

· 研究论文 ·

## 接枝位置异构的笼型两亲性分子的自组装模拟

徐明虎<sup>1</sup> 宋青亮<sup>2\*</sup> 刘美娇<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>浙江省高分子材料表面与界面科学重点实验室 浙江理工大学化学与化工学院 杭州 310018)

<sup>2</sup>复旦大学聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

**摘要** 利用耗散粒子动力学(DPD)方法模拟了接枝在笼型分子不同顶点的双链分子形成的邻、间和对3种位置异构体的自组装行为. 研究表明, 随着接枝链长增加, 3种位置异构体的自组装结构的相序列和稳定相区间有显著区别, 接枝链长较短时, 尾链聚集的有序结构的曲率以邻、间、对位的顺序依次升高; 而接枝链较长时, 不同异构体中笼型分子会堆砌成不同的双连续结构. 模拟结果还预测到, 3种位置异构体的有序-无序相转变温度( $T_{ODT}$ )按照邻、间、对的顺序降低, 且3种位置异构的两两组合异构体系的 $T_{ODT}$ 也符合该变化规律; 这些相行为的差异可以从分子链的堆积方式的微观角度来理解. 该研究证实了微小的结构单元的差异可以对自组装结果产生深远的影响, 从而为探索软物质体系的非常规的自组装结构提供了新的思路.

**关键词** 笼型分子, 嵌段共聚物, 耗散粒子动力学, 自组装

**引用:** 徐明虎, 宋青亮, 刘美娇. 接枝位置异构的笼型两亲性分子的自组装模拟. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24075

**Citation:** Xu, M. H.; Song, Q. L.; Liu, M. J. Dissipative particle dynamics simulation of self-assembly of regio-isomeric cage type amphiphiles in the Bulk. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24075

分子型纳米粒子作为一类在纳米尺度上具有明确分子构型的刚性构建单元, 近年来广受科研工作者的关注<sup>[1-7]</sup>. 当分子型纳米粒子与聚合物通过共价键相连时, 可以构建成特殊的两亲性聚合物, 例如常见的有笼型倍半硅氧烷(POSS), 富勒烯(fullerene)等分子型纳米粒子与聚合物共聚形成巨表面活性剂. 该表面活性剂可以看作是传统小分子表面活性剂的尺寸放大物, 因此它们具备小分子表面活性剂的基本性质, 同时又因为它们有着特殊的拓扑结构以及刚性的分子框架, 存在区别于小分子表面活性剂的独特性质<sup>[8-10]</sup>. 例如: Cheng等<sup>[10]</sup>发现由亲水性A-POSS构建的头部和疏水性PS聚合物构建的尾链形成的巨表面活性剂, 其自组装形成的胶束内部的PS链是高度拉伸的. 这主要是由于A-POSS的刚性构象

以及胶束中A-POSS之间的强烈的相互作用, 且不同形貌的胶束核心半径的变化趋势为 $R_{\text{vesicle}} < R_{\text{cylinder}} < R_{\text{sphere}}$ , 其中vesicle, cylinder, sphere分别为囊泡, 棒状胶束及球形胶束, 该结果与传统的聚苯乙烯-聚丙烯酸(PS-*b*-PAA)嵌段共聚物是相反的.

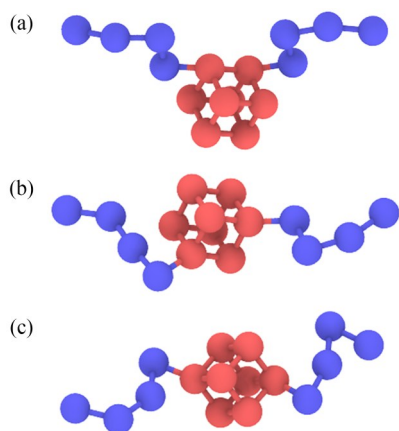
由于这些分子型纳米粒子上具有多个官能团和接枝位点, 类似于原子的价态和键角, 进而可以选择性官能化从而合成具有不同拓扑结构的聚合物, 这些大分子的化学复杂性意味着每个大分子都有着大量的异构体, 包括序列异构<sup>[11-15]</sup>, 拓扑异构<sup>[16-19]</sup>、立体异构<sup>[20]</sup>以及位置异构<sup>[21-26]</sup>. 位置异构体作为其中的一种, 是指尾链分子接枝在纳米粒子的不同位点, 而形成空间构型上的差异体, 如图1所示的邻, 间和对3种位置异构体,

2024-03-09收稿, 2024-04-12录用,

网络出版; 国家自然科学基金(基金号 22373086、22303017)资助项目.

\* 通信联系人, E-mail: qlsong@fudan.edu.cn; mjliu@zstu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24075



**Fig. 1** The models of the three regio-isomers: (a) *ortho*-isomer; (b) *meta*-isomer; (c) *para*-isomer.

也称为区域异构体. 仅仅是这样微小的差异, 也可能对它们的自组装行为和宏观性质产生重大影响. 例如: 在形成常规的相结构时, 区域效应的存在会不约而同地影响其在界面处的堆积构型, 不同的堆积构型最终会影响其自组装结构的稳定性, 以及自组装结构的尺寸大小. Liu等模块化制备了一个以亲水性 A-POSS 和疏水性 C-POSS 作为重复单元的, 离散型不同位置异构组合的两亲性聚合物库<sup>[23]</sup>, 这些聚合物具有均匀的链长和精确的区域构型, 在相同的条件下, 当区域构型由对位转变到邻位时, 相边界朝向具有较高界面曲率的相移动. 值得一提的是, 当链长增长到一定程度时, 区域效应就会逐渐减弱直至消失. 而在形成非常规的球状相时, 区域效应也扮演着重要的角色<sup>[27~29]</sup>, 例如: Dong等以亲水性 D-POSS 和疏水性 C-POSS 为重复单元合成了具有不同区域构型的分子团簇<sup>[29]</sup>, 当处于不同的区域构型下时, 邻位构型下的分子簇自组装形成的一级结构更倾向于锥形, 而间位和对位则为扇形堆积, 锥形的拓扑结构更容易自组装形成球状相, 而 POSS 的刚性三维构型又进一步增加了构象不对称性, 最终使得邻位构型下自组装形成 DQC 和 Frank-Kasper 的  $\sigma$  结构, 间位和对位则没有形成, 该结果与张等的工作十分吻合<sup>[27,28]</sup>.

尽管目前有关大分子的位置异构的研究在实验上取得了一定的进展, 但一方面实验上对精确制备不同的单一位置异构体存在着高难度性; 另一方面该类体系的自组装影响因素仍旧很复杂, 位置异构对自组装结构的调控机理仍然不明确. 近年来, 随着计算机模拟技术的飞速发展, 理论

模拟的方法不失为一种有效的理解和探究实验机理的手段. Ma等利用耗散粒子动力学的方法模拟了巨表面活性剂在选择性溶剂中的自组装行为<sup>[30]</sup>, 调整亲水性头部珠子与溶剂珠子的相互作用参数, 获得了囊泡, 球形胶束, 棒状胶束, 分段棒状胶束等聚集体结构, 他们的研究结果与 Cheng等<sup>[10]</sup>的实验结论相吻合. Li等运用布朗动力学的方法<sup>[31]</sup>, 研究了聚合物尾部数量、尾部长度、聚合物浓度、亲水性头部尺寸和体系温度等参数对自组装聚集体形貌的影响. 但目前还鲜见关于区域异构体对自组装结构调控的模拟研究. 本研究利用耗散粒子动力学方法, 探究笼型分子上接枝位置异构的 2 条疏水尾链形成位置异构体在主体中的自组装行为. 首先构建了如图 1 所示的 3 种位置异构体, 探究 3 种位置异构体中自组装结构受接枝尾链长度的影响; 然后计算了 3 种位置异构体, 以及这 3 种位置异构体两两组合体系中的层状相-无序相(ODT)的转变规律. 并结合层状相的周期, 分子的堆积构型和对应的界面能对 3 种位置异构体自组装行为的差异加以分析.

## 1 模型与方法

### 1.1 DPD 方法

耗散粒子动力学方法(DPD)方法最早由 Hoogerbrugge 和 Koelman 提出<sup>[32,33]</sup>, 意在解决流体动力学中存在的问题, 通过粗粒化的方式, 简化分子间的相互作用力, 其非键相互作用力为软排斥力, 允许粒子间的相互重叠, 从而最大程度上体现模拟体系介观尺度上的行为, 允许更大空间尺度和更长时间尺度的模拟, 后经 Groot 和 Warren 的优化与改进<sup>[34]</sup>, 建立了 DPD 的统计力学基础. DPD 方法从牛顿力学出发, 体系中的最小单元为粗粒化的 DPD 珠子, 遵循牛顿运动方程:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i \quad (1)$$

其中:

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R) \quad (2)$$

每个珠子受到 3 种力: 保守力  $\mathbf{F}_{ij}^C$ , 耗散力  $\mathbf{F}_{ij}^D$  和随机力  $\mathbf{F}_{ij}^R$ , 每种力都是局域且成对地施加在珠子上, 截断半径为  $r_c=1$ , 其中保守力作为体现 2 种珠子间的排斥相互作用, 作用在 2 种珠子质心的连线上, 满足如下关系式:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1-r_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} & (r_{ij} < 1) \\ 0 & (r_{ij} \geq 1) \end{cases} \quad (3)$$

其中  $a_{ij}$  表示 2 种珠子之间的相互作用力大小，与 Flory-Huggins 参数  $\chi$  之间满足关系： $a_{ij} = 25 + 3.27\chi_{ij}$ ，对于相同的珠子之间  $a_{ii} = 25$ ， $r_{ij}$  代表 2 种珠子之间的距离。

耗散力  $\mathbf{F}_{ij}^D$  和 2 种珠子之间的相对速度成正比，代表珠子间的摩擦力，它会消耗体系的能量，满足关系：

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma\omega^D(r_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (4)$$

其中  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ ，是 2 种珠子间的相对运动速度， $\gamma$  是摩擦系数。而随机力  $\mathbf{F}_{ij}^R$  则作为能量来源可以弥补体系消耗的能量，满足：

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma\omega^R(r_{ij})\theta_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (5)$$

其中  $\sigma$  是表示随机力大小的噪音强度，设置为 3。 $\theta_{ij}(t)$  是一个随机涨落变量，平均值为 0，方差为 1。满足高斯统计，随机力和耗散力之间满足耗散-涨落关系：

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (6)$$

耗散力和随机力共同作用在 2 个珠子连线的质心上，使得体系的角动量和线动量保持守恒，使得体系处在一个热浴中，从而维持整个体系处在正则系综下。权重函数  $\omega^D$  和  $\omega^R$  满足一定的关系，使得耗散力和随机力可以相互联系：

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = \begin{cases} (1-r)^2 & (r < 1) \\ 0 & (r \geq 1) \end{cases} \quad (7)$$

## 1.2 模型与参数的选择

为了体现不同的接枝位点以及笼状分子刚性的分子框架，我们采用谐波键势和谐波角势，使尾链分子接枝在笼型分子的不同顶点，谐波键势为：

$$V_{\text{bond}}(r) = \frac{1}{2}k_b(r-r_b)^2 \quad (8)$$

其中  $r$  是实际键长， $r_b$  是目标键长， $k_b$  是弹簧系数。对于尾链分子设置为： $r_b = 0$ ，和  $k_b = 4$ ；对于笼状分子为： $r_b = 0.75$  和  $k_b = 100$ 。

为了体现笼型分子的刚性，采用谐波角势：

$$V_{\text{angle}}(r) = \frac{1}{2}k_a(\theta - \theta_0)^2 \quad (9)$$

其中  $\theta$  是实际键角度， $\theta_0$  是设定的目标键角度， $k_a$  表示刚性程度（越大则刚性越强），尾链分子不设置谐波角势以表示普通柔性分子，笼状分子

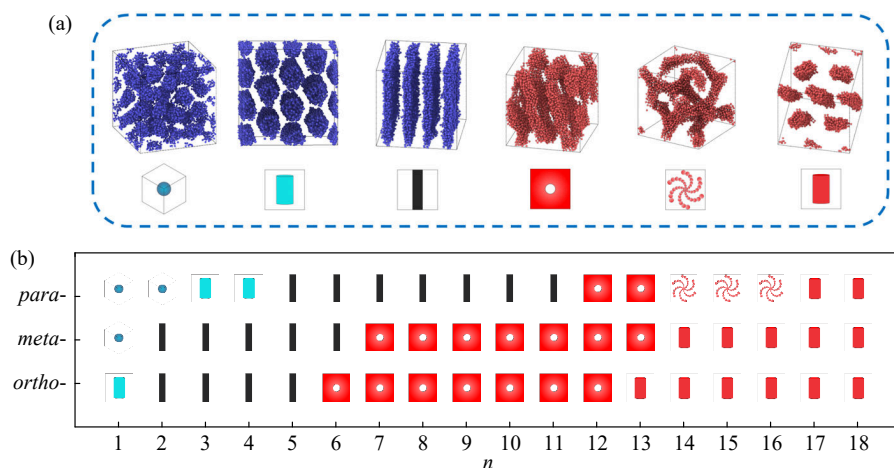
的  $\theta_0$  设置为 90 度以保证立方体的框架结构， $k_a$  设置为 200，这样的模型和参数是根据宋等的研究进行设置的<sup>[35]</sup>。3 种位置异构体的模型，即邻位，间位，和对位异构体如图 1 所示。笼型分子用 A 表示，显示为红色，尾链分子用 B 表示，显示为蓝色，其中  $a_{AA}$  和  $a_{BB}$  均设置为 25，由于 A 组分和 B 组分是互不相容的，且为了尽可能避免体系陷入亚稳态，采用了多步退火的方案来逐级平衡体系<sup>[36]</sup>，2 种组分的相互作用参数  $a_{AB}$  在模拟过程中逐渐从  $a_{AB} = 26$  每隔  $2 \times 10^6$  的时间步长增加到目标值  $a_{AB} = 80$ ，间隔为 5，整个体系在  $20 \times 20 \times 20$  大小的立方盒子中进行模拟，积分时间步长为 0.02。我们采用的是吉林大学 Zhu 课题组开发的开源软件<sup>[37]</sup> GALAMOST (4.01 版本，现为 PYGAMD) 进行模拟的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 接枝链长对自组装结构的调控

通常来说，简单两嵌段共聚物的自组装行为主要受 2 种嵌段之间的相互作用强度 ( $\chi N$ ) 和不同嵌段的体积分数 ( $f$ ) 所调控<sup>[38,39]</sup>，其中  $f$  对有序-有序相结构的转变影响更加显著，因此主要考虑柔性嵌段的体积分数对自组装形态的影响。不同嵌段之间的体积分数，通过改变接枝在笼型分子上的双尾链的珠子数 ( $n$ ) 来调控。通过模拟得到如图 2(a) 所示不同相结构，分别为 B 组分形成的球状相 (spheres)、六角堆积柱状相 (hexagonal cylinders) 以及层状相 (lamellae)、和 A 组分形成的穿孔层状相 (perforated lamellae, PL)、双连续相 (gyroid) 相以及六角堆积柱状相。这些结构都是在相应的参数下至少重复 3 次，并且每次都经过多步退火后所确定的稳定的结构。通过依次增加尾链长度 ( $n$ ) 得到如图 2(b) 所示的，从上到下依次为对位，间位和邻位异构体的自组装相序列，这些结构均为退火至  $a_{AB} = 80$  的相结构。

从图 2(b) 可以看出，3 种位置异构的情况下，随着疏水尾链的体积分数的增长，自组装结构的相序列并不相同。与 Zhang 等的实验研究结果相一致的是<sup>[22]</sup>，随着体积分数不对称性的增加都以对位，间位和邻位的顺序先后出现了有序-有序的相转变。从相序列图中，也可以看出对位构型下形成的层状相稳定区间明显大于间位和邻位，而穿孔层状相则相反，并且在  $n=14$  到  $n=16$  时，预



**Fig. 2** (a) The Snapshots of the self-assembled morphologies, from left to right is: spheres formed by B blocks; hexagonal cylinders by B; Lamellae by B; perforated lamellae by A cages; double gyroids by A; hexagonal cylinders by A. Below each morphology the structural symbol is shown. (b) Phase sequences of the three regio-isomers with varying  $n$ ,  $n$  is the bead number of the grafted chains.

测到 Gyroid 结构, 而在邻位和间位情况下未观察到. 与 Zhang 等工作不同的是, 他们并未获得穿孔层状结构, 这可能是模型上的差异导致的, 例如他们所用的 POSS 与 POSS 之间存在着很强的氢键的作用, 这可能是引导相结构发生偏差的原因. 而我们体系中获得稳定的穿孔层状相的机理可以类比于姜等关于  $ABA_T$  型嵌段共聚物体系的研究工作<sup>[40]</sup>. 邻、间和对 3 种异构体类似于具有不同接枝位置的  $ABA_T$  型嵌段共聚物, 邻位最近、对位最远. 对于  $ABA_T$  型嵌段共聚物体系, PL 相之所以能稳定存在, 归因于  $B_1$  嵌段和  $B_2$  嵌段发生了局域相分离, 分别填充在 B 层和穿孔 A 层的孔洞中, 以避免 B 嵌段同时填充到这 2 个曲率不同的区域所带来的熵损失, 从而稳定这种具有双曲率的 PL 结构. 具体的是, 接枝点较近的  $ABA_T$  情况下, 较短的  $B_1$  嵌段主要采取折叠构象填充在孔洞层, 较长的  $B_2$  嵌段则填充到 B 层中; 而接枝点较远的  $ABA_T$  的情况下,  $B_1$  嵌段变长, 可以变成桥连的构象, 与  $B_2$  嵌段同时形成曲率较均一的 Gyroid 结构. 在我们模拟的 3 种位置异构体中, 尾链分子也会采取类似的不同的堆砌方式, 相对于对位, 邻位和间位的 2 条尾链靠得更近, 更容易折回来形成折叠构象, 所以更容易形成穿孔层状相; 而对位情况下, 2 条离得比较远的尾链则更容易采取桥连构象, 所以更容易形成常规的层状相和 Gyroid 相.

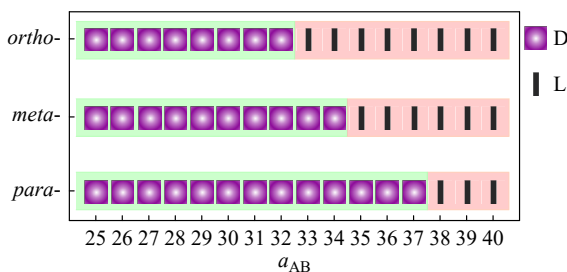
此外, 在接枝链比较短 ( $n=1\sim 4$ ) 的情况下, 3 种位置异构体的自组装结构也出现很大的差

异. 相对于邻位和间位体系, 对位异构中的 2 条接枝链隔得比较远, 不利于从笼型分子的聚集体中分离出来, 因此更容易形成曲率高的结构, 比如在  $n=4$  时, 接枝链的体积分数和笼型分子的相等, 但是其稳定结构为接枝链形成的柱状结构, 而非为层状结构. 值得注意的是, 我们的体系中, 接枝尾链的珠子数总是成对增加的, 即当  $n$  增加 1 时, 总的尾链的珠子数目增加 2, 因此接枝链的体积分数 ( $f_B$ ) 分别为 20%, 33.3%, 42.9%, 一直到 81.8%. 所以在  $n$  比较小的时候, 其变化值对  $f_B$  的离散度调控比较粗糙, 导致有些常规相并没有出现. 我们验证了间位异构的情况下, 当 2 条接枝链的长度分别设置为 1 和 2 时, 其对应的尾链的体积分数为  $f_B=0.273$ , 此时稳定结构为柱状结构. 总的来说, 当尾链比较短时, 随着  $f_B$  的增加, 有序结构还是维持球状→柱状→层状的规律变化的, 只是成对变化的  $n$  值对  $f_B$  的调节不够精细, 导致相序列跨过了相区间不大的双连续结构. 当然, 当 2 条尾链的长度不相同, 长短不同的 2 条尾链更容易发生局域相分离, 而诱导更复杂的自组装结构的形成. 但因为该工作主要聚集于接枝链的位置异构对自组装结构的影响, 所以这里我们只考虑两尾链长度相同的情况.

## 2.2 位置异构对有序-无序相转变的影响

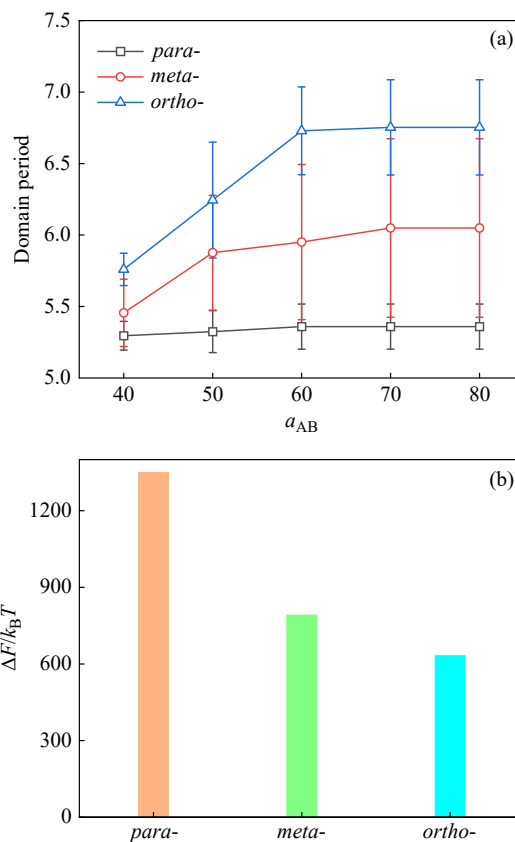
区域效应不仅会影响有序-有序结构的相转变序列, 还会对有序-无序相转变温度 ( $T_{ODT}$ ) 产生影响<sup>[21~26,41]</sup>. 因此根据图 2(b), 选取接枝链长为 5 (体积分数为  $f_B=0.56$ ) 的情况下, 探索 3 种位置异

构体对  $T_{ODT}$  的影响. 从图 2(b) 可以看出, 当  $a_{AB}=80$  时, 3 种位置异构体的稳定结构都是层状结构. 对于  $T_{ODT}$ , 利用  $a_{AB}$  来调控. 通过逐步改变  $a_{AB}$  绘制了 ODT 相序列图(图 3).



**Fig. 3** Comparisons of the order-disorder transitions (ODTs) between three regio-isomers, the D and L represent the disordered and lamellar phases, respectively.

模拟过程中, 利用多步退火的方法, 从  $a_{AB}=26$  每隔  $2 \times 10^6$  的时间步长增加到目标值  $a_{AB}=80$ , 其间隔为 1. 我们知道, 有序-无序相转变时的  $a_{AB}$  值越大, 对应的  $T_{ODT}$  越低<sup>[36]</sup>. 因此从图 3 中可以看出, 对位异构体的  $T_{ODT}$  最低, 邻位的最高, 这与实验上的结果一致<sup>[21,22]</sup>. 同时实验上也给出了这样的推测: 不同的异构体在形成相结构时会采取不同的分子堆积方式, 从而导致相结构的界面面积不同以及  $T_{ODT}$  的不同. 为了进一步探究位置异构对  $T_{ODT}$  的影响机理, 并验证实验上的推断的正确性, 计算了  $n=5$  时 3 种位置异构体在不同  $a_{AB}$  的情况下形成层状结构的周期, 如图 4(a) 所示. 从图上可以看出, 邻位构型下的层状相的周期最大, 对应的相畴的尺寸最大. 然后, 随着相互作用参数的增加, 相周期的大小逐渐增大且趋于平稳, 这也与实验上的结论一致<sup>[21,22]</sup>. 其原因如图 5 的分子构型图所示(为了清晰地观察链的堆积方式, 来自于同一个笼型分子上的 2 条尾链分子分别用绿色和青色显示), 形成层状结构的 3 种位置异构体中, 邻位和间位异构体中 2 条接枝链离得比较近, 容易折叠回来待在同一层中, 所以笼型分子更倾向于采用交错的“头对头”的堆积的方式; 而对位异构体中, 2 条接枝链的距离较远, 类似于 ABA 型嵌段共聚物的构型, 2 条链更倾向于分布在不同的层中, 笼型分子则更倾向于采用桥连的构象, 因此会拉近层之间的距离, 使得其周期相对较小. 我们知道, 相畴越大, A 和 B 接触的机会越少, 所以界面能也越少. 为了证实这一点, 计算了  $a_{AB}=40$  时 3 种位置异构体形

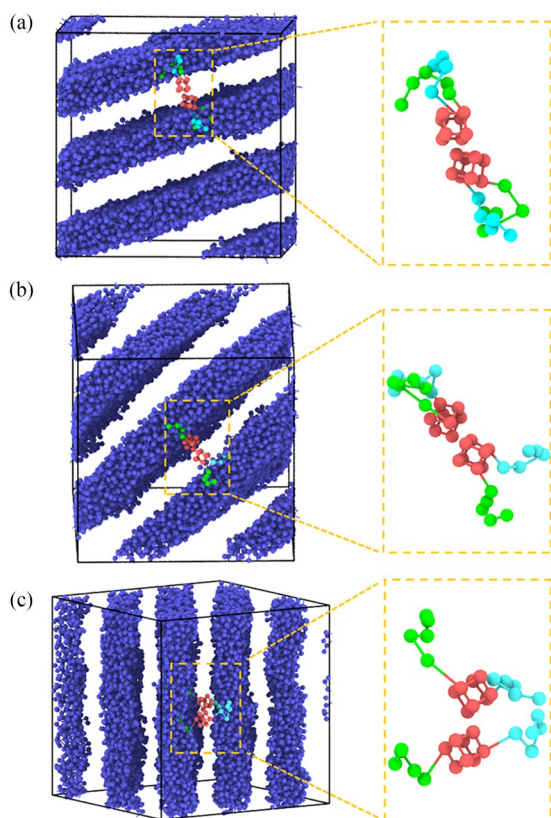


**Fig. 4** (a) The periods of the lamellar phases for three regio-isomers as a function of  $a_{AB}$ ; (b) Interfacial energies of lamellar phases for the three regio-isomers with  $a_{AB}=40$ .

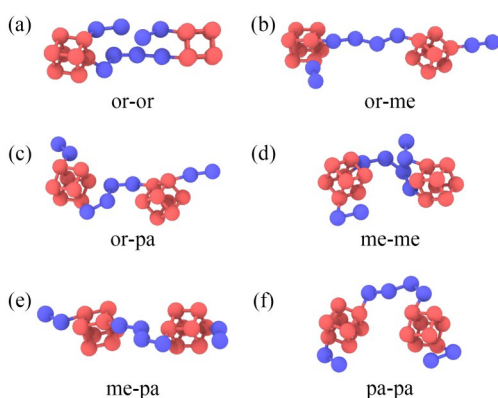
成层状相的界面能, 如图 4(b) 中所示. 这些界面能是提取平衡后前 10000 步的排斥势能做平均值处理的. 从图可以看出, 对位构型下的界面能确实符合前面的推测, 是最大的. 对位异构体中, 2 条链分散在不同的层中, 所以 A、B 组分的接触更多, 分凝程度降低, 因此需要更高的  $a_{AB}$ , 也就是更低的  $T_{ODT}$  的情况下才能形成完好的层状相.

### 2.3 组合位置异构对 $T_{ODT}$ 的影响

前面验证了 3 种位置异构体中,  $T_{ODT}$  由邻、间、对依次降低, 所以自然就会想到, 如果让这 3 种位置异构体进行两两组合, 它们对应的  $T_{ODT}$  又会怎样. 因此我们设计了如图 6 所示的 6 种接枝形态的位置异构体, 来探究它们对  $T_{ODT}$  的影响. 为了跟前面进行对照, 还是选取了接枝链长为  $n=5$ , 即  $f_B=0.56$  的情况进行讨论. 图 6 中为了更清晰地显示不同位置异构的组合, 模型图上的每条接枝链只显示了 2 个珠子. 通过模拟, 得到如图 7 所示的相序列, 这与我们预测的结果相一致的, 即邻位-邻位组合的异构体的  $a_{AB}$  最低, 即  $T_{ODT}$  最高, 最容易退火发生相分离; 而对位-对

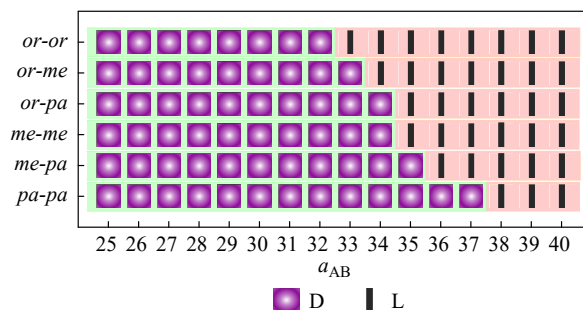


**Fig. 5** Morphological snapshots and typical chain conformations of the three regio-isomers: (a) *ortho*-isomer; (b) *meta*-isomer; (c) *para*-isomer. For the reason of clarity, the two grafted chains are shown by green and cyan colors, respectively.



**Fig. 6** The models of the combined regio-isomers: (a) *ortho-ortho* isomer; (b) *ortho-meta* isomer; (c) *ortho-para* isomer; (d) *meta-meta* isomer; (e) *meta-para* isomer; (f) *para-para* isomer.

位组合的异构体对应的  $T_{ODT}$  最低. 该组合异构体对  $T_{ODT}$  的调整规律与董等研究的  $V_8$ POSS 上位置异构的接枝 2 种亲疏水性不同的 POSS 的转变规律相一致<sup>[29]</sup>. 董等合成了具有不同区域构型的分子团簇, 在乙烯基官能化的  $V_8$ POSS 的 8 个顶点



**Fig. 7** Comparisons of the lamellar order-disorder transitions (ODTs) between six regio-isomers, D and L represent the disordered and lamellar phases, respectively.

上位置异构的接枝 2 种亲疏水性不同的 D-POSS (亲水性) 和 C-POSS (疏水性). 因为性质相同的 POSS 更倾向于聚集在一起, 而不同位置异构的情况下, 这些 POSS 要经历不同的翻转才能聚在一起. 显然, 对位构型的情况下, 2 个 D-POSS 相距最远, 需要耗费最多能量来形成有序结构, 所以其对应的  $T_{ODT}$  也最低. 在我们的体系中, 不同组合的位置异构体在形成层状相结构时, 接枝的尾链分子迁移到一起时也需克服不同的自由能, 明显对位-对位异构体所需克服的自由能最高, 并且尾链折叠回来所造成的熵损失也最大, 所以其对应的  $T_{ODT}$  最低.

### 3 结论

利用耗散粒子动力学方法探究了笼型分子上位置异构的接枝双尾链分子形成的位置异构两亲体的自组装行为, 与常规的 POSS 体系不同的是, 我们保留了其立方笼型的分子框架, 同时体现了分子一定的刚性, 目的是便于构建不同的接枝位点从而形成位置异构体, 这样的模拟方式最大程度上还原了 POSS 结构单元的特征.

首先, 绘制了 3 种位置异构情况下, 随着接枝疏水尾链长度的变化其自组装的相序列图, 一方面探究了尾链比较短时, 位置异构体对球状和柱状结构结构稳定性的影响, 对位异构的情况下更倾向于形成曲率高的结构; 另一方面探究了尾链比较长时, 位置异构对穿孔层状和 Gyroid 结构的影响, 邻位异构的情况下 2 条尾链的局域相分离, 有利于形成复杂曲率的穿孔层状结构. 然后, 探究了位置异构对  $T_{ODT}$  的影响, 发现对位异构的情况下, 来自相同笼型分子上的 2 个尾链更倾向于在不同的 B 层中, 导致其形成层状结构的

周期更小,  $T_{\text{ODT}}$  更低; 而邻位和间位的情况下, 尾链容易折叠回来待在相同的 B 层中, 所以形成层状相的周期更大,  $T_{\text{ODT}}$  更高. 最后研究了不同位置异构体两两组合的复合位置异构体, 其对

$T_{\text{ODT}}$  的影响规律和单一的位置异构的情况是一致的. 该研究表明, 结构单元微小的差异也会对自组装行为产生显著的影响, 说明位置异构效应能为丰富自组装结构提供很好的策略.

## REFERENCES

- 1 Zhang, W. B.; Wu, X. L.; Yin, G. Z.; Shao, Y.; Cheng, S. Z. D. From protein domains to molecular nanoparticles: what can giant molecules learn from proteins? *Mater. Horiz.*, **2017**, 4(2), 117–132.
- 2 Yu, X. F.; Li, Y. W.; Dong, X. H.; Yue, K.; Lin, Z. W.; Feng, X. Y.; Huang, M. J.; Zhang, W. B.; Cheng, S. Z. D. Giant surfactants based on molecular nanoparticles: precise synthesis and solution self-assembly. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2014**, 52(20), 1309–1325.
- 3 Li, Z.; Zhang, J. H.; Fu, Y.; Yang, L.; Zhu, F.; Liu, X. H.; Gu, Z. P.; Li, Y. W. Antioxidant shape amphiphiles for accelerated wound healing. *J. Mater. Chem. B*, **2020**, 8(31), 7018–7023.
- 4 Du, Y. J.; Liu, H. Z. Cage-like silsesquioxanes-based hybrid materials. *Dalton Trans.*, **2020**, 49(17), 5396–5405.
- 5 Liu, Y. C.; Yan, X. Y.; Guo, Q. Y.; Lei, H. Y.; Liu, X. Y.; Li, X. H.; Wu, Y. A.; Zhang, W.; Liu, G. X.; Cheng, S. Z. D. Recent progress on the rheology of giant molecules. *Macromol. Chem. Phys.*, **2023**, 224(3), 2200357.
- 6 Zhang, W. B.; Yu, X. F.; Wang, C. L.; Sun, H. J.; Hsieh, I. F.; Li, Y. W.; Dong, X. H.; Yue, K.; van Horn, R.; Cheng, S. Z. D. Molecular nanoparticles are unique elements for macromolecular science: from “Nanoatoms” to giant molecules. *Macromolecules*, **2014**, 47(4), 1221–1239.
- 7 Yin, G. Z.; Zhang, W. B.; Cheng, S. Z. D. Giant molecules: where chemistry, physics, and bio-science meet. *Sci. China Chem.*, **2017**, 60(3), 338–352.
- 8 Yu, X. F.; Zhang, W. B.; Yue, K.; Li, X. P.; Liu, H.; Xin, Y.; Wang, C. L.; Wesdemiotis, C.; Cheng, S. Z. D. Giant molecular shape amphiphiles based on polystyrene-hydrophilic[60]conjugatesfullerene: click synthesis, solution self-assembly, and phase behavior. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(18), 7780–7787.
- 9 Ni, B.; Huang, M. J.; Chen, Z. R.; Chen, Y. C.; Hsu, C. H.; Li, Y. W.; Pochan, D.; Zhang, W. B.; Cheng, S. Z. D.; Dong, X. H. Pathway toward large two-dimensional hexagonally patterned colloidal nanosheets in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(4), 1392–1395.
- 10 Yu, X. F.; Zhong, S.; Li, X. P.; Tu, Y. F.; Yang, S. G.; Van Horn, R. M.; Ni, C. Y.; Pochan, D. J.; Quirk, R. P.; Wesdemiotis, C.; Zhang, W. B.; Cheng, S. Z. D. A giant surfactant of polystyrene-(carboxylic acid-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane) amphiphile with highly stretched polystyrene tails in micellar assemblies. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(47), 16741–16744.
- 11 Zhang, W.; Lu, X. L.; Mao, J. L.; Hsu, C. H.; Mu, G. Y.; Huang, M. J.; Guo, Q. Y.; Liu, H.; Wesdemiotis, C.; Li, T.; Zhang, W. B.; Li, Y. W.; Cheng, S. Z. D. Sequence-mandated, distinct assembly of giant molecules. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(47), 15014–15019.
- 12 Zhang, W.; Shan, W. P.; Zhang, S. L.; Liu, Y. C.; Su, H.; Luo, J. C.; Xia, Y. F.; Li, T.; Wesdemiotis, C.; Liu, T. B.; Cui, H. G.; Li, Y. W.; Cheng, S. Z. D. Sequence isomeric giant surfactants with distinct self-assembly behaviors in solution. *Chem. Commun.*, **2019**, 55(5), 636–639.
- 13 Feng, F. F.; Shao, Y.; Wu, W. J.; Li, X. Q.; Hong, C. Y.; Jin, L.; Yue, K.; Zhang, W. B.; Liu, H. Crystallization of precise side-chain giant molecules with tunable sequences and functionalities. *Macromolecules*, **2021**, 54(23), 11093–11100.
- 14 Chu, Y.; Zhang, W.; Lu, X. L.; Mu, G. Y.; Zhang, B. F.; Li, Y. W.; Cheng, S. Z. D.; Liu, T. B. Rational controlled morphological transitions in the self-assembled multi-headed giant surfactants in solution. *Chem. Commun.*, **2016**, 52(56), 8687–8690.
- 15 Feng, F. F.; Guo, D.; Shao, Y.; Yan, X.; Yue, K.; Pan, Z. P.; Li, X. Q.; Xiao, D. C.; Jin, L.; Zhang, W. B.; Liu, H. Thickness control of 2D nanosheets assembled from precise side-chain giant molecules. *Chem. Sci.*, **2021**, 12(14), 5216–5223.
- 16 Yan, X. Y.; Lin, Z. W.; Zhang, W.; Xu, H.; Guo, Q. Y.; Liu, Y. C.; Luo, J. C.; Liu, X. Y.; Zhang, R. C.; Huang, J. H.; Liu, T.; Su, Z. B.; Zhang, R. M.; Zhang, S. L.; Liu, T. B.; Cheng, S. Z. D. Magnifying the structural components of biomembranes: a prototype for the study of the self-assembly of giant lipids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(13), 5226–5234.
- 17 Lin, Z. W.; Lu, P. T.; Hsu, C. H.; Sun, J.; Zhou, Y. B.; Huang, M. J.; Yue, K.; Ni, B.; Dong, X. H.; Li, X. C.; Zhang, W. B.; Yu, X. F.; Cheng, S. Z. D. Hydrogen-bonding-induced nanophase separation in giant surfactants consisting of hydrophilic[60]fullerene tethered to block copolymers at different locations. *Macromolecules*, **2015**, 48(16), 5496–5503.

- 18 Dong, X. H.; Ni, B.; Huang, M. J.; Hsu, C. H.; Chen, Z. R.; Lin, Z. W.; Zhang, W. B.; Shi, A. C.; Cheng, S. Z. D. Chain overcrowding induced phase separation and hierarchical structure formation in fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxane (FPOSS)-based giant surfactants. *Macromolecules*, **2015**, 48(19), 7172–7179.
- 19 Ni, B.; Qu, H. R.; Mao, J. L.; Bai, R. B.; Zhang, S. L.; Feng, X. Y.; Wesdemiotis, C.; Dong, X. H.; Cheng, S. Z. D. Facile synthesis and linker guided self-assembly of dendron-like amphiphiles. *Polymer*, **2019**, 167, 118–121.
- 20 Zhou, D. D.; Xu, M.; Gan, Z. H.; Yan, X. Y.; Ma, Z.; Zheng, J. C.; Dong, X. H. Discrete diblock copolymers with precise stereoconfiguration. *Macromolecules*, **2023**, 56(5), 1855–1862.
- 21 Wang, X. M.; Shao, Y.; Xu, J.; Jin, X.; Shen, R. H.; Jin, P. F.; Shen, D. W.; Wang, J.; Li, W. H.; He, J. L.; Ni, P. H.; Zhang, W. B. Precision synthesis and distinct assembly of double-chain giant surfactant regioisomers. *Macromolecules*, **2017**, 50(10), 3943–3953.
- 22 Wang, X. M.; Shao, Y.; Jin, P. F.; Jiang, W. B.; Hu, W.; Yang, S. G.; Li, W. H.; He, J. L.; Ni, P. H.; Zhang, W. B. Influence of regio-configuration on the phase diagrams of double-chain giant surfactants. *Macromolecules*, **2018**, 51(3), 1110–1119.
- 23 Liu, Z. G.; Chen, X.; Yang, Z.; Wang, S.; Gan, Z. H.; Li, G.; Dong, X. H. Precise amphiphilic giant polymeric chain based on nanosized monomers with exact regio-configuration. *ACS Nano*, **2021**, 15(7), 12367–12374.
- 24 Han, D.; Shao, Y.; Tao, Y. D.; Han, G.; Zhou, D. L.; Yang, S. G.; Zhang, W. B.; Fu, Q. Symmetry-guided, divergent assembly of regio-isomeric molecular Janus particles. *Chem. Commun.*, **2019**, 55(45), 6425–6428.
- 25 Shao, Y.; Xu, X.; Yin, G. Z.; Han, S. Y.; Han, D.; Fu, Q.; Yang, S. G.; Zhang, W. B. Symmetry-dictated mesophase formation and phase diagram of perfluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Macromolecules*, **2019**, 52(6), 2361–2370.
- 26 Liu, Z. G.; Wang, S.; Li, G.; Yang, Z.; Gan, Z. H.; Dong, X. H. Discrete giant polymeric chain with precise sequence and regio-configuration: a concise multiblock model system. *Macromolecules*, **2022**, 55(14), 5954–5963.
- 27 Shao, Y.; Han, D.; Yan, X. J.; Hou, B.; Li, Y. W.; He, J. L.; Fu, Q.; Zhang, W. B. Phase behaviors of multi-tailed B2AB2-type regio-isomeric giant surfactants at the columnar-spherical boundary. *Chin. J. Chem.*, **2021**, 39(12), 3261–3268.
- 28 Shao, Y.; Han, D.; Tao, Y. D.; Feng, F. F.; Han, G.; Hou, B.; Liu, H.; Yang, S. G.; Fu, Q.; Zhang, W. B. Leveraging macromolecular isomerism for phase complexity in Janus nanograins. *ACS Cent. Sci.*, **2023**, 9(2), 289–299.
- 29 Li, G.; Gan, Z. H.; Liu, Y. C.; Wang, S.; Guo, Q. Y.; Liu, Z. G.; Tan, R.; Zhou, D. D.; Kong, D. Y.; Wen, T.; Dong, X. H. Molecular patchy clusters with controllable symmetry breaking for structural engineering. *ACS Nano*, **2020**, 14(10), 13816–13823.
- 30 Ma, S. Y.; Hu, Y.; Wang, R. Self-assembly of polymer tethered molecular nanoparticle shape amphiphiles in selective solvents. *Macromolecules*, **2015**, 48(9), 3112–3120.
- 31 Li, Q. X.; Wang, Z.; Yin, Y. H.; Jiang, R.; Li, B. H. Self-assembly of giant amphiphiles based on polymer-tethered nanoparticle in selective solvents. *Macromolecules*, **2018**, 51(8), 3050–3058.
- 32 Hoogerbrugge, P. J.; Koelman, J. M. V. A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *EPL Europhys. Lett.*, **1992**, 19, 155.
- 33 Koelman, J. M. V. A.; Hoogerbrugge, P. J. Dynamic simulations of hard-sphere suspensions under steady shear. *EPL Europhys. Lett.*, **1993**, 21, 363.
- 34 Espanol, P.; Warren, P. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. *EPL Europhys. Lett.*, **1995**, 30(4), 191–196.
- 35 Song, Q. L.; Dong, Q. S.; Dong, X. H.; Zhu, Y. L.; Li, W. H. Self-assembly behaviors of giant amphiphiles containing cubic cage-like “monomers”. *Macromolecules*, **2021**, 54(18), 8601–8611.
- 36 Horsch, M. A.; Zhang, Z. L.; Iacovella, C. R.; Glotzer, S. C. Hydrodynamics and microphase ordering in block copolymers: are hydrodynamics required for ordered phases with periodicity in more than one dimension? *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121(22), 11455–11462.
- 37 Zhu, Y. L.; Liu, H.; Li, Z. W.; Qian, H. J.; Milano, G.; Lu, Z. Y. GALAMOST: GPU-accelerated large-scale molecular simulation toolkit. *J. Comput. Chem.*, **2013**, 34(25), 2197–2211.
- 38 Matsen, M. W. Effect of architecture on the phase behavior of AB-type block copolymer melts. *Macromolecules*, **2012**, 45(4), 2161–2165.
- 39 Huang, H. J.; Alexander-Katz, A. Dissipative particle dynamics for directed self-assembly of block copolymers. *J. Chem. Phys.*, **2019**, 151(15), 154905.
- 40 Jiang, W. B.; Qiang, Y. C.; Li, W. H.; Qiu, F.; Shi, A. C. Effects of chain topology on the self-assembly of AB-type block copolymers. *Macromolecules*, **2018**, 51(4), 1529–1538.
- 41 Liu, Z. G.; Wang, S.; Yang, Z.; Dong, X. H. Regioisomeric giant triblock molecules: role of the linker. *Macromol. Rapid Commun.*, **2023**, 44(1), 2200509.



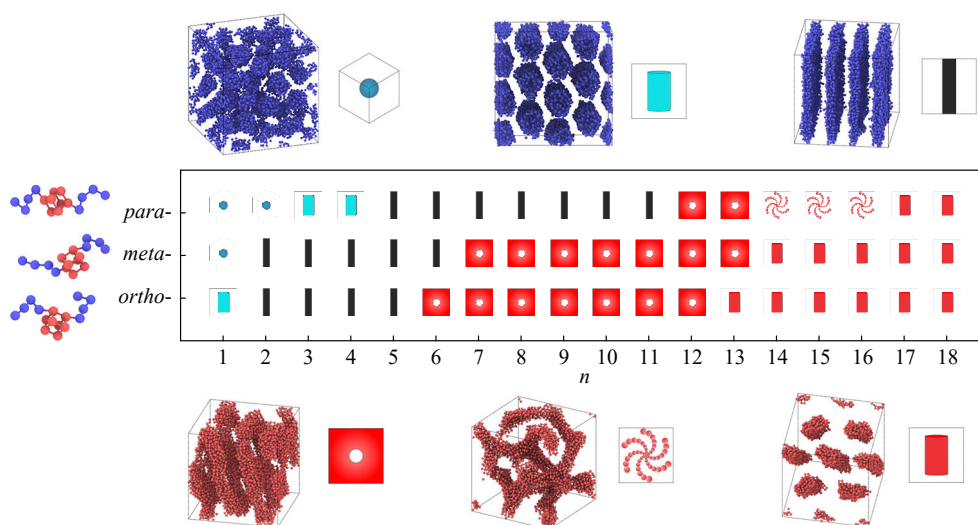
## Dissipative Particle Dynamics Simulation of Self-assembly of Regio-isomeric Cage Type Amphiphiles in the Bulk

Ming-hu Xu<sup>1</sup>, Qing-liang Song<sup>2\*</sup>, Mei-jiao Liu<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Surface & Interface Science of Polymer Materials of Zhejiang Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

(<sup>2</sup>State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** The self-assembly behavior of three regio-isomers, namely the *ortho*-, *meta*-, and *para*-isomers, formed by double chains grafted at different vertices of cage-like molecules, was simulated using the dissipative particle dynamics (DPD) method. The results indicate that along the varying length of the grafting chains the three regio-isomers exhibit inconsistent regulation of the emergence and stability of self-assembled structures. Specifically, when the grafting chains are relatively short, the curvature of the ordered structures self-assembled by the tail chains increases in the order of *ortho*-, *meta*-, and *para*-isomer. In contrast, when the grafting chains are longer, the cage-like molecules in different isomers tend to stack into distinct bicontinuous structures. The simulation results also predict that the temperature of the order-disorder transition ( $T_{ODT}$ ) for the three regio-isomers decreases in the order of *ortho*-, *meta*-, and *para*-, and this trend is consistent with the  $T_{ODT}$  of the combined regio-isomers. The diverse phase behaviors in the regio-isomers can be understood from the different conformation of the chains and packing of the cage molecules. This study clarifies that the tiny differences in the structural unit can profoundly impact the self-assembled structures, which offers new insights into exploring unconventional order structures self-assembled in soft matters.



**Keywords** Cage-like molecule, Block copolymer, Dissipative particle dynamics (DPD), Self-assembly

\* Corresponding authors: Qing-liang Song, E-mail: qlsong@fudan.edu.cn

Mei-jiao Liu, E-mail: mjliu@zstu.edu.cn