

基于 PEGPEA-高灵敏仿生光子晶体薄膜制备及应用

金志浩¹, 郑金直¹, 武嘉³, 闫洋洋^{1,2*}

(1. 沈阳化工大学 机械与动力工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 潍坊科技学院 山东高校设施园艺实验室, 山东 潍坊 262700; 3. 山东东辰瑞森新材料科技有限公司, 山东 济南 250200)

摘要: 采用乳液聚合结合改良的 Stöber 方法制备了单分散聚苯乙烯 (PS)@SiO₂ 核壳纳米微球, 然后将其分散在聚(乙二醇)苯基醚丙烯酸酯 (PEGPEA) 中, 形成非密集颗粒阵列后快速光聚合捕获规则阵列, 制备了一种机械变色的光子晶体薄膜。采用 SEM、光纤耦合光谱仪对光子晶体薄膜进行了表征, 考察了 PS@SiO₂ 核壳纳米微球体积分数和粒径对光子晶体薄膜结构色的影响, 并对光子晶体薄膜的力致变色机理进行了推测。结果表明, 热处理改善了 PS@SiO₂ 核壳纳米微球的微观秩序, 加快形成蛋白石光子晶体结构; 光子晶体薄膜结构色随着 PS@SiO₂ 核壳纳米微球体积分数的增加或粒径的减小由红色向蓝色渐变; 光子晶体薄膜具有的结构色反射率 >60%、拉伸应变至少可达 70%、灵敏度 2.16 nm/%、响应速度 1.9 nm/ms, 反射波长调谐范围为 151 nm; 在 100 次拉伸/释放循环实验和 25 °C 下维持拉伸状态 3 d, 恢复后光子晶体薄膜结构色保持不变。

关键词: 仿生; 光子晶体; 机械变色; 视觉传感; 防伪; 功能材料

中图分类号: TB34; O734 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 09-1949-09

Preparation and application of highly sensitive biomimetic photonic crystal thin films based on PEGPEA

JIN Zhihao¹, ZHENG Jinzhi¹, WU Jia³, YAN Yangyang^{1,2*}

(1. College of Mechanical and Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Facility Horticulture Laboratory of Universities in Shandong, Weifang University of Science and Technology, Weifang 262700, Shandong, China; 3. Shandong Dongchen Ruisen New Material Technology Co., Ltd., Jinan 250200, Shandong, China)

Abstract: Monodisperse polystyrene(PS)@SiO₂ core-shell nanometer microspheres were prepared by emulsion polymerization with an improved Stöber method, dispersed in poly(ethylene glycol) phenyl ether acrylate (PEGPEA) to form a non-dense particle array. A mechanical discolored photonic crystal film was then synthesized from rapid photopolymerization trapping regular array, and characterized by SEM and optical fiber-coupled spectrometer. The influence of volume fraction and particle size of PS@SiO₂ core-shell nanometer microspheres on the structure color of photonic crystal thin film were investigated, while the mechanism was further speculated. The results showed that the heat treatment changed the microstructure order of PS@SiO₂ core-shell nanometer microspheres, which accelerated the formation of opal photonic crystal structure. The structure color of photonic crystals gradually changed from red to blue with the increase of PS@SiO₂ core-shell nanometer microspheres volume fraction or the decrease of particle diameter. The photonic crystal thin film exhibited structural color reflectivity >60%, tensile strain at least up to 70%, sensitivity 2.16 nm/%, response speed 1.9 nm/ms, reflection wavelength tuning range 151 nm. After 100 stretch/release cycles and 3 d recovery at 25 °C, the structure color of the photonic crystal film remained unchanged.

Key words: bionics; photonic crystals; mechanical discoloration; visual sensing; anti-counterfeiting; functional materials

收稿日期: 2023-09-11; 定用日期: 2023-10-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230763

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目 (2023M732858)

作者简介: 金志浩 (1964—), 男, 教授, E-mail: jzh_sict_ln@sina.com。联系人: 闫洋洋 (1987—), 男, 副教授, E-mail: yyyypaper@163.com。

在自然界中,一些生物体利用自身静态或动态的肤色来实现伪装、求偶和生存,变色龙是其中的代表^[1-2]。研究发现,变色龙主要通过调谐虹膜细胞内鸟嘌呤纳米晶体晶格来改变肤色^[2]。显微镜下观察到晶体处于一种非密集排列的状态,粒子的分离使颜色变化不需要经过粒子的重大重排。受到刺激时,变色龙可以迅速实现肤色变化。同时,相邻鸟嘌呤颗粒之间具有较大的表面距离(D),为变形留下了很大的空间,因此变色龙颜色变化丰富。此外,较大的细胞折射率差(Δn)导致变色龙皮肤颜色鲜亮,折射率差是决定光子晶体反射率和亮度的关键参数。

为了制备颜色亮丽的机械变色光子薄膜,研究者已开发出不同材料和工艺的组合。例如:SNAPP等^[3]研究发现,有机溶剂填充了密麻的胶体晶体或蛋白石结构的间隙,但制得的薄膜灵敏度较差、反射波长调谐范围较窄。最近,ZHANG等^[4]开发了两步膨胀法,制备的超敏感 SiO_2 /水-丙烯酸酯乙酯力致变色光子水凝胶具有较大的 D (119 nm)和极高的灵敏度(3.7 nm/%),然而,该水凝胶同其他机械变色凝胶一样,在干燥或高温条件下会失去其机械变色响应,这是由于凝胶中溶剂不可避免地蒸发,仅允许在受限条件下短期使用^[5-6]。胶体粒子自组装成丙烯酸酯聚合物是制备光子薄膜最简单、最有效的方法之一。YANG等^[7]和LEE等^[8]通过 SiO_2 颗粒自组装到聚合物中来制备复合光子晶体薄膜。 SiO_2 颗粒虽然反射波长调谐范围($\Delta\lambda$)高达150 nm,但具有较差的应变(ε)($\varepsilon < 20\%$)且响应速度慢(0.7 nm/ms)。聚合物虽然具备高应变($\varepsilon = 70\%$),相应的 $\Delta\lambda$ 仅为133 nm,但两者较低的折射率差导致薄膜反射率低。因此,如何制备具有亮丽结构色、高灵敏度、高弹性的光子晶体薄膜将有助于光子晶体材料应用的进一步拓展。例如:开发新的结构色防伪技术,推动结构色材料在防伪中的广泛应用^[9-11];或用于可视化监测人体关节运动的可穿戴传感器。

本文拟在弹性体中嵌入非密集排列的聚苯乙烯(PS)@ SiO_2 颗粒阵列来模拟变色龙虹彩细胞晶体结构,设计一种不仅具有大范围调谐反射波长、高弹性、高灵敏度、响应速度快的机械变色光子晶体薄膜,还具有良好的稳定性和优异的耐久性。这种具有亮丽结构色的光子晶体薄膜制备工艺简单,为实现光子晶体薄膜大规模量产提供一条研究思路,同时期望能推动光子晶体薄膜在视觉传感、显示和防伪等领域实用性上的进一步发展。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙烯(St)、乙烯基三乙氧基硅烷(VTEOS),RG,上海泰坦科技股份有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS)、过硫酸钾(KPS)、聚(乙二醇)苯基醚丙烯酸酯[PEGPEA,重均相对分子质量(M_w)为324],AR,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;无水乙醇(EtOH),AR,烟台远东精细化工有限公司;2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(Darocur 1173)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,质量分数28%),AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;去离子水,自制。

KQ-50E超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;USB 4000光纤耦合光谱仪、Ocean FX网络高速光谱仪,蔚海光学仪器(上海)有限公司;TESCAN MIRA LMS场发射扫描电子显微镜(SEM),捷克TESCAN公司;Zetasizer Nano ZS90纳米粒度与Zeta电位分析仪,上海思百吉仪器系统有限公司;iPhone手机,Apple公司。

1.2 超灵敏变色光子晶体薄膜的制备

1.2.1 单分散体PS@ SiO_2 核壳纳米微球的制备

采用乳液聚合法制备单分散PS微球^[12-13]。首先,将0.105 g(0.36 mmol)乳化剂(SDS)加入到250 mL三口烧瓶中;接着,加入135 mL去离子水,保持300 r/min机械搅拌,水浴加热至85 °C保持恒定。然后,加入15.000 g(0.144 mol)提纯St(在分液漏斗中用0.1 mol/L NaOH交替洗涤3次以消除阻聚剂,然后用去离子水洗涤至中性),乳化15 min;最后,加入0.150 g(0.55 mmol)KPS,在85 °C下反应8 h。反应溶液经“先离心后超声分散在水中”循环3次,制得粒径为149 nm的PS微球。然后将PS微球分散在去离子水中(质量分数15%),即为单分散PS微球乳液。

通过改变乳化剂的质量来控制PS微球的粒径。重复上述实验,如表1所示,不同质量乳化剂对应不同PS微球粒径。

表1 不同质量乳化剂对应的PS微球粒径
Table 1 Particle size of PS microspheres corresponding to different masses of emulsifier

SDS 质量/g	PS 微球粒径/nm
0.105	149
0.097	173
0.093	180
0.080	195
0.075	224
0.062	267

单分散 PS@SiO₂ 核壳纳米微球是结合改良的 Stöber 方法制备的^[14-15]。室温下, 取 3.0 mL PS 微球乳液和 57 mL 去离子水加入到三口烧瓶中, 加热至 35 °C, 整个过程保持 300 r/min 的磁力搅拌。随后, 加入 8.0 mL 氨水与 26.4 mL 去离子水搅拌 15 min 以使体系均匀分散; 然后, 加入 0.8 mL VTEOS, 在 35 °C 下反应 3.5 h; 最后, PS@SiO₂ 核壳纳米微球悬浮液通过彻底离心并用无水乙醇洗涤 3 次后干燥 (在 70 °C 对流电热鼓风干燥箱中充分干燥 4 h), 制得粒径 180 nm 固体 PS@SiO₂ 核壳纳米微球 (白色粉末状, 质量约 0.392 g)。将其分散在无水乙醇中备用 [料液比 (g : mL, 下同), 0.1 : 2]。调控 PS 微球的粒径和 VTEOS 用量, 制得不同粒径 PS@SiO₂ 核壳纳米微球。

1.2.2 光子晶体弹性油墨制备

为了减少误差, PS@SiO₂ 核壳纳米微球悬浮液在 70 °C 的对流电热鼓风干燥箱中充分干燥 12 h, 二次测定 PS@SiO₂ 核壳纳米微球粉末质量。称量 1.00 g PS@SiO₂ 核壳纳米微球粉末分散在 20 mL 无水乙醇中, 然后与 2.35 g (7.25 mmol) PEGPEA (弹性体) 混合, 其中, PEGPEA 含有一定质量分数的光引发剂 (Darocur 1173), 光引发剂质量为 PEGPEA 质量的 1%。在 90 °C 电热鼓风干燥箱中蒸发乙醇 4 h, 得到浓缩可光固化分散体^[16], 即为所需光子晶体弹性油墨。此时可以制得红色光子晶体薄膜 [中心反射波长 (λ_{\max}) = 622 nm]。PEGPEA 的质量由 PS@SiO₂ 核壳纳米微球的质量确定, 在无水乙醇基础上调控 PS@SiO₂ 核壳纳米微球颗粒的目标体积分数 (23%~58%), 即 PS@SiO₂ 核壳纳米微球颗粒在光子晶体弹性油墨中的体积分数。

1.2.3 机械变色光子晶体薄膜的制备

可光固化分散体通过毛细管力自发渗透到两个玻片组成的反应池之间的间隙中, 载玻片由两层 50 μm 厚的聚酰亚胺带 (Kapton) 间隔物分隔。将反应池放置在加热台上, 85 °C 下热处理 10 min, 用紫外线强度为 6 W 的紫外灯在距离载玻片上方 15 cm 处光固化处理可光固化分散体 10 s, 移除载玻片, 得到光子晶体薄膜, 其过程如图 1 所示。

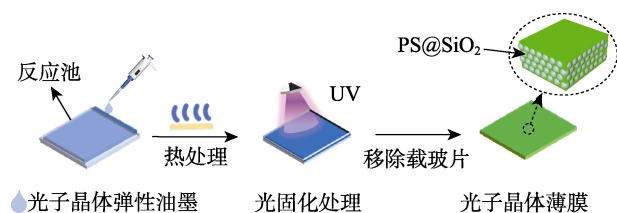


图 1 光子晶体薄膜的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of photonic crystal thin film

1.3 测试与表征

反射光谱测试: 利用光纤耦合光谱仪测量反射光谱和网络高速光谱仪记录响应时间。SEM 测试: 薄膜表面喷金后, 在工作电压 10 kV 下进行测试。多分散性指数 (PDI) 及表面电位测试: 使用纳米粒度与 Zeta 电位分析仪对 PS@SiO₂ 微球的 PDI 以及 Zeta 电位进行测试。光学照片: 利用手机相机拍摄光子晶体薄膜的光学照片。

2 结果与讨论

2.1 光子晶体薄膜的制备及结构分析

图 2 为 PEGPEA、PS@SiO₂ 核壳纳米微球和光子晶体弹性油墨的外观及光子晶体弹性油墨的 SEM 图。

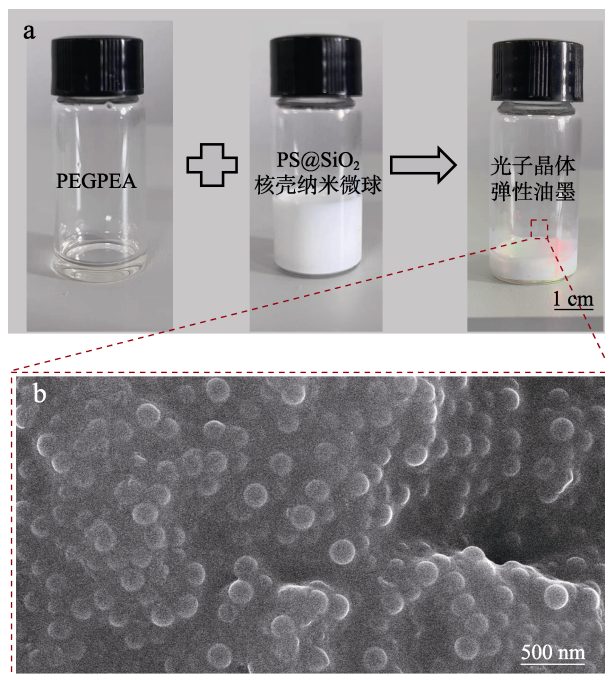


图 2 PEGPEA、PS@SiO₂ 核壳纳米微球、光子晶体弹性油墨的外观 (a) 及光子晶体弹性油墨的 SEM 图 (b)

Fig. 2 Appearance of PEGPEA, PS@SiO₂ core-shell nanospheres, photonic crystal elastomeric ink (a) and SEM image of elastomeric ink (b)

从图 2 可以看出, 通过将 PS@SiO₂ 核壳纳米微球分散在 PEGPEA 中, 可以实现 PS@SiO₂ 核壳纳米微球的非紧密堆积阵列嵌入 PEGPEA 基质中来模拟虹彩细胞结构的目的。由于 PS@SiO₂ 核壳纳米微球上硅烷醇基团的氢键与 PEGPEA 的丙烯酸酯基团的强烈结合形成了致密的溶剂化层, 颗粒表面上的溶剂化层施加排次粒子间电势保证了分散体的高度稳定性, 至少持续数月^[8]。

在制备光子晶体薄膜时, 光固化分散体在毛细

力作用下自发渗透到反应池中，热处理改善了微球的微观结构，加速了蛋白石结构的构建。通过紫外光固化后薄膜微观形貌如图 3a 所示，热处理以改善 PS@SiO₂ 核壳纳米微球的微观秩序，形成了蛋白石光子晶体结构。除微结构的变化外，复合薄膜的光学性质同样发生了变化。光子晶体薄膜内 PS@SiO₂ 胶体阵列间隙被 PEGPEA 均匀填充，从而形成良好的透光性均质膜。由于独特的核壳结构，从式 (1) 可以看出，PS@SiO₂ 核壳纳米微球的折射率 (n) 通常介于 PS 和 SiO₂ 之间。

$$n = \frac{V_{PS}}{V_{PS@SiO_2}} n_{PS} + \frac{V_{SiO_2}}{V_{PS@SiO_2}} n_{SiO_2} \quad (1)$$

式中： V_{PS} 和 V_{SiO_2} 分别为 PS 纳米核和 SiO₂ 壳的体积，cm³； $V_{PS@SiO_2}$ 为 PS@SiO₂ 核壳纳米微球的总体积，cm³； n_{PS} 、 n_{SiO_2} 分别为 PS、SiO₂ 的折射率，1.59、1.45。

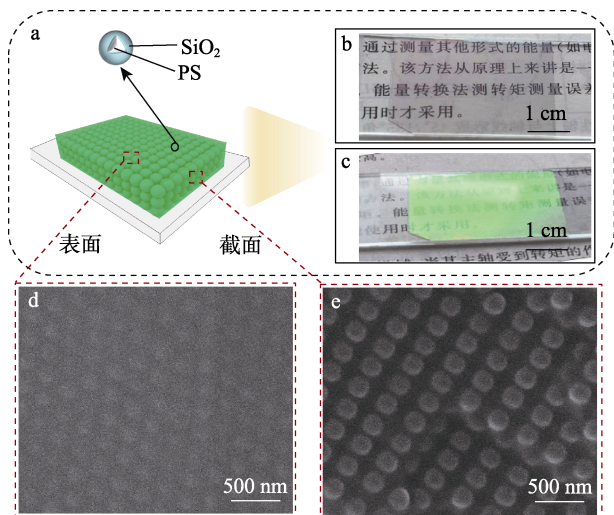


图 3 由嵌入弹性体的胶体颗粒阵列组成的蛋白石结构示意图 (a)；在两种不同条件下拍摄的光子晶体薄膜的照片 (b、c)；蛋白石光子晶体层的表面 (d) 及光子晶体薄膜截面 (e) SEM 图

Fig. 3 Schematic diagram of opal structure composed of colloidal particle arrays embedded in elastomer (a); Photos of photonic crystal thin films taken under two different conditions (b, c); SEM images of surface (d) of opal photonic crystal layer and cross section of photonic crystal film (e)

图 3b、c 为在两种不同观察角度下拍摄的光子晶体薄膜的照片。从图 3b、c 可以看出，光子晶体薄膜呈半透明状。这是因为，制备的 PS@SiO₂ 核壳纳米微球折射率同弹性体基质相接近，两者之间低折射率对比度使阻带外的散射可以忽略不计，因此，光子晶体薄膜呈半透明^[8]。

图 3d、e 为嵌入弹性体中的胶体粒子蛋白石光子晶体层表面和光子晶体薄膜截面 SEM 图。从图 3d 可以看出，PS@SiO₂ 核壳纳米微球以有序胶体阵

列嵌入弹性体，说明通过紫外光固化，可得到具有三维蛋白石结构的光子晶体薄膜；而从图 3e 可以看出，光子晶体薄膜由嵌入 PEGPEA 基质中的 PS@SiO₂ 核壳纳米微球的非密集填充阵列组成，说明此时 PS@SiO₂ 核壳纳米微球构建的蛋白石结构已经完全嵌入到弹性体 PEGPEA 中。

2.2 多彩结构色薄膜的光学性质

图 4a 显示弹性体中具有 3 种不同体积分数的胶体颗粒的排列状态。

粒子间排斥需要相邻粒子的溶剂化层重叠才有效。因此，对于体积分数达到一定阈值 (Φ_{th}) 后才能形成有序规则阵列。从图 4a 可以看出，颗粒在低于阈值 ($\Phi < \Phi_{th}$) 的体积分数处随机分布，而在高于阈值 ($\Phi > \Phi_{th}$) 的体积分数处形成非紧密排列的晶体。这是因为，在低于阈值的体积分数下，预计溶剂化层之间没有重叠，并且颗粒处于无序状态。随着体积分数的增加，颗粒自发地形成具有长程有序的规则阵列。而微球体积分数不能无限增加，随着微球颗粒增多，相应的分散体流动性越来越差，直至出现液固转换现象，对应液固转换体积分数 (Φ_{tr})。

假设 PS@SiO₂ 核壳纳米微球在阈值体积分数处形成非紧密排列的面心立方 (FCC) 晶格，考虑一个包含 4 个球体的单胞，可以计算出非密集晶格中微球的体积分数 (Φ_{th})：

$$\Phi_{th} = \frac{4 \times \frac{\pi}{6} d^3}{a^3} \quad (2)$$

式中： a 为晶格常数，nm； d 为颗粒直径，nm。两个最近邻之间的中心到中心距离 (d_{cc})，其中， $d_{cc} = a/\sqrt{2}$ ，从(111)平面上的几何考虑。因此，体积分数可以用 d_{cc} 表示：

$$\Phi_{th} = \frac{4 \times \frac{\pi}{6} d^3}{2\sqrt{2}d_{cc}^3} \quad (3)$$

根据式 (3) 可以得出 FCC 晶格中密排球体的最大体积分数 0.7404，而实际微球颗粒在液固过渡处的体积分数均远低于最大体积分数，最终确定实际目标体积分数在 23%~58%。

通过阈值分数和过渡体积分数可以近似地估计出溶剂化层的厚度。

$$t = \frac{1}{2}(d_{cc} - d) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\pi}{3\sqrt{2}\Phi_{th}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] d \quad (4)$$

图 4b、c 为粒径 $d=180$ nm 的 PS@SiO₂ 核壳纳米微球制备体积分数在 23%~58% 范围内的光子复合薄膜和反射光谱变化。粒径为 180 nm 的 PS@SiO₂

核壳纳米微球制备光子晶体薄膜基本覆盖整个可见光范围。

从图 4b、c 可以看出, 随着 PS@SiO₂ 核壳纳米微球的体积分数的增加, 薄膜结构色由红色向蓝色渐变, 光子薄膜对应的中心波长也由 622 nm 向 473 nm 偏移。反射光谱进一步证实了颜色变化的体积分数依赖性。

图 4d 为红 ($\lambda_{\max}=622$ nm)、绿 ($\lambda_{\max}=539$ nm)、蓝 ($\lambda_{\max}=473$ nm) 3 种不同结构色薄膜对应的 SEM 图。光子晶体可以通过改变晶格间距来改变光子晶体的禁带, 从而调控出丰富的结构色^[17]。从图 4d 可以看出, 在一定体积光子油墨制备的晶体薄膜中, 随着微球颗粒体积的增加, 相邻微球颗粒的间距减小, 光子带隙中心波长位置发生移动。

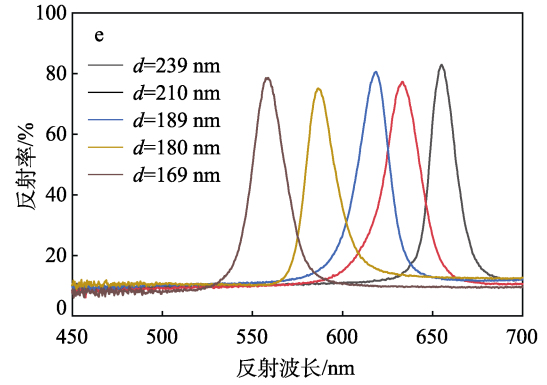
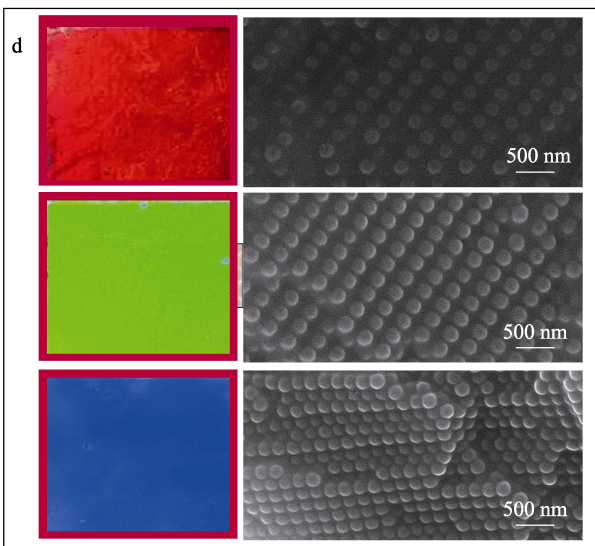
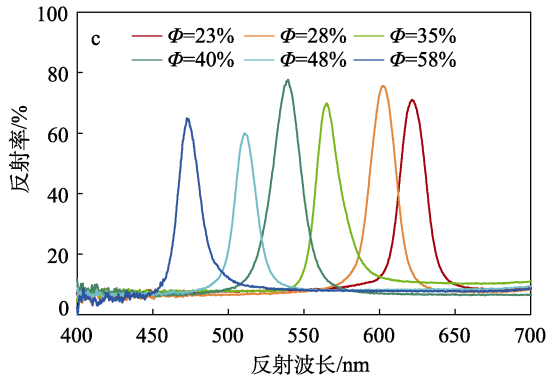
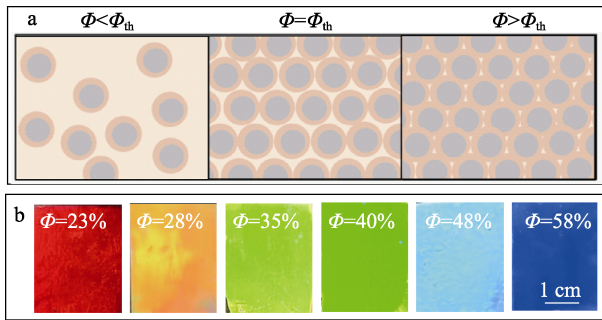


图 4 弹性体中不同体积分数的颗粒排列示意图 (a); 粒径为 $d=180$ nm 的 PS@SiO₂ 核壳纳米微球在不同体积分数下制备的光子晶体薄膜的照片 (b) 及对应的反射光谱 (c); 红、绿、蓝 3 色光子薄膜对应的 SEM 图 (d); 不同粒径 PS@SiO₂ 核壳纳米微球在体积分数为 33% 时对应的反射光谱 (e)

Fig. 4 Schematic arrangement of particles with different volume fractions in an elastomer (a); Photos (b) and corresponding reflection spectra (c) of photonic crystal thin films prepared with different volume fractions of PS@SiO₂ core-shell microspheres with particle size $d=180$ nm; SEM images of red, green and blue photon films (d); Reflection spectra of core-shell nanoparticles with different particle sizes PS@SiO₂ core-shell microspheres at 33% volume fraction (e)

根据式 (5)、(6) 可知, 此时对应的峰值位置与 Bragg 衍射定律^[18]得出的阻带位置 λ_{\max} (nm) 相接近:

$$n_{\text{eff}}^2 = n^2\Phi + n_p^2(1 - \Phi) \quad (5)$$

$$\lambda_{\max} = 2d_{111}n_{\text{eff}} = \left(\frac{\pi}{3\sqrt{2}\Phi}\right)^{1/3} \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} dn_{\text{eff}} \quad (6)$$

式中: n_{eff} 为光子晶体薄膜的折射率^[19]; 核壳纳米微球的折射率 (n) 由式 (1) 计算可得, 为 1.47~1.59; n_p 为弹性体的折射率, 约为 1.50; Φ 为微球在弹性油墨中的体积分数, 即微球的填充率; d_{111} 为 FCC 晶格结构中(111)平面的晶面间距, nm; d 为核壳纳米微球的粒径, nm。

随着 PS@SiO₂ 核壳纳米微球体积分数的增加, 实际测量的反射波长与 λ_{\max} 逐步接近, 表明 PS@SiO₂ 核壳纳米微球在弹性体基质中有序程度越来越高。此外, 体积分数为 23% 的红色光子晶体薄膜实测反射波长位于 622 nm 处, 而式 (6) 得出的 λ_{\max} 为 646 nm, 表明胶体阵列没有完全占据整个薄膜。假设制备的光子晶体具有完美面心立方结构, 实际测得反射波长对应 d_{111} 为 209 nm, 而根据式 (6) 假设晶体非密实排列占据整个薄膜, d_{111} 为 217 nm。假设薄膜中所有 PS@SiO₂ 核壳纳米微球构成晶体时, 由此估计出溶剂化层的厚度为 38 nm, 而对于 $d=180$ nm 的 PS@SiO₂ 核壳纳米微球, 则估计出

$\Phi_{th}=26\%$ 。

体积不变的情况下，晶面间距随着粒径的增大而增大，根据 Bragg 衍射定律，从而导致带隙波长也增大，光子带隙的中心波长红移。微球粒径尺寸应该在 150~250 nm 的范围内，以便在可见光范围内具有阻带。 Φ_{th} 随 PS@SiO₂ 微球颗粒粒径而变化。选用乳化剂 SDS 质量在 0.08~0.105 g 范围内制备的 PS 微球为核，调节 VTEOS 不同的加入量，制备了不同粒径的 PS@SiO₂ 微球。表 2 为不同条件下制备的 PS@SiO₂ 微球的粒径、PDI 和 Zeta 电位数据。

从表 2 可以看出，所制备的 PS@SiO₂ 微球乳液的 PDI 均 ≤ 0.073 ，表明所制备的微球分散性良好。Zeta 电位在 -25.2~-27.6 mV 之间，可提供足够的电荷斥力，使 PS@SiO₂ 微球在乳液中能够稳定存在。

不同粒径 PS@SiO₂ 核壳纳米微球制备的光子晶体薄膜，保证各粒径对应薄膜中颗粒体积分数超过 Φ_{th} ，长程有序的胶体阵列完全占据了薄膜。图 4e 为 PS@SiO₂ 核壳纳米微球体积分数 33% 时不同粒径制备的光子晶体薄膜对应的反射光谱变化。从图 4e 可以看出，随着粒径由 239 nm 向 169 nm 减小，光子薄膜对应中心波长由 653 nm 向 558 nm 移动，光

子晶体薄膜随着粒径减小由红色向蓝色渐变。同时测得反射波长与式 (6) 相对应，证实了光子晶体结构色存在粒径依赖性。

表 2 PS@SiO₂ 核壳纳米微球粒径和分散性表征
Table 2 Characterization of PS@SiO₂ core-shell nanopheres with different particle sizes and dispersion

样品	VTEOS/ mL	PS 粒径/ nm	PS@SiO ₂ 粒径/ nm	PDI	Zeta 电位/ mV
1	0.6	149	169	0.065	-25.2
2	0.8	149	180	0.064	-26.2
3	0.6	173	189	0.073	-27.3
4	0.8	173	210	0.071	-27.6
5	1.0	195	239	0.069	-26.9

同时可以发现，无论是改变微球颗粒在弹性油墨中的体积分数还是自身粒径，制备的不同结构色光子晶体薄膜始终呈现亮丽状态，薄膜结构色反射率均 $>60\%$ 。

2.3 光子晶体薄膜的力致变色性能

2.3.1 拉伸变色

图 5a 为光子晶体薄膜在不同拉伸应变下的结构色变化。

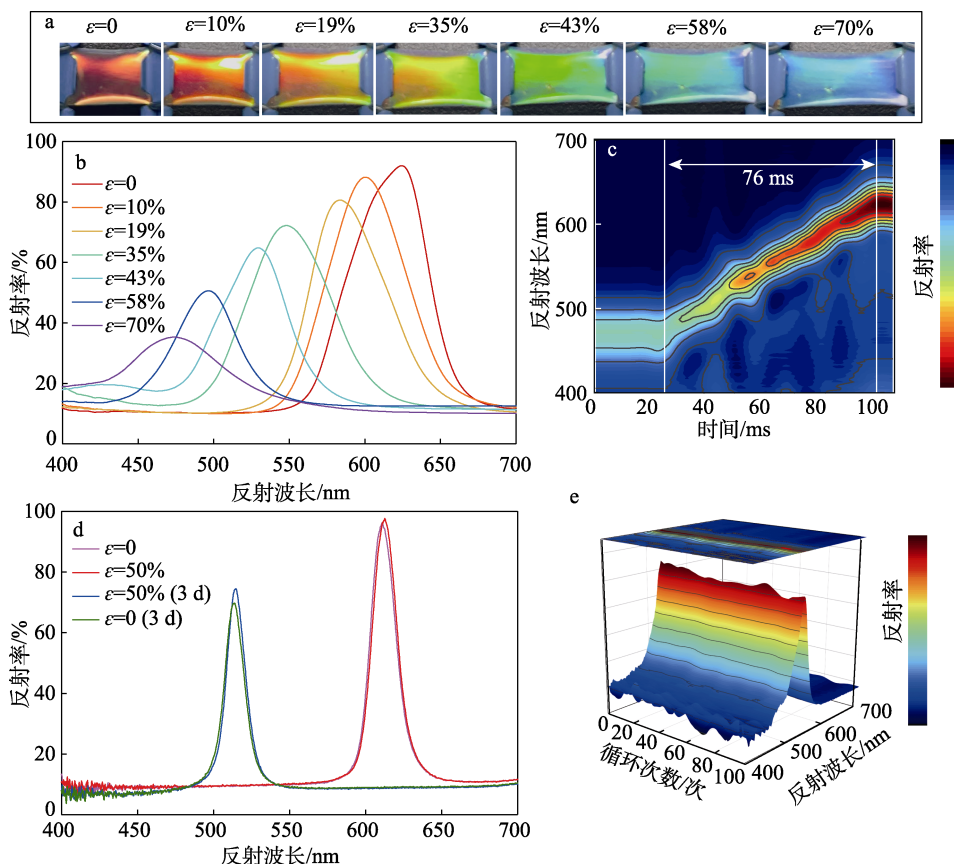


图 5 光子晶体薄膜在不同拉伸应变下的结构色数码照片 (a) 及对应的反射光谱 (b); 动态反射光谱随时间映射 (c); 3 d 应力测试下光子薄膜的反射光谱 (d); 光子晶体薄膜在 100 次循环拉伸应变 45% 下的稳定性测试 (e)
Fig. 5 Structural color digital photos of photonic crystal film under different tensile strains (a) and corresponding reflection spectra of light (b); Dynamic reflection spectrum over time mapping (c); Reflectance spectra of photonic thin film under 3 d stress testing (d); Stability testing of photonic crystal thin film under 100 cycles of tensile strain of 45% (e)

合成粒径为 189 nm 的 PS@SiO₂ 核壳纳米微球颗粒, 制备多片体积分数为 30%、 $d=189$ nm 的 PS@SiO₂ 核壳纳米微球组成的光子晶体薄膜用于下面性能分析及应用。在不施加应力的情况下薄膜呈现红色的反射色, 此时测定中心反射波长为 623 nm, 相邻粒子间的距离为 66 nm。从图 5a 可以看出, 拉伸应变从 0 增至 70%, 光子晶体薄膜结构颜色由红色依次转变为橙黄色、绿色、青蓝色和蓝色, 表明光子晶体薄膜拉伸应变至少可达 70%。这是因为, 拉伸使膜厚度的减小引起 d_{111} 的减小。

图 5b 为不同拉伸应变下光子晶体薄膜对应反射光谱。从图 5b 可以看出, 反射峰波长在 623~472 nm 范围内移动, 反射率随着拉伸应变增大而降低, 最大反射波长调谐范围 $\Delta\lambda=151$ nm, 薄膜颜色变化覆盖了整个可见光范围。当薄膜拉力被释放时, 由于晶格间距 d_{111} 的恢复, 结构颜色迅速恢复到初始状态。机械致色灵敏度高达 2.16 nm/%。光子晶体薄膜的灵敏度反映了其对应力变化的响应能力, 可以通过式 (7) 计算:

$$S = \frac{\Delta\lambda_{\max}}{\Delta\varepsilon} \quad (7)$$

式中: λ_{\max} 为光子带隙中心的波长, nm; $\Delta\varepsilon$ 为拉伸应变的变化。

图 5c 为使用网络高速光谱仪(积分时间 50 ms)记录光子晶体薄膜拉伸释放时反射光谱的 1 个周期变化。从图 5c 可以看出, 当薄膜拉伸释放时, 中心反射波长实现 151 nm 红移变化, 时间大约需要 76 ms, 后多次测量 $\Delta\lambda$ 在 150~152 nm 之间, 对应恢复所需时间在 76~80 ms 之间。因此, 机械变色响应足够快, 响应速度稳定为 1.9 nm/ms。

表 3 综合对比了 PS@SiO₂ 核壳纳米微球嵌入在 PEGPEA 前体中制备的光子晶体薄膜 (PS@SiO₂-PEGPEA) 和文献报道的光子晶体薄膜。

表 3 多种光子晶体 $\Delta\lambda$ 、灵敏度和反射率对比

Table 3 Comparison of various photonic crystals on tuning range of reflection wavelength, sensitivity, and reflectivity

组成	$\Delta\lambda/\text{nm}$	灵敏度/ (nm/%)	反射率/%	参考文献
PS@SiO ₂ -PEGPEA ^①	151	2.16	60	本文
聚丙烯酸丁酯-2-乙基丙烯酸己酯微球/聚丙烯酰胺	460	0.6	—	[8]
SiO ₂ -乙二醇-PEGMA ^②	150	3.1	50	[9]
SiO ₂ -PEGPEA	133	1.9	55	[10]
SiO ₂ -聚二甲基硅氧烷	110	2.8	16	[20]
聚苯乙烯-PDMS-硅油	60	2.0	—	[3]

①和②响应速度分别为 1.9 和 0.7 nm/ms; “—” 无此数据。

由表 3 可以看出, PS@SiO₂-PEGPEA 整体性能优于大多数光子晶体薄膜。

图 5d 为室温下光子晶体薄膜在 $\varepsilon=50\%$ 状态下保持 3 d 恢复至 $\varepsilon=0$ 后反射光谱变化。从图 5d 可以看出, 当光子晶体薄膜从拉伸应力中释放后, 反射波长基本没有变化, 表明光子晶体具有良好的耐久性。这是因为, 变形过程中颗粒没有发生重新排列, 即使施加拉力致最大应变, 当撤销应力后, 薄膜无任何残余应变, 可恢复初始状态。

图 5e 为光子晶体薄膜进行反复拉伸测试的结果。从图 5e 可以看出, 控制 $\varepsilon=45\%$, 经过 100 次循环拉伸测试后, 最大反射波长始终稳定在 531 nm 左右, 无偏移现象, 证明了光子晶体薄膜具有良好的稳定性。整个实验过程中薄膜均未出现任何残余应变。

2.3.2 光子晶体薄膜的力致变色机理

图 6 为光子晶体薄膜内部微观结构变化示意图。PS@SiO₂ 核壳纳米微球嵌入弹性体中, 在拉伸过程中保持规则排列。

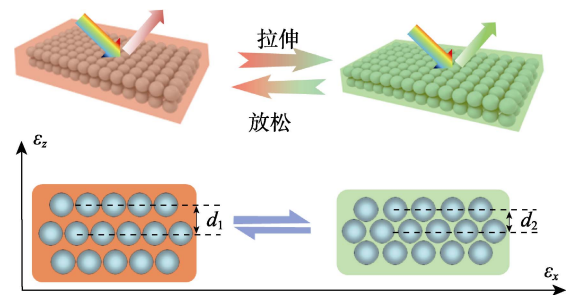


图 6 光子晶体薄膜内部微观结构变化示意图
Fig. 6 Schematic diagram of internal microstructure changes in photonic crystal thin film

从图 6 可以看出, 拉伸应变下薄膜厚度降低, 垂直于拉力方向的粒子晶格间距 (d) 减小 ($d_1 > d_2$), 导致最大反射峰波长蓝移, 且反射强度降低。

因为弹性衬底的变形导致 PS@SiO₂ 核壳纳米微球之间的间距发生变化, 从而导致光子晶体薄膜的结构颜色发生变化^[21]。在拉伸过程中, 垂直于拉伸方向 x 的观察方向 z 的拉伸应变 (ε_z) 可以用 x 方向的应变 (ε_x) 和泊松比 (ν) 表示: $\varepsilon_z = -\nu\varepsilon_x$ 。拉伸过程中 ε_z 的厚度减小, 拉伸状态下的颜色变化可以用式 (8) 解释:

$$\lambda_{\max} = 2d(1 - \nu\varepsilon_x)n_{\text{eff}} \quad (8)$$

式中: d 为核壳纳米微球粒径, nm; ν 表示泊松比; ε_x 表示拉伸方向上的拉伸应变 n_{eff} 为光子晶体薄膜的折射率。

由式 (8) 可知, 随着拉伸应变的增大, 沿 ε_z 方向的晶格间距减小, 波长向短方向偏移。这一结

果与文中实验观察相一致。此外，波长与应变之间存在良好的线性关系，说明光子晶体的变形是由本身的弹性控制的。随着拉伸应变的进一步增加，波长变化减小，这是由两个相邻(111)平面上的 PS@SiO₂ 核壳纳米微球彼此部分互穿，降低了中间包含(111)平面的切片和中间切片之间的折射率对比度。

2.4 光子晶体薄膜的结构色传感器应用

光子晶体薄膜这种基于机械变形的颜色变化机制使其能够用作可视化交互设备。使用不同的设计模式可以测量张力、压缩和剪切。颜色变化可由人眼直接感知并通过光谱学量化^[22]，实现直接人机交互可视化。作为概念验证，将光子晶体已被简易设计成一个可视化的交互设备。

图 7a 为将光子晶体薄膜作为传感器附在手指上，观察到由手指弯曲引起的施加应变变化的颜色切换能力。

从图 7a 可以看出，传感器的观察和检测方向垂直于手指关节，在手指开始弯曲的情况下，传感器的颜色在 0°、30°、60°和 90°的弯曲角度上由红色依次向黄色、绿色和蓝色渐变。对应的反射光谱出现蓝移（图 7b）。这些光学信号的显著变化表明，该薄膜具有良好的监测人体关节运动幅度的能力。与其他类型的传感器相比，这种光信号响应可以有效避免因为温度、湿度等的干扰引起的测量误差，且由于薄膜自身高黏附性可以很容易地贴合在服装上或直接附着在人体皮肤上。这种简易且低成本的颜色可调应变传感器有望为智能和柔性制造创造更多的机会，将为新兴的交互式电子产品带来发展。

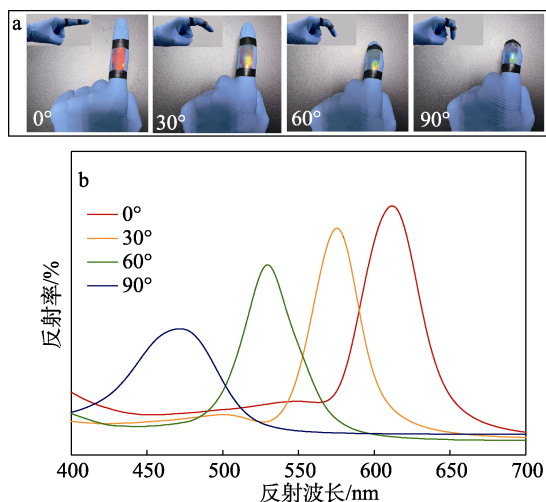


图 7 手指不同弯曲角度下光子晶体薄膜结构色变化的数码照片 (a) 及对应的反射光谱 (b)

Fig. 7 Digital photos of structural color changes in photonic crystal thin films under different bending angles of fingers (a) and corresponding reflection spectra (b)

2.5 光子晶体薄膜的防伪应用

对光子晶体薄膜进行了图案化设计，通过对弹性模量的局部调制可以设计隐藏图案。图 8 为施加或撤销应力下光子晶体薄膜图案结构显现和隐藏状态。

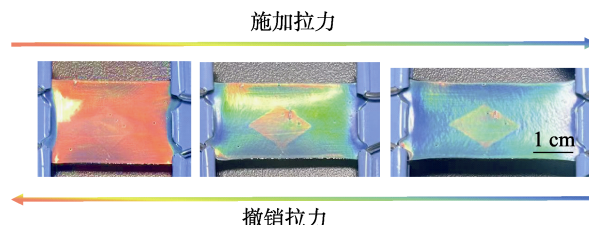


图 8 不同应变下图案化光子晶体薄膜的数码照片
Fig. 8 Digital photos of patterned photonic crystal film under different strains

从图 8 可以看出，在不施加应力下，光子晶体薄膜整体结构色均匀，图案部分结构隐藏；当受力拉伸时，菱形图案开始显现，且随着拉伸应力加大，图案部分开始显现，背景结构色蓝移，逐步由红色变为绿色、蓝色；撤销拉力后，图案化光子晶体薄膜恢复到初始状态，图案迅速隐藏起来。这种可以反复拉伸的具备高隐蔽光学特性光子晶体薄膜在防伪领域具有应用前景。

3 结论

通过在弹性体基质中嵌入非紧密排列的 PS@SiO₂ 核壳纳米微球，成功制备了一种稳定的、具有明亮颜色和高灵敏度的力致变色光子晶体薄膜。在薄膜允许的应变范围内 (0~70%)，光子晶体薄膜始终呈现出鲜艳的颜色，且具有良好的机械变色特性，包括最大反射波长调谐范围可达 151 nm、灵敏度高 (2.16 nm/%)、响应速度快 (1.9 nm/ms)。同时经过多次实验，薄膜性能稳定。

PS@SiO₂ 核壳纳米微球独特的核壳结构具有弹性和可拉伸性，PS 提高了纳米微球与弹性体基质的折射率差，可以提高反射率，会使薄膜结构色更明亮。SiO₂ 使得 PS@SiO₂ 核壳纳米微球在弹性体中均匀分布，在拉伸过程中，PS@SiO₂ 核壳纳米微球通过遵循拉长晶格的位置保持不变。粒子的可忽略不计的重排使得光子晶体薄膜在应变下的色移完全可逆，因此，变形是弹性的，没有残余应变。

调控 PS@SiO₂ 核壳纳米微球体积分数及粒径大小可以有效调控薄膜光学特性，即体积分数越大或粒径越小，光子晶体薄膜光子带隙的中心波长位置发生蓝移。该机械变色薄膜是通过铸造胶体分散体和随后的紫外光固化制备的，本文提供了一种简单而经济的制造工艺来制造可拉伸的彩色应变传感

器。将光子晶体薄膜进行图案化设计, 通过施加或撤销压力控制图案显现或消失用于防伪技术, 且该薄膜由于自身高黏附性可直接用作防伪标签。

参考文献:

- [1] STUART-FOX D, WHITING M J, MOUSSALLI A. Camouflage and colour change: Antipredator responses to bird and snake predators across multiple populations in a dwarf chameleon[J]. *Biological Journal of the Linnean Society*, 2006, 88(3): 437-446.
- [2] TEYSSIER J, SAENKO S V, VAN DER MAREL D, *et al.* Photonic crystals cause active colour change in chameleons[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6368.
- [3] SNAPP P, KANG P, LEEM J, *et al.* Colloidal photonic crystal strain sensor integrated with deformable graphene phototransducer[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33): 1902216.
- [4] ZHANG Z K, WEI B R, HU Y, *et al.* Extraordinary sensitive mechanochromic hydrogels for visually detecting ultrasmall pressure[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4(5): 101387.
- [5] WU Y, WANG Y, ZHANG S F, *et al.* Artificial chameleon skin with super-sensitive thermal and mechanochromic response[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(10): 15720-15729.
- [6] CHEN J Y, XU L R, YANG M J, *et al.* Highly stretchable photonic crystal hydrogels for a sensitive mechanochromic sensor and direct ink writing[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(21): 8918-8926.
- [7] YANG D P, YE S Y, GE J P. From metastable colloidal crystalline arrays to fast responsive mechanochromic photonic gels: An organic gel for deformation-based display panels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(21): 3197-3205.
- [8] LEE G H, CHOI T M, KIM B, *et al.* Chameleon-inspired mechanochromic photonic films composed of non-close-packed colloidal arrays[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 11350-11357.
- [9] JI C P, CHEN M, WU L M. Quadruple anti-counterfeiting retroreflective structural color films[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(5): 2102383.
- [10] WU Y, SUN R K, REN J, *et al.* Bioinspired dynamic camouflage in programmable thermochromic-patterned photonic films for sophisticated anti-counterfeiting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(7): 2210047.
- [11] ZHANG F S, LI Q Y, WANG C L, *et al.* Multimodal, convertible, and chiral optical films for anti-counterfeiting labels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(33): 2204487.
- [12] KIM S H, LEE S Y, YANG S M, *et al.* Self-assembled colloidal structures for photonics[J]. *NPG Asia Materials*, 2011, 3(1): 25-33.
- [13] BAZIN G, ZHU X X. Crystalline colloidal arrays from the self-assembly of polymer microspheres[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(2): 406-419.
- [14] YU S Z, NIU W B, WU S L, *et al.* Robust and flexible thermal-plasticizing 3D shaped composite films with invariable and brilliant structural color[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(47): 12814-12821.
- [15] HARTLEN K D, ATHANASOPOULOS A P T, KITAEV V. Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to > 200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays[J]. *Langmuir*, 2008, 24(5): 1714-1720.
- [16] YANG D P, YE S Y, GE J P. Solvent wrapped metastable colloidal crystals: Highly mutable colloidal assemblies sensitive to weak external disturbance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(49): 18370-18376.
- [17] YANG L (杨柳), ZHOU Y C (周意诚), YAO Y Y (姚玉元), *et al.* Mechanochromic modulation and anti-counterfeiting application of transparent photonic crystal film[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(9): 1813-1819.
- [18] WANG W T, FAN X Q, LI F H, *et al.* Magnetochromic photonic hydrogel for an alternating magnetic field-responsive color display[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(4): 1701093.
- [19] LIN T T (林田田), YANG D (杨丹), CHEN J Y (陈佳颖), *et al.* Fabrication of photonic crystal structurally colored films by mixing different sized silica nanoparticles[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1693-1698.
- [20] TAN H Y, LYU Q Q, XIE Z J, *et al.* Metallo-supramolecular photonic elastomers with self-healing capability and angle-independent color[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(6): 1805496.
- [21] CHEN K, ZHANG Y X, GE J P. Highly invisible photonic crystal patterns encrypted in an inverse opaline macroporous polyurethane film for anti-counterfeiting applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(48): 45256-45264.
- [22] WANG W T, ZHOU Y C, YANG L, *et al.* Flexible displays with multimode reversible switching between transparent and colorful states[J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(5): 2202418.
- [23] Applied Surface Science, 2022, 595: 13824-13833.
- [27] MASSARO M, ARMETTA F, CAVALLARO G, *et al.* Effect of halloysite nanotubes filler on polydopamine properties[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 555: 394-402.
- [28] JIANG X F, TANG X N, TANG L H, *et al.* Synthesis and formation mechanism of amorphous silica particles *via* sol-gel process with tetraethylorthosilicate[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 7673-7680.
- [29] WANG J Q, XU J K, CHEN G J, *et al.* Reversible wettability between underwater superoleophobicity and superhydrophobicity of stainless steel mesh for efficient oil-water separation[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(1): 77-84.
- [30] YANG X, DU Y, ZHANG X, *et al.* Nanofiltration membrane with a mussel-inspired interlayer for improved permeation performance[J]. *Langmuir*, 2017, 33(9): 2318-2324.
- [31] JI S Y (姬帅岩), HUANG C Y (黄成毅), CAI P L (蔡鹏麟). Polydopamine-halloysite nanotubes modified stainless steel mesh and its oil-water separation performance[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2023, 40(9): 5124-5133.
- [32] YOU Q, RAN G L, WANG C Q, *et al.* Facile fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic chitosan-polyvinyl alcohol-TiO₂ coated copper mesh for efficient oil/water separation[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, 15(5): 1013-1023.
- [33] WANG P X, FANG S K, LI H R, *et al.* Application of PVA/TA-Fe³⁺ submerged superoleophobic hydrogel coating in oil-water separation [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2023, 192: 12684.

(上接第 1940 页)

- [20] ZENG Z W, WU X Z, LIU Y, *et al.* Fabrication of a durable coral-like superhydrophilic MgO coating on stainless steel mesh for efficient oil/water separation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 248: 117144.
- [21] QING W H, LI X H, WU Y F, *et al.* *In situ* silica growth for superhydrophilic-underwater superoleophobic silica/PVA nanofibrous membrane for gravity-driven oil-in-water emulsion separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 612: 118476.
- [22] ZHU M, LIU Y C, CHEN M Y, *et al.* Metal mesh-based special wettability materials for oil-water separation: A review of the recent development[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 205: 108889.
- [23] RUAN X W, XU T C, CHEN D J, *et al.* Superhydrophobic paper with mussel-inspired polydimethylsiloxane-silica nanoparticle coatings for effective oil/water separation[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(14): 8008-8015.
- [24] YANG M L, XIA Y Z, WANG Y X, *et al.* Preparation and property investigation of crosslinked alginate/silicon dioxide nanocomposite films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(22): 43489.
- [25] IMOISILI P E, UKOBA K O, JEN T C. Green technology extraction and characterisation of silica nanoparticles from palm kernel shell ash *via* sol-gel[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(1): 307-313.
- [26] ZHANG G H, LIU Y, CHEN C, *et al.* Green, robust self-cleaning superhydrophilic coating and on-demand oil-water separation[J].