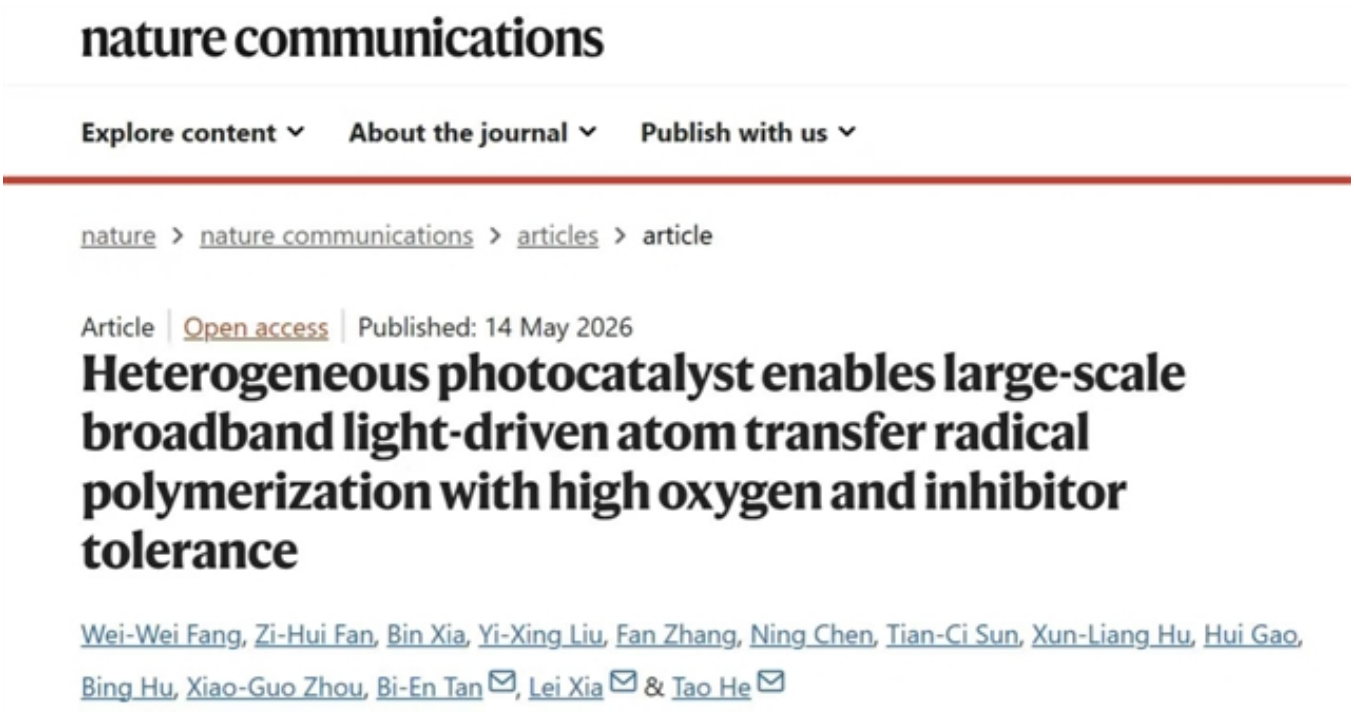
华科大合工大联合攻克高分子工业化世纪难题！20升规模一步合成，无需除氧纯化，打破光催化聚合产业化枷锁

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/39804.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！

华科大合工大联合攻克高分子工业化世纪难题！20升规模一步合成，无需除氧纯化，打破光催化聚合产业化枷锁
。华科大/合工大联合攻克高分子工业化世纪难题！20升规模一步合成，无需除氧纯化，打破光催化聚合产业化枷锁



在全球化学工业的宏伟版图中，精准可控的聚合技术无疑是璀璨的皇冠。尤其是| 可逆失活自由基聚合技术 ，以其能精确调控聚合物链长、序列和构型的非凡能力，已成为合成高端塑料、高性能弹性体、智能凝胶及生物医用材料的核心引擎。然而，一套在实验室烧瓶中运转完美的精密技术，在走向巨型反应釜的途中，却常常被现实工业环境的不完美所扼杀——无处不在的| 氧气 | ，以及单体中残留的微量| 阻聚剂 ，就像两位沉默的杀手，能让最精密的设计瞬间失效。

传统上，应对方法是对原料和反应釜进行严格的脱氧除杂。这不仅耗费巨额能量，增加生产成本，更关键的是，在大规模反应器中巨大的液面深度和较小的比表面积下，实现高效的除氧几乎是一项不可能完成的任务。这使得众多在实验室中前景广阔的可控聚合技术，长期被困于论文的摇篮，难以真正惠及产业。

就在最近，一项发表于国际顶级期刊Nature Communications的突破性研究，为这个困扰学术界和产业界多年的规模化悖论提供了颠覆性的解决方案。来自华中科技大学化学与化工学院谭必恩教授团队，联合合肥工业大学何涛教授、夏磊副教授团队，独辟蹊径，从异相光催化这一全新视角切入，成功开发出一种以接纳代排斥的革命性策略，实现了在高达20升规模下，无需除氧、无需纯化的高效可控聚合，将实验室的梦想一步推到了工厂的门口。

核心困局：当精密手术遇上工业环境

为什么氧气和阻聚剂如此致命？要理解这次突破的伟大，我们先得看清挑战有多严峻。

在铜催化原子转移自由基聚合技术这类精密反应中，催化剂的核心——低价态铜配合物（CuI/L）——活性极高，但也极其脆弱。它既是聚合反应的启动开关，也负责维持活性与休眠种之间的动态平衡，以实现对聚合物链生长的精准控制。

然而，空气中的氧气能迅速将Cu(I)氧化成失去活性的Cu(II)，瞬间毒死催化剂，让聚合反应在开始前就宣告终结。而工业单体中广泛使用的、为防止运输和储存过程中自发聚合而添加的微量苯酚类阻聚剂，则是自由基的捕手，它们能与聚合过程中产生的活性自由基迅速结合，生成稳定的、不再增长的分子，彻底掐断聚合物链的成长之路。

因此，工业化生产的标准流程变成了一个高成本、高能耗的净化仪式：反复充氮气或抽真空以驱赶氧气，复杂的蒸馏或过柱工艺以去除阻聚剂。每一步都在吞噬着这项技术的经济性和大规模应用潜力。更棘手的是，当反应规模扩大，反应釜的表面积与体积之比急剧下降，气体传质效率暴跌，使得除氧效率更低，问题被成倍放大。这就是为什么说，在氧气与高浓度阻聚剂共存的条件下进行大规模可控聚合，是近乎不可能的终极挑战。

绝妙破局：仿生构筑全能型异相催化剂

面对两大杀手，传统思路是建立一个更为严密的无菌操作室。但谭必恩、何涛、夏磊团队却反其道而行之：不追求绝对净化环境，而是创造一种能够在脏环境中正常工作的超级催化剂系统。他们的灵感与武器，是一种名为红菲罗啉基共轭超交联聚合物
的异相光催化剂（图1）。这个催化剂的设计堪称精妙：

结构基石：基于前期在共轭超交联聚合物（CHCPs）领域的深厚积累，他们选用含有红菲罗啉单元的单体进行聚合。红菲罗啉结构本身就拥有出色的光吸收能力和金属螯合位点，能够高效捕获光能并作为催化剂载体。

功能集成：通过超交联化学反应，构建了一个三维、高比表面积的刚性多孔网络。这不仅为反应提供了丰富的活性位点，其异相特性（固态不溶于反应液）意味着反应结束后，催化剂可以通过简单的过滤回收再利用，完美符合绿色化学和工业经济性原则。

关键创举：更为核心的是，他们发现这种独特的聚合物网络，其吡啶环结构对氧气具有显著

的吸附与富集作用。这并非一个缺点，而是被他们巧妙利用的特点——它改变了氧气在反应微环境中的分布和存在形式。

逆天性能：空气、阻聚剂、太阳光下的起舞

当这套系统在实验室中运转起来时，其表现只能用震撼来形容：

极致的耐受性：在反应液中直接通入高达80%（体积比）的空气，或者加入5000 ppm（远高于工业单体杂质含量）的苯酚类阻聚剂，多种丙烯酸酯类单体仍能以超过95%的转化率顺利聚合，得到的聚合物分子量分布极窄（D < 1.12），表明聚合过程依然高度可控。这意味着，工业生产中最头疼的两种杂质，在这个体系里几乎被无视了。

宽广的光谱响应：该催化体系不挑光源。从蓝光到近红外光（最长达940nm），甚至直接利用太阳光，都能成功驱动聚合反应。这不仅降低了工业化中对昂贵、特定波长光源的依赖，也为利用自然能源进行化学合成开辟了道路。

工业级规模验证：性能的最终试金石是规模。研究团队用实际成果给出了答案——他们在一个20升的标准反应釜中，直接使用未脱氧的工业级单体，未经过任何纯化，以廉价、稳定且易得的为初始催化剂，在室温和大气环境下，成功原位合成了高分子量的嵌段共聚物PMEA-b-PBA（聚(丙烯酸-2-甲氧基乙酯)-嵌段-聚丙烯酸正丁酯）。最终单体转化率高达96%，产物分子量分布为1.26。这是迄今国际报道的光催化RDRP技术的最大反应规模，标志着该技术从实验室迈向工业化，迈出了决定性的一步。

机制揭秘：反常路径如何化解危机？

如此优异的性能背后，必然隐藏着深刻的化学原理。研究团队通过一系列先进的表征手段（如时间分辨光谱、电子顺磁共振）和理论计算，揭示了颠覆传统认知的独特机理，其核心在于光淬灭反应路径的根本性改变（图2）。

在传统的光/铜共催化的Cu-ATRP体系中，激发态的光催化剂通常优先将电子传递给高价态的铜物种（CuII/L），将其还原为启动聚合的活性Cu(I)物种。但在Phen-CHCP这个异相催化体系中，情况发生了巨变。

Phen-CHCP的固体表面和孔道，对反应物（引发剂、阻聚剂等）具有强烈的吸附作用。这种预浓缩效应使得引发剂分子（通常表示为R-X）与激发态光催化剂的距离被极度拉近。动力学研究发现，激发态的Phen-CHCP与引发剂R-X之间的电子转移速率，竟被提升至与向Cu(II)转移的速率相当，甚至在某些条件下优先发生！

这一看似微妙的路径转变，却带来了三个连锁的、革命性的好处：

加速催化循环：R-X在界面处直接被光催化剂还原，生成R·（启动聚合的自由基）和X-（卤素负离子）。R·的生成绕过了对氧极度敏感的Cu(I)中间体，直接从源头上为聚合反应点火，部分避开了氧气的直接攻击。同时，生成的X-能高效地被Cu(II)捕获，迅速将其还原为活性Cu(I)，从而大大加速了整个铜催化剂的氧化还原循环。

稳定阻聚剂：这是最为精妙的一步。研究发现，在异相界面上通过这条光-引发剂路径生成的

| X1-，能够与苯酚类阻聚剂分子| 形成异常| 稳定氢键复合物| 。| 这个复合物的形成，就像给原本活泼的自由基捕手戴上了一副镇静的手铐| ，使其反应性急剧降低，难以捕捉聚合体系中的增长自由基，从而失去了阻聚能力。|

富集与隔离| ：Phen-CHCP对氧气的富集作用，可能将部分氧气锁定在其多孔结构中，| 有效降低了其在均相反应液主体中的自由浓度| ，为反应的进行创造了一个局域性的、相对低氧的微环境。|

简而言之，Phen-CHCP不仅是一个光催化剂，更是一个构建反应微工厂的平台。它通过对反应物种的富集和空间排列，强制改变了反应路径，创造性地将有害的氧气和阻聚剂因素转化或稳定，化敌为友，实现了一石三鸟的奇效。| |

深远意义：开启绿色高分子制造的一键合成时代|

这项研究的成功，其意义远不止于一篇顶刊论文或一项新纪录：|

解决了核心工程瓶颈| ：它直接解决了| 光催化可控聚合在大体积反应器中因传质受限（除氧难）和杂质干扰（阻聚剂）而无法放大的根本性难题| 。这为众多在实验室中已证明有效的、基于光催化的精密聚合技术的工业化，扫清了最大的障碍。|

革新了工业生产范式| ：| 无需脱氧、无需纯化的聚合模式| ，将把工业流程从繁琐、耗能的预处理中解放出来。只需将工业原料投入反应釜，接通（可能是廉价的）光源，即可一键启动聚合反应。这| 将大幅简化操作、降低能耗、节约成本、提升生产安全性| ，是实现化学制造绿色化、低碳化的关键一步。|

提供了普适性的方法论| ：它证明了通过| 异相光催化界面工程来重塑反应微环境、改变反应路径| ，是解决复杂反应体系中多组分干扰问题的有力策略。这一思路可广泛借鉴于其他对空气或杂质敏感的高附加值化学品的绿色合成领域。|

拓宽了光能应用边界| ：该体系对宽谱甚至太阳光的高效利用，| 打通了将丰富、清洁的光能直接转化为高分子产品的技术通路| ，为未来利用太阳能驱动大规模化工生产描绘了激动人心的前景。

由| 华中科技大学化学与化工学院| 的博士后方蔚伟（第一作者）、| 谭必恩教授| （通讯作者），以及| 合肥工业大学| 的| 范子回博士、夏彬博士| （共同第一作者）、| 何涛教授、夏磊副教授| （共同通讯作者）带领的这支联合研究团队，通过卓越的分子设计与深刻的机理洞察，成功地将一项有望改写产业的尖端技术，从实验室的盆景，推向了广阔工业应用的苗圃。这不仅是中国科学家在| 高分子科学基础研究与工业化应用结合| 领域交出的一份亮眼答卷，更是为全球高分子制造业的升级，按下了绿色的快进键。当化学反应不再惧怕空气的杂质，当精准合成能够像光合作用一样利用阳光，一个更高效、更环保的化学新纪元，正从这项研究中曙光初现。

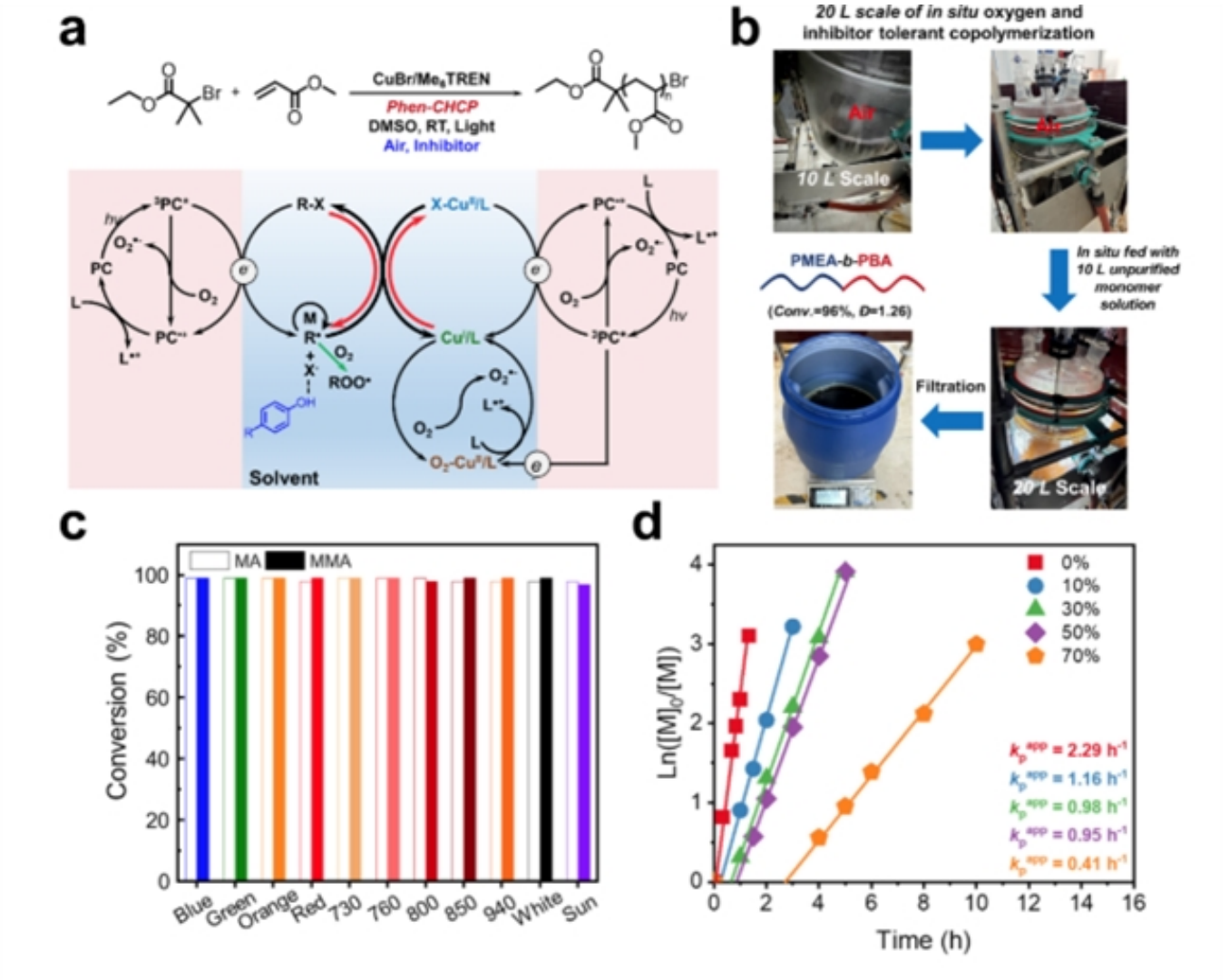


图1.PC/Cu-ATRP的氧气与阻聚剂转化机制以及聚合结果

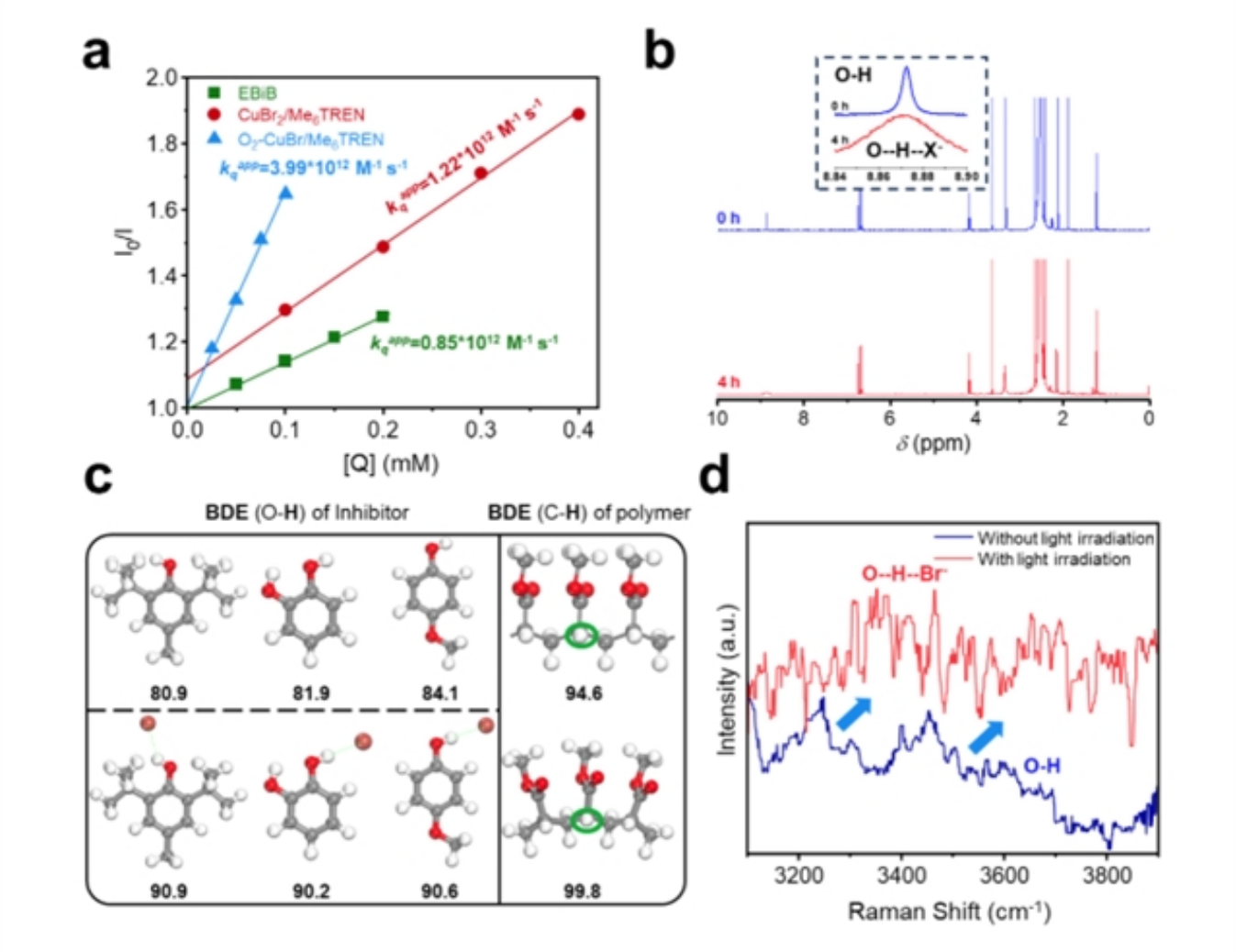


图2.光淬灭反应路径与苯酚类阻聚剂稳定机制研究

论文链接

https://www.nature.com/articles/s41467-026-73039-7

来源：Nature Communications?

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转发