



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104674458 A

(43) 申请公布日 2015.06.03

(21) 申请号 201510077091.3

(22) 申请日 2015.02.12

(71) 申请人 北京师范大学

地址 100875 北京市海淀区新街口外大街
19号

(72) 发明人 闫东鹏 方晓雨 高瑞

(74) 专利代理机构 北京太兆天元知识产权代理
有限责任公司 11108

代理人 张洪年

(51) Int. Cl.

D04H 1/728(2012.01)

D04H 1/4382(2012.01)

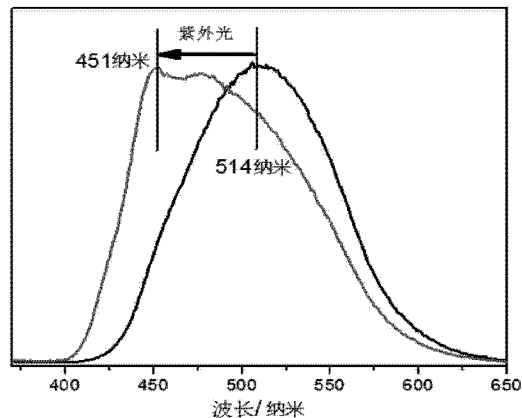
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种具有紫外刺激荧光变色响应的柔性薄膜材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了属于智能荧光材料领域的一种具有紫外刺激荧光变色响应的柔性薄膜材料及其制备方法。本发明基于静电纺丝法将氰基取代的二苯乙烯化合物与聚乙烯醇通过氢键作用制备了一类新型荧光薄膜材料。单纯的氰基取代二苯乙烯粉末或溶液均没有紫外光致荧光变色的特性；在氰基取代二苯乙烯化合物基础上，引入了具有分散作用的聚合物，改变了氰基取代二苯乙烯有机分子的空间排列方式，使通过紫外光照能迅速调控氰基取代二苯乙烯的荧光性能。该复合材料充分利用了静电纺丝法制备具有高分散和无定形态薄膜的特点，得到了具有紫外光刺激响应特性的新型荧光薄膜材料。为具有优质光学特性的智能材料、荧光传感材料和光学防伪器件的制备提供了新的途径。



1. 一种具有紫外刺激荧光变色响应的柔性薄膜材料及其制备方法,其特征在于,基于静电纺丝法,所述的材料(氰基取代二苯乙烯与聚乙烯醇)通过客体与主体分子间氢键作用制备荧光薄膜材料。改变了氰基取代二苯乙烯有机分子的空间排列方式,使通过紫外光照能迅速调控复合薄膜材料的光学性能。

2. 一种具有紫外荧光变色响应的柔性薄膜材料及其制备方法,其特征在于,其具体操作步骤如下:

1) 静电纺丝溶液的制备:

a. 称量物质的量为 $4 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{mol}$ 的氰基二苯乙烯化合物 1,4'-双[2-(邻氰苯基)乙烯基]苯(简称 ER1) 或者 1,4-双-对-(氰基苯乙烯基)-苯(简称 ER3)。

b. 称量聚乙烯醇(PVA),其物质的量为 $0.001 \sim 0.003 \text{mol}$;

c. 将 ER1(或 ER3)与 PVA 共同溶于 $10 \sim 50 \text{ml}$ 的六氟异丙醇。

d. 将 ER1(或 ER3)与 PVA 的溶液搅拌 $2 \sim 24 \text{h}$ 使其完全溶解。

2) 荧光薄膜的制备:

a. 静电纺丝仪器的准备工作:将针头和收集屏幕之间的距离调节为 $10 \sim 25 \text{cm}$;仪器内湿度为 $\leq 30\%$;温度为 $\leq 50^\circ\text{C}$;选择喷丝口的针头形状为圆型;

b. 将 ER1(或 ER3)与 PVA 的六氟异丙醇溶液加入喷嘴装置中;

c. 施加 $20 \sim 30 \text{KV}$ 的高电压,溶液在高电压的作用下转变为带电喷射流,所述喷射流沉积在基材的表面上;

e. 所述喷射流中的聚合物固化从而形成纳米纤维,最终形成约为 $30 \text{cm} \times 40 \text{cm}$ 自然光下为白色的薄膜。

一种具有紫外刺激荧光变色响应的柔性薄膜材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于智能荧光材料技术领域,特别是提供了一种具有紫外刺激荧光变色响应的柔性薄膜材料及其制备方法。为新型刺激响应荧光薄膜材料制备提供了新的设计思路和可行性方案。

背景技术

[0002] 具有刺激-响应功能的荧光材料由于其信号灵敏,速度快等特点逐渐得到了工业界和学术界的广泛关注,这类材料在传感器、光学防伪等领域具有极强的应用价值。近年来,通过外界条件(如光,电,热,磁等)调控分子的排列模式逐渐成为设计和制备该类刺激-响应功能材料的主要策略。然而溶液和粉体材料在实际应用中具有很大的局限性,为了满足荧光器件和传感功能的实现,制备有序的刺激-响应功能荧光薄膜材料仍然是一个挑战。

[0003] 随着纳米技术的逐步发展,静电纺丝成为一种简便而有效的生产纳米纤维的新途径。这种新型的加工技术在多种领域有着广泛应用,例如:超净纳米过滤、水处理、化妆品和能源等领域。高压静电纺丝技术的装置主要是由高压直流电源、带有喷丝嘴的样品容器(一般为铜制针头)和收集板三部分组成。静电纺丝主要是利用喷头与接收板间的梯度电场,将喷头的小液滴逐渐变形从而形成“Taylor 圆锥”,逐步增加电压,电场力克服液体表面的张力将带电液体细流以纤维束的形式从喷丝口喷射而出。通过静电纺丝技术得到的薄膜在微观尺度上是无序的,而在宏观上其物性又是均一的。因此由静电纺丝这种特殊方法得到的荧光薄膜的光学性能相较于普通方法制备的薄膜就会发生一定程度上的改变。基于静电纺丝制备薄膜的简便性与可设计性,有望通过此种方法得到具有特殊光学性能的新型光学材料。

[0004] 寡聚二苯乙烯型化合物是一类重要的荧光材料,由于其具有优异的光电特性而备受各国学者的关注。然而,由于分子形成固体时其空间结构的复杂性,使二苯乙烯型化合物的固态的发光颜色往往存在不可预测性。因此,如何合理地设计有机分子的相互作用模式以及排布方式,进而调变其光学性能是此类有机发光材料领域面临的重要问题之一。

[0005] 本发明密结合目前智能荧光材料固定化和成膜化存在的问题,将氰基取代二苯乙烯型化合物作为制备智能响应荧光薄膜的分子基元,引入聚乙烯醇作为形成薄膜材料的介质分子,经静电纺丝法制备紫外光响应的智能荧光薄膜。通过调变二苯乙烯型化合物的种类和浓度,实现对荧光颜色和强度的调控,得到发光亮度和强度可控的单色发光薄膜材料。从而有利于提高化合物的化学稳定性和荧光稳定性,并延长发光材料的寿命。相比于无紫外响应的单纯二苯乙烯化合物,系列薄膜材料实现了材料对紫外刺激荧光响应的特性,为发展新型光学传感器和荧光防伪材料提供了理论前提和应用依据。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供了一种具有紫外荧光变色响应的柔性薄膜材料及其制备方法,为发展新型的有机智能荧光薄膜的设计合成提供新的思路和可行性解决方案。

[0007] 本发明通过将氰基取代二苯乙烯化合物与聚乙烯醇通过分子之间氢键作用基于静电纺丝法制备了一类新型荧光薄膜材料。氰基取代的二苯乙烯粉末或溶液均没有光致荧光变色的特性;在氰基取代二苯乙烯基础上,引入了具有分散作用的聚合物,改变了氰基取代二苯乙烯有机分子的空间排列方式,使得可以通过紫外光照能迅速调控氰基取代的二苯乙烯的光学性能。该复合材料充分利用了静电纺丝制备高分散和无序性薄膜的特点,得到了具有紫外刺激响应特性的新型荧光薄膜材料,为具有优质光学特性的智能材料、传感材料和光学防伪器件的制备提供了新的思路和途径。

[0008] 制备步骤如下:

[0009] 1) 静电纺丝溶液的制备:

[0010] a. 称量物质的量为 $4 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{mol}$ 的氰基二苯乙烯化合物 1,4'-双[2-(邻氰苯基)乙烯基]苯(简称 ER1) 或者 1,4-双-对-(氰基苯乙烯基)-苯(简称 ER3)。

[0011] b. 称量聚乙烯醇(PVA),其物质的量为 $0.001 \sim 0.003 \text{mol}$;

[0012] c. 将 ER1(或 ER3)与 PVA 共同溶于 $10 \sim 50 \text{ml}$ 的六氟异丙醇。

[0013] d. 将 ER1(或 ER3)与 PVA 的溶液搅拌 $2 \sim 24 \text{h}$ 使其完全溶解。

[0014] 2) 荧光薄膜的制备:

[0015] a. 静电纺丝仪器的准备工作:将针头和收集屏幕之间的距离调节为 $10 \sim 25 \text{cm}$;仪器内湿度为 $\leq 30\%$;温度为 $\leq 50^\circ\text{C}$;选择喷丝口的针头形状为圆型;

[0016] b. 将 ER1(或 ER3)与 PVA 的六氟异丙醇溶液加入喷嘴装置中;

[0017] c. 施加 $20 \sim 30 \text{KV}$ 的高电压,溶液在高电压的作用下转变为带电喷射流,所述喷射流沉积在基材的表面上;

[0018] e. 所述喷射流中的聚合物固化从而形成纳米纤维,最终形成约为 $30 \text{cm} \times 40 \text{cm}$ 自然光下为白色的薄膜。

[0019] 将上述所制备的材料:

[0020] 1. 进行紫外光照 1-2 分钟,可观察到薄膜的荧光由绿色变为蓝色。

[0021] 2. 进行荧光光谱表征显示薄膜紫外光照后发光峰位置与光照前发生了蓝移。

[0022] 本发明的优点在于:基于静电纺丝过程,将氰基取代二苯乙烯化合物与聚乙烯醇通过分子之间的氢键作用制备了一类新型紫外光刺激响应薄膜材料。而单一的氰基取代二苯乙烯化合物本身并无此特性。静电纺丝过程可以实现氰基取代二苯乙烯在聚合物基质中高度分散,从而改变了氰基取代二苯乙烯分子的空间排列方式,使得通过紫外光照能迅速调控氰基取代二苯乙烯的光学性能。该复合材料充分利用了静电纺丝制备柔性自支撑薄膜的特点,得到了具有紫外刺激响应的新型荧光薄膜材料,实现了原氰基二苯乙烯的光学功能的优化和改变,拓宽了单一化合物薄膜的应用空间和制备范围。为具有优质光学特性的新型智能薄膜和光学防伪材料的制备提供了新的思路和途径。

附图说明

[0023] 图 1:ER1 与 PVA 复合薄膜紫外响应荧光图;

[0024] 图 2:ER3 与 PVA 复合薄膜紫外响应荧光图。

具体实施方式

[0025] 【实施例 1】

[0026] 1. 称取 0.18g 主体氰基二苯乙烯化合物 ER1 和 0.9g 聚乙烯醇 PVA；

[0027] 2. 将两者混合均匀,放入 30ml 六氟异丙醇溶液中,在 100ml 三口瓶,以 2000r/min 条件下搅拌两个小时；

[0028] 3. 荧光薄膜的制备：

[0029] a. 静电纺丝仪器的准备工作:将针头和收集屏幕之间的距离调节为 17cm;仪器内湿度为 25%;温度为 50℃;选择喷丝口的针头形状为圆型；

[0030] b. 将含有氰基二苯乙烯化合物 ER1 和聚乙烯醇 PVA 的六氟异丙醇溶液加入喷嘴装置中；

[0031] c. 施加 22KV 的高电压,溶液在高电压的作用下转变为带电喷射流,所述喷射流沉积在基材的表面上；

[0032] d. 并且所述喷射流中的聚合物固化从而形成纳米纤维,最终形成自然光下为白色的薄膜。

[0033] 对产物进行表征:对光照前后的薄膜进行荧光测试,由图一可以看出薄膜在紫外光照后荧光发生明显的蓝移。

[0034] 【实施例 2】

[0035] 1. 称取 0.18g 主体氰基二苯乙烯化合物 ER3 和 0.9g 聚乙烯醇 PVA；

[0036] 2. 将两者混合均匀,放入 30ml 六氟异丙醇溶液中,在 100ml 三口瓶中,以 2000r/min 条件下搅拌两个小时；

[0037] 3. 荧光薄膜的制备：

[0038] a. 静电纺丝仪器的准备工作:将针头和收集屏幕之间的距离调节为 17cm;仪器内湿度为 25%;温度为 50℃;选择喷丝口的针头形状为圆型；

[0039] b. 将含有氰基二苯乙烯化合物 ER3 和聚乙烯醇 PVA 的六氟异丙醇溶液加入喷嘴装置中；

[0040] c. 施加 25KV 的高电压,溶液在高电压的作用下转变为带电喷射流,所述喷射流沉积在基材的表面上；

[0041] d. 并且所述喷射流中的聚合物固化从而形成纳米纤维,最终形成自然光下为白色的薄膜。

[0042] 对产物进行表征:对光照前后的薄膜进行荧光测试,由图二可以看出薄膜在紫外光照后荧光发生明显的蓝移。

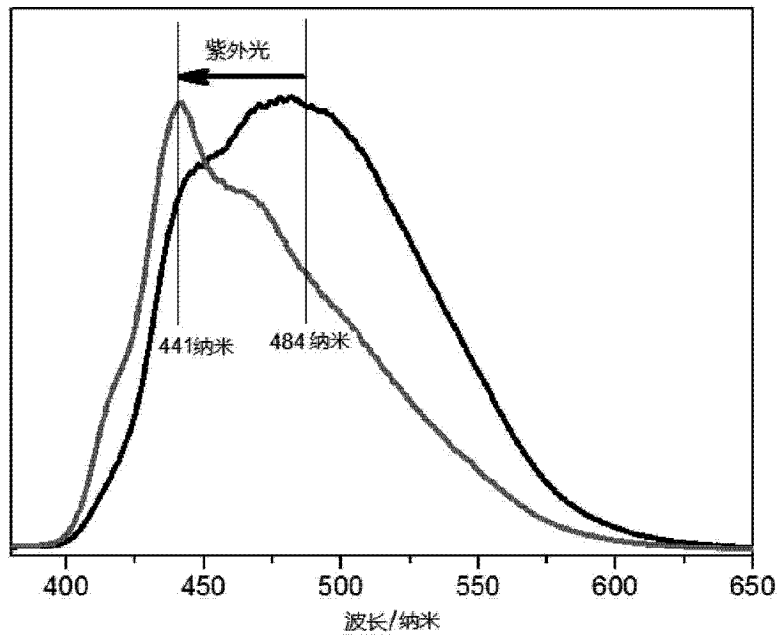


图 1

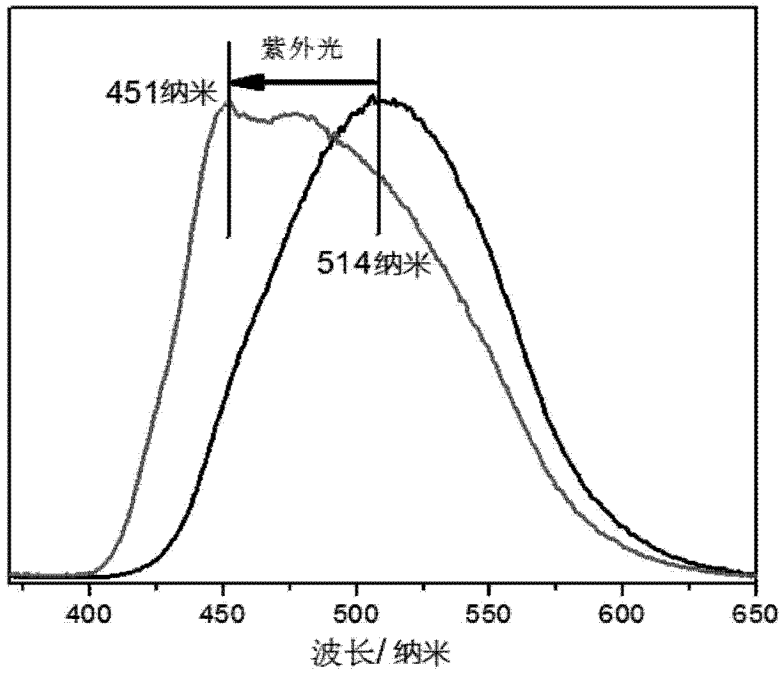


图 2