

# 胶体微球墨水的 pH 值与自组装结构生色的相关性研究

黄江峰, 刘国金, 周 岚, 邵建中

(浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

**摘 要:** 研究胶体微球墨水的 pH 值对自组装结构生色和墨水稳定性能的影响。采用三维视频显微镜、DigiEye 数慧眼系统、场发射扫描电镜(FE-SEM)和纳米粒度及分子量分析仪分别对胶体微球自组装产生的结构色、光子晶体结构的规整性以及胶体微球墨水的存放稳定性进行表征,并就相关影响因素进行分析。结果表明,胶体微球墨水的 pH 对自组装结构生色及墨水的存放稳定性均有显著影响,在 pH 为 7~8 时,胶体微球墨水具有较好的稳定性,且自组装光子晶体结构色的色彩艳丽。

**关键词:** 胶体微球; 墨水; pH; 纺织品; 结构色; 自组装; 稳定性

**中图分类号:** TS194.434

**文献标志码:** A

## 0 引言

光子晶体<sup>[1]</sup>(PCs)是一类光子禁带(PBG)材料,是自然界中结构色<sup>[2-3]</sup>的主要成因之一。近年来,随着研究的深入,光子晶体已经在功能材料、化学分析、信息通讯、仿生材料等领域得到了广泛应用<sup>[4-6]</sup>。以胶体微球为结构单元构建的光子晶体结构(即胶体晶体 Colloidal PCs)是当前获得光子晶体结构的常见方式。

目前,用于获得胶体晶体的方法很多,其中尤以自组装法最为简便。重力沉降法、垂直沉积法、离心沉降法等都是常见的自组装方法<sup>[7-8]</sup>。这些方法简便但存在诸多不足,由于其通常以浸渍基材的方式实现,往往存在组装时间长、材料浪费等问题。据此,有学者利用喷墨印花技术<sup>[6]</sup>在纸张、金属铝片、塑料、硅片<sup>[9]</sup>表面实现了胶体晶体的超快构建并得到了结构色,有效克服了常规自组装方法的上述弊端。

在纺织领域,关于在织物表面获得光子晶体结构色的研究鲜有报道。本课题组在前期研究中<sup>[10-11]</sup>

采用常规自组装方法实现了纺织品结构生色效果,在此基础上探索研究了以模拟喷墨印花的方法实现纺织品表面的光子晶体自组装结构生色。本文重点研究胶体微球墨水的 pH 值与自组装结构生色的相关性,以期为纺织品喷墨印花结构生色的研究提供借鉴。

## 1 试验部分

### 1.1 材料部分

**材料:** P(St-MAA)胶体微球乳液(胶体微球平均粒径为 251.0 nm, PDI 值为 0.025),实验室自制;黑色涤纶平纹织物,织物密度 341 根/10 cm×341 根/10 cm,市售。

**试剂:** 十二烷基磺酸钠(杭州高晶化工有限公司,分析纯),盐酸(浙江三鹰化学试剂有限公司,分析纯),冰醋酸(杭州高晶化工有限公司,分析纯),碳酸氢钠(天津科密欧化学试剂有限公司,分析纯),氢氧化钠(天津科密欧化学试剂有限公司,分析纯),水性 PA 涂层剂(江苏中纺助剂厂,商品级)。

**主要仪器:** D-585 型墨水分配系统(Nordson)

收稿日期: 2014-01-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51073142);浙江省自然科学基金项目(LY13E030004);高等学校博士学科点专项科研项目(20123318120005);浙江理工大学科研启动基金项目(1201801-Y)

作者简介: 黄江峰(1987-),男,浙江黄岩人,硕士研究生,主要研究方向为生态染整技术及染整污染控制。

通信作者: 邵建中, E-mail: jshao@zstu.edu.cn

Asymtek 公司,美国);DHG-9070A 型电热恒温干燥箱(一恒科技有限公司,上海);HIROXKH-7700 型三维视频显微镜(科视达公司,美国);LEO-I006S 型超声波清洗机(力鸿超声波科技有限公司,杭州);DigiEye 数慧眼系统(VeriVide 公司,英国);Zetasizer Nano S 型纳米粒度及分子量分析仪(马尔文公司,英国);ALTRUA55 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)(ZEISS 有限公司,德国);LTE-S 型涂覆膜机(Mathis 公司,瑞士);M-06 型连续式热定型机(莱州电子仪器有限公司)。

## 1.2 胶体微球墨水的制备

将实验室自制的 P(St-MAA)胶体微球乳液置于超声波清洗机中分散 15 min,取出;按配方先后加入定量的 P(St-MAA)胶体微球乳液、十二烷基磺酸钠,并分别用盐酸、冰醋酸、碳酸氢钠、氢氧化钠调节墨水 pH 至所需值;最后,将墨水再次置于超声波清洗机中分散 15 min,待用。试验中胶体微球墨

水配方为:P(St-MAA)胶体微球(固含量 10.0%),10.0 g/L 十二烷基磺酸钠,pH 调节剂(0.1 mol/L 盐酸、0.1 mol/L 醋酸、0.1 mol/L 碳酸氢钠、0.1 mol/L 氢氧化钠)。

## 1.3 织物基材的表面改性

喷墨印花对基材有较高的要求,所用基材通常需具备疏水、平整的特点<sup>[6,12]</sup>。试验中对涤纶织物基材进行了拒水涂层整理,具体方法如下:取一定量的水性 PA 涂层剂,用 LTE-S 型涂覆膜机将其均匀涂覆在织物表面,再将涂层织物置于 170℃ 的温度下焙烘 90 s。

## 1.4 模拟喷墨印花工艺

将 1.2 所制备的胶体微球墨水置于 D-585 型墨水分配系统(图 1(a))中,调整分配系统内部压力,使墨水分配系统喷头在织物基材表面完成定位和准确的墨水分配。试验中每次喷射胶体微球量为  $8 \times 10^{-4}$  mL。

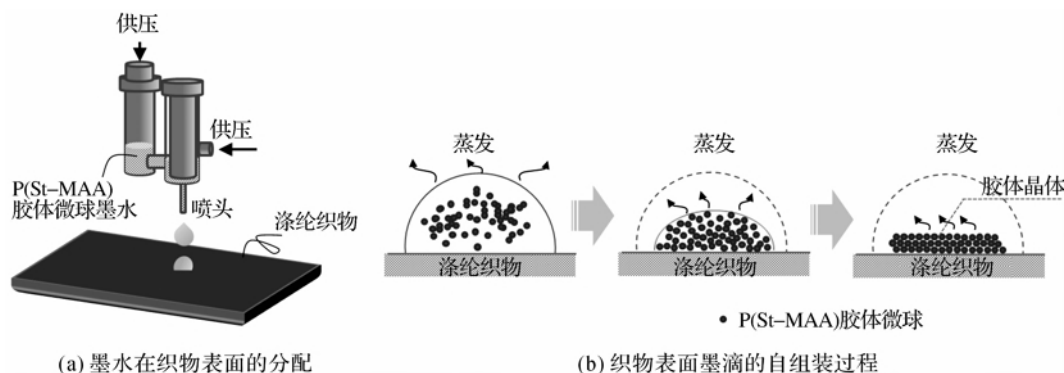


图1 模拟喷墨印花的自组装过程示意图<sup>[13]</sup>

随后,将表面带有胶体微球墨滴的织物基材置于电热恒温干燥箱中,保持烘箱内部温度为 70℃ 并伴有鼓风条件,使胶体微球在织物表面完成自组装过程(如图 1(b)所示),该过程所用时间约为 15 min。

## 1.5 测试方法

### 1.5.1 结构色测定

应用 HIROX KH-7700 型三维视频显微镜(科视达公司,美国)在放大 50 倍条件下观察胶体微球墨水自组装所得结构色,并得到相应的图像。应用 DigiEye 数慧眼系统(VeriVide 公司,英国)在 D65 照明体系下评价胶体微球墨水自组装结构色,并通过 DigiEye 应用软件对所得图像进行分析,获得结构色的反射率曲线,每个试样在不同位置分别测 5 次,取反射率平均值。

### 1.5.2 胶体微球墨水的稳定性研究

应用 Zetasizer Nano S 型纳米粒度及分子量分

析仪(马尔文公司,英国)以动态光散射(DLS)原理对若干时刻的墨水胶体微球平均粒径分布和单分散性进行测试,用以表征墨水中胶体微球的团聚情况。试验中墨水在室温条件下静置,并在测试前充分摇匀。本试验设置的静置时间分别为 0、1、4、8 d 和 15 d。

### 1.5.3 表面形貌分析(FE-SEM)

应用 ALTRUA55 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)(ZEISS 公司,德国)对 P(St-MAA)胶体微球的形貌以及胶体微球自组装情况进行观察,工作电压为 1~2 kV,距离为 3~6 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶体微球墨水 pH 值对自组装结构生色的影响

图 2 为不同 pH 值的 P(St-MAA)胶体微球墨水在涤纶织物表面自组装形成的结构色的三维视频显微镜照片。

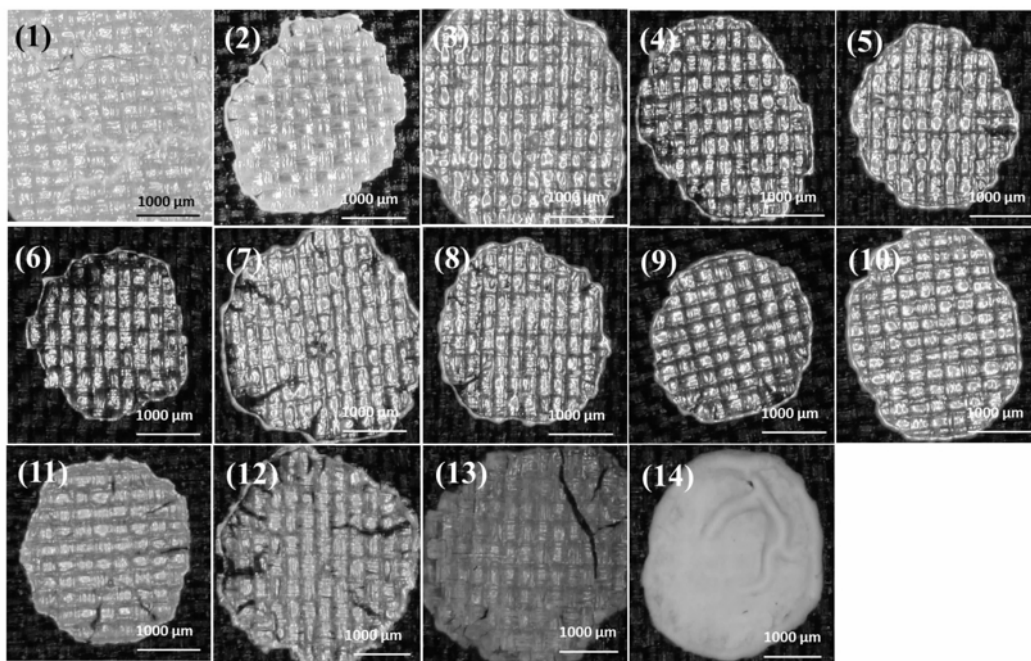


图 2 不同 pH 值的 P(St-MAA)胶体微球墨水在涤纶基材表面自组装后形成的结构色的三维视频显微镜照片

注:(图 2(1)~(14)分别对应 pH=1~14 的墨水)

由图 2 可见,墨水中胶体微球自组装后形成的结构色随着墨水 pH 值的变化发生了明显的改变。当墨水 pH 值在 1~3 之间时,随着 pH 值的增大,墨水中胶体微球自组装后所得的结构色由白色逐渐向绿色变化,结构色的色彩鲜艳度明显提高;当墨水 pH 为 4~10 时,胶体微球墨水在完成自组装后形成的结构色颜色较艳丽;随着墨水 pH 值的进一步增大,当 pH 在 11~13 范围,胶体微球墨水自组装后形成的结构色色彩鲜艳度逐渐变差。在 pH 值为 14 时,胶体微球墨水在织物表面不能产生明显的结构色。由此可见,当墨水 pH 为 4~10 时,胶体微球墨水能自组装形成色彩艳丽的结构色。

为进一步分析胶体微球墨水自组装后形成的结构色情况,采用 DigiEye 系统对 pH 分别为 1~14 的 P(St-MAA)胶体微球自组装后产生的结构色进行表征,得到不同 pH 条件下的胶体微球自组装结构色的反射率曲线(图 3)。由图 3 可见,在强酸性(pH 为 1~3)的条件下,随着墨水 pH 值的增大,胶体微球自组装所得的结构色反射率曲线峰形发生了明显变化,反射率曲线的峰宽逐渐变窄;当墨水 pH 值在 4~10 范围内,胶体微球自组装形成的结构色反射率曲线峰形较窄,且最大反射峰值能保持在 85%左右;随着墨水 pH 值的进一步增大(当其 pH 值在 11~13 范围)所得结构色的反射率曲线峰形又进一步变宽,且峰值较 pH 为 4~10 时呈减小趋势。当墨水 pH 值为 14 时,胶体微球墨水自组装后所得

的结构色反射率曲线峰形不明显。这一结果与 2.1 中三维视频显微镜观察结果相吻合。

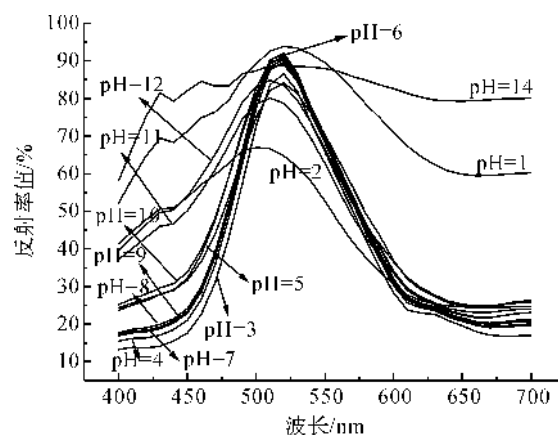


图 3 pH 值不同的胶体微球墨水自组装后形成的结构色反射率曲线

## 2.2 胶体微球墨水 pH 值对自组装光子晶体结构规整性的影响

本研究对不同 pH 值的胶体微球墨水自组装形成的结构进行了 FE-SEM 表征,所得结果如图 4 所示。由图 4(1)可见,当 pH=1 时,胶体微球自组装后形成的结构规整性较差,表面不平整且形成的缺陷面积较大;随着墨水 pH 值的增大,当 pH=3 时(如图 4(2)所示),胶体微球自组装后的规整性较 pH=1 时得到了明显改善,但仍存在面积较大的缺陷。相比 pH=1 和 pH=3 时的情况,pH=8 的胶体微球墨水自组装后得到的结构(如图 4(3)所示)胶体微球排列

有序程度和表面平整性更好,且所形成的缺陷面积较小;当pH值进一步增大,在pH=11时(如图4(4)所示),胶体微球自组装后排列有序度明显变差,结构表面又重新出现了面积较大的缺陷;此外,在pH=13时(如图4(5)所示),虽然胶体微球形貌未发生明显变化,但自组装后胶体微球的排列有序程度明显变差,微球之间相对松散,且在表面出现一些片状物质;墨水pH=14时,胶体微球形状发生严重变形,根本无法形成有序结构,且表面片状物质明显增多。

在胶体晶体研究中,胶体微球自组装后形成的缺陷大小是影响光子禁带特性的主要因素<sup>[14]</sup>。由图4可见,虽然自组装法构建光子晶体结构缺陷难以避免,但是pH值不同的胶体微球墨水其自组装后形成的光子晶体结构缺陷情况不同。强酸性(图4(1)、图4(2))和强碱性(图4(4)~(6))条件下,胶体微球自组装后形成的光子晶体结构有序性较差,缺陷较为明显。可见,胶体微球墨水自组装后结构色的鲜艳度与其胶体微球自组装产生的光子晶体结构的规整性密切相关。

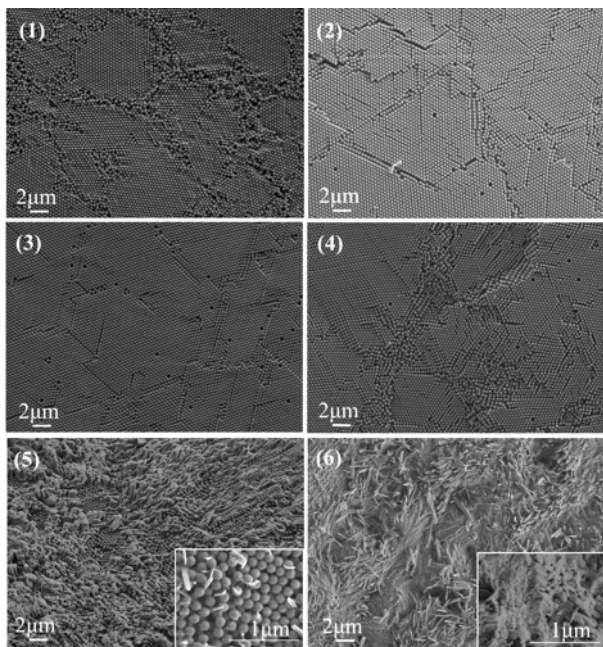


图4 不同pH值条件下胶体微球的自组装结构FE-SEM图

(图4(1)~(6)分别对应pH=1、3、8、11、13和14时的胶体微球自组装情况)

### 2.3 胶体微球墨水pH值与其自组装的相关性分析

在胶体微球墨水体系中,当胶体微球相互接近到一定距离时,P(St-MAA)微球之间存在氢键结合和静电斥力的共同作用。其中,氢键的产生是由于胶体微球表面含有大量的—COOH以及十二烷基磺酸钠

(SDS)上的磺酸基<sup>[15]</sup>;而静电斥力的产生一方面是由于微球表面的羧酸根(—COOH)电离产生负电荷(—COO<sup>-</sup>)和少量引发剂过硫酸钾引入的—SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>负离子基团<sup>[16]</sup>;另一方面是由阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)形成的负离子。氢键结合力和静电斥力的存在,影响着自组装光子晶体结构的形成及规整性<sup>[17]</sup>。

墨水pH值引起胶体微球自组装的变化是由于其引起了胶体微球表面氢键和静电力的变化。当pH值处于酸性较强的区域(如图5(1)所示),胶体微球表面的—COOH的电离受到抑制,形成—COO<sup>-</sup>的量较少,从而使微球之间的静电斥力削弱,与此同时,SDS上的磺酸基团易与胶体微球表面—COOH产生氢键作用<sup>[15]</sup>,胶体微球易发生数目不同、形态各异的聚集<sup>[18]</sup>,从而会导致胶体微球自组装结构的有序性下降;当pH达到4~10的范围时(如图5(2)所示),随pH值的增大,胶体微球表面—COOH的电离程度增大,微球间的静电斥力随之增大。同时,随着pH的增加,原本与胶体微球表

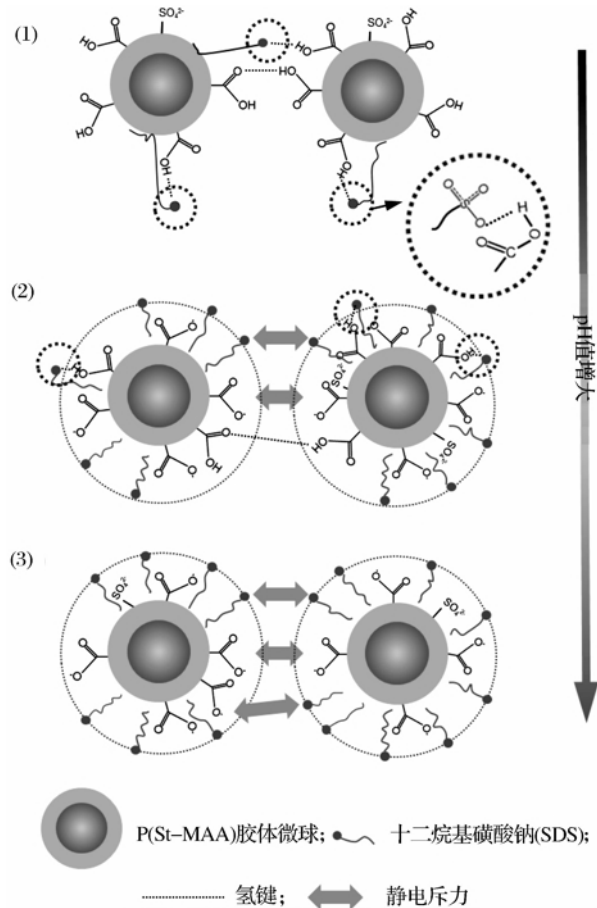


图5 pH对p(St-MAA)胶体微球表面基团及胶体微球之间作用力的影响示意图

(图5(1)~(3)分别对应pH=1~3(强酸性)、pH=4~10(弱酸性至弱碱性)和pH=11~13(强碱性)的情况)

面—COOH 以氢键结合的磺酸基团由于氢键的解体而带负电,这些带负电的 SDS 分子在胶体微球表面伸展,形成阴离子基团向外的结构<sup>[15]</sup>,从而使胶体微球间的静电斥力进一步增强。正是由于氢键结合和静电斥力这两种相反作用力的共存和相互制约、相互转变,对自组装过程起了调节作用,胶体微球最终处于热力学平衡态而形成规整的光子晶体结构;静电力和氢键作用两者任一过大或过弱都不利于组装:当静电斥力过大时,胶体微球不宜靠近,不利于顺利组装;反之,氢键作用过强时,胶体微球在自组装过程之前相互之间发生程度不同的“团聚”,也不利于形成有序的光子晶体结构。当墨水的 pH 值继续增大至 pH=11~13 范围时(如图 5(3)所示),胶体微球表面的一COOH 进一步电离,微球之间静电斥力远大于氢键,从而导致了胶体微球间距离变大<sup>[19]</sup>,排列有序性下降,自组装后形成的光子

晶体结构缺陷变多。当墨水 pH=14 时,由于 PMAA 分子链间的静电斥力更强,P(St-MAA)胶体微球上的 PMAA 链段相对松散,易溶解于水溶液中<sup>[20]</sup>,致使原本的胶体微球变形无法组装形成光子晶体结构。此外,墨水 pH=13 或 14 时,片状物质在胶体微球之间的析出也不利于自组装形成大面积有序的光子晶体结构,该片状物质可能是在强碱条件下涤纶纤维大分子上的酯键水解而形成的碎片,这些碎片在烘干过程中随着水分的蒸发迁移到表面。也可能是调节 pH 值的 NaOH 在烘干过程中析出而致,有待于后续研究工作的进一步确认。

#### 2.4 胶体微球墨水 pH 值对墨水存放稳定性的影响

pH 的变化不但影响胶体微球自组装及结构色效果,同时也会对墨水稳定性带来较大的影响。图 6 反映放置时间为 0~15 d 内不同 pH 值的胶体微球墨水中 P(St-MAA)胶体微球的 PDI 值和平均粒径的变化情况。

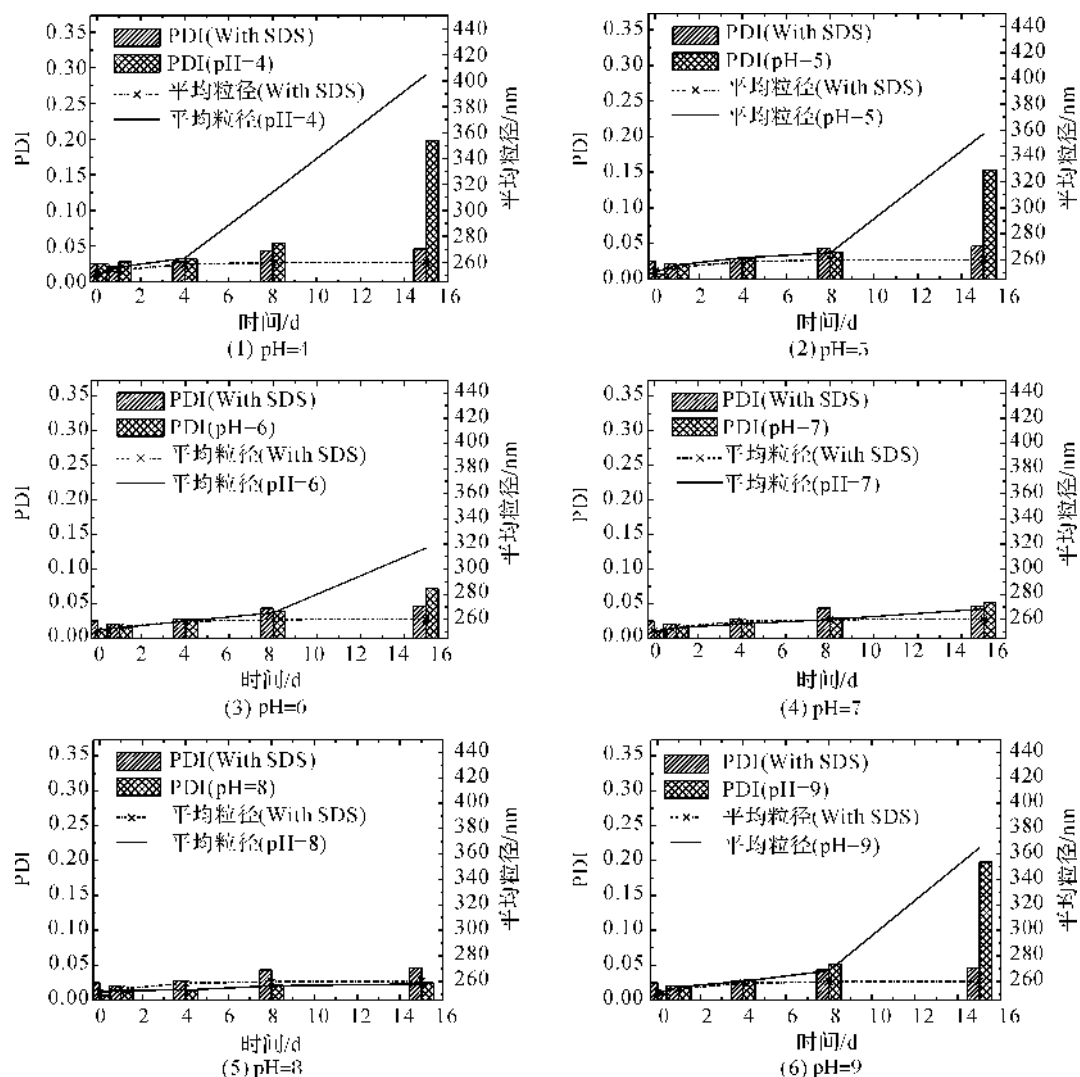


图 6 胶体微球墨水 pH 值对于墨水存放稳定性的影响

由图6可见,在 $\text{pH}=4\sim 6$ 的弱酸性条件下,15 d内墨水中的胶体微球平均粒径及PDI值发生了一定的变化,墨水的稳定性相对较差;而当墨水 $\text{pH}=7\sim 8$ 时,15 d内墨水中胶体微球的平均粒径及PDI值变化甚微,意味着墨水的稳定性好;而当 $\text{pH}=9$ 时,15 d内墨水中胶体微球的平均粒径及PDI值的变化幅度又有所增大。由此可见,当墨水 $\text{pH}=7\sim 8$ 时,胶体微球在墨水中的稳定性最好。这也如2.1.4中所分析的体系中氢键结合和静电斥力的作用相关,但当 $\text{pH}$ 等于或大于9时,墨水中过剩的负电荷也会影响胶体微球之间原本存在的双电层结构<sup>[21-22]</sup>,从而使得墨水中胶体微球的存放稳定性有所下降。

### 3 结 论

本文研究了胶体微球纺织品结构生色墨水制备过程中,墨水 $\text{pH}$ 值对胶体微球自组装过程、结构色以及墨水稳定性的影响。结果表明,胶体微球墨水的 $\text{pH}$ 值对自组装结构生色性能以及墨水的稳定性均具有较大的影响。其中,墨水 $\text{pH}$ 值为 $7\sim 8$ 时,胶体微球之间的氢键和静电力作用对胶体微球自组装过程起了较好的调节作用,并且有利于胶体微球在墨水中的稳定分散。此时,胶体微球墨水能自组装成较为完善的光子晶体结构,呈现色彩艳丽的结构色,且具有良好的墨水存放稳定性。

#### 参考文献:

- [1] 郭红霞, 范吉军, 赵晓鹏. 光子晶体及其制备方法研究进展[J]. 功能材料, 2003, 34(1): 5-8.
- [2] Kinoshita S. Structural Colors in the Realm of Nature [M]. Singapore: World Scientific, 2008.
- [3] Wang J, Zhang Y, Wang S, et al. Bioinspired colloidal photonic crystals with controllable wettability[J]. Accounts of Chemical Research, 2011, 44(6): 405-415.
- [4] Russell P. Photonic crystal fibers[J]. Science, 2003, 299(5605): 358-362.
- [5] Li Y, Huang X J, Heo S H, et al. Superhydrophobic bionic surfaces with hierarchical microsphere/SWCNT composite arrays[J]. Langmuir, 2007, 23(4): 2169-2174.
- [6] Cui L, Zhang Y, Wang J, et al. Ultra-fast fabrication of colloidal photonic crystals by spray coating[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2009, 30(8): 598-603.
- [7] Wang J, Wen Y, Ge H, et al. Simple fabrication of full color colloidal crystal films with tough mechanical strength[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 207(6): 596-604.
- [8] Wang T, Keddie J L. Design and fabrication of colloidal polymer nanocomposites[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2009, 147: 319-332.
- [9] Wang L, Wang J, Huang Y, et al. Inkjet printed colloidal photonic crystal microdot with fast response induced by hydrophobic transition of poly (N-isopropyl acrylamide)[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(40): 21405-21411.
- [10] 付国栋, 刘国金, 黄江峰, 等. 具有光子晶体结构色的蚕丝织物制备及性能表征[J]. 蚕业科学, 2013, 39(3): 557-561.
- [11] 付国栋, 刘国金, 黄江峰, 等. 蚕丝织物上光子晶体自组装过程研究[J]. 浙江理工大学学报, 2013, 30(4): 467-470.
- [12] Park J, Moon J, Shin H, et al. Direct-write fabrication of colloidal photonic crystal microarrays by ink-jet printing[J]. J Colloid Interface Sci., 2006, 298(2): 713-719.
- [13] Wang J, Wang L, Song Y, et al. Patterned photonic crystals fabricated by inkjet printing[J]. J. Mater. Chem. C, 2013, 1: 6048-6058.
- [14] 汪 静, 袁春伟, 黄忠兵, 等. 高质量胶体晶体薄膜的快速制备及表征[J]. 物理学报, 2005, 53(9): 3054-3058.
- [15] Wang J, Hu J, Wen Y, et al. Hydrogen-bonding-driven wettability change of colloidal crystal films: from superhydrophobicity to superhydrophilicity[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(21): 4984-4986.
- [16] 朱 雯, 黄芳婷, 董观秀, 等. 无皂乳液聚合法制备单分散聚苯乙烯微球[J]. 功能材料, 2012, 43(6): 775-778.
- [17] 潘明祥, 汪卫华. 胶体晶体结晶过程与人工三维周期性集团点阵材料[J]. 物理, 2000, 29(8): 468-475.
- [18] 方 俊, 王秀峰, 王列松, 等. 丁二酸改性二氧化硅胶体球的制备及其胶体晶体的组装[J]. 科学通报, 2006, 51(24): 2482-2482.
- [19] 方 俊.  $\text{SiO}_2$  光子晶体的自组装制备及其光子带隙性质研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2008.
- [20] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- [21] 蒋庆哲. 表面活性剂科学与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [22] Kralchevsky P A, Danov K D, Denkov N D. Chemical physics of colloid systems and interfaces[M]. Boca Raton, Florida: The Chemical Rubber Company Press, 1997.

(下转第 604 页)

## Measurement of Short-Chain Chlorinated Paraffins in Textile Assistant with Carbon Skeleton Gas Chromatography

LI Yan<sup>1a</sup>, WU Jian-jian<sup>2</sup>, LIU Hai-shan<sup>2</sup>, WU Gang<sup>2</sup>, JIANG Rui-mei<sup>1a</sup>, LÜ Wang-yang<sup>1a</sup>, CHEN Hai-xiang<sup>1</sup>

(1a. Key Laboratory for Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; 1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;  
2. Zhejiang Academy of Science & Technology for Inspection & Quarantine, Hangzhou 310016, China)

**Abstract:** This paper studies the measurement of short-chain chlorinated paraffins in textile assistant with carbon skeleton gas chromatography. Short-chain chlorinated paraffins are subject to dechlorination and hydrogenation and reverted to the corresponding alkane under the action of palladium catalyst. The research focuses on studying influencing factors of catalytic hydrogenation efficiency, quantifies the total quantity of short-chain chlorinated paraffins in textile assistant with external standard method, and establishes sample pretreatment methods of concentrated sulfuric acid sulfonation and cleanert florisil purification according to textile assistants with complicated components. The result shows that the limit of quantitation of this method is 20 mg/kg, average standard adding recovery rate is 81.9%~92.8% and relative standard deviation (RSD) is less than 5%.

**Key words:** short-chain chlorinated paraffins; carbon skeleton; gas chromatography; textile assistant; sulfonation

(责任编辑: 许惠儿)

---

(上接第 598 页)

## Correlation Study on pH Value of Colloidal Microsphere Ink and Self-assembly Structural Color

HUANG Jiang-feng, LIU Guo-jin, ZHOU Lan, SHAO Jian-zhong

(Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This paper studies the influence of pH value of colloidal microsphere ink on self-assembly structural color and stability performance of the ink, characterizes the structural color produced by self-assembly of colloidal microsphere, regularity of photonic crystal structure and storage stability of colloidal microsphere ink respectively with three-dimensional video microscope, DigiEye system, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and nano particle and molecular weight analyzer and analyzes relevant influencing factors. The result shows that pH of colloidal microsphere ink has significant influence on self-assembly structural color and storage stability of the ink; colloidal microsphere ink has a good stability when pH=7~8 and self-assembly photonic crystal structural color is bright.

**Key words:** colloidal microsphere; ink; pH; textiles; structural color; self-assembly; stability

(责任编辑: 许惠儿)