

功能“甲壳”型液晶高分子的研究进展

吴伯熙, 骆支旺, 邓媛, 王平, 谢鹤楼

引用本文:

吴伯熙, 骆支旺, 邓媛, 王平, 谢鹤楼. 功能“甲壳”型液晶高分子的研究进展[J]. 液晶与显示, 2022, 37(2): 169–185.

WU Bo-xi, LUO Zhi-wang, DENG Yuan, WANG Ping, XIE He-lou. Recent progress of functional mesogen-jacketed liquid crystal polymers[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(2): 169–185.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0301>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

2-烷基-5-(4-烷氧基)苯基含氮杂环液晶合成与性能研究

Synthesis and properties of 2-n-alkyl-5-(4-n-alkoxy)phenyl nitrogen aromatic ring compounds used as liquid crystal
液晶与显示. 2018, 33(9): 725–733 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183309.0725>

溶液敏感型智能高分子薄膜

Solution-sensitive intelligent polymer film

液晶与显示. 2021, 36(9): 1205–1213 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0128>

液晶分子取向对液晶/聚合物光栅电光特性以及激光出射特性的影响

Effect of liquid crystal orientation on LC/polymer grating electro-optical properties and lasing emission properties
液晶与显示. 2018, 33(10): 844–850 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183310.0844>

异硫氰基嘧啶乙炔类液晶合成及性能研究

Synthesis and properties of isothiocyanato pyrimidine acetylene liquid crystals

液晶与显示. 2018, 33(9): 750–757 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183309.0750>

半导体量子棒的光控取向技术进展

Progress in photo-induced semiconductor quantum rods alignment

液晶与显示. 2020, 35(5): 409–421 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20203505.0409>

文章编号:1007-2780(2022)02-0169-17

功能“甲壳”型液晶高分子的研究进展

吴伯熙, 骆支旺, 邓媛, 王平, 谢鹤楼*

(湘潭大学 化学学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要:“甲壳”型液晶高分子是一类具有侧链液晶高分子的结构,同时表现出主链液晶高分子性质的液晶高分子。该类液晶高分子具有不同的有序结构,同时表现出优异的结构稳定性和物理性能,使得其在功能材料方面具有广泛的应用。本文总结了近年功能型“甲壳”型液晶高分子的设计与合成、结构与性能等方面的最新进展,所涉及领域包括高温热塑性弹性体、聚合物电解质、光致发光液晶、聚合物电致发光、聚合物太阳能电池,并对其进一步发展做了展望。

关键词:“甲壳”型液晶高分子;高温热塑性弹性体;聚合物电解质;光致发光液晶;聚合物电致发光;聚合物太阳能电池
中图分类号:O753+.2 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2021-0301

Recent progress of functional mesogen-jacketed liquid crystal polymers

WU Bo-xi, LUO Zhi-wang, DENG Yuan, WANG Ping, XIE He-lou*

(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The “Mesogen-Jacketed” liquid crystal polymers (MJLCPs) simultaneously show the structures of side-chain liquid crystal polymers and the properties of main-chain liquid crystal polymer, which exhibit different ordered structure, excellent structure ability and physical property. The performances make them widely application in functional materials. This work summarizes the latest developments in the design and synthesis of MJLCPs as functional materials in recent years as well as the relationship between structures and performances, including high-temperature thermoplastic elastomers, polymer electrolytes, photoluminescent liquid crystal, polymer electroluminescence, and polymer solar cells, and the prospect of their further development is also given.

Key words: “Mesogen-Jacketed” liquid crystal polymer; high-temperature thermoplastic elastomers; polymer electrolytes; photoluminescent liquid crystal; polymer electroluminescence; polymer solar cells

1 引言

液晶高分子具有高强度、高模量、耐高温、良

好的介电性等一系列优异的综合性能,因此常被应用在自增强塑料、高性能纤维、电子器件、航空航天等领域^[1-2]。根据液晶基元与主链的连接方式不同,传统的液晶高分子可以分为主链型和侧

收稿日期:2021-11-26;修订日期:2021-12-08.

基金项目:国家自然科学基金(No.21975215, No.22175149);湖南省教育厅科学研究重点项目(No.19A486)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.21975215, No.22175149); Scientific Research Foundation of Hunan Provincial Education Department(No.19A486)

* 通信联系人, E-mail: xhl20040731@163.com

链型。前者的液晶基元处于聚合物链当中,分子结构具有较大的刚性,因而具有较高的玻璃化温度以及模量;后者的液晶基元则是悬垂于侧链之上,通常具有很大的柔性,使得液晶基元对于外场响应迅速。对于侧链型液晶高分子,其液晶基元与主链之间需要适当的柔性间隔基才能形成液晶,对于该现象当时没有得到很好的解释。1978年,Finkelmann 等人提出了“柔性间隔基去偶合”理论^[3],使得该问题得到很好的解释,并在随后的侧链型液晶高分子的发展中起到了指导作用。

1987年,周其凤等人发现对于侧链液晶高分子中液晶基元只通过一个共价键或很短的间隔基也能形成液晶,并以此为基础提出“甲壳”型液晶高分子(Mesogen-Jacketed Liquid Crystal Polymers, MJLCPs)的概念^[4]。在 MJLCPs 中,其侧基与高分子主链紧密相连,由于大体积、高密度侧基的体积排斥作用,整个高分子链被迫采取较伸展的构象,使得其整体作为液晶基元从而产生液晶相。由于这些刚性液晶基元包覆在柔性主链周围、形同甲壳,因而称其为“甲壳”型液晶高分子。由此可见,柔性间隔基在构筑侧链液晶高分子时并非必要条件。

随着对 MJLCPs 的不断研究,其发展由最初的分子结构设计与合成,转向为功能型 MJLCPs 的构筑。本文总结了 MJLCPs 的分子设计与结构,以及 MJLCPs 在不同功能领域中的应用,包括耐高温热塑性弹性体、聚合物电解质、光致发光液晶、聚合物电致发光、太阳能电池等方面的应用。

2 MJLCPs 的分子设计与结构

MJLCPs 在结构上属侧链型液晶高分子,性质上更接近主链型液晶高分子。庞大的侧基使得这类液晶高分子普遍具有较高的玻璃化转变温度(T_g)及清亮点,且在 T_g 以上生成稳定的液晶相结构。在剪切作用下可形成刚性链高分子特有的条带织构,这也说明其相关性质与主链型液晶高分子相似^[5]。由于这种独特的“甲壳”效应,使得这类液晶高分子可以形成多种液晶相结构(图 1),如柱状相(Columnar phases)和近晶相(Smectic phases)^[6]。

聚合物 P1(图 2)是首次报道的 MJLCPs^[4],在室温下,它是一种白色的粉末,但在 140 ~

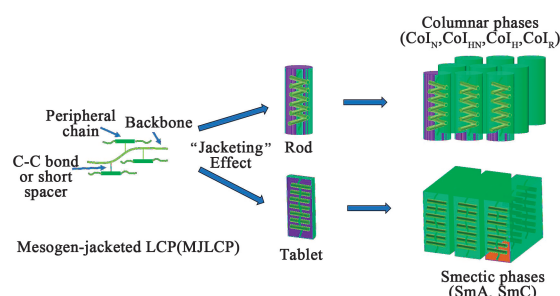


图 1 棒状或者片状 MJLCP 形成的柱状相或近晶相示意图

Fig.1 Schematic of columnar or smectic phases formed by MJLCP rods or tablets

180 °C 会形成稳定的液晶相。随着对结构与性质之间关系的认识不断加深,Zhou 等人又开发出了一系列完全不含间隔基的 MJLCPs(如图 2),包括乙烯基氢醌型^[7]、乙烯基对苯二胺型^[8]、乙烯基对苯二甲酸型^[9-10]、乙烯基对三联苯型^[11]以及不含传统液晶基元的新型液晶高分子^[12-15]。

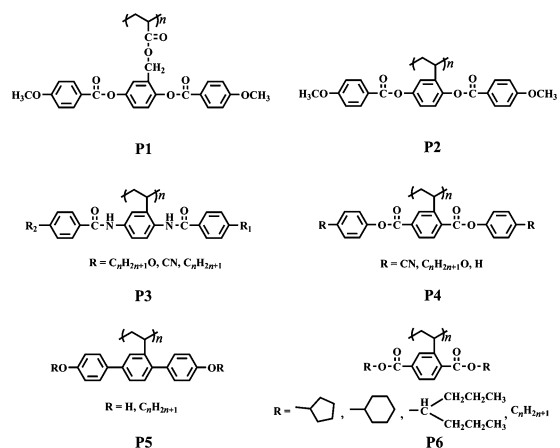


图 2 各种“甲壳型”液晶高分子的结构式

Fig.2 Structures of various "Mesogen-Jacketing" liquid crystal polymers

通常,棒状液晶基元必须含有两个或更多的 1,4-亚苯基,以满足液晶基元所必须具有的各向异性性和刚性^[13]。然而,P6 这类 MJLCPs 不含刚性液晶基元,它的侧基是柔性的环烷烃甚至直链烷烃,因此,侧基的刚性和极性不能作为简单解释液晶性的判据。MJLCPs 的特性使得含柔性侧基的单体产生液晶性成为可能。

利用 MJLCPs 的特性,可以在其基础上对液晶基元进一步修饰,从而得到相结构更加复杂的液晶高分子^[16]。本课题组报道了一种基于“甲壳”

型液晶的主链/侧链型液晶高分子^[17]。得到的这种 P7 可表现出双轴取向(图 3),在熔点时,表现出近晶 E 相(SmE),随着温度的逐渐上升,近晶 E 相逐渐消失,转为近晶 A 相(SmA),最后进入各向同性相。前者归因于主链的二维矩形取向的超分子堆积,后者则是由于侧链的联苯基团的堆积。这也说明,对侧基进行适当的修饰,可以在保留 MJLCPs 特性的前提下,赋予其新的特性。

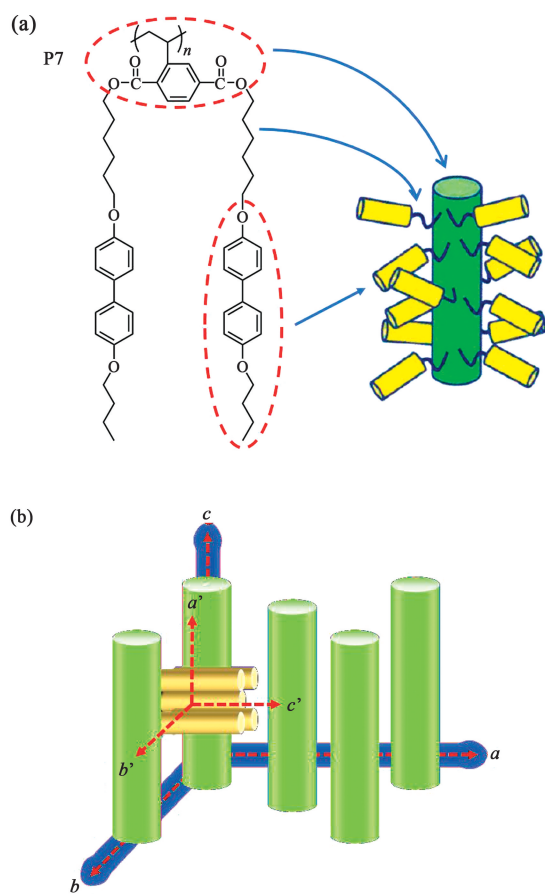


图3 (a) P7 分子的结构式; (b) P7 的模型侧视图,表明其具有双轴取向^[14]。

Fig.3 (a) Chemical structure of P7; (b) Model side view of the P7, showing the biaxial orientation of P7^[14].

3 耐高温热塑性弹性体

热塑性弹性体(Thermoplastic Elastomers)由于具有独特的物理和机械性能,素有“第三代合成橡胶”之称。苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(Styrene- Butadiene-Styrene, SBS)则是一种最典型

的热塑性弹性体,它由聚苯乙烯作为硬段,聚丁二烯作为软段,这种软硬交替的结构使其具有很好的抗张强度、弹性、耐磨性以及抗疲劳性等优点。然而,硬段的聚苯乙烯在高温下很容易软化,这限制了 SBS 在高温环境中的应用^[18-19]。为此,设计及合成耐高温的弹性体引起了广泛关注。

Zhang 等人^[20]利用 MJLCPs 具有刚性的链结构以及高的玻璃化转变温度等特点,制备了一系列组成比例不同的液晶热塑性弹性体 P8(图 4 (a)),其相较于传统的 SBS,具有更高的热稳定性

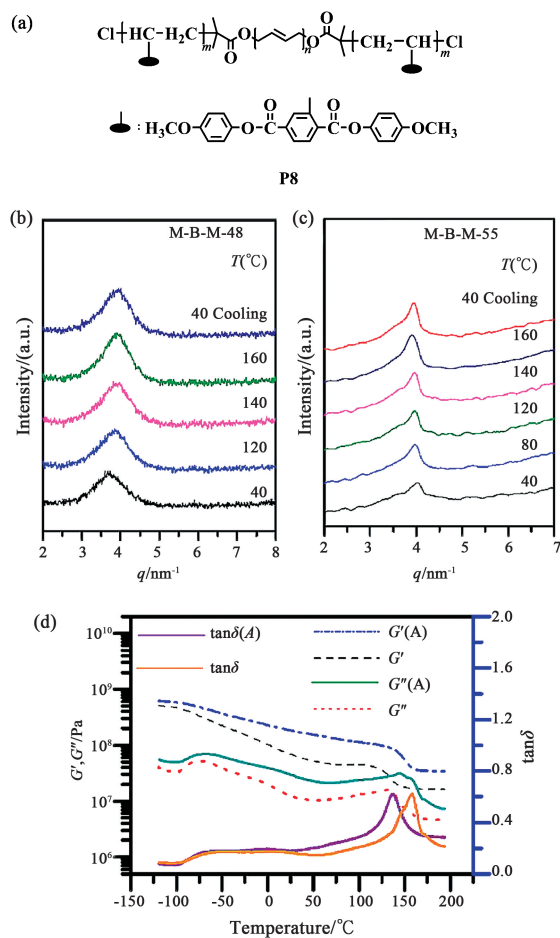


图4 (a) P8 的化学结构式; (b), (c) 分别为 M-B-M-48 和 M-B-M-55 在第一次加热和随后的冷却过程中的 1D WAXS 图; (d) M-B-M-55 样品(实线)及其在 160 °C 退火处理 30 min 后(虚线)的样品(A)的动态力学分析^[20]。

Fig.4 (a) Chemical structure of P8; (b), (c) 1D WAXS profiles of M-B-M-48 and M-B-M-55 during the first heating and the subsequent cooling process; (d) DMA results of M-B-M-55 of the as-prepared sample (solid) and the sample after annealing at 160 °C (dashed) for 30 min^[20].

以及更强的机械性能。其硬段由“甲壳”型液晶高分子聚{2,5-双[(4-甲氧基苯基)氧羰基]苯乙烯}(PMPCS)组成,其玻璃化转变温度为 120 °C;软段则由聚丁二烯(PB)组成,其低的缠结度使其具有很好的弹性。这种 M-B-M 三元嵌段共聚物表现出 MJLCPs 典型的液晶度的分子量依赖性,只有当 PMPCS 的含量足够时,才会形成稳定的柱状液晶相结构(图 4(b),(c))。经过退火后,可以形成很好的层状结构,极大地增强了这种弹性体的机械性能。动态力学分析(DMA)结果表明(图 4(d)),只有当 PMPCS 达到一定含量时,其才能在更高的温度保持弹性而不进入液流区。这说明引入 MJLCPs 是一种高效地提高热塑性弹性体机械性能的方法。

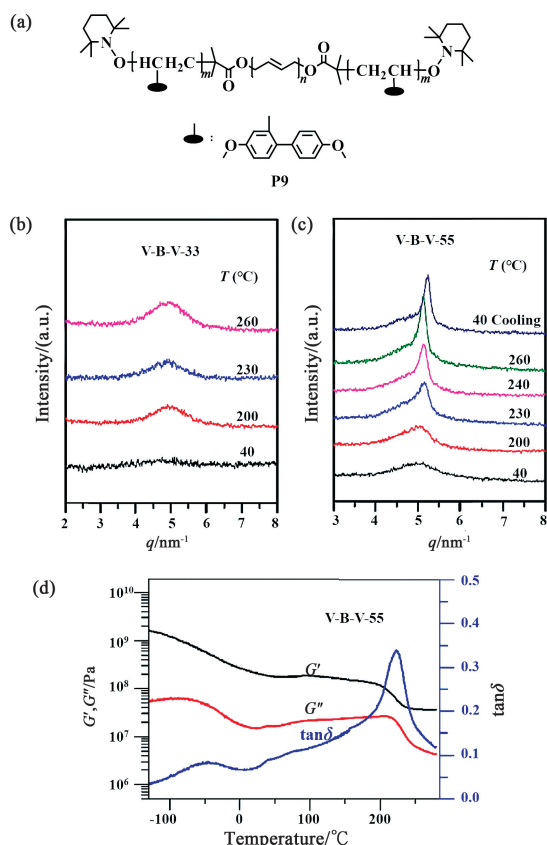


图 5 (a) P9 的化学结构式;(b),(c) 分别为 V-B-V-33 和 V-B-V-55 在第一次加热和随后的冷却过程中的 1D WAXS 图;(d) V-B-V-55 的动态力学分析^[21]。

Fig.5 (a) Chemical of structure of P9; (b),(c) 1D WAXS profiles of V-B-V-33 and V-B-V-55 during the first heating and the subsequent cooling process; (d) DMA results of V-B-V-55^[21]。

为了得到使用温度更高的热塑性弹性体,Zhang 等人^[21]通过改变侧基液晶基元,得到一种耐高温性更好的热塑性弹性体 P9(图 5(a))。该聚合物的硬段为 MJLCPs 聚(4'-(甲氧基)-2-乙炔基联苯-4-甲基醚)(PMVBP),而软段由 PB 构成。其中,PMVBP 具有比 PMPCS 更高的玻璃化转变温度,即使在 270 °C 下,仍可以保持稳定的液晶相结构,极大地提高了这种热塑性弹性体的高温稳定性和机械强度。对于这种 V-B-V 型的三元嵌段共聚物,只有当 PMVBP 达到一定含量时,才会产生稳定的柱状向列液晶相(图 5(b),(c))。DMA 结果可以明显地看出,V-B-V-55 即使在 270 °C 下也不会进入液相流动区,仍然保持着一定的弹性,这归因于 PMVBP 在高温下可以产生柱状向列液晶相,液晶相的形成使其保持较高的模量(图 5(d))。然而,随着 PMVBP 含量的进一步增加,该嵌段共聚物则更多地表现出塑性。经退火处理后,同样可以形成良好的层状结构,从而提高它的机械性能。

4 聚合物电解质

锂离子电池作为一种二次电池,具有容量大、工作电压高、寿命长等优点^[22],它成为了当今社会最为重要的储能装备。然而,以液态有机溶剂作为电解质的锂离子电池在使用过程中很容易出现漏液和胀气的问题^[23];因此,开发固态电解质具有重要的意义。聚合物电解质由于具有高柔性、易加工、密度小、不易燃等优点,受到了广泛的关注^[24]。为了给锂离子提供高效的传输通道,聚合物电解质除了必须具有好的离子配位的能力,还必须有很好的链运动能力。液晶高分子兼具晶体的有序性和液体的流动性,使得其在聚合物电解质的应用中得到广泛的关注。

Qu 等人^[25]合成了一种乙烯基三联苯型的“甲壳”型聚合物电解质(Mesogen-Jacketed Polyelectrolytes)P10(图 6(a)),其侧基由于含有磺酸基团,因而可以离子化而产生导电性。小角 X 射线衍射实验表明,该类聚合物本体表现出近晶 A 相(图 6(b))。而光散射结果表明,它的临界交叠质量分数为 0.8%,在稀溶液下,它的链构象表现为圆柱形,持续长度的变化符合蠕虫状链模型(Wormlike Chain Model),且随着盐浓度的增加,

由于“甲壳”效应,疏水性的聚合物链会产生聚集而导致持续长度的略微减小。

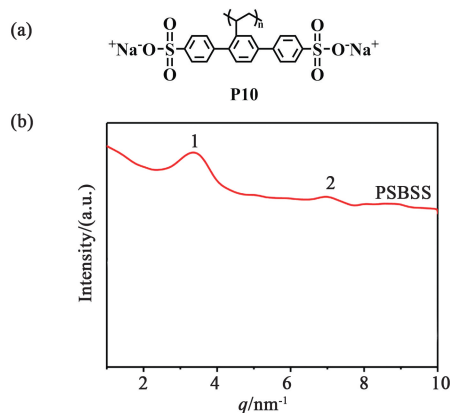


图6 (a) P10的化学结构式;(b) P27的小角X射线衍生图^[25]。

Fig.6 (a) Chemical structure of P10; (b) SAXS profile of P27 in bulk^[25]。

聚合物电解质在产生微相分离后,可以为离子的传输提供一条高效的通道,从而使其具有很高的离子导电率。Ping等人^[26]报道了一种锂盐掺杂的含有刚性侧链的两亲性交替共聚物刷(Alternating Copolymer Brushes, ACPBs) P11(图7(a)),该类聚合物同时具有刚性的PMPCS和柔性的聚环氧乙烷(PEO)侧链,前者是一种常用的MJLCPs,它的引入可以提高共聚物的机械强度;后者则是一种常用的聚合物电解质,在锂离子的传输中起着主导作用。1D WAXD结果表明,只有当共聚物中PMPCS的含量足够高时,无锂盐掺杂的ACPBs才具有和PMPCS相似的柱状液晶相结构(图7(c))。在掺杂了锂盐之后,不论聚合物组成比例如何,都可以产生微相分离而形成层状结构(图7(d)),而且随着锂盐掺杂含量的增加,其离子导电率也会增加。除此之外,温度的升高也会使其离子导电率增加,这是由于在高温下聚合物链有着更高的运动能力,产生了更加有序的结构。

为了得到具有更高离子导电率的聚合物电解质,Ping等人^[27]进一步合成了一种含刚性侧链的嵌段共聚物(Block copolymers, BCPs) P12(图8(a)),该类共聚物以降冰片烯为主链结构,包含了具有“甲壳”效应的刚性PMPCS和柔性PEO侧链。该类聚合物相比之前的ACPBs有着更宽的液晶区间(图8(c))。锂盐掺杂之后也产生微

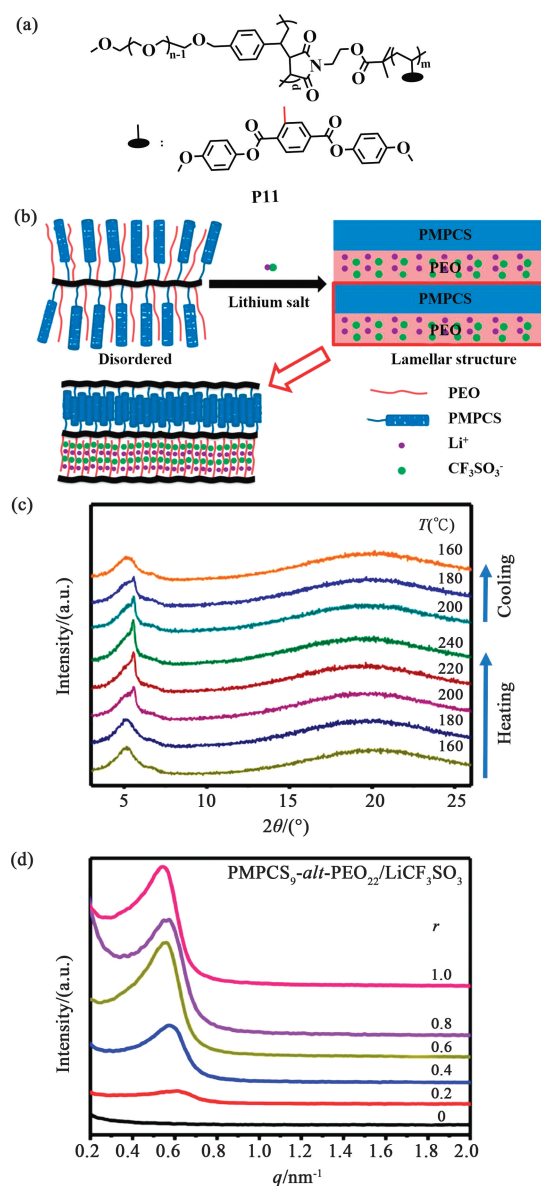


图7 (a) P11的化学结构式;(b) 锂盐诱导 ACPB 微相分离的示意图;(c) PMPCS₂₈-alt-PEO₂₂的1D WAXD图;(d) 室温下, PMPCS₂₈-alt-PEO₂₂在不同锂盐掺杂比例下的 SAXS图^[26]。

Fig.7 (a) Chemical structure of P11; (b) Schematic illustration of the lithium salt-induced microphase separation of ACPBs; (c) 1D WAXD profiles of PMPCS₂₈-alt-PEO₂₂; (d) SAXS profiles of PMPCS₉-alt-PEO₂₂ at different doping ratios at ambient temperature^[26]。

相分离而导致层状结构的产生(图8(d)),而且当PMPCS和PEO的聚合度相当时,这种层状结构会变得更加规整,且随着温度的上升,其离子导电

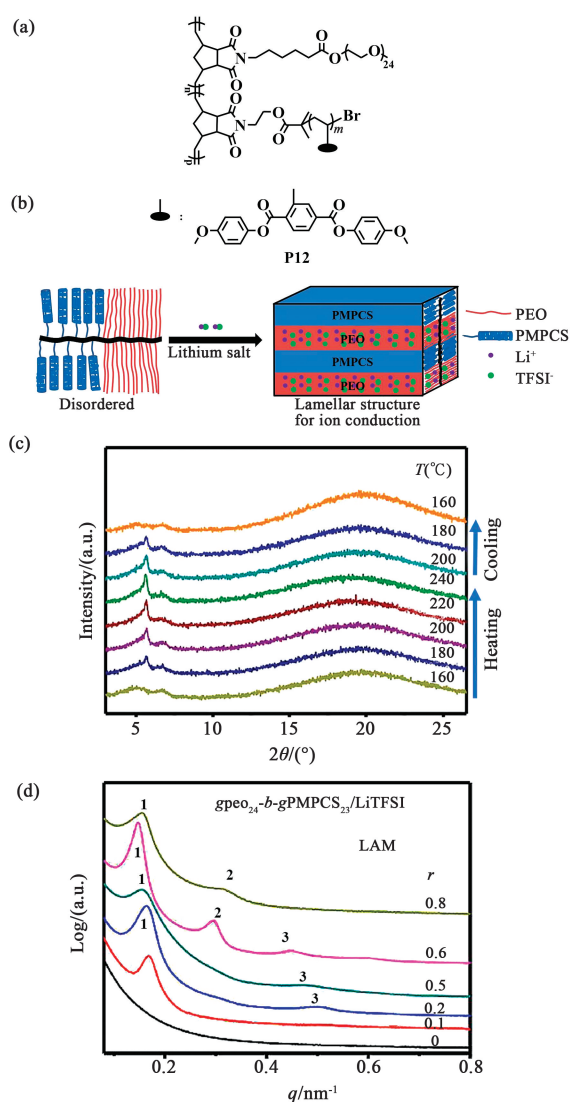


图 8 (a) P12 的化学结构式; (b) 锂盐诱导 BCPs 微相分离的示意图; (c) $g\text{PEO}_{24}\text{-}b\text{-}g\text{PMPCS}_{23}$ 的 1D WAXD 图; (d) 室温下, $g\text{PEO}_{24}\text{-}b\text{-}g\text{PMPCS}_{23}$ 在不同锂盐掺杂比例下的 SAXS 图^[27]。

Fig.8 (a) Chemical structure of P12; (b) Schematic illustration of the lithium salt-induced microphase separation of the BCPs; (c) 1D WAXD profiles of $g\text{PEO}_{24}\text{-}b\text{-}g\text{PMPCS}_{23}$; (d) SAXS profiles of $g\text{PEO}_{24}\text{-}b\text{-}g\text{PMPCS}_{23}$ at different doping ratios at ambient temperature^[27].

率也会增加,在 200 °C 时达到最大值。因此,该类聚合物不仅有着出色的耐高温性,而且其离子导电率也比上述的 ACPBs 具有较大的提升。

尽管上述聚合物电解质有着出色的高温离子

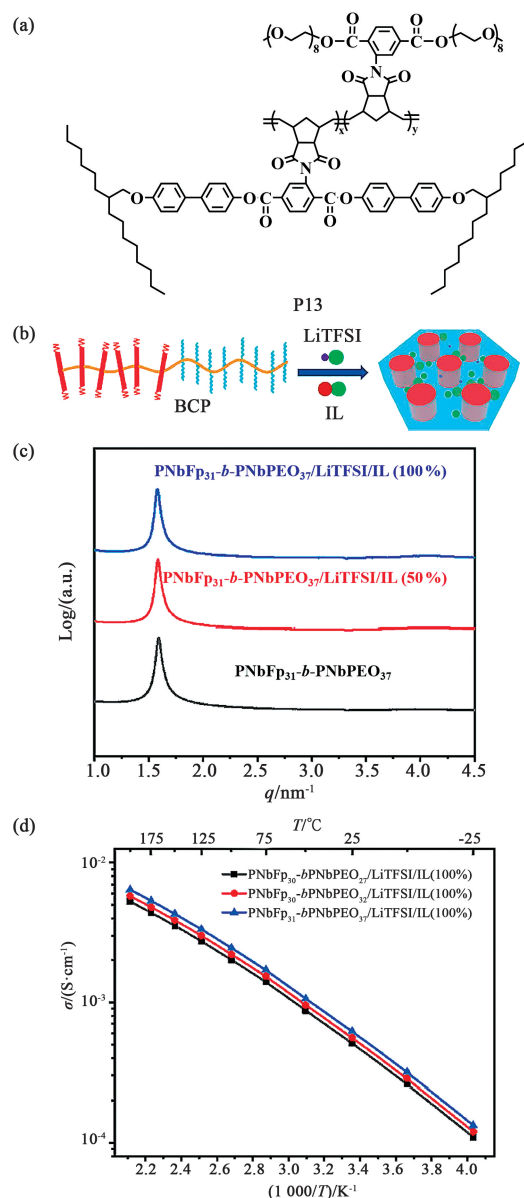


图 9 (a) P13 的化学结构式; (b) 锂盐诱导 PNBFP₃₀- b -PNBPEO₃₇ 自组装的示意图; (c) PNBFP₃₀- b -PNBPEO₃₇ 及其配合物在室温下的 WAXS 图; (d) 在 IL 质量分数为 100% 下, BCP/LiTFSI/IL 配合物在不同温度下的离子导电率^[28], 其中 IL 为 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐。

Fig.9 (a) Chemical structure of P13; (b) Schematic illustration of the lithium salt-induced self-assembling behavior of the PNBFP₃₀- b -PNBPEO₃₇; (c) WAXS profiles of PNBFP₃₀- b -PNBPEO₃₇ and its complex at ambient temperature; (d) Under the IL mass fraction of 100%, the ionic conductivity σ of the BCP/LiTFSI/IL complex at different temperatures^[28], where IL is 1-ethyl-3-methylimidazole bis(trifluoromethanesulfonyl)imide salt.

导电率,但是它在室温时的离子导电率却很低。为此,Wu等人^[28]通过对这种嵌段共聚物刷的结构进行了优化,得到了一种可以在更广的温度区间内保持高离子导电率的嵌段共聚物 P13(图 9(a))。通过引入具有“甲壳”型液晶性的刚性侧链,可以增强共聚物的机械性能和热稳定性;同时,在刚性侧链上接入较长的烷基链作为尾链,可以稳定它的液晶相结构,而这也使得其能在很宽的温度区间中保持高的离子导电率。1D WAXD 的结果表明,无论是否掺杂了锂盐,该嵌段共聚物都可以形成稳定的向列型液晶相(图 9(c))。同时,随着锂盐的加入,会产生微相分离而产生层状甚至六方柱状结构,这使其具有更出色的离子传输能力。稳定的液晶相和出色的离子传输能力,使得这种嵌段共聚物在更广的温度区间中都有着较好的离子导电能力(图 9(d))。

5 光致发光液晶高分子

光致发光液晶高分子结合了发光特性与液晶的有序性,在液晶显示、传感器以及光信息储存等方面具有潜在应用^[29-32],该类材料构筑的器件常常具有更深的颜色饱和度、更广的视角、更高的对比度和更低的能耗等特点,因而近年来受到了广泛关注。在构筑光致发光液晶高分子时,传统的生色团作为侧基聚合后,很容易发生聚集而导致荧光的猝灭(Aggregation Caused Quenching, ACQ)^[33-34],因此很难兼顾发光和液晶分子的有序堆积。聚集诱导发光(Aggregation Induced Emission, AIE)这一现象的发现^[35-36],使得该问题迎刃而解。利用具有 AIE 活性的分子作为侧基来构筑光致发光液晶高分子,可以有效解决液晶的有序堆积与 ACQ 之间的矛盾。

本课题组利用典型的 AIE 活性分子四苯乙烯(TPE)作为侧基引入到聚乙烯基对苯二甲酸酯中,从而得到了一系列的发光 MJLCPs P14~P19(图 10(a)),得到的聚合物不仅表现出典型的 AIE 特性,而且还有着稳定的液晶相结构^[37]。P14~P19 能表现出双折射现象(图 10(b)),说明形成了稳定的液晶相结构。通过引入不同长度的间隔基,控制 TPE 与乙烯基对苯二甲酸酯之间的间隔,不仅可以调控光致发光液晶高分子的液晶相结构,还可以调控其发光强度。1D WAXD 结

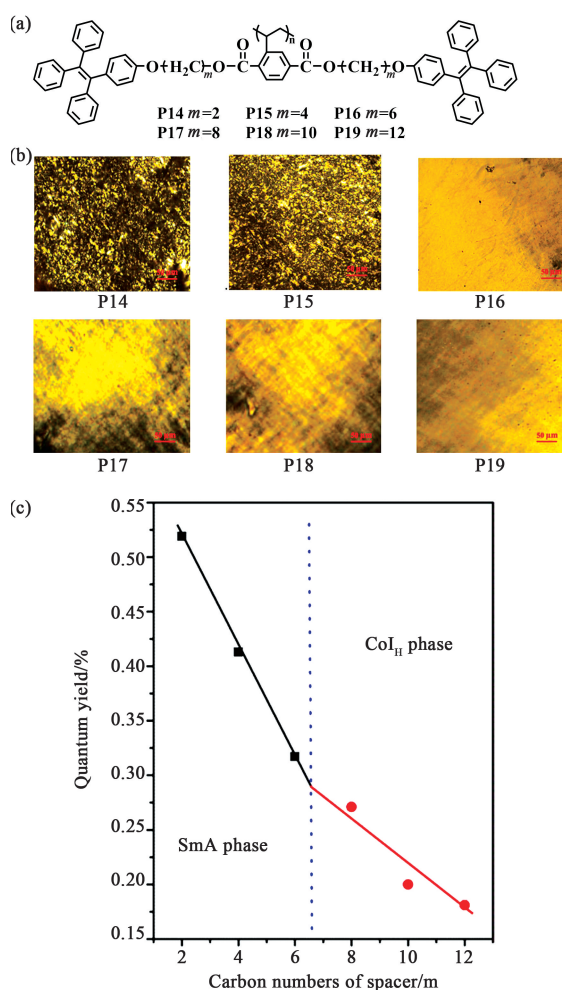


图 10 (a) P14~P19 的化学结构式;(b) P14~P19 在 140 °C 下的织构图;(c) P15~P20 的量子产率与间隔基长度的关系^[37]。

Fig.10 (a) Chemical structure of P14~P19; (b) Textures of P15~P20 at 140 °C; (c) Relationship of P14~P19 between the quantum yields and the spacer length^[37].

果表明,P14~P16 的液晶相结构表现为近晶 A 相,而 P17~P19 则表现为六方柱状相;并且随着间隔基的增长,它们的量子产率逐渐降低。这是因为随着链的增长,外围的 TPE 分子的运动能力增强,更容易绕聚合物主链排列;运动能力的增强也会使得单重态激子的非辐射跃迁增强,从而导致量子产率的降低。

如前所述,随着间隔基的缩短,该类具有 AIE 效应的 MJLCPs 的发光强度也逐渐增强。为此,进一步设计了不含烷基间隔基的聚合物 P20~P22(图 11(a))^[38]。其中 P20~P22 是共聚物,这

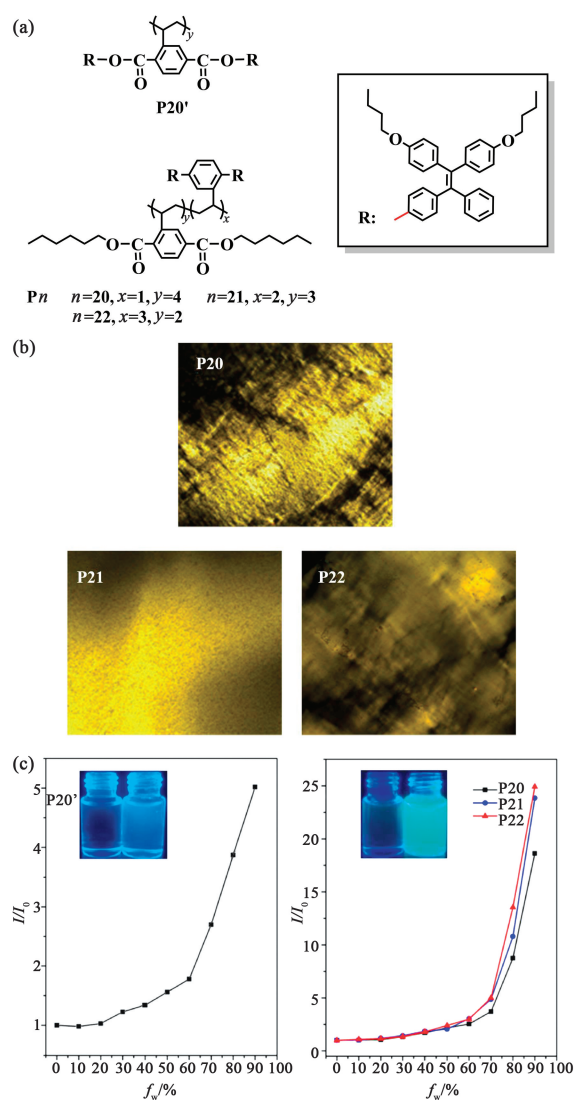


图 11 (a) P20~P22 及 P20' 的化学结构式; (b) P20~P22 在 140 °C 下的织构图; (c) 对照物和 P20~P22 在 502 nm 处于不同水含量溶液中的光致发光强度, 插图为在 365 nm 紫外光照射下拍摄的对照物和 P22 在 f_w 为 0 和 90% 的 THF 溶液中的荧光照片^[38]。

Fig.11 (a) Chemical structure of P20~P22 and P20'; (b) Textures of P20~P22 at 140 °C; (c) Photoluminescence intensity of the control and P20~P22 in solutions with different water content at 502 nm. The inset shows the fluorescence photos of the control and P22 in THF solutions with f_w of 0 and 90% taken under 365 nm ultraviolet light^[38].

是由于当 TPE 部分直接与苯乙烯部分相连时, 由于庞大的位阻, 使得这部分单体无法均聚, 因而只

能通过与侧基较小的另一个单体共聚。P20~P22 在液晶区间都能产生双折射现象(图 11(b)), 表现出稳定的六方柱状相结构, 并且都表现出聚集增强发射现象。为了进行对照, 在 TPE 与苯乙烯之间引入酯键得到均聚 P20'。有趣的是, P20~P22 的量子产率都要比 P20' 要高出许多倍(如图 11(c)), 这两者间最大的区别在于 TPE 部分与苯乙烯部分之间是否含有酯键。通过密度泛函理论(DFT)计算发现, P20' 的生色团侧基由于酯键的存在, 使得其构成 D-A-D 体系, 在最高占据(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)轨道中, 电子云主要分布在 TPE 部分, 而在最低未占据(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)轨道中, 电子云向对苯二甲酸酯部分移动, 这说明其发生了光致电子转移过程, 这使得对照物的量子产率降低。

本课题组进一步将手性的胆固醇接在具有 AIE 活性的 TPE 分子上, 聚合后得到一种具有“甲壳”效应的液晶高分子 P23(图 12(a))^[39], 该聚合物具有近晶 C 相结构。研究发现, P23 的链结构刚性太强, 尽管接入了手性基团, 但无法进行有效的自组装以形成螺旋结构, 因此其本身只会表现出层状结构(图 12(c))。掺入液晶分子 4-氰基-4'-戊基联苯(5CB)作为增塑剂, 可促进高分子链的螺旋取向堆积。但是这种掺杂只在一定的范围下才能使该体系具有高效的圆偏振发光(Circularly Polarized Luminescence, CPL)特性。当 P23 的质量分数低于 10% 时, P23 完全溶于 5CB 中, 使得 TPE 无法发光, 因此不会产生 CPL 信号(图 12(b))。当 P23 的质量分数超过 20% 后, P23 不完全溶解于 5CB, 可以使 TPE 基团堆积产生发光, 而且还能诱导出螺旋结构产生 CPL 活性, CPL 信号强度随着其含量的增加而增强, 质量分数达到 30% 后信号强度达到最强, 但是 P23 的含量太高又会导致其难以产生螺旋结构, 之后 CPL 强度逐渐减弱直到消失。

除了使用传统的共价键, 非共价键氢键也可以用来构筑发光 MJLCPs^[40-41]。相比共价键构筑的方法而言, 氢键构筑不需要复杂的合成过程, 只需要将氢键的给体与受体相混合。利用这种特性, 本课题组^[42]利用氢键构筑出了一种具有刺激响应性的发光 MJLCPs P24(图 13(a)), 其氢键给体和受体分别为聚乙烯基对苯二甲酸(PAA)和 4,4'-二丁氧

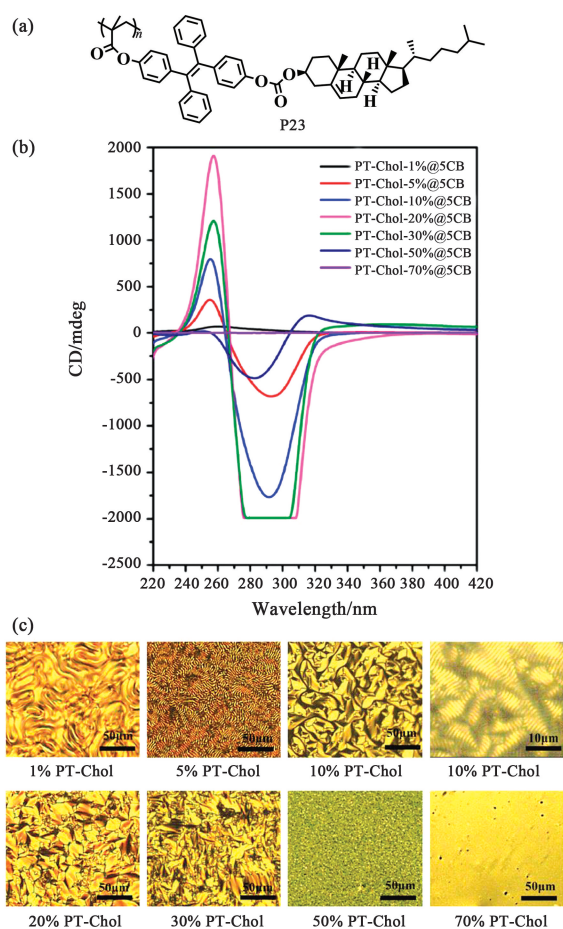


图 12 (a) P23 和 5CB 的化学结构式; (b) 不同含量 5CB 的 P23 的混合物薄膜的 CD 光谱; (c) 不同含量 5CB 的 P23 的混合物薄膜的织构图^[39]。

Fig.12 (a) Chemical structure of P23 and 5CB; (b) CD spectra of P23 films with different contents of 5CB; (c) Texture pattern of P23 film with different contents of 5CB^[39].

基四苯乙烯-1-吡啶(PTPEC₄)。通过调控 PTPEC₄ 的含量,不仅可以改变它的液晶相结构,还可以对其颜色进行调控。当 PTPEC₄ 的含量很低时,由于不能产生足够强的“甲壳”效应,因而无液晶相结构产生。但随着其含量的逐渐增加,这一系列高分子的液晶相结构会经历由柱状向列相向近晶 A 相的转变(图 13(b))。除此之外,随着小分子的不断掺入,其氢键作用强度和堆积密度也逐渐增加,这使得其荧光量子产率也不断增加,且颜色也会发生蓝移(图 13(c))。由于氢键的可逆性,使得这类高分子对质子酸可以产生刺激响应性,其主要表现为颜色的变化(图 13(d))。

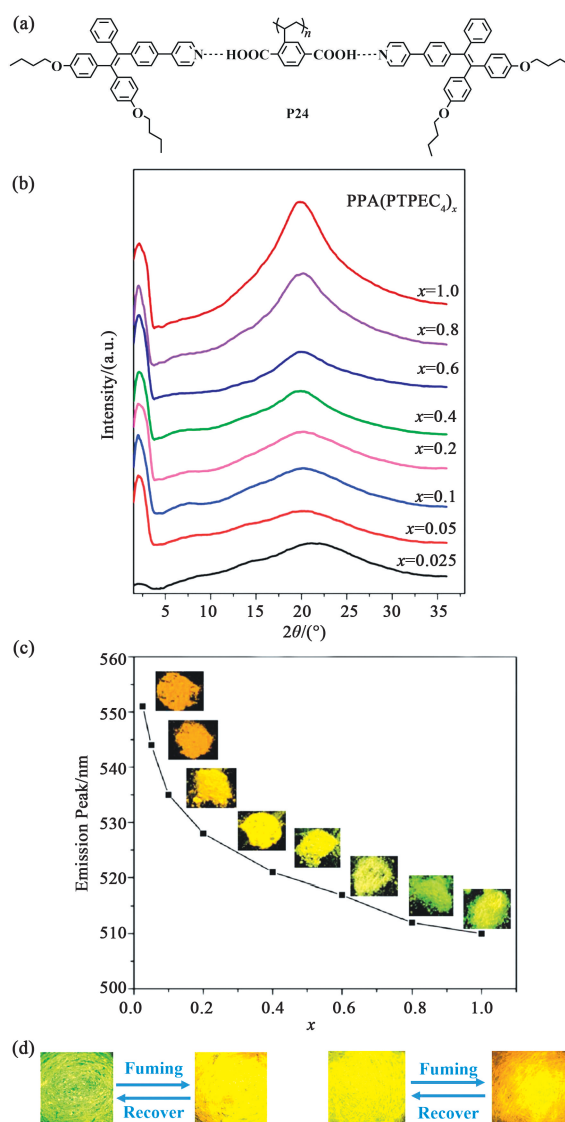


图 13 (a) P24 的化学结构式; (b) 室温下 PPA(PTPEC₄)_x 的 1D WAXD 分布图; (c) PPA(PTPEC₄)_x 的发射峰与 x 之间的关系, 插图为 PPA(PTPEC₄)_x 粉末在 365 nm 紫外光照射下的图像; (d) PPA(PTPEC₄)_{1.0} (左) 和 PPA(PTPEC₄)_{0.4} (右) 在 365 nm 紫外光下使用苯酚蒸气的发射变化^[42]。

Fig.13 (a) Chemical structure of P24; (b) 1D WAXD profiles of PPA(PTPEC₄)_x at room temperature; (c) Relationship between the emission peak of PPA(PTPEC₄)_x and x, the inset is the image of PPA(PTPEC₄)_x powder under 365 nm ultraviolet light irradiation; (d) Emission variation of PPA(PTPEC₄)_{1.0} (left) and PPA(PTPEC₄)_{0.4} (right) under a 365 nm UV light by using phenol vapor^[42].

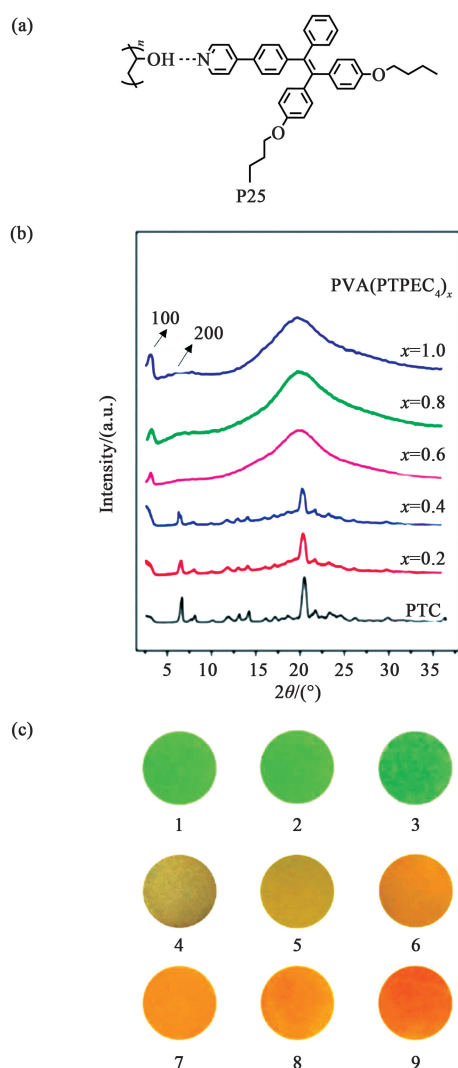


图 14 (a) P25 的化学结构式; (b) $\text{PVA}(\text{PTPEC}_4)_x$ 在室温下 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 1 h 后的 1D WAXD 图; (c) $\text{PVA}(\text{PTPEC}_4)_{1.0}$ 试纸在 365 nm 紫外光下用不同溶液熏制 5 s 后的荧光图像: (1) 空白, (2) 乙醇, (3) 氨水, (4) 苯酚, (5) 乙酸, (6) 甲酸, (7) 氢氟酸, (8) 三氟乙酸, (9) 盐酸^[43]。

Fig.14 (a) Chemical structure of P25; (b) 1D WAXD profiles of $\text{PVA}(\text{PTPEC}_4)_x$ at room temperature after annealing at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h; (c) Fluorescent images of $\text{PVA}(\text{PTPEC}_4)_{1.0}$ test strips under 365 nm UV light after fuming with different solutions for 5 s: (1) blank, (2) ethanol, (3) aqueous ammonia, (4) phenol, (5) acetic acid, (6) formic acid, (7) hydrofluoric acid, (8) trifluoroacetic acid, (9) hydrochloric acid^[43].

在上述基础上,本课题组进一步采用简单易得的中性聚乙烯醇聚合物作为氢键的给体^[43],同样

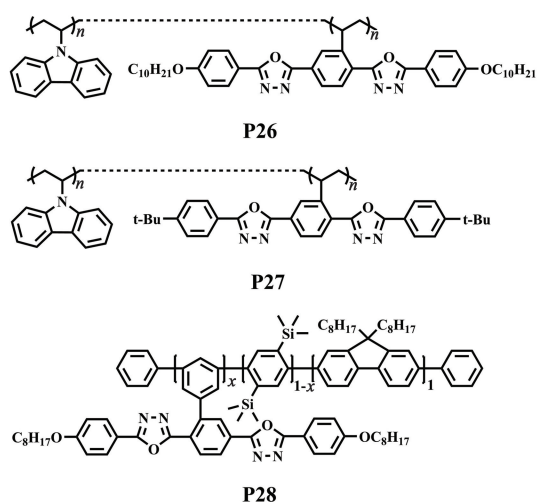
也得到了具有刺激响应性的发光 MJLCPs P25(图 14(a))。随着受体小分子 PTPEC_4 含量的增加,这种超分子聚合物的相结构会从晶态转变为层状液晶相结构(图 14(b));与上述体系所不同的是,PT- PEC_4 含量的变化并不会改变这些超分子聚合物的发光颜色。但是在碱或者酸的熏蒸后,会表现出发光颜色的变化,且颜色的变化会随着酸碱强度的变化而变化(如图 14(c))。

6 聚合物电致发光

有机发光二极管 (Organic Light-Emitting Diodes, OLED) 具有高的光电转化效率、广视角以及低驱动电压等优点^[44-46],在平板显示和照明等应用上引起了极大的关注。与小分子 OLED 材料相比,聚合物 OLED 材料由于可以在一条链上同时引入电荷传输基团和发光基团,因此可在器件中的同一层实现不同的功能,从而避免了小分子材料在制备多层结构器件时的繁琐,使器件的结构得到了极大地简化^[47-48]。

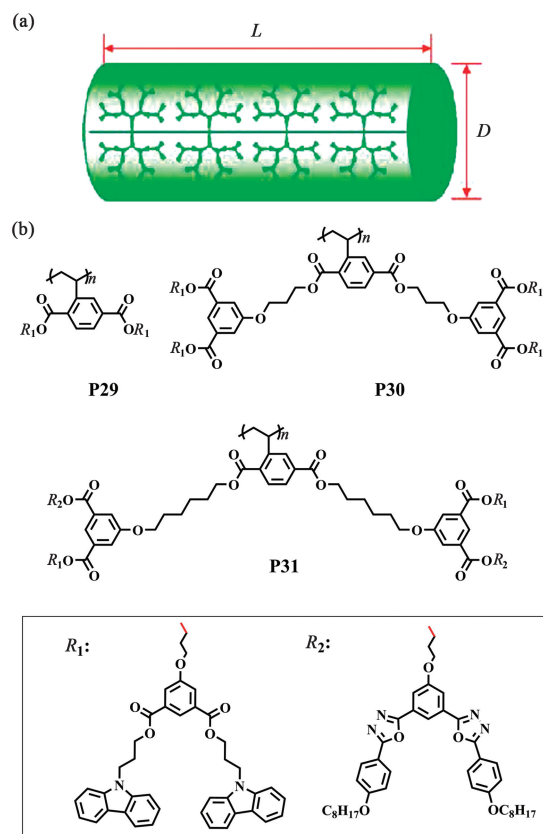
聚合物 OLED 材料主要分为主链型和侧链型^[48],其中主链型 OLED 材料的共轭结构有利于载流子的注入和传输,同时刚性主链会限制发光基团的聚集,避免激基缔合物的产生而导致的荧光猝灭,但其聚合难以控制,分子量分布很宽,溶解性也很差。侧链型 OLED 材料尽管聚合简单可控,但非共轭的结构使其表现出过高的柔性,导致载流子传输能力和器件效率很难提升。MJLCPs 兼具侧链型高分子的结构和主链型高分子的性质,可以很好地解决上述的问题。

通常将该类聚合物 OLED 材料构筑成双极性共聚物,即同一聚合物链上同时包含了空穴和电子的传输基团。这类共聚物可以实现空穴与电子的注入和传输的平衡,因此具有更高效的发光。Wang 等人^[49-51]报道了多种具有“甲壳”效应的双极性共聚物(图 15),这类共聚物由于具有较高的玻璃化转变温度,因此具有很好的热稳定性;同时,解决了低溶解性和难聚合等问题。P26 和 P27 是以咪唑类分子作为空穴传输基元,噁二唑类分子作为电子传输和发光基元。尽管聚乙烯基咪唑单独作为空穴材料,掺入其他材料后也可作为发光材料,但聚乙烯基咪唑的分子链很容易聚集而产生激基缔合物,导致荧光的猝灭;单纯的噁二唑类聚合

图 15 P26~P28 的分子式^[49-51]Fig.15 Molecular structures of P26~P28^[49-51]

物具有很好的电子传输和发射的能力,但由于玻璃化转变温度很低,容易产生相分离,这些因素都会导致发光效率的显著下降。将噁二唑基元构筑成 MJLCPs 单元结构,然后与乙烯基咔唑进行共聚,得到的该类特殊的结构会影响聚乙烯基咔唑部分的堆积取向,从而限制他们的聚集而避免激基复合物的产生。同时,噁二唑基部分是刚性结构,可以增强器件的热稳定性,平衡载流子的传输。将其制成器件后,都有着良好的光电转化效率和量子产率。与前者不同,P28 的空穴基元由 9,9-二辛基芴来代替,它具有很好的给电子性,是一种好的空穴材料。MJLCPs 单元仍然是噁二唑类基元,不同的是其还含有三甲基硅基苯部分,它的引入可以促进电子的注入,同时还可以提高共聚物的加工性能,并促进载流子平衡。随着噁二唑部分含量的增加,不仅可以在一定范围内提高聚合物的玻璃化转变温度,而且还能提高器件的光电转化效率和量子产率。这些都归因于“甲壳”效应对于聚合物链堆积的影响,同时,噁二唑部分与硅烷基的引入极大地降低了 LUMO 能级,提高了电子注入的能力。

树枝状聚合物以树枝状侧链作为重复单元。当这种树枝状重复单元含量足够多时,这些庞大的侧链位阻效应也会迫使聚合物主链伸展,产生与 MJLCPs 相似的刚性构象。树枝状 MJLCPs 可以很好地形成柱状结构,与传统的侧链型聚合物相比,树枝状侧链可以充分地分散在棒状高分子链的表面^[48],从而提供连续的载流子传输通道

图 16 (a) 树枝状“甲壳”型聚合物的圆柱形结构;
(b) P29~P31 的化学结构^[48-52]。Fig.16 (a) Cylindrical structure of the dendronized jacketed polymer; (b) Chemical structure of P29~P31^[48-52].

(图 16(a))。基于该特点,Jin 等人^[48]报道了多种树枝状“甲壳”型 OLED 聚合物(图 16(b))。P29 与 P30 是咔唑基树枝状聚合物,在一定温度区间都存在着有序堆积。X 射线衍射实验表明,随着温度的上升,它们在小角区的衍射峰强度会有所上升。由于 MJLCPs 液晶度的分子量依赖性,得到的低分子量的 P30 在小角区的衍射峰强度相比 P29 而言要弱很多。在性能方面,相对侧链型电致发光聚合物,它们有着更低的驱动电压;由于这种树枝状“甲壳”型结构可以更好地限制官能团之间的相互作用,更加充分地利用表面以及提供连续的空穴传输通道,使得其具有更好的综合性能。

双极性聚合物的器件结构简单,易于调控电子和空穴平衡等。为此,Zhang 等人^[52]将双极性基元应用于树枝状“甲壳”型发光聚合物中。P31 是同时含有咔唑基和噁二唑基的双极性树枝状“甲壳”型高分子。该类均聚物相对于前两者发光

性能有所下降,但其最大的优点就是制备简单,易于对电子层和空穴层进行调控。

荧光材料只存在单重态激子向基态这一种自旋允许的辐射跃迁,因此它的激子利用率很低,使得 OLED 器件的效率受到很大限制。而磷光材料既可利用单重态激子,也可利用三重态激子,理论上它的激子利用率是荧光材料的 3 倍,内部量子产率可以达到 100%,这极大地提高了器件的效率^[53-55]。Jin 等人^[56]通过引入重金属原子来促进系间窜越,从而得到了一种高效的磷光树枝状“甲壳”型电致发光聚合物 P32(图 17(a))。咔唑部分具有较高的三重态能级和空穴传输特性,因而作为主体;环金属铱配合物部分则作为客体。利用该类树枝状“甲壳”型结构,不仅可以分离三重态,使其不会产生三重态与三重态之间的湮灭;同时,刚性的构象可以减少侧链间的相互作用,从而提高了器件的发光效率。由这种共聚物制备的器件,具有高的光电转化效率以及量子产率,并且

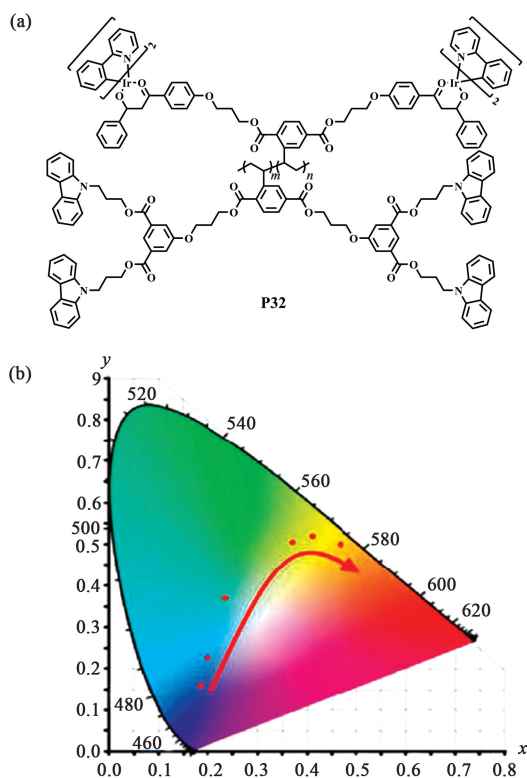


图 17 (a) P32 的化学结构;(b) 不同含量的铱掺杂下 P32 的 CIE 坐标图^[56]。

Fig.17 (a) Chemical structure of P32; (b) CIE coordinates of P32 doped with different contents of iridium^[56].

发光颜色会随着铱含量的增加而发生由蓝色向橙黄色的红移,从而实现了颜色的可调(图 17(b))。

7 聚合物太阳能电池

聚合物太阳能电池(Polymer Solar Cells)是一种新兴的可再生能源,由于具有质轻、高柔性以及低成本等优点而受到了广泛的关注^[57-58]。一般来讲,聚合物太阳能电池由给体材料与受体材料共同构筑。富勒烯及其衍生物由于具有高电子迁移率、高电子亲和力以及电荷转移各向同性等优点而备受关注。其固有的缺点如吸收窄而弱、光稳定性差、合成复杂、经济效益低等限制了其进一步应用^[59]。非富勒烯材料的出现则弥补了这些缺陷,

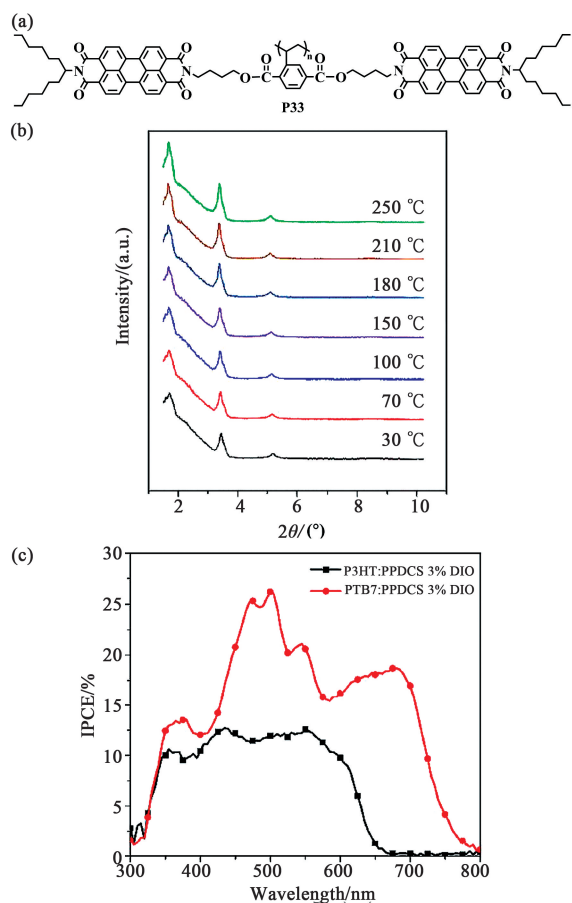


图 18 (a) P33 的化学结构式;(b) P33 在冷却过程中小角区的 1D WAXD 图;(c) 掺杂不同给体后器件的光电转化效率曲线^[61]。

Fig.18 (a) Chemical structure of P33; (b) 1D WAXD profiles of PPDCS during the cooling process in the low-angle; (c) Photoelectric conversion efficiency curves of the device after doping with different donor materials^[61].

其中茚二酰亚胺(PDI)则是一种典型的非富勒烯受体材料,具有良好的光化学和高温稳定性^[60]。然而,由于其平面型的分子结构,导致其容易产生 π - π 堆积,这使得其在聚集状态下容易产生激子自捕获,从而限制了激子的扩散和分离^[61]。为了克服聚集引发的一系列问题,可以将烷基链连接到PDI的间隔位置,还可以将特定的基团直接连接在间隔位置,或在酰亚胺位置处^[62]。本课题组^[61]报道了一种将PDI作为侧链,构筑成MJLCPs聚(2,5-双{[6-(4-烷氧基-4'-茚二酰亚胺)-6-己基]氧羰基}苯乙烯)(PDDCS)的方法来解决聚集的问题(图18(a))。通过该方法,不仅可以得到高分子量的聚合物,而且所得聚合物具有很好的成膜能力;同时,这种由MJLCPs作为主链的非共轭聚合物可以形成多层级的液晶相结构,这可以进一步提高这种材料的加工性能和器件性能。1D WAXD结果表明,PDDCS在全温度范围内都能保持稳定的近晶C液晶相(图18(b))。将其分别与不同的给体材料P3HT和PTB7进行掺杂,所得器件具有很好的光电转化效率(图18(c))。

8 总结与展望

本文总结了近年来MJLCPs作为功能材料在耐高温弹性体、聚合物电解质、光致发光液晶、聚合物电致发光、聚合物太阳能电池的研究进展。

MJLCPs同时具有侧链型液晶高分子的结构以及主链型液晶高分子的性质,MJLCPs相对较高的玻璃化转变温度,可以提高聚合物电解质和热塑性弹性体的耐高温性;同时,形成的层状相结构容易诱导出微相分离,从而提高离子导电性和机械强度。利用MJLCPs侧链的特殊堆积方式,可以抑制光电器件中激基缔合物的产生,从而提高光电转化效率;同时,这种堆积又会使具有AIE活性的基团得到很好的聚集,从而提高光致发光液晶的量子产率。显然,MJLCPs的壮大也推动了液晶高分子的进一步发展。

尽管MJLCPs的功能化已经取得了很大的突破,但是其所涉及的领域还比较狭窄。如在发光方面,其主要还是聚焦于荧光和稀土金属基磷光的研究,对于无金属基磷光方面的研究还比较少^[63],而无金属掺杂磷光材料由于具有长余辉、低成本、低毒性等特点,在很多应用领域中都存在优势,因此可进一步地发掘。其次,当前的研究仍然集中在分子设计合成,以及凝聚态结构调控等方面的研究,对于分子结构-凝聚态结构-功能化关系之间的研究还不明晰。随着计算化学的发展,可以通过系统的模拟计算,促进对这一关系的研究。总之,功能MJLCPs是一个多领域的交叉,它极富创造性和挑战性,它的发展可能对未来社会的发展产生极大影响,而这也必将催促着每位化学人更加努力地研究。

参 考 文 献:

- [1] 崔永杰,钟佳鑫,廖勋凡,等.液晶分子在有机太阳能电池中的应用研究进展[J].应用化学,2021,38(10):1326-1339. CUI Y J, ZHONG J X, LIAO X F, *et al.* Research progress of liquid crystal molecules for application in organic solar cells [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1326-1339. (in Chinese).
- [2] 翟飞,封伟.4D打印液晶弹性体软体机器人及其热致运动行为[J].应用化学,2021,38(10):1389-1396. ZHAI F, FENG W. 4D printed liquid crystal elastomer soft robot and its thermal derived motion behavior [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1389-1396. (in Chinese).
- [3] FINKELMANN H, RINGSDORF H, WENDORFF J H. Model considerations and examples of enantiotropic liquid crystalline polymers [J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1978, 179(1): 273-276.
- [4] ZHOU Q F, LI H M, FENG X D. Synthesis of liquid-crystalline polyacrylates with laterally substituted mesogens [J]. *Macromolecules*, 1987, 20(1): 233-234.
- [5] XU G Z, WU W, SHEN D Y, *et al.* Morphological study of oriented films obtained from side-chain liquid crystalline polymers [J]. *Polymer*, 1993, 34(9): 1818-1822.
- [6] LYU X L, XIAO A Q, SHI D, *et al.* Liquid crystalline polymers: discovery, development, and the future [J]. *Polymer*, 2020, 202: 122740.

- [7] ZHOU Q F, ZHU X L, WEN Z Q. Liquid-crystalline side-chain polymers without flexible spacer [J]. *Macromolecules*, 1989, 22(1): 491-493.
- [8] 宛新华, 周其凤, 张东, 等. 甲壳型液晶高分子的化学结构及其与性能间关系的研究[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(9): 1507-1512.
- WAN X H, ZHOU Q F, ZHANG D, *et al.* A study of the relationship between chemical structure and properties for Mesogen-jacketed liquid crystal polymers [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1998, 19(9): 1507-1512. (in Chinese).
- [9] ZHANG D, LIU Y X, WAN X H, *et al.* Synthesis and characterization of a new series of “mesogen-jacketed liquid crystal polymers” based on the newly synthesized vinylterephthalic acid [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(16): 5183-5185.
- [10] YE C, ZHANG H L, HUANG Y, *et al.* Molecular weight dependence of phase structures and transitions of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers based on 2-vinylterephthalic acids [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(19): 7188-7196.
- [11] 涂慧琳, 于振宁, 宛新华, 等. 一种新型甲壳型液晶高分子的设计与合成[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(6): 985-987.
- TU H L, YU Z N, WAN X H, *et al.* Design and synthesis of a series of novel Mesogen-jacketed liquid crystal polymers [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21(6): 985-987. (in Chinese).
- [12] TU H L, ZHANG D, WAN X H, *et al.* Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer with flexible dicyclopentyl terephthalate as side group [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1999, 20(10): 549-551.
- [13] ZHANG D, LIU Y X, WAN X H, *et al.* Synthesis of a new side-chain type liquid crystal polymer poly [dicyclohexyl vinylterephthalate] [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(13): 4494-4496.
- [14] TU H L, WAN X H, LIU Y X, *et al.* Self-assembly-induced supramolecular hexagonal columnar liquid crystalline phase using laterally attached nonmesogenic templates [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(17): 6315-6320.
- [15] YIN X Y, YE C, MA X, *et al.* Manipulating supramolecular self-assembly via tailoring pendant group size of linear vinyl polymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(23): 6854-6855.
- [16] XIE H L, HU T H, ZHANG X F, *et al.* Design, synthesis, and characterization of a combined main-chain/side-chain liquid crystalline polymer based on mesogen-jacketed liquid crystal polymer via atom transfer radical polymerization [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46(22): 7310-7320.
- [17] XIE H L, JIE C K, YU Z Q, *et al.* Hierarchical supramolecular ordering with biaxial orientation of a combined main-chain/side-chain liquid-crystalline polymer obtained from radical polymerization of 2-vinylterephthalate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(23): 8071-8080.
- [18] LIM L S, HARADA T, HILLMYER M A, *et al.* High strength polyolefin block copolymers [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(16): 5847-5850.
- [19] LUO Y W, WANG X G, ZHU Y, *et al.* Polystyrene-block-poly(*n*-butyl acrylate)-block-polystyrene triblock copolymer thermoplastic elastomer synthesized via RAFT emulsion polymerization [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(18): 7472-7481.
- [20] ZHANG Z Y, ZHANG Q K, SHEN Z H, *et al.* Synthesis and characterization of new liquid crystalline thermoplastic elastomers containing mesogen-jacketed liquid crystalline polymers [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(2): 475-482.
- [21] ZHANG Z Y, ZHANG Q K, YU J P, *et al.* Synthesis and properties of a new high-temperature liquid crystalline thermoplastic elastomer based on mesogen-jacketed liquid crystalline polymer [J]. *Polymer*, 2017, 108: 50-57.
- [22] XU J Q, THOMAS H R, FRANCIS R W, *et al.* A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(2): 512-527.
- [23] DI NOTO V, LAVINA S, GIFFIN G A, *et al.* Polymer electrolytes: present, past and future [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 57: 4-13.
- [24] ZHANG Q Q, LIU K, DING F, *et al.* Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries [J].

- Nano Research*, 2017, 10(12): 4139-4174.
- [25] QU W, ZHU X Q, CHEN J H, *et al.* Synthesis and characterization of a Mesogen-jacketed polyelectrolyte [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(8): 2727-2735.
- [26] PING J, PAN Y, PAN H B, *et al.* Microphase separation and high ionic conductivity at high temperatures of lithium salt-doped amphiphilic alternating copolymer brush with rigid side chains [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(23): 8557-8564.
- [27] PING J, PAN H B, HOU P P, *et al.* Solid polymer electrolytes with excellent high-temperature properties based on brush block copolymers having rigid side chains [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(7): 6130-6137.
- [28] WU F, LUO L F, TANG Z H, *et al.* Block copolymer electrolytes with excellent properties in a wide temperature range [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(7): 6536-6543.
- [29] GRELL M, BRADLEY D D C. Polarized luminescence from oriented molecular materials [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(11): 895-905.
- [30] JEONG Y S, AKAGI K. Liquid crystalline PEDOT derivatives exhibiting reversible anisotropic electrochromism and linearly and circularly polarized dichroism [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(28): 10472-10481.
- [31] SCHADT M. Linear and non-linear liquid crystal materials, electro-optical effects and surface interactions. Their application in present and future devices [J]. *Liquid Crystals*, 1993, 14(1): 73-104.
- [32] VIJAYARAGHAVAN R K, ABRAHAM S, AKIYAMA H, *et al.* Photoresponsive glass-forming butadiene-based chiral liquid crystals with circularly polarized photoluminescence [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(17): 2510-2517.
- [33] JAKUBIAK R, COLLISON C J, WAN W C, *et al.* Aggregation quenching of luminescence in electroluminescent conjugated polymers [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103(14): 2394-2398.
- [34] SAPSFORD K E, BERTI L, MEDINTZ I L. Materials for fluorescence resonance energy transfer analysis: beyond traditional donor-acceptor combinations [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(28): 4562-4589.
- [35] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole [J]. *Chemical Communications*, 2001(18): 1740-1741.
- [36] MEI J, LEUNG N L C, KWOK R T K, *et al.* Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(21): 11718-11940.
- [37] GUO Y, SHI D, LUO Z W, *et al.* High efficiency luminescent liquid crystalline polymers based on aggregation-induced emission and “jacketing” effect: design, synthesis, photophysical property, and phase structure [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(24): 9607-9616.
- [38] ZHU J C, HAN T, GUO Y, *et al.* Design and synthesis of luminescent liquid crystalline polymers with “Jacketing” effect and luminescent patterning applications [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(10): 3668-3679.
- [39] LUO Z W, TAO L, ZHONG C L, *et al.* High-efficiency circularly polarized luminescence from chiral luminescent liquid crystalline polymers with aggregation-induced emission properties [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(22): 9758-9768.
- [40] KATO T, KIHARA H, KUMAR U, *et al.* A liquid-crystalline polymer network built by molecular self-assembly through intermolecular hydrogen bonding [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1994, 33(15/16): 1644-1645.
- [41] ZHU Y L, ZHENG M Q, TU Y Y, *et al.* Supramolecular fluorescent polymers containing α -cyanostilbene-based stereoisomers: Z/E-Isomerization induced multiple reversible switching [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(9): 3487-3496.
- [42] TAO L, LI M L, YANG K P, *et al.* Color-tunable and stimulus-responsive luminescent liquid crystalline polymers fabricated by hydrogen bonding [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(16): 15051-15059.
- [43] TAO L, LUO Z W, LAN K, *et al.* Stimuli-responsive luminescent supramolecular polymers based on hydrogen bonding: molecular fabrication, phase structure, and controllable-rewritable behavior [J]. *Polymer Chemistry*,

- 2020, 11(39): 6288-6294.
- [44] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(12): 913-915.
- [45] VEINOT J G C, MARKS T J. Toward the ideal organic light-emitting diode. The versatility and utility of interfacial tailoring by cross-linked siloxane interlayers [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38(8): 632-643.
- [46] BURN P L, LO S C, SAMUEL I D W. The development of light-emitting dendrimers for displays [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(13): 1675-1688.
- [47] WANG P, CHAI C P, CHUAI Y T, *et al.* Blue light-emitting diodes from mesogen-jacketed polymers containing oxadiazole units [J]. *Polymer*, 2007, 48(20): 5889-5895.
- [48] JIN H, XU Y D, SHEN Z H, *et al.* Jacketed polymers with dendritic carbazole side groups and their applications in blue light-emitting diodes [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(20): 8468-8478.
- [49] WANG P, CHAI C P, YANG Q, *et al.* Synthesis and characterization of bipolar copolymers containing oxadiazole and carbazole pendant groups and their application to electroluminescent devices [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46(16): 5452-5460.
- [50] WANG P, JIN H, LIU W L, *et al.* Bipolar copolymers comprised mesogen-jacketed polymer containing oxadiazole units and PVK as host materials for electroluminescent devices [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46(23): 7861-7867.
- [51] WANG P, YANG Q, JIN H, *et al.* Synthesis, photophysics, and electroluminescence of copolyfluorenes containing jacketed and silyl units [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(22): 8354-8359.
- [52] ZHANG W, JIN H, WANG D, *et al.* Jacketed homopolymer with bipolar dendritic side groups and its applications in electroluminescent devices [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50(3): 581-589.
- [53] MA Y G, ZHANG H Y, SHEN J C, *et al.* Electroluminescence from triplet metal—ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes [J]. *Synthetic Metals*, 1998, 94(3): 245-248.
- [54] BALDO M A, OBRIEN D F, YOU Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(6698): 151-154.
- [55] ZHANG S T, YAO L, PENG Q M, *et al.* Achieving a significantly increased efficiency in nondoped pure blue fluorescent OLED: a quasi-equivalent hybridized excited state [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(11): 1755-1762.
- [56] JIN H, ZHANG W, WANG D, *et al.* Dendron-jacketed electrophosphorescent copolymers: improved efficiency and tunable emission color by partial energy transfer [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(24): 9556-9564.
- [57] KIM T, KIM J H, KANG T E, *et al.* Flexible, highly efficient all-polymer solar cells [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8547.
- [58] ZHOU N J, LIN H, LOU S J, *et al.* Morphology-performance relationships in high-efficiency all-polymer solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(3): 1300785.
- [59] LI H Y, HWANG Y J, COURTRIGHT B A E, *et al.* Fine-tuning the 3D structure of nonfullerene electron acceptors toward high-performance polymer solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(21): 3266-3272.
- [60] GUO Y K, LI Y K, AWARTANI O, *et al.* Improved performance of all-polymer solar cells enabled by naphthodiperylenetetraimide-based polymer acceptor [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(26): 1700309.
- [61] TAO L, CHEN H, KUANG Z Y, *et al.* “Jacketing” effect liquid crystalline polymer with perylenediimide as side Chain: synthesis, liquid crystalline phase, and photovoltaic performances [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(8): 4122-4129.
- [62] MENG D, SUN D, ZHONG C M, *et al.* High-performance solution-processed non-fullerene organic solar cells based on selenophene-containing perylene bisimide acceptor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(1): 375-380.
- [63] ZHANG Y F, WANG Y C, YU X S, *et al.* Isophthalate-based room temperature phosphorescence: from small molecule to side-chain jacketed liquid crystalline polymer [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(6): 2495-2503.

作者简介:



吴伯熙(1998—),湖南娄底人,硕士研究生,2020年于湘潭大学获得学士学位,主要从事液晶高分子的研究。E-mail:1286782360@qq.com



谢鹤楼(1979—),湖南衡阳人,博士,教授,2010年于湘潭大学获得博士学位,主要从事功能材料、液晶高分子、超分子组装与引导组装等方面的研究。E-mail:xhl20040731@163.com