

引用格式: 许诺, 徐蕴哲, 陶文锭, 等. 生物基 CNC/PCNF/LNPs 柔性虹彩薄膜的疏水抗紫外性能[J]. 浙江农林大学学报, 2026, 43(3): 457-466. XU Nuo, XU Yunzhe, TAO Wending, *et al.* Hydrophobic and UV-resistant properties of biobased CNC/PCNF/LNPs flexible iridescent films[J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2026, 43(3): 457-466.

生物基 CNC/PCNF/LNPs 柔性虹彩薄膜的疏水抗紫外性能

许 诺^{1,2}, 徐蕴哲^{1,2}, 陶文锭^{1,2}, 马帆峰^{1,2}, 李 倩^{1,2}, 吴 强^{1,2}

(1. 浙江农林大学 全省农林生物质绿色低碳利用技术重点实验室, 浙江 杭州 311300; 2. 浙江农林大学 化学与材料工程学院, 浙江 杭州 311300)

摘要: 【目的】制备一种全生物基的柔性虹彩色纤维素纳米晶体 (CNC)/纤维素纳米纤丝 (PCNF)/木质素纳米微球 (LNPs) 复合薄膜, 并系统考察 LNPs 质量分数对复合薄膜的光学性能、形貌结构、力学性能、湿度响应行为、热稳定性、疏水性能和紫外阻隔性能的影响。【方法】以 CNC 为结构相、PCNF 为增强相、LNPs 为功能相, 采用两步法制备全生物基的柔性虹彩色 CNC/PCNF/LNPs 复合薄膜。【结果】随着 LNPs 质量分数增加, 薄膜的结构色和最大反射光波长 (λ_{\max}) 出现了显著红移; 疏水性能提升, 薄膜的水接触角从 39.0° 提升到 76.1°, 湿度敏感性略微下降; 热稳定性提升, 薄膜的最大热分解温度由 240 °C 提升到 261 °C; 紫外阻隔性能提升, CNC/P20/L2.0 (P20 代表 PCNF 相对于 CNC 的质量分数为 20.0%, L2.0 代表 LNPs 相对于 CNC 的质量分数为 2.0%) 薄膜在紫外光区 (UV, 200~400 nm) 和中波紫外光区 (UVB, 280~320 nm) 的紫外光吸收率高达 95.8% 和 99.2%。【结论】LNPs 质量分数可影响复合薄膜的光学性能、形貌结构、湿度响应行为、热稳定性、疏水性能和紫外阻隔性能, 但对力学性能影响不大。图 7 参 26

关键词: 纤维素纳米晶体; 磷酸化纤维素纳米纤丝; 木质素纳米微球; 全生物基; 结构色

中图分类号: O484 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2026)03-0457-10

Hydrophobic and UV-resistant properties of biobased CNC/PCNF/LNPs flexible iridescent films

XU Nuo^{1,2}, XU Yunzhe^{1,2}, TAO Wending^{1,2}, MA Fanfeng^{1,2}, LI Qian^{1,2}, WU Qiang^{1,2}

(1. Zhejiang Key Laboratory of Green and Low-Carbon Utilization Technology of Agricultural and Forestry Biomass, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 2. College of Chemical and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

Abstract: [Objective] This study aims to prepare a fully biobased composite film with flexible iridescent cellulose nanocrystals (CNC)/phosphorylated cellulose nanofibers (PCNF)/lignin nanoparticles (LNPs), and systematically examine the influence of LNPs mass fraction on the optical properties, morphology, mechanical properties, humidity sensitivity, thermal stability, hydrophobicity, and ultraviolet shielding properties of the composite film. [Method] Taking CNC as the structural matrix, PCNF as the reinforcing phase, and LNPs as the functional component, a two-step method was employed to prepare a fully biobased, flexible, and iridescent CNC/PCNF/LNPs composite film. [Result] The structural color and the maximum reflection wavelength (λ_{\max}) of the film exhibited a significant redshift with increasing LNPs mass fraction. Hydrophobicity was enhanced, and the water contact angle increased from 39.0° to 76.1°, while humidity sensitivity decreased slightly. Thermal stability improved, with the maximum thermal decomposition temperature rising from 240 °C

收稿日期: 2025-07-12; 修回日期: 2025-11-28

基金项目: 浙江省“尖兵领雁”科技项目 (2025C02204)

作者简介: 许诺 (ORCID: 0009-0000-1431-5001), 从事生物质纳米材料研究。E-mail: 1402524368@qq.com。通信作者: 吴强 (ORCID: 0000-0003-4005-409x), 教授, 博士, 博士生导师, 从事生物质复合材料研究。E-mail: wuqiang@zafu.edu.cn

to 261 °C. Ultraviolet shielding performance was enhanced, and the CNC/P20/L2.0 film (where P20 represented the mass fraction of PCNF relative to CNC as 20.0%, and L2.0 represented the mass fraction of LNPs relative to CNC as 2.0%) achieved UV absorption rates of 95.8% in the ultraviolet region (UV, 200–400 nm) and 99.2% in the mid wave UV region (UVB, 280–320 nm). [Conclusion] The mass fraction of LNPs can affect the optical properties, morphology, humidity sensitivity, thermal stability, hydrophobicity, and ultraviolet shielding properties of the composite film, but it has little effect on the mechanical properties. [Ch, 7 fig. 26 ref.]

Key words: cellulose nanocrystals; phosphorylated cellulose nanofibrils; lignin nanomicrospheres; fully biobased; structural colors

纤维素纳米晶体 (CNC) 是一种由纤维素经强酸水解^[1]、酶水解^[2]等方法获得的纳米材料, 具有高长径比、高结晶度、生物相容、可降解和可再生等特点^[3]。当 CNC 悬浮液达到临界浓度, 会自组装形成手性向列相液晶结构^[4]。采用蒸发诱导自组装 (EISA) 的方法制备 CNC 薄膜, 可将液晶结构保留, 薄膜在自然光下表现出美丽的结构色^[5]。这一光学特性在防伪识别、光信息存储、光学涂层和光学传感器等领域具有重要的应用前景, 因此, CNC 光子晶体材料已成为当今的研究热点。

纯 CNC 光子薄膜存在结构色单一、韧性差等缺陷, 限制了其应用范围。调控 CNC 的螺距可改变其光学性质与结构色, 主要方法可分为制备工艺调控 (如超声波、温度、电场调控) 和添加剂调控 (如添加电解质、水溶性聚合物等) 两大类^[6-7]。提升 CNC 薄膜韧性的常见策略是加入水溶性聚合物或多元醇等组分^[8-9], 主要原理是降低 CNC 分子间相互作用或者通过高分子长链的柔性来分散应力。例如, YAO 等^[10]将聚乙二醇 (PEG) 加入 CNC 悬浮液, 成功制备了柔性 PEG/CNC 复合薄膜; MENG 等^[11]则利用不同分子量的多元醇 [甘油 (Gly)、木糖醇 (Xyl) 和山梨醇 (Sor)] 作为增韧剂, 制备出兼具柔性与湿度敏感性的 CNC 复合薄膜。为了开发全生物基 CNC 柔性光子薄膜, 本研究团队前期以纤维素纳米纤丝 (PCNF) 为增强相, 采用两步法开发了 CNC/PCNF 韧性光子薄膜, 在保留 CNC 结构色的基础上, 显著增强 CNC 薄膜的韧性, 具有很好的应用价值^[12-13]。然而, CNC 光子材料作为涂层使用时, 除了需要具备可调的结构色和良好的力学性能, 还需具有功能性 (表面疏水和抗紫外等)。LI 等^[14]通过 CNC 酸酐酯化反应制备了高耐久性疏水彩虹膜。JIN 等^[15]将 CNC 和单宁酸 (TA) 制备成复合 CNC 薄膜, 表现出优异的抗菌和抗紫外特性。

木质素 (LG) 由苯丙烷结构单元构成, 具有多种活性官能团 (如酚羟基、羰基、苯基和醚键等), 可有效提升材料的疏水性能和紫外阻隔性能。PARIT 等^[16]将 LG 引入 CNC 薄膜, 发现 LG 的加入提高了薄膜的疏水和紫外阻隔性能, 然而, LG 分子的空间位阻效应破坏了 CNC 的自组装, 所得 CNC 薄膜无结构色。相比之下, 木质素纳米微球 (LNPs) 具有较小的空间位阻, 将 LNPs 引入 CNC/PCNF 薄膜中, 可在提高薄膜疏水性能和紫外阻隔性能的同时保留 CNC 的结构色, 但未见相关报道。因此, 本研究通过不良溶剂沉淀法制备 LNPs, 再将 LNPs 引入 CNC 悬浮液, 通过两步法制备 CNC/PCNF/LNPs 复合薄膜, 系统考察 LNPs 质量分数对复合薄膜的光学性能、形貌结构、力学性能、湿度响应行为、热稳定性、疏水性能和紫外阻隔性能的影响, 并阐明 CNC/PCNF/LNPs 相互作用机理。本研究可为开发多功能性全生物基 CNC 虹彩色涂层材料提供理论基础。

1 材料与方 法

1.1 材 料

CNC 通过硫酸法制得, 长度为 (106.9 ± 60.0) nm, 直径为 (10.1 ± 3.4) nm, 长径比为 10.6, 悬浮液的 Zeta 电位为 -41.59 mV, 固含量为 10.3% (质量比), 磺酸基质量分数为 2.8%, 购自美国缅因大学林产品实验室。纤维素纳米纤丝 (PCNF), 实验室自制^[12], 直径为 (24.0 ± 6.4) nm, 悬浮液的 Zeta 电位为 -38.36 mV。酶解木质素, 干度为 95%, 粒度为 $1 \sim 50$ μm , 重均分子量 (M_w) 为 $3\,430 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 购自济南科斯特实验设备有限公司。氯化镁 (MgCl_2)、溴化钠 (NaBr)、氯化钠 (NaCl)、氯化钾 (KCl)、硫酸钠 (Na_2SO_4)、四氢呋喃 (THF) 均为分析纯, 购自国药化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 LNPs 的制备 向酶解木质素中加入去离子水, 过滤除去水溶性杂质, 100 °C 鼓风烘箱干燥。再将 40 g 烘干后的木质素溶解于 800 mL 的 THF, 室温下搅拌 30 min, 8 000 r·min⁻¹ 离心除去未溶解的物质, 将上层清液旋蒸, 获得提纯的酶解木质素 (EHL)。将 EHL 溶解于质量浓度为 1 mg·mL⁻¹ 的 THF, 配成 EHL 溶液, 在室温下, 边搅拌 (700 r·min⁻¹), 边将去离子水以 20 mL·min⁻¹ 的速度滴入。当去离子水体积到 90% 时停止滴加, 将混合液置于通风橱中搅拌 48 h, 至 THF 完全蒸发, 得到 LNPs 水悬浮液。最后, 将 LNPs 水悬浮液冷冻干燥得到 LNPs 粉末。

1.2.2 CNC/PCNF/LNPs 复合液晶薄膜的制备 首先, 称取一定质量 0.5%(质量比) 的 PCNF 悬浮液, 采用超声波细胞粉碎机在 300 W 的功率下超声处理 3 min; 再称取一定质量 10.3%(质量比) 的 CNC 悬浮液, 按所需比例加入 LNPs, 再加入去离子水稀释到 5.0%(质量比), 然后在 300 W 的功率下超声处理 3 min, 再磁力搅拌 10 min, 得到 CNC/LNPs 悬浮液。

CNC/PCNF/LNPs 薄膜采用两步法制备: 将一定体积的 PCNF 悬浮液浇筑到直径为 35 mm 的聚苯乙烯 (PS) 培养皿中, 将培养皿置于烘箱中 40 °C 恒温干燥, 待其水分蒸发 90% 后, 向培养皿中加入一定体积的 CNC/LNPs 悬浮液, 并继续放置于烘箱中 40 °C 恒温干燥直至完全成膜, 最终得到 CNC/PCNF/LNPs 薄膜。根据体系中 CNC/PCNF/LNPs 的配比将样品命名为 CNC/P20/L_x。其中, P20 代表 PCNF 相对于 CNC 的质量分数为 20.0%, *x* 代表 LNPs 相对于 CNC 的质量分数。

1.3 表征方法

1.3.1 Zeta 电位测定 将样品悬浮液稀释至 0.1%(质量比), 倒入比色皿中。将比色皿放入动态光散射仪 (Zeta PALS) 中进行 Zeta 电位的测定。每个样品重复测试 5 次, 取平均值。

1.3.2 偏光显微镜 (POM) 采用偏光显微镜 (Nikon ECLIPSE LV100ND) 拍摄薄膜的显微图像。裁剪 1 块薄膜放置在载玻片上。将载玻片置于偏光显微镜的透射模式下进行观察, 并拍摄显微照片。

1.3.3 扫描电镜 (SEM) 采用冷场发射扫描电子显微镜 (SU8010) 对 LNPs 的形态结构以及薄膜截面的微观结构进行观察, 电子加速电压设定为 5 kV。LNPs 样品制备步骤如下: 将 LNPs 悬浮液稀释至 0.1%(质量比), 超声处理 3 min, 滴加至导电硅片, 静置干燥 2 min 并进行喷金处理后, 将其置于样品支架上。薄膜样品制备步骤如下: 将复合薄膜在液氮中淬断, 固定在样品支架 (横截面朝上), 对样品进行喷金处理。

1.3.4 紫外可见分光光度计 (UV-Vis) 采用紫外可见分光光度计 (UV2400) 的 ABS 模式测定薄膜的最大反射光波长 (λ_{\max}), 波长范围为 200~800 nm。手性光子晶体的 λ_{\max} 与薄膜螺距 (*P*) 的关系用布拉格方程描述: $\lambda_{\max} = nP\sin\theta$ 。其中: λ_{\max} 为最大反射光波长, *n* 为平均折射率, θ 为与平面的夹角。

1.3.5 X 射线衍射 (XRD) 将薄膜置于 X 射线衍射仪 (D2 PHASER) 中, 采用 Cu-K α 射线 (波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 作为 X 射线源进行扫描。扫描范围为 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$, 扫描速度为 $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。计算 CNC 和 PCNF 的结晶度 (φ)^[17]: $\varphi = (I_{200} - I_{\text{am}}) / I_{200}$ 。其中: I_{200} 为结晶区 (002 晶面) 的衍射峰强度 (通常对应 $2\theta \approx 22.5^\circ$); I_{am} 为非晶区的散射强度 (通常对应 $2\theta \approx 18.0^\circ$ 的弥散峰最低处)。

1.3.6 力学拉伸测试 采用微机控制电子万能试验机 (CMT6104) 对薄膜进行力学拉伸性能测试。将薄膜裁剪为 25 mm×5 mm 的样条, 固定在试验机的夹具上, 以 $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的拉伸速率进行测试。

1.3.7 湿度响应行为测试 在密闭空间中, 过饱和盐溶液可以调控环境相对湿度。采用饱和 MgCl₂、NaBr、NaCl、KCl 和 Na₂SO₄ 溶液分别调控环境相对湿度为 33%、60%、75%、90% 和 99%^[18-19]。①湿度响应行为研究。将薄膜剪裁成样条状, 分别放置于不同相对湿度的密闭环境中 2 h, 采用 UV-Vis 测定其 λ_{\max} 。②吸湿-解湿响应行为研究。将薄膜剪裁成样条状, 放置于相对湿度为 99% 的密闭环境中 2 h, 采用 UV-Vis 测定其 λ_{\max} ; 随后, 放入烘箱中干燥 2 h, 再次测定其 λ_{\max} 。多次重复此过程即可得到其吸湿-解湿响应循环性能。

1.3.8 水接触角测试 采用视频光学接触角测定仪 (OCA50AF) 测定样品薄膜的水接触角。在 20 °C 下, 将薄膜固定在样品台上, 将大约 3 μL 的去离子水滴在薄膜上测定其水接触角。最终结果取每个样品重复测试 3 次后的平均值。

1.3.9 热重分析 (TGA) 采用热重分析仪 (HTC-4) 对薄膜进行热失重分析表征。首先, 将薄膜放入

70 ℃ 的烘箱中干燥 24 h。随后,在氮气和氧气气氛下,将薄膜置于 30~700 ℃ 进行测试,升温速率为 20 ℃·min⁻¹,每次测试所用薄膜的量为 3~5 mg。

1.3.10 紫外阻隔性能测试 采用 UV-Vis 在 200~400 nm 波长范围内对薄膜的紫外阻隔性能进行表征。通过以下方程计算样品的紫外阻隔率 (R)。

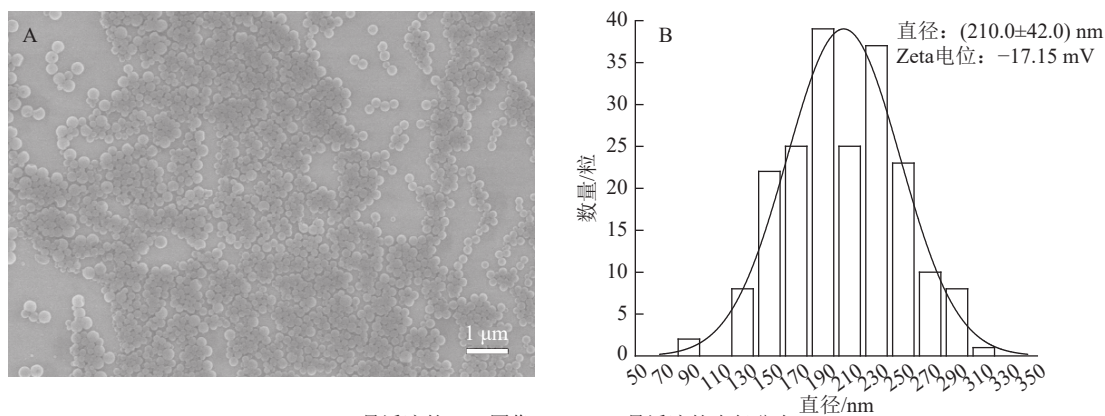
$$R = 1 - \frac{\int_a^b T(\lambda) d\lambda}{\int_a^b d\lambda}$$

其中: $T(\lambda)$ 为薄膜的平均透过率, $d\lambda$ 为带宽, λ 为波长。对于全范围的紫外辐射, $a=200$ nm, $b=400$ nm; 对于人体损害最大的中波紫外光辐射, $a=280$ nm, $b=320$ nm。

2 结果与讨论

2.1 LNPs 的形态结构分析

根据木质素在不同有机溶剂中有不同的溶解度,采用溶剂交换法制备 LNPs,其中,去离子水是制备过程中的成核剂。随着去离子水的加入,溶解在 THF 中的木质素分子被不断挤压,木质素分子间的距离逐渐减小,由于分子间氢键和芳香环上的 $\pi-\pi$ 相互作用,自组装形成 LNPs^[20]。因此, LNPs 的粒径和形态与木质素溶液初始质量分数、搅拌速度、滴加去离子水的速率等相关。本研究采用前期优化工艺条件,能制备尺寸稳定均匀的 LNPs。由图 1A 可知: LNPs 是球形颗粒,表面较为光滑。球形颗粒直径统计结果如图 1B 所示: LNPs 的直径为 (210.0±42.0) nm。LNPs 悬浮液的 Zeta 电位为 -17.15 mV,其具有负电的主要原因是木质素分子上的酚羟基电离产生了负电荷。动态光散射得到 LNPs 粒径尺寸为 (230.2±1.8) nm,与 SEM 统计结果一致。



A. LNPs悬浮液的SEM图像; B. LNPs悬浮液的直径分布。

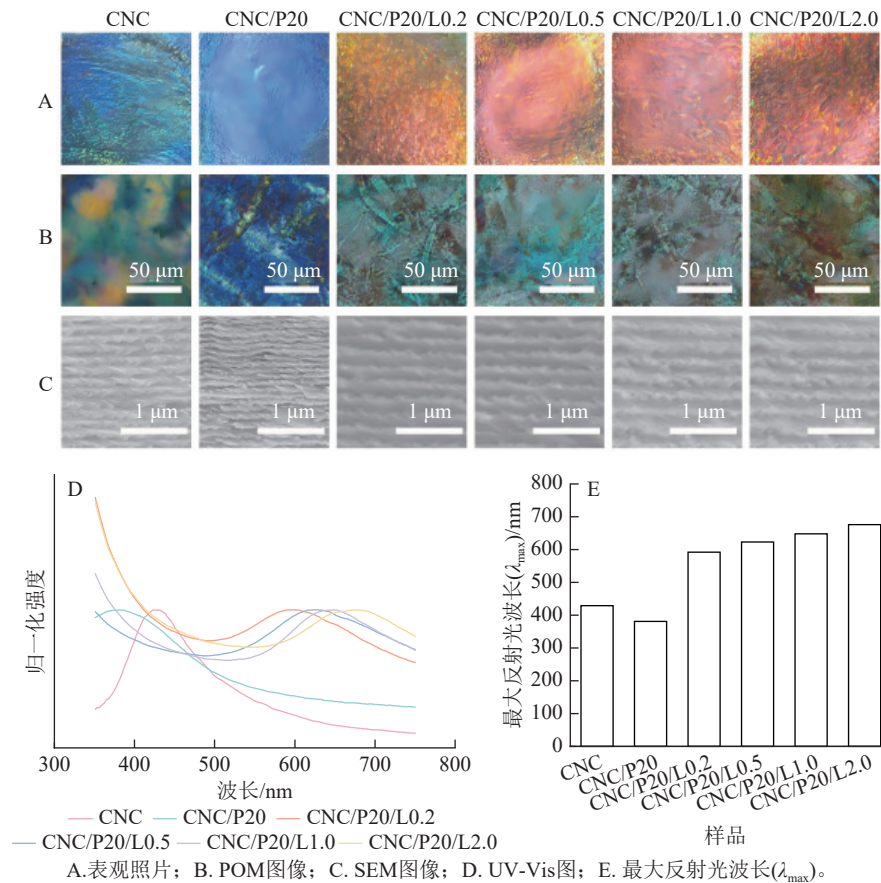
图 1 LNPs 悬浮液的 SEM 图像和直径分布

Figure 1 SEM images and diameter distribution of LNPs suspensions

2.2 CNC/PCNF/LNPs 薄膜的光学性能和形貌结构表征

由图 2A 可知:所有薄膜都具有光滑的表面和均匀的结构色,其中,纯 CNC 薄膜为蓝绿色, CNC/P20 薄膜为深蓝色,而 CNC/PCNF/LNPs 薄膜则整体表现为红色,随着 LNPs 质量分数增加,薄膜的颜色逐渐转变为橙黄色、橙红色和深红色,表明 LNPs 的加入可以使薄膜的结构色发生红移。由图 2B 可知:所有薄膜都具有长程有序且呈周期性排列的指纹织构,并表现出特殊的双折射特性。由图 2C 可知:所有薄膜都具有周期性层状结构,说明加入 LNPs 未破坏 CNC 的手性向列相液晶结构,且随着 LNPs 质量分数的增加, CNC/PCNF/LNPs 薄膜的层状结构逐渐变得疏松。由图 2D~E 可知:纯 CNC 薄膜的 λ_{\max} 为 429 nm, CNC/P20 薄膜的 λ_{\max} 为 381 nm,而 CNC/PCNF/LNPs 薄膜的 λ_{\max} 随着 LNPs 质量分数的增加,依次为 592、623、648、676 nm,说明发生了红移。这与表观照片所反映的结果一致。这是由于在 CNC 自组装过程中, LNPs 会插入到 CNC 的层与层之间,导致 CNC 的螺距增大,使薄膜的结构色和 λ_{\max} 都产生了红移^[21]。对图 2C 的螺距尺寸进行测量和统计,可以得出 CNC、CNC/P20、

CNC/P20/L0.2、CNC/P20/L0.5、CNC/P20/L1.0 和 CNC/P20/L2.0 薄膜螺距 (P) 的测量值分别为 284、249、373、395、420 和 437 nm。这与表观照片和 UV-Vis 所得到的结果一致。以 CNC/P20/L2.0 薄膜为例，CNC 的 n 为 1.52， P 为 437 nm， θ 为 90° ，因此可以得出 λ_{\max} (计算值)=664.2 nm，这与 λ_{\max} (测量值)=676.0 nm 是吻合的。



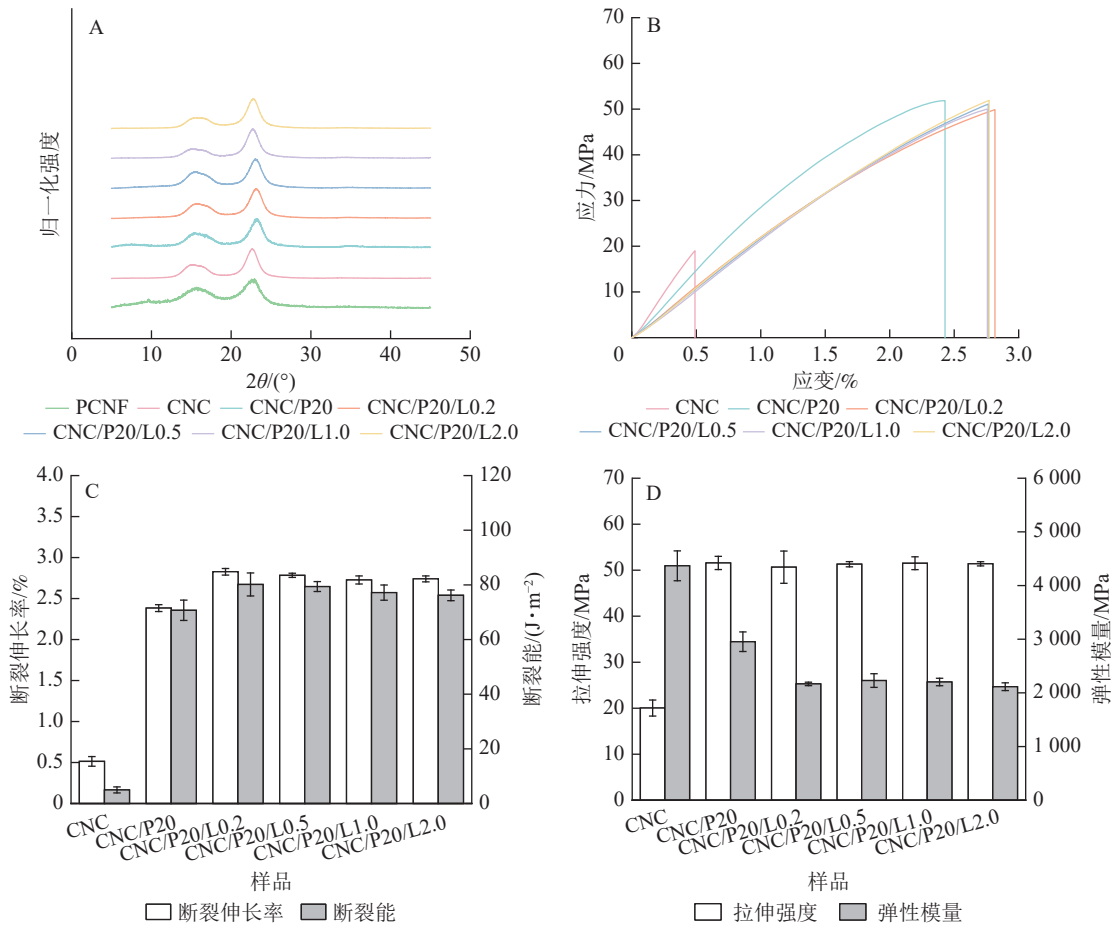
A. 表观照片；B. POM 图像；C. SEM 图像；D. UV-Vis 图；E. 最大反射光波长 (λ_{\max})。

图 2 CNC 和 CNC/PCNF/LNPs 薄膜的表观照片、POM 图像、SEM 图像、UV-Vis 图和最大反射光波长 (λ_{\max})

Figure 2 Visual images, POM images, SEM images, UV-Vis images and λ_{\max} of CNC and CNC/PCNF/LNPs films

2.3 CNC/PCNF/LNPs 薄膜的力学性能表征

由图 3A 可知：CNC/PCNF/LNPs 薄膜的 X 射线衍射峰相似，都在 $2\theta=15.0^\circ$ 和 22.5° 出现 2 个结晶峰，分别对应纤维素 I 型的 (101) 晶面和 (200) 晶面。这说明 CNC/PCNF/LNPs 薄膜是纤维素 I 型，加入 LNPs 并不会改变 CNC 的晶型。其中，PCNF、CNC、CNC/P20、CNC/P20/L0.2、CNC/P20/L0.5、CNC/P20/L1.0 和 CNC/P20/L2.0 的结晶度分别为 67.10%、88.68%、84.27%、85.52%、84.80%、90.73% 和 87.67%。PCNF 结晶度较低，CNC/PCNF 复合膜结晶度较高，这主要是由于 XRD 测试为 CNC 侧，而 CNC 较 PCNF 具有更多的结晶区。图 3B 为不同配比的 CNC/PCNF/LNPs 薄膜的应力-应变曲线。由图 3B 可知：纯 CNC 薄膜为脆性断裂，其他薄膜在断裂前发生了屈服，拉伸强度、断裂伸长率和断裂能都大幅提升。图 3C 和 D 为不同配比的 CNC/PCNF/LNPs 薄膜的力学性能。可见加入 PCNF 后，复合薄膜的力学性能都有了很大程度的提升。以 CNC/P20 为例，断裂伸长率从 0.513% 提升到了 2.383%，断裂能从 $4.967 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 提升到了 $70.703 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ，拉伸强度从 20.033 MPa 提升到了 51.573 MPa。这些表明：PCNF 的加入提高了薄膜的韧性。这主要是由于 PCNF 上的磷酸基团和羟基能与 CNC 上的羟基形成稳定的氢键，能够有效分散载荷，增强 CNC 的耗散能力，从而提高 CNC 薄膜的力学拉伸性能和韧性^[12]。加入 LNPs 后，薄膜断裂伸长率略有提升，弹性模量略有下降，这可能是由于 LNPs 插入到 CNC 的层状结构当中，缓解了薄膜的应力集中现象^[22]。然而，CNC/PCNF/LNPs 薄膜的整体力学性能并未发生显著变化，LNPs 的加入对薄膜的力学性能影响有限。



A. XRD图; B. 应力-应变曲线; C和D. 力学性能。

图3 CNC和CNC/PCNF/LNPs薄膜的XRD图、应力-应变曲线和力学性能

Figure 3 XRD images, stress-strain curves, and mechanical properties of CNC and CNC/PCNF/LNPs films

2.4 CNC/PCNF/LNPs薄膜的疏水性能和湿度响应行为

由图4A可知:纯CNC薄膜的水接触角为 39.0° , CNC/P20薄膜的水接触角为 40.8° , CNC/P20/L0.2、CNC/P20/L0.5、CNC/P20/L1.0和CNC/P20/L2.0薄膜的水接触角分别为 49.0° 、 61.5° 、 66.1° 和 76.1° 。这是因为CNC表面含有大量的羟基,所以表现出显著的亲水性;而木质素中含有疏水官能团(如苯基和醚键),可以减少木质素与水的相互作用,增大表面张力,使薄膜的疏水性得到提升^[23]。由图4B可知:随着相对湿度的增加,薄膜的 λ_{\max} 逐渐增大,发生红移。这是由于水分子能够渗透进入CNC/PCNF/LNPs薄膜当中,导致薄膜的螺距增大,从而产生红移。这表明:该薄膜在具备一定疏水性的同时,仍能表现出良好的湿度响应性。由图4C可知:随着LNPs质量分数的增加,薄膜在33%~99%相对湿度下 λ_{\max} 的变化值($\Delta\lambda_{\max}$)逐渐减小,这可能是LNPs的高疏水性使水分子在CNC层与层之间的运输速度降低所致^[21]。此外,在99%相对湿度下,纯CNC和CNC/P20薄膜的湿度响应时间小于40 s, CNC/P20/L0.2薄膜的湿度响应时间为54 s,而CNC/P20/L0.5、CNC/P20/L1.0和CNC/P20/L2.0薄膜的湿度响应时间均大于2 min。这些结果表明:加入LNPs会降低薄膜的湿度敏感性。由图4D可知:随着相对湿度的增加,薄膜的 λ_{\max} 逐渐增大,发生了红移;随着相对湿度的降低,薄膜的 λ_{\max} 逐渐减小,并且最终恢复到初始状态。这是因为当相对湿度增加时,水汽进入到薄膜当中,而在相对湿度降低时,进入到薄膜中的水分会被重新蒸发出来。经过5个周期的吸湿-解湿循环,薄膜仍能够保持完整,且 λ_{\max} 的变化率小于2%,说明CNC/PCNF/LNPs薄膜的湿度响应性较为稳定。

2.5 CNC/PCNF/LNPs薄膜的热稳定性表征

图5A、B分别为不同配比的CNC/PCNF/LNPs薄膜的TGA和差分热重分析(DTG)图。图5A表明:在30~700℃,薄膜的降解都需要经历2个阶段。第1阶段从220℃左右开始,这是纤维素非结晶区的主要降解温度,在该阶段薄膜的降解速率最大。其中,CNC/P20/L2.0薄膜是所有薄膜中降解温度

最高的。第 2 阶段从 260 °C 左右开始，这是纤维素结晶区和木质素的主要降解温度。从图 5B 可以看出：随着 LNPs 质量分数的增加，薄膜的热稳定性有所提升。这是由于木质素在高温下会发生炭化形成致密的炭层，有效地隔绝热量和氧气，阻止可燃性气体的释放，从而抑制燃烧，进而提高了薄膜的热稳定性^[24]。

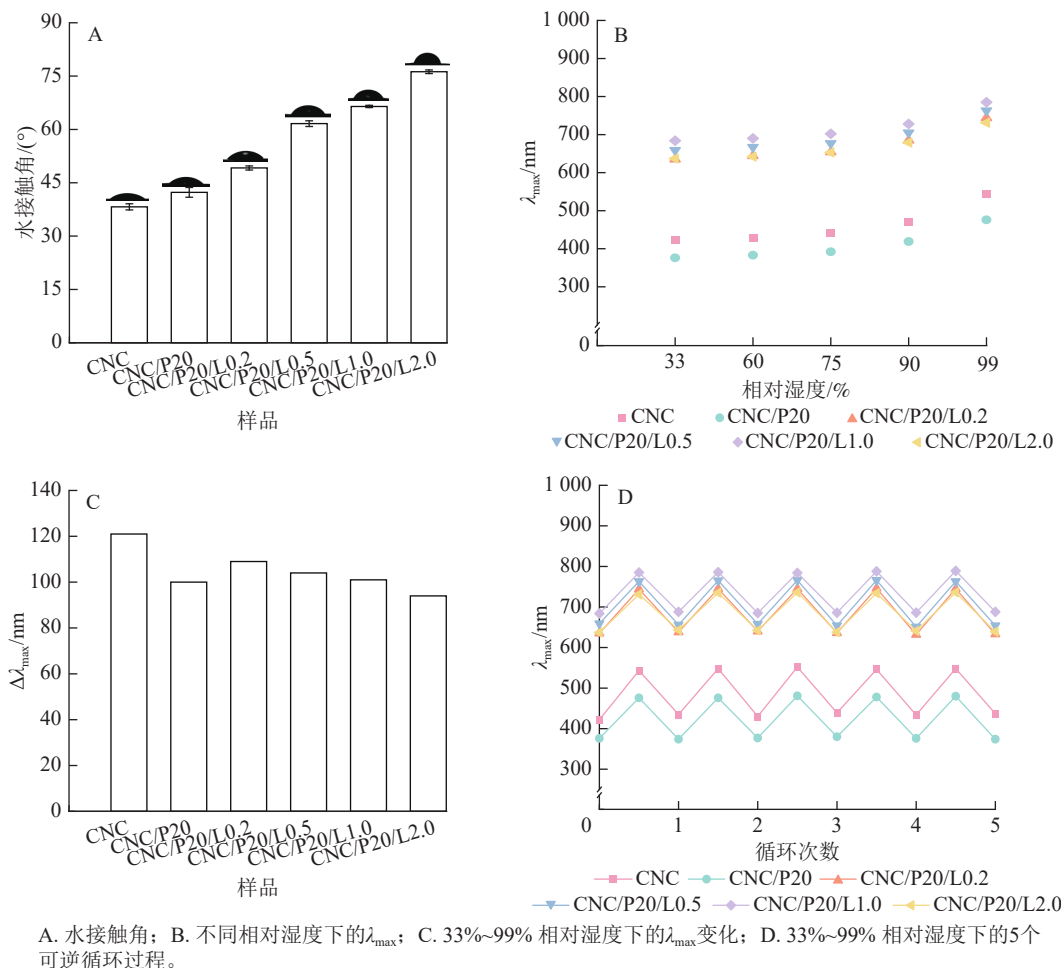


图 4 CNC 和 CNC/PCNF/LNPs 薄膜的水接触角、不同相对湿度下的 λ_{max} 、33%~99% 相对湿度下的 λ_{max} 变化和 33%~99% 相对湿度下的 5 个可逆循环过程

Figure 4 Water contact angle, λ_{max} in different RH, λ_{max} change at 33%~99% RH and 5 reversible cycles at 33%~99% RH of CNC and CNC/PCNF/LNPs films

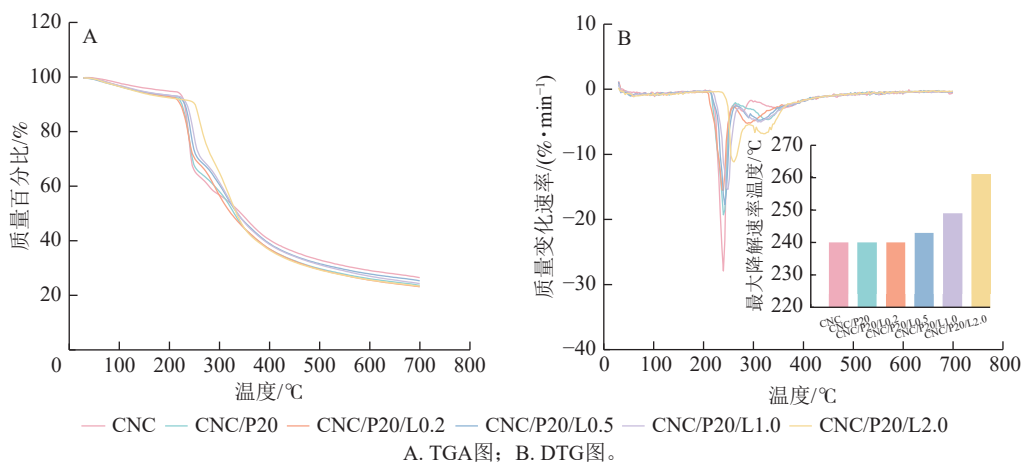


图 5 CNC 和 CNC/PCNF/LNPs 薄膜的 TGA 图和 DTG 图

Figure 5 TGA images, DTG images of CNC and CNC/PCNF/LNPs films

2.6 CNC/PCNF/LNPs 薄膜的紫外阻隔性能表征

图 6A 为不同配比 CNC/PCNF/LNPs 薄膜在紫外光区 (UV 区, 200~400 nm) 的 UV-Vis 图。可见纯 CNC 和 CNC/P20 薄膜在紫外光区的透过率很高, 紫外阻隔性能差; 随着 LNPs 质量分数的增加, CNC/PCNF/LNPs 薄膜在紫外光区的透过率明显降低, 说明 LNPs 的加入可以提高薄膜的紫外阻隔性能。中波紫外光区 (UVB 区, 280~320 nm) 的紫外线是导致人类 DNA 损害和皮肤癌的主要原因。因此, 选取薄膜在紫外光和中波紫外光区的紫外光吸收率来评估其紫外阻隔性能 (图 6B)。可以看出: 纯 CNC 薄膜在紫外光和中波紫外光区的紫外光吸收率为 43.2% 和 33.2%; CNC/PCNF/LNPs 薄膜在紫外光和中波紫外光区的紫外光吸收率随着 LNPs 质量分数的增加逐渐增大, 其中 CNC/P20/L2.0 薄膜可达 95.8% 和 99.2%。这是由于 LNPs 分子中的官能团, 如苯基、双键和羰基等, 可以吸收紫外光。另外, 苯基还可以通过发生中和反应, 抵消掉紫外光引发的自由基, 从而达到抗紫外的效果^[21, 25-26]。

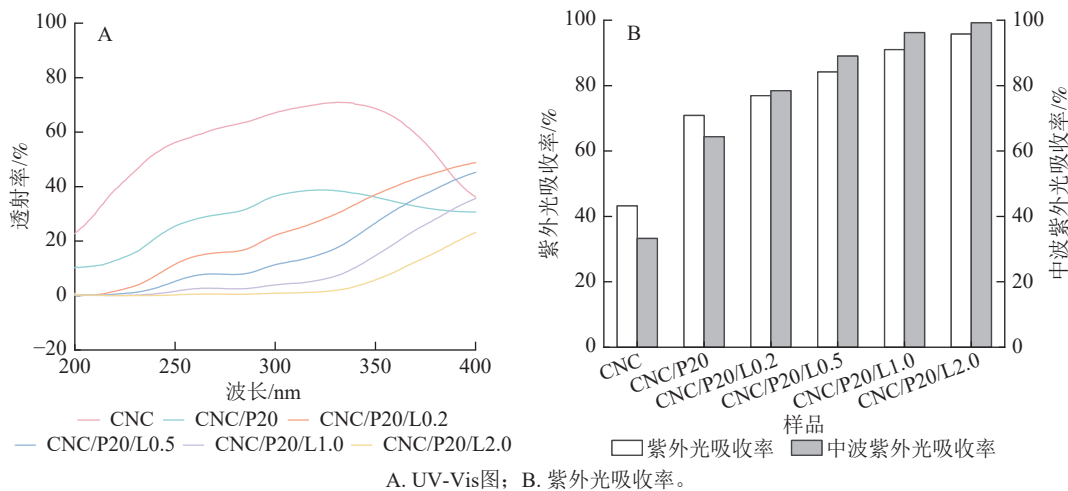


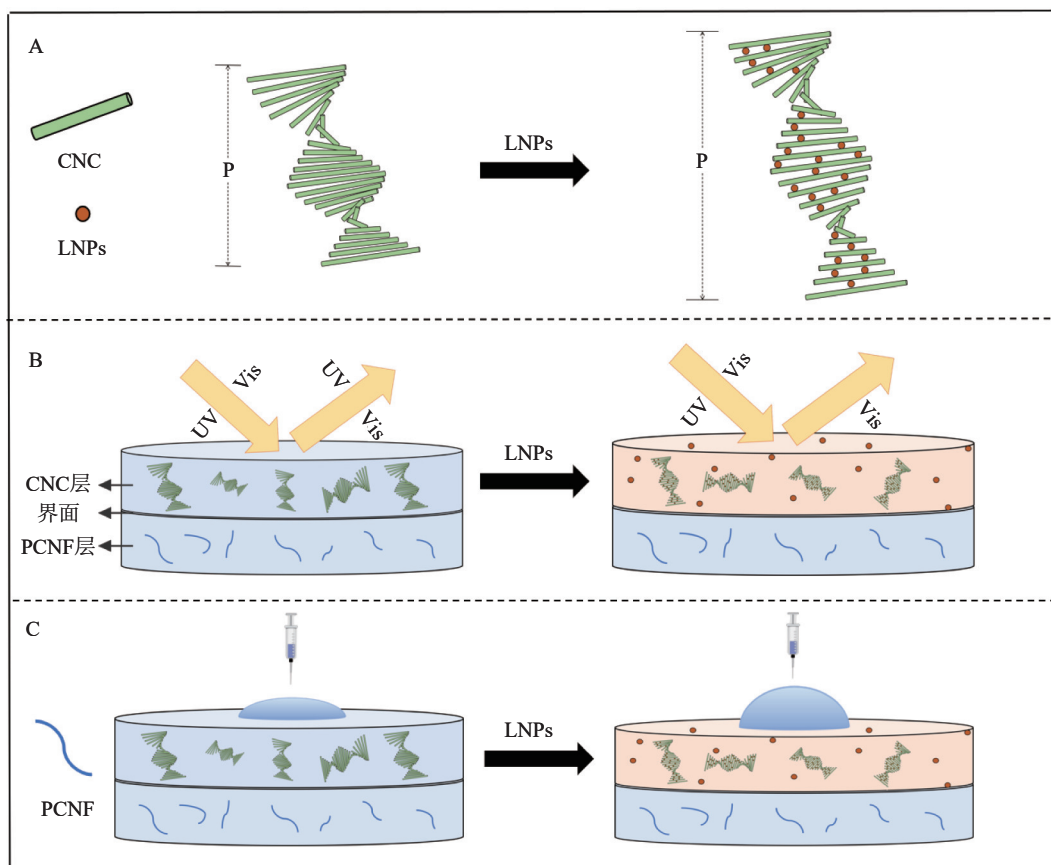
图 6 CNC 和 CNC/PCNF/LNPs 薄膜的 UV-Vis 图和紫外光区及中波紫外光区的紫外光吸收率
Figure 6 UV-Vis images, UV absorption in the UV region and the UVB region of CNC and CNC/PCNF/LNPs films

2.7 CNC/PCNF/LNPs 相互作用机理分析

基于上述研究结果, 总结了 CNC/PCNF/LNPs 的相互作用机理 (图 7)。PCNF 是提升 CNC/PCNF/LNPs 复合薄膜力学性能的关键因素, 其表面的磷酸基团和羟基能够与 CNC 上的羟基形成致密的氢键网络, 该网络可有效分散载荷, 增强 CNC 的耗散能力, 从而提高 CNC 薄膜的力学拉伸性能和韧性^[12]。由图 7A 可知: 因为 LNPs 的尺寸较小, 所以在 CNC 自组装时能够很容易地插入到 CNC 的层与层之间, 导致 CNC 薄膜的螺距增大。根据布拉格衍射, 螺距的增大会引起结构色和 λ_{\max} 的显著红移。因此, LNPs 的加入会影响复合薄膜的形貌结构和光学性质。由图 7B~C 可知: LNPs 的加入使 CNC 薄膜具备了紫外阻隔性和疏水性, 其原因是 LNPs 分子中含有苯基、醚键和羰基等官能团。这些官能团一方面可以通过空间位阻效应和降低表面能, 降低复合薄膜与水的相互作用, 另一方面可以通过电子跃迁吸收紫外光。因此, 向双层的 CNC/PCNF 薄膜体系中引入 LNPs, 可成功制备出具有可调的结构色、紫外阻隔性和疏水性的 CNC/PCNF/LNPs 复合薄膜。

3 结论

本研究采用两步法成功制备出全生物基的柔性虹彩色 CNC/PCNF/LNPs 复合薄膜。该薄膜除了具有可调的结构色外, 还具有良好的力学性能、湿度响应性能、疏水性能、热稳定性和紫外阻隔性。LNPs 的插层作用有效调节了 CNC 手性液晶薄膜的螺距, 因此可达到精准调控薄膜结构色的效果。此外, 由于 LNPs 分子中苯基、醚键和羰基等官能团的存在, 薄膜加入 LNPs 后表现出良好的疏水性和紫外阻隔性, 其中薄膜的水接触角从 39.0° 提升到 76.1° , CNC/P20/L2.0 薄膜在紫外光和中波紫外光区的紫外光吸收率高达 95.8% 和 99.2%。同时薄膜的热稳定性有所提升, 其最大热分解温度可由 240°C 提升至 261°C 。



A. LNPs对螺距的影响；B. 紫外阻隔性能；C. LNPs对薄膜水接触角的影响。

图 7 CNC/PCNF/LNPs 相互作用的机理图

Figure 7 Mechanistic diagram of CNC/PCNF/LNPs interactions

4 参考文献

- [1] ZHU Peng, FENG Luyao, DING Zejun, *et al.* Preparation of spherical cellulose nanocrystals from microcrystalline cellulose by mixed acid hydrolysis with different pretreatment routes[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, **23**(18): 10764. DOI: [10.3390/ijms231810764](https://doi.org/10.3390/ijms231810764).
- [2] ZHANG Qihong, LU Zhaohui, SU Chen, *et al.* High yielding, one-step mechano-enzymatic hydrolysis of cellulose to cellulose nanocrystals without bulk solvent[J]. *Bioresource Technology*, 2021, **331**: 125015. DOI: [10.1016/j.biortech.2021.125015](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125015).
- [3] 王释玉, 李海明. CNC 手性向列型液晶结构的形成、调控与应用[J]. *大连工业大学学报*, 2022, **41**(4): 261–268. WANG Shiyu, LI Haiming. Formation, tuning and application of cellulose nanocrystal with chiral nematic liquid crystal structure[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2022, **41**(4): 261–268. DOI: [10.19670/j.cnki.dlgydxxb.2022.6001](https://doi.org/10.19670/j.cnki.dlgydxxb.2022.6001).
- [4] MOUD A A, MOUD A A. Flow and assembly of cellulose nanocrystals (CNC): a bottom-up perspective-a review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, **232**: 123391. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2023.123391](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123391).
- [5] WANG Peixi, MACLACHLAN M J. Liquid crystalline tactoids: ordered structure, defective coalescence and evolution in confined geometries[J]. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 2018, **376**(2112): 20170042. DOI: [10.1098/rsta.2017.0042](https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0042).
- [6] ZHANG Fusheng, YU Jiaqi, ZHONG Wei, *et al.* Responsive photonic filaments from confined self-assembly of cellulose nanocrystals[J]. *ACS Nano*, 2025, **19**(6): 6299–6308. DOI: [10.1021/acsnano.4c15863](https://doi.org/10.1021/acsnano.4c15863).
- [7] 平欣鑫, 徐华炜, 董涵琦, 等. 纤维素纳米晶体手性向列材料研究进展[J]. *中国造纸*, 2024, **43**(7): 135–140, 83. PING Xinxin, XU Huawei, DONG Hanqi, *et al.* Research progress of cellulose nanocrystals chiral nematic materials[J]. *China Pulp & Paper*, 2024, **43**(7): 135–140, 83. DOI: [10.11980/j.issn.0254-508X.2024.07.016](https://doi.org/10.11980/j.issn.0254-508X.2024.07.016).
- [8] WALTERS C M, BOOTT C E, NGUYEN T D, *et al.* Iridescent cellulose nanocrystal films modified with hydroxypropyl cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2020, **21**(3): 1295–1302. DOI: [10.1021/acs.biomac.0c00056](https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00056).

- [9] 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**(2): 646–652. DOI: [10.1021/acs.langmuir.7b03920](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03920).
- [10] YAO Kun, MENG Qijun, 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. DOI: [10.1002/adma.201701323](https://doi.org/10.1002/adma.201701323).
- [11] MENG Yahui, CAO Yunfeng, JI Hairui, *et al.* Fabrication of environmental humidity-responsive iridescent films with cellulose nanocrystal/polyols[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, **240**: 116281. DOI: [10.1016/j.carbpol.2020.116281](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116281).
- [12] XU Yunzhe, HAN Jing, XU Nuo, *et al.* A two-step method for producing iridescent and tough all-cellulose liquid crystal films[J]. *Cellulose*, 2025, **32**(10): 5959–5971. DOI: [10.1007/s10570-025-06607-7](https://doi.org/10.1007/s10570-025-06607-7).
- [13] ZHANG Shanshan, LI Shineng, WU Qiang, *et al.* Phosphorus containing group and lignin toward intrinsically flame retardant cellulose nanofibril-based film with enhanced mechanical properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **212**: 108699. DOI: [10.1016/j.compositesb.2021.108699](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108699).
- [14] LI Zongzhe, WANG P B, ZHANG Yinghao, *et al.* Durable hydrophobic iridescent films with tunable colors from self-assembled cellulose nanocrystals[J]. *Small*, 2025, **21**(6): 2409701. DOI: [10.1002/sml.202409701](https://doi.org/10.1002/sml.202409701).
- [15] JIN Haidong, SUN Guangshi, TANG Qizheng, *et al.* Tunable-color chiral liquid crystal film of cellulose nanocrystal with outstanding antibacterial and UV shielding capabilities for multifunction coating applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2025, **354**: 123306. DOI: [10.1016/j.carbpol.2025.123306](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2025.123306).
- [16] PARIT M, SAHA P, DAVIS V A, *et al.* Transparent and homogenous cellulose nanocrystal/lignin UV-protection films[J]. *ACS Omega*, 2018, **3**(9): 10679–10691. DOI: [10.1021/acsomega.8b01345](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01345).
- [17] SEGAL L, CREELY J J, MARTIN A E, *et al.* An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. *Textile Research Journal*, 1959, **29**(10): 786–794. DOI: [10.1177/004051755902901003](https://doi.org/10.1177/004051755902901003).
- [18] 徐蕴哲, 陈一钊, 林心怡, 等. 聚乙二醇/纤维素纳米晶体复合液晶薄膜微观结构及湿度响应行为[J]. *浙江农林大学学报*, 2024, **41**(1): 169–175. XU Yunzhe, CHEN Yifan, LIN Xinyi, *et al.* Microstructure and humidity response behavior of polyethylene glycol/cellulose nanocrystals composite liquid crystal films[J]. *Journal of Zhejiang A&F University*, 2024, **41**(1): 169–175. DOI: [10.11833/j.issn.2095-0756.20230236](https://doi.org/10.11833/j.issn.2095-0756.20230236).
- [19] XU Yunzhe, HE Lina, XIE Zumin, *et al.* Influence of PEG on toughness, humidity sensitivity and structural color of cellulose nanocrystal films[J]. *Cellulose*, 2024, **31**(11): 6885–6896. DOI: [10.1007/s10570-024-06035-z](https://doi.org/10.1007/s10570-024-06035-z).
- [20] 任长英. 木质素-ZnO 基抗菌超疏水木材表面的构建与性能研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2023. REN Changying. *Study on Construction and Properties of Lignin-ZnO Based Antibacterial and Superhydrophobic Wood Surface*[D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2023. DOI: [10.27756/d.cnki.gzjlx.2023.000086](https://doi.org/10.27756/d.cnki.gzjlx.2023.000086).
- [21] LING Zhe, CHEN Jie, WANG Xinyan, *et al.* Nature-inspired construction of iridescent CNC/Nano-lignin films for UV resistance and ultra-fast humidity response[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, **296**: 119920. DOI: [10.1016/j.carbpol.2022.119920](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119920).
- [22] 罗丹, 舒璇, 孙高峰, 等. 马来酸改性木质素增强纳米纤维素复合膜的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2025, **42**(2): 791–801. LUO Dan, SHU Xuan, SUN Gaofeng, *et al.* Preparation and properties of maleic acid modified lignin reinforced nano-cellulose composite membrane[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2025, **42**(2): 791–801. DOI: [10.13801/j.cnki.fhclxb.20240520.001](https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240520.001).
- [23] LISY A, HAZ A, NADANYI R, *et al.* About hydrophobicity of lignin: a review of selected chemical methods for lignin valorisation in biopolymer production[J]. *Energies*, 2022, **15**(17): 6213. DOI: [10.3390/en15176213](https://doi.org/10.3390/en15176213).
- [24] 刘亦, 刘雁雁, 刘元军, 等. 木质素阻燃剂的研究进展[J]. *现代纺织技术*, 2024, **32**(6): 28–40. LIU Yi, LIU Yanyan, LIU Yuanjun, *et al.* Research progress of lignin flame retardant[J]. *Advanced Textile Technology*, 2024, **32**(6): 28–40. DOI: [10.19398/j.att.202310025](https://doi.org/10.19398/j.att.202310025).
- [25] ZHANG Shikai, CHENG Xinxin, FU Quanbin, *et al.* Pectin-nanolignin composite films with water resistance, UV resistance, and antibacterial activity[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, **143**: 108783. DOI: [10.1016/j.foodhyd.2023.108783](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.108783).
- [26] ZHANG Jiawei, TIAN Zhongjian, JI Xingxiang, *et al.* Fabrication mechanisms of lignin nanoparticles and their ultraviolet protection ability in PVA composite film[J]. *Polymers*, 2022, **14**(19): 4196. DOI: [10.3390/polym14194196](https://doi.org/10.3390/polym14194196).