



主客体相互作用介导水相聚合诱导组装及功能物质构建

万振羽¹, 安南楷², 陈曦^{3*}, 袁金颖^{1*}

1. 清华大学化学系, 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084

2. 中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013

3. 长安大学材料科学与工程学院, 西安 710064

*通讯作者, E-mail: xi_chen@chd.edu.cn; yuanjy@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2025-11-30; 接受日期: 2026-01-08; 网络版发表日期: 2026-03-18

国家自然科学基金(编号: 52273106, 52473114, 21871162)资助项目

摘要 聚合诱导自组装(PISA)是一种高效简便的嵌段共聚物纳米组装体制备技术, 然而, 由于疏水单体在水相中溶解度低、难以有效分散, 传统水相PISA仍受限于特定的单体/溶剂体系. 引入超分子主客体识别作用, 利用其超分子增溶与动态可逆性, 不仅能有效实现疏水单体的水相PISA, 还可发挥水相PISA绿色与可持续的特点与优势. 本文系统综述了近年来主客体相互作用介导的水相PISA研究进展. 首先阐述了其聚合与组装机理, 随后揭示了主客体水相PISA中形貌演化与调控的规律, 其结构包括纳米管、纳米片、单分散粒子及复杂结构等. 进一步地, 展示了基于主客体水相PISA构建的一系列功能物质在胶体光子晶体、光热治疗、催化载体及药物递送等领域的创新应用, 并展望了未来基于PISA的功能材料更为广阔和智能化的应用前景.

关键词 超分子相互作用, 主客体相互作用, 聚合诱导自组装, 水相聚合, 嵌段共聚物, 功能响应材料

1 引言

聚合诱导自组装(polymerization-induced self-assembly, PISA)是近十多年来发展起来的一种先进的聚合物自组装技术, 它将聚合与组装过程集成于同一体系中原位同步进行. 与传统自组装技术相比, PISA技术具有简洁高效和高固含量的优势. 传统嵌段共聚物自组装技术始于20世纪60年代初期, 通常需要两个独立步骤: 首先将嵌段共聚物在共溶剂中溶解, 然后加入选择性溶剂, 以降低其中一个嵌段的溶解度, 从

而驱动微相分离^[1-4]. 这种方法最大的局限性在于操作繁琐, 且嵌段共聚物的浓度通常非常低(<1.0 wt%), 严重限制了所制备纳米自组装体的规模化制备与实际应用潜力.

相比之下, PISA技术则通过“一锅法”工艺, 以高固含量(高达50 wt%)的优势实现了嵌段共聚物的高效自组装^[5]. 在典型PISA过程中, 大分子引发剂(同时作为稳定剂)首先被溶解于溶剂体系中, 随着单体的聚合, 生成的第二嵌段的链增长使其溶解性逐渐降低, 进而驱动嵌段共聚物原位自组装形成胶束结构. 随着单体

引用格式: Wan Z, An N, Chen X, Yuan J. Host-guest interaction-mediated aqueous polymerization-induced self-assembly and construction of functional materials. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1081–1093, doi: 10.1360/SSC-2025-0301

在胶束中的继续聚合, 胶束进一步演变为球形、蠕虫状、囊泡等多种形貌的纳米自组装体^[6,7]. PISA边聚合边组装的简便策略、对纳米形貌的精准调控以及高固含量的制备优势, 大大推动了自组装技术的研究进程^[8,9]. 目前, 多种“活性”/可控聚合机理已被成功应用于PISA技术, 包括可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合^[10-15]、氮氧稳定自由基聚合(NMRP)^[16,17]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[18,19]、开环易位聚合(ROMP)^[20-22]和活性阴离子聚合(LAP)^[23]等. 这些方法为PISA技术在不同溶剂和单体体系中的应用提供了广泛的可能性.

尽管PISA技术在多个领域中展现出巨大潜力, 但在实际应用过程中仍面临挑战. 目前, 绝大多数PISA体系依赖于有机溶剂作为连续相, 以溶解疏水性单体^[24]. 水作为一种绿色环保且生物友好的溶剂, 发展水相PISA具有重要科学意义与实际应用价值^[25,26]. 然而, PISA机理的先决条件是要求单体能在溶剂中良好分散, 而生成的聚合物在溶剂中不溶解. 疏水单体在水中的极低溶解度, 使其难以实现有效分散, 这一挑战大大限制了PISA在水相体系中的应用^[27].

此外, 基于“活性”/可控聚合的PISA技术还存在其他亟待解决的问题. (1) 纳米自组装体的稳定制备问题: 在不同合成批次中, 分子量和组分完全相同的嵌段共聚物及嵌段共聚物/均聚物共混物的精准复现仍存在挑战^[28]. (2) 多组分成核链段纳米自组装体制备困难: 现有聚合诱导协同自组装方法虽能拓宽形貌形成窗口, 但涉及集成多个成核链段的多组分协同组装仍存在较大瓶颈^[29]. (3) 规模化制备的实际操作问题: 基于“活性”/可控聚合的PISA技术需在特定实验环境制备纳米自组装体, 随后保存在选择性溶剂中, 这样的产品形态使得运输、储存及安全管理成本显著增加^[30]. 这些局限性, 特别是疏水单体在水相PISA中应用受限的核心瓶颈, 促使研究者寻求新的解决方案, 而超分子化学中的主客体相互作用为解决这些问题提供了创新思路.

本文系统综述了近年来主客体相互作用介导的水相PISA研究进展. 文章首先从机理出发, 探讨了超分子增溶对聚合动力学、组装机制以及形貌调控的影响; 随后总结了包括单体增溶^[31-36]、链转移剂修饰^[37,38]及聚合后修饰^[39]等在内的多种主客体介导的水相PISA策略, 分析了该类体系在调控纳米管、单分散

粒子及复杂组装体形貌方面的规律. 在此基础上, 本文进一步总结了基于主客体PISA构建的功能物质在胶体光子晶体、光热治疗、催化载体及药物递送等前沿领域的应用潜力, 对该领域面临的挑战与未来发展方向进行了总结与展望, 希望为开发新一代绿色、智能的超分子功能纳米材料提供启发与思路.

2 主客体介导的水相PISA机理

主客体化学是超分子化学的核心分支, 主要研究主体分子与客体分子之间的可逆键合及特异性识别. 主体分子通常是具有特定空腔结构的大环化合物, 代表性分子包括环糊精(CDs)、杯芳烃、柱芳烃和葫芦脲等, 而客体分子则基于尺寸匹配和化学性质互补原则, 被选择性包结于主体分子空腔内(图1). 这种独特的超分子识别机制使其在众多领域展现出应用潜力, 可为材料赋予独特优势, 主要体现在以下三方面: (1) 特异性识别能力: 主客体分子之间通过尺寸、形状和化学环境的严格匹配, 实现高选择性的分子识别. (2) 动态可逆性: 非共价键的形成和解离在特定条件下是可逆的, 为系统引入了动态响应特性和自我调节能力. (3) 刺激响应性: 主客体复合物对外部刺激(如pH、温度、光照、竞争剂等)具有响应性, 可基于此设计智能材料系统^[40-42]. 以上主客体相互作用的独特性质, 为解决传统PISA技术面临的挑战提供了新途径^[43].

超分子增溶作用是主客体相互作用最为重要的应用之一, 其机制主要源于主体分子空腔的两亲性特征, 并依赖于主客体之间的多种分子间作用力. 以环糊精为例, 其外部亲水而内部疏水的锥形空腔结构, 能够将疏水性客体分子包结其中, 使原本水溶性差的物质转变为水溶性良好的主客体复合物, 从而显著提高其表观溶解度. 此外, 主客体相互作用的动态可逆性是其另一关键特性. 与相对稳固的共价键相比, 非共价键的形成与解离处于动态平衡之中. 外界刺激如pH变化、温度升降、特定光照或竞争性客体的加入等, 均可调控原有包结络合物的稳定性, 从而实现客体分子的可控释放, 这一性质赋予了主客体包结过程独特的刺激响应特征. 例如, 基于偶氮苯的光敏竞争客体分子, 其顺式和反式异构体与环糊精的结合能力存在显著差异, 即可通过光照可逆地调控包结与解离过程^[44,45].

环糊精作为经典的主体分子, 其增溶策略的发展

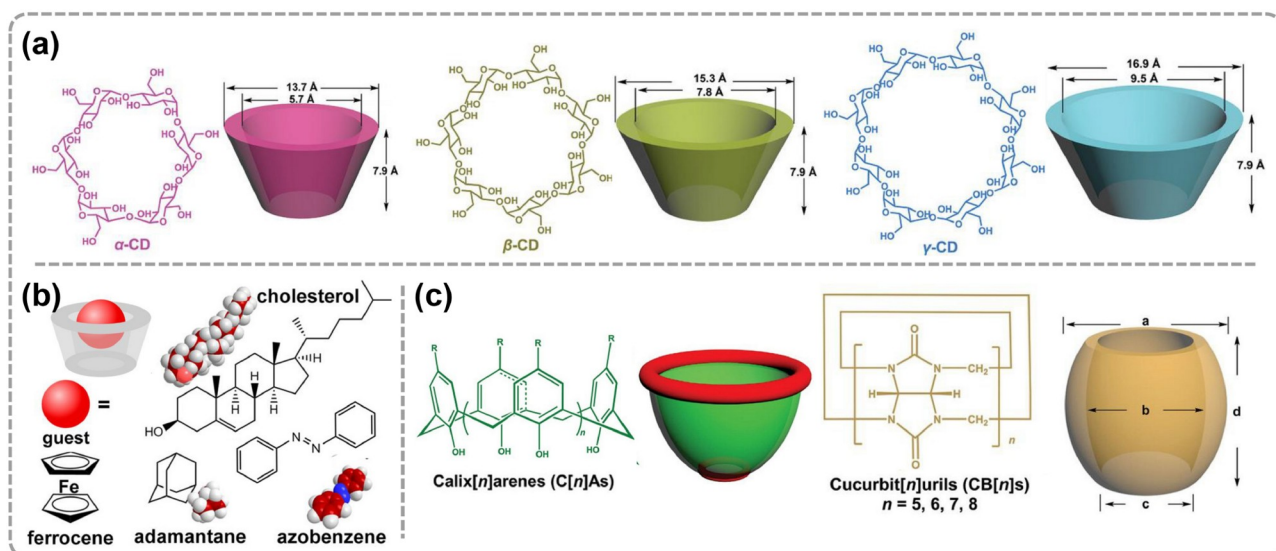


图 1 (网络版彩图) (a) α -、 β -、 γ -CD 环糊精分子结构示意图^[42]. (b) 与 β -环糊精形成包结络合物的常见客体分子^[43]. (c) 杯芳烃与葫芦脲的分子结构示意图^[42]

Figure 1 (Color online) (a) Schematic illustration of the molecular structures of α -, β -, and γ -CD [42]. (b) Common guest molecules forming inclusion complexes with β -CD [43]. (c) Schematic illustration of the molecular structures of calixarenes and cucurbiturils [42].

尤为典型. 早期的天然环糊精(α -、 β -、 γ -CD)存在水溶性有限和肾毒性等问题, 限制了其广泛应用, 这促使研究人员开发了一系列化学改性环糊精衍生物, 如甲基- β -环糊精(Me- β -CD)、磺丁基醚- β -环糊精(SBE- β -CD)和羟丙基- β -环糊精(HP- β -CD)等. 这些高性能衍生物在保留疏水空腔包合能力的同时, 又显著提高了水溶性和生物相容性^[46–48]. 研究表明, SBE- β -CD能与多种药物分子形成稳定的包结络合物, 其结合常数可达 10^7 数量级, 显著提高了客体小分子的表现溶解度^[49,50].

利用环糊精的独特空腔结构, 可以在聚合反应中发挥关键的增溶作用, 为疏水性单体的水相聚合提供创新性解决方案. 环糊精通过疏水相互作用与苯乙烯、甲基丙烯酸酯类、丙烯酸酯类等疏水单体形成主客体包结复合物, 显著提升这些单体在水中的表现溶解度, 使原本不溶于水的单体能稳定分散于水相体系, 进而实现高效的水相分散聚合(图2), 所得聚合物沉淀产率显著提高^[51–53]. 2000年前后, 德国杜塞尔多夫大学的Ritter团队^[54–56]在该领域开展了系统性研究, 证明了主客体增溶在聚合反应中的可行性, 为后续将其引入PISA体系奠定了坚实基础.

从热力学角度来看, 主客体相互作用的强弱通常由结合常数 K_a 来定量描述. 对于1:1的主客体包结络合

物, 其平衡过程及结合常数可表示为式(1)和(2):

$$H + G \rightleftharpoons H \cdot G \quad (1)$$

$$K_a = \frac{[H \cdot G]}{[H][G]} \quad (2)$$

之前的研究表明, 当客体单体与环糊精的结合力较强(10^3 L/mol以上, 如金刚烷衍生物)时, 形成的包结物较为稳定^[57,58], 而对于大多数用于水相PISA的疏水

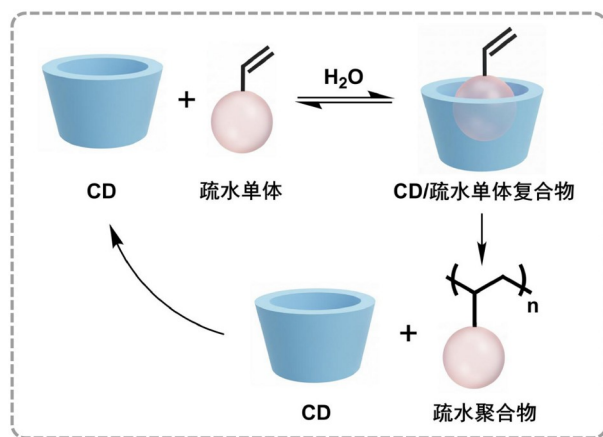


图 2 (网络版彩图)环糊精/疏水单体复合物的水相分散聚合原理示意图

Figure 2 (Color online) Schematic illustration of the aqueous dispersion polymerization of CD/hydrophobic monomer complexes.

单体(如苯乙烯等), 其与环糊精的结合常数通常较小 ($10\sim 10^2$ L/mol)^[59], 这种适中的结合强度是实现主客体水相PISA的关键: 在聚合初期, 它有助于单体有效增溶及分散于水相; 随着聚合反应进行, 伴随着疏水链段增长及微环境变化, 它可有效促使主体分子解离, 有利于聚合物链发生原位自组装. 基于这一机理, 2017年, 本课题组创新性地将超分子主客体作用引入PISA体系, 成功突破了这一局限^[31]. 通过选用水溶性的Me- β -CD作为主体分子, 其疏水空腔可与苯乙烯等疏水单体通过疏水相互作用形成稳定的主客体包合物, 显著提高了单体在水中的分散度. 在聚合过程中, 随着反应的进行, CD分子逐渐从单体或聚合物链上脱附, 暴露出疏水链段, 驱动嵌段共聚物原位自组装形成纳米结构. 此项工作不仅为解决疏水单体在水相PISA中的分散难题提供了超分子策略, 更通过非共价主客体相互作用的引入拓展了组装体形貌的可控性与功能性, 为高分子纳米材料的精准构筑开辟了交叉研究新方向.

3 主客体水相PISA的合成策略

将主客体相互作用引入PISA的研究已经建立了多种灵活高效的合成途径. 根据主客体基团在聚合物上的引入时机及其结合方式, 这些策略大体可分为三大类. 一是基于主客体增溶单体的策略, 旨在利用主体空腔包裹疏水单体, 突破水相PISA单体溶解度瓶颈; 二是基于链转移剂(CTA)的增溶或修饰策略, 通过主客体作用调控大分子引发剂的溶解性或在其中引入功能性主体端基, 进而调控后续的PISA过程或聚合后修饰; 三是聚合后修饰策略, 利用PISA组装体表面保留的识别位点, 通过基于主客体相互作用的后功能化赋予材料特定的功能或独特形貌.

在上述策略中, 利用主体分子包结疏水单体的单体增溶策略是最为直接且应用广泛的方法. 本课题组首先报道了基于“单体预包结”的超分子PISA合成策略, 使用Me- β -CD与苯乙烯形成亲水性主客体复合物, 提升了疏水苯乙烯单体在水中的分散性, 实现PEG大分子链转移剂与苯乙烯单体的全水相RAFT-PISA(图3a)^[31]. 进一步地, Thang等^[33]使用Me- β -CD作为通用载体, 将主客体水相PISA单体拓展至丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯等多种疏水单体, 成功实现了ABC线形三嵌段共聚物的连续聚合以及“胶体分子”等

复杂多级组装体的制备(图3b), 证明了主客体增溶策略在多组分复杂体系的PISA中的兼容性. 除了热引发外, 郭生伟团队^[35]发现采用超声与微波技术辅助PEG-*b*-PS的主客体水相PISA可提高聚合效率, 并突破PS核在传统水相PISA中常见的动力学冻结问题, 形成球状胶束向层状结构和囊泡结构的演变, 为主客体水相PISA的调控引入了绿色与高效新途径.

除了直接改善单体溶解性外, 将主客体相互作用引入链转移剂中是基于主客体PISA调控的另一重要思路. 这种策略通常涉及主体分子对大分子链转移剂的直接包合. 冯岸超与刘军队^[38]使用 β -CD包结双官能度链转移剂S,S'-双(α,α' -二甲基乙酸)三硫代碳酸酯(BDAAT), 显著改善了CTA的水溶性与稳定性, 从而加快了*N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMA)和甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)单体的聚合速率, 实现了高效的均相聚合动力学, 并将传统纳米片的制备周期从数周缩短至仅5 h(图3c). 而后修饰方法通常需要聚合物链上保留的主客体基团的参与, 例如直接在CTA上引入金刚烷基团或环糊精基团, 制备表面含有主客体结合位点的纳米组装体^[37]; 或利用组装后修饰的方法, 在两亲嵌段共聚物的亲水链上引入环糊精基团, 从而使得纳米粒子的外侧稳定化链结构具有主客体作用位点(图3d)^[39]. 除了辅助或参与共价聚合外, 主客体相互作用甚至可以驱动聚合过程本身, 进而诱导自组装. 卜伟锋课题组^[60]报道了一类不对称AB₂型共轭单体, 单体分子中同时包含二苯并-24-冠-8主体与二苄胺客体前体基团. 在酸性环境下, 二苄胺质子化为二苄铵离子, 从而触发其与冠醚的主客体识别, 驱动单体发生超分子聚合并原位诱导自组装形成纳米胶束和囊泡.

值得注意的是, 尽管上述工作展示了冠醚等大环主体在构筑超分子组装体方面的潜力, 而超分子化学领域存在诸如葫芦脲(CBs)、柱芳烃及杯芳烃等多种新型大环主体分子, 但目前应用于水相PISA体系的研究仍主要集中于环糊精体系. 这主要归因于以下两点: 一方面是主客体识别的匹配性. 水相PISA中广泛使用的疏水单体(如苯乙烯、甲基丙烯酸酯类)多为电中性分子, 其尺寸、极性与环糊精的疏水空腔高度匹配, 能够形成稳定的包合物; 相比之下, 葫芦脲等其他大环主体通常倾向于结合阳离子客体, 这限制了它们对通用疏水单体的增溶能力^[61,62]. 另一方面则是溶解度与成本问题. PISA技术的一大优势在于其高固含量制备,

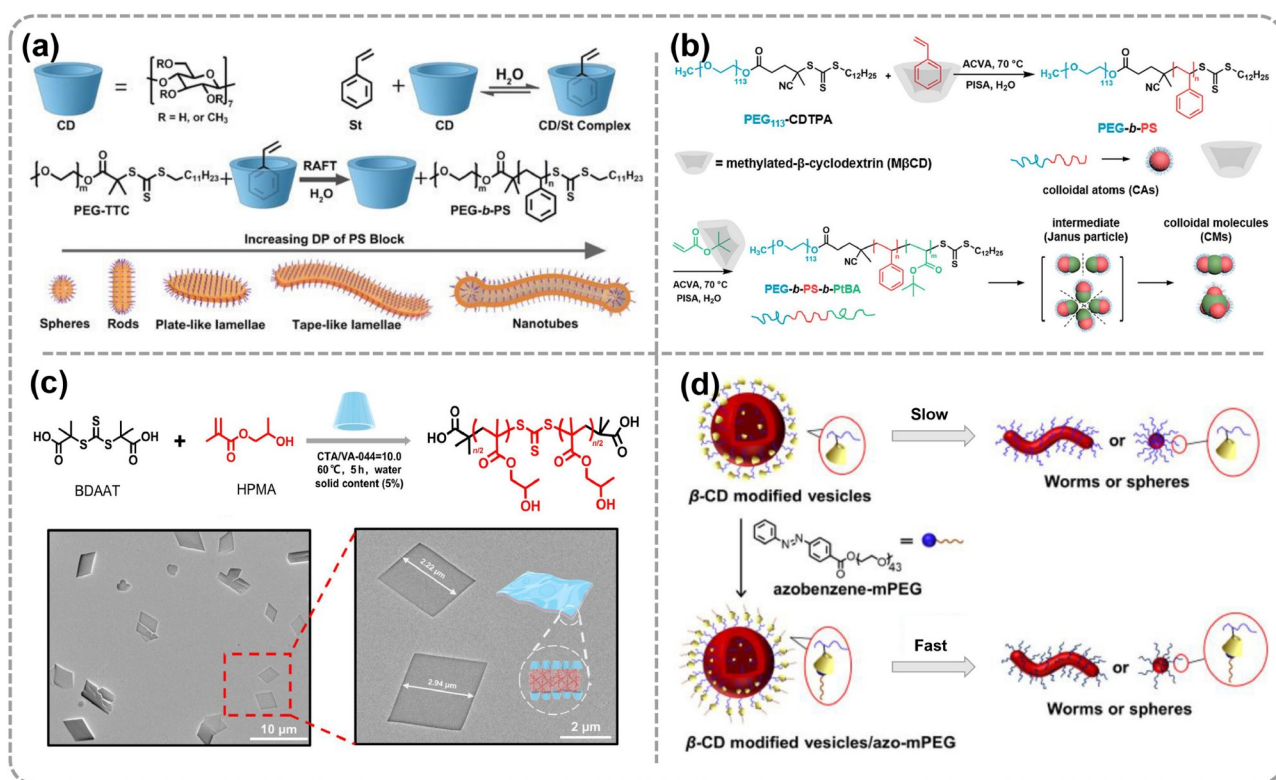


图 3 (网络版彩图) (a) 水相中环糊精/苯乙烯复合物的RAFT分散聚合原理示意图^[31]. (b) 利用环糊精包含单体进行PISA并合成PEG-*b*-PS胶体原子及PEG-*b*-PS-*b*-PtBA胶体分子示意图^[33]. (c) 基于 β -CD@BDAAT复合物制备PHPMA纳米片示意图^[38]. (d) 热驱动与偶氮苯取代的mPEG调控的表面修饰 β -环糊精囊泡发生囊泡-蠕虫/球体的形貌转变示意图^[39].

Figure 3 (Color online) (a) Schematic illustration of RAFT dispersion polymerization of CD/styrene complex in water ^[31]. (b) Schematic illustration of synthesis of PEG-*b*-PS colloidal atoms and PEG-*b*-PS-*b*-PtBA colloidal molecules using β -CD/monomer complex via PISA ^[33]. (c) Schematic illustration of synthesis of PHPMA nanosheets via β -CD@BDAAT complexation ^[38]. (d) Schematic illustration of azo-mPEG-modulated, thermally driven vesicle-to-worm/sphere transitions of β -CD-decorated vesicles ^[39].

因此水相PISA的实现主体分子的水溶性提出了较高要求. 环糊精及其衍生物具有优异的水溶性和较低的工业化生产成本, 适合宏量制备; 而其他大环主体往往面临合成复杂、成本高昂或在纯水中溶解度有限等问题, 难以满足PISA对高浓度反应条件的需求. 尽管如此, 考虑到葫芦脲与客体分子通常具有很高的结合常数(如CB[7]与二茂铁类客体分子的结合常数可达 10^{12} L/mol以上)^[63]以及柱芳烃等优异的结构可修饰性^[64], 未来若能开发出适配这些主体的功能化单体或利用其进行聚合后修饰, 将有望赋予PISA组装体更多样的刺激响应性与材料性能, 这也是该领域未来的重要拓展方向.

除了主体类型的选择外, 环糊精在最终聚合物组装体中的存在状态及其对材料性能的影响也是值得探讨的关键问题. 根据聚合设计与主客体结合能力的差

异, 环糊精主要呈现两种存在形式. 第一种是作为可去除的“超分子增溶剂”. 在大多数基于单体增溶的PISA过程中, 随着疏水链段的生长与聚集, 疏水核内部紧密的链段堆积促使环糊精从侧基上脱离, 致使其大部分解离并游离于水相中^[31]. 这类游离的环糊精可以通过透析或离心等简单的纯化步骤去除, 而不会破坏组装体的结构完整性^[32]. 第二种是作为“功能组分”被保留. 当环糊精被共价修饰在聚合物侧链或末端(如作为CTA端基)时, 它将作为组装体的功能组分被保留^[37]. 此时, 环糊精富含羟基的亲水外缘不仅能提升纳米粒子的胶体稳定性与生物相容性, 其空腔还可作为药物载体或后续功能化位点, 为构建诊疗一体化或刺激响应性智能材料提供了可能^[65].

与传统有机相PISA相比, 主客体水相PISA在环境友好性和生物安全性上展现出独特的优势. 有机相

PISA单体适用范围广,但其涉及大量挥发性有机化合物的使用,面临溶剂回收与后处理难题;而主客体策略实现了全水相合成,符合绿色化学原则.在单体适用范围方面,传统水相PISA通常局限于水溶性或亲水性单体^[66],主客体策略则通过超分子增溶成功将苯乙烯、甲基丙烯酸酯等通用疏水单体引入水相均相聚合体系,拓展了水相PISA的单体库.在形貌调控方面,传统PISA的形貌演化多受热力学因素主导,倾向于形成球-蠕虫-囊泡等平衡态结构^[10,13],而主客体PISA则引入了额外的空间位阻效应与动力学因素,更容易构筑如纳米管等非平衡态形貌.然而,在规模化制备的可行性方面,主客体PISA仍存在一定的局限性.受限于改性环糊精等主体分子的用量,以及高固含量下聚合物溶液的黏度控制挑战,其在工业级放大生产中的成本效益分析仍需进一步优化.综上所述,主客体介导的水相PISA策略在绿色合成、疏水单体兼容性 & 特殊形貌构筑方面展现出独特的优势,在制备高附加值、生物医用及精细纳米材料等应用方面成为传统PISA方法的重要补充.

4 主客体水相PISA的形貌调控

在经典的PISA过程中,嵌段共聚物组装体的形貌结构通常可以使用堆积参数(packing parameter)来定性描述,如式(3)所示^[67]:

$$p = \frac{v}{al} \quad (3)$$

其中, v 是疏溶剂链段的体积, a 是亲疏溶剂链段间的界面面积, l 是疏溶剂链段的长度.当 $p < 1/3$ 时,组装形成球状胶束; $1/3 < p < 1/2$ 时,形成棒状或蠕虫状胶束;当 $1/2 < p < 1$ 时,得到囊泡或片层结构;疏溶剂链段体积进一步增加时,还能得到更多高级形貌如大复合胶束、大复合囊泡、反双连续立方相或反六方相等^[67,68].此外,体系浓度、溶剂等也是影响组装体形貌的因素^[69].一般来说,PISA过程中的组装体形貌转变被认为受热力学控制,即随着嵌段共聚物的聚合度增长,组装体会遵循总自由能降低、热力学趋于稳定的演化路径.然而,当主客体相互作用应用于PISA体系后,往往会引入更复杂的动力学因素,主体分子对疏水链段的包结与动态脱附,不仅改变了嵌段间的亲疏水体积比,更限制了聚合物链的运动能力,使PISA过

程发生更独特的形貌演化,得到诸如高长径比纳米管、片层、单分散纳米粒子以及更复杂的多级形貌.

4.1 纳米管

本课题组首次发现了环糊精参与包合疏水苯乙烯单体的PISA过程的独特规律与多级形貌调控.与传统的球形-蠕虫状胶束-囊泡的转变路径不同的是,环糊精分子复合疏溶剂单体基团后,限制了单体对聚苯乙烯核的溶胀能力,导致疏水链段的运动性降低,难以重排成热力学更稳定的球形囊泡,而是得到了包含板状片层、带状片层、哑铃状中间体,以及最终制备得到的纳米管在内的动力学受限纳米结构(图4)^[31].

沈建良课题组^[70]选取疏水性的二茂铁甲基丙烯酸酯(FCA)与PEG-CTA进行主客体水相PISA,发现环糊精分子在PISA过程中不仅起到单体增溶作用,还通过增加成核链段的空间位阻显著提高了疏水PFCA核的分子链刚性,使其倾向于层状堆叠并促进各向异性一维结构的生长,表现出“纳米球-纳米线-纳米管”的形貌演变路径.随着聚合度(DP)增加,纳米管主要表现为外径增大而壁厚不变;提高固含量后,纳米粒子碰撞和融合的概率也相应地提高,从而驱动由层层自组装引起的纳米管实心化,管壁显著增厚甚至形成实心的纳米线.总而言之,在较宽DP与固含窗口内,基于该体系的自组装体均能保持稳定的一维纳米结构,且由于组装体核心的高刚性,所得的一维纳米管在溶液中表现出优异的流动性,而非传统PISA蠕虫状胶束常

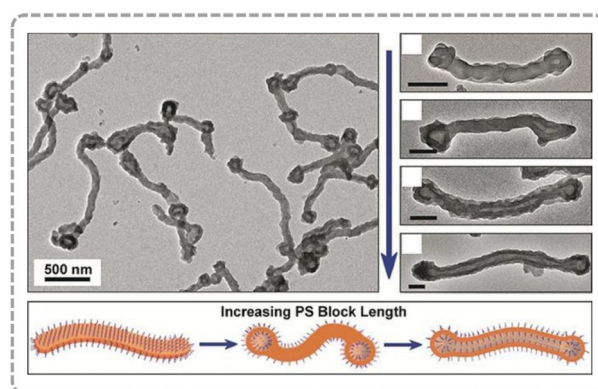


图4 (网络版彩图)基于环糊精包合单体策略的水相RAFT-PISA制备的PEG-*b*-PS纳米管的形貌转变示意图^[31]

Figure 4 (Color online) Schematic illustration of the morphologies of PEG-*b*-PS nanotubes prepared via aqueous RAFT-PISA based on the CD/monomer inclusion strategy [31].

见的凝胶化行为。综上所述,与传统PISA遵循热力学平衡路径不同,主客体相互作用的引入可限制单体溶胀降低链段运动能力,以及利用空间位阻效应增强疏水核的刚性,均从根本上影响了微观组装动力学,突破了嵌段共聚物自组装体的形貌限制,为精准构筑一维纳米结构提供了新的理论与合成策略。

4.2 单分散纳米颗粒

尽管PISA方法在高效、便捷制备形貌多样的纳米粒子方面已展现出广阔的应用潜力,但在精准调控纳米粒子单分散性方面仍存在挑战。针对这一难题,近年来基于主客体相互作用介导的PISA过程,一系列高效且便捷地制备尺寸分布均一、可控的单分散纳米粒子的新策略已得到发展。

我们开发了一种基于Me- β -CD增溶苯乙烯单体的水相PISA方案. 在该体系中, 由于CD/苯乙烯主客体复

合物倾向于将苯乙烯单体优先输送至组装体的表面区域, 这种动力学受控的单体传输机制限制了纳米粒子疏水核的单体溶胀度, 进一步导致了体系陷入动力学冻结状态. 因此, 这一PISA过程最终会在组装体的外表面形成密集的次级胶束, 从而导向独特的表面分形“纳米花”结构(图5a). 随着疏水链段聚合度的增加, 纳米花的尺寸分布逐渐收窄. 链增长过程中环糊精分子与苯乙烯客体单元的解离降低了嵌段共聚物的溶解度, 从而抑制了纳米粒子的融合. 在聚合后期, 单体更倾向于在尺寸较小的粒子上继续反应, 从而使纳米粒子的整体尺寸分布趋于均一. 最终, 纳米花的粒径多分散指数低至1.01, 展示出极高的单分散特性. 这一工作巧妙利用主客体相互作用介导PISA过程中对局部单体浓度与运输、聚集路径的调控, 实现了复杂非球型单分散纳米结构的有效制备^[32]

在此基础上,利用类似的主客体化学调控原理,本

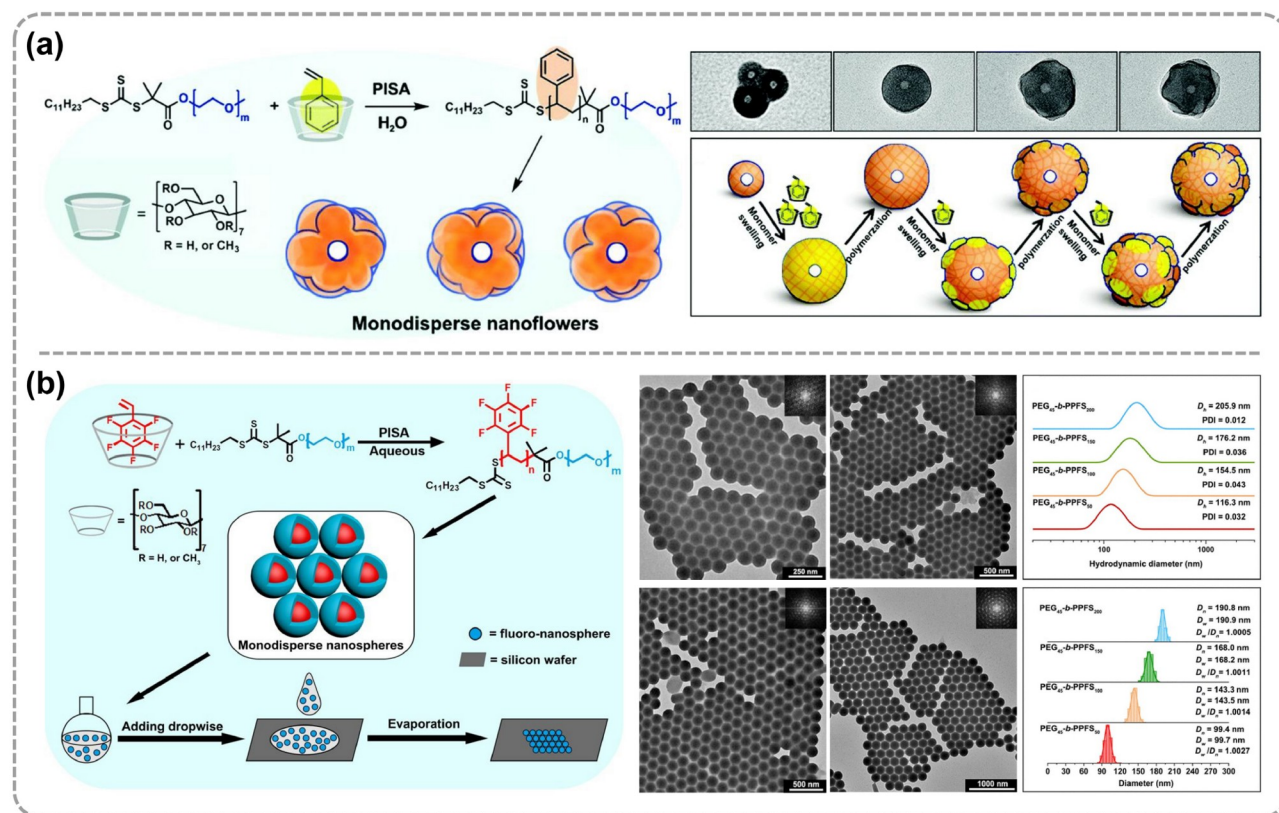


图5 (网络版彩图) (a) 基于水相环糊精/苯乙烯复合物的RAFT-PISA制备单分散纳米花及形貌演变过程示意图^[32]. (b) 环糊精增溶的水相PISA制备PEG-*b*-PFS单分散纳米球及溶剂蒸发诱导的胶体自组装示意图^[34]

Figure 5 (Color online) (a) Schematic illustration of the preparation of monodisperse nanoflowers and their morphological evolution via aqueous RAFT-PISA based on Me- β -CD/styrene complexes [32]. (b) Schematic illustration of the preparation of monodisperse PEG-*b*-PFS nanospheres via CD-mediated aqueous PISA and the solvent evaporation-induced colloidal self-assembly [34].

课题组将该策略拓展至疏水性更强的五氟苯乙烯(PFS)体系, 实现了单分散氟化纳米球的高效制备, 并进一步将其成功应用于有序胶体晶体的构筑^[34]. 通过精确调节疏水链段的目标聚合度(DP从50增长至200), 纳米球的直径可从约100 nm逐渐调节至200 nm, 并始终保持良好的窄分布特性. 动态光散射(DLS)、透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)表征结果均证实了纳米球体的单分散性, 水合动力学直径PDI小于0.05, 且粒径多分散指数低至1.0005 (图5b). 这种高单分散性主要归因于含氟单体的强疏水性与其聚合物链较高的玻璃化转变温度($T_g \approx 106^\circ\text{C}$), 这有效抑制了纳米球体在PISA过程中的变形与融合. 我们进一步探索了单分散纳米球体的高阶组装, 通过溶剂蒸发诱导胶体粒子自组装技术, 成功构建了大规模、高度有序的二维六方密堆积及三维面心立方堆积的胶体晶体结构, 且堆积结构可通过改变胶体粒子浓度进行调控. 这项工作证实了主客体PISA方法在光子晶体、胶体阵列以及功能化表面涂层等高精度纳米材料领域的应用潜力.

综上所述, 这些研究共同凸显了主客体相互作用在PISA技术用于纳米组装体形貌调控, 特别是尺寸分布调控方面的重要价值, 极大拓展了PISA策略在制备精细纳米材料方面的边界, 为未来开发用于光子学、催化及生物学等领域的高性能、功能化纳米材料提供了全新的设计思路与合成策略.

4.3 形貌转变

利用主客体相互作用的动态特性调节两亲嵌段共聚物的链段亲疏水性, 可进一步有效调控PISA纳米组装体的形貌, 并实现刺激响应应用. 例如, Armes等^[39]发展了一种基于主客体相互作用精确调控嵌段共聚物形貌转变速率的方法. 具体而言, 通过在亲水性嵌段中引入环糊精单元, 使所得纳米粒子外层的稳定链段结构中具备主客体识别位点. 基于 β -CD与偶氮苯之间的主客体相互作用, 可将偶氮苯封端的PEG (Azo-PEG) 链非共价接枝至组装体表面, 显著增大了组装体中亲水链段的有效体积, 诱导其形貌快速从囊泡转变为蠕虫状或球状结构. 在低温条件下, 研究者探索了主客体相互作用对纳米粒子组装体形貌转变速率的调节作用. 他们利用DLS追踪纳米粒子的尺寸变化, 并发现在Azo-PEG加入纳米粒子分散系后, 平均水合动力学直

径在70 min内迅速从340 nm降低至100 nm以下. 与之相比, 在纯纳米组装体或加入无Azo端基的PEG链段的条件下, 纳米粒子的尺寸随时间变化曲线明显放缓, 约需300 min才能达到同等水平. 利用TEM对纳米粒子的形貌进行进一步表征, 其结果显示清晰的囊泡-蠕虫-球体的动态变化过程, 展示了主客体相互作用在诱导PISA纳米粒子形貌转变方面的独特优势.

更具特色的是, 这一基于主客体相互作用实现的形貌转变调节作用可依赖客体分子的光响应特性或客体分子的竞争性结合进行“开关”式调控. 由于偶氮苯具有光异构化特性, 紫外光诱导下的顺式结构较难与环糊精分子嵌套. 因此, 在UV辐照下, 上述纳米粒子的形貌转变过程将逐渐放缓乃至恢复至无诱导水平; 而当UV照射模式被切换为可见光时, 此诱导作用可实现可逆恢复. 类似地, 研究者探索了客体竞争在此形貌转变体系中的调控作用. 利用金刚烷胺等结合能力更强的客体分子, 可将原有的Azo-PEG客体从环糊精空腔中竞争性地置换出来, 从而有效延缓甚至抑制形貌转变的过程. 该体系中的主客体作用巧妙结合了偶氮苯的光响应特性, 可通过竞争性客体分子进行调控, 实现纳米组装体形貌的刺激响应性转换, 在分子识别、药物递送与可控释放等领域展现出良好的应用前景.

4.4 纳米复合物

利用主客体相互作用还可实现聚合物纳米组装体与无机纳米粒子之间的耦合, 形成有机-无机杂化纳米复合结构. 例如, Thang等^[37]报道了一种利用主客体作用驱动的有机-无机纳米复合物的高效制备方案. 他们首先在RAFT链转移剂中修饰上环糊精基团, 实现了聚(甲基丙烯酸聚乙二醇酯-*b*-聚甲基丙烯酸羟丙酯)两亲嵌段共聚物的PISA过程, 制备了球体、蠕虫和囊泡等不同形貌的纳米组装体. 这些组装体的亲水外壳均具有主客体相互作用位点. 同时, 利用金纳米粒子(AuNPs)与巯基之间的强相互作用, 他们将金刚烷修饰的亲水聚合物链, 即巯基封端的聚(*N,N*-二甲基丙烯酸酰胺), 高效接枝至金纳米粒子表面. 在此基础上, 仅需将修饰有主体单元的聚合物纳米粒子与客体单元的AuNPs简单混合, 即可基于主客体特异性识别实现精准的有机-无机纳米复合物模块化组装. 这是一种类似“积木拼装”的合成策略. 通过调节主体单元与客体单

元的混合比例,即可进一步得到多种精细纳米结构.对于球形组装体,由于其尺寸与AuNPs较为接近,因此当AuNPs过量时,球形聚合物纳米组装体会被无机纳米粒子包围,并形成方阵、三角形等纳米图案结构;而当球形聚合物胶束过量时,则形成以AuNP为中心、周围环绕多个胶束的具有多个“花瓣”的花型结构,且其精细结构可由具体的比例进行调节.对于蠕虫状组装体,AuNPs会沿着蠕虫的宏观几何形状的边缘进行排列.而对于囊泡组装体而言,当两种构筑单元适量混合时,AuNPs会均匀覆盖至囊泡表面;而当AuNPs过量时,则会得到表面饱和的囊泡结构.通过对照实验,研究者证实了这种有机-无机纳米粒子的结合完全源自主客体相互作用.这种非共价、模块化的组装策略具有很高的通用性和广阔的应用潜力,能够针对不同的功能需求进行模块设计并随时调控其拼装效果.例如,通过共聚物组装体实现药物搭载和递送的同时,利用无机单元作为成像剂,即可实现高效诊疗一体化设计.这种新颖的制备策略有望扩展至其他构建单元,如生物大分子、小分子药物、催化功能无机纳米粒子等,在生物医学、催化及多功能纳米复合材料等领域展现出重要的应用潜力.

4.5 其他结构

传统水相PISA方法在制备具有多级结构的三嵌段共聚物组装体方面存在一定的局限.Thang等^[33]提出了一种基于主客体相互作用的PISA方案,通过环糊精对疏水单体的增溶策略,实施了苯乙烯及叔丁基丙烯酸酯在水相的PISA过程,通过两步法序列聚合步骤制备了PEG-*b*-PS-*b*-PtBA三嵌段共聚物.通过调节两段疏水链段的体积比例,可精确控制胶体分子的价态,从而实现AX₂、AX₃、AX₄乃至AX₅、AX₆等高阶胶体分子形态.研究者利用TEM、原子力显微镜-红外光谱联用(AFM-IR)、DLS和凝胶渗透色谱(GPC)等手段对所得胶体分子进行了系统表征,清晰地揭示了PS域位于胶体两端,而PtBA位于中心的AX₂结构,证实了PS与PtBA之间的微相分离行为.胶体分子的形成机制主要受界面能最小化驱动,当 $\gamma_{B-S} > \gamma_{C-S}$ (γ_{B-S} 及 γ_{C-S} 分别为ABC三嵌段共聚物中B、C嵌段与溶剂的界面张力)时,C段倾向于聚集在B段与溶剂的界面处,从而形成AX_n型胶体分子结构.随着PtBA链段的生长,胶体分子的平均价态从1.02逐渐上升至3.6.此外,更换疏水嵌段的

顺序也可进一步拓展纳米粒子的形态多样性.尽管在有机相中通过调节三嵌段共聚物中两种疏水链段体积比例调控胶体分子结构形成的案例已有相关报道^[71,72],但Thang等^[33]的工作更进一步,利用主客体作用将该体系拓展至水相,实现了水相中高浓度、高纯度AX_n型胶体分子的一锅法制备,为利用多种疏水单体构建复杂分级结构提供了通用平台.该方法的可扩展性与形态可控性,为软物质胶体构建块的批量制备及其在纳米材料、催化、生物医学等领域的应用奠定了坚实基础.

5 基于主客体水相PISA的功能材料

主客体水相PISA策略凭借其独特的超分子增溶与动力学控制机制,能够高效制备具有高度单分散性及表面可修饰性的水相聚合物胶体粒子.得益于这些优异的结构特性与全水相绿色合成优势,该体系在构建高性能胶体光子晶体、智能生物诊疗制剂以及绿色催化载体等功能材料领域展现出巨大的应用潜力.

胶体光子晶体(CPCs)具有由周期性微观结构产生的鲜明结构色,在防伪、传感和显示等领域具有广阔应用前景.构建高质量CPCs的关键在于获得尺寸精确且单分散的纳米粒子,并开发简便的图案化胶体粒子组装工艺.传统纳米粒子的合成与组装往往步骤繁琐,且难以兼顾单分散性与规模化制备.常规PISA技术尽管以其可一步高效制备纳米粒子的特点而备受关注,但在单分散纳米组装体的制备方面存在空缺.主客体水相PISA方法不仅有效地解决疏水单体在水相中的溶解难题,还可在此基础上进一步通过动力学控制精准调控组装体纳米结构及尺寸分布,从而在光子功能材料的构建方面展现出独特优势.近期,本课题组在主客体水相PISA成功制备单分散纳米组装体的研究基础上,进一步将单分散纳米粒子作为构筑基元,成功构建了具有宏观功能的胶体光子晶体及可印刷功能器件^[36].该工作首先通过优化PISA配方,克服了纳米粒子在疏水核聚合的增长过程中发生粒子融合聚集的问题,实现了较大尺寸范围内(230~310 nm)极高单分散性纳米球的高效制备.我们基于溶剂蒸发诱导自组装方法成功构筑了具有明确光子带隙的CPCs.该CPCs制备方案可有效适用于各种基底材质,如玻璃、硅片、铝箔等,并形成大面积面心立方密堆积结构.通

过调节PISA配方控制纳米球尺寸, 可实现CPCs图案的结构色自蓝色至红色的覆盖(图6). 反射光谱显示其光子带隙峰值从499.7 nm红移至620.4 nm, 与纳米球尺寸之间存在良好的线性相关性. 此外, 根据观测角度的变化, 样品展现出明显的角度依赖性结构色蓝移, 其光学行为符合Bragg-Snell定律的约束. 基于主客体水相PISA制备得到的单分散纳米粒子水相分散液的另一大优势在于, 可直接作为无添加剂的功能“光子墨水”, 通过线棒涂布的绿色工艺在亲水纸张上印刷出大面积或特定形状的结构色图案, 有效避免了传统油墨中有

机溶剂的环境污染风险. 尽管该印刷图案仅在纸张的粗糙表面上保留了短程有序的纳米结构, 但仍具备优异的智能响应功能, 包括角度依赖蓝移、可逆水响应性红移等^[36]. 总体而言, 这项工作基于主客体水相PISA实现了纳米基元功能材料的合成、调控及器件功能化等步骤的一体化, 通过化学配方的精确调控与简便的绿色印刷技术, 制造出具有实际应用价值的智能光子器件. 这不仅为CPCs的制备提供了一种高效、环保且可规模化的新方法, 也极大地拓展了PISA技术的应用边界. 此体系有望进一步开发出对多种外界刺

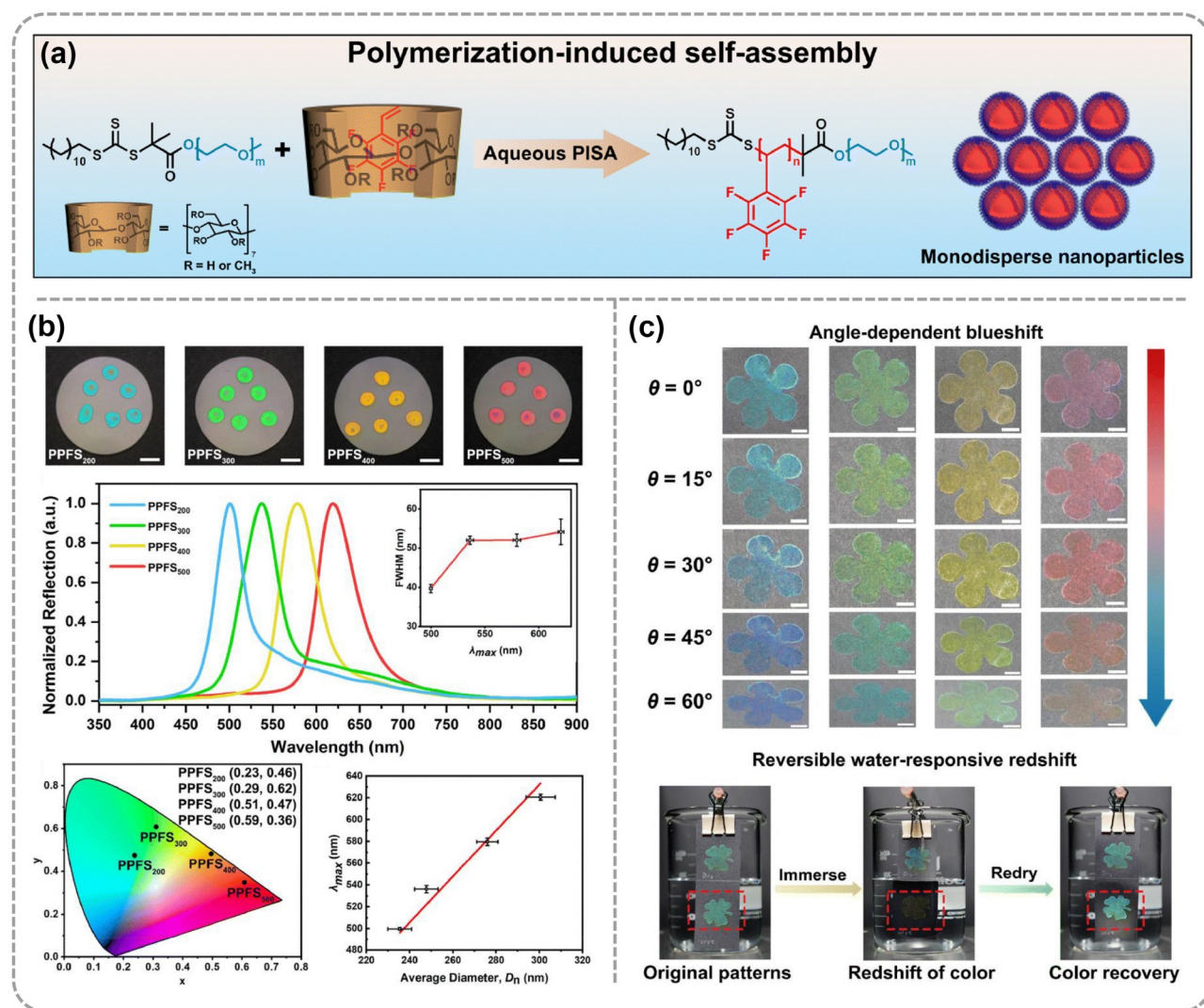


图6 (网络版彩图) (a) 利用Me- β -CD主客体辅助的水相RAFT-PISA制备PEG-*b*-PPFS单分散纳米球胶体光子晶体示意图, 及其(b) 结构色可控调性质、(c) 角度依赖蓝移与可逆水响应性红移性质^[36]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic illustration of the preparation of monodisperse PEG-*b*-PPFS CPCs via Me- β -CD-assisted aqueous RAFT-PISA, and properties including (b) tunable structural colors, (c) angle-dependent blue shifts, and reversible water-responsive red shifts^[36].

激响应的智能光子材料,并在高级防伪、可视化传感和柔性显示等领域展现更大的应用前景.除了在光子学领域的突破,主客体水相PISA体系凭借其内源性的生物相容性、全水相绿色合成环境以及独特的超分子负载能力,在生物医药与绿色催化等领域同样展现出巨大的应用潜力.如基于第4.4节中的模块化组装策略,利用主客体作用将功能性无机粒子修饰于聚合物胶束表面,有望构建集成像/光热治疗/药物递送于一体的多功能纳米诊疗平台^[37,73].而通过主客体增溶CTA的PISA策略所得到的层状纳米片不仅制备效率高,还具有长期稳定性,存放6个月后仍能保持结构完整性和形貌,且还能对客体分子竞争的外部刺激做出动态响应,转变为球形胶束等其他形貌.主客体PISA纳米材料的稳定性与可响应性的结合凸显了其在先进药物递送系统和刺激响应材料中的应用潜力^[38].

6 总结与展望

主客体相互作用介导的水相聚合诱导自组装策略成功突破了传统水相PISA面临的单体溶解度限制,通过引入主体分子的超分子增溶机制,实现了疏水性功能单体在纯水相的高浓度聚合与原位组装,拓宽了PISA方法在绿色化学上的应用.在形貌调控方面,该策略展现了构筑稳定的复杂拓扑结构的独特优势,如纳米管、片层以及多级胶体分子等;同时,纳米粒子的溶胀程度受到主客体复合的调控,这为制备高度单分散聚合物微球提供了可靠途径.目前,基于主客体

的水相PISA构建的材料已在胶体光子晶体的可控制备与绿色印刷、有机-无机杂化纳米复合物的模块化组装以及诊疗一体化等领域展现出可能的应用价值.

尽管主客体介导的水相PISA已取得了迅速的研究进展,但目前对于主客体分子在聚合与组装过程中的动力学过程及其对组装体成核与生长微观机制的影响仍需深入探究,亟需结合理论计算与模拟,解析组装过程的结构变化与能量演变,为基于主客体的PISA方法学提供更完善的理论支撑.现有研究多局限于环糊精/苯乙烯类体系,未来可致力于将葫芦脲、柱芳烃等具有更高结合能或特殊光电性质的新型大环主体引入PISA工具箱,并拓宽多样化功能性疏水单体的选择范围;或引入多种响应性主客体单元(如光、热、磁、pH及氧化还原响应),以实现动态、可编程及多级有序结构的精准构筑,丰富材料的化学多样性与功能范围.进一步地,可通过结合机器学习算法与实验室自动化高通量合成平台,实现目标功能材料的逆向设计、加速筛选与按需定制.基于该体系独特的非平衡态形貌与动态响应特性,有望构筑具有环境感知能力的智能纳米机器人或人造细胞器,推动PISA技术在高性能分离膜、仿生催化、多模态生物成像、软体机器人及柔性光电器件上的进展.同时,该领域在绿色溶剂体系拓展、规模化制备工艺及产业化转化方面仍面临挑战与机遇,亟需跨学科的协同攻关.综上所述,主客体水相PISA作为一种独特的绿色合成技术,以其形貌丰富及功能可控等特性,将为材料科学、生命科学及智能可穿戴设备等前沿交叉领域注入创新活力.

参考文献

- 1 Yu K, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31: 3509–3518
- 2 Discher DE, Eisenberg A. *Science*, 2002, 297: 967–973
- 3 Lu Y, Lin J, Wang L, Zhang L, Cai C. *Chem Rev*, 2020, 120: 4111–4140
- 4 Fielden SDP. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 18781–18796
- 5 Liu Y, Sun Y, Zhang W. *Chin J Chem*, 2022, 40: 965–972
- 6 Wan WM, Hong CY, Pan CY. *Chem Commun*, 2009, 45: 5883
- 7 Wan WM, Pan CY. *Polym Chem*, 2010, 1: 1475–1484
- 8 Shao G, Hu F, Tong X, Yuan M, Song B, Zhang W. *Macromolecules*, 2025, 58: 10133–10142
- 9 Liu Y, Cao R, Wei H, Yuan B, Zhang W. *J Membrane Sci*, 2025, 713: 123291
- 10 D'Agosto F, Rieger J, Lansalot M. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 8368–8392
- 11 An N, Chen X, Yuan J. *Polym Chem*, 2021, 12: 3220–3232
- 12 Wan J, Fan B, Thang SH. *Chem Sci*, 2022, 13: 4192–4224

- 13 Liu C, Hong CY, Pan CY. *Polym Chem*, 2020, 11: 3673–3689
- 14 Cornel EJ, Jiang J, Chen S, Du J. *CCS Chem*, 2021, 3: 2104–2125
- 15 Xie G, Wang R, Zhang L, Tan J. *Macromolecules*, 2025, 58: 12052–12063
- 16 Groison E, Brusseau S, D’Agosto F, Magnet S, Inoubli R, Couvreur L, Charleux B. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 47–51
- 17 Qiao XG, Lansalot M, Bourgeat-Lami E, Charleux B. *Macromolecules*, 2013, 46: 4285–4295
- 18 Wang G, Schmitt M, Wang Z, Lee B, Pan X, Fu L, Yan J, Li S, Xie G, Bockstaller MR, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2016, 49: 8605–8615
- 19 Shahrokhinia A, Scanga RA, Biswas P, Reuther JF. *Macromolecules*, 2021, 54: 1441–1451
- 20 Zhang L, Song C, Yu J, Yang D, Xie M. *J Polym Sci Polym Chem*, 2010, 48: 5231–5238
- 21 Varlas S, Foster JC, O’Reilly RK. *Chem Commun*, 2019, 55: 9066–9071
- 22 Jiang J, Zhu Y, Du J. *Acta Chim Sin*, 2020, 78: 719 (in Chinese) [江金辉, 朱云卿, 杜建忠. 化学学报, 2020, 78: 719–724]
- 23 Zhou C, Wang J, Zhou P, Wang G. *Polym Chem*, 2020, 11: 2635–2639
- 24 Gu Q, Li H, Cornel EJ, Du J. *Cell Rep Phys Sci*, 2023, 4: 101495
- 25 Bayliss N, Schmidt BVKJ. *Prog Polym Sci*, 2023, 147: 101753
- 26 Fan X, Wang X, Xu X, Zheng Q, Lu X, Cai Y. *Macromolecules*, 2025, 58: 6488–6501
- 27 Niu B, Huang H, Zhang L, Tan J. *ACS Macro Lett*, 2024, 13: 577–585
- 28 Wang X, Zheng Q, Lu X, Cai Y. *Macromolecules*, 2025, 58: 1245–1255
- 29 Wang L, Ding Y, Liu Q, Zhao Q, Dai X, Lu X, Cai Y. *ACS Macro Lett*, 2019, 8: 623–628
- 30 Zhu R, Yang C, Chang Z, Pan C, Zhang W, Hong C. *Chin J Chem*, 2022, 40: 453–459
- 31 Chen X, Liu L, Huo M, Zeng M, Peng L, Feng A, Wang X, Yuan J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16541–16545
- 32 Chen X, An N, Zeng M, Yuan J. *Chem Commun*, 2021, 57: 13720–13723
- 33 Wan J, Fan B, Putera K, Kim J, Banaszak Holl MM, Thang SH. *ACS Nano*, 2021, 15: 13721–13731
- 34 An N, Chen X, Zheng M, Yuan J. *Chem Commun*, 2023, 59: 7595–7598
- 35 Li D, Shao X, Li X, Qian Y, Wang G, Wei Y, Guo S. *Ultrason SonoChem*, 2024, 107: 106901
- 36 An N, Chen X, Chen X, Yuan J. *Polym Chem*, 2025, 16: 1981–1989
- 37 Fan B, Liu Y, Wan J, Crawford S, Thang SH. *ACS Mater Lett*, 2020, 2: 492–498
- 38 Wang X, Zhang J, Qu J, Li J, Feng A, Liu J. *Chin J Chem*, 2025, 43: 1495–1503
- 39 Yao H, Ning Y, Jesson CP, He J, Deng R, Tian W, Armes SP. *ACS Macro Lett*, 2017, 6: 1379–1385
- 40 Wankar J, Kotla NG, Gera S, Rasala S, Pandit A, Rochev YA. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1909049
- 41 Liu P, Fang F, Wang H, Khashab NM. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202218706
- 42 Yan M, Wu S, Wang Y, Liang M, Wang M, Hu W, Yu G, Mao Z, Huang F, Zhou J. *Adv Mater*, 2024, 36: 2304249
- 43 Hu QD, Tang GP, Chu PK. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2017–2025
- 44 Su D, Zhou S, Masai H, Liu Z, Zhou C, Yang C, Li Z, Tsuda S, Liu Z, Terao J, Guo X. *Adv Sci*, 2022, 9: 2200022
- 45 Lin YL, Zheng S, Chang CC, Lee LR, Chen JT. *Nat Commun*, 2024, 15: 916
- 46 Brewster ME, Loftsson T. *Adv Drug Deliver Rev*, 2007, 59: 645–666
- 47 Crini G, Fourmentin S, Fenyvesi É, Torri G, Fourmentin M, Morin-Crini N. *Environ Chem Lett*, 2018, 16: 1361–1375
- 48 Zhang Y, Liu Y, Liu Y. *Adv Mater*, 2020, 32: 1806158
- 49 Stella VJ, Rajewski RA. *Int J Pharm*, 2020, 583: 119396
- 50 Pardeshi CV, Kothawade RV, Markad AR, Pardeshi SR, Kulkarni AD, Chaudhari PJ, Longhi MR, Dhas N, Naik JB, Surana SJ, García MC. *Carbohydr Polym*, 2023, 301: 120347
- 51 Madison PH, Long TE. *Biomacromolecules*, 2000, 1: 615–621
- 52 Ding L, Jiao X, Deng J, Zhao W, Yang W. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 120–125
- 53 Chen G, Jiang M. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2254–2266
- 54 Glöckner P, Metz N, Ritter H. *Macromolecules*, 2000, 33: 4288–4290
- 55 Glöckner P, Ritter H. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 2455–2457
- 56 Bernhardt S, Glöckner P, Ritter H. *Polym Bull*, 2001, 46: 153–157
- 57 Kretschmann O, Steffens C, Ritter H. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 2708–2711

- 58 Szillat F, Shamout F, Ritter H. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36: 427–431
- 59 Hu J, Zheng S, Mao X, Xu X. *Polym Bull*, 2012, 69: 1041–1051
- 60 Li L, Zheng X, Yu B, He L, Zhang J, Liu H, Cong Y, Bu W. *Polym Chem*, 2016, 7: 287–291
- 61 Cai Y, Zhang Z, Ding Y, Hu L, Wang J, Chen T, Yao Y. *Chin Chem Lett*, 2021, 32: 1267–1279
- 62 Wang Z, Sun C, Yang K, Chen X, Wang R. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202206763
- 63 Moghaddam S, Yang C, Rekharsky M, Ko YH, Kim K, Inoue Y, Gilson MK. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3570–3581
- 64 Han XN, Han Y, Chen CF. *Chem Soc Rev*, 2023, 52: 3265–3298
- 65 Pandey A. *Environ Chem Lett*, 2021, 19: 4297–4310
- 66 Warren NJ, Armes SP. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 10174–10185
- 67 Mai Y, Eisenberg A. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 5969–5985
- 68 Zhang W, Hong C, Pan C. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36: 1428–1436
- 69 Rieger J. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36: 1458–1471
- 70 Shen L, Li Y, Lu Q, Qi X, Wu X, Shen J. *Polym Chem*, 2020, 11: 4208–4212
- 71 Li D, Chen X, Zeng M, Ji J, Wang Y, Yang Z, Yuan J. *Chem Sci*, 2020, 11: 2855–2860
- 72 Li D, Liu N, Zeng M, Ji J, Chen X, Yuan J. *Polym Chem*, 2022, 13: 3529–3538
- 73 Wang P, Li N, Li S, Zhang Y. *Eur Polym J*, 2022, 172: 111234

Host-guest interaction-mediated aqueous polymerization-induced self-assembly and construction of functional materials

Zhenyu Wan¹, Nankai An², Xi Chen^{3*}, Jinying Yuan^{1*}

¹ Key Laboratory of Organic Optoelectronics & Molecular Engineering of Ministry of Education, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

² Sinopec (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Beijing 100013, China

³ School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China

*Corresponding authors (email: xi_chen@chd.edu.cn; yuanjy@mail.tsinghua.edu.cn)

Abstract: Polymerization-induced self-assembly (PISA) has emerged as an efficient and facile technique for the preparation of block copolymer nano-assemblies. However, traditional aqueous PISA is often limited to specific monomer/solvent systems due to the poor solubility and dispersibility of hydrophobic monomers in the aqueous phase. By introducing supramolecular host-guest recognition interactions, the inherent supramolecular solubilization and dynamic reversibility not only enable the aqueous PISA of hydrophobic monomers but also endow the method with distinct green and sustainable characteristics. This review systematically summarizes recent advances in host-guest interaction-mediated aqueous PISA. We first elucidate the underlying polymerization and self-assembly mechanisms, followed by an analysis of the governing principles for morphology evolution and control, covering diverse structures such as nanotubes, nanosheets, monodisperse particles, and complex hierarchical architectures. Furthermore, this review highlights the innovative applications of functional materials derived from these systems in fields including colloidal photonic crystals, photothermal therapy, catalytic supports, and drug delivery. Finally, we discuss the outlook for broader and more intelligent applications of PISA-based functional materials in the future.

Keywords: supramolecular interaction, host-guest interaction, polymerization-induced self-assembly, aqueous polymerization, block copolymer, functional responsive materials

doi: 10.1360/SSC-2025-0301