
气相溶剂化策略控制聚合动力学和材料性能

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/21923.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！

气相溶剂化策略控制聚合动力学和材料性能。

2023年2月9日，美国康奈尔大学的杨蓉教授团队与杨晶杰教授合作在Nature Synthesis期刊上发表了一篇题为Engineering solvation in initiated chemical vapour deposition for control over polymerization kinetics and material properties的研究成果。

研究团队提出气相溶剂化策略，在全新的维度上，拓展了气相沉积聚合物的聚合动力学和材料性质的可控性；该成果提出气相溶剂化效应的理论动力学模型，为理解和设计分子水平的气相复合、界面吸附和表面聚合过程提供理论基础，加速开发先进聚合物薄膜材料。

论文的通讯作者是杨蓉、杨晶杰；第一作者是陈鹏宇。

聚合物薄膜由于其灵活的设计和丰富的功能，在芯片制造、生物传感、清洁能源、先进涂层等众多领域备受关注。长久以来，基于液相法的聚合物合成和薄膜加工已被广泛应用于各种聚合物薄膜的制备，但液相法分离困难，且薄膜难以可控制备，很大程度制约了聚合物薄膜的开发和应用。

21世纪以来，引发式化学气相沉积(initiated Chemical Vapour Deposition, iCVD)迅速发展，被广泛应用于纳米聚合物薄膜的可控制备。和传统液相法相比，iCVD一步实现从单体到高纯度聚合物薄膜的合成和加工，缩短了制造时间，减少了聚合物合成对环境的负面影响。同时，气相沉积技术提供强大的原位实时监控和精准的物料输送，实现在纳米尺度上薄膜厚度和组成的控制。杨蓉教授团队致力于开发气相合成聚合物的方法学，并探索聚合物薄膜在生物界面和清洁能源等领域的应用，取得了一系列研究进展(如Macromolecules 2020, 53 (24), 10699-10710; Front. Bioeng. Biotechnol. 2021, 309; Adv. Mater. Interfaces 2021, 8 (5), 2001791; ACS Biomater. Sci. Eng. 2021; Biomacromolecules 2021, 22 (12), 4933-4944; Matter 2021, 4 (11), 3753-3773; J. Mater. Chem. B 2022, 10 (14), 2728-2739; Sci. Adv. 2022, 8 (2), eabl8812; J. Vac. Sci. Technol. 2022, 40 (3), 33-406; Chem. Mater. 2022, 34 (13), 5960-5970; J. Am. Chem. Soc. 2022, 144 (42), 19344-19352; ACS Sustain. Chem. Eng. 2022, 10 (48), 15699-15713; Langmuir 2023, 39 (3), 1215-1226.)。

近日，针对iCVD技术中材料特性与单体化学高度耦合的机制缺陷，研究团队提出一种全新、简单、强大的气相溶剂化策略。该方法通过单体和溶剂之间的溶剂化行为形成分子复合物，影响单体的化学性质和界面吸附，进而调控界面的聚合反应动力学。该研究对上述过程进行了细致严谨的解构，提出气相溶剂化效应的理论动力学模型，实现对气相溶剂化效应下沉积动力学的准确预测。另外，区别于传统的单体压力和温度等参数，气相溶剂化策略带来全新自由度，显示出对沉积动力学、分子量和机械性能等方面广泛的控制能力。同时，经由原位的气相溶剂退火，气相溶

剂化策略赋予传统iCVD控制下薄膜表面形貌的新特性。该研究为拓展聚合物薄膜在诸多领域的应用奠定了基础。

在该工作中，作者利用乙烯基吡啶(4VP)和六氟异丙醇(HFIP)之间的氢键相互作用力建立模型体系，首先研究了相同沉积条件下，分别采用惰性载气或活性溶剂在沉积动力学、分子量和薄膜机械性能两者之间的差异，初步展现气相溶剂化策略对材料合成和材料性质高效、广泛的可控性。

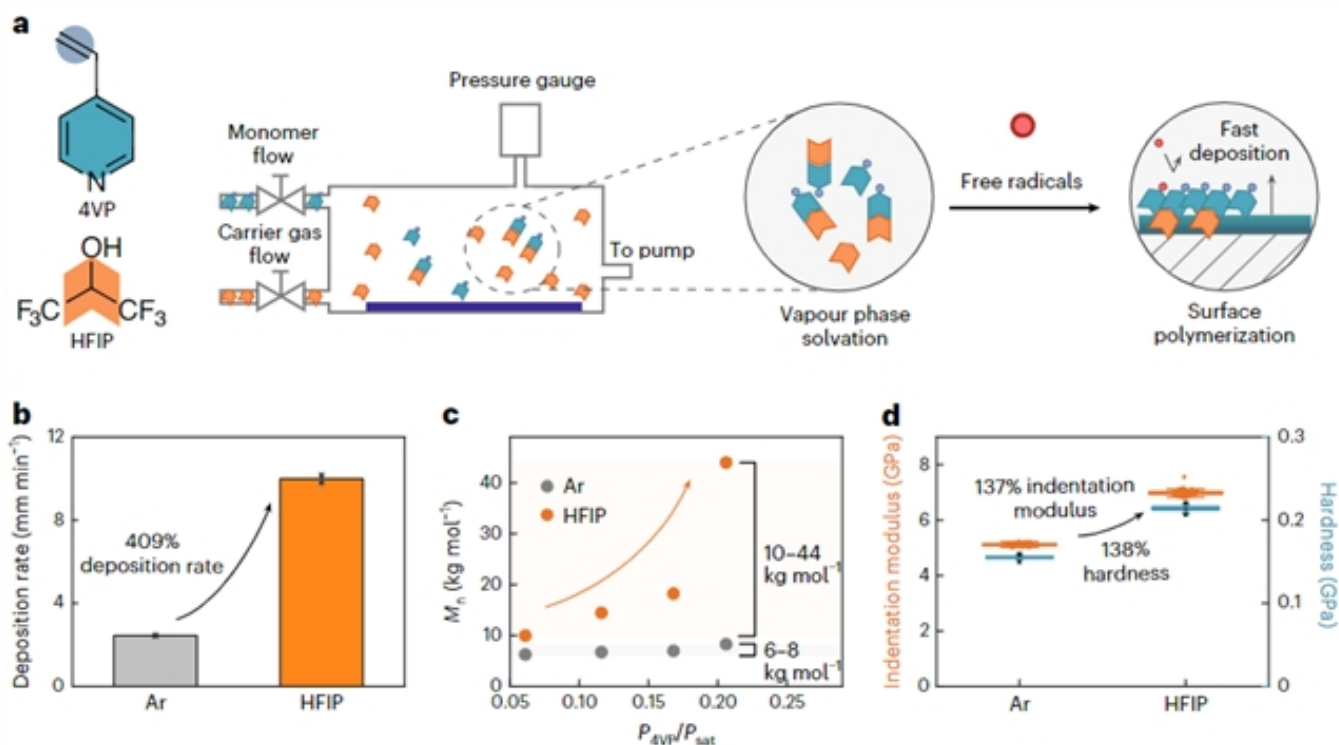


图1：气相溶剂化增强过程和材料性质可控性。

随后，作者通过改变单体和溶剂的进料比例与压力，研究单体和溶剂的气相溶剂化行为。结果提示，单体和溶剂会快速形成化学平衡，并以分子复合物的形态存在。为了进一步揭示气相溶剂化行为对沉积动力学的影响，作者通过系统地改变反应条件发现：(1)引入气相溶剂化后，沉积动力学偏离经典的模型；(2)溶剂的偏压独立地影响沉积动力学。基于此，作者建立了气相溶剂化效应的动力学模型。

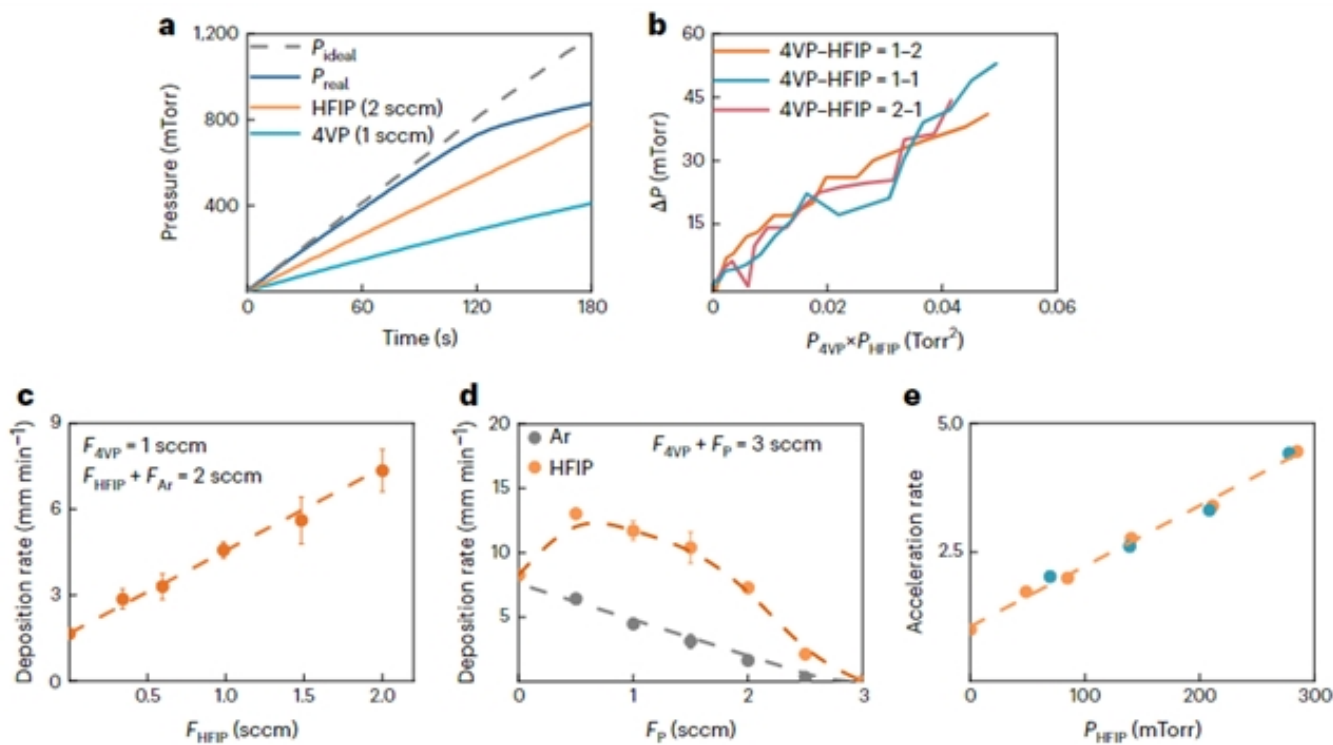


图2：气相溶剂化的化学平衡主导沉积动力学。

气相溶剂化效应被拓展到多种溶剂体系，单体和溶剂之间的相互作用强度是决定溶剂化效应强弱的关键因素。

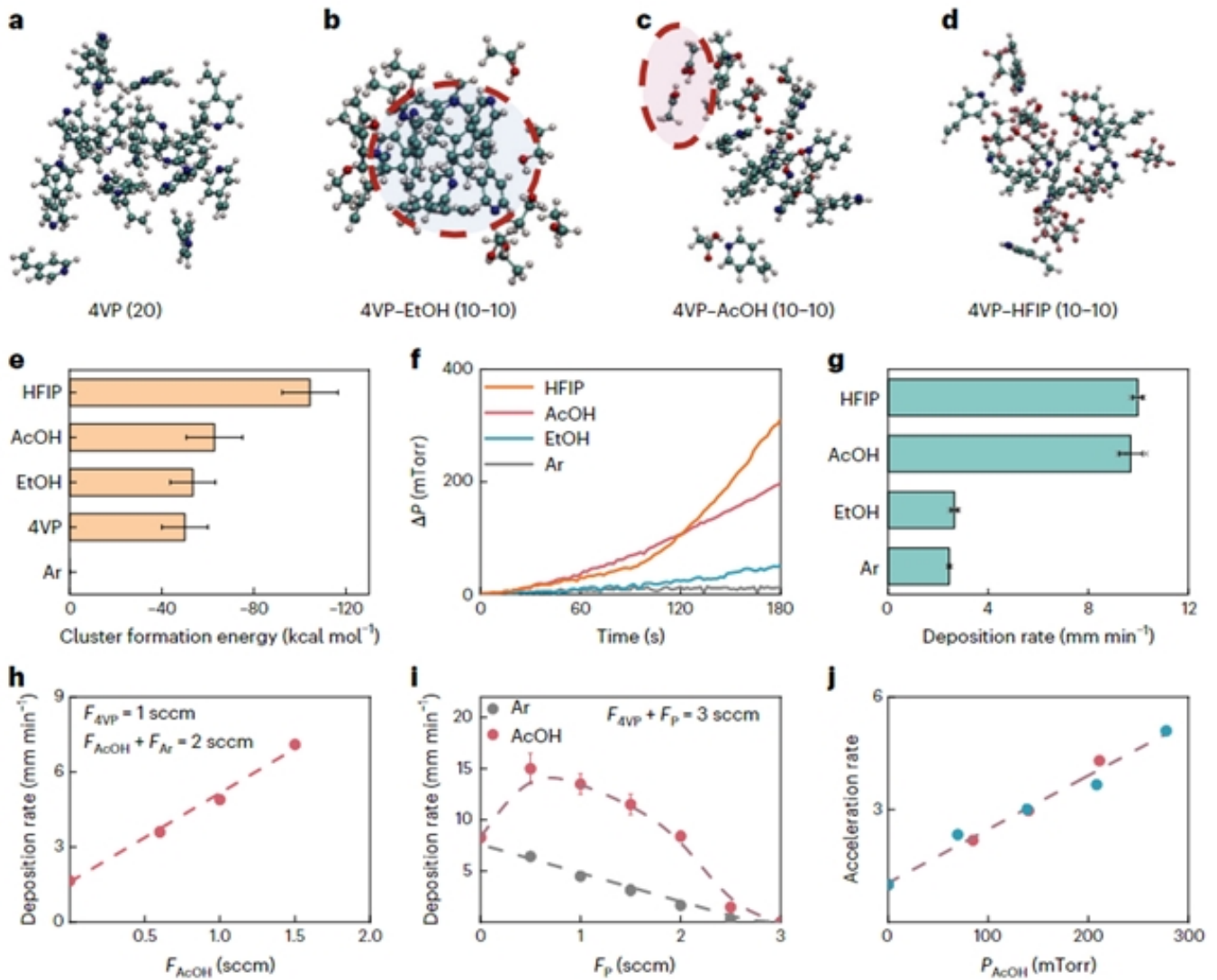


图3：气相溶剂化策略的溶剂通用性。

溶剂种类影响溶剂化的发生场所。作者结合实验、模拟和理论模型，发现HFIP和4VP的溶剂化主要在气相发生，而乙酸和4VP的溶剂化在界面发生。溶剂种类对溶剂化场所的调控，有望进一步增强对薄膜性质的控制，如沉积动力学的温度敏感性;原位溶剂蒸气退火过程强度等。

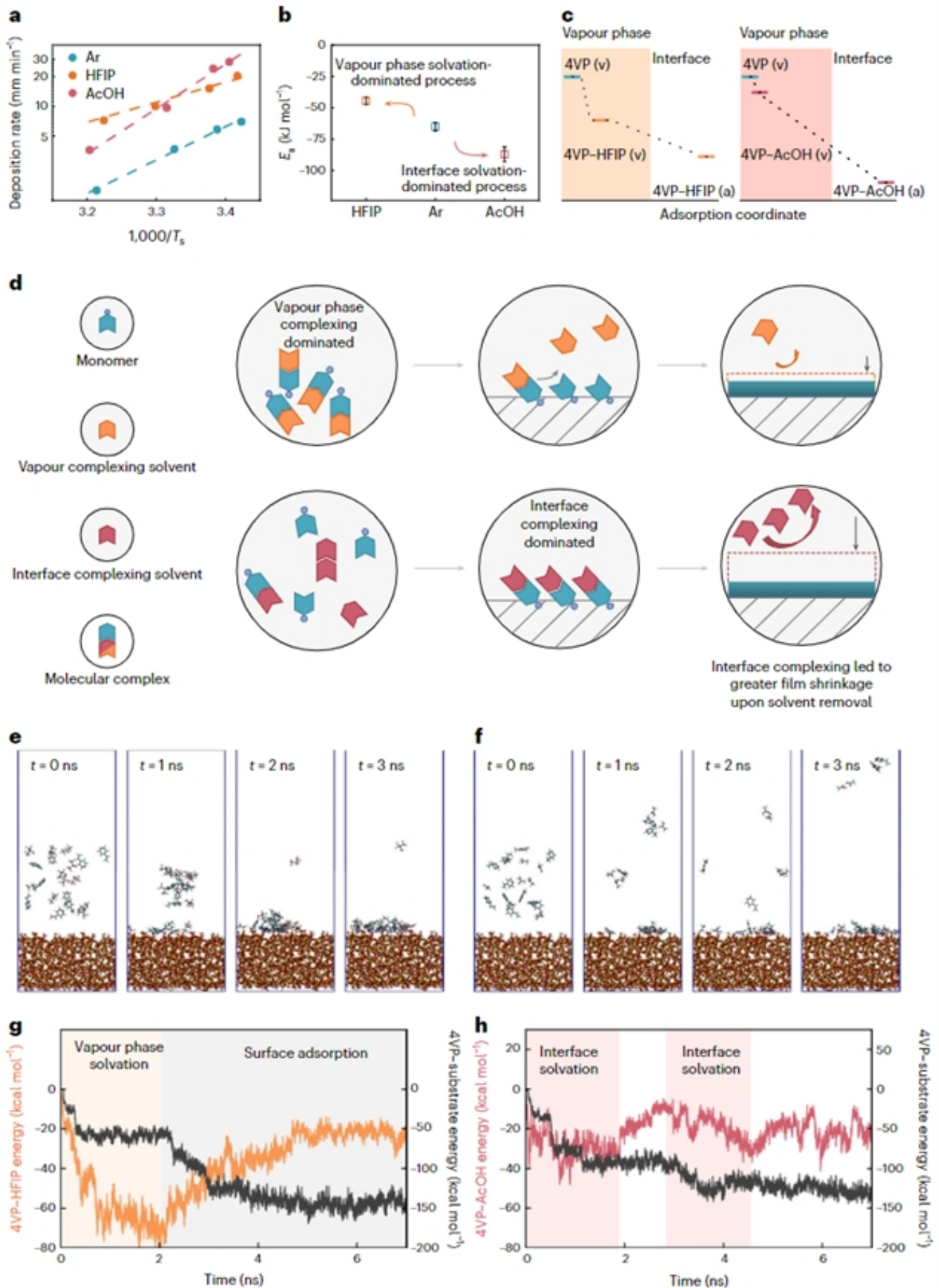


图4：气相溶剂化还是界面溶剂化？

最后，本工作以HFIP为例拓展了溶剂化策略对极性单体的普适性，分析了基于气相溶剂化增强的iCVD对比传统iCVD和液相法在合成聚合物薄膜方面的优劣。本工作提供了一种新颖、简单、高效的策略，提高了iCVD对材料合成和性质的可控性，有望加速聚合物薄膜材料的发现和众多领域中的广泛应用。

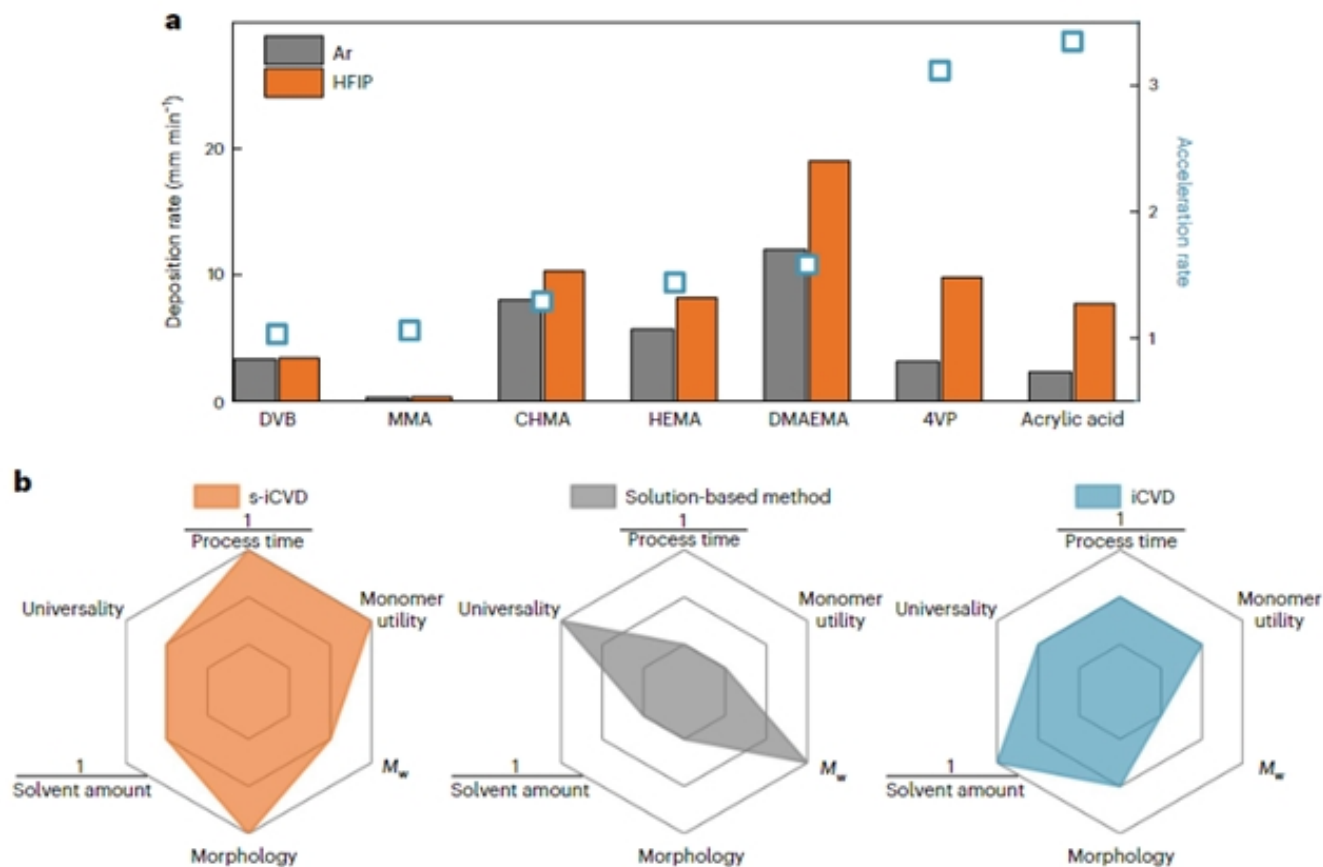


图5：气相溶剂化策略的单体通用性及技术优势。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s44160-023-00242-5>

作者：杨蓉等 来源：《自然—合成》

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