



P(St-MAA)@PDA 微球的制备及其在白色 丝绸光子晶体结构生色中的应用

张佳佳¹,向娇娇¹,张耘箫¹,蔡仪新²,刘国金^{1,3},周 岚^{1,3},柴丽琴^{1,2}
(1. 浙江理工大学浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室,杭州 310018;2. 淄博大染坊丝绸集团
有限公司,山东淄博 255300;3. 浙江省现代纺织技术创新中心,浙江绍兴 312000)

摘 要: 为实现白色底色丝绸的结构生色,以黑色的聚多巴胺(PDA)为壳,以聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(P(St-MAA))微球为核,采用乳液聚合法制备“核壳型”P(St-MAA)@PDA 微球;并以该微球为结构基元,采用真空辅助过滤方式,在丝绸基底上构筑光子晶体生色结构。考察多巴胺(DA)用量对 P(St-MAA)@PDA 微球粒径和形貌的影响,分析 P(St-MAA)@PDA 微球的基本性能,探究 PDA 层厚度对光子晶体结构生色的影响,并对白色丝绸上构筑所得 P(St-MAA)@PDA 光子晶体结构生色的效果进行评价。结果表明:在 P(St-MAA)微球粒径确定的情况下,随着 DA 用量的增加,P(St-MAA)@PDA 微球的粒径不断增大;制备所得 P(St-MAA)@PDA 微球分布均匀,球形度及单分散性良好,适宜构筑光子晶体生色结构;当 PDA 的厚度为 3.5~9.0 nm 时,P(St-MAA)@PDA 微球在白色丝绸上可显现出明显且均匀的光子晶体结构色,且随微球粒径的增大结构色发生红移现象;P(St-MAA)@PDA 微球所构筑的光子晶体生色结构具有优异的稳固性。该研究为白色底色丝绸上光子晶体生色结构的构筑提供了理论依据。

关键词: 白色丝绸;光子晶体;结构生色;聚多巴胺;核壳结构
中图分类号: TS101 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2025)03-0229-08
引文格式: 张佳佳,向娇娇,张耘箫,等. P(St-MAA)@PDA 微球的制备及其在白色丝绸光子晶体结构生色中的应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(2):229-236.

Reference Format: ZHANG Jiajia, XIANG Jiaojiao, ZHANG Yunxiao, et al. Preparation of P(St-MAA)@PDA microspheres and their application in photonic crystals with structural colors on white silk[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2025,53(2):229-236.

Preparation of P(St-MAA)@PDA microspheres and their application in photonic crystals with structural colors on white silk

ZHANG Jiajia¹, XIANG Jiaojiao¹, ZHANG Yunxiao¹, CAI Yixin², LIU Guojin^{1,3}, ZHOU Lan^{1,3}, CHAI Liqin^{1,2}
(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zibo Daranfang Silk Group Co., Ltd., Zibo 255300, China; 3. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China)

Abstract: To realize the structural colors of silk with a white background, “core-shell” P(St-MAA)@PDA microspheres were prepared by emulsion polymerization with black polydopamine (PDA) as the shell and poly(styrene-methacrylic acid) (P(St-MAA)) colloidal microspheres as the core, and photonic crystals with structural colors were constructed on silk substrates by vacuum-assisted filtration using them as the structural units. The effect of dopamine (DA) dosage on the particle size and morphology of P(St-MAA)@PDA microspheres was investigated, the basic properties of P(St-MAA)@PDA microspheres were analyzed, the effect of the thickness of the PDA layer on the photonic crystals with structural colors was explored, and the effect of the P(St-MAA)@PDA photonic crystals with structure colors constructed on

white silk were evaluated. The results showed that the particle size of P(St-MAA)@PDA microspheres increased with the increase of DA dosage when the particle size of P(St-MAA) microspheres was determined; the prepared P(St-MAA)@PDA microspheres were uniformly distributed, with good sphericity and monodispersity, and were suitable for the construction of photonic crystals with structural colors; the P(St-MAA)@PDA microspheres could show obvious and uniform photonic crystals with structural colors on white silk when the thickness of PDA was controlled within the range of 3.5 nm and 9.0 nm; the structural colors were red-shifted with the increase of microspheres particle size; the photonic crystals with structure colors constructed by P(St-MAA)@PDA microspheres had excellent stability. This study provides a theoretical basis for the construction of photonic crystals with structure colors on white silk.

Key words: white silk; photonic crystals; structural color; polydopamine; core-shell structure

0 引言

采用染料、颜料等色素着色是当前实现纺织品着色的主要途径,但这类方式普遍存在高污染、高耗能、高排放等弊病^[1-3]。近年来,以微球为结构基元构筑周期性排列的光子晶体,通过光的衍射作用可获得结构色,从而实现纺织品着色,这类研究层出不穷^[4-6]。相比于色素着色,光子晶体结构生色具有色彩明亮、栩栩如生的“鲜活”视觉效果,且着色过程绿色环保无污染,为纺织品着色提供了新思路^[7-9]。

然而,直接以微球为结构基元,在白色纺织基材上构筑的光子晶体结构难以产生肉眼可见的结构色。这是由于白色物质会反射禁止在光子晶体中传播的某些波长的可见光;反射光子带隙外的透射光和散射光;稀释光子晶体选择性反射的结构色,从而导致结构色暗淡^[10-12]。为解决白色纺织基材上结构色不明显的问题,研究人员提出在构筑光子晶体的结构基元中引入如黑色染料、炭黑、氧化石墨烯等黑色材料,这些材料可以吸收非相干散射光从而提升结构色在白色纺织基材上的饱和度^[13-15]。Chai等^[16]将黑色分散染料包覆在聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸酯)微球内部,从而制备了分散染料@聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸酯)微球。以该微球为结构基元,通过喷墨印花法在白色涤纶上构筑了光子晶体,获得了色彩明亮鲜艳的结构色。Zhou等^[17]制备高固含量聚苯乙烯胶体乳液,并向其中掺杂了炭黑及聚丙烯酸酯。通过丝网印刷技术在白色织物上构筑了稳定的光子晶体生色结构。以上研究为白色底色纺织基材上光子晶体生色结构的构筑提供了思路,但在微球中包覆黑色素构筑结构基元,存在黑色素和微球相容性差、组成的结构基元稳定性差等问题,影响了结构色的效果,因此亟待提

出在白色纺织基材上获得艳丽光子晶体结构色的新方法。

PDA是一种由DA在碱性条件下氧化自聚合形成的黑色聚合物。近年来,以PDA为壳层、无机二氧化硅微球为核,制备出黑色的核壳结构微球,再以该微球为结构基元在白色纺织基材上构筑光子晶体生色结构的研究引起人们的关注。如Li等^[18]以SiO₂微球为核,黑色PDA为壳层,成功制备了SiO₂@PDA微球;以白色聚酯织物为基底,通过垂直沉积法构建了光子晶体结构色。Cheng等^[19]以SiO₂@PDA微球为结构基元,通过重力沉积法将光子晶体生色结构构筑在白色棉织物上。以上研究为实现白色纺织基材的光子晶体结构生色提供了新的思路。丝绸作为白色纺织品的典型代表,是中华文明的象征,若能将光子晶体结构生色与丝绸结合,将为丝绸的着色提供新的途径。

本文以P(St-MAA)微球为核、PDA为壳层制备P(St-MAA)@PDA微球为结构基元,采用真空辅助过滤的方式制备了光子晶体结构生色丝绸。探讨DA用量对P(St-MAA)@PDA微球大小及形貌的影响,并对微球的基本性能进行表征,探究PDA壳层厚度对结构生色丝绸的影响,并评价其颜色的色彩效果和稳固性。本文的研究结果可为白色底色纺织基材上光子晶体生色结构的构筑提供参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

主要材料:P(St-MAA)微球(平均粒径180~350 nm)为实验室自制,制备方法参考文献[20];多巴胺(DA)、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)和乙醇购自上海麦克林生化科技有限公司;浓盐酸购自杭州高晶精细化工有限公司;亲水聚四氟乙烯(PTFE)过

滤膜,平均孔径 $0.1\ \mu\text{m}$,购自龙津膜业科技有限公司;丝绸,白色,平方米质量 $88.8\ \text{g}/\text{m}^2$,由淄博大染坊丝绸集团有限公司提供。

主要仪器:Nano-s 型 Malvern 激光粒度仪,英国 Malvern 公司;ULTRA55 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)、能量散射光谱仪(EDS),德国蔡司公司;JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM),日本日立公司;VERTEX70 型傅里叶红外光谱仪(FTIR),德国 Bruker 公司;Lambda900 型紫外-可见分光光度仪,美国珀金埃尔默公司;KH-7700 型三维(3D)视频显微镜,日本浩视有限公司;Mate Pro 30 型华为手机,中国华为技术有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 P(St-MAA)@PDA 微球的制备

以 P(St-MAA)微球为种子,利用 DA 在弱碱环境中的原位自聚合实现对 P(St-MAA)微球的包覆,制备以 P(St-MAA)微球为核、PDA 为壳的微球,记作 P(St-MAA)@PDA 微球。具体步骤包括:将 $1.00\ \text{g}$ P(St-MAA)微球粉末分散于浓度为 $50\ \text{mmol}/\text{L}$ 的 $100\ \text{mL}$ Tris 缓冲溶液中(将 $1.54\ \text{g}$ Tris 溶于 $100.0\ \text{mL}$ 去离子水中,并用 $1\ \text{mol}/\text{L}$ 的

稀盐酸调节溶于 pH 值至 8.5),超声波震荡处理 $30\ \text{min}$,得到白色乳液。随后分别称取 0.02 、 0.05 、 0.20 、 0.50 、 $1.00\ \text{g}$ 和 $2.00\ \text{g}$ 的 DA 粉末,加到上述白色乳液中;在 $300\sim 350\ \text{r}/\text{min}$ 的磁力搅拌下反应 $24\ \text{h}$,制备不同质量分数的 P(St-MAA)@PDA 微球乳液。以 $8000\ \text{r}/\text{min}$ 的转速离心,用去离子水洗涤 3 次,烘干研磨后获得 P(St-MAA)@PDA 微球粉末。称取 $1.00\ \text{g}$ 的 P(St-MAA)@PDA 微球粉末加至 $100.00\ \text{g}$ 去离子水中,超声波处理 $30\ \text{min}$,制备得到 P(St-MAA)@PDA 微球乳液。

1.2.2 白色丝绸上光子晶体生色结构的构筑

采用真空辅助过滤方式在丝绸上构筑光子晶体生色结构。具体步骤包括:以亲水 PTFE 滤膜作为过滤层,将丝绸置于过滤膜上;再将过滤杯压在丝绸上,并使用夹子固定抽滤杯和砂芯过滤器。向过滤杯中加入 P(St-MAA)@PDA 微球乳液,开启真空泵,并保持真空压力为 $0.06\sim 0.07\ \text{MPa}$ 。待抽滤杯中无微球乳液时,将丝绸从砂芯过滤器上剥离,于 $70\sim 80\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 $5\ \text{min}$,即可得到光子晶体结构生色丝绸。白色丝绸上光子晶体生色结构的构筑流程如图 1 所示。

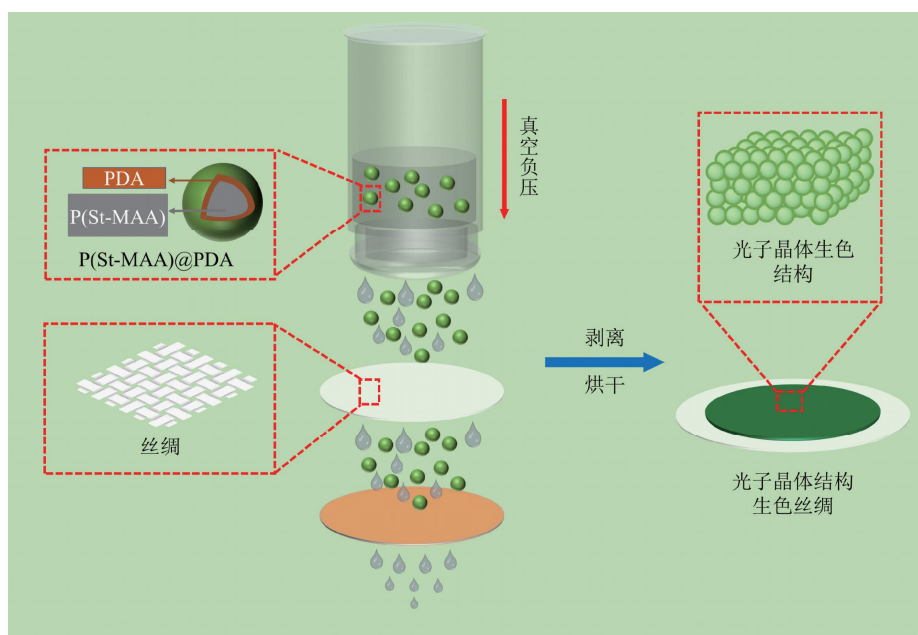


图 1 白色丝绸上光子晶体生色结构的构筑流程示意图

1.3 测试与表征

1.3.1 P(St-MAA)@PDA 微球的粒径及分布测试

通过激光粒度仪测试 P(St-MAA)@PDA 微球的粒径分布及单分散指数(Polymer dispersity index, PDI)。通过去离子水将制备得到的 P(St-MAA)@PDA 微球乳液稀释至半透明状态,在 $25\ ^\circ\text{C}$ 条件下采用激光粒度仪测试微球的粒径分布,

每个样品测试 3 次,取平均值。

1.3.2 P(St-MAA)@PDA 微球的形貌表征

通过 FESEM 表征 P(St-MAA)@PDA 微球的微观形貌,取 $0.5\ \text{mL}$ 微球乳液,加入 $15.0\ \text{mL}$ 去离子水,稀释至半透明状态。用滴管取 1 滴稀释液滴加于洁净的硅片上,置于 $60\ ^\circ\text{C}$ 烘箱烘至干燥,使用 FESEM 观察其微观形貌;采用 FESEM 配套的 EDS 分析光子晶体的元素组成。

利用 TEM 观测 P(St-MAA)@PDA 微球的内部结构和表面形貌。取 0.5 mL 的微球乳液,加入 15.0 mL 去离子水稀释至半透明状态,超声波处理 20 min,用毛细管吸取微量后均匀滴落在铜网上,置于红外灯下烘干。

1.3.3 P(St-MAA)@PDA 微球的化学结构表征

利用 FTIR 表征 P(St-MAA)@PDA 微球的化学结构。分别取 0.50 g DA、P(St-MAA)和 P(St-MAA)@PDA 粉末,充分干燥后采用溴化钾压片法制样,使用红外光谱仪分别对其特征官能团进行测试,扫描范围为 4000~500 cm⁻¹。

1.3.4 丝绸表面形貌及光子晶体排列状况观测

采用 FESEM 观察光子晶体生色结构前后丝绸的形貌变化和光子晶体的排列状况,测试时工作电压为 1.5 kV。

1.3.5 丝绸结构生色效果测试

采用数码相机和 3D 视频显微镜观察丝绸结构生色的色彩效果和均匀性,采用紫外-可见分光光度仪测试结构色的反射率曲线。

1.3.6 丝绸结构生色耐久性测试

通过摩擦及折叠的方式测试光子晶体结构生色丝绸的结构色稳固性。将 500.00 g 的砝码水平匀速地在丝绸表面摩擦 10 次,将结构生色丝绸重复折叠 2 次,用数码相机记录丝绸在摩擦前后和折叠前后结构色的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 DA 用量对 P(St-MAA)@PDA 微球粒径和形貌的影响

选用粒径为 197、223、245 nm 的 P(St-MAA)微球为核(分别编号为 1、2、3),通过调整 DA 的用量进行包覆,分析 DA 用量对 P(St-MAA)@PDA 微球粒径的影响,结果如表 1 所示。由表 1 可知:当 DA 用量从 0 增加至 100%时(本文用 DA 与 P(St-MAA)质量比值表示 DA 的用量),P(St-MAA)@PDA 微球的粒径逐渐增大,这说明通过控制 DA 用量,可以调控 P(St-MAA)@PDA 微球的粒径大小。

为探究 DA 用量对 P(St-MAA)@PDA 微球表面形貌和内部结构的影响,以粒径为 223 nm 的 P(St-MAA)微球为核,不同用量 DA 包覆后所制备的 P(St-MAA)@PDA 微球的 FESEM 图如图 2 所示。图 2 显示:P(St-MAA)@PDA 微球的粒径随 DA 用量的增大而增大,从 223 nm 逐渐增加至 288 nm。

表 1 不同 DA 用量包覆前后 P(St-MAA)微球的粒径变化情况

编号	P(St-MAA)微球粒径/nm	DA 用量/%	P(St-MAA)@PDA 微球粒径/nm
1	197	5	203
		50	226
		100	264
2	223	5	230
		50	251
		100	288
3	245	5	252
		50	275
		100	313

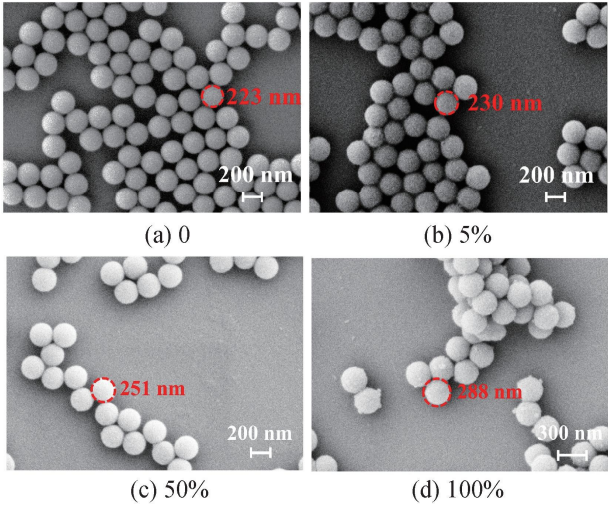
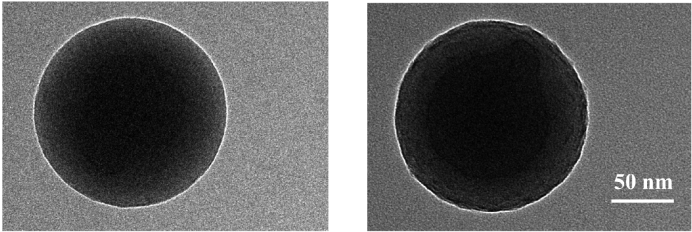


图 2 不同 DA 用量下制备所得 P(St-MAA)@PDA 微球的 FESEM 图像

图 3 为 P(St-MAA)微球和 P(St-MAA)@PDA 微球的 TEM 图。由图 3(a)可知,P(St-MAA)微球呈现出典型的核壳结构,其中内部黑色部分为 PSt 区域,而外部浅灰色部分为 PMAA 区域^[21-22]。由图 3(b)可知,DA 包覆后形成的 P(St-MAA)@PDA 微球也呈现出典型的核壳结构,其中最内部的黑色区域仍旧为 PSt,依次往外分别为 PMAA 和 PDA。核壳结构中,PDA 呈现黑色,可吸收散射光和透射光,有利于增加结构色的亮度。



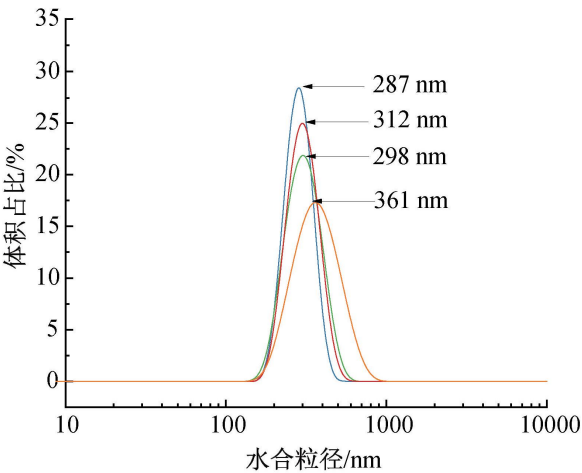
(a) P(St-MAA)微球的TEM图 (b) P(St-MAA)@PDA微球的TEM图

图 3 P(St-MAA)微球和 P(St-MAA)@PDA 微球的 TEM 图

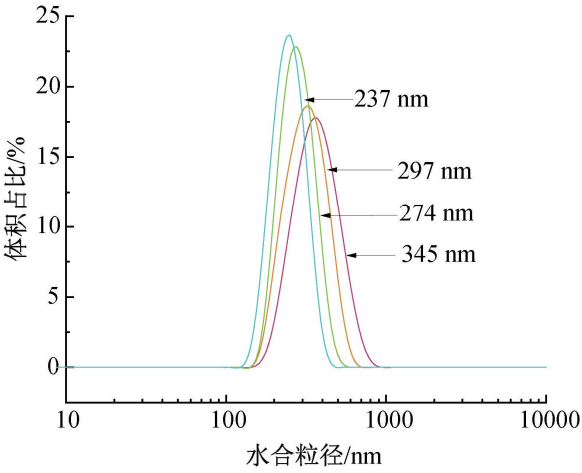
2.2 P(St-MAA)@PDA 微球的性能分析

作为光子晶体生色结构的构筑单元,P(St-

MAA)@PDA 微球的基本性能直接影响后续光子晶体结构的排列状况和光学性能^[23]。分别以特定粒径 P(St-MAA) 微球为核、不同用量的 DA(0、5%、50%、100%) 及不同粒径的 P(St-MAA) 微球为种子,固定 DA 用量为 5% 对 P(St-MAA) 微球进行包覆,考察制备所得 P(St-MAA)@PDA 微球的水合粒径和 PDI,结果如图 4 和表 2 所示。从图 4 中可以看出,通过改变 DA 用量和 P(St-MAA) 微球粒径后所制备的 P(St-MAA)@PDA 微球,经测试后所得的微球粒径分布峰均窄而尖锐。这说明该条件下的 P(St-MAA)@PDA 微球粒径分布均匀且单分散性良好,将有利于构建光子晶体生色结构^[24]。由表 2 可知,用量为 5% 的 DA 对不同粒径 P(St-MAA) 微球进行包覆后制备的 P(St-MAA)@PDA 微球 PDI 值均小于 0.08,进一步证明了 P(St-MAA)@PDA 微球具有良好的单分散性。



(a) 不同用量DA包覆前后P(St-MAA)@PDA微球的水合粒径分布图



(b) 不同粒径P(St-MAA)微球制备的P(St-MAA)@PDA微球的水合粒径分布图

图 4 控制不同变量后制备的 P(St-MAA)@PDA 微球的水合粒径分布图

采用 FESEM 控制软件中的自带的粒径测算工具测量了 5% 用量的 DA 对不同粒径的 P(St-MAA) 微球包覆前后的干燥粒径,结果如表 3 所示。

表 3 显示:固定 DA 用量,包覆前 P(St-MAA) 微球的粒径分别为 197、223、245 nm 和 295 nm,DA 包覆后 P(St-MAA)@PDA 微球的干燥粒径分别增加到了 202、230、249 nm 和 300 nm,包覆的 PDA 壳层厚度分别为 2.5、3.5、2.0 nm 及 2.5 nm,说明 DA 可以在 P(St-MAA) 微球表面自聚合形成 PDA 壳层。相较于表 2 中 P(St-MAA)@PDA 微球的平均水合粒径,干燥下的微球平均粒径要小 35~50 nm,这主要是因为微球分散在溶剂中时,微球表面会形成溶剂层,导致水合粒径大于 FESEM 测试下的干燥粒径。本文实验所指 P(St-MAA) 微球粒径均为干燥下的平均粒径。

表 2 P(St-MAA)@PDA 微球的平均水合粒径及单分散指数

编号	平均水合粒径/nm	PDI 值
1	237	0.060
2	274	0.060
3	297	0.005
4	345	0.039

表 3 同一 DA 用量下 P(St-MAA)@PDA 微球的平均粒径及壳层厚度

编号	DA 用量/%	P(St-MAA)干燥平均粒径/nm	P(St-MAA)@PDA干燥平均粒径/nm	壳层厚度/nm
1	5	197	202	2.5
2	5	223	230	3.5
3	5	245	249	2.0
4	5	295	300	2.5

图 5 和图 6 分别为 P(St-MAA)@PDA 微球的元素分布图及 FITR 红外光谱图。从图 5(a)~(d) 中的元素分布图可以看出,P(St-MAA)@PDA 微球中含有的元素分布均匀,其中 N 元素的存在可证明 DA 已成功包覆至 P(St-MAA) 微球表面形成了 PDA。从图 6 可以看到,P(St-MAA)@PDA 微球于波数 3438 cm⁻¹ 处表现出宽吸收峰,这是由 P(St-MAA) 微球中—OH 键的伸缩振动和 PDA 中—NH 键的伸缩振动产生的;P(St-MAA)@PDA 微球在波数 1606 cm⁻¹ 处的吸收峰发生变化,这归因于 PDA 中的—NH 键的弯曲振动。综上所述,DA 自聚合形成的 PDA 已成功包覆到 P(St-MAA) 微球表面,形成了具有核壳结构的 P(St-MAA)@PDA 微球。

2.3 PDA 厚度对丝绸光子晶体结构生色的影响

选取 223 nm 的 P(St-MAA) 微球为核,通过控制 DA 的用量,调控 PDA 层的厚度,得到系列不同

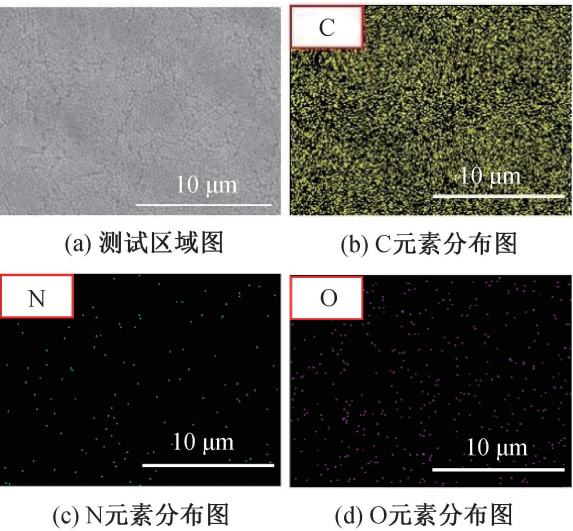


图 5 P(St-MAA)@PDA 微球的元素分布图

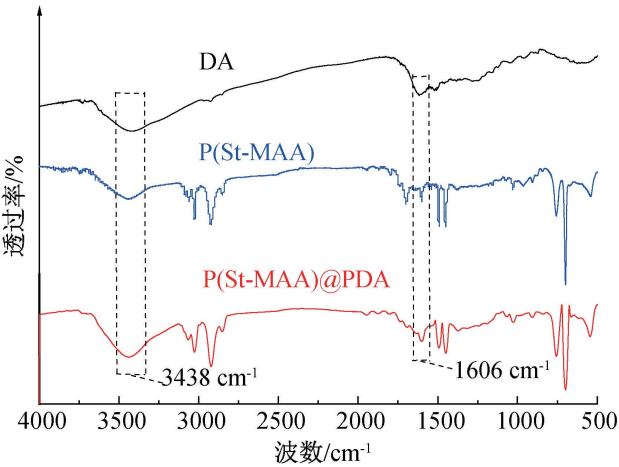


图 6 P(St-MAA)@PDA 微球的 FTIR 图

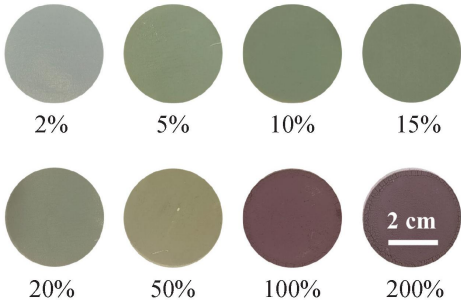
粒径的 P(St-MAA)@PDA 微球。以制备所得 P(St-MAA)@PDA 微球基本结构基元,采用真空辅助过滤方式在丝绸上构筑光子晶体生色结构,制备所得结构生色丝绸的数码及反射率曲线如图 7 所示。从图 7(a)可以看出:当 DA 用量从 2%增加到 20%时,PDA 层的厚度从 2.0 nm 增加至 9.0 nm,丝绸上 P(St-MAA)@PDA 光子晶体结构色逐渐明显;当 DA 用量较低时,结构色反射率偏高,这主要是因为包覆 P(St-MAA)微球的 PDA 壳层太薄,造成微球的吸光性能较差,加之白色基材会反射可见光,从而使得较低用量下的 DA 包覆后所得 P(St-MAA)@PDA 微球所构筑的光子晶体结构色反射率偏高;继续增加 DA 用量(50%~200%),结构色逐渐变成黄色,再向紫红色转变。图 7(b)显示:丝绸上的结构色反射率峰值随着 PDA 壳层厚度的增加而发生红移,该现象可用布拉格衍射方程解释,即微球粒径影响光子晶体晶面间距导致结构色的衍射波长发生改变,对于(111)特定晶面的光子晶体布拉格衍射方程^[25]可用式(1)表示:

$$m\lambda_{\max}=2\sqrt{\frac{2}{3}}d(n_{\text{eff}}^2-\sin^2\theta)^{\frac{1}{2}}\tag{1}$$

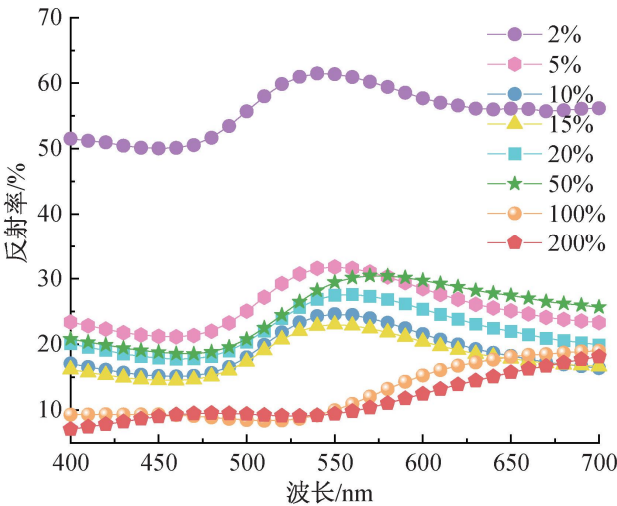
其中: m 为衍射级; λ_{\max} 为结构色的衍射波长,nm; d 为微球粒径,nm; n_{eff} 为微球的有效折射率; θ 为可见光入射角,(°)。当 $m=1,\theta=0^\circ$,P(St-MAA)@PDA 微球的有效折射率为 1.45 时^[26],可得出相应的布拉格公式如式(2)所示:

$$\lambda_{\max}=2.38d\tag{2}$$

由式(2)可知,当 P(St-MAA)@PDA 微球的粒径增大时,结构色的衍射波长增加,朝长波方向移动,即结构色的最大反射率峰值从位于绿色波长(550 nm)的位置逐渐红移到紫红色波长(650 nm)位置,与图 7(a)中数码照片所呈现的颜色保持一致。结合数码照片及反射率曲线图分析,当 DA 用量控制在 5%~20%时,结构生色丝绸表面色彩均匀且反射率在绿色波长范围内呈现出明显峰值。综上所述,DA 用量在 5%~20%时,丝绸表面可得到颜色靓丽、均匀的结构色。



(a) 数码照片



(b) 反射率曲线

图 7 不同 DA 用量下结构生色丝绸的数码照片及反射率曲线

采用 FESEM 进一步观测了图 7 中 DA 用量为 5%时丝绸上构筑所得 P(St-MAA)@PDA 光子晶体生色结构的排列状况,结果如图 8 所示。图 8 表明:原丝绸纤维表面光滑,纤维之间存在明显空隙,结构生色丝绸中的微球排布局部有序,这为良好结构色的形成奠定了基础。

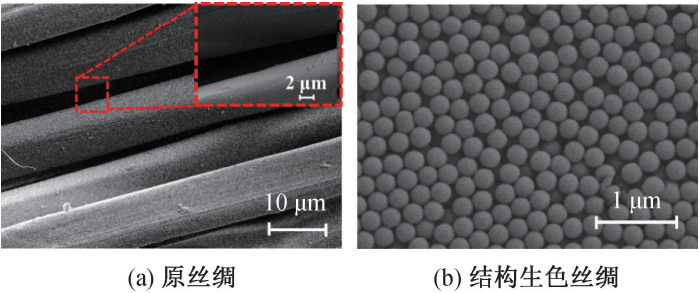


图 8 丝绸上 P(St-MAA)@PDA 光子晶体构筑前后的 FESEM 图

2.4 白色丝绸上 P(St-MAA)@PDA 光子晶体结构生色效果评价

为了构筑出更多色系的 P(St-MAA)@PDA 光子晶体生色结构,以粒径分别为 197、223、245 nm 和 295 nm 的 P(St-MAA)微球为核,固定 DA 用量为 5%,制备得到粒径分别为 202、230、249 nm 和 300 nm 的 P(St-MAA)@PDA 微球,并利用真空辅助过滤方式制备出具有不同色彩的光子晶体结构色丝绸,结果如图 9 所示。

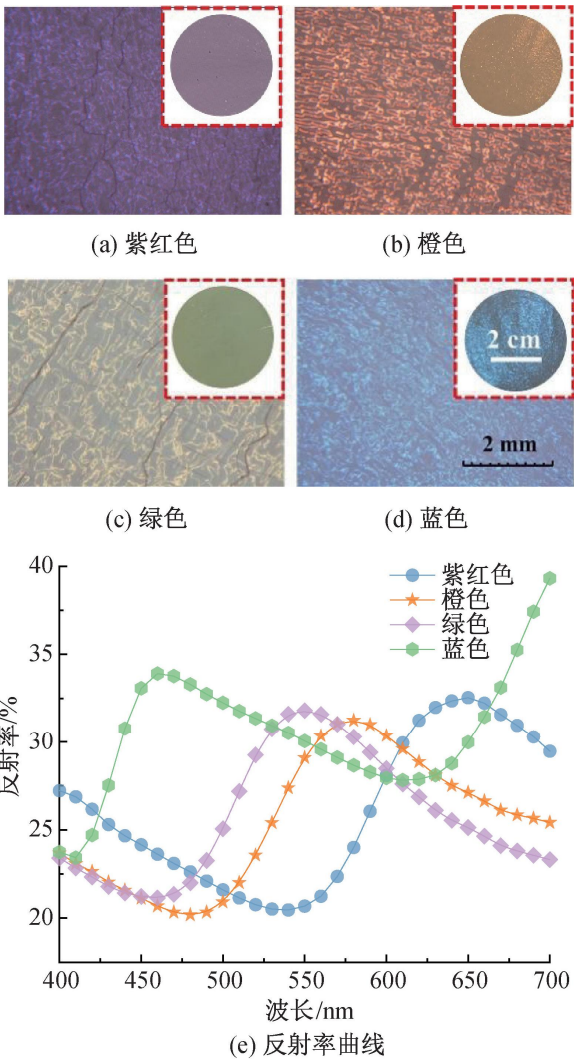


图 9 结构生色丝绸的 3D 显微镜图及其反射率曲线

从图 9 可以看出,丝绸上的结构色明亮且均匀,反射率曲线分别在蓝色(460 nm)、绿色(550 nm)、橙色(580 nm)、紫红色(650 nm)波长附近内出现峰值,与肉眼观察的色彩色相比较符合,因此,通过控制结构

基元的粒径,可以对结构色的色相进行简单的调控。

通过摩擦和折叠实验测试了 P(St-MAA)@PDA 结构生色丝绸的光子晶体结构的稳固性,结果如图 10 所示。图 10 显示:以 P(St-MAA)@PDA 微球为基元在丝绸上构筑的光子晶体结构,在经过摩擦和折叠试验后,未出现脱落现象,结构色依旧保持原有的颜色,这是因为 PDA 是由 DA 在碱性环境中氧化自聚合形成具有优异黏附性能的物质,可吸收非相干散射光和透射光且直接黏附于基材表面,从而增加丝绸结构色亮度并使其具有优异的稳固性^[27]。

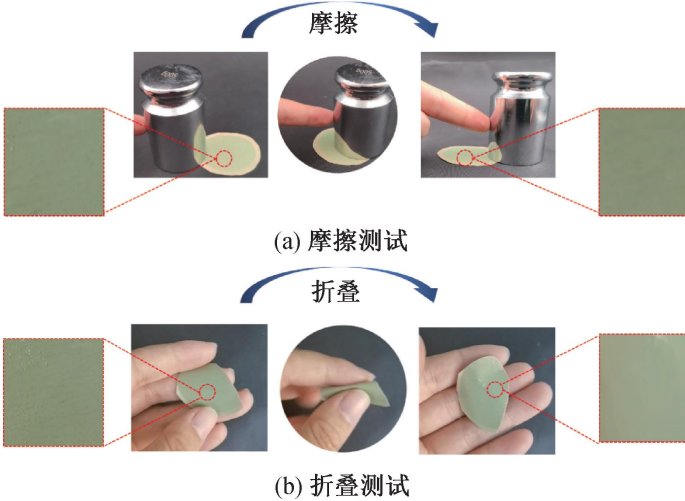


图 10 结构生色丝绸摩擦、折叠前后的数码照片

3 结 论

本文以 P(St-MAA)微球为核、PDA 为壳层,制备“核壳型”微球 P(St-MAA)@PDA,并以该微球为结构基元,通过真空辅助过滤在丝绸上构筑光子晶体生色结构,测定了 DA 用量对 P(St-MAA)@PDA 微球粒径和形貌的影响,分析了 P(St-MAA)@PDA 微球的基本性能,评价了 PDA 厚度对结构色效果的影响,考察了结构生色丝绸的色彩效果及光子晶体生色结构的稳固性,主要结论如下:

a)P(St-MAA)@PDA 微球具有典型的核壳结构,P(St-MAA)@PDA 微球粒径受到 DA 用量的调控,当 DA 用量从 0 逐渐增加至 100%时,P(St-MAA)@PDA 微球的粒径也逐渐增大。

b)DA 用量为 5%的条件下制备的 P(St-MAA)@PDA 微球粒径分布集中,单分散性良好,适宜于作为构筑光子晶体生色结构的结构基元。

c)DA 与 P(St-MAA)微球粉末的质量比在 5%~20% 内,PDA 的厚度为 3.5~9.0 nm 时,P(St-MAA)@PDA 微球能够在丝绸上制备出明亮、均匀的光子晶体结构色;随着 PDA 厚度的增加,P(St-MAA)@PDA 微球的粒径增大,结构色发

生红移现象。

d)PDA 壳层具有一定黏性,以 P(St-MAA)@PDA 微球为基本结构单元制备的结构生色丝绸在经过摩擦、折叠测试后仍可保持原来的结构色效果,表明丝绸上的光子晶体生色结构稳固性较好,所呈现结构色的色彩耐久性较佳。

参考文献:

- [1] Li Q S, Zhang Y F, Shi L, et al. Additive mixing and conformal coating of noniridescent structural colors with robust mechanical properties fabricated by atomization deposition[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3095-3102.
- [2] Chen G W, Yi B, Huang Y Y, et al. Development of bright and low angle dependence structural colors from order-disorder hierarchical photonic structure[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 161: 464-469.
- [3] Zhao X Y, Gao W H, Yang S, et al. From silica colloidal particles to photonic crystals: Progress in fabrication and application of structurally colored materials [J]. *Textile Research Journal*, 2023, 93(11/12): 2877-2893.
- [4] Shawkey M D, Hauber M E, Estep L K, et al. Evolutionary transitions and mechanisms of matte and iridescent plumage coloration in grackles and allies (Icteridae)[J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2006, 3(11): 777-786.
- [5] Inoue T, Morita R, Nigo K, et al. Self-evolving photonic crystals for ultrafast photonics[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 50.
- [6] Zhu K M, Fang C Q, Pu M Y, et al. Recent advances in photonic crystal with unique structural colors: A review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 141: 78-99.
- [7] 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.
- [8] Tao J, Lu X H. Tetraphenylbenzene-modified photonic crystal structure colour coating on fabric substrates for dual-mode anticounterfeiting[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 655: 130044.
- [9] 柳浩. 光子晶体结构生色碳纤维基材的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2023: 26-31.
- [10] Fan X L, Li S, Wang L L, et al. Construction of photonic crystals with high color stability on white polyester fabrics[J]. *Optical Materials*, 2022, 134: 113104.
- [11] 李义臣. 柔性纺织基材表面结构生色光子晶体的稳定性及快速大面积组装研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2021: 42-46.
- [12] Zhang C, Wu B H, Du Y, et al. Mussel-inspired polydopamine coatings for large-scale and angle-independent structural colors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(16): 3898-3902.
- [13] Zhou L, Li H, Wu Y, et al. Facile fabrication of reactive dye @PSt photonic crystals with high contrast on textile substrates by ink-jet printing[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 250: 123025.
- [14] 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.
- [15] Song L J, Chen X F, Xie Y H, et al. Non-iridescent, crack-free, conductive structural colors enhanced by flexible nanosheets of reduced graphene oxide[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 164: 222-226.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Li S, Jia L X, Dong P F, et al. Construction of photonic crystal structural colors on white polyester fabrics[J]. *Optical Materials*, 2021, 116: 111115.
- [19] Cheng X H, Peng S, Tan Z F, et al. Preparation of high color fastness structural colored cotton fabric via SiO₂ @ PDA photonic crystal[J]. *Dyes and Pigments*, 2024, 226: 112151.
- [20] 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.
- [21] Zhou L, Liu G J, Wu Y J, et al. The synthesis of core-shell monodisperse P(St-MAA) microspheres and fabrication of photonic crystals Structure with Tunable Colors on polyester fabrics[J]. *Fibers and Polymers*, 2014, 15(6): 1112-1122.
- [22] Liu G J, Zhou L, Wu Y J, et al. Optical properties of three-dimensional P(St-MAA) photonic crystals on polyester fabrics [J]. *Optical Materials*, 2015, 42: 72-79.
- [23] Hu J, Liu Y, Xu W, et al. Effects of preparation and self-assembly of poly(styrene-acrylic acid) (P(St-AA)) microspheres upon constructed photonic crystals with structural color on wood surfaces [J]. *Coatings*, 2022, 12(10): 12101520.
- [24] Yu C Y, Wang X R, Wang Y, et al. Patternable structural color prepared by using photonic crystal paints with high solid content[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 627: 127212.
- [25] Vos W L, Van Driel H M. Higher order Bragg diffraction by strongly photonic FCC crystals: Onset of a photonic bandgap [J]. *Physics Letters A*, 2000, 272(1/2): 101-106.
- [26] Kawamura A, Kohri M, Morimoto G, et al. Full-color biomimetic photonic materials with iridescent and non-iridescent structural colors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 33984.
- [27] Iwasaki T, Tamai Y, Yamamoto M, et al. Melanin precursor influence on structural colors from artificial melanin particles: PolyDOPA, polydopamine, and polynorepinephrine [J]. *Langmuir*, 2018, 34: 11814-11821.