

聚合诱导自组装制备多腔室囊泡以及成核链段中亲溶剂片段的影响

Kadir Khanov Jamshid^a 钟峰^{*,b} 张文建^{a,c} 洪春雁^{*,a}

(^a 中国科学技术大学 高分子科学与工程系 合肥 230026)

(^b 安徽大学 化学化工学院 合肥 230601)

(^c 安徽大学 物质科学与信息技术研究院 合肥 230601)

摘要 聚合物纳米材料的形貌对于其性能具有重要的影响,其中囊泡(特别是多腔室囊泡)由于其具备空心结构备受关注。聚合诱导自组装(PISA)是一种高效的制备聚合物纳米材料的方法。然而,目前利用 PISA 高效制备多腔室囊泡的报道则相对较少。本工作中,以聚乙二醇为大分子可逆加成-断裂链转移(RAFT)试剂(PEG₄₅-PETTC)调控苯乙烯(St)在混合溶剂乙醇/水(质量比 7/3)中的 RAFT 聚合诱导自组装,成功制备了多腔室囊泡。同时开展了 St 和寡聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA)的 RAFT 共聚合诱导自组装,探索在成核链段中引入亲溶剂基元 OEGMA 对所得纳米材料形貌的影响。由于聚苯乙烯的链刚性较强,在聚苯乙烯链段中引入亲溶剂链段来增加成核链段的柔顺性是一种已报道的促进形貌转变的方法。然而 St 和 OEGMA 在混合溶剂乙醇/水(质量比 7/3)的聚合诱导自组装体系中,发现亲溶剂基元(OEGMA)的引入,导致所得纳米材料的形貌退化。随着成核链段中亲溶剂基元的增加,所得纳米材料逐渐由多腔室囊泡转变为单腔室囊泡和球形胶束。

关键词 聚合诱导自组装;多腔室囊泡;形貌转变

Preparation of Multi-chambered Vesicles by Polymerization-induced Self-assembly and the Influence of Solvophilic Fragments in the Core-forming Blocks

Kadir Khanov Jamshid^a Zhong, Feng^{*,b} Zhang, Wenjian^{a,c} Hong, Chunyan^{*,a}

(^a Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(^b School of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601)

(^c Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601)

Abstract The morphology of polymeric nano-objects has an important influence on its properties, among which vesicles (especially multi-chambered vesicles) have attracted much attention due to their hollow structures. Polymerization-induced self-assembly (PISA) is an efficient method for preparing polymeric nano-objects. However, there are relatively few reports on the efficient preparation of multi-chambered vesicles by PISA. In this paper, multi-chambered vesicles were successfully prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization-induced self-assembly using styrene (St) as monomer, ethanol/water (7/3, mass ratio) as the solvent and polyethylene glycol (PEG₄₅-PETTC) as macro RAFT reagent. At the same time, RAFT copolymerization-induced self-assembly of St and oligoethylene glycol methyl ether methacrylate monomers (OEGMA) were carried out to explore the effect of introducing solvophilic moiety OEGMA into the core-forming blocks on the morphology of the resulting nano-objects. Due to the strong chain rigidity of polystyrene, the introduction of a solvophilic segment into the polystyrene segment to increase the flexibility of the core-forming blocks is a reported method to promote morphology evolution. However, in the polymerization-induced self-assembly system of St and OEGMA in ethanol/water (7/3, mass ratio), the introduction of solvophilic moieties (OEGMA) resulted in the morphology degradation of the resulting nano-objects. With the increase of solvophilic moieties in the core-forming blocks, the resulting nano-objects gradually transformed from multi-chambered vesicles to unicellular vesicles and spherical micelles. Random copolymer P(St-co-OEGMA) of the core-forming blocks in the corresponding nano-objects were formed by RAFT copolymerization of St and OEGMA. The solvated degree of the core-forming blocks increased due to the introduction of solvophilic OEGMA moieties. Moreover, the large side groups may also increase the free volume of core-forming blocks. The increasing of the free volume and solvated degree of the core-forming blocks synergistically weakened the packing strength of the core-forming blocks, leading to adversely effects on morphology transition of the nano-objects. We believe that the results of this study is a good complement to the current polymerization-induced self-assembly system.

* E-mail: 97062@ahu.edu.cn; hongcy@ustc.edu.cn

Received March 23, 2022; published April 26, 2022.

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. 22131010, 52021002) and Anhui University Scientific Research Start-up Fund (No. Y040418176).

项目受国家自然科学基金(Nos. 22131010, 52021002)和安徽大学博士科研启动经费项目(No. Y040418176)资助。

Keywords polymerization-induced self-assembly; multi-chambered vesicles; morphology evolution

1 引言

聚合物纳米材料因其在药物传输、传感器、纳米反应器和催化剂载体等领域的应用前景而备受关注^[1-10]. 嵌段聚合物在稀溶液中的自组装是制备聚合物纳米材料的常用手段, 一般需要经过如下几步: 合成嵌段聚合物、分离提纯得到纯净的嵌段聚合物、将嵌段聚合物溶解在良溶剂然后谨慎地滴加某一嵌段的不良溶剂从而诱导嵌段聚合物自组装制备纳米材料^[11-14]. 这种传统的制备聚合物纳米材料的方法不仅操作步骤繁琐, 而且只能在非常低的浓度($w < 1\%$)下制备聚合物纳米材料, 这极大地限制了聚合物纳米材料的进一步应用.

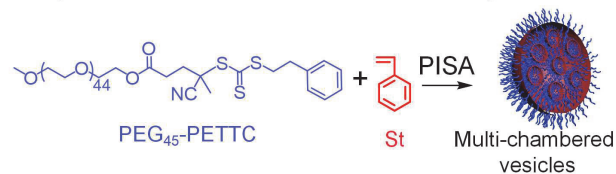
聚合诱导自组装(PISA)是最近十几年发展起来的一种高效的制备聚合物纳米材料的方法^[15-35]. PISA 将合成嵌段聚合物和嵌段聚合物的自组装合并到一步进行, 有效简化了聚合物纳米材料的制备流程, 而且可以在高浓度下(10%~50%)制备聚合物纳米材料, 为聚合物纳米材料的大规模应用奠定了基础. 原则上, 所有的可控/活性聚合方法都可以应用于 PISA, 比如氮氧稳定自由基聚合(NMP)^[36-39]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[40-42]、可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合^[43-48]、阴/阳离子聚合^[49-51]和开环易位聚合等^[52-58]. 然而目前已报道的 PISA 文献中大多数是基于 RAFT 聚合, 这可能是因为 RAFT 聚合对各种功能性单体和溶剂的耐受性较强^[15-63]. 典型的 PISA 如下: 亲溶剂的大分子 RAFT 剂扩链产生两亲性的嵌段共聚物(新生成的聚合物链段是疏溶剂的)从而使嵌段聚合物发生自组装形成球形胶束, 然后随着疏溶剂嵌段的不断增长, 球形胶束逐渐转变为蠕虫状胶束和囊泡等其他高阶形貌的纳米材料. 聚合物纳米材料的形貌对于其性能具有重要的影响, 其中囊泡特别是多腔室囊泡由于独特的空心结构而引起了人们极大的兴趣.

然而, 在很多情况下, 球形胶束向高阶形貌的转变也经常受到限制, 特别是当疏溶剂链段的堆积强度较大而链活动性较差时, 即使两亲性嵌段聚合物的堆积参数已经达到高阶形貌的范围, 也仅仅只能形成动力学限制的球形胶束^[64-68]. 苯乙烯(St)是最便宜的乙烯基单体之一, 已经被广泛应用于各种 PISA 案例中来制备聚苯乙烯基的纳米材料^[3,9,36-38,69]. 然而由于聚苯乙烯的链刚性较强, 在使用 St 为单体的 PISA 体系中, 球形胶束向其他高阶形貌的转变经常受到限制. 克服上述形貌转变的动力学限制主要是通过对核内聚苯乙烯链段进行增塑, 比如引入亲溶剂的共聚单体基元等来增加成核链段的活动性, 进而实现球形胶束向其他高阶形貌的转变^[65,70-72]. 但是在成核链段中引入亲溶剂片段对形貌转变的影响不能一概而论, 理论上, 过量的亲溶剂共聚单

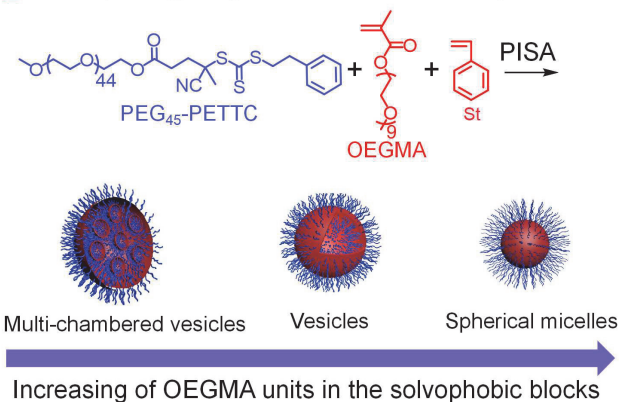
体基元引入也有可能使得所得纳米材料的形貌退化, 然而相关的报道还很少.

本工作中, 我们以聚乙二醇为大分子 RAFT 试剂(PEG₄₅-PETTC)调控 St 在混合溶剂乙醇/水(质量比 7/3)中的聚合诱导自组装, 成功制备了多腔室囊泡(图式 1). 同时我们开展了 St 和寡聚乙二醇甲醚丙烯酸酯(OEGMA)在混合溶剂乙醇/水(质量比 7/3)中 RAFT 共聚合诱导自组装, 研究共聚单体 OEGMA 的用量对于所得聚合物纳米材料形貌的影响. 结果表明, 在成核链段中引入亲溶剂基元(OEGMA)导致所得纳米材料的形貌发生退化, 随着 OEGMA 含量的增加, 纳米材料的形貌逐渐由多腔室囊泡向囊泡(注意: 如无特别说明, 本工作中囊泡是指单腔室囊泡)和球形胶束转变, 这可能是由于此时核内疏溶剂链段的堆积过于疏松所致.

A Synthesis of multi-chambered vesicles by PISA



B Morphology degradation of the nano-objects



图式 1 (A) PEG₄₅-PETTC 调控 St 在混合溶剂乙醇/水(质量比 7/3)中的 RAFT 聚合诱导自组装制备多腔室囊泡. (B) St 和 OEGMA 的 RAFT 共聚合诱导自组装体系中的形貌退化

Scheme 1 (A) Multi-chambered vesicles are prepared by polymerization-induced self-assembly (PISA) using PEG₄₅-PETTC-mediated RAFT polymerization of styrene (St) in ethanol/water (7/3, mass ratio). (B) Morphology degradation in the PISA system of RAFT copolymerization of St and oligoethylene glycol methyl ether methacrylate (OEGMA)

2 结果与讨论

2.1 大分子 RAFT 试剂 PEG₄₅-PETTC 的合成与表征

首先, 我们合成了三硫代酯 4-氰基-4-((苯乙硫基)硫代羰基)硫代)戊酸(PETTC), 其核磁共振氢谱(¹H NMR)如图 S1 所示. 然后利用甲氧基聚乙二醇

(mPEG₄₅-OH)和 PETTC 的酯化反应合成大分子 RAFT 试剂 PEG₄₅-PETTC. 所得产物的核磁共振氢谱(¹H NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)曲线如图 1 所示. 图 1A 中, δ 3.38 和 4.25 处的信号峰分别归属于 mPEG₄₅-OH 结构单元中甲氧基端基的质子(h)和酯基旁边亚甲基质子(f), δ 1.88 和 2.98 处的信号峰分别归属于 PETTC 结构单元中的甲基质子(g)和 S 旁边的亚甲基质子(c). 根据上述特征峰的积分面积比值可以计算出所得产物 PEG₄₅-PETTC 的端基接枝率接近 100%. GPC 曲线表明 PEG₄₅-PETTC 的数均分子量(M_n)和分子量分布(M_w/M_n)分别为 1800 g/mol 和 1.06(图 1B).

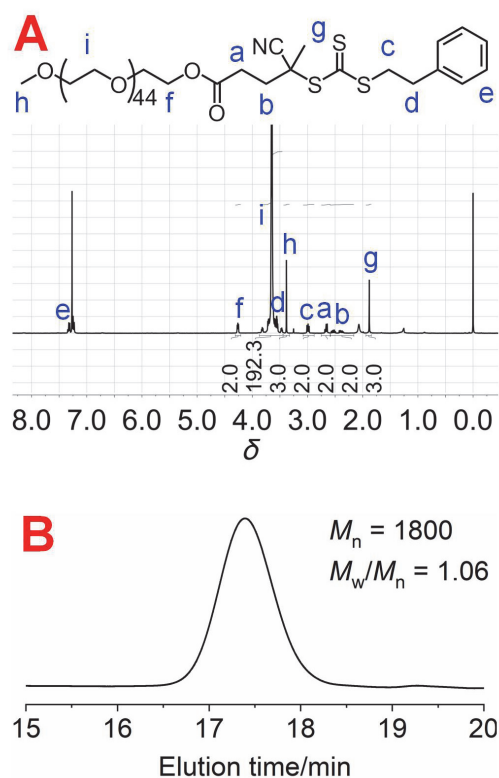


图 1 (A)大分子 RAFT 试剂 PEG₄₅-PETTC 在 CDCl₃ 中的核磁共振氢谱(¹H NMR). (B)大分子 RAFT 试剂 PEG₄₅-PETTC 的凝胶渗透色谱(GPC)曲线

Figure 1 (A) ¹H NMR spectra of the macro RAFT agent PEG₄₅-PETTC in CDCl₃. (B) GPC trace of the macro RAFT agent PEG₄₅-PETTC

2.2 聚合诱导自组装制备多腔室囊泡

以所得 PEG₄₅-PETTC 为大分子 RAFT 试剂调控苯乙烯在混合溶剂乙醇/水(质量比为 7/3)中的 RAFT 聚合诱导自组装, St/PEG₄₅-PETTC 的投料比为 600/1. 利用核磁共振氢谱(¹H NMR)跟踪在不同聚合时间时的单体转化率(图 2 和 S2), 同时利用透射电子显微镜(TEM)跟踪在不同聚合时间所得聚合物纳米材料的形貌(图 3). 结果显示, 在聚合 12 h、15 h 和 18 h 后, 苯乙烯的转化率分别达到 28.3%、42.2% 和 54.6% (图 2A), 所得聚合物纳米材料都为囊泡(图 3A, 3B 和 3C); 聚合 24 h 后, 苯

乙烯的转化率达到 87.8%, 此时囊泡转变为多腔室囊泡(图 3D 和 3E). 聚苯乙烯的链刚性较强, 在我们早期使用苯乙烯(St)为单体的 PISA 体系中, 单体转化率往往较低(刚性的聚苯乙烯核导致单体很难扩散进入胶束核内聚合)且球形胶束向其他高阶形貌的转变也受到限制. 我们曾使用两种方法来打破上述形貌转变的束缚, 第一种是通过在聚合体系中加入过量的苯乙烯单体来塑化成核链段(胶束形成后过量的苯乙烯单体溶胀核内聚苯乙烯链段)^[3,69,73], 第二种通过和其他单体共聚在成核链段中引入亲溶剂基元来塑化成核链段^[65,72]. 本工作中, 在没有使用上述两种策略的前提下, 苯乙烯的转化率高达 87.8%, 而且得到了囊泡甚至多腔室囊泡. 和我们以前的工作相比, 本工作中的不同之处是我们使用了乙醇和水的混合溶剂(乙醇/水质量比 7/3). 溶剂中 30% 的水的存在使苯乙烯单体的溶解度显著下降, 图 S3 显示

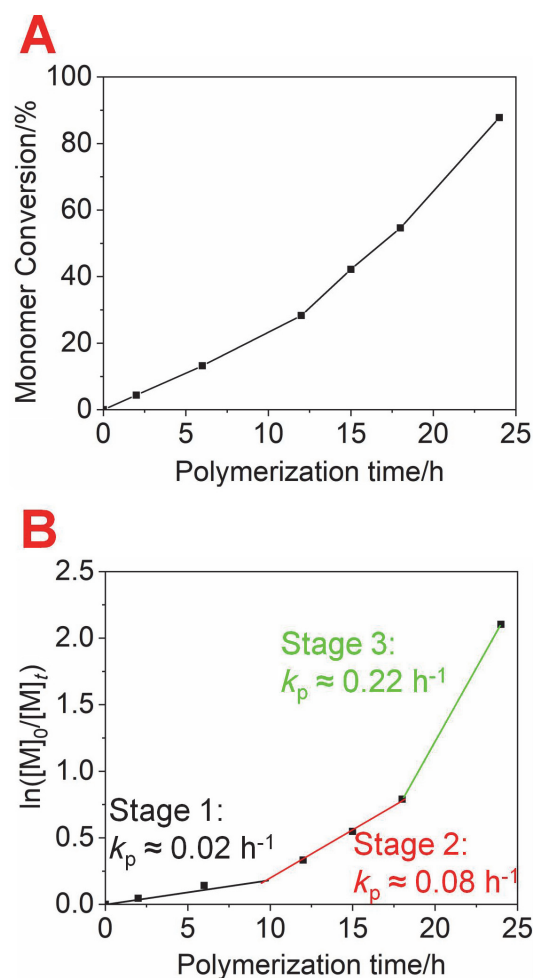


图 2 St 的 RAFT 聚合诱导自组装体系(St/PEG₄₅-PETTC 物质的量比 600/1, 乙醇/水质量比 7/3)中(A)单体转化率和聚合时间的关系图, (B) $\ln([M]_0/[M]_t)$ 和聚合时间的关系图

Figure 2 (A) The curve of monomer conversion vs. polymerization time and (B) the curve of $\ln([M]_0/[M]_t)$ vs. polymerization time in the RAFT polymerization-induced self-assembly system with the feed molar ratio (600/1) of St/PEG₄₅-PETTC and mass ratio (7/3) of ethanol/water as the solvent

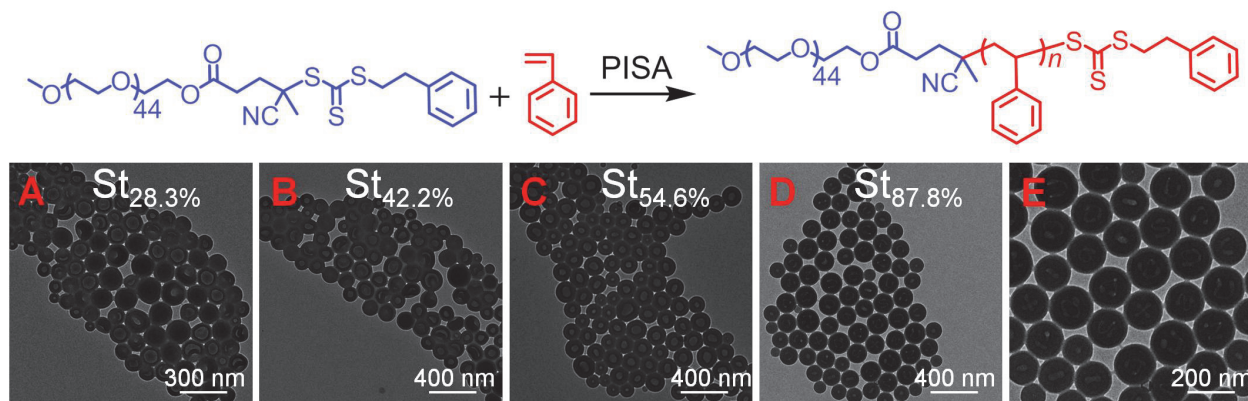


图3 St的RAFT聚合体系中(St/PEG₄₅-PETTC物质的量比600/1,乙醇/水质量比7/3)不同的聚合时间所得PEG₄₅-b-PSt纳米材料的TEM照片,(A)12 h,(B)15 h,(C)18 h和(D)24 h.图片St下标的数字是此时的单体转化率.(E)为(D)的放大图

Figure 3 TEM images of the PEG₄₅-b-PSt nano-objects obtained by RAFT polymerization of St in ethanol/water (7/3, mass ratio) with feed molar ratio (600/1) of St/PEG₄₅-PETTC at different polymerization time, (A) 12 h, (B) 15 h, (C) 18 h and (D) 24 h. In the image, the subscript number of St is the monomer conversion at this time. (E) The magnified image of (D)

室温下聚合前反应体系为浑浊状态而不是澄清透明的溶液,这说明此时的苯乙烯单体没有完全溶解.虽然苯乙烯单体的投料并没有像我们之前的工作那样大大过量^[3,64,68],但是胶束形成后由于苯乙烯单体在混合溶剂中的溶解性较差,导致胶束核内苯乙烯单体的局部浓度较高进而塑化核内聚苯乙烯链段.胶束核内苯乙烯单体的富集也造成成核后的聚合速率显著增加:图2B成核前的聚合速率常数(k_p)为 0.02 h^{-1} (Stage 1),成核后的聚合速率常数(k_p)增加到 0.08 h^{-1} (Stage 2).上述成核后聚合速率明显提高的现象在其他的聚合诱导自组装体系中也经常观察到,但是我们以前发表的苯乙烯在醇相中的RAFT分散聚合诱导自组装体系中从没有观察到过这种现象^[3,64,68].上述结果说明,混合溶剂中30%的水的存在使苯乙烯单体在聚合体系中的溶解度显著下降,造成成核后核内苯乙烯单体的富集,从而不仅导致核内链段的活性增强(有利于形貌转变的发生)而且使得成核后出现了明显的聚合加速现象.在聚合18 h后,聚合速率进一步提升($k_p=0.22\text{ h}^{-1}$),这可能是由于随着聚合度的增加核内聚苯乙烯链段的堆积变得越来越紧密从而导致核内苯乙烯单体的浓度进一步提高所致.

然后我们开展了St和OEGMA的RAFT共聚合研究(OEGMA/St/PEG₄₅-PETTC物质的量比10/600/1),探索此时在疏溶剂链段中引入亲溶剂的OEGMA基元对所得聚合物纳米材料形貌的影响.图4A显示,聚合12 h后,St和OEGMA的转化率分别达到27.5%和22.1%,所得PEG₄₅-b-P(St₁₆₅-co-OEGMA_{2.2})纳米材料为球形胶束.在St的转化率相当的情况下(28.3%),St的RAFT聚合诱导自组装所得PEG₄₅-b-PSt₁₇₀纳米材料为囊泡(图3A).聚合24 h后,St和OEGMA的转化率分别达到89.9%和38.9%,所得PEG₄₅-b-P(St₅₃₉-co-OEGMA_{3.9})纳米材料为囊泡.而在St的转化率相当的情况下(87.8%),St的RAFT聚合诱导自组装所得PEG₄₅-b-PSt₅₂₇纳米材

料为多腔室囊泡(图3D和3E).上述结果说明疏溶剂链段中OEGMA的存在使得所得纳米材料的形貌发生了退化.OEGMA的单体转化率较低可能是由于其较长的侧基导致聚合反应的位阻较大.

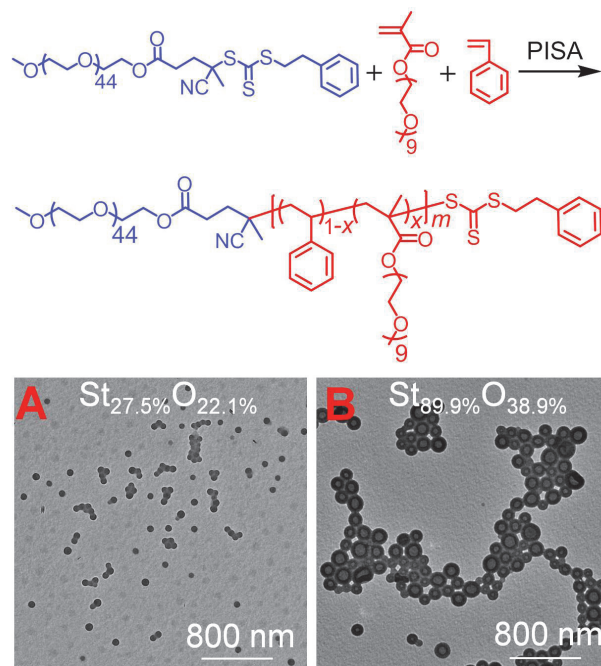


图4 St和OEGMA的RAFT共聚合体系中(St/OEGMA/PEG₄₅-PETTC物质的量比600/10/1,乙醇/水质量比7/3)不同的聚合时间所得PEG₄₅-b-P(St-co-OEGMA)纳米材料的TEM照片,(A)12 h和(B)24 h.图片上St代表苯乙烯,St的下标数字代表此时苯乙烯的转化率,O代表OEGMA,O的下标数字代表此时OEGMA的转化率

Figure 4 TEM images of the PEG₄₅-b-P(St-co-OEGMA) nano-objects obtained by RAFT copolymerization of St and OEGMA in ethanol/water (7/3, mass ratio) with feed molar ratio (600/10/1) of St/OEGMA/PEG₄₅-PETTC at different polymerization time, (A) 12 h and (B) 24 h. St represents styrene, the subscript number of St is the conversion of styrene at this time, O represents OEGMA, and the subscript number of O is the conversion of OEGMA at this time

表 1 不同 OEGMA/St/PEG₄₅-PETTC 投料比的 PISA 体系中的单体转化率、疏溶剂链段中 St 和 OEGMA 的结构单元数量、所得聚合物 PEG₄₅-b-P(St-co-OEGMA)的分子量(M_n)和分子量分布(M_w/M_n)以及所得纳米材料的形貌

Table 1 The monomer conversion, number of St and OEGMA units in the solvophobic blocks, M_n and M_w/M_n of the resultant polymer PEG₄₅-b-P(St-co-OEGMA), and morphology of the nano-objects obtained by PISA with different feed molar ratio of OEGMA/St/PEG₄₅-PETTC

Sample ^a	C_{St}^b	N_{St}^b	C_{OEGMA}^b	N_{OEGMA}^b	M_n^c	M_w/M_n^c	Morphology ^d
OEGMA/St/PEG ₄₅ -PETTC (0/600/1)	87.8%	527	—	—	56100	1.21	mcv
OEGMA/St/PEG ₄₅ -PETTC (10/300/1)	96.1%	288	44.2%	4.4	31900	1.20	v
OEGMA/St/PEG ₄₅ -PETTC (10/400/1)	94.5%	378	25.9%	2.6	40600	1.21	v
OEGMA/St/PEG ₄₅ -PETTC (10/500/1)	95.2%	476	29.1%	2.9	50400	1.22	v
OEGMA/St/PEG ₄₅ -PETTC (10/600/1)	89.9%	539	38.9%	3.9	52000	1.24	v
OEGMA/St/PEG ₄₅ -PETTC (30/300/1)	83.2%	250	30.4%	9.1	29200	1.17	ir
OEGMA/St/PEG ₄₅ -PETTC (30/400/1)	89.6%	358	27.7%	8.3	41600	1.17	s
OEGMA/St/PEG ₄₅ -PETTC (30/500/1)	88.6%	443	24.5%	7.4	46500	1.18	s+v
OEGMA/St/PEG ₄₅ -PETTC (30/600/1)	86.6%	520	20.7%	6.2	53700	1.19	v
OEGMA/St/PEG ₄₅ -PETTC (50/600/1)	84.9%	509	19.0%	9.5	54100	1.26	s

^a The samples obtained by RAFT copolymerization of St and OEGMA in ethanol/water (7/3, mass ratio) with different feed molar ratio of OEGMA/St/PEG₄₅-PETTC; ^b C_{St} represents the conversion of St, N_{St} is actual St units in the resultant solvophobic block P(St-co-OEGMA), C_{OEGMA} represents the conversion of OEGMA, N_{OEGMA} is actual OEGMA units in the resultant solvophobic block P(St-co-OEGMA), which were calculated according to the ¹H NMR spectra; ^c M_n and M_w/M_n of the block copolymer PEG₄₅-b-P(St-co-OEGMA) were obtained by GPC; ^d Morphology of the PEG₄₅-b-P(St-co-OEGMA) nano-objects was obtained by TEM, wherein mcv represents multi-chambered vesicles, v is vesicles, ir represents irregular nano-objects, and s is spherical micelles.

为了进一步验证在成核链段中引入亲溶剂片段会导致形貌退化, 我们开展了在不同比例 OEGMA/St/PEG₄₅-PETTC 时的聚合诱导自组装研究(图 5, 图 6 和表 1). OEGMA/St/PEG₄₅-PETTC 物质的量比为 10/300/1, 10/400/1, 10/500/1 和 10/600/1 时, TEM 结果显示所得 PEG₄₅-b-P(St-co-OEGMA)纳米材料全部为囊泡(图 5A₁~5D₁). GPC 结果显示随着疏溶剂链段聚合度的增加, 所得嵌段聚合物 PEG₄₅-b-P(St-co-OEGMA)分子量逐渐向分子量较高的区域移动, GPC 曲线上的肩膀峰可能是由于在单体转化率较高时链自由基的偶和终止所致(图 6B). OEGMA/St/PEG₄₅-PETTC 物质的量比为 30/300/1, 30/400/1, 30/500/1 和 30/600/1 时, 所得 PEG₄₅-b-P(St-co-OEGMA)纳米材料的形貌有很大的不同(图 5A₂~5D₂). OEGMA/St/PEG₄₅-PETTC 物质的量比为 30/300/1 时, 形成了不规则的纳米粒子, 这可能是由于此时疏溶剂链段的聚合度较低同时亲溶剂的 OEGMA 片段比例较高, 两者的加和效应导致核内疏溶剂链段比较疏松所致. OEGMA/St/PEG₄₅-PETTC 物质的量比为 30/400/1 时, 形成了球形胶束; OEGMA/St/PEG₄₅-PETTC 物质的量比为 30/500/1 时, 形成了球形胶束和囊泡的混合物; 而在 OEGMA/St/PEG₄₅-PETTC 物质的量比为 30/600/1 时, 形成了囊泡. 仔细对比图 5 中的 TEM 照片可以看到, 在几乎所有的条件下(St/PEG₄₅-PETTC 物质的量比为 300/1, 400/1 和 500/1), 提高 OEGMA 的投料比(OEGMA/PEG₄₅-PETTC 物质的量比从 10/1 提高到 30/1), 都导致了所得纳米材料的形貌发生退化. 在 St/PEG₄₅-PETTC 物质的量比为 600/1 时, 将 OEGMA/PEG₄₅-PETTC 的物质的量比从 10/1 提高到

30/1, 对所得纳米材料的形貌没有太大的影响, 两者都形成了囊泡. 这可能是因为此时疏溶剂链段的聚合度较高, 这种剂量的 OEGMA 片段的引入不会导致纳米材料的形貌退化. 我们尝试在 St/PEG₄₅-PETTC 物质的量比为 600/1 时, 继续提高 OEGMA/PEG₄₅-PETTC 的物质的量比到 50/1, 则导致了所得 PEG₄₅-b-P(St-co-OEGMA)纳米材料的形貌退化为球形胶束(图 S4 和 S5). 上述研究结果进一步说明在疏溶剂的聚苯乙烯链段中引入亲溶剂的 OEGMA 基元导致所得纳米材料的形貌发生退化, 这可能是因为 OEGMA 的引入极大地削弱了核内聚苯乙烯链段的堆积强度(亲溶剂的 OEGMA 基元的引入造成核内链段的溶剂化程度升高, 同时其较长的侧基也可能使成核链段的堆积密度降低), 从而对形貌转变产生不利影响.

3 结论

我们以聚乙二醇为大分子 RAFT 试剂 (PEG₄₅-PETTC)调控苯乙烯(St)在混合溶剂乙醇/水(7/3, 质量比)中的 RAFT 聚合诱导自组装, 成功制备了多腔室囊泡. 通过 St 和 OEGMA 的 RAFT 聚合诱导自组装, 探索在成核链段中引入亲溶剂基元 OEGMA 对所得纳米材料形貌的影响, 结果显示亲溶剂基元(OEGMA)的引入, 导致所得纳米材料的形貌发生退化, 这可能是因为 OEGMA 的侧基较长, 极大地削弱了疏溶剂链段的堆积强度, 从而对形貌转变产生不利影响. 随着疏溶剂链段中 OEGMA 基元的增加, 所得纳米材料逐渐由多腔室囊泡转变为囊泡和球形胶束. 我们相信此项研究结果将是对目前聚合诱导自组装体系的一个很好的补充.

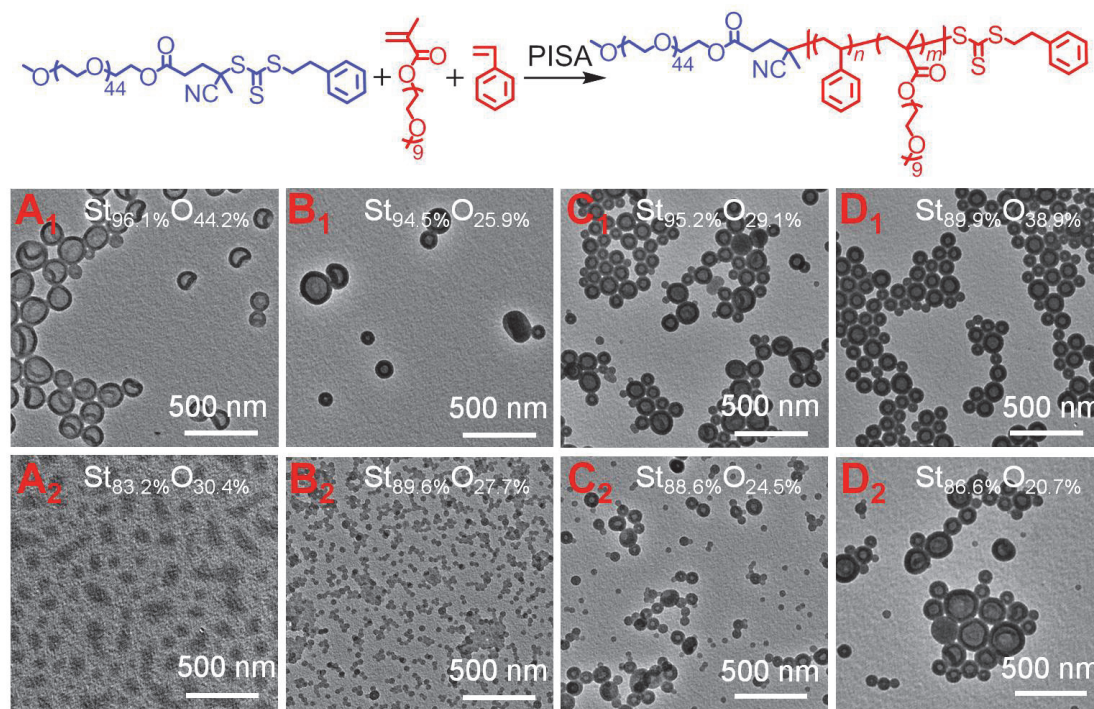


图5 在混合溶剂乙醇/水(质量比 7/3)中, St 和 OEGMA 的 RAFT 共聚合在 OEGMA/St/PEG₄₅-PETTC 不同物质的量比时所得 PEG₄₅-*b*-P(St-*co*-OEGMA)纳米材料的 TEM 照片, (A₁) 10/300/1, (B₁) 10/400/1, (C₁) 10/500/1, (D₁) 10/600/1, (A₂) 30/300/1, (B₂) 30/400/1, (C₂) 30/500/1 和 (D₂) 30/600/1. 图片上 St 代表苯乙烯, St 的下标数字代表苯乙烯的转化率, O 代表 OEGMA, O 的下标数字代表 OEGMA 的转化率

Figure 5 TEM images of the PEG₄₅-*b*-P(St-*co*-OEGMA) nano-objects obtained by RAFT copolymerization of St and OEGMA in ethanol/water (7/3, mass ratio) with different feed molar ratio of St/OEGMA/PEG₄₅-PETTC, (A₁) 10/300/1, (B₁) 10/400/1, (C₁) 10/500/1, (D₁) 10/600/1, (A₂) 30/300/1, (B₂) 30/400/1, (C₂) 30/500/1 and (D₂) 30/600/1. St represents styrene, the subscript number of St is the conversion of styrene, O represents OEGMA, and the subscript number of O is the conversion of OEGMA

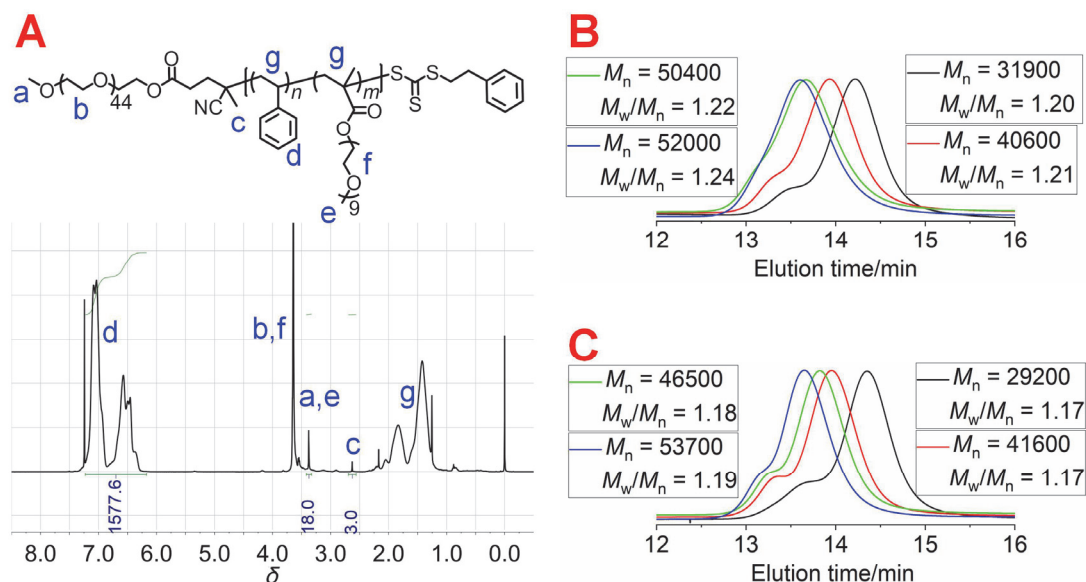


图6 (A) St 和 OEGMA 的 RAFT 共聚合在 St/OEGMA/PEG₄₅-PETTC 物质的量比 300/10/1 时所得聚合物 PEG₄₅-*b*-P(St-*co*-OEGMA)的核磁共振氢谱. (B) St 和 OEGMA 的 RAFT 共聚合在不同物质的量比 St/OEGMA/PEG₄₅-PETTC(黑色: 300/10/1, 红色: 400/10/1, 绿色: 500/10/1, 蓝色: 600/10/1) 时所得聚合物 PEG₄₅-*b*-P(St-*co*-OEGMA)的 GPC 曲线. (C) St 和 OEGMA 的 RAFT 共聚合在不同物质的量比 St/OEGMA/PEG₄₅-PETTC(黑色: 300/30/1, 红色: 400/30/1, 绿色: 500/30/1, 蓝色: 600/30/1)时所得聚合物 PEG₄₅-*b*-P(St-*co*-OEGMA)的 GPC 曲线

Figure 6 (A) The typical ¹H NMR spectrum of PEG₄₅-*b*-P(St-*co*-OEGMA) obtained by RAFT copolymerization of St and OEGMA at St/OEGMA/PEG₄₅-PETTC (300/10/1, molar ratio). (B) GPC results of the PEG₄₅-*b*-P(St-*co*-OEGMA) obtained by RAFT copolymerization of St and OEGMA at different feed molar ratio of St/OEGMA/PEG₄₅-PETTC, black line: 300/10/1, red line: 400/10/1, green line: 500/10/1 and blue line: 600/10/1. (C) GPC results of the PEG₄₅-*b*-P(St-*co*-OEGMA) obtained by RAFT copolymerization of St and OEGMA at different feed molar ratio of St/OEGMA/PEG₄₅-PETTC, black line: 300/30/1, red line: 400/30/1, green line: 500/30/1 and blue line: 600/30/1

4 实验部分

4.1 合成聚乙二醇大分子 RAFT 试剂(PEG₄₅-PETTC)

将 mPEG₄₅-OH (5.7 g, 3 mmol), PETTC (3.05 g, 9 mmol) 和二甲氨基吡啶(110 mg, 0.9 mmol) 溶解在 50 mL 二氯甲烷(CH₂Cl₂) 中, 然后将溶液放置入低温反应器在 0 °C 搅拌 0.5 h. 将二环己基碳二亚胺(DCC) (1.85 g, 9 mmol) 溶于 10 mL 二氯甲烷中, 然后缓慢滴入上述冷溶液中. 将反应体系在低温反应器中于 0 °C 搅拌 3 d. 过滤除去不溶物后, 用旋转蒸发仪除去大部分溶剂. 将浓缩溶液滴加到大量冷乙醚中, 得到黄色沉淀. 通过过滤收集沉淀物, 然后将所得物质再次溶解在二氯甲烷中. 上述沉淀过程反复进行 3 次, 所得产物在真空下干燥, 得到黄色固体粉末, 并利用 ¹H NMR 和 GPC 对所得产物进行表征.

4.2 St 在混合溶剂乙醇/水(质量比 7/3)中的 RAFT 聚合动力学研究

以 PEG₄₅-PETTC 为大分子 RAFT 试剂调控 St 在乙醇/水(质量比 7/3)中的 RAFT 聚合, St/PEG₄₅-PETTC 物质的量比 600/1, 固含量为 15%, 具体条件和步骤如下: 将 PEG₄₅-PETTC (44 mg, 0.02 mmol), St (1248 mg, 12 mmol), 偶氮二异丁腈(AIBN) (0.656 mg, 0.04 mmol) 和 90 mg 三聚甲醛溶解在 7.32 g 乙醇/水(质量比 7/3)的混合溶剂中, 将上述溶液放入 70 °C 油浴锅中加热乳液迅速变澄清, 然后将溶液加入到几根封管中, 经冷冻-抽真空-解冻三个循环后在真空条件下封管. 封管放置在 70 °C 的油浴锅中反应, 在预定的时间点, 取出封管迅速冷却到室温并打开封管使反应物暴露于空气中停止反应. 取 50 μL 反应液加入到 0.5 mL CDCl₃ 中进行 ¹H NMR 表征测定单体转化率. 取少量反应液用于 TEM 表征.

4.3 OEGMA 和 St 在混合溶剂乙醇/水(质量比 7/3)中的 RAFT 共聚合制备 PEG₄₅-b-P(OEGMA-co-St) 纳米材料

以 St/OEGMA/PEG₄₅-PETTC 物质的量比 300/10/1 时的 RAFT 共聚合制备 PEG₄₅-b-P(St-co-OEGMA) 纳米材料为例进行说明, 具体条件和步骤如下: 将 PEG₄₅-PETTC (11 mg, 5 × 10⁻³ mmol), OEGMA (25 mg, 0.05 mmol), St (156 mg, 1.5 mmol), AIBN (0.164 mg, 10⁻³ mmol) 和 1.09 g 乙醇/水(质量比 7/3)的混合溶剂加入到一根 2 mL 的封管中, 经冷冻-抽真空-解冻三个循环后在真空条件下封管, 然后放置在 70 °C 的油浴锅中反应 24 h. 取出封管迅速冷却到室温并打开封管使反应物暴露于空气中停止反应. 取 50 μL 反应液加入到 0.5 mL CDCl₃ 进行 ¹H NMR 表征测定单体转化率. 取少量反应液用于 TEM 表征; 将大部分反应液加入沉淀剂无水乙醚中进行沉淀, 经反复沉淀提纯后, 所得产物在真空下干燥 24 h, 然后用于 ¹H NMR 和 GPC 表征. 其他 St/OEGMA/PEG₄₅-PETTC 投料比制备 PEG₄₅-b-P(St-co-OEGMA) 纳

米材料的条件和上述类似, 所有聚合反应中 PEG₄₅-PETTC/AIBN 物质的量比都是 5/1, 固含量都是 15%.

References

- [1] Hu, X. L.; Zhang, Y. G.; Xie, Z. G.; Jing, X. B.; Bellotti, A.; Gu, Z. *Biomacromolecules* **2017**, *18*, 649.
- [2] Blackman, L. D.; Varlas, S.; Arno, M. C.; Houston, Z. H.; Fletcher, N. L.; Thurecht, K. J.; Hasan, M.; Gibson, M. I.; O'Reilly, R. K. *ACS Central Sci.* **2018**, *4*, 718.
- [3] Zhang, W. J.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7819.
- [4] Zhao, X.; Chen, M.; Zhang, W. G.; Wang, C. H.; Wang, F.; You, Y. Z.; Zhang, W. J.; Hong, C. Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, *41*, 2000260.
- [5] Chang, J.; Zhang, W. J.; Hong, C. Y. *Chin. J. Chem.* **2017**, *35*, 1016.
- [6] Zeng, M.; Zhou, S.; Sui, X. F.; Yuan, J. Y. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 3448.
- [7] He, J.; Cao, J. P.; Chen, Y.; Zhang, L.; Tan, J. B. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 533.
- [8] Luckerath, T.; Koynov, K.; Loescher, S.; Whitfield, C. J.; Nuhn, L.; Walther, A.; Barner-Kowollik, C.; Ng, D. Y. W.; Weil, T. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2020**, *59*, 15474.
- [9] Shi, P.; Gao, C.; He, X.; Sun, P.; Zhang, W. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1380.
- [10] Tan, J. B.; Liu, D. D.; Huang, C. D.; Li, X. L.; He, J.; Xu, Q.; Zhang, L. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1700195.
- [11] Li, J. W.; Chen, M.; Zhang, Z.; Pan, C. Y.; Zhang, W. J.; Hong, C. Y. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 402.
- [12] Huo, M.; Du, H. T.; Zeng, M.; Pan, L.; Fang, T.; Xie, X. M.; Wei, Y.; Yuan, J. Y. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 2833.
- [13] Li, J. Y.; Qiu, L.; Xu, X. F.; Pan, C. Y.; Hong, C. Y.; Zhang, W. J. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 1678.
- [14] Sun, X. L.; Liu, D. M.; Li, S. S.; Li, K. K.; Wan, W. M. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1700424.
- [15] D'Agosto, F.; Rieger, J.; Lansalot, M. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2020**, *59*, 8368.
- [16] Khor, S. Y.; Quinn, J. F.; Whittaker, M. R.; Truong, N. P.; Davis, T. P. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40*, 1800438.
- [17] Yeow, J.; Boyer, C. *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700137.
- [18] Zhang, Q. C.; Zeng, R. M.; Zhang, Y. X.; Chen, Y.; Zhang, L.; Tan, J. B. *Macromolecules* **2020**, *53*, 8982.
- [19] Zhang, W. J.; Kadirhanov, J.; Wang, C. H.; Ding, S. G.; Hong, C. Y.; Wang, F.; You, Y. Z. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 3654.
- [20] Zhu, R. M.; Yang, C. L.; Chang, Z. X.; Pan, C. Y.; Zhang, W. J.; Hong, C. Y. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 453.
- [21] Zhong, F.; Pan, C. Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2100566.
- [22] An, N. K.; Chen, X.; Yuan, J. Y. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 3220.
- [23] Shi, B. Y.; Wang, G. W. *Acta Polym. Sin.* **2022**, *53*, 15 (in Chinese). (史柏扬, 王国伟, 高分子学报, **2022**, *53*, 15.)
- [24] Cao, J. P.; Tan, Y. X.; Chen, Y.; Zhang, L.; Tan, J. B. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2100498.
- [25] Jiang, J. H.; Zhu, Y. Q.; Du, J. Z. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 719 (in Chinese). (江金辉, 朱云卿, 杜建忠, 化学学报, **2020**, *78*, 719.)
- [26] Li, S. Z.; Han, G.; Zhang, W. Q. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 4681.
- [27] Huang, J.; Guo, Y. K.; Gu, S.; Han, G.; Duan, W. F.; Gao, C. Q.; Zhang, W. Q. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 3426.
- [28] Gao, C. Q.; Zhou, H.; Qu, Y. Q.; Wang, W.; Khan, H.; Zhang, W. Q. *Macromolecules* **2016**, *49*, 3789.
- [29] Cheng, G.; Perez-Mercader, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40*, 1800513.
- [30] Wang, X.; An, Z. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40*, 1800325.
- [31] Wang, X.; Shen, L. L.; An, Z. S. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *83*, 1.
- [32] Chen, S. L.; Shi, P. F.; Zhang, W. Q. *Chinese J. Polym. Sci.* **2017**, *35*, 455.
- [33] Chen, X.; Liu, L.; Huo, M.; Zeng, M.; Peng, L.; Feng, A.; Wang, X.; Yuan, J. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2017**, *56*, 16541.
- [34] Sun, Y. J.; Cheng, X. X.; Miao, T. F.; Ma, H. T.; Zhang, W.; Zhu, X. L. *Chinese J. Polym. Sci.* **2022**, *40*, 56.
- [35] Cheng, X. X.; Miao, T. F.; Ma, Y. F.; Zhu, X. Y.; Zhang, W.; Zhu, X. L. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2021**, *60*, 24430.
- [36] Delaittre, G.; Dire, C.; Rieger, J.; Putaux, J. L.; Charleux, B. *Chem.*

- Commun.* **2009**, 2887.
- [37] Charleux, B.; Delaittre, G.; Rieger, J.; D'Agosto, F. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6753.
- [38] Darabi, A.; Shirin-Abadi, A. R.; Jessop, P. G.; Cunningham, M. F. *Macromolecules* **2015**, *48*, 72.
- [39] Darabi, A.; Shirin-Abadi, A. R.; Pinaud, J.; Jessop, P. G.; Cunningham, M. F. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6163.
- [40] Wan, W. M.; Pan, C. Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8897.
- [41] Wang, J.; Wu, Z. G.; Wang, G. W.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40*, 1800332.
- [42] Alzahrani, A.; Zhou, D. W.; Kuchel, R. P.; Zetterlund, P. B.; Aldabagh, F. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 2658.
- [43] Zaquen, N.; Yeow, J.; Junkers, T.; Boyer, C.; Zetterlund, P. B. *Macromolecules* **2018**, *51*, 5165.
- [44] Wang, L.; Ding, Y.; Liu, Q. Z.; Zhao, Q. Q.; Dai, X. C.; Lu, X. H.; Cai, Y. L. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 623.
- [45] Ding, Y.; Cai, M.; Cui, Z.; Huang, L.; Wang, L.; Lu, X.; Cai, Y. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2018**, *57*, 1053.
- [46] Kadirhanov, J.; Yang, C. L.; Chang, Z. X.; Zhu, R. M.; Pan, C. Y.; You, Y. Z.; Zhang, W. J.; Hong, C. Y. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 1768.
- [47] Xu, X. F.; Zhu, R. M.; Pan, C. Y.; You, Y. Z.; Zhang, W. J.; Hong, C. Y. *Macromolecules* **2021**, *54*, 2729.
- [48] Zhao, W.; Gody, G.; Dong, S. M.; Zetterlund, P. B.; Perrier, S. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6990.
- [49] Boott, C. E.; Gwyther, J.; Harniman, R. L.; Hayward, D. W.; Mannes, I. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 785.
- [50] Wang, J.; Cao, M. Y.; Zhou, P.; Wang, G. W. *Macromolecules* **2020**, *53*, 3157.
- [51] Zhou, C. C.; Wang, J.; Zhou, P.; Wang, G. W. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 2635.
- [52] Chen, J.; Sun, R. Y.; Liao, X. J.; Han, H. J.; Li, Y. W.; Xie, M. R. *Macromolecules* **2018**, *51*, 10202.
- [53] Le, D.; Dilger, M.; Pertici, V.; Diabate, S.; Gigmes, D.; Weiss, C.; Delaittre, G. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2019**, *58*, 4725.
- [54] Varlas, S.; Foster, J. C.; Arkinstall, L. A.; Jones, J. R.; Keogh, R.; Mathers, R. T.; O'Reilly, R. K. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 466.
- [55] Varlas, S.; Foster, J. C.; O'Reilly, R. K. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 9066.
- [56] Jiang, J. H.; Zhang, X. Y.; Fan, Z.; Du, J. Z. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 1216.
- [57] Grazon, C.; Salas-Ambrosio, P.; Ibarboure, E.; Buol, A.; Garanger, E.; Grinstaff, M. W.; Lecommandoux, S.; Bonduelle, C. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2020**, *59*, 622.
- [58] Wright, D. B.; Touve, M. A.; Adamiak, L.; Gianneschi, N. C. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 925.
- [59] Zhu, A. D.; Guo, M. Y. *Chinese J. Polym. Sci.* **2016**, *34*, 367.
- [60] Man, S. K.; Wang, X.; Zheng, J. W.; An, Z. S. *Chinese J. Polym. Sci.* **2020**, *38*, 9.
- [61] Zheng, J. W.; Wang, X.; An, Z. S. *Acta Polym. Sin.* **2019**, *50*, 1167 (in Chinese). (郑晋文, 王晓, 安泽胜, 高分子学报, **2019**, *50*, 1167.)
- [62] Su, Z. P.; Tan, M. T.; Cao, Y. L.; Shi, Y.; Fu, Z. F. *Acta Polym. Sin.* **2019**, *50*, 808 (in Chinese). (苏志鹏, 谈梦婷, 曹艳玲, 石艳, 付志峰, 高分子学报, **2019**, *50*, 808.)
- [63] Lv, F.; An, Z. S.; Wu, P. Y. *CCS Chem.* **2020**, *2*, 2211.
- [64] Li, D.; Huo, M.; Liu, L.; Zeng, M.; Chen, X.; Wang, X. S.; Yuan, J. Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40*, 1900202.
- [65] Li, J. W.; Chen, M.; Zhou, J. M.; Pan, C. Y.; Zhang, W. J.; Hong, C. Y. *Polymer* **2021**, *221*, 123589.
- [66] Guimaraes, T. R.; Bong, Y. L.; Thompson, S. W.; Moad, G.; Perrier, S.; Zetterlund, P. B. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 122.
- [67] Deane, O. J.; Musa, O. M.; Fernyhough, A.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2020**, *53*, 1422.
- [68] Wen, S. P.; Saunders, J. G.; Fielding, L. A. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 3416.
- [69] Zhang, W. J.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 42637.
- [70] Shi, P. F.; Zhou, H.; Gao, C. Q.; Wang, S.; Sun, P. C.; Zhang, W. Q. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4911.
- [71] Yang, P. C.; Ratcliffe, L. P. D.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8545.
- [72] Zhou, J. M.; Zhang, W. J.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 3259.
- [73] Wan, W. M.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. *Chem. Commun.* **2009**, 39, 5883.

(Cheng, B.)