

磷钨酸对对苯撑乙烯撑寡聚物-*b*-聚(2-乙烯基吡啶)自晶种行为的影响^{*}

王志琴 项博 黄晓宇^{*} 陆国林 冯纯^{*}

(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘要 自晶种具有操作简便和聚合物组装基元适用性广的优点,它是利用结晶-柔性(crystalline-coil)两嵌段共聚物活性结晶驱动自组装制备长度和组成可控的聚合物纳米纤维的重要策略。而多金属氧酸及其衍生物具有独特的化学组成和几何结构以及优异的电/磁/光等物理性能。以对苯撑乙烯撑寡聚物-*b*-聚(2-乙烯基吡啶)(OPV₅-*b*-P2VP₄₂)和磷钨酸(H₃O₄₀PW₁₂)分别为模型结晶-柔性两嵌段共聚物和多金属氧酸,系统考察了磷钨酸对 OPV₅-*b*-P2VP₄₂ 自晶种行为的影响。研究发现 OPV₅-*b*-P2VP₄₂ 的种子纤维在加热退火时的抗溶解能力随着磷钨酸的量增大而增强。这可能是由于 P2VP 中的吡啶基元与磷钨酸金属原子间的络合作用,而非吡啶与磷钨酸间的氢键作用,使 P2VP 链间发生交联/聚集,这不仅可平衡或减弱 P2VP 链间的排斥力和拉伸作用,还将提升种子纤维断裂和解离所需的能量。

关键词 活性结晶驱动自组装; 自晶种; 纳米纤维; 多金属氧酸; 共轭聚合物

Effect of Phosphotungstic Acid on Self-seeding of Oligo(*p*-phenylenevinylene)-*b*-poly(2-vinylpyridine)^{*}

Wang, Zhiqin Xiang, Bo Huang, Xiaoyu^{*} Lu, Guolin Feng, Chun^{*}

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Self-seeding route of living crystallization-driven self-assembly with merits of easily-handling and excellent compatibility with various block copolymers (BCPs) has been considered as one of the most important strategies to generate uniform nanofibers of controlled length and composition. Polyoxometalates with unique structure and shape are usually endowed with attractive electric/magnetic/optical properties. Herein, the influence of phosphotungstic acid (H₃O₄₀PW₁₂) on the self-seeding of oligo(*p*-phenylenevinylene)-*b*-poly(2-vinylpyridine) (OPV₅-*b*-P2VP₄₂, the subscripts represent the number of repeat unit of each block) was systematically examined aiming to get more insight on the effect of polyoxometalates on living crystallization-driven self-assembly. Uniform fiber-like micelles of OPV₅-*b*-P2VP₄₂ are formed with addition of different molar ratios of phosphotungstic acid to pyridyls of P2VP, $\alpha_{\text{acid/v}}$, from 0 to 0.20. The percentage of surviving seed micelles decreased exponentially with increasing annealing temperature regardless of $\alpha_{\text{acid/v}}$ from 0 to 0.10, demonstrating the typical characteristics of self-seeding behaviors. The most striking finding of this work is that the resistance of seed micelles toward the dissolution upon annealing is enhanced significantly with the increasing of $\alpha_{\text{acid/v}}$, leading to the formation of shorter fiber-like micelles with a higher $\alpha_{\text{acid/v}}$. For example, fiber-like micelles with average length of 1325, 232, 137 and 73 nm were formed with $\alpha_{\text{acid/v}}$ of 0, 0.01, 0.05 and 0.10, respectively, upon the heating of seed micelles of OPV₅-*b*-P2VP₄₂ with average length of 22 nm at 60 °C for 45 min, followed by cooling/aging at 30 °C for 24 h. It is likely that the coordination, instead of hydrogen bonding interaction, between phosphotungstic acid and pyridyls, contributes to the enhancement of resistance of seed micelles toward the dissolution. The tight and multi-dentate coordination between phosphotungstic acid and pyridyls of P2VP chains would make the P2VP chain crosslink. The crosslinking would weaken the repulsion within P2VP chains and increase the energy for the dissolution of micelles. This work not only provides more information to deepen our understanding on the influence of nature of corona chains on living crystallization-driven self-assembly (CDSA), especially self-seeding process, but also presents a new platform to generate uniform hybrid polyoxometalate/polymer nanofibers of controlled length.

Keywords living crystallization-driven self-assembly; self-seeding; nanofiber; polyoxometalate; π -conjugated polymer

1 引言

与传统的疏溶剂作用驱动的柔性-柔性(coil-coil)两

嵌段聚合物在选择性溶剂中的自组装不同,含有结晶链段的结晶-柔性(crystalline-coil)两嵌段共聚物中结晶成

^{*} Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

^{*} E-mail: xyhuang@mail.sioc.ac.cn (Huang X. Y.); cfeng@mail.sioc.ac.cn (Feng C.)

Received December 13, 2021; published January 7, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51825304, 52122341, 51873229, 51961145103) and Youth Innovation Promotion Association of CAS (No. Y2020062).

^{*} 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞。

国家自然科学基金(Nos. 51825304, 52122341, 51873229, 51961145103)和中国科学院青年创新促进会(No. Y2020062)资助项目。

核链段在组装过程中的定向结晶作用是其组装的核心驱动力^[1-7]. 通过分割结晶组装中的成核和结晶增长这两个阶段, 已经发展了具有“活性/可控聚合”特征的种子增长(seeded growth)和自晶种(self-seeding)策略, 实现了纳米纤维的活性可控增长^[8-12]. 在种子增长策略中, 溶于良溶剂的聚合物被加入到分散于选择性溶剂的种子纤维中, 由于异核结晶增长的能垒往往高于自成核增长的能垒, 在一定条件下所加入的聚合物仅仅在原有种子纤维结晶核两端结晶增长, 因此通过调整所加入聚合物的量以及不同结构聚合物的加入顺序可实现纳米纤维长度和组成的精准调控^[8-11]. 在自晶种策略中, 预先制备得到的分散于选择性溶剂中的种子纤维, 在高于结晶核溶解温度的一定温度下加热, 使部分种子纤维溶解为单分子的聚合物, 当降温时, 溶解的聚合物将在存活种子纤维结晶核两端结晶增长^[12-17]. 由于聚合物晶体具有相对较宽的结晶温度范围, 因此加热温度越高, 溶解的种子纤维越少, 存活的种子纤维越多, 降温得到的纤维的长度随加热温度升高而增加^[12-17]. 除了利用加热温度调控纳米纤维长度外, 还可利用不同结构种子纤维的溶解温度的差异, 通过两种或多种不同种子纤维的协同自晶种策略实现纳米纤维长度、组成和序列结构的调控^[18-19]. 由于种子增长和自晶种策略具有“活性/可控聚合”的特征, 因此这类组装过程被称为活性结晶驱动自组装. 由于其在制备聚合物纳米纤维上展现出优异的结构(尺寸、组成和形态)精准可控性以及组装基元的普适性等优点, 近年来受到了超分子化学和纳米材料等领域研究者的广泛关注^[20-21].

由于自晶种策略具有操作简便和聚合物组装基元的适用广的特点, 已被应用于含有结晶性的聚二茂铁硅烷^[12,18]、聚己内酯^[22]、聚噻吩^[23-25]、对苯撑乙烯撑寡聚物[oligo(*p*-phenylenevinylene), OPV]^[13-17]、对苯乙炔撑寡聚物^[26-27]及聚全氟辛基乙基丙烯酸酯链段的共聚物中^[28], 制备了以这些结晶性链段为核的单分散的聚合物纳米纤维. 研究发现结晶性成核和成壳链段的链长、溶剂的极性、组装基元的浓度及外加离子的性质等因素均会影响自晶种过程中种子纤维的溶解以及结晶增长行为, 进而影响所得聚合物纳米纤维的长度和组成^[12-19,29-30]. 为了更好地将自晶种策略运用于不同结构和功能的聚合物体系中, 需要对聚合物组装基元的结构与自晶种组装行为间的关系进行深入和全面的研究. 然而, 聚合物组装基元结构的改变将使得所制备纳米纤维结晶核的结晶性质(结晶度和晶体的堆积模式等)及成壳链段间的聚集行为等多个关键变量发生改变^[12-19,29-31]. 例如, 对于对苯撑乙烯撑寡聚物-*b*-聚(*N*-异丙基丙烯酸酰胺)[OPV-*b*-PNIPAM]_{*n*}, PNIPAM=聚(*N*-异丙基丙烯酸酰胺), *n*=18、49 或 75]而言, 当成壳链段 PNIPAM 长度增长时, 它不仅会增加组装基元的溶解度和所形成纤维中成壳链段 PNIPAM 链间的斥力, 还会使得纤维核中

OPV₅ 的面间距增大^[13]. 因此, 无法系统而深入地研究链间斥力、组装基元溶解度或结晶链段的面间距等单一因素与自晶种行为间的内在关系. 近期, 我们发展了种子纤维后修饰的策略, 以对苯撑乙烯撑寡聚物-*b*-聚(2-乙烯基吡啶)[OPV₅-*b*-P2VP₄₂, P2VP=聚(2-乙烯基吡啶)]为模型聚合物, 利用外加的金属离子(Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺和 Mn²⁺)的种类和含量调控纤维胶束中 P2VP 壳层间的作用力, 系统研究了壳层链间作用力对于自晶种行为的影响^[30], 并且构筑了负载不同金属粒子的单分散共轭聚合物杂化纳米纤维^[19].

多金属氧酸以及盐具有独特的化学组成和几何结构以及优异的电/磁/光等物理性能, 受到了越来越多的关注^[32-34]. 与单金属粒子相比, 多金属氧酸与吡啶具有更多的络合位点, 多金属氧酸与以 P2VP 为壳层的纳米纤维络合后, 将更加显著地改变 P2VP 链间的作用力(图 1). 基于此, 本工作将以典型的多金属氧酸磷钨酸(H₃O₄₀PW₁₂)为模型, 详细考察其对 OPV₅-*b*-P2VP₄₂ 的自晶种行为的影响, 以进一步深化对活性结晶驱动自组装, 特别是自晶种行为的理解, 并为构建含有金属氧酸及其衍生物的长度和组成可控的杂化聚合物纳米纤维提供一条新的途径.

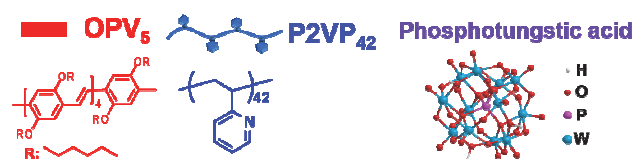


图 1 OPV₅-*b*-P2VP₄₂ 和磷钨酸的结构示意图

Figure 1 Schematic illustration of structures of OPV₅-*b*-P2VP₄₂ and phosphotungstic acid

2 结果与讨论

2.1 磷钨酸含量对 OPV₅-*b*-P2VP₄₂ 的自晶种行为的影响

首先将 OPV₅-*b*-P2VP₄₂ 的乙醇溶液(0.05 mg/mL)在 80 °C 加热 30 min 后, 在室温下降温并熟化 24 h, 制备得到多分散的纳米纤维(支持信息, 图 S1). 随后将所得的纳米纤维溶液超声 3.5 h 制备得到数均长度(*L_n*)为 25 nm 的短纤维(图 2A). 以所得的短纤维为模型种子胶束, 并向种子胶束溶液中分别加入不同量的磷钨酸的乙醇溶液(1 mg/mL) (*α_{acid/v}* 分别为 0、0.01、0.02、0.03、0.05、0.10、0.15 和 0.20, *α_{acid/v}* 代表磷钨酸与吡啶基的物质的量之比). 将所得的混合物在 50 °C 加热 45 min, 自然冷却至 30 °C 并熟化 24 h.

利用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)表征在不同条件下制备得到的纤维状胶束. 如图 2B~2E 和 S2 及表 S1 所示, 在不同量的磷钨酸(*α_{acid/v}*)的条件下, 通过自晶种均得到了长度均一的纤维状胶束(*L_w*/*L_n* ≤ 1.13, *L_w* 为重均长度). 当 *α_{acid/v}* 值从 0 增加到 0.03 时, 纤维状胶束的 *L_n* 从 430 nm 减少至 164

nm(图 2B、2C、2E 和 S2); 当 $\alpha_{\text{acid/v}}$ 值从 0.03 增加到 0.15 时, 纤维状胶束的 L_n 缓慢下降至 43 nm(图 2D、2E 和 S2). $\alpha_{\text{acid/v}}$ 值进一步增大至 0.20 时, 胶束的 L_n 变化趋势再次趋于平缓, 最终制得的纤维状胶束的 L_n 为 36 nm(图 2E 和 S2). 而纤维状胶束的宽度随磷钨酸含量的变化并不会发生明显的改变.

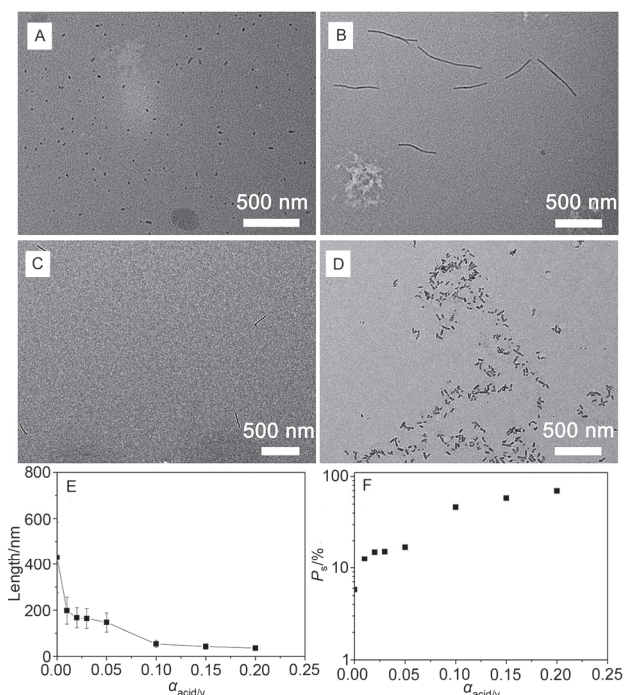


图 2 (A) OPV₅-b-P2VP₄₂ 种子纤维(0.05 mg/mL 的乙醇溶液)以及 $\alpha_{\text{acid/v}}$ 分别为(B) 0、(C) 0.03 和(D) 0.15, 退火温度为 50 °C 时, 利用自晶种制备得到的 OPV₅-b-P2VP₄₂ 纤维状胶束的 TEM 照片、(E) 通过自晶种制备得到的 OPV₅-b-P2VP₄₂ 纤维状胶束的长度和(F) 对应的种子存活率(P_s)与 $\alpha_{\text{acid/v}}$ 的关系图

Figure 2 TEM images of (A) seed micelles of OPV₅-b-P2VP₄₂ (0.05 mg/mL in ethanol) and obtained fiber-like micelles by self-seeding with annealing temperature of 50 °C and $\alpha_{\text{acid/v}}$ of (B) 0, (C) 0.03 and (D) 0.15, (E) dependence of L_n of obtained fiber-like micelles and (F) corresponding P_s on $\alpha_{\text{acid/v}}$ in self-seeding of OPV₅-b-P2VP₄₂ with annealing temperature of 50 °C

自晶种实验中, 种子胶束的抗溶解能力也可以用种子胶束的存活率(P_s)来衡量^[12-15]. 由于自晶种体系中, 共聚物的量是不变的, 如果假定自晶种过程中没有发生自成核增长, 溶解的聚合物组装基元仅仅在存活种子胶束两端结晶增长, 那么可以通过 Eq. 1 计算出不同退火温度下种子胶束的存活率(P_s):

$$P_s = L_s / L_{n,T} \times 100\% \quad (1)$$

其中 L_s 是种子胶束的数均长度, 而 $L_{n,T}$ 是不同退火温度下所得胶束的数均长度. 自晶种过程中, P_s 的值越高, 则种子胶束溶解百分数越小, 即种子胶束具有更高的热稳定性. 从不同 $\alpha_{\text{acid/v}}$ 条件下得到的 P_s 的关系图中可以发现, 随着 $\alpha_{\text{acid/v}}$ 值的增大, P_s 也逐渐增高(图 2F). 例如, $\alpha_{\text{acid/v}}$ 值为 0 时, P_s 为 6%; $\alpha_{\text{acid/v}}$ 为 0.20 时, P_s 增大至 69%. 这些结果表明退火温度相同时, 自晶种所得胶束的长度

随着磷钨酸含量的增加而减小, P_s 随着磷钨酸含量的增加而增大. 因此, 通过自晶种过程中加入磷钨酸的量可实现对胶束长度的调控.

随后, 系统考察了 OPV₅-b-P2VP₄₂ 在 $\alpha_{\text{acid/v}}$ 为 0、0.01、0.05 和 0.10 时, 不同退火温度下的自晶种行为. 以超声所得长度为 25 nm ($L_w/L_n=1.12$) 的短纤维为种子胶束(支持信息, 图 S3A). 不添加磷钨酸的种子溶液在 36 至 60 °C 的退火温度下形成了宽度分布均一, 分散度 (L_w/L_n) 低于 1.16 的纤维状胶束(图 3A、3E 和 S3、表 S2). 36 °C 退火温度下, 胶束的 L_n 为 37 nm, 随着退火温度升高到 60 °C, 胶束的 L_n 单调增大至 1325 nm(图 3E 和 S3、表 S2), 这些结果显示了自晶种行为的典型特征^[12-15].

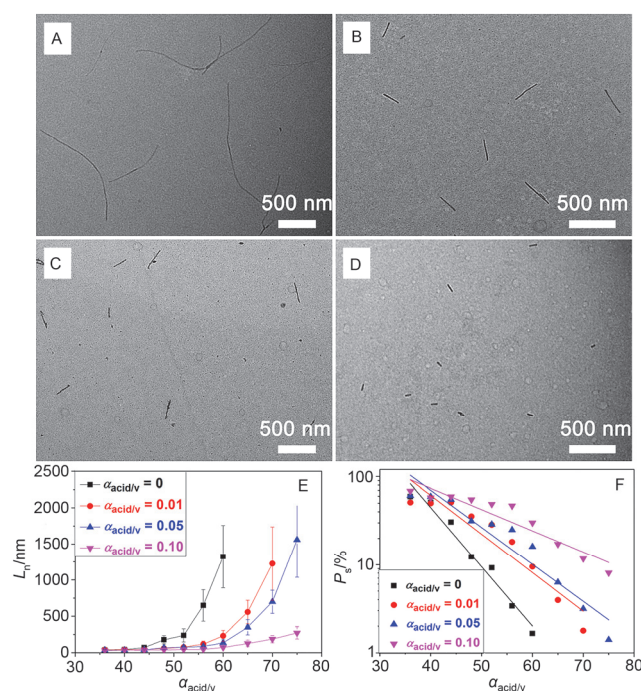


图 3 退火温度为 60 °C, $\alpha_{\text{acid/v}}$ 为(A) 0、(B) 0.01、(C) 0.05 和(D) 0.10, 利用自晶种制备所得 OPV₅-b-P2VP₄₂ 纤维状胶束的 TEM 照片、(E) $\alpha_{\text{acid/v}}$ 分别为 0、0.01、0.05 和 0.10 时, 通过自晶种制备所得 OPV₅-b-P2VP₄₂ 纤维状胶束的长度和(F) 对应的种子存活率与退火温度的关系图

Figure 3 TEM images of fiber-like micelles of OPV₅-b-P2VP₄₂ obtained by self-seeding with annealing temperature of 60 °C and $\alpha_{\text{acid/v}}$ of (A) 0, (B) 0.01, (C) 0.05 and (D) 0.10, (E) dependence of L_n of obtained fiber-like micelles and (F) corresponding P_s on annealing temperature in self-seeding with different $\alpha_{\text{acid/v}}$ of 0, 0.01, 0.05 and 0.10

$\alpha_{\text{acid/v}}$ 为 0.01 时, 温度从 36 °C 升至 60 °C 温度区间内, 所得单分散纤维状胶束的 L_n 从 43 nm 增大到 232 nm(图 3B、3E 和 S4、表 S2); 温度继续升高到 70 °C, L_n 继续增大到 1227 nm(图 3E 和 S4、表 S2). $\alpha_{\text{acid/v}}$ 为 0.05 时, 退火温度区间为 36 °C 至 60 °C, L_n 从 36 至 137 nm(图 3C、3E 和 S5、表 S3); 将退火温度从 65 °C 继续升高到 75 °C 时, 所得胶束的 L_n 从 350 nm 增大到 1560 nm(支持信息, 图 S5 和表 S3).

磷钨酸的含量增至 $\alpha_{\text{acid/v}}$ 为 0.10 时, 可以发现纤维状胶束的 L_n 随退火温度升高而增大的趋势更为缓慢(图 3E 和 S6、表 S4). 在 36 °C 至 44 °C 的退火温度区间内, 胶束的长度几乎不变, 继续升高到 75 °C 时, 胶束的 L_n 也仅为 273 nm(图 3E 和 S6、表 S4).

以上结果表明, 不同含量磷钨酸条件下所得纤维状胶束的长度随温度的变化均具有自晶种的典型特征, 因此, 磷钨酸的加入不会改变胶束本身所具有的结晶驱动自组装的特性, 并没有影响胶束核的性质^[12-15,30]. 但是, 对比不同磷钨酸含量时的自晶种结果发现, 相同的退火温度下, 所得纤维状胶束的长度随着磷钨酸的含量增加而减小. 例如 60 °C 下, $\alpha_{\text{acid/v}}$ 为 0、0.01、0.05 和 0.10 时, 所得胶束的 L_n 分别为 1325、232、137 和 73 nm. 而从任意退火温度下所得胶束的长度可以发现, 随着磷钨酸的增加, 某一特定长度的胶束的制备需要更高的退火温度. 这说明 OPV₅-b-P2VP₄₂ 种子胶束对温度的耐受性随磷钨酸含量的增加而增强^[12-15,30].

从图 3F 中可知, $\alpha_{\text{acid/v}}$ 为 0、0.01、0.05 和 0.10 时, P_s 的对数均随着退火温度的升高而呈线性下降, 这符合典型的自晶种特征^[12-15,30]. 有趣的是, 退火温度相同时, P_s 随 $\alpha_{\text{acid/v}}$ 增大而增大. 例如 $\alpha_{\text{acid/v}}$ 为 0 时, 60 °C 下 P_s 仅为 2%, 即溶液中大部分的“种子”都以“单体”的形式存在; $\alpha_{\text{acid/v}}$ 为 0.01、0.05 和 0.10 时, 其 P_s 则分别为 9%、16% 和 30%. 这些结果进一步说明随着磷钨酸含量的增加, 种子胶束的抗溶解性也逐渐增大.

2.2 磷钨酸影响 OPV₅-b-P2VP₄₂ 自晶种行为的机制

由于磷钨酸是典型的三元杂多酸, 吡啶除了可以和磷钨酸中钨发生络合作用外, 还可作为氢键的受体与磷钨酸中的 OH 发生氢键作用^[16,30]. 磷钨酸加入后, OPV₅-b-P2VP₄₂ 胶束溶液在 420 nm 处的吸收强度会发生一定程度的增强, 其在 510 nm 处的荧光强度会降低 60% 左右(支持信息, 图 S7). 该现象也进一步说明磷钨酸与纤维状胶束间的络合作用.

为了验证多元酸中氢键作用对于 OPV₅-b-P2VP₄₂ 自晶种行为的影响, 以有机三元酸柠檬酸取代磷钨酸, 并考察柠檬酸的含量对于 OPV₅-b-P2VP₄₂ 自晶种行为. 将通过直接加热降温策略得到的多分散长纤维超声制备成长度为 30 nm 的种子胶束(支持信息, 图 S8), 并向种子胶束的等分试样中分别加入不同量的柠檬酸的乙醇溶液($\alpha_{\text{acid/v}}$ 分别为 0.01、0.05、0.10 和 0.20, $\alpha_{\text{acid/v}}$ 代表柠檬酸与吡啶基的物质的量之比), 所得溶液在 55 °C 加热 45 min, 冷却至 30 °C 并静置 24 h. 如图 4A~4G 所示, 柠檬酸含量不同时所得纤维状胶束的长度分布均比较窄(≤ 1.14). $\alpha_{\text{acid/v}}$ 分别为 0、0.01、0.05、0.10 和 0.20 时, 所得纳米纤维的平均长度分别为 842、795、900、901、877 和 810 nm(支持信息, 图 S9 和表 S5). 虽然柠檬酸和磷钨酸均为三元酸, 随着酸含量的增加, 柠檬酸并不会像磷钨酸一样使所得到的纤维的长度显著降低. 同一退

火温度下, 随着柠檬酸含量增加, 胶束长度在 800 nm 上下浮动, 其种子胶束的存活率也在 3.3%~3.8% 之间波动(图 4G). 这些结果说明柠檬酸与 P2VP 间的氢键作用并不会显著影响 OPV₅-b-P2VP₄₂ 的自晶种行为. 因此, 作为三元酸的磷酸酸, 其对于 OPV₅-b-P2VP₄₂ 的自晶种行为的影响主要来自于磷钨酸基元与 P2VP 间的络合作用, 而非氢键作用.

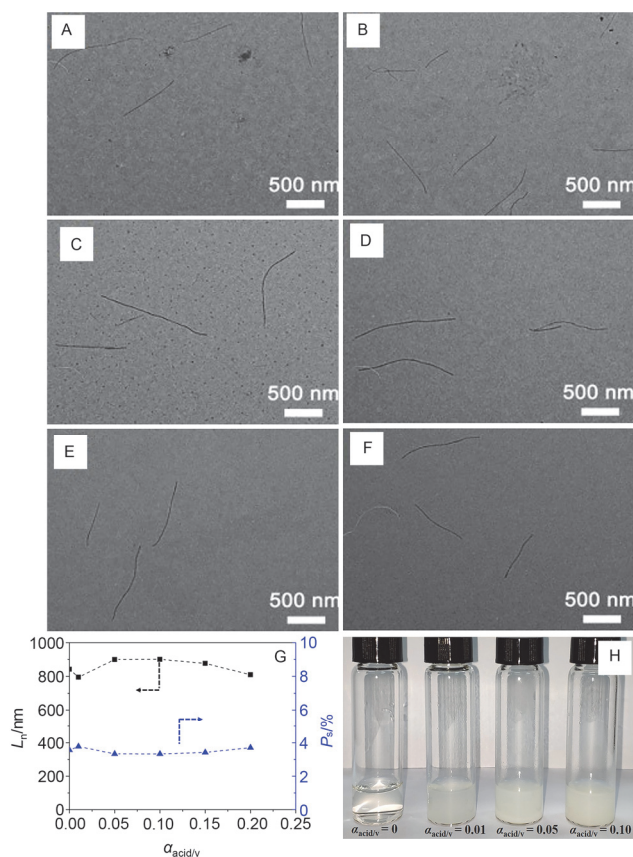


图 4 OPV₅-b-P2VP₄₂ 的胶束种子溶液(0.05 mg/mL 的乙醇溶液)中加入柠檬酸的量 $\alpha_{\text{acid/v}}$ 分别为(A) 0、(B) 0.01、(C) 0.05、(D) 0.10、(E) 0.15 和(F) 0.20 后, 种子胶束溶液在 55 °C 加热 45 min, 随后在 30 °C 下静置 24 h 所得胶束的 TEM 照片、(G) OPV₅-b-P2VP₄₂ 的种子胶束溶液(0.05 mg/mL 的乙醇溶液)在 55 °C 加热 45 min, 随后在 30 °C 下静置 24 h 所得纤维状胶束的长度和种子存活率与加入柠檬酸的量的关系图及(H)加入不同磷钨酸后的 P2VP 的乙醇溶液(0.05 mg/mL)的照片

Figure 4 TEM images of the micelles formed by annealing the OPV₅-b-P2VP₄₂ seed solution (0.05 mg/mL in ethanol) at 55 °C, followed by aging at 30 °C for 24 h with addition of citric acid with $\alpha_{\text{acid/v}}$ of (A) 0, (B) 0.01, (C) 0.05, (D) 0.10, (E) 0.15 and (F) 0.20, (G) dependence of L_n of obtained fiber-like micelles and corresponding P_s on $\alpha_{\text{acid/v}}$ of citric acid for self-seeding of OPV₅-b-P2VP₄₂ (0.05 mg/mL in ethanol) with annealing temperature of 55 °C and (H) photograph of ethanol solution of P2VP (0.05 mg/mL) with addition of different amount of phosphotungstic acid

由于磷钨酸中有 12 个钨原子, 一个磷钨酸分子可与多个吡啶基元络合, 因此所添加的磷钨酸有望作为交联剂, 使得 P2VP 链段间发生交联^[35-37]. 为了验证我们的设想, 我们向 P2VP 的乙醇溶液(0.05 mg/mL)中加入磷钨酸($\alpha_{\text{acid/v}}$ = 0.01)后, 溶液从澄清透明迅速变为混浊,

所加入的磷钨酸的量继续增大到0.05和0.10后,溶液更为混浊,并有不同的白色絮状物析出(图4H).这说明磷钨酸加入后,P2VP与磷钨酸发生了明显的络合,并且磷钨酸可以像交联剂一样使P2VP链发生交联/聚集.那么,磷钨酸加入后,其与P2VP链交联引起的链收缩将平衡或减弱P2VP链间的排斥力和拉伸作用,这将抑制种子纤维在加热过程中的断裂和解离(Scheme 1)^[30];另一方面,在种子加热断裂和解离过程中,体系中需要额外的能量(如温度的提升)来解离吡啶基和磷钨酸形成的链间络合物以使种子纤维断裂或解离(Scheme 1)^[30].因此,OPV₅-*b*-P2VP₄₂种子胶束的抗溶解能力随着磷钨酸含量的增加而增大.

3 结论

以磷钨酸为模型多金属氧酸,系统地考察了磷钨酸对于OPV₅-*b*-P2VP₄₂的自晶种行为的影响.结果表明磷钨酸的加入不会改变OPV₅-*b*-P2VP₄₂本身所具有的结晶驱动自组装的特性,但是种子胶束的热稳定性随着磷钨酸的加入量的增大而显著增强,致使所得单分散纤维状胶束的长度随着磷钨酸的含量增大而变短.种子纤维耐热性的提升主要是由于P2VP中的吡啶基元与磷钨酸金属原子间的络合作用,而非吡啶与磷钨酸间的氢键作用所导致.磷钨酸的加入会使P2VP链间发生交联/聚集,这将有效平衡或减弱P2VP链间的排斥力和拉伸作用,还将提升种子纤维断裂或解离所需的能量.本研究为利用活性结晶驱动自组装,特别是自晶种策略构建长度和组成可控的多金属氧酸及其衍生物的杂化聚合物纳米纤维提供实验和理论基础.

4 实验部分

4.1 实验材料与表征

OPV₅-*b*-P2VP₄₂的合成方法与详细表征参考本课题组已经发表的文献^[30].磷钨酸水合物(99.995%, Merck)、无水乙醇(>99.9%, 阿拉丁)和一水合柠檬酸(99.995%,

阿拉丁)均未处理直接使用.

透射电子显微镜(TEM): Philips CM 120型透射电子显微镜(加速电压80 kV)和JEOL公司的JEM-1230型透射电子显微镜(加速电压80 kV).取10 μL胶束溶液滴于镀有碳膜的铜网上,30 s后用滤纸吸干后室温下使溶剂自然挥发.对于每个样品,用ImageJ软件(National Institutes of Health)测量纤维状胶束的长度(≥100个);在数根胶束的不同位置上统计胶束的宽度(≥100处).胶束的 L_n 和 L_w 由Eqs. 2, 3计算:

$$L_n = \frac{\sum_{i=1}^N N_i L_i}{\sum_{i=1}^N N_i} \quad (2)$$

$$L_w = \frac{\sum_{i=1}^N N_i L_i^2}{\sum_{i=1}^N N_i L_i} \quad (3)$$

其中 N_i 表示长度为 L_i 的胶束的数量, N 表示每个样品统计的胶束总数.胶束的长度分布用胶束长度分布系数 L_w/L_n 和胶束长度标准方差 σ 衡量.

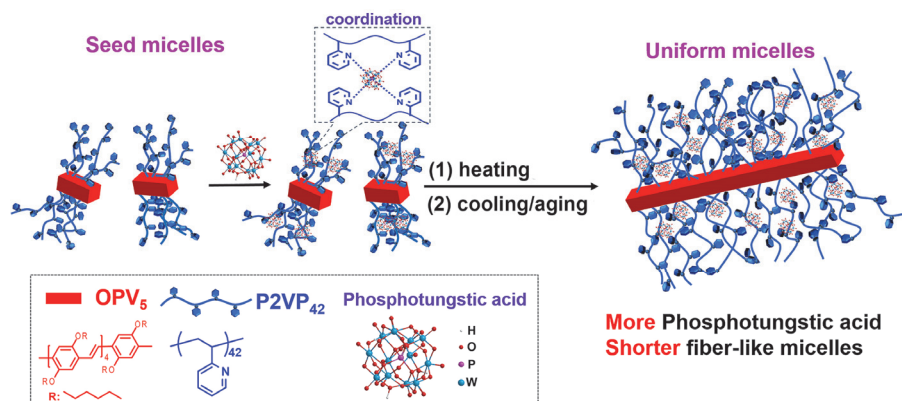
4.2 不同条件下OPV₅-*b*-P2VP₄₂的自晶种

4.2.1 不同磷钨酸浓度退火温度为50 °C时的自晶种

将OPV₅-*b*-P2VP₄₂的乙醇溶液(0.05 mg/mL)在80 °C下加热30 min,冷却至室温并静置24 h制得多分散长纤维状胶束.然后将这些长胶束在0 °C的冰水浴中超声处理3.5 h,得到种子胶束溶液.向种子溶液(0.05 mg/mL)中加入不同含量的1.0 mg/mL的磷钨酸的乙醇溶液($\alpha_{\text{acid/v}}=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$ 和0.20, $\alpha_{\text{acid/v}}$ 代表磷钨酸和吡啶基的物质的量之比),50 °C水浴中加热45 min,30 °C下冷却静置24 h.

4.2.2 不同磷钨酸浓度以及不同退火温度下的自晶种

向OPV₅-*b*-P2VP₄₂的种子胶束溶液(0.05 mg/mL)中加入不同含量的1.0 mg/mL的磷钨酸的乙醇溶液($\alpha_{\text{acid/v}}=0, 0.01, 0.05, 0.10$ 和0.20),不同水浴温度下(36~75 °C)中加热45 min,30 °C下冷却静置24 h.



图式1 在加入磷钨酸后,OPV₅-*b*-P2VP₄₂自晶种过程的示意图

Scheme 1 Schematic illustration of self-seeding of OPV₅-*b*-P2VP₄₂ in the presence of phosphotungstic acid

4.2.3 不同柠檬酸浓度下退火温度为 55 °C 时的自晶种向 OPV₅-b-P2VP₄₂ 的种子胶束溶液(0.05 mg/mL)中加入不同含量的 1.0 mg/mL 的柠檬酸的乙醇溶液($\alpha_{\text{acid/v}}=0, 0.01, 0.05, 0.10$ 和 0.20), 55 °C 水浴中加热 45 min, 30 °C 下冷却静置 24 h.

References

- [1] Mai, Y. Y.; Eisenberg, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969.
- [2] Li, W. H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 133 (in Chinese). (李卫华, 化学学报, **2021**, *79*, 133.)
- [3] Jiang, J. H.; Zhu, Y. Q.; Du, J. Z. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 719 (in Chinese). (江金辉, 朱云卿, 杜建忠, 化学学报, **2020**, *78*, 719.)
- [4] Qi, M. W.; Liu, Y.; Zhou, Y. F. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 528 (in Chinese). (戚美微, 刘勇, 周永丰, 化学学报, **2020**, *78*, 528.)
- [5] Li, R. Y.; Khiman, M.; Sheng, L.; Sun, J. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1235 (in Chinese). (李荣烨, Khiman Mehul, 盛力, 孙静, 化学学报, **2020**, *78*, 1235.)
- [6] Ma, J. Y.; Lu, G. L.; Huang, X. Y.; Feng, C. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 13259.
- [7] Zhang, T. Y.; Xu, J. T. *Polym. Cryst.* **2019**, *2*, 10047e.
- [8] Qiu, H.; Hudson, Z. M.; Winnik, M. A.; Manners, I. *Science* **2015**, *347*, 1329.
- [9] Qiu, H.; Gao, Y.; Boott, C. E.; Gould, O. E. C.; Harniman, R. L.; Miles, M. J.; Webb, S. E. D.; Winnik, M. A.; Manners, I. *Science* **2016**, *352*, 6971.
- [10] Wang, X.; Guerin, G.; Wang, H.; Wang, Y.; Manners, I.; Winnik, M. A. *Science* **2007**, *317*, 644.
- [11] Jin, X.-H.; Price, M. B.; Finnegan, J. R.; Boott, C. E.; Richter, J. M.; Rao, A.; Menke, S. M.; Friend, R. H.; Whittell, G. R.; Manners, I. *Science* **2018**, *360*, 897.
- [12] Qian, J. S.; Guerin, G.; Lu, Y. J.; Cambridge, G.; Manners, I.; Winnik, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1622.
- [13] Tao, D. L.; Feng, C.; Lu, Y. J.; Cui, Y. N.; Yang, X.; Manners, I.; Winnik, M. A.; Huang, X. Y. *Macromolecules* **2018**, *51*, 2065.
- [14] Yang, X.; Ruan, J. Y.; Ma, C.; Hao, B. J.; Huang, X. Y.; Lu, G. L.; Feng, C. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 4718.
- [15] Cui, Y. N.; Wang, Z. Q.; Huang, X. Y.; Lu, G. L.; Manners, I.; Winnik, M. A.; Feng, C. *Macromolecules* **2020**, *53*, 1831.
- [16] Tao, D. L.; Wang, Z. Q.; Huang, X. Y.; Tian, M. W.; Lu, G. L.; Manners, I.; Winnik, M. A.; Feng, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 8232.
- [17] Tao, D. L.; Feng, C.; Cui, Y. N.; Yang, X.; Manners, I.; Winnik, M. A.; Huang, X. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7136.
- [18] Xu, J. P.; Zhou, H.; Yu, Q.; Guerin, G.; Manners, I.; Winnik, M. A. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2280.
- [19] Wang, Z. Q.; Ma, C.; Huang, X. Y.; Lu, G. L.; Feng, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2021**, *222*, 2100213.
- [20] Hicks, G. E. J.; Li, S.; Obhi, N. K.; Jarrett-Wilkins, C. N.; Seferos, D. S. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2006287.
- [21] MacFarlane, L.; Zhao, C.; Cai, J.; Qiu, H.; Manners, I. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4661.
- [22] Yu, W.; Foster, J. C.; Dove, A. P.; O'Reilly, R. K. *Macromolecules* **2020**, *53*, 1514.
- [23] Qian, J. S.; Li, X. Y.; Lunn, D. J.; Gwyther, J.; Hudson, Z. M.; Kynaston, E.; Rupar, P. A.; Winnik, M. A.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4121.
- [24] Li, X. Y.; Wolanin, P. J.; MacFarlane, L. R.; Harniman, R. L.; Qian, J. S.; Gould, O. E. C.; Dane, T. G.; Rudin, J.; Cryan, M. J.; Schmaltz, T.; Frauenrath, H.; Winnik, M. A.; Faul, C. F. J.; Manners, I. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15909.
- [25] Yang, X.; Cui, Y. N.; Feng, C.; Tao, D. L.; Huang, X. Y. *Sci. Bull.* **2017**, *62*, 1229.
- [26] Nie, J. C.; Wang, Z. Q.; Huang, X. Y.; Lu, G. L.; Feng, C. *Macromolecules* **2020**, *53*, 6299.
- [27] Nie, J. C.; Tao, D. L.; Huang, X. Y.; Lu, G. L.; Feng, C. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 8479.
- [28] Li, X. Y.; Jin, B. X.; Gao, Y.; Hayward, D. W.; Winnik, M. A.; Luo, Y. J.; Manners, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 11392.
- [29] Tao, D. L.; Lu, G. L.; Huang, X. Y.; Feng, C. *J. Funct. Polym.* **2019**, *32*, 609 (in Chinese). (陶大燊, 陆国林, 黄晓宇, 冯纯, 功能高分子学报, **2019**, *32*, 609.)
- [30] Wang, Z. Q.; Ma, C.; Huang, X. Y.; Lu, G. L.; Winnik, M. A.; Feng, C. *Macromolecules* **2021**, *54*, 6705.
- [31] Guerin, G.; Molev, G.; Pichugin, D.; Rupar, P. A.; Qi, F.; Cruz, M.; Manners, I.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **2019**, *52*, 208.
- [32] Wei, Z. Y.; Chang, Y. L.; Yu, H.; Han, S.; Wei, Y. G. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 725 (in Chinese). (魏哲宇, 常亚林, 余焱, 韩生, 魏永革, 化学学报, **2020**, *78*, 725.)
- [33] Li, N.; Liu, J.; Dong, B. X.; Lan, Y. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 20779.
- [34] Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 327.
- [35] Li, C. F.; Mizuno, N.; Yamaguchi, K.; Suzuki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7687.
- [36] Gao, Y. T.; Xu, J. J.; Zhang, C. H.; Venugopal, H.; Keremanyan, S. S.; Such, G. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 11247.
- [37] Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009.

(Zhao, C.)