两亲性聚氨基酸三嵌段共聚物构筑 pH/溶剂可控多级纳米结构

李荣烨[†] Khiman, Mehul[†] 盛力 孙静*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266042)

摘要 通过开环聚合(ROP)和原子转移自由基聚合(ATRP)合成了一种 pH 响应性三嵌段共聚物聚乙二醇-*b*-聚赖氨酸-*b*-聚苯乙烯(PEG-*b*-PLL-*b*-PS), 在水-有机溶剂混合溶液中进行组装, 并采用透射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)和衰减全反射红外光谱法(ATR-IR)表征. 该三嵌段共聚物在四氢呋喃(THF)与水的混合溶剂(*V*:*V*=1:1)中可组装成疏水性聚苯乙烯为核、亲水性聚赖氨酸和聚乙二醇分别为内壳和外壳的球状胶束. 采用 TEM 和 AFM 发现该球状胶束在四氢呋喃(THF)水溶液中退火 7 d 后可进一步转变为纤维状结构. 进一步除去 THF 后, 可恢复至粒径略小的冻结球状胶束. 另外, 球状胶束的粒径随着 pH 的增加而增加, 当 pH 为 13 时, 聚赖氨酸的二级结构由无规卷曲构象过渡到 α -螺旋构象, 聚集体由球形结构过渡到空心囊泡. 溶液经透析后可使囊泡恢复至球状胶束.

关键词 三嵌段共聚物; 开环聚合; 原子转移自由基聚合; 自组装; pH 响应性; 纳米结构

pH/Solvent Tunable Hierarchical Nanostructures Assembled from an Amphiphilic Polypeptide-containing Triblock Copolymer

Li, Rongye[†] Khiman, Mehul[†] Sheng, Li Sun, Jing*

(College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract Similar to natural proteins, polypeptides can form secondary structures depending on their physical properties. Many efforts have been made towards the self-assembly of triblock copolymer containing polypeptide as an important component to construct hierarchical structures by utilizing the pH-responsive conformation transformation. In this work, a pH-responsive poly(ethylene glycol)-*b*-poly(*L*-lysine)-*b*-poly(styrene) (PEG-*b*-PLL-*b*-PS) triblock copolymer was prepared via a combination of controlled ring opening polymerization (ROP) and atom transfer radical polymerization (ATRP). In the triblock copolymer, PLL is water-soluble in acidic solution with random coil conformation, but becomes insoluble helix in alkaline solution. PEG has excellent water solubility that can exhibit protein-resistant property. PS serves as hydrophobic part. Self-assembly of the polymer was examined by transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM) and attenuated total reflection-infrared spectrometer (ATR-IR). The triblock copolymer forms spherical micelles in 1:1 volume ratio of tetrahydrofuran-water mixed solvent, in which the hydrophobic PS segment forms a core and the two hydrophilic segments PLL and PEG serve as shell and corona, respectively. The spheres as the subunits further transform into hierarchical 1D fiber-like structure in the presence of THF after 7 d of aging, confirmed by both TEM and AFM techniques. Upon removing THF, the spherical shape was re-obtained with slightly smaller diameter, so called "frozen micelles". Further, the diameter of the spheres increases with pH increasing. A sphere-to-vesicle transition was observed at pH 13 as the secondary conformation of PLL transforms from coil to α -helix. The dialysis of these solutions can convert the vesicles back into spherical morphology with slightly smaller diameter.

Keywords triblock copolymer; ring-opening polymerization; atom transfer radical polymerization; self-assembly; pH responsive; nanostructure

1 引言

近年来, 两亲性多级结构组装体受到广泛关注^[1-5]. 它们通过多级自组装在溶液中形成不同类型的一维、二维和三维复杂结构. 这些多级结构在电子、药物递送和环境等领域具有广泛的应用^[6-9]. 嵌段共聚物组装成纳米结构的驱动力包括分子内和分子间作用力(如氢键、

离子键、疏水作用), 结晶以及温度、光、pH 等外部刺激^[2,3,10,11]. Müller 等^[4,12]通过将 ABC 三元共聚物溶于 A 和 C 链段的不良溶剂中制备了一种单分散片状纳米结构. Lin 等^[13]通过多级组装方法在有机溶剂水溶液得到了纳米线结构. 此外还有其他研究小组采用这种方法成功制备多种多级纳米结构^[3,4,14]. 与天然蛋白质类似,

* E-mail: jingsun@qust.edu.cn

[†] These authors contributed equally to this work

Received August 1, 2020; published September 4, 2020.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51722302 and 21674054) and the Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2019JQ17).

项目受国家自然科学基金(Nos. 51722302 and 21674054)和山东省自然科学基金(No. ZR2019JQ17)资助.

聚氨基酸可形成类似的二级结构. 近年来, 含聚氨基酸的线性 and 支化共聚物多级自组装行为受到了材料学家的广泛关注^[15-18]. 我们^[19]合成了一种聚乙二醇-聚赖氨酸-聚苯乙烯三嵌段共聚物, 并进一步在甲苯-水混合溶剂中制备 Janus 二氧化硅空心球.

在本工作中, 我们通过改变溶剂和 pH 值, 系统研究了三嵌段共聚物 PEG-*b*-PLL-*b*-PS 的组装行为^[20]. 该三嵌段共聚物中, 聚赖氨酸在酸性溶液中二级结构为无规卷曲, 水溶性好, 但其在碱性溶液中二级结构为 α -螺旋结构, 在水中的溶解性较差. PEG 水溶性非常好, 具有抗蛋白吸附特性^[21]. PS 具有疏水性, 在室温下为玻璃态. 因此, 加入可溶解 PS 的 THF 有利于三嵌段共聚物纳米结构在水溶液中达到平衡. 三嵌段共聚物 PEG-*b*-PLL-*b*-PS 在 50% THF 水溶液中首先组装成球形胶束, 并作为纳米结构基元进一步构筑一维纤维状超分子结构, 我们采用 ATR-IR、TEM 和 AFM 进行了系统表征. 此外, 制备的球形胶束具有 pH 响应性, 通过 pH 的改变可以转变为囊泡结构. 这种结构可调的功能高分子材料在纳米粒制备、药物控释、蛋白质模拟材料等领域中具有广阔的前景.

2 结果与讨论

2.1 三嵌段共聚物的自组装行为

三嵌段共聚物在水溶液中的自组装由很多因素决定, 如: 化学结构^[22], 溶剂性质^[3,23,24]以及外部刺激^[25]等. 其中, 选择合适的溶剂或混合溶剂进行组装是最为简便的方法. 众所周知, THF 是 PEG 和 PS 的良溶剂^[26]. 水可以溶解 PEG, 但对 PS 而言是不良溶剂, 而水溶液中聚赖氨酸的溶解性很大程度上取决于 pH 值. 聚赖氨酸不溶于碱性溶液, 但溶于中性和酸性溶液($pK_a \approx 10$). 因此我们选择 THF 和水溶液作混合溶剂. 当将水加入到聚合物的 THF 溶液中时, PS 嵌段形成组装体的核. 如图 1a 所示, 当水与 THF 的体积比达到 1:1 时, 形成了球状胶束. 此时溶液 pH 为 7.8, PLL 嵌段部分带电荷, 内壳的静电排斥使界面张力增加. 因此, 三嵌段共聚物组装

形成粒径为 (53.3 ± 8) nm 的球状胶束. 球状胶束由疏水 PS 组成胶束的核结构, 亲水 PLL 和 PEG 则分别为内壳和外壳. 如表 1 所示为球状胶束的粒径、标准偏差和多分散度(PDI). 通过 AFM 观察胶束的形态也为球形(图 1b), 且平均粒径为 (47.5 ± 7) nm, 与 TEM 结果一致. 进一步采用 ATR-IR 对 PLL 链段的二级结构进行研究. 分析聚氨基酸二级结构最常用的波长范围为 $1600 \sim 1700$ cm^{-1} (C=O 基团的拉伸振动, 称为酰胺 I 吸收带)和 $1500 \sim 1580$ cm^{-1} (NH 基团的弯曲振动, 称为酰胺 II 吸收带)^[27]. 如图 1c 所示, 于 1649 和 1541 cm^{-1} 处出现两处峰, 这两处特征峰证实 PLL 链段为无规卷曲构象^[28,29].

图 1 0 h 时 PEG-*b*-PLL-*b*-PS 50% THF 水溶液的(a) TEM, (b) AFM 图像和(c) ATR-IR

Figure 1 (a) TEM, (b) AFM images and (c) ATR-IR of PEG-*b*-PLL-*b*-PS dissolved in 50% (V/V) THF/water at 0 h

在水溶液体系中, 玻璃化 PS 可使聚合物胶束结构处于冻结状态^[12,30]. 然而, 当溶液含有机溶剂时, 胶束不再稳定. Rager 等^[31]通过非辐射能量转移法(NRET)研究了具有玻璃化内核的聚丙烯酸-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(甲基丙烯酸甲酯的玻璃化温度为 105 $^{\circ}\text{C}$)于水-有机溶剂混合溶液中胶束的形成过程. 他们证实有机溶剂的加入有利于聚集体中链的转变. 另有报道称聚合物组装速率可通过共溶剂法调节^[32]. 在本工作中, 我们探究了 THF 水溶液体系中胶束结构随退火时间的变化. 当共聚物于 THF 水溶液中退火 7 d 后, 球状胶束转变为长几百纳米、宽 $20 \sim 25$ nm 的纤维状胶束, 并通过 TEM、AFM 和冷冻电子显微镜(Cryo-TEM)进行了表征, 如图 2、S1 所示. 我们进一步探究了纳米结构转变的原理. 含 THF

表 1 三嵌段共聚物在 50% THF 水溶液中组装后所得胶束的表征数据

Table 1 The characteristics of micelles obtained by dissolving the triblock copolymer in 50% (V/V) THF/water

条件	退火时间	pH	S_n	S_w	PDI	σ
混合溶液	0 h	7.8	53.3	54.5	1.02	8
	0 h	10	87.8	93.6	1.06	22
	0 h	13	122.8	137.9	1.12	28
	0 h		46.9	47.7	1.01	6
混合溶液透析	12 h		48.9	50.5	1.03	8
	24 h	7	43.7	44.1	1.00	4
	3 d		46.6	47.5	1.02	6
	7 d		44.0	44.6	1.01	5
pH 溶液透析	0 h	10	49.2	50.5	1.02	7
	0 h	13	49.1	50.3	1.02	7

S_n 为数均粒径, S_w 为重均粒径, PDI 为胶束的多分散度, σ 为标准偏差.

时, PS 链段开始溶胀, 部分 PLL 链段进入核, 因此胶束核直径增加, 熵减小. 当熵值达到临界点时, 胶束核内链重新排列, 总自由能最小, 利于多级纤维的形成^[33] (图式 1). 通过 TEM 观察胶束形态的转变. 如图 S2a 所示, 当退火时间延长至 24 h, 球状胶束开始聚集. 如图 S2b、S2c 所示, 退火 3 d 后, 通过 TEM 和 AFM 观察到球状胶束聚集在一起. 采用 ATR-IR 探究了聚赖氨酸在此形态转变中的二级结构. 如图 1c 和 2c 所示, 退火 0 d 和 7 d 后的 IR 谱图无明显区别, 均具有无规卷曲构象.

图2 退火 7 d 后 50% THF 水溶液中三嵌段共聚物 PEG-*b*-PLL-*b*-PS 胶束的(a) TEM, (b) AFM 和(c) ATR-IR

Figure 2 (a) TEM, (b) AFM images and (c) ATR-IR of micelles of triblock copolymer PEG-*b*-PLL-*b*-PS in 50% (V/V) THF/water after aging for 7 d

进一步通过透析除去 THF, 并探究了溶剂在多级结构形成过程中的影响^[34,35]. 如图 3 所示, 透析后通过 TEM 观察到单分散球状胶束形貌. 胶束的粒径为(46.9 ± 6) nm, 多分散度为 1.01, 表明透析后胶束尺寸减小, 这是因为 PS 溶胀减少. Zhang 等^[36]也报道了透析后胶束粒径有所减小. 同时 PLL 链段在水中伸展, 会增加链间的排斥.

图3 三嵌段共聚物 PEG-*b*-PLL-*b*-PS 溶液经透析后退火(a) 0 h 和(b) 7 d 后的 TEM 图像

Figure 3 TEM images of PEG-*b*-PLL-*b*-PS triblock copolymer solution aging for (a) 0 h and (b) 7 d after dialysis

胶束的稳定性进一步由 ATR-IR 和 AFM 表征. ATR 波谱中 1649 和 1540 cm^{-1} 处的峰证实嵌段共聚物为无规卷曲(图 S3a). 通过 AFM 可观察到球状胶束(图 S3b). 如图 S3c 所示, 退火 7 d 后, AFM 测得球状胶束直径为(48.5 ± 8) nm(图 S3d). 透析后, PS 链段被冻结. 因此, 玻璃化疏水内核 PS 在水中有利于胶束结构的稳定^[37-38]. 研究发现 PS 会影响纤维状胶束的形成, 胶束在透析后退火 12 h、24 h、3 d 和 7 d 仍保持单分散球状形貌(表 1). 如图 3b 所示, 透析后溶液退火 7 d 后球状胶束直径为(44 ± 5.0) nm. 该结果表明有机溶剂在多级结构形成过程中具有重要作用.

图式 1 PEG-*b*-PLL-*b*-PS 自组装示意图

Scheme 1 Schematic graph of self-assemblies of PEG-*b*-PLL-*b*-PS

2.2 pH 的影响

由于三嵌段共聚物中含有聚氨基酸, 因此溶液具有 pH 响应性. pH 为 10 时, 胶束粒径为(87.8 ± 22) nm, 可能是由于 PLL 链段部分去质子化造成的(图 4a)^[39-41]. 如图 5b 所示, 通过 AFM 观察到球状胶束. 利用 ATR 研究了 PLL 的二级结构(图 4c), 酰胺 I 和 II 吸收带的红外吸收带表明 PLL 无规卷曲构象居多. 如图 5a 所示, 当 pH 为 13 时, 三嵌段共聚物聚集体形貌过渡到囊泡结构. 通过 TEM 观察到粒径为(122.8 ± 28) nm 的空心囊泡. 进一步通过 AFM 证实是塌陷的囊泡, 如图 5b 所示, 囊泡直径为 120.8 nm, 高度为 9.3 nm, 囊泡直径是其高度的 10 倍以上. 如图 5c 高度剖面图所示, 囊泡中心高度比边缘低 5 nm 左右.

图4 pH 10 时, 50% THF 水溶液中 PEG-*b*-PLL-*b*-PS 的(a) TEM, (b) AFM 和(c) ATR-IR

Figure 4 (a) TEM, (b) AFM images and (c) ATR-IR of PEG-*b*-PLL-*b*-PS dissolved in 50% (V/V) THF/water at pH 10

随着 pH 增加, PLL 的二级结构由无规卷曲构象转变为 α -螺旋构象. 通过 ATR-IR 研究了二级结构对自组装形貌的影响. 如图 5d 所示为三嵌段共聚物的 IR 波谱. 酰胺 I 吸收带 1550~1730 cm^{-1} 处的峰证明结构重叠. 酰胺 I 吸收带于 1613、1645 和 1679 cm^{-1} 处出现三个峰, 酰胺 II 吸收带于 1564 cm^{-1} 处出现一个峰. 1613 cm^{-1} 处的第一个峰对应变性的多肽链^[42]. 1645 cm^{-1} 处的主峰说明 PLL 的二级结构为 α -螺旋构象^[25,43-45]. 位于酰胺 I 吸收带 1679 cm^{-1} 处的第三个峰对应于转角结构中的非氢键酰胺基团^[41]. α -螺旋含量为 57.9% 左右, 是体系的主要构象, 这表明囊泡的形成与二级结构变化有关. 我们对囊泡的理论厚度进行了计算. PLL(α -螺旋构象)和

PS 的单位长度分别为 $0.150\text{ nm}^{[19,39]}$ 和 0.154 nm . 伸展的 PLL 链段长度为 15.9 nm , PS 链段为 6.8 nm . 除了 PEG 壳的作用, 成核所需链的最大长度为 22.7 nm 左右, 远大于 AFM 测试结果, 因此判断该结构是由缠结的聚合物链构成的.

图5 pH 13 时, 50% THF 水溶液中 PEG-*b*-PLL-*b*-PS 的(a) TEM, (b) AFM, (c) 高度轮廓图和(d) ATR-IR

Figure 5 (a) TEM, (b) AFM, (c) height profile images and (d) ATR-IR of PEG-*b*-PLL-*b*-PS solubilized in 50% (v/v) THF/water at pH 13

分别将 pH 10 和 pH 13 的溶液于去离子水中透析, 得到的球状胶束粒径分别为 $(49.2 \pm 7)\text{ nm}$ 和 $(49.1 \pm 7)\text{ nm}$ (图 S4), 与 THF/水溶液中透析后所得胶束粒径结果一致, 证实球状胶束到囊泡的转变主要取决于溶液的 pH.

3 结论

聚乙二醇-聚(*L*-赖氨酸)-聚苯乙烯三嵌段共聚物通过开环聚合(ROP)和原子转移自由基聚合(ATRP)制备^[17], 并于 50% THF 水溶液中自组装, 通过 TEM, AFM 和 ATR-IR 进行表征. 最初, 聚合物形成 PS 为核、PLL 为内壳以及 PEG 为外壳的球状胶束, 退火 7 d 后首先过渡为二聚体、三聚体结构, 并最终在 THF 存在下组装形成一维纤维状胶束.

除去 THF 后, 纤维状胶束恢复至直径略小的球状胶束, 即“冻结胶束”. 随着溶液 pH 增加, 球状胶束的粒径增加, 并于 pH 13 时转变为囊泡结构.

4 实验部分

4.1 原料及仪器

4.1.1 原料

ϵ -三氟乙酰基-*L*-赖氨酸 *N*-羧酸酐(Lys(TFA)-NCA), 由实验室合成; PS, 由实验室合成; 正己烷, 二氯甲烷(DCM), 乙酸乙酯, 由天津市富宇精细化工有限公司提供; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), THF, 由国药试剂有限公

司提供; 氢化钙(CaH_2), 由上海泰坦科技股份有限公司提供; 甲氧基聚乙二醇胺(mPEG₄₅-NH₂, $M_w=2000$), 由北京键凯科技股份有限公司提供.

4.1.2 仪器

Bruker AV500 FT-NMR 光谱仪、透射电子显微镜(FEI TECNAI 20)、凝胶渗透色谱仪(Wyatt Optilab DSP)、圆二色谱仪(J815).

4.2 合成部分

三嵌段共聚物通过 ROP 和 ATRP 制备. 以甲氧基聚乙二醇胺为引发剂, 通过 Lys(TFA)-NCA 开环聚合制备两嵌段共聚物 PEG-*b*-PLL-NH₂, 之后利用 2-溴异丁酰溴酰胺化得到 PEG-*b*-PLL-Br. 三嵌段共聚物 PEG-*b*-PLL-*b*-PS 由 ATRP 制备.

4.3 胶束制备

将 1 mg 聚合物溶于 1 mL THF, 于 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 搅拌 2 d. 溶液每天超声 2 次, 每次 20 min. 胶束溶液用去离子水稀释 20 倍, 搅拌 1 d. 于不同时间点收集少量溶液 (7 μL), 通过 TEM 和 AFM 观察胶束形貌. 利用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调节溶液的 pH 值, 继续搅拌 1 d. 少量稀释后的溶液于去离子水中透析, 并于不同时间点收集少量溶液, 同样利用 TEM 和 AFM 观察胶束形貌.

4.4 ATR-IR

将部分终产物转移至 5 mL eppendorf 管中, 冻干 24 h. 之后再将样品置于装有二氧化硅的干燥器中进行干燥. 利用配备 ATR 池的 Bruker Equinox 55 光谱仪进行光谱测量, 分辨率为 2 cm^{-1} .

4.5 TEM

将铜网放入等离子清洗仪中清洗 13 s. 取 7 μL 胶束溶液滴在铜网上. 然后利用 5 μL 乙酸铀酰溶液染色. 30 s 后, 吸走多余染色剂, 静置 12 h. 通过 TEM 进行观察.

4.6 Cryo-TEM

将浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 5 μL 胶束溶液滴加到覆有碳膜的铜网上, 用滤纸吸附多余液滴, 干燥后迅速将其浸入液体乙烷中, 之后将样品快速储存在液氮中. 样品制好后, 放置在低温平台上, 观察样品形貌.

4.7 AFM

将硅晶片放入等离子体清洗仪中清洗 10 min, 利用旋涂法将样品滴在硅片上制备均匀薄膜, 硅晶片进行干燥. 样品制好后, 通过 AFM 进行观察.

References

- [1] Mai, Y.; Eisenberg, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969.
- [2] Qiu, H.; Gao, Y.; Boott, C. E.; Gould, O. E. C.; Harniman, R. L.; Miles, M. J.; Webb, S. E. D.; Winnik, M. A.; Manners, I. *Science* **2016**, *352*, 697.
- [3] Qiu, H.; Hudson, Z. M.; Winnik, M. A.; Manners, I. *Science* **2015**, *347*, 1329.
- [4] Gröschel, A. H.; Walther, A.; Löbbling, T. I.; Schacher, F. H.;

- Schmalz, H.; Müller, A. H. *Nature* **2013**, *503*, 247.
- [5] Xu, X.; Wu, G.; Zhang, J.; Wang, Y.; Fan, Y.; Ma, J. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1102 (in Chinese). (徐旭, 伍国琳, 张洁, 王亦农, 范云鹤, 马建标, 化学学报, **2008**, *66*, 1102.)
- [6] Cademartiri, L.; Bishop, K. J. M. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 2.
- [7] Walther, A.; Müller, A. H. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5194.
- [8] Movassaghian, S.; Merkel, O. M.; Torchilin, V. P. *Wiley Interdisciplinary Reviews Nanomedicine & Nanobiotechnology* **2015**, *7*, 691.
- [9] Jiang, J.; Shen, N.; Ci, T.; Tang, Z.; Gu, Z.; Li, G.; Chen, X. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1.
- [10] Li, Z.; Kesselman, E.; Talmon, Y.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *Science* **2004**, *306*, 98.
- [11] Kubowicz, S.; Bausard, J. F.; Lutz, J. F.; Thünemann, A. F.; Berlepsch, H. V.; Laschewsky, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5262.
- [12] Gröschel, A. H.; Schacher, F. H.; Schmalz, H.; Borisov, O. V.; Zhulina, E. B.; Walther, A.; Müller, A. H. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 710.
- [13] Zhuang, Z.; Jiang, T.; Lin, J.; Gao, L.; Yang, C.; Wang, L.; Cai, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12522.
- [14] Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, *268*, 1728.
- [15] Hadjichristidis, N.; Hirao, A.; Tezuka, Y.; Prez, F. D. *Wiley InterScience*, John Wiley & Sons Inc., New York, **2011**, p. 823.
- [16] Zhang, J.; Chen, X.; Wei, H.; Wan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9127.
- [17] Chen, P.; Qiu, M.; Deng, C.; Meng, F.; Zhang, J.; Cheng, R.; Zhong, Z. *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 1322.
- [18] Ran, M.; Shi, D.; Dong, H.; Chen, M.; Zhao, Z. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1047 (in Chinese). (冉茂双, 施冬健, 董罕星, 陈明清, 赵增亮, 化学学报, **2015**, *73*, 1047.)
- [19] Sheng, L.; Chen, H.; Fu, W.; Li, Z. *Acta Polym. Sinica* **2015**, *8*, 982 (in Chinese). (盛力, 陈红, 符文鑫, 李志波, 高分子学报, **2015**, *8*, 982.)
- [20] Sheng, L.; Chen, H.; Fu, W.; Li, Z. *Langmuir* **2015**, *31*, 11964.
- [21] Boott, C. E.; Gwyther, J.; Harniman, R. L.; Hayward, D. W.; Manners, I. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 785.
- [22] Yu, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6359.
- [23] Betthausen, E.; Hanske, C.; Müller, M.; Fery, A.; Schacher, F. H.; Müller, A. H. E.; Pochan, D. J. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1672.
- [24] Zhang, S.; Li, Q.; Lin, J.; Cai, C.; Wang, L. *Acta Polym. Sinica* **2017**, *2*, 294 (in Chinese). (张朔, 李庆, 林嘉平, 蔡春华, 王立权, 高分子学报, **2017**, *2*, 294.)
- [25] Bhargava, P.; Tu, Y.; Zheng, J.; Xiong, H.; Quirk, R. P.; Cheng, S. Z. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1113.
- [26] Özdemir, C.; Güner, A. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3068.
- [27] Rozenberg, M.; Shoham, G. *Biophys. Chem.* **2007**, *125*, 166.
- [28] Prestrelski, S. J.; Tedeschi, N.; Arakawa, T.; Carpenter, J. F. *Biophys. J.* **1993**, *65*, 661.
- [29] Maurer, A.; Lee, G. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2006**, *62*, 131.
- [30] Jain, S.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1511.
- [31] Rager, T.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1672.
- [32] Stam, J. V.; Creutz, S.; Schryver, F. C. D.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6388.
- [33] Zhang, L.; Barlow, R. J.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6055.
- [34] Tuzar, Z.; Kratochvil, P. *Surf. Colloid Sci.* **1993**, *15*, 1.
- [35] Munk, P. *Solvents and Self-Organization of Polymers*, Springer, Netherlands, New York, **1996**, p. 19.
- [36] Zhang, Y.; Jiang, M.; Zhao, J.; Wang, Z.; Dou, H.; Chen, D. *Langmuir* **2005**, *21*, 1531.
- [37] Lei, L.; Gohy, J.; Willet, N.; Zhang, J.; Varshney, S.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1089.
- [38] Jada, A.; Hurtrez, G.; Siffert, B.; Riess, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3697.
- [39] Zhang, L.; Yu, K.; Eisenberg, A. *Science* **1996**, *272*, 1777.
- [40] Ray, J. G.; Naik, S. S.; Hoff, E. A.; Johnson, A. J.; Ly, J. T.; Easterling, C. P.; Patton, D. L.; Savin, D. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *33*, 819.
- [41] Naik, S. S.; Ray, J. G.; Savin, D. A. *Langmuir* **2011**, *27*, 7231.
- [42] Zhang, W.; He, J.; Liu, Z.; Ni, P.; Zhu, X. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1079.
- [43] Jackson, M.; Mantsch, H. H. *Crit. Rev. Biochem. Mol.* **1995**, *30*, 95.
- [44] Dzwolak, W.; Smirnovas, V. *Biophys. Chem.* **2005**, *115*, 49.
- [45] Mirtič, A.; Grdadolnik, J. *Biophys. Chem.* **2013**, *175–176*, 47.

(Cheng, B.)