

含磷钼酸的超分子复合材料的制备和结构研究*

刘红伟^{1,2} 陈小芳^{2,3**} 张 洁^{2**} 李香丹¹ 李立忠^{1**}

(¹中南民族大学化学与材料科学学院 武汉 430074)

(²北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系 北京 100871)

(³苏州大学材料与化学化工学部高分子科学与工程系 苏州 215123)

摘 要 介绍了一类端基含羧基结构的液晶性表面活性剂 CDDA 通过静电相互作用与磷钼酸 (HPMo) 进行复合,得到表面包覆柔性烷基链和羧基端基的复合物 SEP-PMo,并通过元素分析、热失重等方法确认其化学结构.该复合物表现出稳定的液晶相,DSC,PLM,SAXS 和 TEM 等研究表明其为层状相结构.进一步将 SEP-PMo 复合物与 P4VP 混合,通过羧基与吡啶环上氮的氢键相互作用,得到稳定的 PMo 和聚合物的复合物,同时对比研究了 HPMo 与 P4VP 直接共混后的静电复合物结构,表明经表面活性剂修饰后的 PMo 可在聚合物中保持其聚集态结构.

关键词 多金属氧簇,聚乙烷基吡啶,液晶,表面活性剂

有机无机杂化复合材料的结构与性能的控制是解决其材料设计的关键问题之一.相比于简单共混的复合材料,若能够利用各种相互作用实现有机和无机组分的大小和空间排布的有效控制,将有利于进一步控制材料的宏观性能,并有利于对复合材料的功能性与结构关系的深入理解和调控,有望获得新型的具有优异性质的复合材料^[1].

多金属氧簇 (polyoxometalate,简称 POM) 是一类由金属氧簇构筑单元形成的单分子簇合物,其化学结构确定,尺寸均一,分子簇大小在纳米尺度范围内,并且具有丰富的物理化学性质,在光、电、磁性材料、以及生物医药、催化等领域具有广阔的应用前景^[2~4].为了解决 POM 本身的溶解性,可加工性等不足,人们采用物理共混、静电作用或是共价修饰等方法,将 POM 引入聚合物体系中,通过优化制备条件,可使得 POM 既保持了其特殊的理化性质,同时也具备了聚合物可加工、成膜性等性质^[5].在已有的研究基础上,如何通过调节 POM 与聚合物的相互作用,控制 POM 与聚合物在空间和微观尺度上的分布,得到新的复杂组装结构有机无机杂化复合材料是目前人们的关注方向.通过静电或共价作用对 POM 表面修饰液晶基元、柔性链或树枝状基元后,可得到热致液晶

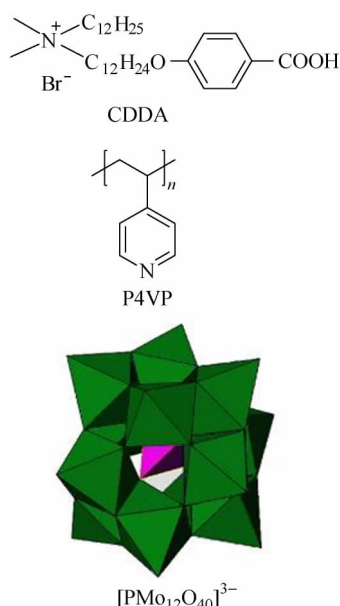
材料^[6~15].所使用的 POM 分子簇的大小在纳米级,与其表面修饰的小分子表面活性剂、液晶基元等尺度接近,通过改变表面修饰的有机分子的化学结构,可得到近晶相、柱状相等丰富的液晶相态.若将这类有机无机杂化液晶复合物引入到聚合物体系,并在聚合物体系中保持其液晶性质,那么可利用聚合物的成膜性和良好的加工性来得到有机无机杂化复合材料的薄膜,并使无机组分在聚合物膜中保持有序的纳米组装结构,此外还可以利用聚合物结构的可调型,或是无机组分的结构变化,来选择合适的条件进行组装结构的外场或环境响应性调节,有望得到新型的功能材料,这方面的研究工作目前还鲜见报道.

在本文中,选用了一类端基含羧基结构的表面活性剂 CDDA(示意图 1)^[10],首先通过静电相互作用与具有 Keggin 结构的磷钼酸 ($H_3PMo_{12}O_{40}$,简称 HPMo)进行复合,得到表面包覆柔性烷基链和羧基端基的复合物,然后将该复合物与聚(4-乙烷基吡啶) (P4VP)混合,通过羧基与吡啶环上氮的氢键相互作用,得到稳定的 POM 聚合物复合物,同时也对比研究了 HPMo 与 P4VP 直接共混后得到的复合物的结构性质.

* 2013-05-15 收稿,2013-07-22 修稿;国家自然科学基金(基金号 21174003, 51003001)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail: xfchen75@suda.edu.cn;jz10@pku.edu.cn;li61071@hotmail.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13175



Scheme 1 Molecular structure of CDDA, P4VP and PMo

1 实验部分

1.1 原料与试剂

对羟基苯甲酸乙酯,化学纯,购于国药集团化学试剂有限公司;1,12-二溴十二烷,*N,N*-二甲基十二胺,和聚(4-乙烯基吡啶)(P4VP, $M_w = 6.0 \times 10^4$)均购于 Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司;磷钼酸($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$)购于国药集团化学试剂北京有限公司;四氢呋喃,分析纯,购于西陇化工股份有限公司;无水乙醚以及无水碳酸钠,分析纯,购于北京化工厂;丙酮、二氯甲烷、石油醚(60~90℃)、氢氧化钠和无水硫酸镁,分析纯,购于北京市通广精细化工公司;无水甲醇,优级纯,北京市通广精细化工公司;柱层层析硅胶(160~200目),试剂级,青岛海洋化工厂分厂。

1.2 制备

1.2.1 *N*-12-(4'-苯甲酸)十二烷氧基-*N*-十二烷基-*N,N*-二甲基溴化铵(CDDA)制备

表面活性剂 CDDA(示意图 1)的制备参考文献[10]方法进行,具体步骤如下:

分别将对羟基苯甲酸乙酯(2.4 g, 14.0 mmol),1,12-二溴十二烷(9.2 g, 28.0 mmol)和无水碳酸钠(4.5 g, 42.0 mmol)投入 150 mL 丙酮中,体系搅拌回流反应 26 h. 反应结束冷却后,有机相用氯仿进行萃取,水洗干燥浓缩后,用二氯甲烷、石油醚混合溶剂(体积比为 1:1)为展开剂,经色谱柱分离提纯,得产物 4-(12'-溴代十二烷氧基)苯甲酸乙酯。

基)苯甲酸乙酯。

将 *N,N*-二甲基十二胺(0.6 g, 2.8 mmol)和 4-(12'-溴代十二烷氧基)苯甲酸乙酯(1.5 g, 3.6 mmol)溶解在 150 mL 的丙酮溶液中,体系搅拌回流反应 72 h. 反应体系冷却后,用旋蒸仪蒸出大部分丙酮,反应体系浓缩到 3~5 mL 后,将 30 mL 冷乙醚逐滴加入到残留液里,在 0℃下保持 3 天. 析出的白色不溶固体,过滤,冷乙醚洗涤数次,得到 1.3 g 产物 *N*-12-[4'-(苯甲酸乙酯)十二烷基氧基]-*N*-十二烷基-*N,N*-二甲基溴化铵。

将 *N*-12-[4'-(苯甲酸乙酯)十二烷基氧基]-*N*-十二烷基-*N,N*-二甲基溴化铵(0.6 g, 0.96 mmol)和氢氧化钠(0.5 g, 12.5 mmol)溶解在 25 mL 的甲醇和水(甲醇和水的体积分别为 22 mL 和 3 mL)混合溶剂中,回流反应 12 h. 冷却,除溶剂,粗产物溶解于氯仿中,稀盐酸(pH=3)洗,水洗,然后硫酸镁干燥,旋去氯仿,得到 CDDA,真空干燥直至恒重. CDDA 的化学位移和红外峰位分别为: ^1H -NMR($CDCl_3$, δ): 0.88(t, 3H), 1.18~1.46(m, 34H), 1.68~1.79(m, 6H), 3.33(s, 6H), 3.49(t, 4H), 4.03(t, 2H), 6.88~6.92(d, 2H), 7.99~8.01(d, 2H). IR(KBr, cm^{-1} , ν)(CDDA): 3396, 2922, 2852, 2579, 2458, 1705, 1608, 1583, 1510, 1488, 1467, 1419, 1388, 1250, 723.

1.2.2 SEP-PMo 的制备

首先将称好的磷钼酸(HPMo)(26.9 mg, 0.01 mol)溶解在水中,在搅拌条件下,将 CDDA(16.7 mg, 0.0289 mol)的氯仿溶液滴加到上述 HPMo 的水溶液中,充分搅拌,直至水相由黄色变为几乎无色,而氯仿相变为黄色时,反应停止. 分离得到的有机相用酸洗 3 次后,干燥,然后旋蒸除去氯仿溶剂,真空干燥,得到黄色固体 SEP-PMo. 该复合物的红外和元素分析结果分别为: IR(KBr, cm^{-1} , ν): 3348, 3033, 2924, 2852, 2670, 2554, 1680, 1604, 1512, 1480, 1463, 1427, 1289, 1257, 1062, 957, 879, 802, 718. 元素分析理论值: C 34.81, H 5.39, N 1.23; 测试值: C 33.74, H 5.40, N 1.42; 复合物的热失重数据显示如图 1 所示. 在该 TGA 曲线 40~150℃的范围内,复合物质量损失为结晶水的损失,可以用来计算拟合结晶水的数目,同时结合元素分析的结果,得出该复合物的化学式为 $(CDDA)_3 PMo_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$ (3413)。

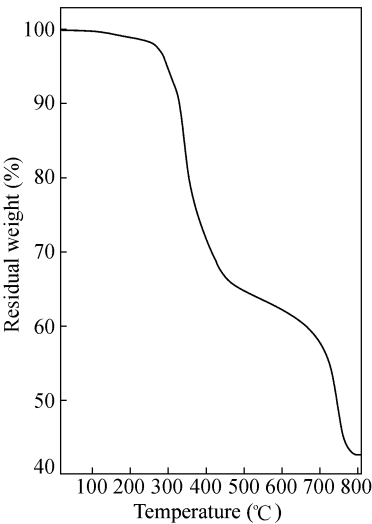


Fig. 1 TGA curves of SEP-PMo with a heating rate of 20 K/min under N₂ atmosphere

1. 2. 3 SEP-PMo 与 P4VP 复合物的制备

分别将 SEP-PMo 溶解在四氢呋喃中, P4VP 溶于甲醇中, 然后将 P4VP 溶液逐滴加入到搅拌的 SEP-PMo 溶液中, 通过调整羧基与吡啶基团的摩尔比, 制备不同比例的复合物(如表 1). 搅拌 10 h, 然后静止挥发干有机溶剂得到 P4VP(SEP-PMo)_n, 样品在真空烘箱中进一步干燥至恒重.

Table 1 Preparation of P4VP(SEP-PMo)_n

<i>n</i>	<i>m</i> _{SEP-PMo} (mg)	<i>m</i> _{P4VP} (mg)
0. 01	10. 186	92. 29
0. 05	10. 137	18. 853
0. 1	11. 211	10. 511
0. 3	34. 143	10. 653
0. 5	56. 017	10. 820
1	113. 002	10. 125

1. 2. 4 HPMo 与 P4VP 复合物的制备

将称得的 HPMo 和 P4VP 分别溶于甲醇中, 然后将 P4VP 甲醇溶液逐滴加入到搅拌的 HPMo 甲醇溶液中, 通过调整两者投料比, 制备不同比例的复合物(如表 2). 搅拌 10 h, 随后静置挥发干有机溶剂, 真空干燥后, 得到 P4VP-PMo-*n* 复合物.

Table 2 Preparation of P4VP-PMo-*n*

<i>n</i>	<i>m</i> _{HPMo} (mg)	<i>m</i> _{P4VP} (mg)	<i>w</i> _{HPMo} (wt%)	<i>w</i> _{P4VP} (wt%)
1	12. 018	5. 159	70	30
2	12. 131	7. 142	63	37
3	12. 640	9. 674	56	44
4	12. 862	11. 453	54	46
5	12. 191	13. 186	48	52

1. 3 测试与表征

1. 3. 1 化学结构及组成的测定

Bruker ARX 400 MHz 和 Varian 300 MHz 核磁共振仪, ¹H-NMR 以 CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标; Elemental Vario EL 元素分析仪测得元素组成; Finnigan-MAT ZAB-HS 质谱仪测得分子量, 离子化方法采用 EI 源, 分子量大于 800 时, 由 MADLI-TOF 测定; 傅立叶变换红外光谱测试是在德国 Bruker IFS66V 傅立叶变换红外光谱仪上进行, 使用 DTGS 检测器, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm⁻¹.

1. 3. 2 液晶相转变和相结构的测试:

Q100 DSC 示差扫描量热仪, 氮气流速为 50 mL min⁻¹, 样品量 3 ~ 20 mg, 以正辛烷(*n*-octane, mp = -56. 76 °C) 和铟(indium, mp = 156. 78 °C) 为标样校正仪器; Q600 SDT 热重以及示差扫描量热联合测定仪, 温度扫描范围为 30 ~ 600 °C, 升温速率为 20 K/min, 氮气流速为 100 mL/min, 样品量约 2 ~ 3 mg; Leica DMLP 偏光显微镜(PLM), 配备 Linkam 热台, 样品薄膜热压成型, 厚度控制在 10 μm 左右. 小角 X 射线散射(SAXS) 采用 Anton Paar SAXSess 小角散射仪进行测试. 光源为封闭管, 铜靶, 波长为 0. 154 nm, 线光源, 多层镜聚焦, 经 Kratky 模块进行准直. 散射信号用小角-广角联用(SWAXS) 感光影像板(IP) 记录, 影像板大小为 66 mm × 200 mm, 分辨率为 42. 3 μm × 42. 3 μm, 影像板至样品的距离为 263. 3 mm, 散射矢量 *q* 的检测范围为 0. 07 ~ 27 nm⁻¹. 样品台配备 TCU 300 温度控制装置, 温度范围为室温 *ca.* 350 °C.

2 结果与讨论

2. 1 CDDA 和 SEP-PMo 的液晶性质

表面活性剂 CDDA 如文献所述, 在热台偏光显微镜下可观察到近晶相典型的焦锥织构(图 2), 其 DSC 升温曲线上分别在 111, 140 和 172 °C 出现 3 个相转变峰, 降温时在 160 和 93 °C 各出现 1 个相转变峰, DSC 结果与文献报道类似.

随后, 我们采用 X 射线衍射方法来进一步确认其相结构, 对于端基为苯甲酸结构的化合物而言, 易通过氢键作用形成二聚体. 假设烷基链采取完全伸展的状态, 计算得到 CDDA 分子的长度约 2. 4 nm, 若其在液晶态以二聚形式存在的话, 所形成的液晶相有序结构的周期尺度大约在 5 nm 左

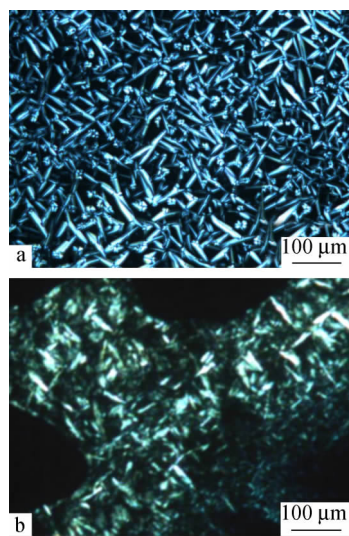


Fig. 2 POM images of CDDA at 110 °C (a), and SEP-PMo at 120 °C (b) during the cooling process

右,接近普通 XRD 仪器的检测极限,因此我们采用变温的小角-广角联用的 SAXS 方法来研究 CDDA 的相变过程,其散射矢量 q 的检测范围从 0.07 nm^{-1} 至 27 nm^{-1} ,最后所得结果如图 3 所示. 在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,CDDA 保持晶态的结构,当 CDDA 升温至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,在 SAXS 曲线上 $q = 1.31\text{ nm}^{-1}$ 和 $q = 2.6\text{ nm}^{-1}$ 处出现 2 个尖锐的衍射峰,这两个衍射峰的 q 值比例为 $1:2$,表明其具有层状有序结构,在广角 $q = 14\text{ nm}^{-1}$ 处,具有一个比较弥散的散射峰,表明其在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下形成的液晶态是近晶相结构,通过计算得到近晶相的层间距为 4.8 nm ,与 CDDA 二聚体分子完全伸展的分子长度相当,因此可认为其为近晶 A 相. 当继续升温至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,低角度处仅有一个衍射峰出现, q 值为 2.6 nm^{-1} ,对应的衍射面间距为 2.4 nm ,意味着继续升高温度后,形成的是单分子层的液晶结构,SAXS 的测试结果与 DSC 测试的相变过程一致.

在测试温度范围内,SEP-PMo 复合物样品的 DSC 曲线上没有观察到明显的相转变峰,在热台偏光显微镜观察可看到样品加热到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上开始变软, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 样品开始流动, $226\text{ }^{\circ}\text{C}$ 消光. 降温过程至 $219\text{ }^{\circ}\text{C}$,重新出现双折射现象. SEP-PMo 进入液晶态后,在 PLM 下可观察到较破碎的焦锥织构(图 2(b)). SAXS 结果如图 4 所示,SEP-PMo 复合物在低角度处出现两个尖锐的衍射峰,而高角度处没有明显的衍射峰,其在低角度出现的两个衍射峰的 q 值分别为 2.54 nm^{-1} 和 5.75 nm^{-1} ,对

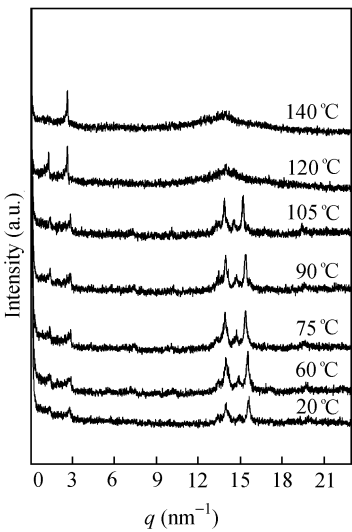


Fig. 3 SAXS profiles of CDDA at different temperatures

应的衍射面间距分别为 2.5 nm 和 1.1 nm ,并不符合常见的层状结构的衍射峰特点,或其他常见结构的衍射峰特点. 原位变温 SAXS 测试表明复合物在进入各向同性相前,相结构没有明显变化. 比较 CDDA、HPMo 以及两者形成的复合物 SEP-PMo 的 SAXS 曲线(图 4)可看出,复合物的 SAXS 曲线上出现的衍射峰与 CDDA 和 HPMo 的不同,说明 CDDA 和 HPMo 通过静电作用复合后,形成了稳定的复合物,具有新的聚集态结构. 仔细观察可看出复合物 SAXS 曲线中 $q = 2.54\text{ nm}^{-1}$ 处的衍射峰与 CDDA 的第二个衍射峰比较接近,而复合物 $q = 5.75\text{ nm}^{-1}$ 处的衍射峰与 HPMo 在低角度处的衍射峰比较接近,且复合物的衍射峰相对比较弥散,并且均向低角度方向略有移动. 结合 SEP-PMo 复合物的化学结构和尺寸大小,我们认为该复合物形成的是层状结构,其层间距与第一个衍射峰对应衍射面间距 2.5 nm 相符合,而 SAXS 上低角度处的第二个衍射峰反映的是层内 PMo 的排列,经表面活性剂修饰后的 PMo 的排列相对复合之前变得松散,在 SAXS 上表现出衍射峰向低角度偏移,并且变得宽而弥散. 有机无机杂化液晶复合物的相结构通常与有机部分和无机部分的含量有关,由于两部分的不相容性,易微相分离形成各种有序结构,无机部分若是易结晶的基元,如 POSS 等,还会在微相分离结构内(若是层状结构的话,则在 POSS 层内)保持一定的规整排列^[16-18]. 此外,与文献报道的 CDDA 包覆其他 POM 得到的 SEP 的结构相比较^[10,14],PMo 表面

包覆较少的表面活性剂,PMo 占较多的比例,因此在测试温度范围内,样品表现出比较稳定的性质,无明显的相转变以及高的清亮点温度.

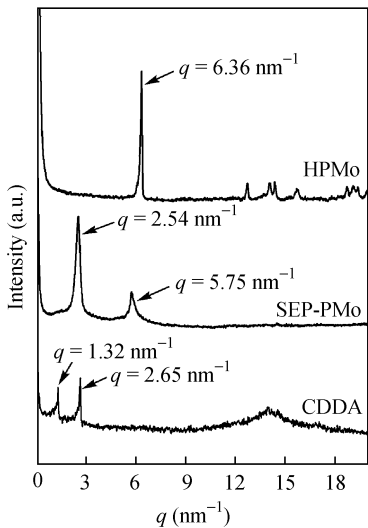


Fig. 4 SAXS profiles of CDDA, HPMo and their complex SEP-PMo

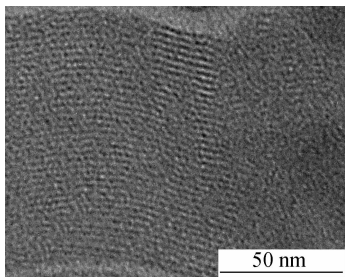


Fig. 5 Transmission electron micrograph of SEP-PMo

为了进一步研究复合物的结构,我们对样品进行退火后,用树脂包埋后进行超薄切片,并在透射电镜下观察其本体形貌,从获得的 TEM 照片(图 5)上可看出该复合物可形成规整的明暗相间层状结构.其中颜色较深的区域是 PMo 聚集区,而颜色较浅的区域是表面活性剂多的区域,通过计算层的厚度,约为 2.6 nm 与 SAXS 结果接近,进一步证明 SEP-PMo 形成了层状结构.

2.2 聚乙烯吡啶复合物 P4VP(SEP-PMo)_n 以及 P4VP-PMo-*n* 的热性质

P4VP(SEP-PMo)_n 复合物通过溶液共混来制备,通过控制投料比来得到不同组成的复合物,聚合物复合物的 FTIR 如图 6 所示,SEP-PMo 在 1682 cm⁻¹ 为 C=O 的振动峰,2539 和 2671 cm⁻¹ 处出现两个强度较低的缔合羟基的峰,证明表面活性剂端基的苯甲酸基团之间存在氢键相互作用,而聚合物复合物 P4VP(SEP-PMo)_n 中 C=O

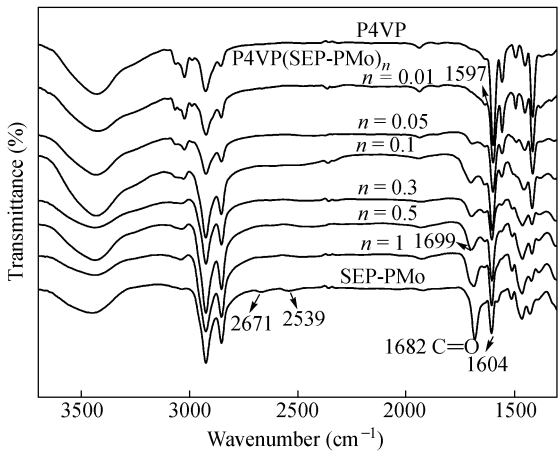


Fig. 6 IR spectra of SEP-PMo, P4VP and P4VP(SEP-PMo)_n

的振动峰从 1682 cm⁻¹ 移动到 1699 cm⁻¹,另外在 SEP-PMo 中 2539 和 2671 cm⁻¹ 处的峰,在 P4VP(SEP-PMo)_n 中消失,这些变化说明在组装体中苯甲酸之间的氢键已经消失,苯甲酸基团与吡啶形成氢键^[10,14,19]. 采用 DSC、PLM、SAXS 等方法研究了所制备的复合物的结构性质.在 DSC 曲线上(图 7),当 SEP-PMo 含量较少时,可观察到 P4VP 的玻璃化转变温度,与 P4VP 相比较可看出添加了少量多酸复合物后,聚合物的玻璃化转变温度略有提高,随着多酸复合物的含量增加,在测试温度范围内,DSC 上观察不到明显的玻璃化转变和其他相变.在 PLM 下,复合物 P4VP(SEP-PMo)₁ 升温至玻璃化温度以上,可观察到较弱的双折射现象,其他比例的复合物升温后,没有观察到明显

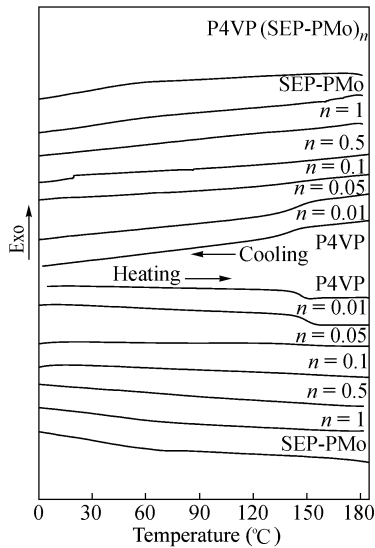


Fig. 7 DSC curves of P4VP, SEP-PMo and P4VP(SEP-PMo)_n in the first cooling and second heating processes at a rate of 10 K/min

的双折射.

为了进一步确认 $\text{P4VP}(\text{SEP-PMo})_n$ 的相结构,对不同比例的复合物做了 SAXS 分析,如图 8 所示,纯的 P4VP 在小角处没有出现散射峰,而随着 SEP-PMo 的加入,在 q 为 2.8 nm^{-1} 处出现一个散射峰,随着 SEP-PMo 含量增加,散射峰逐渐向低角处移动,在 $n=0.3$ 时,在 q 为 5.5 nm^{-1} 处出现另一个散射峰.与 SEP-PMo 的 SAXS 谱图比较可看出复合物在小角处出现的散射峰与其类似,但变得比较弥散,表明在复合物体系中,SEP-PMo 的结构仍然有所保持.

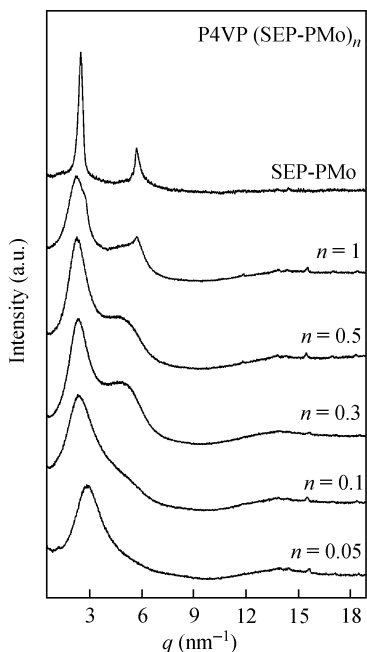


Fig. 8 SAXS profiles of $\text{P4VP}(\text{SEP-PMo})_n$

此外,我们将 HPMo 与 P4VP 直接复合后得到的样品 $\text{P4VP-PMo-}n$ 也进行 SAXS 研究,如图 9 所示,发现随着 PMo 的含量增加,该复合物在 $q = 5\text{ nm}^{-1}$ 处出现一个散射峰,随着含量增加,散射峰强度逐渐增加,并逐渐向高角度方向略有移动, P4VP 在低角度处没有衍射峰,复合物中低角度处散射峰的出现意味着新结构的形成,与纯的 HPMo 的 SAXS 结果相比,该散射峰接近 HPMo 在

$q = 6.36\text{ nm}^{-1}$ 处的衍射峰,但是强度较弱而且比较弥散,因此这个散射峰的出现可能与 PMo 在 P4VP 聚合物的排列有关,因缺乏更多的衍射数据,无法确定具体的排列结构.

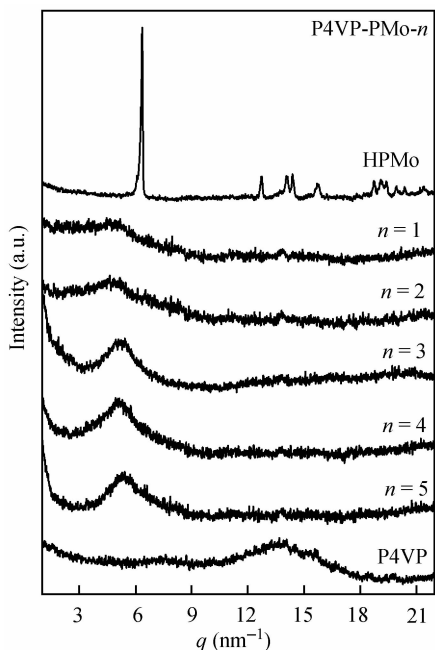


Fig. 9 SAXS profiles of $\text{P4VP-PMo-}n$, P4VP and HPMo

在接下来的工作中,我们将继续深入研究 $\text{P4VP}(\text{SEP-PMo})_n$ 复合物的化学组成与聚集态结构的关系以及 PMo 的氧化还原性质对聚集结构的影响等问题.

3 结论

选用了一类端基含羧基结构的表面活性剂 CDDA,该化合物具有近晶 A 相结构,通过静电相互作用与 HPMo 进行复合,得到表面包复柔性烷基链和羧基端基的复合物 SEP-PMo,该复合物表现出稳定的液晶相,SAXS 和 TEM 研究表明其为层状相结构.将该复合物与 P4VP 混合,通过羧基与吡啶环上氮的氢键相互作用,得到稳定的 $\text{P4VP}(\text{SEP-PMo})_n$ 复合物,同时也对比了 HPMo 与 P4VP 直接共混后的结构,表明经表面活性剂修饰的 SEP-PMo 可在聚合物中保持其聚集结构.

REFERENCES

- 1 Bockstaller M R, Mickiewicz R A, Thomas E L. Adv Mater, 2005, 17: 1331 ~ 1349
- 2 Coronado E, Gomez-Garcia C J. Chem Rev, 1998, 98(1): 273 ~ 296
- 3 Long D L, Burkholder E, Cronin L. Chem Soc Rev, 2007, 36(1): 105 ~ 121
- 4 Dolbecq A, Dumas E, Mayer C R, Mialane P. Chem Rev, 2010, 110(10): 6009 ~ 6048

- 5 Qi W, Wu L X. *Polymer Int*, 2009, 58(11): 1217 ~ 1225
- 6 Li W, Bu W F, Li H L, Wu L X, Li M. *Chem Commun*, 2005, (30): 3785 ~ 3787
- 7 Li W, Yi S Y, Wu Y Q, Wu L X. *J Phys Chem B*, 2006, 110(34): 16961 ~ 16966
- 8 Yin S Y, Li W, Wang J F, Wu L X. *J Phys Chem B*, 2008, 112(13): 3983 ~ 3988
- 9 Li W, Yin S Y, Wang J F, Wu L X. *Chem Mater*, 2008, 20(2): 514 ~ 522
- 10 Yin S Y, Sun H, Yan Y, Li W, Wu L X. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 2355 ~ 2364
- 11 Lin X K, Li W, Zhang J, Sun H, Yan Y, Wu L X. *Langmuir*, 2010, 26(16): 13201 ~ 13209
- 12 Yan Y, Wu L X. *Israel J Chem*, 2011, 51(2): 181 ~ 190
- 13 Li, Y G, Tam, A Y Y, Wong K M C, Li W, Wu L X, Yam V W W. *Chem Eur J*, 2011, 17(29): 8048 ~ 8059
- 14 Yin S Y, Sun H, Yan Y, Zhang H, Li W, Wu L X. *J Colloid Interface Sci* 2011, 361(2): 548 ~ 555
- 15 Wang Y L, Wang X L, Zhang X J, Xia N, Liu B, Yang J, Wei Y, Hu M B, Yang M, Wang W. *Chem Eur J*, 2010, 16: 12545 ~ 2548
- 16 Cui L, Collet J P, Xu G Q, Zhu L. *Chem Mater*, 2006, 18(15): 3503 ~ 3512
- 17 Pan Q W, Chen X F, Fan X H, Shen Z H, Zhou Q F. *J Mater Chem*, 2008, 18(29): 3481 ~ 488
- 18 Pan Qiwei(潘其维), Chen Xiaofang(陈小芳), Shen Zhihao(沈志豪), Fan Xinghe(范星河), Zhou Qifeng(周其凤). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (7): 703 ~ 707
- 19 Chen Dongzhong(谌东中), Wan Lei(万雷), Fang Jianglin(方江邻), Jin Xuehai(金学海). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (6): 734 ~ 737

Synthesis and Characterization of Supramolecular Nanocomposites Based on Surfactant-encapsulated Polyoxometalate

Hong-wei Liu^{1,2}, Xiao-fang Chen^{2,3*}, Jie Zhang^{2*}, Xiang-dan Li¹, Li-zhong Li^{1*}

(¹ College of Chemistry and Material Science, South-central University for Nationalities, Wuhan 430074)

(² Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(³ Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123)

Abstract A surfactant-encapsulated polyoxometalate complex SEP-PMo was prepared by phosphomolybdic acid ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, abbreviated as HPMo), *via* electrostatical interaction between HPMo and *N*-[12-(4-carboxylphenoxy) dodecyl]-*N,N*-dimethylammonium bromide (CDDA). The resulting complex was characterized in detail by elemental analysis, thermogravimetric analysis (TGA), as well as FT-IR spectra. SEP-PMo was further complexed with poly(4-vinyl pyridine) (P4VP) *via* hydrogen bonding interaction to get $\text{P4VP}(\text{SEP-PMo})_n$ ($n = 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$ and 1). Mesomorphic phase behaviors of CDDA, SEP-PMo as well as $\text{P4VP}(\text{SEP-PMo})_n$ were studied by a combination of differential scanning calorimetry (DSC), polarized light microscopy (PLM), small-angle X-ray scattering (SAXS) and transmission electron microscopy (TEM). Surfactant CDDA has a bilayer smectic A structure with a layer thickness about 4.8 nm. When increasing the temperature to 140 °C, the phase structure turns into a monolayer smectic A structure with a layer thickness around 2.4 nm. SEP-PMo exhibits thermotropic liquid crystal phase behavior induced by microphase separation from organic and inorganic composites. SAXS and TEM studies revealed that SEP-PMo could form lamellar structure with the layer thickness about 2.5 nm, and within the layer PMo has relatively ordered structure. Comparing with the phase structure of $\text{P4VP-PMo-}n$ composites, the mesophase structure of SEP-PMo could be partially kept in the hydrogen bonded complex, $\text{P4VP}(\text{SEP-PMo})_n$.

Keywords Polyoxometalate, Liquid crystals, Surfactant, P4VP

* Corresponding authors: Xiao-fang Chen, E-mail: xfchen75@suda.edu.cn

Jie Zhang, E-mail: jz10@pku.edu.cn

Li-zhong Li, E-mail: li61071@hotmail.com