

·特约专论·

仿生制备功能性聚合物光子晶体*

张佑专 李志荣 郑咏梅 王京霞** 宋延林** 江 雷

(北京分子科学中心国家实验室 中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘 要 简述了自然界生物光子晶体经过不断的进化与演变而具有的一些特殊的性能,如亮丽的结构色彩、特殊的浸润性及高强度.受自然界生物光子晶体的这些特殊性能启发,通过对聚合物乳胶粒硬核软壳结构、表面功能基团及表面形貌的设计和调控等方法仿生制备了具有特殊浸润性的光子晶体;并在胶体晶体的聚合物乳胶粒间引入光交联聚合物,制备得到高强度的光子晶体;通过对蘑菇头形状乳胶粒两端的浸润性差异的设计制备,组装得到新型的各向异性结构的光子晶体.进一步发展了这些功能性光子晶体在湿度检测、油传感、自振荡体系等方面的应用.发展了通过喷涂、打印方法实现大面积、图案化聚合物光子晶体的简单制备.

关键词 仿生, 结构色彩, 特殊浸润性, 聚合物光子晶体, 高强度

光子晶体是由不同介电常数的材料在空间周期排列得到的一种结构,可以对光的传播方向进行有效调控^[1,2].这种类似于电子半导体的性质,让人相信它会带来一场更具影响力的光通讯的革命,因此与光子晶体相关的研究分别入选 1999 年和 2006 年度 Science 杂志“十大科学进展”.实际上,光子晶体以各种形式广泛存在于自然界,他们不仅以其特殊的周期性结构产生对光的调控作用,形成亮丽的结构色彩.而且自然界光子晶体为适应不同的环境,具有一些特殊的性能,如特殊的浸润性和高强度.

1 自然界中功能性生物光子晶体

自然界中绚丽夺目的生物表面不少是由光子晶体构成,其典型例子是蝴蝶翅膀.其五彩缤纷的颜色(主要是大闪蝶)是源于其周期性排列的结构对可见波段光的布拉格衍射作用.更重要的是,这种定向排列的特殊结构还显示了对水的特殊浸润性:水滴很容易沿结构取向方向从翅膀表面滚落(图 1e, 1f),这样的结构有利于蝴蝶在较大湿度的情况下依然能够翩翩起舞^[3].我们最近的研究发现,自然界中孔雀的羽毛也显示出特殊的超疏水性(图 1g, 1h),这一重要性能使其能有效避免雨水对身体的损害,同时具有自清洁的作用.除了鸟类,其它的一些生物光子晶体也显示了特殊

的浸润性.他们巧妙地利用光子晶体的颜色随填充介质折射率变化而改变的特性,使其能与所在环境的背景颜色相一致,以达到保护色的效果.由于一般的填充介质主要是水,这就要求光子晶体具有特殊的亲水性,比如珍珠及非洲的天牛甲虫(*tmesisternus isabellae*)的鞘翅.珍珠的熠熠光辉源自它内部紧密排列的、起干涉作用的多层结构所形成的一维光子晶体结构(图 1a, 1b)^[4];其亲水性主要是源于其自组装所用的亲水材料碳酸钙.由于珍珠形成过程完全在水环境中进行,适当的亲水性有利于其不断的吸收水体系中的有用物质而长大.而非洲天牛甲虫的鞘翅表面覆盖着密集排列、长而平的鳞片(图 1c, 1d)^[5].这些鳞片形成二维光子晶体结构.天牛甲虫鞘翅的表面呈现亲水性是因为这些鳞片由亲水材料组成.表面的亲水性使之能随外界湿度的变化而改变颜色.当空气中湿度增大时,鳞片吸水膨胀,同时鳞片间的空气被水代替,使得甲虫鞘翅的颜色发生转变.当空气中湿度减小时,鳞片中的水分蒸发,导致鳞片回缩到以前的状态,甲虫鞘翅的颜色恢复.天牛甲虫鞘翅的颜色随湿度的可逆变化是在漫长的生物进化过程中为适应生存需求逐渐形成,其作用可能是伪装、信息交流、同种生物识别或生殖行为等作用中的一种或多种^[6].

* 2010-07-08 收稿, 2010-08-12 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074139, 50973117, 50625312, 50671003, U0634004, 20721061)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: wangzhang@iccas. ac. cn; ylsong@iccas. ac. cn

doi: 10. 3724/SP. J. 1105. 2010. 10217

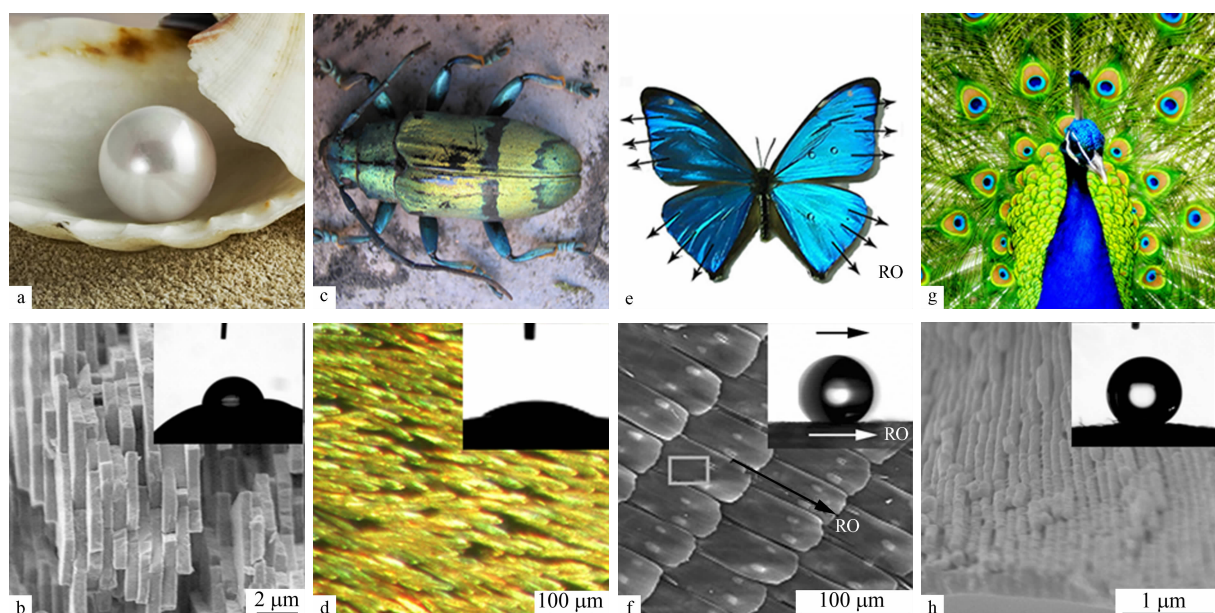


Fig. 1 Photos and their corresponding SEM images of typical natural PCs with special wettability

a,b) Hydrophilic pearl (with water CA of 45°); c,d) Hydrophilic longhorn beetles *tmesisternus isabellae* (with water CA of 25°)^[5] (Reproduced by the permission of the Optical Society of America); e,f) Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings (with an rolling angle of 9° along the RO direction)^[3] (Reproduced by the permission of the Royal Society of Chemistry); g,h) Superhydrophobic peacock (with water CA of 150°). Insert is the water droplet profile on the relative sample.

此外,自然界的生物光子晶体具有很好的强度,其亮丽的色彩能够抵抗自然环境的侵害,不因时间推移或风霜雨雪的作用而变化.为深入理解自然界中生物光子晶体的这一特殊性能,复旦大学资剑课题组的证明研究了孔雀羽毛的周期性结构排列^[7].通过扫描电镜观察发现孔雀小羽的最外侧为一层没有结构的膜,而其真正产生颜色的周期性结构隐藏在无结构膜的下面.这就使得其亮丽的结构色彩免受外界环境的影响,具有很好的耐久性.理解自然界光子晶体的特殊浸润性、结构色彩变化、以及良好的耐候性等结构性能关系对发展具有特殊性能的新型光子晶体材料具有重要的意义.

2 仿生制备具有特殊性能的光子晶体

受自然界生物光子晶体的特殊结构和性能的启发,我们仿生制备了能满足不同应用需求的新功能聚合物光子晶体膜,他们具有特殊的浸润性^[8]或高的机械强度.

2.1 特殊浸润性的聚合物胶体光子晶体

具有特殊浸润性的光子晶体的制备最早由东南大学顾忠泽教授^[9,10]报道.他们借助光子晶体表面的粗糙结构及氟硅烷分子的低表面自由能,

制备了既具有蝴蝶的亮丽色彩,又具有荷叶自清洁超疏水性的光子晶体.随后,该小组^[11]又利用二氧化钛的亲水性及光子晶体表面特殊的粗糙结构,制备得到超亲水的光子晶体膜.

我们课题组^[12]对形成胶体晶体组装单元-单分散乳胶粒表面功能团及核壳结构进行设计,通过调控乳胶粒表面的化学组成调控所组装胶体光子晶体的表面浸润性,实现具有特殊浸润性的聚合物光子晶体膜的制备.我们通过乳液聚合制备得到具有硬而疏水的聚苯乙烯核-软而亲水的聚甲基丙烯酸甲酯/聚丙烯酸壳的聚合物乳胶粒,将这些具有特殊核-壳结构乳胶粒组制备聚合物光子晶体.我们首先利用聚合物链段随外界温度变化引起的亲水、疏水链段构型的重新取向,调控乳胶粒表面的化学组成,最终实现膜表面浸润性的变化^[13].在该体系中,所制备的聚苯乙烯为核-聚甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸为壳的乳胶粒在较低温度(25°C)组装时,组装温度远低于其表面玻璃化温度,所得到的能量不足以实现链段结构的自由取向.最终膜上的乳胶粒保持疏水聚苯乙烯为核,亲水聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸为壳的形式,即乳胶粒表面因富集亲水的羧基而呈现亲水性(见图 2b,2d).相应地,当组装温度高于其表面玻

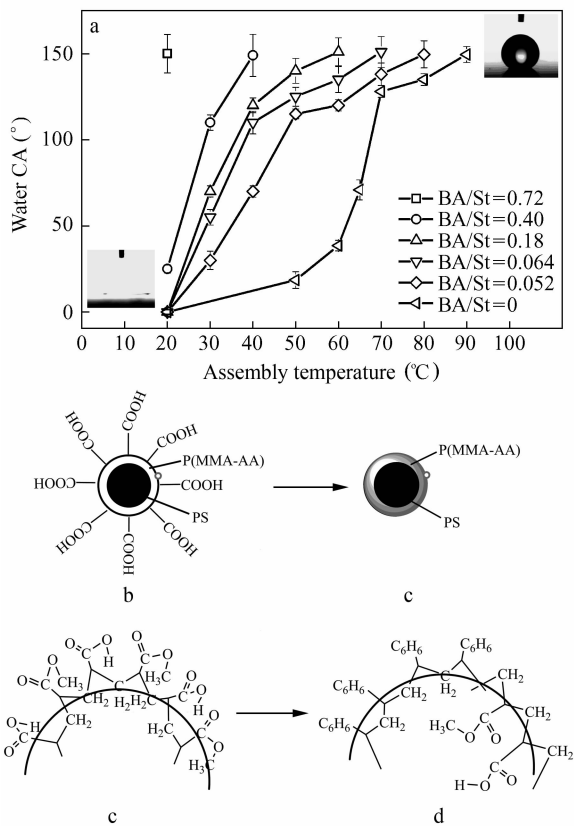


Fig. 2 (a) The relationship of assembly temperature and water CA of the as-prepared films assembled from latex spheres with varying ratios of n BA/St. Schematic illustration of the phase inversion of the latex spheres during the assembly procedure^[14]; (b) The morphology of the latex sphere and (d) the conformation mode of the circled part in (b) before phase inversion; (c) The morphology of the latex sphere and (e) the conformation mode of the circled part in (b) after phase inversion, (b) ~ (e)^[13], (a ~ e, Copyright wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).

璃化温度时,聚合物链段实现重新取向. 为保持自由能最低原理,乳胶粒表面的亲水羧基发生结构取向,向乳胶粒内部转移;而疏水的聚苯乙烯链段则向空气层(即向乳胶粒表面)转移. 最终使得亲水的羧基转移到乳胶粒内部,而疏水的烷基链段富集在乳胶粒表面,因此乳胶粒呈现疏水性(图 2c,2e). 结合胶体晶体表面周期性粗糙结构对膜表面浸润性的放大效应,最终实现低温组装得到超亲水光子晶体膜,高温组装得到超疏水光子晶体膜. 为满足不同使用温度对膜浸润性的应用需求,我们进一步调整聚合物的软硬链段比例,调控聚合物链段的玻璃化温度,也就是调控聚合物链段相转移的难易程度,最终实现光子晶体膜浸润性转变温度的精细调控. 实验中通过逐步增加聚

合物链段中软的聚丙烯酸丁酯链段的含量,以逐步减小聚合物玻璃化温度,实现在 20 ~ 90°C 之间的任意组装温度制备超疏水光子晶体膜(见图 2a)^[12, 14].

为实现常温条件下胶体晶体膜浸润性的有效调控,我们进一步利用乳液聚合制备聚苯乙烯为核-聚甲基丙烯酸甲酯/聚丙烯酸为壳的乳胶粒. 基于乳胶粒表面的乳化剂十二烷基苯磺酸钠与羧基之间的氢键作用在不同 pH 情况下的存在与否,实现了膜表面浸润性的有效调控^[15]. 在低 pH 组装时,乳胶粒表面的羧基与十二烷基苯磺酸钠的磺酸根离子之间存在强的氢键作用,导致乳胶粒表面富集疏水的长链烷基,乳胶粒表面表现为疏水性. 当在组装体系中引入氨水,使得乳胶粒体系为高 pH 值,乳胶粒表面的羧基离解成 COO⁻,使得与磺酸根离子之间的氢键作用解除. 由于羧酸根离子与磺酸根之间的静电排斥作用,使得这些带负电荷的基团朝乳胶粒表面富集,最终导致乳胶粒表面的亲水性. 基于光子晶体粗糙结构对浸润性的放大效应,可以实现膜浸润性随组装 pH 的有效调控. 最终实现低组装 pH 制备超疏水光子晶体膜,高组装 pH 制备超亲水光子晶体膜. 同时,所制备膜的浸润性可通过分别暴露酸碱气氛中进行可逆调控.

另外,我们课题组又将对外界刺激可逆响应的功能高分子引入到聚合物胶体晶体模板间隙,制备得到了浸润性能够可逆调控的聚合物胶体光子晶体膜^[16]. 比如,将导电高分子聚吡咯通过电化学沉积方式填充到光子晶体模板间隙,随后通过溶剂溶解去除模板,制备得到聚吡咯反蛋白石结构光子晶体. 利用导电高分子聚吡咯在不同氧化还原态的掺杂与脱掺杂引起的体积、折光指数及导电性的变化,我们制备得到了导电性、浸润性及光子带隙随不同氧化还原状态可逆调控的聚合物光子晶体膜^[16]. 此外,将偶氮分子沉积在光子晶体膜表面,利用偶氮分子在光照情况下会发生顺反异构变化并引起接触角接近 2°的差别的实验基础,并结合光子晶体粗糙结构对浸润性的放大效应,最终制备了浸润性随光照可逆调控的光子晶体膜^[17, 18]. 这些具有特殊浸润性的光子晶体的制备对于发展其在微流体等领域的应用具有重要意义.

光子晶体表面的浸润性不仅可以通过改变表面化学组成实现,也可以通过改变光子晶体膜表

面的粗糙结构实现. 中国科学院长春应用化学研究所的韩艳春课题组^[19]和台湾 RCAS(中央研究院应用科学研究中心)的陈培菱课题组^[20]分别通过调控胶体光子晶体的粗糙度, 实现了其水接触角的有效调控. 受自然界玫瑰花瓣的特殊微结构^[6]对水的超黏附性能的启发(图 3a, 3b), 我们课题组合成了表面微结构不同的聚合物乳胶粒. 利用这些乳胶粒组装制备具有多级粗糙结构的胶

体晶体膜(图 3c, 3d). 其一级粗糙结构主要是基于乳胶粒周期排列形成, 次级粗糙结构是由乳胶粒表面的不规则性形成. 这种多级粗糙结构的膜具有花瓣效应(petal effect)^[21, 22], 所制备膜的水浸润性接近超疏水, 但水滴在膜表面具有很强的黏附力, 即使膜翻转放置, 其上的水滴也不易滴落. 通过这种简单方法制备得到的具有特殊黏附性的膜将对超黏性材料的制备具有重要意义.

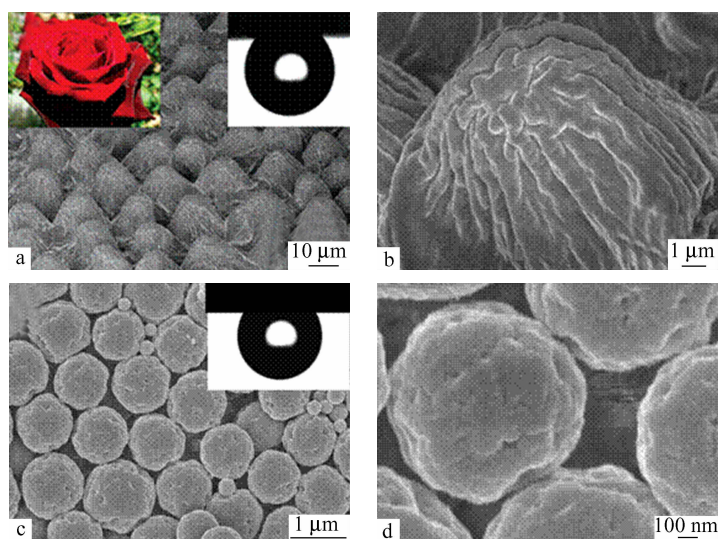


Fig. 3 (a, b) SEM images of the surface of a red rose petal, showing a periodic array of micropapillae and nanofolds on each papillae top^[21] (Copyright ? 2008 American Chemical Society); (c) (d) SEM images of the colloidal crystals with hierarchical structure. Inserted photo is the shape of water on the (a) petal's or (c) colloidal crystal surface when it is turned upside down.

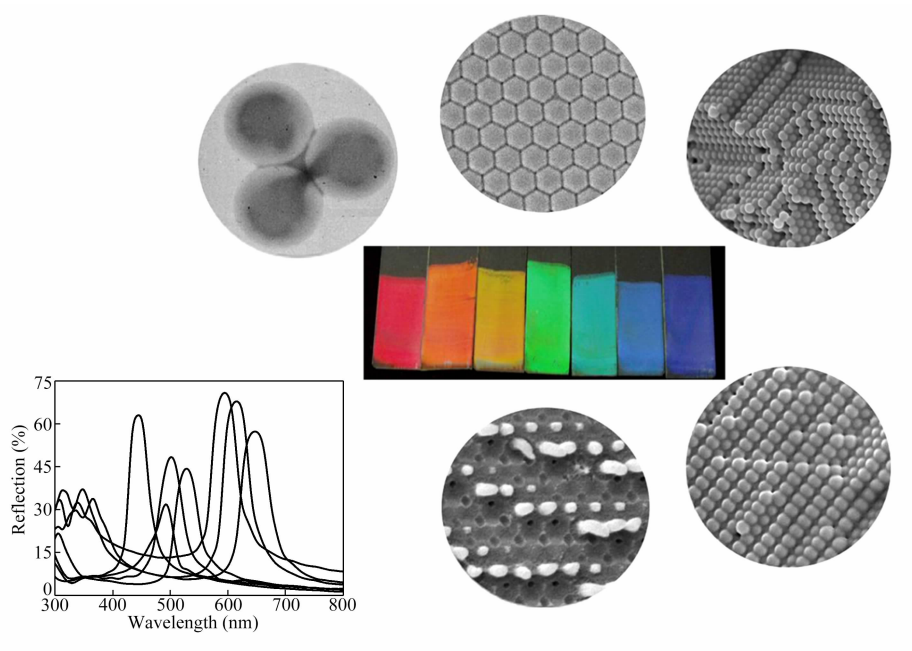


Fig. 4 Colorful colloidal crystal films with a special Face-Cent rated Cubic structure and tough mechanical strength assembled by latex spheres with a hard PS core and an elastometric PMMA/PAA shell, colors from left to right in the photo are red, orange, yellow, green, cyan, blue, violet^[12] (Copyright wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.)

2.2 高强度的光子晶体

由于一般的胶体光子晶体是由乳胶粒堆砌成的空气与乳胶粒形成的双连续周期性结构. 乳胶粒之间一般以点接触形式存在,使得最终得到的胶体光子晶体膜的强度很低,很难满足应用需求. 为提高聚合物胶体光子晶体的机械强度,必须尽量减少乳胶粒之间的距离,加强乳胶粒之间的联接. 为此,很多科研工作者采取了不同的方法. 夏幼南课题组^[23]及 Blanco 课题组^[24]采用高温煅烧光子晶体膜,使乳胶粒间的联接处软化,增大接触面积,加强乳胶粒间联接. Ozin 课题组^[25]通过在所得到的 SiO_2 乳胶粒间隙蒸镀一层连续二氧化硅层,加强乳胶粒间的联接作用. Ruhl^[26]和王京霞等^[12]通过设计合成硬核-软壳乳胶粒,并将该乳胶粒在较高温度组装成膜. 其中,硬的聚苯乙烯核可以维持有序的周期性排列,而软的聚合物壳在组装过程中软化、变形,导致乳胶粒间的接触面增大. 最终制备的聚合物光子晶体膜具有非常紧密的堆砌结构(图4). 同时,乳胶粒表面羧基之间的强氢键作用,也有利于加强乳胶粒间的联接. 随后,我们课题组^[27]利用这种特殊结构的乳胶粒组装的胶体晶体模板,在乳胶粒孔隙中填充聚酰亚胺树脂. 基于乳胶粒的核材料和壳材料的溶解性不同,选择适当的溶剂及合适的溶解时间,溶解去除乳胶粒的聚苯乙烯核,得到具有特殊闭孔结构的反蛋白石结构光子晶体膜^[27]. 相对于普通的反蛋白石结构,具有闭孔结构的光子晶体显示了很高的机械强度. 最近,复旦大学武利民^[28,29]利用软的聚合物乳胶粒为核,硬的 SiO_2 纳米粒子为壳包覆得到的组装基元,最终组装制备得到高强度的光子晶体膜. 所制备的膜具有很好的柔韧性,能耐受挤压、拉伸、弯曲等.

所有上述方法制备得到的光子晶体膜具有高的强度,能够经受特定应用对膜强度的需求. 但所制备膜耐溶剂性受限. 为解决该问题,我们观察了自然界孔雀羽毛的结构,发现其高强度是源于其周期性结构表面包覆的透明连续的保护膜. 受此启发,我们课题组^[30]发展了一种提高胶体晶体膜机械强度及耐溶剂性的普适化方法. 具体实现过程如下:首先将光交联单体填充在所制备得到的光子晶体模板间隙,然后将其紫外辐照使光交联单体聚合. 最后乳胶粒间形成的弹性和柔韧的交联聚合物网络不仅能够加强乳胶粒间的联接作用,极大提高乳胶粒间隙的机械强度(图5),而且

还能有效提高膜的耐溶剂性. 所制备的光子晶体膜在甲苯中浸泡 5 h,其结构色和光学性能没有明显变化. 而没有交联的膜在同样溶剂中浸泡 30 s 就会完全溶解. 更有意思的是,通过光交联提高膜机械强度的方法可以适用于其它胶体光子晶体体系,如聚苯乙烯,二氧化硅等乳胶粒组装的光子晶体膜. 这种提高膜机械强度及耐溶剂性的方法会极大拓宽光子晶体在溶剂体系的应用.

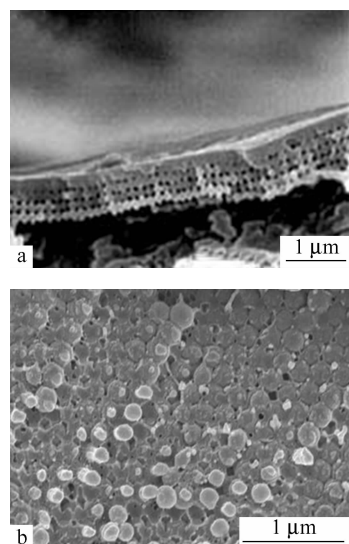


Fig. 5 (a) SEM image of cross section view of tough peacock feather comprised of smooth surface layer and structured layer; (b) Cross-section of artificial PCs crosslinked by polyacrylamide^[30] (Copyright wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

2.3 各向异性结构的胶体光子晶体

近年来,利用不对称结构组装单元制备光子晶体引起了大家的广泛关注. 不对称结构的组装单元得到的胶体晶体可以有效避免对称结构引起的能带兼并,使低折光指数的全带隙光子晶体的制备成为可能^[31]. 但单纯依靠蒸发回流作用很难使非对称结构单元实现一致取向性组装. 为此,文献上或采取外场作用^[32],或采取模板法^[33]实现各向异性胶体晶体的制备. 最近,我们课题组设计合成了一种蘑菇头形状的各向异性结构乳胶粒^[34]. 通过乳液聚合过程及功能单体的设计,实现乳胶粒的蘑菇头端为亲水性,而其相对应的凹腔部为疏水性(图6). 基于蘑菇头形状乳胶粒两侧的浸润性差异,我们实现了乳胶粒子在水-空气界面的一致性取向组装,并可以很容易地将胶粒组装结构转移到基材上. 这种基于乳胶粒两侧的浸润性不同实现各向异性乳胶粒的组装策略将

为制备新型、具有特殊各向异性结构胶体光子晶体提供借鉴思路。

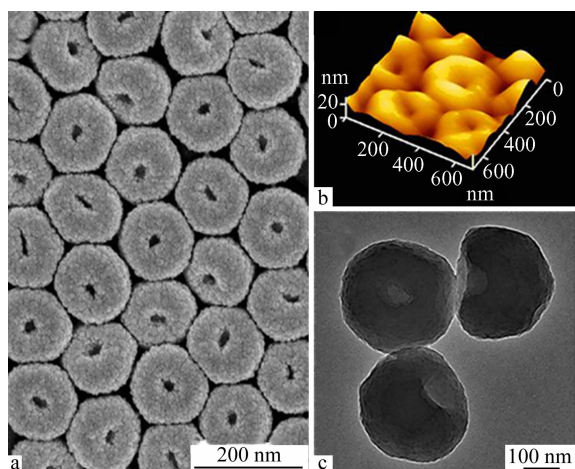


Fig. 6 As-prepared amphiphilic latex particle with mushroom-shaped top and its assembly structure of anisotropic colloidal crystals^[34] (Copyright wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).

3 人工仿生光子晶体的特殊应用实例

同自然界的光子晶体相类似,这些人工仿制备备的光子晶体在多方面展示了其特殊的应用性能。这里主要展示的应用如湿度传感、油传感、可视化监控自震荡体系等。

利用光子晶体的结构色彩及光学性能监控外界刺激的响应是光子晶体的一个非常重要的应用。Asher 开创性地将温度响应^[35]、pH 响应^[36]、金属离子响应^[37]、葡萄糖响应^[38]等系列功能聚合物引入到胶体晶体模板间隙,制备得到对外界刺激变化敏感响应的光学传感器。后来,有课题组将 2 个甚至更多的功能响应性分子引入到光子晶体模板间隙,制备得到双重或多重响应的光子晶体传感体系^[39~42]。为实现对湿度变化的可视监控,我们课题组通过光照聚合的方式将湿度响应的聚丙烯酰胺引入到光子晶体模板体系,制备得到亲水的聚丙烯酰胺水凝胶复合光子晶体^[43]。利用丙烯酰胺在不同湿度条件下引起的体积膨胀与收缩,改变光子晶体的晶格常数及折光指数,从而实现了光子晶体的带隙及颜色的变化。利用这些颜色变化可用眼睛直观地监控环境湿度的变化。当外界的湿度从 20% 到 100% 变化时,光子晶体膜的颜色会无色、紫色、蓝色、绿色及橘红色依次变化(图 7)。在这个工作中,聚丙烯酰胺作为功

能性高分子材料,主要用来监控外界刺激的变化,而光子晶体模板提供结构色彩,两者的结合可以有效地通过颜色的变化监控外界环境变化。我们课题组又进一步将光子晶体引入到油传感检测体系,这可实现基于光学信号或结构色彩变化检测油品种类。由于传统的油泄露常发生在潮湿环境或水下,为防止水对油检测信号的干扰,所制备的材料必须是超疏水、超亲油的。而聚酚醛树脂具有很好的油吸附性能,也具有很好的耐受性,可以作为理想的油检测载体反复使用。基于上述考虑,我们首先通过牺牲模板法制备得到了聚酚醛树脂光子晶体^[44],所制备膜的水接触角为 150°,油接触角为 0°,具有良好的超疏水、超亲油性。当膜吸附不同油时,会引起膜的折光指数增大,光学信号发生红移。且其光学信号红移的位置会随油的折光指数的不同而变化。基于膜的光学信号与油的折光指数之间的对应关系,可以通过光学信号,判断吸附油品的种类。实验结果表明,折光指数值为 0.02 的变化会引起光子带隙的移动为 26 nm。另外,随所吸附油的种类不同,所制备膜的光子带隙的光谱形状及带隙信号也会改变。随吸附油的折光指数增大,所制备的酚醛树脂光子晶体内部折光指数差减小,光子带隙的信号减弱。为能实现通过颜色变化可见监控油的种类,我们又进一步选用亲油、高折光指数的碳材料制备光子晶体^[45]。实验发现所制备的反蛋白石碳光子晶体在重现性实验中显示了优良的油传感稳定性。这对于发展新的油品泄露监控材料及方法具有重要的意义。

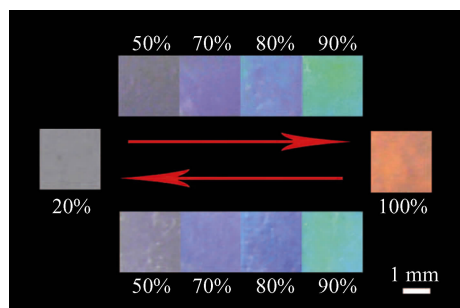


Fig. 7 Photographs of as-prepared PC hydrogel responding to relative humidity of 20% (deep violet), 50% (violet), 70% (deep blue), 80% (blue), 90% (green) and 100% (orange), respectively^[43] (Reproduced by the permission of the Royal Society of Chemistry)

光子晶体的光传感性不仅能有效地检测静态及准静态体系,也能很好地适用于动态的自振荡

体系. 自振荡体系通常用来模拟生命的运动及心脏的跳动,也用于研制自驱动体系^[46~48]. 其中的振荡信号反复持续的变化. 要监控自振荡体系,除了具有能感知该刺激信号的功能,所选的材料必须能耐溶液体系的浸泡和振荡参数的反复变化等. 我们课题组在高强度、耐溶剂型光子晶体材料的制备基础上,设计制备了与所选用的 pH 振荡体系(Landolt pH-oscillator)^[48]匹配的高强度 pH 响应的光子晶体水凝胶. 将所制备的 pH 响应水凝胶光子晶体置于振荡体系中,实现通过光子带隙及颜色变化可视监控自振荡进程^[49]. pH 响应水凝胶会由于 pH 自振荡的作用产生自发的周期性溶胀与收缩,从而会周期性地改变光子晶体的晶格常数和光子禁带. 当 pH 值在 3.3 到 6.7 之间振荡变化时,光子晶体水凝胶的光子禁带可以在 510 到 590 nm 之间发生自振荡变化,同时伴随明显的颜色改变(见图 8). 该研究结果为监测存在自振荡的多种生命现象提供了新的思路.

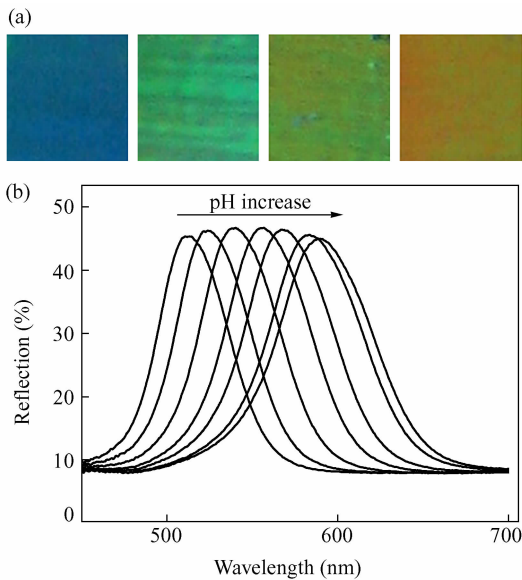


Fig. 8 (a) Typical photos, colors are blue, green, olivine and orange-red (b) reflection spectra of a PC hydrogel (during a pH oscillation cycle) when varying pH from 3.3 to 6.7^[49] (Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

4 大面积聚合物光子晶体的制备

自然界中的光子晶体在亿万年的进化过程中,已经发展了一种简洁而有效的制备方法. 为满足聚合物光子晶体的应用需求. 科学家对于光子晶体的制备也做了很多探索性的研究. 其中竖直

沉积方法是基于乳胶粒蒸发过程中的回流力及毛细力实现乳胶粒组装,是迄今为止胶体晶体制备的最为常用的方法^[50~52]. 为实现对不同粒径乳胶粒的组装及高质量胶体晶体的制备,人们对竖直沉积方法进行改进. 比如,在竖直沉积体系引入温度梯度^[53],回流搅拌装置^[54],或者同时引入压力和温度双参数调控蒸发回流过程^[55],最终实现了高质量胶体晶体的制备. 但仍不能满足对大面积样品的制备需求,为此旋转涂层方法^[51]被用于胶体晶体的大面积制备. 但该方法需要将单分散胶乳样品分散在高黏度分散液中,其再分散过程的工艺非常繁琐,且有时很难找到合适的分散体系. 为解决这些问题,我们课题组将传统的喷涂涂膜方法用于聚合物光子晶体的制备^[56]. 为解决在快速喷涂过程中乳胶粒的有序组装,必须增加乳胶粒之间的组装作用力. 我们通过设计合成具有硬聚苯乙烯核-软聚甲基丙烯酸酯/聚丙烯酸壳的单分散乳胶粒,可以实现基于乳胶粒表面羧基之间的氢键作用以加强乳胶粒的组装,同时也可以利用乳胶粒的软壳之间的黏附力加强其组装有序性,最终实现了通过喷涂方法制备大面积的光子晶体膜. 在此基础上,我们又发展了通过喷墨打印方法制备图案化光子晶体膜^[57]. 实验结果发现,喷墨液滴在基材的有效铺展及其中乳胶粒在基材上的有序组装共同贡献于所制备膜的良好光学性能. 当喷墨基材为亲水性时,喷墨液滴有利于有效铺展,却不利于乳胶粒液滴的有序组装. 而当喷墨

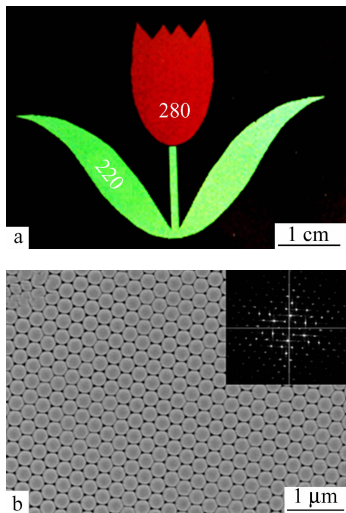


Fig. 9 (a) Photo of the PCs with flower-leaf pattern, the insert number is the latex diameter (nm) used for assembly; (b) SEM images of green-leaf (220 nm) pattern region^[57] (Reproduced by the permission of the Royal Society of Chemistry)

基材为疏水性时,乳胶粒能够实现有序组装,却不利于喷墨液滴的有效铺展. 为实现得到良好光学性能的光子晶体,我们选取了具有适当浸润性的基材,既实现了乳胶粒的有序组装,又可以实现喷墨液滴的有效铺展. 同时,我们又通过在喷墨液滴内部引入不同表面张力的助剂,以有效抑制喷墨液滴的咖啡环效应,实现均相喷墨液滴的有效制备. 图 9 是我们通过喷墨打印方法制备得到的图案化胶体光子晶体,其中的图案是基于光子晶体的不同结构色彩产生. 通过喷墨打印方法实现图案化光子晶体的制备对于发展光子晶体在光学器件、彩色涂层等方面的应用具有重要意义.

5 前景展望

自然界中的生物光子晶体,在长期的生物进

化过程中,为适应多样的生存环境的需求不断演变,形成了完美的结构和特殊的功能. 受自然界光子晶体的特殊功能性的启发,我们已经制备了带隙调控、浸润性调控以及高强度等多种功能的聚合物光子晶体,并且发展了光子晶体在湿度传感、油传感以及自震荡过程可视监测等体系的应用. 但目前制备的这些材料相对于自然界中生物光子晶体的特殊功能性,还远远不够,还有很多自然界生物光子晶体的秘密有待于我们进一步发现研究. 向自然学习,发掘自然的秘密,这会给科研工作者们制备更多新型的光子晶体材料提供重要的启示.

REFERENCES

- 1 Yablonovitch E. *Phys Rev Lett*, 1987, 58(20): 2059 ~ 2062
- 2 John S. *Phys Rev Lett*, 1987, 58(23): 2486 ~ 2489
- 3 Zheng Y, Gao X, Jiang L. *Soft Matter*, 2007, 3(2): 178 ~ 182
- 4 Snow M, Pring A, Self P, Losic D, Shapter J. *American Mineralogist*, 2004, 89(10): 1353
- 5 Liu F, Dong B Q, Liu X H, Zheng Y M, Zi J. *Opt Express*, 2009, 17(18): 16183 ~ 16191
- 6 Whitney H M, Kolle M, Andrew P, Chittka L, Steiner U, Glover B J. *Science*, 2009, 323(5910): 130 ~ 133
- 7 Zi J, Yu X D, Li Y Z, Hu X H, Xu C, Wang X J, Liu X H, Fu R T. *PNAS*, 2003, 100(22): 12576 ~ 12578
- 8 Wang J X, Zhang Y Z, Zhao T Y, Song Y L, Jiang L. *Sci China Ser B-Chem*, 2010, 53: 318 ~ 326
- 9 Gu Z Z, Uetsuka H, Takahashi K, Nakajima R, Onishi H, Fujishima A, Sato O. *Angew Chem Int Ed*, 2003, (8): 894 ~ 897
- 10 Sato O, Kubo S, Gu Z Z. *Acc Chem Res*, 2009, 42(1): 1 ~ 10
- 11 Gu Z Z, Fujishima A, Sato O. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(21): 5067 ~ 5069
- 12 Wang J X, Wen Y Q, Ge H L, Sun Z W, Zheng Y M, Song Y L, Jiang L. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207(6): 596 ~ 604
- 13 Wang J X, Wen Y Q, Feng X J, Song Y L, Jiang L. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(3): 188 ~ 192
- 14 Wang J X, Wen Y Q, Hu J P, Song Y L, Jiang L. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(2): 219 ~ 225
- 15 Wang J X, Hu J P, Wen Y Q, Song Y L, Jiang L. *Chem Mater*, 2006, 18(21): 4984 ~ 4986
- 16 Xu L, Wang J X, Song Y L, Jiang L. *Chem Mater*, 2008, 20(11): 3554 ~ 3556
- 17 Ge H L, Wang G J, He Y N, Wang X G, Song Y L, Jiang L, Zhua D B. *Chem Phys Chem*, 2006, 7(3): 575 ~ 578
- 18 Ge H L, Song Y L, Jiang L, Zhu D B. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1539 ~ 1543
- 19 Zhang J L, Lu X Y, Huang W H, Han Y C. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26(6): 477 ~ 480
- 20 Shiu J Y, Kuo C W, Chen P, Mou C Y. *Chem Mater*, 2004, 16(4): 561 ~ 564
- 21 Feng L, Zhang Y, Xi J, Zhu Y, Wang N, Xia F, Jiang L. *Langmuir*, 2008, 24(8): 4114 ~ 4119
- 22 Du C G, Cui L Y, Zhang Y Z, Zhao T Y, Wang J X, Song Y L, Jiang L. *J Nanosci Nanotech*, 2010, 10: 7766 ~ 7769
- 23 Gates B, Park S H, Xia Y N. *Adv Mater*, 2000, 12(9): 653 ~ 656
- 24 Mayoral R, Requena J, Moya J S, López C, Cintas A, Míguez H, Meseguer F, Vázquez L, Holgado M, Blanco A. *Adv Mater*, 1997, 9(3): 257 ~ 260
- 25 Míguez H, Tetreault N, Hatton B, Yang S M, Perovic D, Ozin G A. *Chem Commun*, 2002, (22): 2736 ~ 2737
- 26 Ruhl T, Hellmann G P. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(18): 3502 ~ 3505
- 27 Chen X, Wang L H, Wen Y Q, Zhang Y Q, Wang J X, Song Y L, Jiang L, Zhu D B. *J Mater Chem*, 2008, 18(19): 2262 ~ 2267
- 28 You B, Wen N, Shi L, Wu L, Zi J. *J Mater Chem*, 2009, 19(22): 3594 ~ 3597
- 29 Shen Z, Zhu Y, Wu L, You B, Zi J. *Langmuir*, 2009, 26(9): 6604 ~ 6609
- 30 Tian E T, Cui L Y, Wang J X, Song Y L, Jiang L. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30(7): 509 ~ 514

31 Haus J W. J Mod Opt,1994,41(2):195~207

32 Ding T,Song K,Clays K,Tung C H. Adv Mater,2009,21(19):1936~1940

33 Jiang P,Bertone J F,Colvin V L. Science,2001,291(5503):453~457

34 Xu L,Li H,Jiang X,Wang J X,Li L,Song Y L,Jiang L. Macromol Rapid Commun,2010,31(16):1422~1426

35 Weissman J M,Sunkara H B,Tse A S,Asher S A. Science,1996,274(5289):959~963

36 Holtz J H,Asher S A. Nature,1997,389(6653):829~832

37 Reese C E,Asher S A. Anal Chem,2003,75(15):3915~3918

38 Ben-Moshe M,Alexeev V L,Asher S A. Anal Chem,2006,78(14):5149~5157

39 Kang J H,Moon J H,Lee S K,Park S G,Jang S G,Yang S,Yang S M. Adv Mater,2008,20(16):3061~3065

40 Debord J D,Eustis S,Debord S B,Lofye M T,Lyon L A. Adv Mater,2002,14(9):658~662

41 Hu Z B,Lu X H,Gao J. Adv Mater,2001,13(22):1708~1712

42 Matsubara K,Watanabe M,Takeoka Y. Angew Chem Int Ed,2007,46(10):1688~1692

43 Tian E T,Wang J X,Zheng Y M,Song Y L,Jiang L,Zhu D B. J Mater Chem,2008,18(10):1116~1122

44 Li H L,Wang J X,Yang L M,Song Y L. Adv Funct Mater,2008,18(20):3258~3264

45 Li H L,Chang L X,Wang J X,Yang L M,Song Y L. J Mater Chem,2008,18(42):5098~5103

46 Rabai G,Orban M,Epstein I R. Acc Chem Res,1990,23(8):258~263

47 Yoshida R,Takahashi T,Yamaguchi T,Ichijo H. J Am Chem Soc,1996,118(21):5134~5135

48 Howse J R,Topham P,Crook C J,Gleeson A J,Bras W,Jones R A L,Ryan A J. Nano Letters,2005,6(1):73~77

49 Tian E T,Ma Y,Cui L Y,Wang J X,Song Y L,Jiang L. Macromol Rapid Commun,2009,30(20):1719~1724

50 Denkov N D,Velev O D,Kralchevsky P A,Ivanov I B,Yoshimura H,Nagayama K. Nature,1993,361(6407):26~26

51 Jiang P,Bertone J F,Hwang K S,Colvin V L. Chem Mater,1999,11(8):2132~2140

52 Zhang J,Sun Z,Yang B. Current Opinion in Colloid & Interface Science,2009,14(2):103~114

53 Yang S M,Míguez H,Ozin G A. Adv Funct Mater,2002,12(6~7):425~431

54 Wong S,Kitaev V,Ozin G A. J Am Chem Soc,2003,125(50):15589~15598

55 Zheng Z Y,Liu X Z,Luo Y H,Cheng B Y,Zhang D Z,Meng Q B,Wang Y R. Appl Phys Lett,2007,90(5):051910

56 Cui L Y,Zhang Y Z,Wang J X,Ren Y B,Song Y L,Jiang L. Macromol Rapid Commun,2009,30(8):598~603

57 Cui L Y,Li Y F,Wang J X,Tian E T,Zhang X Y,Zhang Y Z,Song Y L,Jiang L. J Mater Chem,2009,19:5499~5502

BIOINSPIRED FABRICATION OF FUNCTIONAL
POLYMER PHOTONIC CRYSTALS

ZHANG Youzhuang, LI Zhirong, ZHENG Yongmei, WANG Jingxia, SONG Yanlin, JIANG Lei

(Beijing National Laboratory of Molecular Science (BNLMS),

The Laboratory of New materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Photonic crystals (PCs) in nature have been endowed many functions, such as fantasy structure colors, special wettabilities and high film strength. On the basis of our recent work inspired by these special functions of PCs in nature, this feature article introduced that polymer PCs with special wettabilities were fabricated by constructing core-shell polymer latex, adjusting the surface morphology of latex and other methods. PCs with high strength were prepared by photo-crosslinked among the polymer latex arrays. Anisotropic PCs were fabricated from mushroom-caped latex particle. Such functional PCs were further demonstrated applications in humidity sensing, oil sensing, self-oscillating system sensing, etc. Finally, large-scale fabrication of functional PCs has been demonstrated by spray coating and ink-jet printing. Those studies will be of great importance for developing novel polymer PCs materials.

Keywords Bioinspired, Structure color, Special wettability, Polymer photonic crystal, High strength