第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210123

具有热敏变色功能的发光纤维的制备及性能

史慕杨，晋 阳，葛明桥

(江南大学纺织科学与工程学院，生态纺织教育部重点实验室，江苏 无锡 214122)

摘 要：通过湿法纺丝工艺制备了掺红色热敏变色颜料基发光纤维。研究了纤维的微观形貌、物相结构、热稳定性、力学性能、热敏变色性能以及颜料掺杂量对纤维反射率和发光性能的影响。结果表明：纺丝工艺和颜料的添加未改变复合纤维中稀土发光材料的物相结构；纤维在 200 ℃以下基本稳定；纤维具有良好的力学性能；颜料的掺杂量与纤维的反射率呈负相关；标准光源下纤维在 25 ℃和 45 ℃分别呈红色和白色，经紫外–可见光源激发后，在黑暗环境下，纤维的发光在 25 ℃和 45 ℃分别呈红色和黄绿色。当颜料掺杂量为 8%时纤维兼备良好的变色效果和发光性能。

关键词：湿法纺丝；红色热敏变色颜料；发光纤维；稀土发光材料；发光性能
中图分类号：TS151　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2595–11
网络出版时间：2021–11–01

Preparation and Properties of Luminescent Fibers With Thermochromic Function

SHI Muyang, *JIN Yang*, *GE Mingqiao*
(1. College of Textile Science and Engineering, Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Luminescent fiber with a red thermochromic pigment was prepared *via* wet spinning. The effects of micro-morphology, phase structure, thermal stability, mechanical property, thermochromism and pigment doping on the reflectivity and luminescent properties of the fiber were investigated. The results show that the spinning process and the addition of pigments do not change the phase structure of rare-earth element luminescent materials in the composite fiber. The fiber is basically stable below 200 ℃. The fiber has good mechanical properties. The doping amount of pigment is negatively correlated to the reflectivity of fiber. Under the standard light source, the fiber is red and white at 25 ℃ and 45 ℃, respectively. Under the ultraviolet-visible light source excitation, the fibers exhibit red and yellow-green color at 25 ℃ and 45 ℃ in the dark, respectively. , The fiber with the pigment addition of 8% has good luminescent property and discoloration effect.

Keywords: wet spinning; red thermochromic pigment; luminescent fiber; rare-earth luminescent materials; luminescent property

近年来，智能纺织品相较于普通纺织品，具有很多独特的性能：如可以发光、智能变色、健康检测和具有形状记忆功能等，以满足人们日益增长的需求[1–3]。通过将功能性材料如稀土长余辉发光材料、晶体管、热/电/光敏变色颜料等引入纤维或织物中，使纺织品智能化[4–9]。智能发光和热敏变色纤维在柔性显示、热传感器、防伪和抗菌等领域有着潜在的应用[10–11]。Jin 等[12]基于结晶紫内酯苯酞隐色体的光干涉原理制备出一种新型热敏发光纤维。Shi[13]等报道了在单一的含锗主体材料中掺杂 Pb^{2+}，Mn^{2+}和 Ln^{3+}，结合彩色荧光和长余辉特性，设计出一种新型多模式防伪织物。Zhang 等[14]通过将电致发光聚合物层夹在 2 个对齐的碳纳米管片电极间，开发出一种颜色可调的纤维状聚合物发光电化学电池。文献[15]将半导体二极管结合到纤维中，增强织物的通信和生理监测功能。

收稿日期：2021–02–16。　修订日期：2021–07–03。
基金项目：博士后面上资助(2020M671336，2020TQ0124)；江苏省自然科学基金(BK20200620)。
第一作者：史慕杨(1997—)，男，硕士研究生。
通信作者：葛明桥(1957—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–02–16.　**Revised date:** 2021–07–03.
First author: SHI Muyang (1997–), male, Master candidate.
E-mail: shimuyang@stu.jiangnan.edu.cn
Correspondent author: GE Mingqiao (1957–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: ge_mingqiao@126.com

由螺异苯并呋喃和发色团组成的荧烷衍生物是重要的隐色体颜料，其中红色热敏变色颜料(RTP)是一种典型的荧烷衍生物[16–17]。它在不同温度下有着不同结构(图 2)，其不同结构在可见光区域的反射率有明显区别(图 1)[18]，低温下醌式结构的 RTP 在蓝绿色波段(400~550 nm)反射率较低，而温度升高它将闭环形成内酯结构，在可见光区域(400~700 nm)的反射率显著提升。

以聚丙烯腈(PAN)为纺丝基材，将 RTP 和稀土发光材料 $SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+} (SAO)和 Y_2O_2S:Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+} (YOS)物理共混，通过湿法纺丝工艺制备出一种智能的热敏发光纤维。研究其微观形貌、物相结构、热稳定性、力学性能和反射率。结合 RTP 的热敏变色功能和稀土发光材料的长余辉发光特性，系统分析了纤维的热敏变色和发光性能。

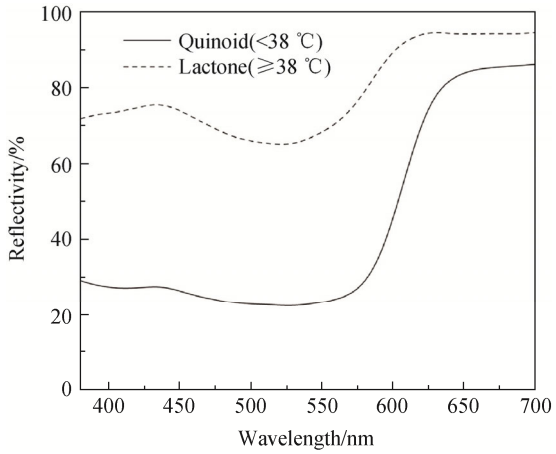


图 1 醌式和内酯结构下的 RTP 的反射率曲线

Fig. 1 Reflectance curves of red thermochromic pigment (RTP) with quinoid and lactone structure

1 实验

1.1 原料

碳酸锶($SrCO_3$)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化钇(Y_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)、碱式碳酸镁[$4MgCO_3·Mg(OH)_2·6H_2O$]、硼酸(H_3BO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、硫(S)、无水乙醇、N，N-二甲基甲酰胺溶液(DMF)，均为分析纯，氧化铕(Eu_2O_3)和氧化镝(Dy_2O_3)纯度(质量分数)为 99.99%，上海国药集团化学试剂有限公司；聚丙烯腈(PAN)，佛山信航生物科技有限公司。

1.2 样品制备

采用高温固相法制备 $Sr_{0.95}Al_2O_4$:$Eu^{2+}_{0.03}$, $Dy^{3+}_{0.02}$ 发光材料。将分析纯的 $SrCO_3$、Al_2O_3 和 H_3BO_3 以及纯度(质量分数)为 99.99%的 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 均匀混合，并在 1 300 ℃还原气氛中煅烧 4 h。原料按 n(Sr):n(Al):n(Eu):n(Dy)=0.95:2:0.03:0.02 的比例混合，其中助熔剂 H_3BO_3 占混合物总量的 2%(质量分数)。

以 S、Y_2O_3、TiO_2、$NaCO_3$、Eu_2O_3 和 $4MgCO_3·(OH)_2·6(H_2O)$(分析纯)为原料，通过固相合成方法合成 Y_2O_2S:$Eu^{3+}_{0.04}$, $Mg^{2+}_{0.05}$, $Ti^{4+}_{0.05}$ 发光材料。将原料放入研钵中研磨混合 30 min，后在适量无水乙醇中搅拌 15 min，随后超声分散 15 min。将混合物置于 60 ℃烘箱中烘干并充分研磨混合后装入氧化铝舟，于 1 050 ℃还原气氛下煅烧 2 h。升温速度为 10 ℃/min，自然降温。将煅烧制得的粉末进行研磨、筛选得到 YOS。

将一定质量的聚丙烯腈(PAN)粉末按照 1:5 质量体积比溶入相应体积的 N,N-二甲基甲酰胺溶液(DMF)中配置成纺丝原液。将制备的稀土发光材料和 RTP 按表 1 比例与 PAN/DMF 纺丝原液物理共混，通过湿法纺丝制备出具有双功能的纤维。湿法纺丝工艺如图 2 所示。

表 1 稀土发光材料和 RTP 在纺丝液中的质量分数

Table 1 Mass rations of rare-earth luminescent materials and RTP in the spinning solution

Sample No.	Red thermochromic pigment	Rare-earth luminescent materials	
		$SrAl_2O_4$: (Eu^{2+}, Dy^{3+})	Y_2O_2S: (Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+})
S1	3	4	6
S2	5	4	6
S3	8	4	6
S4	10	4	6
S5	12	4	6

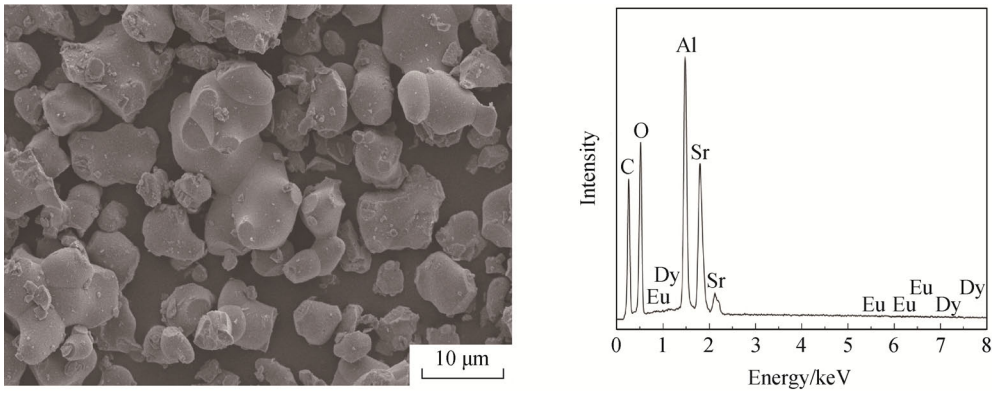
1.3 样品表征

使用 SU1510 型扫描电子显微镜分析样品的微观形貌(测试电压为 5 kV，高真空模式)。使用 AXS D2 PHASER 型 X 射线衍射仪测试样品的 X 射线衍射谱(X 射线为 Cu-K_α 射线，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，扫描范围为 10°~70°，扫描速率为 4 (°)/min)。使用 TA Q200 和 Q500 型分析样品的热稳定性(升温速率为 10 ℃/min)。使用 EZ-LX 型电子单纤维强力仪测试样品的力学性能(夹持长度为 20 mm，拉伸速率为 5 mm/min，得到的数据均为测试 20 根后的平均值)。使用 Datacolor SF600 型电脑测色配色仪测试样品的反射率曲线和 *K/S* 值。使用 Edinburgh FS5 型荧光光谱仪分析样品的发射光谱(氙灯作为激发光源，狭缝宽度为 1 nm，扫描速率为 60 nm/s)。使用 ZV-1 相机拍摄纤维发光现象。在光学测试前样品须在暗盒中放置 24 h。

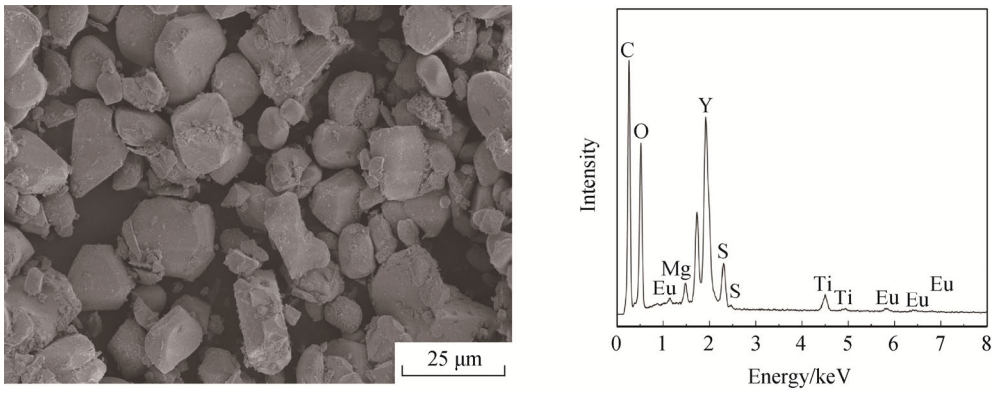
2　结果与讨论

2.1　微观形貌分析

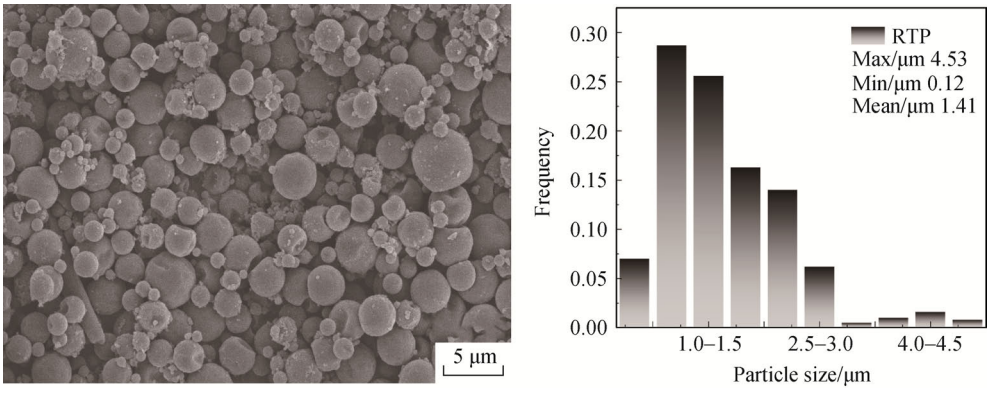
图2为稀土发光材料和RTP的SEM照片、EDS能谱和粒径大小。由图 2a 可知，粉末为不规则形状，其粒径范围为 1~10 μm，表面较为光滑且有少许由于粉碎和研磨所产生的锐利棱角及微小颗粒。由图 3b 可以看出，O、Al 和 Sr 元素在 EDS 能谱中显示出强峰，Eu 和 Dy 元素峰较弱是因为其在 SAO 中浓度低。除了粉末上涂覆的导电碳膜产生的 C 峰外，未检测出其他杂质。从图 2c 可以看出，YOS 外形为规则多面体且棱角分明，平均粒径为 8 μm，SAO 与 YOS 在外形上有很大差别，这是由于 2 种材料的晶格结构存在差异造成的。图3d的EDS能谱表明，峰值对应于掺杂的元素(O、S 和 Y 元素)。由图 2e 可见，RTP 为球状颗粒，粒径在 1~4 μm 左右(图 2f)。从 3 种材料粒径考虑，其粒径适合于纺丝。



(a) SEM photograph of the SAO　　(b) EDS spectrum of Fig. 3(a)



(c) SEM photograph of the YOS　　(d) EDS spectrum of Fig. 3(c)

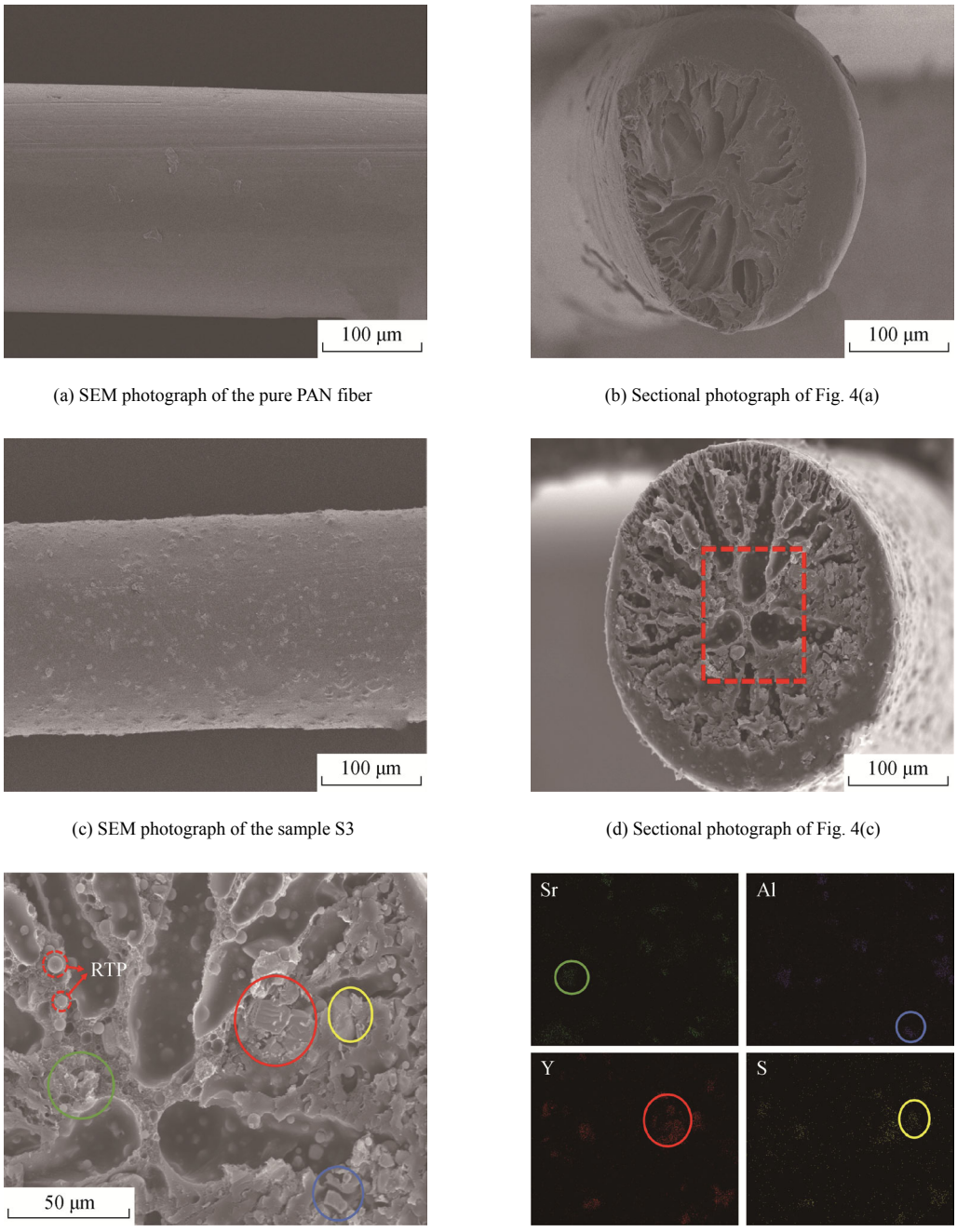


(e) SEM photograph of the RTP　　(f) Size distribution of Fig. 3(e)

图 2　$SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} (SAO)、Y_2O_2S: Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+} (YOS)和 RTP 的 SEM 照片、EDS 能谱以及粒径大小

Fig. 2　SEM images, EDS spectra and size distribution of the $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} (SAO), Y_2O_2S: Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+} (YOS) and red thermochromic pigment (RTP)

图 3 为通过湿法纺丝而成的 PAN 纤维和热敏发光纤维的 SEM 照片。由图 3a 可见，纤维表面光滑，在某些位置出现几道划痕，其横截面(图 3b)呈现出沟槽结构，这是 DMF 在湿法纺丝过程中从 PAN 基质中析出所致的[19]。图 3c 为 S3 样品的 SEM 照片。从图 3c 可见，纤维为形状规则的圆柱体，粗细均匀，平均直径在 200 μm 左右，少量粉体凸起在纤维表面，使纤维表面变得粗糙不平，这是因为无机粉体的加入影响了纺丝液的流动性，使纤维表面形成突起[20]。基于纤维截面(图 3d)和不同元素扫描结果(图 3e)，发现 RTP 和稀土发光材料在纤维中分散均匀，未出现大量团聚或结节现象。



(a) SEM photograph of the pure PAN fiber

(b) Sectional photograph of Fig. 4(a)

(c) SEM photograph of the sample S3

(d) Sectional photograph of Fig. 4(c)

(e) Mapping images of dotted frame in Fig. 4(d)

(f) Mapping images of Fig. 4(e)

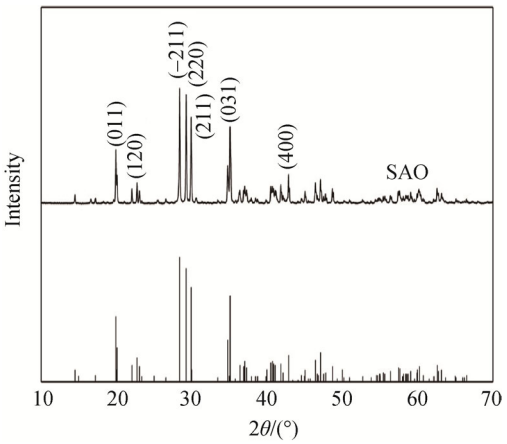
图 3 纯 PAN 纤维和样品 S3 的 SEM 照片及 Mapping 图

Fig. 3 SEM and Mapping images of the pure PAN fiber and sample S3

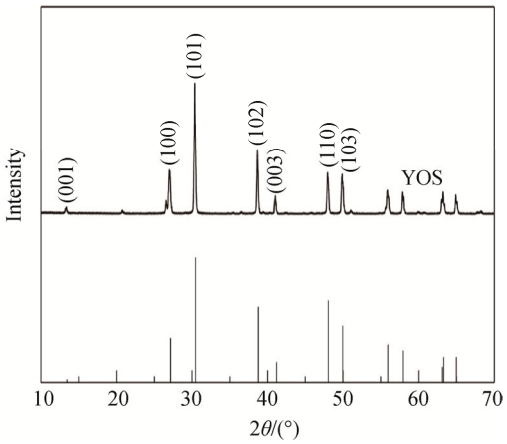
2.2 物相和热稳定性分析

图 4 为稀土发光材料、RTP 及样品 S3 的 XRD 谱。由图 4a 可见，SAO 在 2θ=19.95°、28.39°、29.31°和 35.11°处出现尖锐的衍射峰，分别对应于 $SrAl_2O_4$

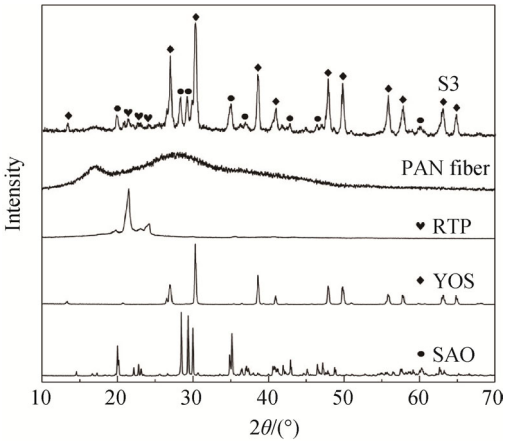
(JCPDS No. 34-0379) (0 1 1)、(-2 1 1)、(2 2 0)和(0 3 1)的晶面。这说明 SAO 与 $SrAl_2O_4$ 同属 *P*2/*m* 空间群，为单斜晶系，简单晶格，晶粒参数为：*a*=8.442 4 nm、*b*=8.822 nm、*c*=5.160 nm[21]。Eu^{2+}和 Dy^{3+}作为共掺杂粒子仅占据了 Sr^{2+}的化学取代位，并不会破坏 SAO 的晶格结构和晶格完整性，保证其拥有良好的发光性能[22]。YOS 在 2θ=30.5°、38.8°和 48.1°等处有明显的衍射峰(图 4b)，与 Y_2O_2S(JCPDS No. 34-0379)标准卡片一致，且未发现其他杂质相的出现，表明其纯度。同时说明 YOS 与 Y_2O_2S 晶格结构一致，为六方晶系，Eu^{3+}、Mg^{2+}和 Ti^{4+}三元共掺杂未破坏 YOS 的晶格结构[23]。以上 2 种稀土发光材料的具体晶格参数如表 2 所示。对照 S3 样品的 XRD 谱(图 4c)，可知纤维的衍射峰是由各成分简单叠加形成的，且各成分的晶格结构未发生变化。这表明湿法纺丝工艺未对 RTP 和稀土发光材料的晶格结构产生影响，保证其在纤维中的热敏变色和发光性能，且 3 种材料在纺丝成形过程中互不干扰，具有独立性。同时验证掺杂 RTP 发光纤维纺丝工艺的可行性。从图 4c 还可以看出，YOS 比 SAO 的衍射峰更尖锐，这是因为稀土发光材料的含量直接影响衍射峰的强度，SAO 和 YOS 在配比上有所不同。



(a) $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} (SAO)



(b) Y_2O_2S: Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+} (YOS)



(c) RTP, PAN fiber and sample S3

图 4　样品的 XRD 谱

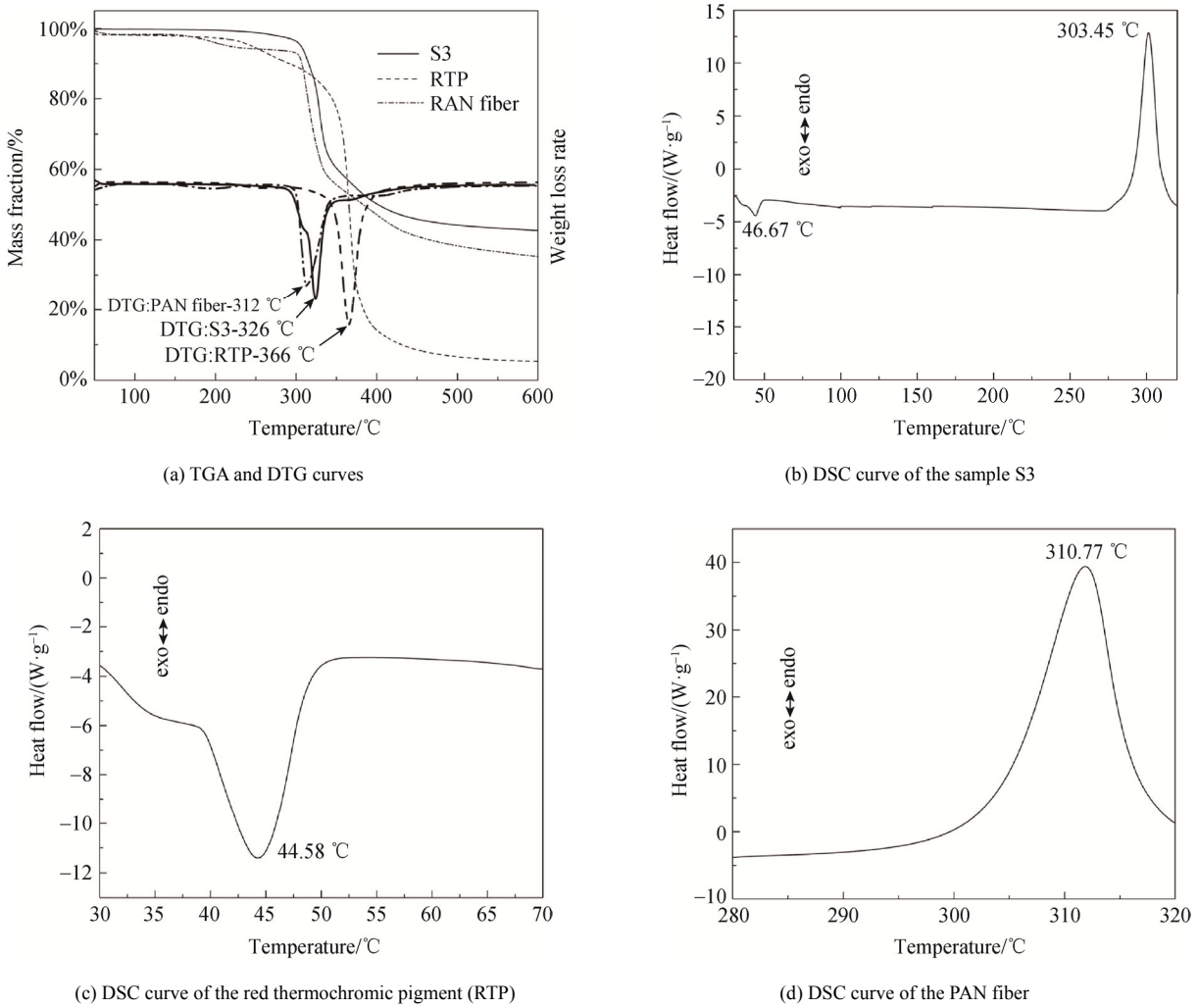
Fig. 4　XRD patterns of all samples

表 2　稀土发光材料的晶格参数

Table 2　Lattice parameters of rare-earth luminescent materials

Luminescent materials	Lattice structure			Grain size		
	Crystal system	Bravais lattice	Space group	*a*/nm	*b*/nm	*c*/nm
$SrAl_2O_4$: (Eu^{2+}, Dy^{3+})	Monoclinic	Simple	*P*2/*m*(10)	8.442 4	8.822	5.160 7
Y_2O_2S: (Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+})	Hexagonal	Simple	*P*-3*m*1(164)	3.784	3.784	6.589

TGA 和 DSC 曲线常用来分析样品的热稳定性，如图 5 所示。由图 5a 可以看出，纯 PAN 纤维在 200 ℃开始分解，在 312 ℃热裂解速率达到峰值，这是由氰基迅速断裂所致的。从样品 S3 的 DTG 曲线可知，纤维的分解速率在 326 ℃达到峰值。虽然 3 种样品的最大分解速率均在 300 ℃左右，但 RTP 在 200 ℃左右开始裂解，出现质量损失。所以热敏发光纤维在 200 ℃以下基本稳定，保持良好的变色性能。图 5b 为样品 S3 的 DSC 曲线，RTP(图 5c)和纯 PAN 纤维(图 5d)的曲线用于比较。由图 5b 可以看出，样品 S3 存在 2 个结晶峰，在 46.67 ℃的吸热峰对应于纤维中的 RTP，表示 RTP 中溶剂(十四醇 $C_{14}H_{30}O$) 的熔点。溶剂的熔融温度直接决定了 RTP 的褪色温度，溶剂在 35 ℃开始熔融，并在 44.58 ℃完全熔化。此外放热峰在 303.45 ℃，这是因为纤维基材 PAN 的分解。同时样品 S3 的分解温度低于纯 PAN 纤维(310.77 ℃)，说明掺杂稀土发光材料和 RTP 降低了基材 PAN 的结晶度。



(a) TGA and DTG curves

(b) DSC curve of the sample S3

(c) DSC curve of the red thermochromic pigment (RTP)

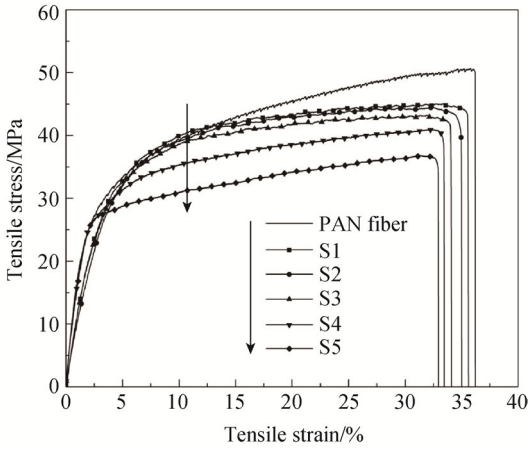
(d) DSC curve of the PAN fiber

图 5　各样品的 TGA、DTG 以及 DSC 曲线

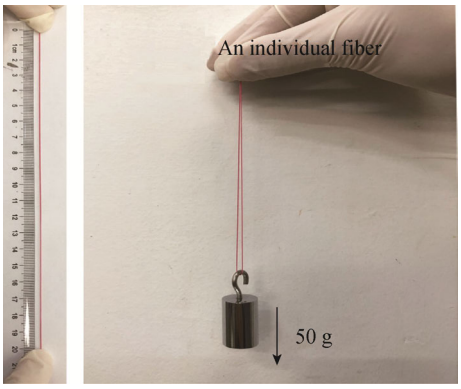
Fig. 5　TGA, DTG and DSC curves of all samples

2.3　力学性能分析

图 6 为各样品的力学性能。由图 6a 可以看出，纯 PAN 纤维的极限强度为 51.7 MPa，断裂应变为 36.2%，当 RTP 的掺杂量为 3%时，热敏发光纤维的极限强度降低到 44.7 MPa，断裂应变为 35.4%；随 RTP 掺杂量继续增加，纤维的极限强度和断裂应变均降低，这是由于 RTP 和稀土发光材料的掺入降低了聚丙烯腈聚合物在纤维中的取向度和聚丙烯腈大分子间的结合力。单根 20 cm 的热敏发光纤维(质量 12 mg)可以提起自身质量约 4167 倍(质量 50 g)的砝码而不发生断裂(图 6b)，进一步证明了纤维的可编织性，从而可设计出具有时尚、安全性功能的柔性可穿戴纺织品。



(a) Stress-strain curves of the pure PAN fiber and samples



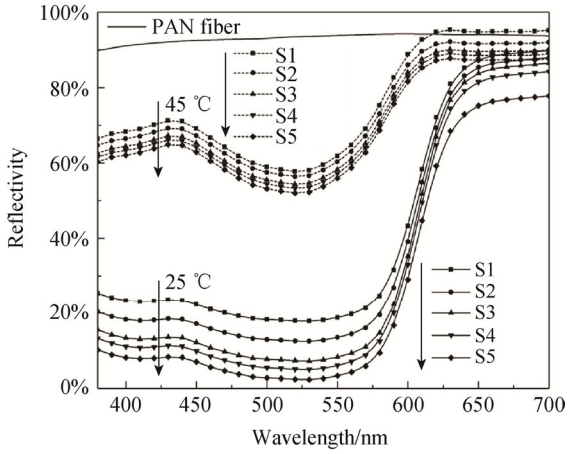
(b) Load-bearing capacity of the sample S3

图 6　各样品的力学性能

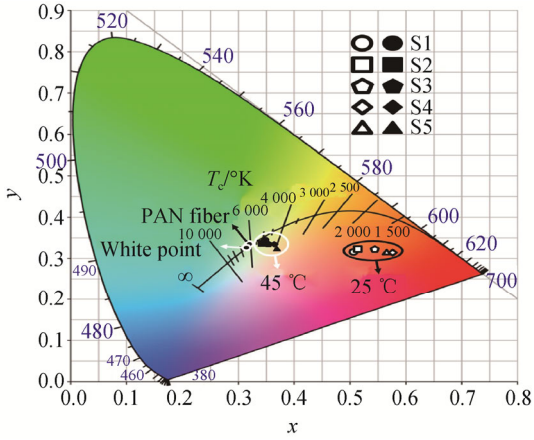
Fig. 6　Mechanical properties of all samples

2.4　反射率分析

为研究纤维的反射率，测试其可见光反射率及颜色变化，结果如图 7 所示。由图 7a 可见，热敏发光纤维的可见光反射率与 RTP 类似。在不同温度下纤维均反射 600~650 nm 红色光波段的能量，这表明纤维无论是显色还是褪色状态下均不吸收红色光。在 25 ℃时，纤维在标准光源下为红色，醌式结构的纤维在 400~550 nm 蓝绿光的反射率低，说明纤维对蓝绿光波段的能量有强吸收性。当温度升高至 45 ℃时，纤维中的 RTP 将闭环形成内酯结构，纤维会褪去颜色，由于 RTP 共轭度降低，在 400~550 nm 吸收率减弱，使得纤维在蓝绿光波段的反射率显著增强。由反射率曲线可知，随着 RTP 掺杂量的增加，纤维的反射率不断下降，低温条件下(25 ℃)对蓝绿光的吸收不断增强[24]。图 7b 为不同温度下的纤维颜色。由 CIE-1931 色度图可知，纤维的颜色随温度的升高从红色区域移动至白色区域，且位置接近白点(0.312 7, 0.329 0)，变色现象明显。这表明该纤维具有热敏变色特性，可以根据温度改变自身的颜色。且随着 RTP 掺杂量的增加，纤维颜色逐渐加深。同时从反射率曲线和色度图可以看出，纯 PAN 纤维的色度坐标为(0.319 8, 0.338 6)，呈白色且能反射大部分可见光，所以基材 PAN 对热敏发光纤维的反射率影响很小。



(a) Reflectivity of all samples

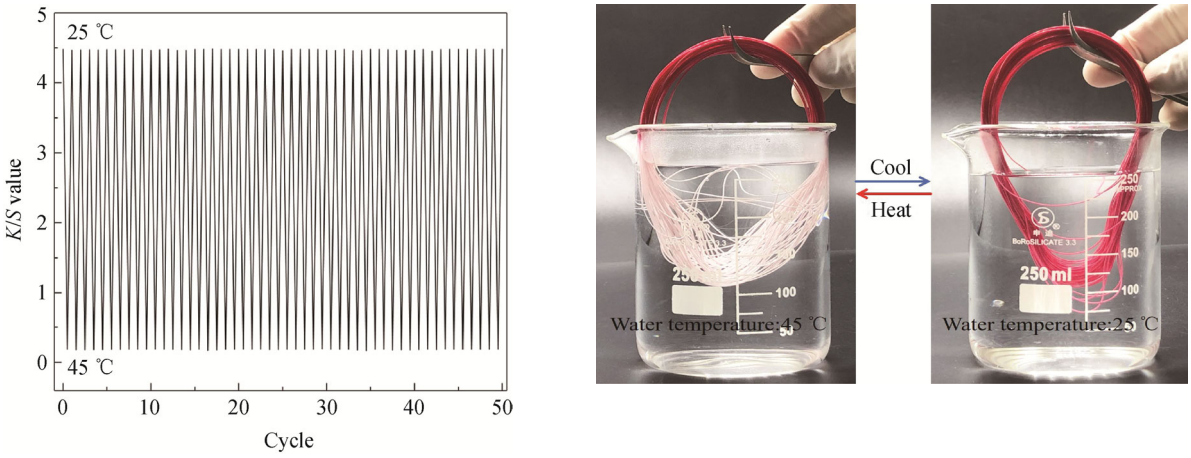


(b) CIE 1931 chromaticity diagram of all samples

图 7　样品分别在 25 和 45 ℃时的反射率曲线及 CIE-1931 色度坐标

Fig. 7　Reflectivity and CIE 1931 chromaticity diagram of all samples at 25 and 45 ℃

通过监测 50 次加热–冷却循环中 *K/S* 值的变化，进一步测试了纤维的热敏变色可逆性，结果如图 8 所示。由图 8a 可见，在 50 次连续的加热–冷却循环中从红色到白色(加热)，再从白色到红色(冷却)，纤维没有显著 *K/S* 值损失，具有良好的抗疲劳性和热敏变色可逆性。图 8b~图 8c 为纤维的热敏变色可逆的过程。



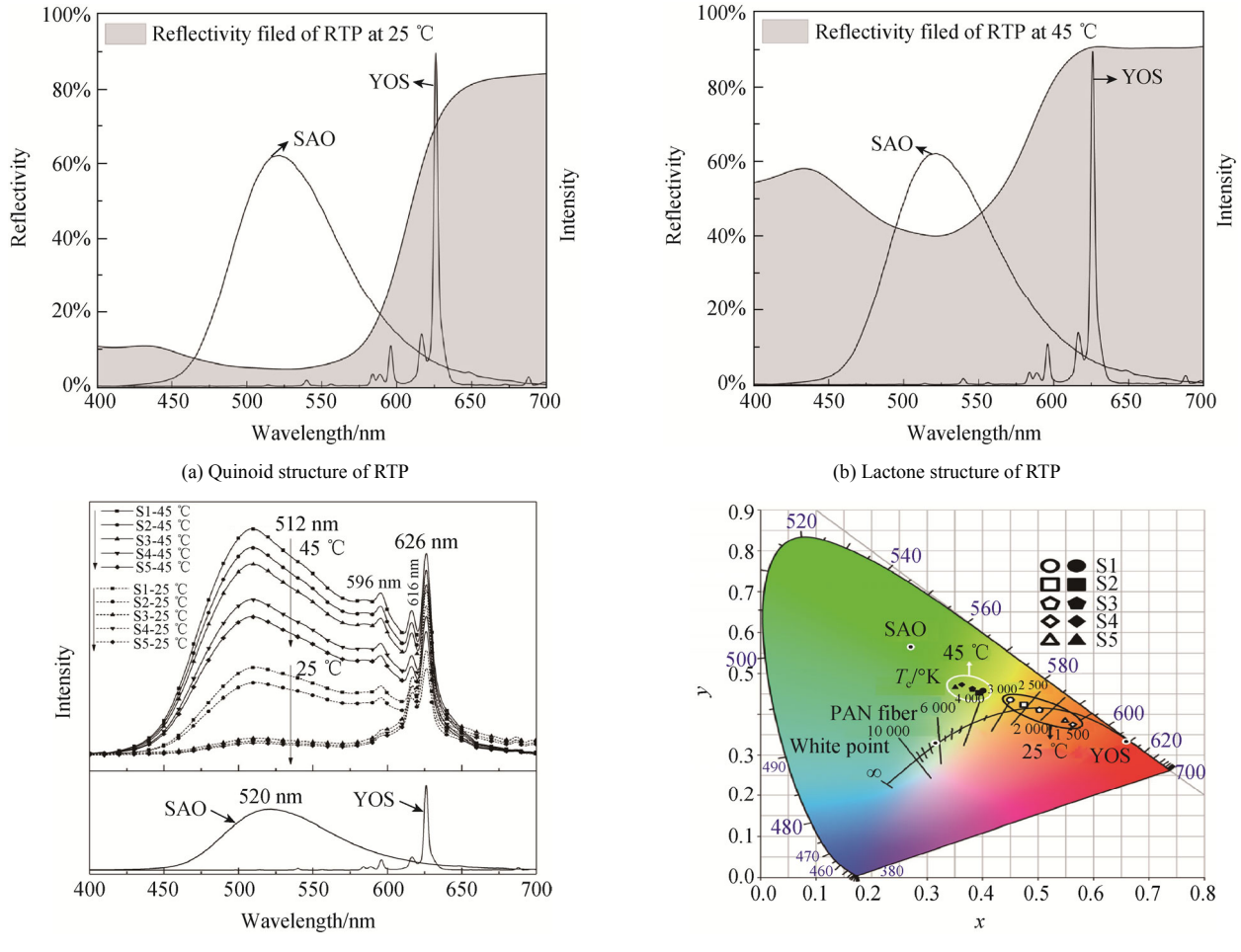
(a) Reversibility of the sample S3 (b) Fibers in water at 45 ℃ (c) Fibers in water at 25 ℃

图 8 样品 S3 的热敏变色可逆性

Fig. 8 Reversibility of thermochromism of the sample S3

2.5 发射光谱分析

由于醌式和内酯结构的 RTP 对可见光有着不同的反射率，所以 2 种结构的 RTP 对热敏发光纤维的发射光谱影响不同，结果图 9 所示。将稀土发光材料发射光谱与不同温度下 RTP 的反射率曲线进行对比，如图 9a~图 9b 所示。SAO 的发射光谱是由一个连续



(a) Quinoid structure of RTP (b) Lactone structure of RTP

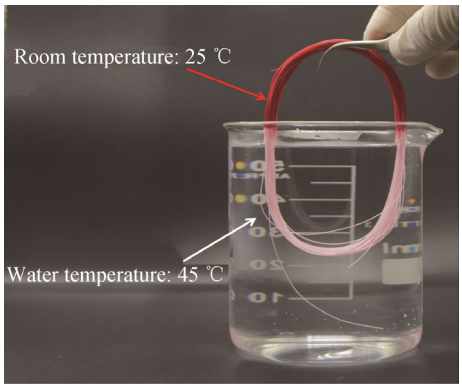
(c) Emission spectra of all samples (d) CIE 1931 chromaticity diagram of all samples

图 9 不同结构 RTP 的反射区域以及样品在不同温度下的发射光谱和 CIE-1931 色度坐标

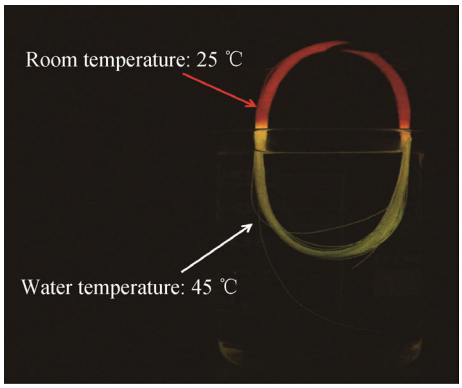
Fig. 9 Reflectance area of red thermochromic pigment (RTP) with different structure. Emission spectra and CIE 1931 chromaticity diagram of all samples at different temperatures

分布于 400~750 nm 的宽发射带组成，发射波型呈 Gaussian 曲线，发射中心位于 520 nm，归属于 Eu^{2+} 中电子由 $4f^6 5d^1$ 转移到 $4f^7$ 而产生的特征发射峰[25–28]。YOS 的 3 个主发射峰分别位于 596、616 nm 和 626 nm，这些发射峰均以 Eu^{3+} 为发射中心，分别由 $5d^0$ 到 $7f^1$ (595 nm), $5d^0$ 到 $7f^2$ (616 nm 和 626 nm)的电子跃迁产生的[29–31]。光谱中未检测出 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 的特征峰，这是因为两者的共同掺入有利于延长 YOS 的余辉时间。在 25 ℃时 RTP 为醌式结构，在 400~550 nm 弱反射区域表明 SAO 发射的绿色光不能通过 RTP 传递出纤维，而 YOS 的发射带位于 RTP 反射带内，这说明 YOS 发射的红色光可通过 RTP 透射出纤维。该结果表明，RTP 在 25 ℃具有过滤光的能力，即在纤维中透射 YOS 的红色光，屏蔽 SAO 的绿色光。因此醌式结构的 RTP 对热敏发光纤维的发射光谱有着较大影响，故在图 9c 中纤维在红光波段的发射峰强，绿光波段被 RTP 屏蔽所以发射峰较弱，而且这种屏蔽效果与 RTP 的掺杂量相关，即随着 RTP 掺杂量的增加，纤维的发光强度越低。同时 RTP 的添加不影响纤维的发射光谱特征。当升温至 45 ℃时 RTP 变成内酯结构，分子共轭度的降低使其在绿光波段的反射率增强。这种强反射率导致稀土发光材料发光的高透射率，SAO 和 YOS 的发射光可以透过 RTP 传递出去，所以纤维在光谱中(图 9c)可见出 4 个发射峰，分别为 512(SAO)、596、616 nm 和 626 nm(YOS)，SAO 的发射峰发生微弱蓝移是由于 RTP 的作用。采用 CIE-1931 色度图分析纤维的热敏发光特性(图 9d)。在 25 ℃时，不同 RTP 掺杂量的纤维的光色色度坐标均位于橘红区域。温度升高后，SAO 发射的绿色光成为纤维的主发射光，因此色度坐标移动至黄绿区域，属于暖色调。综合发射光谱和色度图可知，热敏发光纤维在不同温度下光色转换鲜明可见，是一种可以根据温度改变发射光颜色的智能纤维。

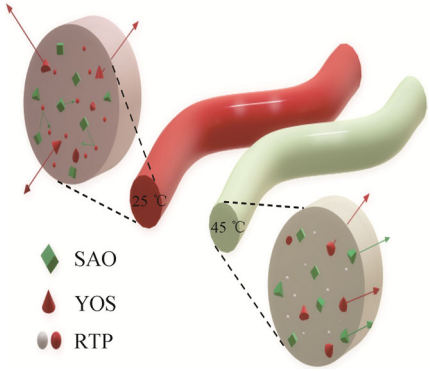
将制备出的热敏发光纤维(S3)一半浸泡在 45 ℃热水中，另一半滞留在空气中(室温 25 ℃)，观察其热敏发光特性，如图 10 所示。自然光源下，在空气中的纤维呈红色，而在 45 ℃热水中褪色变白(图 10a)。使用 365 nm 紫外光激发纤维 5 min 后，在黑暗条件下纤维发光颜色明显不同，空气中的纤维发出红色光，而在水中发出明亮可见的黄绿光(图 10b，SAO 发出的绿色光与 YOS 的红色光融合而成)，对应 CIE-1931 色度图的结果(图 9d)。图 10c 为热敏发光纤维光色变化机理图，进一步说明热敏发光特性。



(a) Bright field



(b) Dark field



(c) Schematic illustration of the color change inside the fiber

图 10　纤维的热敏变色现象及变色机理图

Fig. 10　Thermosensitive discoloration phenomenon and discoloration mechanism diagram of fiber

3 结论

1) RTP 和稀土发光材料在热敏发光纤维内分散均匀，且纺丝工艺对各自的晶体结构没有影响。

2) 25 ℃时，纤维在蓝绿光波段的反射率低，外观呈现红色；升温至 45 ℃时纤维由红色变为白色，在蓝绿光波段的反射率显著提升。

3) RTP 的添加未改变纤维的发射光谱特性，只对纤维的发光强度有一定影响。当 RTP 掺杂量为 8% 时，纤维具有良好的热敏发光性能。纤维在 25 ℃发射红色光，在 45 ℃发射黄绿光，这种复合纤维的热敏变色可逆性和发光性能在智能纺织品中有着潜在应用。

参考文献:

[1] FEUERSTEIN T, MÜLLER R, C, ROESKY P, et al. Investigating the photochemistry of spiropyran metal complexes with online LED-NMR [J]. Inorg Chem, 2019, 58(22): 15479–15486.

[2] JIN Y, AN X, GE M. A heat-stimulated luminous fiber using heat-sensitive green TF-G pigment [J]. Materials, 2018, 11(3): 425.

[3] LEI Y, DAI W, GUAN J, et al. Wide-range color-tunable organic phosphorescence materials for printable and writable security inks [J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(37): 16054–16060.

[4] SHI C, ZHU Y, GE M. A facile method to prepare the white persistent luminescent fibers based on $Sr_2ZnSi_2O_7$: Eu^{2+}, Dy^{3+} and fluorescence pigments [J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2018, 29 9486–9493.

[5] HU B, LI D, MANANDHAR P, et al. Textile-based flexible electroluminescent devices [J]. Adv Funct Mater, 2011, 21(2): 305–311.

[6] JIN Y, SHI C, LI X, et al. Preparation and luminescence studies of thermosensitive PAN luminous fiber based on the heat sensitive rose red TF-R1 thermochromic pigment [J]. Dyes Pigm, 2017, 139: 693–700.

[7] KARIMIPOUR K, KEYVAN R, GHOMI A, et al. Hydrochromic and photoswitchable polyacrylic nanofibers containing spiropyran in eco-friendly ink-free rewriteable sheets with responsivity to humidity [J]. Dyes Pigm, 2020, 175: 108185.

[8] CHEN Z, XIONG N, GE M, et al. Characterization of color including temporal hue shift of a range of long-lasting phosphorescent/ fluorescent (SiO_2/REC@SAOED) composites [J]. Opt Mater Expr, 2017, 7(11): 3909–3918.

[9] LI J, WANG J, YU Y, et al. Preparation and luminescence properties of rare-earth doped fiber with spectral blue-shift: $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} phosphors/triarylsulfonium hexafluoroantimonate based on polypropylene substrate [J]. J Rare Earths, 2017, 35(6): 530–535.

[10] HE Y, LI W, HAN N, et al. Facile flexible reversible thermochromic membranes based on micro/nanoencapsulated phase change materials for wearable temperature sensor [J]. Appl Energy, 2019, 247(1): 615–629.

[11] HONG S, SHIN S, CHEN R. An adaptive and wearable thermal camouflage device [J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(11): 1909788.

[12] JIN Y, BAI Y, ZHU Y, et al. Thermosensitive luminous fiber based on reversible thermochromic crystal violet lactone pigment [J]. Dyes Pigm, 2017, 146: 567–575.

[13] SHI C, ZHU Y, GE M, et al. Excitation wavelength-dependent dual-mode luminescence emission for dynamic multicolor anticounterfeiting [J]. ACS Appl Mater Interf, 2019, 11(20): 18548–18554.

[14] ZHANG Z, ZHANG Q, GUO K, et al. Flexible electroluminescent fiber fabricated from coaxially wound carbon nanotube sheets [J]. J Mater Chem C, 2015, 3(22): 5621–5624.

[15] REIN M, FAVROD V, HOU C, et al. Diode fibres for fabric-based optical communications [J]. Nature, 2018, 560: 214–218.

[16] HUANG J, LI Q, ZHENG Z, et al. Thermal rectification based on thermochromic materials [J]. Inter J Heat Mass Transf, 2013, 67: 575–580.

[17] PANÁK O, DRŽKOVÁ M, KAPLANOVÁ M. Insight into the evaluation of colour changes of leuco dye based thermochromic systems as a function of temperature [J]. Dyes Pigm, 2015, 120: 279–287.

[18] PANÁK O, DRŽKOVÁ M, KAPLANOVÁ M, et al. The relation between colour and structural changes in thermochromic systems comprising crystal violet lactone, bisphenol A, and tetradecanol [J]. Dyes Pigm, 2017, 136: 382–389.

[19] ZHANG Z, HU Z, XIANG H, et al. Fabrication of visual textile temperature indicators based on reversible thermochromic fibers [J]. Dyes Pigm, 2019, 162: 705–711.

[20] JIN Y, LI X, GE M, et al. Shutter luminous fibres based on rare-earth materials for real-time thermal response [J]. Mater Res Expr 2020, 7(9): 095702.

[21] ZHU Y, PANG Z, WANG J, et al. Research on the afterglow properties of red-emitting phosphor: $SrAl_2O_4$:Eu^{2+}, Dy^{3+}/light conversion agent for red luminous fiber [J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2016, 27:7554–7559.

[22] XUE H, ZHU Y, GE M. Preparation and properties research of a warm tone luminous polyacrylonitrile coaxial fiber based on $SrAl_2O_4$ phosphor [J]. J Lumin, 2021, 231: 117777.

[23] CUI C, JIANG G, HUANG P, et al. Synthesis and characterization of Y_2O_2S: Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+} nanotubes via hydrothermal method [J]. J Lumin, 2014, 145: 665–668.

[24] JIN Y, LI X, GE M, et al. Thermosensitive luminous fibers based on cresol red-boric acid reversible thermochromic pigments [J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2018, 29: 138–145.

[25] SHI C, HOU X, GE M, et al. Preparation and characterization of persistent luminescence of regenerated cellulose fiber [J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2017, 28: 1015–1021.

[26] KEREKES T, YOU H, HEMMATIAN T, et al. Enhancement of mechanoluminescence sensitivity of $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+}/Epoxy composites by ultrasonic curing treatment method [J]. Compos Interf, 2020, 1: 77–99.

[27] PENG W, XIA H, ZHANG Z, et al. A surface corrosion and expansion mechanism on thermal degradation of $SrAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} [J]. J Alloys Compounds, 2018, 753(15): 35–40.

[28] XU J, TANABE S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective [J]. J Lumin, 2019, 205: 581–620.

[29] THIRUMALAI J, CHANDRAMOHAN R, AULUCK S, T. et al. Controlled synthesis, optical and electronic properties of Eu^{3+} doped yttrium oxysulfide (Y_2O_2S) nanostructures [J]. J Colloid Interf Sci, 2009, 336(2): 889–897.

[30] WANG Z, LIU Y, HUANG Z, et al. Direct-white-emitting phosphor $SrAl_2O_4$: $Eu^{2+/3+}$ with colour-tunable photoluminescence by variation of europium activator valence [J]. Mater Res Express, 2018, 5: 096202.

[31] CUI C, HUANG P, WANG L, et al. Influence of Mg^{2+}, Ti^{4+} co-doping concentration on the luminescence properties of Y_2O_2S: Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+} nanotube arrays [J]. J Lumin, 2014, 149: 196–199.

※　※　※　※　※　※　※　※　※　※　※



葛明桥，1999 年 3 月毕业于日本福井大学物质工学专业，获工学博士学位。现任江南大学纺织科学与工程学院教授、博士生导师。兼任江苏省高等学校高级职务评审委员、江苏省工程系列高级职务评审委员、江苏省科技厅科研项目、科技进步奖咨询专家和评委、国家 863 新材料技术领域专家库专家、日本纤维机械学会会员、江苏省化纤学会副理事长。主要论著 1 部、在国内外期刊上发表文章 100 余篇、申请专利 30 余项。主要研究方向为功能性纤维。



史慕杨，江南大学纺织工程硕士研究生，研究方向为功能性纤维的制备与改性。所在课题组研究方向包括：夜光纤维的制备及应用；功能化纺织技术；纤维制品现代加工技术及清洁化生产；功能性纺织材料制备理论与技术；纤维资源综合利用。