

宏观构筑基元表面柔顺性的调控与组装

刘崇现, 张倩, 张亚军*, 成梦娇*, 石峰

北京化工大学, 有机无机复合材料国家重点实验室, 生物医用材料北京实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: zhyj@mail.buct.edu.cn; chengmj@mail.buct.edu.cn

2018-08-17 收稿, 2018-09-27 修回, 2018-10-10 接受, 2018-11-14 网络版发表

国家自然科学基金(21604002)资助

摘要 宏观超分子组装的研究对象是表面修饰有大量超分子识别基团的10 μm 以上的宏观构筑基元, 以及它们之间基于超分子多重相互作用的碰撞、识别和组装的过程, 它是超分子化学的新兴研究方向, 为体相超分子材料的制备提供了新的思路. 宏观构筑基元的表面柔顺性是决定构筑基元间能否通过多重相互作用, 增强相互作用, 实现组装的关键要素之一. 本文从界面间相互作用出发, 通过交替层状自组装方法, 在刚性聚二甲基硅氧烷(PDMS)构筑基元表面分别构筑不同层数的聚电解质多层膜, 以调控宏观构筑基元的表面柔顺性, 并研究聚电解质多层膜层数对于宏观构筑基元组装行为的影响. 通过研究在水中叠加组装的时间与聚电解质多层膜层数的关系, 我们发现当构筑基元表面修饰的聚电解质多层膜层数较少时, 经过长时间叠加也不能发生组装; 随着构筑基元表面修饰的聚电解质多层膜层数的增加, 可以在较短的时间内叠加实现组装. 同时对构筑基元之间的相互作用力随时间的变化进行了原位测量, 其力值与上述组装行为一致. 本工作验证了“具有高柔性表面是宏观超分子组装的设计原则”, 说明通过调控构筑基元表面柔顺性可以调控其宏观组装行为.

关键词 宏观超分子组装, 聚电解质多层膜, 表面柔顺性, 主客体超分子作用

宏观超分子组装的研究对象是表面修饰有大量超分子识别基团的10 μm 以上的宏观构筑基元, 以及它们之间基于超分子多重相互作用的碰撞、识别和组装的过程, 它是超分子化学的新兴研究方向^[1,2], 为体相超分子材料的制备提供了新的思路^[3~5]. 随着构筑基元的尺寸增大, 由于加工局限性等使得构筑基元表面粗糙度较大, 两个宏观构筑基元在接触的瞬间, 其表面修饰的超分子官能团很难达到作用距离内并发生超分子相互作用, 因而宏观构筑基元之间结合强度较低, 导致宏观超分子组装难以有效发生^[6]. 针对宏观构筑基元间结合强度较低难以实现宏观超分子组装的问题, 一种可以促进宏观超分子组装的方式是通过施加外力, 使构筑基元宏观表面上的超分子官能团达到作用距离之内, 进而较多的官

能团发生作用以增强组装稳定性, 实现宏观超分子组装. 本课题组^[7]在玻璃纤维及基底表面通过交替层状自组装(LbL)技术修饰多齿配位超分子作用官能团, 进而通过按压的方式对构筑基元之间施加外力, 实现了以直径为17 μm , 长度约500 μm 的玻璃纤维在玻璃基底上的固定, 结合外磁场诱导玻璃纤维构筑基元的可控运动和定位, 构筑二维复杂图案. 韩国Kim课题组^[8]在硅片表面分别接枝葫芦脲和二茂铁, 用夹子在水下长时间夹持, 实现了1 cm^2 大小的硅片构筑基元之间的宏观超分子组装. 然而, 如何避免在宏观超分子组装过程中施加外力, 并拓展构筑基元材料, 实现普适性的宏观超分子组装是超分子组装中亟待解决的问题. 为此, 许多课题组选用高柔性的水凝胶体系作为构筑基元材料, 成功实现了主客体

引用格式: 刘崇现, 张倩, 张亚军, 等. 宏观构筑基元表面柔顺性的调控与组装. 科学通报, 2018, 63: 3650–3657

Liu C X, Zhang Q, Zhang Y J, et al. Macroscopic supramolecular assembly through adjusting the surface-flexibility of the building block (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3650–3657, doi: 10.1360/N972018-00858

相互作用^[9]、金属配位作用^[10]、离子相互作用^[11]、碱基配对^[12,13]等多种超分子相互作用主导的宏观超分子组装,并研究了组装体在组织工程支架^[14]、制动器^[15,16]等方面的应用研究.除了水凝胶体系,清华大学唐黎明课题组^[17]则采用有机凝胶中引入UPy四重氢键单元,在DMSO溶剂中,构筑基元可以通过氢键作用发生宏观超分子组装.然而,上述基于水凝胶体系实现的宏观超分子组装仅仅停留在现象描述阶段,对于组装机理并没有深入研究.针对“什么样的构筑基元可以实现宏观超分子组装”这一科学问题,本课题组^[18]从基底变形能力出发,研究了不同模量的水凝胶的宏观超分子组装行为,通过调节交联剂含量制备了不同模量的水凝胶,再利用LbL技术在水凝胶表面修饰主客体官能团,对修饰后不同模量的构筑基元的组装行为进行统计学研究.结果表明对环糊精/偶氮苯(CD/Azo)主客体作用而言,水凝胶构筑基元弹性模量低于2.5 MPa时,宏观构筑基元可以实现选择性组装,当水凝胶弹性模量高于该数值时,构筑基元无法实现宏观超分子组装,从而初步阐明了“具有高柔顺性表面是宏观超分子组装的基本设计原则”.基于上述设计原则,我们课题组提出了“柔性间隔层”的概念,实现了高模量刚性构筑基元的宏观超分子组装^[6].我们以毫米级聚二甲基硅氧烷(PDMS)为构筑基元,在其表面通过交替层状自组装方式修饰聚乙酰亚胺(PEI)/聚丙烯酸(PAA)聚电解质多层膜作为“柔型间隔层”,继而修饰聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)/聚苯乙烯磺酸钠(PSS)聚电解质多层膜作为黏性阻隔层,最后含有CD/Azo主客体官能团的多层膜作为超分子作用层,通过在水中简单震荡的方式实现了PDMS构筑基元的宏观超分子组装;利用上述同样的条件也可以实现聚甲基丙烯酸酯(PMMA)构筑基元的宏观超分子组装.进一步地,利用“柔性间隔层”的概念,我们课题组制备了表面浸润性质各向异性的PDMS构筑基元,在亲水表面修饰主客体识别官能团,引入Marangoni效应作为构筑基元运动的驱动力,在构筑基元自发运动的过程中,先通过长程亲水-亲水相互作用实现精确对准,进而通过主客体超分子作用形成稳定组装体,由此,实现精准的宏观超分子组装^[19],为超分子材料的应用提供可能.

利用水凝胶体系作为构筑基元或者在刚性非水凝胶构筑基元表面修饰柔性间隔层,都是从提高构筑基元表面柔顺性的角度出发,促进界面间多重相

互作用的实现,使尽可能多的超分子官能团达到相互作用力程并发生超分子相互作用,实现宏观构筑基元的稳定组装.本文基于“具有高柔顺性表面是实现宏观超分子组装的基本设计原则”,从界面相互作用出发,研究刚性PDMS构筑基元在没有柔性间隔层的条件下,直接在其表面修饰含有主客体(CD/Azo)官能团的聚电解质多层膜^[20],通过改变修饰的聚电解质多层膜的层数调节构筑基元表面的柔顺性,研究表面修饰不同层数的聚电解质多层膜构筑基元在水中叠加组装行为,探究叠加组装所需要的时间和聚电解质多层膜层数之间的关系,同时对构筑基元之间的相互作用力随时间的变化进行原位测量.实验结果表明:在聚电解质多层膜层数较少(5个双层)时长时间叠加(600 min)也不能实现组装;随着聚电解质多层膜的层数增加,表面修饰主/客体官能团的构筑基元在水中叠加可以实现组装,且需要的时间逐渐变短.测力结果表明修饰不同层数的含有主/客体官能团聚电解质多层膜的构筑基元之间的相互作用力随叠加时间都呈现逐渐增大的趋势.其中,聚电解质多层膜的层数越大,相互作用力值增长越快,在较短时间内达到较大的数值.

1 实验

(i) 药品及仪器. PDMS预聚体及交联剂购自美国道康宁公司,聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA, 20%(质量百分比)水溶液, $M_w=400000$)购自美国西格玛-奥德里奇公司,聚丙烯酸(PAA, 25%水溶液, $M_w=240000$),丙烯酰氯, 1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳酰二亚胺盐酸盐(EDC), *N*-羟基丁二酰亚胺(NHS)购自阿法埃莎化学有限公司, 4-氨基偶氮苯(4-NH₂-Azo)购自梯希爱化成工业发展有限公司, 6-氨基- β -环糊精(6-NH₂- β -CD)购自山东滨州智源生物科技公司,丙烯酸(AA)购自天津福辰化学试剂厂,偶氮二异丁腈(AIBN)购自北京偶合科技有限公司,所有材料在使用前均未被进一步处理.用DCAT11动态接触角测量仪原位测量构筑基元之间作用力;用AV 400型核磁,傅里叶红外光谱仪及凝胶色谱测试仪对合成的接枝有CD/Azo的聚丙烯酸进行结构表征.

(ii) PDMS构筑基元的制备. 通过商业化的PMMA模板制备毫米级PDMS构筑基元:清洗干燥模板后将其放置在平整疏水玻璃板表面,将PDMS预聚体、交联剂及红色或绿色染料按照质量比10:1:0.1混

合搅拌均匀,抽真空去除气泡后将其填充至模板孔洞中,填充后取另一块疏水玻璃板盖上并固定上板-模板-下板的三明治结构,65℃条件下加热6 h充分固化,脱模,即得到所需的PDMS构筑基元.构筑基元的尺寸由订制的PMMA模板的空腔大小确定,叠加组装探究实验中选用的构筑基元尺寸为2.7 mm×2.7 mm×2.7 mm,测力实验中的构筑基元尺寸为3 mm×3 mm×3 mm及12 mm×10 mm×2.7 mm.

(iii) 含有超分子官能团聚电解质的合成.按照文献报道的方法分别合成了接枝有主体分子 β -CD和客体分子Azo的聚丙烯酸^[4].聚丙烯酸接枝环糊精(PAA-CD)的合成:用10 mL PB缓冲溶液(0.2 mol/L, pH 7.4)溶解0.74 mmol重复单元数的PAA后转移至100 mL烧瓶中,再加入0.2 mmol EDC和0.2 mmol NHS充分搅拌使PAA羧基活化;称取0.15 mmol 6-NH₂- β -CD溶于10 mL H₂O,用恒压漏斗将其缓慢滴入烧瓶中,在氮气氛围下室温充分搅拌48 h后,将反应产物用截留分子量3500的渗析袋渗析7 d,取上清液冻干,得到白色絮状固体产物.

聚丙烯酸接枝偶氮苯(PAA-Azo)的合成:用自由基共聚方法合成,分为2个步骤.(1)带双键的丙烯酰胺基偶氮苯的合成:将5 mmol 4-NH₂-Azo, 7.5 mmol 三乙胺溶解于30 mL二氯甲烷后转移至100 mL烧瓶中,搅拌30 min,在冰盐浴条件下逐滴加入5.5 mmol 丙烯酰氯,充分搅拌反应4 h;将反应后的溶液分别用1 mol/L盐酸溶液, 1 mol/L碳酸氢钠溶液和去离子水各萃取3次,有机相用无水硫酸镁干燥后旋蒸除去溶剂,得到粗产物;以二氯甲烷/乙酸乙酯(二氯甲烷:乙酸乙酯=19:1,体积比)为溶剂和洗脱剂,将粗产物进行柱层析分离提纯.(2)丙烯酸与丙烯酰胺基偶氮苯共聚:称取9 mmol AA, 0.9 mmol的丙烯酰胺基偶氮苯和0.075 mmol AIBN溶于15 mL *N,N*-二甲基甲酰胺,混合均匀后转移至50 mL烧瓶中,向反应体系中通入N₂ 30 min,程序升温至60℃,反应12 h后用截留分子量3500的渗析袋渗析7 d,取上清液冷冻干燥,得到橘黄色絮状固体产物.

实验采用AV400型核磁及傅里叶红外光谱仪对合成的PAA-CD和PAA-Azo聚电解质进行结构表征,采用Waters公司凝胶色谱测试仪(GPC)测试PAA-Azo的相对分子量(M_n)以及分子量分布(PDI).

(iv) PDMS构筑基元的表面修饰.如图1所示,利用LbL技术分别在红/绿色PDMS构筑基元表面修

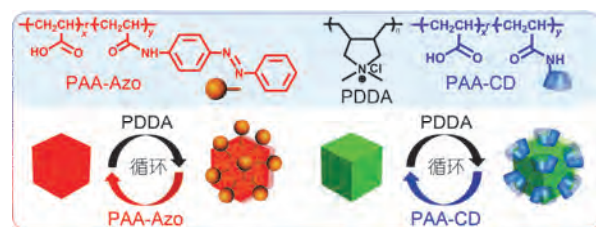


图1 通过LbL方法在PDMS构筑基元表面引入Azo/CD官能团

Figure 1 Modification Azo/CD groups on the surface of PDMS building blocks through LbL

饰PAA-Azo和PAA-CD,具体步骤如下:将Plasma处理后的PDMS构筑基元浸泡在1 mg/mL的PDDA溶液中12 h,用去离子水冲洗后将其置于1 mg/mL的PAA-Azo(红色构筑基元)或PAA-CD(绿色构筑基元)溶液中,浸泡时间为5 min.以此类推,将PDMS构筑基元交替循环浸泡在PDDA和PAA-Azo/PAA-CD溶液中,每层浸泡时间为5 min,每一单层浸泡完成后构筑基元均用大量去离子水冲洗.通过调节循环次数,在PDMS构筑基元表面修饰不同层数的聚电解质多层膜:红色PDMS构筑基元-(PDDA/PAA-Azo)_n,绿色PDMS构筑基元-(PDDA/PAA-CD)_n,*n*表示PDMS构筑基元表面修饰的聚电解质多层膜的双层数.

(v) 构筑基元的组装行为研究.量取20 mL去离子水加入称量瓶中,将分别修饰有PAA-Azo和PAA-CD的红/绿色构筑基元叠加放入称量瓶并浸没在去离子水中不同时间,观察其组装行为.同时,将同色PDMS构筑基元叠加进行对照实验.

(vi) 构筑基元的原位力学测试.为了对构筑基元界面结合力进行原位表征,用动态接触角测量仪对结合力进行测定,如图2所示.将修饰PAA-Azo的尺寸为3 mm×3 mm×3 mm的PDMS构筑基元通过软棉线悬挂在微天平上,修饰PAA-CD的尺寸为

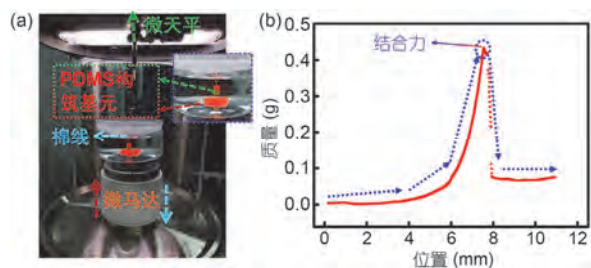


图2 DCAT测量仪照片(a)和原位测力曲线示意图(b)

Figure 2 Photos of *in-situ* force measurement apparatus (a) and a typical curve of force versus position (b)

12 mm×10 mm×2.7 mm的PDMS构筑基元固定在称量瓶底部,在称量瓶中加入去离子水并将其放置在微马达上,在微马达的驱动下称量瓶向上运动至片状PDMS构筑基元接触上方立方PDMS构筑基元后继续向上运动2 mm,从而使构筑基元充分接触,在达到设置的接触时间后微马达向下运动使构筑基元分离,微天平测得构筑基元分离力的大小即为构筑基元间的作用力。

2 结果与讨论

2.1 含有超分子官能团聚电解质的表征

将通过酰胺化反应得到的PAA-CD及自由基共聚得到的PAA-Azo溶于氘代水中进行核磁表征,如图3所示。在 ^1H -NMR谱图中,化学位移在1.4~2.6 ppm处的宽峰对应于PAA主链上的H的峰,3.5~4.0 ppm和5.1 ppm处峰为CD的特征峰,6.5~8.0 ppm之间的峰是Azo的特征峰;在 ^{13}C -NMR谱图中,化学位移

在30 ppm附近的峰是主链上饱和碳原子的峰,180 ppm附近的峰是酰胺键中碳原子的特征峰,70和100 ppm处是CD中碳原子的特征峰,120及150 ppm附近是Azo中碳原子对应的峰,根据氢核磁谱图相应的峰面积计算PAA-CD和PAA-Azo的接枝度分别约为5.6%和11.0%。

用傅里叶红外光谱仪对PAA-CD, PAA-Azo聚电解质的结构进行了表征,分别如图4(a), (b)所示。如图4(a)所示,对比PAA, CD-NH₂及PAA-CD的红外谱图, PAA-CD在1566 cm^{-1} 处的峰是酰胺键的特征吸收峰,证明CD官能团通过酰胺化反应成功接枝在了PAA聚电解质上;如图4(b)所示, PAA-Azo的谱图中1460, 1550, 1642 cm^{-1} 处的振动峰分别归属于偶氮苯基团的C-C伸缩振动, C-N伸缩振动, N-N伸缩振动。此外,由于苯环引起的峰位偏移,1700 cm^{-1} 处的振动峰是酰胺基团的羰基伸缩振动峰,证明通过共聚反应合成了含有偶氮苯官能团的聚电解质。

我们采用Waters公司凝胶色谱测试仪(GPC)测试

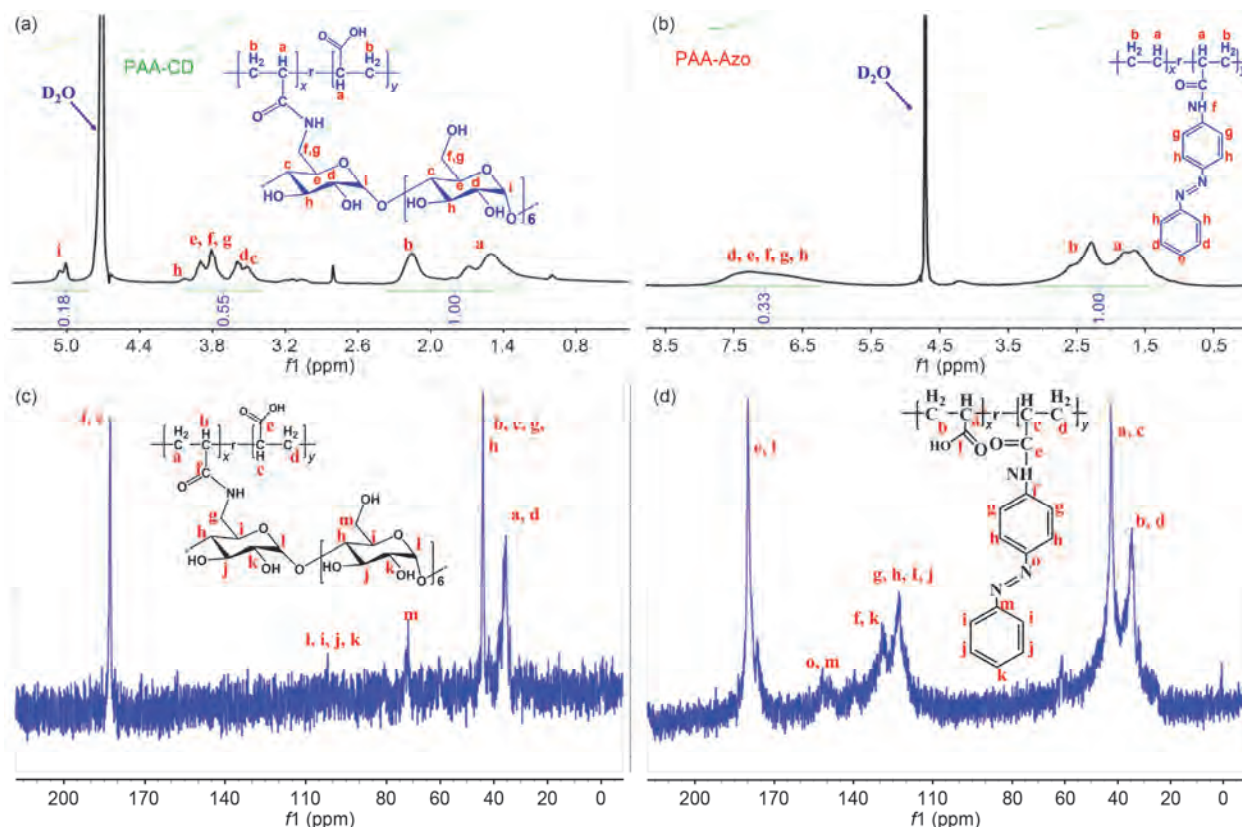


图3 PAA-CD((a), (c)), PAA-Azo((b), (d))的 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR谱图

Figure 3 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectrum of ((a), (c)) PAA-CD and ((b), (d)) PAA-Azo in D_2O

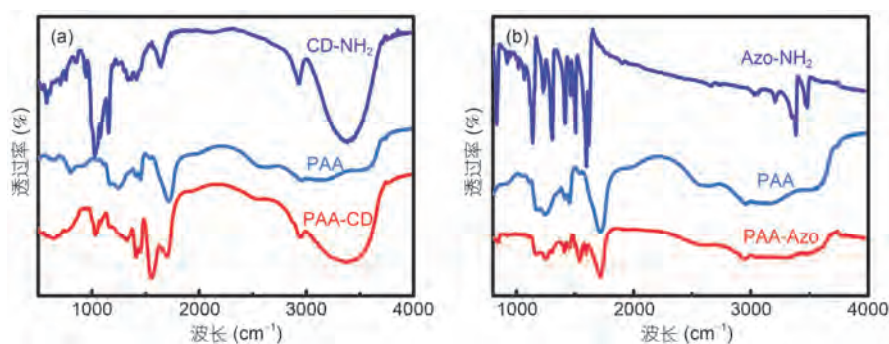


图4 PAA-CD(a)和PAA-Azo(b)的红外谱图

Figure 4 Stepwise IR spectra of PAA-CD (a) and PAA-Azo (b)

高聚物的相对分子量(M_n)以及分子量分布(PDI), THF作为流动相(流速1.0 mL/min),以聚苯乙烯标样建立标准曲线,测试合成的接枝偶氮苯的聚丙烯酸聚电解质的分子量及其分布如图5所示. 根据GPC测试结果,合成的PAA-Azo呈双峰分布,其分子量是1920,分子量分布PDI是2.26.

2.2 表面修饰不同层数聚电解质多层膜的PDMS构筑基元的组装行为

通过调节LbL过程的循环次数,在PDMS构筑基元表面修饰不同层数的聚电解质多层膜,以此调节构筑基元表面的柔顺性. 我们分别探究了表面修饰有5, 10, 20, 30个双层聚电解质多层膜的PDMS构筑基元的组装行为,其结果如图6所示. 表面修饰(PDDA/PAA-Azo)₅的红色(客体)PDMS构筑基元和(PDDA/PAA-CD)₅的绿色(主体)构筑基元在水中叠加600 min后,无法用镊子将红绿色构筑基元提出水面

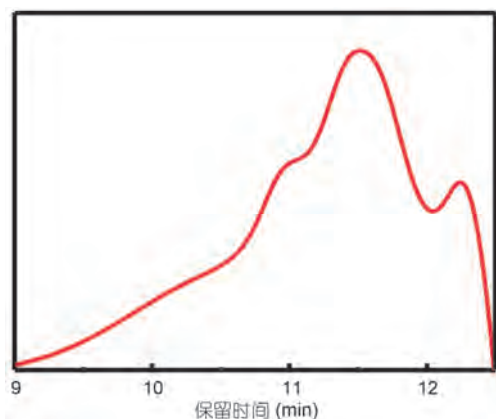


图5 PAA-Azo的GPC谱图

Figure 5 GPC spectra of PAA-Azo

(图6(a)), 未能实现组装; 当表面修饰的聚电解质多层膜增加至10个双层, 主客体构筑基元叠加120 min后可以用镊子夹住其中一个构筑基元将组装体拎出水面(图6(b)), 证明在该叠加条件下表面修饰主/客体官能团的PDMS构筑基元发生了宏观超分子组装; 随着构筑基元表面修饰的聚电解质多层膜的层数分别增加至20和30个双层, 叠加组装所需要的时间变短, 分别为80(图6(c))和30 min(图6(d)). 其原因可能是随着聚电解质多层膜层数的增加, 构筑基元表面柔顺性增加, 修饰的主客体官能团受刚性基底的限制降低, 自由度提高. 当表面主客体官能团进入作用力程发生相互作用时, 拉近了临近其他主客体官能团的作用距离, 促进了界面间多重相互作用^[21,22]的有效发生, 由此实现了宏观PDMS构筑基元的超分子组装. 为了证明发生组装的作用力是主客体超分子作用, 而不是无选择性的粘连, 我们将表面修饰相同主

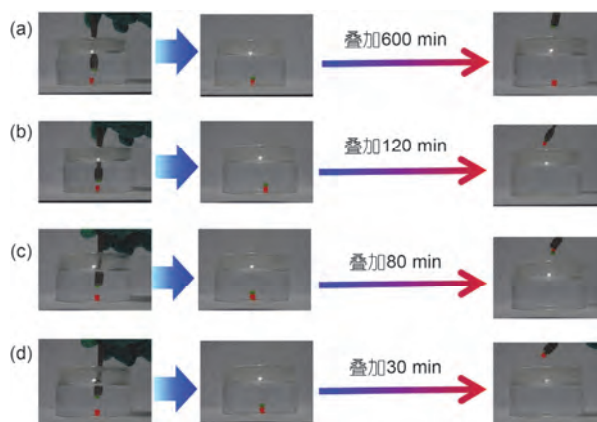


图6 表面修饰聚电解质多层膜层数为5(a), 10(b), 20(c), 30(d)个双层的PDMS构筑基元的叠加组装照片

Figure 6 Photos of assembly behaviors of PDMS building blocks modified with 5 (a), 10 (b), 20 (c), 30 (d) bilayers of polyelectrolyte multilayer

客体官能团的PDMS构筑基元在去离子水中叠加和上述组装条件相同的时间,仅含主体或客体分子官能团的同色构筑基元不能组装,由此验证了主客体超分子作用是实现宏观超分子组装的主要驱动力。

2.3 构筑基元间相互作用力的原位表征

用动态接触角测量仪对表面修饰含有主/客体官能团的不同层数聚电解质多层膜的PDMS构筑基元之间的作用力随着时间的变化进行原位定量表征,其结果如图7所示,表面修饰(PDDA/PAA-Azo)_n和(PDDA/PAA-CD)_n聚电解质多层膜的构筑基元之间的相互作用力均随着接触时间的延长逐渐增大。其中表面修饰5个双层聚电解质多层膜的主客体构筑基元间的作用力在120 min后达到100 N/m²后基本保持不变;随着表面修饰聚电解质多层膜的层数越多,相互作用力增长速度越快,聚电解质多层膜的层数增加至10, 20, 30个双层,接触时间分别为120, 80, 30 min时主/客体构筑基元之间的结合力可以达到约350 N/m²。测力结果表明随着构筑基元表面聚电解质多层膜层数的增加,超分子官能团自由度增加,构筑基元间发生相互作用的位点数增加,因此可以在较短时间内达到较大的力值。在对照实验中测量表面仅

修饰有主体分子或者客体分子的构筑基元间的相互作用力随着接触时间的增加略有增加,其原因可能是PAA分子上羧基之间的氢键作用,但是其力值远远低于表面修饰有主/客体官能团的构筑基元之间的作用力,说明构筑基元之间的结合力主要是主客体超分子相互作用。构筑基元间相互作用力的原位测量结果与上述组装行为相一致。

3 结论

综上所述,我们通过交替层状自组装技术在刚性PDMS构筑基元表面修饰了不同层数含有主客体超分子官能团的聚电解质多层膜,研究其在水中叠加组装行为。研究结果表明当聚电解质多层膜的层数较少时,表面修饰有主/客体分子的官能团叠加较长时间也不能实现组装;随着聚电解质多层膜层数的增加,叠加实现组装所需要的时间逐渐降低,主/客体构筑基元间结合力增加越快。通过对照实验及原位测力结果都表明了构筑基元发生组装的驱动力主要是主客体超分子相互作用。本工作验证了“具有高柔性表面是宏观超分子组装的基本设计原则”,说明通过调节构筑基元表面柔顺性可以调节其组装行为,有助于更加普适性地实现宏观超分子组装。

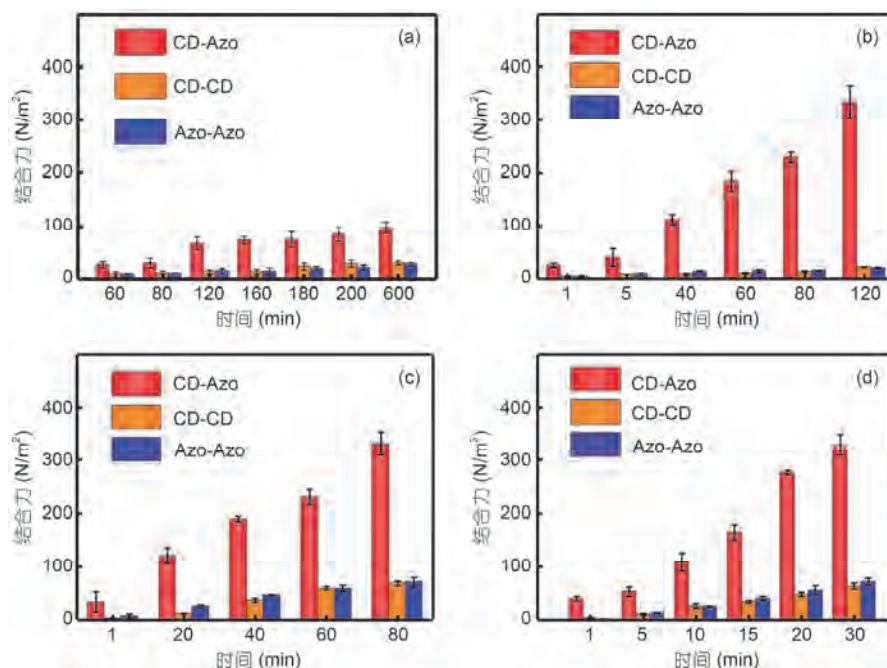


图7 表面修饰5(a), 10(b), 20(c), 30(d)个双层聚电解质多层膜的PDMS构筑基元之间的相互作用力

Figure 7 The interaction force between building blocks modified with 5 (a), 10 (b), 20 (c), 30 (d) bilayers of polyelectrolyte multilayer

参考文献

- 1 Shen J C, Zhang X. Supramolecular science: An important source of new concepts and high technology in the 21st century (in Chinese). *Sci Tech Rev*, 1994, 12: 6–8 [沈家骢, 张希. 超分子科学——21 世纪新概念与高技术的一个重要源头. *科技导报*, 1994, 12: 6–8]
- 2 Zhang X, Shen J C. Supramolecular science: New horizon to understand the physical world (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2003, 48: 1477–1478 [张希, 沈家骢. 超分子科学: 认识物质世界的新层面. *科学通报*, 2003, 48: 1477–1478]
- 3 Cheng M J, Zhang Q, Shi F. Macroscopic supramolecular assembly: New concept for the fabrication of supramolecular materials (in Chinese). *Sci China Chem*, 2017, 47: 816–829 [成梦娇, 张倩, 石峰. 宏观超分子组装——超分子材料制备新理念. *中国科学: 化学*, 2017, 47: 816–829]
- 4 Cheng M J, Zhang Q, Shi F. Macroscopic supramolecular assembly and its applications. *Chin J Polym Sci*, 2018, 36: 306–321
- 5 Cheng M J, Wang Y, Yu L L, et al. Macroscopic supramolecular assembly to fabricate 3D ordered structures: Towards potential tissue scaffolds with targeted modification. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 6851–6857
- 6 Cheng M J, Shi F, Li J S, et al. Macroscopic supramolecular assembly of rigid building blocks through a flexible spacing coating. *Adv Mater*, 2014, 26: 3009–3013
- 7 Cheng M J, Gao H T, Zhang Y J, et al. Combining magnetic field induced locomotion and supramolecular interaction to micromanipulate glass fibers: Toward assembly of complex structures at mesoscale. *Langmuir*, 2011, 27: 6559–6564
- 8 Youngjoo A, Yoonjung J, Narayanan S, et al. Supramolecular velcro for reversible underwater adhesion. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3140–3144
- 9 Harada A, Kobayashi R, Takashima Y, et al. Macroscopic self-assembly through molecular recognition. *Nat Chem*, 2011, 3: 34–37
- 10 Kobayashi Y, Takashima Y, Hashidzume A, et al. eversible self-assembly of gels through metal-ligand interactions. *Sci Rep*, 2013, 3: 1243
- 11 Nakahata M, Takashima Y, Harada A. Redox-responsive macroscopic gel assembly based on discrete dual interactions. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 3617–3621
- 12 Nakahata M, Takashima Y, Hashidzume A, et al. Macroscopic self-assembly based on complementary interaction between nucleobase pairs. *Chem Eur J*, 2015, 21: 2770–2774
- 13 Qi H, Majid G, Du Y N, et al. DNA-directed self-assembly of shape-controlled hydrogels. *Nat Commun*, 2013, 4: 2275
- 14 Han Y L, Yang Y S, Liu S B, et al. Directed self-assembly of microscale hydrogels by electrostatic interaction. *Biofabrication*, 2013, 5: 035004
- 15 Ma C X, Li T F, Zhao Q, et al. Supramolecular lego assembly towards three-dimensional multi-responsive hydrogels. *Adv Mater*, 2014, 26: 5665–5669
- 16 Li J H, Xu Z X, Xiao Y, et al. Macroscopic assembly of oppositely charged polyelectrolyte hydrogels. *J Mater Chem B*, 2018, 6: 257
- 17 Lu H X, Tang L M. Macroscopic self-assembly of organogels through quadruple hydrogen bonding (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2013, 10: 1241–1246 [陆海旭, 唐黎明. 四重氢键调控有机凝胶的宏观自组装. *高分子学报*, 2013, 10: 1241–1246]
- 18 Ju G N, Cheng M J, Guo F L, et al. Elasticity-dependent fast underwater adhesion demonstrated by macroscopic supramolecular assembly. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 8963–8967
- 19 Xiao M, Xian Y M, Shi F. Precise macroscopic supramolecular assembly by combining spontaneous locomotion driven by the marangoni effect and molecular recognition. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 8952–8956
- 20 Zhang X. Surface molecular engineering of polymer multilayer films (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2007, 10: 905–912 [张希. 聚合物多层膜的表面分子工程. *高分子学报*, 2007, 10: 905–912]
- 21 Hsu S, Yilmaz D, Reinhoudt D, et al. Nonlinear amplification of a supramolecular complex at a multivalent interface. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 714
- 22 Fasting C, Schalley C, Weber M, et al. Multivalency as a chemical organization and action principle. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 10472

Summary for “宏观构筑基元表面柔顺性的调控与组装”

Macroscopic supramolecular assembly through adjusting the surface-flexibility of the building block

Chongxian Liu, Qian Zhang, Yajun Zhang^{*}, Mengjiao Cheng^{*} & Feng Shi

State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composite, Beijing Laboratory of Biomedical Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: zhyj@mail.buct.edu.cn; chengmj@mail.buct.edu.cn

Macroscopic supramolecular assembly (MSA) is a recent progress in supramolecular chemistry to associate large building blocks with a size larger than 10 μm through non-covalent interactions, which provides new ideas and solutions to the fabrication of supramolecular bulk materials. However, with increasing the size of the building blocks, it is difficult to achieve MSA because of insufficient binding strength between macroscopic building blocks. According to previous reports, the key element to achieve MSA is the high surface-flexibility, which endows the supramolecular groups on the surface with high freedom to reach interactive distance and interacts with each other through multivalent effect, thus enhancing the apparent binding constant of the macroscopic building blocks. Herein, we synthesized the grafted supramolecular polyelectrolytes which contained the host and guest functional groups as PAA-CD and PAA-Azo, respectively. Through modifying the polydimethylsiloxane (PDMS) building blocks with different number of polyelectrolyte multilayers contained β -cyclodextrin (CD)/azobenzene (Azo) groups by layer-by-layer method, we adjusted the surface-flexibility of the building blocks and systematically investigated the assembly behaviors of building blocks with varied number of polyelectrolyte multilayers. The results represent the building blocks modified with CD/Azo groups respectively cannot achieve MSA even stacking in water for long time (600 min) when the number of multilayers on the surface is few (5 bilayers); with increasing number of polyelectrolyte multilayers, the time for realizing MSA exhibits a decreasing trend. In addition, the interactive forces between PDMS building blocks with different number of multilayers were *in situ* measured in water with a DCAT apparatus. The interactive force between building blocks modified with CD/Azo groups gradually increase with the increased interaction time, and the growing rate of the forces is larger as the number of multilayers increases. The *in-situ* force measurement result corresponds well with the above assembly behaviors. Moreover, the major contribution of the host-guest supramolecular interaction is confirmed by both qualitative controlled MSA experiments and quantitative results with an *in-situ* force measurement method. This work verified the design principle of a highly flexible surface being requisite to realize MSA and elaborated that the macroscopic assembly behavior can be regulated by adjusting the surface flexibility of the building blocks.

macroscopic supramolecular assembly, polyelectrolyte multilayers, surface-flexibility, host-guest recognition

doi: 10.1360/N972018-00858