

综 述

碘代化合物存在下的可逆-失活自由基聚合研究进展

陈珂龙, 石 艳*, 杨万泰, 付志峰

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:碘代化合物存在下的可逆-失活自由基聚合(reversible deactivation radical polymerization, RDRP)具有反应条件温和、体系组成简单、单体适用范围较广的优点。本文主要概述了近年来碘代化合物存在下的可逆-失活自由基聚合, 主要包括退化链转移自由基聚合(degenerative chain transfer radical polymerization, DTRP)、反向碘转移聚合(reverse iodine transfer polymerization, RITP)、可逆链转移催化聚合(reversible chain transfer catalyzed polymerization, RTCP)和可逆络合聚合(reversible complexation mediated polymerization, RCMP)。概述了各种聚合方法的基本原理、适用的单体、化合物结构与活性的关系以及一些重要的副反应等。此外, 还对利用各种聚合方法进行的大分子设计合成和非均相聚合研究工作做了简要的介绍。

关键词:可逆-失活自由基聚合(RDRP); 退化链转移自由基聚合(DTRP); 反向碘转移聚合(RITP); 可逆链转移催化聚合(RTCP); 可逆络合聚合(RCMP)

引言

1982年, Otsu及其合作者^[1]在引发转移终止剂存在下首次实现了具有活性聚合特征的自由基聚合, 从此, 开启了对“活性”/可控自由基聚合研究的先河。上世纪90年代诞生了三种重要的可控自由基聚合技术, 分别为氮氧稳定自由基聚合(NMP)^[2]、过渡金属卤化物存在下的原子转移自由基聚合(ATRP)^[3]、二硫酯及其衍生物存在下的可逆加成断裂链转移自由基聚合(RAFT)^[4~7]。此外, 其它的可控自由基聚合技术还包括碘代化合物存在下的自由基聚合^[8~11]、1,1-二苯基乙烯(DPE)存在下的自由基聚合^[12]、有机金属化合物调节的自由基聚合^[13~15]以及有机碲化物存在下的自由基聚合(TERP)^[16~18], 有机铈存在下的自由基聚合(SBRP)^[19], 有机铋化物存在下的自由基聚合(BIRP)^[20]等。在这些技术方法中, ATRP、RAFT和NMP是目前可控程度最好, 研究和应用最为热门的技术。2010年, IUPAC将这些基于可逆活化和失活原理的“活性”/可控自由基聚合称之为可逆-失活自由基聚合(reversible deactivation radical polymerization, RDRP)。如图1所示的可逆-失活自由基聚合机制中, 休眠种(Polymer-X)可逆活化生成活性种 Polymer•, “活化-失活”频率越高对聚合物分子量多分散指数控制就越好, 活化速率常数和休眠速率常数分别用 k_{act} 和 k_{deact} 表示。

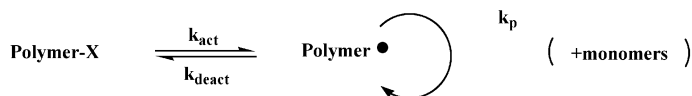


图1 RDRP的一般机制

Figure 1 General scheme of reversible deactivation radical polymerization (RDRP)

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.02.001

收稿:2015-07-31;修回:2015-11-06;

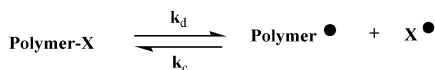
基金项目:国家自然科学基金面上项目(51373021)资助;

作者简介:陈珂龙(1989—),男,山东泰安人,在读硕士研究生,主要从事可逆-失活自由基聚合方面的研究工作;

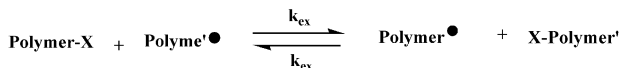
* 通讯联系人, E-mail: shiyan@mail.buct.edu.cn.

以上 RDRP 方法按反应机理可分成三类(见图 2a-2c),分别是断裂-结合机理(dissociation-combination)(如 NMP)、退化链转移机理(degenerative chain transfer)(如 ITP,RAFT)、原子转移机制(atom transfer)(ATRP)^[21]。

(a) Dissociation-combination (DC)



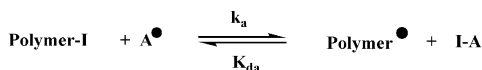
(b) Degenerative (exchange) chain transfer (DT)



(c) Atom transfer (AT)



(d) Reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP)



(e) Reversible complexation mediated polymerization (RCMP)

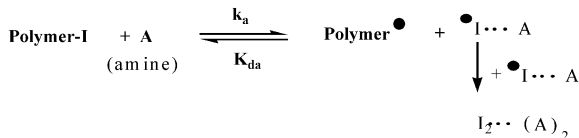


图 2 (a)断裂-结合机制;(b)退化链转移机制;(c)原子转移机制;(d)可逆链转移催化机制;(e)可逆络合聚合机制

Figure 2 (a) Dissociation-combination; (b) Degenerative (exchange) chain transfer; (c) Atom transfer;

(d) Reversible chain transfer catalyzed polymerization; (e) Reversible complexation mediated polymerization

上世纪 70 年代,Tatemoto 及其研究者提出碘原子转移聚合(Iodine transfer polymerization, ITP)概念,对碘代化合物存在下的卤代烯烃单体的自由基聚合进行了详细研究。1995 年,美国 Carnegie-Mellon 大学的 Matyjaszewski 教授及其合作者^[11]在碘代化合物 1-苯基碘乙烷(PE-I)存在下实现了苯乙烯(St)和丙烯酸丁酯(BA)的可逆-失活自由基聚合。在该文章中作者将 ITP 称为退化链转移(Degenerative Chain Transfer (DT))自由基聚合。目前,虽然世界各国研究者对碘代化合物存在下的可逆-失活自由基聚合的研究相对较少,但与其它聚合方法相比具有一定的优点:反应体系与传统自由基聚合相同,适用单体范围较广,反应条件温和,对反应物纯度要求较低等。本文对碘代化合物参与下的可逆-失活自由基聚合进行简要评述,主要包括退化链转移自由基聚合(DTRP)、反向碘转移聚合(RITP)、可逆链转移催化聚合(reversible chain transfer catalyzed polymerization, RTCP)^[22, 23]和可逆络合聚合(reversible complexation mediated polymerization, RCMP)^[24, 25],没有涉及碘代化合物存在下的原子转移自由基聚合和单电子转移-退化转移自由基聚合(SET-DTRP)。如图 2d 和 2e 所示,RTCP 和 RCMP 的可控机理与图 2a-2c 有所不同,本文将进行较为详细的评述。

1 碘代化合物存在下的退化链转移自由基聚合(DTRP)

1979 年 Tatemoto 及其合作者提出碘代化合物存在下的 ITP 概念,他们将这种方法运用于偏氟乙烯

(VDF) 和六氟丙烯(HFP) 单体,成功地合成出具有明确结构的含氟聚合物。他们对聚合机理进行了研究,发现所有的聚合过程都有一个共同点:每一个分子链都有一个活性种位于链末端,即使聚合停止,端基仍具有活性^[26]。这也证明了碘转移聚合属于“活性”聚合。随后,Tatemoto、DuPont 等实现了偏氟乙烯、四氟乙烯(TFE)等单体的溶液聚合、乳液聚合和细乳液聚合,并实现了含氟类单体的工业化。关于碘代化合物存在下的含氟类单体的 RDRP 详细发展历程已有综述报道,这里不再赘述^[26]。

1995 年,Matyjaszewsk 教授课题组在链转移剂 PE-I 存在下实现了苯乙烯和丙烯酸丁酯的可控聚合,二者均可达到较高的转化率(分别为 95%和 80%),并得到了两者的嵌段共聚物,作者将其称为退化链转移自由基聚合(DTRP)^[11],其机理如图 3 所示。随后,在另一篇文章中作者详细论述了不同碘代化合物对苯乙烯活性聚合的影响,证明只有 PE-I、碘乙腈(I-CH₂CN)和碘仿(CH₃I)可以起到很好的调控效果,所得聚合物实测分子量与理论分子量相差不大,分子量多分散指数低于 1.5^[27]。作者认为烷基碘代化合物与碘相连的 C 上的基团须有诱导或共振作用,可有效降低 C-I 键能,稳定转移后生成的自由基,才能使反应达到良好的可控结果。对不同单体的研究表明,苯乙烯可以获得很好的调控效果,对于 PE-I 作为链转移剂调控甲基丙烯酸甲酯(MMA)而言,分子量并没有随转化率的增加明显增大,其原因是 PE-I 的链转移速率小于 MMA 的链增长速率。后来随着人们研究的深入,发现只有链转移常数较大的三级烷基碘代化合物才可以更好地控制 MMA 聚合,尤其是含—CN 基的三级烷基碘代化合物 α -碘代异丁腈(CP-I)^[28]。

一直以来,实现醋酸乙烯酯(VAc)的可控聚合是相当困难的:增长自由基的活性极高,容易发生链转移、链终止以及无规则的链增长(如头对头和头对尾的加成)^[29]。2003 年,Matyjaszewski 教授课题组^[30]以 2-碘代丙酸甲酯和碘代乙酸乙酯(VAcI)为链转移剂,偶氮二异丁腈(AIBN)和过氧化新癸酸异丙苯酯(CPD)为引发剂,在本体聚合中实现了 VAc 的“活性”聚合,作者对引发剂的浓度,链转移剂的浓度以及温度对反应的影响进行了详细研究。通过¹H-NMR 对聚合物端基进行分析,发现末端碘不稳定,痕量水的存在可导致端基水解。除了发生水解反应外还可发生另一种端基分解副反应(如图 4 所示),反应介质极性增大可明显加速副反应,因此采用低极性的反应介质可降低副反应发生的程度。Koumura 等^[31]选取了一系列氟醇[(CF₃)₃-COH、(CF₂)CHOH、PhC(CF₃)₂OH、*m*-C₆H₄{C(CF₃)₂OH}₂]作溶剂,详细研究了 VAc 在这些溶剂中的聚合行为,发现氟醇可明显提高聚合物的立构规整性,尤其是 *m*-C₆H₄{C(CF₃)₂OH}₂ 作溶剂,可同时提高聚合物的立构规整性(间同立构约占 60%)和可控程度(分子量多分散指数为 1.2)。在均聚工作的基础上,研究者对 VAc 参与的共聚物的合成也做了相关探索^[31~33]。

随着对 DTRP 研究的深入,研究者们将研究的重点逐渐转移到了分子设计方面。Dworak 等^[34]采用对碘甲基苯乙烯为链转移剂,以 AIBN 为引发剂,68℃下实现了苯乙烯的自缩合乙烯基共聚,聚合产物为末端含有活性碘原子的高支化聚合物,然后,以之为大分子链转移剂,在 AIBN 存在下继续进行苯乙烯聚合,从而得到星形聚苯乙烯;Borkar 等^[32]以 AIBN 为引发剂,VAcI 为链转移剂,实现了 VAc 与不同链长的单烯烃(C₂-C₁₀)以及与氟代乙烯烃的共聚。结果表明,与烯烃共聚可以达到理想的结果,所得聚合物实测分子量与理论分子量相吻合,分子量多分散相对较低(约 1.6 左右)。Valade 等^[35]选用两种不同的链转移剂 C₆F₁₃-CH₂CF₂I 和 HC₂F₄CH₂I 合成 PVDF-*b*-PSt 嵌段共聚物。结果发现,前者作为链转移剂时可以得到实测分子量与理论分子量相符的嵌段共聚物,而后者作为链转移剂时所得嵌段聚合物的实测分子量大于理论分子量,分子量多分散指数较大(大于 2.0),遗憾的是,作者并没有给出原因。我们实验室也做过相关工作,李秉毅等^[36]以 CHI₃ 为链转移剂,AIBN 为引发剂,合成了 PSt-I 大分子链转移剂,以 PSt-I 为链转移剂进行了丙烯酸叔丁酯(*t*BA)聚合,成功合成出 PSt-*b*-PtBA 嵌段共聚物,经水解得到两亲性嵌段共聚物;进一步以合成的三官能团碘代化合物(R-I₃)做链转移剂,合成了三臂星形聚合物 R(PSt-*b*-PtBA)₃,水解后,得到星形三嵌段两亲性聚合物。反应路线如图 5 所示。

最近,Wolpers 及其合作者^[8]以 CP-I 为链转移剂,AIBN 为引发剂,紫外光照下进行甲基丙烯酸正丁酯(nBMA)的聚合,发现所得聚合物与普通 DTRP 所得聚合物实测分子量与理论分子量没有明显差别,

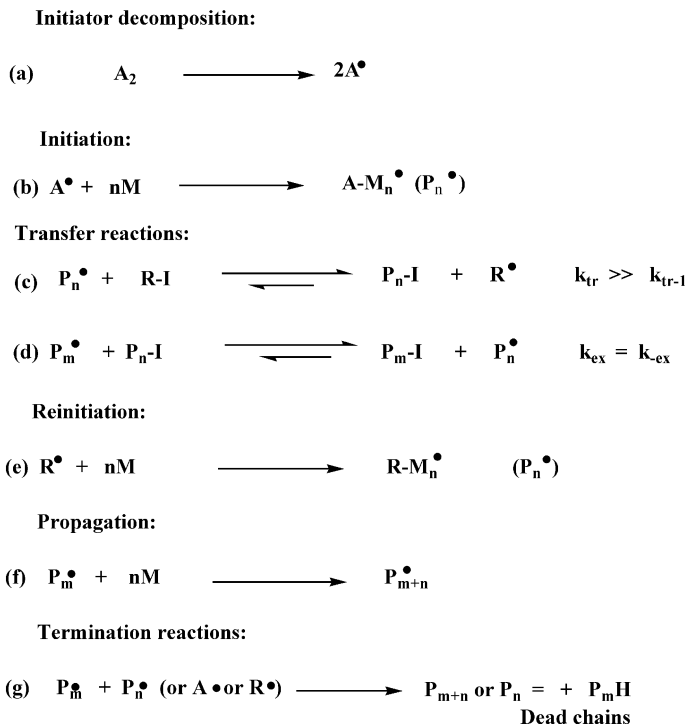


图 3 退化链转移自由基聚合(DTRP)机理

Figure 3 Mechanism of DT polymerization

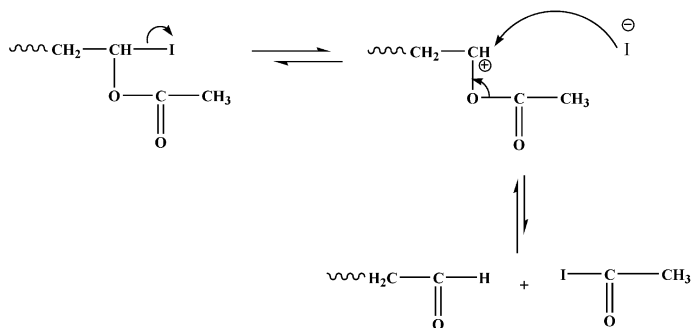


图 4 聚醋酸乙烯酯(PVAc-I)的端基分解反应

Figure 4 Decomposition of iodo-terminated poly(vinyl acetate)

分子量多分散指数却明显变小(从 1.5 变为 1.1)。作者认为光照使 C-I 均裂,生成的 $I^\bullet$ 自由基之间反应生成 I_2 , $I^\bullet$ 和 I_2 均可以与增长链发生快速的失活反应(其反应机理如图 6 所示),提高了可逆终止的频率,从而得到分子量多分散指数较低的聚合物。这种方法的缺点是单体转化率较低,最高只达 60% 左右。

到目前为止,人们对碘化合物参与下的可逆-失活自由基聚合动力学研究相对较少^[9]。比较有代表性的是 Gaynor 等^[27]探究了 PE-I 存在下温度(50~90℃)对苯乙烯聚合的影响,证明温度对反应速率有明显影响,但是对实测分子量与理论分子量吻合程度并无明显影响,只是影响了交换速率常数(k_{ex})和链增长速率常数(k_p)的绝对值,其 k_{ex}/k_p 比值并未发生明显变化。Fukuda 教授课题组^[10]用合成的 PSt-I 为大分子链转移剂,对苯乙烯聚合过程动力学进行了详细研究,采用 GPC 分峰法计算了 k_{act} ,计算公式如方程式 1 所示, S_0 表示大分子链转移剂 PSt-I 的 GPC 曲线积分面积, S 代表聚合中增长的聚合物 GPC 曲线的积分面积,通过 GPC 分峰计算不同转化率下的两个积分面积,然后以 $\ln(S_0/S)$ 对 t 作图,斜率得到活化速率常数 k_{act} 。

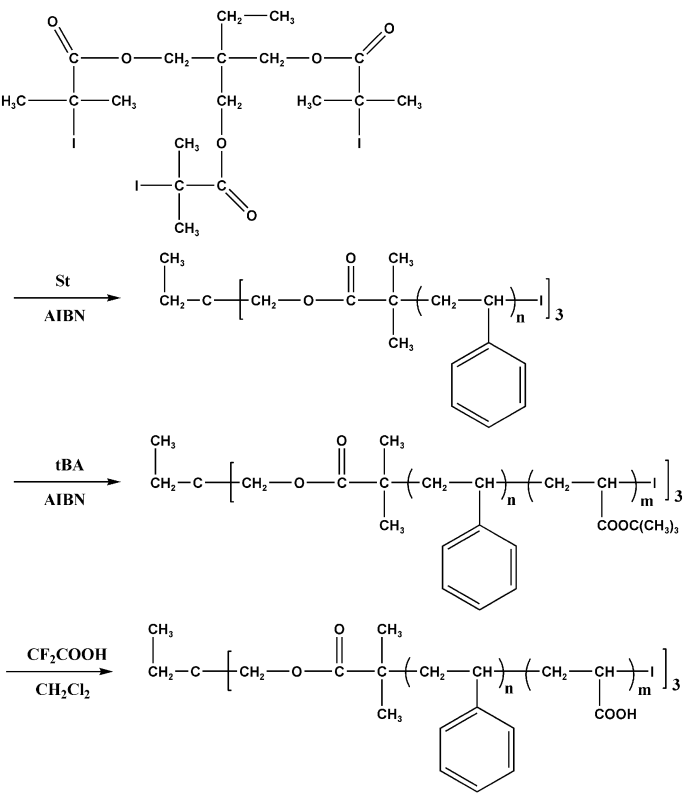
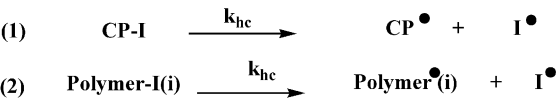
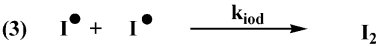


图 5 三臂星形聚合物的合成过程
Figure 5 Synthesis of trifunctional star-block copolymer

homolytic C-I-bond cleavage



combination



reversible termination

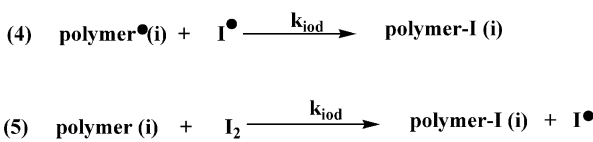


图 6 紫外光照下碘转移聚合机理
Figure 6 Mechanism of irradiated iodine-mediated polymerization

$$\ln(S_0/S)=k_{act}t$$

方程式 1 活化速率常数(k_{act}) 的计算公式

Eq 1 The formula of activation rate constant k_{act}

在 DTRP 过程中,存在两种链转移反应:(1)链转移剂自身的反应,可通过链转移常数 C_T ($C_T=k_{tr}/k_p$)表示活性大小;(2)两个增长链之间的交换/退化转移反应活性,可通过交换常数 C_{ex} ($C_{ex}=k_{ex}/k_p$)表示。由于以上两个反应是同时进行的,一反应体系很难同时测定两个常数。文献中有不同的计算方法可

以得到 C_T 或 C_{ex} 。O'Brien 等^[37]通过测定聚合过程中链转移剂的消耗量和单体转化率得到 C_T , 公式如方程式 2 所示, 其中 $[M]$ 、 $[CTA]$ 分别代表单体和大分子链转移剂的浓度, p 和 q 分别代表单体和链转移剂的转化率。通过这种方法, Kowalczyk-Bleja 等^[34]以 AIBN 为引发剂, 83℃ 下进行苯乙烯本体聚合, 测得苄碘的链转移常数约为 2.0。

$$(R_p/[M])/(R_{tr}/[CTA])=k_p/k_{tr}=1/C_T$$

$$C_T=\ln([CTA]_0/[CTA])/ \ln([M]_0/[M])=\ln(1-q)/\ln(1-p)$$

方程式 2 O'Brien 的 C_T 计算公式

Eq 2 The formula of transfer constant C_T determined by O'Brien

在转化率较低或者 $C_T < 1$ 的情况下用方程式 3 计算 C_T , Teodorescu 等^[38]以 VAcI 为链转移, AIBN 为引发剂, 60℃ 苯乙烯本体聚合的条件下, 得到 VAcI 的 C_T 为 0.46。

$$C_T=\ln\{1-(p[M]_0/([CTA]_0DP_n))\}/\ln(1-p)$$

方程式 3 $C_T < 1$ 时可选用的 C_T 的计算公式

Eq 3 The alternative formula for C_T with $C_T < 1$

为了使聚合过程中的休眠种具有相同的结构, 在进行 C_{ex} 测定时需选用大分子链转移剂。Lacroix-Desmazes 等^[39]采用 PMMA-I ($DP_{n,0} = 129$) 作为链转移剂, AIBN 为引发剂, 苯作溶剂, 70℃ 下进行 MMA 聚合, 通过方程式 4 计算得到 $C_{ex} = 2.2$ 。Goto 等^[10]以 PSt-I ($M_n = 1900 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 为大分子链转移剂, 过氧化二苯甲酰 (BPO) 引发剂, 在苯乙烯本体聚合条件下, 先得到不同温度下的 C_{ex} , 进而通过 Arrhenius 公式得到 k_{ex} 的活化能为 $27.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$DP_{n,0}=[M]_0/(C_{ex} \times [CTA]_0)$$

方程式 4 低转化率下 C_{ex} 计算公式

Eq 4 The formula of C_{ex} at low conversion

在对 DTRP 有一定的了解之后, 人们尝试将其运用于体系较为复杂的乳液聚合和细乳液聚合。Lansalot 及其合作者^[40]以 α -碘代全氟己烷 ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$) 为链转移剂, 在 70℃ 下进行了 St 的乳液聚合, 发现链转移剂的转移效率只有 50%。他们认为由于 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ 具有较强的亲油性, 反应过程中链转移剂从油相扩散到水相的效率较低。为此, 采用不需要物质扩散的细乳液聚合, 实现了 100% 链转移效率, 扩链实验表明, 大分子末端碘的保有率很高。随后, 该课题组将 BA 加入用以上方法制备的苯乙烯种子乳液中实现了 St 和 BA 的嵌段共聚^[41]。但是, 所得嵌段共聚物的多分散性指数 (M_w/M_n) 较宽 (约为 2)。Butte 等^[42]采用亲油性较弱的 2-碘丙酸乙酯为链转移剂, 十二烷基硫酸钠 (SDS) 为乳化剂, 68℃ 条件下进行 St 乳液聚合, 聚合物实测与理论分子量相吻合, 进一步证明链转移剂的亲水/亲油性影响其在乳液聚合中两相间的分配和扩散, 进而影响链转移的效率。我们实验室的谷巨明等^[43]采用 CHI_3 作为链转移剂, 低温下 (9℃) 实现了氯丁二烯的 (CP) 的乳液聚合, 聚合物分子量与单体转化率呈线性增长, 实测分子量与理论分子量比较吻合, 反应转化率可达 90% 以上, 这对于 CP 的工业生产具有非凡的意义。

到目前为止, 关于在非均相体系中实现分子设计的研究较少。Pouget 等^[44]采用 α, ω -二碘聚甲基硅氧烷 (见图 7) 为大分子链转移剂, AIBN 为引发剂, SDS 为乳化剂, 采用乳液聚合合成出分子量多分散指数为 1.7 的聚苯乙烯三嵌段共聚物。不久之后, Tonnar 等^[45]采用同样的链转移剂制备了聚醋酸乙烯酯三嵌段共聚物, 与之前不同的是体系中不加入引发剂, 而是采用紫外光引发, 这种聚合方式不适用于本体聚合, 因为本体条件下紫外光下会使链转移剂的 C—I 断裂生成 I_2 , 从而发生阻聚。而在细乳液中可以成功实现的原因是: 在水相中生成的 I_2 可以继续与其少量水解生成的 I^- 继续反应生成溶于水的 I_3^- , 从而减少 I_2 在聚合有机相的富集。最近, Nomura 及其合作者^[46]采用 DTRP 和 RAFT 方法对醋酸乙烯酯的乳液聚合进行了研究。

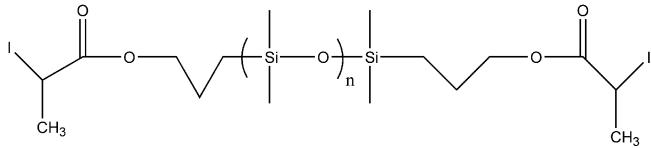


图 7 α, ω -二碘聚甲基硅氧烷结构

Figure 7 The structure of α, ω -diiodopoly(dimethylsiloxane)

2 反向碘转移聚合(RITP)

碘代化合物作链转移剂有其固有的缺点:需要合成提纯、对紫外光敏感、难以存储。为了克服这些缺点,Lacroix-Desmazes 教授课题组将 I_2 和 AIBN 直接反应原位生成 CP-I 链转移剂,实现了 MMA 和 BA 的可逆-失活自由基聚合,类比反向 ATRP 将其称之为反向碘转移聚合(Reverse Iodine Transfer Polymerization, RITP)^[39],聚合机理如图 8 所示。这种聚合方式克服了链转移剂不易制备和储存等缺点,并且省去了分离提纯链转移剂的繁琐工作。

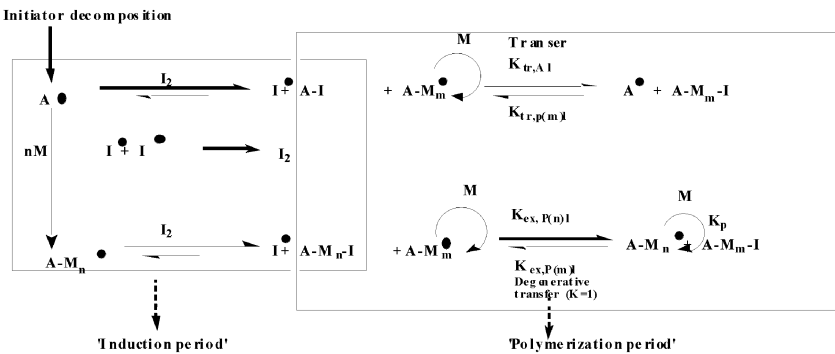


图 8 反向碘转移聚合(RITP) 机理

Figure 8 Mechanism of reverse iodine transfer polymerization(RITP)

该课题组在 70℃ 和 80℃ 反应温度下,以 MMA 为例对 RITP 聚合行为进行了详细研究^[28]。 I_2 已被大家公认为是自由基聚合中有效的阻聚剂, I_2 的存在可以迅速消耗引发剂分解产生的自由基。据此,作者认为 RITP 反应可分为两个阶段:诱导阶段和聚合阶段。在诱导阶段,反应体系呈红棕色,此时, I_2 与 AIBN 分解产生的自由基反应生成小分子碘化物 CP-I 或 CP-I 继续与少量单体反应生成碘代低聚物 CP-Mn-I,在诱导阶段单体的转化率一般较低(小于 10%)。 I_2 被完全消耗以后(以红棕色消失为标志),聚合过程慢慢发生,此后的聚合属于典型的退化链转移自由基聚合历程。

RITP 的诱导时间与温度和引发剂的量有关,见方程式 5。提高反应温度,增大引发剂的用量可明显缩短诱导时间。另外,作者采用多种方法对聚合物端基进行分析,证明确为碘原子封端结构。在 RITP 概念提出之后,各国研究者纷纷对其展开了较为广泛的研究,结果表明,RITP 单体的适用范围很广,现已实现偏二氯乙烯、苯乙烯^[47~50]、丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类^[28, 39]、醋酸乙烯酯^[51]等单体的活性聚合,并且制备了一系列嵌段共聚物^[47, 52~58]。值得一提的是,在苯乙烯的 RITP 中,发现诱导期远低于丙烯酸酯类,而且诱导期与单体用量有关。经分析认为是 I_2 与单体之间发生了加成反应,因而加快了 I_2 的消耗速率^[50]。

$$t_{\text{inhibition, theo.}} = -\ln(1 - [I_2]_0 / (f \times [\text{initiator}]_0)) / k_d$$

方程式 5 诱导期理论计算公式

Eq 5 The formula of inhibition period time

苏州大学徐文静等^[59]考察了反应温度以及原料配比对 VAc 的 RITP 反应的影响,得到了最佳反应

温度(75℃)下实测分子量与理论分子量相吻合、分子量多分散指数较小(小于 1.41)的聚合物;以 PVAc-I 为大分子链转移剂, MMA 为第二单体, 制备了 PVAc-*b*-PMMA 嵌段聚合物(分子量多分散指数为 1.43)。我们实验室的惠嘉等采用 RITP 进行了 CP 的聚合研究, 然后以末端含有碘原子的聚氯丁二烯(PCP-I)为大分子链转移剂, 苯为溶剂制备了 PCP-*b*-PMMA 和 PCP-*b*-PSt 共聚物^[60]。

Tonnar 等^[61]在 2005 年首次采用偶氮二氰基戊酸(ACPA)为引发剂, SDS 为乳化剂, 实现了 BA 的反向碘转移乳液聚合。研究了 I₂ 和表面活性剂用量对反应的影响, 并用种子乳液聚合实现了 BA 的嵌段共聚。但研究中发现无论如何改变乳化剂或 I₂ 的用量, 所得聚合物的实测分子量均大于理论分子量。随后, 他们对反应过程进行了深入研究, 将原因归结于 I₂ 的水解(见图 9)。

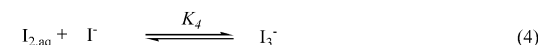
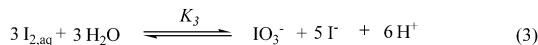
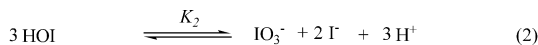
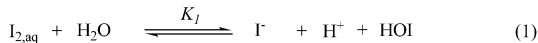


图 9 I₂ 在水中的水解以及 I₃⁻ 的生成

Figure 9 Hydrolytic disproportionation of iodine and formation of I₃⁻ ion

在 Tonnar 随后发表的两篇文章中^[62, 63], 分别在苯乙烯乳液聚合反应体系中添加过氧化氢和过硫酸铵, 使得聚合物的实测分子量与理论分子量相吻合。加入的上述氧化性物质将 I₂ 在水相中水解产生的 I⁻ 氧化, 再生成 I₂, 从而保持反应体系中碘单质浓度的恒定, 这也验证了上述副反应(见图 8)的正确性。I₂ 性质也活泼, 可以发生各种化学反应, 且毒性较大, 因此, Tonnar 等^[64]用 NaI 和过硫酸钾(KPS)结合原位生成 I₂ 来控制 BA 乳液聚合, 并成功制得了嵌段共聚物。在该反应中, KPS 有三重作用: 作为氧化剂氧化 I⁻ 原位生成 I₂; 引发聚合; 将体系中水解生成的 I⁻ 再生回 I₂。随后, 该课题组采用上述手段, 通过无皂乳液聚合制备了羧基官能化的聚合物乳液^[65]。

近年来, Choe 教授课题组在 RITP 非均相聚合方面做了大量工作, 实现了 MMA 的普通乳液聚合^[66, 67], St 的普通乳液聚合^[67]、悬浮乳液聚合^[68]和无皂乳液聚合^[69]。这些聚合探讨了 I₂ 的用量和引发剂/I₂ 比例对聚合物分子量和乳胶粒粒径的影响。结果表明, 随着 I₂ 用量的增大, 诱导期明显延长, 分子量变小; 保持 I₂ 用量不变, 引发剂/I₂ 比例增大, 单体的转化率升高, 分子量多分散指数变大, 但对乳胶粒的粒径没有明显影响。2013 年 Rayeroux 等^[70]先采用乳液 RITP 合成大分子 PtBA-I, 然后通过种子乳液聚合得到 PtBA-*b*-PSt 两嵌段共聚物, 最后, 在一定条件下进行水解得到两亲性嵌段共聚物。

3 可逆链转移催化聚合(RTCP)

传统的 DTRP 体系仅由单体、碘化合物和传统自由基引发剂组成, 休眠种 Polymer-I 与活性种 Polymer· 之间通过碘原子退化转移(DT)实现可控聚合, 如图 2(b)所示。分子量多分散指数的大小取决于退化转移频率的大小, 频率越大分子量多分散指数就越低, 反之, 调控效果就越差。最近, Fukuda 教授课题组, 在 DTRP 体系中添加 Ge^[22, 23, 71, 72]、Sn^[22, 23, 71, 72]、P^[23, 73]、N^[74]、O^[75] 或者 C 等为中心等的碘化合物作催化剂后, 得到了分子量多分散指数明显低于 DTRP 和 RITP 的可控聚合物, 实现了一种新型可逆-失活自由基聚合体系。以 GeI₄ 为例阐明其聚合机理(见图 10), 加入的 GeI₄ 作为 Polymer· 的失活剂, 与 Polymer· 反应生成休眠种和 GeI₃·, GeI₃· 则作为活化剂活化 Polymer-I, 从而在 Polymer· 和休眠种 Polymer-I 建立了快速的可逆平衡反应。作者将上述过程称作可逆链转移催化聚合(reversible chain transfer catalyzed polymerization, RTCP)。

2006 年, Goto 及其合作者^[72]以 PE-I 为链转移剂, 过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂, GeI₄ 作为催化剂, 80℃ 下首次实现了苯乙烯(St)的 RTCP。对反应动力学的研究表明反应体系中自由基的浓度恒定,

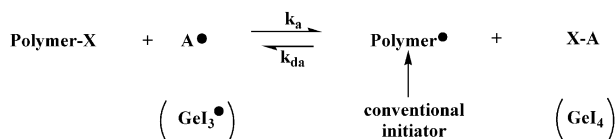


图 10 可逆链转移催化聚合(RTCP)

Figure 10 Reversible chain transfer catalyzed polymerization(RTCP)

分子量多分散指数较小(约 1.2),实测分子量与理论分子量相吻合。相同条件下,不加 GeI_4 时所得聚合物的分子量多分散指数大于 1.6,说明体系中加入催化剂后较普通 DTRP 的控制能力大为提高。实际上,上述反应体系存在两种机制,即可逆链转移催化(RT)和退化过程(DT),对比的结果表明 RT 过程起了主要作用。此外,他们对上述聚合的动力学进行了详细研究,指出加入催化剂后反应速率变慢的原因是增长链自由基与休眠活性种 $\text{GeI}_3 \bullet$ 发生了一定程度的双基终止副反应^[22, 76]。因此, $\text{A} \bullet$ 需具备两个条件,一是容易形成并且相对稳定,不能与单体反应或者反应活性极低;二是有足够的能力夺取 Polymer-I 中的碘。除了 GeI_4 ,其它的 Ge 催化剂 GeI_2 、P 催化剂 PI_3 、N 催化剂碘代丁二酰亚胺(NIS)、C 催化剂 Cl_4 也都对苯乙烯聚合有较好的可控作用。采用 ^{13}C -NMR 表征不同温度聚合产物立构规整性和 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)捕捉自由基使聚合终止,两种方法证明 RTCP 属于自由基聚合而不是离子聚合^[23]。

在实现了苯乙烯的 RTCP 后,Goto 等^[73]成功实现了 MMA 的活性聚合。首先,他们指出,三级碘代化合物 CP-I 比二级碘代化合物 PE-I 更适用于 MMA 的聚合,虽然 GeI_4 对苯乙烯有较好的效果,但是不适用于 MMA,用 $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-GeI}_3$ 调控 MMA 取得了成功。P 催化剂 PI_3 对苯乙烯和 MMA 的调控效果一样好^[73]。NIS 尤其适用于 MMA 的活性聚合,不管在本体聚合还是苯甲醚溶液聚合中,仅仅加入 1mM 就可以达到极好的调控效果,分子量多分散指数在 1.15~1.4 之间,而不加 NIS(其它条件一样)时聚合所得 PMMA 的分子量分布为 1.7~1.8,这也充分说明了 NIS 的高活性^[74]。此外,含 C 催化剂 Cl_4 仅仅加入 1mM 也能得到很好的可控效果。值得注意的是,在丙烯酸酯类单体的 RTCP 聚合中,大分子链末端的碘原子在较高的温度下会分解产生 HI,进而产生死聚物,并且在酸性环境下会加快副反应的发生。因此,一般所得聚合物的分子量较低,解决的办法是加压并且在较低的温度下进行聚合反应^[24]。

据 RTCP 的反应机理,如果提出的机理正确,含碘链转移剂与活化种 $\text{A} \bullet$ 组合也能实现对聚合相同的可控效果,即起始反应为图 10 中的活化反应。为此,他们在 DTRP 反应体系中加入活化种的前驱体(这些前驱体主要包括 P、N、O、C 的氢化物)来验证他们的想法^[75, 77]。首先选取了 P 氢化物 $\text{R}_2\text{PH}(=\text{O})$ 为前驱体(也称链转移剂),机理如图 11 所示:引发剂受热分解产生初级自由基 $\text{R} \bullet$, $\text{R} \bullet$ 夺取 $\text{R}_2\text{PH}(=\text{O})$ 中的 H 原位生成 $\text{R}_2\text{P} \bullet(=\text{O})$, $\text{R}_2\text{P} \bullet(=\text{O})$ 活化休眠种 Polymer-I,同时生成失活剂 $\text{R}_2\text{P} \bullet\text{I}(=\text{O})$ 。反应条件为 St(8M)、PE-I(80mM)、过氧化二异丙苯(DCP, 80mM)、 $((\text{BuO})_2\text{PH}(=\text{O})$ 或 $(\text{EtO})\text{PhPH}(=\text{O})$, 10mM) 的体系, 100°C 下所得聚合物的分子量多分散指数很小(≤ 1.2),说明以上提出的反应确实能有效控制链增长过程。然而,当链转移剂换作 $\text{Ph}_2\text{PH}(=\text{O})$ 时,对反应没有调控效果,这说明了取代基 R 对反应调控的重要性^[23]。但是,2011 年, Wolpers 等同样选取了几种含 P 化合物进行实验,发现上述两种磷氢化物并没有得到令人满意的结果,而一种环状结构的磷氢化物效果很好^[78]。

为进一步证明 RTCP 属于活性聚合,Goto 等采用不同的方法进行了嵌段聚合物的合成,将纯化后的 PMMA-I 作为第一段,丙烯酸苄酯(BzMA)、MMA 等单体做第二段,成功得到了碘封端的嵌段共聚物,聚合物的分子量多分散指数为 1.2~1.3;不纯化大分子链转移剂 PMMA-I,顺序投入两种单体(MMA 和 BzMA),同样成功制备出了嵌段共聚物,只是分子量多分散指数较前一种方法略宽^[74, 79]。

一般来说,碘代化合物活性越高,对反应的调控效果就越好,但这样的烷基碘代化合物都不稳定。受 Lacroix-Desmazes 等 RITP 工作的启发,Goto 等将 I_2 和偶氮引发剂加入反应体系原位生成烷基碘代化合物进行 RTCP。一个具体的反应如下:MMA(8M), I_2 (40mM), AIBN(80mM), NIS(5mM), 反应温度

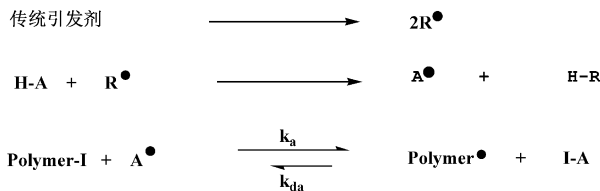


图 11 氢化物链转移剂作催化剂前驱体的 RTCP 机理

Figure 11 Reaction scheme of RTCP with hydride chain transfer agent as catalyst precursor

80℃。反应诱导期为 2.25h,随后反应逐渐进行,实测分子量与理论数均分子量吻合较好,分子量多分散指数在 1.2~1.3 之间^[80]。这种方法在含氢链转移剂催化剂体系也成功实现了聚合。

另一种原位聚合方法是“醇直接引发聚合”^[81],机理如图 12 所示,组成体系为醇(RO-H)、碘化剂(例如 NIS)和单体。具体机制:RO-H 被 NIS 氧化后生成 RO-I,然后 RO-I 经光照或者受热下分解产生烷氧基自由基 RO·和 I·。当 RO·的 R 为非共轭基团(如烷基、芳烷基)时,它可以与单体加成生成 ROM·,然后与体系中的 I·反应形成 RO-M-I。体系中 NIS 有两个作用,一是与醇反应生成烷氧基碘化合物,二是在反应体系中作为催化剂。Kim 等^[81]将苯甲醇(0.240M)、NIS(0.240M)、MMA 混合,在 80℃下进行反应生成 RO-M-I,产率 40%,提高 NIS 用量可增加 RO-M-I 的产率。将单体 MMA 和 AIBN 加入到反应后的反应液 80℃下进行反应,3h 后得到数均分子量为 7400、分子量多分散指数为 1.27 的聚合物。直接将苯甲醇、NIS、MMA 和 AIBN 直接进行反应,所得聚合物数均分子量为 17000,分子量多分散指数为 1.41。这种方法不仅适用于苯甲醇,也同样适用于其它醇类,因此,如果采用多元醇进行反应,有望得到星形或者梳形聚合物,为大分子设计提供了一种新手段。

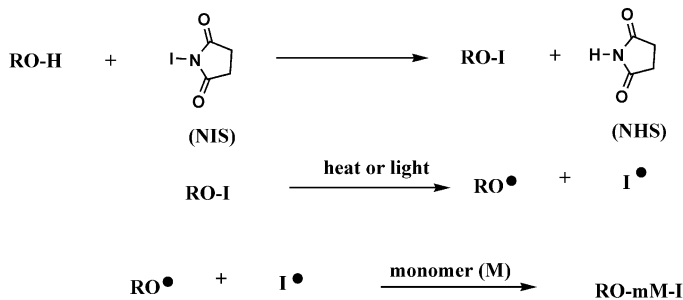


图 12 醇直接引发聚合

Figure 12 Direct initiation from alcohol

目前,RTCP 大部分研究都是本体和溶液中进行的,在非均相体系中的研究较少。Yorizane 及其合作者^[82]以 CP-I 为链转移剂,AIBN 为引发剂,NIS 为催化剂在 80℃下首次实现了 MMA 悬浮聚合,聚合物实测分子量与理论分子量相吻合,分子量多分散指数较小(约 1.5),并用 PMMA-I 作大分子链转移剂在本体中合成了 PMMA-*b*-PSt 共聚物。随后,Kitayama 等^[83]采用 RTCP 两步法合成了 PMMA-*b*-PBzMA,其具体方法是以 CHI₃ 作链转移剂,AIBN 为引发剂,NIS 为催化剂,十六烷存在的情况下进行 MMA 细乳液聚合制得大分子链转移剂 PMMA-I,然后,进行 BzMA 的种子乳液聚合得到嵌段共聚物,聚合过程具有活性聚合特征,聚合物分子量多分散指数较小(约 1.4)。

4 可逆络合聚合(RCMP)

可逆络合聚合(RCMP)基本原理与原子转移自由基聚合(ATRP)相似。在 ATRP 中过渡金属化合物如 Cu(I)X 作为活化剂,可逆活化 Polymer-X 从而产生 Polymer·和 Cu(II)X₂,整个反应属于氧化还原反应^[25]。依此原理,具有一定还原性的有机物应该也可以作为催化剂起到类似的作用。2011 年 Goto

等报道了胺类化合物,如四(二甲氨基)乙烯(TDAE)取代 ATRP 中常用的过渡金属卤化物作为催化剂进行实验,发现确实具有良好的效果。不仅如此,还原性极弱的有机胺类(如三乙胺(TEA))也可以起到很好的调控效果,但是,所用的引发剂只能用碘代化合物。

Goto 等^[25]提出了可能的可控聚合机理(见图 2(e)),他们认为加入的胺类催化剂在反应中夺取了 Polymer-I 的碘,生成了 Polymer·和碘自由基与胺的络合物($I\cdot$ /胺的络合物),由于 $I\cdot$ /胺络合物不稳定, $I\cdot$ /胺络合物间会结合形成 I_2 /胺络合物, Polymer·与 I_2 /胺类络合物或 $I\cdot$ /胺络合物反应失活形成 Polymer-I。在整个过程中,根据胺的不同类型电子从胺上转移到 I_2 上可分为氧化还原(完全转移)、配位(部分转移)和无电子转移几种情况。作者称这种机理为可逆络合聚合(reversible complexation mediated polymerization, RCMP)。为了证明以上机理,做了如下的验证实验:首先,通过 ^{13}C NMR 表征所得聚合物,显示催化剂存在的情况下与传统自由基聚合所得聚合物立构规整性相同,而且,加入 TEMPO 可阻聚反应进行,说明这种新型的聚合形式属于自由基聚合;将 CP-I、TEA 溶于甲苯于 70°C 下进行反应,通过 UV 证明产物中含有“ I_2 /胺”络合物;最后,在“ I_2 /胺”络合物与偶氮类引发剂(偶氮二异丁酸二甲酯, V601)存在下于 70°C 下进行 MMA 聚合,通过在线核磁清晰看到有碘代化合物生成,说明“ I_2 /胺”络合物可以作为失活剂。上述结果证明了所述的可控聚合机理历程。与 RTCP 类似, RCMP 过程还应包括退化(DT)过程。RCMP 得到的可控效果远优于 DT 聚合,说明体系中的 DT 只占很少部分,大部分都是 RCMP 调控的过程。需要说明的是,在 RCMP 中,不需要传统的引发剂,这是与 RTCP 的明显不同之处。

2012 年, Goto 等^[84]对 CP-I 与 TEA 存在下 MMA 的 RCMP 聚合进行了详细研究,温度在 $60\sim 90^\circ\text{C}$ 之间所得聚合物的分子量分布几乎与温度无关。在不加传统引发剂的情况下,反应可以顺利进行,说明 CP-I 与 TEA 相互作用产生了活性自由基。为了验证以上假设,他们做了两个实验:只加 CP-I 或只加 TEA(其它条件保持不变),结果两个反应都没有进行,这证明了上述机理。聚合反应很好地符合一级动力学关系,但是,反应初始阶段聚合物分子量与理论值偏差较大,分子量多分散指数大于 1.5。Goto 等认为是反应初始阶段失活剂(I_2 /胺类络合物)太少,导致初期可控效果太差。为此,他们在反应配方中加入少量 I_2 ,使之与 TEA 形成“ I_2 /胺类络合物”,降低 Polymer·浓度,整个反应从初始阶段到结束可控效果都很好。这与 ATRP 中加入少量 $\text{Cu(II)}X_2$ 调控反应的原理一致。

随后, Goto 等^[24]开发了催化效果更为优异的有机盐类催化剂,如三丁基甲基碘化磷(BMPI)、四丁基碘化胺(BNI)等,结构如图 13 所示。他们首先证明了这些有机盐类催化剂可以使烷基碘代化合物(CP-I)产生自由基,具体方法是将 TEMPO、CP-I 与有机盐类溶于甲苯乙腈的混合溶剂中(9:1 v/v), 60°C 下反应,通过 ^1H -NMR 检测产生 CP-TEMPO 的多少。比较了乙基甲基碘化咪唑(EMZI)、BNI、BMPI 和 TEA 四种催化剂对 MMA 本体聚合的控制效果,结果表明前三种催化剂均表现出较好的催化效果,实测分子量理论分子量相吻合,分子量多分散指数在 1.3 以下。尤其是 BNI 和 BMPI,在 MMA 聚合中分子量可以高达 $140000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,分子量多分散指数仍然在 1.3 以下,这是一个了不起的突破。同时,通过元素分析和 ^1H -NMR 证明了碘封端结构,并通过合成嵌段共聚物进一步证明末端碘的活性。值得一提的是,在 RCMP 中嵌段共聚物的合成可以不考虑两者的顺序,这在其它聚合方法中也是很难实现的。

Goto 等进一步从不同的角度比较了催化剂的活性^[25, 84~86],一般来说,三级胺>二级胺>一级胺; Pka 值越大效果越好;在含氮类催化剂中 N 原子数量越多催化效果越好。最近,较为系统的研究了不同碘代化合物的活性,得到结论如下:(1)三级烷基碘代化合物>二级烷基碘代化合物>一级烷基碘代化合物;(2) $-\text{CN}>-\text{RCOOR}'$;(3)含有两个稳定自由基取代基的烷基碘代化合物具有较大的活化速率常数(K_a)。(2)和(3)的规律与 ATRP 中不同基团对引发剂活性的影响一致,实际上对前三个聚合体系同样适用。另外, Lei 等^[85]以三丁基甲基碘化磷($\text{Bu}_3\text{MeP}^+\text{I}^-$)为催化剂, 70°C 下,采用不同的烷基碘代化合物反应,得到不同烷基碘代化合物的 K_a (见图 14),并指明不同单体适用的烷基碘代化合物和温度范围,这对进行分子设计以及实现不同单体活性聚合有着十分重要的意义。

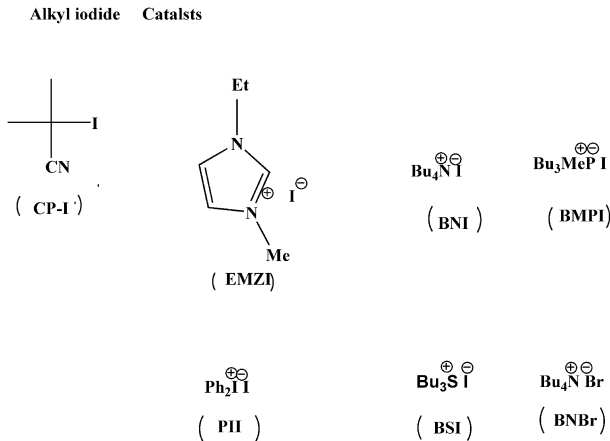


图 13 RCMP 反应所用的有机盐催化剂

Figure 13 Structures of catalysts used in RCMP

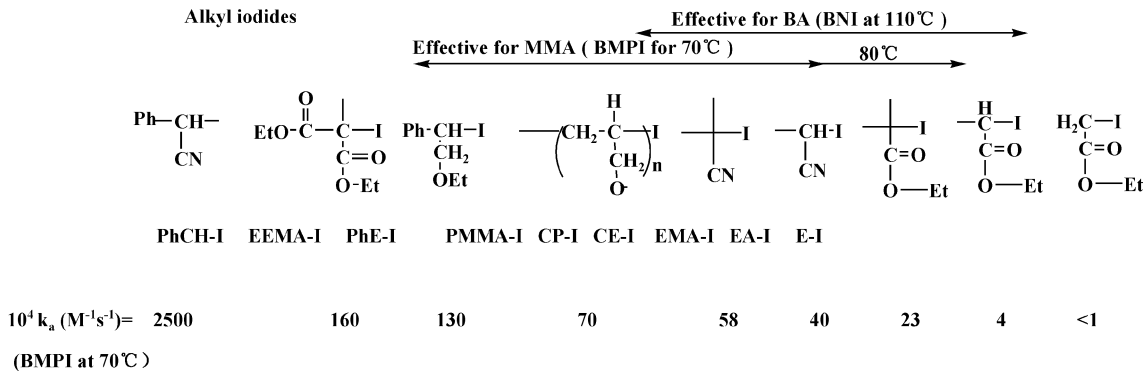


图 14 BMPI 存在下一些烷基碘代化合物的 K_a 值

Figure 14 The K_a values for several alkyl iodides in the presence of BMPI

最近,该课题组实现了 RCMP 的光聚合^[87]。波长在 350~750nm 范围内,实现了 MMA 的光聚合,利用光的有无来控制聚合的进行。另外,还探究了光的波长对反应的影响,发现波长对聚合速率有着明显的影响。最后,通过对嵌段共聚物的制备,进一步证明了该体系活性聚合的特征。

“ I_2 /偶氮类化合物”原位反应同样适用于 RCMP^[24, 84]。例如,体系组成为单体 MMA(8M)、 I_2 (40mM)、AIBN(60mM)、TEA(10mM),在 80°C 下进行反应。诱导期为 3.5h。随后反应缓慢进行,分子量与理论分子量符合,分子量多分散指数 1.2~1.4。不加 TEA 时反应始终未进行,当加入较大量 TEA(40mM)时,不等 AIBN 完全消耗反应就已进行,说明 TEA 与 AIBN 的量对 RCMP 反应有很大影响。类似的,有机盐类催化剂也适用于原位聚合,并且分子量可以达到 90000g · mol⁻¹。

Tanishima 等^[88]采用两种方式合成了 PMMA 的嵌段共聚物:一种是以 RCMP 得到的精制的 PMMA-I 为大分子链转移剂,以丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为第二单体制得二嵌段共聚物;二是连续顺序加入 MMA 和丙烯酸丁酯(或 GMA)单体的方法制备二嵌段共聚物,进一步采用多官能团引发剂实现了三臂星形聚合物的制备。目前,尚未有 RCMP 在非均相体系的研究报道。

5 展望

碘代化合物存在下的可控自由基聚合与其它聚合方法一样,有其优势,也有其自身的缺点。其不足之处主要来源于碘代化合物:碘代链转移剂对光和热敏感,许多反应需要在避光条件下进行;相对 ATRP 的引发剂和 RAFT 试剂,可用的碘代化合物种类十分有限;碘代化合物合成收率相对于多数 ATRP 的引

发剂和 RAFT 试剂要低;DTRP 和 RITP 所得聚合物的分子量多分散指数较大,因此其研究及进展远不如 ATRP 和 RAFT 聚合活跃。碘代化合物存在下的 DTRP 和 RITP 两种聚合方法具有聚合条件温和、聚合体系与传统自由基聚合相近、单体适用范围广以及无味、不需脱除催化剂等优点,尤其是在乳液聚合等非均相聚合体系能够顺利的实施,使得其具有独特的研究魅力,在诸多 RDRP 方法中占据着一席之地。近年来,在 DTRP 及 RITP 基础上发展而来的 RTCP 和 RCMP,通过添加特殊的有机催化剂,使得可控聚合的程度大为提高,最高可控分子量可达 10 万左右,并且所用的催化剂或催化剂的前驱体多为价廉易得、无毒无味的有机物,这赋予了碘代化合物存在下的可控聚合以更新的吸引力。然而,有机催化剂也应该需要脱除,这是目前的研究工作尚未关注的问题。另外,RCMP 中的一些高效催化剂,如 BNI、BMPI 等价格较高。我们课题组已开发出一类新的具有高活性的廉价催化剂。相信随着研究工作的进一步开展,具有更高活性的有机催化剂或催化体系也可能面世。

参考文献:

- [1] Otsu T, Yoshida M. *Macromol Rapid Commun*, 1982, 26(3): 127~132.
- [2] Hawker C J, Bosman A W, Harth E. *Chem Rev*, 2001, 101(12): 3661~3688.
- [3] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614.
- [4] Chakrabarty A, Singha N K. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 408: 66~74.
- [5] Zhang W, D'Agosto F, Dugas P, Rieger J, Charleux B. *Polymer*, 2013, 54(8): 2011~2019.
- [6] Keddie D J, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5321~342.
- [7] Moad G, Chong Y K, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. *Polymer*, 2005, 46(19): 8458~8468.
- [8] Wolpers A, Vana P. *Macromolecules*, 2014, 47(3): 954~963.
- [9] Boyer C, Valade D, Lacroix-Desmazes P, Ameduri B, Boutevin B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44(19): 5763~5777.
- [10] Goto A, Ohno K, Fukuda T. *Macromolecules*, 1998, 31(9): 2809~2814.
- [11] Matyjaszewski K, Gaynor S, Wang J. *Macromolecules*, 1995, 28(6): 2093~2095.
- [12] Zhao M J, Chen D, Shi Y, Yang W T, Fu Z F. *Macromol Chem Phys*, 2013, 214(15): 1688~1698.
- [13] Kermagoret A, Jérôme C, Detrembleur C, Debuigne A. *Eur Polym J*, 2015, 62: 312~321.
- [14] Allan L E, Perry E R, Shaver M P. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 127~156.
- [15] 赵亚光, 禹蒙蒙, 刘禹初, 付雪峰. *中国科学*, 2014, 44(2): 263~253.
- [16] Kayahara E, Yamago S, Kwak Y, Goto A, Fukuda T. *Macromolecules*, 2008, 41(3): 527~529.
- [17] Goto A, Kwak Y, Fukuda T, Yamago S, Iida K, Nakajima M, Yoshida J I. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(29): 8720~8721.
- [18] Yamago S, Iida K, Yoshida J. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(46): 13666~13667.
- [19] Yamago S, Ray B, Iida K, Yoshida J I, Tada T, Yoshizawa K, Kwak Y, Goto A, Fukuda T. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(43): 13908~13909.
- [20] Yamago S, Kayahara E, Kotani M, Ray B, Kwak Y, Goto A, Fukuda T. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(8): 1304~1306.
- [21] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995(117): 5614~5615.
- [22] Goto A, Zushi H, Hirai N, Wakada T, Kwak Y, Fukuda T. *Macromol Symp*, 2007, 248(1): 126~131.
- [23] Goto A, Zushi H, Hirai N, Wakada T, Tsujii Y, Fukuda T. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(43): 13347~13354.
- [24] Goto A, Ohtsuki A, Ohfuji H, Tanishima M, Kaji H. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(30): 11131~11139.
- [25] Goto A, Suzuki T, Ohfuji H, Tanishima M, Fukuda T, Tsujii Y, Kaji H. *Macromolecules*, 2011, 44(22): 8709~8715.
- [26] David G, Boyer C, Tonnar J, Ameduri B, Lacroix-Desmazes P, Boutevin B. *Chem Rev*, 2006, 106(9): 3936~3962.
- [27] Gaynor S G, Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28(24): 8051~8056.
- [28] Boyer C, Lacroix-Desmazes P, Robin J J, Boutevin B. *Macromolecules*, 2006, 39(12): 4044~4053.
- [29] Lacroix-Desmazes P, Tonnar J. *Polym Sci: A, Compr Ref*, 2012, 3(06): 159~179.
- [30] Iovu M C, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2003, 36(25): 9346~9354.
- [31] Koumura K, Satoh K, Kamigaito M, Okamoto Y. *Macromolecules*, 2006, 39(12): 4054~4061.
- [32] Borkar S, Sen A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43(17): 3728~3736.
- [33] Farrokhi M, Abdollahi M, Hemmati M. *Polym Int*, 2014, 63(8): 1494~1504.
- [34] Kowalczuk-Bleja A, Trzebicka B, Komber H, Voit B, Dworak A. *Polymer*, 2004, 45(1): 9~18.

- [35] Valade D, Boyer C, Ameduri B, Boutevin B. *Macromolecules*, 2006, 39(25): 8639~8651.
- [36] Li B Y, Shi Y, Fu Z F, Yang W T, Jiao S K. *Chin J Polym Sci*, 2007, 25(6): 609~619.
- [37] Joseph L, O'Brien F G. *J Am Chem Soc*, 1955, 77(17): 4757~4763.
- [38] Teodorescu M. *Eur Polym J*, 2001, 37(7): 1417~1422.
- [39] Lacroix-Desmazes P, Severac R, Boutevin B. *Macromolecules*, 2005, 38(15): 6299~6309.
- [40] Lansalot M, Farcet C, Charleux B, Vairon J P. *Macromolecules*, 1999, 32(22): 7354~7360.
- [41] Farcet C, Lansalot M, Pirri R, Vairon J P, Charleux B. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21(13): 921~926.
- [42] Butté A, Storti G, Morbidelli M. *Macromolecules*, 2000, 33(9): 3485~3487.
- [43] Gu J M, Yan X H, Fu Z F, Shi Y. *J Appl Polym Sci*, 2013, 128(4): 2291~2296.
- [44] Pouget E, Tonnar J, Eloy C, Lacroix-Desmazes P, Boutevin B. *Macromolecules*, 2006, 39(18): 6009~6016.
- [45] Tonnar J, Pouget E, Lacroix-Desmazes P, Boutevin B. *Macromol Symp*, 2009, 281(1): 20~30.
- [46] Nomura N, Shinoda K, Takasu A, Nagata K, Inomata K. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2013, 51(3): 534~545.
- [47] Nottelet B, Lacroix-Desmazes P, Boutevin B. *Polymer*, 2007, 48(1): 50~57.
- [48] Shiman D I, Kostyuk S V, Gaponik L V, Kaputskii F N. *Russ J Appl Chem*, 2010, 83(11): 2028~2034.
- [49] Enríquez-Medrano F J, Garza-Ordaz J C, CabelloRomero J, Maldonado-Textle H, Hernández-Valdez M, Lacroix-Desmazes P, Guerrero-Santos R. *Polym Prepr*, 2011, 2(52): 681~682.
- [50] Wright T, Chirowodza H, Pasch H. *Macromolecules*, 2012, 45(7): 2995~3003.
- [51] Xu W, Zhang W, Li W, Yan J, Shen G, Li J. *J Appl Polym Sci*, 2012, 126(1): 104~109.
- [52] Patra B N, Rayeroux D, Lacroix-Desmazes P. *React Funct Polym*, 2010, 70(7): 408~413.
- [53] Enríquez-Medrano F J, Guerrero-Santos R, Hernández-Valdez M, Lacroix-Desmazes P. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119(4): 2476~2484.
- [54] Rayeroux D, Lapinte V, Lacroix-Desmazes P. *Polym Prepr*, 2011, 2(52): 665~666.
- [55] Soriano-Corral F, Ramos-De Valle L F, Enríquez-Medrano F J, Le'on-Martínez P A D, Lopez-Quintanilla M L, Cabrera-Alvarez E N. *J Nanomater*, 2012, 2012: 1~8.
- [56] Greesh N, Sanderson R, Hartmann P. *J Appl Polym Sci*, 2012, 126(5): 1773~1783.
- [57] Rayeroux D, Lapinte V, Lacroix-Desmazes P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2012, 50(22): 4589~4593.
- [58] Wang L, Li Y, Chen L, Ban C L, Li G, Ni J J. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 420: 112~118.
- [59] 许文静,张颖,张可达. *石油化工*, 2007(06): 575~578.
- [60] Hui J, Shi Y, Li T, Wu J, Fu Z F. *RSC Adv*, 2015, 5(55): 44326~44335.
- [61] Tonnar J, Lacroix-Desmazes P, Boutevin B. *ACS Symp Ser*, 2005, 41: 604~619.
- [62] Tonnar J, Lacroix-Desmazes P, Boutevin B. *Macromolecules*, 2007, 40(2): 186~190.
- [63] Tonnar J, Lacroix-Desmazes P, Boutevin B. *Macromolecules*, 2007, 40(17): 6076~6081.
- [64] Tonnar J, Lacroix-Desmazes P. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(7): 1294~1297.
- [65] Tonnar J, Lacroix-Desmazes P. *Soft Matter*, 2008, 4(6): 1255.
- [66] Shin H C, Oh H G, Lee K, Lee B H, Choe S. *Polymer*, 2009, 50(18): 4299~4307.
- [67] Oh H G, Shin H, Jung H, Lee B H, Choe S. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 353(2): 459~466.
- [68] Kim K, Ko N R, Rhee S E, Lee B H, Choe S. *Polymer*, 2012, 53(19): 4054~4059.
- [69] Kim Y, Kim K, Lee B H, Choe S. *Macromol Res*, 2012, 20(9): 977~984.
- [70] Rayeroux D, N. Patra B, Lacroix-Desmazes P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem; Polym Chem*, 2013, 51(20): 4389~4398.
- [71] Goto A, Zushi H, Kwak Y, Fukuda T. *ACS Symp Ser*, 2006, 595~603.
- [72] Goto A, Zushi H, Kwak Y, Fukuda T. *Polym Prepr*, 2005, 46(2): 245.
- [73] Goto A, Hirai N, Tsujii Y, Fukuda T. *Macromol Symp*, 2008, 261(1): 18~22.
- [74] Goto A, Hirai N, Wakada T, Nagasawa Tsujii Y, Fukuda T. *Macromolecules*, 2008, 41(17): 6261~6264.
- [75] Goto A, Hirai N, Wakada T, Nagasawa K, Tsujii Y, Fukuda T. *ACS Symp Ser*, 2009, 1023: 159~168.
- [76] Goto A, Wakada T, Fukuda T, Tsujii Y. *Macromol Chem Phys*, 2010, 211(5): 594~600.
- [77] Goto A, Hirai N, Wakada T, Nagasawa K, Tsujii Y, Fukuda T. *ACS Symp Ser*, 2009, 1023: 159~168.
- [78] Wolpers A, Ackermann L, Vana P. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212(3): 259~265.
- [79] Goto A, Hirai N, Nagasawa K, Tsujii Y, Fukuda T, Kaji H. *Macromolecules*, 2010, 43(19): 7971~7978.
- [80] Goto A, Nagasawa K, Shinjo A, Tsujii Y, Fukuda T. *Aust J Chem*, 2009, 62(11): 1492.
- [81] Kim J, Nomura A, Fukuda T, Goto A, Tsujii Y. *Macromol React Eng*, 2010, 4: 272~277.

- [82] Yorizane M, Nagasuga T, Kitayama Y, Tanaka A, Minami H, Goto A, Fukuda T, Okubo M. *Macromolecules*, 2010, 43(21): 8703~8705.
- [83] Kitayama Y, Yorizane M, Minami H, Okubo M. *Polym Chem*, 2012, 3(6): 1394.
- [84] Goto A, Tsujii Y, Kaji H. *ACS Symp Ser*, 2012, 1100: 305~315.
- [85] Lei L, Tanishima M, Goto A, Kaji H, Yamaguchi Y, Komatsu H, Jitsukawa T., Miyamoto M. *Macromolecules*, 2014, 47(19): 6610~6618.
- [86] Lei L, Tanishima M, Goto A, Kaji H. *Polymers*, 2014, 6(3): 860~872.
- [87] Ohtsuki A, Lei L, Tanishima M, Goto A, Kaji H. *J Amer Chem Soc*, 2015, 137(16): 5610~5617.
- [88] Tanishima M, Goto A, Lei L, Ohtsuki A, Kaji H, Nomura A, Tsujii Y, Yamaguchi Y, Komatsu H, Miyamoto M. *Polymers*, 2014, 6(2): 311~326.

Progress of Reversible Deactivation Radical Polymerization(RDRP) with Alkyl Iodide

CHEN Ke-long, SHI Yan* , YANG Wan-tai, FU Zhi-feng

(*State Key Laboratory of Chemical Resource and Engineering ,Beijing University of Chemical Technology ,
Beijing 100029,China*)

Abstract: Attractive features of reversible deactivation radical polymerization (RDRP) with alkyl iodide include simple system composition like those in conventional radical polymerization, mild reaction condition and great monomer versatility. This paper summarized the RDRP using iodocompounds in recent years, including four kinds of powerful RDRP technique: degenerative chain transfer radical polymerization (DTRP), reverse iodine transfer polymerization (RITP), reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP) and reversible complexation mediated polymerization (RCMP). This paper gave a general overview about the basic principle of polymerization reaction, applicability to different monomers, the relationship of reactivity with important compounds and some side reactions. Progress made in each technique related to the synthesis of polymers with different architectures, expanding polymerization in aqueous media was also briefly discussed.

Key words: Reversible deactivation radical polymerization (RDRP); Degenerative chain transfer radical polymerization (DTRP); Reverse iodine transfer polymerization (RITP); Reversible chain transfer catalyzed polymerization (RTCP); Reversible complexation mediated polymerization (RCMP)