基于聚氟乙烯负载四芳基乙烯纳米纤维膜的爆炸物荧光检测

周舟^{1,2}, 项太¹, 肖燊萍¹, 李洁¹, 叶尚辉^{1*}, 张猛¹, 刘丽萍¹, 黄维^{2,3*}

1. 有机电子与信息显示国家重点实验室(筹), 江苏省生物传感重点实验室, 南京 210023

2. 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210023

3. 西北工业大学柔性电子研究院, 西安 710072

*通讯作者, E-mail: iamshye@njupt.edu.cn; wei-huang@njtech.edu.cn

收稿日期: 2019-08-01; 接受日期: 2019-10-14; 网络版发表日期: 2019-11-28

国家重点基础研究计划(编号: 2014CB648300)和江苏省优势学科建设项目(PAPD)资助

摘要 以聚合物纤维负载荧光小分子实现对爆炸物的高灵敏度检测是当前研究的热点之一. 本文通过静电纺丝制备了系列聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)纤维, 当该纤维掺入一定浓度的有机荧光小分子, 即双(9-芳胺代芴)联四苯乙烯(TPE-2pTPA), 具有聚集诱导增强发光特性. 本文研究了复合纤维的表面形貌特征和光物理性能, 并应用于荧光化学传感器, 对以苦味酸为代表的含氮类爆炸性化合物进行了检查. 结果表明, 该聚合物复合纤维具有超高的荧光检测灵敏度, 可以实现对硝基化合物的超灵敏检测, 且具有良好的可重复性, 对苦味酸溶液检测可重复利用达9次以上, 检测极限达到了 10^{-17} g/mL, 而对其他含氮类化合物如硝基苯、二硝基苯甲酸也表现出一定的检测特性. 同时, 在结合实验数据的基础上, 我们对检测机理进行了探讨. 本研究为爆炸性化合物的选择性检测和高灵敏度检测提供了一种便捷的方法, 拓展了荧光传感器的学科内涵.

关键词 纳米纤维, 荧光检测, 聚集诱导发光, 爆炸物, 苦味酸

1 引言

21世纪是信息社会时代, 信号的快速检测、传播和迅速处理, 尤其是对爆炸物的安全检测和处理, 成为当前紧迫的问题之一^[1~3]. 以硝基化合物为代表的爆炸物, 如2,4,6-三硝基苯酚(俗称苦味酸, PA)是一类重要的有机试剂, 广泛应用于化工原料、皮革处理、药物合成、染料和防腐中. 同时, PA也是常见的爆炸物、环境污染物和潜在的致癌物质, 对人类的食品卫

生和生态环境造成威胁. 因此, 发展新的检测方法对PA进行痕量、快速地检测非常必要, 对预防恐怖分子犯罪、监测环境污染物和监督工业排放等具有重大意义^[4~7].

基于荧光特性变化的检测方法因具有较高的灵敏度和选择性、响应速度快、制备简单、成本低廉等优势而备受关注^[8~10]. 基于荧光检测器的构建方法, 大致可以分为三类: 第一类是荧光聚合物纤维或聚合物纤维负载荧光小分子^[11~13]; 第二类是低维的纳米微

引用格式: Zhou Z, Xiang T, Xiao Y, Li J, Ye S, Zhang M, Liu L, Huang W. Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) nanofibers doped with tetraphenylethene derivative as fluorescent detection for explosives. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 118–125, doi: 10.1360/SSC-2019-0106

球^[14~16]、纳米粒子^[15,17]、纳米量子点^[18~20]、纳米棒^[21]；第三类是多孔性金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOF)^[22~24]；或是上述多种结构组合而成的超分子结构体系，如多孔性纳米纤维胶囊、多孔性纳米微球^[25]。

荧光检测器的基本构建思路是，尽可能增大与待检物的接触机会、增加接触位点，同时为分子扩散提供快速通道，以便于快速检测。一方面，多孔材料提供了分子/离子传输通道，有利于检测组分扩散到纤维内部，缩短检测时间；另一方面，多孔结构增加了比表面积，增加了荧光分子与爆炸物的接触位点，从而有利于提高检测的灵敏度。例如，利用多孔性壳-核结构的荧光纳米线来增强检测的灵敏性、缩短响应时间^[26]。为提高待检测物的富集、增大检测灵敏度和定向识别功能，Dou等^[27]在纳米复合纤维中引入供电子的胺基，同时引入静电作用基团rGO以加速响应，形成PVP/Pyrene/APTS/rGO多孔复合结构，对TNT气体进行检测，响应时间缩短到540 s，检测极限达10 ppb。

利用聚集诱导增强发光(AIE)特性分子进行荧光检测，广泛用于爆炸物识别、离子检测以及生物成像等领域^[28~31]。Scherf等^[32]利用聚合物主链接枝AIE单元，制备的聚合物薄膜对爆炸物三硝基苯(TNB)表现出较高的灵敏性和选择性，以及快速响应，实现了30 s内的快速检测。Doganci等^[33]将苊接枝到聚苯乙烯主链上，利用静电纺丝制备的纳米孔状纤维，实现了高灵敏度检测三硝基甲苯(TNT)，检测限达到5 nmol/L，且数秒内可以肉眼识别变色。

最近，Budsombat等^[34]利用小分子苊掺杂聚甲基丙烯酸甲酯-聚苯乙烯制得复合多孔膜，对2,4-二硝基苯(DNT)蒸气进行检测，荧光淬灭效率达到0.46，但是平衡时间需要20~35 min。

上述方法的基本思路是：从材料角度出发，制备特定结构的新材料，以实现高灵敏性和选择性检测爆炸物，但需要经历复杂的合成工艺和制备过程，不利于产业化进展。无疑，通过简单的共混、静电纺丝工艺来制备特定结构的纤维，是一条简单可行的方法。本课题组前期的研究表明，双(9-芳胺代芴)联四苯乙烯(TPE-2pTPA)分子具有聚集诱导发光增强效应，对爆炸物检测具有潜在的应用价值^[35]。本文采用TPE-2pTPA分子为荧光发射体，将其掺杂到聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)(PVDF-HFP)，通过静电纺丝制得了聚合

物荧光纳米纤维，该纤维对爆炸物检测具有很高灵敏度和选择性，尤其是PA，检测限达到 10^{-17} g/mL。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

PVDF-HFP($M_n=130000$)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、苯酚(Phenol)、苦味酸(PA)、1,2-二甲苯(DMB)、对苯醌(BQ)、硝基苯(NB)、3,5-二硝基苯甲酸(DNBA)、对硝基苯甲酸(NBA)，均购自百灵威试剂公司(中国)；甲苯(Tol)、乙醇(EtOH)、丙酮(Act)、氯仿均为分析纯，购自国药试剂(中国)，TPE-2pTPA为自制^[35]。

紫外吸收光谱仪(Perkin Elmer, Lambda 650 S, 美国)，荧光光谱仪(Perkin Elmer, LS 55)，扫描电子显微镜(Hitachi, S-4800, 日本)，接触角测试仪(FM40Mk2, 德国)，荧光寿命测试仪(EPL-375)，静电纺丝机(北京富友马科技有限公司, FM-1301)，如无特殊说明测试均在常温下进行。

2.2 实验方法

将1.3 g PVDF-HFP加入8.7 g DMAc与丙酮的混合溶剂中(3/7, v/v)，室温浸泡12 h，之后于50℃搅拌12 h，配制成纺丝液。将0.2 g TPE-2pTPA溶解于1 mL的氯仿中，室温搅拌1 h得到发光溶液。将上述两种溶液按照一定的比例混合，配制成荧光纤维纺丝液。通过改变掺杂比例，制得了3种纺丝液，掺杂比例分别是5%、10%、15%。

将上述3种纺丝液注入针筒中进行静电纺丝，采用锡箔纸为接收器，注射泵的推进速度为0.002 mm/s，针头与接收器之间施加的电压为15 kV，接收距离为15 cm。

3 结果与讨论

3.1 纤维制备及形貌表征

3.1.1 掺杂浓度的影响

在调节好PVDF-HFP纺丝液静电纺丝成型工艺参数的基础上，我们进行了小分子荧光材料TPE-2pTPA的掺杂实验。研究发现，当掺杂浓度低于20%时，纤维成型几乎不受影响，均能获得丝状纤维，无黏连和串珠生成。但当掺杂浓度大于20%时，溶液会发生相分离，

掺杂的小分子荧光材料会析出, 这是因为DMAc与丙酮混合溶剂对TPE-2pTPA的溶解度所限制. 5%、10%、15%的掺杂浓度下, 均能制得较好的纳米纤维, 纤维直径在110~210 nm, 如图1(a~c)所示. 从局部放大纤维表面图(图1(d))发现纤维表面粗糙. 粗糙的表面有利于进一步增大比表面积、提高检测的灵敏度. 但是, 随掺杂浓度的加大, 纤维表面的平整性变得越来越差, 15%的掺杂纤维表面已经呈现出明显的粗糙结构, 这不利于获得高质量的纤维. 进一步的研究发现, 掺杂浓度对纤维的表面疏水特性影响不大, 三种纤维的接触角分别是 $131.9^{\circ} \pm 0.17^{\circ}$ 、 $131.6^{\circ} \pm 2.15^{\circ}$ 、 $132.15^{\circ} \pm 2.15^{\circ}$. 可见, 纳米纤维表面呈疏水状态, 液滴立于纤维表面, 有利于提高纤维对水溶液检测的使用寿命, 有望实现重复性检测. 综合考虑, 我们选用接触角较小的纤维, 即5%的掺杂浓度荧光纤维, 进行下一步的实验.

3.1.2 纺丝时间的影响

随着纺丝时间的延长, 纤维在锡箔纸上的堆积越来越厚, 同时覆盖程度也越来越大, 这会引起多方面性质的变化, 最明显的是纤维膜荧光强度的变化, 其次是荧光检测特性的变化. 随纺丝时间的增加, 纤维膜的荧光强度明显提高, 结果如图2(a)所示. 利用PA溶液(浓度为 10^{-8} g/mL)进行荧光检测实验, 结果表明, 荧光淬灭效率随纺丝时间的延长, 呈先上升后下降趋势, 其中纺丝时间为3 min的纤维, 其淬灭效率最大, 达到0.35, 而纺丝时间最长的纤维, 即10 min的纺丝纤维, 荧光淬灭效率最低, 详细结果如图2(b)所示. 基于上述实验结果, 我们选用静电纺丝时间为3 min的纤维进行性能表征.

3.2 对PA的高灵敏检测

首先, 我们对本文制得的荧光纳米纤维, 尤其是5%的掺杂浓度的荧光纳米纤维, 进行了详细的性能表征, 并探讨了检测机制. 在一个较大的浓度区间内($2.526 \times 10^{-17} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ g/mL), 我们测试了其对PA的响应特性, 发现具有一定的检测特性, 即使PA的浓度低至 10^{-17} g/mL, 淬灭效率仍然达到0.1, 详情如图3所示.

其次, 我们对该纳米纤维的消光特性进行了研究. 相比于溶液法检测, 静电纺丝制备的纳米纤维样品的

图1 PVDF-HFP纤维负载不同浓度的TPE-2pTPA荧光分子的SEM图. (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%掺杂浓度; (d)为(a)图的局部放大图像; (e~g)分别为(a~c)纤维的接触角图像

Figure 1 (a-c) SEM images of PVDF-HFP electrospun nanofibers doped respectively with 5%, 10%, and 15% TPE-2pTPA; (d) the enlarged image of (a); (e-g) The corresponding contact angles of nanofibers (a-c).

消光能力得到了显著的提高, 其检测极限约为 10^{-17} g/mL. 而类似的聚集诱导发光分子, 在溶液中检测极限局限在微摩尔浓度的级别^[36,37], 相比之下, 本文制得的纳米纤维检测极限提高了大约10个数量级. 这充分说明, 采用聚合物纤维负载聚集诱导荧光分子进行检测的方法具有优越性.

另外, 我们发现不同含量的负载比例对检测性能也有影响, 其中5%的掺杂比例的聚合物纳米纤维淬灭效率最高, 在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ g/mL的浓度区间内可以达到0.4~0.6, 其次是10%, 最低的是15%, 如图3(b)所示. 可见, 并不是掺杂量越多越好, 掺杂多可以提高荧光强度, 但不利于提高淬灭效率, 导致检测极限下降.

此外, 该荧光纳米纤维对PA的响应也很迅速, 在30 s内淬灭效率可以达到平衡, 如图3(c)所示.

该荧光纳米纤维的Stern-Volmer特性曲线如图4所示, 在 $10^{-2} \sim 10^{-16}$ g/mL的浓度范围内, 均表现出一定的响应特性. 我们选择 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ g/mL浓度区间进行了详细的表征, 测试了该系列纳米纤维的消光系数 K_{sv} , 约 10^6 M量级, 且15%的负载量的纳米纤维, 消光系数最高, 达到7.065 M, 相应的线性回归系数 R 均大于0.99.

图 2 (a) PVDF-HFP 纤维负载 5% 的荧光分子, 其荧光强度随纺丝时间的变化曲线; (b) PA 对 5% 的掺杂纤维的荧光淬灭效率与纺丝时间的关系 (网络版彩图)

Figure 2 The PL intensity of electrospun nanofibrous of 5% doped content with different electrospinning times (a); and the corresponding quenching efficiency against PA (b) (color online).

有一点必须指出的是, 拟合曲线并不是单一的直线, 有部分拟合曲线是呈指数形分布, 表明有多种淬灭机制在共同起作用^[1,38].

对于静态荧光淬灭特性可以用 Stern-Volmer 方程式(1)描述, 荧光淬灭强度与淬灭剂用量呈线性关系, 直线斜率即淬灭常数 K_{sv} . 如图 4(b) 所示, 5% 的掺杂浓度的荧光纳米纤维淬灭特性近似符合线性关系.

对于动态淬灭过程, 可以用 Stern-Volmer 方程式(2)描述, 其中, $A=1$, B 接近于 0. 从图 4(b) 可以看出, 10% 和 15% 的荧光纳米纤维淬灭曲线符合非线性方程, 被证明是球状模型准静态淬灭过程, 这一现象与文献报道比较吻合^[39].

$$I_0/I = 1 + K_{sv}[Q] \quad (1)$$

$$I_0/I = B + Ae^{K_{sv}[Q]} \quad (2)$$

3.3 重复性检测

我们对纤维的荧光检测特性进行了研究, 结果表

图 3 (a) 纳米纤维荧光强度随 PA 浓度的变化, (b) 纳米纤维荧光淬灭效率; (c) 与 PA 的作用时间曲线. (a 为 5% 的掺杂浓度) (网络版彩图)

Figure 3 (a) PL intensity of 5% doped TPE-2pTPA nanofibers under different PA concentrations. (b) Quenching efficiency curves of the three fibers against various concentrations PA. (c) The quenching efficiency curves toward PA versus time (color online).

明, 该类纤维具有良好的稳定性, 在经历了 7 个月的时间反复检测, 荧光信号无明显衰减, 结果如图 5(a) 所示. 对光漂白性研究发现, 在经受 15 h 的连续紫外光辐射后, 荧光信号无明显衰减, 如图 5(b) 所示, 表明该复合纳米纤维具有良好的耐光漂白性能. 这可归结于 TPE-2pTPA 分子结构良好的光热稳定性, 同时也与纳米纤维复合结构有很大关系. 对于该聚合物负载的荧光纳

图4 Stern-Volmer曲线(a)及拟合曲线(b) (网络版彩图)

Figure 4 Stern-Volmer plots of PA aqueous solution to the fluorescence emission of three fibers (a) and the simulated curves (b) (color online).

米纤维而言, 其表面的疏水特性起到了一定的保护作用. 接触角测试表明, 负载5%的荧光聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)纳米纤维对水的接触角大约为132°, 呈疏水状态, 这为保护检测器提供了一道屏障.

我们同时对该荧光纳米纤维的重复性检测特性进行了考察, 即该纤维的反复利用实验, 结果如图5(c)所示. 经过硝基化合物的检测、去离子水洗涤、再检测等反复测试, 结果表明, 使用次数大于9次, 经过循环9次后, 该荧光纳米纤维的淬灭效率下降了25%, 与双层复合荧光纤维薄膜的重复性检测性能相当^[40], 表明本文所采用的单层荧光纳米纤维检测方法是可行的, 亦可以实现多次循环利用.

3.4 淬灭机制讨论

一般来说, 荧光检测体系有两种淬灭机制, 一种是静态淬灭机制, 另一种是动态淬灭机制, 其区别在于是否有新物质的生成及荧光寿命的变化^[41]. 如果是静态

图5 (a) 纤维荧光强度随时间的变化, 连续光照下纤维荧光强度的变化(b)和重复性检测(c) (网络版彩图)

Figure 5 The PL stability of nanofibers during 7 mon (a) and under continuous irradiation (b), repeating measurement against PA and washed by deionized water (c) (color online).

的淬灭机制, 荧光分子与淬灭剂之间形成非辐射络合物, 荧光寿命不会变化. 如果是动态淬灭机制, 电子从荧光分子的激发态转移到淬灭剂, 这一碰撞过程受扩散控制, 荧光寿命会变短. 为探索荧光淬灭机制, 我们测试了荧光寿命, 结果如图6(a)所示. 随着PA的加入, 溶液浓度逐渐变大, 由 10^{-6} g/mL增加到 10^{-3} 和 10^{-2} g/mL, 荧光寿命呈规律性变短, 由3.25 ns缩短到2.77 ns和2.14 ns. 因此, 证明了该过程是一动态淬灭机制.

针对这一动态淬灭机制, 我们拟出了示意图, 如图

图 6 纳米纤维在不同浓度的PA作用下的荧光衰减曲线(a); 激发态电子转移过程示意图(b); 荧光淬灭/恢复机制示意图及TPE-2pTPA分子结构式(c) (网络版彩图)

Figure 6 Transient fluorescent decay curves of the nanofibrous films toward PA aqueous solution (a); photoinduced electron transfer (PET) mechanism for the quenching process (b); and PL change mechanism under PA or water (c) (color online).

6(b, c)所示, 激发态电子从荧光分子TPE-2pTPA的LUMO轨道跃迁至PA分子的LUMO轨道, 属于热电子转移过程, 其转移过程的动力来源于给-受体的LUMO轨道能级差。另外, 给-受体的紫外吸收光谱与荧光发射光谱之间的交叠程度不同, 其中PA与荧光分子TPE-2pTPA之间的交叠程度很大(图7(b)), 更有利于Förster能量转移, 这也说明了为何检测PA的灵敏度最高、淬灭效果好。

3.5 选择性检测

我们选用常见的硝基化合物进行了选择性检测实验, 同时也选择了几种常见的干扰物, 如甲苯、丙酮、乙醇、水做平行对比实验。我们选用了常见的几个浓度, 即0.1~100 $\mu\text{g/mL}$, 进行了测试, 结果如图7(a)所示。从图中可以看出, 该聚合物掺杂的TPE-2pTPA小分子荧光纳米纤维对PA的检测荧光淬灭效率最高。该系列硝基化合物的检测灵敏度, 按淬灭效率从大到小排列, 依次是PA>DNBA>NBA>BQ>NB>DMB, 这可能与硝基化合物的电负性有关, PA含有三个硝基, 电负性最强, 其次是含有两个硝基的DNBA, 再次是只有一个硝基的NB。这一结果, 与其他荧光纤维对硝基爆炸物的检测情况类似, 呈现出大致相似的规律^[42]。此外, 这些硝基化合物的吸收光谱与荧光材料的发射光谱之间的交叠程度, 也是影响检测灵敏度和检测极限的一个原

图 7 (a) PA及各种常见硝基化合物的荧光淬灭效率图; (b) 各硝基化合物的紫外吸收及TPE-2pTPA的荧光图谱 (网络版彩图)

Figure 7 Quenching efficiencies of PA and others with different concentrations (a), and the corresponding UV-vis absorption spectra as well as the PL spectra of TPE-2pTPA (b) (color online).

因. 很明显, 相比于其他硝基化合物, PA的紫外吸收图谱与TPE-2pTPA的发射光谱之间的交叠程度最大, 因而更容易实现能量转移, 如图7(b)所示.

有一点必须指出的是, 苯酚、甲苯、乙醇、丙酮并不含有硝基, 但是也表现出一定的消光能力, 可能与这些分子偶极性有关, 偶极与硝基之间能形成较强的静电作用, 有助于提高检测的灵敏度, 这一点相关文献已有报道^[1,43].

4 结论

本文采用聚合物基质复合聚集诱导发光特性的荧

光小分子来制备荧光纳米纤维, 被证明是一种有效的构建荧光纳米纤维的方法, 可以用于高选择性、高灵敏度的荧光检测, 实现了对PA的极低浓度检测, 检测极限达 10^{-17} g/mL, 可重复利用达到9次以上, 耐用性能超过7个月. 同时也说明了TPE-2pTPA是一种性能良好的荧光小分子, 具有良好的光热稳定性和化学稳定性, 具有潜在的应用前景. 并且, 我们对检测机理进行了探讨, 提出了可能的荧光淬灭机制模型, 分析了其对不同硝基化合物检测的差异性的原因. 该工作对于构建新颖、高效率的爆炸物荧光检测器提供了一种选择.

参考文献

- 1 Sun X, Wang Y, Lei Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 8019–8061
- 2 Wu J, Liu W, Ge J, Zhang H, Wang P. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3483–3495
- 3 Thomas SW, Joly GD, Swager TM. *Chem Rev*, 2007, 107: 1339–1386
- 4 Ding A, Yang L, Zhang Y, Zhang G, Kong L, Zhang X, Tian Y, Tao X, Yang J. *Chem Eur J*, 2014, 20: 12215–12222
- 5 Ma Y, Li H, Peng S, Wang L. *Anal Chem*, 2012, 84: 8415–8421
- 6 Peng Y, Zhang AJ, Dong M, Wang YW. *Chem Commun*, 2011, 47: 4505–4507
- 7 Deng C, Gong P, He Q, Cheng J, He C, Shi L, Zhu D, Lin T. *Chem Phys Lett*, 2009, 483: 219–223
- 8 Yang Y, Wang H, Su K, Long Y, Peng Z, Li N, Liu F. *J Mater Chem*, 2011, 21: 11895–11900
- 9 Salinas Y, Martínez-Máñez R, Marcos MD, Sancenón F, Costero AM, Parra M, Gil S. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1261–1296
- 10 Zheng Y, Li S, Weng Z, Gao C. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 4091–4130
- 11 Ma J, Lv L, Zou G, Zhang Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 241–249
- 12 Sun X, Liu Y, Shaw G, Carrier A, Dey S, Zhao J, Lei Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 13189–13197
- 13 Yu RH, Li K, Cui YZ, Tao FR, Zheng B, Ma XS, Li TD. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135: 46708
- 14 Geng T, Zhu Z, Wang X, Xia H, Wang Y, Li D. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 244: 334–343
- 15 Wu X, Li H, Xu Y, Tong H, Wang L. *Polym Chem*, 2015, 6: 2305–2311
- 16 Turhan H, Tukenmez E, Karagoz B, Bıcak N. *Talanta*, 2018, 179: 107–114
- 17 Xu Y, Wu X, Chen Y, Hang H, Tong H, Wang L. *Polym Chem*, 2016, 7: 4542–4548
- 18 Nguyen A, Gonzalez CM, Sinelnikov R, Newman W, Sun S, Lockwood R, Veinot JGC, Meldrum A. *Nanotechnology*, 2016, 27: 105501
- 19 Zhang K, Zhou H, Mei Q, Wang S, Guan G, Liu R, Zhang J, Zhang Z. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8424–8427
- 20 Fan YZ, Zhang Y, Li N, Liu SG, Liu T, Li NB, Luo HQ. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 240: 949–955
- 21 Li Q, Jin S, Tan B. *Sci Rep*, 2016, 6: 31359
- 22 Gole B, Bar AK, Mukherjee PS. *Chem Eur J*, 2014, 20: 13321–13336
- 23 Douvali A, Tsiplis AC, Eliseeva SV, Petoud S, Papaefstathiou GS, Malliakas CD, Papadas I, Armatas GS, Margiolaki I, Kanatzidis MG, Lazarides T, Manos MJ. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 1651–1656
- 24 Wang S, Wang Q, Feng X, Wang B, Yang L. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701898
- 25 Ryu SH, Lee DH, Ko Y-, Lee SM, Kim HJ, Ko KC, Son SU. *Macromol Chem Phys*, 2019, 220: 1900157
- 26 Yang Z, Guo L, Zu B, Guo Y, Xu T, Dou X. *Adv Opt Mater*, 2014, 2: 738–745
- 27 Guo L, Zu B, Yang Z, Cao H, Zheng X, Dou X. *Nanoscale*, 2014, 6: 1467–1473
- 28 Peng L, Zhou Z, Wei R, Li K, Song P, Tong A. *Dyes Pigments*, 2014, 108: 24–31
- 29 Zhou H, Ye Q, Neo WT, Song J, Yan H, Zong Y, Tang BZ, Hor TSA, Xu J. *Chem Commun*, 2014, 50: 13785–13788

- 30 Zhou H, Li J, Chua MH, Yan H, Tang BZ, Xu J. *Polym Chem*, 2014, 5: 5628–5637
- 31 Hong Y, Lam JWY, Tang BZ. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5361–5388
- 32 Dong W, Pan Y, Fritsch M, Scherf U. *J Polym Sci Part A*, 2015, 53: 1753–1761
- 33 Senthamizhan A, Celebioglu A, Bayir S, Gorur M, Doganci E, Yilmaz F, Uyar T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 21038–21046
- 34 Putthithanad P, Rattanaumpa T, Pandhumas T, Budsombat S. *ScienceAsia*, 2019, 45: 36–42
- 35 Huang J, Tang R, Zhang T, Li Q, Yu G, Xie S, Liu Y, Ye S, Qin J, Li Z. *Chem Eur J*, 2014, 20: 5317–5326
- 36 Hu R, Lam JWY, Liu J, Sung HHY, Williams ID, Yue Z, Wong KS, Yuen MMF, Tang BZ. *Polym Chem*, 2012, 3: 1481–1489
- 37 Wu W, Ye S, Yu G, Liu Y, Qin J, Li Z. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 164–171
- 38 Zhao L, Gan J, Xia T, Jiang L, Zhang J, Cui Y, Qian G, Yang Z. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 897–904
- 39 Krishnan S, Suneesh CV. *J PhotoChem PhotoBiol A-Chem*, 2019, 371: 414–422
- 40 Yu R, Li Y, Tao F, Cui Y, Song W, Li T. *J Mater Sci*, 2016, 51: 10350–10360
- 41 Poghosian A, Katz E, Schöning MJ. *Chem Commun*, 2015, 51: 6564–6567
- 42 Zhou LL, Li M, Lu HY, Chen CF. *Polym Chem*, 2016, 7: 310–318
- 43 Toal SJ, Trogler WC. *J Mater Chem*, 2006, 16: 2871–2883

Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) nanofibers doped with tetraphenylethene derivative as fluorescent detection for explosive

Zhou Zhou^{1,2}, Tai Xiang¹, Yuping Xiao¹, Jie Li¹, Shanghui Ye^{1*}, Meng Zhang¹, Liping Liu¹, Wei Huang^{2,3*}

¹ Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays & Jiangsu Key Laboratory for Biosensors, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China

² Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China

³ Shaanxi Institute of Flexible Electronics (SIFE), Northwestern Polytechnical University (NPU), Xi'an 710072, China

*Corresponding authors (email: iamshye@njupt.edu.cn; wei-huang@njtech.edu.cn)

Abstract: In this article, a series of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) nanofibers doped with tetraphenylethene derivative (TPE-2pTPA) were fabricated through electrospinning, and their morphologies and photophysical properties were characterized. In fluorescent detection for nitro compounds, the prepared materials were highly sensitive to picric acid with very low detection limit of 10^{-17} g/mL in solution and quenching efficiency of 46.75%. Parallel experiments were conducted to detect the common nitro compounds and solvent, and the possible detection mechanism was proposed and discussed. This work provides an alternative and effective method to fabricate a kind of fluorescent nanofibers through simple doping fluorescent small molecule of TPE derivatives into polymer matrix toward the detection of picric acid with high sensitivity and selectivity.

Keywords: nanofibers, fluorescent detection, aggregation-induced emission, explosive, picric acid

doi: [10.1360/SSC-2019-0106](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0106)