

水溶性 RAFT 链转移剂的制备及应用进展

杨子腾¹, 邓 博¹, 廖文平¹, 王文哲¹, 张 鹏^{1*}, 钟 磊², 任红军³

(1. 重庆科技学院 化学化工学院, 重庆 401331; 2. 滨化集团股份有限公司, 滨州 256600;
3. 胜利油田分公司临盘采油厂, 德州 251507)

摘要:可逆加成-断裂链转移(reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT)聚合是一种有效的可控/活性自由基聚合方法,在功能型高分子的制备中有广泛的应用,RAFT 聚合的关键就在于选择合适的 RAFT 链转移剂。基于环保无害的要求,水溶性 RAFT 链转移剂的制备就至关重要。本文介绍了 RAFT 聚合的机理,综述了水溶性 RAFT 链转移剂的制备及应用进展,探讨出 RAFT 链转移剂水溶性的作用机理,一方面是极性基团的作用,另一方面是离子键氢键等的作用,这对水溶性 RAFT 链转移剂的制备有一定的启发。大分子 RAFT 链转移剂分子中常含有亲水基团和疏水基团,具有一定的分散作用,在水相条件下不仅可以通过扩链反应制备窄分子量分布的嵌段共聚物,还可以制备出微纳米凝胶。

关键词:可逆加成-断裂链转移聚合; RAFT 链转移剂; 水溶性; 进展

引言

近年来,可控/活性自由基聚合(CRP)受到了越来越多专家学者的研究,其聚合方法主要有引发-转移-终止剂聚合(Iniferter)^[1,2]、氮氧调控自由基聚合(NMP)^[3,4]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[5,6]以及可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT)^[7,8]等。与其它可控/活性自由基聚合方法相比,RAFT 聚合则具有如适用单体范围广、反应条件温和、产物分子量分布窄等优点^[9],这使得 RAFT 聚合在无规共聚物^[10]、嵌段共聚物^[11,12]、梯度共聚物^[13]、星形共聚物^[14,15]、微凝胶聚合物^[16,17]等方面有广泛的应用。RAFT 聚合的关键就在于使用合适的 RAFT 链转移剂^[18],RAFT 链转移剂常需实验合成,且大多为油溶性的,这就要求了 RAFT 聚合的油相条件。为了适应环保无害的要求,使 RAFT 聚合更好地应用在水溶性聚合物的合成中,水溶性 RAFT 链转移剂的研发就尤为重要。本文对 RAFT 聚合机理进行了简要介绍,综述了水溶性 RAFT 链转移剂的制备及应用进展,并提出了水溶性 RAFT 链转移剂制备的思路。

1 RAFT 聚合机理

可逆加成-断裂链转移自由基聚合自 1998 年被提出以来,其聚合机理^[19]、动力学原理^[20]以及 RAFT 剂的设计合成^[18]等方面都得到了广泛深入的研究。选择合适的 RAFT 剂在整个 RAFT 聚合过程中起着关键的作用,常见的 RAFT 剂有二硫代酯、三硫代碳酸酯、二硫代氨基甲酸酯、黄原酸酯等^[9],其结构简式如图 1 所示。

其中,就二硫代酯类 RAFT 剂而言,Z 基团为活化基团,可以活化 C=S 双键,R 基团为离去基团,离去后可形成自由基继续引发反应。对于三硫代碳酸酯、黄原酸酯以及二硫代氨基甲酸酯而言,其活化基

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.03.002

收稿:2019-04-19;修回:2019-11-05;

基金项目:国家自然科学基金(51774062,51604052),重庆市教委科学技术研究重点项目(KJZD-K201901502),重庆科技学院研究生科技创新计划项目(YKJCX1820501);

作者简介:杨子腾(1995-),男,在读硕士研究生,主要从事化工安全及提高油气田采收率的研究。E-mail: ziteng2014@qq.com;

* 通讯联系人:张鹏(1982-),男,教授,主要研究方向为油田化学及提高采收率。E-mail: zhangpengchina@foxmail.com.

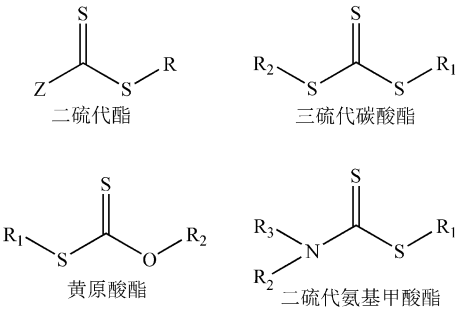


图 1 常见 RAFT 剂的结构^[21]

Figure 1 Common structure of RAFT agents^[21]

团分别为 $\text{R}_2-\text{S}-$ 、 $\text{R}_2-\text{O}-$ 和 $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{N}- \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$ 。以三硫代碳酸酯类 RAFT 链转移剂为例,探究 RAFT 聚合机理如图 2 所示。

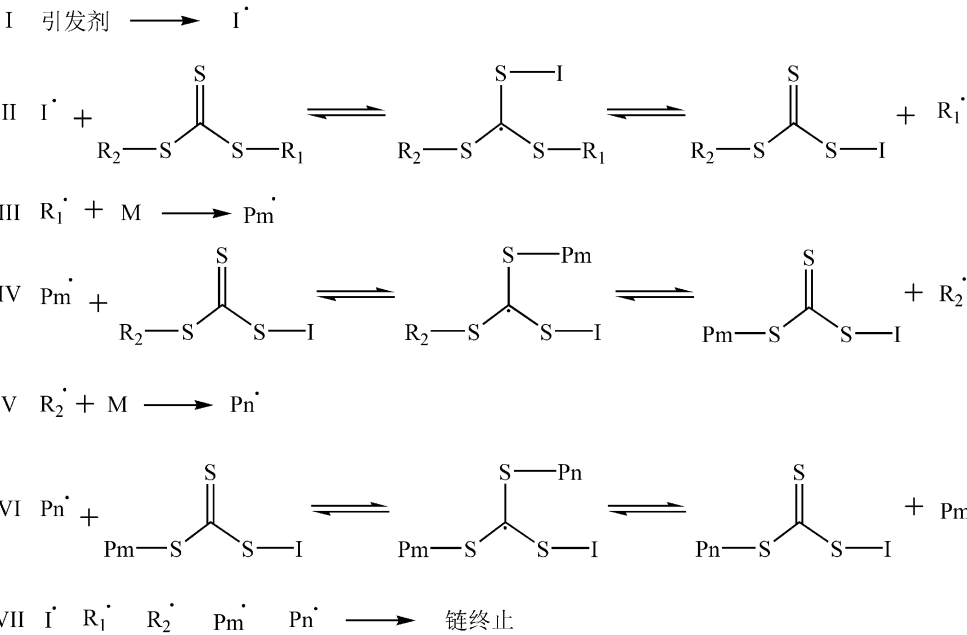


图 2 RAFT 聚合机理

Figure 2 Mechanism of RAFT polymerization

引发剂分解生成自由基后,可直接引发 RAFT 链转移剂,自由基转移至 RAFT 剂形成不稳定的中间态自由基, R_1 基团脱落后形成自由基 $\text{R}_1^\cdot$, 该自由基进而引发单体 M 的聚合,形成增长自由基 $\text{Pm}^\cdot$, 当链增长自由基 $\text{Pm}^\cdot$ 碰到 RAFT 剂会形成不稳定的中间态自由基, R_2 基团脱落后形成自由基 $\text{R}_2^\cdot$, 自由基 $\text{R}_2^\cdot$ 会进一步引发单体形成增长自由基 $\text{Pn}^\cdot$, 进而与 RAFT 剂碰撞发生链转移反应生成新的链增长端 $\text{Pm}^\cdot$, 这种快速而有效的链转移反应抑制了终止反应,使聚合物链持续保持活性。聚合过程中, RAFT 剂中的基团在不同的自由基之间发生链转移,而使这些自由基能够有相同的几率发生增长反应,从而实现活性控制。

与二硫代酯类 RAFT 链转移剂的聚合机理不同的是,三硫代碳酸酯类 RAFT 链转移剂中分别与两个硫原子相连的两个 R 基团都可在聚合过程中离去,这就提高了链转移效率。同时,两个 R 基团上也都

可以引入极性基团,这就提高了链转移剂的水溶性,有利于在水相条件下进行聚合反应。

2 水溶性 RAFT 链转移剂的制备及应用

自 RAFT 聚合提出以来,RAFT 链转移剂的制备就有许多报道,但这些 RAFT 链转移剂绝大多数都是油溶性的,即需要在有机溶剂中进行 RAFT 聚合反应。基于环保安全的考虑和实际应用的需求,水相条件下的 RAFT 聚合也受到了学者们的关注。因此,就有学者对水溶性 RAFT 链转移剂的制备及应用进行了研究。

2.1 水溶性 RAFT 链转移剂的制备

Mitsukam 等^[22]以 Le 等^[23]的专利技术制备出 4-氰基戊酸二硫代苯甲酸酯作为链转移剂,并成功在水相条件下应用到苯乙烯磺酸盐均聚物的合成中,其链转移剂的制备如图 3 所示。4-氰基戊酸二硫代苯甲酸酯分子中含有极性基团羧基和氰基,这决定了链转移剂有良好的水溶性;其中的苯基起稳定的作用,决定了在 RAFT 聚合反应中有较高的链转移效率。

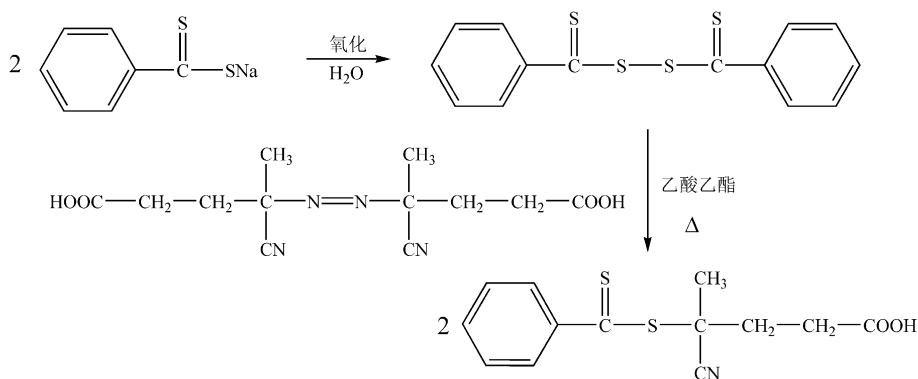


图 3 4-氰基戊酸二硫代苯甲酸酯链转移剂的制备^[22]

Figure 3 Preparation of 4-cyanopentanoic acid dithiobenzoate^[22]

Stenzel 等^[24]以巯基丙酸、氢氧化钾、二硫化碳、溴化苄等为原料合成出一种三硫代碳酸酯类水溶性 RAFT 链转移剂,即 3-苄基硫烷基硫代羰基磺酰基丙酸,其反应过程见图 4 所示。

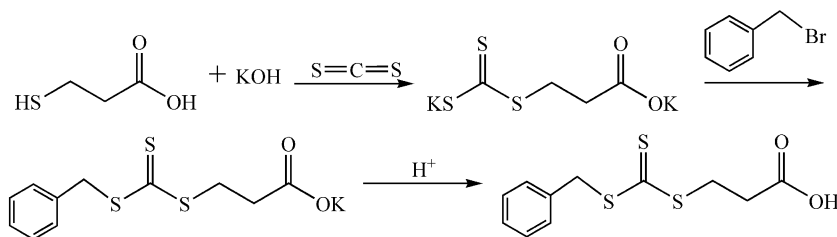


图 4 3-苄基硫烷基硫代羰基磺酰基丙酸的制备过程

Figure 4 Preparation of 3-benzylsulfanylthiocarbonylsulfanylpropionic acid

Thomas 等^[25]以牛磺酸、2-溴丙酰溴、二硫代苯甲酸钠等为原料合成出水溶性 RAFT 链转移剂 2-(2-硫代苯甲酰基磺酰基丙酰基氨基)乙磺酸盐(STPE),其反应路线如图 5 所示。以丙烯酰胺为单体,以 STPE 为 RAFT 链转移剂,可以在不同 pH 值的水溶液中进行 RAFT 聚合,并制备出带有功能性链端基的窄分子量分布的聚丙烯酰胺,同时该聚丙烯酰胺又可作为大分子 RAFT 链转移剂,能够参与到其它的 RAFT 聚合反应中。

Lai 等^[26]以二硫化碳、三氯甲烷、丙酮、氢氧化钠等为原料进行相转移催化反应,制备出一种水溶性三硫代碳酸酯类 RAFT 链转移剂:2-(1-羧基-1-甲基乙基硫烷基硫代羰基硫烷基)-2-甲基丙酸(CMP),其

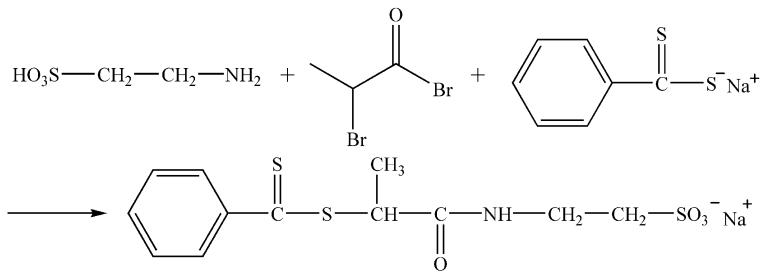


图 5 SPET 合成路线

Figure 5 Synthetic route of SPET

合成路线如图 6 所示。这种水溶性三硫代碳酸酯链转移剂在后续的研究中得到了广泛的应用,尤其是在丙烯酸胺类的聚合反应中。

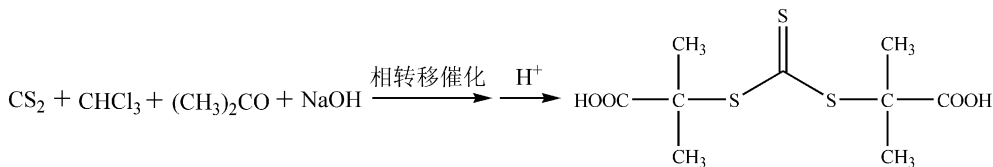


图 6 CMP 的合成路线^[26]

Figure 6 Synthetic route of CMP^[26]

李国琛^[27]合成出四种季铵盐型水溶性 RAFT 链转移剂:CDPEDB、CPPEDB、DODTDDDB、EDMPPEB,其结构式见图 7。这四种 RAFT 链转移剂均可以应用在水相条件下丙烯酰胺的 RAFT 聚合反应中,并得到分子量分布较窄的聚丙烯酰胺。

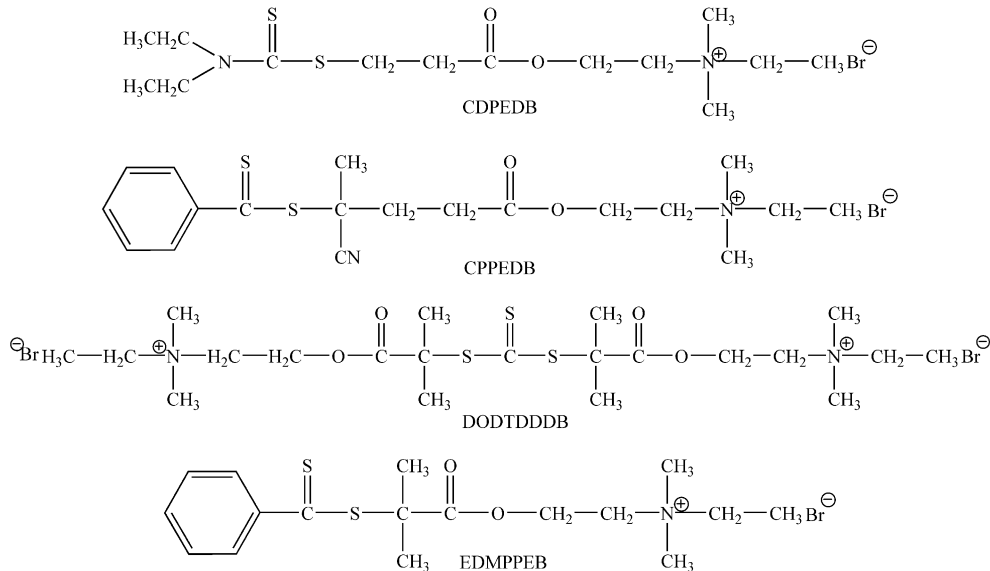
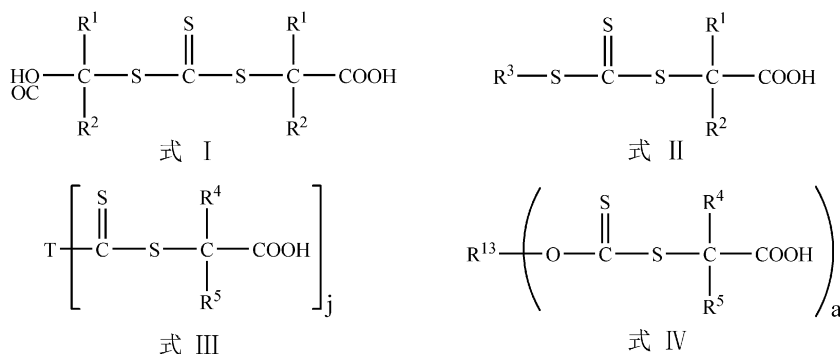


图 7 四种水溶性 RAFT 链转移剂的结构式^[27]

Figure 7 Structural formula of four water-soluble RAFT agents^[27]

Miller 等^[28]提出了几种水溶性 RAFT 链转移剂,这对水溶性 RAFT 链转移剂的设计和制备都有一定的指导意义,其结构通式见图 8 所示。

其中, R^1 和 R^2 可以是四个或更少碳的基团或氢原子,以及芳基、氰基等取代基团。 R^3 选自苄基,也可以有氰基、羟基等取代基团。 R^4 和 R^5 是线性或支化烷基或芳基、氰基等基团。 T 是具有两个硫代羰

图 8 水溶性 RAFT 链转移剂的结构通式^[28]Figure 8 Structural formula of water-soluble RAFT agents^[28]

基的各碳原子直接相连接的氮原子的二价基团。 R^{13} 是线性或支化烷基或芳基酰基等取代基团。以上结构通式在水溶性 RAFT 链转移剂的设计和制备中都有一定的指导意义,其中引入的烷基和芳基都具有一定的稳定作用,这对于提高链转移效率有决定性作用,而引入的羧基、羟基、氰基等极性基团能够有效提高链转移剂的水溶性。

2.2 水溶性 RAFT 链转移剂的应用

水溶性 RAFT 链转移剂的应用是能够在水相条件下进行 RAFT 聚合来制备相应的功能型聚合物。由于水溶性 RAFT 链转移剂的合成条件较为苛刻,且种类较少,故水溶性 RAFT 链转移剂也应用在大分子 RAFT 链转移剂的制备中,这些大分子 RAFT 链转移剂也具有一定的水溶性,可以进一步在水相条件下制备相应的功能聚合物。

Sumerlin 等^[29,30]是以 4-氰基戊酸二硫代苯甲酸酯为 RAFT 剂,在水相条件下,分别以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(AMPS)和 3-丙烯酰胺基-3-甲基丁酸钠(AMBA)为单体,来制备出嵌段共聚物,而这两种共聚物还可以作为大分子 RAFT 剂继续参与到其它的 RAFT 聚合反应中。Vasilieva 等^[31]以 4-氰基戊酸二硫代苯甲酸酯为 RAFT 剂,以 *N*-(3-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酰胺(DMAPMA)为单体在水溶液中进行 RAFT 聚合反应。其中,在中性 pH 的水中,聚合的转化率为 50%,而在 pH 值为 5 的水溶液中,聚合转化率则高达 98%。

Kopeć 等^[32]以 4-氰基戊酸二硫代苯甲酸酯为 RAFT 剂,以丙烯腈为单体,分别在 $ZnCl_2$ 和 $NaSCN$ 的水溶液中聚合出分子量分布窄的聚丙烯腈,该聚合物又可以作为大分子 RAFT 剂,继续在相应水溶液中进行扩链反应。

Adharis 等^[33]分别以 3-苄基硫烷基硫代羰基磺酰基丙酸和 4-氰基戊酸二硫代苯甲酸酯为 RAFT 链转移剂,以 4,4'-偶氮(4-氰基戊酸)为引发剂,以 *N*-(β -糖氧基)-乙基甲基丙烯酰胺(Glc- β -EMAAM)和 *N*-(β -糖氧基)-乙基丙烯酰胺(Glc- β -EAAAM)为单体,在水相条件下进行 RAFT 聚合制备出分子量分布窄的含糖聚合物。其反应过程如图 9 所示。

Yusa 等^[34]以 4-氰基戊酸二硫代苯甲酸酯及聚乙二醇甲醚等为原料,合成出聚乙二醇基链转移剂(PEG-CTA),其结构式如图 10 所示。再以 PEG-CTA 为链转移剂,这种链转移剂具有亲水基团和疏水基团,在水溶液中,分别以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(AMPS)和(3-甲基丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵(MAPTAC)为单体,进行 RAFT 聚合,制备出两种嵌段共聚物。其中,MAPTAC 的转化率为 30%,AMPS 的转化率为 50%,两种嵌段共聚物的多分散性则保持稳定。

Donovan 等^[35]以 4-氰基戊酸二硫代苯甲酸酯钠盐为链转移剂,在水溶液中,分别对三种单体进行 RAFT 聚合反应:3-[2-(*N*-甲基丙烯酰胺基)-乙基二甲基氨基]丙磺酸盐(MAEDAPS)、3-[*N*-(2-甲基丙烯酰基)-*N,N*-二甲基氨基]丙磺酸盐(DMAPS)和 3-(*N,N*-二甲基乙基苄基氨基)丙磺酸盐(DMBVAPS)。其中,DMBVAPS 和 DMAPS 的分子量控制较佳,其聚合速率的关系为 $DMAPS >$

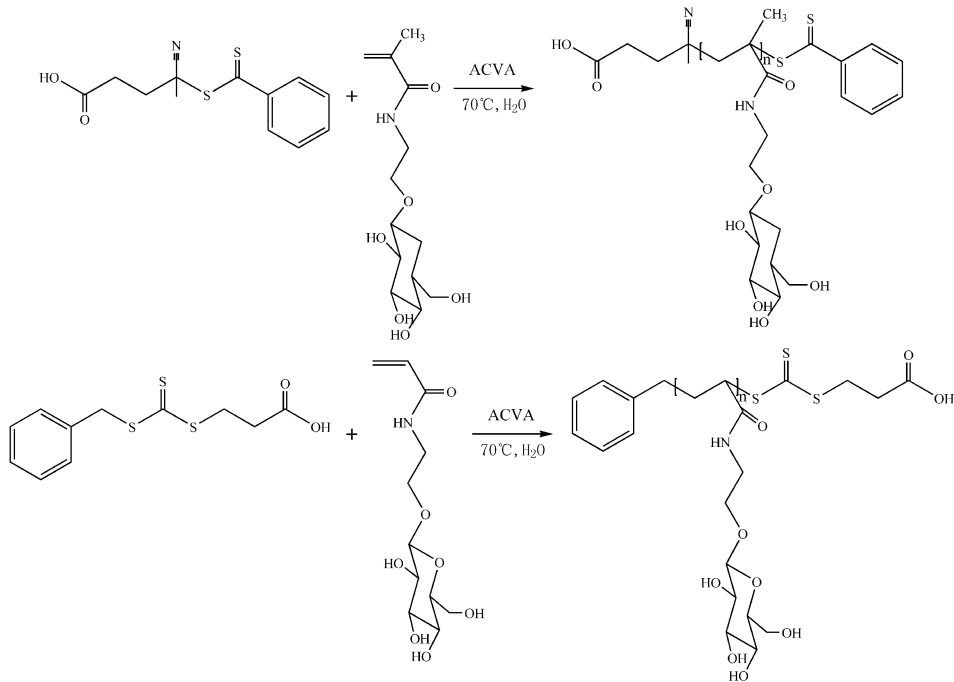


图 9 含糖聚合物的制备^[33]

Figure 9 Preparation of glycopolymers^[33]

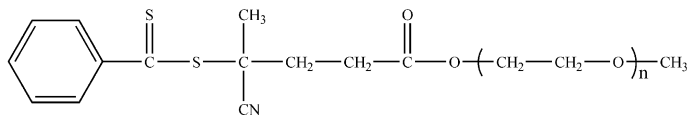


图 10 PEG-CTA 的结构式

Figure 10 Structure formula of PEG-CTA

DMVBAPS>MAEDAPS。

Convertine 等^[36]借鉴 Moad^[37]的制备方法,以乙硫醇、乙醚、二硫化碳、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)等为原料制备出 RAFT 链转移剂 4-氰基-4-(乙基硫烷基硫代羰基)硫烷基戊酸(CEP),其结构式如图 11 所示。Xu 等^[38]以丙硫醇代替乙硫醇,以上述同样方法制备出 4-氰基-4-(丙基硫烷基硫代羰基)硫烷基戊酸(CPP),其结构式如图 11 所示,并以 CPP、mPEO、二环己基碳二亚胺(DCC)、4-(二甲氨基)吡啶(DMAP)等为原料,合成出聚氧化乙烯基大分子 RAFT 链转移剂(mPEO-CPP),这种大分子 RAFT 链转移剂能够在水相条件下应用于以 *N*-(3-氨基丙基)甲基丙烯酸盐(APMA)、2-(二异丙基氨基)甲基丙烯酸乙酯(DPAEMA)为单体的 RAFT 聚合反应中,来制备三嵌段共聚物(mPEO-PAPMA-PDPAEMA)。该小组^[39]又以 CEP、*N*-羟基丁二酰亚胺(NHS)、二环己基碳二亚胺(DCC)、mPEO-NH₂ 等为原料,制备出大分子 RAFT 链转移剂(mPEO-CEP),并以同样的方法,在水相条件下以 APMA、*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为单体制备出三嵌段共聚物(mPEO-PAPAM-PNIPAM)。

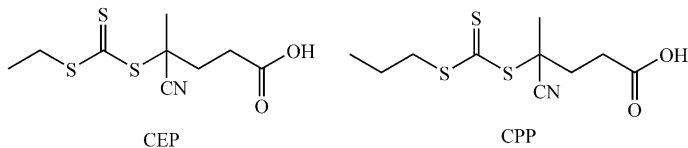


图 11 两种 RAFT 链转移剂的结构式

Figure 11 Structural formula of two RAFT agents

Das 等^[40]以 CEP 作为 RAFT 链转移剂,在 pH 值为 5 的水溶液中,来聚合乙基丙烯酰胺含糖单体(GalEAm),成功制备出分子量分布窄的含糖聚合物(P(GalEAm))。

Convertine 等^[41]以 CMP 为 RAFT 链转移剂,丙烯酰胺和 *N,N*-二甲基丙烯酰胺分别作为单体在水溶液中进行 RAFT 聚合反应,制备出窄分子量分布的聚丙烯酰胺(PAM)和聚二甲基丙烯酰胺(PDMA)。同时,PDMA 又可作为大分子 RAFT 链转移剂,在水溶液中聚合丙烯酰胺单体,可合成出丙烯酰胺-二甲基丙烯酰胺的嵌段共聚物。Kuliasha 等^[42]以 CMP 为 RAFT 链转移剂,首先以丙烯酰胺为单体在水相条件下制备出聚丙烯酰胺作为大分子 RAFT 链转移剂,又在水相条件下依次以丙烯酸、羟乙基甲基丙烯酸酯等为单体,制备出几种单体的嵌段共聚物。McKenzie 等^[43]以 CMP 为 RAFT 链转移剂,在水相条件以及声波的作用下,对丙烯酸酯类单体进行 RAFT 聚合,可制备出分子量分布窄的相应的聚合物。

RAFT 的水相聚合在微纳米凝胶的制备中也有广泛的应用^[44~47],微纳米凝胶的制备首先需要合成出大分子 RAFT 链转移剂,即以小分子 RAFT 链转移剂为原料,并引入聚乙二醇等进行扩链的 RAFT 聚合反应,可合成出大分子 RAFT 链转移剂。聚乙二醇类大分子 RAFT 链转移剂可在水相条件下再进行 RAFT 聚合,并制备出嵌段共聚物、微纳米凝胶等聚合物。笔者认为,正是通过这种不断的扩链反应可以制备出二段或三段等嵌段共聚物,同时,这类大分子 RAFT 链转移剂携带有亲水基团和疏水基团,具有一定的表面活性,在溶液中也有分散作用,可以形成微纳米胶束,进而可以制备出微纳米凝胶。

本课题组^[48]以二硫化碳、硫代乳酸、溴化苄等原料合成出一种 RAFT 链转移剂,合成路线如图 12 所示。在实际应用中,该 RAFT 链转移剂的水溶性未达到预期效果,但是在有机溶剂中可以用来制备水溶性凝胶分散体。本课题组还借鉴了 Albertin 等^[49]的方法以二硫化碳、硫代乳酸等为原料探索制备出一种水溶性 RAFT 链转移剂,其结构式如图 13 CTA 1 所示,这也为水溶性 RAFT 链转移剂的制备提供了一种新的思路,并将其成功应用在水相条件下微交联聚丙烯酰胺的合成中。结果表明,未加入 RAFT 链转移剂的交联聚丙烯酰胺成块状凝胶态,而加入 RAFT 链转移剂后,交联聚丙烯酰胺成可流动的凝胶分散体,实现了链转移效果,达到了实际应用的目的。

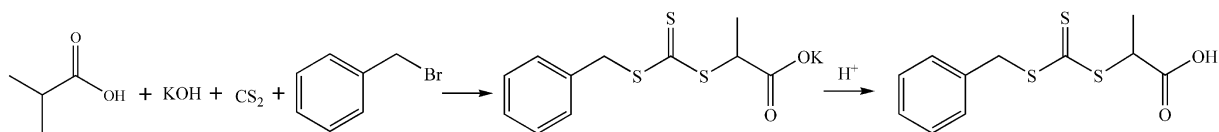


图 12 一种 RAFT 链转移剂的合成路线^[48]

Figure 12 Synthetic route of a RAFT agent^[48]

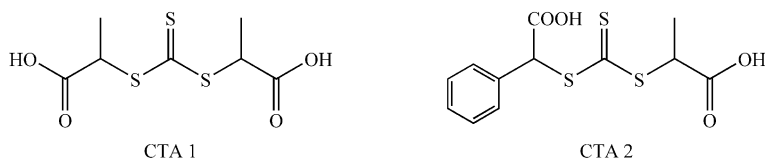


图 13 水溶性 RAFT 链转移剂的结构式^[50]

Figure 13 Structural formula of a water-soluble RAFT agent^[50]

笔者发现,该合成的水溶性 RAFT 链转移剂具有较好的水溶性,但其链转移效率不高。本课题组以同样方法引入芳基基团,合成出一种含有芳基的水溶性 RAFT 链转移剂^[50],其结构式如图 13 CTA 2,该链转移剂具有较高的链转移效率,但经济成本也随之增大,为了使水溶性 RAFT 链转移剂有更好的实际应用,如何平衡链转移效率与经济成本,这还需要在今后的研究中继续探索。

3 结论与展望

水溶性 RAFT 链转移剂多为二硫代酯或三硫代碳酸酯,并含有一定的极性基团,如羧基、氰基、羟基

等,这才使得所制备出的 RAFT 链转移剂具有一定的水溶性。阴离子或阳离子型 RAFT 链转移剂在不同 pH 值下也有一定的水溶性。同时,链转移剂分子中所含有的氧原子、氮原子或氟原子等可以与水形成氢键,而进一步提高链转移剂的水溶性。RAFT 链转移剂中的线性或支化烷基以及芳基等基团在链转移过程中起稳定作用,能有效提高链转移效率。为了提高 RAFT 链转移剂的水溶性,同时提高链转移效率,这就既要引入相应的极性基团又要引入稳定基团。这在技术上是可行的,但无疑又增加了经济成本。因此,可以引入水溶性聚合物并参与到 RAFT 聚合反应中来制备大分子 RAFT 链转移剂,这不仅可以应用在水相条件下进行扩链反应来制备窄分子量分布的嵌段共聚物,还由于其所携带有亲水基团和疏水基团,并具有一定的分散作用,可以在水相条件下制备出微纳米凝胶。大分子 RAFT 链转移剂的制备在技术和经济实施上都有可行性,将成为未来研究水溶性 RAFT 链转移剂的一个方向。这对于水溶性 RAFT 链转移剂的设计与合成都具有一定的借鉴意义。这些水溶性 RAFT 链转移剂可以应用在水相条件下的 RAFT 聚合反应中,来制备出相应的功能型聚合物。随着环境保护的大力倡导,并在经济效益的不断推动下,水溶性 RAFT 链转移剂的研发将会更加广泛,水溶性 RAFT 链转移剂的产品种类将会越来越多,水溶性 RAFT 链转移剂在水相条件下的聚合应用将会越来越普遍。

参考文献:

[1] Otsu T, Yoshida M. *Macromol Chem*, 1982, 3: 127~132.

[2] Ciftci M, Yagci Y. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39(18): 1800464.

[3] Georges M K, Veregin R P, Kazmaier P M, Hamer G K. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987~2988.

[4] Cazotti J C, Fritz A T, Garcia V O, Smeets N M B, Dubé M A, Cunningham M F. *Macromol Rapid Commun*, 2019, 40(10): 1800834.

[5] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Ceram Soc*, 1995, 117: 5614~5615.

[6] Kütahya C, Schmitz C, Strehmel V, Yagci Y, Strehmel B. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(26): 7898~7902.

[7] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P, Mayadunne R T, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31(16): 5559~5562.

[8] Gurnani P, Bray C P, Richardson R A E, Peltier R, Perrier S. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 40(2): 1800314.

[9] Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Polymer*, 2008, 49(5): 1079~1131.

[10] Ohshio M, Ishihara K, Yusa S. *Polymers*, 2019, 11(2): 327.

[11] Kayser L V, Russell M D, Rodriguez D, Abuhamdieh S N, Dhong C, Khan S, Lipomi D J. *Chem Mater*, 2018, 30(13): 4459~4468.

[12] Siljanovska P G, Arbe A, Auschra C, Paulis M. *Polymers*, 2019, 11(8): 1259.

[13] Qin C, Feng M, Luo W, Liu M, Han M, Ma S, Wang Y. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2018, 33(4): 987~994.

[14] Skandalis A, Pispas S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2019, 57(16): 1771~1783.

[15] Li S, Nie H, Gu S, Han Z, Han G, Zhang W. *ACS Macro Lett*, 2019, 8(7): 783~788.

[16] Guo Q, Zhang X. *J Biomater Sci Polym Ed*, 2019, 30(10): 815~831.

[17] 龚霞, 胡莹莹, 尤祥宇, 谢卫红. *化学与生物工程*, 2016, 33(10): 35~38.

[18] Keddie D J, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 2012, 45: 5321~5342.

[19] Barner-Kowollik C, Quinn J F, Nguyen T L, Heuts J P, Davis T P. *Macromolecules*, 2001, 34(22): 7849~7857.

[20] 韩学琴. RAFT 聚合机理及动力学研究. 上海: 复旦大学博士学位论文, 2008.

[21] 汪国元, 黄勇, 余任亮. *江西科学*, 2009, 27(6): 927~931.

[22] Mitsukami Y, Donovan M S, Lowe A B, McCormick C L. *Macromolecules*, 2001, 34: 2244~2256.

[23] Le T P, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. AU, WO1997US12540. 1997-07-03.

[24] Stenzel M H, Davis T P, Fane A G. *J Mater Chem*, 2003, 13: 2090~2097.

[25] Thomas D B, Sumerlin B S, Lowe A B, McCormick C L. *Macromolecules*, 2003, 36: 1436~1439.

[26] Lai J T, Filla D, Ronald S. *Macromolecules*, 2002, 35: 6754~6756.

[27] 李国琛. 水溶性 RAFT 剂的合成及其在水溶性单体聚合中的应用. 汕头: 汕头大学硕士学位论文, 2009.

[28] 米勒 C G, 金 H. 中国, 201680026420.4. 2016-04-22.

- [29] Sumerlin B S, Donovan M S, Mitsukami Y, Lowe A B, McCormick C L. *Macromolecules*, 2001, 34: 6561~6564.
- [30] Sumerlin B S, Lowe A B, Thomas D B, McCormick C L. *Macromolecules*, 2003, 36: 5982~5987.
- [31] Vasilieva Y A, Thomas D B, Scales C W, McCormick C L. *Macromolecules*, 2004, 37: 2728~2737.
- [32] Kopeć M, Kryś P, Yuan R, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2016, 49(16): 5877~5883.
- [33] Adharies A, Vesper D, Koning N, Katja L. *Green Chem*, 2018, 20(2): 476~484.
- [34] Yusa S, Yokoyama Y, Morishima Y. *Macromolecules*, 2009, 42: 276~383.
- [35] Donovan M S, Sumerlin B S, Lowe A B, McCormick C L. *Macromolecules*, 2002, 35: 8663~8666.
- [36] Convertine A J, Benoit D S, Duvall C L, Hoffman A S, Stayton P S. *J Controlled Release*, 2009, 133: 221~229.
- [37] Moad G, Chong Y K, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. *Polymer*, 2005, 46: 8458~8468.
- [38] Xu X, Smith A E, Kirkland S E, McCormick C L. *Macromolecules*, 2008, 41: 8429~8435.
- [39] Xu X, Flores J D, McCormick C L. *Macromolecules*, 2011, 44: 1327~1334.
- [40] Das P K, Dean D N, Fogel A L, Liu F, Abel B A, McCormick C L, Morgan S E. *Biomacromolecules*, 2017, 18(10): 3359~3366.
- [41] Convertine A J, Lokitz B S, Lowe A B, Scales C W, Myrick L J, McCormic C L. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 791~795.
- [42] Kuliasha C A, Fedderwitz R L, Calvo P R, Sumerlin B S, Brennan A B. *Macromolecules*, 2018, 51(2): 306~317.
- [43] McKenzie T G, Colombo E, Fu Q, Ashokkumar M, Qiao G G. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(40): 12302~12306.
- [44] Zhang Y, Yu L, Dai X, Zhang L, Tan J. *ACS Macro Lett*, 2019, 8: 1102~1109.
- [45] Tan J, Xu Q, Li X, He J, Zhang Y, Dai X, Zhang L. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39(9): 1700871.
- [46] 谈梦婷, 石艳, 王峰. *高分子通报*, 2018, (1): 23~37.
- [47] Saha P, Kather M, Banerjee S L, Singha N K, Pich A. *Eur Polym J*, 2019, 118: 195~204.
- [48] 张鹏, 杨子腾, 邓博, 王文哲, 梅先伦, 李婷, 周成裕, 贾振福, 陈世兰. *中国*, 201910195824. 1. 2019—3—15.
- [49] Albertin L, Wolnik A, Ghadban A, Dubreuil F. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213(17): 1768~1782.
- [50] 张鹏, 杨子腾, 刘灿, 邓博, 廖文平, 王文哲. *中国*, 201910704905. X. 2019—8—1.

Progress in Preparation and Application of Water-soluble RAFT Agents

YANG Zi-teng¹, DENG Bo¹, LIAO Wen-ping¹, WANG Wen-zhe¹, ZHANG Peng^{1*},
ZHONG Lei², REN Hong-jun³

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, China*; 2. *Befar Group Company limited, Binzhou 256600, China*;
3. *Linpan Oil Production Plant of Shengli Oilfield Branch, Dezhou 251507, China*)

Abstract: Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) is an effective controlled/living free radical polymerization method. It is widely used in the preparation of functional polymers. The key to RAFT polymerization is to select the appropriate RAFT agent. The preparation of water-soluble RAFT agents is critical based on environmentally sound and non-hazardous requirements. The paper introduces the mechanism of RAFT polymerization and summarizes the preparation and application of water-soluble RAFT agents. The mechanism of water solubility of RAFT chain transfer agent was discussed. On the one hand, the role of polar group, on the other hand, the role of ionic bond hydrogen bond etc. that has certain enlightenment for the preparation of water-soluble RAFT agent. The macro-RAFT agent often contains hydrophilic groups and hydrophobic groups with dispersion effect. Under the aqueous phase condition, not only a narrow molecular weight distribution block copolymer can be prepared by chain extension reaction, but also micro/nano-gel can be prepared.

Key words: Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization; RAFT agent; Water solubility; Progress