

· 研究论文 ·

规模制备 Janus 聚合物单链@纳米颗粒杂化体

李枫霖 杨雅静 孙大吟 叶一兰 杨振忠*

(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 非对称 Janus 聚合物单链与纳米颗粒杂化体系具有精细结构及功能耦合特性, 其规模制备具有重要意义. 以三嵌段瓶刷聚合物为基础, 基于静电介导单链分子内交联方法同时实现 Fe_3O_4 原位负载, 规模合成了 Janus 纳米复合颗粒, 最高合成浓度达 150 mg/mL. 该复合颗粒两侧的聚合物链可分别改性获得官能团, 为组装和荧光染色观察提供了条件. 在纳米复合颗粒表面通过溶胶-凝胶反应包覆 SiO_2 并引入溴丙基, 为终止活性阴离子聚合物提供位点. 基于空间位阻效应, 可在纳米复合颗粒表面顺次链接两根活性阴离子聚合物链, 其结构与组成可控, 获得了表面具有 4 根不同聚合物单链的多价态 Janus 聚合物单链@纳米颗粒功能杂化体, 为组装构筑超结构提供重要材料.

关键词 瓶刷聚合物, 静电介导, 分子内交联, Janus, 纳米复合颗粒

引用: 李枫霖, 杨雅静, 孙大吟, 叶一兰, 杨振忠. 规模制备 Janus 聚合物单链@纳米颗粒杂化体. 高分子学报, 2025, 56(1), 114–123

Citation: Li, F. L.; Yang, Y. J.; Sun, D. Y.; Ye, Y. L.; Yang, Z. Z. Scalable synthesis of Janus single-chain/nanoparticle hybrids. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(1), 114–123

单链纳米颗粒^[1]由聚合物单链通过分子内交联获得, 其组成与微结构可控, 是制备功能纳米颗粒与构筑超结构的基本原料^[2]. 为了避免分子间交联反应, 经典制备单链纳米颗粒的方法需要在低浓度下进行. 近期, 我们提出了静电介导分子内交联新方法^[3], 通过在单链上引入静电, 利用静电的长程作用, 实现了高浓度下的分子内交联, 为规模制备单链纳米颗粒提供了基本方法^[2,3]. 以代表性均聚物包括聚乙烯吡啶(碱性)、聚丙烯酸(酸性)、聚异戊二烯(含双键)及其嵌段共聚物为例, 可规模制备单链纳米颗粒及其相应的“链-球-链”^[3]与二元胶体^[4]等复杂结构. 通过负载催化剂^[5]、引发剂^[6,7]等方式, 可广泛获得功能性单链纳米复合颗粒.

本课题组也提出了空间位阻约束离子活性聚合物单链链接纳米颗粒的基本方法^[8], 反应快、

纳米颗粒种类丰富, 为规模制备高分子单链@纳米颗粒杂化结构提供了另一基本方法. 当活性离子聚合物单链尺寸大于纳米颗粒尺寸时, 由于空间位阻约束效应, 仅允许一根单链链接在纳米颗粒表面. 单链@纳米颗粒杂化结构具有特征尺度小、组分空间分区明确特性, 可集成纳米颗粒的声、光、电、磁等多种性能. 近期, 本课题组发展了空间位阻约束聚合物单链链接纳米颗粒与静电介导分子内交联的联合方法, 规模制备了具有 Janus 特性的无机-聚合物二元胶体, 其两部分具有正交的可反应特性, 为其功能复合提供了必要条件^[9]. 然而, 现有研究均以球形纳米颗粒作为研究对象, 基于空间位阻效应链接聚合物单链对于其分子量(链尺寸)具有由大到小顺序要求.

瓶刷聚合物合成可分为大单体聚合、支链接枝和主链引发等方法^[10]. 瓶刷聚合物的独特拓扑

2024-06-19收稿, 2024-09-11录用, 2024-11-15网络出版; 鄂尔多斯实验室企事业委托项目(项目号 20242000416)资助.

* 通信联系人, E-mail: yangzhenzhong@mail.tsinghua.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.issn1000-3304.2024.24173; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7282

结构赋予其诸多特性, 如易取向、可形成低阈值逾渗网络^[11,12], 为提升材料力学及电学等性能提供重要手段. 本文工作以三嵌段瓶刷聚合物为基础(图1), 基于静电介导单链分子内交联方法, 在高固含量情形下制备负载 Fe_3O_4 的Janus纳米复合颗粒, 颗粒具有椭球至短棒状结构, 其两侧具有不

同组成聚合物单链(1); 在颗粒表面生长 SiO_2 壳层并引入可终止活性阴离子聚合物链的溴丙基(2); 基于空间位阻效应, 链接第一根活性阴离子链(聚(2-乙烯基吡啶), P2VP) (3); 顺次链接第二根单链后, 得到具有四根不同特性聚合物单链的多价态Janus聚合物单链@纳米颗粒杂化体(4).

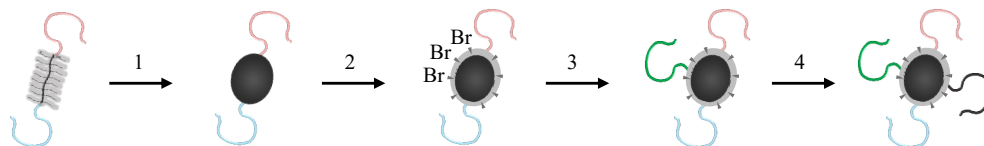


Fig. 1 Synthesis of Janus single-chain/nanoparticle hybrids. (1) Synthesis of Fe_3O_4 Janus nanoparticles by electrostatic-mediated intramolecular crosslinking based on polymer bottlebrush; (2) Fe_3O_4 Janus nanoparticles coated with SiO_2 and modified with bromopropyl groups; (3) Based on the steric hindrance effect, the first polymer single chain is terminated onto the surface of Janus nanocomposite particles; (4) the second polymer single chain is terminated onto the surface of Janus nanocomposite particles to obtain Janus single-chain/nanoparticle hybrids.

1 实验部分

1.1 试剂

对甲基苯乙烯(mSt)、4-乙烯基苄氯(VBC)、三氟化硼乙醚络合物($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)、1-(4-甲氧基苯基)乙醇(MOPE)、2-乙烯基吡啶(2VP)、安息香双甲醚(DMPA)、碘乙烷(EI)、1,5-二碘戊烷(DIP)、5-羧基四甲基罗丹明(5-TAMRA)、5-氨基荧光素均采购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司. 二氯甲烷(DCM)、四氢呋喃(THF)、正己烷、1,1-二苯基乙烯(DPE)均采购自北京伊诺凯科技有限公司. N,N -二甲基甲酰胺(DMF)采购自上海麦克林生化科技有限公司. 1-(4-甲氧基苯基)乙醇采购自阿法埃莎(中国)化学有限公司. 正丁基锂(2.5 mol/L 正己烷溶液)采购自北京百灵威科技有限公司. LiBr 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、3-溴丙基三甲氧基硅烷、三氟乙酸(TFA)、半胱胺盐酸盐、巯基乙酸、均采购自阿拉丁生化科技股份有限公司. 浓氨水(25 wt%~27 wt%)采购自上海迈瑞尔化学技术有限公司. VBC、mSt、2VP、DPE 减压蒸馏纯化后使用, 其他试剂均直接使用.

1.2 仪器与表征

凝胶渗透色谱(GPC): 采用2根安捷伦科技有限公司色谱柱(PLgel 5 μm MIXED-C)联用, 测试温度 60 $^\circ\text{C}$, 流动相 DMF, 流速为 1.0 mL/min. 美国怀雅特技术公司折光指数检测器、激光光散射检测器、黏度检测器联用. 动态光散射(DLS)

和 Zeta 电位: 采用英国马尔文仪器有限公司 Zetasizer (Nano ZSE), 扫描角度 173 $^\circ$, 激光波长 633 nm. 制样浓度 1.0 mg/mL, 溶剂 DMF. 元素分析: 赛默飞世尔(中国)有机元素分析仪(Thermo Flash Smart). 交流阻抗: 常州同惠电子股份有限公司 LCR 表 (TH2822/A/C/D/E), 电极为铂丝(长 10 cm、直径 0.3 mm), 测试频率 1 kHz. 透射电子显微镜表征(TEM): 制样浓度 0.06 mg/mL, 溶剂 DMF, 滴加在超薄碳支持膜铜网上, 真空干燥后使用日本电子株式会社 200 kV 透射电镜(JEOL 1011)观察. TEM 图像由统计软件 Image-Pro Plus 进行纳米颗粒长轴、短轴等尺寸测量. 受激发射损耗超分辨激光共聚焦显微镜(STED): 将荧光染料染色后的纳米颗粒/DMF 分散液滴加于石英共聚焦皿, 避光条件下真空干燥制样, 使用德国徕卡公司超分辨共聚焦显微镜(Leica SP8 STED 3X)观察.

1.3 实验方法

1.3.1 瓶刷聚合物制备

合成单体 4-乙烯基苯基-1-丁烯(VSt)、4-乙烯基苯基-4-甲氧基苯甲酸苄酯(BBzSt) (电子支持信息图 S1).

活性阳离子聚合物主链(PmSt-*r*-PVSt)-*b*-PVBC-*b*-(PmSt-*r*-PBBzSt)的制备如下所述: 在氮气气氛手套箱中, 将 50 μL $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 和 6 μL MOPE 滴加至 8 mL 5 $^\circ\text{C}$ DCM 中, 搅拌反应 3 min 形成酒红色引发体系. 将单体 mSt/VSt (440 μL /600 μL), VBC (180 μL), 和 mSt/BBzSt (440 μL /960 mg)分

别溶解于 1.0 mL DCM 中, 顺序滴加至反应体系搅拌 20~40 min. 加入乙醇终止聚合反应, 乙醇中沉淀. 使用四氢呋喃和乙醇进行 3 次洗涤沉淀后真空干燥获得聚合物粉末.

活性阴离子聚合 P2VP 链制备及接枝反应过程如下: 将 31 μL DPE 加入 10 mL THF, 降温至 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. 滴加 70 μL $n\text{-BuLi}$ (2.5 mol/L 正己烷溶液) 搅拌引发 10 min, 得到红色引发体系. 滴加 570 μL 2VP 单体, 搅拌反应 30 min. 将所得的活性聚合物溶液注入 1 mL 30 mg/mL 聚合物 THF 溶液, 持续搅拌至阴离子活性中心颜色褪去, 体系呈无色透明. 加入水对瓶刷聚合物沉淀与洗涤, 真空干燥.

1.3.3 Janus Fe_3O_4 纳米颗粒制备

在氮气气氛手套箱内, 将 50 mg 瓶刷聚合物溶于 1 mL DMF, 加入 23 μL 碘乙烷(EI), 于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 8 h, 在瓶刷聚合物支链吡啶基团引入静电. 6.4 mg $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.7 mg $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以少量多次方式加入, 室温搅拌反应 2 h. 将 7.3 μL 浓氨水(25 wt%)稀释于 1 mL DMF 缓慢滴至反应体系制备 Janus Fe_3O_4 纳米颗粒, 通过磁铁收集并用 DMF 清洗纯化.

1.3.4 Janus $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的制备

将 100 mg Janus Fe_3O_4 纳米颗粒分散于 2 mL DMF, 加入 5 mg 3-溴丙基三甲氧基硅烷, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 搅拌 8 h. 将 5 μL 氨水(1 wt%)稀释于 0.1 mL DMF 并缓慢滴至体系进行溶胶-凝胶反应. 再次补充等量 3-溴丙基三甲氧基硅烷, 进行溶胶-凝胶反应, 实现 SiO_2 包覆的同时将溴丙基接在纳米颗粒表面. 旋转蒸发去除 DMF 制备 Janus $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒.

1.3.5 Janus $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的聚合物链改性

分别通过 PVSt 链点击和 PBBzSt 链水解反应实现 Janus $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒两端聚合物链的改性(电子支持信息图 S2). 在氮气气氛手套箱内, 将 50 mg Janus $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 分散于 2 mL DMF, 加入 0.23 mg 半胱胺盐酸盐和 0.017 mg 光引发剂 DMPA, 365 nm 紫外光辐照反应 2.5 h. 旋转蒸发去除 DMF 获得氨基化改性的 Janus $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. 所得氨基化 Janus 纳米颗粒分散于. 将 50 mg 氨基化 Janus $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 分散于 2 mL DMF/ H_2O (9/1, V/V) 混合溶剂, 加入 120 μL 三氟乙酸(TFA)和 60 μL 水, 搅拌反应 8 h 完成羧基化改性. 蒸发去除

DMF 获得双链改性的 Janus $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒. 分散于 DMF/ H_2O (9/1, V/V), 加入适量 NaOH 调节 $\text{pH}=7$. 氨基与羧基数量可通过滴定分散液测得, 以交流阻抗突变确定滴定点^[9], 具体方法如下: 将待测样品分散于 DMF/ H_2O (9/1, V/V) 混合溶剂中, 分别采用乙酸、NaOH 滴定氨基化样品、羧基化样品, 通过“交流阻抗的倒数-滴定剂总量”曲线斜率突变点确定滴定终点.

1.3.6 Janus $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒表面顺次链接聚合物单链

制备活性阴离子链 P2VP: 将 6 μL DPE 加至 10 mL THF 并降温至 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. 滴加 5 μL $n\text{-BuLi}$ (2.5 mol/L 正己烷溶液) 搅拌引发 10 min, 得到红色引发体系. 滴加 570 μL 2VP, 搅拌反应 30 min 完成聚合.

将所得活性阴离子聚合物溶液缓慢滴入 1 mL 30 mg/mL Janus 纳米颗粒 THF 分散液直至活性种颜色褪去, 体系呈无色透明. 加入过量水沉淀洗涤纳米复合颗粒, 真空干燥.

2 结果与讨论

2.1 瓶刷聚合物的制备

设计制备了 2 种三嵌段瓶刷聚合物, 结合 GPC 确定其相应分子量(聚合度), 即: $\text{PVSt}_{40.3k}\text{-}b\text{-PVBC}_{32.6k}\text{-}b\text{-PBBzSt}_{36.3k}$ (图 2(a)) 和 $\text{PVSt}_{40.3k}\text{-}b\text{-PVBC}_{22.4k}\text{-}b\text{-PBBzSt}_{36.3k}$ (电子支持信息图 S3(a)、S3(b)和表 S1). 设计制备了 3 种不同尺寸 P2VP 活性阴离子支链(电子支持信息图 S3(c)), 即 $\text{P2VP}_{17.8k}$ 、 $\text{P2VP}_{21.7k}$ 和 $\text{P2VP}_{35.6k}$ (图 2(b)). 分别获得了 $\text{PVBC}_{22.4k}\text{-}g\text{-P2VP}_{17.8k}$ 、 $\text{PVBC}_{32.6k}\text{-}g\text{-P2VP}_{17.8k}$ 、 $\text{PVBC}_{32.6k}\text{-}g\text{-P2VP}_{21.7k}$ 和 $\text{PVBC}_{32.6k}\text{-}g\text{-P2VP}_{35.6k}$ 等瓶刷部分(电子支持信息图 S3(d)). DLS 结果表明, 4 种瓶刷聚物流体力学直径分别为 14.3、16.7、25.4 和 30.5 nm (图 2(c)). 对于 $\text{PVBC}_{22.4k}\text{-}g\text{-P2VP}_{17.8k}$, 主链与支链长度相当, 在 TEM 下呈近乎球形(图 2(d)), 平均直径为 15.1 nm. 对于 $\text{PVBC}_{32.6k}\text{-}g\text{-P2VP}_{17.8k}$, 在 TEM 下呈相应椭圆形, 长轴为 24.1 nm, 短轴为 15.3 nm (图 2(e)). 当主链长度不变, 支链由 $\text{P2VP}_{17.8k}$ 增长为 $\text{P2VP}_{21.7k}$, 其短轴提升为 19.4 nm, 长轴提升为 32.4 nm (电子支持信息图 S3(e)). 支链进一步增长至 $\text{P2VP}_{35.6k}$, 其短轴提升至 26.8 nm, 长轴提升至 39.6 nm (图 2(f)).

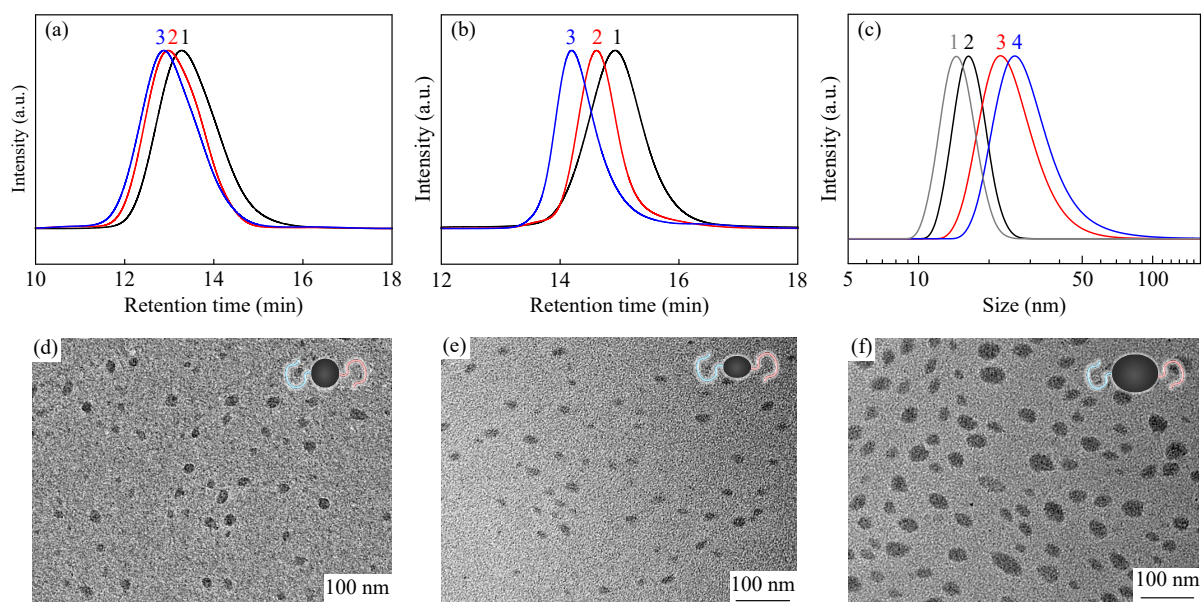


Fig. 2 (a) GPC traces of the triblock terpolymer PVSt_{40.3k}-b-PVBC_{32.6k}-b-PBBzSt_{36.3k}: (1) PVSt_{40.3k}, (2) PVSt_{40.3k}-b-PVBC_{32.6k}, (3) PVSt_{40.3k}-b-PVBC_{32.6k}-b-PBBzSt_{36.3k}. (b) GPC traces of P2VP side chains: (1) P2VP_{17.8k}, (2) P2VP_{21.7k}, (3) P2VP_{35.6k}. (c) DLS traces of bottlebrush polymer templates: (1) PVBC_{22.4k}-g-P2VP_{17.8k}, (2) PVBC_{32.6k}-g-P2VP_{17.8k}, (3) PVBC_{32.6k}-g-P2VP_{21.7k}, (4) PVBC_{32.6k}-g-P2VP_{35.6k}. TEM images of Janus nanoparticles: (d) PVBC_{22.4k}-g-P2VP_{17.8k} (spherical), (e) PVBC_{32.6k}-g-P2VP_{17.8k} (ellipsoidal), (f) PVBC_{32.6k}-g-P2VP_{35.6k} (ellipsoidal).

2.2 静电介导规模合成 Janus Fe₃O₄ 纳米颗粒

基于椭球瓶刷 PVBC_{32.6k}-g-P2VP_{17.8k} 规模合成相应的 Janus 纳米复合功能颗粒. 向 1.0 mg/mL PVBC_{32.6k}-g-P2VP_{17.8k} 溶液中以少量多次方式滴加 Fe²⁺ 和 Fe³⁺, 铁离子与支链的吡啶(Py)基团发生络合而交联得到复合颗粒(图3(a)中曲线1). 当合成浓度达 25 mg/mL 时, 发生了分子间交联, 产物尺寸明显增大(图3(a)中曲线2). 基于静电介导方法, 通过碘乙烷(EI)与瓶刷聚合物部分支链Py基团季铵化而引入静电作用. 以少量多次方式加入 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 与吡啶基团络合, 缓慢滴加稀氨水原位制备 Fe₃O₄ 纳米颗粒. 以浓度为 100 mg/mL PVBC_{32.6k}-g-P2VP_{17.8k} 为例, 深入研究静电对于规模合成 Fe₃O₄ 纳米颗粒的关键作用. DLS 结果表明, 当电荷比例(即 EI 与 Py 摩尔比)低于 40% 时, Fe₃O₄ 纳米颗粒尺寸明显增大, 表明发生了分子间反应(图3(a)中曲线3). TEM 图像显示多个纳米颗粒存在连接而聚集(图3(b)). 当电荷比例提升至 40%, 成功保证了静电介导的分子内交联, 纳米颗粒小且均一, 颗粒间无连接现象(图3(a)中曲线4). 当电荷比例进一步提升至 50%, Fe₃O₄ 纳米颗粒尺寸与在 40% 浓度下制备的纳米颗粒一致(图3(a)中曲线5). 可见, 在电荷比例为 40% 时即可实现静电介导分子内交联并规模制备

Fe₃O₄ 纳米颗粒. 进一步高浓度如 150 mg/mL, 得到的 Fe₃O₄ 纳米颗粒仍保持不变(图3(c)), 且产物均一(图3(d)). 当浓度在 175 mg/mL 时, 则产物尺寸显著提升, 表明已发生分子间反应. 采用 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 需少量多次加入策略, 避免了浓度过高时导致静电作用被屏蔽, 静电介导作用减弱而易发生分子间反应的倾向(电子支持信息图 S4).

2.3 Janus Fe₃O₄@SiO₂ 纳米颗粒的制备

Janus Fe₃O₄ 纳米颗粒具有顺磁性, 在其表面包覆 SiO₂, 可显著提升其稳定性. 进一步通过硅烷偶联剂(3-溴丙基三甲氧基硅烷)在颗粒表面引入溴丙基, 为终止活性阴离子聚合物链提供反应位点. 当单次投入硅烷偶联剂为 Janus Fe₃O₄ 纳米颗粒质量的 5% 包覆后, 纳米颗粒尺寸由 16.7 nm 增加至 17.1 nm (图4(a)). 极薄的 SiO₂ 包覆层在 TEM 图像中不明显(电子支持信息图 S5(a)). 第二次包覆后, 纳米颗粒尺寸增加至 18.7 nm, TEM 图像中纳米颗粒表面 SiO₂ 包覆层清晰可见(图4(b)). 第三次包覆后, 平均尺寸提升至 22.3 nm, 纳米颗粒壳层易发生形变(电子支持信息图 S5(b)). 纳米颗粒两侧的聚合物链在没有染色情形下无法在 TEM 下观察到. 经 RuO₄ 蒸气染色后, 聚合物链在 TEM 下清楚呈现以蘑菇状存在(图4(c)). 能量色散 X 射线光谱(EDS)分析确认 SiO₂ 包覆了 Fe₃O₄ 纳米颗粒

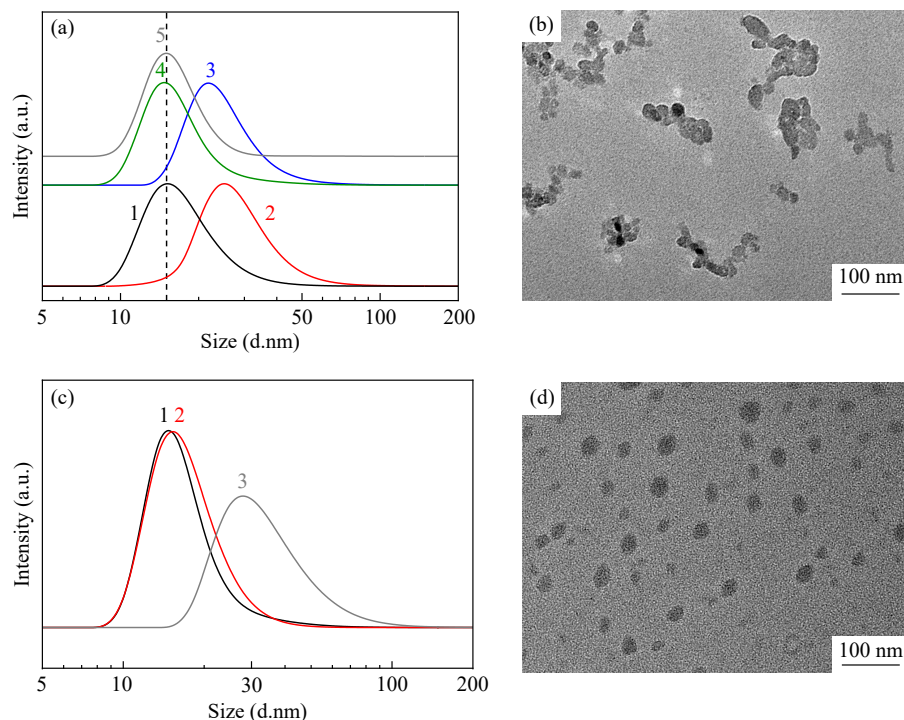


Fig. 3 (a) DLS traces of Fe_3O_4 nanoparticles by traditional method at varied concentrations: (1) 1.0 mg/mL, (2) 25 mg/mL. DLS traces of Fe_3O_4 nanoparticles by electrostatic-mediated intramolecular crosslinking at varied quaternization ratios: (3) 30%, (4) 40%, (5) 50%. (b) TEM image: Fe_3O_4 nanoparticles prepared at 50 mg/mL without quaternization. (c) DLS traces of Fe_3O_4 nanoparticles by electrostatic-mediated intramolecular crosslinking at varied concentrations: (1) 1.0 mg/mL, (2) 150 mg/mL, (3) 175 mg/mL. (d) TEM image: Fe_3O_4 nanoparticles prepared at 150 mg/mL with quaternization ratio 40%.

(图4(d)和4(e)). 该纳米复合颗粒可通过磁铁操控收集(图4(f)). 进行2次包覆后, Janus Fe_3O_4 纳米复合颗粒在 1 mol/L 盐酸介质中处理 6 h 后仍保持稳定. 未包覆 SiO_2 的 Fe_3O_4 纳米颗粒已被严重刻蚀(图4(g)).

2.4 Janus 纳米颗粒的改性与组装

对 Janus $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒两端的聚合物链分别进行改性获得相应的氨基和羧基, 为其组装提供条件. 通过 Zeta 电位测试表征改性过程中 Janus 纳米颗粒的基团转化(图 5(a)). 在 pH=7 条件下, 未进行氨基与羧基改性的 Janus 纳米颗粒接近电中性(0.2 mV). 仅经过氨基改性后, Zeta 电位提升至 12.8 mV. 仅经过羧基改性后, Janus 纳米颗粒的 Zeta 电位由电中性降低至 -23.8 mV. 氨基和羧基同时改性后获得的 AB 型 Janus 纳米颗粒在相同测试条件下, Zeta 电位为 -13.0 mV, 介于氨基和羧基分别改性的 Janus 纳米颗粒电位之间. 选取仅进行氨基改性(价态为 20)和仅进行羧基改性(价态为 20)的 Janus 纳米颗粒, 分别在不同 pH 条件下测试 Zeta 电位(图 5(b)). 仅进行氨基改性的 Janus 纳米颗粒在 pH 值处于 9.7 以上时接近电中

性, 当 pH 值由 9.7 降低至 9.5 时, Zeta 电位迅速提升至 10.3 mV, 表明氨基发生了质子化并呈现正电性. 相应地, 仅进行羧基改性的 Janus 纳米颗粒在 pH 值处于 6.2 以下时接近电中性. 当 pH 值由 6.2 提升至 6.4 时, Zeta 电位测量值迅速降至 -22.2 mV, 表明羧基迅速发生电离并呈现负电性. 仅进行氨基改性的 Janus 纳米颗粒样品在 DMF/ H_2O (3/1, *V/V*) 混合溶剂中整个 pH 值范围仍不能发生组装(电子支持信息图 S6(a)), 呈现单个状态. 同理, 仅进行羧基改性的 Janus 纳米颗粒样品也呈现单个状态. 而 AB 型 Janus 纳米颗粒在 6.2~9.7 的 pH 窗口因改性后的两端带有相反电荷而通过静电特殊作用发生自组装(电子支持信息图 S6(b)). 对 Janus 纳米颗粒两端部分氨基和羧基化进行荧光染色(电子支持信息图 S7), 可在超分辨共聚焦显微镜下观察其 Janus 结构(图 5(c)), 也证实了相应的改性区域处于相反的两极方向. 交流阻抗滴定测定了改性的 Janus 纳米颗粒两端含有的氨基和羧基数均为 40. 而通过荧光染色动力学, 能精准保证残余的氨基和羧基数均为 20 (电子支持信息图 S8), 即一半的官能团通过荧光染色而消

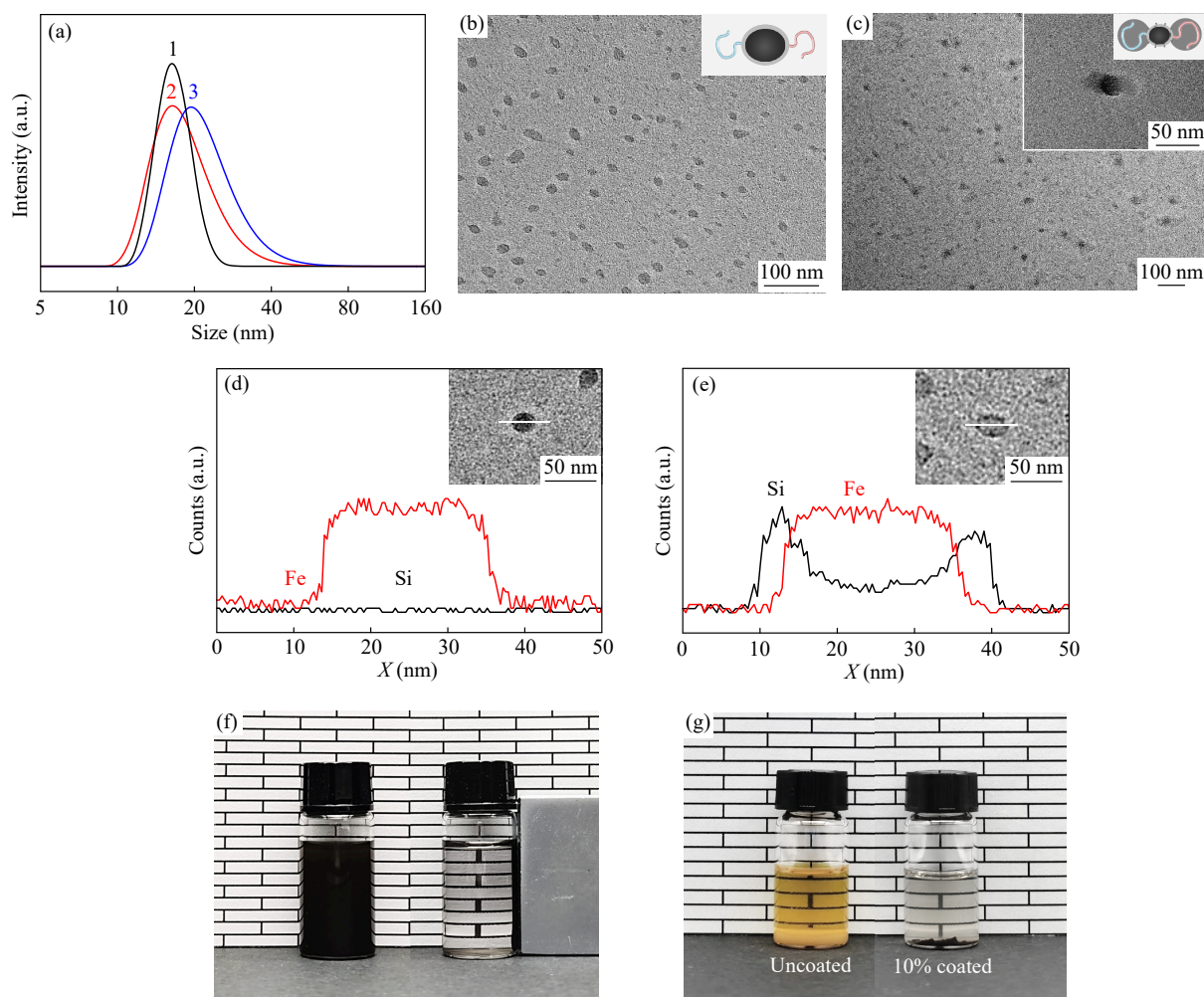


Fig. 4 (a) DLS traces of Fe_3O_4 Janus nanoparticles with varied weight percentage of SiO_2 coating: (1) 5 wt%, (2) 10 wt%, (3) 15 wt%. (b) TEM image of Fe_3O_4 Janus nanoparticles 10 wt% coated by SiO_2 . (c) TEM image of Janus nanoparticles stained with RuO_4 . (d) EDS traces of uncoated Janus nanoparticles. (e) EDS traces of Janus nanoparticles 10 wt% coated by SiO_2 . (f) Paramagnetism of SiO_2 coated Fe_3O_4 Janus nanoparticles. (g) Acid resistance of Fe_3O_4 Janus nanoparticles 10 wt% coated by SiO_2 .

耗. 具体方法为, 通过紫外吸光度测试表征不同反应时间下荧光染料的负载比例, 确认半数基团被染色后的反应时间, 通过交流阻抗滴定法验证残余基团数目. 对于改荧光染色的 Janus 纳米颗粒分散体系, 调节 pH 为 8.0 而进行自组装, 其形态可以 STED 为手段直接观察, 并确认其枝化组装体结构(图 5(d)), 与多功能团和两端的柔顺可变形特性有关. 同时也证明了通过三嵌段共聚物获得的 Janus 纳米颗粒两端具有可反应特性的聚合物单链.

2.5 Janus Fe_3O_4 @ SiO_2 纳米颗粒表面顺次接链聚合物单链

以 P2VP 活性阴离子聚合物链为例, 纳米颗粒表面含有的溴丙基为链接聚合物链提供了化学反应位点. Janus 纳米颗粒表面可定量连接一根特定尺寸聚合物链, 在此链引起的空间位阻作用

下, 可定量链接第二根活性阴离子聚合物链, 其组成可调. 合成了具有不同长度的活性 P2VP 链, 以 GPC 和 DLS 定量表征了其分子量(图 6(a))与流体力学直径(图 6(b)). P2VP 链流体力学直径与分子量标度指数为 0.57 (图 6(c)), 表明聚合物处于良好溶解状态. 以 SiO_2 包覆的纳米颗粒 $\text{PVBC}_{32.6\text{k}}\text{-g-P2VP}_{21.7\text{k}}$ 为例, 设计合成了 $\text{P2VP}_{86.4\text{k}}$ 和 $\text{P2VP}_{65.5\text{k}}$ 2 种阴离子活性聚合物链(电子支持信息图 S9). Janus 纳米颗粒流体力学直径为 31.8 nm (图 6(d)). 在纳米颗粒表面终止第一根活性链 $\text{P2VP}_{86.4\text{k}}$ 后, 其尺寸增至 36.0 nm, 相应的 DLS 曲线保持单峰. 终止第二根活性链 $\text{P2VP}_{65.5\text{k}}$ 后, 其流体力学直径增至 38.4 nm, DLS 曲线仍保持单峰. 链接第一根链后, 该链经 5-TAMRA 通过氢键特殊作用染色(电子支持信息图 S10), 在 STED 图像中可观察到

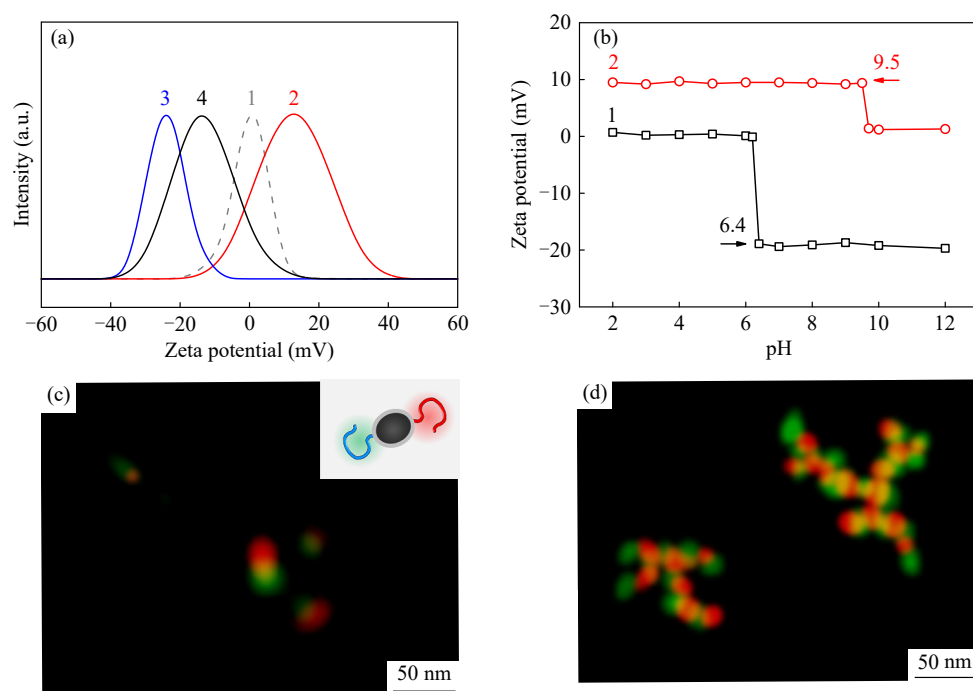


Fig. 5 (a) Zeta potential variation of the Janus nanoparticle after grafting polymer chains at both ends: (1) Janus nanoparticle; (2) the amino- group solely modified Janus nanoparticle; (3) the carboxylic acid group solely modified Janus nanoparticle; (4) the dually modified AB type Janus nanoparticle. (b) Zeta potential of the amino solely modified Janus nanoparticle (red) and the carboxylic acid solely modified Janus nanoparticle (black). STED image of Fluorescent stained (c) Janus nanoparticle (pH=6.0) and (d) the assembled structure (pH=8.0).

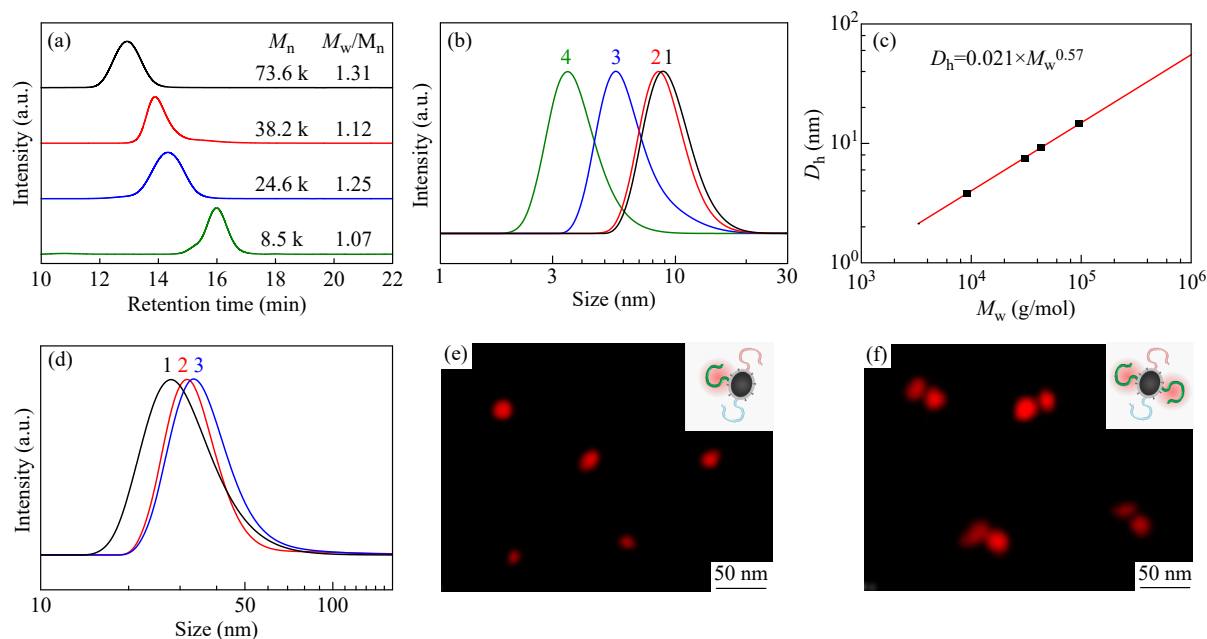


Fig. 6 (a, b) GPC and DLS traces of varied P2VP chains: (1) P2VP_{73.6k} (9.6 nm); (2) P2VP_{38.2k} (9.1 nm); (3) P2VP_{24.6k} (6.5 nm); (4) P2VP_{8.5k} (3.8 nm). (c) Size- M_w relationship for P2VP. (d) Size change of Janus nanoparticles after terminated with 1 and 2 living P2VP chains: (1) Janus nanoparticles; (2) terminated with 1 living chain; (3) terminated with 2 living chains. STED images of fluorescent stained Janus nanoparticles after terminated with 1 (e) and 2 (f) living P2VP chains.

单独红色荧光斑点(图6(e)). 链接第二根链后, 在纳米颗粒两侧呈现成对红色荧光斑点(图6(f)).

通过元素分析, 可定量计算Janus纳米颗粒表面终止活性链数目(表1). 与已知分子量的瓶刷聚

Table 1 Number of living chains terminated onto Janus nanoparticles by elemental analysis.

Sample	N content	Molecular weight ($\times 10^6$)	Number of chains terminated
Janus nanoparticle	8.96%	7.08	0
Terminated with chain 1	9.39%	7.94	$0.988 \approx 1$
Terminated with chains 1 and 2	9.72%	8.60	$1.003 \approx 1$

合物比较，通过N元素含量计算获得单个 Janus 纳米颗粒平均质量(电子支持信息表 S2). 根据瓶刷聚合物主链、支链分子量和N含量，结合元素分析测得瓶刷聚合物N含量为11.36%，其质量为 5.58×10^6 . 通过元素分析可得 Janus 纳米颗粒质量为 7.08×10^6 . 通过比较链接聚合物链后的 Janus 纳米颗粒元素含量，计算得到 Janus 纳米颗粒表面终止的活性链数量. 结果表明，第一次、第二次终止反应后，纳米复合颗粒的N含量分别为9.36%和9.72%，与定量终止单根活性聚合物链的理论值高度吻合.

通过交流阻抗滴定也为测量 Janus 纳米颗粒终止聚合物链数目提供重要方法. 初始 Janus 纳米颗粒表面不含与酸相互作用基团，对第一次链接聚合物链的纳米颗粒而言(图 7(a))，链接引入 P2VP 链的吡啶基团与酸相互作用，随酸性滴定剂滴入，P2VP 链吡啶因季铵化开始带有正电荷，体系电导率得以逐渐提升；当到达滴定终点时，P2VP 链带电量饱和，剩余酸以游离形式存在于溶剂中，导致体系电导率快速提升. 通过测量终点时酸性滴定剂总量，可计算纳米复合颗粒表面 P2VP 链总质量. 结合链接的活性 P2VP 链分子量，可计算单个 Janus 纳米颗粒表面引入 P2VP 链数量. 实验结果表明，纳米颗粒平均引入支链 P2VP_{86.4k} 数量为0.98，即引入单根聚合物链. 同理，链接2根聚合物链后，进行交流阻抗滴定测试(图 7(b))，可测得引入 P2VP 链总质量，结合相应的 P2VP 链分子量，可计算单个 Janus 纳米颗粒表面第二次引入的 P2VP 活性链的数量为1.01，即单根聚合物. 交流阻抗滴定结果与元素分析计算结果完全一致，证明链接了聚合物单链.

3 结论

以三嵌段瓶刷聚合物为基础，通过静电介导分子内交联规模制备 Janus 纳米复合颗粒，当

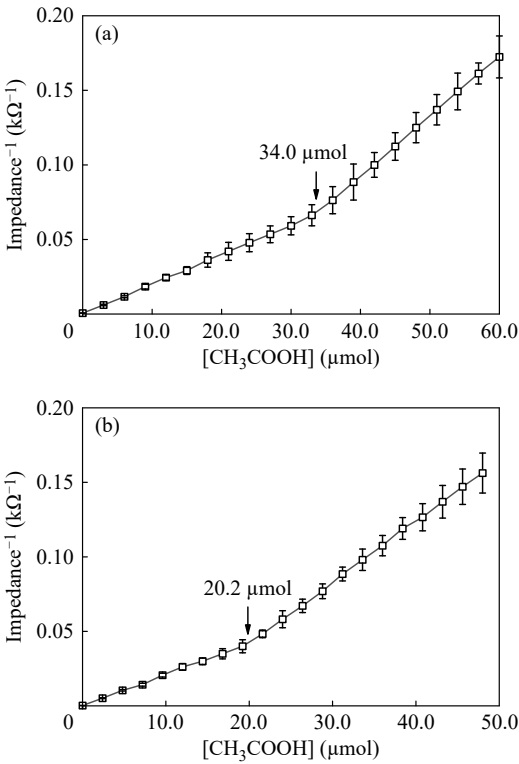


Fig. 7 Impedance titration of Janus nanoparticles: (a) terminated with the first polymer single chains; (b) terminated with the second polymer single chains.

瓶刷聚合物主链和支链尺寸接近时，得到椭球形状颗粒. 本研究通过络合铁离子并原位沉淀实现 Fe₃O₄ 负载固化，可在 150 mg/mL 规模制备顺磁性 Janus 纳米颗粒. 其两端聚合物链段可分别进行改性获得如氨基和羧酸等官能团，为 pH 调控自组装提供了条件. 通过溶胶-凝胶反应在纳米颗粒表面引入溴丙基，为链接活性阴离子聚合物链提供反应位点，通过空间位阻约束效应可顺次在 Janus 纳米颗粒表面引入第一根、第二根聚合物单链，得到具有 4 根不同种类聚合物单链的 Janus 纳米复合颗粒，规模制备了多价态功能性复杂纳米颗粒，为构筑超结构提供基本单元.

REFERENCES

- 1 Shao, Y.; Yang, Z. Z. Progress in polymer single-chain based hybrid nanoparticles. *Prog. Polym. Sci.*, **2022**, 133, 101593.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 Lang, F. Z.; Xiang, D.; Wang, J. W.; Yang, L. P.; Qiao, Y.; Yang, Z. Z. Janus colloidal dimer by intramolecular cross-linking in concentrated solutions. *Macromolecules*, **2020**, 53(6), 2271–2278.
- 5 Wang, J. W.; Chen, X.; Lang, F. Z.; Yang, L. P.; Qiu, D.; Yang, Z. Z. Large scale synthesis of single-chain/colloid Janus nanoparticles with tunable composition. *Chem. Commun.*, **2020**, 56(27), 3875–3878.
- 6 Xiang, D.; Jiang, B. Y.; Liang, F. X.; Yan, L. T.; Yang, Z. Z. Single-chain Janus nanoparticle by metallic complexation. *Macromolecules*, **2020**, 53(3), 1063–1069.
- 7 Xu, W.; Ye, Y. L.; Sun, D. Y.; Yang, Z. Z. Single-chain nanoparticle catalyzed polymerization toward composite nanoparticles. *J. Polym. Sci.*, **2024**, 62(3), 427–435.
- 8 Yao, X. H.; Jing, J. Y.; Liang, F. X.; Yang, Z. Z. Polymer-Fe₃O₄ composite Janus nanoparticles. *Macromolecules*, **2016**, 49(24), 9618–9625.
- 9 Yang, Y. J.; Li, F. L.; Sun, D. Y.; Ye, Y. L.; Yang, Z. Z. Large-scale synthesis of reactive Janus inorganic/polymer colloidal dimer. *Macromolecules*, **2024**, 57(3), 880–886.
- 10 Müllner, M.; Müller, A. H. E. Cylindrical polymer brushes-anisotropic building blocks, unimolecular templates and particulate nanocarriers. *Polymer*, **2016**, 98, 389–401.
- 11 Lee, H. I.; Pietrasik, J.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. Stimuli-responsive molecular brushes. *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35(1-2), 24–44.
- 12 Liu, Y. J.; Wang, J. L.; Zhang, M. Y.; Li, H. M.; Lin, Z. Q. Polymer-ligated nanocrystals enabled by nonlinear block copolymer nanoreactors: synthesis, properties, and applications. *ACS Nano*, **2020**, 14(10), 12491–12521.

Research Article

Scalable Synthesis of Janus Single-chain/Nanoparticle Hybrids

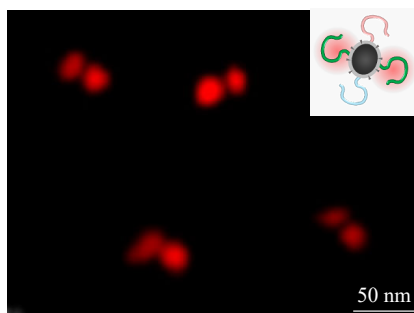
Feng-lin Li, Ya-jing Yang, Da-yin Sun, Yi-lan Ye, Zhen-zhong Yang*

(Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Asymmetric polymer single-chain@nanoparticle hybrids demonstrate fine microstructures and synergetic performances, which serve as important building blocks toward functional materials. It is crucial to develop methodologies for the large-scale preparation of hierarchically structured functional hybrids. Starting from the triblock bottlebrush polymers, Janus nanoparticles composed of Fe₃O₄ are synthesized on a large scale through electrostatic-mediated intramolecular crosslinking, involving coordination with metallic ions at the central region, which is rich in PVP side chains at a high concentration of 150 mg/mL. Shape of the nanoparticles is controllable from spherical to ellipsoidal by alteration of the length ratio of the backbone and the grafting side chain. PVSt and PBBzSt blocks at the opposite ends of the nanoparticle could be modified orthogonally to derive amino- or (and) carboxylic acid groups. AB type Janus nanoparticles are thus derived, which are able to self-assemble into diverge superstructures upon alteration of pH values. The self-assembly and the superstructures could be easily visualized under stimulated emission depletion microscope (STED) upon fluorescent dyeing the functional groups. A layer of SiO₂ is formed at the Fe₃O₄ NP by the sol-gel process, and bromopropyl- groups are further introduced by using the silane. At the Janus composite nanoparticle, single-chains could be sequentially

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

grafted by steric hindrance assisted termination of living anionic polymer single-chains with tunable composition and microstructure. The Janus composite nanoparticles bearing four different polymer chains display multivalent directional interactions, which are promising to self-assemble functional superstructures.



Keywords Bottlebrush polymer, Electrostatics-mediated, Intramolecular cross-linking, Janus, Hybrid nanoparticle