

嵌段共聚物的本体手性自组装

文 韬*

(华南理工大学前沿软物质学院 广东省功能与智能杂化材料与器件重点实验室 广州 510640)

摘 要 手性不仅广泛存在于各类天然物质和生物体系中,同时也是人工合成高分子的重要结构特征之一.高分子中的手性结构包括分子、分子链、聚集态等多个层级,而嵌段共聚物的微相分离为手性信息的跨层级传递和表达提供了一条途径.在本文中,我们综述了有关嵌段共聚物本体手性自组装的研究报道.首先简要介绍了高分子中不同层级手性结构的表征方法,之后对嵌段共聚物中2种手性相(螺旋相、手性螺旋二十四面体)的形成规律、结构特征及潜在应用进行了总结,最后提出了嵌段共聚物本体手性自组装研究中存在的问题和挑战.

关键词 手性, 嵌段共聚物, 自组装, 微相分离, 螺旋相

引用: 文韬. 嵌段共聚物的本体手性自组装. 高分子学报, 2025, 56(1), 91–103

Citation: Wen, T. Chiral self-assemblies of block copolymers in bulk. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(1), 91–103

“手性”(chirality)是自然界的基本属性之一.从氨基酸、DNA到各种生命体,乃至行星、星系等,这些事物在存在形态和运动方式上都具有手性的特征.在对客观世界的探索中,手性是一个永恒的课题.

相比于小分子,高分子(包括DNA、蛋白质等生物大分子)天然地具有多层次的结构.相应地,手性信息在高分子中的传递和放大会涉及分子、分子链、聚集结构等多个层级,跨越了2~3个数量级的尺度^[1,2].理解和掌握高分子中手性传递的规律及方式,对于功能材料、生命科学等领域都有着重要的意义^[3,4].以空间尺度作为依据,我们可以将高分子中的手性划分为几个层级(图1)^[5,6].第一级为“分子手性”(molecular chirality),一般源自于分子中的不对称原子或若干分子片段的不对称连接.此外,“轴手性”和“螺旋手性”也属于分子手性的范畴^[2];第二级为“构象手性”(conformational chirality),指由于手性中心的存在

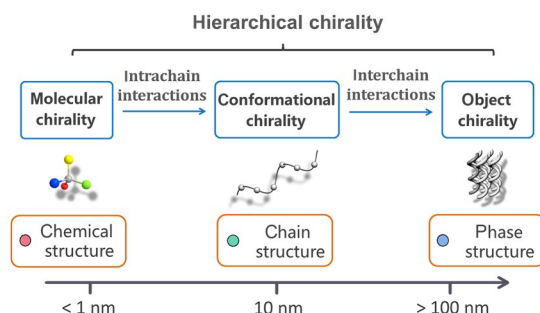


Fig. 1 Hierarchical chirality in polymers: molecular chirality, conformational chirality, object chirality.

使高分子形成螺旋构象;第三级称为“聚集态手性”(object chirality),指介观或者宏观相结构或物体的不对称性.不同尺度的手性结构共同构成了高分子的“多层次手性”(hierarchical chirality)体系;手性信息在不同层级之间的转移与放大过程称为“手性传递”(chirality transfer).

手性在分子本体中有2条传递途径:结晶和微相分离.一方面,结晶性高分子可以形成扭转

2024-08-27 收稿, 2024-10-08 录用, 2024-12-13 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 21803020)和中央高校基本科研业务费(项目号 2023ZYGXZR107)资助.

* 通信联系人, E-mail: twen@scut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24227; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7311

的片晶(lamellae)^[7-9]; 片晶的扭转方向取决于分子层级的不对称结构^[10-13]. 另一方面, 嵌段共聚物(block copolymer)由2种或者多种不相容的链段通过共价键连接而成, 链段之间的不相容性会导致微相分离的发生(microphase separation)^[14-16]. 当嵌段共聚物中含有手性链段时(即“手性嵌段共聚物”), 手性可以通过链内和链间的相互作用发生逐级传递, 进而形成具有手性对称性的相结构. 此外, 两亲性高分子在溶液中也可以形成有序聚集结构; 在这个过程中同样可以发生手性的多层级传递, 形成丰富多样的手性结构^[17-20]. 限于篇幅, 本文将仅对高分子本体中的手性传递及手性自组装结构进行讨论.

在本文中, 我们将首先简要介绍不同层级手性结构的表征方法. 之后, 重点介绍嵌段共聚物本体相分离过程中的手性自组装. 最后, 对嵌段共聚物手性传递研究中存在的问题和挑战进行探讨.

1 手性结构的表征方法

高分子中存在着不同层级的手性结构, 如何准确地描述这些结构的绝对手性是研究多层级手性传递的基础. 在本部分中, 我们将分别介绍分子手性、构象手性、聚集态手性的表征及分析方法.

确定分子绝对构型最为常用的手段是电子圆二色光谱(electronic circular dichroism, ECD). ECD可以测量物质对左旋圆偏振光和右旋圆偏振光的吸收差异, 判断物质是否具有光学活性. 同时, 依据相关的半经验规则, 如“八区律”、“激子手性法”等, ECD可以对分子的绝对构型进行判定^[21].

对于手性高分子而言, 虽然其手性中心可以被ECD所探测到, 但其螺旋构象的方向却难以通过ECD直接进行判定^[22]. 与电子圆二色光谱的原理类似, 振动圆二色光谱(vibrational circular dichroism, VCD)描述了红外波段中左旋圆偏振光和右旋圆偏振光的吸收差异随波长的变化. 高分子链上相邻基团的振动会发生耦合, 导致VCD谱线的裂分^[23]; 基于“耦合谐振子模型”(coupled oscillator model), 可以通过VCD的谱线特征确定高分子的螺旋构象^[21, 24]. 例如, 手性聚

酯中的羰基($C=O$)具有垂直于链方向的伸缩振动, 而相邻羰基之间的伸缩振动会发生耦合, 具体的耦合方式及其对应的VCD光谱特征取决于分子链的螺旋构象. 如图2所示, 当分子链为左手螺旋时, 相邻羰基之间具有逆时针旋转关系, 在VCD中会出现“先负后正”的裂分谱线(从低波数到高波数); 当分子链为右手螺旋时, 相邻羰基之间为顺时针旋转关系, 在VCD中会出现“先正后负”的裂分谱线(从低波数到高波数).

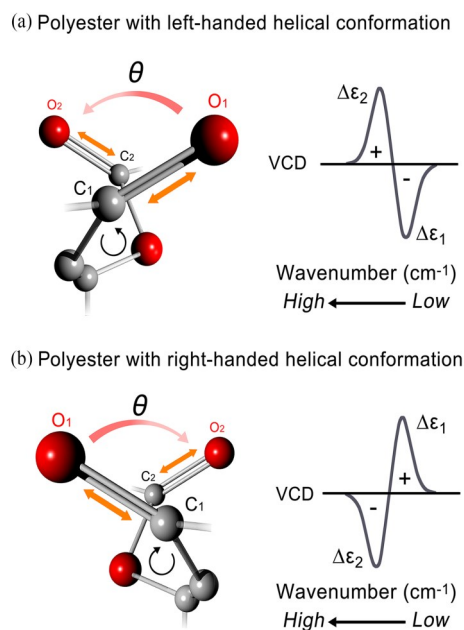


Fig. 2 Characteristic VCD spectra of chiral polyesters with left-handed helical conformation (a) and right-handed helical conformation (b), respectively.

我们以乳酸和聚乳酸为例(图3(a)), 具体说明ECD和VCD在手性高分子研究中的应用. 图3(b)为L-乳酸(L-LA)、D-乳酸(D-LA)和D,L-乳酸(D,L-LA)在乙腈稀溶液的ECD光谱以及相应的紫外吸收光谱^[25]. 在L-LA溶液中可以观察到正科顿效应(the Cotton effect), 而D-LA溶液中则出现负科顿效应. 与此同时, 在D,L-LA溶液中观察不到ECD信号. 乳酸分子的ECD信号及相应的吸收来自于其羰基的 $n-\pi^*$ 跃迁^[26]. ECD的结果表明L-LA的绝对构型为S-型, 而D-LA的绝对构型为R-型^[27]. 图3(c)为聚左旋乳酸(PLLA)、聚右旋乳酸(PDLA)和聚消旋乳酸(PLA)在乙腈稀溶液中的ECD光谱以及相应的紫外吸收光谱. 与单体中的情况相同, PLLA和PDLA溶液分别表现出正科

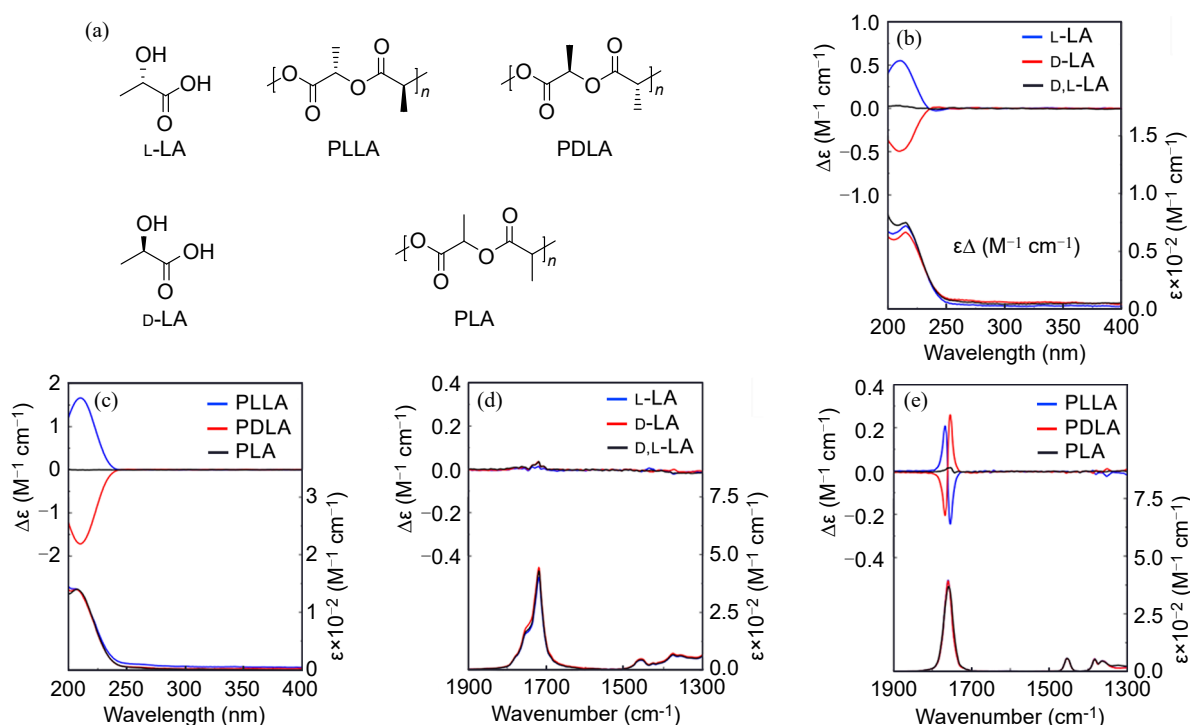


Fig. 3 (a) Chemical structures of L-LA, D-LA, PLLA, PDLA, and PLA. ECD and corresponding UV-Vis absorption spectra of L-LA, D-LA, and D,L-LA (b), and PLLA, PDLA, and PLA in dilute acetonitrile solution (c). Concentration of the solution is 0.1 wt%. VCD and corresponding FTIR absorption spectra of L-LA, D-LA, and D,L-LA (d), and PLLA, PDLA, and PLA in dilute dichloromethane solution (e). Concentration of the solution is 2 wt%. (Adapted with permission from Ref.[25]; Copyright (2012) American Chemical Society).

顿效应和负科顿效应, 而 PLA 溶液则没有 ECD 信号. 值得注意的是, 在相同的浓度下, 聚合物的 ECD 信号强度约为其单体的 3 倍. 这是发色团在分子链中螺旋排列引起的“手性放大”(chiral amplification).

图 3(d)和 3(e)分别为乳酸和聚乳酸在二氯甲烷稀溶液中的 VCD 光谱和相应的红外吸收光谱. 由于单个乳酸分子中不存在相邻近的发色团($C=O$), 所以不会发生羰基伸缩振动的耦合, 因此在乳酸单体的 VCD 光谱中观察不到明显的 VCD 信号(图 3(d))^[24]. 在 PLLA 和 PDLA 的稀溶液中, 可以在 1760 cm^{-1} 处观察到裂分型的 VCD 信号, 对应着分子链中相邻羰基伸缩振动的耦合(图 3(e)). PLLA 的 VCD 信号具有“先负后正”的特征, 说明 PLLA 的分子链为左手螺旋构象; PDLA 的 VCD 信号具有“先正后负”的特征, 说明 PDLA 的分子链为右手螺旋构象^[24]. 同时, 消旋聚乳酸不会产生 VCD 信号.

借助光谱学手段, 可以对分子手性及构象手性进行分析. 对于介观尺度的聚集态, 则可以通过更为直观的方法对其进行研究. 电子显微镜是

研究物质微观结构的重要工具. 结合选择性染色工艺, 透射电子显微镜(TEM)可以区分高分子中不同的相区, 从而确定其微观结构. 但是, 由于 TEM 所得到的图像是三维结构在二维平面的投影, 导致其在分析手性结构时存在着局限性^[28]. 例如, 左手螺旋和右手螺旋具有完全相同的投影轮廓, 因此无法通过单幅显微镜照片判断螺旋的方向(图 4(a)). 为了克服这一局限, 研究者发展出了基于 TEM 的三维重构技术^[29-31]. 透射电子显微镜投影断层扫描(TEM tomography, TEMT)是一种适用于分析高分子本体微观结构的技术^[32]. 该方法基于“背投影算法”(back projection algorithm), 通过一系列不同倾转角度的图像实现三维重构(图 4(b)). 此外, 高分子的本体结构还可以通过扫描电子显微镜(SEM)进行表征. SEM 可以通过收集二次电子和背散射电子得到物体表面的成像; 借助相应的三维成像技术, 便可以实现对高分子复杂相结构的分析. 例如, Thomas 等发展了利用“聚焦离子束-电子束”系统表征嵌段共聚物的相结构的方法. 该方法通过离子束对样品进行逐层减薄, 同步利用电子束成像. 最后, 将一系列不同深

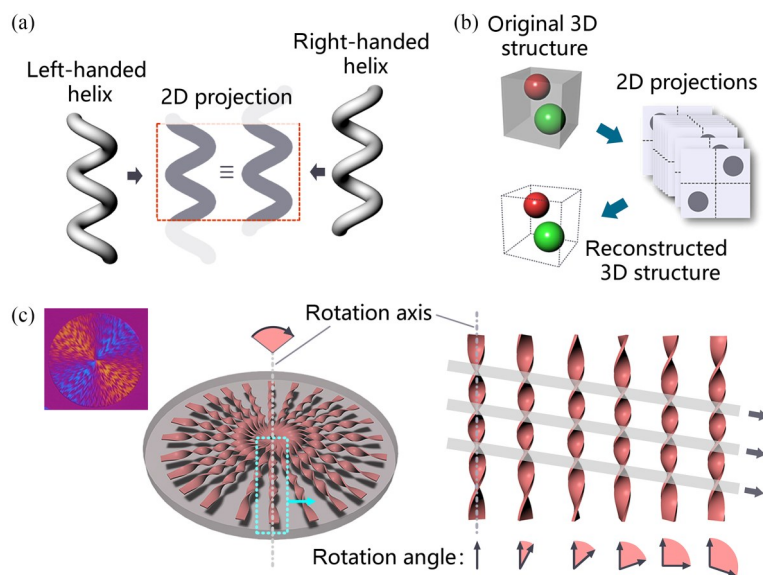


Fig. 4 (a) The left-handed helix and the right-handed helix have the same 2D projection. (b) The principle of reconstruction by TEMT. (c) Determining the twisting handedness of the lamellae in the spherulite by the tilting method.

度的图像进行堆叠, 便可还原样品的三维结构^[33].

对于更大尺度手性结构, 例如环带球晶, 可以利用光学显微镜进行分析. 在环带球晶中, 片晶在沿着球晶半径方向生长的同时发生扭转, 从而在显微镜下表现出明暗交替的环状特征. 为了确定片晶的扭转方向, 可以将球晶以穿过其中心的直线为轴进行倾转. 当倾转轴方向的片晶发生转动时, 环带的相对位置会发生移动. 例如, 当右手片晶顺时针转动时, 其环带会向下方(远离球晶中心的方向)移动(图4(c)); 反之亦然. 现有研究表明, 片晶的扭转方向与分子链的构型有对应关系. 例如 PLLA 形成的是左手扭转的晶片, 而 PDLA 形成的是右手扭转的晶片^[34]. 但是, 不同高分子中的相关规律仍有待于进一步探究.

2 嵌段共聚物本体中的手性自组装

2.1 嵌段共聚物的外消旋螺旋结构

嵌段共聚物可以通过微相分离形成有序的相结构, 结构的长周期一般为 10~50 nm^[35]. 根据自洽场理论的模拟及众多的实验验证, 两嵌段共聚物会形成球状相、柱状相、层状相等常规结构^[36]. 1995 年, Stadler 等首次在三嵌段共聚物 polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-poly(methyl methacrylate) (PS-PB-PMMA) 的本体中观察到了螺旋结构(图 5(a))^[37]. 随后, Krausch 和 Müller 等分别在 polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine)-*b*-poly(*tert*-butyl methacrylate) (PS-P2VP-PtBMA) (图 5(b))^[38,39]

和 PB-P2VP-PtBMA^[40,41] 中观察到了类似结构. Jinnai 等利用 TEMT 分析了 PS-PB-PMMA 三嵌段共聚物形成的纳米螺旋^[42,43]. 研究结果表明, 共聚物自组装形成的均是一种“缠绕式”的螺旋结构. 例如, 在 PS-PB-PMMA 中, PB 相螺旋缠绕在柱状 PS 相的外侧^[42]. 这种螺旋结构处于介观尺度, 属于聚集态手性的范畴. 但是, 非光学活性的三嵌段共聚物形成的是外消旋的结构, 即体系中含有同等数量的左手螺旋和右手螺旋, 在整体上缺少单一的手性.

2.2 手性嵌段共聚物中的螺旋相

2004 年, Ho 等在手性嵌段共聚物本体中观察到了一种特殊的非对称自组装结构——螺旋相 (helical phase, H*)^[44,45]. 在 polystyrene-*b*-PLLA (PS-PLLA) 中, 当 PLLA 的体积分数在 35% 左右时, 在其本体样品的切片中(厚度 50 nm)可以观察到连续的圆弧状图案(深色区域为 PLLA 相区); 当切片厚度增加至 70 nm 时, “圆弧”会进一步发展成半圆形(图 5(c)和 5(d))^[46]. 这种特殊的形貌来自于三维有序螺旋结构在二维平面的投影. 通过 TEMT 技术, 可以进一步得到这种结构的三维信息(图 5(e)). 在 PS-PLLA 形成的螺旋相中, PLLA 的相区为左旋的螺旋柱, 以六方堆积的方式排列在 PS 的基质(matrix)中(图 5(f)). PS-PLLA 螺旋相的小角 X 射线散射(SAXS)特征峰具有 $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{13}$ 的相对位置关系. 结合实空间和倒空间的表征结果, 可以确定螺旋相的空间群为 *P622*, 有别于

柱状相的空间群 $P6mm$ (六方柱状相具有镜面对称性, 而螺旋相则是手性结构)^[25]. 需要指出的是, 由于螺旋相和柱状相具有相同的衍射特征, 因此无法仅通过 SAXS 结果判定螺旋相.

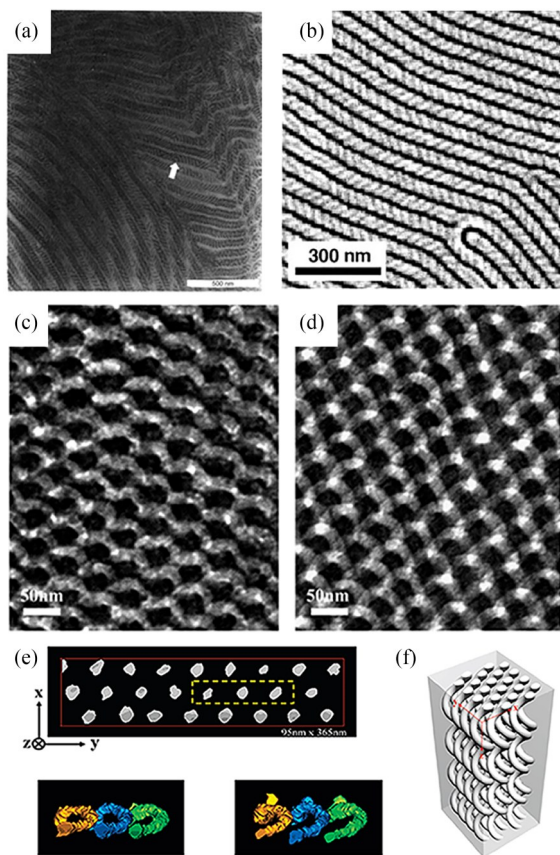


Fig. 5 (a) TEM micrograph of helical structures self-assembled by the PS-PB-PMMA triblock copolymer (Adapted with permission from Ref.[37]. Copyright (1995) American Chemical Society). (b) SEM micrograph of helical structures self-assembled by the PS-P2VP-PtBMA triblock copolymer (Adapted with permission from Ref.[39]. Copyright (2002) American Chemical Society). (c, d) TEM micrographs of microtomed PS-PLLA with different thickness. (e) 3D TEM visualization of helical structures self-assembled by PS-PLLA. (f) Schematic helical phase in which the helical microdomains are packed in a hexagonal lattice with an interdigitated character (Adapted with permission from Ref.[46]; Copyright (2009) American Chemical Society).

螺旋相的形成是高分子本体中多层级手性传递的具象化. 在 PS-PLLA 中, 手性链段 PLLA 含有手性中心(分子手性). 手性中心通过链内手性作用(intrachain chiral interactions)将手性信息传递到分子链层级, 使 PLLA 分子链形成确定的螺旋构象(构象手性). 在发生微相分离时, 螺旋分子链之

间通过链间手性作用(interchain chiral interactions)将手性信息传递到介观尺度, 使得柱状的 PLLA 相区发生了有序的扭转, 最终形成螺旋相(聚集态手性)(图 6)^[47-49]. 在这个过程中, 手性信息完成了跨尺度的连续传递. 由于螺旋相的形成是手性传递的结果, 因此相结构的手性取决于分子的构型. 通过 TEMT 的结果, 可以确定 PS-PLLA 形成的是左手螺旋, 而 PS-PDLA 形成的是右手螺旋^[25]. 这也说明在嵌段共聚物自组装的过程中没有发生手性反转, 各个层级的“绝对手性”保持了一致, 即“同手性演化”(homochiral evolution). 除了 PS-PLLA 之外, 在其它含有 PLLA 的手性嵌段共聚物中也观察到了螺旋相的存在, 例如 poly(4-vinylpyridine)-*b*-PLLA (P4VP-PLLA)^[50]. 这说明螺旋相的形成是一种普遍存在的现象.

在螺旋相被发现后, 研究者对其形成机理进行了更为深入的研究. Russell 和 Grason 等利用 SAXS 和广角 X 射线衍射(WAXD)联用原位研究了 PS-PLLA 和 PS-PDLA 在溶剂挥发过程中聚集态结构的形成过程^[51, 52]. 该研究表明, PS-PDLA 在形成螺旋相时经历了 3 个过程. 在溶剂挥发初期, 聚集体结构的变化与溶剂种类无关. 之后, 当溶剂为 PS-PDLA 的强选择性溶剂时, 结晶占主导地位, 抑制相分离的发生; 当溶剂为中等选择性溶剂时, 体系先发生微相分离, 然后发生结晶. 该结果表明, 螺旋相的形成和手性链段的结晶之间没有直接的联系, 即螺旋相的形成并不是来自于结晶的驱动, 而是源自于自发的手性传递. 同时, 螺旋相在相图中出现的范围与 PS-PLLA 的相分离强度(segregation strength, χN)相关. 在中等相分离强度下($\chi N = 25 \sim 60$), 螺旋相会在 PLLA 的体积分数为 33%~40% 的范围内出现; 在强相分离时($\chi N > 60$), PS-PLLA 在 PLLA 体积分数为 30%~53% 的范围内都可以形成螺旋相^[53]. 这已经达到了通常两嵌段共聚物中层状相的区间. 这是由于手性效应和构象不对称(conformational asymmetry)的叠加超越了组分不对称(compositional asymmetry), 影响了手性嵌段共聚物自组装的规律.

此外, 相关研究表明, 螺旋相并非一种热力学稳定相态. 在长时间的热退火之后, 螺旋相会通过“有序-有序转变”(order-order transition, OOT)变为双螺旋二十四面体(double gyroid, DG)^[54]. 在转变过程中, 螺旋相的(110)面逐渐过渡成

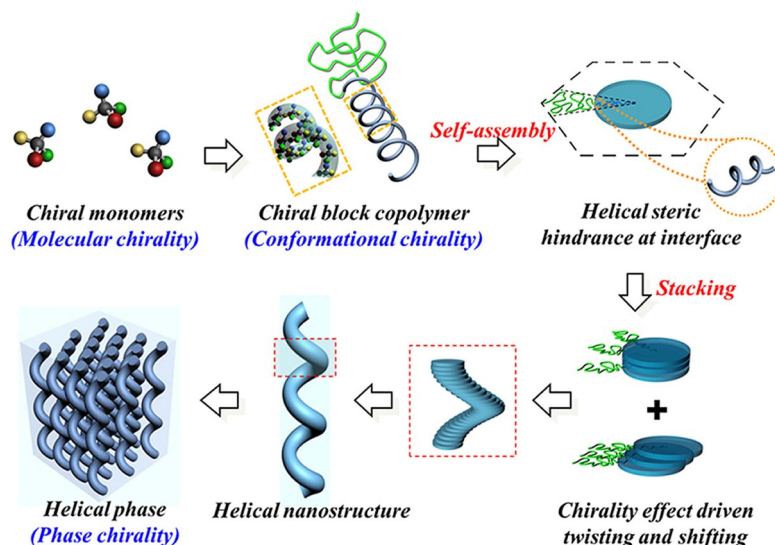


Fig. 6 Schematic illustration of the hypothetical mechanism of transfer of chirality from molecular chirality into phase chirality in the self-assembly of chiral block copolymer (Adapted with permission from Ref.[25]; Copyright (2012) American Chemical Society).

为双螺旋二十四面体的(220)面, 实现一维螺旋柱向三维网络结构的转变. 有趣的是, 螺旋相的热力学稳定性与手性作用力的强度有关. Ho等合成了一种带有环己基侧链的手性聚酯, 即poly(*L*-cyclohexyl glycolide) (PLCG) 和 poly(*D*-cyclohexylglycolide) (PDCG)^[55]. 研究表明, 含有这种大尺寸侧基的手性嵌段共聚物可以形成热力学稳定的螺旋相. 该结果证明向手性链段引入大尺寸的侧基可以有效提升螺旋相的热力学稳定性. 更为重要的是, 该结果表明高分子中“手性作用”的本质与链段之间的空间位阻有关. 由于PLCG和PDCG是非结晶性高分子, 再次证明了螺旋相的形成和手性链段的结晶无关. 此外, 上述研究结果也表明, 结晶性高分子和非晶性高分子形成的螺旋相并没有区别.

对于嵌段共聚物的微相分离而言, 除了分子链的化学结构之外, 链段的拓扑结构也是一个重要的影响因素^[56,57]. 通过对手性嵌段共聚物拓扑结构的设计, 可以进一步研究手性传递的机理. 我们设计并合成了同时含有手性聚乳酸(PLLA)和消旋聚乳酸(PLA)的嵌段共聚物: PS-PLLA-PLA和PS-PLA-PLLA^[58]. 由于PLLA和PLA的化学结构相同, 二者不会发生相分离. 利用这种拓扑结构, 可以控制手性链段的相对位置, 即靠近相界面或远离相界面. 这种情况下, 可以利用螺旋相的出现与否作为手性信息是否成功实现传递的判断. 研究结果表明, 无论PLLA和PLA的相对长

度如何, PS-PLLA-PLA都可以形成螺旋相, 而PS-PLA-PLLA的自组装结果取决于中间链段PLA的相对长度. 当中间链段较短时, 可以形成螺旋相; 当中间链段较长时, 只能形成柱状相. 这一结果说明在形成螺旋相时并不需要整个链段都具有手性, 关键在于手性信息是否可以传递到相界面. 同时, 该结果表明手性信息可以在一定条件下“穿越”非手性的相区, 实现跨相区的传递.

为了进一步探究多相体系中手性传递的规律, 我们设计并合成了两类三嵌段共聚物PS-*b*-poly(ethylene oxide)-*b*-PLLA (PS-PEO-PLLA)和PS-*b*-poly(4-vinylpyridine)-*b*-PLLA (PS-P4VP-PLLA)^[59]. 其中, PEO和PLLA二者完全相容, 而P4VP与PLLA之间有较强的相分离趋势. 在这两类嵌段共聚中, 中间链段的分子量都控制在较低的范围, 以保证最终可以形成“核-壳”型的柱状相或螺旋相结构. 结果表明, 当PEO分子量较低时, PS-PEO-PLLA可以形成螺旋相; 但在PS-P4VP-PLLA中却只能得到柱状相. 该结果说明手性信息实现跨相区传递的关键是中间链段和手性链段的相容性: 当二者相容时, 手性有机会进行传递; 当二者不相容时, 手性信息无法实现传递(图7). 这一结果同我们在PS-PLA-PLLA中观察到的结果是一致的. 在此基础上, 我们可以估算出高分子本体中手性信息传递的最大距离约为10 nm.

除了上述的实验研究以外, 研究者也尝试了从理论角度对螺旋相的形成进行解释. 自洽场理

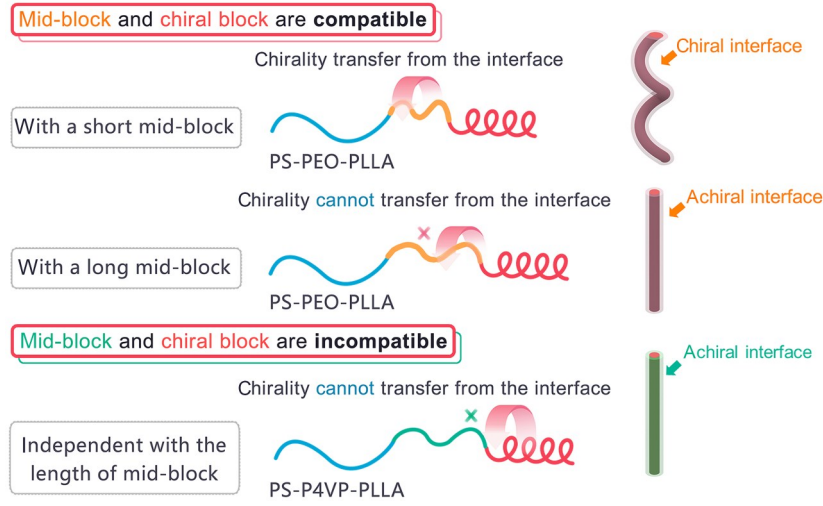


Fig. 7 Schematic illustration of chiral transfer in the self-assembly of chiral block copolymers: PS-PEO-PLLA and PS-P4VP-PLLA (Adapted with permission from Ref.[59]; Copyright (2023) John Wiley and Sons).

论(self-consistent field theory, SCFT)是研究嵌段共聚物相分离最成功的方法之一[60,61]. Grason 等针对手性嵌段共聚物发展了一种相应的理论模型,即“取向自洽场理论”(orientational self-consistent field theory, oSCF)[62-64]. 在 oSCF 理论中,手性嵌段共聚物在熔体中的自由能 F 可描述为:

$$F = \rho_0 \int dV \chi \phi_A(x) \phi_B(x) - S_{\text{chain}} + F^* \quad (1)$$

其中,方程右侧第一项是链段间的混合焓,第二项是自由连接链中的熵降低,第三项则为手性链段固有的取向趋势.这种趋势使得手性链段倾向于形成胆甾型的扭转. oSCF 理论成功描述了 PS-

PLLA 的相图,预测了螺旋相出现的范围随手性强度和相分离强度的变化趋势(图 8(a)). 同时,该理论提出了 2 个嵌段共聚物本体中手性传递的关键信息.一方面,从螺旋链段到介观相的手性传递是手性强度和嵌段共聚物组成的非线性函数.对于确定的相分离强度,形成螺旋相的“临界链段手性”(critical segment chirality, $\bar{q}$) 为 3.45. 当链段手性高于临界值时,理论上可以形成 2 种手性结构:螺旋相和波纹层状相(undulated lamellar morphology, UL*). 另一方面,该理论推测螺旋相的形成是畴畴形状和链段取向之间的动力学耦合

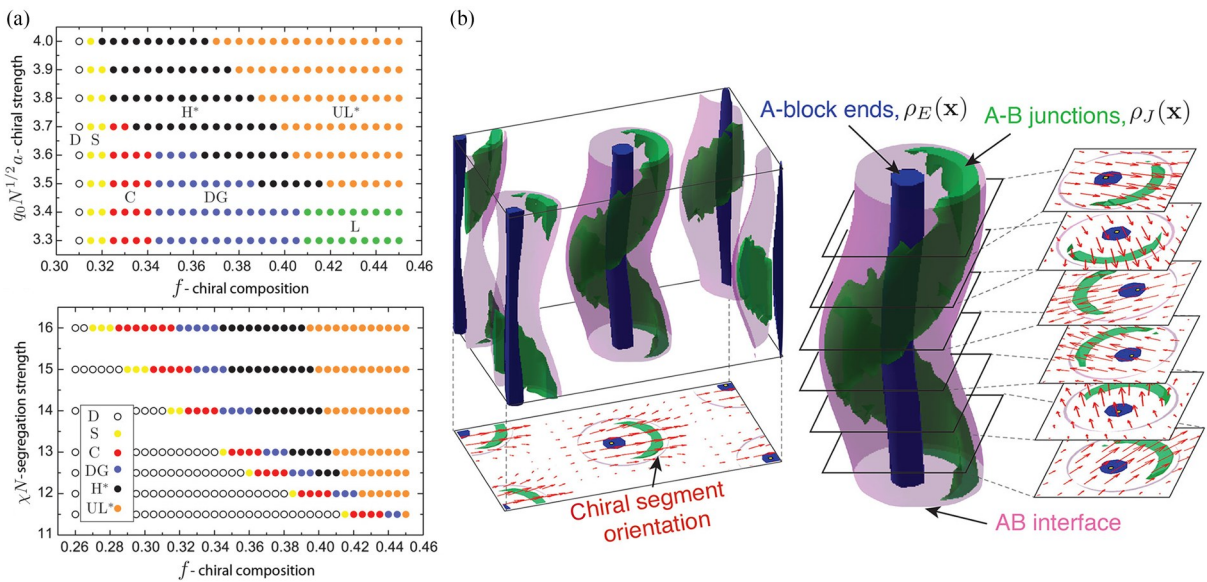


Fig. 8 (a) Phase diagram for fixed segregation strength, $\chi N=14$, and phase diagram for a fixed degree of chirality, $\bar{q} = 3.6$ (Adapted with permission from Ref.[60]; Copyright (2013) American Physical Society). (b) oSCF solution of equilibrium H* morphology of chiral block copolymer melts (Adapted with permission from Ref.[61]; Copyright (2015) American Chemical Society).

所确定的. 对螺旋相的模拟表明, 手性嵌段的链末端和链段连接点在相区内会以螺旋的方式排列(图8(b)).

螺旋相的发现不仅为手性高分子的研究提供了新的视角, 也为功能性手性材料的开发提供了机会. 例如, Ho和Yashima等向PS-PLLA的链段结合点处引入了共轭发色团(茈). 在PS-PLLA形成螺旋相的同时, 发色团会在界面上形成螺旋排列^[65]. 通过ECD光谱, 可以观察到发色团在其吸收位置表现出裂分型的圆二色信号. 有趣的是, 通过碱液刻蚀将PLLA相区移除之后, 仍然可以在样品中观察到发色团的圆二色信号, 说明发色团依然保留着螺旋的排列方式. 该研究为手性发光材料的发展提供了可能的途径. 需要指出的是, 向嵌段共聚物的结合点中引入具有强 π - π 相互作用的共轭分子后, 会抑制自组装的形成^[66].

在嵌段共聚物自组装的基础上进行选择性的刻蚀, 可以得到介孔材料. 以此为模版, 可以通过“硬模板法”制备多种纳米材料^[67]. 利用PS-PLLA形成的螺旋相结构, 可以通过选择性移除PLLA相区得到具有螺旋孔洞的模板, 并通过“溶胶-凝胶”法制备螺旋纳米二氧化硅^[68]. 更为重要的是, 利用这种方法可以制备金纳米螺旋^[69]. 通过选择不同手性的链段(PLLA或PDLA), 可以调控金纳米螺旋的手性. 利用这种方法制备的金纳米螺旋具有手性局域表面等离子共振, 可以在500~700 nm处产生ECD信号. 这种方法为具有本征手性的贵金属纳米颗粒的制备提供了一种简单、可控的方法.

2.3 手性诱导嵌段共聚物形成螺旋相

手性嵌段共聚物可以通过固有的手性信息传递形成螺旋相. 对于不含手性链段的嵌段共聚物而言, 可以通过引入“外源性手性”实现跨层级的手性表达. 例如, 向高分子中掺杂手性小分子后, 小分子可以通过非共价作用将手性传递给高分子, 使高分子具有确定的螺旋构象. 这个过程被称为“诱导圆二色”(induced circular dichroism, ICD)^[70,71]. Watkins和Lu等通过向含有聚氧乙烯(PEO)的非手性嵌段共聚物中引入D-酒石酸和L-酒石酸, 诱导其形成了螺旋结构^[72,73]. 在这个过程中, 酒石酸通过氢键作用和聚氧乙烯进行结合, 从而将分子手性传递到链层级, 进而形成介观的螺旋相结构. 在此基础上, 作者又向体系中

加入了金纳米颗粒. 金纳米颗粒会选择性地进入聚氧乙烯相区, 形成螺旋排列^[74]. 此外, 具有轴手性的1,1'-联-2-萘酚(BINOL)也可以诱导聚氧乙烯基嵌段共聚物形成螺旋自组装结构^[75]. 同时, 在形成螺旋相之后, 其中的BINOL发色团表现出了具有高度不对称性的圆偏振发光(circular polarized luminescence, CPL), 不对称因子(g factor)可达0.3.

2.4 手性嵌段共聚物形成的双连续网络结构

除了螺旋相这种直观的手性聚集态结构之外, 多层次的手性传递还可以驱动嵌段共聚物形成复杂的手性网络结构. 螺旋二十四面体(gyroid, G)是一种由3条分支通过三重连接构成的立方相结构^[76]. 螺旋二十四面体中包含2个分别具有左手手性和右手手性的连续网络框架(skelet), 二者相互独立, 又相互穿插. 如果这2个网络完全等价, 则称为“双螺旋二十四面体”(DG), 空间群为 $Ia\bar{3}d$ (No. 230); 如果这2个网络框架在体积或者化学结构上有区别, 则称为“交替双螺旋二十四面体”(alternating double-gyroid, G^A), 空间群为 $I4_132$ (No. 214)^[77]. AB两嵌段共聚物可以形成DG结构; ABC三嵌段共聚物可以形成 G^A 结构, 其中A相和C相各自构成网络框架, B相为基质^[78-81].

螺旋二十四面体是一种具有本征手性的三维结构. 网络框架中的每个节点都连接有3个分支, 而每个分支又会连接到下一个节点. 沿着螺旋二十四面体的 $\langle 110 \rangle$ 方向观察, 相邻节点延伸出的分支之间存在着70.5°的扭转角(图9(a)). 通过扭转角的方向可以判断螺旋二十四面体的手性: 如果是顺时针扭转, 则定义结构为“正手性”(positive chirality)或者右手手性; 如果是逆时针扭转, 则定义结构为“负手性”(negative chirality)或者左手手性^[82]. 在非手性嵌段共聚物形成螺旋二十四面体中, 网络框架的手性是随机的, 因此属于一种内消旋结构.

2020年, 研究者在三嵌段嵌段共聚物polyisoprene-*b*-PS-*b*-PLLA (PI-PS-PLLA)和PI-PS-PDLA中得到了手性可控的螺旋二十四面体^[83]. 在这类三嵌段共聚物中, PI和PLLA(PDLA)形成2个互穿网络, PS形成基质. PI-PS-PLLA中的PLLA相区具有单一的负手性(左手手性), 而PI-PS-PDLA中的PDLA相区具有单一的正手性(右

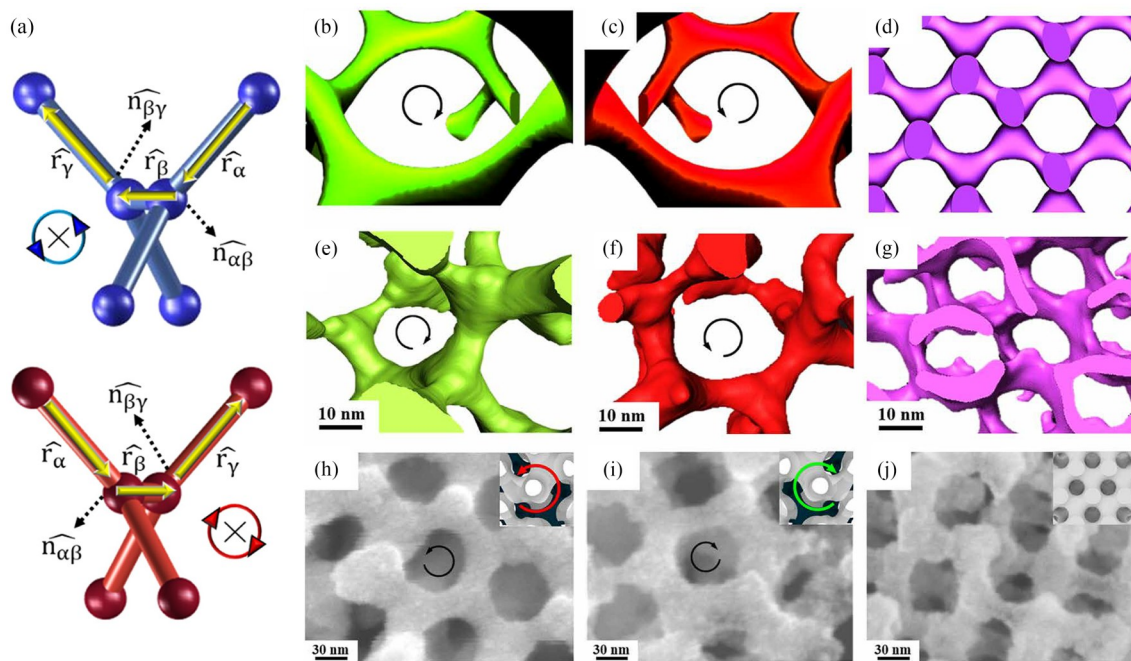


Fig. 9 (a) The definition of torsion angle in the gyroid network for positive chirality (right-handed, red) and negative chirality (left-handed, blue), respectively. The yellow arrows indicate the vectors of three consecutive edges. (b) 3D imaging of the PI network and SEM images of Ni network fabricated from templating of the polylactide network (Adapted with permission from Ref.[80]; Copyright (2020) The American Association for the Advancement of Science).

手性). 相应地, 二者的PI相区分别具有与之互补的正手性和负手性(图9(b)和9(c)). 在TEMT结果中, 可以观察到PI-PS-PLLA和PI-PS-PDLA中PI相区沿着[110]方向形成的右旋结构和左旋结构(图9(e)和9(f)). 作为对照, 作者还合成了含有消旋链段的三嵌段共聚物PI-PS-PLA. 在消旋体系中, 形成的是非手性的“单金刚石相”(single diamond, SD) (图9(d)和9(g)). 以该三嵌段共聚物为模板, 可以通过反填法得到相应的镍纳米网络, 从中也可以观察到各自的手性结构特征(图9(h)~9(j)). 近期的研究表明, 三嵌段共聚物形成的手性G^A可以通过OOT转变为非手性的DG结构^[84]. 在这一过程中, 手性G^A和非手性DG沿着各自的[111]方向发生相转变, 并形成一个过渡区域.

值得注意的是, 基于VCD分析和oSCF理论预测, 当手性作用足够强时, 手性两嵌段共聚物会出现弱对称性破缺, 进而形成手性双螺旋二十四面体, 即原本应该完全一致的两个互穿网络框架会由于手性偏差(chiral bias)而产生尺寸上的差异^[85]. 但是, 这一预测尚未在实验上得到验证.

3 总结与展望

借助高分子固有的多层级结构, 手性信息可

以实现从分子层级到构象层级、再到聚集态层级的传递. 在嵌段共聚物中, 分子层级的手性信息可以通过微相分离进行传递和放大, 最终在介观尺度实现表达. 在这个过程中, 分子内和分子间的相互作用起到了重要的媒介作用. 借助电子圆二色光谱、振动圆二色光谱、电子显微镜三维重构等手段, 可以对高分子中各个层级的绝对手性进行表征; 利用取向自洽场理论, 可以对手性传递影响下的微相分离过程进行理论分析. 目前, 通过嵌段共聚物自组装形成的手性结构包括“螺旋相”和“交替双螺旋二十四面体”. 这些手性结构的发现有望为手性功能材料的发展提供新的途径.

目前, 针对高分子本体中的手性传递还有些尚未完全阐明的问题. 首先, 对于高分子中手性相互作用的本质还不太清楚, 特别是分子链的手性构象如何使相结构具有手性特征仍有待研究. 其次, 通过实验直接分析手性自组装结构中相界面处链段的扭转排列仍然是一个挑战. 此外, 嵌段共聚物中是否还存在着其它的手性相结构仍有待于进一步的探索. 最后, 我们需要继续发展基于高分子介观手性结构的功能性材料.



作者简介: 文韬, 男, 1985年生. 华南理工大学前沿软物质学院教授、博士生导师、院长助理. 2008年于兰州大学获学士学位, 2013年于中国科学院化学研究所获博士学位(导师: 王佛松先生、王笃金研究员). 2013~2014年, 在德国弗莱堡大学物理系从事博士后研究工作(合作导师: Günter Reiter教授), 2014~2017年在台湾清华大学化工系从事博士后研究工作(合作导师: 何荣铭教授). 2018年入职华南理工大学前沿软物质学院, 主要从事功能性软物质材料的研究.

REFERENCES

- 1 Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. Supramolecular helical systems: helical assemblies of small molecules, foldamers, and polymers with chiral amplification and their functions. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(22), 13752–13990.
- 2 Liu, M. H.; Zhang, L.; Wang, T. Y. Supramolecular chirality in self-assembled systems. *Chem. Rev.*, **2015**, 115(15), 7304–7397.
- 3 Zou, H.; Wu, Q. L.; Zhou, L.; Hou, X. H.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Chiral recognition and resolution based on helical polymers. *Chin. J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(12), 1521–1527.
- 4 Zhao, B. W.; Zhou, Z. X.; Shen, Y. Q. Effects of chirality on gene delivery efficiency of polylysine. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2016**, 34(1), 94–103.
- 5 Wen, T.; Wang, H. F.; Li, M. C.; Ho, R. M. Homochiral evolution in self-assembled chiral polymers and block copolymers. *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50(4), 1011–1021.
- 6 Li, C. Y.; Ge, J. J.; Bai, F.; Calhoun, B. H.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Chien, L. C.; Lotz, B.; Keith, H. D. Early-stage formation of helical single crystals and their confined growth in thin film. *Macromolecules*, **2001**, 34(11), 3634–3641.
- 7 Lotz, B.; Cheng, S. Z. D. A critical assessment of unbalanced surface stresses as the mechanical origin of twisting and scrolling of polymer crystals. *Polymer*, **2005**, 46(3), 577–610.
- 8 Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Mann, I. K.; Harris, F. W.; Chien, L. C.; Yan, D. H.; He, T. B.; Lotz, B. Double twist in helical polymer “soft” crystals. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 83(22), 4558–4561.
- 9 Li, C. Y.; Cheng, S. Z. D.; Weng, X.; Ge, J. J.; Bai, F.; Zhang, J. Z.; Calhoun, B. H.; Harris, F. W.; Chien, L. C.; Lotz, B. Left or right, it is a matter of one methylene unit. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123(10), 2462–2463.
- 10 Crist, B.; Schultz, J. M. Polymer spherulites: a critical review. *Prog. Polym. Sci.*, **2016**, 56, 1–63.
- 11 Xu, J.; Ye, H. M.; Zhang, S. J.; Guo, B. H. Organization of twisting lamellar crystals in birefringent banded polymer spherulites: a mini-review. *Crystals*, **2017**, 7(8), 241.
- 12 Ye, H. M.; Freudenthal, J. H.; Tan, M.; Yang, J. X.; Kahr, B. Chiroptical differentiation of twisted chiral and achiral polymer crystals. *Macromolecules*, **2019**, 52(21), 8514–8520.
- 13 Lovinger, A. J. Twisted crystals and the origin of banding in spherulites of semicrystalline polymers. *Macromolecules*, **2020**, 53(3), 741–745.
- 14 Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 525–557.
- 15 Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford: Oxford University Press, **1998**. 24–70
- 16 He, W. N.; Xu, J. T. Crystallization assisted self-assembly of semicrystalline block copolymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37(10), 1350–1400.
- 17 Zhang, L.; Wang, H. X.; Li, S.; Liu, M. H. Supramolecular chiroptical switches. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(24), 9095–9120.
- 18 Geng, Z.; Xiong, B. J.; Wang, L. Q.; Wang, K.; Ren, M.; Zhang, L. B.; Zhu, J. T.; Yang, Z. Z. Moebius strips of chiral block copolymers. *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 4090.
- 19 Cai, C. H.; Lin, J. P.; Lu, Y. Q.; Zhang, Q.; Wang, L. Q. Polypeptide self-assemblies: nanostructures and bioapplications. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45(21), 5985–6012.
- 20 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.
- 21 Berova, N.; Nakanishi, K.; Woody, R. W. *Circular Dichroism: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, **2000**.
- 22 Schwartz, E.; Domingos, S. R.; Vdovin, A.; Koepf, M.; Buma, W. J.; Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M.; Woutersen, S. Direct access to polyisocyanide screw sense using vibrational circular dichroism. *Macromolecules*, **2010**, 43(19), 7931–7935.

- 23 章慧, 齐爱华, 李丹, 李荣兴. 光学活性和手性光谱的溯源和发展. *大学化学*, **2022**, 37(1), 220–235.
- 24 Holzwarth, G.; Chabay, I. Optical activity of vibrational transitions: a coupled oscillator model. *J. Chem. Phys.*, **1972**, 57(4), 1632–1635.
- 25 Ho, R. M.; Li, M. C.; Lin, S. C.; Wang, H. F.; Lee, Y. D.; Hasegawa, H.; Thomas, E. L. Transfer of chirality from molecule to phase in self-assembled chiral block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(26), 10974–10986.
- 26 Cymerman Craig, J.; Roy, S. K. Optical rotatory dispersion and absolute configuration—I α -amino acids. *Tetrahedron*, **1965**, 21(3), 391–394.
- 27 Cymerman Craig, J.; Roy, S. K. Optical rotatory dispersion and absolute configuration—IV α -substituted alcohols and their derivatives. *Tetrahedron*, **1965**, 21(7), 1847–1853.
- 28 Williams, D. B.; Carter, C. B. *The Transmission Electron Microscope*. Boston, MA: Springer, **1996**. 24–44
- 29 Vinothkumar, K. R.; Henderson, R. Single particle electron cryomicroscopy: trends, issues and future perspective. *Q. Rev. Biophys.*, **2016**, 49, e13.
- 30 Glaeser, R. M. Electron crystallography: Present excitement, a nod to the past, anticipating the future. *J. Struct. Biol.*, **1999**, 128(1), 3–14.
- 31 Ercius, P.; Alaidi, O.; Rames, M. J.; Ren, G. Electron tomography: a three-dimensional analytic tool for hard and soft materials research. *Adv. Mater.*, **2015**, 27(38), 5638–5663.
- 32 Jinnai, H.; Nishikawa, Y.; Koga, T.; Hashimoto, T. Direct observation of three-dimensional bicontinuous structure developed via spinodal decomposition. *Macromolecules*, **1995**, 28(13), 4782–4784.
- 33 Feng, X. Y.; Burke, C. J.; Zhuo, M. J.; Guo, H.; Yang, K. Q.; Reddy, A.; Prasad, I.; Ho, R. M.; Avgeropoulos, A.; Grason, G. M.; Thomas, E. L. Seeing mesoatomic distortions in soft-matter crystals of a double-gyroid block copolymer. *Nature*, **2019**, 575(7781), 175–179.
- 34 Li, M. C.; Wang, H. F.; Chiang, C. H.; Lee, Y. D.; Ho, R. M. Lamellar-twisting-induced circular dichroism of chromophore moieties in banded spherulites with evolution of homochirality. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(17), 4450–4455.
- 35 Mai, Y. Y.; Eisenberg, A. Self-assembly of block copolymers. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(18), 5969–5985.
- 36 Noshay, A.; McGrath, J. E. *Block Copolymers: Overview and Critical Survey*. New York: Academic Press, **2013**. 30–79.
- 37 Krappe, U.; Stadler, R.; Voigt-Martin, I. Chiral assembly in amorphous ABC triblock copolymers. Formation of a helical morphology in polystyrene-block-polybutadiene-block-poly(methyl methacrylate) block copolymers. *Macromolecules*, **1995**, 28(13), 4558–4561.
- 38 Elbs, H.; Abetz, V.; Hadziioannou, G.; Drummer, C.; Krausch, G. Antiferromagnetic ordering in a helical triblock copolymer mesostructure. *Macromolecules*, **2001**, 34(23), 7917–7919.
- 39 Elbs, H.; Drummer, C.; Abetz, V.; Krausch, G. Thin film morphologies of ABC triblock copolymers prepared from solution. *Macromolecules*, **2002**, 35(14), 5570–5577.
- 40 Schacher, F.; Yuan, J. Y.; Schoberth, H. G.; Müller, A. H. E. Synthesis, characterization, and bulk crosslinking of polybutadiene-block-poly(2-vinyl pyridine)-block-poly(tert-butyl methacrylate) block terpolymers. *Polymer*, **2010**, 51(9), 2021–2032.
- 41 Schacher, F. H.; Rudolph, T.; Drechsler, M.; Müller, A. H. E. Core-crosslinked compartmentalized cylinders. *Nanoscale*, **2011**, 3(1), 288–297.
- 42 Jinnai, H.; Kaneko, T.; Matsunaga, K.; Abetz, C.; Abetz, V. A double helical structure formed from an amorphous, achiral ABC triblock terpolymer. *Soft Matter*, **2009**, 5(10), 2042–2046.
- 43 Jinnai, H.; Spontak, R. J.; Nishi, T. Transmission electron microtomography and polymer nanostructures. *Macromolecules*, **2010**, 43(4), 1675–1688.
- 44 Ho, R. M.; Chiang, Y. W.; Tsai, C. C.; Lin, C. C.; Ko, B. T.; Huang, B. H. Three-dimensionally packed nanohelical phase in chiral block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(9), 2704–2705.
- 45 Chiang, Y. W.; Ho, R. M.; Ko, B. T.; Lin, C. C. Springlike nanohelical structures in chiral block copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(48), 7969–7972.
- 46 Ho, R. M.; Chiang, Y. W.; Chen, C. K.; Wang, H. W.; Hasegawa, H.; Akasaka, S.; Thomas, E. L.; Burger, C.; Hsiao, B. S., Block copolymers with a twist. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131 (51), 18533–18542.
- 47 Ho, R. M.; Wang, H. F.; Li, M. C. Chirality transfer in chiral polymers and block copolymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons Inc., **2014**. doi:10.1002/0471440264.pst625
- 48 Ho, R. M.; Chiang, Y. W.; Lin, S. C.; Chen, C. K. Helical architectures from self-assembly of chiral polymers and block copolymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36(3), 376–453.
- 49 Yang, K. C.; Chiu, P. T.; Ho, R. M. Mesochiral phases from the self-assembly of chiral block copolymers. *Polym. Chem.*, **2020**, 11(9), 1542–1554.

- 50 Chung, T. M.; Wang, H. F.; Lin, T.; Chiang, Y. W.; Chen, Y. C.; Ko, B. T.; Ho, R. M. Helical phase driven by solvent evaporation in self-assembly of poly(4-vinylpyridine)-*block*-poly(l-lactide) chiral block copolymers. *Macromolecules*, **2012**, 45(24), 9727–9733.
- 51 Zhao, W.; Liu, F.; Wei, X. Y.; Chen, D.; Grason, G. M.; Russell, T. P. Formation of H* phase in chiral block copolymers: morphology evolution As revealed by time-resolved X-ray scattering. *Macromolecules*, **2013**, 46(2), 474–483.
- 52 Zhao, W.; Chen, D.; Grason, G. M.; Russell, T. P. Formation of H* phase in chiral block copolymers: effects of solvents and solution-cast conditions. *Macromolecules*, **2013**, 46(2), 455–462.
- 53 Yang, K. C.; Chiu, P. T.; Tsai, H. W.; Ho, R. M. Self-assembly of semiflexible-coil chiral block copolymers under various segregation strengths with multiple secondary interactions. *Macromolecules*, **2021**, 54(21), 9850–9859.
- 54 Chen, C. K.; Hsueh, H. Y.; Chiang, Y. W.; Ho, R. M.; Akasaka, S.; Hasegawa, H. Single helix to double gyroid in chiral block copolymers. *Macromolecules*, **2010**, 43(20), 8637–8644.
- 55 Wang, H. F.; Yang, K. C.; Hsu, W. C.; Lee, J. Y.; Hsu, J. T.; Grason, G. M.; Thomas, E. L.; Tsai, J. C.; Ho, R. M. Generalizing the effects of chirality on block copolymer assembly. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2019**, 116(10), 4080–4089.
- 56 Bates, F. S.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P.; Bates, C. M.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H. Multiblock polymers: panacea or pandora's box? *Science*, **2012**, 336(6080), 434–440.
- 57 Xu, Z. W.; Dong, Q. S.; Li, W. H. Architectural design of block copolymers. *Macromolecules*, **2024**, 57(5), 1869–1884.
- 58 Wen, T.; Ho, R. M. Effects of the chiral interface and orientation-dependent segmental interactions on twisting of self-assembled block copolymers. *ACS Macro Lett.*, **2017**, 6(4), 370–374.
- 59 Yuan, J.; Chiu, P. T.; Liu, X.; Zhou, J. J.; Wang, Y. Y.; Ho, R. M.; Wen, T. Cross-domain chirality transfer in self-assembly of chiral block copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(7), e202317102.
- 60 Fredrickson, G. *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers*. Oxford: Oxford University Press, **2005**.
- 61 Shi, A. C. Self-consistent field theory of block copolymers. In: Hamley, I. W., ed. *Developments in Block Copolymer Science Technology*. New York: John Wiley & Sons, **2004**. 265–293.
- 62 Zhao, W.; Russell, T. P.; Grason, G. M. Orientational interactions in block copolymer melts: self-consistent field theory. *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137(10), 104911.
- 63 Zhao, W.; Russell, T. P.; Grason, G. M. Chirality in block copolymer melts: mesoscopic helicity from intersegment twist. *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, 110(5), 058301.
- 64 Grason, G. M. Chirality transfer in block copolymer melts: emerging concepts. *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4(5), 526–532.
- 65 Li, M. C.; Ousaka, N.; Wang, H. F.; Yashima, E.; Ho, R. M. Chirality control and its memory at microphase-separated interface of self-assembled chiral block copolymers for nanostructured chiral materials. *ACS Macro Lett.*, **2017**, 6(9), 980–986.
- 66 Wen, T.; Lee, J. Y.; Li, M. C.; Tsai, J. C.; Ho, R. M. Competitive interactions of π - π junctions and their role on microphase separation of chiral block copolymers. *Chem. Mater.*, **2017**, 29(10), 4493–4501.
- 67 Li, M. Q.; Ober, C. K. Block copolymer patterns and templates. *Mater. Today*, **2006**, 9(9), 30–39.
- 68 Tseng, W. H.; Chen, C. K.; Chiang, Y. W.; Ho, R. M.; Akasaka, S.; Hasegawa, H. Helical nanocomposites from chiral block copolymer templates. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(4), 1356–1357.
- 69 Chiu, P. T.; Yang, C. Y.; Xie, Z. H.; Chang, M. Y.; Hung, Y. C.; Ho, R. M. Gold nanohelices for chiral plasmonic films by templated electroless plating. *Adv. Optical Mater.*, **2021**, 9(10), 2002133.
- 70 Allenmark, S. Induced circular dichroism by chiral molecular interaction. *Chirality*, **2003**, 15, 409–422.
- 71 Wen, T.; Shen, H. Y.; Wang, H. F.; Mao, Y. C.; Chuang, W. T.; Tsai, J. C.; Ho, R. M. Controlled handedness of twisted lamellae in banded spherulites of isotactic poly(2-vinylpyridine) as induced by chiral dopants. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(48), 14313–14316.
- 72 Yao, L.; Lu, X. M.; Chen, S. S.; Watkins, J. J. Formation of helical phases in achiral block copolymers by simple addition of small chiral additives. *Macromolecules*, **2014**, 47(19), 6547–6553.
- 73 Lu, X. M.; Li, J. M.; Zhu, D. D.; Xu, M.; Li, W. H.; Lu, Q. H. Double-helical nanostructures with controllable handedness in bulk diblock copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(46), 15148–15152.
- 74 Lu, X. M.; Song, D. P.; Ribbe, A.; Watkins, J. J. Chiral arrangements of Au nanoparticles with prescribed handedness templated by helical pores in block copolymer films. *Macromolecules*, **2017**, 50(14), 5293–5300.
- 75 Shao, S. W.; Puneet, P.; Li, M. C.; Ikai, T.; Yashima, E.; Ho, R. M. Chiral luminophore guided self-assembly of achiral block copolymers for the amplification of circularly polarized luminescence. *ACS Macro Lett.*, **2024**, 13(6), 734–740.
- 76 Schoen, A. H. Infinite periodic minimal surfaces without self-intersections. National Aeronautics and Space Administration, **1970**.
- 77 Scherer, M. R. J. *Double-Gyroid-Structured Functional Materials: Synthesis and Applications*. Heidelberg: Springer International Publishing, **2013**. 7–18

- 78 Thomas, E. L.; Alward, D. B.; Kinning, D. J.; Martin, D. C.; Handlin, D. L. Jr, Fetters, L. J. Ordered bicontinuous double-diamond structure of star block copolymers: a new equilibrium microdomain morphology. *Macromolecules*, **1986**, 19(8), 2197–2202.
- 79 Hajduk, D. A.; Harper, P. E.; Gruner, S. M.; Honeker, C. C.; Kim, G.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. The gyroid: a new equilibrium morphology in weakly segregated diblock copolymers. *Macromolecules*, **1994**, 27(15), 4063–4075.
- 80 Schulz, M. F.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K. Epitaxial relationship for hexagonal-to-cubic phase transition in a block copolymer mixture. *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 73(1), 86–89.
- 81 Hajduk, D. A.; Harper, P. E.; Gruner, S. M.; Honeker, C. C.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. A reevaluation of bicontinuous cubic phases in starblock copolymers. *Macromolecules*, **1995**, 28(7), 2570–2573.
- 82 Prasad, I.; Jinnai, H.; Ho, R. M.; Thomas, E. L.; Grason, G. M. Anatomy of triply-periodic network assemblies: characterizing skeletal and inter-domain surface geometry of block copolymer gyroids. *Soft Matter*, **2018**, 14(18), 3612–3623.
- 83 Wang, H. F.; Chiu, P. T.; Yang, C. Y.; Xie, Z. H.; Hung, Y. C.; Lee, J. Y.; Tsai, J. C.; Prasad, I.; Jinnai, H.; Thomas, E. L.; Ho, R. M. Networks with controlled chirality via self-assembly of chiral triblock terpolymers. *Sci. Adv.*, **2020**, 6(42), eabc3644.
- 84 Lien, S. H.; Lin, P. H.; Shao, S. W.; Chiu, P. T.; Chang, C. Y.; Sung, Y. C.; Tsai, J. C.; Ho, R. M. Peculiar transition between chiral and achiral networks in self-assembly of chiral block copolymers. *Macromolecules*, **2024**, 57, 8734–8747.
- 85 Yang, K. C.; Reddy, A.; Tsai, H. W.; Zhao, W.; Grason, G. M.; Ho, R. M. Breaking mirror symmetry of double gyroids via self-assembly of chiral block copolymers. *ACS Macro Lett.*, **2022**, 11(7), 930–934.

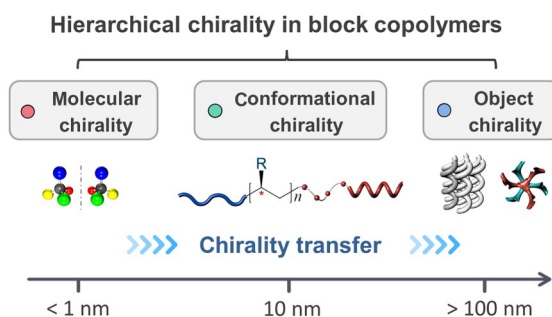
Feature Article

Chiral Self-assemblies of Block Copolymers in Bulk

Tao Wen*

(School of Emergent Soft Matter; Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional and Intelligent Hybrid Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Chirality plays a significant role not only in various natural substances and biological systems but also as a critical structural feature in synthetic polymers. In polymers, hierarchical chirality encompasses molecular chirality, conformational chirality, and object chirality. The microphase separation of block copolymers offers a pathway for the cross-level transfer and expression of chiral bias. This review provides an overview of recent studies on the chiral self-assembly of block copolymers in bulk. It begins with a brief introduction to the methods used for characterizing chiral structures across different levels. The review then discusses the formation mechanisms, structural characteristics, and potential applications of two types of chiral self-assemblies in block copolymers, *i.e.*, helical phase and chiral double gyroid. Finally, the challenges and open questions in the study of chirality transfer in block copolymers are addressed.



Keywords Chirality, Block copolymer, Self-assembly, Microphase separation, Helical phase

* Corresponding author: Tao Wen, E-mail: twen@scut.edu.cn