

柔性斑块化纳米粒子在溶液中的自组装*

孟国庆 陈力源 郭思航 潘俊星[†] 王英英[‡] 张进军^{††}

(山西师范大学物理与信息工程学院, 太原 030032)

(2025 年 6 月 19 日收到; 2025 年 7 月 15 日收到修改稿)

聚合物接枝纳米粒子的自组装在功能材料领域的应用越来越广泛. 然而, 目前对于不同自组装形貌结构的动态转变路径的分析仍存在不足, 这将导致在实验和工业生产中无法实现进一步的精确调节和定向设计. 本文通过构建聚合物接枝斑块化三分纳米颗粒的粗粒度模型, 采用耗散粒子动力学模拟方法, 研究了斑块性质、接枝链的长度、比例以及接枝密度等因素对聚合物接枝柔性斑块化纳米粒子自组装行为和结构的影响. 本文系统地探讨了这些因素对柔性斑块化纳米粒子自组装结构转变的影响和调控机制, 得到了枝状结构、柱状结构、双层膜结构等多种结构. 研究中所获得的柔性斑块化纳米粒子的自组装结构 (例如双层膜结构) 为新型药物载体的设计提供了潜在的应用基础. 通过精确调控体系的特定结构特征, 能够实现药物的高效包载以及靶向递送功能, 从而显著提升药物的生物利用度和治疗效果.

关键词: 耗散粒子动力学, 自组装, 动态路径, 柔性斑块化纳米粒子**PACS:** 64.70.Nd, 81.16.Dn, 02.70.Ns, 82.35.-x**DOI:** 10.7498/aps.74.20250797**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250797

1 引言

聚合物接枝纳米粒子是指聚合物链通过共价键修饰到无机纳米粒子的表面所形成的改性纳米粒子结构. 如果接枝到纳米粒子表面的聚合物链具有亲水性和疏水性, 那么在这种情况下得到的聚合物接枝纳米粒子是具有两亲性的. 这类纳米粒子和嵌段共聚物具有相似的化学性质, 它们都可以在溶液环境中通过自组装来形成高度有序的结构^[1-7]. 由于聚合物接枝纳米粒子结合了纳米粒子独特的物理化学性质 (比如光学^[8]、磁性^[9]、催化性能等) 以及聚合物的可调性 (比如柔韧性, 生物相容性等), 使其能够具有其他材料所无法实现的结构

和功能. 因此, 这种纳米复合材料在材料科学、生物医学^[10,11]、能源^[12]等领域具有广泛的应用潜力. 纳米粒子在溶剂中的分散性很差^[13], 很难通过自组装形成有序的聚集体. 当这些纳米粒子表面接枝聚合物链时, 整个体系在各种力 (纳米粒子之间的相互作用、聚合物链-链之间的相互作用、聚合物链-溶剂相互作用) 的共同作用下, 能够表现出可控的聚集行为^[14-17]. 通过有效、精准地调控聚合物接枝纳米粒子的自组装过程, 可以获得性能良好的有序结构 (比如枝状结构、柱状结构、双层膜结构等).

随着计算机硬件和软件的飞速发展, 计算机模拟技术以其高效、快速的特点被广泛应用于软物质自组装相关领域的研究^[18-24]. 计算机模拟不仅可以为筛选新材料提供设计方案, 缩短新材料的研发

* 山西省基础研究计划 (批准号: 202303021212148)、山西省研究生科研创新项目 (批准号: 2024KY452) 和山西师范大学研究生科研创新项目 (批准号: 2024XSY36) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: panjx@sxnu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: yywang@sxnu.edu.cn

^{††} 通信作者. E-mail: zhangjinjun@sxnu.edu.cn

周期,降低开发成本,而且可以进一步研究单个因素对聚合物接枝纳米粒子自组装路径转变的影响,从而发现其自组装形态的调控机制.近些年来,出现了大量的聚合物接枝纳米粒子自组装的模拟研究^[25-36]. Song 等^[25]通过耗散粒子动力学的模拟方法研究了聚合物接枝纳米粒子在溶液中的自组装行为,详细地探讨了疏溶剂链段长度、亲疏溶剂链段长度比、溶剂选择性等因素对体系自组装行为的影响,并且得到了多室囊泡、洋葱状囊泡、海螺状胶束、双层胶束等丰富结构. Ma 等^[28]研究了两亲嵌段共聚物接枝纳米粒子在杂化组件中的自组装和聚集行为,通过改变接枝链两亲嵌段共聚物的臂数、疏水嵌段长度以及纳米颗粒与疏水嵌段之间的相互作用参数,得到了不同形态的杂化聚集体,包括分支棒状胶束、环状胶束、盘状胶束和囊泡. Ma 等^[29]还研究了由亲水头部和一个或多个疏水尾部组成的形状两亲体的自组装,通过改变亲水头与溶剂之间的相互作用参数、疏水尾的长度、亲水头的大小和疏水尾的数量得到了囊泡、盘状胶束、分段棒状胶束等结构. Estridge 和 Jayaraman^[30]利用分子动力学模拟方法研究了隐式溶剂中 AB 二嵌段共聚物接枝颗粒的自组装行为,通过改变溶剂的选择性、接枝长度和颗粒大小来探究对斑块颗粒形成和组装的影响. Hou 等^[31]通过粗粒度分子动力学模拟,设计了一种聚合物链接枝新型纳米粒子,探讨了聚合物链的长度、密度和刚度等因素对其自组装结构的影响.目前为止,关于柔性聚合物链接枝纳米粒子在溶液中自组装的相关研究主要集中在接枝链的性质对体系自组装结构的影响,然而关于中心粒子对于体系结构的影响探讨较少^[37-39]. Li 等^[37]研究了两亲性低聚物和具有不同疏水斑块覆盖率的 Janus 粒子的协同组装,通过改变斑块覆盖率的大小,得到了球状、棒状、盘状等多种自组装结构. Xu 等^[38]提出了一种新的非球形粒子模型,采用布朗动力学模拟方法,通过改变椭球粒子的长径比和组分比,得到了囊泡、球形胶束等多种自组装结构.这些研究结果表明,中心粒子的结构对于体系自组装结构的形成和调控具有重要作用,深入研究中心粒子的结构和性质对自组装结构的影响具有重要意义.

本文通过构建柔性斑块化纳米颗粒的粗粒化模型,采用耗散粒子动力学 (DPD) 模拟方法,系统地研究了该体系的自组装行为,并重点考察了

亲/疏水链段长度比、体系对称性以及接枝密度等因素对其自组装结构及动力学行为的调控机制.

2 模型和方法

本文所使用的模型如图 1 所示.体系由六种不同类型的粒子构成:白色粒子 C 构成的亲水链段,其长度为 L_C ,接枝数量为 N_C ;灰色粒子 D 构成的疏水链段,其长度为 L_D ,接枝数量为 N_D ;溶剂粒子 S (图 1 中未显示);中间的斑块化纳米颗粒基团由直径为 1 的粒子堆砌而成,该斑块化纳米颗粒由三部分构成,即接枝亲水链段的蓝色斑块,接枝疏水链段的黄色斑块,以及未接枝链段的红色斑块.

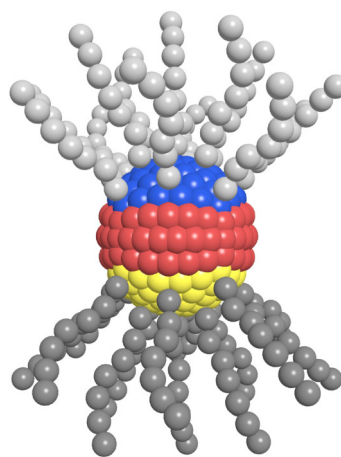


图 1 聚合物接枝纳米粒子模型.白色链段和灰色链段分别代表亲水链段和疏水链段.蓝色斑块和黄色斑块分别对应接枝亲水链段 (C) 和疏水链段 (D) 的接枝区域,红色斑块对应未接枝区域

Fig. 1. Polymer grafted nanoparticle model. The white and grey segments represent hydrophilic and hydrophobic segments, respectively. The blue and yellow patches correspond to the grafting regions of the hydrophil (C) and hydrophobic (D) chains, respectively, and the red patch corresponds to the non-grafting region.

在模拟中,设置模拟盒子的尺寸为 $L_X = L_Y = L_Z = 40$,盒子中放置 15 个柔性斑块化纳米粒子和溶剂粒子 S,系统中所有珠粒的数密度设置为 3.0.

DPD 于 1992 年由 Hoogerbrugge 和 Koelman^[40]首次提出,是一种介观尺度的无网格粒子类模拟算法,用于模拟复杂流体的行为.与分子动力学 (MD) 相比,它可以在微秒范围内模拟更大、更复杂的系统的流体动力学的行为^[41-46].在 DPD 模拟中,粗粒化的 DPD 粒子之间通过成对的相互作用力相互作用,这些作用力包括保守力 $\mathbf{F}^C$ 、随机力 $\mathbf{F}^R$ 和耗

散力 $\mathbf{F}^D$. 所有 DPD 粒子都服从牛顿运动方程:

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

其中 $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{v}_i$, m_i 分别表示第 i 个粒子的位置、速度、质量. $\mathbf{f}_i$ 表示作用在第 i 个粒子上的合力, 是所有成对相互作用力的总和:

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

这三个成对力为

$$\mathbf{f}_{ij}^C = a_{ij}\omega(r_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (3)$$

$$\mathbf{f}_{ij}^D = -\gamma\omega^2(r_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (4)$$

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

这里 a_{ij} 指的是粒子 i 和粒子 j 之间的排斥相互作用参数; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$; $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$; γ 是控制耗散力大小的摩擦系数; σ 是控制随机力强度的噪声振幅; θ_{ij} 是正态分布的随机波动变量. γ 和 σ 的关系为

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

$\omega(r_{ij})$ 权函数是根据 Groot 和 Warren^[47] 的工作得出的. 它的表达式为

$$\omega(r_{ij}) = \begin{cases} 1 - r_{ij}/r_c, & r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c, \end{cases} \quad (7)$$

其中, r_c 表示截断半径. 我们在 NVT 系综下进行了一系列的 DPD 模拟, 所有模拟均借助 GPU 加速分子模拟软件 PYGAMD 完成^[48-52]. 模拟采用周期性边界条件, 每个模拟至少运行 5×10^6 步, 最后 2×10^6 步用于统计, 时间步长设置为 $\Delta t = 0.04\tau$.

粒子间相互作用参数可以由 α_{ii} 和 Flory-Huggins 相互作用参数 χ_{ij} 之间的关系来表达: $\alpha_{ij} = \alpha_{ii} + 3.497\chi_{ij}$. 在参数设置中, 对于相同的 DPD 粒子 ($i = A, B, C, D, E, S$) 我们设置相互作用参数为 $\alpha_{ii} = 25$, 表示相同粒子之间相容性强. 其他相互作用参数用对称矩阵表示如下:

$$\alpha_{ij} = \begin{bmatrix} & A & B & C & D & E & S \\ A & 25 & 27 & 50 & 27 & 50 & \alpha_{AS} \\ B & 27 & 25 & 35 & 25 & 35 & 29 \\ C & 50 & 35 & 25 & 35 & 25 & 35 \\ D & 27 & 25 & 35 & 25 & 35 & 29 \\ E & 50 & 35 & 25 & 35 & 25 & 35 \\ S & \alpha_{AS} & 29 & 35 & 29 & 35 & 25 \end{bmatrix}. \quad (8)$$

α_{ij} 越大表示两粒子之间的排斥力越强, 矩阵中 α_{AS} 为调节变量, 表示中间斑块粒子 A 与溶剂粒子 S 的作用力. 其中 α_{AS} 的调节范围为 25—60, 对应 A 斑块由亲水到疏水性质的变化.

本文选取斑块性质 (α_{AS})、接枝密度 (Φ)、亲疏水链段长度 (L) 以及疏水链段长度 (L_D) 为主要参数, 考察 α_{AS} , Φ , L 以及 L_D 四个参数对柔性斑块化纳米粒子在溶液中自组装行为的影响.

3 结果与讨论

通过调控相关参数, 本研究成功地获得了四种典型的自组装结构: 离散结构 (图 2(a))、枝状结构 (图 2(b))、柱状结构 (图 2(c)) 以及双层膜结构 (图 2(d)). 在离散结构中, 柔性斑块化纳米粒子分散性最高, 与溶剂间的界面接触面积达到最大化, 其表面由聚合物链包覆. 枝状结构则表现为多个柔性斑块化纳米粒子通过同种接枝链端对端连接形成的高度分叉网络, 此结构中粒子与溶剂的接触面积较大, 接枝聚合物链主要发挥“桥接”作用. 柱状结构则整体表现为多层堆叠, 每层由三至五个柔性斑块化纳米粒子有序排列构成, 此时纳米粒子与溶剂的接触面积较小. 双层膜结构相较于柱状结构仅

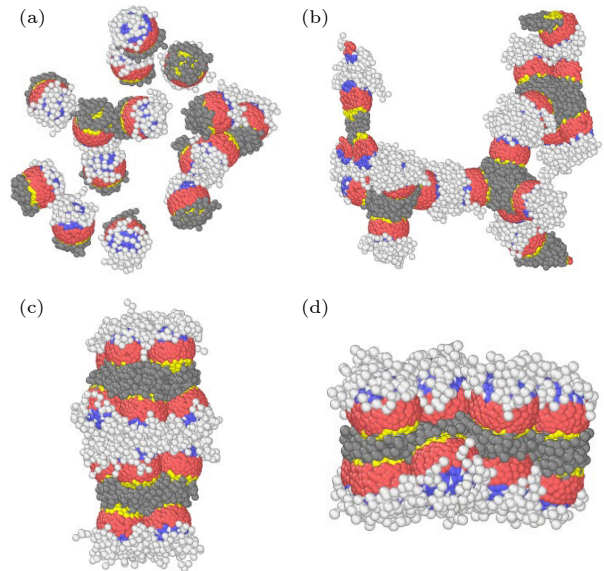


图 2 柔性斑块化纳米粒子自组装过程中典型的结构 (a) 离散结构; (b) 枝状结构; (c) 柱状结构; (d) 双层膜结构

Fig. 2. Typical structures during self-assembly processes of flexible patchy nanoparticles: (a) Discrete structure; (b) dendritic structure; (c) columnar structure; (d) bilayer membrane structure.

包含两层纳米粒子, 具有对称性构型, 整体表现为亲水链朝外、疏水链朝内的定向排布, 此时体系与溶剂的接触面积最小化.

首先, 在固定接枝链数 $N_C = N_D = 20$ 的条件下, 系统地探讨了纳米球-溶剂间作用力参数 α_{AS} 以及接枝链长度 L 对体系结构形成的影响, 其中 $L = L_C = L_D$. 具体结果如图 3 所示. 可以看出, 当纳米球为亲水性时 ($\alpha_{AS} = 25$), 纳米球在体系中呈现出分散趋势, 同时由于接枝链的吸引作用, 限制了纳米球的进一步分散, 最终使体系总体呈现分枝状结构; 随着纳米球与溶剂之间的排斥作用增强,

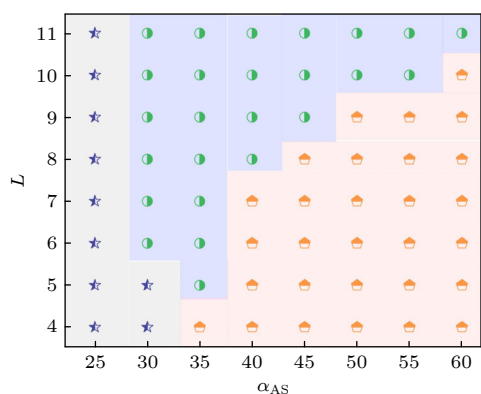


图 3 柔性斑块化纳米粒子自组装结构随作用力参数 α_{AS} 和链段长度 L 变化的相图, 其中★代表枝状结构; ●代表柱状结构; ■代表双层膜结构

Fig. 3. Phase diagram of flexible patchy copolymer self-assembly structures varying with the parameter of the driving force and the segment length L . ★ represents dendritic structure; ● represents a columnar structure; ■ represents a double-layer membrane structure.

纳米球趋向于紧密聚集以减少与溶剂之间的接触面积, 从而降低体系自由能, 体系结构逐渐由分枝状转变为柱状和双层膜结构. 另一方面, 接枝链长度的增加导致聚合物链在纳米球上所占据的体积逐渐增大, 此时, 除了聚合物链之间的吸引作用之外, 接枝链的空间位阻效应变得显著, 阻碍了粒子间的紧密堆积, 最终导致相图中最紧密排布的双层膜结构的形成区域逐渐减小, 而排布紧密性次之的柱状结构区域增大. 总体来看, 在接枝密度一定的条件下, 纳米粒子的强疏水性和较短的链长有助于双层膜结构的形成, 而较长的链长则有利于柱状结构的形成.

接下来, 固定亲疏水链段长度 $L_C = L_D = 7$, 探讨了不同 α_{AS} 条件下, 接枝密度 ϕ 对体系结构形成的影响, 具体结果如图 4 所示. 这里接枝密度 ϕ 的计算公式为 $\phi = N_g/S$, 其中 N_g 为接枝在纳米粒子表面聚合物的总链数 ($N_g = N_C + N_D$ 且 $N_C = N_D$), S 为纳米球接枝区域的面积. 从图 4 可以看出, 在低接枝密度条件下 ($\phi < 0.65$), 体系出现了如图 2(a) 所示的离散结构. 这是由于在低接枝密度条件下, 聚合物链较少, 不足以覆盖纳米粒子的接枝区域, 聚合物的“桥接”作用较弱, 无法形成大的聚集结构. 随着接枝密度的增大 ($\phi > 0.65$), 接枝链的“桥接”作用增强, 纳米球的聚集效应开始显现, 最终使体系呈现出枝状、柱状、双层膜等丰富的自组装结构. 同时可以发现, 增加接枝密度有利于疏溶剂体系中双层膜结构的形成, 值得注意的是, 从图 4(b) 和图 4(c) 可以看出, 接枝密度越大, 双层膜结构的

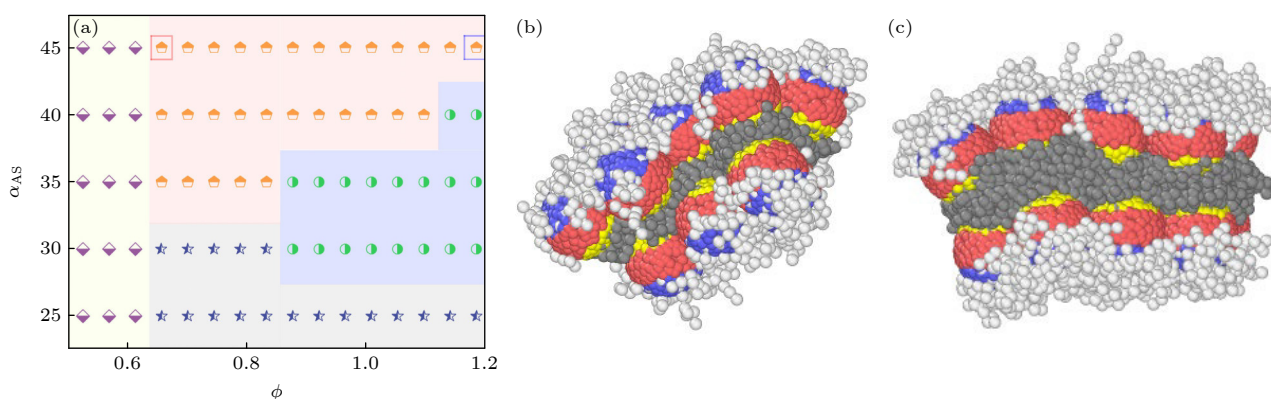


图 4 (a) 不同接枝密度聚合物接枝纳米粒子自组装结构的相图, 其中◆代表离散结构; ★代表枝状结构; ●代表柱状结构; ■代表双层膜结构; (b) $\phi = 0.65$, $\alpha_{AS} = 45$ 时双层膜结构形貌图; (c) $\phi = 1.18$, $\alpha_{AS} = 45$ 时双层膜结构形貌图

Fig. 4. (a) Phase diagram of self-assembled structure of grafted nanoparticles with different grafting density polymers. ◆ represents discrete structure; ★ represents tree-like structure; ● represents columnar structure; ■ represents double-membrane structure. (b) Schematic diagram of the structure of the double-layer membrane when $\phi = 0.65$, $\alpha_{AS} = 45$. (c) Schematic diagram of the structure of the double-membrane when $\phi = 1.18$, $\alpha_{AS} = 45$.

膜厚度越大. 这是由于在体系中, 随着接枝密度的增大, 接枝链数量相应增加. 疏溶剂链段在溶剂的作用下为降低界面自由能而发生聚集, 然而由于每条链均需占据有限体积, 其空间位阻迫使双层膜的层间距增大, 宏观表现为膜厚度增加.

然后, 固定接枝链数 $N_C = N_D = 20$, 接枝亲水链段长度 $L_C = 6$, 探讨了不同 α_{AS} 条件下, 接枝疏水链段长度 L_D 对体系结构形成的影响, 具体结果如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 当纳米球为亲水性时 ($\alpha_{AS} = 25$), 溶剂效应较为显著, 无论如何调节疏水链长, 体系结构均呈现枝状结构. 而当纳米球与溶剂之间为强排斥力时 ($\alpha_{AS} \geq 40$), 体系总体呈现出双层膜结构, 疏水链段长度对体系结构的形成几乎没有影响. 而当 $25 < \alpha_{AS} < 40$ 时, 随着 L_D 的增长, 双层膜区域增加, 这一趋势与图 3 中的结果刚好相反, 为此, 我们统计了当 $\alpha_{AS} = 40$ 时, 体系所形成的双层膜结构的平均膜厚度 $\bar{D}$ 随疏溶剂链长 L_D 的变化, 如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 疏水链段的增加改变了双层膜结构的平均膜厚度, 随着疏水链段的增加, 平均膜厚度 $\bar{D}$ 以近似线性增加. 从图 6 插图还可以看出, 疏水链段长度的增加不仅起到了增加膜厚的作用, 同时还对双层膜的规整度起到了梳理和调节的作用. 体系对应的聚集体形貌结构也在图中相应给出.

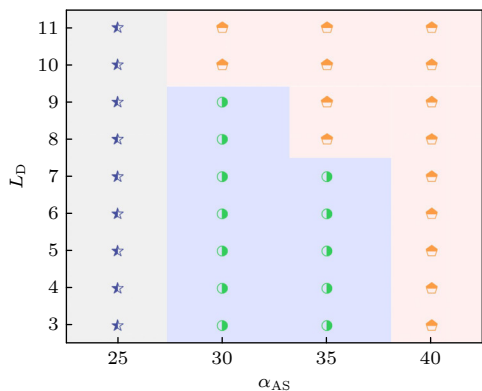


图 5 疏水链段长度对聚合物形态影响的相位图, 其中 $\star$ 代表枝状结构; $\bullet$ 代表柱状结构; $\square$ 代表双层膜结构

Fig. 5. Phase diagram of the influence of solvent-swollen segment length on polymer morphology. $\star$ represents tree-like structure; $\bullet$ represents columnar structure; $\square$ represents double-membrane structure.

值得注意的是, 图 3—图 5 中所出现的枝状结构的分枝数还与体系的大小有关. 结果表明: 随着体系的增大 (盒子边长增加以及粒子数目的增多), 枝状结构的分枝数总体呈现增加趋势. 但由于枝状

结构对于初始条件的敏感性, 体系大小与分枝数之间的定量关系仍有待于进一步研究.

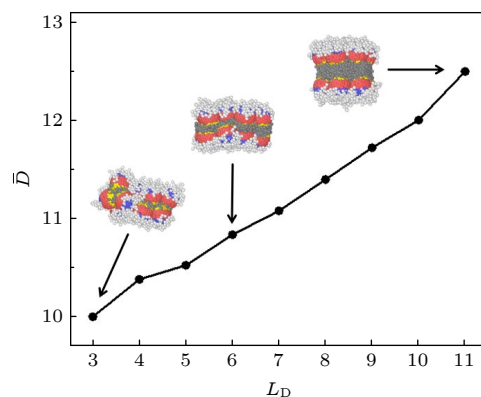


图 6 双层膜结构平均膜厚度随疏溶剂链长的变化

Fig. 6. Variation of the average membrane thickness of the bilayer structure with the length of the hydrophobic solvent chain.

为了定量区分不同的典型自组装结构, 计算了中心粒子的径向分布函数 (RDF). RDF 的定义为 $g(r) = \frac{d_n(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho}$, 其中 $d_n(r)$ 为壳层体积内从 $r \rightarrow r + \Delta r$ 的参考粒子周围的粒子总数平均值, $\rho = N/V$ 为单位体积的粒子数, V 是系统的体积, N 是系统中粒子的总数. 我们选取了 $L_C = L_D = 8$, 接枝链数 $N_C = N_D = 20$, $\alpha_{AS} = 25, 40, 60$ 来分别演示枝状结构、柱状结构、双层膜结构. 图 7 给出了三种典型结构的径向分布函数曲线. 从图 7 可以看出: 当 $\alpha_{AS} = 25$ 时, 第 1 个峰对应的值 $g(r)_{\text{peak}} \approx 11.4$, 对应的 $r_{\text{peak}} \approx 6.3$; 而当 $\alpha_{AS} = 40$ 和 $\alpha_{AS} = 60$ 时, 第 1 个峰对应的值 $g(r)_{\text{peak}}$ 分别约为 36.9 和 109.4, 对应的 r_{peak} 约为 6.1 和 5.9. 由此可见, 随着 α_{AS} 的增加, 第 1 个峰对应的峰值 $g(r)_{\text{peak}}$ 逐渐增大而对应的 r_{peak} 逐渐向原点移动, r_{peak} 值越小, 表明粒子排列越紧密, $g(r)_{\text{peak}}$ 值越大, 组装结构越向内收缩. 第 2 个峰和第 1 个峰相比, 柱状结构和层状结构的差值较大, 说明体系整体结构趋于收缩; 而枝状结构两个峰值 $g(r)_{\text{peak}}$ 大致相等, 说明体系结构趋于分散. 其次从峰的数目上来看, 双层膜结构的峰的数目最少, 说明了所有粒子均限制在双层膜内; 而柱状结构次之, 说明对应了体系的多层结构; 而枝状结构呈现出多个低峰值, 对应其松散的堆积特性. 从峰的宽度上来看, 峰宽反映了粒子间距离分布的离散程度. 从图 7 观察到, 枝状结构对应的径向分布函数峰宽最大, 表明该结构中粒子间距离存

在较大波动, 分布较为不均匀. 相比之下, 柱状结构和双层膜结构的峰宽度较小, 较小的峰宽度则表明粒子间距离较为均匀, 分布更为集中.

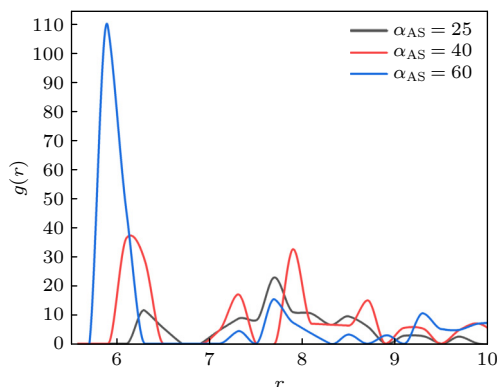


图 7 中心粒子在体系内的径向分布函数 $g(r)$, 其中黑色线代表枝状结构, 红色线代表柱状结构, 蓝色线代表双层膜结构

Fig. 7. Radial distribution function $g(r)$ of the central particle in the system. Black line represents the dendritic structure; red line represents the columnar structure; blue line represents the bilayer membrane structure.

为深入探究体系结构形成的动力学机制, 我们追踪分析了三种典型结构的演变路径, 图 8 给出了体系结构随时间的演化形貌图. 对于枝状结构, 体系在形成过程中经历了由分散的短棒状结构到带

状结构再到枝状结构的转变, 该过程主要受接枝链间相互吸引力的驱动; 对于柱状结构, 体系受接枝链间作用力与溶剂相互作用的协同调控, 经历了由短棒状结构到多面体结构再到团簇结构, 最终变为柱状结构的过程; 对于双层膜结构, 在形成过程中经历了先由短棒状变为团簇结构, 并且后续经历了较长一段时间的内部结构重组与弛豫阶段, 最终变为双层膜结构. 这一漫长的结构调整过程是接枝链之间的吸引作用和纳米球-溶剂间相互作用以及“位阻”效应这三者协同作用的结果.

通过对比枝状结构、柱状结构、双层膜结构的自组装过程发现, 初始阶段的路径转换在最终构象中起着关键作用. 接枝链段长度与溶剂环境协同调控疏水链段的卷曲状态与亲水链段的伸展程度. 该调控机制直接影响接枝链段与溶剂间的界面接触面积以及局部界面曲率, 进而决定了柔性斑块化纳米粒子的最终自组装构象.

本研究考虑了中间斑块对体系自组装结构的影响, 这与以往的研究人员大多集中于探讨接枝链的性质对体系自组装结构的影响不同, 我们所使用的斑块化三分纳米粒子构建了一种刚柔交替的粒子模型, 并通过这些粒子在溶液中的自组装得到了枝状、柱状、双层膜等结构, 这些结构同样表现出

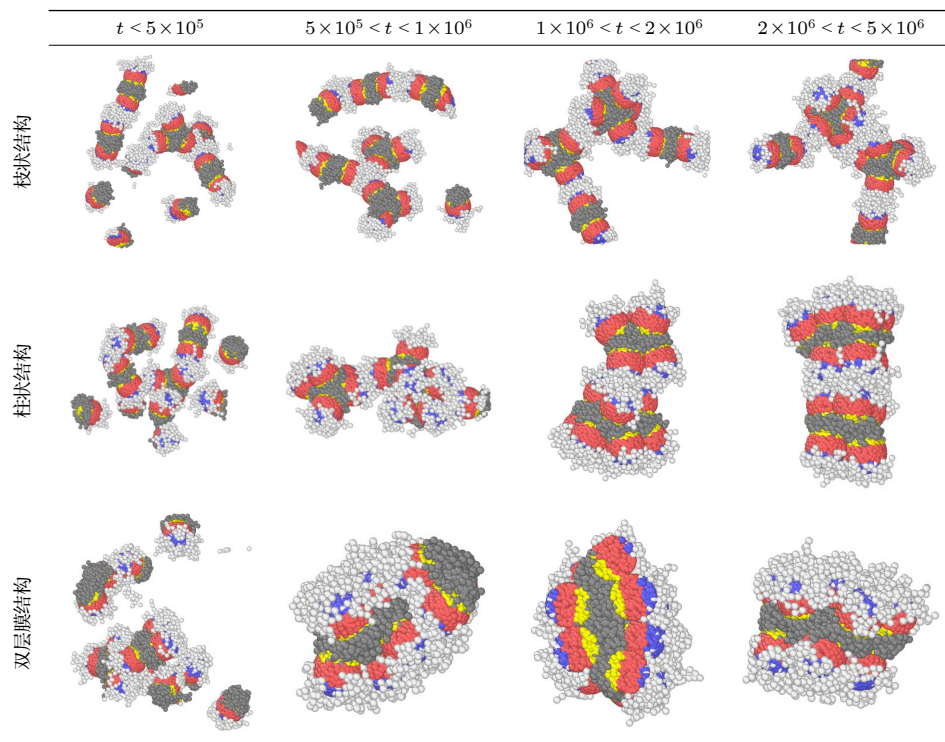


图 8 枝状结构、柱状结构、双层膜结构自组装过程中的不同构象

Fig. 8. Different conformations of the self-assembly process of branched, columnar, and double-layer membrane structures.

了刚柔交替的结构特征. 这些结构将刚性、柔性粒子的诸多优势有效结合起来, 有望实现非交替结构纳米粒子所不具有的特殊性能, 将为纳米功能材料的设计提供新的思路.

4 结 论

本文通过构建柔性斑块化纳米粒子的粗粒化模型, 采用耗散粒子动力学模拟方法, 系统地研究了斑块性质、接枝链的长度、比例以及接枝密度等因素对其自组装行为和结构的影响. 研究结果表明: 柔性斑块化纳米粒子的自组装可形成多种形貌, 如枝状、柱状和双层膜结构等. 当溶剂与斑块之间的相容性发生变化时, 自组装结构会从枝状结构转变为柱状结构或双层膜结构. 此外, 链段长度的增加也能够使组装结构发生类似转变. 进一步研究表明, 纳米粒子的接枝密度对自组装结构也具有重要影响. 在溶剂作用参数保持不变的情况下, 随着接枝密度的增加, 柔性斑块化纳米粒子的自组装结构依次呈现出离散结构、枝状结构以及双层膜结构. 另外, 疏水链段长度对体系的自组装结构也存在显著影响. 在适宜的作用力参数条件下, 随着疏水链段长度的增加, 体系形成双层膜结构的区域范围相应扩大.

值得注意的是, 在模拟的过程中, 溶剂被简化为单一参数, 而实际体系中溶剂的化学性质和物理状态往往更为复杂. 这种简化可能无法完全反映溶剂在自组装过程中的实际作用, 尤其是在复杂条件下的自组装行为仍需进一步深入探索. 未来的研究有望通过开发更精细的模型, 例如引入溶剂的极性、温度依赖性以及溶剂与聚合物之间的特异性相互作用, 从而更准确地捕捉聚合物链的构象细节和溶剂分子的动态行为, 这将为更精确地模拟实际体系中的自组装过程提供有力的支持.

参考文献

- [1] Hoheisel T N, Hur K, Wiesner U B 2015 *Prog. Polym. Sci.* **40** 3
- [2] Mai Y Y, Eisenberg A 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 1657
- [3] Yu L X Z, Shi R, Qian H J, Lu Z Y 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 1417
- [4] Maiorov B, Baily S A, Zhou H, Ugurlu O, Kennison J A, Dowden P C, Holesinger T G, Foltyn S R, Civalo L 2009 *Nat. Mater.* **8** 398
- [5] Yang J Y, Hu Y, Wang R, Xie D Q 2017 *Soft Matter* **13** 7840
- [6] Li Q, Wang L Y, Lin J P, Zhang L S 2019 *Phys. Chem.*

- Chem. Phys.* **21** 2651
- [7] Li Q, Wang L Q, Lin J P, Xu Z W 2020 *J. Phys. Chem. B* **124** 4319
- [8] Varanakkottu S N, Anyfantakis M, Morel M, Rudiuk S, Baigl D 2015 *ACS Nano* **16** 644
- [9] Zhang X, Yang H, Xiong H M, Li F Y, Xia Y Y 2006 *J. Power Sources* **160** 1451
- [10] Han X, Xue B, Cao Y, Wang W 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 178103 (in Chinese) [韩旭, 薛斌, 曹毅, 王炜 2024 物理学报 **73** 178103]
- [11] Song J B, Zhou J J, Duan H W 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 13458
- [12] Wang Q, Li Z Y, Deng H Y, Chen Y G, Yan Y G 2023 *Chem. Commun.* **59** 6726
- [13] Bansal A, Yang H C, Li C Z, Cho K W, Benicewicz B C, Schadler L S 2005 *Nat. Mater.* **4** 693
- [14] Mackay M E, Tuteja A, Duxbury P M, Hawker C J, Van Horn B, Guan Z B, Chen G H, Krishnan R S 2006 *Science* **311** 1740
- [15] Shao M X, Lin J P, Zhang L S 2025 *J. Funct. Polymers* **38** 318 (in Chinese) [邵明旭, 林嘉平, 张良顺 2025 功能高分子学报 **38** 318]
- [16] Krishnamoorti R 2007 *MRS Bull.* **32** 341
- [17] Wang Y Y, Chen L Y, Lu J F, Pan J X, Zhang J J 2024 *Langmuir* **40** 16595
- [18] Duan F L, Wang Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 136102 (in Chinese) [段芳莉, 王源 2014 物理学报 **63** 136102]
- [19] Götz A W, Clark M A, Walker R C J 2014 *J. Comput. Chem.* **35** 95
- [20] Pecina A, Lepšík M, Řezáč J, Brynda J, Mader P, Řezáčová P, Hobza P, Fanfrlík J 2013 *J. Phys. Chem. B* **117** 16096
- [21] Li H, Zhao H T, Gao K M, Xue Z J, Chen Z B, Liu H 2024 *Polym. Int.* **74** 152
- [22] Li C H, Fu X W, Zhong W H, Liu J 2019 *ACS Omega* **4** 10216
- [23] Pal S, Seidel C 2006 *Macromol. Theory Simul.* **15** 668
- [24] Zhong C L, Liu D H 2007 *Macromol. Theory Simul.* **16** 141
- [25] Song W Y, Liu H, He J W, Zhu J Z, He S Y, Liu D H, Liu H, Wang Y 2022 *Polym. Int.* **71** 1330
- [26] Liu H, Zhao H Y, Müller-Plathe F, Qian H J, Sun Z Y, Lu Z Y 2018 *Macromolecules* **51** 3758
- [27] Xing J Y, Lu Z Y, Liu H, Xue Y H 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 2066
- [28] Ma S Y, Hu Y, Wang R 2016 *Macromolecules* **49** 3535
- [29] Ma S Y, Hu Y, Wang R 2015 *Macromolecules* **48** 3112
- [30] Estridge C E, Jayaraman A 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 144905
- [31] Hou G Y, Xia X Y, Liu J, Wang W C, Dong M J, Zhang L Q 2019 *J. Phys. Chem. B* **123** 2157
- [32] Gupta S, Chokshi P 2020 *J. Phys. Chem. B* **124** 11738
- [33] Moinuddin M, Tripathy M 2022 *Macromolecules* **55** 9312
- [34] Sriramoju K K, Padmanabhan V 2016 *Macromol. Theory Simul.* **25** 582
- [35] Li L, Han C, Xu D, Xing J Y, Xue Y H, Liu H 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 18400
- [36] Shi R, Qian H J, Lu Z Y 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 16524
- [37] Li J W, Wang J F, Yao Q, Yu K, Zhang J 2019 *Nanoscale* **11** 7221
- [38] Xu J, Wang Y L, He X H 2015 *Soft Matter* **11** 7433
- [39] Yan L T, Popp N, Ghosh S K, Böker A 2010 *ACS Nano* **4** 913
- [40] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A 1992 *Europhys. Lett. (EPL)* **19** 155
- [41] Park S, Lee J H, Cho M, Lee Y S, Chung H, Yang S 2024

- Polym. Test.* **137** 108531
- [42] Zhang C, Wang Z G, Wang X H, Mou X K, Li S B 2024 *Polymer* **312** 127664
- [43] Dong H, Zhou H, Li Y F, Li X B, Fan L L, Wen B Y, Zhao L 2024 *Macromol. Theory Simul.* **34** 2400078
- [44] Zhu B W, He Z J, Jiang G S, Ning F L 2024 *Polymer* **290** 126602
- [45] Ma Y B, Yuan X Q, Jiang R F, Liao J H, Yu R T, Chen Y P, Liao L S 2023 *Polymers* **15** 856
- [46] Wang F, Feng L K, Li Y D, Guo H X 2023 *Chin. J. Polym. Sci.* **41** 1392
- [47] Groot R D, Warren P B 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 11
- [48] Hu F F, Sun Y W, Zhu Y L, Huang Y N, Li Z W, Sun Z Y 2019 *Nanoscale* **11** 17350
- [49] Li Z W, Zhu Y L, Lu Z Y, Sun Z Y 2016 *Soft Matter* **12** 741
- [50] Zhu Y L, Pan D, Li Z W, Liu H, Qian H J, Zhao Y, Lu Z Y, Sun Z Y 2018 *Mol. Phys.* **116** 1065
- [51] Zhu Y L, Liu H, Li Z W, Qian H J, Milano G, Lu Z Y 2013 *J. Comput. Chem.* **34** 2197
- [52] Wang Y H, Zhou Q Z, Zhu Y L, Fu C L, Huang Y N, Li Z W, Sun Z Y 2019 *Chem. J. Chin. Univ.* **40** 1037 (in Chinese)
[王艳辉, 邹庆智, 朱有亮, 付翠柳, 黄以能, 李占伟, 孙昭艳 2019 高等学校化学学报 **40** 1037]

Self-assembly of flexible patchy nanoparticles in solution^{*}

MENG Guoqing CHEN Liyuan GUO Sihang PAN Junxing[†]

WANG Yingying[‡] ZHANG Jinjun^{††}

(School of Physics and Information Engineering, Shanxi Normal University, Taiyuan 030032, China)

(Received 19 June 2025; revised manuscript received 15 July 2025)

Abstract

The self-assembly of polymer grafted nanoparticles is more and more used in the field of functional materials. However, there is still a lack of analysis on the dynamic transformation paths of different self-assembly morphologies, which makes it impossible to achieve further precise regulation and targeted design in experiments and industrial production. In this work the effects of patchy property, grafted chain length, ratio and grafting density on the self-assembly behavior and structure of polymer grafted flexible patchy nanoparticles are investigated by dissipative particle dynamics simulation method through the construction of coarse-grained model of polymer grafted ternary nanoparticles. The influence and regulation mechanisms of these factors on the self-assembly structure transformation of flexible patchy nanoparticles are systematically studied, and a variety of structures such as dendritic structure, columnar structure, and bilayer membrane are obtained. The self-assembly structure of flexible patchy nanoparticles obtained in this work (such as bilayer membrane structure) provides a potential application basis for designing drug carriers. By precisely regulating the specific structural characteristics of the system, it is possible to achieve efficient loading of drugs and targeted delivery functions, thus significantly improving the bioavailability and effect of drugs.

Keywords: dissipative particle dynamics, self-assembly, dynamic pathways, flexible patchy nanoparticles

PACS: 64.70.Nd, 81.16.Dn, 02.70.Ns, 82.35.-x

DOI: 10.7498/aps.74.20250797

CSTR: 32037.14.aps.74.20250797

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 202303021212148), the Postgraduate Education Innovation Program of Shanxi Province, China (Grant No. 2024KY452), and the Postgraduate Education Innovation Program of Shanxi Normal University, China (Grant No. 2024XSY36).

[†] Corresponding author. E-mail: panjx@sxnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yywang@sxnu.edu.cn

^{††} Corresponding author. E-mail: zhangjinjun@sxnu.edu.cn