
德国科学家利用非线性光谱实时观测晶态聚苯胺界面聚合反应

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15519.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

德国科学家利用非线性光谱实时观测晶态聚苯胺界面聚合反应。

日前，德国马普高分子研究所Mischa Bonn教授课题组联合德累斯顿工业大学冯新亮教授课题组利用界面选择非线性和频光谱，实现了对基于表面活性剂自组装单分子层参与的聚苯胺界面聚合过程的原位监测。结果证明，阴离子表面活性剂可以吸附质子化的苯胺单体，并且对聚合初始阶段产生的苯胺二聚体阳离子具有吸附与诱导取向的功能，这是形成结晶态聚苯胺薄膜的决定性因素；对表面净剩电荷的研究也表明，表面活性剂单分子层的电荷密度对聚苯胺薄膜的结晶性及导电率存在重要影响。

研究成果以Real-time Study of On-Water Chemistry: Surfactant Monolayer-Assisted Growth of a Crystalline Quasi-2D Polymer为题，于2021年8月24日发表在Chem上。马普高分子所Yuki Nagata，Mischa Bonn，德累斯顿工业大学Renhao Dong，Xinliang Feng为本文共同通讯作者，马普高分子所Takakazu Seki博后为本文第一作者。

表面活性剂单分子层辅助界面合成（surfactant-monolayer-assisted interfacial synthesis: SMAIS）作为一种新兴二维薄膜材料合成手段，高度依赖于空气—水界面的特殊性质。表面活性剂在空气-水界面的有序排布诱导了聚合物单体在界面的吸附及取向，使聚合物薄膜具有良好的二维晶体结构。然而，目前不同的表面活性剂单分子层与二维薄膜的结晶程度及导电率之间的关系尚不明确，这阻碍了对界面合成过程的深入优化。探究表面活性剂辅助界面聚合机理的对优化界面合成方法，开拓新材料的合成路线具有重要的指导意义。以聚苯胺为例，在十八烷基磺酸钠（SOS），十二烷基苯环酸钠（SDBS），十二烷基磺酸钠（SDS）单分子层（图1：A-C）界面形成的聚苯胺具有完全不同的导电率（图1：D）和结晶性（图1：E）。本文通过表面选择性二阶非线性和频光谱实现对聚苯胺聚合过程的全程原位监测，探究了聚苯胺界面聚合的机理及表面活性剂的作用。

。

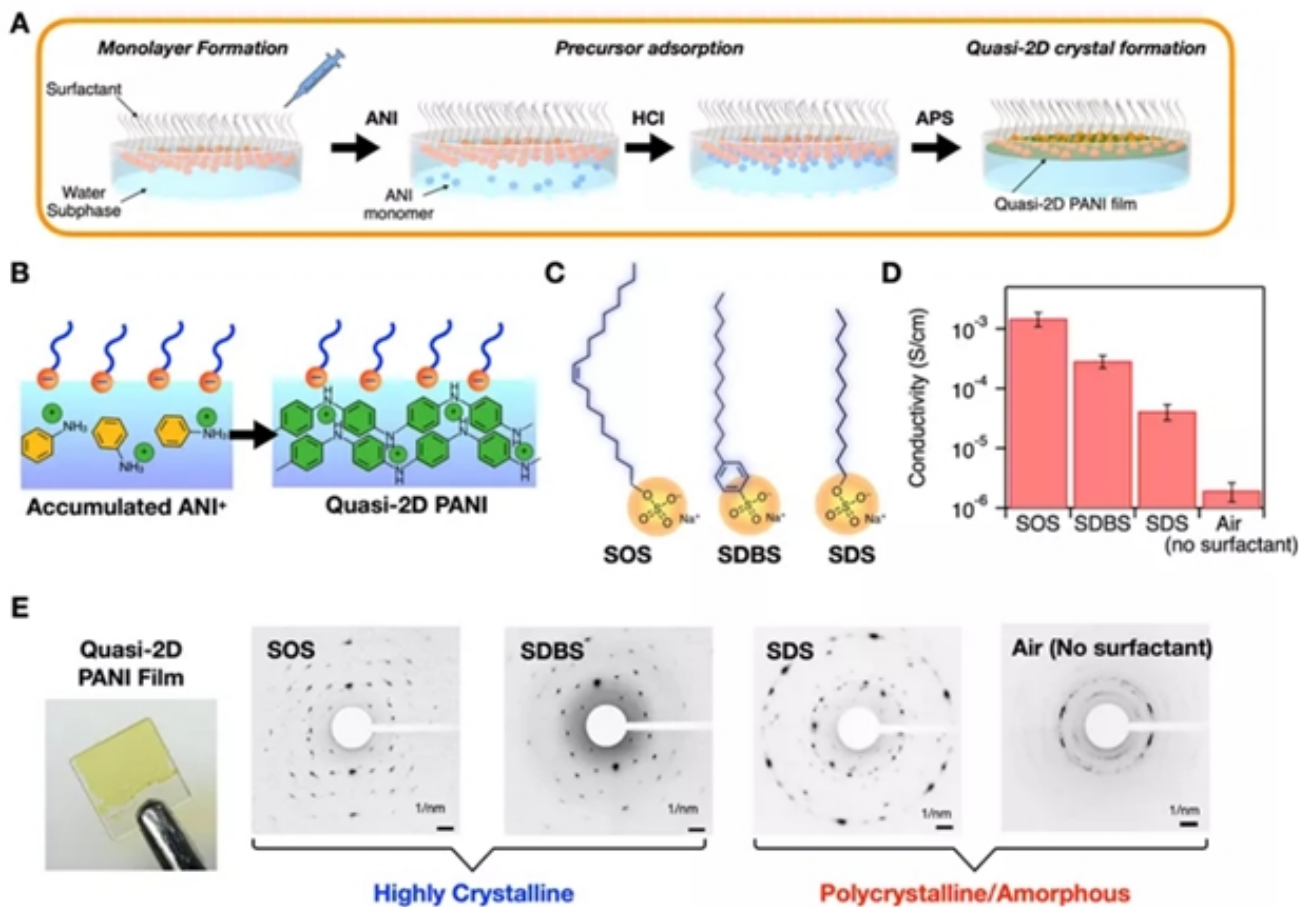


图1：(A) SMAIS合成聚苯胺结晶薄膜实验流程图；(B)苯胺聚合过程中存在于表面活性剂-水界面的化学物质；(C)表面活性剂的化学结构；(D)不同表面活性剂合成的聚苯胺薄膜的导电性；(E)转移到石英衬底上的聚苯胺薄膜照片以及聚苯胺薄膜的电子衍射图案。

通过原位表面选择性和频光谱，我们实时监测了加入表面活性剂后以及无表面活性剂条件下空气-水界面上苯胺聚合的光谱信号。结果表明，在引入苯胺阳离子后，在静电吸引作用下，其在表面活性剂单分子层处发生聚集（图2：A），在无表面活性剂诱导下，该界面聚集现象不会发生（图2：B）；反应引发2-3小时后，两种界面展示出完全不同的和频信号。对比无表面活性剂参与的样品（图2：D），在表面活性剂的诱导作用下，逐渐形成的反应中间体显示出一定的有序性排布（图2：C）。随着对后续反应的持续监测，并结合选区电子衍射信息（图1：D-E），最终证明，表面活性剂单分子层对苯胺反应中间体的吸附作用和诱导取向作用是形成高导电率及结晶性聚苯胺的必要条件。

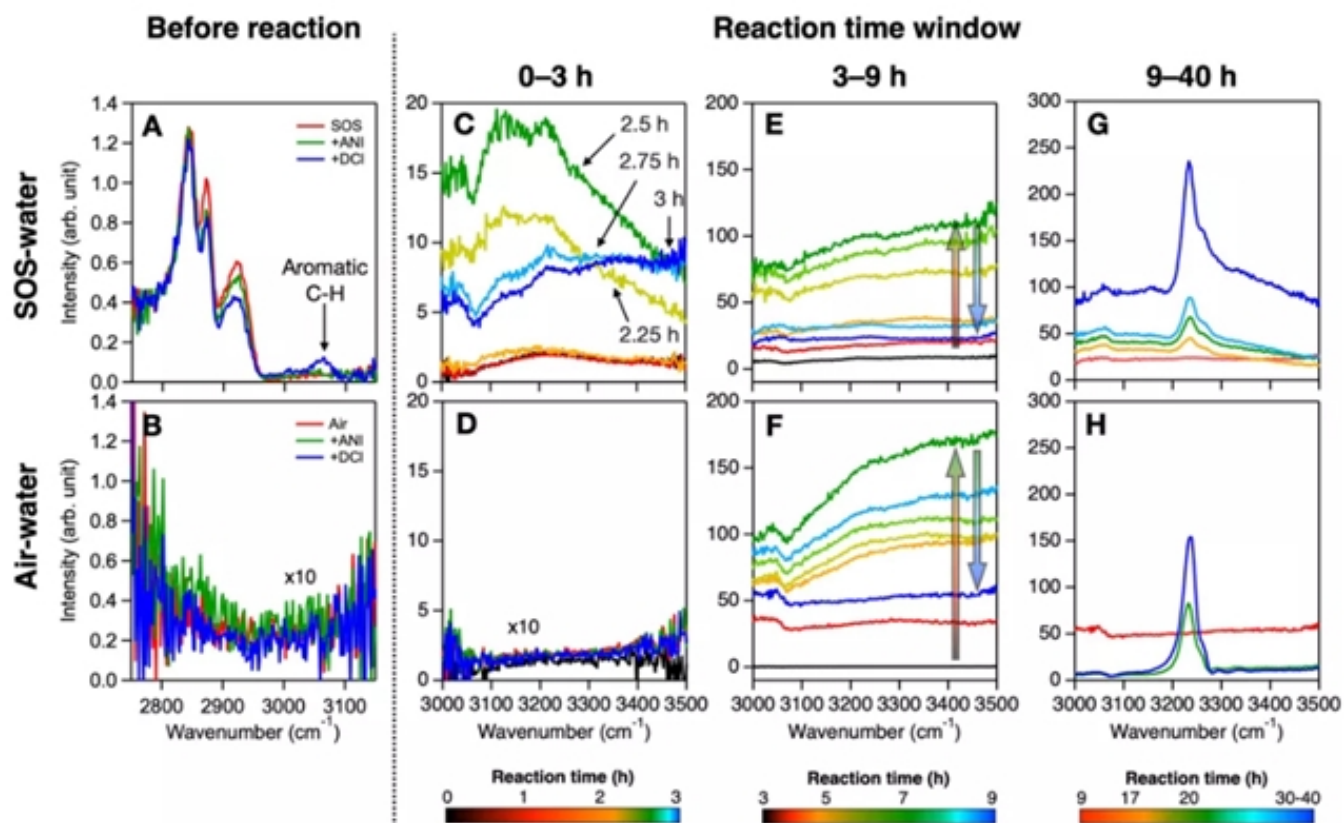


图2：存在SOS及无SOS时空气-水界面的和频光谱信号随时间的变化。

通过进一步分子动力学模拟光谱指征，我们确定了反应中间体主要为含=NH+2端基的阳离子型苯胺二聚体（图3：A-F）。由此我们提出了界面聚合机理：在反应2-2.5小时，界面产生了有序排列的阳离子苯胺二聚体及其去质子化结构，中间体进而被氧化成自由基，参与后续聚合反应。大约2.7小时，由于反应的不进行，中间体消失。

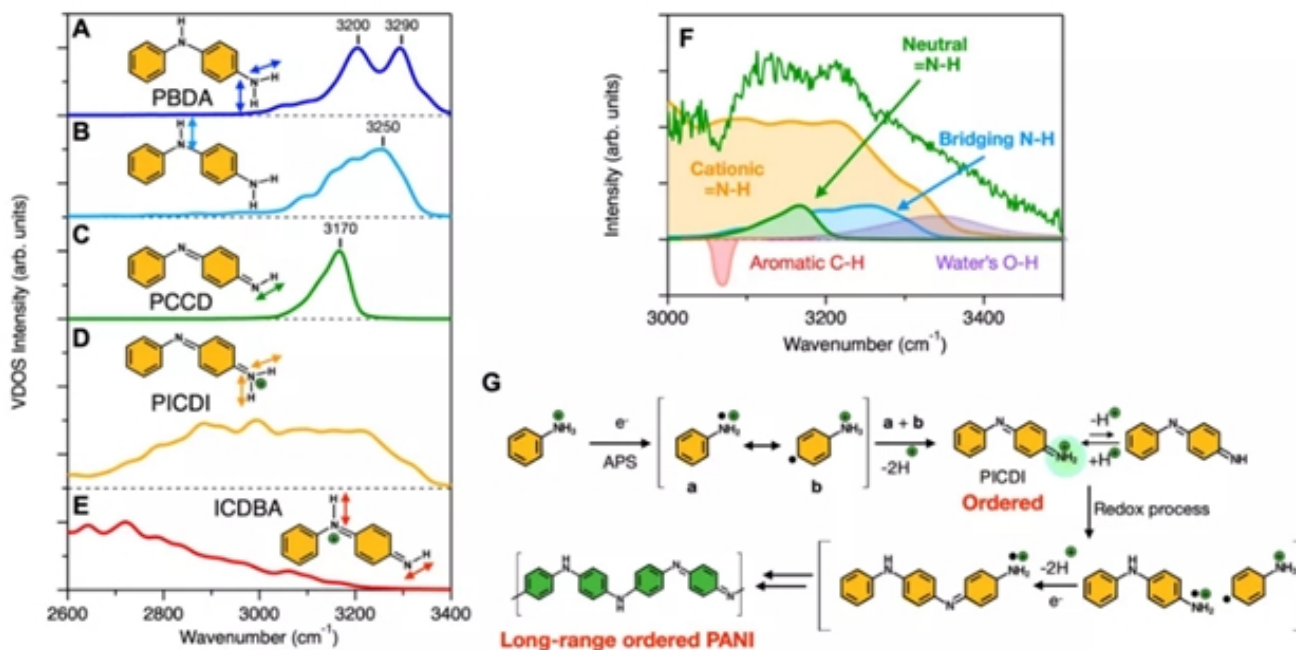


图3：(A-E) VDOS 红外光谱模拟及其所推测的聚苯胺中间体结构式；(F) SOS-水界面2.5小时的光谱图与VDOS光谱的对比(G) 苯胺界面聚合的反应机理。

此外，该工作还通过相位敏感的和频光谱比较了不同表面活性剂所形成的单分子层所具有表面电荷密度。基于带电界面的双电层模型，表面活性剂的负电荷形成的诱导电场使水分子形成氢原子朝上的有序排列。借助钠离子的界面电荷屏蔽作用，通过改变溶液中氯化钠浓度，即可改变取向水层的厚度。我们通过测试不同盐浓度下水的O-H伸缩振动强度，计算得到表面活性剂的表面电荷密度，并结合不同表面活性剂所得到的聚苯胺导电性及结晶学信息，最终证明，较高的表面电荷密度有助于高导电率及结晶性的聚苯胺薄膜形成。

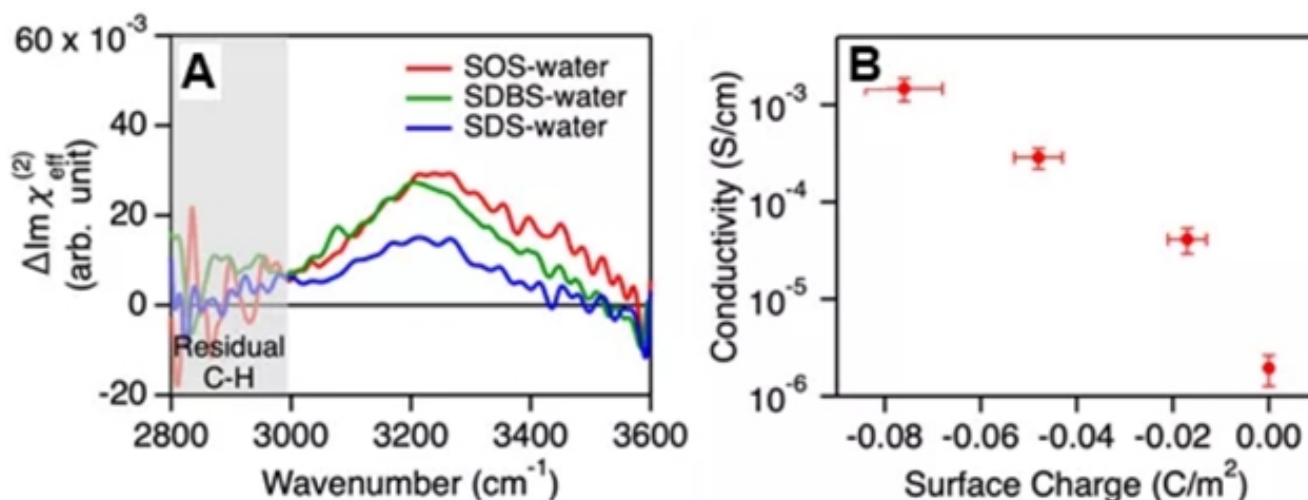


图4：(A) 100 mM及1M氯化钠浓度下不同表面活性剂-水界面的和频信号虚部之差；(B)

聚苯胺薄膜导电率和表面活性剂电荷量的关系。

该工作利用非线性光谱学手段探究了聚苯胺界面聚合反应机理，证明了界面聚合反应中间体的取向结构影响了结晶程度，表面电荷密度对产生聚苯胺中间体及其阳离子在空气-水界面的聚集和组装具有重要影响，对表面活性剂单分子层在界面化学反应中的应用提供了不可或缺的理论基础。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.07.016>

作者：冯新亮等 来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发