

嵌段质量分数对手性超分子螺旋结构自组装的影响

徐 敏, 李庆祥, 陆学民, 路庆华

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 首先, 以溴代聚乙二醇单甲醚(PEO-Br)为引发剂、甲基丙烯酸丁酯(BMA)为单体, 通过原子转移自由基聚合(ATRP)制备了一系列具有不同聚乙二醇(PEO)质量分数的聚甲基丙烯酸丁酯-*b*-聚乙二醇嵌段共聚物(PBMA-*b*-PEO)。在此基础上, 将手性酒石酸(TA)以氢键的方式选择性掺入到嵌段共聚物的 PEO 相中, 诱导嵌段共聚物自组装制备手性螺旋结构。利用小角 X 射线散射(SAXS)、透射电子显微镜(TEM)和圆二色谱(CD)对嵌段共聚物复合薄膜进行表征, 研究了嵌段质量分数对手性诱导嵌段共聚物螺旋结构自组装的影响。结果表明: 在 PEO 质量分数为 0.17~0.24 时, 掺入质量分数 0.12、0.15 的 TA, 有利于嵌段共聚物相分离形成柱状螺旋结构; 当 PEO 质量分数增加至 0.26 时, 掺入质量分数 0.12、0.15 的 TA, 嵌段共聚物自组装则形成层状结构, 在分子间氢键作用下也发生手性转移, 但无法得到螺旋结构。

关键词: 嵌段共聚物; 手性分子; 自组装; 螺旋结构

中图分类号: O631.2

文献标识码: A

Effect of Mass Fraction of Block Copolymers' Segment on Supramolecular Self-assembly for Chiral Helical Structure

XU Min, LI Qing xiang, LU Xue min, LU Qing hua

(School of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In recent years, supramolecular helical assembly in bulk copolymers have attracted intensive attention due to their unique structures and advantages, especially in designing functional materials. Based on the previous study in our group, it has been found that the helical assembly of block copolymers (BCP) based on additive driven is affected greatly by the composition of the block copolymers. In this work, the effect of molecular weight of polymer segment on the helical self-assembly in bulk copolymer systems was investigated. Tartaric acid (TA) was chosen as a chiral additive and poly(butyl methacrylate)-*b*-poly(ethylene oxide) (PBMA-*b*-PEO) was selected as achiral block copolymer. Firstly the line block copolymers, PBMA-*b*-PEO, with different PEO mass fractions, were synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) method. Then, helical structure with controlled handedness was prepared by incorporating enantiopure TA molecule into block copolymer PBMA-*b*-PEO. In which intermolecular hydrogen bonding acted as a driving force to induce helical phases self-assembly. Small-angle X-ray scattering (SAXS), circular dichroic (CD) and transmission electron microscope (TEM) were used to characterize the helical structure of PBMA-*b*-PEO/TA systems. The experimental results proved that intermolecular hydrogen bonding between PEO block as a minority phase and TA can enhance the segregation strength of the systems. At the same time, the chiral information was transferred from TA molecular to achiral block copolymer to yield supramolecular helical structure. When PEO mass fraction was in the range of 0.17 to 0.24, the block copolymer could assemble into helical structures by adding 0.12 or 0.15 TA; when the mass fraction of PEO was up to 0.26, a regular layer structure was formed by adding 0.12 or 0.15 TA, in which chirality transfer occurred, but helical structure was not observed.

Key words: block copolymer; chiral molecular; self-assembly; helical structure

收稿日期: 2018-10-08

基金项目: 国家自然科学基金 (21574081)

作者简介: 徐 敏 (1993-), 女, 山东济南人, 硕士生, 研究生方向为手性嵌段共聚物自组装。E-mail: xuminsjtu@163.com

通信联系人: 陆学民, E-mail: xumin-sjtu@sjtu.edu.cn

手性是生命体的基本属性。手性分子多是通过分子聚集的形式,在生命体的各个过程中实现其功能化^[1-5]。螺旋结构是生命体中最重要的手性分子聚集结构,如 DNA, RNA 分子的双螺旋结构^[6-7]。因此,通过可控方式构筑螺旋结构不仅对理解生命体中该特种结构的功能过程具有重要的意义,同时,这对构筑手性功能材料也具有非常重要的指导意义。

嵌段共聚物(BCP)在一定条件下可以发生相分离形成具有不同结构特征的微纳米结构,如层状结构,柱状结构,球状结构等。这些微纳米结构在光伏器件、锂电池、微电子加工等纳米技术领域都有着重要的应用价值^[8-12]。由于嵌段共聚物自组装结构的丰富性和自组装过程的可控性,利用这种特性来构筑螺旋结构近年来受到科研人员的极大关注^[13-16]。但是,相比于在溶液中螺旋结构自组装的研究^[17-19],在固体嵌段共聚物薄膜中实现螺旋结构自组装的报道还比较少。目前利用嵌段共聚物薄膜进行自组装主要有两种方式:一种是在嵌段共聚物分子结构中引入手性单元,通过手性单元诱导本体共聚物形成具有手性特性的螺旋结构^[20-22],这种制备方式由于手性分子的限制,制约了手性螺旋结构的多功能性;二是严格调控三元嵌段共聚物分子量进行自组装,制备手性不可控的螺旋结构^[23-27]。近年来,我们课题组利用手性分子作为手性源,来诱导非手性的嵌段共聚物进行自组装,制备了手性可控的单螺旋和双螺旋结构^[28-31]。这种方式相对简单方便,能够实现自组装结构手性和尺寸的精准控制。但是,这种自组装形成的螺旋结构受嵌段共聚物组成影响比较大。目前,这方面的系统研究鲜见报道。本文以嵌段共聚物聚甲基丙烯酸丁酯-*b*-聚乙二醇(PBMA-*b*-PEO)作为非手性共聚物,将手性酒石酸(TA)通过分子间氢键作用选择性地掺入到聚乙二醇(PEO)相中,来诱导非手性嵌段共聚物自组装形成手性螺旋结构。通过控制与手性分子相互作用嵌段的质量分数,来调控嵌段共聚物的组成和自组装特性,研究了不同 PEO 质量分数的嵌段共聚物组成对手性螺旋结构自组装的影响。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

聚乙二醇单甲醚(PEO-OH): 4.1×10^3 g/mol, PDI=1.08, 5.2×10^3 g/mol, PDI=1.12, Sigma-Aldrich 公司,经甲苯共沸除去微量水分真空干燥后使用;甲基丙烯酸丁酯(BMA): 分析纯,百灵威公司,聚合前减压蒸馏除去阻聚剂;溴化亚铜(CuBr): 化学纯, Sigma-Aldrich 公司,用 $\omega=10\%$ 的乙酸溶液洗涤至无色,去离子水洗至中性,再用乙醇和丙酮洗涤 3 次,抽滤真空烘箱烘干后使用;二氯甲烷(DCM)、四氢呋喃(THF): 化学纯,水含量 $<0.005\%$, 百灵威公司;右旋-酒石酸(*D*-TA)、左旋-酒石酸(*L*-TA)、2-溴代异丁酰溴(BIB): 分析纯, TCI 公司; 0.5% 四氧化钌(RuO_4)、三乙胺(EtN_3): 化学纯, 百灵威公司; N,N,N',N'',N'''-五甲基二乙基三胺(PMDETA): 化学纯, 阿达玛斯公司。

1.2 测试与表征

采用 AVANCE III HD 400 型核磁共振波谱仪(Bruker BioSpin Corp., Germany Varian)进行 ^1H -NMR 检测,选用氘代氯仿(CDCl_3)作为溶剂,四甲基硅烷(TMS)作为内标进行标定;采用 HLC-8320 GPC 型凝胶渗透色谱仪(Perkin Elmer, Inc., USA)进行分子量及分子量分布表征, N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为淋洗剂,流速 1.0 mL/min; 采用 NONO STAR 型小角 X 射线散射系统(BRUKER, USA)测试聚合物小角 X 射线散(SAXS)数据;采用 Tecnai G2 spirit Biotwin 型透射电子显微镜(FEI, USA)观察样品微观结构,透射电镜样品采用 Leica UC6 型超薄切片片机切片, RuO_4 染色 20 min; 采用 JASCO-815 型圆二色光谱仪(JASCO. Electric CO., Japan)进行圆二色光谱(CD)表征,测试条件为 25°C , 扫描范围 200~500 nm, 扫描速率 200 nm/min。

1.3 溴封端的聚乙二醇单甲醚(PEO-Br)大分子引发剂的合成

大分子引发剂合成路线如图 1 所示, PEO-OH 在 EtN_3 的催化下,与 BIB 反应 24 h 制备。取 2 mmol PEO-OH 溶于 30 mL DCM 中,搅拌 10 min 使其充分溶解;在反应体系中加入 556 μL (4 mmol) EtN_3 , 冰水浴 30 min; 取 742 μL BIB (6 mmol) 溶于 10 mL DCM 中,逐滴滴加至反应溶液。滴加完成后,恢复至室温,搅拌 24 h 充分反应。停止反应,将聚合物溶液稀释;然后分别用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液、 NaHCO_3 溶液、NaCl 溶液洗涤 3 次,加入无水 MgSO_4 搅拌干燥;最后溶液过滤、浓缩,在预处理的冷乙醚中反复沉淀。 45°C 真空烘箱干燥 48 h,得到 PEO-Br 大分子引发剂。 ^1H -NMR (CDCl_3 , δ): 1.95 (6H, s, CH_3), 3.39 (3H, s, CH_3), 3.46~3.83 (370H, m, CH_2), 4.33~4.35 (2H, m, CH_2)。

1.4 PBMA-*b*-PEO 嵌段共聚物的合成

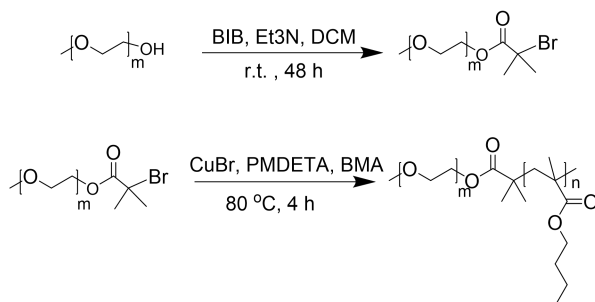
通过原子转移自由基聚合(ATRP)制备了 5 个具有不同 PEO 质量分数($w_{\text{PEO}}=0.17; 0.20; 0.21; 0.24; 0.26$)的嵌段共聚

物 PBMA-*b*-PEO, 如图 1 所示。合成过程中保持大分子引发剂的分子量不变, 通过改变 PBMA 嵌段的分子量, 从而调节嵌段共聚物 PBMA-*b*-PEO 中 PEO 相的质量分数。具体步骤如下: 首先, 在氮气氛围下, 在预先干燥处理的茄形瓶内加入 0.2 mmol PEO-Br、44 mg CuBr (0.3 mmol)、5 mL 无水甲苯, 搅拌 10 min 混合均匀; 随后加入适量 BMA 单体, 将该体系在液氮环境中进行冻融—脱气循环, 去除反应溶液中微量氧气; 在氮气吹扫下加入 125 μ L (0.6 mmol) PMDETA 配体, 搅拌 5 min, 转移到 80 $^{\circ}$ C 油浴反应, 4 h 后通过液氮冷冻并通空气停止反应。最后将聚合物溶液稀释, 通过碱性氧化铝层析柱去除铜盐催化剂。滤液浓缩, 在甲醇-水的混合溶剂 (体积比 7:3) 沉淀 3 次, 去除未反应的 BMA 单体。50 $^{\circ}$ C 真空烘箱干燥 72 h, 得到纯化后的嵌段共聚物 PBMA-*b*-PEO。

1.5 PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜的制备

首先, 取 PBMA-*b*-PEO 嵌段共聚物溶于 THF 中, 配制成质量浓度为 15 mg/mL 的聚合物溶液; 取 *D*-TA/*L*-TA 溶于 THF 中, 配制成质量浓度为 10 mg/mL 的 TA 溶液, 搅拌 12 h。然后, 按 $m(\text{TA})/m(\text{PBMA-}b\text{-PEO})=0.07; 0.09; 0.12; 0.15$, 将 TA 掺入到聚合物溶液中, 室温搅拌过夜。最后, 用 0.2 μ m 的滤头过滤混合溶液后, 取 100 μ L 分别滴涂在干净的玻璃片 (2.5 cm \times 1 cm)、石英片 (1.2 cm \times 4 cm), 待溶剂挥发干, 在 60 $^{\circ}$ C 真空烘箱退火 72 h, 得到 PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜。本文复合薄膜样品标记为 PBMA-*b*-PEO/TA(X,Y), 其中 X 表示嵌段共聚物中 PEO 嵌段的质量分数, Y 表示 TA 与嵌段共聚物的质量比。如 PBMA-*b*-PEO/*D*-TA (0.21,0.15), 表示 PEO 质量分数为 0.21 的嵌段共聚物, 掺入 0.15 *D*-TA 制备的复合薄膜。若为纯的聚合物样品, 则直接标记为 PBMA-*b*-PEO/ X, 如 PBMA-*b*-PEO/0.21。

2 结果与分析

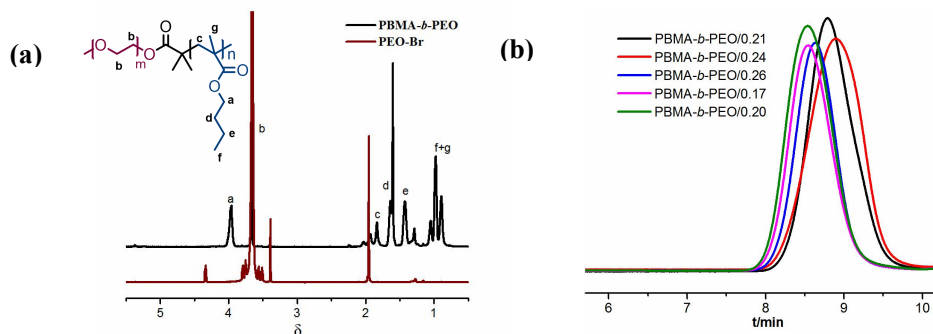


2.1 嵌段共聚物 PBMA-*b*-PEO 结构与分子量表征

图 1 PBMA-*b*-PEO 嵌段共聚物合成路线

Fig. 1 Synthesis route of block copolymer PBMA-*b*-PEO

首先, 通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 GPC 对 5 组 PBMA-*b*-PEO 嵌段共聚物分子结构和分子量进行了表征。图 2(a) 为大分子引发剂 PEO-Br 和以 PBMA-*b*-PEO/0.21 为例的嵌段共聚物 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。化学位移为 3.6~3.7 位置处的峰归属于 PEO 单元亚甲基(b)的质子吸收峰; 3.9~4.0 位置处的峰归属于 PBMA 单元内与酯基相连的亚甲基(a)质子吸收峰。其他化学位移处吸收峰与质子吸收峰对应关系如图 2(a) 所示, 以上吸收峰对应关系表明已成功制备 PBMA-*b*-PEO 嵌段共聚物。通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱中的积分面积可计算得到 PEO 嵌段质量分数及 PBMA 嵌段聚合度。图 2(b) 为 PBMA-*b*-PEO 的 GPC 曲线。5 组嵌段共聚物的分子量、分子量分



布、PEO 嵌段质量分数等信息列于表 1 中。

图 2 (a)嵌段共聚物及大分子引发剂的 $^1\text{H-NMR}$ 图 (b) PBMA-*b*-PEO GPC 图Fig. 2 (a) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of block copolymer and macroinitiator (b) GPC trace of PBMA-*b*-PEO表 1 PBMA-*b*-PEO 的分子量及嵌段质量分数Table 1. Molecular weight and segment's mass fraction for the PBMA-*b*-PEO

Sample	$M_{n\text{PEO}}$ g/mol	$M_{n\text{BCP}}$ g/mol	PDI	w_{PEO} %	DP_{BMA}	Domain spacing/nm
PBMA- <i>b</i> -PEO/0.26	5.2k	20.9K	1.34	26	129	29.8
PBMA- <i>b</i> -PEO/0.24	4.1k	17.1K	1.23	24	103	29.0
PBMA- <i>b</i> -PEO/0.21	4.1k	19.6K	1.24	21	121	26.9
PBMA- <i>b</i> -PEO/0.20	5.2k	25.9K	1.23	20	167	26.0
PBMA- <i>b</i> -PEO/0.17	4.1k	24.1K	1.32	17	148	24.3

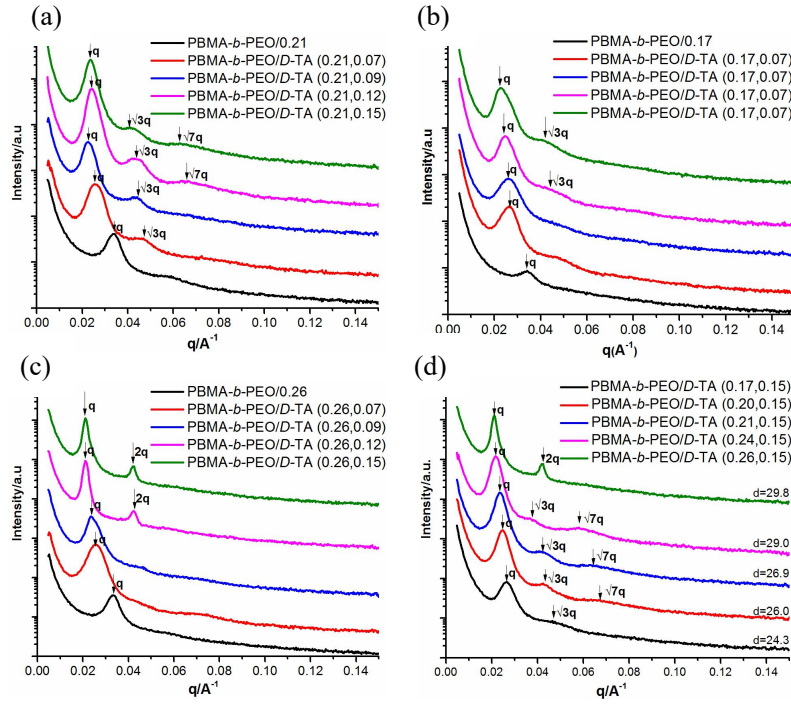
The domain spacing of block copolymers blended with 0.15 *D*-TA was calculated using the equation $d=2\pi/q^*$,

Where the scattering vector q^* corresponded to the primary peak in SAXS.

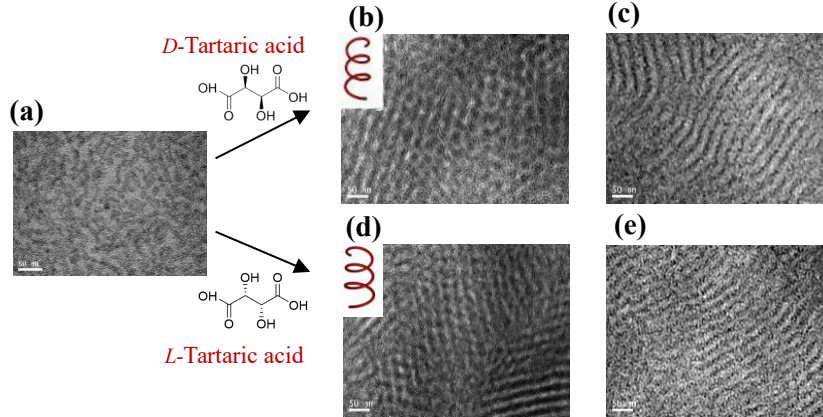
2.2 手性小分子诱导嵌段共聚物薄膜微相分离

首先以 $w_{\text{PEO}}=0.21$ 的 PBMA-*b*-PEO 为例, 利用 SAXS 研究 TA 掺入量对嵌段共聚物自组装微观结构的影响。如图 3(a)所示, 对于纯的 PBMA-*b*-PEO, 在 SAXS 数据中仅观察到一阶散射峰, 说明纯的嵌段共聚物相分离能力较弱, 无法得到规整的相分离结构。随着 *D*-TA 掺入量增加, SAXS 图谱中出现高阶散射峰: *D*-TA 掺入量为 0.07 时, SAXS 图谱出现二级散射峰; 继续增加 *D*-TA 掺入量至 0.12, 出现三级散射峰, 峰位在 $0.0241, 0.0421, 0.0641 \text{ \AA}^{-1}$; 增加 *D*-TA 掺入量至 0.15, 散射峰出现在 $0.0233, 0.0407, 0.0623 \text{ \AA}^{-1}$; 散射峰的比例均接近于 $1: \sqrt{3}: \sqrt{7}$ 。这一结果表明随着 TA 掺入量从 0 增加至 0.15, 嵌段共聚物相分离能力明显提高, 相分离后形成六方柱状结构, 且域间距从 18.6 nm 提高至 27.0 nm。这是由于 *D*-TA 在氢键作用下选择性地进入到 PEO 相中, 增大了 PEO 相体积分数, 从而使得相分离后域间距增大。 $w_{\text{PEO}}=0.20$ 、 $w_{\text{PEO}}=0.24$ PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜也呈现出类似的规律。

但对于 $w_{\text{PEO}}=0.17$ 的 PBMA-*b*-PEO, 如图 3(b)所示, 当 *D*-TA 掺入量增加至 0.09, SAXS 数据仍没有出现明显的高阶散射峰; 继续提高 *D*-TA 掺入量至 0.12、0.15, SAXS 图谱中出现弱的二阶散射峰, 散射峰的位置比例接近于 $1: \sqrt{3}$ 。这是由于在该嵌段共聚物中, PEO 质量分数低, PEO 相体积分数较小; 随着 *D*-TA 掺入量增加, PEO 相所占体积分数逐步增大, 嵌段共聚物相分离能力增强, 相分离后形成柱状相结构。在 $w_{\text{PEO}}=0.26$ 的 PBMA-*b*-PEO 中, 如图 3(c)所示, *D*-TA 掺入量增加至 0.12、0.15 时, 出现二级散射峰, 散射峰的位置为 $0.0218, 0.0436 \text{ \AA}^{-1}$ 和 $0.0211, 0.0423 \text{ \AA}^{-1}$; 散射峰的位置比例均接近于 $1:2$, 未出现其他高阶散射峰, 此时 SAXS 数据表明 PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜相分离后形成层状结构。这是由于在该体系中 PEO 质量分数高, 随着 *D*-TA 掺入量增加, PEO 相体积分数增大, 要使体系保持最低能量状态, PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜相分离后形成层状结构。控制掺入 TA 质量分数为 0.15, 探究 PEO 嵌段质量分数对 PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜自组装的影响, 结果如图 3(d)。SAXS 数据表明 PEO 质量分数从 0.17 增加至 0.26, PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜相分离后出现了从弱的柱状结构到层状结构的转变, 相分离后域间距从 24.3 nm 增加至 29.8 nm, 具体数据列于表 1 中。随着 PEO 嵌段质量分数增加, PEO 相体积增大, 相分离后体系的能量降低; 但是构象熵增加又限制了柱状螺旋结构尺寸的增大, 最终达到的稳定状态是由最低自由能所决定的平衡结构。因此, 嵌段共聚物复合薄膜相分离后会出现柱状螺旋结构到层状结构的转变。电镜数据也证实了这一结果。

图 3 PBMA-*b*-PEO /D-TA 复合薄膜 SAXS 图Fig. 3 SAXS spectra of PBMA-*b*-PEO/D-TA hybrid film

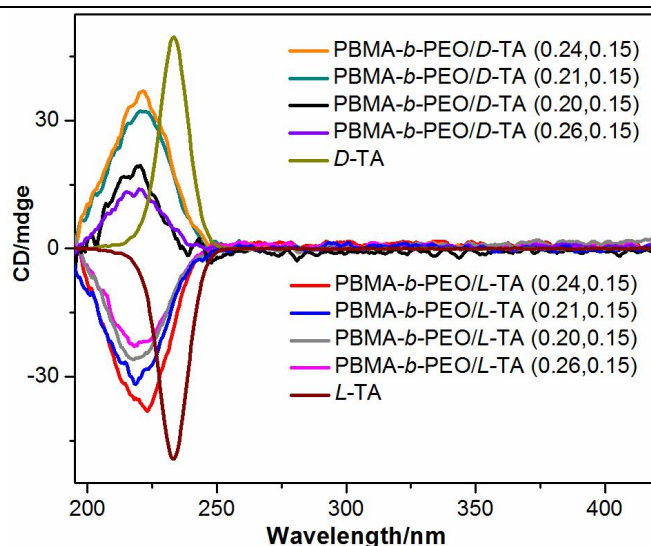
TEM 对 PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜自组装微观结构进行表征, 结果如图 4 所示。纯的 PBMA-*b*-PEO 嵌段共聚物薄膜相分离能力较弱, 无法得到规整的相分离结构, 如图 4(a)。图 4(b)为 PBMA-*b*-PEO/D-TA (0.21,0.15) 复合薄膜 TEM 图。掺入 D-TA 后, 结构规整性提高, 相分离能力明显增强。在氢键作用下 D-TA 作为手性源, 诱导非手性嵌段共聚物 PBMA-*b*-PEO 自组装, 得到了手性可控的螺旋结构。PBMA-*b*-PEO/D-TA (0.17,0.15)、PBMA-*b*-PEO/D-TA (0.20,0.15)、PBMA-*b*-PEO/D-TA (0.24,0.15)复合薄膜 TEM 图观察到相似的螺旋结构。PEO 嵌段质量分数增加至 0.26, 即对于 PBMA-*b*-PEO/D-TA (0.26,0.15) 的复合薄膜, 经退火处理后仅观察到层状结构, 如图 4(c)所示, 这一实验结果与 SAXS 数据相呼应。掺入 0.15 L-TA 的 PBMA-*b*-PEO/L-TA 复合薄膜也观察到由柱状螺旋结构转变为层状结构的现象, 如图 4(d), 4(e)所示。

图 4 PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜 TEM 图Fig. 4 TEM images of PBMA-*b*-PEO/TA hybrid film

(a) PBMA-*b*-PEO ; (b) PBMA-*b*-PEO/D-TA (0.21,0.15); (c) PBMA-*b*-PEO/D-TA (0.26,0.15);

(d) PBMA-*b*-PEO/ L-TA (0.21,0.15); (e) PBMA-*b*-PEO/ L-TA (0.26,0.15).

2.3 PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜的手性表征

图5 PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜 CD 图Fig. 5 CD spectra of PBMA-*b*-PEO/TA hybrid film

CD 定性研究了手性从 TA 分子到 PBMA-*b*-PEO/TA 超分子体系的转移,结果如图 5 所示。对于手性 TA 分子,在 233 nm 处有正负两种 CD 信号,这与 TA 羧基生色团紫外吸收相对应^[21]。纯 PBMA-*b*-PEO 嵌段共聚物无论在本体还是溶液中均无手性信号出现;掺入 TA 后,出现手性信号且手性信号相比于纯的 TA 分子发生蓝移,蓝移至 221 nm 处。这种蓝移可以归结为 TA 分子与嵌段共聚物之间的氢键作用。TA 分子与 PEO 链段形成分子间氢键,取代了部分 TA 分子间氢键,使 CD 信号向 PEO 紫外吸收的方向发生移动。PEO 质量分数为 0.26 的嵌段共聚物,掺入 0.15 TA 的复合薄膜,虽然没有观察到螺旋结构的存在,但是在分子间氢键作用下,手性信号也发生蓝移。

3 结 论

(1) 通过 ATRP 制备了具有不同 PEO 质量分数的嵌段共聚物 PBMA-*b*-PEO。通过掺入 TA 作为手性诱导剂,非手性嵌段共聚物相分离能力增强,并在分子间氢键作用下自组装得到手性可控的纳米螺旋结构。

(2) PEO 质量分数在 0.17 到 0.24 范围内, PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜自组装可得到纳米螺旋结构,实现了手性信号从手性分子到超分子体系的转移;当 PEO 质量分数增加至 0.26, PBMA-*b*-PEO/TA 复合薄膜自组装则形成层状结构,虽有手性的转移,但无法得到螺旋结构。

参考文献:

- [1] MANWELL C, BAKER C M A. Commentary: The double helix: Science and myth in the act of creation [J]. *BioScience*, 1979, 29(12):742-746.
- [2] LIU L, XIA D, KLAUSEN L, *et al*. The self-assembled behavior of DNA bases on the interface [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15(2):1901-1914.
- [3] LEDERBERG J. What the double helix (1953) has meant for basic biomedical science [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1995, 758(1):182-193.
- [4] VALENTINE J, ZHANG S, ZENG TGRAF T, *et al*. Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index [J]. *Nature*, 2008, 455(7211):376-379.
- [5] VIGNOLINI S, YUFA N A, CUNHA P S, *et al*. A 3D optical metamaterial made by self-assembly [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(10):OP23-OP27.
- [6] MACGREGOR R B, POON G M. The DNA double helix fifty years on [J]. *Computational Biology & Chemistry*, 2003, 27(4-5):461-467.
- [7] WILKINS M H F, STOKES R, WILSON R. Molecular structure of nucleic acids: molecular structure of deoxyribose nucleic acids [J]. *Nature*, 1953, 171(4356):738-740.

- [8] SVEINBJORNSSON B R, GRUBBS R H. Rapid self-assembly of brush block copolymers to photonic crystals [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(36):14332-14336.
- [9] JASPERS M, DENNISON M, MABESOONE M F, *et al.* Ultra-responsive soft matter from strain-stiffening hydrogels [J]. Nature Communications, 2014, 5:5808-5808.
- [10] IIDA H, IWAHANA S, MIZOGUCHI T, *et al.* correction to main-chain optically active riboflavin polymer for asymmetric catalysis and its vapochromic behavior [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(36):15103-15113.
- [11] MEGENS R P, ROELFES G. Asymmetric catalysis with helical polymers [J]. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2011, 17(31):8514-8523.
- [12] GOKMEN M T, PREZ F E D. Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(3):365-405.
- [13] REDDY M, VIVEKANANDHAN S, MISRA M, *et al.* Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities [J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10-11):1653-1689.
- [14] DARLING S B: Directing the self-assembly of block copolymers [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(10):1152-1204.
- [15] WIDIN J M, SCHMITT A K, SCHMITT A L, *et al.* Unexpected consequences of block polydispersity on the self-assembly of ABA triblock copolymers [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(8):3834-3844.
- [16] CHEN C K, LIN S C, HO R M, *et al.* Kinetically controlled self-assembled superstructures from semicrystalline chiral block copolymers [J]. Macromolecules, 2010, 43(18):7752-7758.
- [17] LEIRAS S, FREIRE F, SECO J M, *et al.* Controlled modulation of the helical sense and the elongation of poly(phenylacetylene)s by polar and donor effects [J]. Chemical Science, 2013, 4(7):2735-2743.
- [18] KENNEMUR J G, NOVAK B M: Advances in polycarbodiimide chemistry [J]. Polymer, 2011, 52(8):1693-1710.
- [19] HOSHIKAWA N, YAMAMOTO C, HOTTA Y, *et al.* Helix-sense-selective radical polymerization of *N*-(Triphenylmethyl)methacrylamides and properties of the polymers [J]. Polymer Journal, 2006, 38(12):1258-1266.
- [20] HO R M, CHIANG Y W, CHEN C K, *et al.* Block copolymers with a twist [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(51):18533-18542.
- [21] HO R M, CHIANG Y W, TSAI C, *et al.* Three-dimensionally packed nanohelical phase in chiral block copolymers [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(9):2704-2705.
- [22] WANG H F, HO R M. A facile method to fabricate double gyroid as a polymer template for nanohybrids [J]. Macromolecules, 2014, 47(22):7993-8001.
- [23] KRAPPE U, STADLER R, VOIGTMARTIN I. Corrections: Chiral assembly in amorphous ABC triblock copolymers [J]. Macromolecules, 1995, 28(13): 4558–4561.
- [24] ELBS H, ABETZ V, HADZIIOANNOU G, *et al.* Antiferromagnetic ordering in a helical triblock copolymer mesostructure [J]. Macromolecules, 2001, 34(23):7917-7919.
- [25] ELUS H, DRUMMER C, ABETZ V A, *et al.* Thin film morphologies of ABC triblock copolymers prepared from solution [J]. Macromolecules, 2002, 35(14):5570-5577.
- [26] SCHACHER F, YUAN J, SCHOBERTH H G, *et al.* Synthesis, characterization, and bulk crosslinking of polybutadiene- *block* -poly(2-vinyl pyridine)- *block* -poly(*tert* -butyl methacrylate) block terpolymers [J]. Polymer, 2010, 51(9):2021-2032.
- [27] JINNAI H, KANEKO T, MATSUNAGA K, *et al.* A double helical structure formed from an amorphous, achiral ABC triblock terpolymer [J]. Soft Matter, 2009, 5(10):2042-2046.
- [28] 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 [J]. Macromolecules, 2017, 50(14):5293-5300.
- [29] PANG L H, LI J M, LU X M, *et al.* Spectroscopic investigation on chirality transfer in additive-driven self-assembly of block polymers [J]. Chinese Chemical Letters, 2017(7):1358-1364.
- [30] 李京民, 陆学民, 路庆华. 手性多孔嵌段共聚物薄膜诱导手性金纳米粒子的手性组装 [J]. 功能高分子学报, 2018, 31(2):108-113.
- [31] LU X M, LI J M, ZHU D D, *et al.* Double helical nanostructures with controllable handedness in bulk di-block copolymers [J]. Angew Chem Int Ed, 2018, DOI: 10.1002/anie.201809676.