

· 研究论文 ·

具有动态共价键的两亲性嵌段共聚物的形成与自组装

张兆磊 汤浩 邱先灯 张子瑄 方舒越 汪蓉*

(南京大学化学化工学院 高分子科学与工程系 配位化学全国重点实验室
高性能高分子材料教育部重点实验室 南京 210023)

摘要 采用耗散粒子动力学(dissipative particle dynamics, DPD)模拟方法研究了具有动态共价键的两亲性嵌段共聚物的自组装行为. 结果表明, 在动态共价键的存在下, 通过调控疏水作用和嵌段间的相互作用, 得到了多室囊泡、囊泡、大复合胶束和球形胶束等形态. 疏水相互作用是自组装的主要驱动力, 嵌段间的相互作用可以调节界面曲率, 进一步控制聚集体形态; 随嵌段间排斥作用增强, 聚集体从大复合胶束依次演变为多室囊泡、囊泡及胶束. 在动力学方面, 体系浓度对动态键成键率呈现非单调影响, 低浓度下反应受扩散控制, 成键率随浓度增加而升高; 当浓度进一步升高时, 排斥体积效应和空间受限增强, 反而抑制后续成键, 从而表现出成键的最优浓度区间. 此外, 对比了游离链与预连接嵌段2种初始模型的组装路径, 发现初始拓扑连接性会显著影响体系的组装演化过程; 与游离链体系相比, 预连接嵌段体系中单室囊泡的形成区域明显扩大. 上述结果为动态共价键调控的高分子聚集体形态设计提供了理论依据.

关键词 嵌段共聚物; 两亲性; 动态共价键; 自组装; 耗散粒子动力学

引用: 张兆磊, 汤浩, 邱先灯, 张子瑄, 方舒越, 汪蓉. 具有动态共价键的两亲性嵌段共聚物的形成与自组装. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26088.

Citation: Zhang, Z. L.; Tang, H.; Qiu, X. D.; Zhang, Z. X.; Fang, S. Y.; Wang, R. Formation and self-assembly of amphiphilic block copolymers with dynamic covalent bonds. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26088.

两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装行为一直是高分子科学与软物质领域的研究重点. 由于链段间不相容性与选择性溶剂化作用的协同影响, 嵌段共聚物能够自发构筑胶束、柱状胶束、层状结构以及囊泡等丰富多样的有序形态^[1-5]. 这些介观聚集体在靶向药物递送、纳米微反应器及智能生物材料等领域具有重要应用价值^[6-11]. 因此, 阐明嵌段共聚物自组装的微观机制, 对于理解介观相行为及实现功能纳米结构的可控构筑具有重要意义. 近年来, 嵌段共聚物聚集体系在刺激响应材料、自修复材料等智能材料

设计中的应用也受到广泛关注^[12-15].

传统自组装体系在给定热力学条件下形成后, 其形态通常相对稳定, 缺乏可逆重构能力. 为了赋予其动态演变的能力, 研究者们将动态共价化学(dynamic covalent chemistry, DCC)引入到高分子自组装的设计中^[16-19]. 动态共价键(如亚胺键、二硫键、硼酸酯键等)能够在pH波动、光照或热刺激等特定外界刺激下, 发生可逆的断裂、交换与重组^[20-24]. 相较于传统的超分子相互作用, 基于动态共价键的聚集体系具有独特的优势: 既保留了共价键的高机械强度与稳定性, 又

2026-03-24收稿, 2026-04-21录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 92477118, 52573024, 22173045).

* 通信联系人, E-mail: wangrong@nju.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26088; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7612

兼具非共价体系的环境响应可逆性^[25-27]. 此外, 其固有的反应可编程性, 使得通过调节聚合物链结构来诱导聚集体形态的动态转换与应力耗散成为可能. 例如, Tsao 等^[28]将动态共价键精准引入两性亲嵌段共聚物的连接点处, 揭示了共价键的可逆交换动力学是如何主导大分子链段的扩散与微相分离, 从而直接影响介观聚集体形态演化速率. 在应力耗散与网络适应性方面, Chakma 等^[29]详细探究了不同类型的动态共价交联(如解离型动态键)的微观交换动力学对聚合物网络宏观流变学行为的调控作用, 赋予了材料优异的应力耗散与延展特性. 此外, 在拓扑结构的精准重构方面, Du 等^[30]在聚合物囊泡中构筑了基于苯硼酸动态共价键的交联网络, 凭借微环境中特定分子(如葡萄糖)的浓度波动即可引发动态键的竞争性可逆替换. 这一机制不仅实现了囊泡体积溶胀/收缩的高度可编程调控, 更赋予了该聚集体优异的无药协同治疗潜力. 因此, 引入动态共价化学已成为探究非平衡态自组装机制及开发新型智能高分子材料的重要策略^[31-35].

尽管基于动态共价键的聚合物材料在实验研究中已取得显著进展, 但对于伴随化学反应的动态自组装过程, 其微观演化机制仍缺乏系统认识. 对于该类体系, 嵌段间的非键相互作用不仅决定微相分离行为, 还与成键/断键过程发生耦合, 从而共同影响聚集体的形成路径与最终形态. 尤其是, 嵌段间排斥作用所诱导的链构象变化如何进一步影响反应性端基的空间可达性及成键效率, 仍有待深入阐明. 此外, 在动态组装过程中, 聚合物浓度对反应动力学的影响也并非单调. 浓度的升高在增加反应位点碰撞几率的同时, 也可能因局部聚集和空间受限增强而抑制后续成键. 反应路径也会改变聚集体形成过程, 进而造成最终拓扑形态的差异. 因此, 反应动力学、相分离过程及反应路径之间的竞争与耦合, 是理解该类体系结构演化规律的关键问题.

受时空分辨率限制, 传统实验表征手段通常只能获得组装过程的末态结构或有限时间窗口内的瞬态信息, 难以直接揭示动态键反应与组装之间的耦合机制. 相比之下, 耗散粒子动力学(dissipative particle dynamics, DPD)等介观模拟技术能够有效跨越这一局限, 精准还原聚集体的动力学形成路径^[36]. 本工作采用 DPD 方法结合动

态可逆成键模型, 系统探究了含端基反应位点动态共价键的两亲嵌段共聚物的形成与自组装行为. 通过构建形态相图, 分析了相互作用参数对组装形态及成键动力学的影响; 进一步考察了聚合物浓度和链段结构对自组装行为及动态键成键率的调控作用; 最后比较了不同初始构型下体系的组装路径与形态分布差异. 本工作结果有助于深化对动态共价高分子自组装中热力学、动力学及拓扑约束耦合作用的理解, 并为复杂聚集体的可控构筑提供理论依据.

1 模拟方法及理论模型

1.1 模拟方法

采用 DPD 模拟方法^[37]. 在该方法中, 多个溶剂分子或聚合物链段被粗粒化为等质量、等体积的“珠子”(beads), 其空间位置与动量的演化遵循牛顿运动定律. DPD 通过引入软排斥势, 能够使用更大的时间步长, 从而有效模拟聚合物在介观尺度上的自组装行为.

在 DPD 模拟中, 任意 2 个截断半径 r_c 内的珠子 i 和 j 之间的非键相互作用力由保守力 \vec{F}_{ij}^C 、耗散力 \vec{F}_{ij}^D 和随机力 \vec{F}_{ij}^R 组成:

$$\vec{f}_i = \sum_{j \neq i} (\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R) \quad (1)$$

其中, 各分力的具体形式如下:

$$\vec{F}_{ij}^C = a_{ij} \omega(r_{ij}) \hat{r}_{ij} \quad (2)$$

$$\vec{F}_{ij}^D = -\gamma \omega^2(r_{ij}) (\vec{v}_{ij} \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij} \quad (3)$$

$$\vec{F}_{ij}^R = \sigma \omega(r_{ij}) \theta_{ij} \hat{r}_{ij} \quad (4)$$

上述公式中, a_{ij} 为粒子之间的相互作用参数, 反映不同组分之间的相容性; $\omega(r_{ij})$ 为依赖于粒子间距的权重函数, 可以由以下公式给出:

$$\omega(r_{ij}) = \begin{cases} 1 - r_{ij}/r_c, & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (5)$$

式中, \hat{r}_{ij} 为从粒子 j 指向粒子 i 的单位向量; γ 为摩擦系数; \vec{v}_{ij} 为粒子 i 和 j 之间的相对速度向量; σ 为噪声强度; θ_{ij} 为均值为 0、方差为 1 的随机波动变量.

聚合物链段内的相邻珠子之间通过有限拉伸非线性弹性(FENE)势相连:

$$U = -\frac{k}{2} R_0^2 \ln \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2} \right) \quad (6)$$

其中, r 为 2 个相邻珠子之间的距离. 在本模拟

中, FENE 键常数 $k = 50 \varepsilon/r_c^2$, 最大键长 $R_0 = 1.5r_c$.

带有反应活性的末端珠子间的动态共价键相互作用采用 Harmonic/shift/cut 势能进行描述:

$$E = \frac{U_{\min}}{(r_0 - R_c)^2} \left[(r - r_0)^2 - (R_c - r_0)^2 \right] \quad (7)$$

其中, U_{\min} 为最小能量, r_0 为平衡距离, R_c 为截断半径. 在本研究中, $r_0 = 0.5r_c$, $R_c = 0.86r_c$.

1.2 理论模型

本工作构建了具有动态共价键的两亲嵌段共聚物的粗粒化模型. 体系包含 3 类粗粒化粒子: 亲水珠(A)、疏水珠(B)以及溶剂珠(S). 如图 1 所示, A 链段由亲水珠与带有反应活性的末端交联位点组成; B 链段由疏水珠与末端交联位点组成. 游离的 A 链与 B 链能够通过末端交联位点间形成动态共价键, 从而形成两亲性嵌段共聚物.

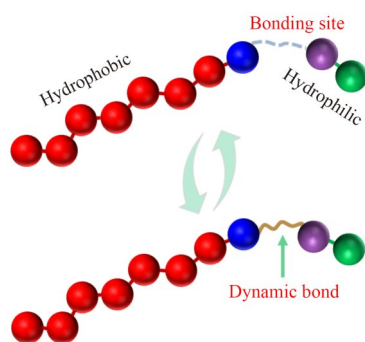


Fig. 1 Schematic diagram of dynamic covalent bond reaction.

在本工作中, 动态共价键的生成与断裂是通过概率判据与空间距离判据相结合的方式实现. 当 A 链与 B 链的反应性末端位点之间距离在成键截断半径 $r_{\text{cut,create}} = 0.9r_c$ 以内时, 体系会以特定概率 $P_{\text{create}} = 0.6$ 生成动态共价键, 并限制每个反应性端基的最大配位数为 1. 对于已形成的动态键, 一旦键长超过断键临界半径 $r_{\text{cut,break}} = 0.9r_c$, 该键便会以设定概率 $P_{\text{break}} = 0.5$ 发生断裂. 该实现方法参考 Svaneborg 提出的 LAMMPS 动态成键框架^[38]. 所选反应概率和截断距离参考了 LAMMPS 官方命令文档以及 Gioldasis 等在反应诱导嵌段共聚物胶束自组装和 Lei 等在水凝胶动态交联研究中采用的参数^[39,40]. 上述参数经初步扫描优化, 确保化学反应动力学时间尺度与自组装扩散过程良好匹配. 为表征体系中动态共价键的形成程度, 定义成键率 p 为时刻 t 已形成动态键数目 $N(t)$ 与体系理论最大成键数目 N_{\max} 的比值:

$$p(t) = \frac{N(t)}{N_{\max}} \quad (8)$$

体系中各类珠子间的 DPD 相互作用参数 a_{ij} 如表 1 所示. 依据 Groot 和 Warren^[41] 的经典 DPD 理论, 同种粒子间的相互作用参数统一设定为 25; 考虑到亲水粒子 A 与溶剂粒子 S 之间具有良好的相容性, 设定 $a_{AS} = 25$; 而 A-B 之间以及 B-S 之间的相互作用参数 a_{AB} 和 a_{BS} 在模拟过程中作为可调参数进行调控, 以探究其对组装形态与动力学的影响.

Table 1 Interaction parameter settings in DPD simulation.

| a_{ij} | A | B | S |
|----------|----------|----------|----|
| A | 25 | | |
| B | a_{AB} | 25 | |
| S | 25 | a_{BS} | 25 |

模拟均在正则系综(NVT 系综)下进行, 在 X、Y、Z 3 个方向施加周期性边界条件. 模拟系统的盒子尺寸设置为 $L_x = L_y = L_z = 30r_c$, 体系的粒子数密度为 $\rho = 3.0$, 温度 $k_B T = 1$. 除非另有说明, 在初始状态下, 于盒子内随机无规放置 A 链段与 B 链段各 1200 条 ($n_A = n_B = 1200$), 链段长度为 $N_A = 2$ 和 $N_B = 8$. 时间步长设定为 $\Delta t = 0.01\tau$ (τ 为 DPD 约化时间单位, $\tau = (mr_c^2/k_B T)^{1/2}$), 模拟的总时间为 $3 \times 10^4 \tau$, 以确保体系达到热力学平衡. 所有模拟均在开源分子动力学软件 LAMMPS 上运行^[42], 体系的三维演化快照图由 OVITO 软件渲染生成^[43].

2 结果与讨论

2.1 相互作用参数对聚集体形态的影响

两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中的自组装行为受多种非键相互作用的协同调控. 在本研究体系中, 亲水嵌段(A)与疏水嵌段(B)的反应性端基通过扩散碰撞, 可逆地生成动态共价键, 进而驱动链段组装成介观有序聚集体. 通过调控相互作用参数, 可以观察到聚集体主要呈现出 4 种典型的形态特征: 大复合胶束(large compound micelle, LCM)、多室囊泡(multicompartment vesicle, MV)、囊泡(vesicle, V)和胶束(micelle, M). 结合径向密度分布曲线 $\rho(r)$ 与结构截面快照(图 2(a)~2(d)), 可以进一步分析不同聚集体的结构特征. 对于大复合胶束结构(图 2(a)), 径向密度

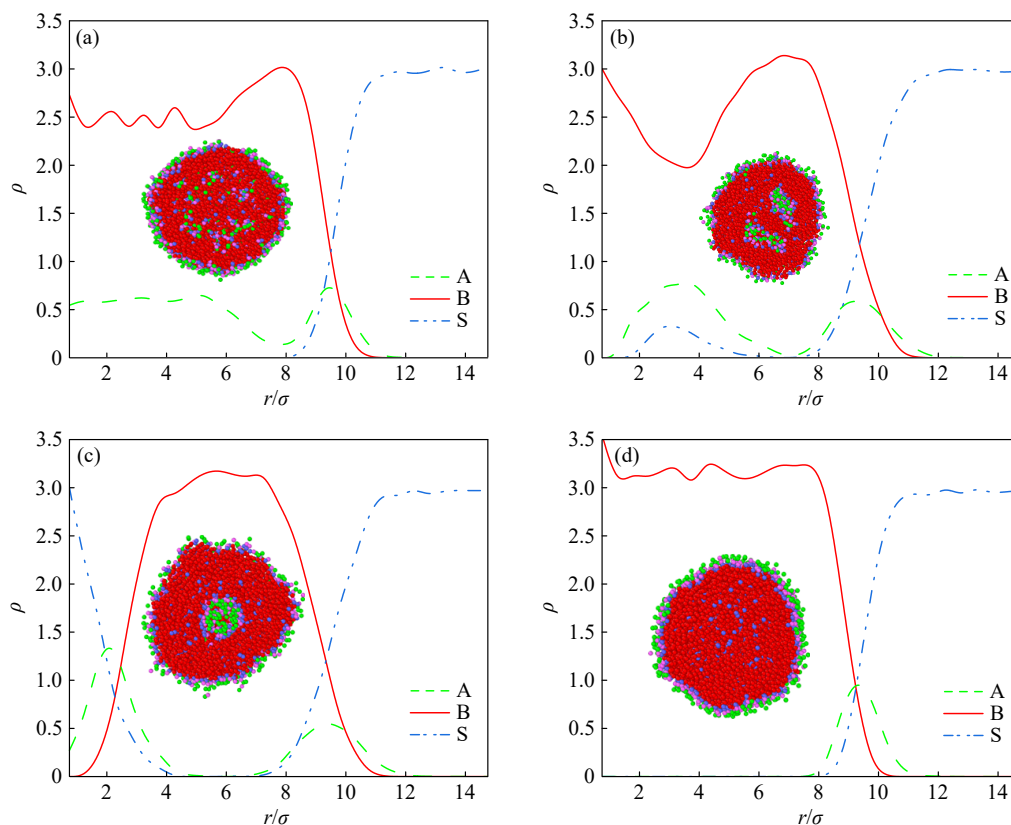


Fig. 2 Radial density $\rho(r)$ profiles and the corresponding cross-sectional snapshots (insets) of typical self-assembled structures. Panels show (a) large compound micelle (LCM, $a_{AB}=30$, $a_{BS}=90$), (b) multicompartment vesicle (MV, $a_{AB}=40$, $a_{BS}=90$), (c) vesicle (V, $a_{AB}=50$, $a_{BS}=90$), and (d) micelle (M, $a_{AB}=70$, $a_{BS}=90$). r denotes the distance from the center of mass of the aggregate. The red solid, green dashed, and blue dash-dotted lines represent the local number densities of the hydrophobic blocks (B), hydrophilic blocks (A), and solvent (S), respectively. The radial density profile, $\rho(r)$, is defined as the number of particles within a spherical shell at a distance r from the aggregate center of mass divided by the shell volume. $\rho(r) = N_a(r_k)/V_k$. Here, $N_a(r_k)$ is the number of particles of component a located within the k^{th} spherical shell, and V_k is the volume of the shell.

分布曲线显示亲水嵌段A在聚集体内部多个区域保持较高密度,表明内部存在多个亲水核;与此同时,疏水嵌段B在较宽的径向范围内保持较高密度,说明其形成了连续分布的疏水相.这种分布特征表明,大复合胶束可视为多个亲水微区嵌入连续疏水基质中的复合结构.对于多室囊泡结构(图2(b)),亲水嵌段A和溶剂S在多个径向位置出现明显密度峰,对应于囊泡内部形成的多个彼此分隔的溶剂微区.对于囊泡结构(图2(c)),疏水嵌段B(红色实线)在中间径向区域形成明显的密度峰,对应于囊泡膜中的疏水层;亲水嵌段A(绿色虚线)主要分布于该疏水层的内外两侧,而溶剂S(蓝色点划线)则主要位于囊泡内腔及外部连续相中.相比之下,胶束结构(图2(d))表现出较为简单的径向分布特征:疏水嵌段B在聚集体中心区域呈现高密度,形成单一且致密的疏水核心,亲水嵌段A主要分布于核心外围形成壳层结

构,而溶剂S则主要存在于外部连续相中.

进一步地,为探究相互作用参数对聚集体形态的调控规律,通过系统调控相互作用参数 a_{AB} 与 a_{BS} ,构建了如图3所示的形态相图.相图结果表明,相互作用参数 a_{BS} 是驱动体系发生微相分离并形成有序组装结构的关键参数.当 $a_{BS}<40$ 时,疏水相互作用驱动力不足以克服体系的混合熵,体系呈无序均相状态(DIS).当 $a_{BS}>40$ 时,体系开始发生微相分离,此时聚集体形态主要受 a_{AB} 调控.随着 a_{AB} 的增大,聚集体形态依次经历由大复合胶束逐渐转变为多室囊泡、囊泡,进而演变为胶束.

这一形态演变机制可基于分子堆积参数进行解释:随着 a_{AB} 的增加,亲、疏水嵌段间的不相容性增强,导致界面处亲水链段的有效排斥面积增大,从而促使聚集体由低曲率结构(LCM)最终向高曲率结构(M)转变.这一基于堆积参数演化

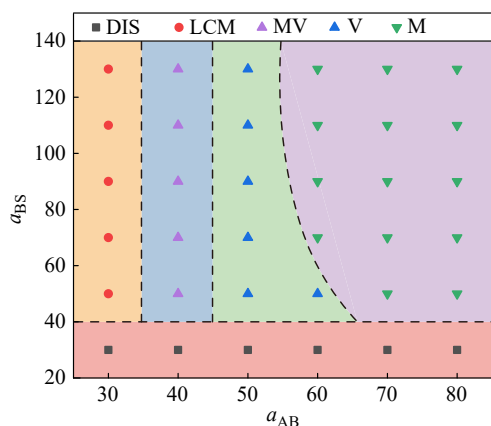


Fig. 3 Morphological phase diagram of the self-assembled structures as a function of the interaction parameters a_{AB} and a_{BS} .

的形态转变机制，与Byard等^[44]报道的结果相一致，即嵌段溶剂化程度的改变会引起有效体积与分子堆积参数的改变，从而驱动嵌段共聚物在不同曲率结构之间发生连续的相态转变，例如由囊

泡向胶束的结构转变。

除了影响热力学平衡态形态外，相互作用参数对体系的成键动力学也具有显著影响。微相分离会限制反应基团的运动空间，改变其有效碰撞概率。基于此，我们研究了在不同疏水作用强度 ($a_{BS}=50$ (图 4(a))与 $a_{BS}=130$ (图 4(b)))下，通过计算体系动态共价键成键率 p 随反应时间 t/τ 的变化表征其成键动力学。在中等疏水作用 ($a_{BS}=50$) 条件下， a_{AB} 的变化对成键率存在显著影响。当 $a_{AB}=30$ 时，体系成键率可达 90% 以上，而当 a_{AB} 增至 70 时，成键率降至 50% 以下。这主要是由于强烈的界面排斥导致链段构象拉伸，反应端基受限于各自微区内，空间位阻阻碍了端基间的有效碰撞。对比图 4(a)与 4(b)可知，提高疏水作用强度后 ($a_{BS}=130$)，高 a_{AB} 所致的成键抑制效应得到了一定缓解，例如在 $a_{AB}=70$ 时，成键率回升至约 70%。这是由于较强的疏水作用促使疏水单体快速聚集，提高了微区内反应基团的局部浓度，

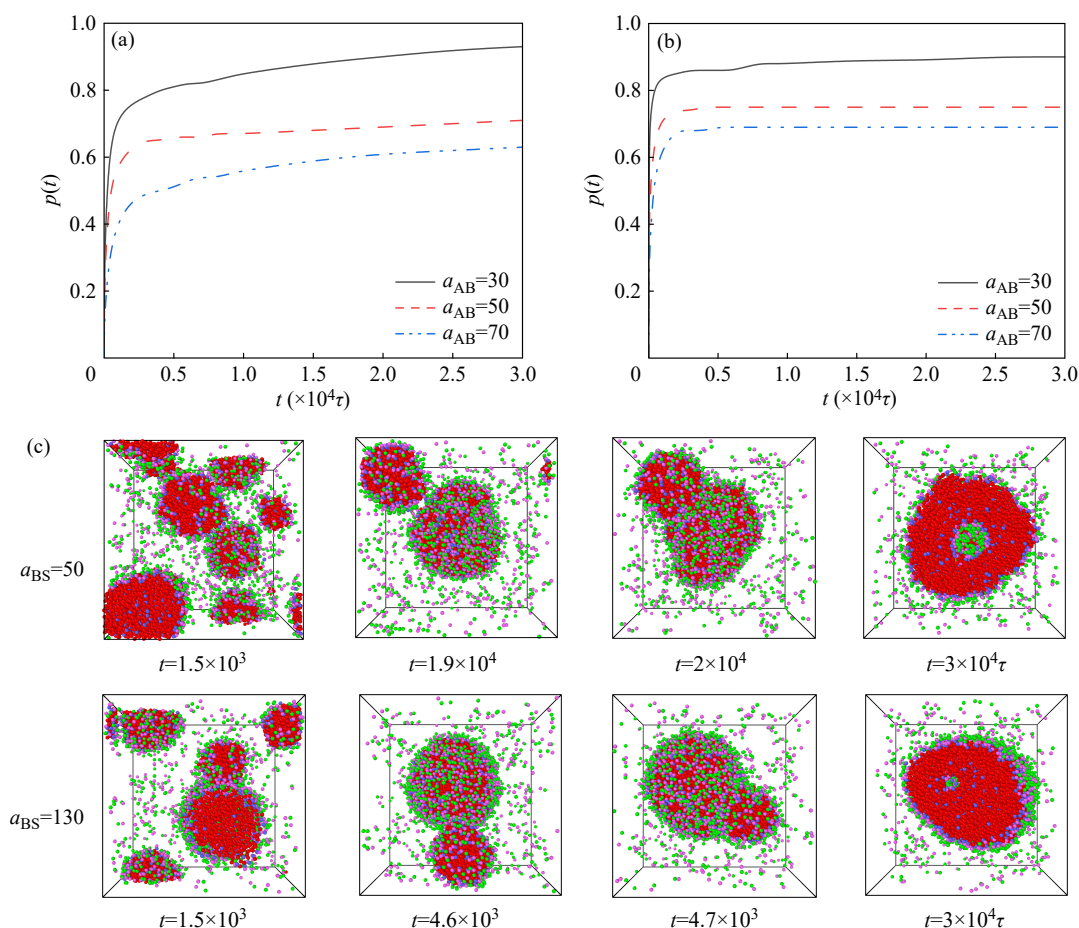


Fig. 4 (a, b) Time evolution of the dynamic bond conversion ratio p at fixed hydrophobic interaction parameters (a) $a_{BS}=50$ and (b) $a_{BS}=130$; (c) Typical simulation snapshots illustrating the morphological evolution of the system at different time steps for $a_{BS}=50$ (top) and $a_{BS}=130$ (bottom) when $a_{AB}=50$.

从而在局部受限空间内增加了端基间的碰撞概率. 这一发现与 Zhang 等^[17]在含动态共价键的 1,2-二硫醇功能化两亲嵌段共聚物中观察到自组装诱导的局部浓度升高显著促进了动态键的交换与交联效率的结果相一致.

聚集体的介观演化路径同样反映了疏水驱动力对动力学过程的影响. 如图 4(c) 快照图所示, $a_{BS}=50$ 与 $a_{BS}=130$ 的体系均经历了“小胶束形成, 团簇融合, 内部空化, 形成囊泡”的演化进程. 然而, 疏水作用强度的差异导致该过程的时间尺度存在差异: $a_{BS}=50$ 时, 胶束的融合过程较慢, 直至 $t = 2 \times 10^4 \tau$ 时才观察到融合现象; 而当 $a_{BS}=130$ 时, 较强的疏水作用加速了初始聚集与后续的融合过程, 团簇融合提前至 $t = 4.7 \times 10^3 \tau$ 发生. 这一结果表明, 增强的疏水驱动力能够显著加快体系的自组装动力学过程.

综上, 疏水作用强度不仅决定体系能否发生微相分离并形成有序聚集体, 还通过影响局部聚集行为和反应性端基的空间分布, 进一步调控体系的成键动力学与结构演化过程.

2.2 浓度与链段结构对自组装行为的影响

除了嵌段间的相互作用之外, 聚合物浓度与链段长度同样是影响自组装形态与动态共价键成键率的重要因素. 我们研究了在固定相互作用参数 ($a_{AB}=50$, $a_{BS}=50$) 下, 聚合物链段数目 (m) 与亲水链段长度 (N_A) 对自组装行为的影响. 当亲水嵌段较短 ($N_A=2$) 时, 体系倾向于聚集形成单一聚集体, 在较低聚合物浓度 ($m < 1000$) 条件下会形成胶束 (M), 而在高浓度下形成囊泡 (V). 这是由于在低浓度条件下, 参与组装的聚合物链数较少, 体系更容易形成高曲率的胶束 (M); 而当浓度较高时, 单核实心胶束内部疏水链段的构象伸展增强. 为了降低链段拉伸引起的构象熵损失, 聚集体会自发降低界面曲率, 由球状演变为内部具有空腔的囊泡结构. 同时, 当亲水嵌段长度增加 ($N_A \geq 3$) 时, 体系的聚集体形态发生明显变化, 进入了多胶束 (MM) 共存的热力学状态, 这与 Warren 等^[45]在实验中得到的结果一致. 这一结构转变是因为较长的亲水链段在界面处占据更大的有效排斥体积, 从而增强冠层链段之间的空间拥挤效应. 因此, 体系无法再维持单一的大尺寸低曲率结构 (如囊泡或大胶束), 而是通过结构分裂形成多个较小的离散胶束, 以提供充足的相界面

积来容纳亲水链段, 从而实现体系总体自由能的最小化.

在明确了稳态形态的分布区间后, 进一步研究了体系浓度对动态共价键成键动力学的影响. 图 5(b) 显示了在 $N_A=2$ 时, 不同聚合物浓度 ($m=400$ 、800 和 1400) 条件下, 成键率 p 随时间的变化关系曲线. 结果表明, 聚合物浓度对成键率呈

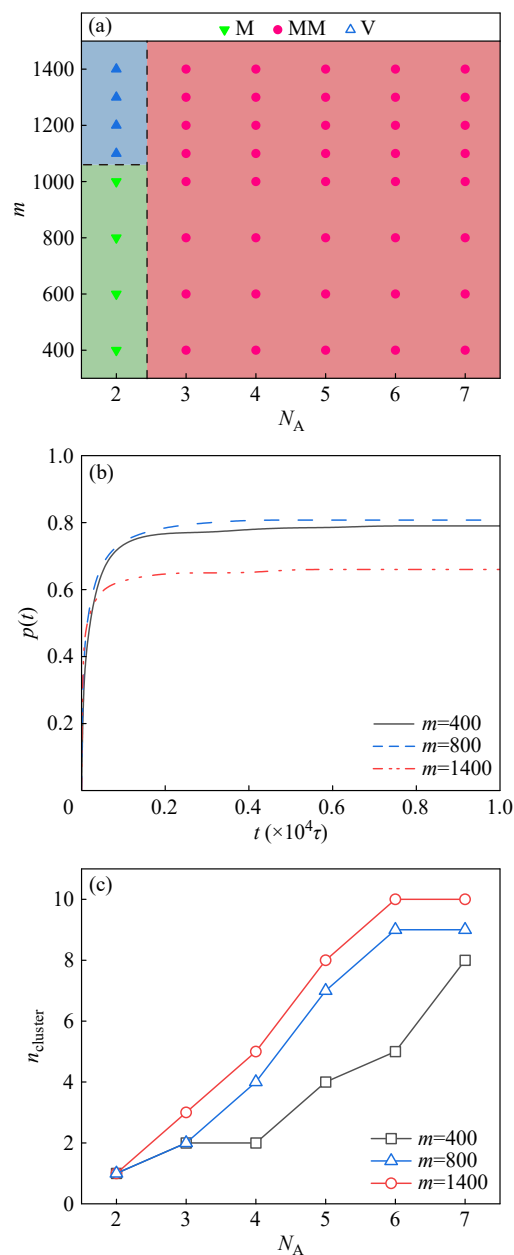


Fig. 5 Effects of hydrophilic block length (N_A) and concentration (m) on self-assembly and dynamic bonding behavior; (a) Morphological phase diagram in the m - N_A plane; (b) Time evolution of the dynamic bond conversion p at different concentrations (m); (c) Dependence of the cluster number ($n_{cluster}$) on the hydrophilic block length (N_A) at different concentrations (m).

现出非单调影响. 当体系由低浓度($m=400$)增加至中等浓度($m=800$)时, 平衡成键率有所提升. 这是由于反应性端基浓度增加后, 端基之间的扩散接触和有效碰撞概率提高, 此时成键过程主要受扩散控制. 然而, 当浓度进一步提升至 $m=1400$ 时, 最终成键率反而下降, 低于 $m=800$ 时的水平. 这种高浓度条件下出现的动力学抑制现象主要源于反应动力学与相分离过程的竞争, 高浓度下疏水链段的聚集速率加快, 导致相分离过早发生并形成了致密的聚集体核心(即图5(a)中的囊泡结构). 排斥体积效应和空间受限将大量未反应的端基限制于聚集体内部, 阻碍了端基的扩散, 从而在动力学上抑制了动态共价键的持续生成.

我们进一步分析了体系最终团簇数量的变化规律. 在图5(c)显示了团簇数量 n_{cluster} 随亲水嵌段长度 N_A 与聚合物浓度 m 的变化特征. 在固定的聚合物浓度下, 随着亲水嵌段长度 N_A 的增加, 团簇数量 n_{cluster} 均呈现出单调递增趋势. 这说明随着亲水链段增长, 体系更倾向于形成多个小尺寸胶束而非单一尺寸聚集体. 该结果进一步表明, 较长的亲水链段通过增大界面处的有效排斥体积, 促进了多胶束结构的形成. 其次, 在固定的亲水嵌段长度下, 体系浓度越高, 其对应的团簇数量 n_{cluster} 也相应增加. 这是由于单个胶束的聚集数通常存在能量最小化决定的上限, 因此体系中总聚合物链数的增加会导致宏观上离散团簇数量的增多.

综上, 聚合物浓度与链段结构对体系自组装行为具有显著协同影响. 较短的亲水链段和较低浓度有利于形成高曲率胶束, 而浓度升高可进一步诱导囊泡形成; 亲水链段增长则会增强界面拥挤效应, 促进体系向多胶束共存态转变. 与此同时, 聚合物浓度对动态键成键率呈现非单调调控作用, 表明成键动力学受到扩散、相分离和空间受限等多种因素的共同影响.

2.3 初始构型对自组装形态的影响

聚合物的自组装行为不仅受热力学参数控制, 还与体系的初始构型及其对应的动力学演化路径密切相关. 为探究初始构型对组装行为的影响, 我们对比了由游离A、B组成的初始体系(**free**体系, 即2.1节讨论的体系)与由预先连接的两亲性嵌段共聚物组成的初始体系(**block**体系). 图6给出了以预连接嵌段共聚物(**block**)为初始模

型构建的形态相图. 与**free**体系(图3)相比, **block**体系在相同相互作用参数范围内表现出不同的形态分布特征, 其中最显著的变化是单室囊泡(V)的分布区域明显扩大. 大复合胶束(LCM)与多室囊泡(MV)的相边界并未发生明显改变, 而囊泡(V)的稳定区在**block**体系中明显扩展. 这一差异来源于初始拓扑连接性对组装路径和链段排布方式的影响. 在较低 a_{AB} 条件下, 体系演化主要受动力学限制控制. 此时, 疏水核心内部局部致密, 链段迁移和微区重排较为困难, 亲水微区之间的进一步融合需要克服较高能垒. 因此, 无论初始构型为**free**体系还是**block**体系, LCM和MV的相区边界均未发生明显变化. 然而, 在中高 a_{AB} 条件下, 初始拓扑连接性的作用更加突出. 对于**free**体系, 部分A链和B链未能及时成键, 未连接的疏水B链更易进入疏水核心, 从而改变核心的有效体积及界面曲率, 不利于规整囊泡结构的形成. 相比之下, **block**体系初始即由预连接的两亲性嵌段共聚物组成, 避免了游离疏水链段在组装初期对聚集过程的干扰, 因此体系更易按照其本征分子堆积特征形成低曲率双分子层结构, 进而使单室囊泡在更宽的参数范围内保持稳定.

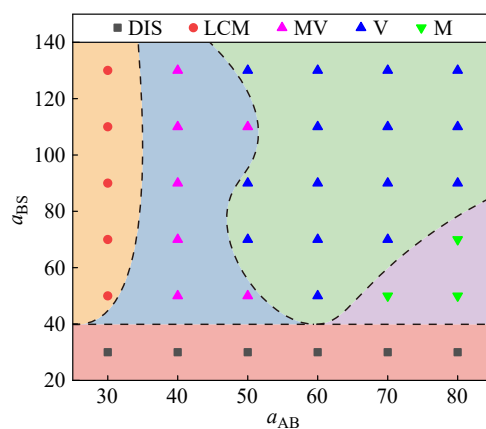


Fig. 6 Morphological phase diagram of the self-assembled structures using pre-connected block copolymers as the initial model.

初始构型的差异也影响着聚集体的演化路径. 图7(a)对比了在固定相互作用参数($a_{AB}=60$, $a_{BS}=70$)下, **free**体系(上)与**block**(下)体系演化的过程快照图. 演化路径的差异可以归因于组装动力学与反应动力学的竞争. 图7(b)展示了2种体系成键率随时间的演化曲线. **Free**体系的成键率

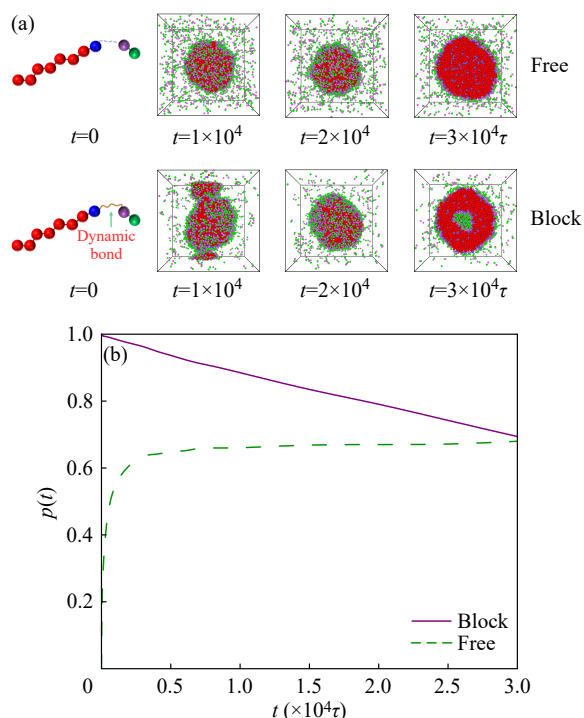


Fig. 7 (a) Typical simulation snapshots showing the morphological evolution of the systems with different initial models at $a_{AB}=60$ and $a_{BS}=70$. The top row corresponds to the free initial model, and the bottom row corresponds to the block initial model. (b) Time evolution of the dynamic bond conversion, p , for the free and block initial models.

在快速上升后达到平台值 0.68, 这表明随着微相分离的进行, 反应性端基之间的空间接触逐渐受限, 后续成键过程明显减慢. 同时, 未及时与 A 链连接的疏水 B 链进入疏水聚集区, 也会干扰囊泡双分子层的有序排布, 从而影响最终聚集形态的规整性. 相反, 尽管预连接体系发生了部分动态键断裂(成键率由 1.0 稳步下降), 由于 block 体系在组装初期保持了较高比例的两亲性嵌段共聚物, 疏水链段和亲水链段之间的拓扑连接关系仍能够有效引导体系优先形成双分子层排布. 在囊泡结构形成后, 即使部分动态键断裂, 链段扩散和重排也受到致密聚集区的限制, 因此难以破坏已经形成的宏观囊泡拓扑结构.

综上, 初始构型通过改变体系早期的链段连接状态和组装路径, 进而影响聚集体的最终形态分布. 与 free 体系相比, block 体系更有利于单室囊泡的形成, 其主要表现为囊泡相区的扩大, 而非多室囊泡与单室囊泡之间的简单替代关系. 这一结果表明, 初始拓扑连接性是调控动态共价体系自组装路径和最终聚集形态的重要因素.

3 结论

采用耗散粒子动力学(DPD)模拟方法, 构建了含端基动态共价键的两亲性嵌段共聚物粗粒化模型, 系统探究了相互作用参数、聚合物浓度与链段长度、以及初始构型对自组装行为及反应动力学的调控规律. 结果表明, 疏水链段与溶剂之间的不相容性是驱动体系发生微相分离并形成有序聚集体的主要因素, 而嵌段间排斥作用则通过调控界面曲率进一步决定聚集形态. 聚集体从大复合胶束依次演变为多室囊泡、单室囊泡及胶束. 过强嵌段排斥会因显著的位阻效应抑制动态共价键的形成效率. 在浓度和链段结构的协同作用下, 体系表现出不同的聚集行为. 当亲水链段较短时, 低浓度条件下体系倾向于形成胶束, 而较高浓度则有利于囊泡结构的形成; 随着亲水链段长度增加, 界面处链段拥挤效应增强, 体系逐渐由单一尺寸聚集体转变为多胶束共存态. 此外, 聚合物浓度对成键率呈现非单调影响: 在低浓度至中等浓度区间, 端基接触概率增加, 成键率随浓度升高而增大; 而在更高浓度下, 由于相分离加快、聚集体内部结构趋于致密, 排斥体积效应和空间受限增强, 后续成键过程反而受到抑制.

初始构型对体系的组装路径和最终形态分布也具有重要影响. 与由游离 A 链和 B 链构成的 free 体系相比, 由预连接嵌段共聚物构成的 block 体系在相同参数范围内表现出更大的囊泡稳定区. 其原因在于, block 体系在组装初期保持了链段间的拓扑连接关系, 减弱了游离疏水链段对聚集过程的干扰, 从而更有利于双分子层结构的形成和单室囊泡的稳定存在. 因此, 初始拓扑连接性对聚集形态的调控主要体现在囊泡相区的扩大, 而不是多室囊泡与单室囊泡之间的简单对应关系.

综上, 本工作揭示了动态共价体系中相互作用参数、成键动力学与初始拓扑约束之间的耦合作用机制, 相关模拟结果与已有实验中关于嵌段共聚物聚集形态转变和曲率调控的规律相一致, 加深了对动态共价高分子自组装行为的理解, 并为复杂聚集形态的可控构筑提供了理论依据.

REFERENCES

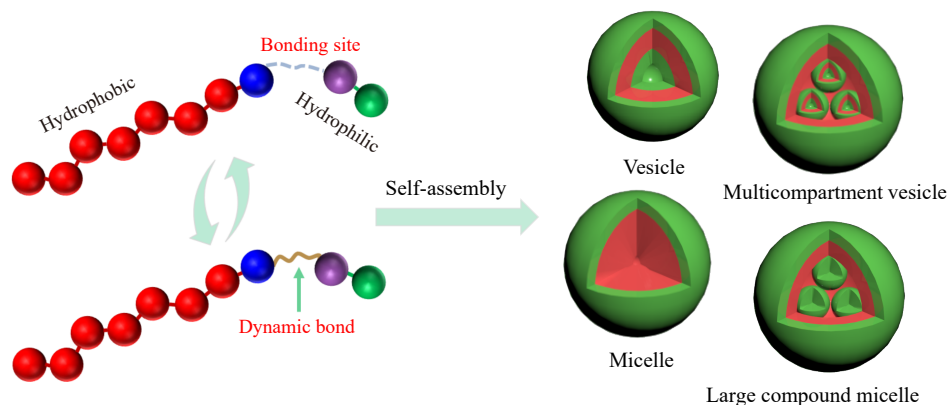
- 1 Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 525–557.
- 2 Blanazs, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J. Self-assembled block copolymer aggregates: from micelles to vesicles and their biological applications. *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30(4–5), 267–277.
- 3 Discher, D. E.; Eisenberg, A. Polymer vesicles. *Science*, **2002**, 297(5583), 967–973.
- 4 Mai, Y. Y.; Eisenberg, A. Self-assembly of block copolymers. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(18), 5969–5985.
- 5 Zhang, L. F.; Eisenberg, A. Multiple morphologies of “crew-cut” aggregates of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) block copolymers. *Science*, **1995**, 268(5218), 1728–1731.
- 6 Bae, Y.; Fukushima, S.; Harada, A.; Kataoka, K. Design of environment-sensitive supramolecular assemblies for intracellular drug delivery: polymeric micelles that are responsive to intracellular pH change. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42(38), 4640–4643.
- 7 Napoli, A.; Valentini, M.; Tirelli, N.; Müller, M.; Hubbell, J. A. Oxidation-responsive polymeric vesicles. *Nat. Mater.*, **2004**, 3(3), 183–189.
- 8 Vriezema, D.; Garcia, P.; Sancho Oltra, N.; Hatzakis, N.; Kuiper, S.; Nolte, R.; Rowan, A.; van Hest, J. C. M. Positional assembly of enzymes in polymersome nanoreactors for cascade reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46(39), 7378–7382.
- 9 Du, J. Z.; Tang, Y. Q.; Lewis, A. L.; Armes, S. P. pH-sensitive biocompatible block copolymer vesicles for drug delivery. *J. Control. Release*, **2011**, 152, e16–e17.
- 10 Elsabahy, M.; Wooley, K. L. Design of polymeric nanoparticles for biomedical delivery applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(7), 2545–2561.
- 11 Peters, R. J. R. W.; Marguet, M.; Marais, S.; Fraaije, M. W.; van Hest, J. C. M.; Lecommandoux, S. Cascade reactions in multicompartmentalized polymersomes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(1), 146–150.
- 12 Zhao, J. Y.; Peng, Y. Y.; Diaz-Dussan, D.; White, J.; Duan, W.; Kong, L. X.; Narain, R.; Hao, X. J. Zwitterionic block copolymer prodrug micelles for pH responsive drug delivery and hypoxia-specific chemotherapy. *Mol. Pharmaceutics*, **2022**, 19(6), 1766–1777.
- 13 Kumar, S.; Dory, Y. L.; Lepage, M.; Zhao, Y. Surface-grafted stimuli-responsive block copolymer brushes for the thermo-, photo- and pH-sensitive release of dye molecules. *Macromolecules*, **2011**, 44(18), 7385–7393.
- 14 Kim, S.; Park, S.; Kim, M. S.; Lee, H.; Lee, H.; Lee, K. H.; Kim, M. Supramolecular association of a block copolymer via strong hydrogen bonding to form self-healable ionogels. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(38), 51459–51468.
- 15 Sun, Y. T.; Deming, T. J. Self-healing multiblock copolypeptide hydrogels via polyion complexation. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(5), 553–557.
- 16 Deng, R. H.; Derry, M. J.; Mable, C. J.; Ning, Y.; Armes, S. P. Using dynamic covalent chemistry to drive morphological transitions: controlled release of encapsulated nanoparticles from block copolymer vesicles. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(22), 7616–7623.
- 17 Zhang, X. Y.; Waymouth, R. M. 1,2-dithiolane-derived dynamic, covalent materials: cooperative self-assembly and reversible cross-linking. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(10), 3822–3833.
- 18 Yi, Y.; Xu, H. P.; Wang, L.; Cao, W.; Zhang, X. A new dynamic covalent bond of Se-N: towards controlled self-assembly and disassembly. *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19(29), 9506–9510.
- 19 Jackson, A. W.; Fulton, D. A. Triggering polymeric nanoparticle disassembly through the simultaneous application of two different stimuli. *Macromolecules*, **2012**, 45(6), 2699–2708.
- 20 Chakma, P.; Konkolewicz, D. Dynamic covalent bonds in polymeric materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(29), 9682–9695.
- 21 Lei, Z. Q.; Xiang, H. P.; Yuan, Y. J.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Room-temperature self-healable and remoldable cross-linked polymer based on the dynamic exchange of disulfide bonds. *Chem. Mater.*, **2014**, 26(6), 2038–2046.
- 22 Cromwell, O. R.; Chung, J.; Guan, Z. B. Malleable and self-healing covalent polymer networks through tunable dynamic boronic ester bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(20), 6492–6495.
- 23 Deng, G. H.; Tang, C. M.; Li, F. Y.; Jiang, H. F.; Chen, Y. M. Covalent cross-linked polymer gels with reversible sol-gel transition and self-healing properties. *Macromolecules*, **2010**, 43(3), 1191–1194.

- 24 Rekondo, A.; Martin, R.; Ruiz de Luzuriaga, A.; Cabañero, G.; Grande, H. J.; Odriozola, I. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis. *Mater. Horiz.*, **2014**, 1(2), 237–240.
- 25 吴思武, 唐征海, 郭宝春. 动态共价键交联橡胶的设计和性能. *高分子学报*, **2019**, 50(5), 442–450.
- 26 陈巧梅, 杨洋, 危岩, 吉岩. 含可交换动态共价键的液晶聚合物驱动器. *高分子学报*, **2019**, 50(5), 451–468.
- 27 陈兴幸, 钟倩云, 王淑娟, 吴宥伸, 谭继东, 雷恒鑫, 黄绍永, 张彦峰. 动态共价键高分子材料的研究进展. *高分子学报*, **2019**, 50(5), 469–484.
- 28 Tsao, Y. H.; Chen, Y. J.; Sing, C. E.; Evans, C. M. Dynamic covalent bond exchange at block copolymer junctions impacts self-assembly kinetics. *Macromolecules*, **2025**, 58(6), 2947–2957.
- 29 Chakma, P.; Morley, C. N.; Sparks, J. L.; Konkolewicz, D. Exploring how vitrimer-like properties can be achieved from dissociative exchange in anilinium salts. *Macromolecules*, **2020**, 53(4), 1233–1244.
- 30 Huang, Z. X.; Zhang, J. M.; Qian, Y. Y.; Liu, H. X.; Xiao, Y. F.; Du, J. Z. Antioxidant glycopolymerosomes with dynamic covalent glucose regulation for synergistic pancreatitis-diabetes therapy. *Nano Today*, **2025**, 65, 102871.
- 31 Tena-Solsona, M.; Rieß, B.; Grötsch, R. K.; Löhrer, F. C.; Wanzke, C.; Käsdorf, B.; Bausch, A. R.; Müller-Buschbaum, P.; Lieleg, O.; Boekhoven, J. Non-equilibrium dissipative supramolecular materials with a tunable lifetime. *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 15895.
- 32 Carnall, J. M. A.; Waudby, C. A.; Belenguer, A. M.; Stuart, M. C. A.; Peyralans, J. J.; Otto, S. Mechanosensitive self-replication driven by self-organization. *Science*, **2010**, 327(5972), 1502–1506.
- 33 Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, **2011**, 334(6058), 965–968.
- 34 Sood, A.; Mandal, P. K.; Ottelé, J.; Wu, J. T.; Eleveld, M.; Hatai, J.; Pappas, C. G.; Huc, I.; Otto, S. Simultaneous formation of a foldamer and a self-replicator by out-of-equilibrium dynamic covalent chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(49), 33386–33394.
- 35 Zhang, G. G.; Peng, W. J.; Wu, J. J.; Zhao, Q.; Xie, T. Digital coding of mechanical stress in a dynamic covalent shape memory polymer network. *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 4002.
- 36 Bai, J. L.; Liu, D.; Wang, R. Self-assembly of amphiphilic diblock copolymers induced by liquid-liquid phase separation. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(9), 1217–1224.
- 37 Hoogerbrugge, P. J.; Koelman, J. M. V. A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhys. Lett.*, **1992**, 19(3), 155–160.
- 38 Svaneborg, C. LAMMPS framework for dynamic bonding and an application modeling DNA. *Comput. Phys. Commun.*, **2012**, 183(8), 1793–1802.
- 39 Gioldasis, C.; Gkamas, A.; Moulto, O. A.; Vlahos, C. H. Chemical feedback in templated reaction-assembly of polyelectrolyte complex micelles: a molecular simulation study of the kinetics and clustering. *Polymers*, **2023**, 15(14), 3024.
- 40 Lei, J. C.; Xu, S.; Li, Z. Q.; Liu, Z. S. Study on large deformation behavior of polyacrylamide hydrogel using dissipative particle dynamics. *Front. Chem.*, **2020**, 8, 115.
- 41 Groot, R. D.; Warren, P. B. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107(11), 4423–4435.
- 42 Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.*, **1995**, 117(1), 1–19.
- 43 Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **2010**, 18(1), 015012.
- 44 Byard, S. J.; O’Brien, C. T.; Derry, M. J.; Williams, M.; Mykhaylyk, O. O.; Blanazs, A.; Armes, S. P. Unique aqueous self-assembly behavior of a thermoresponsive diblock copolymer. *Chem. Sci.*, **2020**, 11(2), 396–402.
- 45 Warren, N. J.; Armes, S. P. Polymerization-induced self-assembly of block copolymer nano-objects via RAFT aqueous dispersion polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(29), 10174–10185.

Formation and Self-assembly of Amphiphilic Block Copolymers with Dynamic Covalent Bonds

Zhao-lei Zhang, Hao Tang, Xian-deng Qiu, Zi-xuan Zhang, Shu-yue Fang, Rong Wang*
(Department of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,
Key Laboratory of High Performance Polymer Materials and Technology of Ministry of Education,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023)

Abstract Dissipative particle dynamics (DPD) simulations were employed to investigate the self-assembly behavior of amphiphilic block copolymers with dynamic covalent bonds. The results showed that in the presence of dynamic covalent bonds, multicompartment vesicles, vesicles, large compound micelles, and spherical micelles can be obtained by tuning the hydrophobic interaction and the interaction between blocks. Hydrophobic interactions served as the primary driving force for self-assembly, whereas the interaction between blocks regulated the interfacial curvature, thereby further controlling the aggregate morphology. With increasing repulsion between the blocks, the aggregate morphology underwent a sequential transition from large compound micelles to multicompartment vesicles, vesicles, and micelles. From a kinetic perspective, the system concentration exerted a non-monotonic effect on the bond fraction of the dynamic bonds. At low concentrations, the reaction was diffusion-controlled, and the bond fraction increased with increasing concentration. When the concentration further increased, the enhanced excluded-volume effects and spatial confinement suppressed subsequent bond formation, resulting in an optimal concentration window for bond formation. In addition, a comparison of the assembly pathways between the free-chain and pre-connected block models revealed that the initial topological connectivity significantly affects the assembly evolution process. Compared with the free-chain system, the region for single-compartment vesicle formation was markedly enlarged in the preconnected block system. These results provide a theoretical basis for the morphological design of polymer aggregates regulated by dynamic covalent bonds.



Keywords Block copolymers; Amphiphilicity; Dynamic covalent bonds; Self-assembly; Dissipative particle dynamics (DPD)

* Corresponding author: Rong Wang, E-mail: wangrong@nju.edu.cn