

文章编号: 1008-9357(2025)05-0373-16

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250530001

液晶单体的聚合诱导自组装研究进展

杨宁健¹, 刘冬冬¹, 张 伟²

(1. 安徽工程大学化学与环境工程学院, 安徽 芜湖 241000;
2. 苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123)

摘要: 聚合诱导自组装(PISA)是一种简便、高效的两亲性聚合物组装体的制备策略,能够一步实现两亲性聚合物的合成及其原位自组装。本文系统综述了常规液晶单体(如偶氮苯、多氟烷基、二苯乙烯、联苯等)及手性液晶单体(如胆固醇、手性偶氮苯、手性联苯等)在PISA中的最新研究进展。重点介绍了不同结构及功能的液晶单体对聚合物组装体的形貌、液晶相行为以及手性光学活性的影响规律,并对该领域面临的核心挑战与未来发展方向进行了展望。

关键词: 液晶; 嵌段共聚物; 非均相聚合; 聚合诱导自组装; 手性

中图分类号: O632.12

文献标志码: A

Recent Advances in Polymerization-Induced Self-Assembly of Liquid Crystalline Monomers

YANG Ningjian¹, LIU Dongdong¹, ZHANG Wei²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, Anhui, China;
2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: Polymerization-induced self-assembly (PISA) represents a straightforward and efficient approach for preparing amphiphilic polymer assemblies, enabling simultaneous polymer synthesis and self-assembly in a one-pot process. Owing to these advantages, PISA has attracted considerable interest in recent years. In this review, we systematically summarize recent advances in PISA of conventional liquid crystalline monomers (including azobenzene, perfluoroalkyl, stilbene, and biphenyl derivatives) and chiral liquid-crystalline monomers (such as cholesterol-based, chiral azobenzene, and chiral biphenyl units). Special attention is given to the effects of liquid crystalline monomers with various structures and functionalities on the morphology, liquid crystalline phase behavior, and chiroptical properties of the resulting polymer assemblies. Finally, we outline the critical challenges currently faced in this field and highlight potential future directions for the development of liquid crystalline polymers via the PISA method.

Key words: liquid crystalline; block copolymer; heterogeneous polymerization; polymerization-induced self-assembly; chirality

收稿日期: 2025-05-30

基金项目: 国家自然科学基金(92356305); 安徽省自然科学基金(2308085 J15, 2408085 QB044); 安徽省高校优秀科研创新团队项目(2023 AH010012)

作者简介: 杨宁健(2002—), 男, 安徽宣城人, 硕士生, 主要研究方向为功能聚合物的合成及其自组装行为。E-mail: 2270376028@qq.com

通信联系人: 刘冬冬, E-mail: liudongdong@ahpu.edu.cn; 张 伟, E-mail: weizhang@suda.edu.cn

引用格式: 杨宁健, 刘冬冬, 张 伟. 液晶单体的聚合诱导自组装研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(5): 373-388.

Citation: YANG Ningjian, LIU Dongdong, ZHANG Wei. Recent Advances in Polymerization-Induced Self-Assembly of Liquid Crystalline Monomers [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(5): 373-388.

分子自组装是指分子自发地从无序状态转变为有序聚集体的过程,这一现象广泛存在于自然界和日常生活中^[1]。例如,细胞膜的形成依赖于磷脂分子的自组装,日常使用的洗涤剂在水中产生泡沫也源于小分子表面活性剂的自组装行为。两亲性小分子的自组装研究已历经数十年,与小分子组装体相比,大分子组装体通常具有更高的结构稳定性,因而逐渐成为分子自组装领域的研究热点^[2]。其中,结构相对简单的两亲性嵌段共聚物是大分子自组装研究的主要对象。在过去的 20 年里,随着可控聚合技术及高效聚合后修饰方法的迅速发展,研究人员已经成功制备出多种形貌的嵌段共聚物组装体,包括球形胶束、蠕虫状胶束、片层状以及囊泡等。这些组装体在药物递送、人工细胞、催化、纳米马达以及有机/无机杂化纳米材料等领域展现了重要的应用价值^[3-7]。

制备嵌段共聚物组装体的经典方法是聚合物溶液自组装,该方法通常需要预先合成两亲性嵌段共聚物,随后通过直接溶解或使用共溶剂的方式,在选择性溶剂中诱导其自组装形成具有特定形貌的大分子组装体^[8,9]。然而,这种方法在操作上较为繁琐,并且形成组装体的质量分数较低($w < 1\%$),这在一定程度上限制了聚合物组装体的规模化制备。近年来,随着可控聚合技术的进步,在非均相聚合的基础上发展出一种原位自组装策略,即聚合诱导自组装(Polymerization-Induced Self-Assembly, PISA)^[10-21]。该策略不仅可以在较高质量分数(w 可达 50%)条件下进行,而且能够精确控制聚合物的分子量及组装体形貌。其中,以可逆加成-断裂链转移(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT)分散聚合为代表的 PISA 过程尤为典型:聚合初期,所有原料均完全溶解于反应介质中,随着聚合的进行,大分子链转移剂(macro-CTA)不断链增长并形成嵌段共聚物。当疏溶剂链段长度达到临界值时,聚合物便会进行原位自组装,形成球形、蠕虫状或囊泡等各种不同的形貌^[22]。以液晶单体为例,其典型的 RAFT-PISA 过程如图 1 所示。

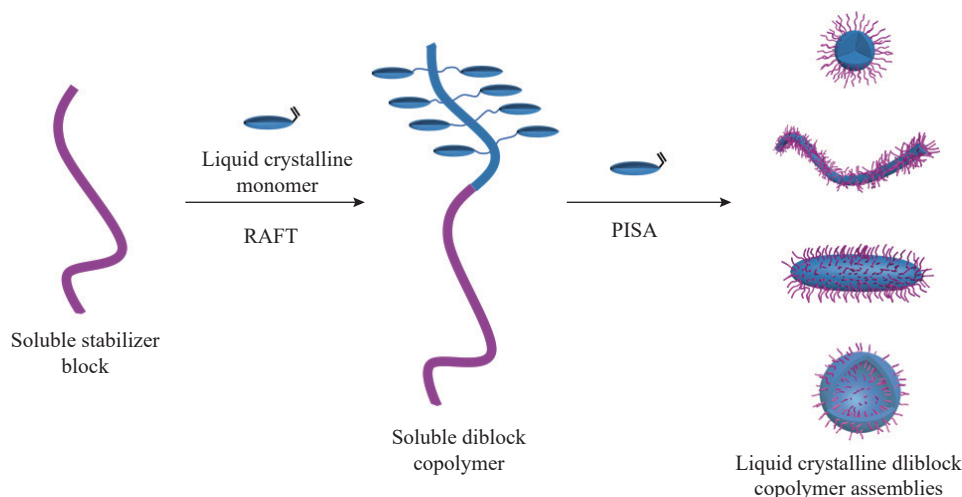


图 1 通过 RAFT-PISA 制备液晶二嵌段共聚物组装体的示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of liquid crystalline diblock copolymer assemblies via RAFT-PISA

尽管在 PISA 领域的研究已经取得了诸多进展,但目前的研究主要集中在“coil-coil”类型的嵌段共聚物,所制备的组装体多呈现各向同性。若在嵌段共聚物中引入刚性液晶链段形成“rod-coil”结构,则可在聚合物自组装过程中引入次级有序排列,从而获得各向异性的聚合物组装体^[23,24]。此外,液晶链段通常还具有对光、热、电、磁等外部刺激作出响应的特性,使得组装体的形貌能够随着外界条件变化而发生可逆的转变。通常而言,含液晶基元的单体具有棒状分子骨架,并依靠氢键、 π - π 堆积或偶极-偶极相互作用维持介晶取向的稳定性^[25-27]。在大分子自组装体系中,液晶取向往往驱动两亲性嵌段共聚物形成各向异性的组装结构,而疏水相互作用往往倾向于形成球形结构^[28,29]。当这两种作用力相互竞争时,便可能呈现椭球形胶束、椭球形囊泡、立方体甚至片层状等丰富多样的形貌。适用于 PISA 策略构筑液晶聚合物组装体的单体类型日益多样,如含偶氮苯、多氟烷基以及联苯基元等液晶基元的单体。此外,通过引入手性液晶基元还可以进一步实现对聚合物组装体手性结构的精准调控,赋予其手性光学活性。目前研究主要集中于采用含液晶侧链的(甲基)丙烯酸酯类单体实施 PISA 过程,例如将含偶氮苯、多氟烷基等液晶单元的甲基丙烯酸酯类单体引入 RAFT-PISA 体系,借助其可控自由基聚合实现液晶聚合物组装体的高效构筑。

基于此, 本文系统综述了液晶单体在 PISA 领域中的研究进展, 着重探讨其在构筑“rod-coil”型嵌段共聚物组装体以及由此产生的各向异性功能方面的最新进展, 特别关注含手性液晶基元单体在 PISA 中的应用。最后, 分析了目前液晶聚合物的 PISA 合成领域所面临的问题和挑战, 并提出可能的发展方向, 以期为该领域的未来研究提供参考。

1 常规液晶单体的聚合诱导自组装

1.1 含偶氮苯的液晶基元

偶氮苯作为典型的光致异构化功能基元, 因其可逆顺-反异构转变所带来的显著分子形变和光学性质改变, 一直在功能材料研究领域备受瞩目^[30-32]。将偶氮苯基团引入液晶单体的分子结构中, 通常能在保持液晶取向的同时, 赋予材料独特的可逆光响应特征。具体而言, 含偶氮苯液晶基元的聚合物在反式状态时呈现强烈的液晶有序性, 而经紫外光照转化为顺式状态后, 分子构象的显著变化使液晶有序性明显减弱, 甚至发生由液晶相到各向同性相的转变。基于此特征, 通过偶氮苯液晶基元构筑的嵌段共聚物组装体, 可以利用光照或热处理对其形貌进行可逆调控。

北京航空航天大学陈爱华课题组长期专注于液晶聚合物的系统研究, 涵盖从分子设计、可控合成到多级自组装与功能调控等多方面的工作, 并取得了一系列重要研究成果^[33-37]。2018年, 陈爱华课题组^[23]将偶氮苯液晶基元引入 PISA 体系, 结合液晶有序排列构建聚合诱导多级自组装体系, 得到了长方体、短带状等多种各向异性形貌的嵌段共聚物组装体(图 2)。他们以二硫酯封端的聚甲基丙烯酸(PMAA)作为 macro-CTA, 在乙醇介质中开展含偶氮苯液晶基元的甲基丙烯酸酯单体(MAAz)的 RAFT 分散聚合, 采用 PISA 策略一步高效制得各向异性纳米粒子, 固含量(在规定条件下烘干后, 样品中剩余固体质量占总质量的百分比)高达 20%。在此基础上, 他们研究了纳米粒子的形貌演化过程, 当亲溶剂的 PMAA 链段的单体聚合度(DP)为 75 时, 随着疏溶剂的液晶成核链段 PMAAz 聚合度的不断增大, 组装体形貌经历了立方体、短带状、片层状、椭球形囊泡的逐渐演变。此外, 他们还对上述组装体进行了紫外光照处理。随着偶氮苯结构从反式转变为顺式, 原本的液晶有序性被破坏, 同时携带孤对电子的氮原子暴露, 使得 PMAAz 链段的亲溶剂性增强。因此, PMAA-*b*-PMAAz 组装体的形貌朝着更趋于各向同性且粒径增大的方向演变。然而, 由于疏溶剂链段的空间位阻, 顺式再转回反式的逆向转变并不容易, 因此部分含偶氮苯液晶基元的聚合物组装体无法在可见光

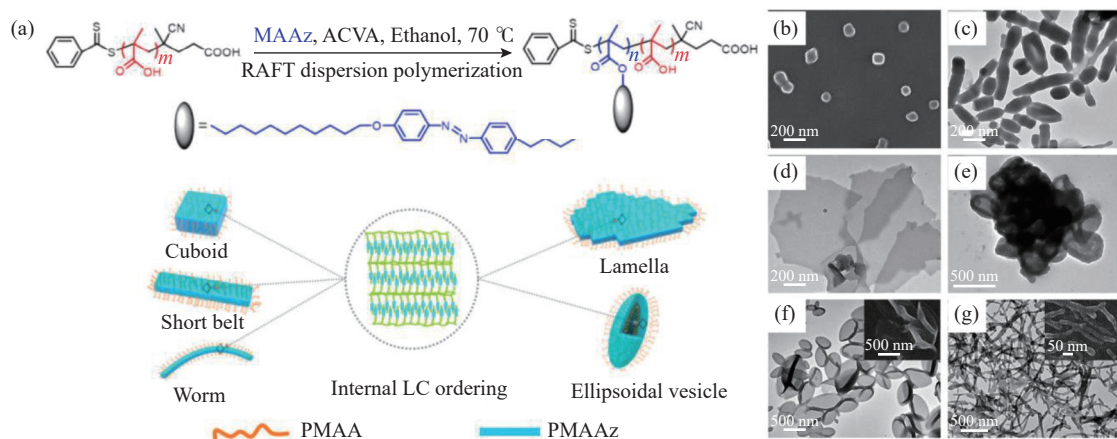


图 2 (a)通过 RAFT-PISA 策略合成 PMAA-*b*-PMAAz 嵌段共聚物组装体的路线以及各向异性形貌形成过程的示意图; (b) PMAA₇₅-*b*-PMAAz₄₈ 组装体的扫描电镜(SEM)图; (c~g)部分组装体的透射电镜(TEM)图: (c) PMAA₇₅-*b*-PMAAz₆₅, (d) PMAA₇₅-*b*-PMAAz₈₄, (e) PMAA₇₅-*b*-PMAAz₁₂₃, (f) PMAA₃₈-*b*-PMAAz₄₄, (g) PMAA₁₇₆-*b*-PMAAz₈₇(图 f、g 中的插图为对应组装体的 SEM 图)^[23]

Fig. 2 (a) Schematic illustration of the synthetic route for PMAA-*b*-PMAAz block copolymer assemblies via the RAFT-PISA strategy and the formation process of anisotropic morphologies, (b) SEM image of the PMAA₇₅-*b*-PMAAz₄₈ assemblies, (c~g) Representative TEM images of selected assemblies: (c) PMAA₇₅-*b*-PMAAz₆₅, (d) PMAA₇₅-*b*-PMAAz₈₄, (e) PMAA₇₅-*b*-PMAAz₁₂₃, (f) PMAA₃₈-*b*-PMAAz₄₄, (g) PMAA₁₇₆-*b*-PMAAz₈₇(Insets in fig. f and g are the corresponding SEM images of the assemblies)^[23]

照射下完全恢复到原先的各向异性形貌。例如,陈爱华课题组^[38]以二硫酯封端的聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMA)为 macro-CTA 调控 MAAz 的醇相 PISA, 得到 PDMAEMA-*b*-PMAAz 嵌段共聚物组装体, 在可见光照射下, 该组装体无法完全逆转回初始形貌。

清华大学袁金颖课题组^[39]利用“种子 RAFT 分散聚合”的 PISA 制备了含偶氮苯液晶基元的嵌段共聚物组装体。首先, 利用二硫酯封端的 PDMA 为 macro-CTA 调控甲基丙烯酸苄基酯(BzMA)的 RAFT-PISA, 得到囊泡形貌的 PDMA-*b*-PBzMA 二嵌段共聚物组装体。然后以此为“种子”, 通过调控液晶单体 MAAz 的 RAFT 分散聚合制备了一系列含偶氮苯液晶基元的 PDMA-*b*-PBzMA-*b*-PMAAz 三嵌段共聚物组装体(图 3(a))。通过调节 PMAAz 链段聚合度(DP_{PMAAz})得到了“蝌蚪”状、“三叶草”型、单环状及“8”字型等多种复杂形貌的聚合物组装体。由于原有的液晶有序性被削弱, 导电聚合物组装体无法维持其环状结构。通过紫外光照射, 这些环状结构转变为条带状胶束, 再转变为层状结构, 最终融合形成“桶”状结构。这一系列的形貌变化证实了液晶取向对聚合物组装体结构稳定性的关键作用, 也展现了含偶氮苯液晶基元的 PISA 体系在构筑动态可调功能聚合物纳米材料方面的重要应用潜力。

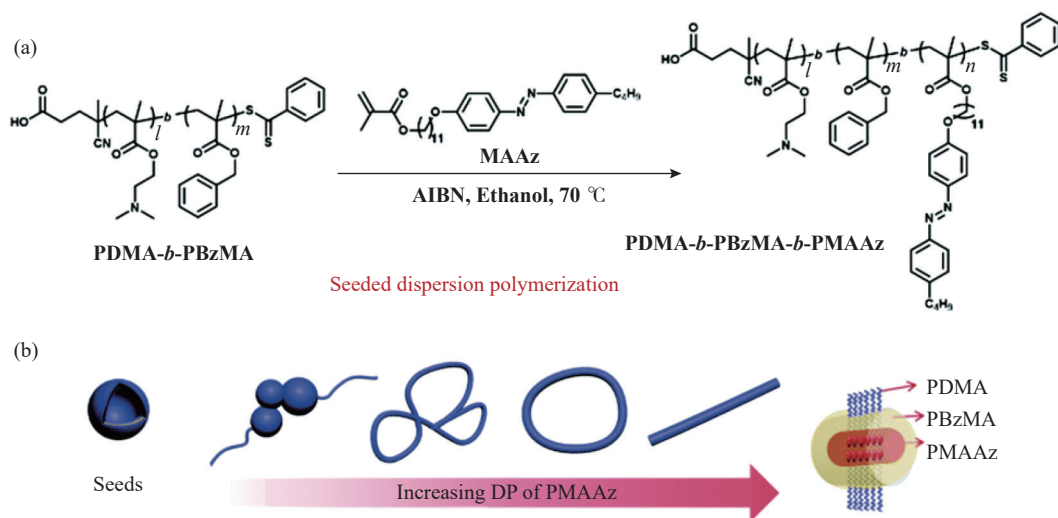


图 3 (a)通过“种子 RAFT 分散聚合”策略制备 PDMA-*b*-PBzMA-*b*-PMAAz 三嵌段共聚物的示意图; (b)随着 DP_{PMAAz} 增加, 囊泡“种子”组装体的形貌演变过程^[39]

Fig. 3 (a) Preparation of PDMA-*b*-PBzMA-*b*-PMAAz triblock copolymers via seeded RAFT dispersion polymerization; (b) Morphology evolution of vesicular seeds with increasing DP_{PMAAz}^[39]

综上所述, 陈爱华课题组与袁金颖课题组在含偶氮苯液晶基元的 PISA 体系构建功能聚合物组装体方面的研究各具特色且相辅相成。陈爱华课题组更倾向于从分子结构设计和溶剂相互作用出发, 通过精准调控亲溶剂与疏溶剂链段的聚合度, 系统揭示了液晶成核链段聚合度对组装体形貌演化的影响规律, 并结合光致异构化现象阐明了分子级构象变化与宏观形貌转变之间的内在联系。相比之下, 袁金颖课题组则基于“种子 RAFT 分散聚合”策略, 将二嵌段聚合物体系拓展为三嵌段聚合物体系, 不仅实现了更为丰富的环状和异形形貌(如“蝌蚪”、三叶草、“8”字形等), 还详细描绘了从环状到条带状再到“桶”状的光响应形貌演变路径, 彰显了对动态形貌控制的工艺灵活性和功能多样性。上述两个研究团队的工作不仅为含偶氮苯液晶基元聚合物组装体的高效构建提供了多维度的策略选择, 还为后续将“高阶结构”、“可逆性能”与“功能响应”集成于一体的智能液晶聚合物纳米材料设计指明了发展方向。

1.2 含氟液晶基元

因全氟烷基具有高电负性、低折射率、低表面能, 以及优异的热稳定性与化学稳定性等突出优势, 使得以全氟烷基为基元构筑的氟化聚合物成为一种重要的功能材料, 并广泛应用于光学、能源装置、表面与界面工程、分离技术、分子自组装以及生物医用材料等诸多领域^[40,41]。例如, 侧基中氟烃链段数量大于 7 的半氟化聚(甲基)丙烯酸酯通常可通过氟化侧基间的强相互作用而自发形成稳定且高度有序的层状液晶相结构^[42,43]。研究人员通过精准调控氟烃链段的长度与分子结构, 实现了此类聚合物有序结构与功能的精细化调节, 为高性能含氟液晶聚合物的设计与应用拓展了新的思路和方向^[44]。

清华大学危岩与袁金颖团队^[45]以球形以及囊泡形貌的 PDMAEMA-*b*-PBzMA 二嵌段共聚物组装体为“种子”, 实施 2-全氟辛基乙基丙烯酸甲酯(FMA)的 RAFT 分散聚合, 成功制备了含氟液晶三嵌段共聚物组装体(图 4(a))。研究表明, 当使用 PDMA-*b*-PBzMA 球形胶束作为“种子”时, PDMA-*b*-PBzMA-*b*-PFMA(PFMA: 聚甲基丙烯酸荧光素酯)三嵌段共聚物组装体的形貌依次从球形演变为相分离的球体, 随后演变为相分离的椭球体, 最终形成圆柱体; 而当以 PDMA-*b*-PBzMA 囊泡作为“种子”时, 组装体则经历了囊泡向胶束的转变, 并伴有果粒状中间形态的出现(图 4(b))。这些球形胶束进一步融合, 形成圆柱体或大型球形颗粒, 具体形貌取决于 PBzMA 和 PFMA 嵌段的聚合度。他们利用差示扫描量热仪(DSC)和 X 射线衍射仪(XRD)对 PFMA 嵌段的液晶有序性进行了表征, 结果表明椭球形和圆柱形胶束的形成主要受 PFMA 嵌段液晶排列的驱动。该研究揭示了含氟液晶对液晶嵌段共聚物自组装行为的影响, 为探讨“rod-coil”型嵌段共聚物的自组装提供了新的视角。此外, 袁金颖课题组^[46]利用相同策略, 成功实现了具有丰富纳米结构的多室胶束(MCMs)的制备。

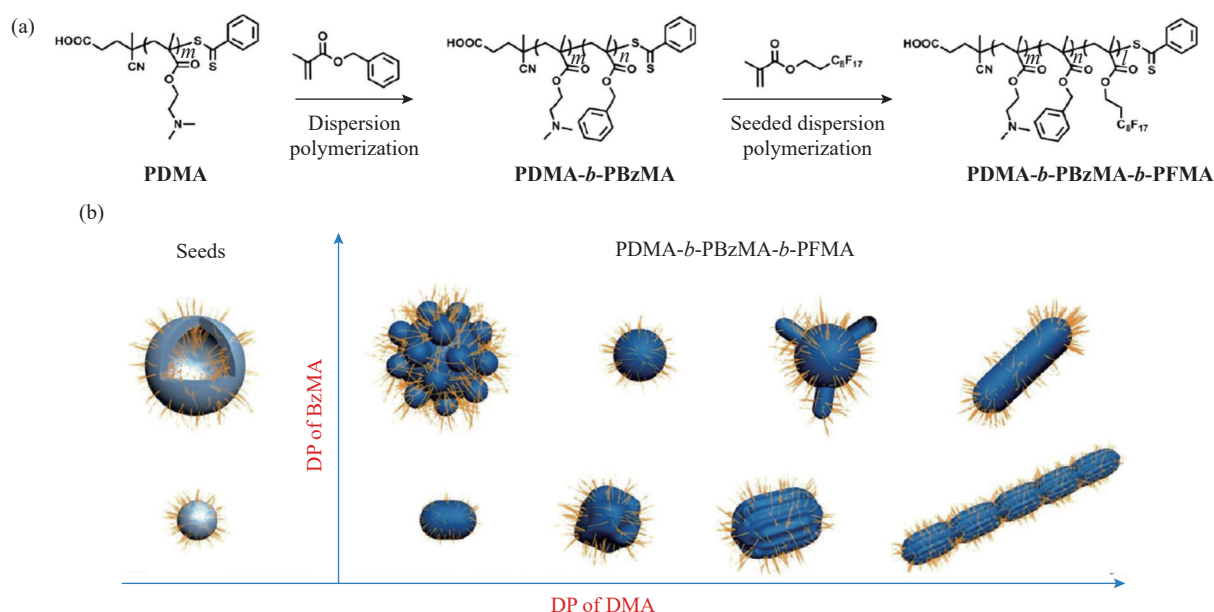


图 4 (a)通过“种子 RAFT 分散聚合”策略制备 PDMA-*b*-PBzMA-*b*-PFMA 三嵌段共聚物; (b) PDMA-*b*-PBzMA-*b*-PFMA 组装体在 PISA 过程中由介晶调控的形态演变示意图^[45]

Fig. 4 (a) Preparation of PDMA-*b*-PBzMA-*b*-PFMA triblock copolymers via seeded RAFT dispersion polymerization; (b) Schematic representation for the mesogen-tuned morphology evolution of the PDMA-*b*-PBzMA-*b*-PFMA assemblies in PISA^[45]

安泽胜课题组^[47]使用多种不同结构(亲水性、疏水性、氟化、晶态、非晶态等)的 macro-CTAs 调控 2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯(FMA)的 RAFT 分散聚合, 合成了各种非球形的半氟化液晶二嵌段共聚物组装体。这些含氟液晶聚合物组装体无需进一步交联, 即可作为性能优异的 Pickering 乳化剂, 稳定构建多种油/水或油/油乳液, 即使在如 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等传统意义上的良溶剂中亦能实现稳定乳化。广东工业大学谭剑波与张力团队^[48]采用光引发 RAFT 分散聚合的 PISA, 在不同的反应温度(30~70 °C)下实现了含氟液晶嵌段共聚物组装体 PDMAEMA-*b*-PFMA 的可控制备。光引发聚合反应温度窗口宽, 使液晶有序的含氟柱状胶束得以在更宽广的工艺区间内稳定成形, 显著拓展了其形貌相区。通过调控 macro-CTAs 的分子量, 可对柱状胶束的长度进行初步控制。此外, 他们首次将“种子生长”概念引入光引发 RAFT 分散聚合体系, 实现了柱状胶束的外延生长(图 5)。

吉林大学张越涛课题组^[49-51]长期从事高分子合成化学研究, 特别聚焦于 Lewis 酸碱对催化的聚合物精准合成方法的开发与应用。2022 年, 张越涛课题组^[52]首次将 Lewis 酸碱对聚合引入到 PISA 领域, 利用氮杂环烯烃类化合物作为 Lewis 碱(LB)、有机铝化合物作为 Lewis 酸(LA)构建 Lewis 酸碱对催化体系, 在室温条件下实现了不同形貌的二嵌段共聚物组装体的高效构建。在该研究中, 他们首先选用丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)作为稳定链段单体、甲基丙烯酸酯三氟乙酯(TFEMA)作为成核链段单体, 通过系统筛选不同的 LA 和 LB 组合, 比较了 DMAEA 与 TFEMA 的均聚活性, 结果表明 DMAEA 具有更高的聚合反应活性。凭借

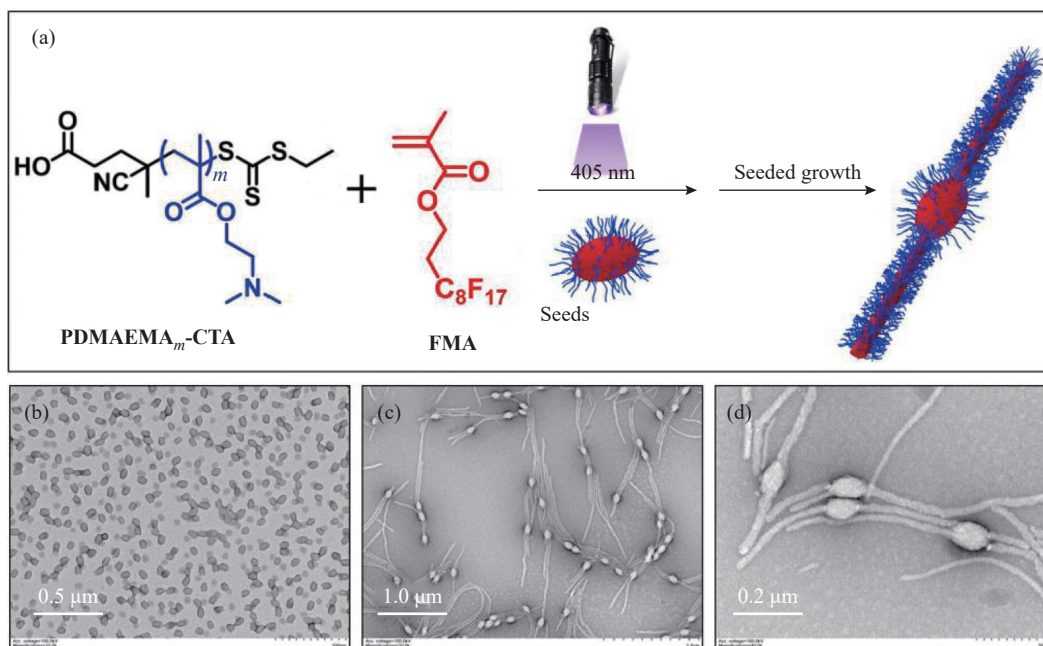


图 5 (a) 基于 RAFT 分散聚合的“种子生长”策略示意图; (b) 通过 RAFT 分散聚合合成 PDMAEMA_{41.2}-*b*-PFMA₇₀ 得到的“种子”颗粒的 TEM 图像; (c, d) 基于 RAFT 分散聚合的“种子生长”策略制得的柱状胶束的 TEM 图像^[48]

Fig. 5 (a) Schematic illustration of the “seeded growth” strategy based on RAFT dispersion polymerization; (b) TEM image of “seed” particles obtained by RAFT dispersion polymerization of PDMAEMA_{41.2}-*b*-PFMA₇₀; (c, d) TEM images of cylindrical micelles prepared via the “seeded growth” strategy based on RAFT dispersion polymerization^[48]

该催化体系对单体呈零级动力学且 Lewis 酸优先与高活性单体配位的双重优势,可直接一步反应得到嵌段共聚物 PDMAEA-*b*-PTFEMA。在此基础上,他们进一步以含氟液晶单体 FMA 作为成核单体,一步即可实现 PDMAEA-*b*-PFMA 液晶嵌段共聚物组装体的制备。与传统的 PISA 过程一样,通过调节成核链段与稳定链段的长度能够获得不同形貌的组装体。得益于 PFMA 链段的液晶属性,该体系在较宽的形貌相区范围内均可稳定形成液晶有序的含氟纤维状胶束,显示出良好的形貌控制能力与液晶多层级自组装性能。

综上所述,不同研究团队在含氟液晶嵌段共聚物组装体的 PISA 合成领域展现出多样化的研究策略和侧重点,为深入理解其构效关系及拓展应用提供了丰富视角。危岩与袁金颖团队利用 RAFT 分散聚合结合预组装“种子”形态,揭示含氟介晶液晶序驱动椭球与圆柱形聚合物组装体形貌演变,并实现了多室胶束的可控制备;安泽胜课题组采用多样化 macro-CTAs 直接合成非球形组装体,并将其作为非交联型 Pickering 乳化剂,在良溶剂(如 DMF)中亦能维持稳定乳化;谭剑波与张力团队利用光引发 RAFT 分散聚合的 PISA 制备含氟聚合物组装体,利用光聚合反应温度范围宽的优势,拓宽了液晶柱状胶束的相区,并利用“种子生长”策略实现柱状胶束的外延生长;张越涛课题组创新引入 Lewis 酸碱对催化 PISA,在室温下通过一步法合成了液晶有序的纤维状胶束,彰显新型聚合方法学优势。上述研究工作分别从形貌演变机理、界面功能化、光控维度扩展及催化策略革新维度共同推进了含氟液晶聚合物精准合成与原位组装,为该领域的深入发展奠定了坚实的基础。

1.3 含二苯乙烯的液晶基元

二苯乙烯液晶基元分子主要是以反式二苯乙烯为核心骨架的刚性共轭分子,其结构中两个苯环通过乙烯基(-CH=CH-)连接,形成高度平面化的 π 电子共轭体系。此类分子作为液晶材料的介晶基元,其刚性棒状几何构型和强各向异性极化率可驱动分子在特定条件下自发排列形成有序液晶相^[53,54]。此外,二苯乙烯基元的光致顺反异构化特性赋予其光响应性,在外界光刺激下可实现分子构型与排列的动态调控。该分子在功能高分子材料设计中常作为构筑单元,通过共聚或接枝引入聚合物主链/侧链,广泛应用于光致形变材料、圆偏振发光材料及信息加密器件等领域^[55-57]。

2020 年,陈爱华课题组^[34]以端基功能化的聚(聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯)(PPEGMA)为 macro-CTA,调控含二苯乙烯液晶基元的甲基丙烯酸酯类单体(MAS_tb)的 PISA,在较高固含量(5%~20%)下成功制备了形貌均一的聚合物纳米线。进一步通过原位紫外光诱导二苯乙烯基团发生 [2+2] 环加成反应,实现了

纳米线的交联, 所得交联纳米线在溶剂溶胀实验和水分散稳定性测试中均表现出优异的形貌保持能力(图 6(a~e))。得益于 PMAS**t**b 链段中刚性液晶基元的引入, 该类均一纳米线在形貌相图中展现出较宽的存在区域(图 6(f))。进一步采用不同分子结构的 macro-CTA, 如聚甲基丙烯酸月桂酯(PLMA-CTA)和 PDMA 分别调控 MAS**t**b 的 PISA, 亦可通过相同策略获得形貌稳定的聚合物纳米线^[58]。

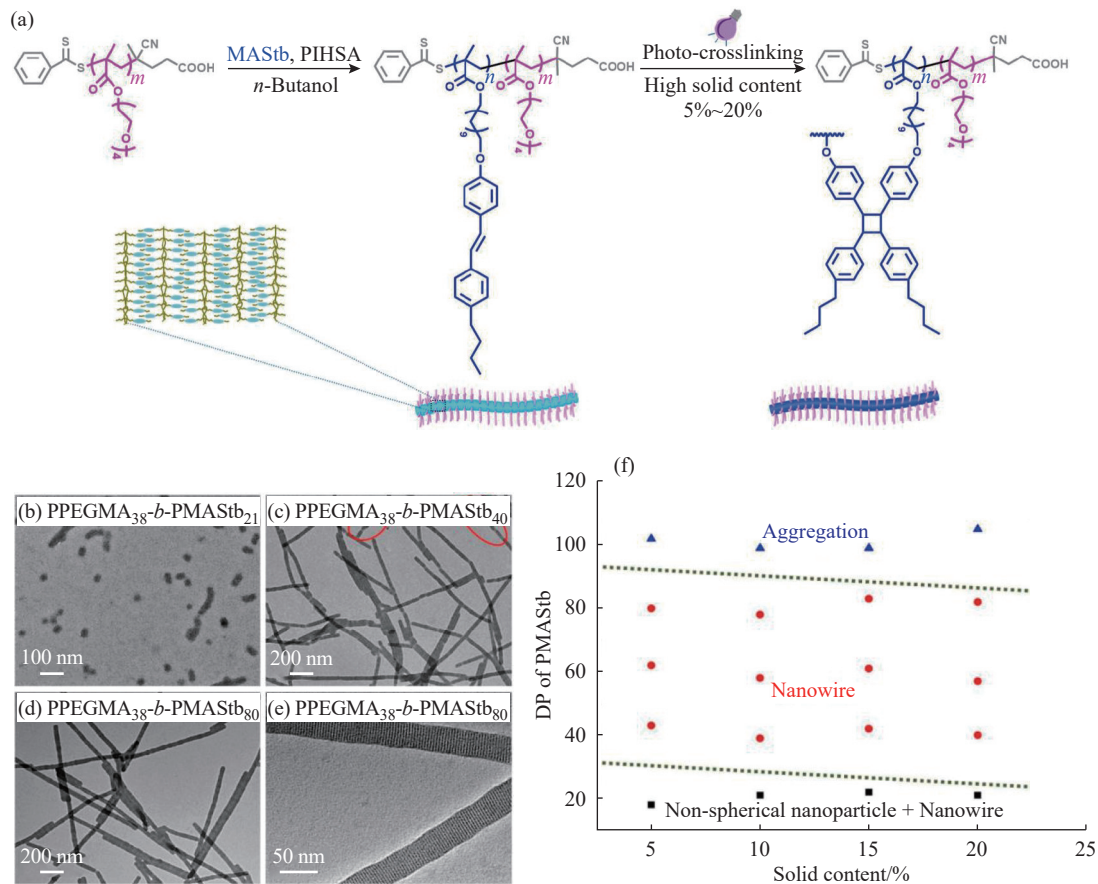


图 6 (a) 结合 PISA 与光二聚策略一锅制备交联液晶聚合物纳米线的示意图; (b~e) 通过 PISA 策略制备的 PPEGMA₃₈-b-PMAS**t**b_n 嵌段共聚物组装体的 TEM 图; (f) 不同 DP 的 PMAS**t**b 链段及固含量条件下的嵌段共聚物组装体的形貌相图^[34]
Fig. 6 (a) Schematic illustration of one-pot fabrication of crosslinked liquid crystalline polymer nanowires via PISA and photodimerization; (b—e) TEM images of PPEGMA₃₈-b-PMAS**t**b_n block copolymer assemblies prepared via PISA; (f) Morphological phase diagram of block copolymer assemblies under different DP of PMAS**t**b and solid content^[34]

此外, 陈爱华课题组^[59]将偶氮苯液晶基元引入 MAS**t**b 单体的 PISA 体系中, 通过两步 RAFT 聚合策略构建了具有光触发可逆“瘦身”行为的交联聚合物纳米线。他们首先通过 RAFT 溶液聚合合成了含偶氮苯基元的 PDMAEMA₁₈-b-PMAA_z_y 二嵌段共聚物, 随后以其为 macro-CTA 调控 MAS**t**b 的 RAFT 分散聚合, 得到 PDMAEMA₁₈-b-PMAA_z_y-b-PMAS**t**b_z 三嵌段共聚物组装体。为深入揭示其内部结构特征, 使用 RuO₄ 对该聚合物组装体选择性染色并结合 TEM 进行表征。结果表明, 该三嵌段共聚物组装体内部呈现明显的异质核壳结构, 其核心区域富含规整排列的二苯乙烯基元, 可见清晰的液晶条纹结构; 外壳区域则由偶氮苯链段构成, 缺乏有序排列。在紫外光照射下, 偶氮苯基元发生反-顺异构, 使得聚合物纳米线发生膨胀。同时, 二苯乙烯基元经光二聚反应形成交联网络, 从而“固定”膨胀态结构。受益于偶氮苯与二苯乙烯基元在结构中的合理分布及前者优异的可逆光响应能力, 该交联纳米线在可见光照射下可实现结构的收缩, 即表现出显著的可逆“瘦身”行为。该研究不仅拓展了聚合物纳米线形貌调控的新范式, 还赋予其良好的溶剂耐受性与光响应性, 展现出其在复杂环境中进一步加工、功能构筑及智能材料开发方面的广阔应用潜力。

1.4 含联苯的液晶基元

联苯液晶基元分子通常由两个苯环通过单键相连构成刚性核心, 并在对位引入极性取代基(如氰基、酯基等)和柔性烷基链(C₆-C₁₂), 通过刚性-柔性分段相结合赋予分子同时具备取向有序性与热致相变能力。基

于此类联苯单体的液晶聚合物可分为主链型和侧链型:前者将联苯单元直接引入聚合物主链,实现分子链主骨架的有序排列^[60];后者则通过分支链或侧基将联苯基元链接至聚合物骨架,如聚(甲基)丙烯酸酯、聚硅氧烷等侧链聚合物^[61]。此类聚合物在温度调控下可表现出典型的近晶相或向列相,具有优异的光学各向异性、可控的流变性能及热致相变特征^[62]。

2020年,陈爱华课题组^[63]在PISA体系中引入联苯液晶基元,系统研究了柔性间隔基长度对RAFT分散聚合动力学、组装体液晶性及形貌演变的影响(图7)。利用偏光显微镜(POM)、小角度X射线散射仪(SAXS)以及TEM等对组装体的内部结构进行了详细表征。研究表明,联苯液晶基元与聚合物主链之间柔性间隔基的长度在调控嵌段共聚物的液晶性质和自组装行为中发挥着关键作用。对于无间隔基或间隔基较短的嵌段共聚物,由于主链与液晶基元间存在较强的耦合作用,组装体内部难以形成有序液晶排列,从而主要形成蠕虫状胶束或无序聚集体。当间隔链长度足够长时,联苯液晶基元能够在聚合物组装体内部有序排列,表现出明显的液晶特性,并在PISA过程中有效诱导形成了刚性纳米线或纳米棒结构(图7)。该研究不仅丰富了可用于PISA策略的液晶单体体系,也为液晶驱动的高阶聚合物组装体的可控构筑提供了新的设计理念和重要参考。

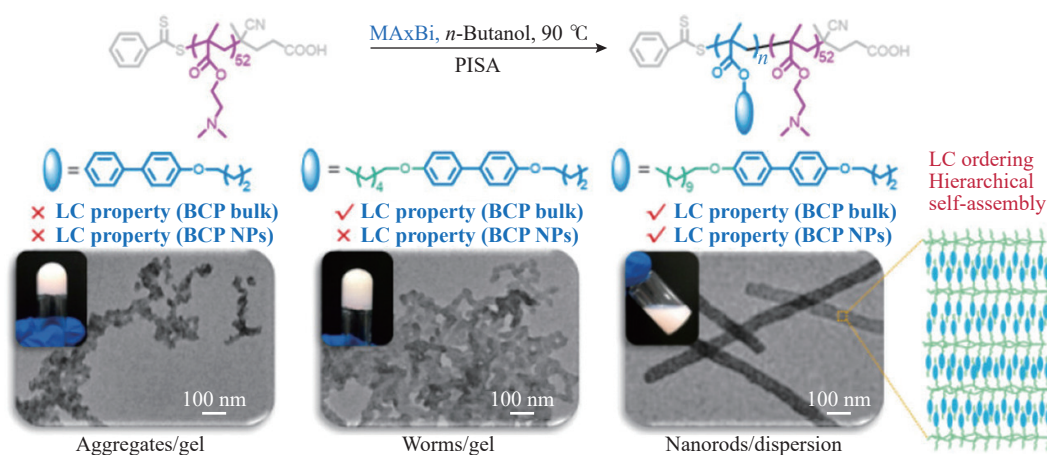


图7 聚合诱导自组装策略制备不同间隔基长度联苯液晶基元嵌段共聚物组装体的示意图^[63]

Fig. 7 Schematic illustration of the preparation of biphenyl-containing block copolymer assemblies with different spacer lengths via polymerization-induced self-assembly^[63]

2 手性液晶单体的聚合诱导自组装

在常规液晶单体的聚合诱导自组装研究基础上,手性液晶单体因其独特的构筑单元与分子间手性相互作用,进一步赋予了聚合物组装体多级有序结构与丰富的光学活性,成为近年来手性聚合物领域研究的热点。通过引入手性液晶基元,可以在分子尺度上调控组装体的手性转移、传递与放大效应,从而实现多层次手性超分子聚合物组装体的构筑^[64,65]。本文从不同类型的手性液晶基元出发,系统综述其在PISA体系中的研究进展。

2.1 胆固醇液晶基元

胆固醇基元是一类基于胆固醇及其衍生物构建的手性介晶分子,其核心结构通常由具有刚性的甾环骨架(四环三萜结构)构成。通过羟基酯化、引入刚性侧链或手性中心等化学修饰,可赋予其良好的液晶相行为、分子刚性及独特的光学活性^[66-68]。得益于甾环结构的固有手性及其非对称堆积特性,该类基元可自发形成螺旋状超分子结构,从而在聚合物体系中展现出优异的光学特性,如选择性光反射和旋光性等。基于这些特性,含胆固醇基元的聚合物及超分子材料在光学开关、圆偏振发光材料等领域表现出广阔的应用前景^[69]。

2012年,Charleux团队^[70]以P(AA-co-PEGA)为macro-CTA调控含胆固醇液晶基元的丙烯酸酯单体(Chol-TEGA)的RAFT-PISA过程,成功制备出“rod-coil”型两亲性嵌段共聚物组装体(图8(a))。TEM结果表明,组装体能够在较宽的组成范围内呈现尺寸均一的纳米线形貌(图8(b))。SAXS以及小角中子散射(SANS)结果

进一步证实, 这些纳米结构内部具有恒定层间距的有序排列, 符合近晶相液晶的典型结构特征。该研究不仅拓展了含胆固醇液晶基元两亲性嵌段共聚物组装体的构筑策略, 也为后续相关材料的结构调控与功能开发提供了新的思路。然而, 该工作尚未深入探讨所得组装体的手性光学活性, 其潜在的手性特性仍有待进一步研究与揭示。

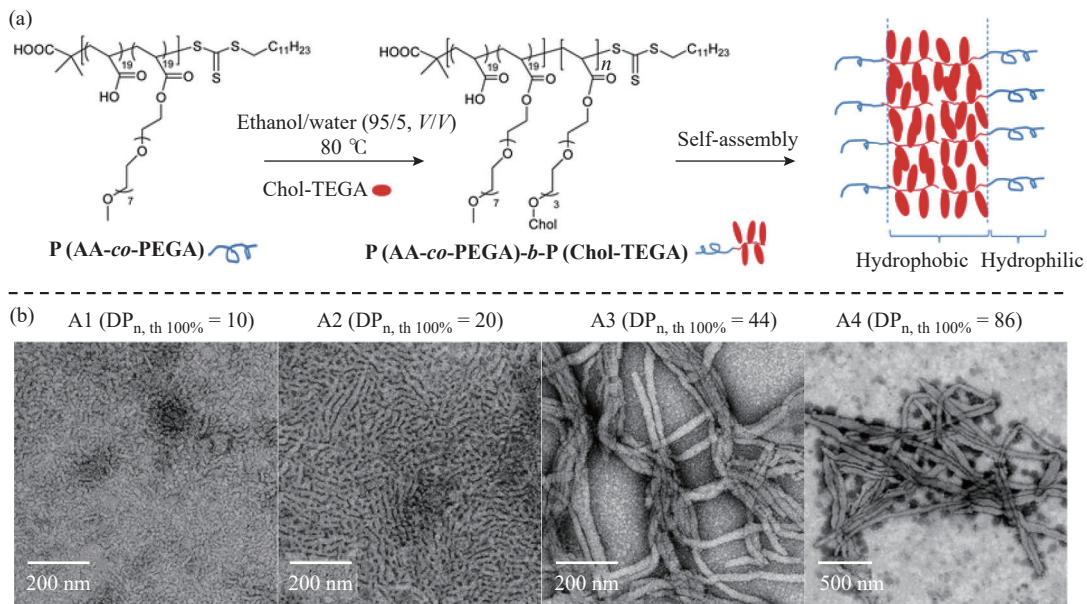


图 8 (a)通过 RAFT-PISA 策略合成含胆固醇液晶基元的二嵌段共聚物组装体的示意图; (b)不同疏溶剂链段聚合度的胆固醇液晶嵌段共聚物组装体的 TEM 图^[70]

Fig. 8 (a) Schematic illustration of the preparation of cholesteryl-containing liquid crystalline block copolymer assemblies via the RAFT-PISA strategy; (b) TEM images of cholesteryl-containing assemblies with different DP_n of the solvophobic segment^[70]

2.2 手性偶氮苯液晶基元

2020 年, 苏州大学张伟团队^[71]将超分子手性自组装、液晶驱动和 PISA 策略有机融合, 首次提出了聚合诱导手性自组装(Polymerization-Induced Chiral Self-Assembly, PICSA)的学术概念, 并实现了超分子手性聚合物组装体的可控规模化制备(图 9(a))。他们首先合成了末端带有手性碳中心的偶氮苯液晶单体(AzoMA-R 和 AzoMA-S), 然后使用 PMAA-CTA 调控其在乙醇中的 RAFT-PICSA 过程。通过精准调节手性偶氮苯链段的聚合度, 成功获得球形胶束、蠕虫状胶束、片层状结构和囊泡等多种形貌的嵌段共聚物组装体, 并系统阐述了手性偶氮苯在该体系中的转移、传递、放大及调控机制。圆二色光谱(CD)、原子力显微镜(AFM)、TEM 和 SAXS 等表征结果表明, 在 PICSA 过程中, 体系经历了相分离、液晶有序化与手性超分子自组装的协同演变。具体而言, 当该两亲性嵌段共聚物发生自组装时, 偶氮苯液晶基元末端立构中心的手性可转移至偶氮苯组装基元中, 然后通过超分子相互作用传递至液晶微区, 随后手性进一步放大至嵌段共聚物组装体, 从而完成从分子尺度到超分子结构再到微尺度的手性转移、传递和放大。当反应溶剂由乙醇换为乙醇/水的混合体系时, 组装体能够自发形成微米级螺旋纤维, 并且螺旋方向可由偶氮苯单体的分子手性进行精确控制。

在上述研究基础上, 张伟团队^[72-78]进一步通过调节组装基元的分子结构、共聚物的序列结构、运用“将军-士兵原则”和“奇偶效应”等策略, 实现了对多层次超分子手性表达的精准调控, 在 PICSA 领域取得了一系列重要的研究进展。他们设计合成了一系列末端烷基链长不同的手性偶氮苯单体, 然后使用 PMAA-CTA 调控这些单体在乙醇中的 RAFT-PICSA 过程, 构筑了一系列不同形貌的液晶聚合物组装体, 并实现了对两亲性侧链偶氮苯液晶聚合物超分子手性的高效调控和原位控制(图 9(b))^[72]。通过 CD 光谱对这些组装体进行表征, 结果表明由长度不同的末端基手性偶氮苯单体构筑的二嵌段共聚物组装体具有不同的手性表达, 即: 当末端烷基链较短时, 组装体仅呈现一种超分子堆积模式; 当末端烷基链较长时, 随着聚合度的增加, 组装体发生了多次手性翻转。通过在聚合过程中原位调控组装体的堆积模式(从链内 π - π 堆积到链间 H -聚集再到 J -聚集), 可实现对其超分子手性的精准控制。

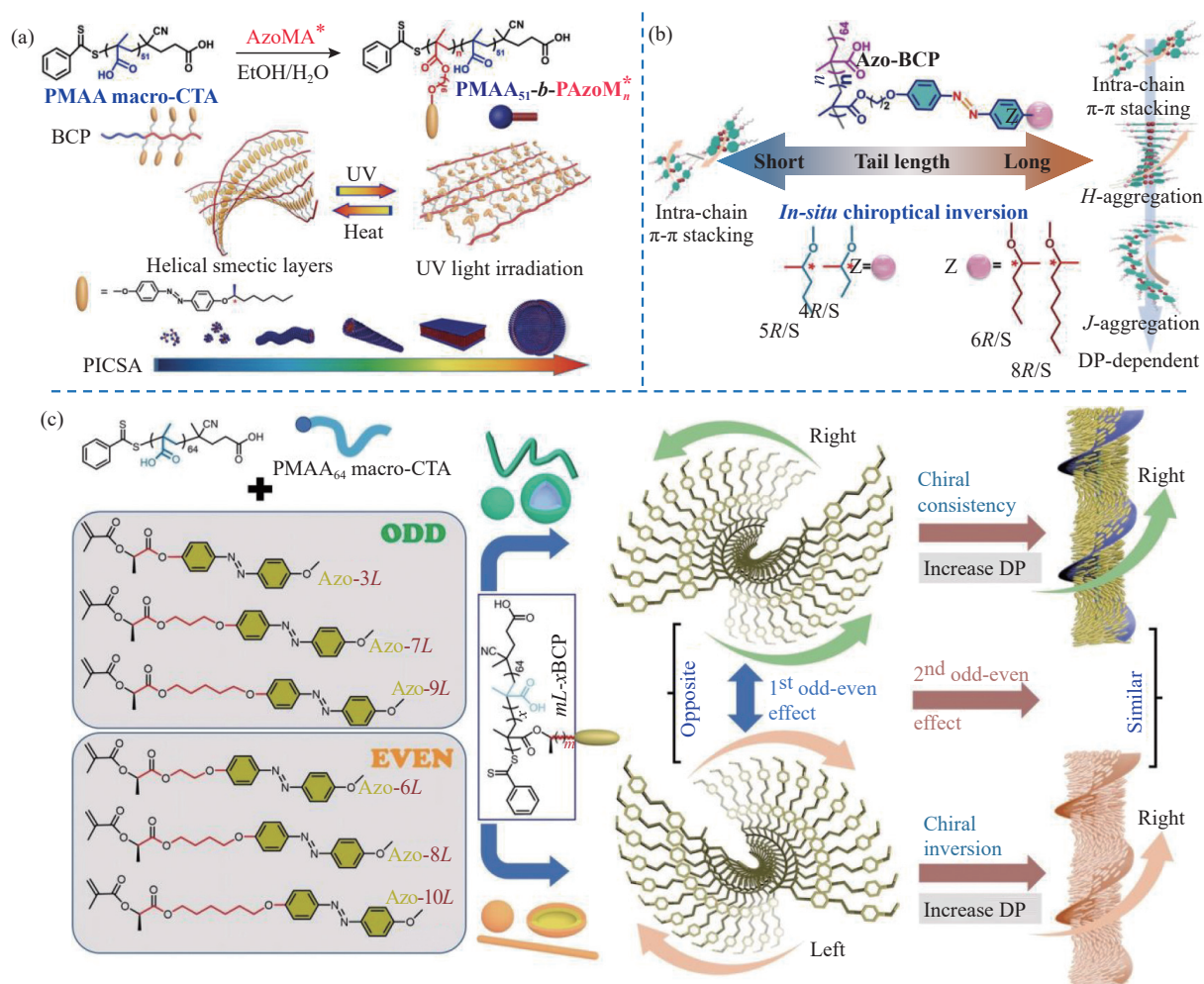


图 9 (a) 基于手性偶氮苯液晶单体的聚合诱导手性自组装示意图^[71]; (b) 在 PICSA 体系中, 通过调节疏溶剂链段尾链长度及改变聚合度, 实现多重手性光学反转的示意图^[72]; (c) 在利用 PICSA 构建手性偶氮类聚合物组装体的体系中, 通过奇偶效应调控超分子手性的示意图^[75]

Fig. 9 (a) Schematic illustration of polymerization-induced chiral self-assembly based on chiral azobenzene liquid crystalline monomer^[71]; (b) Schematic illustration of multiple chiroptical inversions in the PICSA system, achieved by tuning the tail length of the solvophobic block and varying the DP^[72]; (c) schematic illustration of supramolecular chirality regulation via the odd-even effect in chiral azobenzene polymer assemblies constructed using the PICSA strategy^[75]

此外, 张伟团队^[73]还设计了一系列化学结构相似但具有不同间隔基长度的手性偶氮苯单体, 结合 PICSA、原位超分子相互作用和手性侧链堆积的多重优势, 成功制备了具有多层次手性(从点手性到超分子手性、手性液晶和聚合物组装体)和多重形貌的偶氮苯液晶聚合物组装体。通过调节手性液晶基元的间隔基长度和疏溶剂链段的聚合度, 系统研究了单体的构象不对称性和聚合物的疏溶剂性的协同效应对嵌段共聚物自组装行为、手性表达、形貌转变以及液晶相行为的贡献。研究表明聚合物组装体的手性表达受非手性烷基间隔基的耦合效应、嵌段共聚物的疏溶剂效应以及聚合物手性液晶场的影响。此外, 还可以通过偶氮苯基元的顺反异构来调节组装体的手性响应以及形貌变化。

“奇偶效应”是一种通过分子结构设计, 实现奇数系列化合物与偶数系列化合物在构象与性能上产生显著差异的有效策略^[79]。2023 年, 张伟团队^[75]率先将此策略引入 PICSA 体系, 以实现聚合物组装体超分子手性的精准调控。他们首先设计合成了一系列偶氮苯基元与手性中心间隔基原子数奇偶交替变化的手性单体, 然后以 PMAA-CTA 为亲溶剂链段, 采用 RAFT-PICSA 可控构筑两亲性嵌段共聚物组装体(图 9(c))。当疏溶剂的偶氮苯链段聚合度较低时, 随着手性中心与偶氮苯单元之间的间隔基单元数的奇偶交替变化, 组装体的超分子手性在 CD 谱图上也在正、负的 Cotton 效应间交替变化。当间隔基单元数为奇数时, *L* 构型组装体的手性信号在 CD 谱图上总表现为正的 Cotton 效应; 而当间隔基单元为偶数时, *L* 构型组装体的手性信号在 CD

谱图上总表现为负的 Cotton 效应, 其手性表达规律符合 Gray 和 McDonnell^[80] 提出的适用于胆甾相液晶的“SED/SOL”规则, 此即为第一重的常规“奇偶效应”。然而, 随着偶氮苯链段聚合度的增加, 间隔基单元数为奇数的组装体的超分子手性不发生翻转, 而间隔基单元数为偶数的组装体的超分子手性发生翻转。具体而言, 当偶氮苯链段的聚合度较高时, 不论间隔基单元数是偶数还是奇数, *L* 构型组装体的手性信号在 CD 谱图上都表现为正的 Cotton 效应, *D* 构型组装体都表现为负的 Cotton 效应。此时, 间隔基单元数为偶数的组装体的手性表达规律与传统“SED/SOL”规则相反, 形成了第二重的反常“奇偶效应”。因此, 调节手性中心到偶氮苯单元之间的间隔基数量和偶氮苯链段聚合度, 组装体的超分子手性能够发生翻转, 并呈现“双重奇偶效应”。为了解释这些独特的手性翻转现象, 通过一系列表征以及理论计算表明液晶性对该体系产生“双重奇偶效应”具有重要影响。当偶氮苯嵌段的聚合度较低时, 组装体的超分子手性主要是由聚合物链内偶氮苯单元的相互作用产生; 而当偶氮苯嵌段的聚合度较高时, 组装体的超分子手性主要由手性向列相中链间的偶氮苯单元的相互作用产生。同时, 分子结构中间隔原子个数的奇偶变化不仅影响了组装体的超分子手性表达, 还使其在形貌上体现出较大差异。当聚合度为 20 时, 间隔基为奇数的聚合物所形成的纳米线更为扭曲, 而间隔基为偶数的聚合物所形成的纳米线更为刚直。

最近, 张伟联合日本金泽大学程笑^[77] 采用不同结构的 macro-CTA 调控手性偶氮苯液晶单体的 RAFT-PICSA 过程, 系统考察了亲溶剂链段结构对偶氮苯液晶嵌段共聚物组装体的光学活性、形貌转变和内部堆积模式的影响(图 10)。使用 PMAA₃₂-CTA 和 PMAA₅₁-CTA 分别调控手性偶氮苯单体的 RAFT-PICSA, 研究表明, 亲溶剂链段的长度影响偶氮苯成核嵌段的延伸、核壳之间的表面自由能以及疏溶剂链之间的排斥力, 这反过来又影响了偶氮苯链段在成核嵌段中的手性堆积模式, 进而影响嵌段共聚物组装体的手性光学活性和形貌。具体而言, 较长的亲溶剂链段增大胶束外壳的体积和空间位阻, 提高了胶束的曲率, 促使嵌段共聚物自组装形成尺寸较小的球形胶束。此时, 疏溶剂的偶氮苯成核链段因堆积自由度更高, 可形成高度有序的液晶相, 其手性 π - π 堆积以不同的滑移角度分别形成 *H*-聚集与 *J*-聚集, 构筑出层次分明的超分子手性结构。然而, 较短的亲溶剂链段会降低胶束的曲率, 促进形成尺寸更大的胶束, 偶氮苯成核链段的手性 π - π 堆积因致密的排列形成滑移角度较小的 *H*-聚集。此外, 强亲水性的 PPEG-CTA(PPEG: 聚(乙二醇)苯基醚甲基丙烯酸酯)会形成致密的冠层, 限制溶剂分子渗入胶束的核心, 迫使疏溶剂链通过更强的疏水相互作用紧密 *H*-聚集。体积较大的 POEGMA-CTA(POEGMA: 聚(寡聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯))则阻碍疏溶剂核心区的手性排列, 导致更致密的不对称堆积, 并显著提升组装体的手性光学强度。该研究充分揭示了亲溶剂链段在液晶嵌段共聚物原位超分子组装过程中的关键作用, 实现了手性高分子组装体的精准构筑与性能调控, 为基于手性开关的各种新型功能手性材料的开发提供了新思路。

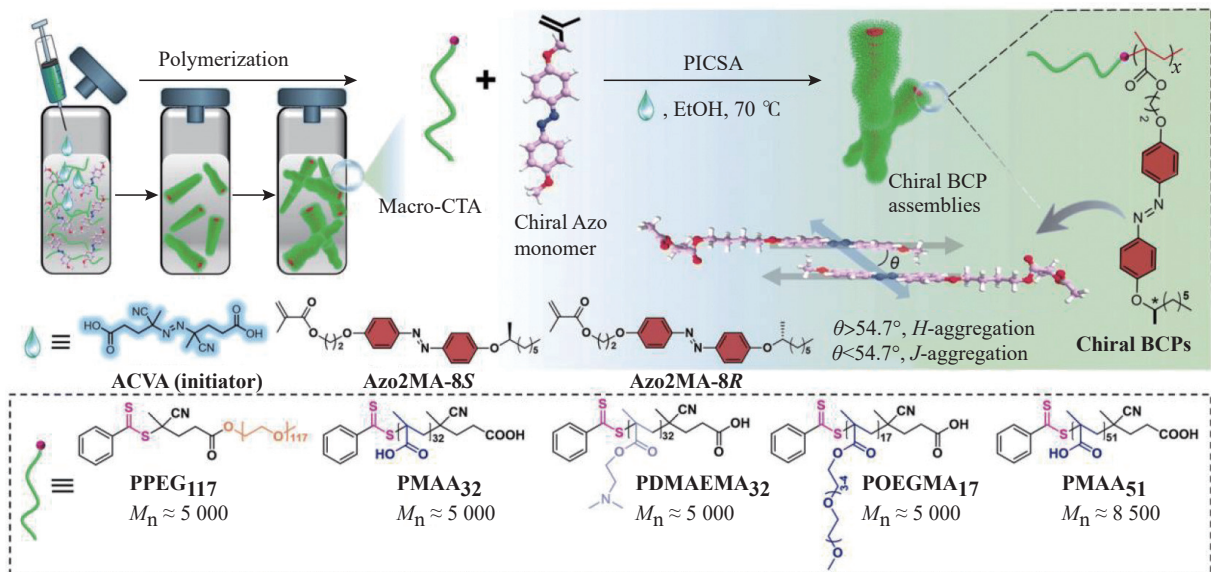


图 10 通过 PICSA 策略合成的手性液晶嵌段共聚物组装体及 RAFT 分散聚合中所用 macro-CTAs 的示意图^[77]

Fig. 10 Synthesis of chiral liquid crystalline block copolymer assemblies by the PICSA strategy and the corresponding macro-CTAs in the RAFT dispersion polymerization^[77]

2.3 手性联苯液晶基元

2024 年, 张伟团队^[81]将“奇偶效应”策略应用于侧链氰基联苯聚合物组装体的原位 PICSA 体系中。首先, 设计合成了一系列手性中心与氰基联苯基元间隔基单元数不同的手性联苯单体, 然后以 PMAA₆₃-CTA 为 macro-CTA 调控这些单体的 RAFT-PICSA 过程, 成功制备出一系列不同聚合度的手性嵌段共聚物组装体 (图 11)。通过 UV-Vis、CD 以及 TEM 等表征手段, 系统考察了间隔基单元数以及氰基联苯嵌段的聚合度对组装体手性表达和形貌的影响。当间隔亚甲基单元数为 3、6、7、8 和 9 时, 随着间隔亚甲基单元数的奇偶交替变化, 其聚合物组装体的超分子手性也随之发生右手螺旋与左手螺旋的交替变化, 呈现典型的“奇偶效应”。当间隔亚甲基单元数为 10 时, 组装体的 CD 谱图上表现为正的 Cotton 效应, 呈现反常的“奇偶效应”。利用 DSC、POM 以及 SAXS 等手段对这些聚合物组装体进行表征, 结果表明液晶性对其手性表达起着重要的影响。当间隔亚甲基单元数小于 10 时, 所有聚合物都为非液晶聚合物, 组装体的手性主要由氰基联苯基元的链内有序堆积产生, 因此表现为常规的“奇偶效应”; 当间隔亚甲基单元数为 10 时, 聚合物为手性向列相结构, 组装体的手性主要由氰基联苯基元的链间有序堆积产生, 因此表现为反常的“奇偶效应”。该研究不仅拓展了利用 RAFT-PICSA 策略制备手性聚合物组装体的单体范围, 还揭示了液晶性在超分子手性调控中的关键作用, 为设计结构多样、形貌与手性可控的功能高分子材料提供了新的策略。

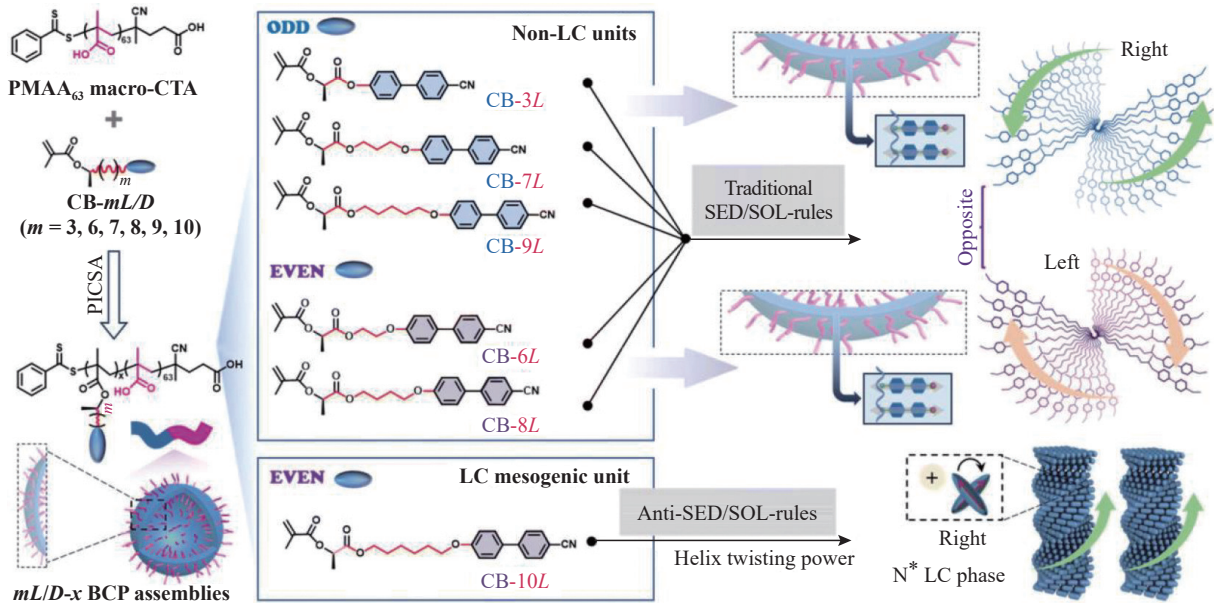


图 11 通过调节手性中心到氰基联苯单元之间的间隔基数量, 实现对嵌段共聚物组装体中超分子手性的精确调控示意图^[81]

Fig. 11 Illustration of the precise control of supramolecular chirality in block copolymer assemblies by adjusting the spacer units from the chiral stereocenter to the cyanobiphenyl unit^[81]

3 总结与展望

PISA 作为近年来发展迅速的一种高效原位自组装策略, 已广泛应用于两亲性聚合物组装体的可控构筑。将液晶基元引入 PISA 体系, 不仅可赋予聚合物组装体各向异性形貌、刺激响应性以及光、电、热等多种功能性, 还为构筑结构明确的功能高分子材料提供了重要路径。本文系统综述了近年来常规液晶单体 (如含偶氮苯、多氟烷基、二苯乙烯和联苯等) 以及手性液晶单体 (如胆固醇、手性偶氮苯、手性联苯) 在 PISA 领域中的研究进展, 重点阐述了液晶基元的结构特征、相行为及其在 PISA 过程中对组装体形貌演化规律、液晶序形成机制及手性调控策略的关键影响。

尽管近年来利用 PISA 策略构筑液晶聚合物组装体取得了一系列重要的研究进展, 但仍然存在诸多值得深入探索的科学问题与挑战: (1) 设计合成结构新颖、性能优异的液晶单体, 并发展环境友好、绿色高效的 PISA 体系, 以实现高性能、功能多样 (如圆偏振发光、电致发光等) 的液晶聚合物材料的规模化制备与应用;

(2)手性液晶单体在 PICSA 过程中的多层次手性转移、传递与放大机制尚不清晰,亟需建立完善的理论模型以揭示其内在规律;(3)如何实现功能液晶聚合物组装体的规模化制备及其在智能材料、光电器件、生物医药等领域的实际应用仍是未来亟待解决的关键问题。未来应进一步加强理论研究与实验技术的结合,特别是利用先进表征手段与计算模拟揭示液晶单体在 PISA 过程中的结构演变与组装规律。

参考文献:

- [1] POCHAN D, SCHERMAN O. Introduction: Molecular self-assembly [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(22): 13699-13700.
- [2] MAI Y Y, EISENBERG A. Self-assembly of block copolymers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(18): 5969-5985.
- [3] WANG Z P, van OERS M C M, RUTJES F P J T, van HEST J C M. Polymersome colloidosomes for enzyme catalysis in a biphasic system [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(43): 10746-10750.
- [4] MURA S, NICOLAS J, COUVREUR P. Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(11): 991-1003.
- [5] TU Y F, PENG F, ADAWY A, MEN Y J, ABDELMOHSEN L K E A, WILSON D A. Mimicking the cell: Bio-inspired functions of supramolecular assemblies [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(4): 2023-2078.
- [6] LIN X K, WU Z G, WU Y J, XUAN M J, HE Q. Self-propelled micro-/nanomotors based on controlled assembled architectures [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(6): 1060-1072.
- [7] 周杨, 全钦之, 陈茂. 流动化学用于可逆失活自由基聚合的研究进展 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(3): 203-220.
ZHOU Y, QUAN Q Z, CHEN M. Recent developments on reversible deactivation radical polymerization in flow chemistry [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(3): 203-220.
- [8] DU J Z, TANG Y Q, LEWIS A L, ARMES S P. pH-Sensitive vesicles based on a biocompatible zwitterionic diblock copolymer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(51): 17982-17983.
- [9] JIA L, ZHAO G Y, SHI W Q, COOMBS N, GOUREVICH I, WALKER G, GUERIN G, MANNERS I, WINNIK M A. A design strategy for the hierarchical fabrication of colloidal hybrid mesostructures [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 3882.
- [10] WAN W M, HONG C Y, PAN C Y. One-pot synthesis of nanomaterials via RAFT polymerization induced self-assembly and morphology transition [J]. *Chemical Communications*, 2009(39): 5883-5885.
- [11] LADMIRAL V, SEMSARILAR M, CANTON I, ARMES S P. Polymerization-induced self-assembly of galactose-functionalized biocompatible diblock copolymers for intracellular delivery [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(36): 13574-13581.
- [12] TAN J B, SUN H, YU M G, SUMERLIN B S, ZHANG L. Photo-PISA: Shedding light on polymerization-induced self-assembly [J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4(11): 1249-1253.
- [13] YU Q P, DING Y, CAO H, LU X H, CAI Y L. Use of polyion complexation for polymerization-induced self-assembly in water under visible light irradiation at 25 °C [J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4(11): 1293-1296.
- [14] QU Q W, LIU G Y, LV X Q, ZHANG B H, AN Z S. *In situ* cross-linking of vesicles in polymerization-induced self-assembly [J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5(3): 316-320.
- [15] WANG G W, SCHMITT M, WANG Z Y, LEE B, PAN X C, FU L Y, YAN J J, LI S P, XIE G J, BOCKSTALLER M, MATYJASZEWSKI K. Polymerization-induced self-assembly (PISA) using ICAR ATRP at low catalyst concentration [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(22): 8605-8615.
- [16] YEOW J, SUGITA O R, BOYER C. Visible light-mediated polymerization-induced self-assembly in the absence of external catalyst or initiator [J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5(5): 558-564.
- [17] ZHANG Y, CAO M J, HAN G, GUO T Y, YING T Y, ZHANG W Q. Topology affecting block copolymer nanoassemblies: Linear block copolymers versus star block copolymers under PISA conditions [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(14): 5440-5449.
- [18] D'AGOSTO F, RIEGER J, LANSALOT M. RAFT-mediated polymerization-induced self-assembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(22): 8368-8392.
- [19] HUANG J Y, LIU D D, CHEN Y, ZHANG L, TAN J B. Preparation of block copolymer nano-objects with embedded β -ketoester functional groups by photoinitiated RAFT dispersion polymerization [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42(7): 2000720.
- [20] 林冬妮, 张力, 谭剑波. 室温非均相可逆失活自由基聚合 [J]. *高分子学报*, 2023, 54(6): 761-777.
LIN D N, ZHANG L, TAN J B. Room-temperature heterogeneous reversible deactivation radical polymerization [J]. *Acta*

- Polymerica Sinica*, 2023, 54(6): 761-777.
- [21] CHANG Z X, ZHU R M, HONG C Y, ZHANG W J. Sequence structure controllable polymerization-induced self-assembly [J]. *Science China Chemistry*, 2024, 67(1): 390-397.
- [22] CANNING S L, SMITH G N, ARMES S P. A critical appraisal of RAFT-mediated polymerization-induced self-assembly [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(6): 1985-2001.
- [23] GUAN S, ZHANG C, WEN W, QU T, ZHENG X X, ZHAO Y B, CHEN A H. Formation of anisotropic liquid crystalline nanoparticles via polymerization-induced hierarchical self-assembly [J]. *ACS Macro Letters*, 2018, 7(3): 358-363.
- [24] LV Y S, WANG L Q, LIU F, FENG W S, WEI J, LIN S L. Rod-coil block copolymer aggregates via polymerization-induced self-assembly [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(14): 3466-3475.
- [25] LUGGER S J D, HOUBEN S J A, FOELEN Y, DEBIJE M G, SCHENNING A P H J, MULDER D J. Hydrogen-bonded supramolecular liquid crystal polymers: Smart materials with stimuli-responsive, self-healing, and recyclable properties [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(5): 4946-4975.
- [26] YANG Z F, ZHOU L, XIA W, ZHANG L Y, YANG H, SHEN Y, YANG S, CHEN E Q. Multiple phase structures and enhanced dielectric properties of side-chain liquid crystalline polymer containing unique biaxial mesogen with large dipole moment [J]. *Giant*, 2024, 19: 100305.
- [27] ZHAO Z Z, LEI S J, ZENG M, HUO M. Recent progress in polymerization-induced self-assembly: From the perspective of driving forces [J]. *Aggregate*, 2024, 5(1): e418.
- [28] XING X, SHIN H, BOWICK M J, YAO Z, JIA L, LI M H. Morphology of nematic and smectic vesicles [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(14): 5202-5206.
- [29] XU C, ZHENG M X, WEI Y, YUAN J Y. Liquid crystalline nanoparticles via polymerization-induced self-assembly: Morphology evolution and function regulation [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2024, 30(15): e202303586.
- [30] NATANSOHN A, ROCHON P. Photoinduced motions in Azo-containing polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(11): 4139-4176.
- [31] 宋昕, 朱雪锋, 田威, 刘鸣华. 基于偶氮苯聚合物的超分子手性开关 [J]. *高分子学报*, 2022, 53(10): 1239-1250.
SONG X, ZHU X F, TIAN W, LIU M H. Supramolecular chiroptical switches based on azobenzene polymers [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 53(10): 1239-1250.
- [32] 陈佳慧, 袁晨瑞, 吴泽宏, 陈滔, 吴思. 偶氮苯高分子光控可逆黏合剂的制备及性能 [J]. *功能高分子学报*, 2023, 36(3): 293-301.
CHEN J H, YUAN C R, WU Z H, CHEN T, WU S. Preparation and properties of light-controlled reversible adhesive of azopolymers [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2023, 36(3): 293-301.
- [33] GUAN S, DENG Z C, HUANG T Y, WEN W, ZHAO Y B, CHEN A H. 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.
- [34] GUAN S, CHEN A H. One-pot synthesis of cross-linked block copolymer nanowires via polymerization-induced hierarchical self-assembly and photodimerization [J]. *ACS Macro Letters*, 2020, 9(1): 14-19.
- [35] ZHENG X, JIA Y, CHEN A H. Azobenzene-containing liquid crystalline composites for robust ultraviolet detectors based on conversion of illuminance-mechanical stress-electric signals [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4875.
- [36] DENG Z C, SUN Y L, CHEN Z H, ZHAO Y B, CHEN A H. One-pot heteroepitaxial living growth to liquid crystalline block copolymer heteroaxial nanowires and their disassembly/reassembly behavior [J]. *Macromolecules*, 2025, 58(5): 2345-2356.
- [37] SUN Y, ZHAO Y, CHEN A H. Short aromatic blocks enhance styrene conversion in polymer cubosome formation via polymerization-induced self-assembly [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2025, 46(5): 2400891.
- [38] WEN W, OUYANG W Q, GUAN S, CHEN A H. Synthesis of azobenzene-containing liquid crystalline block copolymer nanoparticles via polymerization induced hierarchical self-assembly [J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(3): 458-465.
- [39] ZHENG M X, YE Q Q, CHEN X, ZENG M, SONG G J, ZHANG J, YUAN J Y. *In situ* generation and evolution of polymer toroids by liquid crystallization-assisted seeded dispersion polymerization [J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(49): 6922-6925.
- [40] HIRAO A, SUGIYAMA K, YOKOYAMA H. Precise synthesis and surface structures of architectural per- and semifluorinated polymers with well-defined structures [J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(12): 1393-1438.
- [41] VITALE A, BONGIOVANNI R, AMEDURI B. Fluorinated oligomers and polymers in photopolymerization [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(16): 8835-8866.
- [42] VOLKOV V V, PLATÉ N A, TAKAHARA A, KAJIYAMA T, AMAYA N, MURATA Y. Aggregation state and mesophase structure of comb-shaped polymers with fluorocarbon side groups [J]. *Polymer*, 1992, 33(6): 1316-1320.

- [43] SHIMIZU T, TANAKA Y, OHKAWA M, KUTSUMIZU S, YANO S. Structural studies of poly(1*H*, 1*H*-fluoroalkyl α -fluoroacrylate)s by infrared spectroscopic analysis [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(10): 3540-3544.
- [44] DISCEKICI E H, ANASTASAKI A, KAMINKER R, WILLENBACHER J, TRUONG N P, FLEISCHMANN C, OSCHMANN B, LUNN D J, DE ALANIZ J R, DAVIS T P, BATES C M, HAWKER C J. Light-mediated atom transfer radical polymerization of semi-fluorinated (meth)acrylates: Facile access to functional materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(16): 5939-5945.
- [45] HUO M, ZHANG Y Y, ZENG M, LIU L, WEI Y, YUAN J Y. Morphology evolution of polymeric assemblies regulated with fluoro-containing mesogen in polymerization-induced self-assembly [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(20): 8192-8201.
- [46] HUO M, ZENG M, LI D, LIU L, WEI Y, YUAN J Y. Tailoring the multicompartments nanostructures of fluoro-containing ABC triblock terpolymer assemblies via polymerization-induced self-assembly [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(20): 8212-8220.
- [47] SHEN L L, GUO H Z, ZHENG J W, WANG X, YANG Y Q, AN Z S. RAFT polymerization-induced self-assembly as a strategy for versatile synthesis of semifluorinated liquid-crystalline block copolymer nanoobjects [J]. *ACS Macro Letters*, 2018, 7(3): 287-292.
- [48] LIN D N, LI Y L, ZHANG L, CHEN Y, TAN J B. Scalable preparation of cylindrical block copolymer micelles with a liquid-crystalline perfluorinated core by photoinitiated reversible addition-fragmentation chain transfer dispersion polymerization [J]. *Macromolecules*, 2023, 56(2): 440-447.
- [49] BAI Y, WANG H Y, HE J H, ZHANG Y T. Rapid and scalable access to sequence-controlled DHDM multiblock copolymers by FLP polymerization [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(28): 11613-11619.
- [50] WAN Y, HE J H, ZHANG Y T, CHEN E Y X. One-step synthesis of lignin-based triblock copolymers as high-temperature and UV-blocking thermoplastic elastomers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(8): e202114946.
- [51] SONG Y J, HE J H, ZHANG Y T, GILSDORF R A, CHEN E Y X. Recyclable cyclic bio-based acrylic polymer via pairwise monomer enchainment by a trifunctional Lewis pair [J]. *Nature Chemistry*, 2023, 15(3): 366-376.
- [52] LI C K, ZHAO W C, HE J H, ZHANG Y T, ZHANG W Q. Single-step expeditious synthesis of diblock copolymers with different morphologies by lewis pair polymerization-induced self-assembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(24): e202202448.
- [53] ASAOKA S, UEKUSA T, TOKIMORI H, KOMURA M, IYODA T, YAMADA T, YOSHIDA H. Normally oriented cylindrical nanostructures in amphiphilic PEO-LC diblock copolymers films [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(19): 7645-7658.
- [54] WEN W, HUANG T Y, GUAN S, ZHAO Y B, CHEN A H. Self-assembly of single chain Janus nanoparticles with tunable liquid crystalline properties from stilbene-containing block copolymers [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(8): 2956-2964.
- [55] YANG X X, LI N, LI C, JIN Z B, MA Z Z, GU Z G, ZHANG J. Chiral liquid crystalline metal-organic framework thin films for highly circularly polarized luminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(23): 16213-16221.
- [56] ZHANG Y, LIU R, CHEN J. From nano to macro: Light-driven chiral dopants in liquid crystals [J]. *Responsive Materials*, 2025, 3(2): e20250010.
- [57] YUAN J N, HE X J, CHEN L J, LU X M, LU Q H. Dynamic covalent bonds-mediated color-switchable circularly polarized luminescence in helical assemblies of achiral liquid crystal block copolymer films [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 137(5): e202419924.
- [58] GUAN S, WEN W, YANG Z Z, CHEN A H. Liquid crystalline nanowires by polymerization induced hierarchical self-assembly [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(1): 465-472.
- [59] DENG Z C, CHEN A H. Light-triggered reversible slimming of cross-linked nanowires synthesized by polymerization-induced hierarchical self-assembly and photodimerization [J]. *Macromolecules*, 2024, 57(3): 1302-1311.
- [60] SHIMOMURA Y, TOKITA M, KAWAMURA A, WATANABE J, KONISHI G. Fluorinated poly(pentylene 4, 4'-bibenzoate)s with low isotropization temperatures and unique phase transition behavior [J]. *Macromolecules*, 2023, 56(13): 5152-5161.
- [61] XIE H L, LIU Y X, ZHONG G Q, ZHANG H L, CHEN E Q, ZHOU Q F. Design, synthesis, and multiple hierarchical ordering of a novel side-chain liquid crystalline-rod diblock copolymer [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 8774-8780.
- [62] LIU M, YIN L, ZHAO Y. Effect of spacer and mesogen in side-chain liquid crystal elastomer structure on reversible actuation behavior [J]. *Macromolecules*, 2023, 56(23): 9431-9442.
- [63] GUAN S, CHEN A H. Influence of spacer lengths on the morphology of biphenyl-containing liquid crystalline block copolymer nanoparticles via polymerization-induced self-assembly [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(15): 6235-6245.
- [64] 宛新华. 原位可控构筑多层次超分子手性聚合物组装体 [J]. *功能高分子学报*, 2020, 33(3): 207-209.
- WAN X H. *In situ* controlled construction of hierarchical supramolecular chiral polymer assembly [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2020, 33(3): 207-209.

- [65] LIU D D, ZHAO J Y, ZHAO X, SHI S Y, LI S, WANG Y, SONG Q P, CHENG X X, ZHANG W. Chiral polymer micro/nano-objects: Evolving preparation strategies in heterogeneous polymerization [J]. *Science China Chemistry*, 2025, 68(5): 1779-1793.
- [66] KIM Y, TAMAOKI N. Asymmetric dimers of chiral azobenzene dopants exhibiting unusual helical twisting power upon photoswitching in cholesteric liquid crystals [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(7): 4918-4926.
- [67] LIU G F, SHENG J H, TEO W L, YANG G B, WU H W, LI Y X, ZHAO Y L. Control on dimensions and supramolecular chirality of self-assemblies through light and metal ions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(47): 16275-16283.
- [68] LI L S, ZHOU F, LI Y W, CHEN X F, ZHANG Z B, ZHOU N C, ZHU X L. Cooperation of amphiphilicity and smectic order in regulating the self-assembly of cholesterol-functionalized brush-like block copolymers [J]. *Langmuir*, 2018, 34(37): 11034-11041.
- [69] FU K, QU D H, LIU G F. Reversible circularly polarized luminescence inversion and emission color switching in photo-modulated supramolecular polymer for multi-modal information encryption [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(49): 33832-33844.
- [70] ZHANG X W, BOISSÉ S, BUI C, ALBOUY P A, BRULET A, LI M H, RIEGER J, CHARLEUX B. Amphiphilic liquid-crystal block copolymer nanofibers via RAFT-mediated dispersion polymerization [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(4): 1130-1141.
- [71] CHENG X X, MIAO T F, YIN L, JI Y J, LI Y Y, ZHANG Z B, ZHANG W, ZHU X L. *In situ* controlled construction of a hierarchical supramolecular chiral liquid-crystalline polymer assembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(24): 9669-9677.
- [72] CHENG X X, MIAO T F, MA Y F, ZHU X Y, ZHANG W, ZHU X L. Controlling the multiple chiroptical inversion in biphasic liquid-crystalline polymers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(46): 24430-24436.
- [73] GAN Y J, DAI H B, MA Y F, CHENG X X, WANG Z, ZHANG W. Regulating chiral helical structures in liquid-crystalline block copolymers with chiroptical response by synergistic asymmetric effects [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(19): 8556-8565.
- [74] CHENG X X, GAN Y J, ZHANG G, SONG Q P, ZHANG Z B, ZHANG W. Conformationally supramolecular chirality prevails over configurational point chirality in side-chain liquid crystalline polymers [J]. *Chemical Science*, 2023, 14(19): 5116-5124.
- [75] DAI H B, HONG R, MA Y F, CHENG X X, ZHANG W. A subtle change in the flexible achiral spacer does matter in supramolecular chirality: Two-fold odd-even effect in polymer assemblies [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(50): e202314848.
- [76] CHENG X X, MIAO T F, ZHANG G, GUO J Y, ZHOU Z Y, ZHANG W. 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.
- [77] ZHOU Z Y, CHENG X X, TANG Z Y, WANG Y Q, HE Z X, ZHANG W. Construction of liquid-crystalline assemblies with tunable chiroptical properties through tailoring solvophilic chains in polymerization-induced chiral self-assembly [J]. *Chemical Communications*, 2025, 61(19): 3880-3883.
- [78] HE Z X, GUO J Y, WANG Y Q, MA H T, CHENG X X, ZHANG W. Dynamically switchable global chirality in racemic polymer systems [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(6): e202417495.
- [79] HENZE O, FEAST W J, GARDEBIEN F, JONKHEIJM P, LAZZARONI R, LECLERE P, MEIJER E W, SCHENNING A P H J. Chiral amphiphilic self-assembled α , α' -linked quinque-, sexi-, and septithiophenes: Synthesis, stability and odd-even effects [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(17): 5923-5929.
- [80] GRAY G W, MCDONNELL D G. The relationship between helical twist sense, absolute configuration and molecular structure for non-sterol cholesteric liquid crystals [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1976, 34(9): 211-217.
- [81] GUO J Y, TANG Z Y, DAI H B, LIU D D, HE Z X, CHENG X X, ZHANG W. Odd-even effect in chiral side-chain cyanobiphenyl block copolymer assemblies prepared by polymerization-induced chiral self-assembly [J]. *Nanoscale*, 2024, 16(30): 14269-14274.

(责任编辑: 王吉晶)