http://pmse.scu.edu.cn

高强度超疏水光子晶体涂层的制备及在织物防伪的应用

徐育杰[1]，田 苗[1]，梅子昂[1]，方思琰[1]，董 岩[1]，王建华[2]，司鹏翔[1]，张 丹[1,2]
（1. 江南大学 纺织科学与工程学院，江苏 无锡 214122；2. 杭州西红柿环保科技有限公司，浙江 杭州 311599）

摘要：文中将单分散SiO_2微球和聚氨酯(PU)胶体在织物表面共组装制备了颜色可调高强度光子结构色织物。PU作为一种黏合剂，在自组装过程中，进入SiO_2微球之间的空隙，增强了微球间的黏结力，从而提高了光子结构色涂层的黏附力与剪切应力。此外，通过调节PU的添加量，以及对光子结构色涂层颜色的调控，以及单一粒径对应多种结构色。当水滴在光子结构色涂层表面后，浸入非晶光子晶体结构中，取代了其中的空隙，使得非晶光子晶体的折射率对比度下降，从而导致结构色消失。因此，通过在光子晶体织物表面喷涂一层具有低表面能的透明聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行疏水封装，可实现超疏水功能。通过选择性制备亲水和疏水光子晶体涂层，可实现水响应的织物二维码防伪技术。当织物遇到水后，二维码消失(A类)或显现(B类)，烘干后二维码显现(A类)或消失(B类)，使防伪技术更加隐蔽，拓宽了结构色的应用范围。

关键词：光子晶体；结构色；超疏水；共组装；织物防伪
中图分类号：TQ637.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2023)11-0119-10

当前正处于一个信息化的社会，获取信息的渠道多种多样，与此同时，信息也更加容易被伪造，一些假冒伪劣商品出现在市场的各个角落且屡禁不止，一些不法商人为了获取高额利润，冒着违法犯罪风险，专门仿冒名牌畅销产品[1]。现有织物防伪的技术仍十分短缺，常规光致变色防伪技术[2]、热敏变色防伪技术[3]、红外防伪法[4]、荧光纤维防伪技术[5]等存在着易破解、持续性差、美观度不足等问题，已经无法进一步满足现代织物防伪的需求。因此，研究一种新型的织物防伪技术已迫在眉睫。

与易受光降解的色素色不同，结构色是周期性光子微纳米结构与可见光的物理相互作用产生的一种物理色[6]，具有环境友好、不褪色、低毒性、生物相容性好等优点，因此，结构色在涂料、染整、显示、防伪[7]、传感等领域有巨大的应用潜力，并有望取代色素色[8~11]。结构色生色原理在于通过一定周期性微纳米结构特征的传播介质对可见光进行选择性的调制[12]。3D光子晶体结构具有光子带隙，由于光子带隙中的一定波长的光无法传播，从而被选择性地反射。因此，当光子带隙位于波长为400~800 nm的可见光范围内时，三维光子晶体则生成出结构色[13]。胶体纳米粒子与聚合物共组装是构建高强度胶体光子结构色复合材料的一种策略[14~16]，其具有适用于大面积生产、附着力好、结构缺陷少、一步法等优点。但当液体滴在光子结构色涂层表面后，液体浸入非晶光子晶体结构中，取代了其中的空隙，使得非晶光子晶体的折射率对比度下降，从而导致结构色消失[17]。截至目前，光子晶体结构色已经在织物上有所应用[12]，然而，关于利用结构色实现织物多重防伪鲜有报道。

本研究工作的创新，在于利用了结构色遇水消失的特性，通过在光子晶体织物表面喷涂一层具有低表面能的透明聚二甲基硅氧烷(PDMS)溶液进行疏水封装，来实现超疏水功能。通过选择性制备亲水和疏水光子晶体涂层；能实现水响应的织物二维码防伪技

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0260
收稿日期：2022-12-22
基金项目：国家自然科学基金青年基金资助项目(52203139)；江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20221096)；中国博士后基金面上资助项目(2022M711356)
通讯联系人：张丹，主要从事材料表面功能化研究，E-mail: zhangdan@jiangnan.edu.cn；
司鹏翔，主要从事高分子涂层研究，E-mail: pengxiangsi@jiangnan.edu.cn

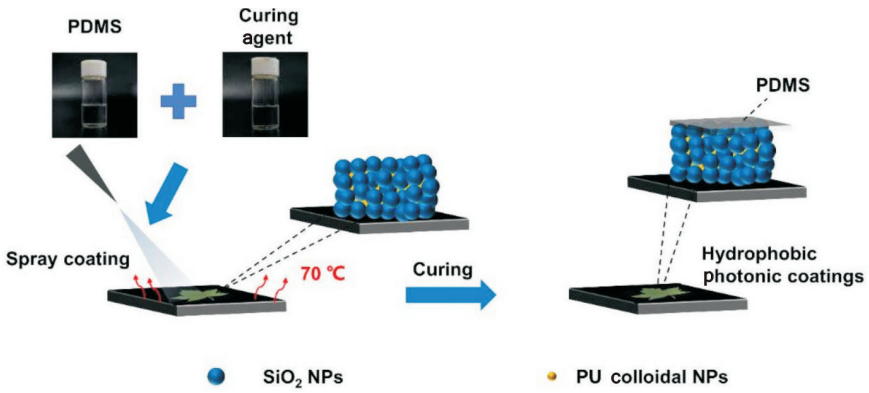


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of hydrophobic photonic structural color coatings

术。当织物遇到水后，二维码消失（A类）或显现（B类），烘干后二维码显现（A类）或消失（B类），使防伪技术更加隐蔽，拓宽了结构色的应用范围。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇、正硅酸四乙酯（TEOS）、氨水（$NH_3 \cdot H_2O$）、聚丙二醇2000（PPG-2000）、乙二胺（EDA）、三乙胺（TEA）、二氯甲烷：分析纯，上海国药集团化学试剂有限公司；异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；聚二甲基硅氧烷(PDMS) Sylgard 184 AB组分：分析纯，美国道康宁公司。

电子天平：AL204，瑞士梅特勒-托利多有限公司；喷枪：AC01BK，宁波卓世气动工具有限公司；智能恒温加热台：ZNJR-B140，上海卫凯仪器有限公司；超声波清洗器：KQ-250E，昆山市超声仪器有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 单分散SiO_2微球的制备：通过经典的Stöber法制备单分散SiO_2微球。首先，将90 mL无水乙醇与8.9 mL $NH_3 \cdot H_2O$加入至三颈烧瓶中，室温条件下搅拌5 min使其充分混合均匀。随后，将20 mL无水乙醇和4 mL TEOS的混合液通过恒压漏斗逐滴加入三颈烧瓶，滴加时间不超过5 min。混合液在室温条件下继续搅拌5 h。反应结束后，用去离子水离心洗涤5次，并将SiO_2微球超声分散在去离子水中，质量分数为6.5%。

1.2.2 聚氨酯胶体的制备：首先，将50 g PPG-2000加入三颈烧瓶中，将烧瓶置入油浴锅中缓慢升温搅拌。升温至50 ℃时，加入3.4 g DMPA，继续升温搅拌。待油浴温度升至100 ℃时，向三颈烧瓶中加入16 mL IPDI，在氮气环境中保温持续反应4 h。反应结束后，撤去油浴并保持搅拌，待温度降低至40 ℃时，添加38 mL丙酮，并提高搅拌速度。在高速搅拌下，向三颈烧瓶中加入1.2 mL EDA，3.04 mL TEA和120 mL去离子水的混合液。反应结束后，将所得的混合液放入真空干燥箱中去除多余的丙酮，得到了聚氨酯。将所制得的聚氨酯用去离子水稀释，最终得到了聚氨酯分散体，质量分数为12.5%。

1.2.3 高强度光子结构色涂层的制备：首先将制备好的SiO_2微球水分散液和PU分散体水分散液按照体积比4:1混合，室温超声20 min使其充分混合均匀。将载玻片和黑色PVC卡纸置于加热台上，温度设置为70 ℃。取40 μL混合液置于喷枪中，通过喷枪将混合液均匀地喷涂在基材上，待溶剂挥发后得到结构色涂层。这种结构色涂层与直接用SiO_2微球水分散液制成的涂层相比，强度可以增加6倍，因此，将制备的结构色涂层称为“高强度结构色涂层”。

1.2.4 超疏水光子结构色涂层的制备：在光子结构色涂层的基础上进行表面疏水改性。首先称取0.5 g PDMS（Sylgard 184 A组分）溶于5 g二氯甲烷中，超声振荡30 min使其充分溶解，得到溶液A。其次称取0.1 g固化剂（Sylgard 184 B组分）溶于5 g二氯甲烷中，超声振荡30 min使其充分溶解，得到溶液B。将溶液A与溶液B混合均匀，得到PDMS二氯甲烷溶液。将光子结构色涂层置于70 ℃的加热台上，通过喷枪在光子结构色涂层表面喷涂PDMS二氯甲烷溶液，并于70 ℃固化1 h得到超疏水光子结构色涂层，如Fig.1所示。

1.2.5 A类光子结构色防伪二维码的制备（空气中有图案，遇水后消失）：将二维码镂空模板紧贴于织

物表面,在织物上喷涂二氧化硅聚氨酯共混胶体,通过改变聚氨酯的含量,干燥后在织物上形成不同结构色的二维码。结构色遇水后,由于折射率的变化,视觉上会消失,使织物失去原有色彩,待水分挥发后结构色重现。可通过此方法制作防伪二维码。

1.2.6 B类光子结构色防伪二维码的制备(空气中无图案,遇水后显现):首先,在织物上喷涂二氧化硅聚氨酯共混胶体,干燥后形成结构色。然后,将二维码镂空模板紧贴于织物表面,喷涂透明超疏水涂层。无水时织物上呈现出结构色,当织物被水浸湿后,喷涂有超疏水层的织物处仍然呈现出结构色,而织物的其他部位则失去原来的结构色,从而在织物上展现出图案。待水分挥发后,未喷涂超疏水层的织物逐渐恢复原有结构色,织物恢复初始状态。

1.3 测试与表征

1.3.1 疏水光子结构色涂层的微观形貌:疏水光子结构色涂层的微观形貌通过场发射扫描电子显微镜(Regulus8100,日本日立公司)测定。样品在4 kV发射电压下进行测试,所有样品在测试前先喷金以增强其导电性能。

1.3.2 疏水光子结构色涂层的接触角测定:疏水光子结构色涂层的接触角通过接触角测量仪(JC2000DS1,上海中晨数字技术设备有限公司)测定。将样品平放于测试平台,滴加5 μL去离子水,待水滴与样品接触10 s后进行接触角测量,每个样品取3处不同位置测量,测量结果取其平均值。

1.3.3 疏水光子结构色涂层的反射光谱测定:将制备的疏水光子结构色涂层在0°视角下的反射光谱通过紫外可见近红外分光光度计(Lambda950,美国铂金埃尔默仪器有限公司)测定。扫描范围为400~800 nm,扫描速度为266.75 nm/min,漫反射模式。

2 结果与讨论

2.1 超疏水光子结构色涂层

Fig.2为PU质量分数为20%时光子结构色涂层疏水封装前后的水滴润湿照片和相对应的接触角照片。从Fig.3(a)中可以看出,水滴在未疏水封装前的光子结构色涂层表面上,涂层表面被水滴润湿,结构色消失,从原有的绿色变为黑色。这是因为SiO_2微球具有亲水性,当水滴进入SiO_2微球阵列之中,取代了空气,填充了SiO_2微球与微球间的空隙。又由于SiO_2微球的折射率为1.5,空气的折射率为1,而水的折射率为1.33,水的渗入降低了光子结构色涂层折射率的对比度,因此涂层的结构色消失。Fig.3(a)为未改性前光子结构色涂层的微观形貌图,从图中可以看出,涂层表面呈现凹凸不平具有一定的粗糙度,且PU胶体粒子也取代了部分空气以阻挡部分水的渗入,因此光子结构色涂层的接触角为19°。Fig.2(c)为水滴在3%(质量分数)PDMS封装后光子结构色涂层表面上,从图中可以看出,水滴在涂层表面维持球形,并不会渗透进涂层内部,涂层依旧保持着结构色,此时接触角为141°。Fig.3(b~d)为3% PDMS封装后光子结构色涂层的微观形貌图。从图中可以看出,PDMS渗入进SiO_2微球之间,填充了SiO_2微球阵列之间的空隙,又因

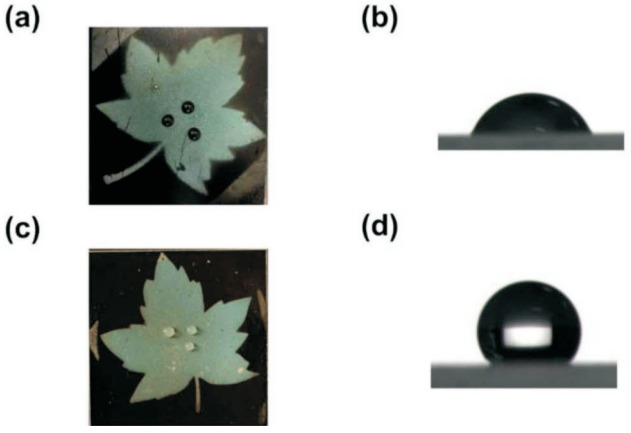


Fig. 2 (a) Optical image of water droplet on the surface of photonic structural color coatings before modification; (b) corresponding contact angle before modification; (c)optical image of water droplet on the surface of photonic structural color coatings with 3% PDMS; (d)corresponding contact angle with 3% PDMS. Where the mass fraction of PU is 20%

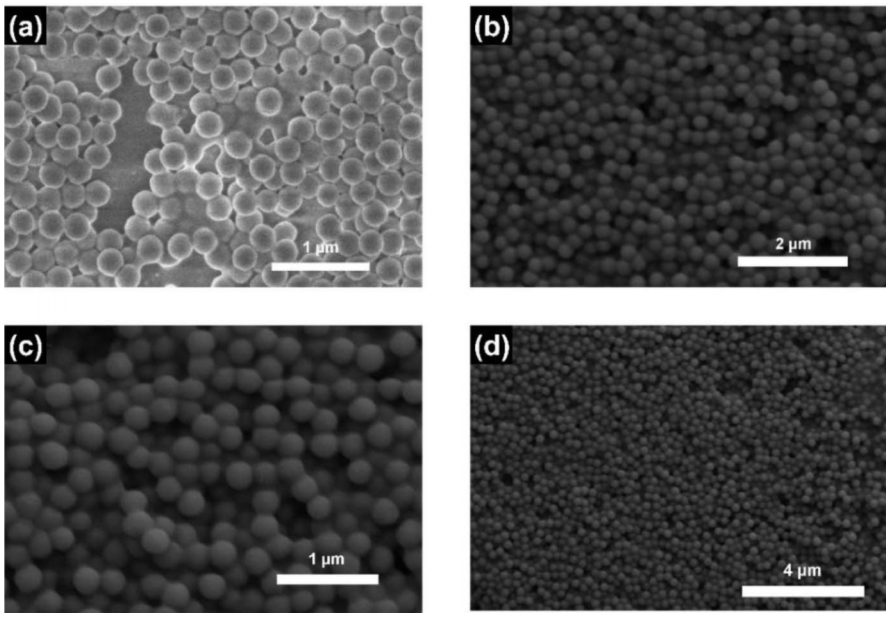


Fig. 3 (a) Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) image of photonic coatings before modification; (b~d) FE-SEM images of photonic coatings with 3% PDMS. Where the mass fraction of PU is 20%

PDMS具有黏性，使得SiO_2微球之间的排列更加紧密，由此可以抵挡住水滴的渗入，使得封装后的光子结构色涂层具有疏水性。此外，经过PDMS封装后，光子结构色涂层依旧保持着短程有序而长程无序的非晶态结构。因此PDMS封装并不会使得光子结构色涂层的结构色消失。

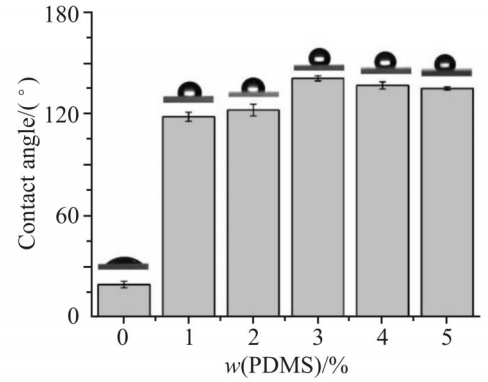


Fig. 4 Relationship between contact angle of photonic structural color coatings and PDMS concentration. Where the mass fraction of PU is 20%

2.2 PDMS浓度对光子结构色涂层的疏水性的影响

为了进一步确定PDMS对光子结构色涂层疏水性的影响，对不同PDMS浓度封装后的光子结构色涂层的接触角进行了测定。Fig.4为PU质量分数为20%的光子结构色涂层的接触角与PDMS浓度之间的关系。从图中可以看到，未疏水封装前的光子结构色涂层的接触角仅为19°。当经过PDMS改性后，光子结构色涂层的接触角大幅增大，当PDMS质量分数为1%时，接触角达到123°。且随着PDMS浓度的增大，光子结构色涂层的接触角也逐渐增大，当PDMS的质量分数为3%时，接触角达到了141°。然而当PDMS的质量分数继续增加至4%和5%时，疏水封装后的光子结构色涂层的接触角有所下降，分别为137°和135°。这是由于当低浓度PDMS溶液喷涂在光子结构色涂层表面后，少量PDMS会渗透到SiO_2微球之间的缝隙中，并在SiO_2微球阵列表面形成一层薄薄的透明PDMS涂层，以阻挡水滴的渗透。Fig.5(a,b)分别为1%和2% PDMS改性后光子结构色涂层的微观形貌，从图中可以看到，PDMS填充了大部分空隙，使得SiO_2微球之间的排列更加紧密。Fig.5(d,e)分别为4%和5% PDMS改性后光子结构色涂层的微观形貌，从图中可以看出，随着PDMS浓度的增大，PDMS不仅完全填充了SiO_2微球之间的空隙，而且还完全包覆住了SiO_2微球阵列，在SiO_2微球阵列表面形成了一层厚厚的透明薄膜，由此降低了涂层的粗糙度，因此涂层的接触角有所下降，疏水性降低。因此，当PDMS质量分数为3%时，改性后的光子结构色涂层的疏水性最佳，接触角达到142°。

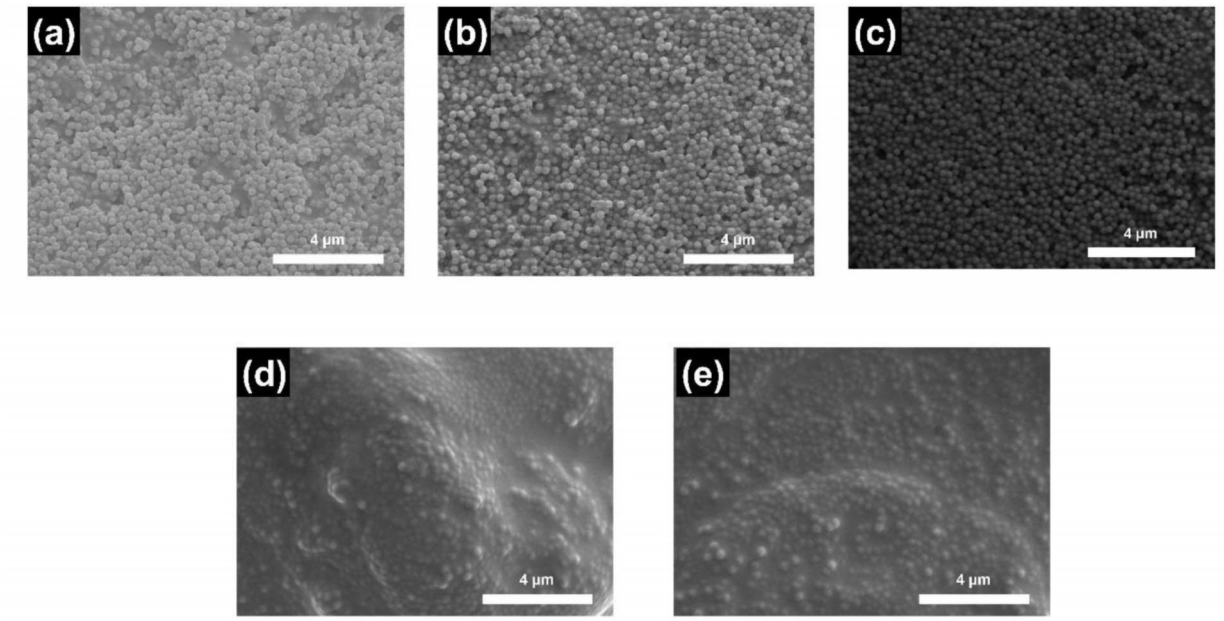


Fig. 5 Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images of photonic coatings with (a)1%, (b)2%, (c)3%, (d)4% and (e)5% of PDMS. Where the mass fraction of PU is 20%

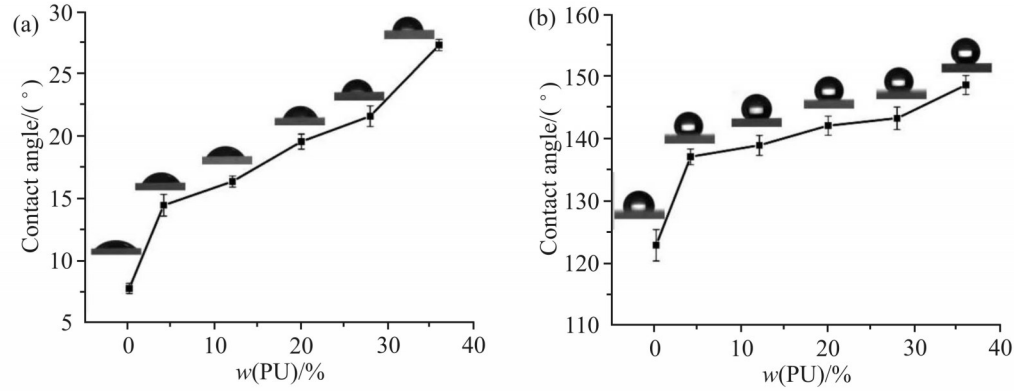


Fig. 6 (a)Contact angle versus PU mass fraction for photonic structural color coatings before modification; (b)contact angle versus PU mass fraction for photonic structured color coating with 3% PDMS

因此,选定3% PDMS对光子结构色涂层进行疏水封装。Fig.6为3% PDMS封装前后不同PU质量分数的光子结构色涂层的接触角。从Fig.6(a)可以看到,未疏水封装前,光子结构色涂层的接触角随着PU质量分数的增加而增大。未添加PU的光子结构色涂层的接触角为7°,这是由于SiO_2微球本身的电荷特性,因此水滴很容易就在光子结构色涂层表面扩散。又因为光子结构色涂层的微观形貌呈现短程有序而长程无序的非晶态结构,光子结构色涂层表面具有一定的粗糙度,因此水滴并未完全铺展开。当添加PU后,PU胶体粒子进入SiO_2微球阵列中,填充了SiO_2微球与微球之间的空隙。当水滴滴在光子结构色涂层时,能够阻挡部分液体的渗入。因此随着PU含量的增大,PU胶体粒子填充了更多的空隙,光子结构色涂层的接触角也随之增大。从Fig.6(b)中可以看出,经过3% PDMS封装后的光子结构色涂层都展现出了疏水性。随着PU质量分数从0%增加至36%,改性后光子结构色涂层的接触角分别为123°,137°,139°,142°,143°和148°,皆呈现出良好的疏水性。

2.3 PDMS浓度对光子结构色涂层光学性能的影响

PDMS封装不仅影响光子结构色涂层的疏水性,

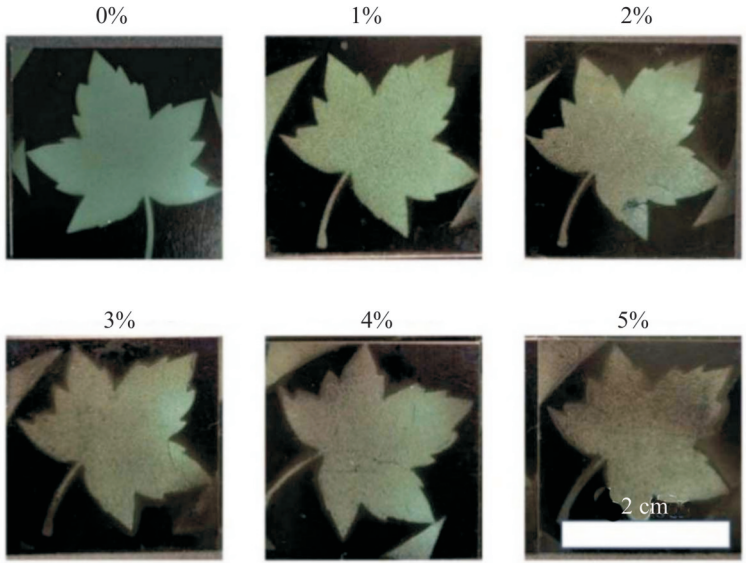


Fig. 7 Optical photos of photonic structural color coatings with different mass fractions of PDMS. Where the mass fraction of PU is 20%

还会影响其光学性能。因此，确定PDMS的最佳浓度还需要考虑其对光子结构色涂层光学性能的影响。Fig.7是PU质量分数为20%的光子结构色涂层被不同PDMS浓度封装后的光学照片。从图中可以看出，随着PDMS浓度的增大，光子结构色涂层的颜色出现轻微的红移，从绿色逐渐变为黄绿色。当PDMS质量分数达到4%或5%时，可以明显观察到疏水封装后的光子结构色涂层表面呈现泛白。这是由于高浓度的PDMS溶剂喷涂在光子结构色涂层表面时，不仅填充了SiO_2微球之间，而且还在涂层表面形成堆积，不均匀的堆积使得非相干散射增强由此导致涂层出现了不均匀的泛白现象。

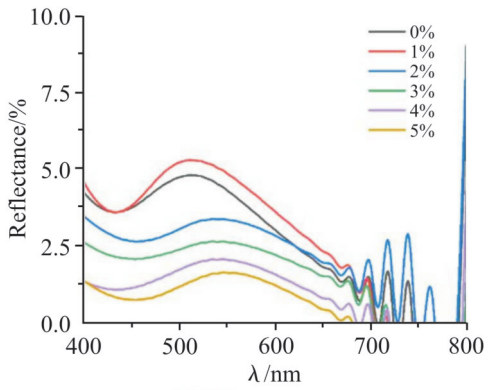


Fig. 8 Reflectance spectra of photonic structural color coatings with different concentrations of PDMS. Where the mass fraction of PU is 20%

为了进一步了解不同浓度PDMS对光子结构色涂层光学性能的影响，对其相应的反射光谱进行了测定。Fig.8是PU质量分数为20%的光子结构色涂层的反射光谱与PDMS浓度之间的关系。从图中可以看到，随着PDMS浓度的增大，光子结构色涂层的反射光谱出现了红移，其反射峰值从511 nm增加至546 nm。当PDMS质量分数为1%时，光子结构色涂层的反射峰值位置未改变，但反射率有所增加，这是由于少量的PDMS填充进SiO_2微球阵列之中，部分提高了涂层的折射率，因此涂层的反射率增加。随着PDMS的质量分数增加至2%和3%时，光子结构色涂层的反射率下降，反射峰值分别位于535 nm和536 nm，相较于未封装前增加了25 nm。这是由于PDMS填充进SiO_2微球阵列之中取代了更多的空隙，因此涂层折射率的对比度下降，反射率也随之下降。随着PDMS的质量分数增加至4%和5%时，光子结构色涂层的反射率继续下降，相应的反射峰值分别位于545 nm和546 nm，相较于封装前增加了35 nm，出现明显的红移。这是由于过多的PDMS不仅完全填充了SiO_2微球之间的空隙，而且包覆住了SiO_2微球，使得涂层的晶面间距增大，从而使得涂层的反射峰值出现明显红移。且过多的PDMS还会堆积在SiO_2微球阵列表面，降低光子结构色涂层表面粗糙度，因此涂层的显色度下降。综合PDMS对光子结构色涂层疏水性和光学性能的影响，最终选择3%的PDMS为最佳疏水封装浓度。

Fig.9为3% PDMS封装前后不同PU质量分数的光子结构色涂层的光学照片和相应的反射光谱图。从图中可以看出，PDMS封装后的光子结构色涂层的

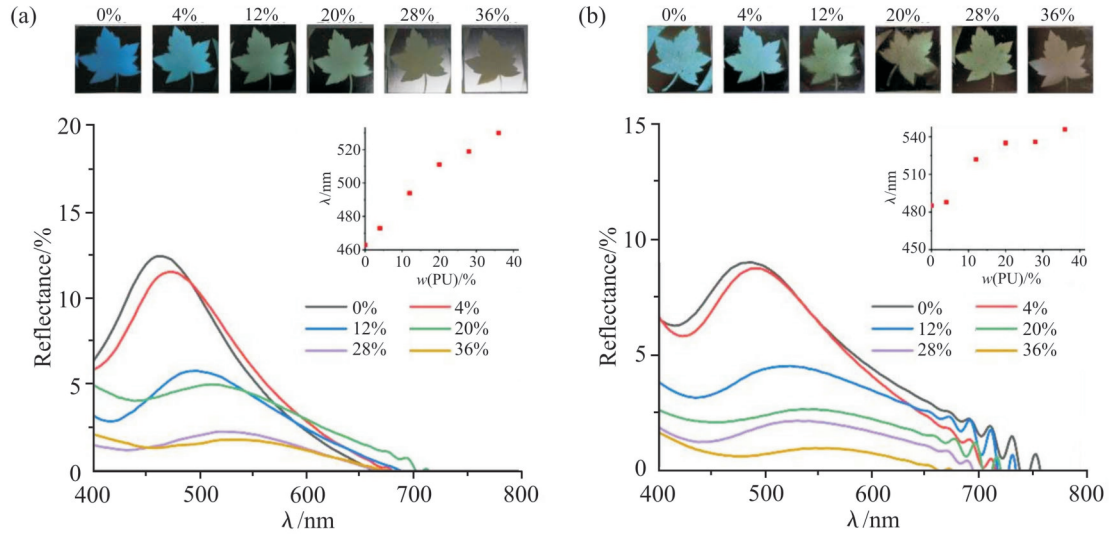


Fig. 9　Reflectance spectra and photographs of photonic coatings with different amounts of PU loadings ((a): before encapsulation; (b): with 3% PDMS). Inset in (a) and (b) show the wavelength of reflection peaks vs. PU mass fraction

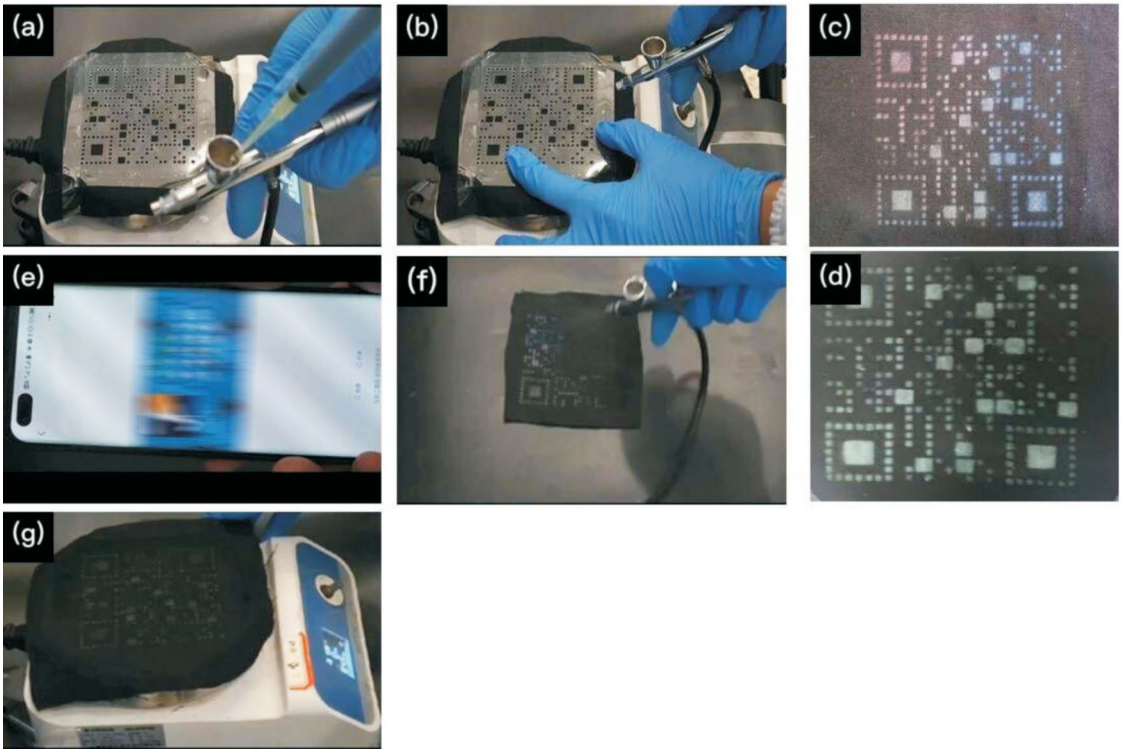


Fig. 10　Production process of class A photonic structured color anti-counterfeit QR code

反射率整体呈下降趋势，这是由于PDMS的加入降低了光子结构色涂层的折射率的对比度。未封装前光子结构色涂层的反射峰值随着PU含量的增大而增大，且呈现连续性。疏水封装后的光子结构色涂层的反射峰值相较于未封装的反射峰值整体都增大，且峰宽都变宽，但依旧维持着反射峰值随着PU含量增大而增大的规律。这表明PDMS疏水封装后，并不会改变光子结构色涂层颜色的连续性变化，涂层依旧保持着单一粒径可对应多种结构色的现象。

2.4　防伪二维码性质的验证

最后，将超疏水光子晶体涂层制备在织物上，制备出A类防伪二维码和B类防伪二维码。A类二维码制备过程如Fig.10所示。首先向喷枪中加入二氧化硅和聚氨酯胶体，如Fig.10(a)；然后将喷枪中的胶体均匀

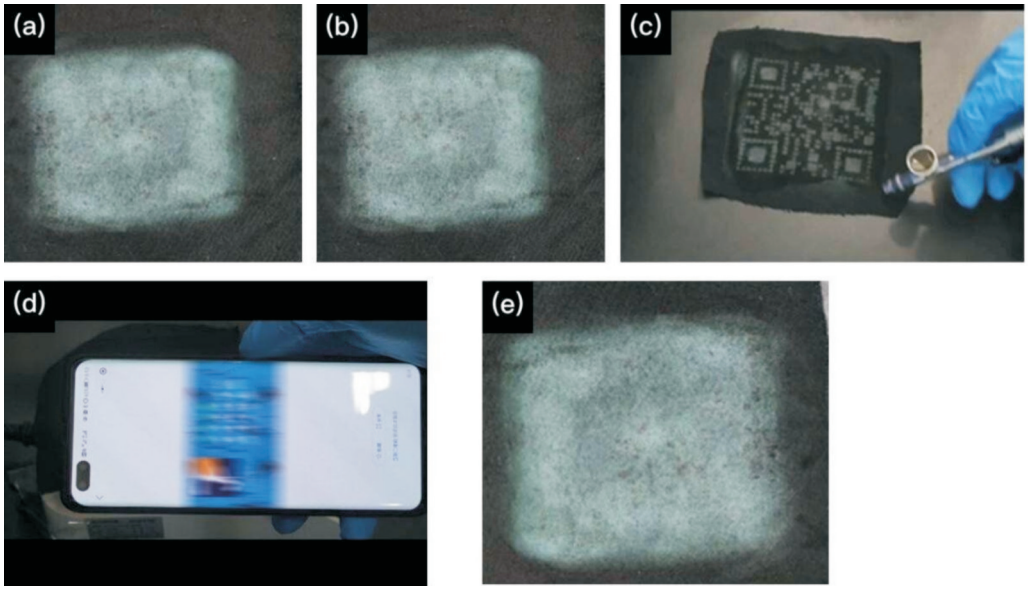


Fig. 11 Production process of class B photonic structured color anti-counterfeit QR code

喷涂在织物上，如Fig.10(b)；等待喷涂完成后，由于使用的聚氨酯含量不同，二维码显示出不同的颜色，如Fig.10(c)。使用手机扫描二维码，二维码中的内容能够轻松识别，如Fig.10(e)。向带有二维码的织物喷水，织物上的二维码消失，如Fig.10(f)。将织物放到加热台上烘干，二维码重新显现，如Fig.10(g)。

B类二维码的制备过程如Fig.11所示。首先将装有二氧化硅胶粒的喷枪在织物上均匀的喷涂出完整图形，如Fig.11(a)。再将二维码模板放于图形上，喷涂疏水层，干燥后无二维码的痕迹，如Fig.11(b)。将水装在喷枪中，喷涂在织物上，二维码显现，如Fig.11(c)。使用手机扫描二维码，能够轻松扫出二维码的内容，如Fig.11(d)。将湿润的织物放到加热台上烘干，二维码消失，如Fig.11(e)。

3 结论

本文通过经典的Stöber法成功制备了粒径均一、表面光滑、单分散性良好的SiO_2微球，同时制备了一种高透明性、小粒径的PU分散体。通过喷涂单分散SiO_2微球水分散液和PU分散体水分散液快速制备了高强度光子结构色涂层，在涂层表面喷涂PDMS溶液，制备得到了具有疏水性能的光子结构色涂层，避免了涂层遇水后结构色消失的现象，拓宽了光子结构色涂层的应用范围。在本文中，将这种涂层应用到织物的防伪上，制备出A类和B类两种防伪二维码，A类遇水消失，B类遇水显现，这种防伪技术对织物原有的颜色和图形不会产生影响，因此可以更加隐蔽、安全地防伪，同时这种技术不仅可以应用于织物，还可以应用于军事、医疗、信息传输等方面，在信息化时代的今天将具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] 刘明程, 李青山, 李君, 等. 防伪纺织面料的发展[J]. 产业用纺织品, 2014(8): 1-4.

Liu M C, Li Q S, Li J, *et al.* The development of anti-counterfeiting textile fabric[J]. Technical Textiles, 2014(8): 1-4.

[2] 唐克杰. 光致变色化合物的用途和性能[J]. 丝网印刷, 2001(4): 32-37.

Tang K J. Uses and propertise of photochromic compuonds[J]. Screen Printing, 2001(4): 32-37.

[3] 梁涛, 刘维锦, 杨梅, 等. 一种可逆热致变色微胶囊的制备及在印花中的应用[J]. 化纤与纺织技术, 2008(2): 1-4.

Liang T, Liu W J, Yang M, *et al*. Preparation of reversible thermochromic microcapsule and its application in printing[J]. Chemical Fiber & Textile Technology, 2008(2): 1-4.

[4] 张辉, 沈兰萍, 孙洁. 基于空心微珠的功能织物开发[J]. 上海纺织科技, 2007, 35(1): 50-52.
Zhang H, Shen L P, Sun J. Development of functional fabric using electroless metal plated cellsphere[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2007, 35(1): 50-52.

[5] 张技术, 葛明桥. 光谱指纹防伪纤维的制备方法及其防伪原理[J]. 纺织学报, 2011, 32(6): 7-11.
Zhang J S, Ge M Q. Manufacturing technique and security principle of an anti-counterfeiting fiber with spectrum-fingerprint characteristics[J]. Journal of Textile Research, 2011, 32(6): 7-11.

[6] Li M M, Lyu Q, Peng B L, *et al*. Bioinspired colloidal photonic composites: fabrications and emerging applications[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2110488.

[7] Wu S L, Liu B Q, Su X, *et al.* Structural color patterns on patterns on paper fabricated by inkjet printer and their application in anticounterfeiting [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8: 2835-2841.

[8] Zhang J, Meng Z, Liu J, *et al.* Spherical colloidal photonic crystals with selected lattice plane exposure and enhanced color saturation for dynamic optical displays[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 42629-42634.

[9] Meng F, Umair M M, Iqbal K, *et al.* Rapid fabrication of noniridescent structural color coatings with high color visibility, good structural stability, and self- healing properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 13022-13028.

[10] He Y, Liu L, Fu Q, *et al.* Precise assembly of highly crystalline colloidal photonic crystals inside the polyester yarns: a spray coating synthesis for breathable and durable fabrics with saturated structural colors[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32: 2200330.

[11] Wang C, Lin X, Schäfer C G, *et al.* Spray synthesis of photonic crystal based automotive coatings with bright and angular-dependent structural colors[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2008601.

[12] 杜蘅, 侯宇梦, 李昕, 等. 结构色纤维的制备及应用进展[J]. 北京服装学院学报(自然科学版), 2022, 42(1): 95-104.
Du H, Hou Y M, Li X, *et al.* Progress in preparation and application of structural color fibers[J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology, 2022, 42(1): 95-104.

[13]. 陈欢欢, 高伟洪, 陈凯凯, 等. 光子晶体结构色纺织材料的制备及应用研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(8): 4327-4340.
Chen H H, Gao W H, Chen K K, *et al.* Research progress on the fabrication and application of textile materials with photonic crystal structural colors[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(8): 4327-4340.

[14] Bockstaller M R, Lapetnikov Y, Margel S, *et al.* Size-selective organization of enthalpic compatibilized nanocrystals in ternary block copolymer/particle mixtures[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125: 5276-5277.

[15] Urbas A, Sharp R, Fink Y, *et al.* Tunable block copolymer/homopolymer photonic crystals[J]. Advanced Materials, 2000, 12: 812-814.

[16] Deng T, Chen C T, Honeker C, *et al.* Two-dimensional block copolymer photonic crystals[J]. Polymer, 2003, 44: 6549-6553.

[17] 李苗苗, 吕全乾, 张连斌, 等. 无角度依赖性的响应性光子晶体研究进展[J]. 功能高分子学报, 2018, 31(6): 513-529.
Li M M, Lü Q Q, Zhang L B, *et al*. Recent progress on angle-independent responsive photonic crystals[J]. Journal of Functional Polymers, 2018, 31(6): 513-529.

Preparation of Robust Superhydrophobic Photonic Coating and Its Application in Fabric Anti-Counterfeiting

Yujie Xu[1], Miao Tian[1], Zi'ang Mei[1], Siyan Fang[1], Yan Dong[1], Jianhua Wang[2], Pengxiang Si[1], Dan Zhang[1,2]

(*1.School of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Hangzhou Tomato Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 311599, China*)

ABSTRACT: Color- tunable high- strength photonic structured color fabric was prepared by co- assembling monodisperse SiO_2 microspheres and polyurethane (PU) colloid on the fabric surface. PU, as a binder, entered the space between SiO_2 microspheres during self- assembly process and enhanced the bonding force between the microspheres, thus the adhesion and shear stress of the photonic structured color coating are improved. In addition, by adjusting the amount of PU added, the color of the photonic structure color coating can be adjusted, and a single particle size corresponds to multiple structure colors. When water drops on the surface of the photonic structured color coating, they soak into the amorphous photonic crystal structure and replace the voids therein, causing the refractive index contrast of the amorphous photonic crystal to decrease, which leads to the disappearance of the structured color. Therefore, superhydrophobic functionality can be achieved by coating the surface of photonic crystal fabrics with a layer of transparent polydimethylsiloxane (PDMS) solution with low surface energy for hydrophobic encapsulation. By selectively preparing hydrophilic and hydrophobic photonic crystal coatings, the water-responsive fabric QR code anti-counterfeiting technology can be realized. When the fabric encounters water, the QR code disappears (Type A) or appears (Type B), and after drying, the QR code appears (Type A) or disappears (Type B), making the anti-counterfeiting technology more concealed and broadening the application scope of structural color.

Keywords: photonic crystal; structural color; super hydrophobic; co-assembled; fabric anti-counterfeiting