

自由基活性聚合及其最新进展

杨晓敏 许守军 丘坤元

(北京大学化学与分子工程学院, 北京, 100871)

提要 本文介绍了实现自由基活性聚合的动力学、热力学条件及可能的途径。在这些条件下自由基保持稳定的低浓度, 增长链自由基与休眠种处于动力学平衡动态, 可有效地控制聚合反应, 使聚合反应具有聚合物分子量随反应时间、单体转化率成线性增长关系及所得聚合物分子量分布较窄的特征, 并且在加入第二单体时可继续生成嵌段共聚物。

关键词 自由基, 活性聚合, 分子量分布, 嵌段共聚物

自从 1956 年 Szwarc^[1] 提出活性聚合概念以来, 活性聚合(即无终止、无转移、引发速率远大于增长速率的聚合反应)得到迅速发展。迄今为止发展最完善的为负离子活性聚合, 由此成功地获得了单分散聚合物、预定结构和序列的嵌段共聚物、接枝共聚物。除此方法外在正离子配位、开环等活性聚合方面都取得了成功, 国内外均有专论评述^[2~5]。

与其他类型聚合反应相比, 自由基聚合有可聚合的单体多、反应条件温和易控制、实现工业化生产容易等优点。然而自由基不稳定, 实现自由基活性聚合更为困难。从 70 年代开始, 人们就努力寻找获得自由基活性聚合的途径, 现在已经取得了许多成果, 特别是近两年均相体系的成就更令人注目。总体上, 可通过物理方法与化学方法来控制自由基活性聚合反应, 物理方法主要出现在非均相体系中^[6~9], 自由基被“包埋”而稳定, 抑制了终止反应; 化学方法则是应用于均相体系中^[10,11], 通过增长链自由基被可逆钝化形成休眠种来实现。由于还存在有的终止反应(可逆终止), 这种活性聚合只能称之为准活性聚合(quasi-living polymerization), 文献[11]指出实现可逆钝化有 3 条途径:

(1) 增长链自由基被稳定自由基可逆钝化, 形成共价休眠种(dormant covalent species), 接着发生均裂;

(2) 增长链自由基被非自由基物种可逆钝

化, 形成休眠的持久的自由基(dormant persistent radical);

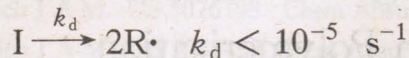
(3) 增长链自由基与转移剂之间的基于热力学中性交换反应上的可逆退化转移反应(reversible degenerative transfer)。

下面将从形成自由基“活性”聚合的条件、实现的途径等方面来详细论述。

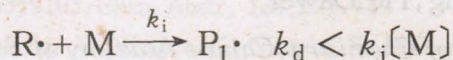
1 自由基“活性”聚合的动力学条件与热力学条件

1.1 动力学条件

按照单分散活性聚合定义, 其动力学条件为引发反应速率(R_i) > 增长反应速率(R_p), 终止反应速率(R_t) = 0, 转移反应速率(R_{tr}) = 0。常规引发剂(如 BPO、AIBN)引发的典型自由基聚合反应有引发剂分解、初级自由基引发、增长、终止等基元反应。



k_d 为引发剂分解速率常数。



杨晓敏 1986 年毕业于兰州大学化学系有机化学专业, 1993 年获兰州大学化学系高分子专业硕士学位, 随后进入北京大学化学与分子工程学院高分子专业, 师从丘坤元教授攻读博士学位, 主要从事自由基聚合反应机理研究工作。

k_i 为引发反应速率常数; $[M]$ 为单体摩尔浓度。

$$P_n \cdot + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1} \cdot \quad k_p \approx 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

 k_p 为增长反应速率常数。

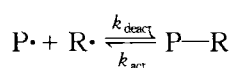
$$P_n \cdot + P_m \cdot \xrightarrow{k_t} P_{n+m} \quad k_t \approx 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

 k_t 为终止反应速率常数。

无转移剂时, 转移反应不太重要。从反应速率常数可以看出, 链增长反应、终止反应比引发反应大几个数量级。为降低聚合反应速率及避免终止反应, 要求自由基浓度足够低并且保持稳定; 由于链中被副反应标记的链部分(副反应在自由基聚合中主要是终止反应)随链长的增加而增加, 这就要求链长要相应的短; 自由基保持稳定的低浓度与链长相应的短是相互矛盾的, 这个矛盾可通过自由基的可逆钝化形成休眠种来实现。休眠种的浓度必须远大于增长自由基浓度, 这样即使有些链被终止, 自由基还是可以容易地由大量的休眠种来再生成, 维持自由基的稳定浓度。“活性”体系要求增长链(休眠种与活性种)中只能有很小部分发生不可逆钝化(转化率达到 99% 时 < 5%)。在这种条件下, 引发反应很快, 至少与增长反应相当, 增长链自由基与休眠种处于动力学平衡(可逆平衡)状态, 可有效地控制聚合物分子量, 引发反应相对速率及活性种与休眠种之间交换速率共同决定分子量分布^[11]。

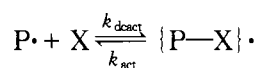
增长自由基($P \cdot$)可逆钝化可通过下列 3 个途径来实现。

(1) 被稳定自由基($R \cdot$)可逆钝化, 生成共价休眠种($P-R$)



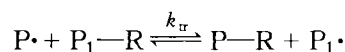
式中 k_{deact} ——钝化反应速率常数;
 k_{act} ——活化反应速率常数。

(2) 被非自由基种(X)可逆钝化, 生成休眠的持久的自由基($\{P-X\} \cdot$)



(3) 与转移剂(P_1-R)的可逆退化转移反

应及原子转移反应



式中 k_{tr} ——转移反应速率常数。

3 个途径有点小的区别, 在体系(1)中休眠种($P-R$)均裂形成两个自由基; 体系(2)、(3)则是增长自由基与非自由基种反应, 体系(2)中 X 浓度与 $P \cdot$ 浓度相等, 形成的 $\{P-X\} \cdot$ 浓度很高; 体系(3)中 $P \cdot$ 浓度远小于 P_1-R 的浓度, 交换反应十分快, 选择性很高。

1.2 热力学条件

从动力学条件可知在自由基“活性”聚合中, 引发反应很快, 随后是增长自由基与休眠种之间的动力学平衡(dynamic equilibrium)。在平衡阶段, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, 这种平衡可以是体系从外界获得能量来保持的。虽然直接的证据很少, 只有一例, 即在有机金属铝化合物 $[(i-Bu)_3Al]$ 、联二吡啶(Dpy)及 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧自由基(TEMPO)三组分引发体系中观察到聚合反应表观活化能(28 kJ/mol)大于链增长反应活化能(19 kJ/mol), 其中高出的部分是活性种与休眠种之间可逆平衡的热焓^[12]。其他的证据则是间接的, 如 BPO 与 TEMPO 体系形成的苯乙烯“活性”聚合反应, 所需温度高于 120℃, 这个温度比通常由 BPO 引发的苯乙烯自由基聚合反应温度高出许多, 以使 C—ON 结构中碳氧键断裂^[13]。由二乙基二硫代氨基甲酸酯类化合物 $[PhCH_2SSCN(C_2H_5)_2]$ 引发的苯乙烯光聚合反应则需要一定功率的高压汞灯的持续光照, 反应期间除引发剂中 C—S 键断裂形成碳自由基引发聚合外, 还可能主要是休眠种中的 C—S 键的断裂, 以获得聚合物分子量随时间线性增长的结果^[14]。而在 BPO/Cr(OAc)₂ 体系中, 由于大环多胺的加入, 与铬离子形成络合物, 改变了 Cr^{3+}/Cr^{2+} 的氧化还原电势(由正变负), 可以更好地控制聚合反应, 获得分子量分布较窄 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.54 \sim 1.63$) 的聚合物且分子量随时间增长, 估计可能是氧化还原电势的变化促使 ΔG 更小,

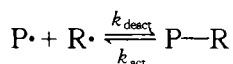
Cr 离子络合物可与增长自由基可逆反应^[15]。

从上述结果可知,尽快达到可逆平衡及维持可逆平衡,对自由基“活性”聚合是很重要的,热能、光能及其他能量都可用来保持平衡,以使反应的 ΔG 更接近于零。

2 实现自由基“活性”聚合的途径

2.1 由稳定自由基对增长链自由基的可逆钝化

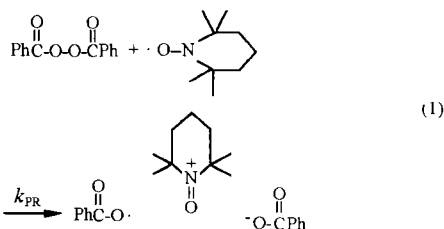
稳定自由基($R\cdot$)与增长链自由基($P\cdot$)可逆反应如下:



在这里 $R\cdot$ 仅仅与 $P\cdot$ 反应,而不引发单体聚合, $R\cdot$ 可以是氮氧自由基($=N-O\cdot$)^[13,16~28]、金属离子自由基^[29]、硫自由基^[14,30~35]、碳自由基(三苯甲基自由基)^[36,37]等。

Georges 及其合作者对氮氧自由基存在时的自由基聚合反应进行了深入的研究^[16~19]。这里的氮氧自由基是 2,2,6,6-四甲基-1-哌啉氧化物。他们发现 BPO 与 TEMPO 组成的引发体系(BPO:TEMPO 摩尔比为 1:1.2),在一定温度条件下($>120^\circ\text{C}$)可引发苯乙烯聚合,得到分子量随时间增长、分子量分布较窄($\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.27$)的聚苯乙烯^[13]。聚合反应由两步组成:反应起始阶段,温度 95°C ,时间 3.5h;后续阶段温度 123°C ,时间 21~69h。在反应起始阶段,无聚合物形成。通过 ESR 检测 TEMPO 浓度随时间变化可揭示反应机理及动力学^[16,17]。

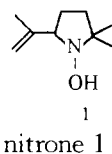
在起始阶段,BPO 与 TEMPO 进行反应:



式中 k_{PR} ——BPO 的 TEMPO 促分解速率。

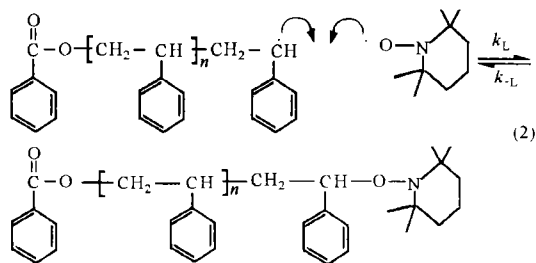
所形成的两种离子(苯甲酸负离子、TEP-

MO 正离子)可进一步反应,得到苯甲酸及 nitronium 1^[38]。



BPO 与 TEMPO 反应活化能(40 kJ/mol)小于 BPO 热分解活化能(120 kJ/mol),TEMPO 的存在加速了 BPO 的分解,而 BPO 与 TEMPO 共同作用形成的 $\text{PhCOO}\cdot$ 自由基可与单体(St)反应,ESR 结果表明在这个起始阶段存在单体时,TEMPO 消失的起始速率大于不存在单体时的速率,链主要趋向于形成链终止种(chain-terminated species),而不是进行链增长,并且 C—ON 键在 95°C 时断裂速率很慢,故此无聚合物生成。

在后续阶段,增长链自由基与 TEMPO 反应:



平衡常数 $K_L = k_L/k_{-L}$; k_L 为由扩散控制的捕捉反应速率常数($10^9\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$); k_{-L} 为 C—ON 键断裂反应速率常数,无此键断裂,无聚合反应。

$$\text{聚合反应速率: } -\frac{dM}{dt} = k_p M L_N \left(\frac{1}{K_L T} \right) \quad (3)$$

式中 dM ——单体浓度变化;

dt ——反应时间变化;

M ——单体摩尔浓度;

T ——TEMPO 浓度;

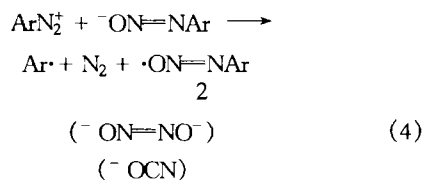
L_N ——TEMPO 终止的增长链浓度。

这个可逆反应可由反应式(2)中 $n=0$ 的模型化合物来证实。该模型化合物在加热条件下可形成 TEMPO 自由基,也可由嵌段聚合物

的形成证实^[22]。由于 K_L 值很大,聚合反应速度很慢,必须要求高温($>120^\circ\text{C}$)和选择 C—ON 键较弱的物质。在后续阶段,反应温度高于 125°C ,苯乙烯的热聚合是不可避免的,体系中加入有机酸(樟脑磺酸)可抑制苯乙烯的热聚合,并加快聚合反应速度^[19]。存在 TEMPO 自由基体系的另一个特点是即使加入有机酸、加快了反应速率的情况下也不出凝胶现象。这个方法还成功地应用于水溶液聚合,在过硫酸盐与 TEMPO 共同作用下获得分子量分布较窄的水溶性聚合^[23]。

Matyjaszewski 等则考察了不同类型的稳定自由基及不同类型引发剂的影响^[20,21]。在无引发剂、仅有 TEMPO 存在时,苯乙烯可在 120°C 进行热聚合,聚合物分子量随转化率成线性增长关系, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 $1.15\sim 1.3$ 。其他氮氧自由基或阻聚剂也有类似作用,但效率较低。存在引发剂时,引发剂的性质、浓度对聚合物分子量随转化率线性增长的关系没有影响,稳定自由基的浓度控制聚合反应速率与分子量。这个结果与前面得到的聚合反应速率方程(3)是一致的。引发剂的作用是调节诱导期,浓度大于稳定自由基的浓度时,也影响 $\overline{M}_n$ 值,但对最大分子量无影响。

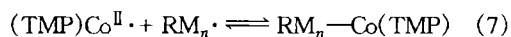
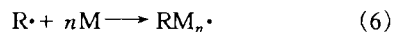
在反应过程中形成的稳定自由基也可以起到控制聚合反应的作用,如下列芳香化合物(芳香类重氮盐)反应^[24]:



自由基 2 较稳定,可与增长链自由基可逆反应。该体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合时聚合物分子量随转化率呈线性增加,加入第二单体则得到嵌段共聚物。

有机金属化合物形成的金属离子自由基也有类似的作用^[29]。如四(三甲基苯基)卟啉-2,2-二甲基丙基合钴(II价)[(tetramesityl-

porphyrinato)cobalt neopentyl, (TMP)Co-CH₂C(CH₃)₃]可引发丙烯酸甲酯聚合,得到“活性”聚合,聚合物分子量与转化率为线性增加关系,分子量分布 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 $1.10\sim 1.21$ 。加入丙烯酸丁酯后即形成 P(MA-*b*-BA)嵌段聚合物,聚合反应机理:

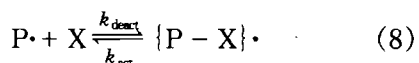


核磁共振氢谱(¹HNMR)及凝胶渗透色谱(GPC)证实聚合物链中有 95% 是活性的,因而得到聚合物分子量分布较窄。

增长链自由基由稳定自由基可逆钝化的体系,因引发反应速度不是足够快,产生偏离, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 一般大于 1.2,有机金属化合物的引入则使情况有一定改善。

2.2 由非自由基种对增长链自由基的可逆钝化

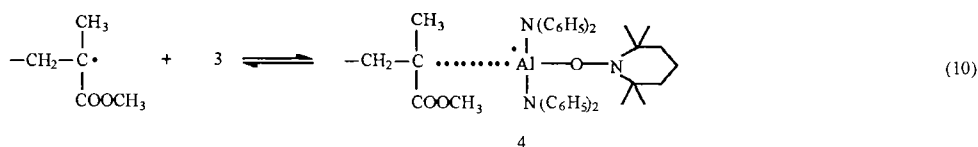
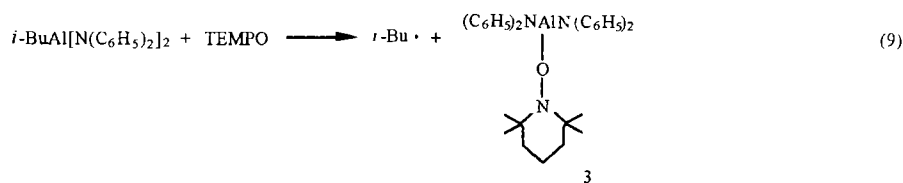
增长链自由基(P·)与非自由基种(X)可逆形成休眠的持久的自由基:



这里 X 的浓度与增长种 P· 浓度相等,所得到的持久的自由基浓度很高,这是与第一种途径不同的,比较成功的例子中 X 是有机金属铝化合物^[12,39,40]及过渡金属盐^[15,41]。

有机金属铝化合物存在两组分体系 *i*-BuAl[N(C₆H₅)₂]₂/TEMPO 与三组分体系(*i*-Bu)₃Al/Dpy/TEMPO。两个体系的共同点为体系中加入的稳定自由基(TEMPO)可活化有机金属铝化合物,使其与增长自由基可逆反应,达到控制聚合反应的目的。

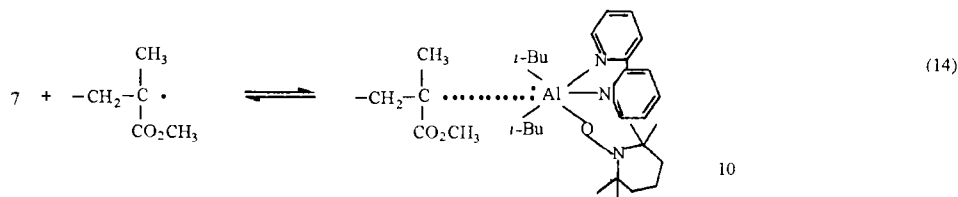
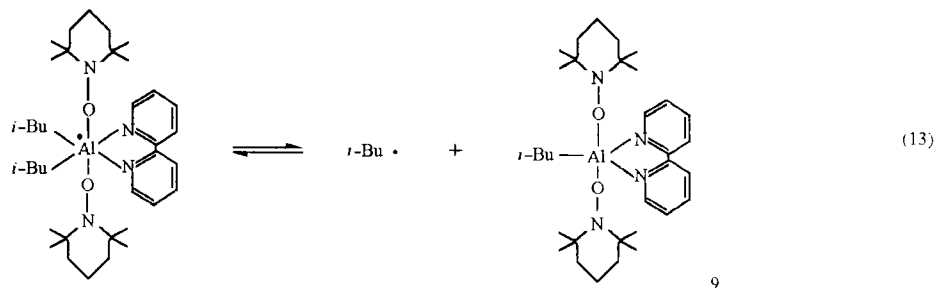
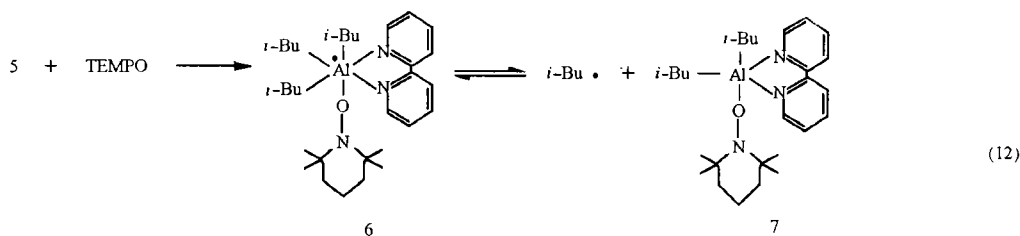
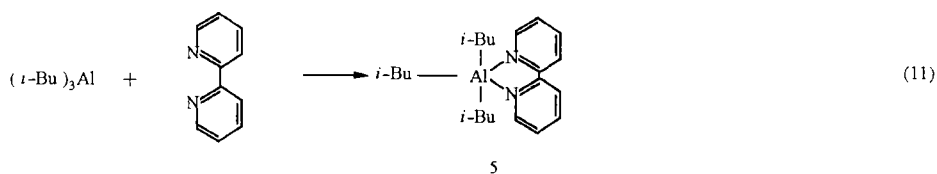
二组分体系 *i*-BuAl[N(C₆H₅)₂]₂/TEMPO(1:1),可引发 MMA 在室温聚合,聚合物分子量随转化率成线性增长, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.28$ ^[39]。在这里 TEMPO 活化了 *i*-BuAl[N(C₆H₅)₂]₂,加快了聚合速率:



$i\text{-Bu}\cdot$ 引发聚合, 三配位铝化合物 3 可逆稳定增长自由基, 形成持久的四配位自由基 4, 从而控制链增长。

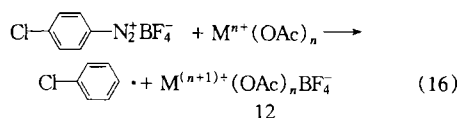
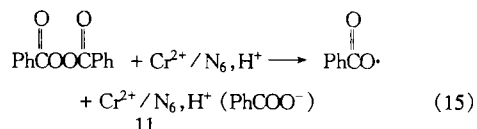
三组分体系 $(i\text{-Bu})_3\text{Al}/\text{Dpy}/\text{TEMPO}$ (1:1:2) 可在室温引发 MMA 与 VAc 聚合, 分子量随转化率增加, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 值 1.2 左右^[12,39], 而且得到嵌段聚合物, $\text{P}(\text{VAc}-b\text{-MMA})$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 1.48; $\text{P}(\text{MMA}-b\text{-VAc})$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n =$

1.27; $\text{P}(\text{VAc}-b\text{-St})$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.32$ ^[40]。研究表明, 引发反应速度较快, 与增长反应相当, 对反应控制较好, 一定条件下 (如三组分的比例控制, 特别是 TEMPO 用量、反应温度选择、TEMPO 加入前时间控制等等), 增长自由基的不可逆双分子终止可以忽略^[12]。三组分的反应与二组分的类似:



$i\text{-Bu}\cdot$ 引发聚合反应,可逆反应(12)、(13)、(14)一方面与自由基 6、8、10 相对稳定有关;另一方面也与 $\text{Al}-\text{O}$ 键较 $\text{Al}-\text{C}$ 键稳定易形成碳自由基有关。动力学测定证实确实存在这种可逆反应,聚合反应表观活化能由链增长反应活化能与活性种及休眠种之间可逆平衡的热焓共同组成^[12]。在这里要限制 TEMPO 用量,否则 TEMPO 将取代所有 $i\text{-Bu}$ 基,失去对反应控制。

应用过渡金属盐 $\text{M}(\text{OAc})_n$ (M 为 Rh 、 Cr 、 Co 、 Ru 、 Zr) 时,需要与氧化剂(BPO ^[15]及芳香重氮盐^[41])一起组成氧化还原体系来起作用。

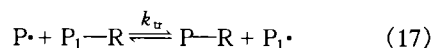


$\text{PhCOO}\cdot$ 、 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\cdot$ 可引发单体聚合,11、12 则可与增长自由基可逆反应,使其稳定,从而控制反应,使分子量随转化率增加。

所有的金属化合物体系的共同缺点是易发生副反应: β -提氢反应及电子转移(金属-碳键异裂)反应。选择适当配体,降低金属对质子的亲和力;选择适当的金属离子、单体则可限制电子转移^[10]。这个途径可能是获得自由基活性聚合的最佳方法。

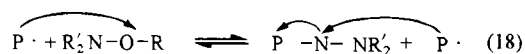
2.3 增长链自由基与转移剂之间的可逆退化转移及原子转移反应

在这里增长自由基($\text{P}\cdot$)有选择地迅速与转移剂(P_1-R)进行热力学中性反应,

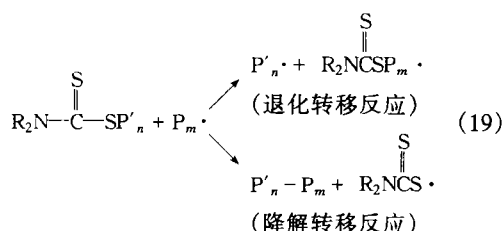


形成休眠种 $\text{P}-\text{R}$ 、具有链增长能力的新自由基 $\text{P}_1\cdot$,在这里 $\text{P}_1\cdot$ 结构、性质与 $\text{P}\cdot$ 相似, $\text{P}_1\cdot$ 与单体反应得到的 $\text{P}_m\cdot$,可与 $\text{P}-\text{R}$ 反应,交换反应十分快,终止链数与链总数相比很低时,可得到窄分布聚合物。为降低可能的双分子终止,自由基($\text{P}\cdot$ 及 $\text{P}_1\cdot$)的浓度必须足够低,也较

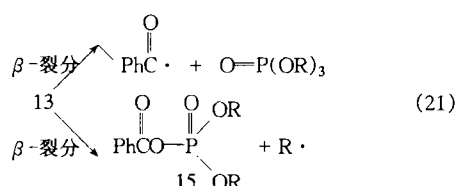
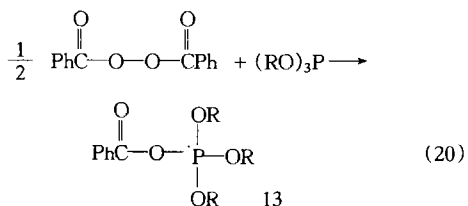
转移剂浓度低的多。所谓热力学中性意味着反应的 $\Delta G = 0$ 交换反应为可逆反应。第一条途径的某些例子可以运用在这里,所不同的是需要用过量的真正的自由基引发剂(BPO 、 AIBN),物种 P_1-R 不引发聚合,如以烷氧基胺作为转移剂, BPO 为引发剂的体系^[16]。

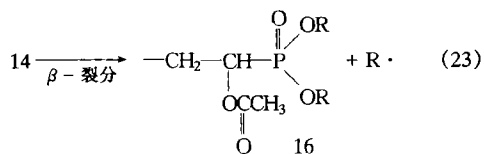
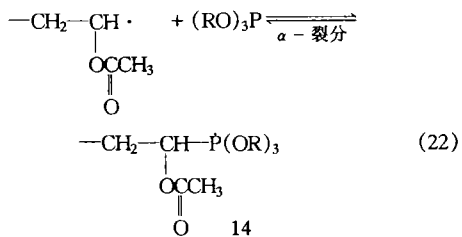


烷氧基胺可以是预先加入的,也可以是反应过程中产生的(由 TEMPO 与引发剂反应而得到)。Howell^[25] 利用 ESR 证实由乙苯与 TEMPO 形成的加合物受热时可分解产生 TEMPO,从而观察到信号。二硫代氨基甲酸酯类化合物则不是理想的转移剂,因为在热聚合条件下含 R_2NCSS 基团的链(P'_n)与链自由基($\text{P}_m\cdot$)除退化转移反应外,还存在降解转移:对聚合反应只有部分程度控制-可部分控制分子量,分子量分布控制不好^[11]。



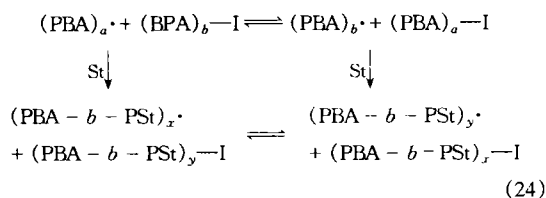
有机磷化合物也可用作转移剂^[43]。有机磷化合物可以是亚磷酸酯 $(\text{RO})_3\text{P}$ 、磷酸酯 $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$ (R 为 CH_3 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 、 $i\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 CF_3CH_2), $(\text{RO})_3\text{P}$ 与 BPO 或自由基反应形成自由基 13、14、15,13、14 可发生 α -、 β -裂分:





PhCO $\cdot$ 与R $\cdot$ 可引发聚合,而 ^{31}P NMR谱证实存在15及16表明发生交换反应,在整个过程中 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 值(1.6~1.7)不随单体转化率变化,而仅用BPO时, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 随转化率迅速增加,分子量下降。

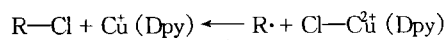
Matyjaszewski等^[43~45]则采用碘代烷(R—X)作为转移剂,如1-苯基碘乙烷(1-PEI)、全氟碘乙烷、全氟碘代异丙烷、碘代乙腈、碘代异丙烷等,这些碘代烷可以与自由基发生交换反应,获得聚合物,其分子量的实验值与计算值(聚合度 $DP_n = \Delta[M]/[R-X]$)很相符,且随转化率增加, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为1.4~1.6。加入第二单体则得到嵌段共聚物,如丙烯酸丁酯(BA)与苯乙烯(St)的嵌段共聚物。将1-PEI用于BA与St的无规共聚物,形成“活性”无规共聚物,转化率>50%后,聚合物分子量实验值接近理论计算值,这种实验值与理论值相符的特点是其他体系没有的。碘代烷与自由基交换反应不是足够快是影响聚合物分子量分布的主要因素。



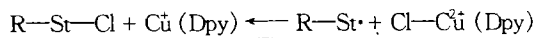
原子转移自由基聚合反应(Atom Transfer Radical Polymerization)则在氯化烷(R—Cl)、氯化亚铜(CuCl)、联二吡啶(Dpy)共同存在下产生^[46],聚合物分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)为1.3~

1.45,分子量随时间与转化率增加。在这个体系中,R—Cl为引发剂,CuCl与Dpy形成的络合物 $[\text{Cu}^+(\text{Dpy})]$ 在 Cu^+ 及 Cu^{2+} 氧化还原反应中起氯原子载体的作用, $\text{Cu}^+(\text{Dpy})$ 可与R—Cl及含氯原子的聚合物链(P—Cl)发生可逆的抽取氯原子的反应[式(25)],从而减少了链自由基的终止反应及不可逆转移反应,实现了对聚合反应的控制。

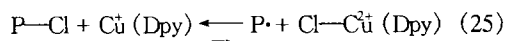
引发反应



↓ St



增长反应



3 结论

由前面的关于自由基“活性”聚合的条件、实现的途径的讨论可知,在严格条件下(快引发反应、增长自由基与休眠种之间可逆平衡)可以控制聚合反应,使分子量随时间、转化率的增加呈线性增加关系,得到分子量分布较窄的聚合物;加入第二单体后可形成嵌段共聚物或接枝共聚物。增长自由基可用稳定自由基或非自由基物种来可逆钝化,或与适当的转移剂进行可逆退化转移反应。引发反应不够快,可逆平衡的失衡是造成偏离活性的主要原因。

4 参考文献

- 1 Szwarc M. Nature, 1956, 178: 1168
- 2 Webster O W. Science, 1991, 251(4996): 887
- 3 Mijs W J, Addink R. Recl Trav Chim Pays-Bas, 1991, 110 (12): 526
- 4 冯新德. 高分子通报, 1990(2): 76
- 5 Feng X D. Preprints, Asia Symposium on Polymerization and Fine Polymers. April 20~25, 1995. Kaifeng, China: 5~9
- 6 Kabanov V A. J Polym Sci, Symposium, 1975(50): 71
- 7 Simionescu B C, Popa M, Ioan S. Polym Bull, 1982, 6(8,9): 415
- 8 Bigdeli E, Lenz R W, Oster B. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1978, 16(2): 469

- 9 Seymour R B, Stahl G A. J Macromol Sci Chem, 1981, A15 (5):815
- 10 Gaynor S, Greszta D, Shigemoto T. Polym Prep (Am Chem Soc, Div Polym Chem), 1994, 35(2):585
- 11 Greszta D, Mardare D, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1994, 27:638
- 12 Mardare D, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1994, 27:645
- 13 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M. Macromolecules, 1993, 26:2987
- 14 Otsu T, Matsunaga T, Kuriyama A. Eur Polym J, 1989, 25(7~8):643
- 15 Mardare D, Gaynor S, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1994, 35(1):700
- 16 Veregin R P N, Georges M K, Kazmaier P M. Macromolecules, 1993, 26:5316
- 17 Veregin R P N, Georges M K, Hamer G K. Polym Prep, 1994, 35(1):797
- 18 Georges M K, Saban M, Veregin R P N. Polym Prep, 1994, 35(2):737
- 19 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M. Polym Prep, 1994, 35(2):870
- 20 Mardare D, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1994, 35(1):778
- 21 Mardare D, Shigemoto T, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1994, 35(2):557
- 22 Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M. Polym Prep, 1994, 35(2):582
- 23 Keoshkerian B, Georges M K, Boils-Boissier D. Polym Prep, 1994, 35(2):675
- 24 Druliner J D. Macromolecules, 1991, 24:6079
- 25 Li I, Howoll B A, Ellaboudy A. Polym Prep, 1995, 36(1):469
- 26 Hauker C J, Carter K R, Hedrick J L. Polym Prep, 1995, 36(2):110
- 27 Kazmaier P M, Moffat K A, Georges M K. Macromolecules, 1995, 28:1841
- 28 Veregin R P N, Georges M K, Hamer G K. Macromolecules, 1995, 28:4391
- 29 Wayland B B, Posznik G, Mukerjee S L. J Am Chem Soc, 1994, 116:7943
- 30 Reghunadhan Nair C P, Chaumont P, Clouet G. J Macromol Sci-Chem, 1990, A27(6):791
- 31 Roha M, Wang H T, Harwood H J. Polym Prep, 1993, 34(2):582
- 32 Reghunadhan Nair C P, Clouet G. Macromolecules, 1990, 23:1361
- 33 Otsu T, Matsunaga T, Doi T. Eur Polym J, 1995, 31(1):67
- 34 Doi T, Matsumoto A, Otsu T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32:2911
- 35 Doi T, Matsumoto A, Otsu T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32:2241
- 36 Otsu T, Matsumoto A, Tazaki T. Polym Bull, 1987, 17:323
- 37 Otsu T, Tazaki T. Polym Bull, 1986, 16:277
- 38 Moad G, Rizzardo E, Solomon D H. Tetrahedron Lett, 1981, 22:1165
- 39 Mardare D, Matyjaszewski K. Macromol Rapid Commun, 1994, 15:37
- 40 Mardare D, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1993, 34(2):566
- 41 Mardare D, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1994, 35(2):555
- 42 Greszta D, Mardare D, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1994, 35(1):466
- 43 Wang J S, Gaymor S G, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1995, 36(1):465
- 44 Gaymor S G, Wang J S, Matyjaszewski K. Polym Prep, 1995, 36(1):467
- 45 Matyjaszewski K, Gaynor S, Wang J S. Macromolecules, 1995, 28:2093
- 46 Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117:5614

The Development of Living Radical Polymerization

Yang Xiaomin, Xu Shoujun, Qiu Kunyuan

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Summary The paper is concerned with the possibility and realizing approaches of living radical polymerization. It is required that growing radicals are in a dynamic equilibrium with the dormant species and a low stationary concentration. In these system the polymerizations have some nature of living polymerization, such as the linear increase of molecular weight with time and conversion and the formation of polymers with narrow molecular weight distribution and block copolymer.

Key words Radical, Living polymerization, Molecular weight distribution, Block copolymer