

CNC 基手性向列液晶衍生材料制备及应用研究进展

赵国敏,潘明珠*

(南京林业大学材料科学与工程学院,南京 210037)

摘要:纤维素纳米晶(cellulose nanocrystal, CNC)由于其独特的手性向列液晶相结构,已经引起众多科学研究领域的广泛关注,尤其是其在生物液晶材料的应用已成为当前的研究热点。本文综述了近年来国内外对 CNC 及其手性向列衍生材料的研究进展。首先介绍了 CNC 手性向列液晶相的形成和调控;其次归纳了 CNC 基手性向列衍生材料的制备方法,如硫酸水解结合蒸发诱导自组装法、手性模板结合溶胶凝胶法以及溶液共混法;最后阐述了 CNC 基手性向列液晶结构组装材料在光学材料、功能高分子树脂膜材料、医学材料等领域的应用,并对其在今后的发展应用前景进行了展望。

关键词:纤维素纳米晶;手性向列;液晶相;纳米复合材料

引言

生物液晶现象普遍存在于生命系统中,是人类赖以生存的本质属性之一,如细菌拟核和精子头部中的 DNA 体积浓度接近 70%时,通过在体内的紧密堆积可形成液晶相。近年来有研究表明,通过人工组装生物大分子和有机配体亦可构建功能多样的液晶材料^[1]。该液晶组装材料能展现出单个个体所不具有的独特性质,如特殊的光学性质、电学性质、化学稳定性好且易于进行修饰等,在传感器、超级电容器、手性识别与催化等领域有着重要的应用^[2]。

目前,人工合成生物液晶材料的原料主要为生物大分子和有机配体,制备过程对技术工艺要求较高。相对于其它原料,天然纤维素是一种丰富价廉、可再生、可降解、生物相容性好的天然高分子材料,经强酸水解后将无定形区及低结晶度的结晶区破除后,提取得到一种纳米级别的刚性棒状纤维素结晶体^[3~5],即纤维素纳米晶(cellulose nanocrystal, CNC),亦称为纳米晶纤维素(nanocrystalline cellulose, NCC),结构式如图 1 所示。由于磺酸基的存在,在一定浓度下,CNC 可以形成一种介于液体和晶态之间的有序液晶相结构,称为手性向列型液晶相。CNC 具备高结晶度、高杨氏模量、高强度、高比表面积等优良特性,同时也具有多级孔道结构,其表面含有多个可反应羟基的模板结构^[6,7]。近年来,利用 CNC 手性向列型液晶结构为基础的组装材料的研制和应用引起人们广泛关注,CNC 手性向列液晶结构可用于制备对特殊响应敏感的光学薄膜材料,可以与高聚物混合制备高强度彩色高分子树脂膜,也可以利用 CNC 的手性向列组织作为结构模板组装 CNC 基手性向列衍生材料。因此,手性向列型液晶相 CNC 及其手性向列衍生材料的研制、应用备受关注。本文综述了具有手性向列液晶相 CNC 的形成与调控技术、CNC 基手性向列衍生材料的制备手段及其应用、手性向列液晶材料的研制和其应用领域。

1 CNC 的手性液晶效应

1.1 CNC 手性向列液晶相的形成

生物液晶是既有液体的特征可以流动,又有固体的特征可保持一定程度的有序结构的高分子化合

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.02.004

收稿:2017-05-04;修回:2017-09-19;

基金项目:国家自然科学基金(31670556),南京林业大学杰出青年项目(NLJQ2015-02),江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD);

作者简介:赵国敏(1992—),女,南京林业大学木材科学与技术硕士研究生,研究方向为生物质复合材料的制备及应用;

* 通讯联系人,E-mail: mzpan@njfu.edu.cn.

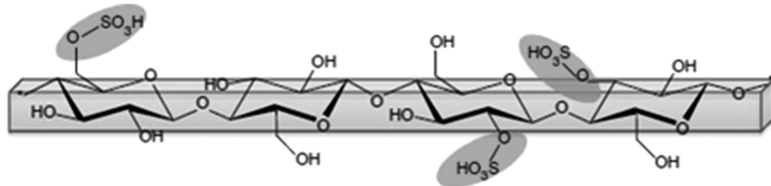


图 1 CNC 的结构式

Figure 1 The structural formula of CNC

物,在液态下具有分子的取向有序和位置有序性。液晶高分子的特征有序性,将赋予材料特有的生物性能、光学性质和良好加工性。自 Marchessault 等^[8]于 1959 年在 *Nature* 上发表了 CNC 悬浮液存在双折射现象几十年后,到 1992 年,Revol 等^[9]明确指出,CNC 可以形成稳定的手性向列型液晶相结构。

一般情况下,酸水解得到的 CNC 悬浮液中存在各向同性和各向异性两相。经过硫酸水解所得的 CNC 表面带有少量磺酸基电荷,颗粒之间因表面磺酸基电荷产生的静电斥力以及其它分子间作用力导致棒状 CNC 能够稳定地分散于水溶液中^[10~12]。在水相体系中,CNC 分子无序排列,在不同方向上表现为均质性,即 CNC 呈各向同性相结构排列。随着水分的蒸发,受静电斥力等分子间作用力的影响,棒状 CNC 进行自组装排列,超过临界浓度后,由于棒状 CNC 的熵驱动自定向现象,形成向列有序结构。相较无序相而言,向列有序相消除了体积的相互影响,导致其具有更高的堆积熵^[13],所以当 CNC 悬浮液的浓度达到临界值时,会自发有序地排列或者自组装成高度有序的结构形成各向异性区域,即 CNC 悬浮液在临界浓度时会自发地由各向同性排列成各向异性。

Araki 等^[14]通过将纤维素悬浮液静置于玻璃瓶中 2~3 天,利用环境扫描电镜(ESEM)和偏光显微镜(POM)观察发现悬浮液分层,上层较清悬浮液呈各向同性排列,而下层悬浮液为各向异性相。Araki 等指出在各向异性相中,棒状的 CNC 沿着一个方向的堆积平面排列,而且从一个平面到下一个平面的每个平面上,CNC 的方向会围绕中心轴旋转一定的小角度,呈分子层内有序排列分子层间螺旋扭转排列。薛岚等^[15]对 CNC 悬浮液在扁平毛细管中的相转变与螺距结构变化进行了研究,指出随着 CNC 悬浮液中水分的蒸发,悬浮液浓度逐渐变大,当浓度达到临界浓度时,出现各向异性相,聚集在扁平毛细管底部,随着水分的进一步挥发,CNC 悬浮液浓度越大,底部聚集的各向异性相不断增加,最后全部变成各向异性相,并且在各向异性相从析出到沉降底部积聚过程中,越是接近底部的指纹织构螺距越小。

1.2 CNC 手性向列液晶相的调控

除了 CNC 以外,几种其它的纤维素衍生物也具有手性向列液晶现象的行为,例如,羟丙基纤维素(hydroxypropylcellulose, HPC)和乙基纤维(ethylcellulose)。然而,CNC 悬浮液出现相转变的临界浓度低(CNC 为 1%~7%,HPC 为 50%~75%),并且在较短的时间内可以完成相转变过程^[16]。这引起了人们通过蒸发诱导自组装(evaporation-induced selfassembly, EISA)手段来制备具有手性向列型 CNC 薄膜的兴趣,以期利用 CNC 的指纹效应与薄膜的虹彩效应于实际应用中,如安全、防伪、化妆品等领域。因此,对 CNC 手性向列液晶相的调控显得尤为重要。

对于 CNC 的手性向列液晶相,Gray 等数个课题组进行了系统的研究。研究表明,通过调控水解条件可制备性质不同的 CNC 悬浮液,从而控制手性向列液晶相的临界浓度和结构,薛岚等^[15]采用酸水解的方法制备 CNC 悬浮液,并比较了水解时间、水解温度和酸质比对所制备的 CNC 性质的影响,指出对 CNC 尺寸的影响关系为:温度>酸浓度>时间,而对 CNC 带电量的影响关系为:酸浓度>温度>时间。并且指出在一定范围内,温度、时间、酸浓度的增加都会使 CNC 的尺寸下降,相转变的浓度增加,指纹织构的螺距减小。其次,在 CNC 水相体系中添加电解质能够改变其离子强度,从而控制薄膜的光学现象向长波或者短波方向移动,并且电解质的浓度越大、所带电荷越多,对 CNC 薄膜的虹彩效应影响越显著。Beck 等^[17]还发现对 CNC 悬浮液进行超声处理能够改变手性向列型液晶相结构的螺距,使得干燥后

CNC 薄膜的反射波长向长波方向移动。除此之外, Pan 等^[18]发现 CNC 薄膜干燥时的温度不同, 也会影响 CNC 薄膜的虹彩效应, 并且他们发现干燥时温度越高, 薄膜的光学现象向短波方向移动。

2 CNC 基手性向列衍生材料的制备

CNC 手性向列结构的液晶性和各向异性以及 CNC 的模板结构使其在制备高性能复合材料、组织工程、生物分子传感器、生物学矿化模板等领域引起了广泛的关注^[19]。因此, 近年来越来越多的研究者研究 CNC 在复合物中的组装, 以制备 CNC 基手性向列衍生材料, 探索 CNC 的潜在利用价值。

2.1 硫酸水解结合蒸发诱导自组合法(EISA)

硫酸水解结合蒸发诱导自组装的方法主要用于制备 CNC 手性向列薄膜材料。将经硫酸水解法制备的 CNC 悬浮液浸入到扁平容器中, 随着水分的蒸发, 悬浊液中 CNC 棒状晶格移动产生压力差, 在该压力的作用下, 溶剂向形成的液膜处补偿蒸发, 又带动 CNC 晶格移动, 保证 CNC 棒状晶体持续有序排列, 从而将 CNC 悬浮液组装成具有液晶效应的手性向列薄膜^[20]。

采用硫酸水解结合 EISA 的方法, 研究人员制备了具有特殊光学性质的 CNC 薄膜。Gary 研究组^[12]通过硫酸水解法制备了 CNC, 经 EISA 手段成功制得并第一次报道了 CNC 自组装薄膜。该膜厚 $22\mu\text{m}$, 并且表明由于 CNC 在薄膜中的手性向列方向取向, 薄膜表现出各向异性的力学性能。Zhang 等^[21]以杉木纤维为原料, 通过硫酸水解法制得 CNC 悬浮液, 取 3mL 该 CNC 悬浮液置于直径为 5cm 的培养皿中, 并使其在环境温度下 48h 内蒸发以产生蓝绿色虹彩 CNC 膜, 厚度为 $22\mu\text{m}$ 。当薄膜暴露于水和高相对湿度环境中时, 颜色发生可逆偏移, 从干态蓝绿色变为湿态红橙色, 并且膜的厚度增加到 $32\mu\text{m}$ 。代林林等^[22]以漂白针叶浆为原料, 通过硫酸酸水解法、EISA 流程成功制得了具有手性向列结构的 NCC 薄膜, 该薄膜厚度均匀, 约为 $60\mu\text{m}$, 具有均质、透明、颜色可逆变等特性。

2.2 手性模板结合溶胶凝胶法

CNC 因具有高的比表面积、纳米尺度和手性向列液晶行为, 常被用作模板制备 CNC 基手性向列介孔衍生材料。将 CNC 模板分散于预水解的前驱体溶胶中, 经过 EISA 过程形成具有手性向列结构的 CNC 基复合材料, 最后经过高温煅烧、炭化、除模板等流程即可制得 CNC 基手性向列介孔衍生材料。

Dujardin 等^[23]首先利用 CNC 为模板, 以四甲氧基硅烷(tetramethoxysilane, TMOS)为硅源前驱体, 制得了双折射 SiO_2 , 然而并没有观察到手性向列序列。随后, Maclachlan 课题组对利用 CNC 手性模板合成多孔材料进行了较为深入的研究, 如图 2 所示^[24~26]。他们最先以 CNC 的手性向列相作为模板, TMOS 为硅源前驱体, 利用 CNC 的表面羟基与 TMOS 之间的缩合反应生成 CNC/ SiO_2 复合材料, 经干燥、 540°C 煅烧后, 得到了具有手性向列序列的独立介孔 SiO_2 薄膜, 表明将 CNC 模板的手性向列结构成功“传递”给 SiO_2 薄膜^[24]。在此基础上, Maclachlan 等^[25]以制得的具有手性向列序列的介孔 SiO_2 薄膜作为模板, 将 TiCl_4 水溶液浸渍到手性向列介孔 SiO_2 薄膜中, 经高温煅烧硅模板后, 制得手性介孔 TiO_2 薄膜, 该介孔 TiO_2 薄膜的比表面积为 $230\text{m}^2/\text{g}$ 。该课题组除成功制得具有手性向列结构的介孔 SiO_2 薄膜和介孔 TiO_2 薄膜外, 还利用手性模板结合溶胶凝胶法制备了超高比表面积的多孔碳材料。在 CNC-TMOS 反应体系中合成 CNC/ SiO_2 复合薄膜后, 将复合薄膜在 900°C 、 N_2 保护下进行热裂解, 生成 C—Si 复合薄膜, 最后在碱性溶液中去硅组分, 留下手性向列结构的多孔碳材料, 经测试该材料的比表面积高达 $1470\text{m}^2/\text{g}$ ^[26]。

2.3 溶液共混法

溶液共混法是将 CNC 悬浮液分散在水相或有机相中, 再与聚合物溶液共混经溶剂挥发或加热等处理, 从而形成三维网状结构的 CNC 基手性向列衍生材料^[27], 这种方法多用于制备具有特殊功能的高分子树脂膜。Khan 等^[28]将 CNC 悬浮液分散于溶有酚醛树脂(phenol-formaldehyde, PF)的乙醇溶液中, 经干燥、固化强化 CNC 与 PF 交联, 合成 CNC/PF 复合膜, 然后用 NaOH 水溶液处理去除 CNC 模板, 得到

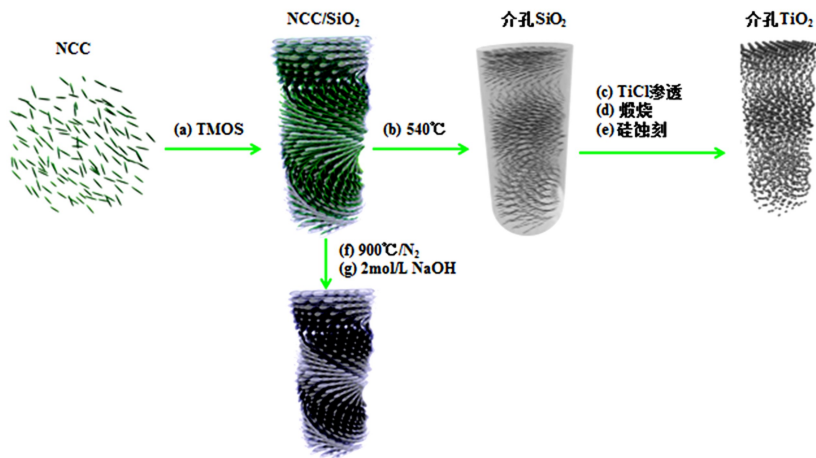


图 2 手性向列 CNC 作为模版合成 CNC 基手性向列衍生多孔材料的示意图^[24~26]

Figure 2 Schematic representation of chiral nematic CNC as a template for the synthesis of CNC-based chiral nematic derived porous materials^[24~26]

了具有手性向列结构的介孔 PF 树脂膜,该方法制得的 PF 树脂膜的比表面积为 $365\text{m}^2/\text{g}$ 。Giese 等^[29]将三聚氰胺-尿素-甲醛(melamine-urea-formaldehyde, MUF)溶于 CNC 手性液晶相水溶液中,经 EISA 后 CNC 的手性向列结构逐渐复制到 CNC/MUF 复合交联体网络中,生成颜色可调控的 CNC/MUF 复合彩色膜。

2.4 其它

Wang 等^[30]通过乳液聚合技术制备了具有手性向列序列的 CNC 基复合微球。他们以 CNC 作为模板,与丙烯酰胺(acrylamide, AAm)、交联剂、光引发剂混合在 N_2 保护下反应生成微球,并通过 UV 照射光聚合、去溶剂流程后,得到具有手性向列结构的 CNC/PAAm 复合微球,该微球的平均直径为 $125\mu\text{m}$ 。Nan 等^[31]以 CNC 悬浮液和热还原石墨烯(thermal reduced graphene, TRG)为材料,通过真空辅助自组装(vacuum assisted self-assembly, VASA)技术制备了具有亚微米级高度有序分层结构的 CNC/TRG 复合膜,受益于 TRG 在 CNC 手性向列相中的均匀分散,CNC/TRG 复合膜呈现均匀的金属色斑,并且其可以通过水合或脱水过程可逆地改变,类似于甲虫翅鞘的水响应。

3 CNC 基手性向列衍生材料的应用

3.1 光学材料

CNC 手性向列液晶相具有各向异性“指纹织构”和液晶性虹彩效应等独特的光学现象,并且这些光学现象可通过改变影响螺距变化的因素进行调控,利用此原理,从而制备出具有特殊功能的光学材料。

由手性向列液晶相 CNC 制备的第一代光学材料为湿敏手性 CNC 薄膜。代林林等^[22]通过硫酸酸水解法、EISA 流程成功制得稳定性良好的湿敏 NCC 薄膜。将薄膜由干状缓慢浸湿,薄膜吸收波向长波方向移动,如图 3 所示。当周围环境的湿度增加至 85% 时,NCC 薄膜对光的吸收红移至 635nm ,NCC 薄膜的颜色变为橙红色。代林林等深入研究发现 NCC 薄膜遇湿变色的现象是可逆的,将润湿的 NCC 薄膜干燥后又恢复到初始的光学特征,具有可重复性。NCC 薄膜的这一变化规律,表明其可用于比色湿敏传感领域。

基于 CNC 的手性模板效应,研究人员制备出以 CNC 为基体的第二代光学薄膜。Cheung 等^[32]将具有手性向列液晶相的 CNC 分别与不同聚合物混合溶于 N,N -二甲基甲酰胺(dimethylformamide, DMF)极性有机溶剂中,通过 EISA 手段成功制得具有手性向列结构的彩虹色 CNC 基聚合物复合薄膜,研究发现,增加聚合物与 CNC 的配比,复合薄膜的彩虹色出现红移现象,如图 4 所示。该薄膜对于反射滤光器的开发具有潜在的应用价值。

目前,对 CNC 手性衍生材料的介孔进行封端,产生的新一代多功能光学材料成为研究热点。

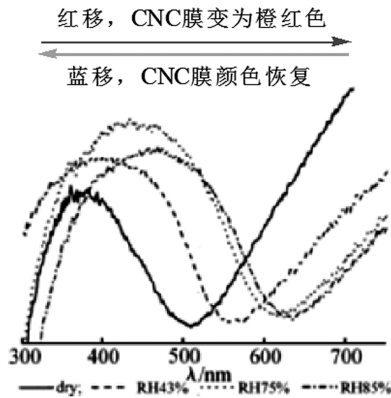


图 3 不同环境湿度下,NCC 薄膜的紫外吸收光谱图^[22]

Figure 3 Ultraviolet absorption spectra of NCC films under different humidity^[22]

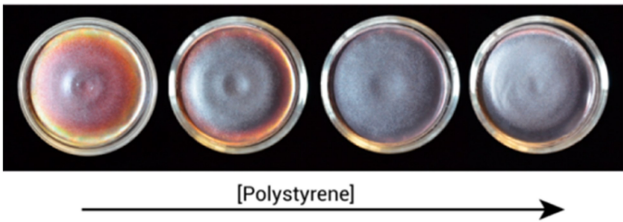


图 4 CNC/PS 复合薄膜红移现象^[32]

Figure 4 The redshift of CNC/PS composite film^[32]

Maclachlan 课题组的 Nguren^[33] 以具有手性向列液晶相结构的 CNC 作为模板,TMOS 作为硅源,聚乙烯醇(polyvinyl alcohol,PVA)作为防开裂剂,聚丙烯/3-巯基丙酸稳定的 CdS 发光量子点水溶液通过共组装、梯度升温煅烧去模板的制备流程,成功合成了具有长程有序的左旋手性结构的 CdS/SiO₂ 发光材料,研究者通过改变 CdS 的添加量对产物发光性能进行研究,发现该发光材料随着 CdS 负载的加大,发光强度增加,发光寿命延长到约 10000 循环。在 POM 视野下,可观察到随着 CdS 负载的加大,CdS/SiO₂ 发光材料的彩虹色从红色移到黄绿色。将该发光薄膜暴露于 TNT 溶液或蒸汽中,CdS/SiO₂ 发光薄膜发光猝灭,当从 TNT 环境中取出薄膜之后,发光立即恢复到初始发光强度,由此 CdS/SiO₂ 发光薄膜可用于光敏传感器,在监测微量挥发性爆炸物、反恐措施、地雷探测和公共安全等方面有重大意义。在此基础上,Nguren 等^[34] 进一步以 CNC 作为手性主体基质,NaYF₄:Yb,Er 六边形纳米棒为光敏封端客体,共聚成一种对近红外线敏感的光子纤维素薄膜,如图 5 所示。该薄膜既具有可控的手性光学活性,又表现出

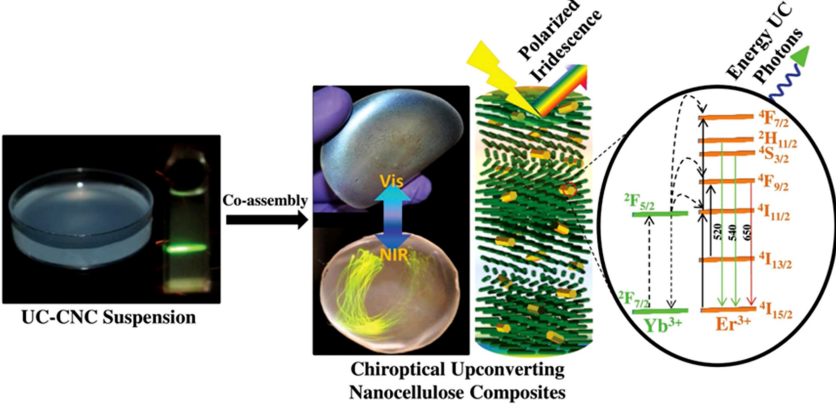


图 5 具有手性向列排序对 NIR 敏感的 CNC/NaYF₄:Yb,Er 膜^[34]

Figure 5 NIR-sensitive CNC/NaYF₄:Yb,Er films with chiral nematic ordering^[34]

在近红外上的可见转换,可用于隐蔽安全纸的开发。

3.2 功能高分子树脂膜材料

许多研究者致力于制备具有高功能的复合材料。Gu 等^[35]在具有手性向列结构的 CNC 悬浮液中加入聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG),制得 CNC/PEG 为具有手性向列组织的复合分散体,将其应用于聚甲醛(polyformaldehyde, POM)、聚碳酸酯(polycarbonata, PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(polyacrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)等中性聚合物基质,可制得虹彩涂层,并且通过研究 PEG 的添加量对机械性能和着色分布的影响,发现加载不超过 30%PEG 的 CNC/PEG 复合材料弹性模量大于 3GPa,着色均匀,是新型装饰、环保涂料的优秀候选者。Berg 等^[36]将聚苯胺、手性向列结构的 CNC、樟脑磺酸溶于甲酸溶液中制得导电膜,膜的电导率范围为 $1.3 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ S}$,并且有良好的机械强度,弹性模量可达 9.5GPa。Giese 等^[29]通过溶液共混法合成 CNC/三聚氰胺-尿素-甲醛(melamine-urea-formaldehyde, MUF)复合体系,制得具有可调光学性质的彩色高分子树脂膜,该膜可用于构建在结构上的光子晶体的彩色和机械控制。

3.3 医学材料

由于 CNC 良好的生物相容性以及其独特的纳米结构及性质,一些研究者试图将其应用在生物组织或功能支架材料、药物载体以及纳米光图案指示剂医药领域。Qi 等^[37]利用 CNC 的手性向列液晶结构组装了介孔二氧化硅材料,并将其浸泡于 AgNO_3 溶液中制备了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。该载银手性二氧化硅材料的光学性质对水非常敏感,吸水后圆二色信号呈减弱趋势。Ana 等^[38]利用 CNC 手性向列液晶结构与金纳米粒子自组装合成一种手性的等离子体薄膜。该薄膜不仅具备 CNC 的手性排列,还保持金纳米粒子的等离子共振作用,同时具备强烈的光子耦合共振。Lu 等^[39]指出,贵金属粒子的表面等离子体共振光谱对周围介质介电性能和其尺寸、排列都非常敏感,利用这一性能可制备生物传感器。因此,利用 CNC 手性向列液晶结构与贵金属离子组装的特殊材料可用于医药和组织工程应用中。

近年来,生物药领域已经开始探索利用 CNC 的手性向列液晶性来制备生物智能响应材料。Lu 等^[39]认为,CNC 薄膜的可逆光图案对水分的响应行为可用于护理工程中的床边自测系统,便于在时间和空间上连续控制人工支架的物理化学性质和生物相容性。

4 结论与展望

在过去几年里,对 CNC 手性向列液晶相研究的广度和多样性令人惊讶,除了对单一 CNC 手性向列液晶相形成和调控的进一步研究外,更多地倾向于 CNC 基手性衍生材料的探索。在制备 CNC 基手性衍生材料过程中,对 CNC 手性结构的保留和调控已经取得重要突破,并且 CNC 基手性向列材料的应用研究取得了初步的成果,但是朝高端、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的一个高度挑战。

参考文献:

- [1] Chung W J, Oh J W, Kwak K, Lee B Y, Meyer J, Wang E, Hexemer A, Lee S W. *Nature*, 2011, 478(7369): 364~368.
- [2] 段小丽,付雁,张金利,李韡. *化学进展*, 2013, 25(8): 1272~1282.
- [3] Hamad W. *Can J Chem Eng*, 2006, 84(10): 513~519.
- [4] Hon M N, Lee T S, Tee T T, Bee S T. *Compos Part B*, 2015, 75: 176~200.
- [5] Song J L, Fu G S, Cheng Q, Jin Y G. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 53: 708~714.
- [6] 张亚运,万轩,莫梦敏,李大纲. *林业工程学报*, 2017, 2(4): 103~108.
- [7] 杜俊,潘明珠. *高分子通报*, 2015, (3): 11~17.
- [8] Marchessault R H, Morehead F, Walter N. *Nature*, 1959, 184: 632~633.
- [9] Revol J F, Bradford H, Giasson J, Marchessault R H, Gray D G. *Int J Biol Macromol*, 1992, 14: 170~172.

- [10] Lui D, Chen X, Yue Y, Chen M, Wu Q. Carbohydr Polym, 2011, 84(1): 316~322.
- [11] Majoinen J, Kontturi E, Ikkala O, Gray D G. Cellulose, 2012, 19(5): 1599~1605.
- [12] Roman M, Gray D G. Langmuir, 2005, 2(12): 5555~5561.
- [13] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Chem Rev, 2010, 110(6): 3479~3500.
- [14] Araki J, Kuga S. Langmuir, 2001, 17(15): 4493~4496.
- [15] 薛岚. 纳米晶纤维素胆甾相液晶、膜的制备及氧化性能研究. 南京: 南京林业大学硕士学位论文, 2012.
- [16] Dong X M, Gray D G. Langmuir, 1997, 13, 2404~2409.
- [17] Beck S, Bouchard J, Berry R. Biomacromolecules, 2010, 12(1): 167.
- [18] Pan J, Hamad W E, Straus S. Macromolecules, 2010, 43, 3851~3858.
- [19] 代林林, 李伟, 曹军, 李坚, 刘守新. 化学进展, 2015, 27(7): 861~869.
- [20] 李志慧. 等温热蒸发诱导自组装设备的设计与搭建及蛋白石光子晶体的制备. 吉林: 吉林大学原子与分子物理研究所硕士学位论文, 2010.
- [21] Zhang Y P, Chodavarapu V P, Kirk A G, Andrews M P. Sensor Actuat B-chem, 2013, 176: 692~697.
- [22] 代林林, 李伟, 曹军, 李坚, 刘守新. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8): 115~119.
- [23] Dujardin E, Blaseby M, Mann S. J Mater Chem, 2003, 13: 696~699.
- [24] Shopsowitz K E, Qi H, Hamad W Y, MacLachlan M J. Nature, 2010, 468: 422~425.
- [25] Shopsowitz K E, Stahl A, MacLachlan M J. Angew Chem Int Ed, 2012, 51: 6886~6890.
- [26] Shopsowitz K E, Hamad W Y, MacLachlan M J. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 10991~10995.
- [27] Habibi Y, Goffin A L, Schiltz N, Duquense E, Dubois P, Dufresne A. J Mater Chem, 2008, 18(41): 5002~5010.
- [28] Khan M K, Bsoul A, Walus K, Hamad W Y, MacLachlan M J. Angew Chem Int Ed. 2015, 54, 4304~4308.
- [29] Giese M, De Witt J C, Shopsowitz K E, Manning A P, Dong R Y, Michal C A, Hamad W Y, MacLachlan M J. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(15): 6854~6859.
- [30] Wang P X, Hamad W Y, MacLachlan M J. Angew Chem Int Ed, 2016, 55: 12460~12464.
- [31] Nan F H, Chen Q, Liu P, Nagarajan S, Duan Y X, Zhang J M. RSC Adv, 2016, 6: 93673~93679.
- [32] Cheung C Y, Giese M, Kelly J A, Hamad W Y, MacLachlan M J. ACS Macro Lett, 2013, 2(11): 1486~1494.
- [33] Nguyen T D, Hamad W Y, MacLachlan M J. Adv Funct Mater, 2014, 24: 777~783.
- [34] Nguyen T D, Hamad W Y, MacLachlan M J. Adv Optical Mater, 2017, 5: 1~7.
- [35] Gu M, Jiang C, Liu D, Premph N, Smalyukh I I. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 32565~32573.
- [36] Berg O, Schroeter M, Capadona J R, Weder C. J Mater Chem, 2007, 17: 2746~2753.
- [37] Qi H, Shopsowitz K E, Hamad W Y, MacLachlan M J. J Am Chem Soc, 2011, 133(11): 3728~3732.
- [38] Ana Q F, Chauve G, Myriam M, Jean B, Eugenia K. J Am Chem Soc, 2014, 136, 4788~4793.
- [39] Lu Y, Aimetti A A, Langer R, Gu Z. Nat Rev Matter, 2016, 75: 16075.

Progress in Preparation and Application of CNC Chiral Nematic Liquid Crystal Derivative Materials

ZHAO Guo-min, PAN Ming-Zhu*

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Cellulose nanocrystal (CNC) has attracted extensive attention in many fields of scientific research due to its unique chiral nematic liquid crystal structure, especially the application in bio-liquid crystal materials has become the current research hotspot. This paper reviews the research of CNC and its chiral nematic derivative materials during these years. In this paper, the formation and regulation of CNC chiral nematic liquid crystal phase are introduced. Secondly, the preparation methods of CNC chiral nematic derivative materials are summarized, such as sulfuric acid hydrolysis combined with evaporation induced self-assembly method (EISA), chiral template combined with sol-gel method and solution. The application of CNC chiral nematic liquid crystal structure assembly materials in optical materials, functional polymer resin materials and medical materials are expounded, and the prospect of future development is also discussed.

Key words: Cellulose nanocrystal; Chiral nematic; Liquid crystal phase; Nanocomposites