

# 棉织物上 P(St-HEA)光子晶体结构生色薄膜的制备

郭 勇,周 岚,邵建中,刘国金

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

**摘 要:** 采用无皂乳液聚合法,以苯乙烯(St)和丙烯酸羟乙酯(HEA)为共聚单体,过硫酸铵(APS)为引发剂制备 P(St-HEA)胶体微球,然后以其为结构单元,应用垂直沉积法在棉织物上构建 P(St-HEA)仿生光子晶体结构。利用马尔文动态粒度测试仪、场发射扫描电子显微镜(FESEM)和透射电子显微镜(TEM)测定和观察 P(St-HEA)胶体微球的粒径、单分散性及形貌结构,利用 FESEM 观察棉织物上 P(St-HEA)光子晶体的表面形貌,通过三维视频显微镜、紫外-可见分光光度仪和多角度分光光度仪表征 P(St-HEA)光子晶体结构色的生色效果。研究表明:随 St 用量减少、HEA 用量增加或 APS 用量增多,P(St-HEA)胶体微球粒径增大;微球分布均匀、球形度良好,呈现典型的软壳-硬核结构;棉织物表面 P(St-HEA)光子晶体为三维面心立方结构,呈现出鲜艳明亮、色彩均匀且虹彩明显的仿生光子晶体结构色。

**关键词:** P(St-HEA)胶体微球;光子晶体;结构色;垂直沉积法;棉织物

**中图分类号:** TS195.644

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2018)07-0383-07

## 0 引 言

根据颜色产生的机理,可以将颜色分为两大类<sup>[1-2]</sup>:化学生色和物理生色。化学生色又称色素着色,主要是利用染料或颜料等色素分子通过选择性吸收和反射特定频率的光而产生颜色<sup>[3]</sup>。目前纺织品或纤维染色主要通过化学生色实现着色,这种着色方式对水资源需求量大、环境污染严重且纺织品或纤维经过长时间使用后易褪色。而物理生色主要由物体自身特殊组织结构与自然光发生干涉、衍射、散射等一系列作用形成的一种视觉效应,又称为结构色<sup>[4]</sup>。结构色,如蝴蝶的翅膀、多彩蛋白石的颜色等,通常具有高亮度、高饱和度、永不褪色、虹彩现象和偏振效应等常规色素着色不具备的特点。同时,若能保证生色结构的稳定性,其结构色将永远存在。如今,结构生色已越来越受到科学界和工程界的重视<sup>[5-6]</sup>,在纺织染整领域也备受关注,有望成为传统

化学色素着色的重要补充。

光子晶体结构生色是产生结构色常见的方式之一。光子晶体<sup>[7]</sup>是一种在光学尺度上呈现出周期性介电结构的人造晶体,其典型特征是具有光子禁带结构,落在光子禁带中的光将不能被传播。如果光子禁带落在可见光区域内,一些特殊波长的可见光将无法透过光子晶体结构,而在其表面发生反射,并进一步形成衍射。当反射出来的光线被人眼捕获后,就可以显现出鲜艳明亮的结构色效果<sup>[8]</sup>。在纺织品表面以纳米微球为结构单元进行自组装来构造光子晶体结构从而获取结构色的研究引起了染整工作者的密切关注<sup>[9-11]</sup>。到目前为止,采用胶体微球自组装技术在纺织品上构造结构色光子晶体时所采用的基底主要为涤纶和真丝等长丝纤维材料<sup>[12-13]</sup>,在棉等短纤维物表面构造光子晶体而获得结构色效果的研究和报道屈指可数。

本文旨在制备粒径可控、单分散性优良的聚(苯

收稿日期:2017-12-19 网络出版日期:2018-02-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51403188,51773181);浙江理工大学化学工程与技术浙江省高校重中之重学科生态染整技术教育部工程研究中心优秀博士专项(CETT2017001)

作者简介:郭 勇(1993-),男,湖北襄阳人,硕士研究生,主要从事绿色染整新技术方面的研究。

通信作者:刘国金,E-mail:guojin900618@163.com

乙烯-丙烯酸羟乙酯)(P(St-HEA))胶体微球,采用垂直沉积自组装法在棉织物上构建P(St-HEA)结构色光子晶体,探究聚合反应参数对胶体微球粒径和单分散性的影响,探讨所得胶体微球的形貌和结构,分析自组装所得光子晶体的排列状况和晶体学结构以及表征了结构色在棉织物的着色效果,为仿生结构生色技术在短纤维织物上应用做了一些有意义的探索工作。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验材料与仪器

主要材料:苯乙烯(St,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司),丙烯酸羟乙酯(HEA,分析纯,阿拉丁试剂),过硫酸铵(APS,分析纯,上海弘顺生物科技有限公司),去离子水(电导率 18 M $\Omega$ /cm,实验室自制),黑色棉织物(斜纹,厚度 0.35 mm,克重 294 g/m<sup>2</sup>,市场购买),氮气(纯度 99.99%,杭州今工特种气体有限公司)。

主要仪器:FA2204B型电子天平(杭州科晓化工仪器设备有限公司),CTHI-100B型恒温恒湿箱(施都凯仪器设备有限公司),HH-601型超级恒温水浴锅(金坛区西城新瑞仪器厂),JJ-1B型恒速电动搅拌器(金坛区西城新瑞仪器厂),FRQ-1002T型超声波清洗机(杭州法兰特超声波科技有限公司),Judge-II型标准光源箱(美国 X-Rite 公司),Mastersizer 2000型马尔文动态粒度测试仪(英国 Malvern 公司),ULTRA 55型场发射扫描电子显微镜(FESEM),JEM2100型透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社),KH-7700型三维视频显微镜(日本浩视有限公司),Lambda 900型紫外-可见分光光度计(美国 PerkinElmer 公司),EOS600D型数码相机(日本佳能集团),M98型多角度分光光度计(爱色丽(亚太)有限公司)。

### 1.2 P(St-HEA)胶体微球的制备

采用无皂乳液聚合法制备单分散P(St-HEA)胶体微球。在带有温度计、冷凝管、氮气保护和机械搅拌的500 mL四口圆底烧瓶加入一定量的苯乙烯、丙烯酸羟乙酯及去离子水,设定搅拌速度为350 r/min,待温度达到70℃时,加入一定量的过硫酸铵并开始计时,反应4 h后冷却至室温收料。在微球制备过程中,全程冷凝回流并加氮气保护。通过改变聚合反应单体及引发剂的用量,制备不同粒径的P(St-HEA)胶体微球。

### 1.3 P(St-HEA)结构色光子晶体的制备

以P(St-HEA)胶体微球为结构单元,采用垂直沉积法<sup>[14]</sup>在棉织物上自组装构建结构色光子晶体。先配置20 wt%的P(St-HEA)胶体微球分散液,经超声处理10 min后倾倒入方形玻璃器皿中,然后将已裁剪好的平整黑色棉织物垂直插入胶体微球分散液中,再将其放置于温度为70℃、湿度为60%的恒温恒湿箱中,待溶剂完全蒸发后,便可在棉织物上制得P(St-HEA)结构色光子晶体。

### 1.4 测试与表征

应用马尔文动态粒度测试仪测定P(St-HEA)胶体微球的粒径及其单分散性,应用FESEM和TEM观察P(St-HEA)胶体微球的形貌和结构,应用FESEM观察棉织物的表面形貌和P(St-HEA)结构色光子晶体的排列状况,应用三维视频显微镜观察棉织物的表面形貌及光子晶体结构色,应用紫外-可见分光光度计观测光子晶体结构色的反射率曲线,应用数码相机在D65标准光源箱下拍摄光子晶体结构色,应用多角度分光光度计表征光子晶体结构色的虹彩现象。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合反应参数对P(St-HEA)胶体微球粒径及其分布的影响

P(St-HEA)胶体微球的粒径主要取决于参加无皂乳液聚合反应的单体以及引发剂的用量,因此,本节分别研究了苯乙烯(St)、丙烯酸羟乙酯(HEA)和过硫酸铵(APS)的用量对P(St-HEA)胶体微球粒径及其分布的影响,结果如图1—图3所示。

图1显示了St用量对P(St-HEA)胶体微球粒径及其分布的影响。当单体HEA和引发剂APS的用量不变时,随着St的用量从75.0 g/L增加到125.0 g/L,胶体微球的平均粒径从280.0 nm逐渐减少至189.8 nm。这是因为在聚合体系中单体HEA含有一OH的分子链段的数量保持不变,而来自苯乙烯中的一C=C—数量不断增加,使得—C=C—与反应的分子链段数目减少,反应速率增大,聚合物含量降低,胶体微球的壳层厚度减小。同时,一部分带有一C=C—的St和带—OH的HEA在胶体微球内会以“均相沉淀成核”的机理共聚,随着胶体微球数量的增加,St会在微球内变小,空间位阻效应增强,P(St-HEA)胶体微球的粒径则会变小<sup>[15]</sup>。此外,随着St量的增加,在一定的范围内,胶体微球的单分散指数(PDI)普遍小于0.08,表明微

球稳定性和单分散性良好。已有众多研究<sup>[16-17]</sup>表明 PDI 不超过 0.08 的胶体微球较适合于构造生色效果优良的光子晶体结构。

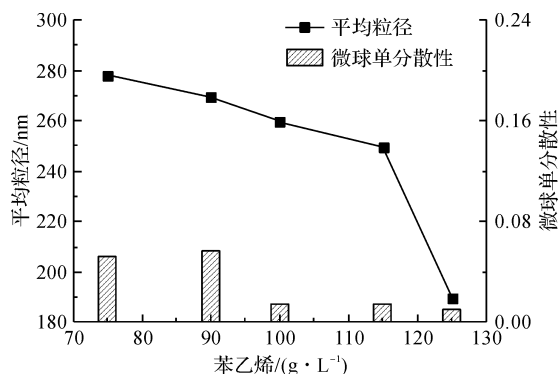


图1 St用量对 P(St-HEA)胶体微球粒径及其分布影响曲线图

图2显示了 HEA 用量对 P(St-HEA)胶体微球粒径及其分布的影响。当单体 St 和引发剂 APS 的用量不变时,HEA 的用量从 10.0 g/L 增加到 20.0 g/L,微球的平均粒径从 189.8 nm 增加到 280.3 nm。HEA 是一种亲水性较强的功能单体,增加 HEA 用量加大了其参与聚合反应的几率,体系中聚合物含量就会增加,在相界面上形成的一 OH 与水相中的水分子之间形成的水化层也会变厚,胶体微球的壳层厚度增加,微球粒径变大<sup>[18-19]</sup>。另外,随着 HEA 用量从 10.0 g/L 增加至 20.0 g/L,胶体微球的单分指数普遍小于 0.08 说明制备所得 P(St-HEA)胶体微球在乳液内分布均匀,适宜于后续自组装构造结构色光子晶体。

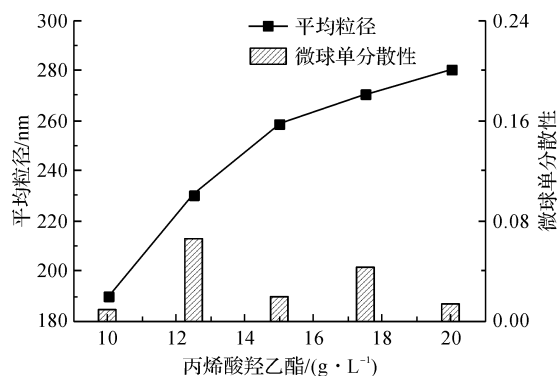


图2 HEA 用量对 P(St-HEA)胶体微球粒径及其分布影响曲线图

图3为引发剂 APS 用量对 P(St-HEA)胶体微球粒径及其分布的影响。当单体 St 和 HEA 的用量不变时,APS 的用量从 0.5 g/L 增加到 1.5 g/L,微球的平均粒径从 189.8 nm 逐渐增至 308.4 nm。这是由于随着 APS 用量的增加,自由基的数量也随之增加,聚合物微球不断地在水相中生成且分子质

量也不断增大,同时体系中离子强度也增大,胶体微球之间的静电力变弱,聚合体系稳定性变差,微球之间更易发生聚合形成稳定性较好、粒径更大的胶体微球<sup>[20-21]</sup>。同样地,制备所得胶体微球的单分散指数不超过 0.08,说明当 APS 的用量在 0.5~1.5 g/L 内,P(St-HEA)胶体微球具有良好的单分散性,可满足后续规整光子晶体结构的构建。

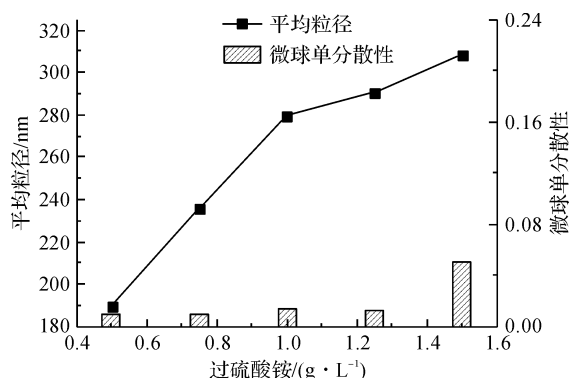


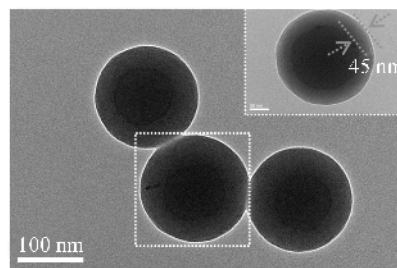
图3 APS 用量对 P(St-HEA)胶体微球粒径及其分布影响曲线图

## 2.2 P(St-HEA)胶体微球的形貌表征

应用 FESEM 和 TEM 观察 P(St-HEA)胶体微球的形貌,如图4所示。P(St-HEA)胶体微球大小均一且球形度良好,特别在 TEM 图像中,可以清晰观察到胶体微球具有明显的核壳结构,壳层厚度大约为 45 nm(插图白色方框)。带有一 OH 的 HEA 亲水性较强,会促使一 OH 存在于 P(St-HEA)胶体微球表面即壳层,而疏水性较强的 PSt 趋向成为核层<sup>[22]</sup>。因此,制备所得 P(St-HEA)微球是以疏水性的 PSt 为核,亲水性的 PHEA 为壳的核壳型纳米微球。



(a)FESEM图像



(b)TEM图像

图4 P(St-HEA)胶体微球 FESEM 和 TEM 图像



由于 P(St-HEA) 胶体微球表面充满—OH 基团,在一定组装条件下可促使光子晶体结构基元中的微球间形成氢键,加强相邻微球之间的联结作用,有助于提高光子晶体结构的稳定性。另外,如图 5 所示,DSC 测试表明 P(St-HEA) 胶体微球分别在 65 °C 和 106 °C 存在两个玻璃化转变温度点。其中,65 °C 对应于 PHEA 的玻璃化转变温度,106 °C 对应于 PSt 的玻璃化转变温度。壳层的玻璃化转变温度低于核层的玻璃化转变温度,这也佐证了所得 P(St-HEA) 胶体微球具有软壳硬核特征。在接近于 PHEA 的玻璃化转变温度下进行自组装,可使微球的 PHEA 壳层变得粘弹,不仅可以显著增强光子晶体内部微球基元之间的粘结性,而且位于光子晶体结构底层的微球也会与棉纤维之间形成粘连。这既保证了 P(St-HEA) 光子晶体结构的稳定性,也提高了光子晶体结构与纺织基底间的结合度。

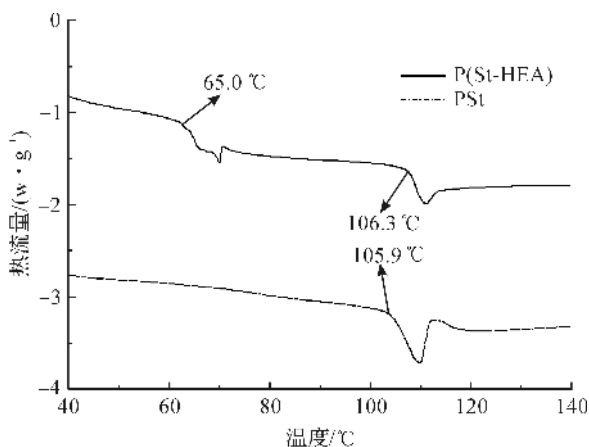


图 5 P(St-HEA)与 PSt 胶体微球玻璃化转变温度曲线图

### 2.3 棉织物上 P(St-HEA)光子晶体的表面形貌

采用 FESEM 观察自组装前后棉织物的表面形貌,如图 6 所示。图 6(a)为 P(St-HEA)胶体微球自组装前的棉织物,可以清晰的观察到棉织物表面粗

糙不平,存在明显的空隙,纱线相互缠绕,纤维表面呈现出明显的“皱纹”;图 6(b)为 P(St-HEA)胶体微球自组装后的棉织物表面,与图 6(a)对比可观察到棉织物表面空隙已被光子晶体结构覆盖,放大后可在纤维表面观察到明显的微球聚集体(插图所示)。

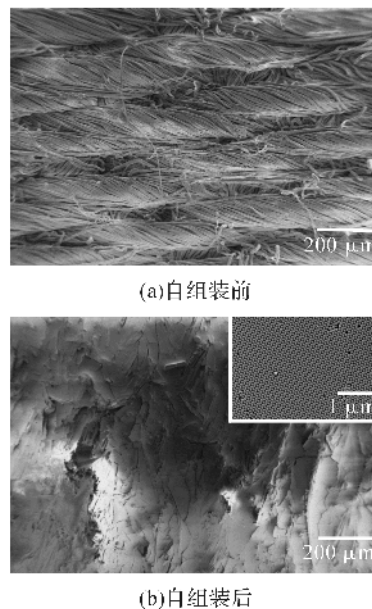


图 6 P(St-HEA)胶体微球自组装前后棉织物的 FESEM 照片

图 7 显示了不同粒径 P(St-HEA)胶体微球在棉织物上垂直沉积自组装光子晶体的排列状况。图 7(a)~(e)所示,光子晶体结构中不同粒径胶体微球在大范围内均规整有序,呈现正六边形排列。另外,图 7(f)所示白色线条可见,胶体微球存在四边形和六边形两种排列,且四边形与六边形紧靠。根据已有研究<sup>[8]</sup>,呈现这种排列结构的光子晶体为三维面心立方(FCC)结构,其中,四边形排列为 FCC 结构中的{100}晶面,而六边形排列则是{111}晶面,FCC 结构已被证明在热力学上具有较高的稳定性。

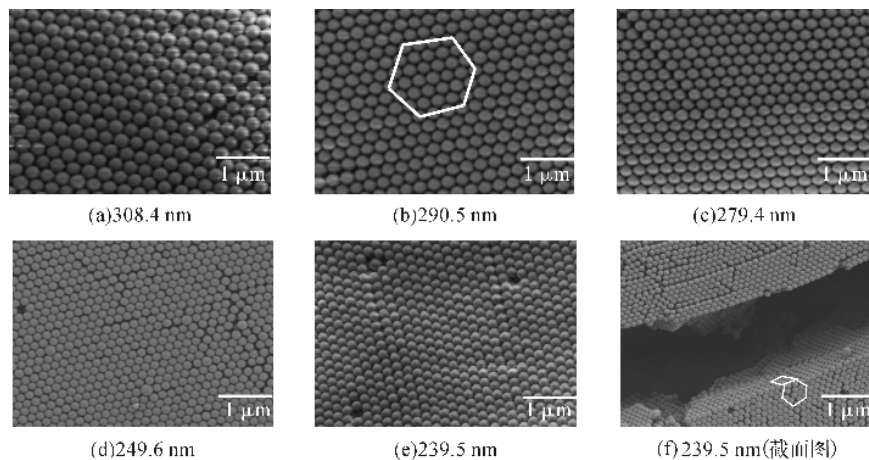


图 7 棉织物上不同粒径 P(St-HEA)光子晶体的 FESEM 图

## 2.4 棉织物上 P(St-HEA)光子晶体的结构色

棉织物上 P(St-HEA)胶体微球光子晶体结构色 3D 视频显微形貌图与数码照片如图 8 所示,从图中可见,不同粒径 P(St-HEA)胶体微球在棉织物上自组装构建的光子晶体结构色鲜艳明亮、呈色均匀。根据修正的布拉格衍射公式<sup>[8]</sup>可知,决定光子

晶体结构色的主要因素有晶面间距、平均折光指数及入射角。其中,光子晶体的晶面间距与胶体微球的粒径成正比。在其他因素保持不变的情况下,不同粒径胶体微球自组装所得的光子晶体结构色不同,随着胶体微球粒径的增大,结构色的最大吸收波长向长波方向移动,结构色发生红移。

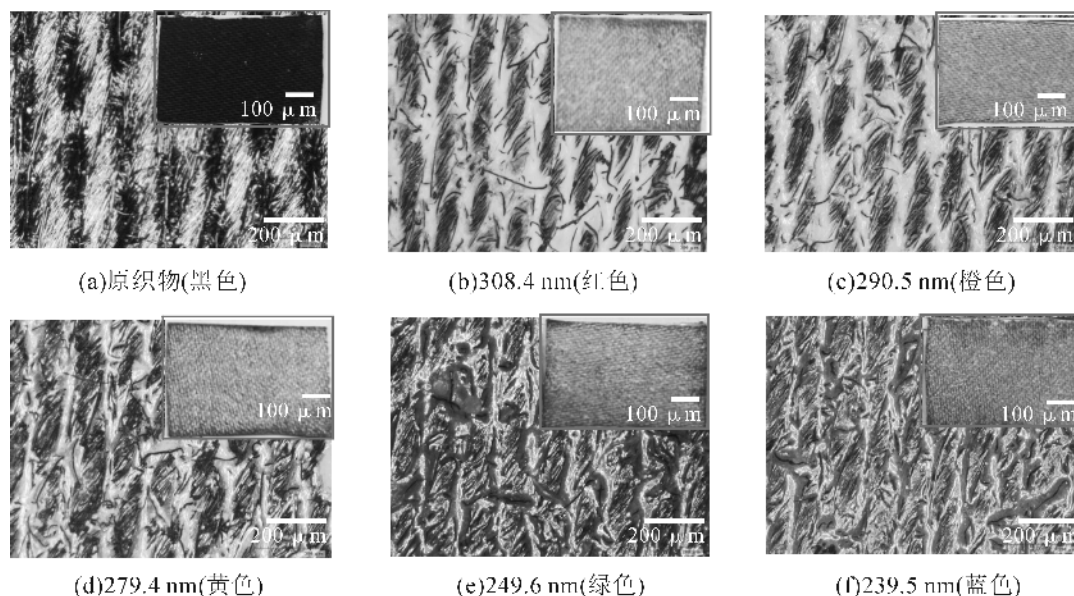


图 8 棉织物上 P(St-HEA)胶体微球光子晶体结构色 3D 视频显微形貌图与数码照片(插图)

图 9 是图 8 中样品对应的反射率曲线,随着 P(St-HEA)胶体微球粒径从 189.8 nm 增至 308.4 nm,波峰对应的最大波长即光子禁带的位置从 480.5 nm 红移到 650.8 nm,符合修正的布拉格衍射定律。而且,反射率峰值较高且峰宽较窄,表明结构色光子晶体会呈现鲜亮的色彩,与图 8 结果吻合。

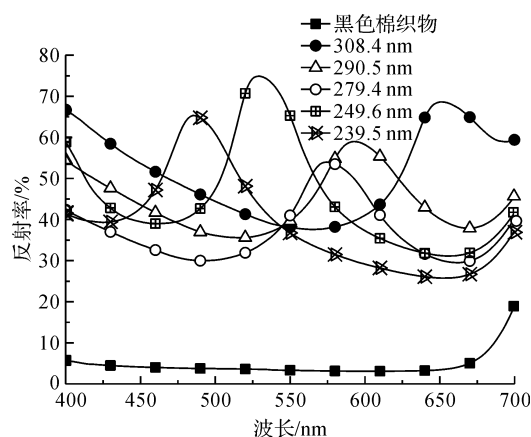


图 9 棉织物上 P(St-HEA)光子晶体结构色对应的反射率曲线

为了定量表征光子晶体结构色在特定角度下的虹彩现象,以图 8(e)样为样品,采用多角度分光光度计分别在 45°、15°光源下以镜面反射为基准测定偏移八个角度下的虹彩现象及对应的反射率曲线

(如图 10 所示)。从图 10(a)可见,在 45°光源下,观察角度由 -15°增加到 45°时,光子晶体结构色由蓝色变化为暗绿色,明显发生红移;观察角度由 75°变化为 110°时,结构色由黑色变化为浅灰色,明显发生蓝移;在 15°光源下,观察角度由 -15°变化为 15°时,结构色由绿色变化为浅黄色,明显发生红移。由图 10(b)~(c)可知,在 45°光源下观察角度由 15°变化到 45°,其反射率曲线波峰对应的波长即光子禁带向长波方向偏移;观察角度由 75°变化为 110°时,其光子禁带向短波方向偏移;在 15°光源下,观察角度由 -15°变化为 15°时,其光子禁带向长波方向偏移,进一步验证了图 10(a)的现象。

## 3 结论

本文以制备得到的 P(St-HEA)胶体微球为结构基元,应用垂直沉积法在棉织物上构造 P(St-HEA)结构色光子晶体,所得具体结论如下:

a) 采用无皂乳液聚合,通过改变单体 St 和 HEA 及引发剂 APS 的用量,可制备得到一系列粒径可控、单分散性优良且球形度较好的 P(St-HEA)胶体微球,其呈现典型的软壳-硬核型结构,其中,疏水性的 PS<sub>t</sub> 层主要位于核层,带有一 OH 的亲水性 PHEA 层主要位于壳层。

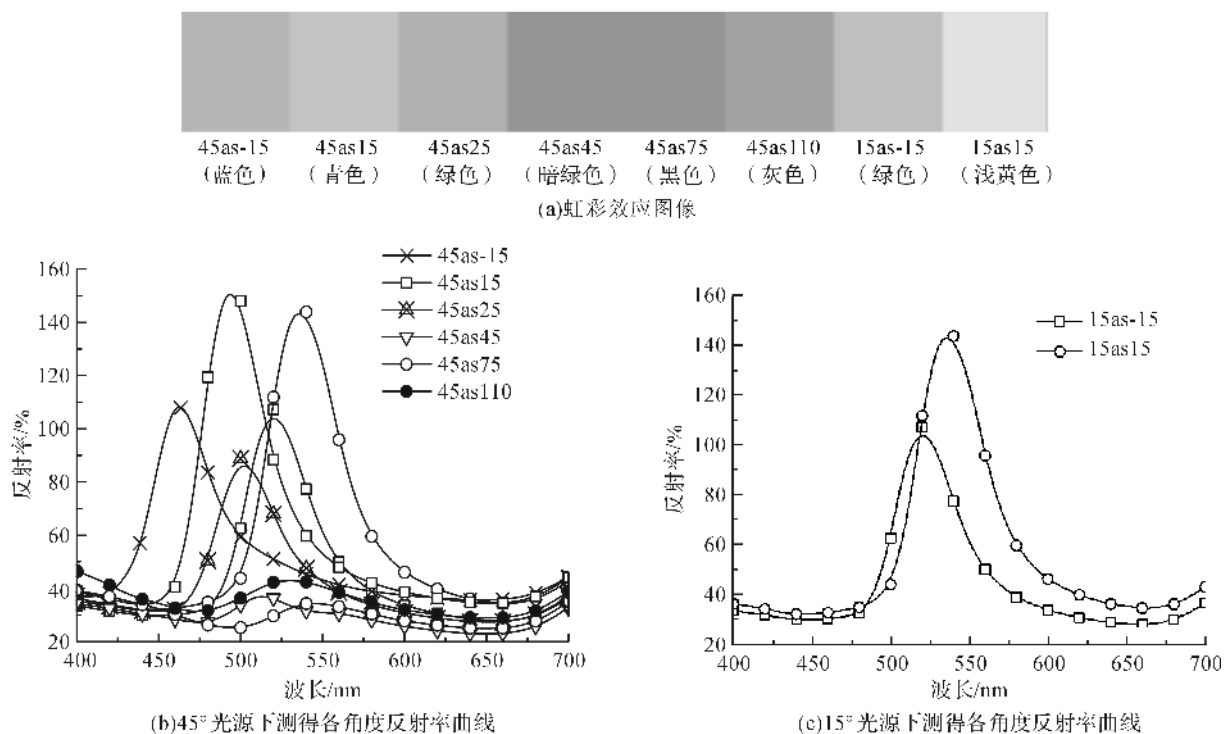


图 10 多角度分光光度仪测得棉织物上 P(St-HEA)光子晶体结构色的虹彩效应图像及对应的反射率曲线

b) 以不同粒径的 P(St-HEA)胶体微球为结构单元,应用垂直沉积法,可在棉织物上自组装构造 FCC 结构的 P(St-HEA)光子晶体,所得仿生结构色明亮艳丽,具有明显的虹彩现象。

#### 参考文献:

- [1] 张骞,袁伟,周宁,等. 结构生色及其染整应用前景(一)[J]. 印染,2012,38(13):44-47.
- [2] Lai C F, Wang Y C, Hsu H C. High transparency in the structural color resin films through quasi-amorphous arrays of colloidal silica nanospheres [J]. Journal of Materials Chemistry C,2015,4(2):398-406.
- [3] 何瑾馨. 染料化学[M]. 北京:中国纺织出版社,2009.
- [4] 宋心远,沈煜如. 结构生色和纺织品生态着色(三)[J]. 上海染料,2005,33(1):1-6.
- [5] 李乙洲. 生物结构色及人工构色研究[D]. 上海:复旦大学,2005.
- [6] 张克勤,袁伟,张骞. 光子晶体的结构色[J]. 功能信息材料,2010,7(5/6):39-44.
- [7] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Physical Review Letters, 1987,58(20):2059-2062.
- [8] Liu G, Zhou L, Wu Y, et al. Optical properties of three-dimensional P(St-MAA) photonic crystals on polyester fabrics[J]. Optical Materials,2015,42:72-79.
- [9] Kinoshita S, Yoshioka S, Miyazaki J. Physics of structural colors[J]. Reports on Progress in Physics,2008,71(7):

175-180.

- [10] Ding H, Liu C, Ye B, et al. Free-standing photonic crystal films with gradient structural colors[J]. Acs Applied Materials & Interfaces,2016,8(11):6796-6801.
- [11] Zhao Y, Xie Z, Gu H, et al. Bio-inspired variable structural color materials[J]. Chemical Society Reviews, 2012,41(8):3297-3317.
- [12] 李义臣,刘国金,邵建中,等. 二氧化硅/聚甲基丙烯酸甲酯光子晶体在涤纶织物上的结构生色[J]. 纺织学报,2016,37(10):62-67.
- [13] 周岚,丁姣,吴玉江,等. SiO<sub>2</sub> 胶体微球在真丝织物上的垂直沉积自组装研究[J]. 丝绸,2016,53(5):1-5.
- [14] Von F G, Kitaev V, Lotsch B V, et al. Bottom-up assembly of photonic crystals[J]. Chemical Society Reviews,2013,42(7):2528-2554.
- [15] Deng W, Li R, Zhang M, et al. Influences of MAA on the porous morphology of P(St-MAA) latex particles produced by batch soap-free emulsion polymerization followed by stepwise alkali/acid post-treatment [J]. Journal of Colloid & Interface Science,2010,349(1):122-126.
- [16] Jiang P, Bertong J F, Hwang K S, et al. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness[J]. Chemistry of Materials,1999,11(8):2132-2140.
- [17] Wang X D, Shen Z X, Sang T, et al. Preparation of spherical silica particles by St<sup>+</sup> ber process with high

- concentration of tetra-ethyl-orthosilicate[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2010, 341(1): 23-29.
- [18] 刘宇君, 段晋星. 甲醇存在下 St-BA-HEA 体系的无皂乳液聚合研究[J]. 化学工业与工程, 2001, 18(5): 249-254.
- [19] 陈朝霞, 张玉红, 段兰兰, 等. 溶剂响应性 P(St-BA-AA) 微球的制备及表征[J]. 粘接, 2015(5): 43-46.
- [20] Rusen E, Mocanu A, Corobea C, et al. Obtaining of monodisperse particles through soap-free polymerization in the presence of C 60 [J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2010, 355(1/2/3): 23-28.
- [21] 朱世雄, 杜金环. 无乳化剂乳液聚合法合成单分散大粒径高分子微球的研究[J]. 高分子学报, 1998, 1(1): 118-123.
- [22] Liu G, Zhou L, Zhang G, et al. Fabrication of patterned photonic crystals with brilliant structural colors on fabric substrates using ink-jet printing technology[J]. Materials & Design, 2017, 114: 10-17.

## Preparation of structural color film of P(St-HEA) photonic crystals on cotton fabrics

GUO Yong, ZHOU Lan, SHAO Jianzhong, LIU Guojin

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The P (St-HEA) colloidal microspheres were prepared by soap-free emulsion copolymerization, in which styrene (St) and hydroxyethyl acrylate (HEA) as monomers, and ammonium persulfate (APS) as an initiator. The structure of P(St-HEA) biomimetic photonic crystal on pure cotton fabrics was fabricated by vertical deposition self-assembly with P(St-HEA) microspheres. The particle sizes and monodisperse properties and morphology structure of the prepared microspheres were tested and observed by Malvin dynamic particle size tester, FESEM and TEM, respectively. The microstructure of P(St-HEA) photonic crystal on cotton fabrics was observed by FESEM. Moreover, the color effect, reflectivity and iridescent phenomenon of P(St-HEA) photonic crystal structure on cotton fabrics surface were observed and tested by 3D Video microscope, UV-Vis spectrophotometer and Multi-angle spectrophotometer. The results showed that: with the decrease of St, increase of HEA or increase of APS, the particle sizes of P(St-HEA) colloidal microspheres monotonously increased. The prepared P(St-HEA) colloid microspheres were well distributed and spherical, showing a typical hard-core-soft shell structure. The P(St-HEA) photonic crystal presents a three-dimensional face centered cubic (FCC) structure on cotton fabrics, in which the microspheres were arranged orderly. After the self-assembly, the cotton fabrics presented bright and uniform structural colors with distinct iridescent phenomenon.

**Key words:** P(St-HEA) colloidal microspheres; photonic crystal; structural color; vertical deposition; cotton fabrics

(责任编辑: 唐志荣)