

有序 MEH-PPV/PVP 静电纺丝纤维的皮秒全荧光各向异性研究

陈佳龙, 高光宇, 褚赛赛, 王树峰*, 龚旗煌*

北京大学物理系, 介观物理国家重点实验室, 北京 100871

摘要 静电纺丝是一种简单并有效制备连续纳米纤维的手段。作者利用平行电极法成功制备了有序排列的 MEH-PPV/PVP 静电纺丝纳米纤维, 并用超快光谱的方法进行研究。激发光和荧光的方向分别沿着纤维轴的轴向和径向。径向发射的荧光稳态荧光光谱比轴向发射的荧光蓝移, 说明径向的聚合度比轴向较低。有序纤维荧光在所有荧光波长范围内, 径向发射荧光的激子迁移速度快于轴向发射荧光的激子迁移速度。

关键词 有序静电纺丝纤维; 皮秒瞬态光谱; 各向异性

中图分类号: O472.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)10-2593-04

引言

聚合物聚对苯乙炔(PPV)及其衍生物以其优异的性质吸引了人们的研究兴趣。它的潜在应用包括光伏电池^[1]、发光二极管、场效应管^[2]和传感器^[3]等。MEH-PPV 是 PPV 的烷氧基取代衍生物, 它克服了 PPV 不溶的缺点, 易溶于多种有机溶剂, 使聚合物可直接旋涂成膜, 是目前在有机半导体领域应用最广泛的电子聚合物之一。MEH-PPV 薄膜材料的性质和溶剂、聚合物浓度、旋涂转速及热退火有关^[4]。

纳米材料必将在本世纪引领新一轮的技术革命, 在众多制备纳米材料的技术中, 静电纺丝作为一种简单并有效制备连续纳米纤维的手段格外引人注目, 并且静电纺丝纳米纤维有其独特的结构和性质^[5-7]。用静电纺丝法制备混合 MEH-PPV 纳米纤维在 2003 年就有报道^[8]。制备有序排列的静电纺丝纳米纤维更是得到人们的关注^[9]。

对静电纺丝纳米纤维的研究主要还是集中在过程参数对纳米纤维结构和形貌的影响, 例如电压、收集距离、浓度^[10]、粘度和溶液的导电性^[11]。对其光物理的特性研究比较少, 主要集中在稳态荧光^[12-14]、拉曼光谱^[15]、傅里叶变换红外光谱^[16], 对瞬态荧光的研究就更少, 特别是对于有序纤维轴向和径向动力学区别的研究。

本工作成功利用了平行电极法制备了有序排列的 MEH-PPV/PVP 静电纺丝纳米纤维。样品有序性高、直径均匀、表面光滑。这里我们第一次用偏振超快光谱的方法研究有序排列静电纺丝纳米纤维在沿着纤维轴向和径向动力学的不同。

1 实验部分

MEH-PPV($M_n=150\ 000\sim 250\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和 PVP ($M_n=1\ 300\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)均购买自 Sigma-Aldrich 公司。由于分子量和溶解性的限制, 单独的 MEH-PPV 溶液并不适合静电纺丝实验, 一个有效的方法是加入其他易于纺丝的聚合物来辅助 MEH-PPV 成丝。本实验所加入的就是 PVP, 它在可见波长范围内并无荧光发射, 因此不会影响 MEH-PPV 所发射荧光强度。选用甲醇和氯苯的混合溶液进行静电纺丝, 成功制备了 MEH-PPV/PVP 的纳米纤维^[17]。

按照氯苯: 甲醇体积比=85:15 的比例制备混合溶剂。将 MEH-PPV 和 PVP 混合后溶解于混合溶剂中, 用磁力搅拌 24 h 得到均匀的静电纺丝溶液。MEH-PPV 浓度为 $15\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, PVP 浓度为 $30\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

普通的静电纺丝实验装置得到的是无序杂乱堆积的静电纺丝纤维, 为了得到有序排列的静电纺丝纤维, 改进了静电纺丝实验装置的收集端。采用平行电极法^[18], 利用两根接地的螺钉作为接收电极, 螺钉之间的距离为 0.8 cm, 螺钉固定在不导电的有机玻璃上, 如图 1 所示。

当所加的电压为 20~25 kV, 收集电极距离针尖为 15 cm 时, 电纺纤维将在两颗螺钉间悬空有序排列, 将其转移到 ITO 玻璃上即可用于下一步研究。

制备的实验样品用环境扫描电子显微镜 (FEI, Quanta 200F) 进行分析。

有序静电纺丝纤维用条纹相机 (Hamamatsu C5680) 分析

收稿日期: 2012-05-09, 修订日期: 2012-07-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(11074016, 60878019, 11121091, 10934001, 61177020, 11134001)资助

作者简介: 陈佳龙, 1986 年生, 北京大学物理学院硕士研究生 e-mail: chenjjial@pku.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: wangsf@pku.edu.cn; qhgong@pku.edu.cn

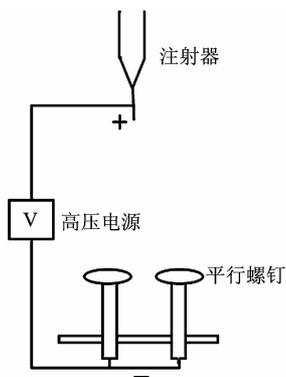


Fig. 1 Schematic of aligned electrospun fibers setup

其瞬态荧光光谱。激发光源为克尔镜自锁模钛蓝宝石激光器 (Mira 900, Coherent, USA), 产生准连续的飞秒脉冲, 脉冲宽度为 120 fs, 重复频率为 76 MHz, 倍频到 400 nm 激发样品, 得到的荧光又经过准直和聚焦后进入条纹相机狭缝。实验中激发光沿纤维轴向和径向激发样品, 收集荧光也按照平行于纤维轴向和径向两个方向。用 A (Axial) 表示轴向, R (Radial) 表示径向, 第一个字母表示激发光方向, 第二个字母表示荧光方向, 得到四种激发光和荧光方向组合: AA, AR, RA 和 RR。

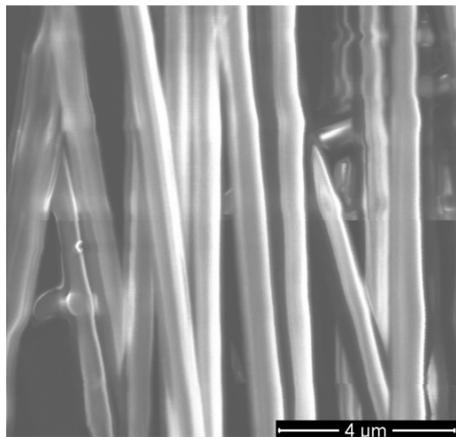


Fig. 2 ESEM image of aligned electrospun fibers

2 结果与讨论

图 2 为有序排列的 MEH-PPV/PVP 静电纺丝纤维的扫描电子显微镜图。纤维的平均直径大约为 $1 \mu\text{m}$ 。纤维均匀、光滑、有序性高, 得到较好的实验样品。

图 3 为有序静电纺丝纤维不同激发和发射状态下稳态荧光光谱。由图可知, 在不同的激发状态下, 有序纤维径向发射的荧光比轴向发射稳态光谱蓝移。稳态荧光光谱的形状依赖于聚合物分子链的构形^[8], 说明有序电纺纤维分子链聚集程度径向比轴向较低。

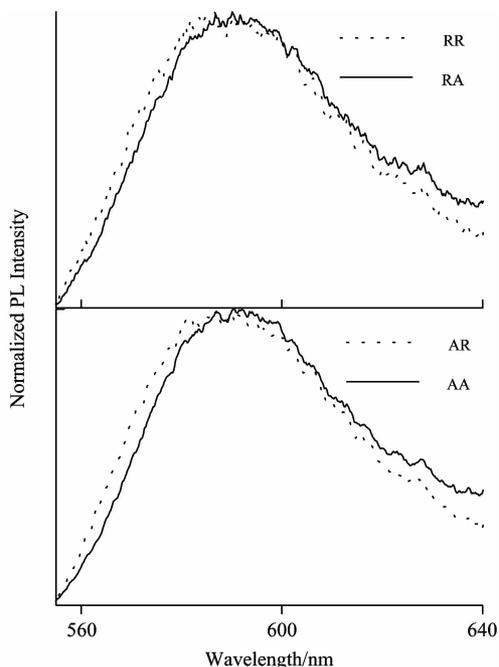


Fig. 3 Steady-state PL spectra of aligned fibers with different polarizer directions

用两二指数拟合有序电纺纤维的荧光弛豫曲线, 弛豫快过程 τ_1 代表的是激子间的 Foster 能量转移, 既激子传输。 τ_2 为弛豫慢过程, 为激子的本征弛豫过程, 为激子的平均寿命^[17]。

Table 1 Fitting result of PL decay of aligned fibers at different wavelength

波长/nm		570	580	590	600	610	620
AA	$\tau_1 (\tau_2)$ /ps	56(356)	78(390)	104(405)	97(391)	64(369)	64(378)
RA	$\tau_1 (\tau_2)$ /ps	61(352)	77(371)	114(396)	89(359)	61(364)	70(397)
AR	$\tau_1 (\tau_2)$ /ps	53(325)	70(349)	82(357)	73(351)	54(332)	59(367)
RR	$\tau_1 (\tau_2)$ /ps	52(332)	70(368)	94(424)	82(371)	48(352)	62(376)

研究中对沿着纤维轴向和径向的激子迁移速度感兴趣, 由图 4 可知, 径向发射的荧光比轴向发射的荧光激子猝灭得更快, 也就是径向的激子找到猝灭点的速度更快, 在全波长内都是如此。结合稳态光谱径向的发色团发射的荧光蓝边带比轴向发射的荧光展宽, 说明径向聚集度较低而势能更高。更高的势能说明驱动激子迁移的力更大。有序电纺纤维的聚

合物分子链沿着纤维轴向排列^[19], 而发色团是沿着分子链的方向。另外径向的聚集度更低将产生更大的荧光猝灭缺陷密度。由于较弱的聚集程度, 径向的发色团不能很有效的传递能量到附近的发色团。这些发色团位于隔离的点, 在它附近偶极子和偶极子之间的能量耦合太弱不能传递能量。这两个原因导致径向的荧光激子速度更快。

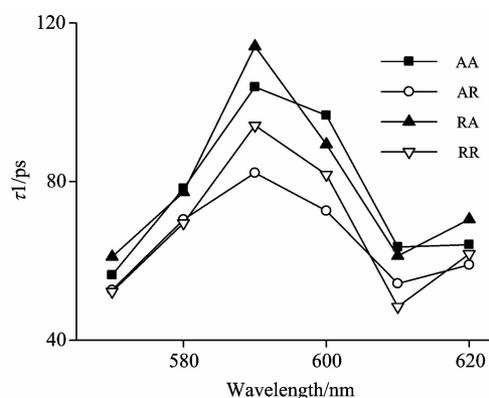


Fig. 4 τ_1 at different wavelength of aligned electrospun fibers

在刚激发的情况下, 没有发现径向和轴向之间的能量转移。假设激发后有一个快速的能量转移过程, 这个转移过程是比我们系统分辨率快的过程, 因此没有在荧光动力学中发现上升的组分。在这个超快的激发之后, 热激子迅速地向下降弛到径向和轴向两个方向。只有部分的热激子参与能量的重新分布过程, 剩下的激子直接本地化。从能量的角度来看, 暗示着径向和轴向排列的发色团之间存在势垒。当热激子形成时, 他们能很容易的跨过势垒产生两个方向的荧光。另一方面, 当激发和发射同一方向时, 或是, 吸收和发射的发色团同一个方向时, 能级面沿着这些方向更为陡峭。在激发之后的过程是冷却后的激子热力学扩散过程, 激子在本地

化迁移。在之前的研究中, 荧光衰减过程中前 100 ps 来自激子的热迁移^[17]。

图 5 为有序电纺纤维不同波长下的 τ_2 分布, τ_2 代表的是激子的平均寿命, 由图可知 τ_2 的分布无明显规律。 τ_2 对荧光弛豫曲线的影响并不大。

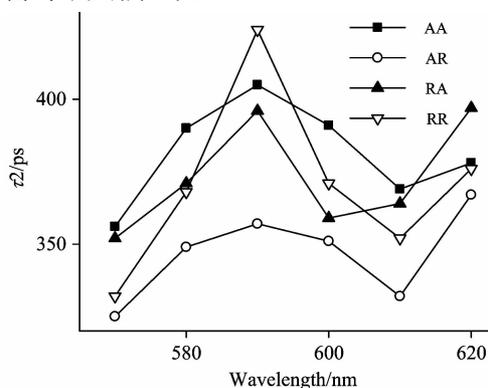


Fig. 5 τ_2 at different wavelength of aligned electrospun fibers

3 结 论

采用平行电极法制备了有序排列的 MEH-PPV/PVP 静电纺丝纤维。有序静电纺丝纤维的稳态光谱径向发射的荧光比轴向发射稳态光谱蓝移。采用条纹相机对其进行瞬态光谱研究, 有序纤维荧光在全波长范围内, 径向发射的荧光激子迁移速度快于轴向发射荧光的激子迁移速度。

References

- [1] Wei H, Sun H, Zhang H, et al. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(18): 9161.
- [2] Tu D, Pagliara S, Camposo A, et al. *Nanoscale*, 2010, 2(10): 2217.
- [3] Srinivas A, Peng H, Barker D, et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 35(1): 498.
- [4] Schwartz B J. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2003, 54: 141.
- [5] Bisht G S, Canton G, Mirsepassi A, et al. *Nano Lett.*, 2011, 11(4): 1831.
- [6] Yang D Y, Niu X, Liu Y Y, et al. *Adv. Mater.*, 2008, 20: 4770.
- [7] Shames A I, Bounioux C, Katz E A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100: 113303.
- [8] Madhugiri S, Dalton A, Gutierrez J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 14531.
- [9] Zhong W, Li F, Chen L, et al. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 5523.
- [10] Chuangchote S, Sagawa T, Yoshikawa S. *Macromol. Symp.*, 2008, 264: 80.
- [11] Zhao Q, Huang Z H, Wang C, et al. *J. Mater. Lett.*, 2007, 61: 2159.
- [12] Chen H, Liu C, Bai C, et al. *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, 210: 918.
- [13] Nguyen T, Wu J, Doan V, et al. *Science*, 2000, 288(28): 652.
- [14] Wang C, Kuo C, Chen H, et al. *Nanotechnology*, 2009, 20: 375604.
- [15] Bellan L M, Craighead H G. *Polymer*, 2008, 49: 3125.
- [16] Chan K H K, Wong S Y, Li X, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113: 13179.
- [17] Zhou R, Chen W, Jiang X, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96: 133309.
- [18] Park S H, Yang D. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(3): 1800.
- [19] Yin K, Zhang L, Lai C, et al. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21: 444.

All Wavelength Picosecond Fluorescent Anisotropy of Aligned MEH-PPV/PVP Electrospun Fibers

CHEN Jia-long, GAO Guang-yu, CHU Sai-sai, WANG Shu-feng*, GONG Qi-huang*

Department of Physics, State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract Electrospinning is a simple and effect technology which can produce continuous nanofibers. We get aligned electrospun nanofibers successfully by using parallel electrodes. We report our studies on transient fluorescence of aligned electrospun fibers. The fibers are excited and their fluorescences are observed both at axial and radial polarization. Steady-state PL spectra shows radial emission blue-shift more than axial! emission, due to weakened aggregation of molecular chains in radial direction. At all emission wavelength, radial emission excitons migrate faster than axial emission excitons.

Keywords Aligned electrospun fibers; Picosecond transient spectrum; Anisotropy

(Received May 9, 2012; accepted Jul. 20, 2012)

* Corresponding author

关于《光谱学与光谱分析》收取审稿费的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者同志们,本刊自 2006 年底采用由“北京玛格泰克科技发展有限公司”开发的投稿系统实现网络采编以来,进一步扩展了审稿专家队伍。本刊参考同类期刊的现行做法,决定自 2010 年 12 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 100 元/篇,在您投稿之前,为免受经济损失,请您必须考虑:

1. 没有创新的一般性稿件,请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件,请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件,请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10%的稿件,请您不要投稿。

作者在投稿后,将会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpfx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态,在收到通知后,请及时缴纳审稿费;如在 10 天之内没有收到您的审稿费,被视为自动放弃,本刊不再受理。汇款时,请写明详细通信地址、邮政编码、收件人姓名等信息,以便准确寄回发票。

汇款方式(在附言里写明审稿费):

邮局汇款:北京市海淀区学院南路 76 号,《光谱学与光谱分析》期刊社(收)

邮政编码:100081 联系电话:010-62181070, 62182998

电子邮箱: chngpxygpfx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱!

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日