

文章编号: 1007-2780(2025)02-0309-20

液晶规整化对嵌段共聚物溶液自组装行为的影响

赵明珠, 金碧鑫, 李霄羽*

(北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

摘要: 随着纳米科技的深入发展, 具有精确可控形貌和结构的聚合物纳米粒子受到了广泛关注, 在诸多领域都具有广泛的应用前景。两亲性的嵌段共聚物在选择性溶剂中可以自组装成各种胶束结构, 如柱状胶束、囊泡、球形胶束等。尤其在液晶嵌段共聚物体系中, 通过引入液晶规整化作用作为其溶液态自组装驱动力, 可以制备出不同形貌和尺寸的纳米胶束结构, 从而直接决定了其组装体的功能和性能。因此, 控制胶束结构的尺寸十分重要。近年来, 如何通过简单高效的方法实现对聚合物纳米组装结构尺寸的精确控制, 成为了化学和材料科学领域的热点和难点之一。本文综述了近年来液晶嵌段共聚物 (liquid crystalline block copolymers, LC BCPs) 的溶液态自组装领域的研究进展, 主要集中在 3 个方面, 包括对液晶规整化作用驱动自组装的深入理解、精确控制胶束形貌和尺寸的组装方法以及可控多级自组装。

关键词: 液晶嵌段共聚物; 精确可控自组装; 多级自组装

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/CJLCD.2024-0259 **CSTR:** 32172.14.CJLCD.2024-0259

Effect of liquid crystalline ordering on the self-assembly behavior of block copolymers in solutions

ZHAO Mingzhu, JIN Bixin, LI Xiaoyu*

(School of Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: With the development of nanotechnology, the preparation of polymeric nanoparticles with finely controlled morphologies and structures has attracted extensive attention, and found widely applicable in various fields. Amphiphilic block copolymers can self-assemble into a variety of micellar structures, such as cylinders, vesicles, and spherical micelle in selective solvents. In particular, by introducing mesogenic ordering as a driving force, the solution-state self-assembly behaviors of liquid crystalline block copolymers LCBCPs can be significantly different. Since the properties of micellar aggregates are directly determined by their morphologies and sizes, it is very important to control the size of the micelles structure. In recent years, the precise control over the size of Polymer nanoassembly structures *via* simple and efficient methods has been one of the hot spots and difficulties in the field of chemistry and materials science. In this review, we summarized the research progress of solution-state self-assembly of LC BCPs for the past few years, mainly focusing on three aspects, including a comprehensive understanding of mesogenic ordering-driven self-assembly, precise assembly methods, and controllable hierarchical self-assembly.

收稿日期: 2024-08-29; 修订日期: 2024-10-10.

基金项目: 国家自然科学基金 (No.51973019, No.22175024, No.52303266)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51973019, No.22175024, No.52303266)

*通信联系人, E-mail: xiaoyuli@bit.edu.cn

Key words: liquid crystalline block copolymer; precisely controlled self-assembly; hierarchical assembly

1 引言

自组装是指基本结构单元(从原子到微米或更大尺度的物质)在无人干预下自发地形成特定有序结构的过程^[1],是自然界中最为普遍的现象之一,也是创造新物质、新结构和新功能的重要方法。自组装生命体更是自然界中化学自组装的完美体现和最高境界。例如,磷脂分子组装成细胞膜结构在维持生命体的正常生物学功能方面起到了不可或缺的作用,其中最根本的机理就是两亲性磷脂分子通过亲疏溶剂的作用聚集形成热力学稳定的胶束结构。受此启发,科学家在人工合成的两亲性嵌段共聚物自组装体系中,通过调节各组分比例及组装条件,可以在本体和溶液中形成不同的相结构和形貌各异的纳米胶束结构^[2-8]。近年来,纳米胶束结构在生物载药与传递、纳米反应器、光电器件以及表面功能化等众多领域显示出了巨大的潜在应用价值,从而引起了科学家极大的研究兴趣^[9-11]。特别是,柱状胶束结构由于其长径比较大,在很多方面都有其他纳米结构无法比拟的优势,并且其性能与其尺寸直接相关。例如在生物医学相关应用中,柱状或纤维状的纳米胶束相比球形胶束不仅在体内的循环时间更长^[12],细胞毒性也随着其长度的增加而降低^[13];同时,在电子器件相关的应用中,场效应晶体管的载流子迁移率也会随着导电柱状胶束长度的增加而呈现超线性增加的变化^[14]。对于结构更加复杂的嵌段型柱状胶束结构,其功能基团更加丰富,易于进一步多功能化,具有更多传统均质胶束难以实现的应用,例如:通过引入不同的荧光基团,可以制备“纳米荧光条形码”用于信息储存^[15];将光敏剂和催化剂集于一体用于光催化制氢^[16];将DNA选择性修饰在嵌段型胶束的特定嵌段从而可以作为有特殊结构和功能的基因载体^[17];将成像的荧光基团与靶向基团集于一体用于肿瘤细胞成像和靶向治疗^[18]等。因而,通过嵌段共聚物溶液态自组装制备形貌、尺寸精确可控的纤维状一维纳米结构成为了近年来高分子科学及材料领域的研究热点。

目前,控制胶束尺寸最有效的组装方法是

“结晶驱动活性自组装”。自2007年Manners和Winnik课题组合作首次报道了基于结晶嵌段共聚物的“结晶驱动活性自组装”以来^[19],该领域已成为近年来嵌段共聚物溶液自组装研究领域最为活跃的方向之一。该方法利用了结晶高分子的外延生长特性,从聚合物结晶领域引入了两个关键概念,即“籽晶生长法”(seeded growth)和“自晶种法”(self-seeding)^[20]。目前,这一方法已经在聚二甲基二茂铁硅烷(PFS)^[15]、聚3-己基噻吩(P3HT)^[21]、聚左旋乳酸(PLLA)^[22]、聚乙烯(PE)^[23]、聚丙交酯(PCL)^[24]等多个结晶嵌段共聚物体系中得到推广。其中,国内上海有机所的黄晓宇课题组首次在聚对苯撑乙烯撑(OPV)^[25]嵌段共聚物中实现了这一过程,扩展了其应用范围。浙江大学徐君庭课题组系统研究了PE^[23]和PCL^[26]嵌段共聚物体系,并发现了新的生长机理。

另一方面,液晶分子及其规整化作用(liquid crystalline ordering, LC ordering)广泛存在于自然界生命体中,在生命体的各种结构、生命活动各个反应过程中起到了十分重要的作用。将具有液晶性的基团引入高分子主链或者侧链中可得到液晶高分子,兼有聚合物与小分子液晶两方面的性质,不仅有着晶态物质分子有序排列的性质,还具有类似液态物质的流动性。相较于结晶高分子,液晶高分子中的液晶组分在保留其高度有序排列的同时,还兼具一定的流动性及丰富的功能性。近年来,研究人员已经发现,通过在嵌段共聚物中引入液晶性成核嵌段,可以对自组装行为及胶束的形貌产生极大的影响^[27]。目前,人们对液晶嵌段共聚物自组装的机理和规律有了最基础的认识,但能用于控制胶束形貌和尺寸的方法仍然非常有限^[27-30]。

本文综述了含有液晶性成核嵌段的液晶嵌段共聚物(LC BCPs)溶液态自组装的最新研究进展,主要包括不同液晶基元的液晶规整化作用对胶束形貌的影响、液晶规整化驱动的精确自组装得到精确可控的纳米结构、多级纳米组装结构的制备,深入揭示了液晶规整化作用对溶液自组装行为的影响,同时也为该领域未来的发展提供一些思考和帮助。

2 液晶嵌段共聚物的稀溶液自组装

液晶聚合物可以分为主链型和侧链型两种。主链型液晶聚合物更多集中在本体功能材料方面。由于侧链型液晶嵌段的嵌段共聚物可以借助各种活性聚合简便地制备,因此绝大多数溶液自组装的研究集中于侧链型液晶嵌段聚合物。

侧链型液晶聚合物指的是液晶基元位于高分子侧链的聚合物,常见的液晶基元有全氟辛基、胆甾基、偶氮苯和二乙烯基苯等。侧链型的液晶嵌段共聚物与传统两亲性嵌段共聚物一样,在特定的选择性溶剂中会组装成各种各样形态的聚集结构。当聚合物分子结构和组装条件合适时,位于胶束核心的液晶基元会以有序状态排列,形成特定的液晶相,对自组装行为及其胶束的形态影响巨大。

2.1 含全氟辛基液晶基元的嵌段共聚物的溶液自组装

含氟聚合物具有疏水、疏油、较好的耐化学腐蚀性、耐溶剂性、较高的表面活性等特性,它们与大多数有机溶剂不混溶,因此含氟嵌段共聚物是一类理想的溶液自组装研究对象。当含氟侧链的聚合物侧链中有大于8个 CF_2 单元时($-(\text{CF}_2)_x\text{F}, x \geq 8$),聚合物会表现出液晶的性质,其中,含有全氟辛基液晶基元的嵌段共聚物是研究较为广泛的体系之一^[31]。

早在2000年,Imae课题组发现聚甲基丙烯酸甲酯-嵌段-聚(2-全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯(PMMA-*b*-PFMA)在乙腈和氯仿中自组装成以PFMA为核的球形胶束^[27]。接下来,他们又在乙醇中制备出具有一定长径比的椭球形胶束,并且可以通过调节pH值、成壳嵌段的化学结构等来控制胶束的大小^[32]。2012年,加拿大女王大学的刘国军课题组研究了聚丙烯酸-嵌段-聚(2-肉桂酰氧乙基甲基丙烯酸酯)-嵌段-聚(全氟辛基乙基甲基丙烯酸酯)(PAA-*b*-PCEMA-*b*-PFOEMA)三嵌段共聚物在混合溶剂中的自组装,其中PFOEMA作为液晶嵌段。正是由于液晶嵌段的引入,使得聚合物在较低的核壳比下就可以在三氟甲苯和甲醇的混合溶剂中组装成柱状、环状、球拍状和一些多边形胶束,如图1所示^[28-29]。当环的尺寸较大时会形成圆形结构,环的尺寸较小时会得

到具有尖锐拐角的多边形胶束,从而释放液晶相的弯曲能量,使得体系的自由能最小化。

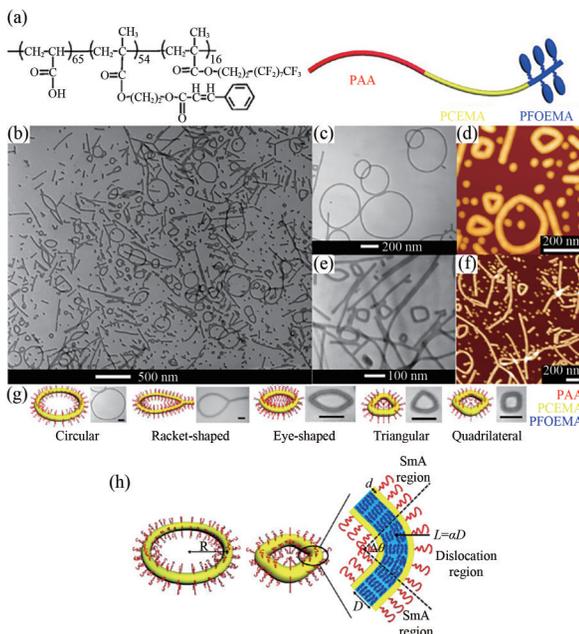


图1 (a)三嵌段共聚物PAA-*b*-PCEMA-*b*-PFOEMA的化学结构及其示意图;(b,c,e)PAA-*b*-PCEMA-*b*-PFMA在混合溶剂(TFT/MeOH)中组装成的胶束结构的TEM图像和(d,f)AFM图像;(g)嵌段共聚物PAA-*b*-PCEMA-*b*-PFMA组装成的环状、球拍状和其他环状多边形胶束的示意图和TEM图像;(h)多边形结构的拐角部分和直线部分中PFOEMA嵌段堆积示意图^[29]。

Fig. 1 (a) Chemical structure and schematic illustration of the triblock copolymer PAA-*b*-PCEMA-*b*-PFOEMA; (b, c, e) TEM images and (d, f) AFM images of micelle structure of triblock copolymer PAA-*b*-PCEMA-*b*-PFMA assembled in mixed solvent (TFT/MeOH); (g) Schematic illustration and TEM images of ring, racquet and other ring polygonal micelles assembled from block copolymer PAA-*b*-PCEMA-*b*-PFMA; (h) Schematic illustration of packing of the PFOEMA block at a sharp vertex and in the straight sections of the polygonal structure^[29].

2.2 含胆甾基液晶基元的嵌段共聚物的溶液自组装

胆固醇是另一个典型的液晶基元,由3个刚性的六元环和1个五元环组成,并带有柔性的尾端,是细胞膜的重要成分之一,具有很好的生物

相容性。研究发现,当把胆固醇分子引入到嵌段共聚物的侧链上时,聚合物会表现出液晶的性质,使得嵌段共聚物能够在特定的溶剂中自组装成一系列丰富的形貌。巴黎高等化学学院的李敏慧课题组设计合成了二嵌段共聚物 PEG-*b*-PCholA,成壳嵌段为亲水嵌段 PEG,成核嵌段为含胆固醇(PCholA)侧链的嵌段,探究了一系列不同嵌段比的聚合物在水中的自组装行为^[30]。当二嵌段共聚物 PEG₁₁₄-*b*-PCholA 质量百分比为 14%:86% 时,在水中会组装为柱状胶束,通过冷冻透射电镜可以直接观察到胶束核内部液晶基元的层状排列,如图 2(b)所示,图 2(c)为带有 PCholA 侧链的嵌段在胶束核中的近晶 A 相排列示意图。此外,当二嵌段共聚物 PEG₁₁₄-*b*-PCholA 质量百分比为 28%:72% 时,在水中会自组装形成囊泡形貌,如图 2(d)所示。由于胆甾基具有良好的生物相容性,因此这些纳米结构在生物载药及缓释方面有着潜在的应用价值。

以上研究发现,在嵌段共聚物中引入液晶性成核嵌段对其自组装行为及胶束的形貌有极大的影响,可以得到具有不同形貌的各向异性胶束结构。此外,利用偶氮苯、二乙烯苯等液晶基元的光、热响应性,可以实现嵌段共聚物胶束形貌的刺激响应性调控。然而,与基于结晶嵌段共聚物的结晶驱动自组装方面的研究相比,液晶嵌段共聚物的溶液自组装方面的研究还非常有限,虽然可以制备不同形貌的胶束,但对于胶束的尺寸控制仍然难以实现。

3 液晶驱动活性自组装

“液晶驱动活性自组装”方法借用了晶体学中的许多方法和概念,其中最为关键的两个方法是“自晶种法”和“籽晶生长法”。经过多年的研究和发展,这两种方法被应用于各种结晶嵌段共聚物体系、超分子聚合物体系及结晶性小分子体系等。其中,结晶嵌段共聚物体系已经有很深入的研究^[33],但对 LC BCP 体系的关注较少,本部分将总结基于液晶规整化作用作为驱动力的活性自组装相关的研究进展。

3.1 自晶种法和籽晶生长法

“自晶种法”分为“热诱导”和“溶剂诱导”^[34]。热诱导是将预先准备好的种子胶束(通过超声等

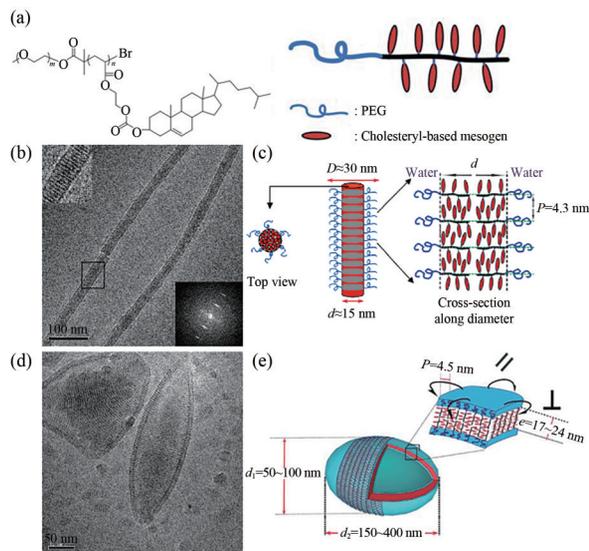


图 2 (a)嵌段共聚物 PEG-*b*-PCholA 的化学结构及其示意图;(b)嵌段共聚物 PEG₁₁₄-*b*-PCholA(14%:86%, 亲水/疏水嵌段质量百分数)在水中组装成的纳米纤维结构胶束的 Cryo-TEM 图像;(c)纳米纤维结构胶束的结构模型;(d)嵌段共聚物 PEG₁₁₄-*b*-PCholA(28%:72%)在水中组装成囊泡的 Cryo-TEM 图像;(e)囊泡的结构模型^[30]。

Fig. 2 (a) Chemical structure and schematic illustration of the diblock copolymer PEG-*b*-PCholA; (b) Cryo-TEM image of the nanofiber structure micelle assembled by diblock copolymer PEG₁₁₄-*b*-PCholA (14%:86% is the hydrophilic/hydrophobic weight ratio) in water; (c) Structural model of nanofiber micelles; (d) Cryo-TEM image of the vesicles assembled by diblock copolymer PEG₁₁₄-*b*-PCholA (28%:72%) in water; (e) Structural model of vesicles^[30].

方法将较长的柱状胶束进行机械破碎得到的较短的柱状胶束)在高温下加热一段时间,然后冷却。加热过程中,结晶度低的种子胶束会溶解,结晶度高的种子胶束会存活下来成为晶种。溶剂诱导是在种子溶液中加入一定量的挥发性好的良溶剂,然后缓慢挥发良溶剂。在冷却或良溶剂挥发过程中,溶解的聚合物链会在存活下来的晶种两端外延生长,最终得到长度均一的柱状胶束。“籽晶生长法”是将溶于良溶剂的结晶性嵌段共聚物(单体)加入到预先准备好的种子胶束中,加入的聚合物会沿着种子外延生长,从而可得到长度非常均一的柱状胶束,柱状胶束的长度通常与 BCP 单体与种子胶束的质量比呈线性关系。

2016年,本课题组成功地把“自晶种法”扩展到液晶性PFMA体系^[35]。首先,二嵌段共聚物聚(2-乙烯基吡啶)-嵌段-聚(2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯)(P2VP-*b*-PFMA)在选择性溶剂异丙醇中会形成长度随机的柱状胶束,然后在低温下通过超声得到长度均匀且较短的种子胶束($L_n=42\text{ nm}$, $L_w/L_n=1.07$),如图3(a)所示。随后将得到的种子溶液进行热退火,会得到长度

均匀的柱状胶束,通过控制加热温度可以得到长度为40~800 nm的均一的柱状胶束,如图3(b,c)所示。胶束长度随着退火温度的增加呈指数型增加,存活种子的百分比取对数后与温度有严格的线性关系。这是结晶学中自晶种生长的关键特征,证明该过程是温度诱导的自晶种生长。该研究首次实现了对LC BCP组装成的胶束的形态和长度的精确控制。

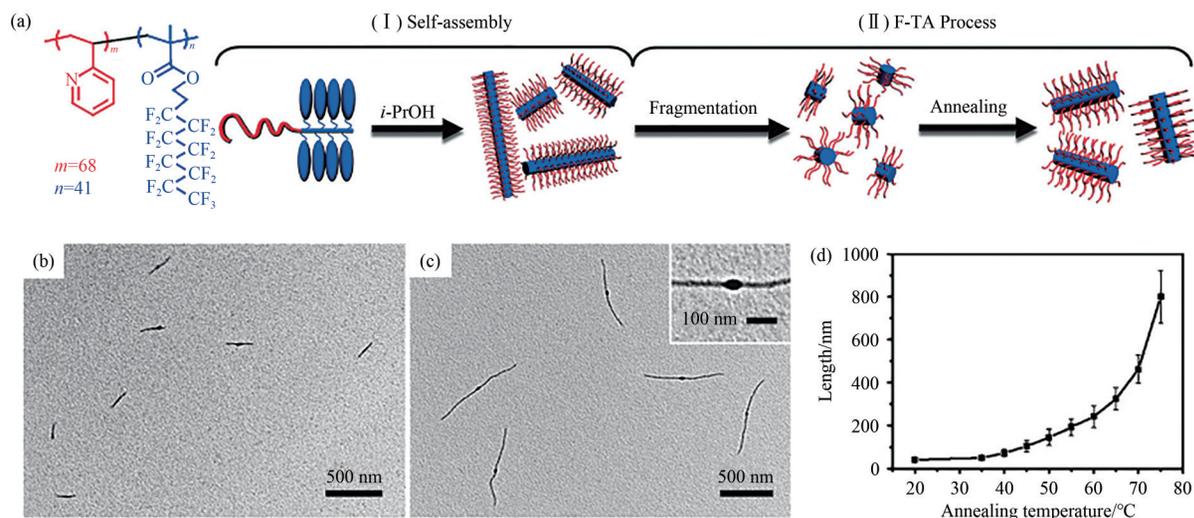


图3 (a)嵌段共聚物P2VP-*b*-PFMA的化学结构及自晶种法制备单分散柱状胶束的示意图;将种子在(b) 50 °C和(c) 75 °C退火1 h,冷却至室温获得的TEM图像;(d)胶束的数均平均长度 L_n 随退火温度的变化^[35]。

Fig. 3 (a) Chemical structure of diblock copolymer P2VP-*b*-PFMA and schematic illustration of monodisperse cylindrical micelles prepared by self-seeding process; TEM images of uniform micelles obtained for the seed micelles were annealed at (b) 50 °C and (c) 75 °C for 1 h and cooled to room temperature; (d) Number average length L_n of micelles versus annealing temperature^[35].

华东理工大学林嘉平课题组对基于多肽的二嵌段共聚物聚(γ -苄基-谷氨酸)-嵌段-聚(异丙基丙烯酰胺)(PBLG-*b*-PNIPAN)进行了实验和布朗动力学模拟(BD)研究^[36]。如图4(a)所示,首先在PBLG-*b*-PNIPAN的四氢呋喃(THF)/N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合溶剂中加入甲醇(PNIPAM的选择性溶剂),得到以PBLG为LC核的柱状种子。然后在种子溶液中加入DMF中的PBLG-*b*-PNIPAM溶液。48 h后,胶束从约570 nm逐渐生长到1 687 nm。此外,如果在种子溶液中加入DMF中的单体后立即加水,则生长终止。这是由于在种子溶液中,当添加的嵌段共聚物单体高于临界胶束浓度时,大多数会形成新的聚集体。形成的新聚集体与种子中的聚集体的核心都具有胆甾型LC结构,随后与种子融合。融

合后,LC的流动性使得核心重新排列,以匹配种子中的胆甾型LC结构。融合和重排循环往复,赋予种子末端生长活性,得到尺寸可控的柱状胶束。

随着水的加入,LC嵌段之间相互作用加强,新形成的聚集体核心的结构为近晶LC相。与种子融合后,由于从近晶LC结构向胆甾型结构过渡具有较高的能垒,导致生长终止。结合分子动力学模拟结果,证明液晶流动性和液晶链段间的相互作用强度是实现液晶结构可控生长与终止的关键。之后,林嘉平课题组通过上述相似的机理成功制备了同心二维盘状胶束,通过聚(γ -苄基-谷氨酸)-*b*-聚乙二醇(PBLG-*b*-PEG)嵌段共聚物在溶液中的自组装成以PBLG为LC核心的圆盘状种子。将PBLG-*b*-PEG单体加入种子溶

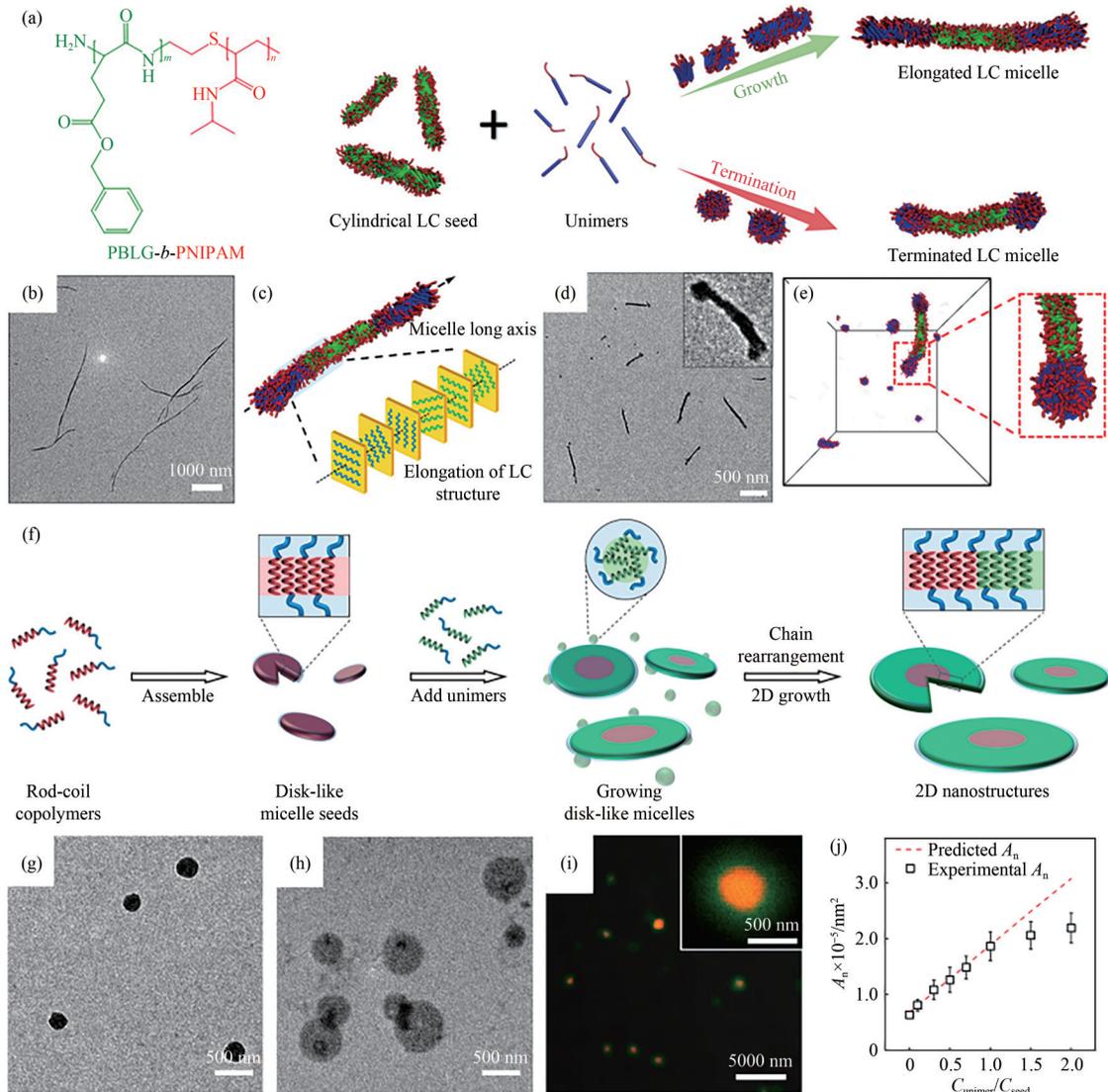


图 4 (a)嵌段共聚物 PBLG-*b*-PNIPAM 的化学结构及其通过籽晶生长形成单分散柱状胶束的过程;(b)柱状胶束的 TEM 图像;(c)沿胶束长轴内部的 LC 结构示意图;(d)被终止的 PBLG-*b*-PNIPAM 柱状胶束的 TEM 图像;(e)模拟终止聚集体形态的示意图^[36];(f)单分散 2D 圆盘状胶束的融合生长过程;(g)由 PBLG-*b*-PEG 形成的盘状种子的 TEM 图像;籽晶生长得到的盘状胶束的(h)TEM 图像及其(i)CLSM 图像;(j)圆盘的面积与单体和种子之比的关系图^[37]。

Fig. 4 (a) Chemical structure of diblock copolymer PBLG-*b*-PNIPAM and the formation of monodisperse cylindrical micelles through seed growth; (b) TEM images of cylindrical micelles; (c) Schematic illustration of the LC structure along the main axis of the micelles; (d) TEM images of terminated PBLG-*b*-PNIPAM cylindrical micelles; (e) Schematic illustration to simulate the morphology of terminating aggregates^[36]; (f) Fusion growth process of forming monodisperse 2D disk micelles; (g) TEM images of disk seeds formed by PBLG-*b*-PEG; (h) TEM images and (i) CLSM images of disk micelles were prepared by seeded-growth; (j) Diagram of the area of the disk with the ratio of monomers and seeds^[37].

液后,它们首先自组装成小聚集体。然后,聚集体与种子边缘融合,小聚集体中的核心会自行重新排列以匹配种子核心的 LC 结构,实现盘状胶束的外延径向生长,圆盘的面积与单体和种子的

比例呈良好的线性关系^[37]。这项工作成功地将液晶驱动的活性自组装从一维扩展到二维。

然而,结晶驱动自组装(CDSA)方法不可避免地需要多个步骤,需要提前制备好种子,比

如预先形成长度随机分布的柱状胶束(CMs)后超声破碎成种子,以及种子外延生长,制备过程比较复杂。而且LC结构的内聚能相对较弱导致其外延生长较为困难^[38],并且胶束末端的高界面能和LC结构的流动性也会导致低外延生长能力。

3.2 原位“成核-生长”策略

原位“成核-生长”的策略,是通过控制加入良溶剂的量或加热来诱导液晶嵌段共聚物的原位成核过程,即利用成核组分和生长组分的溶解性不同,将成核过程和生长过程暂时分离,诱导成核,随后控制柱状胶束的外延生长过程。其在实验操作上更为简单,不需要提前制备种子胶束。到目前为止,这种方法只在LC BCP体系中得到了验证。该方法利用LC BCP的自成核特性实现了可控组装。

2019年,本课题组提出了基于PFMA的LC BCPs原位“引发-生长”超分子聚合策略^[39],利用高分子化学中链增长聚合反应的原理对超分子聚合过程进行控制,通过“一锅法”实现了柱状胶束的精确可控自组装。这种原位“引发-生长”过程可分为3个步骤:首先,引发剂与P2VP链上的吡啶基团形成复合物(相互作用);复合物的溶解性降低,倾向于聚集,使得液晶PFMA嵌段相互靠近,最终形成以PFMA为核的聚集体,即种子胶束(引发);在液晶规整化作用的驱动下,这些种子胶束引发其余没有与引发剂作用的聚合物链外延生长,形成长度均一的柱状胶束(生长),如图5(a~d)所示。通过调节LC BCP的浓度(C_p)和引发剂的用量,可以在300 nm~5 μ m之间精确控制柱状胶束的长度。如图5(e)所示, M/M_1 与 $1/R_1$ 均为较好的线性关系,这与基于共价键的活性链增长聚合过程的一般规律一致。此外,该方法同样适用于其他小分子引发剂,P2VP上的吡啶基团可以与氢键给体、卤素原子、金属离子分别形成氢键、卤键、配位作用,还可以形成季胺化化合物,通过加热-降温过程都可以“一锅法”制备长度可控且均一的柱状胶束。当形成的超分子作用具有热可逆特性时,组装过程完全可逆,通过调节实验参数(C_p 和 R_1)可实现胶束在不同长度之间的转换。当形成的超分子作用具有一定的热稳定性时,通过

上述引发-生长过程得到了较短的柱状胶束,将聚合物溶液加入到上述种子胶束中,通过加热-降温过程来制备柱状胶束,胶束的长度与聚合物与单体质量之比呈线性关系,如图5(f)所示。这种简单高效的“引发-生长”方法结合了BCP自组装和超分子聚合方法,为BCPs的精确自组装提供了一种新的策略,可扩展到其他类似的LC嵌段。在此基础上,我们又进一步探索了金属配位作用对PFMA基LC BCP的原位“引发-生长”超分子聚合的影响^[40]。利用金属离子引发一种PFMA基的LC BCP单体形成种子胶束,再加入两种PFMA基的LC BCP单体混合物,经过热致“籽晶生长”过程成功制备出五嵌段柱状胶束,如图5(g,h)所示。

此外,使用大分子和纳米颗粒作为引发剂,例如部分水解的零维聚丙烯酸叔丁酯(P(*t*BA-*r*-AA)、表面带有羟基基团的一维碳纳米管(CNT)、二维氧化石墨烯纳米片(GO)和带有羧基表面基团(NS)的三维聚苯乙烯小球,如图6(a)所示,能够与多个单体链结合形成分支形、嵌段形、毛刷状和星形多级纳米胶束结构,如图6(b~e)所示^[39]。这种制备多级胶束结构的方法简单高效,并且可以通过改变 C_p 和 R_1 就可以精确调节多级胶束的尺寸,为LC BCPs的多级自组装提供了一种新的策略。

为了实现纳米颗粒的精确合成,通常采用的方法是在合成过程中施加强动力学控制。通过暂时分离成核和生长阶段,精心操纵实验条件,诱导瞬时成核和相对缓慢的生长过程,可以实现非常精确的形状和尺寸控制。

基于此,本课题组设计合成了两种LC BCPs分别作为成核组分和生长组分,添加到选择性溶剂中,通过简单的加热-降温过程就可以得到长度均一的柱状胶束^[41],如图7(a)所示。当使用化学结构相同但聚合程度不同的PFMA基嵌段共聚物P2VP₆₈-*b*-PFMA₄₁和P2VP₉₀-*b*-PFMA₆₁时,通过加热-冷却过程可以产生均一的胶束(图7(b)),但这两种聚合物单独自组装只能形成长度随机的柱状胶束。在冷却过程中,柱状胶束长度随时间的变化曲线呈S形的典型成核-生长过程,如图7(c)所示。因此,在溶液的总浓度不变的情况下,随着成核组分和生长组分之间质量比(R)的

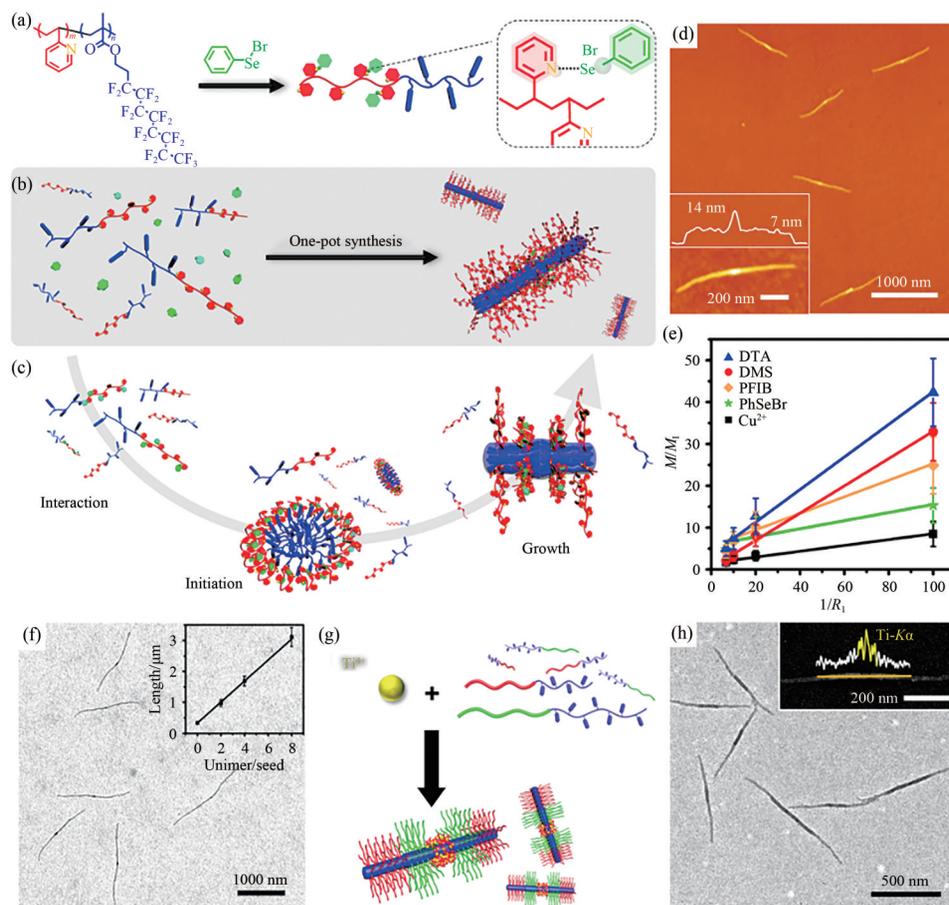


图 5 (a)嵌段共聚物 P2VP-*b*-PFMA 的化学结构及 PhSeBr 与 P2VP 分子间动态共价键的形成;(b)“引发-生长”法制备柱状胶束示意图及(c)机理图;(d)通过“引发-生长”法制备的柱状胶束的 TEM 图像;(e)不同引发剂情况下 M/M_1 与 $1/R_1$ 的线性关系图;(f)热致籽晶生长制备的柱状胶束的 TEM 图像^[39];(g)由原位引发-生长法制备的五嵌段柱状胶束示意图及其(h)TEM 图像,插图为 DF-TEM 图像和相应的 EDX 线扫描分析^[40]。

Fig. 5 (a) Chemical structure of diblock copolymer P2VP-*b*-PFMA and the formation of dynamic covalent bonds between PhSeBr and P2VP units; (b) Schematic illustration of cylindrical micelles prepared by one-pot method and (c) diagram of mechanism; (d) AFM image of cylindrical micelles prepared by the one-pot method; (e) Linear relationship between M/M_1 and $1/R_1$ for small molecule initiators; (f) TEM image of the cylindrical micelles produced from the thermo-seeded growth process^[39]; (g) Schematic illustration of pentablock cylindrical micelles prepared by *in-situ* initiation-growth strategy and (h) TEM image, and the inset is DF-TEM image and corresponding EDX-ray analysis^[40].

增加,柱状胶束的长度逐渐减小,如图 7(d)所示。使用同样的方法得到了三嵌段及五嵌段的同核异壳柱状胶束,如图 7(e, f)所示。此外,这种策略还可以扩展到基于 PCholMA 的 LC BCP 体系,将基于 PCholMA 和基于 PFMA 的 LC BCPs 分别作为“成核”或“生长”组分,也可以得到均一的三嵌段的柱状胶束,如图 7(g)所示。

本课题组还深入探索了影响液晶驱动原位“成核-生长”过程的热力学和动力学因素,如退火温度、退火时间、搅拌速率、聚合物浓度(C_p),

溶剂组成等,特别是通过调节溶剂环境来增强或抑制胶束的成核过程,使得单独的液晶嵌段共聚物 PMMA-*b*-PCholMA 形成高度均匀的柱状胶束,其长度可以在超过 4 个数量级的浓度范围内(0.001~10 mg/mL)很好地调控,如图 8 所示^[42]。以 NMP 为选择性溶剂时,在 C_p 固定的情况下,当添加 8%(体积分数的)1,1,2-三氯乙烷(TCE)和二甲亚砜(DMSO)时,柱状胶束长度从 2 480 nm 变为 5 683 nm 和 130 nm,如图 8(b, c)所示,并且可以通过改变加入良溶剂或不良溶剂的量来控制

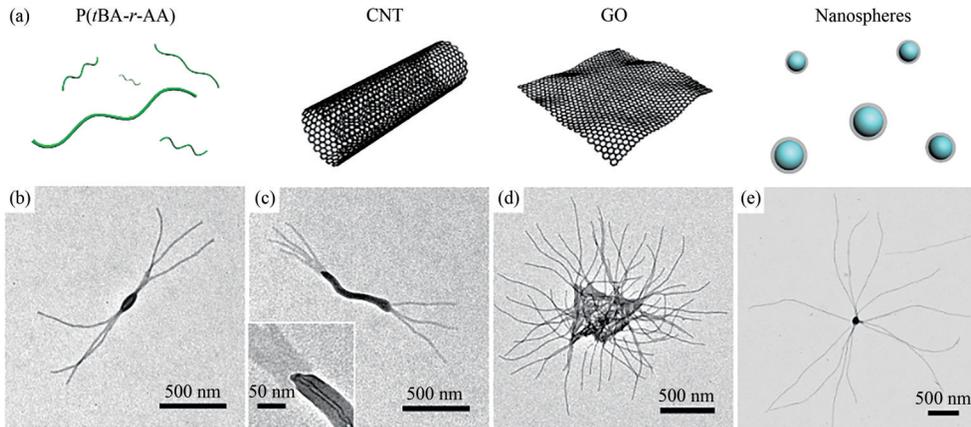


图 6 (a)4种不同维度的引发剂示意图;(b)以P(*t*BA-*r*-AA)作为零维引发剂、(c)以CNT作为一维引发剂、(d)以GO作为二维引发剂、(e)以NS作为三维引发剂制备而得的多级胶束的TEM图像^[39]。

Fig. 6 (a) Schematic illustration of initiators in four different dimensions; TEM images of hierarchical micelles prepared with (b) P(*t*BA-*r*-AA) as a zero-dimensional initiator, (c) CNT as a one-dimensional initiator, (d) GO as a two-dimensional initiator and (e) NS as a three-dimensional initiator^[39].

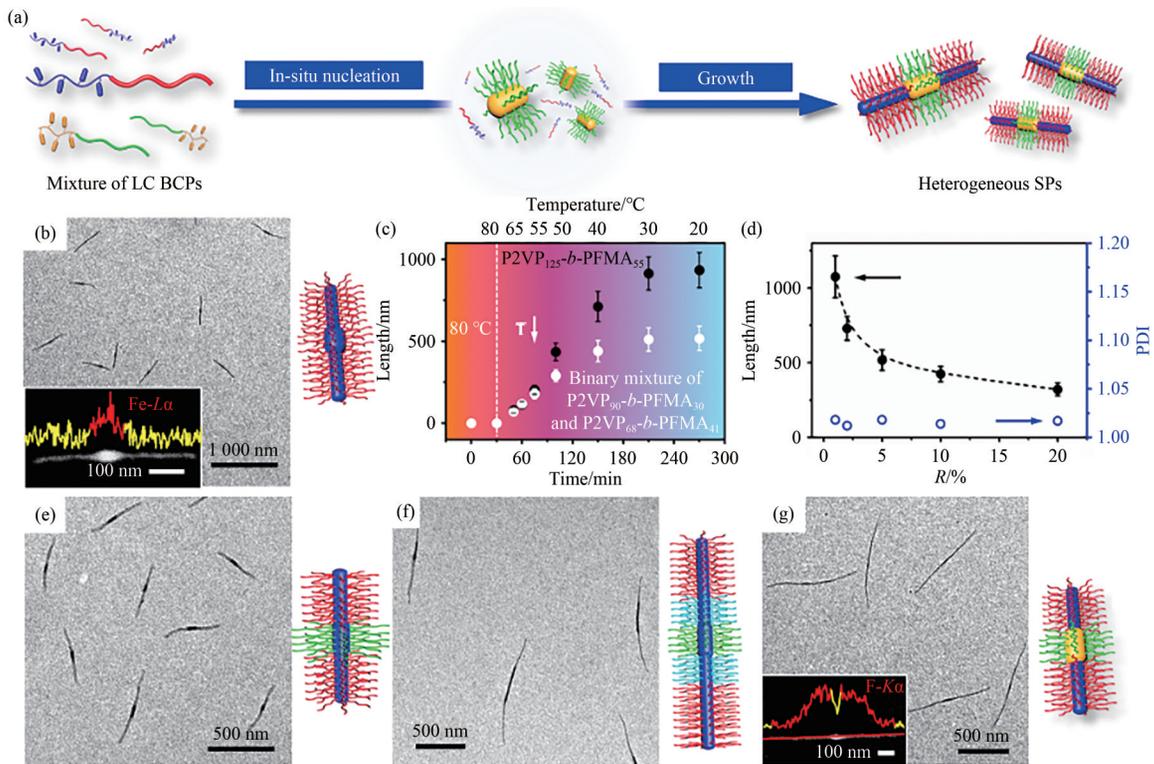


图 7 (a)原位“成核-生长”策略可控制备柱状胶束的示意图;(b)同质型三嵌段柱状胶束的TEM图像;(c)在冷却过程中柱状胶束长度随时间和温度的变化关系;(d)柱状胶束长度随P2VP₉₀-*b*-PFMA₆₁和P2VP₆₈-*b*-PFMA₄₁的质量比的变化;(e)异质型三嵌段柱状胶束的TEM图像;(f)异质型五嵌段柱状胶束的TEM图像;(g)异质型三嵌段“杂化”柱状胶束的TEM图像和TEM-EDS分析图像^[41]。

Fig. 7 (a) Schematic illustration of controllable preparation of cylindrical micelles by *in-situ* nucleation-growth strategy; (b) TEM images of homogeneous triblock cylindrical micelles; (c) Variation of cylindrical micelles length versus the time and solution temperature during the cooling process; (d) Variation of cylindrical micelles length with the mass ratio of P2VP₉₀-*b*-PFMA₆₁ and P2VP₆₈-*b*-PFMA₄₁; (e) TEM images of heterogeneous triblock cylindrical micelles; (f) TEM images of heterogeneous pentablock cylindrical micelles; (g) TEM and TEM-EDS images of heterogeneous triblock hybrid cylindrical micelles^[41].

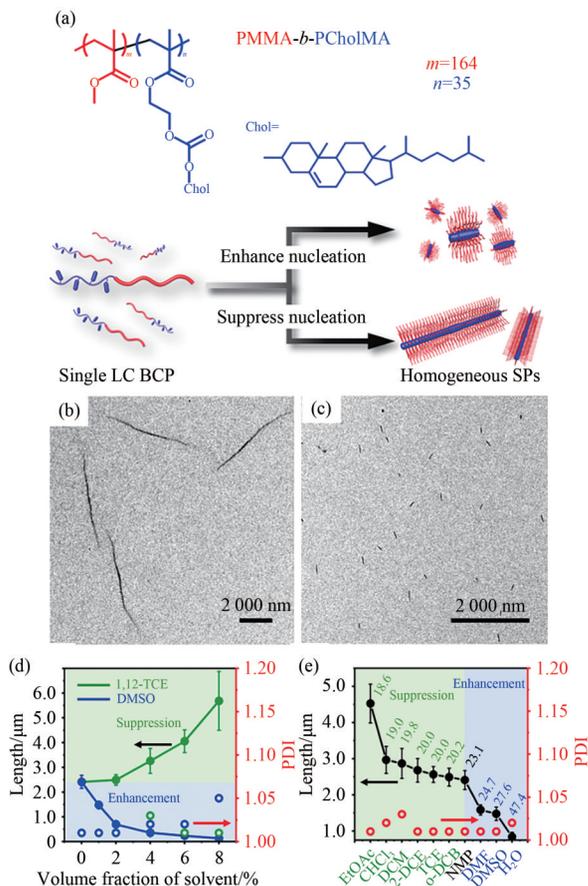


图 8 (a)嵌段共聚物 PMMA-*b*-PCholMA 的化学结构及原位成核-生长策略形成单分散柱状胶束的示意图; 在不同溶剂混合物中得到的柱状胶束的 TEM 图像: NMP 中有 8% (体积分数) 的 (b) TCE 和 (c) DMSO; (d) 柱状胶束长度和 PDI 随溶剂体积分数的变化; (e) 柱状胶束长度和 PDI 随溶剂组成的变化^[42]。

Fig. 8 (a) Chemical structure of diblock copolymer PMMA-*b*-PCholMA and schematic illustration of uniform cylindrical micelles prepared by *in-situ* nucleation-growth strategy; TEM images of cylindrical micelles obtained in different solvent mixtures: 8% (volume fraction) (b) TCE and (c) DMSO in NMP; (d) The variation of cylindrical micelle length and PDI versus the volume fraction of the solvents; (e) Length and PDI of cylindrical micelles versus different solvent composition^[42].

制柱状胶束的长度,如图 8(d)所示。该方法可适用于多种溶剂,通过添加成核嵌段的不良溶剂(如 DMF、DMSO)来促进成核得到更短的柱状胶束,或者通过添加成核嵌段的良溶剂(如 DCM、CHCl₃、TEC)来抑制成核过程得到更长的柱状胶束,如图 8(e)所示。

最近,本课题组系统研究了液晶规整化作用较弱的嵌段共聚物的溶液自组装行为^[43],设计和合成了基于苯并菲盘状液晶基元的侧链型液晶嵌段共聚物(P*t*BA-*b*-PHATMA),如图 9(a)所示。由于其液晶规整能力较弱,在胶束化过程初期有序性较低,而后缓慢提高并驱动胶束内分子链运动重排,如图 9(b)所示,使胶束形貌发生多次转变,从小球形到蠕虫状、管状、囊泡状、水母状,最后在几个月内形成细纤维状,如图 9(c~f)所示,机理示意图如图 9(g)所示。其次,通过掺杂小分子电子受体,可与侧链型液晶嵌段共聚物中的电子给体苯并菲侧基形成电荷转移络合物来提高其液晶规整化性,可以使其迅速达到热力学平衡状态,快速直接得到多种不同形貌的组装体。当掺杂较高比例的小分子后,得到的组装体形貌如图 9(i)所示,组装行为由分子内链重排转变为成核-生长机理,如图 9(h)所示,并成功实现温度诱导的“自成核”组装过程,胶束长度随温度呈典型的指数型生长,如图 9(j,k)所示。这项研究通过引入较弱的盘状液晶规整化作用作为驱动力,首次在同一种人工组装体系中实现了多次形貌转变,并通过掺杂小分子提高规整化作用,实现了组装机制的调节,有力地证明了液晶规整化作用对嵌段共聚物溶液自组装行为的影响。

总之,在精确可控自组装方面,原位“成核-生长”策略在实验操作上是最简单的,该策略的原理是将成核和生长过程进行时空分离,在冷却过程中低溶解度的组分优先聚集成核。这种简单有效的方法不需要提前制备种子胶束,为 BCPs 的精确自组装提供了一种新的更有效的策略。

3.3 聚合诱导自组装

近年来,聚合诱导自组装(polymerization-induced self-assembly, PISA)作为一种新兴的自组装技术而收到人们的广泛关注,这种技术实现了在高含量下制备具有可控和特定形貌的自组装聚集体。在 PISA 体系中,溶解在溶剂中的亲溶剂嵌段 A 引发成核单体 B(疏溶剂)聚合形成 AB 两嵌段聚合物,而嵌段 B 的溶解度随着分子量的增大而降低,因此随着聚合反应的进行,AB 嵌段共聚物逐渐发生微相分离,从而自发地组装成胶束聚集体。之所以 PISA 能够在高固含量下制备不同形貌的纳米聚集体,是由于聚合动力学的影响,随

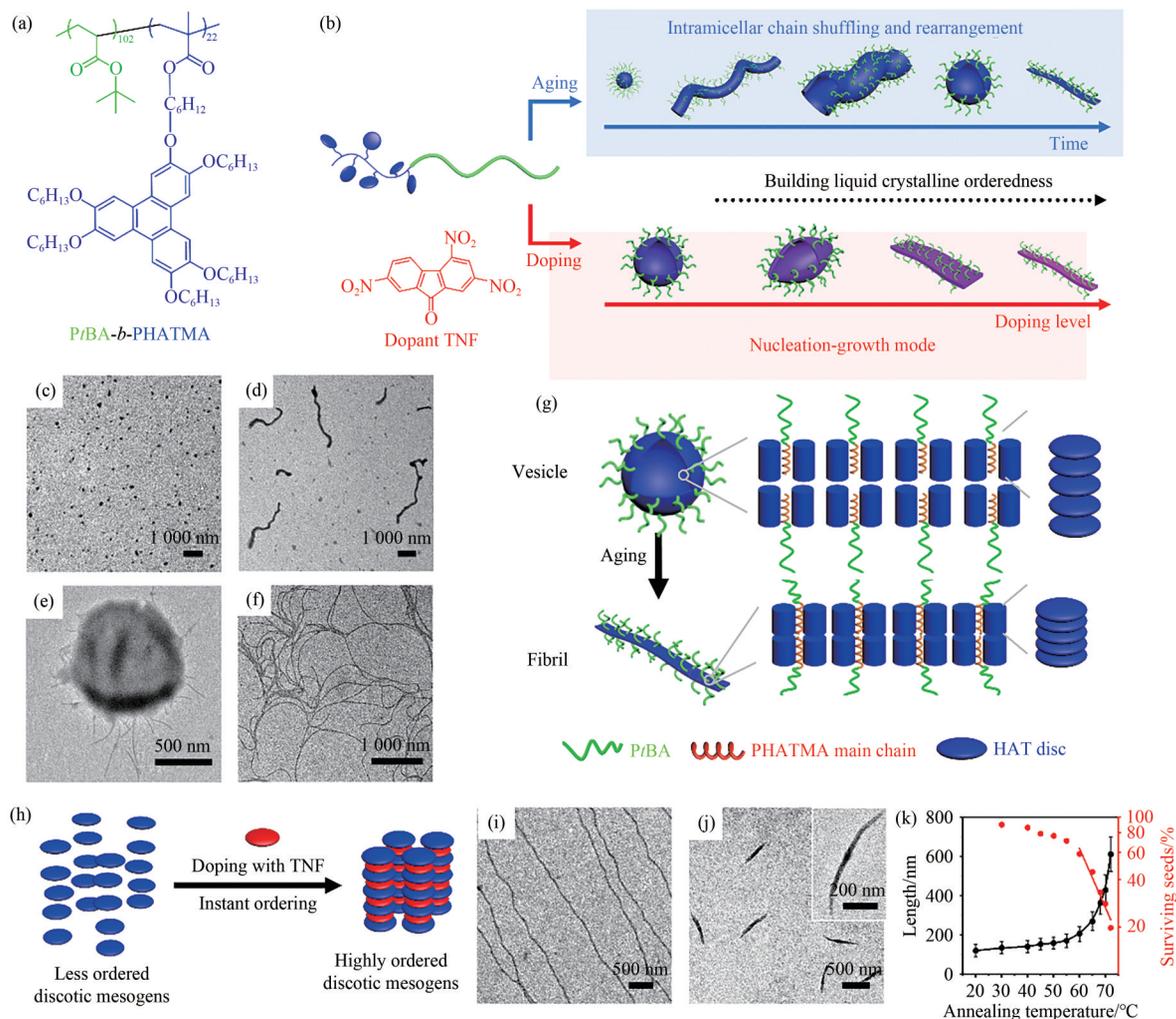


图 9 (a)嵌段共聚物 $PtBA-b-PHATMA$ 的化学结构;(b)两种不同机理的形态转变路线示意图;(c~f) $PtBA-b-PHATMA$ 自组装得到的胶束的 TEM 图像;(g)分子内链重排机制示意图;(h)掺杂 TNF 分子的示意图以及相应的盘状液晶分子的排列示意图;(i)掺杂较高比例 TNF 后纤维状胶束的 TEM 图像($r=1.0$);(j)在 $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火条件下通过自晶种法得到的柱状胶束的 TEM 图像;(k)胶束长度(L_n)和存活种子的百分数的半对数与热退火温度的关系图^[43]。

Fig. 9 (a) Chemical structure of diblock copolymer $PtBA-b-PHATMA$; (b) Schematic illustration of the two morphological evolution routes with different mechanisms; (c~f) TEM images of micelles by self-assembly of $PtBA-b-PHATMA$; (g) Schematic illustration of intramolecular chain rearrangement mechanism; (h) Schematic illustration of the doping of HAT moieties with TNF molecules and the corresponding packing of discotic mesogens; (i) TEM image of fiber-like micelles after doping a higher ratio of TNF ($r=1.0$); (j) TEM images of cylindrical micelles by self-seeding under annealing condition at $72\text{ }^{\circ}\text{C}$; (k) Plot of L_n and the semilogarithmic plot of the fraction of surviving seeds versus annealing temperatures^[43].

着聚合度的增加,得到的较长的分子链会优先发生相分离,从而驱动嵌段共聚物原位自组装,因此可以在高浓度下将成核和生长过程更好地分离。到目前为止,关于 PISA 体系中研究最广泛、最成熟的体系是基于 RAFT 聚合的 PISA 体系。

清华大学袁金颖课题组首先把含氟液晶基元引入到 PISA 体系中,通过 RAFT 法在乙醇中聚合得到了两嵌段共聚物 PDMA-*b*-PBzMA,该

共聚物同时在乙醇中自组装形成纳米球或囊泡,如图 10(a~i)所示。随后将纳米球和囊泡分别作为种子胶束,加入第三单体 FMA 继续聚合,随着 PFMA 嵌段聚合度的增加,在液晶规整化作用驱动下,组装体的形貌逐渐向一维结构演变,最终形成直径比较大的柱状胶束^[44],如图 10(j)所示。此外,通过 PISA 策略,使用 RAFT 法在 N,N-二甲基甲酰胺中合成嵌段共聚物 PDMA-*b*-PFMA,

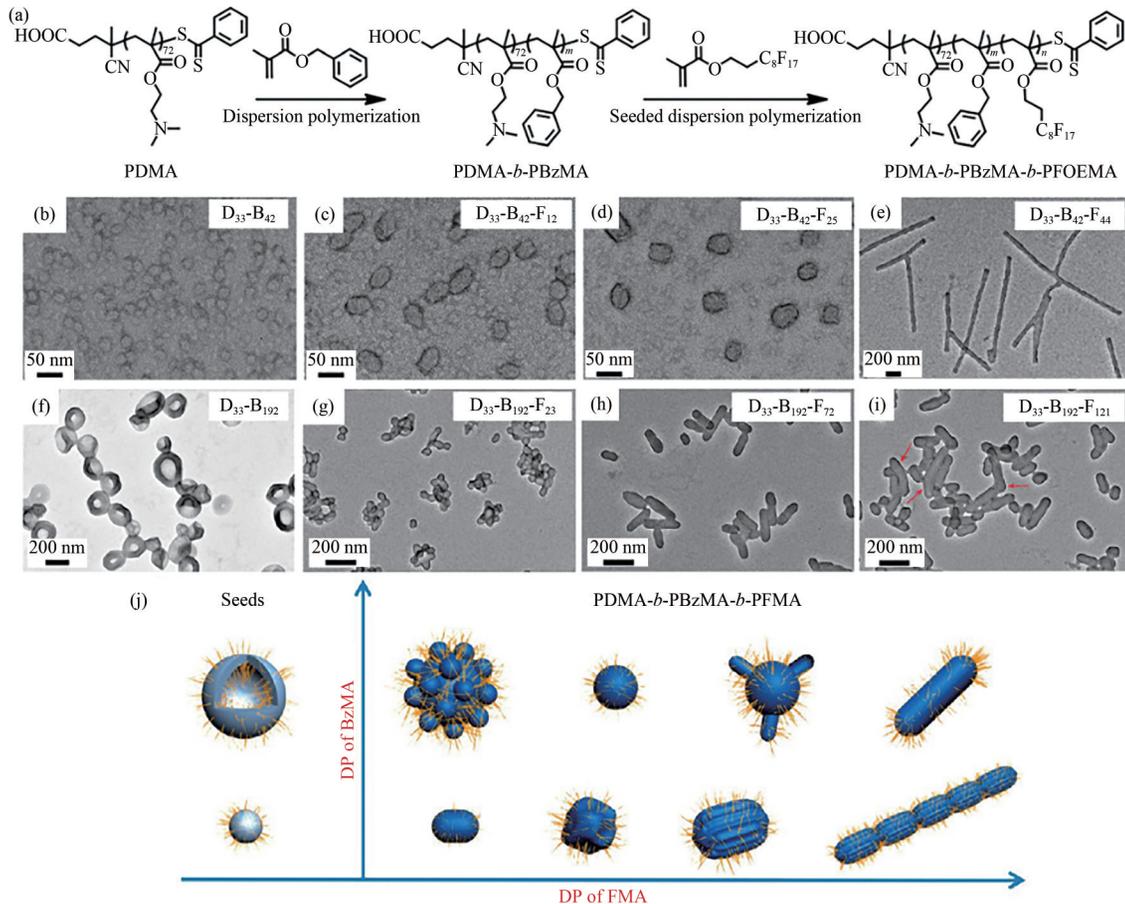


图 10 (a)PDMA-*b*-PBzMA-*b*-PFMA 嵌段共聚物的合成路线; (b~i) 典型胶束形态的 TEM 图像; (j) 通过聚合诱导自组装方法得到的液晶调节的组装体形态转变的示意图^[44]。

Fig. 10 (a) Synthesis route of PDMA-*b*-PBzMA-*b*-PFMA triblock copolymer; (b~i) TEM images of typical micelles morphology; (j) Schematic illustration of mesogen-tuned morphological transition of the assemblies by polymerization-induced self-assembly^[44].

则得到有一定长径比(大约为2)的椭球形囊泡结构,经过特殊的降温条件,可以得到具有多面体的球形囊泡胶束结构^[45]。由此可以看出,当引入液晶成核嵌段后,在液晶的规整化作用下胶束的形貌可以实现再次转变。

含有偶氮苯液晶基元的共聚物具有光响应性,在紫外光照射下会发生顺反异构,通过PISA也可以得到特殊的形貌。苏州大学张伟课题组通过聚合诱导手性自组装(PICSA)制备了含偶氮苯的超分子手性组装体,系统地研究了侧链不同位置的手性基团、末端烷基链以及柔性间隔基团对组装体手性的影响^[46-49]。他们将手性位点引入到侧链的偶氮苯基元中,在乙醇中共聚实现了PISA,随着PAzoMA的聚合度增加,得到了球形、蠕虫状、螺旋纤维、片状和囊泡等多种形貌的

组装体^[46]。如图11(a,b)所示,超分子手性组装体具有良好的形貌可调性。同时,由于径向近晶层和轴向超分子螺旋结构沿着纤维共形生长,纤维中的手性表达增强,在AFM图像中可以明显地观察到螺旋结构,如图11(c,d)所示。用紫外光照射样品时,偶氮苯基元的螺旋堆叠被破坏,组装体的超分子手性消失,而通过加热-冷却处理后手性可完全恢复^[46]。这种基于偶氮苯超分子组装体的手性“开关”可进行多次顺反异构循环。最近,他们又深入探索了对聚合物组装体的手性和形貌结构的调控手段,将手性位点移到主链和液晶基元之间,通过控制从手性立体中心到偶氮苯单元的非手性间隔基的单元数,可以调控自组装体的手性一致性或手性反转,并呈现双重“奇偶”效应^[49]。通过设计分子结构来对组装体

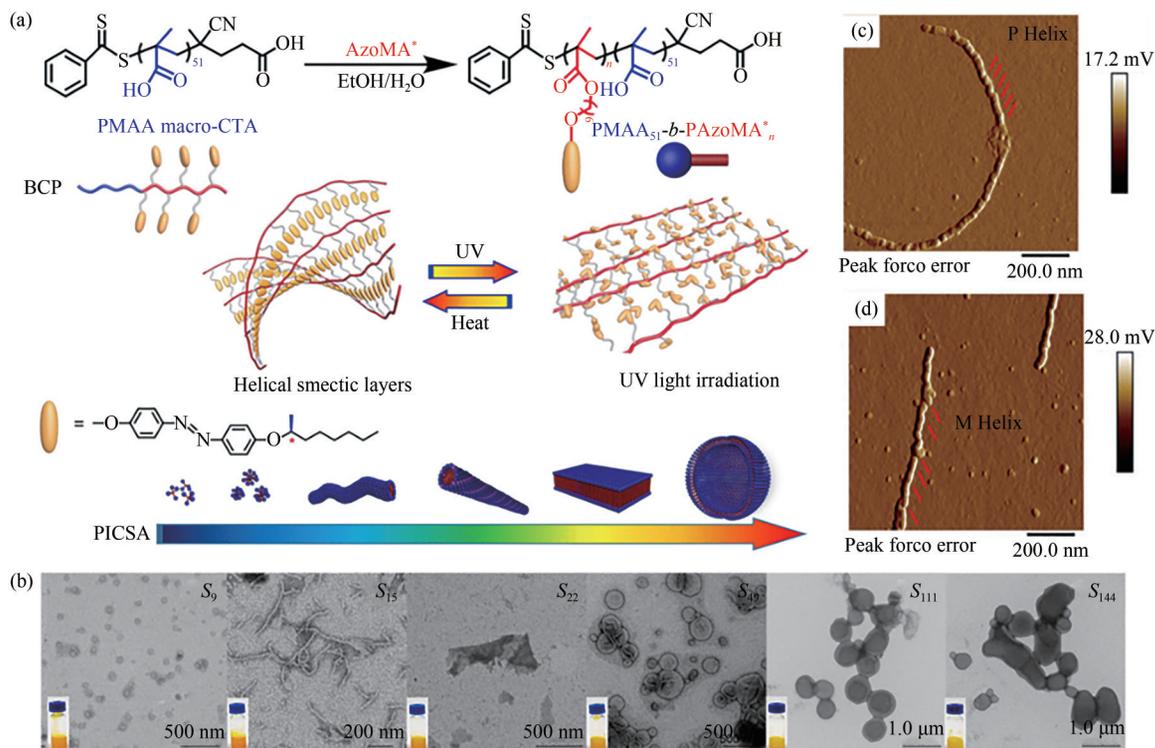


图 11 (a)含偶氮苯的BCPs的PICSA过程示意图;(b)通过PICSA方法得到的典型胶束形态的TEM图像;(c,d)螺旋纤维状结构的AFM图像^[46]。

Fig. 11 (a) Schematic illustration of the PICSA process of azobenzene-containing BCPs; (b) TEM images of typical micelles morphology prepared by PICSA method; (c, d) AFM images of helical fiber-like structures^[46] .

手性和形貌进行调控,有利于从根本上深入了解聚合组装体的手性调节机制。

近年来,研究者们还对侧链含有偶氮苯、二乙烯基苯、联苯等基团的液晶基元的BCPs进行了一系列研究,通过PISA得到了纳米线、片状、囊泡和蠕虫状等形貌的胶束。其中,二乙烯基苯液晶分子在紫外光的照射下会发生环加成反应进行光交联,而基于包含二乙烯基苯液晶分子的BCPs的PISA方法却鲜有报道。北京航空航天大学陈爱华课题组提出过聚合物诱导多级自组装(PIHSA)的概念^[50-53],将二乙烯基苯与PISA相结合构建了PIHSA体系,成功制备了Janus、长方体、柱状、片层及椭球形囊泡等多种形貌的纳米胶束。该课题组通过两次RAFT聚合在非极性溶剂中制备了形貌均一的纳米线^[50],如图12(a,b,d)所示。由于二乙烯基苯液晶分子具有较高的 π - π 堆叠能,在纳米线内部形成了类似于晶格条纹紧密堆积的层状结构,如图12(c)所示。同时,较高的 π - π 堆叠能拓宽了相图中纳米线形貌的相区,如图12(e)所示^[50]。

在过去的几年中,相关研究结果已经充分证

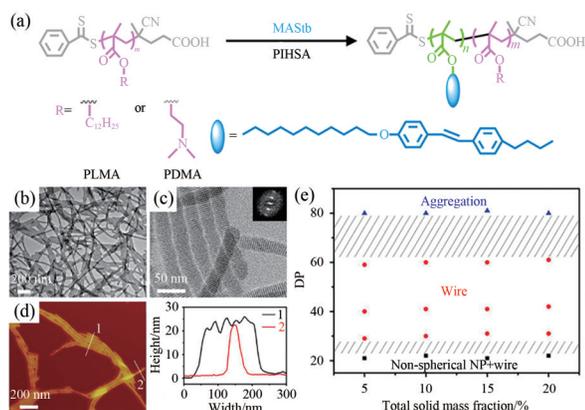


图 12 (a)含二乙烯基苯的BCPs的PISA过程示意图;柱状胶束典型的(b,c)TEM图像和(d)AFM形貌高度图;(e)不同PMAStb聚合度在不同固含量下自组装的相图^[50]。

Fig. 12 (a) Schematic illustration of the PISA process of stilbene-containing BCPs; (b, c) TEM images and (d) AFM image of typical cylindrical micelles; (e) Phase diagram of self-assembly structure of PMAStb with different polymerization degree and different solid content^[50] .

明了PISA法可以大规模生产具有可调形貌的LC BCPs纳米颗粒,然而该方法仍然存在一些局限性,比如在纳米组装体尺寸的精确控制方面还有待研究^[54-57]。

3.4 多级自组装

纳米结构自组装形成的纳米胶束,再经过多级组装形成更高级次的组装结构是自然界中普遍存在的现象,生物大分子的多级次自组装是形成复杂却高度精确组装结构的根本途径之一,而这种行为在人工设计的系统中很少被报道。利用“籽晶生长”过程的“活性”特征,由具有不同成壳嵌段的BCPs可以制备出具有不同成壳嵌段的共胶束。这不仅可以有效地控制胶束的形态和大小,而且可以在胶束所需位置引入特定的化学基团,以实现胶束功能化(如亲疏水性质或氢键),然后通过多级组装进一步组装成更大尺寸和更复杂结构的超级胶束^[58]。多级自组装可以由许多非共价相互作用(亲疏水作用、氢键等)引发,本节介绍的重点是由液晶规整化作用诱导的多级自组装,将总结一些基于LC BCP胶束在溶液中的独特多级自组装现象及规律。

2016年,本课题组通过设计合成得到P2VP-*b*-PFMA嵌段共聚物,通过热退火得到了长度均一的柱状胶束,经过6个月的放置后,发现大部分的胶束会发生“头对头”的耦合得到多级耦合结构,如图13(a,b)所示。这种现象在结晶BCP体系的CDSA过程中从未观察到。“头对头”耦合有两个驱动因素,一是由于含氟嵌段与溶剂的相容性较差,因此会通过胶束末端的融合来缩小界面面积来降低体系的总自由能;二是由于液晶胶束核并不像结晶胶束核具有严格的晶格匹配,还具有一定的流动性,当两个柱状胶束的末端发生碰撞后,有助于彼此的融合^[35]。

2021年,本课题组通过两嵌段液晶聚合物聚丙烯酸叔丁酯-嵌段-聚(胆固醇丙烯酰氧基乙基碳酸酯)(P*t*BA-*b*-PCholMA)一步法由柱状胶束组装成多级纳米纤维,如图13(d~f)所示。通过调整组装条件(溶剂组成和聚合物浓度)控制成核和聚集的趋势,可以在很宽的范围内控制柱状胶束的长度,多级纳米纤维的形态、尺寸和刚性都可以通过组装条件来控制。我们还发现,将不

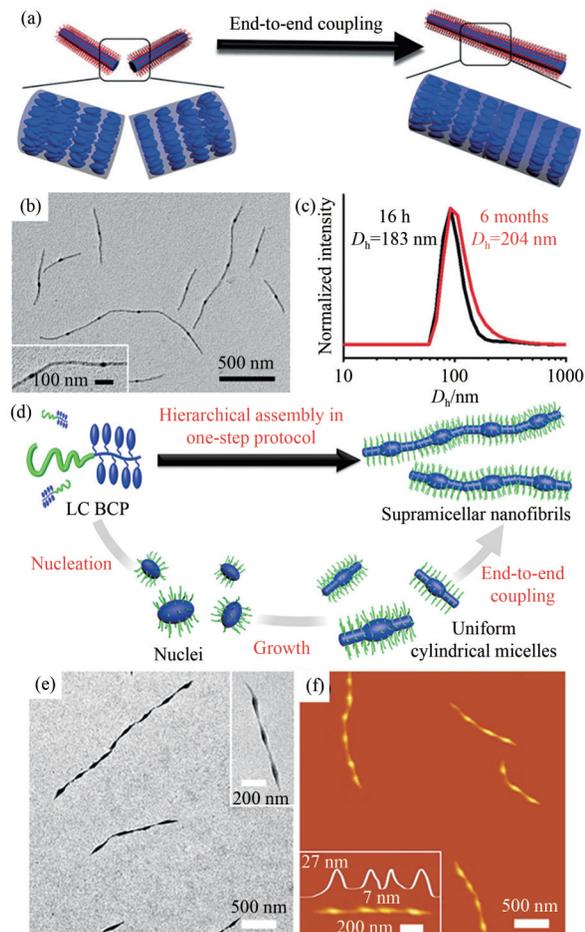


图 13 (a)“头对头”耦合过程示意图;(b)相应的TEM图像;(c)胶束在70℃下退火后16h和放置6个月后的DLS数据^[35];(d)一步法“头对头”耦合形成多级超胶束纤维的机理示意图;超胶束纤维的(e)TEM和(f)AFM图像^[59]。

Fig. 13 (a) Schematic illustration of the “end-to-end” coupling process; (b) Corresponding TEM images; (c) DLS data of micelles after annealing at 70 °C for 16 h and 6 months^[35]; (d) Schematic illustration of the mechanism of one-step “end-to-end” coupling protocol to form hierarchical supermicellar fibrils; (e) TEM and (f) AFM images of the supermicellar fibrils^[59].

同种类的柱状胶束组装在一起会形成异质超胶束纤维,证明了协同且有序的组装机制^[59]。此外,温州医科大学沈建良课题组还报道了PISA中含氟液晶BCP的形态转化过程是基于液晶核的融合,椭球形胶束和囊泡的“头对头”的定向融合可以生成纳米棒和纳米管,从而降低组装体液晶相的膜曲率和张力^[60]。

林嘉平课题组通过整合实验和耗散粒子动力学(DPD)或BD模拟方法,系统地研究了各向异性接枝共聚物胶束的“头对头”耦合自组装^[61-63]。具体实验操作是在溶解的聚(γ -苄基-L-谷氨酸)-接枝-聚乙二醇(PBLG-*g*-PEG)共聚物的THF/DMF混合溶液中加水制备纺锤状胶束,如图14(a)所示。接着在胶束溶液中加入DMF或THF,随着DMF加入量增加,聚合物链会发生溶胀,更多的PBLG链暴露在溶液中,接着在溶液中加水后,会得到多级纳米线结构,如图14(b~d)所示,多级纳米线的长度随着组装时间增

加而增加^[61]。模拟结果表明,溶剂组成的变化在胶束末端产生了能量更高的反应位点,因此为了降低能量,胶束核暴露的末端区域发生了“头对头”的耦合,形成了多级的纳米线结构。自组装动力学结果表明,一维组装过程遵循逐步聚合机理,具有二级反应特征^[62]。如果在胶束初始溶液中加入THF,胶束会变弯曲,并且随着THF含量的增加,棒的弯曲程度也随之增加。当THF的含量达到临界点时,胶束的两端会相连形成尺寸均匀的圆环状结构,如图14(e~g)所示^[61,63]。这些结果有助于深入理解超分子聚合的过程。

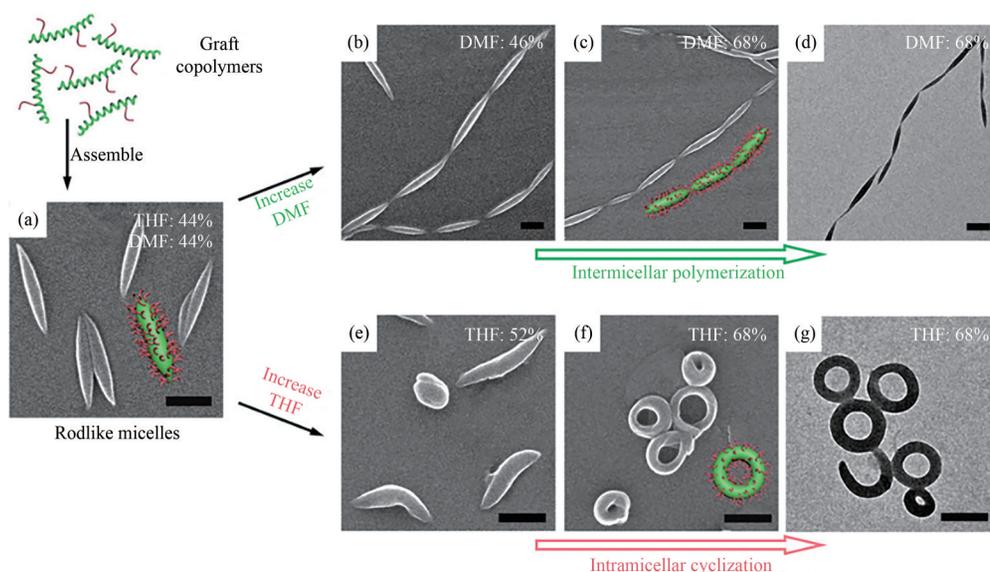


图14 (a) PBLG-*g*-PEG 组装成的棒状胶束的SEM图像;(b~f)随着DMF或THF含量(体积分数)的增加,棒状胶束聚集体的SEM图像,(d,g)分别为图(c)和(f)对应的TEM图像^[61]。比例尺为300 nm。

Fig. 14 (a) SEM image of rod-like micelles of PBLG-*g*-PEG; (b~f) SEM images of the aggregates generated from the rod-like micelles with the increase of DMF or THF content (volumn fraction); (d, g) TEM images of corresponding figures (c) and (f), respectively^[61]. The scale is 300 nm.

除了“头对头”耦合外,各向异性柱状胶束还可以并排耦合。林嘉平课题组还报道了通过添加BCPs调节纳米棒的界面能来控制聚合物纳米棒的超分子聚合。不添加共聚物的情况下,由PBLG均聚物形成的疏水纳米棒会迅速聚集成不规则的纳米结构。加入PBLG-*b*-PEG聚合物后,纳米棒以并排的方式进行超分子聚合,如图15(a~d)所示。该结构出现的关键原因是由于纳米棒的末端表面的高曲率,聚合物主要覆盖在纳米棒的两端,因此要使自由能最

小化,纳米棒只能以并排的方式耦合。同时,BCPs逐渐沉积在已耦合的胶束上,并在最外层表面组装成纳米条,从而终止了并排耦合过程^[64]。

3.2节中介绍了本课题组引入的一种新的原位“成核-生长”策略,如图7所示^[41],仅通过加热降温一步法实现了非均相超分子聚合。受此启发,通过选择不溶性LC BCPs作为成核组分,所得超分子聚合物将自发进行多级自组装,以可控的方式形成高级结构,即所谓的“超分子聚

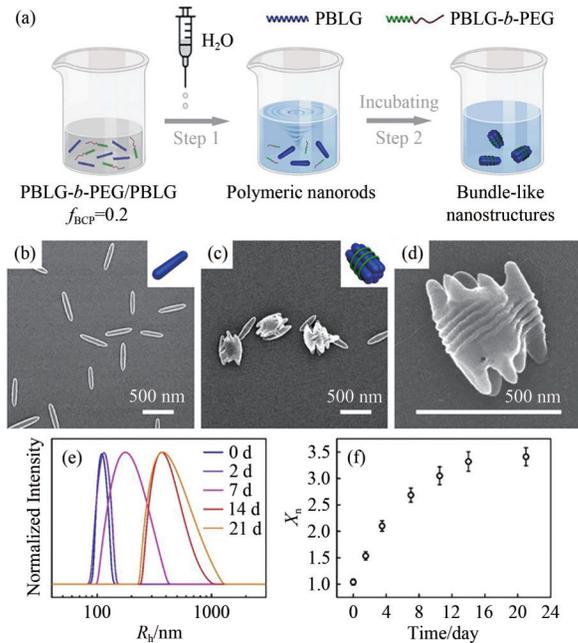


图 15 (a) 在溶液中两步制备束状纳米结构的示意图; (b) 在 PBLG₆₀-*b*-PEG₈₀/PBLG₄₁₁ 聚合物溶液中形成的初始纳米棒的 SEM 图像; (c, d) 束状结构的 SEM 图像; (e) 不同时间聚集体的流体动力学半径(R_h)分布图; (f) 数均聚合度(X_n)与聚合时间的关系图^[64]。

Fig. 15 (a) Schematic illustration of the formation of bundle-like nanostructures in solution by a two-step process; (b) SEM image of the initial nanorods formed in PBLG₆₀-*b*-PEG₈₀/PBLG₄₁₁ polymer solution; (c, d) SEM images of the bundle-like structure; (e) Hydrodynamic radius (R_h) distribution of aggregates at different times; (f) Number-average degree of polymerization (X_n) versus polymerization time^[64].

合诱导自组装”(SPISA)。研究发现,当选择 P2VP-*b*-PFMA 作为生长组分、PMMA-*b*-PCholMA 作为成核组分时,生长组分和成核组分之间的质量比(R)将显著影响多级组装形态^[41]。当 R 较小(1%)时,高含量的 P2VP-*b*-PFMA 聚合物能够提供足够的溶解度,稳定胶束的聚集,得到单个的嵌段型柱状胶束。随着 R 的增大,中间的核心段变长,聚集倾向增强。当 R 为 2%、5% 和 20% 时,柱状胶束会分别组装成交叉状、簇型和聚集状的多级组装结构,如图 16(a~e) 所示。

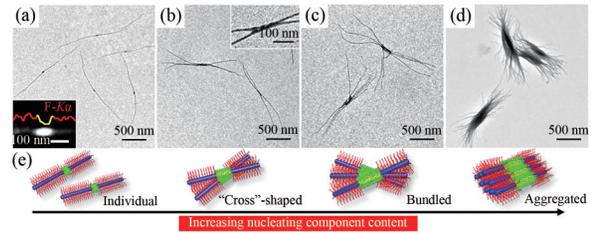


图 16 P2VP₆₈-*b*-PFMA₄₁ 和 PMMA₁₆₄-*b*-PCholMA₂₂ 在 2-PrOH 中超分子组装形成的两性三嵌段柱状胶束的 TEM 图像。(a) 柱状胶束($R=1\%$); (b) “交叉型”组装体($R=2\%$); (c) 簇型组装体($R=5\%$); (d) 聚集状组装体($R=20\%$); (e) 相对应的结构模型图。(a) 中的插图是样品的 TEM-EDS 线扫描分析图像^[41]。

Fig. 16 TEM images of amphiphilic triblock cylindrical micelles formed by supramolecular assembly of P2VP₆₈-*b*-PFMA₄₁ and PMMA₁₆₄-*b*-PCholMA₂₂ in 2-PrOH. (a) Individual ($R=1\%$); (b) “Cross”-shaped ($R=2\%$); (c) Bundled ($R=5\%$); (d) Aggregated cylindrical micelles ($R=20\%$); (e) Corresponding structural model diagrams. The inset in (a) is a TEM-EDS line scan analysis image of the sample^[41].

4 总结与展望

本文总结了 LC BCP 溶液态自组装的最新进展。通过在 BCP 胶束中引入液晶有序化作用,有效拓宽了相图中的非球形区域,扩大了实验窗口、为各向异性纳米结构的制备提供了更多的可能性,由此可以总结出 LC BCP 溶液态自组装的一般规律。

首先,由于液晶基元会在胶束核中有序排列,从而驱动 LC BCPs 在选择性溶剂中自组装成各种不同形貌的胶束,例如球形胶束、柱状胶束、囊泡等奇特的胶束形貌,这也可以解释细胞形态存在巨大差异的原因。并且,液晶的有序化作用可能会随时间发生变化。在胶束化过程初期,有序性较低,随着自组装过程的进行会缓慢提高,其对胶束形态的影响将逐渐显现,并可能导致多次形态转变,直到最终达到热力学稳定状态。这类类似于自然发生系统中的多形态转变。

其次,可控液晶有序驱动的自组装可以通过以下 3 种方法实现:自晶种、籽晶生长、原位“成核-生长”策略和 PISA 策略。与 CDSA 系统不

同,LC结构的内聚能相对较弱,外延生长并不容易。本课题组开发的原位“成核-生长”策略将成核与生长步骤分离,可以精确控制LC BCP胶束的尺寸。此外,PISA策略集聚合和组装为一体,可以在高固体含量下原位制备聚合物胶束,然而其在精确控制尺寸方面仍然具有挑战性。当前液晶嵌段共聚物自组装领域面临的亟待解决的问题是开发出在高浓度下制备形貌和尺寸均一可控的聚合物胶束的有效方法,扩大纳米组装体材料的应用领域。

第三,在多级组装过程中,液晶胶束核的融合可以制备更复杂的多级结构。不同于结晶胶束核心的融合,LC核的融合不需要晶格的严格匹配。这不仅可以用于调节具有LC核的胶束,还可以用于调节其他用LC基元修饰的胶体纳米颗粒。

最后,LC BCPs胶束的功能化及其潜在应用

是近年来聚合物自组装领域的热门研究课题之一,并在许多方面取得了重大进展。通过精确、可控的自组装,可以得到形貌和尺寸可控的胶束,这些结构为进一步研究功能纳米结构的构效关系提供了良好的研究对象^[65]。而且,有研究者探究了三嵌段共聚物的液晶超分子行为,其有着比二嵌段共聚物更多可变的结构参数,所以可以自组装形成更多、更复杂的微纳米结构,具有更多的潜在应用^[66]。

与自然界中纳米尺度的自组装产生具有复杂结构和奇特功能材料相比,通过BCP自组装作为制备功能材料的方法仍处于起步阶段。现在应该先建立一个功能可调的通用知识框架以及优化胶束自组装过程。通过自组装制备功能材料,并将这些材料应用于日常生活的各个领域,是该领域每一位研究者最终的愿望和目标。

参 考 文 献:

- [1] WHITESIDES G M, GRZYBOWSKI B. Self-assembly at all scales [J]. *Science*, 2002, 295(5564): 2418-2421.
- [2] XIAO J G, DU J Z. Tetrapod polymersomes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(14): 6569-6577.
- [3] ZHU H Y, WANG X Y, CUI Y, *et al.* Blooming of block copolymer micelles into complex nanostructures on a surface [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(9): 3479-3485.
- [4] WANG X, GAO P Y, YANG Y Y, *et al.* Dynamic and programmable morphology and size evolution via a living hierarchical self-assembly strategy [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2772.
- [5] HUA Z, JONES J R, THOMAS M, *et al.* Anisotropic polymer nanoparticles with controlled dimensions from the morphological transformation of isotropic seeds [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5406.
- [6] LI M C, GUO J, ZHANG C, *et al.* Uniform colloidal polymer rods by stabilizer-assisted liquid-crystallization-driven self-assembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(49): e202309914.
- [7] SCANGA R A, SHAHROKHINIA A, BORGES J, *et al.* Asymmetric polymerization-induced crystallization-driven self-assembly of helical, rod-coil poly(aryl isocyanide) block copolymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(11): 6319-6329.
- [8] WU A L, GUO Y X, LI M Q, *et al.* Tunable chirality of self-assembled dipeptides mediated by bipyridine derivative [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(52): e202314368.
- [9] YANG G Z, LIU Y, JIN S, *et al.* Phase separation-induced nanoprecipitation for making polymer nanoparticles with high drug loading [J]. *Aggregate*, 2023, 4(2): e314.
- [10] BOUCHER-JACOBS C, RABNAWAZ M, KATZ J S, *et al.* Encapsulation of catalyst in block copolymer micelles for the polymerization of ethylene in aqueous medium [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 841.
- [11] JIN X H, PRICE M B, FINNEGAN J R, *et al.* Long-range exciton transport in conjugated polymer nanofibers prepared by seeded growth [J]. *Science*, 2018, 360(6391): 897-900.
- [12] GENG Y, DALHAIMER P, CAI S S, *et al.* Shape effects of filaments versus spherical particles in flow and drug delivery [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(4): 249-255.
- [13] SATO K, JI W, PALMER L C, *et al.* Programmable assembly of peptide amphiphile via noncovalent-to-covalent bond conversion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(26): 8995-9000.

- [14] LI X Y, WOLANIN P J, MACFARLANE L R, *et al.* Uniform electroactive fibre-like micelle nanowires for organic electronics [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15909.
- [15] HUDSON Z M, BOOTT C E, ROBINSON M E, *et al.* Tailored hierarchical micelle architectures using living crystallization-driven self-assembly in two dimensions [J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(10): 893-898.
- [16] TIAN J, ZHANG Y F, DU L L, *et al.* Tailored self-assembled photocatalytic nanofibres for visible-light-driven hydrogen production [J]. *Nature Chemistry*, 2020, 12(12): 1150-1156.
- [17] STREET S T G, CHRENEK J, HARNIMAN R L, *et al.* Length-controlled nanofiber micelleplexes as efficient nucleic acid delivery vehicles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(43): 19799-19812.
- [18] YU Q, ROBERTS M G, HOUDAIHED L, *et al.* Investigating the influence of block copolymer micelle length on cellular uptake and penetration in a multicellular tumor spheroid model [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(1): 280-291.
- [19] WANG X S, GUERIN G, WANG H, *et al.* Cylindrical block copolymer micelles and co-micelles of controlled length and architecture [J]. *Science*, 2007, 317(5838): 644-647.
- [20] TRITSCHLER U, PEARCE S, GWYTHYER J, *et al.* Functional nanoparticles from the solution self-assembly of block copolymers [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(9): 3439-3463.
- [21] QIAN J, LI X, LUNN D J, *et al.* Uniform, high aspect ratio fiber-like micelles and block co-micelles with a crystalline π -conjugated polythiophene core by self-seeding [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4121-4124.
- [22] HE Y X, ELOI J C, HARNIMAN R L, *et al.* Uniform biodegradable fiber-like micelles and block comicelles via “living” crystallization-driven self-assembly of poly(ϵ -lactide) block copolymers: the importance of reducing unimer self-nucleation via hydrogen bond disruption [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(48): 19088-19098.
- [23] FAN B, WANG R Y, WANG X Y, *et al.* Crystallization-driven co-assembly of micrometric polymer hybrid single crystals and nanometric crystalline micelles [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(5): 2006-2015.
- [24] RAJAK A, DAS A. Cascade energy transfer and white-light emission in chirality-controlled crystallization-driven two-dimensional co-assemblies from donor and acceptor dye-conjugated polylactides [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(49): e202314290.
- [25] TAO D L, WANG Z Q, HUANG X Y, *et al.* Continuous and segmented semiconducting fiber-like nanostructures with spatially selective functionalization by living crystallization-driven self-assembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(21): 8232-8239.
- [26] HE W N, XU J T. Crystallization assisted self-assembly of semicrystalline block copolymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(10): 1350-1400.
- [27] IMAE T, TABUCHI H, FUNAYAMA K, *et al.* Self-assemblies of block copolymer of 2-perfluorooctylethyl methacrylate and methyl methacrylate [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 167(1/2): 73-81.
- [28] GAO Y, LI X Y, HONG L Z, *et al.* Mesogen-driven formation of triblock copolymer cylindrical micelles [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(3): 1321-1330.
- [29] LI X Y, GAO Y, XING X J, *et al.* Polygonal micellar aggregates of a triblock terpolymer containing a liquid crystalline block [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(18): 7436-7442.
- [30] PIÑOL R, JIA L, GUBELLINI F, *et al.* Self-assembly of PEG-*b*-liquid crystal polymer: the role of smectic order in the formation of nanofibers [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(16): 5625-5627.
- [31] BUSCH P, KRISHNAN S, PAIK M, *et al.* Surface induced tilt propagation in thin films of semifluorinated liquid crystalline side chain block copolymers [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(1): 81-89.
- [32] ITO H, IMAE T, NAKAMURA T, *et al.* Self-association of water-soluble fluorinated diblock copolymers in solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 276(2): 290-298.
- [33] JIN B X, CHEN Y Q, LUO Y J, *et al.* Precise and controllable assembly of block copolymers [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2023, 41(1): 93-110.
- [34] QIAN J S, LU Y J, CHIA A, *et al.* Self-seeding in one dimension: a route to uniform fiber-like nanostructures

- from block copolymers with a crystallizable core-forming block [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 3754-3766.
- [35] LI X Y, JIN B X, GAO Y, *et al.* Monodisperse cylindrical micelles of controlled length with a liquid-crystalline perfluorinated core by 1D “self-seeding” [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(38): 11392-11396.
- [36] GAO L, GAO H B, LIN J P, *et al.* Growth and termination of cylindrical micelles via liquid-crystallization-driven self-assembly [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(20): 8992-8999.
- [37] JIN X, ZHANG C Y, LIN J P, *et al.* Fusion growth of two-dimensional disklike micelles via liquid-crystallization-driven self-assembly [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(10): 3831-3839.
- [38] TSCHIRSKE C. Development of structural complexity by liquid-crystal self-assembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(34): 8828-8878.
- [39] JIN B X, SANO K, AYA S, *et al.* One-pot universal initiation-growth methods from a liquid crystalline block copolymer [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2397.
- [40] CHEN Y Q, JIN B X, LI Q, *et al.* Precise supramolecular polymerization of liquid crystalline block copolymer initiated by heavy metallic salts [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2022, 40(6): 624-630.
- [41] JIN B X, LI Q, HU L J, *et al.* In situ nucleation-growth strategy for controllable heterogeneous supramolecular polymerization of liquid crystalline block copolymers and their hierarchical assembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(18): e202219067.
- [42] HU L J, LI Q, LUO Y J, *et al.* Controllable one-step assembly of uniform liquid crystalline block copolymer cylindrical micelles by a tailored nucleation-growth process and their application as tougheners [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(42): e202310022.
- [43] YANG H Z, LUO Y J, JIN B X, *et al.* Convuluted micellar morphological transitions driven by tailorable mesogenic ordering effect from discotic mesogen-containing block copolymer [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 2968.
- [44] HUO M, ZENG M, LI D, *et al.* Tailoring the multicompartment nanostructures of fluoro-containing ABC triblock terpolymer assemblies via polymerization-induced self-assembly [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(20): 8212-8220.
- [45] HUO M, SONG G J, ZHANG J, *et al.* Nonspherical liquid crystalline assemblies with programmable shape transformation [J]. *ACS Macro Letters*, 2018, 7(8): 956-961.
- [46] CHENG X X, MIAO T F, ZHANG W, *et al.* In situ controlled construction of a hierarchical supramolecular chiral liquid-crystalline polymer assembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(24): 9669-9677.
- [47] CHENG X X, MIAO T F, MA Y F, *et al.* Controlling the multiple chiroptical inversion in biphasic liquid-crystalline polymers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(46): 24430-24436.
- [48] CHENG X X, MIAO T F, ZHANG G, *et al.* Switchable phase helicity independent of the absolute configuration of the stereocenter: anomalous induction between sergeants and soldiers in chiral liquid-crystalline polymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(30): 16474-16487.
- [49] DAI H B, HONG R, MA Y F, *et al.* A subtle change in the flexible achiral spacer does matter in supramolecular chirality: two-fold odd-even effect in polymer assemblies [J]. *Angewandte Chemie*, 2023, 135(50): e202314848.
- [50] GUAN S, WEN W, YANG Z Z, *et al.* Liquid crystalline nanowires by polymerization induced hierarchical self-assembly [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(1): 465-472.
- [51] GUAN S, DENG Z C, HUANG T Y, *et al.* Light-triggered reversible slimming of azobenzene-containing wormlike nanoparticles synthesized by polymerization-induced self-assembly for nanofiltration switches [J]. *ACS Macro Letters*, 2019, 8(4): 460-465.
- [52] WEN W, HUANG T Y, GUAN S, *et al.* Self-assembly of single chain janus nanoparticles with tunable liquid crystalline properties from stilbene-containing block copolymers [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(8): 2956-2964.
- [53] WEN W, CHEN A H. The self-assembly of single chain Janus nanoparticles from azobenzene-containing block copolymers and reversible photoinduced morphology transitions [J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(16): 2447-2456.
- [54] GU Q X, LI H L, CORNEL E J, *et al.* New driving forces and recent advances in polymerization-induced self-assembly [J]. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4(7): 101495.
- [55] SUN Y L, DENG Z C, CHEN A H. Self-assembly of side-chain liquid crystalline block copolymers to anisotropic

- polymeric nanoparticles [J]. *Polymer International*, 2023, 72(9): 745-763.
- [56] CHEN Y F, TAN J B, SHEN L L. Seeded RAFT polymerization-induced self-assembly: recent advances and future opportunities [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44(20): 2300334.
- [57] XU C, ZHENG M X, WEI Y, *et al.* Liquid crystalline nanoparticles *via* polymerization-induced self-assembly: morphology evolution and function regulation [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2024, 30(15): e202303586.
- [58] LU Y Q, LIN J P, WANG L Q, *et al.* Self-assembly of copolymer micelles: higher-level assembly for constructing hierarchical structure [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(9): 4111-4140.
- [59] LUO M Y, JIN B X, LUO Y J, *et al.* Supramicellar nanofibrils with end-to-end coupled uniform cylindrical micelle subunits *via* one-step assembly from a liquid crystalline block copolymer [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(14): 6845-6853.
- [60] LI Y H, LU Q Z, CHEN Q M, *et al.* Directional effect on the fusion of ellipsoidal morphologies into nanorods and nanotubes [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(3): 1729-1735.
- [61] HU R, GAO L, CAI C H, *et al.* Intermicellar polymerization and intramicellar cyclization: a supramolecular ring-chain competition reaction [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(11): 5196-5203.
- [62] ZHUANG Z L, JIANG T, LIN J P, *et al.* Hierarchical nanowires synthesized by supramolecular stepwise polymerization [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(40): 12522-12527.
- [63] YANG C Y, GAO L, LIN J P, *et al.* Toroid formation through a supramolecular “cyclization reaction” of rodlike micelles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(20): 5546-5550.
- [64] YAO Y K, GAO L, CAI C H, *et al.* Supramolecular polymerization of polymeric nanorods mediated by block copolymers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(9): e202216872.
- [65] JIN B X, HU L J, LI X Y. Mesogenic ordering-driven self-assembly of liquid crystalline block copolymers in solution [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2024, 30(28): e202400312.
- [66] 经山, 易守兵, 贺池先, 等. 棒状线圈三嵌段共聚物的液晶超分子结构研究进展 [J]. *云南化工*, 2010, 37(3): 1-5.
JING S, YI S B, HE C X, *et al.* Progress in liquid crystalline structure of rod-coil tri-block copolymer [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2010, 37(3): 1-5. (in Chinese)

作者简介:



赵明珠, 女, 硕士研究生, 2023 年于郑州大学获得学士学位, 主要从事嵌段聚合物精确可控自组装的研究。E-mail: 3220231508@bit.edu.cn



李霄羽, 男, 博士, 教授, 2013 年于加拿大女王大学获得博士学位, 主要从事嵌段共聚物-超分子纳米组装及功能高分子材料的研究。E-mail: xiaoyuli@bit.edu.cn



金碧鑫, 男, 博士, 预聘助理教授, 2020 年于北京理工大学获得博士学位, 主要从事液晶嵌段共聚物溶液自组装及多级组装方面的研究。E-mail: bixinjin@bit.edu.cn