

刺激响应性聚合物光子晶体研究进展

吴 攀,汪长春*

(聚合物分子工程国家重点实验室,复旦大学高分子科学系 先进材料实验室,上海 200438)

摘要:光子晶体是一种具有周期性有序结构功能材料,通过对其构建单元进行设计,可以有效调控光的传输。因聚合物光子晶体可方便引入响应性单元,具有晶格周期和折光指数易调控等特点,而成为刺激响应材料的研究热点之一,并在智能显示、防伪识别、传感检测等领域表现出良好的应用前景。本文主要总结了刺激响应聚合物光子晶体的调控方法和性能,并基于近年来国内外的文献综述了其最新的研究进展。

关键词:聚合物;光子晶体;刺激响应;蛋白石;结构色

引言

自然界中有许多天然光子晶体结构,诸如蛋白石(opal)、蝴蝶翅膀和孔雀羽毛等^[1,2]。光子晶体是一种由折光指数不同的材料在空间中周期性排列形成的新型结构材料,根据折光指数在空间中的分布方式可以分为一维(1D)、二维(2D)和三维(3D)光子晶体。因为光子晶体具有光子禁带、光子局域和荧光增强效应等独特的光学特性而在新型光学器件^[3~5]、防伪安全技术^[6~9]和传感检测^[10~12]等方面显示出广泛的应用前景^[13,14]。

可见光波段的光子晶体制备策略大致可以分为两种:自上而下(top-down)和自下而上(bottom-up)。自上而下主要采用传统的精密机械加工、刻蚀和微纳加工等技术,特点是缺陷较少,但工艺复杂,需要昂贵的设备^[15]。自下而上的方法是利用单分散胶体粒子自组装成为光子晶体,因其十分方便,实验条件简单,不涉及贵重的仪器设备,近年来已引起研究人员的极大兴趣^[2]。其中,通过将胶体粒子组装成的光子晶体(蛋白石)结构作为模板,在其空隙填充功能材料,再刻蚀掉模板,即可形成反蛋白石结构,此种方法可以极大地拓展光子晶体材料的适用范围,使得原来很难做成单分散胶体粒子的材料也能形成光子晶体结构。

聚合物光子晶体因为质量轻、易于成膜、结构和性能可设计性强等特点而受到广泛的关注和研究。与光子带隙位置固定不变的传统光子晶体相比,刺激响应聚合物光子晶体的光子带隙是可以调控的,因而可以大大扩展光子晶体的应用领域,成为光子晶体研究领域的新热点。光子带隙的调控方法主要是改变折光指数和晶格周期。在光子晶体中引入相应的功能性聚合物,即可实现光子晶体材料的折光指数或晶格参数对外部刺激进行响应。按外部刺激元的不同,刺激响应可以分为物理刺激响应(如温度、磁场、电场和机械力等)、化学刺激响应(如溶剂、离子、pH和特定分析物等)和生物刺激响应(生物活性分子等)。本文将按照刺激响应的类型(如液/气体、温度、离子、电场、磁场、力和光等)对刺激响应聚合物光子晶体最近几年的研究进展进行综述。

1 聚合物光子晶体的调控方法

光子晶体因为具有光子禁带,可以对光的传播进行调控。光子晶体可以呈现绚丽的彩虹色,主要是

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.01.010

收稿:2018-09-28;修回:2018-11-02;

基金项目:国家自然科学基金(51721002,51633001)资助;

作者简介:吴攀(1992-),男,博士研究生,研究方向为功能高分子材料的设计合成和应用;

* 通讯联系人,E-mail:ccwang@fudan.edu.cn.

因为其内部周期性有序结构对可见光的布拉格衍射而形成的,其衍射峰波长,即光子禁带的位置,与光的入射角度、材料的折光指数和晶格参数相关,可根据布拉格方程进行理论计算:

$$m\lambda = 2nd \sin\theta$$

λ 是光子晶体的衍射峰波长, n 是材料的有效折光指数, d 是晶格周期或晶格间距, θ 是入射光相对于晶格平面的角度, m 是衍射级数(一般取 1)。材料的有效折光指数是根据各组分体积分数加权平均计算。晶面间距和光子晶体结构单元的尺寸相关。

根据布拉格方程可知,调控光子晶体性能的方式主要是改变入射角,折光指数和晶格周期这三个参数,这可以通过在光子晶体中引入刺激响应材料,使其中任何一个参数在外部刺激条件下发生改变来实现^[16]。

1.1 入射角

光子晶体具有一个非常有趣的特性,即从不同角度观察同一个光子晶体材料,会观察到不同的颜色,即随角效应。这是由于构成光子晶体材料的晶格平面的多样性所造成的。一般在研究光子晶体时都会固定入射角以避免随角效应的影响。因此,通过入射角的改变可以调控光子晶体的颜色,也可以通过外界刺激使光子晶体材料发生角度的旋转,从而使材料所呈现的光学性能发生改变。

1.2 折光指数

刺激响应聚合物光子晶体一般是由多种材料复合而成,其有效折光指数可以根据各组分折光指数经体积分数加权平均得到。当其中一种或多种材料的折光指数在外界刺激下发生改变时,整体材料的有效折光指数会发生变化,从而光子晶体材料的光子禁带位置和结构色也会因此变化。

最常见的外界刺激就是溶剂。溶剂可以渗透到聚合物光子晶体体系的空隙中,从而改变整体材料的有效折光指数。反蛋白结构比蛋白石结构拥有更高的空隙率,因此,通过溶剂渗透,反蛋白石结构的有效折光指数会发生更大的变化,从而呈现出更明显的颜色变化。由于不同介质(溶剂或气体)拥有不同的折光指数,光子晶体材料会对不同介质有不同的响应,从而使其可以应用在介质检测和传感等应用领域^[14]。同理,在光子晶体结构中引入液晶或者其它反应性分子,使光子晶体的折光指数可以根据外界刺激进行响应,也能调控光子晶体材料的光学性能。

1.3 晶格周期

材料的折光指数变化范围有限,只通过改变折光指数调控光子禁带的范围也相对有限。但是晶面间距却能在较大的范围进行调控,因此调控晶格周期可以使光子禁带发生非常明显的变化,并且其范围可以跨越整个可见光区域,从紫外到近红外,应用领域更广,因而该种调控方法研究得更为广泛。在聚合物光子晶体中引入功能性材料,使其在不同外界刺激条件下,晶面间距发生改变,从而实现对光子禁带的调控。

2 刺激响应聚合物光子晶体

通过在聚合物光子晶体构筑单元中引入刺激响应材料,实现在不同外界刺激作用下,光子晶体的光子禁带位置发生相应变化,从而具有不同的响应性能,使其在不同的领域有着广泛的应用。

2.1 液/气体响应型聚合物光子晶体

液/气体响应型聚合物光子晶体一般可以用于检测液体分子(水和有机溶剂)或者特定低浓度气体(如水蒸气、CO₂ 和 NH₃ 等)含量的传感体系。在有水或者有机溶剂存在条件下,聚合物会发生溶胀,特别是水凝胶体系,聚合物网络会吸收大量的水。控制吸水量和聚合物网络可逆的溶胀和收缩,可以使光子晶体晶面间距发生变化,从而产生不同的光学信号^[14]。

Ge 等^[17]通过构建含 SiO₂、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGMA)和乙二醇组成的聚合物光子凝胶体系,提出动态反射光谱检测方法,这种方法可以用来鉴别乙醇的同系物和拥有相似结构的有机溶剂。一

且溶剂分子接触凝胶,动态反射光谱可以持续记录,从而得到反射波长和强度随着时间变化的三维图谱(见图 1)。被分析物由于极性、粘度和对凝胶的吸引力不同,而会扩散进凝胶或者将凝胶中的乙二醇吸取出来,在动态反射光谱上形成不同的曲线图案,相比于传统的静态反射光谱拥有更丰富的信息,从而可以鉴别分析物。

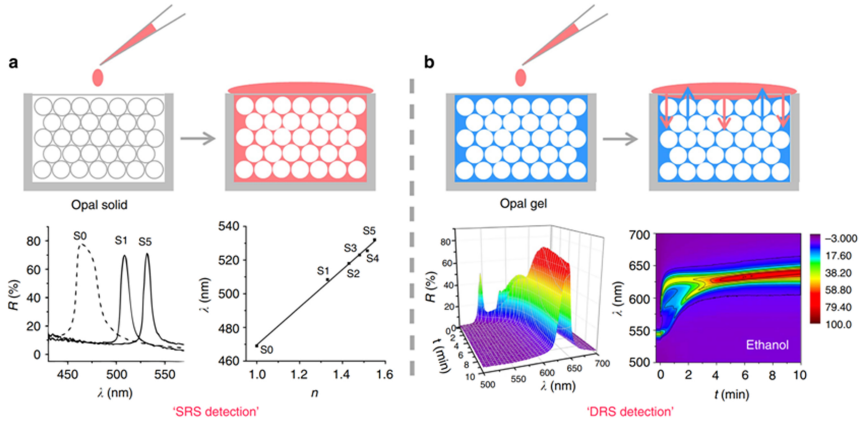


图 1 静态反射光谱(SRS)和动态反射光谱(DRS)策略的对比

(a)“静态反射光谱”检测通过加入溶剂前后蛋白石反射波长的红移不同来检测甲醇(S1)、乙二醇(S2)、二甲基亚砜(S3)、苯甲醚(S4)、二氯苯(S5);(b) 基于蛋白石凝胶的反射随时间变化用“动态反射光谱”检测乙醇的三维图谱^[17]

Figure 1 Comparison of photonic sensing using SRS or DRS strategies

(a) ‘Static reflection spectrum’ detection of methanol (S1), ethylene glycol (S2), DMSO (S3), anisole (S4) and dichlorobenzene (S5) based on the redshift of balanced reflection wavelength compared with that of pure opals.
(b) ‘Dynamic reflection spectrum’ sensing of ethanol based on the time evolution of reflection of an opal gel presented in the form of a 3D map^[17]

Deng 等^[18]模仿蝴蝶翅膀的纳米结构和梯度表面化学特征,通过电子束刻蚀的方法利用聚甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸共聚物制备出类似的周期性有序光子晶体结构,并将其用含氟或者含胺基硅烷功能化,材料的光子晶体结构设计给反射光谱增加了信号的多样性,从而可以实现单一传感体系多组分混合气体(甲醇/乙醇/丙醇)以及在不同湿度条件下的定量检测,这在其它体系中是很难实现的。

Shawkey 等^[19]用氧化聚合多巴胺制备了单分散人工黑色素粒子,并通过垂直沉积法在硅片表面形成光子晶体,材料表现出少有的同时拥有高折光指数和强吸水性能。当湿度不同时,粒子的吸水量会改变从而引起膜厚的变化并导致颜色改变(见图 2)。

Yang 等^[20]利用共沉积方法制备聚苯乙烯-银纳米粒子复合胶体晶体,由于银纳米粒子的引入,可以吸收材料的固有散射光,聚合物光子晶体呈现更高的色彩饱和度,并且复合光子晶体还可以实现对溴蒸气的肉眼识别,如图 3 所示,不同浓度的溴蒸气使光子晶体呈现不同的颜色,光谱反射波峰也相应移动。该体系检测限是 15mmol/L,时间短(50s)并且可重复检测。

2.2 温度响应型聚合物光子晶体

温度响应型聚合物光子晶体的调控原理是聚合物材料在温度变化时体积发生收缩或者胀大,带动晶面间距改变,从而引起光子晶体禁带位置发生移动。聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是温敏体系中最经典的研究对象,它会在最低临界转变温度(LCST)(32℃)附近发生体积变化,已被广泛研究。

Hayward 等^[21]通过交替旋涂多层可光固化的共聚物制备一维光子晶体。该方法非常简便,并可以实现规模化生产。其选用折光指数比常见聚苯乙烯较高的聚对甲基苯乙烯(PpMS, $n=1.6$),可以拥有更好的光学性能。在 PNIPAM 中共聚一部分聚丙烯酸(PAA)增加体系的溶胀能力,使体系对温度响应

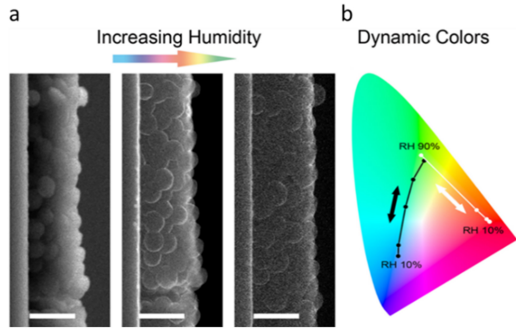


图 2 (a)不同蒸汽压力下膜的横切面场发射扫描电镜 FESEM 图片,比例尺 500nm; (b)在 CIE 1931 色彩空间中,蓝色(黑点)膜和红色(白点)膜随着湿度变化颜色的变化^[19]

Figure 2 (a)Cross-sectional FESEM images of a SMNP film at different water vapor pressures. Scale bar, 500nm; (b) The color changes during humidity change for blue (black dots) and red (white dots) films, as presented in the CIE 1931 color space^[19]

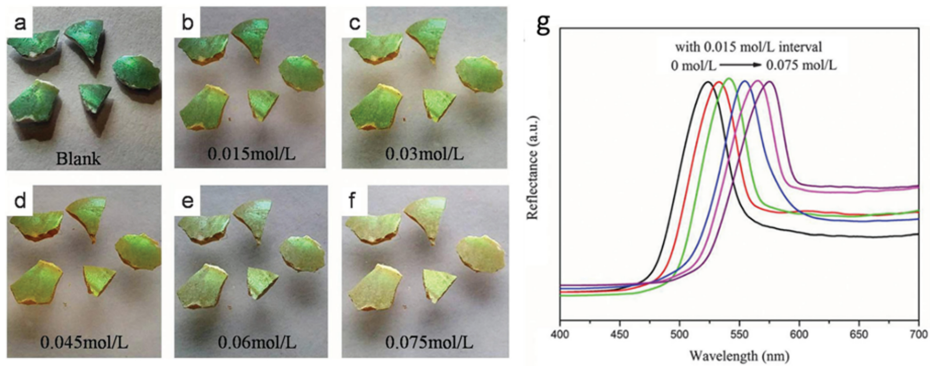


图 3 聚苯乙烯/银纳米粒子复合胶体晶体传感器接触到不同浓度的溴蒸汽 50s 后的照片和 UV-vis 反射光谱^[20]

Figure 3 Photographs and UV-vis reflection spectra of PS/Ag-NP hybrid colloidal crystal sensor in contact with bromine gas of different concentrations for 50s^[20]

更明显。该研究发现,层数越多,反射光越强反射峰越窄。在室温下将材料浸泡到水中,反射峰可以从蓝紫色 410nm 红移到 710nm,加热到 50℃,PNIPAM 层缩小,反射峰可蓝移到 431nm,变色范围接近覆盖整个可见光区域(见图 4)。

Takeoka 等^[22]用短程有序的胶体无定形阵列制备了无角度依赖性的结构色,并引入温敏聚合物 PNIPAM 使其具备温度响应性(见图 5)。多孔温敏聚合物是通过二氧化硅模板制备,它的体积会根据水温的改变而发生可逆变化。因为无定型阵列的存在,使得体系存在非相干多重散射光,所以该体系不适合高饱和度的结构色的制备,因此作者加入少量炭黑来抑制散射从而获得较明显的颜色。此外,该方法也适合其它刺激响应的材料,可通过类似的模板法引入其它功能材料,使无角度依赖性光子晶体拥有其它的刺激响应性能,从而应用在诸如生化传感技术或者电子显示技术等方面。

Lee 等^[23]用甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)作为水凝胶构筑单元,*N*-丙烯酰吗啉(ACMO)和 NIPAM 作为温敏单体,制备了温敏光子晶体凝胶。随着温度的变化,凝胶颜色几乎跨越整个可见光区域(如图 6 所示)。相比于单独的 PNIPAM 体系,ACMO 的引入使得在高温区域可以更好地控制颜色改变。

2.3 离子响应型聚合物光子晶体

对于水凝胶,温度是最容易引起颜色改变的一种刺激。然而,由于在水凝胶中存在大量的水,pH 和电解质在溶胀过程中也能引起变化。含有电荷功能团的水凝胶会强烈依赖 pH 和离子强度表现出溶胀

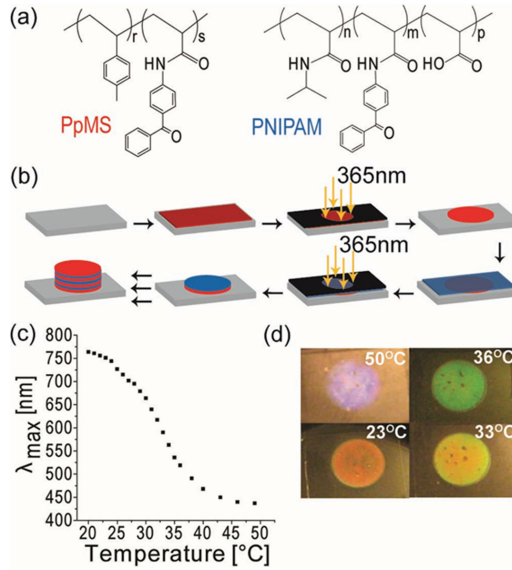


图 4 (a)可光交联无规共聚物的化学结构;(b)一维光子晶体传感器制备的示意图;(c)反射峰波长随着温度的变化;
(d)传感器在水中随着温度改变显示出明显的颜色变化^[21]

Figure 4 (a) Chemical structures of the photo-crosslinkable random copolymers, (b) a schematic of multilayer 1D photonic sensor fabrication, (c) peak reflectance wavelength and (d) photographs of sensors swelled in water show clear colorimetric changes with temperature^[21]

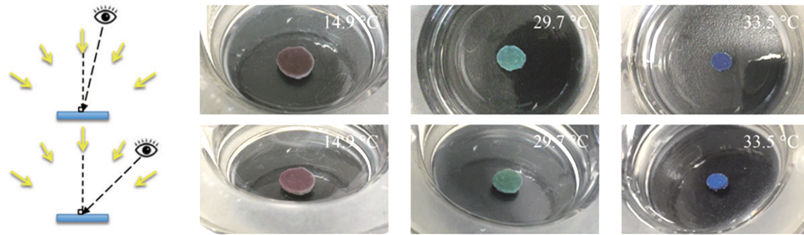


图 5 多孔 PNIPA 水凝胶在不同温度的水中的照片,上下分别是不同观察角度和光照条件下^[22]

Figure 5 Optical photographs of the porous PNIPA hydrogels in water at several temperatures, under different viewing angles and diffusive lighting conditions^[22]

行为。Li 等^[24]将聚离子液体和球状光子晶体的独特性质结合起来,用模板法制备含咪唑啉盐的聚离子液体反蛋白微球,可以对不同的反离子进行响应(如图 7 所示)。

Yun 等^[25]制备了自支撑型一维光子晶体片,将银纳米粒子在 P(HEMA-co-MAA)水凝胶中有序排列,由于羧酸的离子化,不同 pH 条件下可以调控光子禁带,当 pH 从 4 变到 7 时,禁带位置从 500nm 移动到 620nm(见图 8)。

2.4 电场响应型聚合物光子晶体

在各种刺激响应模式中,电场调控是调节光子晶体禁带位置最有效的控制方式之一。对于含液晶的聚合物光子晶体,外加电场可以改变液晶分子的有序性,从而调控整体的折光指数;对于电场响应的结构单元,外加电场可以控制光子晶体的晶面间距。

Lee 等^[26]通过离子交换树脂对 ITO 电极进行修饰(见图 9),制备了调控稳定性增强的长程有序的胶体光子晶体,离子交换树脂可以很好地防止离子扩散,使得体系可以从红变绿进行调控高达 800 次,是已报道的调控超过 100nm 的光子晶体中最好的结果,这种技术为实际的显示应用奠定了基础。

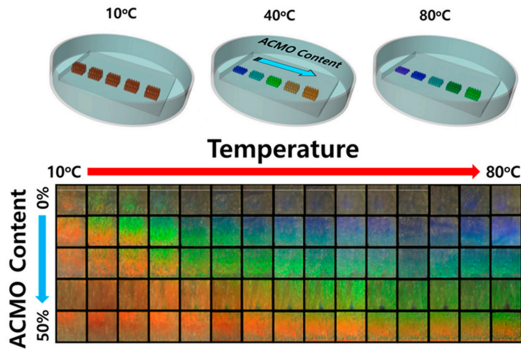


图 6 ACMO 含量分别为 0, 15, 25, 35 和 50% (mol) 的五组温敏光子晶体凝胶的温敏变色图。五组凝胶都是由同一种光子晶体阵列为模板制备的。在特定温度下,随着凝胶中 ACMO 含量的增加,凝胶反射的颜色会因为溶胀程度增加而呈现红移的趋势^[23]

Figure 6 The temperature-driven color changes of five thermochromic photonic gels whose ACMO contents were 0, 15, 25, 35, and 50% (mol), respectively. Five photonic gels were templated by the same opal arrays. As the ACMO content increased in the gel, the reflective colors tended to red-shift at a given temperature due to the more swollen state of the gel^[23]

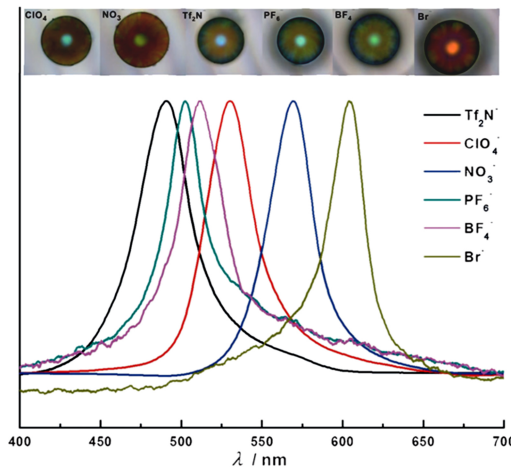


图 7 光子晶体在六种含不同离子的水溶液中表现的光学响应
插图是光子晶体在不同离子中的照片^[24]

Figure 7 Optical response of the prepared PIL-IOMS upon exposure to aqueous solution of six different counterions

Inset: Optical images of the PIL-IOMS after the exposure of different counterions^[24]

2.5 磁场响应型聚合物光子晶体

在各种响应模式中,磁场因为无需接触,可以对具有磁性的单分散胶体粒子进行调控,从而可以使光子晶体禁带发生明显移动,因此具有磁场响应的光子晶体受到研究者的广泛关注 and 探究。通过施加磁场,磁性粒子可以发生有序的组装,在磁场线的方向发生聚集,但同时又因为粒子间存在静电排斥力而在空间中保持一定距离,当这两种力达到平衡的时候,磁性粒子就会组装成周期排列的光子晶体^[16]。当磁场发生变化时,会改变粒子的排列方式,从而调制了光子禁带的位置。对于磁响应光子晶体,通过引入聚合物材料可以将有序结构固定保持,从而获得结构色彩稳定的光子晶体膜。

Yin 等^[27]利用磁场诱导组装了高度稳定的一维链状光子晶体结构(见图 10),其关键在于引入琼脂糖水凝胶来阻止磁性组装体发生聚集,并且这种结构可以保持很久,这使得磁场响应材料在色彩显示、安

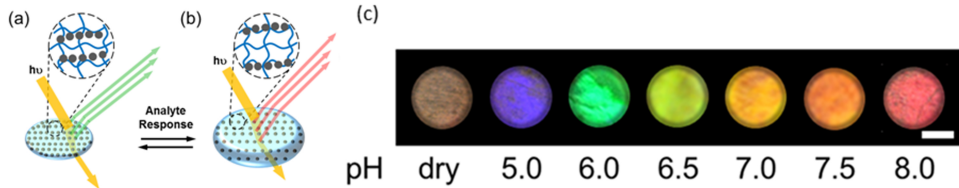


图 8 一维光子晶体薄片的原理示意图

(a) 溶液中的自支撑薄片；(b) 薄片在和外部刺激元接触时发生溶胀；
 (c) 自支撑薄片在 pH 从 5.0 到 8.0 白光照射下的照片。比例尺是 3mm^[25]。

Figure 8 Operation principle of a free-standing 1D PC flake

(a) Freestanding flake in solution; (b) Expansion of the flake upon contact with external stimuli; (c) Photographs of free-standing flakes from pH 5.0 to 8.0. The images were taken under white light illumination. Scale bar=3mm^[25].

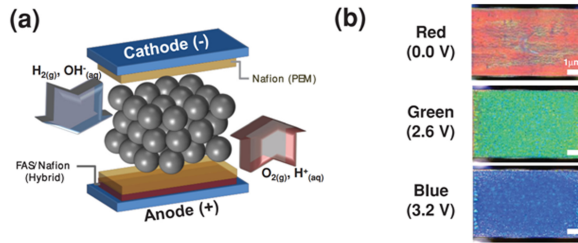


图 9 (a) 结晶胶体阵列在电场作用下在电极上排列的示意图。两个电极表面均经过离子交换树脂修饰来增强电极在颜色调控过程中的电化学稳定性；(b) 不同电压下电极上 CCA 的照片，通过施加 0、2.6 和 3.2V 电压可以使 CCA 呈现红绿蓝三种不同的颜色^[26]。

Figure 9 (a) Schematic depiction of a crystalline colloid assembly (CCA) under an electric field in an electrode assembly. The surfaces of both electrodes were modified with ion-exchange membranes to increase the electrochemical stability of the electrodes during color modulation. (b) Optical images of the CCA in the electrode assembly were tuned by varying the electrical field. Red, green, and blue were expressed from the CCA by applying 0, 2.6, and 3.2V, respectively^[26].

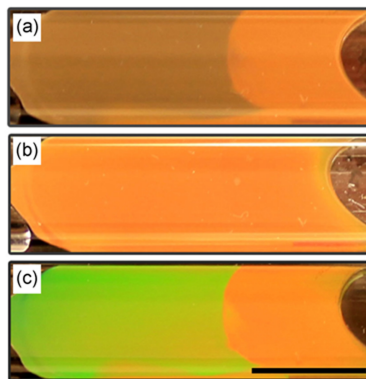


图 10 不同磁场强度(a) 0G; (b) 162G; (c) 570G 下光子晶体膜呈现不同颜色的照片^[27]

Figure 10 Digital images showing different colors of the film under varying magnetic field strengths:
 (a) 0G; (b) 162G; (c) 570G. The scale bar corresponds to 1mm and applies to all images^[27]

全防伪和传感领域的应用又迈出一大步。

Kim 等^[28]在聚苯乙烯 Janus 微球上构筑梯度结构色和各向异性的磁场,使得微球可以根据磁场变

化旋转角度而呈现不同的结构色(见图 11)。微球呈现颜色的有无和转换可以按需通过磁场调控,使得该种 Janus 微球有望应用在户外广告牌和墙纸等智能显示领域。

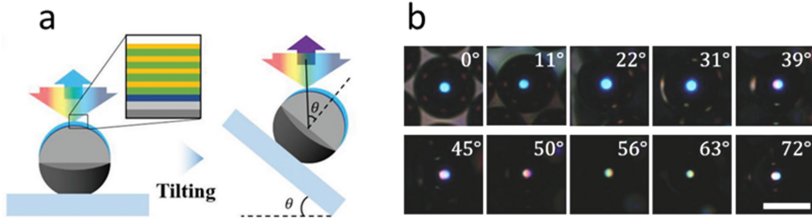


图 11 (a) 倾斜基底观察光子晶体 Janus 微球的示意图;(b)随着基底倾斜角度的改变颜色变化的照片,比例尺是 $50\mu\text{m}$ ^[28]
 Figure 11 (a) Schematic showing observation of photonic Janus microsphere on a tilted substrate;
 (b) A series of OM images showing color change as the tilting angle of the substrate, is increased. The scale bar is $50\mu\text{m}$ ^[28]

2.6 力致响应型聚合物光子晶体

具有弹性的聚合物光子晶体在外部机械力的作用下可以发生明显的形变,其内部晶格周期会发生相应变化,因此其光子禁带位置也会发生相应的移动。一种最常用的方法是将弹性体引入到光子晶体材料中,使其光子禁带可以在外力作用下发生改变。

Gong 等^[29]在水凝胶基质中引入周期性排列的刚性平面双层单元,制备出超快响应,且响应范围广泛的光子晶体凝胶(见图 12)。该体系在整个可见光区域显示超快的力致变色,周期性排列的刚性双层单元不仅可以选择性地反射光,还可以增强软的凝胶网络,使其力学性能十分稳定,可以耐上万次高频持续震动的疲劳测试。

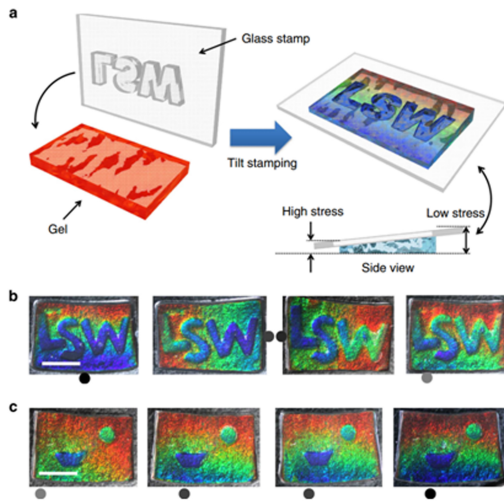


图 12 压力调控的快速响应光子晶体凝胶全光谱显示

(a)压力调控显示的示意图,压力通过带有凸起 LSW 字母的玻璃片施加的;(b)通过凸起字母施加梯度应力场引起颜色变化的照片,图中点指示凝胶受到最大应力的位置,点的亮度代表应力的的大小;(c)用光子晶体凝胶模仿一幅印象派画作,图中清楚显示了在日落时分一叶扁舟在大海中航行。水凝胶上不同应力梯度营造了船被潮水带走的效果,比例尺是 10mm ^[29]。

Figure 12 A demonstration of the fast response photonic hydrogel as pressure-actuated full-colour displays
 (a) A schematic illustration of pressure-actuated display. The pressure was given by a glass plate with convex letters 'LSW'. (b) Images show colour changes induced by the convex letters superimposed with a gradient stress field. The dots indicate the position where the gel undergoes the largest stress, and the brightness of the dots indicates the magnitude of the stress. (c) Mimic of an impressionist painting using photonic hydrogel, which clearly shows a boat sailing in the sea under a sunset

Different stress gradients make effects to show the boat being taken away by the incoming tide. Scale bar, 10mm ^[29].

Ge 等^[30]通过光聚合 PEGMA 来固定二氧化硅胶体晶体阵列(见图 13),由于乙二醇可以占据高达 46%的体积分数,使得该体系可以比一般力致变色光子晶体拥有更大的变形。相比于传统光子晶体凝胶,该体系不仅对力的响应更敏感,可以对微弱的力进行响应,拥有较大的变色范围,而且响应速度快且过程可逆。

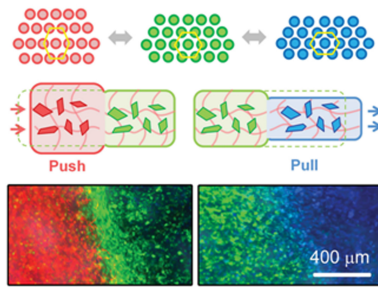


图 13 力致变色光子晶体的光学显微镜照片和在形变时的结构变化示意图^[30]

Figure 13 Optical microscope images of mechanochromic photonic crystals and illustration to their structure change under deformation^[30]

2.7 光响应型聚合物光子晶体

Gu 等^[31]提出了一种在毛细管中快速组装条带状光子晶体的方法,并通过模板法引入 PNIPAM 和氧化石墨烯使得该体系具有近红外光响应,如图 14 所示,在近红外光的照射下,条带发生弯曲,并呈现不同的颜色,使得其拥有丰富的光学信息,从而在智能传感、防伪器件等领域将会有重要应用。

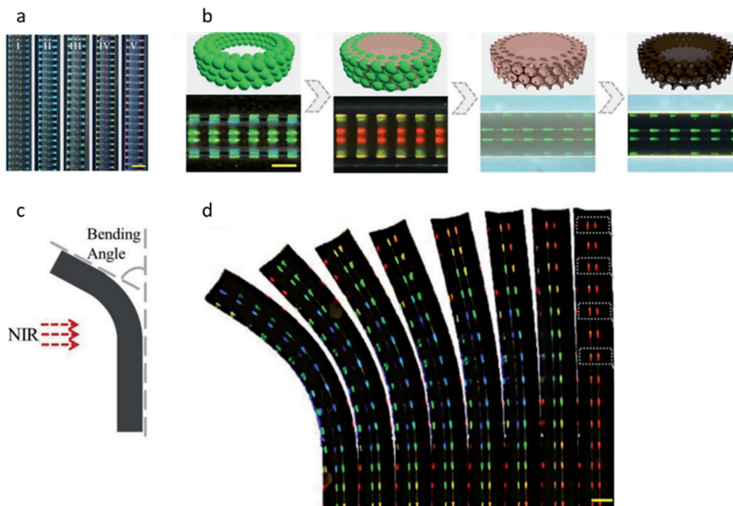


图 14 (a)五种不同结构色条带的光学照片;(b)有条状反蛋白纳米结构的氧化石墨烯水凝胶的形成过程示意图;(c)水凝胶朝红外光的方向弯曲的示意图;(d)不同弯曲角度下水凝胶纤维不同的条带状结构色图案的照片,比例尺 500 μm ^[31]

Figure 14 (a) Optical images and five different structural colors stripes;(b) The generation of the GO hydrogel fibers with the striped inverse opal nanostructures. (c) Schematic illustrations of hydrogel fiber bending toward the direction of light;(d) A group of optical images of the hydrogel fiber with varying striped structural color pattern at different bending angles. The scale bar is 500 μm ^[31]

3 总结和展望

本文主要综述了各种刺激响应聚合物光子晶体的调控方法和最新进展,阐述了颜色改变这一直观现象背后的调控机理以及构建新型刺激响应聚合物光子晶体的基本途径。重点描述了聚合物光子晶体是如何通过施加外界刺激对光子晶体的入射角、折光指数和晶格周期进行调控。基于不同的刺激响应的方式,本文介绍了许多最新的研究体系及其制备方法。但很显然不是所有的智能响应体系都能被归类到上述的分类中,比如还有生物分子(如蛋白、葡萄糖和DNA等)响应的聚合物光子晶体,这些不是本文的介绍重点。并且除本文涉及之外,依然还有许多非常有潜力的体系,比如温敏单体主要介绍了PNIPAM,但其实还有许多温敏聚合物值得研究。目前温敏体系主要是基于水体系,这给实际应用带来了一定的限制,设计新的无水温敏体系也将是一个研究热点。

自光子晶体概念被提出来的三十年间,国内外众多领域的研究者开展了广泛而深入的研究,已经从基础理论研究为主导逐渐转向实际应用研究为主导。研究者们开发了许多新兴的技术和新颖的制备方法,推动了刺激响应聚合物光子晶体材料研究的快速发展,并使其在智能显示、防伪材料、颜料、可穿戴产品、智能光电器件以及传感器等领域具有广泛的应用前景。总体而言,这个领域近年来得到了较快的发展,但依然需要更多的研究将此类材料推向应用^[32]。然而在真正走向市场之前,还有许多挑战和问题等待进一步解决:其中很关键的一点即是,所选取的构筑材料、制备方法和技术需要适应实际应用场景的要求,而不仅仅是简单在实验室进行理想化的测试;还有一个很重要的问题就是成本问题,一个非常复杂的方法,就算在科学意义上很有价值,但往往很难走向实际应用^[13]。因此,设计一个简单稳定而又可大规模化生产的刺激响应聚合物光子晶体材料的制备方法仍然是一个重要的课题。除此之外,构建响应更快,检测限更低,响应范围更广,灵敏度更高,兼顾良好的稳定性和可逆性,以及结合多种响应的体系等是刺激响应性聚合物光子晶体研究的未来发展方向。

参考文献:

- [1] Zi J, Yu X, Li X, Xu C, Wang X, Liu X, Fu R. PNAS, 2003, 100(22): 12576~12578.
- [2] 刘泰康,赵亚丽. 光子晶体技术及应用. 北京:国防工业出版社,2015,47~68.
- [3] Zhang Y, Dong B, Chen A, Liu X, Shi L, Zi J. Adv Mater, 2015, 27(12): 4719~4724.
- [4] Fu Q, Chen A, Shi L, Ge J. Chem Commun, 2015, 51: 7382~7385.
- [5] Shi X, Shi L, Li M, Hou J, Chen L, Ye C, Shen W, Jiang L, Song Y. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(9): 6317~6321.
- [6] Hou J, Zhang H, Su B, Li M, Yang Q, Jiang L, Song Y. Chem Asian J, 2016, 11(19): 2680~2685.
- [7] Heo Y, Kang H, Lee J S, Oh Y K, Kim S H. Small, 2016, 12(28): 3819~3826.
- [8] Nam H, Song K, Ha D, Kim T. Sci Rep, 2016, 6: 30885.
- [9] Dong X, Wu P, Schaefer C, Zhang L, Finlayson C, Wang C. Materials & Design, 2018, 160: 417~426.
- [10] Zhao Y, Xie Z, Gu H, Zhu C, Gu Z. Chem Soc Rev, 2012, 41(8): 3297~3317.
- [11] Wang J, Wang L, Song Y, Jiang L. J Mater Chem C, 2013, 1(38): 6048~6058.
- [12] Phillips K R, England G T, Sunny S, Shirman E, Shirman T, Vogel N, Aizenberg J. Chem Soc Rev, 2016, 45(2): 281~322.
- [13] Isapour G, Lattuada M. Adv Mater, 2018, 30(19): 1707069.
- [14] Hou J, Li M, Song Y. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(10): 2544~2553.
- [15] 马锡英. 光子晶体原理及应用. 北京:科学出版社,2010,67~83.
- [16] 马骋. 刺激-响应光子晶体水凝胶聚合物光子晶体的构筑. 吉林:吉林大学,2013.
- [17] Zhang Y, Fu Q, Ge J. Nat Commun, 2015, 6: 7510.
- [18] Potyrailo R A, Bonam R K, Hartley J G, Starkey T A, Vukusic P, Vasudev M, Bunning T, Naik R R, Tang Z, Palacios M A, Larsen M, Le Tarte L A, Grande J C, Zhong S, Deng T. Nat Commun, 2015, 6: 7959.
- [19] Dhinojwala A, Shawkey M D. Chem Mater, 2016, 28(15): 5516~5521.
- [20] Yu B, Zhai F, Cong H, Yang D. J Mater Chem C, 2016, 4(7): 1386~1391.
- [21] Chiappelli M C, Hayward R C. Adv Mater, 2012, 24(45): 6100~6104.

- [22] Ohtsuka Y, Seki T, Takeoka Y. *Angew Chem*, 2015, 127(51): 15588~15593.
- [23] Kye H, Koh Y G, Kim Y, Han S G, Lee H, Lee W. *Sensor*, 2017, 17(6): 1398.
- [24] Cui J, Zhu W, Gao N, Li J, Yang H, Jiang Y, Seidel P, Ravoo B J, Li G. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(15): 3844~3848.
- [25] Yetisen A K, Butt H, Yun S H. *ACS Sens*, 2016, 1(5): 493~497.
- [26] Han M G, Heo C J, Shim H, Shin C G, Lim S J, Kim J W, Jin Y W, Lee S. *Adv Optical Mater*, 2014, 2(6): 535~541.
- [27] Hu Y, He L, Han X, Wang M, Yin Y. *Nano Res*, 2015, 8(2): 611~620.
- [28] Lee S Y, Choi J, Jeong J R, Shin J H, Kim S H. *Adv Mater*, 2017, 29(13): 1605450.
- [29] Yue Y, Kurokawa T, Haque M A, Nakajima T, Nonoyama T, Li X, Kajiwara I, Gong J P. *Nat Commun*, 2014, 5: 4659.
- [30] Yang D, Ye S, Ge J. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(21): 3197~3205.
- [31] Zhao Z, Wang H, Shang L, Yu Y, Fu F, Zhao Y, Gu Z. *Adv Mater*, 2017, 29(46): 1704569.
- [32] Li X, Gao Y, Serpe MJ. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36: 1382~1392.

Recent Advances in Stimuli Responsive Polymer Photonic Crystals

WU Pan, WANG Chang-chun*

(*State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, and Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200438, China*)

Abstract: Photonic crystals (PC) are functional materials with periodic ordered structure, which can regulate the propagation of light by designing its building units. Polymer photonic crystals have become one of the research hotspots of stimuli-responsive materials because of both the convenience of incorporating functional and responsive moieties, and the easy tunability of lattice periodicity and refractive index. Therefore, they have been intensively studied in the fields of intelligent display, anti-counterfeiting identification, and sensing detection. In this work, the regulation methodology and properties of stimuli-responsive polymer photonic crystals are summarized. Based on the literatures published in recent years, the latest research progress is reviewed.

Key words: Polymer; Photonic crystal; Stimuli responsive; Opal; Structure color