

分类号: TS193.6

密 级: 公 开

单位代码: 10363

学 号: 2220410117

安徽工程大学

题 目 杂化结构色微球的制备及应用研究

英文并列

题 目 STUDY ON THE PREPARATION AND
APPLICATION OF HYBRID STRUCTURAL
COLOR MICROSPHERES

学生姓名: 赵祥璐

校内导师: 方寅春

校外导师: 黄承君

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 23 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：赵祥璐

日期：2025 年 5 月 23 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：赵祥璐

日期：2025 年 5 月 23 日

指导教师签名：方宗寿

日期：2025 年 5 月 23 日

杂化结构色微球的制备及应用研究

摘 要

近年来, 基于非晶光子晶体衍射和 Mie 散射等结构生色机理在纺织品上制备具有非虹彩效应的结构色成为纺织领域的研究热点。然而非晶光子晶体和 Mie 散射结构色的构筑单元有序度较低, 会对光产生强烈的非相干光散射, 导致无法在白色织物上形成高饱和度的结构色; 同时结构色材料与织物之间结合力弱, 导致结构色织物的色牢度较差; 且当结构色织物被液体润湿时, 会导致颜色变黯淡甚至消失。为此, 本课题研究通过吡咯(Py)在氧化亚铜(Cu_2O)和二氧化硅(SiO_2)微球表面原位聚合生成聚吡咯(PPy), 制备 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化结构色微球, 将杂化微球通过雾化沉积在经黏合剂预处理的白色织物上构建结构色, 并采用疏水整理剂进行疏水处理, 可以赋予结构色织物疏水的功能。通过引入碳量子点(CQDs)制备了含荧光的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化结构色微球, 可在白色织物上构建结构色, 并初步探讨其在防伪领域的应用。本文主要研究内容如下:

(1) $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 杂化结构色微球的制备及在白色涤纶织物上的应用:

采用醋酸铜为铜源, 柠檬酸三钠为形貌导向剂, 聚乙烯吡咯烷酮为封端剂, 制备出不同粒径的 Cu_2O 微球; 将不同粒径 Cu_2O 微球、吡咯和过硫酸铵以不同的质量比合成, 制备不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 杂化结构色微球, 并采用雾化沉积法在聚丙烯酸酯(PA)黏合剂预处理的白色涤纶织物上构建结构色, 然后将聚二甲基硅氧烷(PDMS)疏水整理剂采用喷涂法处理结构色织物。通过红外(FTIR)和 X-射线衍射(XRD)、粒径分析、SEM 测试结果表明, 成功合成得到 5 种不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 杂化结构色微球。5 种不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 杂化微球雾化沉积在白色涤纶织物上也可得到蓝色、绿色、黄绿色、黄色和深黄色 5 种不同颜色的结构色。结构色织物也可以获得优异的耐水洗、耐摩擦、超疏水和防沾污性能, 其手感和透气性等物理性能不会受到明显的影响。

(2) $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化结构色微球的制备及在白色涤纶织物上的应用:

采用改进的 Stöber 法合成制备不同粒径的 SiO_2 微球, 并在不同粒径的 SiO_2 微球表面原位聚合生成 PPy, 制备不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化结构色微

球,采用雾化沉积法在 PA 黏合剂预处理的白色涤纶织物上构建结构色,然后将 PDMS 疏水整理剂采用喷涂法处理结构色织物。通过 FTIR 和 XRD、粒径分析、SEM 测试结果表明,成功合成得到 5 种不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化结构色微球。5 种不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化微球雾化沉积在白色涤纶织物上可得到蓝色、绿色、黄色、棕黄色和粉红色 5 种不同颜色的结构色。经 PA 黏合剂和 PDMS 处理,结构色织物获得了优异的耐水洗、耐摩擦、超疏水和防沾污性能。且相比于原织物,结构色织物的手感和透气性等物理性能没有受到明显的影响。

(3)含荧光的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@ \text{CQDs}$ 杂化结构色微球的制备及在白色棉织物上的应用:

采用不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球、柠檬酸和乙二胺通过一步水热法,合成制备不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@ \text{CQDs}$ 杂化结构色微球,并采用雾化沉积法在 PA 黏合剂预处理的白色棉织物上构建结构色,然后将 PDMS 疏水整理剂采用喷涂法处理结构色织物。对 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@ \text{CQDs}$ 杂化微球的结构和结构色织物的性能采用 FTIR、XRD、粒径分析、SEM、荧光光谱 (IR) 等进行测试,并初步探究了其在防伪领域的应用。结果表明,成功合成了 5 种不同粒径的含荧光的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@ \text{CQDs}$ 杂化结构色微球。5 种不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@ \text{CQDs}$ 杂化微球雾化沉积在白色棉织物上,可得到墨绿色、绿色、黄绿色、黄色和粉红色 5 种不同颜色的结构色,且结构色在紫外光下具有明显的蓝色荧光效果。且结构色织物也具有优异的耐水洗、耐摩擦、超疏水和防沾污性能,其手感和透气性等物理性能也不会受到明显的影响。基于 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 、 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@ \text{CQDs}$ 杂化微球和 SiO_2 微球,采用多层交替雾化沉积和疏水处理工艺,可以制备具有紫外光单重响应和溶剂/紫外光双重响应防伪织物。

关键词: 结构色, 杂化微球, 色牢度, 超疏水, 防沾污, 防伪

STUDY ON THE PREPARATION AND APPLICATION OF HYBRID STRUCTURAL COLOR MICROSPHERES

ABSTRACT

In recent years, the fabrication of non-iridescent structural colors on textiles based on structural coloration mechanisms such as amorphous photonic crystal diffraction and Mie scattering has become a research hotspot in the textile field. However, the low degree of order in the building units of amorphous photonic crystals and Mie scattering structural colors leads to strong incoherent light scattering, making it impossible to form high-saturation structural colors on white fabrics. Meanwhile, the weak binding force between structural color materials and fabrics results in poor color fastness of structural color fabrics. Additionally, when structural color fabrics are wetted by liquids, their colors may fade or even disappear. To address these issues, this study prepared $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ and $\text{SiO}_2@PPy$ hybrid structural color microspheres through in-situ polymerization of pyrrole (Py) on the surfaces of cuprous oxide (Cu_2O) and silica (SiO_2) microspheres. The hybrid microspheres were deposited on white fabrics pretreated with adhesives via atomization to construct structural colors, and hydrophobic finishing agents were used for hydrophobic treatment to endow the fabrics with hydrophobic functionality. Furthermore, fluorescent $\text{SiO}_2@PPy@CQDs$ hybrid structural color microspheres were prepared by introducing carbon quantum dots (CQDs), enabling the construction of structural colors on white fabrics and preliminarily exploring their applications in the anti-counterfeiting field. The main contents of this work are as follows:

(1) Preparation of $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ hybrid structural color microspheres and their application on white polyester fabrics:

Cu_2O microspheres with different particle sizes were prepared using copper acetate as the copper source, trisodium citrate as the morphology-directing agent, and polyvinylpyrrolidone as the capping agent. $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ hybrid structural color microspheres with different particle sizes were synthesized by reacting Cu_2O microspheres, pyrrole, and ammonium persulfate at different mass ratios.

Structural colors were constructed on white polyester fabrics pretreated with polyacrylate (PA) adhesive via atomization deposition, followed by polydimethylsiloxane hydrophobic treatment. FTIR, XRD, particle size analysis, and SEM results confirmed the successful synthesis of $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ hybrid structural color microspheres with five different particle sizes. Atomization deposition of these microspheres on white polyester fabrics produced five different structural colors of blue, green, yellow-green, yellow, and dark yellow. The structural color fabrics also showed the excellent washing fastness, rubbing fastness, superhydrophobicity, and anti-fouling properties, with no significant impact on their physical properties.

(2) Preparation of $\text{SiO}_2@PPy$ hybrid structural color microspheres and their application on white polyester fabrics:

SiO_2 microspheres with different particle sizes were synthesized using an improved Stöber method. PPy was in-situ polymerized on the surfaces of SiO_2 microspheres with different particle sizes to prepare $\text{SiO}_2@PPy$ hybrid structural color microspheres. Structural colors were constructed on white polyester fabrics pretreated with PA adhesive via atomization deposition, followed by hydrophobic treatment with PDMS via spraying. FTIR, XRD, particle size analysis, and SEM results confirmed the successful synthesis of $\text{SiO}_2@PPy$ hybrid structural color microspheres with five different particle sizes. Atomization deposition of these microspheres on white polyester fabrics produced five different structural colors of blue, green, yellow, tan, and pink. After treatment with PA adhesive and PDMS, the structural color fabrics exhibited excellent washing fastness, rubbing fastness, superhydrophobicity, and anti-fouling properties. Moreover, the physical properties such as hand feel and air permeability of the fabrics were not significantly affected.

(3) Preparation of fluorescent $\text{SiO}_2@PPy@CQDs$ hybrid structural color microspheres and their application on white cotton fabrics:

$\text{SiO}_2@PPy@CQDs$ hybrid structural color microspheres with different particle sizes were synthesized via a one-step hydrothermal method using $\text{SiO}_2@PPy$ microspheres, citric acid, and ethylenediamine. Structural colors were constructed on white cotton fabrics pretreated with PA adhesive via atomization deposition, followed by PDMS hydrophobic treatment. The structure of $\text{SiO}_2@PPy@CQDs$ microspheres and the properties of structural color fabrics were characterized by FTIR, XRD, particle size analysis, SEM, and

fluorescence spectroscopy (IR). The results confirmed the successful synthesis of fluorescent $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ hybrid structural color microspheres with five different particle sizes. Five different structural colors of dark green, green, yellow-green, yellow and pink with distinct blue fluorescence under UV light can be prepared on white cotton fabrics through the atomization deposition. The structural colored fabrics also exhibited excellent washing fastness, rubbing fastness, superhydrophobicity, and anti-fouling properties with no significant influence on their physical properties. Using $\text{SiO}_2@\text{PPy}$, $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ hybrid microspheres, and SiO_2 microspheres, anti-counterfeiting fabrics with single UV-responsive and solvent/UV dual-responsive properties were prepared via multi-layer alternating atomization deposition and hydrophobic treatment.

Zhao Xianglu(Textile Science and Engineering)

Supervised by Fang Yinchun

KEYWORDS: structural color, hybrid microspheres, color fastness, superhydrophobicity, anti-fouling, anti-counterfeiting

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目 录	VI
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 结构色分类及其显色原理	2
1.2.1 干涉结构色	2
1.2.2 衍射结构色	3
1.2.3 散射结构色	4
1.3 结构色的制备方法及应用	5
1.3.1 结构色的制备方法	5
1.3.2 结构色的应用	9
1.4 杂化结构色微球及研究现状	12
1.5 本文的研究意义及内容	14
1.5.1 研究意义	14
1.5.2 研究内容	15
1.5.3 创新点	15
第 2 章 Cu ₂ O@PPy 杂化结构色微球的制备及应用	17
2.1 引言	17
2.2 实验材料和仪器	17

2.2.1 实验材料	17
2.2.2 实验仪器	18
2.3 实验方法	18
2.3.1 Cu ₂ O 微球的合成	18
2.3.2 Cu ₂ O@PPy 杂化微球的合成	19
2.3.3 Cu ₂ O 及 Cu ₂ O@PPy 结构色织物的制备	19
2.3.4 结构色织物的疏水处理	19
2.3.5 测试与表征	19
2.4 结果与讨论	20
2.4.1 Cu ₂ O 和 Cu ₂ O@PPy 微球表征	20
2.4.2 结构色织物的光学性能与微观形态	22
2.4.3 结构色织物的疏水性能	24
2.4.4 结构色织物的色牢度	25
2.4.5 结构色织物的柔软性与透气性	26
2.5 本章小结	26
第 3 章 SiO₂@PPy 杂化结构色微球的制备及应用	28
3.1 引言	28
3.2 实验材料和仪器	28
3.2.1 实验材料	28
3.2.2 实验仪器	29
3.3 实验方法	29

3.3.1 SiO ₂ 微球的合成	29
3.3.2 SiO ₂ @PPy 杂化微球的合成	29
3.3.3 SiO ₂ 及 SiO ₂ @PPy 结构色织物的制备	29
3.3.4 结构色织物的疏水处理	29
3.3.5 测试与表征	30
3.4 结果与讨论	30
3.4.1 SiO ₂ 和 SiO ₂ @PPy 微球表征	30
3.4.2 结构色织物的光学性能与微观形态	32
3.4.3 结构色织物的疏水性能	34
3.4.4 结构色织物的色牢度	35
3.4.5 结构色织物的柔软性与透气性	36
3.5 本章小结	36
第 4 章 含荧光杂化结构色微球的制备及应用	38
4.1 引言	38
4.2 实验材料和仪器	38
4.2.1 实验材料	38
4.2.2 实验仪器	39
4.3 实验方法	39
4.3.1 SiO ₂ @PPy 微球的合成	39
4.3.2 SiO ₂ @PPy@CQDs 微球及 CQDs 胶体乳液的合成	39
4.3.3 SiO ₂ @PPy 及 SiO ₂ @PPy@CQDs 结构色织物的制备	40

4.3.4 结构色织物的疏水处理	40
4.3.5 防伪结构色织物的制备	40
4.3.6 测试与表征	40
4.4 结果与讨论	40
4.4.1 SiO ₂ @PPy 和 SiO ₂ @PPy@CQDs 微球表征	40
4.4.2 结构色织物的光学性能与微观形态	42
4.4.3 结构色织物的疏水性能	44
4.4.4 结构色织物的色牢度和物理性能	45
4.4.5 结构色织物的防伪性能	46
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	50
参考文献	51
攻读学位期间发表的论文和其他成果	62
致谢	63

第 1 章 绪论

1.1 引言

我们日常生活观察到的颜色根据其产生的机制可将其分为化学色和结构色 2 类^[1]。化学色是由色素分子在可见光范围内选择性地吸收特定波长的光而产生颜色，其生色方式属于化学生色范畴。结构色则是基于自身特殊的结构与光发生衍射、干涉、散射等作用而呈现颜色^[2-3]，其生色方式属于物理生色范畴。这种与入射光相互作用的特殊物理结构衍生出的结构色色彩鲜艳、饱和度高，且只要自身的物理结构及其理化性质不变，结构色就会永不褪色^[4-5]，对开发绿色环保的纺织品着色新技术具有重要意义^[6]。

近年来，以有机、无机或杂化纳米微球为基元构筑而形成的薄膜干涉、光子晶体衍射、非晶光子晶体衍射和 Mie 散射结构色因其各自所呈现的特殊光学性质而在结构生色领域受到广泛关注。其中由于各纳米微球与基底材料之间相互作用力较弱，仅依靠氢键、范德华力及静电力等^[7]。在受到外力影响下易脱落而破坏结构色，同时，由于结构色除了受到自身微纳结构影响外还会受到折射率对比度等因素影响，当结构色被湿润时，由于结构色与水的折射率对比度降低，从而使颜色变黯淡且结构色涂层更易脱落，限制了结构色在众多领域的发展。此外，直接利用纳米微球作为结构单元，在白色基底上制备的非晶光子晶体结构色很难通过肉眼观察到饱和度较高的颜色。这是由于非晶光子晶体有序度较低，是光子晶体的一种特殊缺陷态结构，会对光产生强烈的非相干散射，导致颜色的饱和度显著降低，从而产生浅色或白色^[8]。因此基于无序结构所形成的 Mie 散射结构色，也很难在白色基底上产生饱和度较高的颜色。

为解决难以在白色纺织基材上形成颜色饱和度高的结构色，一种有效方法是在黑色织物上构建结构色，以提高颜色的饱和度，但限制了结构色的应用^[9-11]。另一种有效方法是使用纳米碳黑^[12]、黑色染料^[13]、乌贼墨^[14]等黑色吸光材料与纳米微球混合，或者使用黑色吸光材料与纳米微球进行复合制备杂化结构色微球，例如制备 PS@PDA^[15]、SiO₂@PDA^[16-17]等杂化微球在白色织物上构建结构色。这些材料可以吸收非相干散射光从而提升结构色在白色织物上的颜色饱和度。其中使用黑色吸光材料和纳米微球复合制备得到的杂化微球不仅仅是物理混合，所以其纳米微球堆积紧密，制备的纳米微球结构稳定性较好^[18]。

自然界中生物体的结构色在产生艳丽颜色的同时，有的还能赋予其特殊的功能^[19]，因此功能性结构色越来越受到人们的关注，例如赋予结构色纺织品疏水^[20]、抗菌^[21-22]、抗紫外线^[23]等特殊的功能，在获得颜色艳丽的结构色的同时，又可赋予其特殊的功能性。所以开发兼具多种功能和颜色艳丽的功能性结构色织物可以提升结构色的应用前景。结构色和荧光是两种发光机制不同的可视化光学信号，但是在色彩涂层、智能显示、传感、防伪等领域中却具有相似的应用功能^[24]。因此，将荧光材料与结构色材料有效结合，可

广泛应用到信息加密、光学防伪及可视化传感等领域，从而进一步拓宽功能性结构色的应用范围。

1.2 结构色分类及其显色原理

结构色根据生色机理，大致可以归纳为干涉结构色、衍射结构色、散射结构色三类。

1.2.1 干涉结构色

薄膜干涉是指当光照射到薄膜时，光波会分别在薄膜的上表面和下表面发生反射，由于经历了不同的光程路径（由薄膜厚度、折射率及入射角共同决定）而产生相位差，当反射光重新叠加时会发生光的干涉现象^[25-26]。而当干涉光的波长在可见光范围内时，就会呈现出结构色。如图 1-1 所示，生活中常见的干涉结构色是阳光下的肥皂泡，以及油膜在水面的颜色等。

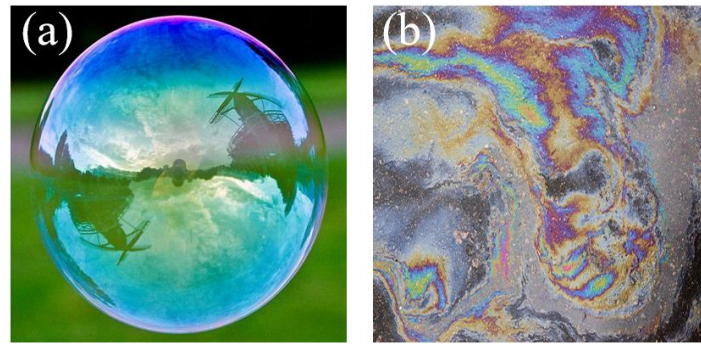


图 1-1 (a) 肥皂泡；(b) 油膜

Fig.1-1 (a) Soap Bubble; (b) Oil Film

根据薄膜层数的不同，一般可分为单层薄膜干涉和多层薄膜干涉^[27]。图 1-2 (a) 所示为单层薄膜干涉的示意图，当入射光在两个介质的边界上会发生反射和折射，并在薄膜上表面相遇产生干涉。薄膜干涉一般由产生干涉的两个光束的光程差决定，且光程差为波长的整数倍，需满足公式 1-1^[27]。

$$2n_2d\cos\theta_2 = m\lambda \quad (\text{公式1-1})$$

其中 n_2 为薄膜折射率； d 为薄膜厚度； θ_2 为入射光的折射角； m 为整数； λ 为最大入射光波长。

当光由较小折射率的介质入射到较高折射率的介质时，反射光会有半波损失，发生薄膜干涉需满足公式 1-2^[27]。

$$2n_2d\cos\theta_2 = \left(m - \frac{1}{2}\right)\lambda \quad (\text{公式1-2})$$

如图 1-2 (b) 所示为多层薄膜干涉的示意图，多层薄膜结构是由高低不同折射率的薄膜周期性堆叠组成的，发生薄膜干涉的条件为公式 1-3^[28]。

$$2(n_A d_A \cos\theta_A + n_B d_B \cos\theta_B) = m\lambda \quad (\text{公式1-3})$$

其中 n_A 和 n_B 为两层薄膜的折射率； d_A 和 d_B 为两层薄膜的厚度； θ_A 和 θ_B 为光束的折射角； λ 为最大入射光波长； m 为整数。由于光在薄膜界面上进行的多次反射加强了干涉效应，从而生成了比单层薄膜干涉更明亮和更饱和的结构色^[29]。薄膜干涉所生成的结构色高度依赖于入射光的角度，因此薄膜干涉生成的结构色通常表现出虹彩特征^[30]。

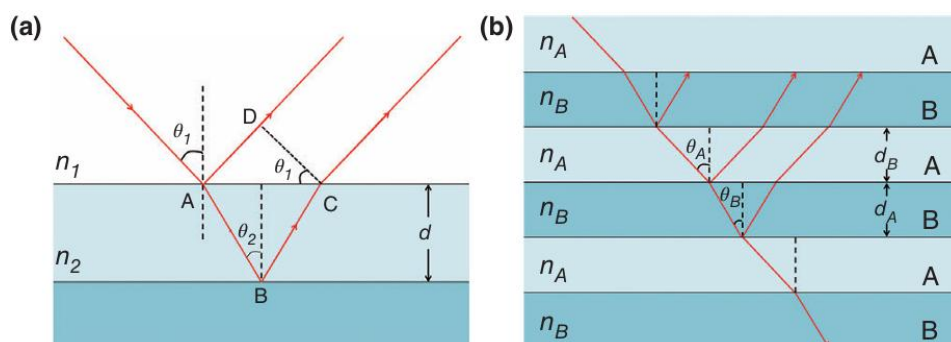
图 1-2 (a) 单层薄膜干涉; (b) 多层薄膜干涉^[27]

Fig.1-2 (a) single-layer film interference; (b) multilayer film interference

1.2.2 衍射结构色

光在传播过程中遇到障碍物或空隙时,光的传播路径会偏移并绕到障碍物后面传播的现象称为衍射。衍射产生的结构色的效应类似于干涉,都是光束的线性叠加。两者的区别在于,干涉现象通常由两列或有限的相干光束叠加形成,而衍射现象则是无限束光的叠加的结果。如在日常生活中,最常见的衍射结构色现象是光盘反射出的颜色。

光子晶体作为衍射产生结构生色的一种,由于具有高亮度和高饱和度等优点,近些年广受关注。光子晶体由两种或者两种以上具有不同介电常数的介质在空间进行周期性排列而形成的一种晶体材料,其本质特征是具有光子禁带,能够阻止特定波长的可见光在光子晶体中传播,当可见光落入该禁带时,特定波长的光将不能通过,在表面发生相干衍射,从而产生了结构色^[31-33]。光子晶体结构色在光学上遵循布拉格衍射定律^[34-35]。当在空气中发生衍射时,可表示为公式 1-4。

$$2d_{hkl}\sqrt{n_{\text{avg}}^2 - \sin^2\theta} = m\lambda_{\text{max}} \quad (\text{公式1-4})$$

其中, d_{hkl} 为晶面间距; n_{avg} 为光子晶体的平均折射率; θ 为布拉格角; m 为衍射级数; λ_{max} 为反射光谱中最大峰值对应的波长。由该公式可知,结构色与光子晶体的晶格间距 d 、材料折射率 n 及布拉格角 θ 等密切相关。

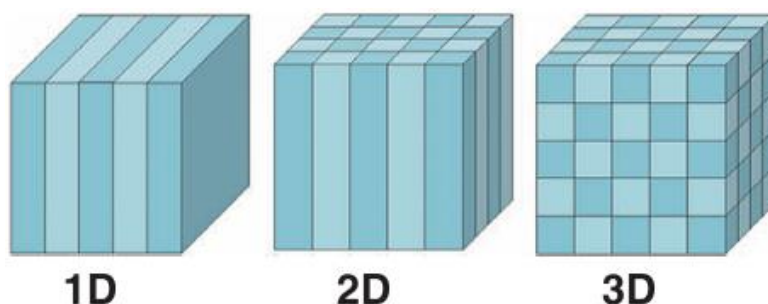
图 1-3 光子晶体(一维、二维、三维)示意图^[27]

Fig.1-3 Schematic diagram of photonic crystals (1D, 2D, 3D)

如图 1-3 所示,根据在空间上周期性的维数,光子晶体可分为一维(1D)、二维(2D)和三维(3D)光子晶体^[27]。一维光子晶体是指在空间一个方向上由不同折射率的介质材料周期性排列的微纳结构。如图 1-4 (a) 所示,在非洲热带雨林中生长的杜若属植物,其果实颜色就是基于一维光子晶体结构而产生的结构色^[36]。二维光子晶体是指在二维平面空间上由不同折射率的介质材料周期性排列的微纳结构。如图 1-4 (b) 所示,在澳大利

亚海域附近的海老鼠，其背部刚毛就是典型的二维光子晶体结构，可与光发生相互作用使刚毛表现出结构色^[37]。三维光子晶体中的介质材料在空间的三个维度均周期性排列。如图 1-4 (c) 所示，自然界中具有三维光子晶体结构最典型的例子就是蛋白石，其绚丽的颜色来自于内部 SiO_2 微球在三维空间上形成的周期性结构^[26]。



图 1-4 (a) 杜若属植物的果实^[36]; (b) 海老鼠^[37]; (c) 蛋白石^[26]

Fig.1-4 (a) Fruits of the genus *Duroc*; (b) Sea rats; (c) Opals

非晶光子晶体是光子晶体的特殊缺陷态结构，呈现短程有序、长程无序的排列，会产生各向同性的微结构，短程无序的结构大大降低了结构色的角度依赖性，不具有虹彩效应^[38-41]。自然界斑喉伞鸟有着一身漂亮的蓝色羽毛，如图 1-5 (a) 所示，在它的羽纤枝中球型的蛋白质纳米颗粒紧密排列在一起，形成短程有序而长程无序的非晶光子晶体结构^[42]。除此之外，如图 1-5 (b) 所示，自然界中长角甲虫的鳞片呈现绚丽的蓝绿色，也具有短程有序而长程无序的非晶光子晶体结构^[43]。

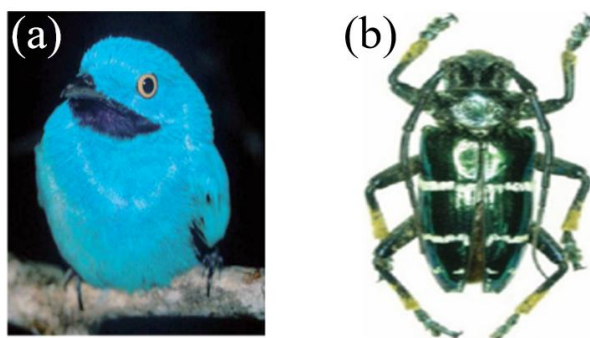


图 1-5 (a) 斑喉伞鸟^[42]; (b) 长角甲虫^[43]

Fig.1-5 (a) spotted-throated umbrella birds; (b) Longhorn Beetle

1.2.3 散射结构色

光的散射是指光在传播过程中遇到不均匀的介质时，部分光线偏离原来的传播方向向四周发散的现象。例如蓝色的天空和红色的晚霞等，如图 1-6 所示。

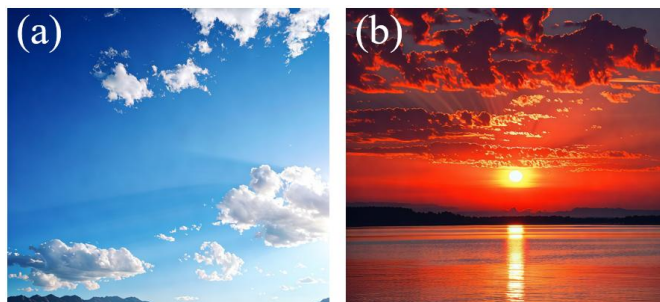


图 1-6 (a) 天空; (b) 晚霞

Fig.1-6 (a) Sky; (b) Sunset glow

由散射而形成的结构色机制可以分为相干散射与非相干散射。在散射过程中, 散射波与入射波的相位关系保持不变时即为相干散射, 如干涉和衍射现象, 具有虹彩效应; 当散射波与入射波的相位关系无序时则为非相干散射。如无序结构产生的瑞利散射和 Mie 散射, 具有非虹彩效应。而根据散射前后波长变化的情况又可以分为两类, 一类是散射光的波长不变, 如 Mie 散射^[44-45]和瑞利散射^[46-47]; 另一类是散射光的波长发生变化, 如拉曼散射。

与结构色有关的多为瑞利散射和米氏散射。瑞利散射是一种由尺寸远小于入射光波长的微粒所引起的散射现象, 其散射光强度与入射光强度之比与波长的四次方成反比。例如天空呈现蓝色就是由于阳光中蓝光和紫光等短波光线更容易被大气中的气体分子散射, 因此当太阳光穿过大气层时, 短波蓝光向四面八方散射, 充满整个天空。再加上人眼对蓝光的敏感度高于紫光, 因此我们看到的天空主要呈现蓝色。Mie 散射是球形微粒尺寸接近或大于入射光波长时所引发的散射现象。例如云朵呈现白色就是由于它们由大量微小水滴或冰晶组成, 且这些颗粒的直径远大于太阳光的波长, 导致发生 Mie 散射时, 对全光谱的散射更均衡。因此当阳光照射到云层时, 不同波长的光被均匀散射并混合, 最终形成云朵的白色外观。

1.3 结构色的制备方法及应用

1.3.1 结构色的制备方法

结构色是基于自身特殊的结构与光发生衍射、干涉、散射等作用而呈现颜色。结构生色作为一种生态着色方法, 可以产生高亮度和高饱和度的颜色, 近年来受到了多个领域的关注。目前, 主要通过重力沉降法、垂直沉积法、数码喷印法、静电自组装法、喷涂法和雾化沉积法等方法制备结构色。

(1) 重力沉降法

重力沉降法主要是利用重力作用使分散液中粒径均一、单分散性良好的微球在溶剂蒸发过程中自然沉降, 在基底表面自组装形成内部结构呈周期性排列的光子晶体, 该过程通过微球在重力下的有序沉积与溶剂挥发协同作用, 最终在基底表面形成结构色^[48-49]。Lai 等^[50]采用重力沉降法, 以银/聚苯乙烯 (Ag/PS) 杂化微球为基本结构基元制备了光子晶体结构色膜, 如图 1-7 (a) 所示。其中 Ag 作为黑色材料可吸收非相干散射, 因此所制备的光子晶体结构色膜能呈现出亮丽的结构色。Liu 等^[51]通过无皂乳液共聚法制备具有核壳结构的单分散聚 (苯乙烯-甲基丙烯酸) P(St-MAA) 微球, 并采用重力沉降法, 在柔软的涤纶织物表面形成长程有序的光子晶体结构。如图 1-7 (b) 所示, 该结晶阶段经历了从无序到有序的转变过程, 并伴随系列结构色变化, 最终得到亮丽颜色的结构色织物。Yu 等^[52]也采用重力沉降法将聚 (苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸) P(St-MMA-AA) 微球沉积在碳纤维织物表面, 制备了具有亮丽颜色的结构色织物。

该方法制备简单, 只需将基材置于分散液底部待溶剂挥发即可形成光子晶体结构色, 但是耗时较长、制备效率低, 微球组装过程中表面状态和堆积层数难以控制, 同时仅依靠微球自身的重力难以实现大面积光子晶体结构色的制备, 无法满足工业化生产需求。

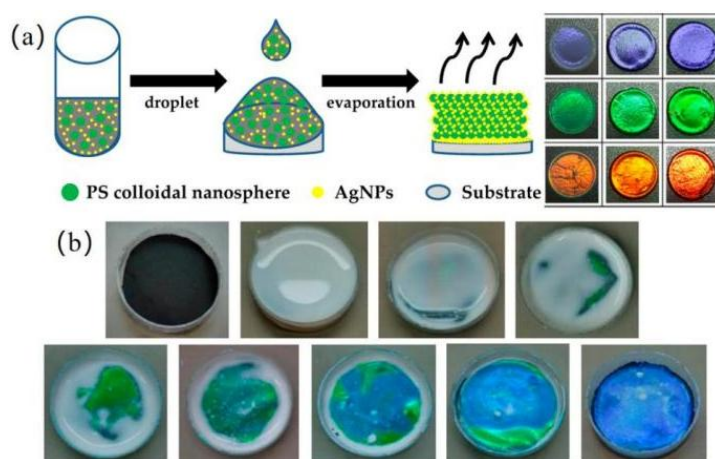


图 1-7 (a) 重力沉降法示意图及 Ag/PS 结构色膜^[50]; (b) P(St-MAA)结构色组装过程^[51]

Fig.1-7 (a) Schematic diagram of gravity sedimentation method and Ag/PS structural color film;

(b) Structural color assembly process of P(St-MAA)

(2) 垂直沉积法

垂直沉积法是将基材垂直浸没于微球分散液中,通过控制外部环境的温度和湿度使溶剂蒸发,利用毛细管力与表面张力的共同作用诱导微球自组装,最终在基材表面形成周期性排列的光子晶体结构^[53-55]。Zhang 等^[56]采用垂直沉积法,以不同粒径的 SiO_2 微球作为基本结构基元,在黑色涤纶织物表面制备了不同颜色的光子晶体结构色织物,如图 1-8 (a) 所示。Liu 等^[57]采用无皂乳液共聚法制备了不同粒径的 P(St-MAA)微球,并采用垂直沉积法在涤纶织物表面制备了排列较为规整的光子晶体,最终借助有序光子晶体结构的布拉格衍射效应,在涤纶基材的正反两面得到亮丽的结构色,如图 1-8 (b) 所示。Liu 等^[58]也采用垂直沉积法,以不同粒径的 PS 微球作为基本结构基元,在棉织物表面制备了不同颜色的光子晶体结构色织物。如图 1-8 (c) 所示。利用 PS 微球本身良好的疏水性,构建了具有疏水性和虹彩效应的结构色织物。

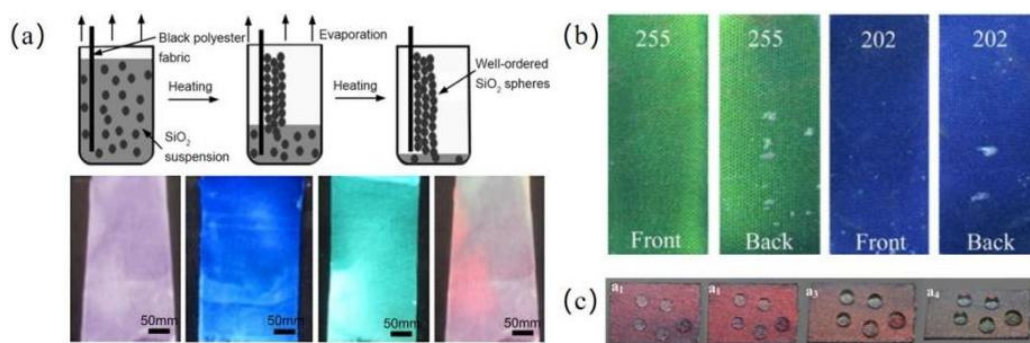


图 1-8 (a) 垂直沉积法示意图及 SiO_2 结构色织物^[56]; (b) 正反两面 P(St-MAA)结构色织物^[57]; (c)

疏水性和虹彩 PS 结构色织物^[58]

Fig.1-8 (a) Schematic diagram of vertical deposition method and SiO_2 structural colored fabric; (b) Front and back sides of P(St-MAA) structural colored fabric; (c) Hydrophobic and iridescent PS structural colored fabric

垂直沉积法制备工艺简单,光子晶体厚度可控,且可实现基材双面着色,但是对溶剂蒸发速度、环境温度和湿度等外部条件要求较高,存在制备时间长、效率低、易产生

裂纹等不足，因此对目前工业化应用仍有较大距离。

(3) 数码喷印法

数码喷印法是一种通过计算机控制数码喷印装置将配制好的微球墨水以精准墨滴形式喷射到基材表面，通过调控墨水体系的微球浓度、pH 值、表面张力、黏度等参数，使微球在溶剂蒸发过程中自组装形成光子晶体结构色^[59-61]。Liu 等^[62]将无皂乳液共聚法制备的聚(苯乙烯-*N*-羟甲基丙烯酰胺) P(St-NMA)微球为基本结构基元，采用数码喷印的方式在涤纶织物上制备出结构色图案，如图 1-9 (a) 所示。陈洋等^[63]使用结构色微球和活性染料制备出复合型墨水，并利用数码喷印法按照设计的喷印轨迹在白色真丝织物表面制备出光子晶体结构色。由于复合型墨水中的活性染料可吸收非相干散射，因此可不受基底颜色的影响而得到丰富多彩的结构色。如图 1-9 (b) 所示，在使用数码喷印法制备结构色图案时，有时会产生咖啡环效应，微球在结构色图案的边缘排列混乱，导致图案颜色不均匀。因此，Liu 等^[64]通过在 P(St-MAA)微球墨水体系中添加甲酰胺，作为墨水体系的共溶剂抑制咖啡环效应，并利用喷墨打印方法在涤纶织物表面形成了具有虹彩效应的结构色，如图 1-9 (c) 所示。

数码喷印法具有快速精准定位、按需喷印的优势，能够轻松实现复杂多样且大面积图案的精确重现，因此具有个性化与批量化生产的能力。但其存在设备喷头直径需与微球粒径匹配，否则易堵塞和损坏喷头的技术限制。为了实现工业化应用，还需要进一步深入研究。

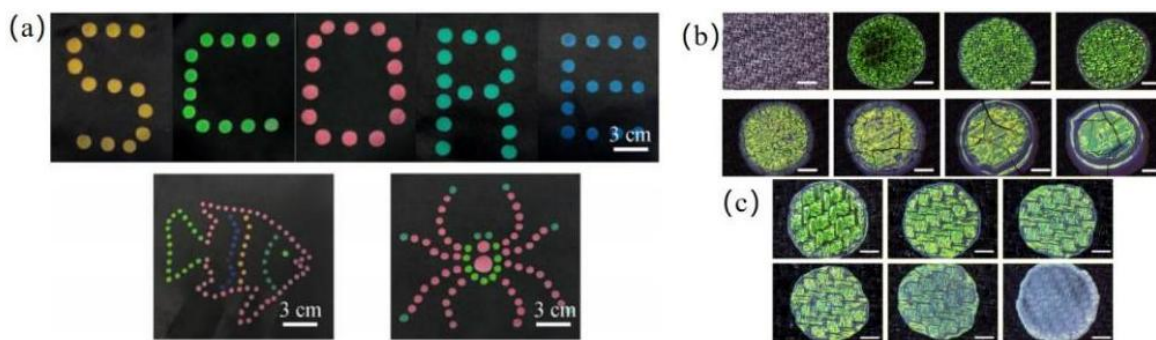


图 1-9 (a) P(St-NMA)结构色图案^[62]; (b) 和 (c) 分别为未添加和添加甲酰胺的结构色织物^[64]

Fig.1-9 (a) P(St-NMA) structural color pattern; (b) and (c) are structural color fabric without and with the addition of formamide, respectively

(4) 静电自组装法

静电自组装法是分别通过在两种含相反电荷的溶液中交替浸渍基材，依靠静电力的吸附作用将微球组装在基材的表面^[65-66]。Yang 等^[67]采用静电自组装的方法，以棉织物为基材，依次交替浸入具有负电性的 SiO₂ 微球和具有正电性的聚乙烯亚胺 (PEI) 溶液中，制备出丰富多彩的 SiO₂ 结构色织物，如图 1-10 (a) 所示。Yavuz 等^[68]将棉织物用壳聚糖溶液进行处理，使纤维表面带有正电荷，随后通过静电自组装法将带有负电性的 P(St-MMA-AA)微球溶液浸渍到棉织物表面，并采用戊二醛交联壳聚糖溶液作为保护层，增强涂层与织物的结合牢度及耐洗性能。最终在棉织物表面形成随观察角度变化的虹彩结构色，如图 1-10 (b) 所示。

静电自组装法是通过静电力在分子层面上进行自组装，膜层间及与基材的附着力强、牢固性好，且能通过控制基材表面电荷、浸渍次数和时间实现分子水平的膜厚精确调控。但其制备条件也较为严苛，温度、微球单分散性和电荷密度等都会对组装过程产生影响。

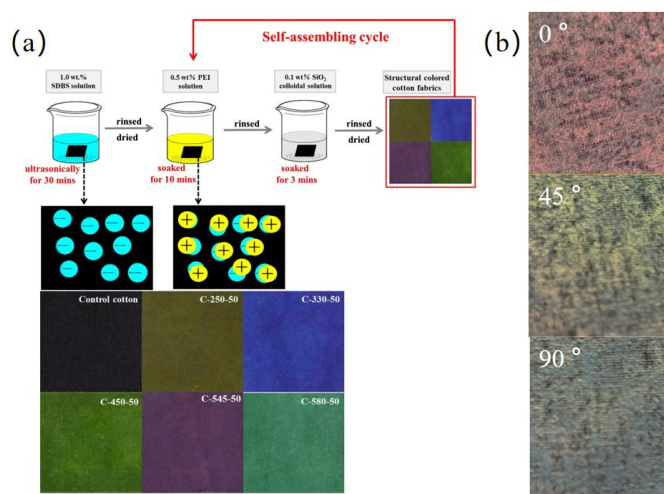


图 1-10 (a) 静电自组装法示意图及 SiO₂ 结构色织物^[67]; (b) 不同视角下的 P(St-MMA-AA) 结构色织物^[68]

Fig.1-10 (a) Schematic diagram of electrostatic self-assembly method and SiO₂ structural colored fabric; (b) P(St-MMA-AA) structural colored fabric under different viewing angles

(5) 喷涂法

喷涂法是将微球分散液加到喷笔中，利用高压喷泵的作用从喷嘴处喷出分散液。随着溶剂的挥发，最终在基材表面沉积形成结构色。**Meng** 等^[69]采用喷涂法，将水性聚脲(WPU)与聚硫树脂微球(PFSMs)混合的分散液喷涂到真丝织物上，制备出具有良好稳定性的非晶光子晶体结构色织物，如图 1-11 所示。其中 WPU 作为黏合剂，可以有效增加结构色织物的色牢度。**He** 等^[70]将 SiO₂ 微球和 PA 黏合剂混合的分散液，采用喷涂法制备出非晶光子晶体结构色织物。由于织物孔隙没有过多的被 SiO₂ 微球和 PA 黏合剂堵塞，因此制备的结构色织物具有良好的柔软性和较高的透气性，对服用性能没有明显的影响。

喷涂法制备结构色具有组装速度快、操作简单、适合大面积制备的优势。然而分散液浓度、喷涂速度及厚度的控制和外界环境条件等对喷涂效果均有较大影响。同时由于高压喷泵的喷气作用，分散液中的微球往往没有时间经历充分的相互作用，因此主要用于制备低角度依赖性的非晶光子晶体结构色。

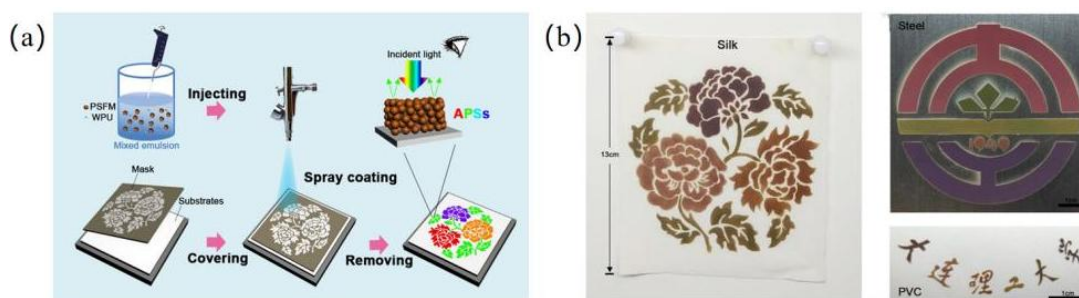


图 1-11 (a) 和 (b) 分别为喷涂法示意图和结构色织物^[69]

Fig.1-11 (a) and (b) are the schematic diagram of spraying method and structural color fabric, respectively

(6) 雾化沉积法

雾化沉积法是在喷雾器中加入适量的微球分散液，并将微球分散液以喷雾的方式沉积在基材表面，从而形成结构色。Li 等^[71]采用雾化沉积技术，将包含 SiO_2 微球、炭黑及聚乙烯醇（PVA）的分散液雾化沉积在蚕丝织物表面，成功制备出带有玫瑰花图案的结构色织物，如图 1-12（a）所示。其中 PVA 作为黏合剂增强了非晶光子晶体涂层与基材的结合牢度，使结构色织物能承受剧烈的拉伸和弯曲，经摩擦和水洗后仍保持稳定的非虹彩色效果。而炭黑作为吸光物质，可有效提高结构色织物颜色的饱和度。Tao 等^[72]通过无皂乳液聚合法合成了含季铵盐单体的聚合物微球，雾化沉积在黑色涤纶织物表面形成 5 种结构色，如图 1-12（b）所示。并通过喷涂 PDMS 赋予了结构色织物超疏水性能，最终制备出同时具备抗菌和自清洁功能的多功能结构色纺织品，为开发兼具功能性与装饰性的功能纺织品提供了新思路。

雾化沉积具有温和，可控，均匀等特点，因此可以通过雾化时间良好的控制涂层厚度，可以进行大面积制备结构色，并且该方法不受基材的影响。

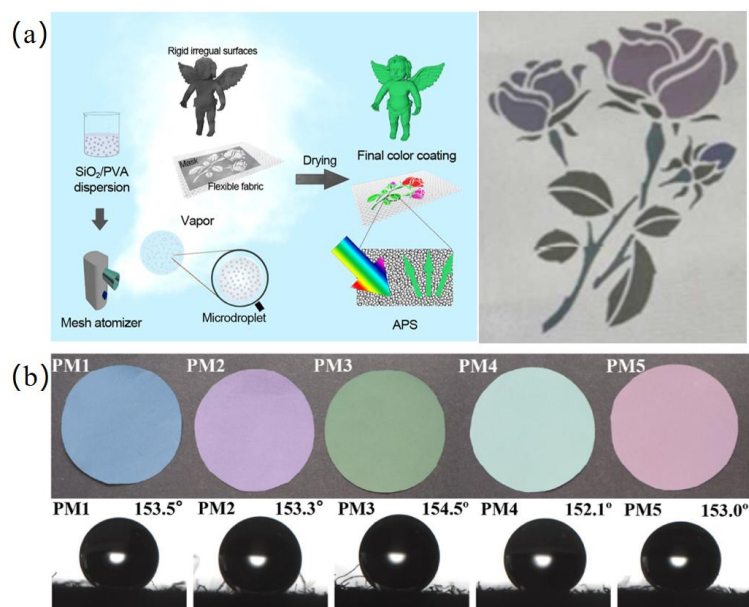


图 1-12 （a）雾化沉积法示意图及结构色图案^[71]；（b）结构色织物及其静态水接触角^[72]

Fig.1-12 (a) Schematic diagram of atomization deposition method and structural color pattern; (b) Structural colored fabric and its static water contact angle

1.3.2 结构色的应用

(1) 结构色纺织品

结构色作为一种生态着色方法，在纺织品着色领域具有显著潜力。Chen 等^[73]采用不同粒径的 Cu_2O 微球，通过喷涂法在经 PA 黏合剂预处理的涤棉织物表面形成了 6 种色彩鲜艳的功能性结构色，如图 1-13（a）所示。由于 PA 黏合剂的引入， Cu_2O 结构色织物具有优异的耐摩擦、耐水洗色牢度，并具有良好的稳定性。同时，该结构色织物对大肠杆菌具有良好的抗菌性能。因此，该研究为开发色彩鲜艳、抗菌性能优异的功能性结构色提供了新的思路。Yang 等^[74]采用静电自组装的方法，以白色棉织物为基材，依次交替浸入具有负电性的 SiO_2/C 微球分散液和具有正电性的 PEI 溶液中，制备出颜色

鲜艳的 SiO_2/C 结构色棉织物, 如图 1-13 (b) 所示。同时, 通过调整 SiO_2 微球的粒径, 获得了多种颜色的结构色棉织物。由于碳纳米颗粒的强吸光特性, 可以有效地减少白色棉织物表面反射的干涉光和 SiO_2 微球形成的散射光, 提高了白色棉织物表面结构色的饱和度和亮度。这种静电自组装的强相互作用也增强了 SiO_2/C 结构色的稳定性, 因此结构色棉织物具有优异的耐水性和耐摩擦色牢度。该研究为在白色纺织品上制备高饱和度的无虹彩非晶光子晶体结构色提供了新的思路。Zhang 等^[75]利用十六烷基三甲氧基硅烷偶联剂 (HTMOS) 对 Stöber 法制备的 SiO_2 微球进行改性获得了疏水性 SiO_2 微球, 并将疏水性 SiO_2 微球分散液采用浸涂法, 制备了兼具颜色鲜艳和疏水性的结构色织物, 如图 1-13 (c) 所示。同时结构色织物具有耐水洗、耐揉搓、耐弯曲和拉伸等性能。该研究进一步拓宽了结构色在纺织品着色行业的应用前景。

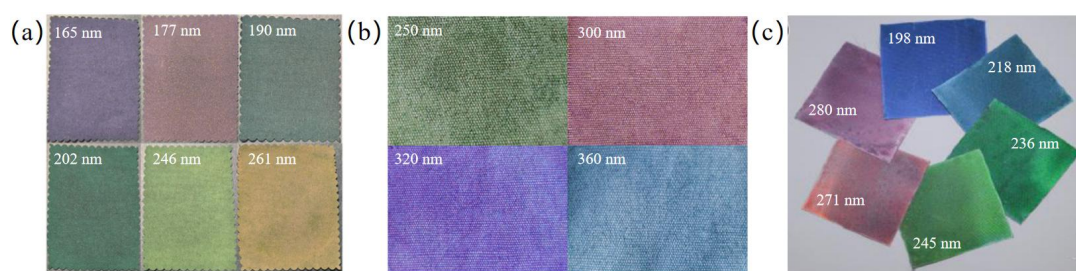


图 1-13 (a) Cu_2O 结构色织物^[73]; (b) SiO_2/C 结构色织物^[74]; (c) SiO_2 结构色织物^[75]

Fig.1-13 (a) Cu_2O structural colored fabric; (b) SiO_2/C structural colored fabric; (c) SiO_2 structural colored fabric

(2) 传感检测领域

光子晶体结构色因其独特的光学特性和产生光信号的响应能力, 可通过颜色或反射光谱峰值变化的特性广泛用于检测特定物质或外界环境变化, 在传感检测领域中具有重要应用。

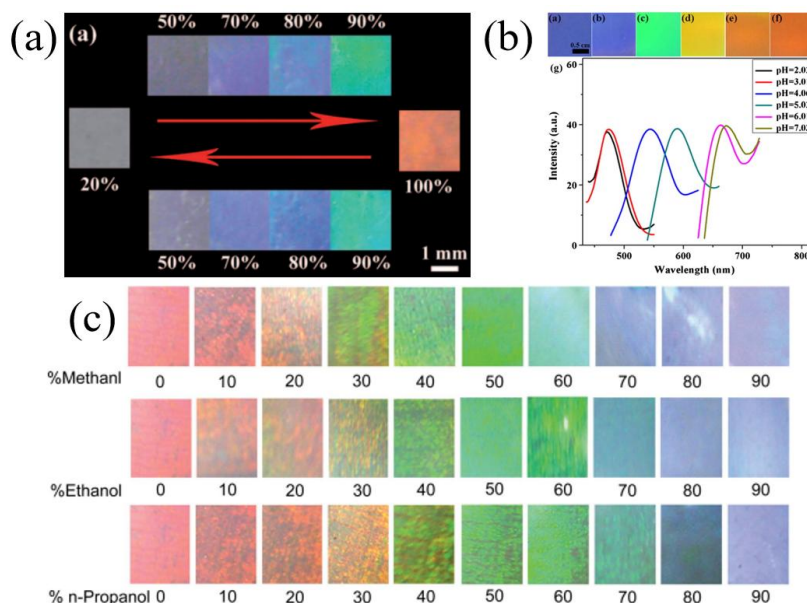


图 1-14 (a) 湿敏响应^[76]; (b) pH 响应^[77]; (c) 不同醇类物质及浓度响应^[78]

Fig.1-14 (a) Humidity-sensitive response; (b) pH response; (c) Response to different alcohol substances and concentrations

Tian 等^[76]将丙烯酰胺 (AAm) 溶液浸润到 P(St-MMA-AA) 光子晶体中, 通过光聚合制备了彩色湿敏光子晶体水凝胶。如图 1-14 (a) 所示, 该样品颜色对湿度敏感, 当吸水量从 0 增加到 17.1 mg 时, 光子晶体水凝胶的光子带隙从 390、440、507 nm 变化至 580 nm。在不同湿度条件下, 其可实现从透明到紫、蓝、青、绿、红的可逆变化, 显示出在湿敏色度传感器中的潜在价值。Jia 等^[77]通过向水凝胶材料中添加磁性 Fe_3O_4 微球制备了响应型光子晶体水凝胶。首先在外部磁场作用下通过一步聚合将单分散 Fe_3O_4 纳米微球嵌入聚丙烯酰胺和聚(2-羟乙基甲基丙烯酸酯) 共聚物 PAM-PHEMA 水凝胶中, 然后将 PAM-PHEMA 水凝胶在碳酸钠溶液中水解为聚丙烯酰胺和聚丙烯酸共聚物 PAM-PAA。当 pH 值降低时, 羧基质子化导致水凝胶收缩, 光子晶体晶格间距减小, 结构色从红色依次变为黄色、绿色和蓝色, 如图 1-14 (b) 所示。Pan 等^[78]采用模板法合成了具有反蛋白石结构的光子晶体水凝胶。该类光子晶体通过检测不同结构、链长和浓度的醇类物质改变晶格间距, 导致结构色显著变化, 如图 1-14 (c) 所示。由于颜色变化可通过肉眼直接观察, 在传感器领域具有应用潜力。

(3) 防伪领域

光子晶体的结构色具有一个显著特征, 即其虹彩效应。这种效应使得当入射角或观察角度变化, 或施加外部刺激时, 颜色会发生改变。此外, 这些材料即使在没有持续刺激的情况下也能保持可见状态的图案, 使其具有作为理想防伪及信息加密材料的潜力。Zhou 等^[79]构建了一种由有序中空 SiO_2 反蛋白石微球、无定形 SiO_2 蛋白石微球及聚乙烯醇 (PVA) 黏合剂组成的双层异质结构光子晶体, 该结构在任意角度下都可使信息无法被观察到, 从而实现了信息加密, 如图 1-15 (a) 所示。

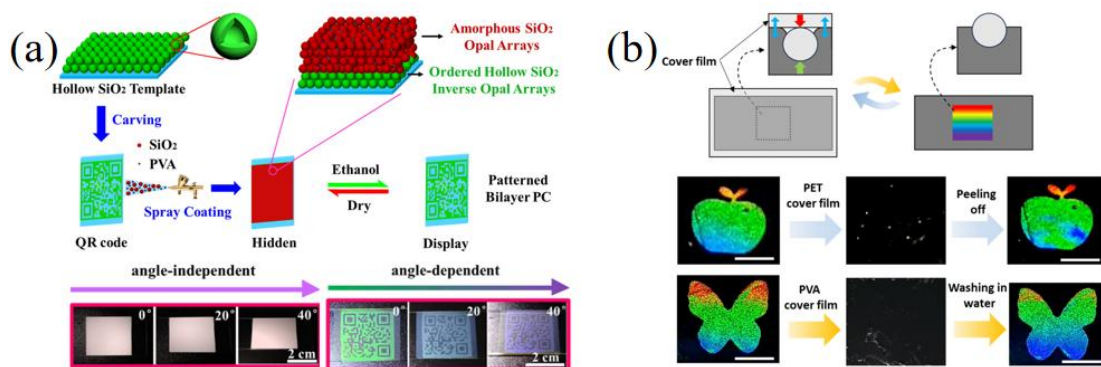


图 1-15 (a) SiO_2 结构色在防伪中的应用^[79]; (b) PS 及 PMMA 结构色在防伪中的应用^[80]

Fig.1-15 (a) Application of SiO_2 structural color in anti-counterfeiting; (b) Application of PS and PMMA structural colors in anti-counterfeiting

顶层非晶 SiO_2 微球通过强光散射效应产生非虹彩结构色以隐藏信息。当使用乙醇或折射率相匹配溶剂擦拭时, 散射效应消失, 非晶 SiO_2 层变为透明。底层中空 SiO_2 微球的内外层折射率对比度增强, 使其反射光快速揭示隐藏信息。这种双层光子晶体表现出稳定的结构性能, 具有完全可逆的信息隐藏和揭示过程, 在信息加密和防伪领域具有广阔的应用前景。Minh 等^[80]将 PS 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微球, 通过旋涂法和浸涂法在可拉伸胶带上制备了颜色鲜艳的光子晶体膜。如图 1-15 (b) 所示, 当使用聚对苯

二甲酸乙二醇酯 (PET) 透明薄膜覆盖图案后颜色消失, 而当 PET 覆盖膜剥离后颜色会重新显现。将 PET 覆盖膜替换为 PVA 薄膜, 也可以实现信息隐藏, 同时由于 PVA 可溶于水, 该覆盖膜可通过水洗去除, 从而显现隐藏图案。因此, 该研究为开发新颖的防伪标签提供了可行方案。

1.4 杂化结构色微球及研究现状

近年来, 基于有机或无机微球等构筑单元, 制备具有非虹彩效应的非晶光子晶体和 Mie 散射结构色得到研究人员的广泛关注。然而基于非晶光子晶体和 Mie 散射等生色机理所制备的结构色会对光产生强烈的非相干散射, 导致其无法在白色基底上形成高饱和度的结构色。因此通过将结构色的构建单元同多巴胺、吡咯等黑色吸光物质进行复合制备杂化结构色微球, 来吸收非相干散射光和背景光, 从而实现在白色基底上制备高饱和度的结构色。

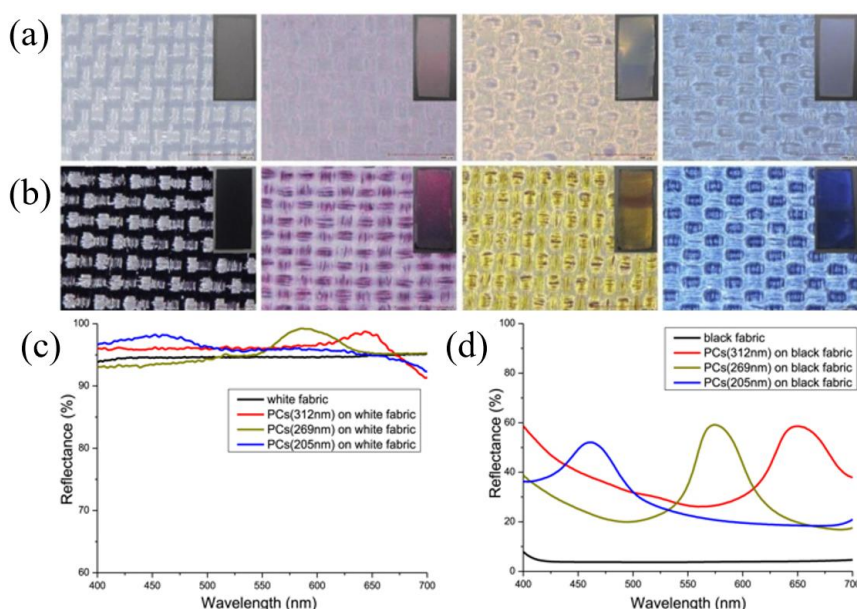


图 1-16 (a) 和 (b) 分别为不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PS}$ 微球组装在白色和黑色织物基底上颜色照片; (c) 和 (d) 分别为不同粒径 $\text{SiO}_2@\text{PS}$ 微球在白色和黑色织物基底组装前后反射光谱^[81]

Fig.1-16 (a) and (b) the color photographs of $\text{SiO}_2@\text{PS}$ microspheres with different particle sizes assembled on white and black fabric substrates respectively; (c) and (d) present the reflectance spectra of $\text{SiO}_2@\text{PS}$ microspheres with different particle sizes before and after assembly on white and black fabric substrates respectively

Zhou 等^[81]研究了织物的基底颜色对其结构色的影响。如图 1-16 (a) 所示, 不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PS}$ 微球自组装后的白色织物分别呈现淡红色、淡黄色和淡蓝色, 色度较低。然而, 如图 1-16 (b) 所示, 不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PS}$ 微球自组装的黑色织物呈现出高色度的红色、黄色和蓝色, 与白色织物截然不同。说明黑色织物可以最大程度地突出结构色, 而白色织物可以减弱结构色。如图 1-16 (c) 和 (d) 所示, 白色织物只吸收一小部分入射光, 而黑色织物几乎可以吸收所有的光。因此, 黑色织物有助于提高来自结构颜色的反射峰的相对强度, 即黑色织物有利于提高结构色的饱和度, 但同时限制了结构色在白色织物中的应用。

基于此,将黑色吸光材料引入结构色赋予胶体微球吸光性能,可提高结构色在白色织物上的颜色饱和度。Li 等^[82]在不同粒径的 SiO_2 微球表面包裹黑色 PDA 制备了单分散性良好的 $\text{SiO}_2@\text{PDA}$ 微球,通过 PDA 吸收非相干散射光的功能,经自组装成功在白色涤纶织物上制备了蓝色、绿色、黄色和红色四种颜色鲜亮的非彩虹结构色,如图 1-17 所示。郑宏亮等^[83]通过重力沉积法将制备的 $\text{SiO}_2@\text{PDA}$ 微球沉积到白色涤纶织物上,制备了五种颜色鲜亮的结构色的织物,同时通过添加自制的聚(丙烯酸六氟丁酯-co-甲基丙烯酸缩水甘油酯)-g-聚乙二醇甲基丙烯酸结构色黏合剂,有效减少了 $\text{SiO}_2@\text{PDA}$ 结构色织物的裂纹及色牢度差等问题。在经过摩擦及水洗测试之后结构色织物仍能保持良好的色牢度,为高色牢度结构色织物的制备提供了可能。Yi 等^[84]通过在 $\text{PS}@\text{PDA}$ 微球组装的结构色膜上浸涂 PDMS 制备了具有高饱和度的超疏水性结构色膜,利用 $\text{PS}@\text{PDA}$ 微球组装的非晶光子晶体结构具有纳米尺度的粗糙表面和低表面能的 PDMS 协同作用来制备疏水性的结构色膜,其水接触角达到 151° ,如图 1-18 所示。具有超疏水性的非虹彩结构色膜的成功制备,极大的扩展了结构色在自清洁中的应用范围。

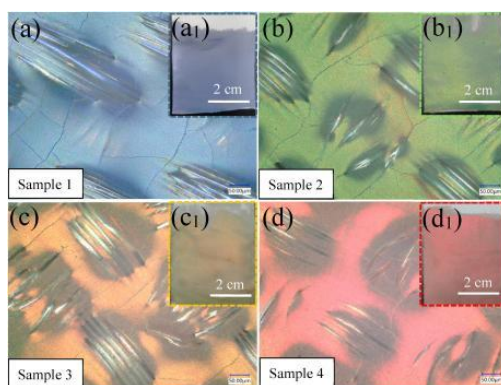


图 1-17 (a~d) 分别为数码相机和 3D 视频显微镜拍摄的蓝色、绿色、黄色和红色结构色织物照片^[82]

Fig.1-17 (a-d) Photos of blue, green, yellow, and red structural color fabrics taken by digital camera and 3D video microscope, respectively

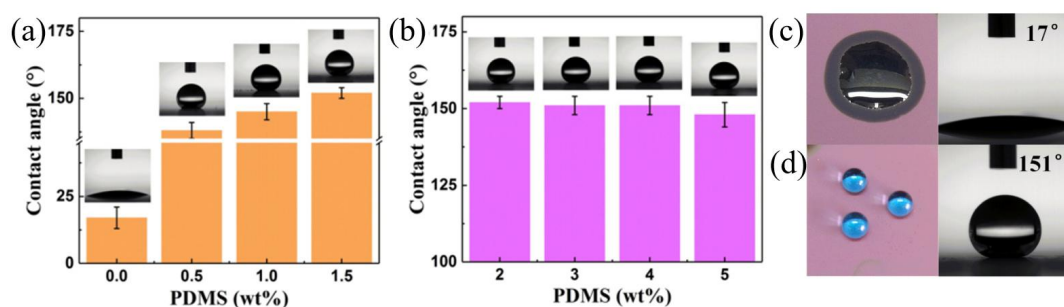


图 1-18 (a) 和 (b) 分别为 PDMS 浓度对红色薄膜接触角的影响测试; (c) 和 (d) 分别为疏水处理前后红色薄膜表面水滴的照片^[84]

Fig.1-18 (a) and (b) show the effect of PDMS concentration on the contact angle of red films; (c) and (d) are photos of water droplets on the surface of red films before and after hydrophobic treatment, respectively

此外,荧光和结构色是两种发光机制不同的可视化光学信号,但在光学防伪、信息加密和传感检测等领域都具有广泛应用。因此,通过整合结构色与荧光材料构建杂化结构色,所获得的杂化结构色微球可通过结构色和荧光颜色的可视化显示出双重光学信号响应,从而拓宽结构色的应用范围。Yu 等^[85]利用液滴流控技术,以 $\text{CDs}@\text{SiO}_2$ 单分散

微球作为构筑单元,制备了具有明亮结构色和增强荧光的双重光学信号的 CDs@SiO_2 复合胶体光子晶体微球。通过设计生物光信号检测芯片,结合结构色与荧光变化、数字化的反射光谱及荧光强度变化,可实现基于生物光学信号响应的高精度检测。Xu 等^[86]通过以炭黑(CB)为核,负载 CQDs 的 SiO_2 为壳,制备了 $\text{CB@SiO}_2/\text{CQDs}$ 杂化微球的荧光非虹彩结构色。该结构色具有紫外响应荧光功能且不受黑色基底限制,其核壳结构设计不仅解决了炭黑随时间团聚的问题,还有效避免了碳量子点因团聚引起的荧光猝灭,从而显著提升了结构色和荧光的稳定性。如图 1-19 所示,通过交替喷涂和超疏水处理制备了由 CB@SiO_2 、 $\text{CB@SiO}_2/\text{CQDs}$ 及 SiO_2 结构色微球组成的溶剂/UV 双响应光子晶体防伪涂层。当水滴浸润和紫外光照即可快速获取结构色与荧光图案的双重信息。这种结构色与荧光结合的双响应防伪策略在防伪和信息加密领域具有广阔应用前景。

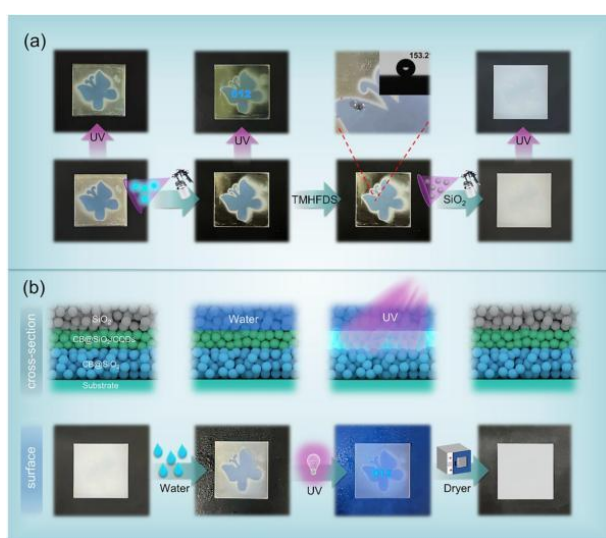


图 1-19 溶剂/紫外双响应防伪涂层在制备(a)和解密(b)过程中的照片^[86]

Fig.1-19 Photographs of solvent/UV dual-responsive anti-counterfeiting coating during (a) preparation and (b) decryption process

1.5 本文的研究意义及内容

1.5.1 研究意义

结构色源于材料自身特殊的微纳结构与光的相互作用,无需依赖传统染料或颜料。结构色作为环境友好的生色方式,其凭借可以产生高饱和度和高亮度的颜色,近年来受到了纺织领域的广泛关注。研究人员基于薄膜干涉、光子晶体衍射、非晶光子晶体衍射和 Mie 散射等不同的结构色形成机制,利用有机、无机或杂化微球等构筑单元在纺织品上制备了丰富多彩的结构色织物。基于非晶光子晶体衍射和 Mie 散射所制备的结构色织物,都具有低角度依赖性,且对于构筑单元的有序性要求较低,容易制备。然而这种有序度较低的结构会对光产生强烈的非相干散射,导致无法在白色织物上形成高饱和度的结构色。因此研究人员多采用黑色织物为基底,在其表面构筑结构色,以利用黑色织物吸收所有透过微纳结构的散射光,从而产生高饱和度的结构色,然而该方法受到织物背景颜色的限制而不能被广泛应用。同时结构色材料与织物之间结合力弱,力学性能差,仅依靠范德华力、氢键及静电力等,因此制备得到的结构色织物一般色牢度较差,制约

了其实际应用。其次当液体滴在结构色织物表面后,液体会进入结构色材料内部而取代其中的空隙,使得结构色材料的折射率对比度下降,最终导致颜色变黯淡甚至消失。因此制备具有高饱和度、高色牢度,同时具有超疏水、防沾污和防伪等功能的功能性结构色织物对于拓宽结构色的实际应用具有重要意义。

1.5.2 研究内容

本课题基于 Cu_2O 和 SiO_2 无机微球,通过 Py 在微球表面聚合制备聚吡咯包覆的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 、 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化结构色微球,杂化结构色微球采用雾化沉积法在经过 PA 黏合剂预处理的白色纺织品上构建结构色,研究杂化结构色微球的性能和结构色织物颜色性能;并对结构色织物表面进行疏水处理,研究对其颜色性能和疏水性能等的影响。进一步在 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化微球中引入 CQDs 复合制备含荧光的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化结构色微球,研究在白色织物上构建结构色,并初步探讨其在防伪领域的应用。具体内容如下:

(1) $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 杂化结构色微球的制备及应用

采用醋酸铜为铜源,柠檬酸三钠为形貌导向剂,聚乙烯吡咯烷酮为封端剂,制备出 Cu_2O 微球,通过调节醋酸铜与柠檬酸三钠的比例制备出不同粒径的 Cu_2O 微球,与不同合成比例的吡咯 Py 复合制备 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 杂化结构色微球,采用雾化沉积法在白色涤纶织物表面制备结构色,然后将 PDMS 疏水整理剂采用喷涂法处理结构色织物。探究不同粒径杂化微球对结构色织物颜色的影响,研究经 PA 黏合剂及 PDMS 处理后的结构色织物对结构色性能的影响。

(2) $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化结构色微球的制备及应用

采用改进的 Stöber 法,通过控制反应过程中无水乙醇用量,合成不同粒径的 SiO_2 微球,与 Py 复合制备 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化结构色微球,采用雾化沉积法在经 PA 黏合剂预处理的白色涤纶织物上制备结构色,然后将 PDMS 疏水整理剂采用喷涂法处理结构色织物。探究不同粒径杂化微球对结构色织物颜色的影响,研究经 PA 黏合剂及 PDMS 处理后的杂化微球结构色织物对结构色性能的影响。

(3) 含荧光杂化结构色微球的制备及应用研究

在 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化微球中,引入 CQDs 复合制备含荧光的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化结构色微球,采用雾化沉积法在白色棉织物表面制备结构色,然后将 PDMS 疏水整理剂采用喷涂法处理结构色织物。探究含荧光的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化微球对结构色织物颜色及荧光性能的影响。并基于 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 、 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化微球和 SiO_2 微球,采用多层交替雾化沉积和疏水处理工艺,制备具有紫外光单重响应和溶剂/紫外光双重响应的结构色织物,初步探究其在防伪领域的应用。

1.5.3 创新点

基于上述内容的研究,本论文具有以下创新点:

(1) 本课题将黑色吸光材料 PPy 和无机 Cu_2O 、 SiO_2 结构色微球结合, 制备得到 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 和 $\text{SiO}_2@PPy$ 等新型杂化结构色微球, 可实现在白色织物上形成艳丽的结构色。

(2) 在杂化结构色微球中引入碳量子点, 制备得到兼具结构色和荧光的杂化结构色微球, 成功制备得到具有荧光响应的结构色织物, 可以获得防伪的功能, 可进一步拓展结构色的应用。

第 2 章 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 杂化结构色微球的制备及应用

2.1 引言

Mie 散射是有别于干涉和衍射的另一种结构色形成机制，当散射颗粒的直径接近或大于入射光波长时就会发生这种现象^[87-88]。通过 Mie 散射产生的结构色能够呈现明亮且不随角度变化的非虹彩结构色，且其对于结构的有序性没有严格的要求，更容易制备结构色纺织品。已有研究通过 Si ^[89-90]、 Se ^[91]、 TiO_2 ^[92]和 Cu_2O ^[93]等微球产生 Mie 共振来制备结构色。其中由于 Cu_2O 微球的强 Mie 散射，可以产生鲜艳的非虹彩结构色，同时 Cu_2O 制备工艺简单，成本便宜，且具有优异的抗菌性能，已被用于制备具有抗菌功能的结构色纺织品。

基于 Cu_2O 微球所构建的结构色会对光产生非相干散射，无法在白色基材上进行制备，因此 Cu_2O 结构色大多选择在黑色基材上进行制备，以利用黑色基材吸收所有透过微纳结构的可见光，从而消除因反射产生的可见光对结构色颜色的影响，但限制了结构色在其他颜色织物中的应用。因此通过在结构色微球中引入黑色材料吸收非相干散射光可有效提高结构色在白色织物上的颜色饱和度。为解决 Cu_2O 无法在白色织物上制备饱和度高的结构色的问题，通过将 Cu_2O 微球同黑色吸光材料吡咯等进行复合形成杂化结构色微球，预期也可实现在白色织物上构建结构色。

本章采用醋酸铜为铜源，柠檬酸三钠为形貌导向剂，聚乙烯吡咯烷酮为封端剂，制备不同粒径的 Cu_2O 微球。不同粒径 Cu_2O 微球、吡咯和过硫酸铵以不同的质量比进行合成，制备 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 杂化结构色微球，并采用雾化沉积法在 PA 黏合剂预处理的白色涤纶织物上构建结构色，然后将 PDMS 疏水整理剂采用喷涂法处理结构色织物。研究了 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 杂化微球对结构色织物呈色效果的影响，并探究了经 PA 黏合剂和 PDMS 疏水整理剂处理的 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 结构色织物对结构色性能的影响。

2.2 实验材料和仪器

2.2.1 实验材料

本章使用的主要实验材料由表 2-1 所示。

表 2-1 实验材料

Table 2-1 Experimental material

实验材料	规格	来源
吡咯	试剂级	上海阿拉丁生化科技有限公司
过硫酸铵	98.0%	上海阿拉丁生化科技有限公司
醋酸铜	试剂级	麦克林试剂有限公司
无水乙醇	99.7%	上海泰坦科技股份有限公司
柠檬酸三钠	试剂级	宿州化学试剂厂

续表 2-1

实验材料	规格	来源
聚乙烯吡咯烷酮	Mw:58000	阿拉丁试剂有限公司
乙二醇	试剂级	阿拉丁试剂有限公司
氢氧化钠	试剂级	麦克林试剂有限公司
抗坏血酸	试剂级	阿拉丁试剂有限公司
聚丙烯酸酯 F50 (PA)	商用	东莞市太洋纺织用品有限公司
PDMS 预聚体 Sylgard 184A	商用	美国道康宁有限公司
PDMS 固化剂 Sylgard 184B	商用	美国道康宁有限公司
黑色涤纶织物	72 g/m ²	苏州东艾纺织有限公司
白色涤纶织物	105 g/m ²	苏州东艾纺织有限公司

2.2.2 实验仪器

本章使用的主要实验仪器由表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 Experimental instrument

实验仪器	型号	生产厂家
数显控温磁力搅拌器	HJ-6A	常州国宇仪器制造有限公司
离心机	H1850	湖南湘仪实验室仪器开发有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9010	上海一恒科学仪器有限公司
喷枪	HD-130	杭州模匠动漫科技有限公司
压缩空气式雾化器	WH-2000	江苏鱼跃医疗设备股份有限公司
纳米粒度分析仪	Zetasizer NanoS90	英国马尔文仪器有限公司
测色配色仪	1050	美国 Datacolor 公司
X-射线衍射仪	D8 FOCUS	德国布鲁克
场发射扫描电镜	S-4800	日本日立公司
光学接触角测试仪	C-60	上海梭伦信息科技有限公司
全自动织物透气性测试仪	YK-FZ66	东莞市耀科仪器设备有限公司
全自动织物硬挺度仪	YG(B)022E	温州市大荣纺织仪器有限公司

2.3 实验方法

2.3.1 Cu₂O 微球的合成

将 4.0 g 乙酸铜、4.0 g 柠檬酸钠和 10 g 聚乙烯吡咯烷酮依次加入乙二醇和水的混合溶液中（质量比 3:1），磁力搅拌 3 h，超声振荡 20 min 形成均匀的淡蓝色溶液。在温和搅拌下，向上述溶液中缓慢加入 160 mL 氢氧化钠溶液(0.5 M)。然后，将 120 mL 抗坏血酸溶液(0.2 M)分两步加入混合溶液中，在 20 °C 下反应 2 h。在 5000 r/min 的转速下

离心 10 min 得到反应产物，并用 50%乙醇洗涤三次除去多余配体，最后 50 °C 下真空干燥 12 h，即可得到 Cu_2O 微球。

2.3.2 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 杂化微球的合成

将 1.0 g Cu_2O 粉末和 60 mL 去离子水加入 100 mL 烧杯中，在磁力搅拌器中以 500 r/min 的速率搅拌均匀，再加入 0.2 g 吡咯单体，室温下搅拌 30 min，然后将 0.4 g 过硫酸铵加入到混合物中并在室温下搅拌 24 h。将反应结束的溶液经 10 000 r/min 离心 30 min，去离子水/乙醇（1:1）洗涤数次，直到滤液无色，最后在 50 °C 下真空干燥 12 小时，即可得到不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 杂化结构色微球。其中以不同粒径的 Cu_2O 微球与吡咯、过硫酸铵按照上述质量比合成 382、414 和 452 nm 的 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球，并以 316 nm 的 Cu_2O 微球与吡咯、过硫酸铵按照不同的质量比合成 500 和 563 nm 的 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 杂化结构色微球。

2.3.3 Cu_2O 及 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 结构色织物的制备

通过将聚丙烯酸酯 F50 溶解在去离子水中来制备 20% PA 分散液。将 0.1 g Cu_2O 粉末加入到 4.9 g 无水乙醇中，搅拌分散得到 2% Cu_2O 微球分散液。将 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球以 1:15 的质量比加入到去离子水中，先超声分散 10 min，然后采用磁力搅拌分散 12 h 得到均匀的 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球分散液。

首先在黑色涤纶织物表面喷涂适量 PA 溶液，并在 100 °C 下干燥 1 min，然后在其表面喷涂适量 Cu_2O 微球分散液，最后将其放在 100 °C 烘箱中烘 10 min，即得到 Cu_2O 结构色织物。在白色涤纶织物表面喷涂适量的 PA 溶液，然后在 100 °C 下干燥 1 min，通过雾化器将 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球分散液雾化沉积在白色涤纶织物上，并将雾化沉积后的白色涤纶织物在 100 °C 烘箱中干燥 10 min，以获得 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 结构色织物。

2.3.4 结构色织物的疏水处理

将 PDMS 预聚体 Sylgard 184A 和固化剂 Sylgard 184B 按照质量比 10:1 加入到正己烷中，配成质量分数为 5% 的 PDMS 溶液。采用喷涂法将适量的 PDMS 溶液处理到 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 结构色织物表面，然后在烘箱 100 °C 烘 20 min，完成结构色织物疏水处理。

2.3.5 测试与表征

(1) FT-IR 测试

Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球的化学结构通过傅里叶变换红外光谱分析仪进行表征。实验采用溴化钾压片法测试微球的特征官能团，波数范围 4000~400 cm^{-1} 。

(2) XRD 测试

Cu_2O 及 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球的晶体结构通过 X-射线衍射仪进行表征。衍射扫描范围(2 θ) 为 5~65°，扫描速度为 4°/min。

(3) 微球粒径测试

Cu_2O 及 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球的平均粒径以及粒度分布通过纳米粒度分析仪进行测试。实验在 25 °C 下进行测试；每个样品测试 3 次，取平均值。

(4) 反射率光谱测试

采用测色配色仪表征结构色织物的反射光谱。测试波长范围为 400~700 nm。

(5) 微观形貌测试

Cu₂O 及 Cu₂O@PPy 结构色织物表面的微观形貌通过场发射扫描电镜进行观察。测试时工作电压为 1.5 kV。

(6) 接触角测试

采用光学接触角测试仪对 PDMS 处理后的织物静态水接触角进行测定,水滴大小为 2 μ L。

(7) 色牢度测试

结构色织物水洗采用实验模拟的方法进行,将 PDMS 处理后的结构色织物剪成直径为 6 cm 的圆形织物,放入装有 200 mL 去离子水的烧杯中,置于 40 $^{\circ}$ C 恒温振荡水浴仪中振荡 2 h 在 50 $^{\circ}$ C 烘箱中烘干。采用 Datacolor 1050 测色仪测定水洗前后结构色织物的反射率光谱。通过对比结构色织物水洗前后的反射率峰值变化评价耐水洗色牢度^[94]。

结构色织物摩擦采用实验模拟的方法进行,将 PDMS 处理后的结构色织物放在 3000 目的砂纸上,将其上放置 50 g 砝码的白色涤纶织物放在结构色织物表面,水平缓慢拉动白色涤纶织物使其水平移动 5 cm,重复该过程 50 次。采用 Datacolor 1050 测色仪测定摩擦前后结构色织物和黑色涤纶织物的反射率光谱。通过对比结构色织物摩擦前后的反射率峰值变化评价耐摩擦色牢度^[95]。

(8) 硬挺度及透气性测试

按照 GB/T 18318.1-2009《纺织品 织物弯曲性能的测定 第 1 部分:斜面法》,采用全自动织物硬挺度仪对结构色织物经向和纬向硬挺度进行测定。试样测试 3 次,取平均值。

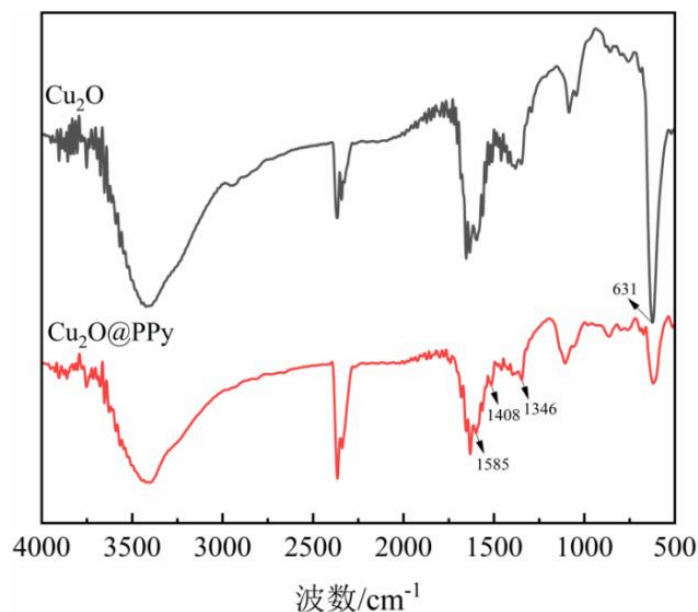
按照 GB/T 5453-1997《纺织品 织物透气性的测定》,采用全自动织物透气性测试仪对结构色织物透气性进行测定。测试压差为 100 Pa;测试面积为 20 cm²;测试 3 次,取平均值。

2.4 结果与讨论

2.4.1 Cu₂O 和 Cu₂O@PPy 微球表征

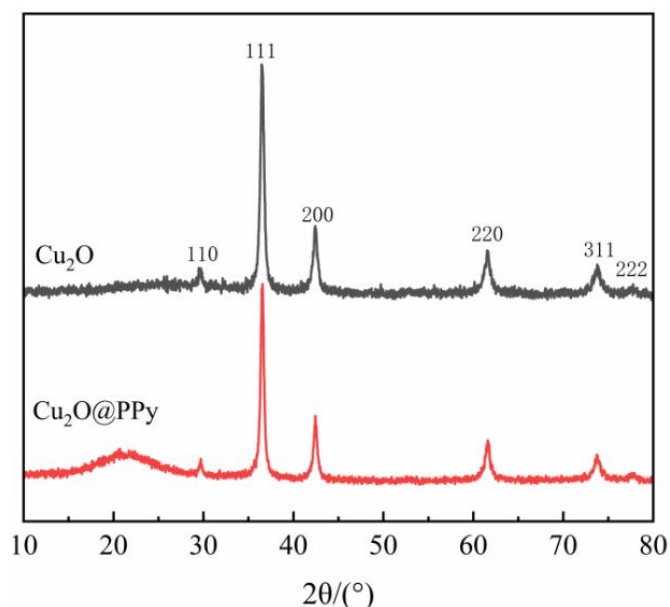
(1) 红外光谱表征

采用红外光谱表征 Cu₂O 和 Cu₂O@PPy 微球的化学结构,结果如图 2-1 所示。从图 2-1 可以看出,两条曲线存在 631 cm⁻¹ 处的特征峰归属于 Cu₂O 中 Cu-O 伸缩振动吸收峰,说明 Cu₂O@PPy 微球中含有 Cu₂O,但 Cu₂O@PPy 曲线 631 cm⁻¹ 处的特征峰明显弱于 Cu₂O 曲线,表明 Cu₂O 表面由于 PPy 的包覆导致吸收峰强度降低。在 Cu₂O@PPy 曲线中,出现了一些新的峰。1585 cm⁻¹ 处的峰归因于吡咯环中的 C=C 键的伸缩振动峰。在 1408 cm⁻¹ 和 1346 cm⁻¹ 处的峰归因于 C-N 的伸缩振动峰。结果表明 Cu₂O@PPy 微球中存在 PPy 和 Cu₂O。

图 2-1 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球的红外光谱Fig.2-1 Infrared spectra of Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ microspheres

(2) XRD 光谱表征

采用 XRD 光谱表征 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球的晶体结构，结果如图 2-2 所示。

图 2-2 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球的 XRD 光谱Fig.2-2 XRD spectra of Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ microspheres

如图 2-2 所示，两条曲线在 $2\theta=29.6^\circ$ 、 36.5° 、 42.4° 、 61.4° 、 73.6° 和 77.4° 处的特征衍射峰对应于(110)、(111)、(200)、(220)、(311)和(222)的晶面，与标准 Cu_2O 数据(卡号 JCPDS05 -0667)相吻合。这表明聚吡咯的表面包覆并未改变 Cu_2O 的晶体结构。制备的 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球相比 Cu_2O 在 2θ 约为 22° 时观察到一个宽峰，表明聚吡咯以非晶态形式存在于 Cu_2O 的表面。

(3) 粒径分析

不同粒径 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球的粒径分布如图 2-3 所示。从图 2-3 可以看出，

Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球的粒径分布峰窄而尖锐, 表明 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球具有良好的单分散性。通过改变 Cu_2O 合成过程中乙酸铜和柠檬酸铜的质量比, 可以得到粒径为 288、306 和 316 nm 的 Cu_2O 微球。不同粒径 Cu_2O 微球、吡咯和过硫酸铵按照不同的质量比合成制备了粒径为 382、414、452、500 和 563 nm 的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球。因此, 选用不同粒径的 Cu_2O 微球, 或调控合成过程中吡咯和过硫酸铵的用量, 可以得到不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球。

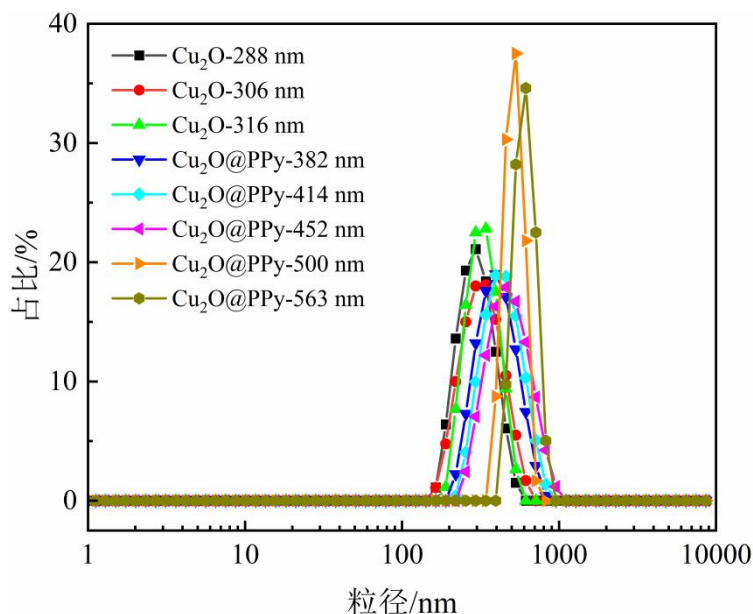


图 2-3 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球的粒径分布

Fig.2-3 Particle size distribution of Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ microspheres

2.4.2 结构色织物的光学性能与微观形态

Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物的数码照片如图 2-4 所示。

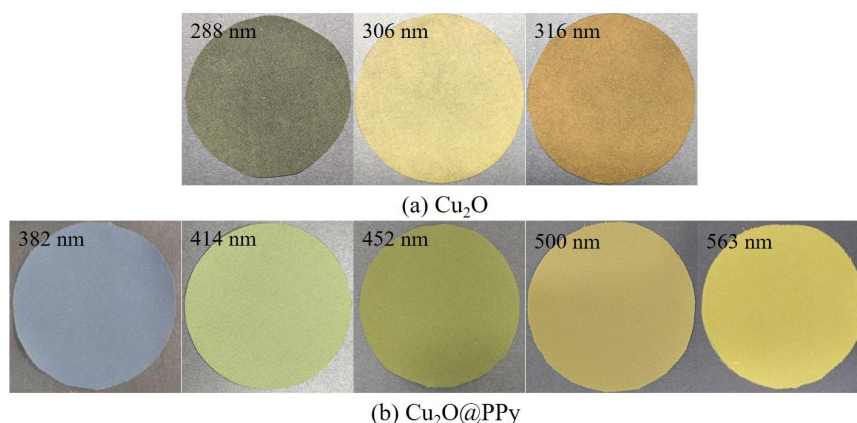


图 2-4 (a) Cu_2O 和 (b) $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物的数码照片

Fig.2-4 (a) Cu_2O and (b) $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ digital photo of structural colored fabric

不同粒径的 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球雾化沉积在涤纶织物上, 织物呈现出不同的颜色。如图 2-4 (a) 所示, 将粒径分别为 288、306 和 316 nm 的 Cu_2O 微球雾化沉积在黑色涤纶织物上, 可得到绿色、黄色和橙黄色 3 种结构色织物。如图 2-4 (b) 所示, 将粒径为 382、414、452、500 和 563 nm 的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球雾化沉积在白色涤纶织物上, 可获得蓝色、绿色、黄绿色、黄色和深黄色 5 种结构色织物。结果表明, Cu_2O 微球包覆

黑色 PPy 后,可吸收非相干散射光,提高结构色的亮度和饱和度,从而在白色涤纶织物上形成鲜艳的结构色。

Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物的反射光谱如图 2-5 所示。从图 2-5 可以看出,不同粒径的 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球的结构色织物反射率峰位置不同。随着 Cu_2O 微球粒径从 288 nm 增加到 316 nm, Cu_2O 结构色织物的最大反射波长从 520 nm 增加到 610 nm。随着 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球粒径从 382 nm 增加到 500 nm, $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物的最大反射波长也从 440 nm 增加到 630 nm。因此,将不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球沉积在涤纶织物上,可以得到不同颜色的结构色织物。

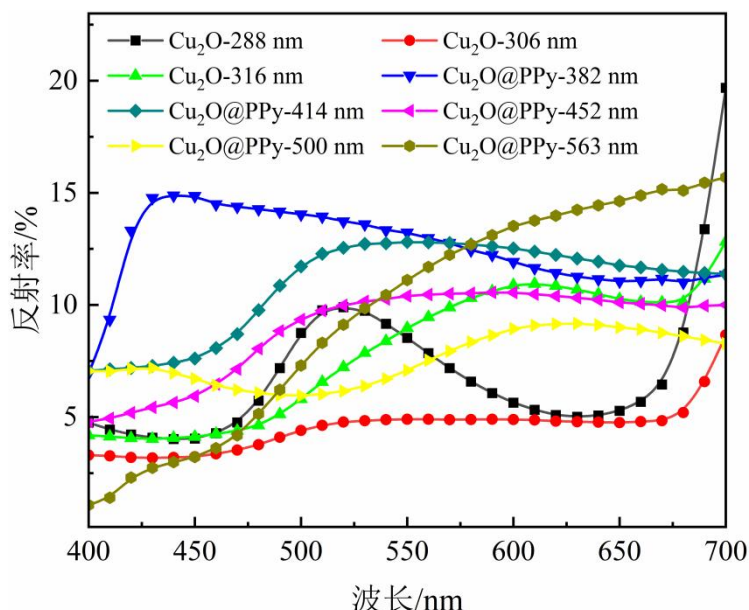


图 2-5 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物的反射光谱

Fig.2-5 Reflectance spectra of Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O} @ \text{PPy}$ structural colored fabrics

绿色 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物在不同视角下的照片如图 2-6 所示。

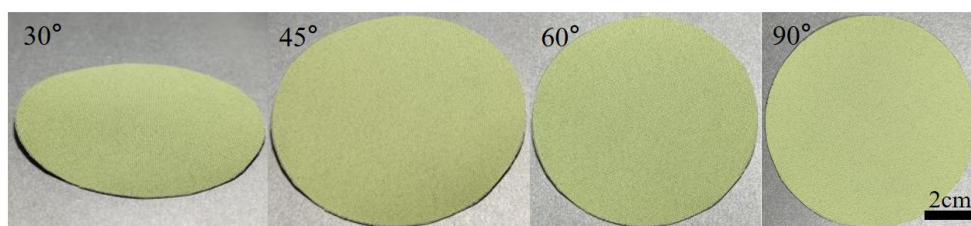


图 2-6 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物在不同视角下的照片

Fig.2-6 Digital photos of $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ structural colored fabrics from different perspectives

从图 2-6 可以看出, $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物在不同视角下显示出相同的颜色, 表明了 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色显色与角度无关, 即呈现的是非虹彩结构色。

Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物的 SEM 照片如图 2-7 所示。从图 2-7 可以看出, Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球几乎覆盖在织物上。 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球的表面比 Cu_2O 微球粗糙, 这可能是由于 PPy 层的包覆。 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球在织物表面呈无序排列, 因此, Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色均呈现单一颜色。

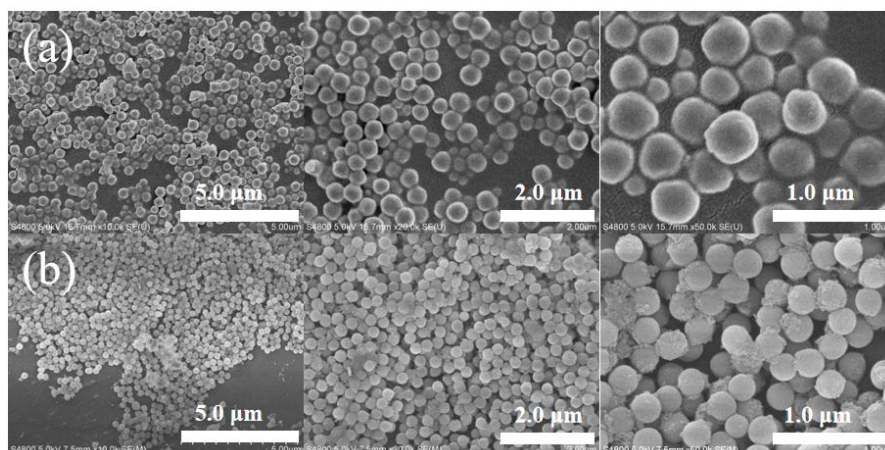


图 2-7 不同放大倍数下 (a) Cu_2O 和 (b) $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物的 SEM 照片
Fig.2-7 SEM images of (a) Cu_2O and (b) $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ structural colored fabrics with different magnifications

2.4.3 结构色织物的疏水性能

黄绿色 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物经 PDMS 处理后的疏水性能测试结果如图 2-8 所示。

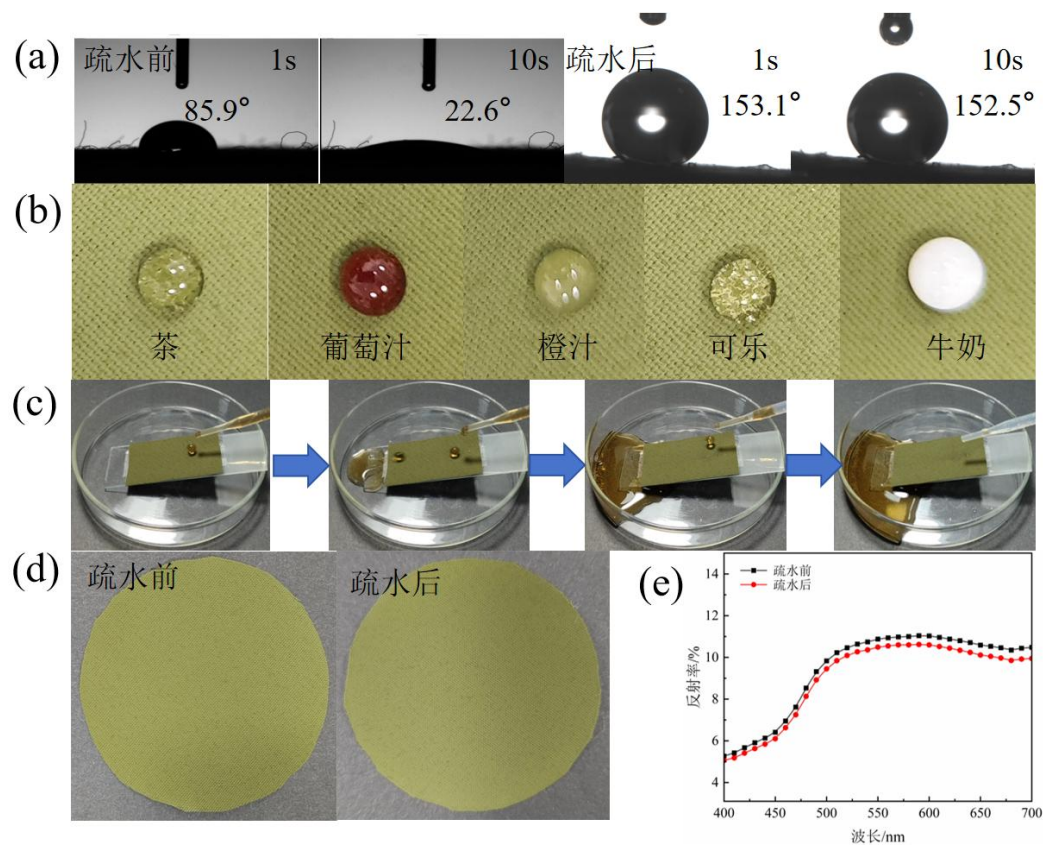


图 2-8 (a) PDMS 处理前后 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物的静态水接触角；(b) PDMS 处理后 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物的静态防油污测试；(c) PDMS 处理后 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物的动态防油污测试；(d) PDMS 处理前后 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物照片；(e) PDMS 处理前后 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物的反射光谱

Fig.2-8 (a) The water contact angles of $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ structural colored fabrics before and after PDMS treatment; (b) Anti-fouling test of $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ structural colored fabric after PDMS treatment; (c) Dynamic anti-staining test of $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ structural colored fabric after PDMS treatment; (d) the digital photos and (e) the reflectance spectra of $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ structural colored fabrics before and after PDMS treatment

根据结构色的呈色机制可知,只要结构色的内部结构不发生改变,结构色可以永不褪色;但当液体滴在结构色织物表面后,液体进入结构中,取代了其中的空隙,使得 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色层的折射率对比度下降,最终导致颜色变黯淡甚至消失,因此,通过在结构色织物表面喷涂 PDMS 溶液进行疏水处理,可避免遇水后结构色消失,拓宽了其应用范围。从图 2-8 (a) 可以看出,未经 PDMS 处理的黄绿色结构色织物的静态水接触角小于 90° 。而黄绿色 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物经 PDMS 处理后的静态水接触角可达 150° 以上,表现出优异的超疏水性能。材料表面要实现超疏水,需同时具备低表面能和微米/纳米级的粗糙结构。 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球分布在纤维上与其构成微米/纳米级的粗糙结构。当 PDMS 溶液喷涂到结构色织物表面后,可降低结构色织物的表面能。少量 PDMS 溶液会渗透到 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球之间的缝隙中,使得 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球的排列更加紧密,可有效防止液体浸润。因此,PDMS 处理后的结构色织物表面具有超疏水性能。

在日常生活中,亲水性好的材料一般表现为较差的防污性,提高材料表面的超疏水性可赋予其自清洁的功能。不同液体滴落到 PDMS 处理后的黄绿色结构色织物表面的照片如图 2-8 (b) 所示,生活中常见的茶、葡萄汁、橙汁、可乐和牛奶等液体滴在 PDMS 处理后的结构色织物表面可呈现圆球状。10 mL 可乐在呈 30° 放置的结构色织物上的滴落滚动过程如图 2-8 (c) 所示。可以看出,可乐滴落在黄绿色结构色织物表面可形成圆球状液滴滚落,且结构色织物颜色没有明显变化,表明 PDMS 处理后结构色织物对常见的液体具有优异的超疏水性和自清洁性。

PDMS 处理后的黄绿色结构色织物照片如图 2-8 (d) 所示。可以看出,PDMS 处理后的结构色织物颜色并未受到明显影响。PDMS 处理后的黄绿色结构色织物反射率曲线如图 2-8 (e) 所示。可以看出,结构色的反射率峰位置没有发生变化,说明 PDMS 处理不会改变结构色的颜色。PDMS 处理后结构色织物反射率峰值与处理前的相比变化小于 0.42%,表明 PDMS 处理不会对结构色织物的颜色产生明显影响。

2.4.4 结构色织物的色牢度

通过测定耐水洗色牢度和耐摩擦色牢度来表征 PDMS 处理后的结构色织物色牢度,结果如图 2-9 所示。由图 2-9 (a) 可看出,水洗前后结构色织物颜色未发生明显变化。水洗前后结构色织物的反射率曲线几乎一致,水洗后的结构色织物反射率峰值较水洗前降低仅为 0.24%。结果表明,结构色织物具有良好的耐水洗色牢度。从图 2-9 (b) 可看出,摩擦前后的结构色织物颜色没有明显变化。结构色织物经白色涤纶织物摩擦后,其反射率峰值降低仅为 0.29%。因此,结构色织物具有良好的耐摩擦色牢度。这是由于 PA 黏合剂对结构色微球具有黏结作用, SiO_2 结构色薄层可被 PA 黏合剂固定在织物表面,从而提高了结构色织物的结构稳定性和色牢度。

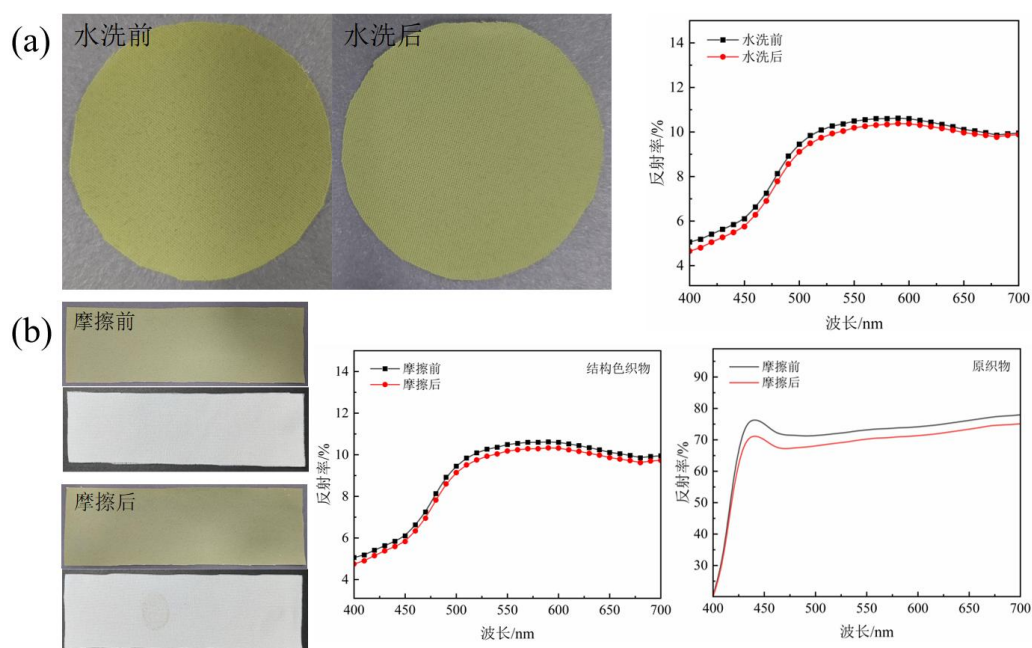


图 2-9 (a) $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的耐水洗色牢度测试；(b) $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的耐摩擦色牢度测试

Fig.2-9 (a) Washing and (b) abrasion colorfastness of $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ structural colored fabrics

2.4.5 结构色织物的柔软性与透气性

通过测定结构色织物的柔软性和透气性来表征其服用性能，结果如表 2-3 所示。

表 2-3 结构色织物的硬挺度与透气性

Table. 2-3 Stiffness and air permeability of structural colored fabrics

试样	硬挺度（经向）		硬挺度（纬向）		透气率/ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
	弯曲长度/cm	抗弯刚度/ ($\text{mN}\cdot\text{cm}$)	弯曲长度/cm	抗弯刚度/ ($\text{mN}\cdot\text{cm}$)	
原涤纶	3.79	1.86	4.29	2.09	423.453
结构色织物	4.69	2.11	4.98	2.32	348.024

由表 2-3 可以看出，经 PDMS 处理后的结构色织物，其弯曲长度和抗弯刚度均略有增加，说明结构色织物经 PDMS 处理后硬挺度略有增加，柔软性能略有所降低。结构色织物与原织物相比，其透气性也有一定降低。这主要是由于 PA 黏合剂和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球在纤维空隙的填充，且 PDMS 喷涂后使 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球排列更加紧密，从而导致结构色织物柔软性和透气性略微降低。但相比于原织物，结构色织物的服用性能没有受到明显的影响。

2.5 本章小结

本章以不同粒径 Cu_2O 微球、吡咯和过硫酸铵按照不同的质量比合成得到了不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 杂化微球。将 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 杂化微球通过雾化沉积法在经 PA 黏合剂预处理的白色涤纶织物上构建结构色，并通过喷涂 PDMS 制备了具有超疏水和防沾污功能的结构色织物。具体结果如下：

(1) 成功制备了 382、414、452、500 和 563 nm 不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 杂化结构色微球，通过雾化沉积在白色涤纶织物上形成蓝色、绿色、黄绿色、黄色和深黄色 5 种

不同颜色的结构色。由于 PPy 对 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球的包覆, $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球的表面比 SiO_2 微球粗糙, 同时 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 微球在织物表面呈无序排列。 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色织物在不同视角下显示出相同的颜色, 表明 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PPy}$ 结构色显色与角度无关, 即呈现的是非虹彩结构色。

(2) 经 PDMS 处理后的结构色织物静态水接触角可达到 150° 以上, 表现出优异的超疏水性能; 生活中常见的茶、葡萄汁、橙汁、可乐和牛奶等液滴可在 PDMS 处理后的结构色织物表面呈现圆球状, 并能自由滚动, 表明其具有优异的超疏水和自清洁性能。且 PDMS 处理后结构色织物反射率峰值与处理前的相比变化小于 0.42%, 表明 PDMS 处理不会对结构色织物的颜色产生明显影响。

(3) 经水洗后结构色织物颜色变化不大, 且其反射率峰值降低仅为 0.24%; 经摩擦后结构色织物颜色没有明显变化, 且其反射率峰值降低仅为 0.29%, 表明借助 PA 黏合剂可赋予结构色织物良好的耐水洗和耐摩擦色牢度。结构色织物相比原织物, 结构色织物的柔软性和透气性略有下降, 其物理性能不会受到明显的影响。

第3章 SiO₂@PPy 杂化结构色微球的制备及应用

3.1 引言

近年来, 研究人员根据不同的结构色产生机理, 如薄膜干涉、光子晶体衍射和 Mie 散射等, 使用不同的材料在纺织品上制备结构色^[96-98]。其中, 由于胶体纳米微球在纺织品基底上自组装形成光子晶体是较为简单、方便的方法, 因此光子晶体结构色得到了广泛的研究^[99-100]。光子晶体是具有周期性结构排列的材料, 由于光子带隙的存在, 可以产生明亮的结构色^[101-102]。由于光子晶体的高度有序的各向异性结构, 光子晶体可以产生角度依赖的虹彩结构色, 在不同的角度下呈现不同的颜色。这种虹彩效应限制了光子晶体作为结构色在纺织品领域的实际应用, 因为纺织品中使用的颜料和染料一般需要在不同角度下呈现均匀的颜色^[103]。因此具有短程有序而长程无序的非晶光子晶体, 由于其各向同性的非虹彩结构色而在纺织领域引起了极大的关注^[104-105]。

然而, 非晶光子晶体结构色由于不相干散射而相对暗淡, 不能直接在白色织物上形成鲜艳的结构色^[106]。为了减少散射光对结构色的影响, 一些研究人员在黑色织物上制备结构色, 经过胶体微球的散射光可以被黑色织物吸收从而产生明亮结构色^[107]。然而该方法受到织物颜色的限制而不能被广泛应用。另一些则是在非晶光子晶体结构色中添加黑色材料, 如乌贼墨^[108]和聚多巴胺^[109-110]等来抑制白色物质产生的散射光。PPy 作为一种黑色导电高分子材料^[111], 可以吸收可见光, 已被研究作为保护涂层或防腐添加剂的有机涂层^[112-113]。

本章采用改进的 Stöber 法合成制备不同粒径的 SiO₂ 微球, 并在不同粒径的 SiO₂ 微球表面原位聚合生成 PPy, 制备 SiO₂@PPy 杂化结构色微球, 采用雾化沉积法在经 PA 黏合剂预处理的白色涤纶织物上构建结构色, 然后将 PDMS 疏水整理剂采用喷涂法处理结构色织物。探究 SiO₂@PPy 杂化微球对结构色织物颜色的影响, 研究 PA 黏合剂及 PDMS 处理后的杂化微球结构色织物对结构色性能的影响。

3.2 实验材料和仪器

3.2.1 实验材料

本章使用的主要实验材料由表 3-1 所示。

表 3-1 实验材料
Table 3-1 Experimental material

实验材料	规格	来源
无水乙醇	99.7%	上海泰坦科技股份有限公司
氨水	25-28%	上海泰坦科技股份有限公司
硅酸四乙酯	98%	上海阿拉丁生化科技有限公司
吡咯	试剂级	上海阿拉丁生化科技有限公司

续表 3-1

实验材料	规格	来源
过硫酸铵	98.0%	上海阿拉丁生化科技有限公司
聚丙烯酸酯 F50 (PA)	商用	东莞市太洋纺织用品有限公司
PDMS 预聚体 Sylgard 184A	商用	美国道康宁有限公司
PDMS 固化剂 Sylgard 184B	商用	美国道康宁有限公司
黑色涤纶织物	72 g/m ²	苏州东艾纺织有限公司
白色涤纶织物	105 g/m ²	苏州东艾纺织有限公司

3.2.2 实验仪器

本章使用的主要实验仪器参照表 2-2 所示。

3.3 实验方法

3.3.1 SiO₂ 微球的合成

采用改进的 Stöber 法合成制备不同粒径的 SiO₂ 微球^[114]。将 16 mL 氨水和 6 mL 去离子水以及一定量的乙醇加入 250 mL 密封烧杯中，在磁力搅拌器中以 500 r/min 的速率搅拌，水浴加热至 60 °C 时，加入 12 mL 的硅酸四乙酯。将反应溶液在水浴加热的条件下反应 2 h，反应结束后冷却搅拌 20 min，将得到的白色乳液经 10 000 r/min 离心 30 min，再用去离子水离心洗涤，最后 50 °C 烘干，即可得到 SiO₂ 微球。固定其他反应条件，通过改变溶剂乙醇的用量来调节 SiO₂ 微球的粒径大小，乙醇的用量控制在 66~108 g 之间。

3.3.2 SiO₂@PPy 杂化微球的合成

将 1.5g SiO₂ 粉末和 60 mL 去离子水加入 100 mL 烧杯中，在磁力搅拌器中以 500 r/min 的速率搅拌均匀，再加入 0.1 g 吡咯单体，室温下搅拌 30 min，然后将 0.34 g 过硫酸铵加入到混合物中并在室温下搅拌 24 h。将反应结束的溶液经 10 000 r/min 离心 30 min，去离子水/乙醇（1:1）洗涤数次，直到滤液无色，最后在 50 °C 下真空干燥 12 h，即可得到 SiO₂@PPy 微球。

3.3.3 SiO₂ 及 SiO₂@PPy 结构色织物的制备

将 SiO₂ 微球以 1:15 的质量比加入到无水乙醇中，再超声分散 10 min，然后采用磁力搅拌分散 12 h 得到均匀的 SiO₂ 微球分散液。并参照 2.3.3 进行制备 PA 及 SiO₂@PPy 分散液。

将涤纶织物洗涤并干燥，并在涤纶织物表面喷涂适量的 PA 溶液，然后在 100 °C 下干燥 1 min。通过雾化器将 SiO₂ 和 SiO₂@PPy 微球分散液分别雾化沉积在黑色和白色涤纶织物上，并将雾化沉积后的涤纶织物在 100 °C 烘箱中干燥 10 min，以获得结构色织物。

3.3.4 结构色织物的疏水处理

将 PDMS 预聚体 Sylgard 184A 和固化剂 Sylgard 184B 按照质量比 10:1 加入到正己烷中，配成质量分数为 5% 的 PDMS 溶液。采用喷涂法将适量的 PDMS 溶液处理到结构

色织物表面，然后在烘箱 100 °C 烘 20 min，完成结构色织物疏水处理。具体流程见图 3-1。

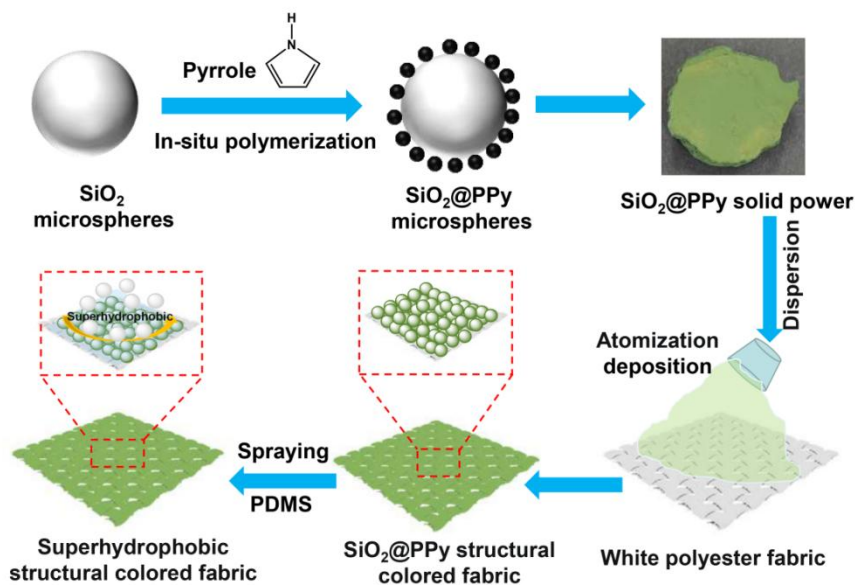


图 3-1 合成 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球并制备具有超疏水性的结构色织物示意图

Fig.3-1 Schematic illustration of synthesizing $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ composite microspheres and preparing structural colored fabrics with superhydrophobicity

3.3.5 测试与表征

参照 2.3.5 测试与表征。

3.4 结果与讨论

3.4.1 SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球表征

(1) 红外光谱表征

采用红外光谱表征 SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球的化学结构，结果如图 3-2 所示。

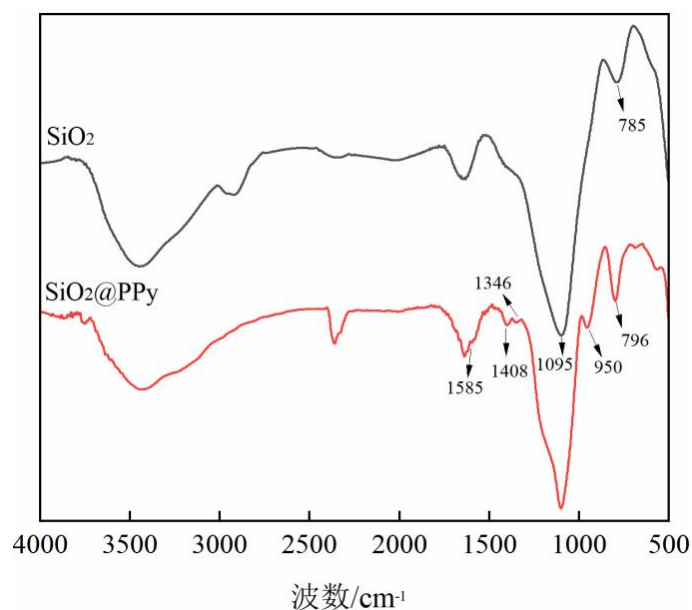


图 3-2 SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球的红外光谱

Fig.3-2 Infrared spectra of SiO_2 and $\text{SiO}_2 @ \text{PPy}$ microspheres

如图 3-2 所示, 在 SiO_2 曲线中, 在 1095 cm^{-1} 和 785 cm^{-1} 处存在属于 Si-O-Si 的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰。在 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 曲线中, 出现了一些新的峰。 1585 cm^{-1} 处的峰归因于吡咯环中的 C=C 键的伸缩振动峰。在 1408 cm^{-1} 和 1346 cm^{-1} 处的峰归因于 C-N 的伸缩振动峰^[115]。 950 cm^{-1} 处的峰被指定为 Si-OH 的对称伸缩振动峰^[116]。在 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 光谱中, SiO_2 的对称伸缩振动峰略微向更高的波数 (796 cm^{-1}) 移动, 这可能是由于 SiO_2 和 PPy 通过在 PPy 上的 N-H 和 SiO_2 上的氧原子之间形成 H 键而相互作用^[117]。这些结果表明产物中存在 PPy 和 SiO_2 。

(2) XRD 光谱表征

采用 XRD 光谱表征 SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球的晶体结构, 结果如图 3-3 所示。

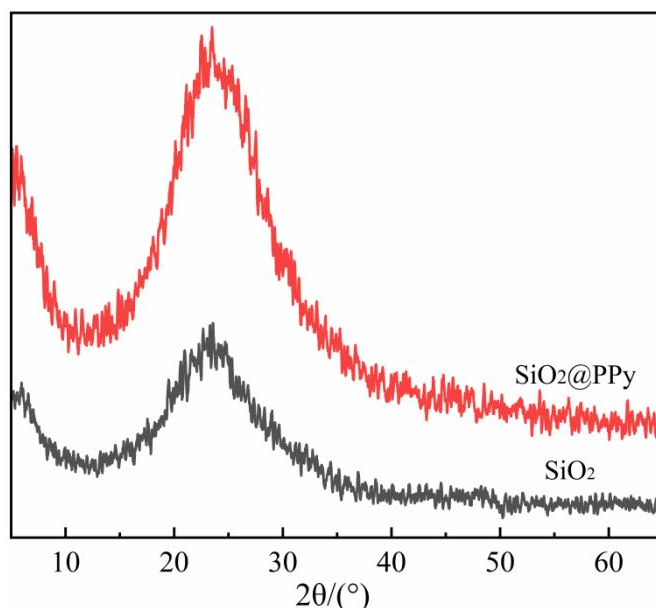


图 3-3 SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球的 XRD 光谱

Fig.3-3 XRD spectra of SiO_2 and $\text{SiO}_2 @ \text{PPy}$ microspheres

如图 3-3 所示, SiO_2 光谱中在 15° 和 39° 之间有一个宽峰, 表明存在无定形 SiO_2 微球^[118]。 SiO_2/PPy 复合材料的光谱没有明显的峰位移, 说明包覆 PPy 后 SiO_2 的晶体结构没有受到影响。 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球的宽峰略微变窄至 $16^\circ\sim 38^\circ$, 说明在 SiO_2 微球上包覆 PPy 后, 微球的粒径没有明显变化。

(3) 粒径分析

不同粒径 SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球的粒径分布图及粉末照片如图 3-4 所示。从图 3-4 (a) 和 (b) 可以看出, SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球的粒径分布峰窄而尖锐, 表明 SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球具有良好的单分散性。采用改进的 Stöber 法, 通过调节乙醇的用量, 合成了粒径分别为 209、242、251、269 和 302 nm 的 SiO_2 微球。采用原位聚合法在 SiO_2 微球表面包覆黑色 PPy, 制备了粒径为 221、253、265、287 和 317 nm 的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球。因此, 仅通过调控合成过程中无水乙醇的用量, 就可以得到不同粒径的 SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球。如图 3-4 (c) 所示, SiO_2 微球粉末为白色, 不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球粉末呈现不同的颜色。 SiO_2 微球粉末呈白色是由于其非晶结构的强光非相干散射所致。然而, 黑色的聚吡咯会吸收非相干散射光, 使 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球可以形成不同的颜色。

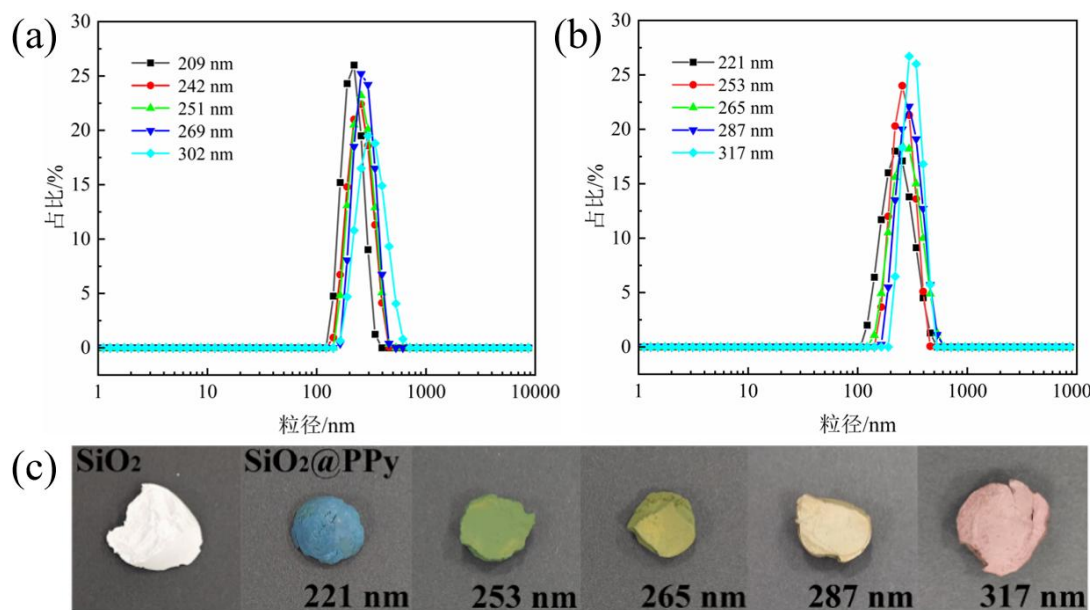


图 3-4 (a) SiO₂ 和 (b) SiO₂@PPy 微球的粒径分布图; (c) SiO₂ 和 SiO₂@PPy 微球粉末的数码照片

Fig.3-4 (a) SiO₂ and (b) SiO₂@PPy particle size distribution diagram of microspheres; (c) SiO₂ and SiO₂@PPy digital photo of microsphere powder

3.4.2 结构色织物的光学性能与微观形态

SiO₂ 及 SiO₂@PPy 结构色织物的数码照片和反射光谱如图 3-5 所示。

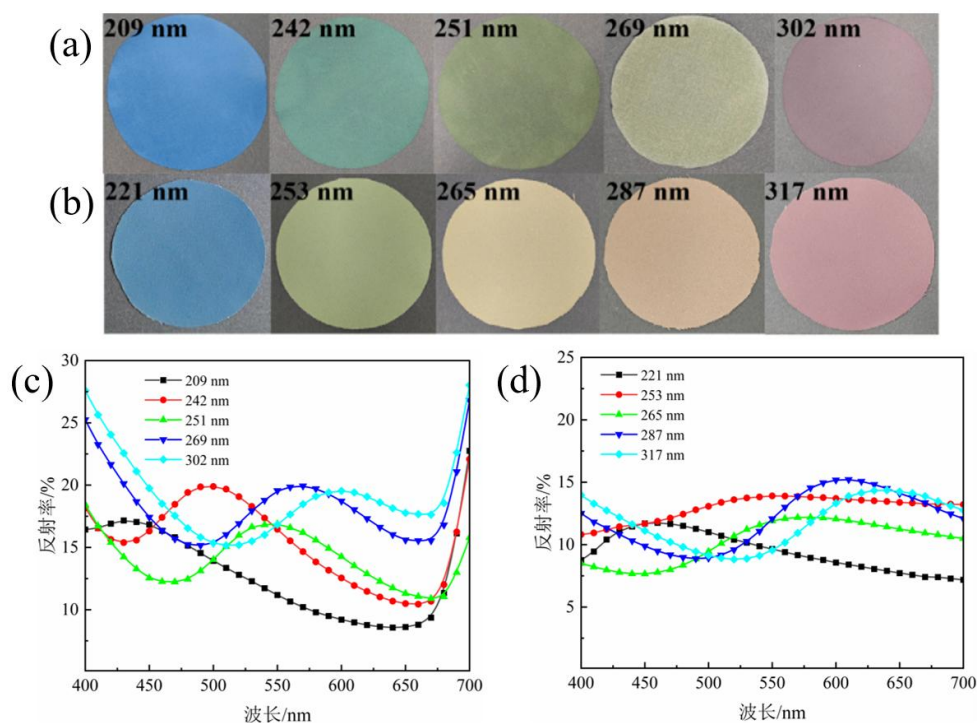


图 3-5 (a) SiO₂ 和 (b) SiO₂@PPy 结构色织物的数码照片; (c) SiO₂ 和 (d) SiO₂@PPy 结构色织物的反射光谱

Fig. 3-5 (a) SiO₂ and (b) SiO₂@PPy digital photos of structural color fabrics; (c) SiO₂ and (d) SiO₂@PPy reflection spectra of structural color fabrics

从图 3-5 (a) 可以看出, 将粒径分别为 209、242、251、269 和 302 nm 的 SiO₂ 微

球组装在黑色涤纶织物上,可得到蓝色、绿色、黄绿色、黄色和粉红色五种结构色织物。如图 3-5 (b) 所示,将粒径为 221、253、265、287 和 317 nm 的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球组装在白色涤纶织物上,可获得蓝色、绿色、黄色、棕黄色和粉色五种结构色织物。结果表明, SiO_2 微球包覆黑色 PPy 后,可吸收非相干散射光,提高结构色的亮度和饱和度,从而在白色涤纶织物上形成鲜艳的结构色。

如图 3-5 (c) 和 (d) 所示,不同粒径的 SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球的结构色织物具有不同的反射光谱。随着 SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球粒径的增大,织物的颜色发生明显的红移。微球粒径与结构色最大反射峰波长的关系可用布拉格衍射方程^[119]解释:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{公式3-1})$$

其中, d 为晶面间距, θ 为入射光与相应晶面的夹角, n 为衍射级数, λ 为入射光的波长。根据布拉格定律, SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球粒径的不同导致晶格间距的变化,从而导致颜色波长的变化。因此,随着 SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球粒径的增大,结构色的波长增加,结构色发生红移。随着 SiO_2 微球粒径从 209 nm 增加到 302 nm, SiO_2 结构色织物的最大反射波长从 430 nm 增加到 600 nm。随着 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球粒径从 221 nm 增加到 317 nm, $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的最大反射波长也从 460 nm 增加到 640 nm。因此,将不同粒径的结构色微球雾化沉积在涤纶织物上,可以得到不同颜色的织物。

绿色 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物在不同视角下的数码照片如图 3-6 所示。

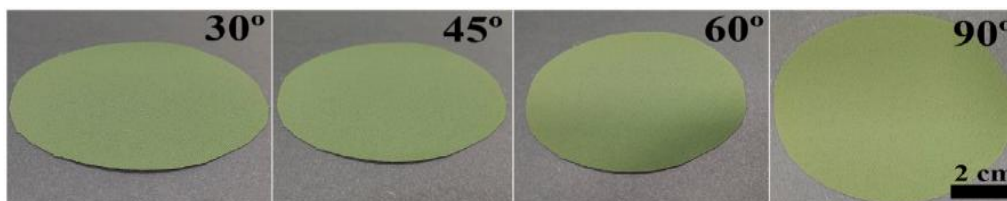


图 3-6 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物在不同视角下的数码照片

Fig.3-6 Digital photos of $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ structural colored fabrics from different perspectives

如图 3-6 所示, $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物在不同视角下显示出相同的颜色,证明了 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色显色与角度无关,即呈现的是非虹彩效应结构色。

SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球结构色织物的 SEM 图像如图 3-7 所示。从图 3-7 (a) 和 (b) 可以看出, SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球完全覆盖在织物上。 SiO_2 微球为球形,大小均匀。 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球的表面比 SiO_2 微球粗糙,这可能是由于 PPy 层的包覆。 SiO_2 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球可以自组装成短程有序和长程无序的非晶光子晶体。 SiO_2 或 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球分散液雾化形成均匀的液滴并沉积在织物表面时,由于溶剂快速挥发,液滴中的微球迅速自组装成微小晶体,但微小晶体之间因剩余的溶剂量不足以进一步完成整体的规整性自组装,因此形成的微球结晶是不规则和不完整的,导致得到的是短程有序、长程无序的非晶光子晶体^[120]。

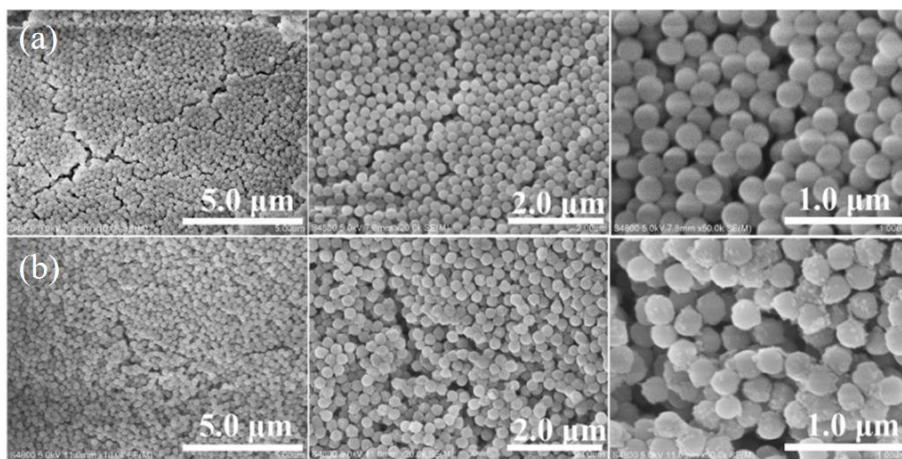


图 3-7 不同放大倍数下 (a) SiO_2 和 (b) $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的 SEM 照片

Fig.3-7 SEM images of (a) SiO_2 and (b) $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ structural colored fabrics with different magnifications

3.4.3 结构色织物的疏水性能

绿色 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物经 PDMS 处理后的疏水性能测试结果如图 3-8 所示。

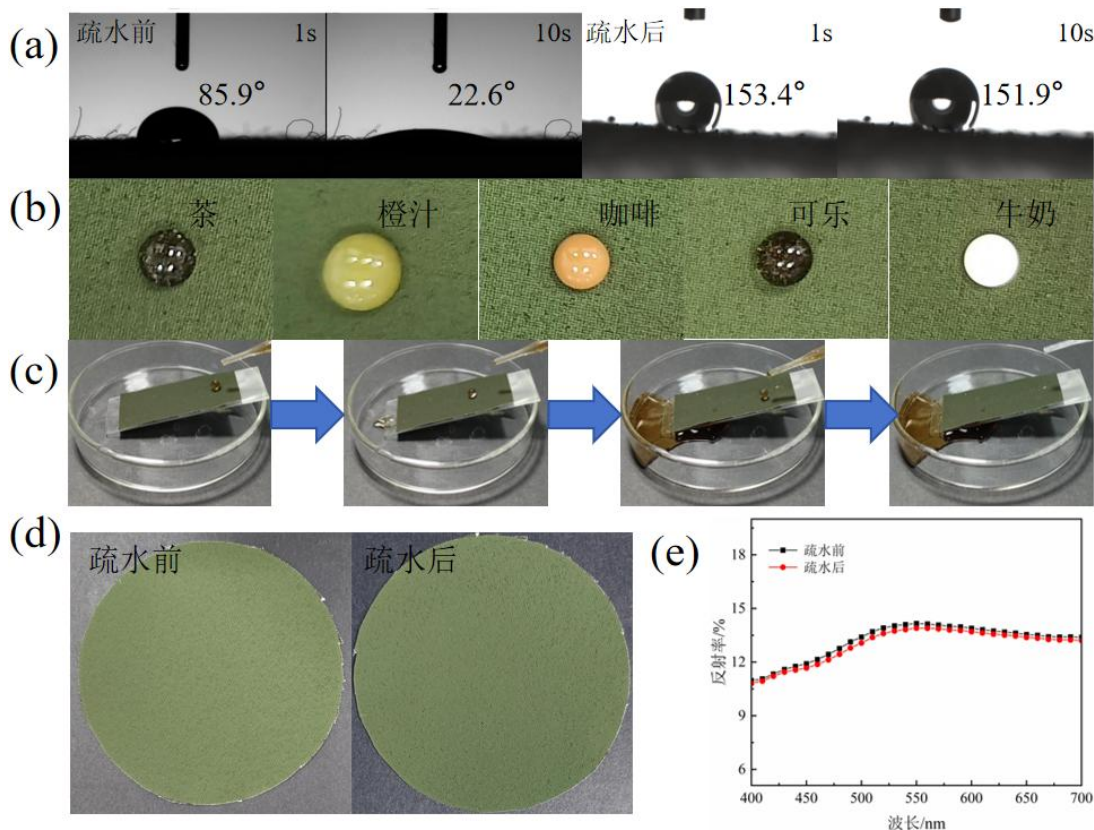


图 3-8 (a) PDMS 处理前后 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的静态水接触角; (b) PDMS 处理后 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的静态防沾污测试; (c) PDMS 处理后 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的动态防沾污测试; (d) PDMS 处理前后 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物数码照片; (e) PDMS 处理前后 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的反射光谱

Fig.3-8 (a) The water contact angles of $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ structural colored fabrics before and after PDMS treatment; (b) Anti-fouling test of $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ structural colored fabric after PDMS treatment; (c) Dynamic anti-staining test of $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ structural colored fabric after PDMS treatment; (d) the digital photos and (e) the reflectance spectra of $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ structural colored fabrics before and after PDMS treatment

如图 3-8(a)所示, 未经 PDMS 处理的结构色织物的水接触角小于 90° 。而 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$

结构色织物经 PDMS 处理后的静态水接触角可达 150° 以上, 表现出优异的超疏水性。其原因可能是由于 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球在织物表面形成的粗糙表面和 PDMS 赋予的低表面能共同使结构色织物具有超疏水性。如图 3-8 (b) 和 (c) 所示, 不同的液体如牛奶、咖啡、茶、橙子汁和可乐, 当它们滴在结构色织物上时, 可以形成球形液滴并可以自由滚动, 类似于荷叶效果。因此, 结构色织物具有防沾污和自清洁功能。如图 3-8 (d) 所示, 经 PDMS 处理后的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物颜色与之前几乎相同, 表明 PDMS 处理不会影响结构色织物颜色。从图 3-8 (e) 中可以看出, 除了 PDMS 处理后的结构色织物的反射率峰值降低 0.26% 之外, PDMS 处理前后的结构色织物的反射率几乎相同。结果表明, PDMS 疏水处理不会对 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的颜色产生明显影响。

3.4.4 结构色织物的色牢度

绿色 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物耐水洗及耐摩擦色牢度测试结果如图 3-9 所示。

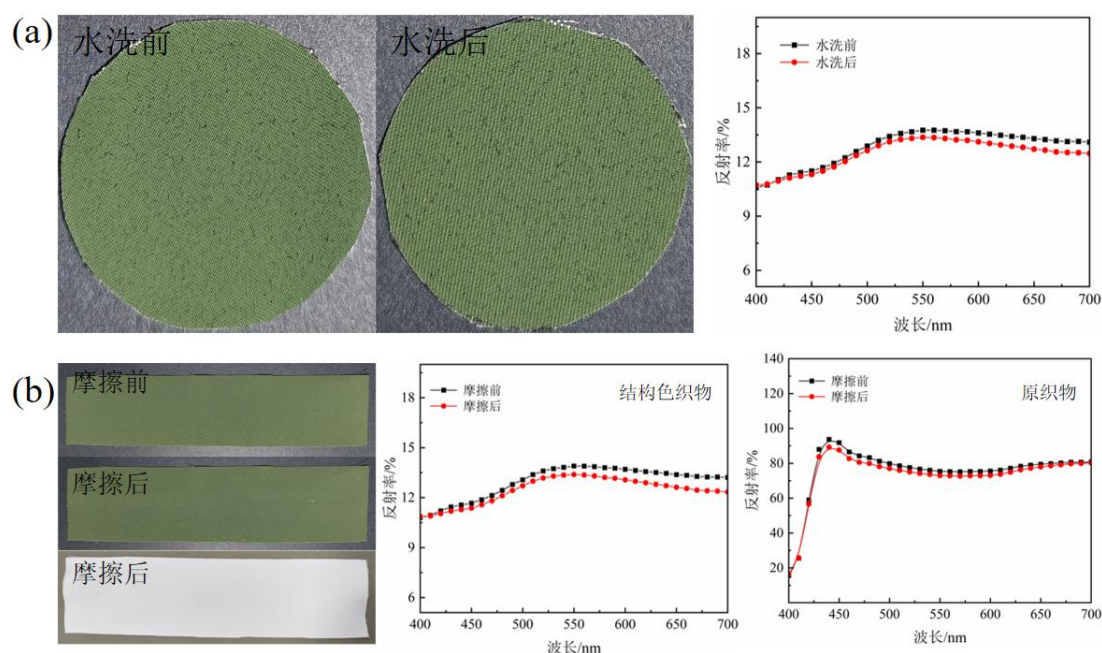


图 3-9 (a) $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的耐水洗色牢度测试; (b) $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的耐摩擦色牢度测试

Fig.3-9 (a) Washing and (b) abrasion colorfastness of $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ structural colored fabrics

结构色织物的色牢度对于实际应用是非常重要的, 因此将 PA 黏合剂引入结构色织物以研究其耐水洗和耐摩擦色牢度。如图 3-9 (a) 所示, $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物水洗后的颜色与洗涤前的颜色相似。结构色织物水洗前后的反射率曲线几乎相同, 水洗后的结构色织物反射率峰值仅比水洗前下降 0.39%。结果表明, $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物具有良好的耐水洗色牢度。结构色织物的摩擦会破坏光子晶体的微/纳米结构, 从而影响结构色的亮度和饱和度, 导致反射率峰值降低。如图 3-9 (b) 所示, $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物摩擦后的颜色与摩擦前的颜色几乎相同, 白色涤纶织物几乎不沾其他颜色。 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物和白色涤纶织物摩擦后的反射光谱与摩擦前基本相同。 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物在摩擦后的峰值反射率仅比摩擦前降低 0.51%, 表明 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的反射率受摩擦的影响较小, 结果证明了 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物具有良好的耐摩擦色牢度。PA 黏

合剂的引入是结构色织物具有良好色牢度的原因。PA 不仅可以进入微球之间差距，增强微球之间的结合力，而且可以在微球与织物之间形成强的结合，提高结构色涂层与织物之间的附着力。因此，使用 PA 黏合剂，结构色织物可以获得优异的色牢度。

3.4.5 结构色织物的柔软性与透气性

对原织物和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的柔软性和透气性等物理性能进行测定，结果如表 3-2 所示。

表 3-2 结构色织物硬挺度及透气性

Table.3-2 Stiffness and air permeability of structural colored fabrics

试样	硬挺度（经向）		硬挺度（纬向）		透气率/ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
	弯曲长度/cm	抗弯刚度/ ($\text{mN}\cdot\text{cm}$)	弯曲长度/cm	抗弯刚度/ ($\text{mN}\cdot\text{cm}$)	
原涤纶	4.10	1.99	4.51	2.44	399.777
结构色织物	5.08	2.38	5.33	2.54	321.794

由表 3-2 可知，结构色织物在经纬向的弯曲长度和抗弯刚度均比原织物有所增加，但增加并不明显。弯曲长度和弯曲刚度越大，织物的刚度越高，柔软度越低。结构色织物的透气性由原织物的 399.78 mm/s 下降到 321.79 mm/s ，下降幅度小于 20%。因此， $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色和 PDMS 超疏水处理对织物的柔软性和透气性不会产生明显的影响。

3.5 本章小结

本章采用改进的 Stöber 法，通过控制反应过程中无水乙醇用量，合成了不同粒径的 SiO_2 微球。并在不同粒径的 SiO_2 微球表面原位聚合生成 PPy，成功制备了不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化结构色微球，然后采用雾化沉积法在经 PA 黏合剂预处理的白色涤纶织物上成功构建结构色，且经过 PDMS 处理后的结构色织物具有超疏水和防沾污效果。具体结果如下：

(1) 成功制备出了 221、253、265、287 和 317 nm 不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化结构色微球，通过雾化沉积在白色涤纶织物上形成了蓝色、绿色、黄色、棕黄色和粉红色 5 种不同颜色的结构色。且随着 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球粒径的增大，结构色发生红移。由于 PPy 对 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球的包覆， $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球的表面比 SiO_2 微球粗糙，同时呈现无定形非晶结构。 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物在不同视角下显示出相同的颜色，表明 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色显色与角度无关，即呈现的是非虹彩结构色。

(2) 经 PDMS 处理后的结构色织物静态水接触角大于 150° ，表现出优异的超疏水性能，可有效解决结构色纺织品因液体润湿导致结构色失色的问题。生活中常见的茶、橙汁、咖啡、可乐和牛奶等液滴可在 PDMS 处理后的结构色织物表面呈现圆球状，并能自由滚动，表明其具有优异的超疏水和防沾污性能。且 PDMS 处理后结构色织物反射率峰值与处理前的相比变化小于 0.26%，表明 PDMS 处理不会对结构色织物的颜色产生明显影响。

(3) 经水洗后结构色织物颜色变化不大，且其反射率峰值降低仅为 0.39%；经摩擦后结构色织物颜色没有明显变化，且其反射率峰值降低仅为 0.51%，表明借助 PA 黏

合剂可赋予结构色织物良好的耐水洗和耐摩擦色牢度。结构色织物相比原织物，其柔软性和透气性略有下降，表明其服用性能不会受到明显的影响。

第 4 章 含荧光杂化结构色微球的制备及应用

4.1 引言

假冒伪劣产品在市面上的泛滥对消费者权益、行业生态及社会经济产生了严重的负面影响。因此，开发一种绿色、安全、有效的纺织品防伪技术逐渐成为纺织领域的研究热点。目前防伪大多通过光致变色、热致变色和湿敏等防伪技术来实现的，其存在着防伪过程复杂、昂贵、美观度不足等问题，已经无法进一步满足现代纺织品防伪的需求。

碳量子点（CQDs）是一种新型荧光纳米材料，尺寸通常在 10 nm 以下，具有优异的光致发光性、良好的生物相容性、低毒性和易于表面功能化等特点，从而在传感检测、信息加密和防伪等领域起到了重要作用。因此同时使用碳量子点和结构色杂化微球在织物上构建防伪标签，可以在保证加密防伪信息具有高隐蔽性的同时，利用结构色杂化微球在织物上形成多种颜色的高饱和度的结构色。此外，杂化结构色微球和碳量子点复合得到的杂化材料可利用结构色和荧光信号的协同变化，拓展其在可视化传光学防伪领域的应用。

本章以柠檬酸为碳源、乙二胺为氮源，与不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化微球进行一步水热法合成，制备含荧光的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化结构色微球，并采用雾化沉积法在 PA 黏合剂预处理的白色棉织物上构建结构色，然后将 PDMS 疏水整理剂采用喷涂法处理结构色织物。探究含荧光的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化微球对结构色织物颜色及荧光性能的影响。研究经 PA 黏合剂及 PDMS 处理后的杂化微球结构色织物对结构色性能的影响。研究基于 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 、 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化微球和 SiO_2 微球，采用多层交替雾化沉积和疏水处理工艺，制备具有紫外光单重响应和溶剂/紫外光双重响应的结构色织物，初步探究其在防伪领域的应用。

4.2 实验材料和仪器

4.2.1 实验材料

本章使用的主要实验材料由表 4-1 所示。

表 4-1 实验材料

Table 4-1 Experimental material

实验材料	规格	来源
无水乙醇	99.7%	上海泰坦科技股份有限公司
氨水	25-28%	上海泰坦科技股份有限公司
硅酸四乙酯	98%	上海阿拉丁生化科技有限公司
吡咯	试剂级	上海阿拉丁生化科技有限公司
过硫酸铵	98.0%	上海阿拉丁生化科技有限公司
柠檬酸	试剂级	上海阿拉丁生化科技有限公司

续表 4-1

实验材料	规格	来源
乙二胺	试剂级	上海阿拉丁生化科技有限公司
聚丙烯酸酯 F50 (PA)	商用	东莞市太洋纺织用品有限公司
PDMS 预聚体 Sylgard 184A	商用	美国道康宁有限公司
PDMS 固化剂 Sylgard 184B	商用	美国道康宁有限公司
白色棉织物	110 g/m ²	苏州东艾纺织有限公司

4.2.2 实验仪器

本章使用的主要实验仪器由表 4-2 所示。

表 4-2 实验仪器

Table 4-2 Experimental instrument

实验仪器	型号	生产厂家
数显控温磁力搅拌器	HJ-6A	常州国宇仪器制造有限公司
冷冻干燥机	LGJ-12	北京松源华兴科技发展有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9010	上海一恒科学仪器有限公司
喷枪	HD-130	杭州模匠动漫科技有限公司
压缩空气式雾化器	WH-2000	江苏鱼跃医疗设备股份有限公司
纳米粒度分析仪	Zetasizer NanoS90	英国马尔文仪器有限公司
测色配色仪	1050	美国 Datacolor 公司
X-射线衍射仪	D8 FOCUS	德国布鲁克
场发射扫描电镜	S-4800	日本日立公司
光学接触角测试仪	C-60	上海梭伦信息科技有限公司
荧光光谱仪	HJ-6A	常州国宇仪器制造有限公司
全自动织物透气性测试仪	YK-FZ66	东莞市耀科仪器设备有限公司
全自动织物硬挺度仪	YG(B)022E	温州市大荣纺织仪器有限公司

4.3 实验方法

4.3.1 SiO₂@PPy 微球的合成

参照 2.3.2 进行合成 SiO₂@PPy 微球。

4.3.2 SiO₂@PPy@CQDs 微球及 CQDs 胶体乳液的合成

将 2.0 g SiO₂@PPy 粉末、60 mL 去离子水、0.1 g 柠檬酸和 0.1 g 乙二胺依次加入 100 mL 烧杯中，在磁力搅拌器中以 500 r/min 的速率搅拌均匀。随后将整个分散体系转移到 100 mL 的高压水热釜中，在 180 °C 的高温环境下持续反应 4 h，即可得到黑色的 SiO₂@PPy@CQDs 胶体乳液。最后将 SiO₂@PPy@CQDs 胶体乳液在 -60 °C 下冷冻干燥 48 h 即可得到 SiO₂@PPy@CQDs 粉末。整个分散体系除不加入 SiO₂@PPy 粉末外，采用相同的工艺制备了 CQDs 胶体乳液。

4.3.3 SiO₂@PPy 及 SiO₂@PPy@CQDs 结构色织物的制备

参照 2.3.3 进行制备 SiO₂@PPy 及 SiO₂@PPy@CQDs 结构色织物。

4.3.4 结构色织物的疏水处理

参照 2.3.4 对 SiO₂@PPy@CQDs 结构色织物进行超疏水处理。

4.3.5 防伪结构色织物的制备

首先, 将 SiO₂@PPy 杂化微球分散液雾化沉积在白色棉织物上, 制备非荧光结构色。然后将 SiO₂@PPy@CQDs 溶液通过掩模雾化沉积在非荧光结构色织物表面, 制备荧光结构色图案。两种涂层都使用相同的结构颜色, 制备紫外光单重响应防伪结构色织物。并在此基础上, 采用 PDMS 对单重响应防伪结构色织物表面进行疏水处理, 然后雾化沉积 SiO₂ 微球分散液覆盖结构色, 制备溶剂/紫外光双重响应的结构色织物。

4.3.6 测试与表征

采用荧光光谱仪测量 CQDs 及 SiO₂@PPy@CQDs 分散液的荧光强度。激发波长 370 nm, 发射波长 450 nm, 狭缝宽度 5 nm, 测试范围 360 nm-600 nm。其他测试与表征参照 2.3.5。

4.4 结果与讨论

4.4.1 SiO₂@PPy 和 SiO₂@PPy@CQDs 微球表征

(1) 杂化微球的结构表征

采用红外光谱表征 SiO₂@PPy 和 SiO₂@PPy@CQDs 微球的化学结构, 如图 4-1 所示。

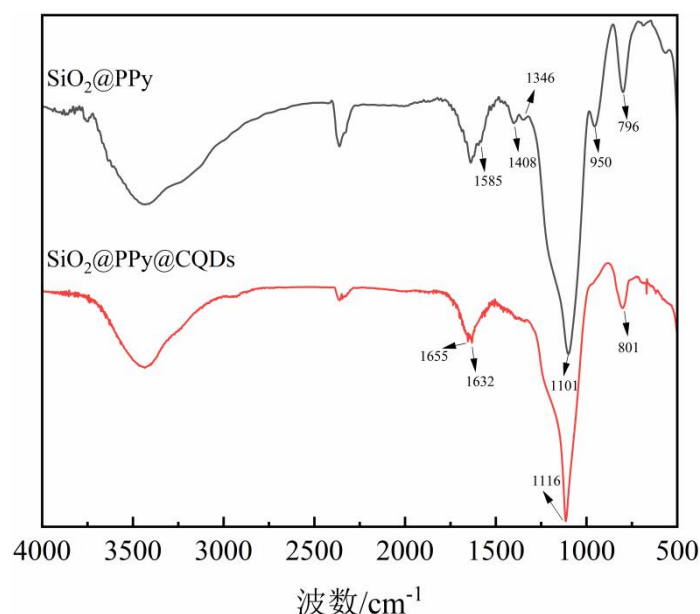


图 4-1 SiO₂@PPy 和 SiO₂@PPy@CQDs 微球的红外光谱

Fig.4-1 Infrared spectra of SiO₂@PPy and SiO₂@PPy@CQDs microspheres

如图 4-1 所示, 在 SiO₂@PPy 曲线中, 1101 cm⁻¹ 和 796 cm⁻¹ 处存在属于 Si-O-Si 的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 表明 SiO₂@PPy 微球中存在 SiO₂。1585 cm⁻¹ 处的峰归因于吡咯环中的 C=C 键的伸缩振动峰。在 1408 cm⁻¹ 和 1346 cm⁻¹ 处的峰归因于 C-N 的伸缩振动峰。950 cm⁻¹ 处的峰被指定为 Si-OH 的对称伸缩振动峰。表明 SiO₂@PPy 微球中存在 PPy。在 SiO₂@PPy@CQDs 曲线中, 原 SiO₂@PPy 曲线 1585 cm⁻¹、1408 cm⁻¹、

1346 cm^{-1} 和 950 cm^{-1} 处微弱的峰均消失不见,这可能是由于 CQDs 对 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球的包覆。在 1116 cm^{-1} 和 801 cm^{-1} 处存在属于 Si-O-Si 的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰,表明 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球中存在 SiO_2 。在 1632 cm^{-1} 和 1655 cm^{-1} 位置分别对应于 CQDs 中的 N-H 拉伸振动和 C=O 拉伸振动的特征峰。结果表明成功制备了 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化微球。

采用 XRD 光谱表征 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球的晶体结构,如图 4-2 所示。 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球具有极其相似的无定形晶格结构,都显示出唯一的特征衍射峰。说明包覆 CQDs 后 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 的晶体结构没有受到明显影响。

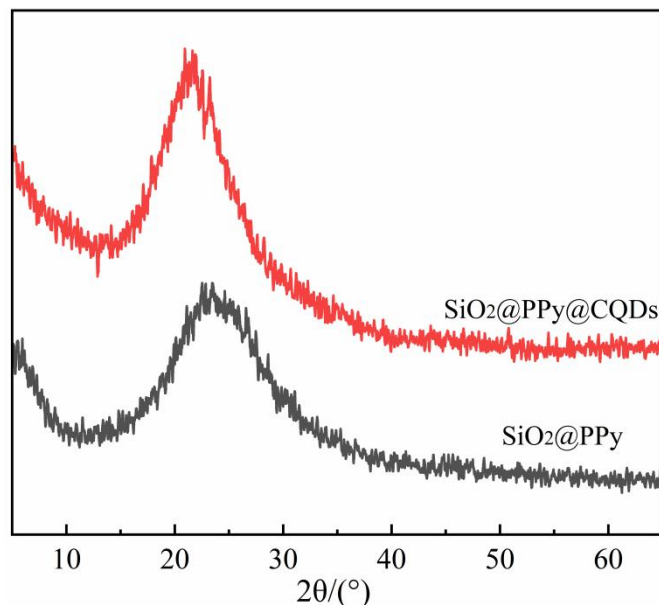


图 4-2 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球的 XRD 光谱

Fig.4-2 XRD spectra of $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ and $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ microspheres

(2) 粒径和荧光性能

$\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球的粒径分布图及荧光性能表征结果如图 4-3 所示。从图 4-3 (a) 可以看出, $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球的粒径分布峰窄而尖锐,表明 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球具有良好的单分散性。可通过不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 制备粒径为 249、261、271、292 和 323 nm 的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球。采用荧光光谱表征 CQDs 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球的荧光强度,如图 4-3 (b) 所示。在 370 nm 紫外光的激发作用下,不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球均在 445 nm 处出现一个强荧光发射峰,处于蓝光波段。随着 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 粒径的增大, $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球的荧光强度逐渐增强,而荧光光谱发射峰位置终保持不变。这一现象表明成功合成了具有荧光效果的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化微球,且 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 与 CQDs 微球的杂化对荧光性能的增强作用,并未改变 CQDs 的荧光发光机理。如图 4-3 (c) 和 (d) 所示,不同粒径 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 微球分散液在紫外光下没有荧光现象,而不同粒径 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球分散液在紫外光下都呈现出明显的蓝色荧光,表明成功合成了具有荧光效果的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化微球。

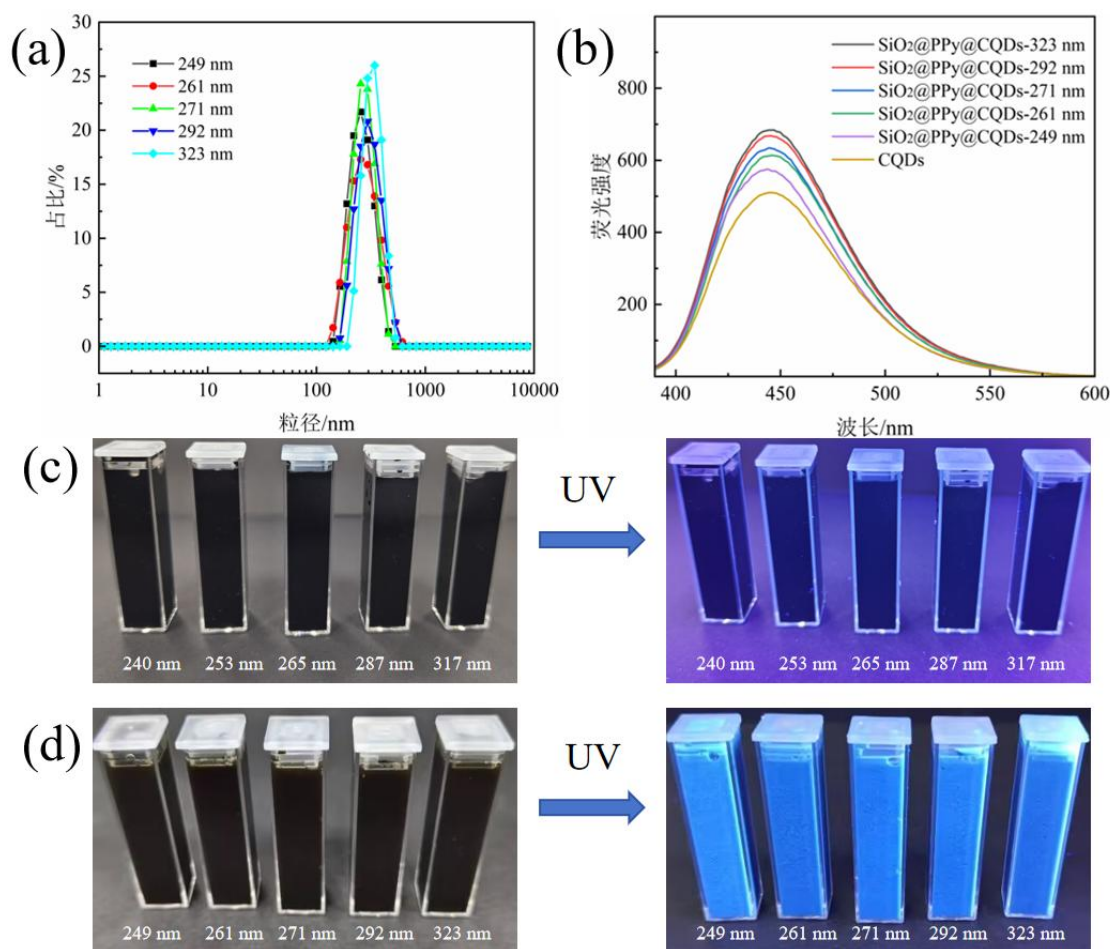


图 4-3 (a) SiO₂@PPy@CQDs 微球的粒径分布图; (b) SiO₂@PPy@CQDs 微球分散液的荧光光谱; (c) SiO₂@PPy 微球分散液在自然光和紫外光下的数码照片; (d) SiO₂@PPy@CQDs 微球分散液在自然光和紫外光下的数码照片

Fig.4-3 (a) Particle size distribution diagram of SiO₂@PPy@CQDs microspheres; (b) Fluorescence spectrum of SiO₂@PPy@CQDs microsphere dispersion; (c) Digital photographs of SiO₂@PPy microsphere dispersion under natural light and UV light; (d) Digital photographs of SiO₂@PPy@CQDs microsphere dispersion under natural light and UV light

4.4.2 结构色织物的光学性能与微观形态

SiO₂@PPy 和 SiO₂@PPy@CQDs 结构色织物照片如图 4-4 所示。可以看出, 不同粒径的 SiO₂@PPy 和 SiO₂@PPy@CQDs 微球雾化沉积在棉织物上, 织物呈现出不同的颜色。如图 4-4 (a) 所示, 将粒径分别为 240、253、265、287 和 317 nm 的 SiO₂@PPy 微球分散液雾化沉积在白色棉织物上, 可得到墨绿色、绿色、黄绿色、黄色和粉红色 5 种结构色织物。如图 4-4 (b) 所示, 将粒径为 249、261、271、292 和 323 nm 的 SiO₂@PPy@CQDs 微球分散液雾化沉积在白色棉织物上, 可获得墨绿色、绿色、黄绿色、黄色和粉红色 5 种结构色织物。结果表面 CQDs 的引入, 不会明显改变 SiO₂@PPy 和 SiO₂@PPy@CQDs 结构色织物的颜色。SiO₂@PPy 和 SiO₂@PPy@CQDs 结构色织物在紫外光下的照片如图 4-5 所示。相对于 SiO₂@PPy 结构色织物, SiO₂@PPy@CQDs 结构色织物具有明显的蓝色荧光效果, 表面成功合成了具有荧光效果的 SiO₂@PPy@CQDs 结构色织物。

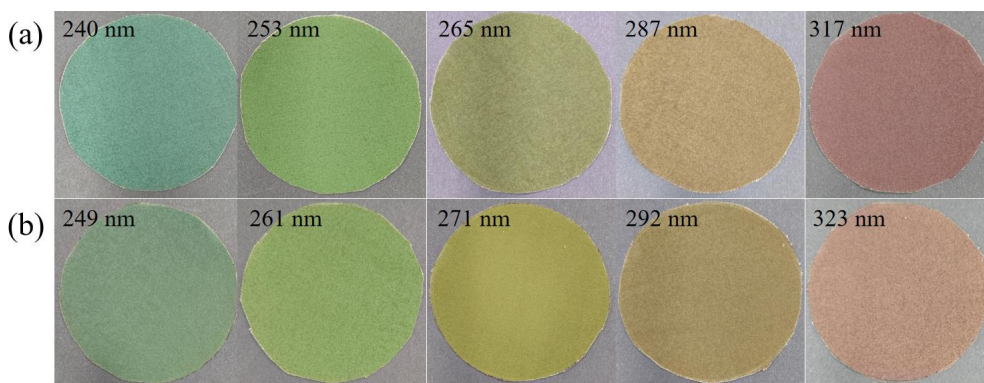


图 4-4 (a) $\text{SiO}_2\text{@PPy}$ 和 (b) $\text{SiO}_2\text{@PPy@CQDs}$ 结构色织物的数码照片

Fig.4-4 Digital photos of (a) $\text{SiO}_2\text{@PPy}$ and (b) $\text{SiO}_2\text{@PPy@CQDs}$ structural colored fabrics

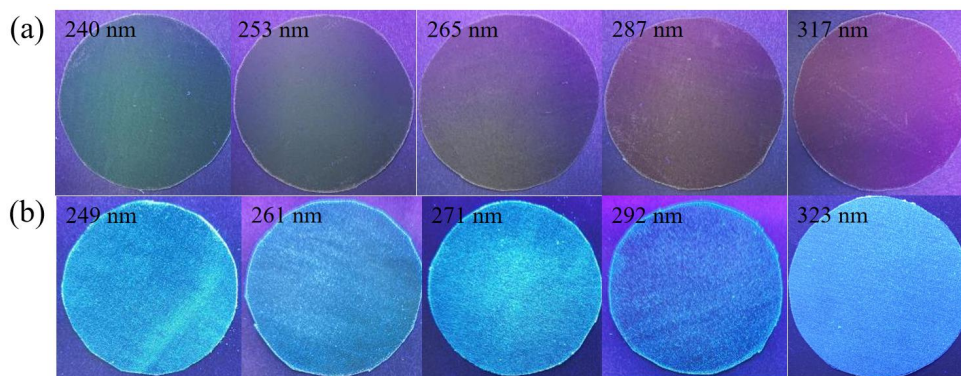


图 4-5 紫外光下 (a) $\text{SiO}_2\text{@PPy}$ 和 (b) $\text{SiO}_2\text{@PPy@CQDs}$ 结构色织物数码照片

Fig.4-5 Digital photographs of (a) $\text{SiO}_2\text{@PPy}$ and (b) $\text{SiO}_2\text{@PPy@CQDs}$ structural colored fabrics under UV light

$\text{SiO}_2\text{@PPy}$ 和 $\text{SiO}_2\text{@PPy@CQDs}$ 结构色织物的反射光谱如图 4-6 所示。

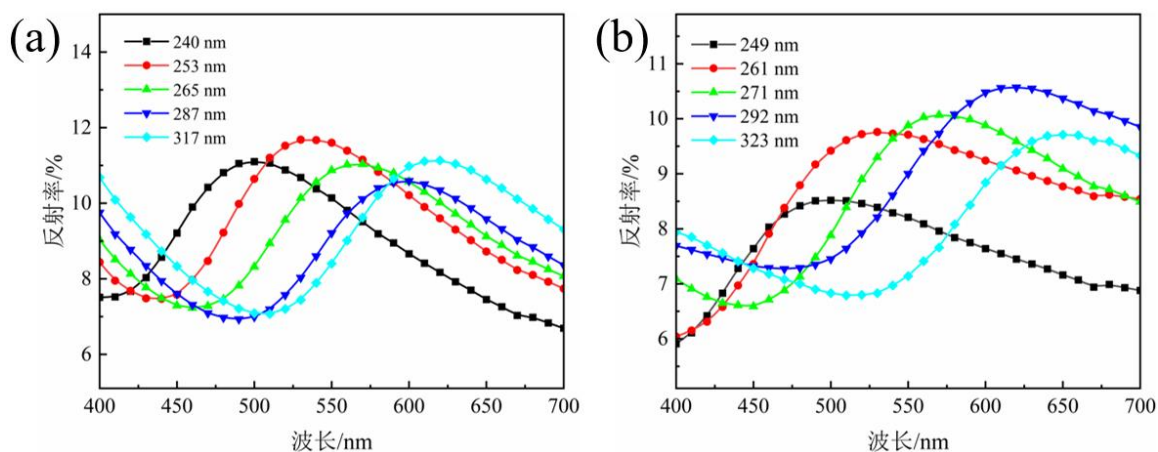


图 4-6 (a) $\text{SiO}_2\text{@PPy}$ 和 (b) $\text{SiO}_2\text{@PPy@CQDs}$ 结构色织物的反射光谱

Fig.4-6 Reflectance spectra of (a) $\text{SiO}_2\text{@PPy}$ and (b) $\text{SiO}_2\text{@PPy@CQDs}$ structural colored fabrics

由图 4-6 可以看出, 随着 $\text{SiO}_2\text{@PPy}$ 微球粒径从 240 nm 增加到 317 nm, $\text{SiO}_2\text{@PPy}$ 结构色织物的最大反射波长从 500 nm 增加到 660 nm。随着 $\text{SiO}_2\text{@PPy@CQDs}$ 微球粒径从 382 nm 增加到 563 nm, $\text{SiO}_2\text{@PPy@CQDs}$ 结构色织物的最大反射波长也从 500 nm 增加到 650 nm。随着 $\text{SiO}_2\text{@PPy}$ 和 $\text{SiO}_2\text{@PPy@CQDs}$ 微球粒径的增大, 织物的颜色发生明显的红移。

绿色 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物在不同视角下的颜色照片如图 4-7 所示。从图 4-7 可以看出, $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物在不同角度下可观察到相同的颜色, 表明了 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色显色与角度无关, 具有低角度依赖性, 所呈现的是非虹彩结构色。

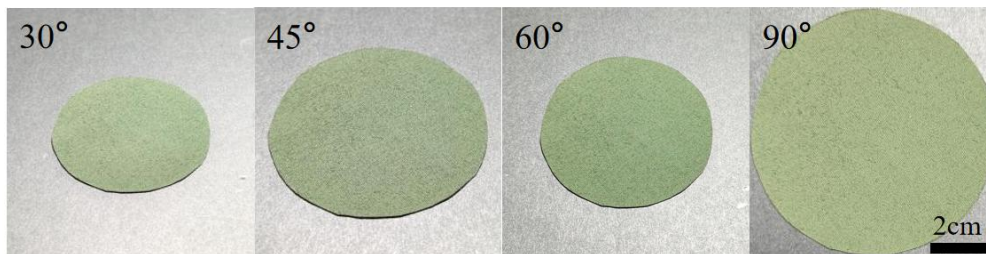


图 4-7 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物在不同视角下的数码照片

Fig.4-7 Digital photos of $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ structural colored fabrics from different perspectives

$\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物的 SEM 照片如图 4-8 所示。

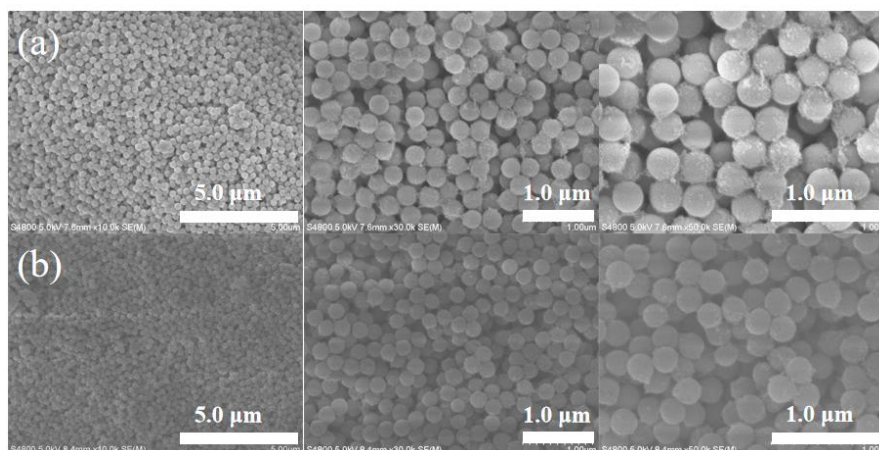


图 4-8 不同放大倍数下 (a) $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 和 (b) $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物的 SEM 照片

Fig.4-8 SEM images of (a) $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ and (b) $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ structural colored fabrics with different magnifications

由图 4-8 可以看出, $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球几乎覆盖在织物上, 都有粗糙的表面和均匀的粒径。结果表明 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球可自组装成短程有序和长程无序的非晶光子晶体。

4.4.3 结构色织物的疏水性能

绿色 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物经 PDMS 处理后的疏水性能测试结果如图 4-9 所示。从图 4-9 (a) 可以看出, 未经 PDMS 处理的结构色织物的水接触角小于 90° 。而 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物经 PDMS 处理后的水接触角可达 150° 以上, 表现出优异的超疏水性能。这是由于 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色涂层表面的粗糙度及低表面能物质 PDMS 协同作用下使得结构色织物的疏水性能得到大幅度的提升, 从而实现超疏水。不同液体滴落到 PDMS 处理后的结构色织物表面的照片如图 4-9 (b) 所示, 生活中常见的咖啡、牛奶、葡萄汁、可乐和茶等液体滴在 PDMS 处理后的结构色织物表面可呈现圆球状。10 mL 可乐在呈 30° 放置的结构色织物上的滴落滚动过程如图 4-9 (c) 所示。可

以看出, 可乐滴落在结构色织物表面可形成圆球状液滴滚落, 且结构色织物颜色没有明显变化, 表明 PDMS 处理后结构色织物对常见的液体具有优异的防沾污性能。PDMS 处理后的结构色织物照片和反射光谱分别如图 4-9 (d) 和 (e) 所示。可以看出, PDMS 处理后的结构色织物颜色和反射率峰位置并未发生明显变化。PDMS 处理后的结构色织物反射率峰值与处理前的相比变化小于 0.32%, 表明 PDMS 处理不会明显影响结构色织物的颜色。

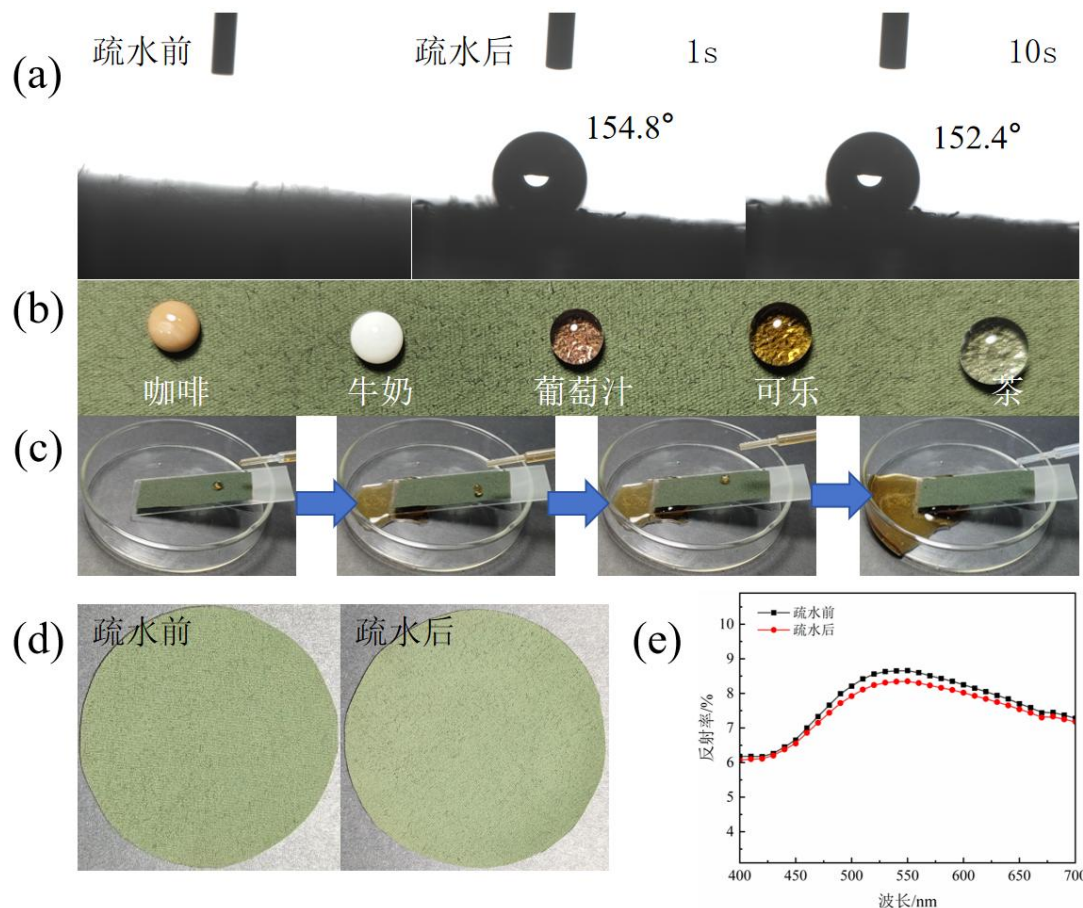


图 4-9 (a) PDMS 处理前后 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物的静态水接触角; (b) PDMS 处理后 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物的静态防沾污测试; (c) PDMS 处理后 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物的动态防沾污测试; (d) PDMS 处理前后 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物照片; (e) PDMS 处理前后 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物的反射光谱

Fig.4-9 (a) The water contact angles of $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ structural colored fabrics before and after PDMS treatment; (b) Anti-fouling test of $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ structural colored fabric after PDMS treatment; (c) Dynamic anti-staining test of $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ structural colored fabric after PDMS treatment; (d) the digital photos and (e) the reflectance spectra of $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ structural colored fabrics before and after PDMS treatment

4.4.4 结构色织物的色牢度和物理性能

绿色 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物耐水洗及耐摩擦色牢度测试结果如图 4-10 所示。由图 4-10 (a) 可看出, 水洗前后绿色结构色织物颜色及反射率曲线未发生明显变化, 水洗后的结构色织物反射率峰值较水洗前降低仅为 0.29%。结果表明, 结构色织物具有良好的耐水洗色牢度。从图 4-10 (b) 可看出, 摩擦前后的绿色结构色织物颜色没有明

显变化。结构色织物经白色棉织物摩擦后，其反射率峰值降低仅为 0.41%。表明结构色织物具有良好的耐摩擦色牢度。因此，通过对织物进行喷涂 PA 黏合剂，再雾化沉积 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球， $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球在 PA 层上的黏附作用下可赋予结构色织物良好的耐水洗和耐摩擦色牢度。

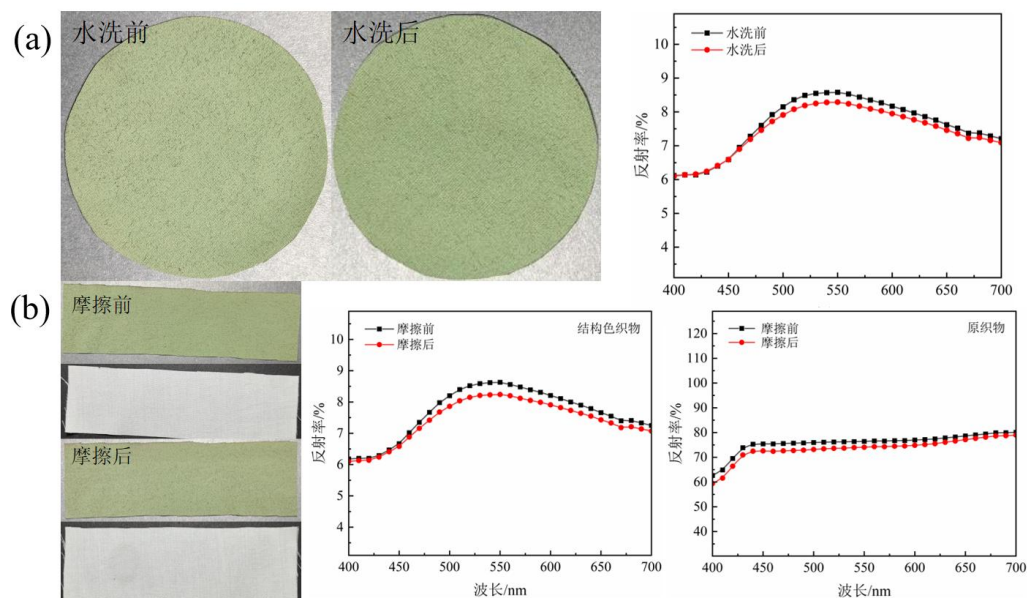


图 4-10 (a) $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物的耐水洗色牢度测试；(a) $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物的耐摩擦色牢度测试

Fig.4-10 (a) Washing and (b) abrasion colorfastness of $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ structural colored fabrics

对原织物和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物的柔软性和透气性等物理性能进行测定，结果如表 4-3 所示。

表 4-3 结构色织物的硬挺度与透气性

Table. 4-3 Stiffness and air permeability of structural colored fabrics

试样	硬挺度（经向）		硬挺度（纬向）		透气率/ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
	弯曲长度/cm	抗弯刚度/ ($\text{mN}\cdot\text{cm}$)	弯曲长度/cm	抗弯刚度/ ($\text{mN}\cdot\text{cm}$)	
原涤纶	4.33	2.11	4.69	2.28	208.015
结构色织物	4.83	2.35	5.13	2.50	176.818

如表 4-3 所示。可以看出，经 PDMS 处理后的结构色织物，其弯曲长度和抗弯刚度均略有增加，因此结构色织物柔软性略有降低，其透气性也有一定降低。但相比于原织物，结构色织物的柔软性和透气性降低不会对其服用性能产生明显的影响。

4.4.5 结构色织物的防伪性能

采用多层交替雾化沉积和疏水处理工艺，制备具有防伪性能的结构色织物，结果如图 4-11 所示。如图 4-11 (a) 所示，使用粉红色和绿色粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化微球在白色棉织物上制备底色，再以相同颜色的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化微球在 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物表面通过不同掩膜雾化沉积制备含荧光结构色图案，最终得到的结构色织物图案在自然光下不可见，在紫外光下可以显现出特定的图案，可以实现结构色织物紫外光单重响应的防伪应用。

如图 4-11 (b) 所示, 以粉红色粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 杂化微球在白色棉织物上制备底色, 并以相同颜色的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化微球在 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 结构色织物表面通过不同掩膜雾化沉积制备含荧光结构色图案, 然后在其上采用 PDMS 构建疏水涂层, 最后在其表面构建 SiO_2 涂层。由于 SiO_2 涂层是在非黑色基底上制备, 会导致强烈的非相干光散射, 因此最终得到的结构色织物呈现白色; 当其被水润湿后, SiO_2 涂层与水的折射率对比度下降会导致其颜色消失, $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 和 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 涂层因疏水层的保护不受影响, 因此最终得到的结构色织物在经过水润湿后会变为粉红色。而在紫外光下可以显现出荧光图案, 可以实现结构色织物溶剂和紫外光双重响应的防伪应用。

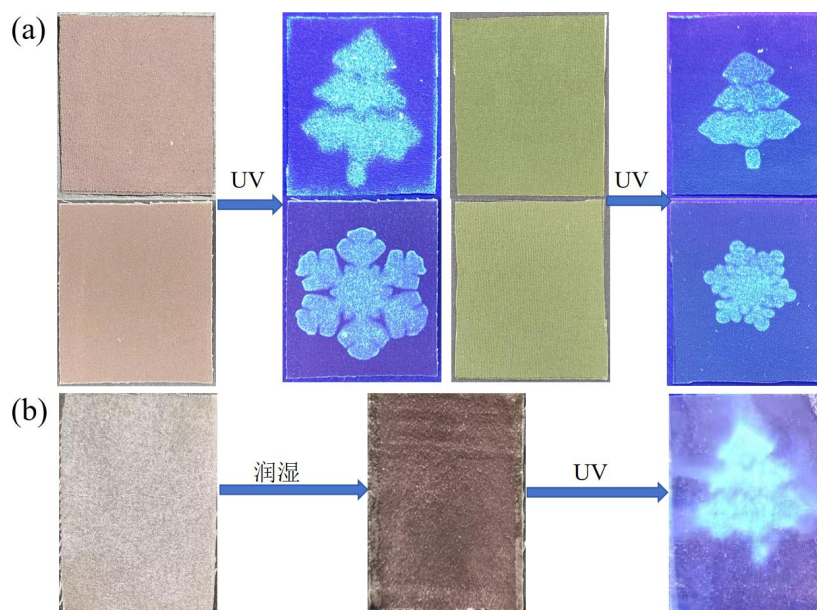


图 4-11 (a) 单重及 (b) 双重响应防伪应用

Fig.4-11 (a) single-layer and (b) double-layer responsive anti-counterfeiting applications

4.5 本章小结

本章采用不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$, 并引入 CQDs, 成功合成了含蓝色荧光的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 微球, 通过雾化沉积在经 PA 黏合剂预处理的白色棉织物上成功构建了含蓝色荧光的结构色, 且通过喷涂 PDMS 制备了具有超疏水和防沾污功能的结构色织物, 并采用多层交替雾化沉积和疏水处理工艺, 制备了具有紫外光单重响应和溶剂/紫外光双重响应的结构色织物。具体结果如下:

(1) 成功制备了 249、261、271、292 和 323 nm 不同粒径的 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化结构色微球。通过雾化沉积在白色棉织物上形成含蓝色荧光效果墨绿色、绿色、黄绿色、黄色和粉红色 5 种不同颜色的结构色。 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色织物在不同视角下显示出相同的颜色, 表明了 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 结构色显色与角度无关, 即呈现的是非虹彩效应结构色。

(2) 经 PDMS 处理后的结构色织物静态水接触角可达到 150° 以上, 表现出优异的超疏水性能; 生活中常见液滴可在 PDMS 处理后的结构色织物表面呈现圆球状, 并能自由滚动, 表明其具有优异的超疏水和自清洁性能。且 PDMS 处理后结构色织物反射率峰

值与处理前的相比变化小于 0.31%，表明 PDMS 处理不会对结构色织物的颜色产生明显影响。

(3) 经水洗后结构色织物颜色变化不大，且其反射率峰值降低仅为 0.29%；经摩擦后结构色织物颜色没有明显变化，且其反射率峰值降低仅为 0.41%，表明借助 PA 黏合剂可赋予结构色织物良好的耐水洗和耐摩擦色牢度。结构色织物相比原织物，其柔软性和透气性略有下降，表明其服用性能不会受到明显的影响。

(4) 采用多层交替雾化沉积和疏水处理工艺，制备了基于 $\text{SiO}_2@\text{PPy}$ 、 $\text{SiO}_2@\text{PPy}@\text{CQDs}$ 杂化微球和 SiO_2 微球的紫外光单重响应和溶剂/紫外光双重响应防伪织物。紫外光单重响应防伪织物可在自然光下可隐藏荧光图案，而在紫外灯下可以显现荧光图案。溶剂/紫外光双重响应防伪织物可以通过水滴润湿和紫外光照射快速获取结构颜色和荧光图案的双重信息。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本课题以 Cu_2O 和 SiO_2 与聚吡咯制备杂化结构色微球, 研究其在白色纺织品上构建高饱和度的结构色。研究了不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 及 $\text{SiO}_2@PPy$ 杂化微球对结构色织物颜色的影响。以及研究经 PA 黏合剂及 PDMS 处理后的杂化微球结构色织物对结构色性能的影响。通过引入 CQDs, 制备了含荧光的 $\text{SiO}_2@PPy@CQDs$ 杂化微球, 研究其在白色织物上构建结构色, 并初步探究了其在防伪领域的应用。具体研究结论如下:

(1) 以不同粒径 Cu_2O 微球与吡咯和过硫酸铵按照不同的质量比合成了 382、414、452、500 和 563 nm 五种不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 微球。通过雾化沉积在白色涤纶织物上形成灰蓝色、绿色、黄绿色、黄色和深黄色五种不同颜色的结构色。 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 在织物上形成的是角度无关的非虹彩结构色。经 PDMS 处理后的结构色织物静态水接触角可达到 150° 以上, 表现出优异的超疏水性能; 此外 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 结构色织物可以获得优异的防沾污自清洁功能。且 PDMS 处理不会对结构色织物的颜色产生明显影响。PA 黏合剂也可以赋予 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 结构色织物优异的耐摩擦和耐水洗色牢度, 此外结构色织物的柔软和透气等物理性能也不会受到影响。

(2) 采用原位聚合法, 在不同粒径的 SiO_2 微球表面原位聚合 PPy, 制备了粒径分别为 221、253、265、287 和 317 nm 的 $\text{SiO}_2@PPy$ 杂化结构色微球。将不同粒径的 $\text{SiO}_2@PPy$ 杂化微球雾化沉积在白色涤纶织物上, 得到了鲜艳的蓝色、绿色、黄色、棕黄色和粉红色结构色。 $\text{SiO}_2@PPy$ 结构色织物在不同视角下显示出相同的颜色, 表明 $\text{SiO}_2@PPy$ 结构色显色与角度无关, 即呈现的是非虹彩效应结构色。经 PDMS 处理后的结构色织物的水接触角大于 150° , 表现出优异的超疏水性和防沾污性能, 可有效解决结构色功能纺织品因液体润湿导致结构色失色的问题。同时由于 PA 黏合剂的引入, 经水洗后结构色织物颜色变化不大, 经摩擦后结构色织物颜色没有明显变化, 表明结构色织物获得了良好的耐水洗色牢度和耐摩擦色牢度。结构色织物相比原织物, 其柔软性和透气性略有下降, 表明其物理性能不会受到明显的影响。

(3) 采用不同粒径的 $\text{SiO}_2@PPy$ 微球、柠檬酸和乙二胺通过一步水热法, 合成制备了粒径分别为 249、261、271、292 和 323 nm 的 $\text{SiO}_2@PPy@CQDs$ 杂化结构色微球, 将不同粒径的 $\text{SiO}_2@PPy@CQDs$ 杂化微球雾化沉积在白色棉织物上, 得到了含蓝色荧光效果的墨绿色、绿色、黄绿色、黄色和粉红色结构色。经 PDMS 处理后的结构色织物的静态水接触角大于 150° , 表现出优异的超疏水性能, 且 PDMS 处理不会对结构色织物的颜色产生明显影响。此外 $\text{SiO}_2@PPy@CQDs$ 结构色织物可以获得优异的防沾污功能。同时由于 PA 黏合剂的引入, 经水洗和摩擦后结构色织物颜色没有明显变化, 表明结构色织物获得了良好的耐水洗色牢度和耐摩擦色牢度。结构色织物的柔软和透气等物理性能也不会受到明显的影响。并采用多层交替雾化沉积和疏水处理工艺, 制备了紫外

光单重响应和溶剂/紫外光双重响应的结构色织物。紫外光单重响应防伪织物可在自然光下可隐藏荧光图案，而在紫外灯下可以显现荧光图案。溶剂/紫外光双重响应防伪织物可以通过水滴润湿和紫外光照射快速获取结构颜色和荧光图案的双重信息。

5.2 展望

本课题将黑色吸光材料 PPy 和无机 Cu_2O 、 SiO_2 微球结合，制备得到的 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 和 $\text{SiO}_2@PPy$ 杂化结构色微球，可在白色织物上形成艳丽的结构色。同时在杂化结构色微球中引入碳量子点，成功制备了具有荧光响应的结构色织物，可进一步拓展结构色在防伪领域的应用。然而由于本人时间、知识储备等原因，后续还有工作有待进一步研究，具体如下：

(1) 由于时间有限，未能将碳量子点引入 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 杂化微球中制备含荧光的 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy@CQDs$ 杂化结构色微球，以探究其在防伪领域的应用。

(2) PPy 作为制备简单、原材料易得的黑色吸光材料，可替代黑色基底织物吸收非相关散射光，从而在白色基底织物上形成高饱和度结构色的同时，PPy 还是一种常见的导电聚合物，因此，后续研究可进一步研究 $\text{SiO}_2@PPy$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}@PPy$ 结构色电响应性能，可以扩宽功能性结构色的应用范围。

参考文献

- [1] 屠立涛, 王晓辉, 梁小慧, 等. 光子晶体结构生色织物的喷涂法制备及其光学性质[J]. 染整技术, 2023, 45(6): 15-22.
- [2] Vukusic P, Sambles J R. Photonic structures in biology[J]. Nature, 2003, 424(6950): 852-855.
- [3] Hou J, Li M, Song Y. Patterned colloidal photonic crystals[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(10): 2544-2553.
- [4] Yang X, Ge D, Wu G, et al. Production of structural colors with high contrast and wide viewing angles from assemblies of polypyrrole black coated polystyrene nanoparticles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(25): 16289-16295.
- [5] Echeverri M, Patil A, Xiao M, et al. Developing noniridescent structural color on flexible substrates with high bending resistance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(23): 21159-21165.
- [6] Hou X, Li F, Song Y, et al. Recent progress in responsive structural color[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13(13): 2885-2900.
- [7] 张乐乐. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 一维光子晶体着色金属/纤维的制备及性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [8] Feng L, Wang F, Luo H, et al. Review of recent advancements in the biomimicry of structural colors[J]. Dyes and Pigments, 2023, 210: 111019.
- [9] Li Y, Zhou L, Zhang G, et al. Study on the effects of the characteristics of textile substrates on the photonic crystal films and the related structural colors[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 319: 267-276.
- [10] Li Y, Chai L, Wang X, et al. Facile fabrication of amorphous photonic structures with non-iridescent and highly-stable structural color on textile substrates[J]. Materials, 2018, 11(12): 2500.
- [11] Liu X, 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.
- [12] Cui Y, Wang F, Zhu J, et al. Preparation of large-scale and angle-independent structural colors by additive of black polypyrrole[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 531: 609-617.
- [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] 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.
- [15] Zhu X, Wei T, Mia M S, et al. Preparation of PS@PDA amorphous photonic structural colored fabric with vivid color and robust mechanical properties based on rapid polymerization of dopamine[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 622: 126651.
- [16] Cheng X H, Peng S, Tan Z, et al. Preparation of high color fastness structural colored cotton fabric via SiO₂@PDA photonic crystal[J]. Dyes and Pigments, 2024, 226: 112151.
- [17] Li S, Jia L, Dong P, et al. Construction of photonic crystal structural colors on white polyester fabrics[J]. Optical Materials, 2021, 116: 111115.
- [18] 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(1): 105-112.
- [19] Shang L, Zhang W, Xu K, et al. Bio-inspired intelligent structural color materials[J]. Materials Horizons, 2019, 6(5): 945-958.
- [20] 向娇娇, 柳浩, 欧阳申琄, 等. 高疏水性双面结构生色棉织物的一步法制备[J]. 纺织学报, 2024, 45(4): 111-119.
- [21] Sha D, Sun Y, Xing L, et al. Preparation of polyphenol-structural colored silk fabrics with bright colors[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 266: 131140.
- [22] Shi X, Cao X, Dou R, et al. Structural color modified fabrics with excellent antibacterial

- property[J]. Journal of Donghua University (English Edition), 2021, 38 (5): 404-411.
- [23] Gao L X, Tang A, Bi W L, et al. Three-in-one: saturated, UV-protective and anti-bacterial structural colored textiles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 684: 133180.
- [24] Hong W, Yuan Z, Chen X. Structural color materials for optical anticounterfeiting[J]. Small, 2020, 16(16): 1907626.
- [25] Land M F. A multilayer interference reflector in the eye of the scallop, pecten maximus[J]. Journal of Experimental Biology, 1966, 45(3): 433-447.
- [26] Huang M, Lu S G, Ren Y, et al. Structural coloration and its application to textiles: a review[J]. The Journal of the Textile Institute, 2020, 111(5): 756-764.
- [27] Fu Y, Tippetts C A, Donev E U, et al. Structural colors: from natural to artificial systems[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2016, 8(5): 758-775.
- [28] Kinoshita S, Yoshioka S, Miyazaki J. Physics of structural colors[J]. Reports on Progress in Physics, 2008, 71(7): 076401.
- [29] Sun J, Bhushan B, Tong J. Structural coloration in nature[J]. RSC Advances, 2013, 3(35): 14862-14889.
- [30] 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.
- [31] 陈佳颖, 辛斌杰, 辛三法, 等. 基于光子晶体的结构色织物研究进展[J]. 纺织学报, 2020, 41(4): 181-187.
- [32] 杜宏艳, 戚宇帆, 吴晨雪, 等. SiO₂ 光子晶体结构色薄膜的制备与光学性能研究[J]. 材料工程, 2019, 47(12): 111-117.
- [33] 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(9): 90-96.
- [34] Richel A, Johnson N P, McComb D W. Observation of Bragg reflection in photonic crystals synthesized from air spheres in a titania matrix[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(14): 1816-1818.

- [35] Romanov S G, Maka T, Torres C M S, et al. Diffraction of light from thin-film polymethylmethacrylate opaline photonic crystals[J]. *Physical Review E*, 2001, 63(5): 056603.
- [36] Vignolini S, Rudall P J, Rowland A V, et al. Pointillist structural color in Pollia fruit[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(39): 15712-15715.
- [37] Parker A R, McPhedran R C, McKenzie D R, et al. Aphrodite's iridescence[J]. *Nature*, 2001, 409(6816): 36-37.
- [38] Xiao M, Li Y, Allen M C, et al. Bio-inspired structural colors produced via self-assembly of synthetic melanin nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 5454-5460.
- [39] 王芬, 薛雨, 罗宏杰, 等. 低角度依赖非晶光子晶体结构色的研究进展[J]. *陶瓷学报*, 2018, 39(5): 519-528.
- [40] 曾琦, 李青松, 袁伟, 等. 非晶无序光子晶体结构色机理及其应用[J]. *材料导报*, 2018, 31(1): 43-55.
- [41] Zhou J, Han P, Liu M, et al. Self-healable organogel nanocomposite with angle-independent structural colors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 129(35): 10598-10602.
- [42] Dufresne E R, Noh H, Saranathan V, et al. Self-assembly of amorphous biophotonic nanostructures by phase separation[J]. *Soft Matter*, 2009, 5(9): 1792-1795.
- [43] Dong B Q, Zhan T R, Liu X H, et al. Optical response of a disordered bicontinuous macroporous structure in the longhorn beetle *Sphingnotus mirabilis*[J]. *Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2011, 84(1): 011915.
- [44] Wiscombe W J. Improved Mie scattering algorithms[J]. *Applied Optics*, 1980, 19(9): 1505-1509.
- [45] Nussenzveig H M, Wiscombe W J. Efficiency factors in Mie scattering[J]. *Physical Review Letters*, 1980, 45(18): 1490.
- [46] Young A T. Rayleigh scattering[J]. *Applied Optics*, 1981, 20(4): 533-535.
- [47] Bates D R. Rayleigh scattering by air[J]. *Planetary and Space Science*, 1984, 32(6): 785-790.

- [48] Gao W, Rigout M, Owens H. Optical properties of cotton and nylon fabrics coated with silica photonic crystals[J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(2): 341-353.
- [49] Gao W, Rigout M, Owens H. Self-assembly of silica colloidal crystal thin films with tuneable structural colours over a wide visible spectrum[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 380: 12-15.
- [50] Lai C F, Wang Y C. Colloidal photonic crystals containing silver nanoparticles with tunable structural colors[J]. *Crystals*, 2016, 6(5): 61.
- [51] Liu G, Shao J, Zhang Y, et al. Self-assembly behavior of polystyrene/methacrylic acid (P(St-MAA)) colloidal microspheres on polyester fabrics by gravitational sedimentation[J]. *The Journal of The Textile Institute*, 2015, 106(12): 1293-1305.
- [52] Yu J, Lee C H, Kan C W, et al. Fabrication of structural-coloured carbon fabrics by thermal assisted gravity sedimentation method[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(6): 1133.
- [53] Zhou L, Wu Y, Chai L, et al. Study on the formation of three-dimensionally ordered SiO₂ photonic crystals on polyester fabrics by vertical deposition self-assembly[J]. *Textile Research Journal*, 2016, 86(18): 1973-1987.
- [54] Zhang J, Luo X, Yan X, et al. Fabrication of high-quality colloidal crystal films by vertical deposition method integrated with a piezoelectric actuator[J]. *Thin solid films*, 2010, 518(18): 5204-5208.
- [55] 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.
- [56] Zhang H, Liu X. Preparation and self-assembly of photonic crystals on polyester fabrics[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2017, 26: 107-114.
- [57] Liu G, Zhou L, Wu Y, et al. The fabrication of full color P(St-MAA) photonic crystal structure on polyester fabrics by vertical deposition self-assembly[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(13).
- [58] 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.
- [59] 李慧, 陈洋, 刘国金, 等. 一氯均三嗪活性染料/纳米微球复合型结构色墨水的制备

- 及应用[J]. 丝绸, 2018, 55(12): 43-49.
- [60] 赖伟根, 郭勇, 吴钰, 等. 光固化 P(St-HEA)胶体微球喷印液的制备及其应用[J]. 现代纺织技术, 2020, 28(3): 60-66.
- [61] 吴钰, 陈洋, 周岚, 等. 活性染料-胶体微球复合光子晶体结构基元在真丝织物上的自组装[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2018, 39(05): 526-532.
- [62] Liu G, Han P, Chai L, et al. Preparation of P(St-NMA) microsphere inks and their application in photonic crystal patterns with brilliant structural colors[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2020, 14: 62-72.
- [63] 陈洋. 活性染料/胶体微球复合型墨水的制备及其在纺织品结构生色中的应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.
- [64] Liu G, Zhou L, Zhang G, et al. Fabrication of patterned photonic crystals with brilliant structural colors on fabric substrates using ink-jet printing technology[J]. *Materials & Design*, 2017, 114: 10-17.
- [65] 翟青霞, 黄英, 李玉青. 静电自组装膜研究进展[J]. 材料开发与应用, 2010, 25(2): 86-92.
- [66] 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.
- [67] Yang H, Li K, Liu W, et al. Development of structural colored cotton fabric via the layer-by-layer electrostatic self-assembling of SiO₂ nanoparticles[J]. *Cellulose*, 2020, 27: 4133-4144.
- [68] Yavuz G, Zille A, Seventekin N, et al. Structural coloration of chitosan coated cellulose fabrics by electrostatic self-assembled poly (styrene-methyl methacrylate-acrylic acid) photonic crystals[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 193: 343-352.
- [69] Meng F, Umair M M, Iqbal K, et al. Rapid fabrication of noniridescent structural color coatings with high color visibility, good structural stability, and self-healing properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(13): 13022-13028.
- [70] 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.
- [71] Li Q, Zhang Y, 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.
- [72] Tao W, Duan Y, Xu P, et al. Preparation of structural color fabrics with excellent antibacterial and superhydrophobic functions[J]. *Optical Materials*, 2024, 157: 116109.
- [73] Chen L, Yu Z, Fang Y. Functional structural color based on Cu₂O nanospheres with brilliant colors and excellent antibacterial properties[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2024, 21(6): 2161-2170.
- [74] Yang H, Cheng X, Lu B, et al. Structural coloration of white cotton fabrics via self-assembly of SiO₂/carbon composite microspheres[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2024, 303: 117308.
- [75] Zhang X, Yu F, Xu C, et al. Structural colored fabrics with hydrophobic and angle-dependent property prepared by one step dip-coating[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2025: 105986.
- [76] Tian E, Wang J, Zheng Y, et al. Colorful humidity sensitive photonic crystal hydrogel[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(10): 1116-1122.
- [77] Jia X, Wang K, Wang J, et al. Full-color photonic hydrogels for pH and ionic strength sensing[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 83: 60-66.
- [78] Pan Z, Ma J, Yan J, et al. Response of inverse-opal hydrogels to alcohols[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(5): 2018-2025.
- [79] Zhou C, Qi Y, Zhang S, et al. Bilayer heterostructure photonic crystal composed of hollow silica and silica sphere arrays for information encryption[J]. *Langmuir*, 2020, 36(5): 1379-1385.
- [80] Minh N H, Kim K, Yoo Y E, et al. Anti-counterfeiting labels of photonic crystals with versatile structural colors[J]. *Nanoscale Advances*, 2024, 6(23): 5853-5860.
- [81] Zhou L, Li Y, Liu G, et al. Study on the correlations between the structural colors of

- photonic crystals and the base colors of textile fabric substrates[J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 133: 435-444.
- [82] Li S, Jia L, Dong P, et al. Construction of photonic crystal structural colors on white polyester fabrics[J]. *Optical Materials*, 2021, 116: 111115.
- [83] 郑宏亮, 方寅春, 王翠娥, 等. SiO₂@PDA 微球结构色织物的制备[J]. *精细化工*, 2020, 37(04): 853-859.
- [84] Yi B, Shen H. Structurally colored films with superhydrophobicity and wide viewing angles based on bumpy melanin-like particles[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 1129-1136.
- [85] Yu X Q, Zhang X, Qiu T, et al. Engineering particles for sensing applications via in-situ synthesizing carbon dots@SiO₂ photonic crystals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142851.
- [86] Xu B, Cai J, Hou M, et al. Fluorescent structured color pigments based on CB@SiO₂/CQDs core-shell nanospheres for solvent/UV dual-responsive anti-counterfeiting coating[J]. *Dyes and Pigments*, 2025: 112644.
- [87] Baek K, Kim Y, Mohd-Noor S, et al. Mie resonant structural colors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5): 5300-5318.
- [88] Okazaki T, Sugimoto H, Hinamoto T, et al. Color toning of Mie resonant silicon nanoparticle color inks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(11): 13613-13619.
- [89] Kuznetsov A I, Miroshnichenko A E, Fu Y H, et al. Magnetic light[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2(1): 492.
- [90] Sugimoto H, Okazaki T, Fujii M. Mie resonator color inks of monodispersed and perfectly spherical crystalline silicon nanoparticles[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(12): 2000033.
- [91] Cho Y D, Huh J H, Kim K, et al. Scalable, Highly Uniform, and Robust Colloidal Mie Resonators for All-Dielectric Soft Meta-Optics[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(3): 1801167.

- [92] Moon J B, Lee S J, Kim S H, et al. Mie-resonant rutile TiO₂ nanospheres for unclonable structural colors[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(17): 7897-7905.
- [93] Han Y, Meng Z, Wu Y, et al. Structural colored fabrics with brilliant colors, low angle dependence, and high color fastness based on the mie scattering of Cu₂O spheres[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(48): 57796-57802.
- [94] Liu X, Liu H, Zheng H, et al. Biomimetic fabrication of melanin-like polydopamine nanofilm coating for structural colorization of textile[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 152: 106138.
- [95] Liu P, Chen J, Zhang Z, et al. Bio-inspired robust non-iridescent structural color with self-adhesive amorphous colloidal particle arrays[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(8): 3673-3679.
- [96] Li R, Zhang S, Zhang R. Recent progress in artificial structural colors and their applications in fibers and textiles[J]. *Chemistry-Methods*, 2023, 3(9): e202200081.
- [97] 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.
- [98] Zhou L, Li Y, Liu G, et al. Study on the correlations between the structural colors of photonic crystals and the base colors of textile fabric substrates[J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 133: 435-444.
- [99] Li X, Liang X, Wang X, et al. Efficient preparation of liquid photonic crystals and their application in bionic structural coloration of textiles[J]. *Dyes and Pigments*, 2023, 209: 110913.
- [100] Fu G, Zhang X, Chu X, et al. Rapid fabrication of photonic crystal patterns with iridescent structural colors on textiles by spray coating[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 195: 109747.
- [101] Goerlitzer E S A, Klupp Taylor R N, Vogel N. Bioinspired photonic pigments from colloidal self-assembly[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(28): 1706654.
- [102] Wu P, Wang J, Jiang L. Bio-inspired photonic crystal patterns[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(2): 338-365.

- [103] 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.
- [104] 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.
- [105] 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.
- [106] Fang Y, Yan P, Zhang Q, et al. Preparation of Janus structural colors with different hydrophilicity by spraying hydrophobic P(HFBMA-co-GMA) microspheres on polydopamine modified cotton fabrics[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 686: 133386.
- [107] Li Y, Chai L, Wang X, et al. Facile fabrication of amorphous photonic structures with non-iridescent and highly-stable structural color on textile substrates[J]. Materials, 2018, 11(12): 2500.
- [108] 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.
- [109] Cheng X H, Peng S, Tan Z, et al. Preparation of high color fastness structural colored cotton fabric via SiO₂@ PDA photonic crystal[J]. Dyes and Pigments, 2024, 226: 112151.
- [110] Li S, Jia L, Dong P, et al. Construction of photonic crystal structural colors on white polyester fabrics[J]. Optical Materials, 2021, 116: 111115.
- [111] Li Y, Yan S, Jia X, et al. Uncovering the origin of full-spectrum visible-light-responsive polypyrrole supramolecular photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 287: 119926.
- [112] Selvaraj M, Palraj S, Maruthan K, et al. Polypyrrole as a protective pigment in organic

- p>coatings[J]. Synthetic Metals, 2008, 158(21-24): 888-899.
- [113] Nautiyal A, Qiao M, Cook J E, et al. High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 922-930.
- [114] Lei X, Yu B, Cong H L, et al. Synthesis of monodisperse silica microspheres by a modified stöber method[J]. Integrated Ferroelectrics, 2014, 154(1): 142-146.
- [115] Kostić R, Raković D, Stepanyan S A, et al. Vibrational spectroscopy of polypyrrole, theoretical study[J]. The Journal of Chemical Physics, 1995, 102(8): 3104-3109.
- [116] Goldberg-Oppenheimer P, Cosnier S, Marks R S, et al. Preparation and characterization of a novel pyrrole-benzophenone copolymerized silica nanocomposite as a reagent in a visual immunologic-agglutination test[J]. Talanta, 2008, 75(5): 1324-1331.
- [117] Yuvaraj H, Shim J J, Lim K T. Organic–inorganic polypyrrole-surface modified SiO₂ hybrid nanocomposites: a facile and green synthetic approach[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(6): 424-429.
- [118] Muller D, Pinheiro G K, Bendo T, et al. Synthesis of conductive PPy/SiO₂ aerogels nanocomposites by in situ polymerization of pyrrole[J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 2015(1): 658476.
- [119] Liu P, Bai L, Yang J, et al. Self-assembled colloidal arrays for structural color[J]. Nanoscale Advances, 2019, 1(5): 1672-1685.
- [120] Meng F, Wang Z, Zhang S, et al. Bioinspired quasi-amorphous structural color materials toward architectural designs[J]. Cell Reports Physical Science, 2021, 2(7).

攻读学位期间发表的论文和其他成果

发表论文:

[1] Zhao X, Fang Y. Structural colored fabric with superhydrophobicity by assembly $\text{SiO}_2\text{@PPy}$ composite microspheres and spraying PDMS on white fabric[J]. Optical Materials, 2025, 161: 116826. (第一作者, 论文第二章)

[2] 赵祥瑞, 方寅春, 李伟. 超疏水自清洁结构色织物的制备及其性能[J]. 纺织学报. (第一作者, 已录用)

[3] Tao W, Zhao X, Fang Y, et al. Construction of Multifunctional Fabric with Structural Color by Polymer Microspheres Containing Antibacterial and Hydrophobic Functional Groups[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, 7(7): 4263-4269. (第二作者)

致谢

时光荏苒，行文至此，我的硕士生涯也即将画上句点。站在学术旅程的驿站回望，不禁心潮涌动，感慨万千。在这人生中最美好的时光里，有太多的事需要铭记，有太多的人需要感激：

首先，最深的谢意献给我的导师方寅春老师。本论文从课题选择、实验方案设计、理论结果分析到论文撰写及修改都离不开方老师的悉心指导与照顾。三年间，您不仅教会我做科研的方法，更以身作则诠释了为人师的温度。方老师给予了我悉心的指导，不仅关心我学业和科研情况，还时刻关心我的生活状态，耐心有加，用宽容和鼓励伴我走过迷茫，并不断激励我奋发向上。在此对方老师表示真诚的感谢，祝方老师生活美满，事业顺利。

感谢课题组陈吕鑫、孙卫昊、候广开、吴建国、陶伟晗、魏志强、吴军等的支持与陪伴。愿大家既有前程可奔赴，亦有岁月共回首。

最后感谢我父母和家人二十多年来对我的支持与帮助，你们的鼓舞是我永远的精神原乡。愿家人在以后的生活中身体健康，万事胜意。

再次向所有关心、帮助过我的人致以最诚挚的谢意！