

## 综 述

由平面合成聚合物刷  
——表面引发原子转移自由基聚合研究进展金 桥, 徐建平, 计 剑<sup>\*</sup>, 沈家骢  
(浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027)

**摘要:**原子转移自由基聚合反应(ATRP)是实现活性聚合, 获得可控聚合物的一种有效途径。通过表面引发原子转移自由基聚合, 在材料表面合成聚合物刷, 是改变材料表面特征的有效方法。本文综述了表面引发原子转移自由基聚合合成聚合物刷及其最新进展。

**关键词:**原子转移自由基聚合(ATRP); 表面; 聚合物刷; 纳米颗粒

固体材料的表面改性引起了人们越来越多的关注。通过对有机(无机)固体材料的表面改性, 能够改变材料的许多特性, 如生物相容性、亲疏水性、粘附性、摩擦性能等。用聚合物层来改性材料表面, 在许多领域都得到了广泛的应用, 如印刷、食品包装、微电子、生物医学领域和航天航空领域。用聚合物对材料的表面改性方法有两种: 一种是聚合物物理吸附到材料表面<sup>[1~4]</sup>, 另一种是聚合物与材料表面通过共价键相连接。物理吸附方法包括聚合物涂层<sup>[1]</sup>、聚电解质沉积<sup>[3]</sup>、等离子体沉积<sup>[4]</sup>等。但物理吸附方法得到的聚合物表面在热力学上是不稳定的, 且对溶剂也具有不稳定性, 同时, 这些方法都不能在纳米尺寸上完全控制聚合物层的厚度。共价连接的化学方法包括“graft-to”<sup>[5]</sup>和“graft-from”<sup>[6]</sup>(见图1)。通过“graft-to”方法制备聚合物层过程中, 溶液中具有活性端基的高分子链扩散到材料表面, 与表面的活性基团反应而连接到材料表面上, 但这种方法由于已连接到表面的高分子链的空间阻碍作用, 阻止了溶液中的高分子链向材料表面的扩散, 因而抑制了反应的进一步进行, 使最终接枝的高分子链密度很低, 所得的聚合物层很薄。通过“graft-from”方法制备聚合物刷过程中, 溶液中的单体小分子在固定在材料表面的引发剂的作用下引发聚合, 从而在材料表面慢慢长出一层聚合物刷。最终得到的聚合物刷密度高, 厚度甚至超过100nm。在制备过程中, 活性自由基聚合, 由于其能控制聚合物刷厚度而引起了人们的广泛关注。活性自由基聚合包括引发转移终止剂法(iniferters)<sup>[7]</sup>、氮氧自由基法(TEMPO)<sup>[8]</sup>、可逆加成-裂解链转移聚合(RAFT)<sup>[9]</sup>、原子转移自由基聚合(ATRP)<sup>[10,11]</sup>等, 其中尤以原子转移自由基聚合的研究最为活跃。

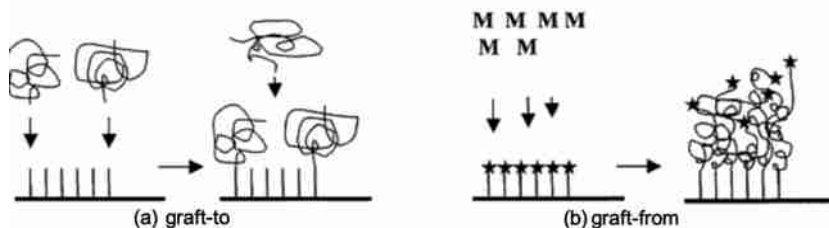


图1 “graft-to”和“graft-from”反应示意图

Figure 1 Schematic illustration of “graft-to” and “graft-from”

自从 1995 年 Matyjaszewski<sup>[12,13]</sup> 和 Sawamoto<sup>[14]</sup> 分别独立发现原子转移自由基聚合以来, ATRP 在溶液和表面两方面的研究均得到了巨大的发展, 并一直是高分子学术界高度重视的领域。表面引发 ATRP 反应一般先对材料表面进行活化, 然后通过偶联反应将带有烷氧硅烷或氯硅烷等基团的引发剂接入材料表面, 再进行 ATRP 反应而得到聚合物刷。此过程中, 表面引入高密度高活性的引发点是关键。能进行表面引发 ATRP 反应的平面底物有: 硅片<sup>[11,15,16]</sup>、玻璃<sup>[6,7,17]</sup>、金片<sup>[18~21]</sup>、纸片<sup>[22,23]</sup> 等。由表面引发 ATRP 反应制备聚合物刷, 具有以下优点: (1) 聚合物分子量随着反应时间线性增长, 即聚合物刷厚度与反应时间呈线性关系, 且得到的聚合物分子量分布窄; (2) 通过在不同的单体溶液中进行再引发而发生聚合, 能得到嵌段共聚物; (3) 具有宽广的单体选择范围, 几乎所有能进行自由基聚合的单体都能用于表面引发 ATRP 反应; (4) 反应条件较为温和, 甚至可在常温常压下发生聚合; (5) 单体纯度要求不像活性阴离子聚合那么严格。表面引发 ATRP 反应的缺点是可控聚合的实现是以牺牲聚合速率和聚合度为代价的, 因此, 在表面引发 ATRP 反应体系中, 所得聚合物刷的厚度一般低于 100nm。

### 1 原子转移自由基聚合的基本原理和表面活性自由基聚合的实现

自由基是一种十分活泼的活性种, 在自由基聚合中极易发生链终止和链转移, 所以要抑制副反应, 达到活性聚合, 反应体系中必须具有低而恒定的自由基浓度, 但又要维持可观的反应速率(自由基浓度不能太低), 为了解决这一矛盾, 高分子科学家们受到正离子聚合体系的启发, 在 ATRP 反应中, 将可逆链终止和链转移的概念引入自由基聚合, 通过在活性种和休眠种之间建立一个快速交换的平衡反应, 成功实现了矛盾的对立统一。

ATRP 反应体系以烷基卤化物(RX)为引发剂, 低价过渡金属卤化物(常用 CuBr)结合配体(常用 2,2'-联二吡啶)形成的络合物为催化剂, 活性种和休眠种之间建立了可逆的原子转移平衡, 从而确保自由基浓度足够低以抑制自由基之间结合而发生终止, 因而实现了活性聚合(见图 2)。

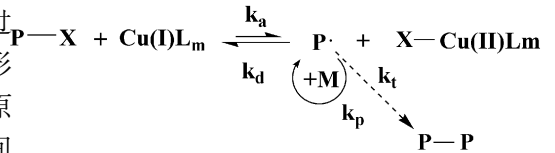


图 2 ATRP 反应原理图

Figure 2 Mechanism of ATRP

与溶液 ATRP 反应<sup>[24,25]</sup> 不同, 表面引发 ATRP 反应体系中, 表面固定的引发剂浓度相对较低, 如硅片上的引发剂浓度一般只有 10<sup>-9</sup> mol/cm<sup>2</sup> (即 10<sup>-7</sup> mol/L), 即使所有的高分子链都终止了, 所提供的 Cu(II) 的浓度也只有 10<sup>-7</sup> mol/L<sup>[26]</sup>。但是, 在反应开始阶段, 为了能够在休眠的长链(R-X)与活性长链(R·)之间迅速达到平衡, 必须要有足够浓度的自由基失活剂, 如在一个典型的 ATRP 反应中, 为了使聚合反应可控, 自由基失活剂浓度约为 10<sup>-3</sup> mol/L<sup>[26]</sup>, 否则, ATRP 反应就相当于普通的自由基聚合<sup>[13,27]</sup>。然而, 表面引发 ATRP 反应体系所能提供的自由基失活剂浓度比可控的 ATRP 反应所需的自由基失活剂浓度低 10000 倍, 因此, 为了达到活性聚合, 常采用直接加入自由基失活剂<sup>[6,19,26,27]</sup> 或自由的“牺牲”引发剂<sup>[17,22,23,29]</sup> 以获得足够浓度的休眠种。

在 Matyjaszewski 等<sup>[26]</sup> 对苯乙烯加入自由基失活剂前后的表面引发 ATRP 研究显示: 不加自由基失活剂, 则会引起聚合物链的快速增长与终止, 因此聚合物刷的厚度一开始快速增长随后保持不变。而在反应开始前加入自由基失活剂 Cu(II) 络合物, 则能加快活性种与休眠种之间平衡的建立, 形成持续自由基效应(Persistent radical effect)<sup>[30~32]</sup>, 从而使聚合反应可控。反应得到的聚合物刷的厚度随反应时间线性增长。在表面引发 ATRP 反应中加入自由基失活剂, 只有与表面相连接的卤化物是引发剂, 而在溶液中没有引发剂, 因此在溶液中不能形成聚合物, 所以单体消耗量少, 得到的聚合物刷较易清洗。这一反应体系, 其最大的不足是很难获得聚合物的分子量和分子量分布。虽然有人通过一定的方法将表面的聚合物反应下来, 如 Bruening 等<sup>[21]</sup> 通过将聚甲基丙烯酸甲酯从金片上反应下来, 测得其数均分子量为 33100 到 68900, 多分散指数为 1.29 到 1.45, 证明此反应过程是可控的。但一般来说, 由于表面的聚合物量非常少, 因此很难进行分析获得分子量及其分布。

在表面引发 ATRP 反应体系中, 加入自由的“牺牲”引发剂, 通过溶液中自由基的终止, 自发产生足够

浓度的自由基失活剂,同样可实现可控的活性聚合。加入自由的“牺牲”引发剂,虽然会由于溶液中聚合物的生成,会使材料的表面清洗变得困难,且使单体消耗量增加,但是,它在证明活性聚合过程,测定与表面相连的聚合物的分子量及其分布上有重要作用。在 Ejaz 等<sup>[33]</sup>的研究中,加“牺牲”引发剂的表面引发 ATRP 反应过程中,转化率与溶液聚合物的分子量成正比,表明在聚合过程中,聚合物链的数量保持恒定,聚合过程是可逆的,链转移和链终止反应可以忽略。同时,聚合物刷厚度与溶液中聚合物分子量成线性关系,且斜率与“牺牲”引发剂浓度无关,这进一步表明,表面接枝聚合物分子量与溶液中的聚合物分子量至少是成比例的,且极有可能是相等的。如 Hedrick、Hussemann 等<sup>[29]</sup>在表面引发 ATRP 制备聚苯乙烯的反应体系中,测得溶液中的聚苯乙烯数均分子量为 48000,多分散指数为 1.20,而表面接枝的聚苯乙烯数均分子量为 51000,多分散指数为 1.14。因此,加入的“牺牲”引发剂不仅能增加休眠种的浓度,而且还能在溶液中形成均聚物,对表面接枝的聚合物起“监控”作用,我们可以通过分析溶液中的聚合物,以此来确定表面聚合物的分子量及其分布。

底物是平面的表面引发 ATRP 反应,其最大的困难是很难获知聚合物的分子量及其分布,为了解决这一难题,常用纳米颗粒作为底物<sup>[34~39]</sup>,以增大比表面积。以纳米颗粒作为底物,其比表面积大,因此引发剂含量高,在聚合过程中不需要加自由基失活剂或“牺牲”引发剂,其反应体系与溶液 ATRP 反应体系相似,控制一定的反应条件,就能达到活性聚合。同时,由于表面的聚合物量多,因此,可以将表面的聚合物通过一定的方法如 HF 蚀刻的方法反应下来,并通过 GPC 测定其分子量及分布。而且,通过热重分析,也很容易获知表面聚合物的质量<sup>[34,37]</sup>。

在表面引发 ATRP 反应中,加休眠种和加“牺牲”引发剂,虽然其目的都是为了提高休眠种浓度,以达到活性聚合,但在动力学上有很大的区别,如加了休眠种,则整个体系的引发剂就是表面固定的引发剂,由于引发剂浓度太低,因此实验中检测不到单体浓度的变化。而加了“牺牲”引发剂,则单体的消耗受到溶液中聚合物链增长的限制,因此能由实验测得反应速率常数。同时,若得到的聚合物不溶于反应介质,则一般不加“牺牲”引发剂而加休眠种。否则,溶液中得到的聚合物易发生凝胶。

## 2 表面引发 ATRP 反应的影响因素

影响表面引发 ATRP 反应的因素很多,由于表面引发剂的密度、催化剂浓度、反应介质等因素的不同,聚合反应速率、最终得到的聚合物刷厚度等均会发生很大的变化。

### 2.1 表面引发剂的密度

人们通过各种方法<sup>[40~42]</sup>获得不同密度的表面引发剂,从而改变聚合物刷的接枝密度。引发剂的密度对聚合物刷的增长速率和形成的聚合物刷的构象均有直接影响(见图 3)。显然,表面引发剂的密度越低,表面接枝的聚合物有更大的伸展空间而采取蜷曲的构象,因此厚度增长较慢。而高的表面引发剂密度则会使接枝的高分子链呈伸展构象。Jones 和 Huck 等<sup>[40]</sup>在甲基丙烯酸甲酯的聚合中发现,当聚合时间为 50min 时,聚合物刷厚度与表面引发剂密度呈线性关系,但实验中观察不到引发剂密度的最大值——当超过此密度后,聚合物刷厚度不再随引发剂密度而增加。这表明,聚合物链增长产生的立体效应,并不能阻止邻近引发剂分子的反应,这可能是由于不管引发剂密度如何,反应开始阶段表面引发剂的效率均较低缘故。

### 2.2 反应介质的影响

一般来说,如果表面引发 ATRP 反应选用卤化亚铜作为催化剂,则如使用极性溶剂,由于其能溶解铜的络合物而使聚合速率大大提高<sup>[47,48]</sup>。同时,亲水性的单体进行表面引发 ATRP 反应,如以水作为介质,则聚合速率将大大加快,聚合物刷的厚度也将大大提高<sup>[18,44,45]</sup>。Bruening 和 Baker 等<sup>[19]</sup>对甲基丙烯酸羟

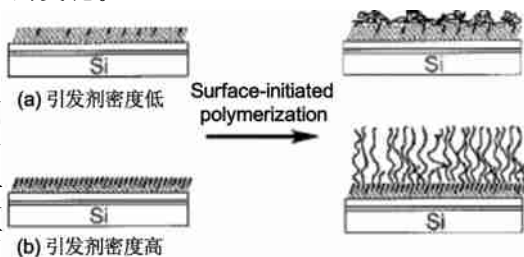


图 3 不同密度引发剂进行 ATRP 反应示意图

Figure 3 Schematic illustration of ATRP with different density of initiator

乙酯(HEMA)进行水相表面引发 ATRP 反应,得到的聚合物刷厚度甚至达到了 700nm。

### 3 由表面引发 ATRP 反应合成嵌段共聚物

在某一平面,通过连续的表面引发 ATRP 反应,能够合成嵌段共聚物,聚合物刷的厚度发生明显增加,这也进一步证明了表面引发 ATRP 反应是活性聚合。但合成的嵌段共聚物的摩尔质量很难测定,同时也很难获知大分子引发剂的引发效率。

此类嵌段共聚物刷的最大特点是具有刺激响应性,即在不同的溶剂作用下,嵌段共聚物会发生构象重排<sup>[2, 15, 46~48]</sup>。因此,材料的表面特征会发生很大的变化(见图 4)。表面接枝的嵌段共聚物在不同的溶剂中会呈现不同的构象,这主要是由于聚合物对溶剂的亲合力引起了聚合物刷的重组<sup>[46]</sup>。

Zhao 和 Brittain 等<sup>[47]</sup>合成了表面接枝的聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的二嵌段共聚物(PS-*b*-PMMA),将其浸在 PMMA 的良溶剂 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中后测得的接触角与纯 PMMA 的接触角相似,聚合物链呈伸展构象,这表明聚合物刷的外层是 PMMA,

用原子力显微镜(AFM)观察得到平滑的表面。但将其浸在 PMMA 的不良溶剂环己烷中后,接触角与纯 PS 相似,这表明最外层是 PS,同时得到相对粗糙的材料表面。若将其浸在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、环己烷的混合溶剂中后,随着环己烷的逐渐滴加,PMMA 段因向聚合物刷内层迁移,以避免与溶剂接触而逐渐聚集成核,PS 段因溶胀而包在 PMMA 外围形成核,从而形成纳米尺寸的微相分离的核壳结构。

在这类表面引发 ATRP 反应体系中,为了获得高的引发效率,必须注意单体的加入顺序<sup>[49]</sup>,如两种单体是甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯,必须先加苯乙烯,再进行甲基丙烯酸甲酯的聚合<sup>[26]</sup>。

### 4 表面引发 ATRP 反应的应用

表面引发 ATRP 反应由于其能改善材料的表面特性,同时具有接枝链分子量及分布可控和高接枝率的优点在很多方面都获得了广泛的应用:

#### 4.1 使材料表面图案化

通过一定的方法,只在材料表面的某些地方接上引发剂,并进行表面引发 ATRP 反应,就能达到材料表面图案化的目的。图案化的聚合物刷在许多领域都有突出的应用,如微电子、细胞生长调节、生物传感器、药物传递、微量反应器等。接图案化引发剂的方法有好多种,通常有低能电子束衍射<sup>[50]</sup>、紫外光照射<sup>[51]</sup>、微接触印刷<sup>[44]</sup>等。一般通过这些方法得到的图案的尺寸是微米级的,而 Hawker 等<sup>[52]</sup>通过纳米接触成型技术和表面引发原子自由基聚合得到了小于 100nm 的表面图案,Hatzor 等<sup>[53]</sup>通过“molecular ruler”的方法得到了小于 30nm 的表面图案。这些纳米尺寸的图案将在分子电子学上发挥很大的作用。

#### 4.2 提高材料表面的生物相容性

对一些需接触血液的医疗器械,用 ATRP 技术在仪器表面聚合上一层生物相容性好的物质,能有效地减少蛋白质吸附和血栓的形成。Yung 等<sup>[54]</sup>将大分子单体甲基丙烯酸聚乙二醇(PEGMA)通过表面引发 ATRP 反应聚合到硅片上,使细胞粘附量大为减少。通过这一方法改性,可作为生物医用上的微型装置的反粘附表面。Iwasaki 等<sup>[51]</sup>单体磷酸胆碱(MPC)通过表面引发 ATRP 反应聚合到硅片上,只要聚合物刷厚度超过 5nm,就能使血清蛋白吸附量大大减少。同时,通过紫外照射的方法,在材料表面形成聚合物图案,通过控制表面图案的尺寸,就能很好地控制材料表面的细胞吸附量,从而达到生物材料表面的最优化。

#### 4.3 合成交联的聚合物刷<sup>[6, 18]</sup>

与线型聚合物刷相比,交联聚合物刷能产生更好的力学和化学稳定性,并且为表面分子识别的探索提供了新途径。杨柏等<sup>[19]</sup>合成了交联的聚合物/纳米颗粒复合薄层,这一结合了半导体纳米颗粒的聚合



图 4 嵌段共聚物在不同溶剂作用下的构象重排  
Figure 4 Amphiphilic block polymer brush images  
different morphology when treated with different solvents

物刷在当今化学、物理、材料科学中有重要的作用,在制造具有光学、电子、磁性特性的仪器方面具有广泛的应用。同时,交联的聚合物刷在气体分离膜上也有特殊的应用。如 Bruening 等<sup>[6]</sup> 在多孔的氧化铝表面合成交联的聚(二甲基丙烯酸聚氧化乙烯酯)(PEGDMA),作气体渗透实验时,发现表面对不同的气体具有选择性,如此表面对二氧化碳的透过率是对甲烷的 20 倍。

#### 4.4 在碳纳米管上进行表面引发 ATRP 反应<sup>[55~60]</sup>

合成碳纳米管/聚合物核壳纳米复合物,不仅能改变材料的表面特征,如机械强度、导电性能,还能大大增强材料在某些溶剂中的溶解度。如在碳纳米管表面通过 ATRP 接上聚丙烯酸,则其在水溶液中的溶解度将大大提高<sup>[58]</sup>。Chao 等<sup>[59]</sup> 通过表面引发 ATRP 反应在碳纳米管表面形成聚 *N*-异丙基丙烯酰胺薄层,然后将其浸没在水和氯仿的混合溶剂中,当温度为室温(20~25℃)的时候,碳纳米管均匀分散在水相中,但当温度上升到高于 32℃后,碳纳米管会自发迁移到氯仿相中,如果再将温度降低到 30℃,样品又会从氯仿相返回到水相。这一过程反映了其强烈的温度敏感性。

## 5 结语

随着现代材料科学的发展,材料的表面特征将会发挥越来越大的作用,ATRP 作为一种活性聚合方法,是控制聚合物分子量,得到窄分子量分布聚合物的最理想的途径。因此,通过表面引发 ATRP 反应,在材料表面合成聚合物刷,以此来对材料进行表面改性,将是未来几十年内高分子领域研究的热门课题之一。表面引发 ATRP 反应必定会有更加广阔的应用前景。

## 参考文献:

- [1] Jordan R, Graft K, Riegler H, et al. *Chem Commun*, 1996, 9, 1025.
- [2] Belder G F, Brinke G, Hadziioannou G. *Langmuir*, 1997, 13, 4102.
- [3] Decher G. *Science*, 1997, 277, 1232.
- [4] Bonnar M P, Burnside B M, Little A, et al. *Chem Vap Deposition*, 1997, 3, 201.
- [5] Koutsos V, van der V E W, Hadziioannou G. *Macromolecules*, 1999, 32, 1233.
- [6] Balachandra A M, Baker G L, Bruening M L. *J Membr Sci*, 2003, 227, 1.
- [7] de Boer B, Simon H K, Werts M P L, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 349.
- [8] Dargaville T R, George G A, Hill D J T, et al. *Macromolecules*, 2004, 37, 360.
- [9] Baum M, Brittain W J. *Macromolecules*, 2002, 35, 610.
- [10] Patten T E, Xia J, Abernathy T, et al. *Science*, 1996, 272, 866.
- [11] Feng W, Brash J, Zhu S P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42, 2931.
- [12] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117, 5614.
- [13] Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28, 7901.
- [14] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 1721.
- [15] Zhao B, Brittain W J. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 3557.
- [16] Wang J Y, Chen W, Liu A H, et al. *J Am Chem Soc*, 2002, 124, 13358.
- [17] Ejaz M, Tsujii Y, Fukuda T. *Polymer*, 2001, 42, 6811.
- [18] Huang W, Baker G L, Bruening M L. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40, 1510.
- [19] Huang W, Kim J B, Bruening M L, et al. *Macromolecules*, 2002, 35, 1175.
- [20] Shah R R, Merreceses D, Husemann M, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 597.
- [21] Kim J B, Bruening M L, Baker G L. *J Am Chem Soc*, 2000, 122, 7616.
- [22] Carlmark A, Malmström E E. *J Am Chem Soc*, 2002, 124, 900.
- [23] Carlmark A, Malmström E E. *Biomacromolecules*, 2003, 4, 1740.
- [24] Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36, 2473.
- [25] Lobb E J, Ma I, Billingham N C, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123, 7913.
- [26] Matyjaszewski K, Miller P J, Shukla N, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 8716.
- [27] Matyjaszewski K, Xia J. *Chem Rev*, 2001, 101, 2921.
- [28] Xiao D, Wirth M J. *Macromolecules*, 2002, 35, 2919.
- [29] Husseman M, Malmström E E, Menamara M, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 1424.

- [30] Fischer H. *Chem Rev.* 2001, 101, 3581.
- [31] Fischer H. *Macromolecules*, 1997, 30, 5666.
- [32] Yoshikawa C, Goto A, Fukuda T. *Macromolecules*, 2002, 35, 5801.
- [33] Ejaz M, Yamamoto S, Ohno K, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 5934.
- [34] Perruchot C, Khan M A, Kamitsi A, et al. *Langmuir*, 2001, 17, 4479.
- [35] Bontempo D, Tirelli N, Feldman K, et al. *Adv Mater*, 2002, 14, 1239.
- [36] Zheng G, Stöver H D H. *Macromolecules*, 2002, 35, 6828.
- [37] Chen X Y, Ames S P. *Langmuir*, 2004, 20, 587.
- [38] Vestal C R, Zhang Z J. *J Am Chem Soc*, 2002, 124, 14312.
- [39] Tanke R S, Kauzlarich S M, Patten T E, et al. *Chem Mater*, 2003, 15, 1682.
- [40] Jones D M, Brown A A, Huck W T S. *Langmuir*, 2002, 18, 1265.
- [41] Yamamoto S, Ejaz M, Tsujii Y, Fukuda T. *Macromolecules*, 2000, 33, 5608.
- [42] Maeng I S, Park J W. *Langmuir*, 2003, 19, 4519.
- [43] Pascual S, Coutin B, Tardi M, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 1432.
- [44] Jones D M, Huck W T S. *Adv Mater*, 2001, 13, 1256.
- [45] Robinson K L, Khan M A, de Paz B V, et al. *Macromolecules*, 2001, 34, 3155.
- [46] Kong X, Kawai T, Abe, J, et al. *Macromolecules*, 2001, 34, 1837.
- [47] Zhao B, Brittain W J, Zhou W S, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 8821.
- [48] Zhao B, Brittain W J, Zhou W S, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122, 2407.
- [49] Matyjaszewski K, Shipp D A, Wang J L, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 6836.
- [50] Maeng I S, Park J W. *Langmuir*, 2003, 19, 4519.
- [51] Ryoko I, Piyawan S, Vipavee P, et al. *Biomacromolecules*, 2004, 5, 2308.
- [52] von Werne T A, David S G, Erik C H, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125, 3831.
- [53] Hatzor A, Weiss P S. *Science*, 2001, 291, 1019.
- [54] Xu F J, Zhong S P, Yung L Y L, et al. *Biomacromolecules*, 2004, 5, 2392.
- [55] Qin S H, Qin D Q, Ford W T, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126, 170.
- [56] Kong H, Gao C, Yan D. *J Am Chem Soc* 2004, 126, 412.
- [57] Qin S H, Qin D Q, Ford W T, et al. *Macromolecules*, 2004, 37, 752.
- [58] Yao Z L, Braidly N, Botton G L, Alex A. *J Am Chem Soc*, 2003, 125, 16015.
- [59] Kong H, Li W W, Gao C, et al. *Macromolecules*, 2004, 37, 6683.
- [60] Kong H, Gao C, Yan D. *Macromolecules*, 2004, 37, 4022.

## Synthesis of Polymer Brushes from Flat Surface

### — Research Progress of Surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization

JIN Qiao, XU Jian-ping, JI Jian<sup>\*</sup>, SHEN Jia-cong

(*Department of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

**Abstract:** Atom transfer radical polymerization (ATRP) is a robust method to realize “living” radical polymerization, and to prepare well-defined (co)polymers. The surface properties can be well controlled via surface-initiated atom transfer radical polymerization. This article reviews the progress of the synthesis of polymer brushes using surface-initiated atom transfer radical polymerization.

**Key words:** Atom transfer radical polymerization(ATRP); Surface; Polymer brush; Nanoparticles