中国科学: 化学 2017 年 第 47 卷 第 1 期: 82 ~ 91
SCIENTIA SINICA Chimica chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

评 述

可控活性聚合多乙烯基单体制备新型单链超内环化聚合物的研究历史及进展

郭琳茹[1], 高永胜[2†], 王文新[1*]

1. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300350
2. Charles Institute of Dermatology, School of Medicine and Medical Science, University College Dublin, Dublin 4, Ireland
*通讯作者, E-mail: wenxin.wang@tju.edu.cn
†同等贡献

收稿日期: 2016-03-10; 接受日期: 2016-04-15; 网络版发表日期: 2016-08-26
国家自然科学基金面上项目(130-0401180007)资助项目

摘要 多乙烯基单体因其方便易得、固有的反应多活性位点而一直是合成多种复杂拓扑结构聚合物的理想单体; 然而 Flory-Stockmayer (F-S)均相场理论及广泛的前期尝试已证实多乙烯基单体的聚合会在极低转化率(<10%)下形成凝胶, 而无法进行可控聚合. 近年来, 可控活性聚合方法的发展为动力学控制下的多乙烯基单体聚合奠定了基础, 并成功合成多种具有不同复杂结构的聚合物. 特别地, 合成了具有新颖拓扑结构的单链超内环化聚合物. 本文综述了近年来多乙烯基单体聚合的历史, 动力学控制下的可控活性聚合机理以及单链超内环化聚合物的聚合过程、结构特征、应用等, 展望了该新颖结构聚合物的应用前景, 并对多乙烯基单体的可控活性聚合领域的未来发展提出了建议.

关键词 多乙烯基单体, 可控活性自由基聚合, 单链超内环化聚合物, 超支化聚合物

1 引言

多乙烯基单体因其方便易得、固有的多反应活性位点而一直是合成多种复杂拓扑结构聚合物的理想单体. 早在70多年前, 著名的Flory-Stockmayer (F-S)理论预测: 多乙烯基单体的聚合会在极低的单体转化率(<10%)下达到凝胶点形成不溶的凝胶网络结构[1,2], 这一理论已被广泛的实验所证实[3~5]. 因此多乙烯基单体一直被视为无法进行可控聚合而得到可溶性的聚合物.

近年来, 可控活性自由基聚合方法(如原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)、氮氧可控活性自由基聚合(NMP)等)的迅速发展为可控聚合多乙烯基单体奠定了基础. 实验证明, 采用动力学控制的方式可以在高浓度体系下延迟多乙烯基单体聚合的凝胶点至单体转化率 80%以上[6], 并成功合成出具有不同复杂结构的聚合物, 如超支化聚合物和具有新颖拓扑结构的单链超内环化聚合物.

引用格式: 郭琳茹, 高永胜, 王文新. 可控活性聚合多乙烯基单体制备新型单链超内环化聚合物的研究历史及进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 82–91
Guo L, Gao Y, Wang W. Controlled/living polymerization of multivinyl monomers: toward novel single chain cyclized polymers. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 82–91, doi: 10.1360/N032016-00053

© 2016《中国科学》杂志社

本文将简要介绍近年来多乙烯基单体聚合的发展历程, 动力学控制下的可控活性聚合的机理, 以及单链超内环化聚合物的聚合过程、结构特征、生物医用研究等, 展望了该新颖结构聚合物的应用前景, 并对多乙烯基单体的可控活性聚合领域的未来发展提出了建议.

2 多乙烯基单体的聚合历史

2.1 Flory-Stockmayer 理论与传统聚合方法

多乙烯基单体聚合过程中乙烯基间的交联反应是除了单体加成反应之外另一个极为重要的反应. 聚合物的分子量和尺寸随着分子间交联反应的增加而呈指数级增加, 并最终形成凝胶网络结构. 传统的 F-S 理论基于均相场理论采用统计学方法推导了凝胶点的理论公式. 其中有两点理论假设: (1) 反应体系中所有乙烯基的反应活性相等; (2) 反应过程中活性种与位于相同初级链上的乙烯基的分子内环化反应可忽略[2,7]. F-S 理论预测, 当反应体系中平均每个初级链上含有一个交联单元(两个双键都被打开的双乙烯基单体)时体系达到凝胶状态[8,9]. 凝胶点的计算公式为:

$$c=\rho p(DP_{\mathrm{w}}-1)=1 \tag{1}$$

针对单/双乙烯基单体的共聚体系, 凝胶点时双键的临界转化率 p_c 为:

$$p_c=\sqrt{\frac{[\mathrm{PC}]_t}{2[\mathrm{X}]_0}\frac{1}{DP_{\mathrm{w}}/DP_{\mathrm{n}}}} \tag{2}$$

式中 p 是双键转化率, ρ 是最初反应体系中双乙烯基分子上残留的所有双键的百分数, DP_{w}、DP_{n} 分别是初级链的数均、重均聚合度, $[\mathrm{PC}]_t$ 是 t 时刻体系中初级链的浓度, $[\mathrm{X}]_0$ 是双乙烯基单体的初始浓度.

F-S 理论预测的凝胶点在多乙烯基单体的传统聚合中被广泛证实, 如 Macosko 等[3,4]通过传统自由基共聚了甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)和乙二醇二甲基丙烯酸酯(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA), 结果表明, 在双乙烯基单体仅为 0.57 mol%的体系中凝胶点仅为 9.7%, 与 F-S 理论吻合. Walling[10]通过改变反应体系中多乙烯基单体的浓度及平均聚合物链长来研究凝胶点的变化. 结果表明, 凝胶点随着多乙烯基单体浓度的降低和聚合物链长的减小而延迟, 与 F-S 理论预测的凝胶点一致. Matsumoto[11]综述了多乙烯基单体, 如 EGDMA、甲基丙烯酸十二酯(dodecyl methacrylate, DMA)和二乙烯基苯(divinylbenzene, DVB)等的自由基共聚反应, 其中共聚体系中的凝胶点仍与 F-S 理论相符.

为延缓凝胶点, Sherrington 等[12~14]通过在自由基聚合中添加链转移剂的方法实现了单乙烯基单体与不同比例的多乙烯基单体的共聚, 研究了多乙烯基单体交联剂和链转移剂对聚合物结构的影响. 研究结果表明, 当交联剂和链转移剂浓度较高时会形成凝胶, 而当链转移剂和交联剂的浓度较低时, 会形成单体转化率较高的可溶性聚合物. Kamigaito 等[15]研究了在单乙烯基单体和多乙烯基单体的自由基共聚体系中添加不同的 Lewis 酸对反应的影响. 结果表明, 当存在铝化 Lewis 酸时会形成可溶聚合物, 而无铝化 Lewis 酸则得到不溶的凝胶.

2.2 可控活性聚合方法

近几十年来, 包括 ATRP, RAFT 和 NMP 等在内的可控活性聚合方法的迅速发展为多乙烯基单体的可控聚合提供了可能. 例如, Matyjaszewski 等先后采用先臂[16]和先核[17]的方式利用 ATRP 共聚单乙烯基单体与双乙烯基单体的方法合成了多臂星形聚合物. 该课题组[18]还通过原子转移自由基共聚(ATRcP)的方法共聚了丙烯酸甲酯(methyl acrylate, MA)与其他双乙烯基单体(如二丙烯酸乙二醇酯(ethylene glycol diacrylate, EGDA)、EGDMA 等), 并比较了双乙烯基单体的活性对凝胶点的影响. 研究结果表明, 与 EGDA 相比, EGDMA 交联剂上含有更高反应活性的甲基丙烯酸基团, 能更快地加成并形成支化点, 得到的凝胶点单体转化率较低且交联密度与 F-S 理论相符. Fukuda 等[19,20]利用 NMP 共聚苯乙烯(styrene)和 4,4-联苯乙烯(4,4′-divinylbiphenyl), 得到均一水凝胶, 且凝胶时的交联密度符合 F-S 理论的预测. 刘白玲等[21]采用 RAFT 共聚单乙烯基单体与极少量的双乙烯基单体, 聚合物初级链的分子量被控制较低水平, 凝胶点被延迟, 得到了支化结构的聚合物. Arms 等先后采用 ATRP[22]和 RAFT[23]的方法共聚了不同的单乙烯基单体(如 2-羟丙基甲基丙烯酸酯(2-hydroxypropyl methacrylate)、MMA 等)和双乙烯基单体(如 EGDMA、双酚 A 二甲基丙烯酸酯(bisphenol A dimethacrylate)等), 他们发现, 只有每个初级链上含有少于一个支化单元时才能有效地延迟凝胶点得到具有支化结构

的聚合物. 此外, 该课题组[24]采用 RAFT 方法共聚 MMA 和二硫化二甲基丙烯酸(disulfide dimethylacrylate, DSDMA), 在共聚单体转化率达 96%~97%时, 其交联密度与 F-S 理论的预测一致. 高海峰等[8]以及 Kurochkin 等[25]综述了近年来多乙烯基单体作为交联剂在与单乙烯基单体共聚合成星形多臂聚合物、支化聚合物以及凝胶等方面的最新研究进展.

然而, 目前在可控聚合多乙烯基单体的研究中多乙烯基单体通常被用作交联剂与其他单乙烯基单体共聚. 多数关于多乙烯基单体聚合的实验结果表明, 凝胶点时的交联密度仍然接近 F-S 理论的预测.

与单/多乙烯基单体的共聚相比, 在多乙烯基单体的均聚体系中, 每一个多乙烯基单体都是一个潜在的交联剂, 故其交联剂的含量高达 100%. 因此采用均聚的方法控制多乙烯基单体的聚合过程仍然极具挑战. 大量的研究结果表明, 多乙烯基单体的均聚会在极低的单体转化率下达到凝胶点形成不溶的凝胶. 朱世平等[26~28]报道了采用 ATRP 和 RAFT 均聚多乙烯基单体聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)的研究, 毫无意外地, 以极低的单体转化率(约为 10%)转化为凝胶. 而 Tsukamoto 等[29]在均聚多乙烯基单体得到可溶性聚合物的研究表明, 凝胶点异常高的原因在于其反应在极稀的条件下进行, 且得到的聚合物的结构不可控.

3 多乙烯基单体聚合的新策略

2007 年, Wang 等[30]在常规 ATRP 的基础上, 提出了动力学控制多乙烯基单体聚合的策略(图 1). 通过外加二价铜离子浓度增加 ATRP 中的脱活速率(逆向增强原子转移自由基聚合, DE-ATRP), 使得多乙烯基单体的均聚反应在动力学控制下进行. 在单体浓度为 3.51 mol/L 的高浓度 DVB 均聚体系中通过外加 0.133 N (相对于引发剂)的二价铜即可将凝胶点提高到 61%以上, 远远超过 F-S 理论的预测值. 类似地, 在均聚 EGDMA 的体系中(单体浓度为 1.22 mol/L)通过外加 0.063 N (相对于引发剂)的二价铜成功将凝胶点提高到 63%. 该方法同时突破了以往多乙烯基单体的不可均聚, 以及多乙烯基单体的聚合须在极稀浓度下进行的限制, 成功地在高浓度的反应条件下实现多乙烯基单体的可控均聚, 使得单体转化率高达 60%仍不凝胶, 远高于 F-S 理论的预测值.

随后, 为进一步增加脱活控制速率, Zheng 等[6,31]

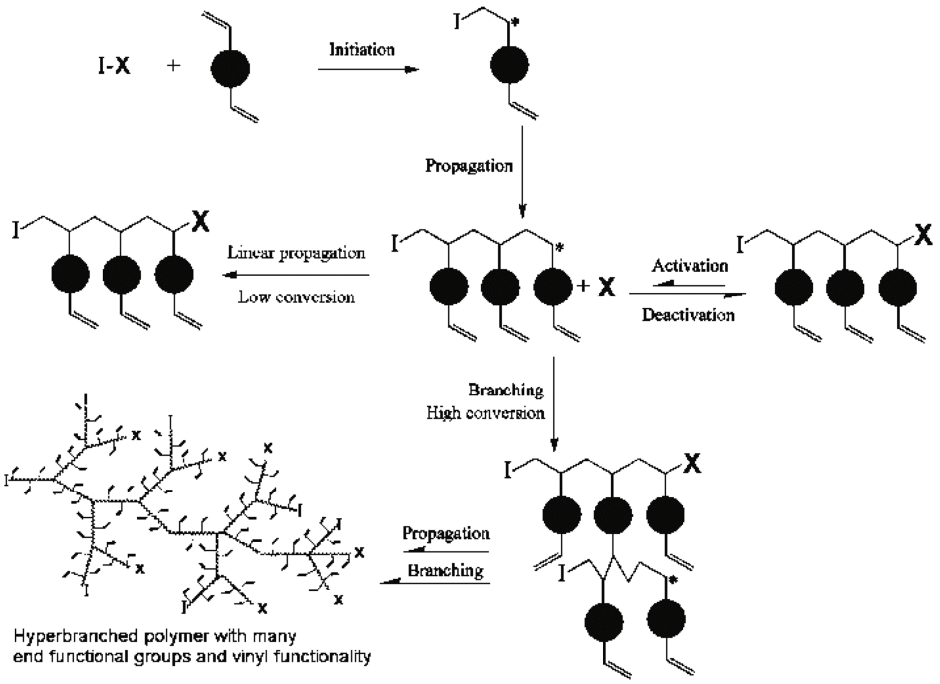


图 1 DE-ATRP 控制超支化聚合过程示意图[30]

报道了通过加二价铜和少量还原剂的方式原位产生一价铜的方法, 命名为原位脱活增强原子转移自由基聚合(*in situ* DE-ATRP). 该方法成功控制了高浓度下的 EGDMA、丁二醇二丙烯酸酯(1,3-butanediol diacrylate, BDA)、双(2-甲基丙烯)乙氧基二硫(bis(2-acryloyl)oxyethyl disulphide, DSDA)等单体的均聚, 单体转化率达到 54.2%以上. 随后, Zhao 等[32]在较高的单体浓度(60%, *w*/*v*)及高的引发剂与单体比例(1:2)的条件下, 聚合 PEGDA 单体最高转化率可达 96%.

此外, Zheng 等[33]和 Gao 等[34]等将多乙烯基单体可控活性聚合的动力学控制策略扩展到了 RAFT 和零价铜调节的可控活性自由基聚合(Cu^0-mediated CRP)体系中, 在高浓度体系下成功将多乙烯基单体的转化率提高到 50%以上.

在动力学控制策略下, 该方法还成功地应用于多乙烯基单体与单乙烯基单体的共聚体系中[35~37], 大大扩展了所得聚合物的功能性, 拓展了其应用前景.

动力学控制下多乙烯基单体的聚合机理如图 2 所示. 多乙烯基单体的可控活性自由基聚合过程中主要有 3 类反应, 即链增长(linear)、分子内环化(intra)和分子间交联(inter)反应. 而通过控制动力学链长可以显著改变该 3 个反应几率, 进而控制其聚合过程. 其中动力学链长决定了活性种的增长边界, 而链直径和链浓度决定了聚合物之间的相对重叠程度. 在传统自由基聚合中, 聚合物的动力学链长较大, 即其增长边界较大, 链直径和链浓度对反应类型的影响较小. 在较高浓度或极低浓度条件下, 其他聚合物链上的乙烯基仍处位于增长边界中, 此时发生分子间交联反应的几率十分显著. 因此, 分子间交联反应引起的聚合物链间的结合形成了不溶的凝胶.

在动力学控制的可控活性自由基聚合中, 增长边界较小, 在适当的反应条件下, 较小的增长边界限制了只有少量临近活性中心的乙烯基可以参加反应. 而由于增长边界内的乙烯基大多来自单体和与活性种在同一初级链上的悬挂的乙烯基, 因此极大地促进了分子内环化反应的几率. 虽然分子间交联反应会随着聚合物链的增长而增加, 但由于链浓度较低(低于临界重叠浓度 c^*), 因而聚合的链增长速率大于分子内环化反应速率大于分子间反应速率. 该阶段主要形成了含有大量分子内环化的单链聚合物, 命名为单链超内环化聚合物.

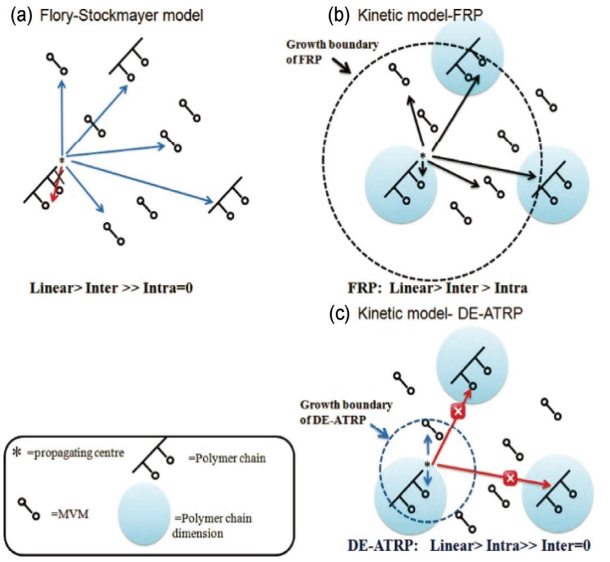


图 2 (a) 传统的 F-S 凝胶理论: 线性链增长(linear)反应速率大于分子间反应(inter), 分子内反应(intra)约为零; (b) 自由基聚合动力学: 线性链增长反应速率大于分子间反应大于分子内反应; (c) 原位逆向增强原子转移自由基聚合动力学模型: 线性链增长反应速率大于分子内反应, 而分子间交联反应速率约为零[31] (网络版彩图)

随后, Zhao 等[6]发现提高引发剂与单体比例时, 在反应初期形成大量极短的初级链, 高的聚合物浓度和低的聚合链直径促进了分子间反应而抑制了分子内环化反应的速率, 即一个聚合物链上的乙烯基更易进入其他分子链的增长边界中, 分子间互相交联并生成具有较高支化度及大量乙烯基官能团的超支化聚合物, 如图 3 所示.

4　新型聚合物结构——单链超内环化聚合物

4.1　单链超内环化聚合物的形成过程

目前, 环化反应的发生依赖于极稀的反应浓度(10^{-5}~10^{-6} mol/L)[38~40]促进分子内反应、抑制分子间反应. 而极低的反应浓度会造成聚合物合成效率低下, 且获得的产物有限. 通过动力学控制多乙烯基单体聚合可以实现在高浓度下促进分子内环化反应, 抑制分子间交联反应, 进而得到单链超内环化聚合物的结构[35], 其形成过程如图 4 所示.

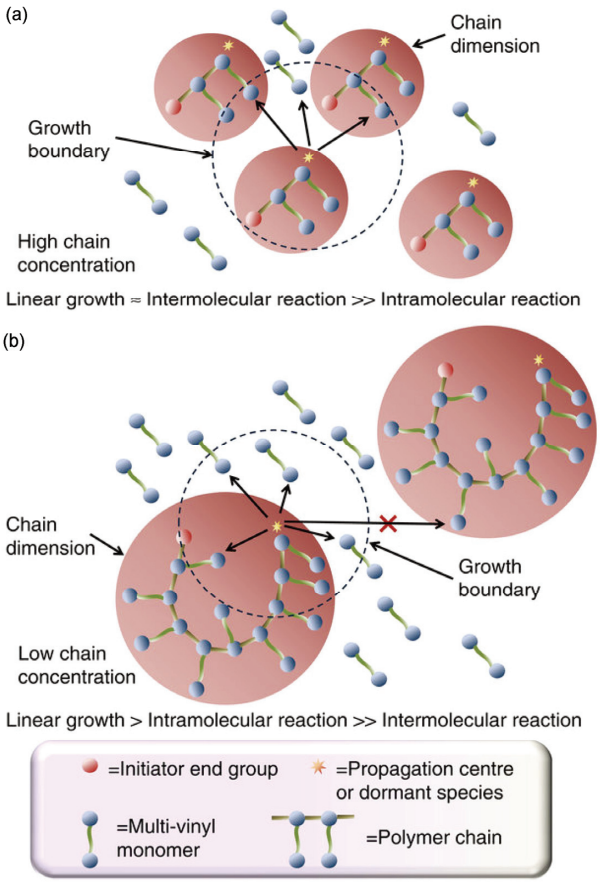


图 3 (a) 超支化聚合物形成的动力学模型: 线性链增长反应速率约等于分子间反应而远大于分子内反应; (b) 单链超内环化聚合物形成的动力学模型: 线性链增长反应速率大于分子内反应而远大于分子间反应[6] (网络版彩图)

在多乙烯基单体的可控均聚过程中, 反应初期为引发剂的活化和单体的加成, 表现为活性链的线性增长. 由于动力学控制下, 增长边界较小, 只有少数临近活性增长中心的乙烯基团会参与反应, 而在活性种周围, 来自同一条初级链上的乙烯基的局部浓度较高, 其参与分子内环化的几率将大大增加[41], 而此时由于聚合物的体积浓度远低于临界重叠浓度(c^*), 活性种附近的异链自由基浓度极低, 大大抑制了分子间的交联反应. 活性种与同一初级链上的乙烯基反应将产生分子内环, 随着活性种的进一步增长和分子内环链化反应, 聚合物的主链上将产生大量的环化单元, 进而形成单链超内环化结构的聚合物.

该形成过程的特征表现为在反应初期, 形成初级链时, 聚合物的分子量呈线性增长, 分子量分布较窄, 如图 5(a)中的 *in situ* DE-ATRP 聚合多乙烯基单体中在单体转化率小于 30%时, 分子量随转化率的增加而线性增加. 与此同时, 如图 5(b)所示, 反应初期(<9 h), 凝胶色谱图(GPC)显示该时间段的聚合物产物为分子量分布较窄的单峰. 只有在反应后期(>12 h)才发生分子间交联, 导致分子量增长迅速, 分子量分布较宽. 与此相反的是, 在传统自由基聚合多乙烯基单体的反应(图 5(a)中的自由基活性聚合(FRP)), 分子量增长迅速且短时间内达到凝胶点形成凝胶, 与 F-S 理论相同.

此外另一个显著特征是核磁共振结果显示在动力学控制下的多乙烯基单体的可控活性自由基聚合反应开始时, 悬挂乙烯基(pendent vinyls)的转化率就高达 21%, 且在该线性增长阶段基本恒定, 是典型的分子内环化反应的特征[41,42]. 与传统自由基聚合以及超支化聚合物的聚合过程存在显著差别[31].

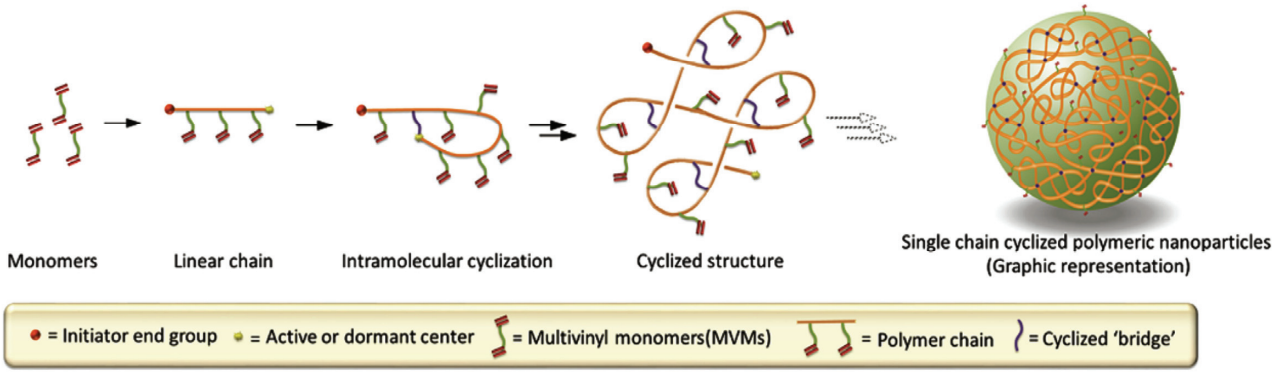


图 4 单链超内化结构聚合物的形成过程示意图[34] (网络版彩图)

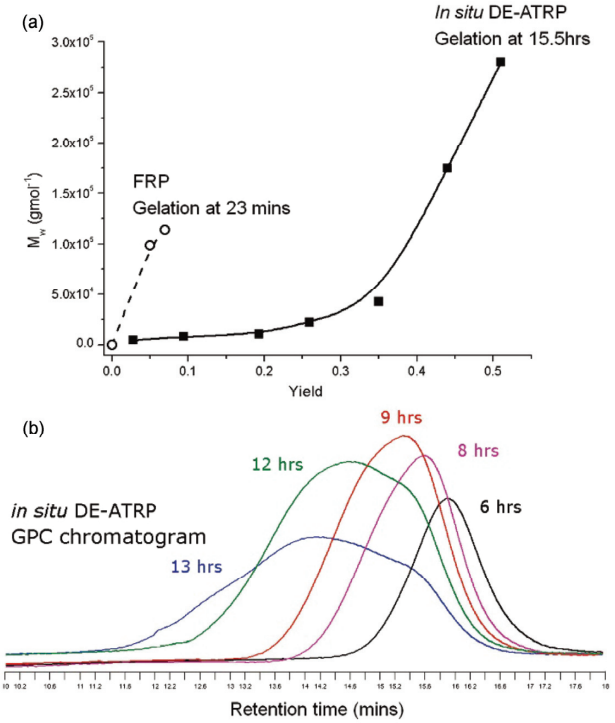


图 5　(a) FRP 和 *in situ* DE-ATRP 合成的聚合物的分子量随产率的变化; (b) *in situ* DE-ATRP 均聚多乙烯基单体的 GPC 图谱[31] (网络版彩图)

4.2　单链超内环化聚合物的结构特征

单链超内环化聚合物的结构特征在于其单链结构和环化单元. 由于目前的表征手段限制尚未能直接观察到单链的环化结构. 但单链结构可以通过化学降解实验清楚的证明. 根据 F-S 理论, 以及常见的超支化结构聚合物的结构特征, 当支化结构的聚合物中的交联点断裂时, 聚合物会降解成低分子量的寡聚物链段. 而单链超内环化聚合物中的分子内环单元打开后分子量并不会显著下降, 得到与聚合物分子量相似的线性的聚合物链. Wang 等[31]通过 DE-ATRP 及 FRP 分别聚合了可酸降解的多乙烯基单体(acid cleavable divinyl monomer, ACD), 通过降解实验(图 6)可以清楚看到, DE-ATRP 合成的聚合物间的交联点断裂后, 聚合物的分子量变化较小(从 5.7 kDa 降为 4.5 kDa), 而通过 FRP 得到的聚合物降解前后分子量有明显的变化(从 195 kDa 降为 20 kDa). 两种聚合物降解前后的较大差异, 验证了 DE-ATRP 和 FRP 合成的聚合物结构的不同, 进而证明了采用 DE-ATRP 聚合得到的是单链的环化结构而非支化结构. 在均聚 DSDA 单体和四乙二醇二甲基丙烯酸酯(tetra(ethylene glycol) diacrylate, TEGDA)单体的产物中也成功观察到了类似的降解实验结果[34].

此外, Gao 等[34]通过原子力显微镜(AFM)及动态光散射(DLS)表征了该聚合物的尺寸特征, 发现其呈良好的单分散性(图 7).

5　应用

聚合物的结构不仅对材料的性能产生巨大影响,

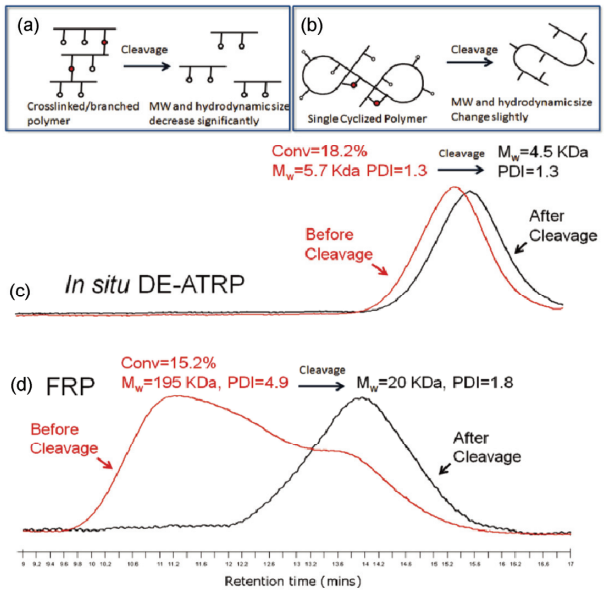


图 6　(a) 支化聚合物降解示意图; (b) 单链超内环化聚合物降解示意图; (c) *in situ* DE-ATRP 均聚制备的 ACD 聚合物降解前后 GPC 谱图; (d) FRP 制备的聚合物降解前后 GPC 谱图[31] (网络版彩图)

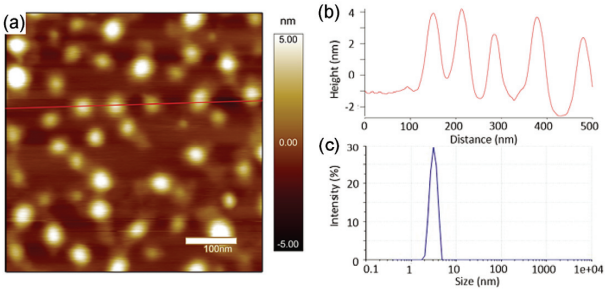


图 7　(a) 单链超内环化聚合物纳米颗粒的 AFM 形态图(0.5 μm×0.5 μm); (b) 图(a)中红色线处纳米颗粒的高度轮廓图; (c) 图(a)中纳米颗粒的 DLS 尺寸分布[34] (网络版彩图)

同时也在很大程度上拓展了材料的应用前景. Wang等[35]同时比较了单链超内化聚合物和树枝状聚合物在基因转染方面的差别(图 8), 发现单链超内环化聚合物 PEGDMA 与聚酰胺-胺型树枝状聚合物(PAMAM)相比, 具有更高的基因转染效率及较低的细胞毒性. 而这归因于该单链超内环化结构与 DNA 有特殊的相互作用.

随后, Newland 等[43]系统地比较了单链超内化聚合物和超支化聚合物在神经细胞基因转染方面的差异, 如图 9 所示. 发现与超支化聚合物——聚乙烯亚胺(PEI)相比, 单链超内环化聚合物——聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(PDMAEMA)由于其特殊紧凑的结构使得其与 DNA 形成特殊的空间排列形式而使其具有与 PEI 相同基因转染效率的同时而具有更高的细胞活性.

Newland 等[37]通过 *in situ* DE-ATRP 合成了阳离子型单链超内环化聚合物, 并将其用作脑神经基因的转染(图 10). 与超支化聚合物 PEI (25 kDa)及商业化的 SuperFect®、Lipofectamine®2000 相比, 单链超内环化共聚物表现出较好的转染效率及较低的细胞毒性(培养 4 d 后, 星形胶质细胞的存活率超过 80%). 此外, 该聚合物可在成年大鼠脑内实现荧光转基因表达, 因此单链超内环化聚合物可应用于神经老化疾病的治疗.

Aied 等[44]利用多乙烯基单体通过 DE-ATRP 合成了具有较高电荷密度及可降解的二硫单链超内环化聚合物, 如图 11 所示. 与常用的 PEI 及商业化的 Lipofectamine®2000 相比, 该聚合物中的多环化及可

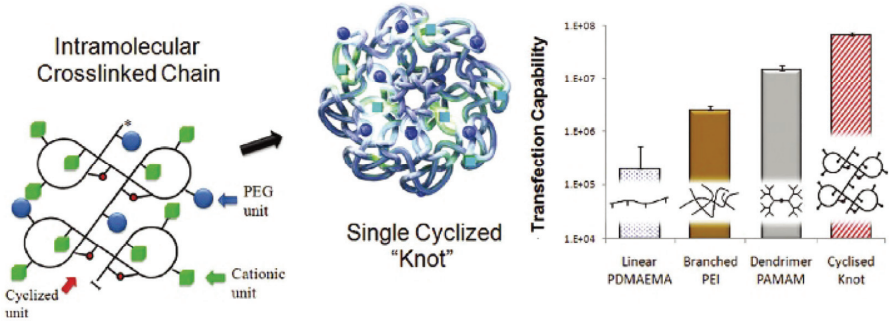


图 8 单链超内环化聚合物与超支化、树枝状聚合物用作基因载体图[35] (网络版彩图)

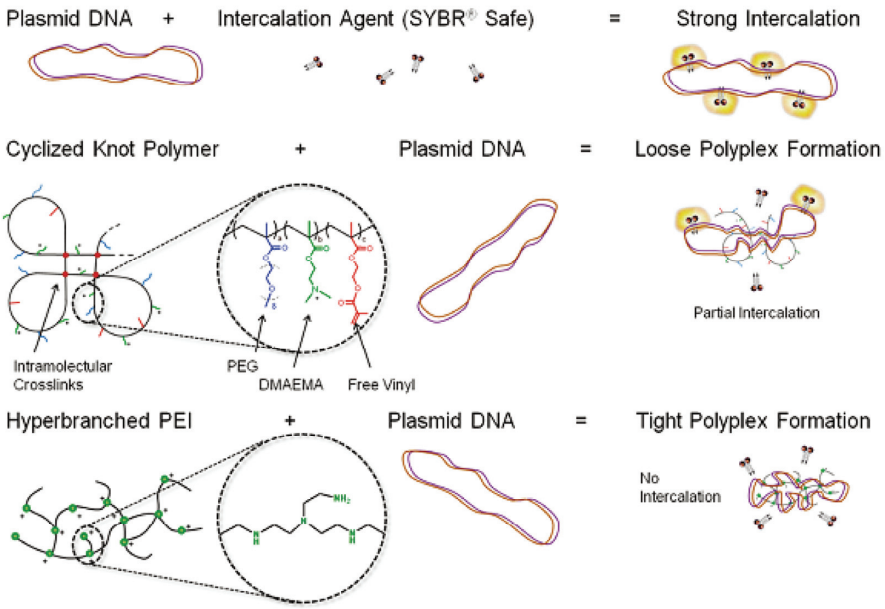


图 9 单链超内环化聚合物与其他结构聚合物的基因转染效率图[43] (网络版彩图)

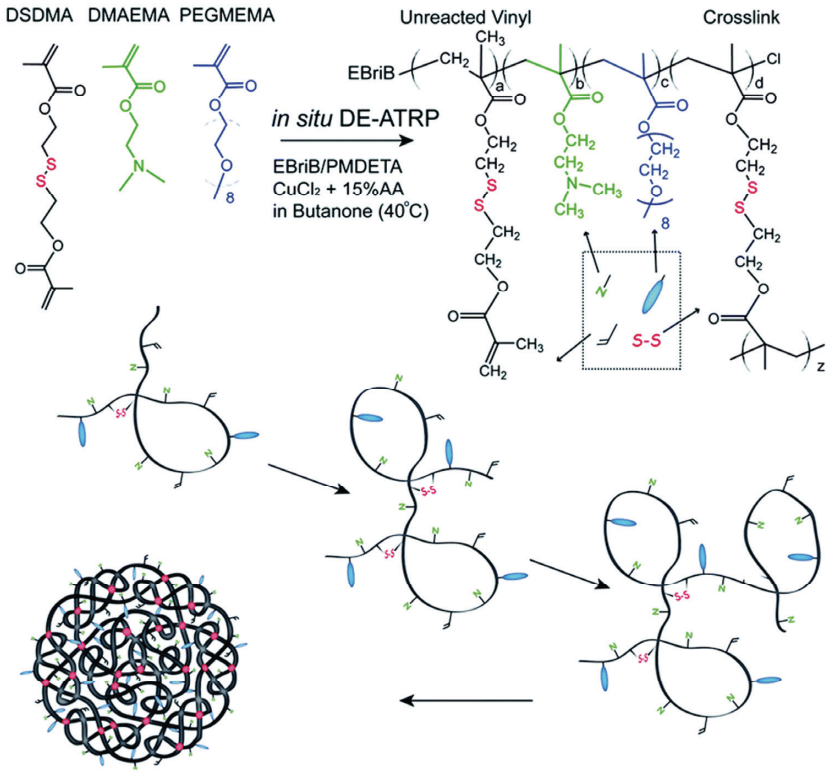


图 10　单链超内环化共聚物用于神经基因转染示意图[37] (网络版彩图)

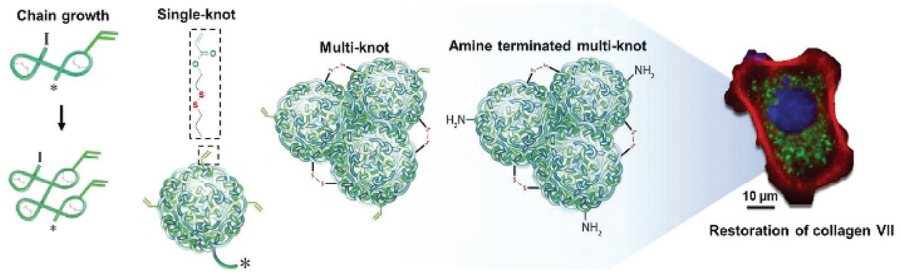


图 11　可降解单链超内环化聚合物用作基因载体示意图[44] (网络版彩图)

降解结构特点促进了质粒 DNA 的结合及释放, 并在基因转染中表现出较高的转染效率及较低的细胞毒性(尤其在皮肤细胞中). 此外, 可降解的单链超内环化聚合物可调控 7A1 型胶原(collagen 7A1)的表达, 为其在大疱性表皮松懈症(RDEB)的非病毒基因载体的治疗提供了可能.

Cutlar 等[45]通过 DE-ATRP 共聚了二硫化多乙烯基单体及其他单乙烯基单体, 合成了可降解单链超内环化聚合物, 并将其进一步功能化成含有胺基的聚合物, 应用于角质细胞(皮肤细胞)基因转染的非病毒基因载体. 与商业常用基因转染剂相比, 该聚合物在荧光标志 DNA 基因及转录治疗性 7 型胶原蛋白(collagen 7)中表现出较高的转染效率, 为皮肤疾病的治疗提供了可能.

6　结论与展望

采用动力学控制的策略, 通过可控活性自由基聚合可实现多乙烯基单体在高浓度下可控均聚, 并得到多种复杂结构的聚合物, 特别是合成了新型单

链超内环化聚合物. 基于其方便高效的合成方法、特殊的拓扑学结构和良好的生物相容性能, 该材料已被成功地用作 DNA 转染载体材料, 还有望用于 RNA 转染载体材料、皮肤伤口敷料、智能水凝胶等. 前期的研究成果丰硕, 未来该方面的研究应主要集中在以下 5 个方面: (1) 基于可控活性聚合的基元反应方程以及多乙烯基单体的多反应活性位点特征建立动力学控制的多乙烯基单体可控活性聚合的动力学模型, 修正传统 F-S 均相场理论中对分子内环化反应的忽略. (2) 聚合物的结构决定了其性能, 单链超内环化聚合物具有两大特殊的结构特征, 即单链(聚合物仅含有一条碳碳主链)及超内环化(多重环化单元); 后期应集中探索该特殊结构特征所具有的性能, 建立其结构与性能的关系. (3) 针对其单链特征以及内部固有的多重交联点, 开拓其在工程领域(如导电聚合物、高强/高弹聚合物)的应用. (4) 针对其固有纳米尺寸以及内部的空腔结构, 进一步探索其在催化、造影剂以及药物传输等领域的应用. (5) 针对其与某些天然蛋白质相类似的打结环化结构, 进一步探索其在仿生医学领域的应用.

参考文献

1 Flory PJ. *J Am Chem Soc*, 1941, 63: 3096–3100
2 Stockmayer WH. *J Chem Phys*, 1944, 12: 125–131
3 Landin DT, Macosko CW. *Macromolecules*, 1988, 21: 846–851
4 Dotson NA, Diekmann T, Macosko CW, Tirrell M. *Macromolecules*, 1992, 25: 4490–4500
5 Qu QW, Liu GY, Lv XQ, Zhang BH, An ZS. *ACS Macro Lett*, 2016, 5: 316–320
6 Zhao TY, Zheng Y, Poly J, Wang WX. *Nat Commun*, 2013, 4, doi: 10.1038/ncomms2887
7 Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry.* New York: Cornell University Press, 1953
8 Gao HF, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2009, 34: 317–350
9 Flory PJ. *J Chem Phys*, 1945, 13: 453–465
10 Walling C. *J Am Chem Phys*, 1945, 67: 441–447
11 Matsumoto A. *Adv Polym Sci*, 2007, 123: 41–80
12 Costello PA, Martin IK, Slark AT, Sherrington DC, Titterton A. *Polymer*, 2002, 43: 245−254
13 O'Brien N, McKee A, Sherrington DC, Slark AT, Titterton A. *Polymer*, 2000, 41: 6027−6031
14 Baudry R, Sherrington DC. *Macromolecules*, 2006, 39: 1455−1460
15 Sugiyama F, Satoh K, Kamigaito M. *Macromolecules*, 2008, 41: 3042–3048
16 Xia JH, Zhang X, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32: 4482–4484
17 Gao HF, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2008, 41: 1118–1125
18 Gao HF, Miasnikova A, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2008, 41: 7843–7849
19 Ide N, Fukuda T. *Macromolecules*, 1997, 30: 4268−4271
20 Ide N, Fukuda T. *Macromolecules*, 1999, 32: 95−99
21 Liu BL, Kazlauciunas A, Guthrie JT, Perrier S. *Macromolecules*, 2005, 38: 2131–2136
22 Bannister I, Billingham NC, Armes SP, Rannard SP, Findlay P. *Macromolecules*, 2006, 39: 7483–7492
23 Rosselgong J, Armes SP, Barton W, Price D. *Macromolecules*, 2009, 42: 5919–5924
24 Vo CD, Rosselgong J, Armes SP. *Macromolecules*, 2007, 40: 7119–7125
25 Kurochkin SA, Grachev VP. *Polym Sci Series C*, 2015, 57: 20–31
26 Yu Q, Zeng FQ, Zhu SP. *Macromolecules*, 2001, 34: 1612–1618
27 Yu Q, Zhang JZ, Cheng ML, Zhu SP. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207: 287–294
28 Yu Q, Zhu YS, Ding YH, Zhu SP. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 551–556
29 Mori H, Tsukamoto M. *Polymer*, 2011, 52: 635–645
30 Wang WX, Zheng Y, Roberts E, Duxbury CJ, Ding LF, Irvine DJ, Howdle SM. *Macromolecules*, 2007, 40: 7184–7194
31 Zheng Y, Cao HL, Newland B, Dong YX, Pandit A, Wang WX. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13130–13137
32 Zhao TY, Zhang H, Zhou DZ, Gao YS, Dong YX, Greiser U, Tai HY, Wang WX. *RSC Adv*, 2015, 5: 33823–33830
33 Zheng Y, Newland B, Tai HY, Pandit A, Wang WX. *Chem Commun*, 2012, 48: 3085–3087

34 Gao YS, Zhou DZ, Zhao TY, Wei X, McMahon S, Ahern JO, Wang W, Greiser U, Rodriguez BJ, Wang WX. *Macromolecules*, 2015, 48: 6882–6889
35 Newland B, Zheng Y, Jin Y, Abu-Ru M, Cao HL, Wang WX, Pandit A. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4782–4789
36 Zhao TY, Zhang H, Newland B, Aied A, Zhou DZ, Wang WX. *Angew Chem*, 2014, 126: 6209–6214
37 Newland B, Aied A, Pinoncely AV, Zheng Y, Zhao T, Zhang H, Niemeier R, Dowd E, Pandit A, Wang WX. *Nanoscale*, 2014, 6: 7526–7533
38 Hanlon AM, Lyon CK, Berda EB. *Macromolecules*, 2016, 49: 2–14
39 Mavila S, Eivgi O, Berkovich I, Lemcoff NG. *Chem Rev*, 2016, 116: 878–961
40 Gonzalez-Burgos M, Latorre-Sanchez A, Pomposo JA. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 6122–6142
41 Elliott JE, Bowman CN. *Macromolecules*, 1999, 32: 8621–8628
42 Okay O, Kurz M, Lutz K, Funke W. *Macromolecules*, 1995, 28: 2728–2737
43 Newland B, Abu-Rub M, Naughton M, Zheng Y, Pinoncely AV, Collin E, Dowd E, Wang WX, Pandit A. *ACS Chem Neurosci*, 2013, 4: 540–546
44 Aied A, Zheng Y, Newland B, Wang WX. *Biomacromolecules*, 2014, 15: 4520–4527
45 Cutlar L, Gao YS, Aied A, Greiser U, Murauer EM, Zhou DZ, Wang WX. *Biomater Sci*, 2016, 4: 92–95

Controlled/living polymerization of multivinyl monomers: toward novel single chain cyclized polymers

Linru Guo[1†], Yongsheng Gao[2†], Wenxin Wang[1*]

1 *School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China*
2 *Charles Institute of Dermatology, School of Medicine and Medical Science, University College Dublin, Dublin 4, Ireland*
**Corresponding author (email: wenxin.wang@tju.edu.cn)*
†*These authors contributed equally to this work*

Abstract: Polymerization of multivinyl monomers (MVMs) can produce polymers with novel topological structure and different functionalities due to their inherent multiple reactive sites. However, the polymerization of MVMs would inevitably lead to a polymeric cross-linked network (gel) even at extremely low conversion rates (typically under 10%) according to the Flory-Stockmayer mean-field theory (F-S theory). Recently, the development of controlled/living radical polymerization (CRP) paved the way towards kinetically-controlled polymerization of MVMs allowing the synthesis of novel macromolecular architectures. In particular, a novel knotted polymeric structure was obtained. This review summarizes the kinetically-controlled mechanism of CRP as the recent, major development in the field of polymerization of MVMs. The synthesis methods, novel structures and applications of knotted/cyclized polymers are also included. Moreover, the prospects for the application of polymers with novel structures and the future development of CRP of MVMs are proposed.

Keywords: multivinyl monomers, controlled/living radical polymerization, knotted/cyclized polymers, hyperbranched polymers

doi: 10.1360/N032016-00053