

# 粒径尺度与静电自组装薄膜结构的相关性研究

平伟<sup>1a</sup>,李义臣<sup>1a</sup>,周岚<sup>1</sup>,Qinguo FAN<sup>1a,2</sup>,张剑<sup>3</sup>,邵建中<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;  
2. 马萨诸塞州立大学达特茅斯分校, 达特茅斯 MA 02747, 美国; 3. 浙江慧德新材料有限公司, 浙江长兴 313100)

**摘要:**以聚乙烯亚胺(PEI)和自制的纳米 SiO<sub>2</sub> 为前驱体,利用静电自组合法构造 SiO<sub>2</sub>/PEI 结构生色薄膜,应用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、原子力显微镜(AFM)和成像椭圆偏振仪分析表征组装粒子的粒径与薄膜的组装过程、薄膜的表面形貌、薄膜的内部结构之间的相关性。结果表明:SiO<sub>2</sub>/PEI 薄膜的静电自组装过程中,粒子的填充行为使每层粒子间的空隙减少直至该层接近饱和,粒子的叠加行为使薄膜纵向错层增长;组装粒子的粒径越大,薄膜表面的高低起伏越明显,薄膜越粗糙;薄膜的内部结构中空气占比越大,薄膜越疏松;光的散射作用因薄膜结构的缺陷始终存在,随粒子粒径的增大,光的散射作用增强,造成薄膜颜色种类少、不均匀。

**关键词:**静电自组装;粒径;薄膜结构;组装过程;表面粗糙度;内部疏松度

**中图分类号:** TS190.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2017)06-0796-08

## 0 引言

自然界中的颜色通常分为两大类:一类是色素色,亦称化学色;另一类是结构色,亦称物理色<sup>[1]</sup>。从基本原理上讲,色素色的产生一般为电子在分子轨道间的跃迁<sup>[2]</sup>,结构色一般源于物体特定的组织结构与入射光之间的散射、干涉、衍射等现象<sup>[3]</sup>。结构色通常具有高饱和度、高亮度、虹彩现象(颜色随观察角度变化)等特性<sup>[4]</sup>。在纺织染整领域,巧妙地应用仿生结构生色技术,可起到“画龙点睛”的效果,赋予纺织品绚丽多彩、灵动多变、栩栩如生的着色效果,提高纺织品的品位和附加值。

本文课题组前期利用静电自组合法在多种织物上构建了聚合物/无机纳米粒子结构生色薄膜,并对其光学特性和生色机理进行了探索,取得了诸多有价值的研究成果<sup>[5-8]</sup>。然而,随着研究的深入,我们发现有些实验现象用经典的薄膜干涉理论尚不足以得到合理解释,尤其是:不同粒径的纳米粒子所组装的薄膜虽然具有薄膜生色的共性,但相互间也存在一定的差异性,因而有必要对粒径与自组装结构的

相关性进行深入的探讨。

本文在前期研究工作基础上,以聚乙烯亚胺(PEI)和自制的纳米 SiO<sub>2</sub> 为前驱体,利用静电自组合法在石英基板上构造 SiO<sub>2</sub>/PEI 结构生色薄膜,并通过对不同粒径下薄膜微观结构的精细描述,研究组装粒子的粒径与薄膜的组装过程、薄膜的表面粗糙度以及薄膜内部的疏松程度之间的相关性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和仪器

聚乙烯亚胺(PEI,  $M_w = 70000$ , 50%, 阿拉丁试剂公司),正硅酸乙酯(TEOS, 阿拉丁试剂公司),氨水(杭州高晶精细化工有限公司),无水乙醇(杭州高晶精细化工有限公司),丙酮(浙江三鹰化学试剂有限公司),以上产品均为分析纯;去离子水,石英基板(25 mm×55 mm, 杭州米克化工仪器有限公司)。

三维自控系统(Asymtek D-580, 美国 Nordson 公司),动态光散射纳米粒度仪及 Zeta 电位分析仪(Delsa™ Nano C, 美国 Beckman Coulter 公司),原子力显微镜(XE-100 型, 韩国 Psia 公司),场发射扫描电

收稿日期: 2017-05-14 网络出版日期: 2017-08-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51073142)

作者简介: 平伟(1992-),男,安徽宿州人,硕士研究生,主要从事仿生结构生色方面的研究。

通信作者: 邵建中, E-mail: jshao@zstu.edu.cn

子显微镜(ULTRA-5型,德国Zeiss公司),成像椭圆偏振仪(Nanofilm-EP4SE,德国Accurion GmbH公司),紫外可见分光光度计(UV2600,日本岛津公司)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 纳米SiO<sub>2</sub>的制备

纳米SiO<sub>2</sub>粒子的制备采用Stober法<sup>[9]</sup>,步骤如下:反应期间,保持25℃水浴,在洁净的250 mL三颈烧瓶中加入一定量的无水乙醇和高纯水,在转子快速搅拌下混合均匀,随后加入氨水作为催化剂,保持该转速10 min后,利用恒压滴液漏斗向体系中加入正硅酸乙酯作为硅源,待滴加完毕后,继续保持相同转速2 min,随后降低转子转速,恒温条件下反应20 h。

### 1.2.2 SiO<sub>2</sub>分散液及PEI溶液的配制

取10 mL自制的SiO<sub>2</sub>溶胶液置于干净的烧杯中,放置于磁力搅拌器下,调节转速,保持烧杯上方分液漏斗中90 mL的高纯水匀速滴加,滴加完毕后,得到SiO<sub>2</sub>水分散液,盖上保鲜膜备用。

称取一定量的PEI置于烧杯中,加入一定量的高纯水后超声10 min,随后在100 mL容量瓶中定容,浓度为0.5%,继续超声10 min,取出备用。

### 1.2.3 石英基板的预处理

首先用高纯水反复冲洗基片,以去除掉基板表面物理吸附的灰尘等;随后将基板在丙酮溶液中超声清洗10 min,取出后用高纯水冲洗干净,置于无水乙醇中超声清洗10 min,以保证基板表面油性污染物的完全去除;最后取出用大量高纯水冲洗,置于无尘的密封容器中干燥备用。

### 1.2.4 SiO<sub>2</sub>/PEI薄膜的构建

基板上SiO<sub>2</sub>/PEI薄膜的静电自组装法构建需借助三维自控系统,将已清洗的石英基板按如下程序处理:将石英玻璃基板浸入PEI溶液中,保持5 min后取出,接着浸入高纯水溶液中,维持1 min,重复三次,再将基板浸入SiO<sub>2</sub>水分散液中,同样保

持5 min后取出,并用高纯水清洗三次。如此完成一个周期的组装,按实验设计的周期数重复上述过程,完成SiO<sub>2</sub>/PEI薄膜的组装。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 SiO<sub>2</sub>粒子的粒径及粒径分布表征分析

应用Delsa™ NanoC动态光散射纳米粒度仪对纳米SiO<sub>2</sub>粒子的粒径及其粒径分布进行表征分析,测试温度25℃,平行测量三次后取平均值。

### 1.3.2 薄膜表面形貌的FE-SEM及AFM表征分析

应用ULTRA-5型场发射扫描电子显微镜观测所得薄膜样品的表面形貌。薄膜表面不进行喷金处理,工作电压为1.0 kV。

应用XE-100型原子力显微镜观察所得薄膜的表面粗糙程度。扫描频率为0.6 Hz,扫描范围为10×10 μm<sup>2</sup>。

### 1.3.3 基板上粒子分布密度的表征分析

在同一样品上随机选取3个2 μm×2 μm的区域,统计该区域内的总粒子数,粒子分布密度为总粒子数与该区域面积之比,最终值为三次统计结果的平均值。

### 1.3.4 薄膜厚度及有效折射率的测定

采用Nanofilm-EP4SE型成像椭圆偏振仪表征薄膜的厚度及折射率。测量范围为230~800 nm,测量角度分别为65°、70°和75°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粒子的粒径尺度对薄膜组装过程的影响

在静电自组装法构建结构生色薄膜的过程中,不同粒径的粒子在基板表面的分布及其组装行为会存在一定差异。为了深入研究其内在规律,应用场发射扫描电子显微镜观察分析不同粒径的纳米SiO<sub>2</sub>粒子在石英基板上组装1~5周期时的分布以及此过程中粒子组装行为的差异。不同粒径的SiO<sub>2</sub>粒子组装单周期的SEM照片如图1所示。

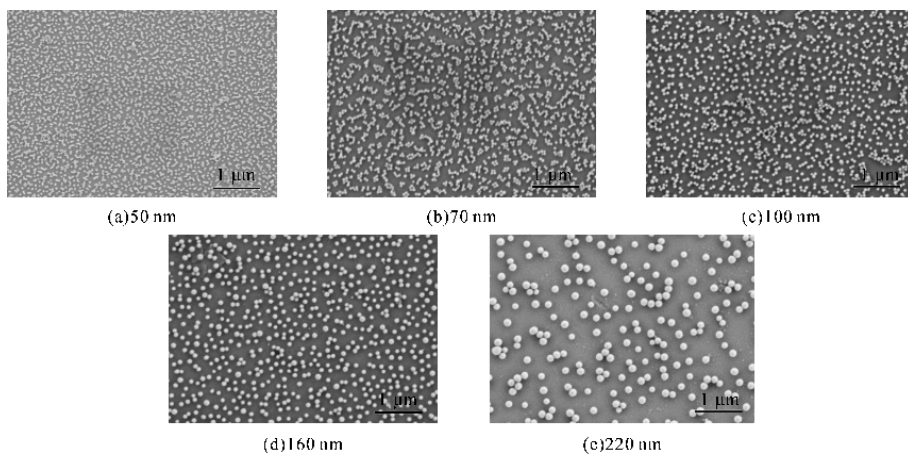


图1 不同粒径SiO<sub>2</sub>粒子组装单周期的SEM照片

由图1可见,组装单周期时粒子随机分布,小部分粒子发生了轻微团聚,粒子密度较低,存在较多的空白区域,并未形成连续的薄膜,这是因为组装过程中已吸附在基板上的粒子会对带相同电荷的后续吸附粒子产生静电排斥作用。随着组装所用  $\text{SiO}_2$  粒径的增大,粒子间的空隙也随之增大,排列紧密度下降。为了量化分析纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的粒径对其在基板表面分布的影响,本文统计了不同粒径的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子组装单周期时的粒子分布密度,结果如表1所示。

表1 不同粒径  $\text{SiO}_2$  组装单周期时的各项参数

粒径/nm	粒子数/个	粒子分布密度/(个 $\cdot\mu\text{m}^{-2}$ )
50	$684\pm 8$	$171\pm 2.00$
70	$377\pm 4$	$94\pm 1.00$
100	$252\pm 4$	$63\pm 1.00$
160	$117\pm 2$	$29\pm 0.50$
220	$37\pm 1$	$9\pm 0.25$

从表1中可知,随着组装所用  $\text{SiO}_2$  粒径的增大,单位面积内的粒子数明显减少,粒子之间的空隙增加,与观察电镜图所得的结论相对应。根据库仑力的公式  $F=Kq_1q_2/r^2$  (其中: $K$  为库仑常数, $q_1$ 、 $q_2$  为两个点电荷的带电量, $r$  为两个点电荷之间的距离),

静电力与两个点电荷的带电量成正比,与二者之间距离的平方成反比,根据该公式,当  $\text{SiO}_2$  的带电量因粒径增大而增加时,为保证粒子间的平衡,粒子间距势必也随之增大,造成上述粒子分布密度下降的结果。

图2为组装两周期时不同粒径的  $\text{SiO}_2$  粒子在基板表面分布的 SEM 照片,可以直观地看到,第二周期的  $\text{SiO}_2$  粒子在组装过程中有填充与叠加两种组装行为,即一部分粒子填充进入第一周期粒子间的空隙处,另有一部分叠加在第一周期已吸附至基板上的  $\text{SiO}_2$  粒子之上。这是因为组装第二周期时,根据薄膜的构建方法,基板会先浸入 PEI 溶液中后再浸入  $\text{SiO}_2$  分散液中,带正电荷的 PEI 能够一定程度地屏蔽第一周期已组装  $\text{SiO}_2$  粒子的负电荷,减弱带相同电荷粒子在后续组装时产生的静电斥力。当该静电斥力较小且粒子间空隙足够大时,后续组装的粒子会填充进入空隙处,而当斥力较大或粒子间空隙不足以让后续粒子填充进入时,粒子在组装时就会产生叠加行为。为量化粒子两种组装行为的比例,同样进行分析统计,结果如表2所示。

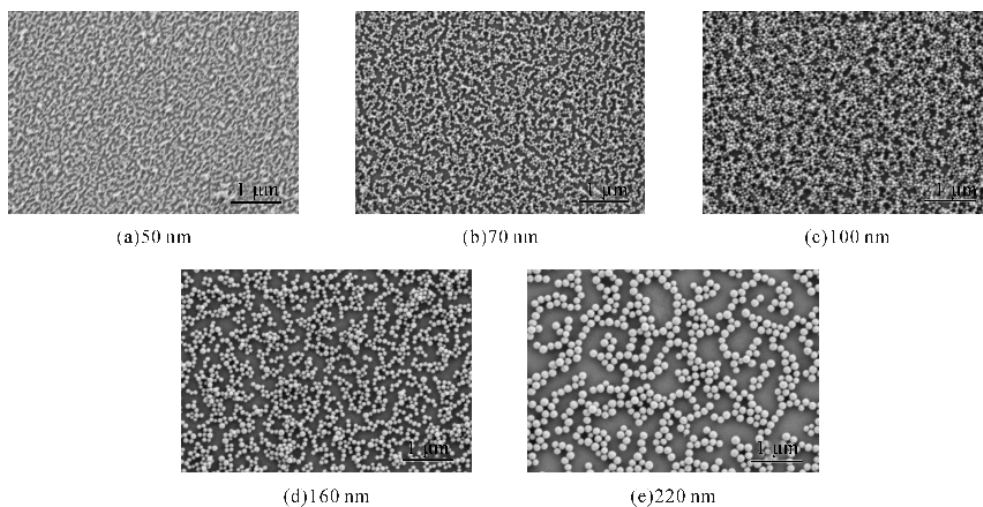


图2 不同粒径  $\text{SiO}_2$  粒子组装2周期的 SEM 照片

表2 不同粒径  $\text{SiO}_2$  组装2周期时的各项参数

粒径/nm	粒子数/个	叠加粒子数/个	粒子密度/(个 $\cdot\mu\text{m}^{-2}$ )	叠加率/%
50	$1244\pm 20$	$237\pm 8$	$311\pm 5$	$19.05\pm 0.34$
70	$859\pm 20$	$149\pm 8$	$214\pm 5$	$17.34\pm 0.53$
100	$637\pm 16$	$76\pm 4$	$159\pm 4$	$11.22\pm 0.32$
160	$213\pm 4$	$25\pm 1$	$52\pm 1$	$9.16\pm 0.23$
220	$92\pm 4$	$4\pm 1$	$23\pm 1$	$4.34\pm 0.92$

结合图2和表2可知,在组装至第二周期时,因大粒径粒子间隙较大,后续组装的粒子多填充至其

空隙之间,叠加至前一周期粒子之上的比例很小;相比较之下,小粒径的粒子在第二周期的组装过程中,粒子在填充空隙的同时,会存在相当一部分的粒子叠加在第一周期粒子之上,使薄膜纵向增长。总体来说,组装至第二周期时,不同粒径的粒子或多或少地填充进入前一周期粒子间空隙处,粒子密度大幅提高;就不同粒径的粒子在组装双周期过程中的组装行为而言,随粒子粒径的增大,粒子间空隙增加,粒子在组装每一层薄膜至饱和的过程中以填充嵌入为主,叠加行为较少。



图 3 为不同粒径的  $\text{SiO}_2$  粒子组装 3 周期时在基板表面分布的 SEM 照片,利用相同的方法分析

统计不同粒径纳米  $\text{SiO}_2$  粒子组装 3 周期时在基板上的分布密度和叠加率,具体数据见表 3。

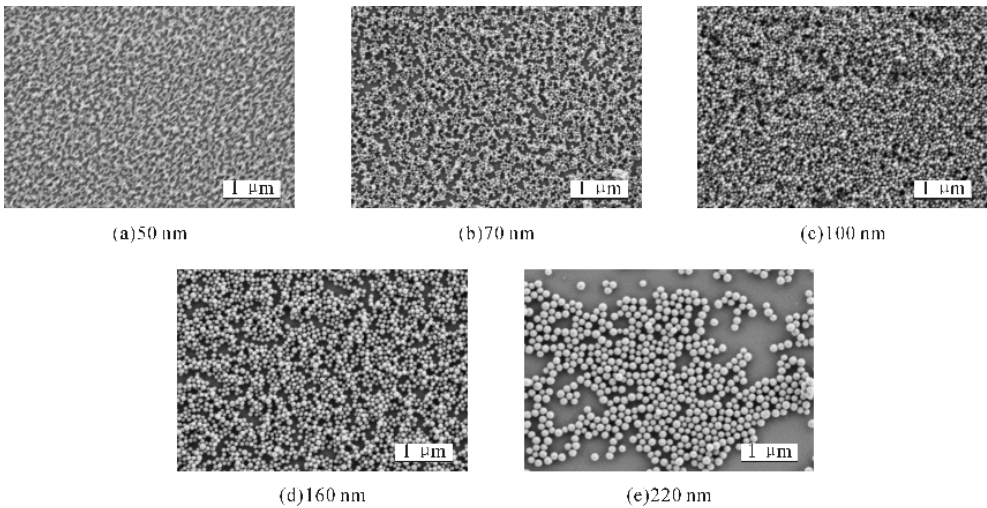


图 3 不同粒径  $\text{SiO}_2$  粒子组装 3 周期的 SEM 照片

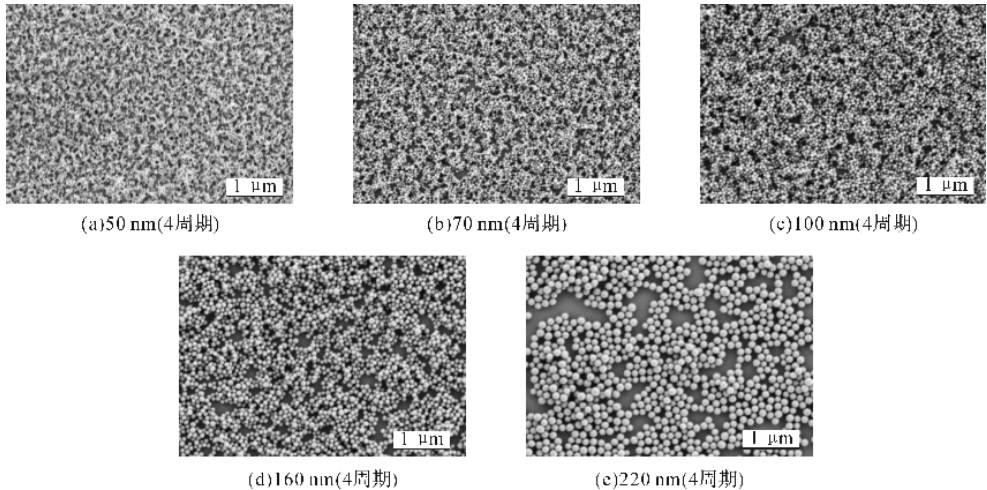
表 3 不同粒径  $\text{SiO}_2$  组装 3 周期时的各项参数

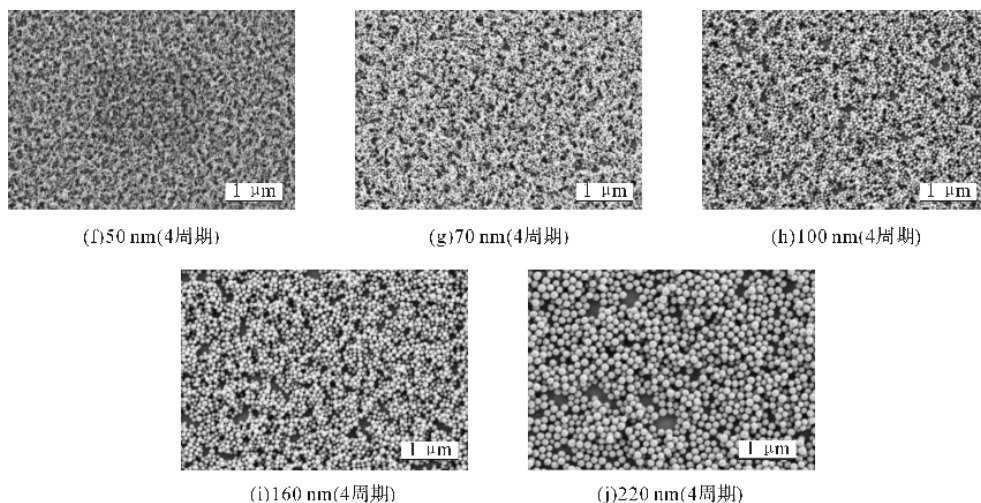
粒径 /nm	粒子数 /个	叠加粒 子数/个	粒子分布密度/ (个 $\cdot\mu\text{m}^{-2}$ )	叠加率/%
50	$1362\pm20$	$284\pm8$	$340\pm5$	$20.93\pm0.36$
70	$920\pm20$	$168\pm8$	$230\pm5$	$18.25\pm0.47$
100	$761\pm12$	$113\pm8$	$190\pm3$	$14.84\pm0.82$
160	$403\pm4$	$72\pm4$	$100\pm1$	$17.86\pm0.82$
220	$161\pm4$	$7\pm1$	$40\pm1$	$4.35\pm0.51$

由图 3 和表 3 可知,当组装至第三周期时,粒子间空隙进一步被填充,空白区域减少。同时,小粒径如 50、70 nm 和 100 nm 的  $\text{SiO}_2$  粒子基本形成双层结构,某些区域内粒子已叠加三层,薄膜结构开始缓缓错层纵向增长。较大粒径如 160 nm 的  $\text{SiO}_2$  粒子在组装 3 周期时,组装过程中粒子的叠加行为已较为明显,其叠加率由组装二周期时的 9.16% 增加到 17.86%;而粒径为 220 nm 时,因粒子间隙大,即便组装至第三周期,粒子间仍有较多空白区域,粒子也多数填充进入粒子间空白区域,粒子叠加得较少,粒

子的组装行为依然以填充嵌入为主。

继续增加组装周期数至 4、5 周期,此时不同粒径的  $\text{SiO}_2$  粒子在基板表面分布的 SEM 照片如图 4 所示。小粒径如 50、70 nm 和 100 nm 的  $\text{SiO}_2$  粒子组装的薄膜纵向增长,形成多层结构,粒子排列更加致密,基板上空白区域很少。此时用上述方法来统计基板上小粒径粒子的分布密度和叠加率会存在较大误差,因此表 4 只统计了较大粒径 160、220 nm 的  $\text{SiO}_2$  粒子组装 4、5 周期在基板上的分布密度及组装叠加率。较大粒径 160 nm 的  $\text{SiO}_2$  粒子组装三周期时粒子的叠加行为就比较明显,至 4 周期时,薄膜底层接近饱和,薄膜纵向增长形成多层结构;大粒径 220 nm 的  $\text{SiO}_2$  粒子组装至 4 周期时,已有部分粒子叠加在底层粒子之上,少数区域形成双层结构,但底层仍存在空白区域,组装至第五周期时,底层粒子基本饱和,薄膜基本形成双层结构,继续组装则薄膜开始纵向错层增长。



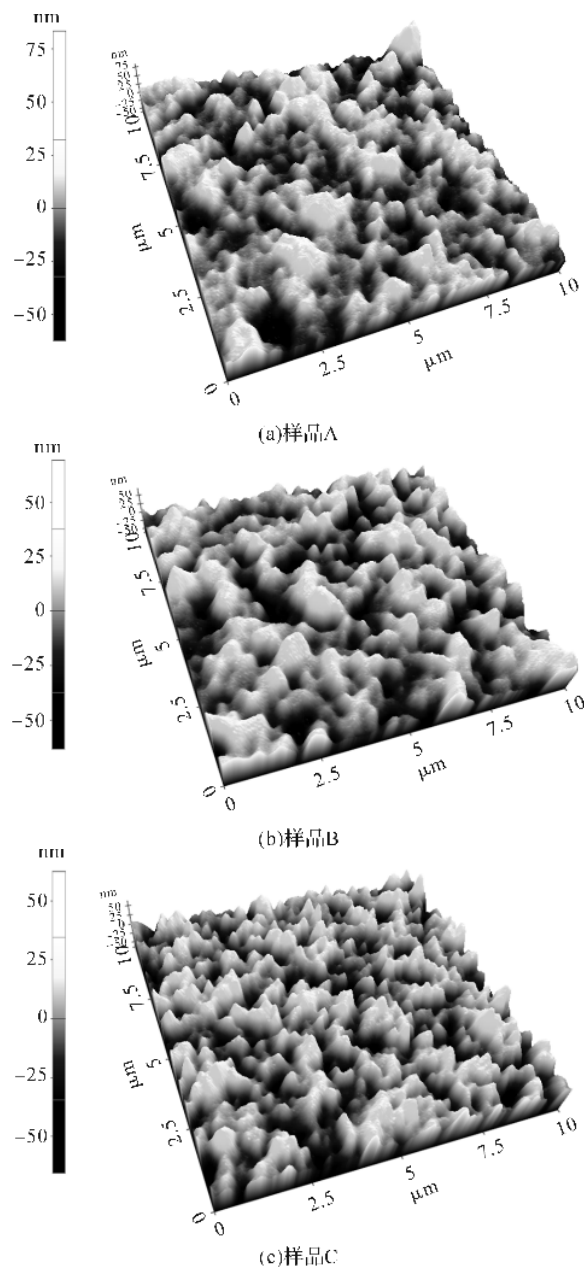
图4 不同粒径 SiO<sub>2</sub> 粒子组装 4、5 周期的 SEM 照片表4 不同粒径 SiO<sub>2</sub> 组装 4 周期与 5 周期时的各项参数

粒径 /nm	粒子密度/(个·μm <sup>-2</sup> )		叠加率/%	
	4 周期	5 周期	4 周期	5 周期
160	117±3	131±5	19.34	23.53
220	43±1	53±2	15.27	23.41

综上,在薄膜的静电自组装过程中,粒子的填充及叠加行为都存在。不同的是,小粒径粒子彼此间的空隙小,每层薄膜在组装时较容易接近饱和,粒子的叠加行为一开始就存在且较为明显,组装较少周期后,薄膜即形成多层结构并纵向错层增长;相对而言,大粒径粒子的带电量多,彼此之间需保持较大距离以保持体系的平衡,组装过程中后续粒子一般优先填充至粒子间的空隙处,直至该层粒子接近饱和,这一过程中粒子的叠加行为较少,薄膜纵向每增长一层所需的组装周期数也更多。

## 2.2 粒子的粒径尺度对薄膜表面粗糙度的影响

选取 50 nm(17 周期)、70 nm(12 周期)、100 nm(9 周期)、160 nm(8 周期)、220 nm(6 周期)的五个 SiO<sub>2</sub>/PEI 薄膜作为样品,分别编号为 A、B、C、D、E。首先直观地比较五个样品表面形貌的 AFM 三维图,如图 5 所示。由图 5 可见,随着 SiO<sub>2</sub> 粒子粒径的增大,薄膜表面的起伏愈加明显。样品 A 与 B 的表面起伏不太明显,均匀性相对较好;样品 C 的表面出现较多尖峰及凹陷,呈现“丘陵状”,表面起伏比较明显,但尖峰的高度及凹陷的分布较为规整;样品 D 与 E 表面高低起伏剧烈,不同的局部区域存在很大的不均匀性,峰的分布不均匀,整体呈现“沟壑状”。





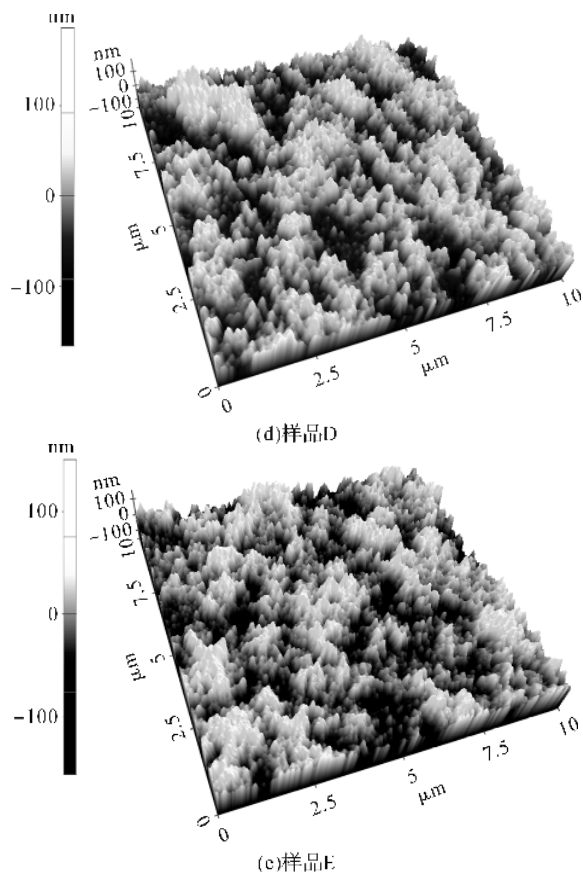


图5 A—E五个样品表面形貌的 AFM 三维图

本文对表面形貌特性的研究主要关注的是薄膜表面的高度变化特性,即主要关注薄膜表面的幅度参数。表5为不同样品的算术平均粗糙度( $R_a$ )、均方根粗糙度( $R_q$ )参数, $R_a$ 、 $R_q$ 表征了样品表面高度的不平整性, $R_a$ 、 $R_q$ 越大,则薄膜表面的起伏越明显,薄膜的表面越粗糙。

表5 不同样品的表面参数

参数	A	B	C	D	E
$R_a/\text{nm}$	12.634	14.545	16.029	30.834	40.796
$R_q/\text{nm}$	16.224	17.002	20.243	38.772	51.043

表5中数据与图6中各样品的表面形貌 AFM 三维图相对应, $R_a$ 与 $R_q$ 随着 $\text{SiO}_2$ 粒子粒径的增大而增大,表明样品的表面粗糙程度依次增加。随着 $\text{SiO}_2$ 粒子粒径的增大,粒子间的空隙增加,该空隙被完全填充需要较多周期,而这一过程中粒子必然存在着一定的叠加行为,那么从整体上看,薄膜会存在较多的凹陷,且薄膜在纵向上的最低点与最高点存在至少一层粒子的高度差,该高度差会随着粒子粒径的增大而增加。组装所用 $\text{SiO}_2$ 粒子的粒径越大,薄膜表面的高低起伏越明显,薄膜表面越粗糙。

### 2.3 粒子的粒径尺度对薄膜内部疏松程度的影响

根据课题组前期工作积累和前面两部分的结果与讨论<sup>[5-8]</sup>发现, $\text{SiO}_2/\text{PEI}$ 薄膜在静电自组装过程中受到多种作用力的影响,其中聚电解质 PEI 与无机纳米粒子  $\text{SiO}_2$  之间的静电引力为薄膜纵向增长的主要驱动力,薄膜增长过程中还存在同种电荷粒子间的静电斥力。图6为组装多周期 $\text{SiO}_2/\text{PEI}$ 薄膜的表面及截面 SEM 照片,静电引力与静电斥力共存的体系使得纳米粒子在层间交叉分布,薄膜纵向错层增长,粒子与粒子之间存在一定的空隙。整体来看,静电自组装发构建的 $\text{PEI}/\text{SiO}_2$ 薄膜可看作是聚电解质 PEI、无机纳米粒子  $\text{SiO}_2$  与空气三组分共存的多孔结薄膜。

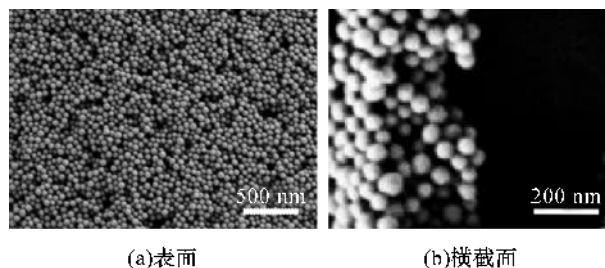


图6 石英基板上组装多周期薄膜的 SEM 照片

组装所用 $\text{SiO}_2$ 粒子的粒径是否会对薄膜的孔隙率产生影响值得进一步探讨,即粒子粒径与薄膜内部结构的疏松程度之间的关系。因研究设备所限制,薄膜孔隙率的直接表征比较困难,但可以通过测量薄膜的等效折射率而间接得到。本研究所构造的 $\text{PEI}/\text{SiO}_2$ 薄膜中粒子和空气均匀分布,其等效折射率与二者在薄膜中所占的体积分数有关<sup>[10]</sup>,可根据式(1)计算:

$$n_{\text{eff}}^2 = n_p^2 V_p + n_m^2 V_m \quad (1)$$

其中: $n_{\text{eff}}$ 为薄膜的等效折射率, $n_p$ 和 $n_m$ 分别为致密 $\text{SiO}_2$ 薄膜和空气的折射率, $V_p$ 和 $V_m$ 分别为 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子和空气所占的体积分数。设薄膜的孔隙率为 $P$ ,空气的折射率为1,那么上式可简化为式(2):

$$n_{\text{eff}}^2 = n_p^2 (1 - P) + P \quad (2)$$

孔隙率与薄膜等效折射率的关系即为式(3):

$$P = (n_p^2 - n_{\text{eff}}^2) / (n_p^2 - 1) \quad (3)$$

由式(3)可看出,薄膜的孔隙率 $P$ 随薄膜等效折射率 $n_{\text{eff}}$ 的增大而减小,是 $n_{\text{eff}}$ 的减函数;样品薄膜的等效折射率可由椭偏仪进行测定,从而间接得到孔隙率的变化趋势。表6为不同粒径的 $\text{SiO}_2$ 粒子组装一定周期时薄膜的厚度及等效折射率数据。

表6 不同样品的等效折射率数据

样品 编号	粒径/nm	周期	薄膜厚度 /nm	$n_{\text{eff}}$
1	160	6	380	1.21
2	160	7	450	1.22
3	160	8	540	1.28
4	160	9	625	1.29
5	160	10	730	1.31
6	160	11	870	1.31
7	50	21	745	1.35
8	70	17	720	1.34
9	100	13	754	1.32
10	210	8	736	1.28

从表6中样品1—6可以看出:当粒子粒径保持不变时,随着薄膜厚度的增加,薄膜的有效折射率先是不断增大,随后稳定在某一定值。即薄膜内部结构的空气占比随薄膜厚度的增加而减小,并在薄膜厚度到达一定值后稳定,不再有大幅的变化。这一结论与上文中薄膜的生长过程相对应。同样地,观察表6中样品5、7、8、9、10可知,粒子的粒径越大,该薄膜的有效折射率越低(薄膜的有效折射率数值稳定后),空气占比越大,薄膜的内部结构越疏松

#### 2.4 粒子的粒径尺度对薄膜生色效果的影响

经典的薄膜干涉生色机理如图7所示,入射在 $\text{SiO}_2/\text{PEI}$ 薄膜上的光波会在薄膜的上下两表面发生多次反射和折射并产生光程差。当此光程差为波长的整数倍时,光波被干涉增强,使 $\text{SiO}_2/\text{PEI}$ 薄膜呈现出与波长相对应的颜色。本文所制备的 $\text{SiO}_2/\text{PEI}$ 薄膜的有效折射率小于石英基板的折射率,光的干涉条件为:

干涉最亮:

$$P = 2nd\cos\theta_2 = m\lambda, m = 1, 2, 3, \dots$$

干涉最暗:

$$P = 2nd\cos\theta_2 = (2m+1)\lambda/2, m = 1, 2, 3, \dots$$

式中: $n$ —薄膜的折射率; $d$ —薄膜的厚度; $m$ —非零整数; $\theta_2$ —折射角, $\lambda$ —波长, $P$ —光程差。

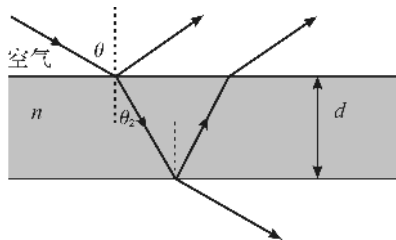


图7 单层薄膜干涉示意图

由此可知,薄膜呈现出的颜色主要受到薄膜厚度、薄膜折射率和光线折射角度的影响。这种薄膜

生色理论建立的基础为 $\text{SiO}_2/\text{PEI}$ 薄膜的厚度均一、薄膜结构无缺陷,忽略了粒径对薄膜结构的影响。事实上,本文中的 $\text{SiO}_2/\text{PEI}$ 薄膜结构在某些局部和微区是无序的,薄膜表面并不是理想的平面,而是在空间随机微变起伏的粗糙面,薄膜内部也存在着一定的缺陷。根据上文中粒子粒径对薄膜结构的影响,组装粒子的粒径越大,薄膜表面的起伏越明显,薄膜表面就越粗糙,薄膜内部越疏松。薄膜的表面粗糙度及薄膜内部疏松程度影响着单层薄膜干涉公式中薄膜的厚度 $d$ 和薄膜的折射率 $n$ 。一般来说,薄膜表面越粗糙,薄膜内部越疏松,入射光照射在薄膜上时的散射作用越强,使薄膜颜色的丰富度、均匀性下降,薄膜颜色的虹彩效应减弱。粒子粒径尺度与薄膜生色效果之间的具体关系下一步进行研究。

### 3 结论

本文利用静电自组装法在石英基板上构造 $\text{SiO}_2/\text{PEI}$ 结构生色薄膜,并通过对不同粒径下薄膜微观结构的精细描述及光学特性分析,研究组装粒子的粒径与静电自组装薄膜结构及其生色效果之间的相关性。通过以上实验和理论分析,可得出以下结论:

a) 粒子在组装过程中基本表现为填充及叠加两种组装行为,而随组装粒子粒径的增大,粒子间空隙增加,粒子在组装时会优先填充进空隙至该层接近饱和,这一过程中粒子的叠加行为由少至多,薄膜开始纵向错层增长;

b) 组装所用粒子的粒径越大,薄膜表面的起伏就越明显,薄膜表面粗糙度越大;

c) 静电自组装法得到的薄膜为一种有机/无机复合材料与空气孔隙形成的多孔结构薄膜,组装所用粒子的粒径越大,薄膜的内部结构中空气占比就越大,薄膜越疏松;

d) 薄膜结构在某些局部和微区是无序的,该无序性会随组装粒子粒径的增大而增加,并使光的散射作用增强,造成薄膜颜色均匀性、丰富度的下降,薄膜颜色虹彩效应的减弱。

#### 参考文献:

- [1] SHUICHI K, SHINYA Y, YASUHIRO F, et al. Photophysics of structural color in the Morpho Butterflies[J]. Forma, 2002, 17(2): 103-121.
- [2] NASSAN K. The Physics and Chemistry of Color[M].

- New York: John Wiley & Sons. Inc., 2001:3-31.
- [3] KINOSHITA S, YOSHIKA S, MIYAZAKI J. Physics of structural colors[J]. Reports on Progress in Physics, 2008, 71(7):175-180.
- [4] 张克勤, 袁伟, 张骞. 光子晶体的结构色[J]. 功能材料信息, 2010, 7(5/6):39-44.
- [5] ZHUANG G, ZHANG Y, JIA Y, et al. Preparation of monodispersed  $\text{SiO}_2$  particles for electrostatic self-assembly of  $\text{SiO}_2$ /PEI thin film with structural colors on polyester fabrics [J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(10):2118-2123.
- [6] ZHUANG G, PING W, ZHANG Y, et al. Optical properties of silk fabrics with ( $\text{SiO}_2$ /polyethyleneimine) n film fabricated by electrostatic self-assembly [J]. Textile Research Journal, 2015, 86(18):1914-1924.
- [7] ZHANG Y, ZHUANG G, JIA Y, et al. Structural coloration of polyester fabrics with electrostatic self-assembly of ( $\text{SiO}_2$ /PEI) $_n$ [J]. Textile Research Journal, 2014, 85(8):785-794.
- [8] JIA Y, YUN Z, ZHOU Q, et al. Structural colors of the  $\text{SiO}_2$ /polyethyleneimine thin films on poly(ethylene terephthalate) substrates [J]. Thin Solid Films, 2014, 569(3):10-16.
- [9] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1968, 26(1):62-69.
- [10] FUDOUZI H. Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2004, 275(1):277-83.

## Study on the Correlation Between Particle Size and Electrostatic Self-Assembled Film Structure

PING Wei<sup>1a</sup>, LI Yichen<sup>1a</sup>, ZHOU Lan<sup>1</sup>, Qinguo FAN<sup>1a,2</sup>, ZHANG Jian<sup>3</sup>, SHAO Jianzhong<sup>1</sup>

(1a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;

1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. University of Massachusetts Dartmouth, Dartmouth MA 02747, America;

3. Zhejiang Huide New Material Co., Ltd. Changxin 313100, China)

**Abstract:**  $\text{SiO}_2$ /PEI structural colored films are fabricated with electrostatic self-assembly method with polyethyleneimine (PEI) and self-made nanometer  $\text{SiO}_2$  as precursor, and the correlation between particle size of assembled particle and assembly process, surface appearance and internal structure of films is analyzed and represented by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), atomic force microscope (AFM) and imaging elliptic polariscope. The results suggest that, in the electrostatic self-assembly process of  $\text{SiO}_2$ /PEI film, the filling behavior of particles reduces the voids among particles at each layer until it is saturated, the stacking behavior of particles makes films grow vertically at every other layer; with the increase of particle size, the rise and fall on the surface of films become increasingly obvious, and the films become rougher; the proportion of air in the internal structure of the film is higher, the film is looser; light scattering always occurs due to the defects of the film structure, and light scattering strengthens with the increase of particle size, which makes the film color uneven and its species reduce.

**Key words:** electrostatic self-assembly; particle size; film structure; assembly process; surface roughness; internal looseness

(责任编辑:唐志荣)