



负载色素型胶体微球的结构生色墨水的制备

冯伟^{1a}, 鲁鹏^{1a}, 张星月^{1a}, 李晓雯^{1a}, 刘国金^{1a,1b}, 周岚^{1a,2}

(1.浙江理工大学, a.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; b.浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室, 杭州 310018; 2.浙江省绿色清洁技术及洗涤用品重点实验室, 浙江丽水 323000)

摘要: 为了实现白色纺织基材的结构生色,在不对基材进行底色处理的前提下,利用数码喷印技术将含有色素的胶体微球墨水施加于基材上,经自组装构筑得到光子晶体结构色。采用三步法制备负载色素型胶体微球——分散染料/聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)/聚(苯乙烯-N-羟甲基丙烯酰胺)(分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA)),以其为主要组分并复配添加剂配置成结构生色墨水,将结构生色墨水应用于白色纺织品数码喷墨印花。分析分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA)微球的性能,优化结构生色墨水体系,并将所配墨水在白色纺织品上进行数码喷印。结果表明:负载色素的胶体微球单分散性良好、粒径均一可控、球形度良好,具有良好的稳定性。当微球质量分数为1.5%、pH值为7、表面张力调节剂烯丙醇体积分数为0~0.5%、黏度调节剂聚丙烯酰胺体积分数为0~10.0%时,可制得喷印效果优良的负载色素型结构生色墨水;利用该墨水通过数码喷印可在白色基底的纺织品上制得色彩鲜艳的光子晶体结构色图案。该研究为白色底色纺织基材结构生色光子晶体的构筑提供了理论依据。

关键词: 光子晶体;色素色;负载色素型胶体微球;数码喷印;微球墨水

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2023)07-0420-11

引文格式:冯伟,鲁鹏,张星月,等.负载色素型胶体微球的结构生色墨水的制备[J].浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(4):420-430.

Reference Format: FENG Wei, LU Peng, ZHANG Xingyue, et al. Preparation of structural coloring ink loaded with pigment colloidal microspheres[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(4): 420-430.

Preparation of structural coloring ink loaded with pigment colloidal microspheres

FENG Wei^{1a}, LU Peng^{1a}, ZHANG Xingyue^{1a}, LI Xiaowen^{1a}, LIU Guojin^{1a,1b}, ZHOU Lan^{1a,2}

(1a.MOE Key Laboratory of Advanced Textile Material and Preparation Technology;

1b.Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2.Zhejiang Provincial Key Laboratory of Green Cleaning Technology and Washing Products, Lishui 323000, China)

Abstract: In order to realize the color generation of the white textile substrate, the colloidal crystal ink containing pigment was applied to the substrate by digital jet printing technology without the background treatment of the substrate, and the photonic crystal schemochrome was constructed by self-assembly. The pigment-loaded colloidal microsphere-disperse dye/poly(styrene-butyl acrylate-methacrylic acid)/poly(styrene-N-hydroxymethylacrylamide)(disperse dye/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA)) was prepared by a three-step method. The structural chromogenic ink was prepared by using it as the main component and

收稿日期: 2022-11-12 网络出版日期: 2023-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(52003242);国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项项目(2022YFE0125900);国家级大学生创新创业训练计划项目(202010338003)

作者简介: 冯伟(1998—),男,山西临汾人,硕士研究生,主要从事仿生材料设计与制备方面的研究。

通信作者: 周岚, E-mail: lan_zhou330@163.com

compounded with additives. The structural chromogenic ink was applied to digital ink-jet printing of white textiles. We analyzed the properties of disperse dye/P (St-BA-MAA)/P (St-MMA) microspheres, optimized the structural chromogenic ink system, and digitally printed the ink on white textiles. The results show that the colloidal microspheres loaded with pigment have good monodispersity, uniform and controllable particle size, and good sphericity and stability. When the mass fraction of the microsphere is 1.5%, the pH value is 7, the volume fraction of the surface tension regulator allyl alcohol is 0~0.5%, and the volume fraction of the viscosity regulator polyacrylamide is 0~10.0%, the pigment-loaded structured chromogenic ink with excellent spray printing effect can be prepared. The ink can be used for digital printing to produce colorful photonic crystal structure color patterns on white textiles. This study provides a theoretical basis for the construction of color-generating photonic crystals with white textile substrate structure.

Key words: photonic crystal; pigment color; pigment-loaded colloidal microspheres; digital jet printing; microsphere printing ink

0 引言

光子晶体^[1]具有光子禁带特性的人造“晶体”结构。由于光子禁带的存在,光子晶体具有禁止某波段电磁波进入晶体的特性^[2]。当入射光的波段在可见光范围时,光子禁带会选择性地反射其禁带效应位置的光,这部分光在晶体结构中形成衍射,从而产生结构色效果。光子晶体结构生色因其艳丽的结构色彩受到了越来越多的关注^[3]。

以纳米微球为结构基元自组装而成的光子晶体在纺织品着色方面显示了巨大的应用潜力^[4]。在图案化光子晶体的研究中,相较于重力沉降法、喷涂法等自组装法,数码喷印法具有操作简单、按需喷印、形状可控且无需模板等优点。采用数码喷印的方式构筑光子晶体可以显著提高结构生色材料的制备效率、可控性,是一种符合工业化应用的加工方式^[5-6]。

随着光子晶体结构色在纺织品领域的研究逐渐深入,研究者发现:光子晶体结构色中若无色素存在,其结构色效果并不明显,且颜色泛白严重^[7-9];将色素与结构色相结合,有望得到类似蝴蝶翅膀的色彩缤纷的结构色^[10-12]。常见的处理方式是预先用色素对纺织基材进行着色,但这种方式存在效率低、耗时长和产生大量印染废水等缺点,不利于光子晶体结构色在纺织品上的应用^[13]。为此,研究者通过将色素与微球乳液掺杂,将色素引入光子晶体结构色体系中。Takeoka等^[14]通过向SiO₂微球乳液中掺入少量炭黑(CB)来提高结构色的颜色饱和度,并详细研究了CB用量对于光子晶体结构色的影响。Hu等^[15]向SiO₂乳液中掺杂CB和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)制备出一种油墨,通过聚合物辅

助胶体组装法(PACA)获得色彩鲜艳的结构色图案。Zhou等^[16]、Wang等^[17]和陈洋^[18]均通过在胶体微球乳液中掺入少量黑色素(CB、聚多巴胺、黑色有机染料等)来吸收散射光,增强色彩鲜艳度。上述研究实现了白色基材上的光子晶体结构生色,但掺杂的方式仍存在色素和胶体微球共混不均、色素扰动胶体微球自组装等问题,因而需寻找新的色素与结构色结合的方式。

本文将不同色系染料与光子晶体结构基元结合,制备单分散性良好、粒径均一可控、球形度好的负载色素型胶体微球——分散染料/聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)/聚(苯乙烯-N-羟甲基丙烯酸酰胺)(分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA)),并通过加入pH调节剂、黏度调节剂和表面张力调节剂配制出性能优良的结构生色墨水,测试墨水的稳定性,最后经数码喷印技术在纺织品上实现光子晶体的多色喷印。本文提出的方法可为白色底色纺织基材结构生色光子晶体的构筑提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料、试剂和仪器

材料:白色涤纶织物(白色平纹、平方米质量135 g/m²),当地面料市场购买。

试剂:苯乙烯、 α -甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯(St, MAA, BA, 上海麦克林生化科技有限公司);分散染料(浙江吉华集团股份有限公司);去离子水(实验室自制)。

仪器:纳米粒度及分子量分析仪(Zetasizer Nano ZS, 英国 Malvern 公司);场发射扫描电子显微镜(FESEM, ULTRA55, 德国 Carl Zeiss 公司);标准光源箱(Judge-II, 美国 X-Rite 公司);视频接触角张力仪

(Easy Dro, 德国 KRUSS 公司); 三维视频显微镜 (KH-7700, 美国科视达(中国)有限公司); 紫外-可见分光光度计 (Lambda-35, 英国铂金埃尔默公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 负载色素型胶体微球的制备

采用三步法制备负载色素型胶体微球。首先采用无皂乳液聚合法制备负电型聚(苯乙烯-丙烯酸丁

酯-甲基丙烯酸) (P(St-BA-MAA)) 微球, 再将其作为载体通过溶胀吸附法制备有色微球(分散染料/P(St-BA-MAA)), 最后通过种子乳液聚合法制备分散染料/聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸)/聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)(分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA)) 微球, 制得负载色素型胶体微球。负载色素型胶体微球制备流程如图 1 所示。

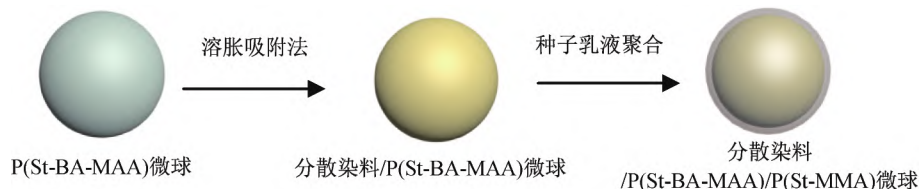


图1 负载色素型胶体微球制备示意图

P(St-BA-MAA)微球的制备: 向三口烧瓶中加入 50.0 g 苯乙烯(St)、1.5 g 丙烯酸正丁酯(BA)、4.5 g 甲基丙烯酸(MAA)和 500.0 g 去离子水, 将三口烧瓶放入恒温水浴锅中以 300 r/min 转速搅拌; 升温, 待温度升到 85 °C 时, 加入 0.25 g 引发剂过硫酸钾(KPS), 在氮气保护下反应 12 h 后结束; 待分散液冷却至室温, 用孔径为 350 nm 的滤网过滤, 即制得负电型 P(St-BA-MAA)微球乳液。

分散染料/P(St-BA-MAA)微球制备: 将 3.0 mg 分散染料加入 10.0 g P(St-BA-MAA)微球乳液中, 超声分散 30 min; 将乳液转移至染缸中放入红外试色机中; 染色工艺为 10 °C/min 升温至 50 °C, 保温 15 min, 继续升温至 120 °C, 恒温 4 h, 以 15 °C/min 冷却至室温, 即得到分散染料/P(St-BA-MAA)微球乳液; 取出乳液, 通过离心清洗未被吸附的染料, 即制得分散染料/P(St-BA-MAA)微球。

分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA)微球制备: 将所制备的分散染料/P(St-BA-MAA)微球乳液作为种子乳液进行聚合包覆; 取 20.0 g 微球乳液于三口烧瓶中, 在 330 r/min 下搅拌, 升温至 85 °C 后加入 0.2 g APS, 将 10.0 g St 和 0.2 g MMA 混合液加入恒压滴液漏斗中, 以 3 min/滴的速率加入三口烧瓶中, 恒温反应 4 h; 取出乳液, 通过离心清洗未被吸附的染料, 即制得分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA)微球。

1.2.2 负载色素型胶体微球型结构生色墨水的配制

以制备的分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA)微球为着色剂, 分别添加质量分数 0.02% 的表面张力调节剂、体积分数 0.02% 的黏度调节剂、pH 值调节剂(1 mol/L HCL、1 mol/L NaOH)和去

离子水, 超声分散 30 min, 待均匀分散后, 即制得负载色素型结构生色墨水。

1.2.3 负载色素型胶体微球结构生色墨水的数码喷印自组装

将配制的结构生色墨水装入数码喷印的储墨盒中, 利用数码墨水喷印系统将墨水根据所需的路线沉积在基材上; 数码喷印自组装示意图如图 2 所示。喷印时, 纺织基材固定在平板上, 喷嘴内径 0.21 mm, 喷印间隙 5.00 mm。喷印完成后, 将纺织基材转移至的 75 °C 烘箱中放置 10 min 后, 即可在基材上制得图案化光子晶体。

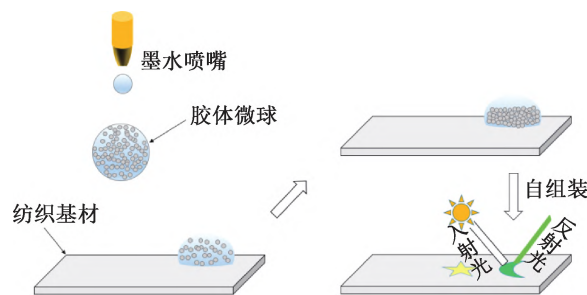


图2 数码喷印自组装示意图

1.3 测试与表征

1.3.1 微球粒径及其分布计算

取不同粒径的微球乳液进行超声分散处理, 将其稀释至透明状, 放入比色皿中。利用马尔文激光粒度仪测试其水合粒径及单分散性; 每组测 3 次, 取平均值为微球粒径。微球的单分散指数 (Polymer dispersity index, PDI) 可根据式(1)计算:

$$I_{PD} = \frac{\sigma^2}{Z_D^2} \quad (1)$$

其中: I_{PD} 表示微球的单分散指数; Z_D 为胶体微球水合粒径, σ 为微球粒径的标准偏差。单分散性通常与 PDI 数值成反比, 当 $I_{PD} \leq 0.08$ 时, 说明微球单分

散性较好。

1.3.2 胶体微球形貌观察

将胶体微球乳液用去离子水稀释至半透明状,用10 μL 移液枪滴定到基材上,放入60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中去除水分,将基材贴于样品台,使用场发射扫描电镜对微球的微观形貌进行观察。测试条件:放大倍数20000倍,工作电压3.0 kV。

1.3.3 纺织基材的表面形貌

利用三维视频显微镜观察纺织基材的表面形貌,测试倍数为50~200倍。

1.3.4 光子晶体的形貌

利用场发射扫描电镜对纺织基材上构筑的光子晶体结构进行观察,测试电压为3.0 kV,倍数为20000倍。

1.3.5 光子晶体结构色的效果

利用三维视频显微镜观察在基材上构筑的光子晶体结构色的颜色,倍数为50~200倍,观察样品90 $^{\circ}$ 方向的形貌。

利用紫外-可见分光光度计测量在基材上构筑的光子晶体结构色的颜色,观察角度为垂直样品90 $^{\circ}$ 方向。

1.3.6 墨水性能的表现

表面张力:取一定量结构生色墨水,利用视频接

触角张力仪测试其表面张力。测试中液滴的体积约为3.0 μL ,温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 。

pH值:取一定量配制好的结构生色墨水放置在样品瓶中,在室温条件下利用pH计测试墨水的pH值,每组测3次,取平均值。

黏度测试:取一定量结构生色墨水,利用旋转流变仪测试其黏度,温度为25 $^{\circ}\text{C}$,剪切速率为500 s^{-1} ,每组测20个点,取平均值。

稳定性测试:取等量不同粒径的两种结构基元微球乳液,利用Zeta电位分析仪测试其胶体稳定性,每组测3次,取其平均值;然后在室温环境下密封保存,分别观察不同时间后其体系的稳定性,并使用马尔文激光粒度仪对其粒径及单分散性变化进行测试。

2 结果与讨论

2.1 负载色素型胶体微球的性能分析

分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA)微球的粒径分布和FESEM图像如图3所示。由图3(a)可见,微球的粒径分布相对集中,215、237、275 nm和306 nm微球的分散性指数分别为0.02、0.04、0.06和0.05。由图3(b)可知,制备得到的微球形度良好,为后续构筑规整的光子晶体提供了必要条件。

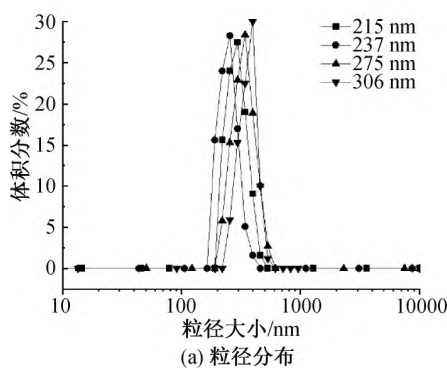
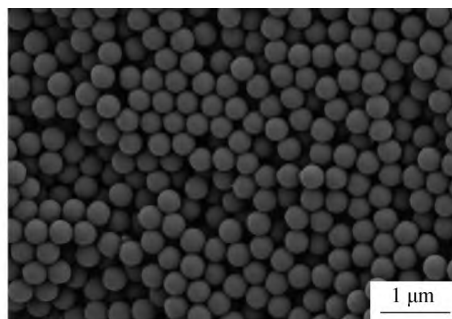


图3 分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA)微球的粒径分布和FESEM图像



(b) 水合粒径275 nm微球的FESEM图像

2.2 结构生色墨水体系的构建

2.2.1 胶体微球质量分数的优化

在结构生色墨水中,微球作为墨水体系中着色剂,其质量分数将直接影响光子晶体生色结构,适宜的微球质量分数还能防止喷头堵塞、保护喷印设备。图4和图5分别为不同质量分数微球墨水喷印所构建光子晶体结构色的显微镜图像和FESEM图像。由图4(a)可见:当胶体微球质量分数为0.1%时,可以明显看到基材的底色(白色),这是由于微球质量分数较低,微球不能全部覆盖在基材表面,致使所构建的光子晶体结构色效果不佳;同时,胶体微球在织

物上较为松散,沉积不均匀,并未组装形成长程有序的结构。由图4(b)~(d)可见:随着微球质量分数的逐渐升高,光子晶体结构色逐渐明显,微球对基材表面的覆盖程度也逐渐增大;同时,涤纶织物表面上的微球所组成的结构逐渐规整,但仍然存在空穴。当微球质量分数为1.5%时,由图4(d)和图5(d)可见,微球较完整地覆盖在基材表面,可以十分清晰地观察到基材的纹路,所构建光子晶体所呈现出的结构色颜色鲜艳。由图4(e)和图5(e)可见,当胶体微球的质量分数达到2.0%,微球数量过多使微球在基材上的覆盖不均,导致了光子晶体厚度不一。其结构色颜色效

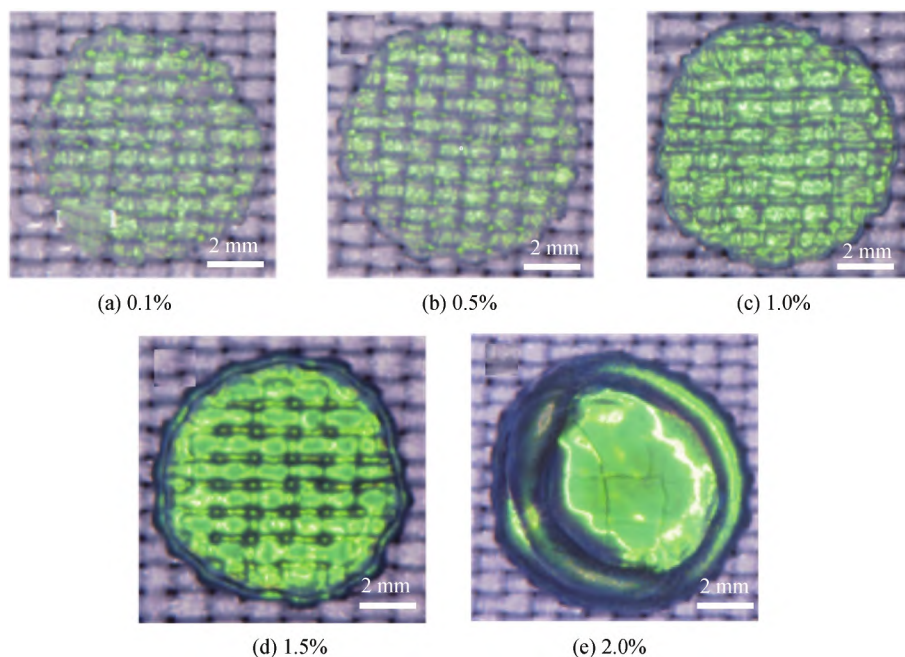


图 4 不同微球质量分数下墨水喷印所构建光子晶体结构色的显微镜图像

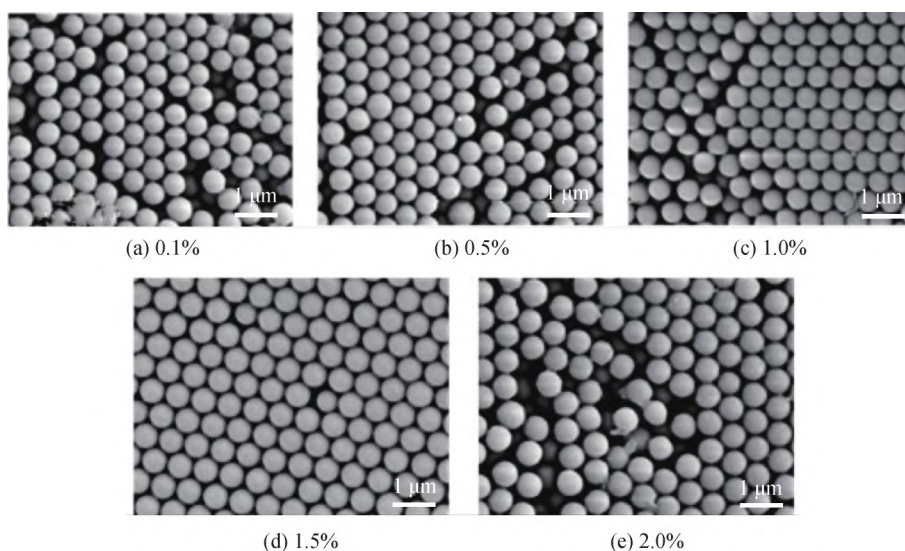


图 5 不同微球质量分数下喷印所构建光子晶体结构色的 FESEM 图像

果也随之变差。因此,本文负载色素型结构生色墨水中纳米微球质量分数宜控制在 1.5% 左右。

2.2.2 pH 值调节剂体积分数的优化

数码喷印中墨水性能易受环境 pH 值的影响,从而影响喷印效果。因此,调节墨水 pH 值是配制负载色素型结构生色墨水十分重要的一步。图 6 和图 7 分别为不同 pH 值负载色素型墨水在白色基材织物上通过喷印自组装所得样品的 3D 显微镜照片和 FESEM 图。由图 6(a)和图 7(a)可见,当 pH 值较低时,其光子晶体结构色颜色暗淡,微球的间隔较大、排列较分散,图案结构遭到一定程度的破坏;由图 6(e)和图 7(e)可见,当 pH 值较高时,随着碱性的增强,微球之间的间距变大,光子晶体排列结构遭

到破坏,结构色图案遭到破坏程度逐渐严重,结构色效果逐渐变差;由图 6(b)—(d)和图 7(b)—(d)可见,当 $\text{pH}=7$ 时,光子晶体结构色颜色鲜艳,图案轮廓清晰,可以清楚地观察到基材的纹路。

2.2.3 表面张力调节剂体积分数的优化

表面张力作为墨水的重要指标,直接影响墨水在基材上的流动性能,从而影响墨水在基材上喷印自组装的效果。本文选择表面张力为 24.5 mN/m (25°C)的烯丙醇作为墨水体系中的表面张力调节剂。图 8 为不同用量的烯丙醇对墨水的表面张力影响。从图 8 可看出,随着烯丙醇体积分数的增加,所配制墨水的表面张力逐渐减小。结合图 9 中对应结构色的效果可知,未添加烯丙醇时,墨水的表面张

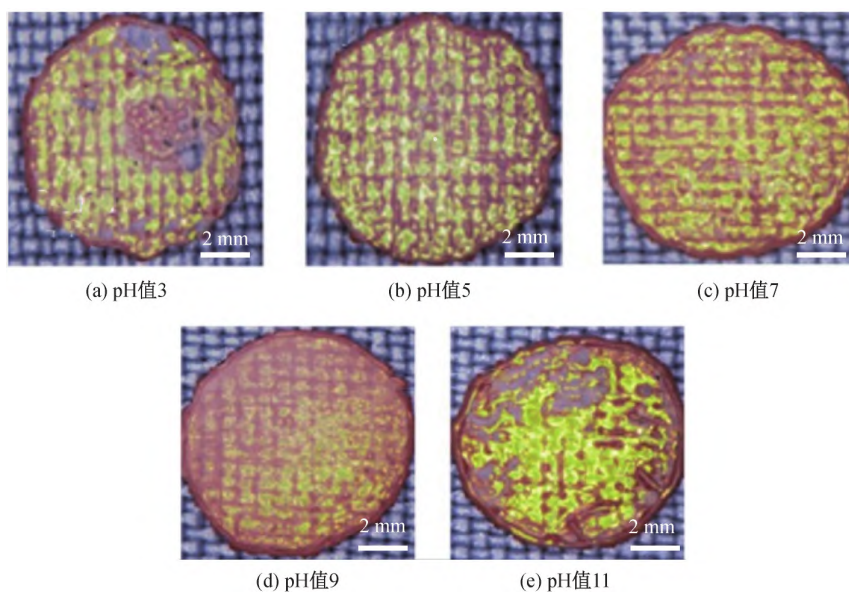


图 6 不同 pH 值墨水喷印所构建的光子晶体结构色的显微镜图像

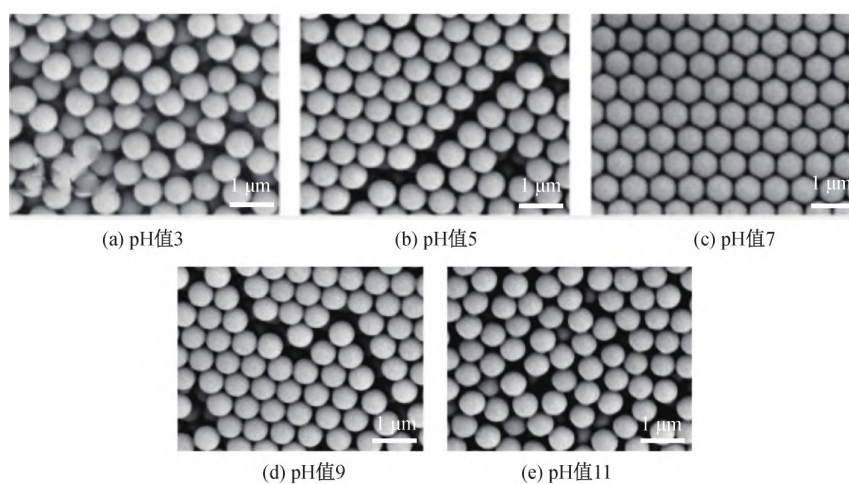


图 7 不同 pH 值墨水喷印所构建的光子晶体结构色的 FESEM 图像

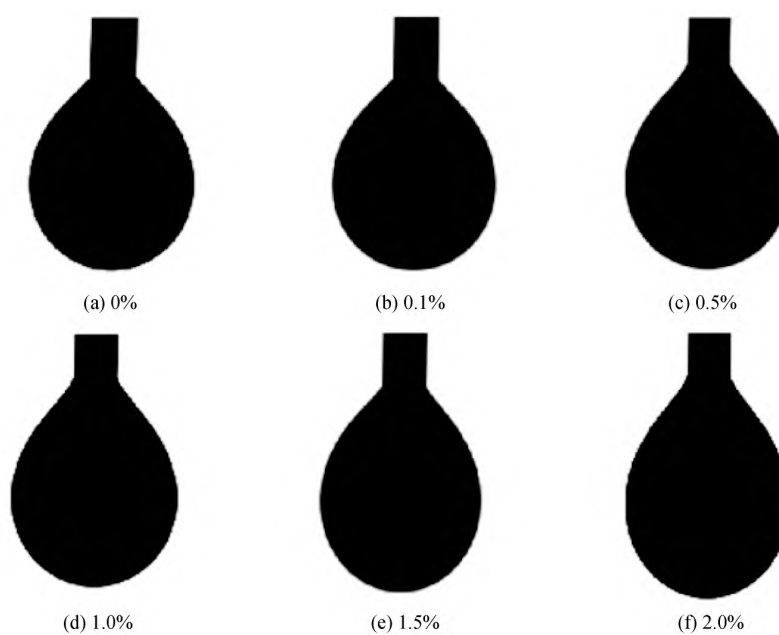


图 8 不同烯丙醇体积分数下结构生色墨水的表面张力图

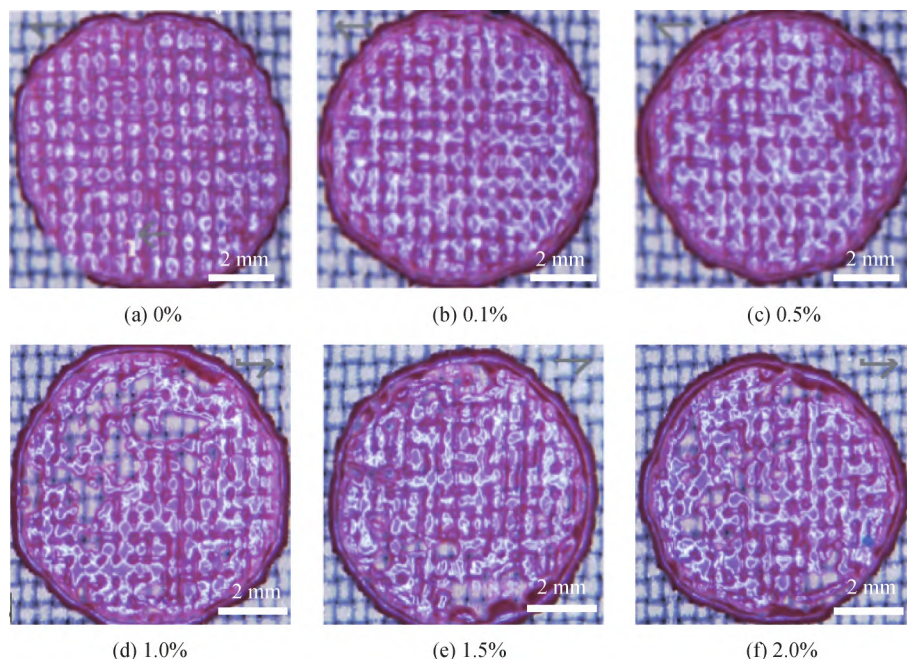


图 9 不同烯丙醇用量墨水所构建的光子晶体结构色显微镜图像

力为 70.12 mN/m, 结构色效果良好。随着烯丙醇体积分数增至 0.5%, 表面张力从 70.12 mN/m 减小至 62.54 mN/m, 结构色效果并未发生太大变化, 颜色鲜艳明亮, 此范围的表面张力对墨水构建光子晶体结构色几乎没有产生太大影响; 当烯丙醇体积分数为 1.0% 时, 表面张力减小至 53.82 mN/m, 此时, 其结构色效果变差, 结构色颜色暗淡, 在基材上的图案出现缺陷和细小的裂纹等现象; 当烯丙醇体积分数为 1.5% 和 2.0% 时, 表面张力分别减小至 37.80 mN/m 和 36.48 mN/m, 在基材上的图案出现了分布不匀以及破损情况。图 10 为图 9 中光子

晶体结构色的 FESEM 图像。当烯丙醇体积分数为 0%~0.5% 时, 胶体微球排列规则有序; 当烯丙醇体积分数超过 0.5%, 微球之间规则有序的排列逐渐变得杂乱, 出现缝隙和空缺, 这将影响光子晶体整体结构, 导致部分区域的结构色效果变差, 其原因是随着墨水中烯丙醇体积分数的增大, 加快了墨滴在纺织基材上的渗透速率, 在一定程度上影响了胶体微球在涤纶上的有序组装, 排列疏松散乱, 导致结构色颜色变差。综上, 将负载色素型结构生色墨水的表面张力控制在 62.54~70.12 mN/m (烯丙醇体积分数 0%~0.5%), 有助于得到效果优良的结构色。

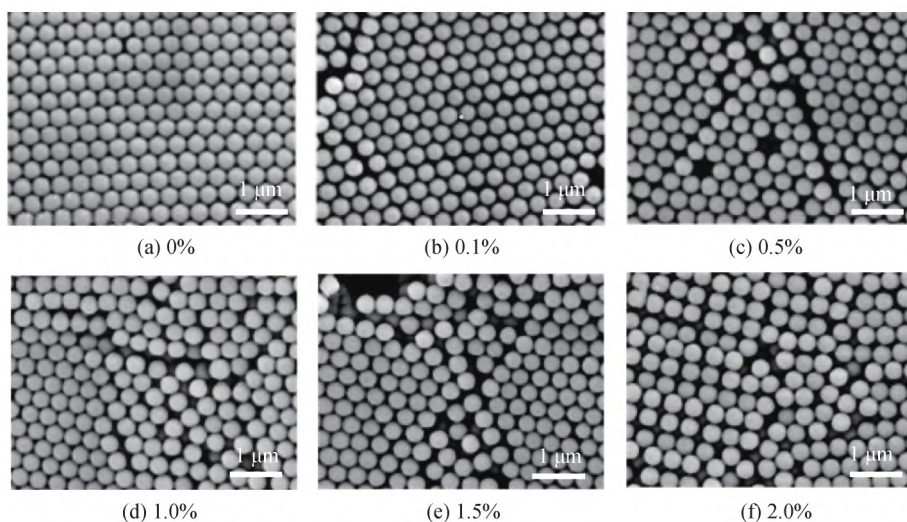


图 10 不同烯丙醇用量墨水所构建的光子晶体结构色的 FESEM 图像

2.2.4 黏度调节剂体积分数的优化

黏度是流体流动阻力的量度指标, 也是墨水体

系中重要参数。若墨水的黏度过高, 会导致喷印设备喷头的堵塞。因此, 需要对墨水的黏度进行调控。

选取聚丙烯酰胺为墨水黏度调节剂。图 11 为不同聚丙烯酰胺体积分数墨水构建的光子晶体结构色显微镜图像,表 1 为不同聚丙烯酰胺用量对应的负载色素型微球墨水黏度。由图 11 和表 1 可见,当聚丙烯酰胺体积分数从 0% 增加到 5.0% 时,墨水黏度为 4.32~11.48 mPa·s,结构色颜色均鲜艳明亮,分布均匀,黏度的改变未对其结构色效果产生较大影响;而当聚丙烯酰胺体积分数为 10.0% 和 20.0% 时,墨水黏度大于 12.03 mPa·s,所构建的光子晶体

结构色颜色逐渐消失,光子晶体图案出现色调不一致现象。由图 12 可见:当聚丙烯酰胺体积分数为 0%~5.0% 时,胶体微球规则有序紧密排列;当聚丙烯酰胺体积分数超过 5.0% 时,微球排列逐渐变得无序散乱,微球间距差异较大,结构色颜色消失。因此,黏度过高会促使微球预组装,无法形成均匀堆积结构,呈无序散乱排列,结构色颜色变差。当负载色素型墨水黏度在 4.32~11.48 mPa·s 时,所构建的光子晶体结构色效果最佳。

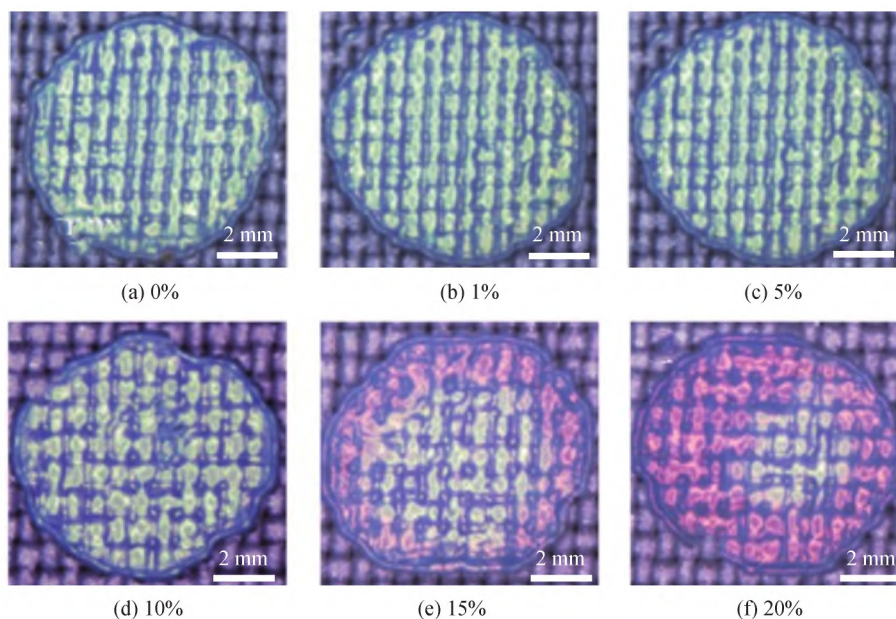


图 11 不同聚丙烯酰胺体积分数下墨水构建的光子晶体结构色显微镜图像

表 1 不同聚丙烯酰胺用量对应的
负载色素型胶体微球墨水黏度

聚丙烯酰胺体积分数/%	转速/(r·min ⁻¹)	黏度/(mPa·s)
0	100	4.32
1	100	7.71
5	100	11.48
10	100	4.03
15	100	17.24
20	100	20.69

2.3 负载色素型结构生色墨水稳定性分析

表 2 为不同粒径负载色素型胶体微球结构生色墨水的 Zeta 电位值,图 13 为不同时间段负载色素型结构生色墨水的 Zeta 电位变化直方图。由表 2 和图 13 可见,随着放置时间的增加,其 Zeta 电位虽出现不同幅度的波动,但 Zeta 电位值均低于 -30 mV,说明结构生色墨水均可以长期储存。

图 14 为不同粒径的负载色素型微球墨水在不同时间段的粒径变化直方图。由图 14 可见,随放置时间的增加,墨水中微球粒径无明显变化。图 15 为

不同粒径的负载色素型微球墨水在不同时间段的单分散指数变化直方图。由图 15 可见,墨水的单分散性也均小于 0.08,未出现团聚,说明所配置的结构生色墨水具有良好的储存稳定性。

2.4 负载色素型结构生色墨水在纺织基材上的应用

图 16 为不同负载色素型结构生色墨水数码喷印所构建的光子晶体结构色的显微镜图像。由图 16 可以观察到,不同的结构生色墨水在白色涤纶上喷印所得图案颜色鲜艳明亮,通过改变染料色相和微球粒径,进而可产生不同的结构色效果。

传统数码印花“CMYK 模式”配色系统是由两种及以上墨水配色得到所需的颜色;为研究光子晶体在同一图案上的多色喷印,配置两种同一粒径不同颜色的结构生色墨水,通过调控墨水喷印比例对光子晶体数码喷印中的多色喷印进行分析。图 17 为两种分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA) 307 nm 微球墨水多色喷印所得光子晶体图案。由图 17 可见,不同比例的墨水所喷印出的光子晶体图

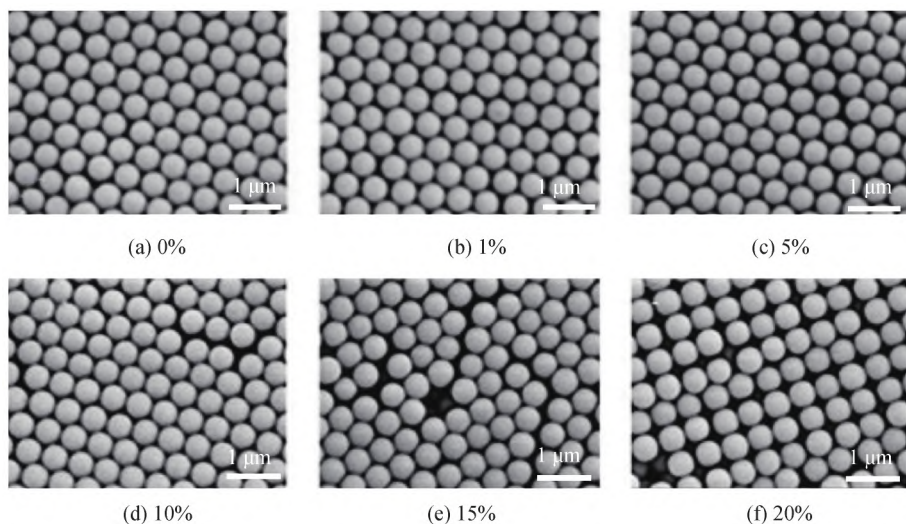


图 12 不同聚丙烯酰胺体积分数下墨水所构建的光子晶体结构色的 FESEM 图像

表 2 不同粒径内部包覆染料型微球墨水的 Zeta 电位值

样品序号	粒径/nm	Zeta 电位/mV
1	311.30	-32.20
2	285.11	-33.15
3	256.14	-31.51
4	234.41	-32.41
5	197.22	-31.71

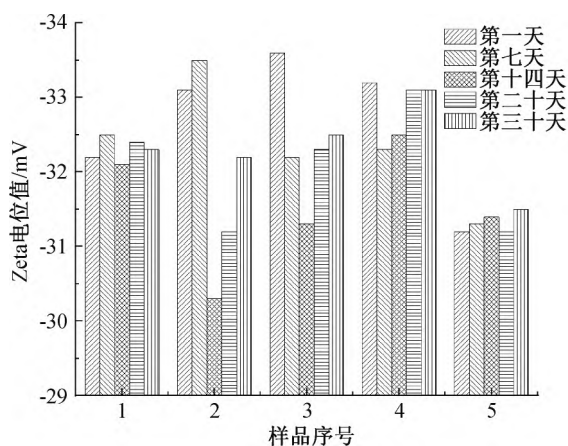


图 13 不同粒径的负载色素型微球墨水在不同时间段的 Zeta 电位值变化直方图

案存在明显差异,光子晶体在同一图案呈现出两种及以上的颜色效果。当两种墨水未拼混时,喷印所得图案色彩鲜艳明亮,呈现绿色(图 17(a))和黄色(图 17(e));当以 3:7 混合后进行喷印时,两种墨水各自在喷印区域呈现自身所构建的光子晶体结构色颜色,而在其混合区域出现了不同比例的混合中间色;当比例为 5:5 时,两种墨水的混合程度变大,所得图案的颜色呈现具有渐变效果。

图 18 为两种分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-

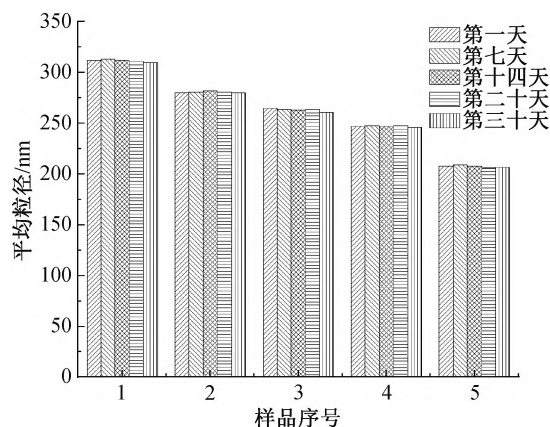


图 14 不同粒径的负载色素型微球墨水在不同时间段的粒径变化直方图

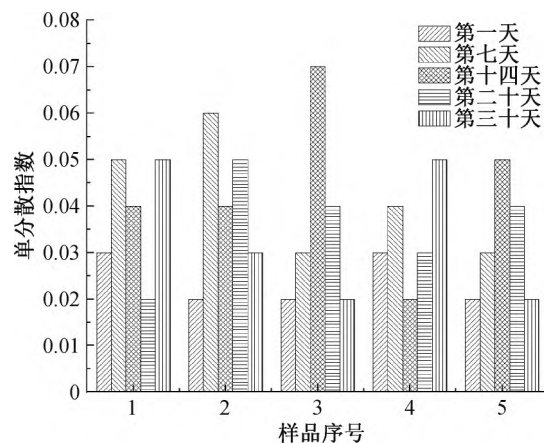


图 15 不同粒径的负载色素型微球墨水在不同时间段的单分散指数变化直方图

MMA) 307 nm 微球墨水多色喷印所得光子晶体图案,由图 18 可见,利用负载色素型结构生色墨水可以实现光子晶体在数码喷印上的多色喷印,光子晶体在同一图案上可实现多色化。

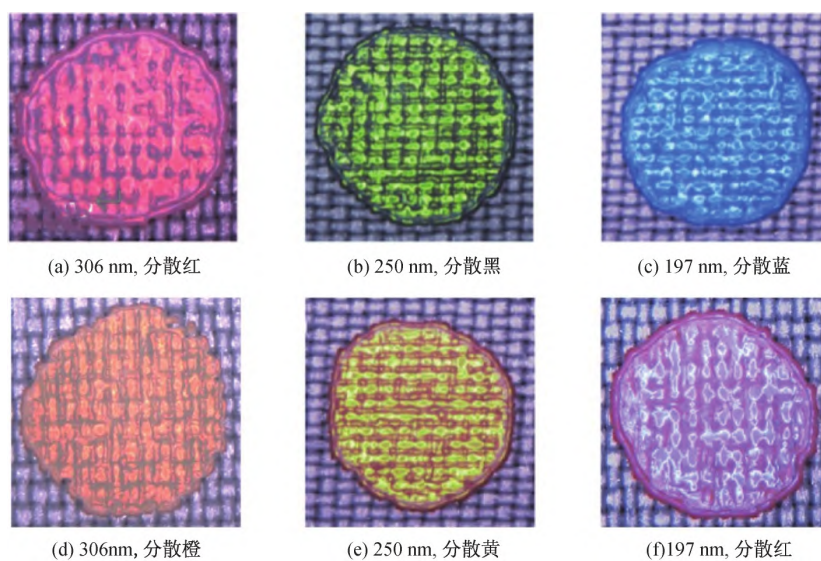


图 16 不同负载色素型结构生色墨水数码喷印所得光子晶体图案

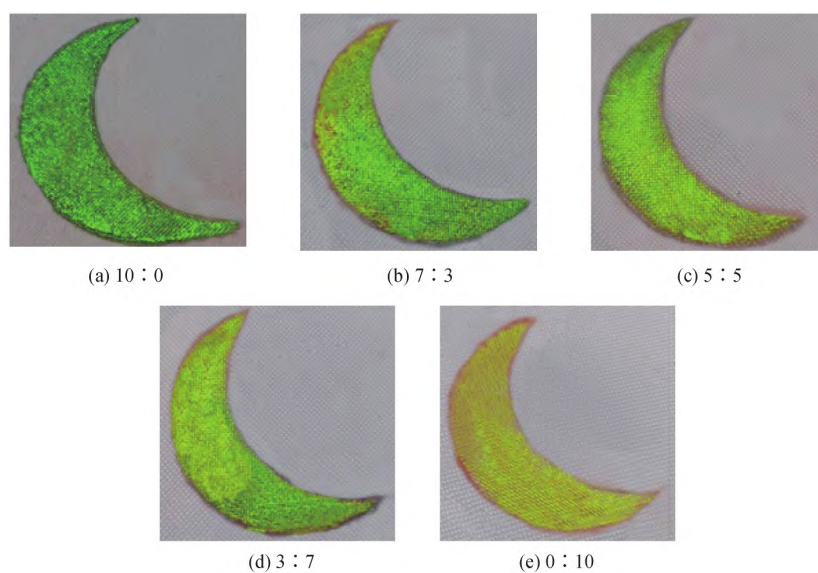


图 17 两种分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA) 307 nm 微球墨水多色喷印所得光子晶体图案

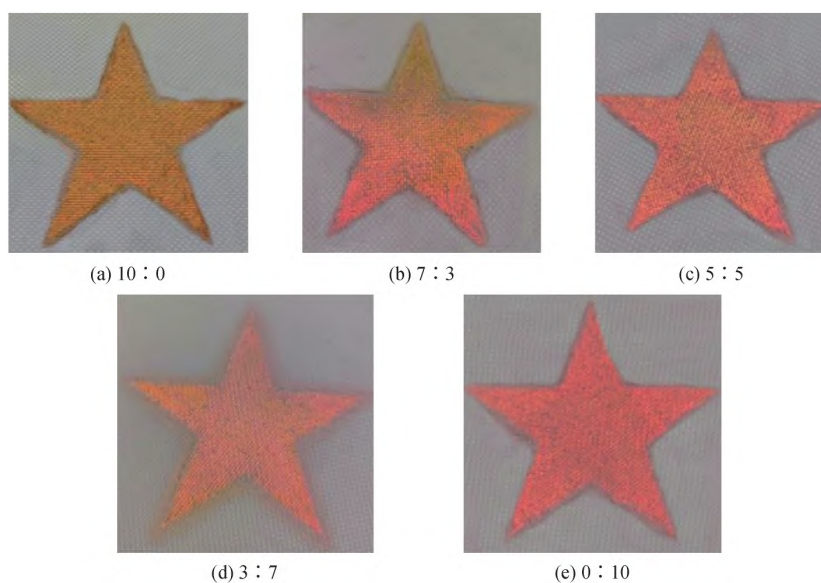


图 18 2 种分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA) 307 nm 微球墨水多色喷印所得光子晶体图案

3 结 论

本文以分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA)微球为主体,配制负载色素型结构生色墨水,分析采用三步法制备的负载色素型胶体微球的性能,调控墨水的微球质量分数、pH值、墨水表面张力和黏度值,最后将所配制的负载色素型墨水进行数码喷印,对所得图案的结构色效果进行评价,主要结论如下:

a)制备的负载色素型胶体微球——分散染料/P(St-BA-MAA)/P(St-MMA)微球单分散性良好、粒径均一可控,球形度良好并具有良好的稳定性。

b)当墨水中微球质量分数为1.5%、pH值为7、烯丙醇体积分数为0%~0.5%、聚丙烯酰胺体积分数为0%~10.0%时,配制所得墨水的喷印效果优良。该体系中,墨水表面张力为62.54~70.12 mN/m,黏度为4.32~11.48 mPa·s,可在白色纺织基材上构筑出色彩艳丽的光晶体结构色。

c)将负载色素型结构生色墨水在白色纺织基材上数码喷印可制得光子晶体结构色图案,根据布拉格衍射方程,通过调控微球的粒径可产生绚丽多彩的结构色效果。将两种及以上结构生色墨水数码喷印在纺织基材上,可获得颜色鲜艳明亮、在同一图案中呈现具有多种不同颜色的结构色图案,实现光子晶体在纺织基材上的多色喷印。

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] Eren M, Akbulut G, Senler S, et al. Synthesis of core-shell-type styrene acrylic latexes with low NMA content and their application in pigment printing pastes [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2018, 15(1): 121-129.
- [3] Chai L Q, Hong S S, Sun S H, et al. Preparation of disperse dye@P(St-BA-MAA) microsphere inks and their application on white textile substrates with high color saturation[J]. Dyes and Pigments, 2021, 193: 109528.
- [4] 王晓辉, 刘国金, 邵建中. 纺织品仿生结构生色[J]. 纺织学报, 2021, 42(12): 1-14.
- [5] Loco D, Buda F, Lugtenburg J, et al. The dynamic origin of color tuning in proteins revealed by a carotenoid

- pigment[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(9): 2404-2410.
- [6] Song Y W, Fang K J, Ren Y F, et al. Inkjet printable and self-curable disperse dyes/P(st-BA-MAA) nanosphere inks for both hydrophilic and hydrophobic fabrics[J]. Polymers, 2018, 10(12): 1402.
- [7] Cai Z Y, Li Z W, Ravaine S, et al. From colloidal particles to photonic crystals: advances in self-assembly and their emerging applications[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(10): 5898-5951.
- [8] 吴钰, 周岚, 戴香玲, 等. 分散染料/P(St-BA-MAA)复合微球结构生色墨水的制备及应用[J]. 染整技术, 2020, 42(3): 24-30.
- [9] 张星月, 韩朋帅, 王一萌, 等. 非对称润湿特性纺织基材上高稳固光子晶体的构筑[J]. 纺织学报, 2022, 43(8): 88-94.
- [10] Fang K J, Zhang L, Cai Y Q, et al. Hollow disperse dyes/copolymer composite nanospheres[J]. Dyes and Pigments, 2017, 136: 191-196.
- [11] 武冀, 祝成炎, 李启正, 等. 功能与色彩仿生纺织品的研究进展与应用趋势[J]. 纺织导报, 2020(10): 50-52.
- [12] 张之悦, 高伟洪, 朱婕, 等. 功能性结构色纳米纺织材料的研究进展[J]. 毛纺科技, 2022, 50(1): 118-124.
- [13] Liu H, Zhang Y X, Jin M T, et al. Preparation of carbon fiber substrates with structural colors based on photonic crystals[J]. Dyes and Pigments, 2022, 203: 110338.
- [14] Takeoka Y, Yoshioka S, Takano A, et al. Production of colored pigments with amorphous arrays of black and white colloidal particles[J]. Angewandte Chemie, 2013, 52(28): 7261-7265.
- [15] Hu Y, Yang D P, Huang S M. Amorphous photonic structures with brilliant and noniridescent colors via polymer-assisted colloidal assembly[J]. ACS Omega, 2019, 4(20): 18771-18779.
- [16] Zhou C T, Qi Y, Zhang S F, et al. Rapid fabrication of vivid noniridescent structural colors on fabrics with robust structural stability by screen printing[J]. Dyes and Pigments, 2020, 176: 108226.
- [17] Wang X H, Li Y C, Zhou L, et al. Structural colouration of textiles with high colour contrast based on melanin-like nanospheres[J]. Dyes and Pigments, 2019, 169: 36-44.
- [18] 陈洋. 活性染料/胶体微球复合型墨水的制备及其在纺织品结构生色中的应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018: 6-9.

(责任编辑:张会巍)