

基于不同间隔基的含三联苯甲壳型液晶聚乙炔的 合成与性能研究*

谌 烈¹ 彭红霞^{1,2} 陈义旺^{1,2**} 李 璠¹

(南昌大学¹ 高分子研究所² 化学系 南昌 330031)

摘 要 设计并合成一类含三联苯液晶基元的甲壳型液晶聚乙炔($-\{HC \equiv C-[(CH_2)_m OOC\text{-terphenyl-}(OC_6H_{13})_2]\}_n-$, $m=5$, PHA5TP(OC6)2; $m=9$, PHA9TP(OC6)2), 研究了聚合物的热稳定性、液晶性能和发光性能, 考察了间隔基的长度对其性能的影响. 结果表明, 三联苯液晶基元赋予单体和聚合物良好的液晶性能, 单体均呈现出互变的 SmC 相, 而聚合物具有互变的 SmA 相. 将三联苯以重心位置连接于聚合物主链上形成的甲壳效应, 使得聚合物 PHA5TP(OC6)2 和 PHA9TP(OC6)2 具有高的热分解温度($T_d \geq 370^\circ\text{C}$)和良好的发光性能, 其光致发光最大发光波长为 410 nm. 研究还发现, 长柔性间隔基更有助于提高聚合物的液晶性能和发光性能.

关键词 聚乙炔, 液晶, 光致发光

液晶共轭聚合物是一类新型的功能高分子, 在信息显示、发光二极管、信息存储、薄膜晶体管 and 有机激光器等方面存在广阔的应用前景, 因此引起了科学家们的广泛关注^[1~3]. 将取向的液晶基元连接到共轭聚合物主链上, 可提高共轭聚合物的共轭程度并使得聚合物的电活性与有序性永久耦合. 聚乙炔是一种典型的共轭聚合物, 如果将液晶基元作为侧链连接到聚乙炔主链上, 不仅可以解决其难溶难熔的缺点, 还可以利用液晶基元在外力场下(热、电、磁)能自发取向的特性, 可提高和控制聚乙炔主链的有效共轭程度, 从而得到具有优异光电性能的材料.

甲壳型液晶高分子^[4~8]特指一类液晶基元只通过 1 个共价键或很短的间隔基在重心位置(或腰部)与高分子柔性主链相连的液晶高分子, 由于侧基和主链存在较强的相互作用, 众多庞大的刚性侧基产生的“甲壳效应”会迫使柔性主链采取伸直链的构象, 整个聚合物链会表现出一定的刚性. 常见的甲壳型高分子的主链都是柔性链, 以共轭刚性链为主链的甲壳型液晶共轭聚合物目前研究得很少.

三联苯不仅是一个液晶核还是一个发光基团^[9,10]. 将光活性的三联苯以重心位置与刚性的

电活性聚乙炔在分子水平上结合, 由于三联苯液晶基团的自发取向及其甲壳效应, 有望赋予材料非常独特优异的性能. 本文从设计单体入手, 合成了 2 种基于不同间隔基的含三联苯液晶基元的甲壳型液晶聚乙炔, 研究了其结构与性能之间的关系, 特别是甲壳效应对聚合物性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

6-庚炔-1-醇、10-十一炔-1-醇和(二环[2,2,1]辛-2,5-二烯)氯化铑(I)二聚体 $\{[Rh(nbd)-Cl]_2\}$ 从 Alfa Aesar 公司购买. 四氢呋喃和甲苯在使用前用钠干燥回流, 三乙胺和二氯甲烷在使用前用氢化钙干燥回流, 所有的试剂都是从天津市大茂化学试剂厂购买. 2,5-二(4'-己氧基苯基)苯甲酸的合成是以二溴甲苯、溴苯酚、溴代正己烷等为主要原料, 经过醚化、硼酸化、Suzuki 偶联、高锰酸钾氧化而得^[11].

1.2 主要仪器

SHIMADZU IR Prestige-21 红外光谱仪(IR); Bruker Vance 400 MHz 型核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$); Waters Breeze 凝胶渗透色谱仪(GPC); TA Q600 SDT 热失重分析仪(TGA); 带

* 2011-01-12 收稿, 2011-02-28 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51073076, 50902067, 51003045)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: ywchen@ncu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11005

InstecHS 400 热台的 Nikon E600POL 型偏光显微镜 (POM); SHIMADZU DSC-60 差示扫描量热仪 (DSC); Bruker D8 Focus X-ray 衍射仪 (XRD); PerkinElmer Lambda 750s 型紫外可见近红外光谱

仪 (UV); Shimadzu RF-5301PC 荧光光谱仪 (PL).

1.3 单体及聚合物的合成

单体及聚合物的合成路线如图 1 所示.

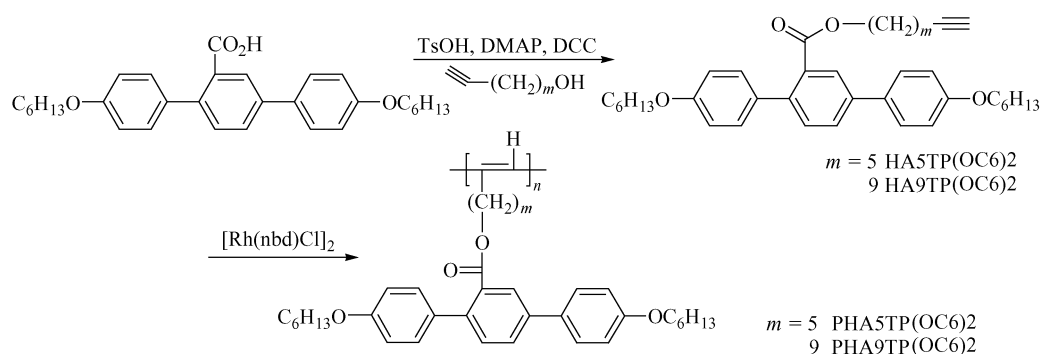


Fig. 1 Illustration of procedures for synthesis of the monomers and polymers

1.3.1 单体 7-{2,5-二(4'-己氧基苯基)苯甲酰氧基}-1-庚炔 (HA5TP(OC6)2) 和 11-{2,5-二(4'-己氧基苯基)苯甲酰氧基}-1-十一炔 (HA9TP(OC6)2) 的合成

HA5TP(OC6)2: 称取 0.336 g (3.0 mmol) 6-庚炔-1-醇, 0.122 g (0.673 mmol) 对甲苯磺酸 (TsOH), 0.0625 g (0.5 mmol) 4-二甲氨基吡啶 (DMAP), 0.919 g (4.35 mmol) *N,N'*-二环己基碳二亚胺 (DCC) 加到 250 mL 反应瓶中, 在氮气保护下加入 100 mL 二氯甲烷, 用冰水浴将反应温度控制在 0℃ 后, 向反应瓶中滴加 1.19 g (2.5 mmol) 2,5-二(4'-己氧基苯基)苯甲酸的二氯甲烷溶液 50 mL, 滴加完并搅拌 1.5 h 后升至室温, 搅拌过夜. 反应物经过滤、旋干、用二氯甲烷和石油醚 (体积比为 1:1) 为展开剂过柱后, 再用体积比为 4:1 的乙醇/水溶液重结晶, 得到白色固体产物 1.30 g (2.29 mmol), 产率为 89.0%. 熔点为 54 ~ 55℃. IR (KBr, ν , cm^{-1}): 665 ($\text{C}\equiv\text{H}$ 弯曲振动), 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 2215 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3260 ($\text{C}\equiv\text{H}$ 伸缩振动峰). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 0.85 ~ 1.00 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.13 ~ 1.64 (m, 18H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 和 $-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$), 1.74 ~ 1.87 (m, 4H, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.88 ~ 1.95 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.06 ~ 2.17 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.68 ~ 3.78 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 3.98 ~ 4.17 (m, 2H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2-$), 6.88 ~ 7.06 (q, 4H, Ar—H ortho to $-\text{OCH}_2$), 7.23 ~ 7.62 (m, 5H, Ar—H meta to $-\text{OCH}_2$ and Ar—H meta to $-\text{CO}_2$),

7.65 ~ 7.73 (d, 1H, Ar—H para to $-\text{CO}_2$), 7.93 ~ 8.0 (s, 1H, Ar—H ortho to $-\text{CO}_2$).

HA9TP(OC6)2: 合成步骤同上, 产品为白色固体, 产率为 88.1%, 熔点为 60 ~ 62℃. IR (KBr, ν , cm^{-1}): 665 ($\text{C}\equiv\text{H}$ 弯曲振动), 1701 ($\text{C}=\text{O}$), 2115 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3243 ($\text{C}\equiv\text{H}$ 伸缩振动峰). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 0.85 ~ 0.95 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.20 ~ 1.85 (m, 30H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 和 $-\text{CO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7-$), 1.90 ~ 1.94 (s, 1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.13 ~ 2.20 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.65 ~ 3.77 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 3.94 ~ 4.09 (m, 2H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2-$), 6.88 ~ 7.01 (q, 4H, Ar—H ortho to $-\text{OCH}_2$), 7.22 ~ 7.57 (m, 5H, Ar—H meta to $-\text{OCH}_2$ and Ar—H meta to $-\text{CO}_2$), 7.63 ~ 7.69 (d, 1H, Ar—H para to $-\text{CO}_2$), 7.92 ~ 7.95 (s, 1H, Ar—H ortho to $-\text{CO}_2$).

1.3.2 聚合物 PHA5TP(OC6)2 和 PHA9TP(OC6)2 的合成

所有涉及到无氧无水操作均在手套箱以及真空线下完成. 典型的聚合反应过程如下.

PHA5TP(OC6)2: 在氩气保护下, 将 9.3 mg $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 溶于盛有 21.2 mL 四氢呋喃的聚合瓶 A 中, 0.568 g (1.00 mmol) 单体 HA5TP(OC6)2 溶于盛有 0.62 mL 四氢呋喃和 2.8 mL 三乙胺的聚合瓶 B 中, 在 60℃ 搅拌约 15 min 后, 将 A 瓶的溶液转入 B 瓶中, 60℃ 搅拌反应 24 h 后, 加入 5 mL 氯仿终止反应. 将反应液倒入 300 mL 甲醇中, 静置过夜, 产物经沉淀、过滤、乙醇洗

涤数次,真空干燥至恒重,得棕褐色固体,产率 72.6%. $M_w = 10919$; $M_w/M_n = 1.90$ (GPC). IR (KBr, ν , cm^{-1}): 1710 ($\text{C}=\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 0.67 ~ 0.95 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.06 ~ 1.48 (m, 18H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 和 $-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$), 1.50 ~ 1.85 (m, 6H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 和 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.61 ~ 4.07 (m, 6H, $-\text{OCH}_2-$ 和 $-\text{CO}_2\text{CH}_2-$), 6.62 ~ 7.98 (m, 11H, Ar-H).

PHA9TP(OC6)2:合成步骤同上,棕褐色固体,产率 75.8%. $M_w = 12033$; $M_w/M_n = 2.09$ (GPC). IR (KBr, ν , cm^{-1}): 1715 ($\text{C}=\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 0.76 ~ 0.94 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.02 ~ 1.50 (m, 28H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ and $-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6-$), 1.60 ~ 2.20 (m, 4H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.63 ~ 4.10 (m, 6H, $-\text{OCH}_2-$ and $-\text{CO}_2\text{CH}_2-$), 6.72 ~ 7.98 (m, 11H, Ar-H).

2 结果与讨论

2.1 单体与聚合物的结构表征

图 2 为单体及聚合物的红外光谱图. 在单体 HA5TP(OC6)2 和 HA9TP(OC6)2 的红外谱图中可明显观察到 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的伸缩振动峰, $\text{C}\equiv\text{H}$ 的伸缩振动峰与弯曲振动峰分别位于 2110, 3250 和 660 cm^{-1} 左右,而在其相应的聚合物的红外谱图

中这些峰都消失了,这说明单体已成功地聚合了.

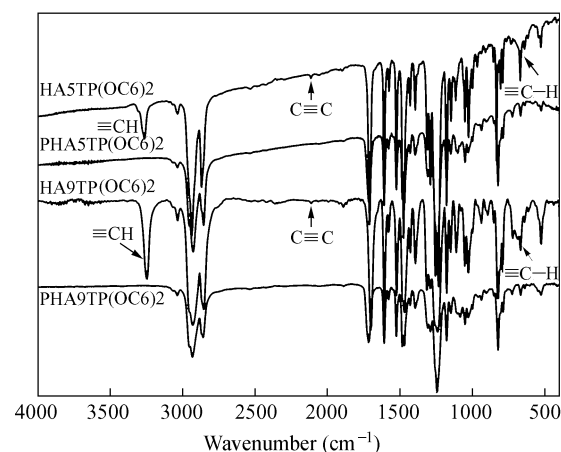


Fig. 2 IR spectra of the monomers and polymers

单体(HA5TP(OC6)2 和 HA9TP(OC6)2)及聚合物(PHA5TP(OC6)2 和 PHA9TP(OC6)2)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中(数据详见实验部分),除了水和溶剂引起的化学位移外,所有单体及其聚物质子的化学位移都找到了相应的归属.单体的结构还进一步得到了 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱的证实(图 3).单体 HA5TP(OC6)2 中乙炔碳的化学位移位于 $\delta = 84.0$ 和 68.8 ,与乙炔相连的炔丙基碳的化学位移位于 $\delta = 18.05$,而这些峰在它对应的聚合物 PHA5TP(OC6)2 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中却完全消失.在单体 HA9TP(OC6)2 和聚合物 PHA9TP(OC6)2 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图也可观察到相同的现象.

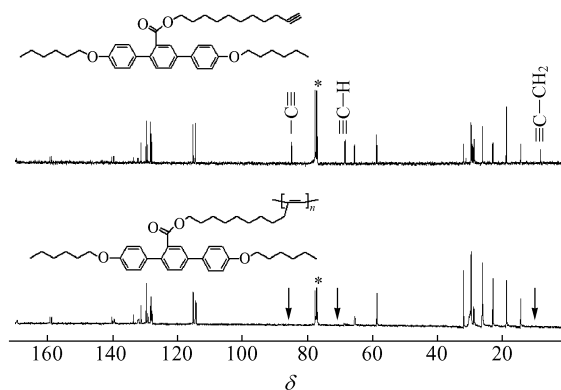
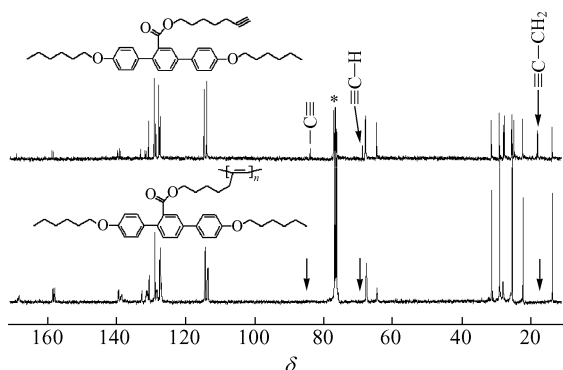


Fig. 3 $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of monomers and their polymers (in CDCl_3-d)

2.2 热稳定性能及液晶性能的表征

利用 TGA 对聚合物 PHA5TP-(OC6)2 和 PHA9TP(OC6)2 的热稳定性进行了研究.聚合物的热分解温度都高达 370°C 以上,与聚(1-己炔)相比分解温度提高了 1 倍多,(聚(1-己炔)的分解温度仅为 150°C [12]).很明显,将三联苯以重心位置连接于聚乙炔主链上而形成的甲壳效应,对

主链具有很好的保护作用.

单体及聚合物的偏光显微镜(POM)图如图 4 所示,在升温 and 降温过程中,单体及聚合物均呈现出互变的光学各向异性,说明三联苯液晶基元赋予了单体及聚合物良好的液晶性能.当单体 HA5TP(OC6)2 和 HA9TP(OC6)2 从各向同性液态分别降温至 40.0°C 和 47.2°C 时,色彩艳丽的液

晶结构从黑色的背景中出现(如图 4(a)和(b)所示),通过 XRD 证实其液晶态均为 SmC 相.然而,当单体聚合以后得到的相应的聚合物 PHA5TP-(OC6)2 和 PHA9TP(OC6)2 却呈现出 SmA 相(如图 4(c)和(d)所示),且聚合物液晶结构不如单体完善,这可能是由于刚性的共轭主链对液晶基元的排列有一定的干扰作用^[13].经示差扫描量热仪(DSC 图 5)和 POM 分析发现,聚合物 PHA5TP-(OC6)2 和 PHA9TP(OC6)2 的液晶范围分别是 72 ~ 155℃ 和 52 ~ 130℃.另外,具有较长柔性间

隔基的聚合物 PHA9TP(OC6)2 相对于具有较短间隔基的聚合物 PHA5TP(OC6)2 呈现出更好的液晶性能,这是由于长柔性间隔基能够有效地降低主链与侧链之间的耦合作用,有利于液晶基元的有序排列^[14].我们还发现三联苯液晶基元在磁场下能自发取向的特性,可有效增强聚合物的有序程度,图 4(e)是聚合物 PHA9TP(OC6)2 在 100℃ 下磁化 12 h 后的偏光图,从图中可以看出,磁化后的聚合物不但可以沿磁场方向取向,而且相对于未磁化的聚合物,其取向程度明显增强.

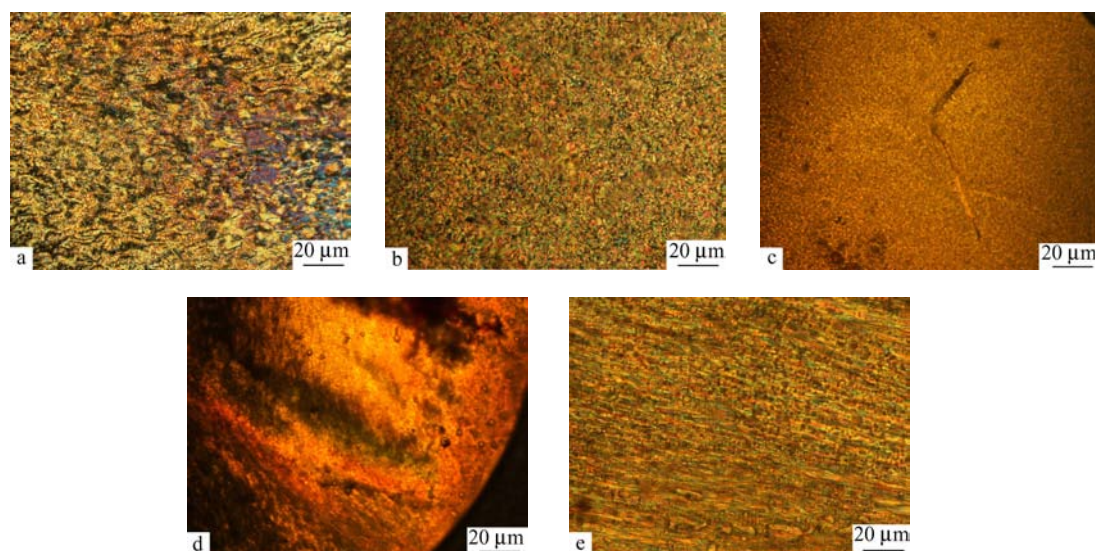


Fig. 4 Mesomorphic textures observed on cooling (a) HA5TP(OC6)2 to 40.0℃, (b) HA9TP(OC6)2 to 45.6℃, (c) PHA5TP(OC6)2 to 100℃ and (d) PHA9TP(OC6)2 to 62℃ from their isotropic melts and observed on magnetizing under 100℃ for 12 h (e) PHA9TP(OC6)2

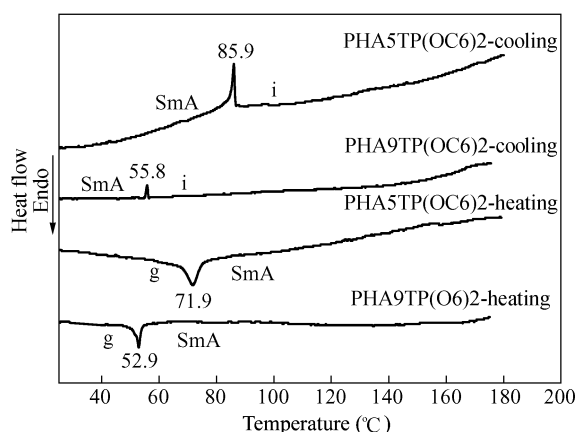


Fig. 5 DSC curves of mesomorphic polymers recorded under nitrogen during the first cooling and the second heating scans at a scan rate of 5 K/min

图 6 为液晶状态下单体和聚合物的 X-射线衍射(XRD)谱图.单体和聚合物在低角度处均有明显的衍射峰,说明三联苯液晶基元在分子内堆砌成具有层状结构的近晶相.用 Bragg 方程计算

得出单体对应的 d_1 远远小于单体的液晶侧链最大伸展构型分子长度 l ,即 $d_1/l < 1$ (表 1),说明单体具有 SmC 相,而聚合物的 $d_1/l \approx 1$,说明聚合物均呈现单层排列的 SmA 相.从图中还可以看出具有长柔性间隔基的聚合物 PHA9TP(OC6)2 低角度处的衍射峰比具有短间隔的聚合物 PHA5TP(OC6)2 的更强更尖锐,说明聚合物

Table 1 X-ray diffraction analysis data of the monomers and polymers

Compounds ^a	T (℃)	d_1 (nm)	l^b (nm)	Ratio (d_1/l)	Phase
HA5TP(OC6)2	40	2.021	2.72	0.74	SmC
HA9TP(OC6)2	45	2.007	2.72	0.737	SmC
PHA5TP(OC6)2	73	3.009	2.72	1.11	SmA
PHA9TP(OC6)2	55	2.534	2.72	0.93	SmA

^a The mesophases patterns in the liquid crystalline states were frozen by rapid quenching with liquid nitrogen; ^b Calculated from molecular length of monomers in their fully extended conformations

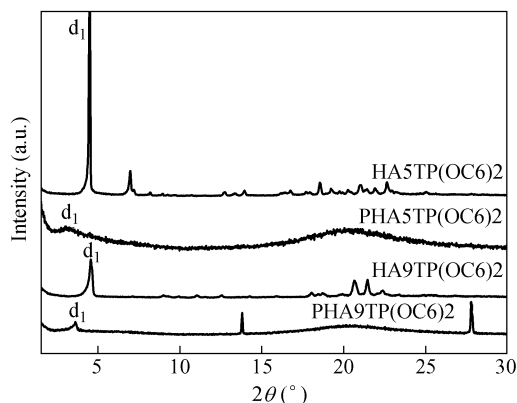


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the monomers and polymers quenched from their liquid crystalline states

PHA9TP(OC6)2 内分子的堆砌更为有序,这与 POM 的分析结果相一致.

2.3 紫外吸收及光致发光性能表征

当聚合物兼有液晶性及发光性两种性质时,它将具有极好的应用前景^[15].图7和图8分别为单体和聚合物在 THF 溶液中的紫外光谱图和荧光光谱图.单体和聚合物具有较强的紫外吸收和相似的紫外吸收谱图,它们的最大吸收处波长均为 300 nm 左右,因此,该处的吸收峰为三联苯液晶基元的 $\pi-\pi^*$ 键跃迁引起的.此外,聚合物的吸收峰强度高于相应的单体的吸收强度,且在长波方向还存在一定强度的吸收,特别是具有长柔性间隔基的聚合物 PHA9TP(OC6)2,其吸收峰可延伸到 400 nm,说明大体积的侧链带来的甲壳效应提高了聚乙炔主链的有效共轭链的长度,因而导致了主链的吸收^[13].由于三联苯液晶基元同时还是发光基团,因此聚合物具有良好的发光性能,聚合物 PHA5TP(OC6)2 和 PHA9TP(OC6)2 的荧光量子效率 Φ_F 分别为 17.0% 和 24.7%.从荧光光谱中可以看出,聚合物 PHA5TP(OC6)2 和 PHA9TP(OC6)2 的最大发射波长都在 410 nm 左右,且 PHA9TP(OC6)2 的发射峰强于 PHA5TP(OC6)2,这是由于长的柔性间隔基不但提高了主链的有效共轭链长度,还可有效地降低主链与主链之间的相互作用,阻止激基复合物的形成,从而

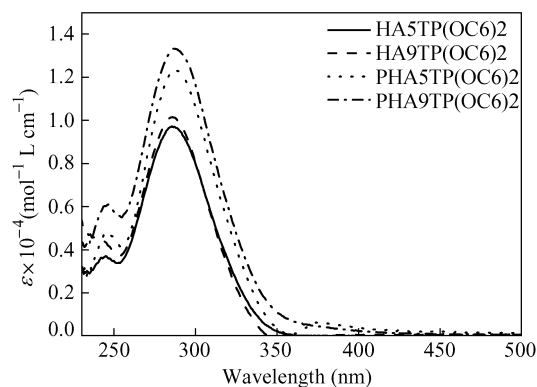


Fig. 7 UV spectra of THF solutions of the monomers and the mesogenic polyacetylenes (0.05 mmol/L)

增强聚合物的发光性能^[14].

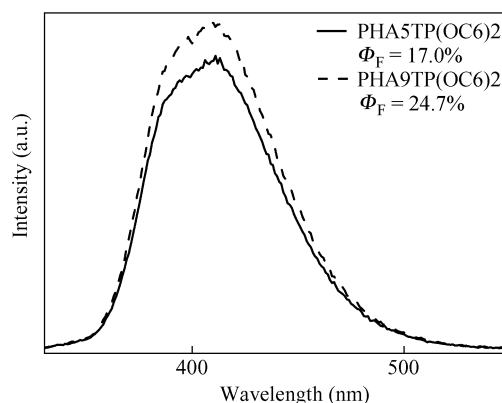


Fig. 8 Photoluminescence spectra of the mesogenic polyacetylenes in THF solutions (0.05 mmol/L)

Excitation wavelength: 325 nm

3 结论

本文合成了不同间隔基长度的含三联苯液晶基元的甲壳型液晶聚乙炔.单体均呈现出互变的 SmC 相,而聚合物具有互变的 SmA 相.由于甲壳效应,聚合物具有很高的热稳定性 ($T_d \geq 370^\circ\text{C}$)、很强的紫外吸收和光致发光特性.具有长柔性间隔基的聚合物 PHA9TP(OC6)2 相对于具有较短间隔基的聚合物 PHA5TP(OC6)2 具有更好的液晶性能和发光性能.

REFERENCES

- 1 Lam J W Y, Kong X X, Dong Y P, Cheuk K K L, Xu K T, Tang B Z. *Macromolecules*, 2000, 33(14): 5027 ~ 5040
- 2 Dong Y P, Lam J W Y, Peng H, Cheuk K K L, Kwok H S, Tang B Z. *Macromolecules*, 2004, 37(17): 6408 ~ 6417
- 3 Chen L, Chen Y W, Zha D, Yang Y. *J Polym Sci, Part A-Polym Chem*, 2006, 44(8): 2499 ~ 2509
- 4 Zhou Q F, Li H M, Feng X D. *Macromolecules*, 1987, 20(1): 233 ~ 234

- 5 Chen Xiaofang(陈小芳), Fan Xinghe(范星河), Wan Xinghua(宛新华), Zhuo Qifeng(周其凤). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2008, 29: 1 ~ 12
- 6 Li Deli(李德利), Chen Wenping(陈文萍), Fan Xinghe(范星河), Cheng Yanhua(成艳华), Wan Liying(万里鹰), Zhao Xiaodong(赵晓东), Xu Yiding(徐一丁), Shen Zhihao(沈志豪), Zhu Meifang(朱美芳), Zhuo Qifeng(周其凤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (10): 1012 ~ 1017
- 7 Chai Chunpeng(柴春鹏), Wang Jing(王婧), Fan Xinghe(范星河), Chen Xiaofang(陈小芳), Zhuo Qifeng(周其凤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (3): 532 ~ 535
- 8 Cui Jiaxi(崔家喜), Cao Hongqing(曹洪庆), Liu Anhua(刘安华), Wan Xinhua(宛新华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (10): 1050 ~ 1055
- 9 Oriol L, Pinol M, Serrano J L, Martínez C, Alcalá R, Cases R, Sanchez C. Polymer, 2001, 42(7): 2737 ~ 2744
- 10 Zang Z Q, Luo Y F, Zhang D, Wan X H, Zhou Q F. Chinese J Polym Sci, 2000, 18(2): 101 ~ 107
- 11 Peng H X, Chen Y W, Chen L, He X H, Li F. J Polym Sci, Part A-Polym Chem, 2010, 48(24): 5679 ~ 5692
- 12 Lam J W Y, Dong Y P, Law C C W, Dong Y Q, Cheuk K K L, Lai L M, Li Z, Sun J Z, Chen H Z, Zheng Q, Kwok H S, Wang M, Feng X D, Shen J C, Tang B Z. Macromolecules, 2005, 38, 3290 ~ 3300
- 13 Chen L, Chen Y W, Zhou D, Li F, Zha D J, Yao K. Macromol Chem Phys, 2011, 212(1): 24 ~ 41
- 14 Zhou D, Chen Y W, Chen L, Zhou W H, He X H. Macromolecules, 2009, 42(5): 1454 ~ 1461
- 15 O'Neill M, Kelly S M. Adv Mater, 2003, 15: 1135 ~ 1146

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MESOGEN JACKETED LIQUID CRYSTALLINE POLYACETYLENE BEARING LATERAL TERPHENYL WITH DIFFERENT SPACERS

CHEN Lie¹, PENG Hongxia^{1,2}, CHEN Yiwang^{1,2}, LI Fan¹

(¹ Institute of Polymers, ² Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract A group of novel mesogen jacketed mesomorphic polyacetylene containing terphenyl pendent groups with varying spacer lengths ($\text{—}\{\text{HC}\equiv\text{C—}[(\text{CH}_2)_m\text{OOC-terpheyl-(OC}_6\text{H}_{13})_2]\}_n\text{—}$, where $m = 5$, PHA5TP-(OC6)2; $m = 9$, PHA9TP(OC6)2) are synthesized by polymerization using $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ catalyst, and the structures and properties of the polymers are characterized and evaluated by IR, NMR, GPC, TGA, POM, DSC, XRD, UV and PL analyses. The effects of structural variations on the thermal, mesomorphic and luminescent properties were investigated by tuning the spacer length. The results show that the terphenyl mesogens endow the monomers and their polymers with good liquid crystalline behavior, and the monomers exhibit enantiotropic smectic C phases, while the polymers possess enantiotropic smectic A phases in the heating and cooling processes. The “jacket effect” from terphenyl mesogenic pendants at the waist position linked to the main chain contributes to the two polymers with high thermal decomposition temperature and excellent photoluminescence, which can lose almost no weight when they were heated above 370 °C and emit strong blue light at 410 nm when they were excited by the photons of 325 nm wavelength. In comparison with PHA5TP(OC6)2, the polymer with longer flexible spacer, PHA9TP(OC6)2, exhibits better liquid crystalline behavior, stronger UV light absorption and higher photoluminescence.

Keywords Polyacetylenes, Liquid crystals, Photoluminescence