

环形ABC三嵌段共聚物在A嵌段选择性溶剂中自组装行为的Monte Carlo模拟

黄华琛, 徐广海, 韩媛媛, 崔杰
(辽宁石油化工大学石油化工学院, 抚顺 113001)

摘要 采用Monte Carlo模拟方法研究了环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物在A嵌段选择性溶剂中的自组装行为, 并与线形 $A_4B_6C_6$ 和 $A_4C_6B_6$ 三嵌段共聚物的自组装行为进行对比. 模拟结果表明, 通过调节C嵌段的疏水性以及B嵌段与C嵌段之间的疏水性差异, 环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物能够自组装形成节状蠕虫、节状片层、单室以及多室节状囊泡等多种形貌各异的聚合物胶束. 由于环形嵌段共聚物特殊的拓扑结构, 即使B嵌段与C嵌段之间存在疏水性差异, 这些胶束的疏水核心均倾向于呈B嵌段和C嵌段交替排列的节状结构. 相对于环形体系, 线形 $A_4B_6C_6$ 和 $A_4C_6B_6$ 三嵌段共聚物在相同参数条件下的自组装行为较单一, 体系中大多形成了球状胶束, 而B嵌段和C嵌段在球状胶束疏水核心中的排布强烈依赖于嵌段共聚物的链结构. 上述模拟结果有利于理解链结构对嵌段共聚物胶束形貌的影响机制, 为制备具有特定疏水核心结构的聚合物胶束提供了理论依据.

关键词 环形嵌段共聚物; 自组装; 拓扑结构; Monte Carlo模拟

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250012

Monte Carlo Simulation of the Self-assembly Behavior of Cyclic ABC Triblock Copolymers in Block A Selective Solvents

HUANG Huachen, XU Guanghai, HAN Yuanyuan*, CUI Jie*
(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract The self-assembly behaviors of cyclic $A_4B_6C_6$ triblock copolymers in block A selective solvents were studied using Monte Carlo simulation method, and compared with the self-assembly behaviors of linear $A_4B_6C_6$ and $A_4C_6B_6$ triblock copolymers. The simulation results show that by adjusting the hydrophobicity of block C and the hydrophobicity difference between blocks B and C, the cyclic $A_4B_6C_6$ triblock copolymer can self-assemble into various polymer micelles with different morphologies, such as segmented worms, segmented layers, and segmented vesicles with single or multiple aqueous cavities. It is worth noting that due to the unique topological structure of cyclic block copolymers, even if the hydrophobicity difference between blocks B and C exists, the hydrophobic cores of these micelles tend to form a segmented structure with alternating blocks B and C. Compared to the cyclic system, the self-assembly behaviors of linear $A_4B_6C_6$ and $A_4C_6B_6$ triblock copolymers under the same parameter conditions are relatively simple, and most of them form spherical micelles. The arrangement of blocks B and C in the hydrophobic core of spherical micelles strongly depends on the chain structure of the linear block copolymers. The above simulation

收稿日期: 2025-01-10. 网络首发日期: 2025-03-14.

联系人简介: 韩媛媛, 女, 博士, 教授, 主要从事高分子自组装行为模拟方面的研究. E-mail: hanyuanyuan@lnpu.edu.cn

崔杰, 男, 博士, 教授, 主要从事复杂高分子体系相行为模拟方面的研究. E-mail: cuijie@lnpu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52433001)、辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(批准号: JYTMS20231437)和辽宁石油化工大学引进人才科研启动基金(批准号: 2019XJJL-014, 2019XJJL-015)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.52433001), the Scientific Research Fund of Liaoning Provincial Education Department, China(No.JYTMS20231437), the Talent Scientific Research Fund of Liaoning Petrochemical University, China(Nos.2019XJJL-014 and 2019XJJL-015).

results are beneficial for understanding the mechanism of the influence of chain structure on the morphology of block copolymer micelles, and provide necessary theoretical basis for the preparation of polymer micelles with specific hydrophobic core structures.

Keywords Cyclic block copolymer; Self-assembly; Topological structure; Monte Carlo simulation

近年来,两亲性嵌段共聚物由于能够在选择性溶剂中自组装形成形态各异且在纳米尺度上有序聚合物胶束而成为重要的研究对象^[1-5].这些形态各异的胶束在药物运输、纳米反应器及生物传感器等领域都具有潜在应用价值^[6-9].如何精确控制嵌段共聚物胶束的形貌结构是决定这些潜在应用能否实现的关键.Eisenberg等^[10-12]发现,聚合物胶束的形貌结构主要受聚集体中疏水嵌段在疏水核中的伸展程度、疏水核与溶剂之间的界面能以及亲水冠之间的排斥作用等3个因素控制.能够影响这3个因素参数(如嵌段共聚物的性质、组分比例、聚合物链的拓扑结构、溶液浓度及溶剂性质等)都会影响聚合物胶束的形貌结构.在众多参数中,聚合物链的拓扑结构逐渐成为调控聚合物胶束形貌结构的重要参数^[13],这主要得益于活性和可控聚合技术的发展,使得各种具有不同拓扑结构(如环形、星形以及树枝状等)且组分比例精确可控的嵌段共聚物的制备成为可能^[14].

在众多具有不同拓扑结构的嵌段共聚物中,环形嵌段共聚物由于其特有的无自由端的拓扑结构而备受关注^[15].固有链端的缺失使得环形嵌段共聚物的物理化学性质(如流体动力学半径、临界胶束浓度及 θ 温度等)与和其组分比例相同的线形嵌段共聚物有所不同^[16-18],而这些物理化学性质上的差异可能会导致二者在自组装行为上产生差异.近年来,许多实验^[19-25]和理论模拟^[26-33]工作对比了两亲性环形和线形嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装行为.Yu等^[19-21]制备了一系列基于聚环氧乙烷和聚1,2-环氧丁烷的具有不同拓扑结构的AB两元两亲性嵌段共聚物.他们通过对比链长相同但拓扑结构不同的线形AB两嵌段、线形ABA三嵌段以及环形AB两嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装行为发现,3种嵌段共聚物均能够自组装形成球形胶束,但球形胶束的尺寸强烈依赖于嵌段共聚物的链结构.实验结果表明,环形AB两嵌段共聚物球形胶束尺寸大于线形ABA三嵌段共聚物球形胶束,但小于线形AB两嵌段共聚物球形胶束.Honda等^[22,23]发现,除了尺寸差异外,拓扑结构不同的嵌段共聚物形成的球形胶束的热稳定性也存在差异.他们的实验结果表明,与组分比例相同的线形嵌段共聚物胶束相比,环形两嵌段共聚物在选择性溶剂中形成的球形胶束具有更好的热稳定性.近年来,Song等^[26,27]采用Monte Carlo模拟方法考察了组分比例与链长均相同的环形AB两嵌段共聚物、线形AB两嵌段共聚物以及线形ABA三嵌段共聚物在B嵌段的选择性溶剂中的自组装行为.他们的模拟结果表明,与线形嵌段共聚物体系相似,通过调节A嵌段的疏水性,环形嵌段共聚物能够在选择性溶剂中自组装形成多种形貌各异的聚合物胶束,包括球形胶束、棒状胶束、片层状胶束、囊泡以及具有多个核心的多室囊泡等.通过对比环形体系与线形体系中囊泡的热稳定性发现,环形两嵌段共聚物囊泡具有更好的热稳定性.值得注意的是,他们的模拟结果表明,与线形两嵌段共聚物相比,环形两嵌段共聚物更易于形成具有多个核心的多室囊泡.多室囊泡在作为药物载体时具备同时负载多种互不相容的小分子药物的功能,这意味着环形嵌段共聚物在药物运输领域具有独特的潜在应用价值.

尽管人们针对环形嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装行为进行了大量的实验与模拟研究,但大多集中在AB两元嵌段共聚物体系中,对于更复杂的ABC三元体系涉及较少.这使得人们对于环形ABC三元共聚物在选择性溶剂中自组装行为的认识,尤其对环形与线形ABC三元嵌段共聚物体系自组装行为之间差异性的认识还相对有限.因此,本文采用Monte Carlo模拟方法,考察了ABC环形三元嵌段共聚物在A嵌段的选择性溶剂中的自组装行为.通过与组分比例相同的线形ABC以及线形ACB三嵌段共聚物在A嵌段选择性溶剂中的自组装行为进行对比,给出了聚合物链结构对ABC三元共聚物胶束形貌结构的影响机制.

1 理论模型与参数设置

采用Monte Carlo模拟方法中的格子模型模拟 $A_4B_6C_6$ 环形三嵌段共聚物在A嵌段选择性溶剂中的自

组装行为. 模拟在 $50 \times 50 \times 50$ 的简单立方格子中进行, 在格子的 x , y 和 z 3 个方向上均采用了周期性边界条件. 模拟格子由高分子链和溶剂分子占据. 以往的 Monte Carlo 模拟表明, 当聚合物浓度 $< 4\%$ (质量分数) 时, 聚合物浓度会影响体系的自组装形貌^[34,35]. 而在稀溶液的前提下, 当聚合物浓度 $> 4\%$ 时, 聚合物浓度对自组装稳定结构的影响基本可以忽略. 本文聚合物浓度固定为 7% , 即体系中有 546 条高分子链. 由于排除体积效应, 模拟格子中每个格点只能被一个高分子单体或溶剂分子占据, 高分子链的运动采用自回避的方式. 模拟中高分子链的键长被限制为 1 或 $\sqrt{2}$, 即高分子链的键长遵循单点键长涨落模型^[36]. 在三维格子模型中, 每个格点都具有 18 个配位点, 高分子链构象的演化是通过高分子单体与其 18 个邻近配位中随机选取的一个空格 (即溶剂分子) 进行位置交换运动来实现. 为了提高模拟效率, 交换运动采用了部分蛇形算法^[37], 具体步骤如下: 随机选取一个高分子链单元, 并在该链单元的 18 个最近邻位置中随机选取一个溶剂分子尝试进行交换; 如果此次交换没有导致键发生断裂则运动被允许; 如果交换导致两侧键的断裂则运动被禁止; 如果此次交换只导致一侧键发生断裂, 那么该溶剂分子将继续与后面的链单元进行交换直至新形成的键长满足键长涨落. 最后, 该交换运动能否实现还需由 Metropolis 抽样方法^[38] 来判定, 即根据高分子单体运动前后产生的能量差 (ΔE) 判断, 当 $\Delta E < 0$ 时, 此次交换运动被接受; 当 $\Delta E > 0$ 时, 则此次交换运动可实现的概率为 P , P 与 ΔE 分别为:

$$P = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

$$\Delta E = \sum_{ij} \Delta N_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (2)$$

式中: ΔN_{ij} 是组分 i 和 j 在尝试交换前后相互接触对数的变化量, 组分 i, j 为 A 嵌段、B 嵌段、C 嵌段及 S (溶剂分子); k_B 为 Boltzmann 因子, 在模拟过程中该数值一直保持为 1; T (K) 为体系温度; ε_{ij} 为组分 i 和 j 之间的相互作用能强度.

为研究三嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装行为, 本文以退火方式来降低体系温度. 嵌段共聚物溶液自组装行为具有典型的动力学路径依赖性, 比如依赖退火速率^[39]. 如果退火速率过快 (比如淬火), 体系很可能会陷入到某一亚稳态从而很难得到热力学上的稳定结构. 为得到稳定的胶束形貌结构, 本文采用缓慢退火的方式让体系的温度倒数 $1/T$ 从 0 (无热状态) 升高到 0.1 (低温状态). 退火过程被分为 400 个退火步, 即退火速率为 0.00025/退火步. 在每个退火步中, 体系将运行 7000 Monte Carlo Step (MCS), 其中 1 MCS 表示体系中平均所有高分子格点做一次尝试交换运动所需时间. 在经历 400 个退火步后, 体系温度即可达到给定值 $1/T=0.1$. 在保持 $1/T=0.1$ 不变的情况下, 再运行 200 个退火步以确保得到的自组装形貌结构不再发生变化.

环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物以及与其具有相同组分比例和链长的线形 $A_4B_6C_6$ 和 $A_4C_6B_6$ 三嵌段共聚物为本文主要考察的对象. 体系中嵌段共聚物各嵌段之间以及各嵌段与溶剂之间的相互作用能设置如下: 相同组分间相互作用能固定为 0, 即 $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = \varepsilon_{CC} = \varepsilon_{SS} = 0$; 为模拟不同组分之间的不相容性, 不同组分间的排斥作用设置为: $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AC} = 1.0$, $\varepsilon_{BC} = 2.0$; 为模拟嵌段共聚物的两亲性, 亲水嵌段 A 的亲水性 (即 A 嵌段与溶剂之间的吸引作用) 设置为 $\varepsilon_{AS} = -1.0$, 两个疏水嵌段 B 和 C 的疏水性 (即 B、C 嵌段与溶剂之间的排斥作用) 设置为 $\varepsilon_{BS} > 0$ 和 $\varepsilon_{CS} > 0$. 需要说明的是, 实验中真实嵌段共聚物各嵌段间的相互作用以及嵌段与溶剂间的亲疏水相互作用通常采用 Flory-Huggins 参数 ($\chi_{i,j}$) 来进行表征. 文中相互作用能强度 ε_{ij} 与 Flory-Huggins 参数 $\chi_{i,j}$ 之间满足 $\chi_{i,j} = z(2\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj})/2 (i \neq j)$ ^[40], 其中 $i, j = A$ 嵌段、B 嵌段、C 嵌段以及 S (溶剂分子), z 为模拟中所选用格子的配位数. 原则上 χ_{ij} 的正或负 (分别代表 i 组分与 j 组分间排斥或吸引) 是由 ε_{ij} , ε_{ii} 和 ε_{jj} 三者共同决定的. 本文将相同组分间的相互作用能固定为 0 (即 $\varepsilon_{ii} = \varepsilon_{jj} = 0$), 因此文中相互作用能强度 ε_{ij} 与相应的 Flory-Huggins 参数 χ_{ij} 在表征组分间相互作用性质与强弱方面是一致的. 由于疏水嵌段的疏水性是调控两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中自组装形貌结构的重要参数, 本文主要考察 C 嵌段的疏水性 ε_{CS} 以及 B 嵌段和 C 嵌段的疏水性差异 $r (r = \varepsilon_{BS}/\varepsilon_{CS}, 0 < r \leq 1.0)$ 对体系形貌结构的影响.

2 结果与讨论

2.1 环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物在A嵌段选择性溶剂中的自组装行为

图1给出了当C嵌段的疏水性为 $\varepsilon_{CS} = 3.0$ 时, 环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物在A嵌段选择性溶剂中自组装形成的胶束形貌结构随B嵌段和C嵌段间疏水性差异 r 变化的模拟结果. 由图1可以看出, 当疏水性差异较大时, 即 $r = 0.25$ 时, 环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物自组装形成了多个小球状胶束[图1(A)], 其中疏水性较强的C嵌段构成了球形胶束疏水核的最内层, 疏水性较弱的B嵌段分散在C嵌段形成的疏水核心的表面[图1(A₁)]. 当 $r = 0.45$ 时, 体系中胶束整体形貌结构由球形胶束转变为棒状胶束[图1(B)]. 值得注意的是, 虽然此时B嵌段和C嵌段间的疏水性差异仍然较大, 但B嵌段和C嵌段在棒状胶束中呈交替排列[图1(B₁)], 这种交替排列的节状结构表明B和C嵌段与溶剂的接触程度相近. 随着 r 的进一步增大, 体系整体形貌结构由棒状转变为片层状[图1(C)和(D)]. 与棒状胶束相似, B嵌段和C嵌段在片层中也呈交替的节状排列[图1(C₁)和(D₁)]. 当 r 增加至 $0.75 \sim 1.0$ 时, 由于B嵌段疏水性的增强, 体系整体形貌结构由片层转变为囊泡[图1(E)和(F)], 并且由于B嵌段和C嵌段疏水性差异的进一步缩小, B嵌段和C嵌段在囊泡的疏水膜中呈规整的节状排列[图1(E₁)和(F₁)].

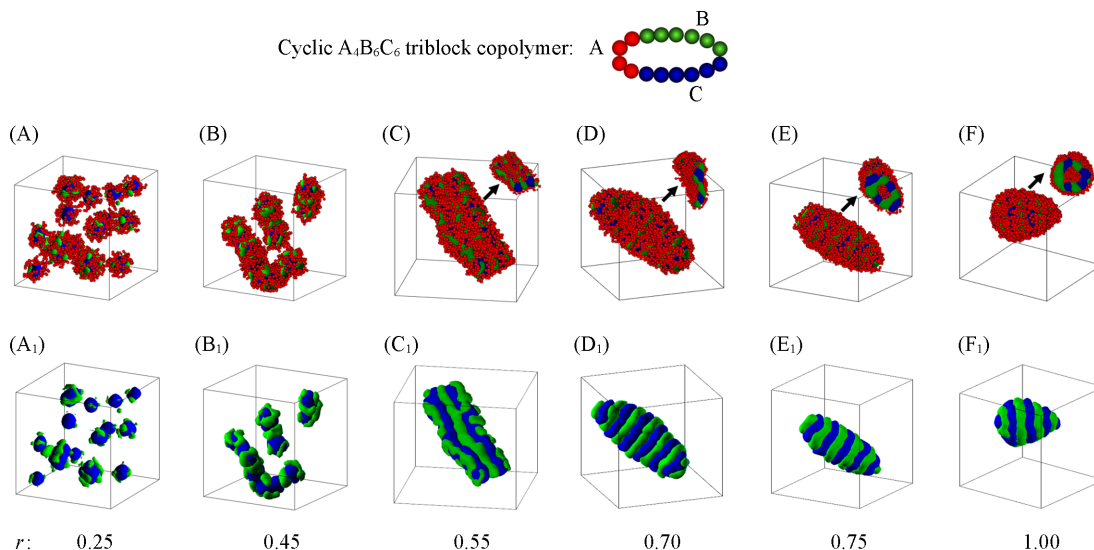


Fig. 1 Snapshots of the micelle morphologies formed by cyclic $A_4B_6C_6$ triblock copolymers in block A selective solvents with different $r(r = \varepsilon_{BS}/\varepsilon_{CS})$ when $\varepsilon_{CS} = 3.0$

(A—F) Overall micelle morphologies; (A₁—F₁) the hydrophobic parts of Figs.1(A—F); the cross-sections of corresponding micelles are also given in Figs.1(C—F) for clarity. The hydrophobic blocks B and C are drawn in green and blue, and the hydrophilic block A is drawn in red in the images.

为了进一步证明图1(E)和图1(F)中所示囊泡的微相结构, 图2示出了这两个囊泡中各组分沿囊泡径向的密度分布曲线. 由图2可以看出, 在这两个囊泡中, 囊泡的中心均由溶剂分子构成, 表明囊泡的内部为中空结构; 亲水组分的密度分布曲线有两个峰, 分别位于疏水组分密度分布曲线峰位的两侧, 说明囊泡疏水膜层的内外均由亲水膜层覆盖, 这与图1(E)和(F)所示的截面图相符. 图2的模拟结果进一步证明了图1(E)和(F)中所示囊泡的膜结构以及囊泡的中空结构.

为了进一步给出疏水相互作用以及疏水性差异对环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物胶束形貌结构的影响规律, 本文扩大了模拟的参数范围, 即C嵌段的疏水性(ε_{CS})由2.0变至5.0, B嵌段和C嵌段的疏水性差异($r, r = \varepsilon_{BS}/\varepsilon_{CS}$)由0.25变至1.0, 并给出了体系中胶束形貌结构随 ε_{CS} 和 r 变化的相图[图3(A)]. 由图3(A)可以看出, 当 ε_{CS} 和 r 均较小时, 体系倾向于形成多个小球状胶束[图3(B)]; 当 ε_{CS} 和 r 均较大时, 体系倾向于形成单室节状囊泡[图3(E)和(E₁)]和具有多个腔室的节状囊泡[图3(F)和(F₁)]; 当 ε_{CS} 和 r 适中时, 环形嵌段共聚物则自组装形成了节状蠕虫[图3(C)]和节状片层状胶束[图3(D)]. 模拟结

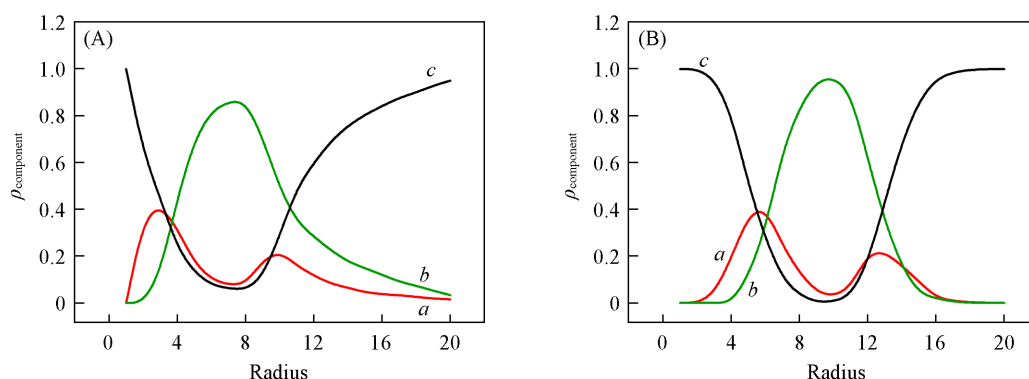


Fig. 2 Variations of densities of hydrophilic component (block A, *a*), hydrophobic component (blocks B+C, *b*) and solvent (*c*) with the radius around the mass center of the vesicle shown in Fig.1(E) and Fig.1(F), respectively
(A) $r = 0.75$; (B) $r = 1.0$.

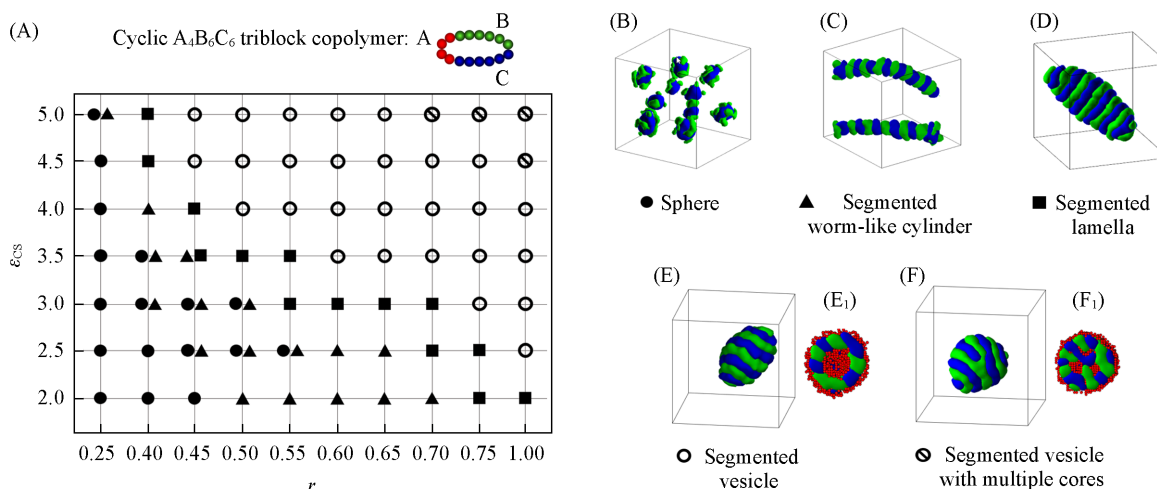


Fig. 3 Morphological phase diagram of cyclic $A_4B_6C_6$ triblock copolymers in block A selective solvents as a function of ϵ_{CS} and $r(A)$ and typical micelle morphologies (B–F)

(E_1) and (F_1) are cross-sections of Figs. (E) and (F), respectively. The hydrophobic blocks B and C are drawn in green and blue, and the hydrophilic block A is drawn in red in the images.

果表明, 通过调节 C 嵌段的疏水性和 B 嵌段与 C 嵌段的疏水性差异, 环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物能够自组装形成多种形貌各异的有序聚集体, 并且由于环形嵌段共聚物特殊的拓扑结构, 除了球状胶束外, 体系中的有序聚集体中的疏水核心均呈 B 嵌段和 C 嵌段交替排列的节状结构. 这种具有节状疏水核的聚合物胶束是一种典型的多间隔型胶束^[41]. 在药物运输领域, 多间隔胶束疏水性核心的节状结构可以用来选择性地负载多种互不相容的小分子药物, 这种微妙的微观结构使其在载药和催化等领域有着独特的应用价值. 图 3 所示的模拟结果则表明, 无论嵌段疏水性的强弱以及不同嵌段间疏水性差异的大小, 环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物总是倾向于形成这种具有多间隔疏水核心的有序聚集体, 这为多间隔型胶束的制备提供了一个新的思路. 此外值得一提的是, 目前有关环形 ABC 三嵌段共聚物的实验研究已有少量报道. Hakobyan 等^[42]提出了一种新的光氧化还原催化与可逆失活自由基聚合法, 并成功合成了聚苯乙烯-聚丙烯酸正丁酯-聚丙烯酸叔丁酯 (PS-*Pn*BA-*Pt*BA) 环形三嵌段共聚物. Polymeropoulos 等^[43]通过将 Glaser 偶联反应与阴离子聚合相结合制备了一种结构明确的环形 ABC 三嵌段共聚物. 该共聚物的化学组成为聚异戊二烯-聚苯乙烯-聚 2-乙烯基吡啶 (PI-PS-P2VP). 该环形共聚物中三种嵌段间是不相容的 (即三种嵌段间的相互作用能强度 ε 或 χ 大于 0), 且 P2VP 通常是亲水嵌段 (即 P2VP 与溶剂相互作用能强度 ε 或 χ 小于 0), 而 PI 和 PS 是常见的疏水嵌段 (二者与溶剂的相互作用能强度 ε 大于 0). 这

些相互作用与模拟过程中各嵌段间以及各嵌段与溶剂间相互作用的设定(即A嵌段亲水而B和C嵌段疏水,且三者之间互不相容)在定性上是一致的.因此,本文研究结果能够为该类聚合物的溶液自组装研究提供一定的指导作用.

2.2 线形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物在A嵌段选择性溶剂中的自组装行为

为了与环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物的自组装行为进行对比,本文模拟了与环形体系具有相同组分比例和链长的线形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物在A嵌段选择性溶剂中的自组装行为.有关嵌段疏水性的模拟参数设置与环形体系相同,C嵌段的疏水性总是强于或等于B嵌段的疏水性,即疏水性较强的嵌段位于聚合物链的末端.

图4给出了当C嵌段的疏水性为 $\epsilon_{CS} = 3.0$ 时,线形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物在A嵌段选择性溶剂中自组装形成的胶束形貌结构随B嵌段和C嵌段间疏水性差异变化的模拟结果.与环形体系不同,在线形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物体系中,当处于共聚物链末端的C嵌段的疏水性强于中间B嵌段的疏水性时,体系中总是倾向于形成C嵌段在内、B嵌段居中、而亲水嵌段A覆盖在表面的核壳型球形胶束[图4(A)~(D)].当B嵌段和C嵌段疏水性相近时($r = 0.75 \sim 1.0$),体系整体形貌结构仍为球状胶束[图4(E)和(F)],不同的是,处于核心的C嵌段形成了凸起,嵌入在B嵌段形成的壳层中[图4(E₁)和(F₁)],体系整体形成了表面凸起的球形胶束.

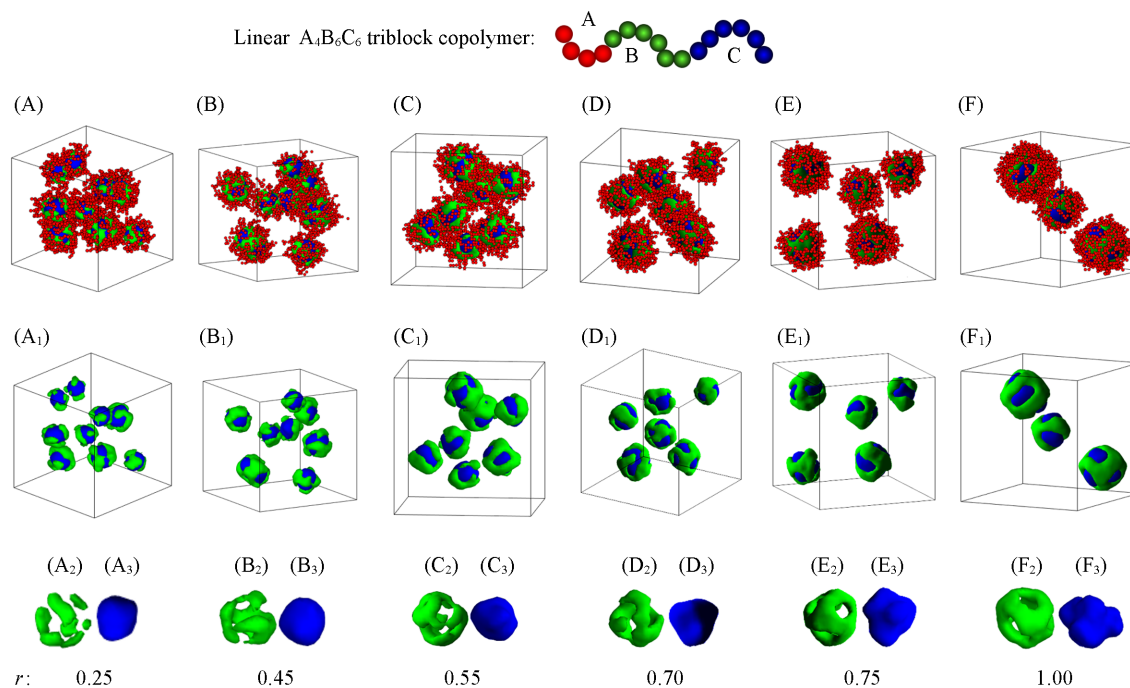


Fig. 4 Snapshots of the micelle morphologies formed by linear $A_4B_6C_6$ triblock copolymers in block A selective solvents with different $r(r = \epsilon_{BS}/\epsilon_{CS})$ when $\epsilon_{CS} = 3.0$

(A—F) Overall micelle morphologies; (A₁—F₁) the hydrophobic parts of Figs. (A—F); (A₂—F₂) the morphologies of block B; (A₃—F₃) the morphologies of block C. The hydrophobic blocks B and C are drawn in green and blue, respectively and the hydrophilic block A is drawn in red in the images.

进一步扩大了模拟的参数范围,给出了线形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物胶束形貌结构随C嵌段疏水性(ϵ_{CS})以及B嵌段和C嵌段疏水性差异(r)变化的相图[图5(A)].由图5(A)可以看出,C嵌段在内、B嵌段居中、A嵌段覆盖在表面的核壳型球形胶束[图5(B)]占据了相图的大部分空间;只有当 ϵ_{CS} 和 r 均较大时,体系中形成了表面凸起的球状[图5(C)]和碟状胶束[图5(D)].对比图5(A)与图3(A)可以看出,相对于环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物,在相同参数范围内,线形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物自组装形成的胶束形貌结构较单一,大部分为球形胶束.在球形胶束中,由于端嵌段C的疏水性总是强于中间嵌段B的疏水性,使得C嵌段始终位于胶束疏水核心的最内层.

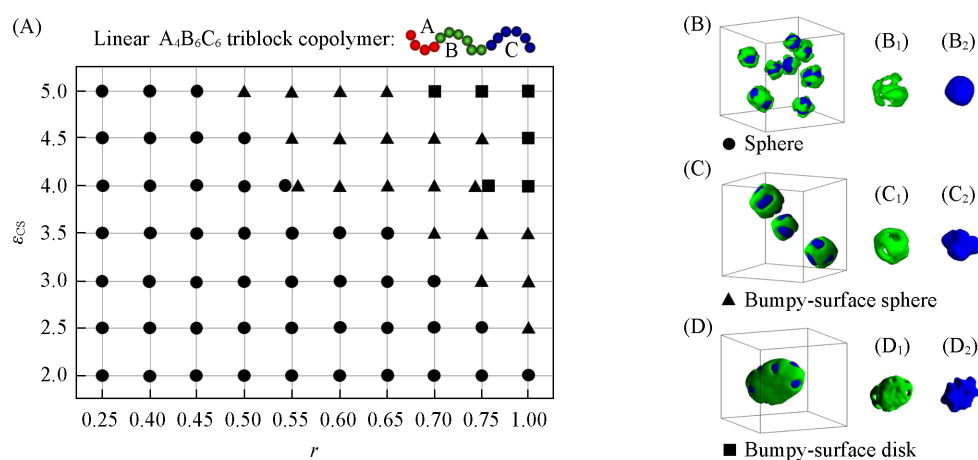


Fig. 5 Morphological phase diagram of linear $A_4B_6C_6$ triblock copolymers in block A selective solvents as a function of ϵ_{CS} and $r(A)$ and typical morphologies(B—D)

(B_1 — D_1) The morphologies of block B; (B_2 — D_2) the morphologies of block C. The hydrophobic blocks B and C are drawn in green and blue, respectively.

2.3 线形 $A_4C_6B_6$ 三嵌段共聚物在 A 嵌段选择性溶剂中的自组装行为

为了进一步给出链结构对 ABC 三元嵌段共聚物溶液自组装形貌结构的影响规律,除了线形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物外,在 C 嵌段的疏水性总是强于或等于 B 嵌段的疏水性的条件下,本文还考察了疏水性较强的 C 嵌段位于聚合物链中间的线形 $A_4C_6B_6$ 三嵌段共聚物在 A 嵌段选择性溶剂中的自组装行为。

图 6 给出了 C 嵌段的疏水性为 $\epsilon_{CS} = 3.0$ 时,线形 $A_4C_6B_6$ 三嵌段共聚物在 A 嵌段选择性溶剂中自组装形成的胶束形貌结构随 B 嵌段和 C 嵌段间疏水性差异变化的模拟结果。由图 6 可以看出,当 B 嵌段和 C 嵌段疏水性差异较大($r = 0.25$)时,与环形和线形 $A_4B_6C_6$ 体系相似,体系中形成了多个小球状胶束[图 6(A)]. 由于此时 B 嵌段的疏水性较弱,球状胶束的疏水核呈 B 嵌段在外 C 嵌段在内的汉堡型结构[图 6(A₁)]. 随着 B 嵌段和 C 嵌段疏水性差异的降低,当 $r = 0.45 \sim 0.70$ 时,虽然此时 B 嵌段的疏水性仍

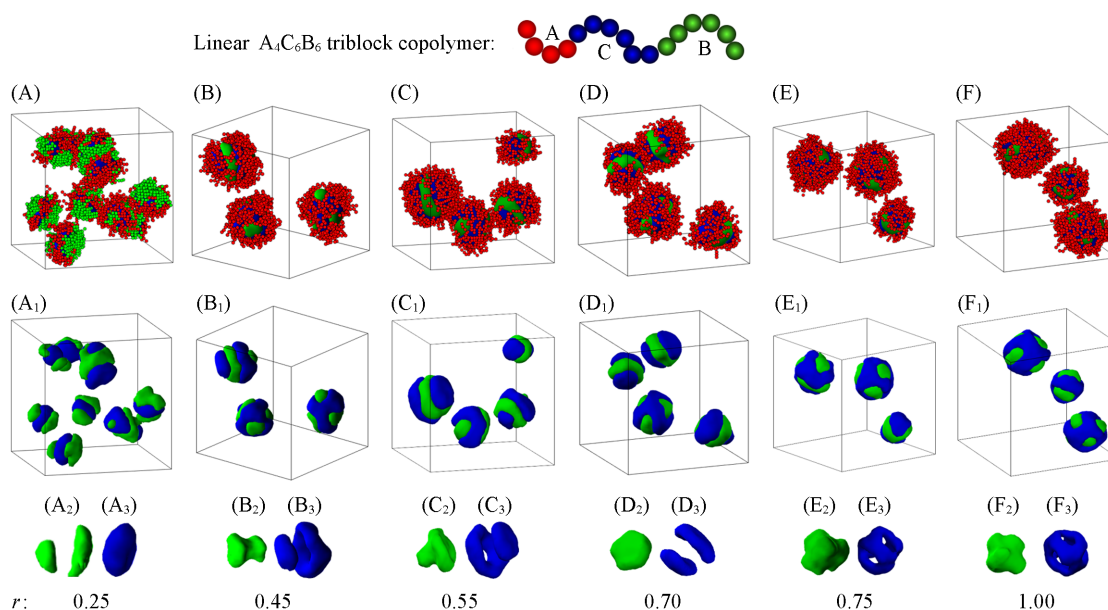


Fig. 6 Snapshots of the micelle morphologies formed by linear $A_4C_6B_6$ triblock copolymers in block A selective solvents with different $r(r = \epsilon_{BS}/\epsilon_{CS})$ when $\epsilon_{CS} = 3.0$

(A—F) Overall micelle morphologies; (A₁—F₁) the hydrophobic parts of Figs.(A—F); (A₂—F₂) the morphologies of block B; (A₃—F₃) the morphologies of block C. The hydrophobic blocks B and C are drawn in green and blue, respectively and the hydrophilic block A is drawn in red in the images.

然弱于C嵌段的疏水性,但B嵌段和C两嵌段在球形胶束疏水核中的排布发生了反转,体系中形成了C嵌段在外B嵌段在内的汉堡型结构[图6(B₁)~(D₁)].当B嵌段和C嵌段疏水性相近($r = 0.75 \sim 1.0$)时,B嵌段和C嵌段在球形胶束疏水核中的排布仍然为C嵌段在外B嵌段在内,但疏水核的整体结构由汉堡型转变为B嵌段呈凸起状的球形结构[图6(E₁)和(F₁)].

图7给出了线形A₄C₆B₆三嵌段共聚物胶束形貌结构随C嵌段疏水性(ϵ_{CS})以及B嵌段和C嵌段疏水性差异(r)变化的相图.从图7(A)可以看出,在所考察的参数范围内,线形A₄C₆B₆三嵌段共聚物均自组装形成了球形胶束,但B嵌段和C嵌段在球形胶束疏水核心中的分布会随着 ϵ_{CS} 和 r 的变化发生转变.当B嵌段和C嵌段疏水性差异较大时,即 $r = 0.25$ 时,球形胶束的疏水核为B嵌段在外C嵌段在内的汉堡型[图7(B)];当 $r > 0.25$ 时,B嵌段和C嵌段在球形胶束疏水核中的分布转变为C嵌段在外B嵌段在内的汉堡型[图7(C)]和B嵌段呈表面凸起型[图7(D)].这一模拟结果表明,即使B嵌段的疏水性弱于C嵌段的疏水性,处于嵌段末端的B嵌段仍然倾向于分布在球形胶束的最内层,这意味着相对于疏水性差异对于胶束形貌结构的影响,链结构对于胶束形貌结构的影响始终处于主导地位.

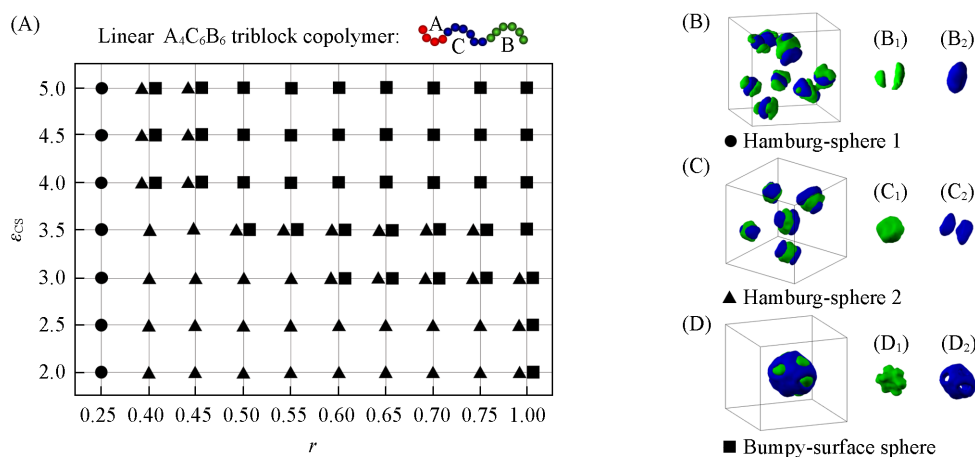


Fig. 7 Morphological phase diagram of linear A₄C₆B₆ triblock copolymers in block A selective solvents as a function of ϵ_{CS} and r (A) and typical morphologies(B—D)

(B₁—D₁) The morphologies of block B; (B₂—D₂) the morphologies of block C. The hydrophobic blocks B and C are drawn in green and blue in the images.

通过对比环形A₄B₆C₆(图3)、线形A₄B₆C₆(图5)和线形A₄C₆B₆(图7)三个三嵌段共聚物体系的相图可以发现,在相同的参数条件下,C嵌段的疏水性(ϵ_{CS})及B嵌段和C嵌段间的疏水性差异(r)对链结构不同的体系的形貌结构的影响不同.在环形体系中,通过调节 ϵ_{CS} 和 r ,环形A₄B₆C₆三嵌段共聚物能够自组装形成多种形貌各异的聚合物胶束,如节状蠕虫、节状片层、单室以及多室节状囊泡等.由于环形体系特殊的拓扑结构,这些聚合物胶束的疏水核心大多呈B嵌段和C嵌段交替排列的节状结构.但在两个线形三嵌段共聚物体系中,嵌段共聚物多倾向于自组装形成形貌结构较为单一的核壳型球形胶束.此外,在线形体系中,C嵌段的疏水性及B嵌段和C嵌段间的疏水性差异对B嵌段和C嵌段在球形胶束疏水核中排布的影响相对较弱,球形胶束疏水核心的微相结构更依赖于嵌段共聚物的链结构,即位于链端的疏水嵌段倾向于形成疏水核心的最内层,位于中间的疏水嵌段倾向于分布在疏水核心的外层.

2.4 链结构对链构象与体系相互作用的影响

为了进一步分析链结构以及嵌段疏水性对3个体系自组装行为的影响,本文统计了疏水嵌段的均方末端距($\langle R_{bc}^2 \rangle$)和体系的相互作用能(E).疏水嵌段的 $\langle R_{bc}^2 \rangle$ 值能够反映出聚合物链在聚集体中的链构象,即 $\langle R_{bc}^2 \rangle$ 越大,聚合物链在聚集体中越伸展.图8(A)~(C)给出了当C嵌段的疏水性一定时($\epsilon_{CS} = 3.0$),3个体系的 $\langle R_{bc}^2 \rangle$ 随 r 变化的曲线.从图8(A)~(C)中可以看出,环形A₄B₆C₆和线形A₄C₆B₆三嵌段共聚物体系的 $\langle R_{bc}^2 \rangle$ 随 r 的变化不明显,而线形A₄B₆C₆三嵌段共聚物体系的 $\langle R_{bc}^2 \rangle$ 随着 r 的增加呈现先下降后上升的趋势.这一模拟结果表明, r 的增大对环形A₄B₆C₆和线形A₄C₆B₆三嵌段共聚物在聚集体中链

构象的影响不大,而对线形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物链的构象有较大影响,线形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物链总体上倾向于随着 r 的增加变得更为伸展.图 8(D)~(F)给出了当 C 嵌段的疏水性一定时($\epsilon_{CS} = 3.0$),3 个体系的 E 随 r 变化的曲线.从图 8(D)~(F)可以看出,随着 r 的增加,3 个体系的 E 均呈下降趋势.综合 3 个体系的 $\langle R_{BC}^2 \rangle$ 和 E 随 r 变化的曲线可以发现,链结构不同的体系中聚合物链构象对疏水性变化的响应不同,而体系的相互作用能对疏水性变化的响应则不依赖于链结构.此外值得注意的是,在环形体系中 r 的增加会导致体系中发生从球到节状蠕虫到节状片层直至节状囊泡的一系列形貌结构转变[图 8(A)插图].由图 8(A)和(D)可以看出,在这一系列形貌结构转变过程中,环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物在胶束中的链构象几乎不变,即体系的构象熵变化不大,而体系相互作用能 E 随 r 的显著变化则表明相互作用焓为胶束形貌结构转变的主要驱动力.

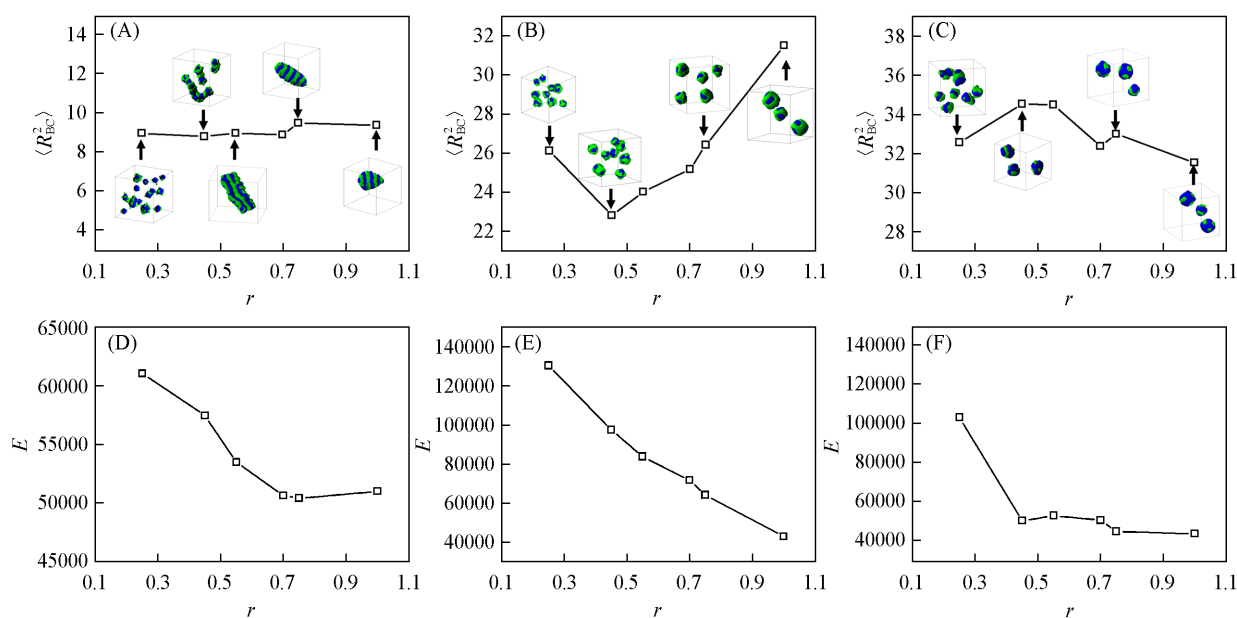


Fig. 8 Variations of the total mean square end-to-end distances($\langle R_{BC}^2 \rangle$) of the hydrophobic blocks(A—C) and the interaction energy(E) (D—F) of cyclic $A_4B_6C_6$ (A, D), linear $A_4B_6C_6$ (B, E) and linear $A_4C_6B_6$ (C, F) with different $r(r = \epsilon_{BS}/\epsilon_{CS})$ when $\epsilon_{CS} = 3.0$

Insets: the corresponding typical micelle morphologies are given in Figs.(A—C) for clarity, and the hydrophobic blocks B and C are drawn in green and blue, respectively.

3 结 论

采用 Monte Carlo 模拟方法,在 C 嵌段的疏水性始终大于或等于 B 嵌段的疏水性的条件下,研究了环形 $A_4B_6C_6$ 、线形 $A_4B_6C_6$ 和线形 $A_4C_6B_6$ 三嵌段共聚物在 A 嵌段选择性溶剂中的自组装行为.模拟结果表明,通过调节 C 嵌段的疏水性以及 B 嵌段和 C 嵌段间的疏水性差异,环形 $A_4B_6C_6$ 三嵌段共聚物能够自组装形成多种形貌各异的聚合物胶束,如节状蠕虫、节状片层、单室以及多室节状囊泡等.由于环形嵌段共聚物特殊的拓扑结构,即使 B 嵌段和 C 嵌段间存在疏水性差异,这些胶束的疏水核心均倾向于呈 B 嵌段和 C 嵌段交替排列的节状结构.通过对体系均方末端距和相互作用能的分析发现,环形体系胶束形貌结构随 B 嵌段和 C 嵌段疏水性差异的转变主要是由焓驱动.与环形体系相比,线形 $A_4B_6C_6$ 和 $A_4C_6B_6$ 三嵌段共聚物在相同参数条件下的自组装行为较单一,体系中大多形成了球状胶束,而 B 嵌段和 C 嵌段在球状胶束疏水核心中的排布强烈依赖于嵌段共聚物的链结构,即在线形体系中,疏水性差异对胶束疏水核结构的影响较弱,球形胶束的疏水核心结构大多倾向于末端嵌段分布在最内层、中间嵌段居中、亲水嵌段分布在最外层的核壳结构.上述模拟结果给出了聚合物分子链结构对 ABC 三嵌段共聚物在 A 嵌段选择性溶剂中的自组装行为的影响规律,对制备具有特定疏水核心结构的聚合胶束具有参考价值.

参 考 文 献

- [1] Bates C. M., Bates F. S., *Macromolecules*, **2017**, 50(1), 3—22
- [2] Zhang Y., Liu X. J., Yan N., Hu Y. X., Li H. Y., Zhu Y. T., *Prog. Chem.*, **2018**, 30(2), 166—178(张艳, 刘雪杰, 闫南, 胡跃鑫, 李海英, 朱雨田. 化学进展, **2018**, 30(2), 166—178)
- [3] Li B., Zhu Y. L., Xu D., Pei H. W., Liu H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(7), 1667—1672(李斌, 朱有亮, 徐丹, 裴汉文, 刘鸿. 高等学校化学学报, **2013**, 34(7), 1667—1672)
- [4] Rong Q. Q., Ma L., Zhu Y. L., Huang Y. N., Sun Z. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(12), 2805—2810(容婧婧, 马兰, 朱有亮, 黄以能, 孙昭艳. 高等学校化学学报, **2018**, 39(12), 2805—2810)
- [5] Zhang H. F., Zhang G. X., Hu Y. X., Han X. Y., Han Y. Y., Zhao G. Y., *J. Liaoning Petrochem. Univ.*, **2024**, 44(1), 9—14(张海峰, 张桂鑫, 胡跃鑫, 韩向艳, 韩媛媛, 赵桂艳. 辽宁石油化工大学学报, **2024**, 44(1), 9—14)
- [6] Blanz A., Armes S. P., Ryan A. J., *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30(4/5), 267—277
- [7] Wang M. Y., Huang G., You Z. Q., Jia R. X., Zhong Y., Bai F., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, 39(4), 612—623
- [8] Huang X. J., Wang Z. R., Wang T., Wang W. He P. L., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, 39(4), 660—665
- [9] Aqib R. M., Yang C. P., Wu X. H., Wang Y., Fan J. Shang Y. X., Liu J. B., Ding B. Q., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, 39(6), 884—890
- [10] Zhang L. F., Eisenberg A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118(13), 3168—3181
- [11] Zhang L. F., Eisenberg A., *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, 9(10/11), 677—699
- [12] Shen H., Eisenberg A., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103(44), 9473—9487
- [13] Zhulina E. B., Borisov O. V., *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2(4), 292—295
- [14] Guan L., Chen Y. X., Wang Y., Wang X., *Chemistryselect*, **2020**, 5(1), 407—414
- [15] Romio M., Trachsel L., Morgese G., Ramakrishna S. N., Spencer N. D., Benetti E. M., *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(7), 1024—1033
- [16] Hadziioannou G., Cotts P. M., ten Brinke G., Han C. C., Lutz P., Strazielle C., Rempp P., Kovacs A. J., *Macromolecules*, **1987**, 20(3), 493—497
- [17] Jang S. S., Çagin T., Goddard W. A. III, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119(3), 1843—1854
- [18] Ye J., Xu J., Hu J., Wang X., Zhang G., Liu S., Wu C., *Macromolecules*, **2008**, 41(12), 4416—4422
- [19] Yu G. E., Yang Z., Attwood D., Price C., Booth C., *Macromolecules*, **1996**, 29(26), 8479—8486
- [20] Yu G. E., Zhou Z. K., Attwood D., Price C., Booth C., Griffiths P. C., Stilbs P., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92(24), 5021—5028
- [21] Yu G. E., Garrett C. A., Mai S. M., Altinok H., Attwood D., Price C., Booth C., *Langmuir*, **1998**, 14(9), 2278—2285
- [22] Honda S., Yamamoto T., Tezuka Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(30), 10251—10253
- [23] Honda S., Yamamoto T., Tezuka Y., *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 2585
- [24] Zhang B., Zhang H., Li Y., Hoskins J. N., Grayson S. M., *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2(10), 845—848
- [25] Baba E., Yatsunami T., Tezuka Y., Yamamoto T., *Langmuir*, **2016**, 32(40), 10344—10349
- [26] Song Y., Jiang R., Wang Z., Wang L., Yin Y., Li B., Shi A. C., *Macromol. Theory Simul.*, **2016**, 25(6), 559—570
- [27] Song Y., Xie T., Jiang R., Wang Z., Yin Y., Li B., Shi A. C., *Langmuir*, **2018**, 34(13), 4013—4023
- [28] He L., Chen Z., Zhang R., Zhang L., Jiang Z., *J. Chem. Phys.*, **2013**, 138(9), 094907
- [29] Li L. Y., Li Z. W., Fu C. L., Sun Z. Y., An L. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(1), 168—174(李良一, 李占伟, 付翠柳, 孙昭艳, 安立佳. 高等学校化学学报, **2014**, 35(1), 168—174)
- [30] Zhang W. P., Wang X. H., He L. L., *Chinese J. Polym. Sci.*, **2016**, 34(4), 420—430
- [31] Han Y. Y., Lu Y. N., Song T. J., Cui J., Fan J. J., *Langmuir*, **2024**, 40(31), 16103—16112
- [32] Qiang Y., Li W., *Macromolecules*, **2021**, 54(19), 9071—9078
- [33] Xu G. H., Sun Y. H., Cui J., Han Y. Y., Fan J. J., *Polymer Bulletin*, **2024**, 37(4), 532—542(徐广海, 孙雨涵, 崔杰, 韩媛媛, 樊娟娟. 高分子通报, **2024**, 37(4), 532—542)
- [34] Kong W., Li B., Jin Q., Ding D., Shi A. C., *Langmuir*, **2010**, 26(6), 4226—4232
- [35] Kong W., Jiang W., Zhu Y., Li B., *Langmuir*, **2012**, 28(32), 11714—11724
- [36] Larson R. G., *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91(4), 2479—2488
- [37] Ji S. C., Ding J. D., *Langmuir*, **2006**, 22(2), 553—559
- [38] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E., *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21(6), 1087—1092
- [39] Han Y., Yu H., Du H., Jiang W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(3), 1144—1150
- [40] Rubinstein M., Colby R. H., *Polymer Physics*, Oxford University Press, Oxford, **2003**
- [41] Fan J. J., Han Y. Y., Cui J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(3), 857—865(樊娟娟, 韩媛媛, 崔杰. 高等学校化学学报, **2021**, 42(3), 857—865)
- [42] Hakobyan K., McErlean C. S. P., Müllner M., *Macromolecules*, **2021**, 54(17), 7732—7742
- [43] Polymeropoulos G., Bilalis P., Hadjichristidis N., *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5(11), 1242—1246

(Ed.: W, K, M)