

知识介绍

可逆加成-断裂链转移活性自由基聚合的应用研究进展

刘 勇, 金玉子^{*}

(延边大学 理学院, 延吉 133002)

摘要: 可逆加成-断裂链转移(Reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT)自由基聚合是活性自由基聚合领域的一次突破。由于该方法具有适用单体范围广、反应条件温和以及聚合实施方法多样等优点, 已成为一种有效的分子设计和材料设计手段。它不但可实现聚合物链端及链段侧基的功能化和制备特定空间拓扑结构的大分子, 比如嵌段、星型、梳状及链端氨基聚合物等, 还可用于修饰固体材料表面及生物大分子来赋予其特殊的功能。本文综述了 RAFT 技术在实际应用中的实施研究进展。

关键词: 可控自由基聚合; 可逆加成-断裂链转移(RAFT); 分子设计

自 20 世纪 50 年代阴离子活性聚合被发现以来, 活性聚合一直是高分子科学领域的研究热点。80 年代实现了阳离子的活性聚合, 90 年代在应用更为广泛的自由基活性聚合研究上又有了突破, 相继发现了氮-氧调控活性自由基聚合(NMP)、原子转移活性自由基聚合(ATRP)以及可逆加成-断裂链转移(RAFT)活性自由基聚合等体系, 使自由基聚合的研究空前活跃^[1]。

在多种活性自由基聚合技术中, 其控制聚合的思路基本上是一致的, 即通过自由基活性种的可逆终止或可逆转移形成休眠种, 并以此可逆化学平衡的快速交换反应来控制体系休眠种和活性种的浓度。而 RAFT 技术则是通过对链转移剂(双硫酯或三硫代碳酸酯)的可逆加成断裂平衡机理来调控体系活性自由基的浓度, 以达到控制聚合的目的。自 1998 年澳大利亚科学家 Rizzardo 等提出 RAFT 活性自由基聚合以来^[2], 由于其广泛的单体适用性和温和的反应条件等特点, 国内外对应的研究越来越多, 特别是 RAFT 试剂的选择合成^[3~5]、动力学阻滞效应^[6~8]、功能聚合物的合成^[9, 10]及聚合实施方法^[11, 12]等方面更为研究者所重视。Moad 等就功能性 RAFT 试剂的设计合成^[13]及非均相体系中的聚合^[14, 15]等诸方面的研究成果已做过系统总结。李岸龙等也综述了 RAFT 自由基共聚合领域的研究进展^[16]。本文就其越来越广泛的应用研究方面做一回顾总结。

1 应用于分子设计方面

1.1 端基或侧基功能化聚合物的设计合成

相对于其它活性聚合体系来说, RAFT 的一个显著优点是它既可用于各种带有功能基团单体的聚合并保持聚合物末端的活性特征, 又可同时在聚合物链端引入 RAFT 试剂的结构单元。二硫酯 RAFT 试剂可用 $ZC(=S)SR$ 表示, Z 是可活化 $C=S$ 双键对自由基加成的基团, R 是易离去基团。选择不同 Z 和 R 的 RAFT 试剂(如图 1. a~h 等), 可以合成链端带有羟基、羧基、磺酸基、酰胺基和氨基等不同基团的聚合物。在合成链端氨基聚合物时, 由于一级胺和二级胺功能团会与双硫酯基团反应, 因此 Moad 等发现这类聚合物可以通过使用含有邻苯酰亚胺基的 RAFT 试剂来制备, 然后再去保护得到了目标聚合物(见图 2)^[17]。Hamuna 等通过制备使用联吡啶和三联吡啶功能性 RAFT 试剂(见图 1. e, f)合成了链中或链端带有金属配

基金项目: 吉林省科技厅发展计划项目(20080307); 吉林省教育厅研究项目(吉教科合字[2006]地自2号);

作者简介: 刘勇(1982—), 男, 延边大学理学院化学系在读硕士研究生;

^{*} 通讯作者, Tel: (0433) 2732295 E-mail: jinyz@ybu.edu.cn.

体的聚合物,然后再与金属钨的氯化物作用生成配合物,研究了所得聚合金属络合物的热敏行为,并发现金属的引入使 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)聚合物的低临界溶解温度(LCST)有所提高^[18, 19]。Rizzardo 课题组的 Ghiggino 将香豆素或 9, 10-二苯基蒽等基团引入 RAFT 试剂中,得到了带有发色基团的 RAFT 试剂(见图 1. g, h),应用后者控制单体聚合得到了末端带荧光基团蒽的聚苄烯-马来酸酐共聚物,并考察了水解后所得的两亲性共聚物在不同溶剂中的荧光性能^[20]。洪春雁等以制得的生物素化 RAFT 试剂调控 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)与氢化茛烯马来酸酐(HPMA)共聚合,得到了可控分子量和分子量低分布的聚合物(PHPMA-*b*-PNIPAAm)。共聚物中 PNIPAAm 链段具有温度响应性,可使共聚物随温度变化可逆地形成生物素分子处在表面的核壳结构粒子^[21]。

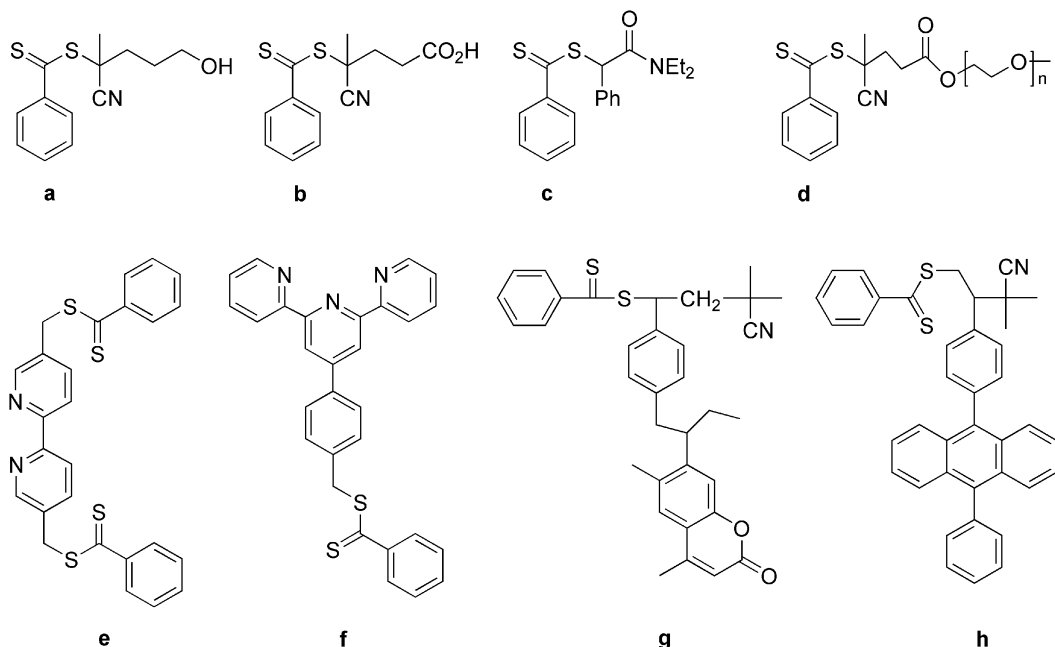


图 1 功能性 RAFT 试剂

Figure 1 Functional RAFT agent

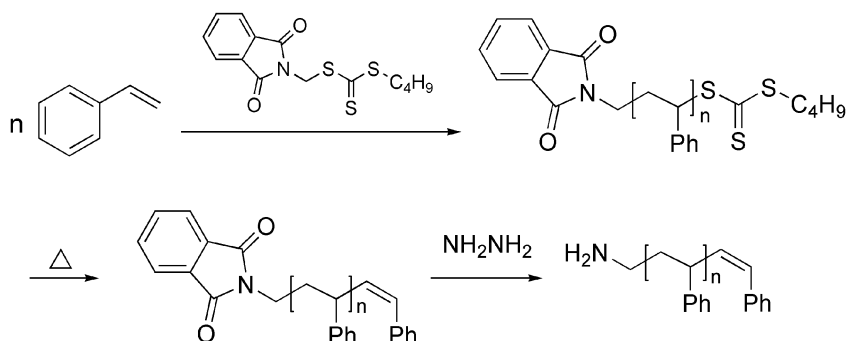


图 2 制备链端氨基聚合物

Figure 2 Prepare amine end-functional polymers

所有应用 RAFT 技术的聚合产物链端都带有双硫酯或三硫代碳酸酯基团。在链端硫酯基团的转换上已有报道,转化或消除方法主要有水解、氨解、UV 照射、自由基诱发还原和过氧化物氧化及热分解等(见图 3)^[22]。转化成末端硫醇、双键或氢封端的聚合物有多方面的应用,比如可以通过加聚反应制备聚硫胺甲酸酯、聚硫酯或使之交联。其它的应用例如与金属结合制备表面自组装膜,与生物大分子如蛋白质、生物素结合等方面的研究也有报道。

目前,在智能型高分子的研究中,得到关注最多的是以聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)为代表的温敏性凝胶。McCormick 等进行了带有苣基团的 PNIPAAm 的分子设计、合成和表征^[23],他们将活性聚合物

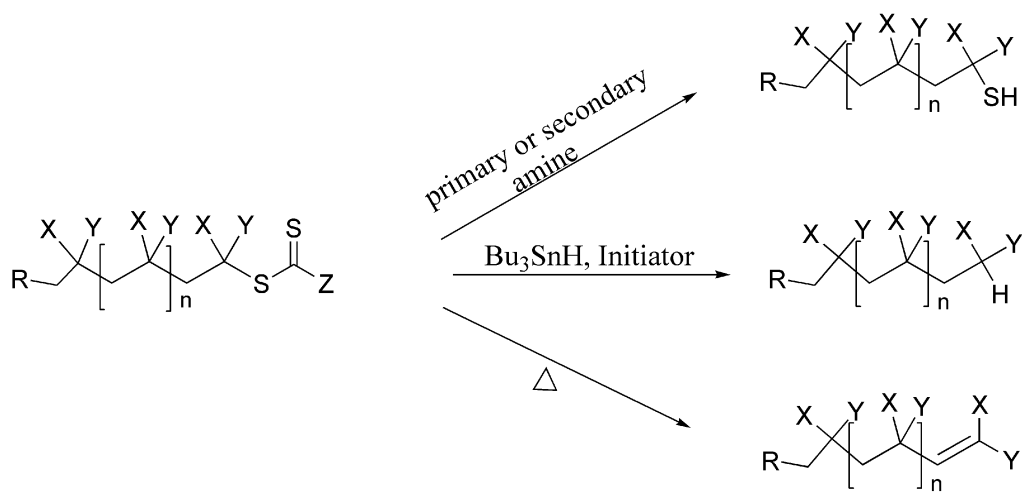


图 3 聚合物的端基转化
Figure 3 End-Group Transformation

链端的双硫酯转换为巯基再与氮-苈基马来酰亚胺反应将苈基结合到聚合物链上,这类可控分子量和分子量低分布的端基荧光标记温敏聚合物在生物技术和药物传输上都有潜在的应用价值。

Perier 等将 2-(二甲氨基)乙基甲基丙烯酸酯应用 RAFT 技术聚合到纤维素分子上,然后再用不同链长度的烷基溴与三级胺功能团反应,所得季铵基团分布在纤维素分子表面,发现它们对大肠杆菌有很强的抵抗活性^[24]。Hubbell 等制备了侧基带有吗啉及哌啶等氮杂环的两性嵌段共聚物,它们所自组装成的胶束可以高效的负载模型药物分子并在三周内缓慢均匀释放,有望用于药物缓释体系^[25]。Bulmus 等同样制备了侧基是联二硫吡啶等功能基团的聚合物,并且侧基还可用各种含巯基的化合物修饰改变其物化性质及用途,对它们在抗癌药物的传输等方面的应用研究正在进行^[26]。

Stenzel 等最近还应用末端双硫酯的 Hetero-Diels-Alder 反应制备了嵌段多臂星型聚合物,为复杂结构的聚合物制备提供了一种新方法^[27]。

国内的潘才元等在苯乙烯聚合体系中加入马来酸酐使苯乙烯均聚物的链端碳硫单键之间插入了单分子的马来酸酐功能团,改变其加入时间可以控制此功能团在链的任意位置。由于所得聚合物存在可以与羟基等发生开环反应的酸酐基团,很容易进行大分子改性得到具有某些特殊功能的高分子^[28]。

1.2 特定链结构聚合物的设计合成

1.2.1 制备梯度共聚物 梯度共聚物可以综合无规共聚物和嵌段共聚物的性能,从而代替它们用于不相容聚合物的界面亲和力的改善,因此在作为分散剂处理颜料等固体物质方面有很重要的应用。利用 RAFT 方法使聚合活性有差异的单体共聚来改变聚合物链的组合方式,可以制备单体单元组成和分子量具有更好梯度分布特征的共聚物。Moad 等应用三硫代酯制备了带有丙烯酸酯链段的亲水亲油共聚物,如丙烯酸十八醇酯共聚 N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸十八醇酯共聚马来酸酐等,经表征确认了共聚物的单元组成及分子量沿纵向的确存在梯度分布,由上层至下层单体单元组成百分比逐渐降低,根据两单体竞聚率的关系,通过调整聚合物中上下层的理论单体单元组成可制得性能不同的共聚物,还具体研究了它们在聚合物-粘土矿物纳米复合材料的分散方面的应用^[29]。张志成等近期报道了以 γ 射线辐射引发单体的 RAFT 聚合,制备了苯乙烯、马来酸酐和 N-乙烯基吡咯烷酮的梯度共聚物^[30]。

1.2.2 制备嵌段共聚物 应用 RAFT 技术合成嵌段共聚物的一般步骤是先用 RAFT 试剂控制单体 A 聚合,再直接往体系滴加单体 B 生成嵌段共聚物,还可继续滴加其它单体产生多元嵌段共聚物。或者,先通过 RAFT 方法制备分离出单体 A 的聚合物作为大分子 RAFT 试剂,再用含有单体 A 聚合链段的 RAFT 试剂控制单体 B 聚合得到 AB 嵌段共聚物。此外还可以结合其它聚合方法诸如开环易位聚合来制备。

在合成嵌段共聚物时,必须考虑单体的反应活性以及大分子引发剂的引发效率。在所制得的大分子 RAFT 试剂中,聚合物链成为 R 基团,所以选择合适结构的聚合物作为 R 基团是成功实现嵌段聚合物制

备的前提。Fukuda 等应用二硫代酯 RAFT 试剂控制苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯共聚, 对其动力学做了详细的研究, 发现在 40 °C 的溶液聚合中, 单体浓度很低时 (~0.16%) 既可使 PMMA 大分子 RAFT 试剂 50% 转化, 而在 MMA 的聚合中苯乙烯大分子 RAFT 试剂在单体 57% 转化率时仍有一半未反应, 所以作者认为当制备嵌段共聚物时应先制备链转移常数较大的丙烯酸酯链段, 这样作为 R 基团的第一链段更易离去, 然后再以此为大分子 RAFT 试剂制备第二链段。一般聚合物链的离去性能有以下的递减趋势: PMMA > PSt > PMA^[31]。

研究者应用不同的链转移剂已合成了大量的嵌段共聚物。澳大利亚的 Rizzardo 等首先应用二硫代苯甲酸苄基酯或二硫代苯甲酸对异丙苯酯等合成了多种 AB 或 ABA 型嵌段共聚物^[9]。Monteiro 等以黄原酸酯为链转移试剂, 由 RAFT 乳液聚合制备了一定粒径分布的聚苯乙烯、聚丙烯酸丁酯和聚甲基丙烯酸酯乳胶粒子, 得到了它们的二嵌段和三嵌段共聚物^[32]。Müller 在甲醇中用 1-膦基乙基-2-吡咯烷酮-1-羰基双硫酯作为链转移剂制备了低分布系数的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)-*b*-聚(丙烯酸)^[33], McCormick 等在水相中合成了 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和 3-丙烯酰胺基-3-甲基丙磺酸的 AB 型二嵌段共聚物^[34], 这些聚合物对温度和 pH 值敏感, 环境条件的改变会对其自组装行为产生明显的影响。Charreyre 等用二硫代苯甲酸叔丁基酯为 RAFT 试剂, 合成了丙烯酸丁二酰亚胺 (NAS) 与其取代产物丙烯酰吗琳 (NAM) 的嵌段共聚物, 所得聚合物 Poly[(NAM- ω -NAS)-*b*-NAM] 上的官能团可被用于进行接枝、改性, 同时 Poly(NAM- ω -NAS) 既可以溶于有机溶剂, 又溶于水, 有很好的应用前景^[35]。Bömer 等在低聚肽链上引入三硫代碳酸酯链转移剂, 再加入丙烯酸酯引发聚合得到嵌段共聚物, 这种策略有望用于制备生物活性材料^[36]。Charleux 等合成了具有两亲性的聚环氧乙烷基大分子 RAFT 试剂, 利用末端的三硫代碳酸酯基团调控苯乙烯和丙烯酸正丁酯的原位引发间歇乳液聚合过程, 结果显示聚合过程是活性聚合, 所得聚合物链可组装成两亲性核壳结构乳胶粒子, 而以末端双硫酯代替三硫代碳酸酯应用于相同聚合体系效果却不佳, 反应至 23.3 h 苯乙烯转化率才达 26%, 并且乳胶粒子也不稳定, 而前者 22.7 h 转化率已达 67%^[37]。末端含有正丁基三硫代碳酸酯、双硫代苯甲酸酯或 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸酯等结构单元的聚合物作为大分子 RAFT 试剂来合成嵌段共聚物也已有报道, 而且指出一级烷烃不是好的离去基团, 以它们做 R 基团的试剂不能有效地控制聚合^[38]。

ABA 型三嵌段共聚物可以通过使用三硫代碳酸酯类 RAFT 试剂 (见图 4.i) 或双官能度 RAFT 试剂两步制备。双官能度 RAFT 试剂又可以分为基于双 R 官能团的试剂 (见图 4.k) 和双 Z 官能团的试剂 (见图 4.j); 另外还可以通过环状三硫代碳酸酯 (见图 4.l) 的开环反应来制备^[39]。

McCormick 等运用 RAFT 方法以三硫代碳酸酯为 RAFT 试剂, 室温水相两步合成 *N,N*-二甲基丙烯酰胺和 *N*-异丙基丙烯酰胺的 ABA 型三嵌段聚合物, 并考察了聚合物的胶束形成与温度关系^[40]。Rizzardo 等首次报道了具有两个 R 基团的 RAFT 试剂三硫代碳酸酯^[19]。应用基于双 R 官能度的 RAFT 试剂, Koning 等在水相中制备出了多嵌段共聚物^[41]。端基三硫代碳酸酯的遥爪聚合物可以通过环辛二烯开环易位聚合再与苯乙烯聚合制得 ABA 三嵌段共聚物^[42]。

国内对于 RAFT 活性聚合制备嵌段共聚物的研究也有不少报道。北京大学的李福绵研究小组利用 RAFT 技术通过一步聚合反应合成了马来酸酐 (MAh) 和苯乙烯的嵌段共聚物, 摩尔比为 $n(\text{MAh}) : n(\text{St}) = 1 : 9$ 的 MAh 和 St 在 60 °C 进行的 RAFT 共聚合反应分为两个阶段: 首先 MAh 和 St 进行共聚得到交替共聚物, 当 MAh 完全消耗后, St 继续增长得到两嵌段共聚物^[43]。马睿和程时远合成苯乙烯与丙烯酸三嵌段共聚物, 还讨论了两亲嵌段共聚物在选择性溶剂中自组装形成纳米尺寸的“核/壳”结构的分子聚集体过程中, 各种因素对于其聚集行为的影响^[44]。利用所制备的大分子单体的 RAFT 聚合可制备复杂结构和特殊功能的高分子, 比如含有嵌段结构的梳状聚合物的合成^[45], 带有羧基阴离子的聚氨酯和聚苯乙烯共聚物乳液的制备等已有报道^[46]。

1.2.3 制备星型共聚物 星型聚合物相对于类似分子量的线型聚合物具有较低的本体和溶液粘滞性, 以及较高的端基功能度, 因而具有特殊的性能和用途。到目前为止, 已有不少文献报道了用 RAFT 聚合方法得到星型聚合物。一般通过两种方式合成: (1) 先核后臂法 (Core First), 即星形聚合物是通过核上的

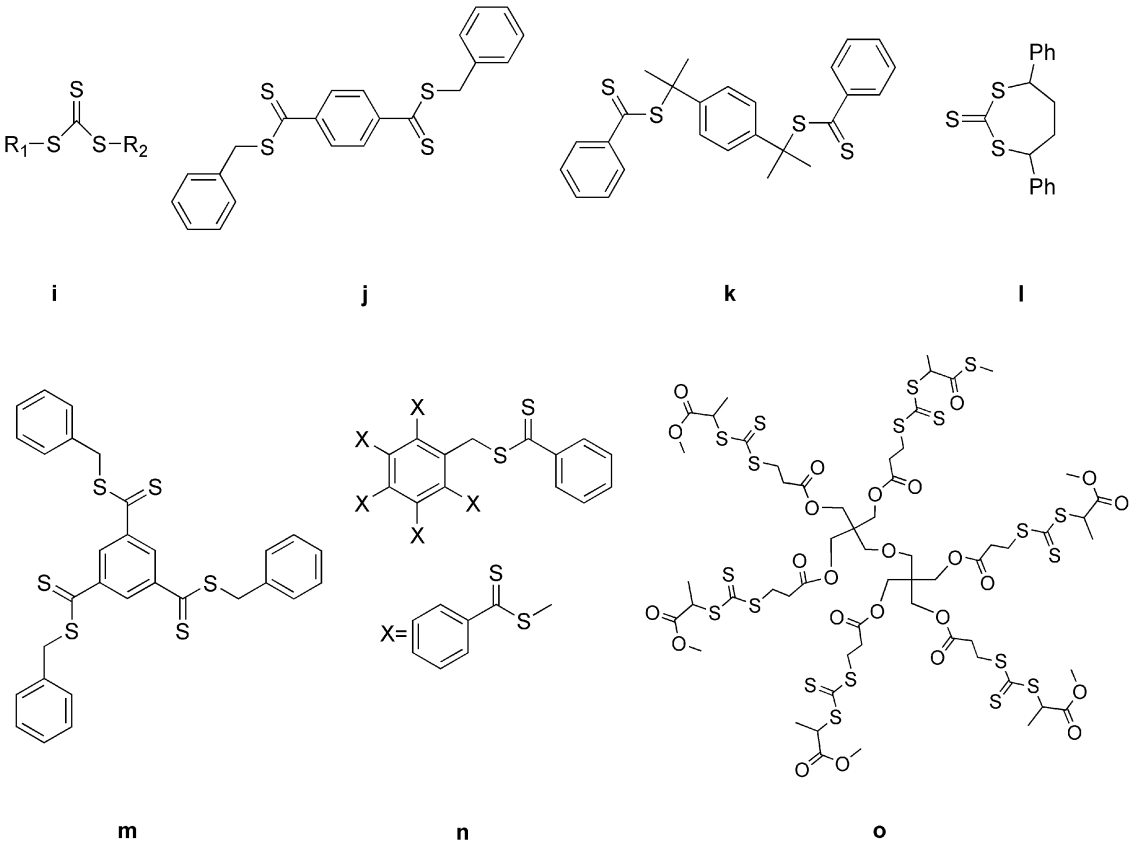


图 4 双官能度及多官能度 RAFT 试剂
Figure 4 Bis- and multi-RAFT agent

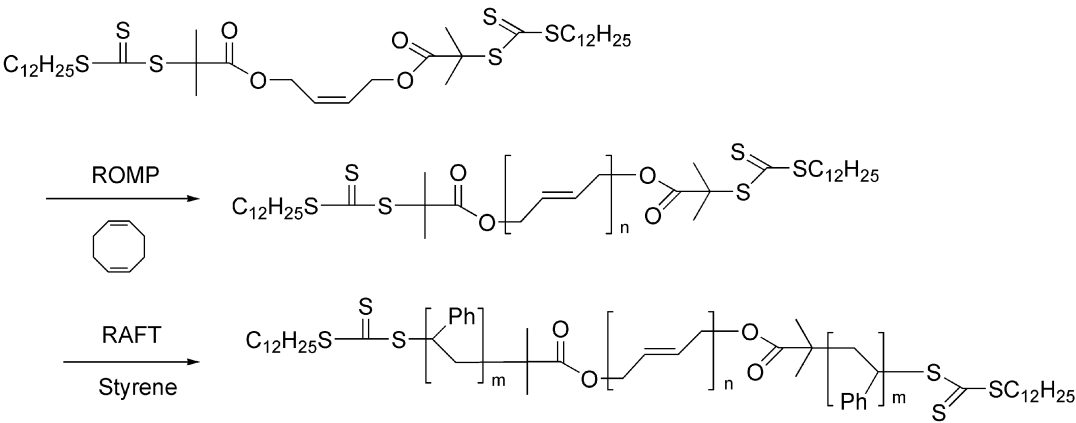


图 5 经由 RAFT 过程结合开环易位聚合制备 ABA 三嵌段共聚物
Figure 5 Prepare ABA triblocks copolymer by RAFT polymerization combine
ring-opening metathesis polymerization (ROMP) technic

多个活性点进行链增长的,核上引发点的数量决定了臂的数量,这限制了形成高臂数的星核;(2)先臂后核法(Arm First),首先制备末端含有活性点的线性聚合物前体,然后通过这个活性点与多官能团化合物反应,可以得到相应的星形聚合物。

先核法中所采用的核就是带有多个二硫代酯基的 RAFT 试剂,又可以分为两类,一是多官能团物质为 Z 基团的 RAFT 试剂(见图 4. m, o),二是多官能团物质做为 R 基团的 RAFT 试剂(见图 4. n),它们通常可以是小分子的有机化合物、有机金属化合物及树状大分子等。若将多官能团物质作为 RAFT 试剂中的

R 基团, 相邻的两个增长链距离较近可能会发生双基终止, 因此 RAFT 试剂官能团的数量越多, 分子量分布指数变得越宽, 再加上聚合过程中同时形成的线性大分子 RAFT 试剂的分子量与星形聚合物的分子量同时增长, 导致得到的聚合物分子量分布较宽。Moad 等研究了应用六官能度 RAFT 试剂(见图 4. n)在不同温度下热引发苯乙烯, 得到星型六臂聚合物。Mayadunne 等应用四官能度 RAFT 试剂制备了四臂星型聚合物^[47]。将多官能团物质作为 RAFT 试剂中的 Z 基团时, 由于其中的二硫代酯结构一直与核相连, 随着转化率增加, 增长自由基的分子量相应增大, 增长自由基与连接在核的附近二硫代酯的断裂链转移反应由于位阻的影响而越来越困难, 从而导致增长自由基间发生终止反应的可能性相应增加。Vana 以具有六个三硫代碳酸酯基团的 RAFT 试剂(见图 4. o)调控丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯等聚合得到分子量超过一百万而分布指数低于 1.5 的结构精致的星状聚合物^[48]。Davis 等以连有多个硫酯基团的 β -环糊精为核制备了多臂星型聚合物^[49]。Gnanou 以三臂二硫代酯为 RAFT 试剂(见图 4. m), 成功制备了分子量及其分布可控的苯乙烯和丙烯酸叔丁酯的三臂星型聚合物^[50]。

在先臂后核法中, 由于线性聚合物的末端活性点包埋在聚合物链中, 一些活性端基未能与多官能团化合物反应, 导致星型聚合物的臂数与预期的量不同。Banner-Kowolik 研究组将二乙烯基苯与具有活性端基的聚苯乙烯链反应, 制备了末端含有双键结构的可控聚合物, 然后通过末端双键的聚合反应制备了相应的星形聚合物^[51]。

除了以上两种合成方法以外, 星型聚合物还可以通过嵌段共聚物的自组装形成。适当的亲油-亲水性嵌段共聚物在特定的溶剂中可以进行自组装, 形成具有特殊结构的聚合物。

1.2.4 制备支化聚合物 通常合成支化聚合物有两种方法: (1)首先合成在侧链含有活性点的聚合物链, 然后利用这些活性点使侧链增长, 或者利用另一种聚合物链连接在它的侧基活性点上来制备; (2)大分子单体法, 这种方法是利用大分子单体的均聚或共聚来制备接枝共聚物。

Gilbert 等在聚合物侧链上接入三硫代碳酸酯, 再由 AIBN 引发甲基丙烯酸丁酯进行 RAFT 聚合, 得到梳状高分子^[52]。王忠民等利用所合成的可聚合双硫酯对乙烯基双硫代苯甲酸苄基酯调控苯乙烯聚合, 首次得到了具有可控结构的高度支化聚苯乙烯, 经过降解处理, 得到的初级链具有分子量可控, 分子量分布指数小等活性自由基聚合的特征。Kang 等在二硫代酯存在下将 (PEGMA) 接枝到经臭氧和氧气氧化的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 上, 形成了接枝聚合物, 作为微滤膜用于蛋白质透析提纯试验, 并且他们还发现此共聚物薄膜有非常好的抗污性能^[53]。

Advincula 等设计了 R 基团带有降冰片烯、乙烯基和肉桂酰氧基等可聚合基团的 RAFT 试剂, 以其控制苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的聚合得到结构精确的线性大分子单体, 并且以所得聚合物链末端降冰片烯的开环易位聚合制得了梳型支化聚合物^[54]。

1.2.5 制备树枝状和超枝化聚合物 树枝化聚合物已被应用于许多领域, 如生物医药、光电功能材料等行业。树枝状大分子可作为 RAFT 试剂的 R 基团或 Z 基团。Stenzel 课题组报道了以树枝状大分子作为 Z 基团, 用 RAFT 聚合制备树枝状-星型聚合物^[55]。Pernier 等在研究二甲基丙烯酸乙二醇酯存在下聚合甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 时发现链转移剂和交联剂比率小于 2 时不会引起交联, 可以得到了超支化的 PMMA, 支链端基保持着硫酯基团, 还可继续聚合苯乙烯得到 PMMA 为核, 聚苯乙烯 (PS) 为臂的大分子星状聚合物^[56]。

中国科大的潘才元等合成了以树枝状大分子作为 R 基团的新型 RAFT 试剂, 用于苯乙烯的 RAFT 聚合制得了以树枝状大分子为核的星型聚合物。GPC 曲线说明, 星型聚合物之间的偶联反应可以忽略不计, 水解测定聚苯乙烯臂证明了树枝状 RAFT 试剂上的十六个二硫代苯甲酸酯基团都参与调控了苯乙烯的聚合, 而且每个臂的分子量基本相同。以树枝状-星型聚苯乙烯为大分子 RAFT 试剂, 在 90 °C 进行丙烯酸甲酯的 RAFT 聚合, 进一步制得了树枝状-星型聚苯乙烯-聚丙烯酸甲酯嵌段共聚物^[57]。

1.2.6 制备立构规整聚合物 制备立构规整聚合物通常依靠单体与多氟醇间的氢键作用或单体与路易斯酸之间的螯合作用来控制聚合过程中增长链的加成方向^[58]。诸多研究表明, RAFT 技术也可应用在同时控制产物分子量和立构规整度方面。Matyjaszewski 等报道了应用路易斯酸二乙基氯化铝作为螯合剂制

备丙烯酸甲酯(MA)和苯乙烯(St)的交替共聚物 $\text{PMA-}\omega\text{-PS}^{[59]}$ 。Okamoto 研究组报道合成了全同立构的聚异丙基丙烯酸酰胺和它们的共聚物。他们应用 1-苯己基二硫代苯乙酸酯做为 RAFT 试剂, 加入路易斯酸三氟甲磺酸铪 $\text{Y}(\text{OTf})_3$ 或三氟甲磺酸镱 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 得到了全同立构规整度大于 87% 的聚合物。他们研究结果表明: 不同类型的路易斯酸及其不同浓度影响着经由 RAFT 过程合成立构规整性的 N, N -二甲基丙烯酸酰胺均聚物及其嵌段共聚物的结果^[6]。

2 应用于材料设计方面

2.1 固体表面接枝改性

RAFT 所具有的稳定链转移等特点已使其应用在在固体基质表面修饰。在硅晶片、金、聚四氟乙烯等表面, 利用 RAFT 技术合成聚合物薄膜已经成为现实。

Fukuda 等首先报道了通过 RAFT 方法在固体表面接枝聚合物。他们通过表面引发进行苯乙烯的 ATRP 聚合, 预先在硅表面引入末端带有卤原子的苯乙烯低聚物, 然后将卤原子转变成二硫代酯官能团, 再进行苯乙烯的表面接枝反应^[61]。Brittain 等通过表面固定的偶氮引发剂, 使用 RAFT 聚合方法在硅表面成功接枝了苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 N, N -二甲基丙烯酸酰胺(DMA), 得到了相应的长度可控聚合物刷, 并且成功制备得到了 $\text{PS-}b\text{-PDMA}$ 和 $\text{PMMA-}b\text{-PDMA}$ 嵌段共聚物刷, 进行了表面性能测试^[62]。

金纳米粒子由于其在光电材料方面的潜在应用而受到很多的关注。Tenhu 等在纳米金粒子表面使用 RAFT 方法接枝了聚(N -异丙基丙烯酸酰胺)(PNIPAAm)。他们首先使用含有羧酸结构的二硫代酯与纳米金粒子反应, 引入二硫代酯结构, 进而进行 NIPAAm 的 RAFT 聚合, 在纳米金粒子表面成功地引入了亲水的聚合物链, 提高了纳米金粒子在水溶液中的分散性能^[63]。在后续的研究中, 他们又对比了使用不同方法制备表面接枝 PNIPAAm 的纳米金粒子的稳定性和表面的亲水性, 即: (1)通过一锅法制备; (2)先应用 RAFT 方法制备 PNIPAAm, 然后水解得到末端含有巯基的 PNIPAAm 后与纳米金粒子配位; (3)使用传统自由基聚合方法制备 PNIPAAm 后在末端引入巯基与纳米金粒子配位。结果表明, 使用一锅法制备得到的粒子稳定性和表面亲水性好, 而且制备方法简便^[64]。

洪春雁等应用 RAFT 技术使多臂碳纳米管表面进行改性, 他们将二硫代酯固定在碳纳米管上, 再于 80℃下引发马来酸酐和苯乙烯共聚进行接枝, 所得聚合物链上的马来酸酐功能团可以与带羟基或氨基的糖、生物素、蛋白质及多肽等反应而赋予其生物相容性^[65]。

2.2 多孔薄膜材料

Perier 等使用臭氧处理聚偏氟乙烯, 在其表面产生过氧键, 用于引发甲基丙烯酸、苯乙烯和甲基丙烯酸酯类的 RAFT 聚合, 还详细研究了环氧丙酯的 RAFT 聚合, 得到了表面接枝聚合物材料, 利用聚(甲基丙烯酸环氧丙酯)中的环氧键可以进一步与环氧丙烷反应, 制备含有聚氧乙烯醚结构的嵌段接枝链段, 将最后得到的聚合物通过水溶液中的相反转方法可以制备超滤膜, 形成的膜与没有进行表面接枝的材料相比具有很好的抗菌性^[24]。Davis 等应用 RAFT 技术先制备聚苯乙烯和聚二乙烯基苯的两嵌段共聚物, 然后利用链段中二乙烯基苯中的不饱和双键通过自由基聚合方法交联, 制备得到了平均含有 16 个臂的微胶囊, 将微胶囊用溶剂挥发法制备了具有规整六边形孔结构的膜^[66]。

2.3 其它

固体表面也可作为自由基源, 从而引发 RAFT 聚合。Davis 等用 γ 射线辐照引发, 在二硫代苯乙酸异丙苯酯存在下, 在聚丙烯表面接枝了低分布系数的聚苯乙烯^[67]。Kang 等在硅酸盐表面接上偶氮类的引发剂, 然后分别引发 St、MMA 和 N, N -二甲基丙烯酸酰胺的 RAFT 聚合, 并进一步制备了它们的嵌段共聚物, 得到底物为硅酸盐的刷状聚合物^[68]。

水溶性功能聚合物的设计合成也是最近 RAFT 应用领域的一个研究热点, Lowe 等综述了这方面的研究进展^[69]。水溶性功能共聚物的组装体可以应用在在药物控释, 制备无机纳米粒子有序阵列及制备核壳复合纳米粒子等方面。

3 结语

可逆加成-断裂链转移自由基聚合技术具有温和的聚合反应条件和广泛的单体适用性等特点。经过 20 年的发展,其在分子量及其分布的调控和具有可控拓扑结构聚合物的合成以及材料的修饰改性等方面得到了广泛的应用,已成为高分子设计与材料表面修饰的重要手段。虽然它的研究已取得了巨大的进展,但在某些方面的应用研究也还不够成熟,应用范围有待于进一步拓展。按实际需要,进行高度结构化和功能化的大分子的裁制合成仍将是一个长期的任务。例如,可应用于生物医药方面的两亲嵌段共聚物的制备研究及如何解决其快速响应性、生物相容性和无毒性等方面的问题给广大 RAFT 技术的研究者提出了挑战。

参考文献:

- [1] Braunecker W A, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 93 ~ 146.
- [2] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559 ~ 5562.
- [3] Chong Y K, Kristina J, Le T P T, et al. *Macromolecules* 2003, 36: 2256 ~ 2272.
- [4] Chiefari J, Mayadunne R T A, Moad C L, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 2273 ~ 2283.
- [5] Favier A, Charreyre M T. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 653 ~ 692.
- [6] Moad G, Chiefari J, Chong Y K, et al. *Poly Int*, 2000, 49: 993 ~ 1001.
- [7] 李莉, 何军坡, 杨玉良. *高等学校化学学报*, 2004, 25: 1174 ~ 1176.
- [8] 罗英武. *高等学校化学学报*, 2003, 24: 1926 ~ 1928.
- [9] Chong Y K, Le T P T, Moad G, et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 2071 ~ 2074.
- [10] Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 243 ~ 245.
- [11] 陈昊鸿, 庄荣传, 林建, 等. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18: 53 ~ 56.
- [12] Hua D B, Zhang J X, Bai R K, et al. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 1125 ~ 1130.
- [13] Moad G, Chong Y K, Postma A, et al. *Polymer* 2005, 46: 8458 ~ 8468.
- [14] McLeary J B, Klumpeman B. *Soft Matter*, 2006, 2: 45 ~ 53.
- [15] Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Aust J Chem*, 2006, 59: 669 ~ 692.
- [16] 李岸龙, 梁晖, 卢江. *高分子通报*, 2007, 9: 15 ~ 22.
- [17] Postma A, Davis T P, Donovan A R, et al. *Polymer* 2006, 47: 1899 ~ 1911.
- [18] Zhou G C, Harnuna I I, Ingram C W. *Polymer*, 2005, 46: 10672 ~ 10677.
- [19] Zhou G C, Harnuna I I. *Macromolecules*, 2005, 38: 4114 ~ 4123.
- [20] Chen M, Ghiggino K P, Mau A W H, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 3475 ~ 3481.
- [21] Hong C Y, Pan C Y. *Macromolecules*, 2006, 39: 3517 ~ 3524.
- [22] Moad G, Chong Y K, Postma A, et al. *Polymer* 2005, 46: 8458 ~ 8468.
- [23] Scales C W, Conventine A J, McCormick C L. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 1389 ~ 1392.
- [24] Roy D, Knapp J S, Guthrie J T, et al. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 91 ~ 99.
- [25] Jo Y S, Vlies A J, Gantz J, et al. *Macromolecules*, 2008, 41: 1140 ~ 1150.
- [26] Wong L J, Boyer G, Jia Z F, et al. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1934 ~ 1944.
- [27] Inglis A J, Sinnwell S, Davis T P, et al. *Macromolecules*, 2008, 41: 4120 ~ 4126.
- [28] Han D H, Pan C Y. *Eur Polym J*, 2006, 42: 507 ~ 515.
- [29] Moad G, Dean K, Edmond L, et al. *Macromol Symp*, 2006, 233: 170 ~ 179.
- [30] Hu Z Q, Zhang Z C. *Macromolecules*, 2006, 39: 1384 ~ 1390.
- [31] Kubo K, Goto A, Sato K, et al. *Polymer*, 2005, 46: 9762 ~ 9768.
- [32] Smulders W, Monteiro M J. *Macromolecules*, 2004, 37: 4474 ~ 4483.
- [33] Schilli C M, Zhang M F, Rizzardo E, et al. *Macromolecules* 2004, 37: 7861 ~ 7866.
- [34] Sumerlin B S, Lowe A B, Thomas D B, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 5982 ~ 5987.
- [35] Favier A, D'Agosto F, Charreyre M T, et al. *Polymer*, 2004, 45: 7821 ~ 7830.
- [36] Hentschel J, Bleck K, Ernst O, et al. *Macromolecules*, 2008, 41: 1073 ~ 1075.
- [37] Rieger J, Stoffelbach F, Bui G, et al. *Macromolecules*, 2008, 41: 4065 ~ 4068.
- [38] Lopez R L, Boisson C, D'Agosto F, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 173 ~ 181.

- [39] Hong J, Wang Q, Fan Z Q. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 57 ~ 62.
- [40] Convertine A J, Lokitz B S, Vasileva Y, et al. *Macromolecules*, 2006, 39: 1724 ~ 1730.
- [41] Bussels R, Bergman-Göttgens, Meuldijk J, et al. *Polymer*, 2005, 46: 8546 ~ 8554.
- [42] Mahanthappa M K, Bates F S, Hilmyer M A. *Macromolecules*, 2005, 38: 7890 ~ 7894.
- [43] 朱明强, 魏柳荷, 周鹏, 等. *高分子学报*, 2001, 3: 415 ~ 417.
- [44] 马睿, 程时远. *湖北师范学院学报(自然科学版)*, 2003, 23: 48 ~ 51.
- [45] Li Y G, Shi P J, Zhou Y S. *Polym Int*, 2004, 53: 349 ~ 354.
- [46] Jin Y Z, Hahn Y B, Nahn K S. *Polymer*, 2005, 46: 11294 ~ 11300.
- [47] Mayadunne R T A, Jeffery J, Moad G, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 1505 ~ 1513.
- [48] Boschmann D, Vana P. *Macromolecules*, 2007, 40: 2683 ~ 2693.
- [49] Stenzel M H, Davis T P. *J Polym Sci Polym Chem*, 2002, 40: 4498 ~ 4512.
- [50] DuÉault A, Taton D, Destarac M, et al. *Macromolecules*, 2004, 37: 5513 ~ 5519.
- [51] Banner-Kowolik C, Davis T P, Heuts J P A, et al. *J Polym Sci Polym Chem*, 2003, 41: 365 ~ 375.
- [52] Vosloo J J, Tonge M P, Fellows C M, et al. *Macromolecules*, 2004, 37: 2371 ~ 2382.
- [53] Chen Y W, Ying L, Yu W H, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 9451 ~ 9457.
- [54] Patton D L, Advincula R C. *Macromolecules*, 2006, 39: 8674 ~ 8683.
- [55] Bernard J, Hao X J, Davis T P, et al. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 232 ~ 238.
- [56] Liu B, Kazlauciusas A, Guthrie J T. *Macromolecules*, 2005, 38: 2131 ~ 2136.
- [57] 洪春雁, 刘俊, 潘才元. 用 RAFT 法合成树枝状星型聚合物及嵌段共聚物, 北京: 中国化学会高分子学科委员会, 2005.
- [58] Gokhbe V B, Zubov V P, Georgiev G S, et al. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1973, 11: 2463 ~ 2487.
- [59] Lutz J F, Kirci B, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2003, 36: 3136 ~ 3145.
- [60] Ray B, Morioka K, Habaue S, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 543 ~ 545.
- [61] Tsujii Y, Ejaz M, Sato K, et al. *Macromolecules*, 2001, 34: 8872 ~ 8878.
- [62] Baum M, Brittain W J. *Macromolecules*, 2002, 35: 610 ~ 615.
- [63] Raula J, Shan J, Nuopponen M, et al. *Langmuir*, 2003, 19: 3499 ~ 3504.
- [64] Shan J, Nuopponen M, Jiang H, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 4526 ~ 4533.
- [65] Hong C Y, You Y Z, Pan C Y. *Polymer*, 2006, 47: 4300 ~ 4309.
- [66] Lord H T, Quinn J F, Davis T P. *J Mater Chem*, 2003, 13: 2818 ~ 2824.
- [67] Barner I, Zwaneveld N, Perera S. *J Polym Sci Polym Chem*, 2002, 40: 4180 ~ 4192.
- [68] Yu W H, Kang E T, Neoh K G. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 5194 ~ 5202.
- [69] Andrew B L, McCormick C L. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 283 ~ 351.

Research Progress of Application of Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Living Radical Polymerization

LIU Yong, JIN Yu-zi

(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: Recent developments in the field of controlled/living radical polymerization (CRP) is the presentation of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization. Now it has evolved into a powerful synthetic tool for polymerization. RAFT technic, with respect to reaction conditions and monomer class, not only can be applied in the synthesis of well defined homo-, gradient, diblock, triblock, star polymers as well as more complex architectures including microgels and polymer brushes, but also can be used in modification of material surfaces. This review traces of the research progress of application of RAFT living radical polymerization.

Key words: Controlled/living radical polymerization; Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT); Molecular design