

文章编号: 1000-7032(2025)09-1729-15

功能性聚集诱导发光荧光涂层研究进展

曹宇奇^{1*}, 李璐¹, 时慧¹, 刘国良¹, 杨金龙¹, 高安然²

(1. 天津职业大学 生物与环境工程学院, 天津 300410;

2. 天津佳隆环保科技有限公司, 天津 300457)

摘要: 功能性涂料因其在防水、防污、耐火、防锈、电磁屏蔽等方面表现出的诸多优异性能而成为涂料界的中流砥柱。作为功能性涂料中的重要一员——荧光功能性涂料得益于其独特的功能性和艺术性,在生物医药、化学检测、食品工程、特种设备等领域展现出良好的应用前景。然而,由于受到传统荧光剂聚集诱导猝灭效应(Aggregation caused quenching, ACQ)的影响,荧光功能性涂料的应用严重受限。随着技术发展,聚集诱导发光材料(Aggregation-induced emission, AIE)的合成和开发有力打破了这一僵局。相较于传统荧光剂,AIE材料能够在聚集状态下发射强烈荧光,而在良性溶剂中荧光强度极弱。由于其在荧光量子产率、灵敏度、光稳定性及成像分辨率等方面表现出显著优势,因此被视为涂层制备中的理想颜料替代品。同时,分子结构多变性带来的可调控刺激响应性能也为多功能荧光涂层的制备提供了新的思路和可行性。针对AIE材料特殊的发光性能,本文综述了AIE功能性荧光涂层在化学检测、食品与医疗、公共安全以及其他智能涂层四大领域中的研究现状。此外,还分析了制约AIE荧光功能性涂层规模化发展的主要问题及解决方案,并对其未来的发展前景和方向进行了展望。

关键词: 聚集诱导发光; 聚集诱导猝灭; 功能性涂料; 可修饰性; 刺激响应

中图分类号: TQ63

文献标识码: A

DOI: 10. 37188/CJL. 20250088

CSTR: 32170. 14. CJL. 20250088

Research Progress of Functional Aggregation-induced Emission
Fluorescent CoatingsCAO Yuqi^{1*}, LI Lu¹, SHI Hui¹, LIU Guoliang¹, YANG Jinlong¹, GAO Anran²

(1. School of Biological and Environmental Engineering, Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China;

2. Tianjin Jialong Environmental Protection Technology Co., Ltd, Tianjin 300457, China)

* Corresponding Author, E-mail: 1046968016@qq.com

Abstract: Functional coatings have become the mainstay of coating industry because of their excellent performances in waterproofing, anti-fouling, fire-resistant, rust prevention and electromagnetic shielding etc. As one of a vital member of functional coatings, unique functionality and artistic nature lies in fluorescent functional coatings guarantee the promising application prospects in biomedicine, chemical detection, food engineering and special equipments. However, by virtue of the notorious aggregation-caused quenching (ACQ) effect among traditional fluorophores, the utilizations of fluorescent functional coatings are severely limited. With the evolution of modern technology, the synthesis and development of aggregation-induced emission (AIE) materials effectively break this deadlock. Different from traditional fluorophores, AIE materials emit strong fluorescence in aggregate state while almost quenching when dissolved in soluble solvents. Owing to excellent fluorescent quantum yield, high sensitivity, photostability and outstanding resolution ratio, AIE materials are considered as pigments alternatives in coating preparation. Meanwhile, molecular structural variability induced controllable stimuli-responsive properties also provide new inspiration and feasibility for the preparation of multifunctional fluorescent films. Based on the particular emission properties of

收稿日期: 2025-03-22; 修订日期: 2025-04-08

基金项目: 天津市教委科研计划项目(2024KJ142)

Supported by Scientific Research Project of Tianjin Education Commission (2024KJ142)

AIE materials, this article reviews the research status with regard to functional AIE fluorescent coatings in chemical detection, food and medical care, public security along with some other smart coatings. Moreover, main problems and solutions that constrain the large-scale development of functional aggregation-induced emission fluorescent coatings have been meticulously analyzed. The future research directions and application foregrounds have also been outlined.

Key words: aggregation-induced emission; aggregation caused quenching; functional coatings; modifiability; stimuli-responsive

1 引 言

功能性涂料是指除了防护作用外还兼具某些特殊功能以满足涂覆产品设计需要的特种涂料,已在光电器件^[1-3]、交通运输^[4-5]、武器装备^[6-7]、生物医疗^[8-9]、食品工程^[10-11]、化工检测^[12-13]等领域展现出巨大潜力。作为功能性涂料的一个重要分支——荧光功能性涂料,在满足涂料功能性的同时还能在紫外灯的照射下发射荧光,不但能提供艺术美感,还能通过荧光强度或颜色的改变达到多功能预警效果。一般来说,荧光功能性涂料通过添加荧光剂来实现发光性能。传统荧光剂虽然能在一定程度上满足应用需求,但是其固有的聚集诱导猝灭效应^[14]往往会导致荧光分子在聚集状态下无法发射出荧光。因此,亟待开发出一种响应效果佳、稳定性好,且能在聚集状态下发射强荧光的新型荧光剂。

不同于传统荧光材料,聚集诱导发光材料(Aggregation-induced emission, AIE)分散于良性溶剂中时荧光强度极低,而当其处于聚集状态时则能发射出强烈的荧光^[15-16]。将上述材料溶于良性溶剂中后,由于分子中单键的自由旋转,能量以非辐射跃迁的形式耗散并导致荧光猝灭;相反,随着聚集态的形成,单键内旋转受阻,分子中相邻的共轭部分形成高度扭曲的构象, π - π 堆积作用受限,辐射跃迁通道随即被打开^[17-18]。

基于AIE荧光材料特殊的“固态”发光以及环境刺激响应优势,科研工作者已逐步尝试利用新型荧光剂代替传统荧光剂来制备荧光功能性涂料。除了在发光效率、光稳定性以及灵敏度方面的优势,由于AIE材料可通过引入不同的功能基团实现对pH^[19]、压力^[20]、温度^[21]等外部刺激的传感,满足功能性与发光波长灵活调控的需求,因此可在不同场景中展现出高度的适应性^[22-24]。但是,由于AIE材料的基础研究和应用研究的历史较短,因此与之相对应的AIE荧光功能性涂料的研

究尚处于探索优化阶段。结合课题组在AIE材料方面的研究,本文重点讨论了功能性AIE荧光涂层在化学检测^[25-26]、食品工业与医疗^[27-28]、公共安全^[29-30]以及其他智能响应型涂层^[31-32]中的研究进展。

2 功能性AIE荧光涂层在化学检测领域的应用

化学物质的检测一直是科研工作者研究的重点。一般的化学检测常常面临长周期的样品采集与保存过程,存在操作复杂、成本高、无法实现连续检验、不适合规模化应用及现场操作等一系列的问题。因此,实时、准确且易于观察的化学品检测功能性AIE荧光涂层应运而生。

2.1 功能性AIE荧光涂层在气体检测中的应用

Borelli等^[33]以偶氮二异丁腈为引发剂,将苯乙烯和不同含量的聚集诱导发光化合物2-[4-乙炔基(1,1'-联苯)-4'-基]-氰基乙烯基久洛利定(JCBF)在60℃下共聚7天,合成共聚物P(STY-co-JCBF)(*m*)(*m*%=0.10~1.00,以质量分数计)。将由上述共聚物旋涂后的玻璃载片置于氯仿蒸汽中,涂层的荧光强度在前8s内骤降80%。上述现象源于两种协同机制:一方面,随着氯仿逐步渗入到苯乙烯孔道,聚合物逐渐发生膨胀并导致局部微粘度迅速降低;另一方面,聚合物基质对挥发性有机物(VOC)的渐进以及连续性吸附还触发了JCBF从LE到TICT态的转变。研究发现,JCBF的添加量与荧光猝灭速度呈反比关系。当涂层中JCBF含量较少时,少量的发色团可以迅速发生溶剂化作用,在前期暴露于有害蒸汽中时荧光即可快速猝灭;相反,随着发色团数量的增加,分子逐渐堆积聚集,阻碍了单个发色团的完全溶剂化,进而延迟荧光响应。上述涂层可对氯仿、正己烷、THF、二氯甲烷、乙醚、甲苯等多种有害蒸汽进行快速检测。

Li等^[34]将四苯乙烯(TPE)衍生物化学接枝到

硅溶胶上,以改性二氧化硅溶胶为核,采用乳液聚合与丙烯酸共同制备了核-壳结构的荧光有机-无机复合乳胶 CFL-2。随着涂层的逐渐固化,聚合物链限制了 TPE 的分子内旋转,抑制了非辐射衰减通道,使得激发态能量主要通过辐射跃迁释放, CFL-2 涂层的荧光强度逐步增加。将完全干燥的涂层置于水蒸气中,由于不良溶剂的渗透,丙烯酸链发生卷曲与收缩, TPE 分子无法自由旋转从而引发荧光增强。与此相反,当将上述干燥涂层置于甲苯蒸汽 60 min 后,由于良性溶剂的充分渗入,促进了聚合物链的伸展以及 TPE 的分子内旋转,涂层荧光强度则显著降低。

Huang 等^[35]报道了一种基于 o-carborane 联苯衍生物 BZPCarb 的高性能酚类荧光蒸汽传感膜。BZPCarb 在溶剂中表现出优异的溶剂变色效应——随着溶剂极性从正己烷升高到 DMSO, 荧光发射峰从 586 nm 红移至 731 nm, 表现出强烈的分子内电荷转移 (ICT) 特性。当将上述荧光传感膜置于酚类蒸汽中时, 传感膜通过 BZPCarb 中氮杂吡啶碱性位点与酚类形成氢键, 抑制分子内旋转过程, 产生即时荧光信号, 检出限分别为 (0.4, 0.3, 10, 0.8) $\times 10^{-12}$ (苯酚、邻甲苯酚、间甲苯酚、对甲苯酚)。此外, 传感荧光团的非平面结构可以产生丰富的层孔和均匀的通道, 促进传质过程, 有助于提高检测的灵敏性、重复性以及选择性。

AIE 涂层在气体检测中的作用机理主要集中于气体分子对涂层基质的渗透作用引起的微粘度改变, 最终表现为分子内旋转受阻引发的荧光变化。但是, 仅仅利用分子内旋转受阻机理进行气体检测可能会导致荧光涂层在结构、性质相似的气体分子检测中表现出选择性差、干扰性强等缺点, 进而影响检测效果。因此, 应考虑引入可逆化学反应、络合、氢键、分子间作用力等其他物理、化

学作用方式提高 AIE 荧光涂层对相似气体分子检测的特异性。

2.2 功能性 AIE 荧光涂层在离子检测中的应用

Wu 等^[36]建立了一种检测水中重金属 Hg^{2+} 的超灵敏荧光传感策略。将该荧光传感系统集成到聚乙烯醇 (PVA) 水凝胶的传感膜中, 通过调节水凝胶网络中不同相之间水的间隙以及有机骨架的间距来调控分子探针的聚集过程, 实现基于分子内旋转受阻的传感功能。将传感薄膜浸泡在等体积的 Hg^{2+} 溶液中, Hg^{2+} 在凝胶中动态积累并与 TPE-4TA 分子中的四唑酸根阴离子发生选择性配位, 形成金属有机聚集体, 荧光分子内旋转过程受阻, 在 500 nm 处表现出强烈荧光。当 Hg^{2+} 浓度在 $0 \sim 10^{-6}$ 范围内变化时, 其浓度与荧光强度呈现良好的正相关线性关系, 检出限低至 2×10^{-9} 。

除了水凝胶传感膜, Ma 等^[37]设计的纤维素基荧光膜在识别和去除 $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^+$ 方面表现出巨大的潜力。纤维素经 11-羰基氯改性并与 2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯单体聚合后, 以小分子吡咯硼 (BODIPY) 荧光探针为可逆加成-断裂链转移聚合 (RAFT) 试剂, 采用 RAFT 法制备了纤维素接枝的 BODIPY 荧光传感膜 CP。由于在纤维素上接枝了油溶性长链, 分子间和分子内的氢键断裂, 结晶度降低, 大大增大了纤维素膜在多种有机溶剂中的溶解度。该纤维素荧光膜可在 518 nm 处发射弱荧光, 仅对 19 种金属离子溶液中的 Hg^{2+} 和 Hg^+ 表现出特异性荧光增强现象 (检出限分别为 50 nmol/L 和 60 nmol/L)。如图 1 所示, 当体系中不含 Hg^{2+} 和 Hg^+ 时, BODIPY 分子通过单键自由旋转耗散激发能, 表现出极低的荧光强度; 当加入上述两种重金属离子后, 两种离子即刻与大分子荧光膜中的 $\text{C}=\text{O}$ 配位结合, 导致颗粒尺寸增大、长链聚集并阻碍分子内旋转, 从而激活荧光。此外, 由于纤维

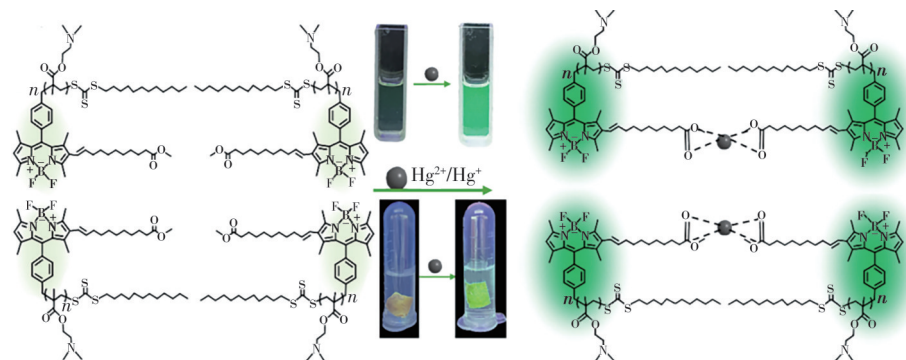


图1 CP的识别机理示意图^[37]

Fig. 1 Schematic diagram of the recognition mechanism CP^[37]

素基荧光膜 CP 可在 Hg^{2+} 作用下发生沉淀, 在 20 min 内即可达到吸附平衡, Hg^{2+} 去除率高达 50.3%。

Lin 等^[38]用四苯乙烯和氧化氨基甲酰膦螯合物在石英玻璃表面构造了一种针对 UO_2^{2+} 的薄膜传感器。当 pH 值为 4.0 时, 氧化氨基甲酰膦基可对水溶液中的 UO_2^{2+} 产生络合作用。基于螯合基团和荧光团分布的随机性, 络合后的氧化氨基甲酰膦与 TPE 分子之间的距离足够接近。此时, 受到重原子效应的影响, TPE 发生静态荧光猝灭现象, 荧光猝灭效率与 UO_2^{2+} 的浓度呈正相关, K_{sv} 为 $1.08 \times 10^6 \text{ L/mol}$ 。上述薄膜传感器可在 0~0.5 $\mu\text{mol/L}$ 范围内检测 UO_2^{2+} , 检测限低至 32 nmol/L。

AIE 涂层已在金属尤其是重金属的检测中崭露头角。但是, 考虑到 AIE 材料对环境 (如 pH、温度、湿度) 的敏感性以及在多离子溶液中的抗干扰性, 如何将上述涂层运用到复杂真实样品中, 并维持检测的准确性、灵敏性以及抗干扰性成为了一大难题。同时, 除了检测之外, 将 AIE 涂层同步运用于金属离子的去除和回收中也是亟待解决的问题。

2.3 功能性 AIE 荧光涂层在 pH 检测中的应用

基于 pH 对聚马来酸酐-醋酸乙烯酯 (PMV) 衍生物在水溶液中聚集状态的影响, Hu 等^[39]将 PMV 与不同浓度的 NaOH 水溶液简单混合, 制备了一组 pH 调控型多色 AIE 光致发光聚合物。随着 NaOH 浓度的增加, 干燥状态下聚合物的荧光依次呈现出青色 (PMV-C)、绿色 (PMV-G)、黄色 (PMV-Y)、橙色 (PMV-O) 和红色 (PMV-R)。研究表明, 在酸性条件下, PMV-Y 中的羧酸根受质子化作用逐渐转变为羧酸, 由于羧酸可与水解形成的羟基形成氢键, 分子内单键旋转受阻导致荧光在酸性环境中增强。而在碱性环境下, 分子间和分子内氢键减弱, 羧酸的部分去质子化则引发荧光自吸收作用和荧光减弱。基于上述研究, 将 PMV-Y 和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的混合物涂覆在 460 nm 蓝光 LED 芯片上, 通过调节 PMV-Y 与 PDMS 的质量比, 可以有效控制 PMV-Y 的光致发光强度, 制备出具有可调相关色温 (从冷白 7 215 K 到暖白 3 486 K) 的白光发光二极管。

Ma 等^[40]报道了一种由四苯乙烯和苯并咪唑单元制备的 AIE 荧光分子 TPEBZMZ, 采用静电纺丝技术将 TPEBZMZ 与聚乳酸 (PLA) 共混制备荧光纳米纤维涂层。研究表明, 在外力的作用下

TPEBZMZ 分子的荧光颜色可由黄绿色转变为橙黄色, 表现出优异的压致变色性能。此外, 涂层还能对 HCl 气体表现出特殊的响应。经 HCl 气体熏蒸后, 质子化的苯并咪唑单元电子云密度发生改变, 涂层由绿色转变为黄色; 将酸熏蒸后的涂层置于氨气环境中荧光颜色可复原, 上述循环可以表现出良好的重复性。

Wang 等^[41]利用亚胺键将四苯乙烯与多肽共聚物 PEG-*b*-PLys 偶联, 通过席夫碱反应制备高分子聚合物涂层 PEG-*b*-P(Lys-TPE)。上述涂层在 DMF- H_2O 以及 THF- H_2O 体系中均能表现出良好的聚集诱导发光性能。当溶液中的 pH 值从 10.7 下降到 7 后, 荧光强度略有下降; 当 pH 进一步降至 1.4 时, 聚合物中的亚胺键断裂导致四苯乙烯片段脱落, 荧光强度则显著降低。而当将上述聚合物涂层置于 pH 为 12.6 的水溶液中时, 四苯乙烯片段重新接枝到聚合物中, 混合溶液的荧光强度恢复, 表现出荧光的动态可逆变化。

AIE 涂层材料在气体、离子以及 pH 检测中的应用, 得益于其分子结构设计的灵活性和独特的发光特性。在气体检测方面, AIE 材料既可以通过分子内旋转受阻导致的微粘度变化实现响应, 又能利用待测物与特定官能团间的氢键作用提高选择性; 在离子检测中, 可根据目标离子特性选择高选择性的配位机制或难溶性复合物沉淀诱导的物理聚集发光机制。这种基于分子内旋转受阻、离子配位、氢键作用以及质子化/去质子化等多种响应机制的环境信号检测特性, 不仅为 AIE 涂层在传感领域的应用奠定了理论基础, 更从分子层面阐明了其作用机理, 有力推动了相关技术的创新与优化。

3 功能性 AIE 荧光涂层在食品安全与医疗领域的应用

3.1 功能性 AIE 荧光涂层在食品安全检测中的应用

随着食品工业的飞速发展, 在人们日益多样化的生活需求得到满足的同时, 食品安全管理也面临新的挑战。防腐剂、添加剂、农药残留均严重威胁着人类的健康, 如何以最简单的方式快速、实时监测食品质量已然成为重要议题。Liu 等^[42]开发了一种基于四苯乙烯/聚甲基丙烯酸 (TPE/PMAA) 与罗丹明 B 复合的比率型荧光传感标签, 用于鱼类新鲜度的实时可视化监测。如图 2 所

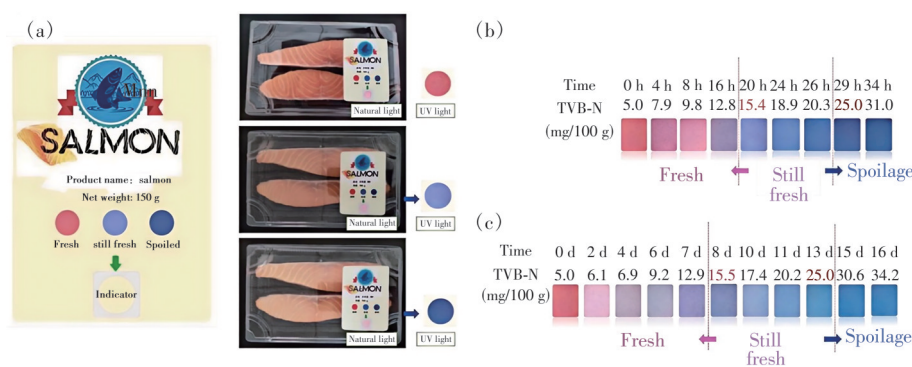


图2 (a)传感标签的概念设计及在三文鱼样品中的应用;25 °C(b)和4 °C(c)下挥发性盐基氮的变化值^[42]

Fig.2 (a) Conceptual design of the sensing label and application of the sensing label in salmon samples. Changes in TVB-N values at 25 °C(b) and 4 °C(c)^[42]

示,在感应过程的初期,该传感标签在TPE和罗丹明B双色荧光的共同作用下呈现出粉红色;随着鱼类样品储存时间的延长,腐败产生的碱性胺促使pH敏感型PMAA发生溶胀,导致TPE分子聚集,传感标签涂层的荧光由粉红色变为蓝色,荧光信号也随着暴露时间的增加而显著增强。值得注意的是,由于有机胺类碱性的差异,上述传感标签对三甲胺和二甲胺的响应速度明显快于氨气。基于上述机理,将传感标签置于包装的内表面检测鲑鱼在25 °C和4 °C下的新鲜度。荧光标签颜色随着存储时间的增加呈现粉色(新鲜)-紫色(轻微变质)-蓝色(腐败)的转变过程,该检测结果与TVC测试结果完全一致,实现了鱼类储存过程新鲜度的准确、无损检测。

Enbanathan等^[43]设计了一种丙烯腈类AIE荧光探针BTPA。该探针表现出良好的AIE效应和溶剂变色效应,在多种阴离子中表现出对CN⁻的特异性检测,检出限低至6.4 nmol/L。基于上述研究,用静电纺丝技术将BTPA掺杂到聚偏氟乙烯(PVDF)中制备荧光聚合物涂层来实时监测天然木薯和马铃薯芽中的CN⁻。随着溶液中CN⁻的加入,荧光分子中氰基乙烯部分缺电子的β-碳受到CN⁻的靶向亲核进攻,导致共轭结构破坏。此时,BTPA传感膜位于546 nm处的荧光发射峰减弱,并在467 nm处产生新峰。由于受到探针分子内芳环周围电荷密度和屏蔽效应的共同影响,涂层荧光颜色由黄绿色转变为蓝色。研究发现,随着CN⁻浓度的增加,传感膜的荧光强度呈现比率型增强,当CN⁻浓度为2.4 mmol/L时,荧光强度达到最大。

众所周知,食品出厂之前均需要经过严格的安全检测,但由于储存不当、运输时间过长以及采样困难等因素,往往难以保障后续品质。AIE涂

层技术为食品无损、全过程监测提供了新思路。然而,由于涂层往往不会与食品直接接触,因此可检测的有害物仅局限于可挥发性物质,无法检测非挥发性有害物,这严重限制了涂层的应用范围。此外,当目标有害物浓度低于AIE涂层检出限或食品内部变质而表面完好时,仍难以实现食品真实状态的快速有效监测。因此,AIE涂层在食品安全检测领域的实际应用任重而道远。

3.2 功能性AIE荧光涂层在医疗抗菌中的应用

在手术环境中,由医疗器械引发的感染已成为一个不容忽视的问题,严重威胁着患者的身体健康,甚至危及生命。提高医疗器械的生物相容性以及抗菌性能可以极大程度预防手术引起的二次感染。Sahu等^[44]利用A-D-A型阳离子AIE纳米粒子2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧-六氟磷酸(CN-TPAQ-PF6)制备了一种能根除外科切口感染病菌的光动力涂层。以聚恶唑啉等离子体(POX)涂层为基底,将涂覆POX的样品浸入CN-TPAQ-PF6纳米粒子溶液中制备两种不同浓度的荧光涂层POX-AIEa(AIE荧光剂浓度0.46 mg/mL)和POX-AIEb(AIE荧光剂浓度0.33 mg/mL)。噁唑啉环特殊的化学结构和性质有助于固定于其上的CN-TPAQ-PF6纳米粒子与生物分子的稳定结合。光敏剂CN-TPAQ-PF6在光照下可以产生活性氧(ROS),光照射1 h后,两种抗菌涂层POX-AIEa和POX-AIEb对金黄色葡萄球菌的杀灭率分别为(93±2.48)%和(73±11)% (图3)。此外,由于光敏剂对革兰氏阴性菌表现出更好的结合力,上述抗菌涂层对铜绿假单胞菌的杀灭率则分别提高至(99±0.39)%和(99±0.78)%。上述光动力学涂层具有良好的抗菌性能和细胞相容性,有望广泛应用于各种医疗器械中。

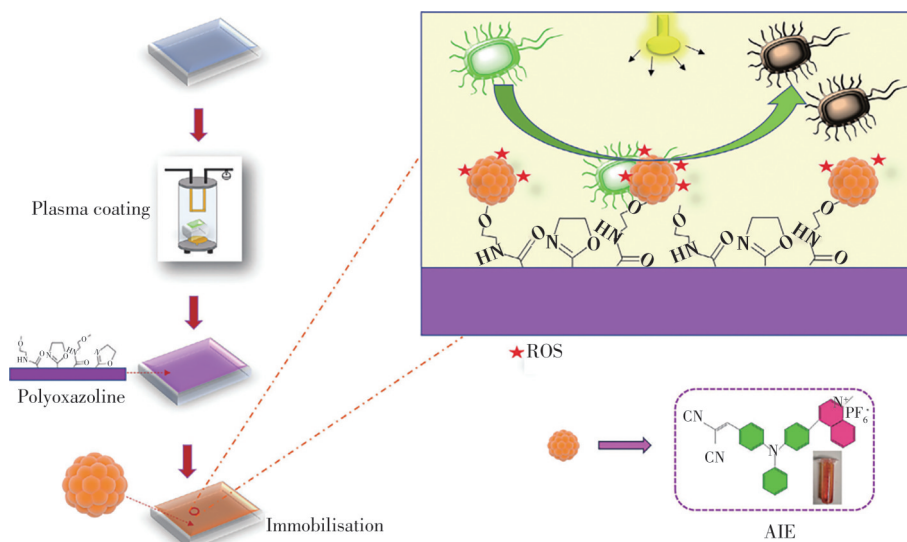


图 3 利用等离子体聚合和 AIE 纳米粒子设计光动力抗菌涂料示意图^[44]

Fig.3 Schematic illustration of the design of photodynamic antibacterial coatings using plasma polymerization and AIE PS^[44]

此外, Sahu 等^[45]还将上述策略用在纺织品涂层中。以聚恶唑啉基等离子体聚合物为衬底, 在其上固载不同浓度的六氟磷酸唑啉三苯胺 (TPAQ-PF6) 纳米粒子。光照后, 橙黄色荧光涂层中固载的 TPAQ-PF6 纳米粒子产生活性氧并实现高效杀菌。同时, 受到 AIE 光敏剂中疏水性基团的影响, 涂层的水接触角增大, 进一步增强其防污效果。

考虑到 AIE 纳米粒子与基底固载的稳定性以及生物相容性问题, 同年, Wang 等^[46]沿用了等离子体聚合技术与 AIE 纳米粒子光动力疗法相结合的方式, 开发了一种可根除细菌感染的抗菌涂层。与上述方法略有不同, 为增加 AIE 纳米粒子的生物相容性, 该研究利用正负电荷相吸的原理, 将正电性的 AIE 纳米粒子 AIE NPs 负载于负电性的生物仿生类细菌粒子 (BLP) 上, 随后通过化学键合将 BLPs-AIE PSs 固定于聚噁唑啉 (POX) 等离子体上, 构建出 POX-BLPs-AIE 复合涂层。接枝后的涂层水接触角为 $(59 \pm 1.2)^\circ$, 有助于细胞粘附过程。在光照条件下, BLPs-AIE PSs 可产生活性氧, 1 h 后对金黄色葡萄球菌和铜绿假单胞菌的杀灭率均达到 $(75 \pm 3)\%$, 展现出对革兰氏阳性和阴性菌的良好杀菌效果与选择性。同时, 光照后产生的大量潜热可以快速消散, 避免对哺乳动物细胞的损伤。

医疗抗菌 AIE 涂层的发展主要面临生物相容性差和抗菌效率低两大挑战。针对生物相容性问题, 可将 AIE 探针制备成盐类形式, 并选用聚噁唑

啉、聚乙二醇或聚乳酸等具有低毒性、良好生物相容性、可调控亲疏水性及优异稳定性的基底材料进行改性。在抗菌性能方面, 由于不同结构 AIE 纳米粒子的活性氧 (ROS) 产生效率存在差异, 因此, 在分子设计中要通过选择活性氧生产效率高的生色团、控制纳米粒子的尺寸、引入高效光敏剂、分子结构中同时引入电子受体和供体等方式来提高 ROS 的生产效率。

4 功能性 AIE 荧光涂层在公共安全领域的应用

公共安全是国家繁荣发展的基石, 是社会稳定运行的前提, 也是人民安居乐业的保障。随着技术的不断普及, 信息泄露、滥用现象日趋严重, 已然成为现代社会的一项重大安全隐患。新型防伪涂层的开发呼之欲出, 在保障国家机密和个人隐私方面将发挥不可替代的作用。

4.1 功能性 AIE 荧光涂层在信息防伪中的应用

Ye 等^[47]制备了一种水溶性聚氨酯/四苯乙烯-纤维素纳米晶体复合涂层 WPU/TPE-CNCs。该涂层具有良好的透光性, 在紫外光照下发射出强烈的蓝白色荧光。研究表明, 随着 TPE-CNCs 含量的增加, 涂层的荧光强度、热稳定性、杨氏模量和抗拉强度均显著提升。同时, 复合膜的接触角和吸水率随 TPE-CNCs 含量增加而增大, 表现出亲水特性。将 WPU/TPE-CNC 纳米复合溶液注入水基笔芯, 书写出的信息在白光条件下表现出良好的光学透明性, 而在紫外灯下则发射强烈的蓝色

荧光,实现信息加密。该材料在柔性透明薄膜、油墨印刷、防伪涂层材料、防伪标签等方面展现出广阔的应用前景。

Tao等^[48]以硅烷偶联剂KH560作为桥基,将(1,2,2-三苯基乙烯基)苯胺接枝到单分散二氧化硅胶体球表面,制备得到改性胶体球F-SiO₂。通过垂直沉积法,将F-SiO₂负载于经聚多巴胺(PDA)预处理的聚酯织物基材上,在恒温恒湿条件下自组装成双模防伪光子晶体结构彩色涂料PC。上述涂层具有良好的附着力和优异的机械

强度,可承受反复的弯曲、摩擦磨损或洗涤循环。一方面,受到布拉格衍射定律的影响,PC涂层可在阳光的照射下呈现出耀眼的结构性颜色;另一方面,得益于柔性聚酯纺织基材对TPE衍生物的荧光增强效应,PC涂层在紫外灯下表现出更明显的蓝色荧光。如图4所示,随着胶体球F-SiO₂直径的逐渐增加(245 nm、275 nm和315 nm),PC涂层的反射光波谱红移,在太阳光下表现出明亮的结构颜色。通过精确控制胶体球直径(275 nm、245 nm和315 nm)成功获得了阳光下分别显示绿

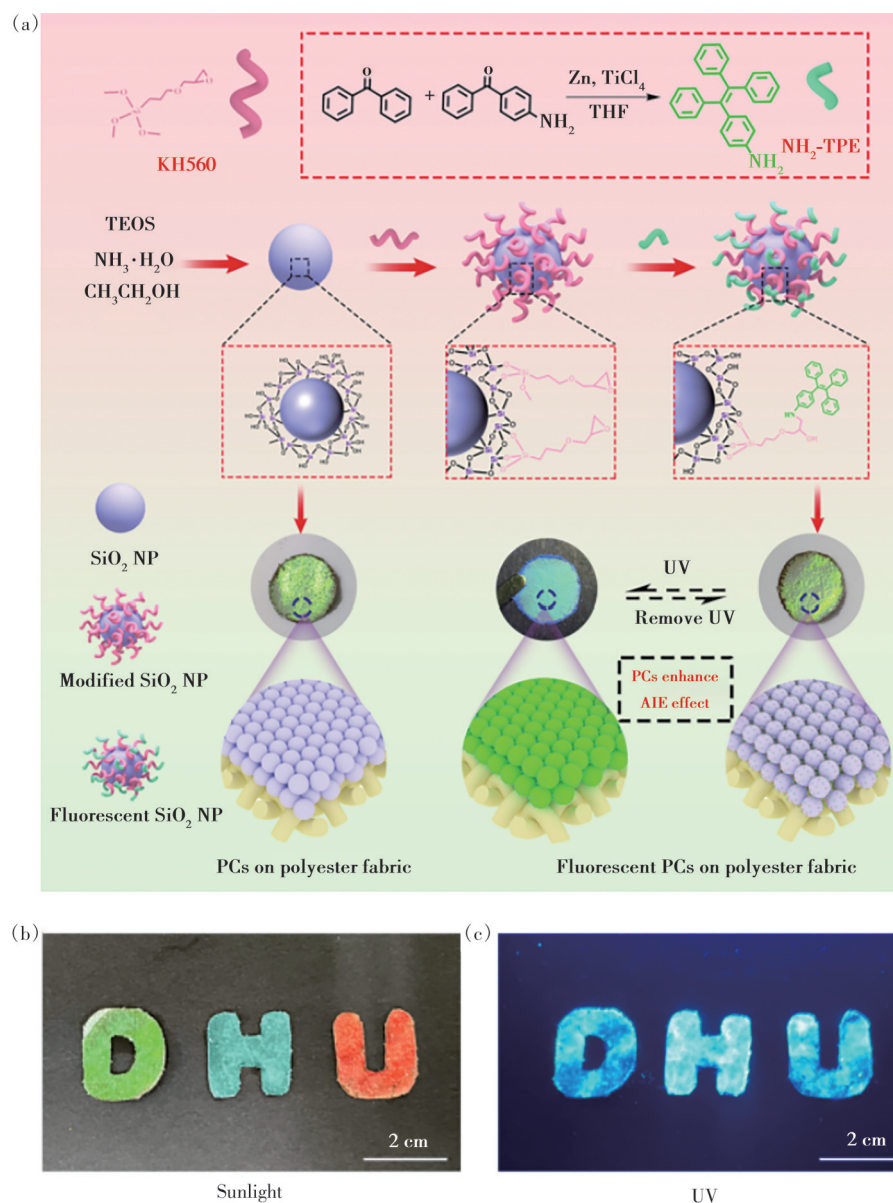


图4 (a)织物上结构色双模防伪PC涂层的制备工艺;(b)自组装直径为275 nm(绿色)、245 nm(蓝色)、315 nm(红色)的F-SiO₂胶体球获得“DHU”标志的光致发光图像;(c)标志“DHU”在紫外线下的荧光发射^[48]

Fig.4 (a) Fabrication process of coating dual-mode anticounterfeiting PCs coating with structural colour on fabrics. (b) Sunlight-induced optical images of the logo "DHU" obtained by self-assembly of F-SiO₂ colloidal spheres of 275 nm (green), 245 nm (blue), 315 nm (red) diameter. (c) Fluorescence emission mode of the logo "DHU" under UV light irradiation^[48]

色、蓝色和红色的“DHU”字样。值得注意的是, 245 nm 直径的胶体球与 PC 禁带完美匹配, 使中间字母“H”在紫外光下呈现最强的蓝色荧光。这种特性使得设计图案中的隐藏信息可通过紫外照射显现, 实现高效识别和信息加密功能。

Yang 等^[49]通过自由基共聚将光致变色单元 *ap*-YL 和 N-异丙基丙烯酰胺接入柔性聚合物链中制备聚合物 PYL。如图 5 所示, 将该聚合物涂覆于石英玻璃表面后, 在室温下形成具有微弱淡黄色荧光的涂层。经紫外线照射后, *ap*-YL 迅速发生光环化反应生成 *c*-YL, 淡黄色荧光迅速转变为强烈的红色荧光。而经可见光照射后, 红色荧光涂层中的 *c*-YL 则发生开环, 荧光重新恢复为淡黄色。上述循环过程可重复 11 次, 表现出高效可逆的荧光“开-关”效应以及优异的抗疲劳性和高信号对比度。目前, 上述涂层已应用于红酒以及钞票防伪中。

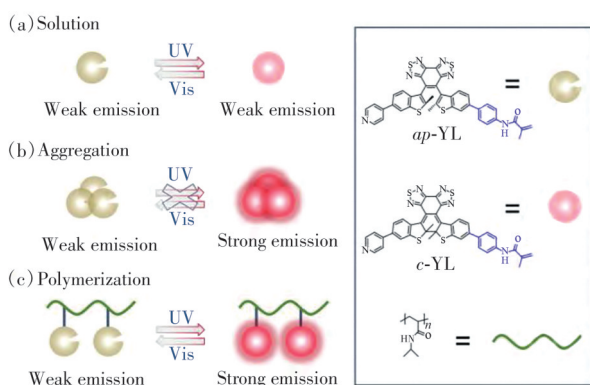


图 5 光致变色基团在不同状态下的光调控发光开关效应, 包括光致变色单体 YL 的三种状态。(a) 溶液中; (b) 聚集态; (c) 聚合物 PYL 的聚集态^[49]

Fig.5 Light-modulated luminescence switching of photochromophores in different states, including the photochromophore YL. (a) In solution. (b) In aggregate state. (c) Polymer PYL in aggregate state^[49]

AIE 荧光防伪涂层通常是利用外部刺激使得 AIE 分子内部结构或堆积模式发生变化, 进而发生荧光颜色改变以达到防伪目的。通过改变 AIE 纳米材料的粒径来控制荧光强度, 无疑为防伪提供了新思路。除此之外, 基于 AIE 材料的易修饰性, 可以通过在分子中同时修饰多重刺激响应基团(如酸碱变色基团、光致变色基团等), 利用同一分子对不同刺激的差异性表现, 实现信息的多模式“加密”, 提升防伪等级。

4.2 功能性 AIE 荧光涂层在爆炸物检测中的应用

众所周知, 爆炸物具有极大的破坏力, 会给人民的生命财产安全带来巨大的伤害。作为公共安全的重要组成部分, 爆炸物的检测技术是保障公众安全、生产安全乃至国家安全的利器。传统的检测技术具有难度高、效率低、误报率高、流程复杂等诸多缺点。基于此, 已逐渐开发出简单、准确、可视性好的爆炸物检测功能性荧光涂层。

Abdurahman 等^[50]研究了两种三唑类 AIE 化合物 TPA-TAZ-TPA 和 TPA-TAZ-Ph 对 DNT 蒸汽的荧光响应特性。实验结果表明, TPA-TAZ-TPA 薄膜对 DNT 表现出更优异的荧光猝灭性能: 其蓝色荧光在 5 s 内下降 57%, 30 s 内下降 76%; 而 TPA-TAZ-Ph 薄膜在相同时间内的荧光猝灭率分别为 46% 和 67%。这种性能差异主要源于两方面因素: 首先, TPA-TAZ-TPA 分子中含有更多的三苯胺电子供体单元, 增强了光诱导电子转移效率; 其次, 三苯胺单元产生的位阻效应使分子堆积更为松散, 有利于 DNT 分子的扩散。该薄膜材料对 DNT 检测展现出良好的重复性和选择性, 在痕量 DNT 残留的实时可视化检测方面具有潜在应用价值。

Suhendra 等^[51]设计开发了一种由温度响应片段 N-异丙基丙烯酰胺、可交联二苯甲酮、苦味酸响应片段 2-己胺-N-己基马来酰亚胺共同组成的温度依赖型苦味酸检测荧光共聚物 P1。P1 在 25 °C 的 THF 溶液中表现出强烈的荧光, 随着苦味酸的添加量从 0 升高到 3.23 mmol/L, 荧光发生猝灭, 检出限为 0.15 mmol/L。与上述体系不同, P1 在水溶液中表现出独特的温度依赖性荧光行为。在 25 °C 水中, P1 无荧光发射, 这是由于水分子与 N-己基马来酰亚胺形成氢键, 抑制了分子内扭曲电荷转移作用。当温度升至 40 °C 时, 荧光团与 N-异丙基丙烯酰胺发生聚集, 导致荧光显著增强。在 40 °C 条件下, P1 对水中苦味酸的检测表现出优异性能: 随着苦味酸浓度从 0 增加到 0.227 mmol/L, 绿色荧光逐渐猝灭, 且检出限 (2.4 μmol/L) 显著低于其在 THF 体系中的表现。将 P1 制备成聚合物涂层 F1 后置于不同浓度的苦味酸水溶液中, 由于氨基和苦味酸离子之间的静电作用, 电子从电子供体(仲胺部分)向电子受体(苦味酸)转移, 分子内电荷转移效应被抑制, 光诱导电子转移

作用被激活,荧光也发生明显猝灭。可喜的是,F1的检出限比P1低240倍,表现出超灵敏检出限(10^{-9} mol/L),可用于实际水样和土壤样品中苦味酸的检测。

Zhou等^[52]将多面体寡聚硅氧烷(POSS)丙烯酸酯与四苯乙烯丙烯酸酯单体自由基共聚后,采用静电纺丝法制备了荧光多孔聚合物薄膜。该薄膜在良性溶剂中不发射荧光,当加入不良溶剂后产生荧光发射。由于静电纺丝技术的引入,多孔膜F4对DNT蒸汽的敏感性远高于其他方式制备的多孔膜。F4在室温条件下对DNT蒸汽表现出快速响应特性,其荧光在接触饱和DNT蒸汽后立即发生猝灭,30 s、90 s和4 min时的猝灭率分别达到52%、79%和90%。F4中的POSS片段可与静电纺丝过程产生的多孔纤维结合形成多孔结构,显著增加了薄膜内部的总表面积,大幅促进DNT蒸汽的膜内扩散过程,从而提高了检测灵敏度。上述薄膜对DNT蒸汽表现出良好的选择性,猝灭的荧光可在肼蒸汽中恢复,经过5次循环测试后仍保持稳定的膜结构和良好的可逆性能。

5 功能性AIE荧光涂层在其他智能涂层中的应用

智能荧光涂层因其视觉吸引力、多功能性以及广泛的应用领域而备受关注。开发稳定性好、灵敏度高、环保安全的多功能智能荧光涂层具有重要的现实意义。

5.1 功能性AIE荧光涂层在裂缝检测与自修复中的应用

Lee等^[53]设计了一种能同时感知涂层裂缝和pH变化的双重刺激响应型涂层DSRTET。该涂层由微胶囊(以四苯乙烯和乙酸己酯为核、UF/PU作为双壳层)和疏基-环氧热固性树脂(TET)共同组成。划痕实验表明,当载荷达到250 mN时,涂层表面开始出现划痕。其中,C5-DSRTET涂层由于微胶囊浓度过低,未能检测到明显的荧光发射;而在微胶囊含量较高的C15-DSRTET和C25-DSRTET涂层中,当载荷分别为250 mN和500 mN时,均能观察到明显的蓝色荧光。研究发现,随着微胶囊含量的增加,DSRTET涂层的渗透深度与载荷量呈正相关关系。当渗透深度增大时,更多的微胶囊发生破裂,导致内部乙酸己酯释放,促使四苯乙烯发生聚集,蓝色荧光增强,实现对涂层裂

缝的有效监测。此外,由于DSRTET涂层中加入了百里香酚蓝,该涂层在酸性溶液中会由淡绿色变为红色,在碱性溶液中则会转变为蓝色。将上述涂层涂覆于实验室化学品储层模型中可实现裂纹和酸碱化学品泄漏的非干扰式监测。

基于荧光分子(2Z,2'-z)-3,3'-(2,5-双(二苯二胺)-1,4-苯基)-双(2-(4-氟苯基)丙烯腈)(DPA-PPV-F)特殊的荧光性能,Song等^[54]开发出了一种裂缝检测与自修复的双系统。通过UF树脂的水包油聚合,将液体愈合剂、光引发剂、DPA-PPV-F进行微胶囊化。将上述含有自修复微胶囊的环氧树脂底漆与抗紫外面漆配合使用,当涂层被划伤,微胶囊破裂释放出含有DPA-PPV-F荧光剂的液体愈合剂,该液体在3 s内迅速覆盖整个划痕区域,裂纹的位置发射出明亮的红色荧光。由于抗紫外面漆受损,紫外线可穿透破损涂层引发愈合剂的自由基固化过程。随着自修复过程的完成,裂缝处的荧光也由红色转变为橙色,实现了对涂层破裂以及自修复的完美指示。

Chen等^[55]将紫外线阻断型微胶囊(内含TICT型AIE荧光剂TPE-BMO和二异氰酸酯)包埋在聚合物基质中,利用微胶囊结构中荧光强度和荧光颜色两种信号的变化来监测聚合物涂层的动态损伤-愈合过程。如图6所示,当涂层未被划伤时,良性溶剂二异氰酸酯可以有效分散TPE-BMO,涂层不发射荧光;当涂层初步受损时,微胶囊中的抗紫外线外壳发生破裂,TPE-BMO分子和二异氰酸酯溶液进入裂缝中。由于受到微环境极性增加(—NCO基团与空气中水反应的诱导期产生了一NHCOOH和一NH₂极性单元)以及反应热效应的综合影响,黄色荧光出现了小幅度的红移及减弱;随着交联反应的发生,体系从溶胶态转变成凝胶态,粘度的急剧增加抵消了温度和极性的影响,使荧光强度增强并发生蓝移转为绿色;在固化阶段,由于分子内旋转过程极大受限,荧光光谱进一步蓝移并伴随着荧光增强,蓝色荧光的出现标志着自修复过程完成。

Zhang等^[56]将四苯乙烯(TPE)与罗丹明B酰肼(PH)结合制备荧光探针分子RTPE。将磷钨酸掺杂的聚苯胺(PWPA,磷钨酸掺杂可提高光热效率)与形状记忆聚氨酯SMPU通过原位聚合法制备成复合高分子材料PWPA-SMPU。以RTPE有机溶液为芯材、PWPA-SMPU为壳材制备核壳纳

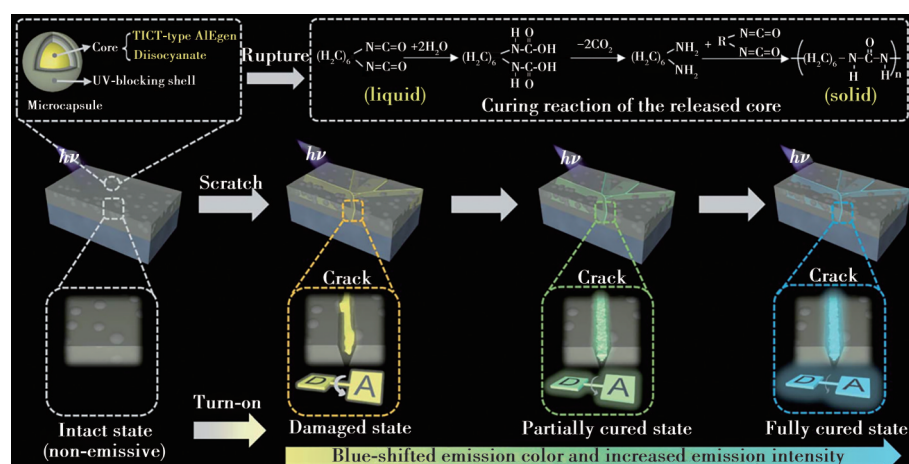


图6 含TICT型AIEgens和异氰酸酯的微胶囊用于聚合物涂层健康状态可视化工作机理^[55]

Fig.6 Working mechanism of microcapsules containing TICT-type AIEgens and isocyanate for the visualization of health states of polymer coatings^[55]

米纤维涂层PWSPR。用工艺刀在浸于3.5% NaCl溶液中的PWSPR涂层上蚀刻“SPINNING”字样。在涂层受损初期,RTPE从断裂的纤维中流出并填充损伤区域。此时,渗入的水分触发TPE内旋转受阻机制,使涂层发出绿色荧光。随着腐蚀程度加深,损伤区产生的铁离子与RTPE发生配位作用,导致罗丹明基团开环,荧光转变为橙红色。若用红外激光照射受损涂层,PWPA的光热效应将激光能量转化为热能,使划痕区域温度超过SMPU的玻璃化转变温度,促使聚合物链释放并膨胀,最终实现划痕修复。

5.2 功能性AIE荧光涂层在温度检测中的应用

Yang等^[57]将TPE简单物理封装于特殊的亲脂纳米凝胶中形成凝胶薄膜型温度计。首先,通过自发乳化过程将TPE分子包裹在三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)中形成纳米液滴,此时过量的TPE在高温下溶解于液态油相中而不发射荧光。将温度降至室温,受溶解度变化的影响,TPE分子开始聚集成核。在该过程中,部分TPE核与TPGDA发生缠结,导致TPE分子内旋转受限;在凝胶物理作用约束下,TPE逐步成核析出,荧光强度递增。经过20 h的老化后,通过冻干处理制备出透明的纳米凝胶薄膜。将上述薄膜涂覆在铝合金模型中,于不同温度下进行热刺激。随着温度的升高,TPE分子在纳米液滴中逐渐溶解,分子之间的单键可以自由旋转,薄膜的荧光强度逐渐下降。同时,由于在不同温度下TPE分子可发生重复溶解-沉淀过程,上述纳米凝胶基薄膜温度计可在室温~80 °C下实现3次循环监测。

5.3 功能性AIE荧光涂层在压力检测中的应用

Yang等^[58]将AIE荧光剂四(4-硝基苯)乙烯(TPE-4N)嵌入聚二甲基-甲基乙烯硅氧烷弹性体(PDMS)中制备出压敏涂层AIE-PSP。研究发现,当TPE-4N含量为0.2%(质量分数)时,聚合物网络能有效抑制其过度结晶,TPE-4N在涂层中呈现出均匀分布的无定型聚集态,此时AIE-PSP涂层在525 nm处发射出强烈的绿色荧光。随着涂层表面压力的增加,聚合物网络的物理形变会影响AIE荧光剂的填充和分子内旋转,导致受力区域的荧光强度增强并形成光斑。得益于PDMS弹性的恢复,上述涂层可实现压力的循环检测。此外,由于在非晶状态下染料的构象会随着聚合物网络变形的过程而发生渐进式改变,荧光强度会随着涂层表面施加压力的大小发生线性变化,在kPa至MPa范围内均表现出优异的压力灵敏度。该涂层系统不仅适用于静态压力监测,还能实现对动态压力以及水下表面压力分布的检测。

Li等^[59]将TPE-4N掺杂到聚丙烯腈(PAN)基质中制备温敏探针AIE-NPs,并将上述温敏探针与氧敏-温敏探针Ru(dpp)₃和室温硫化硅橡胶(RVT)共同分散在二氯甲烷中,采用喷涂工艺在基材表面构建了双发光团压力-温度敏感涂层。该设计具有双重优势:其一,PAN基质能通过限制TPE-4N分子运动有效抑制其结晶;其二,凭借PAN良好的抗渗透特性,可以防止AIE染料与Ru(dpp)₃或氧分子相互作用,有效避免了分子间偶联引起的两发光团的破坏。分别用AIE-NPs以及AIE-NPs和Ru(dpp)₃的混合物涂覆玫瑰花图案

中的叶片以及花瓣,考察不同温度以及空气压力对涂层荧光强度的影响(图7)。研究发现,当温度由20℃升高到100℃,位于525 nm(TPE-4N的荧光发射峰)以及600 nm(Ru(dpp)_3 的磷光发射峰)的发射峰均呈现线性下降趋势,导致整个玫瑰花图案的荧光强度均逐渐降低。由于涂层中同时集合了氧敏性以及温敏性两种探针,使得花瓣区域能够对氧气压力和温度实现双重响应。在一定的温度下, Ru(dpp)_3 的发光强度与氧气浓度(或空气中氧气的分压)成反比。当保持温度不变并逐

渐降低空气压力时,由于AIE-NPs对氧气无响应特性,叶片部分的绿色荧光强度保持不变。与此不同,花瓣的荧光强度则是由AIE-NPs以及 Ru(dpp)_3 的荧光共同决定的。随着空气压力的减小,AIE-NPs的荧光不发生改变, Ru(dpp)_3 的荧光则发生增强,两者共同作用导致花瓣部分的橙色荧光逐渐增强。值得注意的是,在100 kPa压力和100℃温度的共同作用下,玫瑰花图案的荧光强度最弱,这充分体现了温度和压力对涂层荧光特性的双重调控作用。

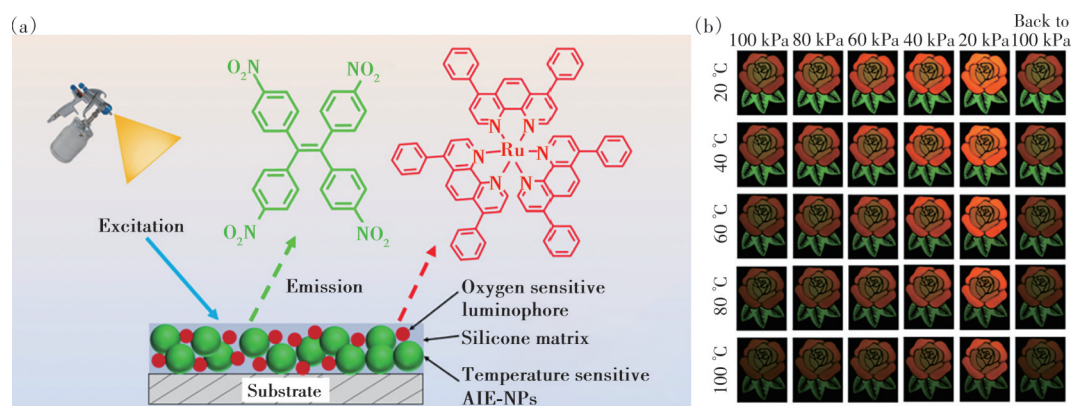


图7 (a)双发光团氧敏、温敏涂层的制备;(b)紫外照射下双发光团涂层(橙色)和仅由AIE纳米粒子涂覆的单发光团涂层(绿色)的喷涂图案对压力和温度变化的响应^[59]

Fig. 7 (a) Preparation of dual-luminophore oxygen and temperature-sensitive coating. (b) Demonstration of the responsiveness of sprayed patterns of the dual-luminophore coating (orange colour) and single-luminophore coating with only AIE-NPs (green colour) upon pressure and temperature changes under UV irradiation^[59]

基于上述研究,AIE荧光涂层在裂缝、温度和压力检测中均有相应的报道,但是鉴于AIE材料的多重响应性能,还应积极拓展其在光敏、湿敏、电化学等智能检测中的应用潜力。目前,功能性AIE涂层仍处于研究的初级阶段,拓展应用范围、提高稳定性和功能性均是功能性AIE荧光涂层的重要发展方向。

6 总结与展望

基于AIE荧光材料对外界刺激极高的响应性以及聚集状态下优异的荧光性能,功能性AIE荧光涂层已在化学检测、食品医疗、公共安全等诸多领域崭露头角。但是,在现实场景中的应用仍面临不小的挑战。

(1)AIE涂层在复杂环境中适应性略显不足。AIE材料的发光性能受环境因素影响较大,因此对于一些特定应用场景(如户外环境、高湿度环境)的使用提出了挑战。上述问题可以通过向AIE分子中引入环境适应性单元、制备AIE-纳米

有机复合材料或者AIE涂层与保护涂层叠加使用等方式来提高其环境适应性。

(2)功能性AIE荧光涂层在“功能性”上表现相对单一。一般来说,功能性AIE荧光材料是基于用户需求指导分子设计的,涂层往往也只能表现出单一刺激响应性能。为同时满足多重刺激响应需要,在AIE分子设计方面仍需深入探索。通过向AIE分子中引入功能性基团、可逆化学键、特异性反应位点以及柔性链等方式,从化学反应、分子间作用力、物理堆积模式甚至基团之间的协同作用等多个维度对分子的荧光性能进行精准调控。

(3)众所周知,除了荧光染料,涂料中还包含填料、成膜物等多种成分。若将AIE荧光染料直接混合添加,易受多种因素影响从而引发荧光量子产率降低或检测灵敏度下降等问题。因此,提高AIE材料与涂层中其他成分的配伍性也至关重要。将AIE材料作为核材,高分子聚合物作为壳材制备微胶囊结构或者将AIE探针与高分子链段

化学接枝均具有一定的指导意义。尽管微胶囊化和高分子接枝技术面临高成本、操作复杂等挑战,但是基于上述技术在提高 AIE 材料相容性和稳定性方面的独特优势,通过优化工艺和降低成本,这些技术有望在实际应用中得到更广泛的推广。

未来 AIE 涂层的发展将聚焦于成本控制、工艺优化和绿色生产三大方向。通过改进合成工艺和规模化生产降低材料成本,保持与传统浸渍/喷

涂工艺的兼容性;同时为落实“双碳”目标要求,开发可降解 AIE 材料和有机溶剂回收技术;结合设备升级、市场拓展和政策支持等协同策略,加速推进产业化进程,提升产品竞争力。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250088>

参 考 文 献:

- [1] YANG S H, LIN H Y, HO C C, *et al.* Enhancing OLED electroluminescence by surface modification and work function adjustment of anode through NiO:Co coating [J]. *Opt. Mater.*, 2024, 154: 115773.
- [2] KORUKONDA T B, JOSHI D N, DUTTA V. Modified bismuth perovskite thin film morphology using greener solvent and electric-field assisted spray-coating [J]. *Mater. Lett.*, 2021, 289: 129343.
- [3] 武晓娟, 车春城, 王建, 等. 聚硅氧烷侧链液晶聚合物的研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2022, 37(2): 156-168.
WU X J, CHE C C, WANG J, *et al.* Research progress of polysiloxane side-chain liquid crystalline polymers [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2022, 37(2): 156-168. (in Chinese)
- [4] YANG X Y, WANG Y Y, TANG B M, *et al.* An energy-saving photocatalytic self-cleaning coating for controlling air pollution in highway tunnels [J]. *Constr. Build. Mater.*, 2023, 375: 131008.
- [5] SUN X D, DAMLE V G, LIU S L Z, *et al.* Bioinspired stimuli-responsive and antifreeze-secreting anti-icing coatings [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2015, 2(5): 1400479.
- [6] PRZYBYŁ W, JANUSZKO A, RADEK N, *et al.* Microwave absorption properties of carbonyl iron-based paint coatings for military applications [J]. *Def. Technol.*, 2023, 22: 1-9.
- [7] WANG S N, LAN L G, LIU Y Y, *et al.* Effects of local coating on strengthening and crack suppression of notched PBX beams [J]. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2019, 44(11): 1361-1367.
- [8] CORONEL-MENESES D, SÁNCHEZ-TRASVIÑA C, RATERA I, *et al.* Strategies for surface coatings of implantable cardiac medical devices [J]. *Front. Bioneg. Biotech.*, 2023, 11: 1173260.
- [9] MATL F D, OBERMEIER A, REPMANN S, *et al.* New anti-infective coatings of medical implants [J]. *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2008, 52(6): 1957-1963.
- [10] GUPTA D, LALL A, KUMAR S, *et al.* Plant-based edible films and coatings for food-packaging applications: recent advances, applications, and trends [J]. *Sustainable Food Technol.*, 2024, 2(5): 1428-1455.
- [11] MARIN-KUAN M, PAGNOTTI V, PATIN A, *et al.* Interlaboratory study to evaluate a testing protocol for the safety of food packaging coatings [J]. *Toxics*, 2023, 11(2): 156.
- [12] XU K C, LIU K W, LIAO H L, *et al.* Suspension plasma sprayed ZnO coatings for CO₂ gas detection [J]. *J. Therm. Spray Technol.*, 2023, 32(1): 72-81.
- [13] HIDALGO N, CALVO M E, COLODRERO S, *et al.* Porous one-dimensional photonic crystal coatings for gas detection [J]. *IEEE Sens. J.*, 2010, 10(7): 1206-1212.
- [14] OROFINO C, FOUCHER C, FARRELL F, *et al.* Fluorene-containing tetraphenylethylene molecules as lasing materials [J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2017, 55(4): 734-746.
- [15] SONG Y K, KIM B, LEE T H, *et al.* Fluorescence detection of microcapsule-type self-healing, based on aggregation-induced emission [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2017, 38(6): 1600657.
- [16] 骆志军, 陆家友, 郭欣怡, 等. 聚集诱导发光分子在双光束超分辨光存储中的潜在应用 [J]. *集成技术*, 2023, 12(6): 25-32.
LUO Z J, LU J Y, GUO X Y, *et al.* Potential applications of aggregation-induced emission molecules in dual-beam super-resolution optical data storage [J]. *J. Integr. Technol.*, 2023, 12(6): 25-32. (in Chinese)
- [17] ZHU L N, WANG R, TAN L X, *et al.* Aggregation-induced emission and aggregation-promoted photo-oxidation in

- thiophene-substituted tetraphenylethylene derivative [J]. *Chem. Asian J.*, 2016, 11(20): 2932-2937.
- [18] 唐子然,孙浩,朱亮亮.光刺激响应型聚集诱导发光材料的研究进展[J].有机化学,2024,44(8):2393-2412.
TANG Z R, SUN H, ZHU L L. Research progress of photoresponsive photoluminescent materials with aggregation-induced emission characteristics [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2024, 44(8): 2393-2412. (in Chinese)
- [19] 王嘉慧,曾晓璇,吴玥,等.具有pH响应性能的聚集诱导发光材料制备与表征[J].发光学报,2021,42(3):311-318.
WANG J H, ZENG X X, WU Y, *et al.* Synthesis and characterization of pH-responsive material with aggregation-induced emission property [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(3): 311-318. (in Chinese)
- [20] 梅群波,冯望,翟友,等.噻吩乙烯类化合物的合成、聚集诱导发光和力致变色性能[J].发光学报,2024,45(8):1301-1310.
MEI Q B, FENG W, ZHAI Y, *et al.* Synthesis, aggregation induced luminescence and piezochromic properties of thiophene ethylene derivatives [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(8): 1301-1310. (in Chinese)
- [21] 赵靓,史凌月,张彤,等.温度响应性非传统荧光聚合物的制备与性能[J].高分子材料科学与工程,2022,38(2):140-146.
ZHAO L, SHI L Y, ZHANG T, *et al.* Preparation and performance of temperature responsive non-traditional fluorescent polymers [J]. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 2022, 38(2): 140-146. (in Chinese)
- [22] 贾园,孟繁哲,杨菊香,等.聚集诱导发光材料在食品安全领域中的应用进展[J].科技导报,2024,42(24):96-105.
JIA Y, MENG F Z, YANG J X, *et al.* Research progress in the application of aggregation-induced emission materials in food safety field [J]. *Sci. Technol. Rev.*, 2024, 42(24): 96-105. (in Chinese)
- [23] AN X F, LIU Y H, SUN Y X, *et al.* Portable multifunctional sensing platform for ratiometric H₂O₂ detection and photodynamic anti-bacteria using an AIE-featured electrospinning film [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 487: 150675.
- [24] 谢宏琴,谢样梓,王玥婷,等.基于近红外聚集诱导发光分子的磁性纳米材料用于光增强杀菌[J].发光学报,2022,43(10):1628-1635.
XIE H Q, XIE Y Z, WANG Y T, *et al.* Utilizing NIR AIE luminogen based magnetic nanoparticle for light-enhanced bacterial killing [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1628-1635. (in English)
- [25] ZHAO Y M, ZHU W, REN L X, *et al.* Aggregation-induced emission polymer nanoparticles with pH-responsive fluorescence [J]. *Polym. Chem.*, 2016, 7(34): 5386-5395.
- [26] ZHAO Y M, ZHU W, WU Y, *et al.* An aggregation-induced emission star polymer with pH and metal ion responsive fluorescence [J]. *Polym. Chem.*, 2016, 7(42): 6513-6520.
- [27] YANG P, SONG Y F, QI H, *et al.* AIE-doped agar-based photodynamic sterilization film for antimicrobial food wrapping [J]. *LWT*, 2024, 202: 116330.
- [28] 叶丹锋,徐冰,陈明明,等.聚集诱导热活化延迟荧光有机材料在生物领域的应用研究进展[J/OL].北京大学学报(自然科学版),(2024-12-10)[2025-04-12].
https://doi.org/10.13209/j.0479-8023.2024.103.
YE D F, XU B, CHEN M M, *et al.* Research progress of aggregation-induced thermally activated delayed fluorescence organic materials in biology [J/OL]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, (2024-12-10)[2025-04-12].
https://doi.org/10.13209/j.0479-8023.2024.103. (in Chinese)
- [29] YANG J C, SHEN R, YAN P X, *et al.* Fluorescence sensor for volatile trace explosives based on a hollow core photonic crystal fiber [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2020, 306: 127585.
- [30] HU J H, HOU R X, LIU C, *et al.* Ultra-long room temperature phosphorescent materials based on tetraphenylethylene derivatives for anti-counterfeiting and encryption applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 491: 152177.
- [31] DING R, ZHANG X Q, LV J, *et al.* Self-healing coating with the ability to mark damaged locations, based on electrospun photothermal fibers and AIE agents [J]. *Colloid Interface Sci. Commun.*, 2024, 58: 100762.
- [32] SONG Y K, LEE T H, KIM J C, *et al.* Dual monitoring of cracking and healing in self-healing coatings using microcapsules loaded with two fluorescent dyes [J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1679.
- [33] BORELLI M, IASILLI G, MINEI P, *et al.* Fluorescent polystyrene films for the detection of volatile organic compounds using the twisted intramolecular charge transfer mechanism [J]. *Molecules*, 2017, 22(8): 1306.
- [34] LI W L, QIU Z Y, TEBYETEKERWA M, *et al.* Preparation of silica/polymer nanocomposites with aggregation-induced

- emission properties as fluorescent responsive coatings [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2019, 127: 8-15.
- [35] HUANG R R, LIU H J, LIU K, *et al.* Marriage of aggregation-induced emission and intramolecular charge transfer toward high performance film-based sensing of phenolic compounds in the air [J]. *Anal. Chem.*, 2019, 91(22): 14451-14457.
- [36] WU S J, YANG Y J, CHENG Y, *et al.* Fluorogenic detection of mercury ion in aqueous environment using hydrogel-based AIE sensing films [J]. *Aggregate*, 2023, 4(3): e287.
- [37] MA Y Q, CHENG X J. Cellulose-based fluorescent film probes for the recognition and removal of $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^+$ ions [J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, 282: 136948.
- [38] LIN N, TAO R, CHEN Z J, *et al.* Design and fabrication of a new fluorescent film sensor towards uranyl ion *via* self-assembled monolayer [J]. *J. Lumin.*, 2022, 242: 118562.
- [39] HU C X, RU Y, GUO Z Y, *et al.* New multicolored AIE photoluminescent polymers prepared by controlling the pH value [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(2): 387-393.
- [40] MA C P, LI Z Y, ZHANG C L, *et al.* Design and synthesis of AIE-based small-molecule and nanofibrous film for fluorescent sensing application [J]. *Front. Chem.*, 2021, 9: 727631.
- [41] WANG M Y, XU L L, LIN M, *et al.* Fabrication of reversible pH-responsive aggregation-induced emission luminogens assisted by a block copolymer *via* a dynamic covalent bond [J]. *Polym. Chem.*, 2021, 12(19): 2825-2831.
- [42] LIU X Y, WANG Y, ZHANG Z X, *et al.* On-package ratiometric fluorescent sensing label based on AIE polymers for real-time and visual detection of fish freshness [J]. *Food Chem.*, 2022, 390: 133153.
- [43] ENBANATHAN S, MUNUSAMY S, PONNAN S, *et al.* AIE active luminous dye with a triphenylamine attached benzo-thiazole core as a portable polymer film for sensitively detecting CN^- ions in food samples [J]. *Talanta*, 2023, 264: 124726.
- [44] SAHU R, NINAN N, NGUYEN N H, *et al.* Antibacterial plasma coating with aggregation-induced emission photosensitizers to prevent surgical site infections [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2024, 11(15): 2400053.
- [45] SAHU R, NINAN N, NGUYEN N H, *et al.* Antibacterial textile coating armoured with aggregation-induced emission photosensitisers to prevent healthcare-associated infections [J]. *Molecules*, 2024, 29(6): 1209.
- [46] WANG J Z, NINAN N, NGUYEN N H, *et al.* Biomimetic bacterium-like particles loaded with aggregation-induced emission photosensitizers as plasma coatings for implant-associated infections [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(15): 18449-18458.
- [47] YE X, WANG S, ZHOU P, *et al.* Fluorescent cellulose nanocrystals/waterborne polyurethane nanocomposites for anti-counterfeiting applications [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, 25(13): 9492-9499.
- [48] TAO J, LU X H. Tetraphenylbenzene-modified photonic crystal structure colour coating on fabric substrates for dual-mode anticounterfeiting [J]. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 2022, 655: 130044.
- [49] YANG H, LI M Q, ZHAO W J, *et al.* Photoresponsive aggregation-induced emission polymer film for anti-counterfeiting [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2021, 32(12): 3882-3885.
- [50] ABDURAHMAN A, WANG L, ZHANG Z X, *et al.* Novel triazole-based AIE materials: dual-functional, highly sensitive and selective fluorescence probe [J]. *Dyes Pigments*, 2020, 174: 108050.
- [51] SUHENDRA N F, SHARMA R, LEE H I, *et al.* Thermally versatile maleimide-based polymeric thin film for detection and separation of picric acid from polluted areas [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2024, 418: 136345.
- [52] ZHOU H, YE Q, NEO W T, *et al.* Electrospun aggregation-induced emission active POSS-based porous copolymer films for detection of explosives [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(89): 13785-13788.
- [53] LEE T H, SONG Y K, PARK S H, *et al.* Dual stimuli responsive self-reporting material for chemical reservoir coating [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 434: 1327-1335.
- [54] SONG Y K, LEE T H, LEE K C, *et al.* Coating that self-reports cracking and healing using microcapsules loaded with a single AIE fluorophore [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 511: 145556.
- [55] CHEN S S, HAN T, LIU J K, *et al.* Visualization and monitoring of dynamic damaging-healing processes of polymers by using AIEgen-loaded multifunctional microcapsules [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2022, 10(29): 15438-15448.
- [56] ZHANG X Q, DING R, LV J, *et al.* The novel damage-reporting and self-healing coatings prepared by electrospinning technology based on AIE agents and photothermal shape memory polymer [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2024, 134: 194-206.

- [57] YANG Y J, HOU X Q, MA S F, *et al.* Tetraphenylethylene-based nanogels by physical encapsulation technology: an AIEgen transparent film thermometers [J]. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022, 4(3): 1974-1982.
- [58] YANG D, REN Y Y, LI J W, *et al.* Highly sensitive AIE-based mechanoresponsive luminescent polymer coatings for surface pressure imaging [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 431: 133449.
- [59] LI J W, REN Y Y, MA J G, *et al.* AIEgen-incorporated nanoparticles as a probe for the construction of dual-luminophore pressure- and temperature-sensitive coatings [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2024, 12(27): 10161-10171.



曹宇奇(1989-),女,天津人,博士,讲师,2019年于天津大学获得博士学位,主要从事聚集诱导发光荧光探针的设计与合成。

E-mail: 1046968016@qq.com