

· 研究论文 ·

二维超薄聚合物基纳米片的制备与光响应行为研究

王苗苗 曹蕴青 武鹏超 张栋鑫 靳海宝* 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 刺激响应型长程有序二维超薄纳米材料在膜分离、光电器件、催化、生物医用等领域应用前景广阔,而两亲性交替共聚物在构筑此类纳米片方面具有独特的结构优势.然而,受限于单体种类与合成方法,功能型交替共聚物的绿色合成及高效构筑刺激响应型二维超薄纳米片的仍面临挑战.本研究通过Ugi多组分缩聚,合成了一种侧链型两亲性交替偶氮苯共聚物,并通过溶液自组制备了厚度约3.2 nm的微米级二维超薄聚合物基纳米片,其内部分子排列遵循“侧基疏水共轭堆积”机制.由于偶氮苯的光致异构化特性,在紫外光和可见光的交替照射下,聚集体能够实现从二维超薄聚合物基纳米片到球形胶束的可逆结构转变.该研究为刺激响应型二维超薄聚合物基纳米片的制备提供了理论指导.

关键词 Ugi多组分缩聚;两亲性交替偶氮苯共聚物;自组装;二维超薄聚合物基纳米片;光控结构转变

引用: 王苗苗,曹蕴青,武鹏超,张栋鑫,靳海宝,林绍梁.二维超薄聚合物基纳米片的制备与光响应行为研究. *高分子学报*, 2026, 57(3), 776–785.

Citation: Wang, M. M.; Cao, Y. Q.; Wu, P. C.; Zhang, D. X.; Jin, H. B.; Lin, S. L. Fabrication and photo-responsive behavior of two-dimensional ultrathin polymeric nanosheets. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(3), 776–785.

二维超薄有机纳米材料(2D UTONMs)具有大比表面积、超薄厚度、长程有序的周期性结构、优异的稳定性与柔韧性、丰富的反应位点及快速的电子/载流子传输速率等独特优势,在气体储存、吸附、催化、传感器及能源储存等多个关键领域展现出广阔的应用前景^[1–6].单层或少层厚度的二维超薄聚合物基纳米片(2D UTPNSs)兼具聚合物的结构可调性与二维材料的独特物理化学性质,近年来受到学界广泛关注^[7–10].2D UTPNSs的合成策略主要分为自上而下策略(“物理/化学剥离法”)与自下而上策略(如大分子自组装、原位合成法等)^[7–13].其中,大分子自组装策略因操作简便、制备效率高,且可实现2D UTPNSs结构与功能特性的精准调控,成为构筑该类材料的优选路径.该策略的核心机制是借助氢键、疏水

作用、 π - π 堆积等非共价相互作用,驱动聚合物大分子形成长程有序且具有面内周期性排列的2D UTPNSs,而这一过程高度依赖于聚合物的分子结构设计.两亲性交替共聚物(AACs)具有严格交替排列的结构单元与固定的亲疏水比例^[14–17],这种独特的分子结构使AACs具有独特的自组装特性,例如,新颖的“链折叠”组装机制,以及可形成结构均匀且具有超薄特征尺寸聚集体的能力^[18–22],这为通过AACs自组装策略构筑2D UTPNSs提供了天然优势.此外,刺激响应型有机纳米材料,在不同刺激源(如光、电、磁、气体等)作用下可引发物理/化学性质改变,进而促使其结构发生转变,因此在传感、催化、药物控释等诸多领域具有广阔的应用前景^[23–27].然而,刺激响应型AACs的合成受限于单体种类与聚合

2025-09-21收稿,2025-11-10录用,2026-01-14网络出版.

基金项目:国家自然科学基金(基金号52325308、52373114).

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

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25244; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7511

方法之间的兼容性, 难以高效制备结构明确可调的功能性 AACs, 从而制约了其在构筑刺激响应型 2D UTPNSs 中的应用。

乌吉多组分缩聚(Ugi-MCP)具有单体选择范围广、操作简便、反应条件温和、反应速率快等优势^[28-32], 为精准合成结构明确的 AACs 提供了理想的解决方案。与此同时, 面对当前纳米材料领域智能化和微型化的发展需求, 开发刺激响应型长程有序 2D UTPNSs, 对于拓展其在智能传感、可控释放等领域的应用具有重要学术价值与实际意义。光响应刺激技术具备精确时空控制、非接触操作、绿色无污染等优势, 在智能响应材料的构筑中备受青睐^[33,34]。其中, 偶氮苯分子具有独特的光致异构化特性, 可用于构建光响应材料并广泛应用于药物递送、催化、能量储存等领域^[35-37]。尽管现有研究已为 2D UTPNSs 的构建提供了一定基础, 但如何结合 Ugi-MCP 技术制备 AACs, 并通过大分子自组装策略构筑兼具长程有序结构与光响应特性的 2D UTPNSs, 仍是当前领域亟待解决的关键问题。

本研究旨在利用 Ugi-MCP 高效合成含偶氮苯基团的功能性 AACs, 进而通过大分子自组装策略构建具有光响应性的长程有序性 2D UTPNSs。在紫外光(UV)和可见光(Vis)的交替照射下, 可以实现 2D UTPNSs 和球形胶束(SMs)之间的可逆结构转变。该研究不仅为功能性 AACs 的合成提供了新路径, 也为开发智能响应型 2D UTPNSs 奠定了基础。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

4-氨基苯乙基氨基甲酸叔丁酯、甲醇(MeOH)、无水硫酸钠、四氢呋喃(THF)、乙酸(AcOH)、正己烷(Hex)、乙酸乙酯(EA)、二氯甲烷(DCM)和氘代二甲基亚砷(DMSO- d_6), 均为分析纯, 购于上海泰坦科技股份有限公司; 甲酸乙酯、三乙胺、三氯氧磷、氨基三甘醇单甲醚(mEG₃-NH₂)、亚硝基苯和对甲酰基苯甲酸(*p*-CBA)均为分析纯, 购于上海麦克林生化科技有限公司; 乙醚、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)和氯化钠均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 偶氮苯单体(Azo-C₂-NH₂)的合成

偶氮苯单体 *N*-(2-偶氮苯基)乙胺(Azo-C₂-NH₂)

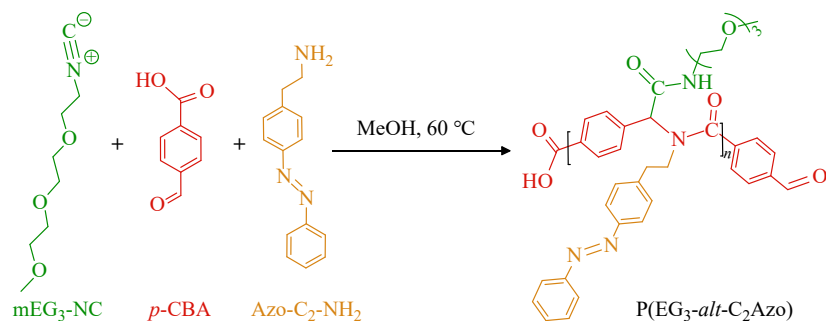
根据之前的报道合成^[38]。简言之, 称取 5.0 g 的 (4-氨基苯乙基)氨基甲酸叔丁酯(21.2 mmol)、2.5 g 的亚硝基苯(23.3 mmol), 并将它们分散于含有 50 mL 乙酸(AcOH, 874.3 mmol)的 250 mL 的圆底烧瓶中, 室温下搅拌反应 24 h。反应完成后, 向上述混合物中缓慢滴加 NaOH (5 mol/L)溶液, 将溶液的 pH 调节至 10 左右。随后, 加入 DCM 溶液进行分液萃取浓缩, 并通过柱层析色谱法(展开剂: $V_{\text{Hex}}/V_{\text{EA}} = 9/1$)分离纯化, 最终得到黄色固体产物。再向黄色固体产物中加入 100 mL 4 mol/L HCl 溶液(甲醇作为溶剂), 在室温下搅拌反应 24 h 用于脱保护。随后滴加 NaOH 溶液调节溶液的 pH 到 10 左右, 再通过分液萃取、干燥浓缩及柱层析色谱法(展开剂: $V_{\text{DCM}}/V_{\text{MeOH}} = 16/1$)分离纯化, 最终得到橙色固体产物 Azo-C₂-NH₂ (2.9 g, 61.3%)。¹H-NMR: $\delta = 7.90 \sim 7.36$ (m, 9H, NH₂-ArH-), $\delta = 2.97 \sim 2.82$ (s, 2H, -CH₂-CH₂-NH₂), $\delta = 2.80 \sim 2.68$ (s, 2H, -CH₂-CH₂-NH₂)。

1.3 三乙二醇单甲醚异腈单体(mEG₃-NC)的合成

三乙二醇单甲醚异腈(mEG₃-NC)单体参照文献合成^[39]。向 250 mL 圆底烧瓶中加入 1.7 g (10.2 mmol)的氨基三甘醇单甲醚单体(mEG₃-NH₂)和 50 mL 的甲酸乙酯, 在 55 °C 下加热搅拌回流 24 h, 反应完成后经旋蒸浓缩得到淡黄色液体。随后称取 2.6 g (25.4 mmol)的三乙胺, 并将其溶解于 20 mL DCM 中, 混合均匀后加入上述淡黄色液体产物中。随后, 将混合溶液置于 0~5 °C 的冰水浴中, 将溶解于 20 mL DCM 中的三氯氧磷(2.4 g, 15.3 mmol)溶液缓慢滴加到上述溶液中, 滴加完成后继续反应 12 h。最后加入 50 mL K₂CO₃ 溶液(20 wt%)淬灭反应, 30 min 后, 加入 DCM 萃取分液, 得到的下层溶液经干燥、抽滤及旋蒸浓缩, 得到褐色油状液体, 使用柱层析色谱法, 对其进行分离纯化(展开剂: $V_{\text{DCM}}/V_{\text{MeOH}} = 15/1$), 最终得到淡黄色液体产物三乙二醇单甲醚异腈(1.2 g, 65%)。¹H-NMR: $\delta = 3.71 \sim 3.53$ (m, 12H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-NC), $\delta = 3.42 \sim 3.33$ (s, 3H, -O-CH₃)。

1.4 两亲性交替偶氮苯共聚物的合成

P(EG₃-*alt*-C₂Azo)的合成如示意图 1 所示。称取对甲酰基苯甲酸(*p*-CBA)单体(120 mg, 0.8 mmol)、Azo-C₂-NH₂ 单体(180 mg, 0.8 mmol)和 mEG₃-NC 单体(166 mg, 1.0 mmol)加入到 10 mL 反应管中,



Scheme 1 Synthetic route to side-chain-type amphiphilic alternating azocopolymer P(EG₃-alt-C₂Azo).

随后加入1 mL 甲醇作为溶剂, 在60 °C下搅拌反应72 h. 反应完成后, 旋转蒸发除去溶剂, 随后使用少量DCM溶解产物, 并滴加至冰无水乙醚中沉降并离心. 下层产物放置于烘箱中, 最后烘干得到橙红色粉末状固体P(EG₃-alt-C₂Azo) (378 mg, 产率81%).

1.5 P(EG₃-alt-C₂Azo)的自组装

将2 mg P(EG₃-alt-C₂Azo)溶解在2 mL的THF和水(*V/V* = 1/1)的混合溶液中, 该混合溶液储存于5 mL的半敞口玻璃小瓶中, 随后将小瓶放置于4 °C冰箱内, 8天后, 混合溶液中THF缓慢挥发完全, 形成稳定的浓度为2 mg·mL⁻¹的二维超薄聚合物基纳片溶液.

1.6 光响应性研究

通过UV-Vis紫外分光光度计(UV-2550, 日本岛津公司)测定P(EG₃-alt-C₂Azo)的THF溶液(光强: 8.75 mW·cm⁻²)和聚集体水溶液(光强: 8.75 mW·cm⁻²)的紫外-可见光(UV-Vis)吸收光谱, 以研究其光响应性行为. 分别使用365 nm紫外光和450 nm可见光照射样品溶液, 并测试不同照射时间下样品溶液的紫外吸收光谱. 所有样品均在室温环境条件下利用带狭缝的石英比色皿进行分析.

光响应结构转变测试: 使用365 nm的紫外光(光强: 175 mW·cm⁻²)照射组装体溶液5 h (1 mL, 1 mg·mL⁻¹), 并通过TEM (JEM-1400, 日本电子株式会社)、DLS (Zetasizer Pro)对聚集体形貌进行表征. 再使用450 nm可见光照射上述溶液4 h, 观察聚集体结构的变化.

2 结果与讨论

2.1 两亲性交替偶氮苯共聚物的合成及表征

含氨基的Azo-C₂-NH₂、含异腈的mEG₃-NC以及含醛基和羧基的p-CBA单体, 通过Ugi多组分缩聚成功合成了P(EG₃-alt-C₂Azo), 其¹H-NMR

谱图(Bruker NMR AVANCE III 400)如图1(a)所示. 位于 δ =5.71~5.25处的包峰属于主链上新形成的叔碳氢的信号特征峰, 证明了P(EG₃-alt-C₂Azo)的成功合成. 与p-CBA的¹H-NMR相比, P(EG₃-alt-C₂Azo)的¹H-NMR谱图在 δ =10.14~10.06处醛基质子氢的信号强度相比于p-CBA明显下降, 表明p-CBA单体参与反应. 此外, P(EG₃-alt-C₂Azo)在 δ =8.65~6.21处出现了偶氮苯基团上的苯环质子氢和主链苯环质子氢的特性信号峰, 表明疏水性偶氮苯基团成功引入到P(EG₃-alt-C₂Azo)中. 在 δ =3.82~2.83处观察到了亲水链EG₃上甲基和亚甲基质子氢的特征信号峰, 表明亲水链段EG₃成功引入到聚合物骨架中. 相比于p-CBA的红外光谱(FIR, 美国赛默飞世尔科技公司, Nicolet iS 50), P(EG₃-alt-C₂Azo)的红外光谱图(红线)中可观察到2处新的特征峰 $\delta_{\text{N-H}}$ =1503 cm⁻¹ (酰胺II带)以及 $\delta_{\text{C-N}}$ =1388 cm⁻¹ (酰胺III带), 酰胺基团的生成证明P(EG₃-alt-C₂Azo)的成功合成(图1(b)). 此外, 1680 cm⁻¹处的宽峰可归属于酰胺基团中羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰($\nu_{\text{C=O}}$). 并且, 1100 cm⁻¹处的峰可归属于亲水链EG₃中醚键的伸缩振动吸收峰($\nu_{\text{C-O-C}}$), 由此证明P(EG₃-alt-C₂Azo)中亲水链段EG₃的存在. GPC (Waters 1515)曲线表明P(EG₃-alt-C₂Azo)的数均分子量(M_n)为9100 g·mol⁻¹, 多分散性指数(D)为1.61 (图1(c)). P(EG₃-alt-C₂Azo)的MALDI TOF质谱图如图1(d)所示, P(EG₃-alt-C₂Azo)的重复单元分子量为530.4 g·mol⁻¹, 其MALDI-TOF质谱图中包含一系列峰, 相邻峰之间的间隔与重复单元分子量相对应, 与文献类似^[30]. 综上所述, 通过Ugi-MCP缩聚成功制备了侧链型两亲性交替偶氮苯共聚物P(EG₃-alt-C₂Azo).

2.2 两亲性交替偶氮苯共聚物的光响应性研究

两亲性交替偶氮苯共聚物中的偶氮苯基团具有光致异构化特性, 在UV/Vis的交替照射下,

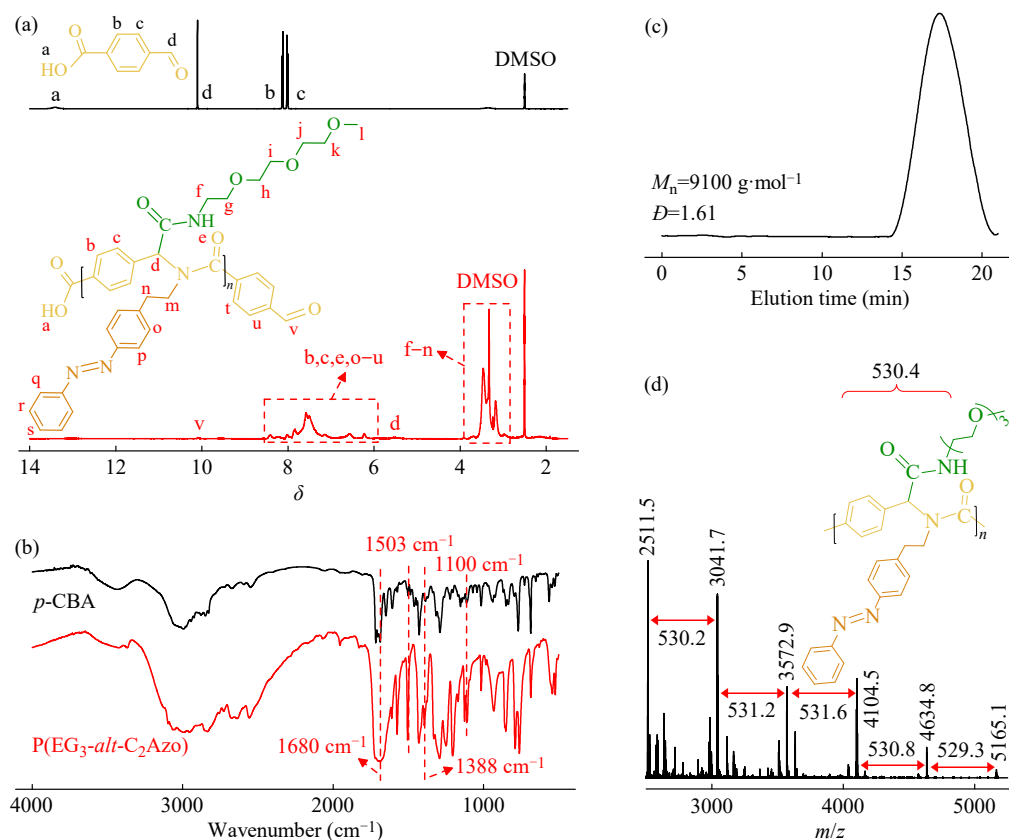


Fig. 1 (a) ^1H -NMR spectra, (b) FTIR spectra, (c) GPC curve and (d) MALDI-TOF mass spectrum of $\text{P}(\text{EG}_3\text{-alt-C}_2\text{Azo})$. The spacing between adjacent peaks corresponds exactly to molecular weight of the repeating unit.

偶氮苯分子会发生顺式和反式构象之间的异构化转变, 这一特性赋予所得两亲性交替偶氮苯共聚物光响应特性. 首先, 使用 UV-Vis 吸收光谱研究了 $\text{P}(\text{EG}_3\text{-alt-C}_2\text{Azo})$ 的光响应性, 如图 2 所示. 由图 2(a) 可知, 随着紫外光照射时间的增加, $\text{P}(\text{EG}_3\text{-alt-C}_2\text{Azo})$ 中对应于反式偶氮苯基团的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁的吸收峰 (326 nm) 强度逐渐下降. 而对应于顺式偶氮苯单元的 $n\text{-}\pi^*$ 跃迁的吸收峰 (440 nm) 强度

逐渐上升. 在紫外光照射时间达到 25 s 后, 2 处特征吸收峰强度达到平衡. 相反地, 如图 2(b) 所示, 使用 450 nm 可见光照射上述聚合物溶液, 326 和 440 nm 处的特征吸收峰强度逐渐回复至初始值, 表明顺式偶氮苯基团逐渐转变为反式偶氮苯基团, 并在可见光照射 27 s 后达到平衡. UV-Vis 结果表明 $\text{P}(\text{EG}_3\text{-alt-C}_2\text{Azo})$ 具有良好的光响应性.

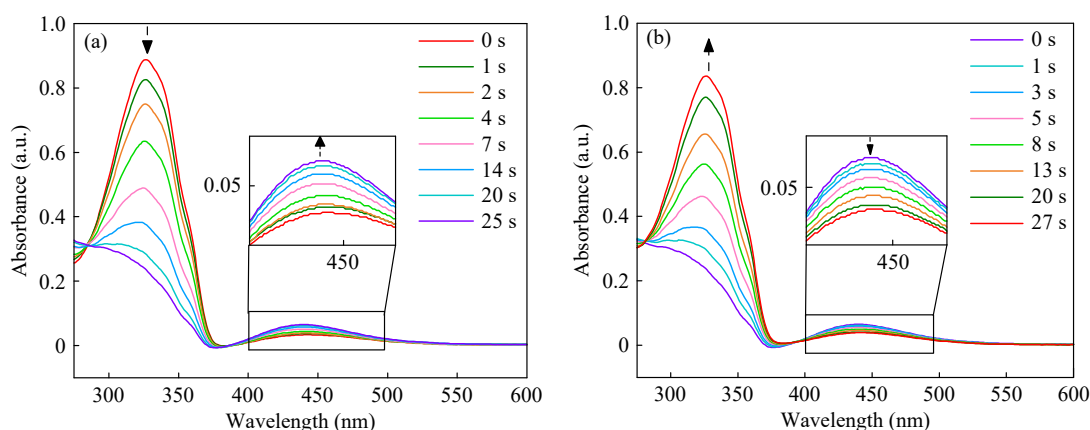


Fig. 2 (a) UV-Vis absorbance spectra of $\text{P}(\text{EG}_3\text{-alt-C}_2\text{Azo})$ in THF upon irradiation with UV for different time; (b) Subsequent UV-Vis spectra of $\text{P}(\text{EG}_3\text{-alt-C}_2\text{Azo})$ in THF upon irradiation with Vis for different time.

2.3 两亲性交替偶氮苯共聚物的自组装行为研究

两亲性交替偶氮苯共聚物在溶液中的自组装示意图如图3(a)所示. 将不同质量的 P(EG₃-*alt*-C₂Azo) 溶解于 THF 和水的混合溶剂中, 通过溶剂挥发诱导自组装, 在疏水相互作用和 π - π 堆积相互作用两种非共价相互作用力的协同驱动下, 聚合物分子有序堆积排列, 8 天后, 得到了不同浓度、含有大量的 2D UTPNSs 橙黄色聚集体溶液.

首先, 由光学显微镜(OM, 图3(b)左上角插图)和激光共聚焦显微镜(CLSM, 图3(b), 使用疏水性分子尼罗红染色)照片验证了微米级二维纳米片结构的形成. 扫描透射电子显微镜(STEM)照片(图3(c))进一步表明了微米级二维纳米片结构的形成. 由高角度环形暗场-扫描透射电子显微

镜(HAADF-STEM)照片以及能量色散光谱图(EDS)(图3(d))可知, 碳元素、氧元素和氮元素在 UTPNSs 表面上均匀分布. 除此之外, 原子力显微镜(AFM)照片(图3(e))进一步证实了微米级二维聚合物基纳米片的形成, 并且根据 AFM 高度图像(图3(e)的插图)可知, 纳米片厚度约为 3.2 nm, 证实了其超薄特性.

通过 UV-Vis 吸收光谱和 X 射线衍射(XRD)图谱进一步研究 UTPNSs 的结构信息. P(EG₃-*alt*-C₂Azo) THF 溶液的 UV-Vis 光谱图和 UTPNSs 水溶液的 UV-Vis 光谱如图4(a)所示, 反式偶氮苯基团的特征吸收峰从 326 nm (THF) 蓝移至 316 nm (水), 这表明聚合物骨架中的偶氮苯基团呈现出 *H*-聚集形态. 除此之外, XRD 谱图(图4(b))进一

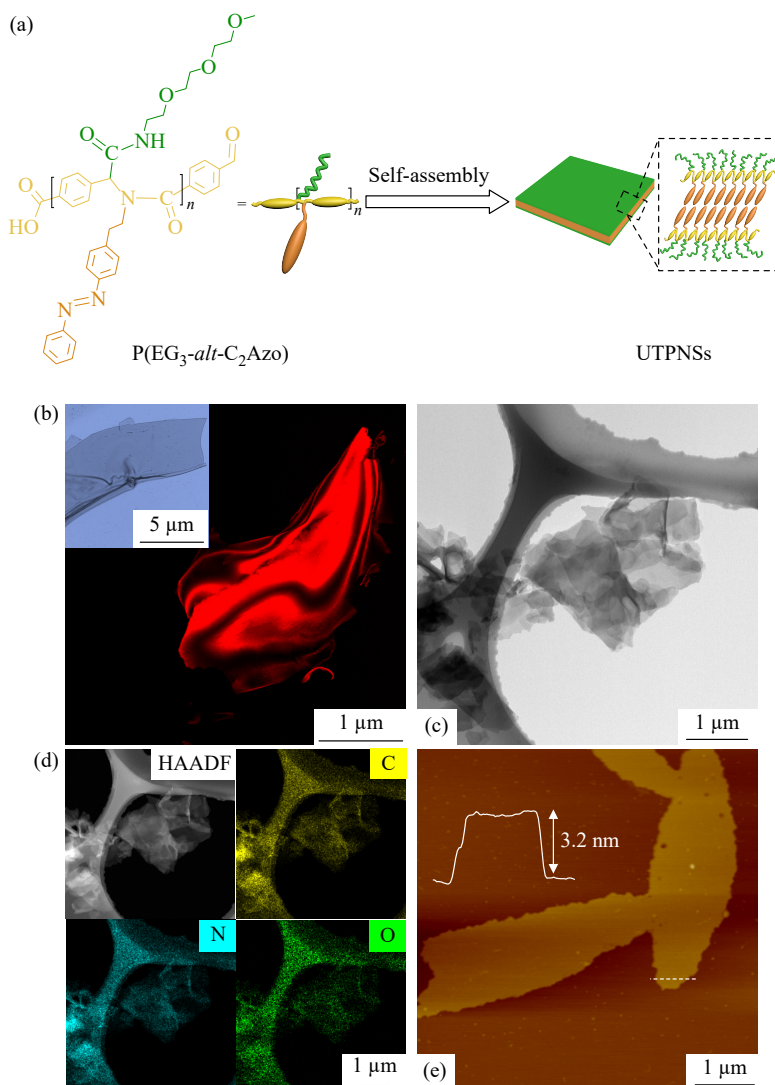


Fig. 3 2D UTPNSs self-assembled from the as-synthesized P(EG₃-*alt*-C₂Azo). (a) Scheme of the self-assembly of P(EG₃-*alt*-C₂Azo) into 2D UTPNSs; (b) CLSM image (inset: OM image). (c) STEM-BF image; (d) STEM-HAADF image and the corresponding STEM-EDS elemental mapping images; (e) AFM image.

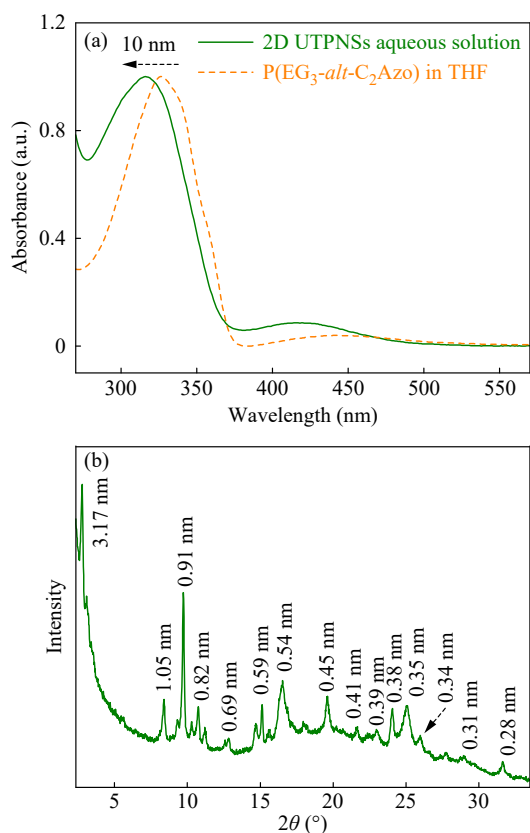


Fig. 4 (a) Normalized UV-Vis spectra of P(EG₃-alt-C₂Azo) in THF solution (orange line) and 2D UTPNSs aqueous solution (green line); (b) XRD pattern of 2D UTPNSs.

步表明了所制备的2D UTPNSs具有良好的结晶性. 在 $2\theta=2.78^\circ$ ($d=3.17$ nm)处的第一个峰可归因于UTPNSs的厚度, 这源于P(EG₃-alt-C₂Azo)的疏水侧基在UTPNSs内的有序堆积. 该值略微小于AFM结果(约3.2 nm), 这可能是因为亲水链段在水溶液中的无规折叠导致纳米片的测量厚度略微小于AFM测量的数值. $2\theta=8.39^\circ$ ($d=1.05$ nm)处的峰对应于疏水偶氮苯侧链的长度. $2\theta=9.72^\circ$ ($d=0.91$ nm)处的强峰对应于刚性偶氮苯单元的长度. $2\theta=15.08^\circ$ ($d=0.59$ nm)处的峰对应于从Azo侧基中的第一个苯环到聚合物主链的距离. $2\theta=16.48^\circ$ ($d=0.54$ nm)处的峰对应于聚合物主链中重复单元的长度. 此外, $d=0.45$ 、 0.41 、 0.39 、 0.38 、 0.35 、 0.34 、 0.31 、 0.28 nm等处小而尖锐的峰表明聚合物有序排列过程中苯环之间存在强烈的 π - π 堆积相互作用. 综上所述, XRD图谱表明聚集体内部基团的有序堆积排列, 且具有良好的结晶性.

因此, 侧链型两亲性交替偶氮苯共聚物在2D UTPNSs中遵循“侧基疏水共轭堆积”机制有序

地堆积排列, 最终形成了具有“三明治”结构的2D UTPNSs, 其厚度取决于侧链型两亲性偶氮苯交替共聚物中亲水性EG₃链段与疏水性C₂Azo链段的有序堆积. 其中, 刚性疏水偶氮苯侧基通过 π - π 堆积相互作用和疏水相互作用在疏水层内有序排列, 柔性亲水基团则分布于2D UTPNSs外表面, 这种排列方式可以有效减少疏水基团的暴露, 降低2D UTPNSs的表面能. 此外, 偶氮苯单元间的强 π - π 堆积相互作用导致P(EG₃-alt-C₂Azo)在垂直方向上发生侧向堆叠, 这种有序堆叠结构进一步在微米尺度上延展, 最终形成长程有序的二维结构. 以上结果表明所制备的2D UTPNSs具有良好的周期有序性和超薄特性, 这与我们报道的超薄有机材料类似^[40-43].

2.4 聚集体的光响应性研究

偶氮苯基团的光致异构化特性赋予了2D UTPNSs独特的光响应特性. 通过透射电子显微镜(TEM)追踪其形貌变化, 同时结合UV-Vis吸收光谱以及DLS共同研究UTPNSs的光响应性. 首先, 使用365 nm的紫外光照射UTPNSs水溶液3 h后, 微米级的纳米片逐渐瓦解, 转变成纳米级尺寸的小片和部分球形胶束(SMs). 继续延长照射时间至5 h后, TEM图片表明2D UTPNSs完全转变为SMs(图5(b)). 动态光散射(DLS)测试表明球形胶束的直径为74 nm(图5(b)插图). 在紫外光的照射下, 反式的刚性偶氮苯基团转变成顺式的柔性偶氮苯基团, 这种异构化转变使聚合物分子的极性和柔性增强, 因此2D UTPNSs转变为SMs. 随后, 使用450 nm可见光照射上述SMs溶液4 h, 偶氮苯分子从顺式恢复到反式构象, SMs回复成二维纳米片(图5(c)). 综上所述, 聚集体具有良好的光致结构转变特性, 在紫外光和可见光的交替照射下, 可实现从二维纳米片到球形胶束的可逆结构转变(图5(d)).

为了研究聚集体的光控可逆结构转变的原因, 在室温条件下测试了UTPNSs水溶液的UV-Vis光谱, 如图6所示. 首先, 使用365 nm紫外光照射UTPNSs溶液, 如图6(a)所示, 随着UV光照时间的增加, 316 nm处的特征吸收峰的强度逐渐下降, 418 nm处的特征吸收峰强度逐渐上升, 当紫外光照射85 s后达到稳定状态, 其强度不再变化, 316 nm处强度下降和418 nm的强度上升分别对应于反式偶氮苯基团的 π - π^* 跃迁和顺式偶

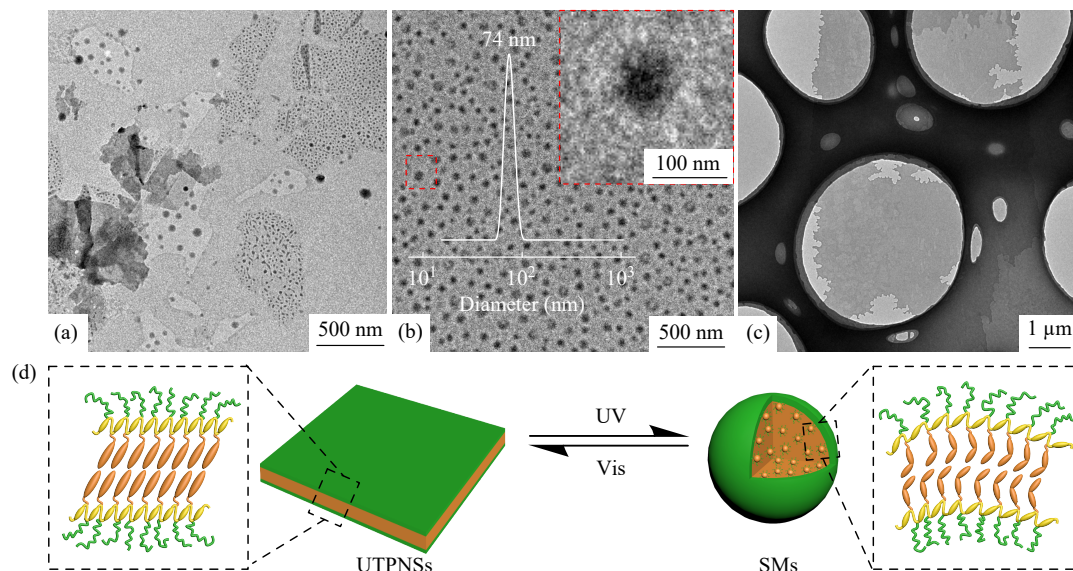


Fig. 5 (a) TEM image of 2D UTPNSs upon irradiation with UV light for 3 h; (b) TEM image of spherical micelles (SMs) (insert in the top left corner: high-resolution TEM image of SMs. Insert in the middle: DLS curve of SMs); (c) TEM image of the recovered 2D UTPNSs; (d) Scheme of a reversible light-triggered structural transformation of 2D UTPNSs.

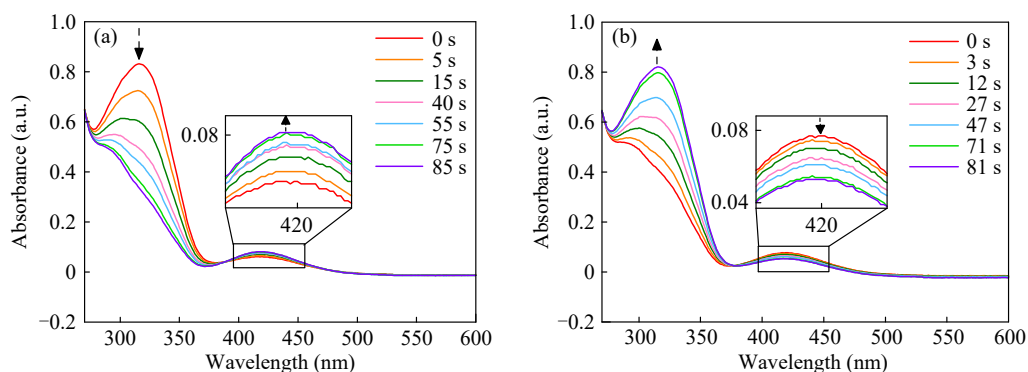


Fig. 6 (a) UV-Vis spectra of UTPNSs aqueous solution upon irradiation with UV for different time; (b) Subsequent UV-Vis spectra upon irradiation with Vis light for different time.

氮苯基团的 $n-\pi^*$ 跃迁, 这说明在紫外光的照射下, UTPNSs 中的偶氮苯基团逐渐由反式转变为顺式构象, 并在 85 s 后达到稳态。

随后, 使用 450 nm 可见光照射上述溶液, 随着可见光照射时间逐渐增加, 偶氮苯基团的特征吸收峰呈现相反的变化, 并且在 81 s 后恢复到初始状态, 表明偶氮苯基团由顺式构象重新回复为反式构象(图 6(b))。

值得注意的是, $P(EG_3\text{-}alt\text{-}C_2\text{Azo})$ 的 THF 溶液中偶氮苯基团的分子构象转变的光异构化速率比 2D UTPNSs 中偶氮苯基团的光异构化速率快得多(图 7)。同时, 分子构象转变速率远快于聚集体重构速率, 这是由于 2D UTPNSs 具有良好的结晶性, 结构重构过程涉及到分子的构象转变以

及结构重排两个复杂的过程, 因此聚集体形态的转变要慢的多。

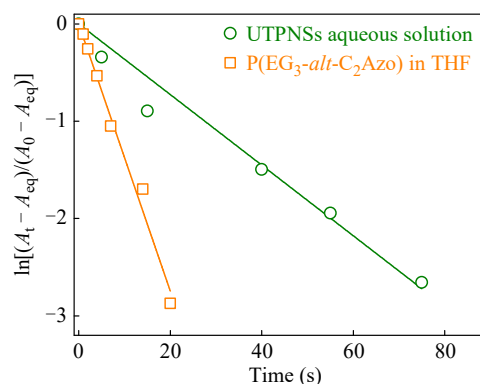


Fig. 7 Plots of $\ln[(A_t - A_{eq})/(A_0 - A_{eq})]$ as a function of time during the $trans$ -to- cis photoisomerization of 2D UTPNSs aqueous solution and $P(EG_3\text{-}alt\text{-}C_2\text{Azo})$ in THF solution.

3 结论

基于 Ugi 多组分缩聚反应, 合成了侧链型两亲性交替偶氮苯共聚物 P(EG₃-*alt*-C₂Azo). 通过溶剂挥发诱导自组装制备了具有双层“三明治”结构的微米级 2D UTPNSs, 其厚度约为 3.2 nm. 由

于偶氮苯单元的光致异构化特性, 聚集体在紫外光和可见光的交替照射下, 实现了从二维超薄聚合物基纳米片到球形胶束的光控可逆结构转变. 本项工作拓展了两亲性交替共聚物的合成路径和种类, 为刺激响应性二维超薄聚合物基纳米片的制备研究提供了实验依据和理论指导.

REFERENCES

- 1 Wang, C. Y.; Zhang, Z. C.; Zhu, Y. T.; Yang, C. H.; Wu, J. S.; Hu, W. P. 2D covalent organic frameworks: from synthetic strategies to advanced optical-electrical-magnetic functionalities. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(17), e2102290.
- 2 Zhang, N.; Wang, T. S.; Wu, X.; Jiang, C.; Zhang, T. M.; Jin, B. K.; Ji, H. X.; Bai, W.; Bai, R. K. From 1D polymers to 2D polymers: preparation of free-standing single-monomer-thick two-dimensional conjugated polymers in water. *ACS Nano*, **2017**, 11(7), 7223–7229.
- 3 Li, Z. L.; Lin, Z. Q. Two-dimensional polymers: synthesis and applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(38), 45130–45138.
- 4 Wang, F.; Zhang, Z.; Shakir, I.; Yu, C. B.; Xu, Y. X. 2D polymer nanosheets for membrane separation. *Adv. Sci.*, **2022**, 9(8), 2103814.
- 5 Wei, S. H.; Wang, L.; Yue, J. Y.; Wu, R.; Fang, Z. B.; Xu, Y. X. Recent progress in polymer nanosheets for photocatalysis. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(44), 23720–23741.
- 6 牛超群, 徐宇曦. 二维高分子的制备、组装及其高效电化学应用. *高分子学报*, **2021**, 52(6), 549–564.
- 7 Xiao, X. D.; Chen, H. B.; Dong, X. X.; Ren, D. Z.; Deng, Q.; Wang, D. P.; Tian, W. A double cation- π -driven strategy enabling two-dimensional supramolecular polymers as efficient catalyst carriers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(24), 9534–9541.
- 8 Wu, J. X.; Bag, P. P.; Xu, Y. T.; Gong, L.; He, C. T.; Chen, X. M.; Zhang, J. P. Graphene-like hydrogen-bonded melamine-cyanuric acid supramolecular nanosheets as pseudo-porous catalyst support. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(22), 2007368.
- 9 Lin, Y. Y.; Thomas, M. R.; Gelmi, A.; Leonardo, V.; Pashuck, E. T.; Maynard, S. A.; Wang, Y.; Stevens, M. M. Self-assembled 2D free-standing Janus nanosheets with single-layer thickness. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(39), 13592–13595.
- 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 Hou, S.; Bai, L.; Lu, D. R.; Duan, H. W. Interfacial colloidal self-assembly for functional materials. *Acc. Chem. Res.*, **2023**, 56(7), 740–751.
- 12 Kwon, Y.; Ma, H.; Kim, K. T. Self-Assembly of Stereoblock Copolymers Driven by the Chain Folding of Discrete Poly(d-lactic acid-b-l-lactic acid) via Intramolecular Stereo complexation. *Macromolecules*, **2022**, 55(7), 2768–2776.
- 13 江晨, 武星, 张娜, 陈放, 白如科. 两亲性共轭高分子聚(对亚苯基丁二炔)的合成与二维自组装. *高分子学报*, **2018**, 49(11), 1442–1450.
- 14 Goswami, K. G.; Mete, S.; Chaudhury, S. S.; Sar, P.; Ksendzov, E.; Das Mukhopadhyay, C.; Kostjuk, S. V.; De, P. Self-assembly of amphiphilic copolymers with sequence-controlled alternating hydrophilic-hydrophobic pendant side chains. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(5), 2035–2045.
- 15 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.
- 16 Wu, J. C.; Xu, B. B.; Liu, Z. H.; Yao, Y.; Zhuang, Q. X.; Lin, S. L. The synthesis, self-assembly and pH-responsive fluorescence enhancement of an alternating amphiphilic copolymer with azobenzene pendants. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(29), 4025–4030.
- 17 朱熹萌, 张栋鑫, 刘帆, 武鹏超, 靳海宝, 林绍梁. 特定序列两亲性偶氮苯交替类肽的自组装与光响应行为研究. *高分子学报*, **2025**, 56(1), 104–113.
- 18 Wu, P. C.; Sui, P. L.; Xu, Z. J.; Zheng, Y. L.; Zhi, D. Y.; Zhou, Y. F.; Lin, S. L.; Jin, H. B. Gram-level production of atomic-scale and photoresponsive two-dimensional self-folded monolayer polymeric sheets. *Macromolecules*, **2025**, 58(10), 5135–5144.

- 19 Zhang, C. X.; Pan, H.; Zhou, Y. F. Chain-folding of alternating copolymers to achieve main-chain alkyl chain crystallization with minimum six carbon atoms. *Macromolecules*, **2023**, 56(19), 7870–7878.
- 20 He, Y. M.; Zhu, X. H.; Wang, L.; Zhang, Y.; Bai, C.; Wu, D. D. Multi-responsive peptide-based ultrathin nanosheets prepared by a horizontal monolayer assembly. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(30), e202405765.
- 21 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.
- 22 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.
- 23 Song, Q. P.; Wu, P. C.; Liu, F.; Sun, Z. C.; Jiang, C. X.; Gao, L.; Chen, J. Z.; Jin, H. B.; Lin, J. P.; Lin, S. L. Ultrathin polymer nanotubes assembled from side-chain amphiphilic alternating azocopolymers for the potential of highly-efficient and photo-controllable dye removal. *Macromolecules*, **2024**, 57(12), 5892–5901.
- 24 Rao, Z. K.; Ni, H. L.; Liu, Y.; Li, Y.; Zhu, H. Y.; Hao, J. Y. Dual thermo-responsive amphiphilic alternating copolymers: one-pot synthesis and the temperature-induced self-assembly. *J. Mater. Sci.*, **2020**, 55(24), 10910–10921.
- 25 Ding, M. Y.; Jiang, Q. Y.; Wu, P. C.; Sui, P. L.; Sun, Z. C.; Yang, X. L.; Jin, H. B.; Lin, S. L. Dual-responsive ultrathin peptoid nanofibers assembled from amphiphilic alternating peptoids with an integration of azobenzene and histamine moieties. *Biomacromolecules*, **2025**, 26(4), 2750–2758.
- 26 Shao, Q.; Zhang, S. D.; Hu, Z.; Zhou, Y. F. Multimode self-oscillating vesicle transformers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(39), 17125–17129.
- 27 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.
- 28 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.
- 29 Tao, Y.; Wang, S. X.; Zhang, X. J.; Wang, Z.; Tao, Y. H.; Wang, X. H. Synthesis and properties of alternating polypeptoids and polyampholytes as protein-resistant polymers. *Biomacromolecules*, **2018**, 19(3), 936–942.
- 30 Zhang, X. J.; Wang, S. X.; Liu, J.; Xie, Z. G.; Luan, S. F.; Xiao, C. S.; Tao, Y. H.; Wang, X. H. Ugi reaction of natural amino acids: a general route toward facile synthesis of polypeptoids for bioapplications. *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5(9), 1049–1054.
- 31 Zhang, Z.; You, Y. Z.; Hong, C. Y. Multicomponent reactions and multicomponent cascade reactions for the synthesis of sequence-controlled polymers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, 39(23), 1800362.
- 32 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.
- 33 Wang, W.; Li, P. F.; Xie, R.; Ju, X. J.; Liu, Z.; Chu, L. Y. Designable micro-/ nano-structured smart polymeric materials. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(46), 2107877.
- 34 Jerca, V. V.; Hoogenboom, R. Photocontrol in complex polymeric materials: fact or illusion? *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(27), 7945–7947.
- 35 Li, Y. R.; Xue, B.; Yang, J. H.; Jiang, J. L.; Liu, J.; Zhou, Y. Y.; Zhang, J. S.; Wu, M. J.; Yuan, Y.; Zhu, Z. S.; Wang, Z. J.; Chen, Y. L.; Harabuchi, Y.; Nakajima, T.; Wang, W.; Maeda, S.; Gong, J. P.; Cao, Y. Azobenzene as a photoswitchable mechanophore. *Nat. Chem.*, **2024**, 16(3), 446–455.
- 36 Chen, H.; Fan, Y. J.; Yu, X.; Semetey, V.; Trépout, S.; Li, M. H. Light-gated nano-porous capsules from stereoisomer-directed self-assemblies. *ACS Nano*, **2021**, 15(1), 884–893.
- 37 Kim, Y.; Thangam, R.; Yoo, J.; Heo, J.; Park, J. Y.; Kang, N.; Lee, S.; Yoon, J.; Mun, K. R.; Kang, M. S.; Min, S. H.; Kim, S. Y.; Son, S.; Kim, J.; Hong, H.; Bae, G.; Kim, K.; Lee, S.; Yang, L. T.; Lee, J. Y.; Kim, J.; Park, S.; Kim, D. H.; Lee, K. B.; Jang, W. Y.; Kim, B. H.; Paulmurugan, R.; Cho, S. W.; Song, H. C.; Kang, S. J.; Sun, W. J.; Zhu, Y. Z.; Lee, J. M.; Kim, H. J.; Jang, H. S.; Kim, J. S.; Khademhosseini, A.; Kim, Y.; Kim, S.; Kang, H. Photoswitchable microgels for dynamic macrophage modulation (adv. mater. 49/2022). *Adv. Mater.*, **2022**, 34(49), 2270337.
- 38 Sun, Z. C.; Xu, Z. J.; Ding, M. Y.; Wang, L. Q.; Zhao, L.; Sui, P. L.; Li, G. D.; Jin, H. B.; Zhou, Y. F.; Lin, S. L. Ultrathin polymersomes with controllable light-responsivity via adjusting the electronic effect from para-substituents of azobenzene. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(20), e202503104.
- 39 Zhang, J.; Zhang, M.; Du, F. S.; Li, Z. C. Synthesis of functional polycaprolactones via passerini multicomponent polymerization of 6-oxohexanoic acid and isocyanides. *Macromolecules*, **2016**, 49(7), 2592–2600.
- 40 Wu, P. C.; Sui, P. L.; Peng, G. P.; Sun, Z. C.; Liu, F.; Yao, W. Q.; Jin, H. B.; Lin, S. L. Designable photo-responsive micron-scale ultrathin peptoid nanobelts for enhanced performance on hydrogen evolution reaction. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(16), 2312724.

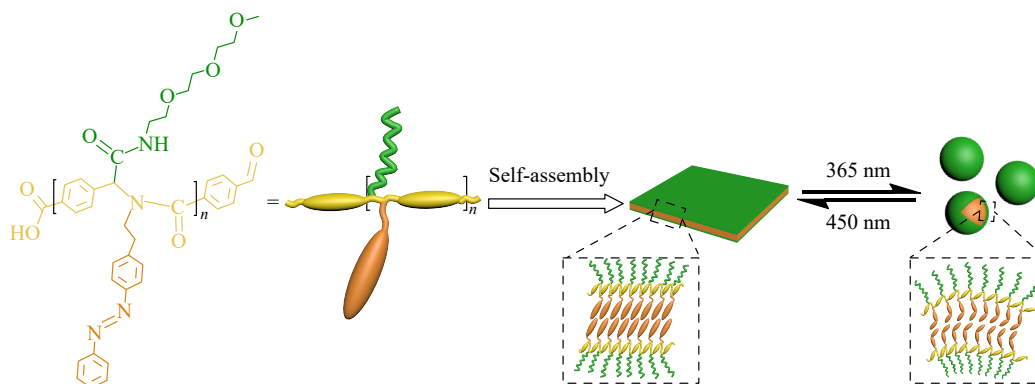
- 41 Jin, H. B.; Wu, P. C.; Liu, Z. H.; Sun, Z. C.; Feng, W. S.; Ding, Y. H.; Cao, H. L.; Lin, Z. Q.; Lin, S. L. Robust multifunctional ultrathin 2 nanometer organic nanofibers. *ACS Nano*, **2024**, 18(32), 21576–21584.
- 42 Wu, P. C.; Sui, P. L.; Xu, Z. J.; Zhu, L. R.; Jia, Y. Y.; Dai, S.; Jin, H. B.; Lin, S. L. 1D ultrathin peptoid nanobelts-based organic-inorganic nanocomposite for photo-controllable chemo-enzymatic cascade catalysis. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(48), 2408583.
- 43 Sun, Z. C.; Xu, Z. J.; Wu, P. C.; Wang, L. Q.; Ding, M. Y.; Zhao, L.; Zheng, Y. L.; Zhou, Y. F.; Lin, S. L.; Jin, H. B. Dual-responsive ultrathin polymersomes with reversible transitions on acidochromism and fluorochromism performances for multiple information encryption. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(30), e202507852.

Research Article

Fabrication and Photo-responsive Behavior of Two-dimensional Ultrathin Polymeric Nanosheets

Miao-miao Wang, Yun-qing Cao, Peng-chao Wu, Dong-xin Zhang, Hai-bao Jin*, Shao-liang Lin*
(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Stimuli-responsive long-range-ordered two-dimensional (2D) ultrathin nanomaterials are capable of significant applications in the fields of membrane separation, optoelectronic devices, catalysis, and biomedicine. Amphiphilic alternating copolymers (AACs) exhibit inherent advantages in constructing 2D ultrathin polymeric nanosheets (2D UTPNSs) due to their unique topological structures and self-assembly properties. However, green synthesis of functional alternating copolymers and subsequently high-efficient fabrication of stimuli-responsive two-dimensional ultrathin polymeric nanosheets remains challenging, primarily attributable to the limited availability of monomer types and synthetic methodologies. Herein, a side-chain-type amphiphilic alternating azocopolymers was designed and synthesized *via* Ugi multicomponent polycondensation. Followed by subsequent solution self-assembly, micrometer-sized 2D UTPNSs with a thickness of about 3.2 nm was subtly produced based on the pendants hydrophobic conjugate stacking mechanism. Owing to the photo-induced isomerization property of azobenzene, the reversible structural transformation from 2D UTPNSs to spherical micelles was achieved under the alternating irradiation with UV and visible light. Our work provides theoretical guidance for the preparation of stimuli-responsive 2D UTPNSs.



Keywords Ugi multicomponent polycondensation; Amphiphilic alternating azocopolymers; Self-assembly; 2D ultrathin polymeric nanosheets; Photo-controlled structural transformation

* Corresponding authors: Hai-bao Jin, E-mail: haibaojin@ecust.edu.cn

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