(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113382955 B
(45)授权公告日 2023.10.27

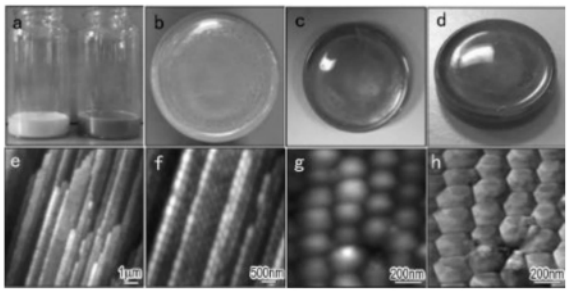
(21)申请号 201980089486.1
(22)申请日 2019.12.05
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113382955 A
(43)申请公布日 2021.09.10
(30)优先权数据
1819852.3 2018.12.05 GB
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.07.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2019/053435 2019.12.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/115486 EN 2020.06.11
(73)专利权人 萨里大学
地址 英国萨里
(72)发明人 伊莎贝拉·尤雷维奇
艾伦·道尔顿
(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 11258
专利代理师 张兵兵
(51)Int.Cl.
C08L 101/00(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
C08K 3/38(2006.01)
C08K 3/30(2006.01)
(56)对比文件
CN 103225103 A,2013.07.31
CN 108912254 A,2018.11.30
KR 20130051231 A,2013.05.20
审查员 杜亚梅
权利要求书2页 说明书21页 附图11页

(54)发明名称

聚合蛋白石

(57)摘要

本公开提供了一种包含聚合物和添加剂的聚合蛋白石。所述添加剂包含二维(2D)材料和/或碳纳米管,并且所述聚合物与所述添加剂的重量比为100:0.001至00:0.1。



CN 113382955 B

1.一种包含聚合物、添加剂和非离子表面活性剂的聚合蛋白石，其中所述添加剂包含二维(2D)材料和/或碳纳米管，所述聚合物与所述添加剂的重量比为100:0.001至100:0.1。

2.根据权利要求1所述的聚合蛋白石，其中所述聚合物与所述添加剂的体积比为100:0.0005至100:0.05。

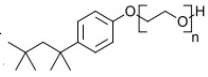
3.根据权利要求1或权利要求2所述的聚合蛋白石，其中所述添加剂由2D材料组成。

4.根据权利要求1所述的聚合蛋白石，其中所述2D材料包括多个平均厚度小于50 nm并且最大横向维度的平均尺寸小于30 μm的粒子。

5.根据权利要求3所述的聚合蛋白石，其中所述2D材料包括厚度平均小于5 nm的多个粒子。

6.根据权利要求1所述的聚合蛋白石，其中所述2D材料包括平均层数为1层至20层的多个粒子。

7.根据权利要求1所述的聚合蛋白石，其中所述2D材料选自由以下项组成的组：石墨烯、六方氮化硼(h-BN)和过渡金属二硫属化物。

8.根据权利要求1所述的聚合蛋白石，其中所述非离子表面活性剂包括，其中n是1至50的整数，和/或聚山梨醇酯。

9.根据权利要求8所述的聚合蛋白石，其中所述非离子表面活性剂包括triton X-100和/或聚山梨醇酯80。

10.根据权利要求1所述的聚合蛋白石，其中所述聚合物与所述非离子表面活性剂的体积比为100:0.0001至100:2。

11.根据权利要求1所述的聚合蛋白石，其中所述聚合物的干玻璃化转变温度(T_g)为0℃至100℃，其中所述干玻璃化转变温度(T_g)是使用差示扫描量热计对样本测定的，所述样本通过落模铸造沉积到聚(四氟乙烯)模具上，随后在室温下干燥48小时，然后装入差示扫描量热计中，采用10℃/分钟的加热速率和10℃/分钟的冷却速率，并且在第一次加热扫描中，在与玻璃化转变相关联的比热逐步增加的中点处取得T_g值。

12.根据权利要求1所述的聚合蛋白石，其中所述聚合物包括多个平均粒径为50 nm至1,000 nm的粒子。

13.根据权利要求1所述的聚合蛋白石，其中所述聚合物包含羧酸基团。

14.根据权利要求1所述的聚合蛋白石，其中所述聚合蛋白石包含隙间液体。

15.根据权利要求14所述的聚合蛋白石，其中所述隙间液体包括水、醇或胺。

16.根据权利要求14或权利要求15所述的聚合蛋白石，其中所述隙间液体构成所述聚合蛋白石的0.5重量%至30重量%。

17.根据权利要求14所述的聚合蛋白石，其中所述聚合蛋白石包括聚合物涂层。

18.根据权利要求17所述的聚合蛋白石，其中所述聚合物涂层被配置为改变所述隙间液体的蒸发速率。

19.根据权利要求1所述的聚合蛋白石，其中所述聚合蛋白石在200 nm至1000 nm的波长处表现出阻带。

20.一种生产聚合蛋白石的方法，所述方法包括：

- 提供包含在溶剂中的聚合物、添加剂和非离子表面活性剂的分散体，其中所述添加

剂包含二维(2D)材料和/或碳纳米管,并且所述聚合物与所述添加剂的体积比为100:0.0001至100:0.1;并且

- 以某一速率蒸发所述溶剂,由此所述溶剂的蒸发相对于所述聚合物和所述添加剂的扩散和沉降占优势,从而形成聚合蛋白石。

21.根据权利要求20所述的方法,其中以某一速率蒸发所述溶剂,由此所述溶剂的蒸发相对于所述聚合物和所述添加剂的扩散和沉降占优势包括控制所述分散体暴露的条件,使得佩克莱数(Pe)为至少0.25并且沉降值(N_S)小于10。

22.根据权利要求20或权利要求21所述的方法,其中将所述分散体保持在1℃至80℃的温度和5%至99%的湿度。

23.一种包含如在权利要求1至19中的任一项中所定义的聚合蛋白石的光子纸、珠宝首饰、时间-温度指示器、机械致变色传感器、波导、用于组织工程学的支架或传感器。

24.一种防伪套件,所述防伪套件包括如由权利要求23所定义的光子纸和包含溶剂的笔。

25.如在权利要求1至19中的任一项中所定义的聚合蛋白石作为光子纸、在珠宝首饰中、作为时间-温度指示器、在机械致变色传感器中、在波导中、作为用于组织工程学的支架或作为传感器的用途。

聚合蛋白石

[0001] 本发明涉及一种聚合蛋白石。本发明涉及一种生产聚合蛋白石的方法和聚合蛋白石的各种用途。

[0002] 大自然已经向我们展示了功能材料的不可思议的各种示例。蝴蝶翅膀或蛋白石宝石中的结构色特别迷人。使用由单粒径胶体粒子的高度有序组件组成的合成光子晶体来模拟这种特性，对于一系列新颖和新兴的应用来说是有希望的。对于要求颜色感觉力的胶体光子晶体来说，主要限制因素之一是它们的不透明性质。不透明性的起源是结构无序，从而导致强烈的非相干散射，所述强烈的非相干散射产生散射光以及低折射率对比度。

[0003] 本发明源于本发明人在生产合成胶体光子晶体方面的各种尝试。

[0004] 根据本发明的第一方面，提供了一种包含聚合物和添加剂的聚合蛋白石(polymeric opal)，其中所述添加剂包含二维(2D)材料和/或碳纳米管，并且所述聚合物与所述添加剂的重量比为100:0.001至100:0.1。

[0005] 有利地，本发明人已发现，如在第一方面中所定义的聚合蛋白石是机械上稳健的(robust)、自立式的(free-standing)、柔性的和厚的合成蛋白石，所述蛋白石包含锁定在胶体聚合物晶格中的添加剂。具体地，该添加剂显著地增加了彩虹色(iridescence)并减少了有害的散射，从而产生了强的角度依赖性结构色和可在可见光谱上可逆偏移的阻带。

[0006] 对于示例中使用的石墨烯和聚合物，100:0.001至100:0.1的重量比对应于约100:0.0005至100:0.05的体积比。

[0007] 聚合物与添加剂的重量比可以为100:0.002至100:0.08，更优选地100:0.004至100:0.06，100:0.006至100:0.04或100:0.007至100:0.02，最优选地100:0.008至100:0.015或100:0.009至100:0.0125。

[0008] 替代地或另外地，聚合物与添加剂的体积比可以为100:0.001至100:0.01，更优选地100:0.002至100:0.08或100:0.003至100:0.007，最优选地100:0.004至100:0.006。

[0009] 添加剂可由2D材料组成。

[0010] 术语“2D材料”可以指厚度为几纳米或更小的材料。因此，该材料的厚度可以为10nm或更小、5nm或更小或2nm或更小。2D材料可由单层原子构成。可以理解的是，单层可包括多个阶层(strata)。例如，二硫化钼包含夹在两个硫离子平面之间的钼离子平面。或者，石墨烯层中的所有碳原子都位于同一平面中，使得单层石墨烯可以被视为具有一个阶层。因此，单层可包括1个至5个的阶层，优选地1个至3个的阶层。单层原子内的原子可以共价键合到单层原子内的一个或多个其他原子。在单层包括多个阶层的实施方式中，原子可以共价键合到单层原子内的不同阶层中的一个或多个原子。尽管如此，单层原子内的原子可以不共价键合到不在单层原子内的另一个原子。

[0011] 因此，2D材料可以包括多个层。所述多个层可以彼此相邻。所述多个层可以不通过共价键连接。

[0012] 2D材料优选地包括多个粒子。

[0013] 多个粒子的平均厚度可以小于50nm、小于40nm、小于30nm或小于20nm，更优选地小于10nm、小于7.5nm、小于5nm或小于2.5nm，最优选地小于2nm、小于1.5nm或小于1nm。另外或

替代地，多个粒子的平均层数可以为1层至20层，更优选地1层至15层或1层至10层，最优选地1层至5层。

[0014] 多个粒子可包括平均尺寸小于30μm、小于20μm、小于15μm或小于10μm，更优选地平均尺寸小于5μm或小于4μm，最优选地小于3.5μm的最大横向(lateral)维度。多个粒子可包括平均尺寸为至少20nm、至少30nm或至少40nm，更优选地平均尺寸为至少50nm或至少75nm，最优选地至少100nm的最大横向维度。多个粒子可以包括平均尺寸20nm至20μm、30nm至15μm或40nm至10μm，更优选地平均尺寸50nm至5μm或75nm至4μm，最优选地100nm至3.5μm的最大横向维度。可以理解的是，横向维度是垂直于粒子的厚度的维度。

[0015] 2D材料可选自由以下项组成的组：石墨烯、氧化石墨烯(GO)、六方氮化硼(h-BN)和过渡金属二硫属化物(dichalcogenide)。可以理解的是，过渡金属二硫属化物具有通式MX_2，其中M是过渡金属并且X是硫属化物(chalogen)。过渡金属二硫化物可以是二硫化钼(MoS_2)、二硫化钨(WS_2)、二硒化钼($MoSe_2$)、二硒化钨(WSe_2)或碲化钼(IV)($MoTe_2$)。

[0016] 添加剂可以由多个碳纳米管组成。该碳纳米管或每个碳纳米管可以是单壁碳纳米管、双壁碳纳米管或多壁碳纳米管。

[0017] 优选地，聚合蛋白石包含表面活性剂。

[0018] 所述表面活性剂优选地包括非离子表面活性剂。因此，非离子表面活性剂可包含式(I)的结构：

[0019] R^1-R^2

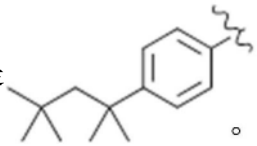
[0020] (I)

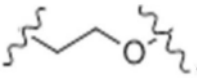
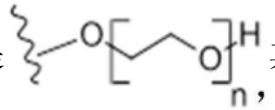
[0021] ，其中R^1是亲水性基团；并且

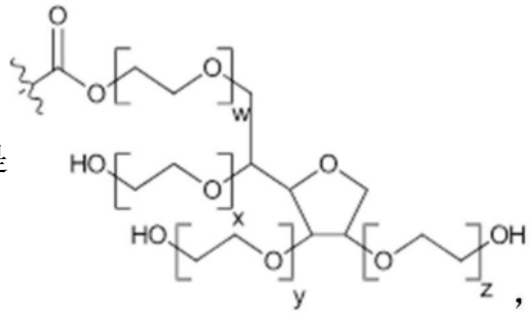
[0022] R^2是疏水性基团。

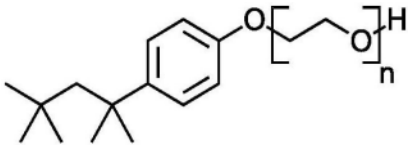
[0023] R^1可以是任选经取代的C_5-C_{10}芳基、任选经取代的5至10元杂芳基或C_{1-30}烷基、烯基或炔基。任选经取代的C_5-C_{10}芳基可以是任选经取代的苯基。或者，R^1可以是C_{10-20}烷基、烯基或炔基。

[0024] 芳基或杂芳基可以被C_1-C_{20}直链或支链烷基或卤素取代。优选地，芳基或杂芳基被C_2-C_{15}直链或支链烷基取代，最优选地被C_3-C_{10}直链或支链烷基取代。

[0025] 在优选的实施方式中，R^1是。

[0026] 优选地，R^2包含氧，更优选地。R^2优选地是，其中n是1至50的整数。非离子表面活性剂可包含多个式(I)的分子。因此，n可以在多个分子内变化。优选地，n的平均值为2至40或3至30，最优选地5至15或7.5至12.5。

[0027] 或者，R^2可以是  其中w、x、y和z均独立地为1至20的整数。优选地，w、x、y和z的和等于20。

[0028] 因此，在一个实施方式中，非离子表面活性剂可包含  和/或聚山梨醇酯。非离子表面活性剂可包括triton X-100和/或聚山梨醇酯80，并且优选地包括triton X-100。

[0029] 聚合物与表面活性剂的体积比可以为100:0.0001至100:2，更优选地100:0.001至100:1或100:0.01至100:0.75，最优选地100:0.4至100:0.6。

[0030] 聚合物与非离子表面活性剂的体积比可以为100:0.0001至100:2，更优选地100:0.001至100:1或100:0.01至100:0.75，最优选地100:0.4至100:0.6。

[0031] 聚合物的干玻璃化转变温度(T_g)优选地为0℃与100℃，更优选地5℃至75℃或10℃与50℃，最优选地15℃至47.5℃、20℃至45℃、22.5℃至42.5℃或25℃至35℃。可以理解的是，可以如示例中所述确定T_g。

[0032] 可以理解的是，由于表面活性剂的掺入，蛋白石可以具有与聚合物不同的干玻璃化转变温度(T_g)。优选地，蛋白石的T_g为-20℃至120℃，更优选地-15℃至95℃或-10℃至70℃，最优选地-5℃至67.5℃、0℃至65℃、2.5℃至62.5℃或5℃至55℃。

[0033] 聚合物优选地包含多个粒子。

[0034] 优选地，所述多个聚合物粒子的平均粒径为50nm至1,000nm或100nm至500nm，更优选地150nm至450nm或200nm至400nm，最优选地210nm至380nm、220nm至360nm、230nm至340nm、240nm至320nm或250nm至300nm。可以使用动态光散射技术和/或通过原子力显微镜来确定粒径。

[0035] 优选地，多个聚合物粒子基本上是单分散的。

[0036] 如果多个聚合物粒子的来自动态光散射(dynamic light scattering,DLS)的多分散指数(Polydispersity Index,PDI)小于0.4，更优选地小于0.3或小于0.2，最优选地小于0.1或小于0.05，则它们可以被视为基本上单分散的。ISO标准文件ISO 22412:2017中提供了来自DLS的PDI的计算。

[0037] 另外或替代地，如果多个聚合物粒子的多分散性百分比小于30％，更优选地小于25％，最优选地小于20％，则它们可以被视为基本上单分散的。多分散性百分比来源于PDI。

[0038] 优选地，多个聚合物粒子在聚合蛋白石内限定了紧密堆积的结构，更优选地六边形紧密堆积的结构。

[0039] 多个聚合物粒子可以通过另外的表面活性剂来稳定化。用于稳定化聚合物粒子的合适表面活性剂是本领域中众所周知的。另外的表面活性剂可以是非离子或阴离子表面活

性剂。例如，用于乳液聚合的表面活性剂的示例包括烷基二苯醚二磺酸盐、烷基酚乙氧基化物、十二烷基硫酸钠和十二烷基醚硫酸钠。

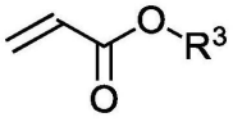
[0040] 优选地，聚合物包含羧酸基团。

[0041] 聚合物可以是由多种单体制成的共聚物。优选地，聚合物是由多种单体制成的无规共聚物。

[0042] 所述多种单体可包括含有羧酸基团的第一单体。第一单体优选地是不饱和羧酸。第一单体可以是甲基丙烯酸(MAA)或丙烯酸(AA)。

[0043] 多种单体中的第一单体的摩尔百分比可以为0.5％至20％，更优选地1％至10％或1.5％至7.5％，最优选地2％至5％或2.5％至4％。

[0044] 优选地，所述多种单体包括含有酯基的第二单体。第二单体优选地是不饱和酯。因此，第二单体可包含式(II)的化合物：

[0045] 

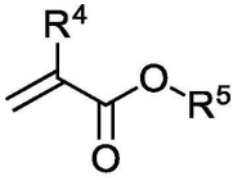
(II)

[0046] ，其中R^3是C_1-C_{20}直链或支链烷基。

[0047] 优选地，R^3是C_1-C_{15}直链或支链烷基，更优选地C_1-C_{10}直链或支链烷基，最优选地C_1-C_5直链或支链烷基。因此，R^3可以是甲基、乙基、丙基、丁基或丙基。在一个优选的实施方式中，R^3是丁基。因此，第二单体可以是丙烯酸丁酯(BA)。

[0048] 多种单体中的第二单体的摩尔百分比可以为1％至95％，更优选地5％至80％或10％至70％，最优选地25％至60％、35％至50％或40％至45％。

[0049] 作为第二单体的补充或替代，所述多种单体可包括含有酯基和/或C_5-C_{10}芳基的第三单体。所述第三单体优选地是不饱和酯。因此，第三单体可包括式(III)的化合物：

[0050] 

(III)

[0051] ，其中R^4和R^5各自独立地是C_1-C_{20}直链或支链烷基。

[0052] 优选地，R^4和R^5各自独立地是C_1-C_{15}直链或支链烷基，更优选地C_1-C_{10}直链或支链烷基，最优选地C_1-C_5直链或支链烷基。因此，R^4和R^5可以各自独立地是甲基、乙基、丙基、丁基或丙基。在一个优选的实施方式中，R^4和R^5各自是甲基。因此，第三单体可以是甲基丙烯酸甲酯(MMA)。或者，第三单体可以是甲基丙烯酸2-(乙酰乙酰氧基)乙酯(AAEM)或苯乙烯。

[0053] 多种单体中的第三单体的摩尔百分比可以为1％至95％，更优选地5％至90％或10％至80％，最优选地20％至70％、40％至65％或50％至60％。

[0054] 因此，在一些实施方式中，第一单体是MAA，第二单体是BA，并且第三单体是MMA。在该实施方式中，聚合物还可由第四单体制成，所述第四单体可以是AAEM。

[0055] 在一个替代实施方式中，第一单体是AA，第二单体是BA，并且第三单体是苯乙烯。

[0056] 优选地，聚合蛋白石包含隙间液体。优选地，隙间液体不会引起聚合蛋白石的膨胀。隙间液体可包括水、醇或胺。醇可包括二醇。胺可包括二胺，优选地包括1,6-己二胺。有利地，蛋白石的颜色取决于所使用的隙间液体而变化。

[0057] 隙间液体可构成聚合蛋白石的至少0.5重量％，更优选地聚合蛋白石的至少2重量％、至少4重量％或至少6重量％，最优选地聚合蛋白石的至少7重量％、至少8重量％或至少8.5重量％。隙间液体可构成聚合蛋白石的小于30重量％，更优选地聚合蛋白石的小于20重量％、小于17.5重量％或小于15重量％，最优选地聚合蛋白石的小于12.5重量％、小于10重量％或小于9.5重量％。隙间液体可构成聚合蛋白石的0.5重量％至30重量％，更优选地聚合蛋白石的2重量％至20重量％、聚合蛋白石的4重量％至17.5重量％或6重量％至15重量％，最优选地聚合蛋白石的7重量％至12.5重量％、8重量％至10重量％或8.5重量％至9.5重量％。

[0058] 聚合蛋白石可包括聚合物涂层。聚合物涂层可被配置为改变隙间液体的蒸发速率。有利地，这使得聚合蛋白石失去颜色所耗费的时间得以改变，从而使聚合物涂层能够用作时间温度指示器(time temperature indicator,TTI)。或者，聚合物涂层可被配置为防止隙间液体蒸发。有利地，这确保了聚合蛋白石的颜色得以保持，从而允许聚合蛋白石用于装饰，例如在珠宝中。聚合物涂层可包括聚合树脂。

[0059] 优选地，聚合蛋白石表现出阻带。优选地，聚合蛋白石在200nm至1000nm或300nm至800nm，更优选地390nm至700nm的波长处表现出阻带。在一些实施方式中，聚合蛋白石可在400nm至650nm、450nm至600nm、500nm至550nm或510nm至530nm的波长处表现出阻带。

[0060] 本发明人还相信他们的生产聚合蛋白石的方法是新颖的和创造性的。

[0061] 因此，根据第二方面，提供了一种生产聚合蛋白石的方法，所述方法包括：

[0062] -提供包含在溶剂中的聚合物和添加剂的分散体，其中所述添加剂包含二维(2D)材料和/或碳纳米管，并且所述聚合物与所述添加剂的体积比为100:0.0001至100:0.1；

[0063] -以某一速率蒸发所述溶剂，由此所述溶剂的蒸发相对于所述聚合物和所述添加剂的扩散和沉降占优势，从而形成聚合蛋白石。

[0064] 有利地，第二方面的方法生产第一方面的聚合蛋白石。

[0065] 聚合物和添加剂可以如关于第一方面所定义的那样。

[0066] 可以理解的是，导致溶剂以某一速率蒸发，由此所述溶剂的蒸发相对于所述聚合物和所述添加剂的扩散和沉降占优势的条件将取决于聚合物、添加剂和溶剂的特性而变化。然而，条件可以由技术人员来计算。

[0067] 优选地，“以某一速率蒸发所述溶剂，由此所述溶剂的蒸发相对于所述聚合物和所述添加剂的扩散和沉降占优势”包括控制分散体暴露的条件，使得佩克莱数(Peclet number,Pe)为至少0.25，更优选地至少0.5或至少0.75，更优选地至少1、至少2.5、至少5或至少7.5，最优选地至少10。

[0068] 优选地，“以某一速率蒸发所述溶剂，由此所述溶剂的蒸发相对于所述聚合物和所述添加剂的扩散和沉降占优势”包括控制所述分散体暴露的条件，使得沉降值(N_s)小于10，更优选地小于7.5，小于5或小于2.5，最优选地小于1。

[0069] 在一些实施方式中，当溶剂蒸发时，分散体可以保持在1℃至80℃、5℃至60℃、10℃至40℃、15℃至30℃或17.5℃与25℃的温度。在一些实施方式中，当溶剂蒸发时，溶剂保

持在5％至99％、10％至95％、20％至90％、30％至85％、40％至80％、50％至75％、60％至70％或62.5％至67.5％的湿度。

[0070] 所述分散体可包含表面活性剂。表面活性剂可以如在第一方面中所定义。

[0071] 溶剂可包括水。

[0072] 提供包含在溶剂中的聚合物和添加剂的分散体可包括：

[0073] -提供第一分散体，所述第一分散体包含在第一溶剂中的聚合物；

[0074] -提供第二分散体，所述第二分散体包含在第二溶剂中的添加剂；以及

[0075] -使第一分散体和第二分散体接触以提供包含在溶剂中的聚合物和添加剂的分散体。

[0076] 在使第一分散体和第二分散体接触之后，所述方法可包括对包含在溶剂中的聚合物和添加剂的分散体进行超声处理。可以超声处理包含聚合物和添加剂的分散体至少1分钟，更优选地至少2分钟、至少4分钟或至少6分钟，最优选地至少8分钟或9分钟。

[0077] 第一分散体可包含表面活性剂。另外或替代地，第二分散体可包含表面活性剂。在一个优选的实施方式中，第二分散体包含表面活性剂。

[0078] 优选地，所述聚合物构成第一分散体的10重量％至90重量％，更优选地构成第一分散体的20重量％至80重量％或30重量％至75重量％，最优选地构成第一分散体的40重量％至70重量％、45重量％至65重量％或50重量％至60重量％。

[0079] 优选地，第二分散体包含0.001mgml^{-1}至50mgml^{-1}的添加剂，更优选地，第二分散体包含0.01mgml^{-1}至10mgml^{-1}或0.05mgml^{-1}至5mgml^{-1}的添加剂，最优选地0.01mgml^{-1}至10mgml^{-1}或0.05mgml^{-1}至5mgml^{-1}的表面活性剂，最优选地0.1mgml^{-1}至1mgml^{-1}、0.25mgml^{-1}至0.75mgml^{-1}或0.4mgml^{-1}至0.6mgml^{-1}的添加剂。

[0080] 提供第一分散体可包括：

[0081] -提供包含第一溶剂和多种单体的乳液；以及

[0082] -使所述单体聚合以提供包含在第一溶剂中的聚合物的第一分散体。

[0083] 优选地，所述乳液包含另外的表面活性剂。合适的另外的表面活性剂及其浓度在本领域中是众所周知的。

[0084] 优选地，多种单体如在第一方面中所定义。

[0085] 第一溶剂可包括水。

[0086] 提供第二分散体可包括使添加剂和第二溶剂接触以提供第二分散体。

[0087] 在使添加剂和第二溶剂接触之前，所述方法可包括使第二溶剂和表面活性剂接触。表面活性剂可包括非离子表面活性剂。非离子表面活性剂可以如关于第一方面所定义。因此，使添加剂和第二溶剂接触可包括使添加剂和包含第二溶剂和表面活性剂的溶液接触。优选地，所接触的第二溶剂和表面活性剂的量足以提供包含0.001mg ml^{-1}至100mg ml^{-1}的表面活性剂，更优选地0.01mg ml^{-1}至10mg ml^{-1}或0.05mg ml^{-1}至5mg ml^{-1}的表面活性剂，最优选地0.1mg ml^{-1}至1mgml^{-1}、0.25mg ml^{-1}至0.75mg ml^{-1}或0.4mg ml^{-1}至0.6mg ml^{-1}的表面活性剂的溶液。

[0088] 添加剂和第二溶剂可以以足以提供包含0.1mg ml^{-1}至1000mg ml^{-1}的添加剂，更优选地1mgml^{-1}至500mgml^{-1}、2.5mgml^{-1}至250mgml^{-1}或5mgml^{-1}至100mgml^{-1}的添加剂，最优选地10mgml^{-1}至75mgml^{-1}、15mgml^{-1}至50mgml^{-1}或20mgml^{-1}至30mgml^{-1}的添加剂的溶液的量接触。

[0089] 优选地，在使添加剂和第二溶剂接触之后，所述方法包括对包含添加剂和第二溶剂的溶液进行超声处理。所述方法可包括超声处理所述溶液至少15分钟、至少30分钟、至少45分钟或至少60分钟，更优选地，所述方法包括超声处理所述溶液至少2小时或至少3小时。

[0090] 优选地，在对所述溶液进行超声处理后，所述方法包括将所述溶液静置。优选地，所述方法包括将溶液静置30分钟至200小时、1小时至100小时、2小时至48小时或4小时至36小时，更优选地6小时至24小时、8小时至20小时、10小时至18小时或12小时至16小时。

[0091] 优选地，在将溶液静置之后，所述方法包括获得溶液的顶部级分。溶液的顶部级分可构成所述溶液的1％至99％，更优选地构成所述溶液的10％至90％、20％至80％或30％与70％，最优选地构成所述溶液的40％至60％或45％至65％。

[0092] 优选地，所述方法包括将溶液的顶部级分离心。可以将溶液的顶部级分离心1分钟至100小时，更优选地15分钟与10小时、30分钟至5小时或45分钟至4小时，最优选地60分钟至3小时，70分钟至2小时或80分钟至100分钟。可以将溶液的顶部级分以10rpm至100,000rpm，更优选地100rpm至10,000rpm、250rpm至7,500rpm或500rpm至5,000rpm，最优选地750rpm至4,000rpm、1,000rpm至3,000rpm、1,200rpm至2,000rpm或1,400rpm至1,750rpm的速度离心。

[0093] 优选地，在将溶液的顶部级离心之后，所述方法包括获得其顶部级分。该顶部级分可构成经离心的溶液的1％至99％，更优选地构成所述经离心的溶液的5％至90％、10％至70％或15％至50％，最优选地构成所述经离心的溶液的20％至40％或25％至45％。优选地，经离心的溶液的顶部级分是第二分散体。

[0094] 聚合蛋白石可用于多种应用中。

[0095] 根据第三方面，提供了一种包含第一方面的聚合蛋白石的光子纸。

[0096] 如示例中所解释的，第一方面所述的聚合蛋白石在暴露于不同溶剂时能够改变颜色。因此，光子纸可与溶剂一起用于防伪应用中。例如，含有溶剂(例如1,6-己二胺)的笔可用于在光子纸的表面上书写，从而使所述表面在短时间段内改变颜色。

[0097] 根据第四方面，提供了一种防伪套件，所述防伪套件包括第三方面所述的光子纸和包含溶剂的笔。

[0098] 溶剂可包括折射率高于水的溶剂。例如，溶剂可包括1,6-己二胺

[0099] 因此，根据第五方面，提供了一种包括第一方面所述的聚合蛋白石的珠宝首饰或时间-温度指示器。

[0100] 珠宝首饰可包括聚合物涂层。所述聚合物涂层可被配置为防止隙间液体蒸发。

[0101] 时间-温度指示器可包括聚合物涂层。聚合物涂层可被配置为控制隙间液体的蒸发速率。

[0102] 因此，根据第六方面，提供了一种包括第一方面所述的聚合蛋白石的机械致变色传感器。

[0103] 机械致变色传感器可被视为这样的传感器，所述传感器被配置为响应于机械输入而表现出颜色变化。机械输入可以包括应力或应变。

[0104] 机械致变色传感器可包括指纹扫描仪。指纹扫描仪还可包括光谱仪，所述光谱仪被配置为记录聚合蛋白石的颜色变化。光谱仪可设置在聚合蛋白石的第一侧上，其中所述聚合蛋白石被配置为在其第二侧上接收用户的指纹，并且聚合蛋白石的第一侧与其第二侧

相对。

[0105] 机械致变色传感器可包括应变传感器。

[0106] 机械致变色传感器可包括可拉伸的电子电路。

[0107] 或者，机械致变色传感器可包括衣物、被配置为应用于衣物的贴片或者一件锻炼设备。

[0108] 所述衣物可包括带。所述带可被配置为围绕用户的手臂或腿配合，使得用户的手臂或腿的移动使带被拉伸。有利地，所述带的颜色变化可以使用户能够看到并确定他们正在正确地锻炼。

[0109] 或者，所述衣物可包括内底(insole)。有利地，由用户在内底上行走或跑步引起的所述内底上的颜色变化将允许分析使用者的步态。

[0110] 该件锻炼设备可包括被配置为由用户拉伸的细长构件或带。有利地，细长构件或带的颜色变化将允许用户确定他们已经拉伸细长构件的力度，从而确定他们的锻炼有多有效。

[0111] 根据第七方面，提供了一种包括第一方面所述的聚合蛋白石的波导。

[0112] 波导可以是三维(3D)波导。

[0113] 聚合蛋白石可以在所述聚合蛋白石中限定通道。优选地，聚合蛋白石在给定波长下表现出阻带。优选地，通道被配置为允许具有给定波长的光穿过所述通道。有利地，可能不穿过聚合蛋白石的光可以穿过通道。聚合蛋白石可具有如关于第一方面所定义的阻带。

[0114] 根据第八方面，提供了一种用于组织工程学的支架，所述支架包含第一方面所述的聚合蛋白石。

[0115] 所述支架可用于心脏组织工程学和/或用于软骨组织工程学。所述支架可用于使心肌细胞(cardiomyocyte,CM)或软骨细胞生长。

[0116] 根据第九方面，提供了一种被配置为感测包含第一方面所述的聚合蛋白石的目标分析物的传感器。

[0117] 传感器可以是气体传感器。因此，传感器可被配置为感测气体中的分析物。另外或替代地，传感器可被配置为感测溶液中的分析物。传感器可被配置为感测芥子气、神经性毒剂的分解产物、沙林、丙酮、二氧化氮(NO_2)、氨(NH_3)、硫化氢(H_2S)、四氢呋喃(THF)、硝基甲苯、1,5-二氯戊烷(1,5-dichloropentane,DCP)、1,4-二氯苯(1,4-dichlorobenzene,DCB)、一氧化碳(CO)、氢气(H_2)、乙醇、氯仿、甲苯、乙腈、甲醇、二甲苯、二氧化硫(SO_2)、甲烷或二氧化碳(CO_2)中的一者或多者。

[0118] 根据第十方面，提供了第一方面所述的聚合蛋白石作为光子纸、在珠宝首饰中、作为时间-温度指示器、在机械致变色传感器中、在波导中、作为用于组织工程学的支架或作为被配置为感测目标分析物的传感器的用途。

[0119] 本文描述的所有特征(包括任何所附权利要求、摘要和附图)和/或如此公开的任何方法或过程的所有步骤，可以以任何组合与上述方面中的任一者组合，此类特征和/或步骤中的至少一些互斥的组合除外。

[0120] 为了更好地理解本发明，并示出如何实施本发明的实施方式，现在将以举例的方式参考附图，在附图中：-

[0121] 图1是示出作为已经发生了6个月的标准重力沉降的结果的聚合物胶乳粒子沉降

的照片；

[0122] 图2是示出作为已经发生了6个月的重力沉降的结果的聚合物胶乳粒子和石墨烯的沉降的照片；

[0123] 图3a是示出与直径为255nm的聚合物粒子的斯托克斯沉降速度相比，石墨烯薄片的计算的斯托克斯沉降速度作为其粒径的函数的曲线图；图3b是通过TEM获得的石墨烯薄片的粒径分布的直方图。插图是石墨烯薄片的代表性TEM图像；并且图3c是示出通过AFM获得的石墨烯薄片厚度的直方图。插图是石墨烯薄片的代表性放大图像，并且对应的线扫描是水平地穿过图像进行的，如用白线所标记的。根据该分析，石墨烯薄片的形貌高度经测量为约2.45nm。考虑到单层液体剥离型石墨烯的表观AFM厚度通常为约0.9nm6，AFM直方图表明石墨烯片材仅由几个层组成；

[0124] 图4a是基于无量纲坐标的佩克莱数(Pe)和沉降值(Ns)的干燥状态图；并且图2b和图2c是在蒸发驱动的自分层期间的晶体形成的照片，分别示出了俯视图和侧视图；

[0125] 图5a示出了热重量分析(TGA)数据，显示了石墨烯掺杂的光子晶体(PC-G)内存在的水的量；图5b是照片，示出了在环境条件下干燥72小时后完全失水之后，PC-G(左)和原始光子晶体(photonic crystal,PC)(右)的颜色损失；并且图5c是张照片，示出了当潮湿或干燥时PC-G薄晶体的颜色差异；

[0126] 图6示出了光子晶体的照片和微结构。具体地，图6a是PC(左)和PC-G(右)胶乳分散体的照片；图6b是PC的俯视图的照片；图6c是PC-G的俯视图；图6d是当从不同视角观察时图6c的同一PC-G的照片；图6e和图6f是PC-G横截面的AFM形貌图，示出了分层结构；图6g是PC-G横截面的AFM形貌图，示出了高度；并且图6h是PC-G的上表面的相图，示出了隙间位置中存在的石墨烯薄片(为伪色)；

[0127] 图7a是曲线图，示出了在θ＝0°时获得的作为波长的函数的PC和PC-G的透射率，示出了由于包含石墨烯而导致的阻带的显著红移；图7b是来自PC样本和PC-G样本的模拟透射。样本的厚度是4000nm；图7c示出了PC-G的透射光谱随光入射的角度的变化；图7d示出了根据不同光入射角下的椭偏数据计算的PC-G的折射指数n(λ)。作为比较，虚线示出了如图7f中所示获得的n_{eff}。插图示出了入射角为20°时测量的椭圆参数Ψ(λ)和Δ(λ)；图7e示出了PC和PC-G的cSAXS数据，其中插图示出了衍射环；并且图7f示出了PC(菱形)和PC-G(正方形)的实验(正方形和菱形)和模拟(黑色和蓝色虚线)布拉格波长λ_B。使用对插图中所示的方程的线性最小二乘回归来拟合数据(其中d_{hkl}是平面间间距，n_{eff}是有效折射率，并且θ是入射的角度)；

[0128] 图8a示出了PC的透射光谱随光入射的角度的变化；并且图8b示出了作为入射的角度(相对于样本表面处的法线测量)的函数在Ψ光谱中的峰位置。插图示出了四个不同角度的光谱；

[0129] 图9a示出了可拉伸PC-G在150％伸长之前(绿色)和期间(蓝色)的变形。插图示出了作为应变(δ)的函数的晶体形态变化和阻带位置的相关模拟的变化的示意图；图9b示出了作为所施加的负载的函数的阻带蓝移，其中A对应于施加负载之前的PC-G晶体并且B对应于施加负载之后的PC-G晶体；图9c示出了PC-G的透射光谱，示出了当晶体受到面内压缩时阻带的红移。还提供了宏观压缩之前和期间的PC-G的光学照片以及微观粒子变形的对应AFM形貌图；并且图9d是经受弯曲的PC-G的光学照片；

[0130] 图10a是压印到PC-G中的指纹的照片，可以在停留于手指上的PC-G中看到脊；图10b是嵌入在耳环中的PC-G的照片；

[0131] 图11是曲线图，允许确定PC-G晶体扩散的活化能；

[0132] 图12是时间相对于温度的曲线，示出了界面结构转变发生的组织结构(regimes)，从而导致相关颜色变化。插图图像是PC-G晶体的光学照片和粒子边界的示意图，示出了颜色从绿色至透明的转变；

[0133] 图13a至图13c示出了当从不同视角观察时，由含有0.005体积％的石墨烯的295nm聚合物粒子制成的光子晶体的照片；并且图13d是PC-G的透射光谱，示出了作为聚合物的粒径的函数的阻带位置的变化(如所指示)；

[0134] 图14示出了含有(a、b)氮化硼(BN)和(c)二硫化钼(MoS_2)的所制造的光子晶体的照片；

[0135] 图15示出了一批显微镜图像以显示具有不同重量百分比的石墨烯的薄膜光子晶体的初始细胞毒性测试。图片标有前缀；(A)是原始膜(0重量％的石墨烯)，(B)是0.01重量％的石墨烯，并且(C)是0.05重量％。所有的膜都进行了相同的处理，它们在紫外光下在称为杜氏改良伊格尔培养基(Dulbecco's Modified Eagle Medium,DMEM)的细胞培养基中浸泡约4小时，然后接种约10000个软骨细胞/样本和1ml补充的DMEM，将它们在37℃和5％CO_2的培养箱中保持5天。将细胞用基于乙醇的固定剂固定。标有后缀1的图像示出了用去离子水再水合的PC在反射模式下的光学显微镜图像。标有后缀2的图像示出了脱水膜上固定的细胞的数码照片。标有后缀3或4的图像是膜的SEM图像。D:是膜的紫外-可见光谱图，所述膜上有固定的细胞，并在去离子水中再水合；

[0136] 图16A示出了在光学显微镜的反射模式下生长5天后脱水的0.01重量％石墨烯支架；并且图16B示出了在反射模式下生长5天后的0.05重量％石墨烯支架；

[0137] 图17示出了每种膜条件的50×50μm^2面积的均方根(root mean squared,RMS)粗糙度；

[0138] 图18是含有0重量％石墨烯的薄膜在接种软骨细胞5天，并酶促去除细胞后的一批SEM和AFM图像；

[0139] 图19是含有0.01重量％石墨烯的薄膜在接种软骨细胞5天，并酶促去除细胞后的一批SEM和AFM图像；

[0140] 图20是含有0.05重量％石墨烯的薄膜在接种软骨细胞5天，并酶促去除细胞后的一批SEM和AFM图像；并且

[0141] 图21示出了用MoS_2纳米片材增强的PC的椭偏光谱反射数据，显示了暴露于氨时反射峰强度的变化以及晶体从深绿色到鲜绿色的对应颜色变化。

[0142] 发明人研究了两种类型的沉降方法来制备含有石墨烯的新颖胶体晶体：a)在封闭系统中进行重力沉降，如实施例1中所述，和b)蒸发驱动的自分层，如实施例2中所述。

[0143] 实施例1-在封闭系统中使用在重力下的沉降形成胶体晶体材料和方法

[0144] 胶体分散体

[0145] 所用的胶乳聚合物由荷兰瓦尔韦克的帝斯曼涂料树脂公司(DSM Coating Resins(Waalwijk,The Netherlands))提供，并且基于丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸(MAA)的BA:MMA:MAA摩尔比为41:56:3的无规共聚物。聚合物的粒径是255nm，其

干玻璃化转变温度(T_g)是28℃,初始固体含量是55重量%并且粘度是42mPa.s。通过半间歇乳液聚合制备胶乳分散体。

[0146] 石墨烯分散体

[0147] 将2.5g购自西格玛奥德里奇(Sigma Aldrich)(产品编号332461)的石墨粉加入100ml表面活性剂水溶液(0.5mgml^{-1}的Triton X-100)中,以得到25mgml^{-1}的初始石墨浓度。将该混合物用音速尖端(sonic tip)(Sonics VX-750平头尖端超声处理器)超声处理4小时。将分散体静置过夜。将顶部的50ml悬浮液倾析到两个28.5ml小瓶中,并以1500rpm离心(Hettich Mikro 22R)90分钟。然后将每个经离心的小瓶的顶部14ml倾析到14ml小瓶中。石墨烯在水中的最终浓度是0.57mgml^{-1}。

[0148] 胶体石墨烯分散体

[0149] 将如上所述制备的石墨烯-表面活性剂分散体通过手动搅拌与胶乳共混,然后通过在冰冷的水浴中进行尖端超声处理来均质化10分钟。胶乳与石墨烯表面活性剂分散体的体积比是100:0.012。复合分散体中的石墨烯相对于聚合物的最终体积分数是0.005体积%。

[0150] 结果和讨论

[0151] 将原始胶体分散体放置在密封小瓶中,并在室温下放置在开放的工作台上6个月。作为沉降的结果,形成了四个不同的区域,如图1所示。所述层是(1)澄清液体,(2)恒定区,所述恒定区包含粒子的均匀悬浮液,(3)可变区,所述可变区由粒子体积分数随深度减小的层组成,以及(4)沉淀物。

[0152] 在聚合物粒子沉淀出来后,去除上面的水,然后打开盖子蒸发掉剩余的水以让晶体干燥。胶体晶体的干燥伴随着收缩过程(在干燥时肉眼观察到体积变化),这通常伴随着粒子变形为菱形十二面体结构。

[0153] 对于直径小于500nm的粒子,重力沉降是非常缓慢的过程,因为布朗运动抵消了沉降。沉降速率取决于聚合物与分散介质之间的密度差。聚合物胶乳球在室温下重力沉降下的沉降速度可以用斯托克斯定律计算:

[0154] $$U_0 = \frac{2}{9}\frac{(\rho_p - \rho_L)}{\eta} g r^2 \qquad \text{(方程式 1)}$$

[0155] 其中U_0是沉降速度,ρ_p是粒子密度,ρ_L是液体(水)密度,η是液体(水)的粘度,g是重力加速度,r是粒子半径。

[0156] 其中g是9.8m/s^2,ρ_p是1.1g/cm^3,ρ_L是1g/cm^3,并且η是1.002mPa s,方程式1给出了对于直径为255nm的聚合物胶乳粒子来说的3.54×10^{-9}m/s的沉降速度。

[0157] 将聚合物粒子用带电的表面活性剂分子稳定化,从而显著提高它们的胶体稳定性。因此,在表面活性剂的存在下,聚合物粒子的实际沉降速率将会低得多,其中聚合物粒子在数年的时段内高度稳定。

[0158] 当对胶体石墨烯分散体实施相同的重力沉降方法时,石墨烯比聚合物粒子显著更快地沉降出,参见图2,由于它们的较大有效粒径,导致了相分离并在小瓶底部处形成黑色沉淀物。

[0159] 为了解释这一点,本发明人使用上述方程式来计算石墨烯从水性悬浮液中沉积的速率。如图3所示,在所用的石墨烯悬浮液中,发现大多数薄片的厚度为1层至5层,其中横向

尺寸的范围是约100nm至约3.5μm。如在图3a中可以看出，石墨烯的沉降速度显著高于胶乳粒子的沉降速度，从而使得对于制备石墨烯掺杂的光子晶体(PC-G)来说重力沉降是不可行的过程。

[0160] 实施例2-使用蒸发驱动的自分层形成胶体晶体

[0161] 材料和方法

[0162] 石墨烯掺杂的光子晶体(PC-G)的形成

[0163] 如实施例1所述制备胶体和石墨烯分散体。将2.5mL分散体在室温下放置在敞口玻璃烧杯中4-6天。在约65％的相对湿度下形成晶体。

[0164] 原始光子晶体(PC)的形成

[0165] 也如实施例1所述制备胶体分散体。在制备之后，向胶体分散体中加入与胶体和石墨烯分散体中存在的相同量的表面活性剂。将2.5mL分散体留在敞口玻璃烧杯中，并如上所述蒸发。

[0166] 结果和讨论

[0167] 在蒸发驱动的自分层期间，在水相蒸发、固相沉降与粒子扩散之间存在竞争。描述在初始厚度H_0处发生的蒸发和扩散过程的无量纲的佩克莱数(Pe)可以写成：

[0168] $$Pe = \frac{EH_0}{D_0}$$ （方程式2）

[0169] 其中E是实验获得的水蒸发速率($E=1.1\times10^{-7} m\ s^{-1}$)，$H_0$是干燥晶体的初始厚度，并且$D_0$是斯托克斯-爱因斯坦扩散系数($D_0=kT/6\pi\eta r$，其中k是波耳兹曼常数，并且T是温度)。从该方程式可以看出，对于大的佩克莱数(Pe>>1)来说，蒸发占优势，但是对于Pe<<1来说，扩散占优势。Cardinal等人(Cardinal,C.M.,Jung,Y.D.,Ahn,K.H.&Francis,L.F.Drying regime maps for particulate coatings.AIChE期刊56,2769-2780,doi:10.1002/aic.12190(2010))创建了干燥图，所述干燥图用于预测哪种干燥状态使PC-G的形成占优势，参见图4a。在图4a中，将logPe相对于沉降值N_s绘成曲线，该曲线描述了通过下式给出的沉降比蒸发的强度：

[0170] $$N_S = \frac{U_0}{E} = \frac{Pe_{sed}}{Pe}$$ （方程式3）

[0171] 其中

[0172] $$Pe_{sed}\frac{U_0H_0}{D_0}$$ （方程式4）

[0173] 根据本发明人的计算，这三个过程的速率清楚地表明蒸发比扩散和沉降占优势。因此，当膜顶部处的空气/水界面在蒸发期间向下下降时，它会将聚合物粒子和石墨烯扫起，从而将所述聚合物粒子和石墨烯积聚在顶部处。因此，在这种机制中，胶体晶体在自分层层中从顶部向下生长，参见图4b和图4c。

[0174] 发明人注意到，在共聚物的MAA内带电荷的羧酸基团的存在导致蒸发步骤期间改善的聚合物粒子排序，并且还创建了抑制粒子间链扩散的膜。晶体的增强的稳健性也受到膜的部分破裂和随后的链相互扩散的影响。

[0175] 实施例3-对PC-G的结构和光学特性的分析

[0176] 材料和方法

[0177] 如下所述分析实施例2中生产的PC-G和PC。

[0178] 形貌研究

[0179] 采用使用半接触模式的原子力显微镜(AFM)(NT-MDT,俄罗斯莫斯科)。为了研究横截面,使PC在液氮中破裂。为了获得在变形下晶体的AFM图像,首先将晶体浸入热水(80℃)中3秒钟,变形,然后快速浸入冰冷的水浴中以便"冻结"结构以供进行成像。

[0180] 光透射测量

[0181] 使用计算机控制的双射束紫外-可见光分光光度计(Shimadzu UV2501PC双射束分光光度计)进行光学透射测量。透射测量中的入射角通过借助于自制的样本固持器旋转样本而从0°改变至55°。记录从200nm至900nm的吸收光谱。

[0182] 标准椭偏量的测量

[0183] 使用可变角度光谱椭偏仪(美国J.A.Woollam公司)测量作为在385nm至700nm范围内的波长下20°至55°范围内的入射的角度的函数的标准椭偏Ψ和Δ,所述标准椭偏Ψ和Δ分别描述偏振光的振幅和相对相位的变化。

[0184] 相干小角X光散射数据

[0185] 在瑞士的保罗谢尔研究(Paul Scherrer Institute,Switzerland)执行cSAXS实验。使用7160mm的样本检测器距离(使用7m真空飞行管)和8.9812keV的X射线能量进行测量;光斑尺寸是约0.7×0.7mm。使用PILATUS 2M检测器捕获来自所安装的样本的散射图案;该检测器具有1475×1679像素,即172×172μm(有效面积为253.7×288.8mm)。通过方位角对捕获的散射图案进行积分,以获得径向散射轮廓。

[0186] 结果和讨论

[0187] 与天然蛋白石宝石相似,胶体晶体充满在晶体形成过程期间被截留的隙间水(约9重量%),参见图5a。然而,石墨烯的包含对晶体的颜色有显著的影响。可能由于具有503nm处的部分阻带(图7a)导致的微弱绿色的非期望光散射(图6a),原始光子晶体(PC)看起来是乳白色的。石墨烯片的掺入产生了强烈的绿色,所述强烈的绿色在自然光照条件下随着视角的改变而逐渐变为深蓝色(图6c和图6d)。

[0188] 本发明人使用晶体横截面的原子力显微术(AFM)来理解感知的颜色与底层形态的关系。如在图6e至图6f中可以看出的,在微米尺度上,聚合物粒子在明确限定的平面内组装成六方紧密堆积(HCP)结构,其中石墨烯存在于隙间位置处(图1g至图1h)。通过AFM和透射电子显微镜(TEM)对石墨烯进行的层数和长度分析(图2b和图2c)表明,活性填料主要是几层石墨烯。石墨烯的高长径比和低弯曲模量允许其润湿到聚合物粒子上,并因此在晶体内的隙间位置处组装。因为负载水平极低,所以石墨烯片的存在对聚合物粒子排序以及因此晶体的周期性具有最小影响。

[0189] 含石墨烯的晶体还具有满足布拉格条件所必需的排序,并且创建了位于约两倍粒径(约520nm)处的阻带(图7a),所述阻带相对于原始晶体上移了17nm。布拉格方程式与图7f中的数据的拟合允许计算有效折射率n_{eff}。根据结果分析,PC和PC-G晶体的n_{eff}分别是1.26±0.01和1.34±0.01,与使用其他方法获得的n_{eff}值基本上一致。计算PC和PC-G两者的阻带位置的模拟(图7b)与实验光谱(图7a)良好一致,尽管模拟考虑了4μm厚的样本,而制造的晶体厚达5mm,但仍良好一致。根据相干小角x射线散射(cSAXS)获得的数据(图fe)表明,PC的与粒子间间距相关的晶格常数是239±2nm,并且PC-G的与粒子间间距相关的晶格常数是

240±4nm。由于两种类型的晶体的粒子间距离相似,因此石墨烯的包含可能是折射率对比度增加导致的阻带红移的原因。

[0190] 为了表征光学反射率并确认在存在石墨烯的情况下折射率的改变,在20°至60°范围内的入射的角度θ处执行椭偏测量。由于原始PC具有非常弱的反射率,因此不可能获得光谱。在图7d的插图中呈现了PC-G的代表性椭偏光谱,示出了在θ=20°处的作为波长的函数的Ψ(p-偏振振幅变化与s-偏振振幅变化之比)和Δ(对应的相变差异)。在500nm至530nm范围内的波长中观察到了两个椭偏角中的强峰,这由胶体晶体中聚合物粒子的周期性界面处发生的反射来解释。在光谱范围的剩余部分中,在不满足布拉格条件的情况下,Ψ和Δ保持几乎恒定。如所预期的,当增加入射的角度(相对于样本表面的法线测量的)时,共振峰向更短的波长偏移(图8b)。

[0191] 值得注意的是,石墨烯包含对PC-G的光学特性的影响仅在存在0.005体积%的情况下发生。在如此低的石墨烯体积分数下PC-G的结构色的强增强是由于相对于PC,石墨烯在可见光范围内的宽光谱吸收率及其高折射率的独特组合产生的。在天然蛋白石中,各种内部缺陷导致了非相干散射事件,并且透射光谱的一部分被漫反射。这继而增加了可见光谱上的背景反射率并且给予了样本乳白色的外观。在存在石墨烯的情况下,随着非相干散射增加透射光在蛋白石内的有效光路,透射光吸收的可能性强烈增加。因此,寄生反射(parasitic reflection)减小,并且由阻带布拉格散射的光支配反射光谱。有利地,如此低体积含量的石墨烯不会破坏聚合物粒子到有序的HCP结构中的填充,从而允许光学特性的特定可调谐性。

[0192] 实施例4-应力和应变如何影响PC-G的光学特性的分析

[0193] 材料和方法

[0194] 如下所述,对实施例2中生产的PC-G和PC施加力。

[0195] 结果和讨论

[0196] 由于晶体的聚合性质,阻带位置的显著变化可以通过使用横向压缩、拉伸、面内压力或弯曲进行机械调制来实现,参见图9。这些晶体是机械稳健的,具有弹性,并且可以循环地变形而性能没有滞后。

[0197] 可以机械地控制经变形的PC-G的阻带,并且取决于所施加的应力的方向,观察到了明显的蓝移或红移。例如,随着伸张比的增加,作为平行于晶体表面的间距减小的结果,拉伸样本的阻带向更短的波长偏移。因此,样本颜色有从绿色到蓝色的明显变化。当应力释放时,样本恢复到其原始形状。图9a中的插图中示出了晶格变形的示意图,以及作为应变(δ)的函数在阻带中的相关模拟变化。

[0198] 通过施加面内单轴压缩,在透射光谱中观察到了约62nm的阻带的显著红移(图9c)。同样,当应力释放时,样本恢复到其原始形状。如在图9c中的AFM图像上可以看到的,压缩导致平行于晶体表面的间距减小。尽管在图像中不可见,但是由于单个胶体粒子的体积守恒,横截平面中的粒子间距离总是增加。

[0199] 此外,在施加接触压力下,PC-G的阻带逐渐蓝移(图9b)。当施加21N的力时,阻带调制(约45nm)导致了视觉颜色从绿色到蓝色的变化。PC-G的这种机械致变色响应是由粒子在应力下的仿射变形(affine deformation)确定的,其中阻带波长的变化百分比等于应变百分比。这对应于与初始阻带波长相关的灵敏度$\Delta\lambda/\varepsilon(\%)=\lambda_0/100=5.2\text{nm}/\%$,这针对上面

施加的应变和波长偏移进行了实验验证。这种灵敏度可与文献中报道的机械致变色传感器相当，并且可以通过改变胶乳粒子的大小以及由此改变初始阻带位置来进一步提高。PC的这种可逆阻带调谐可用于广泛范围的传感应用中，其中需要对所施加负载的视觉指示。

[0200] PC-G晶体的弯曲导致了沿着横截面的彩虹样颜色变化，从而有效地产生了与从上到下的不同程度的粒子变形有关的微观2D应变场(图9d)。如图10a中所证明的，PC-G还可用于指纹检测，从而提供多通道响应(具有压力和时间)。所得颜色变化显露出高精度的指纹。具体地，皮肤中的脊是明确限定的，脊的深度也清晰可区分。PC-G的颜色变化可以通过光谱方式检测，例如设置在PC-G下面的扫描仪可以记录指纹。此外，由于PC-G需要几秒钟才能恢复其原始形状，因此可以进行指纹已经正确施加至PC-G的检查。

[0201] 调谐或调制光学特性的能力使PC-G成为各种传感应用的有吸引力候选，其输出可通过肉眼直接观察。

[0202] 例如，PC-G可用于形成智能衣物。在智能衣物的一个示例中，包含PC-G的带可被定大小(sized)以围绕用户的手臂放置。当用户弯曲其手臂时，这将拉伸带，从而向用户提供反馈。具体地，这可能在物理疗法中有应用，其中带的颜色变化可以确认用户正在正确地完成他们的锻炼。

[0203] 或者，PC-G可以用在内底中，所述内底可以提供关于人如何走路或跑步的反馈。

[0204] 实施例5-PC-G作为形状记忆聚合物的用途

[0205] 材料和方法

[0206] 如下所述将实施例2中生产的PC-G和PC暴露于不同温度。

[0207] 玻璃化转变温度T_g的测定

[0208] 使用差示扫描量热计(differential scanning calorimeter,DSC)(美国纽卡斯尔的TA Instruments Q1000)测定晶体的T_g。将样本通过落模铸造沉积到聚(四氟乙烯)(PTFE)模具上，随后在室温下干燥48小时，然后装入DSC中。将10℃/分钟的标准加热速率和10℃/分钟的冷却速率用于所有样本。在第一次加热扫描中，在与玻璃化转变相关联的比热逐步增加的中点处取得T_g值。

[0209] 讨论和结果

[0210] 发明人发现，晶体还可充当智能形状记忆聚合物，所述智能形状记忆聚合物在经历外部刺激(例如，热量)后可以记忆和恢复它们的形状和颜色。PC-G晶体的温度重复地偏移高于和低于它们的T_g。每当晶体变形高于其T_g时，所述晶体就会在室温下松弛回到初始形状配置。与此同时，阻带恢复到变形前的原始值。这表明石墨烯片被锁定在晶格中，在晶格中所述石墨烯薄片可能抑制粒子聚结。

[0211] 对于类似条件，原始晶体经历不可逆的粒子膨胀和部分聚结，从而导致了阻带的不可逆偏移，或者在更高温度的情况下阻带完全损失。

[0212] 实施例6-PC-G作为时间-温度指示器(TTI)或在珠宝中的用途

[0213] 发明人已发现PC-G可用作智能包装的时间-温度指示器(TTI)。TTI提供了易腐物(例如食物、药品、化学品、油墨、油漆和涂料)是否已经历非期望的时间-温度历史的视觉指示。如果PC-G没有被层叠或被保护，它们将最终干透并且阻带将消失。干燥速率取决于选定的干燥温度，并且由明显的颜色变化证明。当在室温下干燥时，根据晶体厚度，晶体从绿色变为透明或黑色，参见图5b和图5c。

[0214] 如果晶体再次浸入水中，则它们会再水合并且颜色会恢复到最初的绿色。发明人已发现，对于厚晶体，这耗费了12小时。当PC在接近其最低成膜温度(MFFT)时形成时，粒子变形不完全并且粒子-粒子界面仍然存在。由于粒子表面处存在孔隙网络以及亲水官能团，所以水扩散将沿着隙间位置行进，从而获得良好的渗透性。如果晶体经受高于其T_g值的温度，则所述晶体充当在宽温度范围(从室温至100℃)内起作用的可视TTI。所得隙间水蒸发(降低折射率)与聚合物粒子热膨胀(增加晶格常数)相结合产生了阻带红移，所述阻带红移对甚至非常小的温度上升极其灵敏。

[0215] 在较高的温度下，有特定的截止点，在所述截止点处晶体不可逆地失去其颜色，阻带消失。对于高于聚合物T_g的长时间暴露来说，各聚合物链跨粒子-粒子边界的扩散导致了粒子的不可逆的完全聚结，这是聚合物胶乳膜中众所周知的事件。周期性消失，因此布拉格衍射不再适用。阻带损失可被视为扩散驱动的过程，其中渡越时间由聚合物链跨粒子之间的界面扩散所需的时间来定义。使用阿伦尼乌斯方程式5描述它们的响应：

[0216] $$k = Zexp^{\frac{E_a}{RT}}$$ （方程式5）

[0217] 其中k是反应速率常数，Z是非温度依赖性指前因子，E_a是描述质量损失反应的温度敏感性的活化能，R是通用气体常数，并且T是单位为开尔文(K)的绝对温度。

[0218] 粒子的聚结需要聚合物链扩散大约为回转半径R_g的距离。扩散系数D与扩散距离x和时间t有关，如下：

[0219] $$D \sim \frac{(x^2)}{t} \sim \frac{R_g^2}{t}$$ （方程式6）

[0220] 发明人注意到，链扩散其回转半径的时间给定如下：

[0221] $$t \sim \frac{R_g^2}{D}$$ （方程式7）

[0222] 对于该模型来说重要的是扩散是热活化的概念。扩散系数由以下形式的阿伦尼乌斯关系描述：

[0223] $$D = D_o exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$ （方程式8）

[0224] 其中E_a是摩尔活化能，并且R是理想气体常数。该方程式告诉我们，温度越高，则扩散越快。代入D，我们看到：

[0225] $$t \sim \frac{R_g^2}{D_o exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} = \frac{R_g^2}{D_o} exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$ （方程式9）

[0226] 因此，如果实现光学透明度和不可逆聚结的时间的自然对数是相对于实验的倒数温度绘制成曲线的，则存在线性关系：

[0227] $$\ln t \sim ln \frac{R_g^2}{D_o} + \left(\frac{E}{RT}\right)$$ （方程式10）

[0228] 扩散的活化能是根据梯度获得的，如图11所示。

[0229] 时间-温度相图(图12)示出了界面结构转变发生，从而导致相关颜色变化的时间和温度的组合。从图11中的数据获得的PC-G的活化能是65kJ/mol，这类似于商购可得的的

显示出广泛适用性的TTI。

[0230] 重要的是,晶体也可以封装在柔性或刚性聚合物涂层中,以改变隙间水的蒸发。因此,给定温度下的颜色变化速率可以取决于所需的应用而变化。

[0231] 或者,可以使用聚合物涂层来完全防止隙间水的蒸发。因此,晶体的颜色可以永久保持。图10b中示出了用于装饰目的的封装PC-G的示例。

[0232] 实施例8-PC-G作为光子带隙波导的用途

[0233] 通过基于3D聚合物的PC的受控光传播最近已经获得了相当大的关注,从而导致了波导结构和胶体晶体激光器的显著进步。然而,由于架构的复杂性、与高介电材料处理有关的约束以及实现3D高分辨率微制造技术的困难,在3D PC中制造波导是挑战性的。

[0234] 材料和方法

[0235] 波导样本是通过以下来制成的:将PC-G样本切成两半,并在样本的平坦底面之间夹入胶乳层,使两个切割边缘对齐以产生平坦的面。如实施例2所述生产PC-G样本,并且夹层中使用的胶乳由与PC-G中使用的相同聚合物组成,但是粒径是50nm。使用光纤耦合器将来自522nm二极管激光器(LCS-T-11,俄罗斯激光压缩有限公司(Laser-compact Ltd., Russia))的光聚焦到波导结构的平坦的面上。微米级的使用允许将激光选择性地聚焦到PC层中或透明波导层中。使用Olympus e620数码SLR相机捕获图像。

[0236] 结果

[0237] 发明人注意到,来自522nm激光器的穿过两个PC-G层的光传播被阻带的存在所阻止。然而,光很容易地穿过夹层。

[0238] 实施例9-PC-G作为光子纸的用途

[0239] 将实施例2中生产的PC-G浸入1,6-己二胺中达10秒至60秒范围内的时间段。在浸渍之前和之后执行紫外-可见光光谱分析。发明人注意到,在1,6-己二胺中浸渍之后的阻带立即红移高达60nm,这取决于浸泡时间和晶体类型。

[0240] 发明人随后获得了作为时间的函数的吸收光谱,并且观察到随着隙间位置中存在的1,6-己二胺随时间推移蒸发,阻带随时间推移发生蓝移。在薄光子晶体纸上进行椭偏光谱测量,以确认纸在暴露于1,6-己二胺时不会膨胀。为了获得厚度值,使用VASE椭偏测量软件,并且将实验数据与柯西(cauchy)模型拟合。

[0241] 因此,这表明掺杂本发明的光子晶体可以用作光子纸。

[0242] 实施例10-改变光子晶体的特性

[0243] 材料和方法

[0244] 本实施例中描述的光子晶体是根据实施例2中描述的方法在细节上作必要修改后制备的。

[0245] 结果和讨论

[0246] 发明人已发现,通过使用不同粒径的聚合物(图13)和不同的玻璃化转变温度,可以容易地调谐PC-G的阻带和膜的机械特性。

[0247] 此外,代替石墨烯,可以使用广泛范围的2D纳米材料。例如,图14示出了包含二硫化钼(MoS_2)和氮化硼(BN)的光子晶体。

[0248] 实施例11-用于心脏组织工程学的光子晶体支架

[0249] 再生医学显示出了治疗广泛范围的疾病和损伤的前景,但特别是在那些因不良创

伤愈合而臭名昭著的领域中，例如身体的神经、心血管和整形外科部分。例如，由于关节软骨是无血管的，用目前的疗法修复关节损伤特别困难。然而，潜在的解决方案是人工移植生长在身体外的健康和功能性的细胞。

[0250] 与此同时，处置心血管疾病需要对心脏的工作机制的更好理解和高效且有效的药剂两者。为了获得这一点，我们需要能够详细研究细胞功能，这需要稳健且可靠的组织模型来维持细胞活力和表型。

[0251] 已经确定的是，用于组织工程学的有效支架必须模仿细胞的自然环境或细胞外基质(extra-cellular matrix,ECM)。这使细胞粘附最大化，并且更重要地，确保人工产生的组织具有与在体内相同的特性。

[0252] 然而，形成功能性的、高度优化的组织构建体需要对与支架的物理特性和架构有关的细胞局部环境进行大量的细节控制。这不仅包括合适的支架孔隙率，而且还包括宏观、微观和纳米尺度的形貌特征。然而，很少在纳米尺度上考虑模拟ECM，这是非常重要的，因为在该水平上细胞与底物相互作用。

[0253] 通常用于组装用于心脏和软骨组织的基于支架的构建体的材料可以是免疫原性的(引起免疫应答)，所述材料由天然聚合物(例如胶原)或合成聚合物(例如聚乳酸-羟基乙酸(PLGA)、聚氨酯(PU))构成。

[0254] 发明人决定研究他们的PC-G是否可以用作用于心脏组织工程学的支架。

[0255] 方法

[0256] 支架制造

[0257] 用于组织工程学的支架的制备与实施例1和实施例2中描述的相同。

[0258] 在组织培养实验中，PC必须被打孔成小圆，以使它们能够配合到直径为10mm的孔板中。为了使PC更具延展性，将所述PC浸入沸水中并且迅速取出，然后打孔。然后将新切出的形状浸回到沸水或热水中，然后放入冷水中以让晶体恢复到其原始形状。

[0259] 组织培养工序

[0260] 首先使用关节软骨细胞(软骨生成细胞)优化光子晶体支架的架构。它们来源于牛脚踝的外植体解剖。

[0261] 细胞毒性测试

[0262] 将薄膜切割成合适的形状，直径为10mm的圆，然后用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane,PDMS)粘合到载玻片上。将软骨细胞接种为10000个细胞/底物，并在1mL补充的经过滤DMEM/底物中于37℃5％CO_2下培养。在5天后，用乙醇/甲醛溶液固定培养物，并且通过胰蛋白酶去除这一半接种的支架的细胞。对所有底物执行AFM、SEM、光学和DAPI显微术。塑料载玻片也进行同样的处理以用作对照，与此同时一式两份地重复未接种的PC以进行比较。

[0263] 对于CM，使用含有0.05重量％的石墨烯的PC的膜，接种模拟了针对软骨细胞的工序。

[0264] 结果

[0265] 细胞毒性测试

[0266] 在五天后，所有膜中都有显著的生长，其中最显著的是含有0.05重量％石墨烯的PC，如在图15中看到的。因此，首次证明了基于胶乳的聚合物能够成为用于软骨细胞增殖和

生长的可行平台。

[0267] 图4.6(A.1)是含有0重量％石墨烯的干PC的图像，各斑点是软骨细胞。(A.3)示出了细胞如何扩散并与其树突附着，并且孔径和粗糙度适应整合素以锚定至支架并以二维的方式铺开。在0重量％石墨烯至0.01重量％石墨烯，存在相似的细胞覆盖率。然而，0.01重量％显示出了更大的彩虹色(B.1)，这对于光谱实验是有用的。

[0268] 含有0.05重量％石墨烯的膜具有更明显的细胞覆盖和最深的颜色对比度，图15(C.1)。因为有更大的用于附着的表面积，这意味着细胞将比其他PC支架更快地粘附，并且更快地增殖，以形成汇合片材。更大的石墨烯含量使它更色彩丰富以及更分散。

[0269] 将塑料对照载玻片保持在相同的条件下以确保可靠的结果，如以下所指示：所使用的细胞是正常的细胞，因为它们覆盖了塑料载玻片。将一式两份的支架也保持在相同的条件下但没有接种细胞以用于成像测定期间的比较，以确保被成像的细胞不是由于经受培养基和孵育的PC引起的。

[0270] 在图17中，条形图描绘了在生长和固定5天后，0.01重量％和0.05重量％具有最粗糙的表面。这遵循以下事实：它们具有最高的细胞密度，这意味着细胞更偏好石墨烯。有趣的是应注意，在细胞接种后，当细胞被去除时，粗糙度大于裸膜，这表明细胞一直在足够柔韧的表面处拉动。这与图18至图20中所看到的一致，因为AFM显微照片中的高度轮廓显示了当整合素已经附到拉动表面并使表面变形的聚合物上时存在高点的局部点。应注意的是，裸0.01重量％和0.05重量％比原始支架略微粗糙。

[0271] 实施例12-光子晶体作为化学传感器

[0272] 发明人还研究了他们的PC作为化学传感器的能力。

[0273] 使用上述方法制备包含二硫化钼(MoS_2)的PC。

[0274] 将复合晶体暴露于NH_3水溶液达不同时间。结果在图21中示出。在暴露后，存在从深绿色到明亮的虹彩绿色的快速颜色变化，这由通过椭偏光谱测量术确定的晶体的阻带的显著红移来解释。此外，氨的吸附增加了反射的强度。据推测，光学特性的变化是由于氨在MoS_2片材的表面上的毛细凝聚改变了晶体中的局部折射率。随着氨的蒸发，阻带偏移回暴露前测量的初始波长和强度。反应非常快(<1分钟)，并且是完全可逆的。重要的是，对水本身或不含MoS_2的晶体没有反应。

[0275] 传感材料是气体检测的基础。改进的2D纳米材料制备技术(例如表面功能化、3D结构剪裁、混合结构形成)使得能够实现气体传感设备的最高灵敏度和选择性，这在以前使用市场上的现有设备是不可能的。表1提供了2D纳米材料的示例，所述2D纳米材料已经实验性地显示(在文献中)对特定的化学物具有选择性并且可以掺入到本文所述的光子晶体中以实现所得PC气体传感器的增强的选择性和灵敏度。将需要注意的是，由于它们的性质(例如作为化学战剂(warfare agent))，测试所有列出的分析物并不容易。因此，在适当的情况下，还列出了合适的模拟物，所述模拟物将允许进行测试。

[0276] 表1：可以掺入聚合晶体中以使所得材料能够感测目标分析物的2D纳米材料

[0277]

分析物	模拟物	用于传感的添加剂的类型
芥子气	2-氯乙基乙基硫醚（CEES/HM）， 2-氯乙基甲基硫化物（CEMS） 1,2-二氯乙烷（DCE） 二甲基乙酰胺（DMA） 硫二甘醇（TDG）	官能化的 MoS_2，经边缘剪裁的 GO，
神经性毒剂的分解产物	三乙胺（TEA）	MoS_2
沙林	甲基膦酸二甲酯（DMMP），氯磷酸二苯酯（DPCP）	GO，经边缘修饰的 G
丙酮	n/a	官能化的 WS_2
NO_2	n/a	官能化的 WS_2、GO、紫外线活化的 MoS_2、BP、G/MoS_2 杂化物
NH_3	n/a	MoS_2、氟化 GO、官能化的 WS_2、大小选定的 WS_2
H_2S	n/a	MoS_2，WS_2、GO
四氢呋喃（THF）	n/a	MoS_2
硝基甲苯	n/a	MoS_2/CNT 杂化物
1,5-二氯戊烷（DCP）	n/a	MoS_2/CNT 杂化物
1,4-二氯代苯（DCB）.	n/a	MoS_2/CNT 杂化物
CO	n/a	GO、WS_2
H_2	n/a	WS_2、Pt 装饰的 rGO、钯装饰的 MoS_2、BP、Pt 装饰的 G

[0278]

乙醇	n/a	MoS_2/hBN 杂化物
氯仿	n/a	MoS_2/hBN 杂化物
甲苯	n/a	MoS_2/hBN 杂化物
乙腈	n/a	MoS_2/hBN 杂化物
甲醇	n/a	MoS_2/hBN 杂化物
二甲苯	n/a	MoS_2
SO_2	n/a	经边缘剪裁的 GO
甲烷	n/a	BN、原始石墨烯
CO_2	n/a	石墨烯/、几层石墨烯
所列添加剂的缩写的列表：GO-氧化石墨烯，G-石墨烯，MoS_2-二硫化钼，BN-氮化硼，WS_2-二硫化钨，CNT-碳纳米管		

[0279] 结论

[0280] 发明人的工作提供了机械稳健、自立式、柔性和厚的包含锁定在胶体聚合物晶格中的原始石墨烯片的合成蛋白石的第一实验演示。本发明人已经发现，少量添加原始石墨烯或另一种2D材料显著地增加了彩虹色并减少了有害的散射，从而产生了强的角度依赖性结构色和可在可见光谱上可逆偏移的阻带。

[0281] 使用蒸发驱动的自分层制造的PC是廉价的，并且具有作为机械致变色和热致变色传感器的广泛应用。重要的是，与其他基于碳的填料(例如炭黑)相比，这以显著更小的体积分数发生。多功能制造方法可采用不同的粒径和玻璃化转变温度，这允许特性调谐性。颜色响应于压力和应力、温度和时间，并且当粒子在长时间暴露于高温期间聚结时，颜色会完全消失。这些特性在包括作为TTI传感器和安全设备的许多领域中都有应用。此外，PC还可以用作细胞支架或用于传感应用。

[0282] 最终，本发明人开发了一种方法，所述方法允许在光子晶体内组装广泛范围的2D纳米材料，以实现大量潜在的新颖功能性。鉴于这些晶体的多用途性，这种方法代表了用于生产多功能的基于石墨烯的合成蛋白石的简单、廉价和可扩展的方法，并且开创了用于基于新颖的溶液可处理纳米材料的光子学的令人兴奋的应用。

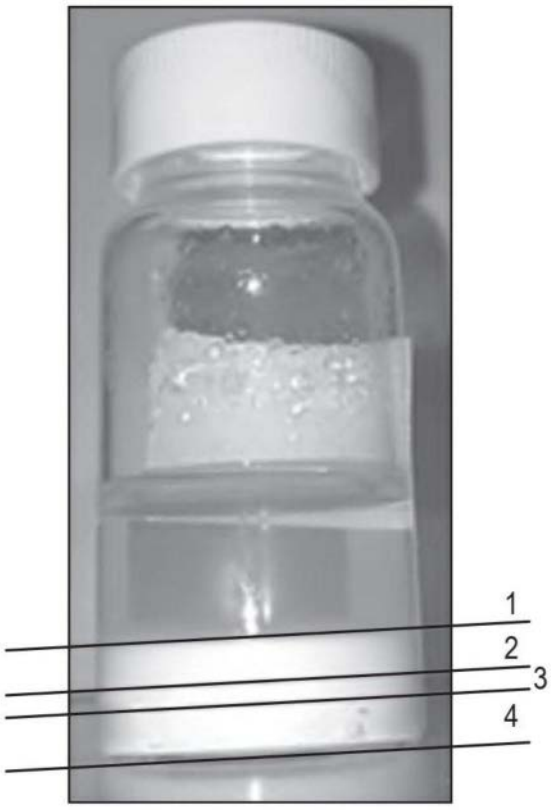


图1



图2

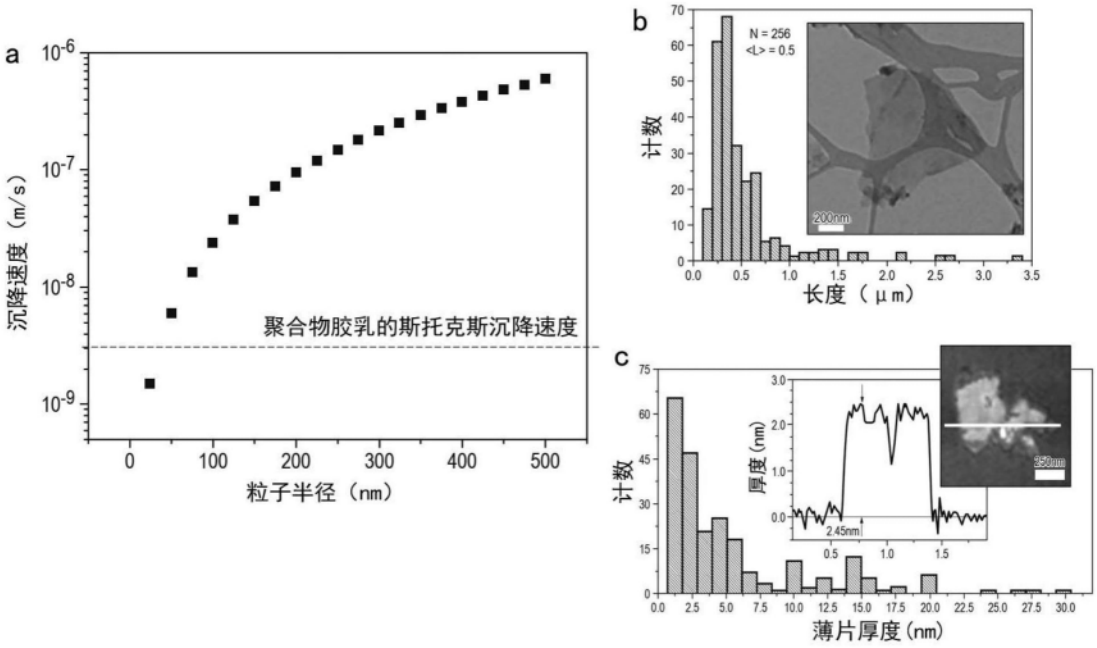

a
沉降速度（m/s）
粒子半径（nm）
聚合物胶乳的斯托克斯沉降速度
b
计数
长度（μm）
N = 256
<L> = 0.5
200nm
c
计数
薄片厚度(nm)
厚度(nm)
2.45nm

图3

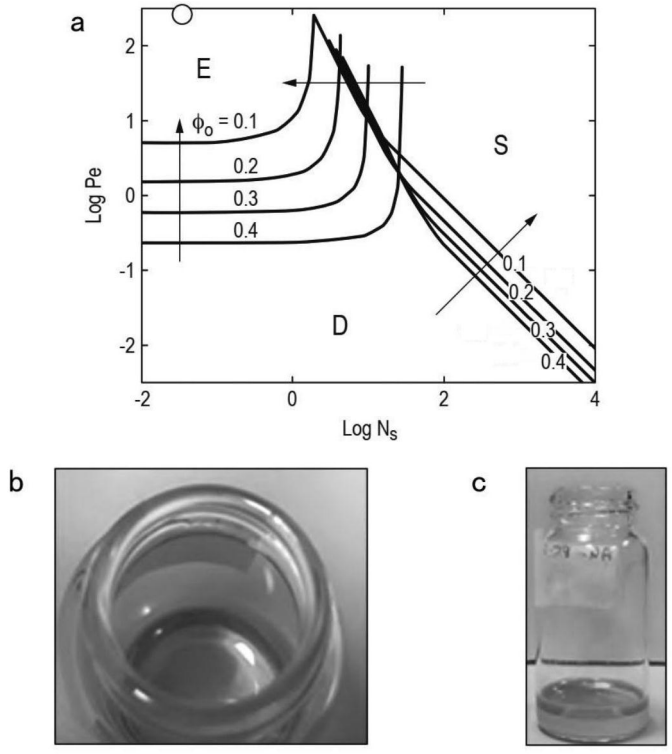

a
E
S
D
ϕ_o = 0.1
0.2
0.3
0.4
Log Pe
Log N_S
b
c

图4

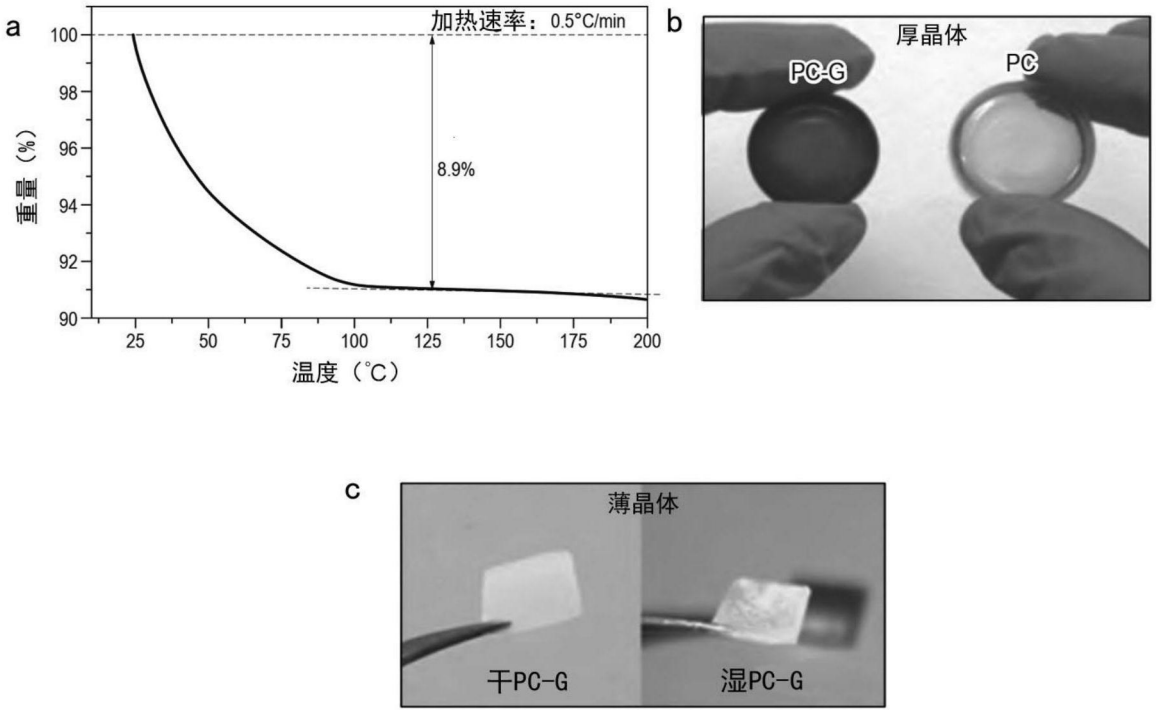

a
加热速率：0.5°C/min
100
98
96
94
92
90
重量（%）
8.9%
25
50
75
100
125
150
175
200
温度（°C）
b
厚晶体
PC-G
PC
c
薄晶体
干PC-G
湿PC-G

图5

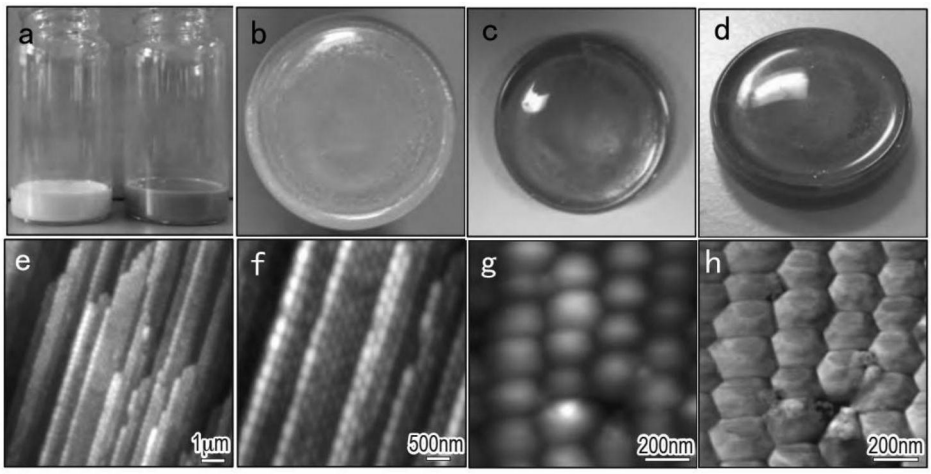

a
b
c
d
e
f
g
h
1μm
500nm
200nm
200nm

图6

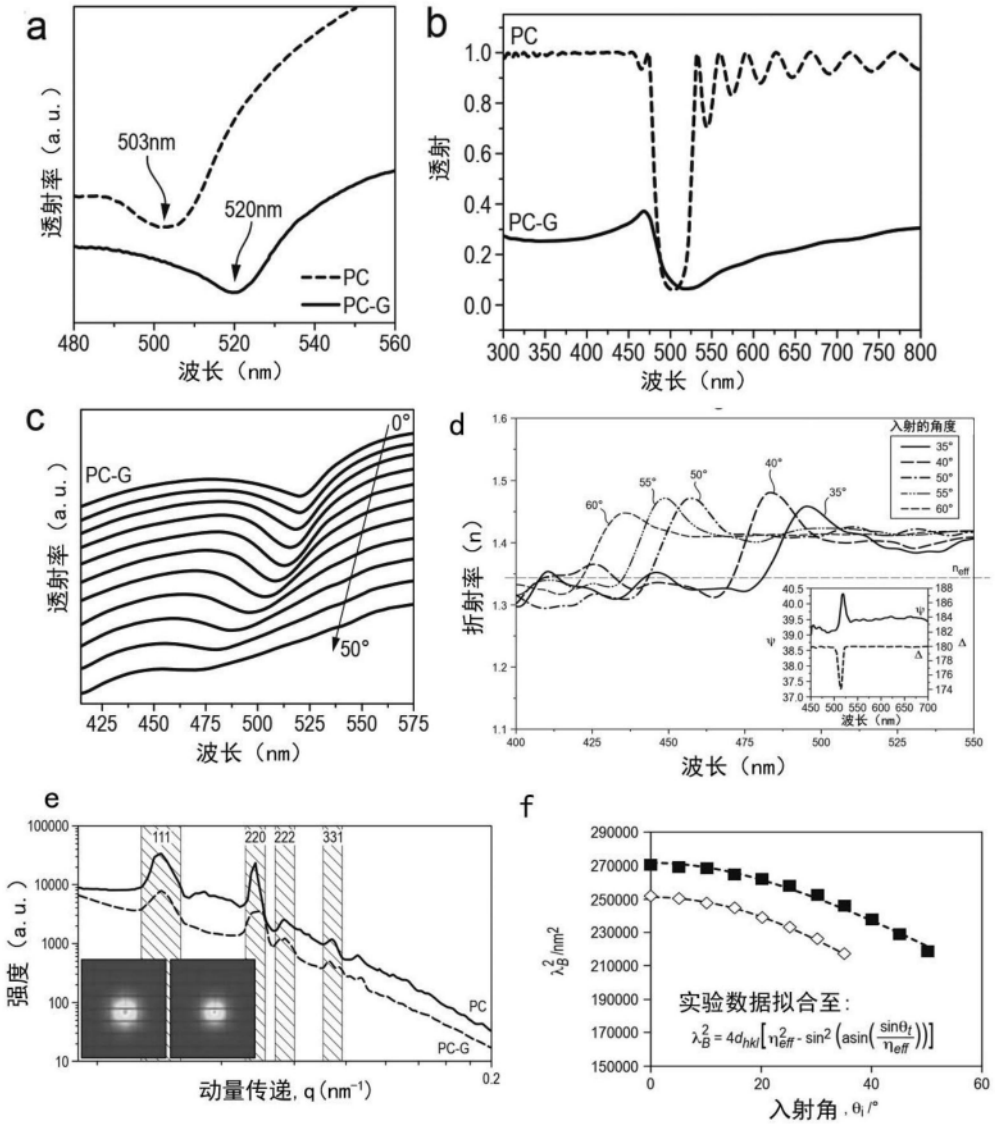

a
透射率（a.u.）
503nm
520nm
PC
PC-G
波长（nm）
b
PC
PC-G
透射
波长（nm）
c
PC-G
0°
50°
透射率（a.u.）
波长（nm）
d
入射的角度
35°
40°
50°
55°
60°
折射率（n）
波长（nm）
e
111
220
222
331
PC
PC-G
强度（a.u.）
动量传递, q (nm⁻¹)
f
实验数据拟合至：
入射角，θi /°

图7

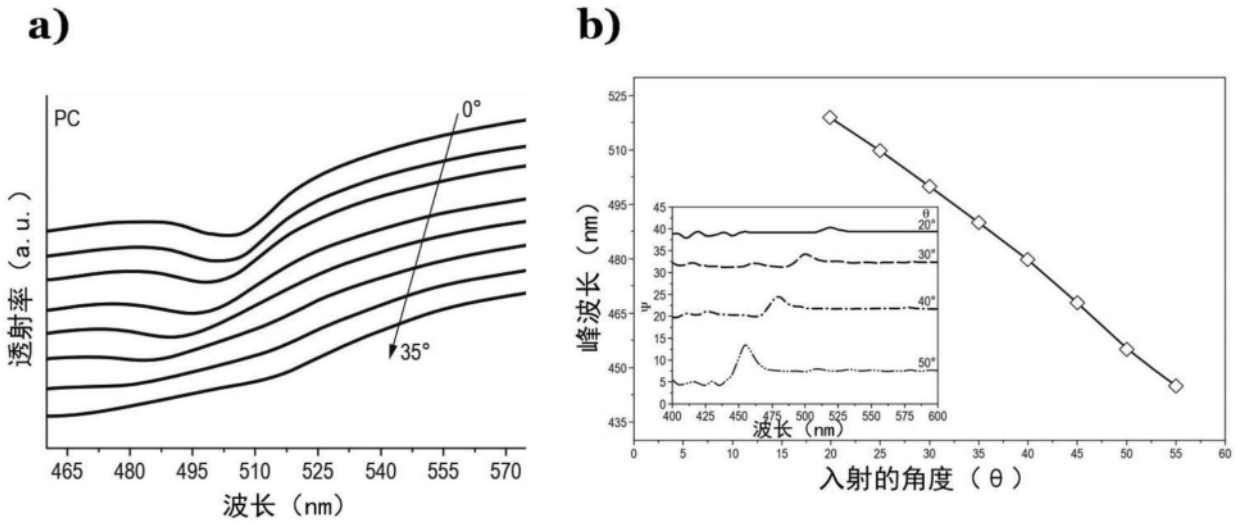

a)
PC
0°
35°
透射率（a. u. ）
波长（nm）
b)
峰波长（nm）
入射的角度（θ）
波长（nm）

图8

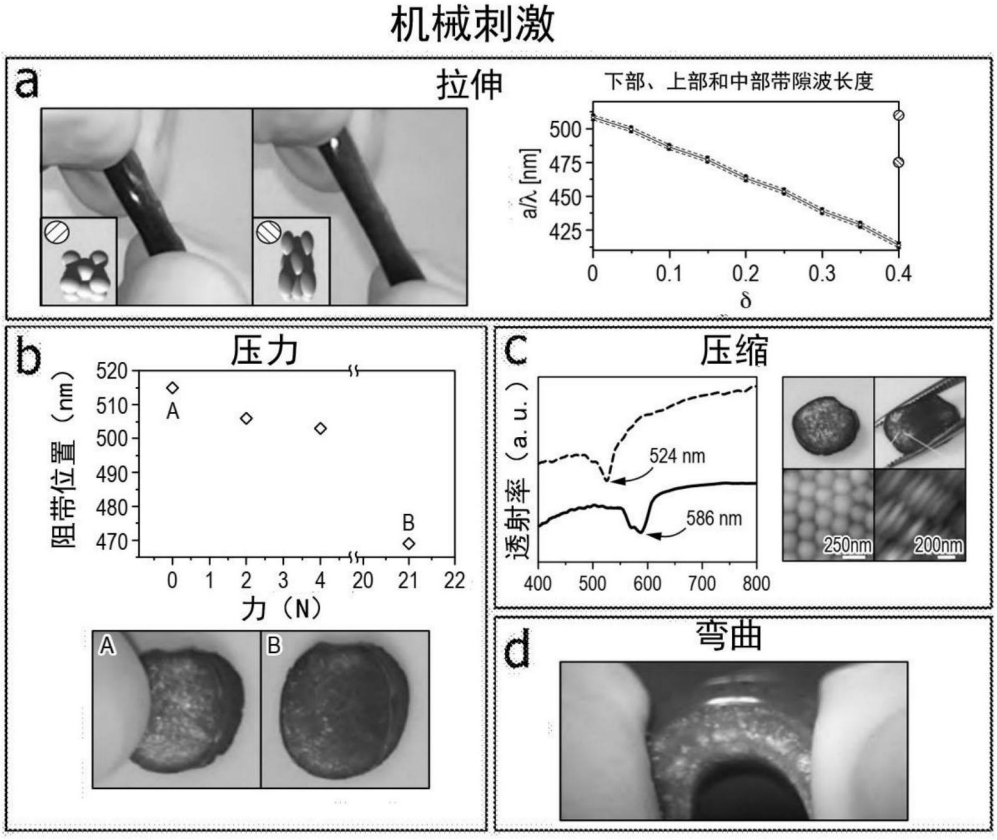

机械刺激
a
拉伸
下部、上部和中部带隙波长度
a/λ [nm]
δ
b
压力
阻带位置（nm）
力（N）
A
B
c
压缩
透射率（a. u. ）
524 nm
586 nm
250nm
200nm
d
弯曲

图9


a
b

图10

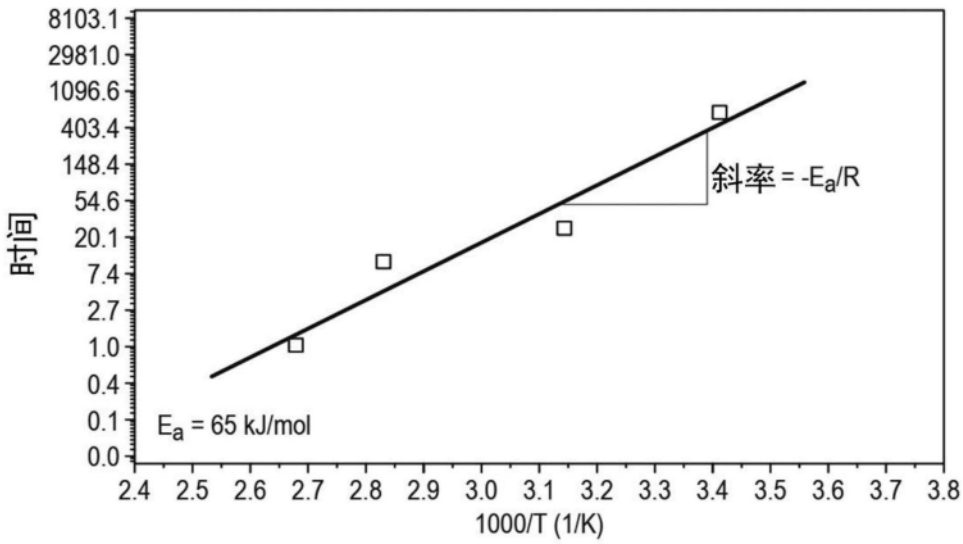

8103.1
2981.0
1096.6
403.4
148.4
54.6
20.1
7.4
2.7
1.0
0.4
0.1
0.0
时间
斜率 = -Ea/R
Ea = 65 kJ/mol
2.4 2.5 2.6 2.7 2.8 2.9 3.0 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6 3.7 3.8
1000/T (1/K)

图11

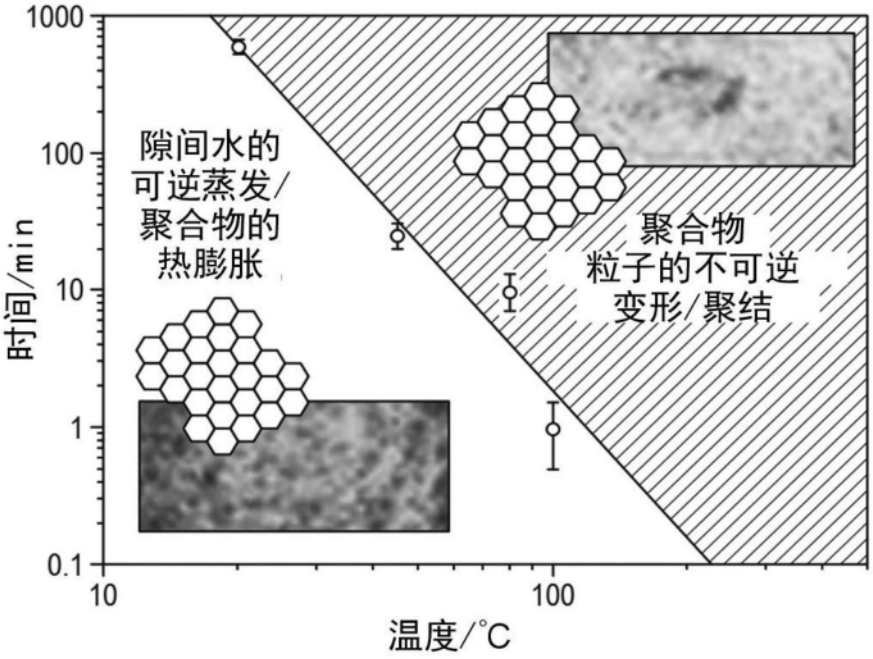

1000
100
10
1
0.1
时间/min
10
100
温度/°C
隙间水的
可逆蒸发/
聚合物的
热膨胀
聚合物
粒子的不可逆
变形/聚结

图12

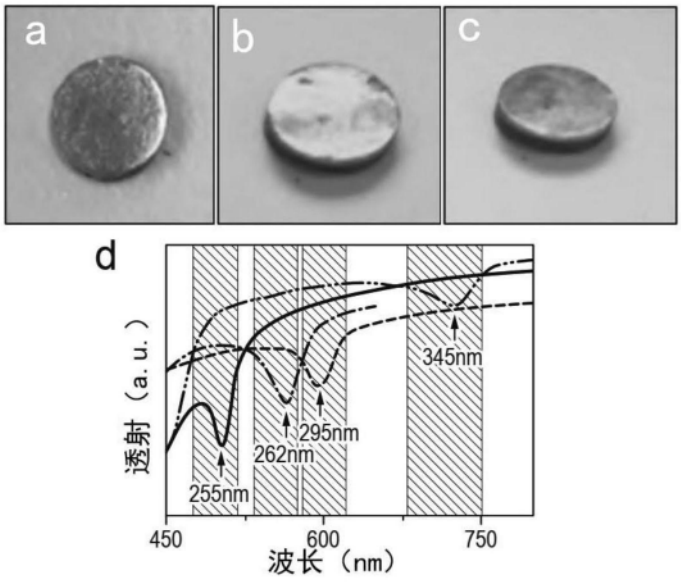

a
b
c
d
透射（a.u.）
255nm
262nm
295nm
345nm
450
600
750
波长（nm）

图13

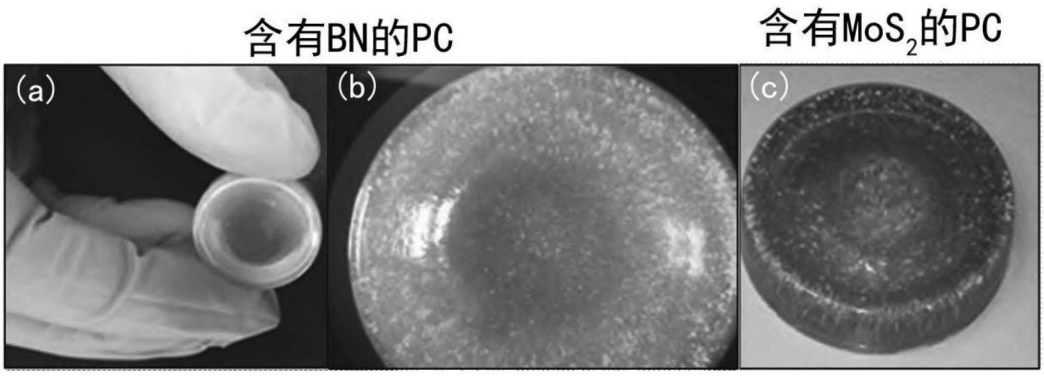


图14

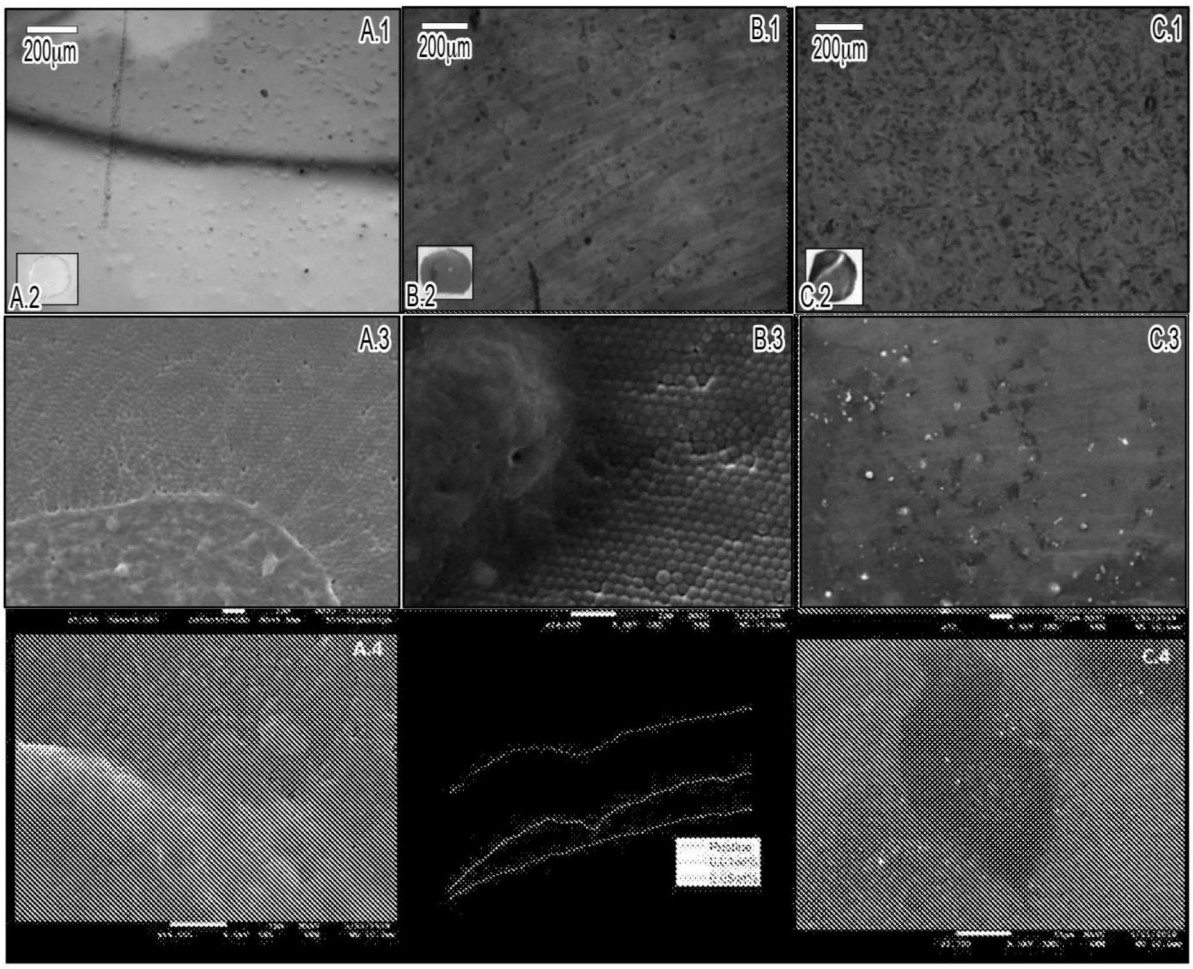


图15

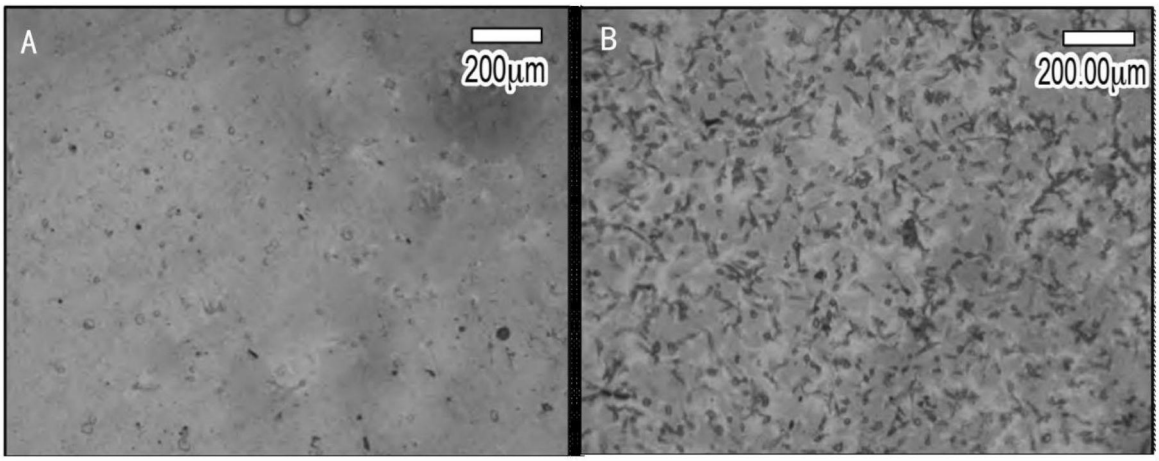

A
200μm
B
200.00μm

图16

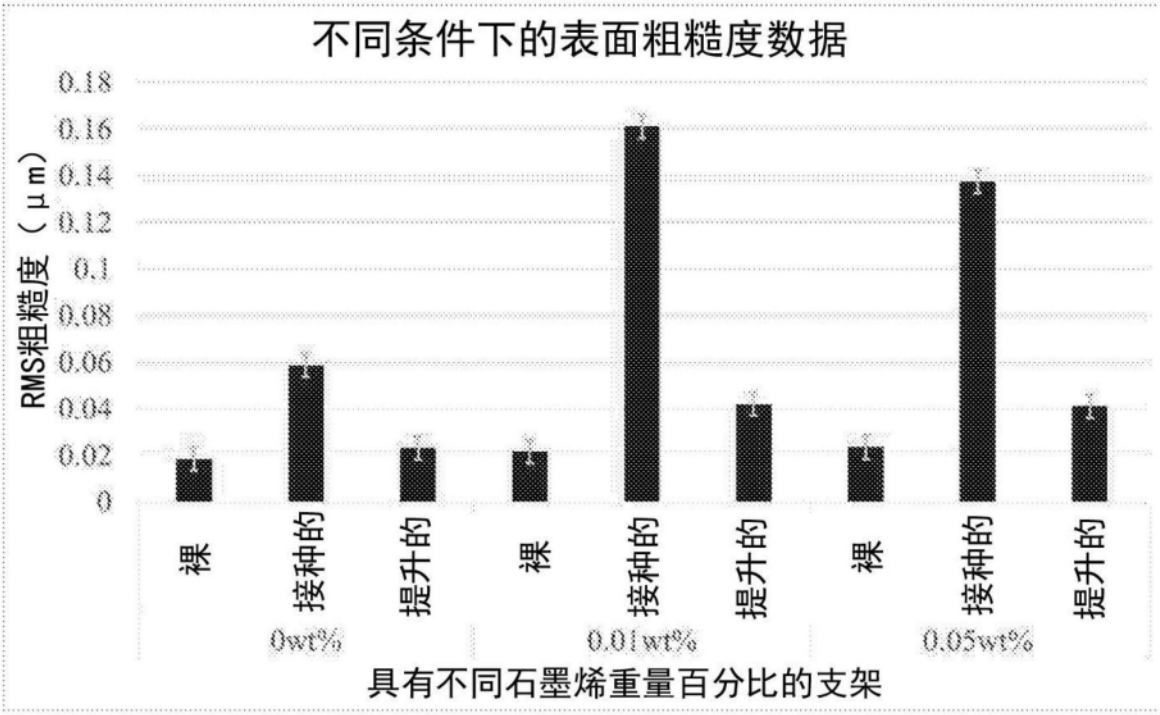

不同条件下的表面粗糙度数据
RMS粗糙度（μm）
0.18
0.16
0.14
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
裸
接种的
提升的
裸
接种的
提升的
裸
接种的
提升的
0wt%
0.01wt%
0.05wt%
具有不同石墨烯重量百分比的支架

图17

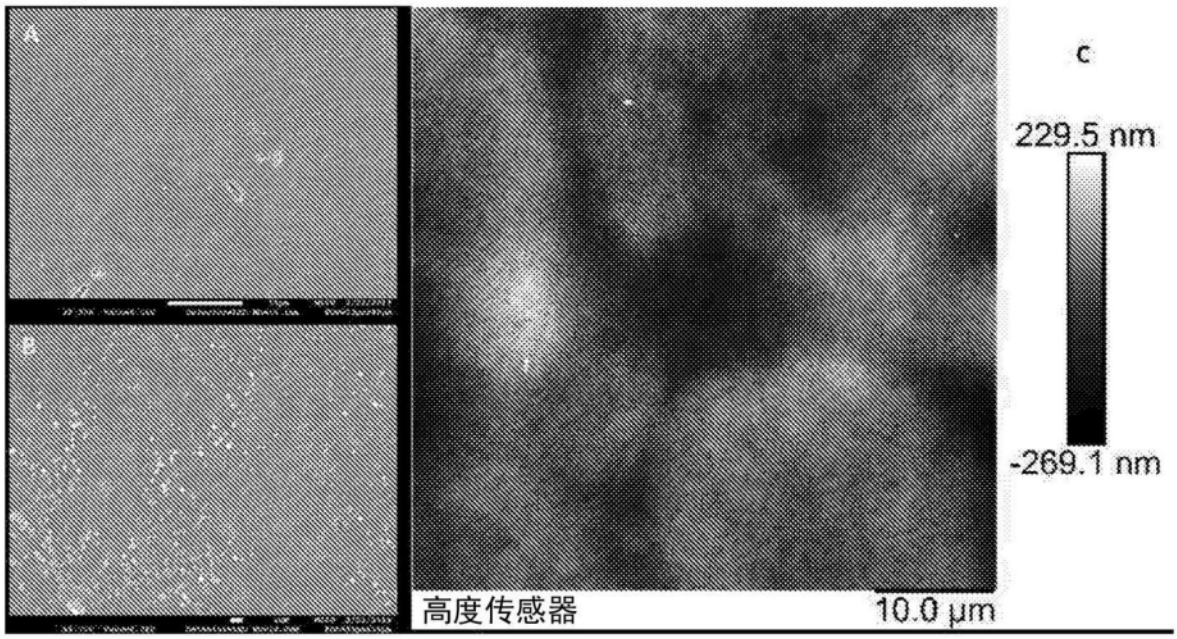


图18

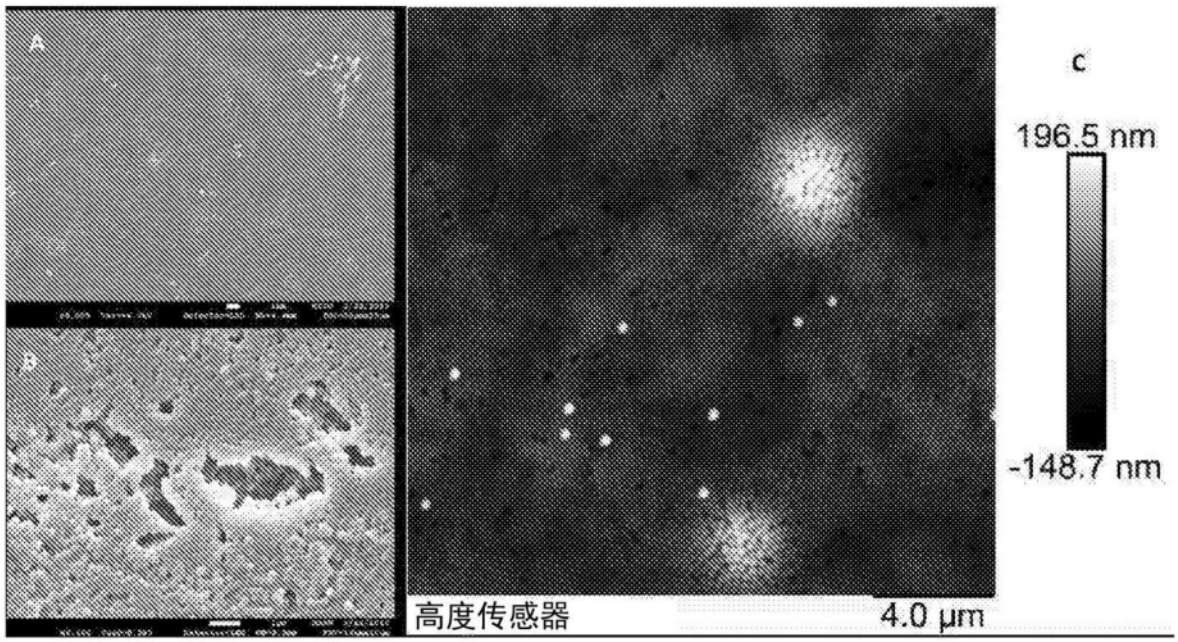


图19

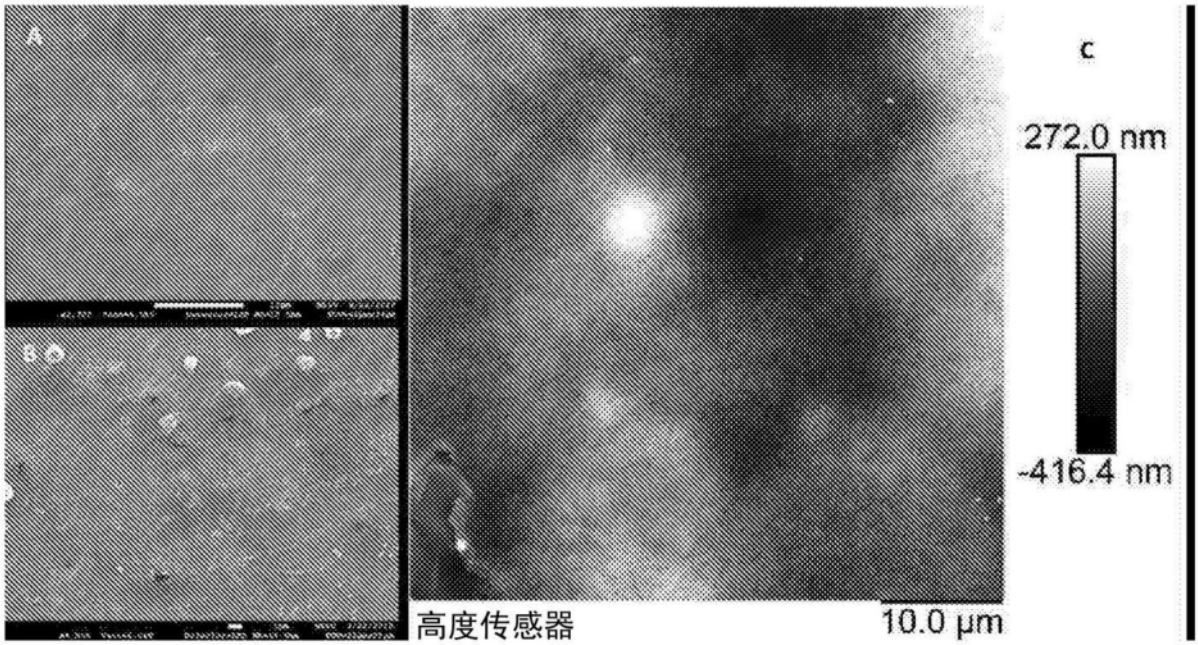

A
B
C
272.0 nm
-416.4 nm
高度传感器
10.0 μm

图20

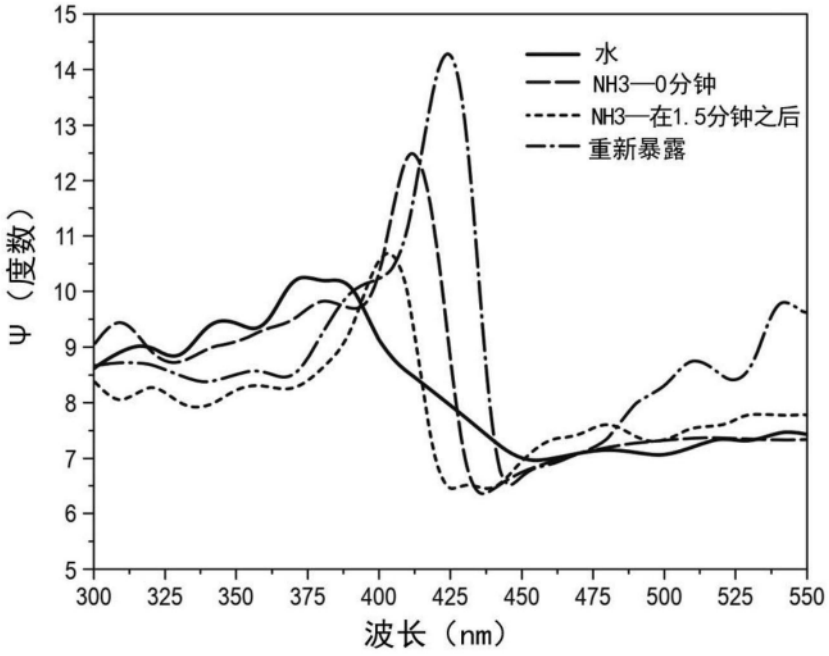

水
NH3—0分钟
NH3—在1.5分钟之后
重新暴露
Ψ（度数）
波长（nm）
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
300
325
350
375
400
425
450
475
500
525
550

图21