

逐步增长聚合的研究进展

熊金锋, 罗时荷, 毛超旭, 霍景沛, 汪朝阳*

(华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

摘要:逐步增长聚合应用面广,且聚合物分子量是逐步增加的,近来利用逐步增长聚合可以合成新型高分子材料日益引人注目。按照逐步增长聚合的不同类型,对近年来逐步增长聚合研究的新进展,特别是对合成聚酯等的缩聚反应,以及利用二异氰酸酯和 Click 反应的逐步加成聚合等进行了综述。为了进一步获得性能优良、分子量可控、结构理想且制备方法简便的高分子材料,加强逐步增长聚合理论研究、开发新型结构的单体,并充分开发相应的聚合新技术,是今后逐步增长聚合研究的重点。

关键词:逐步增长聚合;缩聚反应;加成聚合;开环聚合;聚酯;二异氰酸酯;Click 反应

引言

逐步增长聚合是由具有不少于两个官能团的低分子物质通过官能团之间的反应而逐步形成大分子的过程。工业生产中,逐步增长聚合已成功应用于聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯等重要聚合物的合成。近年来,随着高分子合成技术的日益深入,逐步增长聚合应用范围也不断扩大,故本文按照逐步增长聚合与聚合物(或主要原料)类型对其新进展进行了综述。

逐步增长聚合包括缩合聚合反应(缩聚反应)、逐步加成聚合和逐步开环聚合等类型,涉及的主要原料是醇类、酸类、酚类、二异氰酸酯、胺类、环状内酯、环氧化物。但是,近年来一些新型多官能团小分子单体不断被设计出来,一些聚合新技术的应用也不断涌现,而且利用 Click 反应、氧化偶联等新反应合成聚三唑、聚噻吩等新材料的研究受到关注。

1 缩聚反应类逐步增长聚合

缩聚反应作为典型的逐步聚合反应,通常由相同或不同的单体分子缩合后逐步形成高聚物,同时析出 H_2O 、 HCl 、 ROH 等小分子的副产物。利用缩聚反应可以制备多种高分子材料,而近年来研究最多的则是合成聚酯。

1.1 缩聚反应合成聚酯

以间苯二甲酸代替常见的对苯二甲酸,先与乙二醇反应得到间苯二甲酸乙二醇酯,再经酯交换缩合,可合成聚(间苯二甲酸乙二醇酯)(PEI)。在 PEI 中,因间位取代的苯环不能翻转,其更有利于阻止气体渗透,因而 PEI 具有比聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)更好阻气性,故 PEI 有望作为潜在的 PET 替代材料而应用于气体阻隔等领域^[1]。

Kiskan^[2]等用新型二醇 **1**(见图 1)作为共聚单体, Et_3N 催化下使其在 $CHCl_3$ 中与己二酰二氯(或对苯二甲酰二氯)缩聚,也成功合成了一种新型聚酯。该聚酯数均分子量(M_n)可高达 34000Da,且由于其含有苯并噁嗪基团,可受热激活而开环,故此聚酯能在无催化剂存在下进一步交联而热固化,生成具有良好热稳定性的材料。

收稿:2011-10-12; 修回:2011-11-04;

基金项目:广东省高等学校人才引进专项资金(粤财教[2011]431号);广东省自然科学基金(5300082)、国家自然科学基金(20772035)资助项目;

作者简介:熊金锋(1988—),男,硕士研究生,从事功能高分子材料的合成研究;

* 通讯联系人, E-mail: wangwangzhaoyang@tom.com.

Mallakpour 课题组以手性氨基酸(如亮氨酸)衍生得到二酸单体(如化合物 **2**, 见图 1), 在 TsCl/DMF/Py 为缩合剂的条件下, 其与二酚类单体缩聚, 可制备手性的新型聚酯。由于聚酯侧链含有多种官能团, 其侧基扰乱了原聚酯分子间较强的作用力和固有硬度, 故这些聚酯具有良好的热稳定性和溶解性^[3]。类似地, 以不同氨基酸和酸酐合成其它二酸单体, 进而聚合, 可得到不同的手性聚酯, 它们可望应用为色谱柱手性填料、光学材料等^[4~6]。

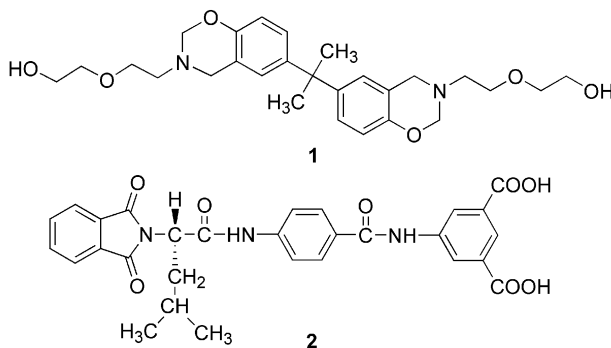


图 1 用于缩聚的新型单体

Figure 1 Some new monomers for polycondensation

逐步增长聚合法合成聚酯, 不仅在新型聚合物方面得到发展, 也在一些新型的聚合技术上有所体现。例如, Binns 等利用酶催化技术, 研究了己二酸与 1,4-丁二醇无溶剂条件下的逐步聚合^[7]; Nakaoki 等研究了己二酸和己二醇的脂肪酶催化聚合, 还利用¹H NMR 和质谱技术研究了该脂肪族聚酯的聚合机制^[8]。

除酶催化技术外, 还有低温缩聚技术, 如 Shibata^[9] 利用该技术, 以 Lewis 酸 Sc(OTf)₃ 催化甘油、山梨醇等多元醇与酒石酸、苹果酸等多元酸的区域选择性缩聚, 可一步合成得到含羟基侧基的聚酯。这些聚酯的合成, 不仅有效地利用了生物资源, 而且所得材料可生物降解, 能应用于生物医学领域, 也可应用于墨水、涂料和胶粘剂等领域。

以缩聚反应合成聚酯, 利用不同反应介质(甚至无介质)的聚合技术近年来也被关注。例如, 在聚乳酸(PLA)类新型生物降解材料^[10~13] 的直接缩聚法合成研究中, 近来 Marques^[14] 研究了 L-乳酸在高沸点有机溶剂中的溶液缩聚, M_n 可达 8 万; 而 Katiyar^[15] 利用无溶剂的固相聚合技术制备了高热稳定性的纳米聚(L-乳酸)-粘土复合材料。

使用高沸点有机溶剂虽然能有效移除副产物水, 但它们往往很难从聚合物中分离干净, 故易于从反应体系中分离的超临界 CO₂ 介质受到关注。例如, Burke^[16] 研究了超临界 CO₂ 中 PET 的缩聚, 还发现超临界 CO₂ 能有效移走酯交换反应产生的乙二醇。由于超临界 CO₂ 亦可作为聚合物相的塑化剂, 故聚合即使是在低温下进行, 与传统工艺相比速率也很快。因此, 这种新工艺有望取代传统的高温高压生产过程。

目前, 人们对逐步增长聚合的研究, 最多的还是双官能团单体间的缩聚, 而多官能团单体间的缩聚相对较少。但近年来的研究表明, 多元共聚物的许多性质都要优于均聚物, 因而人们也开始转向通过逐步增长聚合来合成多元共聚物。例如, Arnould^[17] 研究了新戊二醇、三羟甲基丙烷与对苯二甲酸、己二酸的共聚, 通过缩聚制备了聚酯共聚物。

Gómez 等^[18] 将 5-叔丁基间苯二酸引入丁二醇与对苯二甲酸甲酯的缩聚, 合成了系列共聚酯, 发现引入叔丁基后显著改善了聚合物的性质。随着共聚物中取代间苯二酸酯单元含量的增加, 共聚酯 T_g 显著增加, 机械模量变小, 渗透性和溶解性稍微增加, 而扩散系数是常量。因此, 通过调节单体投料比有望设计出具有很好的热性能、机械性能和光学活性的改性聚对苯二甲酸丁二醇酯。

Inkinen 等^[19] 利用多羟基化合物、多羧基化合物(如化合物 **3-6**, 见图 2)与乳酸(LA)熔融共聚, 制备的高 T_g 生物降解高分子可望应用于包装材料。虽然直接熔融聚合法制备 PLA 类高分子材料时具有操作容易、过程简单的优势, 但涉及多官能团时的熔融共聚机理研究只有少量报道^[20~22], 这不利于此类缩

聚反应更广泛的应用。

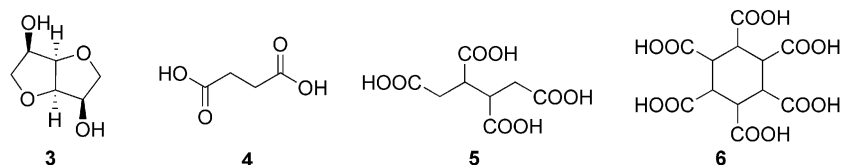


图2 多官能团单体的结构

Figure 2 Structure of the monomers with multifunctional group

1.2 缩聚反应合成其它类型的聚合物

利用缩聚反应除可合成聚酯类高分子材料外,也可合成聚碳酸酯^[23]、酚醛树脂^[24],以及具有新型结构的聚砜等材料。例如,Haida等^[25]利用双酚与双(4-氯苯基)砜,通过逐步增长聚合合成了一系列新型聚砜,由于引入了手性二酚(见图3),其阻碍了原聚合物的简单堆积模式,这有利于在保持聚砜高热稳定性的同时提高其溶解性。

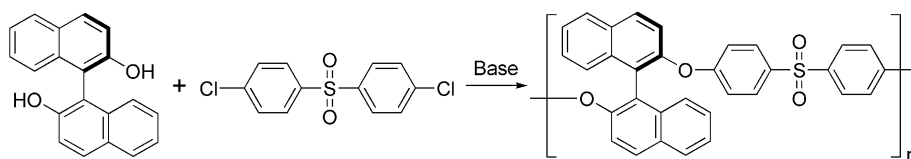


图3 手性二酚和双(4-氯苯基)砜的反应

Figure 3 The reaction of chiral diphenol and bis(4-chlorophenyl)sulfone

如果以新型的磺化芳香性二氟代砜(化合物7,见图4)和4,4'-硫代双苯硫醇(化合物8,见图4)为原料,可通过缩聚制备高磺化度的聚(亚苯基硫代醚砜)(SPTES)及其共聚物。SPTES的质子传导率在 $100\sim 300\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 间,是Nafion-H质子交换膜的3倍以上,故SPTES交换膜有望应用于高温质子交换膜燃料电池^[26]。

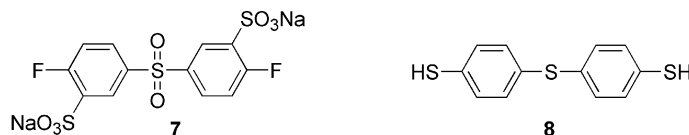


图4 用于合成SPTES的单体

Figure 4 Some monomers for the synthesis of SPTES

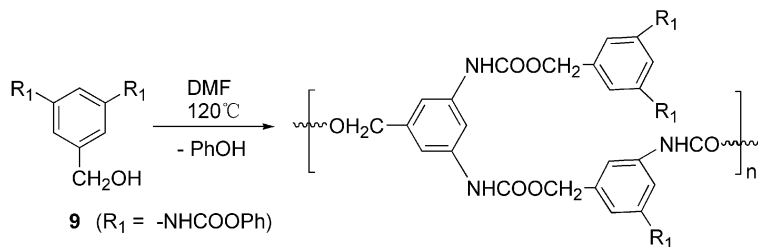


图5 新型超支化聚合物的合成

Figure 5 Synthesis of new hyperbranched polymer

一些多官能团单体本身也能进行缩聚反应,如 AB_2 型单体9可通过逐步增长聚合制备高分子量的新型超支化聚合物(见图5),这些共聚物的性能在热稳定性、 T_g 、溶解性等方面明显得到改善^[27]。不仅如此,多官能团化合物10在多聚磷酸(PPA)催化下与对苯二甲酸缩聚,可得到聚(对-苯基苯并双噁唑)(见图6)^[28]。

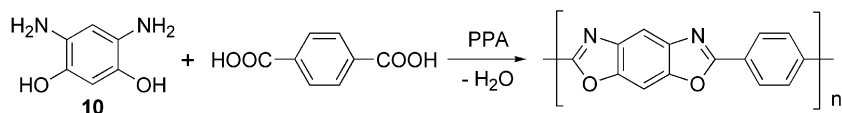


图 6 聚(对-苯基苯并双噁唑)的合成

Figure 6 Synthesis of poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole)

2 加成聚合类逐步增长聚合

加成聚合通过单体分子的官能团相互加成而获得聚合物,但反应中又不析出小分子副产物,故这种逐步聚合方法也比较受到重视。近年来逐步加成聚合中,研究最多的是单体二异氰酸酯参与的逐步加成聚合,其可合成聚氨酯、聚脲(PU)等高分子材料,而利用 Click 反应等的其它逐步加成聚合方法可合成聚三唑等新型材料。

2.1 单体二异氰酸酯参与的逐步加成聚合

在单体二异氰酸酯参与的逐步加成聚合中,最常见的是与各种二醇化合物的反应生成聚氨酯^[29]。如果进一步引入超声波合成技术,不仅可以加快聚合速率,并且得到的聚合物具有更高的分子量^[30]。而所用的二异氰酸酯除常见的甲苯二异氰酸酯(TDI)等外,还有化合物 **11**(H₁₂MDI)等(见图 7)^[29,30],甚至还有利用小分子生成的大分子二异氰酸酯^[31]。

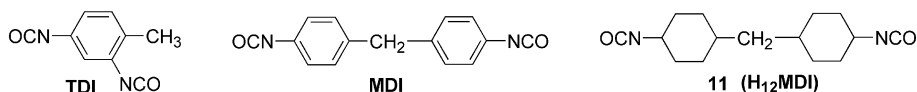


图 7 用于逐步加成聚合的二异氰酸酯单体

Figure 7 Some diisocyanate monomers for polyaddition

各种二异氰酸酯单体也能与各种二胺化合物进行逐步加成聚合而合成 PU,当这些二胺化合物含有氨基酸结构单元时可得到一些主链含有多种官能团的新型 PU,且反应可在离子液体中进行^[32]。化合物 **12**、**13**(见图 8)也含有可反应的 N-H 官能团,也能应用于新型 PU 的合成,由于所得新材料含具有荧光性能的芳基,其可望应用于光学材料^[33,34]。

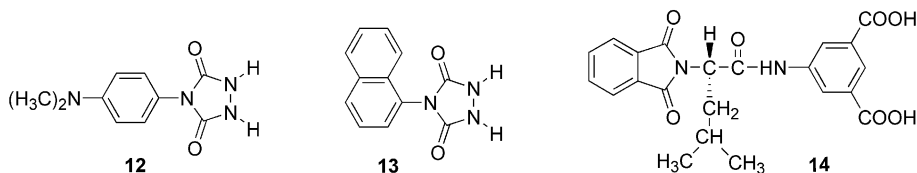


图 8 一些用于与二异氰酸酯反应的单体

Figure 8 Some monomers used in the reaction with diisocyanate

二羧酸单体也可应用于单体二异氰酸酯参与的逐步加成聚合,但其反应时有 CO₂ 放出而生成聚酰胺。例如, Mallakpour 等^[35]用手性二羧酸 **14**(见图 8)作原料,以微波协助反应,可得系列新型聚酰胺,由于其侧链含邻苯二甲酰胺基,聚合物溶解性和热稳定性大大提高;另外,结构中还含有手性氨基酸单元,故其有望可生物降解,并应用于手性化合物分离。

2.2 应用 Click 反应的逐步加成聚合

Click 反应广泛应用于有机合成,近年来也被应用于逐步加成聚合,并且通常以下列两种方式合成聚三唑:一种方式是单体同时具有末端的叠氮基和炔基(如化合物 **15**、**16**,见图 9),自身进行加成聚合^[36],甚至进行共聚^[37];另一种方式是末端二炔(如化合物 **17**,见图 9)与末端叠氮化物(如化合物 **18**,见图 9)分别作为二种单体进行反应^[38]。

由于上述单体中都可带有各种官能团,因此所得的聚三唑可具有多种结构与独特性能。例如,对第一种方式,如果单体带有偶氮苯结构单元,聚合物具有液晶和光学性能,有望应用于液晶显示、光学开关、

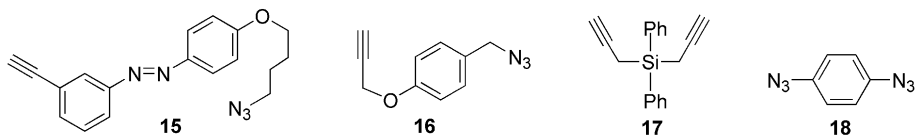


图 9 用于合成聚三唑的单体

Figure 9 Some monomers for the synthesis of polytriazole

光信息储存等领域^[36];而一些具有醚键结构单元的单体,聚合后可得新型的结晶性聚三唑^[37]。如果使用含硅单体 **17** 与芳基叠氮化物 **18** 反应,可望得到新型有机硅光学材料^[38]。

2.3 其它逐步加成聚合新进展

除上述研究较多的逐步加成聚合外,一些能连续发生加成反应的多官能团分子亦可用于逐步加成聚合而制备新型高分子。例如,1,1-二苯乙烯 **19**(见图 10)能连续发生 Diels-Alder 反应,若以含有对称结构的化合物 **20**(见图 10)为亲双烯体,则可得到热稳定性好的多环结构共聚物^[39];类似地,丙烯醛与乙二胺的连续化 Michael 加成反应可得到超支化聚胺^[40]。

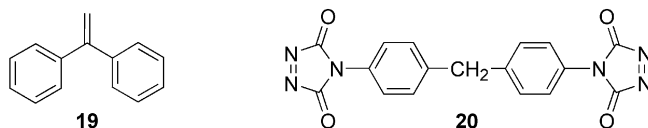


图 10 通过 Diels-Alder 反应进行逐步加成聚合的单体

Figure 10 Some monomers for polyaddition via Diels-Alder Reaction

自由基引发的加成聚合应用于逐步加成聚合,近年来也引人注目。例如,以含有活泼 C—Cl 键的化合物 **21** 为单体,以 CuCl 引发聚合,可合成含有末端烯基和活泼 C—Cl 键的新型脂肪族聚酯(见图 11),该聚酯的特殊结构使其可在金属催化剂作用下与其它乙烯基单体发生活性自由基聚合而生成嵌段共聚物^[41]。类似地,如果以亚硝基化合物 **22** 代替烯烃,并以二溴化合物 **23** 为单体,亦可通过自由基引发加成聚合而制备交替共聚物(见图 12)^[42]。

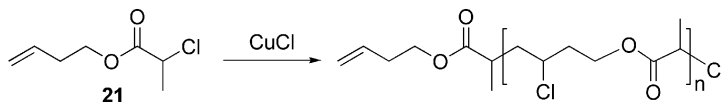


图 11 金属催化自由基加聚成脂肪族聚酯

Figure 11 Synthesis of aliphatic polyesters by metal-catalyzed radical polyaddition

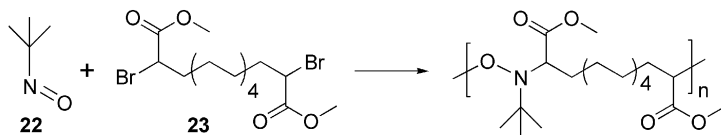


图 12 以亚硝基化合物通过加聚成交替共聚物

Figure 12 Synthesis of alternating copolymers by polyaddition with nitroso compound

此外,光引发的末端烯烃自由基加成聚合也能应用于逐步加成聚合。例如,Shipp 等^[43]以含有末端烯键的酸酐 **24** 和星形的多巯基化合物 **25** 为单体(见图 13),通过光引发巯基-烯的聚合,合成了可降解的聚酸酐。该聚合物同时具有交联的网状结构,因而得到的弹性聚酸酐可望应用组织工程、支架材料、药物缓释等生物医学领域。

3 开环聚合类逐步增长聚合

环状单体的开环聚合,机理上也有属于逐步增长聚合的,常见的是聚己内酰胺的制备。环状内酯(如化合物 **26**、**27**,见图 14),也可在 20kHz 高强度的超声波促进下共聚反应,得到脂肪族共聚酯^[30]。类似

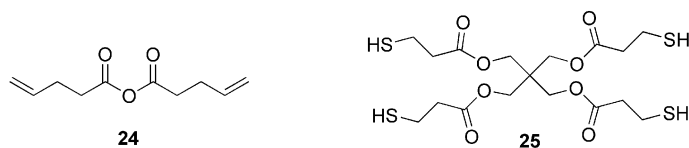


图 13 用于合成聚酸酐的单体

Figure 13 Some monomers for the synthesis of polyanhydride

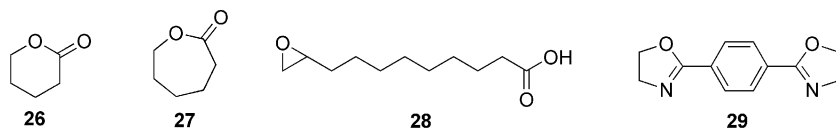


图 14 用于逐步开环聚合的单体

Figure 14 Some monomers for step-growth ring-opening polymerization

地,环氧乙烷类单体 **28** 能自身通过逐步聚合反应而制备环氧热塑性塑料,产品可望应用于气体阻隔、金属粘合等领域^[44]。

双(2-噁唑啉)类化合物(如化合物 **29**,见图 14),可与含 4~12 个碳原子脂肪族二羧酸开环反应,通过逐步增长聚合而得到聚氨酯。反应能以熔融聚合的方式进行,也能在高沸点质子溶剂中进行溶液聚合。所得聚氨酯 M_n 在 2000 到 25000 之间,其热性质取决于二酸中线性链的长度与双(2-噁唑啉)的结构^[45]。

4 其它逐步增长聚合研究新进展

氧化偶联聚合类的逐步增长聚合近年来也有一些报道。例如,在二苯基碘盐的存在下,经光诱导电子转移,以噻吩衍生物 **30** 为单体,通过逐步聚合,可合成一种新型的聚噻吩衍生物(见图 15)。这种共轭聚合物, M_n 可达 65 万,有良好的热稳定性,可望应用于发光二极管、电池、电致变色器件、传感器,以及电磁屏蔽和缓蚀等领域^[46]。

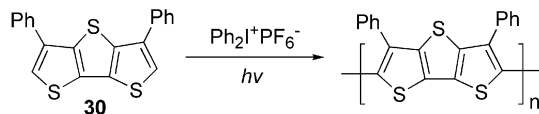


图 15 通过逐步增长聚合合成聚噻吩衍生物

Figure 15 Synthesis of polythiophene derivatives by step-growth polymerization

除了上述的逐步增长聚合类型外,还存在其它类型的逐步增长聚合。例如,若两种聚合物都含有碳碳双键,利用 Grubbs 催化剂进行烯烃复分解反应,可通过逐步增长聚合反应制备新型聚合物混合材料^[47]。甚至还有非共价键的逐步增长聚合报道,如 Oku^[48] 利用硫醇与二硫化物间可逆的相互转换反应,以该方法合成了聚轮烷。

5 结语

虽然逐步增长聚合物已经应用于工业生产,而且可合成各种性能优异的高分子材料,甚至一些新型的高分子合成技术也被应用于逐步增长聚合中,但逐步聚合的理论相对较少。为了得到性能、分子量、结构等优良且制备方法简便的高分子材料,新型单体的设计和逐步聚合理论将是逐步增长聚合未来研究的重点。

参考文献:

[1] Kotek R, Pang K, Schmidt B, Tonelli A. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2004, 42(23): 4247~4254.

- [2] Kiskan B, Yagci Y, Ishida H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46(2): 414~420.
- [3] Mallakpour S, Sepehri S. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110(5): 2942~2949.
- [4] Mallakpour S, Tirgir F. *E-Polymers*, 2009, no 108.
- [5] Mallakpour S, Hashemi E. *Polym Bull*, 2010, 65(6): 551~563.
- [6] Mallakpour S, Mirkarimi F. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117(6): 3239~3246.
- [7] Binns F, Harffey P, Roberts S M, Taylor A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36(12): 2069~2080.
- [8] Nakaoki T, Danno M, Kurokawa K. *Polym J*, 2003, 35(10): 791~797.
- [9] Shibata Y, Takasu A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2009, 47(21): 5747~5759.
- [10] Zhao Y M, Wang Z Y, Wang J, Mai H Z, Yan B, Yang F. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91(4): 2143~2150.
- [11] Wang Z Y, Zhao Y M, Wang F, Wang J. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99(1): 244~252.
- [12] Wang Z Y, Hou X N, Mao Z Z, Ye R R, Mo Y Q, Finlow D E. *Iran Polym J*, 2008, 17(10): 791~798.
- [13] Wang Z Y, Li X W, Li J N, Li G M, Tao J Q. *J Polym Res*, 2009, 16(3): 255~261.
- [14] Marques D A S, Jarmelo S, Baptista C M S G, Gil M H. *Macromol Symp*, 2010, 296(1): 63~71.
- [15] Katiyar V, Nanavati H. *Polym Compos*, 2011, 32(3): 497~509.
- [16] Burke A L C, Maier G, DeSimone J M. *Polym Mater Sci Eng*, 1996, 74(2): 248~249.
- [17] Arnould M A, Wesdemiotis C, Geiger R J, Park M E, Buehner R W, Vanderorst D. *Prog Org Coat*, 2002, 45(2): 305~312.
- [18] Gómez F, Quintanar, Martínez De Ilarduya A, Rudé E, Muñoz-Guerra S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(1): 92~100.
- [19] Inkinen S, Stolt M, Södergård A. *Biomacromol*, 2010, 11(5): 1196~1201.
- [20] Wang Z Y, Zhao H J, Wang Q F, Ye R R, Finlow D E. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117(3): 1405~1415.
- [21] Wang Z Y, Luo Y F, Ye R R, Song X M. *J Polym Res*, 2011, 18(4): 499~508.
- [22] Luo S H, Wang Z Y, Mao C X, Huo J P. *J Polym Res*, 2011, 18(6): 2093~2102.
- [23] Tan B, Woods H M, Licence P, Howdle S M, Cooper A I. *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1691~1698.
- [24] Shipp D A, Solomon D H. *Polymer*, 1997, 38(16): 4229~4232.
- [25] Haida A B, Hodge P, Nisar M, Helliwell M. *Polym Adv Technol*, 2006, 17(10): 682~690.
- [26] Dang T D, Bai Z W, Yoonessi M. in: Zaidi S M J, Matsuura T, Yoonessi M. *Polymer membranes for fuel cells*. German: Springer, 2009: 115~157.
- [27] Vanjithan M, Shanavas A, Raghavan A, Sultan Nasar A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(17): 3877~3893.
- [28] So Y H. *Acc Chem Res*, 2001, 34(9): 753~758.
- [29] Radhakrishnan B, Cloutet E, Cramail H. *Colloid Polym Sci*, 2002, 280(12): 1122~1130.
- [30] Price G J. *Ultraso Sonochem*, 2003, 10(4): 277~283.
- [31] Jonquères A, Clément R, Lochon P. *Eur Polym J*, 2005, 41(4): 783~795.
- [32] Mallakpour S. *Amino Acids*, 2011, 40(2): 487~492.
- [33] Mallakpour S, Rafiee Z. *Polym Bull*, 2006, 56(4): 293~303.
- [34] Mallakpour S, Zandi H. *Polym Bull*, 2006, 57(5): 611~621.
- [35] Mallakpour S, Dinari M. *Polym Adv Technol*, 2008, 19(9): 1334~1342.
- [36] Xue X Q, Zhu J, Zhang W, Zhang Z B, Zhu X L. *Polymer*, 2009, 50(19): 4512~4519.
- [37] Binauld S, Damiron D, Hamaide T, Pascault J P, Fleury E, Drockenmuller E. *Chem Commun*, 2008, 45(35): 4138~4140.
- [38] Wang Y K, Wang D G, Han J J, Feng S Y. *J Organomet Chem*, 2011, 696(9): 1874~1878.
- [39] Mallakpour S E, Asghari J, Schollmeyer D. *Polym Int*, 1996, 41(1): 43~52.
- [40] Liu J H, Ren C, Yang Z, Shi W F. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(4): 699~708.
- [41] Mizutani M, Satoh K, Kamigaito M. *Macromolecules*, 2009, 42(2): 472~480.
- [42] Zhang C Y, Wang Q. *Macromol Rapid Comm*, 2011, 32(15): 1180~1184.
- [43] Shipp D A, McQuinn C W, Rutherglen B G, McBath R A. *Chem Commun*, 2009, 45(42): 6415~6417.
- [44] White J E, Earl J D, Sherman J W, López L C, Dettloff M L. *Polymer*, 2007, 48(14): 3990~3998.
- [45] Lustoñ J, Kronek J, Markus O, Janigová I, B? hme F. *Polym Adv Technol*, 2007, 18(2): 165~172.
- [46] Aydogan B, Gundogan A S, Ozturk T, Yagci Y. *Chem Commun*, 2009, 45(41): 6300~6302.
- [47] Otsuka H, Muta T, Sakada M, Maeda T, Takahara A. *Chem Commun*, 2009, 45(9): 1073~1075.
- [48] Oku T, Furusho Y, Takata T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41(1): 119~123.

Research Progress on Step-Growth Polymerization

XIONG Jin-Feng, LUO Shi-He, MAO Chao-Xu, HUO Jing-Pei, WANG Zhao-Yang*

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Since step-growth polymerization (SGP) has quite wide application in many fields, and usually the molecular weight of polymers obtained by SGP is gradually increased, more and more importance has been attached to the synthesis of novel polymer materials via SGP. According to the different types of SGP, the research progress of SGP in recent years, especially the polycondensation used in synthesis of polyesters and etc, the polyaddition of diisocyanate monomers and the polyaddition via click reaction are reviewed. In order to further obtain polymers with fine properties, desirable molecular weight and ideal structure by simple preparation method in the future, it is necessary for the SGP research to strengthen the theoretical study, design the monomers with new structure and fully develop the corresponding new synthetic technologies for STG.

Key words: Step-growth polymerization; Polycondensation; Polyaddition; Ring-opening polymerization; Polyester; Diisocyanate; Click reaction