

聚合物基力致变色材料的研究进展

汪太生, 葛园梦, 王毓荣, 张 娜

(南京工程学院材料科学与工程学院, 江苏 南京 211167)

摘 要: 近期, 通过光学性质的变化来检测机械应力的力致变色材料引起了人们广泛的研究兴趣。这种材料可以利用机械能促使高分子链内部的化学或物理结构发生转变, 因此在力学传感、自愈合材料等领域具有巨大的应用价值。总结了有关力致变色聚合物材料的发展现状, 详细讨论了两种力致变色聚合物材料的制备方法。第一种方法中, 染料分子是通过物理共混的方法分散于高分子基体中, 高分子基体受力变形时, 微观聚集的染料分子会分散开来, 使材料表现出不同于之前的光学性质。第二种方法则是通过化学键将力致变色基团共价连接至高分子主链或侧链上, 机械刺激会诱使力致变色基团发生原子尺度的选择性化学转变并进而导致材料光学性质的变化。最后, 评述了目前这类功能高分子材料所面临的问题并对其未来的发展趋势做出了展望。

关键词: 力致变色; 物理共混; 共价连接; 聚合物; 染料

中图分类号: O63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)06-0463-07

Research Progress of Polymer-Based Mechanochromic Materials

WANG Taisheng, GE Yuanmeng, WANG Yurong, ZHANG Na

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: Recently, the mechanochromic materials, which can detect the mechanical force by changing optical properties, have invoked extensive interest. These materials can make use of mechanical energy to facilitate the transformation of the chemical or physical structures of polymer chains, so they have great application value in the fields of force sensing, self-healing materials and so on. In this review, we summarize the recent development of the mechanochromic polymer and discuss their preparation methods in detail. The first method involves the physical blending of a dye into a polymer matrix. When the polymer matrix deforms under stress, the macroscopic aggregated dye molecules will be dispersed which exhibits different optical properties. The second method refers to the covalent linking of a mechanophore to a polymer backbone or side chains. The mechanical stimulus induces the selective chemical transformation of the mechanophore at atomic scale and leads to the change of optical properties. Finally, we review the current problems faced by this kind of functional polymer and prospect the future development.

Key words: mechanochromic; physical blending; covalent bonding; polymer; dye

1 前 言

近年来, 受自然生物体的启发, 能够模仿生物体动态特性的“智能”聚合物引起了人们广泛的研究兴趣并取

得了显著的发展^[1]。其中, 能够对外界机械刺激作出光学响应的聚合物基力致变色材料受到了广泛的关注, 其在很多领域都有非常重要的应用价值, 如力学传感、安全通信及人体运动监测等^[2-5]。这类材料在受力形变时分子内部会发生物理堆积结构或化学结构的转变, 因此可用来显示和测定材料内部分子链所受微观应力的程度。这对于材料裂纹增长过程中总能量耗散分子机理的阐明具有非常重要的意义。通常, 聚合物基力致变色材料可分为两大类, 即染料-聚合物共混型力致变色材料和染料-聚合物共价连接型力致变色材料^[6, 7]。共混型力致变色材料变色的基本原理是材料在受到机械刺激时, 分散于聚合物基体中的染料分子的聚集结构发生了改变, 从

收稿日期: 2019-12-24 修回日期: 2020-04-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51803090); 江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20181025, BK20191022); 南京工程学院人才引进基金项目(YKJ201807, YKJ201808)

第一作者: 汪太生, 男, 1989 年生, 博士, 讲师, 硕士生导师, Email: saw11020@njit.edu.cn

通讯作者: 张 娜, 女, 1990 年生, 博士, 讲师, 硕士生导师, Email: zhangna@njit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201912020

而伴随着材料光谱性质的变化。这类力致变色聚合物的优点是无需合成新的聚合物就可以获得新的性能,且体系中大分子的化学结构在受力前后保持不变。染料-聚合物共价连接型力致变色材料中力致变色单元是通过共价键连接到聚合物的分子链上。机械刺激会诱使染料分子发生原子尺度选择性化学转变进而导致材料光学性质的变化。这里的染料分子常被称为力致变色基团,其需要被恰当地引入至聚合物链中。且力致变色基团中一般存在不稳定的化学键,在其受到机械刺激时能够通过异构化或断键反应改变分子的光学性质^[8,9]。

本文总结了有关力响应聚合物制备的研究现状,并讨论了该类聚合物两种主要的制备方法及其各自的结构-性能关系。最后,评述了目前这类功能聚合物所面临的问题并对其未来的发展趋势做出了展望。

2 染料-聚合物共混型力致变色材料

通常,共混型力致变色材料所使用的染料分子具有如下的结构特点^[10,11]:中心部分呈棒状,多采用共轭程度高的芳香性化合物以促进分子的 π - π 堆积作用,染料分子的芳环上连有吸电子或供电子基团用以调节其光电特性,没有大位阻的官能团或烷基链阻碍染料分子的聚集组装。

染料分子的分散可以通过将其溶解于聚合物溶液中,也可以将其和聚合物进行熔融共混。对于如聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚乙烯这样的聚合物,由于其重复单元和染料分子通常具有比较高的相容性,染料在此类聚合物中的分散可采用流延成膜的方法^[12]。该方法首先将聚合物及一定量的染料分子溶解于

溶剂中,然后将溶液倾入模具中,待溶剂挥发干后就可以得到复合薄膜。然而,当使用非极性的基体聚合物时,就会出现相容性问题。以聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)作为基体树脂和染料共混时就会出现此情况,在流延、干燥期间出现明显的相分离^[13]。若采用熔融混合对染料进行分散,由于剪切应力会破坏染料分子的团聚,因此相分离的情况会得到抑制。当共混过程停止时,聚合物基体高的粘度会阻止染料颗粒进一步团聚。

聚合物基体中的染料在聚集体和单分散状态时的光学性质是明显不同的^[14,15]。当机械力作用于体系时,高分子链的滑移会促使染料聚集体的解聚,从而改变体系的光学性质。依照这个机制,热塑性聚合物弹性形变期间,因为聚合物分子链未发生相对滑移,染料聚集体并不会被破坏。只有在发生塑性形变时,才会发生染料聚集体的分散。由于塑性形变的不可逆性,这种共混型力致变色材料的变色过程通常是不可逆的。

对苯乙烯齐聚物(OPV)、双(苯并恶唑基)二苯乙烯(BBS)以及茚二酞亚胺是目前研究较多的用于制备各种力致变色材料的染料分子^[16-24]。为了使染料分子兼具自组装特性和一定的溶解性,大部分报道的此类染料分子结构中都含有烷基链。由于单分散的染料相较于聚集态表现出明显不同的荧光特性,因而荧光发射谱图中的聚集态发射峰就能够反映材料内部染料分子的相分离状态。从图 1a 中可以看到,随着分散在聚乙烯基体中氰基取代亚苯基乙烯染料分子(MeO-OPV)含量的增加,位于 650 nm 处激基缔合物的发射带强度相较于 500 nm 处的单分散荧光发射峰强度明显增加^[16]。

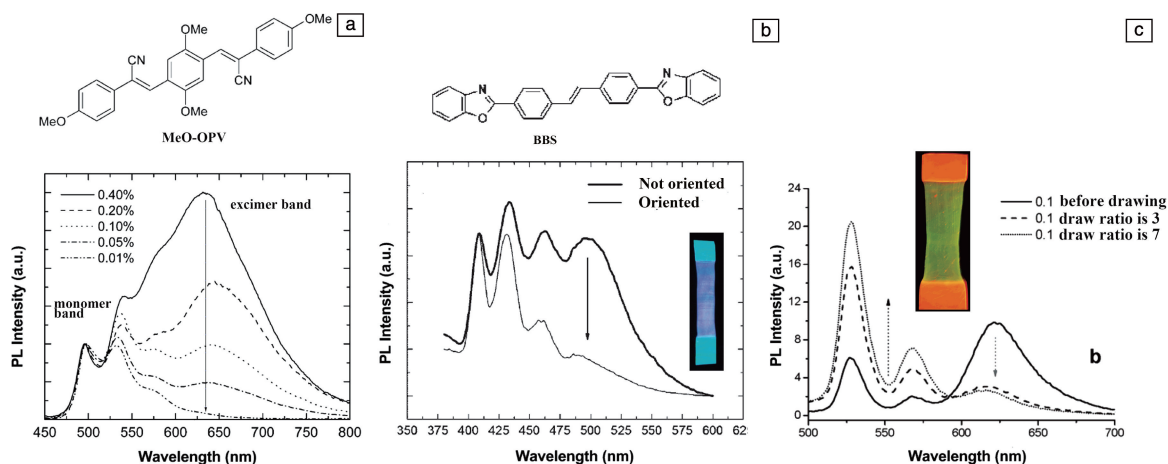


图 1 不同染料浓度的线型低密度聚乙烯/MeO-OPV 复合薄膜的荧光光谱(a)^[16]; BBS/聚丙烯复合薄膜取向前后的荧光光谱(插图为取向后的荧光照片)^[19]; 茈萘衍生物/聚乙烯(PE)复合薄膜拉伸前后的荧光光谱(插图为取向后的荧光照片)^(c)^[21]

Fig. 1 Fluorescent spectra of prepared blend films of linear low-density polyethylene (LLDPE) and MeO-OPV as a function of dye concentration (wt%) (a)^[16]; fluorescent spectra of 0.1 wt% PP/BBS film before and after solid-state drawing (insert shows the fluorescent image of the film after stretching) (b)^[19]; fluorescent spectra of perylene derivate/PE composite film before and after stretching (insert shows the fluorescent image of the film after stretching) (c)^[21]

Weder 等首次报道了一种 OPV/聚乙烯混合物^[16, 25], 可用作薄膜形变的分子探针。当薄膜受力形变时, 分子链在伸直取向的过程中会破坏大多数的 OPV 染料聚集体^[26], 这将导致材料发射光谱的明显改变, 从聚集态的橘红色荧光(650 nm 位置处)转变为单分散的绿色荧光(500~550 nm 位置处)。Weder 等还证实了对于高结晶性的聚乙烯薄膜来说, OPV 微观聚集体在基体变形时更容易被破坏而分散^[18]。相应地, 低结晶性基体不利于染料聚集体的破坏分散, 因此此类基体在变形时光学性质变化很小, 在 OPV/聚对苯二甲酸乙二醇酯^[27] 以及 OPV/聚氟乙烯^[28] 体系中也得到了类似的结果。

相较于 OPV 体系, 以 BBS 为聚集变色染料的体系具有成本低、稳定性好的优点。实验结果表明, BBS/聚丙烯薄膜的荧光发射光谱明显依赖于染料的浓度和聚合物基体的变形程度^[19, 20]。当 BBS 含量低(质量分数小于 0.02%)时, 该薄膜表现出单分散的蓝色荧光; 而在高浓度(质量分数大于 0.02%)时则显示出绿色的激基缔合物荧光。在拉伸期间, 聚合物基体分子链的重新取向引起 BBS 聚集体的重新排列分散, 进而导致单分散蓝色荧光的出现(图 1b)。

将茈萸生物分别分散到 PE^[21] 或聚乙烯醇^[29] 基体中也可以制备得到新型的力致变色材料。茈萸生物具有大 π 共轭结构, 分子间有很强的 π - π 堆积作用, 因此容易堆积形成超分子聚集体。随着染料分子浓度的增加, 聚乙烯薄膜的荧光颜色从强烈的黄绿色逐渐变为聚集态的橘红色, 并且在这个过程中荧光强度发生明显的淬灭现象。当对薄膜进行拉伸时, 由于茈萸聚集体的破坏(图 1c), 薄膜的荧光颜色由红色又重新转变为黄绿色^[21]。和 Weder 等所得到的结果^[16] 一致, 相较于 OPV 衍生物, 对于以共轭平面更大、位阻较小的茈萸生物所制备的复合薄膜, 在拉伸期间染料分子更不易发生重新排列取向, 其对机械拉伸的敏感度相对较低。

聚集荧光增强(AIE)效应是指相对于溶解态, 染料在聚集态时具有更强的荧光发射^[30-34]。该效应自发现之日起就引起了各个领域广泛的研究兴趣。有研究人员报道了一种氰基取代的二苯基乙烯衍生物^[30], 和溶液状态相比, 该化合物在固态下表现出很高的荧光发射。当施加诸如热、机械应力及溶剂蒸汽等外部刺激时, 它可以在发出绿色荧光的亚稳态 G 相和蓝色荧光的热力学稳定态 B 相之间来回转变。由于 AIE 效应, 这两种相态均表现出很高的固态荧光量子产率。当通过真空沉积将该种染料铺展到聚甲基丙烯酸甲酯基体上时, 能够发出蓝色荧光的 B 相显示出很高的力灵敏度。在受到剪切应力时, 荧光颜色由蓝色转变为绿色。经过有机蒸汽处理后, 荧光颜色又可再次回复至初始的蓝色(图 2)。

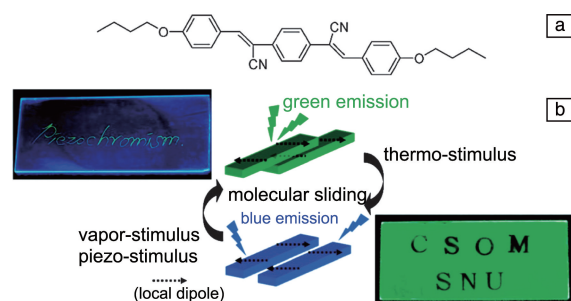


图2 氰基取代二苯基乙烯衍生物化学结构(a), 染料分子两种不同堆积模式的示意图(b)^[30]

Fig.2 Chemical structure of the cyano-substituted distyrylbenzene derivative (a), illustration of two different modes of slip-stacking in dye molecular sheets (b)^[30]

3 染料-聚合物共价连接型力致变色材料

Moore 和 Sottos 等首次制备了一种含有力致变色基团的高分子^[35, 36], 他们通过 Cu(0) 催化活性自由基聚合反应将螺吡喃染料直接连接到弹性的聚甲基丙烯酸酯或交联的聚甲基丙烯酸甲酯的分子链中(图 3a)。这两种聚合物在受到机械刺激时都会把应力传递至螺吡喃分子中, 使其由闭环结构转变为开环结构的部花青素, 并伴随着强烈的光学性质转变。哑铃型样条拉伸后, 可见光颜色由淡黄色转变为红色, 荧光颜色也由无色变为红色。这种受力变色行为具有很好的可逆性。拉伸后的样条经可见光照射后, 可见光和荧光颜色都会回复至初始状态, 表明开环结构的部花青素在此过程中转变为闭环的螺吡喃。而仅是分子链末端连有螺吡喃的聚合物在受力时, 由于无法将外力传导至变色基团上, 因此并不会发生上述结构和光学性质的变化。

螺噻喃, 类似于螺吡喃结构, 其在光或热的作用下也会发生异构化, 可见光颜色由淡黄色转变为绿色^[37, 38]。不同于螺吡喃的是, 其异构化形成的两性离子可以和马来酰亚胺进行迈克加成反应^[39]。基于此, 研究人员将螺噻喃作为力致变色基团引入聚酯或聚氨酯的主链中^[40]。超声作用下, 3 min 内聚合物溶液的颜色就由淡黄色转变为绿色, 表明螺噻喃分子发生了异构化反应。聚合物分子链长度过短时, 因为超声所施加于分子链上的作用力不足, 将无法使螺噻喃分子的结构发生变化。若对含有双马来酰亚胺交联剂的聚合物溶液进行超声处理, 由于螺噻喃开环所形成的巯基可与马来酰亚胺上缺电子的双键进行点击反应, 分子链间发生交联反应, 从而生成不溶性的固体物质(图 3b)。因此, 该类力致变色材料在对应力集中区域进行变色预警的同时可通过交联反应实现潜在损伤区域的自增强化。

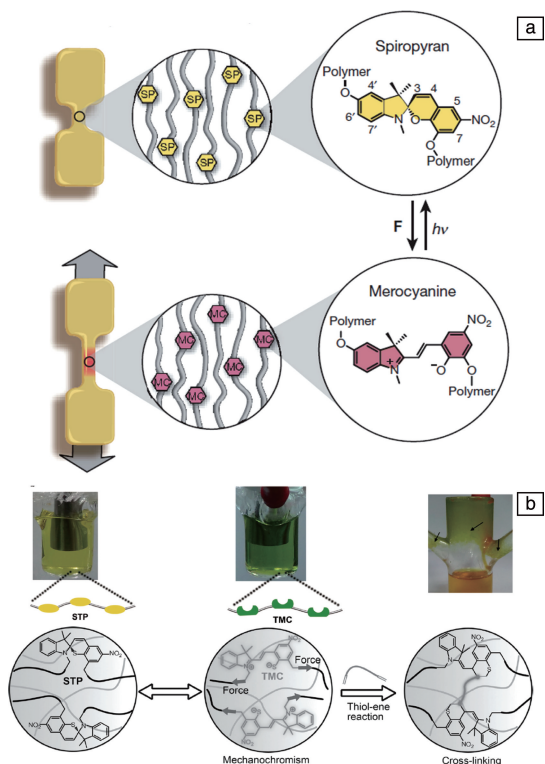


图3 主链中含螺吡喃聚合物受力变色机理示意图(a)^[36], 主链中含螺噻喃聚合物受力变色及后续自增强机理(b)^[40]

Fig. 3 Schematic of mechanochromic mechanism of the polymer with spiropyran-contained in main chain (a)^[36], mechanochromic and further self-strengthen mechanism of the spirothiopyran contained polymer (b)^[40]

另外一个非常有趣的报道是有关 1,2-氧杂环丁烷的开环反应^[41-45]。这种基团在受到化学或者热源刺激活化时会分解形成激发态羰基结构, 该羰基结构在能量衰减时伴随发射出蓝色荧光, 这种现象类似于一些海洋生物在受到机械扰动时所表现出的发光行为。Chen 等^[41]通过活性自由基聚合反应将氧杂环丁烷衍生物共价连接到线型的聚甲基丙烯酸酯中。当采用机械力拉伸薄膜时, 氧杂环丁烷受力可分解形成激发态的羰基化合物, 进而发射出蓝色荧光(图4)。为了研究拉伸过程中产生荧光的时间尺度, 在聚合物中加入了少量的噻二唑、茈萜生物等能量转移分子。在塑性变形过程中, 断裂产生的激发态羰基结构通过能量转移发出不同颜色的荧光, 且在断裂处荧光强度最高。因此, 对荧光性质的实时监测就可以用来研究聚合物材料断裂过程的详细机理。

Otsuka 团队以二芳基苯并呋喃酮结构(DABBF)构筑了一系列力致变色聚合物^[46-48]。其中, DABBF 通过共价键被连接至热塑性弹性体的软段区域。弹性体拉伸变形期间, DABBF 结构受力会一分为二, 形成两个中性的自由基, 同时可见光由无色转变为蓝色(图5a)^[47]。弹性体卸力松弛后, 形成的中性自由基会逐渐发生双基耦合, 5 h 内可回复至初始的无色状态, 表现出良好的可逆性。而对 DABBF 物理共混入聚氨酯基体所得的弹性体进行拉伸时并未观察到可见光颜色的转变。基于 DABBF 结构的可逆变化特性, 该团队又以其作为交联剂分子制备了一种室温自愈合的高分子材料(图5b)^[48]。切断的样条在

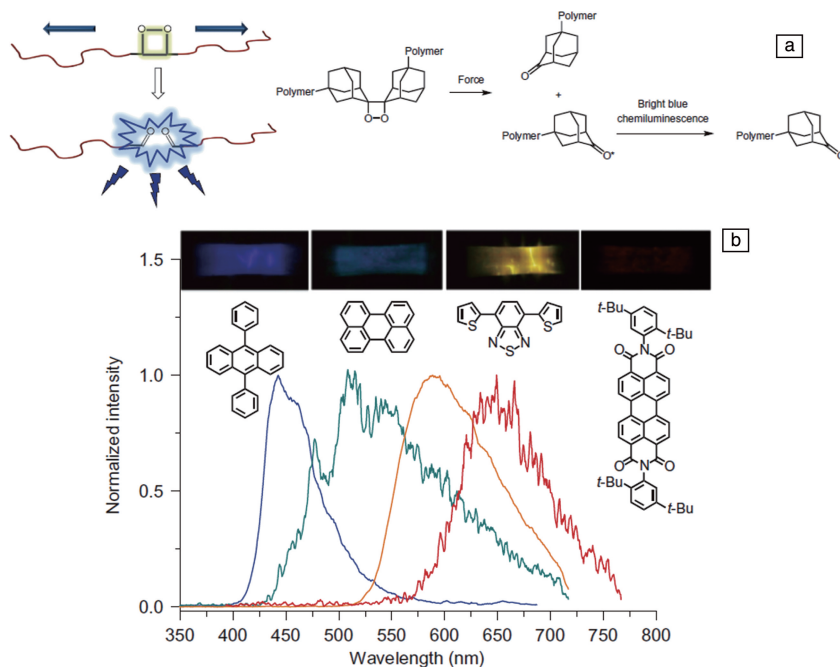


图4 主链含 1,2-氧杂环丁烷聚合物受力发光机理(a), 含不同受体分子的聚合物薄膜拉伸过程的荧光光谱(b)^[41]

Fig. 4 Mechanism of the mechanically induced chemiluminescence from polymers incorporating a 1,2-dioxetane unit in the main chain (a), luminescence spectra obtained during stretching of polymer films that contain different acceptors (b)^[41]

50 ℃ 下处理 12 h 后原有的机械性能几乎可以完全回复。其自愈合过程强烈依赖于环境温度, 在较低的环境温度如 30 ℃ 下, 即使处理 24 h, 样条的机械性能也只能回复至初始的 50%。这种自愈合行为主要来源于 DABBF 结构中弱共价键的动态特性。因此, 该体系中不含有 DABBF 结构的交联聚合物的损伤部位是无法进行自愈合的。

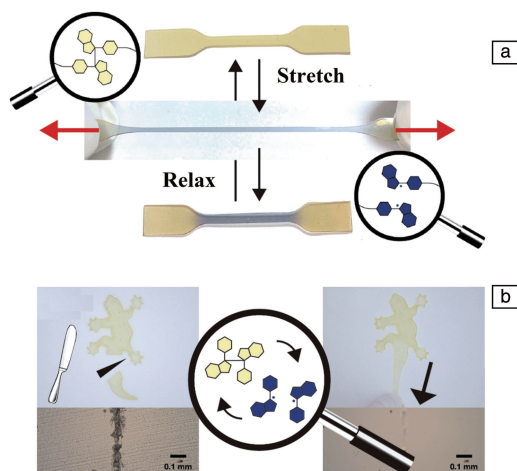


图5 含二芳基苯并呋喃酮结构弹性体受力变色(a)^[47]及自愈合(b)^[48]机理

Fig. 5 The mechanochromic (a)^[47] and self-healing (b)^[48] mechanism of the elastomer containing diarylbibenzofuranone

罗丹明 B 可由扭曲结构转变为平面化的两性离子, 此过程中伴随发生荧光及可见光颜色的显著改变^[49-51], 因此以罗丹明 B 衍生物作为交联剂制备得到的聚氨酯弹性体表现出显著的力致变色性质^[52]。在样条受力过程中, 可见光由无色变为红色, 荧光发射峰位置则从 440 nm 红移至 550 nm。由于罗丹明 B 异构化转变为可逆过程, 受力变色后的样品在 100 ℃ 下处理几分钟即可回复至初始的状态, 而在室温下该回复过程需要更长的时间(图 6a)。以罗丹明 6G 衍生物为交联剂制备得到的多重网络聚丙烯酸酯弹性体也具有非常明显的力致变色性质^[53]。经过多次溶胀聚合反应, 初始网络分子链被极大程度地拉伸舒展。这种弹性体变形时外力更易被传导至力致变色基团上, 从而使弹性体表现出很高的力响应灵敏度。非常有趣的是, 因为力诱导产生的构象平面化, 开环形成的两性离子共轭程度由此增强。弹性体在反复拉伸和卸力过程中, 荧光颜色会不断地发生红移和蓝移, 在蓝色(420 nm)、黄色(550 nm)和红色(600 nm)荧光之间来回转变(图 6b)。

四元环的环张力约为 110 kJ/mol, 远低于 C—C 键的键能(~345 kJ/mol), 因此受力很容易开环^[54, 55]。Craig 团队设计了一种香豆素二聚体变色基团^[56], 其结构中含有四元环丁烷结构, 受力后解二聚化重新形成香豆素分

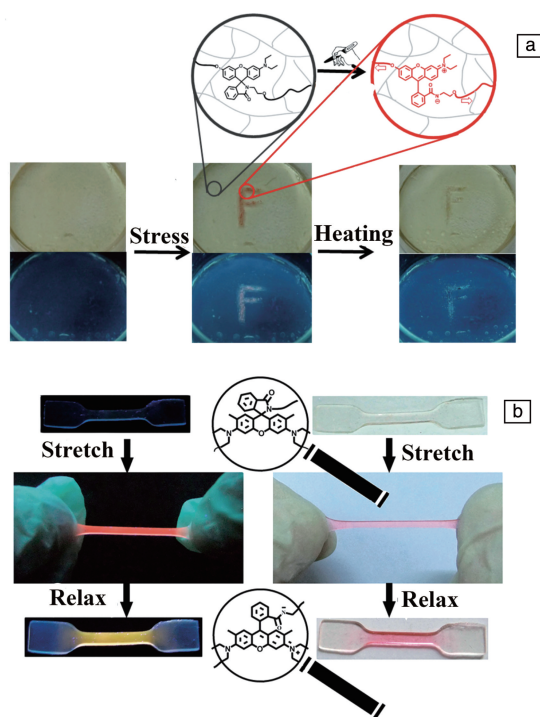
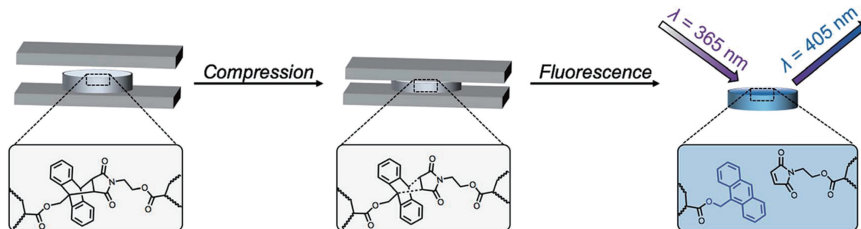


图6 含罗丹明 B 聚氨酯薄膜受力及加热后的可见光及荧光照片(a)^[52]; 含罗丹明 6G 衍生物弹性体样条拉伸前后的可见光和荧光照片及相应的分子结构变化(b)^[53]

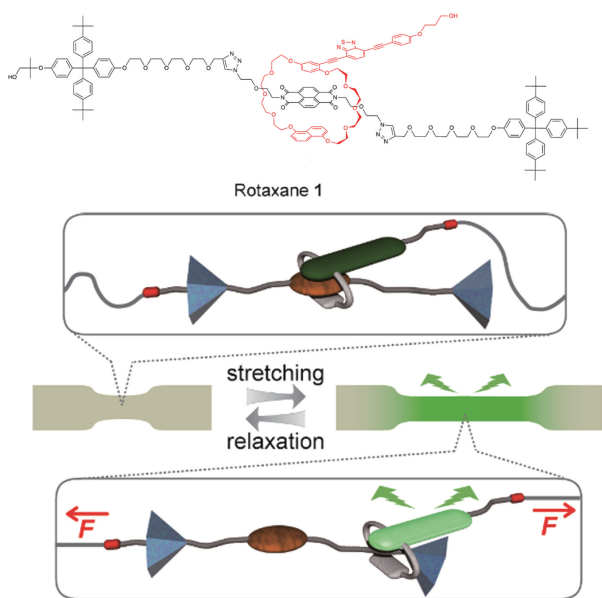
Fig. 6 Visible light and fluorescent images of the rhodamine B contained polyurethane film under stretching and heating(a)^[52]; the visible light and fluorescent images and chemical structure changes of the rhodamine 6G contained elastomer before and after stretching (b)^[53]

子, 共轭程度由此增强而发出蓝色荧光。香豆素二聚体分子越靠近分子链中心, 超声作用时越易发生断裂。不同于基于罗丹明及螺吡喃变色基团的体系, 该类体系存在的一个问题是变色行为的发生伴随着分子链的断裂, 变色基团的引入在一定程度上损害了材料的力学性能。Sumerlin 团队利用蒽衍生物和马来酰亚胺双键间的 Diels-Alder 加成反应设计合成了一种新型的力致变色基团(图 7), 该加成物因分子结构中蒽的共轭结构被破坏而无法发射出荧光。以该加成物为交联剂, 通过自由基聚合反应将其引入到聚丙烯酰胺网络中。在机械压缩过程中, 加成物发生 Diels-Alder 逆向反应, 重新形成发出蓝色荧光的蒽衍生物。但是, 和四元环状力致变色基团类似, 人为设计并引入的桥环类变色基团是大分子链优先断裂降解的部位, 不利于力致变色聚合物材料使用寿命的延长^[57]。

为了克服材料受力变色过程中所伴随发生的性能劣化问题, Weder 等设计了一种新颖的滑环力致变色基团^[58, 59]。该变色基团由一个含有发色基团的环状分子和

图 7 含蒽/马来酰亚胺加成物聚合物受压时的结构变化^[57]Fig. 7 The chemical structure changes of polymer containing anthracene/maleimide adduct under compression^[57]

含有荧光淬灭剂的哑铃型分子构成。基体材料未发生形变时,发色基团的荧光被淬灭剂有效地淬灭。而在聚合物形变过程中,环状分子和哑铃型分子之间发生相对滑动,荧光淬灭剂和发色基团由此分离,聚合物会重新发射出荧光(图 8)。温度升高到 150 ℃ 时,由于环状分子和哑铃型分子间的相对滑移,位于 530 nm 位置处荧光发射峰的强度会随着时间的推移而逐渐增加。在循环拉伸—卸力过程中,弹性体样条表现出优异的变色可逆性。由于变色基团在材料变形过程中仅发生堆积结构的改变,因此该变色过程具有瞬时可逆性及不受光、热等其它刺激源干扰等优点,且选择不同结构的荧光发色基团可以用来调控机械刺激过程中材料光学性质的变化行为。

图 8 含滑环结构聚合物变色机理示意图^[58]Fig. 8 Mechanochromic mechanism of the polymer containing slip ring structure^[58]

4 结 语

自 2002 年 Weder 首次发现染料掺杂型力致变色材料以来,就不断有各种不同的染料掺杂型力致变色材料被报道。这类力致变色材料中染料分子和树脂基体处于相

分离状态,聚集态的染料分子从而表现出缔合物荧光。受力时染料被重新分散显示出不同于初始态的荧光发射。在这种情况下,变色过程仅仅是材料内部微观物理结构的变化,而大分子链的化学结构没有发生改变。但是,此类力致变色材料需要充分考虑染料分子微观聚集程度和材料光学性质间的关系。近期的研究工作则主要集中于将变色基团通过共价键连接到聚合物基体中。机械力的刺激会诱发力致变色基团发生开环异构化,进而导致聚合物光学性质的转变。和染料分散型力致变色材料相比,这种方法的优点是力致变色基团可均匀分散在聚合物基体中,能有效阻止相分离的发生。

尽管在过去几年中取得了很大的进展,但聚合物基力致变色材料仍有很多新的挑战有待解决。比如说,力致变色基团的结构设计仍缺乏有效的策略,还难以实现力致变色过程荧光光谱的连续变化。实际上,对于力致变色聚合物的设计,自然界给予我们很多启示,例如变色龙、头足类软体动物、蜥蜴等能够根据情绪、温度、光线强度改变皮肤颜色,这些实例将为我们设计新颖的力传感器、信息显示器件提供丰富的灵感。

参考文献 References

- [1] URBAN M W. Handbook of Stimuli Responsive Materials[M]. Weinheim; Wiley-VCH Verlag, 2011.
- [2] OLSON C E, PREVITE M J R, FOURKAS J T. Nature Materials[J], 2002, 1(14): 225–228.
- [3] KISHIMURA A, YAMASHITA T, YAMAGUCHI K, *et al.* Nature Materials[J], 2005, 4(7): 546–549.
- [4] PARK J, LEE Y, HONG J, *et al.* ACS Nano[J], 2014, 8(12): 12020–12029.
- [5] FERRARA M, BENGISU M. Materials that Change Color[M]. Switzerland: Springer, 2014.
- [6] CIARDELLI F, RUGGERIB C, PUCCI A. Chemical Society Reviews [J], 2013, 42(3): 857–870.
- [7] LI J, NAGAMANI C, MOORE J. Accounts of Chemical Research[J], 2015, 48(8): 2181–2190.
- [8] BRANTLEY J N, WIGGINS K M, BIELAWSKI C W. Polymer International[J], 2013, 62(1): 2–12.
- [9] WIGGINS K M, BRANTLEY J N, BIELAWSKI C W. ACS Macro Let-

- ters[J], 2012, 1(5): 623–626.
- [10] PUCCI A, BIZZARRI R, RUGGERI G. *Soft Matter*[J], 2011, 7(8): 3689–3700.
- [11] PUCCI A, RUGGERI G. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(23): 8282–8291.
- [12] RICHARDSON T L, LOKENSGARD E. *Industrial Plastics: Theory and Applications*[M]. Albany, NY: Delmar Publishers Inc., 1997.
- [13] PUCCI A, TIRELLI N, RUGGERI G, *et al.* *Macromolecular Chemistry and Physics*[J], 2005, 206(1): 102–111.
- [14] KASHA M, RAWLS H R, EL-BAYOUMI M A. *Pure and Applied Chemistry*[J], 1965, 11(3): 371–392.
- [15] PHILLIPS D. *Polymer Photophysics: Luminescence, Energy Migration, and Molecular Motion in Synthetic Polymers* [M]. London: Chapman and Hall Ltd., 1985.
- [16] CRENSHAW B R, WEDER C. *Chemistry of Materials*[J], 2003, 15(25): 4717–4724.
- [17] KUNZELMAN J, CRENSHAW B R, KINAMI M, *et al.* *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2006, 27(23): 1981–1987.
- [18] CRENSHAW B R, BURNWORTH M, KHARIWALA D, *et al.* *Macromolecules*[J], 2007, 40: 2400–2408.
- [19] PUCCI A, BERTOLDO M, BRONCO S. *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2005, 26(13): 1043–1048.
- [20] PUCCI A, CUIA F D, SIGNORI F, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2007, 17(8): 783–790.
- [21] DONATI F, PUCCI A, CAPPELLI C, *et al.* *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2008, 112: 3668–3679.
- [22] DONATI F, PUCCI A, BOGGIONI L, *et al.* *Macromolecular Chemistry and Physics*[J], 2009, 210: 728–735.
- [23] PUCCI A, DONATI F, NAZZI S, *et al.* *Reactive and Functional Polymers*[J], 2010, 70(12): 951–960.
- [24] PUCCI A, SIGNORI F, BIZZARRI R, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(28): 5843–5852.
- [25] LOWE C, WEDER C. *Advanced Materials*[J], 2002, 14(22): 1625–1629.
- [26] PHILLIPS P J. *Chemical Reviews*[J], 1990, 90(2): 425–436.
- [27] KINAMI M, CRENSHAW B R, WEDER C. *Chemistry of Materials* [J], 2006, 18(4): 946–955.
- [28] LOTT J, WEDER C. *Chemical Physics*[J], 2010, 211: 28–34.
- [29] DONATI F, PUCCI A, RUGGERI G. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2009, 11(29): 6276–6282.
- [30] YOON S J, CHUNG J W, GIERCHNER J, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2010, 132(39): 13675–13683.
- [31] CHI Z, ZHANG X, XU B, *et al.* *Chemical Society Reviews* [J], 2012, 41: 3878–3896.
- [32] HONG Y, JACKY W Y L, TANG B Z. *Chemical Society Reviews*[J], 2011, 40(11): 5361–5388.
- [33] WU J, LIU W, GE J, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2011, 40(13): 3483–3495.
- [34] LUO J, XIE Z, LAM J W Y, *et al.* *Chemical Communication*[J], 2001, 12: 1740–1741.
- [35] POTISEK S L, DAVIS D A, SOTTOS N R, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2007, 129(45): 13808–13809.
- [36] DAVIS D A, HAMILTON A, YANG J, *et al.* *Nature*[J], 2009, 459(7423): 68–72.
- [37] MINKIN V I. *Chemical Reviews*[J], 2004, 104(5): 2751–2776.
- [38] SHIRAIISHI Y, TANAKA K, SHIRAKAWA E, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52(5): 8304–8308.
- [39] LIU Z, LIU T, LIN Q, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54(1): 174–178.
- [40] ZHANG H, GAO F, CAO X D, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(9): 3040–3044.
- [41] CHEN Y, SPIERING A J H, KARTHIKEYAN S, *et al.* *Nature Chemistry*[J], 2012, 4(7): 559–562.
- [42] DUCROT E, CHEN Y L, BULTERS M, *et al.* *Science*[J], 2014, 344(6180): 186–189.
- [43] CHEN Y L, SIJBESMA R P. *Macromolecules*[J], 2014, 47(12): 3797–3805.
- [44] CLOUGH J M, SIJBESMA R P. *ChemPhysChem*[J], 2014, 15(16): 3565–3571.
- [45] STEVEN H D H, MARK A M, JAMES F C. *Annual Review of Materials Science*[J], 2010, 2: 443–493.
- [46] IMATO K, IRIE A, KOSUGE T, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54(21): 6168–6172.
- [47] IMATO K, KANEHARA T, OHISHI T, *et al.* *ACS Macro Letters*[J], 2015, 4(11): 1307–1311.
- [48] IMATO K, TAKAHARA A, OTSUKA H. *Macromolecules*[J], 2015, 48(16): 5632–5639.
- [49] MA Z Y, WANG Z J, MENG X, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(4): 519–522.
- [50] MA Z Y, TENG M J, WANG Z J, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52(47): 12268–12272.
- [51] TENG M J, JIA X R, CHEN X F, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2012, 124: 6504–6507.
- [52] WANG Z J, MA Z Y, WANG Y, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2015, 27(41): 6469–6474.
- [53] WANG T S, ZHANG N, DAI J W, *et al.* *ACS Applied Materials and Interfaces*[J], 2017, 9(13): 11874–11881.
- [54] GORDY W. *Journal of Chemical Physics*[J], 1947, 15(5): 305–310.
- [55] NEBBIA G. *Journal of Chemical Physics*[J], 1950, 18: 1116–1117.
- [56] KEAN Z S, GOSSWEILER G R, KOUZNETSOVA T B, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2015, 51: 9157–9160.
- [57] KABB P C, OBRYAN S C, MORLEY C D, *et al.* *Chemical Science* [J], 2019, 10: 7702–7708.
- [58] SAGARA Y, KARMAN M, SEKI A, *et al.* *ACS Central Science*[J], 2019, 5: 874–881.
- [59] SAGARA Y, KARMAN M, SESTO E V, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2018, 140(5): 1584–1587.