

ARGET-ATRP 技术的应用研究进展

李 伟^{1*}, 吴 杰¹, 吴兰娟¹, 张正桥¹, 鲁育豪²

(1. 安徽工程大学 纺织面料安徽省重点实验室, 芜湖 241000;

2. 合肥塞夫特淀粉有限公司, 合肥 230000)

摘要:电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET-ATRP)作为活性/可控自由基聚合技术的一种,克服了传统 ATRP 反应的引发剂毒性较大,催化剂用量大,反应需在无氧条件下进行等缺点,利用此技术可合成具有特殊结构和性能的高分子聚合物,已成为高分子领域的研究热点且应用前景广阔。本文阐述了 ARGET-ATRP 技术的反应机理,综述了 ARGET-ATRP 技术在制备高聚物(如星型聚合物、嵌段聚合物、超支化聚合物等)和材料改性(如无机材料改性和有机材料表面改性)方面的应用研究进展,并展望了 ARGET-ATRP 在纺织浆纱领域中具有潜在的应用前景。

关键词:ARGET-ATRP 技术; 反应机理; 高聚物; 无机材料改性; 有机材料表面改性

引言

传统自由基聚合包括链引发、链增长、链转移、链终止 4 个反应阶段,其引发体系包括铈离子引发体系、过硫酸盐体系^[1,2]、 Fe^{2+} - H_2O_2 引发体系^[3]和 KMnO_4 -酸引发体系^[4]等。但传统自由基聚合法也存在一定的缺陷,如难以实现可控聚合、易产生均聚物和聚合物分子量分布不规整等。原子转移自由基聚合(ATRP)作为活性可控自由基聚合方法的一种,由 Matyjaszewski 等于 1995 年提出,它是采用催化循环的过渡金属络合物为催化剂的反应体系^[5],具有适用单体范围广,反应条件温和易于控制等优点,通过 ATRP 法可以合成结构不同的聚合物,如嵌段、接枝、星状、超支化等结构的聚合物^[6],同时可以得到相对分子量分布窄,分子量可控且结构清晰的聚合物。

然而,ATRP 聚合存在引发剂毒性较大,催化剂用量大且易于氧化,反应条件需在无氧条件下进行,成本高及后处理困难等缺陷。在此基础上,Matyjaszewski 等^[7,8]提出电子转移活化再生催化剂原子转移自由基聚合(ARGET-ATRP)法,采用微量高价态稳定的过渡金属和更高效的配体形成络合物作为催化剂,间歇性地加入过量还原剂,有效降低了催化剂的用量,并允许在少量氧存在的环境下,进行聚合反应,并实现可控聚合。经过多年发展,此技术已得到较为广泛的应用,本文对 ARGET-ATRP 技术的反应机理,以及 ARGET-ATRP 技术在制备高聚物和材料改性方面的应用进行了分析阐述,并总结讨论了 ARGET-ATRP 技术的未来发展趋势。

1 ARGET-ATRP 技术的反应机理

原子转移自由基聚合反应,是以有机卤化物 R-X 为引发剂,过渡金属化合物和配体形成络合物作为催化剂,通过氧化还原反应,低价过渡金属络合物 $\text{M}_n^0/\text{Ligand}$ 从有机卤化物 R-X 中夺取卤原子 X ,生成自由基 $\text{R}\cdot$ 和高价态氧化物 $\text{M}_n^{n+1}\text{-X/L}$,自由基 $\text{R}\cdot$ 和单体反应生成链自由基 $\text{R-M}\cdot$,链自由基 $\text{R-M}\cdot$

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.07.002

收稿:2019-08-04;修回:2020-01-05;

基金项目:安徽省自然科学基金面上项目(1908085ME124),安徽省 2019 年度省重点研发计划立项项目(201904a06020001),2018 年度芜湖市科技计划项目(2018pt04),2018 年校级国家自然科学基金预研项目(2018yyzr08);

作者简介:李伟(1986-),男,副教授,博士。主要研究方向为变性淀粉浆料的开发与研究;

* 通讯联系人:李伟,副教授,E-mail:fangzhiliweiwu@sina.com.

又可与高价态氧化物 $M_t^{n+1}-X/L$ 反应,夺取卤素原子 X 生成 $R-M-X$,同时高价态氧化物 $M_t^{n+1}-X/L$ 被还原为 M_t^n/L ^[9]。在氧化还原过程中,始终伴有活性种($R-M\cdot$)和休眠($R-M-X$)之间可逆的动态平衡反应,催化剂 M_t^{n+1} 和 M_t^n 的可逆转换在自由基聚合反应中有效地控制了自由基的浓度,从而减少了自由基的终止反应^[10]。其反应原理如图 1 所示:

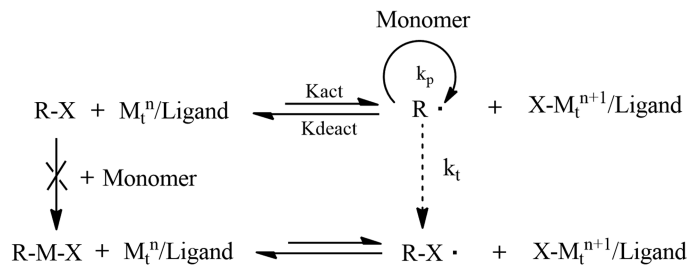


图 1 ATRP 反应机理示意图

Figure 1 Schematic diagram of ATRP reaction mechanism

ARGET-ATRP 是活性可控自由基聚合过程的一种类型,其适用单体较为广泛,并且可在较少的限制条件下控制分子量和多分散度^[11]。ARGET-ATRP 与 ATRP 不同,在氧化反应中,使用微量高价态过渡金属络合物为催化剂,间歇地添加过量的还原剂,不断地将高价态过渡金属还原成低价氧化物,有效降低催化剂的使用量。通过控制催化剂和配体的比例可在少量氧气存在下进行可控聚合反应^[12]。其反应原理见图 2。

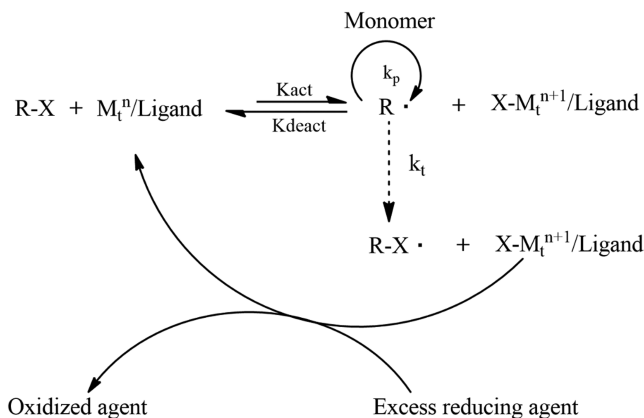


图 2 ARGET-ATRP 反应机理示意图

Figure 2 Schematic diagram of ARGET-ATRP reaction mechanism

已有研究表明,利用 ARGET-ATRP 可将催化剂用量降低至 ppm 级^[13],添加过量生物友好型还原剂可有效控制聚合速率,合成不同结构的聚合物。Simakova 等^[14]以水为介质,利用 ARGET-ATRP 技术进行制备聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯的聚合反应,综合考察了卤化物浓度、配体浓度、还原剂加入速率对聚合反应的影响。研究表明,加入卤化物能有效促进失活反应,当还原剂加入速率从 8nmol/min 增加到 16 或 32nmol/min 时,其转化率高于 50%,提高了分子量分散度,在使用低浓度的催化剂时,加入过量的配体可提高催化剂浓度加快聚合反应速率,增大分子量。Dhar 等^[15]研究了以甲基丙烯酸甲酯为单体,在不同溶剂和不同温度下的 ARGET-ATRP 聚合反应对聚合动力学的影响。研究结果表明,在反应起始阶段反应速率的变化是由于溶剂的作用。在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯、四氢呋喃和甲基乙基酮 4 种溶剂中进行聚合反应都遵循一级动力学,聚合反应表观速率常数以 DMF 为溶剂时最高。以甲苯作为溶剂,在不同温度下聚合反应得到的线性动力学图表明聚合反应是可控的。Chan 等^[16]以丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯为单体进行 ARGET-ATRP 反应。研究表明,分子量随转化率呈线性增加,以甲苯为

溶剂时,聚合速率低。

2 ARGET-ATRP 技术制备高聚物的应用

ARGET-ATRP 作为一种新型聚合技术,利用其可以制备出不同结构的高聚合物,如星型聚合物、嵌段聚合物、超支化聚合物等。

星形聚合物具有与聚合物胶束类似的拓扑结构,可作为纳米反应器、催化剂、聚合物电解质等方面的应用。赵雯等^[17]以甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯为单体,以占单体摩尔量 0.02% 的低铜盐催化剂体系进行 ARGET-ATRP 聚合,制备了 6 臂星形聚合物(见图 3),并对星形聚合物的相对分子质量、共聚组成和玻璃化转变行为进行了研究。Lin 等^[18]以 ARGET-ATRP 技术制备两亲性杂臂星型聚合物(聚(ε-己内酯)₃-[聚(2-(二乙基氨基)乙酯)-*b*-聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯]₃),并指出借助该星型聚合物的自组装行为可制得具有药物控制和缓释功能的胶束。

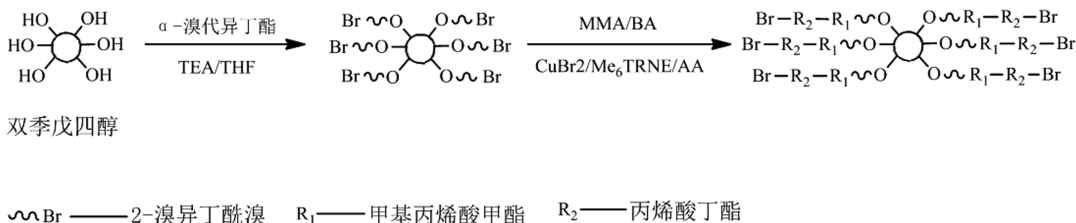


图 3 利用 ARGET-ATRP 技术制备六臂星形共聚物示意图

Figure 3 Schematic diagram for the preparation of six-arm star polymer by ARGET-ATRP technology

通过活性聚合方法实现嵌段共聚物的制备,主要分为顺序法、多官能团引发剂法等。Li 等^[19]采用甲氧基聚乙二醇-2-溴异丁酸酯为大分子引发剂,以甲苯为溶剂,甲基丙烯酸丁酯为单体,CuBr₂ 为催化剂,五甲基二乙烯三胺(PMDETA)为配体,成功制备出两亲嵌段共聚物(聚甲基丙烯酸丁酯-*b*-甲氧基聚乙二醇)。Król 等^[20]以叔溴封端的聚氨酯作为大分子引发剂,CuBr₂ 或 CuCl₂ 为催化剂,五甲基二乙烯三胺或 2,2-联吡啶为络合剂,铜粉为还原剂,N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,于 100℃ 下聚合 30h,制得三嵌段共聚物。

超支化聚合物是由随机分散的树枝状单元、线性单元和终端单元组成。与线性聚合物相比,超支化聚合物拥有大量的分支和易于改性的功能性端基。目前超支化聚合物已被应用于添加剂、树脂、电子材料和生物材料等行业。Zhao^[21]以溴代异丁酸乙酯为引发剂,CuBr₂ 为催化剂,五甲基二乙烯三胺为配体,利用 ARGET-ATRP 技术制得了一系列超支化聚合物。

3 在材料改性中的应用

3.1 无机材料改性

利用 ARGET-ATRP 技术可在无机纳米材料表面接入具有一定聚合度的聚合物链段。Mai^[22]以甲基丙烯酸寡聚乙二醇酯为单体,CuBr₂/五甲基二乙烯三胺为催化体系,Vc 或 Cu⁰ 为还原剂,DMF 为溶剂,利用 ARGET-ATRP 技术制备了低聚乙二醇甲基丙烯酸酯-聚氧化钛复合材料,并使用 FTIR、TGA 和 TEM 等手段对其 POEGMA-TiO₂ 进行表征。FTIR 结果证实 OEGMA 单体已成功地接枝到 TiO₂ 纳米颗粒表面,TEM 和 FE-SEM 图显示 TiO₂ 纳米颗粒被嵌入于聚合物中,TGA 曲线显示 Vc 提供了比 Cu⁰ 更高的聚合速率。

Wu 等^[23]用 2-甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵和氮化硼纳米片进行 ARGET-ATRP 反应,制备出阳离子表面改性氮化硼纳米片(BNNSs/PDMC),然后在去离子水中将羧甲基纤维素和阳离子表面改性氮化硼纳米片混合制备出改性羧甲基纤维素薄膜(BNNSs/PDMC-CMC)。研究表明,BNNSs/PDMC 在

溶液中具有稳定的水分散性,BNNSs/PDMC-CMC 膜提高了 CMC 膜的力学性能,且拉伸强度和杨氏模量随 BNNSs/PDMC 重量百分比的增加而增加。

Hu 等^[24]以甲基丙烯酸甲酯为单体合成了含硅的共聚物,并通过分子量(Mn)和分散性指数(PDI)对聚合物薄膜中硅的自聚现象进行了研究。结果表明,合成的聚合物具有一级动力学性质,其 Mn 和 PDI 具有可控性。P10TRIS-co-MMA 薄膜随 Mn 的增加,膜-空气(F-A)界面硅含量增加,而 P5TRIS-co-MMA 薄膜随 Mn 的增加,F-A 界面硅含量降低,聚合物的 PDI 对硅的自聚影响较小。

任义仙^[25]利用 ARGET-ATRP 技术以溴代异丁酸乙酯为引发剂,FeCl₃ 为催化剂,维生素 C(Vc)为还原剂,N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,在 90℃ 的条件下引发丙烯酸丁酯(BA)单体在含溴纳米 SiO₂ 表面接枝聚合,制得含端基溴的聚合物 SiO₂-PBA;再以 SiO₂-PBA 引发甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)接枝聚合得到聚合物 SiO₂-PBA-PDMAEMA,如图 4 所示;以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,通过氢键作用在 PDMAEMA 链间进行水解,通过煅烧去除嵌段共聚物形成具有核壳结构的 SiO₂@SiO₂。研究表明:SiO₂@SiO₂ 样品具有良好的药物负载率和释放率。制备的 SiO₂-PBA-PDMAEMA 和 SiO₂@SiO₂ 核壳结构的方法和机理具有在其它核壳间距大小可调的核壳结构中应用推广的价值。

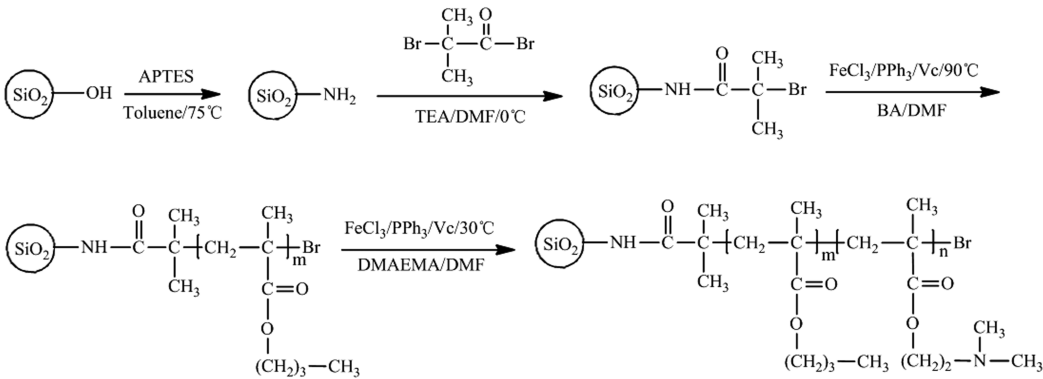


图 4 利用 ARGET-ATRP 技术合成 SiO₂-PBA-PDMAEMA 示意图

Figure 4 Schematic diagram for the preparation of SiO₂-PBA-PDMAEMA using ARGET-ATRP technology

3.2 有机物材料表面改性

目前,利用 ARGET-ATRP 技术对有机物材料(如纤维素、淀粉等)表面进行改性,并在材料表面接入聚合物链段方面,已开展了较为广泛的研究。

在纤维素材料表面改性方面,Wang 等^[26]将纤维素膜与 2-溴异丁酰溴(BIBB)于室温下反应 24h,制得表面含溴的活性大分子引发剂,然后以 CuBr₂/PMDTA/Vc 为催化体系,DMAEMA 为单体,利用 ARGET-ATRP 技术于 25℃ 下反应制备出 CM-g-PDMAEMA 共聚物,进一步在氩气保护下,CM-g-PDMAEMA 与 β-丙内酯在 55℃ 下反应得到含聚羧基甜菜碱刷的纤维素膜,如图 5 所示。结果表明,这种纤维素膜具有优异的血液相容性。

Worthley 等^[27]为了提高抗生物污染性能,以表面含溴的醋酸纤维素膜为引发剂,CuCl₂/TPMA/Vc 为催化体系,利用 ARGET-ATRP 法在膜表面成功接入聚甲基丙烯酸-2-羟乙基酯。TGA 测试表明,改性后的醋酸纤维素膜热稳定性高于改性前。AFM 和 WCA 测试表明,粗糙度和亲水性随着接枝密度的增大而增加。具有低接枝密度的改性膜与原始膜相比,脱盐率和水通量仅下降 6%,而抗海水微生物污染性提高了 24%。

Wu 等^[28]采用 ARGET-ATRP 技术在纤维素滤纸表面接枝热敏聚合物(聚 N-异丙基丙烯酰胺),研究了 6 种极性不同的溶剂对聚合反应的影响及还原剂的使用对聚合速率的影响。结果表明,采用红外光谱和扫描电镜进行表征证明聚 N-异丙基丙烯酰胺已成功接枝到滤纸表面;在极性较高的溶剂中发生聚

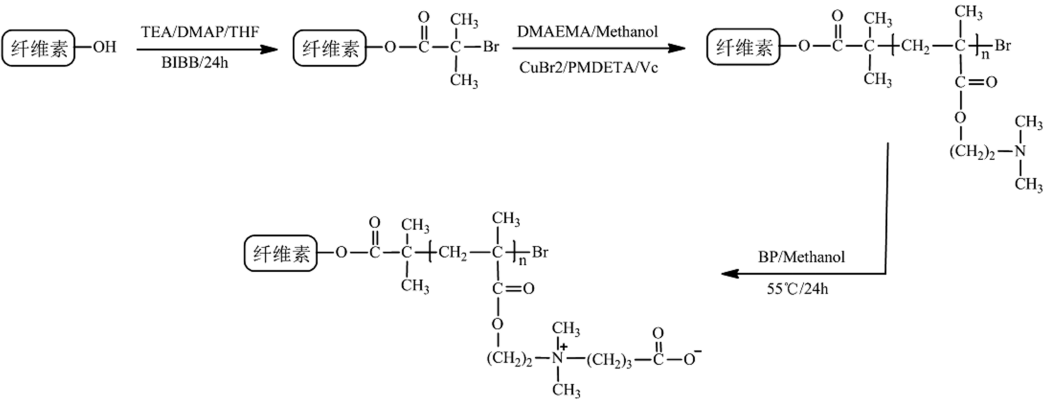


图 5 利用 ARGET-ATRP 技术进行纤维素表面改性示意图

Figure 5 Schematic diagram for the cellulose surface modification using ARGET-ATRP technology

合反应会出现纸的膨胀现象,溶剂为水时反应速度快且不可控,采用间歇性加入还原剂可有效控制其聚合速率并获得不同接枝率的接枝产物。

庄志良^[29]采用 ARGET-ATRP 方法在再生纤维素微球表面接枝甲基丙烯酸甲酯(MMA),得到再生纤维素微球接枝共聚物。同时庄志良等^[30]也研究在微晶纤维素表面接枝 MMA 和甲基丙烯酸钠(MAA-Na),研究结果显示,所得接枝支链 PMMA 的 PDI 值为 1.12(<1.5);随着聚合时间的增加,甲基丙烯酸钠的转化率也不断增大,接枝产物聚合度可通过调节反应时间来控制。

在聚合物微球表面改性方面,Lu 等^[31]借助 ARGET-ATRP 技术将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝到热膨胀性微球(TEMs)的表面,来提高 TEMs 与粘合剂间的相容性。结果显示,提升反应温度能够显著提高 GMA 在 TEMs 表面的聚合速率,随聚合时间的增加 PGMA 链长逐渐增加。与含未改性 TEMs 的粘合剂相比,极限拉伸强度(UTS)提高了 24.0%。

冀乃一^[32]将聚苯乙烯微球进行一系列化学处理制得大分子引发剂,然后以 FeCl₃/IDA/Vc 为催化体系,甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯为单体,季戊四醇四丙烯酸酯为交联剂,N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,在 80℃下采用 ARGET-ATRP 法制得吸油性树脂。研究发现在最佳聚合条件下可制得吸油率达 21g/g 的高吸附性树脂。

以淀粉表面大量的活泼羟基与末端含卤原子的单体发生酯化反应,生成淀粉大分子引发剂,再通过 ARGET-ATRP 进行反应得到淀粉接枝共聚物,反应示意图如图 6 所示。

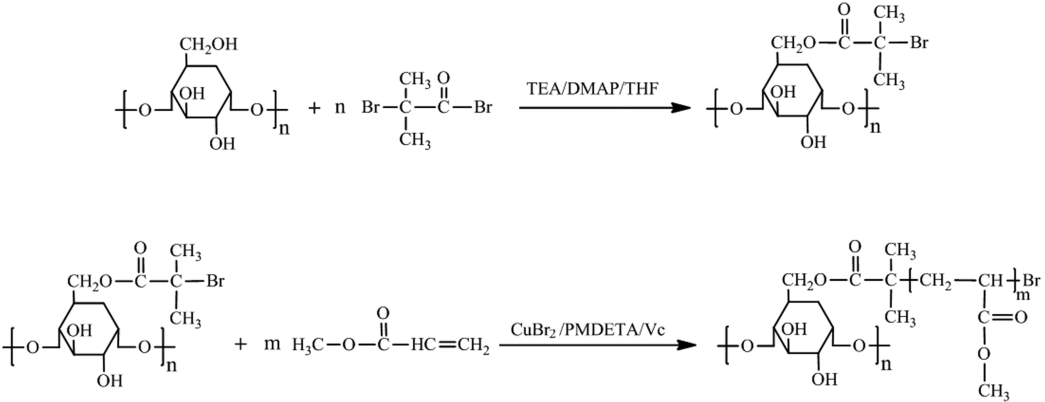


图 6 利用 ARGET-ATRP 技术改性淀粉示意图

Figure 6 Schematic diagram for performing starch modification using ARGET-ATRP technology

在淀粉改性方面,Wang 等^[33]以离子液体为反应介质,在室温下与 BIBB 进行酯化反应制备一系列具有不同取代度的淀粉大分子引发剂。研究表明,以纯离子液体为反应介质,当淀粉与 BIBB 摩尔比为 1 : 5,反应时间为 24h 时,聚合度最高为 1.53。通过均相 ATRP 法与甲基丙烯酸甲酯接枝聚合,合成了淀粉接枝共聚物。综合考察了单体(苯乙烯)与引发剂、溶剂、配体的摩尔比及温度对接枝聚合的影响,与传统自由基聚合相比,利用 ATRP 法在淀粉颗粒表面进行接枝共聚反应,所得聚合物接枝率可以达到 94%。随着苯乙烯(St)与淀粉-Br 的摩尔比从 100 : 1 到 150 : 1 和 200 : 1,单体转换率从 7.46% 增加到 9.84% 和 10.48%。

Chalid 等^[34]采用原子转移自由基聚合的方法,制备含甲基丙烯酸甲酯的接枝淀粉。首先采用酰基溴化合物取代淀粉上的羟基,获得含溴的淀粉大分子引发剂,然后通过原子转移自由基聚合接枝甲基丙烯酸甲酯。采用红外光谱、核磁共振谱及滴定法来测定淀粉大分子引发剂的取代度,实验研究表明,反应温度的升高导致取代度也相应的增加,并且在催化剂种类中 4-二甲氨基吡啶对取代度的影响程度最高。

Fan 等^[35]首先经酯化反应合成了马铃薯淀粉大分子引发剂,然后采用铜催化的活性自由基聚合,合成了含丙烯酰胺的改性淀粉(St-g-PAM),并通过红外光谱、热失重等测试方法证明了 St-Br 及 St-g-PAM 的合成是成功的。研究表明,当马铃薯淀粉大分子引发剂的取代度小于 0.15 时是水溶性的,但取代度大于 0.26 时不溶于水但可溶于丙酮等有机溶剂。

Liu 等^[36]采用表面引发 ARGET-ATRP 法以溴乙酰溴为引发剂,制备了淀粉大分子引发剂,然后在以 1,10-邻菲咯啉和 CuBr 为催化剂的甲苯体系中,采用 SI-ARGET-ATRP 法接枝丙烯酸正丁酯,结果表明,随着聚合时间的增加,单体转换率和接枝率呈线性增加,在聚合时间为 5h 时,单体转换率和接枝率分别为 9.9% 和 21.3%。

Moghaddam 等^[37]以溴乙酰溴为原料,采用 ATRP 方法对淀粉引发剂接枝苯乙烯和丙烯酰胺进行改性处理,合成可降解热塑性共聚物。通过红外光谱、热失重及差示扫描量热法对其进行表征,表明在分散介质中利用 ATRP 法成功合成淀粉接枝共聚物。

Bansal 等^[38]为改善玉米淀粉的高温稳定性,先对玉米淀粉进行高温膨化处理,然后采用 AGET-ATRP 制备甲基丙烯酸甲酯膨化淀粉,对其结构进行了红外光谱表征。光谱表征证实,淀粉分子链上成功引入了聚甲基丙烯酸甲酯;研究表明在 AGET-ATRP 聚合过程中,这种聚合物具有无催化剂的优点,具有广泛的应用价值。

4 结 论

ARGET-ATRP 技术具有适用单体范围广、反应条件温和、分子量分布可控等优点,能有效克服传统自由基聚合技术带来的易产生均聚物、分子量分布不易控制等缺陷,此技术在制备高聚物和材料改性方面的应用已得到快速发展。综合研究者对该技术的应用研究成果来看,该技术的应用范围还不是很广,认为该技术的应用研究重点主要是进一步拓展它的应用领域范围,比如纺织浆纱领域,采用 ARGET-ATRP 技术对淀粉进行接枝改性,制备出无均聚物产生、接枝支链长度可控的接枝淀粉浆料,将是今后的一个重要研究方向,对该领域的发展具有重要意义。进一步开展利用 ARGET-ATRP 技术制备高聚物或改性材料的工艺优化和调控研究,降低成本投入,也是一个很有价值的研究方向。

参考文献:

- [1] 王存国,董晓臣,何丽霞,刘维,董献国,高晓平. 功能材料, 2007, 38(11):1904~1907.
- [2] Samaha S H, Nasr H E, Hebeish A. J Polym Res, 2005, 12(5):343~353.
- [3] Zhu Z F, Zhang L Y, Feng X M. Starch-Starke, 2016, 68(7/8):742~752.
- [4] Mostafa K M. J Appl Polym Sci, 1995, 56(2):263~269.
- [5] Matyjaszewski K, Nanda A K, Tang W. Macromolecules, 2005, 38(5):2015~2018.

- [6] Jakubowski W, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2005, 38(10):4139~4146.
- [7] Braunecker W A, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2008, 32(1):93~146.
- [8] Min K, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2005, 38(20):8131~8134.
- [9] Braunecker W A, Matyjaszewski K. *J Mol Catal A-Chem*, 2006, 254(1/2):155~164.
- [10] Matyjaszewski K, Spanswick J. *Mater Today*, 2005, 8(3):26~33.
- [11] Matyjaszewski K, Teodorescu M, Miller P J, Peterson M L. *J Polym Sci Pol Chem*, 2000, 38(13):2440~2448.
- [12] Yamamoto S I, Matyjaszewski K. *Polym J*, 2008, 40(6):496~497.
- [13] Jakubowski W, Min K, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2005, 39(1):39~45.
- [14] Simakova A, Averick S E, Konkolewicz D, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2012, 45(16):6371~6379.
- [15] Dhar A, Koiry P B, Haloi D J. *Int J Chem Kinet*, 2018, 50(10):757~763.
- [16] Chan N, Cunningham M F, Hutchinson R A. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209(17):1797~1805.
- [17] 赵雯, 陈俊, 黄春燕, 牛湘莲, 任强, 李坚, 吴盾, 方建波, 陈建海. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(11):7~11.
- [18] Lin W J, Nie S Y, Zhong Q, Yang Y Q, Cai C Z, Wang J F, Zhang L J. *J Mater Chem B*, 2014, 2(25):4008~4020.
- [19] Li J, Chen H J, Mu G M, Sun J P, Sun Y L, Wang C Y, Ren Q, Ji J L. *React Funct Polym*, 2013, 73(11):1517~1522.
- [20] Król P, Chmielarz P. *Express Polym Lett*, 2013, 7(3):249~260.
- [21] Zhao T Y. Controlled/living radical polymerization of multi-vinyl monomer towards hyperbranched polymers for biomedical applications. Ireland: University College Dublin, 2015.
- [22] Mai T B, Tran T N, Bach L G, Park J M, Lim K T. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2014, 602(1):118~125.
- [23] Wu Y P, Guo M L, Liu G F, Xue S S, Xia Y M, Liu D, Lei W W. *Mater Res Express*, 2019, 5(4):127~130.
- [24] Hu L, Hu Y Y, Chang J, Zhang C C. *Mater Lett*, 2014, 120:79~81.
- [25] 任义仙. 电子转移再生催化剂原子转移自由基聚合改性 SiO₂ 制备 SiO₂@SiO₂ 核壳结构. 济南:齐鲁工业大学, 2016.
- [26] Wang M, Yuan J, Huang X B, Cai X M, Li L, Shen J. *Colloid Surface B*, 2013, 103:52~58.
- [27] Worthley C H, Constantopoulos K T, Ginic-Markovic M, Pillar R J, Matisons J G, Clarke S. *J Membrane Sci*, 2011, 385/386(1):30~39.
- [28] Wu W B, Li J, Zhu W Y, Jing Y, Dai H Q. *Fiber Polym*, 2016, 17(4):495~501.
- [29] 庄志良. 纤维素基材表面的 ARGET-ATRP 接枝共聚改性研究. 南京:南京林业大学, 2015.
- [30] 庄志良, 吴伟兵, 谷军, 戴红旗. *南京林业大学学报:自然科学版*, 2014, 38(1):125~129.
- [31] Lu Y C, Broughton J, Winfield P. *Int J Adhes Adhes*, 2016, 66:33~40.
- [32] 冀乃一. 基于 ARGET-ATRP 活性聚合方法制备高吸油性吸附树脂研究. 烟台:鲁东大学, 2012.
- [33] Wang L L, Shen J A, Men Y J, Wu Y, Peng Q H, Wang X L, Yang R, Mahmood K, Liu Z P. *Polym Chem-UK*, 2015, 6(18):3480~3488.
- [34] Chalid M, Handayani A S, Budianto E. *Adv Mater Res*, 2014, 1051:90~94.
- [35] Fan Y F, Cao H T, Mastrigt F V, Pei Y T, Picchioni F. *Carbohydr Polym*, 2018, 192:61~68.
- [36] Liu P, Su Z X. *Carbohydr Polym*, 2005, 62(2):159~163.
- [37] Moghaddam P N, Fareghi A R, Entezami A A, Mehr M A G. *Starch-Starke*, 2013, 65(3/4):210~218.
- [38] Bansal A, Kumar A, Latha P P, Ray S S, Chatterjee A K. *Carbohydr Polym*, 2015, 130:290~298.

Research Progress on Application of ARGET-ATRP Technology

LI Wei^{1*}, WU Jie¹, WU Lan-juan¹, ZHANG Zheng-qiao¹, LU Yu-hao²

(1. Key Laboratory of Textile Fabrics of Anhui Province, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China;
2. Hefei Safood Starch Co., Ltd., Hefei 230000, China)

Abstract: Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization (ARGET-ATRP) as a kind of active/controllable radical polymerization technology, can overcome the shortcomings of conventional ATRP reaction such as high toxicity of initiator, high usage of catalyst and demand of anaerobic conditions. The ARGET-ATRP technology can be applied for synthesizing the polymers with special structures and properties, and has become a research hot topic in the polymer field with a wide application prospect. In this paper, the reaction mechanism of ARGET-ATRP technology was described. The research progress on the application of ARGET-ATRP technology in preparation of polymer (such as star polymer, block polymer, hyperbranched polymer, etc.) and material modification (such as inorganic material modification and surface modification of organic material) was reviewed, and the potential application prospected of ARGET-ATRP in the field of textile sizing was prospected.

Key words: ARGET-ATRP technology; Reaction mechanism; Polymer; Inorganic material modification; Surface modification of organic material