

分类号: TS190.5

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学号: 2220410116

安徽工程大学

题 目 耐温结构色微球的制备及其应用研究

英文并列

题 目 STUDY ON PREPARATION AND APP-
-LICATION OF TEMPERATURE-RESISTANT
STRUCTURAL COLOR MICROSPHERES

学生姓名: 魏志强

指导教师: 刘新华

校外导师: 杨青 (工程师)

专 业: 材料与化工

研究方向: 先进纤维及纺织印染加工技术

论文答辩日期: 2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：魏志强

日期：2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文版权使用说明书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：魏志强

日期：2025 年 5 月 16 日

指导教师签名：刘以华

日期：2025 年 5 月 16 日

耐温结构色微球的制备及其应用研究

摘 要

结构色是由光与物体特殊的微纳结构相互作用而产生的颜色，具有环保、不易褪色、可调控等优点，受到广泛关注。以结构色微球为结构基元，通过微球自组装等方式在纺织基材表面构筑光子晶体结构色是纺织品生态着色的有效途径。其中，有机结构色微球因其具有可加工性好、成本低等优点近些年被大量研究，但有机结构色微球耐温性能较差，且结构色微球在织物、纱线和纤维的应用过程中存在色牢度低、组装效率不足等问题。因此，本文通过在有机结构色微球合成过程中引入交联剂，提高微球的玻璃化转变温度进而提高其耐温稳定性，预期获得耐温结构色微球，并进一步研究其在织物、纱线和气凝胶纤维上的应用性能。具体研究内容及结果如下：

(1) 耐温结构色微球的制备及在织物上的应用性能：采用乳液聚合法，在含有活性环氧基的聚（苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯）(P(St-GMA)) 体系基础上，引入交联剂二乙烯基苯（DVB），合成三元共聚物（苯乙烯-二乙烯基苯-甲基丙烯酸缩水甘油酯）（P(St-DVB-GMA)）结构色微球。研究了微球的制备及 DVB 的含量对微球耐温性能的影响，并探究了双组份表面活性剂的比例对微球粒径的影响。以 P(St-DVB-GMA) 结构色微球为基元制备耐温结构色涤纶织物，研究了结构色涤纶织物的耐温、耐水洗和耐摩擦等性能，并探究了结构色的图案化制备。结果表明：通过调控 DVB 的用量（5~21%），合成了不同交联度的 P(St-DVB-GMA) 微球，当 DVB 用量大于 15% 时，P(St-DVB-GMA) 结构色微球经 200 °C 处理 10 min，仍保持鲜艳亮丽的结构色，表现出优异的耐温稳定性。DVB 用量为 21% 时，通过调控乳液聚合反应中阴离子/非离子表面活性剂的比例可合成粒径范围在 160-400 nm 的单分散 P(St-DVB-GMA) 微球，微球的外观尺寸较为均匀且规整、近似圆球型。不同粒径的微球可在涤纶织物上形成绿色、紫色和蓝色等不同颜色的结构色，且结构色织物具有优异的耐温、耐水洗和耐摩擦色牢度。P(St-DVB-GMA) 微球具有快速的自组装效率，在结构色的图案化制备方面表现出了较好的应用前景。

(2) 耐温结构色棉纱的制备及应用性能：基于吡咯在白色棉纱表面自聚合形成聚吡咯得到黑色的聚吡咯改性 PPy-棉纱。采用浸渍提拉法，将 PPy-棉纱浸入含有粘合剂的 P(St-DVB-GMA)微球分散液，经多次提拉干燥，可制备鲜艳亮丽的结构色棉纱。研究了制备结构色棉纱的最佳工艺参数；并探究了结构色棉纱的耐温稳定性、力学、耐水洗和耐摩擦牢度等性能。结果表明：当 P(St-DVB-GMA)微球乳液含量为 5%，粘合剂用量为 0.2%，采用粒径为 398、332 和 245 nm 的 P(St-DVB-GMA)微球可得到绿色、紫色和蓝色 3 种不同颜色的结构色棉纱；结构色棉纱经 210 °C 处理其结构色未发生变化，表现出了优异的耐温稳定性。结构色棉纱的断裂强度（270 MPa）相较于棉纱的断裂强度（135 MPa）得到显著提高；同时，结构色棉纱具有优异的耐水洗、耐摩擦牢度。综上，制备得到的结构色棉纱具有亮丽的颜色、优异的色牢度和耐温性等性能。

(3) 热塑性聚氨酯弹性体/羧甲基纤维素钠 (TPU/CMC) 核壳结构色气凝胶纤维的制备及性能：以戊二醛 (GA) 和羧甲基纤维素钠 (CMC) 为芯材，以 P(St-DVB-GMA)结构色微球粉末、TPU 和 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 混合溶液为壳材；采用同轴湿法纺丝结合冷冻干燥法制备核壳结构色气凝胶纤维。研究了结构色气凝胶纤维壳材的最佳制备工艺条件；对核壳结构色气凝胶纤维的微观形貌、密度和孔隙率以及光学、力学等性能进行研究；初步探究了结构色气凝胶纤维的可编织性。结果表明：核壳结构色气凝胶纤维最佳的制备工艺条件是 TPU 与 DMF 的质量比为 1:5；结构色粉末与 TPU/DMF 混合溶液的质量比为 1:10。经场发射扫描电子显微镜 (SEM) 分析可知，纤维具有明显的核壳结构，大量微球被固化成型的壳层包覆，采用微球粒径为 398、332 和 245 nm 的 P(St-DVB-GMA)微球可得到绿色、紫色和蓝色 3 种不同颜色的 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维；气凝胶纤维的密度在 0.40-0.50 g/cm³ 之间，孔隙率在 90-95%之间。同时，由于芯材中 GA 与 CMC 形成的交联结构，增强了纤维的力学性能，其断裂强度为 4.1 MPa，断裂伸长率为 550%；且核壳结构色气凝胶纤维具有优异的可编织性。

关键词：结构色微球，耐温，稳定性，自组装，纺织基材

STUDY ON THE PREPARATION AND APPLICATION OF TEMPERATURE-RESISTANT STRUCTURAL COLOR MICROSPHERES

ABSTRACT

Structural color is a color produced by the interaction of light with the special micro-nano structure of an object. It has advantages such as environmental friendliness, resistance to fading, and controllability, and has received extensive attention. Using structural color microspheres as structural units and constructing photonic crystal structural colors on the surface of textile substrates through self-assembly of microspheres and other methods is an effective way for ecological dyeing of textiles. Among them, organic structural color microspheres have been extensively studied in recent years due to their good processability and low cost. However, organic structural color microspheres have poor temperature resistance, and there are problems such as low color fastness and insufficient assembly efficiency in the application of structural color microspheres in fabrics, yarns, and fibers. Therefore, in this paper, a crosslinking agent is introduced into the synthesis process of organic structural color microspheres to increase the glass transition temperature of the microspheres and thereby improve their temperature resistance stability. It is expected to obtain temperature-resistant structural color microspheres and further study their application performance on fabrics, yarns, and aerogel fibers. The specific research content and results are as follows:

(1) Preparation of temperature-resistant structural color microspheres and their performance on fabrics: By using the emulsion polymerization method, based on the poly(styrene-glycidyl methacrylate) (P(St-GMA)) system containing reactive epoxy groups, the cross-linker divinylbenzene (DVB) was introduced to synthesize the ternary copolymer poly(styrene-divinylbenzene-glycidyl methacrylate) (P(St-DVB-GMA)) structural color microspheres. The preparation of microspheres and the effects of the content of DVB on the temperature-resistant performance of the

microspheres were studied. Additionally, the influence of the ratio of binary surfactants on the particle size of the microspheres was explored. Temperature-resistant structural color polyester fabrics were prepared using P(St-DVB-GMA) structural color microspheres as the building blocks. The temperature resistance, washing and rubbing fastness of the structural colored polyester fabrics were studied. The patterned preparation of structural colors was also explored. The results showed that by adjusting the dosage of DVB (5-21%), P(St-DVB-GMA) microspheres with different crosslinking degrees were synthesized. When the DVB dosage was more than 15%, the P(St-DVB-GMA) structural color microspheres still maintained bright and vivid structural colors after being treated at 200 °C for 10 minutes, demonstrating the excellent temperature resistance. When the DVB dosage was 21%, monodisperse P(St-DVB-GMA) microspheres with a particle size range of 160-400 nm could be synthesized by adjusting the ratio of anionic/non-ionic surfactants in the emulsion polymerization reaction. The microspheres had relatively uniform and regular appearance sizes, approaching a spherical shape. P(St-DVB-GMA) Microspheres with different particle sizes could form different structural colors such as green, purple, and blue on polyester fabrics. The structural color fabrics had excellent temperature resistance, washing fastness, and rubbing fastness. P(St-DVB-GMA) microspheres had a high self-assembly efficiency and showed good application prospects in the patterned preparation of structural colors.

(2) Preparation and application performance of temperature-resistant structural color cotton yarns: Black polypyrrole-modified cotton (PPy-cotton) yarns were prepared by the self-polymerization of pyrrole on the surface of white cotton yarns to form PPy. Using the dip-coating method, PPy-cotton yarns were immersed in a dispersion of P(St-DVB-GMA) microspheres containing a binder. After multiple coatings and drying, bright and vivid structural color cotton yarns could be prepared. The optimal technological parameters for preparing structural color cotton yarns were studied. The temperature-resistant stability, mechanical properties, washing fastness, and rubbing fastness of the structural color cotton yarns were also explored. The results show that when the emulsion content of P(St-DVB-GMA) microspheres is 5% and the amount of binder is 0.2%, the structural color cotton yarn with three different colors of green, purple and blue can be obtained by using P(St-DVB-GMA) microspheres with particle sizes of 398, 332 and 245 nm. The structural color of cotton yarn

does not change when it is treated at 210 °C, showing excellent temperature stability. The breaking strength of the structural color cotton yarns (270 MPa) was significantly higher than that of the original cotton yarns (135 MPa). At the same time, the structural color cotton yarns had excellent washing fastness and friction fastness. In summary, the prepared structural color cotton yarns had bright colors, excellent color fastness, and good temperature resistance.

(3) Fabrication and properties of thermoplastic polyurethane elastomer/carboxymethyl cellulose (TPU/CMC) core-shell structural color aerogel fibers: Using glutaraldehyde (GA) and sodium carboxymethyl cellulose (CMC) as the core material, and a mixed solution of P(St-DVB-GMA) structural color microsphere powder, TPU, and N,N-dimethylformamide (DMF) as the shell material, the core-shell structural color aerogel fibers were prepared by combining coaxial wet spinning with freeze-drying. The optimal process conditions for preparing the shell material of the structural color aerogel fibers were studied. The microstructure, density, porosity, optical properties, and mechanical properties of the core-shell structural color aerogel fibers were analyzed. The weavability of the structural color aerogel fibers was preliminarily explored. The results showed that the optimum conditions for the preparation of core-shell colored aerogel fiber were as follows: the mass ratio of TPU to DMF was 1:5, and the mass ratio of structural toner to TPU/DMF mixed solution was 1:10. Field emission scanning electron microscopy (SEM) analysis revealed that the fibers had a distinct core-shell structure, and a large number of microspheres were encapsulated by the solidified shell layer. Three different colors of TPU/CMC core-shell structural color aerogel fibers (green, purple, and blue) could be obtained by using P(St-DVB-GMA) microspheres with three particle sizes. The density of the aerogel fibers was in the range of 0.40-0.50 g/cm³, and the porosity was between 90% and 95%. At the same time, due to the cross-linked structure formed by GA and CMC in the core material, the mechanical properties of the fibers were enhanced. The breaking strength was 4.1 MPa, and the elongation at break was 550%. Moreover, the core-shell structural color aerogel fibers had excellent weavability.

Wei Zhiqiang (Materials and Chemicals)

Supervised by Liu Xinhua

KEY WORDS: structural color microspheres, temperature resistance, stability, self-assembly, textile substrate

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目 录.....	VI
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 光子晶体结构色.....	1
1.3 光子晶体结构色的制备方法.....	3
1.3.1 “自上而下”构建方法.....	3
1.3.2 “自下而上”构建方法.....	5
1.4 耐温结构色微球的研究进展.....	10
1.5 光子晶体结构色在纺织领域的研究及应用.....	11
1.5.1 光子晶体结构色织物的研究及应用.....	11
1.5.2 光子晶体结构色纱线的研究及应用.....	12
1.5.3 光子晶体结构色纤维的研究及应用.....	13
1.6 本论文的研究内容及创新点.....	14
1.6.1 主要研究内容.....	14
1.6.2 本论文的创新点.....	16
第 2 章 耐温结构色微球的制备及在织物上的应用性能.....	17
2.1 引言.....	17
2.2 实验部分.....	17
2.2.1 实验试剂及仪器.....	17
2.3 实验方法.....	18
2.3.1 P(St-DVB-GMA)微球的制备.....	18
2.3.2 P(St-DVB-GMA)微球乳液的制备.....	19
2.3.3 结构色织物的制备.....	19
2.3.4 测试与表征.....	19
2.4 结果与讨论.....	20
2.4.1 耐温结构色微球的制备.....	20

2.4.2 结构色织物的性能	23
2.5 本章小结	28
第3章 耐温结构色棉纱的制备及应用性能	30
3.1 引言	30
3.2.1 实验试剂及仪器	30
3.3 实验方法	31
3.3.1 聚吡咯棉纱的制备	31
3.3.2 结构色微球分散液的制备	31
3.3.3 结构色棉纱的制备	31
3.3.4 测试与表征	32
3.4 结果与讨论	32
3.4.1 结构色棉纱的制备工艺参数优化	32
3.4.2 结构色棉纱的化学结构分析	33
3.4.3 结构色棉纱的微观形貌	34
3.4.4 结构色棉纱的光学性能	35
3.4.5 结构色棉纱的耐温性能	36
3.4.6 结构色棉纱的力学性能	37
3.4.7 结构色棉纱的耐摩擦性能	38
3.4.8 结构色棉纱的水洗性能	38
3.5 本章小结	39
第4章 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的制备及性能	40
4.1 引言	40
4.2 实验部分	40
4.2.1 实验试剂及仪器	40
4.3 实验方法	41
4.3.1 核壳结构色气凝胶纤维芯材的制备	41
4.3.2 核壳结构色气凝胶纤维壳材的制备	41
4.3.3 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的连续化制备	41
4.3.4 测试与表征	42
4.4 结果与讨论	42
4.4.1 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的工艺条件优化	42

4.4.2 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的化学结构分析	43
4.4.3 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的微观形貌	44
4.4.4 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的密度和孔隙率	46
4.4.5 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维光学特征	46
4.4.6 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的力学性能	46
4.4.7 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的可编织性	47
4.5 本章小结	47
第 5 章 结论与展望	49
5.1 结论	49
5.2 展望	49
参考文献	51
攻读学位期间发表的论文和其它成果	58
致谢	59

第 1 章 绪论

1.1 引言

结构色是通过材料表面或内部的微观物理结构与光的物理相互作用（如干涉、衍射、散射等）产生色彩，具有环境友好、永不褪色、鲜艳亮丽等特点^[1]。其显色机制源于物质表面或内部纳米级结构的精确调控^[2]。这种基于物理结构的显色方式在纺织、显示技术、防伪标识、智能传感等领域展现出广阔的应用前景^[3,4]。特别是在纺织行业中，结构生色技术不仅能在纺织材料表面构建出丰富、持久、具有角度变化的绚丽色彩，还可赋予纺织品光学防伪、热管理、抗菌等独特功能^[5,6]。

近年来，纺织领域对结构色的研究聚焦于以结构色微球为基元，构建仿生结构色纺织品。结构色微球按照材料组分分为无机结构色微球、有机结构色微球和复合结构色微球^[7]。相较于其它两种结构色微球，有机结构色微球具有组装效率高、制备简单、功能可设计及批量化生产等优点^[8]。但有机结构色微球在纺织基材上的应用面临两大核心挑战：一是界面结合力薄弱导致的色牢度不足。针对微球与纺织基质间的结合力弱，稳定性差的问题，目前研究主要从光固化、聚合物封装、织物表面改性及微球间粘结等方便解决（包括“点焊”粘结法、聚合物封装法、光固化法、壳层融合法和织物表面构建固化分子层等）。本课题组前期研究通过在有机聚合物微球中引入活性环氧基，利用环氧基的交联作用，增加了微球-微球及微球-纺织基质间的结合力，有效提升了结构色织物的色牢度。二是有机微球玻璃化转变温度（ T_g ）偏低导致的热稳定性差，使有机微球结构色受热出现颜色受损的现象^[9]。基于此，本文针对有机聚合物微球耐热稳定性差，进一步在含有环氧基聚合物微球合成过程中引入交联剂，预期提高有机结构色微球的玻璃化温度，进而提高其耐温性；并研究其在织物、纱线和气凝胶纤维上的应用性能。

1.2 光子晶体结构色

结构色作为一种通过微观物理结构调控光波而显色的技术，近年来在材料科学、光学工程、生物医学及智能器件等领域备受关注。目前，通过人工构建光子晶体是制备结构生色材料的主要途径，它能精确实现对结构色的调控。光子晶体的概念源自于 1987 年，E. Yablonovitch 和 S. John 指出的，它是一种由不同介电常数的物质通过周期性排列实现光学性质调节的光学材料^[10]。按照光子晶体组成材料的周期性排列方向可分为一维光子晶体（1D-PC）、二维光子晶体（2D-PC）和三维光子晶体（3D-PC），如图 1-1 所示。

其中，一维光子晶体是指仅在一个维度上展示周期性结构，也被称为布拉格反射器（Bragg reflectors）或布拉格堆叠（Bragg stacks），它能够反射特定波长的光，通常具有平滑的表面^[11]。近年来有关一维光子晶体的研究按照结构特点分为磁性纳米链结构、多层薄膜结构、手性螺旋结构等。

二维光子晶体是一种在二维平面（如 x - y 平面）上具有周期性介电常数分布的微结

构，而在第三维（ z 方向）上结构均匀或有限延伸。这种周期性结构（通常为数百纳米量级）能够通过光子带隙效应调控光的传播，抑制特定频率的光在平面内的传播，同时允许在垂直方向或特定缺陷模式下的光传输^[12]。其典型结构包括介质板孔阵列、介质柱阵列等。二维光子晶体作为操控光子的重要平台，在集成光学、传感、量子技术等领域持续突破，未来趋势将聚焦于动态可调谐性、6G 通信、人工智能及生物医药中的深度应用。

二维光子晶体结构同样可对入射光产生布拉格衍射，其衍射波长 λ 满足公式 (1-1)^[13]：

$$m\lambda = \sqrt{3}d\sin\theta \quad \text{式 (1-1)}$$

（其式中， m 是衍射级数， d 是二维光子晶体阵列的晶格间距， θ 为入射光对二维光子晶体阵列法线方向的夹角。）

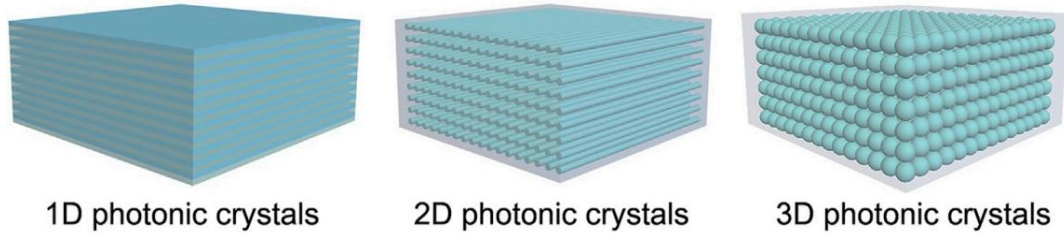


图 1-1 光子晶体结构特征^[14]

Fig.1-1 Structural characteristics of photonic crystals

三维光子晶体是指在三维空间中具有周期性介电常数分布的微结构材料。它的基本特征是具有光子带隙，频率落在带隙内的光在晶体中传播时会受到抑制，类似于半导体中的电子禁带，这一特性使得三维光子晶体在光控制和光操纵方面展现出独特的优势。其作用机理主要基于光子与周期性结构的相互作用。当光入射到三维光子晶体时，由于晶体中不同区域介电常数的周期性变化，光会发生布拉格散射，在特定条件下散射光相互干涉，使得某些频率范围的光无法在晶体中传播，从而形成光子带隙。光子带隙的存在使得三维光子晶体可以控制光的传播路径、抑制自发辐射等，为实现各种光学功能提供了基础^[14]。

根据布拉格定律，当光在晶体中传播时满足公式 (1-2)：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{式 (1-2)}$$

（其式中 d 晶格间距， θ 是光的入射角， n 是整数， λ 是光的波长）。

面心立方光子晶体的结构在空间上呈现出长程有序的排列堆积模式。这种有序排列使得其介电常数的周期变化在空间中表现出各向异性的特征。如图 1-2 (a)，当光线照射到该结构上时，反射光会发生相长干涉现象，并且这种干涉情况会随着观察角度的改变而变化，进而使其光学性质呈现出典型的虹彩效应^[15]。如图 1-2 (b)，与之形成对比的是非晶光子晶体，它的结构排列呈现短程有序、长程无序的特点。当入射光与非晶光子晶体的结构相互作用时，会发生非相干散射。同时，非晶光子晶体的介电常数的周期变化在空间中呈现各向同性的特征，导致其光学性质不会随着观察角度的变化而改变，其光学性质通常具有无角度依赖性^[16,17]。

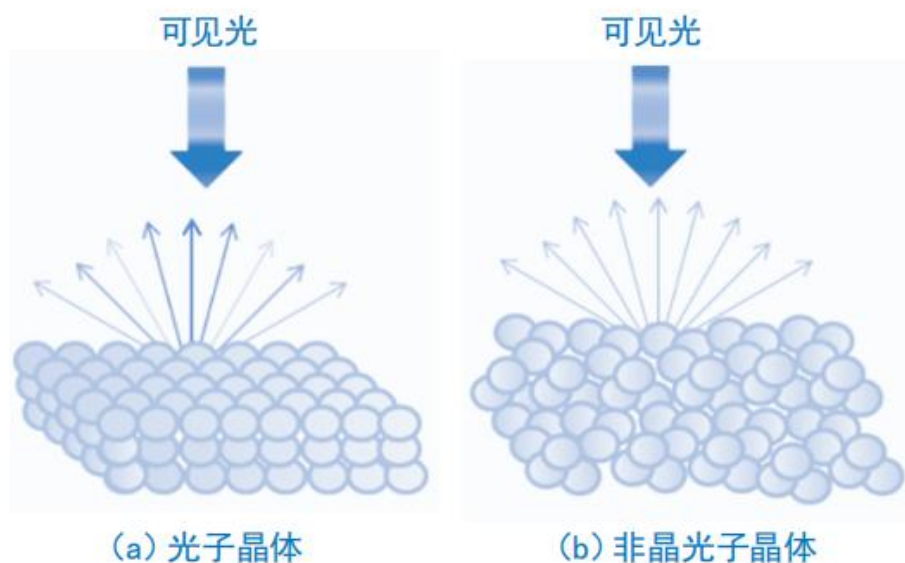
图 1-2 (a) 光子晶体; (b) 非晶光子晶体^[16]

Fig.1-2 (a) Photonic crystal; (b) amorphous photonic crystal

1.3 光子晶体结构色的制备方法

结构生色是由不同折射率的介质按照特定规律进行周期性排列而形成的。根据这种规律性的周期性结构，结构色微球的组装方法主要分为“自上而下”和“自下而上”两种模式^[18]。

“自上而下”的方法，其原理通常基于光刻、蚀刻等成熟的微纳加工技术^[19]。该方法的优点在于能够对光子晶体的结构和尺寸进行极为精确的控制，特别适用于制作结构复杂、对精度要求极高的光子晶体。

“自下而上”的方法，则是基于微观世界中分子、原子或纳米颗粒等基本单元的自组装过程。在这个过程中，微观单元之间依托其物理和化学相互作用（如范德华力、氢键、静电作用等）实现交联^[20]。这种方法操作相对简便、成本较低，并且能够实现大面积的光子晶体组装^[21]。

1.3.1 “自上而下”构建方法

纳米光刻技术是通过光刻设备将掩膜版上的图案转移到光刻胶上，再利用刻蚀等后续工艺实现对材料的加工。基本原理是将设计好的图案通过光、电子束、离子束等能量束，转移到涂覆在基底表面的光刻胶上。光刻胶在受到能量照射后，其化学性质会发生变化，从而在显影过程中，被照射和未被照射的部分会表现出不同的溶解性，进而形成与原始图案相对应的光刻胶图案。随后，通过刻蚀等后续工艺，将光刻胶图案转移到基底材料上，最终实现纳米级结构的制造。该技术广泛应用于半导体芯片制造、微机电系统（MEMS）、纳米光子学等领域。

Yao^[22]等人通过在基底表面旋涂负性光刻胶，软烘干燥后，用对应掩模曝光，再后烘以完成光子引发的交联反应。之后在已涂光刻胶的涂层上旋涂新光刻胶，重复软烘、曝光、后烘等步骤，多次循环构建出含有多层且不同图案的三维结构，最后用显影剂显影得到三维光子晶体结构，如图 1-3 所示。

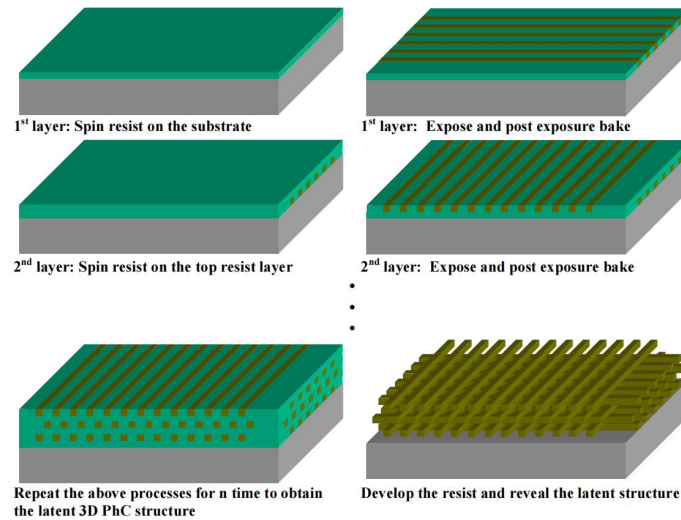


图 1-3 采用多层光刻法制作“木桩”模板的工艺^[22]

Fig.1-3 The process of making the "stake" template by multi-layer lithography

纳米压印技术是一种能够在纳米尺度下复制图案的微纳加工技术，其原理基于物理复制。通过将具有纳米级图案的模板（通常由硅、石英或聚合物等材料制成）与涂覆在基底上的压印材料紧密接触，在一定的压力和温度（或紫外线照射等固化条件）下，使压印材料填充模板上的纳米结构；待压印材料固化后，将模板与压印材料分离，从而在压印材料上复制出与模板完全相反的纳米图案。该技术是实现纳米结构大规模、低成本制备的重要手段。在新能源领域，可用于制造高效太阳能电池的纳米结构电极，提高光电转换效率。

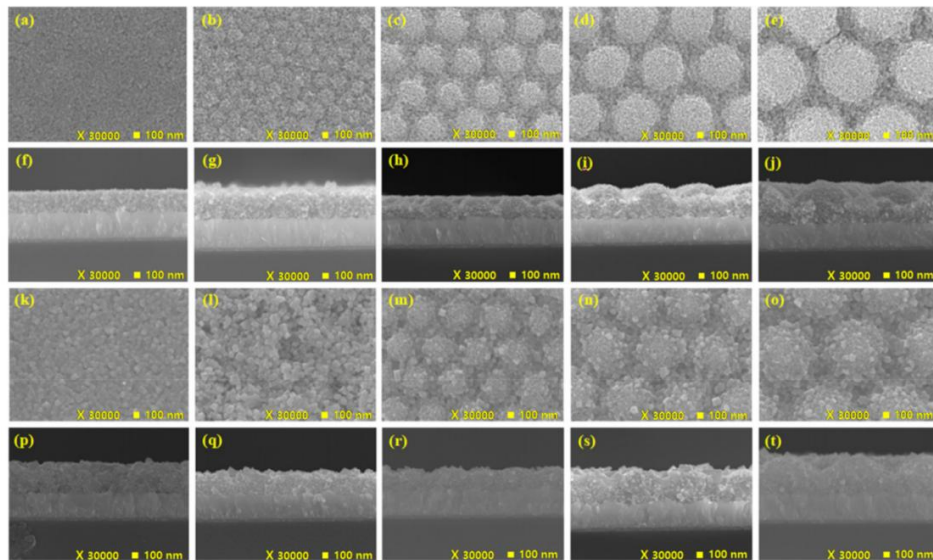


图 1-4 不同尺寸的介孔薄膜和钙钛矿薄膜的扫描电镜（SEM）图像：（a）平面；（b）400 nm；（c）800 nm；（d）1200 nm；（e）1600 nm（mp 层形态）；（f）平面；（g）400 nm；（h）800 nm；（i）1200 nm；（j）1600 nm（mp 层横截面）；和（k）平面；（l）400 nm；（m）800 nm；（n）1200 nm；（o）1600 nm（钙钛矿层形貌）；（p）平面；（q）400 nm；（r）800 nm；（s）1200 nm；（t）1600 nm（钙钛矿层横截面）^[23]

Fig.1-4 Scanning Electron microscope (SEM) images of mesoporous and perovskite films with different sizes.: (a) plane; (b) 400 nm; (c) 800 nm; (d) 1200 nm; (e) 1600 nm (mp layer morphology); (f) plane; (g) 400 nm; (h) 800 nm; (i) 1200 nm; (j) 1600 nm (mp layer cross section); and (k) plane; (l) 400 nm; (m) 800 nm; (n) 1200 nm; (o) 1600 nm (perovskite layer morphology); (p) planar; (q) 400 nm; (r) 800 nm; (s) 1200 nm; (t) 1600 nm (perovskite layer cross section)

Kim^[23]等人采用分散聚合法，成功合成 400-1600 nm 不同尺寸的聚苯乙烯（PS）微球，通过 Langmuir-Blodgett 法制备出蜂窝状 PS 单层膜，进而制成半球形聚二甲基硅氧烷（PDMS）印章，再将 PDMS 印章置于其上，纳米压印形成图案，如图 1-4 所示。

1.3.2 “自下而上”构建方法

相较于“自上而下”构建方法，“自下而上”构建结构色微球操作简便，材料利用率高，能够实现结构色微球的大面积组装。其原理在于胶体微球表面通常带有电荷或具有特定的化学基团，这使得它们之间存在着多种相互作用（如静电相互作用、范德华力和氢键等）。在适当的条件下，这些相互作用能够促使微球自发地排列成有序的结构，从而通过微球自组装制备出结构生色体系。目前，结构色微球自组装方法可以根据驱动力（重力、毛细管、电场和磁场）进行分类。

基于重力的自组装方法常见的有沉降法、离心法、旋涂法和剪切组装等。沉降是在重力作用下，使分散在溶液中的纳米颗粒或胶体微球等基本结构单元在溶液中自然沉降，在沉降过程中颗粒之间通过范德华力、静电作用等逐渐排列成有序的结构^[24,25]。离心是利用离心机产生的离心力使颗粒在短时间内快速向容器底部或特定的基底表面聚集，在聚集过程中颗粒之间相互作用并排列成有序结构^[26]。旋涂是将含有组装单元的溶液滴在旋转的基底上，在旋转力的作用下溶液迅速在基底表面铺展并形成均匀的薄膜，随着溶剂的挥发，组装单元在基底表面逐渐聚集并自组装成有序结构^[27]。剪切组装是在外部施加剪切力的作用下，促使分散在溶液中的组装单元（如纳米颗粒、纤维、胶体等）发生定向排列和聚集，进而形成有序结构^[28]。

Liu^[29]等人以苯乙烯和过硫酸铵为原料，通过无皂乳液聚合法合成聚苯乙烯微球，配制成 2 wt% 的自组装溶液。采用垂直沉积法，将预处理的棉织物放入溶液中，在 60 °C 真空干燥箱中干燥使溶剂蒸发，在棉织物上构建聚苯乙烯光子晶体，垂直沉积法机理如图 1-5 所示。

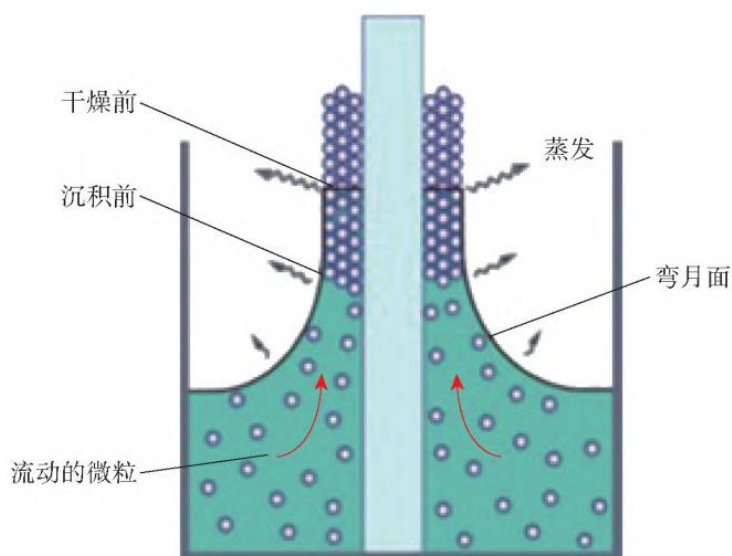


图 1-5 垂直自组装原理示意图^[30]

Fig.1-5 Illustration of the principle of vertical self-assembly

基于毛细管力的自组装方法一般有浸涂、喷涂和液-液界面组装等。浸涂是将基底浸入含有组装单元（如纳米颗粒、分子等）的溶液中，然后以一定的速度缓慢提拉基底，在提拉过程中由于毛细管力的作用，溶液会在基底表面形成一层液膜，随着溶剂的挥发，组装单元在基底表面逐渐聚集并自组装成有序结构^[30]。喷涂是利用喷枪将含有组装单元的溶液雾化成微小液滴，这些液滴在气流的作用下喷射到基底表面，在毛细管力的作用下，液滴在基底表面铺展并相互融合，随着溶剂的挥发，组装单元在基底表面聚集并自组装成有序结构^[31]。液-液界面组装是利用两种互不相溶的液体（如水相和油相）之间的界面张力和毛细管力，将组装单元分散在其中一相（通常是水相），然后将其滴加到另一相（油相）表面，在界面处组装单元受毛细管力的作用排列成有序结构，形成二维或三维的光子晶体^[32,33]。

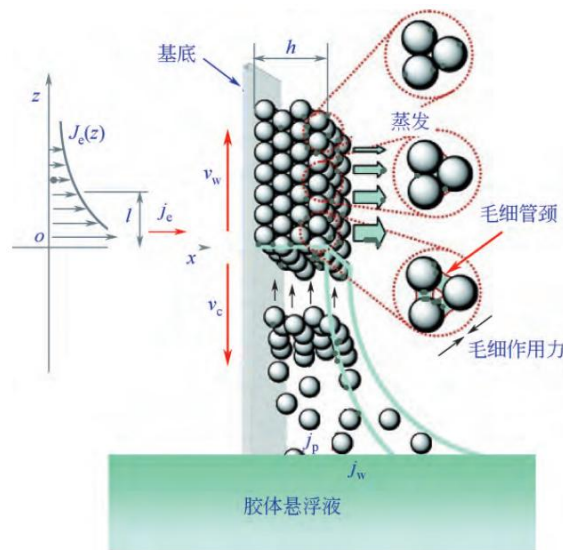


图 1-6 浸渍提拉法原理示意^[21]

Fig.1-6 Schematic diagram of the principle of dipping pull method

Ma^[34]等人利用液体的浸润性，将纱线浸入含有光子晶体（如 P(St-BA-MAA)胶体微球分散液）的溶液中，溶液会在纱线表面铺展并附着。在提拉过程中，由于毛细管力作用，溶液在纱线表面形成均匀液膜；随着溶剂挥发，分散在溶液中的胶体微球逐渐聚集、排列，最终在纱线表面自组装形成光子晶体结构，浸渍提拉原理如图 1-6 所示。

基于电场和磁场的组装方法一般有电泳组装、介电泳组装、电渗组装和磁场感应等。电泳组装是带电粒子在电场作用下会向带相反电荷的电极移动，在制备光子晶体时，使胶体微球等组装单元带上电荷，它们在电场中会定向移动并在电极表面沉积、组装^[35]。介电泳组装是利用非均匀电场中粒子所受的介电泳力进行组装，当处于非均匀电场时，中性粒子会因极化产生偶极矩，进而受到介电泳力作用，对于具有不同介电常数的粒子，所受介电泳力不同，可借此实现粒子的分离与组装^[36]。电渗组装是在电场作用下，液体相对于带电固体表面会发生移动，通过电场驱动液体流动，带动其中的组装单元运动并组装^[37]。磁场感应组装的条件是组装单元具有磁性或可被磁性材料修饰，在磁场作用下会受到磁力影响，通过施加磁场，使磁性组装单元在磁场中定向排列和聚集，最终形成有序的光子晶体结构^[38,39]。

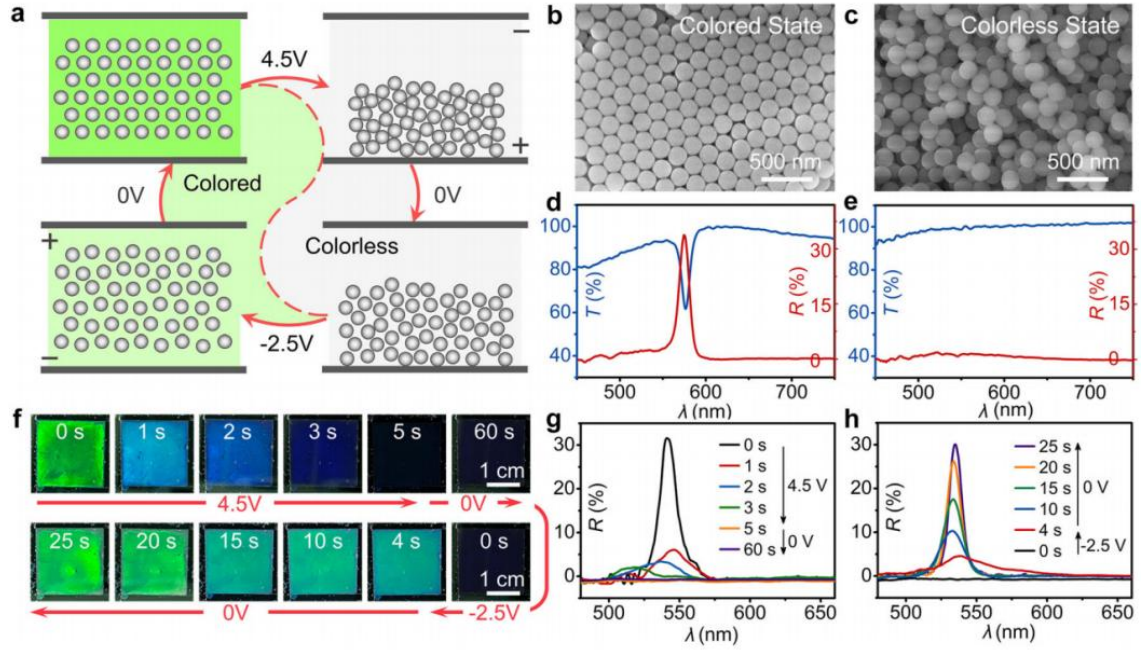


图 1-7 具有双稳态和可切换特性的 ERPC。(a) SiO₂/PCb/PEG-EG ERPC (30/60/5/5 vol%) 在彩色状态和无色状态之间切换时的结构变化；(b) 和 (c) 为 SEM 图像；(d) 和 (e) 为 ERPC 在彩色状态和无色状态下的反射（红色图）和透射光谱（蓝色图）；结构颜色 and 反射光谱的时间变化；(f) 结构颜色的时间演化；(g)，(h) 在一个完全循环的颜色转换过程中的反射光谱^[40]

Fig.1-7 ERPC with bistable and switchable properties. Structural changes of (a) SiO₂/PCb/PEG-EG ERPC (30/60/5/5 vol%) when switching between color state and colorless state; (b), (c) SEM images; (d), (e) reflection (red plot) and transmission spectra (blue plot) of ERPC in colored and colorless states. Temporal variations in structural color and reflectance spectra; (f) time evolution of the structural colors; (g), (h) the reflection spectra during a complete circle of color switching

Fu^[40]等人通过低功率电泳制备出具有双稳态和可切换特性的电响应光子晶体（ERPC），在无电场时，该 ERPC 有彩色（粒子高度有序排列）和无色（粒子无序堆积）两种稳定状态。通过施加正、反向电压，实现粒子的有序迁移和组装，从而构建出具有特定结构和光学性能的双稳态 ERPC，如图 1-7 所示。

随着材料制备技术的不断进步，如自组装技术、溶胶-凝胶法^[41]等，使得研究人员可以制备出具有特定短程有序结构的非晶光子晶体。相较于光子晶体中原子或分子呈规则的周期性排列，非晶光子晶体的组成单元排列较为无序。不过，这种无序并非完全随机，其短程有序结构仍能对光的传播产生显著影响^[42,43]。

Fu^[44]等人利用 SiO₂ 单分散纳米颗粒和低玻璃化转变温度的聚二甲基硅氧烷（PDMS），制备了具有耐洗和防污性能的非晶光子晶体涂层织物，这些涂层织物的结构色与观察角度无关，其颜色取决于 SiO₂ 纳米颗粒和 PDMS 在织物上的分布，SiO₂ 纳米颗粒则呈准无定形结构排列，如图 1-8 所示。

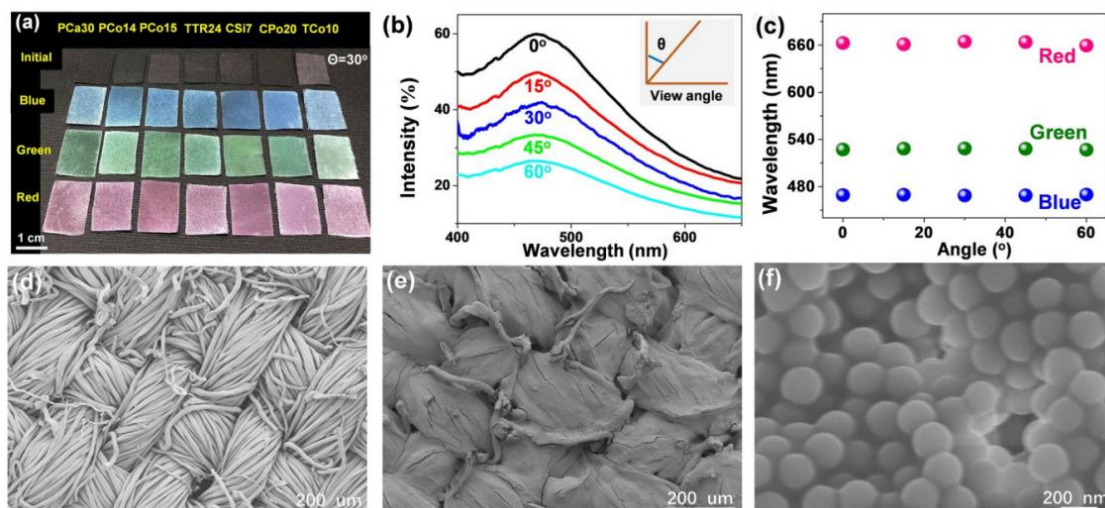


图 1-8 具有无角度颜色的 PC 涂层织物的光学特性 (a) 蓝色、绿色和红色的 PC 涂层织物在 30° 的视角下的照片; (b) 蓝色 PCo14 在 0° - 60° 不同检测角度下的反射光谱图; (b) 中的插图示意图显示了视角的含义; (c) 蓝色、绿色和红色的 PC 涂层 PCo14 与视角的反射光谱的峰值位置范围从 0° 到 60° ; (d) 清洗后的 PCo14 的扫描电镜图像; (e-f) 蓝色 PCo14 的扫描电镜图, 用直径分别为 170、200 和 230 nm 的二氧化硅纳米颗粒制备了不同颜色的 PC 涂层织物^[44]

Fig.1-8 Optical properties of PC-coated fabrics with angle-free colors. (a) Photos of blue, green, and red PC-coated fabrics at a viewing Angle of 30° ; (b) Reflectance spectra of blue PCo14 at different detection angles from 0° to 60° ; (b) Reflectance spectra of blue PCo14 at different detection angles from 0° to 60° ; (c)

The peak positions of the reflection spectra of blue, green and red PC-coated PCo14 with the viewing Angle range from 0° to 60° ; (d) Scanning electron microscope image of cleaned PCo14; (e-f) Sem image of blue PCo14 with different colors of PC coated fabrics prepared with silica nanoparticles with diameters of 170, 200 and 230 nm, respectively

结构色微球的光学图案化为结构色在性能优化、应用扩展 (如: 显示领域、生物医学领域等) 和制备技术创新等方面的发展带来了新的契机^[45]。结构色光学图案化制备可借助具有特定图案的模板来引导光子晶体的组装^[46]。模板可以是具有微观图案结构的基底、微流控芯片中的通道结构等, 在模板引导下, 组装单元会按照模板的图案进行排列, 精确控制光子晶体的图案形状、尺寸和位置, 制备出具有高精度图案的光子晶体, 从而实现多样化的光子晶体图案结构^[47,48]。

J.H.Kim^[49]等人通过模仿大力神甲虫表皮的纳米多孔结构, 并采用胶体模板法制备了湿度传感器, 该传感器的颜色变化可通过肉眼清晰辨别, 经过数百次循环实验, 表现出了良好的耐久性和重复性, 图 1-9 所示。

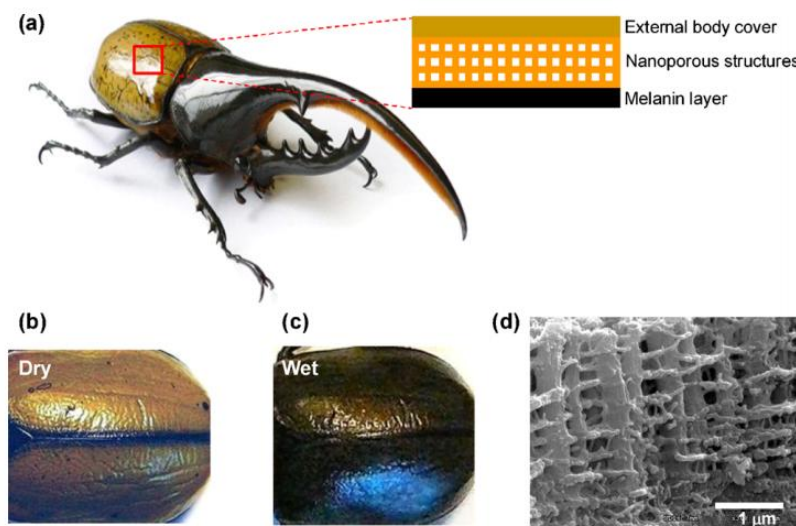


图 1-9 (a) 是一张大力神甲虫的照片；(b) 大力神甲虫的外骨骼在干燥大气中为卡其色；(c) 在高湿度下大力神甲虫的外骨骼有卡其色变为绿色再变为黑色；(d) 大力神甲虫角质层的扫描电镜图像^[40]

Fig.1-9 (a) is a photograph of a Hercules beetle; (b) Hercules beetle exoskeleton in a dry atmosphere khaki; (c) Hercules beetle exoskeleton in high humidity with khaki changing to green and then black; (d) SEM image of Hercules beetle cuticle

光子晶体喷墨打印技术也可用于光子晶体图案化制备^[50]。通过计算机控制喷头将含有光子晶体（如胶体微球、纳米颗粒等）的墨水精确喷射到基底上，在喷射过程中，墨水滴在基底上沉积、铺展并相互融合，随着溶剂挥发，墨水内的光子晶体构建单元逐渐聚集、排列，形成具有周期性结构的光子晶体^[51,52]。

Song^[53]等人使用喷墨印刷来生成由点及线再到大尺度的图案，该过程制备了高度有序的纳米结构，并显示明亮的颜色，如图 1-10 所示。

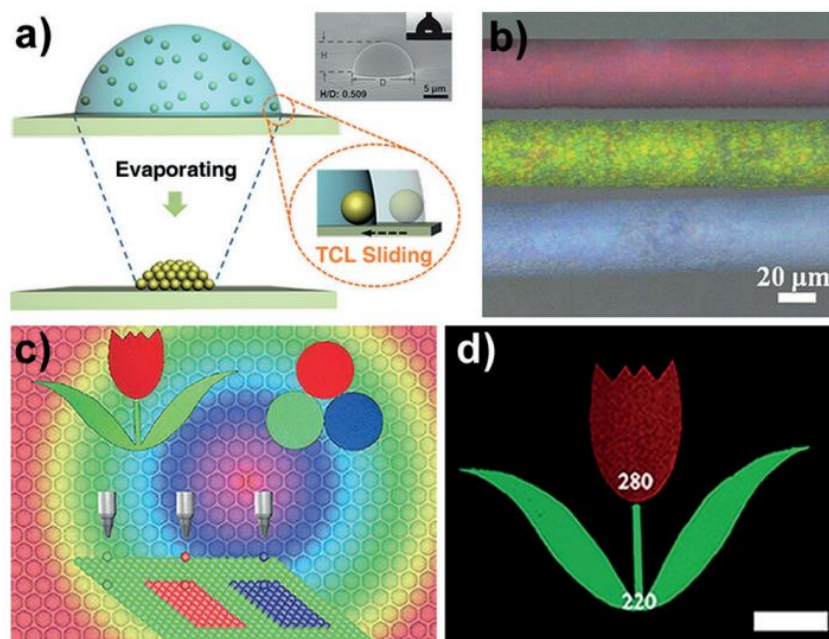


图 1-10 喷墨打印方法构建 PC 图案，如 (a) 点；(b) 线；(c)，(d) 大面积图案^[53]
Fig.1-10 Inkjet printing method to construct PC patterns such as (a) dot; (b) line; (c) and (d) large area patterns

1.4 耐温结构色微球的研究进展

耐温结构色微球是一类具有特殊性能的光子晶体，在高温环境下仍能保持其光子晶体特性，即在较高温度下不会出现结构破坏或光学性能显著下降的现象。这种特性使其在高温相关的应用场景中（如能源、航天与国防、电子设备等领域）具有独特优势^[54]。常规的结构色微球在 100 °C 左右就因受热易发生颗粒团聚或是晶格畸变，导致光子禁带偏移，色彩失真。目前针对结构色微球不耐温的缺陷，如何提高耐温性能的研究集中在两方面：一是探索多元复合体系，将多种材料复合，结合各自优势通过优化复合比例和微观结构，使得结构色微球在高温下既保持稳定，又有良好的光学特性；二是引入新型功能材料，通过材料自身优异的耐温性提高目标合成物整体的耐温性能^[55,56]。按照材料组分分类，耐温结构色微球分为无机耐温结构色微球、有机耐温结构色微球和复合耐温结构色微球。

无机耐温结构色微球主要由无机材料构成。无机材料通常具有较高的熔点和良好的热稳定性，使得这类微球在高温下难以分解或变形，适合在高温环境中应用。常见的有金属氧化物（如二氧化钛、氧化锌、氧化铝等）、金属硫化物（如硫化镉、硫化锌等）以及一些无机晶体（如氯化钠、碳酸钙等）。A.Kanta^[57]等人通过光刻技术在二氧化钛表面旋涂光刻胶，形成二氧化硅-二氧化钛图案化表面，该表面具有良好的耐高温性，在 400 °C 以上烘焙样品能将光刻胶完全去除，且二氧化硅和二氧化钛组成的图案化无机表面结构不受影响。

有机耐温结构色微球是有机聚合物材料经特殊设计和改性后，具备一定的耐温性能^[58,59]。常见的有机聚合物材料有聚苯乙烯、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚对苯二甲酸乙二酯等，有机材料具有质轻、柔韧性好等优点，使其在纺织、包装等领域有潜在应用，可用于制作耐温型彩色纤维或包装材料。Li^[60]等人以聚氧乙烯聚氧丙烯醚（F-127）为表面活性剂，通过 4,4'-硫代二酚与甲醛的缩聚和交联反应，经水热过程合成单分散对硫代二酚-甲醛（TPF）微球，采用热辅助自组装法制备 TPF 结构色膜；将 TPF 结构色膜置于马弗炉中，在设定温度下处理一定时间后，该结构色膜在 250 °C 高温下具有强耐温性和热循环稳定性。

复合耐温结构色微球是在有机聚合物基体中引入无机纳米粒子（如二氧化硅纳米粒子、金属氧化物纳米粒子）或者在无机微球表面包覆有机聚合物层，制备出复合耐温结构色微球^[61,62]。该微球结合了无机材料和有机材料的优势，将无机材料的高耐温性、良好的光学性能与有机材料的柔韧性、可加工性等相结合，在一定程度上既克服有机材料耐温性不足的问题，又能改善无机材料的柔韧性和加工性能。Tang^[63]等人以钛酸钡（BaTiO₃）和聚（亚芳基醚腈）（PAEN）为原料，通过旋涂技术和后处理工艺，分两步制备 BaTiO₃@CPAEN 纳米粒子。该纳米复合材料玻璃化转变温度（ T_g ）从 219 °C 升至 226 °C，显示出优异的耐温稳定性，如图 1-11 所示。

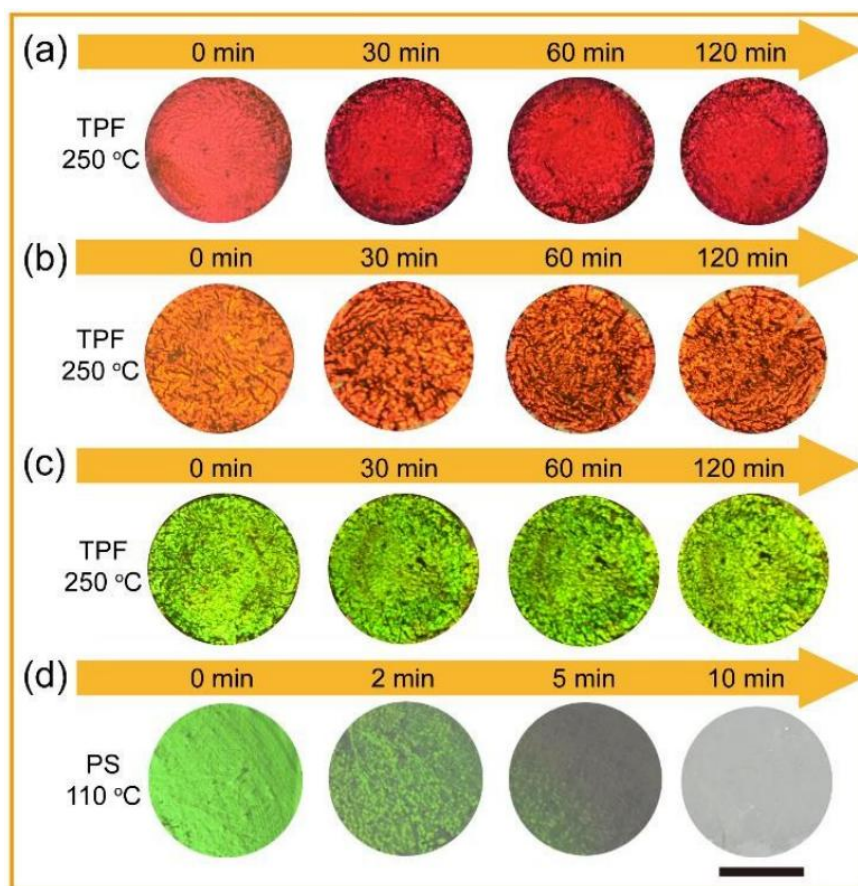


图 1-11 不同温度和时间热处理的 TPF 和 PS 结构彩色薄膜数码照片：（a-c）250 °C 下红色、绿、橙色 TPF 结构彩色薄膜；（d）110 °C 下绿色 PS 结构彩色薄膜^[63]

Fig.1-11 Digital photos of TPF and PS structural color films with different temperature and time heat treatment: (a-c) red, green and orange TPF structural color films at 250 °C; d) Green PS structural color film at 110 °C

当前科技发展迅速，对结构色微球的耐热温性能要求不断提高，未来将致力于开发具有更高耐温稳定性、更精确光调控能力和更优异化学稳定性的材料。耐温结构色微球在新兴领域的应用潜力巨大，未来将拓展其在高温量子光学、极端环境光通信等领域的应用，为相关领域的发展提供新的技术支持。

1.5 光子晶体结构色在纺织领域的研究及应用

随着人们对纺织品质量要求的提升，开发高性能的纺织染色技术迫在眉睫。结构色微球具有优异的光学性能，能赋予纺织品独特、鲜艳且持久的颜色，使纺织品在光照、洗涤等条件下保持色泽稳定，延长使用寿命^[64-66]。一些结构色微球还可与功能性材料复合，赋予纺织品抗菌、防紫外线、自清洁等功能，拓展其应用领域，满足人们对纺织品多功能的需求^[67]。同时，结构色微球创造出新颖的图案和视觉体验，能够提升纺织产品附加值和市场竞争力。

1.5.1 光子晶体结构色织物的研究及应用

光子晶体结构色可赋予纺织面料独特且持久的颜色和图案化效果，制备具有特殊功能的面料，如抗菌纺织面料、防紫外面料以及智能变色面料等^[68]。

He^[69]等人开发了一种喷涂工艺，通过喷涂精确地将微球组装到聚酯（PET）织物的每一个纱线内，形成高质量的光子晶体改性织物。Meng^[70]等人，通过合成聚丙烯酸酯类“粘结剂”（PA），与PS微球共组装，实现对微球阵列的结构锁定，提高微球间的结合力。Li^[71]等人制备了一种以软质聚合物纳米粒子和胶体纳米微球共沉积组装而成的复合光子晶体结构。通过“点焊”式物理粘结作用，显著提高了光子晶体组装结构的稳定性。Li^[72]等人将具有动态可逆性的液体光子晶体（LPCs）涂覆在聚酯织物表面，制备出具有虹彩效果的图案化光子晶体结构色织物，并在光子晶体结构色织物表面喷涂封装聚合物，如图 1-12 所示。

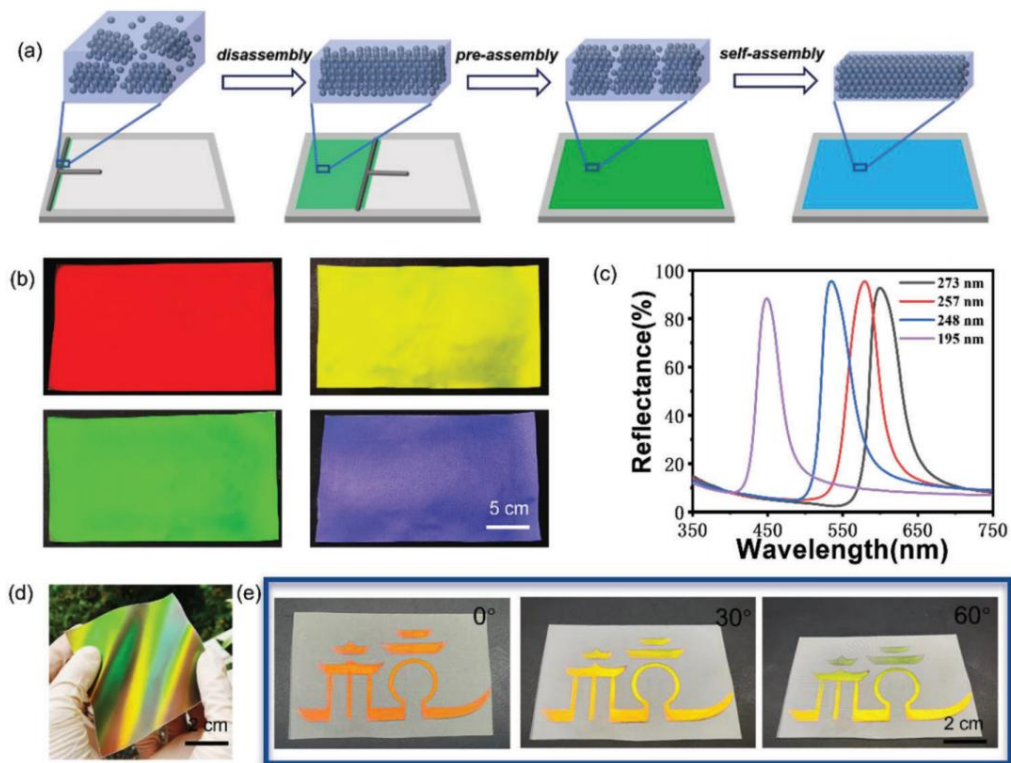


图 1-12 (a) 通过外部剪切诱导组装制备 PC 结构彩色膜的示意图；(b) 由不同尺寸的微球组装的大面积 PC 结构彩色织物；(c) 不同尺寸的微球组装的 PC 结构彩色织物的反射光谱；(d) 弯曲的光子晶体结构的彩色织物；(e) 喷涂法制备具有彩虹效果的图案光子晶体结构彩色织物^[72]

Fig.1-12 (a) Schematic diagram of the PC structural color film prepared by external shear-induced assembly; (b) Large-area PC structural color fabrics assembled from microspheres of different sizes; (c) Reflection spectra of PC structural color fabrics assembled with different sizes of microspheres; (d) colored fabric with curved photonic crystal structure; (e) The patterned photonic crystal structural color fabric with rainbow effect was prepared by spraying method

1.5.2 光子晶体结构色纱线的研究及应用

市场对高性能、多功能纱线的需求推动了结构色微球在纱线领域的研究和应用发展，促使研究人员不断探索创新，以满足市场需求。

Yu^[73]等人通过胶体纳米颗粒自组装，成功制备了具有独特结构且可调颜色的无模板串珠三维结构色纱线。Niu^[74]等人通过原子层沉积（ALD）技术在碳纤维表面交替沉积高折射率对比度的 Al_2O_3 和 ZnO 层，形成周期性一维光子晶体结构，开发出兼具色彩、机械性能和热管理能力多功能材料。Ma^[75]等人采用半间歇乳化聚合法制备 $\text{P}(\text{St-BA-MAA})$ 胶体微球，再用浸涂法将 $\text{P}(\text{St-BA-MAA})$ 胶体微球乳液涂覆在纱线上，干

燥后得到 PC 基结构色纱线，该纱线色彩鲜艳并具有良好的色牢度和抗弯折性能，如图 1-13 所示。

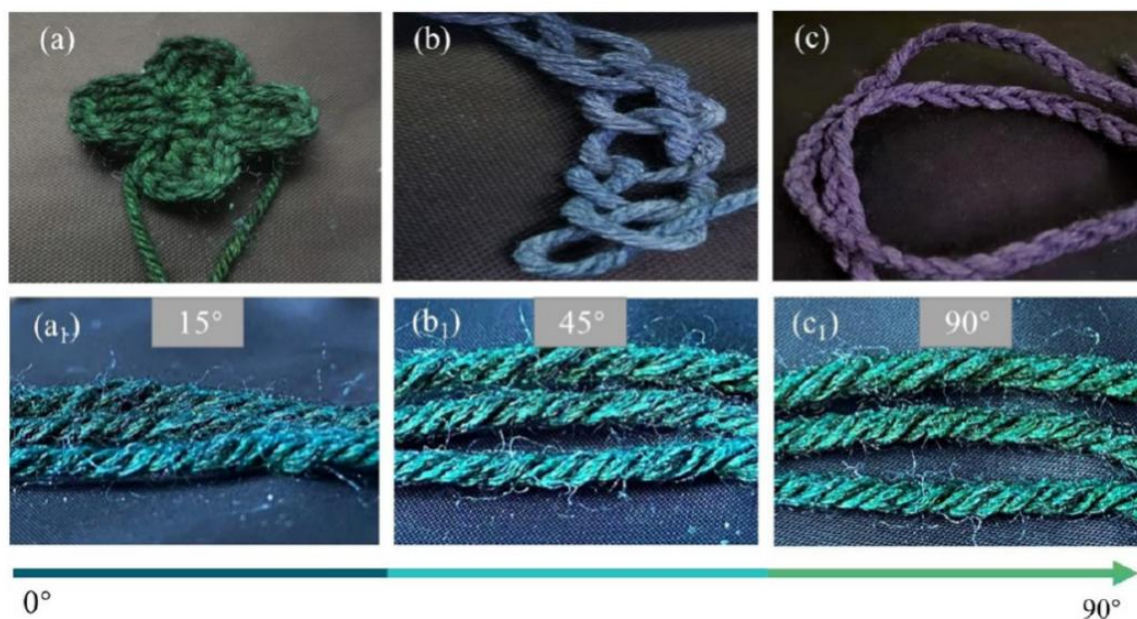


图 1-13 不同视角下观察到的织物的数码照片，其中 P(St-BA-MAA)胶体微球 (a-c) 的粒径为 255、220 和 195 nm; (a₁-c₁) 分别为 0、45 和 90°^[75]

Fig.1-13 Digital photographs of fabrics observed at different viewing angles, where P (St-BA-MAA) colloidal microspheres (a-c) have particle sizes of 255, 220, and 195 nm; (a₁-c₁) are 0, 45, and 90°, respectively

1.5.3 光子晶体结构色纤维的研究及应用

光子晶体结构色纤维是通过人工设计的微纳结构对光进行调控，从而呈现结构色的新型功能材料。其具有环保、耐候性强、色彩可调等优势，在可穿戴电子、智能传感、防伪技术等领域展现出广阔前景。近年来，国内外研究团队通过仿生设计与材料创新，推动了该领域的快速发展。

Yuan^[76]等人通过浸涂法将玻璃纤维垂直浸入“软”聚合物 P(St-BA-AA)纳米微球（含纳米二氧化硅）的纳米悬浮液中制备无裂纹的柔性纤维。Li^[77]等人通过微流控纺丝技术（MST），将聚吡咯烷酮（PVP）与单分散 SiO₂纳米颗粒的混合溶液通过微流控装置纺丝，引入聚丙烯酰胺（PAM）填充 SiO₂间隙，利用 PAM 的溶胀行为实现湿度敏感颜色变化，成功制备了彩色胶体光子晶体纤维，并赋予其湿度响应功能。Zhang^[78]等人将二氧化硅粒子超声分散在含光引发剂的聚（乙二醇）苯醚丙烯酸酯（PEGPEA）中，蒸发乙醇得到胶体分散液；对氨纶纱线进行氧等离子体处理，提高表面润湿性，通过毛细管将胶体分散液往复涂覆在纱线上，紫外光固化后得到力致变色光子纤维，如图 1-14 所示。

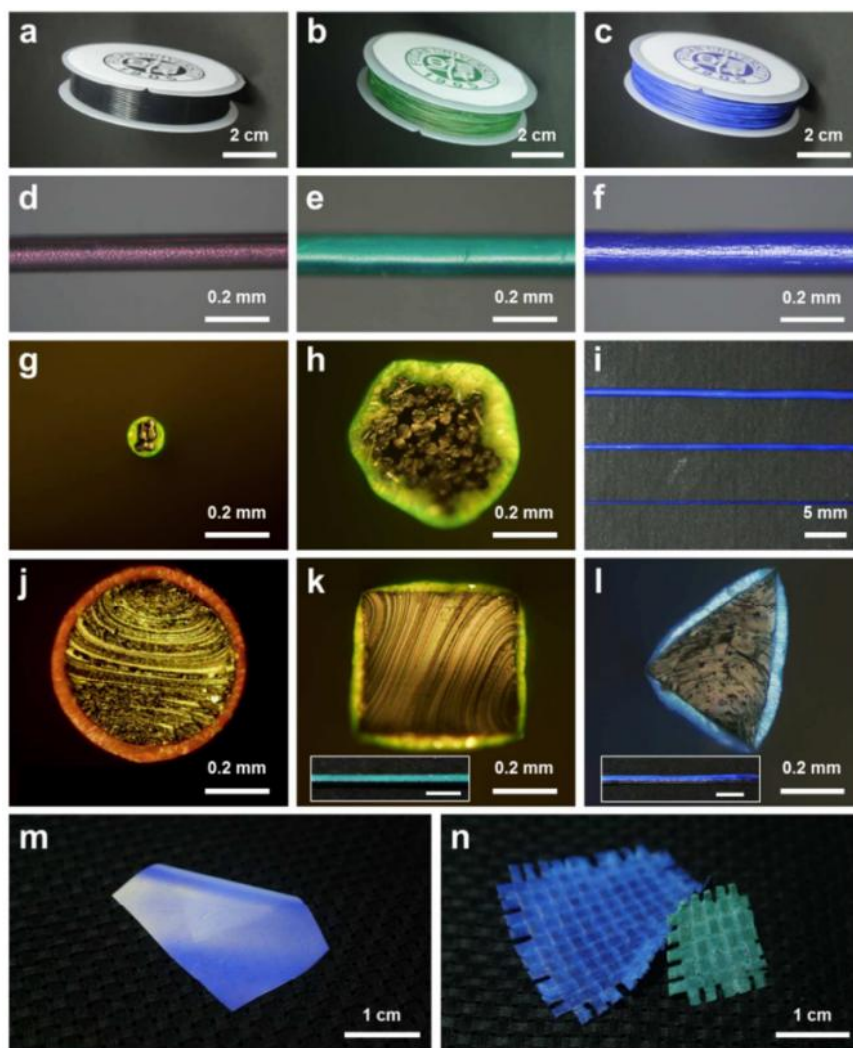


图 1-14 制备不同的机械致变色纤维。(a-c) 黑色氨纶纤维和由此产生的绿色和蓝色纤维的照片；(d-f) 分别为红色、绿色和蓝色纤维的光学显微图；(g) 和 (h) 分别基于六层和六十层氨纶纤维的 MCFs 的横截面光学显微图；(i) 三种不同直径的蓝色纤维的照片；(j-l) 不同形状的圆形、矩形和三角形的 MCFs 的横截面光学显微图（插图，侧视图中的 MCFs 照片，比例尺，2 mm）；(m) 蓝色胶片的照片；(n) 蓝色（左图）和绿色（右图）纺织品的照片^[78]

Fig.1-14 Preparation of different mechanically chromotropic fibers. (a-c) Photographs of black polyurethane fibers and the resulting green and blue fibers; (d-f) are optical micrographs of red, green and blue fibers, respectively; (g-h) based on cross-sectional optical micrographs of MCFs with six and sixty layers of polyurethane fibers, respectively; (i) Photographs of blue fibres of three different diameters; (j-l) Cross-sectional optical micrographs of circular, rectangular, and triangular MCFs of different shapes (inset, MCFs photograph in side view, scale, 2 mm); (m) Photographs of blue film; (n) Photos of blue (left) and green (right) textiles

1.6 本论文的研究内容及创新点

1.6.1 主要研究内容

针对微球与纺织基质间的结合力弱、稳定性差以及有机微球耐温性差等问题。本研究通过在前期研究合成含有活性环氧基聚合物微球的基础上，进一步在含有环氧基聚合物微球的合成过程中引入交联剂。研究交联剂对微球玻璃化转变温度和耐温性能的影响，预期提高有机结构色微球的玻璃化温度，进而提高其耐温性。并研究其在织物、纱线和气凝胶纤维上的应用。针对微球-微球及微球-基质间结合力弱和有机结构色微球耐温稳定性差的问题，本课题研究的技术路线如图 1-15 所示：

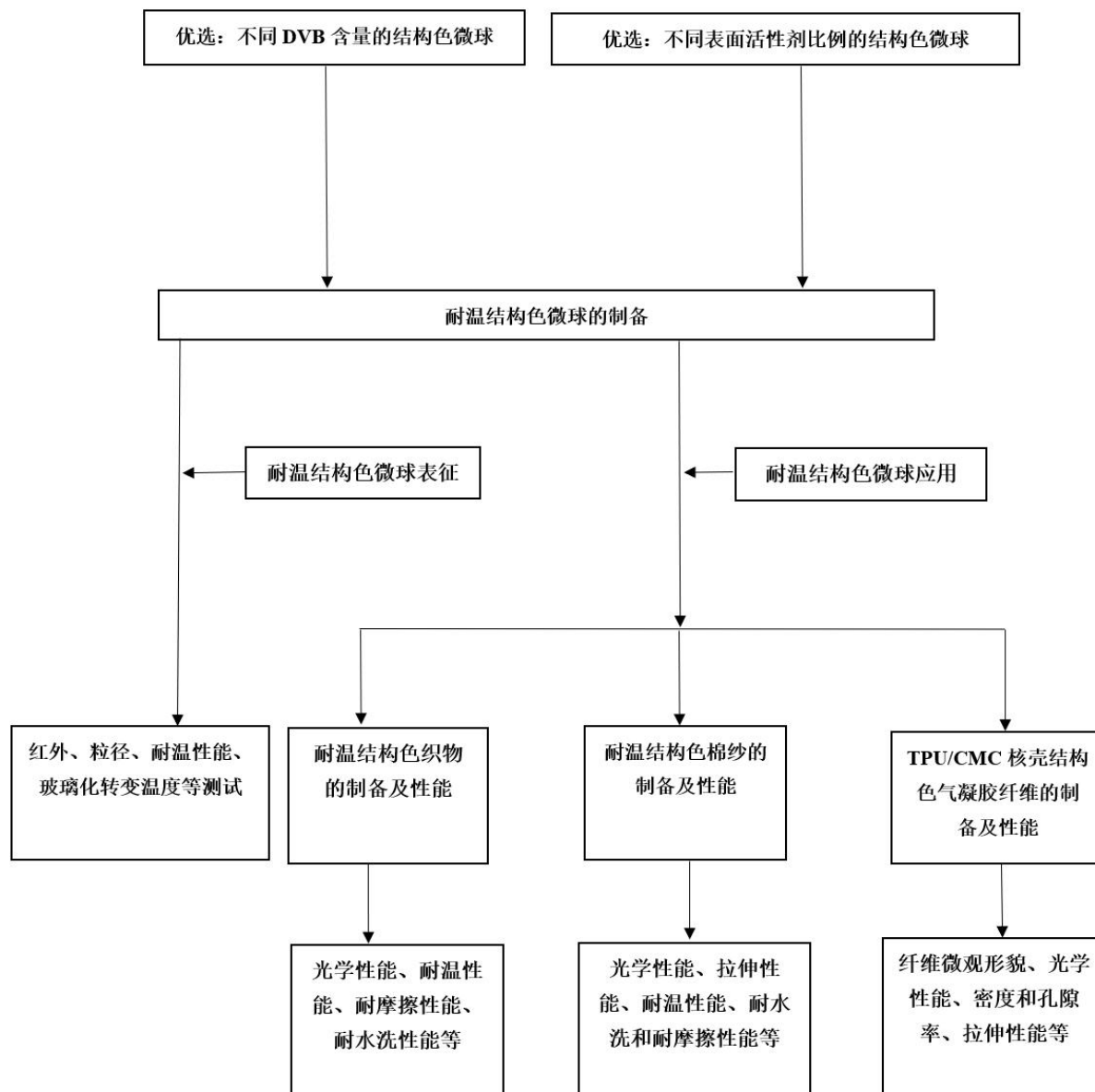


图 1-15 技术路线图

Fig.1-15.Technology roadmap

(1) 耐温有机结构色微球的制备及在织物上的应用性能

以甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 和苯乙烯 (St) 作为单体, 采用乳液聚合法并引入交联剂二乙烯基苯 (DVB) 制备耐温结构色微球。系统探究单体种类、单体比例、交联剂用量以及聚合反应条件 (如乳化剂的比例和种类、引发剂用量、搅拌速度、反应温度和时间等) 对微球结构和耐温性能的影响。利用雾化沉积等方式在涤纶织物表面制备结构色涂层, 研究微球自组装效率; 研究耐温结构色微球在涤纶织物上的光学性能; 以及耐摩擦和耐水洗等性能; 研究结构色图案化制备; 以期制备高耐温稳定性的结构色微球及鲜艳亮丽的耐温结构色织物。

(2) 耐温结构色棉纱的制备及应用性能

采用吡咯在白色棉纱表面自聚合形成聚吡咯得到黑色的聚吡咯改性 PPy-棉纱。再利用浸渍提拉法, 将 PPy-棉纱浸入到含有粘合剂的 P(St-DVB-GMA)微球分散液中, 经多

次提拉干燥，制得鲜艳亮丽的结构色棉纱。探究制备结构色棉纱的最佳工艺参数；研究结构色棉纱的耐温稳定性；探究结构色棉纱的力学、耐水洗和耐摩擦牢度等性能。预期获得高饱和度的耐温结构色棉纱。

(3) TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的制备及性能

以 P(St-DVB-GMA)微球为结构色基元，采用同轴湿法纺丝结合冷冻干燥法制备 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维。探究 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维壳材的最佳制备工艺条件；研究 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维壳层和核层结构的微观形貌及表面微球分布情况；探究 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的密度和孔隙率；研究 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的光学、力学等性能；初步探究 TPU/CMC 结构色气凝胶纤维的可编织性。预期获得高稳定性和高强度的 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维。

1.6.2 本论文的创新点

(1) 产品创新

本课题采用乳液聚合法，制备了耐温结构色微球。以耐温结构色微球为原料，分别制得耐温结构色涤纶织物；具有高稳定性、饱和度兼具耐温稳定性的结构色棉纱；TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维。基于耐温微球的开发及在纺织基材的应用具有一定的创新性。

(2) 方法创新

本课题通过调控交联剂 (DVB) 的用量和双组份表面活性剂的比例，制备不同粒径大小的耐温结构色微球，并提升微球的耐温性能；采用雾化沉积法，高效快速制备出结构色涤纶织物，通过掩膜印花法，实现了高饱和度的结构色图案化制备；通过吡咯改性棉纱，开发出高稳定性、饱和度和耐温性相统一的结构色纱线制备技术；通过湿法纺丝结合冷冻干燥法，开发出具有一定强度且色彩丰富的核壳结构色气凝胶纤维。

第2章 耐温结构色微球的制备及在织物上的应用性能

2.1 引言

结构色是通过材料微观结构（如纳米周期性排列）对光的干涉、衍射等物理作用呈现的颜色，无需化学色素^[79,80]，且结构色具有鲜艳亮丽、永不褪色等显著特点，这使其在纺织行业中备受关注^[81,82]。其中，有机结构色微球凭借制备简便、易于组装以及能够大批量生产等优点，在纺织工业中得到广泛应用。但不可忽视的是，目前有机结构色微球存在与基质间结合强度较弱的问题，导致其色牢度较差^[83]。针对微球与纺织基质间的结合力差的问题，研究主要包括光固化、聚合物封装、织物表面改性及微球间粘结等方法。本课题组，前期研究通过合成含有活性环氧基的 P(St-GMA)微球，提高了微球-微球及微球-基质间的结合力，但有机聚合物微球还存在受热熔融的缺陷，导致结构色耐温稳定性差。

针对微球耐温稳定性差的问题，本课题通过在含有活性环氧基的聚（苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯（P(St-GMA)）体系基础上，引入交联剂二乙烯基苯（DVB），合成三元共聚物（苯乙烯-二乙烯基苯-甲基丙烯酸缩水甘油酯）（P(St-DVB-GMA)）结构色微球，进而提高其耐温性。系统探究单体种类、单体比例、交联剂用量以及聚合反应条件（如乳化剂的比例和种类、引发剂用量、搅拌速度、反应温度和时间等）对微球结构和耐温性能的影响。利用雾化沉积等方式在涤纶织物表面制备结构色涂层，研究微球自组装效率；探究结构色涤纶织物的耐温性能及机理；研究耐温结构色微球在涤纶织物上的光学性能；以及耐摩擦和耐水洗牢度等性能。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂及仪器

表 2-1 主要实验材料

Table.2-1 Main experimental materials and others

试剂	规格	厂家
涤纶	面密度 72 g/m ² , 平纹	苏州东艾纺织有限公司
苯乙烯 (St)	AR	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
过硫酸钾 (KPS)	AR	分析纯
去离子水	——	实验室自制
非离子表面活性剂 CO897	AR	烟台万华化学试剂有限公司
甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA)	55%	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
十二烷基硫酸钠 (SDS)	纯度高于 98%	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
二乙烯基苯 (DVB)	97%	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
聚乙烷吡咯烷酮 (PVP)	K29-32	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
碳酸氢钠 (NaHCO ₃)	AR	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司

表 2-2 主要实验设备及仪器
Table.2-2 Main experimental equipment and instruments

仪器	型号	厂家
数码相机	佳能 R10 型	佳能（中国）有限公司
测色配色仪	Datacolor1050 型	美国 Datacolor 公司
差示扫描量热仪	DSC2500 型	美国 TA 仪器
恒温振荡水浴仪	SHA-C 型	上海圣科仪器设备有限公司
压缩空气式雾化器	403T 型	江苏鱼跃医疗设备股份有限公司
马尔文粒度测试仪	Zetasizer Nano S 型	英国马尔文仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070A 型	上海一恒科学仪器有限公司
场发射扫描电子显微镜	S-4800 型	日本日立公司
傅里叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21 型	日本岛津公司

2.3 实验方法

2.3.1 P(St-DVB-GMA)微球的制备

(1) 不同交联剂用量的 P(St-DVB-GMA)微球合成：按照质量比非离子表面活性剂 (CO897) : 十二烷基硫酸钠 (SDS) = 11:1 的比例先称取双组分表面活性剂，再分别称取 0.25 g NaHCO₃ 和 0.015 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 并将其完全溶解于 250 g 去离子水中作为反应底液；在恒定搅拌条件下，转移到具有氮气保护的 500 mL 的四口烧瓶中，并加热至 75 °C。随后，将含有 10 g GMA、45 g St、100 g 去离子水和 5%DVB 以及一定质量比 $m(\text{CO897}) : m(\text{SDS}) = 3.3:1$ 的双组份表面活性剂的预乳液逐滴加入到四口烧瓶中。然后缓慢滴加引发剂（含有 0.25 g KPS 和 15 g 去离子水）引发聚合反应。持续反应 5 h，冷却至室温，过滤掉杂质得到 P(St-DVB-GMA)结构色微球，记为 D5。采用上述方法步骤，通过改变 DVB 的用量，分别为 8%、15%和 21%，制备的 P(St-DVB-GMA)结构色微球分别记为 D8、D15、D21。

(2) 不同表面活性剂比例的 P(St-DVB-GMA)微球合成：采用乳液聚合法，在离子型和非离子型表面活性剂的协同作用下，合成 P(St-DVB-GMA)微球。控制非离子表面活性剂 CO897 和阴离子表面活性剂 SDS 的质量比 (CO897 和 SDS 质量比为 3.3:1、4.0:1 和 4.3:1)；分别称取 0.25 g NaHCO₃ 和 0.015 g PVP 并将其完全溶解于 250 g 去离子水中作为反应底液；在恒定搅拌条件下，将其转移到具有氮气保护的 500 mL 的四口烧瓶中，并加热至 75 °C。随后，将含有 10 g GMA、45 g St、21%DVB 和 100 g 去离子水以及一定质量比的双组份表面活性剂的预乳液逐滴加入到四口烧瓶中。然后缓慢滴加引发剂（含有 0.25 g KPS 和 15 g 去离子水）引发聚合反应。持续反应 5 h，冷却至室温，过滤掉杂质待用，不同双组份表面活性剂的质量比制备的微球分别命名为 D21-1，D21-2，D21-3。

2.3.2 P(St-DVB-GMA)微球乳液的制备

P(St-DVB-GMA)微球乳液的制备：将过滤掉杂质的 P(St-DVB-GMA)微球乳液与去离子水按照 1:3 的质量比稀释后，超声 20 min，分散成均匀的 P(St-DVB-GMA)微球乳液，待用。

2.3.3 结构色织物的制备

将织物超声清洗 20 min，然后再用去离子水清洗 2 次后放入鼓风干燥箱中烘干。将 P(St-DVB-GMA)乳液加入到雾化器中，通过雾化处理织物 15 min，然后将其置于 60 °C 烘箱中烘 5 min，得到 P(St-DVB-GMA)结构色织物。其中，根据 DVB 用量不同，P(St-DVB-GMA)结构色织物分别记为 D5、D8、D15、D21。

2.3.4 测试与表征

(1) 粒径测试：

将合成得到的结构色微球乳液用去离子水充分稀释，滴入石英比色皿中，采用 Zetasizer Nano S 马尔文粒度测试仪进行测试。

(2) 化学结构表征：

采用傅里叶变换红外光谱测试仪 (FT-IR) 对样品的化学结构进行表征，测试范围 4000~400 cm^{-1} 。

(3) 表面形貌观察：

将结构色织物样品用导电胶固定在样品台上，喷金处理后；采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察织物的表面微观形貌。

(4) 反射率测试：

通过 Datacolor 1050 测色仪测定结构色织物在波长 360~700 nm 的反射光谱。

(5) 耐温稳定性测试：

P(St-DVB-GMA)结构色微球耐温稳定性测试：将不同交联剂 (DVB) 用量的 P(St-DVB-GMA)结构色织物放置在不同的温度 (60~250 °C) 保持 10 min 后取出，通过结构色的颜色变化以及反射率的变化评价结构色的耐温稳定性。

分别将 P(St-co-GMA)结构色织物和 P(St-DVB-GMA)结构色织物放置在不同温度下 (60~200 °C) 保持 10 min 后取出，通过两组样品结构色的颜色变化评价结构色微球的耐温稳定性能。

(6) 玻璃化转变温度：

将制备的 P(St-DVB-GMA)微球乳液和 P(St-co-GMA)微球乳液完全干燥，取适量样品，采用差示扫描量热仪进行测试，升温速率 10 °C/min。

(7) 水洗牢度测试：

将结构色织物放入装有 200 mL 去离子水的 400 mL 烧杯中，置于 40 °C 恒温振荡水浴仪中振荡 1 h 并在 40 °C 烘箱中烘干，通过对比结构色织物水洗前后的反射率变化判断耐水洗色牢度^[84]。

(8) 摩擦牢度测试：

将结构色织物面朝上放在 3000 目的砂纸上，将黑色织物放在结构色织物上面，放上 50 g 的砝码在织物表面提供压力，水平缓慢拉动织物移动约 5 cm，通过观察结构色织物表面颜色变化，评价其摩擦色牢度^[85]。

2.4 结果与讨论

2.4.1 耐温结构色微球的制备

(1) 不同 DVB 含量的结构色微球的制备及耐温性能

图 2-1 为不同 DVB 含量的 P(St-DVB-GMA)微球的红外光谱曲线。由图 2-1 可知，四种合成微球在 3021 cm^{-1} 处的特征峰均为苯环上 C-H 伸缩振动吸收峰； 1598 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 处的特征峰均为苯乙烯和二乙烯基苯中苯环结构的伸缩振动产生的吸收峰； 843 cm^{-1} 和 757 cm^{-1} 处均是间二取代苯环中 C-H 弯曲振动产生的吸收峰。此外，在 1640 cm^{-1} 处属于 C=C 双键的特征峰且在 4 种合成微球的红外曲线中基本消失，说明成功合成了 P(St-DVB-GMA)微球。

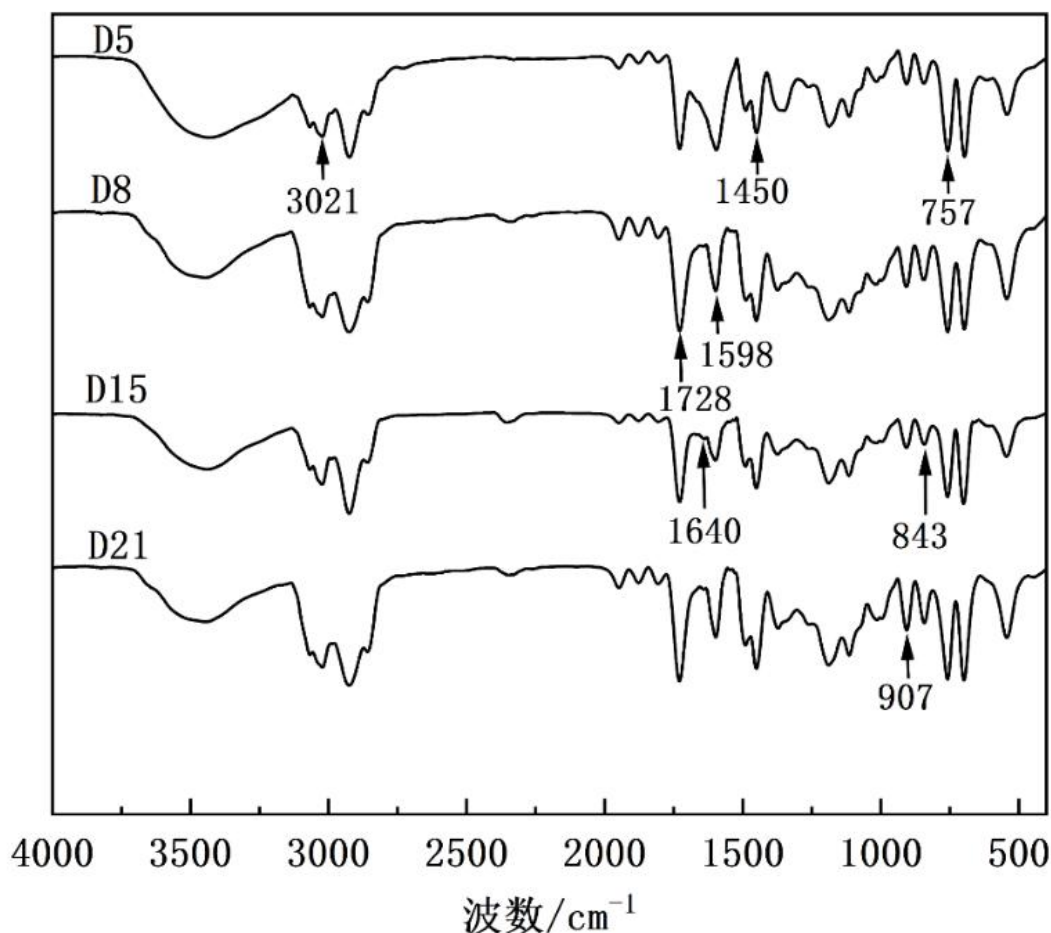


图 2-1 不同 DVB 含量的 P(St-DVB-GMA)微球红外光谱

Fig.2-1 Infrared spectra of P(St-DVB-GMA) microspheres with different DVB contents

采用 Zetasizer Nano S 马尔文粒度测试仪对不同 DVB 含量的 P(St-DVB-GMA)微球的粒径进行测定，如图 2-2 所示。由图 2-2 可知，P(St-DVB-GMA)微球的粒径分布较窄，说明 P(St-DVB-GMA)微球具有优异的单分散性。通过改变交联剂 DVB 的用量（5~21%）可以合成得到 161、163、236 和 284 nm 四种不同粒径的结构色微球。随着 DVB 用量的

增加, P(St-DVB-GMA)微球的粒径逐渐增大。其中, 当 DVB 的用量为 5%和 8%时, 微球粒径基本接近。

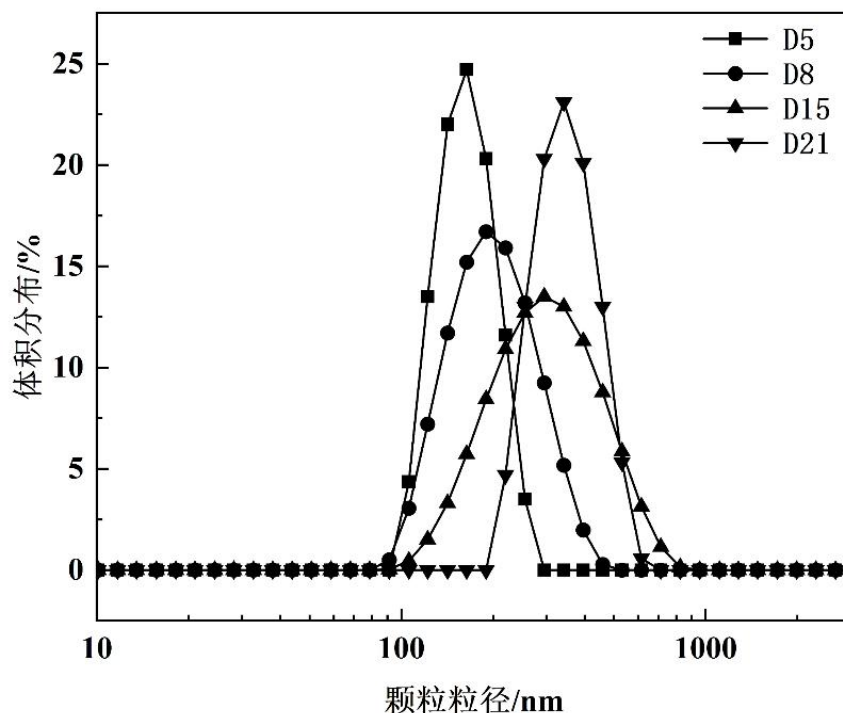


图 2-2 不同 DVB 含量的 P(St-DVB-GMA)微球粒径

Fig.2-2 Particle size of P(St-DVB-GMA) microspheres with different DVB content

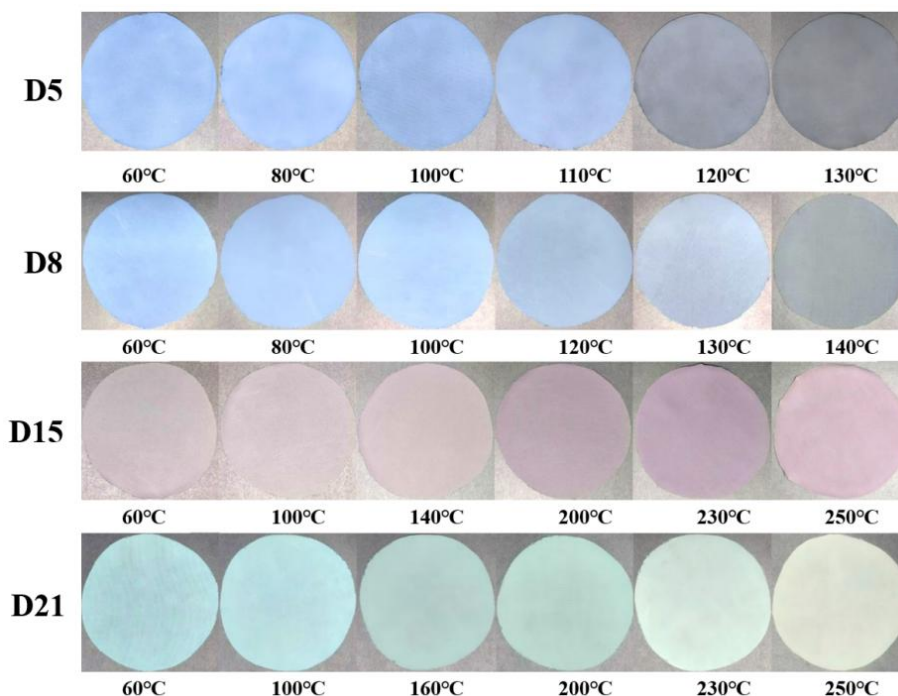


图 2-3 不同 DVB 含量的 P(St-DVB-GMA)结构色微球耐温测试

Fig.2-3 Temperature resistance test of P(St-DVB-GMA) structural color microspheres with different DVB contents

图 2-3 为不同 DVB 含量 (5~21%) 的 P(St-DVB-GMA)结构色微球制备的结构色的耐温性测试。由图 2-3 可知, 采用乳液聚合法, 通过在含有活性环氧基的 P(St-GMA)体系基础上, 引入交联剂 DVB, 合成三元共聚物聚 P(St-DVB-GMA)结构色微球。基于 DVB

含量（5~21%）不同，合成了四种不同粒径的结构色微球，在织物表面构建了蓝色、紫色和绿色 3 种不同颜色的结构色且随着 DVB 含量增加其耐温性能明显提升，其中 DVB 的用量为 5%和 8%时，微球粒径基本接近得到了相近的蓝色。当 DVB 含量为 5%时，P(St-DVB-GMA)结构色织物在 120 °C处理时，颜色发生明显变化，表面颜色暗淡，在 130 °C处理时，D5 结构色织物颜色完全消失；当 DVB 含量为 8%时，D8 结构色织物在 140 °C处理时，结构色织物颜色完全消失；当 DVB 含量为 15%和 21%时，D15 和 D21 结构色织物分别经 60~200 °C高温处理 10 min，D15 和 D21 结构色织物颜色并未消失。根据 DVB 含量对微球耐温性能的影响，后续研究合成耐温结构色微球时，DVB 的用量均为 21%。

（2）不同比例的双组份表面活性剂结构色微球的制备及耐温性能

当 DVB 含量为 21%时，采用乳液聚合法，控制非离子表面活性剂 CO897 和阴离子表面活性剂 SDS 的质量比（CO897 和 SDS 质量比为 3.3:1、4.0:1 和 4.3:1），合成三种 P(St-DVB-GMA)微球，分别为 D21-1，D21-2，D21-3。

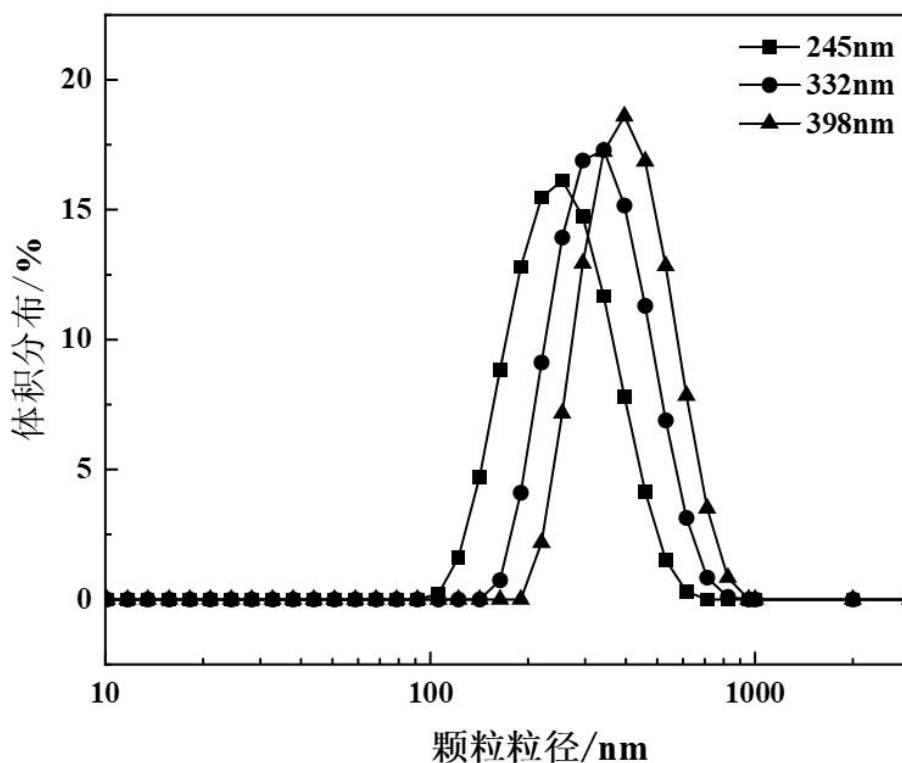


图 2-4 P(St-DVB-GMA)微球（D21）粒径分布

Fig.2-4 Particle size distribution of P(St-DVB-GMA) microspheres (D21)

采用 Zetasizer Nano S 马尔文粒度测试仪对不同比例表面活性剂的 P(St-DVB-GMA)微球的粒径进行测定，如图 2-4 所示。由图 2-4 知，P(St-DVB-GMA)微球（D21）的粒径分布较窄，说明 P(St-DVB-GMA)微球具有优异的单分散性。在经典的乳液聚合过程中，阴离子表面活性剂能使粒子外层具有静电荷，防止离子聚集，保证乳液的机械稳定性；非离子表面活性剂化学性质稳定。将两种乳化剂配合使用，吸附在微球表面，微球间既具有静电斥力，又在微球表面形成水化层，产生协同效应。因此，阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂质量比的改变，不仅影响单体的分散性和乳液的稳定性，还影响

着微球的粒径。当交联剂（DVB）的含量为 21%，通过控制非离子表面活性剂 CO897 和阴离子表面活性剂 SDS 的质量比；可以合成得到 245、332 和 398 nm 三种不同粒径的 P(St-DVB-GMA)耐温结构色微球^[86]。

2.4.2 结构色织物的性能

（1）结构色织物的光学性能

图 2-5 为不同表面活性剂比例的 P(St-DVB-GMA)结构色织物照片。由图 2-5 可知，不同粒径的 P(St-DVB-GMA)微球可在涤纶织物上形成蓝色、紫色和绿色 3 种不同颜色的结构色。即通过调控合成过程中表面活性剂的比例，合成得到的不同粒径的微球可以在织物上形成不同颜色的结构色。

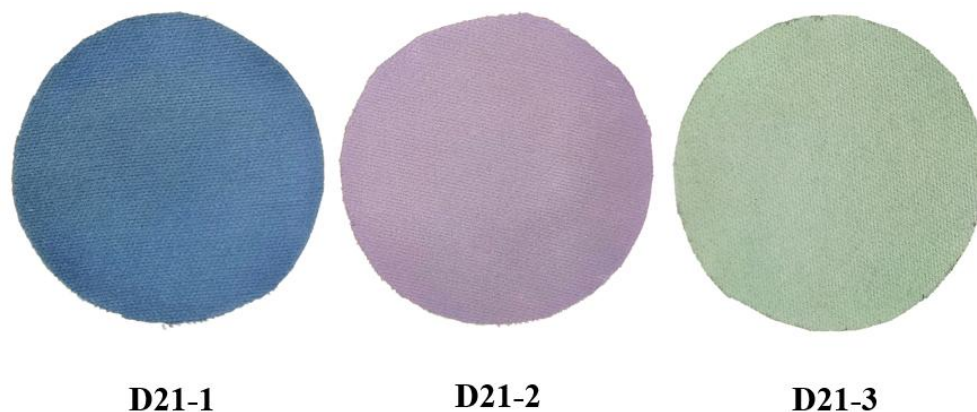


图 2-5 不同表面活性剂比例的 P(St-DVB-GMA)结构色织物照片
Fig.2-5.Photos of P(St-DVB-GMA) structural fabrics with different surfactant ratios

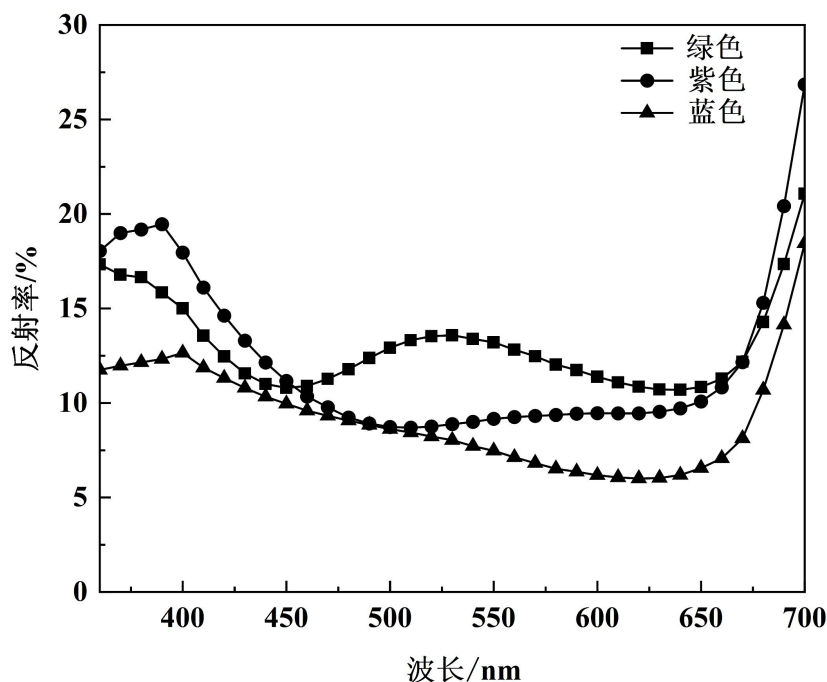


图 2-6 不同颜色的结构色织物反射率曲线（D21）

Fig.2-6 Reflectivity curves of structural color fabrics with different colors (D21)

图 2-6 不同颜色的结构色织物反射率曲线。由图 2-6 可知，不同粒径的 P(St-DVB-GMA)结构色织物的反射率峰位置不同。当 P(St-DVB-GMA)微球粒径为 245

nm 时, 结构色织物的最大反射率波长为 400 nm, 反射率峰值为 12.65%; 当 P(St-DVB-GMA)微球粒径为 325 nm 时, 结构色织物的最大反射率波长为 390 nm, 反射率峰值为 19.46%; 当 P(St-DVB-GMA)微球粒径为 398 nm 时, 结构色织物的最大反射率波长为 530 nm, 反射率峰值为 13.58%。因此, 不同粒径 P(St-DVB-GMA)微球可以在织物上组装形成不同颜色的结构色。

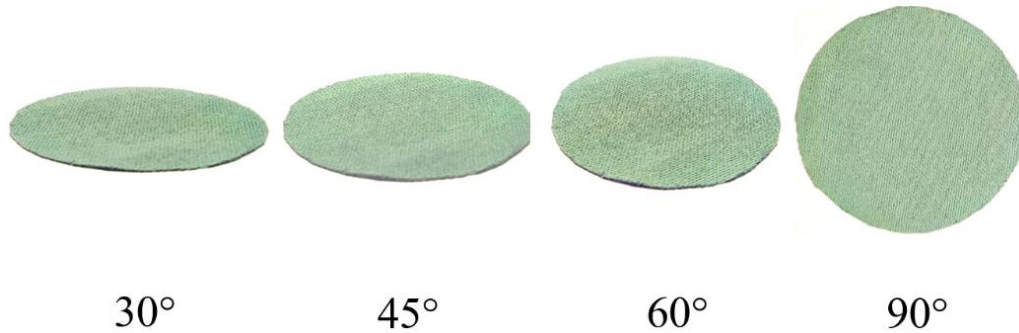


图 2-7 不同观察角度下的结构色织物 (D21-3)

Fig.2-7 Structural color fabrics at different viewing angles(D21-3)

图 2-7 为不同观察角度下的结构色织物。由图 2-7 可知, 随着观察角度由 30°变化到 90°, 织物上的结构色并没有随着角度变化而变化, 结构色的颜色与角度无关, 即呈现的是非虹彩结构色效应^[87]。

采用 SEM 对 P(St-DVB-GMA)微球的表面形貌进行观察, 如图 2-8 所示。由图 2-8 可知, P(St-DVB-GMA)微球的外观尺寸较为均匀且规整、近似圆球型; P(St-DVB-GMA)微球可在涤纶织物表面自组装形成短程有序、长程无序的无规密堆积非晶胶体阵列结构^[88]。同时, 由于无规密堆积非晶胶体阵列结构和 P(St-DVB-GMA)微球表面粗糙, 使得光子在介质中经过多重散射, 在干涉的作用下形成具有各向同性的带隙, 产生非虹彩结构色^[89]。

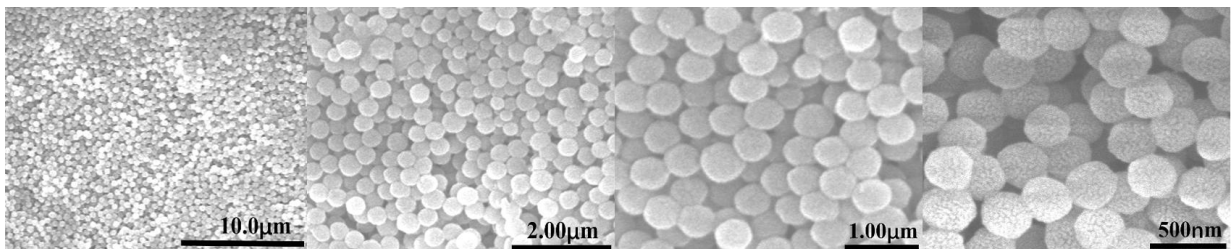


图 2-8 P(St-DVB-GMA)微球结构色织物的 SEM 图像 (D21-3)

Fig.2-8 SEM image of P(St-DVB-GMA) microsphere structural color fabric(21-3)

(2) 结构色织物的耐温性能

图 2-9 含环氧基 P(St-co-GMA)的微球与 P(St-DVB-GMA)微球 (D21-3)耐温性对比。由图 2-9 (a) 可知, 将 P(St-co-GMA)结构色织物分别在 60、80、100 和 110 °C 下放置 10 min, P(St-co-GMA)结构色织物随着温度升高, 颜色逐渐暗淡, 在 110 °C 下颜色完全消失。由图 2-9 (b) 可知, 将 P(St-DVB-GMA)结构色织物分别在 60、100、110 和 200 °C 下放置 10 min, 结构色织物随着温度的升高颜色亮度略有下降, 经 200 °C 处理 10 min 后 P(St-DVB-GMA)结构色织物的颜色依然较鲜艳。

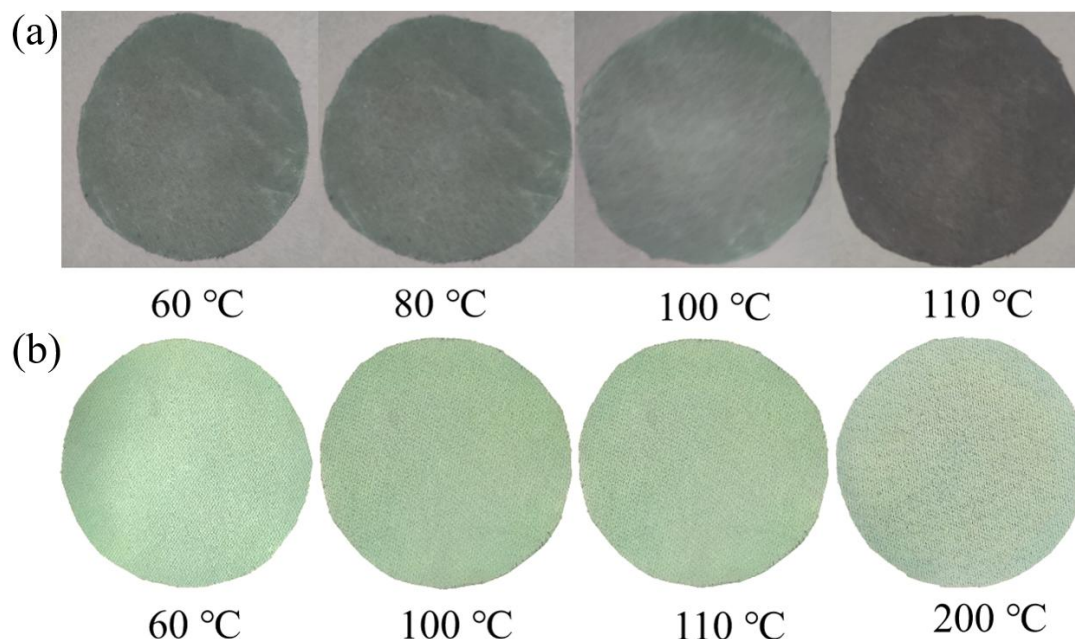


图 2-9 含环氧基的 P(St-co-GMA)微球和 P(St-DVB-GMA)微球(D21-3)耐温性对比 (a) P(St-co-GMA)微球; (b) P(St-DVB-GMA)微球

Fig.2-9 Comparison of temperature resistance between P(St-co-GMA) microspheres and P(St-DVB-GMA) microspheres (D21-3) containing epoxy groups (a) P(St-co-GMA) microspheres; (b) P(St-DVB-GMA) microspheres)

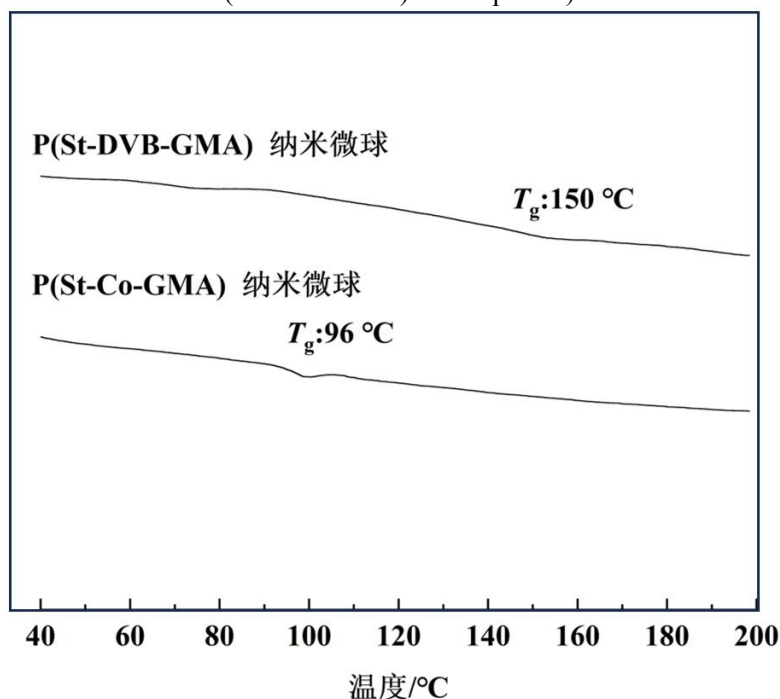


图 2-10 P(St-DVB-GMA) (D21-3) 微球和 P(St-Co-GMA)微球玻璃化转变温度

Fig.2-10 Glass transition temperature of P (St-DVB-GMA)(D21-3) and P (St-Co-GMA) nanosphere

P(St-co-GMA)和 P(St-DVB-GMA)(D21-3)微球玻璃化转变温度如图 2-10 所示。由图可知, P(St-co-GMA)微球的玻璃化转变温度 (T_g) 为 96 °C, 而 P(St-DVB-GMA)微球的 T_g 提高至 150 °C。显然, P(St-DVB-GMA)微球较高的玻璃化转变温度, 赋予了结构色更高的耐温稳定性。因此, 通过引入交联剂 DVB, 可提高单体间的交联, 从而可以有效提高聚合物微球的耐温性能。

(3) 结构色织物的耐水洗色牢度测试

图 2-11 和图 2-12 分别为 P(St-DVB-GMA) (D21-3) 结构色织物经水洗前后的照片和反射光谱。由图 2-11 和 2-12 可知, P(St-DVB-GMA)结构色织物水洗前后颜色未发生明显变化, 且水洗前后结构色织物的反射率曲线基本一致, 水洗后的反射率峰值较水洗前减少仅为 0.25%^[90]。结果表明, P(St-DVB-GMA)结构色织物具有优异的耐水洗色牢度。

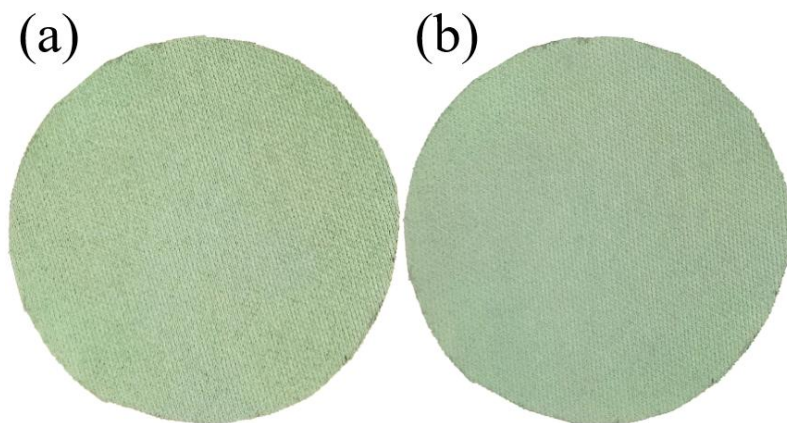


图 2-11 P(St-DVB-GMA)结构色织物 (D21-3) 水洗前后照片 (a) 原样; (b) 水洗测试样
Fig.2-11 Photos of P(St-DVB-GMA) fabric (D21-3) before and after washing (a) original; (b) Wash test sample

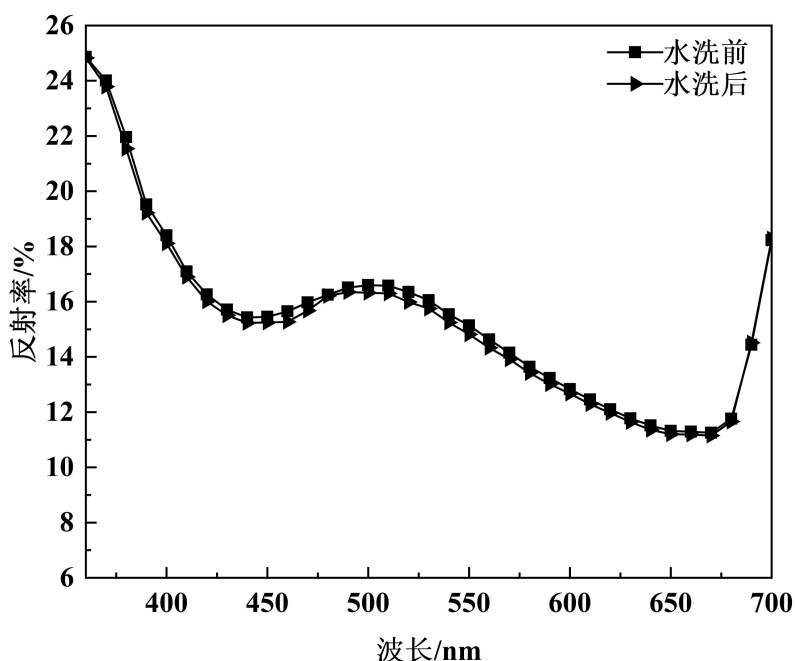


图 2-12 P(St-DVB-GMA)结构色织物 (D21-3) 水洗前后反射光谱
Fig.2-12 Reflectance spectra of P(St-DVB-GMA) structural color fabrics (D21-3) before and after washing

(4) 结构色织物的耐摩擦色牢度测试

图 2-13 为 P(St-DVB-GMA) (D21-3) 结构色织物摩擦性能测试。由图 2-13 可知, 经摩擦 1、10、30 和 50 次后黑色涤纶织物沾色情况逐渐清晰, 但结构色织物经摩擦前后未发生明显的颜色变化。结果表明, P(St-DVB-GMA)结构色织物具有一定的耐摩擦色牢度。

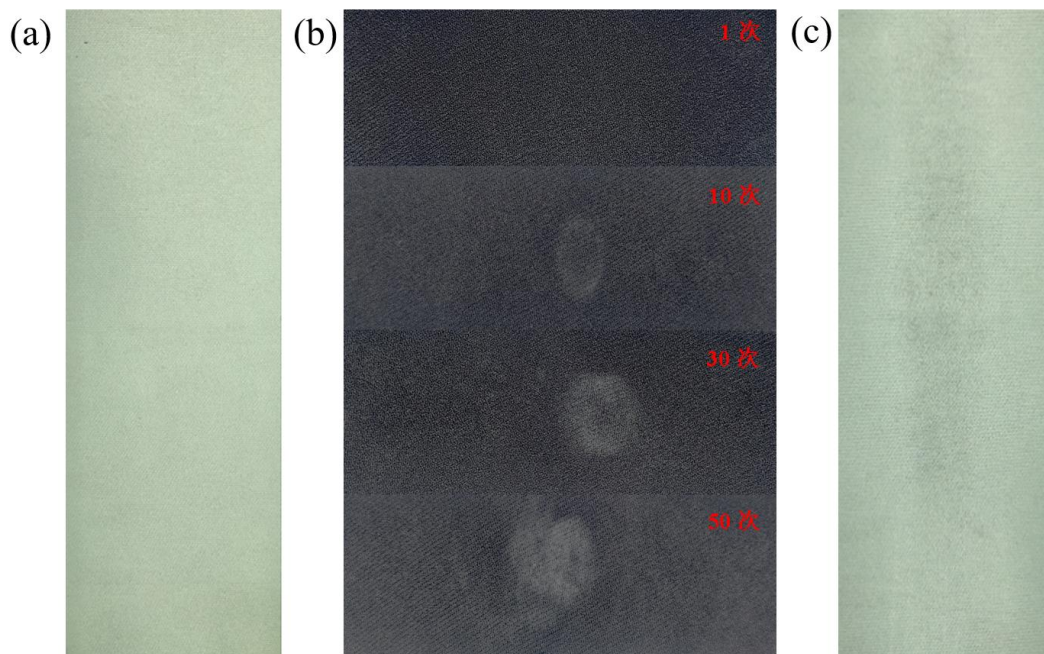


图 2-13 P(St-DVB-GMA)结构色织物 (D21-3) 摩擦测试 (a) 原样; (b) 沾色样; (c) 经过摩擦 50 次样品

Fig.2-13 Friction test of P(St-DVB-GMA) fabric (D21-3) (a)as-is; (b) stained samples; (c) sample rubbed 50 times

(5) 结构色织物动态组装

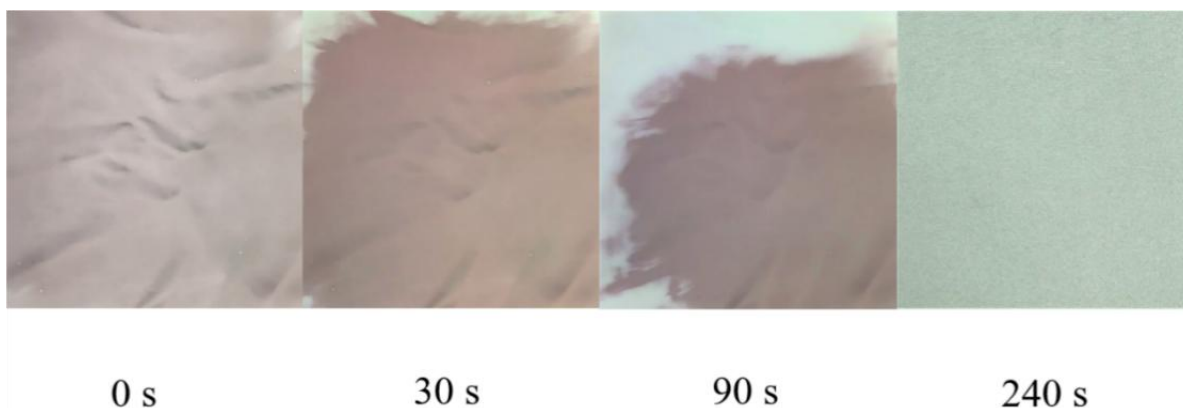


图 2-14 结构色微球 (D21-3) 在织物表面动态组装过程 (50 cm × 50 cm)

Fig.2-14 Dynamic assembly process of structural color microspheres (D21-3) on the fabric surface (50 cm × 50 cm)

图 2-14 为结构色微球 (D21-3) 在织物表面的动态组装过程。从图 2-14 可以看出, 运用雾化沉积法将结构色微球沉积于织物表面时, 由于微球与水的相互作用, 在雾化刚结束的自然条件下, 织物表面处于湿润状态, 此时并无明显颜色。在自然条件下, 织物表面的水分会迅速蒸发, 在水分蒸发过程中微球自组装, 逐渐在织物表面形成结构色。结构色微球雾化处理到织物上后 4 min 左右即可在织物表面呈现出鲜艳的结构色。结果表明, 在自然条件下, P(St-DVB-GMA)结构色微球可在织物表面快速自组装, 表现出较高的组装效率^[91]。

(6) 结构色的图案化制备

图 2-15 为结构色图案化织物。由图 2-15 可知, 以 P(St-DVB-GMA)微球作为构建结

构色的基元微球，借助掩膜印花技术，在织物表面成功构建结构色图案化^[92]。该织物呈现出色彩鲜艳的图案化效果，为结构色应用开辟了新方向，扩展其应用领域。



图 2-15 结构色图案化织物

Fig.2-15 Structural color patterned fabric

2.5 本章小结

本章通过前期在研究含活性环氧基的 P(St-GMA)体系基础上，引入交联剂 DVB，合成了三元共聚物 P(St-DVB-GMA)结构色微球，研究了不同 DVB 含量对 P(St-DVB-GMA)结构色微球耐温性的影响，采用雾化沉积法在涤纶织物上构建结构色。对 P(St-DVB-GMA)结构色微球及结构色织物进行了 FT-IR、SEM、反射光谱、粒径分布、耐温性、光学、耐水洗、耐摩擦、组装效率等性能测试。结果表明：

(1) 通过调控 DVB 的用量 (5~21%)，合成了四种不同粒径 (161、163、236 和 284 nm) 的 P(St-DVB-GMA)微球，并在织物表面构建蓝色、紫色和绿色 3 种结构色颜色且随着 DVB 含量增加，微球的耐温性能明显提升；当 DVB 用量大于 15%时，P(St-DVB-GMA)结构色织物经 200 °C处理 10 min，仍保持鲜艳亮丽的结构色颜色，表现出优异的耐温稳定性。

(2) 当 DVB 含量为 21%时，仅调整双表面活性剂的比例 (CO897 和 SDS 质量比为 3.3:1、4.0:1 和 4.3:1)，合成得到三种不同粒径 (245、332 和 398 nm) 的结构色微球。

(3) 不同粒径 (245、332 和 398 nm) 的结构色微球外观尺寸较为均匀且规整、近似圆球型。微球的玻璃化转变温度达到 150 °C，通过微球自组装制备了蓝色、紫色和绿色三种颜色的结构色织物，将 P(St-DVB-GMA)微球 (D21) 结构色织物在 200 °C下处理

仍具有稳定的耐温性能，且微球可在织物表面自组装形成短程有序、长程无序的无规密堆积非晶胶体阵列结构，具有非虹彩特征。

（4）基于活性环氧基的存在，P(St-DVB-GMA)微球可与聚酯基底表面上游离羟基和羧基之间形成的共价键引起强界面相互作用，增强了微球-基质间的结合力，P(St-DVB-GMA)微球结构色织物在水洗和摩擦过程中展现了良好的耐水洗和耐摩擦性能。在自然条件下，P(St-DVB-GMA)微球在织物表面表现出高的组装效率，且P(St-DVB-GMA)微球在结构色图案化制备方面具有较好的应用前景。

第3章 耐温结构色棉纱的制备及应用性能

3.1 引言

在纺织领域，人们对纱线色彩的需求正朝着多元化和个性化方向飞速发展。随着光学技术的深入发展，让人们对于光与物质相互作用的理解达到了新高度，为在纱线表面构建结构色提供了坚实的理论基础^[93]。在纱线表面构建结构色，不仅能大幅提升美观度，还能赋予纱线光学传感、防伪等特殊功能，满足多个领域对纱线的功能需求。具有光子晶体结构的纱线，更是能够开发出智能服装、高端家纺、光学器件等高附加值产品，这些产品在市场上极具竞争力，既能为企业创造更高的经济效益，又能满足消费者对个性化、高品质纺织品的追求^[94]。然而，目前在纱线表面构建光子晶体结构仍面临诸多挑战，光子晶体性能对结构完整性和稳定性要求极高。在实际应用中，纱线不可避免地会受到拉伸、弯曲、摩擦等机械作用，以及温度、湿度等环境因素影响，这极有可能导致光子晶体结构的破坏或变形，进而影响其光学性能和功能稳定性^[95,96]。此外，实现光子晶体与纱线的良好结合，还需解决材料间的兼容性问题，若两者物理和化学性质不匹配，就会导致结合力不足，光子晶体易从纱线表面脱落，严重影响产品质量和使用寿命^[97,98]。

针对上述问题，本研究采用吡咯在白色棉纱表面自聚合形成聚吡咯得到黑色聚吡咯改性 PPy-棉纱。利用浸渍提拉法，将 PPy-棉纱浸入含有粘合剂的 P(St-DVB-GMA)微球分散液，经提拉干燥并多次重复，直至制备出鲜艳亮丽的结构色棉纱。系统探究结构色棉纱的制备工艺参数优化结构色棉纱的制备工艺；并进一步研究结构色棉纱的耐温稳定性、光学性能、力学性能，以及结构色棉纱的耐水洗和耐摩擦牢度等性能。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂及仪器

表 3-1 主要实验设备及仪器

Table.3-1 Main experimental equipment and instruments

仪器	型号	厂家
小型拉力机	PT-1198GTD-C	东莞宝大仪器有限公司
数码相机	佳能 R10 型	佳能（中国）有限公司
测色配色仪	Datacolor1050 型	美国 Datacolor 公司
恒温振荡水浴仪	SHA-C 型	上海圣科仪器设备有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070A 型	上海一恒科学仪器有限公司
场发射扫描电子显微镜	S-4800 型	日本日立公司
傅里叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21 型	日本岛津公司

表 3-2 主要实验材料
Table.3-1 Main experimental materials and others

试剂	规格	厂家
棉纱	20S	圣耀化纤绳网有限公司
苯乙烯 (St)	AR	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
无水三氯化铁	AR	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
十二烷基苯磺酸钠 (SDS)	纯度高于 98%	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
过硫酸钾 (KPS)	AR	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
去离子水	——	实验室自制
聚乙烷吡咯烷酮 (PVP)	K29-32	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA)	55%	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
非离子表面活性剂 CO897	AR	烟台万华化学试剂有限公司
碳酸氢钠 (NaHCO_3)	AR	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
二乙烯基苯 (DVB)	97%	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
吡咯	CP	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
粘合剂	——	自制

3.3 实验方法

3.3.1 聚吡咯棉纱的制备

用去离子水超声清洗棉纱 20 min，将纱线放入含有 200 mL 去离子水的 400 mL 烧杯中，并加入 1.0 g 吡咯，搅拌 30 min；再加入 1.0 g 无水氯化铁，继续搅拌 24 h，取出在 60 °C 下完全干燥，得到聚吡咯棉纱 (PPy-棉纱)。

3.3.2 结构色微球分散液的制备

按照微球乳液与去离子水质量比 1:3 的比例，稀释至特定浓度，再向其中加入粘合剂 (10%) 1.5 g，搅拌均匀，即得结构色微球分散液。

3.3.3 结构色棉纱的制备

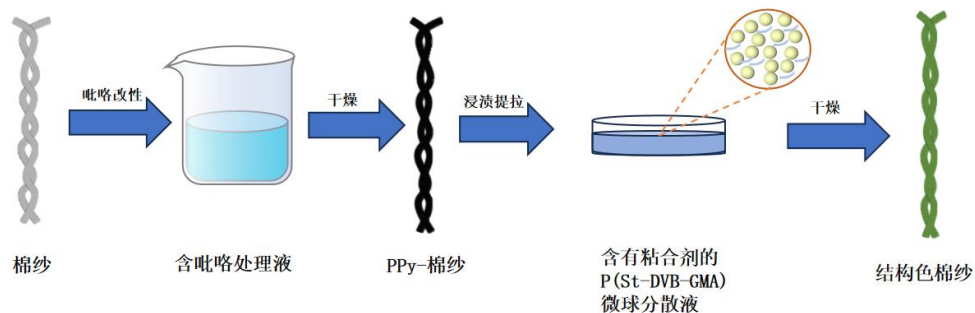


图 3-1 结构色棉纱制备流程

Fig.3-1 Preparation process of structural color cotton yarn

以 P(St-DVB-GMA) 结构色微球为基元，采用浸渍提拉在 PPy-纱线上制备了具有鲜艳结构色的棉纱。首先将 PPy-棉纱浸泡到结构色分散液中约 1 min，然后夹取棉纱一端

缓慢提拉，放到平板上在 60 °C 下完全干燥。重复上述步骤 5-10 次，即可得到结构色棉纱，制备流程如图 3-1 所示。

3.3.4 测试与表征

(1) 粒径测试：

参考 2.3.4 测试与表征

(2) 化学结构表征：

参考 2.3.4 测试与表征

(3) 表面形貌观察：

参考 2.3.4 测试与表征。

(4) 反射率测试：

参考 2.3.4 测试与表征。

(5) 耐温测试：

将结构色棉纱放置在 210 °C 处理 30 min，通过结构色棉纱处理前后颜色变化评价结构色棉纱的耐温稳定性能。

(6) 水洗牢度测试：

将结构色棉纱放在去离子水中浸泡 20 min，再置于恒温振荡水浴仪中振荡 1 h，然后在 60 °C 的烘箱中烘干，通过对比结构色棉纱水洗前后颜色变化判断耐水洗色牢度。

(7) 摩擦牢度测试：

(a) 将结构色棉纱拉直置于白色棉布表面，将 200 g 砝码压在结构色棉纱和棉布上，通过拉动结构色棉纱带动砝码在棉布上拖动至少 5 cm，重复拉动次数至 100 次；

(b) 将白色棉布折叠，结构色棉纱置于内层折叠处，再将 200 g 砝码压在棉布与结构色棉纱上，抽动结构色棉纱，重复实验至 100 次。两种方法均通过观察结构色棉纱表面颜色变化及沾色情况，评价其摩擦色牢度^[99]。

(8) 拉伸强度测试：

取纯棉纱、聚吡咯棉纱和结构色棉纱各 10 根（2 cm/根）；采用拉力机对纱线进行拉伸测试，每个样品测量 10 组数据，结果取 10 组数据的中间值^[100]。

3.4 结果与讨论

3.4.1 结构色棉纱的制备工艺参数优化

表 3-3 为不同浓度的微球乳液对制备结构色棉纱的影响。由表 3-3 可知，当微球乳液浓度为 2% 时，制备的结构色棉纱表面基本无颜色；当微球乳液浓度为 4% 时，制备的结构色棉纱表面结构色颜色暗淡；当微球乳液浓度为 5% 时，制备的结构色棉纱表面结构色颜色鲜艳，表面结构色涂层连续均一；当微球乳液浓度为 6% 时，制备的结构色棉纱表面结构色颜色鲜艳，但表面存在少量结构色粉末；当微球乳液浓度为 10% 时，制备的结构色棉纱表面存在大量结构色粉末；当微球乳液浓度为 20% 时，制备的结构色棉纱表面泛白，色牢度极差。结果表明，微球乳液的浓度为 5% 时，制备的结构色棉纱表面具有较为鲜艳的结构色颜色和均匀连续的结构色涂层。

表 3-3 不同浓度的微球乳液对结构色棉纱的影响

Table.3-3 Effect of different concentrations of microsphere emulsion on the structural color cotton yarn

微球乳液的浓度 (%)	结构色效果
2	基本无颜色
4	颜色暗淡
5	颜色鲜艳，结构色涂层连续化
6	颜色鲜艳，表面存在少量粉末
10	表面大量结构色粉末
20	泛白，掉色

表 3-4 不同浓度的粘合剂对结构色棉纱的影响

Table.3-4 The effect of different concentrations of adhesive on the structural color cotton yarn

粘合剂的浓度 (%)	微球乳液浓度 (%)	结构色效果
0.1	5	颜色鲜艳，色牢度低
0.2	5	颜色鲜艳，色牢度稳定
0.3	5	颜色暗淡
0.4	5	样品表面出现结块现象

表 3-4 为不同浓度的粘合剂对制备结构色棉纱的影响。由表 3-4 可知，以上述优化的微球乳液浓度（5%），向乳液中添加不同浓度（0.1~0.4%）的粘合剂。当粘合剂的浓度为 0.1%时，结构色棉纱表面颜色鲜艳但色牢度低；当粘合剂的浓度为 0.2%时，可获得颜色鲜艳、色牢度高的结构色棉纱；当粘合剂的浓度大于 0.2%时，随着粘合剂的浓度增加，结构色棉纱表面颜色的饱和度降低且结构色棉纱表面开始出现乳液结块现象。结果表明，微球乳液的浓度为 5%，粘合剂的浓度为 0.2%时，可获得颜色鲜艳、色牢度高的结构色棉纱。

3.4.2 结构色棉纱的化学结构分析

采用 FT-IR 对结构色棉纱的化学结构进行表征，如图 3-2 所示。可知，曲线 a 为棉纱的红外光谱曲线，在 3439 cm^{-1} 处的特征峰是 O-H 伸缩振动吸收带，在 2917 cm^{-1} 处的特征峰是 C-H 伸缩振动引起的， 1205 cm^{-1} 处是由于纤维素分子链中 C-O 键伸缩振动引起的，在 1015 cm^{-1} 处的特征峰则是由于纤维素分子链中糖苷键的存在产生振动引起的；曲线 b 为聚吡咯棉纱的红外光谱曲线，在 1511 cm^{-1} 处的特征峰归属于吡咯环的骨架振动和 C=C 的伸缩振动引起的，在 1092 cm^{-1} 处的特征峰则是 C-H 键的伸缩振动引起的，表明吡咯在棉纱上自聚合形成聚吡咯附着在棉纱表面；曲线 c 为结构色棉纱的红外光谱曲线， 3026 cm^{-1} 处的峰值对应着苯环上的 C-H 键伸缩振动， 1452 cm^{-1} 处的峰值是由于苯环上的甲基或亚甲基的弯曲振动引起的， 1106 cm^{-1} 处的特征峰对应着 C-C(=O)-O 的吸收峰， 759 cm^{-1} 处的特征峰是单取代苯环上的氢原子振动引起的。结果表明，聚吡咯改性棉纱上形成了 P(St-DVB-GMA)微球结构色涂层。

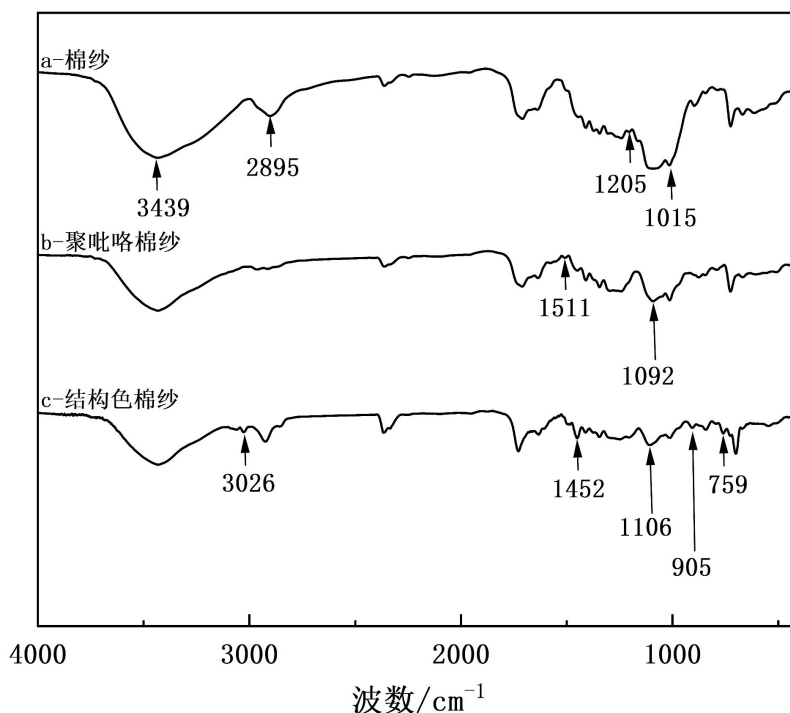


图 3-2 结构色棉纱红外光谱曲线

Fig.3-2 The infrared spectrum curve of structural color cotton yarn

3.4.3 结构色棉纱的微观形貌

图 3-3 为棉纱 (a) 和聚吡咯棉纱 (b) 的 SEM 图像。由图 3-3 (a) 可知, 棉纱表面光滑平整, 纤维间几乎无杂质附着。由图 3-3 (b) 可知, 棉纱经过吡咯改性后得到 PPy-棉纱, 纤维表面包覆一层致密均匀的聚吡咯层, 但纤维表面粗糙度略有增加, 且纤维间隙中有少量脱落的聚吡咯聚集^[101]。结果表明: 棉纱表面的羟基 (-OH) 与 PPy 的极性基团 (如磺酸根) 通过氢键或静电作用结合, 在棉纱表面形成了连续的聚吡咯层, 但由于结合力较弱, 导致少量聚吡咯层脱落。

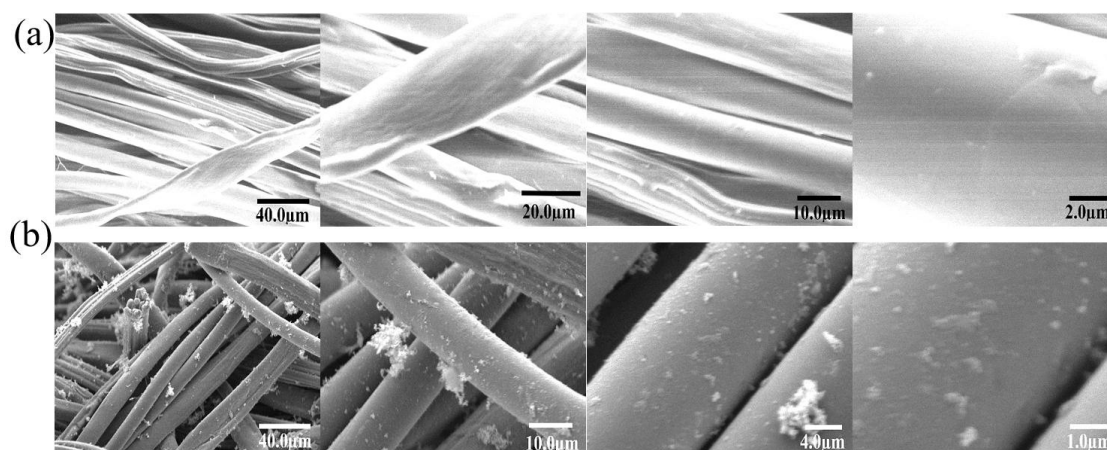


图 3-3 (a) 棉纱 SEM 图像; (b) PPy-棉纱 SEM 图像

Fig.3-3 (a) SEM image of cotton yarn; (b) SEM image of ppy-cotton yarn

图 3-4 为结构色棉纱 SEM 图像。由图 3-4 可知, 将 PPy-棉纱从含有粘合剂的微球乳液中浸渍提拉, 结构色微球自组装在聚吡咯棉纱上; 由于粘合剂的作用, 增加了微球间的结合力, 使大量 P(St-DVB-GMA)微球堆积且紧密排列在 PPy-棉纱表面, 形成了短

程有序、长程无序的无规密堆积非晶胶体阵列结构。

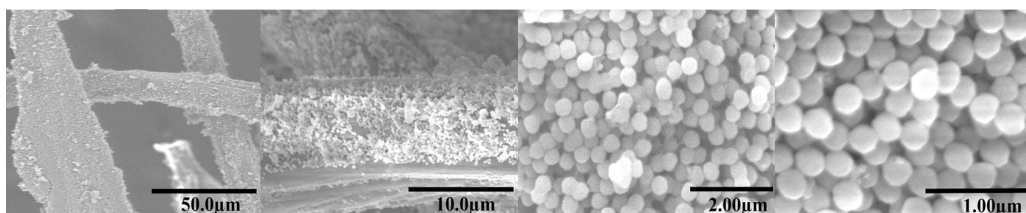


图 3-4 结构色棉纱 SEM 图像（不同放大倍数）

Fig.3-4 SEM image photo of structural color cotton yarn(different magnifications)

3.4.4 结构色棉纱的光学性能

图 3-5 为结构色棉纱制备过程颜色变化照片。由图 3-5 可知，原白色棉纱经过吡咯改性后，可得到黑色聚吡咯棉纱。在此基础上，通过浸渍提拉法，将含有粘合剂的结构色微球自组装到聚吡咯棉纱表面，微球经过多次自组装形成致密的结构色涂层包覆在聚吡咯棉纱表面，经过干燥后形成了鲜艳亮丽的结构色棉纱^[102]。其中，采用 245、332 和 398 nm 三种不同粒径的 P(St-DVB-GMA)结构色微球可以得到蓝色、紫色和绿色三种不同颜色的结构色棉纱。



图 3-5 结构色棉纱制备过程颜色变化照片

Fig.3-5 Photos of color change in the preparation process of structural color cotton yarn

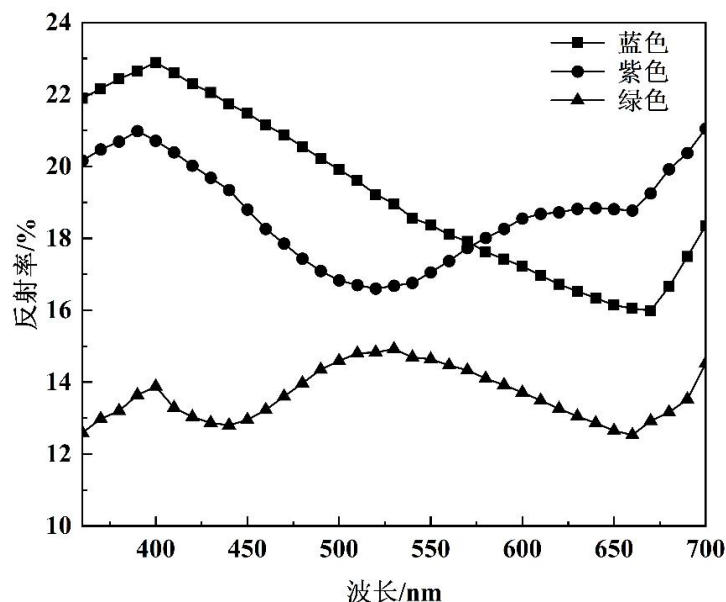


图 3-6 结构色棉纱反射光谱

Fig.3-6 Reflection spectrum of structural color cotton yarn

图 3-6 为结构色棉纱反射光谱曲线。由图 3-6 可知，蓝色棉纱的最大反射率波长为 400 nm，反射率峰值为 22.89%；紫色棉纱的最大反射率波长为 390 nm，反射率峰值为 20.98%；绿色棉纱的最大反射率波长为 530 nm，反射率峰值为 14.92%。结果表明，制

备的结构色棉纱具有较高饱和度。

图 3-7 是结构色棉纱放大照片 (30x)。由图 3-7 可知, 采用浸渍提拉法, 将含有粘合剂且不同粒径大小 (245、332 和 398 nm) 的 P(St-DVB-GMA) 结构色微球自组装在聚吡咯棉纱表面, 制备得到 3 种不同颜色的结构色棉纱 (蓝色、紫色和绿色), 其表面均形成了致密均匀、连续、鲜艳的结构色涂层将 PPy-棉纱完全包覆。主要原因是采用浸渍提拉法使微球在 PPy-棉纱表面逐层沉积, 减少缺陷和无序区域, 同时粘合剂的引入增加了微球间结合力, 填充了孔隙并减少光散射, 使结构色涂层更致密、颜色更鲜艳。



图 3-7 结构色棉纱放大照片 (30x)

Fig.3-7 Enlarged photo of structural color cotton yarn (30x)

图 3-8 是不同角度下结构色棉纱照片 (30x)。由图 3-8 可知, 采用粒径为 398 nm 的 P(St-DVB-GMA) 结构色微球 (D21-3), 制备得到绿色结构色棉纱, 从 30°到 90°的不同视角下观察结构色棉纱, 其表面结构色颜色未发生变化。结果表明, 结构色棉纱表面颜色与角度无关, 与微球的 SEM 图中 P(St-DVB-GMA) 微球形成短程有序、长程无序的无规密堆积非晶胶体阵列结构的结果一致, 呈现的是非虹彩结构色^[103]

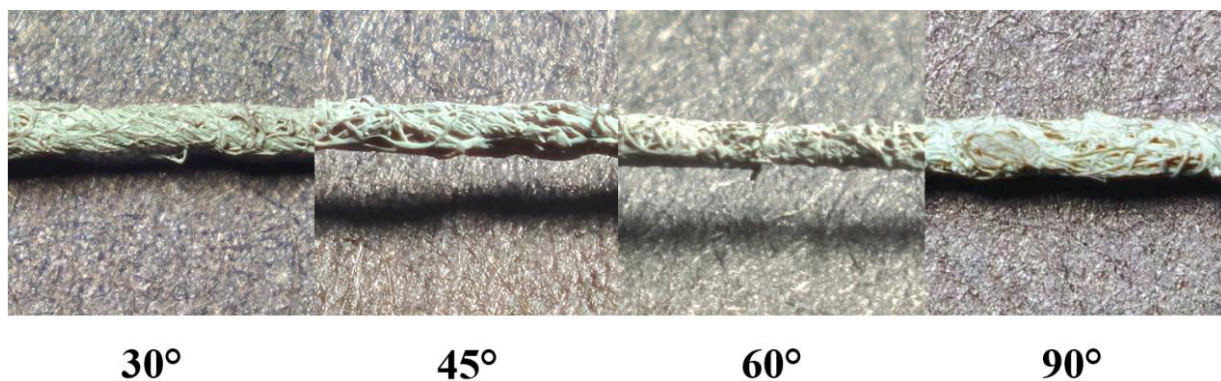


图 3-8 不同角度下结构色棉纱照片 (30x)

Fig.3-8 Photos of cotton yarn with structural color under different angles (30x)

3.4.5 结构色棉纱的耐温性能

图 3-9 为结构色棉纱耐温对比照片。由图 3-9 (a) 可知, 在低温下 (60 °C) 对蓝色、紫色和绿色 (245、332 和 398 nm) 结构色棉纱处理 30 min, 3 种结构色棉纱均具有鲜艳亮丽的颜色。由图 3-9 (b) 可知, 将 3 种不同颜色的结构色棉纱在 210 °C 处理 30 min, 3 种结构色棉纱表面结构色均未发生变化, 其表面仍具有鲜艳的结构色。结果表明, 结构色棉纱具有优异的耐温稳定性。



图 3-9 结构色棉纱耐温对比照片 (a) 原样; (b) 经过 210 °C 处理的样品

Fig.3-9 Comparison photo of structural color cotton yarn temperature resistance (a) original; (b) samples treated at 210 °C

3.4.6 结构色棉纱的力学性能

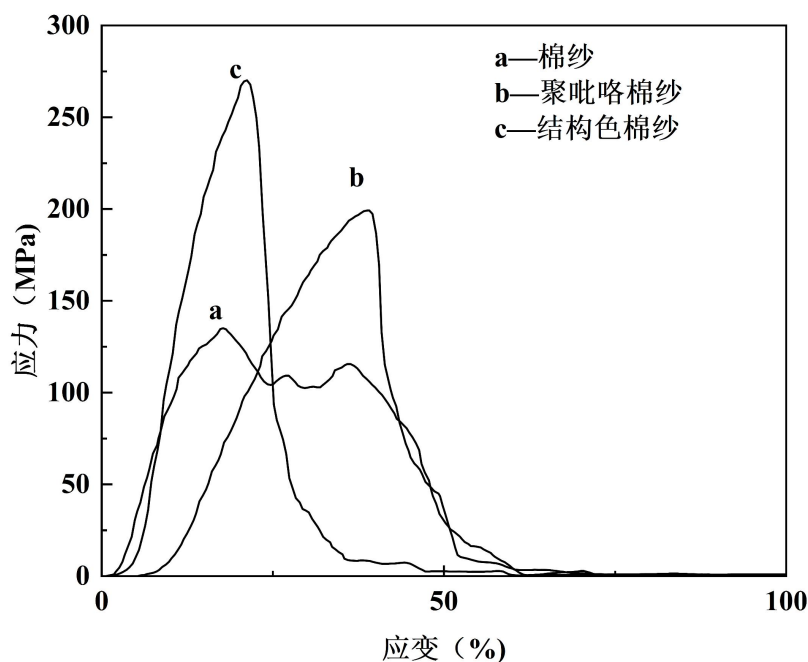


图 3-10 不同单纱的应力-应变曲线

Fig.3-10 Stress-strain curves for different single yarns

图 3-10 为不同单纱的应力-应变曲线。由图 3-10 可知，结构色棉纱的断裂强度为 270 MPa，聚吡咯棉纱的断裂强度为 199 MPa，棉纱的断裂强度为 135 MPa。数据表明，相较于棉纱和 PPy-棉纱，结构色棉纱的断裂强度得到提升；在一定范围内，曲线斜率越大，材料刚度越大，曲线 c 的斜率最大，表明结构色涂层和 PPy 的引入增强了棉纱的韧性^[104]。结果表明，通过吡咯在棉纱表面自聚合形成 PPy 层，再构建结构色涂层，PPy 层和结构

色涂层协同作用提高了结构色棉纱的断裂强度和韧性。

3.4.7 结构色棉纱的耐摩擦性能

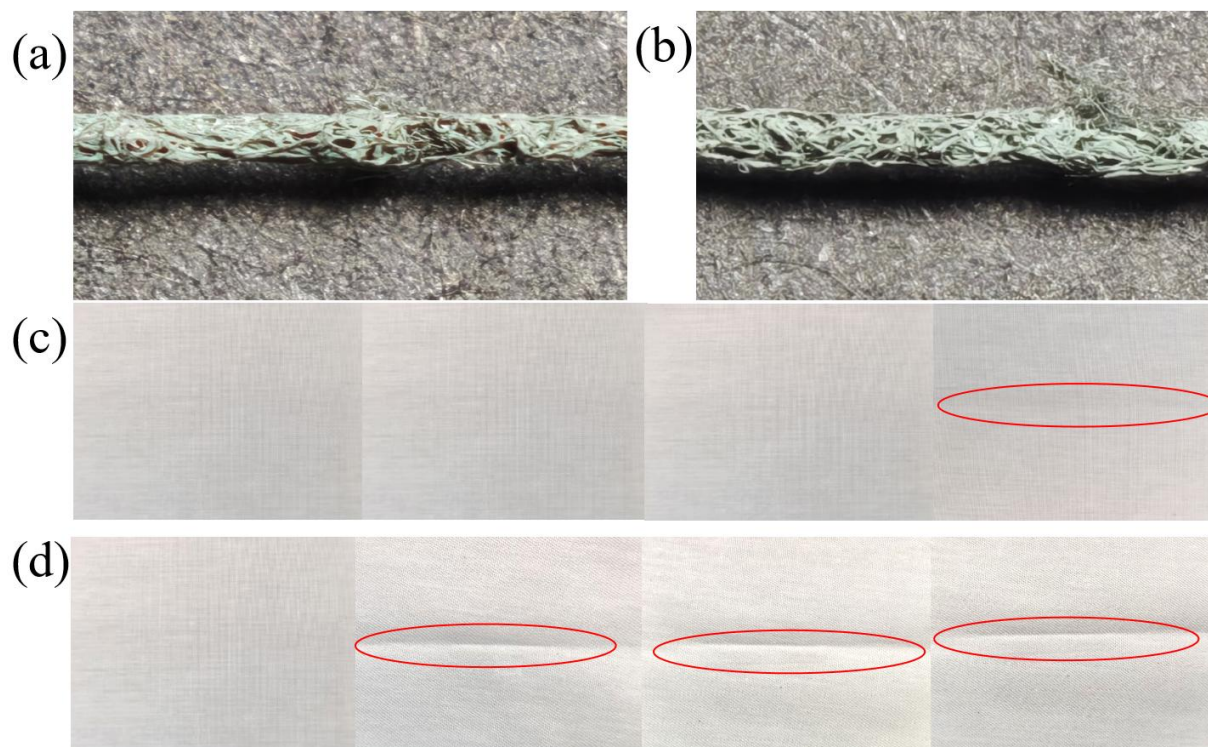


图 3-11 结构色棉纱摩擦测试照片 (a) 原样; (b) 摩擦样/100 次; (c) 拉动摩擦样; (d) 抽动摩擦样

Fig.3-11 Friction test photo of structural color cotton yarn (a) original; (b) Friction samples /100 times; (c) Pull the friction sample; (d) Twitch friction pattern

图 3-11 为结构色棉纱摩擦测试照片。由图 3-11 中 (a) 和 (b) 可知, 结构色棉纱在经过 100 次摩擦试验后, 结构色棉纱表面的颜色未发生变化, 且摩擦 100 次后结构色棉纱表面有极少绒毛突起, 对颜色及结构色稳定性基本无影响。其中具体情况如下: 由图 3-11 (c) 拉动结构色棉纱并带动 200 g 砝码, 拉动摩擦次数分别为 1 次和 30 次时, 白色棉布未出现明显沾色, 当拉动摩擦次数达到 100 次时, 白色棉布表面出现轻微沾色情况 (红圈示出); 由图 3-11 (d) 可知, 抽动摩擦结构色棉纱 (1-100 次), 棉布折痕处由于相互摩擦作用有绒毛突起, 但均无明显沾色情况。由此表明, 结构色棉纱具有良好的耐摩擦色牢度。

3.4.8 结构色棉纱的水洗性能

图 3-12 为结构色棉纱水洗前后照片。由图 3-12 可知, 结构色棉纱经过水洗后, 颜色未发生变化, 表面结构色涂层不易脱落且表面无绒毛突起。结果表明, 粘合剂的引入增加了微球与棉纱间的结合力, 赋予了结构色棉纱良好的耐水洗牢度。

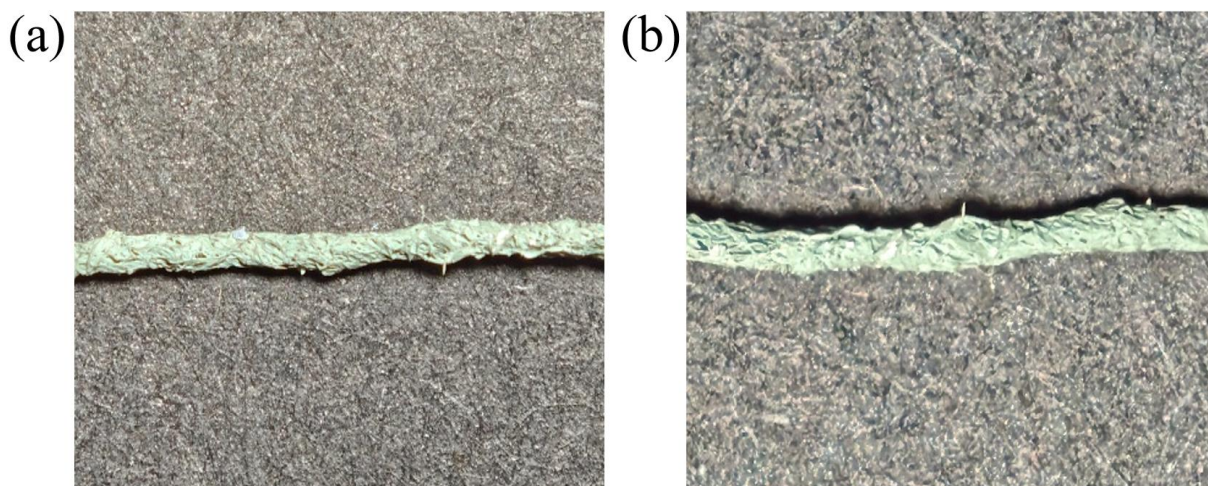


图 3-12 结构色棉纱水洗前后照片 (a) 原样; (b) 经过耐水洗测试样

Fig.3-12 Before and after washing structural cotton yarn (a) original; (b) samples tested for washability

3.5 本章小结

本章采用吡咯在白色棉纱表面自聚合制备得到黑色的聚吡咯改性 PPy-棉纱。采用浸渍提拉法制备结构色棉纱，对结构色棉纱的制备工艺条件进行了优化，并采用 FT-IR、SEM 等对结构色棉纱的微观形貌、光学、耐温性、力学等性能进行表征。结果表明：

(1) 当微球乳液的浓度为 5%，粘合剂的浓度为 0.2%时，通过浸渍提拉法在吡咯改性棉纱的基础上制备得到结构色棉纱，其表面结构色涂层具有均一、连续的特点。

(2) 由 FT-IR 知，采用吡咯对棉纱进行改性，得到聚吡咯层包覆的 PPy-棉纱。在此基础上，将不同粒径（分别为 245、332 和 398 nm）的 P(St-DVB-GMA)微球自组装在 PPy-棉纱上，分别制得蓝色、紫色和绿色三种颜色的结构色棉纱，结构色棉纱表面具有鲜艳结构色。将三种结构色棉纱在 210 °C下处理 30 min，其表面结构色均未发生明显变化，结构色棉纱具有优异的耐温性能。

(3) 基于聚吡咯层和结构色涂层的存在，结构色棉纱的断裂强度达到 270 MPa，相较于 PPy-棉纱的断裂强度（199 MPa）和棉纱的断裂强度（135 Mpa），结构色棉纱的断裂强度和韧性均得到提升。同时，由于粘合剂的加入，增加了微球-微球及微球-基质间的结合力，结构色棉纱具有良好的耐水洗和耐摩擦性能。

第4章 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的制备及性能

4.1 引言

相较于传统纤维染色技术存在设计局限、色彩单一等问题，结构色纤维通过纳米级微观结构调控光反射，完全摒弃化学染料，并可通过结构设计实现动态变色、智能响应等功能，正在推动纺织、材料科学等领域的创新，在可持续性和高附加值的应用场景中具有广泛前景^[105,106]。气凝胶纤维作为第三代气凝胶具有轻质、隔热、化学稳定性好及可加工性等特点，在多个领域也被广泛应用^[107,108]。将结构色纤维和气凝胶纤维两者结合，制备得到的结构色气凝胶纤维可突破材料的局限性，为纤维的多功能集合提供了新路径。但传统方法（如垂直沉积、涂覆等）制备的结构色纤维易受外力破坏，折叠、水洗或摩擦时结构色易脱落，存在结构稳定性差的问题；同时微球的自组装过程受到多方面的因素影响（如溶剂表面张力、蒸发速率等），导致微球组装控制困难、工艺复杂等^[109]。

针对上述问题，本章以 GA 和 CMC 的交联结构作为芯材，再以结构色微球粉末、TPU 和 DMF 的混合溶液作为壳材，利用同轴湿法纺丝制备 TPU/CMC 核壳结构色纤维，再通过冷冻干燥制备 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维。系统探究 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的制备工艺参数优化 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的制备工艺；并进一步研究 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的微观形貌、密度、孔隙率、光学和力学等性能，初步探究 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的可编织性。

4.2 实验部分

4.2.1 实验试剂及仪器

表 4-1 主要实验设备及仪器

Table.4-1 Main experimental equipment and instruments

仪器	型号	厂家
数码相机	佳能 R10 型	佳能（中国）有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21 型	日本岛津公司
双通道推进泵	HZ-TJB-02	青岛诺康环保科技有限公司
小型拉力机	PT-1198GTD-C	东莞宝大仪器有限公司
场发射扫描电子显微镜	S-4800 型	日本日立公司
冷冻干燥机	LGJ-12	北京松源华兴科技发展有限公司
磁力搅拌器	DF-101S	上海圣科仪器设备有限公司
电子天平	CP214	上海市奥豪斯仪器有限公司

表 4-2 主要实验材料
Table.4-2 Main experimental materials and others

试剂	规格	厂家
戊二醛 (GA)	50%	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
聚氨酯弹性体 (TPU)	热塑性	上海亨斯迈聚氨酯特种材料有限公司
羧甲基纤维素钠 (CMC)	300-800 mPa.s	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
结构色粉末	—	自制
N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)	AR	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司

4.3 实验方法

4.3.1 核壳结构色气凝胶纤维芯材的制备

称取 9 g 的 CMC 将其缓慢加入到 100 mL 去离子水中, 充分搅拌并分散均匀; 向混合溶液中加入 9 gGA, 充分搅拌成均匀溶液, 静置 24 h, 待用。

4.3.2 核壳结构色气凝胶纤维壳材的制备

将 30 g 结构色乳液搅拌均匀, 放置在培养皿中于 60 °C 下浓缩干燥成固体结构色颗粒, 并研磨成粉末; 将 TPU 和 DMF 按照 1:10 质量比混合, 并水浴加热至 50 °C, 搅拌至 TPU 完全溶解形成均匀溶液。按照结构色粉末与溶液 (含 TPU 和 DMF 的混合溶液) 1:5 的质量比混合, 持续搅拌并形成均匀溶液, 待用。

4.3.3 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的连续化制备

将壳材溶液和芯材溶液分别装入两个 20 mL 的注射器中, 采用一个双通道推进泵, 一个同轴针头, 一个去离子水凝固浴槽, 一个铁架台、一个卷绕装置, 将上述装置依次搭建组装成同轴湿纺装置, 以铁架台固定同轴针头, 针头没入凝固浴 (去离子水) 中 1 cm, 壳材溶液的注射速度为 15 mL/h, 芯材溶液的注射速度为 20 mL/h, 制得连续化纤维, 制备过程如图 4-1 所示。将上述制得的纤维放入冰箱中 (-4 °C) 冷冻 24 h, 再将样品放入冷冻干燥机中干燥 48 h, 最终制得 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维样品。

采用单轴湿法纺丝, 以 TPU 和 DMF 混合溶液制备聚氨酯 (TPU) 纤维。

采用单轴湿法纺丝, 以纯壳材溶液制备结构色纤维。

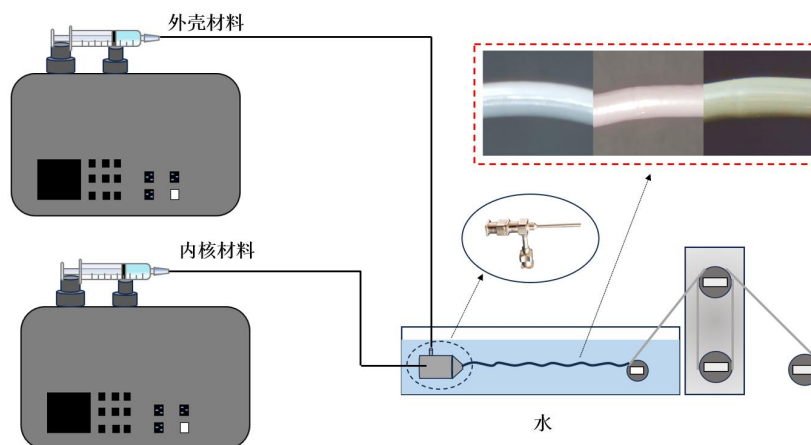


图 4-1 同轴湿法纺丝制备 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维流程

Fig.4-1 Process of coaxial wet spinning to prepare TPU/CMC core-shell structural color aerogel fibers

4.3.4 测试与表征

(1) 粒径测试:

参照 2.3.4 测试与表征

(2) 化学结构表征:

参照 2.3.4 测试与表征

(3) 表面形貌观察:

参照 2.3.4 测试与表征

(4) 密度和孔隙率:

密度测试:

用天平和游标卡尺测量了纤维气凝胶的质量和尺寸,纤维素气凝胶的密度计算公式如式(4-1)所示:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{式(4-1)}$$

其式中, ρ —气凝胶的表观密度, g/cm^3 ; m —气凝胶的质量, g ; v —气凝胶的体积, cm^3 。

孔隙率计算:

结合所得气凝胶的密度,进一步计算气凝胶的孔隙率如式(4-2)和(4-3)所示^[110]:

$$P = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s}\right) \times 100\% \quad \text{式(4-2)}$$

$$\rho_s = \frac{1}{\frac{w_{GA}}{\rho_{GA}} + \frac{w_{CMC}}{\rho_{CMC}}} \quad \text{式(4-3)}$$

其式中, P —气凝胶的孔隙率, %; ρ_s —气凝胶的密度, g/cm^3 。 w_{GA} 、 w_{CMC} 分别为 GA 和 CMC 在气凝胶中的质量分数。 ρ_{GA} 和 ρ_{CMC} 分别代表 GA 和 CMC 的质量密度, 分别为 $0.974 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

(5) 力学性能测试:

将纤维样品切割多段,每段长度约 20 mm,采用拉力机对纤维进行拉伸测试,每个样品测量 10 组数据,结果取 10 组数据的中间值^[111]。

4.4 结果与讨论

4.4.1 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的工艺条件优化

表 4-3 TPU 和 DMF 的质量比对 TPU/DMF 核壳结构色气凝胶纤维的影响

Table.4-3 Effect of mass ratio of TPU and DMF on color aerogel fiber of TPU/DMF core-shell structural color

名称	TPU:DMF (质量比)	结构色粉末的量 (g)	结果
TPU/DMF-1	1:1	1.0	无明显颜色
TPU/DMF-3	1:3	1.0	颜色暗淡
TPU/DMF-4	1:4	1.0	颜色暗淡
TPU/DMF-5	1:5	1.0	颜色鲜艳
TPU/DMF-6	1:6	1.0	颜色鲜艳、力学性能降低

表 4-3 为 TPU 和 DMF 的质量比对 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的影响。由表 4-3 可知在不同比例的 TPU 和 DMF 混合溶液中均加入 1.0 g 结构色微球粉末,通过调整 TPU 和 DMF 的质量比制备 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维。其中 TPU/DMF-1,因溶剂过于黏稠,结构色微球无法进行自组装,其结构色难以显现。随着 DMF 量的增加,TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维表面颜色逐渐变鲜艳,其中 TPU/DMF-5 和 TPU/DMF-6 纤维表面颜色均较为鲜艳,但当 TPU 和 DMF 的质量比大于 1:6 时,核壳结构色气凝胶纤维的力学性能会降低。因此,TPU:DMF 的质量比为 1:5 时,制备的 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维兼具鲜艳的结构色和优异的力学性能。

表 4-4 结构色粉末与 TPU/DMF 混合溶液的质量比对 TPU/DMF 核壳结构色气凝胶纤维的影响
Table.4-4 Effect of mass ratio of structural color powder and TPU/DMF mixed solution on TPU/DMF core-shell structural color aerogel fiber

结构色粉末: (TPU/DMF-5)	结果
1:1	纤维无明显颜色; 力学性能极差
1:5	纤维颜色暗淡; 力学性能差
1:9	纤维颜色鲜艳; 力学性能略差
1:10	纤维颜色鲜艳; 力学性能一般
1:11	纤维颜色暗淡; 力学性能增加
1:15	纤维纺丝过程无法固化成型

表 4-4 为结构色粉末与 TPU/DMF-5 的质量比对 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的影响。由表 4-4 可知,当结构色粉末与 TPU/DMF-5 的质量比为 1:1 时,TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维表面无颜色且力学性能极差;当结构色粉末与 TPU/DMF-5 的质量比为 1:5 时,TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维表面颜色暗淡且力学性能较差;当结构色粉末与 TPU/DMF-5 的质量比由 1:9 增加至 1:11 时,TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维力学性能逐渐增加,但当结构色粉末与 TPU/DMF-5 的质量比为 1:10 时,TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维表面颜色饱和度最高。当结构色粉末与 TPU/DMF-5 的质量比为 1:15 时,在纺丝过程中,纤维无法固化成型。故结构色粉末与 TPU/DMF-5 的质量比为 1:10 时,制备得到的 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维具有鲜艳的结构色颜色和稳定的力学性能。综上核壳结构色气凝胶纤维制备优化的工艺条件分别为,TPU 与 DMF 的质量比为 1:5;结构色粉末与 TPU/DMF 的混合溶液的质量比为 1:10。

4.4.2 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的化学结构分析

图 4-2 为 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维与聚氨酯纤维的红外曲线。由图 4-2 (a) 可知,在 3437 cm^{-1} 和 2927 cm^{-1} 处的特征峰是聚氨酯中氨基甲酸酯的 N-H 键和 DMF 中的 C=O 形成了氢键,产生的吸收峰,强度由于羟基数量的减少而有所降低; 1638 cm^{-1} 处的特征峰是 C=C 键的拉伸振动引起的; 1530 cm^{-1} 处则是苯环的骨架吸收振动峰, 905 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} 均为苯环取代产生的吸收峰,其中 1116 cm^{-1} 是由于羧甲基纤维素钠与戊二醛交联反应过程中形成新的 C-O-C 键,引起的伸缩振动吸收峰。由图 4-2 (b) 可知,

聚氨酯纤维在 3429 cm^{-1} 处的特征峰是 N-H 键的伸缩振动引起的, 2730 cm^{-1} 处特征峰是醛基 (-CHO) 中的 C-H 键伸缩振动引起的, 可作为醛基存在的依据; 1596 cm^{-1} 处是由于聚氨酯中氨基甲酸酯中 N-H 键的弯曲振动和 C-N 键的伸缩振动的耦合引起的; 1350 cm^{-1} 处的峰值是氨基甲酸酯中 C-N 键的伸缩振动引起的, 765 cm^{-1} 处的峰值是聚氨酯中的苯环产生的振动吸收峰。表明, TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维中 GA 和 CMC 发生交联。

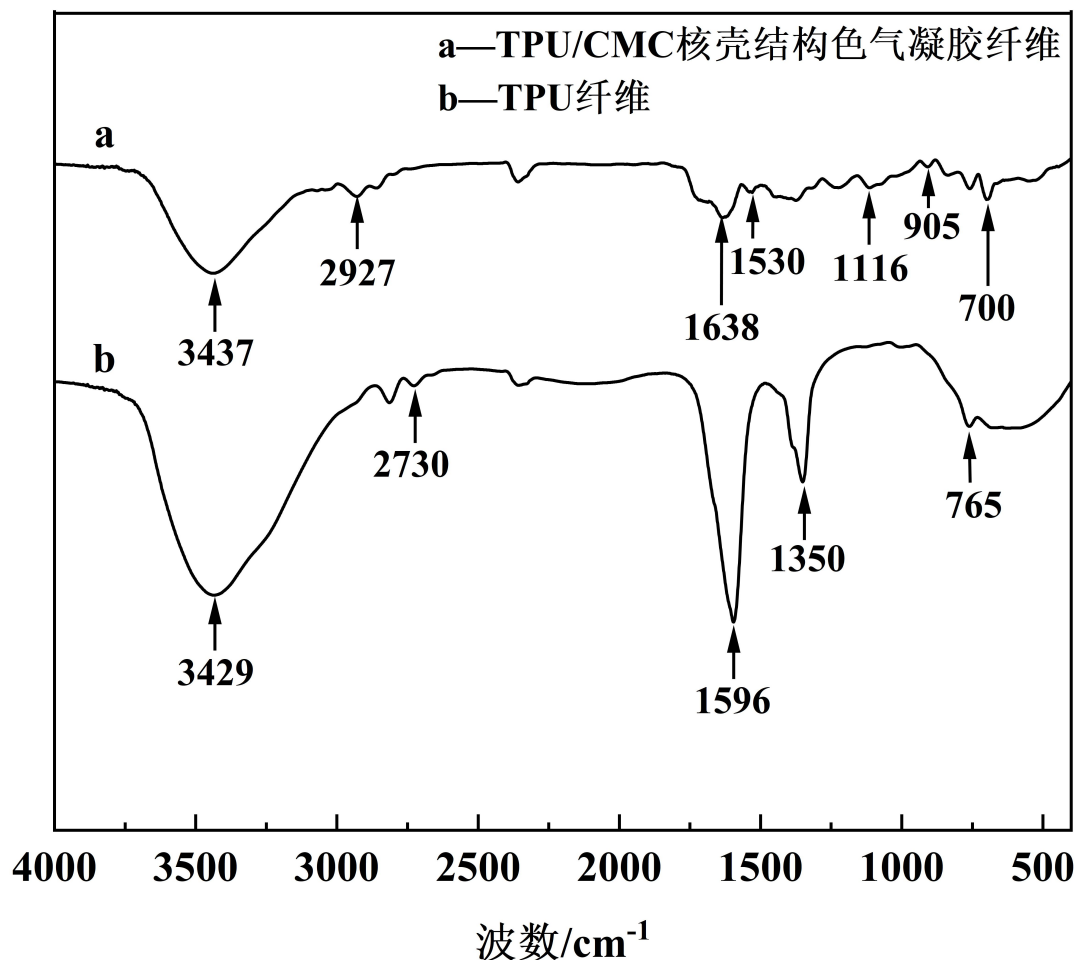


图 4-2 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维红外光谱曲线

Fig.4-2 Infrared spectrum curve of TPU/CMC core-shell structural color aerogel fibers

4.4.3 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的微观形貌

图 4-3 为 TPU 纤维和 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维表面微观形貌。通过湿法纺丝制备了 TPU 纤维和 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维, 由图 4-3 (a) 可知, TPU 纤维表面凹凸不平, 存在大量的褶皱结构, 图 4-3 (b) 可知, TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维表面较为光滑平整, 且无褶皱结构。这主要是由于 TPU 本身为疏水聚合物, 在凝固浴 (去离子水) 中溶剂 (DMF) 扩散速率快, 导致纤维表面快速凝固, 内部溶剂尚未完全排出, 形成较大的内应力, 当内应力释放时, TPU 纤维表面易收缩不均, 形成凹凸和褶皱结构。而 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维采用 GA 和 CMC 形成的交联体增强了纤维的强度, 抑制其收缩变形; 且壳层中的结构色粉末可能填充 TPU 分子间隙, 减少表面缺陷, 两者协同使 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维表面更光滑。

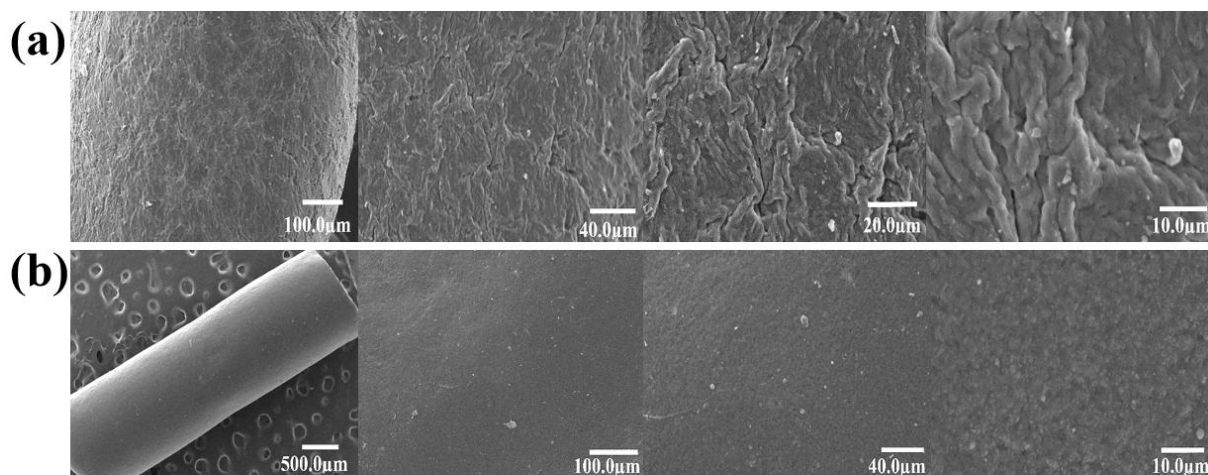


图 4-3 (a) TPU 纤维 SEM 图像; (b) TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维 SEM 图像
Fig.4-3 (a) SEM image of TPU fiber; (b) SEM image of TPU/CMC core-shell structure color aerogel fiber

图 4-4 为 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维横截面的 SEM 图像。由图 4-4 可知, 在 -62°C 冷冻后, 气凝胶纤维的多孔结构呈现无序状态, 这是由于较低的冷冻温度下, 几乎在同时迅速出现大量的结晶核和冰晶, 但冰晶生长程度有限, 从而导致结构色气凝胶纤维的无序结构。

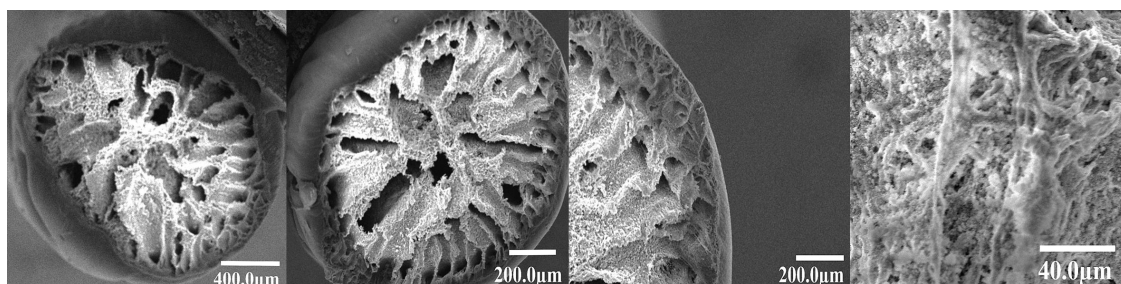


图 4-4 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维横截面 SEM 图像 (不同放大倍数)
Fig.4-4. Cross-sectional SEM image of TPU/CMC core-shell colored aerogel fibers (different magnifications)

图 4-5 为 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维表面的 SEM 图像。由图 4-5 知, 当纤维经过冷冻干燥成型后, 其表面形成了均一连续的结构色膜。其原因在于大量结构色微球之间相互堆积形成了短程有序的非晶光子晶体结构, 并分散在纤维表面, 经凝固生成结构色膜。进一步观察微球的微观形貌, 其外观近似圆球型, 大小较为均一, 表明 P(St-DVB-GMA) 结构色微球在自组装过程中几乎未受到溶液的影响, 微球的球形度保持完整^[112]。

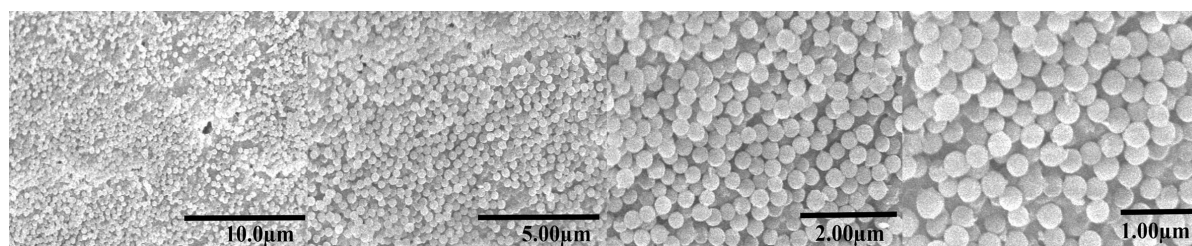


图 4-5 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维表面 SEM 图像 (不同放大倍数)
Fig.4-5 SEM image of TPU/CMC core-shell structural color aerogel fiber surface (different magnifications)

4.4.4 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的密度和孔隙率

表 4-5 为不同颜色的 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的密度和孔隙率。由表 4-5 可知, 3 种不同颜色的 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的密度和孔隙率略有差异。TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的密度在 $0.40\sim 0.55\text{ g/cm}^3$ 之间; 孔隙率在 90~95% 之间^[113]。

表 4-5 不同颜色的核壳结构色气凝胶纤维的密度和孔隙率

Table.4-5 Density and porosity of different colors of core-shell structural color aerogel fibers

名称	表观密度 (g/cm^3)	孔隙率 (%)
绿色结构色气凝胶纤维	0.44	93
紫色结构色气凝胶纤维	0.44	93
蓝色结构色气凝胶纤维	0.42	94

4.4.5 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维光学特征

图 4-6 为 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维照片。由图 4-6 可知, 纤维经过冷冻干燥成型后, 其光滑的表面产生了连续、均匀结构色, 利用不同粒径 (245、332 和 398 nm) 的 P(St-DVB-GMA) 结构色微球, 分别制备了蓝色、紫色和绿色 3 种不同颜色的 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维^[114]。

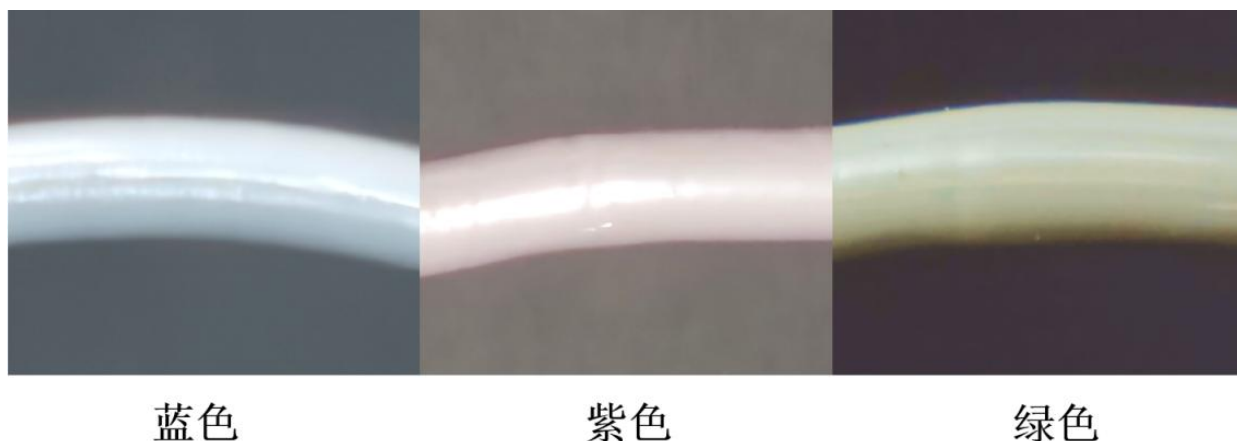


图 4-6 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维照片

Fig.4-6 Photos of TPU/CMC core-shell structural color aerogel fibers

4.4.6 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的力学性能

图 4-7 为 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维应变-应力曲线。由图 4-7 (a) 和 (b) 可知, 在相同的应变下, TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的断裂强度为 4.1 MPa, 断裂伸长率达 550%; 而结构色纤维的断裂强度为 0.89 MPa, 断裂伸长率达 330%, 芯材交联结构的引入增强了纤维的力学性能。同时, 在一定应变范围内, 曲线斜率越大, 材料的刚度越大, 图 4-6 (a) 中曲线 a 的斜率大于曲线 b 的斜率, 即 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶比结构色纤维具有更高的韧性。结果表明通过芯材形成的三维交联网络结构, 增加了 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的强度和韧性。

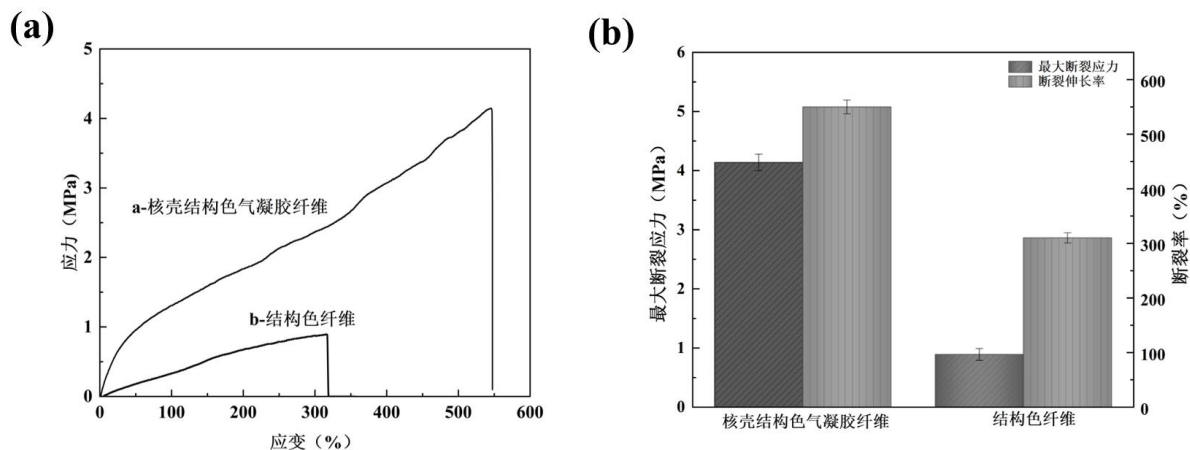


图 4-7 (a) TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维应力-应变曲线; (b) 不同纤维的最大断裂应力和断裂率

Fig.4-7 (a) Stress-strain curves of TPU/CMC core-shell structural color aerogel fibers; (b) Maximum fracture stress and fracture rate of different fibers

4.4.7 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的可编织性

图 4-8 为绿色 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维编织的织物。由图 4-8 所示, TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维编织的织物, 织物表面具有柔和的绿色结构色, 且由于表面 TPU 固化成膜将结构色微球完全包覆, 在编织过程中 P(St-DVB-GMA)结构色微球不易脱落。结果表明 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维具有优异的可编织性。

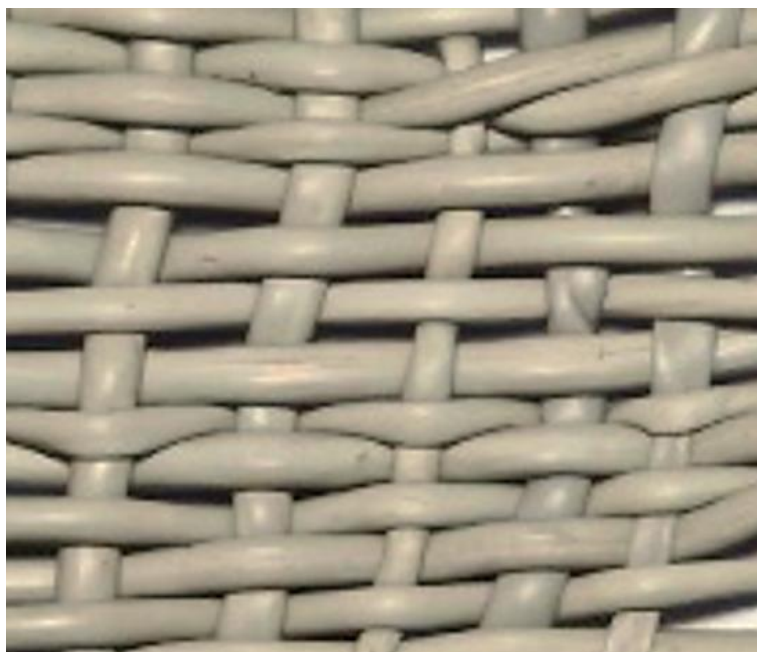


图 4-8 基于 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维 (绿色) 编织的织物

Fig.4-8 Patches woven from TPU/CMC core-shell colored aerogel fibers (green)

4.5 本章小结

本章以 GA 与 CMC 作为芯材, 以 P(St-DVB-GMA)结构色微球、TPU 和 DMF 混合溶液作为壳材, 采用同轴湿法纺丝结合冷冻干燥法制备 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维。优化了 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的制备工艺, 并通过 FT-IR、SEM、拉力仪等对 TPU/CMC 核壳微观形貌、密度、孔隙率、光学、力学和编织等性能进行研究。

结果表明:

(1) 制备 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的优化工艺条件为 TPU 与 DMF 的质量比为 1:5; 结构色粉末与 TPU/DMF 混合溶液的质量比为 1:10。

(2) TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维具有明显的核壳结构, 芯材的交联结构密度在 $0.40\sim0.50\text{ g/cm}^3$ 之间, 孔隙率在 90~95%之间; 纤维表面经固化后光滑且无褶皱, 并包覆大量的结构色微球, 采用不同粒径 (245、332 和 398 nm) 的 P(St-DVB-GMA)微球分别制得了蓝色、紫色和绿色 3 种颜色的 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维。

(3) 基于 GA 和 CMC 的交联结构, TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的断裂强度和断裂伸长率分别为 4.1 MPa, 550%, 相较于结构色纤维 (0.89 MPa, 330%) 显著提升, TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维具有良好的强度和韧性。同时, TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维具有优异的可编织性。

第5章 结论与展望

5.1 结论

针对结构色微球结合力弱和有机结构色微球耐温稳定性差的问题,本文以 St、GMA 为主要单体,引入交联剂 DVB,采用乳液聚合法成功制备了耐温型 P(St-DVB-GMA)结构色微球乳液。以 P(St-DVB-GMA)结构色微球为基元,进一步研究了该耐温结构色微球在织物、纱线和气凝胶纤维上的应用性能。具体研究结论如下:

(1) 在本课题组前期研究含有活性环氧基的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(P(St-GMA)))体系基础上,采用乳液聚合法,引入第三单体交联剂 DVB,合成三元共聚物 P(St-DVB-GMA)结构色微球。结果表明:通过引入交联剂(DVB)制备了耐温型 P(St-DVB-GMA)结构色微球,且耐温性能随着 DVB 含量(5%~21%)的增加而提升;当 DVB 含量在 15%以上时,微球在 60~200 °C 范围内表现出优异的热稳定性。当固定 DVB 含量为 21%时,通过调整双表面活性剂,可获得粒径为 245、332 和 398 nm 的微球,分别制备了蓝色、紫色和绿色三种结构色颜色的涤纶织物,构建了具有短程有序-长程无序特征的无角度依赖性非晶光子晶体结构;微球展现了高效的自组装效率并通过掩膜法进一步制备了结构色图案;且结构色织物具有良好的耐水洗和耐摩擦性能。

(2) 利用吡咯在白色棉纱表面自聚合形成聚吡咯得到黑色的聚吡咯改性 PPy-棉纱。采用浸渍提拉法制备结构色棉纱。结果表明:当乳液浓度为 5%,粘合剂浓度为 0.2%时,采用不同粒径 P(St-DVB-GMA)微球分别制备了蓝色、紫色和绿色 3 种颜色的结构色棉纱,且结构色棉纱表面颜色具有非虹彩效应;结构色棉纱在 210 °C 下处理 10 min,表面颜色仍保持亮丽的结构生色效果,具有优异的耐温稳定性;基于吡咯改性和结构色涂层的构建,结构色棉纱的断裂强度显著提高,达到了 270 MPa;且结构色棉纱具有优异耐水性和耐摩擦色牢度。

(3) 采用同轴湿法纺丝结合冷冻干燥技术,制备了 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维,通过系统优化纺丝参数。结果表明:当结构色粉末与 TPU/DMF-5(TPU 与 DMF 的质量比为 1:5)的质量比为 1:10 时,制得连续化的 TPU/CMC 核壳气凝胶纤维;基于 P(St-DVB-GMA)微球的粒径差异(245、332 和 398 nm),分别制备了蓝色、紫色和绿色三种结构色纤维。TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的密度在 0.40~0.50 g/cm³ 之间;孔隙率在 90~95%之间。壳层结构色微球被 TPU 薄膜均匀包覆,形成短程有序的非晶光子晶体结构。且 TPU/CMC 核壳结构色气凝胶纤维的断裂强度为 4.1 MPa,断裂伸长率达 550%,将纤维编织成织物,具有明显的结构色颜色。

5.2 展望

随着对结构色及微球的深入研究,结构色领域目前因其制备工艺复杂、微球稳定性差,色牢度低及有机微球不耐温等原因,使得结构色未能得到广泛且实际的应用。本课题研究的 P(St-DVB-GMA)结构色微球,制备工艺简单,产率高,性能稳定,可广泛适

用于纺织领域,且具备一定的耐温性能,能够满足纺织工艺对于结构色耐温性能的要求。但基于知识储备和时间受限,后续仍有工作需进一步研究,具体如下:

(1) 研究了 P(St-DVB-GMA)结构色微球在织物和纱线表面构建结构色的效果及性能,合成了具有核壳结构的结构色气凝胶纤维。但未能实现以 P(St-DVB-GMA)结构色微球为原料,制备出结构色纤维到纱线再到织物的全过程。

(2) 目前通过两种方法研究得到了不同粒径的 P(St-DVB-GMA)结构色微球,但仅得到 3 种结构生色效果,未能涵盖整个可见光色谱范围,后续需通过新方法和更精细的调控,增加其颜色丰富度,进一步满足应用要求。

参考文献

- [1] Zhu K, Fang C, Pu M, et al. Recent advances in photonic crystal with unique structural colors: A review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 141: 78-99.
- [2] Wu P, Wang J, Jiang L. Bio-inspired photonic crystal patterns[J]. Materials Horizons, 2020, 7(2): 338-365.
- [3] 方子鑫, 闫宗瑶, 刘建勇. 结构生色及其在纺织领域的应用[J]. 印染, 2021, 47(01): 74-80.
- [4] Wang J, Yu H, Zheng J, et al. Nanograting-based dynamic structural colors using heterogeneous materials[J]. Nano-Micro Letters, 2025, 17(1): 59.
- [5] Ge J, Yin Y. Responsive photonische Kristalle[J]. Angewandte Chemie, 2011, 123(7): 1530-1561.
- [6] 陶伟晗, 方寅春. 抗菌超疏水结构生色织物的制备及性能[J]. 精细化工, 1-9.
- [7] 周敬伊, 王慧, 杨辉宇, 等. 光子晶体结构色织物研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(10): 1008-1022.
- [8] 龚立昊, 虞灿义, 张学君, 等. 大面积溶剂响应性光子晶体薄膜的制备及应用[J]. 精细化工, 2025, 42(02): 449-454.
- [9] 王少杰, 王晓辉, 赵倩, 等. 耐热型光子晶体结构生色织物的制备及其光学性质研究[J]. 印染助剂, 2022, 39(10): 11-18.
- [10] 刘俊超, 贾盼, 武萍萍, 等. 胶体光子晶体组装策略研究进展[J]. 化学通报, 2024, 87(11): 1249-1260.
- [11] Li Z, Wang M, Zhang X, et al. Magnetic assembly of nanocubes for orientation-dependent photonic responses[J]. Nano Letters, 2019, 19(9): 6673-6680.
- [12] Walker J, Koutsos V. Spin coating of silica nanocolloids on mica: Self-assembly of two-dimensional colloid crystal structures and thin films[J]. Coatings, 2023, 13(9): 1488.
- [13] Lei Q, Ni R, Ma Y. Self-assembled chiral photonic crystals from a colloidal helix racemate[J]. ACS Nano, 2018, 12(7): 6860-6870.
- [14] Li K, Li C, Li H, et al. Designable structural coloration by colloidal particle assembly: from nature to artificial manufacturing[J]. Iscience, 2021, 24(2): 102121.
- [15] Wang C, Lin X, Schäfer C G, et al. Spray synthesis of photonic crystal based automotive coatings with bright and angular-dependent structural colors[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(9): 2008601.
- [16] Edagawa K. Photonic crystals, amorphous materials, and quasicrystals[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2014, 15(3): 034805.
- [17] Yin S N, Liu J, Yang S, et al. Facile fabrication of spherical photonic crystals microspheres with angle-independent fluorescent functionality[J]. Materials Letters, 2018, 230: 113-116.
- [18] 田丰, 黄翰闻, 田方浩, 等. 胶体光子晶体制备和应用研究进展[J]. 高分子学报,

- 2025, 56(02): 215-231.
- [19] Bigdeli M B, Tsai P A. Making photonic crystals via evaporation of nanoparticle-laden droplets on superhydrophobic microstructures[J]. *Langmuir*, 2020, 36(17): 4835-4841.
- [20] Zhang J, Zhu Z, Yu Z, et al. Large-scale colloidal films with robust structural colors[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(1): 90-96.
- [21] 孔淼, 刘芳芳, 唐炳涛. 胶晶结构生色体系的构筑及应用研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(03): 1469-1482.
- [22] Yao P, Schneider G J, Prather D W, et al. Fabrication of three-dimensional photonic crystals with multilayer photolithography[J]. *Optics Express*, 2005, 13(7): 2370-2376.
- [23] Kim D I, Lee J W, Jeong R H, et al. Enhancing the optical properties using hemisphere TiO_2 photonic crystal as the electron acceptor for perovskite solar cell[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 409-415.
- [24] 郑宏亮, 方寅春, 王翠娥, 等. SiO_2 @PDA 微球结构色织物的制备[J]. *精细化工*, 2020, 37(04): 853-859.
- [25] 李壮, 须秋洁, 刘国金, 等. 基于胶体微球自组装光子晶体的结构生色[J]. *材料研究学报*, 2021, 35(03): 175-183.
- [26] Hu C, Chen Y. Uniformization of silica particles by theory directed rate-zonal centrifugation to build high quality photonic crystals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 271: 128-134.
- [27] 崔丽影, 卢扬, 钟双玲. 胶体光子晶体环的研制及其光学性能[J]. *中国光学*, 2021, 14(06): 1348-1354.
- [28] Li Y, Fan Q, Wang X, et al. Shear-induced assembly of liquid colloidal crystals for large-scale structural coloration of textiles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(19): 2010746.
- [29] Liu G, Han P, Chai L, et al. Fabrication of cotton fabrics with both bright structural colors and strong hydrophobicity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 600: 124991.
- [30] 林田田, 杨丹, 高伟洪, 等. 胶体自组装法制备光子晶体颜料的研究进展[J]. *北京服装学院学报(自然科学版)*, 2022, 42(01): 105-112.
- [31] Li X, Hu Z, Liu J, et al. Ga doped ZnO photonic crystals with enhanced photocatalytic activity and its reaction mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 195: 29-38.
- [32] 何文玉, 高雅芳, 张耘箫, 等. 纺织基材上 P(St-MAA)/WPU 复合光子晶体生色结构的快速制备及其性能[J]. *现代纺织技术*, 2022, 30(02): 159-168.
- [33] Plana D, Fermín D J. Photoelectrochemical activity of colloidal TiO_2 nanostructures assembled at polarisable liquid/liquid interfaces[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 780: 373-378.
- [34] Ma W, Xiang J, Zhang J, et al. Preparation and formation mechanism of colorful photonic crystals on rough yarns[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 186: 108029.
- [35] Guo X, Liang T, Bao H, et al. Novel electrophoretic assembly design of

- nano-aluminum@tungsten trioxide (nano-Al@WO₃) energetic coating with controllable exothermic performance[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(11): 15242-15250.
- [36] Kim S, Asmatulu R, Marcus H L, et al. Dielectrophoretic assembly of grain-boundary-free 2D colloidal single crystals[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 354(2): 448-454.
- [37] Niu R, Oğuz E C, Müller H, et al. Controlled assembly of single colloidal crystals using electro-osmotic micro-pumps[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(4): 3104-3114.
- [38] Ge J, Hu Y, Yin Y. Highly tunable superparamagnetic colloidal photonic crystals[J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(39): 7572-7575.
- [39] Ge J, Yin Y. Magnetically tunable colloidal photonic structures in alkanol solutions[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(18): 3485-3491.
- [40] Fu Q, Yu W, Bao G, et al. Electrically responsive photonic crystals with bistable states for low-power electrophoretic color displays[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 7007.
- [41] 秦娟娟, 邓毅书, 王静, 等. 溶胶-凝胶法制备二氧化钛及其光催化降解性能[J]. *印染助剂*, 2020, 37(07): 21-25.
- [42] Liu P, Chang W, Ju L, et al. Bioinspired noniridescent structural color with hidden patterns for anticounterfeiting[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(9): 5752-5760.
- [43] Zhang Y, Dong B, Chen A, et al. Using cuttlefish ink as an additive to produce non-iridescent structural colors of high color visibility[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(32): 4719-4724.
- [44] Fu Y, Deng L, Li X, et al. Construction of amorphous photonic crystal coated fabrics with wash resistance and antifouling performance[J]. *Cellulose*, 2023, 30(6): 4057-4070.
- [45] Yu C, Wang X, 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.
- [46] Wu Y, Li X, Liu C, et al. Studies on the active radicals in synthesized inverse opal photonic crystal and its effect on photocatalytic removal of organic pollutants[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 320: 114414.
- [47] Ye S, Ge J. Soaking based invisible photonic print with a fast response and high resolution[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(31): 8097-8103.
- [48] 崔婷婷, 刘吉东, 解安全, 等. 多功能纳米纤维微流体纺丝技术及其应用研究进展[J]. *纺织学报*, 2018, 39(12): 158-165.
- [49] Kim J H, Moon J H, Lee S Y, et al. Biologically inspired humidity sensor based on three-dimensional photonic crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(10).
- [50] 李凯旋, 宋延林. 结构色打印研究热点回眸[J]. *科技导报*, 2022, 40(01): 168-174.
- [51] Hou J, Zhang H, Su B, et al. Four - dimensional screening anti-counterfeiting pattern by inkjet printed photonic crystals[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2016, 11(19):

- 2680-2685.
- [52] Wang J, Wang L, Song Y, et al. Patterned photonic crystals fabricated by inkjet printing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(38): 6048-6058.
- [53] Hou J, Li M, Song Y. Patterned colloidal photonic crystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(10): 2544-2553.
- [54] 姚明, 宁天明, 姜志国. 耐热型聚苯乙烯微球的制备[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(10): 121-124.
- [55] 王少杰. 用于快速构筑耐热型光子晶体的结构基元制备及其在纺织基材上的应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2021.
- [56] Wang Z, Lin M, Gu M, et al. Zr-Induced high temperature resistance of polymer microsphere based on double crosslinked structure[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(35): 19765-19775.
- [57] Kanta A, Sedev R, Ralston J. Fabrication of silica-on-titania and titania-on-silica nanoparticle assemblies[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 292(1): 1-7.
- [58] Lin M, Zhao Q, Dang S, et al. Temperature resistance of AM/AMPS/NVP copolymer microspheres[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2020, 29: 445-453.
- [59] Grochowicz M. Investigation of the thermal behavior of 4-vinylpyridine-trimethylolpropane trimethacrylate copolymeric microspheres[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 118: 1603-1611.
- [60] Li F, Tang B, Wu S, et al. Bright structural coloration from organic polymeric photonic crystals with robust heat-resistance[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(37): 9806-9811.
- [61] Podkościelna B, Sobiesiak M. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid microspheres[J]. *Adsorption*, 2016, 22: 631-638.
- [62] Fan Z, Xiong C, Yin J, et al. Ultra low-temperature fabrication of hollow glass microspheres and polysilazane coating for enhanced thermal protection of carbon/epoxy composites[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 40: 103064.
- [63] Tang H, Wang P, Zheng P, et al. Core-shell structured BaTiO₃@polymer hybrid nanofiller for poly (arylene ether nitrile) nanocomposites with enhanced dielectric properties and high thermal stability[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 123: 134-142.
- [64] Lv X, Zhong B, Huang Y, et al. Research progress in preparation and application of photonic crystals[J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2023, 36(1): 39.
- [65] 史芷丞, 张玉, 于鸿, 等. 仿生结构生色技术及其在纺织领域应用的研究进展[J]. *纺织学报*, 2024, 45(08): 241-249.
- [66] Cai L, Wang H, Yu Y, et al. Stomatocyte structural color-barcode micromotors for multiplex assays[J]. *National Science Review*, 2020, 7(3): 644-651.
- [67] 刘国金. 纺织基材上纳米微球自组装仿生光子晶体结构生色研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017.

- [68] 盛善祥, 吴蒙, 宋霄, 等. 高饱和度、高稳定性光子晶体结构色织物的研究进展[J]. 印染, 2023,49(08): 74-81.
- [69] He Y, Liu L, Fu Q, et al. Precise assembly of highly crystalline colloidal photonic crystals inside the polyester yarns: a spray coating synthesis for breathable and durable fabrics with saturated structural colors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(24): 2200330.
- [70] 孟尧. 结构稳定型结构色材料的制备与应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [71] 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.
- [72] Li X, Wang X, Wang Y, et al. Bionic structural coloration of textiles using the synthetically prepared liquid photonic crystals[J]. *Small*, 2024, 20(3): 2302550.
- [73] Yu J, Wang W, Jin S, et al. Direct fabrication of template-free beads-on-a-string three-dimensional structural color yarn[J]. *Cellulose*, 2023, 30(18): 11797-11812.
- [74] Niu W, Zhang L, Wang Y, et al. Multicolored photonic crystal carbon fiber yarns and fabrics with mechanical robustness for thermal management[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(35): 32261-32268.
- [75] Ma W, Liu H, He W, et al. Preparation of acrylic yarns with durable structural colors based on stable photonic crystals[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(44): 39750-39759.
- [76] Yuan W, Li Q, Zhou N, et al. Structural color fibers directly drawn from colloidal suspensions with controllable optical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(21): 19388-19396.
- [77] Li G X, Shen H X, Li Q, et al. Fabrication of colorful colloidal photonic crystal fibers via a microfluidic spinning technique[J]. *Materials Letters*, 2019, 242: 179-182.
- [78] Zhang J, He S, Liu L, et al. The continuous fabrication of mechanochromic fibers[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(11): 2127-2133.
- [79] Zhao Y, Xie Z, Gu H, et al. Bio-inspired variable structural color materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(8): 3297-3317.
- [80] Yu K, Fan T, Lou S, et al. Biomimetic optical materials: Integration of nature's design for manipulation of light[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58(6): 825-873.
- [81] Valev V K, Engheta N, Pendry J B. Photonic nanomaterials are lighting the way[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(34): 2306073.
- [82] Shi X, He J, Xie X, et al. Photonic crystals with vivid structure color and robust mechanical strength[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 165: 137-143.
- [83] Xiong Y, Shepherd S, Tibbs J, et al. Photonic crystal enhanced fluorescence: a review on design strategies and applications[J]. *Micromachines*, 2023, 14(3): 668.
- [84] Li S, Jia L, Wang L, et al. Preparation of robust fully encapsulated structural color fabrics and their application to display[J]. *Dyes and Pigments*, 2023, 212: 111150.
- [85] Liu X H, Wu J, Yan P, et al. Bio-inspired fabrication of non-iridescent structural color coatings with excellent colorfastness for rapid and large-scale colorization of textile[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 692: 133964.

- [86] Yu X Q, Wu J, Wang J W, et al. Facile access to high solid content monodispersed microspheres via dual-component surfactants regulation toward high-performance colloidal photonic crystals[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(24): 2312879.
- [87] Wei T, Zhu X, Hou X, et al. Preparation of biomimetic non-iridescent structural color based on polystyrene-polycaffeic acid core-shell nanospheres[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(6): 3602-3610.
- [88] Liu P M, Chen J L, Zhang Z X. Bio-inspired robust non-iridescent structural color with self-adhesive amorphous colloidal particle arrays[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(8): 3673-3679.
- [89] 朱小威, 韦天琛, 邢铁玲, 等. 非晶光子晶体结构色织物的制备及其数值模拟[J]. *纺织学报*, 2021, 42(09): 90-96.
- [90] Fang Y, Chen L X, Zhang Y L, et al. Construction of Cu₂O single crystal nanospheres coating with brilliant structural color and excellent antibacterial properties[J]. *Optical Materials*, 2023, 138: 113724.
- [91] Zeng Q, Ding C, Li Q, et al. Rapid fabrication of robust, washable, self-healing superhydrophobic fabrics with non-iridescent structural color by facile spray coating[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(14): 8443-8452.
- [92] 陆晓东. 基于筛网印花的纺织基材上光子晶体图案化制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2023.
- [93] 崔义军, 邢明杰, 王延永. 锦纶/氨纶包覆纱纺制工艺优化[J]. *上海纺织科技*, 2025, 53(02): 37-40+47.
- [94] Ma W, Zhang J, Jin M, et al. Fabrication and responsive application of flexible yarns with structural colors based on photonic crystal hydrogels[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025.
- [95] Anam W, Ashraf M, Qadir M B, et al. Influence of yarn manufacturing techniques on dyeing behavior of polyester/cotton blended woven fabrics[J]. *Fibers and Polymers*, 2019, 20: 2550-2555.
- [96] Zhu X, Wei T, Shawkey M D, et al. Bioinspired fabrication of noniridescent structurally colored cotton fabric based on polystyrene@polycaffeic acid particles[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 176: 114419.
- [97] 柳浩, 马万彬, 栾一鸣, 等. 光子晶体结构生色碳纤维/涤纶混纺纱线的制备及其性能[J]. *纺织学报*, 2023, 44(02): 159-167.
- [98] Zhou J, Duan Z, Lu B, et al. Preparation of structural colors on cotton fabrics with hydrophobicity and high color fastness through chemical bonds between polyphenolic hydroxyl groups and polysiloxanes[J]. *Cellulose*, 2023, 30(10): 6639-6653.
- [99] Fang Y, Liu X, Zheng H, et al. Eco-friendly colorization of textile originating from polydopamine nanofilm structural color with high colorfastness[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 295: 126523.
- [100] Ma H, Li Y, Shen Y, et al. Effect of linear density and yarn structure on the mechanical properties of ramie fiber yarn reinforced composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 87: 98-108.

- [101] 李婷. 纱线式聚吡咯应变传感器的制备和电力学迟滞性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.
- [102] 向娇娇, 柴丽琴, 马万彬, 等. 白色真丝织物上光子晶体生色结构的快速构筑[J]. 蚕业科学, 2024, 50(06): 549-557.
- [103] Shen H, Liang Q, Song L, et al. Facile fabrication of mechanically stable non-iridescent structural color coatings[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(6): 2353-2364.
- [104] Kamble Z, Behera B K. Stress-strain characteristics of 3D-braided yarn preform[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 302: 127724.
- [105] 顾佳, 张振雄, 韩颖, 等. 基于光子晶体结构生色纤维的研究进展[J]. 纺织学报, 2023, 44(04): 212-221.
- [106] 杜衡, 侯宇梦, 李昕, 等. 结构色纤维的制备及应用进展[J]. 北京服装学院学报(自然科学版), 2022, 42(01): 95-104.
- [107] Guo X, Zhang Y, Li J, et al. Wet spinning technology for aerogel fiber: pioneering the frontier of high-performance and multifunctional materials[J]. Advanced Fiber Materials, 2024: 1-41.
- [108] 夏成, 董可海, 赖帅光, 等. 气凝胶复合材料的制备改性及应用研究进展[J]. 舰船电子工程, 2020, 40(6): 1-4, 17.
- [109] 邱婷婷. 微流控法制备 PS@PDA 皮芯同轴结构色纤维及其性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2023.
- [110] 孙卫昊. 阻燃增强纤维素气凝胶的制备及性能研究[D]. 芜湖: 安徽工程大学, 2023.
- [111] 孙弘瑞. 同轴湿法纺丝制备具有核壳结构的纤维素纳米纤维基气凝胶纤维[D]. 苏州: 苏州大学, 2022.
- [112] Li G X, Shen H X, Li Q, et al. Fabrication of colorful colloidal photonic crystal fibers via a microfluidic spinning technique[J]. Materials Letters, 2019, 242: 179-182.
- [113] Hou Z, Zhao C, Cheng J, et al. Preparation and properties of fiber-reinforced polybenzoxazine composite aerogels based on freeze drying and ambient pressure drying methods[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 687: 133510.
- [114] Yuan W, Zhou N, Shi L, et al. Structural coloration of colloidal fiber by photonic band gap and resonant Mie scattering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(25): 14064-14071.

攻读学位期间发表的论文和其它成果

发表论文

- [1] 魏志强,刘新华.耐热仿生结构色织物的制备及其性能[J/OL].纺织学报,1-8[2025-05-12].<https://doi.org/10.13475/j.fzxb.20240502001>. (已发表,第二章)
- [2] 第二作者.Epoxidized waste cooking oil enhancing the interfacial binding strength for fully bio-based flame retardant wool fabric with good wearability[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 202: 117035.
- [3] 魏志强,刘新华等.交联型结构色微球的制备及耐热性能[J].精细化工. (已录用,第二章)

申请专利

- [1] 魏志强等.专利:耐热仿生结构色印花织物及其制备方法(实审中).
- [2] 导师,学生.结构色 Janus 膜的制备及应用
- [3] 导师,学生.耐热仿生结构色印花织物及其制备方法
- [4] 导师,学生.具有火灾预警功能的阻燃宣纸及其制备方法

参与项目

- [1] 梭织物短流程前处理工艺开发
- [2] 临界 CO₂发泡聚烯烃关键技术开发
- [3] 聚乳酸微孔发泡材料的开发
- [4] 纤维增强阻燃橡胶密封件关键技术开发

致谢

读研三年，从最初选题的茫然到硕士论文的完成，收获的不仅仅是学术上的阶段性成果，更是一段珍贵的人生经历。这三年无论是专业知识，还是对科研探索的认识，亦或是对自我及人生的认知都得到了不同程度且较大的提升。但我深知，个人成长的离不开他人的帮助。

首先，我要感谢我的导师刘新华教授，感谢刘老师给予我在课题组科研学习的机会以及给我们提供相应的科研平台，也感谢刘老师在课题、学习和生活方面提供的支持和帮助。同时，刘老师对科研的认真和工作的热情，深深感染着我，是我未来工作中的学习榜样。

感谢方寅春老师对我硕士课题和科研实验过程中的悉心指导和帮助。在方老师的督促下，我在科研实践操作、论文写作、数据分析和实验方法选取等方面的能力均得到了提升。

同时，感谢我的室友、朋友以及课题组的同学们，共同营造了轻松愉快的氛围，在科研之余收获了欢声笑语，共同努力，共同成长。

最后，感谢父母对我在求学路上的支持，对我生活的照顾和爱护。