



首页

- 化苑讲坛
- 学院动态
- 学术交流
- 联系我们
- 特色活动
- 通知公告
- 美丽化学

学术交流

首页 >> 学术交流 >> 正文

我院解孝林/王勇团队提出超支化聚合物的光控可切换聚合新策略

作者: 发布: 2023-03-25 09:00:10 点击量: 152

生物酶通过灵活运用协同催化、串联催化机制，能够在成分复杂的细胞质中精准调控生物大分子的一级结构，进而赋予其高效、专一功能。受此启发，基于单一催化剂在不同条件下催化不同聚合反应的可切换聚合（Switchable Polymerization）是高分子合成化学的研究热点。借助催化剂对光、电、化学刺激的响应性，可切换聚合策略使不同反应能够彼此不受干扰地有序进行，从而精准、高效合成复杂结构高分子。一般地，可切换聚合包含两种或者多种开环聚合反应类型，金属-氧活性种在转换过程中不发生变化，因此主要应用于合成聚碳酸酯-*b*-聚酯、聚碳酸酯-*b*-聚醚以及聚酯-*b*-聚醚等线形聚合物。

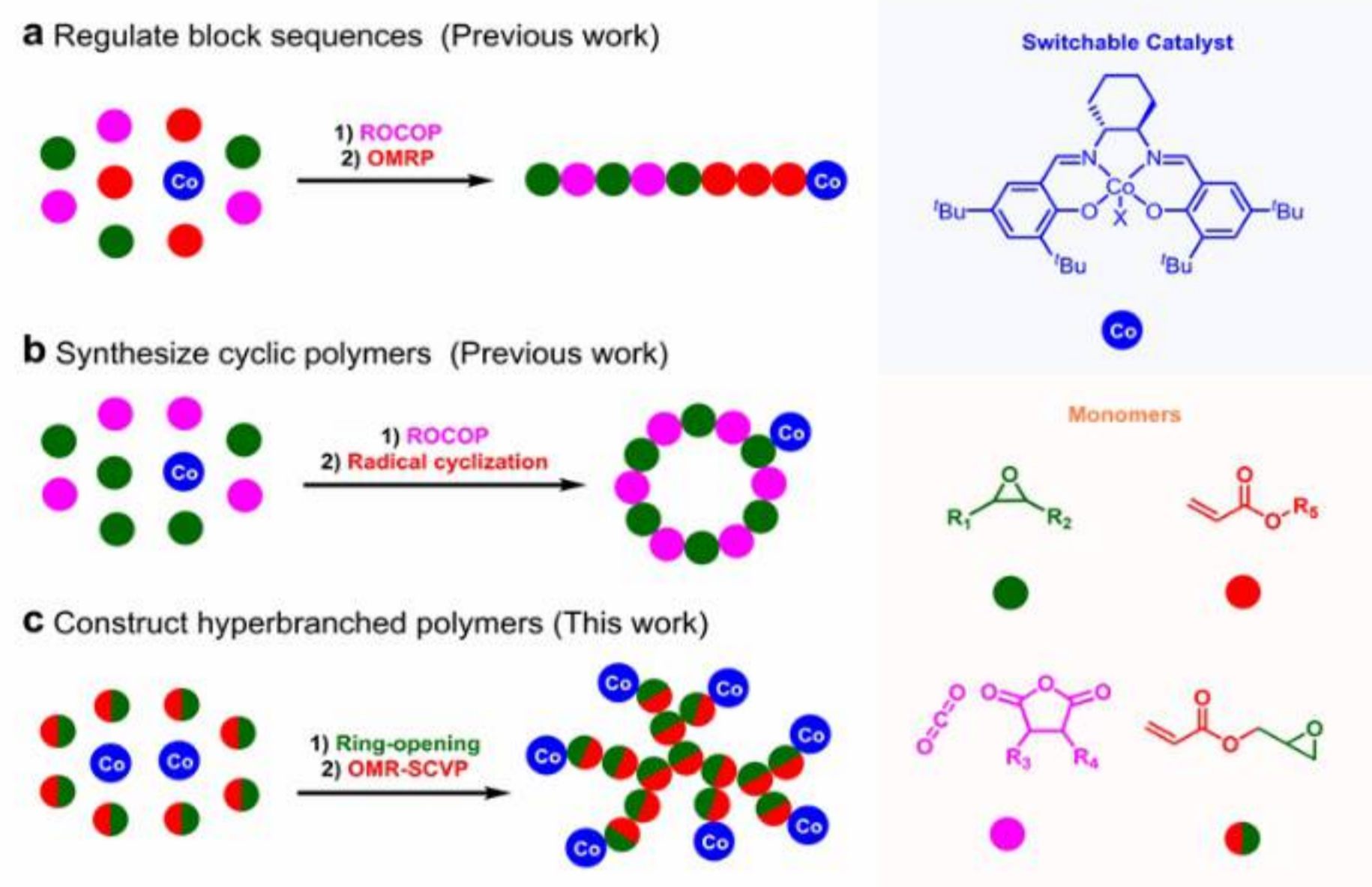


图1. 基于钴氧键-钴碳键定量转换的可切换聚合反应一锅法合成复杂结构高分子

自由基反应与开环反应的结合极大地拓宽了可切换聚合的应用范围，但自由基与阴离子活性种转换是难题。钴配合物是自由基反应和开环反应广泛应用的催化剂，研究团队在前期工作中发现并阐明了钴氧键与钴碳键的定量转化，建立了基于自由基反应与开环反应的可切换聚合体系，一锅法合成了嵌段、环状、蝌蚪型聚合物（*Angew Chem Int Ed* 2019, 58, 14311; *Angew Chem Int Ed* 2020, 59, 5988; *Angew Chem Int Ed* 2021, 60, 16974）。在此基础上，研究团队以丙烯酸缩水甘油酯（GA）作为双功能单体，通过CO调控的可切换聚合一锅法合成了超支化环氧聚合物，以此为改性剂同时提升了环氧树脂的力学、热学性能（图2）。

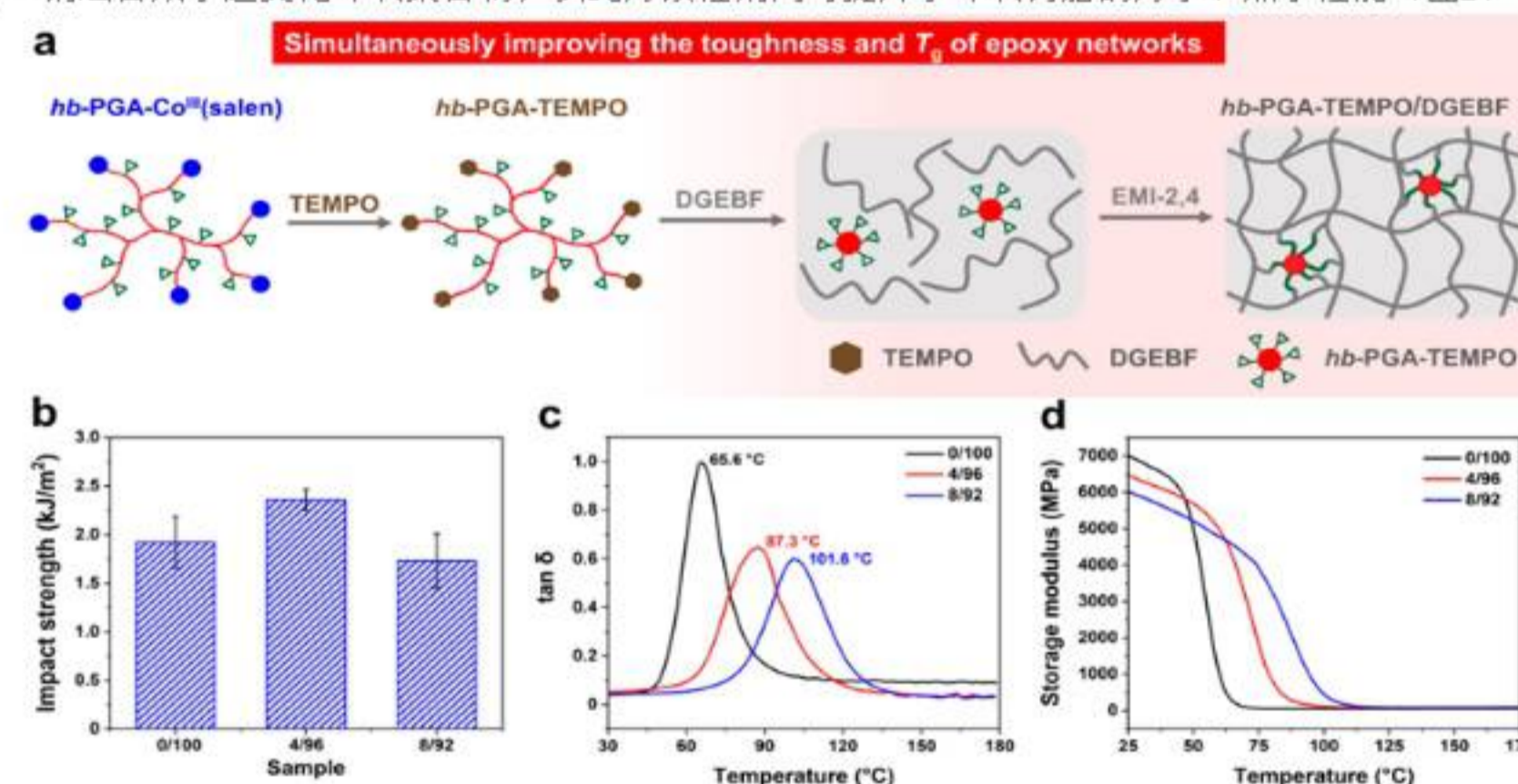


图2. TEMPO官能化超支化环氧化合物改性环氧树脂

具体而言，利用(salen)Co^{III}Cl催化GA的区域选择性开环反应，CO的插入将钴氧键中间体定量转化为可自由基聚合的引发剂（inimer）。在可见光作用下，inimer发生钴碳键的均裂反应生成含有丙烯酸酯结构基元的双功能羰基自由基。双功能羰基自由基引发GA的可控自由基聚合，且作为支化位点参与反应，生成分子量分布较窄的超支化环氧化合物。利用可见光的“开/关”作用精准控制超支化链的增长过程，进而调控超支化环氧化合物的相对分子质量和支化度。在双酚F型环氧树脂（DGEBF, YDF-170）中，仅添加4 wt%的超支化环氧化合物就使环氧树脂固化物的冲击强度从1.92kJ/m²提高至2.35kJ/m²、玻璃化温度从66°C升高至87°C。

相关研究以“One-pot synthesis of hyperbranched polymers via visible light regulated switchable catalysis”为题发表在*Nature Communications*杂志上，华中科技大学博士生朱帅帅和赵茂吉为共同第一作者，王勇研究员为通讯作者，解孝林教授、周兴平教授、廖永贵教授为共同作者。该研究工作得到了国家重点研发计划（2016YFB0302400）和国家自然科学基金青年项目（21604027）资助。

原文链接: <https://www.nature.com/articles/s41467-023-37334-x>



上一篇: 化学与化工学院钟芳锐教授团队在人工光酶催化方面取得新进展

下一篇: 我院龚跃法/鲁登福团队在苯胺类化合物去芳构化领域取得新...

