

· 研究论文 ·

静电介导分子内交联规模制备 Janus 荧光单链纳米颗粒

屈开儒[†] 王 妍[†] 杨振忠^{*}

(清华大学化学工程系高分子研究所 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘 要 聚合物单链纳米颗粒(SCNPs)可经分子内交联制备,具有结构与组成精准分区特性,在催化、纳米医学和功能添加剂等方面具有广阔应用前景.本研究基于静电介导的聚合物分子内交联方法,高效制备了荧光 SCNP.通过小分子羧酸与聚合物叔胺基团的动态静电作用,实现了聚合物链高浓度下动态交联,制备了 SCNP,显著增强了其塌缩程度;通过紫外光诱导聚合物蒽基偶联反应形成共价键并固定其折叠结构.其侧链四苯乙烯(TPE)单元旋转高度受阻,SCNP 获得明显聚集诱导发光(AIE)特性.选择交联两嵌段聚合物制备了蝌蚪状 Janus 双亲特性荧光 SCNP,在界面以单颗粒层存在,为染色标记界面提供有效工具.

关键词 单链纳米颗粒;静电介导;分子内交联;Janus;聚集诱导发光

引用: 屈开儒,王妍,杨振忠.静电介导分子内交联规模制备 Janus 荧光单链纳米颗粒.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26124.

Citation: Qu, K. R.; Wang, Y.; Yang, Z. Z. Scalable synthesis of Janus fluorescent single-chain nanoparticles by electrostatics-mediated intramolecular crosslinking. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26124.

聚合物单链纳米颗粒 (Single-chain nanoparticles, SCNPs)因其独特的微结构与组成功能分区特性,在催化、生物学及高性能材料纳米添加剂等领域展现出广阔应用前景^[1,2].与量子点、金属团簇等无机发光纳米颗粒相比,聚合物荧光纳米颗粒具有生物毒性低、组织相容性好、代谢效率高等优势,在肿瘤诊断、细胞成像及癌症治疗等生物学领域备受关注^[3,4].

制备聚合物荧光纳米颗粒方法主要分为3类:(1)通过物理或化学作用将荧光分子嵌入非荧光 SCNP;(2)对 SCNP 前驱体进行荧光基团化学修饰;(3)在 SCNP 制备过程中引入荧光基团^[5,6].近年来,随着聚集诱导发光(AIE)领域迅速发展,大量 AIE 材料展现出独特发光机理,避免了聚集

诱导猝灭问题,在成像方面具有优势^[7].聚合单链纳米颗粒可基于聚合物链可反应基团通过分子内交联获得,进一步折叠形成塌缩结构,赋予材料稳定与小尺寸特性.可以预见,更加紧密的 SCNP 塌缩结构与 AIE 单元结合将能赋予材料稳定增强发光性能.尽管这方面已取得一定进展,但制备 SCNP 传统方法需要在极稀溶液中进行,以克服分子间交联副反应^[8,9],制备效率低下. Yang^[10]提出了静电介导的分子内交联基本方法,实现了高浓度下聚合物只发生分子内交联而不出现分子间交联,突破了传统制备 SCNP 稀溶液约束,为规模制备系列 SCNPs 奠定了基础.

以甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEMA)聚合主链和甲基丙烯酸-9-蒽甲酯(AYM)侧基的

黄葆同/冯之榴先生诞辰 105 周年纪念专辑; 2026-04-17 收稿, 2026-06-23 录用,
基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52293472).

[†] 共同第一作者.

^{*} 通信联系人, E-mail: yangzhenzhong@tsinghua.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26124; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7672

网络出版.

共聚物 P(DMAEMA-*co*-AYM) (主链含叔胺, 侧基含蒽基团) 2 个研究对象为例, 如图 1, 利用高分子叔胺与改性剂羧酸的动态静电作用, 在高固含量下实现聚合物单链分子内交联, 因其动态特性, 塌缩结构更加紧密; 进一步通过蒽基紫外光照二聚将塌缩折叠结构通过共价键锁定. 链构象紧密塌缩, 使得侧基四苯乙烯(TPE)芳环旋转运

动受到显著抑制, 赋予单链纳米颗粒聚集诱导发光(AIE)特性. 以嵌段共聚物为基础, 通过选段交联可制备蝌蚪状 Janus 发光 SCNP, 在界面以单颗粒层形式存在, 用于界面的荧光标记及工程化提供了有效工具. 如已报道研究^[11,12], 叔胺-羧酸间静电作用可逆, 可通过碱洗除去该静电作用, 恢复线型聚合物构象.

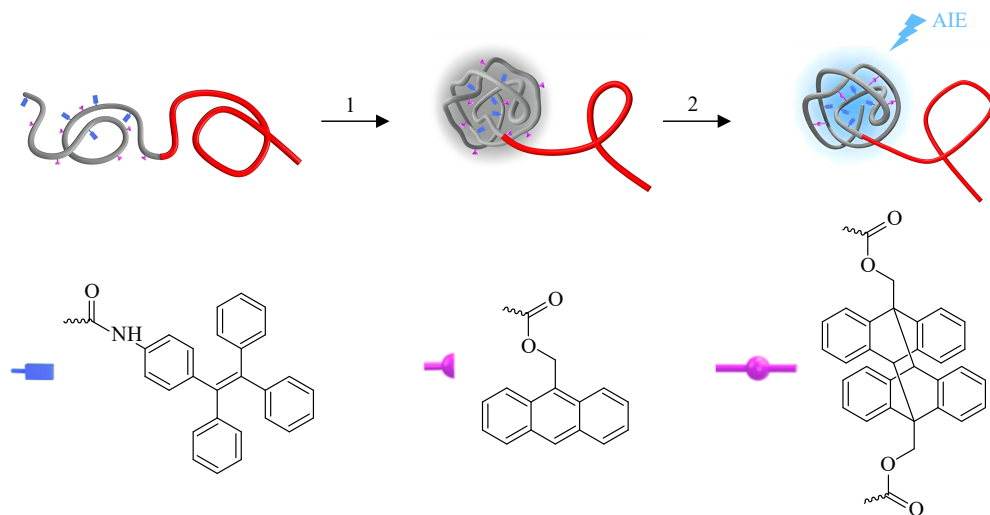


Fig. 1 Synthesis of tadpole-like fluorescent Janus SCNP *via* electrostatics-mediated intramolecular crosslinking. Starting from the linear polymer of TPE-P(DMAEMA-*co*-PFMP-*co*-AYM)-*b*-PLMA, along with step 1, the dynamic intramolecular crosslinking is achieved in DMF by sequential feeding monovalent acetic acid and divalent malonic acid to introduce the electrostatic interaction and crosslinking toward the dynamic SCNP. Along with step 2, the covalent crosslinking is achieved *via* the anthracene-anthracene coupling by UV irradiation at 365 nm. The Janus SCNP of aggregation-induced emission (AIE) is derived upon removal of the electrostatic interaction.

1 实验部分

1.1 主要原料

乙酸(ACA)、无水草酸(OXA)、丙二酸(MOA)、丁二酸(SCA)、二氯甲烷(DCM)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二氧六环均购自Innochem公司. 甲基丙烯酸 *N,N*-二甲基乙酯(DMAEMA)、甲基丙烯酸-9-蒽甲酯(AYM)、甲基丙烯酸五氟苯酯(PFMP)、甲基丙烯酸月桂酸酯(LMA)均购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司. 1-(4-氨基苯)-1,2,2-三苯乙烯(TPE-NH₂)购自迈瑞尔公司. DMAEMA、PFMP、LMA 通过碱性氧化铝填充柱去除阻聚剂, 经液氮冻抽3次除氧后保存于手套箱(-20 °C). AYM 溶解于二氯甲烷中通过碱性氧化铝填充柱去除阻聚剂, 旋蒸后经液氮冻抽3次除氧后保存于手套箱(-20 °C). 二氧六环经液氮冻抽3次除氧后保存于手套箱中. 其它试剂均直接使用.

1.2 仪器与表征

凝胶渗透色谱(GPC): 样品溶解于色谱纯DMF (4.0 mg/mL), 流动相DMF添加LiBr (0.05 mmol/mL). 以 Wyatt GPC/SEC-MALS 系统表征, 配备 18 角度激光光散射检测器(LS)(GaAs3 semiconductor laser, $\lambda=658$ nm), 黏度检测器(DP) (Visco Star II, Wyatt) 和示差检测器(RI) (OPTILAB T-rEX, Wyatt). 采用聚苯乙烯标准样品标定分子量及其分布. 数据收集和处理采用 ASTRA 6.1 软件 (Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, CA, USA).

动态光散射(DLS)及 Zeta 电位(Zeta potential): 通过 Zetasizer Nano ZS (Malvern) 激光动态光散射仪在 25 °C 条件下测得. 光源为固态 He-Ne 激光($\lambda=633$ nm). 样品浓度为 1 mg/mL, 置于四通光石英比色皿中进行测试. 每个样品平行测试3次, 每次测试循环10次.

透射电子显微镜表征(TEM): 制样浓度 0.06 mg/mL, 滴加在超薄碳支持膜铜网上, 快速置于液氮中, 使用日本电子株式会社 200 kV 透射电镜(JEOL 1011)于-170 °C冷冻观察。

荧光光谱表征: 使用荧光光谱仪(HITACHI F-7000)测试。配置所需浓度样品溶液, 至于光程为 1 cm 四通光石英比色皿。发射光扫描范围最小值为激发波长加 20 nm, 最大值为激发波长 2 倍减 20 nm。设置波长范围不超过仪器测试范围(250~850 nm)。步长为 1 nm, 狭缝宽度为 3 nm, 扫描温度为室温。

1.3 实验方法

1.3.1 RAFT 聚合合成共聚物 P(DMAEMA-co-AYM)

聚合反应在手套箱中进行。典型反应: 在 25 mL 反应管中加入 0.62 mg (0.00375 mmol) AIBN, 5.2 mg (0.0188 mmol) CPADB, 884 mg (5.62 mmol) DMAEMA, 1.04 g (3.75 mmol) AYM 和 2 mL 二氧六环。磁子搅拌, 80 °C 下进行 RAFT 聚合 12 h。反应结束后冷却至室温, 接触空气终止反应。将溶液加入 THF 稀释后在正己烷中沉淀。离心后将沉淀溶解于 THF 反复沉淀洗涤 3 次。产物室温真空干燥, 得到粉色固体产物。

1.3.2 共聚物 P(DMAEMA-co-PFMP-co-AYM) 及嵌段共聚物的合成

聚合反应在手套箱中进行。在 25 mL 反应管中加入 0.62 mg (0.00375 mmol) AIBN, 5.2 mg (0.0188 mmol) CPADB, 1.40 g (8.91 mmol) DMAEMA, 130 mg (0.469 mmol) AYM, 118 mg PFMP (0.469 mmol) 和 5 mL 二氧六环。磁子搅拌, 80 °C 反应 8 h。反应结束后冷却至室温, 接触空气终止反应。将溶液加入 THF 稀释后在正己烷中沉淀。离心后将沉淀溶解于 THF 反复沉淀洗涤 3 次。产物室温真空干燥, 得到粉色固体产物 P(DMAEMA₅₃₈-co-PFMP₂₇-co-AYM₃₀)。

P(DMAEMA-co-PFMP-co-AYM)-b-PLMA 嵌段共聚物合成基于上述聚合继续反应。在 25 mL 反应管中加入 0.31 mg (0.00188 mmol) AIBN, 0.940 g (0.00938 mmol) 上述 P(DMAEMA₅₃₈-co-PFMP₂₇-co-AYM₃₀), 954 mg (3.75 mmol) LMA 和 6 mL 二氧六环。磁子搅拌, 在 80 °C 反应 12 h。冷却至室温, 接触空气终止反应。将溶液加入 THF 稀释后在正己烷中沉淀。离心后将沉淀再次溶解

于 THF 反复沉淀洗涤 3 次。将所得产物在室温抽真空干燥, 得到粉色固体产物 P(DMAEMA₅₃₈-co-PFMP₂₇-co-AYM₃₀)-b-PLMA₃₉₀。

取 1.000 g 上述聚合物溶解于 2 mL DMF 中, 加入 0.400 g NH₂-TPE 和 80 μL 三乙胺。40 °C 反应 24 h。反应结束后冷却至室温, 将聚合物在正己烷: 无水乙醚(3:1, V:V)中沉淀, 离心后将沉淀溶解于 THF 反复沉淀洗涤 3 次。产物室温真空干燥, 得到带有 TPE 基团的黄色固体产物 TPE-P(DMAEMA-co-PFMP-co-AYM)-b-PLMA。

1.3.3 静电介导制备 P(DMAEMA-co-AYM) SCNP

在 25 mL 试管中将 11.0 mg P(DMAEMA₅₃₈-co-AYM₃₀) (叔胺 0.636 mmol) 溶于 1 mL 超干 DMF。磁子搅拌, 一次性加入 1.1 μL (0.0191 mmol) 乙酸搅拌 15 min 引入静电作用; 加入 13.2 μL (0.00636 mmol) 丙二酸 DMF 溶液(50 mg/mL) 搅拌 15 min, 实现动态交联。将溶液至于 365 nm 紫外光照引发蒽基偶联反应后, 加入 NaHCO₃ 水溶液洗涤除酸。水中透析 8 h 纯化。冻干后获得共价键交联的 P(AYM-co-DMAEMA) SCNP。类似地, 基于 TPE-P(DMAEMA-co-PFMP-co-AYM)-b-PLMA 选段交联制备蝌蚪状 Janus SCNP。

2 结果与讨论

2.1 静电介导制备 SCNP

通过 RAFT 聚合制备侧基带有不同比例蒽基的系列聚合物(表 1), 其分子量分布窄(分布指数 PDI<1.10), 符合活性聚合特点。选用不同 AYM 和 DMAEMA 投料比, 核磁测得聚合物中 2 种单元比例与投料比基本一致, 说明单体 AYM 和 DMAEMA 反应速率相当, 呈无规共聚, 蒽基官能团在聚合物链近似均匀分布。AYM 含量在 2%~40% 范围可控。上述系列聚合物可进一步衍生不同单链纳米颗粒。

以聚合物 P(DMAEMA₄₉₈-co-AYM₁₀) 在 DMF 中溶液为例(浓度为 50 mg/mL), 进行静电介导的分子内交联反应。其溶液的 DLS 曲线为窄单峰, 与其窄分子量分布一致, 直径为 12.9 nm (图 2(a), 点线)。聚合物略带正电荷, Zeta 电位为 6.8 mV (图 2(b))。当体系中以摩尔比 [ACA]:[DMAEMA] = 0.6:1.0 水平加入乙酸后, 直径显著增加为 13.3 nm (图 2(a), 蓝色), 与聚合物链段间静电排斥作用有关。其 Zeta 电位增加为 17.9 mV, 说明高

Table 1 Data of the DMAEMA/AYM based polymers.

Sample	GPC			AYM		DLS	
	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	PDI	Feeding (mol%)	NMR (mol%)	R_h^a (nm)	D_h^b (nm)
P(DMAEMA ₄₉₈ -co-AYM ₁₀)	81.4	86.6	1.06	2.0	1.95	5.3±0.5	12.9
P(DMAEMA ₅₄₉ -co-AYM ₃₁)	95.4	102.1	1.07	5.0	5.73	5.5±0.4	12.8
P(DMAEMA ₅₀₀ -co-AYM ₅₃)	93.6	99.3	1.06	10.0	10.50	5.2±0.5	12.7
P(DMAEMA ₅₀₁ -co-AYM ₁₀₉)	108.6	118.4	1.09	20.0	21.70	5.0±0.1	11.6
P(DMAEMA ₃₄₁ -co-AYM ₁₃₅)	91.2	99.9	1.10	40.0	39.50	5.2±0.2	11.9

^a Determined by LS detector at GPC; ^b Determined by Malvern laser dynamic light scattering.

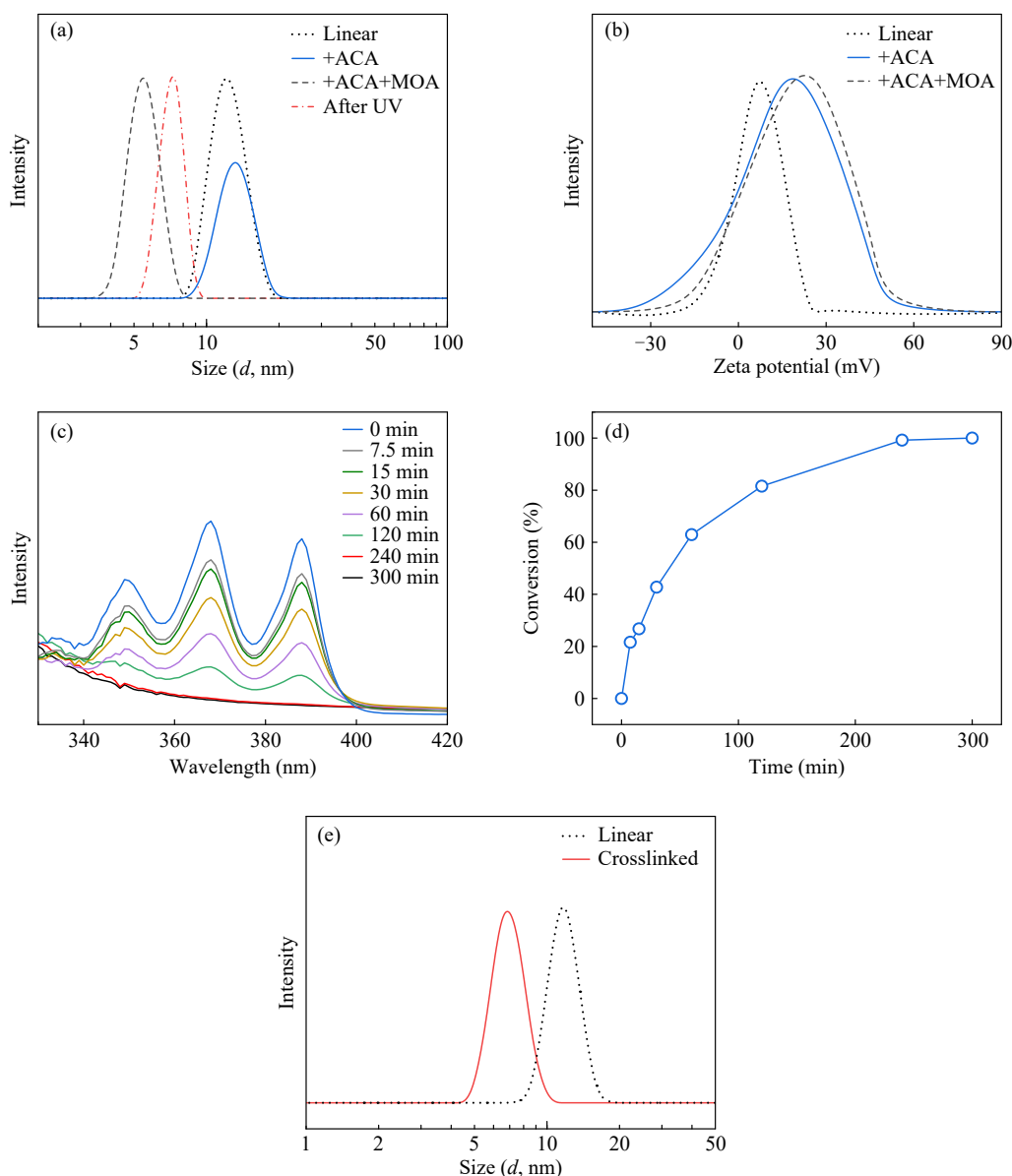


Fig. 2 (a) DLS traces and (b) Zeta potential profiles of the samples. Linear: P(DMAEMA₄₉₈-co-AYM₁₀) (dot); +ACA: the quaternized one at [DMAEMA]:[ACA] = 1.0:0.6 (blue); +MOA: the dynamic SCNP after crosslinking at [DMAEMA]:[MOA] = 1.0:0.2 (black); After UV: after UV irradiation at 365 nm for 4 h and removal of the acids (red); (c) UV-Vis spectra and (d) anthracene conversion of the dynamic SCNP (50 mg/mL, in DMF) with UV irradiation time; (e) DLS traces of the samples. Linear: P(AYM₁₀₉-co-DMAEMA₅₀₁) (dot); Crosslinked: the dynamic SCNP after UV irradiation (red).

分子链正电性增强. 当体系中以[ACA]:[MOA]:[DMAEMA] = 0.6:0.2:1.0水平进一步加入交联剂丙二酸, Zeta 电位增加为 22.8 mV. DLS 曲线仍保持窄单峰, 交联产物均一, 其直径则降至 5.6 nm (图 2(a), 灰色), 表明以丙二酸为交联剂实现了聚合物单链的分子内交联.

在该聚合物动态交联纳米颗粒内的 AYM 单元具有蒽基官能团, 可在 365 nm 紫外光照下发生偶联反应, 将动态交联的单链纳米颗粒结构通过共价键作用加以锁定. 通过紫外-可见光谱表征了偶联反应动力学(图 2(c)和 2(d)). 反应初期, 位于 365 nm 的蒽基特征吸收峰随着反应时间增加明显变弱, 说明蒽基快速转化. 之后, 转化速度变慢. 30 min 后, 转化率已高达 98%. 4 h 后, 蒽基特征吸收峰消失, 说明蒽基反应已完全^[1]. 通过碱进一步处理上述颗粒去除酸即静电作用, 产物的 DLS 峰仍保持窄单峰(图 2(a), 红色), 说明共价交联反应未导致分子间反应, 纳米颗粒直径从 5.6 nm 略微增至 7.2 nm. 在 50 mg/mL 浓度下制备了基于 P(DMAEMA₄₉₈-co-AYM₁₀) 共价键交联的 SCNP. 调整主链蒽基比例如 P(AYM₁₀₉-co-DMAEMA₅₀₁), 同理制备了响应的共价交联 SCNP (图 2(e)).

2.2 分子内共价交联临界浓度的确定

高浓度下利用分子间交联是规模合成聚合物单链纳米颗粒的关键, 确定其临界浓度(固含量)及其影响因素是个重要问题. 当聚合物反应浓度在很低水平时(小于 50 mg/mL), 交联纳米颗粒尺寸不随浓度变化而变化且小于聚合链尺寸, 说明交联是分子内进行的单链事件. 当在很高浓度水平时如 80 mg/mL, 则发生了分子间交联(图 3(a)), 产物的 DLS 曲线峰值对应的尺寸远大于线型聚合物. 此时体系仍能保持稳定, 说明分子间反应涉及的分子链数目有限. 当浓度进一步增至 120 mg/mL 时, 体系则出现沉淀. 实验上, 可以通过逐渐提升聚合物浓度确定刚刚发生分子间交联的临界浓度(图 3(b)和 3(c)). 将交联颗粒尺寸随浓度增加而开始增加的浓度定义为分子内交联的临界浓度(I区). 高于此浓度的一定区域内, 体系仍能稳定存在(II区). 进一步提高浓度, 体系变得不稳定, 开始出现沉淀.

以电荷量 36% 聚合物及 24% 丙二酸为例(带电基团占聚合物叔胺官能团 60%), 选用不同蒽

基含量的主链 P(DMAEMA_x-co-AYM_y)进行静电介导的动态与共价顺序交联(图 3(d)). 随蒽基比例增加, 即共价交联度增加, 发生分子内交联的临界浓度快速下降. 当选用聚合物 P(DMAEMA₅₄₉-co-AYM₃₁) 时, 在 [ACA]:[二酸]:[DMAEMA] = 0.6:0.2:1.0 条件下进行静电介导动态交联, 通过改变交联剂二酸的碳链长度, 可制备不同尺寸的动态 SCNP, 其临界交联浓度也发生变化^[11]. 选用丙二酸时, 动态 SCNP 尺寸为 3.9 nm, 临界浓度为 60 mg/mL. 当交联剂碳链增长从丁二酸、戊二酸到辛二酸时, 动态 SCNP 尺寸依次增加为 8.2、10.6 和 13.2 nm. 当带电体系为 60% 乙酸和 20% 辛二酸时, 紫外光辐照动态单链颗粒交联的临界浓度为 7.5 mg/mL (图 3(e)). 若体系中不加入二酸进行动态交联, 选用 [ACA]:[DMAEMA] = 1.0:1.0 对体系进行带电处理, 其尺寸为 15 nm. 在此条件下进行共价交联, 其临界浓度显著降低, 仅为 1.8 mg/mL. 因此, 对于共价交联反应, 在相同带电量条件下, 聚合物链尺寸是影响分子内交联临界浓度的关键因素. 为了提高制备共价交联单链纳米颗粒临界浓度, 对聚合物链预塌缩处理是一个有效方法. 进一步研究了带电量对于共价交联反应临界浓度的影响. 如图 3(f)所示, 对于聚合物 P(DMAEMA₅₄₉-co-AYM₃₁), 当没有静电作用时, 即使在 0.001 mg/mL 极低浓度下, 经过紫外光照射进行偶联反应, 体系仍出现明显沉淀, 说明体系发生了显著的分子间交联反应. 当体系在 [MOA]:[DMAEMA] = 0.1:1.0 水平进行静电介导的动态交联时, 共价交联临界浓度上升至 0.3 mg/mL. 固定静电交联条件 [MOA]:[DMAEMA] = 0.1:1.0, 通过改变乙酸加入量调控体系带电量, 共价交联浓度含量随着带电量增加而增加. 当体系在 [ACA]:[MOA]:[DMAEMA] = 0.4:0.1:1.0 水平带电时, 共价交联临界浓度提升至 5 mg/mL. 当体系在 [ACA]:[MOA]:[DMAEMA] = 0.8:0.1:1.0 带电时, 聚合物链叔胺均带有电荷, 带电量达到饱和, 此时共价交联临界浓度达到最大为 80 mg/mL. 上述结果说明, 更低蒽基比例, 更短聚合物链及更高带电量均有利于提升共价交联反应临界浓度.

2.3 荧光 Janus 单链纳米颗粒的合成

如前报道方法^[13], 对嵌段聚合物 TPE-P(DMAEMA₅₃₈-co-PFMP₂₇-co-AYM₃₀)-b-PLMA₃₉₀ 前驱体进行改性引入荧光基团. 以 [ACA]:[MOA]:

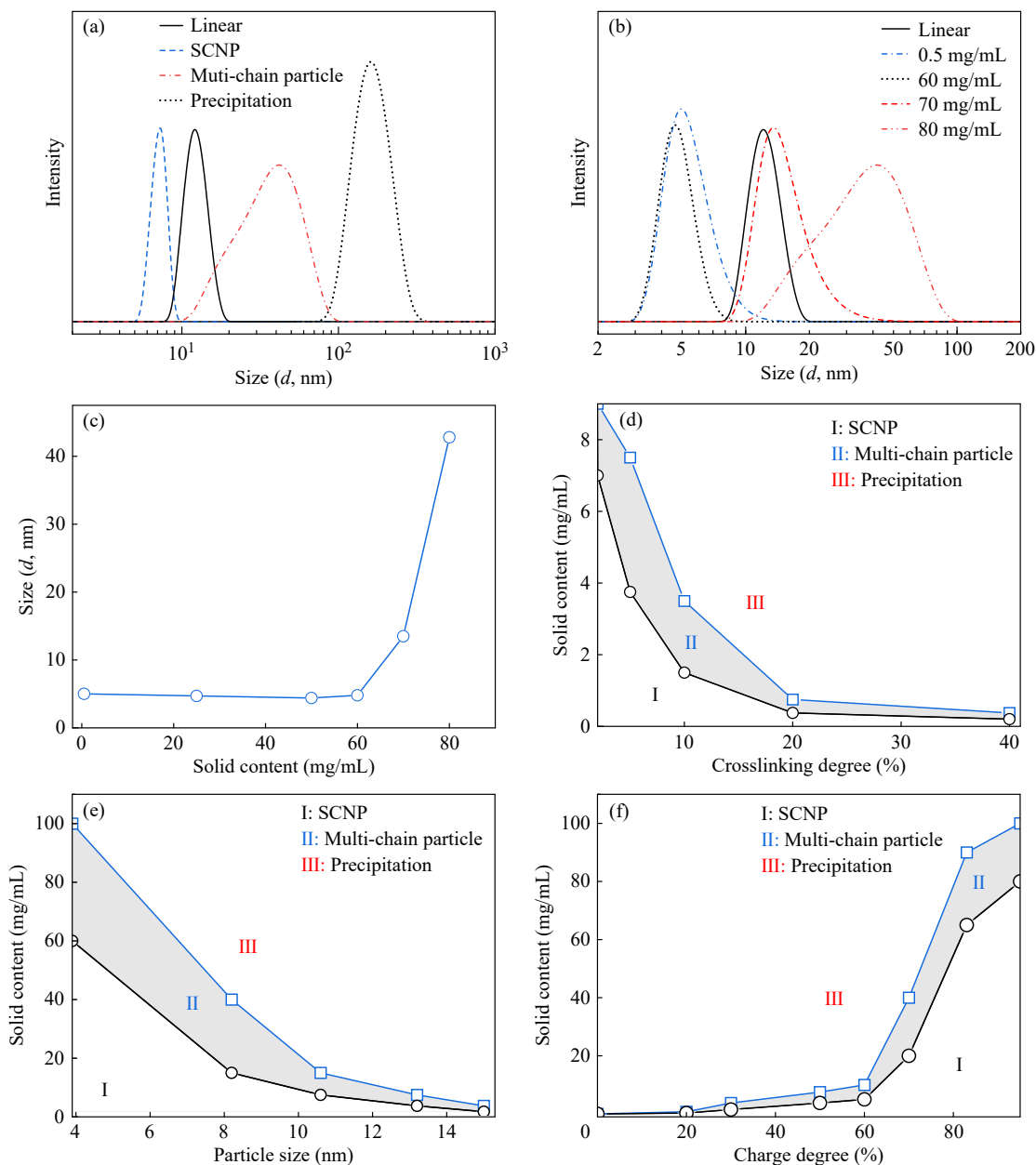


Fig. 3 DLS traces of the corresponding anthracene coupled samples with UV irradiation at 365 nm for 4 h at [DMAEMA]:[ACA]:[MOA] = 1.0:0.6:0.2. (a) Linear: P(DMAEMA₄₉₈-co-AYM₁₀) for control group (black); The SCNP synthesized at 50 mg/mL (blue); The multi-chain nanoparticle synthesized at 80 mg/mL (red); The precipitate synthesized at 120 mg/mL (dot) in DMF; (b) The samples at other varied solid contents; (c) D_h versus solid content of the samples. The critical solid content for the synthesis of SCNP *via* anthracene coupling (d) from P(DMAEMA_x-co-AYM_y) with varied fractions of AYM (crosslinking degrees) at a fixed charge degree of 60%; (e) from P(DMAEMA₅₄₉-co-AYM₃₁) with varied particle size of dynamic SCNP which is controlled by diacid content, at [DMAEMA]:[ACA]:[diacid] = 1.0:0.6:0.1; (f) From P(DMAEMA₅₄₉-co-AYM₃₁) with varied charge degrees of dynamic SCNP, which is controlled by ACA content, at [DMAEMA]:[MOA] = 1.0:0.1.

[DMAEMA] = 0.6:0.2:1.0 水平进行静电介导的动态交联, 为高固含量条件下的共价交联反应提供条件(5 mg/mL). 交联反应以 365 nm 紫外光诱导蒽基偶联进行. 随着紫外光辐照时间延长, 产物的最高荧光强度($\lambda_{\max}$ =417 nm)出现小幅度下降, 之后迅速上升(图4). 该荧光来自于 TPE 苯环聚集

形成簇结构^[13]. 蒽基官能团具有较弱荧光效应, 在主链占比较高时, 在反应初期即可观察到一定强度的荧光. 随着蒽-蒽偶联反应的进行, 体系中蒽基含量降低, 荧光强度随之下降. 随着偶联反应继续进行, 聚合物链受共价键约束作用增强, 导致侧基中 TPE 基团运动被逐渐限制, 在聚合物单链

纳米颗粒内形成 TPE 簇, TPE 侧基的 AIE 效应逐渐增强, 并逐渐转变为发光主导因素. 体系荧光强度随反应时间增加而增强. 反应进行至 240 min, 荧光强度达到最大饱和值, 不再随反应而变化. 该结果与蒽基偶联完全转化一致(图 2(c)和 2(d)). 同时说明继续增加光照时间不再影响聚合物链塌

缩程度. DLS 结果表明共价交联前线型聚合物尺寸为 15.7 nm (图 5(a)). 经共价交联后, 颗粒保持在 8.5 nm, 并未观察到尺寸增大情况. 可见, 在 5 mg/mL 浓度下基于 TPE-P(DMAEMA₅₃₈-co-PFMP₂₇-co-AYM₃₀)-b-PLMA₃₉₀ 成功制备了荧光 SCNP.

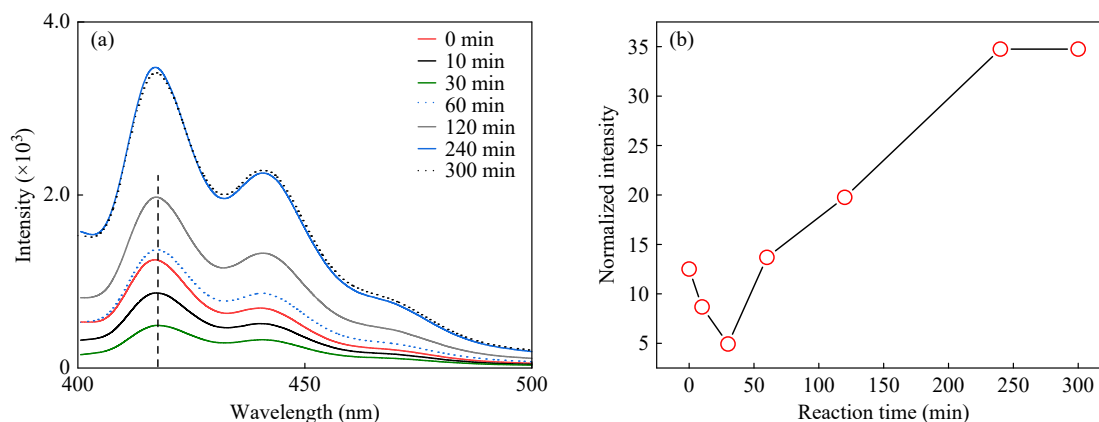


Fig. 4 (a) Fluorescence emission spectra of TPE-P(DMAEMA₅₃₈-co-PFMP₂₇-co-AYM₃₀)-b-PLMA₃₉₀ along with UV irradiation at 365 nm, the excitation wavelength of $\lambda_{\text{ex}}=365$ nm was fixed; (b) Fluorescence intensity versus the UV irradiation.

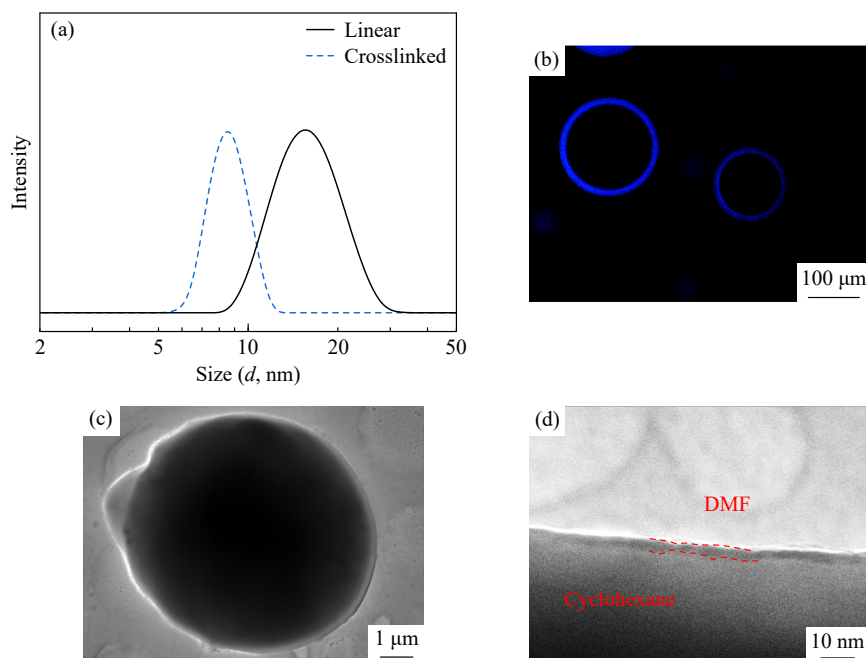


Fig. 5 (a) DLS traces of P(DMAEMA₅₃₈-co-PFMP₂₇-co-AYM₃₀)-b-PLMA₃₉₀ and the derived tadpole-like Janus SCNP; (b) Confocal microscopy image, (c, d) cryo-TEM images of the emulsion droplet (DMF:cyclohexane = 5:1, $V:V$) stabilized by the Janus SCNP at 1 wt%.

由于聚合物主链端基含有疏水链段 PLMA 和亲水段 TPE-P (DMAEMA₅₃₈-co-PFMP₂₇-co-AYM₃₀), 在选择交联亲水链段过程中, PLMA 不参与交联, 合成的纳米颗粒如蝌蚪形状. 该 Janus 纳米颗粒具有两亲特性, 可在油水两相界

面稳定存在. 以 DMF 与环己烷为典型的不溶解体系, 其体积比为 5:1 时, Janus 纳米颗粒含量为 1 wt% 时即可获得稳定乳液(图 5(b)). 单链纳米颗粒部分具有 AIE 效应, 在共聚焦显微镜下可清晰观察到蝌蚪状 Janus 颗粒在界面处发射荧光. 在

冷冻透射电子显微镜下, 环己烷油相液滴直径约 20~100 μm (图 5(c)). 尤其是, 在环己烷与 DMF 界面处可观察到高衬度的环形层, 其厚度约 8 nm (图 5(d)), 与 Janus 颗粒尺寸一致. 说明 Janus 纳米颗粒在界面处以单颗粒层存在, 进一步证明了颗粒具有双亲特性. 尽管曾经报道了蝌蚪状 Janus 单链纳米颗粒, 其制备只经过静电介导的共价交联一步完成, 颗粒具有松散结构, 无法实现显著的 AIE 特性^[14].

3 结论

以线型聚合物链 $\text{P(DMAEMA}_x\text{-co-AYM}_y\text{)}$ 为

例, 利用羧酸-叔胺动态静电作用高浓度下制备了聚合物动态交联单链纳米颗粒, 其塌缩程度受交联剂碳链长度调控. 在此基础上, 利用其含有的蒽基通过紫外光照偶联反应对纳米颗粒塌缩结构以共价键形式锁定. 当线型聚合物带有聚集诱导发光效应的 TPE 侧基时, 可在高浓度下制备具有 AIE 效应的单链纳米颗粒. 同理, 可制备具有蝌蚪形状的荧光 Janus 单链纳米颗粒, 具有双亲特性, 作为高效乳化剂以单颗粒层形式存在于界面, 实现了界面的选择性染色标记, 也将为衍生的 Janus 复合功能颗粒调控界面提供了有效工具.

REFERENCES

- 1 叶一兰, 孙大吟, 杨振忠. 高分子单链-胶体杂化纳米颗粒的合成进展与挑战. *高分子学报*, **2022**, 53(12), 1429–1444.
- 2 Shao, Y.; Yang, Z. Z. Progress in polymer single-chain based hybrid nanoparticles. *Prog. Polym. Sci.*, **2022**, 133, 101593.
- 3 Han, X.; Zhang, J.; Qiao, C. Y.; Zhang, W. M.; Yin, J.; Wu, Z. Q. High-efficiency cell-penetrating helical poly(phenyl isocyanide) chains modified cellular tracer and nanovectors with thiol ratiometric fluorescence imaging performance. *Macromolecules*, **2017**, 50(11), 4114–4125.
- 4 De-La-Cuesta, J.; Verde-Sesto, E.; Arbe, A.; Pomposo, J. A. Self-reporting of folding and aggregation by orthogonal hantzsch luminophores within a single polymer chain. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(7), 3534–3539.
- 5 Mundsinger, K.; Tuten, B. T.; Wang, L.; Neubauer, K.; Kropf, C.; O'Mara, M. L.; Barner-Kowollik, C. Visible-light-reactive single-chain nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(23), e202302995.
- 6 Liu, R.; Liu, S. J.; Hu, G. F.; Lindsey, J. S. Aqueous solubilization of hydrophobic tetrapyrrole macrocycles by attachment to an amphiphilic single-chain nanoparticle (SCNP). *New J. Chem.*, **2020**, 44(48), 21293–21308.
- 7 Liu, Y. H.; Chen, X. Q.; Liu, X. T.; Guan, W. J.; Lu, C. Aggregation-induced emission-active micelles: synthesis, characterization, and applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(4), 1456–1490.
- 8 De-La-Cuesta, J.; Pomposo, J. A. Photoactivation of aggregation-induced emission molecules for fast and efficient synthesis of highly fluorescent single-chain nanoparticles. *ACS Omega*, **2018**, 3(11), 15193–15199.
- 9 Lu, Z. M.; Zhang, J. Y.; Yin, W.; Guo, C. F.; Lang, M. D. Preparation of AIE functional single-chain polymer nanoparticles and their application in H_2O_2 detection through intermolecular heavy-atom effect. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(17), 2200156.
- 10 Xiang, D.; Chen, X.; Tang, L.; Jiang, B. Y.; Yang, Z. Z. Electrostatic-mediated intramolecular cross-linking polymers in concentrated solutions. *CCS Chem.*, **2019**, 1(5), 407–430.
- 11 Qu, K. R.; Yang, Z. Z. Synthesis of compact single-chain nanoparticles in concentrated solutions. *Macromolecules*, **2025**, 58(13), 6837–6843.
- 12 Qu, K. R.; Du, L. H.; Zhou, S. Q.; Huo, L. J.; Gu, A. Q.; Lu, D. N.; Chen, C. L.; Jia, D.; Yang, Z. Z. Large-scale synthesis of polymer rings by electrostatic-mediated closure of single-chain nanoparticles. *Macromolecules*, **2025**, 58(8), 4131–4137.
- 13 Qu, K. R.; Xiong, Z. P.; Gu, A. Q.; Yang, S. C.; Hu, B. J.; Zhang, H. K.; Yang, Z. Z. AIEgen functionalized polymer ring. *Macromolecules*, **2025**, 58(22), 12064–12071.
- 14 Shao, Y.; Wang, Y. L.; Tang, Z. A.; Wen, Z. D.; Chang, C.; Wang, C. Y.; Sun, D. Y.; Ye, Y. L.; Qiu, D.; Ke, Y. B.; Liu, F.; Yang, Z. Z. Scalable synthesis of photoluminescent single-chain nanoparticles by electrostatic-mediated intramolecular crosslinking. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(27), e202205183.

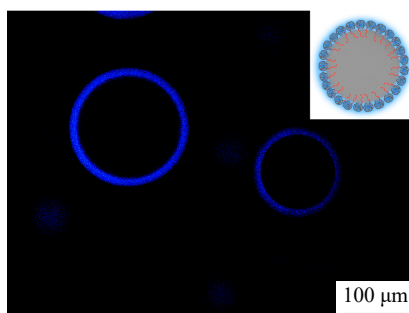
Research Article

Scalable Synthesis of Janus Fluorescent Single-chain Nanoparticles by Electrostatics-mediated Intramolecular Crosslinking

Kai-ru Qu[†], Yan Wang[†], Zhen-zhong Yang^{*}

(Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education, Institute of Polymer Science & Engineering,
Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Polymer single-chain nanoparticles (SCNPs) with distinctly compartmentalized physicochemical species are promising in catalysis, nanomedicine, and high-performance materials. In this work, a fluorescent SCNP and the Janus derivative were synthesized *via* electrostatics-mediated sequential dynamic and covalent intramolecular crosslinking. The dynamic interaction between the carboxylic acid groups of the modifiers and the tertiary amine groups on the polymer chain was employed for the first-step intramolecular crosslinking, enabling synthesis of compact SCNPs in concentrated solutions. These dynamically crosslinked SCNPs were subsequently fixated by covalent bonding through UV-induced coupling of anthracene groups. The compact microstructure was preserved. The rotation of pendant tetraphenylethylene (TPE) units within the SCNP was greatly restricted giving rise to a significantly enhanced aggregation-induced emission (AIE). Similarly, a tadpole-like Janus fluorescent SCNP was derived from the diblock copolymer, providing an effective tool for interfacial fluorescence labeling by forming a well-defined monolayer.



Keywords Single-chain nanoparticle; Electrostatics-mediated; Intramolecular crosslinking; Janus; Aggregation-induced emission

* Corresponding author: Zhen-zhong Yang, E-mail: yangzhenzhong@tsinghua.edu.cn