

· 研究论文 ·

均聚物在二元混合溶剂中的构象与聚集行为： 粗粒化分子动力学模拟

王志远¹ 李星业¹ 王 铮¹ 尹玉华¹ 蒋 润¹ 张鹏飞^{2*} 李宝会^{1*}⁽¹⁾弱光非线性光子学教育部重点实验室 南开大学物理科学学院 天津 300071)⁽²⁾东华大学先进纤维材料全国重点实验室 先进低维材料中心 材料科学与工程学院 上海 201620)

摘 要 刺激-响应型聚合物因能对外界环境变化(如温度、溶液组成等)产生可逆的物理或化学响应,而具有广泛的应用前景.这种响应可以表现为其链构象、溶解度等的变化.聚合物在混合溶剂中常表现出复杂的链构象和聚集行为,其中一个著名的例子是混致不溶(co-nonsolvency),即聚合物在由两种良溶剂混合组成的溶液中溶解度降低的现象.然而,目前关于混致不溶现象的物理机理仍存在很大争议.本文采用粗粒化分子动力学模拟,研究了均聚物单链和多链在混合溶剂中的链构象和聚集行为.结果表明,在混合溶剂中,多链体系中聚合物的链构象显著不同于与其对应的单链体系的链构象,随着共溶剂比例的增加,链呈现出分散-聚集-再分散的转变,意味着混致不溶效应的发生;同时,共溶剂呈现液-液相分离,高分子和共溶剂共同形成聚集体,构成共溶剂的浓相;并且,在聚集体内部的总粒子数密度大于体系的平均粒子数密度.此外,聚合物与共溶剂之间的相互作用强度对聚合物的径向密度分布有显著影响;随着该相互作用强度的变大,聚集体内部总粒子数密度逐渐增大.本研究揭示了混合溶剂中聚合物的微观结构的变化机制,并为理解聚合物在混合溶剂中的行为以及调控聚合物溶液的宏观性质提供理论依据.

关键词 分子动力学模拟, 混合溶剂, 混致不溶, 链构象, 聚集行为

引用: 王志远, 李星业, 王铮, 尹玉华, 蒋润, 张鹏飞, 李宝会. 均聚物在二元混合溶剂中的构象与聚集行为:粗粒化分子动力学模拟. 高分子学报, 2025, 56(10), 1862–1872

Citation: Wang, Z. Y.; Li, X. Y.; Wang, Z.; Yin, Y. H.; Jiang, R.; Zhang, P. F.; Li, B. H. Conformation and aggregation behavior of homopolymers in binary mixed solvents: coarse-grained molecular dynamics simulations. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(10), 1862–1872

刺激-响应型聚合物是一类具有独特分子结构的智能材料,能够对外界环境的变化(如温度、溶液组成、pH、压力等)产生可逆的物理或化学响应,这种响应可以表现为其链构象、溶解度等的变化.由于其特殊的性质,这类聚合物在多个领域展现出广阔的应用前景.例如,它们可用于制备智能表面涂层以实现生物粘附和摩擦功能的

调节^[1];用于制备纳米胶囊以实现药物的存储、保护以及在细胞内的释放^[2];还可用于制备刺激-响应性纳米气泡以实现生物成像和药物传递等^[3],以及合成的多重环境响应性蓝光聚合物分子刷应用于药物控释和智能材料^[4].此外,刺激-响应型聚合物还可与金纳米粒子聚合而应用于催化体系^[5].

2025-03-02 收稿, 2025-04-22 录用, 2025-06-20 网络出版;国家自然科学基金(基金号 22173051、21829301、21774066、22473024 和 22073016)、教育部创新团队发展计划(项目号 IRT1257)和高等学校学科创新引智 111 计划(项目号 B16027)资助.

* 通信联系人, E-mail: pfzhangphy@dhu.edu.cn; baohui@nankai.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25056; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7402

作为一类重要的刺激-响应型聚合物, 聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM) 受到了人们的广泛关注. 其中一个反直觉的现象是 PNIPAM 在水和甲醇组成的混合溶剂中的混致不溶(co-nonsolvency)现象^[6-8]; 虽然在室温下纯水和纯甲醇均为 PNIPAM 的良溶剂, 但该聚合物在特定组分区间的水和甲醇的混合溶剂中会出现不溶解的现象. 比如, Zhang 等通过激光散射实验首次观察到 PNIPAM 单链的构象随水和甲醇混合比例的变化出现线团-小球-线团(coil-globule-coil)的重入转变现象^[9]. Wang 等使用荧光相关光谱法和标度理论研究了 PNIPAM 单链在水和乙醇混合溶剂中的混致不溶过程^[10]. Zuo 等结合中子全散射实验和分子动力学模拟发现聚(*N,N*-二乙基丙烯酰胺) (PDEA) 在水和乙醇的混合溶剂中也会出现混致不溶现象^[11]. Jia 等对 PDEA 分别在重水(D₂O)和 D-乙醇、D₂O 和三甲胺 *N*-氧化物(TMAO)混合溶液中的实验研究中同样发现了混致不溶现象^[12,13].

关于聚合物在混合溶剂中混致不溶现象的物理机理受到众多研究者的广泛关注. 人们提出了多种分子机制, 包括聚合物-水和聚合物-甲醇之间的氢键竞争^[14-17,10,18-21]、优先吸附^[22-34]、两种溶剂间的相互吸引或形成溶剂复合物^[9,11,12,35-41]、溶剂的组分涨落^[42]以及共溶剂表面活性剂^[43-45]等. 例如, Tanaka 等结合理论模型与实验数据, 提出 PNIPAM 单链在水和甲醇混合溶剂中的塌缩是由水和甲醇分子与 PNIPAM 单体之间的协同氢键竞争所引起的^[14]. Mukherji 等则通过分子动力学模拟和理论分析, 提出了一种通用机制来阐释聚合物在混合溶剂中的混致不溶现象, 该机制认为聚合物的重入线团-小球-线团转变源自于共溶剂与聚合物之间的优先吸附^[26]. Zhang 等认为他们观察到的 PNIPAM 单链的塌缩是由于水和甲醇形成的复合物对 PNIPAM 起到了不良溶剂的作用^[9]. Bharadwaj 等研究表明共溶剂通过表面活性剂机制导致了聚合物的坍塌^[43]. 最近, Zhang 采用三组分 Flory-Huggins 理论系统构建了均聚物在由二元互溶的良溶剂组成的混合溶剂中的相分离, 发现了两类不同原因导致的混致不溶现象, 这两种混致不溶对应的相图具有完全不同的特征^[46]. 以上分析表明, 目前关于混致不溶现象的物理机理仍缺乏统一的认识.

计算机模拟在揭示高分子溶液中的链构象和

聚集行为方面具有独特的优势. 然而目前关于聚合物在混合溶剂中的混致不溶现象的模拟工作主要集中在单链体系, 而仅有少部分研究针对多链溶液^[47]和聚合物刷^[48-50]体系. 比如, 采用分子动力学模拟, Mohammadyarloo 和 Sommer 研究了高分子溶液在两种良溶剂组成的混合溶剂中的链构象以及扩散动力学^[47]. 而实验研究则大多针对溶液(多链)体系. 目前对高分子多链体系在混合溶剂中的链构象和聚集行为的理解仍不完善. 因此, 阐明高分子单链和多链体系中的链构象和聚集行为对全面理解混致不溶现象的物理机理具有重要的科学意义.

为此, 我们使用粗粒化分子动力学模拟系统研究了均聚物单链和多链在由两种良溶剂组成的混合溶剂中的链构象和聚集行为. 模拟结果表明, 聚合物链的回转半径和聚集行为均依赖于共溶剂分数以及聚合物与溶剂/共溶剂之间的相互作用强度. 在混合溶剂中, 聚合物多链在一个较大的混合溶剂比例窗口内形成近似球状的聚集体, 同时共溶剂呈现出液-液相分离状态, 聚集体内部为其浓相, 而聚集体外部为其稀相. 特别是, 我们发现多链体系中聚集体内部的总粒子数密度高于体系的平均粒子数密度. 这些发现可为相应的实验与应用研究提供理论指导.

1 模型与方法

本研究基于 Kremer-Grest 珠簧模型^[51], 采用分子动力学模拟对聚合物单链和多链在由溶剂 S 和共溶剂 C 组成的混合溶剂中的链构象和聚集行为进行研究. 这里我们假设溶剂 S 和共溶剂 C 都是聚合物的良溶剂, 其中共溶剂 C 对聚合物具有更好的溶解度. 模拟在正则系综(*NVT*)中完成. 体系中总的粒子数密度保持在 $\rho = (nN + N_S + N_C)/V = 0.85$, 其中 n 为体系中的总链数, N 为链长, N_S 和 N_C 分别为溶剂 S 和共溶剂 C 的数目. 共溶剂分数定义为 $x_c = N_C/(N_S + N_C)$, 其取值范围从 0 (纯溶剂 S) 到 1 (纯共溶剂 C). 在单链体系中, 链长分别取为 $N=30$ 和 100, 对应体系的溶剂和共溶剂的总数分别为 2.5×10^4 和 10×10^4 ; 在多链体系中, 链长 $N=30$, 链数 $n=20$, 溶剂 S 和共溶剂 C 的总分子数为 2.5×10^4 .

体系内所有粒子之间的相互作用均采用修正和平移的 Lennard-Jones (LJ) 势, 即:

$$U_{\text{LJ}}(r) =$$

$$\begin{cases} 4\epsilon_{\text{LJ}} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] & \text{if } r \leq r_c \\ 0 & \text{if } r > r_c \end{cases}$$

其中 σ 为粒子的尺寸,这里为了简便,我们设定溶剂分子、共溶剂分子以及聚合物单体的尺寸相同,即 $\sigma_{\text{S}} = \sigma_{\text{C}} = \sigma_{\text{P}} = \sigma$. ϵ_{LJ} 描述LJ势的作用强度, r_c 为LJ势的截断半径.表1列出了不同组分之间的相互作用的性质和相互作用参数,其中同类粒子之间以及两类溶剂分子之间的相互作用为排斥,因此设定相应的截断半径 $r_c = 2^{1/6}\sigma$,这对应于这些组分之间只有排除体积相互作用,而没有别的作用.聚合物单体与共溶剂分子间的作用为吸引,因此设定 $r_c = 2.5\sigma$.最后,考虑聚合物单体与溶剂分子之间为排斥或吸引两种情况,分别取 $r_c = 2^{1/6}\sigma$ 或 $r_c = 2.5\sigma$.

Table 1 Interaction parameters for multi-chain systems.

Components	Interaction	ϵ_{ij}
Polymer-Polymer (PP)	Repulsive	1.0
Cosolvent-Cosolvent (CC)	Repulsive	1.0
Solvent-Solvent (SS)	Repulsive	1.0
Solvent-Cosolvent (SC)	Repulsive	1.0
Polymer-Cosolvent (PC)	Attractive	1.0, 2.0, 3.0
Polymer-Solvent (PS)	Repulsive (Case 1) Attractive (Cases 2 & 3)	1.0

在本文中,设定所有排斥作用情况下的相互作用能为 $\epsilon_{ij} = 1.0\epsilon$.根据聚合物与溶剂/共溶剂分子间相互作用能的不同分为以下3种情况.情况1 (Case 1):聚合物与溶剂分子间为排斥作用,而聚合物与共溶剂分子间为吸引作用,相互作用能均为 1.0ϵ ;由于聚合物与溶剂分子间的排斥作用强度与同类组分间的排斥作用强度相同,这表明聚合物单体与溶剂分子间只存在排除体积作用,因此溶剂是聚合物的良溶剂.在另外两种情况中,聚合物与溶剂分子、共溶剂分子之间均存在吸引作用,其相互作用能分别为 $\epsilon_{\text{PS}} = 1.0\epsilon$ 和 $\epsilon_{\text{PC}} = 2.0\epsilon$ (Case 2),以及 $\epsilon_{\text{PS}} = 1.0\epsilon$ 和 $\epsilon_{\text{PC}} = 3.0\epsilon$ (Case 3).

链上相邻的2个单体之间的连接通过有限可扩展非线性弹性(finitely extensible nonlinear elastic, FENE)势实现,即:

$$U(r) = -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right]$$

其中弹簧常数设定为 $k = 30\epsilon/\sigma^2$,键的最大延伸范围设为 $R_0 = 1.5\sigma$.

在模拟过程中,运用Velocity-Verlet算法对牛顿运动方程进行积分,时间步长设为 $\delta t = 0.005\tau$,时间单位为 $\tau = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$.所有参数均基于LJ单位表示,其中能量、长度、质量单位分别为 ϵ 、 σ 、 m .为了保证模拟过程中温度不变,采用了郎之万(Langevin)恒温器,其阻尼系数为 $\Gamma = 1.0\tau^{-1}$.对于随机产生的初始构象,首先在温度 $T = 1.0\epsilon/k_{\text{B}}$ (k_{B} 为玻尔兹曼常数)的条件下进行了 10^7 时间步长的模拟以达到平衡状态.接着运行 10^6 时间步长的模拟,将温度从 $T = 1.0\epsilon/k_{\text{B}}$ 逐渐降至 $T = 0.5\epsilon/k_{\text{B}}$.再经过 10^7 时间步长的模拟,使系统在温度 $T = 0.5\epsilon/k_{\text{B}}$ 下完成松弛.最终,每1000时间步长计算1次链的回转半径 $R_{\text{g}} =$

$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\text{cm}})^2}$ (其中 $\mathbf{r}_i$ 表示链上第 i 个单体的位置矢量, $\mathbf{r}_{\text{cm}}$ 为链质心位置矢量)、径向密度并输出轨迹数据,经过 10^6 时间步长的模拟获得这些物理量的统计平均值.

本研究使用了开源的分子动力学程序包LAMMPS^[52],并采用OVITO^[53]软件对模拟过程中的快照进行渲染处理.

2 结果与讨论

2.1 单链体系

首先,针对体系中只有聚合物单体与共溶剂分子间相互作用为吸引,而其他相互作用均为排斥的(Case 1)单链体系,我们展示聚合物单链在由溶剂S和共溶剂C构成的混合溶剂中的链构象.图1呈现了链长 $N=30$ 和100的2个单链体系中链回转半径的系综平均值 $\langle R_{\text{g}} \rangle$ 随共溶剂分数 x_{c} 的变化,图中还显示了相应的理想链的回转半径值以便于比较.

从图1中可以看出,分子动力学模拟结果准确地再现了聚合物单链在混合溶剂中呈现出的溶胀-塌缩-溶胀的转变特性,即当 x_{c} 接近0和1时, $\langle R_{\text{g}} \rangle$ 远大于对应的理想链的值 $R_{\text{g,ideal}}$,表明链处于溶胀状态.而当 $0.1 \leq x_{\text{c}} \leq 0.7$ 时,2个体系的 $\langle R_{\text{g}} \rangle$ 均远小于其对应的 $x_{\text{c}}=0$ 时的值 $\langle R_{\text{g}} \rangle$ ($x_{\text{c}}=0$).特别是,对于链长 $N=100$ 的体系,当 $0.1 \leq x_{\text{c}} \leq 0.6$ 时,其 $\langle R_{\text{g}} \rangle$ 小于对应的理想链的值 $R_{\text{g,ideal}}$,表明聚合物链处于塌缩状态.对比图1中的2条曲线可以

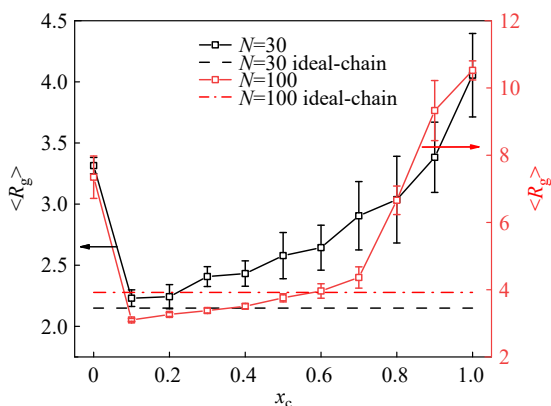


Fig. 1 Ensemble-averaged radius of gyration ($\langle R_g \rangle$) as a function of co-solvent fraction x_c for single-chain systems of Case 1 ($\epsilon_{PS} = 1.0\epsilon$, $\epsilon_{PC} = 1.0\epsilon$) at two different chain lengths N . The radius of gyration of the corresponding ideal chain is also shown for comparison.

发现它们有相似的变化趋势, 即随着 x_c 的增加, $\langle R_g \rangle$ 先减小再增大. 而随着 N 的增加, $\langle R_g \rangle$ 减小和增大的幅度均增大. 定量对比可以发现 2 个体系存在一定的差别: 在 $N=100$ 的体系中, 当 $0.1 \leq x_c \leq 0.6$ 时, $\langle R_g \rangle$ 小于 $R_{g,ideal}$, 即链处于真正意义的塌缩状态; 而在 $N=30$ 的体系中, $\langle R_g \rangle$ 始终大于 $R_{g,ideal}$, 表明 $N=30$ 的体系并不存在真正意义的链塌缩状态. 另一方面, 文献[26]中将 $x_c > 0$ 时的 $\langle R_g \rangle$ 值与 $\langle R_g \rangle$ ($x_c=0$) 相比, 从而判断链是否处于溶胀还是塌缩状态. 结合图 1 中的 2 条曲线可以看出, 文献[26]中关于判断链是处于溶胀还是塌缩状态的判据可以看作是以 N 较小体系的模拟结果预测 N 较大体系中链状态的近似方法. 因此, 在后面的讨论中, 我们也将使用上述文献中的判据. 由图 1 可见, 在 $0.1 \leq x_c \leq 0.8$ 范围内, 2 个体系中的链处于塌缩状态. 并且在 $N=100$ 的体系中, 链的塌缩程度相较 $N=30$ 时的略大. 另外, 当体系中只有共溶剂时(即 $x_c=1$), 2 个体系中聚合物链的溶胀率均显著高于其在纯溶剂中(即 $x_c=0$)的

值. 在 $N=30$ 的体系中, 当 $x_c \geq 0.8$ 时, 随着 x_c 的增加, $\langle R_g \rangle$ 增大较快. 而 $N=100$ 时, 在 $x_c \geq 0.7$ 时, $\langle R_g \rangle$ 增大较快. 因此, 图 1 中出现的链溶胀-塌缩-溶胀转变表明体系发生了混致不溶现象. 类似的转变在之前的实验、理论和模拟中也被观察到[9,26,34,54].

最后, 我们计算的链回转半径的系综平均值随 x_c 的变化与 Mukherji 等[26]的结果在趋势上基本相符. 然而, 对于链长 $N=30$, 在共溶剂组分 $0.1 < x_c < 0.8$ 的区间内, 我们结果中 $\langle R_g \rangle$ 的变化趋势相对他们的较为平缓. 同时, 我们结果中在 $x_c=1$ 时的 $\langle R_g \rangle$ 值明显高于 $x_c=0$ 时的值; 而他们的结果中二者却很相近. 出现这些差异的原因主要有以下两点: (1) 在 Mukherji 等[26]的研究中, 聚合物单体与(共)溶剂分子的尺寸不同, 而我们体系中所有粒子的尺寸都是相同的; (2) 他们[26]的模拟采用了等温等压(NPT)系综, 而我们采用的是 NVT 系综. 尽管在热力学极限下这 2 个系综的结果是相同的, 但在有限尺寸的模拟中却可能有一定不同. 显然, Mukherji 等[26]的模型更接近实验体系. 另一方面, 由于我们的模型中聚合物单体与溶剂单体的尺寸相同, 我们的结果更能体现出单纯相互作用对链构象的影响.

图 2 展示了链长 $N=30$ 和 100 时不同 x_c 下的典型模拟快照. 从图中发现, 聚合物链在混合溶剂中, 随着 x_c 的变化呈现出明显的伸展($x_c=0$)-塌缩-伸展($x_c=1$)的构象转变. 并且在 $N=100$ 的体系中聚合物链的塌缩比在 $N=30$ 的体系中的更强. 当 $0.1 \leq x_c \leq 0.2$ 时, $N=100$ 的体系中聚合物链倾向于塌缩成比 $N=30$ 的体系中更小的球状, 如图 2 所示. Zhang 等在其模拟中也观察到由单链塌缩形成的球状聚集体[55].

2.2 多链体系

在多链体系中我们设链数为 $n=20$, 链长为

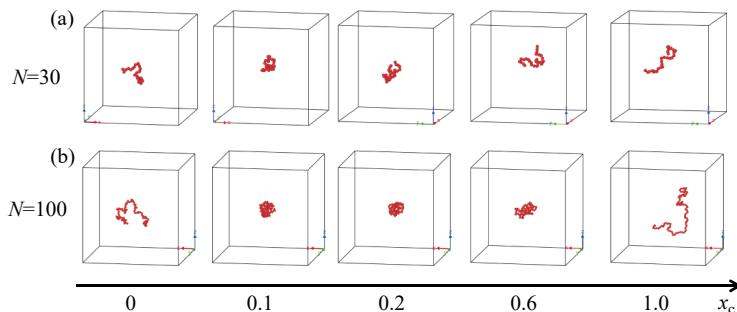


Fig. 2 The x_c dependence of typical snapshots of the chain in the single-chain systems with (a) $N=30$ and (b) $N=100$.

$N=30$. 图3(a)、3(b)和3(c)分别展示了前面设定的3种不同情况下的多链体系的典型模拟快照随 x_c 的变化. 对于情况1: 聚合物与溶剂分子间为排斥作用, 而与共溶剂分子间表现为吸引作用, 相互作用能均为 1.0ϵ . 从图3(a)中看到, 随着共溶剂分数 x_c 的增加, 聚合物链依次出现分散($x_c=0$)、聚集、再分散($x_c \approx 1$)的转变, 即多链在混合溶剂中的混致不溶效应呈现为链聚集. 当共溶剂分数为 $x_c=0$ 时, 聚合物链呈现分散状态; 当加入少量共溶剂, $0.1 < x_c < 0.2$ 时, 聚合物链形成近似球形的聚集态. 随着共溶剂分数的持续增大, 聚合物链形成的聚集态逐渐变得松散且形状逐渐变得不

规则. 当 $x_c > 0.8$ 时, 聚合物链又回到了分散态.

在情况2 (图3(b): $\epsilon_{PS} = 1.0\epsilon$, $\epsilon_{PC} = 2.0\epsilon$)和情况3 (图3(c): $\epsilon_{PS} = 1.0\epsilon$, $\epsilon_{PC} = 3.0\epsilon$)中, 聚合物与溶剂分子、共溶剂分子之间均为吸引作用. 对比图3(b)和3(c)可以发现, 当 $x_c=0.9$ 时图3(c)中聚合物依然可以维持聚集状态, 而图3(b)中大多数聚合物链已成分散状态. 从图3可知, 随着聚合物链与共溶剂相互作用强度的增强, 聚合物链处于聚集状态的 x_c 窗口变大. 这些结果表明, 聚合物链和共溶剂分子之间的相互作用强度对聚合物的聚集状态有重要的影响.

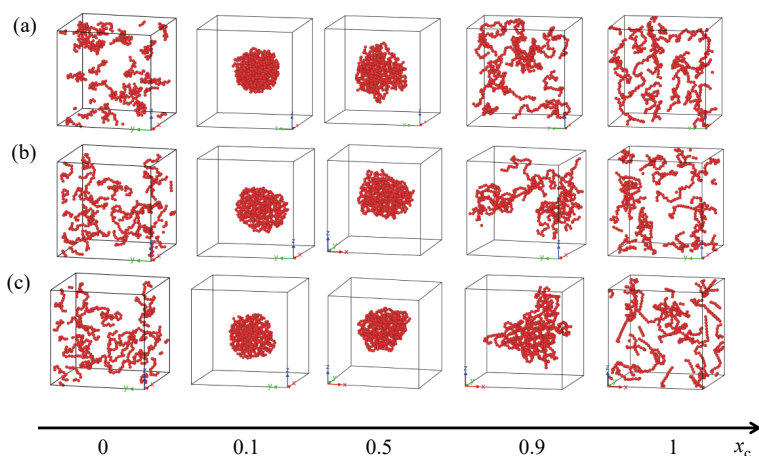


Fig. 3 Typical snapshots as a function of x_c for the three studied multi-chain systems with different polymer-solvent and polymer-cosolvent interactions. (a) Case 1 ($\epsilon_{PS} = 1.0\epsilon$, $\epsilon_{PC} = 1.0\epsilon$); (b) Case 2 ($\epsilon_{PS} = 1.0\epsilon$, $\epsilon_{PC} = 2.0\epsilon$); (c) Case 3 ($\epsilon_{PS} = 1.0\epsilon$, $\epsilon_{PC} = 3.0\epsilon$). The solvent and cosolvent molecules are not shown for clarity.

为了定量分析多链体系中聚合物链尺寸的变化规律, 在图4(a)和4(b)中分别展示了多链和单链体系中聚合物链回转半径的系综平均值 $\langle R_g \rangle$ 随共溶剂分数 x_c 的变化, 并列出了对应的理想链的回转半径值. 通过对比上述3种情况可以发现, 当体系中只有聚合物链与共溶剂间为吸引作用时, 即Case 1, 多链的 $\langle R_g \rangle$ 随着 x_c 的增加逐渐增大, 这和对应的单链体系中 $\langle R_g \rangle$ 随 x_c 的变化存在显著差异(如图4(b)所示). 另外, 聚合物链在纯共溶剂($x_c=1$)中的伸展程度明显高于其在纯溶剂($x_c=0$)中的值. 当聚合物与溶剂以及共溶剂均为吸引作用时, 即Case 2和Case 3, 在 $x_c=0$ 和 $x_c=1$ 时 $\langle R_g \rangle$ 的值较为接近, 而在两者之间 $\langle R_g \rangle$ 的值较小. 随着 x_c 的增加, $\langle R_g \rangle$ 呈现出先减小后逐渐增加的变化趋势. 此外, 在 $0.1 \leq x_c \leq 0.9$ 时, 多链的Case 3中 $\langle R_g \rangle$ 值均略小于Case 2中的对应值, 这表明 ϵ_{PS} 和 ϵ_{PC} 的差别越大, 混致不溶效应越显

著. 虽然多链的Case 2和Case 3中 $\langle R_g \rangle$ 随 x_c 的变化趋势与其对应的单链体系的(如图4(b)所示)相似, 然而当 $0.1 \leq x_c \leq 0.9$ 时, 多链体系的 $\langle R_g \rangle$ 值比对应的单链体系的大得多, 且3种情况下多链体系中链的 $\langle R_g \rangle$ 值均大于理想链的回转半径. 表明多链体系中链并未发生真正意义的塌缩. 另外, 当 $x_c \geq 0.1$ 时, Case 2和Case 3中 $\langle R_g \rangle$ 的值均与Case 1中对应的 $\langle R_g \rangle$ 值接近, 表明这3种情况中 $\langle R_g \rangle$ 随 x_c 变化趋势的差别只是因为它们在 $x_c=0$ 时的值不同, 而这种不同只是由于溶剂性质的不同造成的; 上述结果还表明在我们所研究的参数范围内, 混致不溶效应几乎不受溶剂性质的影响. 对比图4(a)和4(b), 看到在混合溶剂中, 高分子链构象在单链和多链体系中显著的不同. 这一结论与我们使用模拟退火研究的结论一致^[56,57]. 这是因为单链体系中只有一条链, 该链只能通过蜷曲以共享共溶剂分子; 而多链体系中, 不同链之

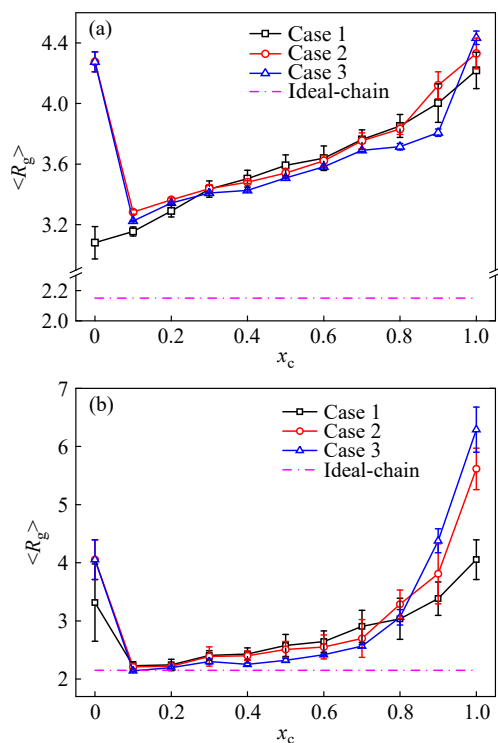


Fig. 4 Mean radius of gyration $\langle R_g \rangle$ as a function of x_c for the (a) multi-chain and (b) single-chain systems at the three cases, the radius of gyration of the corresponding ideal chain is also shown for comparison. Case 1 ($\epsilon_{PS} = 1.0\epsilon$, $\epsilon_{PC} = 1.0\epsilon$), Case 2 ($\epsilon_{PS} = 1.0\epsilon$, $\epsilon_{PC} = 2.0\epsilon$), and Case 3 ($\epsilon_{PS} = 1.0\epsilon$, $\epsilon_{PC} = 3.0\epsilon$). $N=30$.

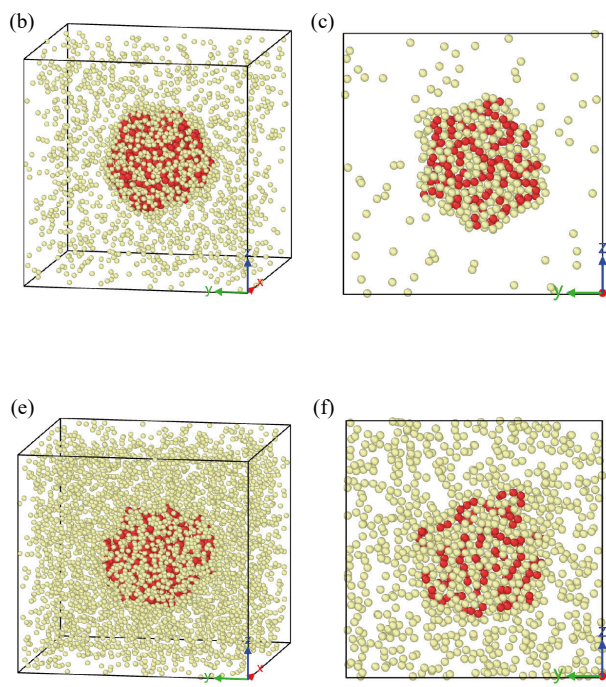
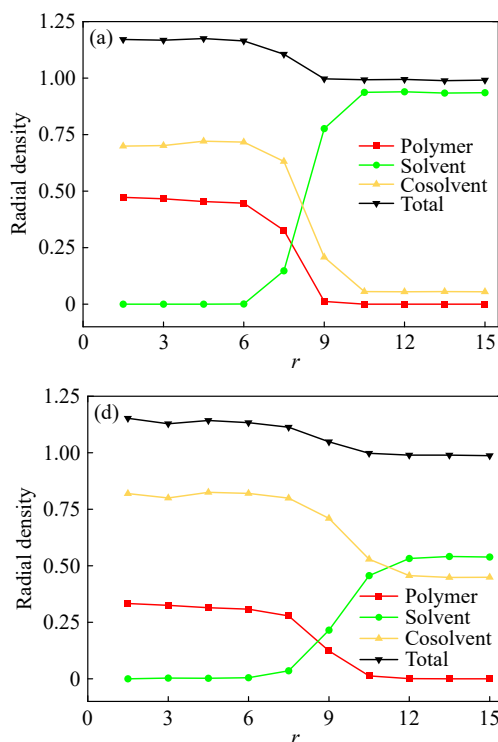


Fig. 5 Radial density profiles of various species and all particles (a, d) (normalized by the average number density of the system) and the corresponding snapshots (front views (b, e) and cross-sectional views (c, f)) obtained for the multi-chain system of Case 1. The solvent molecules are not shown for clarity in the snapshots. (a–c) $x_c=0.1$; (d–f) $x_c=0.5$.

间可以共享共溶剂分子, 以同时降低体系的焓和混合溶剂的熵损失.

2.3 径向密度分布

上述结果表明, 在多链体系中混致不溶效应表现为聚合物链形成聚集体. 为了定量分析聚集体的内部结构, 在图5中展示了不同组分的径向密度分布和聚集体的模拟快照. 图5(a)和5(d)分别为在 $x_c=0.1$ 和 0.5 时, Case 1 中聚合物链形成聚集体时体系中不同组分(聚合物、溶剂、共溶剂以及总粒子)的径向数密度的分布, 其中径向距离以由链组成的聚集体的质心为原点, 图中纵坐标都使用体系的平均数密度进行了约化. 同时, 图5(b)和5(e)为模拟体系的快照, 图5(c)和5(f)为过聚集体质心的一个截面图.

从图5(a)可以看出, 当共溶剂的分数 $x_c=0.1$ 时, 在聚集体内部($r \leq 7.5$)聚合物和共溶剂的数密度均较高, 且共溶剂的密度大于聚合物密度, 溶剂分子的密度几乎为0; 而在聚集体外部($r > 7.5$), 溶剂数密度较高, 共溶剂数密度较低且始终大于0.05, 聚合物密度为0. 这些密度曲线表明, 体系中共溶剂发生了液-液相分离, 聚集体内部为共溶剂的浓相, 而聚集体外部为共溶剂的稀相. 从图5(a)还可以看出, 聚集体内部体系的总粒子数

密度大于1, 即聚集体内部的总粒子数密度要高于体系的平均数密度, 增幅约为17%. 根据热力学原理, 当体系达到平衡时, 总的吉布斯自由能最小. 化学势相等是这一原理的直接结果. 聚合物分子与共溶剂分子间的吸引作用使得浓相区中总粒子数密度增大以降低其化学势.

从图5(b)和5(c)可以看出, 聚合物链与共溶剂共同构成了近似球形的聚集体, 在聚集体内部有大量的共溶剂分子. 从图5(d)可以看出, 当 $x_c=0.5$ 时, 径向密度曲线具有与图5(a)中曲线相似的变化趋势. 这些结果同样表明体系中的共溶剂分子发生了液-液相分离现象, 聚集体内部为其浓相, 而聚集体外部为其稀相; 且聚集体内部的总粒子数密度要高于体系的平均数密度. 另一方面, 与图5(a)相比, 在图5(d)中聚集体外部的共溶剂分子密度有明显上升, 而溶剂分子密度则下降, 这显然是因为 x_c 的增加造成的. 类似地, 从图5(e)和5(f)可以直观地看到聚集体外部共溶剂分子的密度要明显高于图5(b)和5(c)对应的值.

为了深入探究聚合物与共溶剂分子间的相互作用强度对聚集体的径向密度分布的影响, 图6展示了3种情况下总粒子的径向数密度的分布, 此时取 $x_c=0.1$. 从图6可以看出, 3种情况中聚集体内部的总粒子数密度均高于体系的平均数密度. 并且, 随着聚合物分子与共溶剂间吸引作用逐渐增强, 聚集体内部的总粒子数密度增大. 这表明, 聚合物与共溶剂间吸引作用的增强会促使更多共溶剂分子富集在聚集体内部以降低其化学势, 从而导致体系中粒子的分布更加不均匀. 我们结果中显示的局域总粒子数密度均高于体系的平均数密度的结论与Zhang等使用密度泛函和粒子-网络混合模型^[58]的结果一致, 表明这一结论并不依赖于所使用的模型.

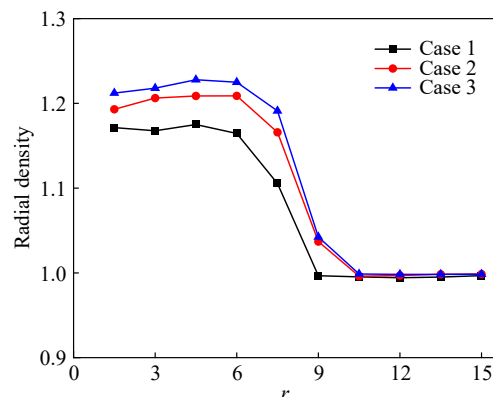


Fig. 6 Radial density profiles of all particles normalized by the average number density of the system for the three studied cases ($\epsilon_{PC} = 1.0\epsilon, 2.0\epsilon, 3.0\epsilon$) at $x_c=0.1$.

3 结论

采用分子动力学模拟系统研究了聚合物单链和多链在混合溶剂中的链构象和聚集行为. 结果表明, 聚合物链的回转半径和聚集行为均依赖于共溶剂分数. 随着共溶剂分数的增加, 聚合物单链在混合溶剂中表现出溶胀-塌缩-溶胀的转变, 而在多链体系中呈现出分散-聚集-再分散的转变. 在混合溶剂中, 聚合物多链在较大的混合溶剂比例窗口形成聚集体, 意味着混致不溶现象的发生. 并且多链体系中链的回转半径的系综平均值大于对应的单链体系的值. 此外, 在发生混致不溶效应的体系中, 共溶剂分子呈现出液-液相分离的状态, 聚集体内部为其浓相, 而聚集体外部为其稀相. 特别是, 我们发现多链体系中聚集体内部的总粒子数密度高于体系的平均粒子数密度, 并且聚合物与共溶剂以及溶剂之间的相互作用强度的差别越大, 总粒子数密度比平均粒子数密度高得越多. 这些发现不仅丰富了对高分子体系的混致不溶现象的认识, 还可为相应的实验与应用研究提供理论指导.

REFERENCES

- 1 Yu, Y. L.; Brió Pérez, M.; Cao, C.; de Beer, S. Switching (bio-) adhesion and friction in liquid by stimulus responsive polymer coatings. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 147, 110298.
- 2 Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzinov, I.; Minko, S. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.*, **2010**, 9(2), 101–113.
- 3 Xiong, R. H.; Xu, R. X.; Huang, C. B.; De Smedt, S.; Braeckmans, K. Stimuli-responsive nanobubbles for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(9), 5746–5776.

- 4 姜鸿基, 张金龙. 多重环境响应性蓝光共聚物的合成与表征. *高分子学报*, **2015**, (7), 758–768.
- 5 王昀, 冯岸超. 刺激响应聚合物在金纳米粒子催化体系中的应用. *化学进展*, **2016**, 28(7), 1054–1061.
- 6 Scherzinger, C.; Schwarz, A.; Bardow, A.; Leonhard, K.; Richtering, W. Cononsolvency of poly-*N*-isopropyl acrylamide (PNIPAM): microgels versus linear chains and macrogels. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2014**, 19(2), 84–94.
- 7 Schild, H. G.; Muthukumar, M.; Tirrell, D. A. Cononsolvency in mixed aqueous solutions of poly(*N*-isopropylacrylamide). *Macromolecules*, **1991**, 24(4), 948–952.
- 8 Bischofberger, I.; Calzolari, D. E.; Trappe, V. Co-nonsolvency of PNIPAM at the transition between solvation mechanisms. *Soft Matter*, **2014**, 10(41), 8288–8295.
- 9 Zhang, G.; Wu, C. Reentrant coil-to-globule-to-coil transition of a single linear homopolymer chain in a water/methanol mixture. *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86(5), 822–825.
- 10 Wang, F.; Shi, Y.; Luo, S. J.; Chen, Y. M.; Zhao, J. Conformational transition of poly(*N*-isopropylacrylamide) single chains in its cononsolvency process: a study by fluorescence correlation spectroscopy and scaling analysis. *Macromolecules*, **2012**, 45(22), 9196–9204.
- 11 Zuo, T. S.; Ma, C. L.; Jiao, G. S.; Han, Z. H.; Xiao, S. Y.; Liang, H. J.; Hong, L.; Bowron, D.; Soper, A.; Han, C. C.; Cheng, H. Water/cosolvent attraction induced phase separation: a molecular picture of cononsolvency. *Macromolecules*, **2019**, 52(2), 457–464.
- 12 Jia, D.; Zuo, T. S.; Rogers, S.; Cheng, H.; Hammouda, B.; Han, C. C. Re-entrance of poly(*N,N*-diethylacrylamide) in D₂O/*d*-ethanol mixture at 27 °C. *Macromolecules*, **2016**, 49(14), 5152–5159.
- 13 Jia, D.; Muthukumar, M.; Cheng, H.; Han, C. C.; Hammouda, B. Concentration fluctuations near lower critical solution temperature in ternary aqueous solutions. *Macromolecules*, **2017**, 50(18), 7291–7298.
- 14 Tanaka, F.; Koga, T.; Winnik, F. M. Temperature-responsive polymers in mixed solvents: competitive hydrogen bonds cause cononsolvency. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101(2), 028302.
- 15 Tanaka, F.; Koga, T.; Kojima, H.; Xue, N.; Winnik, F. M. Preferential adsorption and *co*-nonsolvency of thermoresponsive polymers in mixed solvents of water/methanol. *Macromolecules*, **2011**, 44(8), 2978–2989.
- 16 Kojima, H.; Tanaka, F. Reentrant volume phase transition of cross-linked poly(*N*-isopropylacrylamide) gels in mixed solvents of water/methanol. *Soft Matter*, **2012**, 8(10), 3010–3020.
- 17 Walter, J.; Sehr, J.; Vrabec, J.; Hasse, H. Molecular dynamics and experimental study of conformation change of poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels in mixtures of water and methanol. *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116(17), 5251–5259.
- 18 Kojima, H.; Tanaka, F.; Scherzinger, C.; Richtering, W. Temperature dependent phase behavior of PNIPAM microgels in mixed water/methanol solvents. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2013**, 51(14), 1100–1111.
- 19 Pica, A.; Graziano, G. An alternative explanation of the cononsolvency of poly(*N*-isopropylacrylamide) in water-methanol solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18(36), 25601–25608.
- 20 Pérez-Ramírez, H. A.; Haro-Pérez, C.; Vázquez-Contreras, E.; Klapp, J.; Bautista-Carbajal, G.; Odriozola, G. P-NIPAM in water-acetone mixtures: experiments and simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21(9), 5106–5116.
- 21 Nothdurft, K.; Müller, D. H.; Brands, T.; Bardow, A.; Richtering, W. Enrichment of methanol inside pNIPAM gels in the cononsolvency-induced collapse. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21(41), 22811–22818.
- 22 Chen, J. H.; Chen, H. H.; Chang, Y. X.; Chuang, P. Y.; Hong, P. D. Effects of cononsolvency on preferential adsorption phenomenon in poly(*N*-isopropylacrylamide) ternary solutions. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 107(4), 2732–2742.
- 23 Wang, N.; Ru, G. Y.; Wang, L. Y.; Feng, J. W. ¹H MAS NMR studies of the phase separation of poly(*N*-isopropylacrylamide) gel in binary solvents. *Langmuir*, **2009**, 25(10), 5898–5902.
- 24 Heyda, J.; Muzdalo, A.; Dzubiella, J. Rationalizing polymer swelling and collapse under attractive cosolvent conditions. *Macromolecules*, **2013**, 46(3), 1231–1238.
- 25 Das, P.; Xia, Z.; Zhou, R. H. Collapse of a hydrophobic polymer in a mixture of denaturants. *Langmuir*, **2013**, 29(15), 4877–4882.
- 26 Mukherji, D.; Marques, C. M.; Kremer, K. Polymer collapse in miscible good solvents is a generic phenomenon driven by preferential adsorption. *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 4882.
- 27 Liu, B. L.; Wang, J.; Ru, G. Y.; Liu, C. Y.; Feng, J. W. Phase transition and preferential alcohol adsorption of poly(*N,N*-diethylacrylamide) gel in water/alcohol mixtures. *Macromolecules*, **2015**, 48(4), 1126–1133.
- 28 Mukherji, D.; Marques, C. M.; Stuehn, T.; Kremer, K. Co-non-solvency: mean-field polymer theory does not describe polymer collapse transition in a mixture of two competing good solvents. *J. Chem. Phys.*, **2015**, 142(11), 114903.

- 29 Mochizuki, K.; Pattenade, S. R.; Ben-Amotz, D. Influence of cononsolvency on the aggregation of tertiary butyl alcohol in methanol-water mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(29), 9045–9048.
- 30 Backes, S.; Krause, P.; Tabaka, W.; Witt, M. U.; Mukherji, D.; Kremer, K.; von Klitzing, R. Poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels under alcoholic intoxication: when a LCST polymer shows swelling with increasing temperature. *ACS Macro Lett.*, **2017**, 6(10), 1042–1046.
- 31 Mukherji, D.; Marques, C. M.; Kremer, K. Collapse in two good solvents, swelling in two poor solvents: defying the laws of polymer solubility? *J. Phys. Condens. Matter*, **2018**, 30(2), 024002.
- 32 Mukherji, D.; Watson, M. D.; Morsbach, S.; Schmutz, M.; Wagner, M.; Marques, C. M.; Kremer, K. Soft and smart: Co-nonsolvency-based design of multiresponsive copolymers. *Macromolecules*, **2019**, 52(9), 3471–3478.
- 33 Zhao, Y. N.; Singh, M. K.; Kremer, K.; Cortes-Huerto, R.; Mukherji, D. Why do elastin-like polypeptides possibly have different solvation behaviors in water–ethanol and water–urea mixtures? *Macromolecules*, **2020**, 53(6), 2101–2110.
- 34 Zhang, P. F.; Wang, Z.; Wang, Z. G. Conformation transition of a homopolymer chain in binary mixed solvents. *Macromolecules*, **2023**, 56(1), 153–165.
- 35 Zhang, G. Z.; Wu, C. The water/methanol complexation induced reentrant coil-to-globule-to-coil transition of individual homopolymer chains in extremely dilute solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123(7), 1376–1380.
- 36 Yang, C.; Li, W.; Wu, C. Laser light-scattering study of solution dynamics of water/cycloether mixtures. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(31), 11866–11870.
- 37 Liu, G. M.; Zhang, G. Z. Reentrant behavior of poly(*N*-isopropylacrylamide) brushes in water–methanol mixtures investigated with a quartz crystal microbalance. *Langmuir*, **2005**, 21(5), 2086–2090.
- 38 Sun, S. T.; Wu, P. Y. Role of water/methanol clustering dynamics on thermosensitivity of poly(*N*-isopropylacrylamide) from spectral and calorimetric insights. *Macromolecules*, **2010**, 43(22), 9501–9510.
- 39 Pang, J.; Yang, H.; Ma, J.; Cheng, R. S. Solvation behaviors of *N*-isopropylacrylamide in water/methanol mixtures revealed by molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114(26), 8652–8658.
- 40 Dudowicz, J.; Freed, K. F.; Douglas, J. F. Communication: cosolvency and cononsolvency explained in terms of a Flory-Huggins type theory. *J. Chem. Phys.*, **2015**, 143(13), 131101.
- 41 Yang, M.; Zhao, K. S. Cononsolvency of poly(*N*-isopropylacrylamide) in methanol aqueous solution: insight by dielectric spectroscopy. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2017**, 55(16), 1227–1234.
- 42 Hao, J. K.; Cheng, H.; Butler, P.; Zhang, L.; Han, C. C. Origin of cononsolvency, based on the structure of tetrahydrofuran-water mixture. *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132(15), 154902.
- 43 Bharadwaj, S.; Nayar, D.; Dalgicdir, C.; van der Vegt, N. F. A. A cosolvent surfactant mechanism affects polymer collapse in miscible good solvents. *Commun. Chem.*, **2020**, 3(1), 165.
- 44 Bharadwaj, S.; Nayar, D.; Dalgicdir, C.; van der Vegt, N. F. A. An interplay of excluded-volume and polymer-(co)solvent attractive interactions regulates polymer collapse in mixed solvents. *J. Chem. Phys.*, **2021**, 154(13), 134903.
- 45 van Vegt, N. F. A. Length-scale effects in hydrophobic polymer collapse transitions. *J. Phys. Chem. B*, **2021**, 125(20), 5191–5199.
- 46 Zhang, P. F. Phase separation of homopolymers in binary mixed solvents—the co-nonsolvency effect. *Macromolecules*, **2024**, 57(9), 4298–4311.
- 47 Mohammadyarloo, Z.; Sommer, J. U. Co-nonsolvency transition in polymer solutions: a simulation study. *Macromolecules*, **2022**, 55(20), 8975–8986.
- 48 Galuschko, A.; Sommer, J. U. Co-nonsolvency response of a polymer brush: a molecular dynamics study. *Macromolecules*, **2019**, 52(11), 4120–4130.
- 49 Park, G.; Jung, Y. Many-chain effects on the co-nonsolvency of polymer brushes in a good solvent mixture. *Soft Matter*, **2019**, 15(39), 7968–7980.
- 50 Sommer, J. U. Adsorption–attraction model for co-nonsolvency in polymer brushes. *Macromolecules*, **2017**, 50(5), 2219–2228.
- 51 Kremer, K.; Grest, G. S. Dynamics of entangled linear polymer melts: a molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92(8), 5057–5086.
- 52 Thompson, A. P.; Aktulga, H. M.; Berger, R.; Bolintineanu, D. S.; Brown, W. M.; Crozier, P. S.; in't Veld, P. J.; Kohlmeyer, A.; Moore, S. G.; Nguyen, T. D.; Shan, R.; Stevens, M. J.; Tranchida, J.; Trott, C.; Plimpton, S. J. LAMMPS - A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comput. Phys. Commun.*, **2022**, 271, 108171.

- 53 Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **2010**, 18(1), 015012.
- 54 Bharadwaj, S.; van der Vegt, N. F. A. Does preferential adsorption drive cononsolvency? *Macromolecules*, **2019**, 52(11), 4131–4138.
- 55 Zhang, Y. Y.; Jia, X. M.; Shi, R.; Li, S. J.; Zhao, H. Y.; Qian, H. J.; Lu, Z. Y. Synthesis of polymer single-chain nanoparticle with high compactness in cosolvent condition: a computer simulation study. *Macromol. Rapid Commun.*, **2020**, 41(24), e1900655.
- 56 李星业, 王志远, 王铮, 尹玉华, 蒋润, 张朋飞, 李宝会. 两嵌段共聚物在二元混合溶剂中的自组装: 混致不溶效应的影响. *高分子学报*, **2025**, 56(8), 1438–1448.
- 57 Li, X. Y.; Wang, Z. Y.; Wang, Z.; Yin, Y. H.; Jiang, R.; Zhang, P. F.; Li, B. H. A novel microscopic origin of cononsolvency. *Soft Matter*, **2025**, 21, 4858–4868.
- 58 Zhang, J. G.; Mukherji, D.; Kremer, K.; Daoulas, K. C. Studying polymer solutions with particle-based models linked to classical density functionals: co-non-solvency. *Soft Matter*, **2018**, 14(45), 9282–9295.

Research Article

Conformation and Aggregation Behavior of Homopolymers in Binary Mixed Solvents: Coarse-grained Molecular Dynamics Simulations

Zhi-yuan Wang¹, Xing-ye Li¹, Zheng Wang¹, Yu-hua Yin¹, Run Jiang¹, Peng-fei Zhang^{2*}, Bao-hui Li^{1*}

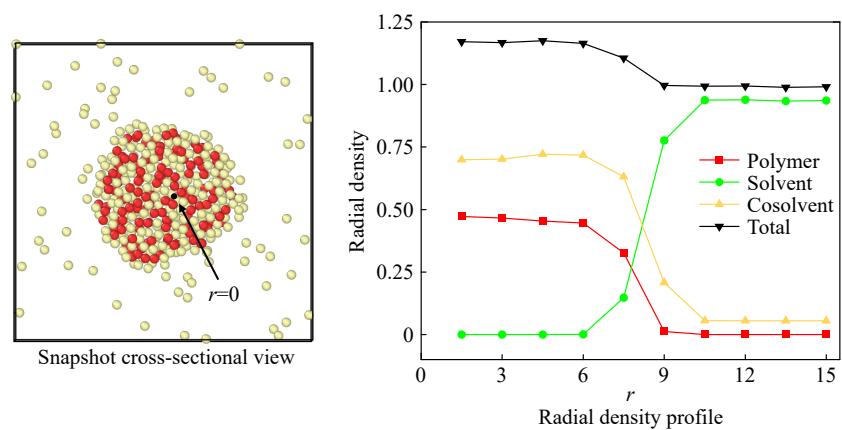
(¹Ministry of Education, School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071)

(²State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, Center for Advanced Low-Dimension Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Stimuli-responsive polymers have broad application prospects because of their ability to exhibit reversible physical or chemical responses to external environmental changes (such as temperature and solvent composition, *etc.*). Such a response can manifest as changes in the chain conformation, solubility, and other related properties. However, a unified understanding of the chain conformations and aggregation behavior of polymers in mixed solvents is lacking. A well-known example is co-nonsolvency, a phenomenon in which the solubility of a polymer decreases in a mixture of two good solvents. In this study, we investigated the chain conformations and aggregation behavior of homopolymers in both single- and multi-chain systems in binary good solvent mixture systems using coarse-grained molecular dynamics simulations. The results show that in mixed solvents, chain conformations in a multi-chain system are significantly different from those in the corresponding single chain system. With increasing cosolvent fraction, polymers in multi-chain systems undergo a dispersion-aggregation-redispersion transition, where aggregation is induced by co-nonsolvency effects. In this case, the cosolvent undergoes liquid-liquid phase separation, where the polymer and cosolvent aggregate to form aggregates, constituting the cosolvent-rich phase. Furthermore, the total particle number density within an aggregate exceeded the average particle density of the system. In addition, the interaction strength between the polymer and cosolvent significantly affects the radial density distribution of the polymer. As the strength of this interaction increases, the total particle number density within an aggregate gradually increases. This study elucidates the mechanism of microstructural changes of polymers in mixed solvents and provides a theoretical foundation for understanding the behavior of polymers in mixed solvents, as well as for regulating the macroscopic properties of polymer solutions.

* Corresponding authors: Peng-fei Zhang, E-mail: pfzhangphy@dhu.edu.cn

Bao-hui Li, E-mail: baohui@nankai.edu.cn



Keywords Molecular dynamics simulations, Mixed solvents, Co-nonsolvency, Chain conformation, Aggregation behavior