

· 研究论文 ·

两亲性偶氮苯交替共聚物的合成与自组装

金 圣 陆云凯 陶鑫峰* 林绍梁*

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海市先进聚合物材料重点实验室 上海 200237)

摘 要 以偶氮苯-4,4'-二羧酸(Azo), 低聚乙二醇二胺(EG_m), 苯甲醛和叔丁基异腈为单体, 通过 Ugi 多组分聚合合成了主链刚-柔交替的两亲性偶氮苯共聚物, 简称为 P(Azo-alt-EG_m) (*m*=2、3、4 和 5). 利用核磁共振氢谱(¹H-NMR)、体积排除色谱(SEC)和紫外-可见光谱(UV-Vis), 对偶氮苯交替共聚物的化学结构、分子量、分子量分布和光致顺反异构化特性进行了表征. 系统研究了 P(Azo-alt-EG_m) 在醇类溶剂中的热退火自组装行为, 利用透射电子显微镜(TEM)、动态光散射(DLS)和静态光散射(SLS)对组装体的形貌和尺寸进行了详细表征. 在乙醇和正丙醇中, P(Azo-alt-EG_m) 分别自组装得到了囊泡和梭形片状组装体, 且组装体的尺寸随 EG 链长的增长而增大. P(Azo-alt-EG_m) 组装体具有良好的光响应性, 囊泡在 365 nm 紫外光照后瓦解为不规则聚集体, 在 450 nm 可见光照后回复为尺寸更大的囊泡; 梭形片状组装体在 365 nm 紫外光照后转变为球形胶束, 在 450 nm 可见光照后转变为细长的“竹叶”形纳米片.

关键词 偶氮苯; Ugi 反应; 交替共聚物; 自组装; 光响应

引用: 金圣, 陆云凯, 陶鑫峰, 林绍梁. 两亲性偶氮苯交替共聚物的合成与自组装. 高分子学报, 2026, 57(8), 1740–1750.

Citation: Jin, S.; Lu, Y. K.; Tao, X. F.; Lin, S. L. Synthesis and self-assembly of amphiphilic alternating azopolymers. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(8), 1740–1750.

刺激响应性高分子由于能够在外界环境变化(如光、温度、pH等)作用下实现结构与性能的精确调控, 在药物递送、纳米反应器以及智能材料等领域展现出广阔的应用前景^[1~4]. 其中, 光作为一种具有高时空分辨率、无接触性及可精确调控的外部刺激, 被认为是实现高分子体系动态调控的理想手段之一^[5~7]. 在众多光响应基团中, 偶氮苯因其快速且可逆的反式(*trans*)-顺式(*cis*)光异构化特性^[8], 成为光响应聚合物设计领域中研究最为广泛的官能团之一^[9~11]. 由于其结构单元的空间不对称排列, 偶氮苯聚合物可以在选择性条件下自组装成多种形貌结构, 还能够通过紫外(UV)/可见光(Vis)照射或加热作用下发生可逆的

trans-cis 异构化转变, 二次调节组装体结构. 这使得偶氮苯聚合物纳米组装体成为一种极具前景的光响应材料, 具有广泛的应用潜力^[12,13].

得益于两亲性嵌段共聚物在自组装方法和机理方面已有完善的理论研究基础^[14,15], 目前偶氮苯聚合物的自组装研究主要集中在嵌段共聚物上. 例如, Yang 等^[16]通过乳液溶剂蒸发法, 利用含偶氮苯基团的液晶嵌段共聚物制备了雪人状的 Janus 纳米粒子. Janus 纳米粒子的一端由处于近晶相的偶氮苯单元组成, 在紫外光照射下, 偶氮苯基团发生 *trans-cis* 异构化, 该端转变为无定形态并发生膨胀, 最终将另一端包裹起来. 在可见光照射下, 纳米粒子的形态可恢复到初始状

2026-04-07 收稿, 2026-05-18 录用, 2026-07-10 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52573007)和上海市自然科学基金(基金号 24ZR1416500).

* 通信联系人, E-mail: taoxinfeng@ecust.edu.cn; slin@ecust.edu.cn

本文附有电子支持信息, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26109; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7630

态. Chen等^[17,18]利用含偶氮苯基团的甲基丙烯酸酯单体合成了两嵌段和三嵌段共聚物, 通过聚合诱导自组装, 制备了蠕虫状胶束和纳米线. 基于偶氮苯基团可逆的 *trans-cis* 异构化转变, 这些组装体在交替的紫外/可见光照射下表现出可逆的膨胀和收缩.

与嵌段共聚物相比, 交替共聚物具有高度有序分子结构, 能精确控制分子中的亲溶剂/疏溶剂比例^[19-22]. 因此, 无论分子量和分子量分布如何变化, 交替共聚物都能构建出形貌均一的纳米粒子^[23-26]. 这使得两亲性偶氮苯交替共聚物的自组装研究越来越受到关注. 例如, Ding等^[27]通过易位缩聚法合成了咪唑鎓阳离子和偶氮苯基团交替排列的交替共聚物. 该交替共聚物可自组装形成纳米片, 在紫外光照射下会转变为纳米球. 此前, 我们通过叠氮-炔点击反应合成了具有手性的两亲性交替共聚物, 即聚(联萘偶氮苯-*alt*-己二醇)^[28]. 通过预先形成次级手性, 这种偶氮苯交替共聚物可以自组装形成微米尺度的超分子螺旋棒. 在 365 nm 的紫外光照射下, 这些螺旋棒会分解成小尺寸的棒状组装体, 而在 450 nm 的蓝光照射下则会恢复成超分子螺旋棒.

传统的交替共聚物合成方法(如乙烯基单体与马来酸酐衍生物的自由基共聚^[29]、叠氮-炔环加成反应^[30]、巯基-烯/炔加成反应^[31,32]、环氧-硫醇反应^[23]等)在偶氮苯交替共聚物的制备效率上存在一些不足, 通常涉及复杂的单体合成步骤. 因此, 直接利用商业化单体简便高效地合成两亲性偶氮苯交替共聚物仍然是一个较大的挑战. 作为一种众所周知的多组分反应, Ugi 反应具有种类丰富的商业化单体, 还可通过合理的单体组合生成交替共聚物, 并能够将官能团快速地引入到聚合物中, 是一种高效合成两亲性交替共聚物的理想方法^[33-37]. 在先前的工作中, 我们利用偶氮苯和吡啶衍生物, 通过 Ugi 多组分聚合策

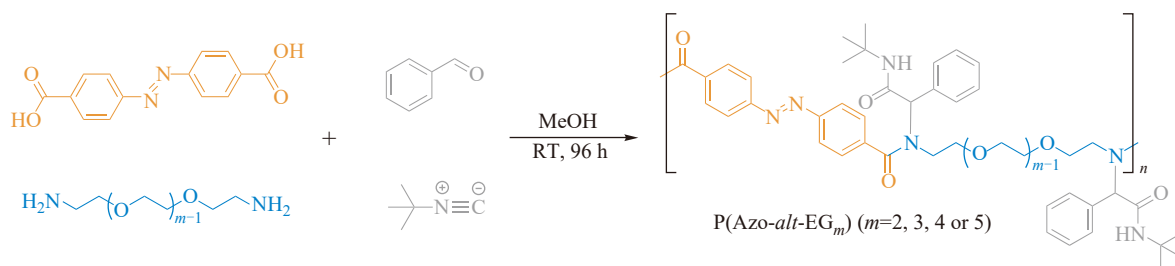
略成功地合成了一种新型的光和 pH 双响应交替共聚物^[38]. 这些刚-柔交替共聚物能够在水溶液中组装形成具有超薄膜(约 2.0 nm)的聚合物囊泡, 并在交替的 365 和 450 nm 光照下表现出快速且可逆的形貌转变. 同样地, 将组装溶液的 pH 值降至吡啶 pK_a 值以下, 会引起聚合物亲水性的增强而导致聚合物囊泡解体. 这些动态的结构响应有助于实现对亲水性负载物(如阿霉素、罗丹明 6G 等)的可控释放.

因此, 本研究以市售的偶氮苯-4,4'-二羧酸(Azo), 低聚乙二醇二胺(EG_m), 苯甲醛和叔丁基异腈为单体, 通过 Ugi 多组分聚合合成了主链刚-柔交替的两亲性偶氮苯共聚物, 简称为 $P(Azo-alt-EG_m)$ ($m=2, 3, 4$ 和 5) (示意图 1). 研究了 $P(Azo-alt-EG_m)$ 在醇类溶剂中的热退火自组装, 分析了醇类溶剂极性和亲溶剂链段长度对 $P(Azo-alt-EG_m)$ 自组装行为的影响. 结果表明, 在极性较高的乙醇中, $P(Azo-alt-EG_m)$ 可组装形成稳定的球形囊泡, 而在低极性的正丙醇中则倾向于形成微米尺度的梭形片状组装体. $P(Azo-alt-EG_m)$ 组装体具有良好的光响应性, 可以通过 365 nm 紫外光照和 450 nm 可见光照实现组装体形貌的二次调节.

1 实验部分

1.1 主要原料

偶氮苯-4,4'-二羧酸(98%)购自上海源叶生物科技有限公司; 1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛烷(98%)购自梯希爱化成工业发展有限公司; 3,6,9-三氧杂十一烷-1,11-二胺(98%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司; 3,6,9,12-四氧杂十四烷-1,14-二胺(95%)和 3,6,9,12,15-五氧杂十七烷-1,17-二胺(98%)购自上海毕得医药科技有限公司; 苯甲醛(99%)购自安耐吉(上海)医药化学有限公司; 叔丁基异腈(98%)及其他常用化学试剂(分析纯)购



Scheme 1 Synthesis of $P(Azo-alt-EG_m)$ through Ugi multicomponent polymerization.

自上海阿达玛斯试剂有限公司. 所有化学品均直接使用, 没有进一步纯化.

1.2 测试方法

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)采用 AVANCE III 400 型核磁共振仪进行测定, 溶剂为氘代甲醇, 测试温度为 20 $^{\circ}\text{C}$. 采用 Waters e2659 型体积排色谱仪(SEC)对聚合物的分子量和分子量分布进行测定, 包括 2414 示差检测器和 Styragel HR3 和 HR4 色谱柱. 以单分散的聚苯乙烯(PS)作为标样, 含 0.05 mol/L 溴化锂的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)作为流动相, 在柱温为 85 $^{\circ}\text{C}$, 流动速率为 1.0 mL/min 的条件下进行测试. 采用 UV2600i 型紫外可见分光光度计(UV-Vis)测定聚合物在紫外和可见光照下的紫外可见光光谱. 采用 JEM-1400 型透射电子显微镜(TEM)表征组装体的形貌, 用移液枪吸取 8 μL 组装体溶液, 滴在纯碳铜网上, 溶剂挥发后用 TEM 观察. 采用 Malvern PANalytical Zetasizer Pro 型动态光散射仪器对组装体的流体力学半径进行测定. 采用 ALV/CGS-5022F 型静态光散射仪表征组装体的回转半径, 角度范围为 30 $^{\circ}$ ~150 $^{\circ}$, 每 10 $^{\circ}$ 测量 1 次. 采用 Uvata UP114 型点光源对样品进行照射, 365 nm 紫外光照射强度为 0.5 W/cm 2 , 450 nm 可见光照射强度为 0.1 W/cm 2 . 为排除热影响, 照射时将样品置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下缓慢搅拌.

1.3 偶氮苯交替共聚物 P(Azo-*alt*-EG $_m$)的合成

以 P(Azo-*alt*-EG $_3$)的合成为例: 将 3,6,9-三氧杂十一烷-1,11-二胺(1 mmol, 0.193 g)、苯甲醛(2.2 mmol, 0.233 g)、偶氮苯-4,4'-二羧酸(1 mmol, 0.271 g)溶于 2 mL 甲醇中, 室温下搅拌 30 min. 然后加入叔丁基异脒(2.2 mmol, 0.218 g), 室温下继续搅拌 96 h. 反应结束后通过旋蒸除去甲醇, 然后用 3 mL 二氯甲烷重新溶解, 过滤除去不溶

物后, 用冰乙醚沉淀并真空除去溶剂后得到黄色粉末状聚合物(0.478 g, 73.6%).

1.4 P(Azo-*alt*-EG $_m$)组装体的制备

称取 1 mg P(Azo-*alt*-EG $_m$), 分散于 10 mL 乙醇或正丙醇中, 放置于金属浴中, 分别升温至 70 $^{\circ}\text{C}$ (乙醇)和 90 $^{\circ}\text{C}$ (正丙醇)保温 4 h, 确保聚合物完全溶解, 配置成 0.1 mg/mL 的溶液. 然后将金属浴温度设置为 25 $^{\circ}\text{C}$, 样品缓慢冷却. 室温培育一段时间后, 取样观察其形态.

2 结果与讨论

2.1 Ugi 多组分聚合合成 P(Azo-*alt*-EG $_m$)

为了构建主链刚-柔交替的偶氮苯共聚物, 选用市售可得偶氮苯-4,4'-二羧酸(Azo)和低聚乙二醇二胺(EG $_m$) ($m=2, 3, 4$ 和 5)作为主链单体, 苯甲醛和叔丁基异脒作为侧链单体. 其中, 刚性的 Azo 基团赋予聚合物疏溶剂性和光响应性, 柔性的 EG $_m$ 链段不仅赋予聚合物亲溶剂性, 还为偶氮苯基团的异构化提供了充足的自由运动空间.

如示意图 1 和表 1 所示, Azo、EG $_m$ 、苯甲醛和叔丁基异脒的 Ugi 多组分聚合在室温下的甲醇中进行. 尽管 Azo 在甲醇中的溶解度较低, 但聚合反应仍能顺利进行. 这是因为 EG $_m$ 链段的增溶作用使得聚合产物在甲醇中具有较好的溶解性, 同时甲醇作为质子溶剂对 Ugi 反应具有良好的促进作用^[39]. 反应进行 96 h 后, 所有聚合都以较高的产率(>74%)获得了两亲性偶氮苯交替共聚物 P(Azo-*alt*-EG $_m$) ($m=2, 3, 4$ 和 5). 所得聚合产物 P(Azo-*alt*-EG $_m$) 的结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 进行了表征(图 1(a)和电子支持信息图 S1~S3). 以 P(Azo-*alt*-EG $_3$)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 1(a))为例, $\delta=5.99$ 处的特征信号属于酰胺基邻位次甲基质子(H^{d}), 表明 Ugi 反应的成功进行^[33,38]. 主链偶氮苯(H^{a} 和 H^{b})和

Table 1 Synthesis and characterization of P(Azo-*alt*-EG $_m$) and their corresponding assemblies ^a.

Sample	Yield (%)	M_n^b (kg/mol)	D^b	Assemblies in ethanol		
				R_g^c (nm)	R_h^d (nm)	R_g/R_h
P(Azo- <i>alt</i> -EG $_2$)	84	12.8	1.45	92.08	95.4	0.97
P(Azo- <i>alt</i> -EG $_3$)	74	12.6	1.39	131.3	139.5	0.94
P(Azo- <i>alt</i> -EG $_4$)	79	13.3	1.39	144.9	144.6	1.00
P(Azo- <i>alt</i> -EG $_5$)	74	11.9	1.34	147.7	148.0	0.99

^a Polymerization conditions: [diamine]=0.5 mol/L, [diamine]:[diacid]:[aldehyde]:[isocyanide]=1:1:2.2:2.2, in methanol at room temperature for 96 h; ^b Determined by SEC; ^c Determined by SLS; ^d Determined by DLS.

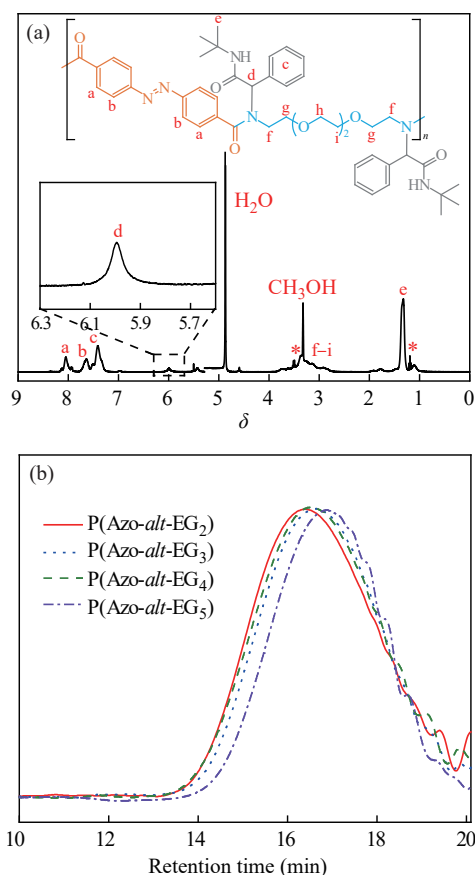


Fig. 1 (a) ^1H -NMR spectrum of $\text{P}(\text{Azo-alt-EG}_3)$ in CD_3OD (*: diethyl ether); (b) SEC traces of $\text{P}(\text{Azo-alt-EG}_m)$.

侧链苯基(H^c)的信号分别位于 $\delta=7.56\sim 8.20$ 和 7.42 , EG信号(H^{f-i})出现在 $\delta=2.71\sim 3.8$, 而叔丁基信号(H^e)则出现在 $\delta=1.3$, 这表明成功生成了以Azo和EG为主链, 苯基和叔丁基为侧链的交替共聚物. $\text{P}(\text{Azo-alt-EG}_m)$ 的SEC曲线均为单峰, 分子量分布相对较宽($1.34\sim 1.45$) (图1(b)). SEC测试表明, 4种偶氮苯交替共聚物具有接近的分子量($11.9\sim 13.3$ kg/mol). 上述结果表明, 我们已经成功开辟了一条简便且高效的合成两性性偶氮苯交替共聚物的途径.

2.2 $\text{P}(\text{Azo-alt-EG}_m)$ 的光致顺反异构特性研究

为了系统阐明 $\text{P}(\text{Azo-alt-EG}_m)$ 的光致顺反异构特性, 采用UV-Vis吸收光谱对其在DMF溶液中的光致异构化过程进行研究(图2和电子支持信息图S4~S6). 以 $\text{P}(\text{Azo-alt-EG}_3)$ 为例(图2), 其UV-Vis吸收光谱在336和440 nm处分别有一个较强的 trans 偶氮苯吸收峰和一个较弱的 cis 偶氮苯吸收峰. 在365 nm紫外光照射下(图2(a)), $\text{P}(\text{Azo-alt-EG}_3)$ 的吸收光谱随照射时间发生显著变化, 位于336 nm处的特征吸收峰(对应于偶氮

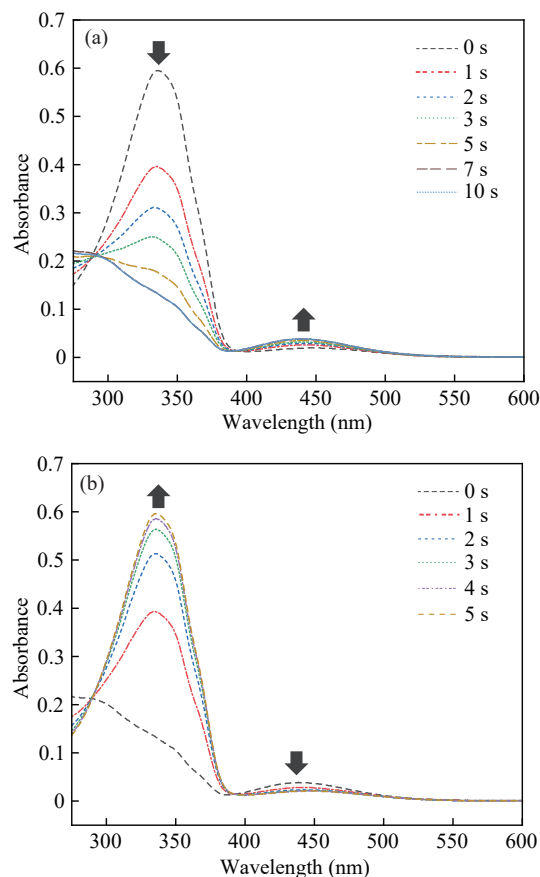


Fig. 2 (a) UV-Vis absorbance spectra of $\text{P}(\text{Azo-alt-EG}_3)$ in DMF solution with the irradiation of (a) 365 nm light (0.5 W/cm^2) and (b) 450 nm light (0.1 W/cm^2).

苯基团的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁)逐渐减弱, 而位于440 nm处的吸收峰(对应于偶氮苯基团的 $\text{n-}\pi^*$ 跃迁)逐步增强. 这一变化清晰表明偶氮苯基团由稳定的 trans 构型向 cis 构型转变. 随着照射时间延长, 吸收强度变化趋于平缓, 说明体系逐步达到光稳态, 此时 cis 构型偶氮苯基团的含量为81.6%. 随后, 对经紫外光照后的体系施加450 nm可见光照射(图2(b)). 可以观察到, 位于440 nm处的 $\text{n-}\pi^*$ 吸收峰逐渐减弱, 而位于336 nm处的 $\pi\text{-}\pi^*$ 吸收峰逐步恢复, 表明偶氮苯基团由 cis 构型逐渐恢复为热力学更稳定的 trans 构型. 随着照射时间延长达到光稳态, 吸收光谱逐渐接近初始状态(cis 构型偶氮苯基团的含量为0.2%), 说明该光致异构化过程具有良好的可逆性. 在 $\text{P}(\text{Azo-alt-EG}_2)$ 、 $\text{P}(\text{Azo-alt-EG}_4)$ 和 $\text{P}(\text{Azo-alt-EG}_5)$ 的UV-Vis吸收光谱中也观察到了相似的结果(电子支持信息图S4~S6).

为了进一步研究主链EG链段长度对于偶氮苯基团光致异构化速率的影响, 基于一级动

力学方程 $\ln[(A_{\text{eq}} - A_t)/(A_{\text{eq}} - A_0)] = -kt$, 定量计算其光致异构化速率^[33]. 其中, A 代表吸光度(下标 0、eq 和 t 分别代表初始时间、平衡态和 t 时刻)、 k 代表 *trans-cis* 异构化速率、 t 代表光照时间. 如图 3、电子支持信息图 S7 和表 S1 所示, 在 DMF 溶液中, P(Azo-*alt*-EG₂)、P(Azo-*alt*-EG₃)、P(Azo-*alt*-EG₄) 和 P(Azo-*alt*-EG₅) 的 k 值分别为 (0.418 ± 0.023) 、 (0.461 ± 0.011) 、 (0.528 ± 0.043) 和 $(0.660 \pm 0.013) \text{ s}^{-1}$. 上述结果表明, EG 链段越长, 偶氮苯基团运动空间越大, 其光致异构化速率越快.

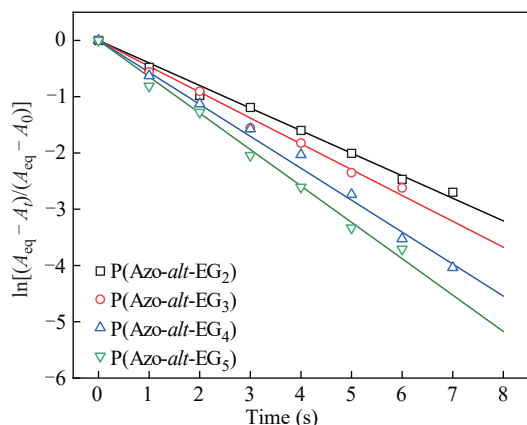


Fig. 3 Plots of first-order *trans*-to-*cis* photoisomerization of P(Azo-*alt*-EG_{*m*}) in DMF solution.

2.3 P(Azo-*alt*-EG_{*m*})的自组装研究

实验中发现, 醇类溶剂对 EG 链段具有良好的溶解性, 而对 Azo 基团溶解性较差, 通过升温热处理可以提高其溶解性. 因此, 研究了 P(Azo-*alt*-EG_{*m*}) 在醇类溶剂中的热退火自组装行为^[40]. 首先研究了 P(Azo-*alt*-EG_{*m*}) 在乙醇中的自组装.

以 P(Azo-*alt*-EG₂) 为例, 将聚合物分散于乙醇中, 放置于金属浴中在 70 °C 下保温 4 h, 使聚合物完全溶解形成浓度为 0.1 mg/mL 的溶液, 然后降温至 25 °C 培育 24 h, 取样并通过透射电子显微镜(TEM)观察组装体形貌. 如图 4(a)所示, P(Azo-*alt*-EG₂) 在乙醇中组装形成了大量尺寸较为均一的球形聚集体. 采用动态光散射(DLS)和静态光散射(SLS)测试对组装体进行进一步的表征. 如图 S8 和表 1 所示, P(Azo-*alt*-EG₂) 聚集体的流体力学半径(R_h)为 95.40 nm, 回转半径(R_g)为 92.08 nm, R_g/R_h 比值为 0.97, 该数值接近 1.0, 符合囊泡结构的典型特征^[41-43], 表明这些球形聚集体为中空的结构.

接着研究了 EG 链长对自组装的影响. 同样地, P(Azo-*alt*-EG₃)、P(Azo-*alt*-EG₄) 和 P(Azo-*alt*-EG₅) 也组装形成了球形聚集体(图 4(b)~4(d)), 其 R_h 分别为 139.5、144.6 和 148.0 nm, R_g/R_h 比值均接近 1.0 (电子支持信息图 S8 和表 1), 证明它们

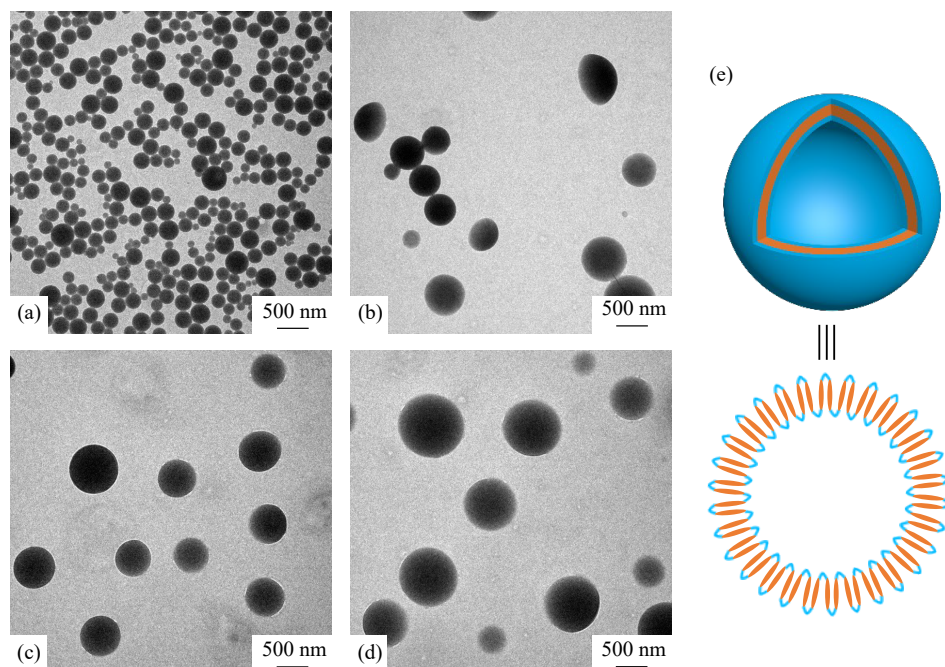


Fig. 4 TEM images of P(Azo-*alt*-EG_{*m*}) assemblies obtained by incubating at 25 °C for 24 h after annealing at 70 °C for 4 h in ethanol with a concentration of 0.1 mg/mL: (a) P(Azo-*alt*-EG₂), (b) P(Azo-*alt*-EG₃), (c) P(Azo-*alt*-EG₄), and (d) P(Azo-*alt*-EG₅); (e) Schematic representation of P(Azo-*alt*-EG_{*m*}) polymersomes.

也形成了中空囊泡结构^[41~43]. 上述结果表明, 在乙醇溶液中, $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_m)$ 均自组装形成球形囊泡, 且随着 EG 链段长度的增加, 囊泡的尺寸明显增大, 与 TEM 照片观察到的现象相一致. 主链刚柔交替型共聚物通常通过折叠链模型自组装形成单层核壳结构的聚集体, $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_m)$ 中刚性的 Azo 单元通过亲溶剂 EG 链的折叠而有序排列形成疏溶剂核心, 而折叠后的亲溶剂单元向外伸展形成壳层(图 4(e))^[44]. 如电子支持信息表 S2 和图 S9 所示, $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_2)$ 在乙醇溶液中的 $\pi\text{-}\pi^*$ 吸收峰位于 330 nm, 相较于 DMF 溶液中 (336 nm) 发生了一定的蓝移, 表明偶氮苯基团在组装体中以 H-型排列^[33]. 同样地, $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_3)$ 、 $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_4)$ 和 $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_5)$ 的囊泡中偶氮苯基团也以 H-型排列. EG 链段的生长增强了溶剂化作用, 使得亲溶剂链段的体积分数增大, 进而导致聚集体的曲率减小. 因此, 随着 EG 链长度增加, $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_m)$ 囊泡的尺寸逐渐增大.

进一步地, 研究了 $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_m)$ 在极性更低的正丙醇中热退火 (90 °C) 自组装. 如图 5 所示, 四种偶氮苯交替共聚物均组装形成了梭形片状组装体. 利用 TEM 照片对梭形片状组装体的长度和宽度进行分布统计(电子支持信息图 S10~S14 和表 S3). 对于 $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_2)$ (图 5(a)), TEM 照片

中可观察到大量堆叠的梭形片状组装体, 平均长度为 $(2.92 \pm 0.41) \mu\text{m}$, 宽度为 $(1.28 \pm 0.19) \mu\text{m}$, 长宽比为 2.28. $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_3)$ 组装体的平均长度为 $(4.21 \pm 0.48) \mu\text{m}$, 宽度为 $(1.79 \pm 0.21) \mu\text{m}$, 长宽比为 2.35 (图 5(b)); $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_4)$ 组装体的平均长度为 $(4.71 \pm 0.57) \mu\text{m}$, 宽度为 $(2.09 \pm 0.31) \mu\text{m}$, 长宽比为 2.25 (图 5(c)); $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_5)$ 组装体的平均长度为 $(5.64 \pm 0.61) \mu\text{m}$, 宽度为 $(2.38 \pm 0.37) \mu\text{m}$, 长宽比为 2.37 (图 5(d)). 上述结果表明, 随着 EG 链段长度的增加, 组装体的长度和宽度逐渐增加, 长宽比基本保持一致. 同样地, 这些片状组装体也是通过折叠链模型堆积形成, 刚性的 Azo 单元有序排列形成疏溶剂核心, 而折叠的 EG 链向外伸展形成亲溶剂壳层(图 5(e)). 如电子支持信息表 S2 和图 S9 所示, $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_m)$ 在正丙醇溶液中的 $\pi\text{-}\pi^*$ 吸收峰也发生了一定的蓝移, 表明偶氮苯基团在梭形片状组装体中以 H-型排列^[33]. 相较于乙醇, $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_m)$ 在极性更小的正丙醇中溶解性和运动能力更差. 因此, 在增强的疏溶剂作用下促使形成了尺寸更大的聚集体. 而且在退火过程中, $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_m)$ 分子链更容易发生聚集并快速冻结, 形成了低曲率的片层状结构. EG 链段的生长, 可以有效增强对疏溶剂核心的屏蔽作用, 有利于组装体尺寸的增大.

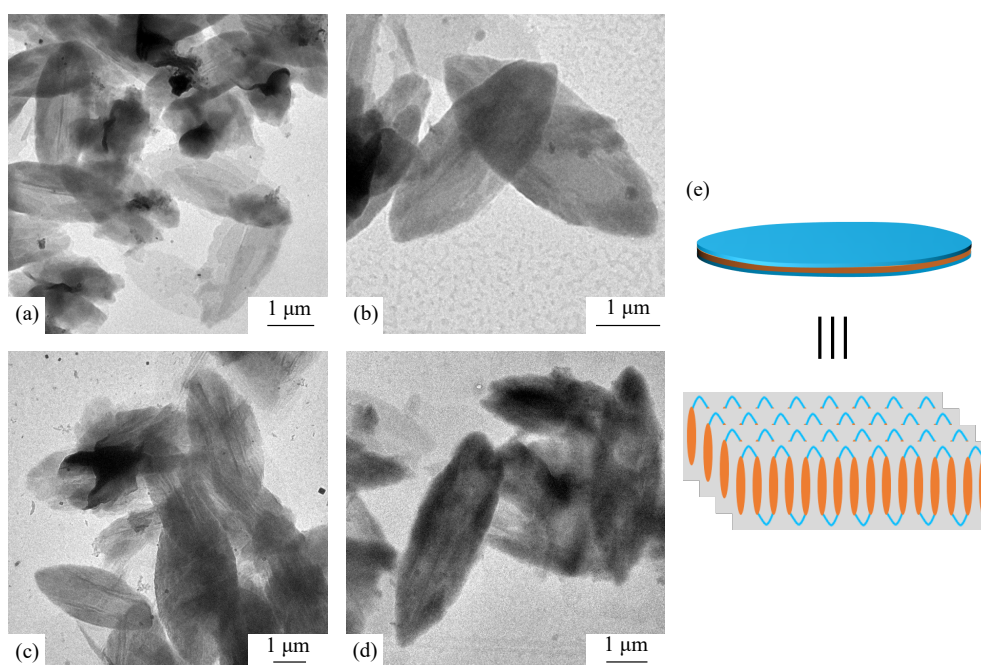


Fig. 5 TEM images of $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_m)$ assemblies obtained by incubating at 25 °C for 24 h after annealing at 90 °C for 4 h in *n*-propanol with a concentration of 0.1 mg/mL: (a) $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_2)$, (b) $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_3)$, (c) $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_4)$, and (d) $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_5)$. (e) Schematic representation of $P(\text{Azo-}alt\text{-EG}_m)$ nanosheets.

2.4 P(Azo-*alt*-EG_m)组装体的光响应性研究

如电子支持信息图 S15 所示, P(Azo-*alt*-EG₃)在乙醇中的组装体具有良好的光致异构化转变特性, 其 *trans* 吸收峰和 *cis* 吸收峰分别位于 331 和 438 nm. 在 365 nm 紫外光的照射下, 组装体中偶氮苯基团也能发生 *trans* 向 *cis* 构型的转变, 但是其转变程度弱于 DMF 溶液中的情况 (图 2), 达到光稳态时 *cis* 构型偶氮苯基团的含量为 69.1%. 这是因为组装体中偶氮苯基团堆积较为紧密, 阻碍了其光致异构化转变. 经 450 nm 可见光照后, 吸收光谱逐渐回复到初始状态 (*cis* 构型偶氮苯基团的含量为 4.9%). 在正丙醇中, P(Azo-*alt*-EG₃) 组装体的 UV-Vis 吸收光谱中也观察到了相似的结果 (电子支持信息图 S16).

采用 TEM 对 P(Azo-*alt*-EG₃) 组装体的形貌演变进行了研究. 如图 6 所示, P(Azo-*alt*-EG₃) 在乙醇中的囊泡组装体 (图 6(a)) 在紫外光照射 1 h 后, 瓦解形成了不规则的聚集体 (图 6(b)), 这一变化主要是由于偶氮苯基团发生了 *trans-cis* 异构化转

化, 增强了聚合物的极性并削弱了原有的有序堆积. 随后在 450 nm 可见光照射 1 h 后, 不规则聚集体重新恢复为尺寸更大 (直径约 1 μm) 的球形囊泡 (图 6(c)), 表现出良好的光响应特性. 这一转变过程来源于偶氮苯基团的 *cis-trans* 回复, 使分子链重新获得有利于有序堆积的折叠链构象. 类似地, 在正丙醇体系中, P(Azo-*alt*-EG₃) 的梭形片状组装体 (图 6(d)) 在紫外光照射 1 h 后, 瓦解形成了球形胶束 (直径约 200 nm) (图 6(e)), 说明 *cis* 构型偶氮苯的形成显著扰乱了原有的有序堆积结构, 使其转变为无序的纳米聚集体. 随后在 450 nm 可见光照射 1 h 后, 球形胶束转变为“竹叶”形片状组装体 (图 6(f)), 平均长度约为 1.8 μm, 宽度为 200 nm, 并未能恢复至初始大小. 这是由于在极性较低的正丙醇中, P(Azo-*alt*-EG₃) 分子链的疏溶剂相互作用增强及链段运动受限, 甚至被冻结, 导致难以恢复至原始的大尺寸梭形片状组装体.

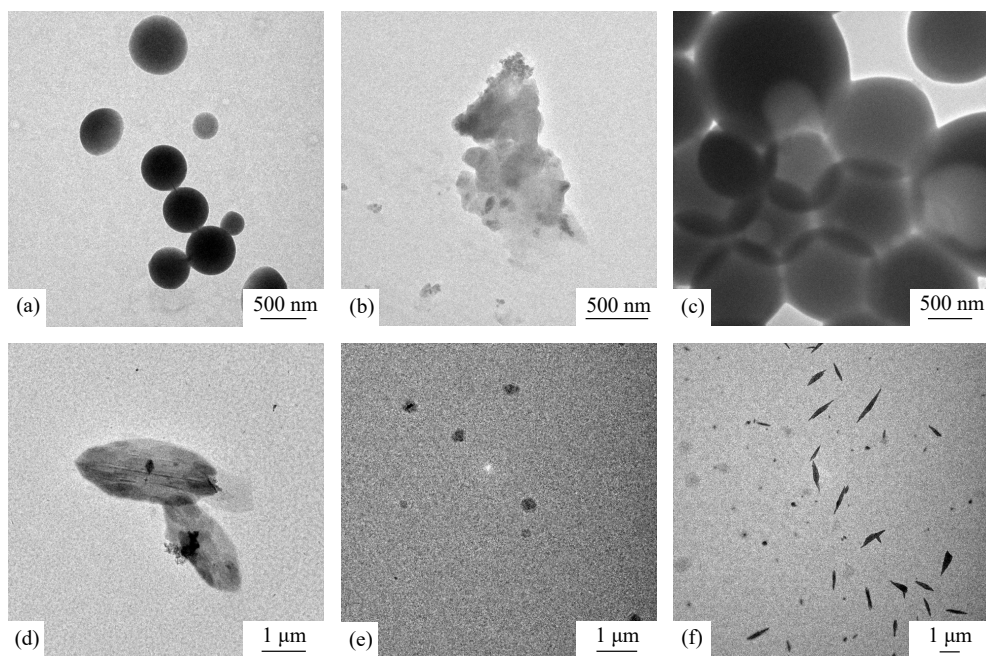


Fig. 6 Morphology transition of P(Azo-*alt*-EG₃) assemblies in (a–c) ethanol and (d–f) *n*-propanol detected by TEM: (a, d) initial state, (b, e) after 365 nm light irradiation (0.5 W/cm²) for 1 h and then (c, f) after 450 nm light irradiation (0.1 W/cm²) for 1 h.

3 结论

利用市售的偶氮苯和低聚乙二醇衍生物为单体, 成功通过 Ugi 多组分聚合合成了两亲性偶氮苯交替共聚物 P(Azo-*alt*-EG_m) (*m*=2、3、4 和 5),

聚合反应具有较高的产率 (> 74%), 产物具有接近的分子量 (11.9~13.3 kg/mol). UV-Vis 吸收光谱表明, P(Azo-*alt*-EG_m) 具有快速可逆的光致异构化转变特性, 且随着 EG 链长度的增加, 偶氮苯基团的异构化速率加快. 通过热退火自组装,

P(Azo-*alt*-EG_m) 在乙醇中自组装形成了尺寸均一的聚合物囊泡, 在正丙醇中形成了微米级的梭形片状组装体. 在囊泡和片状组装体中, P(Azo-*alt*-EG_m) 分子链通过折叠链模型进行有序堆积, 其尺寸随着 EG 链长的增加而增大. UV-Vis 吸收光谱表明, P(Azo-*alt*-EG_m) 组装体中偶氮苯基团以 H-型排列. 在 365 nm 紫外光和 450 nm 可见光的

依次照射下, 囊泡会瓦解形成不规则聚集体, 然后恢复为尺寸更大的囊泡; 梭形片状组装体先转变为小尺寸的球形胶束, 然后恢复为细长的“竹叶”形纳米片. P(Azo-*alt*-EG_m) 组装体具有良好的光响应性, 有望应用于智能仿生和生物医用领域.

REFERENCES

- 1 Gil, E. S.; Hudson, S. M. Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates. *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29(12), 1173–1222.
- 2 Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzinov, I.; Minko, S. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.*, **2010**, 9(2), 101–113.
- 3 Yan, X. Z.; Wang, F.; Zheng, B.; Huang, F. H. Stimuli-responsive supramolecular polymeric materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(18), 6042.
- 4 张浩伟, 韩文鉴, 刘一寰, 胡欣, 朱宁, 郭凯. 基于聚合诱导自组装制备刺激响应型纳米颗粒. *高分子学报*, **2023**, 54(11), 1663–1680.
- 5 Gohy, J. F.; Zhao, Y. Photo-responsive block copolymer micelles: design and behavior. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(17), 7117.
- 6 Zhu, G. L.; Sun, F. X.; Ji, Y. H.; Hu, H. T.; Yang, M. Y.; Zhang, Y. C.; Deng, X.; Zheng, Y. H.; Wei, C.; Wang, D. S. Developing intelligent control of photoresponsive materials: from switch-type to multi-mode. *Chem. Soc. Rev.*, **2025**, 54(16), 7347–7376.
- 7 马骧, 田禾. 光响应超分子聚合物. *高分子学报*, **2017**, (1), 27–36.
- 8 Jerca, F. A.; Jerca, V. V.; Hoogenboom, R. Advances and opportunities in the exciting world of azobenzenes. *Nat. Rev. Chem.*, **2022**, 6(1), 51–69.
- 9 Pang, X. L.; Lv, J. A.; Zhu, C. Y.; Qin, L.; Yu, Y. L. Photodeformable azobenzene-containing liquid crystal polymers and soft actuators. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(52), 1904224.
- 10 Sun, S. D.; Liang, S. F.; Xu, W. C.; Xu, G. F.; Wu, S. Photoresponsive polymers with multi-azobenzene groups. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(32), 4389–4401.
- 11 符林霞, 冯奕钰, 封伟. 具有光热存储与释放功能的偶氮苯侧链接枝聚降冰片烯. *高分子学报*, **2019**, 50(12), 1272–1279.
- 12 Wang, D. R.; Wang, X. G. Amphiphilic azo polymers: molecular engineering, self-assembly and photoresponsive properties. *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 38(2), 271–301.
- 13 Zheng, M. X.; Yuan, J. Y. Polymeric nanostructures based on azobenzene and their biomedical applications: synthesis, self-assembly and stimuli-responsiveness. *Org. Biomol. Chem.*, **2022**, 20(4), 749–767.
- 14 Mai, Y. Y.; Eisenberg, A. Self-assembly of block copolymers. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(18), 5969–5985.
- 15 Hocine, S.; Li, M. H. Thermoresponsive self-assembled polymer colloids in water. *Soft Matter*, **2013**, 9(25), 5839.
- 16 Hou, X. J.; Guan, S.; Qu, T.; Wu, X. F.; Wang, D.; Chen, A. H.; Yang, Z. Z. Light-triggered reversible self-engulfing of Janus nanoparticles. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(12), 1475–1479.
- 17 Deng, Z. C.; Chen, A. H. Light-triggered reversible slimming of cross-linked nanowires synthesized by polymerization-induced hierarchical self-assembly and photodimerization. *Macromolecules*, **2024**, 57(3), 1302–1311.
- 18 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. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(4), 460–465.
- 19 Shen, D. F.; Yao, Y.; Zhuang, Q. X.; Lin, S. L. Mainchain alternating azopolymers with fast photo-induced reversible transition behavior. *Macromolecules*, **2021**, 54(21), 10040–10048.

- 20 Liu, Z. H.; Yao, Y.; Tao, X. F.; Wei, J.; Lin, S. L. Helical supramolecular nanorods *via* sequential meticulous tailoring of noncovalent interaction and light irradiation. *Sci. China Chem.*, **2022**, 65(9), 1749–1757.
- 21 Gao, Y. M.; Miao, H.; Qian, J.; Yao, Y.; Yuan, J. Y.; Lin, S. L. Tailoring self-assembly of alternating copolymers for ordered and crystalline 2D nanostructures *via* diverse strategies. *Macromolecules*, **2024**, 57(12), 5656–5665.
- 22 Li, Y. Z.; Gao, Y. M.; Tian, F.; Wang, Y.; Yao, Y.; Lin, S. L.; Ma, X.; Xu, B. B. Mainchain conformation ordering self-assembly tailored room temperature phosphorescence emission. *Sci. China Chem.*, **2025**, 68(1), 329–336.
- 23 Chen, J. X.; Yu, C. Y.; Shi, Z. Q.; Yu, S. R.; Lu, Z. Y.; Jiang, W. F.; Zhang, M.; He, W.; Zhou, Y. F.; Yan, D. Y. Ultrathin alternating copolymer nanotubes with readily tunable surface functionalities. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(12), 3621–3625.
- 24 Li, S. L.; Yu, C. Y.; Zhou, Y. F. Phase diagrams, mechanisms and unique characteristics of alternating-structured polymer self-assembly *via* simulations. *Sci. China Chem.*, **2019**, 62(2), 226–237.
- 25 Pan, H.; Zhang, C. X.; Jiang, W. F.; Zhou, Y. F. Living self-assembly of monodisperse micron-sized polymer vesicles. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2024**, 63(27), e202404589.
- 26 Zhang, J. C.; Xiao, T. Y.; Liu, Z. L.; Yin, Y. C.; Li, C.; Xu, F. G.; Mai, Y. Y. Area-controllable nanoplatelets from rapid photocontrolled living crystallization-driven self-assembly of an alternating copolymer. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(22), 19148–19156.
- 27 Yang, Q. Q.; University, G. N.; Lv, J. J.; University, G. N.; Wang, J. Y.; University, G. N.; Song, W.; Ding, L.; University, G. N. Shackling photoisomerization-driven self-assembly of azobenzene-containing ionic alternating metathesis copolymers. *Macromolecules*, **2025**, 58(9), 4736–4745.
- 28 Liu, Z. H.; Yao, Y.; Tao, X. F.; Wei, J.; Lin, S. L. Helical self-assembly of amphiphilic chiral azobenzene alternating copolymers. *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10(10), 1174–1179.
- 29 Nishimori, K.; Ouchi, M. AB-alternating copolymers *via* chain-growth polymerization: synthesis, characterization, self-assembly, and functions. *Chem. Commun.*, **2020**, 56(24), 3473–3483.
- 30 Wu, P.; Feldman, A. K.; Nugent, A. K.; Hawker, C. J.; Scheel, A.; Voit, B.; Pyun, J.; Fréchet, J. M. J.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. Efficiency and fidelity in a click-chemistry route to triazole dendrimers by the copper(I)-catalyzed ligation of azides and alkynes. *Angew. Chim.*, **2004**, 116(30), 4018–4022.
- 31 Hoyle, C.; Bowman, C. Thiol-ene click chemistry. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2010**, 49(9), 1540–1573.
- 32 Konkolewicz, D.; Gray-Weale, A.; Perrier, S. Hyperbranched polymers by Thiol–Yne chemistry: from small molecules to functional polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(50), 18075–18077.
- 33 李妙川, 金圣, 冯伟胜, 陶鑫峰, 林绍梁. 基于 Ugi 多组分聚合的偶氮苯聚类肽合成与自组装. *高分子学报*, **2025**, 56(10), 1716–1726.
- 34 Xie, J. Y.; Niu, N.; Fu, X. Y.; Su, X.; Wang, D.; Qin, A. J.; Han, T.; Tang, B. Z. Catalyst-free synthesis of diverse fluorescent polyoxadiazoles for the facile formation and morphology visualization of microporous films and cell imaging. *Chem. Sci.*, **2023**, 14(4), 903–915.
- 35 Le, Z. C.; Xiao, T.; Liu, Z. J.; Liu, X. L.; Liu, H.; Liu, L. X.; Chen, Y. M. Combinatorial synthesis of redox-responsive cationic polypeptoids for intracellular protein delivery application. *Sci. China Chem.*, **2020**, 63(11), 1619–1625.
- 36 Sehlinger, A.; Dannecker, P. K.; Kreye, O.; Meier, M. A. R. Diversely substituted polyamides: macromolecular design using the ugi four-component reaction. *Macromolecules*, **2014**, 47(9), 2774–2783.
- 37 陶月, 陈金龙, 王士学, 陶友华. 基于 Ugi 多组分反应的赖氨酸与糠醛的直接聚合. *高分子学报*, **2020**, 51(7), 738–743.
- 38 Jin, S.; Zhou, J.; Tao, X. F.; Lu, Y. K.; Xiao, M. Y.; Liu, W. B.; Lin, S. L. Facile synthesis of alternating azopolymers *via* ugi multicomponent polymerization toward photo- and pH-responsive polymersomes. *Biomacromolecules*, **2026**, 27(3), 2297–2308.
- 39 Rocha, R. O.; Rodrigues, M. O.; Neto, B. A. D. Review on the Ugi multicomponent reaction mechanism and the use of fluorescent derivatives as functional chromophores. *ACS Omega*, **2020**, 5(2), 972–979.
- 40 戚家乐, 姚远, 陶鑫峰, 林绍梁. 含芳香侧链聚类肽的合成与自组装. *高分子学报*, **2022**, 53(12), 1475–1483.
- 41 Burchard, W. Static and dynamic light scattering from branched polymers and biopolymers. *Light Scattering from Polymers*. Berlin, Heidelberg: Springer, **2007**, 1–124.
- 42 Burchard, W. Combined static and dynamic light scattering. *Light Scattering*. Oxford: Oxford University Press, **2015**, 439–476.
- 43 Chécot, F.; Lecommandoux, S.; Gnanou, Y.; Klok, H. A. Water-soluble stimuli-responsive vesicles from peptide-based diblock copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41(8), 1339–1343.

- 44 Tu, K.; Liu, C.; He, E. J.; Cheng, J. N.; Zhang, L. F.; Cheng, Z. P. Reduction-induced crystallization-driven self-assembly of main-chain-type alternating copolymers: transformation from 1D lines to 2D platelets. *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10(5), 564-569.

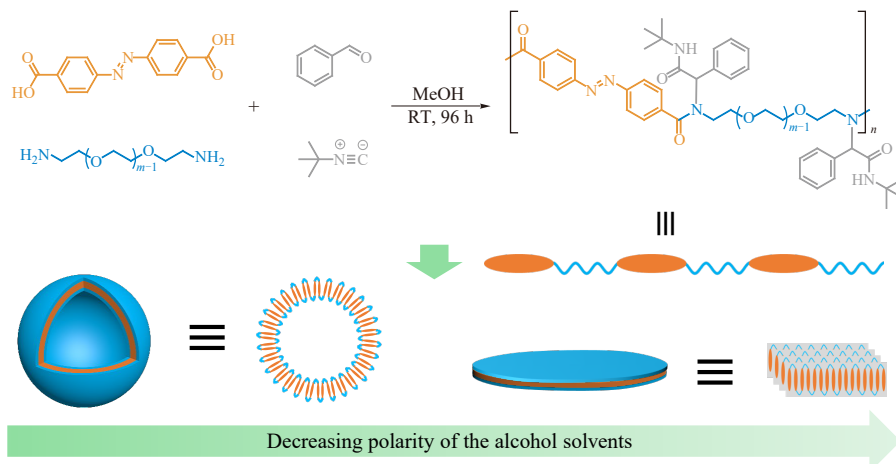
Research Article

Synthesis and Self-assembly of Amphiphilic Alternating Azopolymers

Sheng Jin, Yun-kai Lu, Xin-feng Tao*, Shao-liang Lin*

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Alternating azopolymers are prominent in the field of smart material design due to their distinctive self-assembly behavior, which originates from the precisely regulated solvophilic/solvophobic balance and their responsiveness to stimuli. However, the azobenzene-functionalized alternating copolymers reported thus far are predominantly synthesized through complex and time-consuming methods. In this work, novel amphiphilic alternating azopolymers, P(Azo-*alt*-EG_{*m*}) (*m*=2, 3, 4, and 5), were prepared *via* Ugi multicomponent polymerization using commercially available monomers, including azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid (Azo), oligo(ethylene glycol) diamines (EG_{*m*}), benzaldehyde, and *tert*-butyl isocyanide. The polymerizations proceeded successfully, affording relatively high yields (>74%). The chemical structures, molecular weights (MWs) and MW distributions were verified through ¹H-NMR and SEC analyses. The resulting copolymers exhibited a comparable MW range, spanning from 11.9 kg/mol to 13.3 kg/mol. UV-Vis spectroscopy demonstrated that P(Azo-*alt*-EG_{*m*}) possessed excellent photo-isomerization properties. As the value of *m* increased from 2 to 5, the rates of photo-induced *trans*-to-*cis* isomerization of P(Azo-*alt*-EG_{*m*}) were (0.418±0.023), (0.461±0.011), (0.528±0.043), and (0.660±0.013) s⁻¹, respectively. This trend was attributed to the longer EG chains providing more free space for the azobenzene groups to move. The thermal annealing-induced self-assembly behaviors of P(Azo-*alt*-EG_{*m*}) in alcoholic solvents were systematically investigated. Firstly, P(Azo-*alt*-EG_{*m*}) was dissolved in ethanol at 70 °C and maintained for 4 h, followed by incubating at 25 °C for 24 h. This process led to the formation of uniform polymersomes with hydrodynamic radius (*R*_h) ranging from 95.4 nm to 148.0 nm, depending on the increasing length of EG chains. Meanwhile, when annealed from 90 °C in *n*-propanol, P(Azo-*alt*-EG_{*m*}) formed fusiform nanosheets, with sizes tunable according to the length of the EG chains. In both polymersomes and nanosheets,



*Corresponding authors: Xin-feng Tao, E-mail: taoxinfeng@ecust.edu.cn

Shao-liang Lin, E-mail: slin@ecust.edu.cn

P(Azo-*alt*-EG_m) chains are orderly arranged following a folded chain model, adopting a monolayer core-shell structure. UV-Vis spectroscopy revealed that the azobenzene groups within the assemblies had a H-aggregation. These assemblies exhibited remarkable photo-responsiveness, undergoing morphological transitions under ultraviolet/visible light irradiation. Specifically, polymersomes disintegrated into irregular aggregates under 365 nm UV light irradiation and reformed into larger polymersomes under 450 nm visible light irradiation, while fusiform nanosheets transformed into spherical micelles and subsequently into elongated “bamboo leaf”-like nanosheets. These findings indicate promising applications for P(Azo-*alt*-EG_m) assemblies in the fields of smart materials and biomedicine.

Keywords Azobenzene; Ugi reaction; Alternating copolymer; Self-assembly; Photo-responsiveness