

单宁酸改性微球在棉织物上的结构生色

朱小威, 韦天琛, 李亦江, 邢铁玲, 陈国强

(苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021)

【摘 要】针对目前基于多巴胺制备结构色织物的过程耗时及成本高的问题, 采取单宁酸替代多巴胺快速实现结构色效果, 制备了聚苯乙烯/铁-单宁酸配合物($\text{PS}/\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$)微球, 并通过重力沉积法在棉织物表面构建无规密堆积的非晶胶体阵列。采用马尔文纳米粒度分析仪、场发射电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)和 ARM 角分辨光谱仪对聚苯乙烯(PS)微球、 $\text{PS}/\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 微球和结构色织物进行了表征, 探究了适宜的单宁酸和 Fe^{3+} 用量, 表征了结构色织物表面 $\text{PS}/\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 微球的排列、结构生色效果及 $\text{PS}/\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 涂层的结构稳定性。结果表明: 当单宁酸用量为 10%、单宁酸与 Fe^{3+} 的摩尔比为 10:1 时, 制备的 $\text{PS}/\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 微球粒径均匀、单分散性较好, 结构色织物颜色柔和明亮, 不具备角度依赖性, 且具有良好的耐洗涤和耐摩擦性能。

【关键词】结构生色; 结构色织物; 聚苯乙烯/铁-单宁酸配合物微球; 非晶胶体阵列; 无规密堆积结构;

非晶胶体阵列是由无规密堆积的球形胶体微球组成的三维无序光子材料^[1]。与有序的光子晶体不同的是, 其并不具备产生完整光子带隙的高介电常数比以及长程范围内周期性拓扑特征的条件, 是光子晶体的缺陷态结构^[2]。非晶胶体阵列其"自身缺陷"导致的短程有序结构具备非彩虹效应, 赋予材料柔和亮丽不随角度变化的显色效果, 可满足纺织、印刷、显示等材料领域的特殊需求。

然而由于多重散射作用, 非晶胶体阵列呈现出的结构色往往在环境光照下颜色较为暗淡、颜色对比度低^[3]。为了解决这个问题, 研究人员利用黑色物质掺杂非晶胶体阵列来抑制非相干和多重散射。炭黑^[4]、石墨烯^[5]、聚吡咯^[6]、聚多巴胺颗粒^[7,8]等一系列黑色颗粒已经被引入非晶胶体阵列中以改善色彩饱和度。但是, 仅靠简单的物理混合, 这些黑色颗粒具有随机聚集沉降的趋势, 导致其在非晶胶体阵列中分散不均匀, 非晶胶体阵列呈现的颜色不均匀^[7]。聚多巴胺作为一种类黑色素不仅具有优异的光吸收能力^[7-9], 同时具有类似于贻贝粘附蛋白的强粘附力, 可以粘附到几乎所有基底表面上^[7,9]。最近, 也有研究表明可通过聚多巴胺包覆的核壳结构黑色素样纳米球的自组装制备结构色^[8,9]。这种黑色素样颗粒既可以作为结构色的组分, 也可以作为光散射吸收剂以产生明亮的结构色, 成为非晶光子晶体制备的研究热点。但是, 成本高限制了多巴胺的应用。源自植物的低成本多酚来源广泛, 与多巴胺和 3,4-二羟基苯丙氨酸的结构相似, 可以像聚多巴胺一样通过共价和非共价相互作用在底物上形成涂层^[10]。这促使研究人员使用天然多酚来重现先前报道的聚多巴胺实现的效果。研究发现, 多种基材浸渍于单宁酸溶液中后, 其表面会自发形成薄的单宁酸涂层, 然而这种涂层是无色的, 基于单宁酸的酚羟基可与金属络合形成有色配合物, 后续进一步浸入硝酸银溶液中即可使涂层可视化^[11]。也可通过铁离子和单宁酸的顺序沉积^[12], 在聚苯乙烯(PS)粒子表面形成稳定的 $\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 壳层, 此外铁离子与单宁酸络合形成的配合物呈蓝黑色, 具有良好的吸光特性^[13]。

本文选用了工艺成熟, 合成方法相对简单的聚苯乙烯(PS)微球作为基本结构单元, 首先基于单宁酸优异的粘附性能在 PS 纳米微球表面沉积一层无色的单宁酸涂层, 继而在单宁酸涂层表面络合铁离子, 成功制备出具有优异吸光特性的聚苯乙烯/铁-单宁酸配合物($\text{PS}/\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$)核壳结构纳米微球, 进一步采用重力沉积法将其处理到白色棉织物表面, 拓展结构生色在纺织领域的应用。

1 实验部分

1.1 实验材料

主要材料：棉织物(平纹织物, 103g/m²), 单宁酸(TA, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 无水氯化铁(FeCl₃, 分析纯, 国药化学试剂有限公司), 聚苯乙烯微球(PS, 实验室自制)。

主要测试仪器：SU-8100 型高分辨场发射扫描电镜(SEM, 日本 Hitachi 公司), HT7700 型透射电子显微镜(TEM, 日本 Hitachi 公司), ARM 型显微角分辨光谱仪和 PG2000 光谱仪(中国复享仪器设备有限公司), Nano-ZS90 型马尔文激光纳米粒度分析仪(英国马尔文仪器有限公司)。

1.2 PS/TA纳米微球的制备

1g 聚苯乙烯分散液(质量分数为 10wt%)溶于 50ml 去离子水中, 超声分散 30min。将适量的单宁酸添加至 PS 微球分散液中, 在 50℃, 1400rpm/min 的磁力搅拌下反应 30 min 后再添加适量的无水氯化铁继续反应 5 min 即得到改性的 PS/TA-Fe³⁺微球乳液。

1.3 结构色织物的制备

首先将上述获得的 PS/TA-Fe³⁺微球乳液重复 3 次离心和分散来纯化收集核壳颗粒。再采用去离子水稀释至 5%, 超声 10min 使其分散均匀。随后将稀释后的乳液滴加至平整的白色织物上, 在 50℃的恒温条件下自组装, 待溶剂完全蒸发后取出, 即可得到 PS/TA-Fe³⁺非晶胶体阵列生色织物。

1.4 测试与表征

采用 SEM 观测制备的结构色棉织物表面 PS/TA-Fe³⁺微球非晶胶体阵列的排列情况。通过 TEM 观测制备的 PS/TA-Fe³⁺微球的表面微观形貌。采用 PG 2000 光谱仪在 0° 视角下测定结构色织物的反射光谱, 并采用 ARM 型显微角分辨光谱仪测定 0~50° 5 个不同观察角度下结构色织物的反射光谱, 测试范围均为 400~800 nm。采用 Nano-ZS90 型马尔文激光纳米粒度分析仪测定 PS 微球和 PS/TA-Fe³⁺微球的水合粒径及单分散性指数(PDI)。通过模拟洗涤测试和砂纸磨损试验评估结构色涂层的稳定性。织物置于洗杯中在 40℃ 下以 40rpm/min 的转速进行洗涤试验, 旋转 15 分钟即为一次洗涤周期。砂纸磨损试验具体操作步骤如下: 将约 1.5cm×1.5cm 的砂纸粘在 50g 重物的底部, 然后以一定的速度在织物表面的结构色膜上拉动 10 次, 观察织物颜色的变化。

2 结果与讨论

2.1 单宁酸用量对织物结构色的影响

将单宁酸加入到粒径为 190 nm 的 PS 微球分散液中, 其中单宁酸用量(即单宁酸质量占 PS 微球质量的百分数, 下同)分别为 5%、10%、15%、20%、25%和 30%, 单宁酸与 Fe³⁺的摩尔比为 10:1, 制备出具有不同 TA-Fe³⁺壳层厚度的 PS/TA-Fe³⁺微球。通过马尔文粒度分析仪对 PS 微球和不同单宁酸用量的 PS/TA-Fe³⁺微球粒径及分布指数进行测试, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 单宁酸与 Fe³⁺的摩尔比固定为 10:1, 当单宁酸用量在 5%-10%时, 单宁酸用量越多微球粒径越大, 单宁酸用量进一步增大, 微球粒径无明显变化。同时裸 PS 微球的粒径为 PDI 值为 0.029, 改性后得到的 PS/TA-Fe³⁺微球的 PDI 值相较于 PS 微球都有所增大, 且单宁酸用量越多, PS/TA-Fe³⁺微球的 PDI 值越大, 说明随着单宁酸用量的增多, 微球粒径均匀性降低。

以白色平纹棉织物为底物, 采用重力沉积法将上述制备的 PS/TA 微球沉积到棉织物表面

制备结构色织物, 织物照片如图 1 所示。由图 1 可知, 当单宁酸用量由 5% 增加到 10% 时, 织物颜色呈现出略微红移的趋势, 由青色转变成绿色; 单宁酸用量进一步增加, 结构色织物的亮度降低, 颜色逐渐发黑。对应的反射率曲线如图 2 所示。其结果与图 2 相匹配。结构色织物的反射率随着单宁酸用量的增加而逐渐降低, 是因为单宁酸与铁的络合物为一种蓝黑色物质, 其对各波段的光都有吸收作用。单宁酸用量越多, 产生的络合物越多, 故结构色织物的反射率越低^{[14][15]}。织物结构色发生红移, 是因为单宁酸壳层厚度的增加后 PS/TA-Fe³⁺微球的粒径也会逐渐增大, 而对于非晶光子阵列而言反射光波长也是与自组装结构单元的大小是呈正相关关系的, 这一结果符合修正后的布拉格衍射方程^[14]。综上, 单宁酸的较适宜用量为 10%, 在此条件下进行下一步工艺探究。

表 1 不同单宁酸用量制备的 PS/TA-Fe³⁺微球的粒径和 PDI 值

	0	5%	10%	15%	20%	25%	30%
D _h (nm)	214	231	245	257	254	256	247
D _a (nm)	190	208	221	231	233	228	227
PDI	0.029	0.041	0.059	0.068	0.073	0.096	0.144

注: D_h 为纳米微球的水合粒径; D_a 为通过 SEM 图像测得的实际粒径

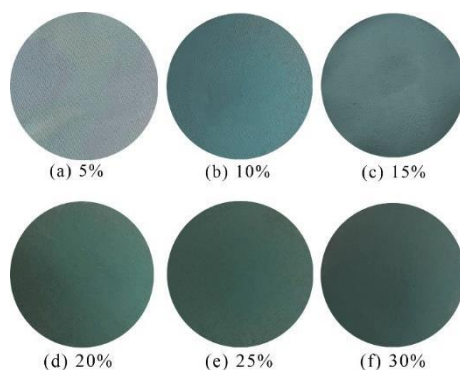


图 1 不同单宁酸用量的 PS/TA-Fe³⁺微球结构色织物的光学照片

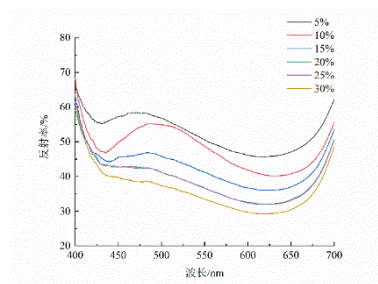


图 2 不同单宁酸用量的 PS/TA-Fe³⁺微球结构色织物的反射率曲线

2.2 Fe³⁺用量对织物结构色的影响

将单宁酸加入到粒径为 190 nm 的 PS 微球分散液中, 其中单宁酸用量为 10%, 单宁酸与 Fe³⁺的摩尔比分别为 20:1、10:1、20:3、5:1、4:1 和 10:3, 制备出不同的 PS/TA-Fe³⁺微球。PS 微球和不同 Fe³⁺用量制备的 PS/TA-Fe³⁺微球的粒径及分布指数如表 2 所示。由表 2 可知, 单宁酸用量固定为 10%, 经改性后得到的 PS/TA-Fe³⁺微球相较于 PS 微球粒径均有所增加, PDI 值也有所下降; 且随着 Fe³⁺用量增加, PS/TA-Fe³⁺微球的粒径及 PDI 值均无明显变化, 说明 Fe³⁺用量对 PS/TA-Fe³⁺微球的粒径及分布指数影响不大。

以白色平纹棉织物为底物,采用重力沉积法将上述制备的 PS/TA-Fe³⁺微球沉积到棉织物表面制备结构色织物,织物照片如图 3 所示。如图 3 所示,当单宁酸与 Fe³⁺的摩尔比为 20:1 时,织物颜色较浅,这是由于 Fe³⁺添加量较少,络合生成的 TA-Fe³⁺也较少,对可见光的吸收较少造成的。而当 Fe³⁺用量过高时,过多的黑色吸光物质会掩盖结构色膜本身的色彩而导致结构色织物的颜色偏黑。由于单宁酸中酚羟基含量有限,Fe³⁺用量进一步增加,织物的结构色也不会明显发生变化。其对应的反射率曲线(图 4 示出)也与上述分析结果一致。因此,基于单宁酸制备结构色织物的较优工艺为:单宁酸用量为 10%,单宁酸与 Fe³⁺的摩尔比为 10:1。

表 2 不同 Fe³⁺用量制备的 PS/TA-Fe³⁺微球的粒径和 PDI 值

	0	20:1	10:1	20:3	5:1	4:1	10:3
D _h (nm)	214	239	245	247	251	249	247
D _a (nm)	190	216	221	223	225	222	225
PDI	0.029	0.065	0.059	0.082	0.068	0.074	0.079

注: D_h 为纳米微球的水合粒径; D_a 为通过 SEM 图像测得的实际粒径

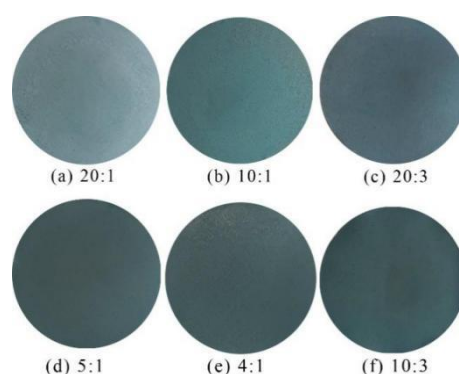


图 3 不同 Fe³⁺用量的 PS/TA-Fe³⁺微球结构色织物的光学照片

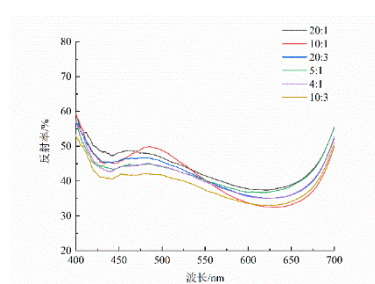
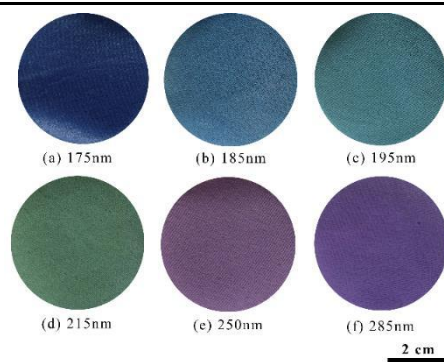


图 4 不同 Fe³⁺用量的 PS/TA-Fe³⁺微球结构色织物的反射率曲线

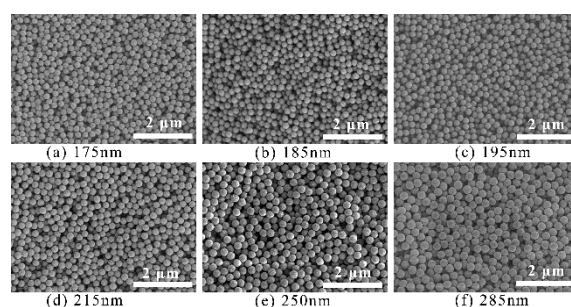
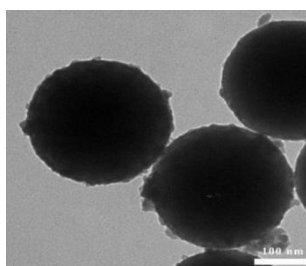
2.3 PS 粒径对织物结构色的影响

以白色平纹棉织物为底物,采用重力沉积法将粒径分别为 175、185、195、215、250 和 285 nm 的 PS 微球为核材料,单宁酸用量为 10%,单宁酸与 Fe³⁺的摩尔比为 10:1 制备的 PS/TA-Fe³⁺微球沉积到棉织物表面制备结构色织物,其光学照片如图 5 所示。当 PS 微球粒径由 175 nm 逐渐增至 285 nm 时,织物结构色逐渐红移,依次呈现靛蓝、蓝、青、绿、品红、紫等不同色相。因此,通过控制 PS 微球的粒径,可以获得不同颜色、色彩艳丽的 PS/TA-Fe³⁺微球结构色织物。

图 5 不同核粒径的 PS/TA-Fe³⁺微球结构色织物照片

2.4 PS/TA-Fe³⁺非晶胶体阵列的光学性质

图 6 示出不同粒径 PS/TA-Fe³⁺胶体微球在棉织物表面自组装形成的非晶胶体阵列。我们的前期研究结果亦表明,棉织物上的 PS/TA-Fe³⁺组装体呈短程有序但长程无序,属于典型的无规密堆积非晶胶体阵列结构^[16]。这是由于 PS/TA-Fe³⁺核壳粒子的表面粗糙度增加(图 7 示出),颗粒的粗糙表面会抵消毛细管力并阻止胶体晶体的形成。此外,由于光子经过介质中缺陷的多重散射,在干涉的作用下形成具有各向同性的带隙,因此反射光的波长不会随观察角的改变而改变,光学性质具有非虹彩效应^[17]。此外,具有良好球形性和优异的单分散性的自组装微球是控制非晶胶体阵列产生高质量光学性能的重要因素。如图 6,7 所示,制备的 PS/TA-Fe³⁺微球具有良好的球形性,尺寸也较为均一。

图 6 不同核粒径的 PS/TA-Fe³⁺微球结构色织物的 SEM 照片图 7 核粒径 250nm 制备的 PS/TA-Fe³⁺微球的 TEM 照片

如图 8 所示为棉织物上 PS 微球粒径为 285 nm 的 PS/TA-Fe³⁺非晶胶体阵列在不同观察角度下的结构色。当观察角从 0°~90°,结构色色相没有发生明显变化,呈现非虹彩效应。



图 8 观察角 0° ~90° 变化时织物结构色的变化

为了进一步表征 PS/TA-Fe³⁺非晶胶体阵列的光学性质,应用光谱仪测得其可见光内全反射率光谱图,还通过显微共焦角分辨光谱仪进行变角度反射光谱测试验证其颜色不具有虹彩效应。

由图 9 所示,从靛蓝色到绿色,结构色织物的反射峰值逐渐红移。这是因为根据布拉格定律,结构色可通过改变粒子的大小来控制,随着 PS/TA-Fe³⁺小球的粒径增大,产生的结构色发生红移。然而随着 PS 微球粒径的增大,PS/TA-Fe³⁺小球的散射截面增大,发生反向散射,导致其反射光谱略有蓝移;当 PS/TA-Fe³⁺小球进一步增大,反向散射占据主导地位,在光谱中引入了一个蓝色峰,该峰将红色结构色的色调更改为品红色和紫色。图 10 示出,随着观察角度的变化,结构色织物的反射峰值几乎没有发生任何变化,这也进一步证实其不具备角度依赖性。

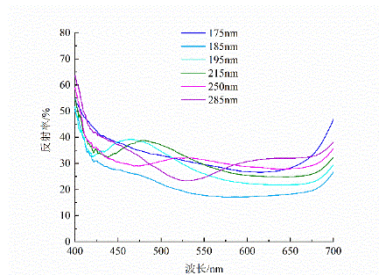


图 9 不同核粒径的 PS/TA-Fe³⁺微球结构色织物的反射率光谱

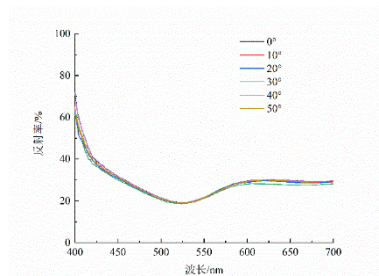
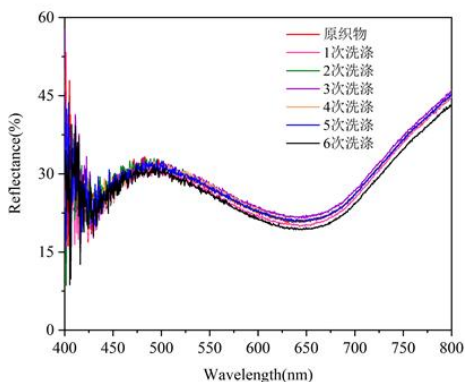


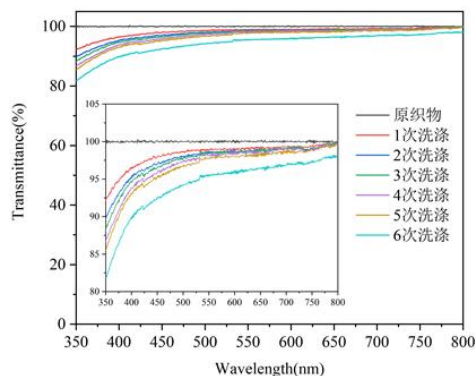
图 10 观察角 0° ~ 50° 变化时织物结构色的反射率光谱

2.5 PS/TA-Fe³⁺非晶胶体阵列的结构稳定性

织物上结构色涂层的坚牢性对其实际应用至关重要。图 11 和图 12 分别展示了结构色织物的耐洗涤和摩擦性能。如图 11 所示,经 6 次模拟洗涤试验后,结构色织物的颜色保持不变,洗涤残留物的透光率下降幅度小,这说明仅有少量 PS/TA-Fe³⁺涂层从棉织物表面脱落,分散在去离子水中,证明 PS/TA-Fe³⁺非晶胶体阵列涂层对织物具有良好的粘合力,结构色织物展示出良好的耐洗涤性能。如图 12 所示,经 10 次摩擦实验,结构色织物的 PS/TA-Fe³⁺涂层结构保持完整,颜色也基本保持不变,具有出色的耐摩擦性能。



(a) 水洗后结构色织物的全反射光谱图



(b) 水洗后洗液的透过率图谱

图 11 不同洗涤周期后结构色织物的反射光谱和洗液的透过率图谱

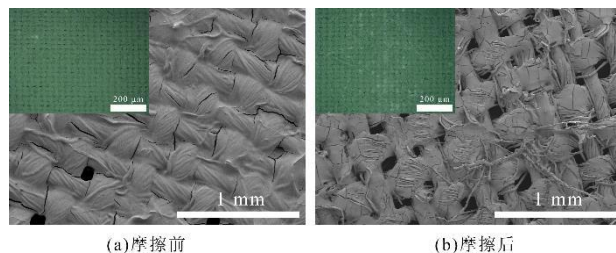


图 12 结构色织物摩擦前和摩擦后的光学图像与 SEM 图像

3 结 论

本文基于单宁酸(TA)的粘附性以及单宁酸与 Fe^{3+} 络合显色制备了一种具备优异吸光特性和壳核结构的聚苯乙烯/铁-单宁酸配合物 ($\text{PS}/\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$) 微球。当单宁酸用量为 10%、单宁酸与 Fe^{3+} 的摩尔比为 10:1 时, 制备的 $\text{PS}/\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 微球粒径均匀、单分散性较好。进一步采用重力沉积自组合法, 将 $\text{PS}/\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 微球沉积到白色平纹棉织物表面, 由于单宁酸与 Fe^{3+} 络合显色后具备的优异吸光特性, 可以有效消除非相关散射光的影响, 制备的结构色织物颜色柔和靓丽。结构色织物的颜色可通过调控 PS 微球的粒径进行调控。 $\text{PS}/\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 微球在棉织物表面呈三维无规密堆积结构排列, 颜色不会随着观察角度的变化而变化, 具有良好的结构稳定性。

参考文献

- [1] 张鹭, 袁伟, 周宁, 等. 结构生色及其染整应用前景(一) [J]. 印染, 2012, 13: 44-47.
ZHANG Ao, YUAN Wei, ZHOU Ning, et al. Structural color and its application prospect in dyeing and finishing industry(I) [J]. Dyeing Finishing, 2012, 13: 44-47.
- [2] 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, 2017, 31(1): 43-55.
ZENG Qi, LI Qingsong, YUAN Wei, ZHOU Ning, et al. The mechanism and its application of amorphous photonic crystals with structural color [J]. Materials Review, 2017, 31(1): 43-55.
- [3] BAI L, LIM Y, ZHOU J J, LIANG L, DUAN H W. Bioinspired Production of Noniridescent Structural Colors by Adhesive Melanin-like Particles [J]. Langmuir, 2019, 35(30): 9878 - 9884.
- [4] LI Q S, ZHANG Y F, 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.
- [5] ZHANG Y X, HAN P, ZHOU H Y, WU N, WEI Y, YAO X, ZHOU J M, SONG Y L. Highly Brilliant Noniridescent Structural Colors Enabled by Graphene Nanosheets Containing Graphene Quantum Dots. Advanced Functional Materials, 2018, 28(29): 1802585.
- [6] YANG X M, GE D T, WU G X, LIAO Z W, YANG S. Production of Structural Colors with High Contrast and Wide Viewing Angles from Assemblies of Polypyrrole Black Coated Polystyrene Nanoparticles. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8, 16289-16295.
- [7] LEE G H, HAN S H, KIM J B, KIM J H, LEE J M, KIM S H. Colloidal Photonic Inks for Mechanochromic Films and Patterns with Structural Colors of High Saturation [J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(19): 8154 - 8162.

- [8] TAKESHI I, SHOTARO H, TAKU O, MIYU M, TAKASHI K, KEIKI K, MICHINARI K. Effect of the Polydopamine Composite Method on Structural Coloration: Comparison of Binary and Unary Assembly of Colloidal Particles[J]. *Langmuir*, 2020, 36, 40, 11880–11887.
- [9] KAWAMURA A, KOHRI M, MORIMOTO G, et al. Full-Color Biomimetic Photonic Materials with Iridescent and Non-Iridescent Structural Colors[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6, 33984.
- [10] 周青青. 酚类化合物/金属离子对纺织品的超疏水改性及应用研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2020:2-16.
ZHOU Qingqing. Study on superhydrophobic modification of textiles by phenolic compounds and metal ions and its application[D]. Suzhou: Soochow University, 2020:2-16.
- [11] SILEIKA T S, BARRETT D G, ZHANG R, LAU K H A, MESSERSMITH P B. Colorless Multifunctional Coatings Inspired by Polyphenols Found in Tea, Chocolate, and Wine[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 125(41): 10966–10970.
- [12] RAHIM M A, EJIMA H, CHO K L, KEMPE K, MÜLLNER M, BEST J P, CARUSO F. Coordination-Driven Multistep Assembly of Metal–Polyphenol Films and Capsules[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(4): 1645–1653.
- [13] PERRON N R, BRUMAGHIM, J L. A Review of the Antioxidant Mechanisms of Polyphenol Compounds Related to Iron Binding[J]. *Cell Biochemistry and Biophysics*, 2009, 53, 75–100.
- [14] KOHRI M, YANAGIMOTO K, KAWAMURA A, et al. Polydopamine-based 3D Colloidal Photonic Materials: Structural Color Balls and Fibers from Melanin-like Particles with Polydopamine shell layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 10(9): 7640–7648.
- [15] CHEN S L. Preparation of Monosize Silica Spheres and Their Crystalline Stack[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 142(1): 59–63
- [16] 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.
ZHU Xiaowei, WEI Tianchen, XING Tieling, et al. Preparation and Numerical Simulation of Colored Fabric with Amorphous Photonic Crystal Structures[J]. *Journal of Textile Research*, 2021, 42(9): 90–96.
- [17] 李义臣. 柔性纺织基材表面结构生色光子晶体的稳定性及快速大面积组装研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2021:9-13.
LI Yichen. Study on the Stability and Rapid Large-scale Assembly of Photonic Crystals with Structural Color on Flexible Textile Substrates[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2021:9-13.