含全氟环丁基芳基醚结构的疏水性聚碳酸酯的合成及性能研究

胡 丹^a 赵昆峰^{a,b,c} 童 琴^{*,a,b} 何丹农^{*,a,b,c}^(a) 纳米技术及应用国家工程研究中心 上海 200241)^(b) 上海交通大学材料科学与工程学院 上海 200240)^(c) 上海健康医学院 上海 201318)

摘要 以商业化的对羟基苯甲醚为原料,合成了一种新型的含有全氟环丁基芳基醚结构的疏水性聚碳酸酯。该聚合物在不降低材料透明性的前提下,表现出了优异的热稳定性和疏水性,其热分解温度为 351 °C,涂膜与水的接触角为 110°。为了进一步探究全氟环丁基芳基醚结构对聚碳酸酯的性能影响,以含有全氟环丁基芳基醚结构的单体和双酚 A 单体为原料,合成了一系列具有不同全氟环丁基芳基醚基团含量的聚碳酸酯。通过性能比较可知,将全氟环丁基芳基醚结构引入聚碳酸酯,能够降低聚碳酸酯的分散度,提高其热稳定性和疏水性。

关键词 聚碳酸酯;疏水性;全氟环丁基芳基醚

Synthesis and Properties of Perfluorocyclobutyl Aryl Ether-Based Hydrophobic Polycarbonate

Hu, Dan^a Zhao, Kunfeng^{a,b,c} Tong, Qin^{*,a,b} He, Dannong^{*,a,b,c}^(a) National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241)^(b) School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)^(c) Shanghai University of Medicine & Health Sciences, Shanghai 201318)

Abstract A novel hydrophobic polycarbonate containing perfluorocyclobutyl (PFCB) aryl ether was synthesized from commercially available *p*-methoxyphenol. The polymer exhibited excellent thermal stability and hydrophobicity without reducing the transparency of the material. The thermal decomposition temperature was 351 °C and the contact angle between the film and water was 110°. In order to further explore the effect of PFCB aryl ether structure on the properties of polycarbonate, a series of polycarbonates with different PFCB aryl ether group contents were synthesized from PFCB aryl ether monomer and bisphenol A monomer. By comparing their properties, the introduction of PFCB aryl ether structure into polycarbonate can reduce its dispersion and improve its thermal stability and hydrophobicity.

Keywords polycarbonate; hydrophobicity; perfluorocyclobutyl aryl ether

聚碳酸酯(PC)是分子链中含有碳酸酯基的高分子聚合物,一种性能优良的工程塑料,具有突出的冲击韧性、透明性和尺寸稳定性,优良的力学强度和电绝缘性,使用温度范围宽,在电子电器、汽车工业、航空航天等领域得到广泛的应用^[1-3]。但聚碳酸酯材料还存在着一些不足之处,主要缺点是材料的耐水解性能差,分子链中存在对水和热都比较敏感的碳酸酯键,在高温有氧及潮湿的环境下聚碳酸酯的分子链会发生不同程度的降解,导致材料被破坏,严重制约了其广泛应用。目前国

内外主要通过在全氟环丁基芳基醚表面涂覆耐水解及耐候性功能涂层的手段来改善其性能^[4,5]。例如将改性二氧化硅溶胶及铝溶胶等涂覆于经过浓酸处理过的 PC 薄膜表面,制备得到硬度和透明度高、疏水性强和耐候性高的涂层薄膜^[6],从而具有很好的环境适应性,但该方法工艺流程复杂,对设备的要求较高,不适用于大规模的工业化生产。聚合物改性的另一重要方向是材料表面的超疏水改性^[7-10],如采用氧气等离子体刻蚀和表面氟化处理的方法来制备 PC 的超疏水表面,但经过磨损测试后,PC

* Corresponding authors. hdn_necn@163.com; tongqin_7557@163.com

Received December 28, 2018; revised March 26, 2019; published online April 11, 2019.

Project supported by the Major National Scientific Research Projects (No. 2015CB931902) and the Shanghai Science and Technology Development Funds (No. 16QB1402200).

国家重大科学研究计划(No. 2015CB931902)和上海市青年科技启明星计划(B类)(No. 16QB1402200)资助项目。

表面的含 F 量下降, 疏水性纳米层薄膜受到破坏, 材料的超疏水特性丧失^[11]. 因此, 制备具有一定稳定性的疏水性聚碳酸酯材料, 成为研究的重要方向. 将氟原子引入到聚合物中, 可以使材料的表面能降低, 疏水性增强, 耐热性提高^[12], 但含氟聚碳酸酯的疏水性仍有待提高.

全氟环丁基(perfluorocyclobutyl, PFCB)芳基醚是由三氟乙烯基芳基醚在加热的条件下发生 $[2\pi+2\pi]$ 成环反应所形成^[13], 具有一种特殊的氟原子组成形式. 全氟环丁基可看作是被“弯折”的全氟烷基链, 因此具有类似于全氟烷基链的疏水性, 芳基可以提供较高的热分解温度, 提高热稳定性, 同时全氟环丁基与芳氧基之间存在无规则顺反构型, 可阻碍高分子链段的有序排列, 赋予材料高透光性和低介电常数等性质^[14-18]. 鉴于全氟环丁基芳基醚结构的优异性能, 我们设计合成了含有全氟环丁基芳基醚结构的双酚单体 PFCB2OH, 并将其与三光气反应合成聚碳酸酯(PFCBPC)(图 1). 为了进一步研究全氟环丁基芳基醚基团的引入对聚碳酸酯性能的影响, 我们以不同比例的 PFCB2OH 和双酚 A 单体为原料, 与三光气反应制备一系列聚碳酸酯材料, 并进行性能比较. 研究结果显示, 全氟环丁基芳基醚结构的引入可以提高聚碳酸酯材料的热稳定性和疏水性.

图 1 单体 PFCB2OH 的化学结构

Figure 1 Chemical structure of monomer PFCB2OH

1 结果与讨论

1.1 聚碳酸酯单体的合成与表征

单体 PFCB2OH 的合成路线如 Scheme 1 所示, 以商业化的对羟基苯甲醚为前体, 首先与 1,2-二溴四氟乙烷在无水的条件下进行亲核取代反应生成 2-溴四氟乙氧基苯甲醚类中间体. 其中 Cs_2CO_3 既充当了干燥剂的作用, 又充当了碱的作用, 之后在锌粉作用下经过脱卤化反应得到 4-(三氟乙氧基)苯甲醚, 在加热条件下进行 $[2\pi+2\pi]$ 成环反应得到二聚中间体(PFCB2OMe)^[13], 最后经 BBr_3 脱除甲氧基得到含全氟环丁基芳基醚结构的

单体(PFCB2OH).

图式 1 聚碳酸酯单体 PFCB2OH 的合成路径

Scheme 1 Synthesis of the polycarbonate monomer PFCB2OH

通过 ^1H NMR, ^{19}F NMR, FT-IR 等谱图对单体 PFCB2OH 的化学结构进行了表征. 图 2 为单体 PFCB2OH 的核磁氢谱, δ 6.79 处的 c 峰归属于苯环上羟基邻位质子峰, δ 7.03 处的 b 峰归属于苯环上羟基邻位质子峰^[19], δ 9.64 处的 a 峰归属于羟基的质子峰. 从 PFCB2OH 的 ^{19}F NMR 谱图(图 3)中可以看到, PFCB 的特征峰出现在 δ -128.08~-132.51 之间^[20,21]. 图 4 为 PFCB2OH 单体的红外谱图, 其中 961 cm^{-1} 为 PFCB 的特征吸收峰^[22]. 以上谱图结果证明了制备所得产物的化学结构与目标产物相符.

图 2 单体 PFCB2OH 的核磁共振氢谱谱图

Figure 2 ^1H NMR spectrum of PFCB2OH ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz)

1.2 聚碳酸酯的合成与表征

在成功制备得到 PFCB2OH 单体后, 我们以三光气作为偶联剂, 以单体 PFCB2OH 为原料, 三乙胺为缚酸剂, 制备得到白色固体, 即主链含有全氟环丁基芳基醚结构的聚碳酸酯 PFCBPC, 具体合成过程如 Eq. 1 所示.

图3 单体 PFCB2OH 的核磁氟谱谱图

Figure 3 ^{19}F NMR spectrum of PFCB2OH ($\text{DMSO}-d_6$ 400 MHz)

图4 单体 PFCB2OH 的红外谱图

Figure 4 FT-IR spectrum of PFCB2OH

通过 ^1H NMR, ^{19}F NMR, FT-IR 和 GPC 等手段对合成的聚合物进行表征. 图 5 为聚合物 PFCBPC 的核磁氢谱, δ 7.11~7.25 处的特征峰归属于苯环上羟基邻间位质子峰. 从 PFCBPC 的 ^{19}F NMR 谱图(图 6)中, 可以看到在 $-126.39 \sim -132.20$ 之间出现明显的特征峰, 证明了全氟环丁基芳基醚结构的存在. 图 7 为 PFCBPC 的红外谱图, 3060 cm^{-1} 处的吸收峰对应于苯环碳氢伸缩振动, 1780 cm^{-1} 处的吸收峰对应于苯环羰基的伸缩振动, $1600, 1500, 833\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 1,4-二取代苯环的骨架振动, 1166 cm^{-1} 处的吸收峰对应于酯键的碳氧伸缩振动, 961 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 PFCB 环的特征吸收峰, 其中 2359 cm^{-1} 对应于空气中 CO_2 的吸收峰. 以上表征结果确定了聚合物 PFCBPC 的化学结构. 通过 GPC 测得合成聚合物的数均分子量为 12500, 分散度为 1.33. 全氟环丁基芳基醚结构中无规分布的顺式和反式构型对聚合物 PFCBPC 的溶解性具有很大贡献, 其良好的溶解性使得 PFCBPC 能够进行溶液加工, 同时由于全氟环丁基芳基醚结构的引入, 赋予聚碳酸酯良好的柔

性, 减小了聚合物分子的应力缺陷, 提高了其加工性能.

图5 聚合物 PFCBPC 的核磁共振氢谱谱图

Figure 5 ^1H NMR spectrum of PFCBPC (CDCl_3 400 MHz)

图6 聚合物 PFCBPC 的核磁共振氟谱谱图

Figure 6 ^{19}F NMR spectrum of PFCBPC (CDCl_3 400 MHz)

为了进一步探究全氟环丁基芳基醚结构对聚合物的性能影响, 以不同比例的 PFCB2OH 单体和双酚 A 单体为原料, 合成了一系列具有不同全氟环丁基芳基醚基团含量的聚碳酸酯材料, 合成方法与 PFCBPC 类似 (Eq. 1), 并对合成的聚合物进行了表征. 由 GPC 测得合成聚合物材料的数均分子量和分散度, 具体结果见于表 1. 从表 1 结果可以看出, 不同单体比例合成的聚碳酸酯的数均分子量在同一级别, 且随着单体 PFCB2OH 投料

图7 聚合物 PFCBPC 的红外谱图
Figure 7 FT-IR spectrum of PFCBPC

比例的增大,聚碳酸酯的分散度逐渐降低,分子量的分布越来越均匀。

表1 聚碳酸酯的数均分子量

Table 1 The average molecular weight of polycarbonates

Sample	[PFCB2OH] : [BPA]	M_n	M_w/M_n
PFCBPC	1 : 0	12500	1.33
PFCBPC1	1 : 1	11600	1.37
PFCBPC2	1 : 2	16200	1.41
PFCBPC3	1 : 3	15400	1.43
PC	0 : 1	12500	1.46

1.3 聚碳酸酯的热稳定性和疏水性

为了研究全氟环丁基芳基醚结构对聚碳酸酯性能的影响,对不同单体比例合成的聚碳酸酯的热稳定性及疏水性进行了探究。首先采用热重分析(TGA)对聚碳酸酯的热稳定性进行了考察,具体结果如表2所示。从表2的TGA数据可以看到,只以PFCB2OH单体为原料合成的聚碳酸酯(PFCBPC)的分解温度最高,达到了351℃,且5%质量热重损失温度为392℃,10%质量热重损失温度为412℃,展示了优异的热稳定性。此外可以看出,随着聚合物单体中PFCB2OH单体含量的增加,聚碳酸酯的热分解温度基本呈逐渐增高的趋势,热稳定性也逐渐提高,说明全氟环丁基芳基醚结构的引入会提高聚碳酸酯的热稳定性。此外,我们对合成聚碳酸酯材料进行了透光率测试,由紫外可见光谱的透过率数据

(表2)可以看出,聚碳酸酯均具有很高的可见光透过率,全氟环丁基芳基醚结构的引入对聚合物的透明性没有影响。

通过测试材料与去离子水的接触角对合成聚碳酸酯的疏水性进行了探究,实验结果见表2。从表2可以看出,水滴在PFCBPC薄膜上的接触角为110°,传统的以双酚A(BPA)为单体合成的聚碳酸酯(PC)薄膜与水的接触角为50°(如图8所示),说明全氟环丁基芳基醚结构的引入会显著增大聚碳酸酯表面的疏水性能。此外,随着聚合物单体中PFCB2OH单体含量的增加,聚碳酸酯薄膜与水的接触角逐渐增大,即聚碳酸酯的疏水性逐渐提高,证明了全氟环丁基芳基醚结构对聚碳酸酯材料表面性质的影响。全氟基团具有较低的表面能,易于形成氟碳相,具有向材料表面迁移的趋势,从而能够降低材

图8 PFCBPC 和 PC 薄膜表面与水的接触角

Figure 8 Contact angle of water on PFCBPC and PC films

料表面处薄膜与空气的界面能来提高材料的疏水性能。

2 结论

合成了具有全氟环丁基芳基醚结构的单体(PFCB-2OH),并将其与三光气反应合成聚碳酸酯 PFCBPC,成功将全氟环丁基芳基醚结构引入聚碳酸酯主链。通过对以不同比例的PFCB2OH单体和双酚A单体(BPA)为原料缩合聚合制备的一系列具有不同全氟环丁基芳基醚含量的聚碳酸酯的性质进行比较,结果显示在不降低聚合物透明性的前提下,全氟环丁基芳基醚结构的引入可以显著提高聚碳酸酯材料的热稳定性和疏水性,并使得聚碳酸酯具有很好的分散度。

表2 聚碳酸酯的接触角和热稳定性

Table 2 Contact angle and thermostability of polycarbonates

Sample	[PFCB2OH] : [BPA]	Contact angle/(°)	T_g^a /°C	T_d^c /°C	$T_d(5\%)^c$ /°C	$T_d(10\%)^c$ /°C
PFCBPC	1 : 0	110	130	351	392	412
PFCBPC1	1 : 1	89	101	316	385	407
PFCBPC2	1 : 2	83	103	310	380	397
PFCBPC3	1 : 3	80	103	310	370	392
PC	0 : 1	50	121	308	374	396

^a The transmittance of the polymer in visible light; ^b T_g represents the glass transition temperature of the polymer under a nitrogen atmosphere; ^c T_d , $T_d(5\%)$ and $T_d(10\%)$ represent the decomposition temperature, the temperature of 5% mass loss and the temperature of 10% mass loss of the polymer under nitrogen atmosphere, respectively.

3 实验部分

3.1 实验原料

三光气(98%), 梯希爱; 对羟基苯甲醚(99%), 锌粉, 阿拉丁; 碳酸铯, 麦克林; 1,2-二溴四氟乙烷(99%), 三溴化硼(99.99%), 阿达玛斯; 四丁基溴化铵(99%), 双酚 A (96%), 北京百灵威科技有限公司. 所用试剂均从国药集团化学试剂有限公司购买. 化合物 PFCB2OMe 按已报道的方法合成^[13].

3.2 测试方法和仪器

核磁共振采用的是 JEOL ECZ 400S 型核磁共振仪测定, 氘代试剂为氘代氯仿和氘代二甲基亚砜, 氢谱的内标为四甲基硅烷(TMS), 氟谱的外标为三氟乙酸; 红外光谱(FT-IR)采用 Nicolet AVATAR-360 傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片); 热失重分析(TGA)采用 TA Discovery TGA 55 热分析仪, 在 N₂ 中测试, 加热速率为 10 °C/min; 分子量采用 Waters 1515 凝胶色谱仪, 四氢呋喃为淋洗剂, 线性聚苯乙烯为标准样品; 紫外可见光谱采用 Hitachi U-2910 分光光度计; 差示扫描量热分析(DSC)采用 TA Discovery DSC 250 差示扫描量热仪, 在 N₂ 中测试, 加热速率为 10 °C/min; 接触角测量采用 XG-CAMB1 静态接触角测量仪.

3.3 单体 PFCB2OH 的合成

对 250 mL 装有滴液漏斗和抽气头的三口瓶进行泵抽-煤气焰烘烤-充氮气, 循环三次, 冷却至室温. 向三口瓶中加入 PFCB2OMe (46.0 g, 0.113 mol)和二氯甲烷(150 mL), 搅拌 10 min. 用循环水泵将体系温度降低至 0 °C, 搅拌下将 BBr₃ (25 mL, 0.226 mol)分批滴入三口瓶, 用时 30 min. 滴加完毕后混合物升温至室温, 搅拌 3 h, 加入 250 mL 去离子水, 用 150 mL 乙酸乙酯萃取 3 次, 除去有机溶剂得到 40 g 灰色黏性固体, 产率 93%. m.p. 104 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 6.79 (d, *J*=6.84 Hz, 2H), 7.03 (t, *J*=6.84 Hz, 4H), 9.61 (d, *J*=7.90 Hz, 4H); ¹⁹F NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : -128.08 ~ -132.51; FT-IR (KBr) ν : 3524, 2363, 2332, 1660, 1500, 1185, 961 cm⁻¹; HRMS calcd for C₁₆H₁₀O₄F₆ 380.22, found 380.00.

3.4 聚碳酸酯的合成

在 100 mL 三口烧瓶中, 加入一定体积的 1 mol/L NaOH 的去离子水溶液, 之后加入等体积的溶有 1 equiv. 单体(不同摩尔比的 PFCB2OH 和 BPA)的二氯甲烷溶液、转子以及 0.05 equiv. 四丁基溴化铵. 将体系置于 0 °C 冰水浴中保持 20 min 后, 开始滴加二倍体积的含有 1.2 equiv. 三光气的二氯甲烷溶液, 同时开始滴加 1.4 equiv.

三乙胺(当二氯甲烷溶液滴加 2/3 体积时, 加入 3/10 体积的三乙胺; 当二氯甲烷溶液滴加结束时再滴加 3/10 体积的三乙胺; 最后反应 30 min 后将剩余的三乙胺加入体系). 滴加结束后, 使体系自然恢复至室温, 反应过夜. 反应停止后, 用去离子水萃取有机相, 直至水中无 Cl⁻ (硝酸银去检验). 之后除去溶剂, 用四氢呋喃溶解残余物, 在冰甲醇中沉降, 得到一系列白色聚合物.

PFCBPC: 产率 83%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.11~7.25 (m, 8H); ¹⁹F NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : -126.39 ~ -132.20; FT-IR (KBr) ν : 3060, 1780, 1600, 1500, 1166, 961, 833 cm⁻¹. GPC: *M_n*=12500, *M_w*/*M_n*=1.33.

PFCBPC1: 产率 86%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 1.63~1.66 (m, 6H), 7.15~7.38 (m, 16H); ¹⁹F NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : -126.64 ~ -131.45; FT-IR (KBr) ν : 2969, 2364, 2334, 1778, 1515, 1162, 1012, 957 cm⁻¹. GPC: *M_n*=11600, *M_w*/*M_n*=1.37.

PFCBPC2: 产率 78%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 1.63~1.66 (m, 6H), 7.14~7.25 (m, 16H); ¹⁹F NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : -128.62 ~ -131.88; FT-IR (KBr) ν : 3080, 2363, 2345, 1783, 1506, 1160, 962 cm⁻¹. GPC: *M_n*=16200, *M_w*/*M_n*=1.41.

PFCBPC3: 产率 74%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 1.63~1.67 (m, 6H), 7.14~7.25 (m, 16H); FT-IR (KBr) ν : 2969, 2363, 2339, 1778, 1500, 1148, 1018, 962 cm⁻¹. GPC: *M_n*=15400, *M_w*/*M_n*=1.43.

PC: 产率 82%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 1.63~1.66 (m, 6H), 7.14~7.25 (m, 16H); FT-IR (KBr) ν : 2969, 2363, 2332, 1778, 1512, 1191, 1093, 827 cm⁻¹. GPC: *M_n*=12500, *M_w*/*M_n*=1.46.

辅助材料(Supporting Information) 单体 PFCB2OH 及聚合物 PFCBPC, PFCBPC1, PFCBPC2, PFCBPC3, PC 的 ¹H NMR、¹⁹F NMR、FT-IR 谱图及 GPC 曲线. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Jang, M.; Chan, K. P.; Lee, N. Y. *Sens. Actuators, B* **2014**, *193*, 599.
- [2] Seubert, C.; Nietering, K.; Nichols, M.; Wykoff, R.; Bollin, S. *Coatings* **2012**, *2*, 221.
- [3] Choi, M. C.; Kim, Y.; Ha, C. S. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 581.
- [4] Lahijania, Y. Z. K.; Mohseni, M.; Bastani, S. *Tribol. Int.* **2014**, *69*, 10.
- [5] Liu, Z.; Zhang, X.; Murakami, T.; Fujishima, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 1434.
- [6] Hu, D.-B. *M.S. Dissertation*, Wuhan University of Technology, Wuhan, **2013** (in Chinese).
- [7] Shirlcliffe, N. J.; Mchale, G.; Newton, M. I. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1203.
- [8] Liu, X.; Dai, B.; Zhou, L.; Sun, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 497.

- [9] Youngblood, J. P.; McCarthy, T. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6800.
- [10] Teshima, K.; Sugimura, H.; Inoue, Y.; Takai, O.; Takano, A. *Langmuir* **2003**, *19*, 10624.
- [11] Zheng, Z.-L. *M.S. Thesis*, Hefei University of Technology, Hefei, **2013** (in Chinese).
(郑正龙, 硕士学位论文, 合肥工业大学, 合肥, **2013**.)
- [12] Pagliaro, M.; Ciriminna, R. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4981.
- [13] Babb, D. A.; Ezzell, B. R.; Clement, K. S.; Richey, W. F.; Kennedy, A. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 3465.
- [14] Rizzo, J.; Harris, F. W. *Polymer* **2000**, *41*, 5125.
- [15] Liu, S.; Jiang, X.; Ma, H.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3514.
- [16] Jin, J.; Smith, D. W.; Topping, C. M.; Suresh, S.; Chen, S.; Foulger, S. H.; Rice, N.; Nebo, J.; Mojazza, B. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9000.
- [17] Ma, H.; Wu, J.; Herguth, P.; Chen, B.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1187.
- [18] Corley, C. A.; Guenther, A. J.; Sahagun, C. M.; Lamison, K. R.; Reams, J. T.; Hassan, M. K.; Morgan, S. E.; Iacono, S. T.; Mabry, J. M. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 105.
- [19] Li, Y.; Zhang, S.; Tong, L.; Li, Q.; Li, W.; Lu, G.; Liu, H.; Huang, X. *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 354.
- [20] Jia, M.; Zhou, M.; Li, Y.; Lu, G.; Huang, X. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 920.
- [21] Spraul, B. K.; Suresh, S.; Jin, J.; Smith, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7055.
- [22] Yuan, C.; Wang, J.; Jin, K.; Diao, S.; Sun, J.; Tong, J.; Fang, Q. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6311.

(Zhao, X.)