

青年园地

杂化嵌段共聚物的无金属催化一步合成

何冠辰¹, 高生辉², 李恒^{1,3}, 赵俊鹏¹

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

(2. 陕西榆能集团能源化工研究院有限公司, 陕西 榆林 719000)

(3. 湘潭大学化学学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 杂化嵌段共聚物由两种及以上化学结构和理化性质迥异的高分子链段构成, 往往具有显著的自组装和微观相分离等性能, 获得了广泛的研究与应用。从异源单体(即具有不同聚合基团的单体)混合物出发, 通过一步操作使之发生序列选择性的连续或同步聚合反应, 是合成杂化嵌段共聚物的理想方法。然而, 该方法长期以来面临着异源单体聚合反应难相容、苛刻的嵌段共聚动力学难满足等挑战。近年来, 有机/无金属催化聚合发展迅猛, 为实现异源单体的序列选择性共聚和杂化嵌段共聚物的“一步法”可控合成提供了一系列行之有效的新思路和新手段。综述了相关研究进展, 主要包括杂环与杂环单体、杂环与乙烯基单体的一步嵌段共聚, 并对关键反应机理进行简要介绍。

关键词: 无金属催化聚合; 共聚反应; 开环聚合; 嵌段共聚物; 活性/可控聚合

中图分类号: TQ316.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)06-0441-15

引用格式: 何冠辰, 高生辉, 李恒, 等. 杂化嵌段共聚物的无金属催化一步合成[J]. 中国材料进展, 2023, 42(6): 441-455.

HE G C, GAO S H, LI H, *et al.* One-Step Synthesis of Hybrid Block Copolymers through Metal-Free Catalysis[J]. Materials China, 2023, 42(6): 441-455.

One-Step Synthesis of Hybrid Block Copolymers through Metal-Free Catalysis

HE Guanchen¹, GAO Shenghui², LI Heng^{1,3}, ZHAO Junpeng¹

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Shaanxi Yuneng Group Energy and Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Yulin 719000, China)

(3. College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Hybrid block copolymers, consisting of two or more polymeric segments with significantly different chemical structures and physicochemical properties, are readily prone to self-assembly and microphase separation and thus highly attractive for fundamental studies and materials applications. One-step sequence-selective block copolymerization of mixed

heterogeneous monomers (with different polymerizing groups) is the ideal method for synthesizing hybrid block copolymers. However, great challenges have long been associated with this method for the incompatibility of mechanistically distinct polymerizations and the highly stringent kinetic requirements. The recent surge of organocatalytic/metal-free polymerization has heavily spurred the advancement of this area with a series of novel and effective monomer/catalyst designing strategies. The progress is reviewed for the combinations of heterocyclic monomers and heterocyclic/vinyl monomers, with the key mechanistic aspects briefly elucidated.

Key words: metal-free polymerization; copolymerization; ring-opening polymerization; block copolymer; living/controlled polymerization

收稿日期: 2022-09-30 修回日期: 2023-02-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52022031, 21734004, 21971075); 广东省分子聚集诱导发光重点实验室基金资助项目(2019B030301003); 中国博士后科学基金资助项目(2019M662890, 2020TQ0100); 广州市科技计划资助项目(202102020964)

第一作者: 何冠辰, 男, 1997年生, 硕士研究生

通讯作者: 李恒, 男, 1991年生, 助理研究员, 硕士生导师, Email: liheng@xtu.edu.cn

赵俊鹏, 男, 1983年生, 教授, 博士生导师,

Email: msjzhaoh@scut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202209047

1 前言

嵌段共聚物由两种或两种以上结构或成分相异的高分子链段通过末端共价相连而形成,其结构单元具有独特的“段落式”分布,往往呈现出与相应的均聚物、无规/梯度共聚物、甚至均聚物的共混物显著不同的性质,在材料科学和技术领域具有重要的基础研究和实际应用价值^[1-3]。其中,杂化嵌段共聚物合成自异源单体,即聚合基团不同的单体,链段组分的化学结构和理化性质差异进一步增大,因而更易发生自组装、微观相分离等行为,广泛用作热塑性弹性体、共混增容剂、界面改性剂、表面活性剂、药物递送载体、光刻胶等传统或先进(微纳)材料^[4-14]。目前,合成嵌段共聚物的方法主要有 4 种:① 端基偶联法:使两个或以上预先合成的高分子在链末端间发生偶联反应,一般属于“两锅法”或“多锅法”;② 单体分步投料法:从单功能引发剂出发,向同一反应器内依次投入两种或以上单体,使之发生连续的聚合反应,属于“一锅法”;③ 双功能引发剂法:将两种引发或链转移基团锚定于同一分子上,在其存在下,分步或同时向反应器内投入两种单体(和必要的催化剂),使它们从各自的引发位点出发进行机理相异且各自独立的聚合反应,多属于“一锅法”,部分为“一步法”;④ 动力学控制法:从单功能引发剂出发,向反应器内一次性投入所需全部单体,通过严格的共聚动力学控制,使它们自发地进行连续聚合,属于“一步法”^[15, 16],如图 1 所示。

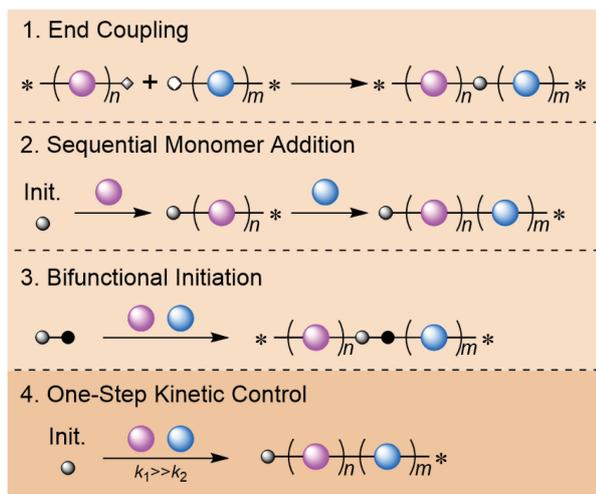


图 1 嵌段共聚物的常见合成方法

Fig. 1 Synthetic pathways for block copolymers

显然,与“一锅法”或“两/多锅法”相比,从混合单体出发,以“一步法”合成嵌段共聚物具有更高效和更经济的特点^[17-19]。然而,除了满足嵌段共聚的一般要求,

即所有聚合反应均为活性/可控聚合且实现链段间 100% 的共价连接,一步嵌段共聚还面临着更大的挑战。其中,“动力学控制法”对共聚单体的竞聚率和催化/引发体系与单体的匹配性有着极为苛刻的要求,必须确保第二单体仅在第一单体聚合结束(转化率达到或非常接近 100%)后,才开始在链末端发生聚合,且全程无不可逆的链转移或链终止反应,实现高度的序列选择性。另一方面,“双功能引发剂法”要求两种引发/链转移基团参与的聚合反应虽机理相异,却互不干扰,不破坏彼此的活性/可控特征,且聚合速率接近,以防止过分延长其中一种聚合的反应时间而引起破坏性副反应。在经典聚合方法中,能满足上述要求的单体组合,尤其是同源单体组合,和催化/引发体系非常罕见。异源单体由于聚合基团结构不同,其共聚反应可能存在链交换效率过低等问题。然而,同样的原因也可造成异源单体在同一催化/引发体系中的聚合活性和速率差异很大,因而相比于同源单体,异源单体可能更有利于满足一步嵌段共聚的要求。因此,发展结构和活性适宜的新型(异源)共聚单体组合,革新和优化催化/引发体系及相关反应机理,是发展(杂化)嵌段共聚物一步序列选择性可控合成方法的必经之路,也是序列可控高分子精准合成的重要研究内容^[19, 20]。

近 20 年来,随着人们环保意识的日益增强和医药、电子等领域对不含金属残留物高分子材料需求的不断增长,有机/无金属催化聚合获得了前所未有的快速发展,已成为高分子合成化学领域的前沿方向之一^[21-26]。由于部分催化剂中含有无机(非金属)元素(如 B, Si),以下将它们统称为无金属催化(剂)。相比于传统的(重)金属催化剂,无金属催化剂一般具有低毒性、高溶解性、易制备的基本特征,并在开辟新型聚合反应、简化复杂高分子合成路径、发展聚合反应原理等方面展现出独特的优势^[27-35]。至今,无金属催化聚合方法已涵盖绝大多数杂环单体(包括环氧、环酯、环碳酸酯、环磷酸酯、环硅氧烷等)以及部分(极性)乙烯基单体,独特的催化机理和广泛的单体适用性为发展杂化嵌段共聚物的简便可控合成策略提供了许多新的机遇^[36, 37]。

本文综述了近年来利用无金属催化剂从异源单体混合物中一步合成杂化嵌段共聚物的研究进展,分为动力学控制法与双功能引发剂法两个部分,涉及的共聚单体组合主要包括杂环与杂环单体以及杂环与乙烯基单体。图 2 和图 3 分别列出了本文提及的催化剂和单体结构及其英文缩写。受篇幅所限,上述“一锅法”和“两/多锅法”不在本文的重点讨论范围之内。此外,针对有机金属配合物催化的一步嵌段共聚,本文也将对部分代表性研究作简要介绍。

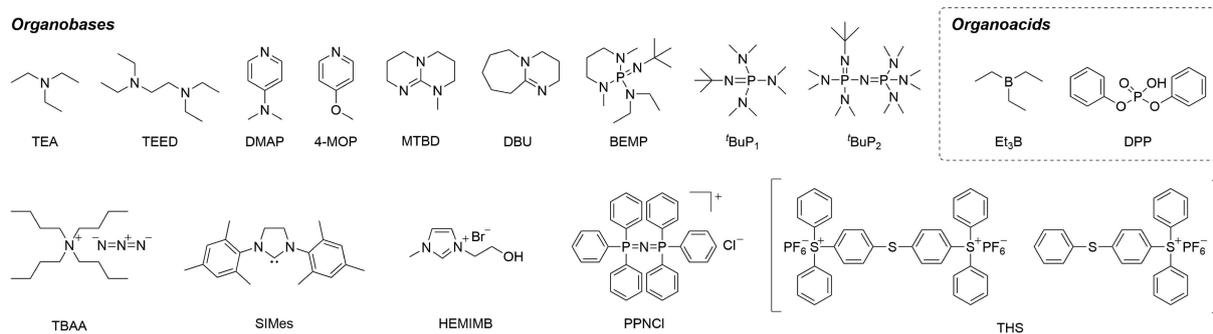


图2 一步嵌段共聚涉及的无金属催化剂结构及缩写

Fig. 2 Structures and abbreviations of metal-free catalysts used for one-step block copolymerization

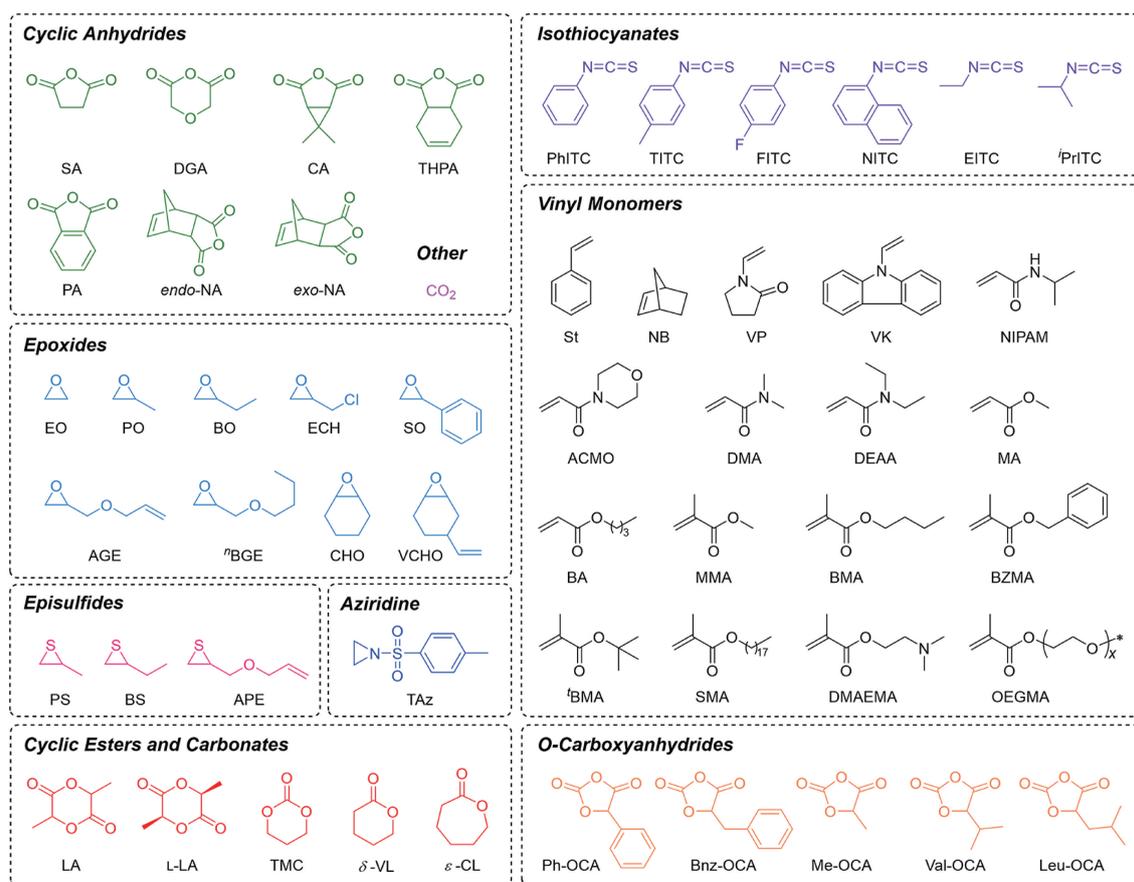


图3 一步嵌段共聚涉及的单体结构及缩写

Fig. 3 Structures and abbreviations of monomers used for one-step block copolymerization

2 动力学控制法

$A_n B_m$ 型(A 和 B 分别代表不同的单体单元, n 和 m 分别代表两种单体单元的数量或聚合度)序列分布是最经典的嵌段共聚物结构, 而其一步合成也最具挑战性。以两种乙烯基单体或两种杂环单体为原料, 仅通过动力学控制即可使两种单体的均聚反应依次、连续进行的共聚体系极为罕见(图 4a)^[38-44], 目前仅有一例较为成功的报

道。2018 年, Wurm 等发表了以醇铯为引发剂, 通过 *N*-磺酰基氮杂环丙烷 (Az) 与环氧乙烷 (EO) 的连续活性阴离子开环聚合 (ring-opening polymerization, ROP), 一步合成两亲性杂化嵌段共聚物的研究工作^[45]。该体系成功的关键在于两种单体, 氮杂三元环和氧杂三元环, 既可在共聚过程中进行(一次)交叉链增长, 又具有足够大的活性(或竞聚率)差异以确保第二单体 (EO) 仅在第一单体 (Az) 几乎消耗殆后才开始反应。

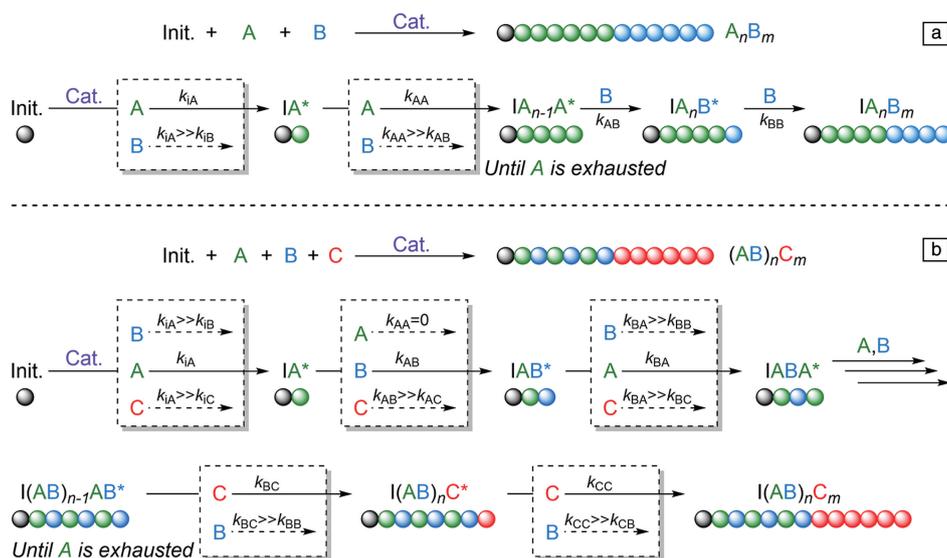


图 4 “动力学控制法”一步合成 $A_n B_m$ 型(a)和 $(AB)_n C_m$ 型(b)嵌段共聚物的基本动力学要求

Fig. 4 Requirements for one-step synthesis of $A_n B_m$ type (a) and $(AB)_n C_m$ type (b) block copolymers through kinetic control

近年来, 环氧类化合物(以下简称“环氧”)和非环氧类化合物的开环交替共聚(ring-opening alternating copolymerization, ROAP)与无金属催化聚合均得到了长足的发展, 更为丰富的单体结构和独特的聚合机制(图 4b)为满足一步嵌段共聚的要求提供了新的可能^[46-49]。作为石化工业的重要产品门类和高分子合成工业的一类基础原料, 环氧除了可以通过均聚或与同源单体的共聚生成聚醚外, 还可以通过与(硫代)环状酸酐、二氧化碳(CO_2)、硫氧化碳(COS)等非环氧类化合物的(交替)共聚生成种类繁多的聚(硫代)酯、聚碳酸酯、聚硫代碳酸酯等^[50-57]。无金属催化环氧基 ROP 和 ROAP 的发展也演化出多种“一锅法”和“一步法”嵌段共聚。“一锅法”嵌段共聚中的一类是基于单体分步投料的方法^[58-63], 亦有部分需要在反应中途实施聚合物链末端结构或催化剂的原位转换^[64-68]; 另一类则是从混合单体中实施催化转换策略, 或在反应中途移除一种单体(如 CO_2)以终止上一段聚合并开启下一段聚合^[69-71]。“一步法”嵌段共聚主要以环氧基 ROAP 为框架, 已成功用于一系列具有 $(AB)_n (CB)_m$ ^[72-78]、 $(AB)_n (AC)_m$ ^[79]、 $(AB)_n C_m$ ^[80-96]、 $C_n (AB)_m$ ^[97-99]、 $(AB)_n B_m$ 型^[100-104]结构的嵌段共聚物的合成, 其中大多为杂化嵌段共聚物(图 5)。根据反应类型, “动力学控制法”可以分为两种 ROAP 的串联以及 ROAP 与 ROP 的串联(图 5)。

2.1 两种 ROAP 的串联

在早期报道的环状酸酐(A)、环氧(B)和 CO_2 (C)的三元共聚中, 引入环状酸酐的目的一般是改善聚碳酸酯的性能, 通常可得到具有梯度、锥形或无规序列分布的

三元共聚物^[105, 106]。2008 年, Coates 等以锌基催化剂实现了连续的化学选择性 ROAP, 从二甘醇酸酐(DGA)、环氧环己烷(CHO)和 CO_2 的混合物中一步合成了 $(AB)_n (CB)_m$ 型聚酯-*b*-聚碳酸酯三元嵌段(锥形)共聚物。基于共聚物的嵌段结构, 作者提出了“速率决定机制”的理论, 即环状酸酐具有极高的亲电性, 使得环氧开环产生的氧阴离子活性种与之反应的速率远大于与 CO_2 反应的速率。因此, 当体系内存在环状酸酐时, 环氧仅能与之进行 ROAP 并生成 $(AB)_n$ 型聚酯。随着环状酸酐被完全(或接近完全)消耗, 第二阶段的聚合反应(CO_2 与环氧的 ROAP)才能开启并原位形成第二嵌段^[72]。这类 $(AB)_n (CB)_m$ 型嵌段共聚物也能在铬基催化剂的作用下进一步合成, 产物具有较窄的分子量分布(<1.25)且不含聚醚链段^[73]。此外, 该铬基催化剂同样能有效催化邻苯二甲酸酐(PA)、CHO 和二氢香豆素(DHC)的三元共聚, 一步合成 $(AB)_n (CB)_m$ 型聚酯-*b*-聚酯嵌段共聚物^[73]。

近年来, 无金属 Lewis 酸碱对型催化剂在环氧基 ROAP/ROP 及相应的一步嵌段共聚中展现出强大的效力^[107]。其中, 由无金属 Lewis 酸, 尤其是三乙基硼(Et_3B)和有机碱组成的 Lewis 酸碱对最为常用^[108-116]。例如, 孟跃中等研究了 Et_3B 与一系列有机碱组成的 Lewis 酸碱对在 PA、环氧丙烷(PO)和 CO_2 的三元嵌段共聚中的催化效果, 其中有机碱主要包括双(三苯基正膦基)氯化铵(PPNCl)、磷腈碱($t\text{-BuP}_2$)、三乙胺(TEA)、*N,N,N',N'*-四乙基乙二胺(TEED)、1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯(MTBD)和 4-二甲氨基吡啶(DMAP)。结

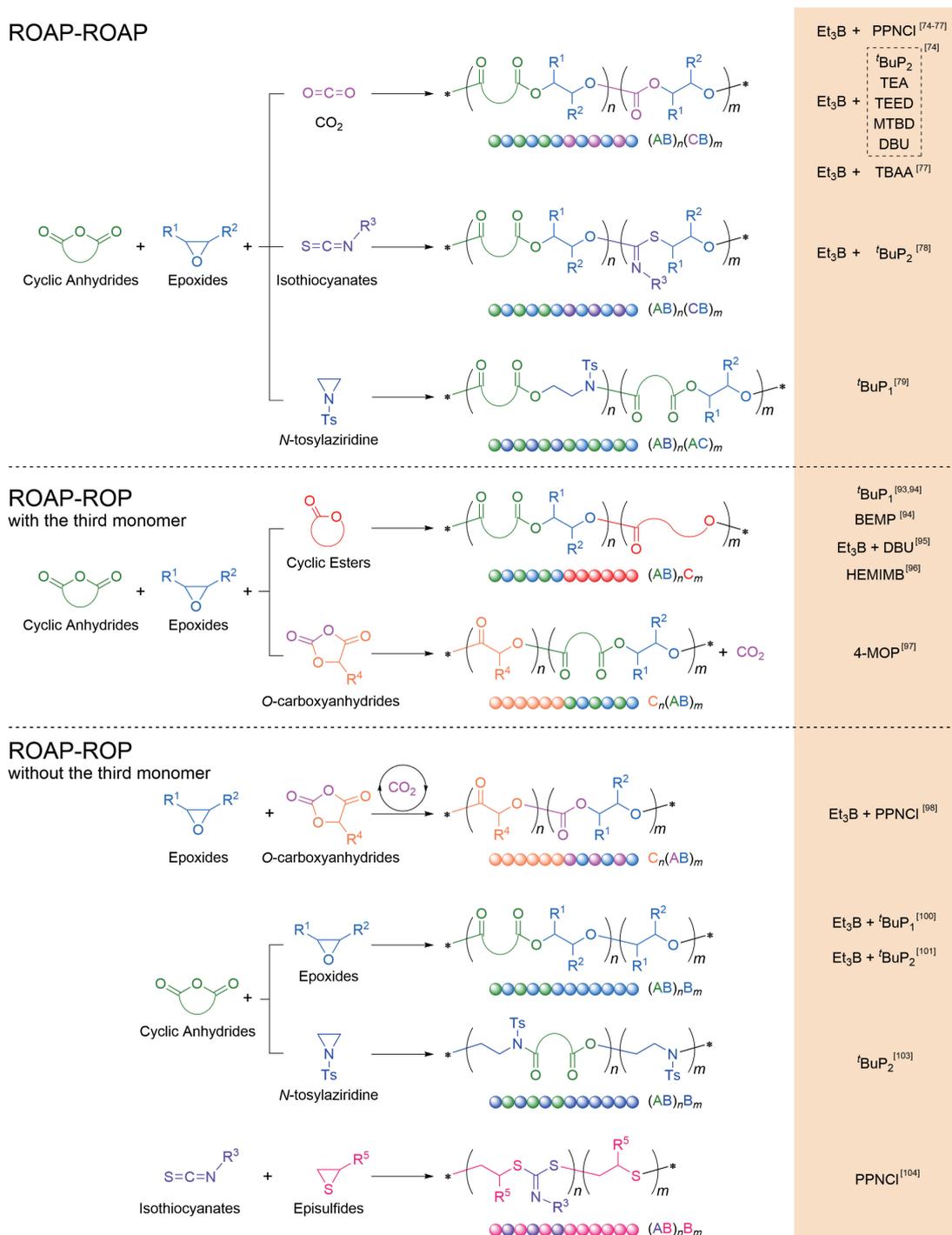


图 5 “动力学控制法”一步合成杂化嵌段共聚物代表性体系

Fig. 5 Representative systems of one-step synthesis of hybrid block copolymers through kinetic control

果表明，由 Et₃B 和 TBD 或 DMAP 组成的 Lewis 酸碱对在上述三元共聚中没有催化效力，前者可能是由于 Et₃B 和 TBD 间的强相互作用致使催化剂失活，而后者可能是由于 DMAP 碱性太弱。而 Et₃B-PPNCI (物质的量比 2:1) 则展现出最优的催化效果，其转换频率达到 164 h⁻¹^[74]。同时，其有效性和普适性也通过与常见取代环氧的一步嵌

段共聚得到展现，包括 1,2-环氧丁烷 (BO) 和 CHO。值得注意的是，当选定 CHO 为环氧单体时，反应得到具有极少量锥形过渡区域、分子量较高 (23.5 kg · mol⁻¹) 且分子量分布较窄 (1.12) 的聚酯-*b*-聚碳酸酯嵌段共聚物^[75]。该无金属 Lewis 酸碱对的催化效率能与锌基催化剂在 DGA、CHO 和 CO₂ 三元共聚中的催化效率相媲美^[72]。此外，向

上述 PA-CHO-CO₂ 三元共聚体系中再引入另一种环氧 (PO), 能得到具有极少量锥形过渡区域的三嵌段四元共聚物, 其分子量最高达到 50 kg · mol⁻¹。改变四元共聚物中各单体的比例, 其玻璃化转变温度能在 86~115 °C 间灵活调控^[76]。近期, Gnanou 和 Feng 等研究发现, 以叠氮化四丁基铵 (TBAA) 为引发剂, 在 Et₃B 的协同作用下, 对于由环状酸酐, 包括丁二酸酐 (SA) 和 PA, 环氧 (PO 或 CHO) 和 CO₂ 组成的三元共聚体系, 通过调节酸酐的初始浓度, 能一步合成聚酯-co-聚碳酸酯无规共聚物或具有锥形结构的聚酯-b-聚碳酸酯(类)嵌段共聚物^[77]。

通过扩展共聚单体类型, 能够丰富和调节所合成嵌段共聚物的主链化学结构和基本性能。作者课题组研究发现, 在 Et₃B 与过量^tBuP₂ 组成的 Lewis 酸碱对的催化作用下, 异硫氰酸酯 (ITC) 能够与环氧进行活性 ROAP, 可控合成主链含有 N 和 S 元素的聚硫代亚胺碳酸酯。进一步, 以相同比例的 Lewis 酸碱对为催化剂, 实施 PA、PO 和苯基异硫氰酸酯 (PhITC) 的三元共聚, 能够一步合成结构明确的聚酯-b-聚硫代亚胺碳酸酯三元嵌段共聚物 (图 5)。反应动力学研究表明, PA-PO 和 PhITC-PO 的 ROAP 能够依次进行且互不干扰, PhITC 仅能在 PA 接近完全转化 (97%) 后才开始参与共聚反应, 使所合成的共聚物两嵌段间界限分明、结构明确^[78]。可见, “速率决定机制”也适用于无金属催化合成 (AB)_n(CB)_m 型嵌段共聚物, 即环状酸酐具有远高于 CO₂、DHC 和 ITC 的亲电性, 可与有机碱催化下形成的链末端氧阴离子活性种优先反应, 确保了共聚的高度序列选择性。而无金属 Lewis 酸除了起到活化单体、提高聚合效率的作用, 还可通过与氧阴离子的络合, 降低氢阴离子的亲核性, 从而减少副反应的发生, 并提高聚合的化学选择性和可控性。对于常见的环状酸酐 (或 CO₂)、环氧和环酯参与的三元共聚反应 (详见 2.2 节), 此机理同样适用 (图 4b)。近期, Hadjichristidis 等报道了^tBuP₁ 催化的 PA、N-甲苯磺酰基氮杂环丙烷 (TAz) 和 PO 的三元共聚 (100 °C)。由于 TAz 比 PO 更易于和羧基阴离子反应, 因而优先发生 PA-TAz 的 ROAP, 之后再继续进行 PA-PO 的 ROAP, 从而一步合成具有明确结构且窄分子量分布的 (AB)_n(AC)_m 型聚酯磺酰胺-b-聚酯嵌段共聚物^[79]。

2.2 ROAP 与 ROP 的串联

2006 年, Döring 与 Huang 等分别尝试将 ROAP 与 ROP 结合, 发现锌基或锌-铁基催化剂能用于 CO₂、环氧与环酯的三元共聚, 然而并未对其机理和产物结构进行深入探讨^[117, 118]。随后, 以铝、铬、钴或锌基催化剂实现这 3 种单体的序列选择性三元共聚的报道不断涌现。即先发生环状酸酐或 CO₂ (A) 与环氧 (B) 的 ROAP, 紧接

着再发生环酯 (C) 的 ROP, 从而一步构筑具有 (AB)_nC_m 型序列结构的杂化嵌段共聚物^[80-91]。例如, 锌基催化剂对于从环状酸酐、CHO 和 ε-癸内酯 (ε-DL) 的混合物中一步合成 (AB)_nC_m 型嵌段共聚物具有优异的催化活性^[82]。基于此, 在锌基催化剂的作用下 (100 °C), 当内酯完全转化后向体系内引入 CO₂, 能够合成一种五嵌段四元共聚物聚碳酸酯-b-聚酯-b-聚酯-b-聚酯-b-聚碳酸酯^[86]。

同样, 无金属催化剂在 (AB)_nC_m 型嵌段共聚物的一步合成中同样展示出良好的催化效力和对聚合物结构的控制性^[93-96]。2017 年作者课题组研究发现, 在非亲核性有机磷腈碱 (^tBuP₁) 的催化下, PA 能与 EO 进行活性 ROAP, 产物中的单体单元具有严格的交替序列结构, 分子量较高 (51.7 kg · mol⁻¹) 且分布较窄 (<1.1)^[119]。借助该体系的活性/可控特征, 通过分步投入单体, PA 与 EO 的 ROAP 和左旋丙交酯 (L-LA) 的 ROP 能够连续进行 (60 °C), 从而“一锅法”合成结构明确的 PLLA-b-P (PA-alt-EO)-b-PLLA 三嵌段三元共聚物^[119]。进一步研究发现, 醇引发的 PA、环氧与外消旋丙交酯 (LA) 的序列选择性三元共聚也能在^tBuP₁ 的催化下进行, 成功实现具有明确序列结构且分子量可控的 (AB)_nC_m 型嵌段共聚物的一步合成 (图 6)^[93, 94]。其反应机理如下: 首先^tBuP₁ 活化的羟基物种与 PA 的反应速率远远高于 LA, 因而第一阶段只能进行 PA 和环氧的 ROAP 并生成 (AB)_n 型交替共聚物。当 PA 转化 (接近) 完全后, LA 以交替共聚物链末端为引发位点发生原位均聚 (ROP), 两个阶段的聚合反应均具有高度的化学选择性, 尤其是环氧与羟基的反应在全过程中均不能发生, 从而自发形成 (AB)_nC_m 型聚酯-b-聚酯嵌段共聚物 (图 6)。进一步地, 5 种环氧包括 PO、氧化苯乙烯 (SO)、烯丙基缩水甘油醚 (AGE)、正丁基缩水甘油醚 (“BGE) 和 CHO, 4 种环状酸酐包括 PA、5-降冰片烯-外-2,3-二羧酸酐 (endo-NA)、DGA 和 SA, 以及 4 种醇类引发剂包括苯甲醇、对苯二甲醇、甘油和半乳糖醇被用于上述三元共聚体系, 合成了一系列主链、侧基和拓扑结构丰富的嵌段聚酯。此外, 另一种结构相似的磷腈碱 BEMP 对上述三元共聚同样显示出良好的催化效力^[94]。王勇等发现, 在 Et₃B 和 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯 (DBU) 以 2:1 投料比进行投料时, PA 与 PO 的 ROAP、LA 的 ROP 以及 PO 的 ROP 能依次有序地进行, 一步合成 PPO-b-PLLA-b-P (PA-alt-PO)-b-PLLA-b-PPO 五嵌段三元共聚物^[95]。同时, 该催化体系具有普适性, EO 和其他环状酸酐, 包括 SA、endo-NA 和四氢邻苯二甲酸酐 (THPA) 均能成为该三元共聚体系的适用单体。2020 年 Song 等还报道了一种羟基功能化离子液体 (HEMIMB) 催化/引发的 PA-环氧-LA 序列选择性三元嵌段共聚 (图 5)^[96]。

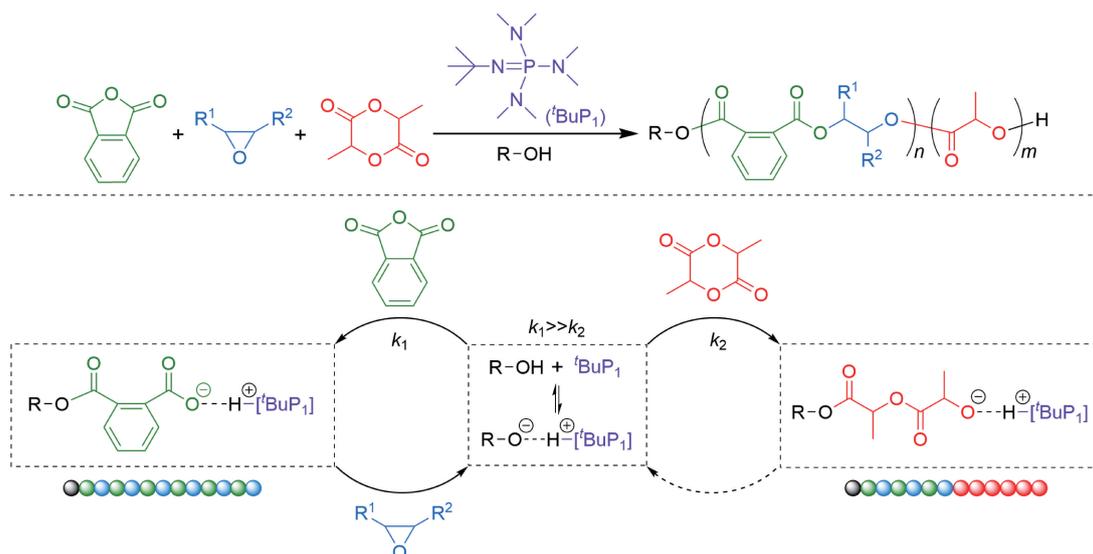


图 6 “动力学控制法”进行环状酸酐、环氧和 LA 的序列选择性三元共聚，一步合成 $(AB)_n C_m$ 型杂化嵌段共聚物^[93]

Fig. 6 One-step synthesis of $(AB)_n C_m$ type hybrid block terpolymers by kinetically controlled sequence-selective terpolymerization of cyclic anhydride, epoxide, and LA^[93]

2021 年，李悦生和王彬等报道了在 4-甲基羟吡啶(4-MOP)存在下，醇能够引发氧-羧基环内酸酐(OCA，包括 Me-OCA、Ph-OCA 和 Bnz-OCA)、环状酸酐和环氧的三元共聚^[97]。OCA 单体极高的亲核性确保它可以优先于环状酸酐与活性羟基物种反应。因而该体系先进行 OCA(A)的 ROP，再进行环状酸酐(B)和环氧(C)的 ROAP，且 OCA 释放出的 CO_2 不参与 ROAP 过程，从而一步合成具有 $C_n(AB)_m$ 型结构的聚酯-*b*-聚酯嵌段共聚物(图 5)。当引发剂为二醇时，所获得的 $(AB)_m C_n(AB)_m$ 型三嵌段共聚物与上述环氧-酸酐-环酯三元共聚体系相应的 $C_m(AB)_n C_m$ 型产物具有正好相反的序列结构。此外，将 LA(单体 D)引入该共聚体系中，其 ROP 能在上述 $(AB)_m C_n(AB)_m$ 型嵌段共聚物形成后自链末端原位进行，从而一步合成出 $D_2(AB)_x C_x(AB)_y D_2$ 型五嵌段四元共聚物^[97]。2019 年，Williams 等报道了利用金属催化剂可使得 OCA 进行 ROP 过程中释放的 CO_2 在 OCA 消耗殆尽后与环氧发生 ROAP，从 OCA 和环氧的混合物中一步合成聚酯-*b*-聚碳酸酯二元嵌段共聚物^[99]。即 OCA 释放的 CO_2 代替环状酸酐充当了单体 B。近期，陶友华等的报道证实，在以 PPNCI 为代表的鎓盐和 Et_3B 双组分催化/引发体系作用下，OCA(Bnz-OCA、Me-OCA、Val-OCA 和 Leu-OCA)与环氧(CHO 等)也可发生类似的一步嵌段共聚^[98]。例如，首先进行 Me-OCA 的 ROP，在生成第一嵌段(聚酯)的同时释放 CO_2 。待 Me-OCA 的转化率大于 99% 时， CO_2 与环氧从聚酯链末端原位进行 ROAP，以高转化率(>90%)生成第二嵌段(图 5)。与金属催化剂相比，无

金属催化剂能够实现 CO_2 在较低分压下的完全再利用和对环状碳酸酯副产物的完全抑制。

早期发展的基于 ROAP 的一步嵌段共聚方法中，除环状酸酐与环氧外，第三单体的引入是必不可少的。前文提到，陶友华等巧妙地将第一阶段聚合时从单体中释放的副产物(CO_2)作为“第三单体”参与第二阶段聚合，实现了聚酯-*b*-聚碳酸酯二元嵌段共聚物的一步合成。以上方法获得的产物中，2 种或 3 种嵌段组分均为聚酯或聚碳酸酯，结构和理化性质较为接近，可能不利于自组装、微观相分离等嵌段共聚物基本性能和用途的展现。在环氧和环状酸酐的 ROAP 中，环氧的投料量一般(远)多于环状酸酐，其目的是帮助环状酸酐充分溶解，并促进环氧开环(决速步)，提高共聚反应的整体速率。以往针对 ROAP 的研究中，抑制环氧自聚和聚醚的生成是研究重点之一^[120]。换角度思考，若将 ROAP 结束后剩余的环氧作为“第三单体”加以利用，则可获得 $(AB)_n B_m$ 型嵌段共聚物^[100-102]。前文提到，环氧与 PA 能在 $tBuP_1$ 的催化下进行 ROAP，而环氧在该体系中不能发生自聚，即无法与活性羟基物种反应^[119]。另一方面，超强磷腈碱 $tBuP_4$ 虽能催化环氧(尤其是 EO)发生可控 ROP，却会导致 ROAP 进程中或结束后发生大规模的破坏性酯交换反应，使得聚合物结构失控^[119, 121]。因此，单组分有机碱催化剂无法在环状酸酐-环氧二元共聚体系中实现 ROAP 和 ROP 的可控串联。

2018 年，张兴宏等与作者课题组发现由 Et_3B 和有机碱组成的双组分催化剂可使 EO、PO 等环氧单体发生高

效、高选择性的活性/可控 ROP^[122, 123]。鉴于此, 作者课题组以醇为引发剂、Et₃B-^tBuP₁ 为催化剂实施 PA 和环氧 (EO 或 PO) 的共聚, 发现在室温下 PA-环氧的 ROAP 和环氧的 ROP 能够依次有序地进行, 一步合成具有 (AB)_nB_m 型结构的聚酯-*b*-聚醚嵌段共聚物 (图 7), 分子量可控 (高达 60.0 kg·mol⁻¹) 且分布较窄 (<1.15)。由于聚醚和聚酯段的理化性质差异较大, 该类嵌段共聚物很容易在本体中发生微观相分离, 或在选择性溶剂 (水或醇) 中自组装形成单分散的纳米级胶束聚集体^[100]。实验结果显示, Lewis 酸对活性羟基和环氧的反应 (ROP) 具有显著的促进作用, 而对它与酸酐的反应 (ROAP) 具有一

定的抑制作用。因而, 适当的 Lewis 酸碱比例可充分增大两种聚合的活性差异, 是实现一步嵌段共聚的关键。此外, 通过调节 Lewis 酸碱的比例, 可简便而有效地调控共聚物的序列结构, 获得分子量和单体组成一致的醚酯嵌段、锥形、梯度、无规共聚物^[124]。类似的嵌段共聚物也能在 ^tBuP₂-Et₃B 的催化下一步合成 (60 °C), 通过使用 PA、5-降冰片烯-外-2,3-二羧酸酐 (*exo*-NA)、THPA、卡龙酸酐 (CA) 和 SA 等环状酸酐和 PO、BO、AGE 和 ⁿBGE 等环氧的组合, 丰富了共聚物的结构^[101]。同年, Williams 等使用铬基催化剂也实现了这类聚酯-*b*-聚醚嵌段共聚物的一步合成^[102]。

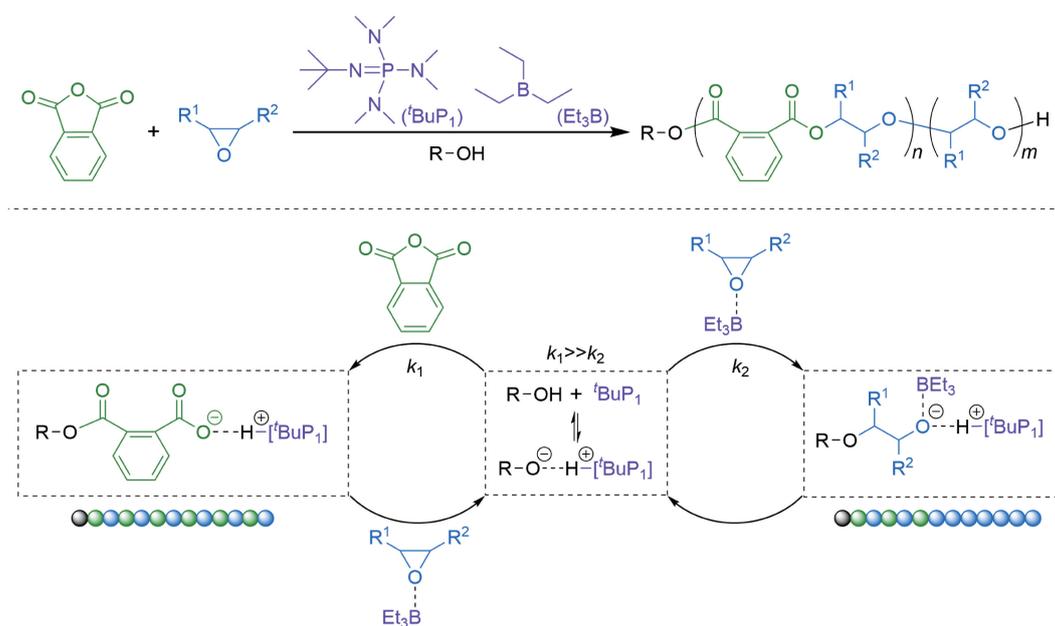


图 7 “动力学控制法”进行环状酸酐和环氧的序列选择性二元共聚, 一步合成 (AB)_nB_m 型杂化嵌段共聚物^[100]

Fig. 7 One-step synthesis of (AB)_nB_m type hybrid block copolymers by kinetically controlled sequence-selective copolymerization of cyclic anhydride and epoxide^[100]

前文提到, 在 ^tBuP₁ 的催化下, Hadjichristidis 等通过 PA、TAz 与 PO 的三元共聚能一步合成聚酯磺酰胺-*b*-聚酯嵌段共聚物。该课题组还利用 TAz 的均聚能力, 以 ^tBuP₂ 为催化剂, 在 PA-TAz 的 ROAP 完成后使过量的 TAz 充当“第三单体”, 从聚酯磺酰胺链末端进行原位 ROP, 一步合成 (AB)_nB_m 型嵌段共聚物, 即 P (PA-*alt*-TAz)-*b*-PTAz^[103]。

与环氧和 *N*-磺酰基氮杂环丙烷类似, 环硫化物 (环硫乙烷, ES, 及其衍生物) 也具有 ROP (均聚) 和 ROAP (共聚单体为环状酸酐或 ITC) 的特性^[125]。最近, 伍广朋等报道了以 PPNCI 为代表的鎓盐引发的 ITC 与环硫单体的 ROAP, 合成一系列结构明确的聚二硫代亚胺碳酸酯。作者在此基础上尝试了数种 ITC 和 ES 衍生物的组合, ITC 的取代基包括苯基 (PhITC)、甲基 (TITC)、4-氟苯

基 (FITC)、1-萘基 (NITC)、乙基 (EITC)、异丙基 (ⁱPrITC), ES 衍生物包括环硫丙烷 (PS)、环硫丁烷 (BS)、3-烯丙氧基丙基-1,2-环硫醚 (APE)。通过提升 ES 的用量, 在 ITC 与 ES 的 ROAP 完成之后, 过量的 ES 能直接作为“第三单体”, 从而一步合成 (AB)_nB_m 型嵌段共聚物, 即 P (ITC-*alt*-ES)-*b*-PES。作者还利用链末端的硫醇易氧化偶联的特性, 通过引入空气将两嵌段共聚物偶联为聚硫醚位于中间的三嵌段共聚物, 并研究了它作为热塑性弹性体的性能 (图 5)^[104]。

3 双功能引发剂法

上文介绍的“动力学控制法”目前主要适用于杂环单体 (包括含杂原子的累积双键单体) 的一步嵌段共聚, 而乙烯基单体参与的此类一步嵌段共聚尚未见报道。乙烯

性中心可能与 RAFT 试剂中的硫代(碳酸)酯基团,或极性乙烯基单体中的酯键等非聚合基团发生副反应。

早期的报道中, LA、L-LA、三亚甲基碳酸酯(TMC)、 δ -戊内酯(δ -VL)和 ϵ -己内酯(ϵ -CL)能够在特定无金属催化剂的作用下与乙烯基单体共聚,一步生成杂化嵌段共聚物^[134-138]。例如, Youk 等报道了以 4-氰基-4-(硫代苯甲酰)戊酸(ACP)为双功能引发剂,磷酸二苯酯(DPP)和 2,2'-偶氮双(4-甲氧-2,4-二甲基戊腈)分别为 ROP 的催化剂和初始自由基引发剂,在 30 °C 下能同时引发 ϵ -CL 的 ROP 和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 RAFT 聚合,一步合成具有明确结构和较窄分子量分布(<1.15)的 PMMA-*b*-PCL 嵌段共聚物。RAFT 聚合与 DPP 催化的 ROP 无相互干扰,主要得益于 RAFT 试剂在酸性条件下的稳定性。甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸叔丁酯(*t*BMA)、 δ -VL 也适用于该催化聚合体系(图 9a)^[134]。然而, ACP 并不能用于丙烯酸酯和苯乙烯类单体,而且 ACP 与有机碱催化的 ROP 不相容,因而无法将杂环单体扩展至 LA 或 L-LA。为此,该课题组设计了另一种双功

能引发剂, 4-氰基-4-[(十二烷基硫烷基硫代羰基)硫烷基]戊醇(CDP), 它能实现 MMA、BMA、*t*BMA、丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和苯乙烯(St)等多种乙烯基单体的可控 RAFT 聚合,也能在 DPP 或 DMAP 的催化下引发 δ -VL、 ϵ -CL、TMC 和 LA 的 ROP^[135]。由于具有更高的碱耐受性, MMA 的 RAFT 聚合和 DMAP 催化下 LA 的 ROP 可以同时进行,因而能够一步合成 PMMA-*b*-PLA 嵌段共聚物。由于 NIPAM 中氮原子的弱碱性会使 DPP 失活,而 DMAP 无法催化 δ -VL 和 ϵ -CL 的 ROP,因而通过一步法只能合成 PNIPAM-*b*-PLLA 嵌段共聚物。

2012 年, Cheng 等以一种含有降冰片烯基和羟基的 RAFT 试剂为双功能引发剂,一步合成了由 PLA 和聚苯乙烯(PS)构成的两嵌段共聚物。该共聚物能作为大分子单体,经 ROMP 得到双刷共聚物^[136]。此外,以其他几种含有羟基和 RAFT 基团的小分子为双功能引发剂, DMAP 催化的 L-LA 的 ROP 和热诱导的数种乙烯基单体的 RAFT 聚合能够同时进行,包括甲基丙烯酸二甲胺乙酯

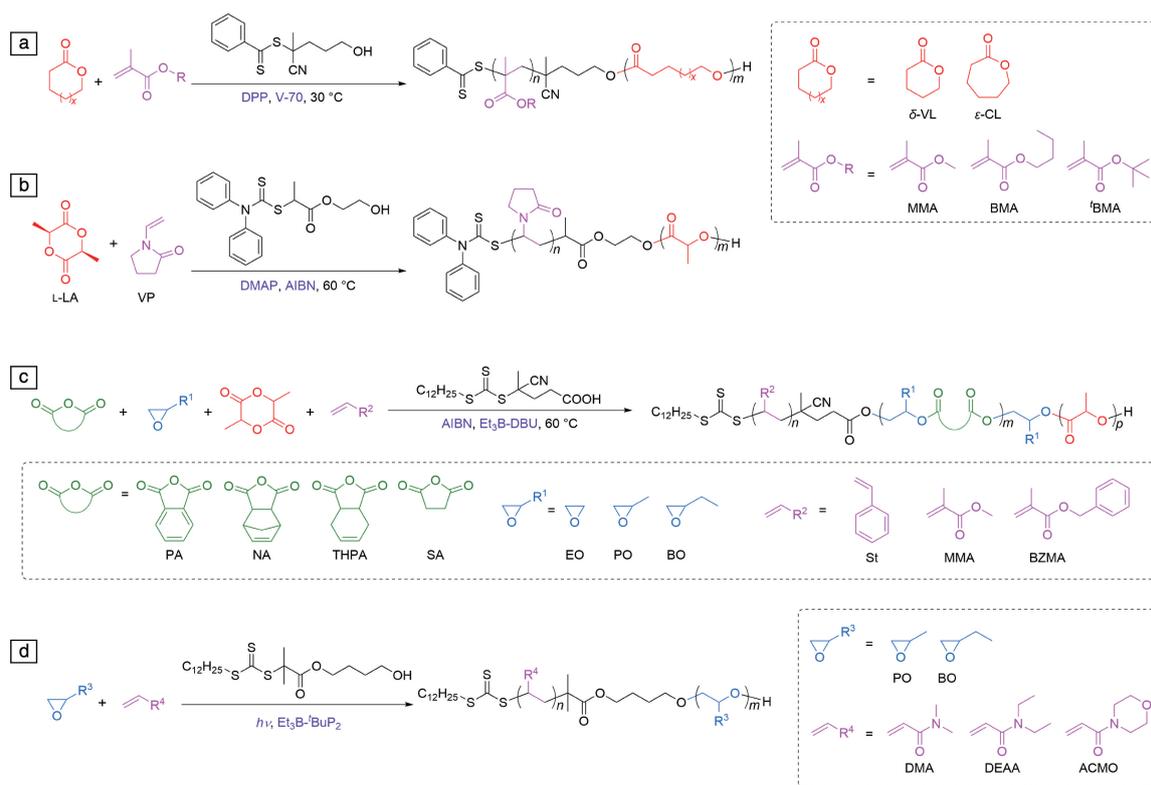


图 9 “双功能引发剂法”一步合成杂化嵌段共聚物代表性路径,热诱导 RAFT 聚合与有机酸催化 ROP 的结合(a)^[134],热诱导 RAFT 聚合与有机碱催化 ROP 的结合(b)^[138],热诱导 RAFT 聚合与无金属 Lewis 酸碱对催化 ROAP-ROP 的结合(c)^[140],光诱导 RAFT 聚合与无金属 Lewis 酸碱对催化 ROP 的结合(d)^[141]

Fig. 9 Representative pathways for one-step synthesis of hybrid block copolymers using bifunctional initiators, including the combinations of thermally induced RAFT polymerization and organic acid catalyzed ROP (a)^[134], thermally induced RAFT polymerization and organobase catalyzed ROP (b)^[138], thermally induced RAFT polymerization and metal-free Lewis pair catalyzed ROAP-ROP (c)^[140], photo-induced RAFT polymerization and metal-free Lewis pair catalyzed ROP (d)^[141]

(DMAEMA)、甲基丙烯酸寡聚乙二醇酯(OEGMA)、*N*-乙烯吡咯烷酮(VP)和 *N*-乙烯基咪唑(VK)，一步合成多种杂化嵌段共聚物(图 9b)^[137, 138]。2020 年,王勇等利用一种结合了三硫代碳酸酯与羧基的双功能引发剂,能够将无金属 Lewis 酸碱对催化的 ROAP-ROP 与 RAFT 聚合很好地结合。其中,羧基在 DBU-Et₃B 的催化下引发环状碳酸酐和环氧的 ROAP,紧接着继续进行 LA 的 ROP。另一边,乙烯基单体,包括 MMA、St、甲基丙烯酸苄酯(BZMA),在偶氮二异丁腈(AIBN)的热诱导下进行 RAFT 聚合。3 种聚合反应良好的相容性与独立性保证了所得的三嵌段四元共聚物具有可控的分子量和较窄的分布(图 9c)^[140]。

近年来,光诱导/控制的自由基聚合成为高分子合成化学的研究热点之一,并在构筑复杂高分子结构方面展现出独特的优势^[156-159]。例如,Boyer 和 Xu 等通过将 DPP 催化的 ROP 与光诱导电子/能量转移 RAFT 聚合(PET-RAFT)相结合,在光催化剂 Ir(ppy)₃ 的作用下,一步合成了一系列结构明确的聚(ϵ -己内酯)-*b*-聚丙烯酸甲酯嵌段共聚物(PCL-*b*-PMA),分子量可控(达到 17.9 kg·mol⁻¹)且分布较窄(<1.15)^[139]。作者尝试了 3 种合成 PCL-*b*-PMA 的方法:①“一锅两步法”,先实施 MA 的 PET-RAFT 聚合,后实施 ϵ -CL 的 ROP;②反向“一锅两步法”,先实施 ϵ -CL 的 ROP,后实施 MA 的 PET-RAFT 聚合;③“一步法”,同时实施 MA 的 PET-RAFT 聚合与 ϵ -CL 的 ROP。3 种方法均能得到结构明确的嵌段共聚物,通过调节单体投料配比能实现嵌段长度和比例的控制。2021 年,作者课题组和 Sumerlin 等合作报道了第一例光诱导 RAFT 聚合与无金属催化 ROP 的结合体系(图 9d)。以含有羟基的三硫代碳酸酯为双功能引发剂,在紫外光

照下实施 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMA)等丙烯酰胺类单体 RAFT 聚合,同时在 ^tBuP₂-Et₃B 的催化下实施 PO 或 BO 的 ROP。无金属 Lewis 酸碱对的使用保证活性羟基物种只选择性地和环氧反应,避免了 RAFT 试剂的醇解等副反应;而光诱导 RAFT 聚合温和的反应条件(室温,无需加热)进一步确保了两种聚合反应的互不干扰。这两点是实现聚丙烯酰胺-*b*-聚醚杂化嵌段共聚物的一锅或一步合成的关键^[141]。

3.2 ROP/ROAP 与 ATRP/ROMP 的结合

早期发展的 ATRP 需要较高浓度的铜盐和有机配体以保证自由基聚合的活性和可控性,因而与无金属催化聚合体系相容性较差。近年来,ATRP 新技术的不断面世,尤其是无金属催化 ATRP 的快速发展,为解决这一问题提供了重要途径^[160, 161]。2017 年,Yilmaz 等报道了一种结合了 ROP 和 ATRP 且完全无金属催化的一步杂化嵌段共聚方法。其中,^tBuP₂ 催化下 ϵ -CL 的 ROP 与日光驱动的乙烯基单体(MMA、St、NIPAM、BA)的 ATRP 在双功能引发剂溴代异丁酸乙二醇酯的引发下同时进行(30 °C),两个反应互不干扰,一步可控合成了一系列结构明确的嵌段共聚物(图 10a)^[152]。研究结果还显示,该方法不适用于 PMMA-*b*-PLLA 的一步合成。但是,在 ϵ -CL 完全转化后向体系中加入 L-LA,能够得到三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PCL-*b*-PLLA。作者还将该同步聚合方法用于构筑多种不同拓扑结构的嵌段共聚物,例如使用含有一个 ATRP 引发基团和两个羟基的三官能双功能引发剂,能够一步合成 PMMA-(PCL)₂ 以及 PS-(PCL)₂ 杂臂星形共聚物(图 10a)^[153]。2021 年,雷琳等报道了以三溴乙醇为双功能引发剂、三芳基铈六氟磷酸盐硫鎓盐(THS)为

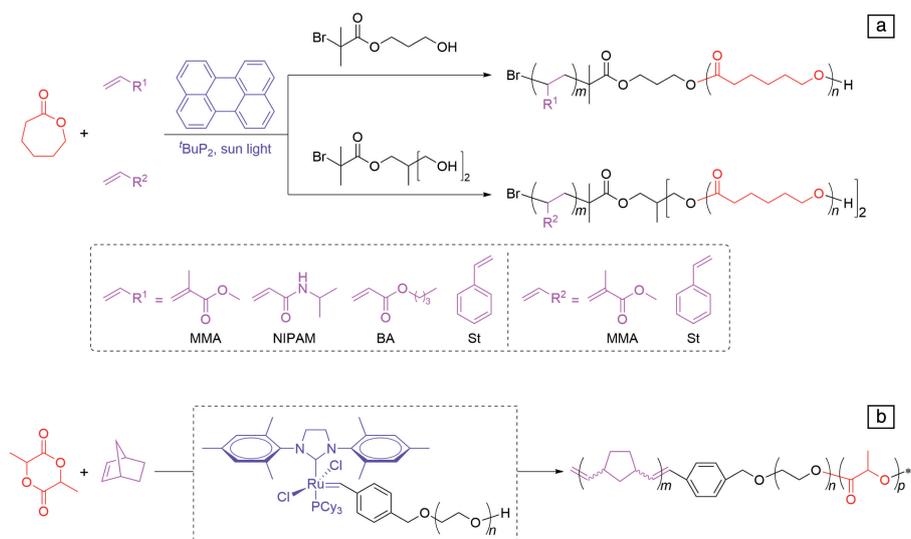


图 10 “双功能引发剂法”结合 ROP 与 ATRP(a)^[152, 153] 或 ROMP(b)^[155] 一步合成杂化嵌段共聚物

Fig. 10 One-step synthesis of hybrid block copolymers via simultaneous ROP and ATRP (a)^[152, 153] or ROMP (b)^[155]

无金属催化剂、碳酸丙烯酯为溶剂,在室温下实现同步光诱导 MMA 的 ATRP 与 TMC 的 ROP,一步合成嵌段共聚物,该方法也适用于 BZMA 和 δ -VL 的组合(图 8)^[154]。

从混合单体中同步进行 ROP 和 ROMP 也有报道。例如, Klapper 等以一种预先合成的 α -乙基- ω -羟基聚乙二醇作为双功能引发剂,在室温下同时引发降冰片烯(NB)的 ROMP 和 L-LA 的 ROP,一步合成聚降冰片烯-*b*-聚乙二醇-*b*-聚左旋丙交酯(PNB-*b*-PEG-*b*-PLLA)(图 10b)。该反应中, L-LA 的 ROP 在 1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-4,5-二氢咪唑-2-亚基(SIMes)的催化下由大分子引发剂的羟基端开始进行,而 NB 的 ROMP 在 Grubbs 二代催化剂的作用下由乙烯基端开始进行,两个反应相容性良好。所得三嵌段三元共聚物在亲水/疏水的环境中展现出不同的聚集行为^[155]。

4 结 语

嵌段共聚物,尤其是杂化嵌段共聚物的“一步法”序列选择性合成是高分子材料先进合成方法的重要组成部分,具有显著的前沿性和挑战性。近 20 年来,无金属(有机)催化开环聚合获得了前所未有的快速发展,产生了许多机理独特、效率和选择性优异的催化体系,并且在杂化嵌段共聚物的“一步法”可控合成中,特别是提高异源单体聚合反应相容性方面展现出独特的优势。此外,杂环单体种类丰富,聚合基团的结构和活性差异较大,为满足一步嵌段共聚的苛刻动力学要求提供了新的机遇。无金属催化的开环聚合已成为推动一步嵌段共聚发展进步的强有力引擎。然而,现有研究的局限性也较明显:① 动力学控制法多以环氧、环状酸酐(以 PA 为主)和环酯或 CO₂ 的组合为研究对象,生成的聚酯-聚酯或聚酯-聚碳酸酯嵌段共聚物往往由于主链结构相近,而难具有显著的自组装、微观相分离等行为;② 为满足苛刻的共聚动力学需求,诉诸结构和活性特殊却难以规模化应用的非常规单体;③ 动力学控制法多以三组分或多组分混合单体为原料,在更为简单的二元共聚体系中一步合成经典的 A_nB_m 型嵌段共聚物却非常罕见,而双功能引发剂法往往需要定制合成结构较为复杂的小分子,且机理相异而又完全相容的聚合反应也并不多见;④ 对于实现严格的序列选择性,缺乏普适性反应原理和催化策略。因而,通过催化体系和共聚机制的革新或优化,扩展适用原料(尤其是常规单体),丰富产物的结构和性能,将是杂化嵌段共聚物一步合成方法继续发展过程中的关键。

参考文献 References

[1] HADJICHRISTIDIS N, PISPAS S, FLOUDAS G. Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications [M].

Hoboken, New Jersey, United States: John Wiley & Sons, 2003.

[2] BATES F S, HILLMYER M A, LODGE T P, *et al.* Science[J], 2012, 336(6080): 434-440.

[3] PERRY S L, SING C E. ACS Macro Letters[J], 2020, 9(2): 216-225.

[4] KATAOKA K, HARADA A, NAGASAKI Y. Advanced Drug Delivery Reviews[J], 2001, 47(1): 113-131.

[5] RUZETTE A V, LEIBLER L. Nature Materials[J], 2005, 4(1): 19-31.

[6] KWON G S, KATAOKA K. Advanced Drug Delivery Reviews[J], 2012, 64: 237-245.

[7] SCHACHER F H, RUPAR P A, MANNERS I. Angewandte Chemie International Edition[J], 2012, 51(32): 7898-7921.

[8] RÖSLER A, VANDERMEULEN G W M, KLOK H A. Advanced Drug Delivery Reviews[J], 2012, 64: 270-279.

[9] HILLMYER M A, TOLMAN W B. Accounts of Chemical Research [J], 2014, 47(8): 2390-2396.

[10] BATES C M, BATES F S. Macromolecules[J], 2017, 50(1): 3-22.

[11] ZHU Y, YANG B, CHEN S, *et al.* Progress in Polymer Science[J], 2017, 64: 1-22.

[12] WANG W, LU W, GOODWIN A, *et al.* Progress in Polymer Science [J], 2019, 95: 1-31.

[13] LEE D C, LAMM R J, PROSSNITZ A N, *et al.* Advanced Healthcare Materials[J], 2019, 8(6): 1800861.

[14] MIR S, RYDZEK G, NAGAHARA L, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2020, 167: 037502.

[15] BERNAERTS K V, DU PREZ F E. Progress in Polymer Science[J], 2006, 31(8): 671-722.

[16] YILDIRIM I, WEBER C, SCHUBERT U S. Progress in Polymer Science[J], 2018, 76: 111-150.

[17] DOMSKI G J, ROSE J M, COATES G W, *et al.* Progress in Polymer Science[J], 2007, 32(1): 30-92.

[18] ROBERT C, THOMAS C M. Chemical Society Reviews[J], 2013, 42 (24): 9392-9402.

[19] STÖBER T, CHEN T T D, ZHU Y, *et al.* Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences[J], 2018, 376(2110): 20170066.

[20] DEACY A C, GREGORY G L, SULLEY G S, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2021, 143(27): 10021-10040.

[21] FUCHISE K, CHEN Y, SATOH T, *et al.* Polymer Chemistry [J], 2013, 4(16): 4278-4291.

[22] BROWN H A, WAYMOUTH R M. Accounts of Chemical Research [J], 2013, 46(11): 2585-2596.

[23] FÈVRE M, PINAUD J, GNANOU Y, *et al.* Chemical Society Reviews [J], 2013, 42(5): 2142-2172.

[24] LIU D, CHEN E Y X. Green Chemistry[J], 2014, 16(3): 964-981.

[25] THOMAS C, BIBAL B. Green Chemistry[J], 2014, 16(4): 1687-1699.

[26] NAUMANN S, DOVE A P. Polymer Chemistry [J], 2015, 6(17):

- 3185–3200.
- [27] KAMBER N E, JEONG W, WAYMOUTH R M, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2007, 107(12): 5813–5840.
- [28] MACMILLAN D W C. *Nature*[J], 2008, 455(7211): 304–308.
- [29] KIESEWETTER M K, SHIN E J, HEDRICK J L, *et al.* *Macromolecules*[J], 2010, 43(5): 2093–2107.
- [30] DOVE A P. *ACS Macro Letters*[J], 2012, 1(12): 1409–1412.
- [31] MESPOUILLE L, COULEMBIER O, KAWALEC M, *et al.* *Progress in Polymer Science*[J], 2014, 39(6): 1144–1164.
- [32] OTTOU W N, SARDON H, MECERREYES D, *et al.* *Progress in Polymer Science*[J], 2016, 56: 64–115.
- [33] LIU S, REN C, ZHAO N, *et al.* *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2018, 39(24): 1800485.
- [34] XIA Y, ZHAO J. *Polymer*[J], 2018, 143: 343–361.
- [35] PAPPURU S, CHAKRABORTY D. *European Polymer Journal*[J], 2019, 121: 109276.
- [36] SONG Q, HU S, ZHAO J, *et al.* *Chinese Journal of Polymer Science*[J], 2017, 35(5): 581–601.
- [37] HU S, ZHAO J, ZHANG G, *et al.* *Progress in Polymer Science*[J], 2017, 74: 34–77.
- [38] GRUNE E, APPOLD M, MÜLLER A H E, *et al.* *ACS Macro Letters*[J], 2018, 7(7): 807–810.
- [39] GRUNE E, JOHANN T, APPOLD M, *et al.* *Macromolecules*[J], 2018, 51(9): 3527–3537.
- [40] GALANOS E, GRUNE E, WAHLEN C, *et al.* *Macromolecules*[J], 2019, 52(4): 1577–1588.
- [41] VON TIEDEMANN P, BLANKENBURG J, MACIOL K, *et al.* *Macromolecules*[J], 2019, 52(3): 796–806.
- [42] YASIR M, LIU P, MARKWART J C, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2020, 59(32): 13597–13601.
- [43] WAHLEN C, BLANKENBURG J, VON TIEDEMANN P, *et al.* *Macromolecules*[J], 2020, 53(23): 10397–10408.
- [44] STEUBE M, JOHANN T, HÜBNER H, *et al.* *Macromolecules*[J], 2020, 53(13): 5512–5527.
- [45] GLEED T, RIEGER E, BLANKENBURG J, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2018, 140(41): 13407–13412.
- [46] BROCAS A L, MANTZARIDIS C, TUNC D, *et al.* *Progress in Polymer Science*[J], 2013, 38(6): 845–873.
- [47] CHILDERS M I, LONGO J M, van ZEE N J, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(16): 8129–8152.
- [48] XUE Z, HE D, XIE X. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(38): 19218–19253.
- [49] HERZBERGER J, NIEDERER K, POHLIT H, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2016, 116(4): 2170–2243.
- [50] RYZHAKOV D, PRINTZ G, JACQUES B, *et al.* *Polymer Chemistry*[J], 2021, 12(20): 2932–2946.
- [51] LUO M, ZHANG X H, DARENSBOURG D J. *Accounts of Chemical Research*[J], 2016, 49(10): 2209–2219.
- [52] LI Y, ZHANG Y Y, HU L F, *et al.* *Progress in Polymer Science*[J], 2018, 82: 120–157.
- [53] DARENSBOURG D J. *Green Chemistry*[J], 2019, 21(9): 2214–2223.
- [54] HEPBURN C, ADLEN E, BEDDINGTON J, *et al.* *Nature*[J], 2019, 575(7781): 87–97.
- [55] LIANG J, YE S, WANG S, *et al.* *Polymer Journal*[J], 2020, 53: 3–27.
- [56] LIANG X, TAN F, ZHU Y. *Frontiers in Chemistry*[J], 2021, 9: 647245.
- [57] PLAHER A J, WILLIAMS C K. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2021, 60(1): e202104495.
- [58] ZHANG H, HU S, ZHAO J, *et al.* *Macromolecules*[J], 2017, 50(11): 4198–4205.
- [59] LI H, LUO H, ZHAO J, *et al.* *Macromolecules*[J], 2018, 51(6): 2247–2257.
- [60] JI H Y, CHEN X L, WANG B, *et al.* *Green Chemistry*[J], 2018, 20(17): 3963–3973.
- [61] KERNBICHL S, REITER M, MOCK J, *et al.* *Macromolecules*[J], 2019, 52(21): 8476–8483.
- [62] JIA M, ZHANG D, DE KORT G W, *et al.* *Macromolecules*[J], 2020, 53(13): 5297–5307.
- [63] SULLEY G S, GREGORY G L, CHEN T T D, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2020, 142(9): 4367–4378.
- [64] WU G P, DARENSBOURG D J, LU X B. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(42): 17739–17745.
- [65] DARENSBOURG D J, WU G P. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52(40): 10602–10606.
- [66] WU G P, DARENSBOURG D J. *Macromolecules*[J], 2016, 49(3): 807–814.
- [67] ZHAO Y, WANG Y, ZHOU X, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2019, 58(40): 14311–14318.
- [68] WANG Y, ZHAO Y, ZHU S, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2020, 132(15): 6044–6050.
- [69] PAUL S, ROMAIN C, SHAW J, *et al.* *Macromolecules*[J], 2015, 48(17): 6047–6056.
- [70] KERNBICHL S, REITER M, ADAMS F, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2017, 139(20): 6787–6790.
- [71] HU C, DUAN R, YANG S, *et al.* *Macromolecules*[J], 2018, 51(12): 4699–4704.
- [72] JESKE R C, ROWLEY J M, COATES G W. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2008, 47(32): 6041–6044.
- [73] LIU Y, GUO J Z, LU H W, *et al.* *Macromolecules*[J], 2018, 51(3): 771–778.
- [74] LIANG J, YE S, WANG W, *et al.* *Journal of CO₂ Utilization*[J], 2021, 49: 101558.
- [75] ZHANG J, WANG L, LIU S, *et al.* *Macromolecules*[J], 2021, 54(2): 763–772.
- [76] YE S, WANG W, LIANG J, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2020, 8(48): 17860–17867.

- [77] CHIDARA V K, BOOPATHI S K, HADJICHRISTIDIS N, *et al.* *Macromolecules*[J], 2021, 54(6): 2711–2719.
- [78] LAI T, ZHANG P, ZHAO J, *et al.* *Macromolecules*[J], 2021, 54(23): 11113–11125.
- [79] XU J, WANG X, HADJICHRISTIDIS N. *Nature Communications*[J], 2021, 12(1): 7124.
- [80] XU Y, WANG S, LIN L, *et al.* *Polymer Chemistry*[J], 2015, 6(9): 1533–1540.
- [81] LI Y, HONG J, WEI R, *et al.* *Chemical Science*[J], 2015, 6(2): 1530–1536.
- [82] ZHU Y, ROMAIN C, WILLIAMS C K. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(38): 12179–12182.
- [83] ROMAIN C, ZHU Y, DINGWALL P, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(12): 4120–4131.
- [84] ZHU Y, RADLAUER M R, SCHNEIDERMAN D K, *et al.* *Macromolecules*[J], 2018, 51(7): 2466–2475.
- [85] STÖBER T, MULRYAN D, WILLIAMS C K. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2018, 57(51): 16893–16897.
- [86] CHEN T T D, ZHU Y, WILLIAMS C K. *Macromolecules*[J], 2018, 51(14): 5346–5351.
- [87] STÖBER T, WILLIAMS C K. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2018, 57(21): 6337–6341.
- [88] ZHOU Y, HU C, ZHANG T, *et al.* *Macromolecules*[J], 2019, 52(9): 3462–3470.
- [89] DIMENT W T, STÖBER T, KERR R W F, *et al.* *Catalysis Science & Technology*[J], 2021, 11: 1737–1745.
- [90] D'AURIA I, SANTULLI F, CICCONE F, *et al.* *ChemCatChem*[J], 2021, 13: 1–10.
- [91] LI X, DUAN R, HU C, *et al.* *Polymer Chemistry*[J], 2021, 12(11): 1700–1706.
- [92] XIA X, SUZUKI R, TAKOJIMA K, *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2021, 11: 5999–6009.
- [93] LI H, LUO H, ZHAO J, *et al.* *ACS Macro Letters*[J], 2018, 7(12): 1420–1425.
- [94] JI H Y, WANG B, PAN L, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2018, 57(51): 16888–16892.
- [95] ZHU S, WANG Y, DING W, *et al.* *Polymer Chemistry*[J], 2020, 11(10): 1691–1695.
- [96] SONG P, CHEN Y, LI Y, *et al.* *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2020, 41(23): 2000436.
- [97] LI C, DANG Y F, WANG B, *et al.* *Macromolecules*[J], 2021, 54(13): 6171–6181.
- [98] TANG J, LI M, WANG X, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2022, 61(15): e202115465.
- [99] RAMAN S K, RAJA R, ARNOLD P L, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2019, 55(51): 7315–7318.
- [100] LI H, HE G, CHEN Y, *et al.* *ACS Macro Letters*[J], 2019, 8(8): 973–978.
- [101] JI H Y, SONG D P, WANG B, *et al.* *Green Chemistry*[J], 2019, 21(22): 6123–6132.
- [102] STÖBER T, SULLEY G S, GREGORY G L, *et al.* *Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 2668.
- [103] XU J, HADJICHRISTIDIS N. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2021, 60(13): 6949–6954.
- [104] ZHU X F, YANG G W, XIE R, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2022, 61(7): e202115189.
- [105] LIU Y, HUANG K, PENG D, *et al.* *Polymer*[J], 2006, 47(26): 8453–8461.
- [106] LIU Y, XIAO M, WANG S, *et al.* *RSC Advances*[J], 2014, 4(19): 9503–9508.
- [107] MCGRAW M L, CHEN E Y X. *Macromolecules*[J], 2020, 53(15): 6102–6122.
- [108] ZHANG D, BOOPATHI S K, HADJICHRISTIDIS N, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(35): 11117–11120.
- [109] YANG J L, WU H L, LI Y, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2017, 56(21): 5774–5779.
- [110] ZHANG D D, FENG X, GNANOU Y, *et al.* *Macromolecules*[J], 2018, 51(15): 5600–5607.
- [111] HU L F, ZHANG C J, WU H L, *et al.* *Macromolecules*[J], 2018, 51(8): 3126–3134.
- [112] CHEN Z, YANG J L, LU X Y, *et al.* *Polymer Chemistry*[J], 2019, 10(26): 3621–3628.
- [113] PATIL N G, BOOPATHI S K, ALAGI P, *et al.* *Macromolecules*[J], 2019, 52(6): 2431–2438.
- [114] ZHANG C J, WU S Q, BOOPATHI S, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2020, 8(34): 13056–13063.
- [115] ZHANG J, WANG L, LIU S, *et al.* *Journal of Polymer Science*[J], 2020, 58(6): 803–810.
- [116] JIA M, ZHANG D, GNANOU Y, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2021, 9(30): 10370–10380.
- [117] KRÖGER M, FOLLI C, WALTER O, *et al.* *Advanced Synthesis & Catalysis*[J], 2006, 348(14): 1908–1918.
- [118] LIU S, XIAO H, HUANG K, *et al.* *Polymer Bulletin*[J], 2006, 56(1): 53–62.
- [119] LI H, ZHAO J, ZHANG G. *ACS Macro Letters*[J], 2017, 6(10): 1094–1098.
- [120] LONGO J M, SANFORD M J, COATES G W. *Chemical Reviews*[J], 2016, 116(24): 15167–15197.
- [121] XIA Y N, SHEN J Z, ALAMRI H, *et al.* *Biomacromolecules*[J], 2017, 18(10): 3233–3237.
- [122] CHEN Y, SHEN J, LIU S, *et al.* *Macromolecules*[J], 2018, 51(20): 8286–8297.
- [123] ZHANG C J, DUAN H Y, HU L F, *et al.* *ChemSusChem*[J], 2018, 11(24): 4209–4213.
- [124] ZDOVC B, LI H, ZHAO J, *et al.* *Analytic Chemistry*[J], 2022, 94(22): 7844–7852.
- [125] ZHU X F, XIE R, YANG G W, *et al.* *ACS Macro Letters*[J], 2021,

- 10(1): 135–140.
- [126] LE HELLAYE M, LEFAY C, DAVIS T P, *et al.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry[J], 2008, 46(9): 3058–3067.
- [127] ÖZTÜRK T, GÖKTAŞ M, HAZER B. Journal of Applied Polymer Science[J], 2010, 117(3): 1638–1645.
- [128] ÖZTÜRK T, ATALAR M N, GÖKTAŞ M, *et al.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry[J], 2013, 51(12): 2651–2659.
- [129] SEO M, MURPHY C J, HILLMYER M A. ACS Macro Letters[J], 2013, 2(7): 617–620.
- [130] GÖKTAŞ M, ÖZTÜRK T, ATALAR M N, *et al.* Journal of Macromolecular Science, Part A[J], 2014, 51(11): 854–863.
- [131] KANG M, LEE S Y, SHIN H H, *et al.* Polymer[J], 2016, 87: 108–113.
- [132] WANG Y, ZHAO Y, YE Y, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57(14): 3593–3597.
- [133] ZHAO Y, ZHU S, LI X, *et al.* CCS Chemistry[J], 2021, 3: 572–581.
- [134] YU Y, LI G, KANG H, *et al.* Colloid and Polymer Science[J], 2012, 290(16): 1707–1712.
- [135] KANG H U, YU Y C, SHIN S J, *et al.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry[J], 2013, 51(4): 774–779.
- [136] LI Y, THEMISTOU E, ZOU J, *et al.* ACS Macro Letters[J], 2012, 1(1): 52–56.
- [137] THEMISTOU E, BATTAGLIA G, ARMES S P. Polymer Chemistry[J], 2014, 5(4): 1405–1417.
- [138] SHIN S J, YU Y C, SEO J D, *et al.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry[J], 2014, 52(11): 1607–1613.
- [139] FU C, XU J, KOKOTOVIC M, *et al.* ACS Macro Letters[J], 2016, 5(4): 444–449.
- [140] ZHU S, ZHAO Y, NI M, *et al.* ACS Macro Letters[J], 2020, 9(2): 204–209.
- [141] XIA Y, SCHEUTZ G, EASTERLING C, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2021, 60(34): 18537–18541.
- [142] MECERREYES D, MOINEAU G, DUBOIS P, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 1998, 37(9): 1274–1276.
- [143] WEIMER M W, SCHERMAN O A, SOGAH D Y. Macromolecules[J], 1998, 31(23): 8425–8428.
- [144] NASSER-EDDINE M, DELAITE C, HURTREZ G, *et al.* European Polymer Journal[J], 2005, 41(2): 313–318.
- [145] HUANG C F, KUO S W, LEE H F, *et al.* Polymer[J], 2005, 46(5): 1561–1565.
- [146] DUXBURY C J, WANG W, DE GEUS M, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2005, 127(8): 2384–2385.
- [147] ZHOU J, VILLARROYA S, WANG W, *et al.* Macromolecules[J], 2006, 39(16): 5352–5358.
- [148] ÖZTÜRK T, ÇAKMAK I. Journal of Macromolecular Science, Part A[J], 2008, 45(7): 572–577.
- [149] ÖZTÜRK T, ÇAKMAK I. Journal of Applied Polymer Science[J], 2010, 117(6): 3277–3281.
- [150] ÖZTÜRK T, YAVUZ M, GÖKTAŞ M, *et al.* Polymer Bulletin[J], 2016, 73(6): 1497–1513.
- [151] DEGIRMENCI M, GOKKAYA C, DURGUN M. Polymer Journal[J], 2016, 48(2): 139–145.
- [152] AYDOĞAN C, KUTAHYA C, ALLUSHI A, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2017, 8(19): 2899–2903.
- [153] YILMAZ G. Polymers[J], 2019, 11(10): 1577.
- [154] LI M, ZHOU L, ZHANG Z, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2021, 12(35): 5069–5076.
- [155] FREUDENSPRUNG I, KLAPPER M, MÜLLEN K. Macromolecular Rapid Communications[J], 2016, 37(3): 209–214.
- [156] CHEN M, ZHONG M, JOHNSON J A. Chemical Reviews[J], 2016, 116(17): 10167–10211.
- [157] YILMAZ G, YAGCI Y. Polymer Chemistry[J], 2018, 9(14): 1757–1762.
- [158] PHOMMALYSACK-LOVAN J, CHU Y, BOYER C, *et al.* Chemical Communications[J], 2018, 54(50): 6591–6606.
- [159] CORRIGAN N, BOYER C. ACS Macro Letters[J], 2019, 8(7): 812–818.
- [160] CORBIN D A, MIYAKE G M. Chemical Reviews[J], 2022, 122(2): 1830–1874.
- [161] DE AVILA GONCALVES S, R. RODRIGUES P, PIOLI VIEIRA R. Macromolecular Rapid Communications[J], 2021, 42(15): 2100221.

(编辑 吴锐)