

原子转移自由基聚合在制备水溶性聚合物中的应用

苏 鑫^{1, 2}, 冯玉军^{1, *}, 陈 志^{1, 2}, 鲁智勇¹, 夏 雨¹

(1 中科院成都有机化学研究所, 成都 610041; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:水溶性聚合物在工业、农业、医药等领域都有着广泛用途,但随着对水溶性聚合物精细化的要求,寻找新的结构可控的合成方法已成为迫切需求。而利用原子转移自由基聚合(ATRP)则可能得到分子量可控、分子量分布窄的水溶性聚合物。本文主要讨论了利用 ATRP 合成水溶性聚合物过程中单体、引发剂、催化剂、溶剂、反应温度和时间的影响,并结合聚丙烯酸类、聚丙烯酰胺类以及聚苯乙烯和聚丙烯酸酯的衍生物等具体实例加以分析。

关键词:水溶性聚合物;活性自由基聚合;ATRP;分子量可控

引言

水溶性聚合物是指在水中能溶解或溶胀而形成溶液或分散液的高分子化合物^[1],属于功能高分子材料的一种。由于水是最廉价的溶剂,作为溶液使用的水溶性聚合物的用途十分广泛,可用于三次采油、造纸、水处理、采矿、冶金、化纤、纺织、印染、食品、化工、农业、医药等行业及部门。水溶性聚合物通常可由溶液聚合、反相乳液聚合、反相微乳液聚合、反相悬浮聚合等方式获得。

水溶性聚合物多由乙烯基类单体制得。该类单体反应活性较高,由其所合成的水溶性聚合物的分子量一般较高(>100 万)、分子量分布较宽。水溶性聚合物的发展趋势之一是精细化,目标之一是希望其分子结构、分子量及分子量分布可以调控。而上述传统的聚合方法则难以实现该目标,可控/“活性”自由基聚合反应(CRP)的出现和发展则为实现这一目标带来了希望^[2]。CRP 体系可分为基于可逆终止和基于可逆转移机理两类,其中前者包括稳定自由基聚合和原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP),后者包括可逆加成-裂解转移和退化转移。

ATRP 于 1995 年由王锦山等^[2]提出,它以简单的有机卤化物为引发剂,以过渡金属配合物为卤原子载体,通过氧化还原反应,在活性种与休眠种之间建立可逆的动态平衡,实现对聚合反应的控制。ATRP 具有以下优点:(1)聚合物具有较窄的分子量分布($M_w/M_n=1.1\sim1.5$);(2)可选择具有与聚合物重复单元相同结构端基的引发剂;(3)单体转化率和引发剂效率都较高;(4)可制备各种拓扑结构的共聚物(如嵌段、无规、接枝、交替、梯度、星形、梳形、高支化、交联)和均聚物(新型末端官能化、遥爪、高支化等)。尽管 ATRP 已广泛应用于制备苯乙烯、丙烯腈和丙烯酸甲酯等常规聚合物^[2, 3],但在水溶性聚合物的合成中却鲜有报道,因此本文主要讨论 ATRP 在合成水溶性聚合物上的应用。

1 ATRP 法合成水溶性聚合物的影响因素

ATRP 体系是一个多组分的体系,一般包括有单体、带有可转移卤原子的引发剂和催化剂(过渡金属及其合适的配体)。除此以外,温度和溶剂也是影响 ATRP 的重要因素。

1.1 单体

利用 ATRP 合成水溶性聚合物最常用的单体是丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM),它们可形成稳定的自

基金项目:四川省青年科技基金(07ZQ026-122);

作者简介:苏鑫(1980-),男,在读硕士,高分子化学与物理专业,主要从事水溶性高分子的合成及应用研究,

* 通讯联系人。

由基,从而促进其逐步稳定的链增长^[4,5]。在相同的催化剂和相同的反应条件下,各种不同的单体都有其特有的原子转移平衡常数。如果平衡常数高,ATRP 聚合反应速度就快;反之,如果平衡常数较低,反应速度会变慢,甚至会导致反应无法进行。在平衡反应过程中形成的高价态的金属复合物,会使平衡向稳定态方向移动,从而有使反应速度变慢的趋势^[6]。每种单体都会维系其自身固有的自由基增长速度,因此,对于一些特定的单体,要想保持对聚合反应的控制,就需要调节自由基的浓度和自由基反应的速率。

1.2 引发剂

引发剂是确定聚合反应中增长链数目的决定因素。如果引发反应很快,且忽略引发剂的转移和湮灭,则增长链的数目等于引发剂的数目。产物的理论分子量和聚合度也可以通过引发剂的数目来确定。在 ATRP 反应中,典型的引发剂是卤代烷(RX)。为了得到严格定义的窄分子量分布的聚合物,卤原子 X 必须能快速并有选择性地在增长链和过渡金属复合物之间来回迁移。当 X=Cl 或 Br 时,控制分子量的性能最好;当 X=I 时,在 Cu⁺ 引发的丙烯酸 ATRP 聚合反应中能发挥很好的效果^[6]。卤素 F 一般不被使用,这是由于 C-F 键非常强,不能裂解形成自由基。另外,一些类卤素,如硫氰酸盐类也在丙烯酸的聚合中得到了成功的应用^[7]。

总体而言,如果卤代烷在 α -碳上有活化取代基团(如芳基、羧基、烯丙基),都可以成为 ATRP 的引发剂。多卤素取代的物质(如 CCl₄ 和 CHCl₃)以及带有弱的 R-X 键(如 N-X, S-X, O-X 键)的物质也可以用作 ATRP 的引发剂。但需要强调的是, R-X 键不但有同性裂解,而且还可能发生异性裂解,这主要取决于引发剂的结构和过渡金属催化剂的选择性^[8,9]。

1.3 催化剂

催化剂是 ATRP 体系中最重要的一部分,它决定了原子转移平衡的位置,以及活性态与稳定态相互转化的动力学关系,因此它是 ATRP 能否成功的关键。一个有效的过渡金属催化剂,应满足如下先决条件:(1)金属中心至少有两个氧化态;(2)金属中心对卤素原子应有一定的亲和力;(3)中心金属原子周围的配位体球体可以膨胀,使其可容纳一个吸附的卤素原子;(4)ATRP 平衡的位置和动力学问题应适合于特定体系^[10]。

在最初的报道^[2]中,一般采用卤化亚铜/2,2'-联二吡啶(bpy)体系。目前,被成功地应用于 ATRP 体系中卤原子的载体除过渡金属 Cu 外,还包括 Ti、Fe、Co、Ni、Mn、Ru、Nb、Mo、Rh、Pd 等过渡金属和稀土金属为催化剂的 ATRP 反应^[11~15]。这些过渡金属催化剂的研制成功,为开发高效、无公害的催化体系奠定了基础,并开始使用廉价易得的多胺、亚胺等逐渐代替吡啶而作为配体。

总的来说,后过渡金属或中间过渡金属化合物可用作 ATRP 反应的高效催化体系,但催化活性和选择性受配体影响很大。ATRP 的理想催化剂应当有较高的原子转移选择性,不存在副反应,对不同单体应有比较容易调节的活性速率常数。

1.4 溶剂

ATRP 聚合一般在有机溶剂中进行,如苯、甲苯、乙醇、甲醇等,但它们都有不同程度的毒性,而且如果溶剂选择得不好,还会影响反应的正常进行,如在甲醇中制备聚丙烯酸酯则会发生酯交换反应^[16]。近来,水相 ATRP 研究引起人们的关注。Kathry^[17]和 Carin^[18]分别以水为溶剂合成出窄分子量分布的水溶性聚合物,并探讨了聚合条件。以水为介质既经济又无污染,必将成为人们研究的热点。

1.5 反应温度与时间

随着温度的升高,自由基增长常数和原子转移平衡常数都会增加,因此 ATRP 聚合的速度会增加。在升温过程中,如果自由基增长的活化能比自由基偶合终止的活化能大得越多,则 k_p/k_t (k_p 和 k_t 分别为链增长速率常数和链终止速率常数)的比值越大,则反应的活化性能和控制性越好。但同时,高温环境也会使链转移和其它副反应加强^[19,20]。温度越高,催化剂的溶解性越好,但伴随着温度的升高,催化剂的水解反应也会发生^[21]。总而言之,如果单体、催化剂以及目标分子量不同,最佳反应温度和时间也有所不同。

2 ATRP 法合成水溶性聚合物的具体实例

可控性好的 ATRP 聚合的分子量是由消耗的单体与引发剂的比值决定的,即 $DP_n = \Delta[M]/[I]_0$ (DP_n 为聚合度, $[M]$ 和 $[I]$ 分别为单体和引发剂的物质的量浓度), 同时还可以保持相对窄的分子量分布 ($1.0 < M_w/M_n < 1.5$), 并且在反应进行的同时, 分子量会随着转化率的变化呈现出线性关系。下面主要依据以上几个特点来讨论使用 ATRP 法合成水溶性聚合物的具体实例。

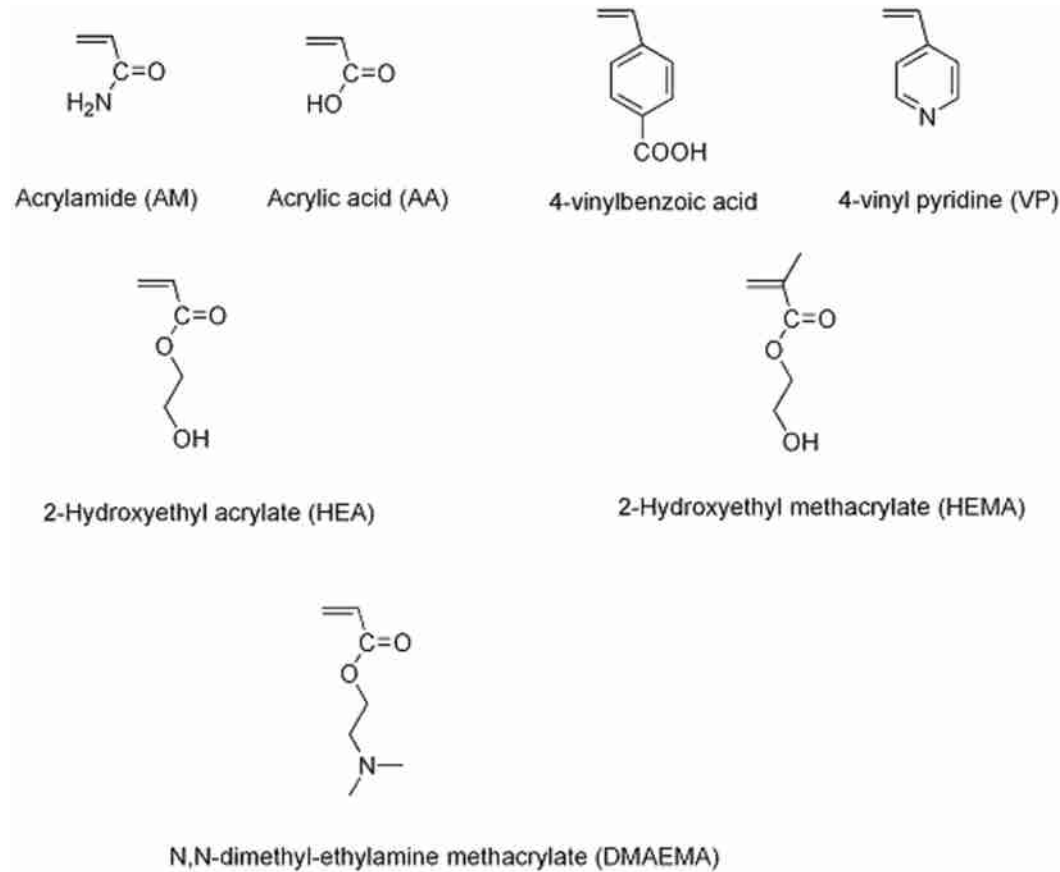


图 1 可进行 ATRP 反应的部分单体
Figure 1 Monomers available for ATRP

2.1 聚丙烯酰胺及其衍生物类

Huang 和 Wirth^[23] 在 130℃, 以 AM(见图 1)为单体, 二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 氯苯为引发剂, CuCl/双吡啶(bpy)为催化体系, 得到了分散指数为 1.1 的聚丙烯酰胺(PAM)。虽然他们没有得到分子量随转化率的线性关系, 但他们通过 ATRP 反应体系在固体表面上合成出了聚合物膜^[23~25], 并且得到了膜的厚度随单体 AM 的转化率增长的线性关系, 但发现在反应开始 10h 之后, 聚合物增长的速度开始变慢。同一研究小组还以 CuCl/CuCl₂/Me₆TREN[三-(N, N-二甲基氨基乙基)胺]为 ATRP 催化体系成功地进行了 AM 的表面合成^[26]。

但研究发现^[27, 28], 甲基丙烯酸酯(MAM)则难以通过 ATRP 来聚合。Senoo 等^[29]使用钨-氯体系作催化剂, 得到了可控分子量的聚甲基丙烯酸酯(PMAM), 但其分散指数为 1.6。Teodorescu 和 Matyjaszewski^[28]用 CuCl/ Me₆TREN 催化体系得到了窄分子量分布的 PMAM, 发现其分子量随转化率线性增长, 但 $\ln(M_0/M)$ 随时间 t 的变化则表现出非线性关系。

MAM 的 ATRP 合成不尽如人意的主要原因在于: (1)PMAM 可能会与过渡金属形成很稳定的络合物, 导致催化剂失活, 使得反应速度变慢且不可控; (2)在聚合物端基中的 MAM 链节与卤素原子之间有着很

强的作用力,所以聚合反应很慢。如果有环胺作配位体则聚合反应会很快,但不可控^[27]; (3) 由于聚合物链段末端的卤素原子 X 会受到 MAM 连接单元中羰基 O 原子和氨基 N 原子的亲核攻击而被转移,从而影响催化体系的平衡,导致反应无法正常进行。据报道^[27,30], Br 原子的这种效应比 Cl 更明显。

2.2 聚丙烯酸及其衍生物类

尽管 AA(见图 1)是最常用的水溶性单体之一,但其通过 ATRP 目前还是一大难题,因为 AA 能够通过过渡金属的协同反应而使催化剂中毒。另外,含氮的配体可被质子化,从而干扰了金属的复合能力。据报道^[31],在水溶液中,用聚乙烯醇类物质作为大分子引发剂,用 CuBr/bpy 作催化剂采用 ATRP 法成功可合成聚丙烯酸钠盐,其分子量可被很好地控制,分子量分布也很窄($M_w/M_n=1.30$),但如果 $M_n>10000$ 时,分子量分布就很宽。AA 的 ATRP 反应的 pH 值最好控制在 8 到 9 之间,因为 pH 值太高就会降低聚合速率,而 pH 值太低就会使配体质子化。当以 2-溴异丁酸钠作为引发剂时,单体的转化率和引发剂的效率均会降低。由于聚丙烯酸(PAA)良好的水溶性,可以通过 ATRP 法制备出碳纳米管和富勒烯的 PAA 衍生物,从而增加其水溶性,拓宽了碳纳米管和富勒烯的应用领域^[32]。

PAA 还可通过先聚合丙烯酸酯再水解的方法来制备,主要是通过聚丙烯酸酯类和聚甲基丙烯酸酯类的水解得到,如聚丙烯酸叔丁酯^[33,34]等。文献已报道了丙烯酸酯类在 Cu^[2,35,36]、Ru^[37]、Fe^[38] 体系下催化的 ATRP 聚合反应。其中,铜的催化效果比其它的过渡金属更好,可以在相对短的时间里合成出窄分子量分布的聚合物。大多数此类聚合反应是以 2-溴丙酯类作为引发剂。由于催化剂的帮助,无论是高温还是低温都可以在合理的时间范围内生成聚合物。例如,在常温下,用 0.05% 的 CuBr/Me₆TREN 作为催化剂反应 1h,得到聚丙烯酸酯($M_n=12600$, $M_w/M_n=1.10$)^[39],如果很好地控制反应条件,则可以得到结构规整的聚叔丁基丙烯酸酯^[32],然后再通过水解反应就可以得到 PAA。

2.3 聚苯乙烯衍生物

尽管聚苯乙烯不溶于水,但其部分衍生物却具有良好的水溶性,例如,聚 4-乙烯基苯甲酸^[40]。以 CuBr/bpy 为催化剂体系,以对二溴苯为引发剂进行的 4-乙烯基苯甲酸的 ATRP 反应的动力学实验表明,在转化率小于 75% 时,分子量与单体转化率呈线性关系。由于其分子量分布较窄,且考虑到分子量的理论值与实测值相符合,故有研究者^[40]认为在转化率高时,分子量与单体转化率没有很好的线性关系,主要原因是扩散控制过程造成的;但是,也有研究者^[40]认为,主要原因是因为在聚合反应末期,单体的浓度很小,且出现了终止反应,造成活性种的损失,聚合分散度增大。在聚合反应完时,分子量的实测值与理论值只有 10% 的误差,且 $M_w/M_n<1.20$ 。

4-乙烯基苯甲酸钠^[41,42](见图 1)在水溶液中也能够成功地实现 ATRP 聚合。一般情况下,被推电子基团取代的苯乙烯的聚合反应都符合 ATRP 的特点,且 M_w/M_n 都小于 1.20。

4-乙烯基吡啶(VP)^[43](见图 1)在结构上与苯乙烯非常相似,通过使用 CuCl/Me₆TREN,已经成功地利用 ATRP 方法聚合 4-乙烯基吡啶,但发现其它配体的效果不如 Me₆TREN 好。同时也发现,聚合反应中,溴基引发剂和氯基引发剂在动力学关系和端基效应上的表现不同。首先,如果用氯基引发剂和 CuCl 催化剂时,在单体转化率较高时,可以观察到分子量与单体转化率呈线性关系;其次,如果使用溴基引发剂时,分子量与单体转化率表现为对数关系(非线性关系),表明聚合反应可控性在逐渐下降,这可能是由于自由基逐渐减少,或是由于端基与吡啶上的 N 原子之间发生了亲核取代反应。如果使用异丙醇作为溶剂,聚合反应的可控性则会保持得很好,主要是因为醇与吡啶上的 N 原子之间形成了氢键,阻止了单体和聚合物与催化剂的络合。在反应条件控制得相当好的条件下,分子量与转化率表现出线性关系,但用 GPC 测得的分子量是理论值的两倍。在整个反应过程中,分子量分布一直保持在 1.20 以下。

Ames 小组^[44]也研究了其它很多极性单体在水溶液中的聚合,比如 4-乙烯基磺酸钠,虽然其聚合反应速度很快,但相对而言,聚合反应并非很成功,主要的问题是可控性较差。

2.4 聚丙烯酸酯衍生物

多种丙烯酸酯的衍生物都可通过 ATRP 方法来聚合,其中研究得较深入的是丙烯酸-2-羟基乙酯(HEA)(见图 1)。聚丙烯酸-2-羟基乙酯(PHEA)是一种在涂料和生物材料中得到了广泛应用的水溶性高

分子材料^[45]。用 ATRP 方法聚合其它单体时,对于反应前的单体纯化的要求不是很高,但在聚合 HEA 前,必须要纯化反应单体,因为单体中含有 AA 和丙烯酸酯等杂质,而 AA 会使催化剂中毒,丙烯酸酯则造成反应中的交联。纯化后的 HEA 无论是在有机溶剂还是在水溶液的 ATRP 反应中,都有很好的可控性:分子量随单体的转化率线性增长,分子量分布能够降到 1.20 以下,测得的分子量与理论值相当接近^[46]。

由于羟基的影响,PHEA 在有机溶剂中的溶解性很差,所以如果在有机溶剂中制备其聚合物的话,一般都是先将羟基保护,比如使用三甲基硅烷(TMS),然后再水解得到目标产物。如使用 TMS 保护羟基,其聚合物与有机溶剂的相溶性好,特别是合成嵌段聚合物时效果更好。

也有文献^[47,48]报道甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(HEMA)(见图 1)的 ATRP 反应,但在室温下聚合得到的聚合物的分子量分布较宽($M_w/M_n=1.5$),而且如果在 20℃ 下于水溶液中反应,会得到不溶性凝胶。结构可控性好的聚甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(PHEMA)一般都是在混合溶剂中通过 ATRP 制得,比如 7:3(wt/wt)的 2-丁酮和正丙醇的混合溶液,或者是 1:1(wt/wt)的甲醇和水的混合溶液。

聚甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯(PDMAEMA)是应用很广泛的一种聚丙烯酸酯衍生物,在环境保护、药物缓释和传感器都能得到应用^[33,43]。实验发现^[43],当在 DMAEMA 的 ATRP 反应过程中将自由基浓度保持恒定时,聚合物分子量随转化率线性增长。而且发现,2-溴丙烯腈引发效率最高,以为引发剂时,分子量分布可控制在 1.25 左右。该单体可以直接在水溶液中聚合,其季铵化的衍生物也可以通过 ATRP 催化体系来聚合^[49,50]。

最近还有报道^[51]说,甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯在室温下水溶液中进行 ATRP 反应使用水溶性引发剂时,聚合反应速度较快,且反应有很好的可控性。其很快的聚合速度主要归咎于极性溶剂,它对催化剂的结构有一定的影响。

3 结束语

无疑,作为运用最广泛的活性自由基聚合技术,ATRP 自问世之后就得到了不断的发展,并对水溶性高分子的合成起到促进和推动的作用。

但目前有些水溶性高分子单体,如丙烯酸类、丙烯酰胺类等的 ATRP 合成还不理想,要达到良好的聚合效果还需不断探索。另外,在水介质中的 ATRP 还相对不够成熟。利用活性自由基聚合法制备水溶性聚合物是极其有前途的研究领域,这一领域的研究可以推动 ATRP 一步步向工业化生产迈进,并可以发挥 ATRP 可以制备各种拓扑结构的特点,生产出结构独特、性能优良的水溶性高分子。

参考文献:

- [1] 严瑞璋. 水溶性高分子. 北京: 化学工业出版社, 1998, 1.
- [2] Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117; 5614.
- [3] Matyjaszewski K. Controlled Radical Polymerization. Washington, DC: American Chemical Society, 1998, 685.
- [4] Patten T E, Matyjaszewski K. Adv Mater, 1998, 10; 901.
- [5] Matyjaszewski K. Chem Eur J, 1999, 5; 3095.
- [6] Queffelec J, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2000, 33; 8629.
- [7] Davis K, Matyjaszewski K. Polym Prepr, 1997, 38; 687.
- [8] Qiu J, Matyjaszewski K. Acta Polym, 1997, 48; 169.
- [9] Qiu J, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1997, 30; 5643.
- [10] Patten T E, Matyjaszewski K. Adv Mater, 1998, 10(12); 901.
- [11] Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117; 5614.
- [12] Wang J S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1995, 28; 7901.
- [13] Davis K, Paik H, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1999, 32; 1767.
- [14] Simal F, Demonceau A, Noels A F. Angew Chem, Int Ed Engl, 1999, 38; 538.
- [15] Teodorescu M, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2000, 33; 2895.
- [16] Li Y, Ames S P, Jin X, Zhu S. Macromolecules, 2003, 36; 8268.
- [17] Kathryn L. Beers, Sohyun B. Macromolecules, 1999, 32; 5772.

- [18] Burguière C, Chassenieux C, Charleux B. *Polymer*, 2003, 44, 509.
- [19] Matyjaszewski K, Davis K, Patten T, Wei M. *Tetrahedron*, 1997, 53, 15321.
- [20] Matyjaszewski K. *Macromol Symp*, 1998, 134, 105.
- [21] Percec V, Barboiu B, Neumann A, Ronda J C. *Macromolecules*, 1996, 29, 3665.
- [22] Uegaki H, Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1997, 30, 2249.
- [23] Wirth M J, Huang X. *Macromolecules*, 1999, 32, 1694.
- [24] Huang X Y, Wirth M J. *Anal Chem*, 1997, 69, 4577.
- [25] Huang X Y, Doneski L J, Wirth M J. *Anal Chem*, 1998, 70, 4023.
- [26] Xiao D, Wirth M J. *Macromolecules*, 2002, 35, 2919.
- [27] Teodorescu M, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32, 4826.
- [28] Teodorescu M, Matyjaszewski K. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21, 190.
- [29] Senoo M, Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1999, 32, 8005.
- [30] Rademacher J T, Baum M, Pallack M E, Brittain W J. *Macromolecules*, 2000, 33, 284.
- [31] Ashford E J, Naldi V, O'Dell R, et al. *Chem Commun*, 1999, 1285.
- [32] Yang J, Li L, and Wang C. *Macromolecules*, 2003, 36, 6060.
- [33] Soon K T, Palaniswamy R, Sheng D. *J Phys Chem B*, 2005, 109, 4431.
- [34] Davis K A, Charleux B, Matyjaszewski K J. *Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38, 2274.
- [35] Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28, 7901.
- [36] Davis K, Paik H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32, 1767.
- [37] Simal F, Demonceau A, Noels A F. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1999, 38, 538.
- [38] Teodorescu M, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2000, 33, 2335.
- [39] Xia J, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31, 5958.
- [40] Gao B, Chen X, Ivan B, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18, 1095.
- [41] Thibaud S, Moine L, Degueil M, Maillard B. *Eur Polym J*, 2006, 42, 1273.
- [42] Wang X S, Jackson R A, Ames S P. *Macromolecules*, 2000, 33, 255.
- [43] Kris R M, Vidts, Filip E, Prez D. *Eur Polym J*, 2006, 42, 43.
- [44] Jens H, Walther B, Steven P. Ames *Macromol Chem Phys*, 2002, 203, 2124.
- [45] Natanya M L, Katja J. *Eur Polym J*, 2007, 43, 255.
- [46] Koji I, Junichiro S, Atsushi S. *J Colloid and Interface Sci*, 2004, 274, 472.
- [47] Pietrasik J, Brent S, Lee R Y, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208, 30.
- [48] Weaver J V M, Bannister I, Robinson K L, Bories-Azeau X, Ames S P. *Macromolecules* 2004, 37, 2395.
- [49] Li Y, Ames S P, Jin X, Zhu S. *Macromolecules*, 2003, 36, 8268.
- [50] Mori H, Walther A, Andre X. *Macromolecules*, 2004, 37, 2054.
- [51] Robinson K L, Khan M A, Wang X S, Ames S P. *Macromolecules*, 2001, 34, 3155.

Preparation of Water-soluble Polymers by ATRP: the State of the Art

SU Xin^{1, 2}, FENG Yu-jun^{1, *}, CHEN Zhi^{1, 2}, LU Zhi-yong¹, XIA Yu¹

(1. *Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China*

2. *Graduate University of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China*)

Abstract: Water-soluble polymers have been widely used in industry, agriculture and medicine. However, novel techniques with structural controllability are demanded to meet the requirements for developing fine water-soluble polymers. Water-soluble polymers with controllable molecular weight and narrow molecular weight can be obtained from atomic transfer radical polymerization (ATRP). Presented in this paper are the parameters influencing ATRP for preparing water-soluble polymers, such as monomer, initiator, catalyst, solvent, temperature and time, and detailed examples of water-soluble polymers, polyacrylate, polyacrylamide, derivatives of polystyrene and polyacrylate which were prepared by ATRP.

Key words: Water-soluble polymer; Living radical polymerization; ATRP; Controllable molecular weights