

pH 敏感含氟三亲性嵌段共聚物的合成及自组装

刘雅琨, 李欣欣, 霍 晓, 唐 洋, 于 雳

(华东理工大学 特种高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 以二苄基三硫代碳酸酯(DBTTC)作为链转移剂, 甲基丙烯酸异辛酯(EHMA)、甲基丙烯酸(MAA)和全氟辛基乙基丙烯酸酯(FOEA)为聚合单体, 采用可逆加成-断裂链转移(RAFT)溶液聚合法制备了新型 pH 敏感性含氟三亲性嵌段共聚物 P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA), 采用红外光谱(FT-IR)、核磁共振(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)及氟元素分析(F-EA)表征了共聚物结构. 探究了含氟共聚物在 DMF/H₂O 体系中的自组装行为, 通过扫描电镜观察到共聚物形成表面呈“蚕蛹”状的球形胶束, 且随氟含量增大, 胶束粒径明显增大; 加入酸(HCl)后, 共聚物胶束由球转变为“碗状”囊泡结构, 且随 HCl 浓度增大, 囊泡相互融合.

关键词: RAFT 聚合; 含氟三亲性共聚物; 自组装; pH 敏感性

中图分类号: O 631

文献标志码: A

Synthesis and Self-assembly of pH-Sensitive Fluorinated Triphilic Block Copolymer

LIU Yakun, LI Xinxin, HUO Xiao, TANG Yang, YU Li

(Key Laboratory for Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A novel pH-sensitive fluorinated triphilic block copolymer P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA) was synthesized by using the reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) method, incorporating methacrylic acid, 2-ethylhexyl methacrylate, and 2-perfluorooctyl ethyl acrylate blocks used as hydrophilic, lipophilic, and fluorophilic units respectively. The chemical structure of block copolymer was characterized by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), gel permeation chromatography (GPC), and fluorine element analysis (F-EA). The self-assembly of fluorinated block copolymer in dimethylformamide/water dispersions was investigated. Spherical micelles with silkworm chrysalis-shaped surface formed by copolymer were verified by scanning electron microscopy, and the diameter of micelles increased significantly along with the increase of the content of fluorinated block. The morphology transition from spheres to bowl-shaped vesicles was obtained by adding aqueous solution of HCl into the system, and as the concentration of HCl increases, vesicles will merge together.

收稿日期: 2016-05-06

第一作者: 刘雅琨(1992-), 女, 硕士研究生. 研究方向: 材料合成结构与性能. E-mail: 1264805339@qq.com

通信作者: 李欣欣(1972-), 男, 副教授. 研究方向: 含氟聚合物. E-mail: xinxinli@ecust.edu.cn

Keywords: RAFT polymerization; fluorinated triphilic copolymer; self-assembly; pH-sensitivity

共聚物胶束在药物运输载体^[1-3]应用领域一直倍受青睐,共聚物中的疏水嵌段作为胶束核可用于装载水溶性差的药物,而共聚物的亲水嵌段作为胶束壳层或冠层可使得整个载药胶束呈现水溶性,因此,聚合物胶束形貌的控制显得尤其重要.含氟共聚物往往具有独特的性质^[4-6],例如热力学稳定性^[7]、化学及生物惰性、极低的表面能^[8-9]、高度疏溶剂性^[10]等,得到越来越多的关注.尤其在非氟溶剂中,含氟三亲性共聚物因含氟嵌段的疏水、疏油性及与非氟嵌段的不相容性,可以产生更为丰富且特殊的自组装形貌^[11].影响共聚物胶束形貌的因素复杂多样,尤其当共聚物中具有环境响应性嵌段,如PAA、P2VP等这类pH敏感性嵌段,可通过对环境pH进行调控来引发共聚物胶束形貌的转变^[12],从而使其在引发药物输送释放中具有潜在的应用价值.

据文献报道,含氟共聚物的合成方法主要有活性阳离子聚合^[13],活性阴离子聚合^[14],原子转移自由基聚合^[15](ATRP)及可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT).相比于其他方法,RAFT聚合具有聚合温度低、单体适用范围广等优点^[16],因而受到广泛应用.例如,Skarabania等^[17]分别以环氧乙烷类单体(OEGA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸全氟癸酯作为亲水、亲油、亲氟单元,采用三步连续RAFT聚合合成了线性的三亲性嵌段共聚物.

本文采用条件温和的RAFT溶液聚合法,以二苄基三硫代碳酸酯(DBTTC)作为链转移剂,获得了新型pH敏感性含氟三亲性共聚物.通过扫描电镜及粒径分析研究了不同含氟量的三亲性嵌段共聚物在DMF/H₂O溶剂体系中的胶束化行为,获得了蚕蛹状表面的新型胶束形貌;通过加入酸离子诱发共聚物pH响应性,使得共聚物胶束转变为碗状囊泡结构,且随酸浓度增大而发生融合,揭示共聚物自身结构及外在环境调控对获取新型含氟共聚物胶束及诱导形貌转变的重要影响.

1 实验

1.1 原料

甲基丙烯酸异辛酯(EHMA,分析纯,Macklin),使用前经氢化钙过夜除水后减压蒸馏;甲基丙烯酸(MAA,分析纯,江苏永华精细化学品有限公司),使用

前减压蒸馏;全氟辛基乙基丙烯酸酯(FOEA,阜新恒通氟化学有限公司),使用前经质量分数5%NaOH洗至不变色,蒸馏水洗至中性,无水硫酸钠搅拌过夜除水;偶氮二异丁腈(AIBN,化学纯,上海中立化工厂),用乙醇重结晶纯化后使用;环己酮(分析纯,南新助剂厂)使用前经CaH₂干燥后减压蒸馏;二苄基三硫代碳酸酯(DBTTC),依照相关文献^[18]实验室自制,如图1中I所示.其他试剂使用前不需纯化.

1.2 大分子引发剂P(EHMA-co-MAA)的合成

采用RAFT聚合方法,以DBTTC为链转移剂,反应单体EHMA和MAA的混合物、DBTTC以及引发剂AIBN按照100:1:0.1的摩尔比进行投料,其中EHMA和MAA的摩尔比为3:1,反应过程如图1所示.称取计量的AIBN(0.0066g)和DBTTC(0.1456g)至反应茄瓶中,对反应体系进行3次抽真空-通氮气循环操作,称取计量的EHMA(5.52g)、MAA(0.86g)及环己酮(30g),从四氟阀门注射进反应茄瓶中,常温下充分搅拌至完全溶解,在N₂保护下于72℃油浴中反应48h.将反应烧瓶置于冰水浴中以终止反应,聚合物溶液通过无水甲醇反复沉淀以提纯产物,60℃真空干燥24h.

1.3 含氟三亲性共聚物P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA)的合成

对反应体系进行3次抽真空-通氮气循环操作,称取计量的FOEA,P(EHMA-co-MAA)和AIBN溶于环己酮中,充分混和均匀后转移至反应茄瓶,在N₂保护下于恒温72℃的油浴上继续反应48h,将反应烧瓶置于冰水浴中以终止反应,聚合物溶液通过无水甲醇反复沉淀以提纯产物,60℃真空干燥24h.

1.4 共聚物胶束的制备

为制备共聚物胶束,将嵌段共聚物溶于DMF中配制成0.5g/L的聚合物溶液,充分搅拌溶解6h以上,取计量的聚合物溶液,在搅拌的条件下,以3mL/h的速度往溶液中滴加50%去离子水(即V(H₂O):V(DMF)=50%),搅拌30min后,加入大量水固定形貌,继续搅拌30min后,在室温下用去离子水透析2~3d(透析袋截留相对分子质量为3500)除去溶剂DMF,最后将得到的胶束溶液取出,制样观察.

1.5 测试与表征

红外光谱在Nicolet5700型红外光谱分析仪上

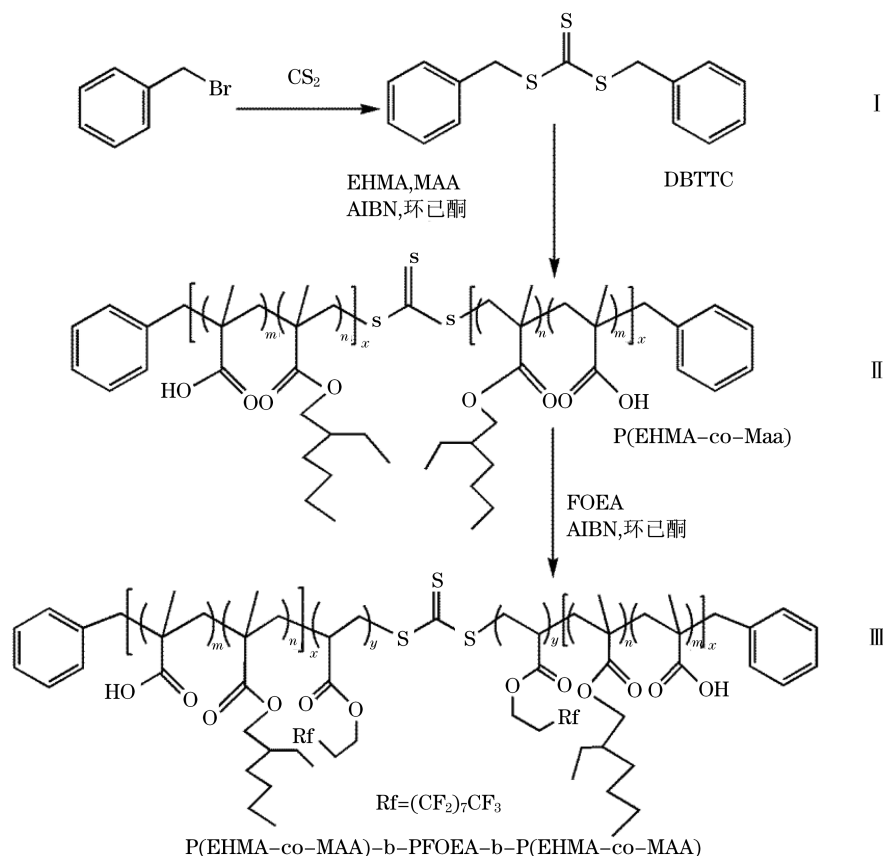


图1 合成示意图

Fig.1 Synthesis of DBTTC

测试, KBr 压片, 背景的扫描次数为 32 次. 共聚物的氢谱在 Bruker Avance 500 型核磁共振仪上测试, 测定频率为 500 MHz, 采用氘代氯仿为溶剂. 用氟元素分析法 (F-EA) 来测定共聚物中的氟含量, 并结合 GPC 测定含氟共聚物的相对分子质量. 氟元素分析采用灼烧滴定法测试, 方法是先将共聚物中的氟元素燃烧成可溶性的离子, 然后再进行滴定测试其氟含量. 共聚物的相对分子质量及其分布在 Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪上进行测试, 以系列单分散的聚苯乙烯为标样作标准曲线, 四氢呋喃 (THF) 为流动相, 流速 1 mL/min, 柱温为 30 °C. 采用型号为 HITACHI/S4800 的扫描电子显微镜 (SEM).

2 结果与讨论

2.1 含氟共聚物的结构分析

2.1.1 含氟嵌段共聚物的核磁分析

采用 RAFT 聚合方法合成含氟三亲共聚物的反应过程如图 1 所示, 实验证明, 链转移剂 DBTTC 对甲基丙烯酸酯类的聚合具有良好的可调控性. 图 2 上部分是大分子引发剂 P(EHMA-co-MAA) 在

(CD₃)₂CO 中的 ¹H NMR 图. 其中: 化学位移 δ 出现在 0.97 左右位置的信号峰属于 EHMA 的侧链 —CH₃; 化学位移在 1.26~1.55 之间的信号峰属于 EHMA 侧链上的一 CH₂— 的特征峰; 化学位移在 1.90 附近的信号峰是 EHMA 主链中的一 CH₃ 特征峰; 化学位移在 3.90 附近的特征峰属于 EHMA 侧链上的一 OCH₂—; 化学位移处于 1.63 附近的特征峰是属于 MAA 主链上的一 CH₃. 图 2 下部分是含氟三亲性共聚物 P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA) 在 (CD₃)₂CO 中的 ¹H NMR 图, 与图 2 上部分相比, 图 2 下部分在化学位移 4.43 位置出现的新特征峰是属于含氟嵌段 PFOEA 中侧链上的一 OCH₂—, 从而基本确定含氟嵌段的成功引入.

2.1.2 含氟嵌段共聚物的红外分析

图 3 是聚合所得含氟三亲性嵌段共聚物 P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA) 的红外光谱图, 用以进一步确认共聚物的成功合成. 对主要的吸收峰分析如下: 波数出现在 3 437 cm⁻¹ 左右的较宽的吸收峰属于 MAA 中 COO—H 的伸缩振动吸收峰, 说明 MAA 单元的成功引入; 处于 1 732 cm⁻¹ 附近的峰是 EHMA 中 C=O 的伸缩振动

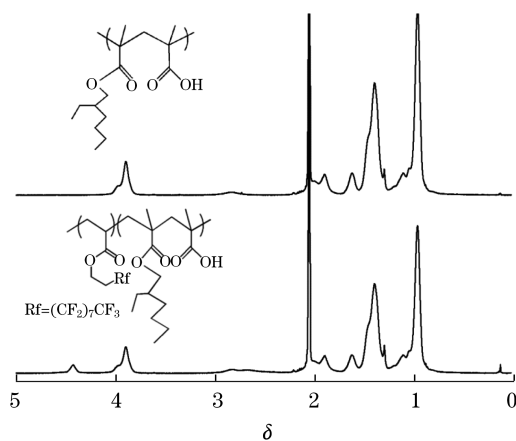


图2 ^1H NMR 图谱
Fig.2 ^1H NMR spectra

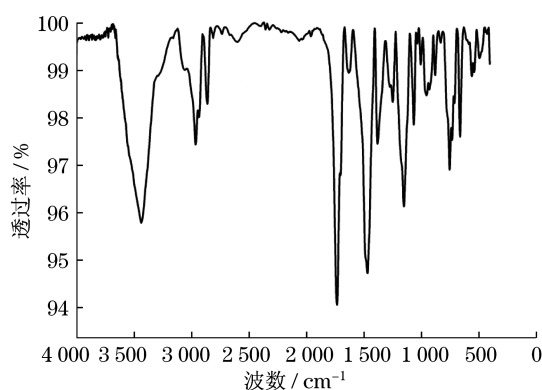


图3 三亲性嵌段共聚物 P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA) 的 FTIR 光谱图
Fig.3 FTIR spectrum of P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA)

吸收峰;在 $1\,246\sim 1\,148\text{ cm}^{-1}$ 之间出现的峰是由 FOEA 中 CF_3 的不对称和非对称伸缩振动峰产生的,而在 536 cm^{-1} 左右形成的峰属于 $-\text{CF}_2$ 的摇摆振动吸收峰.结合核磁图谱分析,可以确认含氟三亲性嵌段共聚物的成功合成.

2.1.3 含氟嵌段共聚物的 GPC 测试和氟元素分析 共聚物的 M_n 和 PDI 通过以四氢呋喃为淋洗相

表1 P(EHMA-co-MAA) 和 P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA) 的分子量及分布

Tab.1 Molecular weight and polydispersity of P(EHMA-co-MAA) and P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA)

样品	$M_n \times 10^{-4} / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	PDI ^a	$w(\text{F}) / \%$ ^b	DP_F^c	简写
P(EHMA-co-MAA)	6.70 ^a	1.91	—	—	—
P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA)	8.10 ^d	—	10.8	27.1	PEA-F ₂₇
	10.51 ^d	—	22.6	73.5	PEA-F ₇₃
	26.02 ^d	—	46.3	373.0	PEA-F ₃₇₃

注:^a以 PS 为标样、THF 为淋洗液,由 GPC 在室温 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下测得;^b由 F-EA 测得;^cFOEA 嵌段聚合度,计算公式为 $w(\text{F}) = (\text{DP}_F \times 17 \times 19) / \{M_{n(\text{P(EHMA-co-MAA)})} + \text{DP}_F \times 518\}$, 17 是氟原子个数,19 是氟元素相对原子质量,518 是 FOEA 相对分子质量;^d由公式 $M_n(\text{P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA)}) = M_{n(\text{P(EHMA-co-MAA)})} + \text{DP}_F \times 518$ 计算所得.

的 GPC 测试及氟元素分析法获得,数据如表 1 所示.由于共聚物中的 PFOEA 链段在非氟溶剂中的溶解性较弱,即使在氟含量很低的情况下,共聚物依旧趋于产生聚集现象,从而影响 GPC 测试结果的准确性.前期研究发现^[19-20],对于含氟三亲共聚物来说,GPC 结合氟元素分析是一种相对比较合适的表征方法.因此对于共聚物 P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA)(简称为 PEA-F),先采用 GPC 表征大分子引发剂 P(EHMA-co-MAA)的相对分子质量及分布,再结合氟元素含量分析(F-EA)的测试结果计算含氟嵌段共聚物的相对分子质量,具体计算方法见表 1 下方注解.

2.2 嵌段共聚物的自组装

2.2.1 氟含量对嵌段共聚物胶束的影响

通过改变共聚物组成、浓度或者溶剂体系等条件,可以改变分子间和分子内嵌段之间的吸引力和排斥力,以及聚合物分子与溶剂分子之间的相互作用力,进而改变共聚物自组装的形貌.在共聚物体系中,通过向聚合物的 DMF 溶液中逐滴加入去离子水,诱导嵌段 PEHMA 和 PFOEA 因疏水效应成核, PMAA 嵌段因亲水成冠,从而自组装形成球形纳米结构.图 4 为氟含量逐渐增大的共聚物 P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA) 在 DMF/ H_2O 体系中形成胶束的 SEM 照片,图 4(a)~(c) 分别是共聚物 PEA-F₂₇, PEA-F₇₃ 和 PEA-F₃₇₃,由图可见,3 种不同含氟量的嵌段共聚物在 DMF/ H_2O 体系中均形成表面褶皱近似“蚕蛹”状的球形胶束.这是因为,聚合物溶液体系中,一方面,DMF 对 PEHMA 链段和 PMAA 链段均有一定的溶解性,但对于含氟链段 PFOEA,则是劣溶剂,从而理论上会形成以含氟嵌段为核、P(EHMA-co-MAA) 为壳层的胶束.随着选择性溶剂水的加入,PEHMA 链段因疏水性而受到“压迫”并缩回,与 PFOEA 共同形成胶束核区域,但 PEHMA 与 PFOEA 也不相容,无法真正

进入“内核”,而 PMAA 作为亲水链段,随着水的加入,将逐渐溶解溶胀而舒展.同时,PMAA 上的一 COOH 又可能与溶剂 DMF 的酰胺结构有一定的相互作用,进一步加剧了 PMAA 趋于表面的牵伸力,导致形成内核链段 PFOEA、外“核”PEHMA、外壳层 PMAA/H₂O 的错层结构,形成褶皱并近似于蚕蛹.另一方面,EHMA 和 MAA 以无规共聚的形式形成大分子链,每条分子链上 PMAA 长度和含量的不均一性,也会导致其对界面能影响程度不同,分子链上 PMAA 越长,成核链段和 PMAA/H₂O 之间的界面能越大,加剧局部尺寸不同的起伏表面形貌的形成.

图 5 是不同氟含量共聚物胶束对应的粒径分布对比图.由图 5 可见,含氟量最低的 PEA-F₂₇,其胶束粒径分布集中在 0.25~0.35 μm 内,平均粒径约为 0.31 μm ;含氟量居中的 PEA-F₇₃ 粒径分布集中在 0.53~0.57 μm 之间,平均粒径约为 0.56 μm ;而含氟量最高的 PEA-F₃₇₃ 胶束粒径主要分布在 0.70~0.85 μm 之间,平均粒径约为 0.75 μm .由此可见,随着含氟嵌段比例的增大,胶束平均粒径也随之明显增大.这是由于含氟嵌段 PFOEA 作为疏水嵌段,形成内核,随着含氟量和含氟嵌段长度的增加,导致成核链段的生长,从而形成核尺寸更大的球形胶束.

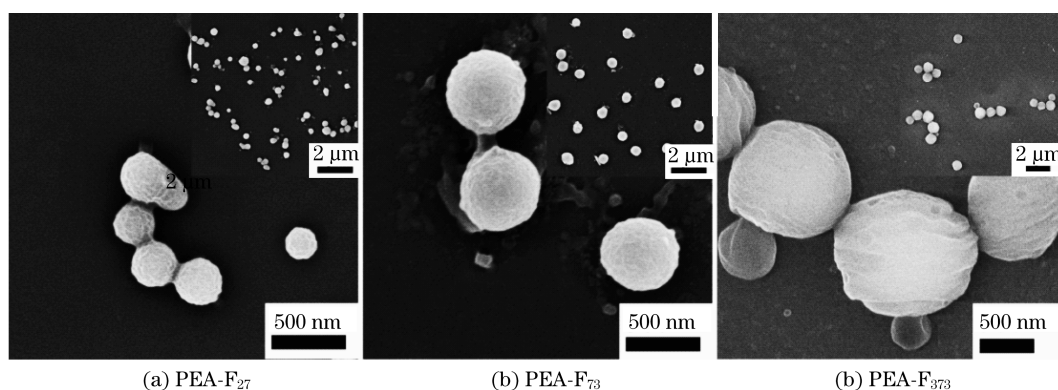


图 4 不同氟含量的 P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA)在 DMF/H₂O 中形成胶束的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA) with different content of fluoride in DMF/H₂O

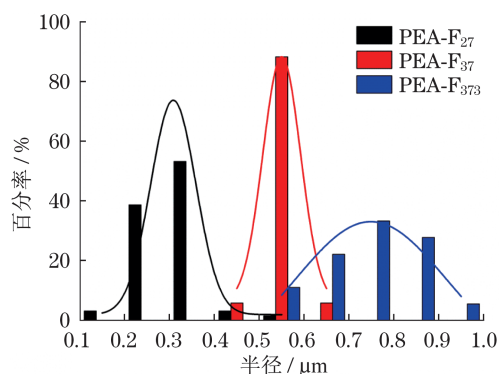


图 5 不同氟含量的 P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA)在 DMF/H₂O 中形成胶束的粒径分布

Fig.5 Diameter distribution of P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA) with different content of fluoride in DMF/H₂O

2.2.2 外加酸对含氟三亲性嵌段共聚物自组装的影响

在合成的含氟嵌段共聚物 P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA)中,PMAA 嵌段含有响应性的羧基基团,因此,实验继续探究了共聚物

PEA-F₂₇对外加 HCl 的响应性自组装行为.在 PEA-F₂₇ 聚合物溶液中加入不同浓度 HCl 后,再滴加去离子水并透析,得到如图 6 所示的自组装形貌转变过程.图 6(a)中,聚合物溶液中加入的 HCl 浓度为 2 mmol/L 时,含氟共聚物胶束形貌由图 4(a)中的球形胶束转变为中空塌陷的类似碗状的囊泡结构,且胶束的平均粒径有所增大,主要集中分布在 0.45~0.55 μm 内;图 6(b)和(c)中,继续增大 HCl 浓度至 5 mmol/L 和 10 mmol/L 后,碗状囊泡尺寸继续增大,相互碰撞而形成大体积复合囊泡.

对于这种形貌的变化,分析认为主要有两方面原因.第一,PMAA 作为弱酸在溶液中存在电离平衡,而强酸 HCl 的加入会抑制正向电离过程,使聚集体的冠层 PMAA 质子化,PMAA 电离程度更低,冠层链段间的电荷密度随之降低,从而导致冠层间分子链的静电排斥作用和空间位阻效应都随之降低,使得同一个聚集体内可以容纳更多的分子链,胶束核尺寸随之增大,成核链段伸展度随之增加,这种变化对体系的熵变是不利的,从而驱使自组装形态从球状转变为囊泡结构.第二,由于共聚物化学结构的特殊性,即 EHMA 与 MAA 进行无规共聚使得每

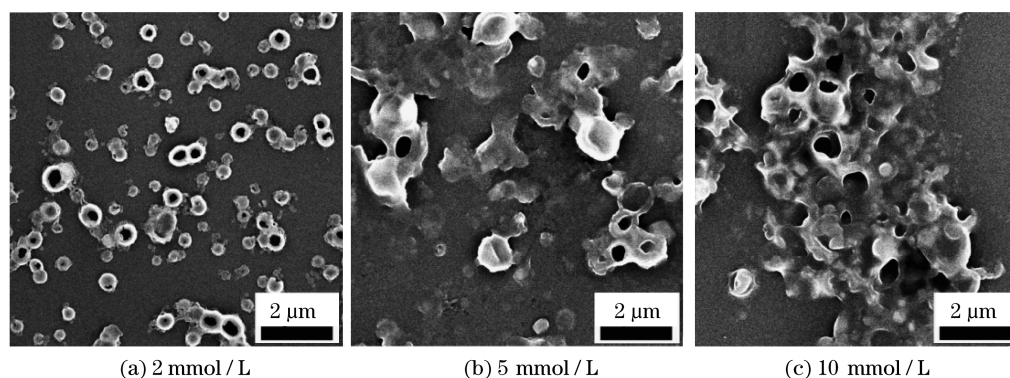


图6 加入不同浓度HCl(在聚合物溶液中的终浓度)后PEA- F_{27} 在DMF/ H_2O 中形成胶束的SEM照片
Fig.6 SEM images of PEA- F_{27} micelles in DMF/ H_2O with added HCl of different final concentrations

个分子链上亲水性单元含量不同,导致随着酸的加入,成冠链PMAA分子链间相互作用力发生变化的程度不同,更加增大了胶束体系的不稳定性而容易发生形貌转变.第三,随着水的加入,在PEHMA链段疏水内缩成核的过程中,共聚物的无规结构使部分PMAA被拉入内核,原本舒展在核外的亲水链段发生相分离,随着水继续加入,内核越来越不稳定,最终在多种因素综合作用下,内部塌陷形成碗状囊泡,含MAA较多的分子链选择分布在囊泡外层,而含MAA少的分子链选择分布在囊泡内层.随着外加酸量的继续增大,聚集体尺寸继续增大,使得囊泡间相互碰撞概率增大,进而粘连融合在一起,形成大复合囊泡.

3 结 论

a. 采用RAFT溶液聚合法成功合成了新型pH敏感含氟三亲性(亲水、亲油、亲氟)嵌段共聚物P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA),通过改变含氟单体的投料量制备了三组氟含量不同的共聚物PEA- F_{27} 、PEA- F_{73} 和PEA- F_{373} ,并利用红外光谱、核磁、GPC及氟元素分析表征了共聚物的结构.

b. pH敏感含氟三亲性嵌段共聚物P(EHMA-co-MAA)-b-PFOEA-b-P(EHMA-co-MAA)在DMF/ H_2O 体系中自组装形成“蚕蛹”状表面的新型球形胶束,此外,HCl的加入会诱导共聚物发生pH响应性行为,使得聚集体由球形胶束转变为“碗状”囊泡结构.可见,含氟嵌段对胶束形貌的形成有显著的影响,丰富了聚集体形态,同时,pH敏感性嵌段为胶束形貌的转变提供了更多可能性.

参考文献:

- [1] KATAOKA K, HARADA A, NAGASAKI Y. Block copolymer micelles for drug delivery: design, characterization and biological significance [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001, 47 (1): 113 - 131.
- [2] AW M S, KURIAN M, LOSIC D. Polymeric micelles for multidrug delivery and combination therapy [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19 (38): 12586 - 12601.
- [3] WEI H, ZHUO R X, ZHANG X Z. Design and development of polymeric micelles with cleavable links for intracellular drug delivery[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(3/4): 503 - 535.
- [4] BABINOT J, RENARD E, LE DROUMAGUET B, et al. Facile synthesis of multicompartiment micelles based on biocompatible poly (3-hydroxyalkanoate) [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, 34(4): 362 - 368.
- [5] NYSTRÖM A M, BARTELS J W, DU W J, et al. Perfluorocarbon-loaded shell crosslinked knedel-like nanoparticles: lessons regarding polymer mobility and self-assembly[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47(4): 1023 - 1037.
- [6] AMADO E, KRESSLER J. Triphilic block copolymers with perfluorocarbon moieties in aqueous systems and their biochemical perspectives[J]. *Soft Matter*, 2011, 7 (16): 7144 - 7149.
- [7] 梁东波, 陈抱雪, 袁一方, 等. 含氟聚酰亚胺高分子光波导工艺研究[J]. *上海理工大学学报*, 2003, 25(3): 230 - 233.
- [8] KRAFFT M P, RIESS J G. Highly fluorinated amphiphiles and colloidal systems, and their applications in the biomedical field. A contribution [J]. *Biochimie*, 1998, 80

- (5/6);489-514.
- [9] RIESS J G. Highly fluorinated systems for oxygen transport, diagnosis and drug delivery[J]. *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 1994, 84(1): 33-48.
- [10] RIESS J G, LE BLANC M. Preparation of perfluorochemical emulsions for biomedical use: principles, materials and methods[C]//Lowe K C. *Blood Substitutes: Preparation, Physiology and Medical Applications*. Chichester: Ellis Horwood, 1988: 94-129.
- [11] WYMAN I W, LIU G J. Micellar structures of linear triblock terpolymers: three blocks but many possibilities[J]. *Polymer*, 2013, 54(8): 1950-1978.
- [12] GOHY J F, WILLET N, VARSHNEY S K, et al. pH dependence of the morphology of aqueous micelles formed by polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine)-block-poly(ethylene oxide) copolymers [J]. *e-Polymers*, 2002, 2(1): 517-526.
- [13] WEBERSKIRCH R, PREUSCHEN J, SPIESS H W, et al. Design and synthesis of a two compartment micellar system based on the self-association behavior of poly(*N*-acylethyleneimine) end-capped with a fluorocarbon and a hydrocarbon chain[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2000, 201(10): 995-1007.
- [14] LI Z B, HILLMYER M A, LODGE T P. Synthesis and characterization of triptych μ -ABC star triblock copolymers [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(24): 8933-8940.
- [15] SHUNMUGAM R, SMITH C E, TEW G N. ATRP synthesis of ABC lipophilic-hydrophilic-fluorophilic triblock copolymers[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2007, 45(13): 2601-2608.
- [16] CHIEFARI J, CHONG Y K, ERCOLE F, et al. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(16): 5559-5562.
- [17] SKRABANIA K, BERLEPSCH H V, BÖTTCHER C, et al. Synthesis of ternary, hydrophilic-lipophilic-fluorophilic block copolymers by consecutive RAFT polymerizations and their self-assembly into multicompartment micelles [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(1): 271-281.
- [18] YOU Y Z, HONG C Y, BAI R K, et al. Photo-initiated living free radical polymerization in the presence of dibenzyl trithiocarbonate [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012, 203(3): 477-483.
- [19] 李欣欣, 房冰, 林珊, 等. 丙烯酸全氟烷基乙基酯嵌段共聚物的组成结构表征[J]. *高分子学报*, 2003, 1(6): 910-913.
- [20] LI X X, YANG Y H, LI G J, et al. Synthesis and self-assembly of a novel fluorinated triphilic block copolymer [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(15): 4553-4560.

(编辑:董伟)