

· 综述 ·

中国高分子合成化学的研究与发展动态*

安泽胜^{1**} 陈昶乐^{2**} 何军坡^{3**} 洪春雁^{2**} 李志波^{4**} 李子臣^{5**} 刘超² 吕小兵^{6**} 秦安军^{7**}
曲程科³ 唐本忠^{7,8**} 陶友华^{9**} 宛新华^{5**} 王国伟³ 王佳⁷ 郑轲³ 邹文凯³

(¹吉林大学化学学院 长春 130012) (²中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

(³复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程国家重点实验室 上海 200433)

(⁴青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266042)

(⁵北京大学化学与分子工程学院 北京分子科学国家研究中心 北京 100871)

(⁶大连理工大学 精细化工国家重点实验室 大连 116024)

(⁷华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室 广州 510640) (⁸香港科技大学化学系 香港)

(⁹中国科学院长春应用化学研究所 生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022)

摘要 高分子合成化学是主要研究高分子量化合物的分子设计、合成和改性等内容的科学，它为人类社会进步、生活水平提高及国家安全提供了必不可少的物质保障。中华人民共和国成立 70 年来，中国学者为推动此领域的发展作出了积极贡献，在设计合成新单体和聚合物、研发高效且环境友好新型催化剂、发展新的聚合反应、探索新的聚合方法、优化合成路径、开发聚合新工艺、发现新的结构与性能等方面取得了一系列重要的创新成果。本文总结和评述了中国高分子合成化学的研究与动态，并展望了不同聚合反应、高分子拓扑结构控制以及生物质来源单体的设计、合成与聚合等的未来发展。

关键词 高分子合成化学，可控聚合反应，自由基聚合反应，离子聚合反应，配位聚合反应，开环聚合反应，逐步聚合反应，拓扑结构，生物质来源单体

高分子是由简单重复单元构成的高分子量化合物，高分子合成化学主要研究高分子化合物的分子设计、合成、反应与改性，是高分子科学的基础。高分子合成化学工作者担负着为现代工业、农业、交通运输、文化娱乐、国家安全以及人们的衣、食、住、行等提供不可或缺优质材料的任务^[1~3]。高分子主要通过小分子化合物的聚合反应及高分子的后修饰 2 种方法制备，以链式聚合及逐步聚合为基本原理的聚合反应奠定了高分子工业的基础。可控/活性聚合方法的发展大大提升了对高分子链结构、拓扑结构、分子量及其分

布、功能基团含量、位置及其排布顺序的控制能力，加深了对高分子结构与性能关系规律的认识，也同时促进了功能高分子材料的发展。

高分子是由许多被称为单体的简单分子通过聚合反应合成出来的。早在 19 世纪中叶至 20 世纪初，人们在不知道高分子结构的情况下就开展了天然高分子的改性和合成高分子的工作，并生产出由硝酸纤维素制备的假象牙、琴键、照相胶片和各种饰品以及由苯酚和甲醛合成的酚醛树脂等商品。到了 20 世纪 20 年代，酚醛树脂已在许多消费品中得到应用，它的发明者 Leo Baekeland 登上

* 庆祝中华人民共和国成立 70 周年专辑；2019-07-15 收稿，2019-08-12 修稿，2019-09-23 网络出版。

** 作者排名不分先后，以姓氏汉语拼音为序；通讯联系人，E-mail: anzesheng@jlu.edu.cn; changle@ustc.edu.cn; jphe@fudan.edu.cn; hongcy@ustc.edu.cn; zqli@ustc.edu.cn; zcli@pku.edu.cn; lxb-1999@163.com; msqinaj@scut.edu.cn;

(C) 1954-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2019.19136

了“时代杂志”的封面。但是，尽管在商业上取得巨大成功，当时的大多数科学家对高分子的结构没有明确概念，认为高分子像胶体一样，是通过非共价键凝结在一起的小分子聚集体。直到Hermann Staudinger于1920年发表了著名的论文“论聚合”，高分子的概念才逐渐被人们接受，并促进了高分子科学和高分子工业的迅速发展^[4,5]。

新中国成立时正处于高分子科学与工业迅速发展的时代。早期，中国学者的研究主要是为国民经济建设和国防需要服务，在极端艰苦的条件下，填补了许多国内空白。自改革开放以来，我国高分子科学家已经在聚合反应新方法的建立、聚合反应新机理的阐述以及新结构聚合物的合成等高分子合成化学领域做出了出色的工作，取得了一系列重要的创新成果。

本文主要关注共价高分子的合成，从自由基聚合、负离子聚合、正离子聚合、配位聚合、开环聚合、逐步聚合、聚合物拓扑结构控制以及生物质来源单体设计、合成与聚合等方面总结了中国高分子合成化学的研究与动态，并展望了高分子合成化学未来的发展。中国在非共价高分子合成方面也取得了很大进展，但限于篇幅并未在本文涉及。此外，鉴于本文作者的学识和信息搜集水平，会有一些研究成果未能列入本文中，在此先致歉意。

1 自由基聚合

自由基聚合方法简单、效率高、适应的单体种类多、对聚合条件要求较低，是工业上生产大量聚合物的一类重要聚合方法。在传统自由基聚合中，增长链自由基的存活时间短，宽分布高分子量聚合物链迅速产生然后快速终止，很难调控聚合物的分子量与构型。1956年Szwarc发明的活性负离子聚合开辟了活性聚合的新纪元^[6]。然而，直到1982年才由Otsu^[7]提出基于iniferter的可控自由基聚合方法。此后，多种可控自由基聚合方法相继发展起来，包括氮氧自由基调控聚合(NMP)^[8]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[9]、可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合^[10]、碘转移自由基聚合(ITP)^[11]、有机硒^[12]和碲^[13]调控的聚合以及金属催化自由基聚合^[14]。自改革开放以来，我国在自由基聚合领域的研究逐渐与国际并轨，在研究方向上由传统自由基聚合向可控自由基聚合转移。

在引发转移终止剂和ATRP方面，特别是在新引发体系和合成精致(well-defined)结构聚合物和共聚物方面，丘坤元课题组研究了2种C—C键型热引发转移终止剂——2,3-二氰基-2,3-二苯基丁二酸二乙酯(DCDPS)和2,3-二氰基-2,3-二(对-甲苯基)丁二酸二乙酯(DCDTS)——在较低温引发极性单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)的活性自由基聚合，首次实现了非极性单体苯乙烯(St)的活性聚合；并利用新的单体型光引发转移终止剂合成了大分子单体以及接枝共聚物，利用新型多功能引发转移终止剂合成了ABA型三嵌段共聚物^[15]。以此为基础，将C—C键型热引发转移终止剂DCDPS、DCDTS及1,1,2,2-四苯基-1,2-乙二醇(TPED)作为引发剂，以FeCl₃/PPh₃或CuCl₂/bpy(2,2'-联吡啶)为催化剂，进行了MMA、St的活性/控制自由基聚合，得到 α -H和 ω -Cl端基的精致结构聚合物^[16]。他们还利用二硫化四乙基秋兰姆(TD)/FeCl₃/PPh₃和三(二乙基二硫代氨基甲酸)铁盐(Fe(dtc)₃)/FeCl₃/PPh₃引发MMA聚合，得到分子量测量值接近理论值、分子量分布很窄($M_w/M_n = 1.04$ 和1.1)的聚合物。因为原位产生氯化物(Et₂NCS₂)Cl引发剂和FeCl₂催化剂后按ATRP方式反应，所以称为原位ATRP (*in situ* ATRP)^[17]。嗣后又发现TD/CuBr₂/bpy/St也是一原位ATRP。此外，他们以2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPA)为光引发剂，Fe(dtc)₃为催化剂，无外加给电子配体，首次在光照下实现MMA、St的ATRP^[18]。近20年来，我国科研人员在界面光控聚合修饰、外场调控聚合、酶催化聚合以及异相聚合等方向上取得了重要进展。

1.1 界面光控聚合修饰

固体材料的表面微结构与性质对其与环境的理化作用至关重要。通过化学方法在材料表面引入官能团是表面改性最为直接、有效的方法。大多数聚合物材料具有较为疏水的表面和较低的表面能，难以与极性表面相结合，限制了其在涂料、黏合剂、生物材料等多个领域的应用^[19]。紫外光诱导的界面接枝聚合是一种实现聚合物表面修饰的重要技术，具有反应迅速、成本低廉、装置简易、对基体材料破坏小等优点。传统的光控界面接枝聚合普遍控制较差，存在单体均聚、接枝链支化/交联等副反应，甚至会引起基体材料降解^[19]。

1996年，杨万泰和Rånby等^[20]首次实现了可

控/活性接枝聚合。该聚合通过两步法实现:首先在低密度聚乙烯(LDPE)膜表面通过紫外光辐照苯甲酮(BP)和甲基丙烯酸(MAA)进行接枝聚合引入休眠端基,然后通过加热或紫外光辐照活化休眠端基形成界面自由基引发后续的活性接枝聚合。利用可控/活性接枝聚合技术,可以便捷地控制接枝分子链长度、分布和组成,实现聚合物材料界面的精准改性和形貌设计,在制备和修饰微器件等领域具有重要的意义^[19]。杨万泰课题组^[21]通过液相沉积(LPD)在聚丙烯(PP)表面制造了正/负像TiO₂微型图案,这是首次在疏水区域得到耐超声清洗的负像TiO₂图案的报道。所得的图案还可以作为光掩模用于界面光控接枝,因为不需使用光刻胶,具有简单、高效、成本低廉、可操控性强等诸多优点。

1.2 外场调控

近年来,通过外加光、电、超声波等外场调控可控自由基聚合引起了国内外研究学者的广泛关注。外加场的开关可以对聚合进行激活/失活的操控,外加场参数的改变能够调整聚合的活性或者聚合速率,在时间和空间上改变聚合的进程。

我国研究人员在可见光调控的可控自由基聚合领域作出了卓越的贡献。光控自由基聚合最直观的方法是使用光引发剂在光照条件下引发可控自由基聚合。蔡远利课题组^[22]率先系统地研究了紫外光-可见光辐照波长对不同链转移剂(CTA)光解的影响,揭示了CTA裂解对辐照波长的依赖性,并利用高效的光引发剂发展了一系列室温下可见光调控的RAFT聚合。

光控自由基聚合的另外一种重要方法是利用光催化剂通过光诱导电子/能量转移(PET)引发或活化可控自由基聚合。由于聚合物中的金属残留会限制其在生物和电子材料方面的应用,因此发展高效的无金属催化剂成为一个重要的研究方向。陈茂课题组^[23]通过修饰传统的无金属有机光催化剂10-苯基吩噻嗪,增强了其在可见光部分的吸收,并用于多种含氟(甲基)丙烯酸酯单体的PET-RAFT聚合。安泽胜课题组^[24]将主客体超分子概念引入可见光催化聚合,利用葫芦脲(CB[7])和锌卟啉形成的主客体超分子光催化剂,降低了催化剂在水溶液中的聚集提高了聚合效率,展示了绿光辐照下高效的均相和异相PET-RAFT聚合。

利用RAFT试剂n-π*光谱跃迁吸收蓝光的性质,张正彪和朱健等^[25]在室温下利用蓝光辐照直接裂解黄原酸酯类CTA,用于引发和控制醋酸乙烯酯的RAFT聚合。聚合温度较低、没有外加的光引发剂或光催化剂,可以有效地减少链转移和链终止副反应,得到分子量及构型高度可控的聚(醋酸乙烯酯)(PVAc)。陈高健和张卫东等^[26]发现利用太阳光可以直接裂解多种CTA,在室温下实现RAFT聚合的引发和调控(图1)。同时利用含锌的磁性铁氧体半导体纳米微粒,可以催化消耗氧气,实现无需除氧、开口条件下的聚合。此外,所用的磁性催化剂还可以方便地实现回收和循环利用。这种太阳光调控、具有氧气耐受性、催化剂可回收的聚合体系,为高分子合成提供了一条简单有效、绿色环保的途径。潘翔城课题组报道了非常有意思的相关工作,利用氧气来引发RAFT聚合,使聚合具有内在的氧气耐受性^[27]。Jiang等^[28]发现磷-和硫-掺杂的碳量子点可以有效催化可见光/太阳光调控的PET-RAFT聚合。

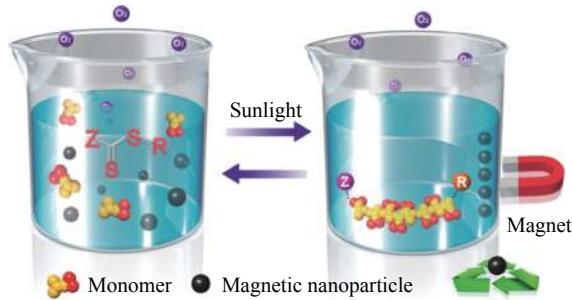


Fig. 1 Illustration of natural RAFT polymerization: sunlight-photolyzed, opened-to-air and recyclable-catalyst-aided RAFT polymerizations (Reprinted with permission from Ref.[26]; Copyright (2016) American Chemical Society)

闫强课题组^[29]利用细胞内的辅酶,烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NAD⁺),作为氧化还原催化剂,在外加电压的作用下得到NADH还原CTA产生自由基,实现了RAFT聚合。这一过程在较低的辅酶用量下即可实现高效、可控的聚合,并适用于多种单体,体现了电调控RAFT聚合的高效性与普适性。

Wang等^[30]利用超声波(40 kHz, 110 W)在水相中产生羟基自由基,活化铜催化剂,无需外加引发剂或还原剂,实现了超声调控的ATRP聚合。低强度的超声波可以持续产生羟基自由基,同时防止分子链受到较强的剪切力发生断裂,得到了

控制良好的高分子量均聚物、嵌段共聚物和生物共轭体。通过简单操控超声的开关，也可以有效地实现聚合反应的时序控制。

目前，可控/活性自由基聚合的调控试剂主要基于C—X (X为S, ON, 卤素等)键能较低的化学键，杨万泰课题组^[31]发展了基于氧杂蒽酮的环碳自由基调控的活性聚合(CMP)。在加热或光刺激下，9,9'-二氧杂蒽-9,9'-二醇(BIXANDL)形成环碳自由基，可以有效地引发和调控自由基聚合。利用这种热/光-CMP方法，可在不同溶剂中实现多种单体的可控聚合。这一聚合过程反应条件温和，无金属、无气味、无颜色，可实现工业化生产。

1.3 酶催化

酶催化是自然界中普遍存在的化学转化方法，具有高效、选择性、条件温和、环境友好等特点，为发展高效的有机和高分子合成方法提供了借鉴。近年来，将酶催化用于可控自由基聚合，制备分子量与结构可控的功能性聚合物，是一个新兴的研究方向，对实现精密聚合物的可持续发展具有重要意义。

氧化还原酶催化底物的氧化还原反应，这些反应涉及到电子转移过程，可以用于自由基聚合。尽管国际上对含金属的酶催化参与的ATRP有所研究，但是这些含金属的酶的性质类似于传统ATRP中所用的金属络合物催化剂。利用酶的天然催化性质，安泽胜课题组^[32]首次发展了酶催化引发的RAFT聚合。在该方法中，辣根过氧化酶(HRP)催化双氧水(H_2O_2)对乙酰丙酮(ACAC)的氧化产生ACAC自由基，在温和的条件下实现了分别在均相和异相聚合体系中可控合成多类聚合物，体现了酶催化引发的RAFT聚合的高效性与普适性。

在自然界中，生物普遍采用酶级联催化策略进行一系列的高效化学转化。受木质素降解真菌氧化酶-过氧化酶级联催化的启发，安泽胜课题组

将葡萄糖氧化酶(GOx)或吡喃糖氧化酶(P2Ox)与HRP联用，构建了GOx-HRP和P2Ox-HRP酶级联催化的具有氧气耐受性的RAFT聚合方法^[33,34]。其中，GOx或P2Ox消耗葡萄糖，对聚合溶液进行高效除氧产生 H_2O_2 ， H_2O_2 又被用于HRP催化产生自由基，从而在有氧环境下引发RAFT聚合。利用P2Ox-HRP酶级联催化体系(图2)^[33]，在氧气存在环境下，可以成功合成分散度低的十嵌段聚合物和超高分子量聚合物(10^6 g/mol)。这些重要突破体现了酶催化除氧-引发RAFT聚合的高效性，以及对聚合物序列与分子量较强的调控能力。

酶催化通常对某类底物或某类反应表现出专一性或选择性，限制了酶催化反应在合成领域的应用。安泽胜课题组^[34]利用HRP的催化多功能性，展示了一酶三催化实现的RAFT聚合以及聚合后的“硫醇-烯”和“Diels-Alder加成”点击反应，为拓宽酶催化反应在精密聚合物合成领域的应用提出了新思路。

1.4 聚合诱导自组装

可控自由基聚合的一个主要应用是合成嵌段共聚物，嵌段共聚物在选择性溶剂中进行自组装可以形成球形、蠕虫状、囊泡等不同形貌的纳米颗粒。通过可控自由基异相聚合(乳液聚合和分散聚合)来直接制备形貌可控的嵌段共聚物纳米颗粒是过去10年间该领域的一个重要发展，该方法被称之为聚合诱导自组装(polymerization-induced self-assembly, PISA)^[35~40]。PISA结合聚合与嵌段共聚物的原位自组装于一体，通过对溶解性稳定嵌段的扩链反应形成不溶性的第二嵌段，这种处于增长状态的双亲性嵌段共聚物原位组装形成不同形貌的微粒。PISA的一个重要特征是聚合驱动形貌转化，可以在高固体含量下(10% ~ 50%)通过聚合直接形成嵌段共聚物微粒，避免了传统自组装方法步骤繁琐、浓度低的缺陷，为其大规模

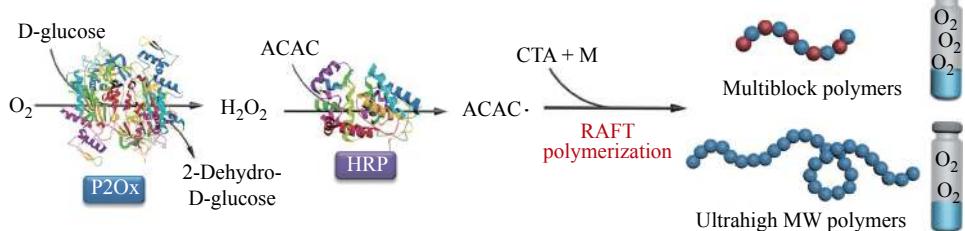


Fig. 2 P2Ox-HRP cascade catalysis for RAFT polymerization with oxygen tolerance (Reprinted with permission from Ref [33]; Copyright (2017) John Wiley and Sons).
 (C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

工业化生产奠定了理论基础。

可控自由基异相聚合在经历了胶体稳定性与聚合可控性较差的初级阶段后, 研究人员逐步认识到聚合的调控试剂在分散介质中高效传输的重要性, 在此基础上发展了以溶解性嵌段同时作为聚合调控与胶体稳定剂的异相聚合, 可以成功制备双亲性嵌段共聚物的球形纳米颗粒。但是直到2009年, PISA才迎来了突破性进展: 法国的Delaittre和Charleux等通过NMP调控的乳液聚合制备了囊泡^[41], 我国潘才元等通过RAFT调控的分散聚合制备棒状微粒^[42]。与乳液PISA相比, 分散PISA对聚合的调控更好且更容易获得高级别形貌, 普遍用于制备各种组分、不同形貌的嵌段共聚物纳米颗粒。

目前, 我国研究人员基本上主导了PISA领域的发展, 重要的工作不断涌现, 为推动该领域的拓展、深入理解以及应用作出了重要贡献。张望清课题组在国际上引领了RAFT分散聚合合成多相微区纳米颗粒的研究方向, 建立了调控微区相分离的多种新策略, 包括种子分散聚合、二元大分子链转移剂调控的分散聚合以及非线型拓扑构型的分散聚合^[43~45]。蔡远利课题组^[46~48]发展了非常有特色的基于聚离子络合的聚合诱导静电自组装

(polymerizatin-induced electrostatic self-assembly, PIESA), 在水相中通过可见光引发的RAFT分散聚合, 合成了诸如纤维和薄膜的多种低维形貌(图3)。安泽胜课题组发展了一系列水相分散聚合体系^[49~53], 并通过不对称交联剂实现了对不同形貌的原位交联稳定^[54~58]。袁金颖课题组^[54]巧妙地利用主客体络合将非水溶单体转化为可以进行水相分散聚合的体系, 该体系倾向于形成动力学冻结的纳米管。为引入多元驱动力, 多个课题组发展了基于液晶聚合物的PISA体系^[59~61], 聚合过程中的液晶排列促进形成了无定形聚合物难以形成的各向异性的纳米颗粒。另外, 我国研究人员也率先引入可见光和酶催化引发手段, 丰富了PISA的实施手段^[32,62~64]。

2 离子聚合

离子聚合的诞生建立在人们对橡胶的巨大需求基础之上。1956年Szwarc基于负离子聚合, 提出了活性聚合物(living polymers)的概念, 是高分子科学具有里程碑意义的事件, 不仅极大地促进了合成橡胶工业的发展, 而且由此引发了大量关于活性聚合体系的基础研究, 使得聚合物的分子结构设计和精准合成成为半个多世纪以来的研究

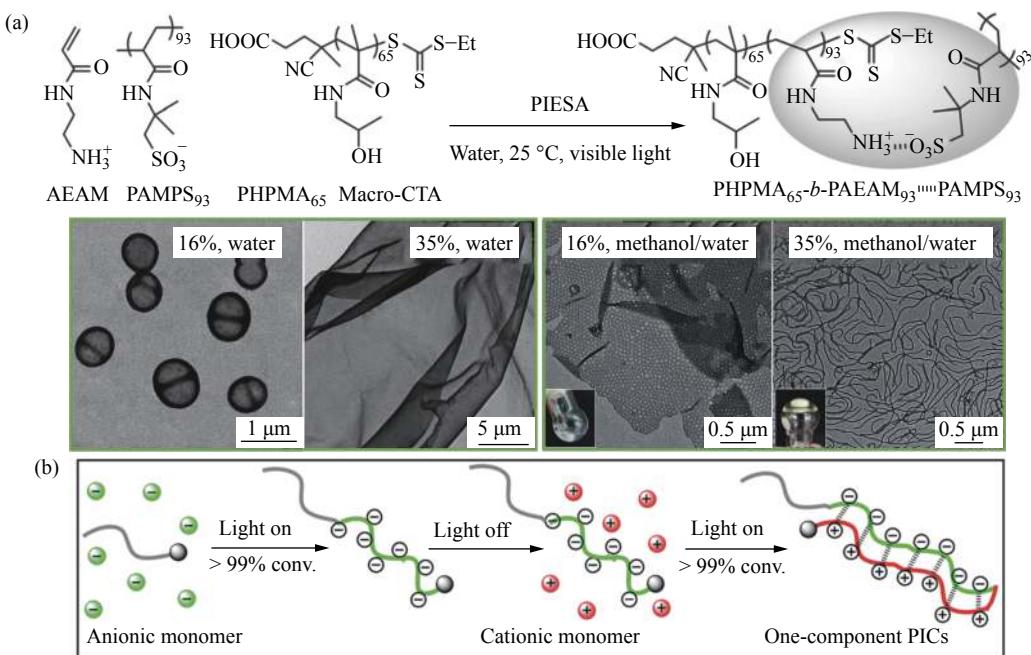


Fig. 3 PIESA formulation via RAFT aqueous (a) dispersion polymerization employing an oppositely charged PIC template (Reprinted with permission from Ref.[47]; Copyright (2018) John Wiley and Sons) and (b) sequential polymerization of ionic monomers with opposite charges (Reprinted with permission

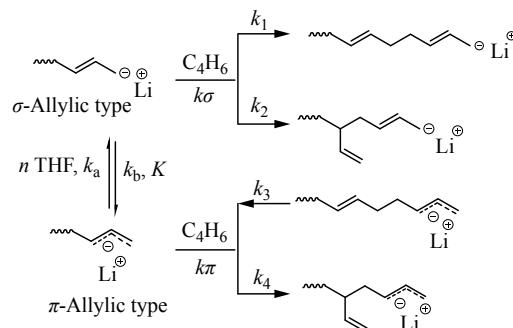
主流^[6,65~68].

离子聚合分为负离子聚合和正离子聚合，是典型的链式聚合方法，其链增长活性中心分别为负离子和正离子。不同于自由基聚合，离子聚合对单体的选择性较高，负离子聚合适用于带有共轭基团或吸电子基团的烯类单体，正离子聚合则适用于带有共轭基团或推电子基团的烯类单体。在机理上，离子型聚合主要包括链引发、链增长、链转移等基元反应。由于静电排斥，链增长活性中心之间不会发生偶合终止，但是离子聚合可被体系及环境中的杂质及按需加入的链终止剂所终止。随着反应介质的不同，在聚合过程中，链增长活性中心以离子或离子对形式存在，离子或离子对的表观链增长速率有较大不同，前者速率高，后者较低。

我国的负离子聚合研究可以上溯到20世纪60年代初。从论文发表情况来看，最早一批是北京大学冯新德等于1963~1965年报道的乙烯类单体的负离子聚合系列研究^[69~71]；谢洪泉等于1964年报道了有机锂引发丁二烯聚合动力学研究^[72]；浙江大学陈甘棠等报道了离子溶液聚合化工操作的程序设计^[73]；大连理工大学(原大连工学院)应圣康等于20世纪70年代也对活性负离子聚合机理和动力学开展了系统研究^[68]，并发表了系列讲座论文^[74]。

1,3-丁二烯是重要的离子型聚合单体，是遥爪型聚合物、溶聚丁苯、SBS等合成橡胶的重要原料。金关泰等详细研究了此单体在不同溶剂中的负离子聚合动力学，并据此对Morton机理进行了修正，提出了新的聚合机理^[75]。如示意图1所示，金关泰等认为，在烃类非极性溶剂中，聚丁二烯活性链末端呈 σ -烯丙基结构(定域型)，在极性介质中^[76,77]，活性链末端呈 π -烯丙基结构(离域型)，2种结构只有在极性溶剂中呈热力学平衡态。 σ -烯丙基结构在链增长的过程中主要形成1,4-加成产物，而 π -烯丙基结构主要形成1,2-加成产物，但两者在聚合过程中由于单体进攻活性种的方位不同，在同一高分子活性链末端上，既可进行1,4-加成，也可进行1,2-加成，究竟哪种加成方式占优，取决于反应介质的极性，因此可以用来解释所得聚合物为不同程度的混合链。

围绕1,3-丁二烯、异戊二烯的负离子聚合动



Scheme 1 Mechanism of anionic polymerization of 1,3-butadiene modified by Jin and coworkers^[75]

力学研究，金关泰等还研究了低聚异戊二烯、萘锂等双官能团负离子引发剂的应用和聚合动力学^[78,79]，并系统研究了多种热塑性弹性体的制备和性能^[80,81]。

从工业生产来讲，离子聚合在合成橡胶生产领域具有非常重要的作用。目前，在我国大陆地区，溶聚丁苯橡胶(SSBR)、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯热塑性弹性体(SBS)和丁基橡胶(IIR)等已经实现了产业化^[82~85]。在SSBR的生产方面，生产规模已由20世纪90年代的6万吨/年发展到目前的约44.2万吨/年^[82]；而SBS的产能已经达到了112万吨/年^[83]；IIR是由异丁烯和少量异戊二烯共聚而成的共聚物。在2017年，中国IIR的产能已经达到了39.5万吨/年^[85]。这些生产线部分具有成套自主知识产权。

至20世纪80年代，负离子聚合机理和动力学方面的研究日臻成熟。然而，活性负离子聚合在聚合物精准合成中的应用却是方兴未艾。这一方面是由于嵌段共聚物微相分离、自组装等性质的研究对大分子结构控制提出了更高的要求，另一方面也得益于负离子聚合分子设计工具的发展，例如负离子与氯硅烷之间的高效偶联反应^[86]、负离子与1,1-二苯基乙烯(DPE)之间的定量加成反应^[87]等，这些反应在制备精准结构的聚合物中起到了重要作用。

2.1 新型取代1,3-丁二烯单体的离子聚合

传统非取代1,3-丁二烯是常见的离子型聚合单体，是合成橡胶的重要原料。若能向1,3-丁二烯单体中引入官能团，根据官能团种类、数目和排列方式的不同，可以合成系列具有特定链结构的聚合物或功能性聚丁二烯。然而，文献中此类报

道仅限于2,3-双苯基取代、2,3-双甲基取代的丁二烯等少数例子^[88]。何军坡等合成了十余种不同结构的带有芳基、烷基、酯基等取代基的丁二烯单体(图4),并详细研究了此类单体的离子聚合行为^[89~96]。

按照取代基情况,此类单体可分为3种类型:1,3-二取代、2,3-二取代以及1,2,3-三取代,在各种类型中又分为对称取代(取代基相同)和不对称取代(取代基不同)(图4)。这些单体聚合后,产物可进一步进行氢化或脱氢,制备饱和聚合物或共轭聚合物,前者等价于烯类聚合物,而后者与取代聚乙炔结构相同。由此,通过改变丁二烯

取代基的类型,可以制备多种具有特定化学结构的烯类聚合物和取代聚乙炔。

1,3-二取代丁二烯的聚合活性和单体加成方式受取代基位阻效应和电子效应的显著影响。通过单体分子设计,可有效控制取代1,3-丁二烯类单体在负离子聚合中的链加成方式,将取代基准确、有序地引入聚合物的结构中,结合负离子聚合的活性特征,通过产物脱氢和加氢,制备饱和碳链和共轭结构的聚合物。该路线可实现对饱和主链聚合物或共轭主链聚合物分子量、分子量分布、键接结构以及交替序列结构的控制。

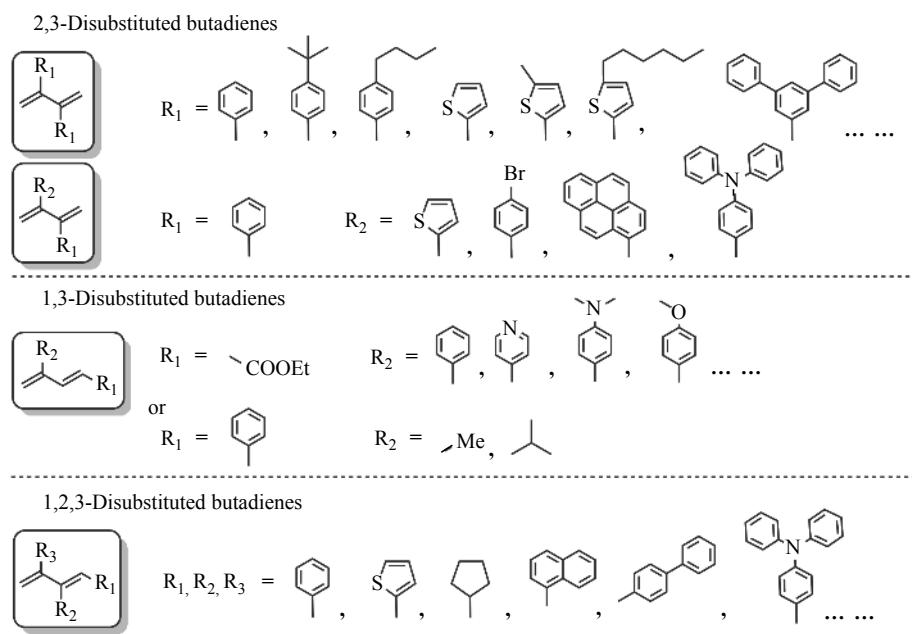


Fig. 4 Substituted 1,3-butadiene monomers with various side groups^[89]

2.2 活性正离子聚合的研究进展及应用

正离子聚合同样在弹性体材料制备方面占据非常重要的地位。聚异丁烯和丁基橡胶是正离子聚合领域产量最大的工业化产品。但是异丁烯正离子聚合的共引发剂Lewis酸(如 BCl_3 或 TiCl_4)用量往往很高,不利于其大规模工业化生产^[97]。北京化工大学的吴一弦及合作者于2012年开发出了以 FeCl_3 为Lewis酸的活性正离子引发体系,使Lewis的用量减少了90%以上,并合成出了分子量分布较窄(小于1.2)的聚异丁烯,以及聚苯乙烯-*b*-聚异丁烯-*b*-聚苯乙烯(SIBS)嵌段共聚物^[98]。

传统的正离子聚合需要在低温条件下进行,以便减少副反应,得到高分子量聚合物,该过程在工业生产中能耗高。例如:用传统方法生产丁

基橡胶时,聚合反应必须在-100 °C的低温条件下进行。最近,吴一弦等通过引入具有特殊结构的化合物,在-60 °C条件下实现了异丁烯的活性正离子聚合,并且合成出了高分子量的聚异丁烯,极大地降低了能耗。更有意义的是,该课题组还直接以混合的C4馏分为生产原料,加入特殊的引发体系后,使其中的异丁烯参与可控正离子聚合,而其它组分则作为聚合反应的溶剂,最终合成出了高反应活性聚异丁烯(HRPIB),其分子结构与传统的HRPIB很相似,从而简化了聚合物材料生产的工艺流程,实现了资源的高效利用^[99~104]。

在聚苯乙烯-*b*-聚丁二烯-*b*-聚苯乙烯或聚苯乙烯-*b*-聚异丁烯-*b*-聚苯乙烯热塑性弹性体的使用过程中,聚苯乙烯提供物理交联区,保障材料

的力学性能，但是当这类聚合物的使用温度超过60 °C时，聚苯乙烯物理交联点就会被破坏，从而导致材料的力学性能大幅度下降。吴一弦等采用异丁烯活性正离子聚合与苯乙烯正离子立构规整聚合相结合的办法，制备了软段为聚异丁烯，硬段为可结晶聚苯乙烯的新型热塑性弹性体，提高了材料物理交联区的高温耐受性，使其使用温度提高了50 °C以上^[105]。

在正离子聚合机理研究方面，该课题组提出了保护活性中心、提高链增长速率、抑制失活反应，以及构建聚合反应微区的研究思路。通过设计Lewis酸的合适电子特性和空间位阻的高活性引发体系，在水相反应介质中，实现了乙烯基单体(如异丁烯、苯乙烯及其衍生物等)的高效正离子聚合，得到了分子量高达 9.0×10^5 Da的聚合物。这项成就不仅突破了高效正离子聚合的理论技术瓶颈，而且获得了非均相聚合的新方法与新工艺。除此之外，他们还建立了水相介质中烯烃高效正离子聚合的间歇型和连续型装置，为大规模工业化生产打下了坚实的基础^[106~108]。

在工业生产中，绝大多数的化学反应都会涉及到化学与工程两方面的技术。吴一弦等实现了高分子化学与化学工程的完美结合，利用正离子聚合与旋转填充床各自的优点，使异丁烯在旋转床反应器中进行快速的正离子聚合，打通了连续聚合反应的工艺流程，并建成了百吨级的连续反应装置，生产出了高分子量的丁基橡胶和高反应活性的聚异丁烯产品，大幅度提高了生产效率^[109,110]。

在此基础上，该课题组开发了聚合新工艺，并且把该技术成功地应用于我国首套3万吨/年的丁基橡胶工业生产。之后，他们还开发了第二代引发体系，并于2011年开始应用于丁基橡胶的工

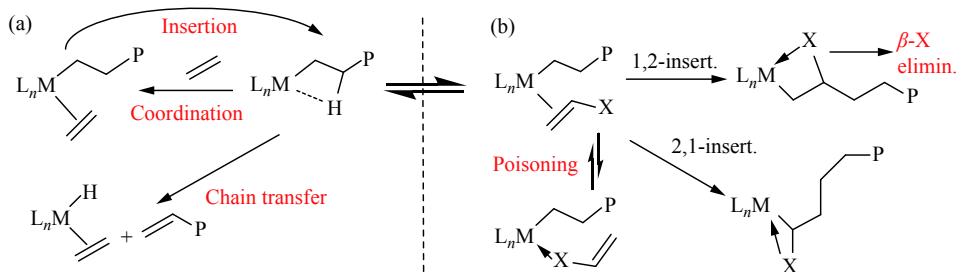
业生产。近期，该课题组还在超高分子量聚异丁烯的合成及工程化方面也取得了进展，发明了具有自主知识产权的可控聚合方法与成套的制备技术，建成了世界上第一条超高分子量聚异丁烯的全流程中试生产线，制备了分子量超过 5.0×10^6 Da的聚异丁烯，引领了该领域的发展。

3 配位聚合

配位聚合，或称为插入聚合，指的是单体分子首先配位到金属中心，随后通过插入反应进行链增长的一类聚合反应(示意图2(a))。相比于其他聚合方式，配位聚合独特之处在于其机理：金属中心的配体对单体的配位反应过程及插入反应过程的影响是可持续性的。这可以实现对聚合过程更好地调控，使高立构规整度聚合物的制备成为可能。相应地，配位聚合研究的核心是配体/催化剂的研究。该研究起源于20世纪50年代对齐格勒-纳塔催化剂催化烯烃聚合机理的研究。广义的配位聚合也包括环醚类、内酯类单体的金属催化开环聚合，炔烃类单体的复分解聚合，等等。但是，烯烃配位聚合的研究是配位聚合领域最早也是最主要的一个门类。

聚烯烃年产量高达1.7亿吨，是世界上产量最大，应用最广泛的高分子材料^[111]。我国聚烯烃的表观消费量已经超过4000万吨/年，但是仍需进口大量的聚烯烃产品，其中高端产品严重依赖进口。我国学者在烯烃配位聚合的应用研究领域做了大量工作，很多研究成果已实现工业化生产，例如中国科学院上海有机化学研究所的唐勇、中国科学院化学研究所的胡友良、中国科学院长春应用化学研究所的张学全、北京化工大学的吴一弦等。

然而，我国在烯烃配位聚合研究领域起步较

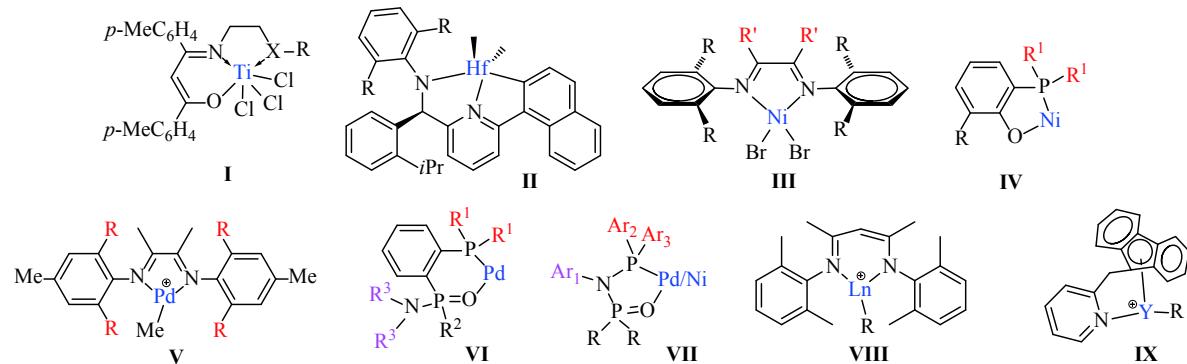


Scheme 2 Mechanism for ethylene polymerization and copolymerization: (a) Transition-metal-catalyzed coordination-insertion polymerization of ethylene; (b) Transition metal catalyzed coordination-insertion of polar monomers (the polar-monomer problem).

晚. <Chemical Reviews> 杂志在2000年出版的一期关于烯烃配位聚合的专辑^[112]中, 收录的16篇综述文章中无一来自中国学者. 但近年来, 得益于国内学者的努力与坚持, 我国在配位聚合领域取得了长足的进步, <Nature Reviews Chemistry>, <Chemical Reviews> 等世界顶尖刊物上都刊出了中国学者关于烯烃配位聚合方面的综述性文章^[113~117]. 烯烃配位聚合经过几十年的研究, 已经成为一个体系非常完善的研究领域. 因而, 在这一领域的基础研究方向实现突破性进展非常具有挑战性. 本节内容针对烯烃配位聚合的基础研究方向, 介绍我国学者在这一领域取得的代表性成果.

聚烯烃虽然年产量巨大、用途广泛, 但是由于其非极性的特点, 在许多应用方面受到限制. 将极性官能团引入到聚合物分子链中, 可有效调节聚烯烃材料的一系列性质, 拓宽其应用范围. 目前, 工业上主要采用高温高压自由基共聚以及聚合后改性的手段来实现聚烯烃材料的官能团化. 例如, 杨万泰课题组发展了聚合物表面C—H键光催化转化的技术^[118], 并且实现了工业化应用. 相比这2种途径, 金属催化的烯烃与极性单体的共聚合更为简单、直接, 还有可能通过配位聚合的机理实现对聚合物微结构更为有效的调控. 但是实现配位共聚合, 需要解决一系列的问题: 极性官能团X对于金属中心的毒化, X形成的稳定螯合, 极性单体插入之后造成后续乙烯插入反应能垒升高, X引发的链终止反应等(示意图2(b)). 这一系列难点所组成的“极性单体问题”也被认为是聚烯烃领域最后的“圣杯”之一^[119~121]. 这是烯烃配位聚合领域的一个研究难点, 也是一个研究热点, 我国学者在这一领域作出了很多重要成果.

以齐格勒-纳塔催化剂以及茂金属催化剂为

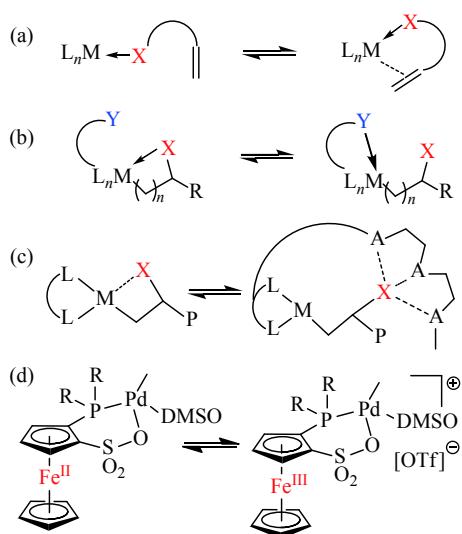


(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

代表的前过渡金属催化剂在烯烃聚合工业上被广泛应用. 但是, 前过渡金属的亲电性很强, 很容易被极性官能团所毒化. 因此, 通过前过渡金属催化剂实现烯烃与极性单体的共聚挑战性非常大. 唐勇课题组使用基于水杨醛亚胺配体或者 β -酮胺配体(图5, I)的钛催化剂实现了乙烯与长链极性单体的共聚(聚合活性高达 $1.3 \times 10^5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 极性单体的插入比可达到8.8 mol%)^[122, 123]. 李悦生课题组使用基于吡啶-氨基配体的铪催化剂(图5, II), 在Al(*t*Bu)₃作为清扫剂的条件下, 实现了丙烯与含有卤素的极性单体的立构规整性的共聚合反应^[124]. 在前过渡金属催化烯烃与极性单体共聚领域中, 在同类的催化体系中, 这是性能最好的2个例子.

与前过渡金属相比, 后过渡金属的亲电性较弱, 对极性官能团有较好的容忍性, 因此在烯烃与极性单体的共聚反应中有很大的应用前景^[125, 126]. 我国学者在这一领域做出了大量的重要工作. 高海洋和伍青课题组^[127]以及陈昶乐课题组^[128]通过使用二亚胺镍催化剂(图5, III), 实现了乙烯与十一碳烯酸甲酯以及硅基功能化的烯烃单体的共聚反应. 这一体系最大的局限性是需要使用大量的甲基铝氧烷类的助催化剂. 相比之下, 李悦生课题组发展的膦酚镍体系^[129](图5, IV)以及陈昶乐课题组发展的大位阻二亚胺钯^[130, 131]、膦-膦酰胺钯^[132]催化剂体系(图5, V~VII), 均可以在无助催化剂或者清扫剂存在的条件下, 实现乙烯与一系列简单极性单体的共聚合反应. 发展基于廉价金属的高性能催化剂用于烯烃与极性单体的共聚反应具有非常大的挑战性; 同时, 也是这一领域能否实现工业化应用的一个关键性因素.

除了发展新型的催化剂之外，我国学者在发展新型的聚合调控手段方面也取得了非常重要的研究成果。崔冬梅课题组通过使用基于 β -二亚胺以及吡啶基配体的稀土金属催化剂(图5, VIII, IX)实现了高立构规整性的极性苯乙烯均聚，极性苯乙烯与苯乙烯共聚，以及极性苯乙烯与乙烯共聚^[133~135]。在这一体系中，单体中极性官能团与金属中心的相互作用可以有效地调控聚合以及共聚反应过程(示意图3(a))。除了这一单体与金属的相互作用策略，陈昶乐等发展了配体-金属^[136]、配体-单体^[137]相互作用以及原位氧化-还原效应^[138,139]等策略(示意图3(b)~3(d))，用于调控烯烃与极性单体的共聚反应过程。



Scheme 3 (a) Interaction of the metal center with the polar group X; (b) Interaction of the metal center with the ligand secondary coordination group Y; (c) Interaction of the polar group X with the Lewis acidic group on the ligand; (d) Redox controlled olefin polymerization

烯烃与极性单体配位共聚合这一领域经过了几十年的研究，目前能够实现共聚反应的催化剂体系很多，但是性能(催化剂活性、热稳定性、共聚物分子量、极性单体插入比等)接近工业应用要求的几乎没有。更重要的是，目前已知的性能较好的催化剂体系大部分是基于贵金属钯的。发展高性能的、基于廉价金属的催化剂体系是实现工业应用的一个重要前提。在此基础之上，对所制备的极性聚烯烃材料进行性能(黏度、表面性质、力学性质、与高分子助剂以及其他高分子材料的共溶共混性等)上的系统研究也非常重要^[140~144]。

在烯烃聚合的工业应用方面，我国近年来取得了令人瞩目的进展，但是仍然存在着很多问题。例如，我国在齐格勒-纳塔等异相催化剂的工业应用方面取得了非常好的成绩，但是在以茂金属催化剂为代表的均相催化剂的工业应用方面仍然非常欠缺。尤其是我国的聚烯烃工业存在着产品结构性过剩与结构性短缺并存的突出矛盾。一方面，通用牌号的树脂产量过大；另一方面，高附加值、高技术含量的特种聚烯烃树脂非常稀缺，大部分依靠进口；像乙烯/ α -烯烃无规共聚物弹性体(polyolefin elastomers, POEs)、嵌段共聚物弹性体(OBC)、乙烯-丙烯酸盐工程塑料(surlyn®热塑性树脂，Surlyn® thermoplastics resin)等都是完全依赖进口。

随着我国经济的高速发展，对新材料的需求不断提高，高性能聚烯烃树脂的开发已经成为我国聚烯烃产业一个迫在眉睫的重要任务。这对我过配位聚合基础研究提出巨大挑战的同时，也提供了巨大的机遇。例如，聚烯烃弹性体(POEs)目前工业生产方法主要是通过基于前过渡金属的均相催化剂体系在高温溶液条件下将乙烯与 α -烯烃共聚^[145]。一方面，我们可以通过发展具有自主知识产权的、高性能的、类似的前过渡金属催化剂体系来打破国外公司在这一个领域的垄断。另一方面，我们也有可能通过发展新的聚合途径来避开国外公司的专利垄断，制备类似的聚烯烃弹性体材料。例如，一些二亚胺镍催化剂可以通过独特的链行走聚合将乙烯聚合，制备高度支化的聚烯烃材料^[146~149]。通过对催化剂结构以及聚合条件的调控，这一类催化剂体系可以实现以乙烯为单一原料制备弹性性能优良的聚烯烃材料^[150~152]。这样，在避免使用昂贵的 α -烯烃单体的同时，还可以大大简化生产工艺。另外一个例子，surlyn®热塑性树脂是杜邦公司利用独特的生产工艺聚合而成的一种乙烯-甲基丙烯酸离子键聚合物树脂，其生产条件非常苛刻(150~300 MPa和150~330 °C)。通过发展高性能的过渡金属催化剂以及基于配位聚合的机理，可以在非常温和的条件下实现乙烯与含有羧酸官能团的极性单体进行共聚，从而将羧酸或者羧酸盐的官能团引入到聚烯烃材料中^[153,154]。相对于杜邦公司的高温高压法，配位聚合的机理使得所制备的聚烯烃材料更加线性、独

特的聚合物微结构有可能带来新的性能。另外一个例子，双峰聚乙烯由于结合了高分子量部分以及低分子量部分的优良性质，是工业上非常重要的一类聚烯烃产品。目前，工业上主要通过2种催化剂以及多个反应釜串联的手段来制备，生产工艺较为复杂^[155]。研究表明，可以通过催化剂原位的氧化-还原调控以及配体的原位双配-单配调控实现一个催化剂以及一锅法制备双峰分布的聚乙烯^[156,157]。上面3个例子充分说明了基础研究在配位聚合领域尤其是潜在的工业应用方面的重要性。通过对催化剂体系的精确设计、催化机理的深入研究以及聚合反应过程的实时调节，可以实现对聚烯烃微结构的有效调控，从而实现对聚烯烃宏观性质的调控并且制备高性能的聚烯烃材料。

4 开环聚合

开环聚合是指环状化合物单体经过开环加成均聚或共聚转变为线形大分子的一类聚合反应，是制备生物基高分子材料的一种有效手段。

4.1 内酯的开环聚合

脂肪族聚酯是一类主链结构单元通过酯键连接的高分子，常见的脂肪族聚酯包括：聚乙交酯(PGA)、聚乳酸(PLA)和聚己内酯(PCL)等。脂肪族聚酯由于具有优异的生物相容性和生物可降解性，在可吸收手术缝合线、组织工程支架、食品包装等方面取得了广泛的应用。采用环状单体开环聚合法制备脂肪族聚酯具有工艺简单、副产物少，合成产物分子量高、分子量及其分布可控等优点，因此目前多采用这种合成方法。

γ -丁内酯(γ BL)上游产品丁二酸被认为是最有可能取代目前石油基化合物的生物质分子。通过生物发酵法得到的聚(4-羟基丁酸酯)(P4HB)被证明具有优异的生物相容性，且不易引发组织炎症反应。美国Tepha公司利用P4HB生产的手术缝合线等产品已经获得美国食品药品监督管理局(FDA)的批准，可用于临床治疗。但生物发酵法工艺复杂成本较高。通过 γ BL开环聚合方法得到的聚(γ -丁内酯)(γ PBL)则可大幅降低生产成本。洪缪课题组和美国科罗拉多州立大学的Chen利用过渡金属配位催化剂首次在常压低温条件下实现了 γ BL的开环聚合^[158]。他们还采用有机磷腈超强碱(t -BuP₄)高效催化 γ BL开环聚合^[159]。张兴宏课题组利用硫脲/

t -BuP₄二元催化剂催化 γ BL开环聚合，选择性得到线形高分子量的 γ PBL^[160]。孟跃中课题组通过理论计算证明脲负离子在聚合过程中同时起到活化增长链末端和 γ BL单体的作用^[161]。李志波课题组利用六氯环三磷腈和亚氨基正磷反应，构筑了一种新型的有机环状磷腈超强碱(CTPB)，可高效催化 γ BL开环聚合得到线形 γ PBL^[162]以及 γ PBL-*b*-PLLA共聚酯和PEG-*b*- γ PBL共聚物^[163,164]。最近，他们报道了利用CTPB/脲二元催化体系制备高分子量 γ PBL，其具有与生物发酵法得到的P4HB近似的力学性质^[165]。

具有较大环张力的单体较容易开环聚合。2004年，陈学思课题组率先利用席夫碱配位的金属铝催化剂，实现了 rac -LA的高度立体选择性开环聚合^[166,167]。通过与企业合作，他们完成了医用级聚乳酸材料的工业合成，有望应用于骨组织修复等方面。张越涛课题组利用三(五氟苯基)铝和氮杂环乙烯组成的路易斯酸碱对催化剂实现了 δ -VL和 ϵ -CL的活性开环聚合^[168]。李志波课题组利用CTPB实现了 ϵ -CL的可控开环聚合，能够制备得到高分子量的PCL^[169]。他们还通过控制反应条件，在低温下实现了CTPB催化的 rac -LA的立构选择性开环聚合，得到了PLLA和PDLA的立构嵌段复合物^[170]。最近，陶友华等合成了一种含有吡啶基团和硫脲基团的双官能度分子，催化 α -羧基内酸酐的开环聚合，得到了高度等规立构的聚酯^[171]。

大环内酯单体的环张力接近于0，其开环聚合主要为熵驱动的过程。李悦生课题组利用二(五氟苯基)锌和1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)组成的路易斯酸碱对实现了十五元内酯(PDL)的可控开环聚合，选择性得到结构明确的环状以及线形PPDL^[172]。李志波课题组采用CTPB有效催化PDL的开环聚合，实现PDL和 δ -VL、 ϵ -CL得顺序开环聚合，制备得到嵌段共聚酯^[173]。

4.2 N-羧基内酸酐的开环聚合

聚氨基酸高分子与蛋白质结构类似，具有优良的生物相容性和可降解性，其主链含有手性中心以及多重氢键相互作用，能形成 α -螺旋、 β -折叠等类蛋白质的二级结构，通过控制侧链基团可以有效地与生物活性分子作用，改变材料的亲疏水性和降解速度。合成聚氨基酸的主要方法——

N-羧基内酸酐(NCA)开环聚合——具有操作简单、成本低、产物分子量高等优点^[174,175]。近年来,聚氨基酸的合成方法不断发展,我国学者自二十余年前开始展开此领域研究,在新的可控开环聚合方法以及功能聚氨基酸等方面取得了一系列创新成果。

20世纪初,陈学思课题组对聚氨基酸开展了系统工作^[176,177]。他们制备了基于多种天然氨基酸的高分子,同时还采用点击化学引入其他功能性基团,构筑智能水凝胶,并应用于基因载体、药物控释以及组织工程等生物医学领域。张阿方课题组将多肽以不同构造方式与烷氧醚树枝化基元、疏水性烷基链以及共轭聚合物等相结合,成功构筑具有大尺度多肽聚合物体系,并实现构象可逆反转、温度敏感化以及高选择性离子识别^[178,179]。

近年来,李志波课题组以天然氨基酸为研究对象,通过化学改性设计合成了一系列功能单体,并通过可控开环聚合制备了刺激响应性的聚氨基酸^[180,181]。进一步构筑多种智能响应体系,结合低温冷冻透射电镜等技术,揭示刺激响应聚氨基酸的多重相互作用、刺激响应性以及分子链构象之间的相互关系。林嘉平课题组采用动力学模拟对两亲性聚氨基酸的自组装行为进行了系统的研究^[182]。吕华课题组采用基于硫-锡路易斯酸碱对的引发体系,成功构筑可以进一步修饰的超高分子量的聚氨基酸分子^[183]。他们还通过结合环化和高分子偶联2种方法,制备了蛋白质-聚氨基酸大环偶联物,获得了优异的体内药学效果^[184,185]。陶友华等发展了氨基酸Ugi多组分聚合新方法^[186],实现了高分子量聚类肽高效及规模化的合成,还成功合成了高分子量的交替序列聚类肽。刘润辉等采用 Lithium Hexamethyldisilazide作为引发剂,成功实现了在普通环境条件下的敞口容器中顺利进行的NCA快速负离子开环活性聚合^[187,188]。凌君课题组连续报道了*N*-取代甘氨酸*N*-硫代羧酸酐(NTA)可控开环聚合制备聚类肽的工作^[189]。杜建忠等采用开环聚合构筑聚氨基酸基高分子囊泡,并将其应用于抗菌等生物医用领域^[190]。

4.3 内消旋环氧烷烃与二氧化碳的不对称共聚合

具有很大张力的三元环环氧烷烃化合物是研究较为广泛的环状单体。该类物质化学性质活泼,与酸、碱或强亲核性试剂作用均易发生开环

反应。若发生连续开环或与其他小分子化合物共聚合则形成高分子量的大分子聚合物。含取代基环氧烷烃参与的反应还存在区域和立体选择性开环问题,形成结构不同、性质也迥异的高分子材料^[191]。一个典型的例子是通过端位环氧烷烃的催化水解动力学拆分获得一种构型的手性环氧烷烃,而另一种构型环氧烷烃选择性水解成手性二醇,这是迄今最有效的制备手性端位环氧烷烃的方法^[192]。将这一催化动力学拆分合成策略用于外消旋端位环氧烷烃与其他试剂的动力学拆分共聚,则可选择性让一种构型环氧烷烃参与共聚形成主链手性的全同结构共聚物,保留未参与反应的另一种构型环氧烷烃。

对于具有1个对称面和2个潜手性中心的内消旋环氧烷烃,它在手性环境下的去对称化开环可以构建具有2个碳手性中心的化合物,这是手性药物中间体制备和不对称催化领域应用最广泛的方法之一。如果将这一合成策略应用于内消旋环氧烷烃和其他试剂的去对称交替共聚反应,通过控制亲核性试剂选择性进攻内消旋环氧烷烃的一种构型碳并使其构型翻转,这样就获得主链(*S,S*)或(*R,R*)手性的全同结构聚合物材料。

第一个尝试内消旋环氧烷烃不对称共聚反应的是日本科学家Nozaki等,他们利用二乙基锌和手性胺醇组成的双组分催化体系1,催化二氧化碳与内消旋环氧环己烷的不对称共聚反应,获得30%~70% ee值的聚碳酸环己烯酯,但催化活性很低^[193]。作者进一步研究发现:双组分体系中形成的双核锌配合物2(图6)是真正的催化活性物种^[194]。通过优化实验条件,聚碳酸酯的对映选择性提高至80% ee。然而,它仍然是一个无定型聚合物,玻璃化转变温度与无规聚碳酸环己烯酯的基本相同。使用具有非对称结构的手性噁唑啉-亚胺锌配合物3催化该反应,显示相对高的活性和相近的聚合物对映选择性^[195]。2012年, Sugimoto等设计基于手性双核铝的三元催化体系,但聚合产物对映选择性并没有明显提高^[196]。2005年丁奎玲课题组报道了Trost配体与二乙基锌原位反应,生成双核锌配合物4,催化环氧环己烷与二氧化碳的交替共聚,获得18% ee值的聚碳酸酯^[197]。王敏灿教授等发现与Trost配体结构相似的Azepheno配体的双核锌配合物5催化该共聚反应,获得最高

93.8% ee值的共聚物^[198]。他们认为刚性的四元杂环结构提供了有利于环氧环己烷配位和不对称开环的手性环境。几乎同时Coates教授课题组发现一种手性 β -二亚胺锌配合物6催化该聚合反应，在0 °C获得94% ee值的全同结构聚碳酸酯^[199]。

尽管早在2006年，吕小兵课题组就报道了基于简单手性salenCo(III)X配合物7a的双组分催化体系用于环氧环己烷与二氧化碳的不对称共聚，能在非常温和的反应条件下高效获得呈完全交替结构的聚碳酸环己烯酯，但对映选择性最高只有38% ee^[200]。随后他们发现具有非对称结构的四齿席夫碱钴配合物7d(图7)有利于该共聚反应的对映选择性，进一步降低反应温度至-25 °C和使用手性诱导试剂(S)-2-甲基四氢呋喃，聚碳酸酯的对映体选择性提高至96% ee^[201]。尤为重要的是，该高立构规整性聚碳酸环己烯酯在216 °C出现非常明显的熔融吸收峰，而没有观察到120 °C左右的玻璃化转变温度，这是第一个结晶性的二氧化

碳基聚碳酸酯。他们还发现，具有相反构型的全同结构聚碳酸环己烯酯通过共混容易形成聚合物立体复合物，熔点和结晶度较混合前明显提高^[202]，而且结晶行为完全不同于全同结构聚合物。

遗憾的是，在低温和手性诱导试剂存在下高位阻性单核钴配合物7d的催化活性很低，而且对其它内消旋环氧烷烃如环氧环戊烷几乎没有活性。针对这些不利因素，吕小兵课题组设计出高活性和高对映选择性的手性双核钴(III)配合物8催化剂，可在非常温和的条件下高效催化二氧化碳和环氧环戊烷的不对称催化，25 °C的催化活性可达200转化数/小时，聚碳酸环戊烯酯对映选择性达到99% ee^[203]。进一步研究发现，该类型催化剂对所有内消旋环氧烷烃与二氧化碳的不对称交替共聚合均具有非常高的活性(120~1400转化数/小时)和对映选择性($\geq 98\%$ ee)，是用于该类型不对称聚合反应的优势手性催化剂^[203~206]。双核催化剂上的取代基、二胺骨架和桥联基团以及使用亲核

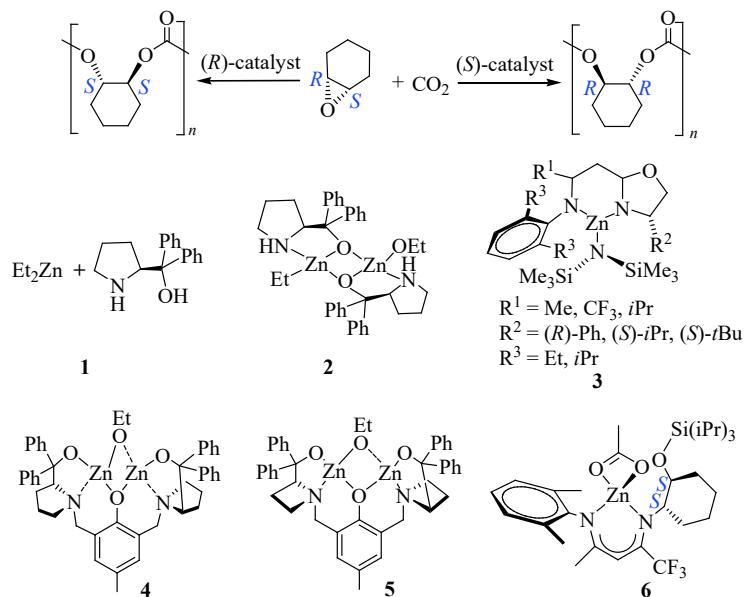


Fig. 6 Chiral zinc catalysts for asymmetric copolymerization of CO₂ with cyclohexene oxide

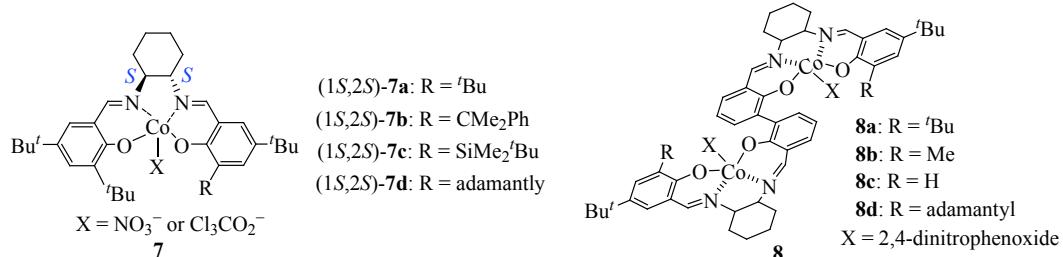


Fig. 7 The structures of mono- and di-nuclear Co(III) complexes for asymmetric copolymerization of CO₂ and meso-epoxides
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

性共催化剂(如氯化双(三苯基正膦基)亚铵(PPNCl)、2,4-二硝基苯酚基化双(三苯基正膦基)亚铵(PPNDNP))对催化活性和对映选择性有很大影响。有趣的是,这些双核钴配合物催化剂 $\mathbf{8}$ 与先前报道的单核钴配合物 $\mathbf{7}$ 呈现不同的手性诱导方向,使用其配体中为(*S,S*)-环己二胺骨架的双核金属催化剂的体系,获得的聚碳酸酯具有(*S,S*)-构型。借助于单晶衍射、动力学实验和有机碱配位研究,作者提出了催化剂腔内双金属协同催化和腔外单金属链增长竞争机理,以及2种链增长方式呈现不同的手性诱导方向(图8)。

这些主链手性的聚碳酸酯具有非常高的全同结构规整性,多数是熔点高于200 °C的可结晶性材料。此外,他们还发现无论是可结晶的还是无定型的全同结构聚碳酸酯,其相反构型的等质量混合,均容易形成紧密堆积结构的立体复合物,热稳定性和溶解性能与单一构型全同结构聚碳酸

酯完全不同^[202, 207, 208]。固体核磁碳谱研究和DFT理论计算建议不同构型碳酸酯单元之间的氢键相互作用是形成立体复合物的驱动力(图9)^[207, 209]。利用增长聚合物链在不同构型催化剂分子之间的链穿梭,使用外消旋双核钴(III)催化剂成功制备出结晶性多嵌段立构规整性聚碳酸酯,其结晶行为与混合相反构型全同结构聚碳酸酯一致^[210]。该课题组进一步发现一些具有不同结构和相反构型的无定型全同聚碳酸酯经过简单的自组装,也可以形成高结晶性的聚碳酸酯立体复合物^[211]。通过立构规整性聚合和相反构型全同结构聚合物之间的立体相互作用,他们已获得20余种结晶性二氧化碳基聚碳酸酯新材料^[212]。

4.4 内消旋环氧烷烃与羰基硫(COS)的不对称共聚合

羰基硫(COS)与二氧化碳、二硫化碳(CS₂)一样,均是线形结构,可视为CO₂分子中一个氧原

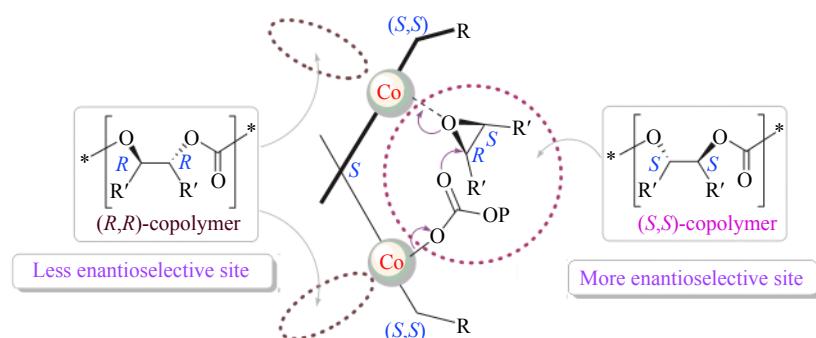


Fig. 8 Two routes for copolymer chain propagation: intramolecular bimetallic mechanism versus monometallic mechanism during the copolymerization of CO₂ and *meso*-epoxides using dinuclear Co(III) catalyst (Reprinted with permission from Ref.[204]; Copyright (2014) America Chemical Society)

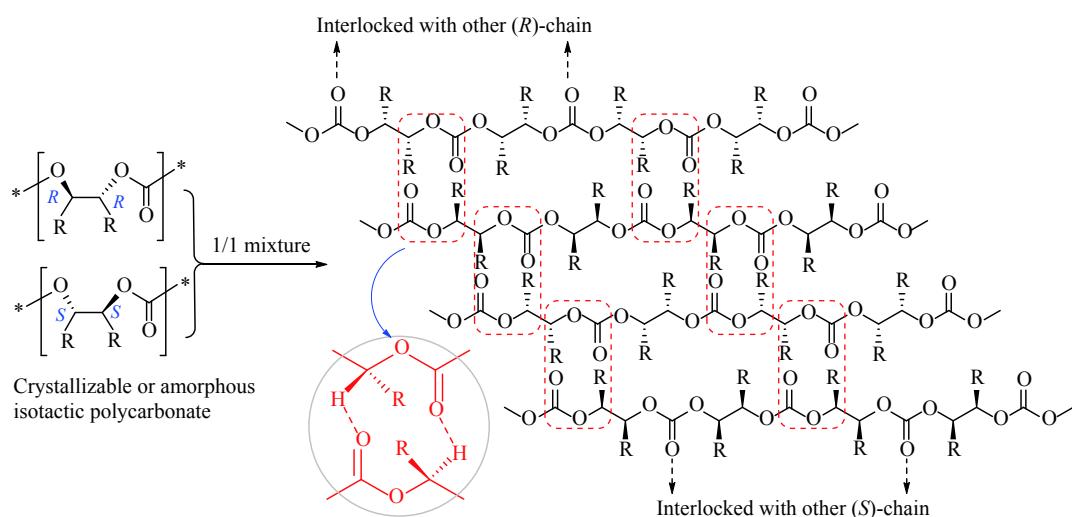


Fig. 9 Formation of crystalline stereocomplexes by mixing the opposite enantiomers
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

子被硫原子取代或 CS_2 分子中一个硫原子被氧原子取代的产物。所不同的是, 由于氧和硫原子电负性的差异, COS 分子具有偶极距, 其碳-硫键和碳-氧键的键长和键能也不相同。总的来说, 硫原子上电子云密度最高。相比较偶极距为0的具有对称结构的惰性 CO_2 分子, 非对称结构的 COS 应该具有高的反应活性。2013年浙江大学张兴宏实现了金属催化环氧烷烃与 COS 交替共聚反应^[213-215], 随后采用有机Lewis酸碱催化实现 COS 与环氧烷烃的交替和区域选择性共聚^[216-218], 可得到高透明或者白色结晶性的聚单硫代碳酸酯^[219]。近期, 该课题组通过利用氧-硫交换反应, 实现了 COS 与环氧烷烃“一锅”反应制备聚硫醚^[220]。事实上, 单活性点的双功能salenCr(III) NO_3 配合物催化环氧烷烃与 COS 交替共聚反应的活性超过 2.7×10^5 转化数/小时, 转化数超过 6×10^5 , 远高于催化与 CO_2 偶合反应活性^[221]。

因为 COS 的高反应活性, 以及双核金属配合物在催化 CO_2 /内消旋环氧烷烃不对称共聚过程中发现的多手性诱导和双金属协同效应, 任伟民、吕小兵等利用 COS 作为反应底物, 探讨它与内消旋环氧烷烃的不对称交替共聚反应^[222]。他们发现, 尽管联苯连接的双核铬配合物⁹催化 COS /环氧环己烷共聚在室温下具有较高的活性, 但获得的聚合产物基本是无定型结构。先前对 CO_2 /环氧环己烷共聚具有很高活性和对映选择性的双核钴配合物^{8b}, 催化该反应的活性较低, 但共聚产物聚硫代碳酸酯的等规度可达90%。进一步研究发现, 联萘桥联的轴手性与二胺骨架碳手性一致的双核钴配合物¹⁰(图10)具有较高的活性和优异的立构规整性, 催化 COS /环氧环己烷共聚, 获得等规度大于99%和比旋光度为78的手性聚硫代碳酸酯。选用轴手性与二胺骨架碳手性相反的联萘桥联基团, 获得相反构型比旋光度为-40°的聚硫代

碳酸酯, 等规度只有75%, 这一结果证明桥联基团轴手性对催化剂的手性诱导方向起决定作用。在PPNDNP活化下, 双核钴配合物¹⁰也是 COS 与各种内消旋环氧烷烃的不对称交替共聚反应的高立构规整性催化剂, 室温下可获得等规度大于99%的手性聚硫代碳酸酯。通过 ^{13}C -NMR光谱精确分析可知, 从双核钴配合物¹⁰催化体系获得的聚硫代碳酸酯具有非常完美的全同结构, 而来自于双核铬配合物⁹、双核钴配合物^{8b}和¹¹催化体系的共聚物为无规共聚物。所有高立构规整性聚硫代碳酸酯是典型的可结晶性材料, 熔点在157~232 °C之间, 具有优良的光学性能。

4.5 内消旋环氧烷烃与环状酸酐不对称共聚合

环氧烷烃与环状酸酐的开环共聚反应形成的聚酯是一类新型降解性高分子材料^[223]。较之二醇参与的直接酯化缩聚法和酯交换缩聚法合成聚酯具有更多优势, 如易于控制聚合物分子量及其分布, 而且这类反应的2种底物非常容易通过化学手段大规模廉价获得, 具有较好的经济竞争性。此外, 反应底物之一环氧烷烃在开环过程中具有区域和立体化学选择性问题, 这样就使得与环状酸酐共聚形成的聚酯存在诸多立体结构。若使用内消旋环氧烷烃, 在优势手性环境下去对称开环与酸酐共聚, 就可获得主链具有手性的立构规整性聚酯(图11)。

2016年, 吕小兵课题组采用联苯连接的手性双核铝配合物¹²和¹³的催化体系(图12), 第一次实现了内消旋环氧烷烃与环状酸酐的不对称共聚, 获得最高ee值为91%的光学活性聚酯, 具有完全交替结构和窄分子量分布^[224]。尽管双核铝配合物(R,R,R,R)-¹²包含一对非对映异构体: (R,R,R,R)-¹²和(R,R,S,R,R)-¹²^[222], 但只有轴手性与二胺骨架碳手性一致的(R,R,R,R,R)-¹²起主要作用, 决定聚合产物的构型。相比较(R,R,S,R,R)-^{12D}(二

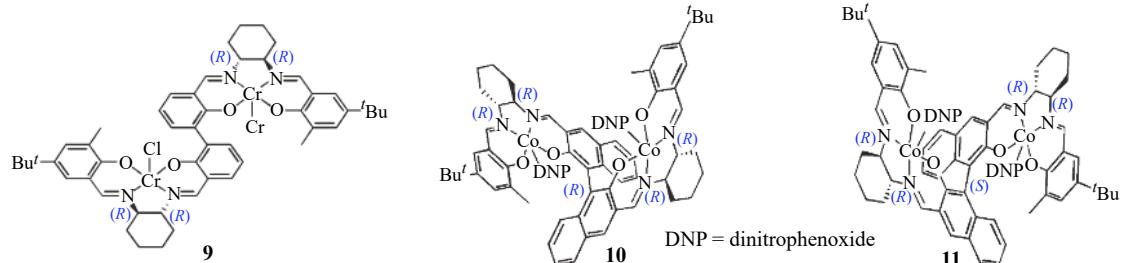


Fig. 10 The structures of dinuclear Co(III) complexes for asymmetric copolymerization of COS and *meso*-epoxides
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

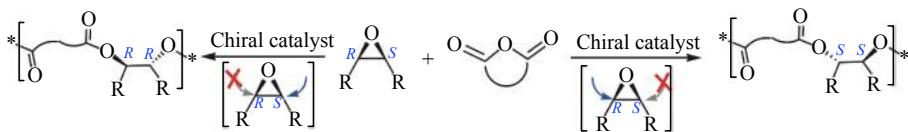


Fig. 11 Enantioselective copolymerization of *meso*-epoxides and cyclic anhydrides

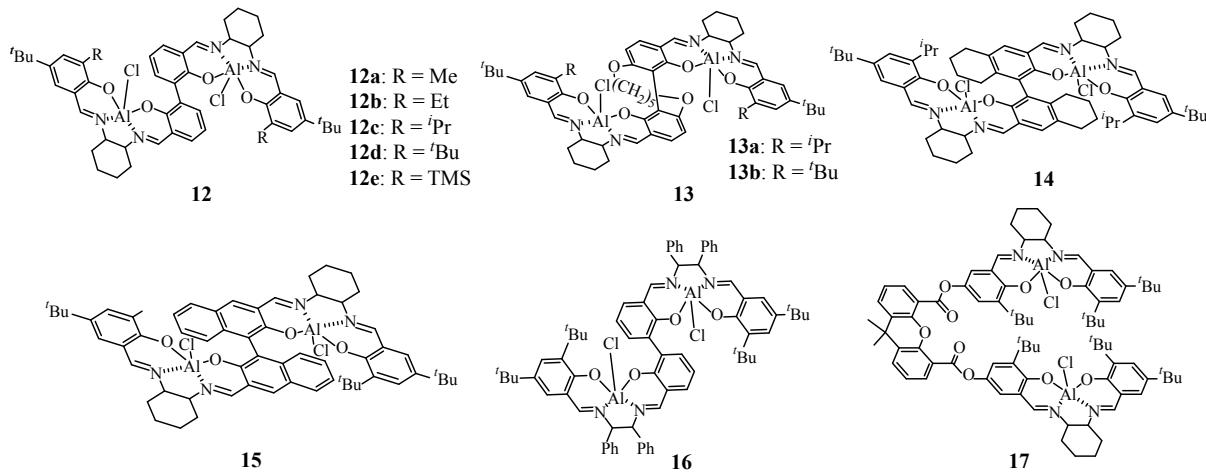


Fig. 12 The structures of dinuclear Al(III) complexes for asymmetric copolymerization of *meso*-epoxides and cyclic anhydrides

面角和Al-Al距离分别是 114.9° 和 0.767 nm), (*R,R,R*)-12D拥有更宽的二面角(134.9°)和稍长的Al-Al距离(0.789 nm). 系统研究表明,除了桥联基团及轴手性,手性二胺骨架和取代基对催化剂活性和对映选择性均具有显著影响. 以环氧四氢呋喃与苯酐的不对称共聚为例,配体中酚氧基邻位取代基对催化剂活性和对映选择性有较大影响,取代基过大或过小,都不利于该不对称聚合反应.

将手性二胺由环己二胺改为1,2-二苯基乙二胺,导致聚合产物对映选择性明显下降. 使用联萘或刚性桥联基团,催化活性显著下降. 活性和对映选择性(99% ee)最高的是使用酚氧基邻位取代基为异丙基和使用与二胺骨架手性一致四氢萘桥联基团的双核铝配合物14^[225]. 该催化体系还被发现可以用于各种内消旋环氧烷烃和环状酸酐的不对称共聚反应,较高活性和高对映选择性获得各种呈完全交替和低分子量分布的手性全同聚酯. 这些立构规整性聚酯多数也是可结晶的,熔点在 $120\sim 235\text{ }^\circ\text{C}$ 之间.

4.6 外消旋端位环氧烷烃的动力学拆分共聚

外消旋环氧烷烃的催化动力学拆分是制备简单手性端位环氧烷烃最有效的方法. 最典型例子是1997年哈佛大学Jacobsen课题组报道的手性

salenCo(III)配合物催化的外消旋端位环氧烷烃的水解动力学拆分,已经成为工业上生产手性端位环氧烷烃的通用方法^[192]. 然而,通过外消旋环氧烷烃的动力学拆分共聚合成主链手性聚合物的进展却非常缓慢.

二氧化碳与环氧烷烃共聚形成降解性聚碳酸酯的反应是最具潜力的绿色过程之一. 该聚合过程不但存在聚合物与环状碳酸酯的产物选择性、聚合物中碳酸酯单元与聚醚单元选择问题,还具有共聚过程中环氧烷烃开环的区域和立体选择性^[226]. 对于端位环氧烷烃与二氧化碳的交替共聚反应,环氧烷烃的开环位置不同,将导致3种不同的碳酸酯单元连接方式:头-头、头-尾和尾-尾连接. 此外,该类型聚合物还存在无规、全同和间同立体化学结构. 由于先前报道的催化体系通常须在相对较高的温度和压力下才具有一定的催化活性,所以难以实现共聚过程中环氧烷烃的区域选择性开环. 直到2004年,吕小兵课题组报道了一类基于手性SalenCo(III)配合物7的亲电/亲核双组分催化体系,可以在室温和低至 0.1 MPa 压力下催化二氧化碳和外消旋端位环氧烷烃的聚合反应,高选择性得到呈窄分布的光学活性聚碳酸酯,聚合物中碳酸酯单元高于99%^[227]. 尤为重要

的是, 得到的聚碳酸酯的头-尾相接单元高于95%, 意味着参与共聚环氧烷烃高区域选择性在亚甲基碳-氧键断裂开环. 使用大位阻的亲核性共催化剂有利于提高双组分催化体系的催化活性. 来自于配体立体化学的对映结构活性中心控制与聚合物链端控制机理共同决定聚合产物的立体化学^[228]. 然而, 遗憾的是动力学拆分系数和选择性因子都比较低.

进一步通过在SalenCo(III)配合物上引入大位阻基团(图13, 配合物18和19), 成功实现了CO₂和端位环氧丙烷高区域选择性开环, 高选择性获得完全交替结构CO₂基聚碳酸酯, 并拥有大于99%头-尾连接单元, 最高动力学拆分系数和选择性因子达到24.3^[229~231]. 选用手性环氧丙烷, 获得接近100%全同结构聚碳酸丙烯酯. 这些催化体系也可适用于CO₂和各种端位环氧烷烃的高区域选择性开环共聚, 获得相应的立构规整性聚碳酸酯. 与CO₂和内消旋环氧烷烃不对称共聚获得的全

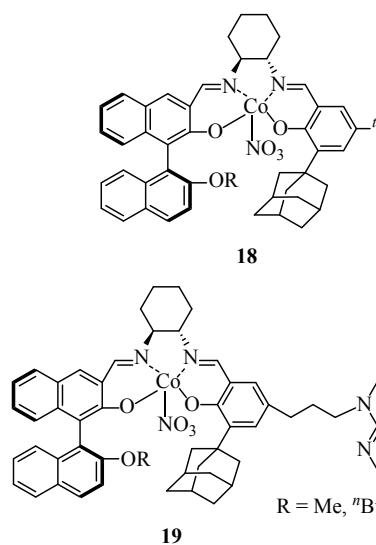


Fig. 13 The structures of salenCo(III) complexes with multi chiral centers for kinetic resolution copolymerization of *racemic* epoxides and CO₂

同结构聚碳酸酯多数具有可结晶性能不同, 来自于端位环氧烷烃的立构规整性CO₂基聚碳酸酯基本是无定型材料. 只有环氧氯丙烷、氧化苯乙烯和苯基缩水甘油醚的高全同结构聚碳酸酯是可以结晶, 但熔点都低于140 °C, 结晶度偏低^[232~234].

最近, 吕小兵课题组采用多手性协同诱导策略, 利用他们设计的双核金属催化剂成功实现了外消旋端位环氧烷烃和酸酐的催化动力学拆分共聚(图14), 获得各种主链手性的全同结构聚酯, 动力学拆分系数和选择性因子均高于300, 这是迄今最成功的对映选择性环氧烷烃拆分共聚实例^[235]. 并且, 这些全同结构聚酯具有较好的结晶性能, 熔点在77 ~ 160 °C之间.

5 逐步聚合

按照聚合反应动力学和机理, 聚合反应可分为链式聚合和逐步聚合. 逐步聚合的特点是小分子转变为高分子, 是缓慢逐步进行的, 可以认为每步反应的速率和活化能基本相同. 逐步聚合包括绝大多数缩聚和加聚反应, 涉及到的单体主要包括醇、酚、醛、胺、羧酸、异氰酸酯、环状内酰胺、环状内酯和环氧化物等. 目前, 逐步聚合在高分子合成化学领域仍占有重要地位, 如酚醛树脂、聚酯、聚酰胺等通用塑料及聚砜、聚碳酸酯、聚苯硫醚等工程塑料均为逐步聚合的缩聚产物. 此外, 合成聚氨酯、Diels-Alder环加成制备的梯形聚合物等聚加成反应, 以及制备尼龙-6的开环聚合等都属于逐步聚合. 近年来, 随着新型多官能团小分子单体不断被设计合成, 聚合新技术的应用也不断涌现, 逐步聚合受到越来越多的关注. 与此同时, 基于点击反应、A³偶联、Bergman反应、Passerini反应等发展的新聚合反应制备聚三唑、聚烯硫醚、聚烯胺、聚烯醚、聚芳烃、聚酯酰胺等新材

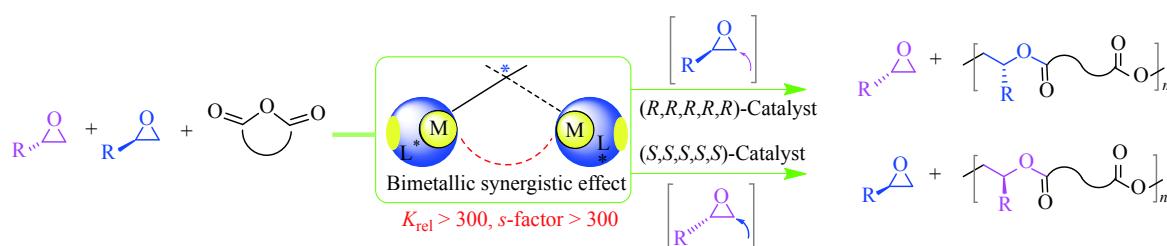


Fig. 14 Enantioselective resolution copolymerization of *racemic* epoxides and anhydrides for producing stereoregular polyesters and chiral epoxides

料的研究，为逐步聚合的发展注入了新鲜血液。我国学者在这方面做出了独特性和创新性贡献。

5.1 单组分单体的逐步聚合

单组分聚合即只有一种单体参与的聚合反应。这一策略中单体合成和提纯简单，避免了在聚合过程中共聚单体因化学计量不严格平衡而引起的聚合物分子量低的问题。目前单组分聚合主要集中在自由基聚合、负离子聚合、正离子聚合、配位聚合等方面，而对于单一组分单体参与的逐步聚合的报道相对较少，具有较大的发展空间。

唐本忠课题组报道了 $TaCl_5\text{-Ph}_4Sn$ 催化二炔单体发生环三聚聚合的反应^[236]，如图15所示。该聚合反应非常高效，室温下反应30 min就可以获得区域规整的高分子量($M_w \sim 1.6 \times 10^6$)的1,2,4-聚苯撑，且产率高达93%。进一步地，该课题组在炔的邻位引入羧基对炔进行活化，实现了有机碱催化的环三聚聚合反应，制备了区域规整的1,3,5-取代超支化聚苯撑^[237]。使用含三苯胺的单体制备的聚苯撑具有支化的D-π-A结构，赋予了其独特

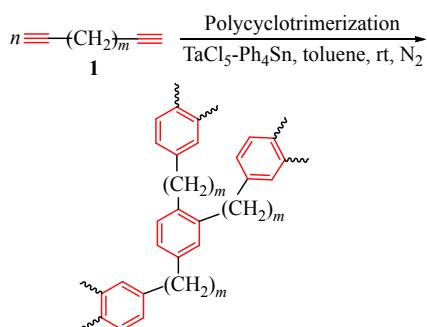


Fig. 15 Polycyclotrimerization of alkynes (Reprinted with permission from Ref.[236]; Copyright (2002) American Chemical Society)

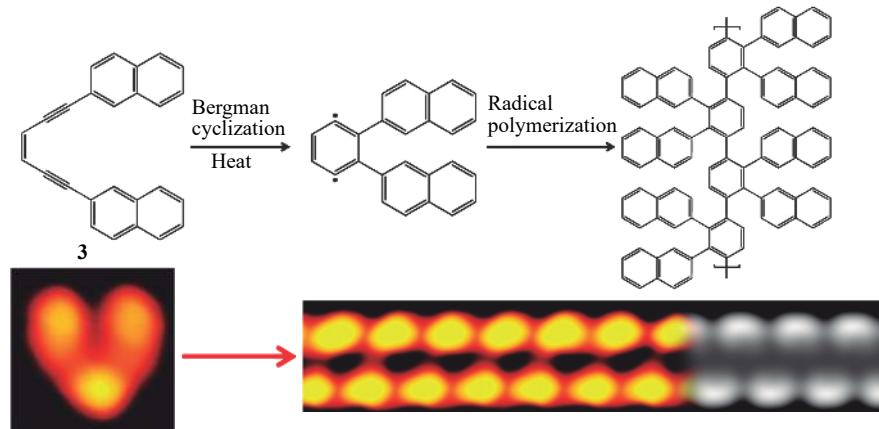


Fig. 16 On-surface formation of one-dimensional polyphenylene through Bergman cyclization

(Reprinted with permission from Ref.[239]; Copyright (2013) American Society)

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的线性和非线性光学性质，其双光子吸收截面可达1347 GM。

该课题组还报道了基于碘代二炔单体的无过渡金属催化的单组分聚合。120 °C下，碘代二炔单体在KI的介导下发生偶联聚合可得到全共轭的聚联炔。由于结构中含有大量的芳香环和三键，所制备的聚联炔在400 ~ 900 nm波长范围显示出高的折光指数($n = 2.1125 \sim 1.7747$)。该聚合反应为共轭聚合物的制备提供了一种新思路^[238]。

胡爱国课题组基于Bergman环化反应开展了大量工作。最近，他们首次利用扫描隧道显微镜(STM)和密度泛函理论(DFT)探索了烯二炔的环化聚合反应(图16)。首先，烯二炔单体在低温下被蒸镀到单晶铜基底上，然后对基底升温，发现沿着铜(110)晶格取向长出许多纳米条带。通过DFT计算，发现这些条带是聚合度间于3 ~ 30的聚芳烃。该工作直观的证明了Bergman环化聚合反应制备结构规整聚芳烃的反应机制，并为合成形貌均一的石墨烯纳米条带提供了一个简便的方法^[239]。

唐本忠和秦安军课题组成功开发了一种Ag(I)催化的异腈基乙酸酯类单体的单组分聚合反应(图17)^[240]。双异腈基乙酸酯单体于室温下反应4 h便可以高效制备高分子量的聚咪唑。在线红外光谱监测也进一步证明聚合反应在4 h就可以达到平衡。通过和卤代烷基类化合物反应，从而实现离子化，制备了聚电解质。

5.2 双组分单体的逐步聚合

1907年，比利时化学家Baekeland使用苯酚和甲醛2种单体发生缩聚制备出酚醛树脂，揭开

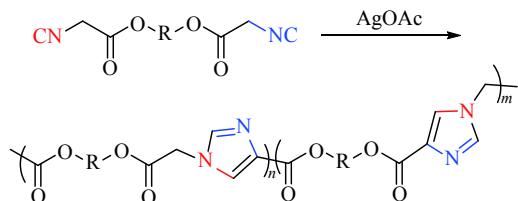


Fig. 17 Single component polymerization of diisocyanoacetates toward polyimidazoles (Reprinted with permission from Ref.[240]; Copyright (2018) American Chemical Society)

了逐步聚合的序幕。传统的、最直接的聚合反应一般需要2种带有双官能团的单体参与，包括大部分的加聚和缩聚反应。近年来，点击聚合的开发为逐步聚合的发展注入了新的活力。点击聚合是在Sharpless等提出的“点击化学”的基础上发展而来^[241]，其中基于炔类单体的点击聚合由于反应高效、条件温和、选择性好、原子利用率高、等优异性能，被广泛应用于光电、传感和生物医学等领域^[242,243]。

5.2.1 点击聚合

目前基于炔类单体的点击聚合主要包括叠氮-炔的环加成聚合^[244,245]，巯基-炔^[246]、氨基-炔^[247]和羟基-炔^[248,249]加成聚合等。

5.2.1.1 叠氮-炔点击聚合

唐本忠课题组使用Cu(I)催化叠氮-炔的点击聚合(CuAACP)制备了可溶的高重均分子量($M_w = 3.66 \times 10^4$)的线形1,4-立构规整的聚三唑(1,4-regioregular PTAs)^[250]。由于四苯基乙烯(TPE)基元的引入，所制备的聚合物显现了独特的聚集诱导发光(AIE)特性^[251]。李振课题组采用AB_x型单体，通过CuAACP制备了具有非线性光学性质的超支化-1,4-PTAs(hb-1,4-PTAs)^[252]。黄宇彬课题组通过微波辅助CuAACP制备了与聚ε-赖氨酸(ε-PL)相似的多肽，聚合时间只需要30 min，显著提高了反应效率；而且通过该点击聚合制备的多肽相比传统ε-PL具有更低的生物毒性，可作为ε-PL在生物材料中的潜在替代品^[253]。张希课题组基于主-客体相互作用制备了超分子单体(超分子环糊精双炔)，然后通过超声辅助CuAACP一锅法制备了超分子聚合物。该工作很好地衔接了超分子化学和高分子化学，简化了超分子聚合物的制备过程^[254]。高超课题组通过交替进行Menschutkin季铵化反应以及Cu(I)催化的叠氮-炔点击反应，成功地合成了

了一系列水溶的序列精确可控的正离子聚合物，如图18所示。该高效的极性反转合成策略可以实现对结构的精确设计，如侧链、开始基元、端基、拓扑结构和负离子等，并且单步产率超过95%，聚合产物可达克级，产物易提纯，反应条件温和^[255]。

相较于Cu(I)催化叠氮-炔点击反应制备1,4-双取代-1,2,3-三唑异构体，钌催化叠氮-炔点击反应可以制备1,5-双取代-1,2,3-三唑异构体^[256]。而分子结构的细微变化就可能导致其性质的巨大改变。为了研究这种细微结构变化对聚合物性能的影响，唐本忠课题组以Cp^{*}Ru(PPh₃)₂Cl或其前驱体([Cp^{*}RuCl₂]_n)为催化剂，制备了hb-1,5-PTAs。相较于Cu(PPh₃)₃Br催化制备的hb-1,4-PTAs，hb-1,5-PTAs的结构更扭曲，所以hb-1,4-PTAs比hb-1,5-PTAs具有更好的电子共轭结构。从而导致了2种聚合物发光性能的差异^[257]。此外，唐本忠和秦安军课题组发现通过简单改变Ru(II)的配体即可高效制得1,4-立构规整的聚三唑，因而发展了一条新型的RuH₂(CO)(PPh₃)₃催化的叠氮-炔点击聚合制备1,4-立构规整聚三唑的路线^[258](图19)。

聚合物中重金属催化剂的残留，会影响聚合物的性能，如溶解性降低、荧光猝灭或生物毒性等，其中一个有效的策略就是开发无金属催化的点击聚合(MFCP)^[259]。唐本忠课题组利用酮或酯基的吸电子效应来活化炔基的策略设计并制备了活化双炔^[260,261]，实现了其和叠氮单体的MFCP，并制备了1,4-双取代-1,2,3-三唑异构体含量可高达94%的聚合物。唐本忠和秦安军课题组进一步基于吸电子全氟代二苯甲酮活化叠氮单体与炔类单体聚合实现了MFCP^[262,263]。为解决MFCP选择性不完美的问题，最近还成功发展了有机碱四甲基氢氧化铵介导芳香叠氮和芳香炔类单体的点击聚合，并得到了1,5-双取代-1,2,3-三唑异构体达100%的聚合物^[264]。

5.2.1.2 巯基-炔点击聚合

巯基-炔点击聚合是硫醇或硫酚上的硫-氢键与碳-碳三键发生的加成聚合，是制备含硫聚合物的重要手段。

唐本忠课题组开发了一种Rh(I)催化炔的硫氢化聚合体系(图20(a))。在Rh(PPh₃)₃Cl的催化下炔类单体和硫酚单体在1,2-二氯乙烷中于室温反应

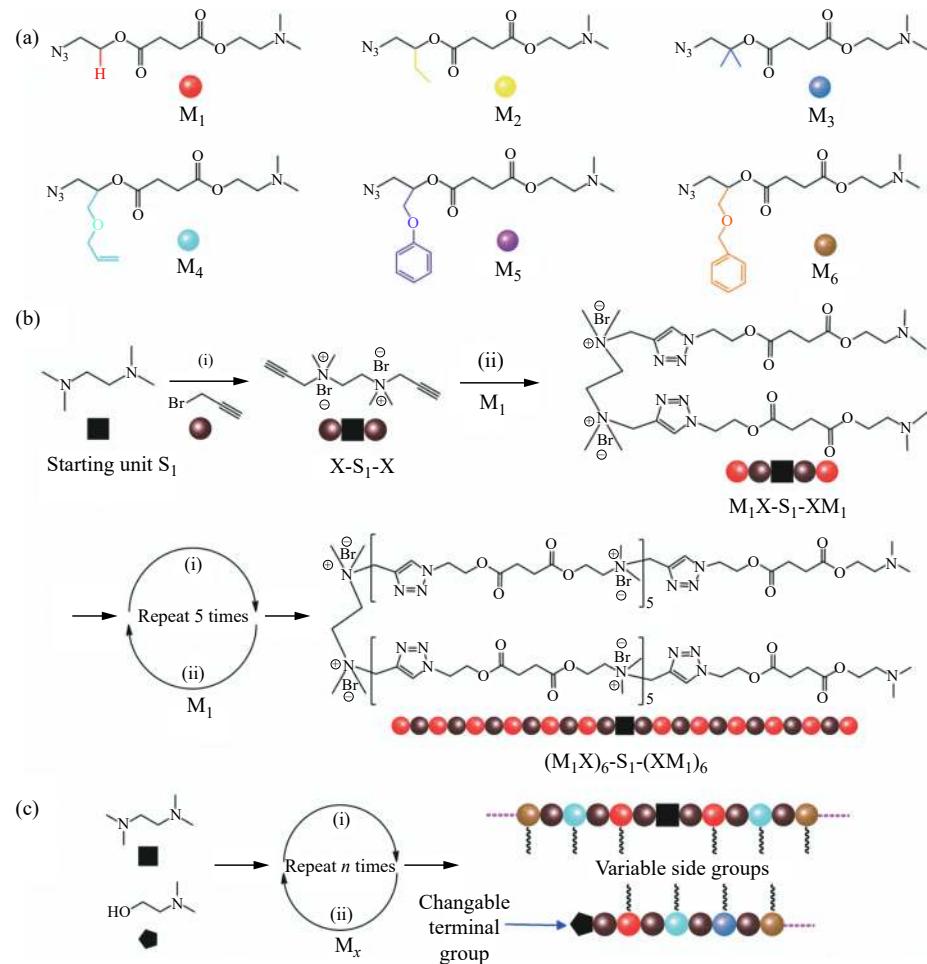


Fig. 18 Synthesis of positively charged sequence-defined polymers (Reprinted with permission from Ref.[255]; Copyright (2019) American Chemical Society)

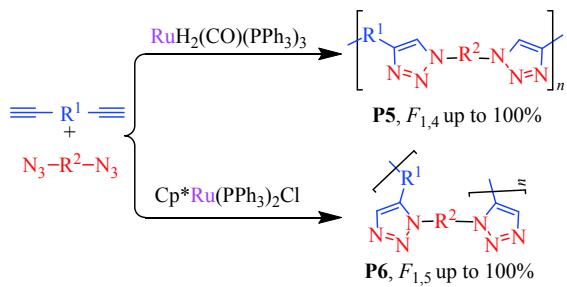


Fig. 19 Ligand-controlled regiodivergent Ru(II)-catalyzed azide-alkyne click polymerization (Reprinted with permission from Ref.[258]; Copyright (2019) American Chemical Society)

24 h就可高产率(95.2%)地得到高分子量($M_w = 3.15 \times 10^4$)的聚烯基硫醚(PVSSs)，而且E式异构体的含量可高达100%。值得注意的是，PVSSs的E/Z比例不仅能通过加料顺序的改变来调控，还可以通过外界刺激来改变。而且所制备的PVSSs具有很好的溶解性和成膜性。由于含有易极化的芳香环

和硫原子，PVSSs薄膜具有较高的折光指数($n_{589.3} = 1.75 \sim 1.70$)，有利于其在光学领域的应用^[265]。

唐本忠课题组还通过酯基的吸电子性对炔进行活化，在无金属催化下实现了炔的硫氢化聚合(图20(b))。通过使用不同的有机碱对该聚合反应条件进行优化，结果显示在二苯胺的作用下能高产率(97%)地制备出高分子量($M_w = 3.23 \times 10^4$)的PVSSs。而且所制备的PVSSs以Z式异构体(高达81%)为主，这与Rh(I)催化制备的PVSSs中以E式异构体为主相反。同样，所得PVSSs的薄膜也具有高的折光指数($n_{632.8} = 1.73 \sim 1.70$)，若与金属离子作用，其在632.8 nm处的折光指数可达2.0以上^[266]。

唐本忠和秦安军课题组使用廉价的无机盐K₃PO₄介导了硫酚和芳香炔的点击聚合，并制备了一系列反马氏加成的全Z式异构体的PVSSs(图20(c))^[267]。值得指出的是，聚合反应过程中通过改变溶剂或介导剂可以调节PVSSs中Z/E式异构

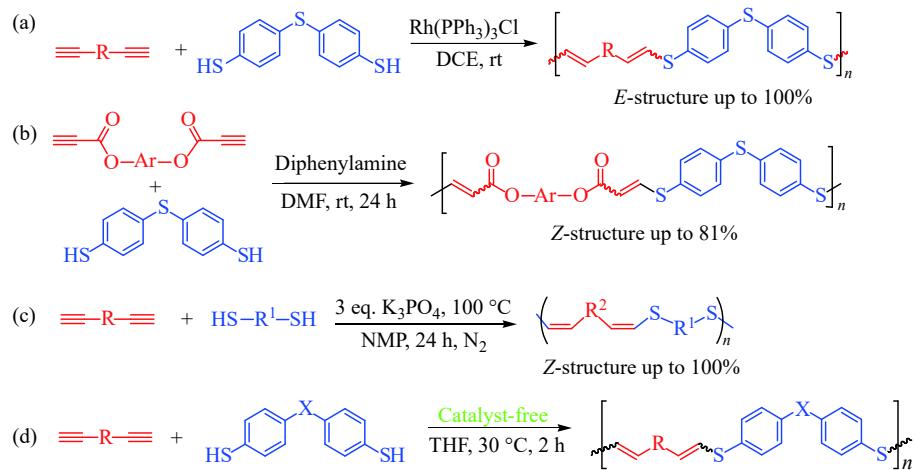


Fig. 20 Thiol-yne click polymerization ((a) Reprinted with permission from Ref.[265]; Copyright (2011) American Chemical Society. (b) Reprinted with permission from Ref.[266]; Copyright (2010) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (c) Reprinted with permission from Ref.[267]; Copyright (2019) The Royal Society of Chemistry. (d) Reprinted with permission from Ref.[269]; Copyright (2015) American Chemical Society)

体的比例。

高超课题组通过 A_2+CB_2 的策略发展了巯基-烯和巯基-炔的连续点击聚合并制备了超支化聚硫醚(图21)。双硫醇的一个巯基与丙烯酸炔丙酯的烯键发生Michael加成生成AB₂型巯基炔单体。然后通过减压除去三乙胺和溶剂，再向体系中加入引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)的甲苯溶液并升温至65 °C，在AIBN的引发下继续发生巯基-炔点击聚合制备超支化聚硫醚。将引发剂换为安息香双甲醚(DMPA)，反应可以在紫外光下引发，照射30 min就可以制备出 M_w 为 3.43×10^4 的聚硫醚。该聚合反应原位生成AB₂型单体，既保留了传统AB₂型单体制备超支化聚合物不易凝胶的优点，而且省去了繁琐的单体提纯过程。该工作为超支化聚合物的制备提供了新的思路^[268]。

除了金属催化、有机碱/无机盐介导、热引发和光引发的巯基-炔点击聚合以外，唐本忠和秦安军课题组还发展了自发的巯基-炔点击聚合(图20(d))。芳香炔和硫酚类单体能在30 °C的四氢呋喃中自发发生聚合。而且反应十分高效，2 h就能高产率(97%)地生成高分子量(M_w 高达 8.52×10^4)的反马氏加成产物PVSs^[245,269]。自发的巯基-炔点击聚合具有简单、高效、绿色的特点，将在高分子合成领域具有良好的应用前景。

5.2.1.3 胺-炔点击聚合

炔的氢胺化反应(hydroamination)是合成含氮

化合物最为简单高效的方法之一。一级、二级胺的N—H键与C≡C发生加成反应，得到更高一级取代的胺，原子利用率达到100%。另外，氨基单体相比于已经在点击聚合中广泛使用的叠氮、巯基单体更稳定、易操作、安全、低毒，而且大多数可以直接购买并且价廉。因此，发展基于胺-炔的聚合具有十分重要的意义。

唐本忠和秦安军课题组开发了Cu(I)催化的胺-炔点击聚合(图22(a))。酯基活化的芳香内炔和芳香伯胺类单体在氯化铜的催化下，本体即可聚合并高产率(97%)地生成高分子量($M_w = 1.34 \times 10^4$)的聚烯胺。该聚合反应不仅具有很好的原子经济性，而且表现出优异的区域和立体选择性，Z式异构体含量可高达94%。这种铜(I)催化的氢胺化点击聚合制备的聚烯胺具有优异的溶解性、好的成膜性、高的热稳定性、优异的紫外线吸收效率和可见光透光率，有望用于先进光学材料领域^[270]。

端炔单体相比内炔单体具有更强的反应活性和小的空间位阻。唐本忠和秦安军课题组利用酯基活化端炔的高反应活性进一步发展了酯炔和仲胺单体的自发点击聚合(图22(b))。2种单体在二氯甲烷中于室温下搅拌2 h，就可高产率(99%)地得到高分子量($M_w = 6.44 \times 10^4$)的聚烯胺。而且该聚合反应具有优异的区域选择性和立体选择性，能得到反马氏加成的100% E-异构体的聚烯胺。引入TPE的聚合物具有明显的AIE特性，能在没有任

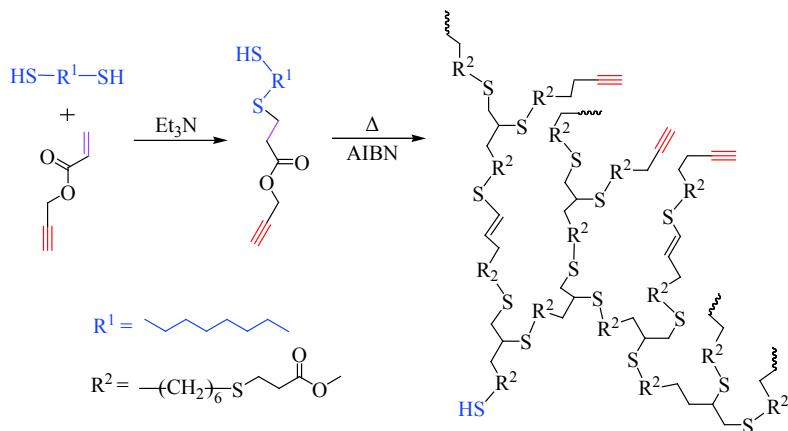


Fig. 21 Sequential thiol-ene and thiol-yne click polymerization (Reprinted with permission from Ref.[268]; Copyright (2011) The Royal Society of Chemistry)

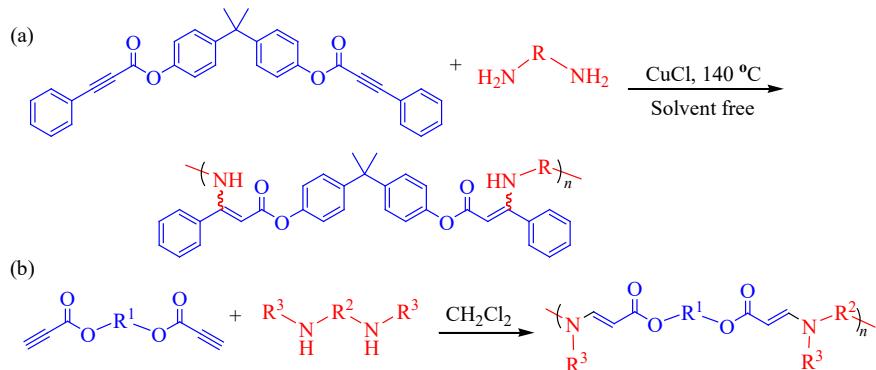


Fig. 22 Amine-yne click polymerization ((a) Reprinted with permission from Ref.[270]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry. (b) Reprinted with permission from Ref.[271]; Copyright (2017) American Chemical Society)

何修饰的条件下，实现了对HeLa细胞溶酶体的荧光成像^[271]。

5.2.1.4 羟基-炔点击聚合

炔的氢烷氧化反应(hydroalkoxylation)是合成含C—O键最为简单高效的方法之一。羟基化合物种类繁多、无异味、低毒、商业易得、易于储存、不易变质，因此发展羟基-炔点击聚合反应制备功能型聚合物具有非常重要的意义。

唐本忠和秦安军课题组成功建立了无金属催化的醇类单体和芳香端炔类单体的点击聚合(图23(a))。在膦腈碱(*t*-BuP₄)催化下，二醇和二炔类单体可高效聚合，制备了一系列高分子量(M_w 高达 4.06×10^4)的反马氏加成聚烯醚酮，产率高达99%。此外，聚烯醚具有很好的pH敏感性，在酸性条件下能快速的降解而中性条件则非常稳定，有望用于药物载体材料^[248]。

在醇羟基-炔点击聚合的基础上，唐本忠和

秦安军课题组使用羰基活化的二炔与二酚替代反应活性低的芳香二炔和二醇类单体，并用4-二甲氨基吡啶(DMAP)替代超强碱，建立了酚羟基-炔的点击聚合(图23(b))。该聚合反应在室温下就可以顺利进行，而且对氧气和水汽不敏感，可以得到高分子量($M_w = 3.52 \times 10^4$)的、区域和立体规整的反马氏加成聚烯醚酮，产率达到99%。此外，结合DFT计算表明亲核性碱催化剂对聚合反应起着至关重要的作用。值得注意的是，聚烯醚酮在pH值低于3.2时会迅速降解，具有很好的酸降解性，在生物医药和环保领域具有潜在的应用价值^[248, 249]。

目前所发展的炔类单体主要以端炔为主，而内炔是另一大类单体。唐本忠和秦安军课题组还建立了新型的基于溴活化内炔和酚类单体的聚合反应(图23(c))，得到了重均分子量高达 4.76×10^4 的聚烯醚，产率达到95%。得益于所得聚合物

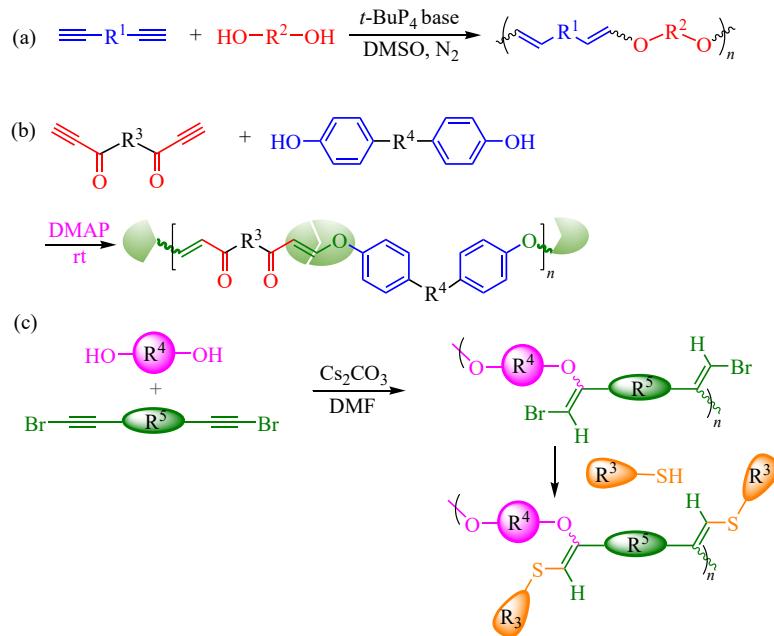


Fig. 23 Hydroxy-yne click polymerization ((a) Reprinted with permission from Ref.[248]; Copyright (2017) The Royal Society of Chemistry. (b) Reprinted with permission from Ref.[249]; Copyright (2017) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (c) Reprinted with permission from Ref.[272]; Copyright (2019) American Chemical Society)

结构中含有反应活性的溴代烯基团及其良好的溶解性，因而可对聚合物进行后修饰，进一步拓展聚合物的功能^[272]。

5.2.2 其他逐步聚合

陈永明课题组成功开发出单质硫和脂肪二胺为单体的聚合反应，高产率(94%)地制备了高分子量($M_w = 4.01 \times 10^4$)、高折光指数(1.60 ~ 1.80)的聚硫代酰胺。而且，单质硫可以同时与2种不同的脂肪二胺发生共聚生成共聚物^[273]。

万文明课题组首次成功将巴比耶反应(Barbier reaction)引入高分子合成化学领域，制备了一系列含有苯甲醇基团的聚合物，包括聚一苯甲醇、聚二苯甲醇和聚三苯甲醇。值得注意的是，聚三苯甲醇在较宽温度范围内具有基于荧光和浊度双重热响应特性，且还表现出AIE特性，在固态荧光掺杂增强、爆炸物(TNT)检测和可加工性等方面表现出优异的性质^[274]。

张希和许华平课题组通过逐步聚合首次合成了三嵌段含二硒键聚氨酯PEG-PUsSe-PEG。该含硒高分子能很好地溶于有机溶剂，并具有亲水性，可以在水溶液中组装形成稳定的胶束，解决了含硒高分子溶解性及稳定性差的问题^[275]。此外，许华平课题组提出二硒键是一种在可见光辐

照下无需额外添加催化剂或还原剂，即可发生交换反应的动态共价键^[276]。将含有二硒键的链段引入聚氨酯体系，就能够获得具有形状记忆性能、自修复性能、光塑性等的可见光响应材料^[277,278]。该课题组还通过逐步聚合制备了具有两亲性的含碲高分子，在生物分子的诱发下，实现对铂药物的控制释放^[279]。

另外，我国高分子学者在Suzuki-Miyaura偶联聚合制备共轭聚合物方面也取得了创新性成果。薄志山课题组发展了以Pd₂(dba)₃/P(t-Bu)₃催化AB₂型(硼酸酯为A，Br为B)单体的Suzuki-Miyaura聚合，制备了文化度(DB)为100%的超支化化合物^[280]，其DB值远高于传统的Pd(PPh₃)₄催化体系所制备的超支化聚合物的DB(56%)。马於光课题组借助微波辅助法大大缩短了Suzuki聚合反应的时间。以聚(9,9-二己基芴)(PDHF)的制备为例，传统的油浴锅加热法需反应48 h，所制备的PDHF重均分子量为 2.0×10^4 ，而采用微波辅助反应14 min就可以制备重均分子量为 4.0×10^4 的PDHF^[281]。程延祥课题组使用一种新型的自身相转移的两亲性钯催化剂，在四氢呋喃/水混合溶剂体系制备了超高数均分子量 $M_n = 6 \times 10^5$ 的聚(9,9-二辛基芴)，克服了非均相体系聚合效率低的问题^[282]。

5.3 多组分单体的逐步聚合

多组分反应(MCR)是指3个及以上反应物通过一锅法，不经过中间分离，即可获得所需产物的一类反应。到目前为止，用于制备复杂小分子的多组分反应已被广泛地报道，包括Passerini反应、A³偶联反应、Ugi反应、Biginelli反应等。由于反应条件温和、高效、操作简单、高原子经济性、产物结构多样等优点，MCR已被高分子科学家发展为多组分聚合反应(MCP)，中国的高分子学者在多组分聚合方面也取得了许多优秀成果。

5.3.1 多组分点击聚合

唐本忠课题组建立了CuAACP介导的多组分聚合反应。CuI和三乙胺催化的炔类、磺酰叠氮和水杨醛的多组分聚合可在室温下高产率(99%)地得到一系列高分子量(M_w 达 6.46×10^4)的聚亚胺香豆素(图24(a))^[283]。在相同的催化体系下，将第三组分水杨醛换成手性氨基酸酯，可以获得手性聚N-磺酰肽^[284](图24(b))。另外，将三组分拓展为四组分，使用乙醇和绿色单体水替代水杨醛，成功地建立了基于炔、磺酰叠氮、醇和水的四组分聚合(图24(c))^[285]；通过调节水和乙醇的加入量，可以实现对聚合物结构中酰胺和酰亚胺酯比例的调节。当第三组分为碳二亚胺，可高效生成含有氮杂环丁烷结构的聚合物材料(图24(d))。所制备的氮杂环丁烷聚合物不含经典的大π共轭结构，但却表现出发光性能，是一类新型的非典型发光体系。有趣的是，其四元环结构在酸性介质中可以快速高效地发生开环反应，100%转化为具有酰胺和脒基元的全新结构聚合物。这一特性既丰富了聚合物的结构，也可以很好地调控所得聚合物材料的性能及应用范围^[286]。

唐本忠和胡蓉蓉课题组开发了炔、磺酰叠氮、膦亚胺(图24(e))或靛红(图24(f))或邻羟基苯甲腈(图24(g))的三组分点击聚合，分别制备了聚膦肽^[287]、含羟吲哚的聚(N-酰基磺酰胺)^[288]和含亚胺香豆素的聚磺酰亚胺^[289]。所制备的这些含杂原子功能聚合物，能用于金属离子的灵敏检测和金黄色葡萄球菌的杀伤等。

5.3.2 绿色单体参与的逐步聚合

水、二氧化碳和氧气等是自然界中异常丰富、廉价、易得的绿色资源。然而用这些绿色单体，特别是水和氧气制备聚合物的工作还鲜有报

道^[290,291]。唐本忠和秦安军课题组则在系统优化反应条件基础上建立了无过渡金属催化的水参与的异腈与溴代炔类单体的多组分聚合反应，以高达98%的产率制备了分子量高达41700、Z式异构体含量高达80%的聚酰胺(图25(a))^[290]。另外，为传统的聚酰胺的制备提供了一条便捷的合成路线。

CO₂是非常重要的C1资源，具有丰富、无毒、廉价、绿色环保等诸多优点。唐本忠和秦安军课题组建立了钨酸银催化的基于CO₂、炔类单体和卤代烃的多组分聚合^[292](图25(b))。所制备的聚合物由于含有大量酯基，在氢氧化钠水溶液中显示很好的降解性，而基于所含的酯基活化的炔基，该聚合物还可进一步利用诸如胺-炔点击反应后功能化。该聚合反应不仅使用易得的绿色单体，还为可降解聚合物的制备提供了新的思路。

5.3.3 单质硫参与的多组分逐步聚合

硫是化石资源中丰度第三的元素，也是全球石油化工最大的副产物之一。因此，单质硫的利用具有重要的意义。唐本忠和胡蓉蓉课题组则巧妙利用单质硫独特的化学性质开发了无催化剂的单质硫、芳香炔和脂肪胺的多组分聚合，制备了一系列具有非典型发光的聚硫代酰胺^[293]。在该工作的基础上，该课题组将炔类单体拓展为更活泼的异腈单体，成功实现了室温下单质硫、异腈和脂肪胺的多组分聚合^[294]。得益于硫脲基团的存在使聚硫脲可以特异性灵敏地检测Hg²⁺，高效去除含汞废水中的Hg²⁺(99.99%)。

5.3.4 其他多组分逐步聚合

Passerini反应是基于酸、醛和异腈制备酯酰胺的多组分反应。李子臣课题组基于反应机理成功建立了Passerini聚合反应，通过严格控制参与反应的二羧酸、醛和二异腈(1:2:1)单体的摩尔比制备了结构单元有序的聚酯酰胺(图26)^[295]。

Biginelli反应是由醛、β-羰基羧酸酯和脲/硫脲制备3,4-二氢嘧啶-2-酮的三组分反应(图27)，副产物是环境友好的水。陶磊课题组首次将Biginelli反应用于聚合物合成，制备了一系列聚二氢嘧啶。原位制备的聚二氢嘧啶能黏合金属，其黏合能力媲美商业用的氰基丙烯酸盐黏合剂^[296]。由于单体制备简单，该聚合反应能拿到克级产物，有望用于工业生产。

唐本忠课题组开发了基于炔、醛、胺的A³偶

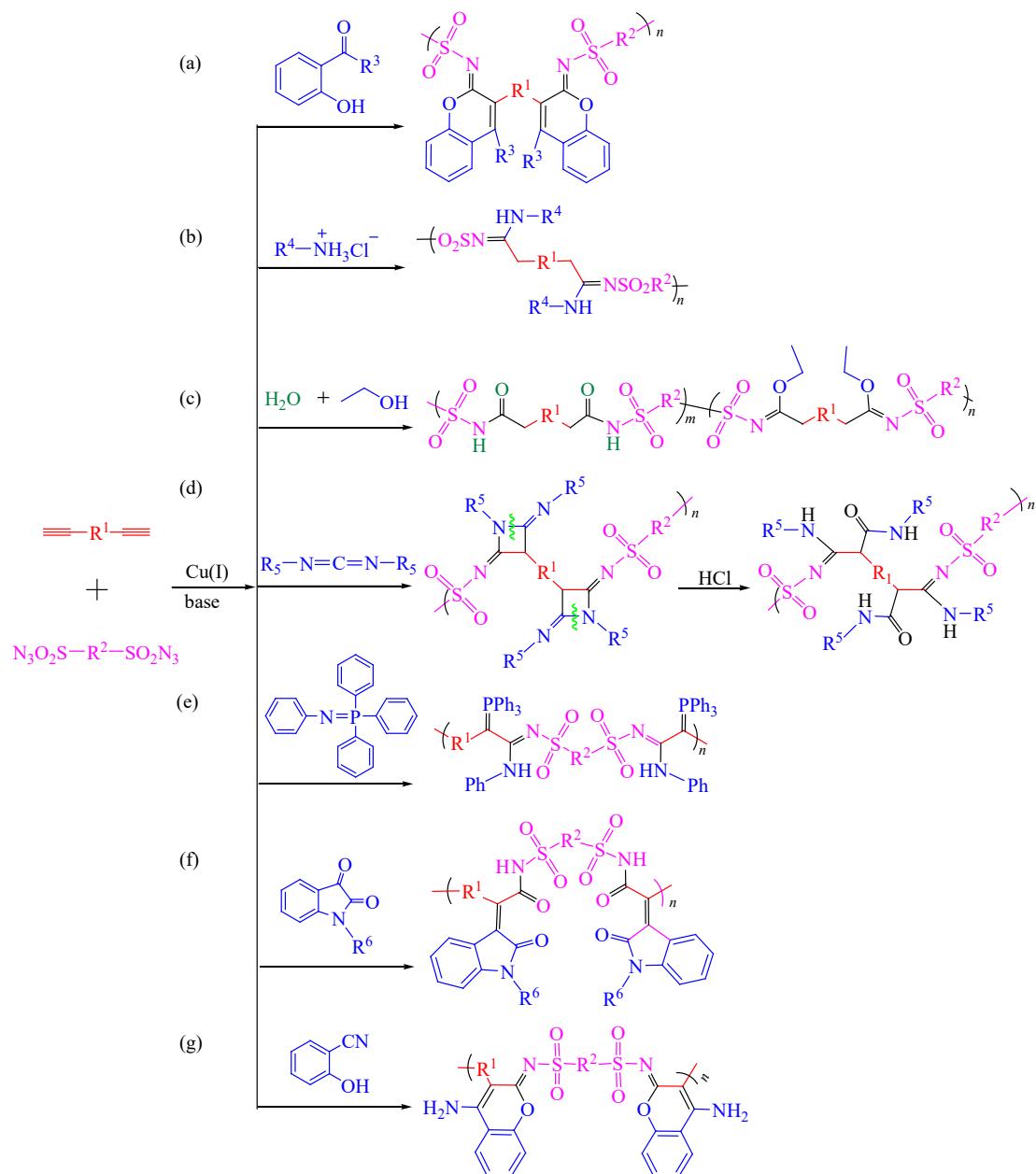


Fig. 24 Multi-component click polymerization ((a) Reprinted with permission from Ref.[283]; Copyright (2016) American Chemical Society. (b) Reprinted with permission from Ref.[284]; Copyright (2015) American Chemical Society. (c) Reprinted with permission from Ref.[285]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry. (d) Reprinted with permission from Ref.[286]; Copyright (2018) American Chemical Society. (e) Reprinted with permission from Ref.[287]; Copyright (2017) American Chemical Society. (f) Reprinted with permission from Ref.[288]; Copyright (2018) The Royal Society of Chemistry. (g) Reprinted with permission from Ref.[289]; Copyright (2019) American Chemical Society)

联聚合反应。二炔、二醛和仲胺在 InCl_3 的催化下, 140 °C反应20 h即可得到高分子量的聚合物(图28(a))^[297]。鉴于所制备聚合物骨架中含有大量的不饱和三键和苯环, 聚合物薄膜在波长400~1600 nm范围内表现出高的折光指数($n = 1.7529 \sim 1.6041$)。进一步地将催化剂换为 CuCl , 且氨基酸酯盐酸盐代替仲胺(图28(b)), 反应温度可以降低

为100 °C, 时间缩短到2 h就可以高产率地制备高分子量的聚合物^[298]。

6 聚合物拓扑结构控制

“拓扑结构”一词在高分子科学中指的是聚合物重复单元之间的连接方式。聚合物拓扑结构可以分为线形、支化和环状等。聚合物的性质除了

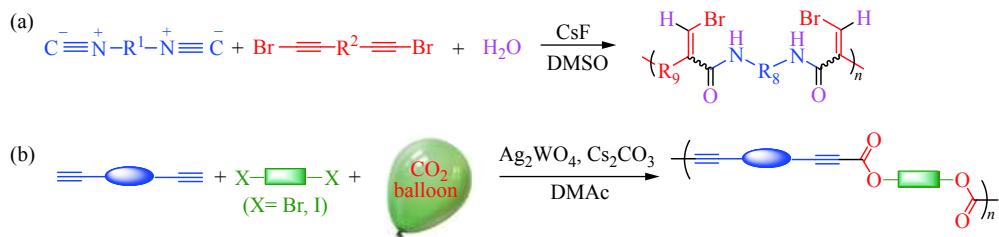


Fig. 25 Polymerization of green monomer CO_2 ((a) Reprinted with permission from Ref.[290]; Copyright (2017) American Chemical Society. (b) Reprinted with permission from Ref.[292]; Copyright (2018) American Chemical Society)

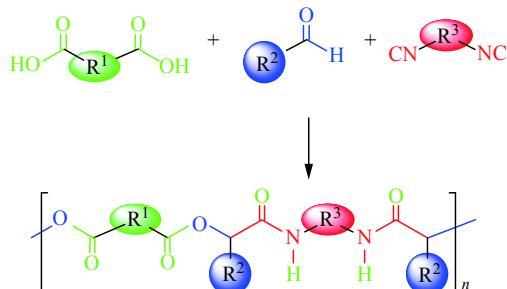


Fig. 26 Passerini polymerization (Reprinted with permission from Ref.[295]; Copyright (2012) American Chemical Society)

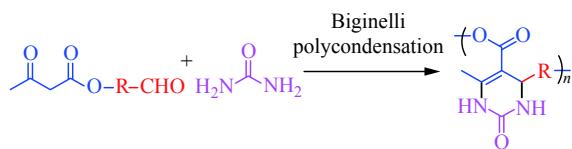


Fig. 27 Biginelli polymerization (Reprinted with permission from Ref.[296]; Copyright (2015) The Royal Society of Chemistry)

受到化学结构的影响之外，在一定程度上也会被其拓扑结构影响，例如，环状聚合物与具有相同分子量的同种线形聚合物相比具有更小的流体力学体积、更高的玻璃化转变温度和更小的黏度。这种由于聚合物拓扑结构不同导致的性质差别被称为“拓扑效应”。因此，拓扑聚合物在纳米科学、材料科学、生物医药等领域具有广泛的应用。

前景，并且引起了研究者们的兴趣。但是由于拓扑聚合物的结构比较复杂，难以精确控制，合成以及纯化较线形聚合物而言也更困难，这也限制了其广泛应用。近年来，随着新的合成手段和表征技术的出现，拓扑聚合物的合成有了较大的发展。改革开放四十多年以来，中国的学者们在拓扑聚合物合成领域作出了卓越的贡献，并且取得了一系列重要的创新成果。本节主要介绍共价聚合物的拓扑结构控制，有关超分子聚合物拓扑结构领域的研究工作可参考张希等撰写的专论^[299]。

6.1 线形聚合物

自20世纪Staudinger提出“高分子”的概念以来，线形聚合物就一直伴随着高分子科学的发展。线形结构是聚合物重复单元间一种最简单的连接方式，由双官能度的单体通过共价键(超分子聚合物为非共价键)连接形成主链。

1984年，冯新德等在Teyssie催化剂作用下通过开环聚合的方法合成了由聚己内酯和聚乳酸组成的ABA三嵌段聚合物。他们首先合成了羟基封端的聚己内酯-*b*-聚乳酸二嵌段聚合物，再进行己内酯的聚合，得到ABA三嵌段聚合物，并对所得聚合物的性质进行了表征。结果发现与AB嵌段聚合物相比，ABA三嵌段聚合物具有更高的断裂伸长率，此外这种聚合物在生物医药以及生物可降解

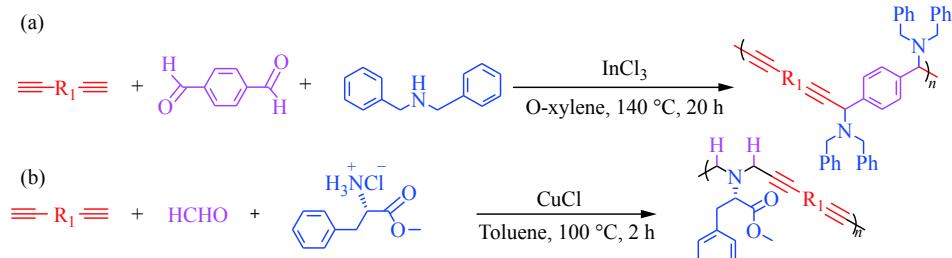


Fig. 28 A^3 coupling polymerization catalyzed by InCl_3 (a) (Reprinted with permission from Ref.[297]; Copyright (2013) American Chemical Society) and CuCl (b) (Reprinted with permission from Ref.[298]; Copyright (2014) American Chemical Society), respectively.

材料方面具有一定的应用价值^[300]。1996年, 姚克敏课题组通过在稀土催化剂上引入位阻很大的基团, 有效抑制了 ε -己内酯聚合过程中的酯基转移作用, 从而实现了其真正意义上的可控聚合^[301]。1999年, 潘才元课题组利用聚苯乙烯大分子引发剂引发甲基丙烯酸对硝基苯酚酯(NPMA)的原子转移自由基聚合(ATRP), 解决了NPMA均聚时控制效果差的问题, 并研究了水解和胺解后的嵌段聚合物的自组装行为^[302]。2006年, 夏安东课题组通过Heck偶联反应制备了水溶性的正离子聚对苯撑乙烯(BH-PPV), 该聚合物可以与带负电荷的生物大分子通过静电作用结合, 实现对聚合物构象的调控, 并发生荧光强度变化。他们将BH-PPV作为荧光共振能量转移的给体, 应用于探测DNA发卡的构象变化, 成功地实现了对生物大分子构象变化的探测。这一研究结果为共轭柔性高分子材料用于生物传感器提供了新的途径^[303]。2011年, 唐本忠课题组利用巯基和炔基的点击化学反应制备了高分子量和高立构规整度的富硫炔类聚合物, 该聚合物在成膜后同样具有良好的光学性能, 在半导体纳米材料领域具有较高的应用价值^[303]。同年, 他们还利用铑配合物控制二硅烷和二炔进行炔烃硅氢化聚合, 生成具有良好区域选择性和高分子量的聚硅乙炔, 并且聚合物表现出较强的AIE效应。这一工作实现了高效制备多功能性聚硅乙炔的目标, 同时在铑催化剂作用下得到的聚合物具有优异的立构规整度, 功能性聚硅乙炔在光响应性固相薄膜方面具有很好的应用潜力^[304]。2016年, 崔冬梅课题组通过交替添加路易斯酸碱调节配位活性金属中心实现了对异戊二烯的3,4位加成配位聚合的聚合行为和产物立体构型的有效控制, 使异戊二烯的配位聚合过程展示出类似于活性聚合的特征。这种方法具有高效、定量及重复性好的特点, 并且适用于异戊二烯和苯乙烯的共聚反应, 同时具有较高的选择性^[305]。

序列可控聚合物也是高分子合成领域的研究热点之一, 其结构与性能的研究也备受关注^[306]。目前合成的序列可控聚合物大多是线形结构。2017年, 张正彪课题组报道了一种以呋喃保护马来酰亚胺作为潜在单体合成序列可控聚合物的方法。在高温条件(110 °C)下, 呋喃保护的马来酰亚胺通过逆Diels-Alder反应脱保护, 生成的马来酰

亚胺和苯乙烯共聚生成交替共聚物; 低温条件(40 °C)下, 逆Diels-Alder反应不能发生, 只能生成聚苯乙烯链段。功能化的呋喃保护马来酰亚胺与苯乙烯聚合过程中通过程序控制温度可以改变聚合物序列结构^[307]。2018年, 李悦生课题组等报道了一种一步法合成序列可控嵌段共聚物的方法。这种有机催化的环氧类单体、环酸酐类单体和丙交酯的自切换多组分聚合包括环氧类单体与环酸酐单体的交替共聚以及丙交酯的开环聚合2个阶段, 聚合体系中环酸酐单体的存在与否直接影响着丙交酯开环聚合的开始与终止, 生成的多嵌段聚酯多元醇具有很窄的分子量分布和多样化的结构^[308]。

尤业宇和洪春雁等发展了一种光热双重可切换和可控内部转换的聚合体系。在该体系中, 环硫丙烷的负离子开环聚合受外界热刺激控制, 烯类单体的可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合受外界光刺激控制, 利用外界的光热双重刺激可以选择性地并且正交地切换2种不同的聚合的ON/OFF状态。链段数目可以由光热转换的次数控制, 而每一个链段的长度可以由每一次光热刺激的持续时间来调节。因此, 通过简单地改变光照和加热时间, 就可以很容易地得到一系列不同序列的共聚物。这一新颖的方法可以用于合成用其他方法无法合成的高分子材料^[309]。

2019年, 吕小兵课题组报道了一种有机铵盐调节的环硫代酸酐与环硫乙烷类单体交替共聚合成序列明确的聚硫酯的方法, 生成的聚硫酯具有多样化的完全交替结构、可控的分子量和较窄的分子量分布^[310]。

近年来, 大连理工大学研究人员基于活性负离子聚合方法, 在序列可控聚合物合成方面开展了系统研究, 建立了特色的合成方法。

在负离子聚合中, 1,1-二苯基乙烯(DPE)及其衍生物不能发生均聚, 只能与其他单体共聚^[311]。2012年, 李杨及合作者将二甲基硅烷基单取代的DPE衍生物(DPE-SiH)与苯乙烯、丁二烯、异戊二烯进行共聚, 得到链中随机多官能化的共聚物^[312]。在此基础上, 马红卫等^[313]通过控制苯乙烯与DPE-SiH的投料比, 得到交替和渐变梯度共聚物。在后续的工作中, 他们又采用控制单体投料以及偶联的方法, 实现了对聚合物链中的序列分

布及聚合物周期结构的多尺度调控^[314]。同时，利用聚合物主链的Si—H键，以末端带有双键或三键的聚苯乙烯作为侧链，通过硅氢加成反应合成了具有不同序列分布的瓶刷状聚合物。

为表征序列结构，他们采用了如图29所示的反应装置^[315]，并通过原位核磁技术以及蒙特卡洛模拟分别测定和计算共聚物的序列分布^[314,316]。

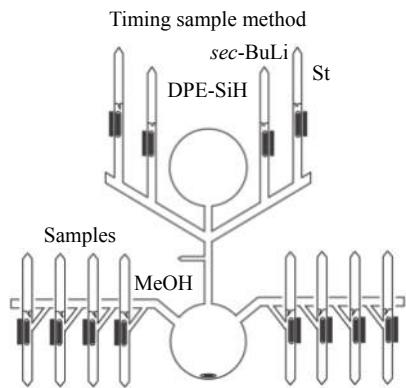


Fig. 29 Copolymerization and time sampling apparatus for St and DPE-SiH (Reprinted with permission from Ref.[315]; Copyright (2017) John Wiley & Sons Inc)

DPE衍生物上所带基团的电子效应，会影响其在活性负离子共聚中的反应活性以及竞聚率，从而控制共聚物的序列分布^[317]。李杨等分别用3种氨基官能化的DPE衍生物来对苯乙烯活性负离子链进行封端反应，并通过在线核磁技术来测定封端反应的动力学常数^[318]。实验发现封端反应的动力学常数受到DPE衍生物取代基电子效应的显著影响。吸电子基团能够加速封端反应的进行，供电子基团减缓封端反应的进行。因此，带有吸电子基团的DPE衍生物与苯乙烯负离子共聚能够得到更精密的序列结构。例如，二甲基硅基具有弱吸电子能力，因此苯乙烯与DPE-SiH共聚容易形成交替共聚物。二甲氨基具有强供电子能力，苯乙烯与双二甲氨基取代的DPE衍生物(DPE-(NMe₂)₂)共聚，梯度分布明显，绝大多数极性基团分布在聚合物链末端^[319]。单二甲氨基单取代的DPE衍生物(DPE-NMe₂)由于减少了一个供电子基团，与苯乙烯的活性负离子共聚反应更易进行^[320]。李杨等还通过调节非对称的双取代DPE衍生物的取代基推拉电子能力，获得了序列结构可调的共聚物^[321]。

马红卫等基于DPE衍生物进一步发展了活性

负离子定量“开-关”聚合方法，如图30所示^[322]。DPE-Si(O-iPr)₃能够定量地与活性聚苯乙烯负离子链末端发生加成反应，但是，所得C—Li键中的Li原子会被烷氧基中的氧原子和近邻苯环结合，导致C—Li键被锁定，失去引发活性；加入NaODP后，C—Li键会与NaODP中的O和Na原子形成四元环结构，从而打开锁定结构，重启负离子聚合反应。利用这一反应特点，他们实现了对负离子聚合反应的开关控制。

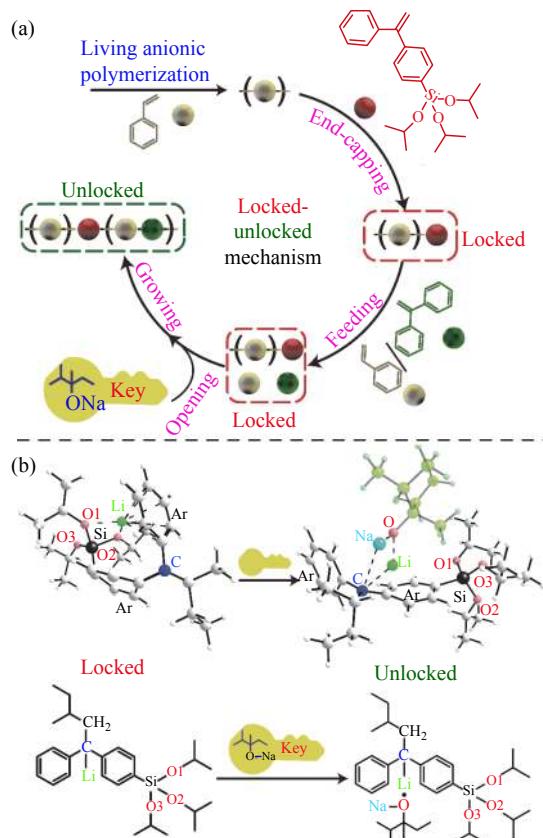


Fig. 30 (a) Locked-unlocked mechanism; (b) DFT simulations of the locked and unlocked forms (Reprinted with permission from Ref.[322]; Copyright (2018) John Wiley & Sons Inc)

螺旋高分子是一类重要的线性光学活性高分子。周其凤和宛新华等发展了一类可通过自由基聚合制备的螺旋高分子新体系，获得第一个具有手性记忆效应、通过自由基聚合合成的光学活性螺旋液晶高分子，证明采取螺旋构象至少是某些甲壳型液晶高分子形成有序结构的一个必要条件，加深了对甲壳型液晶高分子液晶相形成机理的认识^[323,324]。系统研究了大侧基乙烯基聚合物螺旋构象的形成机制和规律，发现高分子的旋光度

大小和方向与单体分子上手性原子的构型及其距可聚合基团的距离有关, 阐明了自由基聚合过程中决定主链旋向的驱动力^[325]。联用螺旋选择性自由基聚合与活性自由基聚合方法, 实现了对共聚物组成、分子量和旋光性质的控制, 获得系列由螺旋链光学活性高分子组成的刚柔、两亲嵌段共聚物^[326]。他们还设计合成了具有*cis-cisoid*螺旋构象的聚苯乙炔(PPA)衍生物, 发现在特定的聚合物体系, 小取代基、强分子内氢键和3,5-双取代有利于紧密*cis-cisoid*螺旋构象的形成, 改变分子内氢键可调控*cis-cisoid*与*cis-transoid*构象的可逆转变; 当聚合物主链采取*cis-cisoid*构象时, 主链和侧基的螺旋方向相同, 而当采取*cis-transoid*构象时, 二者的方向相反^[327]; 首次有目的地利用n→π*相互作用稳定了PPA的紧密*cis-cisoid*螺旋构象^[328]; 借助*cis-cisoid*与*cis-transoid*构象的可逆转变, 第一次在单个结构相似单体共聚物体系中实现正常与非正常“士兵与军官”放大效应的可逆调控, 并根据修正的Ising模型给出定量解释^[329]。

吴宗铨课题组发展了一类在空气中稳定的炔钯催化剂, 能够引发多种异腈单体可控聚合, 得到立构规整螺旋聚异腈。通过在聚合反应中引入手性配体或手性添加剂控制聚合反应的螺旋选择性, 可以得到单手性的螺旋聚异腈^[330]。他们还将该催化体系引入到聚苯乙炔的端基上、聚降冰片烯侧基上以及在二氧化硅纳米粒子的表面上都可以引发异腈活性聚合, 制备了多种不同结构具有优异的手性分离能力和不对称催化性能螺旋聚异腈^[331~333]。

6.2 支化聚合物

超支化聚合物的概念是由Flory于1952年首次提出的^[334], 20世纪80年代, 美国Dupont公司在实验室首次成功合成了超支化聚苯^[335]。自此, 超支化聚合物由于更低的黏度、更好的溶解性、特殊的流变性能以及更高的反应活性等特点, 得到了广泛的关注和迅猛的发展, 并逐渐在生物医药和功能材料等领域发挥出重要的作用(图31)。在超支化聚合物的众多合成方法中, 由于单体合成简单, A₂+B₃法是应用最为广泛的方法之一, 但是在这个过程中凝胶化成为了一个棘手的问题。2000年, 颜德岳等利用商品化的二乙烯基砜(A₂)和具有不对称结构的N-氨基哌嗪(BB')在不使

用催化剂的条件下成功合成了超支化聚合物。在聚合过程中, N-氨基哌嗪上的二级胺首先和二乙烯基砜反应形成AB'₂型中间体, 之后该中间体再继续反应形成超支化聚合物, 当A₂和BB'₂投料比为1:1时不会发生凝胶化^[336]。唐本忠等以CpCo(CO)₂为催化剂, 由炔类单体在紫外照射的条件下合成了一系列光学性能优异的超支化聚芳烃, 在全色发光设备领域具有重要的潜在应用价值^[337]。2004年, 颜德岳等首先通过3-乙基-3-氧杂丁环甲醇的开环聚合制备了具有支化结构的聚合物, 再进行环氧乙烷的聚合, 得到了含有带超支化“核”和聚氧化乙烯“臂”的两亲性多臂共聚物, 这种共聚物自组装得到了长度达厘米级、直径达毫米级、单壁厚度为400 nm的多壁管, 将自发超分子自组装研究领域拓展到了宏观尺度, 并提出了宏观自组装的机理。该工作开创了不规则结构超支化共聚物自组装的先河, 为超支化聚合物和超分子自组装研究开辟了新的研究方向^[338]。2005年, 卓仁禧等首次以6-羟甲基-1,4-二噁烷-2-酮为单体, 通过开环聚合的方法合成了脂肪族超支化聚酯, 并对其结构进行了详细的表征, 这一工作也为生物可降解和生物相容性材料的发展提供了重要的思路和方法^[339]。王晓工等利用AB₂型单体通过重氮偶联反应制备了一系列超支化偶氮聚合物, 并通过后修饰可以在超支化聚合物外围引入不同类型的偶氮类发色团, 所得聚合物具有不同的热力学性质和光谱特性。此外末端偶氮基团的种类对于聚合物薄膜表面浮雕光栅的形成速度也有显著的影响^[340]。2006年, 上海交通大学颜德岳和朱新远等通过质子转移聚合制备了骨架具有温敏性, 外围含有大量可以用于后修饰的羟基和环氧基团的超支化聚醚。通过调节单体的投料比, 聚合物的LCST可以在较大范围调节(19.0~40.3 °C), 拓展了温度响应性聚合物的范围^[341]。2007年, 朱进等通过自缩合乙烯基聚合和ATRP合成了含氨基的超支化聚合物, 其在空气中具有极快的潮解速度, 这是一般非离子型聚合物所不具备的特点。他们的工作也证明了除了化学结构以外, 还可以通过聚合物的拓扑结构来实现对其性质的调控, 对具有特殊性能的新型材料的开发具有积极的启发作用^[342]。潘才元和洪春雁等用带有二硫键的双丙烯酸酯与等摩尔的N-甲基乙二胺

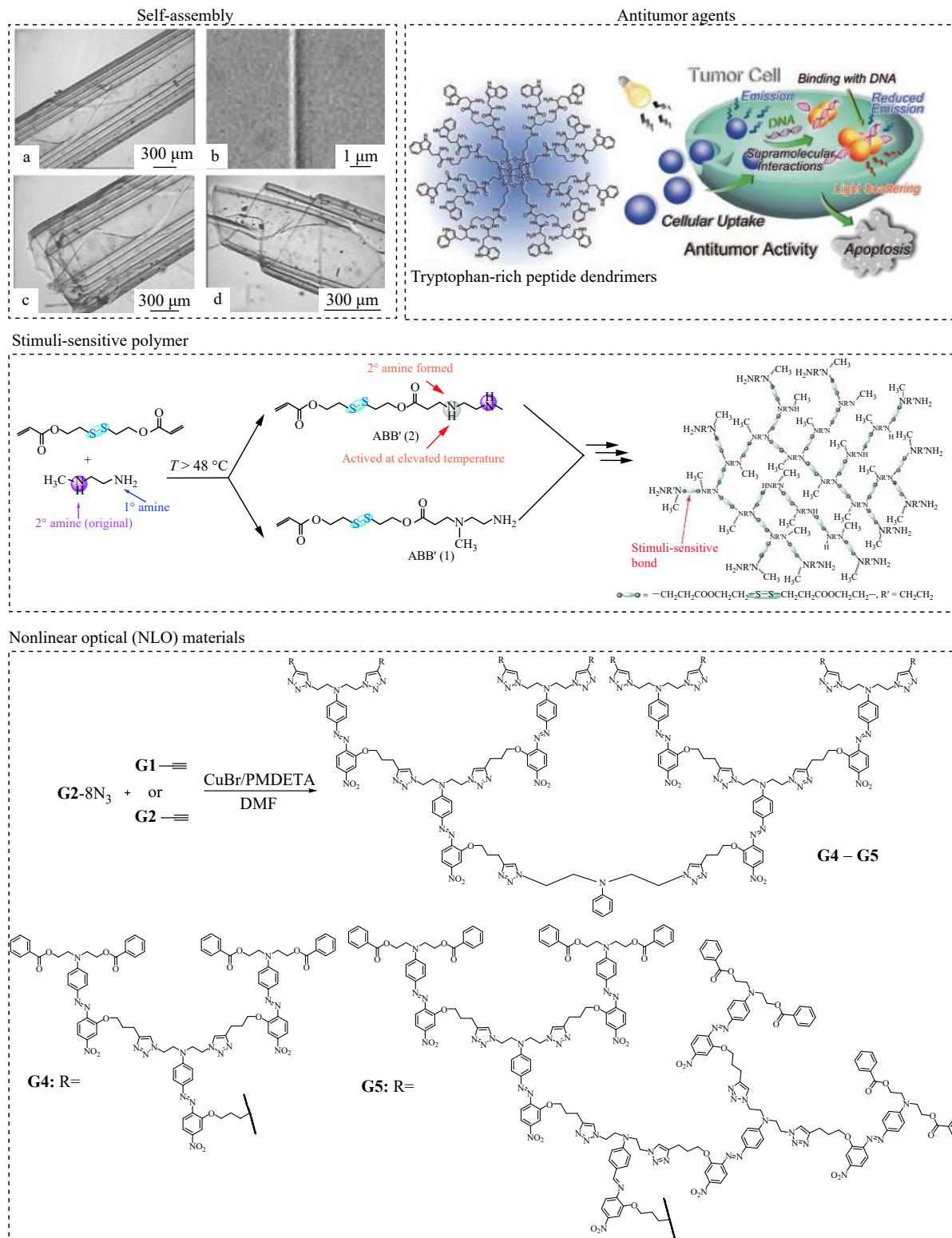


Fig. 31 Synthesis and application of branched polymer (Reprinted with permission from Ref.[338]; Copyright (2004) American Association for the Advancement of Science. Reprinted with permission from Ref.[343]; Copyright (2013) American Chemical Society. Reprinted with permission from Ref.[352]; Copyright (2010) John Wiley and Sons. Reprinted with permission from Ref.[353]; Copyright (2015) John Wiley and Sons)

进行迈克尔加成聚合，生成的可降解聚合物的拓扑结构可以通过简单改变聚合反应温度来控制。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.

当反应温度低于或等于40 °C，得到了线形聚合物；当反应温度高于48 °C时，得到了超支化聚

物。<http://www.cnki.net>

合物。得到的聚合物含有二硫键，在二硫苏糖醇(DTT)等化合物的作用下会发生降解，这种聚合物在基因和药物的传递、环境友好型材料的制备等领域有良好的应用前景，同时这一工作也揭示了聚合物复杂的拓扑结构可由聚合反应的条件来控制^[343]。潘才元等以三乙硫醇胺TMEA和二元丙烯酸酯EGDA为单体，通过迈克尔加成聚合制备了一系列具有叔胺结构的超支化聚合物HypETs，这种超支化聚合物具有良好的荧光特性，表明将脂肪族叔胺引入超支化聚合物结构中可以很好地保持叔胺的高荧光效率，此外，该聚合物在经过半乳糖改性后，具有很好的水溶性和较低的细胞毒性，在生物成像领域有很好的应用前景^[344]。薄志山等以同时含有1个芳基硼酸和2个芳基溴的AB₂单体通过催化转移Suzuki-Miyaura聚合制备了超支化聚合物，通过改变催化剂的种类，所得聚合物的文化度可达~100%，这一研究首次证明了超支化聚合物的结构可以由催化剂来控制，同时也为制备完全支化的超支化聚合物提供了一个简单高效的方法^[345]。谢美然等在Grubbs第二代催化剂作用下通过无环二烯复分解(ADMET)反应由含偶氮的AB₂型单体合成了超支化偶氮聚合物，并对其结构和光异构化进行了详细的表征^[346]。李悦生等以同时含有反应活性高的甲基丙烯酸酯和反应活性较低的降冰片烯的不对称结构二烯单体通过RAFT聚合制备了含有大量降冰片烯侧基的超支化聚合物。由于较低的增长链浓度，即使在很高的转化率(~90%)时也不会发生凝胶化^[347]。2009年，王立等通过正离子开环聚合和酯化反应制备了一系列二茂铁修饰的超支化聚(3-乙基-3-氧杂丁环甲醇)，并研究了不同二茂铁含量的聚合物的电化学和离子识别行为^[348]。2011年，赵优良等设计合成了可聚合型RAFT试剂，和乙烯基单体进行RAFT自缩合共聚，得到了文化度以及平均链长可调的文化聚合物。然后以此文化聚合物为大分子链转移剂，进行苯乙烯等单体的RAFT聚合，得到了内核为文化结构的多臂星形聚合物。这种方法简便易行，并且具有一定的普适性，能进一步推广至多种星形聚合物的快速高效构筑^[349]。

树枝状聚合物(dendrimer)是一种特殊的文化聚合物，它具有树枝状的骨架和球状外形，与超支化聚合物相比，其文化结构更加规则。自从

Tomalia等在20世纪80年代合成并报道了真正意义的树枝状大分子以来^[350]，这类分子获得了人们的广泛关注。2004年，张希等设计合成了不同代数内核含硒的聚芳醚树枝状分子，并研究了随着树枝状分子代数增加其谷胱甘肽过氧化物酶活力的变化，发现高代数的树枝状分子表现出非常高的谷胱甘肽过氧化物酶活性，是当时报道的所有有机相GPx(谷胱甘肽过氧化物酶)模拟物中活力最高的一种。他们进一步提出随着树枝状分子代数的增加，与底物之间的相互作用会增强，导致了高代数树枝状分子对底物结合能力的显著增强，从而实现高代数树枝状分子的高谷胱甘肽过氧化物酶活力^[351]。2010年，李振等结合发散法和收敛法，以含有2个氯原子和1个炔基的AB₂型偶氮苯为单体，以点击反应为构筑方式，制备了第1代至第5代树枝状大分子，最多含有62个生色团分子，是当时报道的尺寸最大的偶氮苯树枝状大分子。点击反应生成的三唑环可以作为间隔基团降低生色团之间强的静电相互作用。此外，他们还发现随着树枝状大分子的代数增长，生色团密度增加，但对应的宏观二阶非线性光学效应却没有任何下降，反而获得了有效的增长，该实验结果首次验证了Dalton等的理论预测，对于新型树枝状结构二阶非线性光学材料的研究具有重要的意义^[352]。2015年，顾忠伟和徐翔晖等通过发散法制备了氨基酸外围功能化的肽类树枝状大分子，并将其应用于肿瘤治疗。该项研究成果实现了树枝状大分子自身的高级生物学功能，同时成功构建了水溶性好、抗肿瘤活性高、合成简单及纯度高的新型肽类药物，实现了肽类药物抗肿瘤治疗的重大突破^[353]。

在树枝状聚合物的自组装及功能化应用探索方面，中国的学者们也作出了很大的贡献，为树枝状聚合物的应用奠定了基础。2000年，张希等设计合成了不同代数的，中心位含有巯基的聚醚分子，这类分子在镀金片上可以自组装形成单层膜。扫描隧道显微镜的结果表明2代聚醚分子在金表面形成的自组装单层膜具有局域有序结构，这种有序结构是树枝状分子的化学吸附所致，并且与树枝状分子的代数和组成密切相关，通过调节构筑基元的化学结构可以实现对自组装膜表面形貌的控制。这种界面组装为制备纳米级图案化表

面提供了一种有效的方法，对于纳米芯片和纳米电子器件的研究具有重要的意义^[354,355]。2005年，王维等合成了由3代聚苄醚和3代聚脂肪醚组成的嵌段树枝状分子，通过在四氢呋喃和二异丙基醚的混合溶剂中自组装，得到了球形空心囊泡，并研究了囊泡的结构和形成机理^[356]。在后面的工作中，他们还合成了不同代数的树枝状聚苄醚(1~3代)，并通过静电作用将其接到聚(二烯丙基二甲基氯化铵)的侧链上，得到聚电解质。在四氢呋喃中，聚电解质可以完全溶解，呈现无规线团，当向溶液中加入盐(氯化锂)时，由于熵效应，聚电解质会发生相分离，组装形成多层胶束和囊泡^[357]。薄志山等通过Suzuki缩聚反应合成了主链为共轭型聚芴，侧链为树枝状分子的两亲性聚合物，结果发现主链的结构对组装形成的形貌具有重要的影响^[358]。之后，他们合成了不同代数，中心点为茈的两亲性树枝状分子，并且详细研究了这类分子在水和乙醇混合溶剂中的自组装行为和DNA压缩能力。研究结果表明，树枝状分子在混合溶剂中可以形成1D纳米结构，且尺寸和树枝状分子的代数密切相关。由于静电、疏水和π-π相互作用的存在，这些树枝状分子表现出良好的DNA压缩能力，并且效率也和树枝状分子的代数相关。这一研究不仅说明了从分子水平可以调控组装体形貌，同时也有助于理解DNA与阳离子树枝状分子间相互作用机理，对于新型基因载体的合理设计至关重要^[359]。

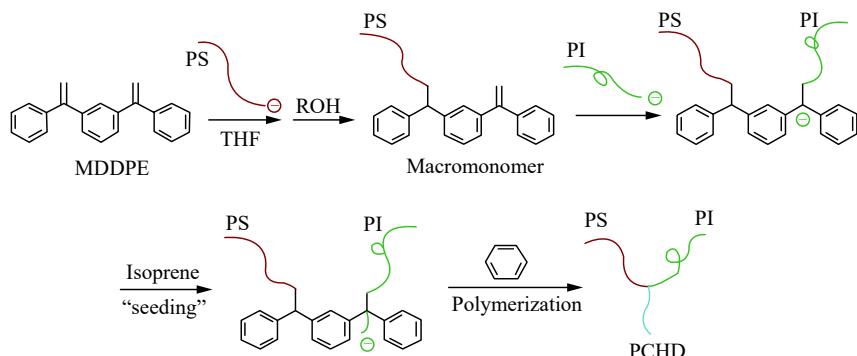
活性负离子聚合是合成具有精确拓扑结构聚合物的有力工具。其原因是活性聚合不仅可以控制分子量，而且能够通过负离子的高效化学反应，例如负离子与氯硅烷之间的偶联反应、负离子与1,1-二苯基乙烯(DPE)之间的加成反应等，定点、定量地引入官能团或文化位点。

双官能团DPE的2种异构体，1,3-双(1'-苯乙烯基)苯(MDDPE)和1,4-双(1'-苯乙烯基)苯(PDDPE)，能够与有机锂试剂以特殊方式加成。传统上认为PDDPE与有机锂发生第一步加成后，生成的单加成物负离子能够有效共振到第2个双键，从而阻止第2个有机锂分子加成，因此该加成反应倾向于停留在第一阶段，而MDDPE更容易生成双加成物。McGrath曾经指出，MDDPE与有机锂在极性溶剂如四氢呋喃(THF)中主要生成单加成物^[360]

何军坡课题组也对不同溶剂中的加成反应过程进行了较为详细的研究。发现在非极性溶剂如环己烷中，加成产物为单加成物和双加成物的混合物；而在极性溶剂如四氢呋喃(THF)或环己烷/THF混合溶剂中，有机锂与MDDPE在等当量的情况下生成单加成产物，在有机锂两倍当量的情况下生成双加成物，这种高选择性的来源是第一步加成生成的负离子与进攻的负离子之间静电排斥的结果。因此，可以通过控制溶剂极性和投料比，选择性地制备单加成或双加成物^[361]。

利用MDDPE加成反应，何军坡及其合作者制备了ABC-和ABCD型杂臂星状聚合物。如示意图4所示，聚苯乙烯活性链(PSLi)与MDDPE在THF存在下进行单加成，终止纯化后得大分子单体，然后将聚异戊二烯负离子与剩余双键加成，再原位引发1,3-环己二烯反应，制备了聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚(1,3-环己二烯)三臂星状共聚物^[362]。需注意的是第二步生成的DPE负离子由于位阻原因，不能直接引发环状单体聚合，需要用少量异戊二烯单体进行“种子”预聚后再进行引发。另外，利用苯乙烯、α-甲基苯乙烯、甲基丙烯酸特丁酯和4-乙烯吡啶，通过仔细设计聚合顺序，他们还合成了PS-PαMeSt-PtBMA-P4VP四杂臂星状聚合物^[363]。

MDDPE与有机锂的单加成物，实际上可作为一种引发型单体(initiator monomer: inimer)，通过自缩合乙烯基共聚合(self-condensing vinyl copolymerization: SCVCP)的方法，制备系列超支化聚合物^[364~366]。自缩合烯类单体聚合是一种通过链式增长的超支化聚合方法，其单体是inimer(均聚)或inimer/烯类单体对(共聚)。Inimer分子既带有可聚合的双键，又包含能够引发双键增长的引发位点^[367]。在此之前，国际上未见制备稳定的负离子型inimer的报道，这主要是因为负离子过于活泼，不易和双键共存于同一化合物。相比之下，MDDPE中的剩余双键由于位阻作用的存在，不能被负离子直接引发，因此单加成物可以稳定存在，不会发生自聚合，但可以与苯乙烯共聚，生成了超支化或者高度支化的聚苯乙烯。然而，该路线需要利用溶剂切换过程，即先在THF中制备inimer，然后通过闪蒸，将溶剂切换成环己烷以进行SCVCP。如果直接在inimer的THF溶液中加



Scheme 4 Synthesis of ABC-type miktoarm star copolymer of styrene, isoprene and 1,3-cyclohexadiene through MDDPE route (Reprinted with permission from Ref.[362]; Copyright (2006) American Chemistry Society)

入苯乙烯，则无法得到超支化聚合物，因为聚苯乙烯负离子链的增长速率远远大于DPE负离子的引发速率以及聚苯乙烯负离子链与inimer中DPE型双键的加成速率。

用异戊二烯作为单体，无法得到超支化聚合物，这是因为inimer中DPE负离子引发异戊二烯的反应速率很低。但是，通过该方法可以制得PI与PS的超支化共聚物^[365]。首先，使聚异戊二烯负离子链与MDDPE在环己烷与THF的混合溶液中发生单加成反应生成大分子引发型单体(macroinimer)，然后把溶剂切换成环己烷，再加入苯乙烯单体进行SCVP，得到超支化PS为骨架，在支化点上连有PI链段的支化共聚物。在甲酸/H₂O₂的氧化条件下将PI链段上的双键环氧化，再以活性负离子链(PSLi或PILi)与之发生反应，最终还可以得到具有超支化骨架的刷状聚合物^[365]。

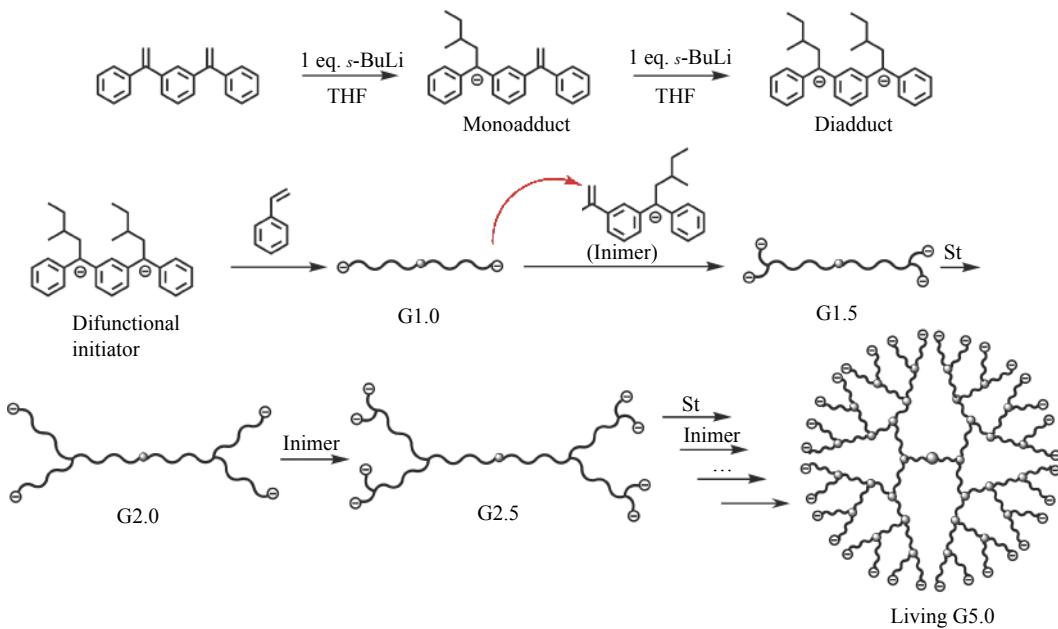
随后，利用相似的方法，何军坡课题组还合成了PI-PS-PtBMA三元超支化共聚物^[366]。首先，使PI负离子链与MDDPE在THF溶液中发生单加成反应，生成PI macroinimer，然后把溶剂切换成环己烷，并使其引发苯乙烯SCVP后，加入丙烯酸酯类单体如甲基丙烯酸叔丁酯(*t*-BMA)或甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA)的聚合，最终可以得到超支化结构的三组分嵌段共聚物。这种超支化嵌段结构导致其在溶液中容易形成大型杂化胶束。

更具挑战性的工作是利用MDDPE与负离子加成反应，合成结构相对规整的类树枝状聚合物(dendrimer-like polymer)^[361]。类树枝状聚合物是一种树枝状聚合物的类似物，其相邻代与代

(generation)之间由一段聚合物链相互连接。因此容易理解其分子量和分子尺寸都大大高于传统的树枝状聚合物，但同时又保持了球状分子构象、多表面基团、多分叉点、低黏度等特点。

与树枝状聚合物的合成类似，类树枝状聚合物也可以通过收敛法和发散法合成。但是，由于位阻太大，收敛法并不常用，多数文献报道用发散法。何军坡等发展了一种通过负离子发散法连续合成类树枝状聚合物的路线。如示意图5所示，首先通过等摩尔量的sec-BuLi与MDDPE在THF溶液中反应制备inimer，把THF溶液置换成环己烷溶液后储存在安瓿瓶中，作为后续类树枝状聚合物合成过程的支化试剂。然后，通过2倍摩尔量的sec-BuLi与MDDPE发生双加成反应制备双负离子型引发剂，引发苯乙烯进行活性负离子聚合，得第一代 α,ω -二官能度PSLi活性聚合物(G1.0)。加入上述单负离子型支化剂(inimer)与G1.0末端活性负离子发生加成反应，可得四官能度的多负离子聚苯乙烯活性聚合物，重复活性负离子链与inimer的加成反应以及苯乙烯的负离子聚合反应，最终制得了五代的类树枝状聚苯乙烯。该方法避免了“发散法”中繁琐的“保护/脱保护过程”，合成过程不需要分离纯化步骤，是一种完全连续制备类树枝状聚合物的方法，极大地提高了类树枝状聚合物的合成效率。但是，用该方法合成类树枝状PS的过程中，带有大量负离子的聚合物中间体很容易出现假凝胶现象。

为了避免假凝胶现象，他们又发展了一种基于“接枝到”(“grafting-to”)策略的迭代发散法^[368]。首先，在环己烷中合成低聚异戊二烯(PI，约9个重复单元)，然后将PI分子链中的双键转换成环氧



Scheme 5 Continuous synthesis of dendrimer-like star living polystyrene in a divergent process (Reproduced with permission from Ref.[361]; Copyright (2012) American Chemical Society)

基团。然后，以*sec*-BuLi连续引发异戊二烯(低聚)与苯乙烯聚合制备接枝臂(PI-*b*-PSLi)，其与上述含有环氧基团的PI短链偶合，可以得到星状PS(G1-star)。重复环氧化反应以及环氧基团与负离子接枝臂的开环偶联反应，最终合成了最外层约含有7000条PS分子链五代类树枝状聚苯乙烯。另外，以三嵌段聚合物G1-_{ISI}作为内核与PI-*b*-PSLi进行迭代地偶联反应，最终得到了五代的pom-pom型PS。利用该方法合成类树枝状聚合物时，尽管需要通过沉淀分级的方法除去多余的聚合物接枝臂，但是该方法易于操作，适用于大量合成聚合物，有效地避免了假凝胶现象，而且产物仍能保持较窄的分子量分布。以环氧基团作为支化点，利用上述合成方法，进一步合成了层状双亲性类树枝状聚合物^[369]，该聚合物在碱性水溶液中可以形成稳定的单分子胶束。

虽然以环氧基团作为接枝点，可以合成一系列苯乙烯型和异戊二烯型的聚合物，但是环氧基团活性较低，低温下无法与活性较低的聚合物负离子链反应，升高体系温度，又可能导致负离子链之间的交联反应^[370]。因此，用环氧基团作为接枝点时，所得聚合物的化学组分受到了很大的限制。为了获得更多不同性质的类树枝状聚合物，最近该课题组还以活性更高的硅-氯基团作为接枝点迭代地合成了内核为PS，外层分别为聚2-乙基

基吡啶(P2VP)和聚甲基丙烯酸叔丁酯(PtBMA)的类树枝状共聚物，分别通过质子化作用和水解作用后，这2种聚合物可以转化成两亲性的类树枝状聚合物，分别溶解于三氟乙酸水溶液和NaOH水溶液^[371]。

基于MDDPE化学和类似的迭代接枝过程，合成了具有V型和Y型结构侧链的刷状聚合物^[372]。首先，用*sec*-BuLi在THF与环己烷的混合溶液($V_{\text{THF}}/V_{\text{环己烷}} = 3/1$)中引发苯乙烯聚合生成活性PS负离子链(PSLi)，然后使其与MDDPE发生单加成反应，终止反应后，得到末端含有DPE型双键的PS。再用PSLi或PILi负离子链与PS末端的DPE双键发生加成反应，则形成V型活性聚合物负离子链。继续以该负离子引发苯乙烯或异戊二烯聚合，并用DPE封端后，就得到可用于接枝反应的Y型聚合物负离子链。该刷状聚合物的主链通过氮氧自由基调控的苯乙烯和氯甲基苯乙烯共聚制备，当氯甲基苯乙烯的用量少于10%时，该共聚合呈现出很好的活性聚合特点，最终得到分子量约为 2.3×10^4 g/mol，分子量分布为1.08的线形共聚物，每条分子链上约含有17个氯甲基。分别以上述V型和Y型聚合物负离子链与该共聚物反应，就可以得到分别含有V型和Y型结构侧链的刷状聚合物。

以PI活性负离子链与PS-*co*-PCMS偶合，报

道合成了侧链为PI的刷状聚合物, PI分子链中的双键被氧化成环氧基团后, 再使其与PSLi发生偶合反应, 就可生成侧链为聚合物刷的刷状聚合物(dendri-graft or graft-on-graft)^[373]。除此之外, 还利用环氧基团作为接枝位点, 合成了侧链密度更高的类树枝状聚合物刷^[374]。

在接枝聚合物的合成中, 主链聚合物的设计和合成通常是关键步骤。针对这一问题, 黄骏廉、王国伟等基于环氧单体的负离子开环聚合, 设计了系列主链为聚醚的接枝聚合物。例如, 他们利用功能化单体如4-缩水甘油基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(GTEMPO)、1-乙氧基乙基-2,3-环氧丙醚(EEGE)和烯丙基缩水甘油醚(AGE)分别合成了侧基为羟基、双键或TEMPO的取代聚醚, 并对聚醚主链上功能基团进行选择性定位和修饰, 进一步通过Grafting From或Grafting Onto技术合成了A-g-B^[375~380]、(A-g-B)-b-(A-g-C)-b-(A-g-B)型^[381]、侧链为三杂臂的A-g-[star-(BCD)]型^[382]、接枝点被特定长度聚合物隔离的新型A-g-B₂型^[383]和A-g-B₄型聚合物^[384]。他们还利用缩水甘油单体的负离子开环聚合合成了超支化聚缩水甘油(HPG), 并利用HPG上的羟基及其衍生物合成系列基于HPG的接枝聚合物^[385~387]。

黄骏廉、王国伟等基于环氧单体的负离子开环聚合, 也合成了系列杂臂星状聚合物。例如, 他们利用聚合物活性种—C⁻Li⁺和环氧化合物EEGE之间的定量反应, 合成了同时含一个保护羟基和一个活性羟基的大分子引发剂; 利用氨基和烯丙基缩水甘油之间的定量反应合成了同时含4个双键和4个活性羟基的引发剂。通过对引发剂的功能化衍生, 综合利用环氧单体的负离子开环聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)机理和Click化学、Glaser偶合、NRC等反应成功合成了系列ABC^[388,389]、ABCD^[390]、A₂B₂^[391]、A₄B₄^[392]、AB₂^[393]、H-shaped^[394,395]、Dumbbell^[396]、Umbrella^[397]、和Dendrimer-like^[398]型等结构的星型聚合物。

6.3 环状聚合物

环状聚合物由于没有末端基团的存在, 因此与相同分子量的线形聚合物相比, 其具有一些不同的性质, 如更小的流体力学体积、更高的玻璃化转变温度和更低的黏度等。环状聚合物的合成

和应用也一直是高分子领域的一个研究热点。中国的学者们对推动环状聚合物领域发展作出了贡献, 取得了一系列创新成果(图32)。2003年, 潘才元等合成了环状二硫代酯, 在-30 °C、⁶⁰Co γ射线辐射下, 通过单体插入制备了纯度较高的环状聚合物, 这一工作也是用自由基聚合的方法合成环状聚合物的早期探索(图33)^[399]。2009年, 刘世勇等创造性地将自组装引入到环状聚合物的合成中, 他们首先合成了α-炔基-ω-叠氮线形两亲性聚合物, 在临界胶束浓度以上, 该聚合物形成胶束, 聚合物链端的叠氮和炔基被隔离无法发生反应, 而少量处于溶解状态下的单链聚合物分子上的叠氮和炔基却可以正常发生反应形成环状聚合物, 这种通过“单链-胶束”交换平衡来制备环状聚合物的方法突破了传统闭环法必须在极稀浓度下进行的限制, 将聚合物成环浓度提高到10 g/L^[400]。2011年, 朱秀林等通过ATRP和Cu(I)催化的叠氮-炔环加成(CuAAC)反应合成了环状聚咔唑, 他们发现在分子量相似的情况下, 环状聚合物表现出比线形聚合物更强的荧光强度和更长的荧光寿命, 并且在低分子量时更加明显。这种性质差别可以用分子内旋转受限(RIR)来解释。这一研究对于开发功能性环状聚合物具有重要的意义^[401]。2014年, 张科等结合RAFT聚合和Diels-Alder反应开发了一种新的高效闭环方法, 并通过该方法合成了一系列不同化学组成的环状聚合物^[402]。之后, 他们又将自加速点击反应引入到环状聚合物合成中, 成功制备了单环、双环和三环聚苯乙烯, 解决了双分子成环中反应官能团化学计量必须等量的限制, 丰富了环状聚合物的合成方法^[403]。2017年, 魏华等基于二元嵌段共聚物的环状模板首次合成了含有异相聚合物刷的环状刷形聚合物。环状刷形聚合物具有特殊的结构, 因此可以自组装形成比具有相同分子量的瓶刷形聚合物更加稳定的单分子胶束, 这一性能也使其作为载体材料在药物传递方面具有重要的应用前景和研究价值^[404]。多环聚合物的合成是环状聚合物研究中一个重要内容, 一般而言, 多环聚合物的合成都基于官能化多臂星形聚合物或单环聚合物前体。陈永明等以中间含有二硫键的四臂星形聚合物为前体, 通过原子转移自由基偶联反应合成了双环聚合物。链末端分子内偶联的随机性会导致最终的

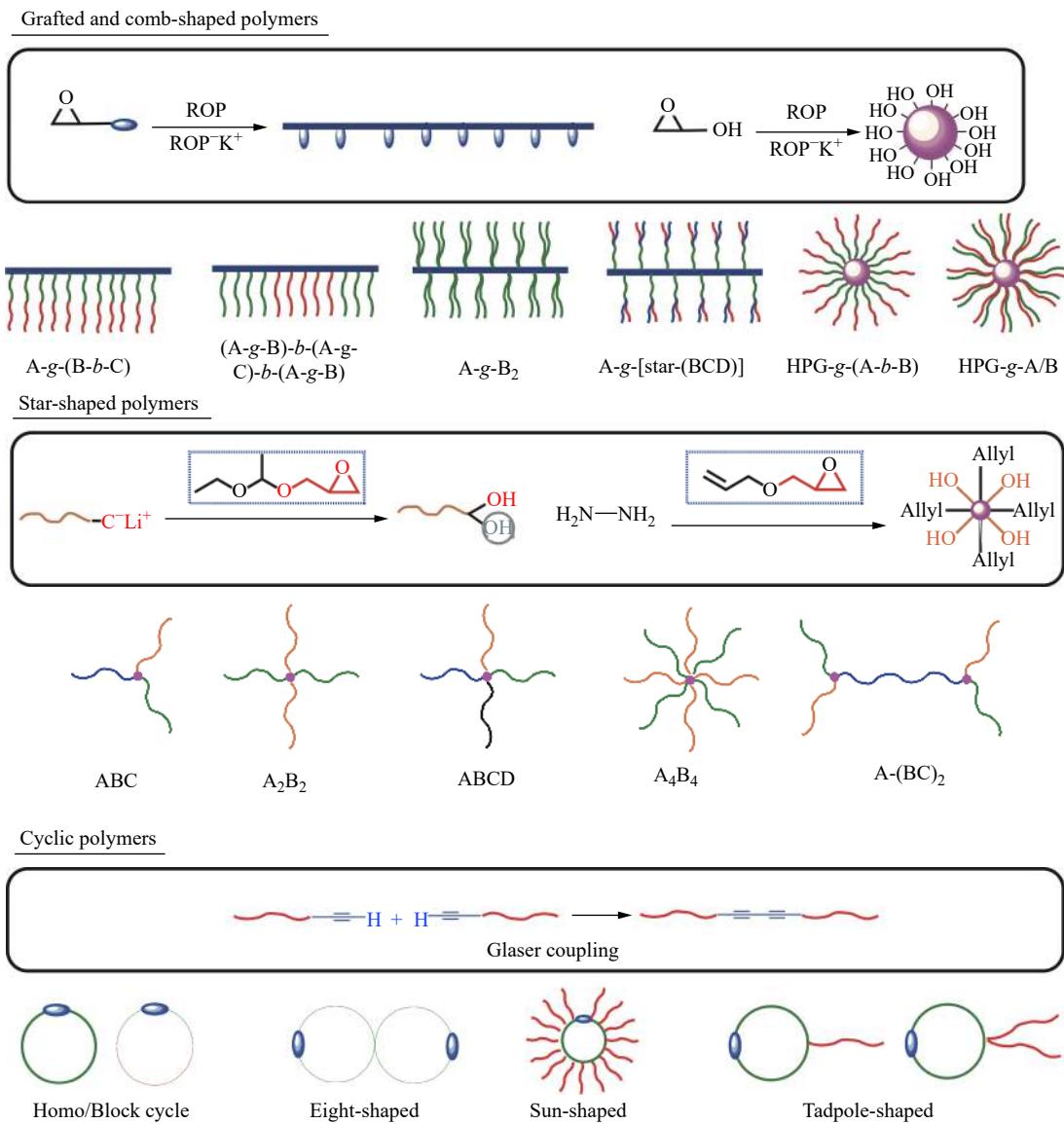


Fig. 32 The cyclic polymers synthesized in our group

双环聚合物产生异构化，即会生成手铐形和8字形2种拓扑结构。因此当二硫键被还原成巯基时，双环聚合物也会相应转变为2个小环或是1个大环。这一方法同样适用于其他通过ATRP得到的聚合物，并且也为聚合物拓扑结构转变提供了新的思路和策略^[405]。一般而言，环状聚合物的合成方法可以被归纳成两类，即闭环法和扩环法。2018年，谢美然和孙如意等巧妙地利用双缆结构和易位聚合反应的特点，构建了环状聚合物合成新策略——“模块化成环法”，成为环状聚合物合成领域的第3种方法。该方法通过常规的开环易位聚合和商品化的钉卡宾催化剂即可实现，同时可以在高浓度下进行，并且适用于不同数目多环聚合物

的合成。作为一种普适性的方法，模块化成环法有望成为环状聚合物合成的新平台^[406]。

黄骏廉、王国伟等也基于环氧单体的负离子开环聚合，发展了高效的环化方法，制备了系列含聚环氧乙烷(PEO)链段的环形聚合物。例如，他们首先利用Williamson反应作为环化方法，合成了含有2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化自由基(TEMPO)侧基的环形聚环氧乙烷共聚物[Poly-(EO-*co*-GTEMPO)]，成环效率在60%左右^[407]。最近，他们利用Glaser反应合成了环形PEO、环形PS和环形PS-*b*-PEO，成环效率接近100%^[408,409]。在高效成环基础上，还合成了Sun-shaped^[410]、Eight-shaped^[411,412]、Tadpole-shaped^[413,414]和Linear-*b*-

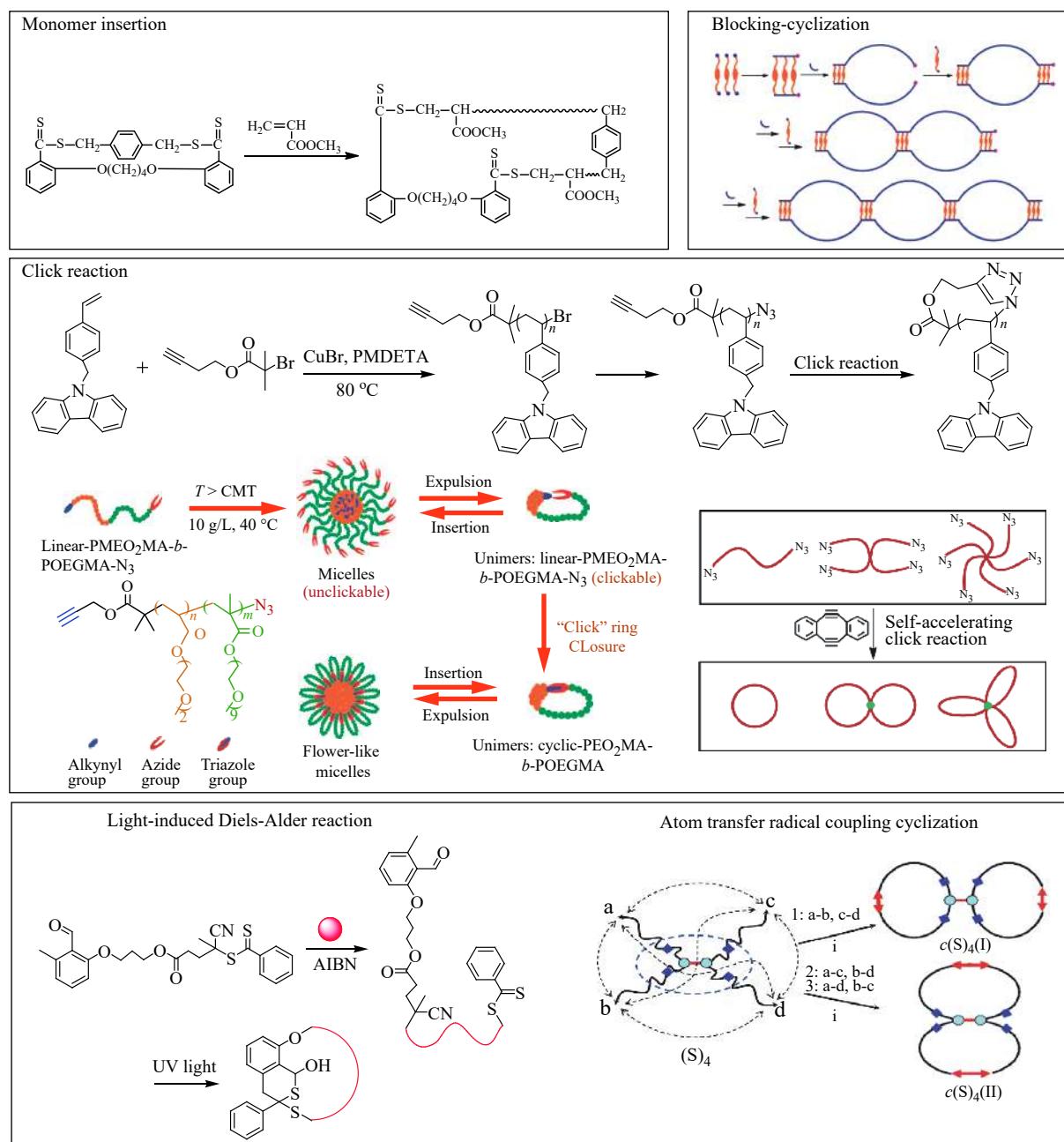


Fig. 33 Synthetic strategies for cyclic polymers (Reprinted with permission from Ref.[399]; Copyright (2003) American Chemical Society. Reprinted with permission from Ref.[400]; Copyright (2009) American Chemical Society. Reprinted with permission from Ref.[401]; Copyright (2011) John Wiley and Sons. Reprinted with permission from Ref.[402]; Copyright (2014) American Chemical Society. Reprinted with permission from Ref.[403]; Copyright (2017) American Chemical Society. Reprinted with permission from Ref.[405]; Copyright (2014) American Chemical Society. Reprinted with permission from Ref.[406]; Copyright (2018) Springer Nature)

Cyclic-*b*-Linear^[415]等结构的聚合物。近期，他们还创新性地将微流反应技术应用于环形聚合物的合成，实现了高纯度(近100%)、规模化(克级以上)环形聚合物的连续合成^[416]。该课题组基于环氧单体的负离子开环聚合，也分别合成了ABA和

BAB型^[417]、ABC型^[418,419]、Multiblock型^[420,421]聚

合物等。进一步，他们还系统研究了系列拓扑结构聚合物的热性能、自组装等物理性能。

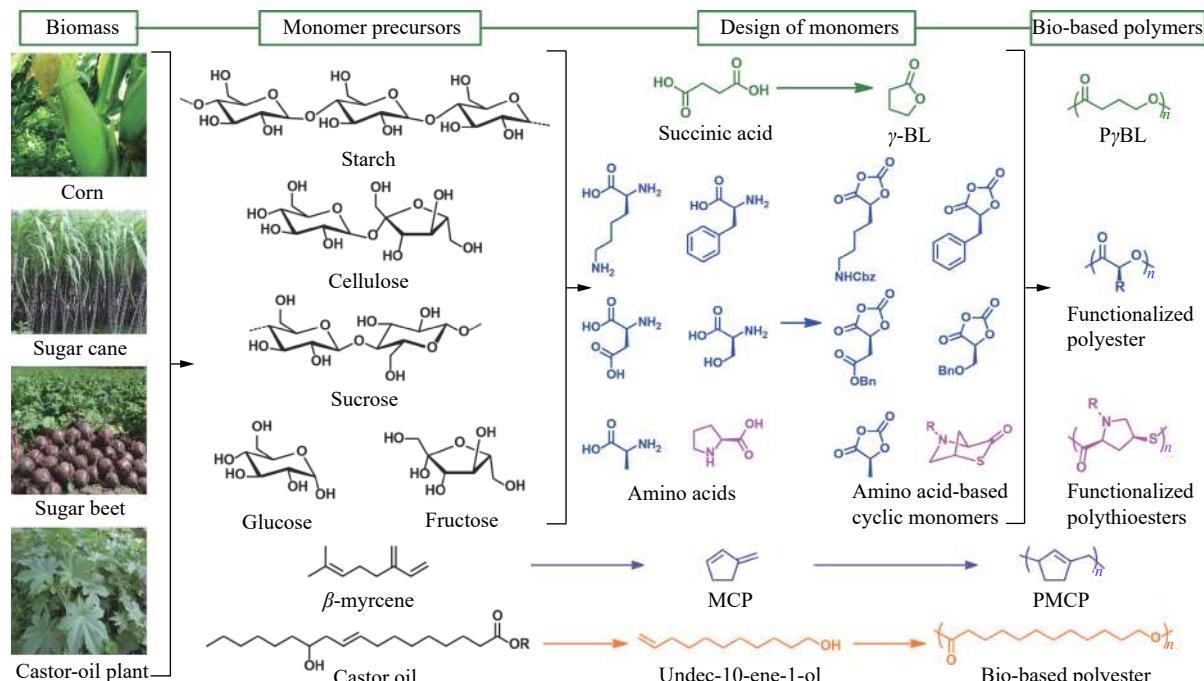
7 生物质来源单体设计、合成与聚合

合成高分子材料与现代人的生产生活息息相关

关,但目前绝大部分的高分子材料来源于石油资源。随着石油价格的飞速上涨和对石油资源稳定供应的担忧,合成高分子材料的成本也随之迅速上涨,替代原料的问题引起世界各国政府的广泛关注。其中以生物质等可再生资源为原料,通过发展特殊的催化体系和合成方法制备高分子,不仅可以大幅降低合成高分子工业对石油的依赖程度,还能实现生物质等可再生资源的高附加值利用和保证资源环境的可持续发展,已成为当今世界上高分子合成化学的前沿和热点领域(图34)。

全球2018年塑料的产量是3.5亿吨,而生物质的产量达到2000亿吨,约为塑料的500倍。因此,生物质等可再生资源理应成为合成高分子材料的主要原料来源。美国NatureWorks公司以谷物为原料建立了14万吨/年聚乳酸生产线。日本十分注重资源、能源的循环系统,提出了“生物立国”战略,为社会的可持续发展奠定基础。中国科学院长春应用化学研究所与浙江海正集团合作建成了万吨级聚乳酸树脂生产线,并实现批量生产,标志着生物质来源的聚合物已经在产业上具有一定的竞争力。同时,中国的研究学者还开展了以氨基酸、植物油等生物质来源单体为原料,通过发展特殊的催化体系和聚合方法合成新型高分子材料的工作,并取得了一系列重要的创新成果。

氨基酸是蛋白质的构成成分,同时也是十分重要的生物质来源单体。随着生物工程技术的不断进步,氨基酸的生产出现了蓬勃发展的新局面。中国有目前世界最大的氨基酸生产能力,年产氨基酸超过600万吨。以赖氨酸为例,纯度为99%的赖氨酸,市场价格在每吨1万元以下。因此,从廉价可再生的氨基酸单体出发合成高附加值的聚合物新材料具有十分重要的意义^[171]。最近,陶友华课题组在氨基酸来源的环状单体O-羧基环内酸酐(OCA)的开环聚合研究上取得了显著的进展。他们通过重氮化取代反应将廉价的氨基酸转化为 α -羟基酸并进一步环化为OCA单体^[422,423]。同时,他们发展了“有机弱碱、协同催化”的策略,解决了OCA单体可控聚合中的瓶颈问题,有效地抑制了单体在开环聚合过程中的消旋现象,通过精心地设计与合成一系列结构新颖的单分子双功能有机催化剂(硫脲-吡啶弱碱有机催化剂),系统地研究了硫脲和吡啶弱碱上不同取代基及取代位置对于聚合结果的影响,得到了最优的催化剂结构(图35)。在此基础上,成功合成了分子量可控的高等规的结晶聚合物^[422,423]。吕华课题组以生物质来源的反式-4-羟基-L-脯氨酸为原料,通过两步反应,合成了具有高度环张力的桥环硫内酯单体。通过三乙胺等有机弱碱催化硫内酯单体的开环聚合,制备



(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

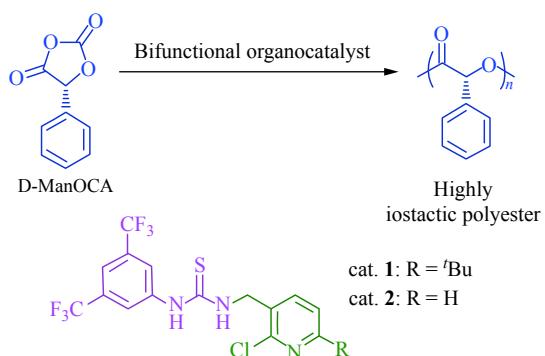


Fig. 35 The structure of bifunctional organocatalyst for eliminating epimerization in ring-opening polymerizations of *O*-carboxyanhydrides

了分子量可控($M_n > 259 \text{ kg/mol}$, $D < 1.15$)的生物基的聚硫酯. 更有意思的是, 在碱和亲核试剂存在下, 聚硫酯主链可以完全回到单体硫内酯^[424].

月桂烯又名香叶烯, 来源于月桂树叶. 月桂烯化学性质活泼, 分子内有2个共轭双键和1个单一双键, 是香料产业中重要的化学品原料和中间体. 崔冬梅课题组以 β -月桂烯为原料, 通过烯烃的关环复分解反应制备了共轭二烯3-亚甲基环戊烯单体, 并首次基于稀土金属催化剂, 实现了3-亚甲基环戊烯温和条件下的可控高选择性聚合^[425]. 所制备的聚合物具有高度的1,4-区域选择性(> 99%), 可调节的分子量($M_n = 10 \sim 200 \text{ kg/mol}$)和相对较窄的分子量分布($D = 1.45 \sim 1.79$). 我国拥有丰富的月桂烯资源, 开发月桂烯在生物基聚合物合成领域中的应用, 为提高其附加值提供了新的思路, 对于开发和利用我国丰富的林业资源也有重要意义. 大连理工大学的刘野等以生物质来源的蓖麻油为原料, 通过热解和氢化两步反应制备了十一烯醇. 十一烯醇在钯催化剂的催化下与一氧化碳($1.01 \times 10^6 \sim 2.02 \times 10^6 \text{ Pa}$)进行羧基化聚合, 合成了 M_n 最高可达 17.4 kg/mol 的生物基聚酯^[426].

γ -丁内酯(γ -BL)是一种非常有潜力的生物质来源单体, 价格低廉, 其上游产品琥珀酸最近被美国能源部列为是最适合代替石油化工产品的生物质来源化合物之一. 然而遗憾的是, γ -丁内酯由于其较低的环张力, 在经典的教科书及文献中曾被认为是“不能聚合”的单体. 最近, 洪缪等通过控制热力学和动力学等条件实现了 γ -BL在温和条件下的高效开环聚合^[134,427], 获得 M_n 最高可达

30 kg/mol 的 $\text{P}\gamma\text{BL}$, 而且可以通过改变醇引发剂的结构以及反应中 γ -BL/Cat/醇的比例选择性地得到线形或环状结构的 $\text{P}\gamma\text{BL}$. 青岛科技大学的李志波研究小组采用六氯环三磷腈和亚胺基正膦为原料, 成功合成出一种新型环三磷腈碱CTPB. 他们对CTPB的催化 γ -丁内酯开环聚合反应进行了研究, 体积位阻较大的CTPB可以有效地避免链端回咬形成环状聚合物, 从而选择性得到线形聚合物^[162].

8 总结与展望

中华人民共和国成立70年以来, 特别是改革开放后的40年间, 我国高分子合成化学得到了快速发展, 在多个方向上取得了令人瞩目的成绩.

在可控自由基聚合研究方面, 建立了创新性的酶催化RAFT与PISA方法, 引领了国际上相关方向的研究, 培养储备了大量的人才. 需要指出的是, 现有的可控自由基聚合方法主要源自国外, 只有杨万泰课题组发展了具有自主知识产权的基于碳自由基调控的聚合方法^[21]. 因此, 需要加强可控自由基聚合方法的研究, 克服现有方法的局限性(如使用金属催化剂、使用有颜色的调控试剂等). 目前外场调控的手段较少, 仍有很大空间来发展操作方便、效率高的外场调控方法. 酶催化可控自由基聚合尚处于探索阶段, 用于聚合的酶催化反应需要拓展并深入理解酶催化聚合的机理. PISA目前发展到一个相对成熟的阶段, 但是反相形貌的报道仍较少, 需要结合不同形貌的特点开展有针对性的应用研究. 此外, 可控自由基聚合与生物大分子甚至活体细胞相结合的研究尚少, 是未来需要加强的研究方向.

离子聚合正在面临着其他可控聚合方法, 尤其是可控/“活性”自由基聚合的竞争. 后者以实验条件温和、功能性单体适用范围广等特点, 获得了极其广泛的应用. 在国内外学术会议上, 经常会有研究人员发出“离子型聚合究竟还能走多远”的疑问. 美国化学会2016春季年会上的分会场“Anionic Polymerization: Still Living After 60 Years”对此问题进行了专门研讨, IUPAC也授权召开每两年一次的离子聚合系列国际会议“International Symposium on Ionic Polymerization”, 反映离子聚合的最新进展. 2019年该会议在北京召开, 这也是该系列会议第一次在中国举办^[428].

烯烃配位聚合的研究有着很长的历史，但是这一领域仍然存在着一些关键的、尚未解决的科学问题。新型催化剂、新型调控手段的发展是这一领域重要的驱动力，相信中国的研究者会做出更多特色鲜明、具有原创性的研究成果。

环状内酯的开环聚合经过了数十年的发展，部分已经实现产业化。目前研究主要集中在如何利用环境友好的有机催化剂实现环状内酯的高效、可控开环聚合，尤其是立构选择性开环聚合。然而对于 γ BL和大环内酯单体等环张力较小的单体，研究尚处于起步阶段。尽管近年来对 γ BL的开环聚合取得了突破性的进展，但仍存在许多问题亟待解决。对于聚氨基酸材料来说，着眼点应该放在如何实现大规模简单可控制备聚氨基酸高分子，同时也要关注其一些不可替代的作用。此外，由于聚氨基酸具有独特的物理性能，如何准确把握并且从理论和计算上处理聚氨基酸分子间相互作用，对研究者也是新的挑战。

环氧烷烃在手性催化剂或试剂作用下的不对称开环反应是制备手性有机化合物最常用的方法之一。然而，环氧烷烃参与的立体选择性共聚合反应还很有限，最成功的案例是二氧化碳与内消旋环氧烷烃的不对称共聚合，发现了优势手性双核钴催化剂，几乎对所有内消旋环氧烷烃都有效，对映选择性高于98%。相比较内消旋环氧烷烃参与的去对称化共聚合，外消旋环氧烷烃通过催化动力学拆分共聚合成主链手性聚合物的进展却非常缓慢，主要是缺乏高立构规整性催化体系。此外，一氧化碳与环氧烷烃的不对称共聚有望合成光学活性聚酯。这些结构新颖的立构规整性具有其它聚合物材料无法实现的功能和用途，但尚鲜见报道，还需要本领域科学家长期不懈的努力。另一重点应该聚焦于高活性和高对映选择性催化剂的设计和与其它单体的不对称调聚合，期望合成出品种多样、材料性能可控的降解性聚合物新材料。

随着新型多官能团小分子单体不断被设计出来，聚合新反应被不断开发建立，聚合新技术的应用不断涌现，逐步聚合也受到越来越多的关注。我国学者在这方面做出了独特性和创新性贡献。但是，逐步聚合制备功能聚合物研究领域还有很大的发展空间。未来发展主要集中于如下几个方

面：(1)发展更绿色环保的逐步聚合，如以水为溶剂，不使用或使用环境友好、价格低廉的催化剂，采用绿色单体等；(2)发展更多的、更高效、更普适的点击聚合，如在相同的催化体系下，实现炔与叠氮、巯基、氨基、羧基、羟基等官能团单体的聚合；(3)研究逐步聚合所制备聚合物的固有性能，实现其功能的最大化开发；(4)开发更多具有我国知识产权的逐步聚合，实现源头上创新。我们有理由相信经过我国学者的不懈努力，逐步聚合势必会成为更强有力的制备功能化聚合物的手段，从而满足人类生产生活对高性能聚合物材料的需求。

拓扑聚合物研究领域目前的研究成果大多集中于拓扑聚合物的合成方法，而发展复杂拓扑聚合物，研究聚合物拓扑结构与性能之间关系的目的仍然在于高性能功能材料的开发。在拓扑聚合物的应用方面，虽然目前已经有相关文献报道，但是其应用前景和潜力还远未得到充分发掘，能否将更多拓扑聚合物发展成为具有特殊用途的功能材料仍然是亟需探索的方向。此外，各种拓扑聚合物合成中一些问题也需要不断的探索加以解决，例如，超支化聚合物合成中如何有效控制聚合物的支化度，扩展超支化聚合物的范围，实现超支化聚合物更加广泛的应用前景；环状聚合物合成中如何发展更加有效、普适的方法突破传统合成方法中极低浓度的限制等。这些亟待解决的问题既是高分子合成的挑战，也是机遇，吸引更多学科的学者们加入进来，实现拓扑聚合物和其他领域的协同发展，取得更多具有开创性的成果。

尽管基于生物质单体的高分子合成已经有一些成功的例子，但与石油基单体合成的高分子材料相比，不仅单体和催化剂成本较高，而且由于聚合物规模化生产困难和聚合物性能研究不深入等问题，与石油基合成的高分子材料相比仍存在较大差距，而降低成本，实现聚合物的规模化生产以及提高聚合物性能是高分子合成化学研究人员努力的方向。为此，建议在以下几个方面进行有针对性的研究：(1)如何从高分子材料的性能出发，研究生物质来源单体的设计合成，应强调与有机化学的良好结合。(2)如何针对生物质来源单体的结构，设计合适的催化体系，建立合适的合成生物质来源高分子的方法。(3)如何调控生物质

来源高分子的分子结构、链结构、聚集态结构, 提高高分子材料的综合性能。

总体来说, 中国的高分子合成化学过去几十年取得了长足的进步, 但问题仍然很多, 一些重要的工业材料、技术还受限于国外。当前面临的挑战主要在以下几个方面: (1)通过对现有聚合反应机理的深入认识, 发展新的聚合方法, 实现新结构高分子的简单制备以及对高分子结构更精密的控制和高分子功能的提升; (2)根据材料应用领域的需要, 设计创造有重要影响力的明星催化剂、功能结构基元并通过新型聚合反应予以大量生产; (3)利用可再生的生物质原料, 低成本高效

制备与现有材料性能相媲美的高分子材料; (4)针对一次性大量使用的通用高分子材料, 发展高效的高分子降解回收方法。因此, 亟需突破传统高分子合成化学的思维模式, 深入挖掘和借鉴有机、催化化学的研究成果, 深入理解化学反应的机理, 发展新型引发/催化剂(体系), 为获取更高性能的功能高分子材料提供新的合成策略和方法。同时, 需要加强对重要工业材料的研究, 真正做到学术研究与企业技术开发的密切合作。

致 谢 何军坡感谢马红卫、张和凤提供部分资料。

REFERENCES

- 1 Feng Xinde(冯新德). Polymer Synthetic Chemistry(高分子合成化学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1981
- 2 Morawetz H. Polymers-The Origins and Growth of a Science. New York: Wiley-Interscience, 1985
- 3 Ringsdorf H. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1064 – 1076
- 4 Odian G. Principles of Polymerization, 4th Edition. New York: Wiley-interscience, 2004
- 5 Stevens M P. Polymer Chemistry. Oxford, New York: 1999
- 6 Szwarc M. *Nature*, 1956, 178(4543): 1168 – 1169
- 7 Otsu T, Yoshida M. *Die Makromol Chem Rapid Commun*, 1982, 3(2): 127 – 132
- 8 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K. *Macromolecules*, 1993, 26(11): 2987 – 2988
- 9 Wang J-S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(20): 5614 – 5615
- 10 Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijis G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31(16): 5559 – 5562
- 11 Matyjaszewski K, Gaynor S, Wang J S. *Macromolecules*, 1995, 28(6): 2093 – 2095
- 12 Yamago S, Iida K, Yoshida J I. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(12): 2874 – 2875
- 13 Yamago S, Ray B, Iida K, Yoshida J I, Tada T, Yoshizawa K, Kwak Y, Goto A, Fukuda T. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(43): 13908 – 13909
- 14 Ouchi M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2017, 50(7): 2603 – 2614
- 15 Qin S H, Qiu K Y, Swift G, Westmoreland D G, Wu S G. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37(24): 4610 – 4615
- 16 Qin S H, Qiu K Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38(11): 2115 – 2120
- 17 Chen X P, Qiu K Y. *Macromolecules*, 1999, 32(26): 8711 – 8715
- 18 Qin S H, Qin D Q. *New J Chem*, 2001, 25(7): 893 – 895
- 19 Deng J, Wang L, Liu L, Yang W. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(2): 156 – 193
- 20 Yang W, Rånby B. *Macromolecules*, 1996, 29(9): 3308 – 3310
- 21 Yang P, Yang M, Zou S, Xie J, Yang W. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(6): 1541 – 1552
- 22 Lu L, Zhang H, Yang N, Cai Y. *Macromolecules*, 2006, 39(11): 3770 – 3776
- 23 Gong H, Zhao Y, Shen X, Lin J, Chen M. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(1): 333 – 337
- 24 Shen L, Lu Q, Zhu A, Lv X, An Z. *ACS Macro Lett*, 2017, 6(6): 625 – 631
- 25 Ding C, Fan C, Jiang G, Pan X, Zhang Z, Zhu J, Zhu X. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36(24): 2181 – 2185
- 26 Wang J, Rivero M, Muñoz Bonilla A, Sanchez-Marcos J, Xue W, Chen G, Zhang W, Zhu X. *ACS Macro Lett*, 2016, 5(11): 1278 – 1282
- 27 Lv C, He C, Pan X. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(30): 9430 – 9433
- 28 Jiang J, Ye G, Wang Z, Lu Y, Chen J, Matyjaszewski K. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(37): 12037 – 12042
- 29 Sang W, Xu M, Yan Q. *ACS Macro Lett*, 2017, 6(12): 1337 – 1341

- 30 Wang Z, Wang Z, Pan X, Fu L, Lathwal S, Olszewski M, Yan J, Enciso A E, Wang Z, Xia H, Matyjaszewski K. *ACS Macro Lett.*, 2018, 7(3): 275 – 280
- 31 Zheng X, Yue M, Yang P, Li Q, Yang W. *Polym Chem.*, 2012, 3(8): 1982 – 1986
- 32 Zhang B, Wang X, Zhu A, Ma K, Lv Y, Wang X, An Z. *Macromolecules*, 2015, 48(21): 7792 – 7802
- 33 Liu Z, Lv Y, An Z. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(44): 13852 – 13856
- 34 Liu Z, Lv Y, Zhu A, An Z. *ACS Macro Lett.*, 2018, 7(1): 1 – 6
- 35 Warren N J, Armes S P. *J Am Chem Soc.*, 2014, 136(29): 10174 – 10185
- 36 Canning S L, Smith G N, Armes S P. *Macromolecules*, 2016, 49(6): 1985 – 2001
- 37 Chen S L, Shi P F, Zhang W Q. *Chinese J Polym Sci.*, 2017, 35(4): 455 – 455
- 38 Derry M J, Fielding L A, Armes S P. *Prog Polym Sci.*, 2016, 52: 1 – 18
- 39 Wang X, Shen L, An Z. *Prog Polym Sci.*, 2018, 83: 1 – 27
- 40 Wang X, An Z. *Macromol Rapid Commun.*, 2019, 40(2): 1800325
- 41 Delaittre G, Dire C, Rieger J, Putaux J L, Charleux B. *Chem Commun.*, 2009, 20: 2887 – 2889
- 42 Wan W M, Hong C Y, Pan C Y. *Chem Commun.*, 2009, 39: 5883 – 5885
- 43 Dan M, Huo F, Xiao X, Su Y, Zhang W. *Macromolecules*, 2014, 47(4): 1360 – 1370
- 44 Huo F, Li S, Li Q, Qu Y, Zhang W. *Macromolecules*, 2014, 47(7): 2340 – 2349
- 45 Li S, He X, Li Q, Shi P, Zhang W. *ACS Macro Lett.*, 2014, 3(9): 916 – 921
- 46 Yu Q, Ding Y, Cao H, Lu X, Cai Y. *ACS Macro Lett.*, 2015, 4(11): 1293 – 1296
- 47 Cai M, Ding Y, Wang L, Huang L, Lu X, Cai Y. *ACS Macro Lett.*, 2018, 7(2): 208 – 212
- 48 Ding Y, Cai M, Cui Z, Huang L, Wang L, Lu X, Cai Y. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(4): 1053 – 1056
- 49 Zhou W, Qu Q, Xu Y, An Z. *ACS Macro Lett.*, 2015, 4(5): 495 – 499
- 50 Zhang B, Lv X, An Z. *ACS Macro Lett.*, 2017, 6(3): 224 – 228
- 51 Wang X, Man S, Zheng J, An Z. *ACS Macro Lett.*, 2018, 7(12): 1461 – 1467
- 52 Liu G, Qiu Q, Shen W, An Z. *Macromolecules*, 2011, 44(13): 5237 – 5245
- 53 Shen W, Chang Y, Liu G, Wang H, Cao A, An Z. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2524 – 2530
- 54 Qu Q, Liu G, Lv X, Zhang B, An Z. *ACS Macro Lett.*, 2016, 5(3): 316 – 320
- 55 Wang X, Zhou J, Lv X, Zhang B, An Z. *Macromolecules*, 2017, 50(18): 7222 – 7232
- 56 Zhang L, Lu Q, Lv X, Shen L, Zhang B, An Z. *Macromolecules*, 2017, 50(5): 2165 – 2174
- 57 Zhang B, Lv X, Zhu A, Zheng J, Yang Y, An Z. *Macromolecules*, 2018, 51(8): 2776 – 2784
- 58 Chen X, Liu L, Huo M, Zeng M, Peng L, Feng A, Wang X, Yuan J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(52): 16541 – 16545
- 59 Huo M, Zhang Y, Zeng M, Liu L, Wei Y, Yuan J. *Macromolecules*, 2017, 50(20): 8192 – 8201
- 60 Shen L, Guo H, Zheng J, Wang X, Yang Y, An Z. *ACS Macro Lett.*, 2018, 7(3): 287 – 292
- 61 Guan S, Zhang C, Wen W, Qu T, Zheng X, Zhao Y, Chen A. *ACS Macro Lett.*, 2018, 7(3): 358 – 363
- 62 Jiang Y, Xu N, Han J, Yu Q, Guo L, Gao P, Lu X, Cai Y. *Polym Chem.*, 2015, 6(27): 4955 – 4965
- 63 Tan J, Sun H, Yu M, Sumerlin B S, Zhang L. *ACS Macro Lett.*, 2015, 4(11): 1249 – 1253
- 64 Tan J, Liu D, Bai Y, Huang C, Li X, He J, Xu Q, Zhang L. *Macromolecules*, 2017, 50(15): 5798 – 5806
- 65 Szwarc M, Levy M, Milkovich R. *J Am Chem Soc.*, 1956, 78(11): 2656 – 2657
- 66 Hsieh H L, Quirk R P. Anionic Polymerization-Principles and Practical Applications. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996
- 67 Hadjichristidis N, Hirao A, eds. Anionic Polymerization-Principles, Practice, Strength, Consequences, and Applications. Tokyo: Springer, 2015
- 68 Ying Shengkang(应圣康), Guo Shaohua(郭少华). Ionic Polymerization(离子型聚合). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1988
- 69 Voong Singtuh(冯新德), Chiu Nanfei(邱南飞), Chiang Tehchang(蒋德彰). Gaofenzi Tongxun(高分子通讯), 1965, 7(1): 48 – 55
- 70 Voong Singtuh(冯新德), Chiu Nanfei(邱南飞), Chiang Tehchang(蒋德彰). Chinese Science Bulletin(科学通报), 1963, 5: 51 – 52
- 71 Voong Singtuh(冯新德), Chiang Tehchang(蒋德彰), Lai Yongming(雷永铭). Gaofenzi Tongxun(高分子通讯), 1965, 7(2): 112 – 119
- 72 Shieh Hongchuan(谢洪泉), Chine Pingshing(金炳兴), Shen Shinchung(单新忠). Gaofenzi Tongxun(高分子通讯), 1964, 6(4): 312 – 316
- 73 Chen Kantang(陈甘棠). Gaofenzi Tongxun(高分子通讯), 1964, 6(3): 193 – 205
- 74 Ying Shengkang(应圣康). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 1979, 2(4): 341 – 355

- 75 Jin Guantai(金关泰), Yang Dachuan(杨大川), Li Tianhu(李天虎), Fan Liqun(范立群), Yao Wei(姚薇), Ban Xiguang(班锡广), Yang Wantai(杨万泰), Dong Ruxiu(董汝秀), Liu Meizhu(刘美珠), Xu Ruiqing(徐瑞清). *Journal of Beijing Institute of Chemical Technology*(北京化工学院学报), 1987, 14(3): 102 – 106
- 76 Jin Guantai(金关泰), Fan Liqun(范立群), Yao Wei(姚薇), Xu Ruiqing(徐瑞清). *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 1988, 39(5): 590 – 598
- 77 Jin Guantai(金关泰), Jing Yizhong(金益中), Hu Yiding(胡一丁). *Petrochemical Technology*(石油化工), 1988, 17(8): 493 – 499
- 78 Yang Wantai(杨万泰), Xu Ming(许铭), Jin Guantai(金关泰). *China Elastomerics*(弹性体), 1992, 2(4): 1 – 5
- 79 Han Bingyong(韩丙勇), Jin Guantai(金关泰). *China Synthetic Rubber Industry*(合成橡胶工业), 1999, 22(3): 146 – 149
- 80 Xia Zhiyu(夏志宇), Jin Guantai(金关泰), Yang Wantai(杨万泰). *China Elastomeric*(弹性体), 1993, 3(4): 1 – 5
- 81 Jin Guantai(金关泰), Xia Zhiyu(夏志宇), Yang Wantai(杨万泰). *China Elastomerics*(弹性体), 1994, 4(1): 11 – 14
- 82 He Haiyan(何海燕). *Tire Industry*(轮胎工业), 2016, 36(3): 131 – 135
- 83 Wang Qifei(王启飞). *Petroleum & Petrochemical Today*(当代石油石化), 2019, 27(2): 24 – 27
- 84 Qiu Yingxin(邱迎昕), Liu Chuan(刘川), Xu Lin(徐林). *China Synthetic Rubber Industry*(合成橡胶工业), 2019, 42(1): 79 – 83
- 85 Zhang Yunkui(张云奎). *Jiangsu Science & Technology Information*(江苏科技信息), 2018, 25: 45 – 47
- 86 Hempenius M A, Michelberger W, Möller M. *Macromolecules*, 1997, 30(19): 5602 – 5605
- 87 Quirk R P, Yoo T, Lee Y, Kim J, Lee B. *Adv Polym Sci*, 2000, 153: 67 – 162
- 88 Zhang J X, Wang G W. *Sci China Chem*, 2015, 58(11): 1674 – 1694
- 89 Hirao A, Sakano Y, Takenaka K, Nakahama S. *Macromolecules*, 1998, 31(26): 9141 – 9145
- 90 Zhang Y, Li J, Li X, He J. *Macromolecules*, 2014, 47(18): 6260 – 6269
- 91 Qu C, Li Z, He J. *Polym Chem*, 2018, 9(25): 3455 – 3460
- 92 Li J, He J. *ACS Macro Lett*, 2015, (4): 372 – 376
- 93 Yu Y, He J. *Macromol Chem Phys*, 2017, 218(2): 1700080
- 94 Yang S, He J. *Polym Chem*, 2016, 7(27): 4506 – 4514
- 95 Qi G, Yu Y, He J. *Polym Chem*, 2016, 7(7): 1461 – 1467
- 96 Yu Y, He J. *Eur Polym J*, 2017, 86: 58 – 67
- 97 Yu Y, Qu C, He J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2019, 57(3): 395 – 402
- 98 Wu Yixian(吴一弦), Zhou Qi(周琦), Du Jie(杜杰), Wang Nan(王楠). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2017, (7): 1047 – 1057
- 99 Yan P F, Guo A R, Liu Q, Wu Y X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2012, 50: 3383 – 3392
- 100 Wu Y X, Wu G Y, Sun Y F, Wang Y, Wang Z, Ma Y H. *Des Mon Polym*, 1999, 2(2): 165 – 172
- 101 Wu Y X, Wu G Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 2209 – 2214
- 102 Liu Xun(刘迅), Wu Yixian(吴一弦), Zhang Chenglong(张成龙), Zhang Pei(张蓓), Li Yan(李艳), Xu Xu(徐旭), Wu Guanying(武冠英). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2007, (3): 255 – 261
- 103 Li Y, Wu Y X, Xu X, Liang L H, Wu G Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 3053 – 3061
- 104 Li Y, Wu Y X, Liang L H, Li Y, Wu G Y. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(1): 55 – 62
- 105 Huang Q, He P, Wang J, Wu Y X. *Chinese J Polym Sci*, 2013, 31(8): 1139 – 1147
- 106 Wu Yixian(吴一弦), Zou Yutian(邹宇田), Cheng Hong(程虹), Li Beite(李贝特). CN patent, 201110369407.8. 2015-12-09
- 107 Wu Yixian(吴一弦), Huang Qiang(黄强). CN patent, 200910092795.2. 2012-12-12
- 108 Wu Yixian(吴一弦), Huang Qiang(黄强), Zhou Han(周晗), Jin Ruting(金如婷), He Ping(何平). US patent, 8937138. 2015-01-20
- 109 Chen Jianfeng(陈建峰), Gao Hua(高花), Wu Yixian(吴一弦), Zou Haikui(邹海魁), Chu Wenguang(初广文), Zhang Lei(张雷). US patent, 7776976. 2010-08-17
- 110 Chen J F, Gao H, Zou H K, Chu G W, Zhang L, Shao L, Xiang Y, Wu Y X. *AIChE J*, 2010, 56: 1053 – 1062
- 111 Hutley T J, Ouederni M. *Polyolefin Compounds and Materials*. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 13 – 50
- 112 Gladysz J A. *Chem Rev*, 2000, 100(4): 1167 – 1168
- 113 Chen C L. *Nat Rev Chem*, 2018, (2): 6 – 14
- 114 Mu H L, Pan L, Song D P, Li Y S. *Chem Rev*, 2015, 115(22): 12091 – 12137
- 115 Tan C, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(22): 7192 – 7200
- 116 Redshaw C, Tang Y. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(12): 4484 – 4510

- 117 Guo L H, Dai S Y, Sui X L, Chen C L. *ACS Catal.*, 2016, 6(1): 428 – 441
- 118 Yang P, Yang W T. *Chem Rev.*, 2013, 113(7): 5547 – 5594
- 119 Gladysz J A, Ball Z. T, Bertrand G, Blum S A, Dong V M, Dorta R, Hahn F E, Humphrey M. G, Jones W D, Klosin J, Manners I, Marks T J, Mayer J M, Rieger B, Ritter J C, Sattelberger A P, Schomaker J M, Yam V W W. *Organometallics*, 2012, 31(1): 1 – 18
- 120 Chen Min(陈敏), Chen Changle(陈昶乐). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (11): 1372 – 1384
- 121 Jian Zhongbao(简忠保). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (11): 1359 – 1371
- 122 Yang X, Liu C, Wang C, Sun X, Guo Y, Wang X, Wang Z, Xie Z, Tang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(43): 8099 – 8102
- 123 Chen Z, Li J, Tao W, Sun X, Yang X, Tang Y. *Macromolecules*, 2013, 46(7): 2870 – 2875
- 124 Wang X Y, Wang Y X, Shi X C, Liu J Y, Chen C L, Li Y S. *Macromolecules*, 2014, 47(2): 552 – 559
- 125 Nakamura A, Ito S, Nozaki K. *Chem Rev.*, 2009, 109(11): 5215 – 5244
- 126 Guo L H, Liu W, Chen C L. *Mater Chem Front.*, 2017, 1(12): 2487 – 2494
- 127 Zhong L, Li G L, Liang G D, Gao H Y, Wu Q. *Macromolecules*, 2017, 50(7): 2675 – 2682
- 128 Zhou S X, Chen C L. *Sci Bull.*, 2018, 63(7): 441 – 445
- 129 Zhang Y P, Mu H L, Pan L, Wang X L, Li Y S. *ACS Catal.*, 2018, 8(7): 5963 – 5976
- 130 Dai S Y, Sui X L, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(34): 9948 – 9953
- 131 Dai S Y, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(42): 13281 – 13285
- 132 Sui X L, Dai S Y, Chen C L. *ACS Catal.*, 2015, 5(10): 5932 – 5937
- 133 Liu D T, Yao C, Wang R, Wang M, Wang Z, Wu C, Lin F, Li S, Wan X, Cui D M. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(17): 5205 – 5209
- 134 Liu D T, Wang M, Wang Z, Wu C, Pan Y, Cui D M. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(10): 2714 – 2719
- 135 Liu B, Qiao K N, Fang J, Wang T T, Wang Z C, Liu D T, Xie Z G, Maron L, Cui D M. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(45): 14896 – 14901
- 136 Li M, Wang X B, Luo Y, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(38): 11604 – 11609
- 137 Zhang D, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(46): 14672 – 14676
- 138 Chen M, Yang B P, Chen C L. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(51): 15520 – 15524
- 139 Zhao M H, Chen C L. *ACS Catal.*, 2017, 7(11): 7490 – 7494
- 140 Xiang Y, Song L X, Shiono C T T, Cai Z G. *ACS Macro Lett.*, 2019, 8(3): 299 – 303
- 141 Hu X, Ma X, Jian Z B. *Polym Chem.*, 2019, 10(15): 1912 – 1919
- 142 Gao J X, Cai W, Hu Y, Chen C L. *Polym Chem.*, 2019, 10(12): 1416 – 1422
- 143 Na Y N, Dai S Y, Chen C L. *Macromolecules*, 2018, 51(11): 4040 – 4048
- 144 Na Y N, Zhang D, Chen C L. *Polym Chem.*, 2017, 8(15): 2405 – 2409
- 145 Kao C I, Camp G A, Combs R B. WO 9736942A1, 1997-10-09
- 146 Chen Z, Brookhart M. *Acc Chem Res.*, 2018, 51(8): 1831 – 1839
- 147 Wang F Z, Chen C L. *Polym Chem.*, 2019, 10(19): 2354 – 2369
- 148 Ma Z F, Yang W H, Sun W H. *Chinese J Chem.*, 2017, 35(5): 531 – 540
- 149 Guo L H, Chen C L. *Sci China Chem.*, 2015, 58(11): 1663 – 1673
- 150 Lian K, Zhu Y, Li W, Dai S Y, Chen C L. *Macromolecules*, 2017, 50(16): 6074 – 6080
- 151 Fang J, Sui X L, Li Y G, Chen C L. *Polym Chem.*, 2018, 9(30): 4143 – 4149
- 152 Wang X, Fan L, Ma Y, Guo C Y, Solan G A, Sun Y, Sun W H. *Polym Chem.*, 2017, 8(18): 2785 – 2795
- 153 Guo L H, Zou C, Dai S Y, Chen C L. *Polymers*, 2017, 9(4): 122 – 131
- 154 Dai S Y, Chen C L. *Macromolecules*, 2018, 51(17): 6818 – 6824
- 155 Stürzel M, Mihan S, Mühlaupt R. *Chem Rev.*, 2016, 116(3): 1398 – 1433
- 156 Li M, Zhang P, Chen C L. *Macromolecules*, 2019, 52(15): 5646 – 5651
- 157 Zou C, Dai S Y, Chen C L. *Macromolecules*, 2018, 51(1): 49 – 56
- 158 Hong M, Chen E Y. *Nat Chem.*, 2016, 8(1): 42 – 49
- 159 Hong M, Chen E Y X. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(13): 4188 – 4193
- 160 Zhang C J, Hu L F, Wu H L, Cao X H, Zhang X H. *Macromolecules*, 2018, 51(21): 8705 – 8711
- 161 Lin L, Han D, Qin J, Wang S, Xiao M, Sun L. *Macromolecules*, 2018, 51(22): 9317 – 9322
- 162 Zhao N, Ren C, Li H, Li Y, Liu S, Li Z. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(42): 12987 – 12990
- 163 Shen Y, Zhang J, Zhao N, Liu F, Li Z. *Polym. Chem.*, 2018, 9(21): 2936 – 2941
- 164 Shen Y, Zhang J, Zhao Z, Zhao N, Liu F, Li Z. *Biomacromolecules*, 2019, 20(1): 141 – 148
- 165 Shen Y, Zhao Z, Li Y, Liu S, Liu F, Li Z. *Polym. Chem.*, 2019, 10(10): 1231 – 1237

- 166 Tang Z, Chen X, Yang Y, Pang X, Sun J, Zhang X, Jing B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42(23): 5974 – 5982
- 167 Tang Z H, Chen X S, Pang X, Yang Y K, Zhang X F, Jing X B. *Biomacromolecules*, 2004, 5(3): 965 – 970
- 168 Wang Q, Zhao W, He J, Zhang Y, Chen E Y X. *Macromolecules*, 2017, 50(1): 123 – 136
- 169 Li H, Zhao N, Ren C, Liu S, Li Z. *Polym Chem*, 2017, 8(47): 7369 – 7374
- 170 Liu S, Li H, Zhao N, Li Z. *ACS Macro Lett*, 2018, 7(6): 624 – 628
- 171 Li M, Tao Y, Tang J, Wang Y, Zhang X, Tao Y. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(1): 281 – 289
- 172 Wang B, Pan L, Ma Z, Li Y. *Macromolecules*, 2018, 51(3): 836 – 845
- 173 Zhao N, Ren C, Shen Y, Liu S, Li Z. *Macromolecules*, 2019, 52(3): 1083 – 1091
- 174 Klok H A. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(9): 1509 – 1513
- 175 Dimitrov I, Schlaad H. *Chem Commun*, 2003, 2944 – 2945
- 176 Cheng Y, He C, Ding J, Xiao C, Zhuang X, Chen X. *Biomaterials*, 2013, 34(38): 10338 – 10347
- 177 Fang H, Guo Z, Lin L, Chen J, Sun P, Wu J, Xu C, Tian H, Chen X. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(38): 11992 – 12000
- 178 Li J, Wang T, Wu D, Zhang X, Yan J, Du S, Guo Y, Wang J, Zhang A. *Biomacromolecules*, 2008, 9(10): 2670 – 2676
- 179 Yan J, Liu K, Zhang X, Wen L, Zhang A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2015, 53(1): 33 – 41
- 180 Chen C, Wang Z, Li Z. *Biomacromolecules*, 2011, 12(8): 2859 – 2863
- 181 Shen Y, Fu X, Fu W, Li Z. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(3): 612 – 622
- 182 Yang C, Gao L, Lin J, Wang L, Cai C, Wei Y, Li Z. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(20): 5546 – 5550
- 183 Yuan J, Zhang Y, Li Z, Wang Y, Lu H. *ACS Macro Lett*, 2018, 7(8): 892 – 897
- 184 Hou Y, Yuan J, Zhou Y, Yu J, Lu H. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(34): 10995 – 11000
- 185 Hou Y, Zhou Y, Wang H, Wang R, Yuan J, Hu Y, Sheng K, Feng J, Yang S, Lu H. *J Am Chem Soc*, 2017, 140(3): 1170 – 1178
- 186 Zhang X, Wang S, Liu J, Xie Z, Luan S, Xiao C, Tao Y, Wang X. *ACS Macro Lett*, 2016, 5(9): 1049 – 1054
- 187 Wu Y, Zhang D, Ma P, Zhou R, Hua L, Liu R. *Nat Comm*, 2018, 9: 5279 – 5289
- 188 Wan Xinhua(宛新华), Wang Xianhong(王献红). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2019, 50(2): 99 – 101
- 189 Tao X, Deng Y, Shen Z, Ling J. *Macromolecules*, 2014, 47(18): 6173 – 6180
- 190 Song Tao(宋涛), Xi Yuejing(奚悦静), Du Jianzhong(杜建忠). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (1): 119 – 128
- 191 Wang C, Luo L, Yamamoto H. *Acc Chem Res*, 2016, 49(2): 193 – 204
- 192 Tokunaga M, Larrow J F, Kakiuchi F, Jacobsen E N. *Science*, 1997, 277(5328): 936 – 938
- 193 Nozaki K, Nakano K, Hiyama T. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(47): 11008 – 11009
- 194 Nakano K, Nozaki K, Hiyama, T. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(18): 5501 – 5510
- 195 Cheng M, Darling N A, Lobkovsky E B, Coates G W. *Chem Commun*, 2000, 20: 2007 – 2008
- 196 Nishioka K, Goto H, Sugimoto H. *Macromolecules*, 2012, 45(20): 8172 – 8192
- 197 Xiao Y, Wang Z, Ding K. *Chem Eur J*, 2005, 11(12): 3668 – 3678
- 198 Hua Y Z, Lu L J, Huang P J, Wei D H, Tang M S, Wang M C, Chang J B. *Chem Eur J*, 2014, 20(39): 12394 – 12398
- 199 Ellis W C, Jung Y, Mulzer M, Di Girolamo R, Lobkovsky E B, Coates G W. *Chem Sci*, 2014, 5(10): 4004 – 4011
- 200 Shi L, Lu X B, Zhang R, Peng X J, Zhang C Q, Li J F, Peng X M. *Macromolecules*, 2006, 39(17): 5679 – 5685
- 201 Wu G P, Ren W M, Luo Y, Li B, Zhang W Z, Lu X B. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(12): 5682 – 5688
- 202 Wu G P, Jiang S D, Lu X B, Ren W M, Yan S K. *Chinese J Polym Sci*, 2012, 30(4): 487 – 492
- 203 Liu Y, Ren W M, Liu J, Lu X B. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(44): 11594 – 11598
- 204 Liu Y, Ren W M, Liu C, Fu S, Wang M, He K K, Li R R, Lu X B. *Macromolecules*, 2014, 47(22): 7775 – 7788
- 205 Liu Y, Wang M, Ren W M, He K K, Xu Y C, Liu J, Lu X B. *Macromolecules*, 2014, 47(4): 1269 – 1276
- 206 Liu Y, Ren W M, He K K, Lu X B. *Nat Commun*, 2014, 5: 5687
- 207 Liu Y, Ren W M, Wang M, Liu C, Lu X B. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(7): 2241 – 2244
- 208 Liu Y, He K, Ren W, Li R, Lu X. *Sci China Chem*, 2016, 59(11): 1415 – 1420
- 209 Zhao Z, Ren P, Liu Y, Zhao K, Lu X B, Zhang W. *J Energy Chem*, 2018, 27(2): 361 – 366
- 210 Liu Y, Ren W M, Zhang W P, Zhao R R, Lu X B. *Nat Commun*, 2015, 6: 8594
- 211 Liu Y, Wang M, Ren W M, Xu Y C, Lu X B. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(24): 7042 – 7046
- 212 Lv Xiaobing(吕小兵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2016, (9): 1166 – 1178
- 213 Luo M, Zhang X H, Du B Y, Wang Q, Fan Z Q. *Macromolecules*, 2013, 46(15): 5899 – 5904
- 214 Luo M, Zhang X H, Daresbourg D J. *Acc Chem Res*, 2016, 49(10): 2209 – 2219
- 215 Zhang C J, Zhang X H. *Chinese J Polym Sci*, 2019, 37(10): 1 – 8
- 216 Yang J L, Wu H L, Li Y, Zhang X H, Daresbourg D J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(21): 5774 – 5779
- 217 Zhang C J, Wu H L, Li Y, Yang J L, Zhang X H. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 2137

- 218 Wan Xinhua(宛新华), Wang Xianhong(王献红). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2018, (7): 773 – 775
- 219 Wu H L, Yang J L, Luo M, Wang R Y, Xu J T, Du B Y, Zhang X H, Daresbourg D J. *Macromolecules*, 2016, 49(23): 8863 – 8868
- 220 Zhang C J, Zhu T C, Cao X H, Hong X, Zhang X H. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(13): 5490 – 5496
- 221 Ren W M, Liu Y, Xin A X, Fu S, Lu X B. *Macromolecules*, 2015, 48(23): 8445 – 8450
- 222 Yue T J, Ren W M, Chen L, Gu G G, Liu Y, Lu X B. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(39): 12670 – 12674
- 223 Longo J M, Sanford M J, Coates G W. *Chem Rev*, 2016, 116(24): 15167 – 15197
- 224 Li J, Liu Y, Ren W M, Lu X B. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(36): 11493 – 11496
- 225 Li J, Ren B H, Chen S Y, He G H, Liu Y, Ren W M, Zhou H, Lu X B. *ACS Catal*, 2019, 9(3): 1915 – 1922
- 226 Lu X B, Ren W M, Wu G P. *Acc Chem Res*, 2012, 45(10): 1721 – 1735
- 227 Lu X B, Wang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(27): 3574 – 3577
- 228 Lu X B, Shi L, Wang Y M, Zhang R, Zhang Y J, Peng X J, Zhang Z C, Li B. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(5): 1664 – 1674
- 229 Ren W M, Zhang W Z, Lu X B. *Sci China Chem*, 2010, 53(8): 1646 – 1652
- 230 Ren W M, Liu Y, Wu G P, Liu J, Lu X B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49(22): 4894 – 4901
- 231 Wu G P, Wei S H, Ren W M, Lu X B, Li B, Zu Y P, Daresbourg D J. *Energy & Environ Sci*, 2011, 4(12): 5084 – 5092
- 232 Ren W M, Liang M W, Xu Y C, Lu X B. *Polym Chem*, 2013, 4(16): 4425 – 4433
- 233 Wu G P, Xu P X, Lu X B, Zu Y P, Wei S H, Ren W M, Daresbourg D J. *Macromolecules*, 2013, 46(6): 2128 – 2133
- 234 Ren W M, Yue T J, Zhang X, Gu G G, Liu Y, Lu X B. *Macromolecules*, 2017, 50(18): 7062 – 7069
- 235 Li J, Ren B H, Wan Z Q, Chen S Y, Liu Y, Ren W M, Lu X B. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 8937 – 8942
- 236 Xu K, Peng H, Sun Q, Dong Y, Salhi F, Luo J, Chen J, Huang Y, Zhang D, Xu Z, Tang B. *Macromolecules*, 2002, 35(15): 5821 – 5834
- 237 Dong H, Zheng R, Lam J W Y, Häussler M, Qin A, Tang B. *Macromolecules*, 2005, 38(15): 6382 – 6391
- 238 Zhang Y, Zhao E, Deng H, Lam J W Y, Tang B. *Polym Chem*, 2016, 7(14): 2492 – 2500
- 239 Sun Q, Zhang C, Li Z, Kong H, Tan Q, Hu A, Xu W. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(23): 8448 – 8451
- 240 Cheng T, Chen Y, Qin A, Tang B. *Macromolecules*, 2018, 51(15): 5638 – 5645
- 241 Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(11): 2004 – 2021
- 242 Tang W, Becker M L. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(20): 7013 – 7039
- 243 Meng X, Edgar K J. *Prog Polym Sci*, 2016, 53: 52 – 85
- 244 Wu Y, He B, Wang J, Hu R, Zhao Z, Huang F, Qin A, Tang B. *Macromol Rapid Commun*, 2017, 38(4): 1600620
- 245 Qin A, Lam J W Y, Tang B. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(7): 2522 – 2544
- 246 Yao B, Sun J, Qin A, Tang B. *Chin Sci Bull*, 2013, 58(22): 2711 – 2718
- 247 Liu Y, Qin A, Tang B. *Prog Polym Sci*, 2018, 78: 92 – 138
- 248 Wang J, Li B, Xin D, Hu R, Zhao Z, Qin A, Tang B. *Polym Chem*, 2017, 8(17): 2713 – 2722
- 249 Shi Y, Bai T, Bai W, Wang Z, Chen M, Yao B, Sun J, Qin A, Ling J, Tang B. *Chem Eur J*, 2017, 23(45): 10725 – 10731
- 250 Qin A, Lam J W Y, Tang L, Jim C K W, Zhao H, Sun J, Tang B. *Macromolecules*, 2009, 42(5): 1421 – 1424
- 251 Wu Y, Qin A, Tang B Z. *Chinese J Polym Sci*, 2017, 35(2): 141 – 154
- 252 Li Z, Yu G, Hu P, Ye C, Liu Y, Qin J, Li Z. *Macromolecules*, 2009, 42(5): 1589 – 1596
- 253 Guo J, Wei Y, Zhou D, Cai P, Jing X, Chen X S, Huang Y. *Biomacromolecules*, 2011, 12(3): 737 – 746
- 254 Yang L, Liu X, Tan X, Yang H, Wang Z, Zhang X. *Polym Chem*, 2014, 5(2): 323 – 326
- 255 Zhao B, Gao Z, Zheng Y, Gao C. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(11): 4541 – 4546
- 256 Zhang L, Chen X, Xue P, Sun H H Y, Williams I D, Sharpless K B, Fokin V V, Jia G. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(46): 15998 – 15999
- 257 Qin A, Lam J W Y, Jim C K W, Zhang L, Yan J, Häussler M, Liu J, Dong Y, Liang D, Chen E, Jia G, Tang B. *Macromolecules*, 2008, 41(11): 3808 – 3822
- 258 Huang D, Liu Y, Qin A, Tang B. *Macromolecules*, 2019, 52(5): 1985 – 1992
- 259 Qin A, Liu Y, Tang B. *Macromol Chem Phys*, 2015, 216(8): 818 – 828
- 260 Qin A, Tang L, Lam J W Y, Jim C K W, Yu Y, Zhao H, Sun J, Tang B. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(12): 1891 – 1900
- 261 Li H, Wang J, Sun J Z, Hu R, Qin A, Tang B. *Polym Chem*, 2012, 3(4): 1075 – 1083
- 262 Wang Q, Li H, Wei Q, Sun J, Wang J, Zhang X A, Qin A, Tang B. *Polym Chem*, 2013, 4(5): 1396 – 1401
- 263 Wu Y, He B, Quan C, Zheng C, Deng H, Hu R, Zhao Z, Huang F, Qin A, Tang B. *Macromol Rapid Commun*, 2017, 38(18): 1700070

- 264 Liu Y, Wang J, Huang D, Zhang J, Guo S, Hu R, Zhao Z, Qin A, Tang B. *Polym Chem*, 2015, 6(31): 5545 – 5549
- 265 Liu J, Lam J W Y, Jim C K W, Ng J C Y, Shi J, Su H, Yeung K F, Hong Y, Faisal M, Yu Y, Wong K S, Tang B. *Macromolecules*, 2011, 44(1): 68 – 79
- 266 Jim C K W, Qin A, Lam J W Y, Mahtab F, Yu Y, Tang B. *Adv Funct Mater*, 2010, 20(8): 1319 – 1328
- 267 Huang D, Liu Y, Guo S, Li B, Wang J, Yao B, Qin A, Tang B. *Polym Chem*, 2019, 10(23): 3088 – 3096
- 268 Han J, Zhao B, Gao Y, Tang A, Gao C. *Polym Chem*, 2011, 2(10): 2175 – 2178
- 269 Yao B, Hu T, Zhang H, Li J, Sun J, Qin A, Tang B. *Macromolecules*, 2015, 48(21): 7782 – 7791
- 270 He B, Zhen S, Wu Y, Hu R, Zhao Z, Qin A, Tang B. *Polym Chem*, 2016, 7(48): 7375 – 7382
- 271 He B, Su H, Bai T, Wu Y, Li S, Gao M, Hu R, Zhao Z, Qin A, Ling J, Tang B. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(15): 5437 – 5443
- 272 Zhang J, Sun J Z, Qin A, Tang B. *Macromolecules*, 2019, 52(8): 2949 – 2955
- 273 Sun Z, Huang H, Li L, Liu L, Chen Y. *Macromolecules*, 2017, 50(21): 8505 – 8511
- 274 Sun X L, Liu D M, Tian D, Zhang X Y, Wu W, Wan W M. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1210
- 275 Ma N, Li Y, Xu H, Wang Z, Zhang X. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(2): 442 – 443
- 276 Ji S, Cao W, Yu Y, Xu H. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(26): 6781 – 6785
- 277 Xia J, Li T, Lu C, Xu H. *Macromolecules*, 2018, 51(19): 7435 – 7455
- 278 Xu H, Cao W, Zhang X. *Acc Chem Res*, 2013, 46(7): 1647 – 1658
- 279 Cao W, Gu Y, Meineck M, Li T, Xu H. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(13): 5132 – 5137
- 280 Huang W, Su L, Bo Z. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(30): 10348 – 10349
- 281 Zhang W, Lu P, Wang Z, Ma Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2013, 51(9): 1950 – 1955
- 282 Li J, Fu H, Hu P, Zhang Z, Li X, Cheng Y. *Chem Eur J*, 2012, 18(44): 13941 – 13944
- 283 Deng H, Han T, Zhao E, Kwok R T K, Lam J W Y, Tang B. *Macromolecules*, 2016, 49(15): 5475 – 5483
- 284 Deng H, Zhao E, Li H, Lam J W Y, Tang B Z. *Macromolecules*, 2015, 48(10): 3180 – 3189
- 285 Deng H, Han T, Zhao E, Kwok R T K, Lam J W Y, Tang B. *Polym Chem*, 2016, 7(36): 5646 – 5654
- 286 Han T, Deng H, Qiu Z, Zhao Z, Zhang H, Zou H, Leung N L C, Shan G, Elsegood M R J, Lam J W Y, Tang B. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(16): 5588 – 5598
- 287 Xu L, Hu R, Tang B Z. *Macromolecules*, 2017, 50(16): 6043 – 6053
- 288 Xu L, Zhou F, Liao M, Hu R, Tang B Z. *Polym Chem*, 2018, 9(13): 1674 – 1683
- 289 Xu L, Zhou T, Liao M, Hu R, Tang B Z. *ACS Macro Lett*, 2019, 8(2): 101 – 106
- 290 Zhang J, Wang W, Liu Y, Sun J Z, Qin A, Tang B Z. *Macromolecules*, 2017, 50(21): 8554 – 8561
- 291 Song B, Hu K, Qin A, Tang B Z. *Macromolecules*, 2018, 51(18): 7013 – 7018
- 292 Song B, He B, Qin A, Tang B Z. *Macromolecules*, 2018, 51(1): 42 – 48
- 293 Li W, Wu X, Zhao Z, Qin A, Hu R, Tang B. *Macromolecules*, 2015, 48(21): 7747 – 7754
- 294 Tian T, Hu R, Tang B Z. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(19): 6156 – 6163
- 295 Deng X X, Li L, Li Z L, Lv A, Du F S, Li Z C. *ACS Macro Lett*, 2012, 1(11): 1300 – 1303
- 296 Zhao Y, Yu Y, Zhang Y, Wang X, Yang B, Zhang Y, Zhang Q, Fu C, Wei Y, Tan L. *Polym Chem*, 2015, 6(27): 4940 – 4945
- 297 Chan C Y K, Tseng N W, Lam J W Y, Liu J, Kwok R T K, Tang B Z. *Macromolecules*, 2013, 46(9): 3246 – 3256
- 298 Liu Y, Gao M, Lam J W Y, Hu R, Tang B Z. *Macromolecules*, 2014, 47(15): 4908 – 4919
- 299 Xu Jiangfei(徐江飞), Zhang Xi(张希). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2017, (1): 37 – 49
- 300 Song C X, Feng X D. *Macromolecules*, 1984, 17(12): 2764 – 2767
- 301 Shen Y Q, Shen Z Q, Zhang Y F, Yao K M. *Macromolecules*, 1996, 29(26): 8289 – 8295
- 302 Liu Y, Wang L X, Pan C Y. *Macromolecules*, 1999, 32(25): 8301 – 8305
- 303 Lv W, Li N, Li Y L, Li Y, Xia A D. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(31): 10281 – 10287
- 304 Lu P, Lam J W Y, Liu J, Jim C K W, Yuan W, Chan C Y K, Xie N, Hu Q, Cheuk K K L, Tang B. *Macromolecules*, 2011, 44(15): 5977 – 5986
- 305 Liu B, Cui D, Tang T. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(39): 11975 – 11978
- 306 Lutz J F. *Polym Chem*, 2010, 1(1): 55 – 62
- 307 Ji Y, Zhang L, Gu X, Zhang W, Zhou N, Zhang Z, Zhu X. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(9): 2328 – 2333
- 308 Ji H Y, Wang B, Pan L, Li Y S. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(51): 16888 – 16892
- 309 Zhang Z, Zeng T Y, Xia L, Hong C Y, Wu D C, You Y Z. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 2577
- 310 Yue T J, Zhang M C, Gu G G, Wang L Y, Ren W M, Lu X B. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(2): 618 – 623
- 311 Ureta E, Smid J, Szwarc M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1966, 4(9PA1): 2219 – 2228
- 312 Ding J, Li Y, Shen K H, Wang B, Wang Y R. *Chinese Chem Lett*, 2012, 23(6): 749 – 752
- 313 Ma H, Wang Q, Sang W, Li H, Liu P, Chen J, Li Y, Wang Y R. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36(8): 726 – 732

- 314 Huang W, Ma H, Han L, Liu P, Yang L, Shan H, Hao X, Li Y. *Macromolecules*, 2018, 51(10): 3746 – 3757
315 Ma H, Han L, Li Y. *Macromol Chem Phys*, 2017, 218(12): 1600420
316 Yang L, Ma H, Han L, Liu P, Shen H, Li C, Li Y. *Macromolecules*, 2018, 51(15): 5891 – 5903
317 Busson R, van Beylen M. *Macromolecules*, 1977, 10(6): 1320 – 1326
318 Liu P, Ma H, Han L, Yang L, Shen H, Li C, Li Y. *Polymer*, 2018, 147: 157 – 163
319 Liu P, Ma H, Huang W, Shen H, Wu L, Li Y, Wang Y R. *Polymer*, 2016, 97: 167 – 173
320 Liu P, Ma H, Huang W, Han L, Shen H, Bai Y, Li Y. *Polym Chem*, 2017, 8(11): 1778 – 1789
321 Sang W, Ma H, Wang Q, Hao X, Zheng Y, Wang Y, Li Y. *Polym Chem*, 2016, 7(1): 219 – 234
322 Liu P, Ma H, Han L, Shen H, Yang L, Li C, Hao X, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(50): 16538 – 16543
323 Yu Z N, Wan X H, Zhang H, Chen X F, Zhou Q F. *Chem Commun*, 2003, (8): 974 – 975
324 Li Xiaofu(李肖夫), Wang Rong(王荣), Chu Yang(褚杨), Zheng Yijun(郑宜君), Zhang Jie(张洁), Wan Xinhua(宛新华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2017, (10): 1609 – 1615
325 Zhi J G, Zhu Z G, Liu A H, Cui J X, Wan X H, Zhou Q F. *Macromolecules*, 2008, 41: 1594 – 1597
326 Zhang J, Chen X F, Wei H B, Wan X H. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 9127 – 9154
327 Wang S, Feng X Y, Zhang J, Yu P, Guo Z X, Li Z B, Wan X H. *Macromolecules*, 2017, 50: 3489 – 3499
328 Wang S, Shi G, Guan X Y, Zhang J, Wan X H. *Macromolecules*, 2018, 51(4): 1251 – 1259
329 Wang S, Chen J X, Feng X Y, Shi G, Zhang J, Wan X H. *Macromolecules*, 2017, 50: 4610 – 4615
330 Zhou L, Jiang Z Q, Xu L, Liu N, Wu Z Q. *Chinese J Polym Sci*, 2017, 35: 1447 – 1456
331 Zhou L, Shen L, Huang J, Liu N, Zhu Y Y, Wu Z Q. *Chinese J Polym Sci*, 2018, 36: 163 – 170
332 Wan X H. *Sci China Chem*, 2019, 62(7): 883 – 884
333 Zhou L, Chu B F, Xu X Y, Xu L, Liu N, Wu Z Q. *ACS Macro Lett*, 2017, 6: 824 – 829
334 Flory P J. *J Am Chem Soc*, 1952, 74(11): 2718 – 2723
335 Kim Y, Webster O. Hyperbranched polyphenylenes. ACS Division of Polymer Chemistry Meeting, 1988. 310 – 311
336 Yan D, Gao C. *Macromolecules*, 2000, 33(21): 7693 – 7699
337 Peng H, Cheng L, Luo J D, Xu K T, Sun Q H, Dong Y P, Salhi F, Lee P P, Chen J W, Tang B Z. *Macromolecules*, 2002, 35(14): 5349 – 5351
338 Yan D Y, Zhou Y F, Hou J. *Science*, 2004, 303(5654): 65 – 67
339 Yu X H, Feng J, Zhuo R X. *Macromolecules*, 2005, 38(15): 6244 – 6247
340 Che P C, He Y N, Wang X G. *Macromolecules*, 2005, 38(21): 8657 – 8663
341 Jia Z F, Chen H, Zhu X Y, Yan D Y. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(25): 8144 – 8145
342 Tian L F, Shu X, Zhu J. *Adv Mater*, 2007, 19(24): 4548 – 4551
343 Hong C Y, You Y Z, Wu D C, Liu Y, Pan C Y. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(17): 5354 – 5355
344 Sun M, Hong C Y, Pan C Y. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(51): 20581 – 20584
345 Li J, Sun M H, Bo Z S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2017, 45(6): 1084 – 1092
346 Ding L, Zhang L Y, Han H J, Huang W, Song C M, Xie M R, Zhang Y Q. *Macromolecules*, 2009, 42(14): 5036 – 5042
347 Dong Z M, Liu X H, Tang XL, Li Y S. *Macromolecules*, 2009, 42(13): 4596 – 4603
348 Tan Q H, Wang L, Ma L, Yu H J, Liu Q Q, Xiao A G. *Macromolecules*, 2009, 42(13): 4500 – 4510
349 Zhang C B, Zhou Y, Liu Q, Li S X, Perrier S B, Zhao Y L. *Macromolecules*, 2011, 44(7): 2034 – 2049
350 Tomalia D A, Baker H, Dewald J, Hall M, Kallos G, Martin S, Roeck J, Ryder J, Smith P. *Polym J*, 1985, 17(1): 117 – 132
351 Zhang X, Xu H P, Dong Z Y, Wang Y P, Liu J Q, Shen J C. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(34): 10556 – 10557
352 Li Z A, Wu W B, Li Q Q, Yu G, Xiao L, Liu Y Q, Ye C, Qin J G, Li Z. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(15): 2763 – 2767
353 Zhang X, Zhang Z J, Xu X H, Li Y K, Li Y C, Jian Y T, Gu Z W. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(14): 4289 – 4294
354 Zhang L, Zou B, Dong B, Huo F W, Zhang X, Chi L F, Jiang L. *Chem Commun*, 2001, (19): 1906 – 1907
355 Zhang L, Huo F, Wang Z Q, Wu L X, Zhang X. *Langmuir*, 2000, 16(8): 3813 – 3817
356 Yang M, Wang W, Yuan F, Zhang X W, Li J Y, Liang F X, He B L, Minch B, Wegner G. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(43): 15107 – 15111
357 Zhang X J, Wang Y L, Wang W, Bolisetty S, Lu Y, Ballauff M. *Langmuir*, 2009, 25(4): 2075 – 2080
358 Xiao X, Wu Y G, Sun M H, Zhou J J, Bo Z S, Li L, Chan C M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46(2): 574 – 584
359 Han Y, Zhu B, Chen Y, Bo Z S, Chen Y L. *Polym Chem*, 2017, 8(33): 4798 – 4804
360 Broske A D, Huang T L, Allen R D, Hoover J M, McGrath J E. In Recent Advances in Anionic Polymerization. In: Hogen-Esch T E, Smid J, eds. New York: Elsevier, 1987. 363 – 380
361 Zhang H, He J, Zhang C, Ju Z, Li J, Yang Y. *Macromolecules*, 2012, 45(2): 828 – 841

- 362 Wang X, Xia J, He J, Yu F, Li A, Xu J, Lu H, Yang Y. *Macromolecules*, 2006, 39(20): 6898 – 6904
363 Wang X, He J, Yang Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(21): 4818 – 4828
364 Sun W, He J, Wang X, Zhang C, Zhang H, Yang Y. *Macromolecules*, 2009, 42(19): 7309 – 7317
365 Xie C, Ju Z, Zhang C, Yang Y, He J. *Macromolecules*, 2013, 46(4): 1437 – 1446
366 Ju Z, He J. *Chem Commun*, 2014, 50(62): 8480 – 8483
367 Fréchet J M J, Henmi M, Gitsov I, Aoshima S, Leduc M R, Grubbs R B. *Science*, 1995, 269(5227): 1080 – 1083
368 Zhang H, Zhu J, He J, Qiu F, Zhang H, Yang Y, Lee H, Chang T. *Polym Chem*, 2013, 4(3): 830 – 839
369 Wang Y, Qi G, He J. *ACS Macro Lett*, 2016, 5(4): 547 – 551
370 Natalello A, Tonhauser C, Berger-Nicoletti E, Frey H. *Macromolecules*, 2011, 44(24): 9887 – 9890
371 Yu F, He J, Wang X, Gao G, Yang Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(17): 4013 – 4025
372 Sun W, Yu F, He J, Zhang C, Yang Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46(16): 5518 – 5527
373 Zhang H, Qu C, He J. *Polymer*, 2015, 64: 240 – 248
374 Liu C Y, Lv K, Huang B, Hou C L, Wang G W. *RSC Adv*, 2013, 3(39): 17945 – 17953
375 Fu Q, Lin W C, Huang J L. *Macromolecules*, 2008, 41(7): 2381 – 2387
376 Li P P, Li Z Y, Huang J L. *Macromolecules*, 2007, 40(3): 491 – 498
377 Li Z Y, Li P P, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44(15): 4361 – 4371
378 Jia Z F, Fu Q, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44(12): 3836 – 3842
379 Tang T T, Fan X S, Jin Y, Wang G W. *Polymer*, 2014, 55(16): 3680 – 3687
380 Jing R K, Wang G W, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48(23): 5430 – 5438
381 Luo X L, Wang G W, Pang X. C, Huang J L. *Macromolecules*, 2008, 41(7): 2315 – 2317
382 Ma Y Y, Huang J, Sui K Y, Wang G W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2014, 52(16): 2239 – 2247
383 Liang X Y, Liu Y J, Huang J, Wei L H, Wang G W. *Polym Chem-UK*, 2015, 6(3): 466 – 475
384 Zhang J X, Shen H Y, Song W G, Wang G W. *Macromolecules*, 2017, 50(7): 2683 – 2695
385 Wang G W, Liu C, Pan M G, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47(5): 1308 – 1316
386 Liu C, Zhang Y, Huang J L. *Macromolecules*, 2008, 41(2): 325 – 331
387 Wang G W, Huang J L. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(3): 298 – 304
388 Wang G W, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46(3): 1136 – 1150
389 Fu Q, Wang G W, Lin W C, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47(3): 986 – 990
390 Wang G W, Luo X L, Liu C, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46(6): 2154 – 2166
391 Wang G W, Fan X S, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48(23): 5313 – 5321
392 Guo Q Q, Liu C Y, Tang T T, Huang J, Zhang X G, Wang G W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2013, 51(21): 4572 – 4583
393 Huang K, Huang J, Pan M G, Wang G W, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2012, 50(13): 2635 – 2640
394 Luo X L, Wang G W, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47(1): 59 – 68
395 Zhang Z N, Wang G W, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49(13): 2811 – 2817
396 Chen L D, Huang J, Wang X P, Lu C J, Zhang H D, Wang G W. *RSC Adv*, 2015, 5(41): 32358 – 32368
397 Zhang Y N, Wang G W, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48(24): 5974 – 5981
398 Wang G W, Luo X L, Zhang Y N, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47(18): 4800 – 4810
399 He T, Zheng G H, Pan C Y. *Macromolecules*, 2003, 36(16): 5960 – 5966
400 Ge Z S, Zhou Y M, Xu J, Liu H W, Chen D Y, Liu S Y. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(5): 1628 – 1629
401 Zhu X, Zhou N C, Zhang Z B, Sun B Q, Yang Y G, Zhu J, Zhu X L. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(29): 6615 – 6618
402 Tang Q, Wu Y, Sun P, Chen Y, Zhang K. *Macromolecules*, 2014, 47(12): 3775 – 3781
403 Sun P, Chen J Q, Liu J A, Zhang K. *Macromolecules*, 2017, 50(4): 1463 – 1472
404 Liu Z, Huang Y P, Zhang X L, Tu X Y, Wang M Q, Ma L W, Wang B Y, He J L, Ni P H, Wei H. *Macromolecules*, 2018, 51(19): 7672 – 7679
405 Wang S S, Zhang K, Chen Y M, Xi F. *Macromolecules*, 2014, 47(6): 1993 – 1998
406 Chen J, Li H F, Zhang H C, Liao X J, Han H J, Zhang L D, Sun R Y, Xie M R. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 5310
407 Jia Z F, Fu Q, Huang J L. *Macromolecules*, 2006, 39(16): 5190 – 5193
408 Zhang Y N, Wang G W, Huang J L. *Macromolecules*, 2010, 43(24): 10343 – 10347
409 Zhang Y N, Wang G W, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49(22): 4766 – 4770
410 Pang X C, Jing R K, Huang J L. *Polymer*, 2008, 49(4): 893 – 900
411 Wang G W, Fan X S, Hu B, Zhang Y N, Huang J L. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32(20): 1658 – 1663
412 Fan X S, Huang B, Wang G W, Huang J L. *Macromolecules*, 2012, 45(9): 3779 – 3786
413 Fan X S, Huang B, Wang G W, Huang J L. *Polymer*, 2012, 53(14): 2890 – 2896
414 Wang G W, Hu B, Fan X S, Zhang Y N, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2012, 50(11): 2227 – 2235

- 415 Fan X S, Tang T T, Huang K, Wang G W, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2012, 50(15): 3095 – 3103
 416 Shen H Y, Wang G W. *Polym Chem-UK*, 2017, 8(36): 5554 – 5560
 417 Huang J, Wang X P, Wang G W. *Polym Int*, 2015, 64(9): 1202 – 1208
 418 Jing R K, Lin W C, Wang G W, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49(12): 2594 – 2600
 419 Zhang Y, Pan M G, Liu C, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polymo Chem*, 2008, 46(8): 2624 – 2631
 420 Chen L D, Zhang J X, Liu Y J, Zhang H D, Wang G W. *Polym Chem-UK*, 2015, 6(48): 8343 – 8353
 421 Jia Z F, Xu X W, Fu Q, Huang J L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44(20): 6071 – 6082
 422 Tao Youhua(陶友华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2016, (9): 1151 – 1159
 423 Chen X, Lai H, Xiao C, Tian H, Chen X, Tao Y, Wang X. *Polym Chem*, 2014, 5: 6495 – 6502
 424 Yuan J, Xiong W, Zhou X, Zhang Y, Shi D, Li Z, Lu H. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(12): 4928 – 4935
 425 Liu B, Li S, Wang M, Cui D. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 4560 – 4564
 426 Liu Y, Mecking S. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 3346 – 3350
 427 Yuan Pengjun(袁鹏俊), Hong Miao(洪缪). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2019, 50(4): 327 – 337
 428 <https://cen.acs.org/articles/93/i32/Spring-2016-ACS-NATIONAL-MEETING.html>

Research and Development of Polymer Synthetic Chemistry in China

Ze-sheng An^{1*}, Chang-le Chen^{2*}, Jun-po He^{3*}, Chun-yan Hong^{2*}, Zhi-bo Li^{4*}, Zi-chen Li^{5*}, Chao Liu²,
 Xiao-bing Lv^{6*}, An-jun Qin^{7*}, Cheng-ke Qu³, Ben Zhong Tang^{7,8*}, You-hua Tao^{9*},
 Xin-hua Wan^{5*}, Guo-wei Wang³, Jia Wang⁷, Ke Zheng³, Wen-kai Zou³

(¹*College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012*) (²*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*) (³*The State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433*) (⁴*School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042*) (⁵*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*) (⁶*State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024*) (⁷*State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640*) (⁸*Department of Chemistry, The Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong*) (⁹*Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

Abstract Polymer synthetic chemistry is a scientific discipline which mainly studies molecular design, synthesis and modification of high molecular weight compounds. It provides indispensable materials that guarantee social progress, improvement of human living standards, and national security. Since the founding of The People's Republic of China 70 years ago, Chinese scholars have made significant contributions to the development of this field. Important achievements include, but not limited to, the design and synthesis of new monomers and polymers, development of highly efficient and environmentally benign catalysts and new polymerization reactions, optimization of key synthetic pathways, and establishment of relationships of new structures and properties. The research and development of synthetic polymer chemistry in China were reviewed, and the broad prospects of the development of various polymerization reactions, control of polymer topology as well as design, synthesis and polymerization of monomers from biomass sources were prospected.

Keywords Polymer synthetic chemistry, Controlled polymerization, Free radical polymerization, Ionic polymerization, Coordination polymerization, Ring opening polymerization, Step-growth polymerization, Topological structure, Biomass monomer

* Corresponding authors: Ze-sheng An, E-mail: anzesheng@jlu.edu.cn; Chang-le Chen, E-mail: changle@ustc.edu.cn

Jun-po He, E-mail: jphe@fudan.edu.cn; Chun-yan Hong, E-mail: hongcy@ustc.edu.cn

Zhi-bo Li, E-mail: zqli@qust.edu.cn; Zi-chen Li, E-mail: zcli@pku.edu.cn

Xiao-bing Lv, E-mail: lxb-1999@163.com; An-jun Qin, E-mail: msqinaj@scut.edu.cn

Ben Zhong Tang, E-mail: tangbenz@ust.hk; You-hua Tao, E-mail: youhua.tao@ciac.ac.cn

Xin-hua Wan, E-mail: xhwan@pku.edu.cn