http://pmse.scu.edu.cn

用于湿度响应的手性向列纤维素纳米晶体/单糖复合虹彩薄膜的制备与性能

孙文野[1], 张善华[1], 徐传保[1], 安 邦[1], 滕 睿[1], 徐明聪[1], 李 伟[1], 刘守新[2]
(1. 东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150040;
2. 东北林业大学 木质新型材料教育部工程研究中心,黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 以滤纸为原料,采用浓硫酸水解法制备纤维素纳米晶体(CNC),将果糖、葡萄糖和甘露糖分别与CNC以不同质量比共混,通过蒸发诱导自组装方法制备了CNC/单糖复合虹彩薄膜。紫外-可见反射光谱分析结果表明,复合薄膜具有明显的虹彩颜色,随着每种单糖含量的增加,薄膜的结构色发生了明显的红移。偏光显微镜和扫描电子显微镜表征结果表明,CNC在成膜过程中发生了自组装,复合虹彩薄膜保留了CNC原有的指纹织构和周期性层状结构。红外光谱和X射线衍射分析表明,添加单糖没有改变CNC本身的官能团,单糖与CNC通过物理作用相结合。单糖的加入也不会改变CNC的晶型结构,对纤维素结晶度的影响十分有限。加入单糖有助于提高薄膜的湿度响应性能,复合薄膜在相对湿度为37%和98%的环境之间表现出从绿色到红色的可逆结构色变化。

关键词: 纤维素纳米晶体;单糖;结构色;虹彩薄膜;手性;自组装
中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)09-0111-10

纤维素纳米晶体(CNC)是直径为数十纳米、长度为数十至数百纳米的刚性棒状纤维素[1],具有结晶度高、聚合度高、生物相容性好、降解性好、重现性好等优良性能,已经在造纸[2]、医疗[3]和食品包装[4,5]等领域得到了广泛的应用。

值得注意的是,CNC悬液浓度≥2.83%时会自发组装成高度有序的液晶相,直至完全干燥后,仍能保持这种有序结构,得到具有手性向列结构的CNC薄膜[6]。薄膜中有序结构的层间距可以通过控制实验条件或在层状结构中嵌入添加物等方式进行调整,进而调整薄膜的结构色。例如,Gu等[7]将CNC与聚乙二醇(PEG)共混,通过调节PEG与CNC的比例来调控薄膜颜色,Meng等[8]探究了葡聚糖的相对分子质量对复合薄膜结构色的影响,实验结果表明,在含量相同的前提下,薄膜的结构色随着葡聚糖相对分子质量的增大而逐渐蓝移。

CNC薄膜因具备结构色可调的性质而在响应材料上得到了充分的应用。Yao等[9]将制备出的CNC/PEG复合薄膜放置在相对湿度为30%~100%的环境中,观察并记录了CNC/PEG复合薄膜结构色对湿度的响应,证明CNC复合膜在湿度传感器方面具有应用潜力。Meng等[10]将山梨醇、花青素加入到CNC薄膜中,所得复合虹彩薄膜展现出良好的湿度响应能力。Qu等[11]将具有吸水性和弹性的聚氨酯(PU)加入到CNC中制备了复合薄膜,薄膜随外部拉力和湿度的改变出现了不同程度的结构色响应。Ge等[12]将聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)在N,N-二甲基甲酰胺溶剂体系中通过紫外触发自由基聚合融入CNC的手性向列结构,制备出了具有全彩色机械变色能力的复合膜,这一成果在机械传感领域开辟了新的途径。本课题组Xu等[13]将CNC与甘油按不同比例混合,制备出了多色、柔韧、智能响应的彩虹膜,且甘油的加入提高了复合膜的力学性能和结晶度。在此基础上,又将上转换纳米

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0205
收稿日期:2022-11-28
基金项目:国家自然科学基金资助项目(32071719,31890773);大学生创新训练计划(202210225082)
通讯联系人:李伟,主要从事纳米纤维素的研究,E-mail: liwei19820927@126.com

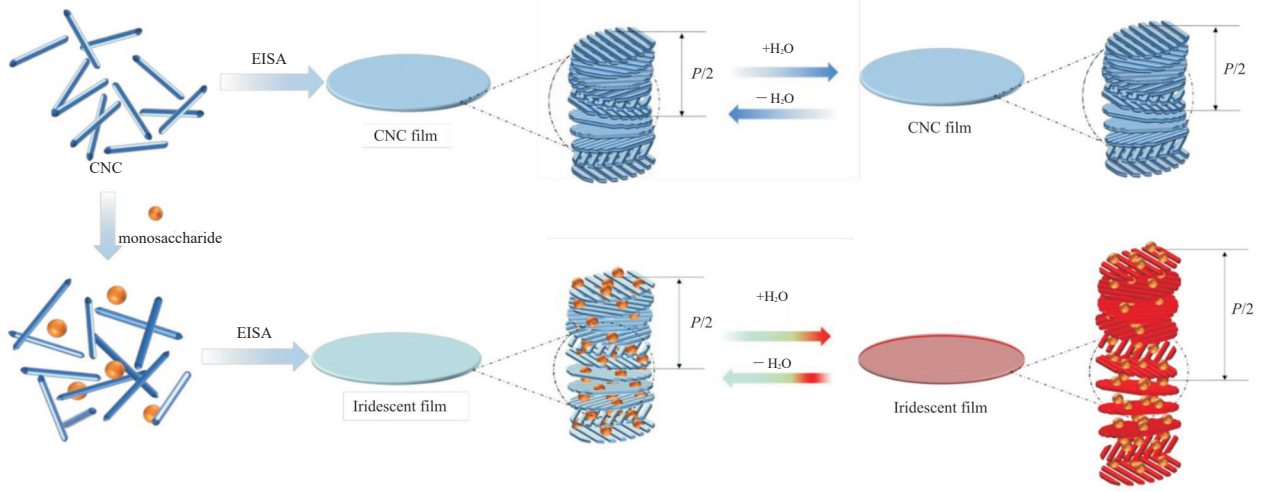


Fig. 1 Schematic for the preparation of the iridescent composite films with a chiral nematic structure and humidity-responsive behaviors

粒子集成到CNC/Gly复合薄膜中，制备了可调谐的圆偏振发光材料[14]。此外，由于CNC薄膜结构色可调，可以实现不同光波的反射，因此在能源管理[15]、防伪材料[16]等方面也得到了开发利用。

本文以CNC为基底，选用果糖、葡萄糖和甘露糖为添加剂，通过蒸发诱导自组装（EISA）的方法制备了不同种类的复合薄膜（Fig.1）。单糖分子因与CNC形成分子间氢键而紧密结合，通过控制单糖含量，实现了复合薄膜结构色从蓝到红的转变。研究了不同类型的单糖对复合膜结构色、手性向列结构、结晶度及湿度响应性能的影响，以期为制备具有优秀光学性质的复合薄膜提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

滤纸：杭州特种纸业有限公司；浓硫酸（H_2SO_4）：分析纯，阿拉丁试剂有限公司；D-果糖：分析纯，天津市光复精细化工研究所；葡萄糖：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；甘露糖：分析纯，阿拉丁试剂有限公司；透析袋：截留分子量(8~14)×10^3，北京索莱宝科技有限公司；样品盒：亚速旺商贸有限公司。

超声波清洗器：KQ-300DE型，昆山市超声仪器有限公司；高速离心机：CT14D型，上海天美仪器有限公司；磁力搅拌器：78-1型，常州澳华仪器有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 CNC的制备：CNC通过酸水解法制备。将175 mL 64%硫酸水溶液缓慢倒入20.0 g纸粉中，在45 ℃水浴中以600 r/min搅拌反应2.5 h，然后加入大量超纯水终止水解反应。将产物静置2 d，倒去上清液，加入大量超纯水稀释搅拌后离心多次。将收集到的CNC用去离子水透析3~5 d至pH为中性。将透析后的CNC悬浮液在60 ℃烘箱中浓缩至3%，置于冰箱中保存备用。

1.2.2 单糖溶液的制备：称取果糖、葡萄糖和甘露糖颗粒各2.0 g，分别加入18.0 g超纯水中，在室温搅拌1 h，得到质量分数10%果糖、葡萄糖和甘露糖溶液。

1.2.3 CNC/果糖复合薄膜的制备：取需要量的质量分数3%CNC悬液超声分散5 min，取3.0 g CNC分别与0.1000 g，0.2250 g，0.3857 g，0.6000 g和0.9000 g单糖水溶液混合，将上述混合液充分搅拌2 h，最后将混合液移入圆形容器中，室温缓慢蒸发2~3 d，得到单糖质量分数为10%，20%，30%，40%和50%的复合虹彩薄膜。按照单糖种类和含量对复合薄膜进行命名，CNC/果糖复合薄膜命名为CNC/Fru-10，CNC/Fru-20，CNC/Fru-30，CNC/Fru-40和CNC/Fru-50；CNC/葡萄糖复合薄膜命名为CNC/Glu-10，CNC/Glu-20，CNC/Glu-30，CNC/Glu-40和CNC/Glu-50；CNC/甘露糖复合薄膜命名为CNC/Man-10，CNC/Man-20，CNC/Man-30，CNC/Man-40和CNC/Man-50。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析：使用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，Nicolet-IS10，美国Thermo Fisher公司）分析样品的微观结构。测试范围500~4000 cm^{-1}，扫描分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数32次。

1.3.2 扫描电子显微镜分析：使用扫描电子显微镜

(SEM,JSM-7500F,日本电子株式会社),加速电压3.00 kV,观察样品的横截面微观形貌,用液氮将薄膜脆断,样品在测试前进行喷金处理。

1.3.3 偏光显微镜分析:使用偏光显微镜(POM,XPF-550C,上海蔡康光学仪器公司)放大40倍观察薄膜液晶相。

1.3.4 X射线衍射分析:在X射线衍射仪(XRD,X'Pert3 Powedr,荷兰帕纳科公司)上进行X射线衍射,最大电压52 kV,最大电流60 mA,扫描范围为5°~50°,扫描速率为5(°)/min。

1.3.5 反射光谱分析:反射光谱仪(UV-vis,HR4000CG-UV-NIR型,海洋光学公司)对复合薄膜进行反射光谱测试。

1.3.6 圆二色光谱分析:使用圆二色光谱仪(CD,JASCO J-815,日本分光株式会社)对薄膜手性结构进行分析。测试范围为800~200 nm,扫描速率为500 nm/min。

1.3.7 湿度响应测试:不同相对湿度(37%,50%和98%)环境分别由室内湿度、饱和无水NaBr和Cu_2SO_4溶液构建,所有薄膜置于不同相对湿度环境中60 min,并通过反射光谱仪(UV-vis,HR4000CG-UV-NIR型,海洋光学公司)对不同湿度下复合薄膜的反射光谱进行测试。

2 结果与讨论

2.1 复合虹彩膜的光学特性分析

Fig.2(a~c)为3种添加不同含量的单糖复合膜的光学照片。纯CNC薄膜为均匀的蓝色,随着单糖含量的增加,颜色从蓝色逐渐转变为蓝绿色和红色,由此可以看出,添加单糖能使CNC复合薄膜的结构色发生红移。此外,纯CNC薄膜较脆,在干燥成膜的过程中出现了一定程度的弯曲,加入单糖后这一

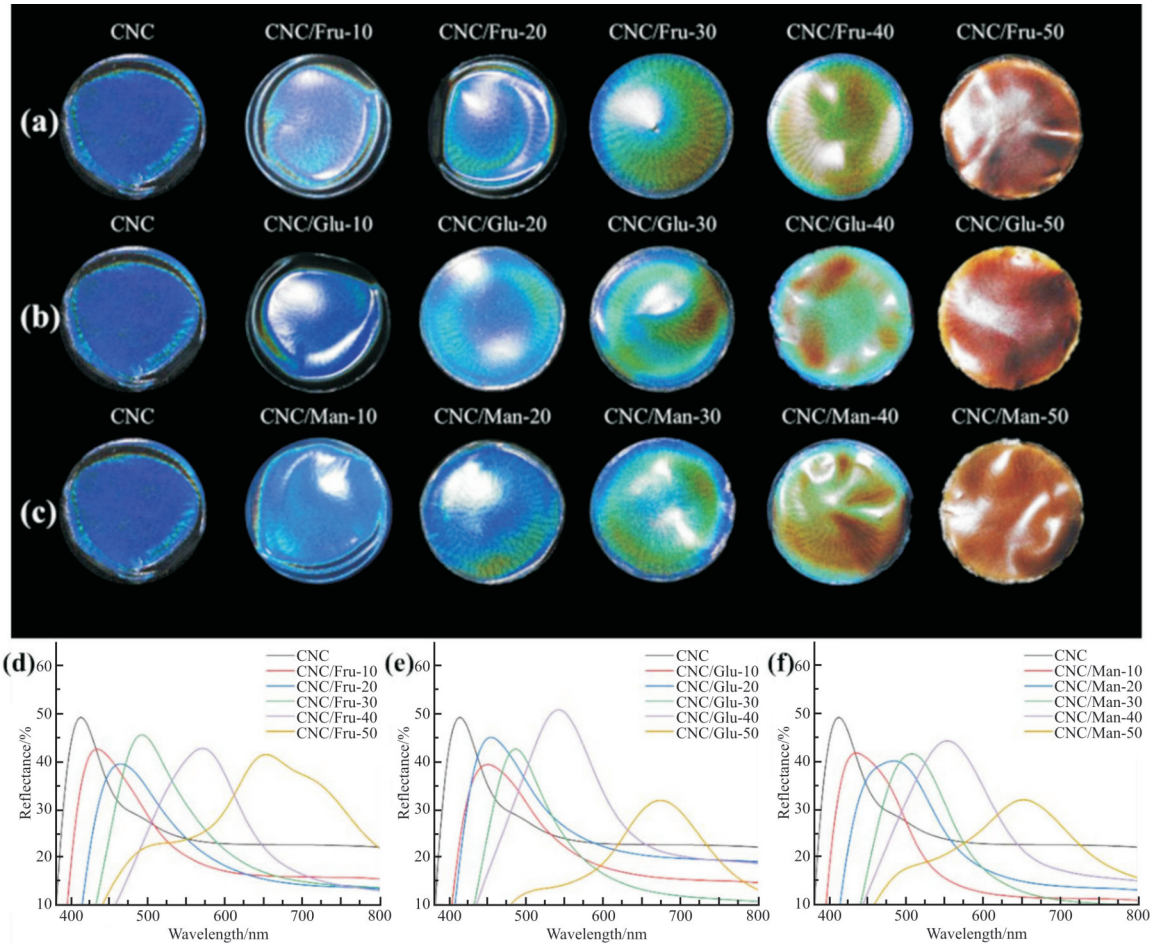


Fig. 2 Photographs of the (a) CNC/ Fru, (b) CNC/Glu, and (c) CNC/Man films taken in the vertical direction with a black background under white light illumination; UV-vis reflection spectra of (d) CNC/Fru, (e) CNC/Glu and (f) CNC/Man films

现象得到了明显改善，且随着单糖含量的增加，复合膜变得更加平整、光滑。通过紫外-可见反射光谱(Fig.2(d~f))分析表明，加入单糖后，复合膜结构色均发生了明显的红移，且随着单糖含量的增加，薄膜的最大反射波长λ_{max}由纯CNC的412 nm分别红移至652 nm，672 nm和651 nm。薄膜的最大反射波长λ_{max}如Tab.1所示。

CNC和CNC/单糖复合薄膜的反射遵循布拉格方程：

$$\lambda = n_{avg}\frac{P}{2}\sin\theta \quad (1)$$

式中：λ——反射波长；n_{avg}——材料的平均折射率；θ——入射角；P——手性向列结构的层间距。当n_{avg}和θ恒定时，λ和P为线性关系。理论上添加相同种类单糖复合膜的n_{avg}是基本恒定的，因此，对于每种添加单糖后的薄膜，λ_{max}随单糖含量的增加而逐渐增大的原因应该是加入单糖后，CNC手性向列结构的间距逐渐增大。也就是说，每种单糖与CNC之间应该具有良好的亲和力和相容性，使得单糖能够均匀地渗透进CNC的手性向列结构中，从而拓宽手性向列结构的层间距，最终导致反射波长增加，薄膜颜色红移。

2.2 复合虹彩膜的扫描电镜分析

采用扫描电子显微镜对几种薄膜的断面进行观察分析。Fig.3(a)证实了纯CNC薄膜中存在周期性层状结构，而且CNC沿逆时针方向旋转排列形成了

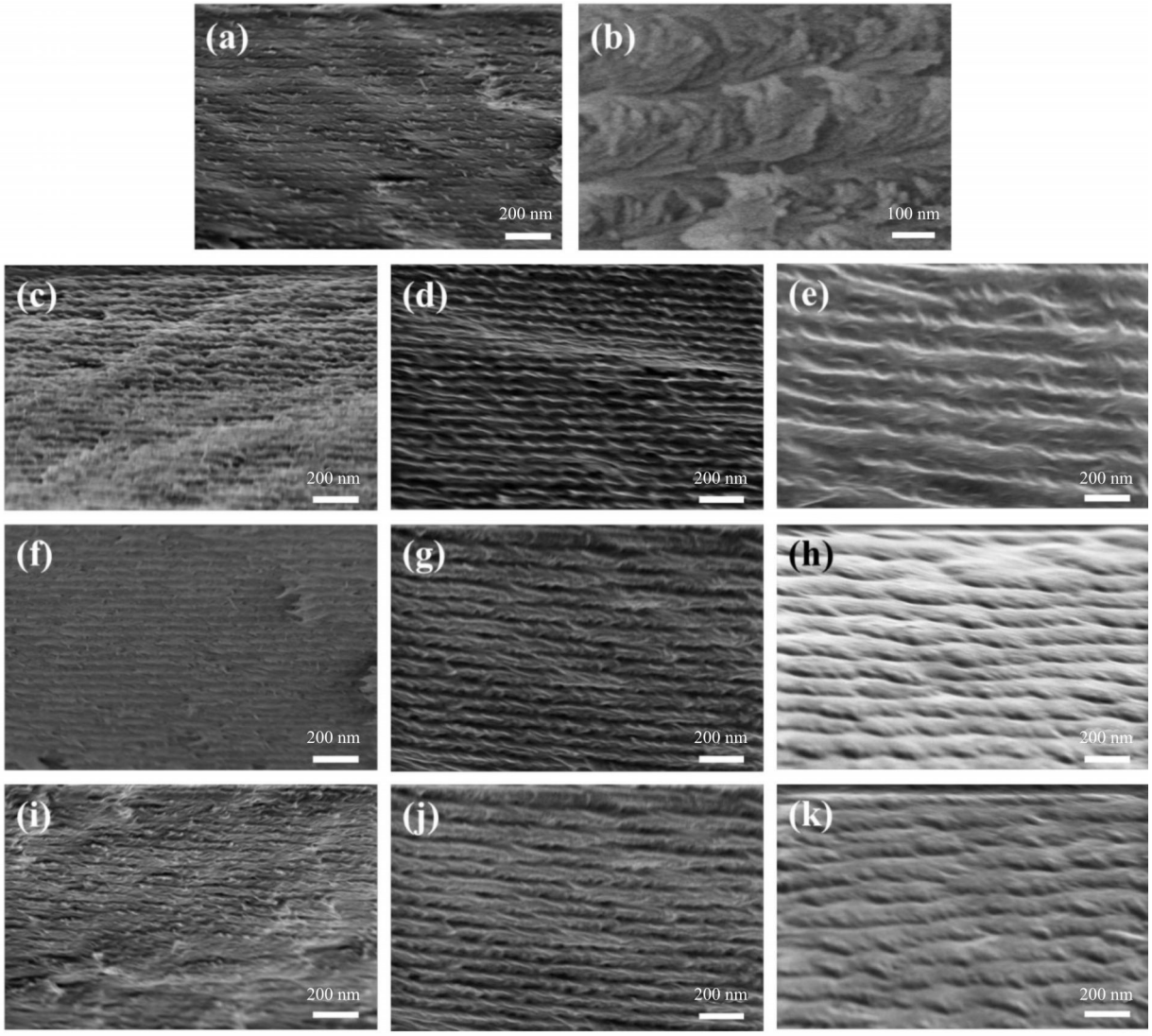


Fig. 3 (a, b) Cross section SEM image of CNC; cross section SEM image of (c) CNC/Fru-10, (d) CNC/Fru-30, (e) CNC/Fru-50, (f) CNC/Glu-10, (g) CNC/Glu-30, (h) CNC/Glu-50, (i) CNC/Man-10, (j) CNC/Man-30 and (k) CNC/Man-50 films

Tab. 1 The Maximum reflective wavelength (λ_{max}) of films

Sample	λ_{max}/nm	Sample	λ_{max}/nm
CNC	412	CNC/Glu－30	484
CNC/Fru－10	433	CNC/Glu－40	540
CNC/Fru－20	463	CNC/Glu－50	672
CNC/Fru－30	491	CNC/Man－10	434
CNC/Fru－40	569	CNC/Man－20	484
CNC/Fru－50	652	CNC/Man－30	506
CNC/Glu－10	448	CNC/Man－40	552
CNC/Glu－20	452	CNC/Man－50	651

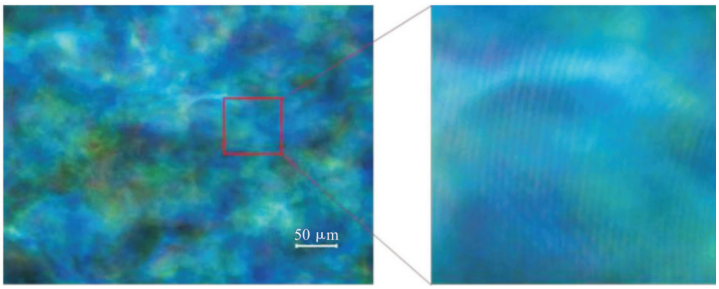


Fig. 4 POM images of the CNC film

左旋的手性向列螺旋(Fig.3(b)),这种结构导致了薄膜具有虹彩色的光学性能。同时,加入单糖后的薄膜也观测到这种规则的螺旋层状结构(Fig.3(c~k)),提供了果糖、葡萄糖和甘露糖的存在不会破坏CNC原有的手性向列结构的证明。手性向列结构层间距的1/2(P/2)定义为CNC从0°旋转到180°时层间的距离,在SEM图中具体表现为相邻层状结构之间的距离。在图中可以看出,随着单糖含量的增加复合膜层状结构的间距明显增加。例如,经过估算CNC/Fru-10,CNC/Fru-30和CNC/Fru-50的P/2分别为0.122 μm,0.221 μm,0.311 μm,与反射峰从433 nm红移到652 nm相对应。扫描电镜分析结果表明,加入单糖后不会破坏CNC原有的手性向列结构,且增加单糖的含量能够拓宽层间距。

2.3 复合虹彩膜的偏光显微镜分析

Fig.4所示为CNC薄膜的POM照片。在偏光显微镜下观测到CNC薄膜出现了明显的双折射现象,在局部放大图还能够观察到极为清晰的指纹织构,这是典型的手性向列型液晶的光学表现。这说明CNC在干燥成膜过程中组装成了手性向列相,且手性向列相最终保留在了薄膜中。添加单糖后的复合膜依旧可以观察到这种双折射现象和指纹织构(Fig.5),进一步证明加入适量的单糖不会对CNC的自组装成手性向列相的行为产生破坏。从Fig.5可以看出,复合虹彩膜的指纹织构中纹理的间隔随着单糖添加量的增加而变宽,颜色也出现了从蓝色向红色的转变。这是由于加入单糖后增加了CNC悬液的黏度,阻碍了CNC的运动,在蒸发过程中限制了手性向列相层间距的进一步减小,从而导致与纯CNC薄膜相比,复合薄膜的层间距(P/2)增大,颜色红移。

偏光显微镜分析结果与光学特性分析和SEM分析结果一致,证明了CNC薄膜及CNC/单糖复合膜具有手性向列的液晶相,而且单糖能够均匀地分散在CNC手性向列结构中,起到调节手性向列结构的层间距,控制薄膜结构色的作用。

2.4 复合虹彩膜的圆二色谱分析

CNC/单糖复合薄膜的圆二色谱如Fig.6所示,CNC薄膜及CNC/单糖复合膜均产生了强烈的正Cotton效应,表明薄膜选择性反射左旋圆偏振光。

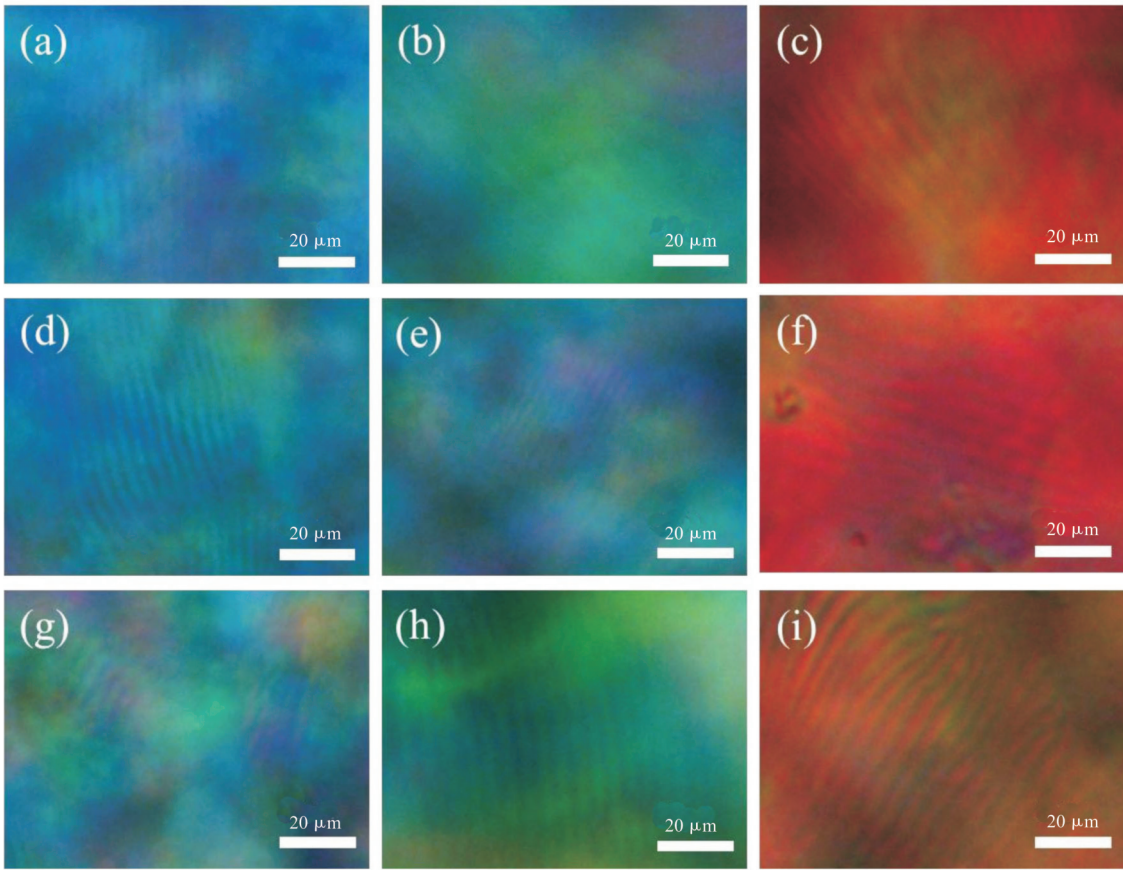


Fig. 5 POM images of (a) CNC/Fru-10, (b) CNC/Fru-30, (c) CNC/Fru-50, (d) CNC/Glu-10, (e) CNC/Glu-30, (f) CNC/Glu-50, (g) CNC/Man-10, (h) CNC/Man-30 and (i) CNC/Man-50 films

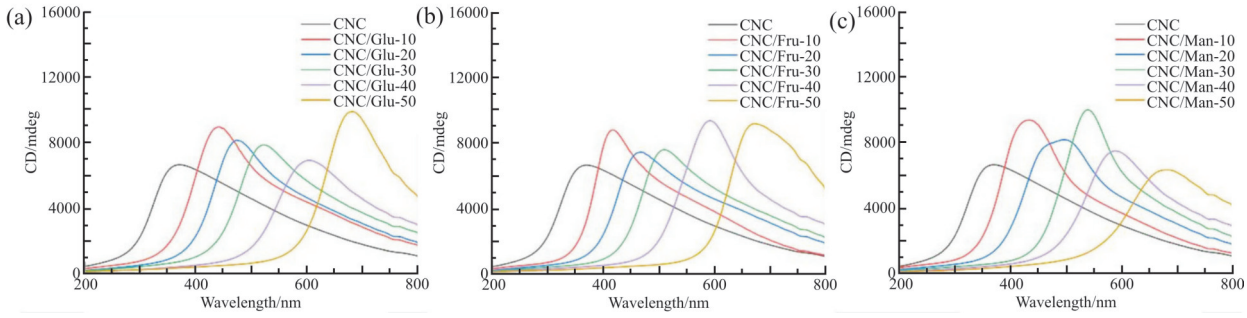


Fig. 6 Circular dichroism (CD) spectra of (a) CNC/Glu, (b)CNC/Fru and (c)CNC/Man films

这种特殊的光学现象归因于复合膜中存在不对称的左旋螺旋结构(Fig.3(b))。不同种类单糖的添加对手性信号的强弱并无明显影响，圆二色谱的峰所在位置随着复合膜中单糖含量的增加而红移，其变化趋势与UV-vis反射光谱的变化一致。

2.5 复合虹彩薄膜的结构分析

对CNC薄膜和每种单糖添加量30%的复合虹彩薄膜进行红外光谱测试和X射线衍射测试来进一步分析薄膜的微观结构。从FT-IR谱图(Fig.7(a))中可以观察到，纯CNC薄膜具有纤维素纳米晶体的典型特征峰：3334 cm^{-1}附近很强的吸收峰归属于—OH的伸缩振动峰；2901 cm^{-1}附近的吸收峰是—CH_2的伸缩振动峰；1640 cm^{-1}处的吸收峰是H—O—H的弯曲振动；1164 cm^{-1}和1109 cm^{-1}处较弱的吸收峰分别对应于纤维素中C—O—C的不对称振动和葡萄糖环的不对称伸缩振动；在1052 cm^{-1}处是纤维素醇的C—O伸缩振动；898 cm^{-1}处是纤维素脱水葡萄糖单元间β-1,4-糖苷键的摇摆振动特征

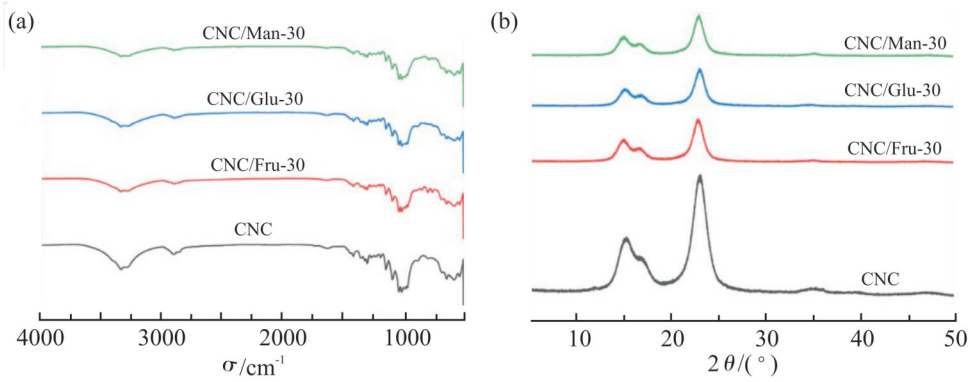


Fig. 7 (a) FT-IR spectra of CNC, CNC/Fru-30, CNC/Glu-30 and CNC/Man-30 films; (b) XRD patterns of CNC, CNC/Fru-30, CNC/Glu-30 and CNC/Man-30 films

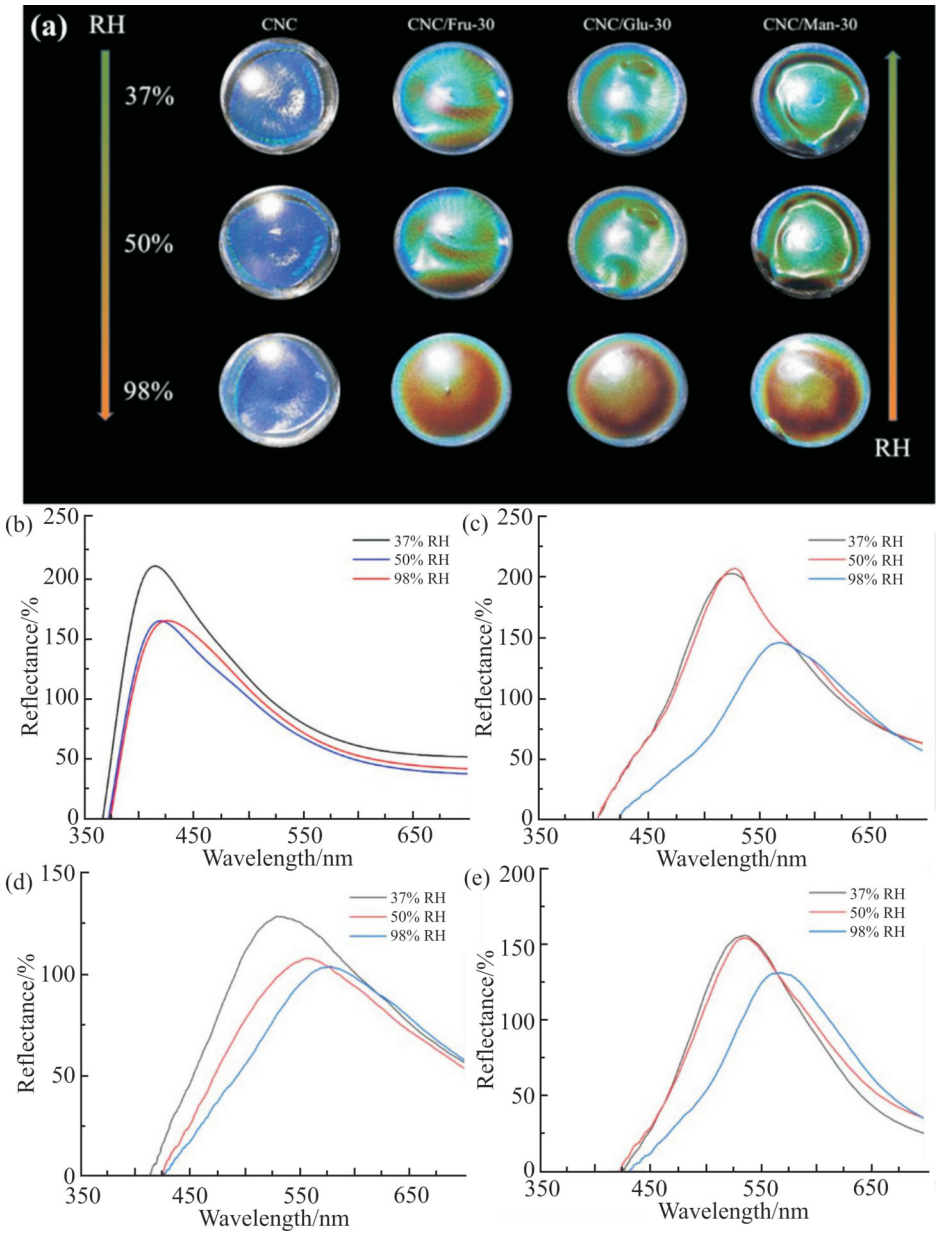


Fig. 8 (a) Reversible structural color change of CNC, CNC/Fru-30, CNC/Glu-30 and CNC/Man-30 films at different RH. UV−Vis reflection spectra of (b) CNC, (c) CNC/Fru-30, (d) CNC/Glu-30 and (e) CNC/Man-30 films at different RH

Tab. 2 The maximum reflective wavelength (λ_{max}) of CNC, CNC/Fru-30, CNC/Glu-30 and CNC/Man-30 films at different RHs

RH/%	CNC		CNC/Fru-30		CNC/Glu-30		CNC/Man-30	
	λ_{max}/nm	$\Delta\lambda$/nm	λ_{max}/nm	$\Delta\lambda$/nm	λ_{max}/nm	$\Delta\lambda$/nm	λ_{max}/nm	$\Delta\lambda$/nm
37	412		524		528		534	
50	418	13	527	45	538	49	540	31
98	425		569		577		565	

峰。复合膜与纯CNC薄膜的红外光谱基本一致，说明加入单糖后并未改变纤维素纳米晶体的官能团，但在3337 cm^{-1}处的—OH吸收峰略有变宽，证实了由于果糖、葡萄糖和甘露糖都具有与CNC类似的多羟基结构，使得CNC与单糖通过氢键作用紧密结合在一起，从而拓宽手性向列结构的层间距。

采用XRD分析来研究复合彩虹薄膜中纤维素的结晶结构(Fig.7(b))。从图中可以看出，CNC薄膜及CNC/单糖复合膜均具有典型的纤维素I型结晶结构，在2θ=14.9°和16.7°处的衍射峰对应纤维素(101)和$(10\bar{1})$晶面，2θ=22.9°处的衍射峰为纤维素(002)晶面，在2θ=35.0°出现的微弱的衍射峰为纤维素(040)晶面。这表明使用酸水解法制备CNC时，没有破坏纤维素原有的晶型结构，且加入单糖制备的复合薄膜也不会对纤维素的晶型结构产生影响。

结晶度(X)可根据Segal法计算得到，计算公式如式(2)

$$X = [(I_{002} - I_{am})/I_{002}] \quad (2)$$

式中：I_{002}——(002)晶面衍射的极大值；I_{am}——2θ=18.0°附近非结晶背景衍射产生的谷值。计算得到CNC, CNC/Fru-30，CNC/Glu-30和CNC/Man-30的结晶度分别为83.4%，87.4%，87.5%和88.6%。可以看出，加入30%单糖后，复合膜中纤维素的结晶度略有提高，但没有产生明显影响。

2.6 复合虹彩膜的湿度响应

为了探究添加单糖后的复合薄膜对环境湿度变化的响应性能，以纯CNC薄膜和每种单糖含量为30%的复合薄膜为代表，将薄膜置于不同的湿度环境下，拍摄照片并记录UV-Vis反射光谱。Fig.8(a)为CNC，CNC/Fru-30，CNC/Glu-30和CNC/Man-30薄膜置于湿度为37%，50%和98%的环境下，薄膜结构色的可逆变化。可以看出，纯CNC薄膜对环境湿度的响应性不大，而添加了单糖的复合薄膜随环境湿度的增加出现了颜色改变，尤其是当湿度增加到98%时，复合薄膜的颜色变为红色。这是由于单糖具有高吸湿性，添加单糖后的复合薄膜在潮湿的环境中能够轻易地捕获空气中的水分子，从而导致水分子进入CNC手性向列的层状结构使多层结构膨胀，间距增加。相应的，将湿度从98%逐渐降到37%时，薄膜的颜色从红色恢复为蓝绿色。薄膜在不同湿度下的UV-Vis反射光谱和反射的最大波长(λ_{max})分别如Fig.8(b~e)和Tab.2所示。由于纯CNC薄膜吸湿性不强，所以最大反射波长未出现明显变化($\Delta\lambda$=13 nm)。添加了单糖后的复合薄膜随着湿度增加最大反射波长出现了红移，湿度由37%增加至50%时，薄膜波长红移得不明显，这说明复合薄膜对于相近的湿度响应不够敏感，而当湿度增加至98%时，复合薄膜的最大反射波长发生了非常明显的红移($\Delta\lambda \geqslant 31$ nm)。

3 结论

本文将3种常见的单糖与CNC按不同比例混合，通过蒸发诱导自组装的方法制备了具有优秀光学性能的复合薄膜。由于单糖具有与CNC相似的多羟基结构，单糖与CNC通过氢键作用相结合，加入单糖后不会改变纤维素纳米晶体原有的晶体特性。CNC所形成的手性向列层状结构的层间距随单糖含量的增加而变宽，因此薄膜的反射波长发生红移，使薄膜呈现由蓝到红的多色转变。此外，由于单糖具有高吸湿性，复合虹彩薄膜的吸湿性能远强于纯CNC薄膜，在吸湿或干燥后，复合薄膜的结构色会产生变化。研究表明，单糖含量为30%的复合虹彩薄膜对相对湿度相差较大的环境表现出了由蓝绿色转到红色的结构色可逆变化响应。本文

为CNC薄膜结构色调控的基础研究，也为CNC薄膜在生物传感器研究方面提供了新的参考思路。

参考文献：

[1] 安邦, 徐明聪, 马春慧, 等. 纤维素纳米晶体手性复合材料：结构色的调控与应用[J]. 高分子学报, 2022,53(3):211-226.
An B, Xu M C, Ma C H, *et al*. Tuning and application of structural color of cellulose nanocrystals chiral composite materials[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022,53(3):211-226.

[2] Sun B, Hou Q, Liu Z, *et al*. Stability and efficiency improvement of ASA in internal sizing of cellulosic paper by using cationically modified cellulose nanocrystals[J]. Cellulose, 2014,21:2879-2887.

[3] Cheng F, Liu C, Wei X, *et al*. Preparation and characterization of 2, 2, 6, 6- tetramethylpiperidine- 1- oxyl (TEMPO)- oxidized cellulose nanocrystal/alginate biodegradable composite dressing for hemostasis applications[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017,5:3819-3828.

[4] Sasikala M, Umapathy M J. Preparation and characterization of pineapple leaf cellulose nanocrystal reinforced gelatin bio-nanocomposite with antibacterial banana leaf extract for application in food packaging[J]. New Journal of Chemistry, 2018,42:19979-19986.

[5] 孟令馨, 徐淑艳, 谢元仲. 纳米纤维素及纤维素衍生物在包装材料领域的应用[J]. 森林工程, 2015,31(5):134-138.
Meng L X, Xu S Y, Xie Y Z. Application of nanocellulose and cellulose derivatives in packaging materials[J]. Forest Engineering, 2015,31(5):134-138.

[6] 代林林, 李伟, 曹军, 等. 湿敏手性纳米纤维素薄膜的自组装制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2016,32(8):115-119.
Dai L L, Li W, Cao J, *et al*. Preparation and characterization of humidity- sensitive chiral nematic films from nanocrystalline cellulose via evaporation- induced self- assembly method[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016,32(8):115-119.

[7] Gu M, Jiang C, Liu D, *et al*. Cellulose nanocrystal/poly(ethylene glycol) composite as an iridescent coating on polymer substrates: structure-color and interface adhesion[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016,8:32565-32573.

[8] Meng Y, Long Z, He Z, *et al*. Chiral cellulose nanocrystal humidity- responsive iridescent films with glucan for tuned iridescence and reinforced mechanics[J]. Biomacromolecules, 2021,22:4479-4488.

[9] 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):1701323.

[10] Meng Y, He Z, Dong C, *et al*. Multi-stimuli-responsive photonics films based on chiral nematic cellulose nanocrystals[J]. Carbohydrate Polymers, 2022,277:118756.

[11] Qu D, Chu G, Martin P, *et al*. Modulating the structural orientation of nanocellulose composites through mechano-Stimuli [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11:40443-40450.

[12] Ge W N, Zhang F S, Wang D D, *et al*. Highly tough, stretchable, and solvent- resistant cellulose nanocrystal photonic films for mechanochromism and actuator properties[J]. SMALL, 2022,18: 2107105.

[13] Xu M, Li W, Ma C, *et al*. Multifunctional chiral nematic cellulose nanocrystals/glycerol structural colored nanocomposites for intelligent responsive films, photonic inks and iridescent coatings[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018,6:5391-5400.

[14] Li W, Xu M, Ma C, *et al*. Tunable upconverted circularly polarized luminescence in cellulose nanocrystal based chiral photonic films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11: 23512-23519.

[15] Shanker R, Ravi Anusuyadevi P, Gamage S, *et al*. Structurally

colored cellulose nanocrystal films as transreflective radiative coolers[J]. ACS Nano, 2022,16:10156-10162.

[16] Zhao G M, Huang Y P, Mei C T, *et al*. Chiral nematic coatings based on cellulose nanocrystals as a multiplexing platform for humidity sensing and dual anticounterfeiting[J]. SMALL, 2021, 17:2103936.

Preparation and Performance of Chiral Nematic Cellulose Nanocrystals/ Monosaccharides Composite Iridescent Films for Humidity Response

Wenye Sun[1], Shanhua Zhang[1], Chuanbao Xu[1], Bang An[1], Rui Teng[1], Mingcong Xu[1], Wei Li[1], Shouxin Liu[2]

(*1. Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology of the Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. Engineering Research Center of Advanced Wooden Materials, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China*)

ABSTRACT: The filter paper was used as raw material, cellulose nanocrystals (CNC) were prepared by concentrated sulfuric acid hydrolysis. Fructose, glucose and mannose were blended with CNC at different mass ratios, and CNC/ monosaccharide composite iridescent films were prepared by evaporation induced self-assembly. UV-Vis reflectance spectra, polarized light microscopy，scanning electron microscopy, circular dichroism, infrared spectroscopy and X-ray diffraction were used to analyze the composite films, and the effects of monosaccharides on the properties of cellulose nanocrystalline films were discussed. The results show that the composite films have obvious iridescent color, and the structure color of the films shows obvious red shift with the increase of the content of each monosaccharide. In the process of film formation, CNC was self-assembled, the composite films retain the original fingerprint texture and periodic layered structure of CNC. Adding monosaccharides does not change the functional groups of CNC. Monosaccharides and CNC combine through physical action. Moreover, the addition of monosaccharides does not change the crystal structure of CNC, and has limited influence on the crystallinity of cellulose. The addition of monosaccharides contributes to improve the humidity response of the films. The composite films demonstrate a reversible structural color change between green and red at RH between 37% and 98%.

Keywords: cellulose nanocrystals; monosaccharide; structural color; iridescent film; chirality; self-assembly