



结构生色 SiO₂ 多层膜的静电自组装法构造

张云, 贾彦荣, 邵建中

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室
浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 浙江 杭州 310018)

摘要: 以聚乙烯亚胺(PEI)溶液和 SiO₂ 溶胶为前驱体, 采用静电自组装法构造结构生色多层膜。研究了基板材质、提拉速率和 PEI 前驱液浓度对组装多层膜的影响。结果表明, 表面负电性高、亲水性大、粗糙度小的基板上 SiO₂ 粒子分布较为均匀, 形成的多层膜颜色均匀性较好; 提拉速率为 1.27 cm/s, PEI 质量分数为 0.5% 时, SiO₂ 粒子能相对均匀地分布在基板上。以此为条件, 在 PET 基板上构造 SiO₂ 多层膜, 不同周期数的多层膜呈现不同的颜色, 且同一多层膜的颜色随观察角度的变化而变化。

关键词: 染整; 结构色; 多层膜; 静电自组装

中图分类号: TS190.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-4017(2012)17-0001-04

Electrostatic self-assembly fabrication of SiO₂ multilayer films with structural color

ZHANG Yun, JIA Yan-rong, SHAO Jian-zhong

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: With the precursors of polyethyleneimine (PEI) and SiO₂ colloidal solution, the multilayer films are fabricated by electrostatic self-assembly method. The factors exerting influence on films are discussed, such as the different substrates, the lifting velocity and the concentration of PEI. The results show that the substrate surface with high electronegativity, high hydrophilicity and low roughness is beneficial to uniform dispersion of SiO₂ particles and uniform structural color formation; SiO₂ particles are homogeneously distributed on substrate when the lifting velocity is 1.27 cm/s and the concentration of PEI is 0.5%. The multilayer films with different periods demonstrate various structural colors, and the distinct colors are observed as the change of viewpoint.

Key words: dyeing and finishing; structural color; multilayer films; electrostatic self-assembly

0 前言

结构色是光与其波长量级相当的结构相互作用而产生的颜色^[1]。仿生结构色在纺织领域已有一定的应用, 如: 采用聚对苯二甲酸乙二酯(PET)与聚酰胺-6(PA-6)两种不同折射率的材料, 制得红、绿、蓝、紫四种颜色的 Morphotex 纤维^[2]; 将无机纳米粒子应用到丝纤维表面, 制得不同颜色的纤维制品^[3]等。这些研究成果使纤维和纺织领域的仿生结构色研究得到重要进展, 但与自然界生物体所产生的绚丽多彩的结构色相比, 尚有很大距离。

结构生色材料在传感器^[4]、装饰材料^[5]、印刷显色技术^[6]和薄膜表面改性^[7]等领域的应用优势日益凸显。近年来, 如何在纺织材料上有效地构造仿生结构色, 已成为纺织染整界关注和研究的热点之一^[8]。

构造仿生结构色的方法主要有重力沉降法、垂直沉积法、旋涂法和层层静电自组装法等^[9-11]。静电自组装法具有制备方法简单、成膜材料丰富、膜厚精确可控、制成的多层膜稳定性好等优点^[12-13]。目前, 该方法在国内鲜有文献报道。

本研究以聚乙烯亚胺(PEI)溶液和 SiO₂ 溶胶为前驱体, 采用静电自组装法, 选用石英玻璃板、聚对苯二甲酸乙二酯膜(PET)、聚丙烯(PP)膜为基板构造结构生色多层膜, 探讨基板材质、提拉速率、前驱液浓度和组装周期数等因素对结构色多层膜的影响。

1 试验部分

1.1 材料、试剂及仪器

材料 石英玻璃基板(25 mm × 55 mm, 杭州嘉辰试剂公司)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基板(25 mm × 55 mm, 武汉市枫润塑业有限责任公司)、聚丙烯(PP)基板(25 mm × 55 mm, 汕头市春晨塑料五金实业有限公司)

试剂 聚乙烯亚胺(PEI, $M_w = 70\ 000$, 50%), 正硅酸乙酯(TEOS)、氨水、无水乙醇、丙酮、盐酸、甲醇、

收稿日期: 2012-06-04

基金项目: 国家自然科学基金(51073142)。

作者简介: 张云(1989-), 女, 在读硕士研究生, 主要研究方向为纳米材料的制备及仿生结构色的研究。

通讯作者: 邵建中, 女, 教授, E-mail: jshao@zstu.edu.cn。

浓硫酸(均为分析纯) 超纯水

仪器 Asymtek D-580 三维自控系统(美国 Nordson 公司), Delsa™ Nano C 动态光散射纳米粒度仪及 Zeta 电位分析仪(美国 Beckman Coulter 公司), FM40MK2 型接触角测量仪(德国 Kruss 公司), XE-100 型原子力显微镜(AFM, 韩国 Psia 公司), ULTRA-5 型场发射扫描电子显微镜(AFM, 德国 Zeiss 公司), EOS600D 型数码相机(佳能公司)

1.2 试验方法

1.2.1 SiO₂ 溶胶的制备

SiO₂ 粒子的制备采用传统的 Stöber 法^[14]。具体制备步骤如下: 在 25 °C 水浴条件下, 在 250 mL 三颈烧瓶中依次加入 130 mL 无水乙醇和 8 mL 纯水, 快速搅拌下加入 1.5 mL 氨水; 搅拌 10 min 后, 在体系中加入 6.7 mL 正硅酸乙酯(TEOS), 继续搅拌 2 min; 降低搅拌速度, 反应 20 h, 获得单分散性好、粒径为 100 nm 的 SiO₂ 溶胶粒子。

1.2.2 前驱液的配制

在磁力搅拌下, 控制分液漏斗中无水乙醇的滴加速率为 1 滴/s, 将自制的 SiO₂ 溶胶配制成质量分数为 0.2% 的乙醇分散液, 备用。用纯水将 PEI 配制成质量分数分别为 0.1%、0.5%、1.0% 和 2.0% 的水溶液, 备用。

1.2.3 基板的预处理

石英玻璃基板的预处理^[15]: 将石英玻璃基板在丙酮中超声清洗 5 min, 取出, 浸入体积比为 1:1 的 CH₃OH 和 HCl 混合液中 30 min。取出后用大量纯水冲洗, 稍干后, 浸入浓硫酸中 30 min, 用纯水彻底冲洗, 置于无尘的密封容器中干燥, 备用。

PET 和 PP 基板的预处理: 将 PET 或 PP 基板在无水乙醇中超声清洗 3 min, 取出, 用纯水冲洗, 再于体积比为 1:1 的 CH₃OH 和 HCl 混合液中浸渍 3 min。取出后, 用大量纯水冲洗, 置于无尘的密封容器中干燥, 备用。

1.2.4 基板上多层膜的构造

应用三维自控系统将经预处理的基板按以下程序处理: 先在 PEI 溶液中浸渍 5 min, 取出; 以纯水清洗 2 次, 浸入 SiO₂ 的乙醇分散液中 5 min, 取出; 再用纯水清洗 2 次, 如此完成一个周期的组装。重复上述过程, 即可完成多层膜的构造。

控制三维自控系统的提拉速率, 在三种不同材质的基板上组装 20 周期多层膜; 在 PET 基板上分别构造 20、40、60 周期的多层膜。

1.3 测试

1.3.1 SiO₂ 粒子的粒径分布

应用动态光散射纳米粒度仪表征自制 SiO₂ 粒子的粒径分布。移取一定量的 SiO₂ 前驱液于比色皿中, 将比色皿置于样品架上, 设定测试温度为 25 °C, 平行测定 3 次, 测得粒径平均值为 100.3 nm。

1.3.2 基板表面的 Zeta 电位

应用 Zeta 电位分析仪测试三种基板的表面 Zeta 电位。测试电压 10 V, 电解质溶液为加入 40 μL 标准粒子的 0.01 mol/L NaCl 溶液。

1.3.3 基板表面的水接触角

应用接触角测量仪测定基板在空气中的静态水接触角。将 3 μL 的水滴直接滴在不同基板表面上, 从水滴的图像中直接读取接触角的数值。每种基板分别测量 5 个不同位置的接触角, 取其平均值。

1.3.4 基板的表面粗糙度

应用原子力显微镜测定基板的表面粗糙度。扫描频率 0.6 Hz, 扫描范围 10 μm × 10 μm。

1.3.5 SiO₂ 粒子在基板表面的分布

应用场发射扫描电子显微镜观察 SiO₂ 粒子在基板表面的分布。用导电胶将样品粘附在工作台上, 样品表面未喷金, 工作电压 1.0 kV。

1.3.6 多层膜的颜色

应用数码相机以黑色底板为背景, 在自然光下拍摄多层膜的颜色。

2 结果与讨论

2.1 基板性状对构造多层膜的影响

为了探讨基板性状对构造多层膜的影响, 选择石英玻璃、PET 和 PP 三种基板进行比较分析。以聚阳离子化合物 PEI 和表面呈负电性、粒径为 100 nm 的 SiO₂ 粒子为前驱体, 在三种不同的基板上组装 20 周期的多层膜。结果表明, 三种基板上 SiO₂ 多层膜呈现不同的颜色, 石英玻璃基板和 PET 基板上的多层膜颜色较均匀, 而 PP 基板上的颜色均匀性较差。

不同基板上的多层膜呈现的颜色不同, 这与基板的性状相关。不同材质基板的表面 Zeta 电位见表 1。

表 1 不同材质基板的表面 Zeta 电位

Table 1 The surface Zeta potential of different matrix

基底	表面 Zeta 电位/mV
石英玻璃基板	-22.54
PET 基板	-13.19
PP 基板	-3.70

从表 1 可以看出,三种基板的表面 Zeta 电位均为负值,其绝对值从大到小分别为:石英玻璃基板 > PET 基板 > PP 基板。在组装过程中,基板首先浸渍在 PEI 溶液中,聚阳离子化合物 PEI 通过静电作用吸附到基板上。基板表面 Zeta 电位绝对值越大,越有利于聚阳离子化合物 PEI 的吸附。

水滴在三种基板上的接触角见图 1。

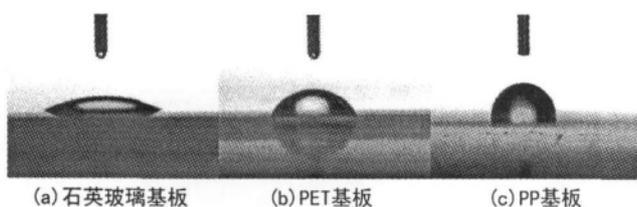


图 1 水滴在三种基板上的接触角

Fig. 1 Contact angle of water on three different plates

由图 1 可知,基板的亲水性从大到小为:石英玻璃基板 > PET 基板 > PP 基板。

图 2 为三种基板的 AFM 图。通过表面形貌分析,石英玻璃基板的表面粗糙度最小,PET 基板居中,PP 基板最大。

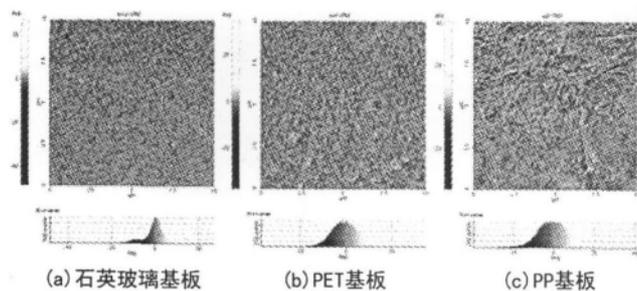


图 2 三种基板的 AFM 图

Fig. 2 AFM images of three different plates

图 3 为单周期 SiO₂ 粒子在三种不同基板上的分布。

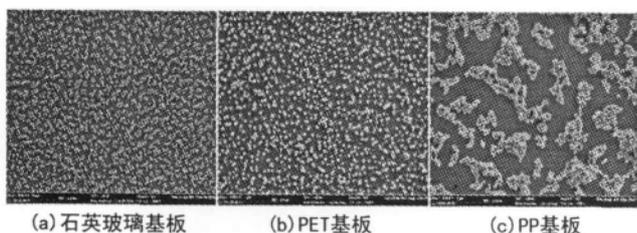


图 3 三种基板上组装单周期 SiO₂ 粒子的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of single period SiO₂ particles on three different plates

从图 3 中可以看出,石英玻璃基板和 PET 基板上的 SiO₂ 粒子分布较为均匀,PP 基板上 SiO₂ 粒子分布不匀,有明显的团聚。

综合分析图 1、2、3 和表 1 可知,基板表面的负电性越大,对聚阳离子化合物 PEI 的静电吸附能力越大,

进而导致对 SiO₂ 粒子的吸附能力越大,使 SiO₂ 粒子在基板表面的分布越致密。基板表面的亲水性和粗糙度也影响 SiO₂ 粒子的分布。亲水性大、粗糙度小的基板, SiO₂ 粒子分布较为均匀,形成的多层膜颜色均匀性也较好。SiO₂ 粒子在不同基板上分布密度和均匀性不同,光经过相同周期数的多层膜时,实际光程不同,相长干涉 (constructive interference) 光的波长也就不同,因而呈现不同的颜色。

构成 PET 基板的聚合物单体化学结构,与目前纺织用品中用量最大的合成纤维涤纶高聚物的单体化学结构相同,为了使本研究工作能为今后的工业化应用奠定基础,本试验以下研究在 PET 基板上进行。

2.2 提拉速率对组装多层膜的影响

图 4 是 PET 基板上 4 种不同提拉速率下组装单周期 SiO₂ 粒子的 SEM 图。

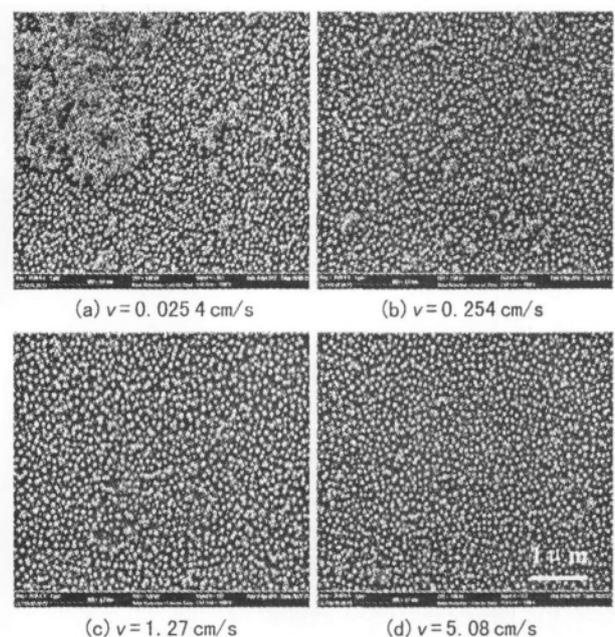


图 4 不同提拉速度下 PET 基板组装单周期 SiO₂ 粒子的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of single period SiO₂ particles with different lifting velocities of PET plate

从图 4 可见,提拉速率为 0.0254 cm/s 时,基板上 SiO₂ 粒子分布不均,局部区域有大量粒子团聚;提拉速率增至 0.254 cm/s 时, SiO₂ 粒子仍有部分团聚,但团聚现象明显缓解。提拉速度为 1.27 cm/s 时, SiO₂ 粒子相对紧密且单粒子层均匀分布在基板上。随着提拉速率的增大,基板表面的 SiO₂ 粒子之间的空隙增大,排列紧密度下降。

2.3 PEI 用量对构造多层膜的影响

图 5 为在 PET 基板上,不同 PEI 用量下组装单周期 SiO₂ 粒子的 SEM 图。

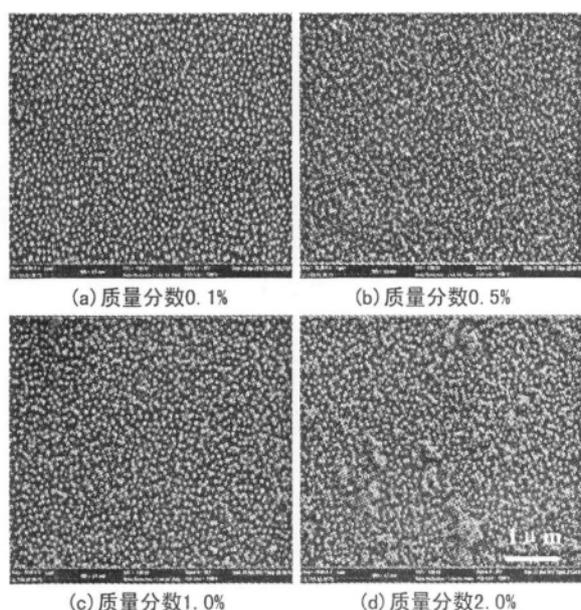


图5 不同PEI质量分数下组装单周期 SiO_2 粒子的SEM图

Fig.5 SEM images of single period SiO_2 particles with different concentrations of PEI

由图5可见,随着PEI质量分数增大,基板上 SiO_2 粒子分布的紧密度增加。PEI质量分数为0.1%时, SiO_2 粒子在基板上无团聚,但分布较为稀疏;PEI质量分数为0.5%和1.0%时, SiO_2 粒子排列的紧密度较高,分布均匀性较好;PEI质量分数为2.0%时,基板上 SiO_2 粒子出现团聚现象。

2.4 PET基板上构造不同周期数的多层膜

从上述研究结果可知,要构造颜色均匀的多层膜, SiO_2 粒子需相对均匀致密地分布在基板上,因此,选择提拉速率为 1.27 cm/s 和PEI质量分数为0.5%,在PET基板上构造不同周期数的多层膜。以黑色底板为背景,在自然光照下,于同一角度以肉眼观察20、40、60周期的多层膜,发现其分别呈现橙红色、品红色和青绿色,这说明多层膜的厚度影响其呈现的颜色。在另一观察角度下,20、40、60周期的多层膜的颜色分别变为黄色、黄绿色和蓝紫色,这说明多层膜的颜色也受观察角度的影响。这一独特的现象是光的干涉造成的^[16-17]。当可见光以一定角度入射到多层膜上,某一波长的光形成的光程差恰好等于波长的整数倍,这一光波将增强,使多层膜呈现相应的颜色。光程差随周期数的变化而变化,所以不同周期数的多层膜呈现不同的颜色。入射光角度不同,光程差也不同,因此,同一多层膜可以从不同角度观察到不同的颜色。

3 结论

(1) 表面负电性高、亲水性大、粗糙度小的基板,

有利于 SiO_2 粒子的均匀分布,在此种基板上构造的多层膜颜色均匀性较好。

(2) 提拉速率为 1.27 cm/s ,聚乙烯亚胺(PEI)质量分数为0.5%时,PET基板表面 SiO_2 粒子的覆盖度高,分散性好。

(3) 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基板上构造的不同周期数的多层膜呈现不同的颜色;同一多层膜从不同角度观察,呈现的颜色也不同。□□

参考文献:

- [1] Sato O, Kubo S, Gu Z Z, et al. Structural color films with lotus effects, super hydrophilicity, and tunable stop-bands [J]. *Account of Chemical Research* 2009, 42(1): 1-10.
- [2] Nose K. Structurally colored fiber "Morphotex" [J]. *Annals of the High Performance Paper Society* 2005, 43: 17-21.
- [3] Diao Y Y, Liu X Y. Mysterious coloring: structural origin of color mixing for two breeds of papilio butter flies [J]. *Optics Express*, 2011, 19: 9232-9241.
- [4] Pavlichenko I, Exner A T, Guehl M, et al. Humidity-Enhanced thermally tunable $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bragg stacks [J]. *Physical Chemistry C*, 2012, 116: 298-305.
- [5] Gu Z Z, Uetsuka H, Takahashi K, et al. Structural color and the lotus Effect [J]. *Angewandte Chemie* 2003, 42(8): 894-897.
- [6] Fudouzi H, Xia Y. Photonic paper and ink: color writing with colorless materials [J]. *Advanced Material* 2003, 15(11): 892-896.
- [7] Fujie T, Okamura Y, Takeoka S. Selective surface modification of free-standing polysaccharide nanosheet with micro/nano-particles identified by structural color changes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2009, 334: 28-33.
- [8] 宋心远. 结构生色和染整加工 [J]. *印染* 2005, 31(17): 46-48.
- [9] Li Z R, Wang J X, Song Y L. Self-assembly of latex particles for colloidal crystals [J]. *Particology* 2011, 9: 559-565.
- [10] Tan K W, Li G, Koh Y K, et al. Layer-by-layer growth of attractive binary colloidal particles [J]. *Langmuir* 2008, 24: 9273-9278.
- [11] Gu Z Z, Fujishima A, Sato O. Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14: 760-765.
- [12] Barriga J, Cotp B, Fernandez B. Molecular dynamics study of optimal packing structure of OTS self-assembled monolayers on SiO_2 surfaces [J]. *Tribology International* 2007, 40(6): 960-966.
- [13] Gianni Z, Sandro Z, Barbara V, et al. Self-assembled monolayers and electrostatically self-assembled multilayers of polyalkylviologens on sulfonate-modified gold and indium-tin oxide electrodes [J]. *Electro analytical Chemistry* 2005, 580(2): 330-339.
- [14] Stober W, Fink A, Bohn E J. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *Colloid and Interface Science*, 1968, 26: 62-69.
- [15] Jia Y R, Shao J Z, Fan Q G. Influence of the oxygen plasma pretreatment on fabricating PEI/ TiO_2 / SiO_2 multilayer films [J]. *Advanced Materials Research* 2012, 441: 699-702.
- [16] Gu Z Z, Fujishima A, Sato O. Biomimetic titanium dioxide film with structural color and extremely stable hydrophilicity [J]. *Applied Physics Letters* 2004, 85: 5067-5069.
- [17] Wu Z Z, Lee D, Rubner M F, et al. Structural color in porous, superhydrophilic, and self-cleaning $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ bragg stacks [J]. *Small* 2007, 3(8): 1445-1451.