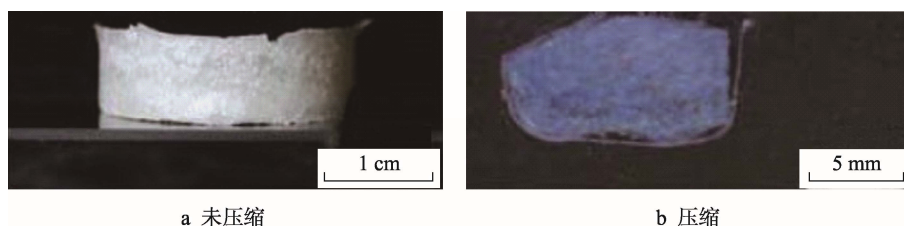


图15 CNC气凝胶压缩前后颜色改变

Fig.15 Color change before and after CNC aerogel compression

4 结语

CNC 材料的多功能性与生物相容性,使其具有广泛的应用,通过自组装形成的手性向列液晶结构具有特殊的光学特性,包括旋光性和双折射。根据布拉格公式,调控其螺距或折射率可改变反射波长的波段,利用该机理可将 CNC 手性向列液晶用于制备基于湿度、温度、溶剂、以及压力感应的颜色防伪,且具有绿色环保、成本低下、结构简单的优势。CNC 基手性向列材料的应用研究取得了初步成果,如 CNC 可作为颜色感应防伪、偏振器、电极材料、光催化剂模板材料,且显示出巨大的潜力。往高端、精密的方向发展仍然是 CNC 基手性向列材料的研究热点和难点,同时,CNC 基手性向列材料的实际应用和商业化也是今后面临的挑战。

参考文献:

- [1] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK HP, et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(22): 3358—3393.
- [2] 唐亚丽, 卢立新, 王军. 纳米纤维素在可降解包装材料中的应用[J]. *包装工程*, 2017, 38(1): 19—25.
TANG Ya-li, LU Li-xin, WANG Jun. Application of Nano-cellulose in Degradable Packaging Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(1): 19—25.
- [3] 王焕美, 陈蕴智, 张正健. 微纤化纤维素对喷墨打印纸涂层性能的影响[J]. *包装工程*, 2018, 39(11): 142—147.
WANG Huan-mei, CHEN Yun-zhi, ZHANG Zheng-jian. Influence of Micro-fibrillated Cellulose (MFC) on Properties of Inkjet Paper Coating[J]. *Packaging Engineering*. 2018, 39(11): 142—147.
- [4] RÅNBY B G, RIBI E. Über Den Feinbau Der Zellulose[J]. *Experientia*, 1950, 6(1): 12—14.
- [5] KELLY J A, GIESE M, SHOPSOWITZ K E, et al. The Development of Chiral Nematic Mesoporous Materials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(4): 1088—1096.
- [6] REID M S, VILLALOBOS M, CRANSTON E D. Benchmarking Cellulose Nanocrystals: from the Laboratory to Industrial Production[J]. *Langmuir*, 2017, 33(7): 1583—1598.
- [7] YUE Y, ZHOU C, FRENCH A D, et al. Comparative Properties of Cellulose Nano-crystals from Native and Mercerized Cotton Fibers[J]. *Cellulose*, 2012, 19(4): 1173—1187.
- [8] STURCOVÁ A, DAVIES G R, EICHHORN S J. Elastic Modulus and Stress-transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers[J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(2): 1055—1061.
- [9] DRI F L, LGH J R, MOON R J, et al. Anisotropy of the Elastic Properties of Crystalline Cellulose IB from First Principles Density Functional Theory with Van Der Waals Interactions[J]. *Cellulose*, 2013, 20(6): 2703—2718.
- [10] MARIANO M, KISSI N E, DUFRESNE A. Cellulose Nanocrystals and Related Nanocomposites: Review of Some Properties and Challenges[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2014, 52(12): 791—806.
- [11] MARCHESSAULT R H, MOREHEAD F F, WALTER N M. Liquid Crystal Systems from Fibrillar-polysaccharides [J]. *Nature*, 1959, 184(4686): 632—633.
- [12] REVOL J F, BRADFORD H, GIASOON J, et al. Helicoidal Self-ordering of Cellulose Micro-fibrils in Aqueous Suspension[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1992, 14(12): 170—172.
- [13] DUMANLI A G, SAVIN T. Recent Advances in the Biomimicry of Structural Colours[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(24): 6698—6724.
- [14] SILVIA V, RUDALL P J, ROWLAND A V, et al. Pointillist Structural Color in Pollia Fruit[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(39): 15712—15715.
- [15] WANG H, ZHANG K Q. Photonic Crystal Structures with Tunable Structure Color as Colorimetric Sensors[J]. *Sensors*, 2013, 13(4): 4192—4213.
- [16] NAM H, SONG K, HA D, et al. Inkjet Printing Based Mono-layered Photonic Crystal Patterning for Anti-counterfeiting Structural Colors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(8): 30885—30894.
- [17] ZHANG Y, DONG B, CHEN A, et al. Using Cuttlefish Ink as an Additive to Produce-non-iridescent Structural Colors of High Color Visibility[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(32): 4719—4724.
- [18] YOUSSEF H, LUCIA L A, ROJAS O J. Cellulose

- Nanocrystals: Chemistry, Self-assembly, and Applications[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(6): 3479—3500.
- [19] YAO K, MENG Q, BULONE V, et al. Flexible and Responsive Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal/Poly (Ethylene Glycol) Composite Films with Uniform and Tunable Structural Color[J]. Advanced Materials, 2017, 29(28): 1—8.
- [20] ONSAGER L A N Y. The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1949, 51(4): 627—659.
- [21] JUN A, SHIGENORI K. Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals[J]. Langmuir, 2001, 17(15): 4493—4496.
- [22] ARAKI J, WADA M, KUGA S. Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly (Ethylene Glycol) Grafting[J]. Langmuir, 2001, 17(1): 21—27.
- [23] PARKER R M, GUIDETTI G, WILLIAMS C A, et al. The Self-assembly of Cellulose Nanocrystals: Hierarchical Design of Visual Appearance[J]. Advanced Materials, 2018, 30(19): 1—13.
- [24] DING P, HSU H C, HAN P. Spectral Manipulation and Tunable Optical Frequency Ruler Using Liquid Crystal's Birefringence[J]. Optik, 2019, 179: 115—121.
- [25] REVOL J F, GODBOUT L, DONG X M, et al. Chiral Nematic Suspensions of Cellulose Crystallites, Phase Separation and Magnetic Field Orientation[J]. Liquid Crystals, 1994, 16(1): 127—134.
- [26] 褚光. 基于纤维素纳米晶手性液晶材料的光学性质研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2016: 3—8.
CHU Guang. Cellulose Nanocrystal-based Chiral Nematic Material: a Study on Its Optical Properties[D]. Jilin: Jilin University, 2016: 3—8.
- [27] ZHAO T H, PARKER R M, WILLIAMS C A, et al. Printing of Responsive Photonic Cellulose Nanocrystal Microfilm Arrays[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 1804531(12): 1—8.
- [28] VON F G, KITAEV V, LOTSCH B V, et al. Bottom-up Assembly of Photonic Crystals[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(7): 2528—2554.
- [29] NGUYEN T D, SIERRA E. Iridescent Cellulose Nanocrystal Films: the Link Between Structural Colour and Bragg's Law[J]. European Journal of Physics, 2018, 39(4): 136—142.
- [30] BECK S, BOUCHARD J, BERRY R. Controlling the Reflection Wavelength of Iridescent Solid Films of Nanocrystalline Cellulose[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(1): 167—172.
- [31] SIMONE D, SIMONE B, RENÉ V R, et al. Cholesterics of Colloidal Helices: Predicting the Macroscopic Pitch from the Particle Shape and Thermodynamic State[J]. Journal of Chemical Physics, 2015, 142(7): 435—441.
- [32] REVOL J F, GODBOUT L, GRAY D G. Solid Self-assembled Films of Cellulose with Chiral Nematic Order and Optically Variable Properties[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 1998, 24(5): 146—149.
- [33] STEPHANIE B, JEAN B, RICHARD B. Controlling the Reflection Wavelength of Iridescent Solid Films of Nanocrystalline Cellulose[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(1): 167—172.
- [34] 刘忠, 段韦江, 刘鹏涛, 等. 利用德拜长度分析纤维素纳米晶体虹彩膜及其成膜研究[J]. 天津科技大学学报, 2018, 33(4): 33—38.
LIU Zhong, DUAN Wei-jiang, LIU Peng-tao. Analyzing Cellulose Nano-crystals Iridescent Film with Debye Length[J]. Journal of Tianjin University of Science and Technology, 2018, 33(4): 33—38.
- [35] ARAKI J, KUGA S. Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals[J]. Langmuir, 2001, 17(15): 4493—4496.
- [36] BRUCKNER J R, KUHNHOLD A, HONORATO-RIOS C, et al. Enhancing Self-assembly in Cellulose Nanocrystal Suspensions Using High-permittivity Solvents[J]. Langmuir, 2016, 32(38): 9854—9862.
- [37] SHOPSOWITZ K E, QI H, HAMAD W Y, et al. Free-standing Mesoporous Silica Films with Tunable Chiral Nematic Structures[J]. Nature, 2010, 468(7322): 422—446.
- [38] 徐雁. 功能性无机-晶态纳米纤维素复合材料的研究进展与展望[J]. 化学进展, 2011, 23(11): 2183—2199.
XU Yan. Functional Inorganic-cellulose Hybrid Nanocomposites[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(11): 2183—2199.
- [39] NIKOLAEV I S, LODAHL P, VOS W L. Fluorescence Lifetime of Emitters with Broad Homogeneous Linewidths Modified In Opal Photonic Crystals[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(18): 7250—7254.
- [40] ZHANG Q, UCHAKER E, CANDELARIA S L, et al. Nanomaterials for Energy Conversion and Storage[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(7): 3127—3171.
- [41] WANG J. Carbon-nanotube Based Electrochemical Biosensors: a Review[J]. Electroanalysis, 2005, 17(1): 7—14.
- [42] ALMEIDA A P C, CANEJO J P, FERNANDES S N, et al. Cellulose-based Biomimetics and Their Applications[J]. Advanced Materials, 2018, 30(19): 1—30.
- [43] WAN H, LI X F, ZHANG L, et al. Rapidly Responsive and Flexible Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal Composites as Multifunctional Rewritable Photonic Papers with Eco-friendly Inks[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(6): 5918—5925.
- [44] WAN H, LI X, ZHANG L, et al. Rapidly Responsive and Flexible Chiral Nematic Cellulose Nanocrystal Composites as Multifunctional Rewritable Photonic Papers with Eco-friendly Inks[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(6): 5918—5925.

- [45] KHAN M K, HAMAD W Y, MACLACHLAN M J. Tunable Mesoporous Bilayer Photonic Resins with Chiral Nematic Structures and Actuator Properties[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(15): 2323—2328.
- [46] KHAN M K, ANAS B, KONRAD W, et al. Photonic Patterns Printed in Chiral Nematic Mesoporous Resins[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(14): 4378—4382.
- [47] YAN X, MENG Q S, JIE G, et al. Effects of Relative Humidity on Animal Health and Welfare[J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2017, 16(8): 1653—1658.
- [48] KIM W R, AUNG M M, CHANG Y S, et al. Freshness Gauge Based Cold Storage Management: a Method for Adjusting Temperature and Humidity Levels for Food Quality[J]. *Food Control*, 2015, 47(12): 510—519.
- [49] AGUILAR A R, MORENO R S, LÓPEZ I, et al. Temperature and Humidity as Physical Limiting Factors for Controlled Agriculture[J]. *Acta Horticulturae*, 2011, 893(893): 503—507.
- [50] ZHANG Y P, CHODAVARAPU P V. Structured Color Humidity Indicator from Reversible Pitch Tuning in Self-assembled Nanocrystalline Cellulose Films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176(87): 692—697.
- [51] LU T, PAN H, MA J, et al. Cellulose Nanocrystals/Polyacrylamide Composites of High Sensitivity and Cycling Performance to Gauge Humidity[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(21): 18231—18237.
- [52] GIESE M, DEWITT J C, SHOPSOWITZ K E, et al. Thermal Switching of the Reflection In Chiral Nematic Mesoporous Organosilica Films Infiltrated with Liquid Crystals[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 6854—6859.
- [53] GIESE M, KHAN M K, HAMAD W Y, et al. Imprinting of Photonic Patterns with Thermosetting Amino-formaldehyde-cellulose Composites[J]. *Acs Macro Letters*, 2013, 2(9): 818—821.
- [54] YAO D H, ZE L Z, JUAN X, et al. Biomimetic Optical Cellulose Nanocrystal Films with Controllable Iridescent Color and Environmental Stimuli-responsive Chromism[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(6): 14—18.
- [55] CAO Y, HAMAD W Y, LEWIS L, et al. Pressure-responsive Hierarchical Chiral Photonic Aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2019, 4(2): 1—8.