



光子晶体结构生色纺织品的快速制备及其性能表征

高雅芳^a, 张耘箫^a, 刘国金^a, 周 岚^b, 柴丽琴^b, 邵建中^b, 陈建勇^b

(浙江理工大学, a.浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室; b.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 以聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(P(St-MAA))胶体微球为结构基元, 利用喷涂法在黑色涤纶织物上快速制备光子晶体结构生色薄膜。通过控制预组装液质量浓度和喷涂距离, 优化喷涂工艺参数, 揭示胶体微球自组装过程中结构色相变化的机制, 并分析制备所得光子晶体的光学性能。结果表明: 采用喷涂法制备光子晶体时, 设定预组装液质量浓度为 30.0%, 喷涂距离为 20 cm 时, 烘干时间为 1 min, 可在织物表面快速得到明亮鲜艳的光子晶体结构色; 喷涂于织物表面的胶体微球在自组装过程中产生的一系列色彩变化, 是由晶体中晶格间距不断缩小和晶体有效折射率降低共同引起的; 喷涂不同粒径胶体微球自组装所得光子晶体均呈现出鲜艳的结构色效果, 不同观察角度下结构色色相不同, 表现出明显的虹彩现象。研究结果可为纺织品上快速制备仿生结构色提供理论依据。

关键词: 涤纶; 胶体微球; 喷涂; 光子晶体; 结构色

中图分类号: TS195.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)03-0157-07

Rapid preparation and characterization of chromogenic textiles with photonic crystal structure

GAO Yafang^a, ZHANG Yunxiao^a, LIU Guojin^a, ZHAO Lan^b, CHAI Liqin^b, SHAO Jianzhong^b, CHEN Jianyong^b

(a. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology;

b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,

Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Chromogenic films with photonic crystal structure were rapidly prepared by spraying on black polyester fabrics with poly(styrene-methacrylic acid) (P(St-MAA)) colloidal microspheres as the structural motif. The parameters of spraying process were optimized, the mechanism of hue change of structural color during the self-assembly of colloidal microspheres was revealed, and the optical properties of the resulting photonic crystals were analyzed by controlling the mass concentration and spraying distance of the pre-assembly solution. The results indicated that when spraying method was used to prepare photonic crystals, the mass concentration of the pre-assembly solution was 30.0%, the spraying distance was 20 cm and the drying time was 1 min, bright photonic crystal structural color could be quickly obtained on the fabric surface. A series of color changes during the self-assembly of colloidal microspheres sprayed on the fabric surface were caused by the continuous reduction of lattice spacing in crystals and the decrease of effective refractive index of crystals. The photonic crystals obtained by the self-assembly of colloidal microspheres with different particle sizes showed bright structural colors, but the hues of structural colors were different under different viewing angles, which demonstrated an obvious iridescent

收稿日期: 2020-12-28 网络出版日期: 2021-02-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(52003242, 51773181); 浙江省自然科学基金项目(LQ19E030022, LY20E030006); 浙江理工大学科研

启动基金项目(18012212-Y, 19012134-Y)

作者简介: 高雅芳(1995-), 女, 浙江绍兴人, 硕士研究生, 主要从事光子晶体结构生色方面的研究。

通信作者: 刘国金, E-mail: guojin900618@163.com

phenomenon. These results can provide a reference for the rapid preparation of biomimetic structural colors on textiles.

Key words: polyester; colloidal microsphere; spraying; photonic crystal; structural colors

0 引言

二十世纪八十年代, Yablonovitch^[1]首次提出了光子晶体的概念, 自此光子晶体材料备受研究者们关注。光子晶体在空间上由不同折射率材料按周期性规律排布, 当光进入到光子晶体结构中时受到布拉格衍射效应的调制作用形成能带, 能带与能带之间会形成某一频率范围的光子带隙^[2]。当光子带隙频率处于可见光范围内时, 某一特定频率的光在照射至光子晶体结构时将不能通过带隙继续传播, 从而被选择性反射, 在晶体表面发生衍射现象, 最终形成结构色效果^[3]。光子晶体依靠自身结构而产生结构色效果, 是一种物理生色方式, 避免了因传统染色方式带来的严重水污染, 是实现纺织着色的一种新型方式^[4]。

胶体微球自组装法具有操作简单、可实施性好等优点, 是最广泛用于制备光子晶体的方法, 主要包括重力沉降法、垂直沉降法、离心沉积法、电泳沉积法等^[5-8]。然而, 以上常规胶体微球自组装法普遍存在效率低、耗时长等缺点, 这极大地抑制了光子晶体结构色在纺织领域的应用。因此, 迫切需要开发一种实用性强、效率高、适用于制备性能良好的光子晶体生色结构的胶体微球自组装法。喷涂法作为工业生产中的一种常用方法, 其操作简单、效率高、成本低, 能够在平面和曲面上实现材料的大面积快速成型。当前, 利用喷涂法在纺织品表面构建光子晶体结构生色薄膜的研究屈指可数。其中, 中科院的崔丽影^[9]利用喷涂法在不同类型硬质基材上经喷涂法制备了色彩鲜艳的光子晶体结构生色薄膜, 为喷涂法快速制备结构色提供了策略支撑。若能将喷涂法与胶体微球自组装法相结合, 将有望开辟一种大面积、快速高效制备光子晶体的途径, 有助于推动光子晶体结构色的实际应用。

本文以黑色涤纶织物为基底, 以聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(P(St-MAA))胶体微球为结构基元, 通过喷涂法制备具有虹彩效应的光子晶体结构色薄膜。通过优化 P(St-MAA)微球预组装液质量浓度和喷涂距离, 探讨喷涂参数对光子晶体及其结构色的影响, 探究自组装过程中结构色变化机制并

分析光子晶体的光学性能。本文的研究结果将为纺织品上快速制备仿生结构色提供理论依据和实践基础。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

苯乙烯(St, 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司); 甲基丙烯酸(MAA, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 过硫酸铵(APS, 分析纯, 无锡市展望化工试剂有限公司); 去离子水(电导率大于 $18\text{ M}\Omega/\text{cm}$, 实验室自制); 黑色涤纶布(平纹, $64.9\text{ g}/\text{m}^2$, 自主织造所得)。

1.2 P(St-MAA)胶体微球的制备

采用无皂乳液聚合法制备 P(St-MAA)胶体微球, 具体方法参考文献^[10]。将 St(192 mmol)和 MAA(23 mmol)分散在 185 mL 去离子水中, 随后转移到配有回流冷凝管的四颈烧瓶中, 通入氮气并搅拌, 设定搅拌速度为 $300\text{ r}/\text{min}$ 。将 0.1 g APS 溶于 15 mL 去离子水中, 待温度逐步上升并稳定至 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 时加入到聚合体系中, 反应 8 h 后即可得到微球粒径为 260 nm 的单分散 P(St-MAA)胶体微球。通过改变聚合反应参数, 可以得到不同粒径的胶体微球。

1.3 预组装液的制备

将 P(St-MAA)胶体微球悬浮液在室温下进行离心以制备预组装液, 取 30 mL 微球悬浮液置于离心管中, 设置离心机(TG18G, 盐城市凯特实验仪器有限公司)转速为 $9000\text{ r}/\text{min}$, 离心时间为 30 min 。待离心结束后取出上层清液将质量浓度调至特定浓度, 即可得到预组装液。预组装液的黏度为 $6.1\sim 6.7\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 由旋转黏度计(NDJ-9S, 上海平轩科技仪器有限公司)测得。

1.4 纺织品表面光子晶体结构的快速制备

将制得的预组装液放入连有空气压缩器的喷枪中对涤纶织物进行喷涂, 设定压缩机施加压力为 50 PSI , 喷枪口径为 0.5 mm , 喷射速率为 $3.5\text{ m}/\text{min}$ 。喷涂后的织物置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中 1 min 后烘干。图 1 为喷涂法在纺织品上制备光子晶体生色结构的流程示意图。

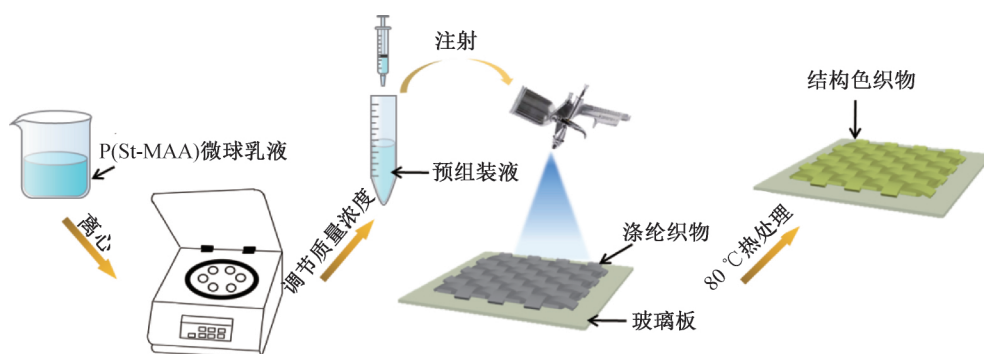


图1 在纺织品上喷涂胶体微球制备光子晶体结构色的流程示意

1.5 测试与表征

通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, ALTRA55, 德国蔡司公司)观察织物表面P(St-MAA)光子晶体的排列状况;用三维(3D)视频显微镜(KH-7700, 日本浩视有限公司)观察织物表面光子晶体薄膜颜色的分布均匀性;在400~800 nm的可见光范围内,用UV-Vis分光计(Lambda 900, 美国珀金埃尔默公司)测试涤纶织物上结构色的反射率曲线;利用数码相机(EOS600D, 日本佳能集团)拍摄织物表面所得结构色的照片;采用多角度分光光度计(MA98, X-Rite, USA)表征织物表面所得结构色的虹彩现象。

2 结果与讨论

2.1 喷涂工艺优化

通过离心的方式制备预组装液,然后将其作为喷涂液进行结构色的喷涂制备。P(St-MAA)微球在离心力驱动下由随机分布逐渐聚集结晶,进而达到预组装的效果^[12]。预组装液质量浓度对织物表面光子晶体结构色的影响如图2和图3。图2为不同质量浓度预组装液喷涂在黑色涤纶织物上的3D视频显微镜图像,可以清楚地观察到,随质量浓度的增加,结构色先逐渐变得明亮,随后变得暗淡。当质量浓度小于30.0%时,织物底色明显,而随着预组装液质量浓度的不断增大,织物表面的结构色开始显现出来。当预组装液的质量浓度在30.0%时,呈现的结构色最为明亮和鲜艳;而当质量浓度为50.0%时,织物表面结构色却变得暗淡,如图2(f)所示。图3为不同质量浓度预组装液组装后的紫外反射率曲线。从图3中可以看出,反射峰位于550~575 nm,与3D显微镜观察到的颜色的色相保持一致;当质量浓度为30.0%时,反射峰最高,带隙容量最深,而随着预组装液质量浓度继续增大到50.0%时,反射峰出现了明显的下降与变宽,预示着结构色效果较差。

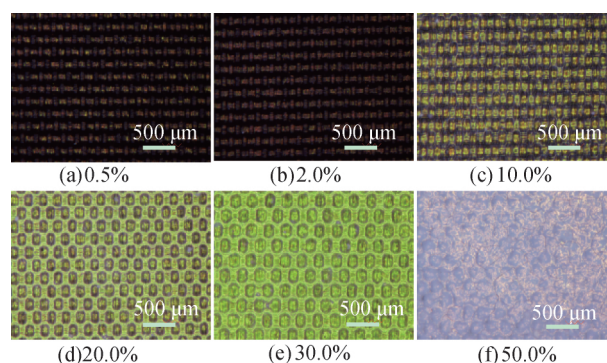


图2 不同质量浓度预组装液喷涂在涤纶织物上的三维视频显微镜图

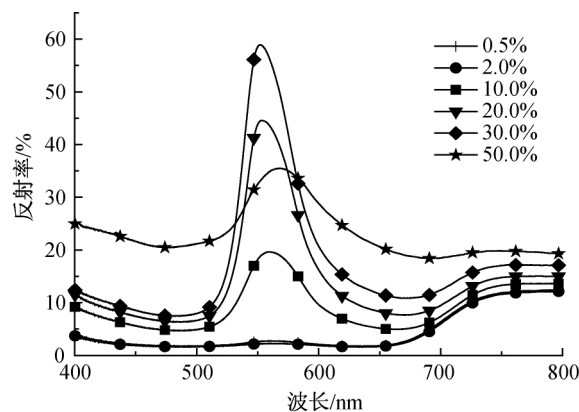


图3 不同质量浓度预组装液喷涂在涤纶织物上的反射曲线

图4显示了将不同质量浓度预组装液喷涂在涤纶织物上制备所得光子晶体结构的FESEM图像。从图4中可以明显看出,在质量浓度低于2.0%时,微球存在于纤维与纤维空隙间,织物基底裸露可见,而随着质量浓度超过10.0%,微球逐渐将基底覆盖,特别在预组装液质量浓度为30.0%时,P(St-MAA)胶体微球在织物上排列最为规整;当质量浓度继续增大到50.0%时,织物表面的光子晶体膜出现了明显的大裂纹,微球出现了明显的团聚,其原因可能是当预组装液质量浓度过高时,预组装液黏度急剧增大,微球在预组装

液中的布朗运动受到限制,当预组装液以液滴形式从喷嘴喷出时来不及分散开来,只得以聚集的形式存在。光子晶体晶体结构越排列越规整,呈现出的结构色效果就越好^[13]。这表明当预组装液质量浓度为 30.0% 时,可以得到效果良好的光子晶体结构色,与图 2 的结果相吻合。基于以上分析,当预组装液质量浓度为 30.0% 时,通过喷涂法可制备得到颜色明亮、艳丽的光子晶体结构生色纺织品。

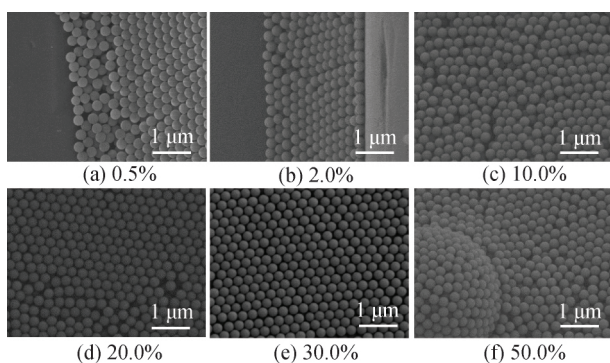


图 4 不同质量浓度预组装液喷涂在涤纶织物上制备所得光子晶体结构的 FESEM 图像

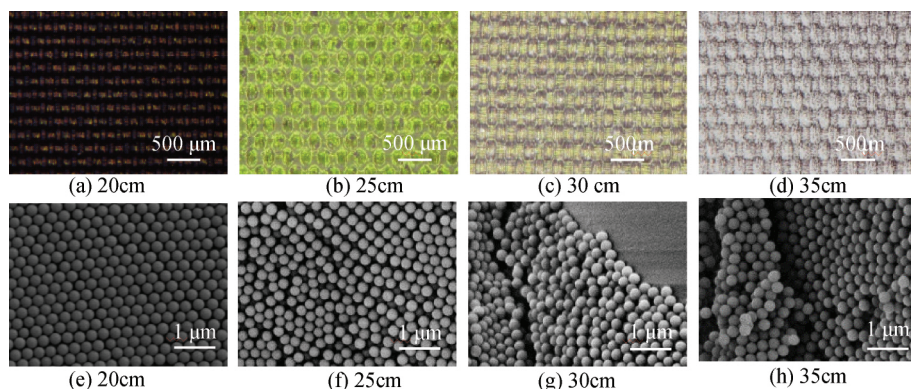


图 5 不同距离喷涂在涤纶织物上的三维视频显微镜图(a—d)和 FESEM 图像(e—h)

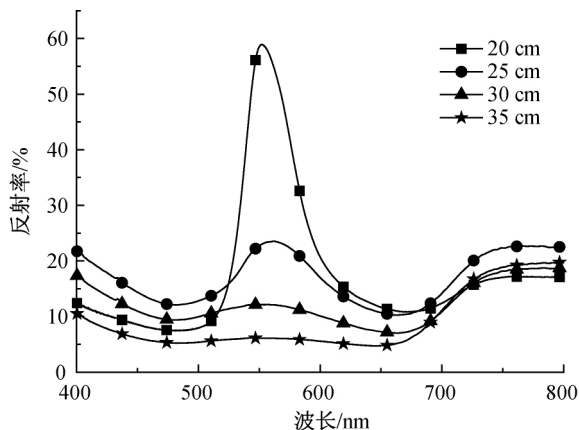


图 6 不同距离喷涂在涤纶织物上所得结构色的反射率曲线

除预组装液质量浓度以外,喷口与织物基底之间的距离也会对光子晶体结构色产生影响。图 5 为当预组装液质量浓度为 30.0% 时,不同距离下喷涂预组装液于涤纶织物上形成的光子晶体结构色的三维视频显微镜图和 FESEM 图像。从图 5 中可以发现,随着喷涂距离的不断增加,织物表面呈现的颜色越来越白,承载有 P(St-MAA) 胶体微球的小液滴随机附着在织物表面,造成微球局部附着且排列杂乱无序,结果分别如图 5(c)、图 5(d)、图 5(g) 和图 5(h) 所示。当喷射距离为 20 cm 时,由于不完全干燥,预组装液的喷射会在织物表面形成一层薄薄的液体层,在瞬态加热时,由于毛细力,胶体微粒在水溶液蒸发过程中沉积到织物上,形成有序的光子晶体结构,结构色也较为鲜艳,如图 5(a) 和图 5(e) 所示。图 6 为不同距离喷涂在织物上所得结构色的反射率曲线图。从图 6 中可以观察到,当喷涂距离为 20 cm 时,反射峰峰值强度达到 58.9%;而当喷涂距离为 25 cm 时,结构色效果变差,反射强度下降,峰值仅为 23.5%。进一步随着喷涂距离继续增加,结构色逐渐灰暗且反射率曲线在 550~575 nm 区间逐渐趋于平缓。

2.2 胶体微球自组装过程中结构色变化的机制

在喷射胶体微球预组装液时,空气的快速流动使得预组装液适当雾化且加速了水蒸发速率,这使胶体光子晶体的构筑时间大大缩短。图 7 为不同烘干时间下涤纶织物表面结构色色相的变化过程。图 7 显示,在喷涂结束时,织物表面呈现红色;当烘干时间增加至 30 s 时,结构色出现大面积草绿色,局部红色;随着烘干时间的延长至 1 min,织物表面的结构色已全部转变为草绿色,继续增加烘干时间至 2 min,结构色色相保持不变,以上结果说明经过 1 min 便可在涤纶织物上获得光子晶体结构色。

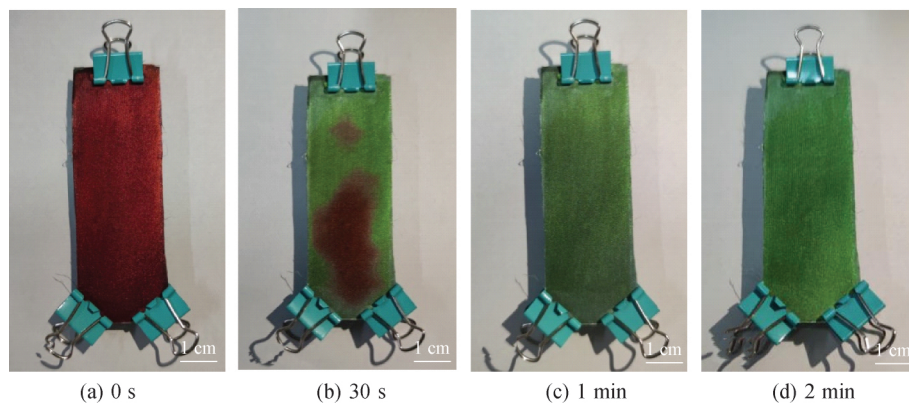


图7 不同烘干时间下 P(St-MAA)微球在涤纶织物上的结构色变化过程(烘干温度为 80 °C)

P(St-MAA)微球经喷涂后在涤纶织物上自组建构光子晶体,其结构色出现一系列色相变化,可由布拉格衍射定律来解释。依据布拉格衍射方程^[14-15]:

$$\lambda = \frac{2d_{hkl}}{m}(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta)^{1/2}$$

可得,当观察角 θ 固定时,结构颜色取决于晶面间距 d_{hkl} 以及晶体结构的有效折射率 n_{eff} 。对于纳米微球组成的蛋白石光子晶体而言,有效折射率^[16]可表示为:

$$n_{\text{eff}} = n_p^2 v_p + n_t^2 v_t = 0.74n_p^2 + 0.26n_t^2,$$

通常,纳米微球所占的体积分数 v_p 和填充介质所占的体积分数 v_t 分别为74%和26%, n_p 和 n_t 分别表

示纳米微球和填充介质的折射率。刚喷涂时,P(St-MAA)微球之间填充介质为水($n_t = 1.33$),当体系中的水分完全蒸发后,填充介质变为空气($n_t = 1.00$),有效折射率 n_{eff} 在逐渐下降;同时随组装液蒸发,P(St-MAA)微球之间不断靠近,逐渐形成致密的胶体晶体结构,晶面间距 d_{hkl} 不断缩小。基于 n_{eff} 的下降和 d_{hkl} 的缩小, λ 将不断减小,由此说明结构色色相由长波长向短波长方向移动。根据以上分析,喷涂法在涤纶织物上制备光子晶体结构过程中结构色色相变化情况可用图8描述,其中 d 为相邻两行微球间的距离,与晶体的晶面间距 d_{hkl} 成正比。

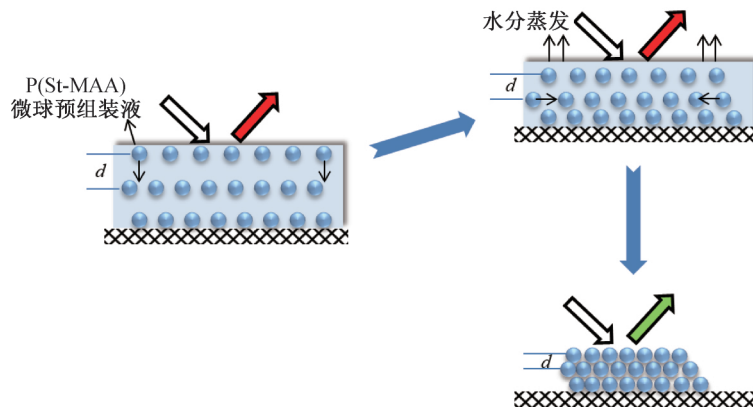


图8 光子晶体结构色变化过程示意

2.3 光子晶体的光学性能研究

图9(a)为喷涂 P(St-MAA)微球预组装液在织物上制备所得光子晶体结构色的反射率曲线图,从中可以看出,4种粒径(285、260、240 nm和232 nm)胶体微球喷涂在织物上形成的结构色反射峰突出,分别在波长为610、552、526 nm和477 nm处达到峰值,反射率强度在50%~60%区间内,表明喷涂法制备的光子晶体结构色鲜艳、明亮且较为均匀。

将织物上结构色的反射峰被转换为国际照明委员会(CIE)的三刺激值,即相应的色度图,结果如图9(b)所示,其中 T_c 为光源色温。从图9(b)中可以看出,4种不同粒径的胶体微球形成的结构色在CIE色度图中对应的颜色分别为橙红色、黄绿色、绿色和蓝色四种较为明亮的色彩,与图9(a)中的反射率曲线峰值有较好的吻合性。以上结果再次表明,通过喷涂法在涤纶织物上形成的光子晶体结构色鲜艳且明亮。

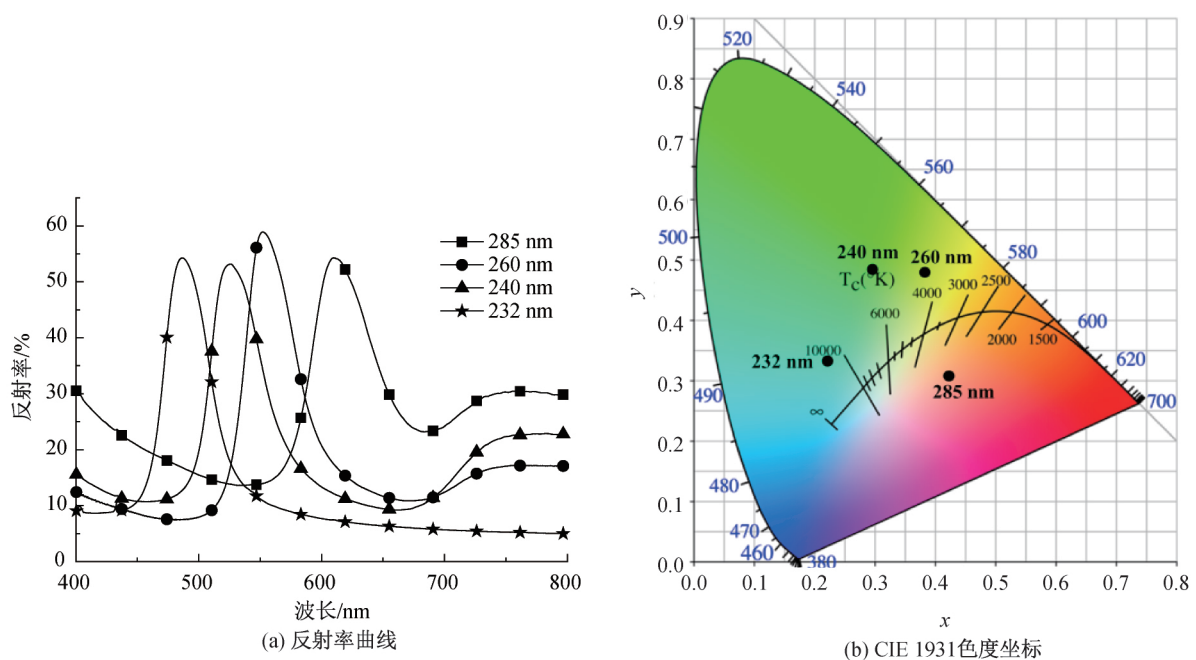


图9 不同粒径 P(St-MAA) 微球形成的光子晶体结构色的反射率曲线和相应的 CIE 1931 色度坐标

图 10 为由喷涂法制备所得的结构色图案。从中可以看出,织物表面色泽明亮生动,不同粒径微球制

备所得光子晶体显现不同色相的结构色,说明通过调控胶体微球的粒径,可实现对结构色色相的调控。

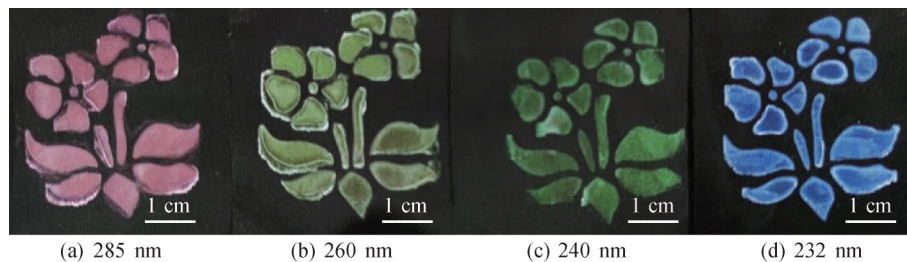
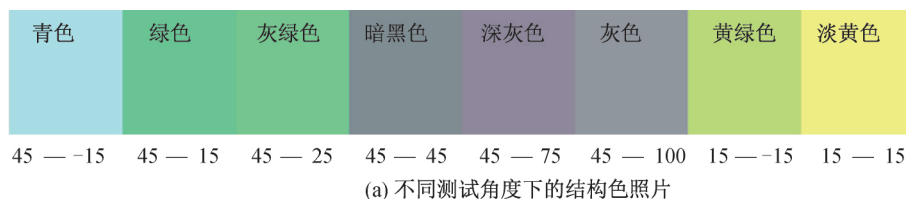


图 10 喷涂不同粒径胶体微球制备所得结构色图案的数码照片

采用多角度分光光度仪来表征涤纶织物上的 P(St-MAA) 光子晶体的结构色,其中微球粒径为 260 nm,结果如图 11 所示。多角度分光光度仪的入射光源分别为 45°和 15°。其中,45—15 表示 45°光源下,与镜面反射线夹角为 15°的角度;15—15 表示 15°光源下,与镜面反射线夹角为 15°的角度;45—15、45—25、45—45、45—75、45—100 和 15—15 可依照上述规律进行类推^[17]。从图 11 中可以观察到,当入射光源相同时,反射率曲线的波长和峰值都随着观察角度而变化,表明所制备的光子晶体的光子带隙可以

通过改变观察角度而移动,即通过喷涂法在涤纶织物表面制备的得到的光子晶体结构色具有明显的虹彩效果。换句话说,通过改变观察角度也可以调控结构色色相。此外,从不同入射光源下的反射率曲线中可以看出,部分曲线的反射率已超过 100%,这显然不同于常规分光光度仪和测配色系统所测数值。实质上,正是结构色的特殊性所造成了这样的现象,可由干涉理论进行解释。根据干涉理论,由周期性光子晶体结构所产生的两束相干光发生干涉后,所形成的颜色的反射率曲线强度范围为 0~400%^[17]。



(a) 不同测试角度下的结构色照片

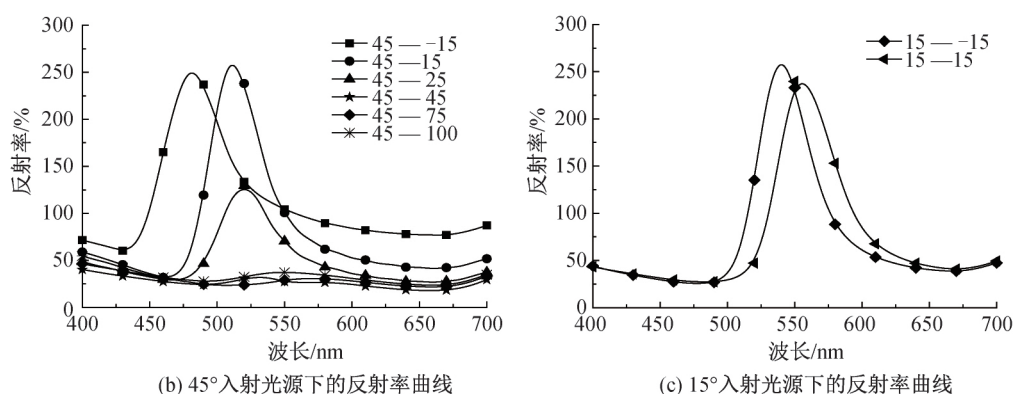


图 11 涤纶织物上 P(St-MAA)光子晶体结构色在不同测试角度下的照片和反射率曲线图

3 结 论

本文采用喷涂法在涤纶织物上构筑光子晶体生色结构,探讨了喷涂工艺对结构色效果的影响,分析喷涂过程中结构色呈色变化机制,并对光子晶体光学性能进行分析,所得主要研究结论如下:

a) 喷涂工艺参数直接影响光子晶体结构和织物表面结构色呈现效果;获得色泽鲜明的结构色的条件为 P(St-MAA)微球预组装液质量浓度为 30.0%,喷涂距离为 20 cm。

b) 80 °C 烘干条件下,喷涂法能于 1 min 内在涤纶织物表面形成结构色,其结构色出现变化过程符合布拉格衍射定律;观察角一定,晶面间距缩小且有效折射率降低,结构色色相发生蓝移。

c) 采用喷涂法在织物上制备光子晶体结构,具有显著的虹彩效应;在保持其他参数不变的情况下,调节微球粒径和观察角度可调控结构色的色相。

参考文献:

- [1] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. Physical Review Letters, 1987, 58(20): 2059-2062.
- [2] Ho K M, Chan C T, Soukoulis C M. Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures [J]. Physical Review Letters, 1990, 65(25): 3152-3155.
- [3] 张克勤, 袁伟, 张骞. 光子晶体的结构色[J]. 功能材料信息, 2010, 7(5): 39-44.
- [4] Zhang Q, Li Q, Yuan W, et al. The mechanism and its application of amorphous photonic crystals with structural color[J]. Materials Review, 2017, 31(1): 43-55.
- [5] Yu J, Lee C H, Kan C W, et al. Fabrication of structural-coloured carbon fabrics by thermal assisted gravity sedimentation method[J]. Nanomaterials, 2020, 10(6): 1133.
- [6] 杜宏艳, 戚宇帆, 吴晨雪, 等. SiO₂ 光子晶体结构色薄膜的制备与光学性能研究[J]. 材料工程, 2019, 47(12): 111-117.
- [7] Gökhan T, Tuğrul G, Mustafa M. Non-iridescent structural colors from uniform-sized SiO₂ colloids [J]. Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications, 2018, 29: 22-29.
- [8] 袁孝飞, 李耀刚, 张青红, 等. P(NIPAM-Co-HEAC)纳米球的制备及其表征[J]. 功能材料, 2015(15): 15153-15156.
- [9] 崔丽影. 胶体光子晶体大面积制备[D]. 北京: 中国科学院化学研究所, 2009: 51-60.
- [10] Zhou L, Liu G J, Wu Y, et al. The synthesis of core-shell monodisperse P(St-MAA) microspheres and fabrication of photonic crystals structure with tunable colors on polyester fabrics[J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(6): 1112-1122.
- [11] Arpiainen S, Jonsson F, Dekker J R. Site-Selective self-assembly of colloidal photonic crystals [J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(8): 1247-1253.
- [12] Wu Y, Liu G J, Li H, et al. Preparation and application of photonic crystal paints with tunable structural colors [J]. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science, 2020, 217(9): 1900539.
- [13] 刘国金, 韩朋帅, 柴丽琴, 等. 涤纶织物上自交联型 P(St-NMA)光子晶体的构筑及其结构稳固性[J]. 纺织学报, 2020, 41(5): 99-104.
- [14] Fudouz, H. Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 275(1): 277-283.
- [15] Waterhouse G I N, Waterland M R. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization [J]. Polyhedron, 2007, 26(2): 356-368.
- [16] 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.
- [17] 刘国金. 纺织基材上纳米微球自组装仿生光子晶体结构生色研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 95-97.

(责任编辑:唐志荣)