



# 核层链段金属配位作用对高分子结晶驱动自组装行为的影响研究

马得煜, 童再再

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 为探究核层链段的金属配位作用对高分子结晶驱动自组装 (Crystallization-driven self-assembly, CDSA) 行为的影响, 制备了含金属离子配体的结晶嵌段, 并分析了核层链段金属配位作用对种子生长过程中结晶行为的影响。首先, 利用 3-氨基-1,2,4-三氮唑(ATZ) 开环聚合  $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon$ -CL) 单体, 合成均聚物 ATZ-(PCL<sub>40</sub>)<sub>2</sub>。然后, 通过酯化反应引入链转移基团, 合成大分子引发剂; 利用可逆加成-断裂聚合 (Reversible addition-fragmentation chain-transfer, RAFT), 引发 N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA) 单体聚合, 制备得到 ATZ-(PCL<sub>40</sub>-b-PDMA<sub>180</sub>)<sub>2</sub> 嵌段共聚物; 引入金属离子 Cu<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>, 与上述制备的含配体 ATZ 的均聚物和嵌段共聚物络合, 形成金属离子络合物。最后, 利用种子生长技术探究金属离子浓度、结晶温度和金属配位强度对结晶驱动自组装行为的影响。结果表明: 在常温下加入具有与 ATZ 基团较强配位能力的 Cu<sup>2+</sup>, 对比不同金属离子浓度对形貌的影响发现, Cu<sup>2+</sup> 质量浓度为 0.5 mg/mL 时, 片状胶束开始出现边缘畸形的现象, 并且随着浓度进一步增加, 边缘不规则现象越明显, 这表明金属离子浓度的增加降低了 PCL 结晶链段结晶能力; 在 0 °C 下, Cu<sup>2+</sup> 与 ATZ 的金属配位作用得到增强, 进一步削弱了 PCL 链段的结晶能力, 因而在相同条件下形成的片状胶束更加不规整, 甚至无法形成片状胶束; 与 ATZ 配位强度相对较弱的 Fe<sup>3+</sup> 对 PCL 链段结晶行为无显著影响, 通过种子生长法仍可制备出尺寸均一且形态规整的片状胶束。该研究揭示了金属离子与结晶链段的配位作用调控高分子二维纳米结构的机制, 为结晶性胶束的形貌调控提供了新的思路。

**关键词:** 金属配位作用; 结晶驱动自组装; 种子生长; 片状胶束; 结晶能力

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2025) 09-0617-08

**引文格式:** 马得煜, 童再再. 核层链段金属配位作用对高分子结晶驱动自组装行为的影响研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(5): 617-624.

**Reference Format:** MA Deyu, TONG Zaizai. A study on the effect of metal coordination in the core segments on the crystallization-driven self-assembly behavior of polymers[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(5): 617-624.

## A study on the effect of metal coordination in the core segments on the crystallization-driven self-assembly behavior of polymers

MA Deyu, TONG Zaizai

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To investigate the effect of metal coordination in the core segment on the crystallization-driven self-assembly (CDSA) behavior of polymers, crystalline block copolymers containing metal ion ligands were synthesized, and the impact of metal coordination in the core segment on the crystallization behavior during the seeded growth process was analyzed. First, a homopolymer ATZ-(PCL<sub>40</sub>)<sub>2</sub> was synthesized by the ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) monomers using 3-amino-1,2,4-triazole (ATZ) as the initiator. Then, a macromolecular initiator was synthesized by introducing chain

收稿日期: 2024-10-29 网络出版日期: 2025-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(22273087)

作者简介: 马得煜(1999—), 男, 甘肃靖远人, 硕士研究生, 主要从事智能纳米材料方面的研究。

通信作者: 童再再, E-mail: tongzz@zstu.edu.cn

transfer groups via esterification reactions. Using reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization, N,N-dimethylacrylamide (DMA) monomers were polymerized to prepare the ATZ-(PCL<sub>40</sub>-*b*-PDMA<sub>180</sub>)<sub>2</sub> block copolymer. Metal ions Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> were introduced to form metal ion complexes by coordinating with the above-synthesized homopolymer and block copolymer containing the ATZ ligand. Finally, the influence of metal ion concentration, crystallization temperature, and metal coordination strength on the CDSA behavior was explored using the seed-growth technique. The results showed that at room temperature, the addition of Cu<sup>2+</sup>, which has a strong coordination ability with ATZ groups, led to edge distortion in the sheet-like micelles when the Cu<sup>2+</sup> concentration reached 0.5 mg/mL. As the concentration further increased, the edge fragmentation became more pronounced, indicating that the increase in metal ion concentration reduced the crystallization ability of the PCL crystallization segment. At 0 °C, the metal coordination between Cu<sup>2+</sup> and ATZ was enhanced, further weakening the crystallization ability of the PCL segment, and causing the sheet-like micelles formed under the same conditions to become more irregular and even fail to form sheet-like micelles. Fe<sup>3+</sup>, which has a relatively weak coordination strength with ATZ, had no significant effect on the crystallization behavior of the PCL segment. Using the seed growth method, uniform-sized and well-shaped sheet-like micelles could still be prepared. This study elucidates the regulatory mechanism by which metal ion coordination with crystalline segments governs the formation of polymeric two-dimensional nanostructures, thereby providing novel insights into the morphological control of crystalline micelles.

**Key words:** metal complexation; crystallization-driven self-assembly; seed growth; platelet micelles; crystallization ability

## 0 引言

结晶驱动自组装(Crystallization-Driven Self-Assembly, CDSA)是两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中通过核层链段的结晶作用形成有序纳米结构的自组装过程<sup>[1-2]</sup>。近年来,CDSA技术通过精准调控分子自组装过程,可制备形貌可控、尺寸可调的一维(1D)与二维(2D)纳米结构<sup>[3-4]</sup>,进而实现光电响应、生物相容及催化活性等功能的定向设计,使其在材料科学领域展现出重要应用价值<sup>[5-7]</sup>。从机理分析,CDSA的核心驱动力主要来源于聚合物外延结晶过程,这使得核层链段的结晶行为调控成为决定自组装的关键因素<sup>[8-10]</sup>。

为探究外部作用力对两亲性嵌段共聚物结晶驱动自组装行为的影响,现有研究一般通过引入壳层链段的氢键或金属配位作用来研究其对自组装过程的影响<sup>[11]</sup>。Su等<sup>[12]</sup>的研究结果表明,壳层链段的氢键作用可导致壳层链段在溶剂中的构象发生改变,从初始的伸展状态转变为蜷曲状态,使得壳层链段会覆盖种子的生长晶面,因而无法制备得到均一尺寸的胶束。同时,Zhu等<sup>[13]</sup>进一步发现金属离子与壳层链段的强配位作用也会使得种子胶束失活,从而阻碍外延生长过程,导致胶束尺寸不可控。Wang等<sup>[14]</sup>研究了

金属离子浓度与壳层链段金属配位作用的强弱对胶束生长行为的影响,证实在高金属离子浓度下,金属离子与壳层链段的强配位作用会引起壳层链段产生交联作用,增加高分子链的刚性,从而显著降低自晶种过程中胶束的外延生长速率,导致胶束尺寸不可控。以上研究表明,嵌段共聚物的壳层链段引入强的作用力如氢键或者金属离子配位作用等,均会对结晶驱动自组装过程产生显著影响。

为进一步探究核层链段的金属配位作用对高分子结晶驱动自组装行为的影响,制备了含金属离子配体的结晶嵌段,并分析了核层链段金属配位作用对种子生长过程的影响,首先利用配体3-氨基-1,2,4-三氮唑(ATZ)引发 $\epsilon$ -己内酯单体( $\epsilon$ -CL)开环聚合,得到ATZ-(PCL<sub>40</sub>)<sub>2</sub>均聚物;然后通过可逆加成断裂聚合,得到ATZ-(PCL<sub>40</sub>-*b*-PDMA<sub>180</sub>)<sub>2</sub>嵌段共聚物;引入金属离子Cu<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>,与上述制备的含配体ATZ的均聚物和嵌段共聚物络合,形成金属离子络合物;最后使用种子生长法制备胶束。运用<sup>1</sup>H NMR、GPC、DSC和TEM等方法验证聚合物的成功合成,并表征胶束的微观结构。本文揭示了金属离子与结晶链段的配位作用调控高分子二维纳米结构的机制,为结晶性胶束的形貌调控提供了新的思路。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

实验材料:无水乙醇( $C_2H_5OH$ ,  $\geq 99\%$ )、氯化铜( $CuCl_2$ ,  $99\%$ )、氯化铁( $FeCl_3$ ,  $99\%$ )、1,1,4,7,7-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA,  $98\%$ )、氯仿( $CHCl_3$ ,  $96\%$ )、二氯甲烷( $CH_2Cl_2$ ,  $99\%$ )、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,  $99\%$ )、辛酸亚锡( $Sn(Oct)_2$ ,  $99\%$ )、 $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon-CL$ ,  $99\%$ )、甲苯( $C_7H_8$ ,  $99\%$ )、甲醇( $CH_3OH$ ,  $98\%$ )、3-氨基-1,2,4-三氮唑(ATZ,  $99\%$ )、二环己基碳二亚胺(DCC,  $99\%$ )、偶氮二异丁腈(AIBN,  $99\%$ )、N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA,  $99\%$ )、氘甲基十二烷基三硫代碳酸酯(DDMAT,  $99\%$ )、1,4-二氧六环(1,4-Dioxane,  $99\%$ )、磷酸二苯酯(DPP,  $99\%$ )、氯化钙( $CaH_2$ ,  $99\%$ )、正己烷( $C_6H_{14}$ ,  $99\%$ )、4-二甲氨基吡啶(DMAP,  $99\%$ )、碱性氧化铝( $Al_2O_3$ ,  $99\%$ )、四氢呋喃(THF,  $99\%$ )、氘代氯仿( $CDCl_3$ ,  $99\%$ )、乙醚( $C_2H_6O$ ,  $99\%$ )、乙酸双氧铀和去离子水,均购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

实验仪器:DZF-6020 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);3-18K 型台式高速冷冻离心机(德国 Sigma 实验室离心机股份有限公司);Lab2000 型手套箱(伊特克斯惰性气体系统有限公司);ETS-D5 型恒温磁力搅拌器(德国 IKA 仪器设备有限公司);XO-650D 型超声波细胞粉碎机(常州恒隆仪器有限公司);DMX-400MHz 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 仪器公司);Waters 型凝胶渗透色谱仪(沃特世科技有限公司);JEM-1230 型透射电子显微镜(日本电子株式会社)。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 均聚物 ATZ-(PCL<sub>40</sub>)<sub>2</sub> 的合成

以 ATZ 作为引发剂,通过诱导  $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon-CL$ )的开环聚合制备均聚物 ATZ-(PCL<sub>40</sub>)<sub>2</sub>。具体步骤如下:在氮气氛围手套箱中,将辛酸亚锡(972 mg, 2.411 mmol)溶于无水甲苯(4 mL),依次加入  $\epsilon$ -己内酯(6.841 g, 61.101 mmol)和 ATZ(100 mg, 1.222 mmol);混合溶液于 130 °C 下搅拌 12 h,通过观察溶液由澄清逐渐浑浊判断反应进展;反应终止后,将产物移出手套箱,通过 0 °C 甲醇反复沉淀纯化、离心 3 次,以去除残留的单体以及催化剂,所得固体置于 25 °C 的真空烘箱中干燥 24 h,获得目标产物 ATZ-(PCL<sub>40</sub>)<sub>2</sub>,即均聚物。

#### 1.2.2 嵌段共聚物 ATZ-(PCL<sub>40</sub>-*b*-PDMA<sub>180</sub>)<sub>2</sub> 的合成

将 ATZ-(PCL<sub>40</sub>)<sub>2</sub> (500 mg, 0.081 mmol)、DDMAT(292 mg, 0.810 mmol)、DMAP(9 mg, 0.081 mmol)、DCC(165 mg, 0.810 mmol)溶于 20 mL 超干二氯甲烷中,25 °C 下反应 48 h;反应完成后,产物经 0 °C 甲醇沉淀纯化、离心 3 次,置于 25 °C 的真空干燥箱干燥 24 h 后获得三硫酯中间体;将上述三硫酯中间体(100 mg, 0.017 mmol)、AIBN(0.558 mg, 0.004 mmol)、DMA(413 mg, 4.251 mmol)溶于 2 mL 超干 1,4-二氧六环。经 3 次冷冻-抽真空-解冻循环脱氧,于 70 °C 油浴锅中反应 22 h,迅速转移至冰水浴终止反应。粗产物经少量二氯甲烷稀释,0 °C 正己烷沉淀纯化,离心 3 次,置于 25 °C 真空干燥箱 48 h,得到两亲性嵌段共聚物 ATZ-(PCL<sub>40</sub>-*b*-PDMA<sub>180</sub>)<sub>2</sub>。

#### 1.2.3 嵌段共聚物 PCL<sub>80</sub>-*b*-PDMA<sub>260</sub> 的合成

在氮气氛围手套箱中,将 DPP(100 mg, 0.432 mmol)与 DDMAT(108 mg, 0.432 mmol)溶解于 10 mL 无水甲苯中,加入  $\epsilon-CL$ (3.451 g, 38.901 mmol),于 25 °C 搅拌 8 h,制得大分子引发剂 PCL<sub>80</sub>-CTA;将上述 PCL<sub>80</sub>-CTA(100 mg, 0.014 mmol)、DMA(447 mg, 4.521 mmol)、AIBN(0.842 mg, 0.005 mmol)溶解于 2 mL 超干 1,4-二氧六环,经 3 次冷冻-抽真空-解冻通氮循环脱氧,置于 70 °C 油浴锅中反应 22 h,迅速转移至冰水浴中终止反应;粗产物经 0 °C 正己烷沉淀、洗涤并离心纯化 3 次,固体产物置于常温真空干燥箱中干燥 48 h,得到两亲性嵌段共聚物 PCL<sub>80</sub>-*b*-PDMA<sub>260</sub>。

#### 1.2.4 种子胶束的制备

通过热致自成核法,将 PCL<sub>80</sub>-*b*-PDMA<sub>260</sub> 嵌段共聚物以质量浓度 5 mg/mL 分散于无水乙醇中,将溶液转移至 10 mL 密封玻璃瓶内,置于 70 °C 油浴锅加热 3 h 后,自然冷却至室温,静置陈化 7 d 以形成胶束;将胶束溶液进一步稀释至 0.01 mg/mL,并置于冰水浴中冷却;采用超声波细胞粉碎机对胶束溶液进行处理,设置工作模式为超声 3 s、间隔 2 s 的循环模式,超声功率为 30%,持续处理 60 min,获得单分散种子胶束。取 30  $\mu$ L 种子胶束滴至纯碳支撑膜上,室温静置 24 h,然后进行透射电子显微镜(TEM)表征。

#### 1.2.5 金属离子与 ATZ-(PCL<sub>40</sub>)<sub>2</sub>/ATZ-(PCL<sub>40</sub>-*b*-PDMA<sub>180</sub>)<sub>2</sub> 单聚体络合后的外延生长

首先分别将  $CuCl_2$  和  $FeCl_3$  溶于 DMF,配制成

1 mg/mL 溶液,定义  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  与 ATZ 的摩尔比分别为  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}$  和  $\alpha_{\text{Fe}/\text{ATZ}}$ 。对于  $\text{Cu}^{2+}$  体系,通过调整  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}$  在 0~4.0 范围内,对应溶液添加量分别为 0、28、140、280、560、720、1120  $\mu\text{L}$ ,加入至 1 mL  $\text{ATZ-(PCL}_{40}\text{)}_2/\text{ATZ-(PCL}_{40}\text{-}b\text{-PDMA}_{180}\text{)}_2$  单聚体溶液中并摇匀,在常温下静置 2 h;取 1 mL  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}$  为 1.0 和 2.0 络合后的混合溶液在 0  $^{\circ}\text{C}$  静置 2 h,以确保  $\text{Cu}^{2+}$  与 ATZ 配位平衡。而在  $\text{Fe}^{3+}$  体系中,调控  $\alpha_{\text{Fe}/\text{ATZ}}$  范围在 0.5~20.0 内,溶液添加量分别为 135、270、540、5400  $\mu\text{L}$ ,配位平衡过程仅于常温进行。在  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}=2$  的体系中,按照  $\text{Cu}^{2+}/\text{PMDTA}$  摩尔比为 1:1 加入金属整合剂 PMDETA,萃取  $\text{Cu}^{2+}$ 。所有体系均取 10  $\mu\text{L}$  单聚体混合溶液加入 1 mL  $\text{PCL}_{80}\text{-}b\text{-PDMA}_{260}$  种子胶束中,静置 24 h 以完成外延生长,并取样通过 TEM 表征胶束形貌。

### 1.2.6 测试与表征

聚合物的聚合度通过核磁共振氢谱法 ( $^1\text{H}$  NMR) 测定:分别称取  $\text{ATZ-(PCL}_{40}\text{)}_2$  和  $\text{ATZ-(PCL}_{40}\text{-}b\text{-PDMA}_{180}\text{)}_2$  样品各 5.0 mg,溶解于 1.2 mL 氘代氯仿中,通过核磁共振波谱仪进行表征。

聚合物的分子量及其分子量分布通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定:分别称取  $\text{ATZ-(PCL}_{40}\text{)}_2$  和

$\text{ATZ-(PCL}_{40}\text{-}b\text{-PDMA}_{180}\text{)}_2$  样品各 5.0 mg,溶解于 1 mL 四氢呋喃中,经 0.22  $\mu\text{m}$  聚四氟乙烯滤头过滤后制备 GPC 样品。实验采用标准聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 进行校准,四氢呋喃为洗脱剂。

聚合物的结晶温度 ( $T_c$ ) 和熔点 ( $T_m$ ) 通过差示扫描量热法 (DSC) 测定:称取  $\text{Cu}^{2+}/\text{ATZ-(PCL}_{40}\text{)}_2$  摩尔比为 0、0.1、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 的均聚物各 5.0 mg,封装于固体坩锅中。在  $\text{N}_2$  氛围下以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率进行扫描,测试温度范围为 -20 ~100  $^{\circ}\text{C}$ 。

胶束形貌通过透射电子显微镜 (TEM) 表征:取 30  $\mu\text{L}$  胶束溶液滴加至纯碳支撑膜上,室温静置 24 h。所有样品均用质量分数为 1% 的乙酸双氧铀/乙醇溶液染色。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物结构的表征

$\text{ATZ-(PCL}_{40}\text{-}b\text{-PDMA}_{180}\text{)}_2$  嵌段共聚物合成路线如图 1 所示,利用配体 ATZ 分子中的  $-\text{NH}_2$  在催化剂辛酸亚锡的作用下引发  $\epsilon$ -己内酯的开环聚合物,通过均聚物末端  $-\text{OH}$  和 DDMAT 的  $-\text{COOH}$  进行酯化反应制备大分子引发剂,并采用 RAFT 聚合制备两亲性嵌段共聚物。

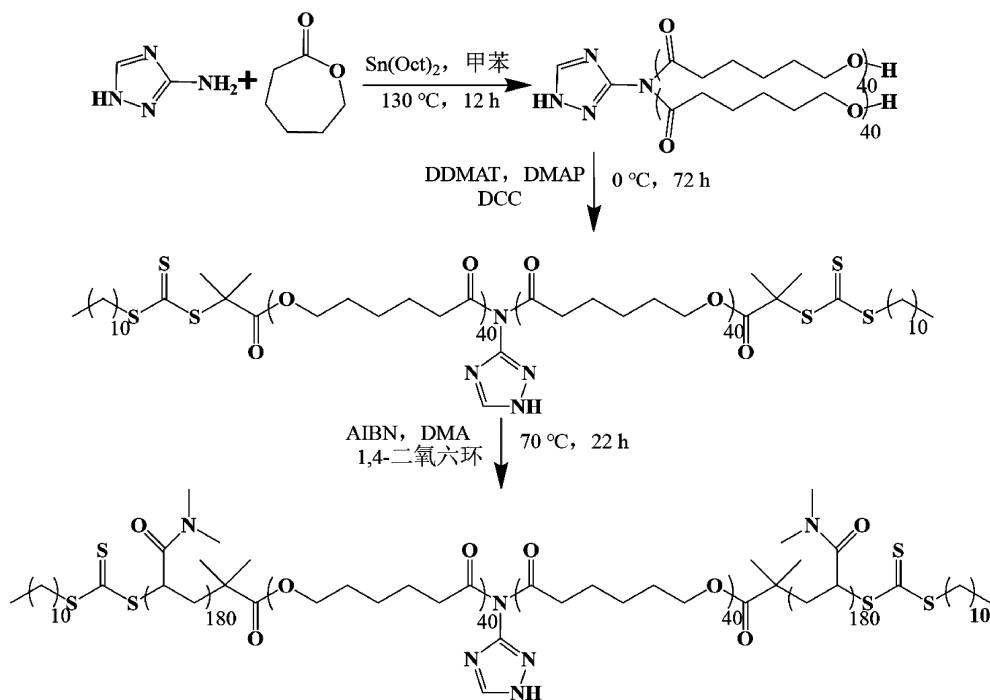
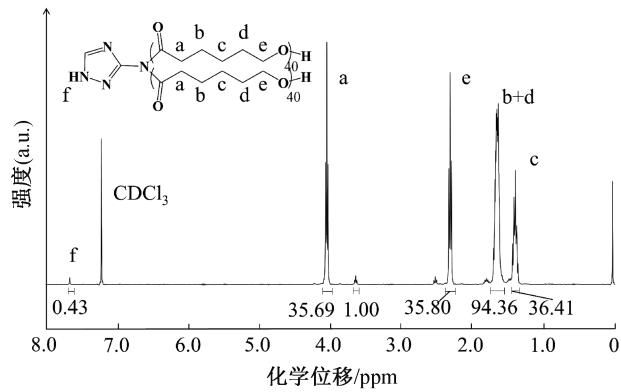


图 1  $\text{ATZ-(PCL}_{40}\text{-}b\text{-PDMA}_{180}\text{)}_2$  嵌段共聚物的合成路线

图 2 为聚合物的核磁共振氢谱 ( $^1\text{H}$  NMR) 分析结果。从图 2(a) 可知,在  $\delta=7.77\sim 7.74$  ppm(f) 区间观测到单峰信号,对应于 ATZ 五元环中的 NH

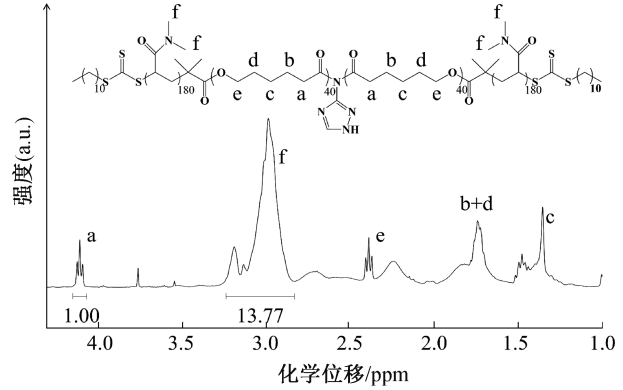
质子吸收峰;而  $\delta=4.10\sim 4.05$  ppm(a) 处的三重峰对应 PCL 主链上与酯基相邻亚甲基的质子信号;通过定量计算端基质子信号与重复单元亚甲基信号的

积分面积比,即 a 峰和 f 峰的峰面积比,计算得到均聚物  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40})_2$  的聚合度为 80。从图 2(b)可知,  $\delta=4.10\sim 4.05$  ppm(a)处的特征峰对应于 PCL 主链上亚甲基的吸收峰,  $\delta=3.21\sim 2.74$  ppm(f)处的峰归属于 DMA 单体中与叔氨基相连的甲基质子吸收峰,

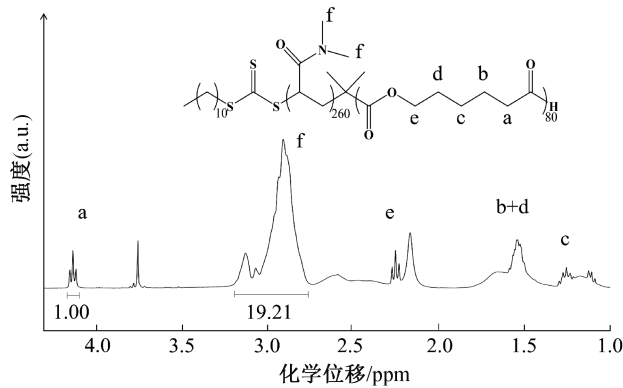


(a) 均聚物  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40})_2$  的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

基于特征峰积分面积比计算,PDMA 链段的聚合度为 360,证实了嵌段共聚物  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40}-b\text{-PDMA}_{180})_2$  的成功合成。图 2(c)为嵌段共聚物  $\text{PCL}_{80}-b\text{-PDMA}_{260}$  的  $^1\text{H}$  NMR 谱图,按照上述相同的计算方法,得出嵌段共聚物的 PDMA 链段聚合度为 260。



(b) 嵌段共聚物  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40}-b\text{-PDMA}_{180})_2$  的  $^1\text{H}$  NMR 谱图



(c) 嵌段共聚物  $\text{PCL}_{80}-b\text{-PDMA}_{260}$  的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

图 2 聚合物的核磁谱图

图 3 为均聚物  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40})_2$  和嵌段共聚物  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40}-b\text{-PDMA}_{180})_2$  的 GPC 曲线。GPC 曲线显示,含 ATZ 基团的均聚物和嵌段共聚物均呈现单峰分布,通过标准样品校样分析得到其分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 分别为 1.31 和 1.34。同时,  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40}-b\text{-PDMA}_{180})_2$  的流出时间较  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40})_2$  更早,表明第二嵌段 PDMA 成功接枝到  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40})_2$  上。结合核磁谱图和 GPC 结果,表明含 ATZ 基团的均聚物  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40})_2$ 、嵌段共聚物  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40}-b\text{-PDMA}_{180})_2$  已成功制备。

制备的  $\text{PCL}_{80}-b\text{-PDMA}_{260}$  种子胶束 TEM 图像如图 4 所示。通过 TEM 形貌分析,所制备的种子胶束呈现一维(1D)短棒状结构,其平均尺寸为 62 nm,可作为后续外延生长的种子。

## 2.2 金属离子浓度对结晶驱动自组装行为的影响

图 5 为在不同  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}$  比例下,  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40})_2$  /

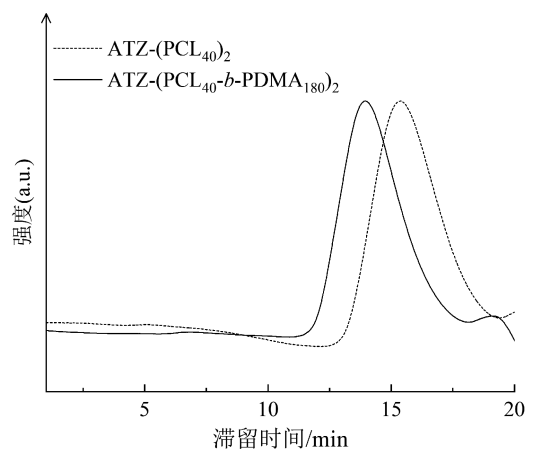


图 3  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40})_2$  和  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40}-b\text{-PDMA}_{180})_2$  的 GPC 曲线

$\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40}-b\text{-PDMA}_{180})_2$  聚合物溶液在含有 1D  $\text{PCL}_{80}-b\text{-PDMA}_{260}$  种子胶束下经外延生长制备得到的 TEM 胶束形貌图。从图 5(a)中可知,当  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}} =$

0 时,体系通过外延生长制备得到具有规整六边形的 2D 片状胶束。从图 5(b)中可知,当  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}=0.1$  时,胶束仍保持完整的 2D 六边形形貌,但胶束边缘规整度略有下降。从图 5(c)中可知,当  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}=0.5$  时,胶束边缘出现局部畸形,表明 PCL 核层链段的结晶能力受到限制。从图 5(d)~(g)中可以看出,随着  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}$  进一步增大至 1.0~4.0,胶束形貌发生显著变化,表现为 2D 六边形片状胶束边缘锯齿化。深入分析表明,该现象源于  $\text{Cu}^{2+}$  与 PCL 核层链段中 ATZ 基团的金属离子配位作用。配位键的形成增强了分子间作用力,导致 PCL 链段运动受阻,削弱其规则折叠能力,从而影响了 PCL 链段的结晶性,证明核层链段金属配位作用会对外延生长行为产生影响<sup>[15]</sup>。为验证该机理,通过引入与  $\text{Cu}^{2+}$  配位能力更强的金属螯合剂 PMDETA,可有效地将  $\text{Cu}^{2+}$  从 ATZ 配体中萃取出来,消除金属配

位作用。从图 5(h)中可以看出,在加入 PMDETA 后,对外延结晶没有产生显著影响,因而成功制备出了结构完善的 2D 纳米片胶束。实验结果表明,金属配位作用是导致不规整片状胶束出现的原因。这一结果进一步佐证了核层链段金属配位作用对外延生长行为的影响。

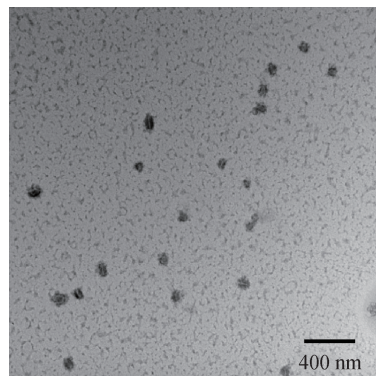


图 4 PCL<sub>80</sub>-*b*-PDMA<sub>260</sub> 种子胶束的 TEM 图

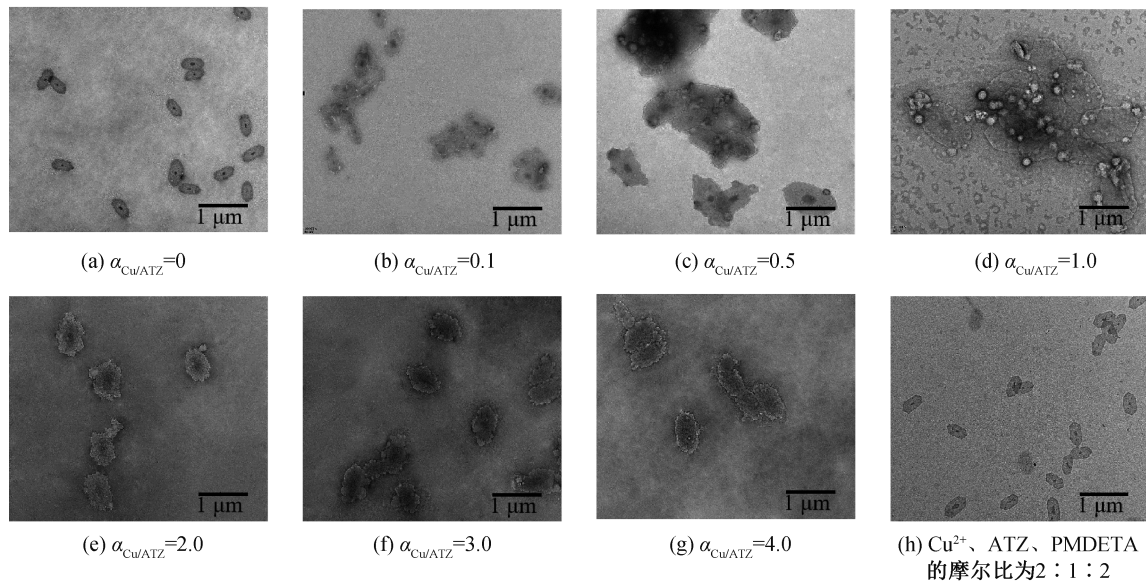


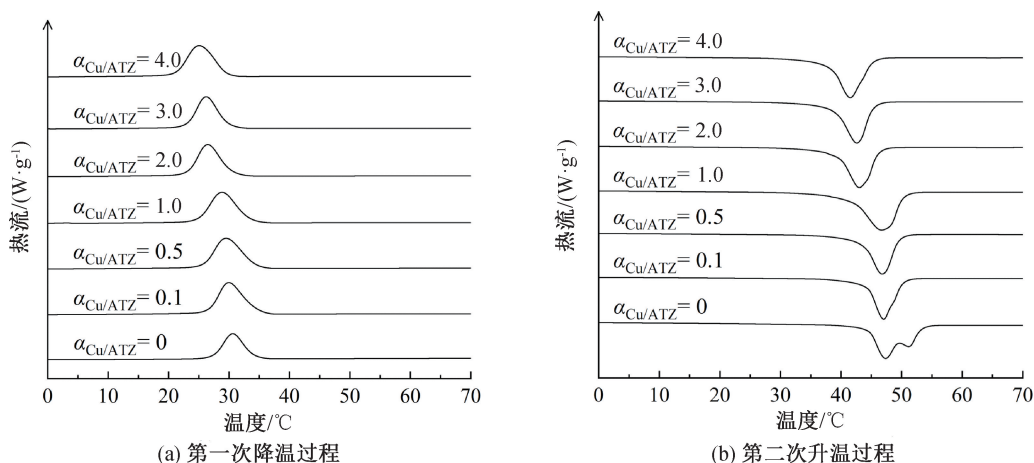
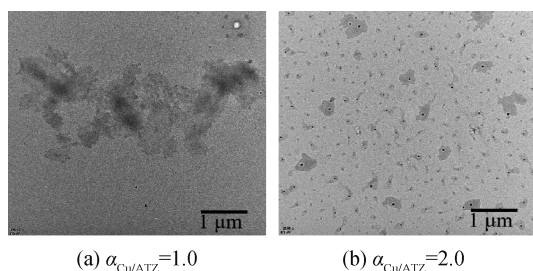
图 5 不同金属配位浓度下,均聚物/嵌段共聚物经外延生长的 TEM 形貌图

为进一步研究金属配位作用对 PCL 链段结晶行为的影响,通过 DSC 分析了含不同比例金属离子的 PCL 均聚物的结晶和熔融行为,图 6 为含不同比例  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}$  的 PCL 均聚物的 DSC 曲线图。由图 6 中可以看出:随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度增加,均聚物的结晶温度( $T_c$ )和熔融温度( $T_m$ )随着  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}$  增加均呈现下降趋势,在高金属离子配位下,PCL 链段的结晶行为受到限制,增加金属离子浓度显著减弱 PCL 链段的结晶性,导致不规整 2D 片状胶束的形成。

### 2.3 温度对结晶驱动自组装行为的影响

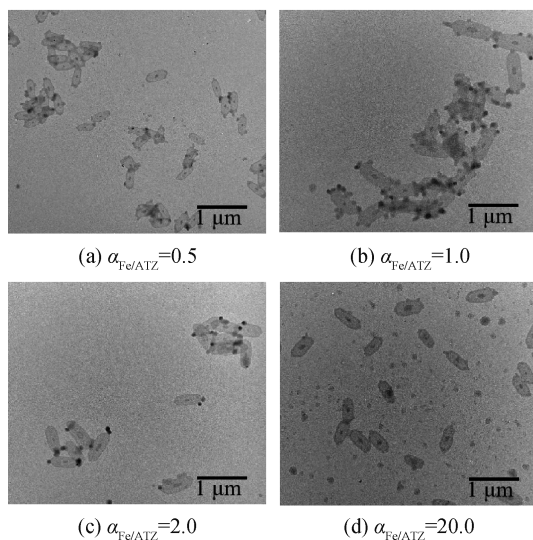
0 °C 条件下,当  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}=1.0$  和  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}=2.0$

时,ATZ-(PCL<sub>40</sub>)<sub>2</sub>/ATZ-(PCL<sub>40</sub>-*b*-PDMA<sub>180</sub>)<sub>2</sub> 聚合物溶液在含有 1D PCL<sub>80</sub>-*b*-PDMA<sub>260</sub> 种子胶束下经外延生长制备得到的胶束 TEM 形貌如图 7 所示。由图 7(a)可以看出,当  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}=1.0$  时,通过种子生长能制备得到 2D 片状胶束,但其尺寸呈现多分散性且片状胶束的边缘呈现不规则现象,表明 PCL 链段的结晶能力受到限制。由图 7(b)可以看出当  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}$  增加至 2.0 时,甚至很难观察到典型的 2D 片状结构。对比常温对照组,图 5(d)~(e)可发现,在 0 °C 条件下 PCL 链段的结晶行为受到更大的抑制,其可能原因是在低温下金属离子与 ATZ 的配位作用显著增强<sup>[16]</sup>。

图 6 含不同比例  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}$  的 PCL 均聚物的 DSC 曲线图 7 0 °C 下不同  $\text{Cu}^{2+}$  浓度下均聚物/嵌段共聚物经外延生长的 TEM 形貌图

## 2.4 配位强度对结晶驱动自组装行为的影响

基于  $\text{Cu}^{2+}$  金属配位作用对结晶驱动自组装行为调控机制的研究,本文进一步构建  $\text{Fe}^{3+}$  配位体系进行对比分析。作为典型的电子对受体,  $\text{Fe}^{3+}$  与配体 ATZ 形成的配位键较  $\text{Cu}^{2+}$  更弱<sup>[17-18]</sup>。图 8 为在不同  $\alpha_{\text{Fe}/\text{ATZ}}$  比例下,  $\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40})_2/\text{ATZ}-(\text{PCL}_{40}-b\text{-PDMA}_{180})_2$  聚合物溶液在含有  $1\text{D PCL}_{80}-b\text{-PDMA}_{260}$  种子胶束下经外延生长制备得到的胶束

图 8 不同  $\text{Fe}^{3+}$  浓度下均聚物/嵌段共聚物经外延生长的 TEM 形貌图

TEM 形貌图。如图 8(a) 所示,当  $\alpha_{\text{Fe}/\text{ATZ}} = 0.5$  时,体系通过外延生长制备得到尺寸均一且相对规整的 2D 片状胶束,当  $\alpha_{\text{Fe}/\text{ATZ}}$  增大到 1~2 时,胶束仍保持完整的 2D 六边形形貌,如图 8(b)~(c) 所示。值得注意的是,在超高配位比  $\alpha_{\text{Fe}/\text{ATZ}} = 20.0$  条件下,仍可观察到形状规整的 2D 片状结构,如图 8(d) 所示。以上结果证实  $\text{Fe}^{3+}$  对核层链段 PCL 结晶行为的影响弱于  $\text{Cu}^{2+}$  体系,其原因是  $\text{Fe}^{3+}$  与 ATZ 的配位强度弱于  $\text{Cu}^{2+}$  与 ATZ 的配位强度。

## 3 结论

本文为探究核层链段的金属配位作用对高分子结晶驱动自组装行为的影响,制备了含金属离子配体的结晶嵌段,并分析了核层链段金属配位作用对种子生长过程中结晶行为的影响。得到主要结论如下:

a) 引入具有较强配位能力的  $\text{Cu}^{2+}$ , 通过调节金属离子浓度发现,未加入  $\text{Cu}^{2+}$  时,外延生长得到尺寸均一且规整的 2D 片状胶束;  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}}$  增加至 0.5 时,片状胶束边缘出现畸形,且随着浓度进一步增加,不规整现象越明显。金属离子的引入显著削弱核层链段的结晶性,导致外延生长受阻,使得 2D 片状胶束的规整性显著降低。

b) 在低温条件下,  $\text{Cu}^{2+}$  与 ATZ 基团的配位强度增强,  $\alpha_{\text{Cu}/\text{ATZ}} = 2.0$  时外延生长无法形成明显的 2D 片状胶束。低温降低了 PCL 链段的分子运动能力,显著抑制了其结晶性,进而阻碍了规整 2D 纳米片的形成。

c) 当金属离子与 ATZ 基团的配位强度减弱时,对 PCL 链段结晶行为并未产生显著影响。即使在较高的金属离子浓度下,仍可通过外延生长制备出尺寸均一且规则的 2D 纳米片。

## 参考文献:

- [1] Ganda S, Stenzel M H. Concepts, fabrication methods and applications of living crystallization-driven self-assembly of block copolymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 101: 101195.
- [2] 杨纤, 冯纯, 陆国林等. 结晶驱动自组装的研究进展[J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(1): 15-33.
- [3] Gilroy J B, Gädt T, Whittell G R, et al. Monodisperse cylindrical micelles by crystallization-driven living self-assembly [J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(7): 566-570.
- [4] Hudson Z M, Boott C E, Robinson M E, et al. Tailored hierarchical micelle architectures using living crystallization-driven self-assembly in two dimensions[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(10): 893-898.
- [5] Lin H Y, Zhou L Y, Mei F, et al. Highly Efficient self-Assembly of metallacages and their supramolecular catalysis behaviors in microdroplets [J]. *Angewandte Chemie International Ed*, 2023, 62(27): e202301900.
- [6] 冯宇. 基于吡啶-过渡金属离子配位的聚酰胺金属络合物的合成及性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2023: 60-80.
- [7] Cheng J, Xu M, Cheng P P, et al. Metal ions ‘sewing’ isoporous membranes with polystyrene-block-poly (acrylic acid) block copolymer[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 587: 117086.
- [8] Nazemi A, He X M, MacFarlane L R, et al. Uniform “patchy” platelets by seeded heteroepitaxial growth of crystallizable polymer blends in two dimensions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(12): 4409-4417.
- [9] Tong Z Z, Xie Y J, Arno M C, et al. Uniform segmented platelet micelles with compositionally distinct and selectively degradable cores[J]. *Nature Chemistry*, 2023, 15: 824-831.
- [10] He X M, He Y X, Hsiao M S, et al. Complex and hierarchical 2D assemblies via crystallization-driven self-assembly of poly (*L*-lactide) homopolymers with charged termini[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(27): 9221-9228.
- [11] Li X Y, Gao Y G, Harniman R, et al. Hierarchical assembly of cylindrical block comicelles mediated by spatially confined hydrogen-bonding interactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(39): 12902-12912.
- [12] Su Y W, Jiang Y K, Liu L P, et al. Hydrogen-bond-regulated platelet micelles by crystallization-driven self-assembly and templated growth for poly ( $\epsilon$ -caprolactone) block copolymers [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(3): 1067-1076.
- [13] Zhu L Y, Xiang B B, Su Y W, et al. Chemical shield effect of metal complexation on seeded growth of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) core-forming blends[J]. *Polymer*, 2023, 272: 125831.
- [14] Wang Z Q, Ma C, Huang X Y, et al. Self-seeding of oligo(*p*-phenylenevinylene)-*b*-poly(2-vinylpyridine) micelles: Effect of metal ions[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(14): 6705-6717.
- [15] Nabiyan A, Biehl P, Schacher F A. Crystallization vs metal chelation: Solution self-assembly of dual responsive block copolymers[J]. *Macromolecules*, 2020, 53 (13): 5056-5067.
- [16] Liu L P, Zhu L Y, Chu Z Y, et al. Seeded epitaxial growth of crystallizable polymers governed by crystallization temperatures[J]. *Macromolecules*, 2023, 56(15): 5984-5992.
- [17] Bao J N, Li X, Wang J T, et al. Crystallization, morphology and mechanical property enhancement of block copolymer-based metallosupramolecular polymers by incorporating metal coordinating ligand into poly(*L*-lactic acid) block[J]. *Polymer*, 2022, 256: 125191.
- [18] 杨晓雪. 具有 AIE 特性的荧光响应型金属离子检测传感材料的合成与性能研究[D]. 延吉: 延边大学, 2022: 27-64.

## 团队介绍

童再再教授团队专注于高分子结晶调控的精确自组装研究, 致力于从多层次结构层面上揭示高分子材料的结构与性能关系, 实现对高分子材料聚集态结构的深入认识和性能的调控。在国家自然科学基金的资助下, 发展了精准构筑高分子二维纳米材料及性能调控的新方法, 实现了二维纳米片的尺寸、亚稳定性和多组分分区的精确调控。研究阐明了高分子粒子附着结晶机理、亚稳态的片晶增厚机制等高分子物理基本原理, 发展了异质附生结晶策略, 实现了一系列具有多尺度有序、中空结构、异质多组分高分子二维纳米片的精准构筑。研究团队在 *Nat. Chem.*、*Nat. Synth.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*ACS Nano*、*Macromolecules*、*Adv. Funct. Mater.* 等期刊发表学术论文 60 余篇, 授权发明专利 8 项。

(责任编辑: 张会巍)