

喷墨打印快速制备光子晶体结构色

辛智青¹, 张敏¹, 李修¹, 徐艳芳¹, 李风煜², 李路海¹

(1.北京印刷学院, 北京 102600; 2.中国科学院化学研究所, 北京 100089)

摘要: **目的** 研究实现玻璃基底上快速制备光子晶体结构色的方法及条件。**方法** 结合喷墨打印聚苯乙烯微球(PS)乳液与墨滴自组装技术。首先乳液法合成 PS 乳液, 然后将其配制成墨水, 优化基底润湿性、基底温度、打印次数等打印条件, 使 PS 粒子呈规则排列, 最后采用光纤光谱仪、色度计对打印的结构色进行表征。**结果** 采用含质量分数为 10%PS 的墨水并添加乙二醇作为保湿剂, 在基底温度为 45 ℃时, 实现一次打印得到结构色。光谱反射曲线主反射峰在 400 nm 处, 对应的反射率为 83%, LCH 分别为 38.55, 25.16, 272.8。**结论** 通过一次打印 PS 乳液可快速得到结构色, 克服了传统竖直沉积方法耗时耗材的缺点。结构色制备具有简单、显色独特、耐老化性优良等优点, 可用于包装、防伪等领域。

关键词: 聚苯乙烯粒子; 喷墨打印; 自组装; 结构色

中图分类号: TS853⁺.5; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)05-0211-05

Quick Preparation of Photonic Crystal Structural Color by Ink-jet Printing

XIN Zhi-qing¹, ZHANG Min¹, LI Xiu¹, XU Yan-fang¹, LI Feng-yu², LI Lu-hai¹

(1.Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China;

2.Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100089, China)

ABSTRACT: The work aims to study the method and proper conditions of quick preparation of structural color of photonic crystal on the glass substrate. This could be acquired by combining ink-jet printing polystyrene microsphere (PS) emulsion and self-assembly of drops. First, PS emulsion was prepared by emulsion polymerization. Second, emulsion was prepared as proper ink-jet ink and some printing conditions (including the wetting and temperature of substrate and printed times) were optimized to regularly array PS particles. Finally, the printing structural colors were represented with fiber optic spectrometer and colorimeter. With the moisturizer composed of 10%PS ink and 30% ethylene glycol, the structural color could be rapidly prepared by only one-time printing when the substrate was at 45 ℃. The main reflection peak of curve was at 400 nm, the corresponding reflectivity was 83%, and the LCH was respectively 38.55, 25.16 and 272.8. Structural color can be quickly achieved via one-time printing of PS emulsion, and the disadvantages of traditional time-/material-consuming vertical deposition method were overcome. The preparation of structural color is featured by the such advantages as simplicity, unique coloration and excellent ageing resistance and it can be applied in packaging, anti-counterfeiting and other fields.

KEY WORDS: polystyrene (PS) particles; ink-jet printing; self-assembly; structural color

自然界中许多生物经过漫长的进化与演变之后产生了独特的光影效果, 比如孔雀羽毛、蝴蝶翅膀等呈现出五颜六色。这些独特色彩是光与其表面上的周期性物理结构相互作用而产生的, 称为结构色。不同

于传统的化学染料、颜料、荧光材料吸收、反射光而呈色, 结构色呈色原理是光被周期性微纳米结构散射、折射、衍射、干涉的结果, 而且具有高亮度、不会受光照老化褪色的优点^[1]。结构色成为材料化学、颜色

收稿日期: 2016-09-08

基金项目: 北京高等学校高水平人才交叉培养实培计划(22150116005); 北京印刷学院博士启动基金(27170116005); 绿色印刷与出版技术北京市协同创新中心项目(2011)

作者简介: 辛智青(1980—), 男, 博士, 北京印刷学院讲师, 主要研究方向为印刷材料及新型技术。

科学等领域研究的热点,尤其是在检测方面有着广泛的应用前景^[2-3]。

光子晶体是由不同折光指数的材料在空间周期性排列得到的结构材料^[4],因其折光指数的周期性变化尺度与入射光的波长匹配,可以调控特定波长光的禁阻。而这些被禁阻的光不能在晶体内部传播而被晶体反射,在晶体表面上产生散射、衍射、干涉等多种作用,当光波长在可见光区域时产生人工结构色。光子晶体的制备主要有自上而下的物理加工方法和自下而上的自组装方法。物理加工方法主要以光刻为主,比如电子束刻蚀、离子束刻蚀等^[5],主要用于制备精度较高、晶格尺寸为微米级的高精密光学器件,但制作成本较高。而自组装方法制备相对简单^[6],将合成好的单分散乳胶粒子如聚苯乙烯(PS)^[7]、二氧化硅(SiO_2)^[8],利用重力、离心力、动力学流动、电泳沉积、溶剂挥发的毛细力组制备光子晶体,具有容易重复、成本低、可大面积制备等优点,从而被广泛采用,但组装生长胶体晶体需要较长时间方可实现较好的结晶和较少的缺陷。

通常自组装方法无法精确放置乳胶粒子位置而形成图案化光子晶体,仅有少数方法可控制乳胶粒子在基底表面指定位置的放置,如通过静电力^[9]或采用不同润湿性差异的化学图案化的基底^[10]、具有孔槽等微通道的物理结构基底或模板^[11-12]实现光子晶体的图案化。这些方法存在产量低、无法规模化等问题。喷墨直写技术作为无模板的图案化技术,可允许设计并快速制备复杂形状图案,已经广泛用于包装印刷领域。喷墨墨滴在非吸收性基底上干燥过程较长,且通过改变溶剂组成可调控挥发速度进而控制墨滴内粒子的组装。将喷墨技术与光子晶体自组装技术结合起来,可实现光子晶体结构色的图案化^[13-14]。

喷墨制备光子晶体结构色的挑战是形成适合的乳胶粒子墨水及针对乳胶粒子墨滴的合适的组装条件。要求乳胶粒子墨水必须为稀释的低粘度流体,不会堵塞喷嘴。含有乳胶粒子的墨滴在挥发过程中经历组装过程,得到内部有序的胶体组装体结构。文中采用喷墨印刷聚苯乙烯乳胶粒子的方法,并控制自组装条件包括基底润湿性、基底温度、打印次数,来实现简单、快速、低成本地制备光子晶体结构色图案。

1 实验

在用于光子晶体的乳胶粒子中,相对于二氧化硅,聚苯乙烯微球有较大的优势,其制备方法相对较为成熟。实验基于实验室原有基础^[15],利用乳液聚合法制备聚苯乙烯乳胶粒子。具体实验如下:将苯乙烯 19 g、甲基丙烯酸甲酯 1 g、丙烯酸 1.2 g、碳酸氢铵 0.5 g 混合并置于三口瓶中,然后加入一定量的乳化剂十二

烷基苯磺酸钠溶液(0.5 g/L)和水(乳化剂与去离子水共计 100 mL)并加热搅拌,在不同温度下逐次加入一定量的引发剂过硫酸铵溶液(20 g/L)分阶段反应以使苯乙烯充分聚合。典型的反应为,先将混合物加热至 60 ℃时恒温 1 h,然后升温至 70 ℃,滴加引发剂 15 mL,恒温 1 h;再升温至 80 ℃,恒温 2 h,再滴加引发剂 5 mL,恒温 2 h;最后滴加引发剂 5 mL,恒温 2 h。反应结束后最终得到乳白色的乳液,通过改变乳化剂十二烷基苯磺酸钠的添加量来调控乳胶球的粒径。

按照压电式喷墨打印机对墨水的要求,乳胶粒子墨水应为低粘度的流体,表面张力小于 45 mN/m,粒子直径在几百纳米以下,且挥发较慢不能堵塞喷嘴。制备的 PS 乳液经 2.5 μm 的尼龙滤膜过滤后,加入质量分数为 30% 的保湿剂乙二醇防止打印墨水时快速干燥而堵头,并加入一定量的去离子水,调整其 PS 含量为 10%。最后加入少量非离子表面活性剂降低其表面张力,将 PS 乳液配制成适合的可上机打印的乳胶粒子墨水。用 Kruss K100 表面张力仪测定墨水的表面张力为 35 mN/m,用 NDJ-1 旋转粘度计测试墨水的粘度为 8 mP·s。

2 结果与讨论

2.1 聚苯乙烯微球乳液的粒度表征

通过扫描电子显微镜(SEM)对制备的微球形貌和粒度进行表征,观测表明其呈球形,平均直径为 190 nm,和激光粒度仪测试结果相同,如图 1 所示,粒径分布曲线表明其单分散性较好,多分散系数 PDI 为 0.02。

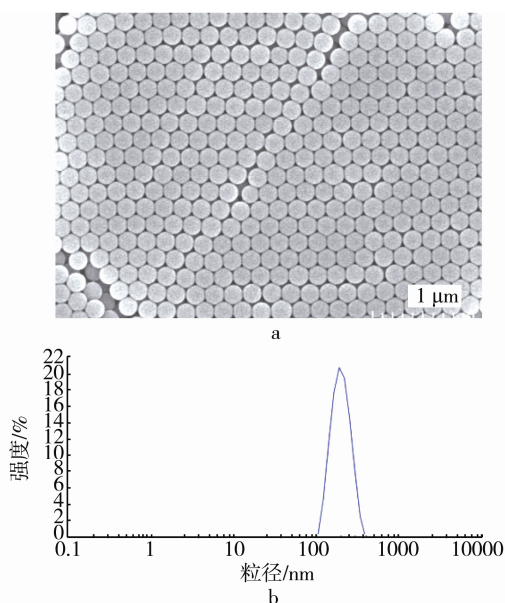


图 1 制备的乳胶粒子的 SEM 图和粒度分布
Fig.1 SEM images and size distribution of prepared PS particles

2.2 打印条件的控制

喷墨打印的墨滴在亲水基底上干燥过程中, 由于三相接触线会被钉扎而出现咖啡环现象, 导致墨滴边缘粒子多而中间少, 这对于光子晶体组装后的显色均匀性带来不利影响。为了避免咖啡环现象需要采用疏水的基底并在墨水加入一定量保湿剂乙二醇来降低挥发速度。当液滴蒸发时, 三相接触线会从液滴边缘一点一点逐渐向内收缩, 而不会直接变平。随着溶剂挥发液滴体积变小, 粒子开始在液滴外表面附近结晶而开始自组装。该实验采用疏水的玻璃(接触角为 66°)作为打印基底, 利用 Fujifilm Dimatix 喷墨打印机打印 190 nm 的 PS 乳液墨滴, 打印时通过调整墨滴间距为 $20\ \mu\text{m}$, 使打印的墨滴在基底上发生融合并形成连续的均匀膜, 在一定条件下自组装得到光子晶体结构色图案, 见图 2。

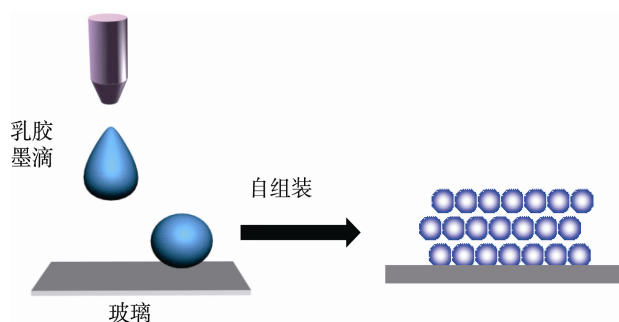


图 2 打印墨滴自组装

Fig.2 Ink-jet printing and self-assembly

2.2.1 基底温度对微球组装的影响

墨滴从打印机的喷头喷出到基底上后, 同时发生挥发干燥和组装, 在这两者之间是一个平衡过程, 因此, 基底的温度对于墨滴内乳胶粒子的组装有一定的影响。当基底温度较低时, 在 $50 \sim 2000\ \text{ms}$ 的短暂时间内墨滴没有溶剂挥发, 随后才开始挥发; 当基底温度较高时, 墨滴接触到基底的瞬间即开始挥发不利于粒子的组装。为了有利于 PS 微球快速沉积组装, 则需 $45\ ^\circ\text{C}$ 以下相对低的温度。对组装后的 PS 膜放大观测, 发现 PS 粒子不再成球形, 而是变为六方紧密排列的结构, 见图 3。这是由于挥发组装过程中粒子间的毛细力使 PS 粒子产生了挤压变形, 使其成为六边形, 而且这种结构有利于 PS 粒子的紧密堆积排列。

当基底温度太高时(如 $60\ ^\circ\text{C}$), 干燥后的粒子膜会出现部分裂纹, 这是由于干燥温度太高使粒子迅速成膜, 粒子之间的应力释放产生的。有裂纹的区域将膜分割出小范围内规则排列的畴区, 见图 3。畴的存在破坏了膜整体为单一晶体的状态, 影响原晶体的发光特性, 会产生杂光, 因此, 实验设定的基底最高温度不超过 $45\ ^\circ\text{C}$ 。

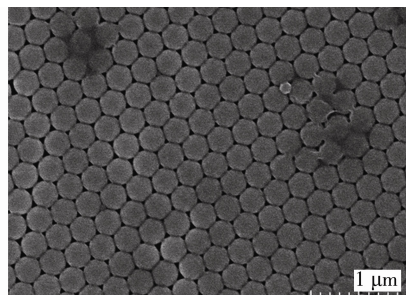


图 3 组装后六方紧密堆积的粒子的 SEM

Fig.3 SEM images of particles with hexagon closely arrangement after assembly

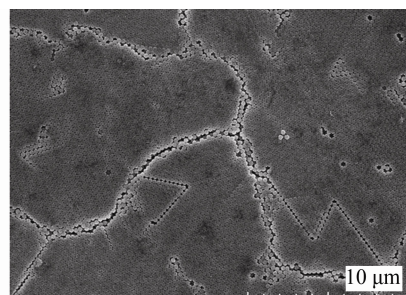


图 4 较高温度下组装出现不规则裂纹

Fig.4 Irregular cracks in assembly at high temperature

2.2.2 打印次数对结构色的影响

为了验证打印次数对结构色的影响, 设计 $8\ \text{mm}$ 边长的正方形图案在玻璃上进行打印, 并打印不同的次数。为了防止湿墨滴影响已经组装的粒子, 要求在前次打印的墨层干燥后再打印, 实验时设置 2 次打印间隔时间为 $30\ \text{min}$ 以使粒子充分干燥。



图 5 打印不同次数的图案呈不同颜色(下方为黑纸)

Fig.5 Patterns printed for different times show different colors (black paper background)

从打印结果可知, 打印 1 次的样品呈现蓝色, 而打印 2 次虽然也有蓝色, 但色纯度下降, 出现一定的白色成分。打印 3 次的白色更明显, 且墨层对玻璃基底的粘附变差而易脱落, 因此, 使用该墨水打印 1 次即可达到较好显色效果。在此基础上, 进一步分析出现白色的原因。在同一个位置上逐层打印液滴 10 次, 打印液滴干燥后形成一个三维柱状体, 见图 6a。对其侧面观察可看出, 层间粒子排列呈非紧密堆积的条带状, 见图 6b。这是由于多次打印时, 后打印的墨

滴点是在已干燥的 PS 微球表面上进行挥发组装,其表面的润湿性与第 1 次打印时光滑的基底表面有明显差异,润湿性更好,造成墨滴在其上呈铺展而非半球形状,使粒子组装过程与在玻璃上的(图 3)完全不同,无法达到紧密堆积排列,从而削弱了布拉格散射效果,增加了漫反射。同时,这种松散排列的条带状粒子距离相对较远,没有相互作用力,降低了膜层的机械强度,使其容易脱落。

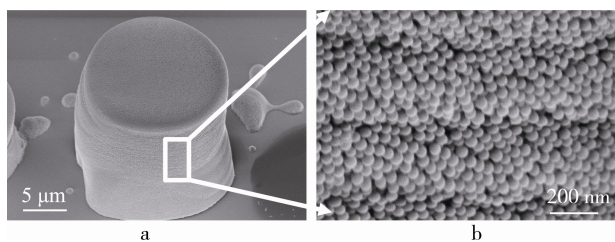


图 6 逐层打印的液滴及侧面 SEM

Fig.6 SEM image of single multi-layers dry PS drops and side section

不同于印刷中颜色用密度表征,结构色应用光谱反射率或不同反射方向的颜色表征。反射光谱是光线照射在光子晶体表面,与光子晶体相互作用后反射回来的光谱信息,通过测试光谱反射率,可以直观地反映聚苯乙烯光子晶体结构色的亮丽程度。用光纤光谱仪测试打印 1 次光谱反射曲线见图 7,从图 7 中可以看出主要反射蓝光,主反射峰在 400 nm 处,反射率最大为 83%。用 Xite MA-68 多角度分光光度计(有 5 个角度的入射光)测试打印 1 次图案的明度、饱和度、色度,测得的 LCH 中色相 H 值为 272.8,也属于蓝色,亮度 L 为 38.55、饱和度 C 为 25.16。结构色亮度相对低,可能是因为打印时墨滴中的微球组装速度太快,导致膜层表面不平,增加了漫反射。将打印的样品放入温度为 80 °C、相对湿度为 80% 的恒温恒湿箱中老化 120 h,然后取出测试其 LCH, L 为 37.89, C 为 26.17, H 为 273.8。前后数据几乎没变化,表明结构色的耐候性优良。

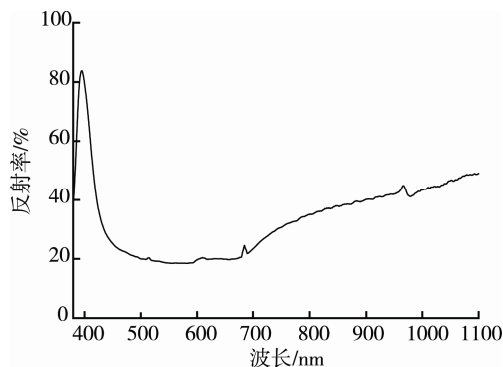


图 7 打印 1 层的光谱反射曲线

Fig.7 Spectral reflection curve of printed PS one time

3 结语

利用乳液聚合法制备了 PS 微球乳液,通过调整溶剂组成配制成固含量 10% 的墨水,然后采用喷墨打印的方法,通过控制打印条件、基底温度,实现一次打印即可在玻璃基底上得到蓝色结构色,并对结构色进行了颜色表征测试,证明了结构色耐候性好的优点。若多次打印不仅影响了粒子有序组装降低了色纯度,削弱了显色效果,而且降低了膜层的机械强度。采用该方法快速制备结构色,可代替油墨中的颜料、染料来显色,可用于包装、印刷、防伪等领域,促进绿色印刷的发展。

参考文献:

- [1] 张克勤,袁伟,张骞.光子晶体的结构色[J].功能材料信息,2010,7(5):39—44.
ZHANG Ke-qin, YUAN Wei, ZHANG Ao. Structural Color of Photonic Crystal[J]. Functional Materials Information, 2010, 7(5): 39—44.
- [2] 谈勇,杨可靖,曹跃霞,等.聚苯乙烯光子晶体的制备及其在传感中的应用[J].化学学报,2004,62(20):2089—2092.
TAN Yong, YANG Ke-jing, CAO Yue-xia, et al. Fabrication of Polystyrene and Its Sensing Application to a Photonic Structure[J]. Acta Chimica Sinica, 2004, 62(20): 2089—2092.
- [3] 韩国志,孙立国.反蛋白石光子晶体的研究进展[J].化学通报,2009,72(4):307—312.
HAN Guo-zhi, SUN Li-guo. Advance in Inverse Opal Photonic Structure[J]. Chemistry Bulletin, 2009, 72(4): 307—312.
- [4] LIU Y, QIN F, WEI Z Y, et al. 10 fs Ultrafast All-optical Switching in Polystyrene Nonlinear Photonic Crystals[J]. Apply Physics Letter, 2009, 95(13): 131—116.
- [5] XU Y, SUN H B, YE J Y, et al. Fabrication and Direct Transmission Measurement of High-aspect-ratio Two-dimensional Silicon-based Photonic Crystal Chips[J]. Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics, 2001, 18(8): 1084—1091.
- [6] 林涛.色彩增强型聚苯乙烯光子晶体制备及性能研究[D].大连:大连理工大学,2014.
LIN Tao. Preparation and Properties of Polystyrene Photonic Crystal with Enhanced Color[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [7] 王芬,苟紫娟,朱建锋,等.聚苯乙烯光子晶体结构色的制备及其性能研究[J].陕西科技大学学报,2015

- 33(1): 51—56.
- WANG Fen, GOU Zi-juan, ZHU Jian-fen, et al. Preparation and Properties of Polystyrene Photonic Crystal Structural Color[J]. Journal of Shanxi University of Science & Technology, 2015, 33(1): 51—56.
- [8] XING H, LI J, GUO J, et al. Bio-inspired Thermal-responsive Inverse Opal Films with Dual Structural Colors Based on Liquid Crystal Elastomer[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(17): 4424—4430.
- [9] ZHENG H, LEE I, RUBNER M F, et al. Two Component Particle Arrays on Patterned Polyelectrolyte Multilayer Templates[J]. Advanced Materials, 2002, 14(8): 569—572.
- [10] FAN F. Assembly of Colloidal Particles by Evaporation on Surfaces with Patterned Hydrophobicity[J]. Langmuir, 2004, 20(8): 3062—3067.
- [11] SUH K Y, KHADEMHOSEINI A, ENG G, et al. Single Nanocrystal Arrays on Patterned Poly(Ethylene Glycol) Copolymer Microstructures Using Selective Wetting and Drying[J]. Langmuir, 2004, 20(15): 60—80.
- [12] XIE Z, LI L, LIU P, et al. Self-Assembled Coffee-Ring Colloidal Crystals for Structurally Colored Contact Lenses[J]. Small, 2015(11): 926—930.
- [13] PARK J, MOON J, SHIN H, et al. Direct-write Fabrication of Colloidal Photonic Crystal Microarrays by Ink-jet Printing[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298(2): 713—719.
- [14] CUI L, LI Y, WANG J, et al. Fabrication of Large-area Patterned Photonic Crystals by Ink-jet Printing[J]. Journal Material Chemistry, 2009, 19(31): 5499—5502.
- [15] WANG L, WANG J, HUANG Y, et al. Inkjet Printed Colloidal Photonic Crystal Microdot with Fast Response Induced by Hydrophobic Transition of Poly(N-isopropyl Acrylamide)[J]. Journal of Material Chemistry, 2012, 22(40): 21405—21411.