

中国科学技术大学优秀博士学位论文推荐表

作者姓名	代胜瑜	学号	BA140200 03	出生年月	199002	民族	汉
院系名称	高分子科学与工程系	联系电话	13955189 794	毕业去向	中国科学技术大学博士后		
指导教师	陈昶乐		获博士学位日期		20161128		
一级学科名称	化学		二级学科名称		高分子化学与物理		
本科毕业院校	安徽师范大学		硕士毕业院校		硕博连读		
承担主要社会工作	中国科学技术大学校友服务队成员						
获奖情况	2015 年博士生国家奖学金 2015 年远东奖学金		2016 研究生求是奖学金 2016 烯炔聚合专项奖学金				
学位论文题目	链行走催化剂在烯炔聚合和共聚中的应用						
学位论文研究方向	高分子合成方向， 烯炔聚合方向						
学位论文评阅专家	李悦生	吕小兵	崔冬梅	吴宗铨	尤业宇		
学位论文答辩专家	李悦生	吕小兵	崔冬梅	吴宗铨	尤业宇		
论文答辩日期	20161015		论文答辩结果 (通过票数/不通过票数)			5 / 0	
学位论文中文摘要							
<p>自从齐格勒和纳塔发现烯炔聚合催化剂并获得诺贝尔奖后，过渡金属催化的烯炔聚合在工业和学术界均取得了巨大成功。其中一个里程碑式的发现是 20 世纪 90 年代 Brookhart 等人所报道的二亚胺镍和钪催化剂。自此之后，很多课题组进行了大量工作，报道了基于二亚胺的多种金属催化剂以及大量的功能化高分子材料。这些催化剂都具有独特的链行走性质，从而可以得到高度支化的高分子材料。支化度是一个影响高分子物理性能非常重要的参数。在二亚胺镍催化剂中，聚合物结构可以通过改变聚合条件（比如乙烯压力和聚合温度），实现从很线性到高度支化的调节。在二亚胺钪体系中，聚合物的拓扑结构和长支链分布可以受到乙烯压力的影响。然而聚合物的分子量，支化度，短链支化度分布则不受聚合条件影响。因此，通过二亚胺钪催化剂调节聚合物的微结构非常具有挑战性。在这篇论文里，我们的大部分工作围绕二亚胺钪催化剂体系中配体的调节，实现对聚合物以及共聚物微结构和物理性质的有效调控：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 我们通过一个优化的途径高效制备了一系列带有不同供电子和吸电子取代基团的大位阻二亚胺配体，并进一步通过柱色谱分离出相应的钪配合物。这些钪配合物在乙烯聚合中展现出独特的性质，具有高热稳定性，高活性，可以制备具有高分子量和低支化度的聚乙烯。在乙烯与丙烯酸甲酯共聚中也发现了类似性质。由于聚乙烯和共聚产物的高分子量和低支化度使其成为半结晶性固体。这些聚合物和共聚物独特的微结构来自于这些钪配合物慢链行走的特征。 							

2. 向聚烯烃材料中引入极少量的极性官能团能够极大改变材料的重要性质。作为最直接和最经济的策略，烯烃和极性单体配位共聚是本领域最大的挑战之一。极性单体的存在通常会显著降低催化活性和共聚物分子量（一般降低至数百乃至数千），使得这些共聚途径和共聚材料无法实现工业应用。通过理性催化剂设计有可能越过这些障碍。有着高度线型结构，高熔点，高分子量（接近或者超过一百万）的共聚物可以被合成出来，从而实现直接合成极性官能团化的超高分子量聚乙烯这一全新的概念。
3. 在 Brookhart 型二亚胺钯催化剂体系中，通过调节配体或者聚合条件来调控聚合物的支化度非常具有挑战性。在这一章中，我们展示了一系列带有二苯甲基基团和位阻系统变化的配体基团的二亚胺配体以及相应二亚胺钯催化剂的合成与表征。在这个体系里，在乙烯聚合中可以广泛调节催化活性 ($0.77\text{--}8.85 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol Pd}\cdot\text{h})$)，聚合物分子量 (M_n : $0.2\text{--}164.7 \times 10^4$)，支化度 (25-116/1000C)，聚合物熔点（无定形到 98 度）。在乙烯与丙烯酸甲酯共聚中，也可以广泛调节催化活性 ($0.3\text{--}8.8 \times 10^3 \text{ g}/(\text{mol Pd}\cdot\text{h})$)，共聚物分子量 ($1.1 \times 10^3\text{--}79.8 \times 10^3$)，支化度 (30-119/1000C) 和丙烯酸甲酯插入比 (0.4-13.8%)。在 α -烯烃聚合中，分子量和支化度也能得到一定程度的调节。聚合物结构的调控会导致聚乙烯机械性能显著的变化和乙烯与丙烯酸甲酯共聚物表面性质的变化。
4. 在这一章中，我们报道了一系列含有二苯甲基和萘基的吡啶亚胺镍催化剂。它们在乙烯聚合中能够保持高活性、高热稳定性，制备高达百万分子量的聚乙烯。在 α -烯烃聚合中，可以制备半结晶性高熔点的高分子材料。

攻读博士期间与博士学位论文相关的代表性成果（限列 10 项）

发表学术论文数	9	本人第一论文数 (含导师第一本人第二)	4	专利及其它成果数	1
序号	成果名称	作者排名	期刊名称	发表时间	收录情况
1	Highly Robust Palladium(II) α -Diimine Catalysts for Slow-Chain-Walking Polymerization of Ethylene and Copolymerization with Methyl Acrylate.	第一	Angewandte Chemie International Edition	2015-06-26	SCI 一区 IF 11.709
2	Direct Synthesis of Functionalized High-Molecular-Weight Polyethylene from the Copolymerization of Ethylene with Polar Monomers.	第一	Angewandte Chemie International Edition	2016-09-16	SCI 一区 IF 11.709

3	Systematic Investigations of Ligand Steric Effects on α -Diimine Palladium Catalyzed Olefin Polymerization and Copolymerization with Methyl Acrylate	第一	Macromolecules	2016-11-28	SCI 一区 IF 5.554
4	Synthesis of High Molecular Weight Polyethylene Using Iminopyridyl Nickel Catalysts.	第一	Chem. Commun.	2016-03-24	SCI 一区 IF 6.567
5	Direct Synthesis of Branched Carboxylic Acid Functionalized Poly(1-octene) by α -Diimine Palladium Catalysts.	通讯	Polymers	2017-03-27	SCI 二区 IF 3.856
6	Ethylene Polymerization and Copolymerization with Polar Monomers by Cationic Phosphine Phosphonic Amide Palladium Complexes.	第二	ACS Catal.	2015-09-01	SCI 一区 IF 9.307
7	Palladium and Nickel Catalyzed Chain Walking Olefin Polymerization and Copolymerization.	第二	ACS Catal.	2015-12-07	SCI 一区 IF 9.307
8	Ethylene Polymerization by Salicylaldimine Nickel(II) Complexes Containing Dibenzhydryl Moiety.	第二	Dalton Trans.	2015-12-07	SCI 二区 IF 4.177
9	Investigations of the Ligand Electronic Effects on α -diimine Nickel(II) Catalyzed Ethylene Polymerization.	第二	Polymers	2016-12-09	SCI 二区 IF 3.856
10	大位阻二亚胺钯催化剂及其配体、制备方法和用途	第二	中国发明专利	2017-02-03	授权