

涤纶织物上 SiO₂ 反蛋白石光子晶体及其结构研究

丁 姣^{a,b}, 柴丽琴^{a,b}, 刘国金^{a,b}, 邵建中^{a,b,c}, 周 岚^{a,b,c}

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院、丝绸学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;
c. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要: 采用无皂乳液聚合法制备单分散聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球,通过垂直沉积自组合法,在纺织基材上构建面心立方(FCC)结构 PMMA 蛋白石模板并填充二氧化硅(SiO₂)纳米颗粒,应用紫外辐照技术除去模板,制备 SiO₂ 反蛋白石结构光子晶体。利用马尔文激光粒度仪测试 PMMA 和 SiO₂ 纳米微球粒径及其单分散指数(PDI),通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察织物表面 PMMA 蛋白石模板、PMMA/SiO₂ 复合光子晶体、SiO₂ 反蛋白石结构光子晶体的表面形貌。结果表明:PMMA 纳米微球粒径在 458 nm 左右适宜用于构建蛋白石模板,60 nm 的 SiO₂ 纳米微球在浓度为 5~8 wt% 时适宜填充蛋白石模板,紫外辐照去除 PMMA 模板后可以制得三维有序的 SiO₂ 反蛋白石结构,其孔径均匀,排列整齐,整体上呈 FCC 结构。

关键词: 光子晶体;反蛋白石结构;涤纶织物;紫外辐照

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)01-0001-06

0 引 言

光子晶体是指由两种及两种以上具有不同介电常数(折射率)的介质材料,在空间上按一定的周期(尺寸为光波长量级)排列所形成的一种人造“晶体”结构^[1],其基本特征是具有能使光传播和分散的光子禁带。特定频率的光照射光子晶体时会在交界面上发生布拉格衍射,产生许多特定的物理现象,引起了研究者的极大关注。作为一类重要的先进光学材料,光子晶体在光通讯、光子器件、平板显示、光纤和生色等方面展示了巨大的应用前景^[2]。

蛋白石和反蛋白石是光子晶体最常见的两种结构。与蛋白石结构光子晶体相比,反蛋白石结构光子晶体具有完全光子禁带、制备材料的选择多样性和材料折射率的差异方便调控等优势,可以比较容易实现光子带隙的多重调制和多种功能化应用^[3]。近年来,反蛋白石光子晶体的研究已成为热点,其研究领域涉及到很多方面,并在可调制光子晶体、仿生

学、化学及生物传感器等方面有着广泛的应用^[1-3]。

反蛋白石结构光子晶体的制备方法通常包括三个步骤^[4]: a) 胶体微球自组装形成蛋白石模板; b) 将前驱物填充到模板空隙当中; c) 除去模板得到反蛋白石光子晶体。其中,常用于除去蛋白石结构光子晶体模板的方法有高温焙烧、溶解或化学腐蚀等。但是,这些方法并不适用于在纺织品基材表面构建反蛋白石结构光子晶体。本文以纺织品等柔性材料为基底,以 PMMA 蛋白石为模板,通过在其空隙中填充 SiO₂ 纳米颗粒,借助紫外辐照的方法除去初始的模板,制备 SiO₂ 反蛋白石结构光子晶体。该研究拓宽了纺织基材上光子晶体的研究领域,为反蛋白石光子晶体在纺织品等柔性基材上的结构构建做了有益的探索,为其应用提供有益的理论支撑和实践经验。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:甲基丙烯酸甲酯(MMA,分析纯,上海甲

美精细化工有限公司),过硫酸钾(KPS,分析纯,上海弘顺生物科技有限公司),正硅酸乙酯(TEOS,分析纯,上海硅山高分子材料有限公司),无水乙醇(分析纯,南京华嘉化学试剂有限公司),氨水(分析纯,开封中信工贸化工有限公司),去离子水,抗紫外黑色涤纶平纹织物(市场购买)。

主要仪器:FA2204B 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),FRQ-1002T 型超声波清洗机(杭州法兰特超声波科技有限公司),Mastersizer 2000 型马尔文动态粒度测试仪(英国 Malvern 公司),ULTRA55 场发射扫描电子显微镜(FESEM,德国 ZEISS 公司),普通紫外灯(高压水银灯,功率 400 W,波长 365 nm,清苑县中和机械设备制造有限公司)。

1.2 PMMA 蛋白石结构光子晶体的制备

1.2.1 PMMA 纳米微球的制备

应用无皂乳液聚合法制备单分散 PMMA 胶体微球。聚合反应在 500 mL 四口圆底烧瓶中进行,在瓶颈连接冷凝管,并在惰性气氛中通过搅拌桨进行搅拌,用集热式恒温水浴锅控制实验温度^[5]。详细操作为:首先在圆底烧瓶中加入一定量 MMA 单体和去离子水,通氮气剧烈搅拌,缓慢升温,当温度达到 75 °C,加入引发剂过硫酸钾,反应 2 h 后结束。将所制得的乳液在室温下冷却 1~2 h,即得 PMMA 纳米微球溶液。

1.2.2 PMMA 蛋白石模板的制备

配制 5.0 wt% PMMA 纳米微球自组装液,超声振荡 10 min。以抗紫外黑色涤纶织物作为基材,将其垂直插入 PMMA 微球自组装液^[6],放置于恒温恒湿箱中,温度设定为 60 °C,湿度设定为 40%,通过垂直沉积法构建 PMMA 蛋白石模板。待溶剂完全蒸发后,将其置于 80 °C 烘箱中处理 30 min,以增强 PMMA 模板牢度。

1.3 PMMA/SiO₂ 光子晶体的制备

根据 Stöber 法^[7],在 250 mL 三口烧瓶中依次加入 6.7 mL 正硅酸乙酯,130 mL 乙醇,8 mL 去离子水和 1 mL 氨水,在 25 °C 水浴和 300 r/min 磁力搅拌条件下反应 20 h,制备 SiO₂ 纳米微球。取一定浓度的 SiO₂ 纳米微球溶液,填充在上述 PMMA 蛋白石模板中,在涤纶织物上构建 PMMA/SiO₂ 复合光子晶体结构。

1.4 紫外辐照制备 SiO₂ 反蛋白石晶体结构

将上述涤纶织物上的 PMMA/SiO₂ 复合光子

晶体置于紫外灯下辐照,除去 PMMA 蛋白石模板,在涤纶织物上获得 SiO₂ 反蛋白石光子晶体结构。

1.5 测试与表征

应用 Mastersizer 2000 型马尔文动态激光粒度仪(英国 Malvern 公司)测试 PMMA 和 SiO₂ 纳米微球的粒径及单分散性,测试前需将两种纳米微球溶液分别用去离子水稀释 1000 倍。

应用 ULTRA55 场发射扫描电子显微镜(FESEM,德国 ZEISS 公司)观察织物表面 PMMA 蛋白石模板、PMMA/SiO₂ 复合光子晶体、SiO₂ 反蛋白石结构光子晶体的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 纺织基材上 PMMA 蛋白石模板的构建

良好的单分散性和均一的纳米微球粒径是组装实现长程有序的光子晶体结构的重要条件^[8]。图 1 为 PMMA 纳米微球的粒径分布及其单分散性。从图 1 可知,PMMA 胶体微球的粒径分布峰型尖锐,说明制备得到的微球粒径分布均匀,而且其单分散指数 PDI 均小于 0.08,说明微球的单分散性良好。

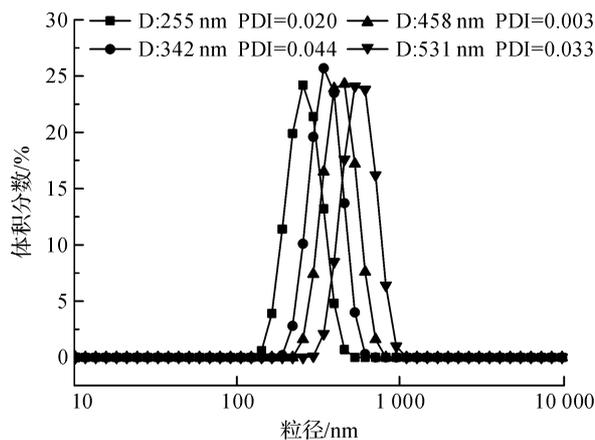


图 1 PMMA 纳米微球的水合粒径分布及其单分散性

图 2 为涤纶织物上的 PMMA 蛋白石光子晶体模板的表面形貌。采用垂直沉积法,控制适当的组装条件,在毛细管力作用下,织物表面可以形成 PMMA 光子晶体结构。在垂直沉积自组装的过程中,PMMA 微球球与球之间易有黏连现象出现,溶液里有溶剂蒸发,使得微球发生收缩,球与球之间通过连通杆相连接^[9]。如图 2(a)~(d)所示,当 PMMA 纳米微球粒径分别为 255 nm 和 531 nm 时,垂直沉积自组装构造的光子晶体结构高度无序堆积排列,堆积结构中存在空位和缺陷,甚至有热力学不稳定的四方结构出现,笔者认为纳米微球粒径过小,在组装过程中极易发生团聚,而纳米微球过大在组装过

程中极易快速沉降,均不利于得到规整有序的密堆积结构。如图 2(b)–(c)所示,当 PMMA 纳米微球粒径为 342 nm 和 458 nm 时,涤纶织物上的 PMMA 蛋白石光子晶体排列明显规整有序,缺陷少。考虑

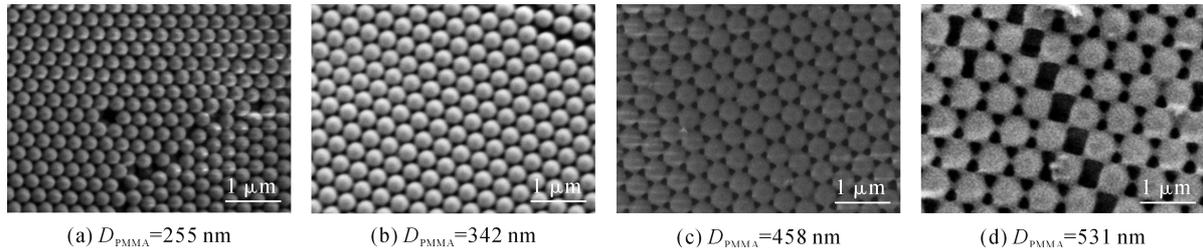


图 2 涤纶织物上 PMMA 蛋白石光子晶体结构的 SEM 照片

2.2 纺织基材上 PMMA/SiO₂ 复合光子晶体的构建

2.2.1 SiO₂ 微球粒径对 PMMA/SiO₂ 复合光子晶体结构的影响

作为一种常见无机填充材料, SiO₂ 纳米微球在蛋白石模板间隙的均匀填充是制备规整的反蛋白石结构光子晶体的关键^[10]。如图 3 所示,分别以 30、60 和 90 nm 的 SiO₂ 微球填充 PMMA 蛋白石模板。由图 3(a)可以看出,当 SiO₂ 粒径为 30 nm 时,其在

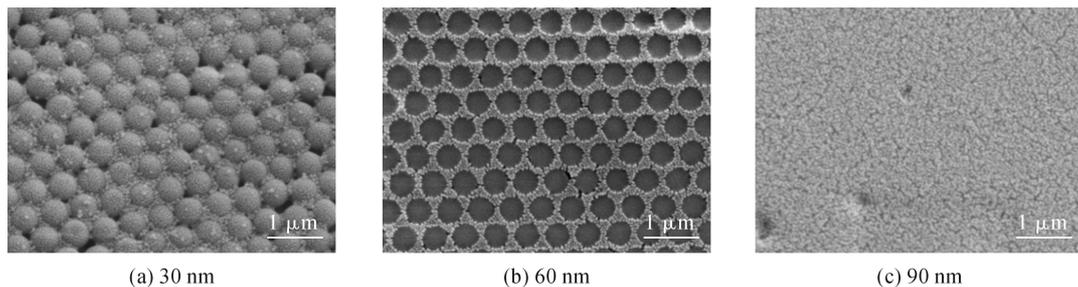


图 3 涤纶织物上 PMMA 蛋白石模板填充不同粒径 SiO₂ 后的 SEM 照片

2.2.2 SiO₂ 微球浓度对 PMMA/SiO₂ 复合光子晶体结构的影响

进一步研究 SiO₂ 纳米微球浓度对 PMMA 蛋白石模板填充效果的影响, SEM 照片如图 4 所示。从图 4(a)中可知,当 SiO₂ 微球浓度为 2 wt% 时,仅能小部分填充模板空隙,填充不充分,显然会降低孔壁的机械强度,易在去除模板的过程中造成多孔结构断裂或塌陷^[11]。随着 SiO₂ 微球浓度增加到 5~8 wt% 时,从图 4(b)–(c)可见, SiO₂ 微球彼此堆积紧密,充分填充到模板中 PMMA 微球之间的空隙中。而且,从图 4(e)的截面可见, PMMA/SiO₂ 复合光子晶体结构高度有序,说明 SiO₂ 填充均匀充分。可以预测,在除去 PMMA 模板后,有望得到有序排列的 SiO₂ 反蛋白石结构。但是,当 SiO₂ 微球浓度达到 11 wt% 时, PMMA 蛋白石模板被 SiO₂ 微球填充并且被覆盖,在除去 PMMA 模板的过程中,

到纳米微球粒径越大,光子晶体结构中微球之间的空隙就越大,更有利于后续无机材料的填充。因此,相对于 342 nm 纳米微球而言,粒径为 458 nm 的纳米微球更适宜用于构建蛋白石模板。

模板中的填充率较低,填充不致密,复合光子晶体结构比较疏松;当 SiO₂ 粒径为 90 nm 时,在填充沉积过程中 SiO₂ 微球容易堵塞光子晶体结构中 PMMA 微球之间的空隙,导致 SiO₂ 微球难以渗入到光子晶体结构内部, PMMA/SiO₂ 复合光子晶体表面出现大面积覆盖,对后续辐照产生不利的影响,如图 3(c)所示。因此,适宜选用 60 nm 的 SiO₂ 微球填充涤纶织物上的 PMMA 蛋白石模板。

易导致 SiO₂ 微球塌陷。

因此,在本文的研究中 SiO₂ 微球浓度 5~8 wt% 适宜用作填充 PMMA 蛋白石模板,可以获得规整的复合光子晶体结构,有利于后续构建高质量的反蛋白石光子晶体。

2.3 紫外辐照制备 SiO₂ 反蛋白石结构分析

2.3.1 紫外辐照时间对 SiO₂ 反蛋白石光子晶体结构的影响

为了在纺织基材上构建规整有序、连续面积大,缺陷少的 SiO₂ 反蛋白石结构光子晶体,去除模板是关键的一步,要求既不留下模板残余,又要避免光子晶体的三维骨架结构被破坏^[12]。图 5 为紫外辐照时间分别为 3、10、20、30、40、50 min 时,涤纶织物上 SiO₂ 反蛋白石光子晶体结构的 SEM 照片。由图 5 可知,在紫外辐照过程中,随着辐照时间的增加, PMMA 逐渐从蛋白石模板中被去除,由空气取代。

其中,当紫外辐照时间达到 50 min,在涤纶织物上形成了连通的、有序的 FCC 三维大孔结构,呈现规则的紧密堆积排列,整体来说,孔结构缺陷较少,孔径大小均一,可以看成是对 PMMA 蛋白石模板的复制,如图 5(f)所示。从图 5 可见,在 SiO_2 反蛋白石光子晶体结构上层的每个大孔中,明显可以看出下层被分割成三部分均匀的小孔,大孔之间通过小孔相互连接,形成了三维连通的孔道结构^[13]。这是因为蛋白石光子晶体模板是由 PMMA 微球组装得到的密堆积结构,紫外辐照去除 PMMA 微球后反蛋白石结构是其复制,因此,可以看到第二层的三个小孔结构。按上述去除模板的方法制备的

SiO_2 反蛋白石结构光子晶体的质量较为理想。另一方面,通过 SEM 观察可知,PMMA 蛋白石模板中微球粒径为 458 nm,而 SiO_2 反蛋白石光子晶体结构中大孔的孔径为 405 nm 左右,可以推知紫外辐照前后光子晶体大孔孔径的绝对收缩值大约为 53 nm,故相对收缩率为 11.57%,较之前文献报道的 20%也有改善^[14]。理论上,这种收缩是避免不了的,而且,一般来说,其收缩率不会小于 10%。但是通过合理的实验改进,在一定程度上可以尽量降低这种收缩。这说明应用紫外辐照技术在纺织品基材上去除蛋白石模板,构建三维有序的 SiO_2 反蛋白石光子晶体结构具有可行性。

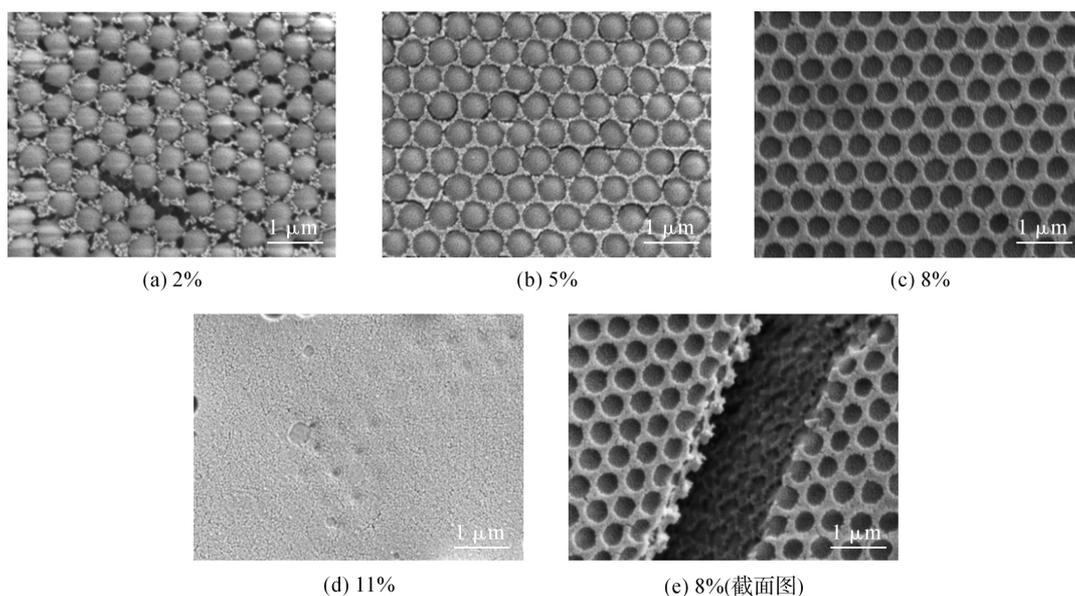


图 4 不同浓度的 SiO_2 (60 nm) 填充 PMMA 蛋白石模板后的 SEM 照片

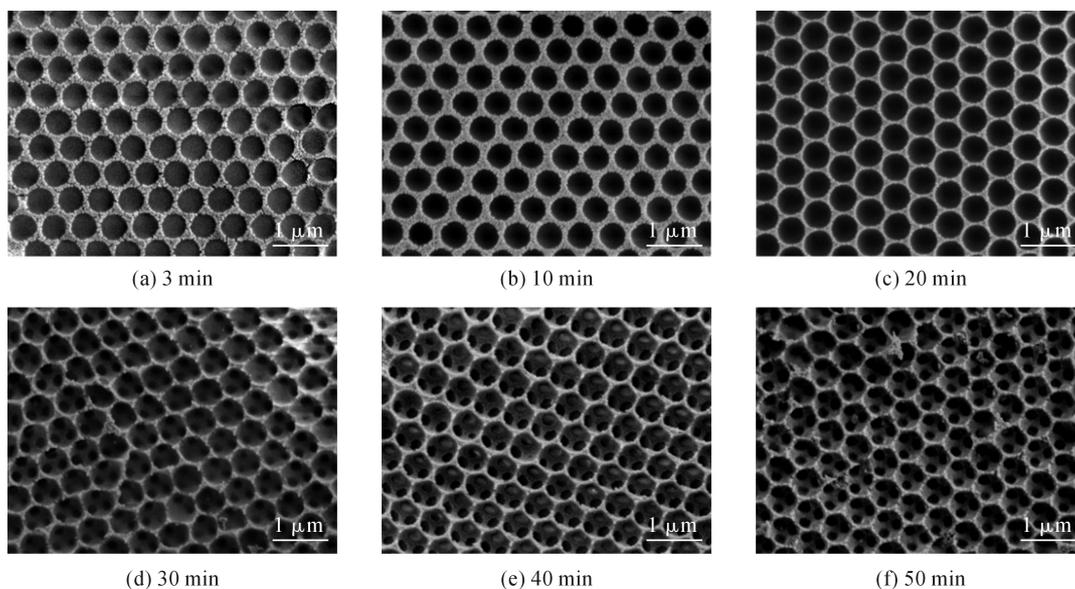


图 5 不同紫外辐照时间下涤纶织物上 SiO_2 反蛋白石光子晶体结构的 SEM 照片

2.3.2 紫外辐照距离对 SiO₂ 反蛋白石光子晶体结构的影响

通常来说,在不同紫外辐照距离下,其辐照强度是不同的。图 6 是紫外辐照相同时间下,紫外辐照距离分别为 5、10、15 cm 时制备得到的 SiO₂ 反蛋白石光子晶体表面形貌。当辐照距离从 5 cm 变化到 15 cm 时,紫外辐照强度随着距离的增加而减小。由图 6(a)可知,当辐照距离为 5 cm 时,由于距离过近,反蛋白石光子晶体出现了骨架坍塌现象,部分孔壁断裂,孔道塌

陷,难以形成大面积相互贯通的孔道结构。当辐照距离 10 cm 时,PMMA 被除去,光子晶体结构规整紧密,可以清楚由上层看到下层的三个小孔,如图 6(b)所示。从图 6(c)可见,当辐照距离增加为 15 cm 时,由于距离较远,相同的时间下,下层 PMMA 蛋白石模板并未被完全去除,孔壁较厚,孔径较小,观察不到下层的三个均匀小孔,并未得到规整的反蛋白石光子晶体结构。因此,合理控制紫外辐照距离,有利于在纺织基材上得到缺陷少、结构规整的 SiO₂ 反蛋白石光子晶体结构。

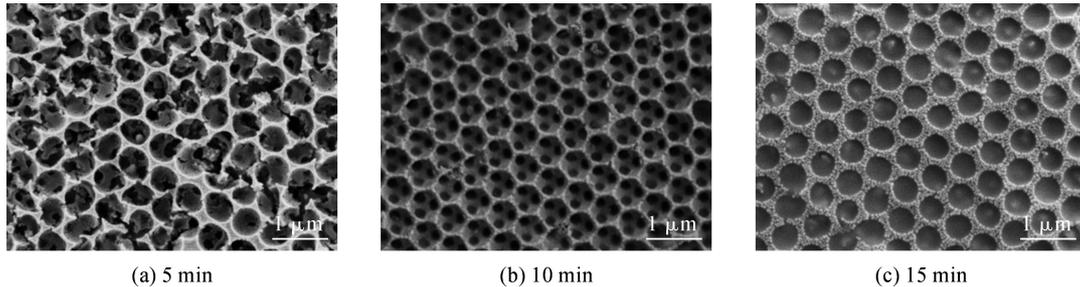


图 6 不同紫外辐照距离下 SiO₂ 反蛋白石光子晶体结构的 SEM 照片

3 结 论

本文运用无皂乳液聚合法,制备得到具有良好球形度的单分散 PMMA 微球,通过垂直沉积自组装法,在纺织基材上构建三维有序的 PMMA 蛋白石模板,填充 SiO₂ 纳米颗粒,借助紫外辐照方式可以去除蛋白石光子晶体模板,构建三维有序的 SiO₂ 反蛋白石结构的光子晶体。在一定范围内控制 SiO₂ 胶体微球粒径、浓度以及紫外辐照时间、距离,有利于构建结构规整的反蛋白石光子晶体结构。

参考文献:

[1] Waterhouse G I N, Waterland M R. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization [J]. *Polyhedron*, 2007, 26(2): 356-368.

[2] Ni H B. Sol-gel co-assembly of inverse opal film and research on its optical properties [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(8): 084211.

[3] 段廷蕊,李海华,孟子暉,等. 光子晶体应用于化学及生物传感器的研究进展[J]. *化学通报*, 2009, 72(4): 298-306.

[4] 王金权,吴媛媛,冀晓媛,等. 蛋白石、反蛋白石结构光子晶体的制备进展[J]. *材料导报*, 2014, 28(17): 36-40.

[5] Gu Z Z, Chen H, Zhang S, et al. Rapid synthesis of monodisperse polymer spheres for self-assembled photonic crystals[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2007, 302(1): 312-319.

[6] And X H, Brittain W J. Synthesis and characterization

of PMMA nanocomposites by suspension and emulsion polymerization[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(10): 3255-3260.

[7] Zhou L, Wu Y, Liu G, et al. Fabrication of high-quality silica photonic crystals on polyester fabrics by gravitational sedimentation self-assembly[J]. *Coloration Technology*, 2016, 131(6): 413-423.

[8] Zhang Y. A visual and organic vapor sensitive photonic crystal sensor consisting of polymer-infiltrated SiO₂ inverse opal[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(15): 9651-9658.

[9] 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.

[10] 李宇杰,谢凯,许静,等. 低压化学气相沉积技术制备锗反蛋白石三维光子晶体[J]. *光子学报*, 2009, 38(2): 281-284.

[11] 许俊. SiO₂/聚合物体系构筑三维光子晶体及其结构研究[D]. 兰州:中国科学院大学, 2013.

[12] Hatton B. Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(23): 10354-10359.

[13] Cai Z, Teng J, Xiong Z, et al. Fabrication of TiO₂ binary inverse opals without overlayers via the sandwich-vacuum infiltration of precursor[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2011, 27(8): 5157.

[14] 邓立儿. 一维光子晶体的理论计算及三维反蛋白石结构的研究[D]. 北京:北京交通大学, 2010.

Study on silica inverse opal photonic crystal on polyester fabrics and its structure

DING Jiao^{a,b}, CHAI Liqin^{a,b}, LIU Guojin^{a,b}, SHAO Jianzhong^{a,b,c}, ZHOU Lan^{a,b,c}

(a. Silk Institute, College of Materials and Textiles;

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

c. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The monodisperse polymethyl methacrylate (PMMA) microspheres were prepared by soap-free emulsion polymerization. The PMMA opal template with surface-centered cubic (FCC) structure was constructed on the textile substrate by vertical deposition self-assembly, and SiO₂ nano-particles were filled. Then, ultraviolet irradiation technology was used to remove the template to prepare SiO₂ inverse opal photonic crystal. Marvin laser particle size analyzer was used to test PMMA, SiO₂ microspheres and PDI. The surface morphology of PMMA opal template, PMMA/SiO₂ composite photonic crystal, and SiO₂ inverse opal structure photonic crystal was observed by FESEM. The results show that PMMA nanospheres with the particle size of around 458 nm are suitable for constructing opal templates and 60 nm SiO₂ nanospheres can be filled with opal templates at the concentration of 5~8 wt%. After the removal of the PMMA template by UV irradiation, a three-dimensional orderly SiO₂ inverse opal structure can be prepared, with even hole diameter, orderly arrangement and FCC structure.

Key words: photonic crystal; inverse opal structure; polyester fabric; ultraviolet irradiation

(责任编辑: 唐志荣)