

· 研究论文 ·

含偶氮苯侧链不对称分子刷聚合物的合成及其自组装研究

姚远 何品 陶鑫峰 徐彬彬* 林绍梁*

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

摘要 设计合成了含有2-巯基溴和烷基氯基团的功能性丙烯酸酯单体(Br-acrylate-Cl), 利用可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合得到大分子试剂 poly(Br-acrylate-Cl). 首先通过 poly(Br-acrylate-Cl) 引发偶氮苯丙烯酸酯单体(Azo)的原子转移自由基聚合(ATRP), 然后用取代反应接入六甘醇修饰的四苯乙烯(OH-TPE-HEG), 合成了同时含有偶氮苯侧链、四苯乙烯侧基和六甘醇侧链的不对称分子刷聚合物 PA-g-PAzo/(TPE-HEG). 偶氮苯侧链和四苯乙烯侧基的 π - π 相互作用和有序堆积, 赋予了 PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 组装体规整的分子排布. 系统研究了 PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 在甲醇/四氢呋喃混合溶剂中的自组装行为, 得到了束状、捆状和片状等形貌组装体, 并探究了捆状组装体的形成过程以及组装体的光响应形貌调控. 本文的研究不仅提供了构建不对称分子刷聚合物的新合成方法, 还丰富了分子刷组装体的种类.

关键词 分子刷, 偶氮苯, 捆状组装体, 光响应性, 自组装

引用: 姚远, 何品, 陶鑫峰, 徐彬彬, 林绍梁. 含偶氮苯侧链不对称分子刷聚合物的合成及其自组装研究. 高分子学报, 2024, 55(4), 407-418

Citation: Yao, Y.; He, P.; Tao, X. F.; Xu, B. B.; Lin, S. L. Synthesis and self-assembly of asymmetric molecular brushes with azobenzene-containing side chains. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(4), 407-418

两性性共聚物自组装是自下而上高效制备具有不同结构的纳米材料的重要手段^[1-6]. 通过调控共聚物的拓扑结构、组成和组装条件, 可制得一系列球形、圆柱形、螺旋线、纳米带和囊泡等具备丰富功能的组装体^[7-13]. 受自然界中不同结构生物大分子组装形成各式各样的高度精确且智能的体系启发, 高分子科学家们一直致力于合成不同拓扑结构的聚合物, 掌握聚合物结构与其自组装行为之间关系, 以拓展更多的聚合物自组装体系. 然而受限于合成方法, 具有复杂拓扑结构的聚合物的自组装行为研究仍然面临诸多挑战.

分子刷聚合物是由聚合物侧链高密度地接入至另一聚合物主链中, 形成主链与支链相连接的刷状结构, 兼具主链和支链的性能, 在生物医

学、纳米技术和超分子科学等领域具有广泛的应用前景^[14-18]. 分子刷聚合物具有伸展的高分子主链、高密度的侧链、较低的侧链空间缠结和更多的结构调节因素, 使其展现出很多线性共聚物所不具备的性质, 例如独特的力学与流变学性能、特殊的单分子聚集状态和丰富的相分离行为等^[19-21]. 这些特点赋予了分子刷聚合物独特的自组装行为^[22-24], 例如 Wooley 等^[25]设计合成了三嵌段的分子刷聚合物, 每条支链上都包含聚苯乙烯 PS、聚丙烯酸甲酯 PMA 和聚丙烯酸 PAA 链段, 其组装形成的球形初级组装体, 可以在刚性的主链骨架和疏水的 PS、PMA 的相互作用下, 实现末端与末端的连接, 最终形成多节次的柱状聚集体. Seferos 等^[26]构建了具有聚3-己基噻吩侧

2023-11-21 收稿, 2023-12-15 录用, 2024-01-26 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 52073092, 52273008, 22001072) 和上海市自然科学基金(基金号 23QA1402500, 22ZR1479300, 20CG38)资助项目.

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

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊登在本刊网站 <http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23269

链的分子刷聚合物, 通过分子刷聚合物聚集末端活性, 可以调控短纤维状聚集偶合形成长纤维, 其中聚3-己基噻吩侧链的 π - π 和范德华相互作用可以显著促进聚集末端的融合.

近年来, 分子刷聚合物的高效合成得到了快速的发展和完善, 但是设计合成具有不同功能性侧链的不对称分子刷聚合物仍然比较困难^[27-29]. 不对称分子刷聚合物是指聚合物主链每个重复单元都具有2条支链的一类特殊分子刷聚合物, 其不仅可以将2条不同的支链很好地融合在主链上, 协同发挥支链的功能, 还可以更好地控制组装过程中分子的堆积模式以及不同支链之间性质的平衡^[30-33]. 因此, 开发不对称分子刷聚合物的高效合成方法, 在其主链中引入更多功能性支链, 与非共价键作用更好地结合, 丰富其组装体的结构和功能, 并赋予其结构二次调控能力, 对于促进分子刷聚合物组装基元在大分子自组装中的发展至关重要.

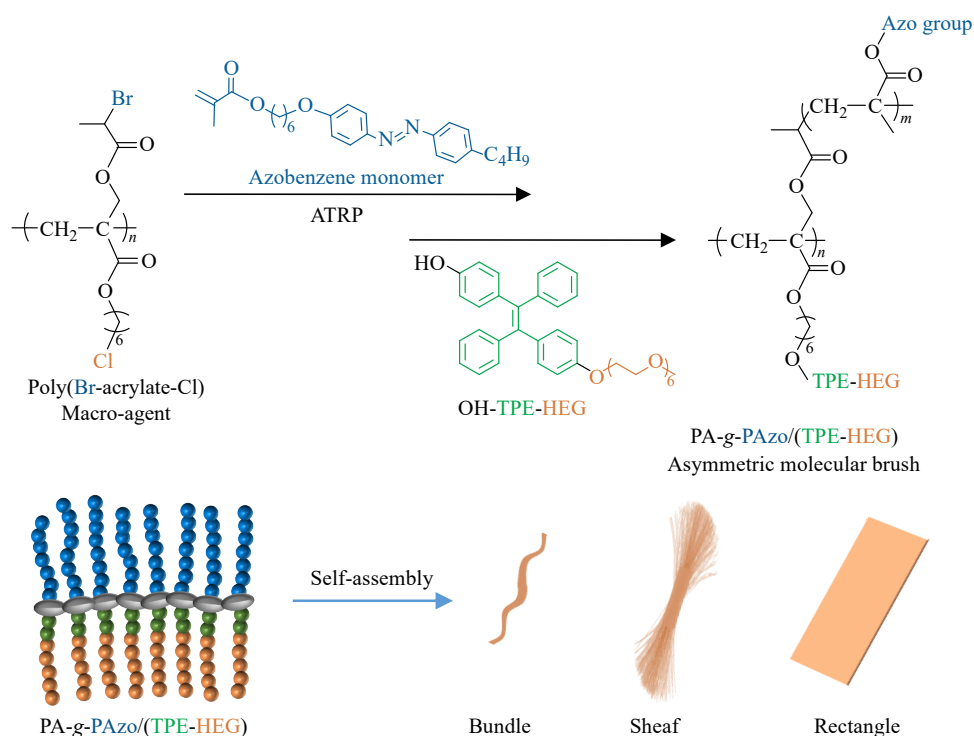
本文合成了同时含有2-羰基溴和烷基氯基团的新型功能性丙烯酸酯单体(Br-acrylate-Cl), 通过可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合 Br-acrylate-Cl单体, 得到了大分子试剂 poly(Br-acrylate-Cl) (示意图1). Poly(Br-acrylate-Cl)首先引发偶氮苯丙烯酸酯单体(Azo)的原子转移自由基聚合

(ATRP), 再通过取代反应接枝六甘醇修饰的四苯乙烯(OH-TPE-HEG), 合成了同时含有偶氮苯侧链、四苯乙烯侧基和六甘醇侧链的不对称分子刷聚合物 PA-g-PAzo/(TPE-HEG) (示意图1). 其中, 偶氮苯侧链具有较强的 π - π 相互作用和光响应性^[34,35], 可以赋予 PA-g-PAzo/(TPE-HEG)组装体规整的分子排布和光诱导组装体形貌调控能力; 四苯乙烯具有良好的结晶性和 π - π 相互作用^[36,37], 同样可以赋予组装体规整的分子排布. 通过加热-冷却并在5 °C下培育, 研究了 PA-g-PAzo/(TPE-HEG)分子刷在甲醇/四氢呋喃混合溶剂中的自组装行为, 得到了束状、捆状和片状等形貌组装体, 并探究了捆状组装体的形成过程以及组装体的光响应形貌调控行为. 据我们所知, 在溶液中构建束状和捆状等组装体结构是很难实现的^[38,39]. 本文的研究不仅提供了构建不对称分子刷聚合物的新合成方法, 而且丰富了分子刷组装体的种类, 为制备基于分子刷聚合物的具有新颖形貌的纳米结构提供了新思路.

1 实验部分

1.1 主要原料

6-氯己醇(96%)、2-溴丙酰溴(98%)和S-(2-氰基-2-丙基)-S'-十二烷基三硫代羰基酯(CPDT)



Scheme 1 Chemical structure and self-assembly behavior of PA-g-PAzo/(TPE-HEG) asymmetric molecular brush.

(97%)购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司(TCI); 丙烯酰氯(96%)购自迈瑞尔化学技术公司; 三甲胺水溶液(30%)、碳酸铯(99.9%)和碘化钾(99%)购自阿达玛斯试剂有限公司; 氢化钠(60%)购自阿拉丁试剂有限公司; 1,2-二(4-羟基苯)-1,2-二苯乙烯(97%)购自安耐吉试剂有限公司; 二氯甲烷(99.9%)、1,4-二氧六环(99.8%)、四氢呋喃(99.9%)和乙腈(99.9%)等超干溶剂购自百灵威试剂有限公司. 以上试剂均直接使用. 偶氮二异丁腈(AIBN)用乙醇 35 °C 重结晶 2 次后 25 °C 减压干燥 2 天后使用. 溴化亚铜(CuBr)经乙酸搅拌过夜后, 再经乙醇、乙醚和丙酮等顺次洗涤至灰色, 真空烘箱 40 °C 减压干燥 24 h 后使用. 其他化学品都是从商业供应商处购买, 使用时没有进一步纯化. 偶氮苯甲基丙烯酸酯单体参照文献合成^[40], 如电子支持信息示意图 S1 所示.

1.2 测试方法

核磁共振氢谱(¹H-NMR)采用 AVANCE III 400 型超导核磁共振仪进行测定, 溶剂为氘代氯仿(CDCl₃)和氘代二氯甲烷(CD₂Cl₂), 内标为四甲基硅烷(TMS), 测试温度为 20 °C. 采用凝胶色谱仪(Waters 1515, Waters 公司)(GPC)对聚合物的分子量和分子量分布进行测定. 线性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)标样对分子量进行校正, 用 THF 将聚合物配成 1 mg·mL⁻¹ 的溶液, 淋洗液为 THF, 流速 1 mL·min⁻¹. 采用紫外分光光度计(UV-2550, SHIMADZU 公司)对聚合物的光响应性能进行表征. 采用 JEM 1400 型透射电子显微镜(TEM)对组装体的形貌进行表征, 用移液枪吸取 8 μL 分子刷聚合物组装体溶液, 滴至纯碳铜网上, 溶液挥发完全后利用 TEM 进行观察.

1.3 丙烯酸酯功能单体 Br-acrylate-Cl 的合成

将 6-氯己醇(51.84 g, 0.38 mol)、三乙胺(74 mL, 0.54 mol)和二氯甲烷(165 mL)加入干燥的 500 mL 三口烧瓶中, 冰盐浴下搅拌混合均匀. 缓慢滴入丙烯酰氯(44.81 g, 0.50 mol), 室温反应过夜. 将反应液抽滤, 饱和食盐水洗涤滤液 3~4 次, 萃取水相, 无水硫酸钠干燥. 抽滤, 滤液浓缩, 加入少量对苯二酚阻聚后进行减压蒸馏, 得到 64.50 g 单体 acrylate-Cl **1**, 产率为 90%. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 400 MHz, δ): 1.32~1.81 (m, 8H, -OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂Cl), 3.47 (t, 2H, -CH₂-Cl), 4.10 (t, 2H, -OCH₂-), 5.82

(dd, 1H, -CH=), 6.13 (dd, 1H, CH₂=), 6.41 (dd, 1H, CH₂=C).

依次在 50 mL 茄形瓶中加入单体 acrylate-Cl **1** (12.00 g, 62.94 mmol)、多聚甲醛(0.95 g, 31.43 mmol)和三甲胺水溶液(9 mL, 37.77 mmol), 60 °C 反应 72 h. 反应结束后分液, 无水乙醚萃取水相 3~4 次, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥. 过滤, 滤液浓缩过硅胶柱提纯(*V*(正己烷):*V*(乙酸乙酯) = 30:1), 得到 4.17 g 单体 OH-acrylate-Cl **2**, 产率 30%. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 400 MHz, δ): 1.32~1.81 (m, 8H, -CH₂CH₂CH₂CH₂-), 3.53 (t, 2H, -CH₂-Cl), 4.16 (t, 2H, -OCH₂-), 4.32 (s, 2H, CH₂OH), 5.90, 6.34 (s, 2H, CH₂=C).

向 1000 mL 三口玻璃瓶中依次加入单体 OH-acrylate-Cl **2** (2.25 g, 10.20 mmol)、三乙胺(1.55 g, 15.30 mmol)和二氯甲烷(55 mL). 然后将 2-溴丙酰溴(3.15 g, 14.25 mmol)缓慢滴加其中. 室温反应过夜后抽滤, 滤液浓缩后过硅胶柱提纯(*V*(正己烷):*V*(乙酸乙酯) = 15:1), 得到 2.78 g 单体 Br-acrylate-Cl **3**, 产率为 78%. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 400 MHz, δ): 1.38~1.84 (m, 8H, -OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂Cl-), 1.87 (d, 3H, CH₃CH), 3.56 (t, 2H, -CH₂-Cl), 4.15 (t, 2H, -OCOCH₂-), 4.40 (q, 1H, CHBr), 4.93 (q, 2H, CH₂OCO), 5.93, 6.38 (s, 2H, CH₂=C).

1.4 六甘醇修饰的四苯乙烯(OH-TPE-HEG)的合成

在 100 mL 三颈烧瓶内依次加入对甲基苯磺酰氯(9.65 g, 50.61 mmol)、六甘醇单甲醚(3.00 g, 10.12 mmol)和 10 mL 二氯甲烷, 在冰水浴中搅拌 10 min 后, 缓慢滴入溶于 20 mL 二氯甲烷的三乙胺(7.68 g, 75.90 mmol), 室温反应 24 h. 反应液浓缩过硅胶柱提纯(*V*(二氯甲烷):*V*(甲醇) = 100:1), 得到 3.30 g HEG-OTS, 产率为 72%. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 400 MHz, δ): 2.45 (s, 3H, -C₆H₄CH₃), 3.37 (s, 3H, -OCH₃), 3.51~3.74 (m, 20H, -O(CH₂CH₂)₅OCH₃), 4.15 (t, 2H, -OCOCH₂-), 7.35, 7.77 (m, 4H, C₆H₄) (电子支持信息图 S1).

在 100 mL 三颈烧瓶中加入氢化钠(64 mg, 60% 分散在矿物油中, 1.59 mmol), 置于冰水浴中加入 15 mL 四氢呋喃, 搅拌至悬浮后, 撤去冰水浴. 随后在氮气保护下加入 1,2-二(4-羟基苯)-

1,2-二苯乙烯(0.58 g, 1.59 mmol), 搅拌 1 h 后依次加入 361 mg HEG-OTS 和 45 mL 四氢呋喃, 80 °C 回流 24 h. 将反应液抽滤后, 饱和食盐水洗涤 3 次, 水相萃取并合并有机相, 加入无水硫酸钠干燥. 过滤, 滤液浓缩过硅胶柱提纯(*V*(正己烷):*V*(乙酸乙酯) = 4:1), 得到 142 mg 六甘醇修饰的四苯乙烯(OH-TPE-HEG), 产率 30%. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS, 400 MHz, δ): 3.37 (s, 3H, -OCH₃), 3.51~3.85 (m, 20H, -O(CH₂CH₂)₅OCH₃), 4.05 (t, 2H, -C₆H₄OCH₂-), 6.51~7.18 (m, 18H, C₂₄H₁₈) (电子支持信息图 S2).

1.5 PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 不对称分子刷聚合物的制备

在 10 mL Schlenk 瓶中依次加入 2-氰基-2-丙基十二烷基三硫代碳酸酯 CPDT (23 mg, 0.07 mmol)、AIBN (4 mg, 0.02 mmol)、单体 Br-acrylate-Cl **3** (1.44 g, 4.04 mmol) 和四氢呋喃 (1.2 mL), 3 次冷冻抽换气后 66 °C 反应 20 h. 反应结束后在混合溶剂(无水乙醚:正己烷 = 1:1, *V*:*V*)中沉降离心, 干燥后得到大分子试剂 poly(Br-acrylate-Cl).

在 50 mL Schlenk 瓶中加入大分子试剂 poly-(Br-acrylate-Cl) (15 mg, 0.04 mmol)、CuBr (12 mg, 0.08 mmol)、2,2'-联吡啶 (13 mg, 0.08 mmol)、偶氮苯甲基丙烯酸酯单体 (1.80 g, 4.26 mmol) 和 1,4-二氧六环 (8 mL), 3 次冷冻抽换气后 80 °C 反应 10 h. 反应结束后过中性氧化铝柱除去铜盐. 滤液浓缩用少量四氢呋喃溶解后在混合溶剂(无水乙醚:正己烷 = 1:1, *V*:*V*)中沉降离心 3 次, 干燥后得到含有偶氮苯侧链的分子刷聚合物 PA-g-PAzo.

在 500 mL 三口烧瓶中依次加入偶氮苯分子刷聚合物 PA-g-PAzo (91 mg, 0.04 mmol)、Cs₂CO₃ (42 mg, 0.19 mmol)、KI (1 mg, 0.005 mmol)、OH-TPE-HEG (71 mg, 0.11 mmol) 和乙腈 (280 mL), 50 °C 反应 24 h. 反应结束后抽滤, 滤液浓

缩后在混合溶剂(无水乙醚:正己烷 = 1:1, *V*:*V*)中沉降离心 3 次, 干燥后得到同时含有偶氮苯侧链、四苯乙烯侧基和六甘醇侧链的不对称分子刷聚合物 PA-g-PAzo/(TPE-HEG).

1.6 PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 组装体的制备

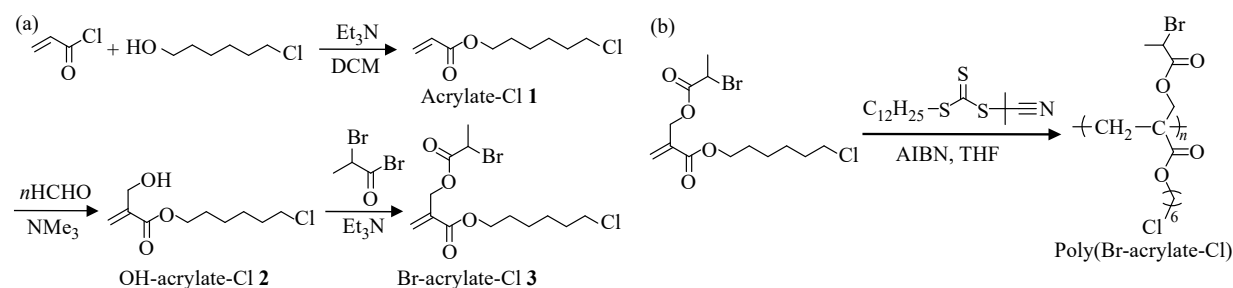
首先配制甲醇与四氢呋喃的混合溶剂(体积比分别为 85/15、90/10、95/5), 将分子刷聚合物 PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 溶解在其中形成 0.02 mg/mL 的溶液. 随后放置于油浴中升温至 68 °C 保温 3 h, 缓慢降至室温后将溶液置于 5 °C 条件下储存, 不同时间取样并用 TEM 观察组装体的形貌.

2 结果与讨论

2.1 功能单体 Br-acrylate-Cl 和大分子试剂 poly(Br-acrylate-Cl) 的合成与表征

如示意图 2(a) 所示, 合成了基于丙烯酸酯骨架的新型功能性单体 Br-acrylate-Cl. 首先通过丙烯酰氯和 6-氯己醇在三乙胺的催化下的反应延伸了碳链, 合成了含有烷基氯官能团的单体 acrylate-Cl **1**, 然后在三甲胺的催化下通过与多聚甲醛的 Baylis-Hillman 羟甲基化反应, 实现在双键碳原子上的羟甲基化, 在丙烯酸酯单体中引入羟基官能团, 制备得到含有羟基和烷基氯官能团的单体 OH-acrylate-Cl **2**. 最后利用羟基与 2-溴丙酰溴反应, 得到含有 2-羰基溴和烷基氯官能团的功能单体 Br-acrylate-Cl **3**. Br-acrylate-Cl 具有丙烯酸酯的双键、ATRP 引发位点 2-羰基溴和后修饰位点烷基氯基团, 其中双键可以进行 RAFT 聚合构建大分子试剂 poly(Br-acrylate-Cl); 2-羰基溴基团可以引发 ATRP 反应进而引入分子刷的侧链; 烷基氯可以在 RAFT 聚合和 ATRP 反应中稳定存在, 并进行亲核取代反应, 从而引入不对称分子刷的另一侧链.

利用核磁共振氢谱(¹H-NMR)对功能单体 Br-acrylate-Cl 的结构进行了表征. ¹H-NMR 谱图中



Scheme 2 Synthesis of (a) Br-acrylate-Cl functional monomer and (b) poly(Br-acrylate-Cl) macro-agent.

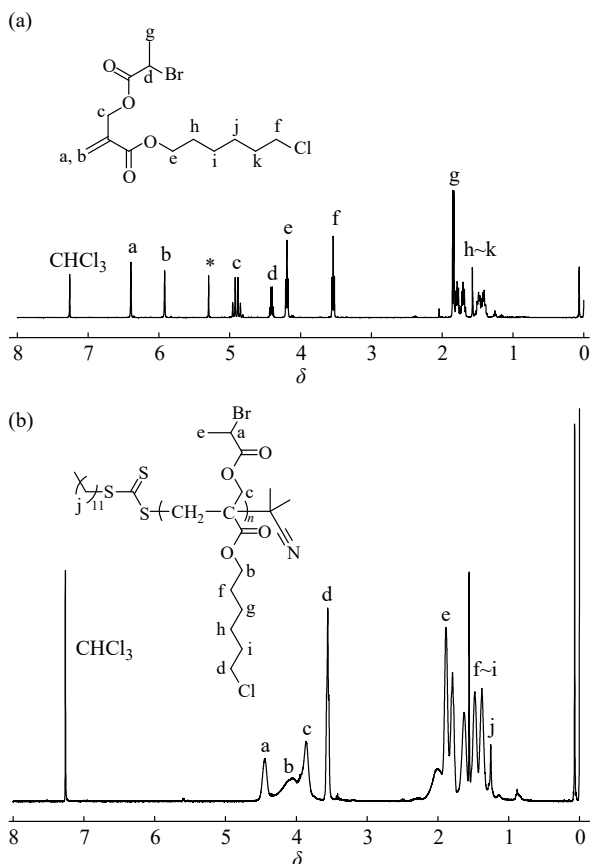


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) Br-acrylate-Cl functional monomer in CDCl_3 (*: CH_2Cl_2) and (b) poly(Br-acrylate-Cl) macro-agent in CDCl_3 .

(图 1(a)), $\delta=5.93$ 和 6.38 处的质子吸收峰对应单体碳碳双键的信号, $\delta=4.93$ 处的质子吸收峰对应与双键连接的亚甲基的信号, $\delta=4.40$ 处的质子吸收峰对应与 2-羰基溴连接的次甲基的信号, $\delta=4.15$ 和 3.56 处的质子吸收峰分别对应酯基和烷基氯连接的亚甲基的信号, $\delta=1.87$ 处的质子吸收峰对应甲基的信号, $\delta=1.38\sim 1.84$ 处的质子吸收峰对应长烷基链中亚甲基的信号. 以上结果表明, 已成功地向丙烯酸酯骨架接入了可引发 ATRP 的 2-羰基溴官能团, 以及可用于亲核取代反应的烷基氯官能团.

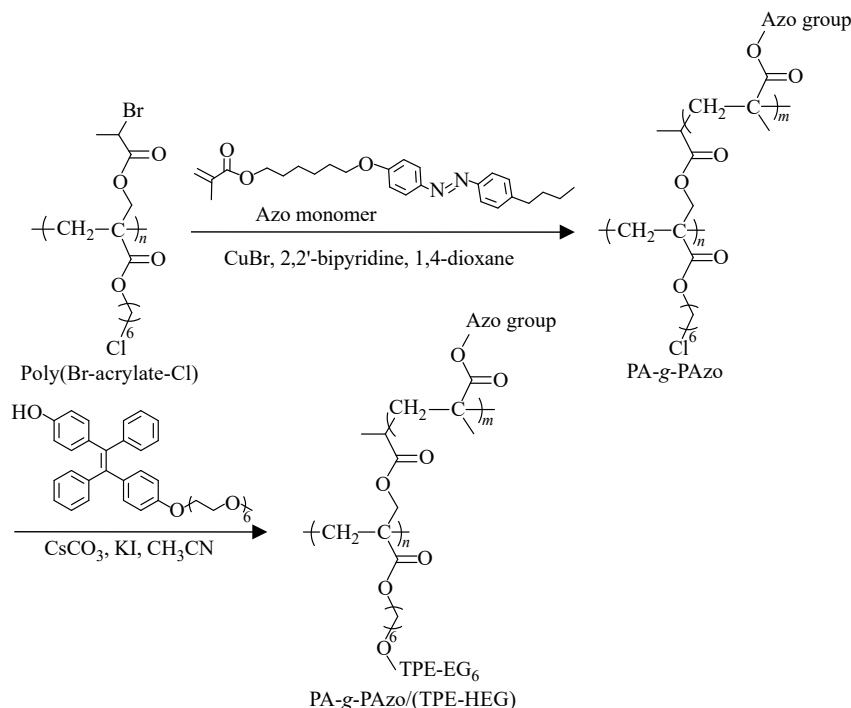
RAFT 聚合在各种活性自由基聚合中的应用十分广泛, 其反应条件温和易操控, 单体适用范围广, 对很多官能团都有很好的容忍性^[41]. 使用 RAFT 聚合方法对合成的功能单体 Br-acrylate-Cl 进行均聚, 如示意图 2(b) 所示, 在 THF 中以 AIBN 作为自由基引发剂, CPDT 作为链转移剂, 合成了同时含有 2-羰基溴和烷基氯基团的大分子试剂 poly(Br-acrylate-Cl), 其 $^1\text{H-NMR}$ 表征如

图 1(b) 所示. 谱图中 $\delta=5.93$ 和 6.38 处双键的特征峰消失, $\delta=1.32\sim 1.82$ 处是 $(\text{CH}_2)_n$ 中亚甲基和聚合物主链中亚甲基的特征峰, $\delta=1.89$ 处是 CH_3CHBr 中甲基的特征峰, $\delta=3.56$ 处是 $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 中亚甲基的特征峰, $\delta=3.85$ 处是 $-\text{OCH}_2-\text{C}$ 中亚甲基的特征峰, $\delta=4.02$ 处是 $-\text{COOCH}_2$ 中亚甲基的特征峰, $\delta=4.43$ 处是 CH_3HBr 中次甲基的特征峰, 这些结果证明了大分子试剂 poly(Br-acrylate-Cl) 的成功合成, 以及 2-羰基溴基团和烷基氯基团的存在. 根据聚合物链段中 BrCHCH_3 的次甲基的积分面积与链转移试剂的亚甲基的积分面积之比, 计算得出大分子试剂 poly(Br-acrylate-Cl) 的重复单元数 $n=50$. Poly(Br-acrylate-Cl) 的 GPC 曲线为对称的单峰, 具有较窄的分子量分布 ($M_n=1.77\times 10^4$ g/mol, $D=1.24$, 电子支持信息图 S3).

2.2 不对称分子刷聚合物 PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 的合成与表征

如示意图 3 所示, 以 poly(Br-acrylate-Cl) 为大分子试剂, 分两步合成不对称分子刷聚合物 PA-g-PAzo/(TPE-HEG). 首先在 CuBr 、2,2'-联吡啶和 1,4-二氧六环的体系中 80°C 下反应, 引发偶氮苯甲基丙烯酸酯单体的 ATRP, 合成分子刷聚合物 PA-g-PAzo (示意图 3). 在反应中采取单体较引发剂大大过量的方法, 通过控制聚合时间来保持较低的单体转化率, 从而在保持高接枝率的同时得到窄分子量分布的分子刷聚合物^[42,43]. 此外, 在相同条件下使用仅含有烷基氯基团不含有 2-羰基溴基团的 poly(acrylate-Cl) 作为大分子试剂, 烷基氯基团可以稳定存在, 且不能引发偶氮苯甲基丙烯酸酯单体的 ATRP 反应. 根据分子刷聚合物 PA-g-PAzo 的 $^1\text{H-NMR}$ (电子支持信息图 S4) 中 $\delta=6.85\sim 7.85$ 处偶氮苯侧链苯环的吸收峰, 可以证明在 poly(Br-acrylate-Cl) 的主链上成功接枝了偶氮苯侧链. 根据主链 $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 中亚甲基的积分面积与偶氮苯侧链中与苯环相连接的亚甲基的积分面积之比, 计算得出偶氮苯侧链的重复单元数 $m=10$. 分子刷聚合物 PA-g-PAzo 的 GPC 曲线为对称的单峰, 具有较窄的分子量分布 ($M_n=9.69\times 10^4$ g/mol, $D=1.30$, 电子支持信息图 S3), 说明接入偶氮苯侧链的反应的成功进行, 分子间偶合反应可以被忽略.

其次, 我们合成了同时含有四苯乙烯 TPE 基团、六甘醇 HEG 链段和酚羟基位点的 HO-TPE-



Scheme 3 Synthesis of PA-g-PAzo/(TPE-HEG) asymmetric molecular brush.

HEG分子. 利用PA-g-PAzo的烷基氯基团和HO-TPE-HEG分子的酚羟基之间的亲核取代反应^[44], 可以在分子刷聚合物中进一步引入TPE基团和六甘醇链段, 以赋予分子刷聚合物在后续组装过程中具有两亲性和更好的规整性. 最终得到的PA-g-PAzo/(TPE-HEG)的¹H-NMR谱图如图2所示, 偶氮苯侧链、HEG链段和TPE的特征峰的同时出现表明TPE基团和HEG链段的成功接入, 即分子刷聚合物PA-g-PAzo/(TPE-HEG)的成功合成. 根据偶氮苯的特征峰和HEG链段的特征峰积分面积之比, 计算得出TPE-HEG的接枝率为85%.

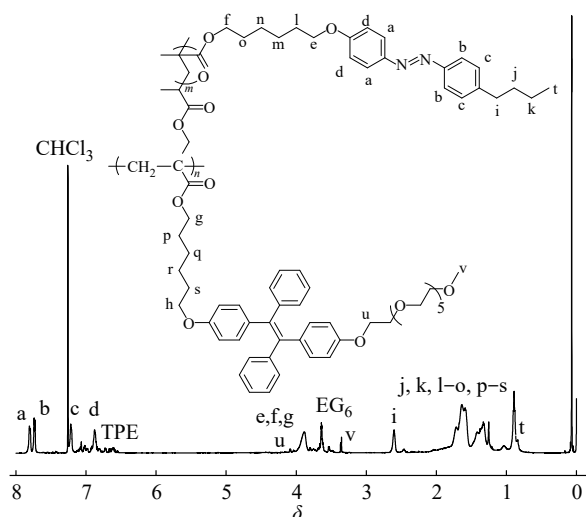


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of PA-g-PAzo/(TPE-HEG) in CDCl₃.

通过GPC表征, PA-g-PAzo/(TPE-HEG)的分子量为 1.20×10^5 g/mol, 分子量分布为1.31 (电子支持信息图S3).

偶氮苯聚合物具有独特的光响应性质, 其在紫外光的照射下会发生光致顺反异构化, 由处于基态稳定的反式结构转变为处于亚稳态的顺式结构, 并引起液晶性、 π - π 共轭作用和分子极性的变化. 偶氮苯的光致顺反异构化行为可以赋予偶氮苯聚合物组装体光致二次调控能力, 实现组装体结构的智能响应性. 通过紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)研究了PA-g-PAzo/(TPE-HEG)在THF中的光致异构化行为. 图3(a)为波长365 nm的紫外光照射不同时间后, PA-g-PAzo/(TPE-HEG)的紫外-可见吸收光谱, 对应偶氮苯生色团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰位于353 nm处. 当使用波长365 nm的紫外光照射时, 353 nm处反式偶氮苯的吸收峰随光照时间的延长逐渐减弱, 448 nm处顺式偶氮苯的吸收峰随光照时间的延长逐渐增强. 图3(b)为PA-g-PAzo/(TPE-HEG)在450 nm蓝光照射下的回复过程的UV-Vis谱图, *cis*-构型重新回复为原先较为稳定的*trans*-构型, 353 nm处反式偶氮苯吸收峰逐渐增强, 448 nm处顺式偶氮苯吸收峰逐渐减弱. 上述结果表明PA-g-PAzo/(TPE-HEG)分子刷具有稳定的光致异构化能力, 为后续组装体的光致二次结构调控奠定了基础.

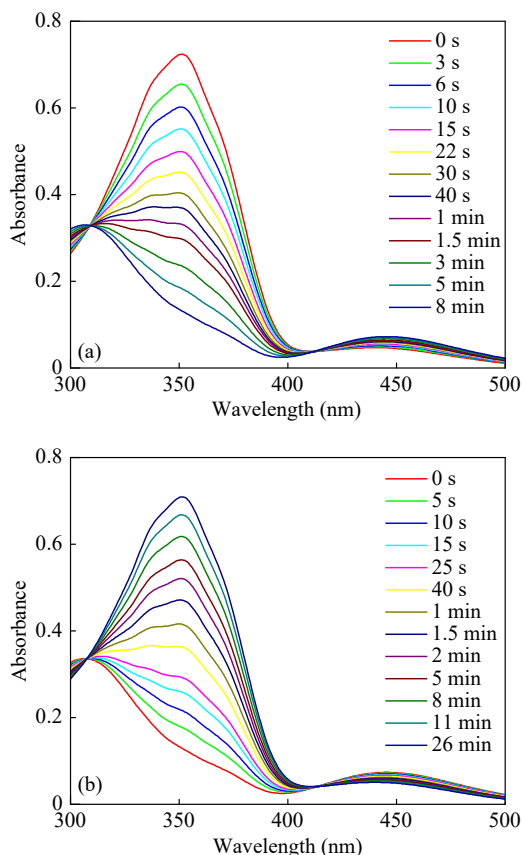


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of PA-g-PAzo/(TPE-HEG) in THF (a) upon irradiation of 365 nm light, and (b) recovered by 450 nm light. (The online version is colorful.)

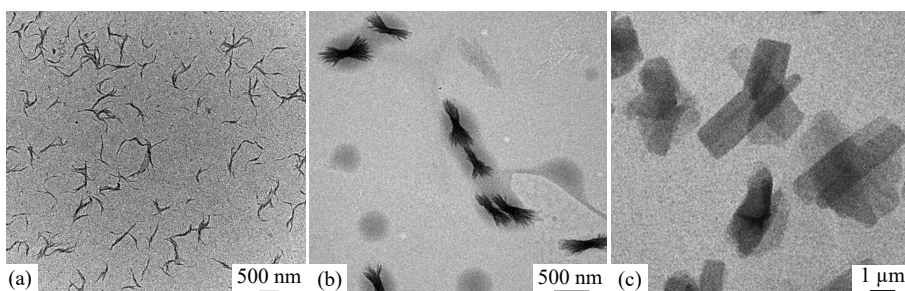


Fig. 4 TEM images of aggregates formed by PA-g-PAzo/(TPE-HEG) in various solvents at a concentration of 0.02 mg/mL: (a) CH₃OH/THF = 85/15 (V/V), (b) CH₃OH/THF = 90/10 (V/V), and (c) CH₃OH/THF = 95/5 (V/V).

利用 PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 简单的热退火自组装方式得到了均匀的捆状聚集体(图4(b)), 这类聚集体结构在普通的溶液自组装体系中较为罕见. 在组装溶液冷却的过程中取样, 利用TEM追踪捆状聚集体的形成过程, 如图5所示. 当组装溶液缓慢冷却至 50 °C 时, 不规则的组装体开始聚集出现(图5(a)); 冷却至 35 °C, PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 组装形成了短簇状的聚集体, 长度约为 190 nm, 推测这是捆状聚集体的初始形态(图5(b)和5(c)). 观察图5(c), 可以发现短簇状聚集体

2.3 不对称分子刷聚合物 PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 的自组装研究

分子刷聚合物 PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 同时具有极性的 HEG 链段、光响应性的偶氮苯侧链和良好聚集能力的 TPE 侧基, 由于 HEG 链段在醇类溶剂中有着较好的溶解性, 而偶氮苯侧链在醇类溶剂中的溶解性较差, 因此选择甲醇作为组装过程中的选择性溶剂. 为了增加 PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 分子刷聚合物的溶解性, 以及增加自组装过程中内核链段的运动能力, 使用四氢呋喃作为良溶剂. 采用溶液升温-降温-培育的方法^[45,46]制备 PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 组装体, 首先将分子刷聚合物超声分散于溶剂中(CH₃OH/THF 体积比分别设定为 85/15、90/10、95/5), 升温至 68 °C, 保温 3 h, 缓慢降至室温后将溶液置于 5 °C 条件下培育 3 h, 通过 TEM 观察组装体的形貌. 如图4所示, 在 CH₃OH/THF 体积比为 85/15 时, 观察到由细线缠绕形成的束状组装体(图4(a)). 降低 THF 的含量, 在 CH₃OH/THF 体积比为 90/10 时, 形成了捆状组装体(图4(b)). 继续降低 THF 的含量, 在 CH₃OH/THF 体积比为 95/5 时, 由于良溶剂比例的降低, PA-g-PAzo/(TPE-HEG) 组装形成了二维片状组装体(图4(c)).

具有衬度较深的核心, 衬度较浅的两侧, 这一定程度上表明短簇状聚集体向两侧逐渐生长的过程. 冷却至 20 °C, 短簇状聚集体继续生长形成较大簇状聚集体, 长度约为 300 nm (图5(d)和5(e)). 观察图5(e), 可以发现簇状聚集体仍然呈现衬度较深的核心, 衬度较浅的两侧. 将组装溶液冷却至 5 °C 储存 1 h, 捆状聚集体逐渐成型, 长度约为 600 nm (图5(f)和5(g)). 继续在 5 °C 储存 3 h 后, 得到了规整的捆状聚集体(图5(h)), 延长储存时间, 捆状聚集体的形貌基本不再发生改变, 表明

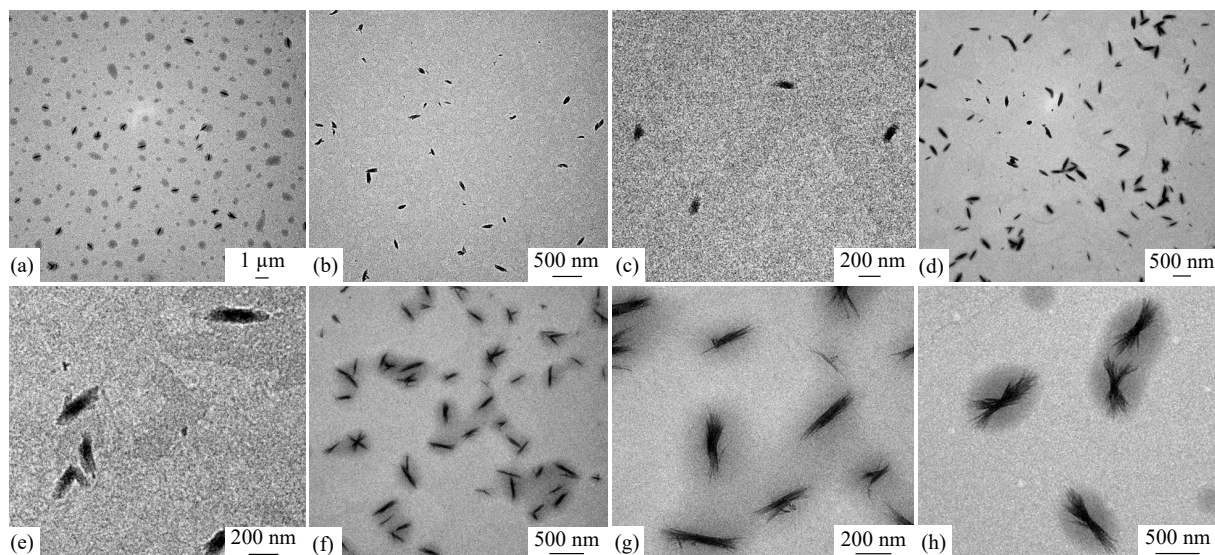


Fig. 5 TEM images of the formation process of sheaf-like aggregates self-assembled by PA-g-PAzo/(TPE-HEG) at (a) 50 °C, (b, c) 35 °C, (d, e) 20 °C, (f, g) 5 °C after aging for 1 h, and (h) 5 °C after aging for 3 h.

其为热力学稳定的结构. 作为对比, 合成了不含有TPE链段的分子刷聚合物, 在相同的组装条件下, 分子刷聚合物组装形成了带状组装体, 并不能形成捆状组装体(电子支持信息图S6).

根据上述结果推测, 分子刷聚合物 PA-g-PAzo/(TPE-HEG)的亲溶剂HEG链段较短, 而疏溶剂链段包括偶氮苯和TPE都具有很好的聚集能力和有序堆积能力, 因此初始形成的簇状组装体可以逐渐向两侧生长, 利用疏溶剂作用和 π - π 堆

积作用, 最终形成均匀的捆状聚集体. 捆状聚集体生长示意图如图6所示.

PA-g-PAzo/(TPE-HEG)的偶氮苯侧链具有光响应特性, 在紫外光的照射下, 偶氮苯侧链由反式构型向顺式构型转变, 可以实现聚集体结构的转变^[47,48]. 如图7所示, 分别对5 °C储存1 h形成的小捆状聚集体(图7(a))和5 °C储存3 h形成的最终捆状聚集体(图7(c))进行紫外光的照射, 小捆状聚集体的两侧出现了解离, 中心部位仍然可以

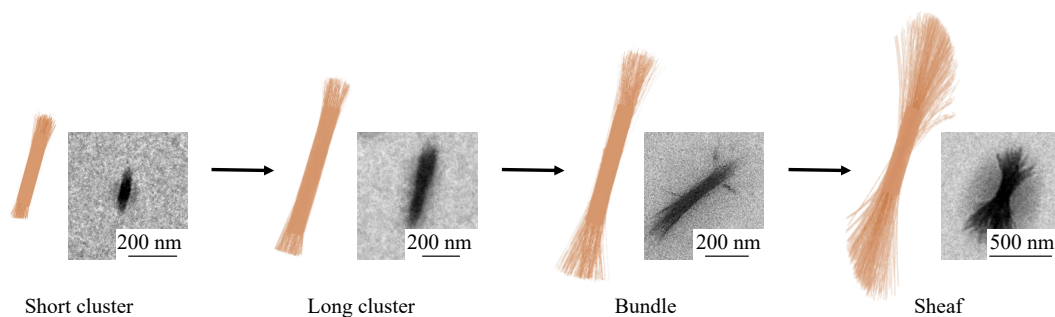


Fig. 6 Schematic diagram illustrating the growth process of sheaf-like aggregates.

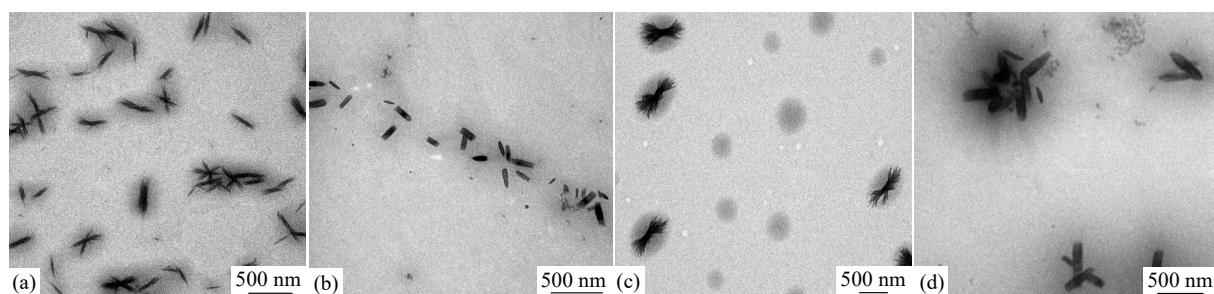


Fig. 7 TEM images of (a) bundle-like aggregates, (b) bundle-like aggregates irradiated by 365 nm light, (c) sheaf-like aggregates, (d) sheaf-like aggregates irradiated by 365 nm light.

稳定存在, 最终形成了矩形的组装体(图7(b)). 如图7(d)所示, 捆状聚集体出现了类似的结构转变, 形成了尺寸稍大的矩形聚集体. 因此, 利用PA-g-PAzo/(TPE-HEG)的光响应性, 可以促使聚集体完成结构的二次转变, 并且形成的矩形聚集体可以较为稳定地存在.

3 结论

我们成功合成了同时含有2-巯基溴和烷基氯基团的新型功能性丙烯酸酯单体(Br-acrylate-Cl), 通过RAFT聚合得到大分子试剂poly(Br-acrylate-Cl), 进一步结合对偶氮苯丙烯酸酯单体的ATRP反应, 以及对OH-TPE-HEG的取代反应, 合成

了同时含有偶氮苯侧链、四苯乙烯侧基和六甘醇侧链的不对称分子刷聚合物PA-g-PAzo/(TPE-HEG). 结合偶氮苯侧链和四苯乙烯侧基的 π - π 相互作用和有序堆积, PA-g-PAzo/(TPE-HEG)分子刷聚合物在溶液中显示出独特的自组装行为. 通过调控组装溶剂的组成, 聚集体由束状、捆状向片状组装体转变, 其中捆状组装体是由簇状组装体逐渐向两侧生长形成. 利用偶氮苯侧链的光响应性, 捆状组装体可以转变为矩形聚集体. 本文的研究不仅提供了构建不对称分子刷聚合物的新合成方法, 而且丰富了分子刷组装体的种类, 为制备光响应性纳米材料提供了新思路.

REFERENCES

- 1 Riess, G. Micellization of block copolymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28(7), 1107–1170.
- 2 Mai, Y. Y.; Eisenberg, A. Self-assembly of block copolymers. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(18), 5969–5985.
- 3 He, W. N.; Xu, J. T. Crystallization assisted self-assembly of semicrystalline block copolymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37(10), 1350–1400.
- 4 Zhang, J.; Chen, X. F.; Wei, H. B.; Wan, X. H. Tunable assembly of amphiphilic rod-coil block copolymers in solution. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(23), 9127–9154.
- 5 Song, Y.; Xiang, B.; Huang, X. Y.; Lu, G. L.; Feng, C. Living crystallization-driven self-assembly of oligo(*p*-phenylene vinylene)-containing block copolymers: impact of branched structure of alkyl side chain of π -conjugated segment. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(4), 574–584.
- 6 Nie, J. C.; Huang, X. Y.; Lu, G. L.; Winnik, M. A.; Feng, C. Living crystallization-driven self-assembly of linear and V-shaped oligo(*p*-phenylene ethynylene)-containing block copolymers: architecture effect of π -conjugated crystalline segment. *Macromolecules*, **2022**, 55(17), 7856–7868.
- 7 Gröschel, A. H.; Walther, A.; Löbbling, T. I.; Schacher, F. H.; Schmalz, H.; Müller, A. H. Guided hierarchical co-assembly of soft patchy nanoparticles. *Nature*, **2013**, 503(7475), 247–251.
- 8 Löbbling, T. I.; Borisov, O.; Haataja, J. S.; Ikkala, O.; Gröschel, A. H.; Müller, A. H. Rational design of ABC triblock terpolymer solution nanostructures with controlled patch morphology. *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 12097.
- 9 Schmelz, J.; Karg, M.; Hellweg, T.; Schmalz, H. General pathway toward crystalline-core micelles with tunable morphology and corona segregation. *ACS Nano*, **2011**, 5(12), 9523–9534.
- 10 Jang, D.; Heo, J. M.; Jannah, F.; Khazi, M. I.; Son, Y. J.; Noh, J.; An, H.; Park, S. M.; Yoon, D. K.; Kadamannil, N. N.; Jelinek, R.; Kim, J. M. Stimulus-responsive tubular conjugated polymer 2D nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(43), e202211465.
- 11 Ma, J. Y.; Ma, C.; Huang, X. Y.; de Araujo, P. H. H.; Goyal, A. K.; Lu, G. L.; Feng, C. Preparation and cellular uptake behaviors of uniform fiber-like micelles with length controllability and high colloidal stability in aqueous media. *Fundam. Res.*, **2023**, 3(1), 93–101.
- 12 Wang, Z. Q.; Ma, C.; Huang, X. Y.; Lu, G. L.; Winnik, M. A.; Feng, C. Self-seeding of oligo(*p*-phenylenevinylene)-*b*-poly(2-vinylpyridine) micelles: effect of metal ions. *Macromolecules*, **2021**, 54(14), 6705–6717.
- 13 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.
- 14 Xie, G. J.; Martinez, M. R.; Olszewski, M.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. Molecular bottlebrushes as novel materials. *Biomacromolecules*, **2018**, 20(1), 27–54.
- 15 Feng, C.; Huang, X. Y. Polymer brushes: efficient synthesis and applications. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51(9), 2314–2323.
- 16 Wang, Z. L.; Jiang, X.; Liu, W. B.; Lu, G. L.; Huang, X. Y. A rapid and operator-safe powder approach for latent fingerprint detection using hydrophilic Fe₃O₄@SiO₂-CdTe nanoparticles. *Sci. China Chem.*, **2019**, 62(7), 889–896.

- 17 张常旭, 潘辉, 周永丰. 交替共聚物纳米花的自组装及在单颗粒表面增强拉曼散射检测中的应用. *高分子学报*, **2023**, 54(5), 687–696.
- 18 李玉莲, 宋东坡, 李悦生. 三嵌段共聚物刷诱导乳液自组装制备响应性多孔结构色微球. *高分子学报*, **2021**, 52(12), 1591–1602.
- 19 Rzayev, J. Molecular bottlebrushes: new opportunities in nanomaterials fabrication. *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1(9), 1146–1149.
- 20 Verduzco, R.; Li, X. Y.; Pesek, S. L.; Stein, G. E. Structure, function, self-assembly, and applications of bottlebrush copolymers. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44(8), 2405–2420.
- 21 姚灏, 王景霞, 田威. 超分子拓扑高分子: 合成、组装及功能. *高分子学报*, **2021**, 52(6), 578–601.
- 22 Wang, M. Q.; Zou, H.; Liu, W. B.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Bottlebrush polymers based on RAFT and the “C1” polymerization method: controlled synthesis and application in anticancer drug delivery. *ACS Macro Lett.*, **2022**, 11(2), 179–185.
- 23 向略, 朱雯, 隆美林, 张科, 陈永明. 三嵌段刷状共聚物的合成及溶液组装制备多孔纳米粒子. *高分子学报*, **2018**, (7), 917–929.
- 24 孙子扬, 李华安, 黄华华, 石毅, 陈永明. 聚合物分子刷在纳米载体领域的应用. *高分子学报*, **2020**, 51(6), 609–619.
- 25 Li, Z.; Ma, J.; Lee, N. S.; Wooley, K. L. Dynamic cylindrical assembly of triblock copolymers by a hierarchical process of covalent and supramolecular interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(5), 1228–1231.
- 26 Obhi, N. K.; Jarrett-Wilkins, C. N.; Hicks, G. E. J.; Seferos, D. S. Self-assembly of poly(3-hexylthiophene) bottlebrush polymers into end-on-end linear fiber morphologies. *Macromolecules*, **2020**, 53(19), 8592–8599.
- 27 Li, C. H.; Ge, Z. S.; Fang, J.; Liu, S. Y. Synthesis and self-assembly of Coil-Rod double hydrophilic diblock copolymer with dually responsive asymmetric centipede-shaped polymer brush as the rod segment. *Macromolecules*, **2009**, 42(8), 2916–2924.
- 28 Lian, X. M.; Wu, D. X.; Song, X. H.; Zhao, H. Y. Synthesis and self-assembly of amphiphilic asymmetric macromolecular brushes. *Macromolecules*, **2010**, 43(18), 7434–7445.
- 29 Li, S. Y.; Liu, P.; Wang, Z. G.; Lian, L.; Zhao, Y. L. Multi-tunable aggregation behaviors of thermo/pH-responsive toothbrush-like and jellyfish-like copolymers. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(7), 877–890.
- 30 Pelras, T.; Mahon, C. S.; Müllner, M. Synthesis and applications of compartmentalised molecular polymer brushes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(24), 6982–6994.
- 31 Kawamoto, K.; Zhong, M. J.; Gadelrab, K. R.; Cheng, L. C.; Ross, C. A.; Alexander-Katz, A.; Johnson, J. A. Graft-through synthesis and assembly of Janus bottlebrush polymers from A-branch-B diblock macromonomers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(36), 11501–11504.
- 32 Xu, B. B.; Qian, H. Y.; Zhang, L.; Lin, S. L. Branched aggregates with tunable morphology via hierarchical self-assembly of azobenzene-derived molecular double brushes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(32), 17707–17713.
- 33 Xu, B. B.; Feng, C.; Lv, Y. S.; Lin, S. L.; Lu, G. L.; Huang, X. Y. Biomimetic asymmetric polymer brush coatings bearing fencelike conformation exhibit superior protection and antifouling performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(1), 1588–1596.
- 34 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.
- 35 Sun, Y.; Xu, B. B.; Li, J. J.; Wang, Y. Q.; Li, X. X.; Lin, S. L. Formation of hierarchical platelets with morphological control by self-assembly of an azobenzene-containing liquid crystalline diblock copolymer. *Mater. Chem. Front.*, **2022**, 6(12), 1615–1622.
- 36 Wang, D.; Tang, B. Z. Aggregation-induced emission luminogens for activity-based sensing. *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52(9), 2559–2570.
- 37 Li, J.; Wang, J. X.; Li, H. X.; Song, N.; Wang, D.; Tang, B. Z. Supramolecular materials based on AIE luminogens (AIEgens): construction and applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(4), 1144–1172.
- 38 Song, S. F.; Zhou, H.; Ye, S. Y.; Tam, J.; Howe, J. Y.; Manners, I.; Winnik, M. A. Spherulite-like micelles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(19), 10950–10956.
- 39 Wang, M. J.; Han, L.; Zhu, Y. L.; Qi, R.; Tian, L. L.; He, F. Formation of hierarchical architectures with dimensional and morphological control in the self-assembly of conjugated block copolymers. *Small Meth.*, **2020**, 4(2), 1900470.
- 40 Liu, H.; Xu, B. B.; Yang, X. Y.; Li, Z. Y.; Mo, Z.; Yao, Y.; Lin, S. L. Ultraviolet and infrared two-wavelength modulated self-healing materials based on azobenzene-functionalized carbon nanotubes. *Compos. Commun.*, **2020**, 19, 233–238.
- 41 Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents. *Macromolecules*, **1999**, 32(21), 6977–6980.

- 42 Le, A. N.; Liang, R. Q.; Zhong, M. J. Synthesis and self-assembly of mixed-graft block copolymers. *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25(35), 8177–8189.
- 43 Xu, B. B.; Feng, C.; Huang, X. Y. A versatile platform for precise synthesis of asymmetric molecular brush in one shot. *Nat. Commun.*, **2017**, 8(1), 333.
- 44 Barlow, T. R.; Brendel, J. C.; Perrier, S. Poly(bromoethyl acrylate): a reactive precursor for the synthesis of functional RAFT materials. *Macromolecules*, **2016**, 49(17), 6203–6212.
- 45 Qi, R.; Zhu, Y. L.; Han, L.; Wang, M. J.; He, F. Rectangular platelet micelles with controlled aspect ratio by hierarchical self-assembly of poly(3-hexylthiophene)-*b*-poly(ethylene glycol). *Macromolecules*, **2020**, 53(15), 6555–6565.
- 46 Tao, D. L.; Wang, Z. Q.; Huang, X. Y.; Tian, M. W.; Lu, G. L.; Manners, I.; Winnik, M. A.; Feng, C. Continuous and segmented semiconducting fiber-like nanostructures with spatially selective functionalization by living crystallization-driven self-assembly. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(21), 8232–8239.
- 47 Dong, R. J.; Zhu, B. S.; Zhou, Y. F.; Yan, D. Y.; Zhu, X. Y. “Breathing” vesicles with jellyfish-like on-off switchable fluorescence behavior. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(46), 11633–11637.
- 48 Su, W.; Luo, Y. H.; Yan, Q.; Wu, S.; Han, K.; Zhang, Q. J.; Gu, Y. Q.; Li, Y. M. Photoinduced fusion of micro-vesicles self-assembled from azobenzene-containing amphiphilic diblock copolymers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28(11), 1251–1256.

Research Article

Synthesis and Self-assembly of Asymmetric Molecular Brushes with Azobenzene-containing Side Chains

Yuan Yao, Pin He, Xin-feng Tao, Bin-bin Xu*, Shao-liang Lin*

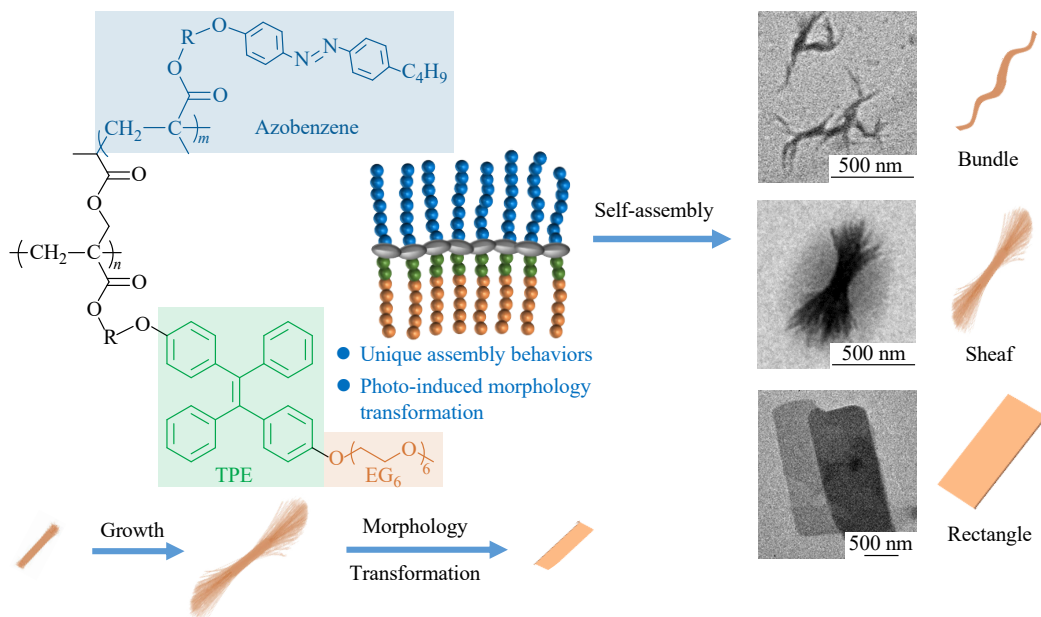
(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Self-assembly of amphiphilic copolymers presents a promising platform for the design and synthesis of nanomaterials, depending heavily on the topological polymer chemistry and properties of their compositions. In particular, asymmetric molecular brushes are composed of two different side chains grafted on a linear backbone, possessing distinct assembly behaviors in comparison with conventional linear copolymers, owing to the asymmetric double-brushes and combined effects of backbone and brushes. Additionally, the introduction of unique functionalities and responsiveness into the self-assembly system of asymmetric molecular brushes endows extra opportunities to pursue morphologic diversity and intriguing functionalities. In this study, a novel functional acrylate monomer Br-acrylate-Cl with Br-containing initiating group and alkylchlorine group was designed and synthesized. The functional macro-agent, poly(Br-acrylate-Cl), was first prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) homopolymerization of Br-acrylate-Cl monomer. Azobenzene-containing side chains were then directly grown from the backbone *via* atom transfer radical polymerization (ATRP) of azobenzene-containing monomer initiated by the pendant Br-containing initiating groups on the backbone, affording PA-*g*-PAzo molecular brushes. The obtained PA-*g*-PAzo molecular brushes were subsequently used in postpolymerization substitution to generate PA-*g*-PAzo/(TPE-HEG) asymmetric molecular brushes with azobenzene and hexaethylene glycol-containing side chains and tetraphenylethylene groups. Due to the special architecture and inter/intramolecular association of pendant azobenzene and tetraphenylethylene groups, PA-*g*-PAzo/(TPE-HEG) asymmetric molecular brushes exhibited unique self-assembly behavior. Therefore, π - π and solvophobic interaction-driven self-assembly of PA-*g*-PAzo/(TPE-HEG) in CH₃OH-THF mixed solvents was studied, and the morphologies of the assemblies were characterized by transmission electron microscopy (TEM).

* Corresponding authors: Bin-bin Xu, E-mail: binbinxu@ecust.edu.cn

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

Well-defined bundle-like aggregates, sheaf-like aggregates, and 2D platelets were constructed *via* self-assembly of PA-*g*-PAzo/(TPE-HEG) through a heating-cooling-aging process. The formation of sheaf-like aggregates was systematically investigated. Intriguingly, the azobenzene moieties undergo *trans-cis* isomerization upon UV irradiation and further promote a morphology evolution of the assemblies, leading to the formation of rectangular platelets. Our study presents an efficient method for preparing asymmetric molecular brushes based on the functional monomer strategy, and opens a new avenue to design molecular-brush-based nanomaterials with tunable morphologies.



Keywords Molecular brushes, Azobenzene, Sheaf-like aggregate, Photo-responsiveness, Self-assembly