

原子转移自由基聚合及可控自由基聚合^{*}

张兆斌 应圣康^{**}

(华东理工大学活性聚合研究室, 上海, 200237)

提要 以作者在原子转移自由基聚合领域的研究成果为主导, 结合国内外文献, 对近年来出现的颇具影响的可控自由基聚合体系与方法进行了评述与展望。

关键词 原子转移自由基聚合, 可控自由基聚合

前言

自由基聚合是工业上生产聚合物的重要方法。世界上约有 70% 以上的塑料源于自由基聚合, 这是因为它可使大多数的乙烯基单体在简单的工艺条件下发生聚合。但自由基聚合仍有不尽人意之处。自由基聚合的本质(慢引发, 快速链增长, 易发生链终止和链转移等)决定了聚合反应的失控行为, 其结果常常导致聚合产物呈现宽分布, 分子量和结构不可控, 有时甚至会发生支化、交联等, 从而严重影响了聚合物的性能。此外, 传统的自由基聚合也不能用于合成指定结构的规整聚合物。众所周知, 阴、阳离子聚合及逐步增长聚合均能较好地控制链增长。长期以来, 人们一直渴望这种控制反应能够在自由基聚合中实现, 既保持离子型聚合的控制反应能力, 又不失自由基聚合自身的优越性。为实现这种优势互补, “活性”/控制自由基聚合便应运而生, 并已成为当今高分子化学界的研究热点。

本文简要综述近年来“活性”自由基聚合研究领域内出现的一些颇具影响的体系和方法, 如引发-转移-终止剂(Initiator-transfer agent-terminator, Iniferter)法^[1], 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氮氧化物(2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, TEMPO)体系^[2]及可逆加成-断裂链转移(Reversible Addition and Fragmentation Chain Transfer, RAFT)自由基聚合^[3]。着重介绍华东理工大学活性聚合研究室几年来在原子转移自由基聚合(Atom transfer radical polymerization, ATRP)^[4]研究方面所取得的成果, 并结合国际同行发表的文献, 系统地阐述 ATRP 的研究进展。最后是二十一世纪活性自由基聚合的发展方向及前景的展望。

1 无金属的可控自由基聚合

1.1 Iniferter 法

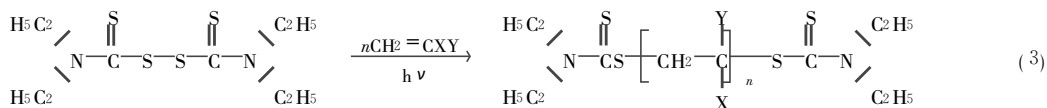
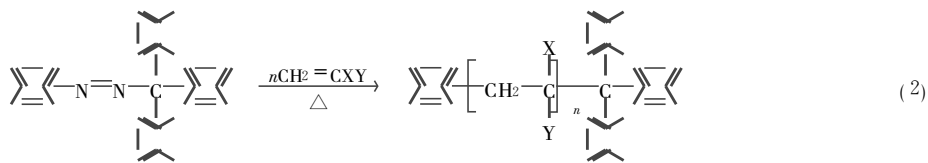
1982 年, 日本学者大津隆行^[5]等提出了 iniferter 的概念, 并将 iniferter 成功地用于自由基聚合, 从此可控自由基聚合进入了一个全新的发展阶段。从活性聚合的特征和自由基聚合的反应机理出发, 实现可控自由基聚合的关键是如何采取有效措施, 防止聚合过程中因链终止和链转移而产生死链。若引发剂($R-R'$)对增长自由基向引发剂自身的链转移反应具有很高的活性, 或由引发剂分解产生的自由基的一部分易于发生与初始自由基的终止反应, 那么乙烯基单体(M)的自由基聚合过程则可由式 1 来表示, 也就是说, 自由基聚合可简单地



视为单体分子向引发剂分子中 $R-R'$ 键的连续插入反应, 得到聚合产物的结构特征是两端带有引发剂的碎片。大津隆行等由此得到启示, 若能找到满足上述假设的合适引发剂, 则可通过自由基聚合, 很容易地合成单官能或双官能聚合物, 进而达到聚合物结构设计之目的。由于该引发剂集引发、转移、终止功能于一体, 故取名为 iniferter。研究发现可作为 iniferter 的化合物有很多, 大体上可分为两大类: 热活化型(thermoiniferter, 式 2)和光活化型(photoiniferter, 式 3)。

* 国家自然科学基金重点资助项目(No. 29634010-2); 国家自然科学基金资助项目(No. 29874014)

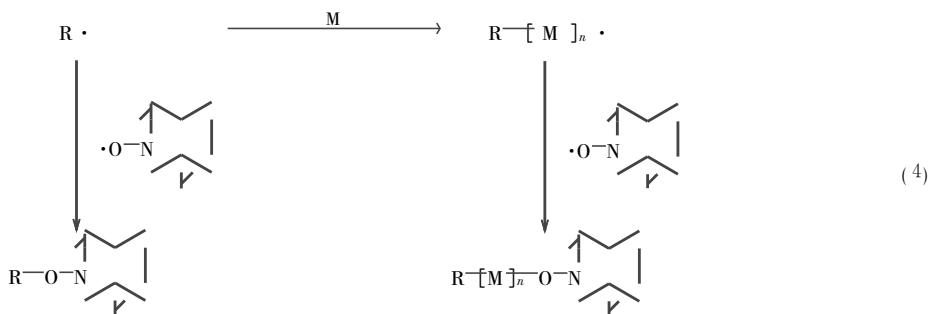
** 通讯联系人。



从文献报道的数量来看,光活化型 iniferter 似乎比热活化型 iniferter 更有效。Iniferter 技术不仅可用于苯乙烯 (St) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的控制聚合,也适用于丙烯酸甲酯 (MA)、乙酸乙烯酯 (VAc)、丙烯腈 (AN)、甲基丙烯腈 (MAN) 等单体,但后者的聚合结果不如前者那样理想^[6]。此外, iniferter 还被成功地用于聚合物的分子设计,如用单官能、双官能、多官能的 iniferter 可合成 AB、ABA 型嵌段共聚物及星状聚合物^[7~10]。但需要指出的是,由于自由基聚合的连锁性,单体增长反应速率较快,而端基 iniferter 的均裂速率却较慢,常常导致聚合产物的分布加宽。

1.2 TEMPO 体系

TEMPO 是有机化学中常用的自由基捕捉剂。70 年代末 80 年代初,澳大利亚的 Rizzardo 等^[11,12]首次将 TEMPO 引入自由基聚合体系,用来捕捉增长链自由基以制备丙烯酸酯的齐聚物。1993 年,加拿大 Xerox 公司研究小组^[2]为开发高质量油墨添加剂,在 Rizzardo 等人的研究基础上,开展了苯乙烯的高温聚合,获得突破。他们发现 TEMPO · /BPO (1/1) 在 120℃ 条件下引发苯乙烯的本体聚合为活性聚合。TEMPO 是稳定自由基,只与增长链自由基发生偶合形成共价键,而这种共价键在高温下又可分解产生自由基。因而 TEMPO 捕捉增长链自由基后,不是活性链的真正死亡,而只是暂时失活(式 4)。

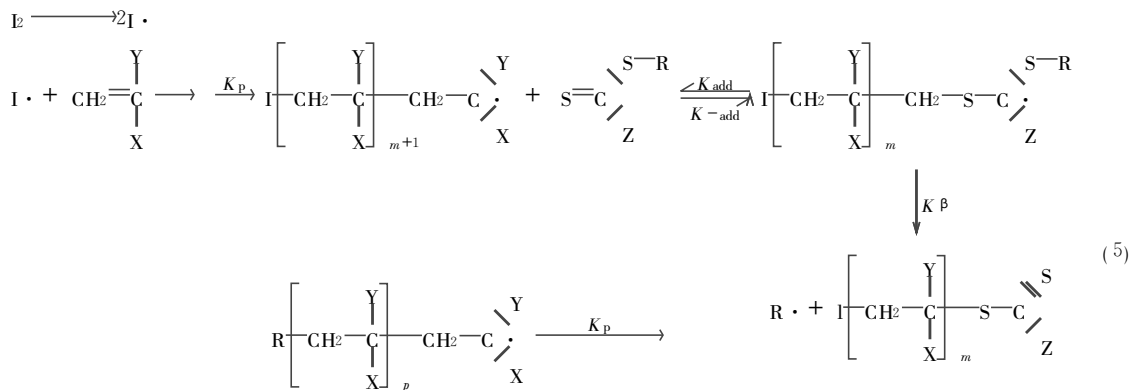


大量研究表明,TEMPO 只适用于苯乙烯及其衍生物,因而 TEMPO 体系的分子设计范围就显得十分有限。此外,TEMPO 价格昂贵。这些因素决定了该体系的工业化前景黯淡。但它毕竟是首例活性自由基聚合,它的发现使高分子合成化学家们看到了自由基活性聚合的曙光,更加坚定了寻求活性自由基聚合的信念。

1.3 RAFT 过程

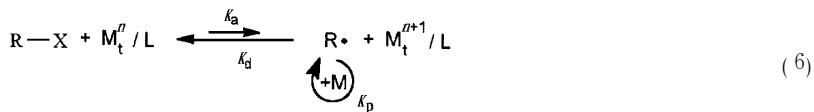
TEMPO 体系的原理是增长链自由基的可逆链终止,而 RAFT 过程则实现了增长链自由基的可逆链转移。众所周知,在经典自由基聚合中,不可逆链转移副反应是导致聚合反应失控的主要因素之一。但当链转移剂的链转移常数和浓度足够大时,链转移反应由不可逆变为可逆,聚合行为也随之发生质的转化,由不可控变为可控。RAFT 的发现揭示了自然界由量变到质变的辩证发展规律。RAFT 成功实现可控自由基聚合的关键是找到了具有高链转移常数和特定结构的链转移剂——双硫酯 (ZCS₂R)。与 TEMPO 体系一样,RAFT 过程的活性种源于经典引发剂的热分解,增长链自由基向双硫酯分子中的 C=S 键可逆加成,断裂 S-R 键,形成新的活性种 R · (式 5)^[13]。

与 TEMPO 体系不同,RAFT 适用的单体范围较广,分子设计能力也较强。但双硫酯的制备过程复杂,需多步有机合成。



2 过渡金属催化原子转移自由基聚合(ATRP)

1995 年,旅美学者王锦山博士在卡内基-梅隆(Carnegie-Mellon)大学首次发现原子转移自由基聚合^[1]。这是聚合史上唯一以中国人为主所发明的方法。王锦山博士在 80 年代就读于华东理工大学,长期从事活性阴离子聚合研究工作^[14]。ATRP 以简单有机卤化物为引发剂,过渡金属络合物为卤原子载体,通过氧化还原反应,在活性种与休眠种之间建立可逆动态平衡,实现了对聚合反应的控制(式 6,其中 R-X 为卤代烷;Mⁿ,Mⁿ⁺¹ 分别为还原态和氧化态过渡金属;L 为配位剂;K_a,K_d 分别为活化和失活反应速率常数;K_p 为增长反应速率常数)。



ATRP 的核心是引发剂卤代烷(R-X)与单体中 C=C 键加成,加成物中 C-X 键断裂产生自由基,引发聚合。要求引发剂和单体分子结构中有活化 C-X 键基团,如苯基,羰基,腈基等。因此,ATRP 的有效引发剂为 α 卤代芳基化合物、α 卤代羰基化合物、α 卤代腈基化合物以及多卤化物。ATRP 适应的单体范围是苯乙烯及其衍生物,(甲基)丙烯酸腈,(甲基)丙烯酸酯类单体。

ATRP 的问世,在国际学术界和工业界引起轰动。由 Bayer 等 12 家公司组成 ATRP 财团,共同资助 Carnegie-Mellon 大学的 ATRP 研究。为使中国的 ATRP 研究在国际上占有一席之地,华东理工大学组建了世界上第一个专门从事活性聚合研究的机构。在国家自然科学基金委和北京燕山石化研究院的资助下,几年来取得了一批创新的科技成果。国内其它一些科研院所,如北京化工大学,中国科学技术大学,北京大学,中科院长春应化所等相继投入 ATRP 领域的研究,近年来也有不少优秀成果见诸报道。

2.1 ATRP—分子设计的有力工具

Matyjaszewski,Teyssie,Sawamoto 等应用 ATRP 方法合成了一系列嵌段、接枝、无规、梯度、星形、超枝化及端官能聚合物。作者研究室在参与激烈的国际竞争中,特别加强分子设计研究。既注重研究的广度和深度,更注重分子设计的创新与应用背景的紧密结合,并逐渐形成自己的特色。

2.1.1 嵌段聚合物

(1) ATRP 法 利用 ATRP 和大分子引发剂技术首次合成了含有功能单体的甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)的嵌段共聚物^[15](PSt-*b*-PHEMA,PMMA-*b*-PHEMA)和含有特种单体氟烷基丙烯酸酯的系列嵌段共聚物^[16~18]。

(2) 工业端烷基齐聚物——ATRP 通过对工业含端烷基齐聚物聚酯、聚醚、聚丁二烯进行氯乙酰化反应,得到 α 氯代大分子引发剂,引发苯乙烯或丙烯酸酯等的嵌段共聚^[19,20]。

(3) 阴离子聚合——ATRP 由萘锂引发丁二烯聚合,用 α 甲基苯乙烯封端后,直接溴化,再以溴化产物为大分子引发剂分别引发丙烯酸酯类单体聚合,得到聚丁二烯与聚丙烯酸酯系列嵌段共聚物^[21,22]。

(4) 调聚反应——ATRP 以卤代烷为调聚剂进行低活性单体乙酸乙烯酯(VAc)或偏氟乙烯(VDF)的自由基调聚,再以调聚产物为大分子引发剂,引发苯乙烯等单体聚合,首次成功地制备了 PSt-*b*-PVDF-*b*-PSt 和 PVAc-*b*-

PSI 嵌段共聚物^[23,24,25]。

(5) ATRP → 阳离子聚合 利用 ATRP 的反应产物使环状单体四氢呋喃(THF)或 2-甲基 呋啉(OXZ)“原位”阳离子开环,首次合成了 PSI-*b*-PTHF、PSI-*b*-POXZ 等嵌段共聚物^[26]。

2.1.2 接枝共聚物

(1) 大分子卤化反应 → ATRP 先通过溴化法在乙丙橡胶(EPDM)或热塑性弹性体(SBS)的烯丙位上引入活泼溴原子,然后以溴化物为大分子引发剂,引发 MMA 等单体聚合,得到接枝链长可控,接枝效率极高的 EPDM-*g*-PMMA 和 SBS-*g*-PMMA 等接枝共聚物^[27,28,29]。

(2) 大分子氯甲基化反应 → ATRP 氯甲基化高分子链上的苯环,得到含有苄氯侧基的大分子引发剂,引发丙烯酸酯等的接枝共聚^[30,31,32]。

(3) 含双官能单体的共聚反应 → ATRP 通过对氯甲基苯乙烯与其它单体(苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸丁酯,丙烯酸腈和乙酸乙烯酯等)的共聚,在侧链上引入苄氯基团,结合 ATRP 反应,合成了一系列新型的接枝共聚物^[33]。

2.1.3 无规共聚物

利用 ATRP 技术,首次实现了含氟单体与不含氟单体的可控无规共聚,得到了组成和分子量可设计、窄分布的甲基丙烯酸含氟酯与苯乙烯的无规共聚物^[34]。

2.1.4 星形聚合物

(1) 多官能引发剂法 以多羟基化合物季戊四醇为起始剂,通过溴乙酰化反应得到多官能引发剂,引发苯乙烯、丙烯酸酯聚合,率先合成了星形聚苯乙烯、星形聚丙烯酸酯以及含羟基的星形聚合物^[35,36]。

(2) 偶联法 以二乙烯基苯为偶联剂,分别采用“先臂后核”和“先核后臂”的技术路线,首次合成了星形聚苯乙烯、星形聚丙烯酸甲酯及星形聚苯乙烯和聚丙烯酸丁酯的嵌段共聚物^[37,38]。

2.2 ATRP 体系的发展

2.2.1 催化剂 ATRP 最初使用的催化剂是卤化亚铜(CuX)/联二吡啶(bpy)络合物,属非均相催化体系。在联吡啶环的 4,4' 位上引入油溶性长链后,变为均相催化体系。均相的 ATRP 使人类有史以来第一次在自由基聚合中获得近似单分散聚合物。但均相体系中的取代联吡啶价格高昂,且聚合速率比非均相体系慢得多。Percec, Sawamoto, Teyssie, Haddleton, Matyjaszewski 等则对 Cu 体系作了进一步的拓展,开发了 Fe, Ni, Ru 体系,配体也开始用廉价的多胺、亚胺替代昂贵的联吡啶。作者研究室在催化体系的更新上也作了很多开创性的研究工作。发展了以邻二氮菲和极其廉价易得的双(二甲基胺基乙基)醚为新配体的 ATRP 体系^[39~42]。发现零价过渡金属是 ATRP 聚合的高效催化剂,可使体系中金属离子含量降低到(40~100) ppm 的水平^[43~45]。更值得一提的是,为充分利用我国丰富的稀土矿产资源,专门开发了具有中国特色的稀土金属催化的 ATRP 体系^[46]。

2.2.2 水相悬浮与乳液聚合 迄今为止,在水介质中进行 ATRP,国外文献报道屈指可数^[47,48]。作者研究室在水相 ATRP 的研究方面取得了一些可喜的进展。不仅在水相乳液聚合中得到结构可控的双峰甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合物,而且得到高熔点聚苯乙烯(PSI)以及具有热塑性弹性体性质的苯乙烯与丙烯酸丁酯的三嵌段共聚物^[49~51]。

2.2.3 低温聚合 通常 ATRP 的反应温度为 80℃~130℃。实验发现 MMA, HEMA 即使在室温下亦能发生控制聚合反应^[52,53]。这一结果也许只是意外的收获,但它吸引着人们对 ATRP 活性种本质的探索。

2.3 悬而未决的 ATRP 活性种本质问题

Matyjaszewski^[54]研究小组一直认为 ATRP 活性种的性质与普通自由基一样,其依据是:(1)加入大量的自由基捕捉剂(如 TEMPO),可实现 ATRP 的阻聚;加入少量极性添加剂(如水)不影响 ATRP;(2)MMA 的 ATRP 产物的立构规整性与普通自由基聚合一致;(3)经典自由基引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)配合卤化铜成功地实现反向 ATRP;(4)电子顺磁共振(ESR)实验观察到很强的 Cu²⁺ 信号,Matyjaszewski 据此推测,假如存在活性种与休眠种的可逆氧化还原平衡,那么在产生 Cu²⁺ 的同时,必然产生自由基。这些都只是活性种的自由基性质的佐证,仍缺乏有力的直接证据。Haddleton^[55~57]等研究发现,常用的酚类自由基阻聚剂,对 ATRP 却毫无阻聚作用。于是对活性种的自由基性质提出了质疑,并将原子转移自由基聚合(ATRP)改称为原子转移聚合(ATP)。其后,他们试图用手性催化剂控制反应的立体选择性,其结果却与初衷大相径庭。产物的立构规整性与自由基聚合完全相同。此外,他们

还考察了 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ 的催化作用,发现 MMA 本体聚合转化率为零,而异丁基乙烯基醚(IBVE) 的本体聚合的转化率却高达 89%。由此提出了 C-X 键异裂产生碳阳离子的可能性,更令人始料不及。

作者研究室在总结大量 ATRP 实验现象的基础上,对活性种本质的认识也提出了如下一些独到的见解。

2.3.1 首次发现 ATRP 过程中链末端与催化剂发生卤交换现象^[15]

2.3.2 在引发步骤之前,首先形成“催化活性中心”^[68] 通过对 CuX/bpy 在有机溶剂(EAC, 乙腈, 丙酮) 中的可见光谱分析,并考察 80℃ 和 40℃ 下 2-卤代丙酸酯(EPN-X) /CuX/bpy 引发 MMA 溶液聚合的动力学行为和分子量控制结果,证明了在反应过程中具有催化活性的 Cu(I) 络合物结构为 $[\text{Cu}(\text{I})\text{bpy}_2]\text{X}$ 。在 EPN-Br/CuCl/bpy 体系中加入 AgNO_3 后,聚合反应速率明显加快,进一步证实了上述催化活性中心的形成。40℃ 下,2-卤代丙酸酯(EPN-X) /CuX/bpy 在丙酮中引发 MMA 的 ATRP 反应,明显观察到诱导期,但若将催化剂 CuCl/bpy 与 AgNO_3 预热 1h 后,再加入引发剂(EPN-Br),聚合反应几乎没有诱导期。这是由于 Ag^+ 能与 CuX/bpy 反应生成 $[\text{Cu}(\text{I})\text{bpy}_2]\text{X}$ 络合物,有利于 ATRP 的引发反应。

2.3.3 聚合反应初期可能存在多活性种^[69] 详细考察 RCl (R 为 CCl_3 或 PhCH_2) /CuCl/bpy 体系催化引发苯乙烯的聚合反应动力学及聚合产物的分子量,发现在聚合反应初期所形成的聚苯乙烯呈现双峰分布现象,提出了在聚合反应初期存在多活性种的概念。

2.3.4 零级反应特征

实验发现 CuCl/双(二甲基氨基乙基) 醚(BDE) /RX 催化引发苯乙烯的动力学为零级反应,说明不是普通自由基聚合历程。为弄清其可能的反应机理,将催化剂负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面,模拟表面吸附反应,并未得到类似零级反应结果,证实零级反应不是表面吸附所致。结合“催化活性中心”优先形成和反应初期多活性种共存的推论,提出聚合反应可能发生在由增长链自由基与催化剂之间所形成的配位笼内^[61]。

总之,关于 ATRP 活性种的本质问题,学术界众说纷纭,各抒己见,至今尚无定论,有待于进一步探索。

2.4 ATRP 潜在的商品化价值及其面临的挑战

尽管 ATRP 活性种的本质问题仍蒙上一层神秘的面纱,但 ATRP 适用单体范围之广,反应条件之温和,分子设计能力之强是现有的其它活性聚合无法比拟的。这些也许正是 ATRP 引起工业界高度重视的主要原因。随着催化体系的高效化,聚合反应低温化,工艺简单化,使 ATRP 显示出十分诱人的工业化前景。我们研究室针对 ATRP 聚合物端基稳定性、催化剂的脱除与回收问题进行了大量的研究,成功地实现了 ATRP 聚合产物卤端基的“原位”转化^[60],并通过吸附的方法使聚合物残留的金属离子浓度 $<10\text{ppm}$ ^[61],这将有利于加速 ATRP 的工业化进程。然而 ATRP 仍存在一些遗留问题。目前的 ATRP 体系还不能有效地用于低活性单体(如乙烯, α 烯烃, 氯乙烯, 乙酸乙烯酯和带有羧基官能团的单体(如丙烯酸))。虽然 ATRP 已成功实现了对聚合物组成和拓扑结构的有效控制,却无法得到立构规整聚合物。由于存在不可避免的链终止反应,使 ATRP 体系的可控分子量受到限制。从已报道的研究结果来看,最高可控分子量 St 为 50000, MA 为 100000, MMA 为 200000。此外,ATRP 在聚合方法上仍存在一些局限,本体和溶液聚合已获成功,经济且无污染的水相聚合仍未取得实质性突破。这些问题的解决或多或少地有赖于对 ATRP 活性种本质的正确认识。

3 二十一世纪的活性自由基聚合

原子转移自由基聚合和可控自由基聚合集自由基聚合和活性(控制) 聚合的优点于一体,是活性聚合发展史上最简便的一种技术,有着远大的发展前途。随着活性聚合体系的发展和人们对活性种本质认识的不断深入,必将会冲出可控自由基聚合现有的局限。新型高效的催化体系甚至是新的聚合反应将层出不穷。但活性自由基聚合的工业化还取决于能否合成具有商业价值的聚合产品。因此,开发和研究活性自由基聚合新产品,尤其是具有高附加值的功能聚合物材料,乃是二十一世纪活性自由基聚合研究的一个重要方向。

高分子科学自诞生至今不过半个多世纪,其发展速度却十分惊人。高分子材料工业的异军突起,不仅对传统材料工业形成巨大冲击,同时也推动了相关学科及产业的迅猛发展,如航空航天,电子,信息,生物及民用工业等。相信活性自由基聚合产品的最终问世及大规模工业化,无疑将带来高分子材料工业的一场革命,使高分子材料工业

的发展焕发勃勃生机。

4 参考文献

- 1 Otsu T, Yoshida M, Tazaki T · Makromol Chem Rapid Commun, 1982, 3, 133
- 2 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, et al · Macromolecules, 1993, 26, 2987
- 3 Le T P, Moad G, Rizzardo E, Thang S H · PCT Int Appl WO 9801478. 1998
- 4 Wang J S, Matyjaszewski K · J Am Chem Soc, 1995, 117, 5614
- 5 Otsu T, Yoshida M · Makromol Chem Rapid Commun, 1982, 3, 127
- 6 Otsu T, Matsunaga T, Doi T, Matsumoto A · Eur Polym J, 1995, 31, 67
- 7 Otsu T, Yoshida M · Polym Bull, 1982, 7, 197
- 8 天津隆行, 栗山晃, 吉田雅年 · 高分子论文集, 1983, 40, 583
- 9 天津隆行 · 高分子, 1992, 41, 358
- 10 天津隆行 · 高分子, 1988, 37, 248
- 11 Rizzardo E, Solomon D H · Polym Bull, 1979, 6, 429
- 12 Moad G, Rizzardo E, Solomon D H · J Macromol Sci Chem, 1982, A17, 51
- 13 Chiefari J, Chong Y K, et al · Macromolecules, 1998, 31, 5559
- 14 王锦山 · 海外高分子科学的新进展 · 何天白, 胡汉杰编 · 北京: 化学工业出版社, 1997, 5
- 15 王晓松 · 铜体系原子转移自由基聚合及其分子设计的研究[博士论文] · 上海: 华东理工大学, 1998
- 16 Zhang Z B, Shi Z Q, Ying S K · China Synth Rubber Ind, 1997, 20, 315; CN1220276A. 1997
- 17 Zhang Z B, Shi Z Q, Ying S K · Polym Prep, 1998, 39(2) : 820
- 18 Zhang Z B, Ying S K, Shi Z Q · Polymer 1999, 40, 5439
- 19 Wang X S, Luo N, Ying S K · China Synth Rubber Ind, 1997, 20, 115; CN1166503A. 1997
- 20 Wang X S, Luo N, Ying S K · Eur Polym J, 1999, 1999, 40, 5439
- 21 Liu F, Liu B, Luo N, Ying S K · China Synth Rubber Ind, 1998, 21, 303; CN1203927A. 1998
- 22 Liu F, Luo N, Ying S K · Polym Prep, 1999(in press)
- 23 Zhang Z B, Ying S K, Shi Z Q · Polymer, 1999, 40, 1341
- 24 Ying S K, Zhang Z B, Shi Z Q · Polym Prep, 1998, 39(2) : 843
- 25 Zhang Y M, Luo N, Ying S K · China Synth Rubber Ind, 1997, 20, 314; CN1205341A. 1997
- 26 Liu Y F, Wan X L, Ying S K · China Synth Rubber Ind, 1998, 21, 305
- 27 Wang X S, Luo N, Ying S K · China Synth Rubber Ind, 1997, 20, 117; CN1165831A. 1997
- 28 Wang X S, Luo N, Ying S K · Polymer, 1999, 40, 4515
- 29 Wang X S, Luo N, Ying S K · Macromolecules, 1999(in press)
- 30 张永明, 罗宁, 应圣康 · 华东理工大学学报, 1999, 25, 59
- 31 Huang C G, Wan X L, Ying S K · China Synth Rubber Ind, 1999, 22, 48
- 32 张永明, 罗宁, 应圣康 · 合成橡胶工业, 1999, 2, 83
- 33 张永明, 罗宁, 应圣康 · 高等学校化学学报, 1999, 20, 492
- 34 张兆斌 · 含氟单体的可控自由基聚合及含氟共聚物的分子设计[博士论文], 上海: 华东理工大学, 1999
- 35 张士福, 罗宁, 应圣康 · 华东理工大学学报, 1999(已接受)
- 36 张士福 · 原子转移自由基聚合合法合成星形聚合物的研究[博士论文], 上海: 华东理工大学, 1999
- 37 Zhang S F, Luo N, Ying S K · China Synth Rubber Ind, 1998, 21, 56; CN1217346A. 1997
- 38 Zhang S F, Luo N, Ying S K · China Synth Rubber Ind, 1999(in press)
- 39 Cheng G L, Hu C P, Ying S K · China Synth Rubber Ind, 1997, 20, 116; CN1165828A. 4. 1997
- 40 Cheng G L, Hu C P, Ying S K · Polymer, 1999, 40, 2167
- 41 Cheng G L, Hu C P, Ying S K · Makromol Rapid Commun, 1999, 20, 303
- 42 Wan X L, Ying S K · China Synth Rubber Ind, 1999, 1, 53
- 43 Cheng G L, Hu C P, Ying S K · China Synth Rubber Ind, 1998, 21, 117; CN98110653. 6, 1998
- 44 Cheng G L, Hu C P, Ying S K · J Molecular Cat, 1999(in press)
- 45 程广楼, 胡春圃, 应圣康 · 华东理工大学学报, 1999(已接受)
- 46 Luo N, Wang X S, Ying S K · Polym Prep, 1999(in press)
- 47 Granel C, Dubois P, et al · Macromolecules, 1996, 29, 8576

- 48 Gaynor S G, Qiu J, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31; 5951
49 万小龙, 应圣康. 高分子学报, 1999(已接受)
50 Wan X L, Ying S K. *Polym Prep*, 1999(in press)
51 万小龙. 乳液可控自由基聚合及其后处理. 上海: 华东理工大学, 1999
52 Haddleton D M, Dax K, et al. *Macromolecules*, 1998, 31; 5201
53 王晓松, 罗宁, 应圣康. 功能高分子学报, 1998, 11; 1
54 Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31; 4710
55 Haddleton D M, Shooter A J. *Polym Prep*, 1997, 38(1) : 738
56 Haddleton D M, Duncalf D J, et al. *J Mater Chem*, 1998, 8; 1525
57 Haddleton D M, Shooter A J, et al. *Polym Prep*, 1997, 38(1) : 6799
58 王晓松, 罗宁, 应圣康. 高分子通报, 1999, 1;
59 程广楼. 新型催化体系导致的原子转移自由基聚合反应的研究[博士论文], 上海: 华东理工大学, 1998
60 Liu Y F, Wan X L, Ying S K. *China Synth Rubber Ind*, 1999, 22; 54
61 刘青, 应圣康, 万小龙, 黄昌国, 李传清. CN1210106A. 1997

Atom Transfer Radical Polymerization and Controlled Radical Polymerization

Zhang Zhaobin, Ying Shengkang

(*Laboratory of Living Polymerization, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237*)

Summary Several important controlled radical polymerization systems developed recently were reviewed by combination of the published literature and the authors' research results on atom transfer radical polymerization (ATRP) . In our laboratory, a wide range of novel block copolymers were synthesized by transformation of various mechanism polymerizations(e. g. anion, cation, telomerization and step-growth) to ATRP. A series of graft copolymers with controlled branched chains were prepared using halogenation, chloromethylation and ATRP methods. Wellcontrolled fluorinated random copolymers were obtained. Star(co) polymers were also synthesized via multi-functional initiator and coupling approach. In addition, some new catalyst systems which based on rare earth metal or using 1, 10-phenanthroline and bis(2-dimethyl-amionethyl) ether as ligand, were developed. Poly(methyl methacrylate) with bimodal distribution, polystyrene with high melting point and thermoplastic elastomer (PSt-*b*-PBA-*b*-PSt) were prepared by emulsion "living" radical polymerization. Good prospects for living radical polymerization were also shown.

Key words Atom transfer radical polymerization, Controlled radical polymerization

(上接第 137 页)

Membrane Separation and Membranes for Separation

Zheng Lingying

(*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023*)

Summary In this paper the fundamental principle, characteristic, content and the advancement in recent 50 years as well as the application in industries of membrane separation technology have been briefly illustrated; the materials of organic polymer separation membrane which is most widely used for the time being have been systematically described. The paper has an analysis of the recent developments on membrane separation and a simple introduction of membrane separation technology in China.

Key words Membrane separation, Separation membrane, Organic polymer