天科大程博闻教授团队 JACS：半结晶嵌段共聚物刷溶液自组装构筑均一尺寸二维片状胶束

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/31199.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

天科大程博闻教授团队
JACS：半结晶嵌段共聚物刷
溶液自组装构筑均一尺寸二维片状胶束

。聚合物纳米胶束具有丰富的结构和性能，被广泛应用于药物递送、诊疗成像、化学催化等多个领域。纳米胶束的性能受到颗粒大小、形态和组成的直接影响，具有二维结构的片状胶束显示出明显提高的比表面积、各向异性和表面修饰潜力，在多个基础和应用研究领域受到更广泛的关注。嵌段共聚物溶液自组装是目前制备不同形貌聚合物胶束最理想的手段之一，但常见的无定型嵌段共聚物在不同嵌段内在的不相容性和溶解差异的驱动下，通常仅通过微相分离形成界面曲率较大的聚集结构，在高效和可控构筑尺寸均匀的低曲率2D胶束方面难以满足实际需求。利用含有结晶嵌段的半结晶嵌段共聚物在选择性溶剂中晶体外延生长的特性进行结晶驱动自组装（CDSA），是制备低曲率二维聚合物胶束的有效策略，但是该方法难以避免组装浓度低和组装时间长的局限，因此在大规模制备微纳结构的实际应用中没有得到充分发展。



针对上述问题，近日，天津科技大学、生物源纤维制造技术国家重点实验室程博闻教授团队结合结晶聚合物的结晶特性和瓶刷状聚合物的拓扑结构特征，提出了结晶辅助快速微相分离自组装新机理，用于高效精准的构筑尺寸均匀的聚合物二维片状胶束，瓶刷状拓扑结构快速微相分离的结

构特点促使组装行为可以在几分钟至几秒的时间范围内快速发生，大大提升了聚合物纳米结构的制备效率，具体过程如图1所示。该团队首先设计并通过活性聚和手段合成了一系列聚(十八烷基丙烯酸酯)-嵌段-聚(寡乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯)（PODA-b-POEGMEMAs），进而利用适当的溶液组装控制手段，实现了胶束结构的精准调节。

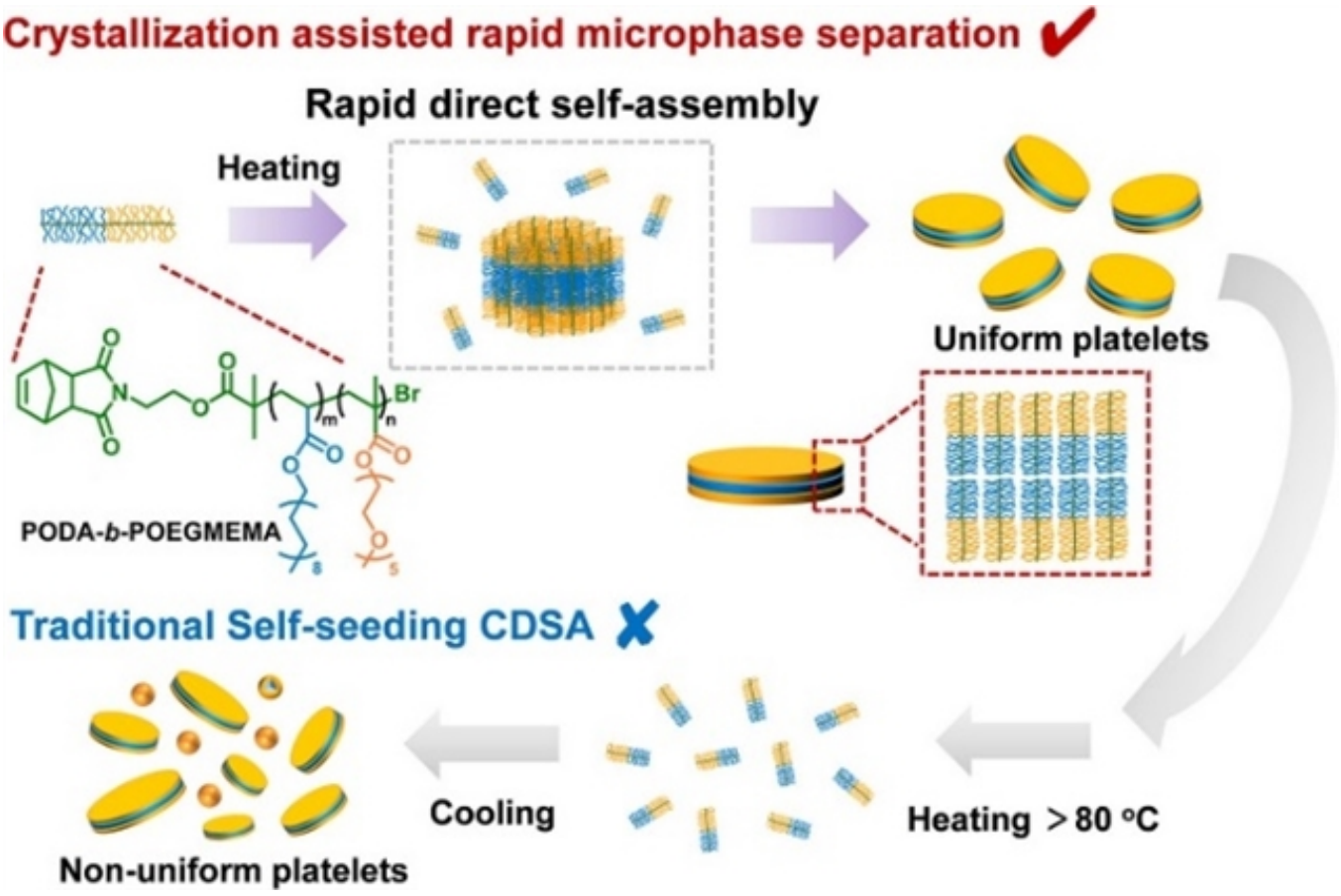


图1. 瓶刷嵌段共聚物通过结晶辅助快速微相分离机制形成均匀的二维片状胶束示意图

该研究对自组装过程中的聚合物结构和组装条件进行了优化。聚合物在不同组装溶剂中通常显示出不同的聚集行为，通过选择水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇六种结晶嵌段的不良溶剂，作者发现聚合物在醇类溶剂中形成二维圆形片状胶束，而在水溶液中仅形成尺寸均匀的球形颗粒。通过对不同溶剂中胶束行为的分析发现，聚合物在乙醇和正丙醇中形成的胶束形貌清晰、尺寸可控，显示出很好的单分散状态。另外通过对不同结晶/非晶嵌段比的聚合物在溶液中的组装行为进行考察，发现当可溶性嵌段长度太短时，胶束结构难以维持稳定的状态，从而出现明显的聚集；而当聚合物中可溶性嵌段过长时，胶束倾向于形成高曲率颗粒。因此研究表明，当聚合物在乙醇或正丙醇溶剂中时，结晶/非晶嵌段比为1:2时可以表现出可控性最好的效果，不同溶剂中的组装行为如图2所示。

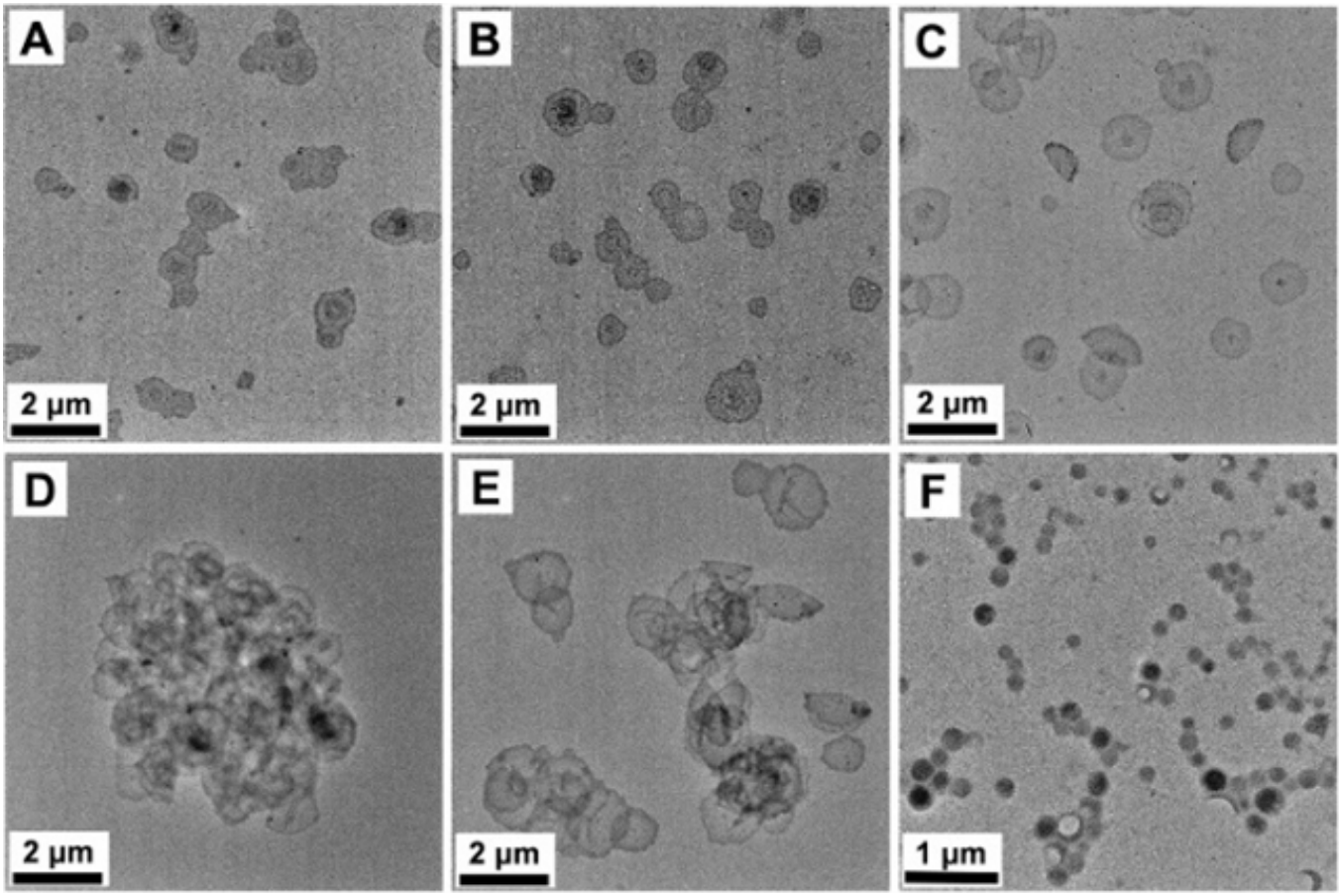


图2. 聚合物在不同溶剂中的胶束形貌：(A) MeOH, (B) EtOH, (C) n-PrOH, (D) i-PrOH, (E) n-BuOH和(F) H2O

该研究进一步探究了片状胶束的可控生长条件。首先利用传统结晶驱动自组装中常用的种子生长或自播种方法进行胶束生长可控性的探索，结果表明，经过处理后的胶束产生了典型的二次成核现象或偏离活性生长特征的演化行为，因此瓶刷状拓扑结构半结晶聚合物的生长方式是一种不同于CDSA的机制。对于各类聚合物的自组装而言，温度对微相分离的行为的调控存在显著的影响，因此作者考察了不同组装温度下的聚合物聚集特征。当聚合物在结晶嵌段熔点以下进行不同温度下的直接组装时，胶束尺寸表现出明显的温度依赖性，胶束直径与组装温度呈现线性正相关特征，如图3所示，因此可以实现对胶束尺寸的精准调控。

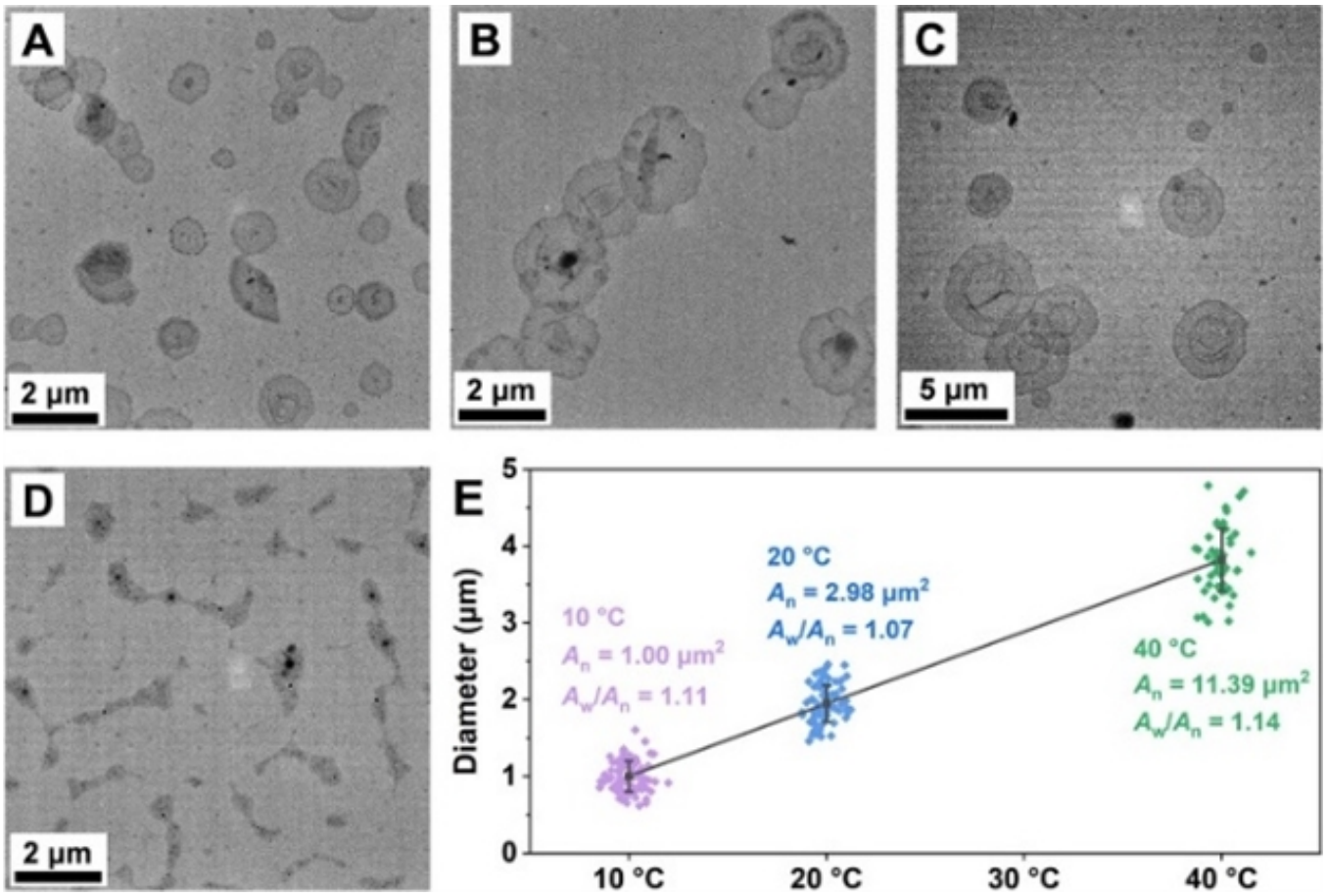


图3. 聚合物在不同温度下组装胶束的形貌及尺寸与温度依赖关系

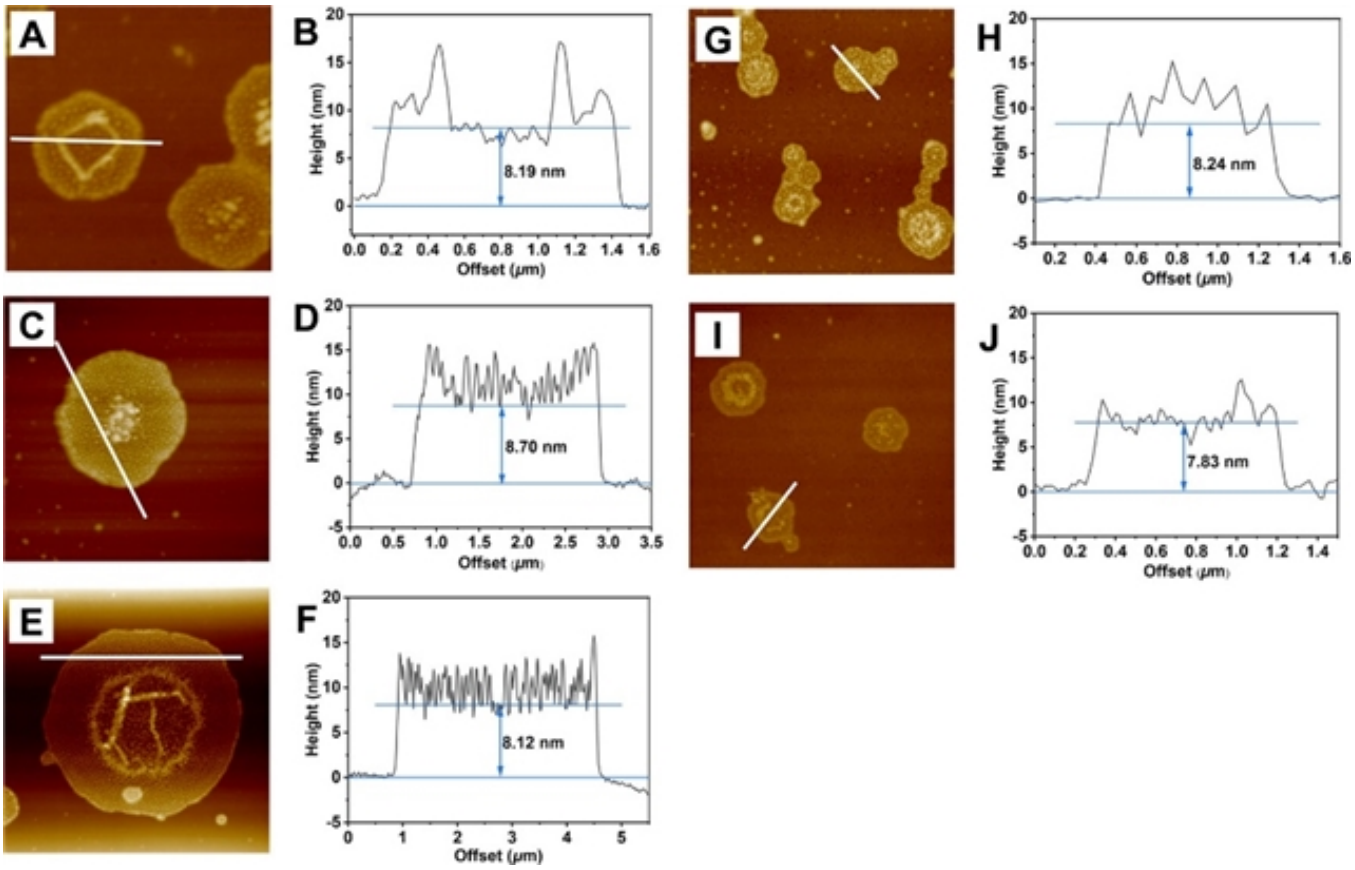


图4. 聚合物胶束厚度表征

研究还通过对稳定的胶束结构进行更为细致的行为分析，来揭示胶束结构和分子堆积方式。利用对不同条件下形成的胶束进行AFM分析发现，不同组分中纳米结构的片层厚度均维持在8 nm左右，这表明组装溶剂和温度仅影响胶束的侧向生长，而对胶束厚度和堆积方式的影响可以忽略，结果如图4所示。通过SAXS、XRD和分子动力学模拟分析（图5），阐明了聚合在物溶液环境中快速微相分离的演化进程，揭示了这类瓶刷状聚合物结晶以刚性的圆柱形分子构象进行生长，在横向上显示出六方堆积模式，而在纵向上以头对头的三明治型堆积方式存在，从而最终生长为大尺寸的低曲率二维片状结构，聚合物胶束在不同层级结构下的堆积示意图如图6所示。该研究通过建立一种简便、高效的均匀二维纳米胶束制备方法，为软物质纳米材料开发和进一步应用提供了理论基础。

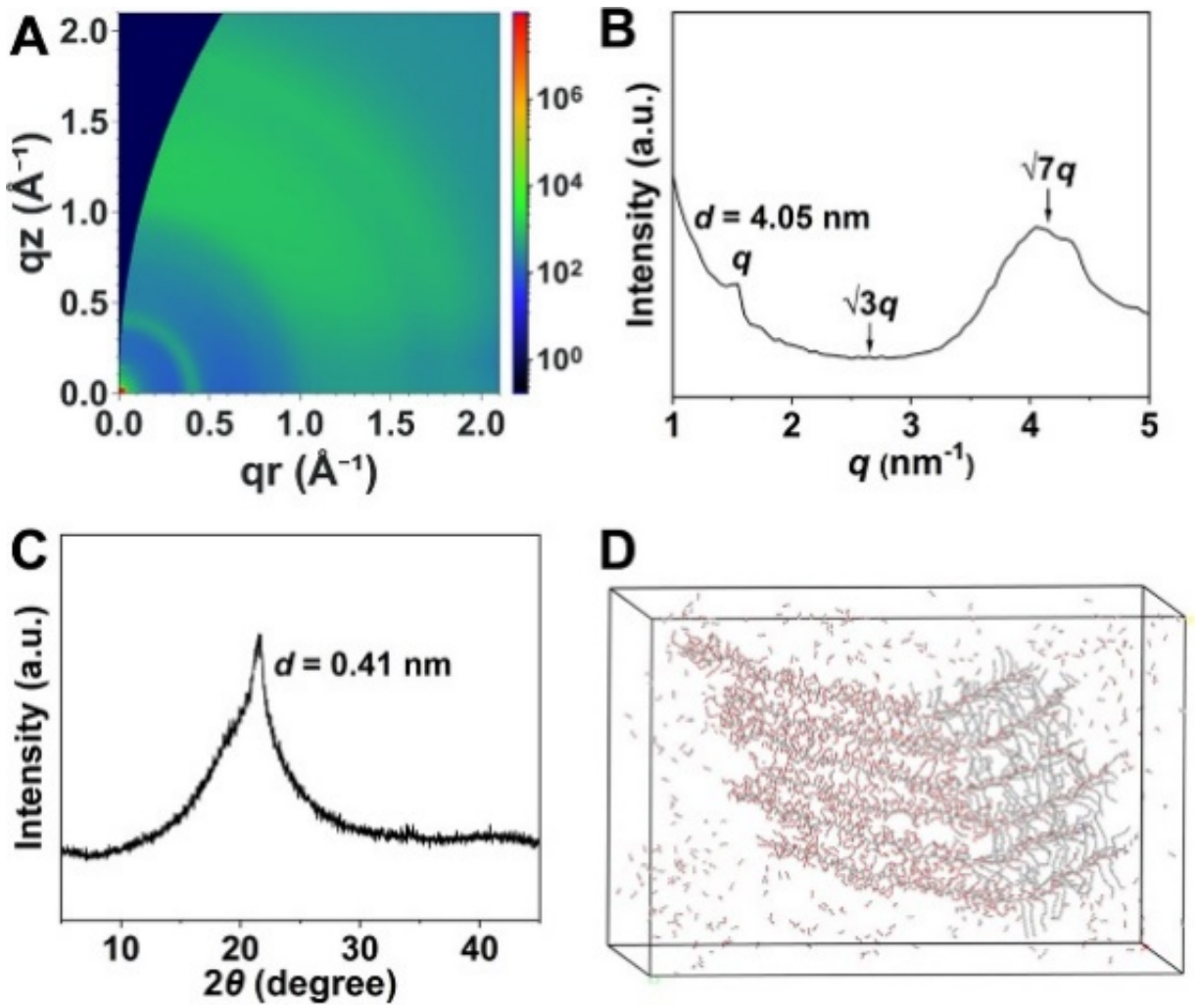


图5. 聚合物胶束堆积结构表征及分子动力学模拟

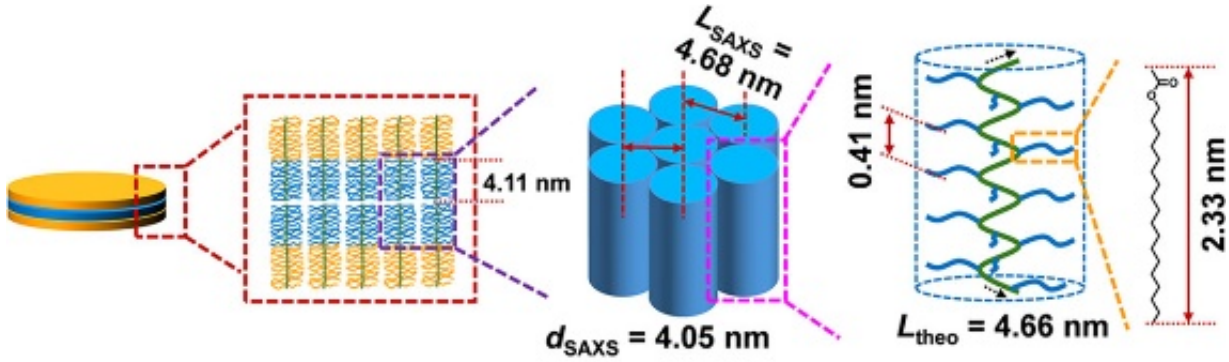


图6. 不同尺度的瓶刷嵌段共聚物二维片状胶束结构示意图

该研究成果近期以Precise Preparation of Size-Uniform Two-Dimensional Platelet Micelles Through Crystallization-Assisted Rapid Microphase Separation Using All-Bottlebrush-Type Block Copolymers with Crystalline Side Chains为题发表于J. Am. Chem. Soc. （Xiaoliang Yu*, Yuanjian Fang, Zhiruo Luo, Xingjian Guo, Lulu Fu, Zhi Fan, Jin Zhao, Hongxiang Xie, Minjie Guo*, Bowen Cheng*, J. Am. Chem. Soc. 2025, DOI: 10.1021/jacs.4c16546）。天津科技大学化工与材料学院青年教师于晓亮博士为论文第一

作者，于晓亮博士、郭敏杰教授、程博闻教授为文章共同通讯作者，天津科技大学为独立通讯单位。

原文链接：

https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.4c16546?goto=supporting-infoarticleRef=test

特别声明：本文转载仅仅是出于传播信息的需要，并不意味着代表本网站观点或证实其内容的真实性；如其他媒体、网站或个人从本网站转载使用，须保留本网站注明的“ 来源 ”，并自负版权等法律责任；作者如果不希望被转载或者联系转载稿费等事宜，请与我们接洽。
来源：高分子科技

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发