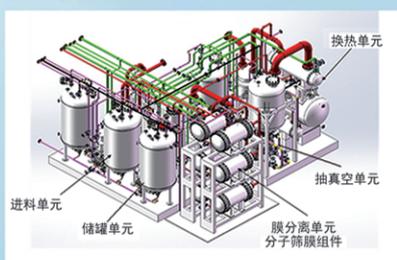




浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜

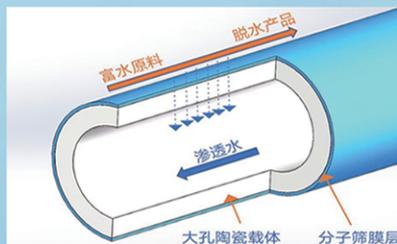


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收  
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品  
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: [www.hymater.com](http://www.hymater.com)

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

丙烯酸系列化学品

# 大面积溶剂响应性光子晶体薄膜的制备及应用

龚立昊<sup>1</sup>, 虞灿义<sup>2</sup>, 张学君<sup>3</sup>, 孙加龙<sup>3</sup>, 王梁彬<sup>4</sup>, 张洪吉<sup>1\*</sup>

[1. 江南大学 化学与材料工程学院 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 安徽理工大学 材料科学工程学院, 安徽 淮南 232000; 3. 德纳新材料(茂名)有限公司, 广东 茂名 525000; 4. 茂名绿色化工研究院, 广东 茂名 525000]

**摘要:** 以苯乙烯(St)、丙烯酸正丁酯(BA)、甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)为单体, 采用半逐步乳液聚合法制得了 P(St-BA-AMA)胶体微球, 通过热辅助自组装方法制备了光子晶体薄膜。采用 FTIR、SEM、DSC、微型光纤光谱仪对样品进行了表征和测试。考察了胶体微球粒径、成膜温度、响应溶剂对光子晶体薄膜呈现结构色的影响, 探究了光子晶体薄膜在图案化防伪、水响应纸张制备方面的应用。结果表明, 通过调控种子乳液质量可以制备平均粒径在 185~272 nm 的胶体微球, 且其粒径大小均一; 由平均粒径为 185、210、227、245 和 272 nm 胶体微球制备的光子晶体薄膜结构色分别为紫色、蓝色、绿色、橙色和红色; 粒径为 210 nm 的胶体微球制备的光子晶体薄膜经水、无水乙醇、乙酸浸润后, 分别呈现紫色、蓝色、绿色的结构色; 成膜温度为 40~100 °C 时, 光子晶体薄膜表面胶体微球的周期性排列保持不变, 具备自身的稳定性。光子晶体薄膜已应用于图案化防伪、水响应纸张制备, 可防止遇到结构色显色与背景色相同导致防伪效果不明显的问题, 光子晶体薄膜可反复书写-擦除。

**关键词:** 光子晶体; 结构色; 丙烯酸酯; 薄膜; 溶剂响应性; 图案化防伪; 水响应纸张

**中图分类号:** O734; TB383.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 02-0449-06

## Preparation and application of large area solvent-responsive photonic crystal films

GONG Lihao<sup>1</sup>, YU Canyi<sup>2</sup>, ZHANG Xuejun<sup>3</sup>, SUN Jialong<sup>3</sup>,  
WANG Liangbin<sup>4</sup>, ZHANG Hongji<sup>1\*</sup>

[1. Key Laboratory of Synthesis and Biological Colloid, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232000, Anhui, China; 3. Dynamic New Materials (Maoming) Co., Ltd., Maoming 525000, Guangdong, China; 4. Maoming Green Chemical Industry Research Institute, Maoming 525000, Guangdong, China]

**Abstract:** Photonic crystal films were prepared via thermal assisted self-assembly of P(St-BA-AMA) colloidal microspheres, which were synthesized from semi-stepwise emulsion polymerization of styrene (St), *n*-butyl acrylate (BA) and allyl methacrylate (AMA). The samples obtained were characterized and analyzed by FTIR, SEM, DSC and micro-optical fiber spectrometer. The effects of colloidal microsphere particle size, film forming temperature and response solvent on the structural color of photonic crystal films were investigated, and the application of photonic crystal films in patterned anti-counterfeiting and water-responsive paper preparation was explored. The results showed that colloidal microspheres with an average particle size of 185~272 nm could be obtained by adjusting the mass of seed emulsion, and the particle size was uniform. The structural colors of photonic crystal films prepared from 185, 210, 227, 245 and 272 nm colloidal microspheres were purple, blue, green, orange and red, respectively. The photonic crystal films prepared by 210 nm colloidal microspheres, when soaked in water, anhydrous ethanol and

收稿日期: 2023-11-07; 定用日期: 2024-01-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230947

基金项目: “扬帆计划”项目(MMGCIRI-2022YFJH-J-002)

作者简介: 龚立昊(1999—), 男, 硕士生, E-mail: gonglihao2021@163.com。联系人: 张洪吉(1982—), 男, 副教授, E-mail: hongjizhang@jiangnan.edu.cn。

acetic acid, exhibited structural colors of purple, blue and green, respectively. When the film forming temperature was 40~100 °C, the periodic arrangement of colloidal microspheres on the surface of photonic crystal film remained unchanged and retained their own stability. When applied to patterned anti-counterfeiting and water-responsive paper preparation, the photonic crystal film could prevent the problem of unclear anti-counterfeiting effect caused by the same structural color and background color, and could be repeatedly written as well as erased.

**Key words:** photonic crystals; structural colors; acrylate; films; solvent responsiveness; patterned anti-counterfeiting; water-responsive paper

光子晶体是一种具有周期性介电结构的材料, 其中, 常见的三维光子晶体通常是由两种及两种以上不同折射率的材料组成, 折射率相差越大, 光子晶体所提供的结构色越鲜艳<sup>[1]</sup>。与传统的颜料、染料相比, 光子晶体的结构色可通过改变晶格间距或自身折射率进行改变<sup>[2]</sup>。刺激响应性光子晶体能够通过溶剂、压力、温度等人为刺激来调节自身颜色的变化<sup>[3-9]</sup>。其中, 溶剂响应性光子晶体具有防伪、传感等作用, 已受到科学家们的广泛关注<sup>[10-12]</sup>。

目前, 研究者们已经开发出多种具有溶剂响应性的光子晶体。SUN 等<sup>[13]</sup>通过引入氧化石墨烯继承纤维素模板的方法制备了具有介孔结构的薄膜, 方便极性液体进入薄膜, 从而使薄膜在膨胀时产生结构色变化; YANG 等<sup>[14]</sup>通过在二氧化硅颗粒间填充聚乙二醇苯基醚丙烯酸酯和聚乙二醇二丙烯酸酯, 得到了一种制备简单、高效的溶剂响应性材料。然而, 这些光子晶体的制备采用了“从上而下”的制备方法, 该法用于大规模制备时通常会发生晶体开裂, 导致无法连续生产的问题。另外, 现有技术构筑的光子晶体薄膜的单分散微球浓度、多分散系数 (PDI) 均不能达到工业化的要求。所以, 在构造光子晶体生色结构时大多数研究者通过控制离心时间、离心速度等手段来对原始胶体乳液进行浓缩预处理, 再对基底进行处理, 最后构筑得到稳定的大面积光子晶体薄膜。近年来, 研究人员开发了利用剪切诱导组装制备大规模光子晶体薄膜的工艺, LI 等<sup>[15]</sup>设计了一种硬核软壳的聚合物, 仅需要使用辊对辊工艺即可获得具有结构色的薄膜。但该工艺需要使用较低浓度的乳液, 存在光子晶体结构产生的时间较长、光子晶体薄膜稳固性不强的问题。因此, 需对制备的光子晶体薄膜提供进一步保护措施, 如开发以聚对苯二甲酸乙二酯为外层包裹材料、光子晶体薄膜为内层的三明治结构的卷对卷剪切诱导技术。

本文拟以丙烯酸正丁酯 (BA) 和甲基丙烯酸 (MAA) 为壳层、苯乙烯 (St) 为核层来制备一种具有均匀粒径的胶体微球; 利用壳层单体和溶剂之间的结合促使微球的核层与壳层产生折射率差, 进

而展现鲜艳的结构色。以期通过简单制备流程和热辅助自组装成膜, 克服现有光子晶体溶液固含量低且制备薄膜时流程复杂、工序繁多的缺点, 实现大面积溶剂响应性光子晶体薄膜的简单制备, 以适应工业化生产要求, 为光子晶体薄膜的工业化生产提供理论支持。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

苯乙烯 (St)、BA、MAA、甲基丙烯酸烯丙酯 (AMA)、过硫酸铵 (APS), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 氨水 ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 巴斯夫 FES-32 乳化剂, 工业级, 中国无锡 Rhone 贸易有限公司; 去离子水, 自制。

BHJ200-S 型机械搅拌器, 常州市新析仪器有限公司; Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; 90Plus PALS 型纳米粒度分析仪, 美国 Brookhaven 仪器公司; DSC 204 F1 Phoenix 型差示扫描量热仪 (DSC), 德国 Netzsch 公司; DHG-9140 型电热恒温鼓风干燥箱, 无锡建议实验仪器有限公司; UV-2700 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 日本 Shimadzu 公司; 5967X 型双立柱台式试验系统, 美国 ITW 公司; FLA-5000 型微型光纤光谱仪, 杭州晶飞科技有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 P(St-BA-AMA)胶体微球的制备

采用半逐步乳液聚合法制备 P(St-BA-AMA)胶体微球<sup>[16]</sup>。向装有回流冷凝管、搅拌桨、 $\text{N}_2$ 起泡器的 500 mL 四口烧瓶中加入 86.0 g 去离子水、8.0 g (0.07 mol) FES-32 乳化剂、150.0 g (1.44 mol) St、155.0 g (1.21 mol) BA、6.6 g (0.08 mol) MAA、15.0 g (0.20 mol) AMA, 搅拌 30 min 后即得到预乳化液。一边通入  $\text{N}_2$  一边将 160.0 g 去离子水加入到四口烧瓶中, 再将体系温度加热至 87 °C; 当体系温度稳定后加入 0.6 g (0.02 mol)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 以保证反应环境为碱性; 然后, 加入 12.4 g 预乳化液为种子乳液和 APS 溶液 [1.0 g (0.004 mol)] 溶解在

3.2 g 去离子水中], 并以 165 r/min 的转速搅拌种子乳液使其反应 8~10 min; 之后, 向反应体系匀速滴加剩余 408.2 g 预乳液、APS 溶液 [0.5 g (0.002 mol) APS 溶解在 13.0 g 去离子水中]、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液 [1.0 g (0.03 mol) NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 与 13.0 g 去离子水混合], 滴加时间为 120 min, 然后保温 (87 °C) 60 min; 保温结束后, 加入 0.5 g APS 进行反应, 反应时间控制在 60 min; 随后, 将体系温度降至 40 °C, 加 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 调节乳液 pH 至 7.5; 最后, 将体系温度降至室温, 用 200 目的滤网过滤后收集滤液, 得到平均粒径为 227 nm 的单分散 P(St-BA-AMA) 胶体微球, 固含量为 53.1%。

将 1.0 g 乳液放置在 120 °C 的干燥箱中干燥, 直至质量恒定, 取出称量, 并通过式 (1) 进行计算固含量:

$$\text{固含量}/\% = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $m_0$  为载体的质量, g;  $m_1$  为称量前乳液和载体的总质量;  $m_2$  为干燥后固体和载体的质量

固定其他条件不变, 改变种子乳液的质量 (11.4、11.9、12.4、12.9、13.4 g), 制备了平均粒径为 272、245、210 和 185 nm 的胶体微球。

### 1.2.2 P(St-BA-AMA) 光子晶体薄膜的制备

将上述 10 mL P(St-BA-AMA) 胶体微球浇注到洁净的聚四氟乙烯模具中 (模具凹槽为 60 mm×80 mm); 然后, 在 60 °C 的电热恒温鼓风干燥箱中静置 2 h 进行自组装, 得到透明的光子晶体薄膜。

### 1.3 表征方法与性能测试

**FTIR 测试:** 将单体和薄膜用全反射模式进行测试。**DSC 测试:** 取光子晶体薄膜 5~10 mg, 以 10 °C/min 的速率从 -20 °C 升温至 100 °C。**粒径测试:** 用去离子水将 P(St-BA-AMA) 胶体微球稀释至透明状, 再用纳米粒度分析仪测试粒径和分散度, 测定温度 25 °C, 2 min/次, 共测定 3 次。**反射光谱测试:** 利用微型光纤光谱仪测定结构色的最大反射波长, 测试前使用标准白板及黑板标定, 入射方向为垂直入射以获得其反射光谱。**SEM 测试:** 将少量 P(St-BA-AMA) 胶体微球用去离子水稀释至接近透明后, 放入超声波清洗仪中超声 30 min, 使其均匀分散, 用滴管吸取少量分散液滴加在硅片上, 置于室温下自然干燥得到待测样。最后, 将待测样在真空状态下喷金 2 min, 采用 3 kV 的工作电压, 在不同倍率下观测 P(St-BA-AMA) 胶体微球的表面形貌。

### 1.4 光子晶体薄膜的应用

利用平均粒径为 272、227、210 nm 的 P(St-BA-AMA) 胶体微球在经亲水处理后的纸上限域组装, 然后在 60 °C 下干燥 2 h 后得到无色“三叶草”图案。

随后, 将光子晶体薄膜图案浸入质量分数为 50% 乙醇水溶液中, 观察颜色变化。

取 100 mL 粒径为 227 nm 的 P(St-BA-AMA) 胶体微球滴加到在 30 cm×30 cm 的基材上, 使用涂膜棒将胶体微球均匀分布在基材表面上; 随后, 在 60 °C 下干燥 2 h 后得到大面积的光子晶体薄膜。薄膜成品可以作为传统纸张的替代品, 使用去离子水取代传统墨水在薄膜上书写信息。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光子晶体薄膜的结构分析

表 1 为不同种子乳液 P(St-BA-AMA) 胶体微球的平均粒径、聚合物分散性指数 (PDI) 和 Zeta 电位。

表 1 P(St-BA-AMA) 胶体微球的平均粒径、PDI 和 Zeta 电位

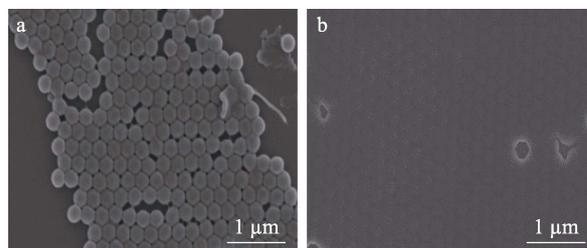
Table 1 Average particle size, PDI and Zeta potential of P(St-BA-AMA) colloidal microspheres

	样品				
	1	2	3	4	5
种子乳液质量/g	11.4	11.9	12.4	12.9	13.4
平均粒径/nm	272	245	227	210	185
固含量/%	53.2	52.8	53.1	54.3	53.7
PDI	0.01	0.04	0.05	0.04	0.06
Zeta 电位/mV	-30.5	-35.5	-28.5	-32.5	-36.0

注: 平均粒径为纳米粒度分析仪测试结果。

当 PDI<0.08 时, 通常认为胶体微球的单分散性良好。从表 1 可以看出, 制备的 P(St-BA-AMA) 胶体微球的 PDI 均<0.08, 表明其单分散性良好, 这是胶体微球能够构筑光子晶体重要前提。平均粒径在 198~306 nm 的 P(St-BA-AMA) 胶体微球的 Zeta 电位绝对值均>25 mV, 这有利于微球之间的分散<sup>[17]</sup>。

图 1 为 P(St-BA-AMA) 胶体微球的 SEM 图。



a—样品 1; b—样品 3

图 1 P(St-BA-AMA) 胶体微球的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of P(St-BA-AMA) colloidal microspheres

从图 1 可以看出, 制备的 P(St-BA-AMA) 胶体微球大小均一, 胶体微球仍保持较好的球形。从图 1a、b 测量出胶体微球的粒径分别为 272、227 nm, 与表 1 所测得平均粒径一致。

图 2 为未聚合的预乳化液和样品 3 的 FTIR 谱图。

从图 2 可以看出, P(St-BA-AMA)胶体微球在 3228 cm<sup>-1</sup> 处的宽吸收峰可归因于羧基之间形成氢键, 3026 和 2956 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰来自于芳香族 C—H 和 —CH<sub>2</sub>—。相较于未聚合的预乳化液, 在 1637 cm<sup>-1</sup> 处的芳香族 C=C—C 伸缩振动吸收峰消失, 证明胶体微球核层发生了聚合反应。此外, P(St-BA-AMA)胶体微球羧酸中 C=O 键的伸缩振动特征峰出现在 1719 cm<sup>-1</sup>。1455、1163 cm<sup>-1</sup> 处的窄吸收带分别来自 C—H 面内弯曲振动和酯键 C—O—C 的伸缩振动, 表明形成了壳层聚合物。上述表征证明, 已获得目标产物。

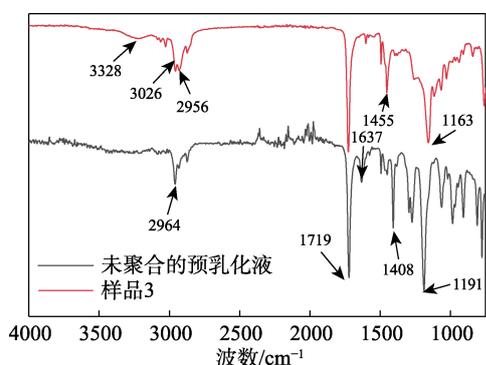


图 2 未聚合的预乳化液和样品 3 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of unreacted pre-emulsion and sample 3

## 2.2 光子晶体薄膜的变色机理与性能分析

图 3 为 P(St-BA-AMA)胶体微球自组装制备光子晶体薄膜的示意图。

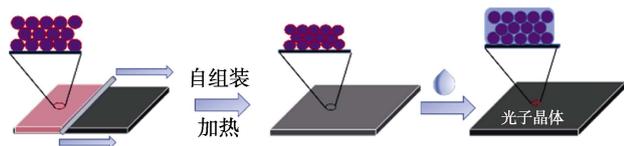


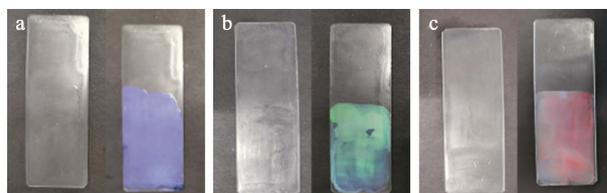
图 3 P(St-BA-AMA)胶体微球自组装制备光子晶体薄膜的示意图

Fig. 3 Schematic diagram of P(St-BA-AMA) colloidal microspheres self-assembly to prepare photonic crystal film

从图 3 可以看出, 当 P(St-BA-AMA)胶体微球溶液平铺在基材上时, 展现为多彩的结构色; 随着溶剂的蒸发, P(St-BA-AMA)会呈现特定的结构色, 最终转变为透明。这是因为, 在加热的驱动下, P(St-BA-AMA)胶体微球之间的静电斥力和氢键作用达到平衡, 此时 P(St-BA-AMA)胶体微球将进行自组装, 形成三维有序结构; 随着加热的继续, P(St-BA-AMA)胶体微球的“软”壳层会熔化变形, 进而填充到粒子间空隙, 形成致密的光子晶体薄膜; 最终因为缺乏折射率对比, 该膜在自然状态下并无结构色显

现, 但三维有序结构仍保持在光子晶体薄膜里面。后续可以通过溶剂浸润, 使 P(St-BA-AMA)胶体微球的核层与壳层产生折射率差, 因而其展现鲜艳的结构色。

图 4 为 3 种不同粒径的光子晶体薄膜经质量分数为 50% 的乙醇水溶液浸润后呈现的不同结构色, 每个区域左边的玻璃板为干燥的光子晶体薄膜, 右边为受到质量分数 50% 的乙醇水溶液浸润后的湿润光子晶体薄膜。颜色变化的原因在于, 根据三维光子晶体的 Bragg 衍射公式  $\sin\theta=n\lambda/2d$  (其中,  $d$  为晶面间距, nm;  $\lambda$  为入射波波长, nm;  $n$  为折射率;  $\theta$  为入射光与晶面之夹角, °) 可知, 聚合物微球的尺寸可以影响光子晶体薄膜的响应颜色。



a—样品 4; b—样品 3; c—样品 1; 左边—干燥; 右边—润湿  
图 4 不同粒径的光子晶体薄膜在自然光下的干湿状态数码照片

Fig. 4 Digital photos of photonic crystal films in dry and wet state under natural light

图 5 为响应后光子晶体薄膜对应的最大反射波长。

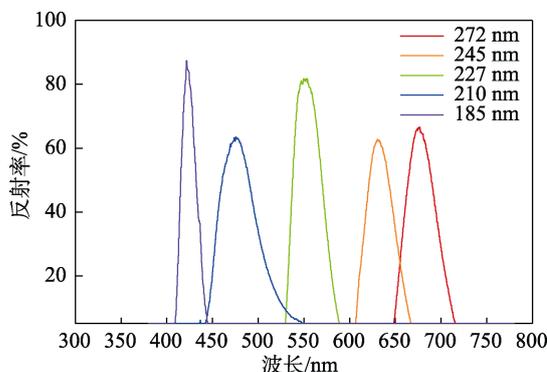


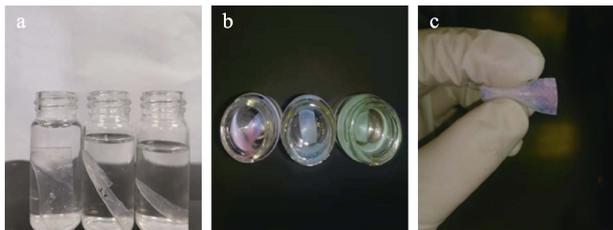
图 5 响应后光子晶体薄膜对应的最大反射波长

Fig. 5 The maximum reflected wavelength corresponding to photonic crystal films after response

从图 5 可以看出, P(St-BA-AMA)胶体微球平均粒径尺寸为 185、210、227、245 和 272 nm 的光子晶体薄膜结构色分别为紫色、蓝色、绿色、橙色和红色, 最大反射波长为 422、476、550、629 和 674 nm。并且, 改变光子晶体薄膜中的晶面间距、有效折射率等其他光学参数情况下, 其光子禁带会发生相应的红移或蓝移, 随之被肉眼所观察到。结果表明, 可以通过改变加入的溶剂类别来调节不同的折射率, 最终可以影响到光子晶体薄膜结构色的呈现。

图 6 为光子晶体薄膜(由样品 4 制备的)经水、无水乙醇、乙酸浸润前后的颜色变化照片。

从图 6 可以看出, P(St-BA-AMA)胶体微球粒径尺寸为 210 nm 的光子晶体薄膜在水、无水乙醇、乙酸中分别呈现紫色、蓝色、绿色的结构色; 将样条从溶剂中取出后, 发现样品上的结构色仍存在。通过该特点, 可以使用光子晶体薄膜对水、醇、有机酸等溶剂进行快速筛选和鉴别。



a、b—相同薄膜在不同溶剂的主视图及俯视图, 从左到右为依次为水、无水乙醇、乙酸; c—水作为溶剂浸泡后取出来的颜色变化照片

图 6 光子晶体薄膜经水、无水乙醇、乙酸浸润前后的颜色变化照片  
Fig. 6 Photos of color change after infiltration of photonic crystal films with water, anhydrous ethanol, acetic acid

温度是影响光子晶体薄膜成膜的关键因素, 太高的成膜温度会使溶剂蒸发速率超过成膜速率, 导致膜产生裂缝; 太低的成膜温度会延长成膜时间, 影响成膜效率。图 7 为由样品 3 制备的光子晶体薄膜的 DSC 曲线。

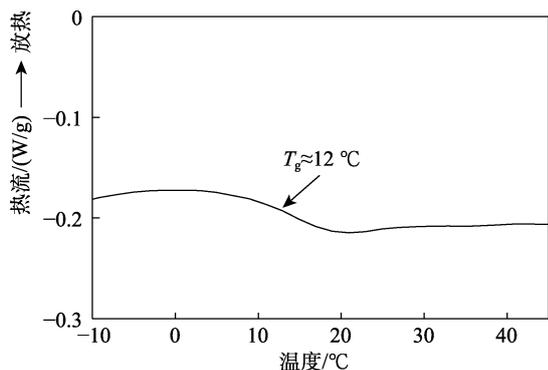
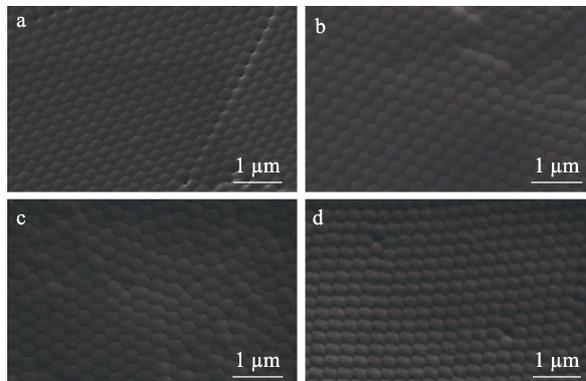


图 7 光子晶体薄膜的 DSC 曲线  
Fig. 7 DSC curve of photonic crystal film

从图 7 可以看出, 光子晶体薄膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )大约为 12 °C, 与理论公式( $1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + \dots + w_n/T_{gn}$ , 其中:  $w_n$  为第  $n$  种单体所占总质量的质量分数;  $T_{gn}$  为第  $n$  种单体对应的玻璃化转变温度, °C)计算数值(5 °C)相差较大。这是因为, 聚合物形成了交联微球的结构, 从而导致  $T_g$  上升。

样品 4 在不同成膜温度(40、60、80、100 °C)下制备的光子晶体薄膜的 SEM 图。

从图 8 可以看出, 在不同温度下组装的光子晶体薄膜表面胶体微球的周期性排列保持不变, 胶体微球在高温下也能保持自身的稳定性, 这对提供稳定的结构色具有巨大的帮助。



a—40 °C; b—60 °C; c—80 °C; d—100 °C

图 8 样品 4 在不同成膜温度下制备的光子晶体薄膜的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of photonic crystal films prepared at different film-forming temperatures of sample 4

### 2.3 光子晶体薄膜的应用

#### 2.3.1 图案化防伪

由样品 1、样品 3、样品 4 组合制备的光子晶体薄膜的图案化防伪组装示意图及响应前后防伪对比。

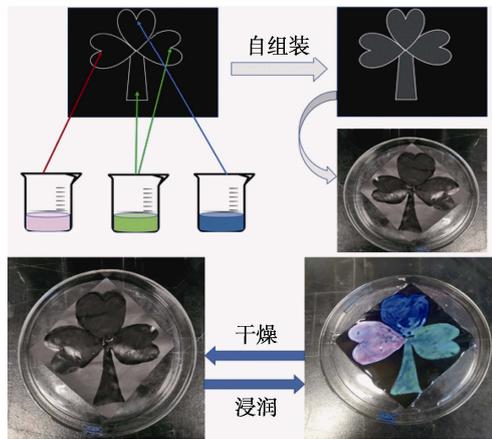


图 9 图案化防伪光子晶体薄膜组装示意图及响应前后防伪对比

Fig. 9 Schematic diagram of assembly of patterned anti-counterfeiting photonic crystal film and comparison of anti-counterfeiting photonic crystal before and after response

从图 9 可以看出, 经乙醇/水溶液浸润后, 由样品 1、样品 3、样品 4 组合(图中烧杯顺序依次由左向右排列)制备的光子晶体薄膜在 5 s 内呈现出由红色、绿色和紫色组成的结构色“三叶草”图案。防伪图案也能在烘干后再次变成无色状态, 具有可以多次重复利用的效果。

利用光子晶体薄膜对溶剂的快速响应功能, 这

种防伪材料图案通过不同粒径的 P(St-BA-AMA) 胶体微球自组装而成, 溶剂的浸润将图案从无色转变为多种颜色共同呈现, 可以防止遇到结构色显色与背景色相同导致防伪效果不明显的问题, 因此, 制备的大面积光子晶体薄膜样品的溶剂响应行为对未来不同溶剂的光谱检测、防伪等都有着一定的应用前景。

### 2.3.2 水响应纸张

图 10 为样品 4 制备的光子晶体薄膜纸张书写 (光子纸) 与复原过程, 光子晶体薄膜纸张在循环测试中在可重写区域对应波长变化见图 11。

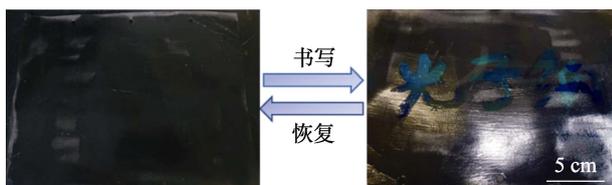


图 10 光子晶体薄膜纸张书写与复原过程

Fig. 10 Writing and restoration process of photonic crystal film paper

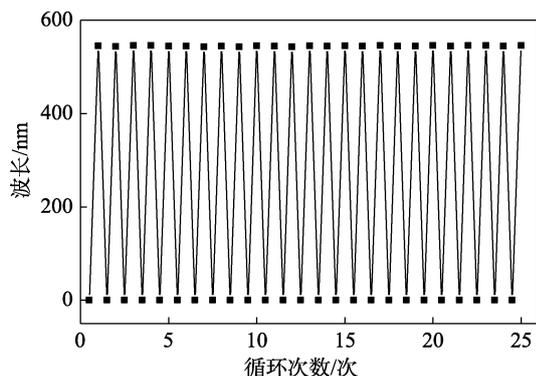


图 11 循环测试中光子晶体薄膜纸在可重写区域对应波长变化

Fig. 11 Corresponding wavelength changes of rewritable region of photonic crystal film paper in the cyclic test

从图 10 可以看出, 当使用蘸水毛笔在光子晶体薄膜纸张上书写时, 纸张上显示明亮的蓝色笔迹, 笔迹可以稳定存在于纸上直到水挥发后。室温下, 书写的笔迹能够在光子晶体薄膜纸张维持 10 min 没有明显变化。当需要快速清除笔迹时, 可以通过将纸张放入 60 °C 下 3 min 即可获得崭新无痕迹的光子晶体薄膜纸张。这样的“光子纸”保留了纸张便宜、可大规模生产的特点, 也拥有重复书写的环保特性, 增加了纸张的利用率。从图 11 可以看出, 光子晶体薄膜纸张在 25 次循环“书写-擦除”过程中, 最大反射峰的位置和高度变化基本一致, 说明这种光子晶体薄膜纸张具备良好的水响应性的可重复书写能力, 具有一定工业化应用前景。但薄膜由于抗拉伸性能较弱, 容易被破坏, 未来通过尝试交联、复合材料等多种手段以加强薄膜的力学性能, 使其有望成为社会上环保纸张的一种替代。

## 3 结论

采用半逐步乳液聚合法成功制备了单分散 P(St-BA-AMA) 胶体微球, 通过调整种子乳液质量调节了胶体微球的粒径大小, 从而控制无色透明的光子晶体薄膜在溶剂的作用下产生特定的结构色。通过调整溶剂的类别, 可以改变薄膜所显示的结构色, 从而达到鉴别溶剂种类的需求。通过 25 次循环“书写-擦除”, 结构色对应波长仍然维持在原来的位置上。

### 参考文献:

- [1] CAI Z Y, LI Z W, RAVAINÉ S, *et al.* From colloidal particles to photonic crystals: Advances in self-assembly and their emerging applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(10): 5898-5951.
- [2] COLVIN V L. From opals to optics: Colloidal photonic crystals[J]. *MRS Bulletin*, 2001, 26(8): 637-641.
- [3] WU P (吴攀), WANG C C (汪长春). Recent advances in stimuli responsive polymer photonic crystal[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2019(1): 83-93.
- [4] GONG X B, HOU C Y, ZHANG Q H, *et al.* Solvatochromic structural color fabrics with favorable wearability properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(16): 4855-4862.
- [5] WU P, SHEN X Q, SCHAFFER C G, *et al.* Mechanochromic and thermochromic shape memory photonic crystal films based on core/shell nanoparticles for smart monitoring[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(42): 20015-20023.
- [6] HU Y D, WANG J Y, WANG H, *et al.* Microfluidic fabrication and thermoreversible response of core/shell photonic crystalline microspheres based on deformable nanogels[J]. *Langmuir*, 2012, 28(49): 17186-17192.
- [7] WANG X H, CHU Z R, HUANG Y Y, *et al.* Copper ion imprinted hydrogel photonic crystal sensor film[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(6): 4568-4575.
- [8] WINTER T, BOEHM A, PRESSER V, *et al.* Dye-loaded mechanochromic and pH-responsive elastomeric opal films[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42(1): 2000557.
- [9] 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.
- [10] CHEN R L, FENG D C, CHEN G J, *et al.* Re-printable chiral photonic paper with invisible patterns and tunable wettability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(16): 2009916.
- [11] DU X M, LI T Y, LI L J, *et al.* Water as a colorful ink: Transparent, rewritable photonic coatings based on colloidal crystals embedded in chitosan hydrogel[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(15): 3542-3546.
- [12] ZHOU C T, QI Y, ZHANG S F, *et al.* Water rewriteable double-inverse opal photonic crystal films with ultrafast response time and robust writing capability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135761.
- [13] SUN J J, LIU J Y, YU W D, *et al.* Chiral nematic solvent-responsive actuator based on a cellulose nanocrystal template[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(12): 8952-8961.
- [14] YANG D P, OUYANG C, ZHANG Y Q, *et al.* Simple and efficient fabrication of multi-stage color-changeable photonic prints as anti-counterfeit labels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 590: 134-143.
- [15] LI H T, WU P, ZHAO G W, *et al.* Fabrication of industrial-level polymer photonic crystal films at ambient temperature based on uniform core/shell colloidal particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 584: 145-153.
- [16] YU C Y, WANG X R, WANG Y, *et al.* Patternable structural color prepared by using photonic crystal paints with high solid content[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 627: 127212.
- [17] JIN G, PARK W. Photonic-crystal hydrogels with a rapidly tunable stop band and high reflectivity across the visible[J/OL]. *Optical Materials Express*, 2016. DOI:10.1364/ome.7.000253.