



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170026

数字出版日期: 2018-01-18; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20180118.1440.002.html>

## 利用德拜长度分析纤维素纳米晶体虹彩膜及其成膜研究

刘忠, 段韦江, 刘鹏涛, 惠岚峰

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

**摘要:** 电解质在纤维素纳米晶体虹彩膜中起着关键作用, 但却缺乏静电作用方面的探讨. 为了探究加入氯化钠后纤维素纳米晶体表面静电距离的变化对虹彩膜成膜的影响, 计算了不同氯化钠浓度下的德拜屏蔽长度, 同时基于理论推导对氯化钠浓度进行选择. 结果表明: 添加氯化钠所造成的比德拜长度更长程的拉扯效应可能促进虹彩膜的形成; 6 mmol/L 和 9 mmol/L 氯化钠浓度的体系可以产生蓝色可见光的反射膜, 因此德拜长度计算对于虹彩膜形成过程中氯化钠的添加有指导作用. 此外, 乙醇强化了体系的马兰哥尼流, 最终促进了红色虹彩膜的形成.

**关键词:** 纤维素纳米晶体; 虹彩膜; 电解质浓度; 德拜长度; 毛细管流; 马兰哥尼流

**中图分类号:** TS743<sup>+</sup>.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2018)04-0033-06

## Analyzing Cellulose Nano-crystals Iridescent Film with Debye Length

LIU Zhong, DUAN Weijiang, LIU Pengtao, HUI Lanfeng

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking Science and Technology,  
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Electrolyte plays a key role in cellulose nano-crystals (CNCs) iridescent film, but studies on electrostatic interaction between CNCs and electrolyte are not enough. In order to explore the effects of electrolyte (sodium chloride) addition on the change of electrostatic range on the CNCs surface and then on the iridescent film formation, the related Debye shielding lengths of the iridescent films formed with different salt concentration were calculated. The required electrolyte concentration was selected. The results showed that the pull effect induced by adding electrolyte with longer range than the Debye length can facilitate the formation of iridescent film. The blue visible light may be produced by the CNCs iridescent film formed with 6 mmol/L or 9 mmol/L NaCl concentration. Therefore, it can be suggested that the calculation of Debye length can help to control the addition of electrolyte during the formation of CNCs iridescent film. Furthermore, a red CNCs iridescent film was also obtained from a Marangoni flow enhanced by ethanol.

**Key words:** cellulose nano-crystals (CNCs); iridescent film; electrolyte concentration; Debye length; capillary flow; Marangoni flow

作为构成纤维素的基本单元, D-吡喃葡萄糖通过  $\beta$ -1, 4 糖苷键连接<sup>[1]</sup>. 葡萄糖单元是一种刚性结构, 但随聚合度的增加葡萄糖链变为了柔性聚合链, 纤维素大分子能够在溶剂作用下形成透明的均相溶液体系<sup>[2]</sup>. 从构成纤维素的精细结构来看, 刚性的纤维素纳米晶体 (cellulose nanocrystals, 简称 CNCs) 在有序性较差的纤维素结构连接和填充下形成了柔性的原微细纤维<sup>[3]</sup>. 可见, 刚性和柔性在纤维素的不同尺寸层面中都有所体现. 除了固体、液体、气体以外,

物质还会以液晶形态存在. 固体是完全有序的, 而液体是完全无序的, 液晶形态处于这两者之间, 属于部分有序<sup>[4]</sup>. 晶体通常是一种刚性结构, 而液晶也包含刚性内核<sup>[5]</sup>. 纤维素能够形成两种液晶结构, 一种是处于溶液状态的柔性链, 一种是处于纳米晶体的胶体态<sup>[6-7]</sup>. 具体而言, 柔性大分子链形成液晶是基于刚性的葡萄糖单元结构, 而纳米晶相分离是源自刚性的晶体结构. 因此, 刚性和柔性纤维素结构都可以自组装成液晶相, 本质上归结于刚性骨架.

收稿日期: 2017-02-16; 修回日期: 2017-07-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21576213)

作者简介: 刘忠 (1960—), 男, 内蒙古人, 教授, [mglz@tust.edu.cn](mailto:mglz@tust.edu.cn)

由于其组成体系的非均相性, CNCs 液晶体系比均相的分散体系涉及更多的界面, 因而具有更高的复杂性. CNCs 形成的液晶包含比均相纤维素溶液更繁琐的相分离过程. CNCs 形成的虹彩结构对于可见光产生布拉格反射, 然而纤维素溶液形成的液晶则无法形成这种可见光反射<sup>[8]</sup>. 三醋酸纤维溶解在三氟乙酸中后也能够形成胆甾相液晶, 但无法像 CNCs 液晶维持刚性螺旋结构<sup>[9]</sup>. 液晶相分离所需的 CNCs 浓度临界值由组成颗粒的尺寸、粒径多分散度和表面电荷这些因素所主导. 从布拉格方程来看, 膜的色彩由螺旋轴的倾角和螺距两个因素决定. 如果从法向即垂直方向观察则可消除角度的影响, 反射光只受螺距的影响. 当平面织构的螺距达到特定距离后, 垂直于基面方向会出现可见光布拉格反射<sup>[10]</sup>.

CNCs 液晶相分离通常只将纤维素自身作为研究目标, 如 CNCs 尺寸和电荷. 硫酸法获得的 CNCs 表面由于存在磺酸根而带有负电荷. 电解质的加入可以屏蔽 CNCs 颗粒间的静电斥力, 促进液晶相分离的发生. 磺酸化的 CNCs 颗粒发生相分离所需的反离子浓度因离子种类而存在差异. 对于无机反离子, CNCs 液晶态临界浓度随着离子范德华半径增加而增加, 例如, 范德华半径:  $H^+ < Na^+ < K^+$ , 这 3 种离子使 CNCs 形成液晶所需离子浓度也按该顺序依次增加<sup>[11]</sup>. 聚合物的表面电荷和空间位阻作用都对 CNCs 产生吸附作用, 负电荷的聚合物更容易吸附在带负电的硫酸法纳米纤维素上. 聚合物的加入也可以加速体系的胶化, 该胶化态类似于 CNCs 中添加过量电解质产生的凝胶态<sup>[12]</sup>. 离子液体 AmimCl 作为一种大分子电解质有时也充当增塑剂, 通过静电作用和空间效应在液晶态的 CNCs 颗粒间发生作用. 随着 AmimCl 的不断增多, 可以促使部分磺酸化的 CNCs 固化形成反射色蓝移的系列虹彩膜. 这说明该电解质的空间效应对液晶螺距的增加作用小于电荷屏蔽作用对液晶螺距减小的作用<sup>[13]</sup>. 体系中的电解质对纳米颗粒界面的影响少有谈及, 尚未有研究从 CNCs 分散体系中颗粒表面作用力角度来进行探讨. 本文从相邻颗粒法向作用力出发, 考察德拜长度对 CNCs 液晶虹彩膜成膜过程中氯化钠浓度选择的指导.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

阔叶木溶解浆纤维素, 加拿大福特斯特殊纤维素

股份有限公司; 硫酸、氯化钠, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司.

JSPM-5200 型原子力显微镜 (AFM), 日本电子株式会社; NAR-3T 型阿贝折光仪, 日本爱拓公司; BX51-P 型偏光显微镜 (POM), 日本奥林巴斯公司.

### 1.2 CNCs 的制备

将 5 g 溶解浆纤维分散到 200 mL 质量分数 64% 的硫酸溶液中, 并在 45 °C 下搅拌反应 40 min<sup>[14]</sup>. 将反应后的产物倾倒入 4 倍体积的去离子水中, 将沉淀物离心, 并用碳酸氢钠溶液中和至中性; 然后装入透析袋中反复透析, 去除离子和小分子, 24 kHz、400 W 超声处理 15 min 后, 低速离心去除较大颗粒, 从而获得 CNCs 胶体.

### 1.3 CNCs 的尺寸测定

将分离获得的质量分数为 1% 的 CNCs 胶体稀释 10 000 倍后, 滴加在云母片上待常温干燥. 在轻敲模式下, 采用 AFM 对样品进行测试.

### 1.4 CNCs 液晶相分离临界浓度的测定

在 20 °C 下, 采用阿贝折光仪在 589 nm 波长下测定样品折射率. 平行测定 3 次后取平均折射率, 然后用平均折射率和浓度作图, 该曲线拐点即为液晶形成的临界浓度<sup>[15]</sup>.

### 1.5 CNCs 液晶螺距的测定

将 CNCs 水相胶体通过旋转蒸发浓缩到临界浓度, 静置后取少许液体滴加在两玻片间制成液晶盒, 常温下在偏光显微镜下寻找指纹织构, 并获得液晶螺距.

## 2 结果与讨论

### 2.1 CNCs 形态的 AFM 观察

CNCs 的 AFM 振幅图如图 1 所示.

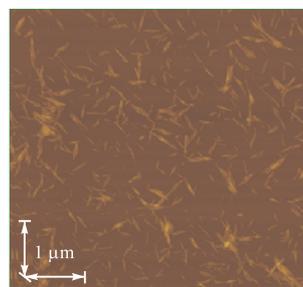


图 1 CNCs 的 AFM 振幅图

Fig. 1 AFM amplitude images of CNCs

从图 1 可以看出, 硫酸水解法分离出的 CNCs 呈晶须状, 长度都处于 300 nm 以内, 宽度约 20 nm. 尽

管制备方法相同,但是针叶木纤维分离出的纳米晶长、宽分别为 178 nm 和 5 nm<sup>[14]</sup>. 这是由于构成基元纤维的晶粒尺寸不同而存在差别.

## 2.2 折射率法测定 CNCs 液晶临界浓度

低浓度的 CNCs 没有液晶性,当浓度高于一定数值时具有溶致液晶性. 这种溶致液晶出现相分离时,就会产生差异性的折射率. CNCs 的质量分数和折射率的对应关系曲线如图 2 所示.

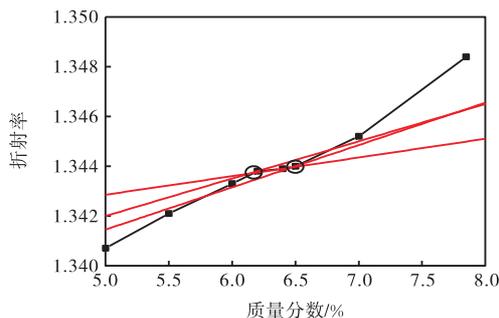


图 2 CNCs 质量分数和折射率的对应关系

Fig. 2 Correspondence between mass fraction of CNCs and refractive index

在 20 °C 时,随着 CNCs 质量分数的增加,胶体体系的折射率整体呈现上升的趋势. 这是由于均相分散的棒状纳米晶胶体颗粒随质量分数增加,定向排列部分比例增加,出现各向异性即进入临界浓度. 具体来说,分两个线性上升部分,分别在质量分数 5.0% ~ 6.2% 和 6.5% ~ 7.85%,两个线性部分中间存在一个平台区域. 这段区域的折射率并没有随 CNCs 质量分数的增加而变化,而是保持在 1.344 左右. 平台区内,折射率反映特定液晶结构的有序性而保持固定数值. 但是在上限临界浓度之后继续增浓,体系向更有序结构的固态变化,折射率继续增加. 因此,两个拐点对应的 CNCs 胶体液晶临界浓度上、下限分别为 6.2% (质量分数) 和 6.5% (质量分数). 同样是溶致液晶的壳寡糖,也可以用折射率法来获得相分离的临界浓度<sup>[16]</sup>. 表面活性剂的临界胶束浓度也可以基于这样的原理获得,不同之处在于拐点只有一个,而非液晶体系中的双拐点<sup>[17]</sup>.

偏振光下 CNCs 的指纹结构如图 3 所示. 从图 3 可以看出,在偏光显微镜下体系产生明纹暗纹相间隔的指纹结构. 本文中纳米晶产生的螺距约 1.4 μm,小于相关研究中的 2.3 μm<sup>[14]</sup>,但处于同一数量级. 由于液晶盒边缘处液体的蒸发作用,体系中在不同位置产生的指纹结构获得的螺距是存在差别的. 由于体系中胆甾相液晶不仅存在螺旋轴平行于玻片方向的组

分,还存在垂直于玻片方向的组分,因此除了指纹状的垂直织构,也观察到偏光彩色的平面织构. 在液晶膜形成的过程中,螺距不断改变,膜反射波长也随之改变<sup>[18]</sup>. 所以,不断变化的螺距使得通过螺距来预测液晶膜反射光波长是不可行的.

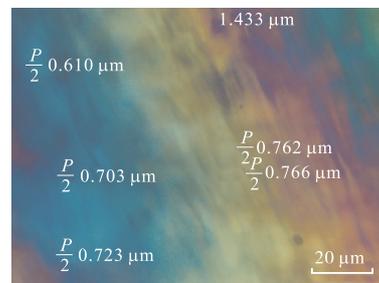


图 3 偏振光下 CNCs 的指纹结构

Fig. 3 Fingerprint texture of CNCs under polarized light

## 2.3 基于德拜长度液晶所需氯化钠浓度的选择

根据胶体化学理论,液体中的颗粒表面间的法向作用力有:范德华力、静电作用力、离子关联、离子凝聚和水合作用力等<sup>[19-20]</sup>. 其中,静电作用力涉及到的德拜长度是与盐浓度极为相关的一个参数,该参数在液晶形成中很少有所谈及. 从作用距离的数量级来看,德拜长度适合用于分析相邻纳米晶颗粒间的距离. 纯水 pH 为 7,对应的德拜长度为 960 nm 或约 1 μm. 对于 1-1 型盐(M1-1),德拜长度随着盐浓度的增加而线性降低,体现了颗粒表面电荷被屏蔽的程度.

25 °C 时,德拜长度  $\kappa^{-1}$  为

$$\kappa^{-1} = \frac{0.304}{\sqrt{c_{M1-1}}} \quad (1)$$

式中:  $c_{M1-1}$  表示阴阳离子都为 1 价的金属盐电解质物质的量浓度.

可见,随着氯化钠浓度的增加,德拜长度(静电作用范围)呈现减小趋势. 氯化钠对 CNCs 的影响通常主要集中在简单分析离子强度的改变,缺乏更细致的探讨<sup>[21]</sup>. 从式(1)可以看出,德拜长度受氯化钠浓度影响. 液晶虹彩的可见光反射色形成时,离子强度或氯化钠浓度对于液晶螺距的影响多被关注. 这些变量中,螺距与颗粒半径和颗粒分离度之和成比例关系. 因而,德拜长度和液晶相纳米颗粒间分离度是有联系的,但是这方面的文献鲜有提及. 所以,就此两个变量的讨论,对彩虹液晶中氯化钠的需求量进行估算. Schütz 等<sup>[14]</sup>研究了 CNCs 分散体系在浓缩过程中螺距和颗粒间距的变化. CNCs 的质量分数从 2.5% 增加到 6.5% 过程中,螺距从 15.4 μm 降低到 2.3 μm,棒状颗粒间距从 42.7 nm 减小到 25 nm. 相比

15.4  $\mu\text{m}$ , 液晶虹彩膜所需的螺距是接近 2.3  $\mu\text{m}$ . 因此, 首先将 2.3  $\mu\text{m}$  螺距的体系看成无电荷棒状纳米晶的氯化钠溶液分散体系. 在转换后的体系中, 1 mmol/L 的 NaCl 产生的纳米颗粒表面德拜长度 9.589 nm (约 10 nm). 鉴于文中纳米晶直径 5 nm (半径 2.5 nm)、德拜长度 10 nm、相邻颗粒中心线距离为 25 nm, 因此, 25 nm 恰好是两颗粒静电作用范围刚好接触的状态 (即  $25 \text{ nm} = 2 \times 2.5 \text{ nm} + 2 \times 10 \text{ nm}$ ). 转换模型中, 氯化钠浓度 1 mmol/L, 根据 CNCs 质量分数从 2.5% 增浓到 6.5% 的比例, 转换模型中的浓缩前氯化钠浓度为 0.38 mmol/L. 根据式 (1), 该浓度对应颗粒的德拜长度为 15.6 nm. 结合相邻颗粒中性线间的 42.7 nm, 去除颗粒直径和两个德拜长度, 颗粒间静电作用力还有 6.5 nm. 可见在浓缩后, 差异化的静

电作用间距产生了. 从模型转换来看, 如果氯化钠浓度从 0.38 mmol/L 增加到 1 mmol/L, 颗粒静电作用范围即相邻刚性边缘间距就从 6.5 nm 减少为 0 (刚性颗粒刚好接触). 模型转换的意义在于: 浓缩过程变为氯化钠浓度增加, 在该过程中相邻颗粒间德拜长度缩短, 同时带来了德拜长度外间距的缩短. 这种比德拜长度更长程的作用力 (来自氯化钠), 是促进液晶相螺距缩短的重要因素. 由于本文分离 CNCs 方法和 Schütz 等研究的制备方法<sup>[14]</sup>相同, 因此表面电荷水平类似. 所以, 本研究中的氯化钠浓度从 1 mmol/L 开始, 继续选取 3、6、9、12 mmol/L.

#### 2.4 氯化钠浓度对 CNCs 成膜颜色的影响

在 CNCs 悬浮液的质量分数为 5.5% 的情况下, 氯化钠浓度对 CNCs 成膜颜色的影响如图 4 所示.

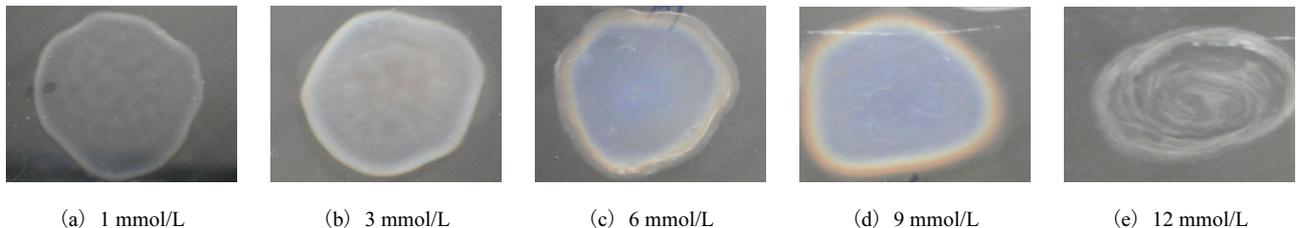


图 4 CNCs 成膜反射色对氯化钠浓度的响应

Fig. 4 The response of reflected color to NaCl concentration in film formation

由图 4 可以看出在不同 NaCl 浓度下, CNCs 成膜在可见光下的显色情况. 由于电解质对 CNCs 表面静电双电层的压缩作用, 液晶相螺距随 NaCl 浓度增加而降低. 与此同时, 电解质的加入可以让蒸发中的 CNCs 胶体出现胶化, 及时地将螺距固定在可见光区而不至于进一步减小到紫外反射光区域. 氯化钠浓度在 1 mmol/L 时, 没有可见光反射. 这是由于没有足够的离子氛来提供德拜屏蔽长度, 液晶螺距不足以压缩到反射可见光的波长. 氯化钠浓度从 6 mmol/L 增加到 9 mmol/L 的过程中, 可见光的反射色是蓝色. 继续增加浓度则再次没有可见光反射, 并且成膜不均匀, 可以看出较高的氯化钠浓度造成了纳米胶体体系的胶化. 这便与 2.3 节分析的 0.38 ~ 1 mmol/L 略存在差异, 1 ~ 6 mmol/L 的浓度变化才导致虹彩膜可见色的出现. 这是由于纳米颗粒存在的尺寸和电荷上的细微差别, 但是选取 1 mmol/L 附近的浓度是合适的.

在成膜过程中存在一个有趣的现象, 就是在氯化钠浓度 6 mmol/L 和 9 mmol/L 的 CNCs 膜边缘, 会形成有层次的可见色布拉格反射. 这是因为在自组装过程中, 棒状纳米粒子的排列主要受到两个因素的影

响: 一个是各向异性相中水分的蒸发, 另一个则是薄膜中颗粒间的作用<sup>[22]</sup>. 由于差异化的蒸发速度造成从中心向边缘的径向流动剪切作用, 最高的各向异性的部分排列在溶液的边缘. 造成边缘颜色的差异, 是由于增浓作用. 较外侧的浓度高于内侧, 造成了差异化的玻璃态形成. 边缘较快地进入玻璃相, 进而螺距较快地被冻结, 反射光波长靠近红色; 而靠近内侧, 增浓作用变弱. 这源于径向毛细作用在初始的液滴状态作用较强, 而后楔形边缘被冻结后, 没有足够的 CNCs 补充, 毛细作用产生的增浓减弱. 相比外侧, 内侧达到玻璃态的时间较晚, 螺距被冻结较慢, 反射光进入蓝紫区域. 随着蒸发的进行, 楔形边缘不断固化, 中间部分液面也逐渐趋于水平. 毛细管流的形状因素 (楔形) 消失, 就不会出现水平物质流而出现差异化的螺距, 最终图 4(c) 和图 4(d) 中心部位主体颜色为较均匀的蓝色.

#### 2.5 马兰哥尼 (Marangoni) 效应主导下的 CNCs 成膜

马兰哥尼效应是咖啡环效应的反作用<sup>[23]</sup> (如图 5), 相比咖啡环效应造成边缘沉淀, 马兰哥尼效应的结果是形成中心沉淀. 液滴干燥过程中, 蒸发诱导在

液滴表面产生了非均一的冷却. 这种冷却产生的温度梯度导致了沿着液滴自由表面的表面张力梯度,从而产生了马兰哥尼流.

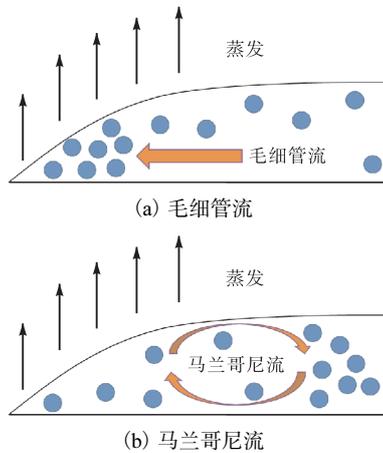


图5 毛细管流和马兰哥尼流示意图

Fig. 5 Schema of the capillary flow and the Marangoni flow

从流动方向来看,马兰哥尼流带动体相中的颗粒在液滴自由液面朝液滴顶端移动,然后突然跌落向下或吸附在液滴中心的基面或沿着基面带到边缘. 最终的效果就是中心浓度大于边缘,醇类可以强化局部马兰哥尼效应. 为了制备出不同于毛细管流主导下的蓝色 CNCs 膜,本文尝试增加马兰哥尼效应来减慢螺距的降低.

向包含 9 mmol/L 氯化钠的 CNCs 质量分数为 6.5% 的液滴中加入液滴体积 1/10 的乙醇来强化马兰哥尼流,成膜结果如图 6 所示.



图6 强化马兰哥尼效应下的成膜

Fig. 6 Film formation after enhancing the Marangoni effect

图 6 明显不同于图 4(d) 的蓝色主体, CNCs 固化成膜后中心呈现红色. 乙醇的表面张力低于水,体系由于混合了乙醇而拥有比单纯水相更大的表面张力梯度. 具体而言,包含较低浓度乙醇的边缘位置由于有着比较高浓度乙醇中心位置更高的表面张力,推动力将液体推向液滴中心. 表面张力差异是马兰哥尼流的驱动力,乙醇的加入达到了强化中心流动的目的. 强化的马兰哥尼流在与边缘流的毛细管作用竞

争中,占据了主导地位. 向心流阻碍了离心的流动,整个成膜过程离心效应造成的液晶螺距缩短被减缓. 总之,通过加入乙醇,达到了强化马兰哥尼流的效果,获得了反射色为红色的 CNCs 虹彩膜.

### 3 结论

(1) 通过常用的硫酸水解法获得了 CNCs,并借助原子力显微镜测量出 CNCs 的长度和宽度分别为 300 nm 和 20 nm.

(2) 凭借不同浓度纳米胶体与其折射率之间的关系,在曲线的平行区确定了液晶相分离的临界浓度为 6.2% ~ 6.5% (质量分数).

(3) 利用从理论上对比液晶螺距剧烈改变中的德拜长度的差异,模型转换推测氯化钠浓度改变造成的德拜屏蔽区域外更长程范围的拉扯作用,将氯化钠浓度设置到 1 mmol/L 以上. 随后的滴铸成膜显示,在 6 mmol/L 和 9 mmol/L 的氯化钠浓度下, CNCs 体系呈现主体蓝色的虹彩膜. 这说明上述推测为虹彩膜成膜过程中氯化钠剂量的选择提供了有效依据.

(4) 从成膜边缘的咖啡环效应的反作用出发,在含氯化钠体系中加入乙醇,以此强化了马兰哥尼效应,最终制备了红色的虹彩膜.

### 参考文献:

- [1] Onda A, Ochi T, Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts[J]. Green Chemistry, 2008, 10(10): 1033-1037.
- [2] Terbojevich M, Cosani A, Conio G, et al. Mesophase formation and chain rigidity in cellulose and derivatives. 3. Aggregation of cellulose in N,N-dimethylacetamide-lithium chloride[J]. Macromolecules, 1985, 18(4): 640-646.
- [3] Schadt M. Liquid crystal materials and liquid crystal displays[J]. Annual Review of Materials Science, 1997, 27(1): 305-379.
- [4] Chen D, Nakata M, Shao R, et al. Twist-bend heliconical chiral nematic liquid crystal phase of an achiral rigid bent-core mesogen[J]. Physical Review E, 2014, 89(2): 022506.
- [5] Laszkiewicz B. Liquid crystal phenomena in cellulose-NMMO-H<sub>2</sub>O system[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2000, 353(1): 127-131.
- [6] Boerstoel H, Maatman H, Westerink J B, et al. Liquid

- crystalline solutions of cellulose in phosphoric acid[J]. *Polymer*, 2001, 42(17): 7371–7379.
- [ 7 ] Qiao C, Chen G, Zhang J, et al. Structure and rheological properties of cellulose nanocrystals suspension[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 55: 19–25.
- [ 8 ] Ličen M, Majaron B, Noh J, et al. Correlation between structural properties and iridescent colors of cellulose nanocrystalline films[J]. *Cellulose*, 2016, 23(6): 3601–3609.
- [ 9 ] Meeten G H, Navard P. The cholesteric nature of cellulose triacetate solutions[J]. *Polymer*, 1982, 23(12): 1727–1731.
- [ 10 ] Lagerwall J P F, Schütz 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): e80.
- [ 11 ] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3479–3500.
- [ 12 ] Oguzlu H, Boluk Y. Interactions between cellulose nanocrystals and anionic and neutral polymers in aqueous solutions[J]. *Cellulose*, 2017, 24(1): 131–146.
- [ 13 ] Liu P, Guo X, Nan F, et al. Modifying mechanical, optical properties and thermal processability of iridescent cellulose nanocrystal films using ionic liquid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 3085–3092.
- [ 14 ] Schütz 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.
- [ 15 ] Tseng S L, Valente A, Gray D G. Cholesteric liquid crystalline phases based on (acetoxypopyl) cellulose[J]. *Macromolecules*, 1981, 14(3): 715–719.
- [ 16 ] 董炎明, 毛微, 黄训亭, 等. 壳寡糖水溶液的液晶临界浓度[C]//两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术研讨会暨第九次全国高分子液晶态与超分子有序结构学术论文报告会论文集. 成都: 中国化学会, 2005: 264–268.
- [ 17 ] 黄振健, 谭春华, 黄旭光. 基于光纤折射率传感原理的表面活性剂临界胶束浓度测定方法[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(5): 1271–1276.
- [ 18 ] Gray D G, Mu X. Chiral nematic structure of cellulose nanocrystal suspensions and films; polarized light and atomic force microscopy[J]. *Materials*, 2015, 8(11): 7873–7888.
- [ 19 ] Sinha P, Szilagyi I, Montes Ruiz-Cabello F J, et al. Attractive forces between charged colloidal particles induced by multivalent ions revealed by confronting aggregation and direct force measurements[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(4): 648–652.
- [ 20 ] Ducker W A, Xu Z, Clarke D R, et al. Forces between alumina surfaces in salt solutions: Non DLVO forces and the implications for colloidal processing[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(2): 437–443.
- [ 21 ] Nan F, Chen Q, Liu P, et al. Iridescent graphene/cellulose nanocrystal film with water response and highly electrical conductivity[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(96): 93673–93679.
- [ 22 ] Tsujioka T. Metal-vapor deposition modulation on polymer surfaces prepared by the coffee-ring effect[J]. *Soft Matter*, 2013, 9(24): 5681–5685.
- [ 23 ] Hu H, Larson R G. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(14): 7090–7094.

责任编辑: 周建军