

蚕丝织物上光子晶体自组装过程研究

付国栋^a, 刘国金^a, 黄江峰^a, 周 岚^{a,b}, 邵建中^{a,b}

(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; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘 要:应用重力沉降法将粒径单分散的聚苯乙烯微球在蚕丝织物上进行自组装获得光子晶体结构。应用场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析表征了自组装后蚕丝织物表面光子晶体结构的形貌,以及织物与光子晶体契合的界面状况,进而推知纳米微球在蚕丝织物上的组装过程。结果表明,纳米微球在蚕丝织物上自组装得到的光子晶体为三维面心立方结构;自组装过程首先发生在纤维与纤维间隙,进而发生在纤维表面,最终形成长程有序的光子晶体结构;光滑平整的纤维/织物表面有利于纳米微球的自组装和光子晶体结构的构建。

关键词:蚕丝织物; 纳米微球; 光子晶体; 自组装

中图分类号: TS141 **文献标志码:** A

0 引 言

1987年由E Yablonovitch^[1]和S John^[2]几乎同时提出了光子晶体的物理概念。经过多年的研究,光子晶体理论及光子晶体器件开发已经取得很大进展。

光子晶体因其具有光子禁带,故而能控制光子的传播而产生结构色^[3-4]。光子晶体结构色作为自然界中普遍存在的一种结构色,具有高亮度、高饱和度、虹彩现象(颜色随观察角度变化)等特性而被人们所高度关注^[3-7]。仿生光子晶体结构的制备与应用在光电子技术等领域屡见报道^[8-13],这些光子晶体结构通常以平整、光滑的硅片为基材自组装而成。纺织品通常由纱线经纬交织而成,其纱线与纱线之间存在空隙,且织物表面往往比较粗糙,与常用基质相差很大。光子晶体结构在纺织品上的组装与应用至今鲜有报道。

本课题组利用重力沉降法将粒径单分散的聚苯乙烯微球在蚕丝织物上进行自组装,制得了具有灵动多变的仿生结构色效果的蚕丝织物^[14],但对自组

装过程尚缺乏了解。本文着重研究单分散微球在蚕丝织物上自组装的过程,为光子晶体仿生结构色在纺织品着色中的应用提供一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:蚕丝电力纺(浙江华泰丝绸有限公司提供)。

试剂:聚苯乙烯微球(无皂乳液法制备^[4],平均粒径为284 nm,单分散系数为0.023);去离子水。

主要仪器:Mastersizer 2000型马尔文动态激光粒度仪(英国Malvern公司);ULTRA55场发射扫描电镜(德国ZEISS公司);KQ3200B型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 蚕丝织物的前处理

按1:50的浴比配置含1 g/L净洗剂209的溶液,将蚕丝织物样置入其中,在60℃下处理30 min,取出用清水洗净,晾干。

收稿日期:2013-03-08

基金项目:国家自然科学基金(51073142);高等学校博士学科点专项科研基金(20123318120005);浙江理工大学科研启动基金项目(1201801-Y)

作者简介:付国栋(1988-),男,浙江兰溪人,硕士研究生,从事生态染整技术及染整污染控制的研究。

通信作者:邵建中,电子邮箱:jshao@zstu.edu.cn

1.2.2 蚕丝织物上光子晶体的自组装制备

配制质量分数为3%的聚苯乙烯微球分散液,超声振荡分散10 min。采用重力沉降法^[15-16]将分散好的聚苯乙烯微球自组装液滴加到蚕丝织物上,放置在室温环境中,在自然干燥的过程中纳米微球按体系能量最低原理自组装成规整的光子晶体结构。

1.2.3 光子晶体结构的 FESEM 分析表征

应用 ULTRA55 场发射扫描电镜在 1 kV 的工作电压下观察分析聚苯乙烯微球自组装后的蚕丝织物表面的光子晶体结构。

2 分析与讨论

2.1 蚕丝织物上形成的光子晶体结构表征

图 1 为纳米微球在蚕丝织物上自组装后蚕丝织物表面形貌的 FESEM 图。从图 1a 可以看出织物表面的纤维、纱线被微球所覆盖,织物上的微球自组装层随着织物的凹凸而起伏堆积。图 1b 为织物表面放大图,可以看出织物表面的微球呈现出大面积长程有序的紧密排列^[4]。图 1c 为图 1b 的放大图,可以看出微球排列紧密有序且以正六边形规则排列(如图 1c 正六边形所示),为典型的[111]面^[17]。图 1d 为光子晶体的截面放大图,可以看出截面上的微球也以[111]面排列,且可以看出断面上[111]面都层层有序地叠在一起,因而可知:该光子晶体表现出层层有序的自组装,表明本研究在蚕丝织物上所获得的自组装光子晶体为三维有序的结构^[4,17-18]。

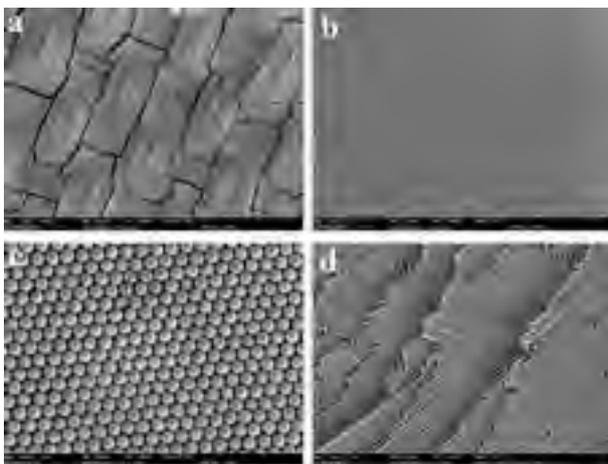


图 1 蚕丝织物表面光子晶体结构的 FESEM 图(a—c 分别为放大 100 倍、5 000 倍、20 000 倍的蚕丝表面,d 为放大 5 000 倍的光子晶体截面图)

2.2 蚕丝织物与光子晶体层契合的界面状况研究

为了深入了解光子晶体结构在蚕丝织物上自组

装的过程以及光子晶体与蚕丝纤维界面的性状,本课题组尝试将形成的光子晶体结构层从蚕丝织物表面剥离下来,然后分别观察剥离光子晶体后的蚕丝织物的表面形貌和剥离下来的光子晶体结构层下表面的形貌。

2.2.1 剥离光子晶体后的蚕丝织物表面形貌分析

图 2 为剥离光子晶体后蚕丝织物表面形貌的 FESEM 图。从图 2a 可以看出,织物表面存留有许多的颗粒,纤维之间的缝隙也填充着一些团聚的微球。图 2b 为纤维缝隙间微球聚集处的放大图,可以看出微球排列非常紧密、且整齐有序,呈现出正六边形的规则排列,形成了典型的三维面心立方结构^[17-18]。再观察图 2b 的右下角,可以发现其微球呈现出无序的排列,其原因是该部位的微球与蚕丝纤维表面相接触,而蚕丝纤维的表面相对粗糙,使得微球无法形成有序的自组装。



图 2 剥离光子晶体后蚕丝织物表面形貌的 FESEM 表征(a 为放大 100 倍的蚕丝表面,b 为放大 5 000 倍的纤维缝隙形貌的 FESEM 图)

2.2.2 剥离的光子晶体结构层下表面的形貌分析

图 3 为所剥离的光子晶体结构层的下表面(指光子晶体从织物上剥离后,原先与织物相接触的表面)形貌的 FESEM 图。从图 3a 中可以看出,光子晶体的下表面呈现出一种有序的凹凸状,与蚕丝纤维的排列相契合,也呈现出明显的经纬向分布。图 3b 为图 3a 的局部放大图,可以很明显观察到底面凹陷是蚕丝纤维从光子晶体中被剥离出来后所留下的痕迹。其凹陷部分的直径大小也基本与蚕丝纤维的直径相吻合。其中凹陷部分则为微球在蚕丝纤维上表面堆积所形成,而凸出的部分为微球在纤维之间缝隙处自组装所形成。图 3c 为光子晶体底面凸出部分的放大图(即图 3b 中凸出部分的局部放大图),可以清晰看出微球排列局部整齐有序,且具有明显 111 面、110 面以及 100 面。图 3d 为光子晶体凹陷部分的微球排列状况(即图 3b 中凹陷部分的局部放大图),可以看出微球沿着蚕丝纤维表面无序的分布。结合图 2 与图 3,可以得出微球在蚕丝织物表面自组装时,微球首先会将缝隙填满,当缝隙中微

球堆积的高度与纤维上表面高度一致时,微球在整个织物表面开始堆积。最初开始的几层微球因为纤维表面比较粗糙,所以排列并不是很整齐,当堆积到整个表面都比较平整时,微球才开始有效的自组装,并获得具有三维面心立方结构的光子晶体。显然,这是由于纤维间的空隙和纤维表面的粗糙度构成微球运动的机械障碍,使纳米微球不能依靠自身的组装作用聚集成有序的规整结构,只能按照微球所在的物理环境“就地”堆积,形成无序的聚集状态。当堆积到整个表面较平整的状态时,纳米微球才能在可以自由运动的前提下,自发地组织聚集为一个稳定、具有一定规则几何外观的长程有序结构。

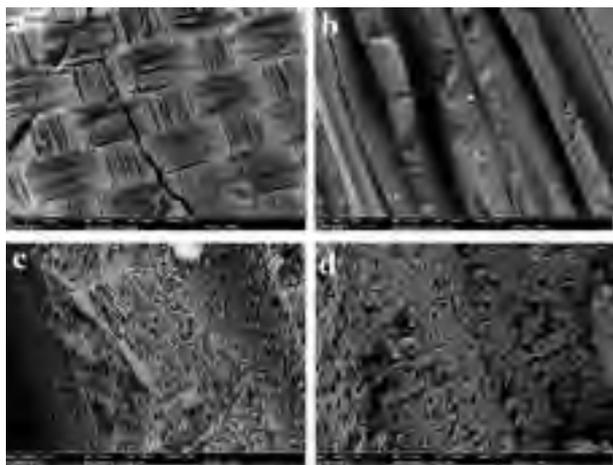


图3 光子晶体下表面形貌表征的 FESEM 图(a—b 分别为放大 100 倍、1 000 倍的光子晶体下表面图; c—d 分别为放大 5 000 倍的下表面凸起部分以及凹陷部分)

2.3 蚕丝织物上自组装过程研究

通过对光子晶体与蚕丝纤维界面的分析,推知微球在蚕丝织物上自组装的过程如图 4 所示。由于自组装液在接触蚕丝织物后会有一个逐渐渗透的过程,因而自组装液中的大部分微球会随着自组装液在织物表面的润湿和铺展移动到纤维之间首先沉积下来。待最初沉积的微球将缝隙填堵之后,后续的微球则是在已沉积的微球表面组装堆积,如图 4a 所示。随着自组装过程的进行,纤维之间的缝隙逐渐被填平,使得缝隙中微球与蚕丝纤维表面形成相对平整的表面,进而微球能够在该表面进一步自组装。但由于蚕丝纤维的表面有一定的粗糙度,使微球在纤维表面自组装的有序程度不高,如图 4b 所示。随着自组装过程的持续进行,整个织物都被微球所覆盖而形成一个平整的表面,使得整个织物表面获得较好的自组装效果,并最终形成了三维有序的光子晶体结构^[19-21],如图 4c。

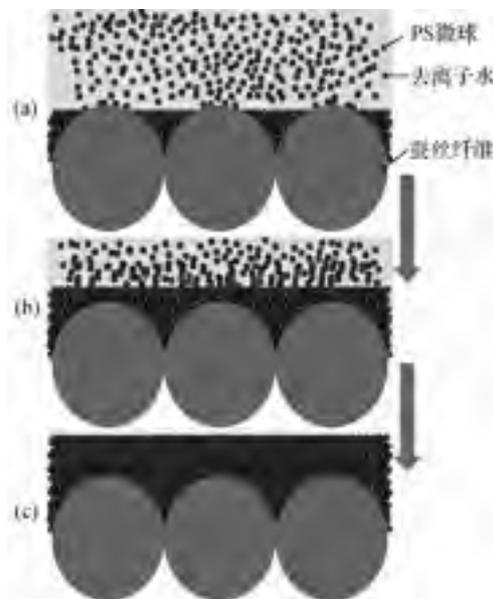


图4 微球在蚕丝织物上自组装过程的示意图(a—c 分别为自组装前期、中期、后期的示意图)

由以上自组装过程的分析可知,经纬交织、有一定粗糙度的织物材料表面也能进行光子晶体自组装,但组装过程中,微球首先在纤维间隙中填充和堆积,使纤维/织物的表面平整度得以改善,从而有利于后续微球的自组装和光子晶体的构建。由图 4 的自组装过程模型可推测:光滑平整的纤维/织物表面有利于纳米微球的自组装和光子晶体结构的构建。

3 结论

a) 采用重力沉降法可以有效地将粒径单分散的聚苯乙烯微球在蚕丝织物上进行自组装并获得三维有序的光子晶体结构。

b) 在自组装过程中,微球首先在纤维间的缝隙中堆积并进行自组装;当缝隙填满后再在织物表面进行自组装,进而获得三维有序的光子晶体结构。

c) 光滑平整的纤维/织物表面有利于纳米微球的自组装和光子晶体结构的构建。

参考文献:

- [1] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(20): 2059-2062.
- [2] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(23): 2486-2489.
- [3] 张克勤, 袁伟, 张鹭. 光子晶体的结构色[J]. 功能信息材料, 2010, (z1): 39-44.
- [4] Wang J X, Wen Y Q, Ge H L, et al. Simple fabrication

- of full color colloidal crystal films with tough mechanical strength[J]. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207(6): 596-604.
- [5] Parker A R. 515 million years of structural colour[J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2000, 2(6): 15-28.
- [6] Parker A R. Natural photonic engineers[J]. *Materialstoday*, 2002, 5(9): 26-31.
- [7] Finlayson C E, Spahn P, Snoswell D R E. 3D bulk ordering in macroscopic solid opaline films by edge-induced rotational shearing[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(13): 540-1544.
- [8] 陈凯, 盛秋琴, 韩军, 等. 光子晶体及其应用研究[J]. *光电子技术*, 2003, 23(1): 16-23.
- [9] Fudouzi H, Xia Y N. Colloidal crystals with tunable colors and their use as photonic papers[J]. *Langmuir*, 2003, 19(23): 9653-9660.
- [10] Hu X B, Huang J, Zhang W X, et al. Photonic ionic liquids polymer for naked-eye detection of anions[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(21): 4074-4078.
- [11] Kubo S, Gu Z Z, Takahashi K, et al. Tunable photonic band gap crystals based on a liquid crystal-infiltrated inverse opal structure[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(26): 8314-8319.
- [12] Jiang P, Hwang K S, Mittleman D M, et al. Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline arrays of voids[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(50): 11630-11637.
- [13] Sato O, Kubo S, GU Z Z. Structural color films with lotus effects, superhydrophilicity, and tunable stop-bands[J]. *Acc Chem Res*, 2009, 42(1): 1-10.
- [14] 付国栋, 周岚, 邵建中, 等. 具有光子晶体结构色的蚕丝织物制备[J]. *蚕业科学(待发表)*.
- [15] 周之燕, 王秀峰, 师杰, 等. 自组合法制备聚苯乙烯光子晶体的研究进展[J]. *材料导报*, 2010, 24(21): 113-117.
- [16] Miguez H, Blanco A, Lopez C, et al. J. Face centered cubic photonic band gap materials based on opal-semiconductor composites[J]. *Light Wave Tech.*, 1999, 17(11): 1975-1999.
- [17] Miguez H, Meseguer F, Lopez C, et al. Evidence of FCC crystallization of SiO₂ nanospheres[J]. *Langmuir*, 1997, 13(23): 6009-6011.
- [18] Mayoral R. 3D long-range ordering in an SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure[J]. *Advanced Material*, 1997, 9(3): 257-260.
- [19] Velev O D, Lenhoff A M, E. W. Kaler. A class of microstructured particles through colloidal crystallization[J]. *Science*, 2000, 287(5461): 2240-2243.
- [20] Millman J R, Bhatt K H, Prevo B G, et al. Anisotropic particle synthesis in dielectrophoretically controlled microdroplet reactors[J]. *Nature Materials*, 2005, 4: 98-102.
- [21] Masuda Y, Itoh T, Koumoto K. Self-assembly and micropatterning of spherical-particle assemblies[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(7): 841-845.

Study on Self-assembly Process of Photonic Crystal on Silk Fabric

FU Guo-dong^a, LIU Guo-jin^a, HUANG Jiang-feng^a, ZHOU Lan^{a,b}, SHAO Jian-zhong^{a,b}

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

b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Polystyrene microspheres with monodisperse particles are self-assembled on silk fabric with gravitational sedimentation method, thus photonic crystal structure is obtained. FESEM analysis is used to characterize the feature of photonic crystal structure on the surface of silk fabric after self-assembly and the interface state of matching of fabric and photonic crystal. Then, the assembly process of nanoparticle on silk fabric is inferred. The result shows that photonic crystal obtained by self-assembly of nanoparticle on silk fabric has three-dimensional surface and centered cubic structure. Self-assembly process first occurs in the gap between fibers, then on the fiber surface. Finally, a long-range and orderly photonic crystal structure forms. Smooth fiber/fabric surface is conducive to self-assembly of nanoparticle and establishment of photonic crystal structure.

Key words: silk fabric; nanoparticle; photonic crystal; self-assembly

(责任编辑: 许惠儿)