

特约专栏

特殊拓扑结构聚硅氧烷的研究进展

李 泽, 汪旭红, 郝超伟, 杨雄发, 来国桥

(杭州师范大学 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 311121)

摘 要: 聚硅氧烷是一类以重复的 Si-O 键为主链的聚合物。Si-O 键较长, 具有部分双键特性和较强的离子性, 裂解能较高, Si-O-Si 键角较大。Si-O 键所具有的特性使得聚硅氧烷具有耐高低温、耐辐射、耐气候老化、耐臭氧、电气绝缘、憎水、难燃、无毒、无腐蚀和生理惰性优异的性能。聚硅氧烷在航空航天、建筑、电子电器、日用化学品和医药等领域具有重要用途。由于制备聚硅氧烷的原料丰富, 所以聚硅氧烷的普及应用有助于减少人类对不可再生资源的依赖。提高聚硅氧烷的性能可以进一步拓展其应用范围, 而高分子材料的性能主要取决于其主链结构。因此, 制备具有特殊拓扑结构的聚硅氧烷至关重要。主要介绍了大环、密闭多环、高度支化、笼型、半笼型、双甲板型和梯型等几种具有特殊拓扑结构聚硅氧烷的合成、性能与应用方面的研究进展。

关键词: 特殊拓扑结构; 聚硅氧烷; 合成; 性能; 应用

中图分类号: O634.4⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)03-0161-07

Research Progress of Polysiloxanes with Special Topologies

LI Ze, WANG Xuhong, HAO Chaowei, YANG Xiongfa, LAI Guoqiao

(Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China)

Abstract: Polysiloxanes are a kind of polymers having Si-O main chains. Si-O bond is long, with partial double-bond and substantial ionic characters, as well as high bond dissociation energy. Furthermore, the value of the Si-O-Si angle is large. The features of Si-O bond make polysiloxanes have many excellent performances, such as high and low temperature resistance, radiation resistance, weathering resistance, electrical insulation, ozone resistance, water repellence, fire retardance, non-toxic, no corrosion, and physiological inertia. Polysiloxanes are important materials in several areas, for example, aerospace, architecture, electronics, daily chemicals, and medicines. Besides, the raw materials for preparation of polysiloxanes are abundant. Expanding the application range of polysiloxanes can help human beings reduce the dependence on non-renewable resources. On the other hand, improving the performances of polysiloxanes can further expand the application range of polysiloxanes. The performances of polymer materials mainly depend on their main chain structures. Consequently, the preparation of polysiloxanes with special topologies is a key point. In this paper, the research progress of synthesis, properties, and application of polysiloxanes with special topologies, including macrocyclic, closed multicyclic, hyperbranched, cage, semi-cage, double-decker-shaped, and ladder polysiloxanes, are introduced.

Key words: special topologies; polysiloxanes; synthesis; properties; applications

1 前 言

聚硅氧烷是一类以重复的硅氧(Si-O)键为主链的聚合

物。Si-O 键较长($1.64 \pm 0.03 \text{ \AA}$), 具有部分双键特性和较强的离子性(40%~50%), 裂解能较高($110 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), 并且, Si-O-Si 键角较大(140°)^[1]。Si-O 键所具有的特性使得聚硅氧烷具有一些优异的性能, 如耐高低温、耐辐射、耐气候老化、电气绝缘、耐臭氧、憎水、难燃、无毒、无腐蚀和生理惰性等。

19 世纪 40 年代开始, 伴随着甲基氯硅烷的工业化生产, 聚硅氧烷也开始实现工业化并取得突飞猛进的进步。2016 年, 全球聚硅氧烷的产能为 244 万吨/年, 产量约为 185 万吨, 全球消费量约为 185 万吨^[2]。聚硅氧烷

收稿日期: 2018-01-17

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金项目; 浙江省教育厅科研项目(Y201326707); 高层次留学回国人员(团队)在杭创业创新项目

第一作者: 李 泽, 男, 1973 年生, 助理研究员, Email: zeli@hznu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.03.01

已成为航空航天、建筑、电子电器、日用化学品和医药等领域不可或缺的重要材料。

硅是制备聚硅氧烷的原材料,其在地壳中所含比例大约是 28%,仅低于氧^[3],因此制备聚硅氧烷的原料丰富,聚硅氧烷的普及应用有助于减少人类对不可再生资源的依赖。提高聚硅氧烷的性能可以进一步拓展其应用范围,而高分子材料的性能主要取决于其主链结构。因此,制备具有特殊拓扑结构的聚硅氧烷至关重要。本文主要介绍大环、密闭多环、高度支化、笼型、半笼型、双甲板型和梯型等几种具有特殊拓扑结构聚硅氧烷的研究进展,以期阐明发展特殊拓扑结构聚硅氧烷在提高聚硅氧烷性能与拓展其应用领域方面的重要性。

2 大环状聚硅氧烷

近年来,由封闭环组成的大环状高分子引起了人们的广泛关注。尽管大环状高分子与线性高分子只相差一个化学键,但是由环化导致的拓扑约束使其具有一些不同寻常的性质,比如更小的旋转半径、流体力学体积、更低的粘度与更高的热稳定性等^[4,5]。大环状高分子在开发新型耐热高分子材料、索烃与互传聚合物网络等领域具有重要用途。大环状聚硅氧烷是最早发现的大环状高分子之一^[6,7]。在过去的几十年间,人们对大环状聚硅氧烷的合成方法主要包括环-线平衡法^[8,9]、线性聚硅氧烷降解法^[10]与关环法^[11]。这些方法存在着合成效率低、反应条件苛刻、分离提纯过程复杂费时、不易合成含有活性基团大环状聚硅氧烷等缺点^[12]。

近年来,为解决大环状聚硅氧烷合成中存在的问题,人们摸索出了一些新的合成方法。如图 1 所示, Liu 等^[13]以具有高张力的螺环硅氧烷为原料,通过两性离子聚合得到了高纯度的大环状聚硅氧烷。另外,如图 2 所示,他们还通过 Piers-Rubinsztajn 偶联反应成功制备出“环环相扣”的环状聚硅氧烷,并通过这类环状聚合物实现了无机粒子的自组装,得到了第一个可溶于有机溶剂的环状金纳米颗粒组装体^[14]。研究发现,颗粒间的距离和颗粒自身的大小尺寸相近,这个距离使得环状聚合物可以作为一个平台来研究颗粒间的相互作用,比如等离子体共振偶联、热电子转移以及在催化方面的应用。

作者团队以 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷为原料,在氯化铁的催化作用下通过与水的反应成功合成了大环状聚甲基乙烯基硅氧烷,反应机理初步推测为扩环反应^[15]。这一反应过程具有高效、反应条件温和、分离提纯过程简单等优点。热失重数据表明得到的大环状聚甲基乙烯基硅氧烷具有优异的热稳定性。

3 密闭多环状聚硅氧烷

密闭多环状聚硅氧烷在催化剂载体、药物输送和合成超支化聚合物等领域具有潜在用途。目前,关于密闭多环状聚硅氧烷的报道较少。如图 3 所示, Chojnowski 等以 2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷为原料,以三(五氟苯基)硼烷为催化剂,通过氢转移开环聚合反应制备得到了带有硅氢键的密闭多环状聚硅氧烷^[16]。这一研究不仅得到了一种新型结构的聚硅氧烷,合成过程中发现的成环现象也为后续的研究工作提供了启示^[13,14]。

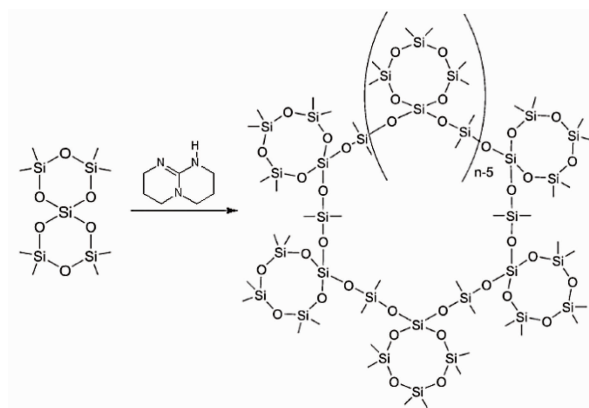


图 1 以高张力的螺环硅氧烷为原料制备大环状聚硅氧烷^[13]

Fig. 1 Preparation of macrocyclic polysiloxanes from constrained spirocyclosiloxanes^[13]

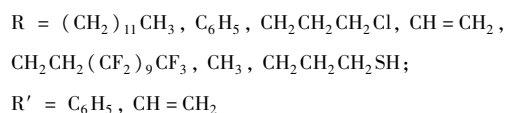
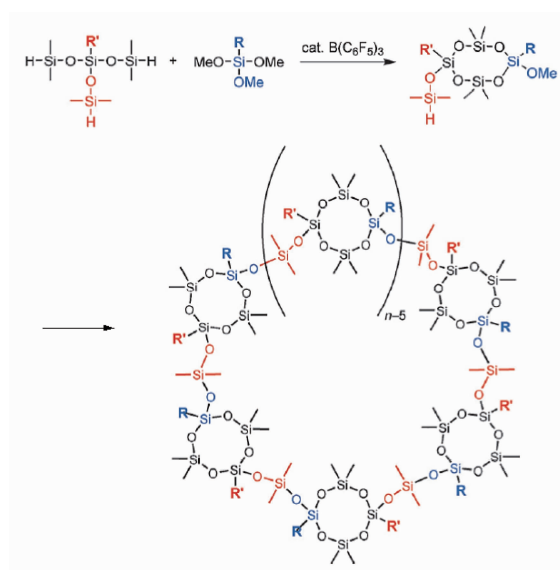
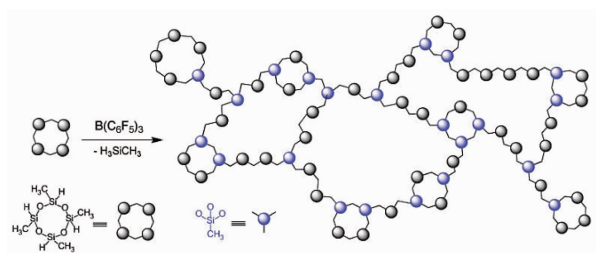


图 2 “环环相扣”的环状聚硅氧烷的合成^[14]

Fig. 2 Preparation of cyclic polycyclotetrasiloxane polymers^[14]

图3 密闭多环状聚硅氧烷的合成^[16]Fig. 3 Preparation of closed multicyclic polysiloxanes^[16]

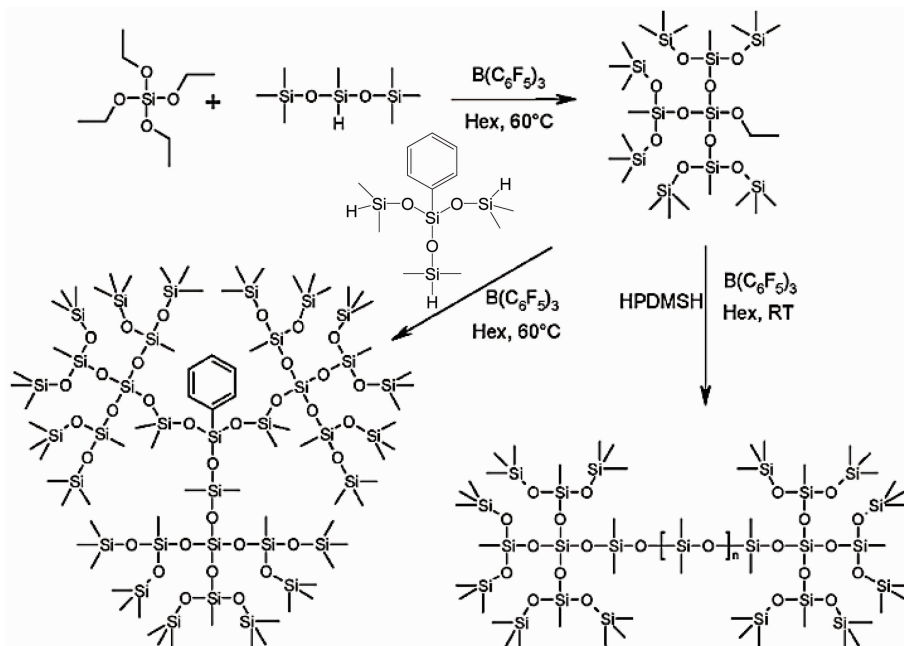
4 高度支化聚硅氧烷

与传统线性聚合物相比, 高度支化聚合物具有粘度低、溶解度高等优点。此外, 高度支化聚合物分子外围拥有大量端基官能团, 分子内部有大量空穴结构。这些特点使得高度支化聚合物在超分子化学、涂料、生物医药载体、催化剂载体和生物成像等领域具有重要用途。从结构来分, 高度支化聚合物包括结构完美的树枝状大分子和结构有缺陷的超支化聚合物两类。树枝状大分子具有规则的、可控制的支化结构, 但是制备过程繁琐。

超支化聚合物的结构存在缺陷, 但是其合成过程相对简单易行^[17, 18]。如何通过简单的合成过程制备结构尽可能完美的高度支化聚合物是这一领域的重要研究方向。

高度支化聚硅氧烷是高度支化聚合物中的重要品种, 通常可以通过多官能团单体的硅氢加成反应和水解/缩合反应制备得到, 目前已在树脂改性和耐热功能涂层等领域得到应用^[17]。近年来, 人们开发出一些新的合成过程, 实现了结构完美的高度支化聚硅氧烷的高效合成。

如图4所示, Brook等以不同单官能团硅烷和多官能团硅烷组合为原料, 通过Piers-Rubinsztajn反应实现了具有完美结构的高度支化聚硅氧烷的高效合成^[19]。另外, 他们还合成了带有烯键的树枝状硅氧烷, 并通过硅氢加成反应将这些树枝状硅氧烷结构引入线性聚硅氧烷的侧链, 研究了树枝状硅氧烷的引入量对产物粘度的影响^[20]。研究表明, 当树枝状硅氧烷引入量较低时, 聚合物分子间相互作用与缠绕加强。产物的粘度随着树枝状硅氧烷引入量的增加而升高, 但是当树枝状硅氧烷引入量较高时, 大量的树枝状硅氧烷侧链反而降低了聚合物分子间的相互作用, 使得产物的粘度随着树枝状硅氧烷引入量的增加而降低。

图4 高度支化聚硅氧烷的合成 (Hex: 己烷; HPDMSH: 硅氢封端聚二甲基硅氧烷)^[19]Fig. 4 Preparation of hyperbranched polysiloxanes (Hex: hexane; HPDMSH: hydrosilane-terminated poly(dimethyl)siloxanes)^[19]

如图5所示, Liu等^[21]以两种多官能团硅烷为原料, 通过Piers-Rubinsztajn反应得到了含有张力环结构的超支化聚硅氧烷(HBP-1), 并通过阴离子开环反应引入聚苯乙烯与聚甲基(3', 3', 3'-三氟丙基)硅氧烷链段, 得到了两面神(Janus)型超支化聚合物(JHBP-1), 进而研究了这类超支化聚

合物的自组装行为。研究表明, 当只引入聚苯乙烯链段时, 超支化聚合物可以看作聚硅氧烷与聚苯乙烯的嵌段共聚物, 其主要自组装形式为胶束。而当同时引入了聚苯乙烯与聚甲基(3', 3', 3'-三氟丙基)硅氧烷链段时, 不仅得到了胶束状自组装体, 而且可以观察到线状与环状的自组装结构。

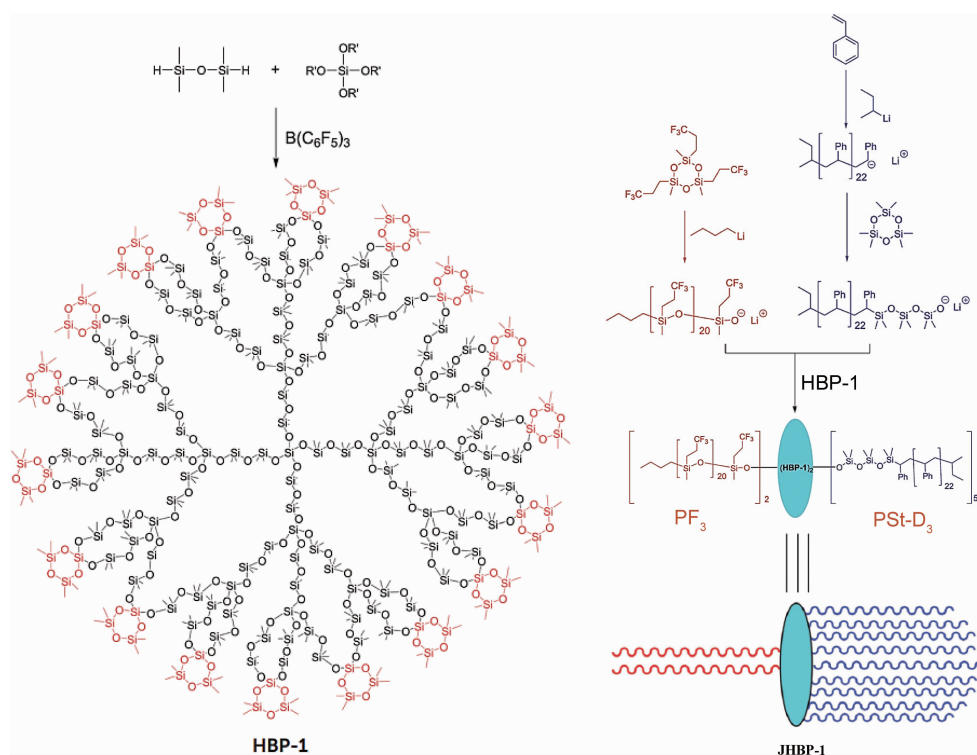


图 5 含有张力环结构的超支化聚硅氧烷(HBP-1)与两面神型超支化聚合物(JHPB-1)的合成^[21]

Fig. 5 Preparation of hyperbranched polysiloxanes with constrained rings (HBP-1) and Janus-type hyperbranched polymers(JHPB-1)^[21]

5 聚倍半硅氧烷

在聚硅氧烷中,聚倍半硅氧烷以其特有的结构多样性与优异的性能引起极大关注。聚倍半硅氧烷是分子中

氧原子数为硅原子数的 1.5 倍的一类聚硅氧烷,其聚合物主体组成为 $(R\text{SiO}_{3/2})_n$, R 为氢原子或者有机基团。聚倍半硅氧烷具有多种结构,如环型、笼型、不完全缩聚的半笼型、双甲板型、梯型和无规结构(图 6)。其中笼型、

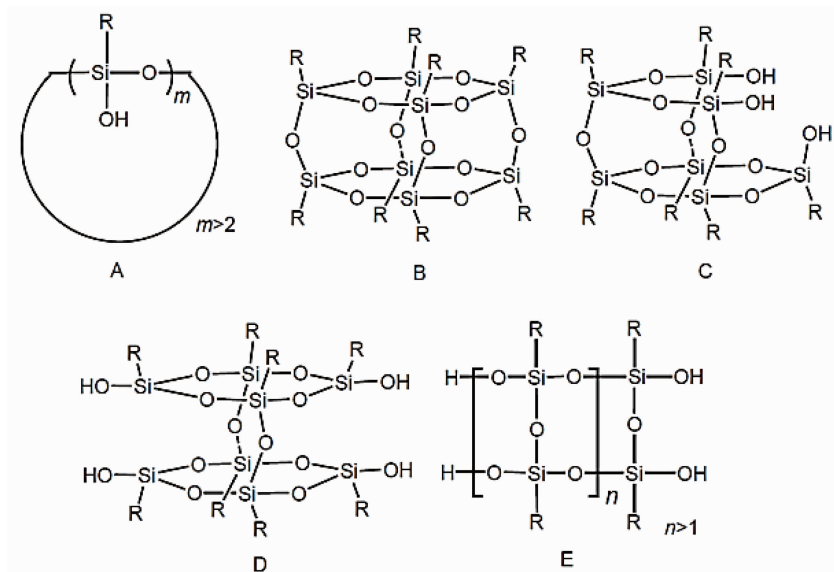


图 6 聚倍半硅氧烷的结构式: A : 环型低聚倍半硅氧烷, B : 笼型 POSS, C : 不完全缩聚的半笼型 POSS, D : 双甲板型 POSS, E : 梯型聚倍半硅氧烷

Fig. 6 Structures of silsesquioxanes: A : cyclic oligosilsesquioxanes, B : cage POSS, C : incompletely condensed POSS, D : double-decker-shaped POSS, E : ladder polysilsesquioxanes

不完全缩聚的半笼型和双甲板型低聚倍半硅氧烷又被称为多面体低聚倍半硅氧烷 (polyhedral oligosilsesquioxane, POSS)。聚倍半硅氧烷不仅具有聚硅氧烷所具有的热稳定性、光稳定性、化学稳定性和可加工性, 而且可以通过分子设计而得到具有特殊电子、光学与机械性能的聚倍半硅氧烷功能材料。聚倍半硅氧烷可以用于发展纳米复合材料、新型催化剂、生物材料、低介电材料与光学材料, 还可以应用于航天等领域。

5.1 环型低聚倍半硅氧烷

环型低聚倍半硅氧烷是合成笼型 POSS^[22, 23] 和梯型聚倍半硅氧烷^[24] 的重要原料, 并可用于分子自组装^[25] 等领域。环型低聚倍半硅氧烷具有顺反异构体, 如环四硅氧烷四硅醇有 4 种顺反异构体 (图 7), 更大的环则具有更为复杂的异构体组合。如何制备立构规整的环型低聚倍半硅氧烷是这一领域的重要课题。

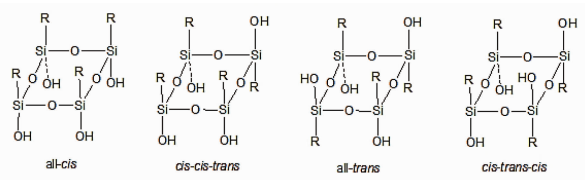


图 7 环四硅氧烷四硅醇的顺反异构体

Fig. 7 Stereoisomers of cyclotetrasiloxanetetraols

Unno 等利用循环高效液相色谱分离得到了 1,3,5,7-四羟基-1,3,5,7-四异丙基环四硅氧烷的 4 种异构体^[26], 并研究了全顺结构的自组装行为, 发现其与二异丙基二硅醇可以形成纳米级管状聚集体^[27]。

Kawakami 等^[28] 以三烷氧基硅烷为原料通过水解/缩合反应得到了全顺-环四硅氧烷四硅醇, 并发现盐酸可以导致 1,3,5,7-四羟基-1,3,5,7-四苯基环四硅氧烷发生异构化反应。

Shchegolikhina 等^[29] 以苯基三烷氧基硅烷为原料进行水解/缩合反应, 并在反应过程中加入钠离子、镍离子或者铜离子, 分别得到了立构规整的全顺-环四硅氧烷四硅醇、全顺-环六硅氧烷六硅醇和三顺, 三反-环十二硅氧烷十二硅醇。他们认为在这些反应中, 金属离子起到了模板作用。他们还通过三顺, 三反-环十二硅氧烷十二硅醇与不同取代氯硅烷反应, 从而在侧基引入不同取代的硅氧基, 并研究了这些化合物的自组装行为, 发现这些化合物可以在很宽的温度范围内形成介晶结构^[25]。

5.2 笼型 POSS

笼型 POSS 是聚倍半硅氧烷中最引人注目的一个结构, 其具有无机的纳米级内核和外围可进行修饰的有机基团, 这些特点使其不仅具有优异的热稳定性、光稳定

性和化学稳定性, 而且可以通过在外围引入不同的有机基团而得到具有特殊电子性、光学特性和憎水性等不同性能的功能材料。笼型 POSS 最主要的用途是发展有机/无机纳米复合材料, 这些纳米复合材料已被广泛应用于新型弹性体、热塑性塑料、低介电材料、激光材料、医用材料、阻燃材料和抗蚀剂等的开发。有关笼型 POSS 的前期研究已有大量综述进行了详细介绍^[30, 31], 最近比较重要的工作是 Janus 型 POSS 的合成。Janus 型 POSS 在 POSS 结构的两面分别带有不同的基团, 可以用于发展新型耐热硅烷偶联剂以及二维/三维有序结构等。在 Janus 型 POSS 合成的前期工作中反应要在酸性或者碱性条件下进行, 而酸性或碱性条件会使硅氧链发生重排而导致产物组成复杂, 提纯困难。Unno 等^[32] 发现硅醇钠盐和氟代硅烷之间的偶联反应具有反应条件温和, 不产生酸等优点。于是, 他们以环四硅氧烷四硅醇钠盐和氟代环四硅氧烷为原料实现了 Janus 型 POSS 的高效合成, 为 Janus 型 POSS 的实际应用铺平了道路。

5.3 不完全缩聚的半笼型 POSS

不完全缩聚的半笼型 POSS 分子上带有三个硅羟基。通过这三个硅羟基, 可以在 POSS 分子上引入金属离子, 进而得到新型催化剂^[31]。另外, 三氯硅烷与不完全缩聚的半笼型 POSS 反应可以引入功能基团或者得到 AB₇ 型单体, 进而得到超支化高分子^[33, 34]、侧基带有 POSS 结构的梳状高分子^[35] 以及带有一个长尾巴的“蝌蚪”型高分子^[36]。这些高分子具有优异的热稳定性与可加工性, 并可以用于发展新型自组装结构。

不完全缩聚的半笼型 POSS 不仅可以通过三官能团硅烷可控水解/缩合制备^[37], 而且可以通过笼型 POSS 选择性降解制备, 如 Feher 等通过笼型 POSS 和四乙基氢氧化铵反应得到了取代基为环己基、异丁基和甲基的不完全缩聚的半笼型 POSS^[38]。

5.4 双甲板型 POSS

Ootaka 等^[39] 在一篇专利中介绍了迄今为止唯一一个双甲板型 POSS 的合成过程。由于双甲板型 POSS 在分子两侧具有两对平行的硅羟基, 故可将功能基团和金属离子引入双甲板型 POSS 中。双甲板型 POSS 一经报道即引起了人们的广泛关注, 被用于制备单分子膜^[40]、手性聚合物催化剂^[41]、交联高分子^[42]、超支化高分子^[43] 和高分子材料共混改性剂^[44] 等。而双甲板型 POSS 最主要用途是在其两端引入两个反应基团 (图 8), 使其成为具有两个反应基团的笼型结构, 并与其他单体共聚得到主链上带有 POSS 结构的高分子材料。这些高分子材料在主链引入双甲板型 POSS 后, 其玻璃化转变温度、机械性能以及热稳定性等得到了极大提高^[45-49]。

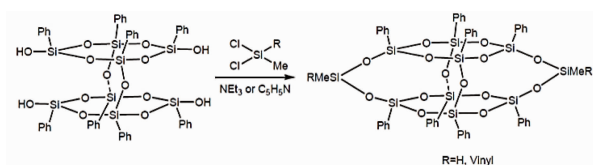
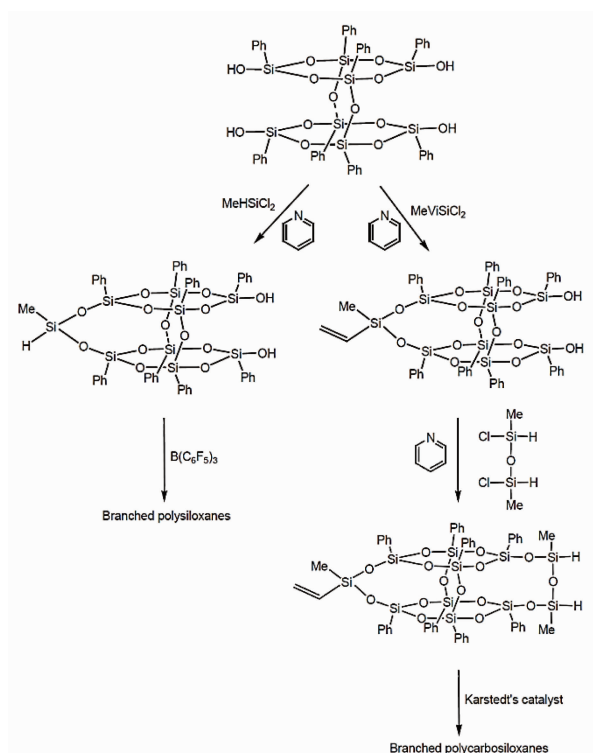


图 8 以双甲板型 POSS 为原料合成的双官能团笼型低聚硅氧烷

Fig. 8 Preparation of difunctional cage oligosiloxanes from double-decker-shaped POSS

另外,在双甲板型 POSS 的两侧分别引入不同的基团可以得到 Janus 型低聚硅氧烷。如图 9 所示,作者团队在双甲板型 POSS 的两侧分别引入了硅氢键和硅乙烯基^[50-52],并制备得到了具有优异光学与热稳定性的新型聚硅氧烷^[51]与聚碳硅氧烷^[52]。

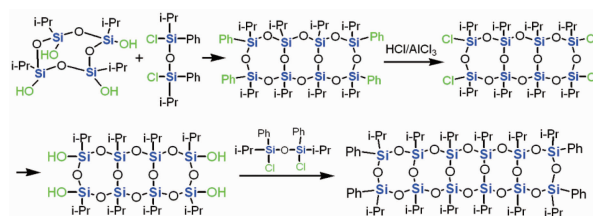
图 9 以双甲板型 POSS 为原料合成 Janus 型低聚硅氧烷、新型聚硅氧烷与聚碳硅氧烷^[50-52]Fig. 9 Preparation of Janus-type oligosiloxanes, novel polysiloxanes, and polycarbosiloxanes from double-decker-shaped POSS^[50-52]

5.5 梯型聚倍半硅氧烷

梯型聚倍半硅氧烷的合成是聚倍半硅氧烷研究的热点领域之一。19 世纪 60 年代 Brown 等^[53]报道了第一个梯型聚倍半硅氧烷的合成,但是 Frye 等^[54]质疑其得到的并不是梯型结构。合成梯型聚倍半硅氧烷的原料为三官能团化合物,如何使三官能团化合物排列成规整的梯型结构是有机/高分子合成中的一个巨大挑战。

近年来,通过设计新的合成路线,人们得到了规整性

优异的梯型聚倍半硅氧烷。如图 10,Unno 等^[24]用逐步缩合的方法制备了具有五环结构的梯型低聚异丙基硅氧烷,并得到了产物的单晶,用单晶 X 射线衍射证明了产物的梯型结构。Zhang 等用超分子受限聚合法合成出了高规整的梯型^[55]、三链^[56]以及四链^[57]式聚倍半硅氧烷。研究结果表明得到的聚倍半硅氧烷具有刚性结构与优异的热稳定性。

图 10 五环结构梯型低聚硅氧烷的合成^[24]Fig. 10 Preparation of pentacyclic laddersiloxane^[24]

6 结 语

高分子材料的性能主要取决于其主链结构,具有新型拓扑结构的高分子可以提高高分子材料的性能,拓宽其应用范围,有时甚至可以带动一个领域的发展。本文介绍了大环、密闭多环、高度支化、笼型、半笼型、双甲板型和梯型等几种具有特殊拓扑结构聚硅氧烷的研究进展。具有新型拓扑结构的聚硅氧烷一方面可以进一步加强聚硅氧烷固有的优异性能,如耐热性和低粘度等;另一方面也可以使聚硅氧烷的应用范围拓展到新领域,如分子自组装、纳米颗粒和新型催化剂等。因此,发展新型拓扑结构聚硅氧烷已成为有机硅化学与材料领域的一个重要发展方向,可以预计随着聚硅氧烷拓扑结构可控合成过程的不断涌现,人们将得到更多品种的新型拓扑结构聚硅氧烷,进一步提高聚硅氧烷的性能,拓展其应用范围。

参考文献 References

- [1] Pouget E, Tonnar J, Lucas P, et al. *Chemical Reviews* [J], 2010, 110 (3): 1233-1277.
- [2] 全国硅产业绿色发展联盟. 中国硅产业发展白皮书 [R/OL]. (2017-09) [2018-01-13]. <http://www.china-silicon.com/article/12>.
- [3] Brook M A. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry* [M]. New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 2000: 3.
- [4] Bielawski C W, Benitez D, Grubbs R H. *Science* [J], 2002, 297 (5589): 2041-2044.
- [5] Brown H A, Chang Y A, Waymouth R M. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2013 (50), 135: 18738-18741.
- [6] Brown J F Jr, Slusarczuk G M J. *Journal of the American Chemical Society* [J], 1965, 87 (4): 931-932.
- [7] Flory P J, Semlyen J A. *Journal of the American Chemical Society* [J], 1966, 88 (14): 3209-3212.

- [8] Wright P V, Semlyen J A. *Polymer* [J], 1970, 11 (9): 462–471.
- [9] Chojnowski J, Ścibiorek M, Kowalski J. *Die Makromolekulare Chemie* [J], 1977, 178 (5): 1351–1366.
- [10] Crivello J V, Lee J L. *Chemistry of Materials* [J], 1989, 1 (4): 445–451.
- [11] Foston M, Beckham H W. *Polymer* [J], 2010, 51 (12): 2515–2519.
- [12] Li Ze (李 泽), Wu Chunyong (吴春勇), Li Meijiang (李美江), et al. *Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition)* (杭州师范大学学报(自然科学版)) [J], 2015, 14 (4): 348–352.
- [13] Wu C Y, Yu J Y, Li Q S, et al. *Polymer Chemistry* [J], 2017, 8 (47): 7301–7306.
- [14] Yu J Y, Liu Y Z. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2017, 56 (30): 8706–8710.
- [15] Li Z, Wu C Y, Liu L F, et al. *Polymer Chemistry* [J], 2017, 8 (9): 1573–1578.
- [16] Chojnowski J, Kurjata J, Fortuniak W, et al. *Macromolecules* [J], 2012, 45 (6): 2654–2661.
- [17] Ji Lifu (季立富), Gu Aijuan (顾媛娟), Yuan Li (袁 莉), et al. *Materials Review (材料导报)* [J], 2009, 23 (9): 35–38.
- [18] Tian Kun (田 堃), Li Ze (李 泽), Li Meijiang (李美江), et al. *Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition)* (杭州师范大学学报(自然科学版)), 2016, 15 (1): 7–13.
- [19] Thompson D B, Brook M A. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2008, 130 (1): 32–33.
- [20] Morgen J, Chen T, Hayes R, et al. *Polymer Chemistry* [J], 2017, 8 (18): 2743–2746.
- [21] Wu C Y, Hu C H, Liu Y Z. *Polymer Chemistry* [J], 2017, 8 (42): 6490–6495.
- [22] Unno M, Suto A, Takada K, et al. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [J], 2000, 73 (1): 215–220.
- [23] Tateyama S, Kakihana Y, Kawakami Y. *Journal of Organometallic Chemistry* [J], 2010, 695 (6): 898–902.
- [24] Unno M, Suto A, Matsumoto H. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2002, 124 (8): 1574–1575.
- [25] Matukhina E V, Molodtsova Y A, Pozdnyakova Y A, et al. *Inorganic Chemistry* [J], 2011, 50 (20): 10033–10040.
- [26] Unno M, Kawaguchi Y, Kishimoto Y, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2005, 127 (7): 2256–2263.
- [27] Unno M, Takada K, Matsumoto H. *Chemistry Letters* [J], 2000, 29 (3): 242–243.
- [28] Ito R, Kakihana Y, Kawakami Y. *Chemistry Letters* [J], 2009, 38 (4): 364–365.
- [29] Shchegolikhina O L, Pozdnyakova Y A, Molodtsova Y A, et al. *Inorganic Chemistry* [J], 2002, 41 (25): 6892–6904.
- [30] Li G Z, Wang L C, Ni H L, et al. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* [J], 2001, 11 (3): 123–154.
- [31] Cordes D B, Likiss P D, Rataboul F. *Chemical Reviews* [J], 2010, 110 (4): 2081–2173.
- [32] Oguri N, Egawa Y, Takeda N, et al. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2016, 55 (32): 9336–9339.
- [33] Li D W, Niu Y G, Yang Y Y, et al. *Chemical Communications* [J], 2015, 51 (39): 8296–8299.
- [34] Feng X Y, Zhang R M, Li Y W, et al. *ACS Central Science* [J], 2017, 3 (8): 860–867.
- [35] Lichtenhan J D, Otonari Y A, Carr M J. *Macromolecules* [J], 1995, 28 (24): 8435–8437.
- [36] Yue K, Liu C, Huang M J, et al. *Macromolecules* [J], 2017, 50 (1): 303–314.
- [37] Feher F J, Newman D A, Walzer J F. *Journal of the American Chemical Society* [J], 1989, 111 (5): 1741–1748.
- [38] Feher F J, Terroba R, Ziller J W. *Chemical Communications* [J], 1999, 22 (22): 2309–2310.
- [39] Ootaka N, Yoshida K, Watanabe K, et al. US, 7939617B2 [P]. 2008–07–17.
- [40] Kucuk A C, Matsui J, Miyashita T. *Langmuir* [J], 2011, 27 (10): 6381–6388.
- [41] Shen Jinrui (沈金瑞), Zhou Zhe (周 哲), Zhou Yuan (周 远), et al. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)* [J], 2017, 38 (11): 1968–1973.
- [42] Cao J, Fan H, Li B G, et al. *Polymer* [J], 2017, 124: 157–167.
- [43] Miyasaka M, Fujiwara Y, Kudo H, et al. *Polymer Journal* [J], 2010, 42: 799–803.
- [44] Roy S, Lee B J, Kakish Z M, et al. *Macromolecules* [J], 2012, 45 (5): 2420–2433.
- [45] Wu S M, Hayakawa T, Kakimoto M, et al. *Macromolecules* [J], 2008, 41 (10): 3481–3487.
- [46] Hoque M A, Kakihana Y, Shinke S, et al. *Macromolecules* [J], 2009, 42 (9): 3309–3315.
- [47] Zhang W H, Xu J D, Li X S, et al. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* [J], 2014, 52 (6): 780–788.
- [48] Liu N, Wei K, Wang L, et al. *Polymer Chemistry* [J], 2016, 7 (5): 1158–1167.
- [49] Sodkhomkhum R, Ervithayasuporn V. *Polymer* [J], 2016, 86: 113–119.
- [50] Li Ze (李 泽), Ye Guofang (叶国方), Tian Kun (田 堃), et al. China, 201410753735.1[P]. 2015–06–10.
- [51] Tian Kun (田 堃). *Dissertation for Master (硕士论文)* [D]. Hangzhou: Hangzhou Normal University, 2017: 73–75.
- [52] Ye Guofang (叶国方). *Dissertation for Master (硕士论文)* [D]. Hangzhou: Hangzhou Normal University, 2015: 63.
- [53] Brown Jr J F, Vogt Jr L H, Katchman A, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 1960, 82 (23): 6194–6195.
- [54] Frye C L, Klosowski J M. *Journal of the American Chemical Society* [J], 1971, 93 (18): 4599–4601.
- [55] Zhang X J, Xie P, Shen Z R, et al. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2006, 45 (19): 3112–3116.
- [56] Ren Z J, Xie P, Jiang S D, et al. *Macromolecules* [J], 2010, 43 (5): 2130–2136.
- [57] Chen Z Z, Li Z B, Guo H X, et al. *Chemistry of Materials* [J], 2012, 24 (10): 1968–1973.