

# 可化学降解类聚烯烃材料的制备及性能研究

张立国<sup>1</sup>, 李 武<sup>2</sup>, 程岚军<sup>2</sup>, 李有桂<sup>2</sup>

(1. 航空工业第一飞机设计研究院, 陕西 西安 710089)

(2. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘 要:** 聚烯烃(主要是聚乙烯和聚丙烯)是应用最为广泛的高分子材料之一, 但其广泛的使用也带来了日益严重的环境污染, 为人类生存和地球生态圈带来了前所未有的挑战。通过开环易位聚合(ROMP)的方法合成“类聚烯烃”, 合成步骤简单, 在控制聚合物组成、分子量和分散性等方面具有显著优势, 可以通过引入极性官能团合成对环境友好、绿色的可降解“类聚烯烃”材料。以二醇和十一烯酰氯为原料, 合成了 3 种双烯酯类单体, 在 Grubbs II 催化剂的作用下分别与环辛烯(COE)、二聚环戊二烯(DCPD)生成热塑型和热固型 2 种类聚烯烃, 并进行了结构表征和性能测试。研究表明, 所合成的类聚烯烃材料的力学性能良好且可化学降解。

**关键词:** 类聚烯烃; 开环易位聚合(ROMP); 化学降解; 热塑塑料; 热固塑料

**中图分类号:** TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)05-0440-08

**引用格式:** 张立国, 李武, 程岚军, 等. 可化学降解类聚烯烃材料的制备及性能研究[J]. 中国材料进展, 2024, 43(5): 440-447.

ZHANG L G, LI W, CHENG L J, *et al.* Preparation and Properties of Chemically Degradable Polyolefin-Like Materials[J]. Materials China, 2024, 43(5): 440-447.

## Preparation and Properties of Chemically Degradable Polyolefin-Like Materials

ZHANG Ligu<sup>1</sup>, LI Wu<sup>2</sup>, CHENG Lanjun<sup>2</sup>, LI Yougui<sup>2</sup>

(1. AVIC The First Aircraft Institute, Xi'an 710089, China)

(2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Polyolefins (mainly polyethylene and polypropylene) are one of the most widely used polymers. However, its widespread use has caused severe environment pollution problems, posing unprecedented challenges to humanity and the Earth's ecosystem. The synthetic strategies to synthesis polymers by ring-opening metathesis polymerization (ROMP) exhibit various advantages, such as simple synthesis steps, well control of polymer composition, molecular weight and molecular weight dispersity could be achieved by ROMP. Environmentally cleaner and greener degradable polyolefin-like materials can be synthesized by adding polar functional groups. Three types of diene ester monomers were synthesized using diol and undecyloyl chloride as raw materials by Grubbs II catalyst, two types of polyolefins, namely thermoplastic and thermosetting, were generated from cyclohexene and dimer cyclopentadiene, and their structures were characterized and performance tests were conducted. The research results indicated that the synthesized polyolefin-like materials had good mechanical properties and can be chemically degraded.

**Key words:** polyolefin-like materials; ring-opening metathesis polymerization (ROMP); chemical degradation; thermoplastics; thermosets

## 1 前 言

目前, 合成高分子材料已逐渐发展成为在现代社会中无处不在、不可或缺的重要材料<sup>[1, 2]</sup>。2021 年全球塑料(化石塑料、消费后回收塑料和生物塑料)的产量和消费量为 3.907 亿吨<sup>[3]</sup>, 超过了大多数人造材料, 成为国民经济和人类衣食住行不可缺少的材料。尽管塑料给人

收稿日期: 2023-09-07 修回日期: 2023-11-13

第一作者: 张立国, 男, 1983 年生, 高级工程师

通讯作者: 李有桂, 男, 1969 年生, 教授, 博士生导师,

Email: liyg@hfut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202309005

类带来种种好处,但其使用也带来了资源消耗和环境污染等挑战:超过90%的塑料源于石化资源,人类至今生产的约90亿吨塑料中,有约2/3成为废弃物,导致“白色污染”和碳排放超标等全球共性问题<sup>[4-6]</sup>。业界研究者研究各种方法来解决烯烃聚合物难以降解的难题。目前主要的研究策略包括传统的回收<sup>[7,8]</sup>、生物降解<sup>[9,10]</sup>、再生资源作原料合成类烯烃聚合物<sup>[11]</sup>及各种升级循环技术<sup>[12,13]</sup>。为了从源头解决烯烃聚合物难降解的问题,一些研究者开发了类聚烯烃的合成技术,研制出性能相近又可以降解的类聚烯烃高分子材料<sup>[14]</sup>。

开环易位聚合(ring-opening metathesis polymerization, ROMP)<sup>[15-21]</sup>,又叫开环复分解聚合,是一类由金属卡宾催化剂催化的环烯烃配位开环聚合反应(如图1所示)。对比现有的各种可控聚合技术,ROMP可以合成许多新型的非相容性聚合物单体的共聚功能封端聚合物。为了开发这些封端的功能化聚合物,学术及工业研究中发展和使用了各种各样的催化剂,已经商用的主要是Grubbs催化剂和Havda-Grubbs催化剂。这些催化剂具有活性高、稳定、易溶等诸多优点。

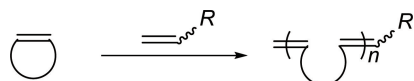


图1 开环易位聚合原理示意图

Fig. 1 Schematic of ring-opening metathesis polymerization

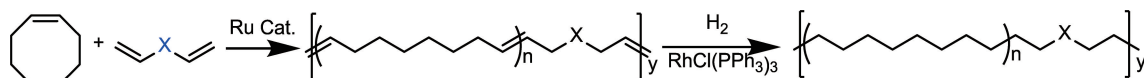


图3 热塑性“类聚烯烃”材料的合成

Fig. 3 Synthesis of polyolefin-like thermoplastics materials

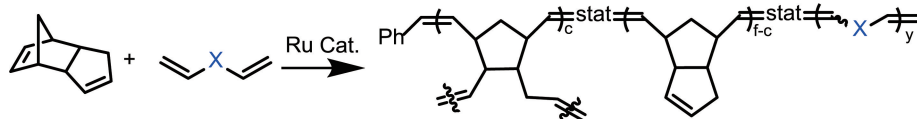


图4 热固性“类聚烯烃”材料的合成

Fig. 4 Synthesis of polyolefin-like thermosets materials

## 2 实验

### 2.1 实验原料及仪器

原料:乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、十一烯酰氯、二聚环戊二烯(DCPD,纯度95%)、Grubbs II催化剂(纯度98%)、氘代氯仿(纯度99%)、环辛烯(COE,纯度98%)等试剂购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;三乙胺(TEA)、无水甲醇、无水二氯甲烷等试剂购自国药集团化学试剂有限公司。

2002年,Grubbs研究组<sup>[22]</sup>开发了一种开环插入复分解聚合(ring-opening-insertion metathesis polymerization, ROIMP)体系,用于制备环烯烃和二丙烯酸酯的交替共聚物。2020年,Guillaume研究组<sup>[23,24]</sup>将此策略与交叉复分解反应相结合,制备了一系列 $\alpha, \omega$ -双(三烷氧基甲硅烷基)遥爪聚烯烃/聚醚共聚物。2022年,陈昶乐课题组<sup>[25]</sup>在之前相关ROIMP研究的基础上,发展出环状-非环单体易位聚合(cyclic-acyclic monomers metathesis polymerization, CAMMP)体系,该研究组采用市售的环状烯烃与易于获得的带有可降解单元的二烯单体组合,获得了具有可调骨架结构和断裂点的多种可降解聚合物(图2)。

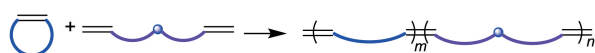


图2 环状-非环单体易位聚合原理示意图

Fig. 2 Schematic of cyclic-acyclic monomers metathesis polymerization (CAMMP)

Grubbs催化剂的发明及发展极大地促进了ROMP反应在材料制备中的应用,它可以催化环烯烃和非环二烯烃的开环易位共聚合反应,从而在分子链中引入极性基团,实现主链结构官能化。本文应用Grubbs II催化剂催化ROMP反应合成了可降解的热塑(如图3所示)和热固性(如图4所示)“类聚烯烃”高分子材料。

仪器:磁力搅拌器、旋蒸仪、双排管、真空泵等仪器产于巩义市予华仪器有限公司,压膜机(北京天高隔膜压缩机有限公司)、Bruker Ascend Tm 400核磁共振检测仪(美国Agilent公司)、力学性能测试拉伸仪器(三思永恒科技(浙江)有限公司)。

### 2.2 双烯单体的合成

双烯单体(M1、M2和M3)的合成反应方程式如图5。

为确保无水反应条件,所有实验步骤必须在惰性气氛( $N_2$ )下进行。首先将二醇(20.0 mmol)与三乙胺

(20.0 mmol)溶解在 100 mL 二氯甲烷溶剂中,然后将反应温度降至 0 ℃,降低温度目的是控制反应速率,提高反应的选择性;其次缓慢滴加浓十一烯酰氯(40.0 mmol),滴加完毕后,恢复至室温继续反应 3 h;反应完毕,过滤除去反应生成的三乙胺盐酸盐,将过滤后的反应液浓缩,减压蒸馏得到目标化合物 M1(7.18 g)、M2(7.69 g)和 M3(8.29 g),产率分别是 91.1%, 91.2%, 92.1%。

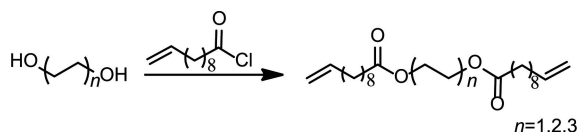


图 5 单体 M1、M2、M3 的合成

Fig. 5 Synthesis of diene monomer M1, M2, M3

## 2.3 聚合反应

### 2.3.1 与环辛烯共聚

用所合成的单体 M1、M2、M3 分别与环辛烯(COE)共聚,其反应式如图 6。

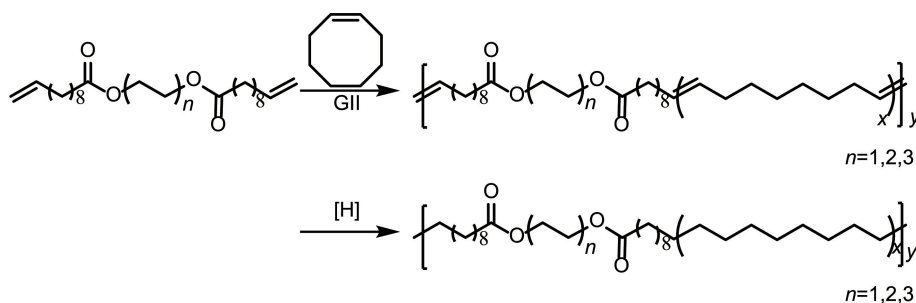


图 6 热塑材料的合成反应式

Fig. 6 Synthesis of thermoplastics

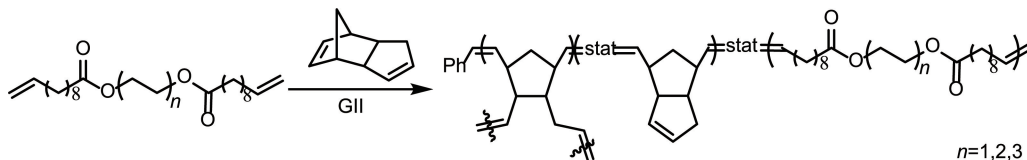


图 7 热固材料的合成

Fig. 7 Synthesis of thermosets

在圆底玻璃烧瓶中,将复分解催化剂 Grubbs II (0.004 mmol, 3.4 mg)溶解在少量的二氯甲烷中,真空抽去溶剂,再加入二聚环戊二烯(20 mmol, 2.65 g)和自制的双烯烃单体(M1、M2和M3)(0.2 mmol),混合均匀后倒入模具中先室温固化 30 min,再升温至 120 ℃,继续固化 30 min,制备得到 M1~3-DCPD 聚合物。热固性塑料即使加热,也能保持强度和形状。这使得热固性塑料非常适合生产永久性零件和大而坚固的形状。此外,这些部件具有优异的强度特性,当暴露于更高的操作温

在氮气保护下,在 100 mL Schlenk 反应瓶中分别加入环辛烯单体(15 mmol, 1.65 g)、自制的双烯烃单体(M1、M2和M3,分别为 0.03 mmol)和 40 mL 无水二氯甲烷,将反应瓶置于 40 ℃油浴锅中,再将 Grubbs II 催化剂(4 μmol, 3 mg)溶解在 1 mL 二氯甲烷中,并注射到反应瓶中,40 ℃反应 3 h,待反应完毕后,浓缩移除反应溶剂,加入 80 mL 甲醇析出聚合物,过滤、洗涤、干燥得到加氢前聚合物。将干燥的加氢前聚合物加入高压釜中,加入 30 mL 甲苯溶剂和三(三苯基膦)氯化铑(10 μmol, 9 mg)催化剂,封闭反应釜,通入 H<sub>2</sub>,调节压力到 4×10<sup>1</sup> kPa,100 ℃反应 6 h 后,关闭 H<sub>2</sub>,继续向反应釜中加入 80 mL 甲醇析出聚合物,过滤,干燥,称重分别得到产物 1.68, 1.67 和 1.70 g,产率分别为 87%, 86%和 88%。

### 2.3.2 与二聚环戊二烯共聚

用所合成的单体 M1、M2 和 M3 分别与二聚环戊二烯(DCPD)共聚,其反应式如图 7 所示。

度下,其强度也不会有明显的下降。因为热固材料固有的性质,其溶解性较差,暂且无法应用核磁共振波谱法(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)进行表征。

## 2.4 降解实验

### 2.4.1 热塑型(M-COE 聚合物)材料降解方法

将所制备的热塑材料放入烧杯中,加入盐酸溶液或氢氧化钠溶液或四丁基氟化铵溶液。加热回流 6 h 后,材料完全降解溶解在溶液中,浓缩溶液,加入甲醇析出聚合物,干燥得到降解后的聚合物。

### 2.4.2 热固型(M-DCPD 聚合物)降解方法

将所制备的热固材料放入烧杯中,加入盐酸溶液或氢氧化钠溶液或四丁基氟化铵溶液。待12 h后,材料完全降解溶解在溶液中,浓缩溶液,加入甲醇析出聚合物,干燥得到降解后的聚合物<sup>[26]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 双烯单体的表征

应用<sup>1</sup>H NMR 和<sup>13</sup>C NMR 对获得的化合物 M1、M2 和 M3 进行了表征,详细数据如下:

M1: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 5.83–5.73 (m, 2H), 4.99–4.88 (m, 4H), 4.25 (s, 4H), 2.30 (t, J = 8 Hz, 4H), 2.04–1.98 (m, 4H), 1.63–1.56 (m, 4H), 1.37–1.27 (m, 20H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 173.63, 139.19, 114.25, 62.08, 34.21, 33.88, 29.39, 29.30, 29.17, 29.15, 28.98, 24.96。

M2: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 5.83–5.73 (m, 2H), 4.99–4.89 (m, 4H), 4.10–4.05 (m, 4H), 2.27 (t, J = 8 Hz, 4H), 2.04–1.98 (m, 4H), 1.70–1.66 (m, 4H), 1.63–1.56 (m, 4H), 1.41–1.27 (m, 20H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 173.60, 138.89, 113.93, 63.48, 34.08, 33.57, 29.07, 28.98, 28.91, 28.83, 28.67, 25.13, 24.74。

M3: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 5.85–5.74 (m, 2H), 5.01–4.90 (m, 4H), 4.05 (t, J = 6 Hz, 4H), 2.28 (t, J = 6 Hz, 4H), 2.05–1.99 (m, 4H), 1.66–1.56 (m, 8H), 1.40–1.28 (m, 24H); <sup>13</sup>C NMR

(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 173.81, 138.96, 113.95, 63.98, 34.16, 33.74, 33.60, 29.10, 29.07, 29.02, 28.99, 28.86, 28.84, 28.69, 28.34, 25.43, 24.79, 24.48。

### 3.2 聚合反应

#### 3.2.1 结构确证

环辛烯与单体 M 聚合物加氢前后的<sup>1</sup>H NMR 谱图分别如下:图8是 M1 与环辛烯聚合物加氢前后的核磁氢谱,图9是 M2 与环辛烯聚合物加氢前后的核磁氢谱,图10是 M3 与环辛烯聚合物加氢前后的核磁氢谱。从3个聚合物氢化前后<sup>1</sup>H NMR 谱图对比可见,环辛烯与自制的单体 M1、M2 和 M3 完成的共聚,合成了具有热塑型的类烯烃聚合物。

#### 3.2.2 力学性能测试

取1.0 g 聚合物样品,放入包覆四氟乙烯膜的标准不锈钢模中(厚度为3 mm),放入压膜机,在150 ℃、5 min 和2000 MPa 的条件下加热压缩3 min。然后将压制好的透明薄膜用标准裁刀制成标准的纺锤形样条,在XH-005 万能拉力机上按照操作流程进行拉伸试验。

#### (1) 热塑型材料的动力学性能

M1-COE、M2-COE 和 M3-COE 聚合物的动力学性能测试如图11所示。从图11可见:所制备的类聚烯烃材料具有热塑性,M1 共聚的热塑性材料抗拉伸韧性为1.41 MJ/m<sup>3</sup>,M2 共聚的热塑性材料抗拉伸韧性为1.72 MJ/m<sup>3</sup>,M3 共聚的热塑性材料抗拉伸韧性为2.46 MJ/m<sup>3</sup>,其应力随着二烯共聚单体碳链的增长而增大;所制备的材料抗拉伸韧性实验表明,也随着二烯共聚单体碳链的增长材料抗拉伸韧性也在增大。

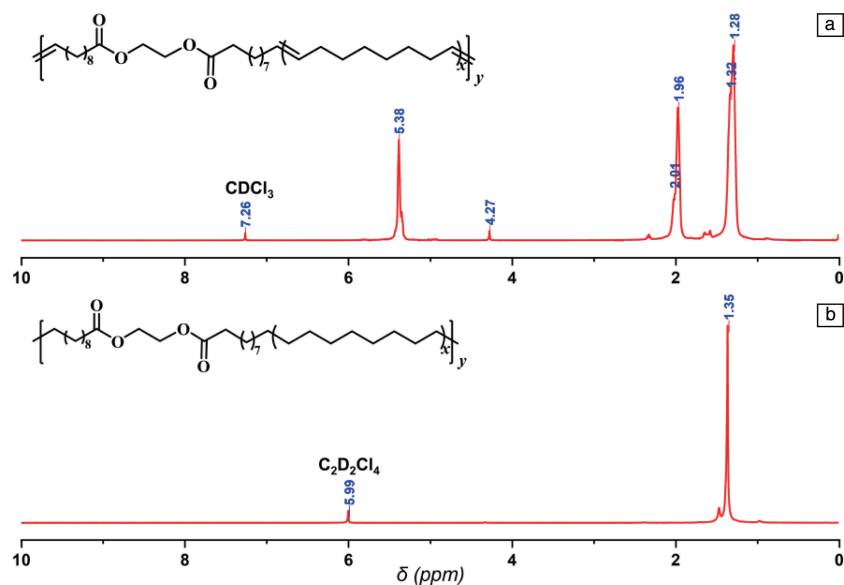


图8 M1-COE 聚合物加氢前(a)后(b)的<sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 8 <sup>1</sup>H NMR before (a) and after (b) M1-COE polymer hydrogenation

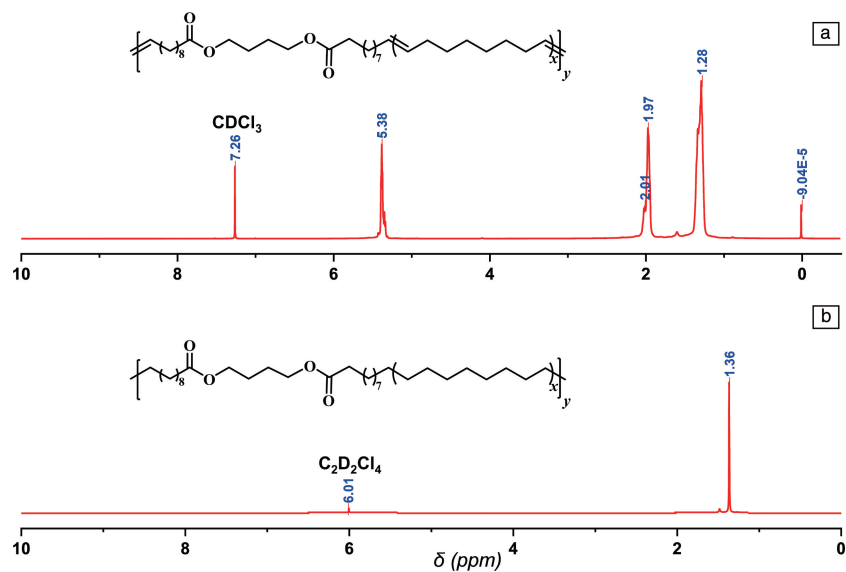


图 9 M2-COE 聚合物加氢前(a)后(b)的 $^1\text{H}$  NMR 谱图

Fig. 9  $^1\text{H}$  NMR before (a) and after (b) M2-COE polymer hydrogenation

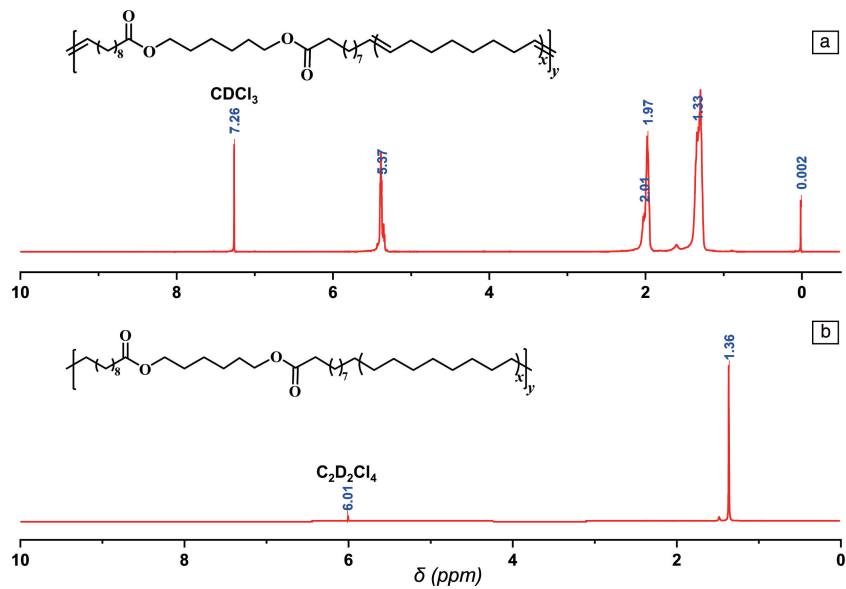


图 10 M3-COE 聚合物加氢前(a)后(b)的 $^1\text{H}$  NMR 谱图

Fig. 10  $^1\text{H}$  NMR before (a) and after (b) M3-COE polymer hydrogenation

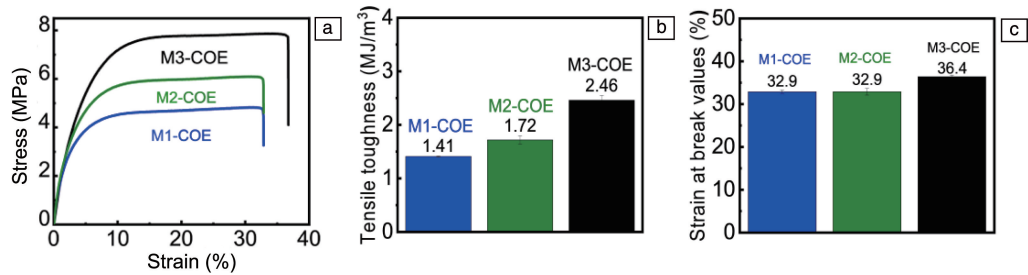


图 11 热塑材料(M1-COE、M2-COE 和 M3-COE)动力学测试: (a)应力-应变曲线, (b)抗拉伸韧性, (c)拉伸断裂值

Fig. 11 Dynamic testing of thermoplastic materials (M1-COE, M2-COE, M3-COE): (a) stress-strain curves, (b) tensile toughness, (c) strain at break values



为了验证二烯单体对聚合物性能的影响,应用凝胶渗透色谱仪(gel permeation chromatography, GPC)和差示扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC)对所制备的聚合物进行检测,检测结果见表 1。从表 1 可见, M1、M2 和 M3 共聚的热塑性材料分子量和熔点随着二烯烃单体碳链的增长而增大,这说明二烯单体

表 1 聚合物凝胶渗透色谱仪(GPC)和差示扫描量热仪(DSC)数据  
Table 1 The gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC) result of polymers

Entry	Polymer	$M_n (\times 10^4)^a$	PDI <sup>a</sup>	$T_m / ^\circ\text{C}^b$
1	M1-COE	3.94	1.51	124.8
2	M2-COE	4.36	1.50	127.5
3	M3-COE	5.92	1.55	128.7

Notes: <sup>a</sup> determined by gel permeation chromatography (GPC);  
<sup>b</sup> determined by differential scanning calorimetry (DSC)

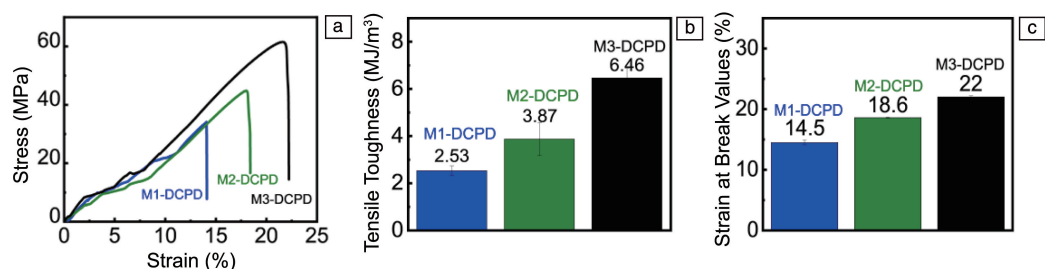


图 12 热固材料(M1-DCPD、M2-DCPD 和 M3-DCPD)动力学测试: (a) 应力-应变曲线, (b) 抗拉伸韧性, (c) 拉伸断裂值

Fig. 12 Dynamic testing of thermosetting materials (M1-DCPD, M2-DCPD, M3-DCPD): (a) stress-strain curves, (b) tensile toughness, (c) strain at break values

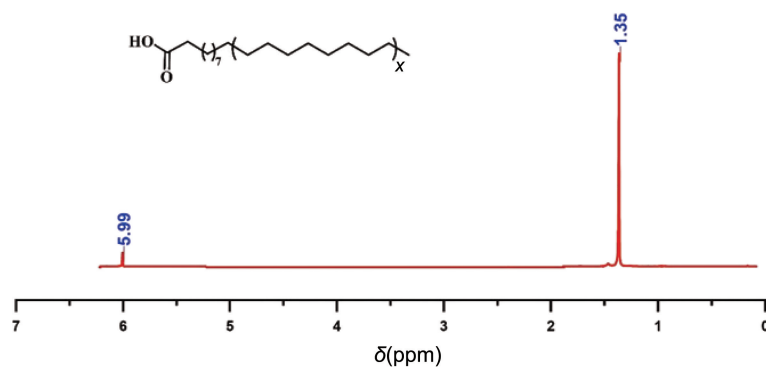


图 13 降解后热塑材料氢谱( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ )

Fig. 13  $^1\text{H}$  NMR of degradable thermoplastics

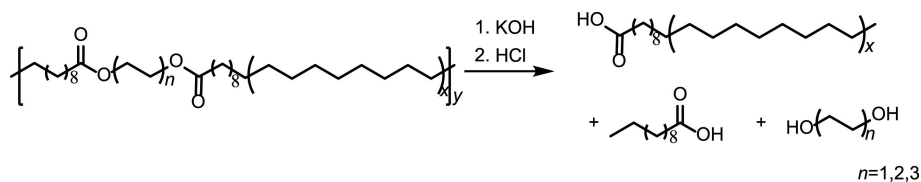


图 14 热塑材料的化学降解反应式

Fig. 14 Chemically degradable reaction of thermoplastics

对聚合物的性能有很大的影响。

## (2) 热固材料的动力学性能

热固材料的动力学性能测试如图 12 所示。从图 12 可见, M-DCPD 聚合物的应力和应变随着共聚二烯单体碳链的增长而增大; M1-DCPD、M2-DCPD 和 M3-DCPD 聚合物的抗拉伸韧性分别为 2.53, 3.87 和 6.46  $\text{MJ}/\text{m}^3$ , 随着二烯单体碳链的增长, M-DCPD 聚合物的抗拉韧性也在增大。

## 3.3 降解

### 3.3.1 热塑型(M-COE 聚合物)材料的降解

降解后热塑材料核磁氢谱 $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ )如图 13 所示。在图 13 中,降解后的 $^1\text{H}$  NMR 谱图中可以观察到极性官能团酯基相邻 $-\text{CH}_2-$ 信号峰消失了,这说明 M-COE 聚合物可以通过化学方法进行降解,其反应式如图 14 所示。

表 2 给出了 M1~3/COE 聚合物降解后的 GPC 和 DSC 数据。

表 2 聚合物 GPC 和 DSC 数据  
Table 2 The GPC and DSC result of polymers

Entry	Polymer	$M_n (\times 10^4)^a$	PDI <sup>a</sup>	$T_m / ^\circ\text{C}^b$
1	M1-COE	0.52	1.43	116.5
2	M2-COE	0.63	1.23	119.1
3	M3-COE	0.65	1.42	119.8

Notes: <sup>a</sup> determined by gel permeation chromatography (GPC);  
<sup>b</sup> determined by differential scanning calorimetry (DSC)

从表 2 可见: 化学降解后 M1~3 共聚的热塑性材料分子量和熔点均明显降低, 说明 M1~3 共聚的热塑性材料可以应用化学降解的方法进行降解。

### 3.3.2 热固型(M-DCPD 聚合物)的降解

M-DCPD 聚合物通过上述方法处理后具有溶解性, 降解后的产物<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)谱图如图 15 所示。

从 M-DCPD 聚合物降解后的<sup>1</sup>H NMR 谱图中可以观察到二聚环戊二型的信号峰, 这可以证明 M-DCPD 聚合物可以通过化学降解的方式进行降解。该类聚合物能够化学降解的主要原因是聚合物的主链中含有酯键, 酯键碱性条件下可以断裂, 从而达到降解的目的。其化学降解方程式如图 16 所示。

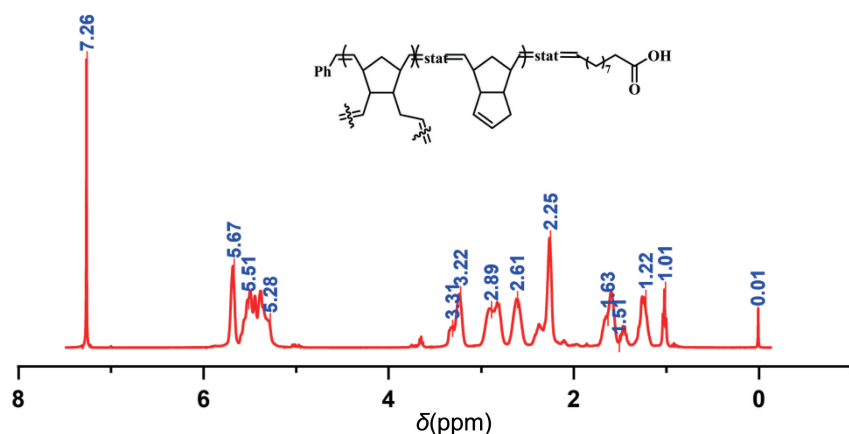


图 15 降解后热固材料的<sup>1</sup>H NMR

Fig. 15 <sup>1</sup>H NMR of degradable thermosets

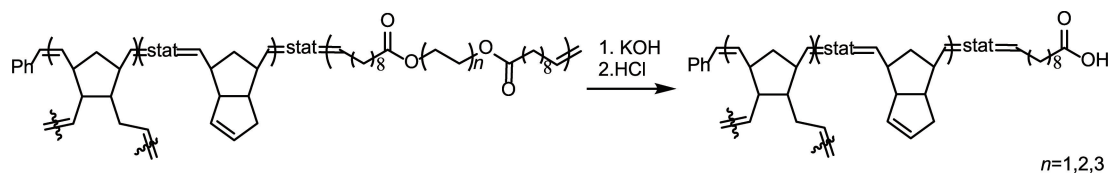


图 16 热固材料的化学降解反应式

Fig. 16 Chemically degradable of thermosets

## 4 结 论

本文首先用二醇与十一烯酰氯合成了 3 种双烯酯类单体, 在 Grubbs II 催化剂的作用下分别与环辛烯、二聚环戊二烯生成热塑型和热固型 2 种“类聚烯烃”高分子材料, 并进行了结构表征。随后, 对所合成的材料的力学性能及降解性能进行了研究。研究结果表明聚合物都具有良好的力学性能, 其随着二烯单体碳链的增长, 聚合物力学性能也随着增大, 使之表现出良好的力学性能和优异的再加工性能。化学降解实验表明所合成的材料可以通过化学降解的方法进行降解。

## 参考文献 References

- [1] SUN H, KABB C P, SUMERLIN B S, *et al.* Progress Polymer Science[J], 2019, 89: 61-75.
- [2] ALAA S, MARKKUS A, STAFFILANI M, *et al.* Macromolecular Chemistry and Physics[J], 2020, 221: 200-216.
- [3] JIANG D H, AATOH T, TUNG S H, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2022, 10: 4792-4806.
- [4] ARRINGTON A S, BROWN J R, WIN M S, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2022, 13: 3116-3125.
- [5] YAN T W, GUIRONNET D. Polymer Chemistry[J], 2021, 12: 5126-5138.

- [6] GRYER R, JAMBECK J R, LAWK L. *Science Advances*[J], 2017, 3: 7007–7008.
- [7] RAHIMI A, GARCIA J M. *Nature Reviews Chemistry*[J], 2017, 1: 1–11.
- [8] VOLLMER I, MCHAEI J F, WECKHUSEN M B. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2020, 59: 15402–15423.
- [9] CHEN C C, DAI L, MA L, *et al.* *Nature Reviews Chemistry*[J], 2020, 4: 114–126.
- [10] WEI R, TISO T, BORNSCHEUER U T, *et al.* *Nature Catalysis*[J], 2020, 3: 867–871.
- [11] ZHU Y, ROMAIN C, WILLIAMS C K. *Nature*[J], 2016, 540: 354–362.
- [12] LASHANDA T J K, THOMAS H E, BRETT A H, *et al.* *Science*[J], 2021, 373: 66–69.
- [13] HOU Q D, ZHEN M N, JU M T, *et al.* *Cell Reports Physical Science*[J], 2021, 2: 1005–1014.
- [14] TAN C, ZOU C, CHEN C L. *Macromolecules*[J], 2022, 55(6): 1910–1922.
- [15] PEARCE A K, FOSTER J C, EILLY R K. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*[J], 2019, 57: 1621–1634.
- [16] XUE Z, MAYER M F. *Soft Matter*[J], 2009, 5: 4600–4611.
- [17] MONFFETTE S, FOGG D E. *Chemical Reviews*[J], 2009, 109: 3783–3816.
- [18] FEIST J D, LEE D C, XIA Y. *Nature Chemistry*[J], 2022, 14: 53–58.
- [19] FEIST J D, XIA Y. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2020, 142: 1186–1189.
- [20] ELLING B R, SU J K, XIA Y. *ACS Macro Letters*[J], 2020, 21: 180–184.
- [21] SATHE D, ZHOU J F, WANG J P, *et al.* *Nature Chemistry*[J], 2021, 13: 743–750.
- [22] CHOI T L, RUTENBERG I M, GRUBBS R H, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2002, 41(20): 3839–3841.
- [23] CHAUVEAU C, FOUQUAY S, GUILLAUME S M, *et al.* *ACS Applied Polymer Materials*[J], 2019, 1: 1540–1546.
- [24] CHAUVEAU C, FOUQUAY S, GUILLAUME S M, *et al.* *ACS Applied Polymer Materials*[J], 2020, 2: 5135–5146.
- [25] SI G, CHEN C L. *Nature Synthesis*[J], 2022, 1: 956–966.
- [26] 刘雪辉, 徐世美, 王玉忠. *中国材料进展*[J], 2022, 41(1): 7–13+66.
- LIU X H, XU S M, WANG Y Z. *Materials China*[J], 2022, 41(1): 7–13+66.

(编辑 张雨明)