

·综述·

基于链转移反应的聚合物端基功能化研究进展

韩明阳¹ 秦亚伟^{1*} 常添笑¹ 张瑜菲¹ 陈商涛^{1*} 叶海木²

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206;
2. 中国石油大学(北京)新能源与材料学院, 北京 102249)

摘要: 通过链转移反应向聚合物大分子链端引入功能性基团, 实现聚合物端基功能化, 这是赋予聚合物新性能的有效途径。本文综述了链转移反应在聚合物端基功能化方面的研究进展, 以聚合反应机理为基础, 分别介绍了链转移剂种类及其在自由基聚合反应、配位聚合反应和阳离子聚合反应中的作用机理。旨在总结分析制备端基功能化聚合物的方法, 讨论端基功能化聚合物在生物医用材料和智能材料等领域的应用, 提出当前制备端基功能化聚合物面临的关键问题, 为后续研究提供思路及建议。

关键词: 链转移反应; 端基功能化; 聚合

Research Progress of Chain Transfer Reactions on End-functionalized Polymers

HAN Ming-yang¹, QIN Ya-wei^{1*}, CHANG Tian-xiao¹, ZHANG Yu-fei¹, CHEN Shang-tao^{1*}, YE Hai-mu²

(1. Petrochemical Research Institute, PetroChina Co Ltd., Beijing 102206, China;
2. College of New Energy and Materials, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The preparation of chain end functionalized polymers *via* chain transfer reactions represents a highly effective strategy for imparting novel properties to polymers. This paper reviews the current status and progress of chain transfer reactions on end-functionalized polymers. Based on the principle of polymerization, this review introduces a classification of chain transfer agents and their roles in free radical polymerization, coordination polymerization, and cationic polymerization. Additionally, this review aims to summarize and analyze effective approaches for the preparation of end-functionalized polymers and discuss the applications of end-functionalized polymers in fields such as biomedical materials and smart materials. It also highlights the key challenges that need to be solved in current research on chain end functionalized polymers and provides insights and suggestions for subsequent research.

Keywords: Chain transfer reactions; End-group functionalization; Polymerization

引用: 韩明阳, 秦亚伟, 常添笑, 张瑜菲, 陈商涛, 叶海木. 基于链转移反应的聚合物端基功能化研究进展. 高分子通报, 2025, 38(6), 880–892.

Citation: Han, M. Y.; Qin, Y. W.; Chang, T. X.; Zhang, Y. F.; Chen, S. T.; Ye, H. M. Research progress of chain transfer reactions on end-functionalized polymers. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(6), 880–892.

聚合物端基功能化是高分子化学领域的重要研究方向, 其核心在于通过向聚合物链端引入特定的功能性基团或反应位点, 赋予聚合物新的反

应性或功能性, 进而达到拓展新应用的目的^[1,2]。例如: 通过在链端引入生物相容性基团(酯基)或靶向分子(氨基), 可应用于精准药物释放的聚合

2025-01-09 收稿, 2025-03-06 录用, 2025-04-16 网络出版

* 通信联系人: 秦亚伟, E-mail: qinyawei010@petrochina.com.cn; 陈商涛, E-mail: chenst7890@petrochina.com.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.013

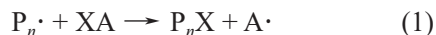
物载体的合成^[3]; 通过端基卤素修饰, 能够有效调控聚合物电子性质和光学性能, 可应用于高效有机太阳能电池和发光二极管材料的制备^[4]; 聚合物链端引入羧基后, 可应用于高效水处理膜的制备^[5]。总之, 端基功能化为高分子材料的结构与合成提供了灵活性和多样性, 也为聚合物的物理、化学和机械性能的精确调控提供了一条有效途径。至今, 端基功能化聚合物的制备方法主要有3类: 直接聚合法、聚合物后功能化和物理方法。其中, 直接聚合法是通过向聚合过程中加入特定的链转移剂制备端基功能化聚合物, 具有高效性和可控性, 可实现功能基团位置的精确调控, 但对反应条件要求严格且成本较高; 聚合物后功能化是指通过利用功能基团保护与脱保护、偶联和点击化学等反应实现聚合物链端功能化, 过程操作简便、适用性广, 但反应选择性较差, 可能伴随副反应的发生; 物理方法(如表面修饰、辐射接枝)可以在短时间内完成功能化, 易于实现工业化生产, 但往往只能实现表面或浅层功能化且功能基团分布均匀性较差^[6-8]。

链转移反应是由Flory等^[9]通过研究自由基聚合反应的分子量控制并于1937年首次提出, 它是指活性链自由基与聚合物反应体系中的其他物质分子之间发生的电子转移并生成大分子和新自由基的过程。链转移反应是自由基聚合反应中重要的基元反应之一, 它对聚合反应速率和分子量的调控起到重要作用。除了存在于自由基聚合反应中, 链转移反应在配位聚合反应和阳离子聚合反应中同样存在。1998年, Rizzardo在第37届国际高分子大会上做了题为“Tailored polymers by free radical processes”的报告, 首次提出了可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT)的概念, 进一步推动了链转移反应在聚合物端基功能化方面的应用。作为有效调控聚合反应过程和赋予聚合物反应性及功能性的化学方法^[10], 链转移反应一直都是学术界和产业界研究热点, 推动了高分子化学的发展, 也催生出了新结构和新性能聚合物产品。

本文总结了链转移剂的种类及其在自由基聚合反应^[11,12]、配位聚合反应^[13]和阳离子聚合反应^[14]等反应体系中的作用机理。此外, 还简要介绍了近年来端基功能化聚合物在生物医疗等领域的应用。

1 自由基聚合中实现端基功能化的链转移剂种类

在自由基聚合反应中, 链转移反应发生在自由基生长链 $P_n\cdot$ 与链转移剂XA间。不稳定的原子/基团X从XA转移到 $P_n\cdot$, 并产生新的自由基 $A\cdot$ (式1)。然后, 自由基 $A\cdot$ 与单体M反应重新引发聚合(式2)。



1.1 有机硫化物类

在自由基聚合过程中, 有机硫化物(如二硫化碳、二硫代氨基甲酸酯、硫醇等)因其对自由基具有高亲和性, 可与自由基增长链形成稳定的硫自由基中间体, 因而能够实现有效的链转移反应并调控聚合反应过程。

1.1.1 硫醇类

硫自由基参与的巯基-烯基反应机理^[15]如图1所示。首先, 引发剂受热或光分解, 生成自由基 $R\cdot$; 接着, $R\cdot$ 夺取巯基上的氢原子, 产生巯基自由基 $R_1-S\cdot$; 随后, $R_1-S\cdot$ 进攻碳碳双键, 活性中心转移, 产生烷基自由基; 烷基自由基继续夺取巯基上的氢原子, 反应得以循环。其中第二步产生的巯基自由基可引发链增长或者发生双基终止。由于巯基具有很高的反应活性, 使其可以与大多数的烯烃发生反应, 反应非常迅速, 通常在数秒内即可完成。

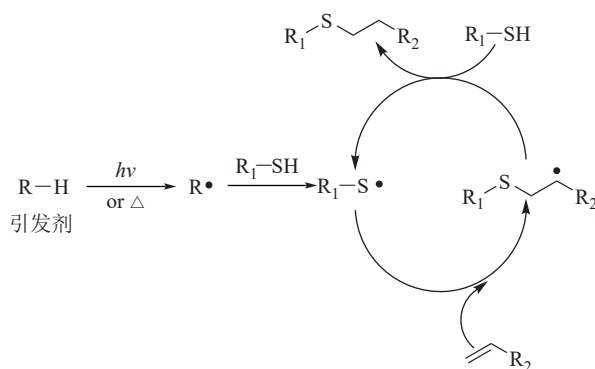


图1 自由基引发的巯基-烯基反应机理图^[15]

Figure 1 The mechanism of thiol-ene reaction initiated by free radical^[15]

巯基-烯基反应可以在温和条件下通过高效的链转移反应实现链端功能化。

Altintas等^[16]使用无水溴化铜 $CuBr_2$ 、三(2-

(二甲基氨基)乙基)胺、异辛酸锡(II) ($\text{Sn}(\text{EH})_2$) 作为催化剂,在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的苯甲醚中,通过电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ATRP)制备了端基为溴原子的线性聚苯乙烯(图2a),接着在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中通过热消除溴化氢(HBr)得到端烯基聚苯乙烯。将该端烯基聚苯乙烯分别与1-巯醇、2-巯基乙醇和3-巯基丙酸发生光诱导的巯基-烯基反应,得到了端基功能化聚苯乙烯。Haddleton等^[17]利用自由基聚合和 Cu^0 参与的可逆失活自由基聚合(RDRP)手段,合成了不同分子量的聚(香叶基丙烯酸酯),残余的烯丙基双键与巯基乙醇、巯基乙酸甲酯和巯基丙酸在光照下发生巯基-烯基反应,实现了聚合物端基的化学修饰。Stenzel等^[18]

将具有乙烯基酯侧基的聚合物与南极念珠菌脂肪酶—B(CAL-B)催化剂作用,并与各种硫醇反应形成符合反马氏规则(anti-Markovnikov)的加成产物(图2b)。此外,氢核磁共振波谱(^1H -NMR)测试结果表明硫醇分子的体积大小会影响巯基-烯基反应转化率,增大硫醇的空间位阻会降低转化率。

除此之外,通过硫醇分子结构设计,利用巯基-烯基反应^[19],可在聚合物链端引入硅氧烷基、卤素原子、羧基、羟基和氨基等基团,见图3。

1.1.2 二/三硫代酯类

可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合是一种基于链转移的可控自由基聚合方法。反应过程中的链引发、链增长和链终止与传统自由基聚合过程非常相似,常用的链转移剂主要包括二硫代酯类、

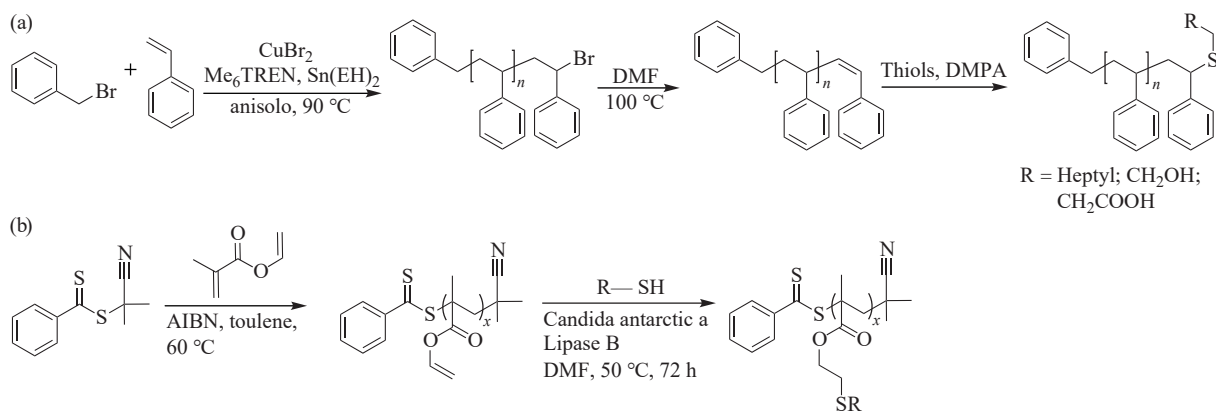


图2 巯基-烯基反应实现链端功能化:(a)聚苯乙烯的端基功能化,(b)乙烯基酯侧基的功能化

Figure 2 Thiol-ene reaction for chain end functionalization: (a) chain end functionalization of polystyrene, (b) functionalization of vinyl ester group

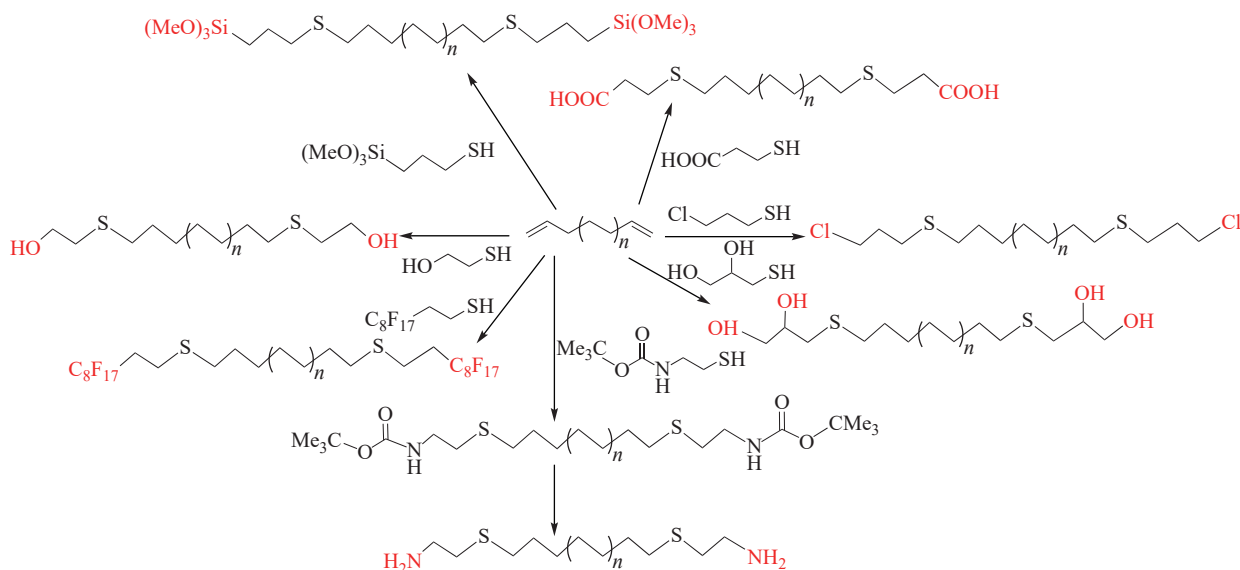


图3 功能化的双遥爪聚合物制备路线^[19]

Figure 3 The synthesis of end-functionalized telechelic polymers^[19]

二硫代氨基甲酸酯类、二硫代羧酸酰胺类和三硫代碳酸酯类化合物等。Perrier等^[20]提出一系列新型二硫代苯甲酸酯类和三硫代碳酸酯类多功能链转移剂,并将其应用于苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酰胺二甲酯等单体的聚合中,可以制备端羟基修饰的聚合物。Matyjaszewski等^[21,22]发现,在铜催化剂、卤代烃和双(硫代羰基)二硫醚的存在下,利用原子转移自由基加成-断裂(ATRAF)技术,可合成含有二硫代基团(二硫代苯甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯和黄原酸酯)和各种烷基取代基的链转移剂。利用制备的链转移剂进行苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的RAFT聚合,经链延伸反应,可制备卤素封端的聚合物。Bates等^[23]使用三硫代碳酸酯链转移剂2-(十二烷基硫代碳硫酰硫)-2-甲基丙酸(DTT)和偶氮二异丁腈(AIBN)进行了 α -硫辛酸和丙烯酸丁酯(nBA)间的共聚反应(图4)。 α -硫辛酸经自由基引发进行开环聚合,使共聚物中的硫辛酸二联体含有动态且可降解的二硫键。这些共聚物在温和的条件下(如使用三(2-羧乙基)膦)很容易降解成低分子量物质。将硫辛酸的可控开环聚合与乙烯基单体的共聚反应相

结合,有效地调控了聚合物的可降解性,且该研究为设计其他二硫代烷基开环单体提供了新的思路。

1.2 醇类/醛类

含氧化合物(如醇、酯或醚类)具有适中的自由基捕获能力,可以与活性自由基发生氢转移或 β -断裂反应,从而终止链增长并形成新的自由基活性中心。Brookhart等^[24]选取不饱和醇3-丁烯-1-醇和7-辛烯-1-醇为链转移剂,使用二亚胺钯配合物催化烯烃聚合制备了醛基封端的聚合物,在优化条件下醛基封端率可超过95%(图5a)。此外,该团队^[25]使用 $^t\text{Bu}_3\text{PPdMeCl}/\text{NaBAr}^f$ 催化体系与链转移剂4-戊烯-1-醇、10-十一烯醛合成了羟基和醛基封端的聚(降冰片烯)和聚(乙叉降冰片烯)(图5b),将端羟基和端醛基与染料基团偶联,成功制备具有两亲性的降冰片烯-乙二醇嵌段共聚物和乙叉降冰片烯-乙二醇嵌段共聚物。该研究结果表明端羟基/醛基封端的功能化聚合物在构筑复杂嵌段共聚物方面可以发挥关键作用,这为材料设计提供了更多可能性。

此外,自由基聚合中链转移剂的开发不断丰

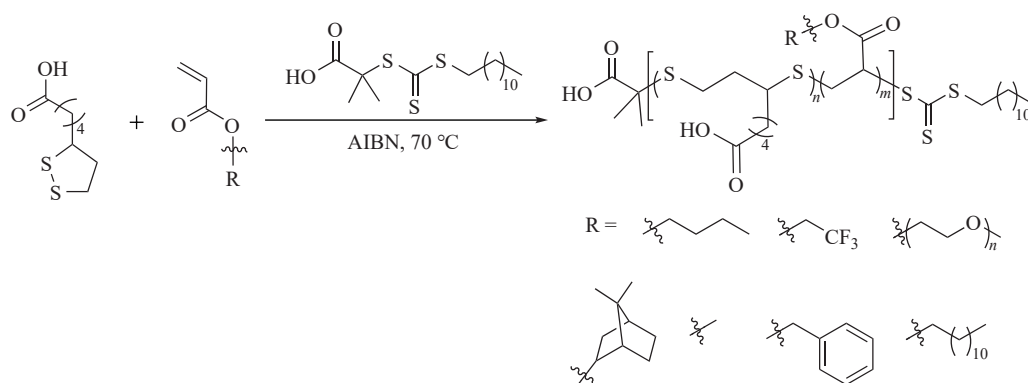


图4 三硫代碳酸酯参与的 α -硫辛酸和丙烯酸丁酯共聚反应^[23]

Figure 4 Copolymerization of α -lipoic acid and butyl acrylate mediated by trithiocarbonate^[23]

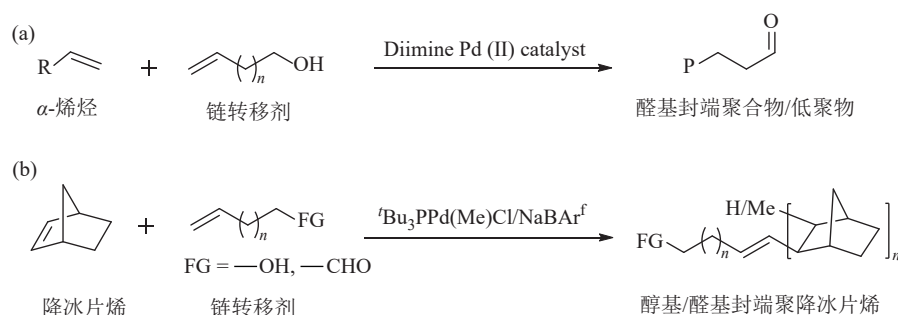


图5 不饱和醇/醛参与聚合反应制备醇基/醛基封端的聚合物

Figure 5 Unsaturated alcohols/aldehydes as chain transfer agents for the preparation of alcohol/aldehyde end-capped polymers

Göttker-Schnetmann 等^[36]选取叔碳酸钕 Nd(versate)_3 、硼酸盐助催化剂、链转移剂(ω -胺烷基)二异丁基铝 **II**, 催化 1,3-丁二烯配位链转移聚合反应, 并利用链转移剂 **II** 的特殊结构实现聚丁二烯的端基修饰。结果表明, 链转移剂 **II** 具有较高的链转移效率, 高达 96% 的官能团被引入到生长链中(图 8), 同时对 1,3-丁二烯单体保持较高的立体选择性(约 90% 的 *cis*-1,4 结构单元)。

2.2 新型镁基链转移剂

通过设计特殊的镁基链转移剂, 并过量加入

聚合反应中, 可以制备特殊化学结构封端的遥爪聚合物。钕配合物与链转移剂双(10-十一碳烯基)镁 **III**^[37,38] 催化乙烯聚合, 合成了双-(乙烯基聚乙烯)镁(图 9), 随后, 加入适当的终止/功能化试剂(甲醇、碘、硫代碳酸酯), 得到了端基修饰的聚乙烯或 1, ω -双官能团修饰的聚乙烯。此外, 制备的 1-碘- ω -烯基聚乙烯与叔丁醇钾发生定量反应, 将端碘原子转化为烯基, 得到双端烯基聚乙烯。在此基础上, 双端烯基聚乙烯与取代硫醇发生巯基-烯基反应, 合成了一系列双官能遥爪聚乙烯^[39]。

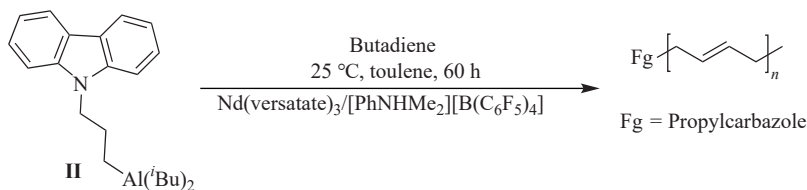


图 8 Nd 配合物/(ω -胺烷基)二异丁基铝制备功能化聚丁二烯

Figure 8 Chain end functionalized polybutadiene prepared by Nd complex/(ω -amine alkyl) diisobutylaluminum

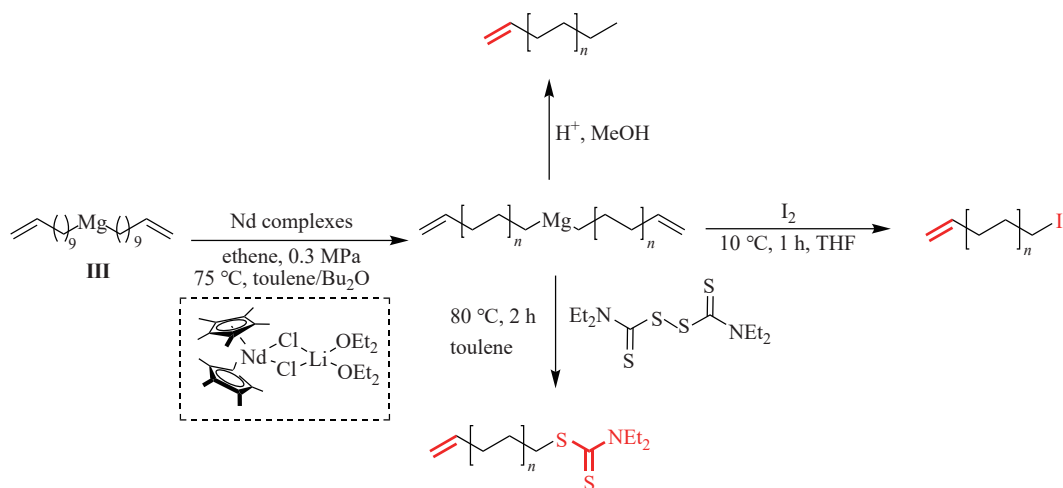


图 9 Nd 配合物/双(10-十一碳烯基)镁 **III** 制备遥爪聚乙烯^[32]

Figure 9 Synthesis of telechelic polyethylene via Nd complex/bis(10-undecene) magnesium(**III**)^[32]

链转移剂 **IV**^[40](图 10)进行乙烯配位链转移聚合时, **IV** 上的硅烷基在链增长过程中可以有效保护胺基, 聚合完成后, 与适当试剂发生加成反应, 制备了胺基和碘基或二硫代氨基甲酸酯封端的双功能化聚乙烯。Boisson 等^[41]报道了双金属链转移剂 **V**(图 10)参与的乙烯聚合和乙烯/1,3-丁二烯共聚。结果表明, 链转移剂 **V** 经一步合成法制备了苯基封端的聚乙烯, 且该过程表现出极高的端基功能化效率(87%~91%)。

与二烷基镁相比, 链转移剂烷基芳氧基镁 **VI**^[42] 的 ArO-Mg 键具有更高的稳定性, 使得每

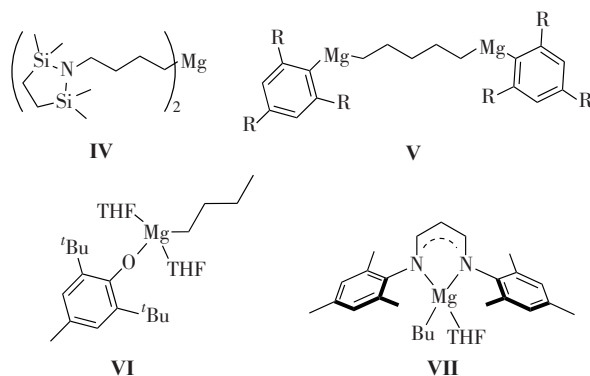


图 10 新型镁基链转移剂

Figure 10 Novel magnesium complexes as chain transfer agents

个镁中心仅形成一条聚合物链,所得聚合物的分子量得到明显提升。此外, N[^]N 螯合的烷基镁化合物 **VII**^[43] 被同时用作助催化剂和链转移剂时,表现出较低的催化活性。但由于其特殊的立体结构, **VII** 有利于合成立构规整(高达 98.8%)的反式-1,4-聚异戊二烯。此外, **VII** 实现的链端官能化效率约为 30%。

2.3 新型锌基链转移剂

锌基链转移剂因其活性适中、稳定性高和选择性优异,在端基功能化方面展现出独特优势。二苯基锌 **VIII**^[44] (图 11) 作为链转移剂催化丙烯、1-己烯、1-癸烯和 4-甲基-1-戊烯的配位链转移聚合时,所得聚合物与 Et₂Zn 为链转移剂时制备的聚烯烃有相似性质,并能调控聚合物分子量和分子量分布指数。Lee 等^[45] 报道了一系列乙烯基修饰的二烷基锌 **IX**(a~c) (图 11)。结果表明, **IX**(a~c) 同时作为链转移剂和共聚单体参与配位链转移聚合反应时,合成了长链支化聚烯烃。其中,效果最好的链转移剂/共聚单体是(9-十二烯)₂Zn。而通过比较乙烯/1-辛烯共聚物与上述聚合物的流变曲线,可知后者具有更多的长支链。Fujita 等^[46] 利用 1,9-癸二烯和二乙基锌 Et₂Zn 的加聚反应制备了多核烯基锌化合物 **X** (图 11),经配位链转移聚合反应后,使用乙基琥珀酰氯作为终止/功能化剂,

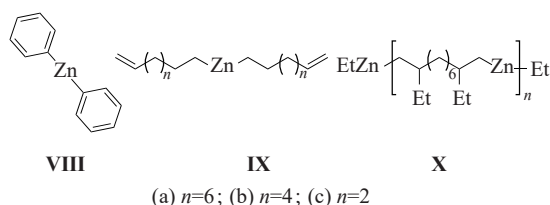


图 11 新型锌基链转移剂

Figure 11 Novel zinc complexes as chain transfer agents

生成了酯基封端的聚合物。

为进一步提高聚烯烃材料性能并获得复杂的聚合物结构(如遥爪或三嵌段聚合物), Sun 等^[47,48] 开发了低聚链转移剂 **XI**, 其通用结构为 $R_1-M-[R-M]_n-R_1$ (图 12)。因主链的空间位阻环境不同,链转移反应被引导至易于接近的金属中心附近,同时所得金属封端的聚合物通过再次进行配位链转移聚合制备三嵌段结构,或进行端基功能化制备遥爪聚合物。低聚链转移剂 **XI**、硼酸盐助催化剂和钪配合物催化乙烯/丙烯进行配位链转移共聚合制备了 Zn 封端的无规乙丙共聚物。随后,加入适量的 3-烯-1-氯(苯基)膦实现端 Zn 原子转化为端烯基。质谱、碰撞诱导解离、核磁共振(NMR)波谱和凝胶渗透色谱(GPC)等测试结果表明由于长链卷曲效应,相较于高分子聚合物,端基功能化更容易发生在低分子量聚合物上。Tang 等^[49] 设计并合成了一种烷基锌配合物 $Zn[(CH_2)_6OTIPS]_2$ (TIPS = 三(异丙基)硅基),作为乙烯/1-辛烯链转移聚合(CCTP)中的功能化链转移剂,成功制备出一端为羟基(OH)和另一端为酯基(CO₂Et)的 AB 型遥爪聚乙稀。使用相同的基链转移剂,该课题组近期制备了酯键连接的等规聚丙烯(*i*PP)及相关烯烃嵌段共聚物(OBC),这标志着首次成功实现了具有类似等规聚丙烯结构和性能的循环型丙烯聚合物的制备^[50]。

3 阳离子聚合中实现端基功能化的链转移剂种类

在阳离子聚合反应中,通过以下两种方法实现端基功能化聚合物的制备:(1)功能型引发剂;

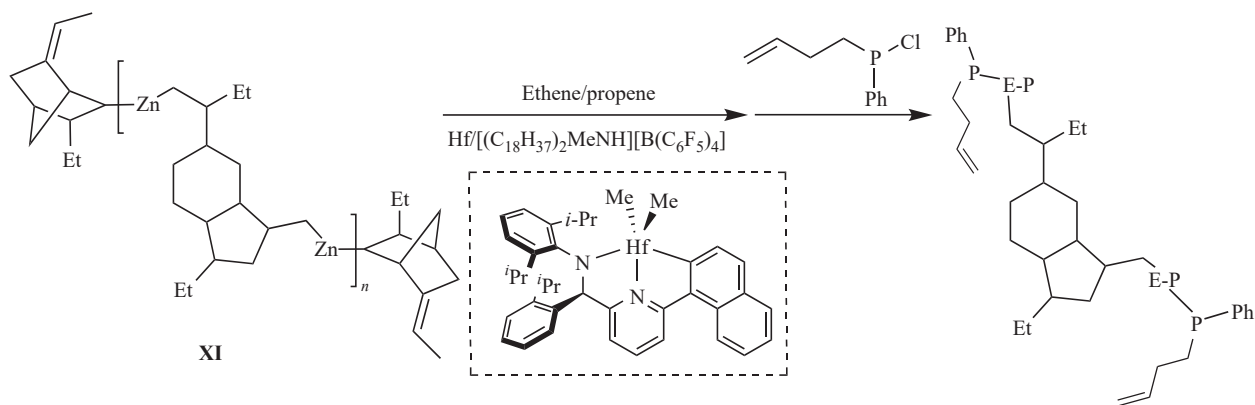


图 12 锌基链转移剂 **XI** 进行乙丙共聚物的功能化

Figure 12 End-functionalized poly(ethylene-co-propylene) with zinc complexes **XI** as chain transfer agents

(2)适当的亲核剂或封端剂对活性聚合阳离子进行末端猝灭。

3.1 功能性引发剂

通过设计新型引发剂,可以在引发阳离子聚合反应的同时实现端基功能化,在聚合物端基修饰方面表现出高效、精准和灵活的特点。Chen等^[51]开发了一种新型噻吩基氯化物,实现高效引发活性阳离子聚合,并生成了端基明确且分子量($M_n = 3 \text{ kDa} \sim 30 \text{ kDa}$)、分子量分布($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.2$)可控的聚乙氧基醚均聚物/共聚物。该过程实现了将芳基、苄基和烷基引入到聚乙氧基醚的链端(图13a),并制备了双端功能化聚乙氧基醚。此外,高链端保真度使得聚乙氧基醚的后改性途径十分丰富,如活性RAFT聚合和过渡金属催化的交叉偶联(Negishi和Suzuki-Miyaura反应)。Li等^[52]将无金属硼酸盐引发的芳基异氰化物非活性阳离子聚合与氢硅烷的氢化/硅烷化反应相结合,提供了一种通用且有效的功能化方法来合成硅烷修饰的线性和星形聚(芳基异氰化物)。此外,通过改变氢硅烷的类型和浓度实现了对制备的硅烷基封端的聚(芳基异氰化物)在构型、端基类型和分子量方面的有效调控。Kamigaito等^[53]使用硅

基保护的双官能二硫醚作为可逆链转移剂,参与了异丁基乙氧基醚的聚合反应过程,制备了双羟基遥爪聚合物并在聚合物链间插入稳定的硫醇基团。随后,双羟基封端聚合物与二异氰酸酯和二醇反应,得到了氨基甲酸酯键连接的高分子量聚合物。Minoda等^[54]提出了一种新型螺吡喃衍生物引发剂,经活性阳离子聚合,制备了螺吡喃封端的功能化聚乙氧基醚(图13b)。由于螺吡喃结构在光照条件下会发生异构化,使得所制备的聚合物利用紫外线照射实现了可逆地自组装和解离。

3.2 功能性封端剂

使用适当的封端剂(如水、醇、胺、卤代烃、硅烷类和环氧化合物)对活性聚合阳离子进行末端猝灭,是实现聚合物端基功能化的另一有效途径。Fuchise等^[55]使用水或硅醇为引发剂,胍类化合物为催化剂,炔基(氨基)硅烷为封端剂,进行环三硅氧烷单体的可控/活性开环聚合,实现了端基双取代($\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CR}$)和单取代炔基($\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$)的线性聚硅氧烷的精准合成。此外,炔基封端的聚硅氧烷与4-溴苄基叠氮 N_3BnBr 发生1,3-偶极加成反应后,得到了高区域选择性的加合物。 α,ω -双(乙炔基二甲基硅基)封端的

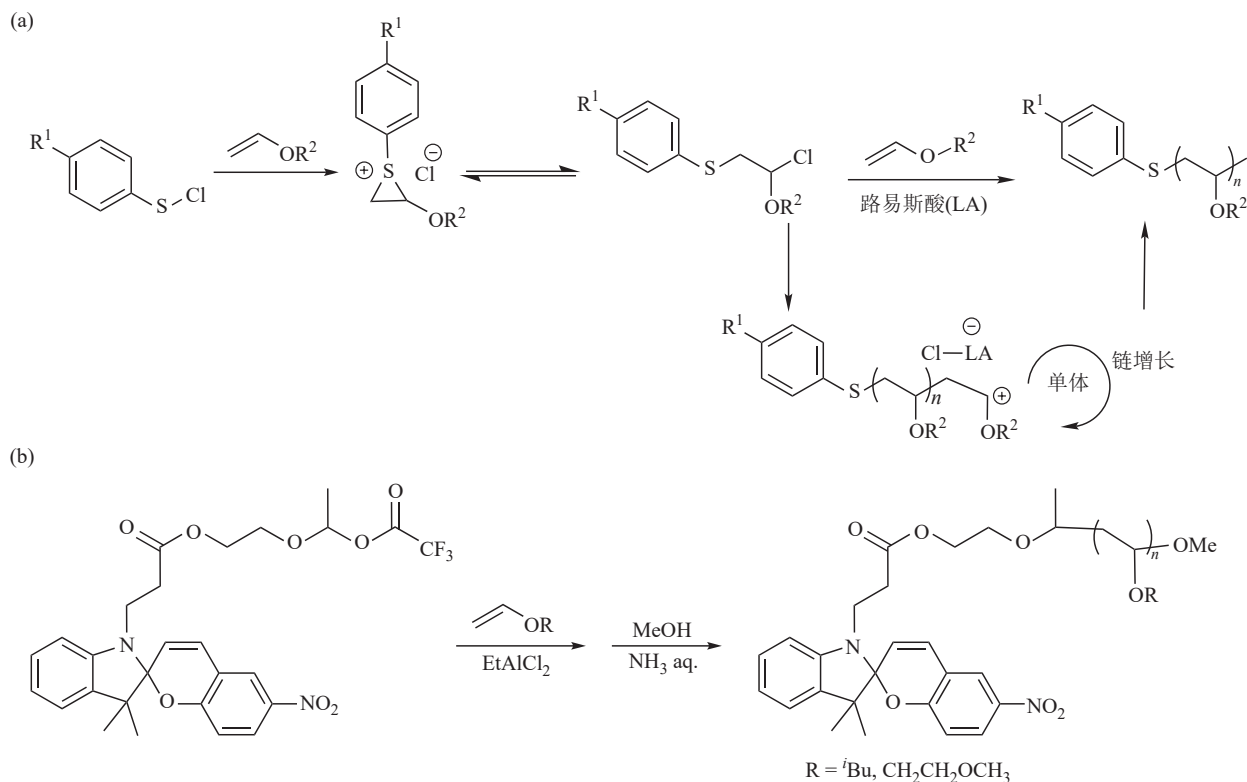


图13 端基功能化聚乙氧基醚:(a)噻吩基封端;(b)螺吡喃封端

Figure 13 End-functionalized polyvinyl ethers: (a) thiophene end-capped; (b) spiropyran end-capped

聚(二甲基硅氧烷-共-烯丙基(甲基)硅氧烷)发生1,3-偶极加成反应后,侧链上的烯丙基不会丢失,这表明了乙炔基和烯丙基可以互相独立地进行后改性修饰。Fors等^[56]开发了一系列吡啶铱配合物,通过光控阳离子聚合制备了聚异丁基乙烯基醚。此外,如图14所示,通过向聚合体系中加入功能化醇,形成缩醛键,并最终得到了端烯基、炔基和苯基修饰的功能化聚合物。除了上述吡啶铱配合物,硫代碳酸酯类链转移剂也可以在外部分刺激(例如光^[57])下参与RAFT-阳离子聚合。Liao等^[58]开发了一种新型有机双膦盐光催化剂,并使用乙基(1-异丁氧基乙基)三硫代碳酸酯作为链转移剂进行异丁基乙烯基醚的聚合。其中,低双膦盐负载催化剂在光调控下表现出极高的催化活性,生成了硫代碳酸酯封端的聚异丁基乙烯基醚。

4 端基功能化聚合物的应用

利用化学修饰的手段,在聚合物链端基上引入特定的功能基团,能够赋予聚合物特殊的化学性质。这种功能化策略能够精确调控聚合物的结构和性能,使其在生物医用材料、智能响应材料、表面改性、自组装等领域展现出巨大的应用潜力。

在生物医用应用方面,羧基和羟基修饰的聚合物有效改善了材料的亲水性和生物相容性,增强了细胞的黏附性能。如羟基修饰的聚乳酸(PLA)经3D打印制作了可用于骨组织工程的支架,显

著提升了矿化能力^[59];丙烯酸酯修饰的聚乙二醇(PEGDA)成功应用于人工心脏瓣膜^[60]。端胺基修饰的聚合物与核酸或药物可形成稳定复合物,进而开发出了pH响应型聚酰胺-胺型树枝状高聚物(PAMAM),在肿瘤微环境中选择性释放药物,提高靶向基因治疗效率^[61]。

在智能响应材料方面,端胺基修饰的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)水凝胶还开发出新型柔性传感器^[62]。卤素修饰的聚合物赋予了材料高光电活性,特别地,氟化聚丙烯酸酯基材料在柔性显示屏和可穿戴电子设备中表现出优异的性能^[63]。

在自组装材料方面,硅烷基封端的聚合物通过自组装单分子膜技术(SAMs),赋予了材料优异的防水、防腐蚀性能,在医用导管和植入物的抗菌表面开发中取得了一定突破^[64]。端基环糊精修饰的聚(2-甲基-2-噁唑啉)和端基金刚烷修饰的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)利用自组装制备了两亲性二嵌段共聚物。通过调节温度可以切换材料的亲水-疏水性,实现可逆热响应性非共价二嵌段共聚物的精准合成^[65]。

5 总结与展望

综上所述,在不同类型的聚合反应中,加入新型功能化链转移剂,可以制备端基功能化聚合物。在苯乙烯和丙烯酸甲酯等单体的自由基聚合中,利用巯基-烯基反应和可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合等手段可以实现相应聚合物端基功

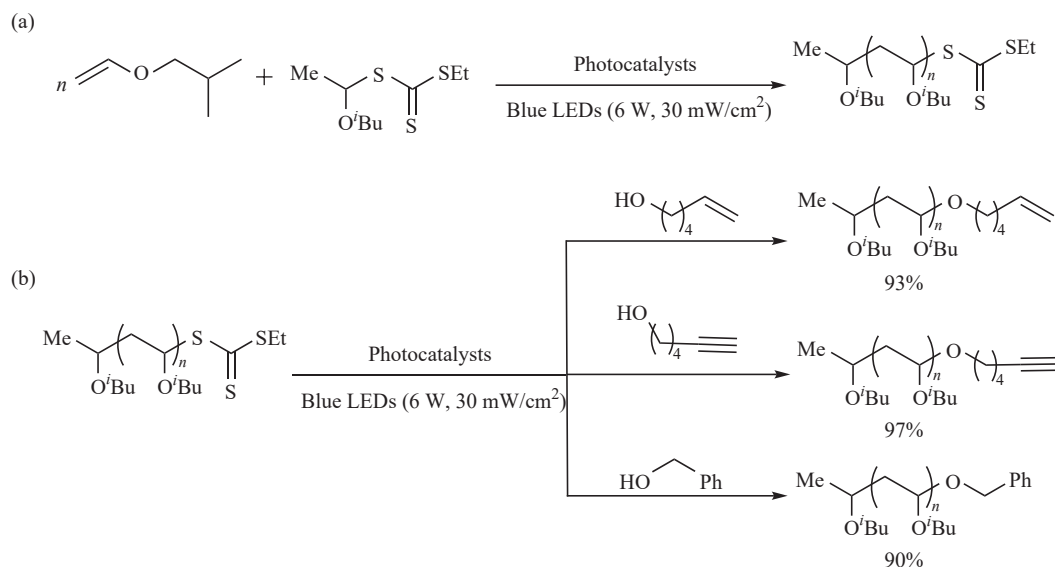


图14 端基功能化聚异丁基乙烯基醚的制备

Figure 14 The synthesis of end-functionalized polyisobutyl vinyl ethers

能化;在烯烃参与的配位(共)聚合中,设计新型烷基金属化合物并利用其不同的链转移能力,可制备端烯基聚合物;在乙烯基醚类单体参与的阳离子聚合中,利用功能型引发剂和适当的封端剂是实现聚合物链端功能化的有效途径。这种通过直接聚合法进行聚合物端基功能化的工艺具有反应条件温和、功能化效率高、分子量分布窄等优点,并且可以通过后续的聚合反应制备多嵌段共聚物。聚合物的端基功能化不仅显著提升了材料的相容性和界面性能,还为其在生物医用材料、智能响应材料、表面改性、自组装等领域开辟了新的可能性,进一步拓展了聚合物材料的应用范围。然而,链转移剂的使用一方面会增加工艺复杂性并提高生产成本,另一方面链转移反应可能会伴随副反应(如链终止、异构化),进而影响聚合物的结构和性能,这使得通过直接聚合法制备端基功能化聚合物的规模化生产面临挑战。未来,链转移剂(CTAs)的研究将朝着精准设计与实际应用相结合的方向不断发展。这一发展趋势不仅致力于提高链转移剂的选择性和效率,还将重点关注如何在不同聚合体系中实现最佳性能,为高性能、高功能化的聚合物材料的开发提供更多可能性。

参考文献

- 1 Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Pitsikalis, M. End-functionalized polymers with zwitterionic end-groups. *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 24(6), 875–915.
- 2 Kim, J.; Jung, H. Y.; Park, M. J. End-group chemistry and junction chemistry in polymer science: past, present, and future. *Macromolecules*, **2020**, 53(3), 746–763.
- 3 Madkour, A. E.; Koch, A. H. R.; Lienkamp, K.; Tew, G. N. End-functionalized ROMP polymers for biomedical applications. *Macromolecules*, **2010**, 43(10), 4557–4561.
- 4 Mao, Z. H.; Vakhshouri, K.; Jaye, C.; Fischer, D. A.; Fernando, R.; DeLongchamp, D. M.; Gomez, E. D.; Sauv , G. Synthesis of perfluoroalkyl end-functionalized poly(3-hexylthiophene) and the effect of fluorinated end groups on solar cell performance. *Macromolecules*, **2013**, 46(1), 103–112.
- 5 Jasinska-Walc, L.; Bouyahyi, M.; Duchateau, R. Potential of functionalized polyolefins in a sustainable polymer economy: synthetic strategies and applications. *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(15), 1985–1996.
- 6 张勇杰, 樊明帅, 李晓佩, 李化毅, 王书唯, 祝文亲. 含硅功能化聚烯烃: 合成及应用. *化学进展*, **2020**, 32(1), 84–92.
- 7 Zhou, D.; Zhu, L. W.; Wu, B. H.; Xu, Z. K.; Wan, L. S. End-functionalized polymers by controlled/living radical polymerizations: synthesis and applications. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(3), 300–358.
- 8 Pino-Ramos, V. H.; Ramos-Ballesteros, A.; López-Saucedo, F.; López-Barriguete, J. E.; Varca, G. H. C.; Bucio, E. Radiation grafting for the functionalization and development of smart polymeric materials. *Top Curr Chem Cham*, **2016**, 374(5), 63.
- 9 Flory, P. J. The mechanism of vinyl polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59(2), 241–253.
- 10 Farina, M. Chemistry and kinetics of the chain transfer reaction. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1987**, 10-11(1), 255–272.
- 11 Lee, Y.; Boyer, C.; Kwon, M. S. Photocontrolled RAFT polymerization: past, present, and future. *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(9), 3035–3097.
- 12 Zhao, B. Y.; Wilson, P. Recent progress and applications enabled via electrochemically triggered and controlled chain-growth polymerizations. *Polym. Chem.*, **2023**, 14(17), 2000–2021.
- 13 Rajasekhar, T.; Singh, G.; Kapur, G. S.; Ramakumar, S. S. V. Recent advances in catalytic chain transfer polymerization of isobutylene: a review. *RSC Adv.*, **2020**, 10(31), 18180–18191.
- 14 Uchiyama, M.; Satoh, K.; Kamigaito, M. Cationic RAFT and DT polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, **2022**, 124, 101485.
- 15 Li, Y.; Zhang, Y. J.; Li, Q.; Li, H. Y.; Zheng, S. R.; Hu, Y. L. Synthesis of novel chain-end-functionalized polyethylenes via thiol-ene click chemistry. *Macromol. Chem. Phys.*, **2015**, 216(5), 569–581.
- 16 Altintas, O.; Josse, T.; de Winter, J.; Matsumoto, N. M.; Gerbaux, P.; Wilhelm, M.; Barner-Kowollik, C. Ready access to end-functional polystyrenes via a combination of ARGET ATRP and thiol-ene chemistry. *Polym. Chem.*, **2015**, 6(39), 6931–6935.
- 17 Liu, H. Z.; Maugein, V. A.; Haddleton, D. M. Radical polymerisation and thiol-ene post-polymerisation functionalisation of terpenoid acrylates in conventional and renewably sourced organic solvents. *Polym. Chem.*, **2024**, 15(28), 2862–2872.
- 18 Yhaya, F.; Sutinah, A.; Gregory, A. M.; Liang, M. T.; Stenzel, M. H. RAFT polymerization of vinyl methacrylate and subsequent conjugation via enzymatic thiol-ene chemistry. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2012**, 50(19), 4085–4093.
- 19 Lowe, A. B. Thiol-ene “click” reactions and recent

- applications in polymer and materials synthesis. *Polym. Chem.*, **2010**, 1(1), 17–36.
- 20 Perrier, S.; Takolpuckdee, P.; Westwood, J.; Lewis, D. M. Versatile chain transfer agents for reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization to synthesize functional polymeric architectures. *Macromolecules*, **2004**, 37(8), 2709–2717.
- 21 Coskun, H. I.; de Luca Bossa, F.; Hu, X. L.; Jockusch, S.; Sobieski, J.; Yilmaz, G.; Matyjaszewski, K. ATRP with ppb concentrations of photocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(42), 28994–29005.
- 22 Kwak, Y.; Nicolaÿ, R.; Matyjaszewski, K. A simple and efficient synthesis of RAFT chain transfer agents via atom transfer radical addition-fragmentation. *Macromolecules*, **2009**, 42(11), 3738–3742.
- 23 Albanese, K. R.; Morris, P. T.; Read de Alaniz, J.; Bates, C. M.; Hawker, C. J. Controlled-radical polymerization of α -lipoic acid: A general route to degradable vinyl copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(41), 22728–22734.
- 24 Han, X. W.; Daugulis, O.; Brookhart, M. Unsaturated alcohols as chain-transfer agents in olefin polymerization: synthesis of aldehyde end-capped oligomers and polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(36), 15431–15437.
- 25 Han, X.-W.; Daugulis, O.; Brookhart, M. Synthesis of end-functionalized poly(norbornenes) and poly(ethylidene norbornenes) using a Pd(II) catalyst in combination with chain transfer agents. *Organometallics*, **2021**, 40(15), 2709–2715.
- 26 Yang, G. W.; Xie, R.; Zhang, Y. Y.; Xu, C. K.; Wu, G. P. Evolution of copolymers of epoxides and CO₂: catalysts, monomers, architectures, and applications. *Chem. Rev.*, **2024**, 124(21), 12305–12380.
- 27 Yang, G. W.; Xu, C. K.; Xie, R.; Zhang, Y. Y.; Lu, C. J.; Qi, H.; Yang, L.; Wang, Y. H.; Wu, G. P. Precision copolymerization of CO₂ and epoxides enabled by organoboron catalysts. *Nat. Synth.*, **2022**, 1(11), 892–901.
- 28 Zhang, Y. Y.; Yang, G. W.; Xie, R.; Zhu, X. F.; Wu, G. P. Sequence-reversible construction of oxygen-rich block copolymers from epoxide mixtures by organoboron catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(43), 19896–19909.
- 29 Makiguchi, K.; Satoh, T.; Kakuchi, T. Synthesis of various end-functionalized polyesters by controlled/living ring-opening polymerization of lactones using pentafluorophenylbis(triflyl)methane. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2011**, 49(17), 3769–3777.
- 30 Obenauf, J.; Kretschmer, W. P.; Bauer, T.; Kempe, R. An efficient titanium amidinate catalyzed version of ziegler's "aufbaureaktion". *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 2013(4), 537–544.
- 31 Pillai, S. K. T.; Kretschmer, W. P.; Trebbin, M.; Förster, S.; Kempe, R. Tailored nanostructuring of end-group-functionalized high-density polyethylene synthesized by an efficient catalytic version of ziegler's "aufbaureaktion". *Chem.*, **2012**, 18(44), 13974–13978.
- 32 Mundil, R.; Bravo, C.; Merle, N.; Zinck, P. Coordinative chain transfer and chain shuttling polymerization. *Chem. Rev.*, **2024**, 124(1), 210–244.
- 33 Lin, F.; Liu, Z. H.; Wang, M. Y.; Liu, B.; Li, S. H.; Cui, D. M. Chain transfer to toluene in styrene coordination polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(11), 4324–4328.
- 34 Santoro, O.; Piola, L.; Cabe, K. M.; Lhost, O.; Den Dauw, K.; Vantomme, A.; Welle, A.; Maron, L.; Carpentier, J. F.; Kirillov, E. Long-chain branched polyethylene via coordinative tandem insertion and chain-transfer polymerization using *rac*-{EBTHI} ZrCl₂/MAO/Al-alkenyl combinations: an experimental and theoretical study. *Macromolecules*, **2020**, 53(20), 8847–8857.
- 35 Santoro, O.; Piola, L.; Mc Cabe, K.; Lhost, O.; Den Dauw, K.; Vantomme, A.; Welle, A.; Maron, L.; Carpentier, J. F.; Kirillov, E. Al-alkenyl-induced formation of long-chain branched polyethylene via coordinative tandem insertion and chain-transfer polymerization using (nBuCp)₂ZrCl₂/MAO systems: An experimental and theoretical study. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 154, 110567.
- 36 Göttker-Schnetmann, I.; Kenyon, P.; Mecking, S. Coordinative chain transfer polymerization of butadiene with functionalized aluminum reagents. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(49), 17777–17781.
- 37 German, I.; Kelhifi, W.; Norsic, S.; Boisson, C.; D'Agosto, F. Telechelic polyethylene from catalyzed chain-growth polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(12), 3438–3441.
- 38 Belaid, I.; Poradowski, M. N.; Bouaouli, S.; Thuilliez, J.; Perrin, L.; D'Agosto, F.; Boisson, C. Dialkenylmagnesium compounds in coordinative chain transfer polymerization of ethylene. reversible chain transfer agents and tools to probe catalyst selectivities toward ring formation. *Organometallics*, **2018**, 37(10), 1546–1554.
- 39 Norsic, S.; Thomas, C.; D'Agosto, F.; Boisson, C. Divinyl-end-functionalized polyethylenes: ready access to a range of telechelic polyethylenes through thiolene reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(15), 4631–4635.

- 40 Nzahou Ottou, W.; Norsic, S.; Belaid, I.; Boisson, C.; D'Agosto, F. Amino end-functionalized polyethylenes and corresponding telechelics by coordinative chain transfer polymerization. *Macromolecules*, **2017**, 50(21), 8372–8377.
- 41 Baulu, N.; Poradowski, M. N.; Verrieux, L.; Thuilliez, J.; Jean-Baptiste-dit-Dominique, F.; Perrin, L.; D'Agosto, F.; Boisson, C. Design of selective divalent chain transfer agents for coordinative chain transfer polymerization of ethylene and its copolymerization with butadiene. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(14), 1970–1977.
- 42 Minyaev, M. E.; Komarov, P. D.; Roitershtein, D. M.; Lyssenko, K. A.; Nifant'ev, I. E.; Puntus, L. N.; Varaksina, E. A.; Borisov, R. S.; Dyadchenko, V. P.; Ivchenko, P. V. Aryloxy alkyl magnesium versus dialkyl magnesium in the lanthanidocene-catalyzed coordinative chain transfer polymerization of ethylene. *Organometallics*, **2019**, 38(15), 2892–2901.
- 43 Georges, S.; Bonnet, F.; Roussel, P.; Visseaux, M.; Zinck, P. β -Diketiminato-supported magnesium alkyl: Synthesis, structure and application as co-catalyst for polymerizations mediated by a lanthanum half-sandwich complex. *Appl. Organomet. Chem.*, **2016**, 30(1), 26–31.
- 44 Wallace, M. A.; Burkey, A. A.; Sita, L. R. Phenyl-terminated polyolefins *via* living coordinative chain transfer polymerization with ZnPh_2 as a chain transfer agent. *ACS Catal.*, **2021**, 11(16), 10170–10178.
- 45 Lee, H. J.; Back, J. W.; Kim, T. J.; Park, H. S.; Moon, S. H.; Park, K. L.; Bae, S. M.; Park, J.; Lee, B. Y. Synthesis of long-chain branched polyolefins by coordinative chain transfer polymerization. *Macromolecules*, **2019**, 52(23), 9311–9320.
- 46 Makio, H.; Ochiai, T.; Mohri, J. I.; Takeda, K.; Shimazaki, T.; Usui, Y.; Matsuura, S.; Fujita, T. Synthesis of telechelic olefin polymers *via* catalyzed chain growth on multinuclear alkylene zinc compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(22), 8177–8180.
- 47 Sun, L. X.; Szuromi, E.; Karjala, T.; Zhou, Z.; Carnahan, E. Synthesis of chain shuttling organometallic compounds capable of producing triblock polyolefins. *Macromolecules*, **2020**, 53(24), 10796–10802.
- 48 Gies, A. P.; Zhou, Z.; Sun, L. X.; Szuromi, E.; Huang, T. Z.; Krasovskiy, A.; Mukhopadhyay, S.; Herceg, E.; Kobylanskii, I.; Shi, Z.; Reyes, J. C. P. Microstructure characterization of functionalized ethylene/propylene polyolefins. *Macromolecules*, **2022**, 55(7), 2542–2556.
- 49 Han, X. W.; Zhang, X.; Zhou, Y. Y.; Maimaitiming, A.; Sun, X. L.; Gao, Y. S.; Li, P. Z.; Zhu, B. Y.; Chen, E. Y.; Kuang, X. K.; Tang, Y. Circular olefin copolymers made *de novo* from ethylene and α -olefins. *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 1462.
- 50 Yu, Z. L.; Han, X. W.; Li, P. Z.; Zhao, Y. N.; Zhang, X.; Sun, X. L.; Gao, Y. S.; Zhou, Y. Y.; Tang, Y. Synthesis of telechelic isotactic polypropylenes for circular polypropylene-like materials *via* chain transfer polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(5), 3931–3936.
- 51 Zhang, L.; Jiang, K. M.; Shen, X. W.; Gu, Y.; Lin, X. R.; Chen, M. Thienyl chloride initiated living cationic polymerization: a general and efficient access toward terminally functionalized poly(vinyl ether)s. *Macromolecules*, **2020**, 53(5), 1536–1542.
- 52 Belay, T. A.; Chen, J. P.; Xu, H.; Zhang, S. W.; Chen, S. L.; Li, X. F. Functionalization methodology for synthesis of silane-end-functionalized linear and star poly(aryl isocyanide)s by combination of cationic polymerization and hydrosilylation reaction. *Macromolecules*, **2021**, 54(19), 9007–9018.
- 53 Uchiyama, M.; Ohira, N.; Yamashita, K.; Sagawa, K.; Kamigaito, M. Proton transfer anionic polymerization with C–H bond as the dormant species. *Nat. Chem.*, **2024**, 16(10), 1630–1637.
- 54 Motoyanagi, J.; Fujishima, A.; Minoda, M. Controlled synthesis and photoresponsive properties of spiropyran end-functionalized poly(vinyl ether)s. *Crystals*, **2022**, 12(5), 742.
- 55 Fuchise, K.; Sato, K.; Igarashi, M. Precise synthesis of linear polysiloxanes end-functionalized with alkynylsilyl groups by organocatalytic ring-opening polymerization of cyclotrisiloxanes. *Macromolecules*, **2021**, 54(12), 5765–5773.
- 56 Kottisch, V.; Supej, M. J.; Fors, B. P. Enhancing temporal control and enabling chain-end modification in photoregulated cationic polymerizations by using iridium-based catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(27), 8260–8264.
- 57 Johnson, H. C.; Cueny, E. S.; Landis, C. R. Chain transfer with dialkyl zinc during hafnium-pyridyl amido-catalyzed polymerization of 1-octene: relative rates, reversibility, and kinetic models. *ACS Catal.*, **2018**, 8(5), 4178–4188.
- 58 Zhang, X.; Jiang, Y.; Ma, Q.; Hu, S. P.; Liao, S. H. Metal-free cationic polymerization of vinyl ethers with strict temporal control by employing an organophotocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(17), 6357–6362.
- 59 Mandsberg, N. K.; Aslan, F.; Dong, Z. Q.; Levkin, P. A. 3D printing of reactive macroporous polymers *via* thiol-ene chemistry and polymerization-induced phase

- separation. *Chem. Commun.*, **2024**, 60(45), 5872–5875.
- 60 Sun, X.; Huang, D.; Li, G. Q.; Sun, J.; Zhang, Y. Y.; Hu, B.; Xie, M. B.; Zhao, M. D.; Zhang, X. C.; Yu, J.; Li, G. Artificial heart valve reinforced with silk woven fabric and poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogels composite. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 260, 129485.
- 61 Chu, S. L.; Shi, X. L.; Tian, Y.; Gao, F. X. pH-responsive polymer nanomaterials for tumor therapy. *Front. Oncol.*, **2022**, 12, 855019.
- 62 Ju, H. K.; Kim, S. Y.; Lee, Y. M. pH/temperature-responsive behaviors of semi-IPN and comb-type graft hydrogels composed of alginate and poly(*N*-isopropylacrylamide). *Polymer*, **2001**, 42(16), 6851–6857.
- 63 Ye, H. Q.; Kwon, H. J.; Ryu, K. Y.; Lu, Y. F.; Choi, H. H.; Nam, S. Y.; Feng, Z. X.; Park, J.; Mo, J.; Zhang, H. J.; Lee, J.; Kong, H.; Kim, S. H. Fluorinated polymeric insulating layer surface advancement by fluorine based cross-linking for high-performance organic electronic applications. *J. Mater. Chem. C*, **2024**, 12(42), 17223–17232.
- 64 Mastrangelo, F.; Fioravanti, G.; Quaresima, R.; Vinci, R.; Gherlone, E. Self-assembled monolayers (SAMs): which perspectives in implant dentistry? *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, **2011**, 2(5), 533–543.
- 65 Stadermann, J.; Komber, H.; Erber, M.; Däbritz, F.; Ritter, H.; Voit, B. Diblock copolymer formation via self-assembly of cyclodextrin and adamantyl end-functionalized polymers. *Macromolecules*, **2011**, 44(9), 3250–3259.