

食品工业科技

SCIENCE AND TECHNOLOGY OF FOOD INDUSTRY

- 荷兰《文摘与引文数据库》(Scopus)
- 瑞典开放存取期刊目录 DOAJ
- 美国《化学文摘》CA
- 英国《食品科技文摘》FSTA
- 日本科学技术振兴机构数据库JST
- 世界期刊影响力指数(WJCI)报告
- 食品科学与工程领域高质量科技期刊分级目录第一方阵T1
- 北大核心期刊
- 中国精品科技期刊
- 中国科技核心期刊CSTPCD
- 中国核心学术期刊RCCSE
- 中国农林核心期刊A
- 中国生物医学Sino Med

半月刊 ISSN 1002-0306 CN 11-1759/TS

邮发代号: 2-399

密封沉积处理对纤维素纳米晶体薄膜光学特性的调控

白辰雨, 周宇星, 崔然然, 陈志彪, 梁栩鹏, 马涛, 宋弋

Regulation of the Optical Properties of Cellulose Nanocrystal Films by Sealed Deposition Treatment

BAI Chenyu, ZHOU Yuxing, CUI Ranran, CHEN Zhibiao, LIANG Xupeng, MA Tao, and SONG Yi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023060214>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

· 特邀主编专栏—生物基材料在食品包装领域的应用 (客座主编:任海伟、徐丹、王建国) ·

客座主编寄语: 近年来, 由于不可再生资源的枯竭和环境污染的加剧, 开发可再生、可降解、环境友好型材料来替代传统的合成塑料包装已成为当今食品包装领域的共识。生物聚合物具有生物降解性、无毒性、低成本和易获得性等固有特性, 特别是在生鲜农产品等食品包装领域前景广阔。另一方面, 食品包装作为食品产业链的一个安全保障环节, 能为食品的安全保质储存和运输销售保驾护航。智能化、绿色化、环保化包装也是助力“双碳目标”实现和推进“禁塑令”“限塑令”政策实施的重要途径。

白辰雨, 周宇星, 崔然然, 等. 密封沉积处理对纤维素纳米晶体薄膜光学特性的调控 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(4): 1-9. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060214

BAI Chenyu, ZHOU Yuxing, CUI Ranran, et al. Regulation of the Optical Properties of Cellulose Nanocrystal Films by Sealed Deposition Treatment[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(4): 1-9. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060214

密封沉积处理对纤维素纳米晶体薄膜光学特性的调控

白辰雨^{1,2,3}, 周宇星^{1,2,3}, 崔然然⁴, 陈志彪⁴, 梁栩鹏⁴, 马涛^{1,2,3}, 宋弋^{1,2,3,*}

1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083;
2. 国家果蔬加工工程技术研究中心, 北京 100083;
3. 农业农村部果蔬加工重点实验室, 北京 100083;
4. 广西青轻生物科技有限公司, 广西防城港 538000)

摘要: 纤维素纳米晶体 (Cellulose nanocrystal, CNC) 在特定浓度下可自组装排列, 赋予体系独特的光学性能。为阐明 CNC 薄膜形成过程中 CNC 自组装行为机制, 本文通过分析 CNC 薄膜在宏观颜色、紫外可见光谱、偏振光学、微观形貌以及晶体结构等方面的变化, 探究了密封沉积时间和 CNC 浓度对自然蒸发干燥薄膜内部胆甾相液晶形成与排列的影响。结果表明, 当密封沉积时间延长至 48 h 后, CNC 薄膜的结构色显色范围、胆甾相结构的长程有序性均得到明显提升。随着浓度的升高, CNC 颗粒间距减小, 相邻颗粒间扭转角增大, 螺距被压缩, 从 480 nm 减小至 344 nm。此外, 密封沉积处理对高浓度 CNC 悬浮液形成长程有序性胆甾相结构具有明显优势。本研究结果表明, 延长密封沉积时间和提高 CNC 浓度可以提高薄膜中长程有序性的提高, 并促进胆甾相结构域的形成。这进一步完善了 CNC 基智能包装材料制备的科学基础, 对于新型可视化食品包装和检测材料的开发具有积极作用。

关键词: 纤维素纳米晶体, 薄膜, 密封沉积, 自组装, 胆甾相液晶

中图分类号: TQ352.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)04-0001-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023060214



本文网刊:

Regulation of the Optical Properties of Cellulose Nanocrystal Films by Sealed Deposition Treatment

BAI Chenyu^{1,2,3}, ZHOU Yuxing^{1,2,3}, CUI Ranran⁴, CHEN Zhibiao⁴, LIANG Xupeng⁴, MA Tao^{1,2,3}, SONG Yi^{1,2,3,*}

1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;
2. National Engineering Research Center for Fruits and Vegetable Processing, Beijing 100083, China;
3. Key Laboratory of Fruits and Vegetable Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100083, China;
4. Guangxi Qingqing Biotech Co., Ltd., Fangchenggang 538000, China)

Abstract: Cellulose nanocrystal (CNC) can self-assemble and arrange at specific concentrations, imparting unique optical

收稿日期: 2023-06-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (32272343); 防城港市科技重点研发计划 (防科 AB22013013)。

作者简介: 白辰雨 (2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学, E-mail: wbcy1230@163.com。

* 通信作者: 宋弋 (1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 果蔬加工与农副产物综合利用, E-mail: 587sy@163.com。

properties to the system. This paper investigated the effects of sealed deposition time and CNC concentration on the formation and alignment of cholesteric liquid crystals within the naturally dried films by analyzing the changes of CNC films in macroscopic color, UV-vis spectra, polarization optics, microscopic morphology, and crystal structure to elucidate the mechanism of CNC self-assembly behavior during the formation of CNC films. The results showed that when the sealed deposition time was extended to 48 h, the structural color development range and the long-range ordering of the cholesteric phase structure of CNC films were considerably enhanced. As the concentration increased, the CNC particle spacing decreased, the torsion angle between neighboring particles increased, and the pitch was compressed, decreasing from 480 nm to 344 nm. The results of polarized light microscopy analysis demonstrated that the sealed deposition treatment had a significant advantage in the formation of long-range ordered cholesteric phase structure in high-concentration CNC suspensions. The results of this research indicated that prolonging the sealed deposition time and increasing the CNC concentration could enhance the improvement of long-range orderliness in the films and promote the formation of cholesteric phase structural domains. This further improved the scientific basis for the preparation of CNC-based smart packaging materials and had a positive effect on the development of new visual food packaging and inspection materials.

Key words: cellulose nanocrystal; film; sealed deposition; self-assembly; cholesteric liquid crystal

纤维素纳米晶体(Cellulose nanocrystal, CNC)是具有刚性和高度结晶的纳米级棒状或晶须状颗粒,目前多由富含纤维素的植物原料经硫酸水解制得^[1-2]。‘其来源广泛、成本低廉、可再生。蔗渣、玉米秸秆、花生壳等农业废弃物均可作为制备 CNC 的生物资源,因此 CNC 现已成为多个领域的研究热点^[3-4]。其中,自 1983 年首次有研究将 CNC 与食品行业联系以来,CNC 已凭借自身出色的理化特性被广泛应用于食品领域^[5-6]。CNC 杨氏模量高、机械性能突出,可以添加到食品包装材料中,改善包装材料的力学性能^[7-8]。此外,CNC 在特定浓度下还可以自组装形成胆甾相液晶^[9],这是一种特殊的手性向列相液晶,液晶分子长轴取向垂直层面且围绕层面法线依次旋转排列,整体呈现螺旋状^[10]。在干燥后,胆甾相结构能被有效保留在薄膜中,赋予 CNC 薄膜独特的光学特性,如结构色、旋光性等,其独特的光学性能,使 CNC 在智能包装、防伪包装、食品检测等领域具有广阔应用前景^[11-12]。目前常用 CNC 作为薄膜基材,再掺入其它材料制备具有响应特性的薄膜,如木糖醇、山梨糖醇等,可提高薄膜对湿度的响应^[13];掺入花青素、活化溴甲酚紫等,可实现薄膜对 pH 变化的响应^[14-15];掺入温敏型物质,如聚(N-异丙基丙烯酰胺)系共聚物,还可实现薄膜对温度变化的响应^[16]。实际研究中,还可根据具体需要复合响应性材料,制备具有多重响应性的 CNC 基复合膜^[17]。

CNC 薄膜的制备通常是通过蒸发诱导的自组装实现。在临界浓度以上,CNC 晶体可以聚集并自组装形成具有左旋手性特征的胆甾相液晶^[18]。在胆甾相液晶中,螺距是一个重要的特征参数。通过调节螺距,即可实现对胆甾相液晶乃至 CNC 薄膜光学性质的调控^[19]。目前一般采用物理和化学法,如超声处理、外加磁场以及加入电解质或添加剂等,通过调节 CNC 液晶的螺距,从而实现对体系内胆甾相液晶形成与排列的有效调控^[6,11]。如 Cheng 等^[20]通过向 CNC 悬浮液中加入硫酸和丙烯酸,有效地提高了胆甾相液晶的长程有序性并增大了螺距,薄膜颜色发生

红移。其中,胆甾相的长程有序性不仅反映体系内 CNC 自组装的有序程度,还影响着薄膜的光学、力学性能^[21-22]。事实上,已有研究表明,CNC 悬浮液自身因素也同样会影响胆甾相液晶的螺距^[23-24]。Klockars 等^[25]研究表明,CNC 浓度可通过影响体系内各向异性的 CNC 粒子体积分数从而调控胆甾相液晶螺距的大小。但该研究中制备的 CNC 薄膜厚度不同,这可能导致蒸发干燥成膜时间出现较大差异,影响 CNC 自组装进程。Chang 等^[26]则通过提高环境湿度的方式来延长蒸发时间,以减弱因体系内毛细流动造成的颜色和质地不均。但这种方式不仅需额外营造高湿度环境,还需要较长的蒸发时间,整体上略显繁琐。

因此,本研究采用密封沉积调节 CNC 自组装行为进程,系统地评估了不同的密封沉积时间和不同 CNC 浓度对蒸发干燥诱导自组装薄膜光学性能的影响,并探究了二者与胆甾相液晶的长程有序性和 CNC 自组装行为间的关系,揭示了从液晶到层状结构材料间的转变,以期为大面积、结构均匀的 CNC 薄膜材料的制备提供理论依据,丰富 CNC 基包装材料制备的科学基础,助力其在食品可视化智能包装领域的应用。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与amp;仪器

CNC 平均直径为 16.35 ± 2.28 nm,平均长度为 247.91 ± 16.65 nm,广西青轻生物有限公司;实验用水均为超纯水。

MILLI-Q 型超纯水仪 美国 MILLIPORE 公司;ME204E 型电子分析天平 METTLER TOLEDO 集团;SCIENTZ-950E 型超声波细胞破碎机 宁波新芝生物公司;Genuis 型磁力搅拌器 江苏泰安医疗器械公司;DM705P 型偏振光学显微镜 德国徕卡公司;NanoDrop ONE C 微量紫外-可见分光光度计 美国 Thermo Fisher 公司;D/MAXTT-R III (CBO) 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD) 日本理

学株式会社;JSM-7001F 型热场发射扫描电镜 日本电子株式会社。

1.2 实验方法

1.2.1 CNC 悬浮液的制备 称取一定质量的 CNC 于装有超纯水的烧杯中,分别制成浓度质量分数为 1.0wt%、1.5wt%、2.0wt% 和 3.0wt% 的 CNC 悬浮液,以 1000 r/min 的速度搅拌 30 min,使其均匀。将搅拌后的悬浮液在冰浴下进行超声处理,超声功率为 400 W,超声时间为 2 min。保存于 4 ℃ 冰箱中待用。

实验所用 CNC 的平均长度为 247.91 ± 16.65 nm,平均直径为 16.35 ± 2.28 nm,长径比为 15,利用杆近似法^[27],可由下式计算得 CNC 的临界浓度(c^*):

$$c^* = \frac{\rho \pi d^2}{4L^2} \quad \text{式 (1)}$$

其中, ρ 为 CNC 的密度($\rho=1.52$ g/cm³)^[28],L/d 为 CNC 的长径比(L/d=15)。因此计算可得 CNC 形成胆甾相的临界浓度 c^* 为 0.0053 g/cm³,换算为质量分数为 0.53wt%。

1.2.2 不同密封沉积时间下 CNC 薄膜的制备 用移液枪移取 3 mL 的 1.5 wt% CNC 悬浮液至一次性塑料培养皿(直径 35 mm)中,使液体平铺于培养皿底部。随后以封口膜密封培养皿,在室温下密封静置不同时间(0、24、48、72 h)使 CNC 悬液发生沉积,然后移除封口膜,使培养皿在室温下蒸发干燥 48 h 制备 CNC 薄膜,并观察、探究密封沉积时间对胆甾相长程有序性的影响。

在直接观察薄膜结构色时,为尽量避免薄膜不平整导致的光线入射角度不同,本实验均采用垂直入射光模式,并在薄膜上空垂直观察。

1.2.3 不同浓度下 CNC 沉积薄膜的制备 室温下,用移液枪分别移取 3 mL 不同浓度(1.0wt%、2.0wt%、3.0wt%) CNC 悬浮液至一次性培养皿中(直径 35 mm),使液体平铺于培养皿底部。随后以封口膜密封培养皿,在室温下密封静置 48 h 使 CNC 悬液发生沉积,然后移除封口膜,使培养皿在室温下蒸发干燥 48 h 制备 CNC 薄膜,并以未经密封沉积处理,直接干燥 48 h 制备的 CNC 薄膜作为对照,探究 CNC 浓度对 CNC 自组装行为的影响。

1.2.4 偏振光学显微镜观察 将所制备的 CNC 薄膜置于载物台,为了避免边缘效应,使光路正对薄膜中心,采用正交十字偏振光进行观测。

1.2.5 紫外可见光谱分析 在室温条件下,使用 Nanodrop 紫外-可见分光光度计测量 CNC 薄膜的吸收光谱,进行全波长扫描,测量波长范围为 300~900 nm。其中,薄膜均匀的切割成 4 cm×2 cm 的矩形。

1.2.6 X 射线衍射分析 通过 XRD 测定 CNC 薄膜的晶体排列取向及晶体结构。用酒精擦洗玻璃片后,

将薄膜剪切成正方形并平铺放置于玻璃片上进行测试,在衍射角 $2\theta=10^\circ\sim 40^\circ$ 的范围内进行测定,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。

通过 X 射线衍射谱图可计算样品的晶粒尺寸。根据 Scherrer 方程^[29] 计算晶粒尺寸,公式如下:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{式 (2)}$$

其中,L 为晶粒尺寸(nm);k 为 Scherrer 常数(0.94); λ 为 x 射线波长(0.15418 nm); β 为衍射峰半高宽(rad); θ 为对应的衍射角($^\circ$)。

1.2.7 扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察 将 CNC 薄膜剪切为边长为 5 mm 的正方形,置于液氮中淬断 5 min 以获得横截面。将淬断的样品截面朝上贴在导电胶上喷金 120 s 后,在 5.0 kV 的加速电压下,利用扫描电子显微镜观察。

1.3 数据处理

使用 IBM SPSS Statistics 27 软件对实验数据进行单因素方差分析(ANOVA),采用 Tukey 法进行组间显著性差异比较, $P<0.05$ 表明具有显著性差异。采用 Origin 2023 和 Image J 软件进行图形绘制和图像处理。所有实验重复三次($n=3$)。

2 结果与分析

2.1 密封沉积时间对 CNC 胆甾相液晶形成的影响

2.1.1 密封沉积时间对 CNC 薄膜光学性质的影响

首先通过薄膜宏观颜色、偏光性质等研究了密封沉积时间对 CNC 薄膜的光学性质的影响,以此反映胆甾相 CNC 在薄膜中的存在情况。本实验中采用的 CNC 悬浮液浓度均高于临界浓度($c^*=0.53\text{wt}\%$),表明 CNC 悬浮液能够自组装形成胆甾相液晶结构。在 CNC 自组装形成胆甾相液晶的过程中,其螺距发生变化,反射波长落入可见光范围内,形成肉眼可见的结构色^[30]。

经不同密封沉积时间后干燥制得的 CNC 薄膜如图 1 所示,图中白色虚线范围内为 CNC 主要沉积范围。由图可知,不同密封沉积时间下,CNC 薄膜的主体颜色并未发生明显变化。以图 1b 为例,薄膜中间呈现明显的橙红色,随着向薄膜边缘方向移动,颜色依次逐渐过渡为黄色、蓝色,并在边缘出现红色圆周。这符合“咖啡环效应”的定义,即含有咖啡颗粒的液滴完全蒸发后会形成环状沉积^[31]。这一现象是接触线固定、液滴内部蒸发速率梯度和液滴表面张力等作用的综合效应,溶质从液滴中心被输送到液滴边缘,最终在液滴完全蒸发后形成圆形沉积斑点。从图 1 可以看出,随着密封沉积时间的延长,薄膜中间的橙红色圆斑逐渐向边缘扩散,“咖啡环效应”逐渐减弱。这可能是因为密封沉积处理延缓了“咖啡环效应”的发生,使中间的 CNC 在被毛细流输送到边缘前先聚集、自组装形成胆甾相小液滴。因此随着密封沉积时间的延长,“咖啡环效应”得到改善,

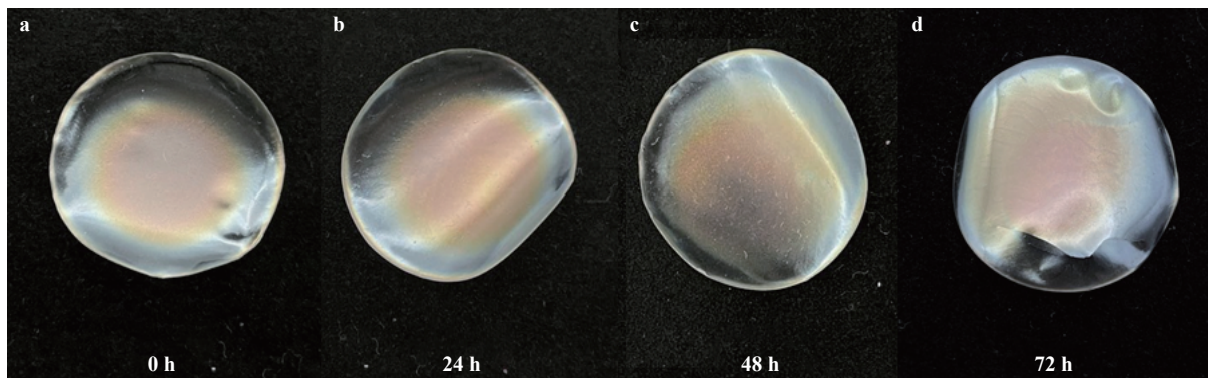


图 1 不同密封沉积时间下制备的 CNC 薄膜

Fig.1 CNC films prepared at different sealed deposition time

CNC 原位自组装时间得到延长,体系内形成更密集的胆甾相小液滴。这些短程有序的液晶小滴在重力作用下不断向下、向四周沉积,最终形成肉眼可见的橙红色范围较大的薄膜^[24]。

由于肉眼对颜色的判断具有主观性,且难以区分细微的颜色变化,因此对 CNC 薄膜进行紫外可见光谱分析,以客观地反映薄膜反射颜色的变化。由图 2 可知,经过不同密封沉积时间后的 CNC 薄膜最大吸收峰均落于可见光波长范围内(400~780 nm),且随着密封沉积时间延长,薄膜最大吸收峰出现蓝移。这可能是因为随着密封沉积时间的延长,CNC 聚集、排列并沉积的时间也得到延长,相应地自组装程度升高、排列更加紧密,使得螺距被压缩^[32]。由于胆甾相液晶具有反射与自身螺距相当波长的特性,因此螺距的减小可能导致其出现蓝移现象^[33]。

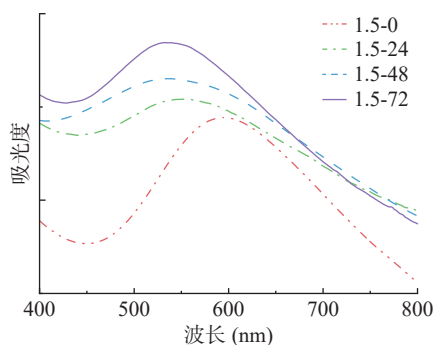


图 2 不同密封沉积时间制备 CNC 薄膜的紫外-可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectra of CNC films prepared at different sealed deposition time

注:各样品以浓度-密封沉积时间的形式表示。

2.1.2 密封沉积时间对 CNC 薄膜微观形貌和结构的影响 偏振光学通过光的偏振性对具有双折射现象的物质进行分析与鉴定。本实验采用偏振光学显微镜对 CNC 薄膜进行观察,探究密封沉积时间对其自组装程度的影响。由图 3 可得,随着密封沉积时间的延长,CNC 薄膜出现较明显的颜色变化,主体颜色由棕黄色转变为亮蓝色。并且,在密封沉积时间为 48 h

和 72 h 的实验组中(图 3c 和图 3d),可以清晰地观察到指纹图谱的存在(图中用白圈标示),且随着密封沉积时间的延长,指纹图谱所覆盖的亮蓝色部分逐渐增加。这与紫外-可见透射光谱中所提到的薄膜的反射波长发生蓝移的结果相吻合。

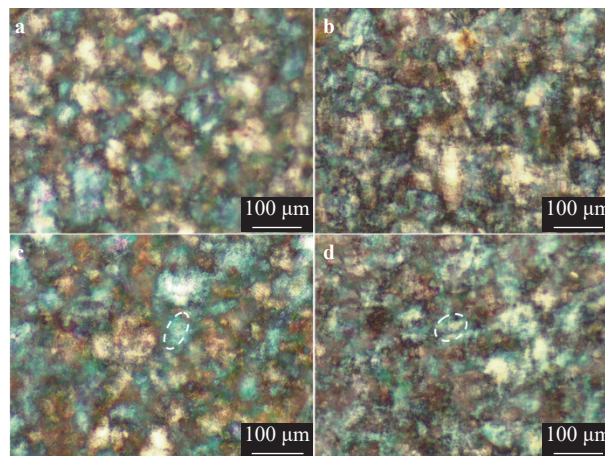


图 3 不同密封沉积时间制备 CNC 薄膜的偏光显微镜图片(100×)

Fig.3 Polarized microscope pictures of CNC films prepared at different sealed deposition time (100×)

为进一步验证密封沉积时间对 CNC 薄膜螺距和微观形貌的影响,采用 SEM 观察薄膜的横截面,确定其结构特征。如图 4 所示,在不同密封沉积时间下,CNC 薄膜横截面均能观察到颗粒自组装排列形成的层状结构,但在密封沉积时间较短时(0、24 h),CNC 薄膜有不同程度的结构缺陷,如片层结构错列及因此产生的间隙等(图中白圈表示结构缺陷,虚线箭头表示局部结构域分布走向)。这是因为在未经密封沉积处理时,体系在干燥过程中达到凝胶化、自组装时间过短,最终出现扫描电镜中观察到的错列分布情况。而随着密封沉积时间的延长(48、72 h),CNC 排列紧密程度提高,薄膜的结构缺陷和层状结构的长程有序性得到有效改善。这是因为在密封沉积时间较短时,体系内融合不完全以及尚未融合的液晶小滴呈混合状态,导致其产生错列分布现象^[34]。而随着沉积时间延长,体系内自组装形成的液

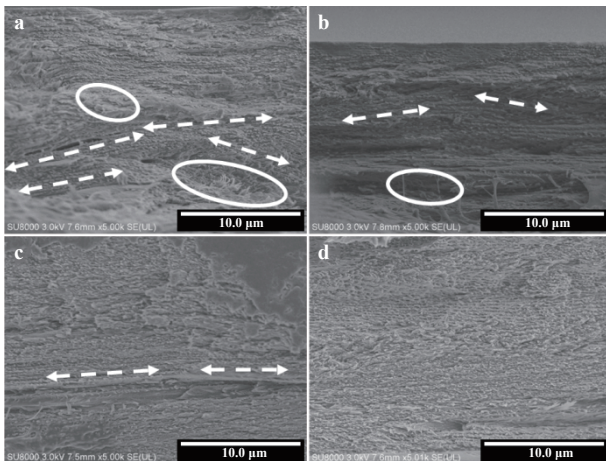


图 4 不同密封沉积时间制备 CNC 薄膜的扫描电镜图(5000×)

Fig.4 SEM images of CNC films prepared at different sealed deposition time (5000×)

晶小滴彼此之间融合更完全,受重力作用后沉积形成的层状结构表现出长程有序性。通过 Image J 软件分析 SEM 图片可直接测量出不同薄膜的螺距,以 P 表示,由表 1 可知,随着密封沉积时间的延长,薄膜的螺距逐渐减小,经 72 h 密封沉积后,螺距仅为 416 nm,较未密封沉积组螺距相比有显著减小。

表 1 不同密封沉积时间制备 CNC 薄膜的螺距(mm)
Table 1 Pitch of CNC films prepared at different sealed deposition time (mm)

| 密封沉积时间(h) | 0 | 24 | 48 | 72 |
|-----------|--------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
| P | 472±5 ^a | 445±15 ^{ab} | 429±15 ^b | 416±7 ^b |

注:表中不同小写字母表示组间具有显著性差异(P<0.05)。

2.1.3 不同密封沉积时间下 CNC 薄膜晶体结构排列分析 由图 5 可知,所有 CNC 薄膜均在 $2\theta=15.2^\circ$ 、 16.5° 和 22.5° 处显示出明显的结晶峰,分别归因于 (1-10)、(110) 和 (200) 晶面衍射,这属于 I 型纤维素的特征晶体结构峰^[35]。一般情况下,每个晶体都有不同于邻晶的结晶学取向,所有晶体为任意取向分布;在特殊情况下,晶体围绕某些特定取向排列,这种现

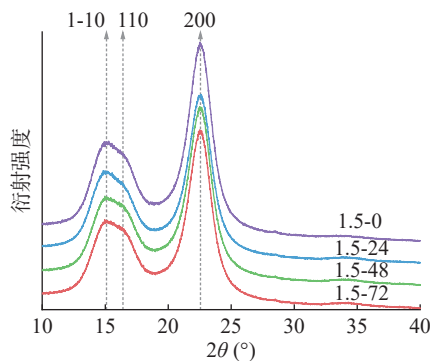


图 5 不同密封沉积时间制备 CNC 薄膜的 XRD 图

Fig.5 XRD diagram of CNC films prepared at different sealed deposition time

注:各样品以浓度-密封沉积时间的形式表示。

象被称为择优取向。随着密封沉积时间延长, $2\theta=22.5^\circ$ 处的峰值出现增大。这表明, CNC 晶体经过沉积后倾向于 (200) 晶面方向排列, 延长密封沉积时间有利于 CNC 晶体的有序排列^[36]。依据 Scherrer 公式计的晶粒尺寸如表 2 所示。由于密封沉积过程未涉及化学变化, 因此 CNC 的晶粒尺寸未发生明显变化。

表 2 不同密封沉积时间制备 CNC 薄膜的晶粒尺寸
Table 2 Size of crystallite of CNC films prepared at different sealed deposition time

| 密封沉积时间(h) | 晶粒尺寸(nm) | | |
|-----------|----------|------|------|
| | 1-10 | 110 | 200 |
| 0 | 2.75 | 0.59 | 4.02 |
| 24 | 2.73 | 0.54 | 3.99 |
| 48 | 2.76 | 0.59 | 4.02 |
| 72 | 2.76 | 0.59 | 4.02 |

注:表中1-10、110、200分别指于 I 型纤维素的三个特征晶面。

2.2 浓度对 CNC 自组装行为的影响

2.2.1 浓度对 CNC 薄膜光学性质的影响 CNC 浓度也是影响其自组装行为的重要因素之一。通过控制 CNC 密封沉积时间为 48 h, 改变体系悬浮液起始浓度(从 1.0wt% 到 3.0wt%)制备薄膜。所选取浓度范围均高于 CNC 自组装临界浓度。由图 6 可知, 未经密封沉积的 CNC 薄膜颜色范围较为集中, 如 1.0wt% 组的薄膜, 中心部分橙红色突出。这可能是在此薄膜体系中, CNC 的自组装时间不足, 形成的液晶小滴向下沉积而铺散不充分, 使得薄膜颜色范围较为集中。由图还可观察到, 随着 CNC 浓度的升高, 出现结构色的区域逐渐扩大。这是因为在较低的浓度下, CNC 聚集仅形成少量液晶小滴, 这些液晶小滴再融合形成 CNC 结构域, 随着浓度的增加, 体系内液晶小滴含量增加, 胆甾相液晶出现范围也相应扩大^[33]。此外, 液晶小滴的不完全融合也会导致颜色不均匀^[37]。

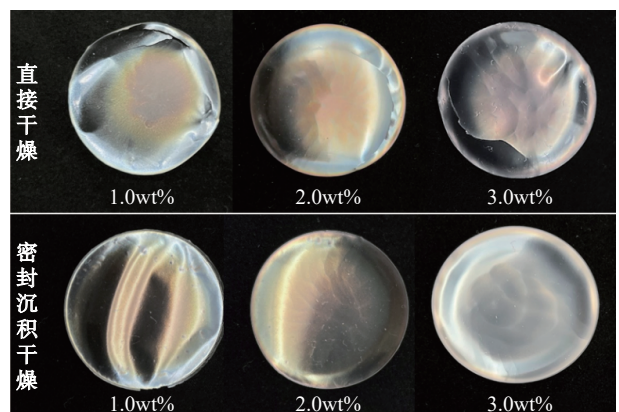


图 6 不同 CNC 浓度制备的薄膜

Fig.6 Films prepared with different CNC concentrations

与未密封沉积薄膜不同的是, 经过 48 h 密封沉积后, CNC 薄膜有色范围明显扩大, 且红色调逐渐减

弱,主色调逐渐蓝移。尤其是 3.0wt% 组,经过密封沉积后,薄膜大部分呈现无色状态。这是因为随着 CNC 浓度增大,悬浮液从纯各向同性到双相混合再到各向异性的相变行为逐渐明显,此过程通常还伴随着螺距的减小^[34]。这意味着相对高浓度悬浮液中会形成更多聚集的液晶小滴,且液晶小滴倾向于聚集形成连续的各向异性相,并受重力的作用向下沉积。延长其密封沉积时间,推迟因蒸发引起的悬浮液内部毛细流动的发生,有利于各向异性相稳定、连续的累积,进而形成大范围、长程有序的手性向列相结构。但当起始浓度过高时,螺距进一步减小,反射光波长不再落入可见光范围内,使得制备的薄膜呈现无色状态^[38]。

紫外-可见光谱进一步验证了上述结果。由图 7 可知,相对高浓度(3.0wt%,蓝色曲线)组的最大吸收峰波长相对其它两组出现蓝移。这可能是由于在硫酸水解制备 CNC 的过程中,CNC 表面会带上具有带负电荷的硫酸酯基团^[2]。因此,带电 CNC 浓度的变化可能会引起体系中离子强度的变化,具体表现为随着 CNC 浓度的增加,离子强度增加,颗粒间分离的有效直径减小,彼此接触几率增大、融合更完全,螺距被压缩^[39]。此外,CNC 颗粒的分离距离缩小,胆甾相中相邻 CNC 棒状颗粒的扭转角增大,也会导致螺距的压缩^[40-41]。经过密封沉积后,各组最大吸收峰波长出现不同程度蓝移,其中 3.0wt% 组(图 7b 中短划曲线)在可见光范围内未出现最大吸收峰,该结果与宏观颜色观察结果一致。总之,悬浮液中 CNC 浓度增加可通过提高体系内离子强度来降低颗粒分散程度,同时胆甾相液晶中相邻 CNC 颗粒间扭转角增大,促进 CNC 的自组装行为,从而导致螺距压缩。

采用偏振光显微镜对 CNC 薄膜的结构色进行进一步观察。由图 8 可知,未经密封沉积的 CNC 薄

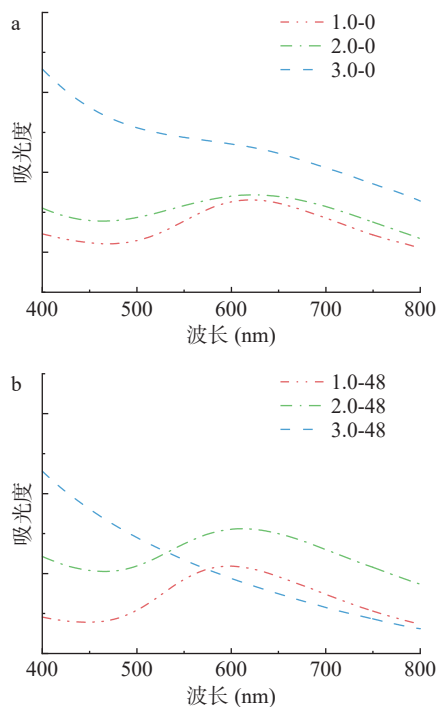


图 7 不同浓度 CNC 制备薄膜的紫外可见吸收光谱

Fig.7 UV-Vis absorption spectra of films prepared with different CNC concentrations

注:各样品以浓度-密封沉积时间的形式表示;a:未密封处理的薄膜吸收光谱;b:经密封处理的薄膜吸收光谱。

膜均具有表征胆甾相结构的指纹图谱。在图 8a 中,可以观察到明显的橙红色色块,随着浓度的增加,视野中红色色块逐渐减少,主色调逐渐向冷色调过渡。经过密封沉积后薄膜色调的变化趋势与沉积前一致,但整体色块大小变化不明显。对于低浓度 CNC 悬浮液,蒸发至完全干燥所需的时间更长,薄膜内形成的 CNC 结构域更完整;而对于高浓度 CNC 悬浮液,蒸发至完全干燥所需的时间更短,薄膜的结构域更碎片化^[42-43]。也就是说,在实际蒸发干燥过程中,由

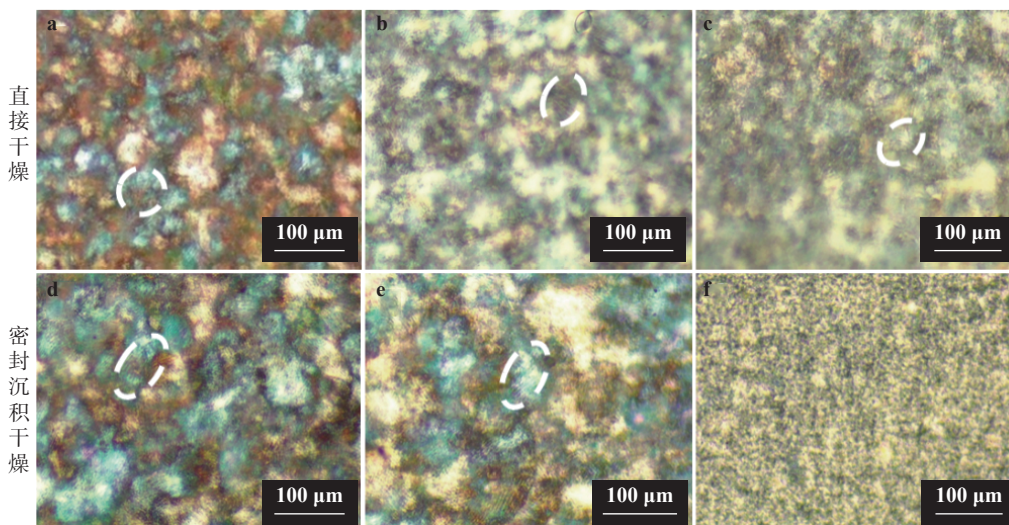


图 8 不同浓度 CNC 制备薄膜的偏光显微镜图片(100×)

Fig.8 Polarized microscope images of films prepared with different CNC concentrations (100×)

注:a~c:1.0wt%、2.0wt%和3.0wt%未密封处理的薄膜;d~f:对应的经密封处理的薄膜;图9同。

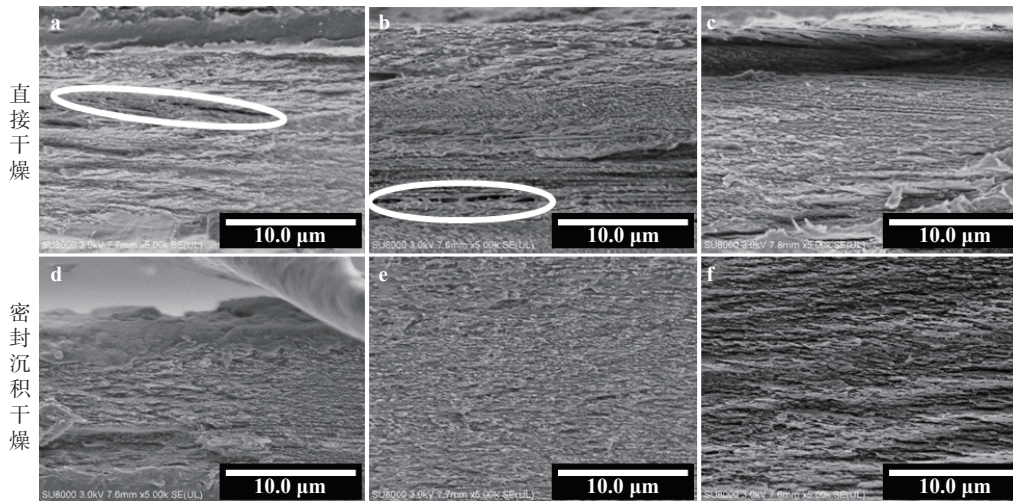


图 9 不同浓度 CNC 制备薄膜的扫描电镜图(5000×)

Fig. 9 SEM images of films prepared with different CNC concentrations (5000×)

3.0wt% 的 CNC 悬浮液制备的样品预计将更快地达到凝胶化, 并且没有足够时间重新排列成完整的结构域, 如图 8c 所示。经过沉积后, 这一差异得到有效改善。这意味着密封沉积处理有利于高浓度下 CNC 结构域完整性的提高。

2.2.2 不同浓度对 CNC 薄膜微观形貌的影响 薄膜的微观形貌能直观地反映内部 CNC 胆甾相液晶排列情况。由图 9 可知, 低浓度下, 薄膜内部存在明显的结构缺陷。这些缺陷可能来自于局部胆甾相结构域错列造成的间隙以及液晶小滴的融合缺陷等。正如前文所述, 当浓度升高后, 体系内 CNC 液晶小滴相对增多、颗粒间间距减小, 彼此接触、融合更完全, 因此未观察到较大的结构缺陷^[39]。同时, 由于高浓度组在蒸发过程中更早地到达凝胶化状态, 体系内形成的 CNC 结构域相对较小, 彼此堆叠形成的层状结构更加紧密, 降低了层间错列分布出现的概率。经过 48 h 密封沉积时间后, 在三个浓度组内均未观察到明显的结构缺陷。上述结果表明 CNC 浓度可直接影响体系内颗粒的自组装行为。

不同浓度的 CNC 制备所得薄膜的螺距结果如表 3 所示。由表 3 可知, 随着初始 CNC 浓度的升高, 薄膜的螺距明显减小, 这与前述实验结果相符合。

表 3 不同 CNC 浓度制备薄膜的螺距(mm)
Table 3 Pitch of films prepared with different CNC concentrations (mm)

| 样品 | 1.0-0 | 1.0-48 | 2.0-0 | 2.0-48 | 3.0-0 | 3.0-48 |
|----|--------------------|--------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| P | 480±6 ^a | 448±7 ^b | 444±13 ^b | 426±13 ^{bc} | 407±10 ^c | 344±15 ^d |

注: 各样品以浓度-密封沉积时间的形式表示; 表中不同小写字母表示组间具有显著性差异($P < 0.05$)。

2.2.3 不同浓度下 CNC 薄膜晶体结构排列分析

由图 10 可知, 薄膜均在 $2\theta=15.2^\circ$ 、 22.5° 处表现出尖锐而突出的结晶峰, 分别归因于(1-10)和(200)晶面衍射。随着浓度的升高, $2\theta=22.5^\circ$ 处的峰值出现增大。这表明随着浓度的增加, CNC 晶体倾向于(200)

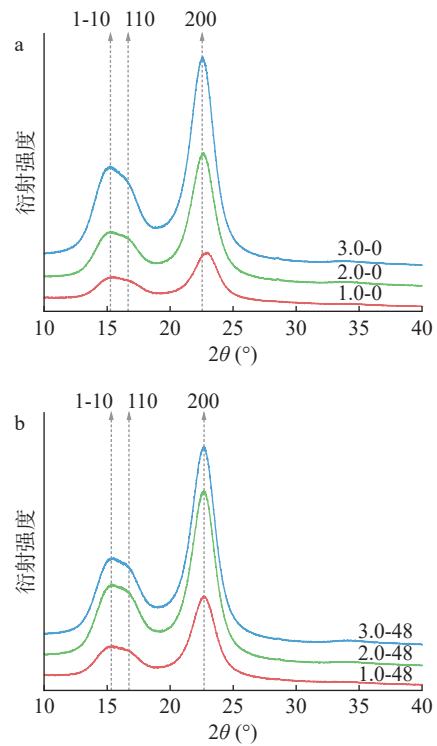


图 10 不同浓度 CNC 制备薄膜的 XRD 图

Fig. 10 XRD diagrams of films prepared with different CNC concentrations

注: 各样品以浓度-密封沉积时间的形式表示; a: 未密封处理薄膜的 XRD 图; b: 经密封处理薄膜的 XRD 图。

表 4 不同浓度 CNC 薄膜的晶粒尺寸

Table 4 Size of crystallite of CNC films prepared with different CNC concentrations

| 样品 | 晶粒尺寸 (nm) | | |
|--------|-----------|------|------|
| | 1-10 | 110 | 200 |
| 1.0-0 | 2.73 | 0.30 | 3.55 |
| 1.0-48 | 2.61 | 0.31 | 3.56 |
| 2.0-0 | 2.72 | 0.44 | 3.75 |
| 2.0-48 | 2.78 | 0.56 | 3.88 |
| 3.0-0 | 2.85 | 0.62 | 3.92 |
| 3.0-48 | 2.86 | 0.60 | 3.87 |

注: 各样品以浓度-密封沉积时间的形式表示; 表中 1-10、110、200 分别指于 I 型纤维素的三个特征晶面。

晶面方向排列,更高的浓度有利于 CNC 晶体的有序排列。不同浓度的 CNC 制备所得薄膜的晶粒尺寸如表 4 所示。与前述结果类似, CNC 初始浓度及 48 h 的密封沉积处理未明显改变 CNC 的晶粒尺寸。

3 结论

本文在自然蒸发干燥成膜法的基础上,对 CNC 悬浮液施加密封沉积处理,探究了成膜期间密封沉积时间和 CNC 浓度对 CNC 光学性质的影响,揭示了二者对 CNC 自组装行为和胆甾相结构域长程有序性的调节机制。研究结果表明,延长密封沉积时间, CNC 自组装程度提高,可形成胆甾相结构域。在此过程中, CNC 薄膜的层状排列有序程度和紧密程度均升高,胆甾相液晶螺距被压缩。这导致 CNC 薄膜结构色显色范围扩大、整体着色更加均匀。随着 CNC 浓度的升高,相变行为更加明显,同时体系离子强度增加、颗粒间距离缩小,相邻 CNC 间扭转角增大,螺距被压缩,层状结构更加紧密。综上所述,密封沉积时间和 CNC 浓度可以调控 CNC 薄膜在蒸发过程中的自组装行为,使其具有更加均匀的结构、更加优良的光学特性,这揭示了 CNC 薄膜胆甾相液晶螺距和长程有序性等相关特性的基本调控机制,有利于后续 CNC 基复合薄膜的设计与开发,特别是在食品可视化智能包装材料领域中的应用。

参考文献

- [1] MA T, HU X N, LU S Y, et al. Nanocellulose: A promising green treasure from food wastes to available food materials[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(4): 989-1002.
- [2] LE G M, DOUARD L, BELGACEM N, et al. Cellulose nanocrystals: From classical hydrolysis to the use of deep eutectic solvents[M]. Britain: Smart Nanosystems for Biomedicine, Optoelectronics And Catalysis, 2020.
- [3] YADAV C, SAINI A, ZHANG W B, et al. Plant-based nanocellulose: A review of routine and recent preparation methods with current progress in its applications as rheology modifier and 3D bioprinting[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 166: 1586-1616.
- [4] VENTURA-CRUZ S, TECANTE A. Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste: Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 118(4): 106771.
- [5] PATEL A R. Functional and engineered colloids from edible materials for emerging applications in designing the food of the future[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(18): 1806809.
- [6] WEI X Y, LIN T, DUAN M, et al. Cellulose nanocrystal-based liquid crystal structures and the unique optical characteristics of cellulose nanocrystal films[J]. *Bioresources*, 2021, 16(1): 2116-2137.
- [7] 栾夏雨, 郝站华, 卢家慧, 等. 纳米纤维素复合材料在食品包装中的研究进展[J/OL]. 食品与发酵工业, 2022, 1-9[2023-07-28]. doi:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.033640. [LUAN X Y, HAO Z H, LU J H, et al. Research progress of nanocellulose composites in food packing[J/OL]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 1-9[2023-07-28]. doi:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.033640.]
- [8] 胡灿. 油菜秆混杂纳米纤维素的制备及其在保鲜包装膜中的应用与研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2021. [HU C. Preparation of rape stalk hybrid nanocellulose and its application in fresh-keeping packaging film[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2021.]
- [9] REVOL J F, BRADFORD H, GIASSON J, et al. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1992, 14(3): 170-172.
- [10] MAJOINEN J, KONTTURI E, IKKALA O, et al. SEM imaging of chiral nematic films cast from cellulose nanocrystal suspensions[J]. *Cellulose*, 2012, 19(5): 1599-1605.
- [11] TRAN A, BOOTT C E, MACLACHLAN M J. Understanding the self-assembly of cellulose nanocrystals-toward chiral photonic materials[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(41): 1905876.1-1905876.15.
- [12] 卿彦, 王礼军, 吴义强, 等. 纤维素纳米晶体胆甾相液晶形成与应用[J]. 林业科学, 2019, 55(4): 152-159. [QING Y, WANG L J, WU Y Q, et al. Cholesteric liquid crystal from cellulose nanocrystal: Formation and application[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2019, 55(4): 152-159.]
- [13] MENG Y H, CAO Y F, JI H R, et al. Fabrication of environmental humidity-responsive iridescent films with cellulose nanocrystal/polyols[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 240: 116281.
- [14] SHAYN M, GWON J, KOO M S, et al. pH-responsive cellulose nanomaterial films containing anthocyanins for intelligent and active food packaging[J]. *Cellulose*, 2022, 29: 9731-9751.
- [15] KHANJANZADEH H, PARK B D. Covalent immobilization of bromocresol purple on cellulose nanocrystals for use in pH-responsive indicator films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118550.
- [16] SUN C Y, ZHU D D, JIA H Y, et al. Humidity and heat dual response cellulose nanocrystals/poly (n-isopropylacrylamide) composite films with cyclic performance[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(42): 39192-39200.
- [17] MENG Y H, HE Z B, DONG C H, et al. Multi-stimuli-responsive photonics films based on chiral nematic cellulose nanocrystals[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 277: 118756.
- [18] SONIN A S. Inorganic lyotropic liquid crystals[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, 8(12): 2557-2574.
- [19] DREHER R, MEIER G. Optical properties of cholesteric liquid crystals[J]. *Physical Review A*, 1973, 8(3): 1616-1623.
- [20] CHENG Z, YE H L, CHENG F, et al. Tuning chiral nematic pitch of bioinspired photonic films via coupling organic acid hydrolysis[J]. *Advanced Material Interfaces*, 2019, 6(7): 1802010.
- [21] DONG X, LI D, WU J M, et al. Non-iridescent and wide-color-range structural coloration enabled by cellulose nanocrystals with a controlled long-range photonic structure and helical pitch[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2022, 10(32): 10641-10648.
- [22] RAGHUWANSHI V S, LIN M Q, GARNIER G. Biomolecules adsorption to trigger the self-assembly of nanospheres and nanorods[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 654(5): 130181.
- [23] TRAN A, HAMAD W Y, MACLACHLAN M J. Tactoid annealing improves order in self-assembled cellulose nanocrystal films with chiral nematic structures[J]. *Langmuir*, 2018, 34: 646-652.
- [24] HONORATO-RIOS C, KUHNHOLD A, BRUCKNER J R, et al. Equilibrium liquid crystal phase diagrams and detection of kinetic arrest in cellulose nanocrystal suspensions[J]. *Frontiers in Materials*, 2016, 3: 1-13.

- [25] KLOCKARS K W, TARDY B L, BORGHEI M, et al. Effect of anisotropy of cellulose nanocrystal suspensions on stratification, domain structure formation, and structural colors[J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(7): 2931–2943.
- [26] CHANG M H, MASAHIITO O E. Kinetic arrest during the drying of cellulose nanocrystal films from aqueous suspensions analogous to the freezing of thermal motions[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 21042.
- [27] FREDRICKSON G H. The theory of polymer dynamics[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1996, 1(6): 812–816.
- [28] WU Q, MENG Y J, WANG S Q, et al. Rheological behavior of cellulose nanocrystal suspension; Influence of concentration and aspect ratio[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(15): 40525–40533.
- [29] TRACHE D, DONNOT A, KHIMACHE K, et al. Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 104: 223–230.
- [30] 徐明聪. 纤维素纳米晶手性光学材料的构筑与圆偏振性质研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2022. [XU M C. Propertie materials and study on their circularly polarized construction of cellulose nanocrystal chiropticals[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2022.]
- [31] YANG M W, CHEN D J, HU J, et al. The application of coffee-ring effect in analytical chemistry[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2022, 157: 116752.
- [32] TRAN A, HAMAD W Y, MACLACHLAN M J. Fabrication of cellulose nanocrystal films through differential evaporation for patterned coatings[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1: 3098–3104.
- [33] 王大伟. 基于纳米晶纤维素手性液晶薄膜的制备与研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021. [WANG D W. Preparation and study of chiral liquid crystal films based on cellulose nanocrystal[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.]
- [34] WANG P, HAMAD W Y, MACLACHLAN M J. Structure and transformation of tactoids in cellulose nanocrystal suspensions[J]. *Nature Communication*, 2016, 7: 11515.
- [35] LU Qilin, LIN Wenyi, TANG Lirong, et al. A mechanochemical approach to manufacturing bamboo cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(2): 611–619.
- [36] ZHU Shibu, CHEN Xiangnan, ZUO Feibiao, et al. Controllable synthesis of ZnO nanograss with different morphologies and enhanced performance in dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 197: 69–74.
- [37] MOSSER G, ANGLO A, HELARY C, et al. Dense tissue-like collagen matrices formed in cell-free conditions[J]. *Matrix Biol*, 2006, 25(1): 3–13.
- [38] DUAN R, LU M L, TANG R Q, et al. Structural color controllable humidity response chiral nematic cellulose nanocrystalline film[J]. *Biosensors*, 2022, 12(9): 707.
- [39] DAVIS V A. Liquid crystalline assembly of nanocylinders[J]. *Journal of Materials Research*, 2010, 26(2): 140–153.
- [40] SCHUTZ C, AGTHE M, FALL A B, et al. Rod packing in chiral nematic cellulose nanocrystal dispersions studied by small-angle X-ray scattering and laser diffraction[J]. *Langmuir*, 2015, 31(23): 6507–6513.
- [41] PARK J H, NOH J, SCHUTZ C, et al. Macroscopic control of helix orientation in films dried from cholesteric liquid-crystalline cellulose nanocrystal suspensions[J]. *Chemphyschem*, 2014, 15(7): 1477–1484.
- [42] LAGERWALL J P F, SCHUTZ C, SALAJKOVA M, et al. Cellulose nanocrystal-based materials: From liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films[J]. *NPG Asia Materials*, 2014, 6: 1–12.
- [43] MU X, GRAY D G. Formation of chiral nematic films from cellulose nanocrystal suspensions is a two-stage process[J]. *Langmuir*, 2014, 30: 9256–9260.