

基于环氧树脂的显隐性复合防伪薄膜的制备

周震宇, 朱晓梅, 贺绍瑞, 孟宜南, 边飞*, 徐朝鹏**

燕山大学信息科学与工程学院河北省特种光纤与光纤传感实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 利用不同粒径的 SiO_2 纳米微球在聚乙烯基板上提拉自组装, 形成了不同粒径微球排布的结构色薄膜。随后, 在结构色薄膜中加入掺有稀土铝酸锶长余辉材料的光固化环氧树脂, 利用掩模法形成长余辉图案, 并使用氢氧化钠溶液对薄膜进行蚀刻, 制备了具有高稳定性的长余辉和结构色的复合防伪薄膜。结果表明: 利用表层光子晶体结构的光子带隙匹配底部图案的荧光波段, 并通过刮擦、润湿等简单方法, 即可实现底部荧光图案的显示; 通过乙醇擦拭, 表层结构能够快速恢复, 再度实现荧光图案的隐藏, 该方法可以使得防伪标签能够通过可重写方式进行反复使用。此外, 腐蚀和弯曲测试表明, 所制备薄膜具有很强的鲁棒性。

关键词 材料; 结构色; 防伪薄膜; 长余辉材料; 环氧树脂; 可重写薄膜

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1016002

Preparation of Explicit and Recessive Composite Anti-Counterfeiting Film Based on Epoxy Resin

Zhou Zhenyu, Zhu Xiaomei, He Shaorui, Meng Yinan, Bian Fei*, Xu Zhaopeng**

The Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, School of Information Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China

Abstract SiO_2 nanospheres with different particle sizes are self-assembled on polyethylene substrate to form structural color films with different size microspheres. Then, photocurable epoxy resin mixed with rare earth doping strontium aluminate long afterglow material is added to the structural color film. The long afterglow pattern is formed by mask method, and the film is etched with sodium hydroxide solution to prepare a composite anti-counterfeiting film composed of long afterglow and structural color with high stability. The results show that the photonic band gap of the surface photonic crystal structure is used to match the fluorescence band of the bottom's pattern, the fluorescent pattern at the bottom can be displayed by scraping or wetting. At the same time, the surface structure can be quickly restored by wiping with ethanol and the fluorescent pattern can be hidden again, this method can enable the anti-counterfeiting label to be reused in a rewritable way. In addition, the corroding and bending tests show that the prepared films have strong robustness.

Key words materials; structural color; anti-counterfeiting film; long afterglow material; epoxy resin; rewritable film

1 引言

由于光子带隙(PBG)效应引起的结构色具有高饱和度的优点, 因此受到了科研人员的广泛关注^[1-3]。基于结构色的响应性功能薄膜的研究近年

来已经有了长足的进步和突破, 包括溶液润湿响应薄膜^[4-5]、应力响应薄膜^[6-8]、光响应薄膜^[9-10]和磁响应薄膜^[11-12]等, 并被广泛用于传感^[5,13]、防伪^[10,14]、仿生^[15-16]、光子纸^[17-18]、无害染料^[19-20]和光子墨水^[21]等各个领域。目前, 利用结构色实现防伪的

收稿日期: 2021-10-14; 修回日期: 2021-11-30; 录用日期: 2021-12-20

基金项目: 军委科技委科技创新项目(1716313ZT009109001)

通信作者: *bianfei@ysu.edu.cn; **xuzhaopeng@ysu.edu.cn

方法主要基于响应性聚合物膜,通过外界刺激实现防伪。Liu 等^[14]将荧光染料、双酚 A 和脂肪醇按一定比例混合,可得到有机热致变色相变体系,通过将热致变色相变系统填充到 SnO_2 反蛋白石 (IO) 中,制备了热响应光子晶体。通过外部热刺激,实现了低角度相关的结构色和色素的相互转换。Zhao 等^[22]基于毛细管内固-液-气界面下降和胶体组装的非同步过程,开发了一种具有非均匀条纹图案的智能结构彩色材料,通过调整相关参数就可以精准地控制结构色图案的宽度和间距。此外,将石墨烯水凝胶整合到图案中,材料可具备近红外光可控的弯曲和显色特征,能够被应用于防伪码等领域中。Lee 等^[23]对分散在光固化树脂中的胶体颗粒进行剪切诱导结晶,形成面心立方晶格,复合膜的高透明度使得胶体晶体不同层的重叠能够促进多个反射峰的形成。光刻复合膜可形成结构色图案,进而实现光学编码和防伪。结构色薄膜的制备主要基于微球自组装^[24-25],所形成的薄膜在未经处理的情况下结构稳定性不好,在外力的作用下很容易被破坏。同时,当结构色薄膜被用于防伪时,需要特定的手段才能实现图案的显示和隐藏,不仅制备复杂,所制备的结构色防伪薄膜耐用性还不能满足使用需求。因此,需要制备出识别方式简单、防伪效果好且可重复利用的防伪结构色薄膜。

本研究采用溶胶-凝胶法^[26]制备一系列不同粒径的 SiO_2 纳米微球,使用提拉自组装方法进行结构色薄膜的制备,采用柔性的光固化环氧树脂进行填充。同时,使用简单的掩模法制备了高稳定性、低成本的快速响应叠层防伪薄膜,能够在不同的外界激励下产生不同响应,达到复合防伪的效果。实验表明,所制备的防伪标识具有多重响应性和高机械强度,与长余辉材料相结合可实现多重防伪标识的制备。此外,所制备的薄膜能够进行摩擦书写,并能通过乙醇擦拭进行恢复。最后,开发了一种新型的防伪方式,通过 PBG 匹配可使得表面 IO 结构层的光子带隙匹配底层长余辉材料的激发光谱峰值,在紫外光 (UV) 的照射下依旧不会显色,而只需简单地表层 IO 结构进行润湿或刮擦处理即可实现底部图案的显示,擦拭恢复后即可实现底部图案的隐藏。

2 实验

2.1 材料

正硅酸四乙酯 [TEOS, 浓度 (质量分数) 大于 98%], 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 浓度不小于 28%), 无水

乙醇 (EtOH, 浓度不小于 99.7%), 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。氢氧化钠 [NaOH, 分析纯 (AR)] 购自天津凯通化学试剂有限公司。竹质炭黑 (WL-BCB01) 购自浙江旺林生物科技有限公司。环氧树脂 AB 胶 (超透明, 软胶) 购自浙江吉安丽妹科技有限公司。稀土铝酸镧 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, 2000 目) 购自济南虹明发光材料有限公司。去离子水 (H_2O , 电阻率为 18.25 M Ω) 由实验室自制 (UPH-I-20L 系统, 成都优普生物科技有限公司)。所有试剂均直接使用, 未进行进一步纯化。

2.2 SiO_2 纳米微球的合成

采用 Stöber 法^[26]制备 SiO_2 纳米微球, 将 160 mL 无水乙醇、4 mL 去离子水和一定量氨水添加到容积为 250 mL 的三口烧瓶中, 在温度为 30 °C 的水浴下以 1200 r/min 速度剧烈搅拌, 并向反应容器中每隔 10 min 加入 2 mL TEOS, 共添加 4 次。在反应 6 h 后, 将所得的乳液以 8000 r/min 离心 5 min 并用无水乙醇洗涤 3 次。接着, 将乳液放入温度为 80 °C 的鼓风干燥箱中干燥。通过控制氨水 (作为催化剂) 的用量来控制 SiO_2 纳米微球的尺寸, 8~11 mL 的氨水体积对应 210~300 nm 的微球粒径。将干燥后的 SiO_2 纳米微球在无水乙醇中重新超声分散, 形成浓度为 7% 的 SiO_2 纳米微球胶体溶液, 以备进一步使用。

2.3 光子晶体结构制备

取 2.2 节中配制的浓度为 7% 的 SiO_2 光子晶体胶体溶液, 超声 0.5 h 使其分散均匀。采用提拉自组装方法制备光子晶体结构薄膜, 利用提拉装置夹载尺寸为 7 cm × 2.8 cm × 0.3 cm 的聚乙烯基板, 将基板下端浸没在胶体溶液中, 以 4 $\mu\text{m/s}$ 的速度向上匀速提拉, 在基板完全被提拉出液面后即可得到纳米微球规则排布的蛋白石结构, 本文中提拉深度为 2.5 cm, 得到的薄膜尺寸为 2.5 cm × 2.8 cm。将环氧树脂预凝胶不断滴加在薄膜上, 直至覆盖住整个薄膜表面, 利用毛细力将环氧树脂预凝胶填充到 SiO_2 蛋白石结构空隙中即可得到环氧树脂包覆的蛋白石结构。使用牺牲模板法制备 IO 结构薄膜, 即将环氧树脂蛋白石结构薄膜浸泡在浓度为 10% 的 NaOH 溶液中 48 h, 得到环氧树脂骨架的 IO 结构薄膜, 将所制备的薄膜取出, 用去离子水清洗 3 次后干燥备用。

2.4 长余辉复合防伪标签的制备

取环氧树脂 A 胶 (作为前驱体) 与 B 胶 (作为交联剂), 以 A 胶和 B 胶的质量比为 3:1 配备一定量的

环氧树脂预凝胶,充分混合均匀后备用。将稀土铝酸锶和炭黑粉末分别按照浓度为 3% 和 0.5% 的比例混合分散到环氧树脂预凝胶中,混合液标记为 C。将炭黑粉末按照浓度为 0.5% 的比例分散到环氧树脂预凝胶中,混合液标记为 D。将环氧树脂预凝胶与无水乙醇以 1:1 体积比混合均匀后滴加到光子晶体结构薄膜上,直至完全覆盖薄膜表面。随后,将其放置在加热平台上以 50 °C 固化 4 h,得到透明环氧树脂包覆的光子晶体薄膜。用压花机或小刀在 1 mm 厚的聚乙烯基板上刻画出相应图案或字样即得到掩模,将掩模紧贴于透明环氧树脂薄膜上,取 C 液浇筑直至填满掩模凹槽,在加热平台上以 50 °C 固化 8 h 后揭下掩模。接着,浇筑 D 液,确保 D 液高度大于掩模所形成的图案,并完全覆盖住透明环氧树脂薄膜包覆的光子晶体薄膜,50 °C 下固化 8 h 后可得到具有长余辉防伪图案的结构色薄膜,将其加工成尺寸为 2.5 cm × 2.8 cm × 0.2 cm 的薄膜待用。

2.5 测试表征

使用日立(中国)有限公司的 Hitachi-8000 透射电子显微镜(TEM)对所制备的微球形貌和粒径进行表征,扫描电压为 10 kV。使用复纳科学仪器(上海)有限公司的 Phenom Pharos 扫描电子显微镜(SEM)对所制备薄膜的表面进行形貌探测,测试前需要对薄膜进行喷金处理以提高表面导电性,扫描电压为 10 kV。数码照片由 Vivo Y79A 手机拍摄,通过固定光源和改变镜头位置实现拍摄角度的控制。反射光谱由海洋光学亚洲公司的 Ocean Optics USB2000 光纤光谱仪测得,光谱测量角度由一个卤钨灯灯头和一个光谱仪光纤探头控制。

3 分析与讨论

3.1 基于环氧树脂的结构色薄膜

使用溶胶-凝胶法制备的 4 种不同粒径 SiO₂ 纳米微球的 TEM 测试结果如图 1(a1)~(a4)所示,并采用 Nano Measurer 1.2 软件进行粒径分析。从图 1(a1)~(a4)中可以看出,平均粒径从左至右分别为 (210 ± 10) nm、(240 ± 8) nm、(270 ± 13) nm、(300 ± 11) nm,表明在不同量的氨水作用下,可以得到不同的粒径,并且制备的纳米微球粒径较为均匀。将配制的纳米微球胶体溶液以玻片为基板进行提拉,SEM 测试结果如图 1(b)所示。可以发现,240 nm 粒径的 SiO₂ 球形成面心立方规则排列的蛋白石结构。不同粒径的 SiO₂ 纳米微球排布形成的

薄膜所呈现出的颜色如图 1(c)所示,并且有一定的角度依赖性,随着观察角度的增大,颜色将出现蓝移。光子晶体结构薄膜填充 D 液前后的数码照片及其反射光谱如图 1(d)、(e)所示。可以发现,在未添加掺杂炭黑的环氧树脂前,薄膜在自然光下整体呈现灰白色,出现该现象的原因是自组装所得到的蛋白石结构中有一些点缺陷和裂隙,这会导致薄膜反射时产生杂散光。使用未掺杂炭黑的透明环氧树脂进行填充,只有在灯光反射下才能看清颜色,如图 1(f)所示,而添加 D 液后的薄膜颜色鲜艳,如图 1(e)中插图所示,这是因为黑色基底吸收了杂散光,使得薄膜颜色更为明显^[27]。

三维光子晶体薄膜的颜色取决于 Bragg-Snell 定律^[28]所对应的波长,相应的公式为

$$m\lambda = 2d_{111} \sqrt{(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta)}, \quad (1)$$

式中: m 为衍射级; $d_{111} = \sqrt{2/3} D$ 为面心立方结构中(111)面的晶面间距,其中 D 为微球的直径; θ 为入射光与晶面法线之间的夹角(对于垂直入射情况, $\theta = 0$); $n_{\text{eff}}^2 = n_{\text{SiO}_2}^2 \cdot f + n_1^2(1 - f)$,其中 n_{eff} 为有效折射率, n_{SiO_2} 为 SiO₂ 微球的折射率,其值约为 1.45, n_1 为填充材料的折射率, f 为微球的填充率,在面心立方结构中其值约为 74%。将所求得的 d_{111} 和 n_{eff} 数值代入式(1),即可得到结构色薄膜对应的 PBG 的中心波长。经计算,所制备的 4 种粒径的 SiO₂ 纳米微球所对应的中心波长分别为 462, 528, 594, 660 nm,这与图 1(d)中的实测值(446, 519, 606, 690 nm)相近,导致理论和实际值不完全吻合的原因是在提拉过程中纳米微球堆积形成的薄膜并不都是呈现均匀的面心立方排布的,部分区域出现的点缺陷、非密排和裂隙都会对实测值产生一定的影响^[29]。

此外,发现所制备的结构色薄膜在经过环氧树脂填充后反射峰均发生了红移,如图 1(e)所示,这是环氧树脂的填充使得有效折射率增加,造成反射波长增大导致的。将环氧树脂的折射率 $n = 1.62$ 代入式(1)中进行计算,所制备的环氧树脂填充的蛋白石结构对应的反射峰的中心波长实测值(526, 595, 676 nm)与理论值(513, 586, 660 nm)几乎吻合。使用手机对制备的 IO 膜进行拍摄,通过固定光源和改变镜头位置的方式对角度进行调整,结果如图 1(g)所示。可以看出,IO 结构颜色亮度要高于如图 1(c)所示的初始提拉自组装得到的蛋白石结构薄膜和如图 1(e)、(f)所示的填充环氧树脂的薄

膜,这是因为孔隙和骨架材料折射率差(Δn)不同, Δn 越大,所制备薄膜的颜色越亮。因此,通过合理选择基材,调整微球粒径与填充材料,就可以制备出

高亮度且颜色可控的结构色薄膜。此外,随着观察角度的增大,IO 薄膜对应的反射光产生蓝移,表明所制备的结构色薄膜具有一定的角度依赖性。

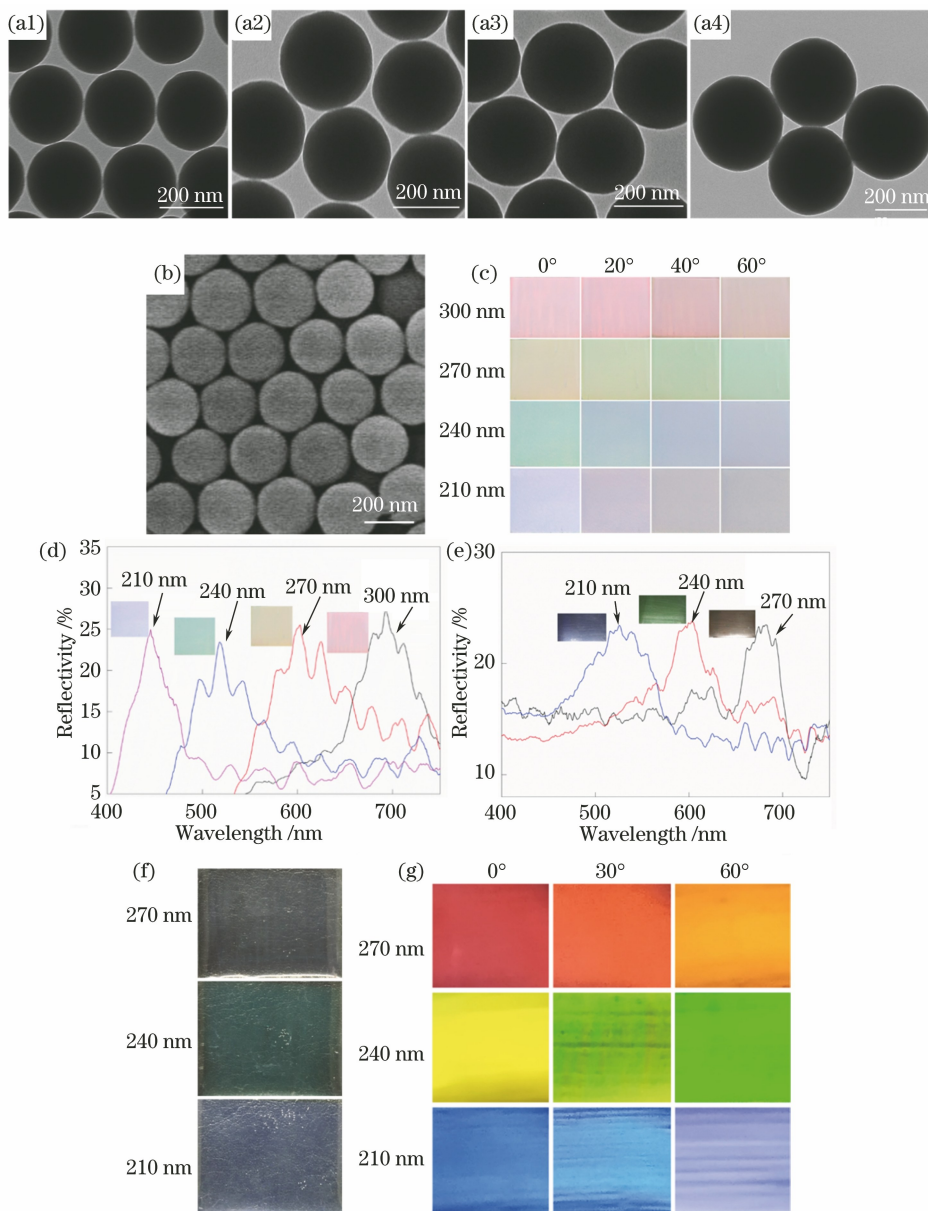


图 1 基于纳米微球的结构色薄膜。4 种粒径 SiO_2 纳米微球的 TEM 图像,粒径分别为(a1) (210 ± 10) nm,(a2) (240 ± 8) nm,(a3) (270 ± 13) nm,(a4) (300 ± 11) nm;(b)使用 240 nm 的 SiO_2 纳米微球提拉自组装形成的蛋白石结构的 SEM 图像;(c)使用玻片作为基底得到的不同拍摄角度下的结构色薄膜数码照片;(d)不同粒径纳米颗粒排布形成的蛋白石结构的反射光谱(0°);(e)掺杂炭黑的环氧树脂填充后的蛋白石结构反射光谱(0°);(f)透明环氧树脂填充蛋白石结构的数码照片;(g)蚀刻后的环氧树脂 IO 结构薄膜的数码照片及其角度依赖性

Fig. 1 Structural color films based on nanoparticles. TEM images of SiO_2 nanospheres with four particle sizes, particle sizes are (a1) (210 ± 10) nm, (a2) (240 ± 8) nm, (a3) (270 ± 13) nm, (a4) (300 ± 11) nm, respectively; (b) SEM image of opal structure formed by self-assembly of 240 nm SiO_2 particles; (c) digital photos of structured color films at different shooting angles obtained by using glass slides as substrates; (d) reflection spectra of opal structure formed by arrangement of nanoparticles with different particle sizes (0°); (e) reflection spectra of opal structure filled with carbon black doped epoxy resin (0°); (f) digital photos of opal structure filled with transparent epoxy resin; (g) digital photos of etched epoxy resin IO structure film and its angle dependence

3.2 具有长余辉防伪标识的结构色薄膜

稀土铝酸锶是一种新型功能性环保发光材料,以碱土铝酸锶为基质,在其中掺杂了作为主激活剂和辅助激活剂的 Eu、Dy 等稀土元素,具有发光亮度高、余辉时间长和无放射性等优点^[30],对光子晶体在防伪和显示方面的应用具有重要意义。

对制备的环氧树脂复合长余辉防伪结构色薄膜进行了激发光测试,选用波长为 365 nm 的紫外光为激发光源,结果如图 2(a)所示。可以看出:在自然光下,长余辉材料未被激发,颜色显示以光子晶体

结构色为主;在紫外光激发后,薄膜呈现出底部长余辉材料图案,在一定时间内以长余辉材料被激发而发出的磷光为主^[31];在磷光衰减后结构色渐渐占据了主导地位,进而实现了双色的防伪标识。通过改变 SiO₂ 纳米微球的粒径和选择不同激发光的长余辉材料,可以改变表层的结构色和结构色层下方的荧光颜色。如图 2(b)所示,在紫外光的照射下,结构色掩盖的有“YSU”字样和有花朵树叶图案的防伪标识可以清晰地显现出来,表明填充环氧树脂的结构色薄膜在与长余辉材料复合后具有有效的防伪功能。

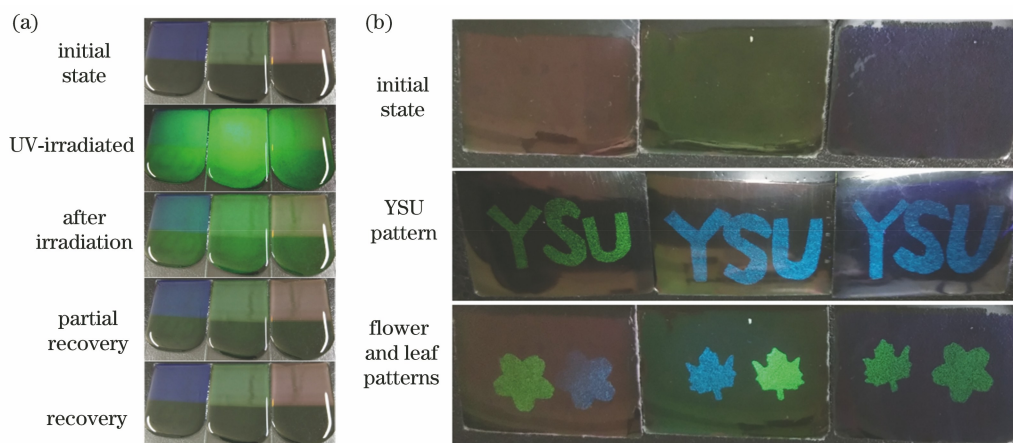


图 2 具有长余辉防伪功能的结构色薄膜。(a)紫外光激发下具有长余辉防伪层的结构色薄膜;
(b)具有“YSU”字样和花叶图案的长余辉防伪薄膜

Fig. 2 Structural color films with long afterglow anti-counterfeiting function. (a) Structured color films with long afterglow anti-counterfeiting layer excited by ultraviolet light; (b) long afterglow anti-counterfeiting films with words "YSU" and flower and leaf patterns

3.3 具有可重写功能的复合防伪薄膜

通常由弹性聚合物制备的光子晶体结构具有可重复书写和擦除的功能^[32-33],所制备的环氧树脂 IO 薄膜同样具备可重写性能^[34]。如图 3(a)所示,在经过 20 次反复书写后,薄膜反射光谱没有明显的变化。基于此功能,对所制备的薄膜防伪性能进行了进一步拓展,即进行光子带隙匹配荧光的复合防伪薄膜制备,使其更难以仿制。由布拉格公式计算得出需要匹配蓝色和绿色荧光的 IO 结构所对应的空气孔隙大小应为 195 nm 和 220 nm 左右,但考虑到环氧树脂 IO 骨架在蚀刻和干燥后会受到环氧树脂骨架收缩的影响,故所制备的作为模板的微球粒径应大于计算尺寸。根据长余辉材料的荧光光谱,通过调整氨水添加量,制备了两种小粒径(210 nm 和 240 nm)的 SiO₂ 纳米微球,并制备了 IO 结构薄膜,光谱测试结果如图 3(b)所示。可以发现,所制备的 IO 结构薄膜的光子带隙峰值能够匹配上长余辉材料的激发光

谱,这表明能够通过控制微球的粒径,利用光子带隙效应遮挡长余辉材料的荧光。

由于 IO 结构对应的 PBG 与底层长余辉材料的荧光波长相匹配,因此底层防伪图案在通常状态和紫外光照射下不会显现。通过滴加乙醇的方式改变表面 IO 结构的 PBG,由于内部孔隙被乙醇填充,相对折射率升高,反射峰红移,故 PBG 将无法匹配底层的防伪图标所对应的荧光,进而底部图案无法显示。同时,通过摩擦书写破坏表面光子晶体结构,内部的防伪图案将在紫外光的照射下显现出来,如图 3(c)所示。虽然该过程类似于划开刮刮卡上的丝网印刷涂层,但是所制备的薄膜上层“涂层”是可以通过乙醇擦拭进行恢复的,进而可达到重复使用的目的。该方法要求表面的结构色“涂层”能精准控制作为模板的 SiO₂ 纳米微球的粒径,否则将无法掩盖紫外光照射下底部荧光图案所显现的颜色,如图 3(d)所示,这将使得仿造难度进一步加大。通过图 3(d)还可以看出,当未进行光子带隙匹配时,稀土铝酸锶

的添加并不会影响结构色,二者的显色互不干扰,进而便于制备各种形态和颜色的防伪标识。因此,可以利用摩擦书写的方式对所制备的防伪薄膜表面进

行结构色图案的设计,通过掩模法制备不同内部图案的稀土铝酸锶夹层,进而实现可循环写入的简易防伪薄膜。

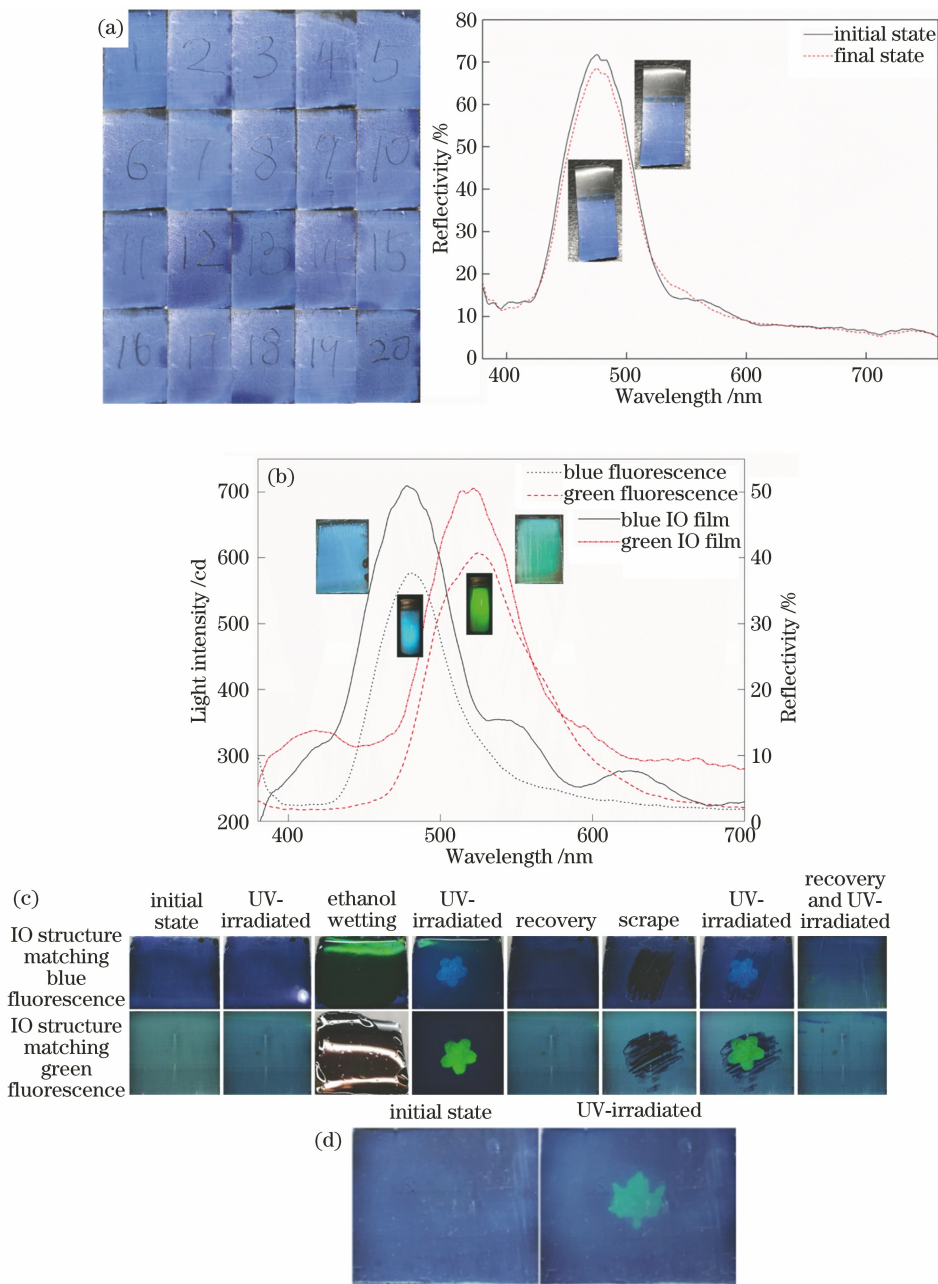


图 3 防伪薄膜的性能表征。(a) 20 次的重复书写测试和测试前后薄膜的反射光谱;(b)两种长余辉材料的发光光谱和对应的 IO 结构薄膜反射光谱;(c)通过乙醇润湿和刮擦实现防伪标识的显示与隐藏;(d)未进行光子带隙匹配的薄膜

Fig. 3 Performance characterization of anti-counterfeiting film. (a) 20 rewriting tests and reflection spectra of films before and after test; (b) luminescence spectra of two long afterglow materials and reflection spectra of corresponding IO structure films; (c) display and hiding of anti-counterfeiting marks realized by ethanol wetting and scraping; (d) film without matching photonic band gap

由于基材环氧树脂具有柔韧性和稳定性,故制备的薄膜能够经受住大角度的反复弯折和强酸(HCl)/强碱(NaOH)的腐蚀。如图 4(a)所示,在反复进行 25 次大角度(60°)的内弯和外弯后,表层 IO

结构的反射峰未发生明显变化,且薄膜的复合防伪显色功能也未受到任何影响。取两片带有不同光子带隙结构的复合防伪结构色薄膜,在质量分数为 10% 的 HCl 溶液中浸泡一周后取出,并用蒸馏水洗

净,再放入质量分数为 10% 的 NaOH 溶液中浸泡一周,取出洗净后自然晾干。如图 4(b)所示,腐蚀实验前后的薄膜结构色、荧光防伪标识和反射光谱几乎没有发生变化。该部分工作对于开发高鲁棒性的

可重写防伪标识和动态图案具有一定的现实意义。其中,光谱对比图中右侧的薄膜记为膜 A,左侧的薄膜记为膜 B。

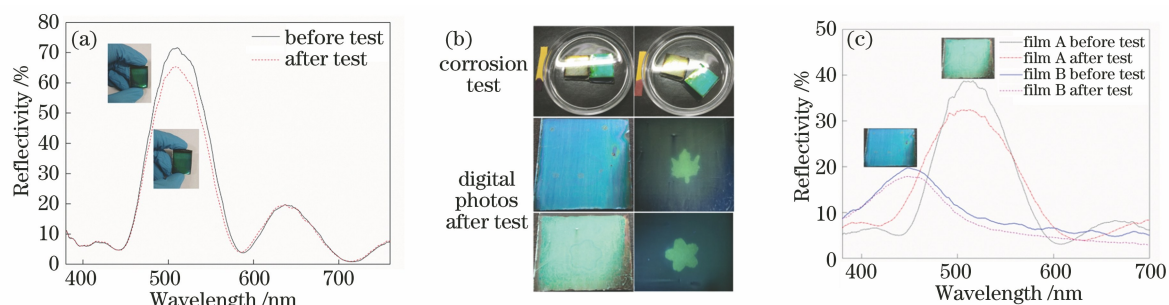


图 4 薄膜鲁棒性测试。(a)弯曲测试结果;(b)腐蚀测试数码照片和浸泡前后的光谱对比

Fig. 4 Robustness test of films. (a) Bending test results; (b) digital photos of corrosion test and spectral comparison before and after immersion

4 结 论

使用单分散的 SiO_2 纳米微球制备了紧密排列的光子晶体结构,并以该结构为基础,通过在环氧树脂中掺杂炭黑和稀土铝酸铈材料,利用掩模法制备了叠层复合响应的长余辉/结构色防伪标识,在自然光和紫外光下能够显现出不同颜色。实现了光子带隙匹配荧光的复合防伪薄膜的设计和制备。通过光子带隙匹配方法,使得紫外光照射下,薄膜底部荧光图案不显现。然而,只需对表层 IO 结构进行简单的刮擦或者润湿处理就能使得底部防伪标识在紫外光照射下显现出来,并且经过乙醇擦拭后表面结构可恢复,此时图案会再次隐藏。该复合防伪方式使得所制备的薄膜难以伪造,验证方式方便快捷。最后,25 次的弯曲测试和两周的酸碱腐蚀测试证明了所制备的防伪标签具有较高的鲁棒性。本研究工作为可重写复合防伪薄膜的制备和应用提供了一种重要思路。

参 考 文 献

- [1] Sun J Y, Bhushan B, Tong J. Structural coloration in nature [J]. RSC Advances, 2013, 3 (35): 14862-14889.
- [2] Katagiri K, Tanaka Y, Uemura K, et al. Structural color coating films composed of an amorphous array of colloidal particles via electrophoretic deposition [J]. NPG Asia Materials, 2017, 9(3): e355.
- [3] Kim I, Yun J, Badloe T, et al. Structural color switching with a doped indium-gallium-zinc-oxide semiconductor [J]. Photonics Research, 2020, 8(9): 1409-1415.
- [4] Kredel J, Dietz C, Gallei M. Fluoropolymer-containing opals and inverse opals by melt-shear organization [J]. Molecules, 2019, 24(2): 333.
- [5] Wang Z Y, Liu X Y, Wu Y X, et al. Ultrathin stimuli-responsive polymer film-based optical sensor for fast and visual detection of hazardous organic solvents [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(40): 10861-10869.
- [6] Wu H S, Chu C Y, Chen T, et al. Electrically responsive structural colors from colloidal crystal arrays of PS@PANI core-shell nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A, 2019, 577: 75-83.
- [7] Zhou Q T, Park J G, Bae J, et al. Multimodal and covert-overt convertible structural coloration transformed by mechanical stress [J]. Advanced Materials, 2020, 32(25): 2001467.
- [8] Chu C Y, Wu H S, Sun A H, et al. Highly stable multiresponsive photonic hydrogels based on a crosslinked acrylamide-N-isopropylacrylamide copolymer [J]. Integrated Ferroelectrics, 2019, 200 (1): 49-58.
- [9] Zhao W D, Quan M H, Cao Z Q, et al. Visual multi-triggered sensor based on inverse opal hydrogel [J]. Colloids and Surfaces A, 2018, 554: 93-99.
- [10] Liu C, Fan Z Y, Tan Y Z, et al. Tunable structural color patterns based on the visible-light-responsive dynamic diselenide metathesis [J]. Advanced Materials, 2020, 32(12): 1907569.
- [11] Li Y L, Duan W Y, Lu X G, et al. Synthesis of strawberry-like $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{Ag}$ composite colloidal particles for constructing responsive photonic crystals [J]. Optical Materials, 2019, 94: 423-429.
- [12] Lu X G, Chen C H, Wen X X, et al. Highly charged, magnetically sensitive magnetite/polystyrene colloids: synthesis and tunable optical

- properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(10): 7628-7636.
- [13] Li L, Meng T T, Zhang W B, et al. Selective and colorimetric detection of p-nitrophenol based on inverse opal polymeric photonic crystals [J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 83.
- [14] Liu F F, Zhang S F, Jin X, et al. Thermal-responsive photonic crystal with function of color switch based on thermochromic system [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(42): 39125-39131.
- [15] Dong Y X, Bazrafshan A, Pokutta A, et al. Chameleon-inspired strain-accommodating smart skin [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 9918-9926.
- [16] Fu F F, Shang L R, Chen Z Y, et al. Bioinspired living structural color hydrogels [J]. *Science Robotics*, 2018, 3(16): eaar8580.
- [17] Zhang Y G, Qi Y, Wang R Z, et al. Nonintrusively adjusting structural colors of sealed two-dimensional photonic crystals: immediate transformation between transparency and intense iridescence and their applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(11): 13861-13871.
- [18] Yu S Z, Cao X, Niu W B, et al. Large-area and water rewriteable photonic crystal films obtained by the thermal assisted air-liquid interface self assembly [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(25): 22777-22785.
- [19] Chu J, Wang J J, Wang J, et al. Structural-colored silk based on Ti-Si bilayer [J]. *Chinese Optics Letters*, 2021, 19(5): 051601.
- [20] Li W Y, Wang Y, Li M, et al. Inkjet printing of patterned, multispectral, and biocompatible photonic crystals [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(36): 1901036.
- [21] Yang D P, Liao G L, Huang S M. Hand painting of noniridescent structural multicolor through the self-assembly of YO₂CO₃ colloids and its application for anti-counterfeiting [J]. *Langmuir*, 2019, 35(25): 8428-8435.
- [22] Zhao Z, Wang H, Shang L R, et al. Bioinspired heterogeneous structural color stripes from capillaries [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(46): 1704569.
- [23] Lee H S, Shim T S, Hwang H, et al. Colloidal photonic crystals toward structural color palettes for security materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(13): 2684-2690.
- [24] Xiao M, Li Y W, Allen M C, et al. Bio-inspired structural colors produced via self-assembly of synthetic melanin nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(5): 5454-5460.
- [25] 郑宏亮, 方寅春, 王翠娥, 等. SiO₂@PDA 微球结构色织物的制备 [J]. *精细化工*, 2020, 37(4): 853-859.
- Zheng H L, Fang Y C, Wang C E, et al. Preparation of structural color fabrics of SiO₂@PDA microspheres [J]. *Fine Chemicals*, 2020, 37(4): 853-859.
- [26] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26(1): 62-69.
- [27] Zhou J M, Han P, Liu M J, et al. Self-healable organogel nanocomposite with angle-independent structural colors [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(35): 10462-10466.
- [28] Takeoka Y, Seki T. Visualizing conformations of subchains by creating optical wavelength-sized periodically ordered structure in hydrogel [J]. *Langmuir*, 2006, 22(24): 10223-10232.
- [29] Liu T Y, VanSaders B, Glotzer S C, et al. Effect of defective microstructure and film thickness on the reflective structural color of self-assembled colloidal crystals [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(8): 9842-9850.
- [30] 崔美娜. 铈掺杂铝酸锶长余辉材料发光过程的研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2018: 9-10.
- Cui M N. Study on the luminescence process of long afterglow materials of europium and dysprosium codoped strontium aluminate [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2018: 9-10.
- [31] 徐小岭. 长余辉发光材料的制备及热释光分析 [D]. 保定: 河北大学, 2007: 4-5.
- Xu X L. Synthesis and thermoluminescence study of long afterglow phosphors [D]. Baoding: Hebei University, 2007: 4-5.
- [32] Niu W B, Zhao K, Qu L C, et al. Rewritable and highly stable photonic patterns for optical storage and display enabled by direct-pressure-programmed shape memory photonic crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(31): 8385-8394.
- [33] Wang Y L, Zhao Q L, Du X M. Inkless multi-color writing and copying of laser-programmable photonic crystals [J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(5): 1341-1347.
- [34] Li X H, Meng Y N, Zhou Z Y, et al. Reconfigurable inverse opal structure film for a rewritable and double-sided photonic crystal paper [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(44): 53235-53241.