

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.06.002



开放科学标识码
(OSID)

膦腈碱催化羟基与双键的 Michael 加成聚合反应

蒋其民, 韩超然, 汤茂铜, 杨宏军, 黄文艳, 薛小强, 江 力, 蒋必彪

(江苏环境友好高分子材料重点实验室(常州大学), 江苏 常州 213164; 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以有机膦腈碱为催化剂, 2-甲基-1,3-丙二醇和双丙烯酸酯为单体, 通过羟基与双键的 Michael 聚合在室温条件下制备线型聚酯醚, 考察了催化剂种类、催化剂浓度、单体物质的量比和双丙烯酸酯单体类型对聚合反应的影响。采用红外光谱(FT-IR)和核磁共振谱(NMR)分析了聚合物的结构及聚合反应机理, 采用体积排相色谱(SEC)表征了聚合物的分子质量及分子质量分布。结果表明:以合适浓度的膦腈碱 $t\text{-BuP}_2$ 可催化羟基与双键的 Michael 加成聚合制备得到较高分子的聚合物;且采用长碳链的双丙烯酸酯与羟基单体聚合或提高双丙烯酸酯与羟基单体的物质的量比都可降低羟基 Michael 加成聚合的酯交换副反应, 并得到更高分子质量的线型聚酯醚。

关键词:膦腈碱; Michael 加成; 羟基; 双键

中图分类号:O 633

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2020)06-0008-07

Phosphazene Bases Catalyzed Michael Addition Polymerization of Hydroxyl and Double Bond

JIANG Qimin, HAN Chaoran, TANG Maotong, YANG Hongjun, HUANG Wenyan,
XUE Xiaoqiang, JIANG Li, JIANG Bibiao

(Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials, Changzhou University, Changzhou 213164, China; School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Linear polyester ether was prepared at room temperature by Michael polymerization of hydroxyl and double bond using phosphazene-bases as catalyst, 2-methyl-1,3-propanediol and diacrylate

收稿日期:2020-05-16。

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51903020);常州市科技计划资助项目(CJ20190058);常州大学科技创新基金资助项目(ZMF18020050)。

作者简介:蒋其民(1988—),男,湖南衡阳人,博士,讲师。通信联系人:蒋必彪(1964—),E-mail:jiangbibiao@cczu.edu.cn

引用本文:蒋其民, 韩超然, 汤茂铜, 等. 膦腈碱催化羟基与双键的 Michael 加成聚合反应[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2020, 32(6): 8-14.

as monomers. The effects of catalyst type, catalyst concentration, feed ratio of monomer and monomer type of double bond on polymerization reaction were investigated. The polymer structure and polymer reaction mechanism were studied by fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance (NMR), and the molecular weight and molecular weight distribution of the prepared polymers were characterized by size-exclusion chromatography (SEC). The results show that the relatively higher molecular weight of polymer was prepared by phosphazene-bases $t\text{-BuP}_2$ with appropriate concentration. In addition, increasing the carbon chain length of double bond monomer or improving the molar ratio of diacrylate to alcohol hydroxyl monomer can reduce the interesterification side reaction, and obtain higher molecular weight linear polymers.

Key words: phosphazene-bases; Michael addition; hydroxyl; double bond

Michael 加成聚合是亲核单体与缺电子烯烃的反应,具有反应条件温和、聚合产率高等优点,被广泛用于天然产物、药物合成及高分子材料制备等领域^[1-2]。目前,以 Michael 加成聚合制备的聚合物主要是基于氨基或巯基与不饱和键单体的聚合反应^[3-5]。然而以氨基或巯基与双键单体的 Michael 加成聚合所需的氨类或硫类单体都存在潜在的毒性,且有难闻的刺激气味。另外,硫类单体种类少且不稳定,这些都限制了氨基或巯基与双键单体的 Michael 加成聚合的应用。亲核单体醇(酚)具有低毒性、单体种类多且稳定特性,因此发展羟基与双键的 Michael 加成聚合制备聚合物变的尤为重要。尽管有大量的研究报道了基于有机小分子的羟基与不饱和双键的 Michael 加成反应^[6],以醇(酚)与缺电子不饱和键单体的 Michael 加成聚合制备聚合物的研究相对较少^[7-10]。这是因为醇(酚)相对于胺和硫单体的亲核性更弱,反应活性较弱,导致羟基和缺电子双键的 Michael 聚合所得聚合物的产率和分子质量都很低。

近十多年来,有机小分子催化剂的快速发展而受到了研究者的广泛关注。其中有机膦腈碱是一种绿色、安全、高效的有机小分子催化剂,在有机聚合反应体系中具有有良好的溶解性;无金属残留;可以在温和条件下聚合制备传统聚合无法得到的杂链聚合物;具有一定的工业化前景^[11-12]。有机小分子催化剂的发展为实现羟基与双键经 Michael 加成聚合在温和条件下制备较高分子量的聚合物开辟了新的思路。秦安军等^[13-14]用有机膦腈碱 $t\text{-BuP}_4$ 催化炔烃与酚单体的 Michael 加成反应合成了功能化的聚乙烯基醚。最近,课题组研究发现在常温条件下,有机膦腈碱 $t\text{-BuP}_2$ 可催化伯醇或仲醇与双键单体经 Michael 加成聚合制备线型聚合物,且该聚合表现出点击反应特性^[15]。但以此方法制备得到的聚合物分子量仍较低,且存在酯交换副反应。因此,本课题组在之前研究的基础上,探讨膦腈碱催化伯醇与不同碳链长度双丙烯酸酯类单体的 Michael 加成聚合,期望通过调节聚合反应条件来控制酯交换副反应,并得到较高分子质量的线型聚合物。

1 实验部分

1.1 主要试剂

2-甲基-1,3-丙二醇(MPO,99%),分析纯,上海润捷化学试剂有限公司;1,4-丁二醇二丙烯酸酯(BDA,90%)和1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA,99%),分析纯,上海梯希爱化成工业发展有限公司;膦腈碱($t\text{-BuP}_1$, $t\text{-BuP}_2$ 和 $t\text{-BuP}_4$, $0.8\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),Sigma-Aldrich 公司,直接使用;双丙烯酸乙二醇酯(EGDA)参考文献通过乙二醇与丙烯酰氯经酰化反应合成^[16],其他溶剂均为分析纯,直接使用。

1.2 线型聚酯醚的合成

典型线型聚酯醚的合成如下:按 $n(2\text{-甲基-1,3-丙二醇})/n(1,6\text{-己二醇二丙烯酸酯})/n(\text{膦腈碱})=$

1/1/0.2,将 2-甲基-1,3-丙二醇(0.134 g,1 mmol)和 1,6-己二醇二丙烯酸酯(0.226 g,1 mmol)加入经高温除水并用氩气置换的反应瓶中,在氩气保护下用注射器缓慢加入磷腈碱(100 μ L,0.2 mmol),于 25 $^{\circ}$ C 下反应 1 h。反应结束后,加入 1 mL 乙酸终止反应,经碱性氧化铝柱并于大量正己烷中沉淀,烘干得到线型聚酯醚。

1.3 测试与表征

采用美国 Thermo 公司的 Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪分析聚合物结构。用瑞士布鲁克公司 Bruker AV 500 核磁共振谱仪室温下表征聚合物结构及酯交换程度,氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。用美国 Waters 公司 2487 型体积排除色谱(SEC)在 35 $^{\circ}$ C 下表征聚合物重均分子量(M_w)及分子量分布(M_w/M_n),聚苯乙烯为标样,THF 为流动相,测试流速为 1.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 聚合物合成与表征

以有机磷腈碱为催化剂,2-甲基-1,3-丙二醇和双丙烯酸酯为单体,通过羟基与碳碳双键的 Michael 加成聚合在常温条件下制备线型聚酯醚,其制备路线如图 1 所示。

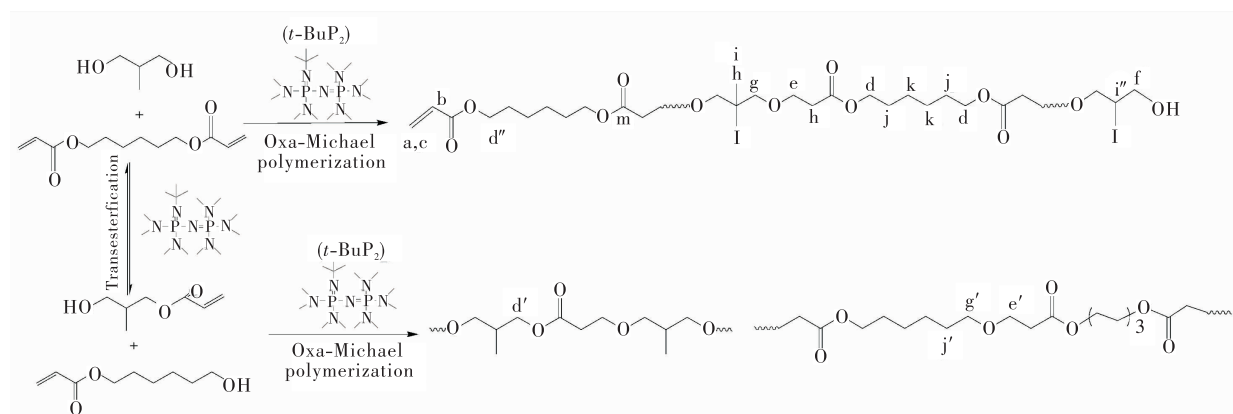


图 1 磷腈碱催化 2-甲基-1,3-丙二醇与 1,6-己二醇二丙烯酸酯的 Michael 加成聚合制备聚合物的路线图

Fig.1 Synthesis of polymers by phosphazene base catalyzed Michael addition polymerization of 2-methyl-1,3-propanediol and 1,6-hexanediol diacrylate

以不同碱性的有机磷腈碱($t\text{-BuP}_1$, $t\text{-BuP}_2$ 和 $t\text{-BuP}_4$)在常温条件下催化 2-甲基-1,3-丙二醇与 1,6-己二醇二丙烯酸酯单体的聚合,其实验结果见表 1。由表 1 可见,在没有催化剂条件下,2-甲基-1,3-丙二醇和 1,6-己二醇二丙烯酸酯单体在常温条件下不发生聚合。以较弱碱性的有机磷腈碱 $t\text{-BuP}_1$ 可催化羟基与双键的聚合,但得到聚合物的重均分子量很低($M_w=1\ 015\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$),且聚合物的收率仅有 11%。以比磷腈碱 $t\text{-BuP}_1$ 碱性强的 $t\text{-BuP}_2$ 催化 2-甲基-1,3-丙二醇和 1,6-己二醇二丙烯酸酯的聚合可以得到重均分子量大于 $13\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的聚合物,且聚合物的收率为 85%,其所得聚合物的分子量比文献报道的以羟基与双键的 Michael 聚合制备聚合物的重均分子量($M_w<7\ 500\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)高^[15]。而以比磷腈碱 $t\text{-BuP}_2$ 碱性强的 $t\text{-BuP}_4$ 催化 2-甲基-1,3-丙二醇和 1,6-己二醇二丙烯酸酯单体得到不能溶解的聚合物,这可能是强碱性催化剂 $t\text{-BuP}_4$ 能使聚合物之间的双键发生聚合,导致聚合物发生交联^[17]。上述结果表明磷腈碱催化剂的碱性对羟基和碳碳双键的聚合反应起了至关重要的作用。

因此,选择膦腈碱 $t\text{-BuP}_2$ 催化羟基与碳碳双键的聚合反应制备较高产率的线型聚酯醚。

表 1 不同碱性膦腈碱催化羟基与双键的 Michael 加成聚合制备线型聚合物

Table 1 The polymers prepared by Michael polymerization of hydroxyl and double bond monomers using different phosphazene base

聚合物	催化剂	物质的量比 ¹⁾	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	M_w/M_n	酯交换程度/%	收率/%
P-0	None	1/1.33/0			无聚合物	
P-1	$t\text{-BuP}_1$	1/1.33/0.2	1 015	1.03	8.65	11
P-2	$t\text{-BuP}_2$	1/1.33/0.2	13 224	2.89	12.58	85
P-3	$t\text{-BuP}_4$	1/1.33/0.2			交联	

说明:1)n(2-甲基-1,3-丙二醇)/n(1,6-己二醇二丙烯酸酯)/n(催化剂)。

为了确定所得聚合物的结构,采用红外光谱仪和核磁共振谱仪对聚合物进行了表征分析。图 2 为 2-甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇二丙烯酸酯单体与聚合物(P-2)的红外光谱图。通过与单体对比发现,聚合物在 $1\,106\text{ cm}^{-1}$ 处新产生了代表 C—O—C 的伸缩振动峰,说明羟基与双键发生了 Michael 加成聚合。另外,在聚合物红外光谱中, $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 为 —OH 的振动峰, $1\,775\text{ cm}^{-1}$ 为酯键的振动峰, $1\,615\text{ cm}^{-1}$ 对应于碳碳双键伸缩振动峰,表明以羟基与双键的 Michael 加成聚合制备得到了目标结构的聚合物。

图 3 为聚合物 P-2 的 ^1H NMR 图。各峰的归属如图所示,化学位移 $\delta=6.55\sim 6.25$ 和 $4.20\sim 4.00$ 分别归属于 1,6-己二醇二丙烯酸酯上双键的质子峰(a,b 和 c,图 1)及与酯键相连的亚甲基的氢质子峰(d,图 1); $\delta=3.75\sim 3.55$ 对应于 2-甲基-1,3-丙二醇上与羟基相连的亚甲基的质子峰(f,图 1)。更重要的是在化学位移 $\delta=3.55$ 和 $\delta=3.75$ 处有对应于碳碳双键与羟基反应后形成与醚键相连的 2 个亚甲基的质子峰(e 和 g,图 1),化学位移 $\delta=2.45\sim 2.55$ 对应于羟基与碳碳双键反应后与酯键相连的亚甲基的氢质子峰(h,图 1)。这些结果表明膦腈碱 $t\text{-BuP}_2$ 成功催化羟基与双键单体间的 Michael 加成聚合制备了目标聚合物^[15],其与红外分析结果对应。

图 4 为聚合物 P-2 的 ^{13}C NMR 图。从图中可知,化学位移 $\delta=170(\text{m},\text{图 } 1)$ 和 $\delta=136.6,\delta=125.6$ (a,b,图 1)分别对应于 1,6-己二醇二丙烯酸酯上羰基和双键碳原子峰, $\delta=63.7$ 对应于 2-甲基-1,3-丙二醇上与羟基相连的亚甲基的碳原子峰(f,图 1),化学位移 $\delta=65.59\sim 66.85(\text{e},\text{图 } 1)$ 和 $\delta=34.21\sim 35.03$ (h,图 1)对应于碳碳双键与羟基反应后的 2 个亚甲基碳原子峰。上述结果进一步证明以羟基与双键的 Michael 加成聚合制备了目标聚合物。

通过详细分析聚合物的 ^1H NMR 图(图 3)发现 d 处的质子峰面积比 h 处的质子峰面积少,且聚合物链中存在明显的 d',g' 和 j' 的信号峰,表明膦腈碱催化羟基和碳碳双键间的 Michael 加成聚合存在酯交换副反应^[15],其酯交换副反应的可能机理图如图 1 所示。并通过式(1)计算所得聚合物的酯交换程度 R_T ,其结果见表 1。

$$R_T(\%)=S_{d'}/(S_d+S_{d'})\times 100\%$$

(1)

式中 S_d 和 $S_{d'}$ 分别代表 ^1H NMR(图 3)中 d 和 d' 的质子峰面积。

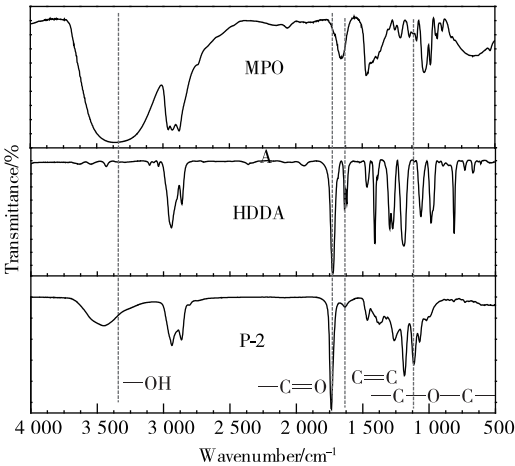


图 2 单体 MPO,HDDA 与聚合物(P-2)的红外光谱

Fig.2 The flourier transform infrared spectroscopy of MPO and HDDA and polymer(P-2)

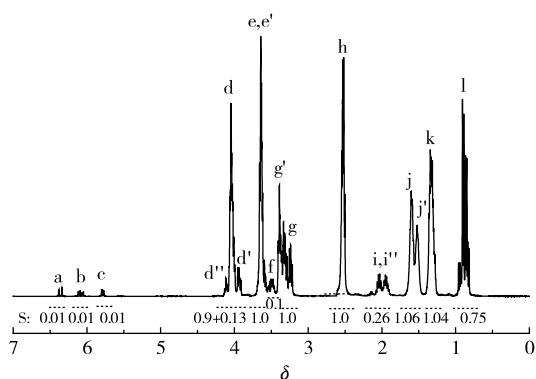


图3 膦腈碱催化羟基与双键的 Michael 加成聚合制备聚合物(P-2)的 ^1H NMR 图

Fig.3 The ^1H NMR spectrum of polymer (P-2) prepared by phosphazene base catalyzed Michael polymerization of hydroxyl and double bond monomers

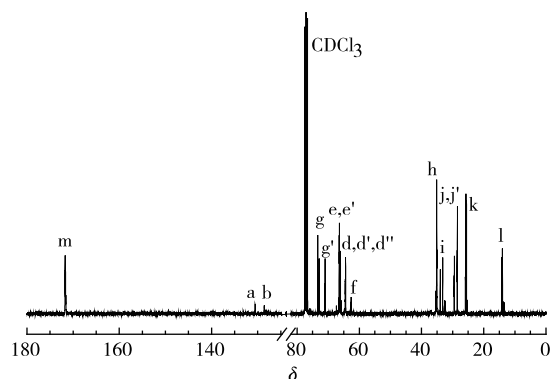


图4 膦腈碱催化羟基与双键的 Michael 加成聚合制备聚合物(P-2)的 ^{13}C NMR 图

Fig.4 The ^{13}C NMR spectrum of polymer (P-2) prepared by phosphazene base catalyzed Michael polymerization of hydroxyl and double bond monomers

2.2 影响羟基与双键 Michael 加成聚合反应的因素

通过研究实现了以有机膦腈碱 $t\text{-BuP}_2$ 催化羟基与碳碳双键间的 Michael 加成聚合制备线型聚酯醚,但聚合物反应体系存在一定的酯交换副反应。因此为了控制羟基与双键 Michael 加成聚合的酯交换副反应,并得到更高分子质量的聚合物,本文详细探讨了反应条件对羟基与双键 Michael 加成聚合的影响。

2.2.1 催化剂浓度对羟基与双键 Michael 加成聚合的影响

首先,探讨了膦腈碱 $t\text{-BuP}_2$ 浓度对羟基与双键 Michael 加成聚合的影响,其分子质量和酯交换程度结果见表2。从表中可以看出,聚合物反应的酯交换程度随着催化剂浓度的增加而增加,而聚合物的分子质量随着催化剂浓度的增加呈现先增加后下降的趋势。这是因为较低的催化剂浓度可能无法有效的催化羟基和双键单体聚合,导致聚合反应分子质量较低,收率也低。但随着催化剂浓度达到一定程度,其催化羟基和碳碳双键间单体的效率提高,其聚合物的分子质量和收率相应提高。但随着催化剂浓度的进一步增加,聚合体系的酯交换副反应也相应增加,从而导致所得聚合物的分子质量降低,因此,选择合适的膦腈碱 $t\text{-BuP}_2$ 浓度催化羟基和碳碳双键的 Michael 加成聚合是得到较高分子质量和低酯交换反应的关键因素。

表2 以不同浓度膦腈碱 $t\text{-BuP}_2$ 催化羟基与双键的 Michael 加成聚合制备聚酯醚

Table 2 The polymers prepared by Michael polymerization of hydroxyl and double bond monomers using different concentration of phosphazene base

聚合物	$n(\text{MPO})/n(\text{HDDA})/n(t\text{-BuP}_2)$	$M_w/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	M_w/M_n	酯交换程度/%	收率/%
P-4	1/1/0.05	4 301	1.50	7.87	45
P-5	1/1/0.1	4 785	1.59	9.88	68
P-6	1/1/0.15	5 375	1.47	11.26	72
P-7	1/1/0.2	9 750	2.09	12.58	85
P-8	1/1/0.25	7 540	1.68	14.64	86

2.2.2 双丙烯酸酯单体类型对羟基与双键 Michael 加成聚合的影响

表3是以不同碳链长度的双丙烯酸酯为双键单体,分别与2-甲基-1,3-丙二醇经 Michael 加成聚合制备所得聚合物的分子质量和酯交换程度数据。从表中可以看出,随着双丙烯酸酯类单体碳链的增长,聚合反应的酯交换程度越低,得到的聚合物的分子质量越大。上述结果表明以长碳链双键单体与羟基单体经 Mi-

chael 加成聚合可降低聚合的酯交换副反应,还有助于得到高分子质量、高产率的线型聚酯醚。

表 3 膦腈碱 *t*-BuP₂ 催化羟基与不同碳链长度的双丙烯酸酯单体制备聚酯醚

Table 3 The polymer prepared by phosphazene base *t*-BuP₂ catalyzed polymerization of hydroxyl and diacrylate monomers with different carbon chain lengths

聚合物	投料比	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	M_w/M_n	酯交换程度/%	收率/%
P-9	1/1/0.2 ¹⁾	5 424	1.37	61.43	64
P-10	1/1/0.2 ²⁾	9 071	1.44	37.08	78
P-11	1/1/0.2 ³⁾	9 750	2.09	12.58	85

说明:1) $n(MPO)/n(EGDA)/n(t-BuP_2)$;2) $n(MPO)/n(BDA)/n(t-BuP_2)$;3) $n(MPO)/n(HDDA)/n(t-BuP_2)$ 。

2.2.3 羟基与双丙烯酸酯单体的物质的量比对 Michael 加成聚合的影响

在上述研究的基础上,继续探究羟基与双丙烯酸酯单体的物质的量比对聚合反应的影响。图 5 是以不同物质的量比羟基与双键单体聚合得到的聚合物的 SEC 曲线图。从图中可以看出,随着 1,6-己二醇二丙烯酸酯单体浓度的增加,聚合反应生成的低分子的组分变少,高分子质量组分增加,其得到的聚合物的分子质量也相应的更大。因此,降低羟基与碳碳双键间单体的物质的量比有利于得到高分子质量的聚合物。

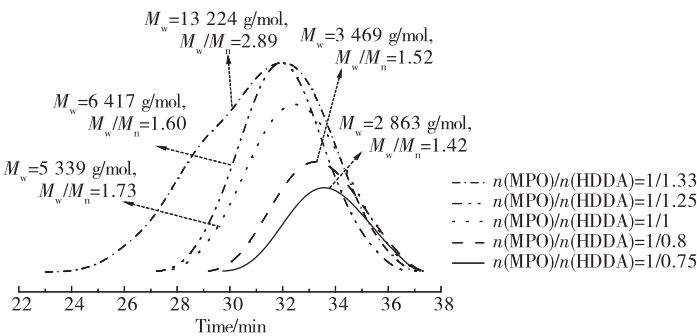


图 5 以不同物质的量比羟基与双丙烯酸酯类单体聚合所得聚合物的 SEC 曲线

Fig.5 SEC curves of polymers prepared by polymerization of different molar ration of hydroxyl and diacrylate monomers

图 6 为羟基与双丙烯酸酯单体的物质的量比对 Michael 加成聚合的酯交换副反应的影响。从图中可以看出,随着双丙烯酸酯单体浓度的增加,聚合反应的酯交换程度降低,并在一定比例达到平衡。因此,在一定羟基与双键单体的物质的量比范围内,提高双丙烯酸酯单体与羟基单体的物质的量比可降低酯交换副反应,并得到高分子质量的聚合物。

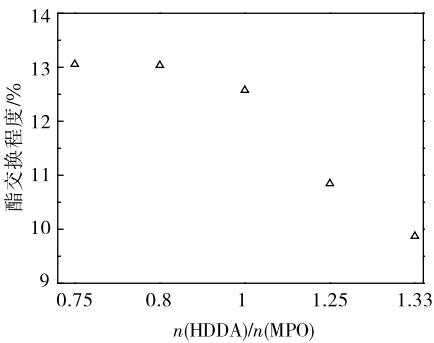


图 6 以不同物质的量比羟基与双丙烯酸酯类单体聚合所得聚合物的酯交换程度

Fig.6 Degree of transesterification of polymers prepared by polymerization of different molar ration of hydroxyl and diacrylate monomers

3 结 论

以有机膦腈碱催化羟基与碳碳双键的 Michael 加成聚合在室温条件制备线型聚酯醚,通过调节聚合反应条件控制酯交换副反应,并制备得到较高分子质量的线型聚合物($M_w>10^4 g \cdot mol^{-1}$)。研究发

现以中等碱性的膦腈碱 $t\text{-BuP}_2$ 在合适的浓度下有利于羟基与双键的 Michael 加成聚合制备较高分子质量的聚合物。且采用长碳链的 1,6-己二醇二丙烯酸酯与 2-甲基-1,3-丙二醇单体聚合或提高双丙烯酸酯和羟基单体的投料物质的量比均可降低 Michael 加成聚合的酯交换副反应,并得到更高分子质量的聚合物。

参考文献:

- [1]HUANG G L, LI X. Applications of Michael addition reaction in organic synthesis[J]. Current Organic Synthesis, 2017, 14(4): 568-571.
- [2]NAIR D P, PODGORSKI M, CHATANI S, et al. The thiol-Michael addition click reaction: a powerful and widely used tool in materials chemistry[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(1): 724-744.
- [3]CHENG W, WU D, LIU Y. Michael addition polymerization of trifunctional amine and acrylic monomer: a versatile platform for development of biomaterials[J]. Biomacromolecules, 2016, 17(10): 3115-3126.
- [4]CHATANI S, NAIR D P, BOWMAN C N. Relative reactivity and selectivity of vinyl sulfones and acrylates towards the thiol-Michael addition reaction and polymerization[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4(4): 1048-1055.
- [5]XI W, KRIEGER M, KLOXIN C J, et al. A new photoclick reaction strategy: photo-induced catalysis of the thiol-Michael addition via a caged primary amine[J]. Chemical Communications, 2013, 49(40): 4504-4506.
- [6]洪一鸣, 沈振陆, 莫卫民, 等. Oxa-Michael 加成反应的研究新进展[J]. 有机化学, 2009, 29(10): 1544-1554.
- [7]STRASSER S, WAPPL C, SLUGOV C. Solvent-free macrocyclisation by nucleophile-mediated Oxa-Michael addition polymerisation of divinyl sulfone and alcohols[J]. Polymer Chemistry, 2017, 8(11): 1797-1804.
- [8]MATSUOKA S I, HOSHIYAMA Y, TSUCHIMOTO K, et al. Oxa-Michael addition reaction and polymerization of morita-baylis-hillman adducts and derivatives[J]. Chemistry Letters, 2017, 46(12): 1718-1720.
- [9]STRASSER S, SLUGOV C. Nucleophile-mediated Oxa-Michael addition reactions of divinyl sulfone-a thiol-free option for step-growth polymerisations[J]. Catalysis Science Technology, 2015, 5: 5091-5094.
- [10]WANG J, BAI T W, CHEN Y, et al. Palladium/benzoic acid-catalyzed *regio*- and *stereo*-selective polymerization of internal diynes and diols through C(sp³)-H activation[J]. ACS Macro Letter, 2019, 8(9): 1068-1074.
- [11]HU S Y, ZHAO J P, ZHANG G Z, et al. Macromolecular architectures through organocatalysis[J]. Progress in Polymer Science, 2017, 74: 34-77.
- [12]杨宏军, 孙爱斌, 柴晨琮, 等. 膦腈碱催化甲基丙烯酸烯丙酯的基团转移聚合反应[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2018, 30(4): 1-6.
- [13]WANG J, LI B X, XIN D H, et al. Superbase catalyzed *regio*-selective polyhydroalkoxylation of alkynes: a facile route towards functional poly(vinyl ether)s[J]. Polymer Chemistry, 2017, 8(17): 2713-2722.
- [14]SHI Y, BAI T W, BAI W, et al. Phenol-yne click polymerization: an efficient technique to facilitate access *regio*- and *stereo*-regular poly(vinylene ether ketone)s[J]. Chemistry-A European Journal, 2017, 23(45): 10725-10731.
- [15]YANG H J, ZUO Y K, ZHANG J D, et al. Phosphazene-catalyzed Oxa-Michael addition click polymerization[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(38): 4716-4723.
- [16]SUN M, HONG C Y, PAN C Y. A unique aliphatic tertiary amine chromophore: fluorescence, polymer structure, and application in cell imaging[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(51): 20581-20584.
- [17]YANG H J, BAI T, XUE X Q, et al. A simple route to vinyl-functionalized hyperbranched polymers: self-condensing anionic copolymerization of allyl methacrylate and hydroxyethyl methacrylate[J]. Polymer, 2015, 72: 63-68.

(责任编辑:李艳)