

光子晶体针织物力致变色性能研究

高伟洪,张之悦,孙逸娇,杨树

(上海工程技术大学 纺织服装学院,上海 201620)

摘要:基于内部结构而显色的光子晶体,可以通过改变结构而响应外部环境,在智能变色方面前景非常广阔。为满足简单方便制作智能织物的要求,制备了机械力变色的智能光子晶体薄膜,并与黑色针织物复合,获得智能变色的纺织品,并研究了表面形貌、光学性能和机械性能。结果表明,所制备的智能变色织物在应力下,随着应变的增加发生蓝移,呈现的结构色具有角度依赖性,在机械稳定性方面也有着良好表现。该智能织物在防伪、运动监测方面都有着良好前景。

关键词:光子晶体;结构色;力致变色;薄膜;针织物

中图分类号:TS 190.2

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2024)10-0045-05

Study of Mechanochromism of Photonic Crystal Treated Knitted Fabrics

Gao Weihong, Zhang Zhiyue, Sun Yijiao, Yang Shu

(School of Textiles and Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Photonic crystals based on internal structure can respond to the external environment by changing the structure, which have a very broad prospect in smart color-changing. In order to meet the requirements of simple and convenient fabrication of intelligent fabrics, a mechanochromism photonic crystal film was prepared and compounded with black knitted fabrics to obtain intelligent color-changeable textiles. Then the surface morphology, optical properties and mechanical properties were studied. The results show that the prepared smart color-changing fabric has a blue shift with the increase of strain, and the structural color is angle-dependent, and the mechanical stability is also excellent. The smart fabric has great potential in anti-counterfeiting and motion monitoring.

Key words: Photonic Crystal; Structural Color; Mechanochromism; Thin Films; Knitted Fabrics

自然界中存在很多天然光子晶体,包括:某类甲壳虫、孔雀羽毛、天然蛋白石等^[1-2]。自从 John^[3]和 Yablonovitch^[4]分别提出光子晶体的概念,人们对光子晶体的认识逐渐加深。相比色素色,光子晶体结构色具备耐光照、耐漂白、色彩鲜艳、不易褪色的优点^[5],而且在制备过程中没有色素废水的排放,比普通色素染料、染料的生产更环保,具有很高的研究价值。而光子晶体基于其内部结构显色的原理,

使其可以通过内部结构设计,实现对外界环境变化的响应,又具备可与多种材料复合^[6-7]的特征,受到了研究者的广泛关注。

关于智能变色光子晶体材料的研究主要涉及湿度响应^[8]、温度响应^[9]、磁响应^[10]、应力响应变色^[11]等方面。这些材料主要通过光子晶体与对环境敏感的材料进行复合,控制内部结构周期性晶格常数的变化来改变结构色,从而实现对外界刺激的响应。例如,直接在制备

的光子晶体材料中添加环境敏感材料^[12],使其具有响应性。基于这种材料,研究人员又研究出了将内部纳米微球刻蚀得到反蛋白石结构的智能变色光子晶体材料^[8]。发展迅速的智能变色光子晶体材料已经应用在传感^[12]、伪装^[10]、防伪^[13]等多种领域。目前,智能变色光子晶体在纺织领域的研究主要集中在智能变色纤维方面,关于直接在织物上获得智能变色光子晶体的研究较少^[14]。另外,智能光子晶体

基金项目:国家自然科学基金(51803117);上海高校青年东方学者岗位计划资助项目(QD2018040)。

作者简介:高伟洪(1988—),男,副教授,博士。主要从事光子晶体结构色材料方面的研究。

纤维的制备工艺复杂、耗费时间长,在将其制成织物的过程中,编织、弯折、摩擦极易影响变色效果。因此,开发出制备方法简单的智能变色光子晶体纺织材料具有重要的意义。

本文采用了改良 Stöber 法的溶剂调控法^[15-18],制备了两种不同粒径的 SiO₂ 纳米微球。通过 SiO₂ 纳米微球与柔性材料聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合,成功制备出智能变色薄膜。然后以黑色纬平针织物为基材,制备了 SiO₂-PDMS 智能纺织品,为康复训练服装、智能防伪等产品开发提供了新的思路,实现了简单快速制备智能纺织品。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

黑色纬平针织物(纱线线密度为 23.7 tex, 织物密度为横密 85.2 纵行/5 cm, 纵密 102.8 横列/5 cm, 线圈长度为 266 mm/100 个);正硅酸乙酯(TEOS, >99%, 购自上海麦克林生化有限公司),超纯水(H₂O, 试验室自制),乙醇(EtOH, 99.9%, 购自永华化学科技有限公司),氨水(NH₃·H₂O, 25%, 购自 Sigma-Aldrich 公司);Sylgard184 聚二甲基硅氧烷

的预聚物与固化剂(PDMS 的 A、B 组分, 购自道康宁公司)。

仪器:MY011-2 恒温磁力搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司),Zetasizer Nano 系列动态光散射纳米激光粒度仪(英国马尔文仪器有限公司),H1850 高速台式离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司),ZEISS Gemini 300 场发射扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司),FLMS15930 微型光纤光谱仪(海洋光学亚洲公司),Honor V30 Pro(深圳市智能新信息技术有限公司)。

1.2 SiO₂ 纳米微球的制备

采用由 Stöber 法改进的溶剂调节法合成了两种粒径的 SiO₂ 纳米微球。在典型的合成配方中,在 600 r/min 的磁力搅拌下,先后将 70 mL 乙醇、3 mL 纯水和 8 mL 氨水添加到圆底烧瓶中,水浴加热,待温度稳定在 35 ℃后,将 6 mL 的 TEOS 添加到反应器中,反应持续 3 h。通过控制反应过程中添加的溶剂(乙醇)浓度,可以获得不同粒径的 SiO₂ 纳米微球。然后通过离心洗涤和冷冻干燥得到 SiO₂ 纳米微球粉末。

1.3 智能变色针织物的制备

使用无水乙醇和 SiO₂ 纳米微球配制浓度为 20 mg/mL 的悬浊液,经超声分散后,采用重力沉降的方法在表面有 PET 涂层的载玻片上制备光子晶体。使用道康宁 Sylgard184 试剂制备 PDMS。将 A 和 B 组分以 10:1 的质量比混合,静置脱气。然后将制备好的 PDMS 胶体均匀滴加到光子晶体涂层之上,厚度在 1 mm 左右,在 70 ℃下固化 2 h。最后,将固化的薄膜揭下,获得智能变色光子晶体薄膜。再以黑色纬平针织物作为基材,均匀滴加 PDMS 胶体,其上放置制备好的 SiO₂-PDMS 薄膜,充分结合并脱气后高温固化,获得智能变色针织物。

制备流程如图 1 所示。

1.4 测试与表征

采用 Zetasizer Nano 系列动态光散射纳米激光粒度仪测定 SiO₂ 颗粒的平均粒径和分散系数(PDI)。利用 Honor V30 Pro 拍摄材料的光学照片,利用 ZEISS Gemini 300 场发射扫描电子显微镜(SEM)探究光子晶体膜的形貌特征和智能织物的复合结构,利用 FLMS15930

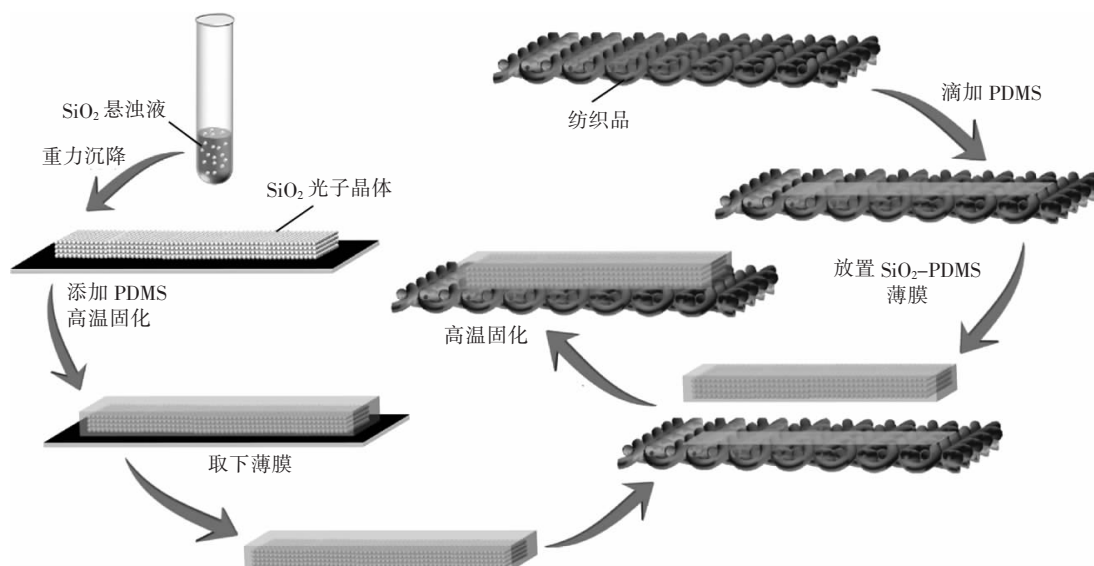


图 1 智能变色光子晶体针织物的制备流程

微型光纤光谱仪测量结构色膜的反射率曲线。

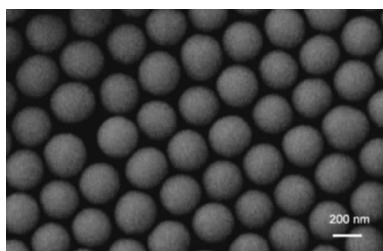
2 结果与讨论

2.1 光子晶体针织物的形貌分析

光子晶体呈现出不同颜色的关键在于构建光子晶体的 SiO_2 纳米微球的粒径大小。本试验分别制备了 254、291 nm 两种粒径的纳米微球, PDI 分别为 0.017、0.021, 均小于 0.100。配制好的悬浊液, 经过重力沉降后, 得到颜色鲜艳的光子晶体薄膜, 分别呈现绿色、橙色(如图 2a 所示)。光子晶体薄膜表面 SEM 图(如图 2b 所示)显示纳米微球呈现颗粒均匀球形, 并且在(1 1 1)面上呈六边形面心立方结构的 FCC 堆积的光子晶体。



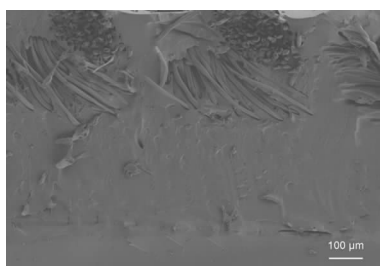
(a)不同直径微球的光子晶体薄膜
(从上到下为 291、254 nm)



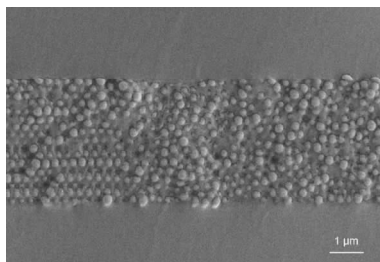
(b)254 nm 直径微球的光子晶体 SEM 图

图 2 光子晶体薄膜及其表面 SEM 图

复合薄膜与针织物结合后, 由其截面 SEM 图(如图 3a 所示)可知, 力致变色针织物由 3 部分构成: PDMS、由 PDMS 包裹着的 SiO_2 光子晶体层(如图 3b 所示)和织物层。光子晶体纳米微球间以及纤维的缝隙间都被 PDMS 填充, 这种复合结构保证了织物与光子晶体的结合更紧密。同时, 保护拉伸状态下的光子晶体结构不被破坏。



(a)SEM 图



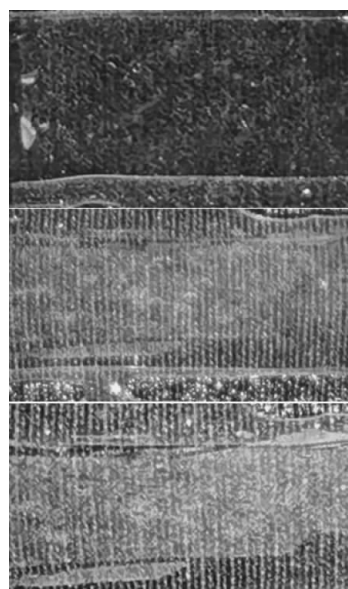
(b)光子晶体层 SEM 图

图 3 智能织物截面 SEM 图

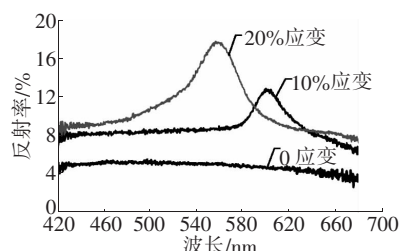
2.2 光子晶体针织物的力致变色性能

制备的力致变色光子晶体针织物对外界拉力有着较强的敏感性, 经过拉伸颜色发生明显变化。为了研究在拉伸时其颜色的变化情况, 分别观测了微球粒径为 291、254 nm 的织物在不同程度应变时的颜色, 并测试其反射率曲线。由于织物与 PDMS 的结合, 限制了力致变色针织物的拉伸程度, 所以测试的应变在 0~20%, 结果如图 4、图 5 所示。

如图 4a 所示, 微球粒径为 291 nm 的力致变色织物在未拉伸状态下, 呈现与基材颜色相同的黑色。拉伸后, 可以观察到织物由黑色逐渐变为橙色、黄绿色, 在拉力释放后, 织物恢复为黑色。经测试, 如图 4b 所示, 织物在发生应变后, 反射率出现了明显的波峰, 并随着应变的增加而发生变化。在应变为 10% 时反射峰出现在 605 nm 处, 应变为 20% 时反射峰出现在 559 nm 处, 图 4a 光学照片中呈现的由黑色变为橙色、黄绿色是一致的。同样地, 图 5b 的反射率曲线图

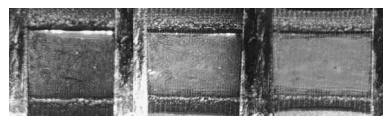


(a)不同应变下的光学照片(从上到下为 0、10%、20%)

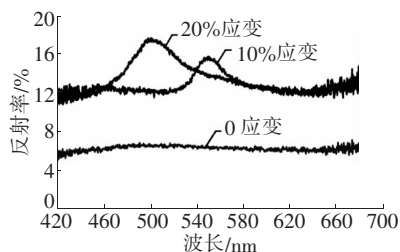


(b)反射率曲线

图 4 微球粒径为 291 nm 的智能织物在不同程度应变下的照片及反射率曲线



(a)不同应变下的光学照片(从左到右为 0、10%、20%)



(b)反射率曲线图

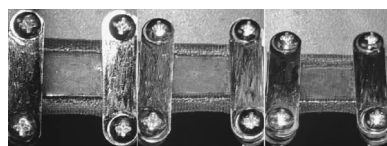
图 5 微球粒径为 254 nm 的智能织物在不同应变下的照片及反射率曲线

中微球粒径为 254 nm 的织物在不同应变下反射率曲线的变化: 在应变为 10%、20% 时反射峰分别出现

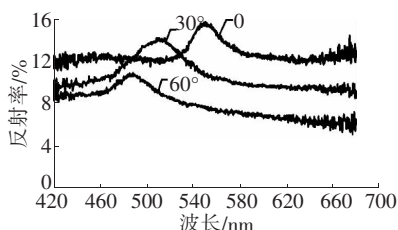
在 550 nm 和 497 nm 处,与光学照片 5a 图中织物呈现的绿色、黄绿色相符。由此可见, SiO_2 -PDMS 智能织物经过拉伸开始发生颜色变化,由原织物的黑色呈现出鲜艳的颜色,并随着拉伸程度的增加颜色逐渐蓝移。

2.3 结构色的角度依赖性

力致变色光子晶体针织物在拉伸情况下呈现的结构色也具备一般光子晶体薄膜所具有的角度依赖性。为了研究该织物的这一特性,将 254 nm 的智能织物拉伸 10% 后,分别在 0、30°、60° 视角下进行观察,并测试其各视角下的反射率,结果如图 6 所示。



(a) 不同视角下的光学照片 (从左到右为 0°、30°、60°)



(b) 反射率曲线图

图 6 10%应变的织物在不同视角下的照片和反射率曲线

由图 6a 的照片可以看出,随着观测角度的增加,应变为 10% 的织物所呈现的颜色不断发生改变。在 0 视角下,光线法向入射,智能织物呈现出绿色;在角度增加到 30° 时,织物变为明显的蓝绿色,随着视角进一步增加到 60°,结构色转变成浅淡的蓝色。经过反射率测试,如图 6b 所示,反射率曲线的波峰从 550 nm 到 509 nm 再到 485 nm,发生了明显的蓝移,与观测到的事实相符。另外,反射率波峰明显下降,结构色亮度降低,这也与

光子晶体的结构色变化规律相同。

2.4 光子晶体针织物的力学性能

为了证明力致变色光子晶体针织物的可重复性和机械稳定性,将织物分别进行两组测试:重复拉伸释放(从 0~20%)200 次和弯折 100 次测试,再测量其拉伸 20% 后的反射率。智能变色织物经过弯折的照片与经过测试前后拉伸 20% 的照片如图 7 所示。

由图 7 可以看出,经过拉伸、弯折测试的织物与测试前的织物在拉伸 20% 时呈现出相同的颜色,拉伸与弯折并未对该织物的光子晶体造成破坏。智能织物的耐久性和稳定性是因为光子晶体与 PDMS 和织物的复合。

在 SiO_2 光子晶体薄膜中, SiO_2 纳米微球被空气填充。在与 PDMS 复合后,PDMS 进入微球间的空隙中。PDMS 是一种高分子材料,具有高弹性、化学稳定性、热稳定性、全透明等优异特性,折射率为 1.42,与 SiO_2 的折射率 1.45 接近,造成微球与 PDMS 的接触面反射率很低,所以 PDMS 与 SiO_2 复合后呈透明,显

现出织物的颜色。当智能织物被拉伸时, SiO_2 纳米微球与 PDMS 分离,中间形成一个空腔^[19],如图 8 所示。

拉伸后,产生一个新的反射界面(SiO_2 -空气、PDMS-空气)。空气的折射率为 1.00,所以新界面的反射率较高,因此智能织物可以呈现出光子晶体的颜色。智能织物中间的 SiO_2 -PDMS 复合层提供了显色所需的光子晶体。上面的厚 PDMS 层和下面的织物为整个材料提供了必要的恢复力。同时,弹性 PDMS 在复合层的拉伸过程中对光子晶体结构起到了保护作用,保证了在不断拉伸收缩下颜色的可重复性,可以用于运动监测纺织材料中。

3 结束语

PDMS- SiO_2 力致变色光子晶体针织物实现了可重复拉伸变色。经过拉伸,织物由黑色逐渐呈现出鲜艳的色彩,并随着应变的增加,结构色发生蓝移,拉力卸下后,织物恢复为黑色。同时,它也具备光子晶体的角度依赖性。拉伸状态下,随着观测角度的增加,织物颜色出现彩虹变化并逐渐蓝移,而且

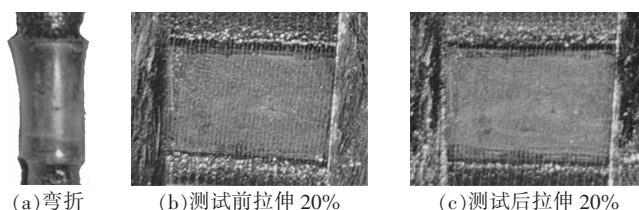


图 7 智能变色织物经过弯折的照片与经过测试前后拉伸 20% 的照片

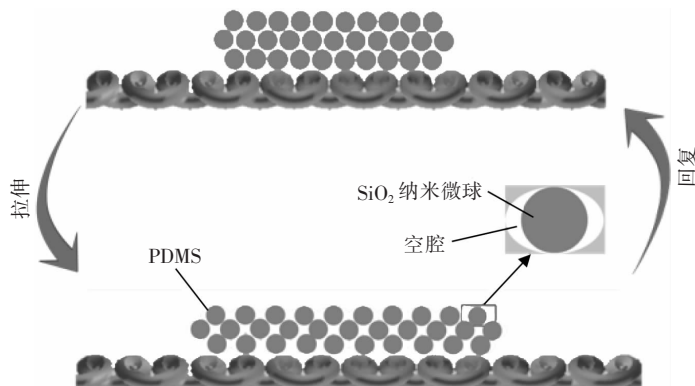


图 8 复合织物的机理图

结构色的亮度逐渐降低。另外,该光子晶体针织物在经过拉伸、弯折测试后,其结构色基本未发生变化,光子晶体结构未被破坏,表明其具有良好的机械稳定性。

本研究中力致变色针织物制备方法简单易操作,可广泛应用于防伪、健康监测、康复训练纺织品等领域,从而推动产业化发展。

参考文献

[1] ZI J, YU X D, LI Y Z, **et al.** Coloration strategies in peacock feathers [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2003, 100(22): 12576-12578.

[2] SANDERS J V. Colour of precious opal [J]. Nature, 1964, 204 (496): 1151-1153.

[3] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. Physical Review Letters, 1987, 58(23): 2486-2489.

[4] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. Physical Review Letters, 1987, 58(20): 2059.

[5] 田桓荣, 刘建勇. 结构生色纺织品的研究进展 [J]. 针织工业, 2019(1): 30-35.

[6] SHANG L, ZHANG W, XU K, **et al.** Bio-inspired intelligent structural color materials [J]. Materials Horizons, 2019, 6(5): 945-958.

[7] 张之悦, 高伟洪, 朱婕, 等. 功能性结构色纳米纺织材料的研究进展 [J]. 毛纺科技, 2022, 50(1): 118-124.

[8] LI G X, SHEN H X, LI Q, **et al.** Fabrication of colorful colloidal photonic crystal fibers via a microfluidic spinning technique [J]. Materials Letters, 2019, 242: 179-182.

[9] DIAO Y Y, LIU X Y, TOH G W, **et al.** Multiple structural coloring of silk-fibroin photonic crystals and humidity-responsive color sensing [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(43):

5373-5380.

[10] 王超, 牛文斌, 李胜铭, 等. 温敏光子晶体及自适应结构色迷彩器件制备 [J]. 精细化工, 2022, 39(8): 1619-1625.

[11] SHANG S, ZHU P, WANG H, **et al.** Thermally responsive photonic fibers consisting of chained nanoparticles [J]. ACS Applied Materials & Interface, 2020, 12(45): 50844-50851.

[12] INCI E, TOPCU G, DEMIR M M. Colloidal films of SiO₂ in elastomeric polyacrylates by photopolymerization: a strain sensor application [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 305 (15): 127452.

[13] HONG W, YUAN Z, CHEN X. Structural color materials for optical anti-counterfeiting [J]. Small, 2020, 16 (16): 1907626.

[14] YANG D P, CHENG O Y, ZHANG Y Q, **et al.** Rapid fabrication of alcohol responsive photonic prints with changeable color contrasts for anti-counterfeiting application [J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8(7): 2001905.

[15] STÖBER W, FINK A, BOHN E.

Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1): 62-69.

[16] GAO W H, 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.

[17] GAO W H, RIGOUT M, OWENS H. Facile control of silica nanoparticles using a novel solvent varying method for the fabrication of artificial opal photonic crystals [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2016, 18(12): 387.

[18] 彭晶晶, 陈佳颖, 高伟洪, 等. 均匀 SiO₂ 纳米颗粒的制备及其结构生色 [J]. 北京服装学院学报: 自然科学版, 2021, 41(1): 7-13.

[19] GE D, LEE E, YANG L, **et al.** A robust smart window: reversibly switching from high transparency to angle-independent structural color display [J]. Advanced Materials, 2015, 27: 2489-2495.

收稿日期 2023年12月2日

信息直通车

《针织工业》官方微信邀您访问!

《针织工业》微信公众平台是针织行业重要的资讯与技术平台。登录微信加关注,您即可以通过微信与我们进行互动交流,并可以每天获得即时的行业新闻、企业动态、技术知识、经营管理等信息资讯,提前了解每期《针织工业》刊登内容,而且微信平台特别开设印花、圆机、面料、检测等专栏,让您关注一个微信号可知行业技术动态,学习行业知识。

关注方法:微信搜索针织工业官方微信“zzgy1973”或扫描二维码加关注。

关注微信后,本刊作者输入“3”并按提示回复,即可成为微信会员,享有随时查询稿件信息和发表进度,反馈文章信息等权益。普通读者也可申请微信会员,回复“申请+姓名”,并按照回复提示输入信息,即可享有微信会员权益。

