

# 镍催化剂经济高效制备聚酮高分子材料

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/18394.html>

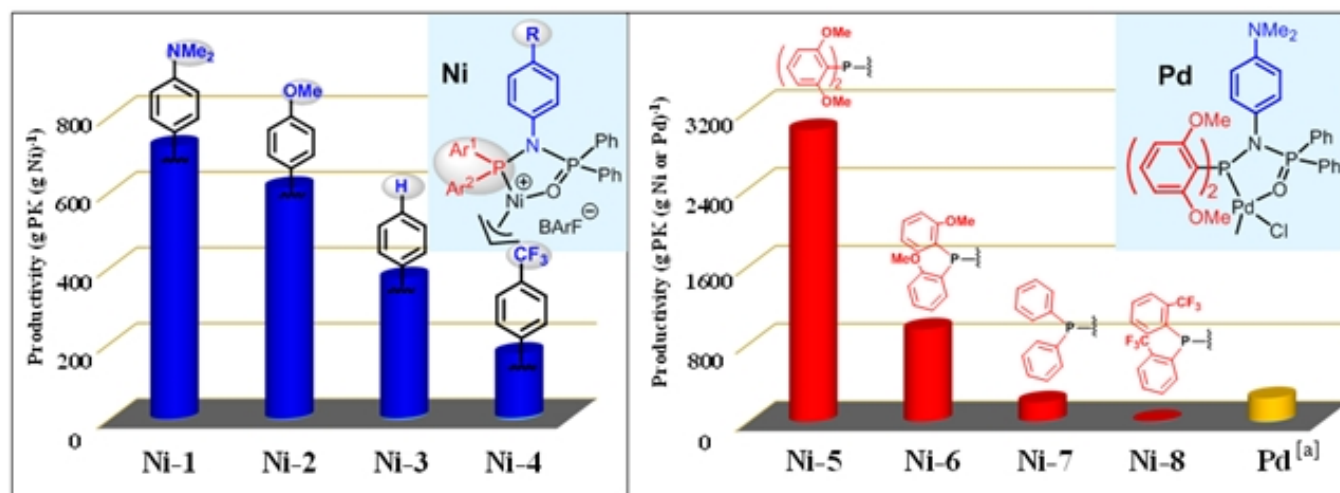
本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

## 镍催化剂经济高效制备聚酮高分子材料。

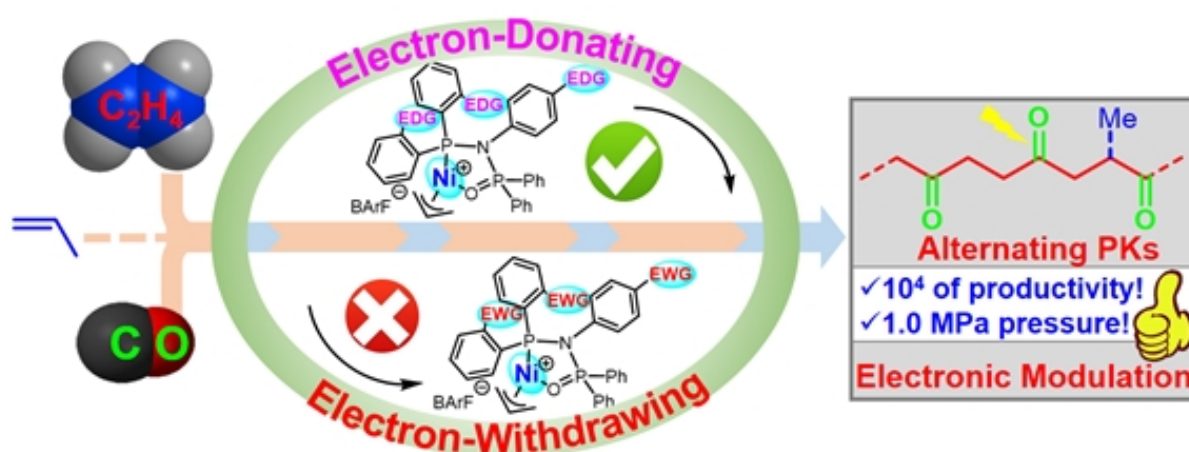
2022年5月16日，大连理工大学精细化工国家重点实验室刘野教授团队在Angew. Chem. Int. Ed.上发表了一篇题为 Cationic P,O-Coordinated Nickel(II) Catalysts for Carbonylative Polymerization of Ethylene: Unexpected Productivity via Subtle Electronic Variation的新研究。

研究组基于配体电子调控策略，开发了一种膦-磷酸胺（PNPO）型阳离子镍催化体系，成功将其应用于乙烯羰化聚合反应，并最终制备出完全交替结构的聚酮材料。论文的第一作者是大连理工大学化工学院博士生陈世瑜，通讯作者是刘野教授。

乙烯单体的直接羰化聚合制备的聚酮（PK）是一种新型的半结晶热塑性工程材料，具有许多优异的性能，如抗冲击性、耐有机溶剂和高阻隔性等，被广泛应用于航空航天、汽车和纺织纤维等诸多领域。早在90年代，此反应在Shell实现工业化，进入21世纪，韩国HYOSUNG公司开发出各种牌号的聚酮产品，是一种用途广泛的高分子材料。与尼龙相比，聚酮的抗冲击力要强3倍，对化学物质的稳定性也要强1.4~2.5倍，并且它比现在最硬的材料聚缩醛（polyacetal, POM）还要硬14倍以上。目前，工业上制备聚酮材料大多使用价格昂贵的金属钯配合物，而对于更为廉价的金属镍催化体系，研究非常有限，主要原因在于高度亲电的镍金属中心特别容易被单体毒化，导致镍催化剂的反应活性和所得聚酮的转化数均远远低于钯催化体系，且对温度和使用压力要求较高，因此，开发简单、高效且稳定的镍催化体系极具工业应用前景，但同样存在巨大的挑战性。



近日，大连理工大学精细化工国家重点实验室刘野教授在前期工作的基础上（陈昶乐，刘野. J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 10743 – 10750），基于配体电子调控策略，开发了一种膦-磷酰胺（PNP O）型阳离子镍催化体系，成功将其应用于乙烯羰化聚合反应，并通过考察催化剂取代基电子效应、混合气压力和温度等因素，制备出完全交替结构的聚酮材料。研究发现，在配体骨架的芳胺端和膦端引入强给电性的取代基均能够有效增加反应活性，所得聚酮的转化数高达31150 g (g Ni)<sup>-1</sup>，此数值与专利报道的金属钯工业催化剂持平。尤其地，共聚反应可在低压（1.0 MPa）下进行，该条件有利于提高镍催化剂的稳定性，通过延长反应时间能够得到与高压下基本等同的聚酮产量。值得一提的是，此聚酮高分子具有上百万的分子量（M<sub>n</sub> = 1470 kg/mol）和窄分布（Đ < 1.4），可有望用于超强纤维领域。此外，该报道使用镍催化剂实现乙烯/丙烯三元羰化聚合，4.0%的丙烯插入使得聚酮的熔点降低至230 °C，有效地拓宽了材料的加工窗口和提高其溶解性，与商品化的聚酮性能相当。



审稿人对该工作给出非常正面的评价，其中一个审稿人指出The s report a highly interesting finding involving a real breakthrough in CO/alkene co-polymerization (and perhaps in polymer science in general). Ultimately, this finding may indeed allow significantly more economic production of polyketones as engineering plastics and super strong fibers... 作者报道了一个非常有趣的发现，这是CO/烯烃共聚合的真正突破（或许在聚合物科学领域），此发现最终将促进聚酮作为工程塑料和超强纤维的经济生产。因此，该文章被选为VIP（TOP5%）。

该项目得到了国家自然科学基金（NSFC, Grants 22071016）的支持。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1002/anie.202204126>

作者：刘野等 来源：《德国应用化学》

---

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