

· 专论 ·

可见光光解调控聚合

孟令齐 汤秀慧 安泽胜*

(吉林大学化学学院 超分子结构与材料全国重点实验室 长春 130012)

摘要 光解调控聚合以光为外场调控手段, 无需外加引发剂与催化剂, 凭借其可精确控制反应发生时间与空间位置的特点, 以及高聚合活性, 已发展为一种重要的合成工具. 然而, 该技术仍面临聚合速率与可控制度之间矛盾、高能量光源依赖、对氧气敏感、以及引发转移终止剂种类有限等挑战. 我们近年来结合理论计算与实验验证, 发展了一系列新型引发转移终止剂, 对光解调控聚合机理有了较为深入的理解, 建立了快速、可控、耐氧的三重态增强的光解调控聚合(TEPP)新方法. 本文系统总结了基于二硫代氨基甲酸酯类引发转移终止剂的多类新型光控聚合体系, 在实现超高分子量可控聚合、长波长驱动、高效耐氧等方面表现出显著优势, 并对设计理念与聚合性能进行了深入阐述, 以期对光控自由基聚合技术的进一步发展提供参考.

关键词 光解调控聚合; 自由基聚合; RAFT聚合; 可见光; 氧气耐受性

引用: 孟令齐, 汤秀慧, 安泽胜. 可见光光解调控聚合. 高分子学报, 2026, 57(5), 1093–1107.

Citation: Meng, L. Q.; Tang, X. H.; An, Z. S. Visible light photoiniferter polymerization. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(5), 1093–1107.

可逆失活自由基聚合(reversible deactivation radical polymerization, RDRP)是一类强大的合成结构规整聚合物的方法, 广泛应用于功能聚合物材料的制备^[1,2]. 该方法的核心机理是在活性增长链自由基与休眠种之间快速建立动态可逆的平衡, 大幅度抑制了双基终止与链转移副反应, 从而实现了聚合物分子量、分子量分布以及拓扑结构的精准调控. 在众多RDRP技术中, 光引发转移终止(photoiniferter)聚合无需加入外源自由基引发剂和催化剂, 在聚合过程中引发转移终止剂(iniferter)同时起到引发聚合、链转移和链终止的作用^[3]. 该方法体系简单, 条件温和, 且具有高度的时间和空间光控能力, 可实现聚合的即时启动与精确暂停. 因此, 光引发转移终止聚合受到了越来越多的关注, 逐渐发展成为一种主流的可逆失活自由基聚合方法, 已在聚合诱导自组

装^[4]、3D打印^[5]和自愈合材料^[6]等领域展示了应用前景.

“Iniferter”这一概念由Otsu等^[7,8]在1982年提出(图1), 意为“引发-转移-终止剂”. 尽管人们对光引发转移终止聚合调控机理的理解仍有待完善, 目前普遍接受的光引发转移终止聚合机理^[9]如图2所示. 常用的引发转移终止剂的结构通常为硫羰基硫衍生物, 其中Z稳定基团应具备稳定自由基中间体的能力, R离去基团应易于断裂并能够高效引发聚合. 因此, Z和R基团的结构对聚合速率和聚合调控至关重要. 光激发引发转移终止剂从基态跃迁至激发态, 发生C—S键断裂, 产生一个活性较高的碳中心自由基和一个较为稳定的硫羰基硫自由基, 碳中心自由基引发单体发生聚合反应, 而硫羰基硫自由基能够与增长链自由基($P_m\cdot$)可逆结合, 使其可逆失活, 从

2025-12-24收稿, 2026-01-09录用, 2026-02-27网络出版.

基金项目: 国家重点研发计划(项目号 2021YFA1501600)和国家自然科学基金(基金号 22193020, 22193024, 22371089).

* 通信联系人, E-mail: anzesheng@jlu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25326; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7555

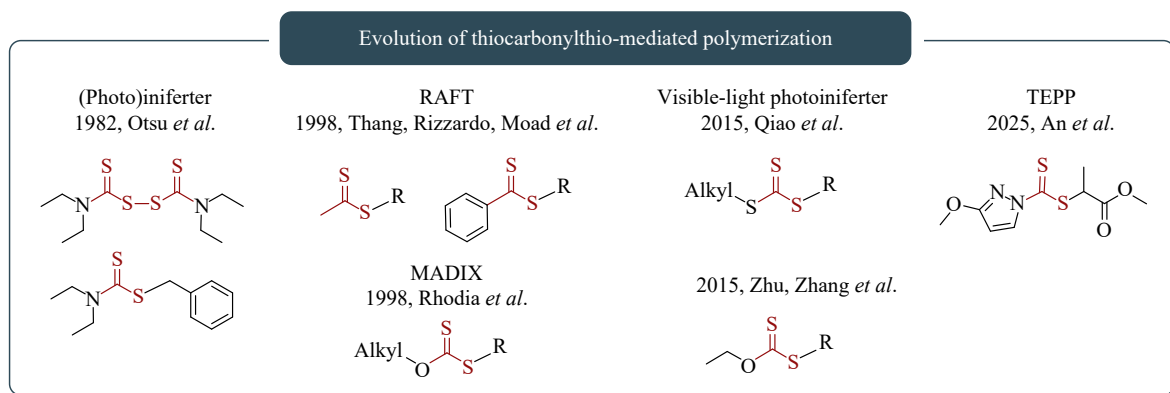


Fig. 1 Evolution of thiocarbonylthio-mediated polymerization.

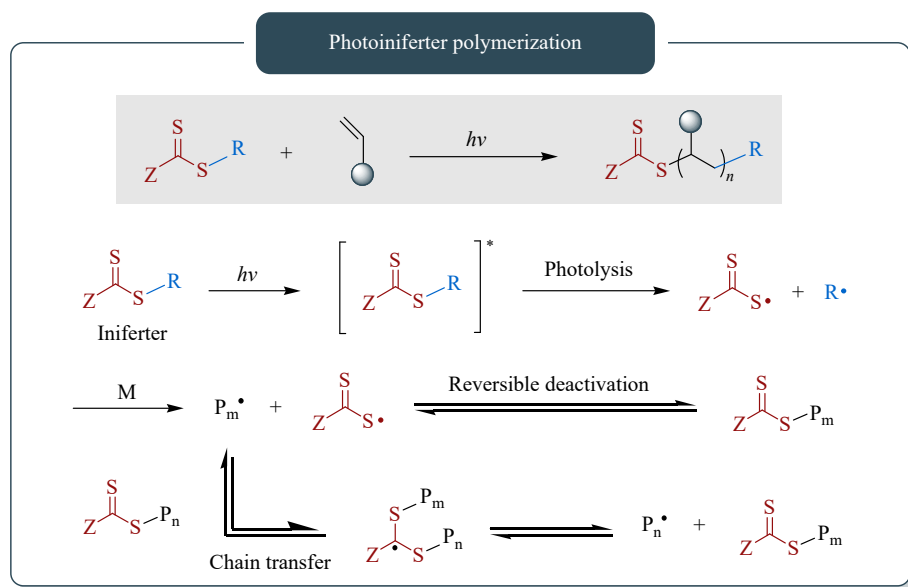


Fig. 2 Photoiniferter polymerization.

而降低了聚合过程中活性自由基的浓度,抑制了双基终止等副反应的发生.光引发转移终止聚合也受可逆(或等价)链转移过程的调节, $P_m\cdot$ 与休眠链($P_n-S(C=S)Z$)发生加成反应,形成加成自由基中间体, $P_m\cdot$ 和 $P_n\cdot$ 进行快速链转移并以相同的几率从中间体断裂,使所有聚合物链在聚合过程中均匀生长,实现对聚合物分子量的控制.

“Photoiniferter polymerization”从字面可以翻译为“光引发转移终止聚合”,读起来生硬且繁琐.如果不从字面进行翻译,而是从上述机理的角度出发,该方法可以称为“光解调控聚合”;其中“光解”对应光激发调控试剂产生自由基的反应步骤,而无论可逆结合还是可逆链转移都是“调控”聚合的机制.“光解调控聚合”规避了直译带来的别扭,也能反映聚合调控的内在机制,在此尝试以此聚合方法称谓与读者讨论.在

本文后续行文中,将photoiniferter聚合称为光解调控聚合.

Otsu最初的iniferter基于 N,N -二烷基二硫代氨基甲酸酯^[7,8],由于该结构的 Z 基团对中间体自由基的稳定性不足,导致所产生的硫自由基具有一定的引发活性(与可逆失活进行竞争),另外其链转移系数较小,进行可逆链交换的效率较低,最后苄基自由基对苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯并非合适的引发剂^[10],因此,其调控聚合的能力较差,所合成的聚合物分子量分散度较高.有趣的是,基于硫羰基硫这一核心结构,Thang、Rizzardo和Moad等于1998年提出了可逆加成-断裂链转移(reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT)聚合方法^[11],同一年法国Rhodia公司申请了基于黄原酸酯链转移剂的专利,他们称该聚合方法为Macromolecular Design via the

Interchange of Xanthates (MADIX)^[12]. 他们通过系统研究 Z 和 R 基团的结构对不同单体聚合的影响, 发展出分别与高活性和低活性单体适配的链转移试剂; 比如, 二硫代苯甲酸酯和三硫代碳酸酯适合(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、(甲基)丙烯酰胺, 而黄原酸酯适合 *N*-乙烯基酰胺和乙烯基酯类单体的聚合. 可逆加成-断裂链转移聚合大幅度增强了硫羰基硫试剂对聚合的调控能力, 展示出适合单体类别广、聚合体系多样化等优势, 成为目前最为广泛使用的可逆失活自由基聚合方法之一^[13]. 我们发展了一系列酶催化引发可逆加成-断裂链转移聚合的方法^[14-16], 包括辣根过氧化物酶引发^[17,18]、双酶级联催化^[19,20]、酶催化-氧化还原反应^[21,22]、酶-芬顿增强级联催化^[23]、光酶催化^[24-26]、酶-近红外光级联催化^[27,28]等方法, 用于合成线形、嵌段、星形等超高分子量 ($M_n > 1000 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) 聚合物, 揭示了聚合物分子量和分散度对聚合物网络机械性能的影响规律^[29].

热引发可逆加成-断裂链转移聚合的成功, 充分展示了基于链转移剂的可控自由基聚合的巨大潜力, 因此重新激发了研究人员对光解调控聚合这一相关领域的浓厚兴趣^[30,31]. 采用可逆加成-断裂链转移聚合所用的链转移试剂, 高能量射线、紫外光、可见光等光源先后用于光解调控聚合. 相较于 Otsu 最初的光解调控聚合方法, 2015 年, Qiao 等^[32]采用温和蓝光光源激发三硫碳酸酯链转移剂发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 大幅度增强了对丙烯酸酯和丙烯酰胺类单体的聚合调控能力; 类似地, Zhu 等^[33]采用蓝光激发黄原酸酯成功实现了对醋酸乙烯酯的可控聚合. 目前, 光解调控聚合已成为合成超高分子量聚合物的一类重要方法^[34,35].

尽管光解调控聚合获得了长足进展, 该领域仍面临诸多挑战. 和其它可逆失活自由基聚合一样, 光解调控聚合也存在聚合速率和聚合调控之间的内在矛盾: 聚合速率快的体系(如黄原酸酯)往往展示出较低的聚合调控能力, 导致聚合物分子量分布宽、聚合物末端官能度低. 而调控能力强的体系(如二硫代苯甲酸酯、三硫代碳酸酯)则经常受困于较长的诱导期以及较慢的聚合速率. 目前光解调控聚合由于受引发转移终止剂较低量子产率和较低光解速率的限制, 大多采用紫外或短波长可见光光源^[36-38]. 这些高能量的光源可能带来引发转移终止剂不可逆分解和其它自由基副

反应. 氧气能够抑制自由基聚合, 光解调控聚合同样具有氧气敏感性, 导致实验操作往往需要严格的惰性气氛保护, 限制了其在更广泛场景下的应用. 此外, 普适性的引发转移终止剂种类相对有限, 高效可控的光解调控聚合往往需要对引发转移终止剂/单体进行筛选, 制约了其通用性. 为解决上述难题, 我们近年来结合理论计算与实验验证, 对光解调控聚合进行了深入系统的研究, 在一定程度上增强了对引发转移终止剂光物理化学性质及其调控机理的理解, 基于二硫代氨基甲酸酯($\text{ZNC}(=\text{S})\text{SR}$)的基本结构^[39,40], 发展出几类新颖的长波长调控的聚合体系(图3), 显示出聚合速率快、分子量控制能力强、链端保真度高、耐氧性好等特征^[41-47]. 本文旨在系统总结我们在光解调控聚合领域的研究进展, 重点阐述新型引发转移终止剂的设计理念和聚合特征, 凝练聚合调控的内在机制, 并对该领域未来所面临的机遇和挑战进行展望, 以期进一步推动光控聚合的发展.

1 新型引发转移终止剂的分子设计及其光物理化学性质

引发转移终止剂作为聚合的调控试剂, 其结构对试剂本身的光物理性质、波长选择、单体类别、聚合速率以及聚合调控产生决定性的影响. 目前常用的光引发转移终止剂包括二硫代酯、三硫代碳酸酯和黄原酸酯. 其中, 二硫代酯和三硫代碳酸酯因具有较高的链转移系数, 可在较宽波长范围内有效调控高活性单体的聚合. 然而, 它们的光解调控聚合常出现诱导期, 这可能是由于其光解量子产率较低所致. 黄原酸酯具有中等的链转移系数和较高的光解量子产率, 在高活性单体和低活性单体的聚合中都展示出一定的调控效果, 尽管其调控的丙烯酸酯类聚合物分子量往往具有较高的分散度. 此外, 由于黄原酸酯主要在短波长区域有特征吸收, 常需借助紫外光以实现较高聚合速率, 而使用具有高光子能量的紫外光会增加副反应风险. 因此, 理解影响引发转移终止剂性质的关键因素, 并在此基础上合理设计性能更优的结构是当前研究的重点.

我们首先从光物理的角度分析如何提高引发转移终止剂的光解效率(图4(a)). 当引发转移终止剂分子吸收与其能级匹配的光子能量时, 电子从基态(S_0)跃迁到激发态. 激发态的引发转移终止

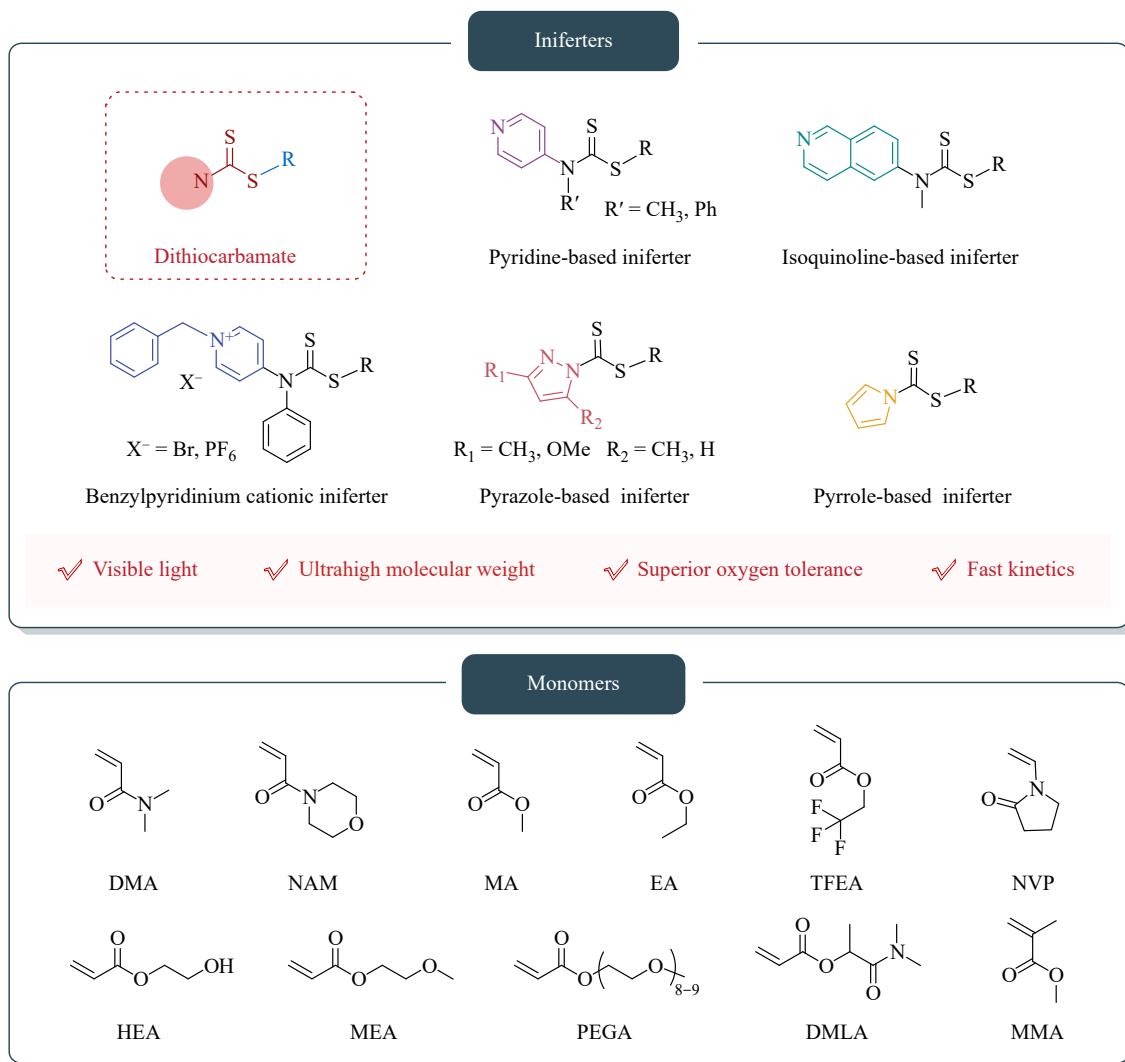


Fig. 3 Dithiocarbamate-based iniferters and controllable monomers.

剂分子可以从单重态窜跃至三重态(ISC). 理论计算研究表明^[48], 引发转移终止剂分子被激发到第一激发单重态(S1)后, 优先跃迁至第二激发三重态(T2), 而后通过内转换(IC)至第一激发三重态(T1), 在T1态完成C—S键的裂解. 若S1和T2的能级值相差较小, S1→T2的转化效率较高. 随后T2→T1的IC通过其不同势能面间的锥形交叉点(CI)进行^[49], 最终获得较高的T1态量子产率(Φ_T). 在分子轨道理论中, 电子跃迁认为是将电子从成键或非成键轨道激发到反键轨道. 在引发转移终止剂中, 目标激发是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁导致一个电子从C=S的 π 键激发到类似的反键轨道, 而 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁涉及从C=S的硫原子上的孤对电子激发到C=S的 π -反键轨道. 对于S1和T1激发态来说, 电子跃迁是 $n \rightarrow \pi^*$, T2则是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 因此, 提高 π 轨道能级, 可以降低n

与 π 的能级差, 使S1和T2态的能级差减小. 可以通过修饰Z基团达到此目的, 一方面可以通过引入供电子基团提高 π 轨道能级. 在二硫代苯甲酸酯类引发转移终止剂的苯环对位引入供电子基团(如甲氧基), 能显著加速光解过程; 反之, 吸电子基团则会减慢反应. 这使得诸如2-氰基-2-丙基-4-甲氧基二硫代苯甲酸酯等试剂表现出远超普通二硫代苯甲酸酯的光解效率^[50]. 另一方面, 可以通过引入重原子, 重原子效应增强了单重态与三重态能级间的旋轨耦合矩阵元(SOCME), 从而促进ISC, 提高 Φ_T . 此外, 引发转移终止剂高的 Φ_T 和T1态能级可以增强三重态氧($^3O_2$)转化为单重态氧($^1O_2$)的光敏过程^[51]. 若引发转移终止剂分子的T1态能级数值远高于 $^3O_2$ 光敏化为 $^1O_2$ 所需能量, 则有望实现耐氧的光解调控聚合. C—S键的裂解在引发转移终止剂分子的T1态下实现, 是

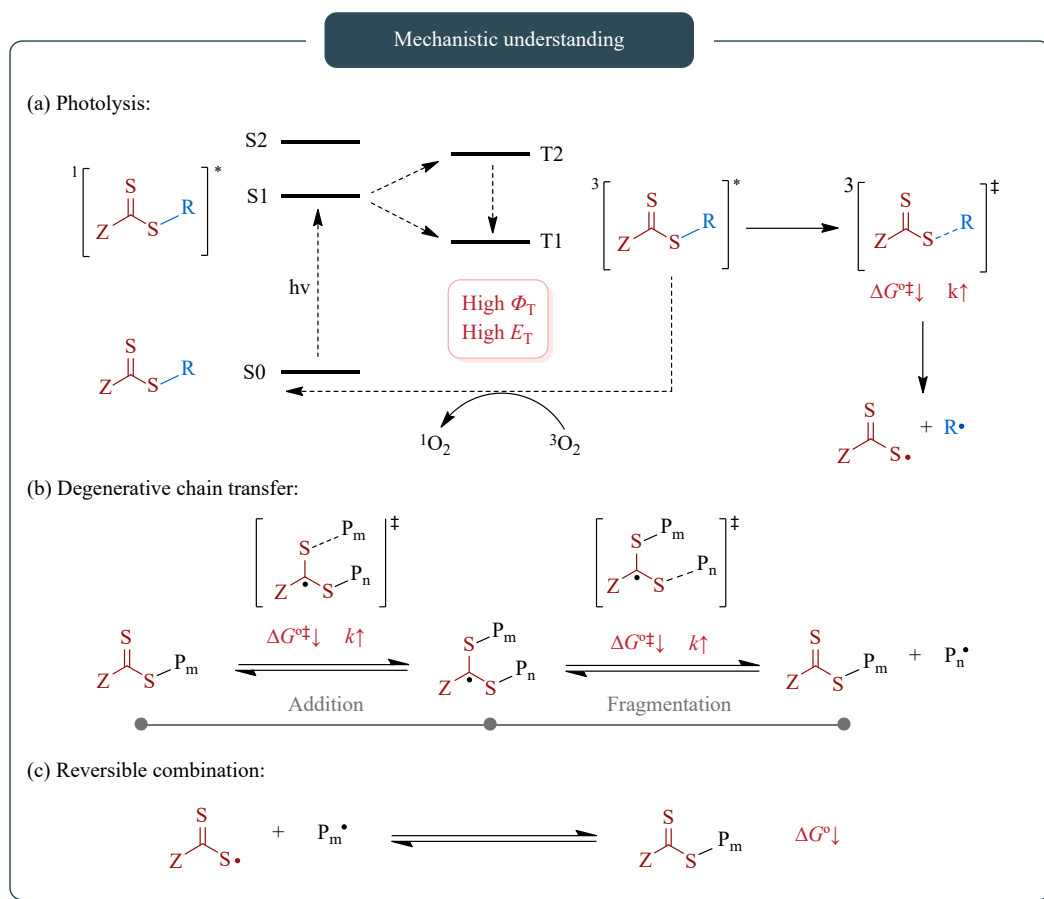


Fig. 4 Analysis of mechanism for efficient, controlled and oxygen-tolerant photoiniferter polymerization. (a) Photolysis; (b) Degenerative chain transfer; (c) Reversible combination.

决定聚合效率的核心步骤, 该反应步骤的能垒越低, 光解速率常数越高. 具有 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁特征的T1态引发转移终止剂呈现出以下状态: 2个S原子的非键轨道 n 上存在空穴, 而 $C=S$ 基团的 π^* 轨道中存在激发电子. T1态引发转移终止剂经历从单占据 π^* 轨道($C=S$)向 σ^* 轨道($C-S$)的电子转移, 形成光解过渡态, 随后发生 $C-S$ 键断裂. σ^* 与 π^* 轨道间能隙缩小, 电子转移能垒降低, 从而加速光解反应. 因此, 在远离 σ^* 轨道的Z基团上引入供电子基团可提升 π^* 轨道能量并对 σ^* 轨道能量影响较小. 此外, 引入杂原子可使高能 n 轨道与 π^* 轨道杂化, 有效提升 π^* 轨道能量, 有利于 $C-S$ 键的光解.

在光解调控聚合中, 光波长的选择决定了所激发的电子跃迁($n \rightarrow \pi^*$ 或 $\pi \rightarrow \pi^*$), 进而影响聚合结果. 引发转移终止剂的分子结构决定了其光吸收特性以及最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)的能级, 从而影响其最大吸收波长($\lambda_{\max}$)和摩尔吸光系数(ϵ). 一般而言, 具有扩展共

轭体系的引发转移终止剂, 其吸收光谱会发生红移($\lambda_{\max}$ 增大), 并伴随 ϵ 值的显著提高. 引入供电子基团则可能导致引发转移终止剂吸收较短波长的光; 黄原酸酯在更短的波长下被激发, 是由于给电子的氧原子直接连接 $C=S$ 键, 导致更大的HOMO-LUMO能隙^[52]. 由于氮原子的电子供给能力增加, 二硫代氨基甲酸酯(非芳环N)的 $\lambda_{\max}$ 也移动到更短的波长^[53]. 因此, 设计具有合适共轭Z基团的引发转移终止剂可实现在长波长光源下的聚合. 此外, 不同结构R基团不仅影响 $C-S$ 键的裂解能力和速率, 也影响单体的引发速率, 但对光谱的影响相对较小.

除光物理化学过程, 可逆链转移也是影响聚合性能的关键机理步骤(图4(b)). 通过修饰引发转移终止剂的结构降低链转移中加成和断裂的能垒, 可以加快聚合速率. 加成反应本质上是 $R\cdot$ 或 $P_n\cdot$ 的单电子进攻引发转移终止剂的 π^* 空轨道, 而供电子取代基导致 π^* 轨道稳定性下降, 从而使加成能垒增大; 吸电子取代基的效果相反. 但不

稳定的加成自由基中间体具有较高的活性, 断裂的能垒可能大幅度降低. 因此, 对引发转移终止剂进行合适的结构修饰需考虑加成与断裂能垒的平衡, 通过提高总体链转移速率常数, 在提高聚合效率的同时增强链转移对聚合的调控能力.

从可逆结合机理考虑, 可逆结合的热力学驱动力越大, 即更负的吉布斯自由能变化(ΔG°)或反向键解离能(-BDE), 对可逆生成休眠链的反应越有利(图4(c)). 因此, 设计具有高的自由基结合能的引发转移终止剂有利于分子量和分散度的调控, 这也许可通过增大S自由基单占据分子轨道(SOMO)能级来实现.

综上所述, C-S键的光解、可逆链转移和可逆结合是光解调控聚合的重要机理步骤, 决定了聚合的速率与调控能力. 通过对引发转移终止剂结构的精准设计, 包括选择合适的核心骨架以及引入特定的取代基, 可以系统地调控其光物理化学性质, 从而优化可逆失活反应平衡以及聚合动力学, 并拓展其在高分子合成领域的应用范围. 下面将结合代表性引发转移终止剂的应用实例, 具体阐述我们近年来如何通过分子结构和聚合体系的设计推动光解调控聚合取得一系列重要进展.

2 基于新型引发转移终止剂的聚合体系

2.1 吡啶类可切换引发转移终止剂

理论上, 聚合物的分散度(D)随着聚合度(DP)的增加而降低, 因此调节高分子量聚合物和多嵌段共聚物的分散度仍然是一个重要挑战. 我们报道了一类酸碱可切换型引发转移终止剂, 用于蓝光(458 nm)调控聚合物分子量的分散度^[41]. 如图5所示, 在聚合反应体系中加入不同用量的酸, 可实现高分子量聚丙烯酸甲酯(PMA)分散度的有效调控(图5(a)). 并且, 随着酸用量增加, 吡啶类引发转移终止剂的光解速率提高, 链转移系数变大, 聚合速率提高. 但是, 过量酸可能促进单体自身的背景光聚合, 导致聚合物分子量的分散度上升. 该方法也适用于其它丙烯酸酯类单体, 酸用量的增加对不同丙烯酸酯类单体均可在较宽分子量范围内实现分散度的调控, 最高分子量达 $500 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其分散度可在1.1至1.6之间调节. 该方法端基保真度高, 可合成全高分散度、全低分散度、以及分散度高低交替的五嵌段共聚物. 这项研究不仅将聚合物分子量的分散度的调控范围拓展至前所未有的高分子量区间, 还深刻揭示

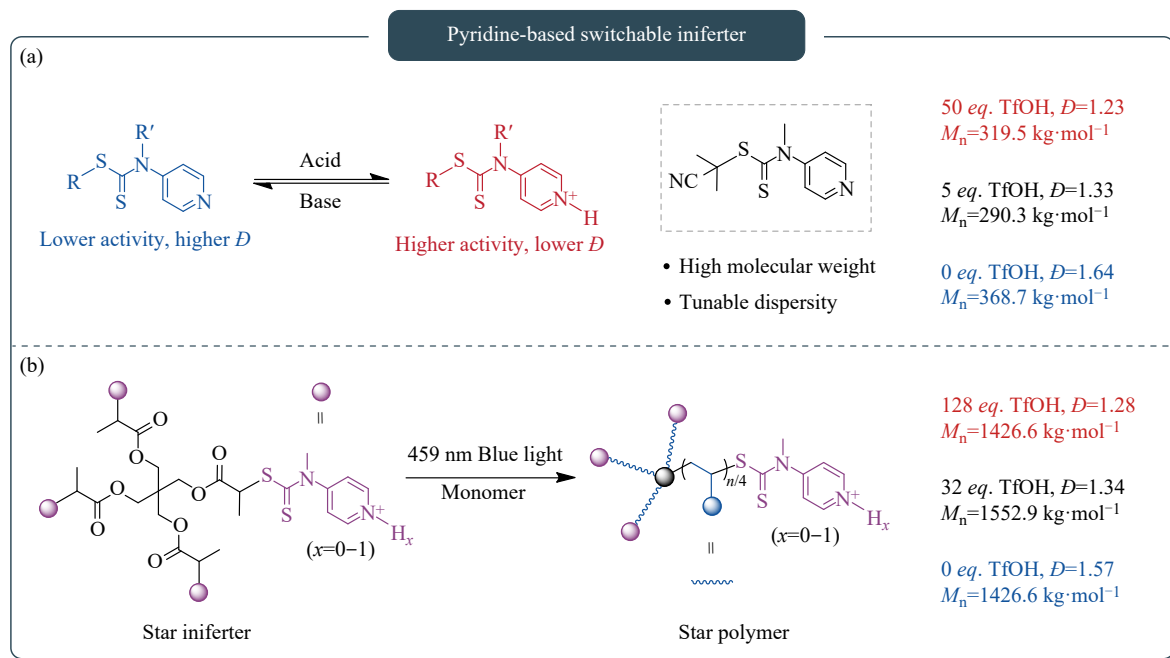


Fig. 5 Pyridine-based switchable iniferter for photoiniferter polymerization of MA under varying acid concentrations. (a) Molecular weight (M_n) and D results for linear polymers, blue light (458 nm, $7.95 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) (Adapted with permission from Ref. [41]; Copyright (2023) Wiley-VCH GmbH); (b) M_n and D results for ultra-high molecular weight star polymers, blue light (459 nm, $7.0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) (Adapted with permission from Ref. [42]; Copyright (2025), American Chemical Society).

了酸碱调节引发转移终止剂的光物理化学性质，为合成具有定制化分子量、序列和分散度的先进聚合物材料提供了强大的工具。

吡啶类可切换引发转移终止剂在光解调控聚合中不仅能够调控线形高分子量聚合物的分散度，也实现了同时具有分散度和拓扑形状控制的超高分子量聚合物。2025年，我们报道了一种四官能团的星形可切换吡啶类引发转移终止剂(图5(b))^[42]，通过优化单体浓度和光照强度，成功获得了分子量超过 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的超高分子量星形聚合物，并实现了其分散度的有效调控(D 从1.57降至1.28)。一锅法扩链实验证实了所得星形聚合物具有高端基保真度，能够进一步合成分散度可控的伪嵌段共聚物，凸显了该体系在构建复杂拓扑结构方面的潜力。最后，通过旋转流变实验证实，在相同分子量和浓度下，星形聚合物由于其紧凑的三维结构降低了链间相互作用，表现出比线性聚合物更低的溶液黏度。同时，在相近分子量和相同拓扑结构的情况下，高分散度的聚合物因其含有少量高分子量聚合物链，导致溶液黏度高于低分散度的聚合物。该工作不仅为合成结构精确、性能可调的超高分子量星形聚合物提供了

创新性方法，也为理解聚合物链拓扑结构与流变性能之间的构效关系提供了重要见解。

2.2 异喹啉类可切换引发转移终止剂

目前，光解调控聚合常受限于紫外或蓝光引发，易导致明显的背景聚合反应，在绝大多数情况下难以实现更加温和的绿光调控。此外，在吡啶类可切换引发转移终止剂的工作中，我们发现一定条件下加入酸会显著加剧单体在蓝光照射下的背景聚合，因此聚合控制能力受限。针对上述问题，我们在吡啶类引发转移终止剂的结构基础上引入共轭结构，合成了异喹啉类可切换引发转移终止剂(图6)，旨在增大引发转移终止剂的吸收波长^[43]。该体系在绿光照射条件下即可高效进行光解调控聚合，成功制备出多种结构明确、分子量分布可控的均聚物，以及由聚合活性迥异的单体组成的二嵌段共聚物。异喹啉类引发转移终止剂相较于吡啶类引发转移终止剂具有更大的共轭体系，因此在可见光区域有更强的吸收，从而展示出更快的光解和聚合速率。并且，随着酸的用量增加，异喹啉类引发转移终止剂的光解速率和聚合速率显著提高，而聚合物的分散度从1.67降低至1.17。在绿光照射下，该体系有效避免了背景

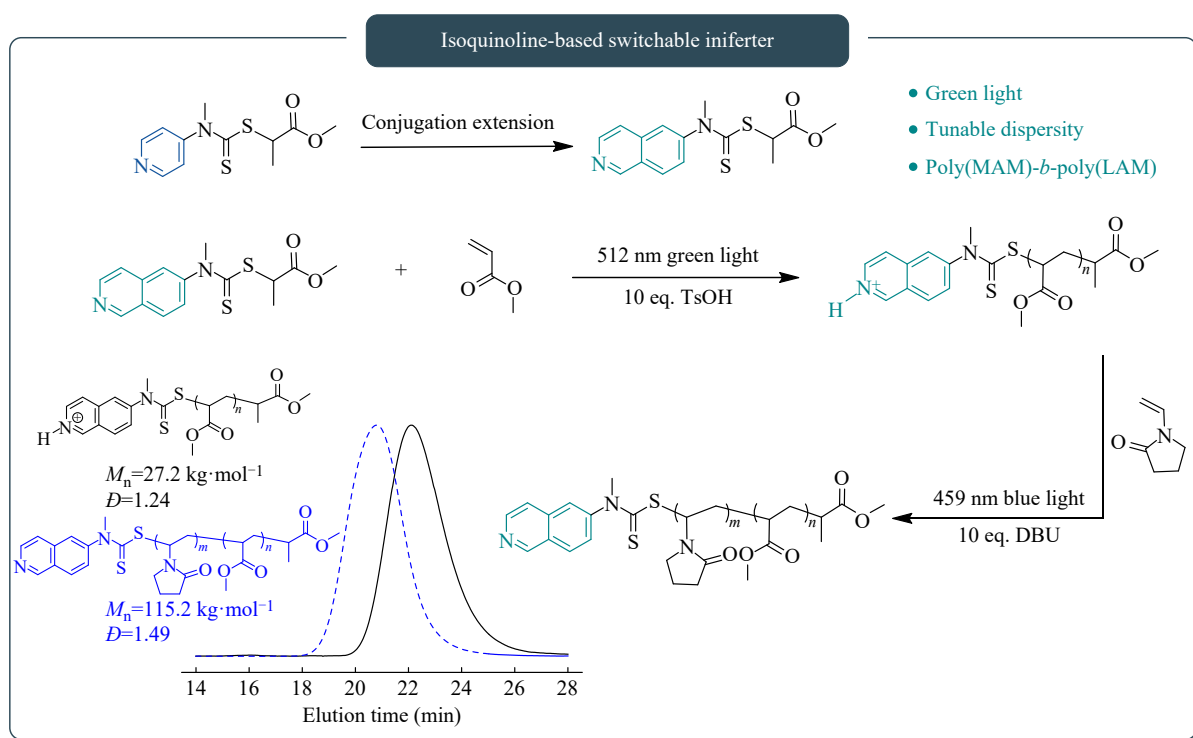


Fig. 6 Two-step synthesis of PMA-*b*-PNVP block copolymers using an isoquinoline-based iniferter under green and blue light irradiation, along with their corresponding GPC traces (left: PMA-*b*-PNVP, right: PMA) (Adapted with permission from Ref. [43]; Copyright (2025), American Chemical Society).

聚合反应, 实现了对丙烯酸甲酯(MA), 丙烯酸乙酯(EA)和 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMA)等单体聚合的高效控制, 并成功调控了聚合物的分子量分布. 更为重要的是, 该方法实现了聚合活性迥异单体的二嵌段共聚物(PMA-*b*-PNVP)的可控合成, 在 10 当量 TsOH 存在下, 通过绿色光照射合成了 PMA ($M_n=27.2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D=1.24$). 随后加入 10 当量 DBU 中和 TsOH, 从而切换异噻啉引发转移终止剂的活性以实现 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)的聚合($M_n=115.2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D=1.49$). 该链延伸过程需蓝光照射, 原因在于 NVP 单体的加入降低了引发转移终止剂的浓度, 且 PNVP 端基的 C-S 键能增大. 该工作提供了一种高效、绿光调控的聚合新体系, 异噻啉类引发转移终止剂的成功开发, 为实现更复杂聚合物的精准合成, 尤其是含活性迥异单体的嵌段共聚物制备, 提供了重要的借鉴.

2.3 苄基吡啶阳离子引发转移终止剂

我们对吡啶类引发转移终止剂进行季铵化, 获得苄基吡啶阳离子引发转移终止剂^[45], 它虽然

失去了酸碱切换的能力, 但是对活性单体是更好的链转移剂. 与其他常用的引发转移终止剂相比, 苄基吡啶阳离子引发转移终止剂具有更强的蓝光吸收和更快的光解速度, 表现出快速的聚合动力学, 其聚合诱导期可以忽略不计. 通过抗衡阴离子交换(Br^- 或 PF_6^-), 苄基吡啶阳离子引发转移终止剂可在水和多种有机溶剂中溶解, 因此适合多类不同溶解性单体的聚合(图 7). 紫外-可见光吸收光谱表明苄基吡啶阳离子引发转移终止剂在蓝光区域具有较强的吸收, 其光解速率远高于传统三硫代碳酸酯类光引发剂, 从而显著缩短甚至消除了诱导期, 实现了更快的聚合动力学. 在多种单体(如 DMA、MA、NAM、PEGA、DMLA)的聚合中, 该体系均能较好地控制分子量(最高可达 $1316.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)并保持较窄的分子量分布. 该研究为在温和蓝光条件下实现高效、可控的自由基聚合提供了新策略, 在聚合高活性单体时无需加入酸, 尤其适用于酸敏感单体和功能化聚合物的合成.

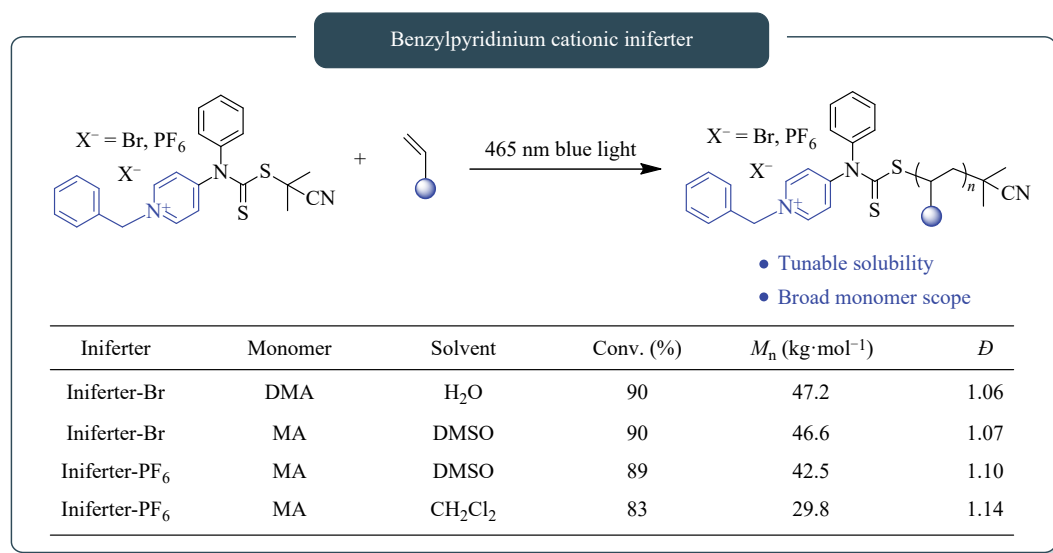


Fig. 7 Benzylpyridinium cationic iniferter with Br^- (Iniferter-Br) or PF_6^- (Iniferter- PF_6) as counterion for photoiniferter polymerization of DMA or MA in different solvents (Adapted with permission from Ref. [45]; Copyright (2025), American Chemical Society).

2.4 吡啶类引发转移终止剂

目前缺少适合多类单体的引发转移终止剂, 发展普适性的引发转移终止剂将大幅度简化适配单体/引发转移终止剂的选择难题. 我们报道了一系列吡啶类引发转移终止剂, 用于蓝光光解调控聚合^[44], 如图 8 所示. 在此之前还没有一种通用方法对不同活性单体利用单一试剂来合成高分子

量聚合物. 吡啶类引发转移终止剂可用于控制多种单体的聚合, 包括高活性单体(例如, MMA、MA (图 8(a)) 和 DMA (图 8(b)) 和低活性单体(NVP) (图 8(c)). 其中, PMA 和 PDMA 可以获得超分子量且分散度较低($D<1.3$). 吡啶类引发转移终止剂具有高摩尔吸光系数和高光解速率, 其在蓝光光照下的聚合速率比黄原酸酯和三硫代碳酸酯更

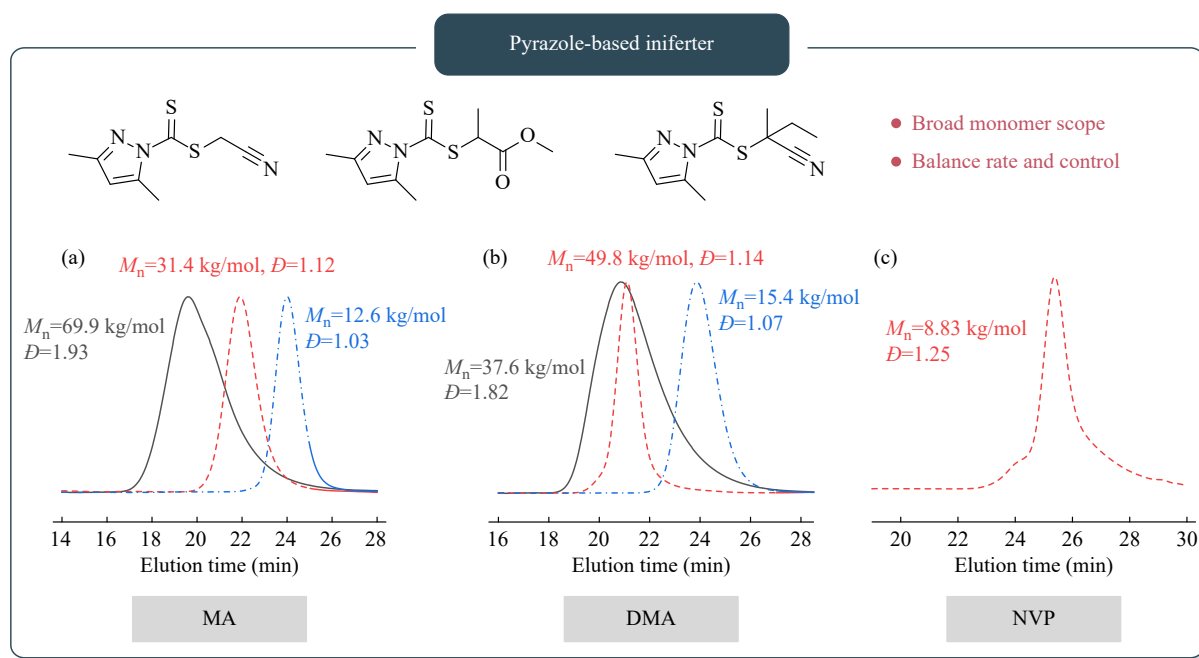


Fig. 8 Comparative data on the synthesis of various polymers under blue light (465 nm, $17.0 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) using pyrazole-based (red line (middle)), xanthate-based (black line (left)), and trithiocarbonate-based iniferter (blue line (right)). (a) MA monomer; (b) DMA monomer; (c) NVP monomer. (This figure has been published in CCS Chemistry [2024]; [Universal Visible-Light Photoiniferter Polymerization] is available online at [DOI: 10.31635/ccschem.024.202404894]).

快. 理论计算发现^[54], 吡唑类引发转移终止剂高效光吸收与快速光解是由于吡唑基团破坏了C=S基团的局部 C_{2v} 对称性, 显著增强了S1态的振子强度、摩尔吸光系数、以及三重态的量子产率. 吡唑基团的 π 电子给予能力适中, 既强于三硫代碳酸酯, 又弱于黄原酸酯, 使其在T1态下的C—S键断裂能垒较低, 光解速率较快. 其链转移效率高则是由于链转移的能垒较低, 链转移速率常数较高, 因此聚合速度更快.

基于图8所示的吡唑类引发转移终止剂的主体结构, 我们发展了甲氧基电子给体取代的衍生物(MOP), 提出了一种三重态增强的光解调控聚合方法(triplet-enhanced photoiniferter polymerization, TEPP)^[46], 如图9所示. 该方法在很大程度上克服了光解调控聚合长期存在的难题: 聚合速率与分子量调控之间的权衡、氧敏感性、以及对高能光的需求. 与含相同R基团的3,5-二甲基吡唑引发转移终止剂(DMP)相比, MOP展现出卓越的光物理特性, 供电子基团带来了高的T1能级($43.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), 显著的 Φ_T (82.9%), 以及低的C—S键裂解能垒($8.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). MOP的T1能级显著高于 $^3\text{O}_2$ 光敏化为 $^1\text{O}_2$ 所需能量($22.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), 可在2 min内完全光敏化 $^3\text{O}_2$, 使得聚合反应可在

开放空气环境下进行. 并且, 高的 Φ_T 和低的C—S键裂解能垒, 使得MOP具有更快的光解速率. 此外, 通过实验和计算发现MOP的链转移系数更高, 链转移决速步的能垒更低, 这说明MOP的整体链转移过程在动力学上比DMP具有更高的效率. 这些结果表明, MOP可以达到超快的聚合速率(图9(a)), 并能够实现分子量和分散度的准确调控(图9(b))以及超高分子量聚合物的可控合成(图9(c)). 我们计算了二硫基自由基的SOMO能级与可逆结合反应的 ΔG° , 表明由于甲氧基的供电子特性, MOP衍生的自由基具有更高的反应活性. 因此, MOP的可逆结合反应热力学优势更为显著. 我们通过高通量微孔板筛选和原位聚合实验(细胞存活率>95%)进一步验证了该体系的可拓展性和生物相容性(图9(d)). 这种TEPP方法融合了超快反应速率、内在氧耐受性以及良好生物相容性, 为精密聚合物合成提供了多功能且强大的平台, 在生物偶联、表面涂层以及3D打印等领域具有广阔应用前景.

2.5 吡咯类引发转移终止剂用于合成可降解聚合物

当前, 全球对可持续塑料的需求不断增长, 驱动可降解聚合物材料的迅速发展^[54-56]. 在聚合

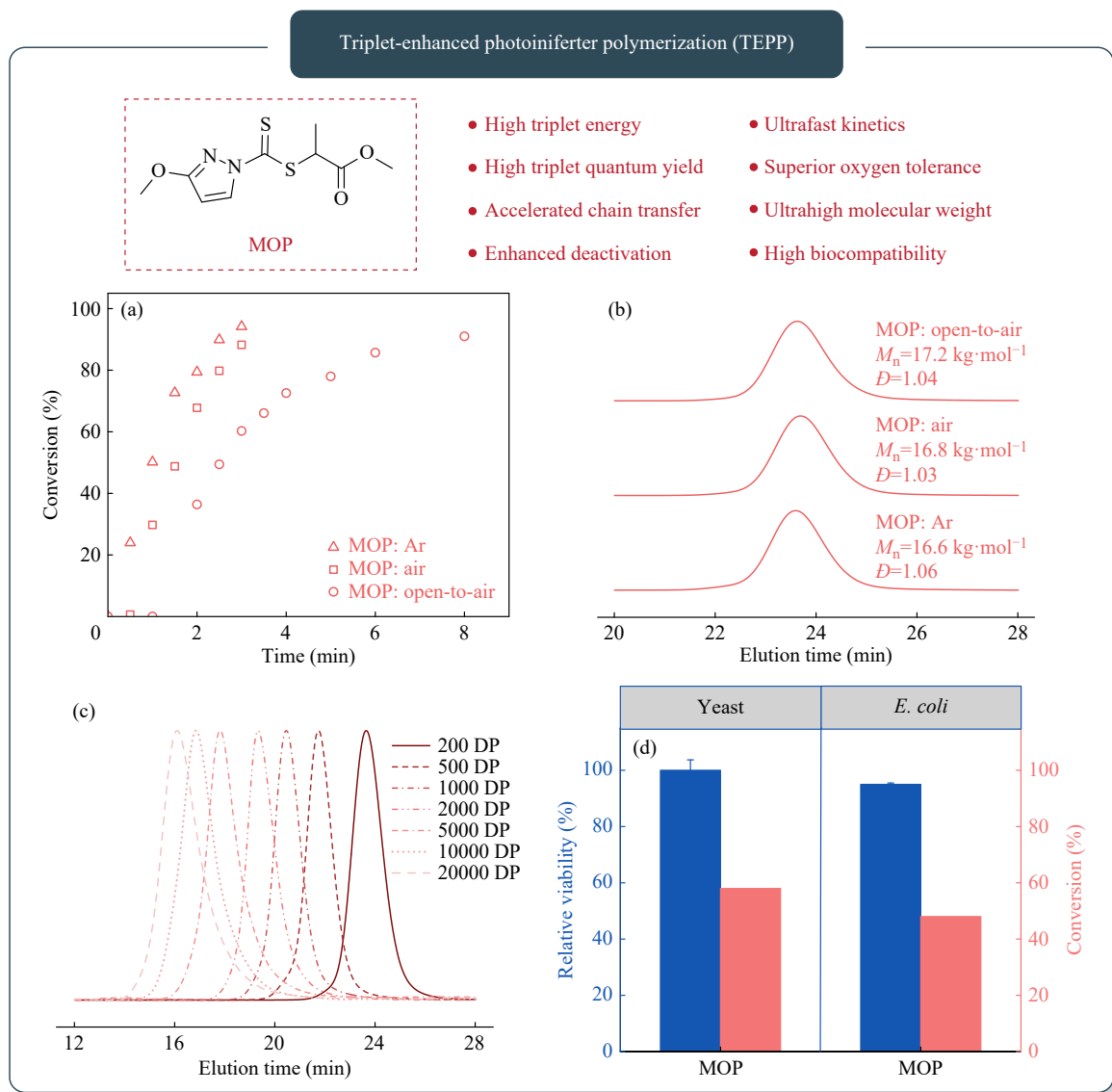


Fig. 9 Advantages of the TEPP method. (a) Kinetic data for TEPP polymerization of DMA under blue light (450 nm, 20 mW·cm⁻²). Ar: sealed system deoxygenated with argon gas for 30 min; air: sealed system without prior deoxygenation; open-to-air: unsealed and nondegassed system; (b) GPC traces of PDMA homopolymer obtained at the end of polymerization; (c) GPC traces of PDMA homopolymers with varying degree of polymerization in argon-deoxygenated and sealed systems; (d) Relative cell viability versus monomer conversion in TEPP polymerization systems in the presence of yeast (10 min) or *Escherichia coli* cells (15 min) (Adapted with permission from Ref. [46]; Copyright (2025) Wiley-VCH GmbH).

物主链中引入可裂解的化学键可以使材料在特定条件下降解^[57-60]. 其中, α -硫辛酸作为一种可再生、商业化的环状二硫化物单体, 可通过开环聚合在主链中嵌入动态二硫键, 是实现材料可控降解的理想构筑单元^[61,62]. 近年来, 可逆加成-断裂链转移等聚合技术已成功应用于 α -硫辛酸与乙烯基单体的共聚, 实现了对聚合物分子量和结构的有效控制^[63]. 然而, 该领域仍面临关键挑战: 现有聚合方法多依赖高温或高能紫外线, 不仅能耗高, 且难以实现精准调控. 为此, 我们开发了

一种蓝光光解调控聚合的新方法^[47], 成功合成了基于 α -硫辛酸衍生物的可降解共聚物, 如图10所示.

我们选用市售的苄基吡咯-1-羧基二硫代酸酯(BPCD)为引发转移终止剂, 它具有较强的 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁. 我们将聚合溶液精确控温在 40 °C, 以消除光热效应, 同时在聚合速率和控制之间达到最佳平衡. 该方法条件温和、反应速率快, 并能精确调控聚合物的分子量与分散性. 该方法适用于丙烯酸酯和丙烯酰胺等常见单体, 且可灵活

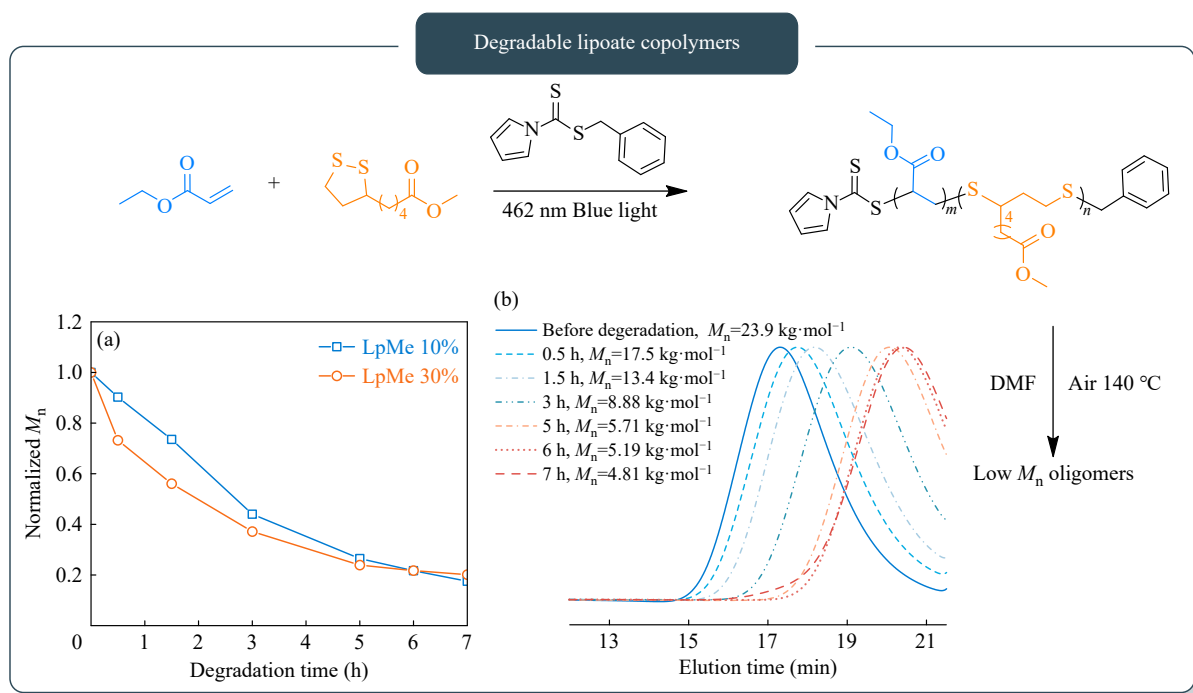


Fig. 10 Photoiniferter polymerization of α -lipoic acid methyl ester (LpMe) and ethyl acrylate copolymers and degradation of the corresponding copolymers. (a) Evolution of normalized molecular weight during thermal oxidation degradation of copolymers containing two different LpMe mole fractions; (b) GPC traces recorded during degradation of the copolymer containing 30% LpMe (Adapted with permission from Ref. [47]; Copyright (2025) American Chemical Society).

调节 α -硫辛酸甲酯(LpMe)在共聚物中的含量. 所制备的共聚物可以通过加热氧化或使用二硫苏糖醇(DTT)还原降解. 比如通过热氧化的方法最终得到了原始分子量17%~20%的低分子量寡聚物. 本研究为利用可再生资源与市售单体可控合成可降解聚合物提供了一个强大、通用且可持续的新策略.

3 总结与展望

系统总结了我们在光解调控聚合方面的研究进展, 特别是通过引发转移终止剂分子设计与结构优化以提升聚合性能方面的系列创新成果, 体现了“结构—性能—应用”一体化的研究思路. 通过理论计算与实验验证相结合, 揭示了影响引发转移终止剂性能的关键光物理与光化学过程: (1)通过调控Z基团的共轭效应与电子性质, 可有效提高光解效率与聚合速率, 缩短或完全消除诱导期, 并实现长波长(如绿光)激发聚合; (2)设计具有高T1能级和 Φ_T 的引发转移终止剂, 利用其高效光敏化 $^3O_2$ 的能力, 成功发展了内在耐氧性的聚合体系; (3)优化引发转移终止剂结构以降低链转移过程的能垒, 可加速聚合动力学, 同时

通过调控可逆结合的热力学(如获得更负的 ΔG°), 可增强可逆失活能力, 实现超高分子量聚合物分子量及分散度的精准控制. 基于上述理解, 我们发展了一系列性能优异的新型引发转移终止剂体系, 包括吡啶类可切换引发转移终止剂、异喹啉类可切换引发转移终止剂、苄基吡啶阳离子引发转移终止剂、吡啶类引发转移终止剂、符合TEPP策略吡啶类引发转移终止剂, 以及用于合成可降解聚合物的吡咯类引发转移终止剂.

尽管我们在光解调控聚合的引发转移终止剂优化与体系创新方面取得了显著进展, 但该方法迈向更广泛应用仍面临机遇与挑战. 未来, 我们期望从以下几个方向继续推动该领域的发展: (1)攻克低聚合速率/低可控性单体的可控聚合难题. 当前体系对丙烯酰胺及丙烯酸酯单体的控制已较为成熟, 但对于甲基丙烯酸酯(如MMA), 由于其单体固有的空间位阻大、聚合速率常数低、以及光解调控聚合中存在争议的副反应^[64], 仍存在聚合速率低、聚合控制性差、所得聚合物分子量的分散度偏大等问题. 未来需要通过精准分子工程, 设计具有更高链转移系数、更低链转移能垒和更高可逆结合驱动力的新型引发转移

终止剂,专门针对此类低聚合速率性/低可控性单体实现分子量与分散度的精准调控。(2)深化在先进制造中的应用,将我们已发展的高性能光解调控聚合体系,特别是具有耐氧、超快特性的TEPP策略,与3D打印、高精度表面图案化、光刻胶等技术深度融合,开发新一代具有定制化性能的聚合物产品。(3)拓展在生物医用与可持续材料领域的应用,利用TEPP方法优异的生物相容

性和时空控制能力,结合可降解聚合物设计,开发生物偶联、药物控释载体、智能水凝胶等生物医用材料,以及生命周期可控降解的高性能塑料与可持续材料,响应全球对环境保护的迫切需求。

综上所述,基于对引发转移终止剂分子结构与聚合性能的深入理解,光解调控聚合技术正展现出前所未有的控制力与应用潜力,在先进材料制备中将发挥重要作用。



作者简介: 安泽胜,男,1974年生。1997年获得山东大学化学学士学位,2000年获得该校化学硕士学位,2005年获得佐治亚理工学院理学博士学位,随后在加州大学圣芭芭拉分校从事博士后研究。2008年于上海大学参加工作,并于2010年晋升为教授。2019年入职吉林大学化学学院超分子结构与材料全国重点实验室,其研究聚焦于可控自由基聚合、酶催化及超分子化学领域。现为吉林大学“唐敖庆学者”杰出教授,承担国家十四五重点研发计划项目、国家自然科学基金重大项目课题以及面上项目等,获得英国皇家化学会会士、吉林省长白山特聘领军人才等荣誉。担任《高分子学报》副主编、中国化学会高分子学科委员会委员、吉林省化学会理事。

REFERENCES

- 1 Corrigan, N.; Jung, K.; Moad, G.; Hawker, C. J.; Matyjaszewski, K.; Boyer, C. Reversible-deactivation radical polymerization (controlled/living radical polymerization): from discovery to materials design and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 111, 101311.
- 2 Otsu, T. Iniferter concept and living radical polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2000**, 38(12), 2121–2136.
- 3 Hartlieb, M. Photo-iniferter RAFT polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(1), 2100514.
- 4 Yeow, J.; Sugita, O. R.; Boyer, C. Visible light-mediated polymerization-induced self-assembly in the absence of external catalyst or initiator. *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5(5), 558–564.
- 5 Zhao, B. W.; Li, J. J.; Xiu, Y.; Pan, X. Q.; Zhang, Z. B.; Zhu, J. Xanthate-based photoiniferter RAFT polymerization toward oxygen-tolerant and rapid living 3D printing. *Macromolecules*, **2022**, 55(5), 1620–1628.
- 6 Zhou, H. X.; Johnson, J. A. Photo-controlled growth of telechelic polymers and end-linked polymer gels. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(8), 2235–2238.
- 7 Otsu, T.; Yoshida, M. Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: polymer design by organic disulfides as iniferters. *Die Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1982**, 3(2), 127–132.
- 8 Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. A model for living radical polymerization. *Die Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1982**, 3(2), 133–140.
- 9 Nothling, M. D.; Fu, Q.; Reyhani, A.; Allison-Logan, S.; Jung, K.; Zhu, J.; Kamigaito, M.; Boyer, C.; Qiao, G. G. Progress and perspectives beyond traditional RAFT polymerization. *Adv. Sci.*, **2020**, 7(20), 2001656.
- 10 Matyjaszewski, K. A commentary on “role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: polymer design by organic disulfides as iniferters” by T. Otsu, M. Yoshida (*Macromol. Rapid Commun.* 1982, 3, 127–132). *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, 26(3), 135–142.
- 11 Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living free-radical polymerization by reversible addition–fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules*, **1998**, 31(16), 5559–5562.
- 12 Corpart, P.; Charmot, D.; Biadatti, T.; Zard, S. Z.; Michelet, D. PCT Int. Appl. WO 9858974 A1. **1998-12-30**.
- 13 Perrier, S. 50th anniversary perspective: RAFT polymerization: a user guide. *Macromolecules*, **2017**, 50(19), 7433–7447.
- 14 郭华章, 安泽胜. 酶催化引发RAFT聚合及其功能化:一种合成精密聚合物的可持续发展策略. *高分子学报*, **2018**(10), 1253–1261.
- 15 Li, R. Y.; Kong, W. N.; An, Z. S. Enzyme catalysis for reversible deactivation radical polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(26), e202202033.

- 16 Li, R. Y.; Kong, W. N.; An, Z. S. Controlling radical polymerization with biocatalysts. *Macromolecules*, **2023**, 56(3), 751–761.
- 17 Zhang, B. H.; Wang, X. J.; Zhu, A. Q.; Ma, K.; Lv, Y.; Wang, X.; An, Z. S. Enzyme-initiated reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Macromolecules*, **2015**, 48(21), 7792–7802.
- 18 Liu, Z. F.; Lv, Y.; Zhu, A. Q.; An, Z. S. One-enzyme triple catalysis: employing the promiscuity of horseradish peroxidase for synthesis and functionalization of well-defined polymers. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(1), 1–6.
- 19 Liu, Z. F.; Lv, Y.; An, Z. S. Enzymatic cascade catalysis for the synthesis of multiblock and ultrahigh-molecular-weight polymers with oxygen tolerance. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(44), 13852–13856.
- 20 Li, R. Y.; Zhang, S. D.; Li, Q. S.; Qiao, G. G.; An, Z. S. An atom-economic enzymatic cascade catalysis for high-throughput RAFT synthesis of ultrahigh molecular weight polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(46), e202213396.
- 21 Lv, Y.; Liu, Z. F.; Zhu, A. Q.; An, Z. S. Glucose oxidase deoxygenation–redox initiation for RAFT polymerization in air. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2017**, 55(1), 164–174.
- 22 覃小玲, 安泽胜. 链转移剂胶束调控可逆失活-断裂链转移聚合物的分散度. *高分子学报*, **2024**, 55(1), 67–78.
- 23 Zhao, Y.; Zhang, S. D.; An, Z. S. Amplified cascade catalysis for RAFT polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(11), e202421851.
- 24 Zhou, F. F.; Li, R. Y.; Wang, X.; Du, S. M.; An, Z. S. Non-natural photoenzymatic controlled radical polymerization inspired by DNA photolyase. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(28), 9479–9484.
- 25 Li, R. Y.; An, Z. S. Achieving ultrahigh molecular weights with diverse architectures for unconjugated monomers through oxygen-tolerant photoenzymatic RAFT polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(49), 22258–22264.
- 26 Li, R. Y.; An, Z. S. Photoenzymatic RAFT emulsion polymerization with oxygen tolerance. *Chinese. J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(9), 1138–1145.
- 27 Li, R. Y.; Zhang, S. D.; Tang, X. H.; Qiao, G. G.; Armes, S. P.; An, Z. S. Near-infrared photoenzymatic catalysis at ppb levels enables ultrahigh-molecular-weight polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(36), 33153–33161.
- 28 Li, R. Y.; Armes, S. P.; An, Z. S. Hydrophobic NIR photocatalysts for high-throughput RAFT aqueous solution polymerization: achieving ultrahigh molecular weights with 4-ppm dye colloids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 65(4), e24395.
- 29 Kong, W. N.; An, Z. S. High-throughput photoenzymatic reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: molecular weight and dispersity control for entangled network polymers. *CCS Chem.*, **2025**, 1–13.
- 30 Hughes, R. W.; Lott, M. E.; Olson, S. R. A.; Sumerlin, B. S. Photoiniferter polymerization: illuminating the history, ascendancy, and renaissance. *Prog. Polym. Sci.*, **2024**, 156, 101871.
- 31 Zhu, S. L.; Kong, W. N.; Lian, S. Q.; Shen, A.; Armes, S. P.; An, Z. S. Photocontrolled radical polymerization for the synthesis of ultrahigh-molecular-weight polymers. *Nat. Synth.*, **2025**, 4(1), 15–30.
- 32 McKenzie, T. G.; Fu, Q.; Wong, E. H. H.; Dunstan, D. E.; Qiao, G. G. Visible light mediated controlled radical polymerization in the absence of exogenous radical sources or catalysts. *Macromolecules*, **2015**, 48(12), 3864–3872.
- 33 Ding, C. L.; Fan, C. W.; Jiang, G. Q.; Pan, X. Q.; Zhang, Z. B.; Zhu, J.; Zhu, X. L. Photocatalyst-free and blue light-induced RAFT polymerization of vinyl acetate at ambient temperature. *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, 36(24), 2181–2185.
- 34 An, Z. S. 100th anniversary of macromolecular science viewpoint: achieving ultrahigh molecular weights with reversible deactivation radical polymerization. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(3), 350–357.
- 35 Lian, S. Q.; Li, R. Y.; Chen, Y. D.; An, Z. S. Reversible deactivation radical polymerization in heterogeneous systems: enhancing access to high molecular weight polymers. *Macromolecules*, **2025**, 58(11), 5385–5394.
- 36 Wang, H.; Li, Q. B.; Dai, J. W.; Du, F. F.; Zheng, H. T.; Bai, R. K. Real-time and *in situ* investigation of “living”/controlled photopolymerization in the presence of a trithiocarbonate. *Macromolecules*, **2013**, 46(7), 2576–2582.
- 37 Zhao, B. W.; Li, J. J.; Pan, X. Q.; Zhang, Z. B.; Jin, G. Q.; Zhu, J. Photoinduced free radical promoted cationic RAFT polymerization toward “living” 3D printing. *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10(10), 1315–1320.
- 38 Hughes, R. W.; Lott, M. E.; Bowman, J. I.; Sumerlin, B. S. Excitation dependence in photoiniferter polymerization. *ACS Macro Lett.*, **2023**, 12(1), 14–19.
- 39 Moad, G. A critical survey of dithiocarbamate reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents in radical polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2019**, 57(3), 216–227.
- 40 Destarac, M.; Charlot, D.; Franck, X.; Zard, S. Z. Dithiocarbamates as universal reversible addition-fragmentation chain transfer agents. *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21(15), 1035–1039.
- 41 Ma, Q. C.; Qiao, G. G.; An, Z. S. Visible light photoiniferter polymerization for dispersity control in high molecular weight polymers. *Angew. Chem.*, **2023**, 135(48), e202314729.

- 42 Zhang, M.; Armes, S. P.; An, Z. S. Synthesis of star polymers with ultrahigh molecular weights and tunable dispersities via photoiniferter polymerization. *ACS Macro Lett.*, **2025**, 14(3), 306–312.
- 43 Zhang, M.; Armes, S. P.; An, Z. S. Green light-controlled switchable photoiniferter polymerization. *Macromolecules*, **2025**, 58(1), 507–515.
- 44 Lian, S. Q.; Armes, S. P.; An, Z. S. Universal visible-light photoiniferter polymerization. *CCS Chem.*, **2025**, 7(8), 2304–2314.
- 45 Qing, Z. Y.; Wang, W. X.; Li, R. Y.; An, Z. S. Cationic dithiocarbamate for efficient blue light-controlled photoiniferter polymerization. *Macromolecules*, **2025**, 58(13), 6771–6780.
- 46 Tang, X. H.; Meng, L. Q.; Li, R. Y.; Zhu, S. L.; Lian, S. Q.; Jia, B. D.; An, Z. S. Triplet-enhanced photoiniferter polymerization: ultrafast, oxygen-tolerant, and biocompatible synthesis of well-defined polymers under visible light. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2026**, 65(2), e22611.
- 47 Jiang, H. X.; An, Z. S. Visible light photoiniferter polymerization for the synthesis of degradable lipoate copolymers. *ACS Macro Lett.*, **2025**, 14(11), 1641–1645.
- 48 Li, J.; Wu, C. Y.; Lei, Y. B.; Liu, W. J. Tuning catalyst-free photocontrolled polymerization by substitution: a quantitative and qualitative interpretation. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, 13(14), 3290–3296.
- 49 Yu, C.; Ha, J. K.; Park, M.; Lee, J.; Choi, J.; Park, B. Y.; Boyer, C.; Min, S. K.; Kwon, M. S. Rapid and precise synthesis of acrylic polymers driven by visible light. *Chem. Sci.*, **2025**, 16(25), 11626–11636.
- 50 Allegrezza, M. L.; De Alwis Watuthantrige, N.; Wang, Y. F.; Garcia, G. A.; Ren, H.; Konkolewicz, D. Substituent effects in iniferter photopolymerization: can bond homolysis be enhanced by electronics? *Polym. Chem.*, **2020**, 11(38), 6129–6133.
- 51 Wu, C. Y.; Corrigan, N.; Lim, C. H.; Liu, W. J.; Miyake, G.; Boyer, C. Rational design of photocatalysts for controlled polymerization: effect of structures on photocatalytic activities. *Chem. Rev.*, **2022**, 122(6), 5476–5518.
- 52 Carmean, R. N.; Becker, T. E.; Sims, M. B.; Sumerlin, B. S. Ultra-high molecular weights via aqueous reversible-deactivation radical polymerization. *Chem*, **2017**, 2(1), 93–101.
- 53 Easterling, C.; Xia, Y. N.; Zhao, J. P.; Fanucci, G. E.; Sumerlin, B. S. Block copolymer sequence inversion through photoiniferter polymerization. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(11), 1461–1466.
- 54 Wang, B.; Liu, X. G.; Wang, Z. L.; Wu, C. Y.; Wang, Z. K.; Liu, W. J. Structural origin of the fast polymerization rates and monomer universality of pyrazole-based photoiniferters. *Molecules*, **2025**, 30(18), 3687.
- 55 Qin, B.; Zhang, X. On depolymerization. *CCS Chem.*, **2024**, 6(2), 297–312.
- 56 Zhang, S. D.; Li, R. Y.; An, Z. S. Degradable block copolymer nanoparticles synthesized by polymerization-induced self-assembly. *Angew. Chem.*, **2024**, 136(12), e202315849.
- 57 Lai, H. W.; Ouchi, M. Backbone degradable polymers via chain-growth radical polymerization. *Chinese. J. Polym. Sci.*, **2025**, 43(6), 887–907.
- 58 Xiong, W.; Li, K.; Liu, L. H.; Wang, S. Q.; Cai, Z. Z.; Zhu, J. B. Ring-opening polymerization of benzo-fused thiolactones toward chemically recyclable semi-aromatic polythioesters. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2025**, 43(6), 973–980.
- 59 田佳, 鞠浩, 李光裕, 陈嘉瑶, 曹鹏飞. 基于化学平衡原理设计热固性聚氨酯弹性体的闭环回收. *高分子学报*, **2025**, 56(4), 527–538.
- 60 王佳伟, 潘晨琳, 何金林, 倪沛红. 可化学回收三嵌段共聚酯的合成与性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(11), 1965–1975.
- 61 杜佳强, 张彦峰, 成一龙. 聚硫辛酸基多功能水凝胶的构建及在感染皮肤伤口修复中的应用. *高分子学报*, **2024**, 55(5), 624–636.
- 62 张恒杰, 杜威龙, 姚奇, 刘炜洁, 夏宝, 李乙文, 顾志鹏. 聚硫辛酸离子凝胶的制备及在极端环境中的黏附传感应用. *高分子学报*, **2025**, 56(6), 903–912.
- 63 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.
- 64 Carmean, R. N.; Sims, M. B.; Figg, C. A.; Hurst, P. J.; Patterson, J. P.; Sumerlin, B. S. Ultrahigh molecular weight hydrophobic acrylic and styrenic polymers through organic-phase photoiniferter-mediated polymerization. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(4), 613–618.

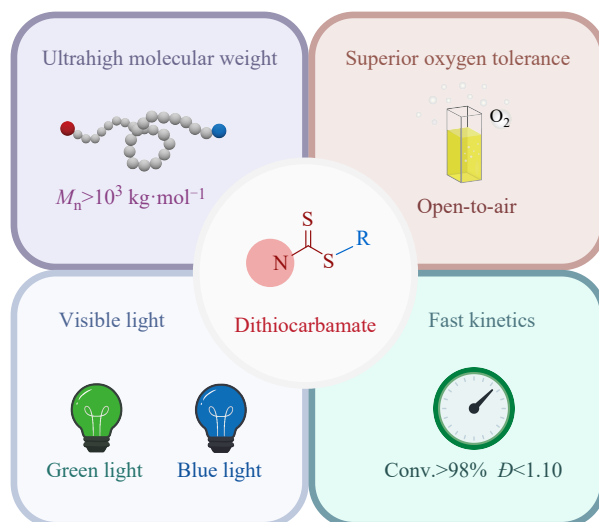
Feature Article

Visible Light Photoiniferter Polymerization

Ling-qi Meng, Xiu-hui Tang, Ze-sheng An*

(State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract Photoiniferter polymerization has evolved into an important reversible deactivation radical polymerization technique. It employs an iniferter as the sole agent for initiation, transfer, and termination under light irradiation, demonstrating a high polymerization rate and high end-group fidelity owing to the absence of exogenous radical sources. However, this technique still faces significant challenges, such as the trade-off between the polymerization rate and controllability, reliance on high-energy light, high oxygen sensitivity, and a limited variety of iniferters. In this Feature Article, we summarize our work on the development of various efficient visible-light-controlled photoiniferter polymerization systems. Specifically, by combining theoretical calculations with experimental validation, we gained important insights into the structure-property-polymerization relationships of these photoiniferters and established a novel triplet-enhanced photoiniferter polymerization (TEPP) method, which exhibits a high polymerization rate, intrinsic oxygen tolerance, high end-group fidelity, and excellent biocompatibility owing to the high quantum yield and energy of the triplet state, enhanced chain transfer kinetics, and improved reversible combination of pyrazole-based iniferters. These novel photoiniferter polymerization systems are expected to find widespread applications in bioconjugation, 3D printing, and hydrogel preparation.



Keywords Photoiniferter polymerization; Radical polymerization; RAFT polymerization; Visible light; Oxygen tolerance

* Corresponding author: Ze-sheng An, E-mail: anzesheng@jlu.edu.cn