



大连工业大学学报
Journal of Dalian Polytechnic University
ISSN 1674-1404, CN 21-1560/TS

《大连工业大学学报》网络首发论文

题目: 基于氨基酸-N-羧基-环内酸酐开环聚合诱导自组装制备多肽基双嵌段共聚物胶束

作者: 李世祥, 王书唯, 袁建国, 闫俊, 胡雁鸣

DOI: 10.19670/j.cnki.dlgydxxb.2022.6020

收稿日期: 2022-01-05

网络首发日期: 2022-04-06

引用格式: 李世祥, 王书唯, 袁建国, 闫俊, 胡雁鸣. 基于氨基酸-N-羧基-环内酸酐开环聚合诱导自组装制备多肽基双嵌段共聚物胶束[J/OL]. 大连工业大学学报. <https://doi.org/10.19670/j.cnki.dlgydxxb.2022.6020>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

基于氨基酸-N-羧基-环内酸酐开环聚合诱导自组装制备多肽基双嵌段共聚物胶束

李世祥^{1,2}, 王书唯¹, 袁建国^{1,3}, 闫俊¹, 胡雁鸣²

(1. 大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034;

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116034;

3. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130000)

摘要：采用氮氧稳定自由基聚合方法(NMP)合成了一系列不同相对分子质量的端氨基聚苯乙烯(PS-NH₂), 并以其为大分子引发剂进行氨基酸-N-羧基-环内酸酐开环聚合诱导自组装(NCA-PISA), 合成了结构明确的两亲性双嵌段共聚物并制备了不同形貌的纳米粒子。通过动态光散射(DLS), 原子力显微镜(AFM)研究了嵌段共聚物的自组装行为。研究结果表明体系固含量和链段比例对聚合物纳米粒子形貌具有重要影响, 固含量由 10%增加到 20%时, 聚合物纳米粒子的形貌由球状转变为针状; 保持固含量 20%不变, 大分子引发剂的聚合度由 20 增加到 50, 纳米粒子的形貌又从针状转变为球状。

关键词：氮氧自由基聚合; 两亲嵌段共聚物; 聚合诱导自组装

中图分类号：TQ311

文献标志码：A

Synthesis of well-defined polypeptide-based diblock copolymer nano-objects via N-carboxyanhydride polymerization-induced self-assembly

LI Shixiang^{1,2}, WANG Shuwei¹, YUAN Jianguo^{1,3}, YAN Jun¹, HU Yanming²

(1. School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;

2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116034, China;

3. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130000, China)

Abstract: In this work, amine-terminated polystyrenes (PS-NH₂) with different molecular weights were synthesized by nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) and subsequently used as the macromolecular initiator for N-carboxyanhydride Polymerization-induced self-assembly (NCA-PISA) to give well-defined amphiphilic diblock copolymers and different morphology of nano-objects. Dynamic light scattering (DLS) and atomic force microscopy (AFM) were used to study the self-assembly behavior of block copolymers. The results show that the solid content and block ratio have an important influence on the morphology of polymer nano-objects. When the solid content increases from 10% to 20%, the morphology of polymer nano-objects changes from spherical to needle-like. The polymerization degree of the macromolecular initiator increases from 20 to 50 when the solid content remains unchanged at 20%, and the morphology of the nano-objects changes from needle-like to spherical.

Key words: nitroxide-mediated radical polymerization; amphiphilic block copolymer; polymerization-induced self-assembly

收稿日期: 2022-01-05.

基金项目: 辽宁省教育厅青年科技人才“育苗”项目(J2019046); 浙江省清洁染整技术研究重点实验室开放课题(QJRZ1915); 大连市青年科技之星项目(2018RQ26).

作者简介: 李世祥(1997-), 男, 硕士研究生; 通信作者: 王书唯(1982-), 男, 讲师.

0 引言

嵌段共聚物自组装是组装单元之间通过弱相互作用以及协同效应自发进行有序聚集从而形成具有特定尺寸、结构组装体的过程^[1]。由于共聚物自组装在生物医药、纳米技术、光电、能源等领域表现出广阔的应用前景,因此吸引了不同领域学者的广泛关注^[2]。

上世纪 60 年代, Szwarc^[3]利用蔡钠引发苯乙烯阴离子聚合,首次提出了活性聚合的概念。20 世纪 90 年代,随着氮氧自由基聚合(NMP)、原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)等活性/可控聚合技术出现,扩展了嵌段聚合物的合成方法及功能化策略,同时也为嵌段共聚物自组装提供了多种制备途径。上世纪 90 年代, Eisenberg^[4]使用聚丙烯酸-聚苯乙烯嵌段共聚物(PAA-*b*-PS)在水溶液中制备了多种形貌的聚集体,首次提出了两亲性嵌段共聚物溶液自组装行为。嵌段共聚物的自组装是利用其在选择性溶剂中溶解性的差异,在疏水作用力、静电引力、范德华力等作用力的驱动下实现聚合物的自组装^[5],对于传统的嵌段共聚物自组装,可通过控制不同链段在溶剂中的选择性进而制备出球状、蠕虫状、囊泡等不同形貌胶束,要求制备过程须在较低浓度进行,固含量通常低于 1%^[6-7],且通过两步法所实现的自组装操作过程较为繁琐。

相比于传统的嵌段共聚物自组装,聚合诱导自组装(PISA)可以在较高固含量(10%-50%)条件下“一步法”制备聚合物胶束。实现这一过程的关键在于单体和溶剂的选择。首先合成亲溶剂链段 A,然后在溶液中与成核单体 B 聚合形成嵌段共聚物 AB。随着成核链段 B 的增长,聚合与组装过程同时进行,嵌段共聚物 AB 逐渐发生微相分离最终形成聚合物胶束。目前,关于 PISA 的研究主要集中于可逆加成-断裂链转移聚合诱导自组装(RAFT-PISA)。Armes 课题组^[8]采用聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯作为大分子链转移剂(PDMAEMA)在 70℃乙醇中对甲基丙烯酸苄酯(BzMA)进行了 RAFT 分散聚合,制备了一系列不同尺寸、结构明确的 PDMA₉₄-*b*-PBzMA_x

聚合物胶束。安泽胜课题组^[9]以聚 N,N-二甲基丙烯酰胺(PDMA)为大分子链转移剂(macro-CTA),以双丙酮丙烯酰胺(DAAM)和 N-丙烯酰硫吗啉(NAT)为单体,在水和二氧六环的混合溶剂中,通过聚合诱导自组装(PISA)制备了 3 种不同嵌段序列的聚合物囊泡纳米粒子。谭剑波课题组^[10]开发了一种新型的光引发种子 RAFT 分散聚合,用于在室温下合成环氧官能化的三嵌段共聚物,并研究了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸苄酯(PBzMA)、聚丙烯酸叔丁酯(PtBA)和聚丙烯酸异冰片酯(PIBOA)被用作第三个链增长嵌段对形貌(蠕虫、囊泡)的影响。然而该体系中含硫链转移剂具有潜在的生物毒性,且其所适用的单体(甲基)丙烯酸酯类通常是不可生物降解的。

近年来,氨基酸-N-羧基-环内酸酐开环聚合诱导自组装(NCA-PISA)进入到研究者的视野。聚肽类化合物由于其特有的生物相容性和生物可降解性,在构建生物材料方面显示出了巨大的应用潜力^[11-12]。2019 年,同济大学杜建忠课题组^[13]以 PEG-NH₂为大分子引发剂,在四氢呋喃溶剂中引发 L-苯丙氨酸-N-羧基-环内酸酐单体(Phe-NCA)的聚合诱导自组装,制备了球状、囊泡结构的可生物降解的聚合物胶束。2020 年, Lecommandoux 课题组^[14]同样采用 PEG-NH₂为大分子引发剂,在弱碱性(pH8.5)水溶液中实现了 L-谷氨酸-γ-苄酯-N-羧基-环内酸酐单体(BLG-NCA)的 NCA-PISA,制备了针状聚集体;2021 年该课题组^[15]通过相同的组装策略,对 L-谷氨酸-γ-苄酯-N-羧基-环内酸酐单体(BLG-NCA)和 L-亮氨酸单体(Leu-NCA)进行了聚合诱导自组装,并研究了多肽二级结构对聚合物胶束形貌的影响。

虽然 NCA-PISA 作为一种新颖的制备聚多肽类胶束方法具有广阔的发展前景,但目前所采用的大分子引发剂结构较为单一,缺乏对大分子引发剂结构的可控设计,使得后续开发功能性胶束受到一定程度的限制,本文采用 NMP 方法合成了具有不同相对分子质量的端氨基聚苯乙烯,并以此为大分子引发剂,进行了 NCA-PISA,通过调控固含量及链段比例得到了多种形貌的聚合物胶束。

1 实验

1.1 试剂与仪器

苯乙烯(St)(分析纯), 国药集团上海化学试剂公司, 经过水洗、干燥和减压蒸馏处理; 偶氮二异丁腈(AIBN)(纯度 98%), 用甲醇重结晶精制后使用、L-谷氨酸-5-苄基酯(BLG)(

(纯度 99%)、超干四氢呋喃(纯度 99.9%)均购置于北京伊诺凯科技有限公司; 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO-NH₂)(纯度>97%)、三光气(纯度 99%)、(±)- α -蒎烯(纯度 99%)均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲醇(分析纯)、无水氯化钙(分析纯)均购于天津市大茂化学试剂厂; 甲苯(分析纯), 经金属钠干燥, 减压蒸馏后使用、正己烷(分析纯)、四氢呋喃(分析纯)均购于广东光华科技股份有限公司。L-谷氨酸-5-苄基酯氨基酸环内酸酐(BLG-NCA)按文献方法合成^[13]。

Bruker 400 M 核磁共振谱仪(AVANCE III 400 MHz, 瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司)、纳米激光粒度仪(Zetasizer Nano, 马尔文公司)、原子力显微镜(Bioscope Resolve, 德国布鲁克公司)、凝胶渗透色谱仪(Waters 1515, 美国沃特世有限公司)、傅里叶变换红外光谱仪(IRTracer-100, 岛津公司)。

1.2 大分子引发剂(PS-NH₂)的合成

将 48 mL 反应瓶烘烤后充氮气长处理。在氮气保护下, 加入 70 mg AIBN、溶有 109 mg TEMPO-NH₂的甲苯溶液以及 10 mL 苯乙烯。将反应瓶放入液氮中, 冷冻-脱气重复 3 次。在 125 °C 条件下聚合至不同时间, 将反应瓶放入冰水浴中终止反应。将反应物在甲醇中沉淀、过滤。将过滤后的产物置于 40 °C 真空干燥至恒重。不同聚合度的 PS-NH₂均按照上述实验过程制备。

1.3 聚合诱导自组装

固含量为 10%的 PS₂₀-b-PBLG₂₀的四氢呋喃溶液制备方法:

称量 0.104 g PS₂₀-NH₂(0.05 mmol)置于 5 mL 圆底反应瓶中, 加入 1 mL 超干四氢呋喃, 待聚合物充分溶解后, 称量 0.263 g BLG-NCA (0.1 mmol), 溶于 2.75 mL 的超干四氢呋喃中, 与上述溶液混合。将混合物置于低温反应浴中(10 °C)反应 12 h。反应结束后抽取聚合物溶

液 20 μ L, 将其稀释到 4 mL 的超干四氢呋喃溶液中, 用手摇晃数十秒钟后, 滴一滴在提前处理好的硅片上, 待溶剂完全挥发后进行 AFM 测试; 将剩余的稀释溶液用于 DLS 测试。其他不同链段比例、固含量的 PS_m-b-PBLG_n(*m*、*n* 代表聚合度)溶液均按照上述方法制备。

2 结果与讨论

2.1 PS-NH₂的合成

PS₂₀-NH₂的核磁氢谱图如图 1 所示。 δ 为 0.20~1.22 对应于 TEMPO-NH₂上的甲基氢 a 的特征峰, δ 为 1.28~2.19 处的特征峰归属为聚苯乙烯主链上的亚甲基和次甲基, δ 为 6.30~7.36 处的峰为苯环上氢的特征峰。根据 δ 为 6.30~7.36 和 0.20~1.22 特征峰积分面积的, 计算 PS₂₀-NH₂的聚合度(DP)约为 20。由此计算聚合物的相对分子质量为 2100。不同聚合时间所得 PS-NH₂的相对分子质量均采用以上方式计算。

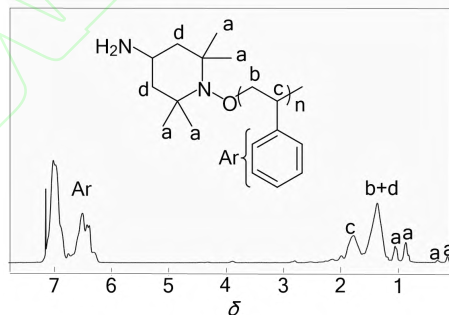


图 1 PS₂₀-NH₂的核磁氢谱图

Fig.1 ¹H-NMR spectrum of PS₂₀-NH₂

通过 TEMPO 体系调控苯乙烯及其衍生物进行聚合是 NMP 的典型实施方式之一^[16], 然而, 采用含有伯氨基的 TEMPO-NH₂作为引发剂的 NMP 却未见报道。为研究其作为自由基稳定剂对于反应过程的可控性, 对其聚合动力学进行了研究。

图 2 为起始单体浓度([M]₀)与不同聚合时间下单体浓度([M]_t)比值的对数值 ln([M]₀/[M]_t)与聚合时间(*t*)的关系图。由图可知, ln([M]₀/[M]_t)与 *t* 基本为线性关系, 说明在此反应过程中自由基浓度基本保持不变, 符合“活性”自由基聚合的特征。

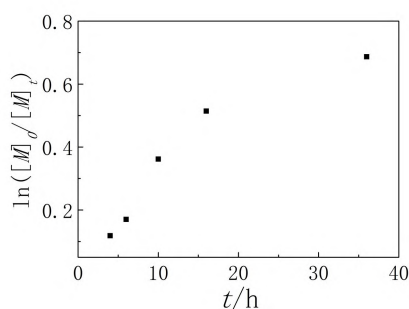


图2 聚苯乙烯氮氧自由基聚合反应动力学曲线
Fig.2 Reaction kinetic curves of nitroxide-mediated radical polymerization of PS

图3为GPC测试的数均相对分子质量(M_n)、理论相对分子质量($M_{n,th}$)及其相对分子质量分布(PDI)与单体转化率的关系图,不同聚合时间所得聚合物的 M_n 与单体转化率表现为线性关系,并且 PDI 均较窄(~ 1.5),符合“活性”聚合的典型特征。以上结果表明TEMPO-NH₂作为引发剂对于St的NMP聚合反应为“活性”/可控过程。

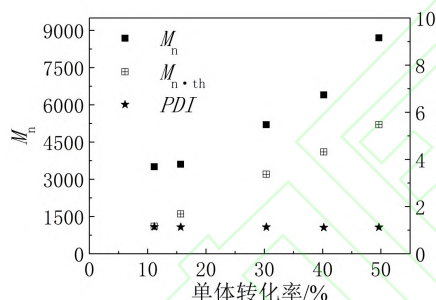


图3 M_n 、 $M_{n,th}$ 及 PDI 与单体转化率关系图
Fig.3 The correlation between monomer conversion and M_n , $M_{n,th}$, PDI

2.2 PS-*b*-PBLG的合成

图4为在[PS₅₀]:[BLG-NCA]=1:20、固含量为20%条件下所得嵌段共聚物的核磁氢谱图。 δ 为6.31~7.38处的峰对应于PS和PBLG上苯环上氢的特征峰, δ 为5.07处的峰对应于PBLG侧链上与苯环相连的亚甲基, δ 为4.58处的峰是PBLG主链中的次甲基, δ 为2.43处的峰是PBLG链段上侧链中与C=O键相连的亚甲基, δ 为1.18~2.23处的峰对应于PS主链中的亚甲基和次甲基的质子峰以及PBLG链段上与主链相连的亚甲基质子峰。以上结果表明PS₅₀-NH₂成功引发了BLG-NCA的开环聚合。

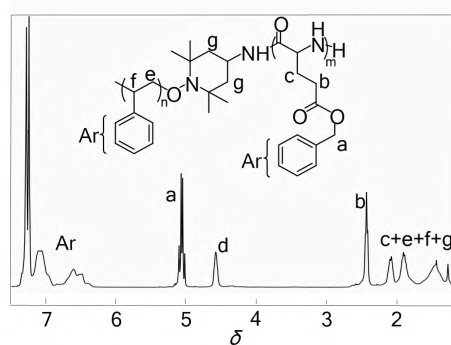


图4 PS₅₀-*b*-PBLG₂₀的核磁氢谱图
Fig.4 ¹H-NMR spectrum of PS₅₀-*b*-PBLG₂₀

为了进一步验证嵌段共聚物的结构,我们对PS₅₀-NH₂和PS₅₀-*b*-PBLG₂₀(固含量为20%)进行了红外光谱分析,如图5所示。在PS₅₀-*b*-PBLG₂₀红外谱图中,2923~3082 cm⁻¹之间的特征峰归属于苯环上C=C-H的伸缩振动吸收峰,在1735和1653 cm⁻¹处的特征峰为PBLG链中酰胺键C=O的伸缩振动吸收峰,在3291 cm⁻¹处的特征峰归属于PBLG主链中N-H的伸缩振动吸收峰^[16],结合核磁氢谱分析结果表明双嵌段共聚物的成功制备。

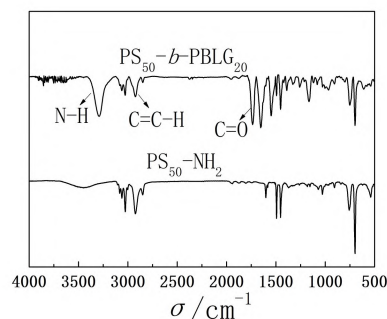
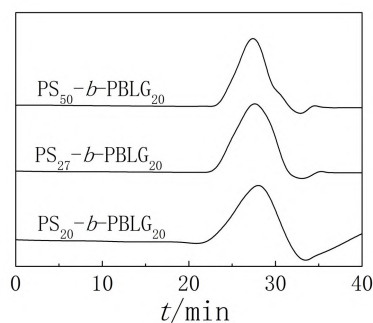


图5 PS₅₀-NH₂和PS₅₀-*b*-PBLG₂₀的红外光谱图
Fig.5 FT-IR of PS₅₀-NH₂和 PS₅₀-*b*-PBLG₂₀

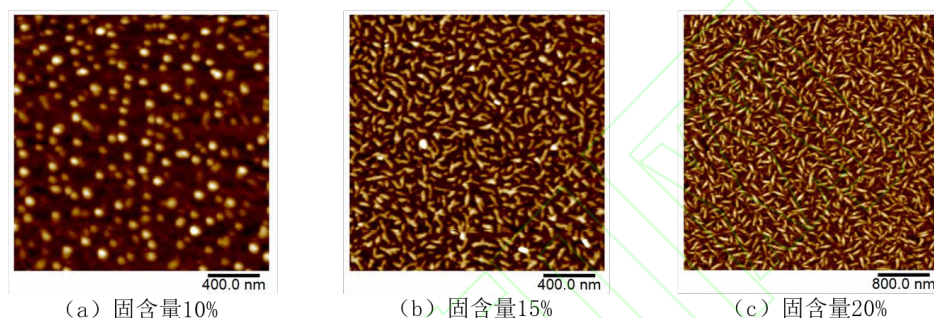
图6为不同链段比例嵌段共聚物PS₂₀-*b*-PBLG₂₀、PS₂₇-*b*-PBLG₂₀、PS₅₀-*b*-PBLG₂₀的GPC谱图。随着PS聚合度的增加,相对分子质量也从11812增加至14677,三者的曲线都呈单峰分布,并且多分散性较窄,分别为1.56、1.44、1.35。

2.3 体系固含量对PS-*b*-PBLG形貌的影响

固含量是PISA中影响聚合物胶束形貌变化的重要因素之一。对不同固含量(10%、15%、20%)的共聚物胶束PS₂₀-*b*-PBLG₂₀的形貌进行了研究。如图7所示,当固含量为10%时,粒径在

图6 不同链段比例的 PS-*b*-PBLG 的 GPC 曲线Fig.6 GPC curves of PS-*b*-PBLG with different segment

ratios

图7 不同固含量的 PS₂₀-*b*-PBLG₂₀ 的 AFM 图像Fig.7 AFM images of PS₂₀-*b*-PBLG₂₀ with different solid content

2.4 链段比例对 PS-*b*-PBLG 形貌的影响

对于嵌段共聚物自组装过程,链段比例是影响聚合物胶束形貌的另一个重要因素。因此进一步考察了在 20%固含量条件下,不同链段比例对于聚合物胶束形貌的影响情况。如图 8 所示,当 PS-NH₂ 的聚合度由 20 增加到 27 时,聚合物胶束的形貌由宽度约为 47 nm、长度约为 150 nm 的针

71nm 左右的球形结构胶束;当固含量增加到 15% 时,球形胶束消失,出现了蠕虫状胶束。这是由于随着固含量的增加,球形胶束表面能增加^[17],原有的球形结构胶束变得不稳定,为了降低表面能使体系更加稳定,胶束之间开始靠拢并聚集形成蠕虫状胶束。随着固含量继续增加至 20% 时,蠕虫状胶束变成了宽度约为 47 nm、长度约为 150 nm 的结构更加规整,更加均一的针状胶束,这同样是由于针状结构有利于增大胶束的比表面积,从而降低表面能,使体系能量降低而稳定^[18]。

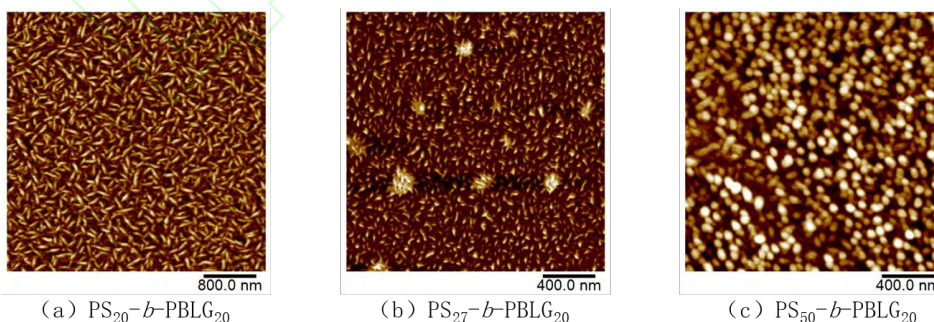
图8 不同链段比例的 PS-*b*-PBLG 的 AFM 图像 (固含量均为 20%)Fig.8 AFM images of PS-*b*-PBLG with different segment ratios (The solid content is 20%)

表 1 为不同链段比例的 PS-*b*-PBLG 聚合物胶束在不同测试条件下的尺寸变化。如表所示,DLS 测试聚合物胶束尺寸相较于 AFM 测试偏大。一方面是由于动态光散射测定的是介质中的水

状结构变为蠕虫和球形两种同时存在的形貌结构;当 PS-NH₂ 的聚合度增加到 50 时,聚合物胶束变成了粒径为 90 nm 左右的球形结构。这是由于随着 PS-NH₂ 聚合度的增加,亲溶剂与疏溶剂链段体积比逐渐变大,聚合物胶束的表面能由相对较高的状态转变为相对较低的状态^[19],因此聚合物的组装形态由针状结构转变成了球状结构。

合粒子直径,AFM 均在干燥条件下测试,导致尺寸测试结果偏大;另一方面可能是由于在水相环境中苯环之间不同程度的 π - π 堆砌^[20],导致聚合物胶束之间发生不同程度的聚集。

表 1 不同链段比例 PS-*b*-PBLG 聚合物胶束在不同测试条件下的尺寸变化

Tab.1 Size changes of PS-*b*-PBLG polymer micelles with different chain segment ratios under different test condition

测试条件	PS ₂₀ - <i>b</i> -PBLG ₂₀	PS ₂₇ - <i>b</i> -PBLG ₂₀	PS ₅₀ - <i>b</i> -PBLG ₂₀
<i>D</i> _{AFM} /nm	47	27/200	90
<i>D</i> _{DLS} /nm	59	292	312

3 结 论

采用 NMP 合成了不同相对分子质量的 PS-NH₂, 以此为高分子引发剂对 BLG-NCA 进行 NCA-PISA, 通过改变体系的固含量和链段比例得到了不同形貌的 PS-*b*-PBLG 聚合物胶束。当固含量由 10%、15% 增加到 20% 时, 嵌段共聚物的形貌由球状变为蠕虫状, 形成结构均一的针状聚集体; 固定体系的固含量为 20%, 当高分子引发剂的聚合度从 20、27 增加到 50 时, 其自组装形貌由结构均一的针状最终变为球状。鉴于聚肽类胶束在生物领域的广阔应用前景, 本文采用 NMP 制备可设计高分子引发剂的方式为 NCA-PISA 领域提供了一种新策略。

参考文献:

- [1] 陈帅, 林莎, 杜建忠, 等. 非均相膜、非对称冠及膜冠融合高分子囊泡[J]. 科学通报, 2020, 65(24): 2615-2626.
- [2] MAI Y Y, EISENBERG A. Self-assembly of block copolymers[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(18): 5969-5985.
- [3] ZHANG L F, EISENBERG A. Multiple morphologies and characteristics of "crew-cut" micelle-like aggregates of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) diblock copolymers in aqueous solutions[J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(13): 3168-3181.
- [4] CHEN L Z, TIAN C, YAO Y, et al. Polymerization-induced self-assembly of P4VP-*b*-PBzMA copolymer in ethanol[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2017, 37(8): 2119-2123.
- [5] HE W D, SUN X L, WAN W M, et al. Multiple morphologies of PAA-*b*-PSt assemblies throughout RAFT dispersion polymerization of styrene with PAA macro-cta[J]. Macromolecules, 2011, 44(9): 3358-3365.
- [6] CANNING S L, SMITH G N, ARMES S, et al. A critical appraisal of RAFT-mediated polymerization-induced self assembly[J]. Macromolecules, 2016, 49(6): 1985-2001.
- [7] JONES E, MYKHAYLYK O, ARMES S, et al. How do spherical diblock copolymer nanoparticles grow during RAFT alcoholic dispersion polymerization[J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2016, 251: 2.
- [8] 郑晋文, 王晓, 安泽胜, 等. RAFT 聚合诱导自组装制备不同嵌段序列氧化响应性聚合物囊泡[J]. 高分子学报, 2019, 50(11): 1167-1176.
- [9] LI X L, TAN J B, XU Q, et al. Photoinitiated seeded RAFT dispersion polymerization: a facile method for the preparation of epoxy-functionalized triblock copolymer nano-objects[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2018, 39(23): 7.
- [10] SUN H, HONG Y X, XI Y J, et al. Synthesis, self-assembly, and biomedical applications of antimicrobial peptide-polymer conjugates[J]. Biomacromolecules, 2018, 19(6): 1701-1720.
- [11] 江金辉, 朱云卿, 杜建忠, 等. 开环聚合诱导自组装的挑战与展望[J]. 化学学报, 2020, 78(8): 719-724.
- [12] JIANG J H, ZHANG X Y, DU J Z, et al. Ring-opening polymerization of *n*-carboxyanhydride-induced self-assembly for fabricating biodegradable polymer vesicles[J]. ACS Macro Letters, 2019, 8(10): 1216-1221.
- [13] GRAZON C, IBARBOURE E, LECOMMANDOUX S, et al. Aqueous ring-opening polymerization-induced self-assembly of *n*-carboxyanhydrides[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 59(2): 622-626.
- [14] GRAZON C, SALAS-AMBROSIO P, LECOMMANDOUX S, et al. Aqueous ROPISA of α -amino acid *n*-carboxyanhydrides: polypeptide block secondary structure controls nanoparticle shape anisotropy[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(43): 6242-6251.
- [15] HAWKER C J, BOSMAN A W, HARTH E, et al. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations[J]. Chemical Reviews, 2001, 101(12): 3661-3688.
- [16] HUANG X S, LIU Z, HE X H, et al. Synthesis of P4VP-*b*-PBLG diblock copolymers and their self-assembly behavior[J]. 2019, 7(3): 9.
- [17] XU P F, GAO L, LIN J P, et al. Helical toroids self-assembled from a binary system of polypeptide homopolymer and its block copolymer[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 59(34): 14281-14285.
- [18] LIU Z, GAO Y, CAO H L, et al. Synthesis of amphiphilic block copolymer and effect of mass ratio of the hydrophilic and hydrophobic segments on the self-assembly morphology. Journal of East China University of Science and Technology[J]. Natural Sciences Edition, 2018, 44(2): 189.
- [19] FIGG C A, CARMEAN R N, MUKHERJEE S, et al. Tuning hydrophobicity to program block copolymer assemblies from the inside out[J]. Macromolecules, 2017, 50(3): 935-943.
- [20] ZHANG S, CAI C H, LIN J P, et al. Effect of intermolecular interactions on self-assembled structures of polypeptide-based copolymer/polystyrene derivatives blends[J]. Acta Polymerica Sinica, 2018, 1: 109-118.