

# 静电纺聚集诱导发光复合纳米纤维纱的制备与表征

卞莹<sup>1</sup>, 杜德壮<sup>1</sup>, 张克勤<sup>\*1,2</sup>

(1. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021; 2. 苏州大学 现代丝绸国家工程实验室, 江苏 苏州 215123)

**摘要:**通过静电纺丝水浴收集法纺制了具有聚集诱导发光效应的尼龙(PA6)和 TPP-NI 复合纳米荧光纤维纱,探讨了复合纳米荧光纤维纱的形貌、荧光特性、力学性能、压致变色性能。结果表明,通过静电纺丝水浴法制备得到的 PA6/TPP-NI 复合纳米荧光纤维纱纤维平均直径为  $90 \pm 9.7$  nm,纤维束平均直径为  $46 \pm 3.7$   $\mu$ m,有黄绿色荧光,断裂强度为  $36.4 \pm 4.1$  MPa,且具有压致变色性能。

**关键词:** 聚集诱导发光; 聚酰胺 6; 荧光; 静电纺丝

**中图分类号:** TQ 340.64 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-1928(2016)02-0142-05

## Electrospinning Preparation and Characterization of AIE-Active Nanofiber Filament

BIAN Ying<sup>1</sup>, DU Dezhuang<sup>1</sup>, ZHANG Keqin<sup>\*1,2</sup>

(1. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China; 2. National Engineering Laboratory for Modern Silk (Suzhou), Soochow University, Suzhou 215123, China)

**Abstract:** In recent years, aggregation-induced emission (AIE) phenomena has attracted increasing attention due to the unique fluorescent property. Meanwhile, electrospinning is a versatile, economic and simple way to fabricate continuous nanofiber. In this study, PA6/TPP-NI nanocomposite fluorescent filaments were spun by drawing the collected non-woven nanofiber from the solution, in which the reservoir collector was immersed. Critical factors affecting the spinning process of PA6/TPP-NI nanocomposite fluorescent filaments were systematically investigated. The morphology, the fluorescent, mechanical properties were also analyzed and evaluated. The results indicated that the average diameters of the PA6/TPP-NI nanocomposite fluorescent filaments and the filaments were  $90 \pm 9.7$  nm and  $46 \pm 3.7$   $\mu$ m, respectively, and emitting yellow-green fluorescence under the ultra-violet light. The PA6/TPP-NI nanocomposite fluorescent filaments exhibited an average tensile strength of  $36.4 \pm 4.1$  MPa and possessed the property of piezochromic.

**Key words:** aggregation-induced emission, PA6, fluorescent, electrospinning

近年来,荧光材料在纺织、印刷、传感器和光电功能器件的研究中占有越来越重要的地位,但通过传统的方法很难制备出具有高荧光性能的纳米材料<sup>[1]</sup>。大部分荧光材料为具有大  $\pi$  共轭体系的刚性平面分子<sup>[2]</sup>,在稀溶液中有很高的荧光量子产率,但在聚集状态下荧光减弱甚至不发光,即聚集导致了荧光猝灭 (aggregation caused quenching, ACQ)<sup>[3]</sup>。在实际应用中,荧光材料经常会制成薄膜或者纤维长丝形态,因此荧光分子聚集并导致荧光减弱是难以避免的,这极大地限制了荧光纤维材

料的实际应用。

2001 年, Tang 研究组<sup>[4]</sup>发现硅杂环戊二烯 (silole) 衍生物在溶液中几乎不发光,而在形成固体后发光大大增强,于是将此现象定义为“聚集诱导发光 (aggregation-induced emission, AIE)”现象,简称 AIE 效应。具有 AIE 效应的化合物从根本上克服了聚集导致荧光猝灭的难题,使人们对有机发光材料的认识开辟了一个全新的角度,吸引了学术界对于 AIE 研究的兴趣。这类分子在溶液中不发光或者发光很弱,而一旦处于聚集状态,如纳米颗粒或者固

收稿日期: 2016-01-15; 修订日期: 2016-02-14。

作者简介: 卞莹 (1990—), 女, 硕士研究生。

\* 通信作者: 张克勤 (1972—), 男, 教授, 博士生导师。主要研究方向为功能纤维材料、生物材料、天然纤维材料开发、智能纤维材料等。Email: kqzhang@suda.edu.cn

体薄膜,其发光效率大大增强,可以达到其溶液状态荧光量子产率的数千倍<sup>[5]</sup>。聚集诱导发光化合物是发光变色材料的一个重要来源,它是一类智能材料,在应力传感、商标防伪和发光器件等领域具有重要的潜在应用<sup>[6-7]</sup>。

静电纺丝是一种制备连续纳微米纤维的便捷高效的方法,具有成本低,设备简单等优点<sup>[8]</sup>。随着静电纺丝技术的发展以及不同应用领域对产品结构的要求,研究人员开始关注如何通过添加辅助电极或者调整接收装置形状等方法,制备定向排列的纳米纤维<sup>[9]</sup>。Khil 和 Smit<sup>[10-11]</sup> 等通过静电纺丝水浴法,将纳米纤维沉积在浴液表面,经集束后形成纳米纤维束卷绕在收集辊上,实现较长时间稳定纺丝。

作者前期合成了一种具有 AIE 效应的萘酰亚胺吡唑啉小分子 (TPP-NI), 结构以吡唑啉为母体<sup>[12]</sup>。文中在聚酰胺溶液中加入具有 AIE 效应的萘酰亚胺吡唑啉 (TPP-NI) 分子,并采用静电纺丝水浴法,将纳米纤维在活性浴液中集束、拉伸热定型、连续卷绕,制备得到了具有聚集诱导发光效应的 PA6/TPP-NI 复合纳米荧光纤维纱,并分析其形貌、荧光特性、力学等性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和仪器

1.1.1 化学试剂 AIE 效应小分子萘酰亚胺吡唑啉 (TPP-NI) (见图 1), 自制; PA6 颗粒, 分析纯, 相对分子质量为 10 485, 美国 Aldrich 公司提供; 质量分数为 88% 的甲酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司提供; 平平加 O, 实验纯, 南通永润化工有限公司提供。

1.1.2 实验仪器 DW-P503-1AC 型高压电源, 天津东文高压电源厂制造; M100 微型注射泵流量泵, 美国 KD scientific 公司制造; ZF-5 紫外灯, 上海邦西仪器科技有限公司制造; S-4800 型扫描电子显微镜, 日本日立公司制造; CU-2 纤维细度仪, UV-3600 紫外-可见-近红外分光光度计, 岛津有限公司制造; FLS920 稳态瞬态荧光光谱仪, 英国爱丁堡公司制

造; Instron3365 电子强力仪, 美国英斯特朗公司制造。

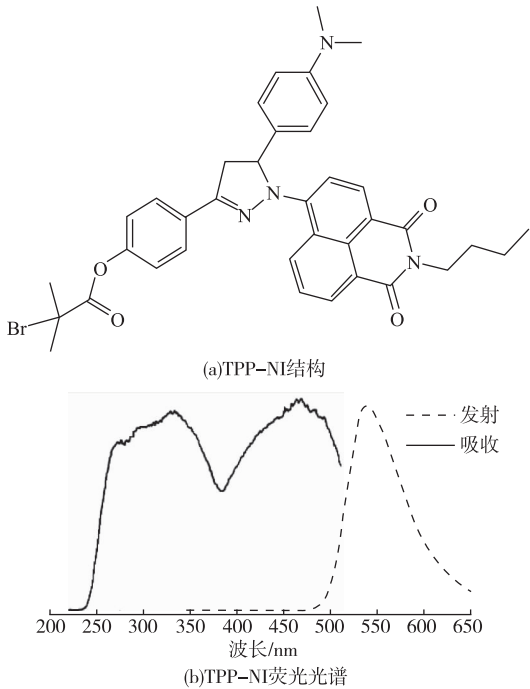


图 1 TPP-NI 的结构和荧光光谱

Fig. 1 Formula, absorption and emission spectra of the TPP-NI

### 1.2 PA6/TPP-NI 荧光复合纳米纤维的制备

1.2.1 纺丝液的配制 以质量分数为 88% 甲酸溶液作为溶剂, 配置质量分数为 22% 的 PA6 原溶液, 另外在溶液中加入质量分数为 1.5% 的 TPP-NI, 并在常温下搅拌 5 h 后得到纺丝液。

1.2.2 水浴法静电纺丝过程 纺丝溶液在高压电源产生的电场力和流量泵的推力作用下从喷丝头的尖端飞出, 经过一定距离的飞行后落在盛满质量分数为 5% 的平平加 O 浴槽中, 将得到的纤维从浴槽中牵伸出后依次通过导丝辊、烘干装置、张力装置并最终卷绕到旋转轴上即可得到连续的纳米纤维纱线。改变接收装置为铝箔, 制得荧光复合纳米纤维膜, 以便后期性能分析使用。纺丝条件为: 温度  $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 环境相对湿度  $(40 \pm 2)\%$ , 纺丝电压 20 kV, 纺丝液流量 0.1 mL/h, 喷丝头头端到浴槽内壁的水平距离 2.5 cm, 到浴液表面垂直距离 6 cm。静电纺丝纳米纤维束纺丝与收集装置如图 2 所示。

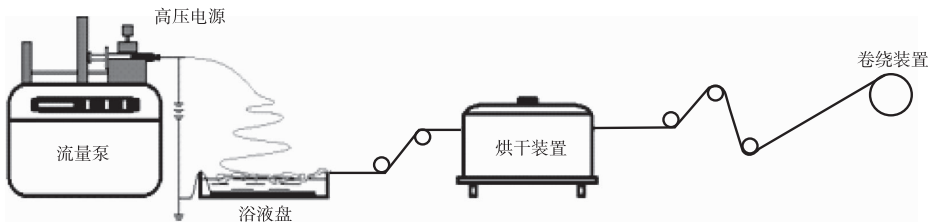


图 2 静电纺丝纳米纤维束纺丝与收集装置

Fig. 2 Schematic illustration of the electrospinning of bundling in the bath

### 1.3 结构和性能的测定

**1.3.1 纤维形貌测定** 经喷金处理后,采用扫描电子显微镜观察并记录纤维的形态结构。运用 Image-Pro Plus 5.0 图像处理软件测试 PA6 纳米纤维的直径,每个测试环节测定 100 根纤维,得到单纤维直径平均值。利用 CU-2 纤维细度仪测量纤维束的直径,在每根纤维束的不同部位取 10 段,每段的不同部位测试 50 次,最后得到纤维束的平均直径。

**1.3.2 光学性能测试** 用紫外灯观测荧光 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维的荧光性能。采用波长 254 nm 激发,观察荧光 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维荧光性能。

利用紫外可见近红外分光光度计测定反射光谱曲线。将 PA6-TPP-NI 纳米纤维与纯 PA6 纳米纤维进行对比,记录室温下 300 ~ 800 nm 范围内待测物的反射光谱。

用荧光分光光度仪以脉冲氙灯为激发光源,采

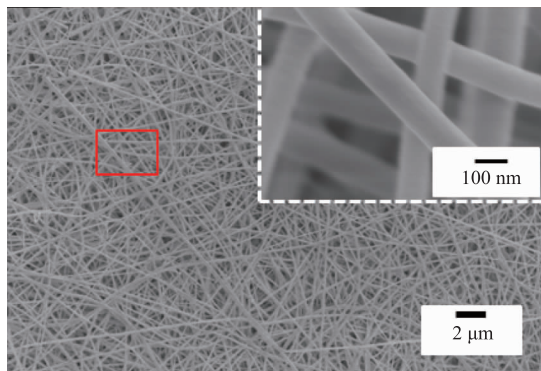
用低荧光材料制成的石英样品池,选择检测下限为 900 nm 的红敏倍增管作为检测器,在荧光测定模式下对待测纱线进行扫描,得到相应的荧光光谱图。

**1.3.3 力学性能测试** 按照 GB/T 14337—2008 的标准方法,将纤维纱剪成 50 mm 长丝,在标准大气条件(温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,湿度 $(65 \pm 2)\%$ )下平衡 24 h 后,采用 Instron 3365 万能材料测试仪对试样进行力学性能测试。试样夹持长度为 10 mm,拉伸速度为 10 mm/min,测量精度 0.01 cN。将得到的曲线用 Origin 8.0 软件处理,曲线的最大峰值为最大强力(cN)。试样重复 10 次,求其平均值,选取与平均值最接近的曲线。

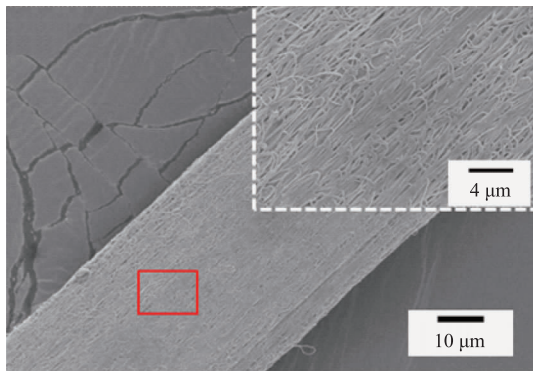
## 2 结果与分析

### 2.1 纤维形貌分析

图 3 为 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维膜和 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维纱的扫描电镜图。



(a) PA6/TPP-NI 复合纳米纤维膜



(b) PA6/TPP-NI 复合纳米纤维纱

图 3 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of PA6/TPP-NI composite nanofibers

由图 3 可以看出,纤维和纤维束显示出比较均匀的外观,纤维束中的纤维呈现良好的定向排列。利用 Image-Pro Plus 5.0 图像处理软件分析纤维的直径,纤维的平均直径为  $90 \pm 9.7$  nm。利用 CU-2 纤维细度仪测量纤维束的直径,纤维束平均直径为  $46 \pm 3.7$   $\mu\text{m}$ 。

### 2.2 荧光性能分析

使用紫外灯观测荧光 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维的荧光性能,具体结果如图 4 所示。由图 4(a)和 4(c)可以看出,PA6/TPP-NI 复合纳米纤维膜和纤维束在日光下显示出浅黄色;而在紫外光激发下,发出黄绿色荧光(见图 4(b)和 4(d)),这说明 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维具有荧光。

为了进一步研究 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维的荧光性能,对其进行反射光谱分析和荧光光谱分

析。图 5 为 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维和纯 PA6 纤维的反射光谱。由图 5 可以看出,复合纳米纤维的反射谷在 465 ~ 510 nm 之间,最低反射谷为 481 nm。从纯 PA6 纤维的反射光谱来看,PA6 在 465 ~ 510 nm 之间几乎没有吸收,而复合纳米纤维却在 481 nm 处出现 1 个反射谷,显然,该反射谷是来自 AIE 效应小分子 TPP-NI。

用荧光分光光度仪,以 436 nm 波长激发,得到图 6 所示的 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维的荧光发射光谱。由图 6 可以看出,PA6/TPP-NI 复合纳米纤维在 555 nm 时达到峰值,发出绿色光,与紫外灯下观察结果一致。TPP-NI 特征发射峰波长为 539 nm,而 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维发射波长漂移到 555 nm。究其原因,可能是由于 TPP-NI 聚集使得发射波长发生变化。

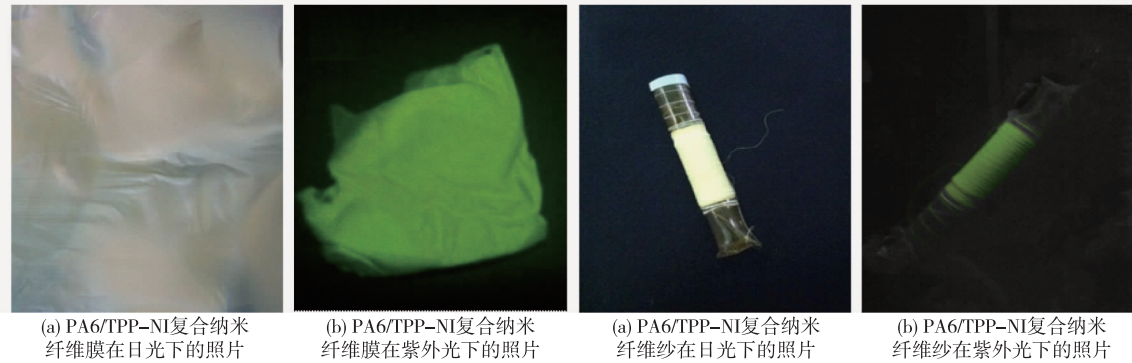


图 4 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维的荧光性能

Fig. 4 Fluorescent performances of PA6/TPP-NI composite nano fibrous membranes and PA6/TPP-NI composite nano yarn

并不能对纤维束的力学性能产生明显的影响。

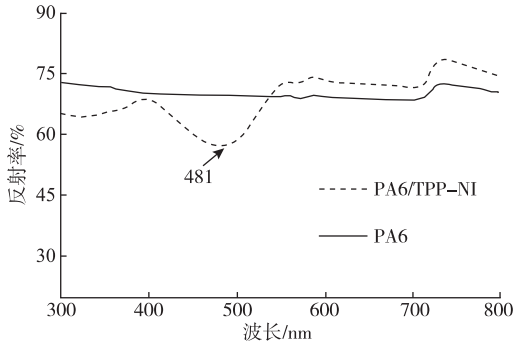


图 5 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维和纯 PA6 纤维的反射光谱

Fig. 5 Diffuse reflectance spectra of PA6 fiber and PA6/TPP-NI composite nanofibers at room temperature

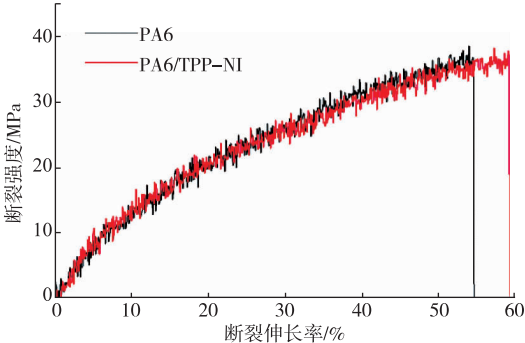


图 7 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维束和纯 PA6 纤维束的应力应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of the PA6/TPP-NI composite nanofiber bundle and PA6 fiber bundle

2.4 X 射线衍射曲线

图 8 为 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维的 X 射线衍射曲线。

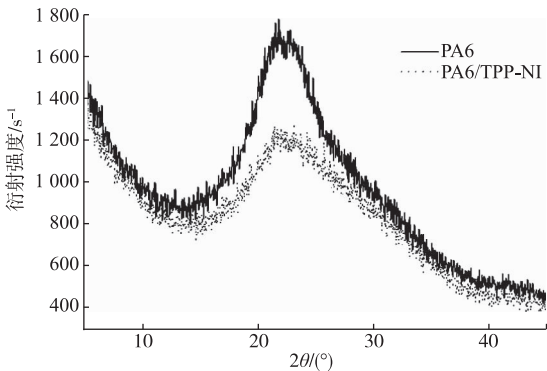


图 8 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维加入 TPP/Ni 前后的 X 射线衍射曲线

Fig. 8 XRD images of the PA6/TPP-NI composite nanofibers before and after adding TPP/Ni

由图 8 可以看出,加入 TPP/Ni 的 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维比纯 PA6 的结晶度稍有下降。分析其原因,可能是由于材料聚集程度变化,TPP/Ni 的加入使得分子之间出现一些无序结晶,因而导致 X 射线衍射图发生变化。

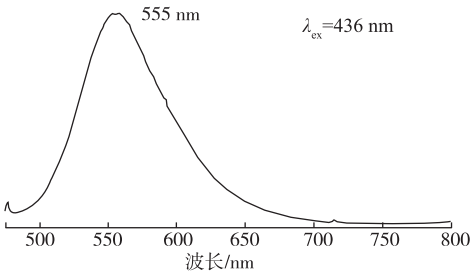


图 6 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of PA6/TPP-NI composite nanofibers

2.3 力学性能分析

为了探究 TPP-NI 分子对尼龙的力学性能影响,分别对同等细度( $46 \pm 3.7 \mu\text{m}$ )的 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维束和纯 PA6 纤维束试样进行力学性能测试,得到图 7 所示的复合纳米纤维束和纯 PA6 纤维束的应力应变曲线。实验结果表明,复合纳米纤维束和纯 PA6 纤维束断裂伸长率分别为 59% 和 54%,断裂强度分别为  $36.4 \pm 4.1 \text{ MPa}$  和  $36.9 \pm 3.9 \text{ MPa}$ ,PA6/TPP-NI 复合纳米纤维束的力学性能与纯 PA6 纤维束相比无明显差别。主要是由于 PA6/TPP/Ni 纤维束中 TPP/Ni 的质量分数非常小,



## 2.5 压致变色性能分析

压致变色材料(又称为力致变色材料)是指在外力作用下其发光颜色发生明显改变的一类智能材料。为了研究 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维束的压致变色性能,在纤维束上施加 10 MPa 的压力,持续 5 min。实验结果表明,PA6/TPP-NI 复合纳米纤维束在施加一定压力后,其颜色迅速由黄色变为橙色,紫外灯下显示为绿色变为黄绿色,如图 9(a)和图 9(b)。图 9(c)为 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维束压制前后的荧光发射光谱曲线。以 436 nm 波长激发,PA6/TPP-NI 复合纳米纤维发射波长峰值由 555 nm 红移到 570 nm,与紫外灯下观察结果一致。分析其原因,可能是由于材料聚集程度变化,导致颜色发生改变。

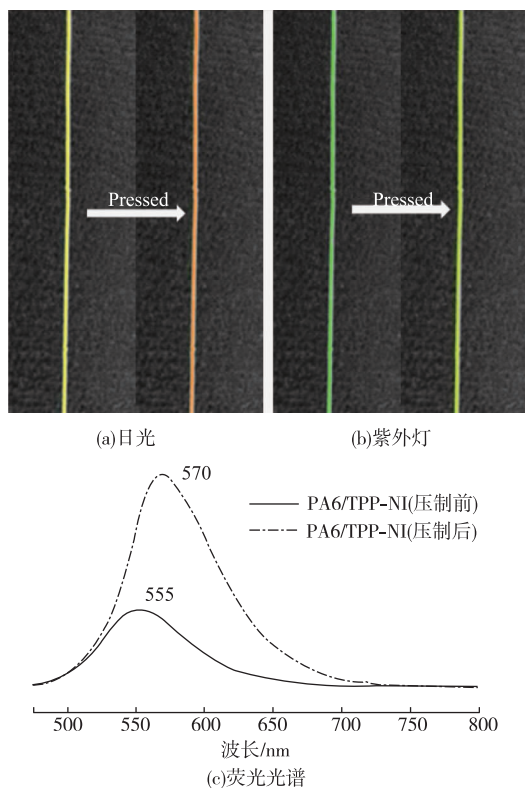


图 9 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维束受力前后的照片和荧光光谱

Fig. 9 Images and the fluorescence spectra of PA6/TPP-NI composite nanofiber bundle before and after pressed

## 3 结 语

在聚酰胺 6(PA6)溶液中加入具有 AIE 效应的小分子,成功制备得到了具有聚集诱导发光效应的 PA6/TPP-NI 复合纳米荧光纤维纱,纤维平均直径为  $90 \pm 9.7$  nm,纤维束平均直径为  $46 \pm 3.7$   $\mu$ m; PA6/TPP-NI 复合纳米荧光纤维纱在 555 nm 有明显特征

峰,显示为黄绿色荧光;与纯 PA6 纤维束相比,同等细度的 PA6/TPP-NI 复合纳米纤维束的力学性能并未下降。

PA6/TPP-NI 复合纳米荧光纤维纱具有压致变色性能,即在 PA6/TPP-NI 复合纳米荧光纤维束施加 10 MPa,其颜色由黄色变为橙色,在紫外灯下观测,由绿色变为黄绿色。

### 参考文献:

- [1] Camposio A, Benedetto F D, Stabile R, et al. Laser emission from electrospun polymer nanofibers [J]. Small, 2009, 5(5): 562-566.
- [2] LU X, ZHAO Y, WANG C. Fabrication of PbS nanoparticles in polymer-fiber matrices by electrospinning [J]. Advanced Materials, 2005, 17(20): 2485-2488.
- [3] LIU H Q, Edel J B, Bellan L M, et al. Electrospun polymer nanofibers as subwavelength optical waveguides incorporating quantum dots [J]. Small, 2006, 2(4): 495-499.
- [4] CAI M M, GAO Z Q, ZHOU X H, et al. A small change in molecular structure, a big difference in the AIEE mechanism [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(15): 5289-5296.
- [5] Jenekhe S A, Osaheni J A. Excimers and exciplexes of conjugated polymers [J]. Science, 1994, 265(5173): 765-768.
- [6] LUO J D, XIE Z L, Jacky W, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole [J]. Chemical Communications, 2001(18): 1740-1741.
- [7] GU P Y, LU C J, YE F L, et al. Initiator-lightened polymers: preparation of end-functionalized polymers by ATRP and their intramolecular charge transfer and aggregation-induced emission [J]. Chemical Communications, 2012, 48(82): 10234-10236.
- [8] LI D, XIA Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel [J]. Advanced Materials, 2004, 16(14): 1151-1170.
- [9] Kakade M V, Steven G, Kennecorwin G, et al. Electric field induced orientation of polymer chains in macroscopically aligned electrospun polymer nanofibers [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(10): 2777-2782.
- [10] Smit E, Büttner U, Sanderson R D. Continuous yarns from electrospun fiber [J]. Polymer, 2005, 46(8): 2419-2423.
- [11] Khil M S, Bhattarai S R, Kim H Y, et al. Novel fabricated matrix via electrospinning for tissue engineering [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2005, 72(1): 117-124.
- [12] YUAN W, GU P Y, LU C J, et al. Switchable fluorescent AIE-active nanoporous fibers for cyclic oil adsorption [J]. RSC Advances, 2014, 4(33): 17255-17261.

(责任编辑:邢宝妹)