

• 综述 •

聚集诱导发光材料在聚合物制备及性能检测中的应用进展

陈水鑫, 孙海亚*, 孙蓉, 路胜利*

(浙江科技学院生物与化学工程学院 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 杭州 310023)

摘要: 聚集诱导发光(AIE)材料因其独特的发光性能,已在荧光检测、生物成像及有机发光器件等领域展现出较为广阔的应用前景。本文综述了 AIE 材料在监测聚合物制备过程(本体聚合、溶液聚合、乳液聚合及悬浮聚合过程等)中的应用,介绍了利用 AIE 分子的荧光信号响应检测聚合物玻璃化转变温度、粘度、相分离程度、分子量等物理性能的研究,为 AIE 材料在聚合过程可视化监测及聚合物荧光功能化领域的应用提供了参考。最后对 AIE 材料在高分子科学研究中的应用前景进行了展望。

关键词: 聚集诱导发光材料; 聚合过程监测; 性能检测; 荧光响应

Application Progress of Aggregation-induced Emission Materials in Polymer Fabrication and Performance Detection

CHEN Shui-xin, SUN Hai-ya*, SUN Rong, LU Sheng-li*

(Key Laboratory of Chemical and Biological Processing Technology for Farm Products of Zhejiang Province, School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Aggregation-induced emission (AIE) materials have been extensively applied in fluorescence detection, bioimaging and organic light-emitting devices owing to their unique luminescence properties. In this paper, the applications of AIE materials in the monitoring of polymerization processes (including bulk polymerization, solution polymerization, emulsion polymerization and suspension polymerization) have been reviewed. Meanwhile, researches of fluorescence detection of the glass transition temperature, viscosity, molecular weight and phase separation of polymers based on AIE materials have been summarized. Finally, the application of AIE-based materials in polymer science is prospected.

Keywords: Aggregation-induced emission materials; Monitoring of polymerization; Performance detection; Fluorescence response

在单体聚合过程中,对聚合反应体系物性参数的监测和调控(如粘度、单体转化率、分子量等)直接影响着最终产品的质量和性能。例如在利用本体聚合生产聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的过程中,聚合中段出现的自加速现象会使体系粘度迅速增大。这会引引起传热效率下降,导致设备局部

过热严重;同时,热量过多会使产品出现气泡、发黄等问题,降低了产品质量与性能。如热量积蓄量过大,甚至会在聚合体系中发生爆聚,引起安全事故和经济损失^[1]。对聚合体系的监测主要采用非在线方法和在线方法。非在线方法利用先进仪器和分析手段对样品的化学结构、粘度、模量等进

收稿:2022-07-06;修回:2022-09-07

基金项目:国家自然科学基金(22105171),浙江省自然科学基金(LQ20B020002,LQ19E030001)

* 通讯联系人:孙海亚(1989-),男,讲师,主要从事聚集诱导发光材料的研究。E-mail:119012@zust.edu.cn;路胜利(1976-),男,教授,主要从事有机光电功能材料与器件研究。E-mail:lushengli@zust.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.05.005

行分析,如核磁共振法、质谱法、红外光谱法、示差扫描量热法、流变分析法等^[2]。尽管非在线方法可对聚合体系样品做出较为精确的分析,但受设备要求和测试时间周期等的限制,该方法很难适用于实际生产过程。在线监测是通过获取反应体系的即时光、电、磁信号等对体系进行监测,并将这些信号转化为具体物理量参数值,从而实现了对聚合过程的实时监控^[3~8]。

利用荧光信号对单体聚合制备高分子的过程进行实时监测是一种简便而高效的方法。通常可将荧光发色团通过物理混合或化学接枝的方法引入到聚合体系中,通过其荧光发射波长、强度、寿命等信号变化实时反映体系中物理量的变化。传统的荧光发色团结构具有较大的共轭平面,往往在聚集态下发生荧光强度降低甚至荧光猝灭的现象,这种现象被称之为“聚集导致发光猝灭”(aggregation-caused quenching, ACQ)。ACQ 现象的存在限制了荧光分子在聚合物体系中的应用。2001年,唐本忠研究团队发现一个噻咯化合物 1-甲基-1,2,3,4,5-五甲基杂环戊二烯在溶液状态下不发光,但在聚集状态下强烈发光,故将这种现象称为聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)^[9~11]。研究表明聚集诱导发光的主要机制是分子内运动受限^[12~14]。由于在聚集态下具有良好的发光性能,AIE 分子可用于聚合物聚合过程实时监测、生物成像、化学传感、爆炸物监测及智能穿戴设备等领域^[15~23]。

AIE 的原理及其分子结构特点使之成为了研究高分子材料科学的重要工具:AIE 分子在聚集态下具有较强的荧光发射,同时许多 AIE 分子对所处微环境的变化极为敏感^[24],这为高分子发光功能材料的开发及利用 AIE 分子研究高分子的物理与化学性质提供了条件。目前,在利用 AIE 分子进行高分子制备和性能研究方面,一些国内外研究团队报道了近年的进展。胡蓉蓉等^[25]综述了近年来 AIE 聚合物的合成方法及其结构和应用。Pucci 等^[26]介绍了机械致变色荧光聚合物的设计和制备,并提供了一些制备显色材料的巧妙解决方案。韩婷等^[27]综述了具有刺激响应性质的 AIE 聚合物在设计、制备、性能和应用方面的最新进展。在利用 AIE 分子研究高分子理化性质方面,张浩可等^[28]总结了利用 AIE 技术对界面结构和动力学进行可视化监测的研究成果。唐本忠课题

组^[29]综述了光响应型 AIE 聚合物的光物理和光化学特性及其在光动力学治疗、光热治疗、光声成像和光生物合成等领域的应用。胡蓉蓉^[30]总结了近三年 AIE 聚合物在传感、成像和治疗方面的应用进展。

与上述综述文章相比,本文聚焦于利用 AIE 的机理及其分子结构特点,从分子层面对聚合物合成过程与物理性质进行原位、实时检测,实现以微观手段精确反映聚合体系宏观性质与过程这一方面的研究进展。文章综述了 AIE 技术在高分子材料聚合过程(包括本体聚合、溶液聚合、乳液聚合及悬浮聚合过程等)可视化监测中的应用,随后讨论了 AIE 分子对聚合物玻璃化转变温度、粘度、相分离程度、分子量等物理性能参数的荧光响应,最后对聚集诱导发光材料在聚合物制备及功能检测领域的应用前景进行了展望。

1 聚集诱导发光(AIE)分子在高分子制备过程检测中的应用

根据不同的单体聚合体系,目前高分子合成方法主要有本体聚合、乳液聚合、溶液聚合及悬浮聚合^[31~36]。为解决高分子合成过程难以进行实时、原位监测的问题,可将聚集诱导发光分子引入到聚合体系中,利用聚合前后体系的荧光强度、荧光发射波长等的显著变化,实现对聚合过程中温度、粘度、分子量、单体转化率等的监测^[37,38]。

1.1 本体聚合的荧光监测

本体聚合是指单体在无溶剂和分散剂的添加,并在引发剂或光能、热能、辐射作用下,自身聚合为聚合物的反应。对本体聚合过程的实时监测将成为保证聚合安全和把控产物品质的关键。

当聚合体系达到一定的单体转化率时,常发生自加速现象。自加速现象如不加以限制,会影响产品质量,甚至引起爆聚现象。对自加速现象的深入理解有利于实现可控的本体聚合反应。Nolle 等^[39]利用不同分子尺寸的茈二酰亚胺(PDI)衍生物分子(图 1a)对甲基丙烯酸甲酯(MMA)本体聚合过程进行监测。利用高灵敏度的荧光光谱和广域荧光显微镜的组合,监测了聚合过程中荧光探针在 $10^{-9} \sim 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ 范围内的扩散系数,分析了扩散系数与单体转化率、探针分子大小间的关联,从分子层面揭示了不同聚合阶段的自加速过程。如图 1(b)所示,单分子探针的

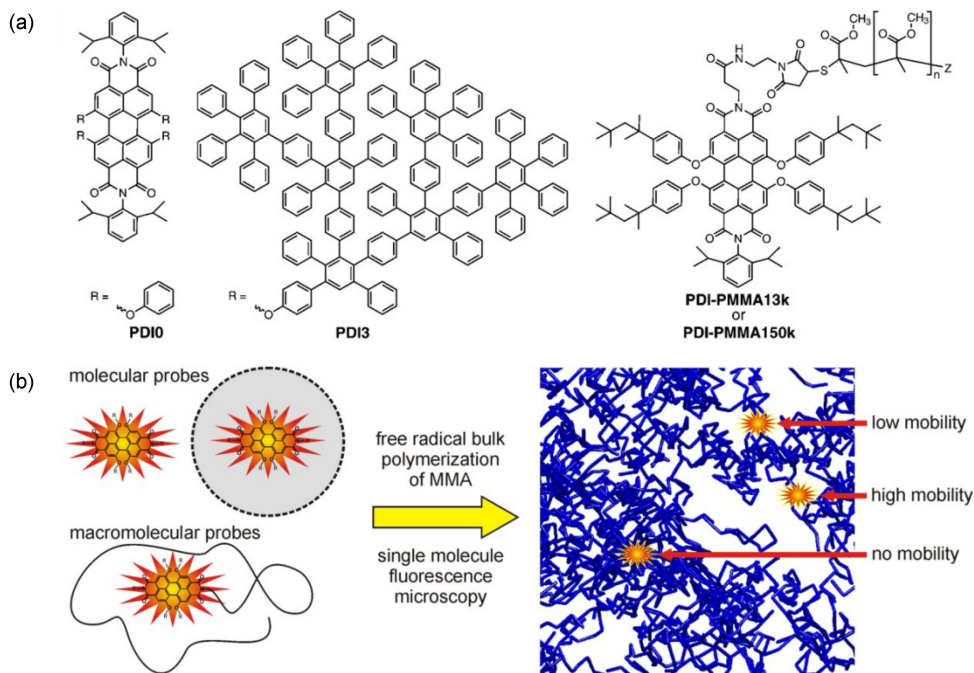


图 1 利用单分子扩散理解 MMA 的自由基本体聚合中自加速效应。(a)基于萘二酰亚胺的荧光探针分子结构;(b)单分子探针扩散行为对本体聚合过程中结构异质性的反映^[39](2016 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 1 Understanding of the Trommsdorff effect in the free radical bulk polymerization of MMA *via* diffusion of single molecular probes. (a) Chemical structures of the fluorescence probes based on perylene diimide; (b) Reflection of structural heterogeneity during the bulk polymerization by diffusion of single molecular probes (Reprinted with permission from Ref. [39]; Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry)

扩散行为可反映出本体聚合体系中的结构异质性。上述结果表明单分子研究对理解本体聚合过程具有重要意义。

牛俊峰等^[40]采用三苯胺修饰的四苯基乙烯荧光分子(2TPATPE)(图 2a)作为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与聚苯乙烯(PS)聚合体系的探针。如图 2(b)所示,掺杂 2TPATPE 的聚苯乙烯体系的荧光强度随反应时间的推移而变强。该研究利用 AIE 分子随分子内运动受限而发光增强这一特性(图 2c),建立了聚合体系特性粘度与探针发光强度间的定量关系(图 2d),并通过粘均分子量与特性粘度的关联式($[\eta] = KM_v^a$),进一步实现粘均分子量与荧光强度间的定量关联。相比于其他荧光分子,该 AIE 探针具有更高的灵敏度(粘度感应因子更大)和更好的体系适应性。这项研究为原位监测本体聚合反应提供了新的思路:利用 AIE 材料分子对本体聚合过程参数的原位实时监测对于揭示聚合反应动力学、控制聚合物产品质量具有重要意义。

Wang 等^[41]利用四苯基乙烯的 α -溴化合物

(tBA)作为自由基聚合的引发剂,基于四苯基乙烯的 AIE 特性,探索了 PS 和 PMMA 体系中聚合产物的荧光强度与相对分子质量、粘度之间的联系。研究结果表明产物相对分子质量 M_n 与荧光强度之间存在线性关系($R^2 > 0.98$)。在此基础上,该研究对比了 AIE 引入方式对荧光响应灵敏程度的影响:通过对比化学键合 AIE 分子和物理共混中 AIE 分子的荧光强度随单体转化率的变化,发现在一定转化率下化学键合 AIE 的荧光强度显著高于物理混合。同时,在单体转化率 60% 以下时,化学键合 AIE 分子对于转化率的变化依旧能产生可靠的荧光响应;而在此转化率范围内,物理混合的 AIE 分子没有荧光强度的显著变化。该研究结果证明化学键合末端 TPE 基团比物理混合 TPE 基团对粘度变化具有更高的敏感性和准确性。因此,利用化学键合 AIE 分子的技术将更好地实现对自由基本体聚合的可视化研究。

1.2 乳液聚合的荧光监测

乳液聚合指单体在乳化剂或物理搅拌的作用下形成乳液,并通过引发剂实现单体聚合的反应。

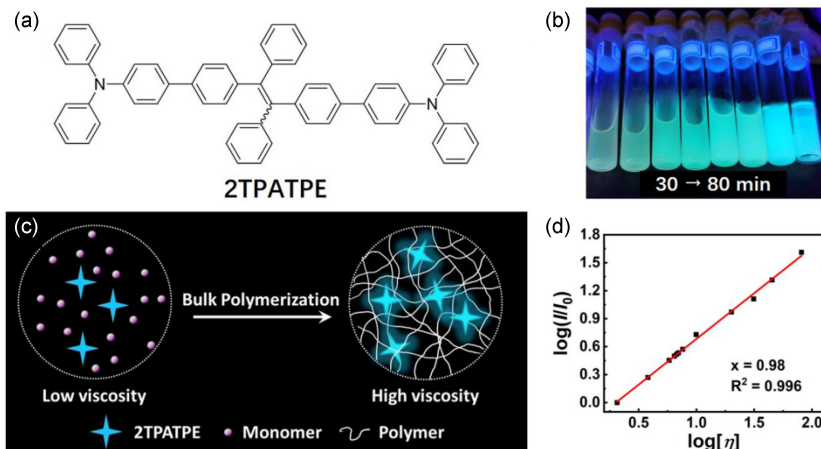


图 2 AIE 分子对本体聚合反应的原位监测。(a)AIE 分子 2TPATPE 的分子结构;(b)365 nm 紫外光照射下掺杂 2TPATPE 的聚苯乙烯体系随反应时间变化的照片;(c)AIE 分子监测本体聚合过程原理示意;单体聚合过程中体系粘度增大,AIE 分子内运动受限,从而发射出强烈荧光;(d)聚苯乙烯体系荧光增强比例与特性粘度间的关系^[40](2021 Springer Nature 版权许可)

Figure 2 *In situ* monitoring of bulk polymerization by AIE molecule. (a) Chemical structure of the AIE molecule 2TPATPE; (b) Fluorescent photos of the PS doped with 2TPATPE over different reaction time taken under 365 nm UV irradiation; (c) Schematic illustration of fluorescence monitoring of the bulk polymerization: the viscosity increases during the polymerization of the monomers, thus the intramolecular motion is restricted and the molecules emit intensely; (d) Plots of fluorescence amplification ratio versus intrinsic viscosity (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright 2021 Springer Nature)

杨升元等^[42]以 TPE 衍生物分子为荧光探针,通过调整 AIE 分子的相对含量,研究荧光性质与乳液特性之间的关系,并采用荧光光谱对乳液聚合过程和链运动进行实时监测。例如在丙烯酸酯的乳液聚合中,体系荧光强度随温度升高而减小,且由于超过玻璃化转变温度,处在高弹态的链段运动相比玻璃态时更容易,导致荧光强度减弱。上述结果为乳液聚合过程的研究开辟了新的路径。

Qiao 等^[43]利用聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA)基两亲性 AIE 探针对于甲基丙烯酸甲酯的乳液聚合进行监测,从荧光发射的角度揭示了乳液聚合机理。研究发现,在成核阶段可观测到 397 和 460 nm 的双重荧光发射。这种双发射来源于聚合物在单体中的溶解和在溶胀胶束中的聚集。基于双通道荧光发射,该研究还建立了荧光强度与单体转化率、粒径等之间的关联,这将推动 AIE 技术用于工业乳液聚合在线监测的研究。

为了追求高效率的乳液聚合,研究人员开始着手研究乳液液滴大小对聚合的影响。Liu 等^[44]利用六苯基噻咯(HPS)作为分子探针,对乳液和细乳液聚合过程进行可视化研究。该工作在旋转填充床反应器中通过细乳液聚合合成聚苯乙烯(PS)纳米分散体。利用荧光共聚焦显微镜(CLSM)可观察到

聚合物微颗粒形成过程。研究结果表明乳液液滴的尺寸能影响粒径尺寸和微乳化过程中的宏观反应速率。利用细乳液聚合制备的聚苯乙烯纳米粒子具有超疏水性,其接触角达到了 155°。这项工作意味着 AIE 分子的荧光成像可在乳液聚合和纳米粒子制备过程中发挥实时跟踪作用。

1.3 溶液聚合的荧光监测

溶液聚合指单体溶于适当溶剂并加入引发剂或催化剂进行的聚合反应。尹全义等^[45]开发了掺杂有 AIE 分子 1, 1, 2, 2-四(4-硝基苯基)乙烯(TPEN)的自愈性聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体。该工作探索了溶液聚合过程中 PDMS 自愈的工作原理。研究发现掺杂 TPEN 分子的 PDMS 弹性体在受到机械损伤后会出现神奇的自修复:裂纹处可显现出明显的荧光猝灭,而在 65 °C 下固化 30 min 以上后,裂纹完全消失,整个材料的荧光恢复如初。基于该现象又开展了温度对 PDMS 自愈影响的研究,发现 PDMS 弹性体在室温下的荧光强度比 100 °C 条件下强 21 倍。这两种特性可用来可视化检测高分子弹性体断裂后自愈过程以及温度变化。将 AIE 分子运用到弹性材料,可助推新型可穿戴智能设备应用的研发,这一领域

目前已展现出较大发展空间和乐观的市场前景。

姚旭阳等^[46]利用亲水性主体大环分子四磺酸钠杯[4]芳烃和 AIE 客体单体四(4-吡啶联苯基)乙烯在水溶液中合成了两种超分子聚合物 SP1 和 SP2。由于 AIE 分子的引入,所制备的材料不仅克服了传统超分子聚合物中的 ACQ 的现象,同时也让材料对溶液组分、pH 等外界环境的变化有了及时而灵敏的荧光响应能力。例如所制备的 SP1 在酸性条件下会因为聚集导致分子内旋转受限而发出强烈的黄色荧光(波长 350 nm);而在碱性条件下,该材料又可对溶剂组分做出荧光 On/Off 响应:在水溶液中,SP1 形成聚集体,绿色荧光开启;在水:四氢呋喃=1:1(体积比)条件下,SP1 无荧光发射。上述 AIE 聚合物为新型智能发光材料的研究提供了新的思路。

Zeng 等^[47]以苯乙烯和甲基丙烯酸聚乙二醇

单甲酯为单体,在四氢呋喃溶剂中利用含 TPE 的链转移剂(CTA)在光引发下进行自催化的可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合,合成了具有 AIE 性质的荧光纳米粒子 TPE-poly(St-PEGMA)。该方法巧妙地将 AIE 分子与引发剂相结合,通过自催化过程将 AIE 分子引入到纳米粒子中。由于 TPE 的存在,该纳米粒子具有典型的 AIE 性质,可避免聚集态下的荧光猝灭。在此基础上,利用纳米粒子的绿色荧光(458 nm)实现了对 L929 细胞的成像,证明其在生物成像领域具有良好的应用前景。

Li 等^[48]以三苯胺为电子供体、二氰基吡嗪为电子受体,合成了具有 AIE 性质的有机催化剂分子 DCDPP-2TPA(图 3a)。该研究利用 DCDPP-2TPA 在 DMSO/水($f_w = 50\%$)溶剂中有效催化了 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMA)的有氧/无氧聚

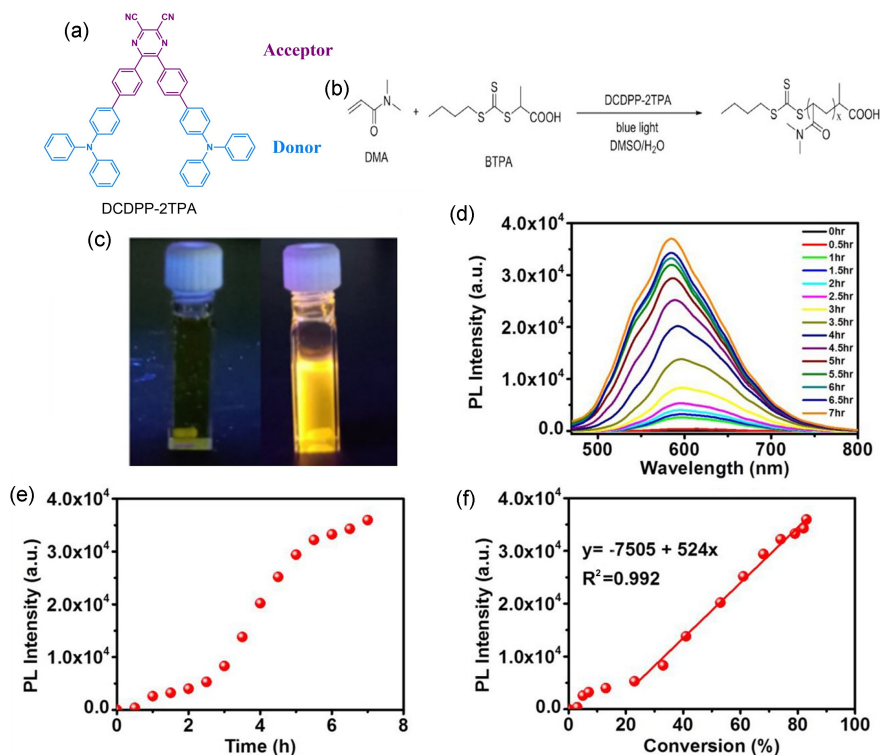


图 3 可视化的 AIE 分子催化光致电子转移可逆加成-断裂链转移聚合反应。(a) AIE 分子 DCDPP-2TPA 的化学结构式;(b) AIE 分子 DCDPP-2TPA 为光催化剂的聚 *N,N*-二甲基丙烯酰胺的合成;(c) 365 nm 紫外光下反应溶液聚合前(左样品池)后(右样品池)的照片;(d) 不同时间点下聚合溶液的荧光发射光谱(激发波长 450 nm);(e) 荧光强度与时间的关系;(f) 荧光强度与 *N,N*-二甲基丙烯酰胺转化率的关系^[48](2022 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 Visualization of the aggregation-induced emission luminogen catalyzed photocontrolled reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization process. (a) Chemical structure of the AIEgen DCDPP-2TPA; (b) Synthesis of poly(DMA) using DCDPP-2TPA as the photocatalyst; (c) Images of reaction solutions under UV light (365 nm) before (left) and after (right) polymerization; (d) Fluorescence emission spectra ($\lambda_{ex} = 450$ nm) of polymerization solution at different time points; (e) Plot of photoluminescence (PL) intensity versus time; (f) Plot of PL intensity versus DMA conversion (Reprinted with permission from Ref. [48]; Copyright 2022 American Chemical Society)

合,成功实现基于 AIE 的光控系统在水环境中有效催化 ppm 级的 RAFT 聚合(图 3b)。如图 3(c)和图 3(d)所示,在 365 nm 紫外光下,聚合后溶液颜色明显变黄且有明显的荧光增强。溶液荧光强度随着聚合时长的增加而增加(图 3e),且转化率与光致发光强度呈线性关系($R^2 = 0.992$, $y = -7505 + 524x$)(图 3f)。由于聚合反应中荧光强度随粘性增大而增强特性,利用该方法还可在无传统设备情况下进行聚合过程原位检测。这项研究为 AIE 分子用于催化领域提供了新思路。

1.4 悬浮聚合的荧光监测

悬浮聚合是指单体以液滴形式悬浮在分散介质中的聚合。Li 等^[49]利用苯基丙烯酸腈酒石酸与手性胺的对映体选择性自组装,形成具有 AIE 特性的纳米纤维,并在水和四氢呋喃的混合物溶剂中得到有孔洞的纳米球。其中纳米纤维相比于纳米球具有更高的荧光量子产率(最高可达 25%)和更长的荧光发射波长(接近 500 nm)。研究结果同时表明,缺陷的溶解和分子内弯曲能的下降是孔洞形成的主要原因,并发现纳米球孔洞随水和四氢呋喃的比例增大而变大。这项研究为基于 AIE 分子的纳米材料的形貌和荧光性能调控提供了指导。

Fan 等^[50]将三(吡啶-4-基)功能化的三甲基三甲基胺(DTB)在 DMSO-H₂O 溶液中自组装,成功构建 DTB 类超分子聚合物。DTB 在纯水中形成稳定的超分子聚合物水凝胶(DTB-G)。研究发现,DTB 能在水溶液中聚集并显示出强烈的白光。该聚集体的发射波长覆盖整个可见光区域,并在 475 nm 处观察到荧光发射峰。同时,DTB 发射的白光强度随水含量增加而增加。上述研究结果表明 AIE 技术可用于制备小分子凝胶和研究自组装白光可调发光材料。

2 AIE 分子对聚合物物理特性的荧光响应

聚合物的物理特性决定着其功能和应用方向。这些特性包括玻璃化转变温度、粘度、相分离情况、分子量等。利用 AIE 分子聚集态荧光强度高、对微环境变化响应灵敏等特性,可对某些聚合物特性参数的荧光性质进行便捷的检测。

2.1 玻璃化转变温度

玻璃化转变温度(T_g)是指非晶态高分子材料从玻璃态转变为高弹态时的温度,玻璃化转变温

度与分子链柔性负相关,同时玻璃化转变温度会影响高分子材料的性能。

Bao 等^[51]利用四苯基乙烯(TPE)衍生物作为荧光探针,检测聚苯乙烯(PS)的玻璃化转变温度。470 nm 处的荧光强度与温度的关系曲线表明,随着温度的升高,荧光强度急剧下降。当温度接近 80 °C 时,直线趋于平缓,此后,随着温度的进一步升高,荧光强度略有下降且幅度变小,因此确定 80 °C 为玻璃化转变温度。研究结果表明玻璃态转变为高弹态时,荧光强度随温度变化的斜率明显变小,聚合物分子内运动被激活,消耗激发态能量,导致微弱荧光发射,证明斜率发生变化的拐点为玻璃化转变温度。在此基础上利用 AIE 分子(TPEC2、TPEC2-OH)进行荧光强度随温度变化的对照实验,证实该方法获得玻璃化转变温度与差示扫描量热法测得的数据接近。这些结果表明 AIE 技术可监测受限空间中高分子链的玻璃化动力学。

Qiu 等^[52]利用具有三苯胺-甲噁唑酮结构的 AIE 分子 TPA-BMO 作为荧光探针,通过新型聚集态检测技术(ADEtect)来测量玻璃化转变温度(图 4a),TPA-BMO 的结构式如图 4(b)所示。基于添加 TPA-BMO 的 PMMA 薄膜聚集发光这一特性,用摄像机监测不同温度下聚合物 PMMA 薄膜的荧光图像(图 4c),并在 MatLab 程序计算下确定灰度级,绘制相对灰度级的二阶导数与温度的关系图,确定聚合物的玻璃化温度(图 4d 和 4e)。如图 4(f)所示,利用 ADEtect 技术对两个聚苯乙烯体系(PS-1, $M_w = 7200$; PS-2, $M_w = 17200$)玻璃化转变温度的重复性测试,证明了结果具有较好的重现性。基于 AIE 技术发明的 ADEtect 成为了使用图像处理技术进行材料科学分析的又一个成功的跨学科实例。

2.2 粘度

当流体受到外力而发生分子间内摩擦时,粘度是反映内摩擦力大小的量度。相关研究表明粘度受聚合过程中单体转化率的影响,并会随着溶液粘度不断升高发生凝胶效应,导致聚合反应出现自加速过程^[53]。

Nolle 等^[54]利用 AIE 分子(BODIPY-C12)(图 5a)的荧光寿命监测甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合过程中的粘度变化。研究发现 MMA 转化率的提高可使 BODIPY-C12 分子的荧光寿命延长(图 5b):

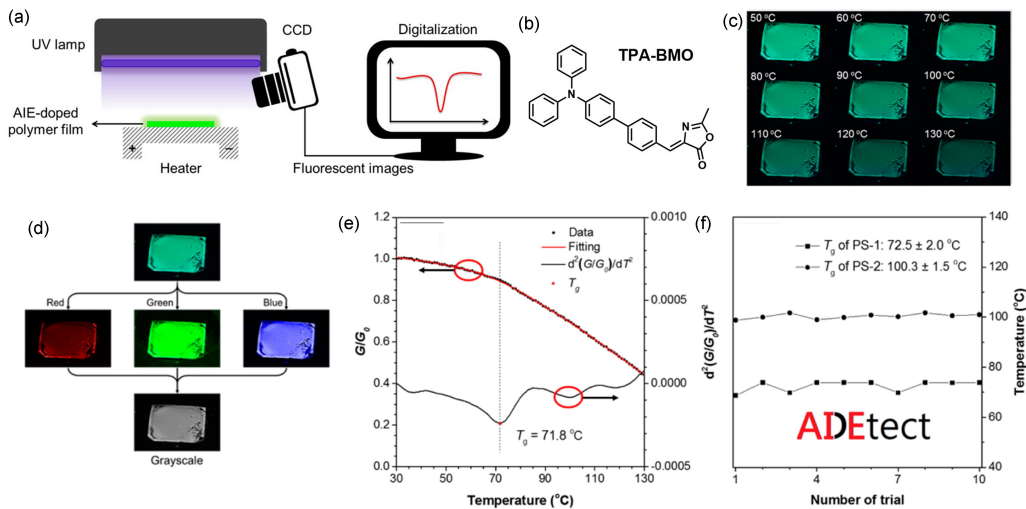


图 4 利用 AIE 分子监测玻璃化转变温度。(a) AIE 检测设备示意; (b) TPA-BMO 的化学结构式; (c) 不同温度下拍摄的掺杂 TPA-BMO 的聚苯乙烯薄膜照片; (d) 数据处理流程示意: 灰度值 $G = 0.2989 \times \text{红色值} + 0.5870 \times \text{绿色值} + 0.1140 \times \text{蓝色值}$; (e) 相对灰度 (G/G_0) 变化与掺杂 TPA-BMO 的聚苯乙烯薄膜温度变化的关系与拟合曲线及拟合曲线的二阶导数(加热速率 $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$); (f) AIE 检测两个聚苯乙烯体系(PS-1、PS-2)玻璃化转变温度的重复性测试^[52](2017 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 Measurement of glass transition temperature by AIEgens. (a) Equipment setup of ADEtect (“AIE” and “detect”) measurement; (b) Chemical structure of the AIEgen TPA-BMO; (c) Photos of TPA-BMO-doped PS-1 films taken at different temperatures; (d) Illustration of the data processing procedure, Grayscale $G = 0.2989 \times \text{red} + 0.5870 \times \text{green} + 0.1140 \times \text{blue}$; (e) Change of relative grayscale (G/G_0) of TPA-BMO-doped PS-1 film with temperature and the associated fitting curve as well as the second derivative of the fitting curve; (f) Reproducibility test for T_g detection in PS-1 and PS-2 by ADEtect (Reprinted with permission from Ref. [52]; Copyright 2017 American Chemical Society)

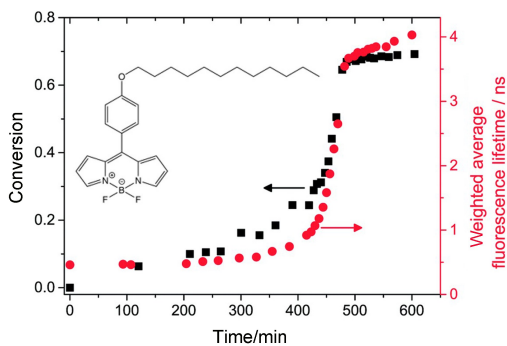


图 5 利用分子转子荧光寿命监测甲基丙烯酸甲酯(MMA)自由基聚合过程单体转化率变化: MMA 聚合过程中单体转化率(黑色方块、左轴)及 BODIPY-C12 荧光寿命(红色圆圈、右轴)随时间的变化, 插图为分子转子 BODIPY-C12 的结构^[54](2014 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 5 Monitoring the change of monomer conversion in free radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) using fluorescence lifetime measurements of molecular rotor: temporal evolution of the monomer conversion (black squares, left axis) and the weighted average fluorescence lifetime (red circles, right axis) of the BODIPY-C12 during the polymerization of MMA, inset is the chemical structure of the molecular rotor BODIPY-C12 (Reprinted with permission from Ref. [54]; Copyright 2014 The Royal Society of Chemistry)

当转化率为 69% 时, 荧光寿命最长。同时, 由于 BODIPY-C12 分子转子的分子内运动强度与 MMA 的转化率及粘度呈负相关, 所以可利用其荧光特性来监测 MMA 聚合过程中局部粘度的变化。

Kumbhar 等^[55] 设计合成了一系列以苯乙烯基为共轭桥的咪唑-苯并噻唑化合物作为荧光探针, 利用荧光响应监测液体粘度的变化。研究发现咪唑-苯并噻唑系列化合物在甲醇和甘油混合物中的荧光强度对数值与粘度值线性相关, 且在甘油中的荧光量子产率范围为 $0.1311 \sim 0.2713$, 高于其在低粘度溶剂中的荧光量子产率。其原因为高粘度时乙烯基两端及连接苯环的 C—C 键内旋转受限, 导致荧光发射增强。相比之下, 咪唑-苯并噻唑以单键连接的化合物由于可旋转的 C—C 单键较少, 外界环境对其分子内旋转的影响不显著, 因此其荧光强度并未体现出随粘度增大而显著增强的趋势。此外, 基于固态和聚集态下的强荧光发射特性, 苯乙烯基咪唑-苯并噻唑化合物可以作为潜在的荧光分子转子应用于粘度传感。

Minei 等^[56] 利用 9-(2,2-二氟乙基)久洛啉(DCVJ)和 AIE 荧光分子转子 2,3-双(4-苯基(4-

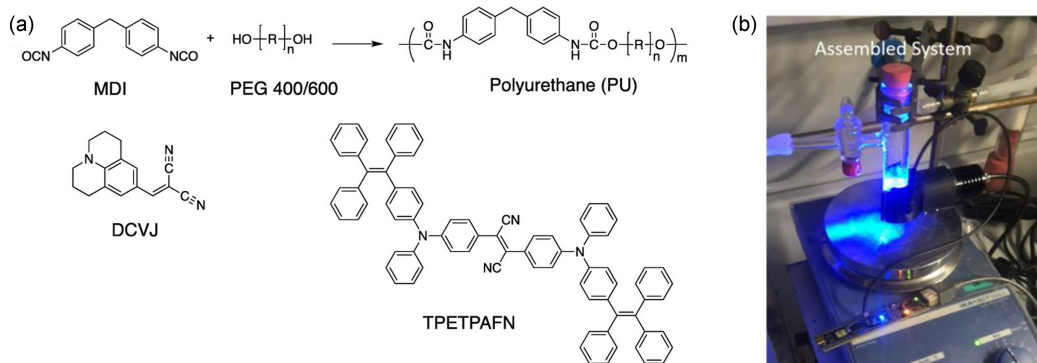


图 6 利用 AIE 分子转子监测聚氨酯制备过程粘度变化。(a)聚氨酯的合成及分子转子的结构式；(b)组装的粘度检测装置工作照片^[56](图片通过 MDPI 开源获取)

Figure 6 Molecular rotors with aggregation-induced emission (AIE) as fluorescent probes for monitoring the viscosity variations during polyurethane synthesis. (a) Synthesis of polyurethane and the chemical structure of the aggregation-induced emission molecules (AIEgens); (b) Picture of the working assembled system for viscosity monitoring (Reprinted with permission from Ref. [56]; Open access from MDPI)

(1,2,2-三苯基乙烯)苯基)氨基)富马腈(TPET-PAFN),在 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)和不同聚乙二醇为二醇(PEG400 和 PEG600)的二甲基乙酰胺溶液聚合体系中监测聚氨酯(PU)的合成(图 6a)。以 TPETPAFN 为荧光分子探针,通过在 PEG600 溶液中监测粘度、荧光强度随反应时间变化,发现粘度增加使分子内运动受限制,从而导致荧光团聚集发光。此外,在 LED/光电二极管组件的低成本荧光检测仪(图 6b)的帮助下,研究发现在 PEG400 溶液中,光纤分光光度计和光电二极管系统的曲线高度重叠,证明基于 TPETPAFN 的 LED/光电二极管组件的低成本荧光系统可以有效地监测聚氨酯聚合。上述结果表明,应用 AIE 技术的光电二极管系统能根据粘度变化监测工业聚合物的聚合。

Zhang 等^[57]利用基于氰基二苯乙烯的吡啶盐红色 AIE 探针分子 CSP 靶向定位线粒体,首次成功地监测到中暑期间线粒体粘度下降现象。该实验先将 *HeLa* 细胞用 5 μmol/L CSP 在 37 °C 下处理 30 min,然后分别在 37、41 和 45 °C 孵育 30 min,观察 *HeLa* 细胞线粒体的荧光强度变化和粘度变化。模型中暑温度分别为 41 和 45 °C,生理温度为 37 °C。与对照组(37 °C)相比,41 和 45 °C 时的荧光发射都出现了明显降低,这表明中暑可导致线粒体粘度降低,同时,该研究还测试了 37~45 °C 温度对 CSP 荧光强度的影响,发现温度对分子自身荧光强度没有明显影响。该研究表明 AIE 技术可用于生理过程中线粒体的成像。

2.3 相分离

多组元体系在外界条件(如温度、压强等)变化影响下,有时会分离成具有不同组分和结构的几个相,这就是相分离^[58]。相分离机理决定了聚合物的形态结构,进而影响性能。因此需研究相分离机理,寻求较优聚合物共混物形态结构,提高材料性能。

Song 等^[59]将嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚乳酸(PS-*b*-PLA)的荧光性质和掺杂 TPE 衍生物的共混聚合物的荧光性质进行对比。通过光谱研究可以看出,嵌段共聚物的荧光强度受以下因素共同影响:(1)不同嵌段之间的共价键;(2)受 PS 和 PLA 共同影响的分子链运动,而含 TPE 衍生物的共混聚合物的荧光强度只受 AIE 分子所在区段的运动影响。因此,在嵌段共聚物中荧光探针所在环境的聚合物种类和相连共价键性质会影响其荧光性质,而共混聚合物的分子链运动几乎不影响荧光性质。这项工作意味着荧光探针可区分嵌段共聚物和共混聚合物,并为监测复杂结构大分子的链段运动提供了新见解。

韩婷等^[60]利用 TPE 的荧光成像,对聚合物共混物的微相分离过程进行了可视化监测。如图 7(a)所示,第一步先将 AIE 分子与聚合物进行物理混合,第二步利用溶剂旋涂制备高分子混合物薄膜,最后在荧光显微镜下观察薄膜的相分离过程。研究发现,掺杂 1.0 wt% TPE 的聚苯乙烯/聚丁二烯(PS/PB)薄膜的荧光成像能克服扫描电子显微镜和相差显微镜的缺点(图 7b 和 7c),显示出清晰的

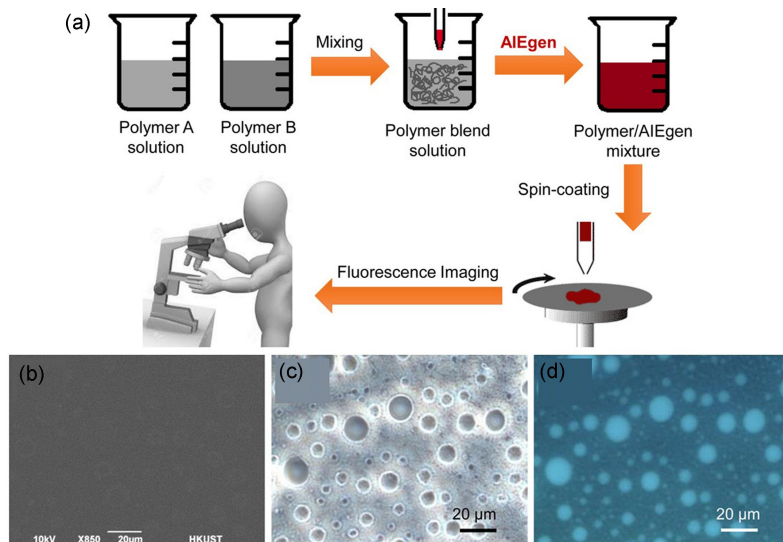


图7 利用 AIE 探针针对高分子混合物微相分离的可视化区分。(a)实验操作流程:(1)将 AIE 分子与聚合物进行物理混合,(2)利用溶剂旋涂制备高分子混合物薄膜,(3)荧光显微镜下观察;1.0 wt% 四苯基乙烯(TPE)掺杂的聚苯乙烯/聚丁二烯(质量比 50/50)薄膜的(b)扫描电子显微镜图像,(c)明场图像和(d)荧光图像^[60](2017 American Chemical Society 版权许可)

Figure 7 Visualization and differentiation of microphase separation in polymer blends by fluorescent AIE probes. (a) Experimental workflow: (1) physically mixing AIEgens with polymers, (2) preparing polymer blend thin films by solution spin-coating, and (3) subsequent observation under a fluorescent microscopy; (b) SEM image, (c) bright-field image and (d) fluorescent image of 1.0 wt% TPE-doped thin film of PS/PB (50/50, w/w) (Reprinted with permission from Ref. [60]; Copyright 2017 American Chemical Society)

相分离结构和共混物组分(图 7d),证明 AIE 分子可以高对比度显示和区分聚合物共混物的微相分离。该研究表明,将 AIE 技术用于监测聚合物共混物中相分离结构的形成过程能克服现有技术瓶颈,促进功能材料与先进仪器间的协同作用。

Adil 等^[61]利用 TPE 监测有机太阳能电池中苯并三氮唑与噻吩共聚的给体聚合物 J71 和基于茚并噻吩的稠环非富勒烯受体聚合物 ITIC 共混物的相分离特性。基于对给-受体相分离机理的认识,可通过改善 J71 : ITIC 共混物的比例,得到较

高的光电转化效率(PCE)。研究结果表明,加入具有三维空间结构的聚集诱导发射材料 TPE 可改善 J71 : ITIC 共混物的相分离,使得电池器件获得 12.16% 的 PCE,相比不添加 TPE 的电池光电转化效率(10.03%)有了显著提高。这一发现证明了利用 AIE 分子监测相分离过程可以优化有机太阳能电池的效率。J71 和 ITIC 分子结构如图 8 所示。

2.4 分子量

Liu 等^[62]基于分子量影响超分子聚合物的特性,制备了一种具有聚集诱导比率发射的超分子

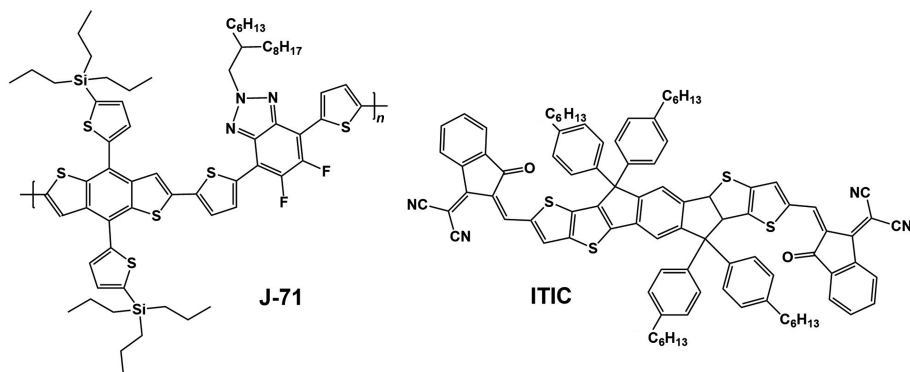


图8 太阳能电池给体和受体材料 J71 和 ITIC 的分子结构

Figure 8 Molecular structures of acceptor materials J71 and ITIC for organic solar cells

单体。随着单体浓度从 0.100 mmol/L 增加到 100 mmol/L,最大发射波长从 420 nm 红移到 520 nm,平均聚合度从 1.00 上升到 293,聚合物荧光颜色从深蓝色转变为黄绿色。且在相同浓度范围内,平均聚合度和荧光颜色之间存在直观关系,荧光颜色可以直接作为超分子聚合物相对分子质量的评判依据,用于区分聚合物分子量。

3 总结与展望

过去的二十多年里,AIE 的概念和独特的发光机理带来了聚集诱导发光材料在聚合物制备和功能检测应用中的思想创新。当形成聚集态或所处微环境的粘度增大时,由于分子的转动、振动等运动形式受到限制,AIE 分子的发光显著增强。这一光物理特性使 AIE 分子在对本体聚合、乳液聚合、溶液聚合及悬浮聚合等过程的原位可视化监测及对聚合物物理特性(如玻璃化转变温度、粘度、分子量及相分离等)的荧光响应的研究中具备独特的优势。

基于上述优势,利用 AIE 分子揭示高分子材料微观结构及其变化将成为 AIE 在分子科学领域的一个研究热点。目前对高分子材料的力学性能测试主要通过物理方法测定,而这些宏观的力学性能取决于高分子材料微观结构。因此,如将 AIE 材料运用于力学性能测试等研究中,则能利用荧光信号的变化,从微观结构的维度(如分子链取向、分子间相互作用等)深入理解材料性能的影响因素,这将对高分子材料机械性能的提升带来帮助。又如高分子材料的老化降解过程源自化学键断裂或分子间作用力减弱等因素,如能利用 AIE 分子对聚合物老化降解过程进行“荧光追踪”,则有可能获取更全面的微观结构变化信息,为延长高分子材料使用寿命或促进某些聚合物降解过程的研究工作提供支持。同时,AIE 分子的发光特性及化学可修饰性使其在对生物高分子(多糖、蛋白质、核酸等)结构变化、相互作用等的研究中也拥有广阔的应用前景。另一方面,对于 AIE 分子自身的结构改进和性能优化也能提升其在聚合物中的适用性。例如,对聚合过程及高分子物理性质的监测过程需要 AIE 分子具有较好的光稳定性、化学稳定性及较高的荧光量子产率;对于 OLED 等器件中的高分子发光材料来说,更窄的发射峰可以提高色纯度,从而避免显示时产生色偏等问题;当 AIE 分子用于研究生物高分子时,

近红外的发射波长可以提高光透射深度。总之,AIE 分子的引入将为高分子科学领域的研究带来更多新的方法和思维方式。

参考文献:

- [1] 覃利琴,曾玉凤,陶萍芳,罗志辉. 甲基丙烯酸甲酯本体聚合实验装置的改进. *广州化工*, **2015**, 43(13), 212-213.
- [2] 杨硕. Arduino 实时在线监测系统在聚甲基丙烯酸甲酯本体聚合过程中的应用. *分析测试技术与仪器*, **2020**, 26(2), 120-125.
- [3] 卢少微,陈锋,王晓强. 聚合物基复合材料制造过程在线监测技术研究进展. *航空制造技术*, **2017**, 60(19), 72-77.
- [4] Gao, M.; Sim, C. K.; Leung, C. W. T.; Hu, Q. L.; Feng, G. X.; Xu, F.; Tang, B. Z.; Liu, B. A fluorescent light-up probe with AIE characteristics for specific mitochondrial imaging to identify differentiating brown adipose cells. *Chem. Commun. (Camb)*, **2014**, 50(61), 8312-8315.
- [5] Gu, K. Z.; Qiu, W. S.; Guo, Z. Q.; Yan, C. X.; Zhu, S. Q.; Yao, D. F.; Shi, P.; Tian, H.; Zhu, W. H. An enzyme-activatable probe liberating AIEgens: on-site sensing and long-term tracking of β -galactosidase in ovarian cancer cells. *Chem. Sci.*, **2018**, 10(2), 398-405.
- [6] Li, J.; Kwon, N.; Jeong, Y.; Lee, S. Y.; Kim, G.; Yoon, J. Aggregation-induced fluorescence probe for monitoring membrane potential changes in mitochondria. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(15), 12150-12154.
- [7] Wang, H.; Ma, K.; Xu, B.; Tian, W. J. Tunable supramolecular interactions of aggregation-induced emission probe and graphene oxide with biomolecules: an approach toward ultrasensitive label-free and turn-on DNA sensing. *Small*, **2016**, 12(47), 6613-6622.
- [8] Wang, J. G.; Li, C. B.; Chen, Q. Q.; Li, H. F.; Zhou, L. H.; Jiang, X.; Shi, M. X.; Zhang, P. F.; Jiang, G. Y.; Tang, B. Z. An easily available ratiometric reaction-based AIE probe for carbon monoxide light-up imaging. *Anal. Chem.*, **2019**, 91(15), 9388-9392.
- [9] Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole. *Chem. Commun. (Camb)*, **2001**, (18),

- 1740-1741.
- [10] Hong, Y. N.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-induced emission. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40(11), 5361-5388.
- [11] Hong, Y. N.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications. *Chem. Commun. (Camb)*, **2009**, (29), 4332-4353.
- [12] Xiong, J. B.; Feng, H. T.; Sun, J. P.; Xie, W. Z.; Yang, D.; Liu, M. H.; Zheng, Y. S. The fixed propeller-like conformation of tetraphenylethylene that reveals aggregation-induced emission effect, chiral recognition, and enhanced chiroptical property. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(36), 11469-11472.
- [13] Zhang, H.; Niu, X. L.; Zhu, S. B.; Tian, M.; Liu, W. G. Synthesis, characterization, and enhanced aggregation-induced emission of oligomer methylacryloyl tetraphenylethylene and volatile organic compounds detection. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(9), 51699.
- [14] Chen, J. W.; Law, C. C. W.; Lam, J. W. Y.; Dong, Y. P.; Lo, S. M. F.; Williams, I. D.; Zhu, D. B.; Tang, B. Z. Synthesis, light emission, nanoaggregation, and restricted intramolecular rotation of 1, 1-substituted 2, 3, 4, 5-tetraphenylsiloles. *Chem. Mater.*, **2003**, 15(7), 1535-1546.
- [15] Gao, M. Y.; Cheng, Y. H.; Zhang, J. Y.; Xu, C. J.; Yu, X. X.; Zhu, M. F. Molecular motions in polymer matrix for microenvironment sensing. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2021**, 37(1), 90-99.
- [16] Zhang, Y.; Chen, Y. J.; Li, X.; Zhang, J. B.; Chen, J. L.; Xu, B.; Fu, X. Q.; Tian, W. J. Folic acid-functionalized AIE Pdots based on amphiphilic PCL-*b*-PEG for targeted cell imaging. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(12), 3824-3830.
- [17] Abe, I.; Han, M. N. Green-light-induced melting of self-assembled azobenzene nano/microstructures. *New J. Chem.*, **2019**, 43(48), 19014-19019.
- [18] Gao, M.; Xu, G. C.; Zhang, R. H.; Liu, Z. J.; Xia, H. M.; Shao, B.; Xue, C. H.; Li, J. C.; Miao, S. H.; Fu, W. L.; Zhang, X. S.; Zhou, J. J.; Jiang, X. P.; Liang, K.; Kong, B. Electrospinning superassembled mesoporous AIEgen-organosilica frameworks featuring diversified forms and superstability for wearable and washable solid-state fluorescence smart sensors. *Anal. Chem.*, **2021**, 93(4), 2367-2376.
- [19] Jiang, R. M.; Liu, M. Y.; Chen, T. T.; Huang, H. Y.; Huang, Q.; Tian, J. W.; Wen, Y. Q.; Cao, Q. Y.; Zhang, X. Y.; Wei, Y. Facile construction and biological imaging of cross-linked fluorescent organic nanoparticles with aggregation-induced emission feature through a catalyst-free azide-alkyne click reaction. *Dyes Pigment.*, **2018**, 148, 52-60.
- [20] Jiang, R. M.; Liu, M. Y.; Li, C.; Huang, Q.; Huang, H. Y.; Wan, Q.; Wen, Y. Q.; Cao, Q. Y.; Zhang, X. Y.; Wei, Y. Facile fabrication of luminescent polymeric nanoparticles containing dynamic linkages via a one-pot multicomponent reaction: synthesis, aggregation-induced emission and biological imaging. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, **2017**, 80, 708-714.
- [21] Chua, M. H.; Zhou, H.; Zhu, Q.; Tang, B. Z.; Xu, J. W. Recent advances in cation sensing using aggregation-induced emission. *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5(2), 659-708.
- [22] Yang, F. L.; Zhang, J.; Zang, Q. G.; Shen, T. X.; Ni, J. C.; Zhang, H. K.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. Poly(1-halogen-2-phenylacetylenes) containing tetraphenylethylene units: polymer synthesis, unique emission behaviours and application in explosive detection. *Mater. Chem. Front.*, **2022**, 6(3), 368-378.
- [23] Zhou, H.; Chua, M. H.; Tang, B. Z.; Xu, J. W. Aggregation-induced emission (AIE)-active polymers for explosive detection. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(28), 3822-3840.
- [24] 刘顺杰, 唐本忠. 聚集诱导发光: 研究高分子科学的一种新方法. *高分子学报*, **2021**, 52(5), 456-466.
- [25] Hu, R. R.; Kang, Y.; Tang, B. Z. Recent advances in AIE polymers. *Polym. J.*, **2016**, 48(4), 359-370.
- [26] Pucci, A. Mechanochromic fluorescent polymers with aggregation-induced emission features. *Sensors (Basel)*, **2019**, 19(22), 4969.
- [27] Han, T.; Wang, X. N.; Wang, D.; Tang, B. Z. Functional polymer systems with aggregation-induced emission and stimuli responses. *Top. Curr. Chem.*, **2021**, 379(1), 7.
- [28] Zhang, H. K.; Sun, J. Z.; Liu, J. K.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Visualizing and monitoring interface structures and dynam-

- ics by luminogens with aggregation-induced emission. *J. Appl. Phys.*, **2019**, 126(5), 050901.
- [29] Du, W. T.; Liu, X. L.; Liu, L. J.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Photoresponsive polymers with aggregation-induced emission. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(5), 2290-2309.
- [30] Hu, R.; Yang, X. Z.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. AIE polymers in sensing, imaging and theranostic applications. *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5(11), 4073-4088.
- [31] 谢芳宁, 潘勤敏, 孙建中, 潘祖仁. 苯乙烯本体聚合机理及动力学模型. *合成橡胶工业*, **1997**, 20(1), 57-61.
- [32] 黄志明, 徐立新, 王宝军, 田丽娜, 包永忠. 甲基丙烯酸甲酯本体聚合中物性参数的测定及关联. *高校化学工程学报*, **2007**, 21(5), 878-881.
- [33] 丁晓炯. 聚合反应的动力学研究: 在线黏度测量法实例分析. *化学推进剂与高分子材料*, **2020**, 18(5), 72-74.
- [34] 徐璐, 王一业, 张金辉, 杜帅, 刘伯军, 张明耀. 本体聚合 ABS 树脂研究进展. *工程塑料应用*, **2019**, 47(3), 130-135.
- [35] 宗蒙. 乳液聚合合法聚丙烯酸树脂的制备研究. *橡塑技术与装备*, **2021**, 47(10), 12-18.
- [36] 康炜, 刘喜军, 王宇威, 申路严, 韩贤新. 乳液聚合合法制备 PMMA/石墨烯纳米复合材料. *中国塑料*, **2019**, 33(10), 11-16.
- [37] 王玉峰, 安秋凤, 胡浩斌. MA^{7tBu}-POSS 与 MMA 本体聚合反应动力学及竞聚率研究. *高分子通报*, **2021**, (3), 20-29.
- [38] 孙宝余, 贺爱华. 高等规聚丁烯-1 合成工艺研究进展. *高分子通报*, **2015**, (2), 1-9.
- [39] Nolle, J. M.; Pripke, S.; Mullen, K.; Vana, P.; Woll, D. Diffusion of single molecular and macromolecular probes during the free radical bulk polymerization of MMA-towards a better understanding of the Trommsdorff effect on a molecular level. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(24), 4100-4105.
- [40] Niu, J. F.; Sun, H. Y.; Xia, H. S.; Zhu, Y. B.; Chen, J. L.; Zhu, C. Y.; Bai, W. Visualization of bulk polymerization by fluorescent probe with aggregation-induced emission characteristics. *Chem. Res. Chinese U.*, **2022**, 38(2), 500-504.
- [41] Wang, X.; Qiao, X. G.; Yin, X. Z.; Cui, Z.; Fu, P.; Liu, M. Y.; Wang, G. W.; Pan, X. C.; Pang, X. C. Visualization of atom transfer radical polymerization by aggregation-induced emission technology. *Chem. Asian J.*, **2020**, 15(7), 1014-1017.
- [42] Yang, S. Y.; Shen, W. J.; Li, W. L.; Tang, J. J.; Yao, W.; Wang, J.; Zhu, M. F.; Tang, B. Z.; Liang, G. D.; Xu, Z. X. Systemic research of fluorescent emulsion systems and their polymerization process with a fluorescent probe by an AIE mechanism. *RSC Adv.*, **2016**, 6(78), 74225-74233.
- [43] Qiao, X. G.; Ma, H. H.; Zhou, Z.; Shi, Y. L.; Pang, X. C.; Zhou, S. Z. New sight for old polymerization technique based on aggregation-induced emission; mechanism analysis for conventional emulsion polymerization. *Dyes Pigment.*, **2020**, 172, 107796.
- [44] Liu, H. T.; Shi, J.; Pu, Y.; Wang, J. X.; Wang, D.; Chen, J. F. *In situ* visualization and real-time tracking of emulsion and miniemulsion polymerization at the microscale *via* fluorescence imaging. *Chem. Eng. Sci.*, **2020**, 211, 115288.
- [45] Yin, Q. Y.; Tu, S. H.; Chen, M.; Wu, L. M. Self-detecting and self-healing reinforce elastomer doped with aggregation-induced emission molecules. *Macromol. Mater. Eng.*, **2020**, 305(4), 2000013.
- [46] Yao, X. Y.; Ma, X.; Tian, H. Aggregation-induced emission encoding supramolecular polymers based on controllable sulfonatocalixarene recognition in aqueous solution. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2(26), 5155-5160.
- [47] Zeng, G. J.; Liu, M. Y.; Jiang, R. M.; Huang, Q.; Huang, L.; Wan, Q.; Dai, Y. F.; Wen, Y. Q.; Zhang, X. Y.; Wei, Y. Self-catalyzed photo-initiated RAFT polymerization for fabrication of fluorescent polymeric nanoparticles with aggregation-induced emission feature. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, **2018**, 83, 154-159.
- [48] Li, Z. Y.; Lian, Q. J.; Xu, Y. W.; Zhang, Y. C.; Zhang, P. F.; Geng, J. Aggregation-induced emission luminogen catalyzed photocontrolled reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization in an aqueous environment. *Macromolecules*, **2022**, 55(7), 2904-2910.
- [49] Li, D. M.; Zheng, Y. S. Single-hole hollow nanospheres from enantioselective self-assembly of chiral AIE carboxylic acid and amine. *J. Org. Chem.*, **2011**, 76(4), 1100-1108.
- [50] Fan, Y. Q.; Liu, J.; Chen, Y. Y.; Guan, X. W.; Wang, J.; Yao, H.; Zhang, Y. M.; Wei,

- T. B.; Lin, Q. An easy-to-make strong white AIE supramolecular polymer as a colour tunable photoluminescence material. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(48), 13331-13335.
- [51] Bao, S. P.; Wu, Q. H.; Qin, W.; Yu, Q. L.; Wang, J.; Liang, G. D.; Tang, B. Z. Sensitive and reliable detection of glass transition of polymers by fluorescent probes based on AIE luminogens. *Polym. Chem.*, **2015**, 6(18), 3537-3542.
- [52] Qiu, Z. J.; Chu, E. K. K.; Jiang, M. J.; Gui, C.; Xie, N.; Qin, W.; Alam, P.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. A simple and sensitive method for an important physical parameter: reliable measurement of glass transition temperature by AIEgens. *Macromolecules*, **2017**, 50(19), 7620-7627.
- [53] 郑怡磊, 刘一凡, 吴于松, 朱伟伟, 徐煜韬. 聚偏氟乙烯树脂悬浮聚合工艺的研究进展. *浙江化工*, **2020**, 51(9), 1-6.
- [54] Nolle, J. M.; Jungst, C.; Zumbusch, A.; Woll, D. Monitoring of viscosity changes during free radical polymerization using fluorescence lifetime measurements. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(8), 2700-2703.
- [55] Kumbhar, H. S.; Deshpande, S. S.; Shankarling, G. S. Aggregation induced emission (AIE) active carbazole styryl fluorescent molecular rotor as viscosity sensor. *ChemistrySelect*, **2016**, 1(9), 2058-2064.
- [56] Minei, P.; Iasilli, G.; Ruggeri, G.; Mattoli, V.; Pucci, A. Molecular rotors with aggregation-induced emission (AIE) as fluorescent probes for the control of polyurethane synthesis. *Chemosensors*, **2020**, 9(1), 3.
- [57] Zhang, Y. W.; Wang, S. H.; Wang, X. D.; Zan, Q.; Yu, X.; Fan, L.; Dong, C. Monitoring of the decreased mitochondrial viscosity during heat stroke with a mitochondrial AIE probe. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2021**, 413(14), 3823-3831.
- [58] 赵长生, 顾宜. 材料科学与工程基础. 第3版. 北京: 化学工业出版社, **2020**.
- [59] Song, Z. H.; Lv, X. L.; Gao, L. C.; Jiang, L. Dramatic differences in the fluorescence of AIEgen-doped micro- and macrophase separated systems. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(1), 171-177.
- [60] Han, T.; Gui, C.; Lam, J. W. Y.; Jiang, M. J.; Xie, N.; Kwok, R. T. K.; Tang, B. Z. High-contrast visualization and differentiation of microphase separation in polymer blends by fluorescent AIE probes. *Macromolecules*, **2017**, 50(15), 5807-5815.
- [61] Adil, M. A.; Zhang, J. Q.; Wang, Y. H.; Yu, J. D.; Yang, C.; Lu, G. H.; Wei, Z. X. Regulating the phase separation of ternary organic solar cells via 3D architected AIE molecules. *Nano Energy*, **2020**, 68, 104271.
- [62] Liu, H.; Hu, Z. Q.; Zhang, H. W.; Li, Q. Y.; Lou, K.; Ji, X. F. A strategy based on aggregation-induced ratiometric emission to differentiate molecular weight of supramolecular polymers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2022**, 61(24), e202203505.