

综 述

原子转移自由基聚合的研究进展

郭建华 韩哲文 吴平平

(华东理工大学高分子材料系, 上海, 200237)

提要 综述了原子转移自由基“活性”聚合研究的进展, 包括采用的各种引发体系、聚合反应机理、动力学研究以及所合成的各种模型聚合物。通过原子转移自由基聚合可以方便地合成各种结构的模型聚合物, 包括窄分布的均聚物、交替、无规和渐变共聚物、特殊链端的聚合物、嵌段和接枝共聚物等。

关键词 原子转移自由基聚合, “活性”聚合, 自由基聚合, 模型聚合物

引言

活性聚合是高分子化学的重要技术, 是实现高分子设计, 合成具有特定结构和性能的高分子的重要手段。自由基聚合和其它聚合相比有一系列优点, 如它可以聚合的单体较多, 能使大多数单体对进行共聚, 聚合方法多, 反应条件较为温和, 比离子型聚合更适于工业化生产。然而, 自由基化学性质极活泼, 极易相互反应而终止, 要使其不发生链终止和转移反应极为困难。因此, “活性”自由基聚合的成功是高分子科学领域的重大进展。

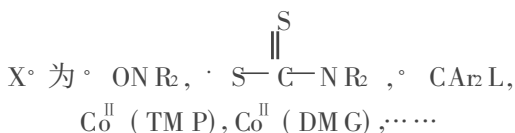
本世纪 70~80 年代, 这方面只有一些粗浅的探索性研究, 主要是通过形成非均相体系的物理方法来达到目的, 如特殊条件下的固相聚合、沉淀聚合、乳液聚合等。在这些体系中自由基被“包埋”而稳定, 抑制了终止反应。但只有个别成功的实例, 难以推广^[1,2]。

从 90 年代开始, 高分子化学家着重于研究通过化学方法实现对自由基聚合的控制, 这些方法具有比较广泛的适用性。由于动力学原因, 在自由基聚合中完全消除终止反应是不可能的。准确地说, 本文所讨论的聚合方法应称为“活性”或受控自由基聚合。虽然不同“活性”自由基聚合采用的引发体系不同, 但基本特征都

是由活性种与某种媒介物可逆反应生成比较稳定的休眠种。两者之间存在动态平衡, 此平衡必须大大倾向于休眠种一端, 使自由基平衡浓度很低, 大大抑制了双基终止反应。活性种和休眠种之间相互转变速率和增长速率之比是控制分子量分布的重要因素, 这一比值越高, 分子量分布越窄^[2~6]。

根据反应机理的差别, 可以把“活性”自由基聚合分为 4 类^[2~6]。

(1) 活性种与稳定自由基可逆结合成共价化合物, 即休眠种



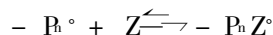
此休眠种中弱的共价键在适当温度下均裂, 生成活性种 ($-R_n^\bullet$) 和稳定自由基 $X^\bullet$ 。活性种与单体加成而增长。稳定自由基不能引发聚合, 只能与活性种可逆终止。这是最普遍的一类, 引发剂种类很多。二硫代胺基甲酸酯 (盐) 衍生物等有机硫化物常作为光引发剂^[4,5]。连二硝酸

郭建华 1991 年毕业于辽宁师范大学化学系, 1994 年获东北大学化学系应用化学专业硕士学位。随后进入华东理工大学高分子化学专业, 师从韩哲文教授, 攻读博士学位, 主要从事活性聚合的研究工作。

盐、芳基重氮酸盐、氰酸盐等与活泼的有机卤代物、芳基重氮化物等电子接受体能反应生成稳定的氧自由基,可以作为光引发剂^[2,4,7]。此外,多苯基乙烷和多苯基偶氮化合物可作为热引发剂^[2,4,7]。这三类物质是典型的引发转移终止剂(iniferter),聚合反应有一定的“活性”特征,但是副反应较多,产物的分子量分布较宽($M_w/M_n > 2$)。炔氧基胺类也可作为引发剂^[7]。

TEMPO(2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物)是稳定的氮氧自由基。BPO/TEMPO二元引发体系在一定温度下($> 120^\circ\text{C}$)引发苯乙烯聚合,得到窄分布的聚苯乙烯($M_w/M_n < 1.3$)^[2]。四(三苯甲基)卟啉-2,2-二甲基丙基合钴(II)[(TMP)CoCH₂C(CH₃)₃]和大环配位体钴(II)络合物[Co^{II}(DMG)]可引发丙烯酸酯类聚合,还合成了嵌段共聚物($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.3$)^[2,6]。

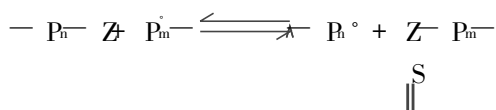
(2)增长自由基与非自由基物质可逆反应形成稳定自由基



Z为 Cr^{II}, Al^{III}, P(OR)₃, PR₃

这种情况较少。聚合体系如含有偶数电子的金属或有机金属化合物(Cr^{II}, Al^{III})以及含有磷等非金属的化合物往往属于这一类^[2~7]。

(3)再生转移聚合



Z为 I[•], °, SeAr, °, ONR, °, S—C—NR₂

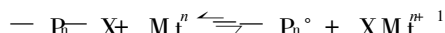
这种转移反应是热力学中性的,即 $\Delta G = 0$ 。休眠种($-P_n - Z$)与活性种($-P_n^\bullet$)之间发生链转移反应,又产生新的活性种($-P_n^\bullet$)和休眠种($-Z - P_m -$)。活性种与单体加成而增长。碘代烃和通常的自由基聚合引发剂(BPO、AIBN等)共同作用可以实现“活性”聚合。有机硒化合物和全氟代烷基碘代物也可以作为链转移剂。含有TEMPO及其衍生物、二硫代胺基甲酸酯衍生物的聚合也可能发生链转移反应^[2~4]。

上述三种方法都需要加入某种媒介物来控制高分子链端的反应活性,这些物质往往是相

当昂贵的。另外,这三种方法适用的单体较少^[8]。与以上三种方法比较,第四类“活性”自由基聚合—原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)适用于非常广泛的单体,是分子设计和合成模型聚合物的有效方法^[9]。

1 原子转移自由基聚合的概述

过渡金属催化的原子转移自由基加成反应是有机化学中合成C—C单键的有效方法。把这类反应用于高分子合成,就是原子转移自由基聚合^[9,11,16,18,21]。通常采用的引发剂是简单的有机卤代物。引发剂和聚合物链端都有卤原子,通过铜、钕等过渡金属催化剂的氧化还原反应实现卤原子的可逆转移。还原态过渡金属(M^I)从休眠种($-P_n - X$)夺取卤原子,生成活性种和氧化态过渡金属(M^{II})。活性种即



X为 Cl[•], Br[•], I[•]; M^I为 Cu^I, Ru^{II}, Fe^{II}

可与单体加成,又可从氧化态过渡金属化合物中得到卤原子变成休眠种。这一过程反复进行,生成长链高分子。由于降低了自由基浓度,阻滞了双基终止反应,导致“活性”聚合^[3,8,16]。

聚合产物的立体结构与典型的自由基聚合完全相同,反应体系中加入自由基聚合阻聚剂,亦可以使反应完全终止,证明它确是一种自由基聚合^[16,18]。原子转移自由基聚合具有“活性”聚合的所有特征,聚合过程中分子量随转化率呈线性增长。

具有诱导或共振稳定基团的有机卤代物都是有效的引发剂^[10]。绝大部分能进行自由基聚合的具有共轭结构的单体都能发生原子转移自由基聚合。某些含氮单体,如丙烯腈^[11]、丙烯酸N,N-二甲基胺基乙酯等,有可能与过渡金属催化剂配位,或者与引发剂形成季铵盐,对聚合反应产生不良影响。

原子转移自由基聚合大致可以分成两个研究体系。一个是美国Carnegie-Mellon大学的

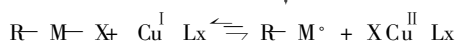
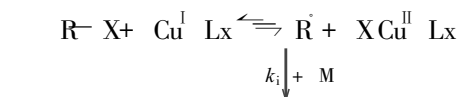
Matyjaszewski 研究小组和 Case Western Reserve 大学的 Percec 等人以卤化亚铜 CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 为催化剂, α, α' -联吡啶 (bpy) 及其衍生物为配位体, 以提高催化剂在聚合体系中的溶解度。他们的研究工作已取得重大进展^[8-19, 21-24]。另一个是日本学者 Mitsuo Sawamoto 等人以钨 (II) 化合物为催化剂, 有机铝化合物为助催化剂, 使卤原子顺利转移。目前有多篇论文发表^[25-29]。

2 卤化亚铜为催化剂的原子转移自由基聚合

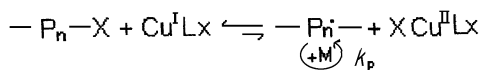
2.1 聚合机理

Matyjaszewski 和 Percec 等人以卤化亚铜为催化剂, 并加入 bpy 及其衍生物作为配位体, 不仅提高了催化剂在聚合体系中的溶解度, 并有可能影响氧化还原电位, 进而影响吸引卤原子的能力^[18]。被 bpy 及其衍生物配位的铜催化剂通过其氧化还原反应实现卤原子的可逆转移, 其反应机理可以表示如下^[8, 12, 18-20, 23]:

引发反应:



增长反应:



2.2 引发体系

Matyjaszewski 研究小组以活泼的有机卤代物为引发剂, CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 为催化剂, bpy 及其衍生物作为配位体, 构成三元引发体系。所采用的引发剂有活泼的卤代烃 (α -卤代苯乙烷、2-溴正丁烷、 α, α' -二溴二甲苯等) 和某些卤代酯、卤代腈^[8, 10-14, 16, 18-23]。Percec 等人则以多种对位取代的苯磺酰氯为引发剂, 也得到了满意的实验结果^[15, 17]。

最近, 王锦山 (Wang Jin-shan)^[9]以通常的

自由基引发剂 AIBN、 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{bpy}$ 构成三元引发体系, 得到了窄分布的聚苯乙烯 ($M_w/M_n \approx 1.3$)。其中, CuCl_2 的用量是 AIBN 的 10 倍。 CuCl_2 向初级自由基和链自由基提供氯原子, 其本身被还原成 CuCl , 也能实现氯原子的可逆转移。同样的引发体系应用于丙烯酸甲酯, 但产物的分子量分布较宽。使用微量的 AIBN, 并加入合适的卤代物 (2-氯丙腈等) 作为共引发剂可以解决这一问题。AIBN 的用量是 2-氯丙腈的 1%。

2.3 动力学研究结果

$$R_p = -d[\text{M}]/dt = k_p [\dot{\text{P}}][\text{M}] = k_p^{\text{app}} [\text{M}] \quad (1)$$

$$-d\ln[\text{M}]/dt = k_p^{\text{app}} \quad (2)$$

其中 k_p^{app} 是表观增长速率常数, k_p 稳定自由基浓度 $[\dot{\text{P}}]$ 可由表观增长速率常数和自由基增长速率常数 k_p 的比值求得^[12, 14, 18]。

$$[\dot{\text{P}}] = k_p^{\text{app}}/k_p \quad (3)$$

结果表明, 在相同的实验条件下, $[\text{P}_{\text{MA}}] > [\text{P}_{\text{St}}] \approx [\text{P}_{\text{MA}}], [\text{P}_{\text{BA}}] > [\text{P}_{\text{BA}}]$ ^[10, 20]。据此可以推断单体结构对于聚合反应速率的影响。可以认为, 由于在增长过程中存在一个势垒较低的活性种和休眠种的互变平衡, 自由基越活泼, 越容易转变为休眠种, 因而自由基平衡浓度越低, 聚合反应速率越低^[20]。

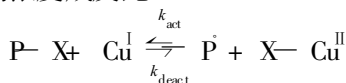
表现增长速率常数与引发体系各组分的浓度有关。在非均相体系中, k_p^{app} 可以表示为^[10]:

$$k_p^{\text{app}} = k[\text{RX}]^b[\text{CuX}]^c[\text{L}]^d[\text{CuX}_2]^e \quad (4)$$

$$\ln k_p^{\text{app}} = \ln k + a \ln[\text{RX}]_0 + b \ln[\text{CuX}]_0 + c \ln[\text{L}]_0 + d \ln[\text{CuX}_2]_0 \quad (5)$$

以 α, α' -联吡啶 (bpy) 为配位体时苯乙烯的聚合^[10]和 4,4'-二特丁基- α, α' -联吡啶 (dTbpy) 为配位体时丙烯酸甲酯的聚合^[12], 由于催化剂不完全溶解, 形成非均相催化体系。 k_p^{app} 与引发剂浓度 $[\text{RX}]_0$ 成正比。 CuX 、 CuX_2 和配位体的浓度影响较小。在 St 本体聚合时, CuX 和 bpy 的浓度指数分别是 0.4 和 0.6^[10, 12]。

以 4,4'-二(5-壬基)- α,α' -联吡啶(dNbpy)为配位体,能使催化剂完全溶解,形成均相催化体系。实验结果表明,表观增长速率常数 k_p^{app} 与引发剂、卤化亚铜和配位体的浓度成正比,而与卤化铜的浓度成反比^[12, 14]。



$$K = k_{act} / k_{deact} = [P \cdot][X-Cu^{II}] / [Cu^I][P-X] \\ = [P \cdot][X-Cu^{II}] / [Cu^I][R-X] \quad (6)$$

$$R_p = k_p [M][P \cdot] = k_p K_e [M][R-X][Cu^I] / [X-Cu^{II}] = k_p^{app} [M] \quad (7)$$

其结果符合由动力学公式(6)和(7)导出的公式(8)

$$k_p^{app} = k_p [P \cdot] = k_p K_e [R-X][Cu^I] / [X-Cu^{II}] \quad (8)$$

通常,卤化亚铜中含有 1%~2% 的卤化铜,能够与自由基迅速反应变成休眠种。如果用高纯的卤化亚铜作催化剂,产物的分子量分布会有所加宽^[12, 14]。

对 St/M A/M M A/B A 等多种单体的动力学研究表明,当转化率达到 90% 时,由于自引发、不可逆转移和终止反应形成的链少于 5%,证明 ATRP 确是一种“活性”聚合^[10, 16]。

2.4 溶剂和配位体的影响

溶剂的性质影响单体、聚合物和催化剂在体系中的溶解度,对反应速率、单体转化率和分子量分布有明显的影响^[11]。以 bpy/dTbpy 作配位体时,铜催化剂不能完全溶于聚合介质中,形成非均相催化体系;以 dNbpy 等联吡啶衍生物作配位体可以使催化剂完全溶解。通常均相体系可较好地控制产物的分子量和分子量分布^[8, 9, 12, 17, 19]。

2.5 聚合反应温度

用卤化亚铜作催化剂时,聚合温度常较高(100°C±30°C)。bpy 作配位体时,如以有机溴代物为引发剂,反应温度相对较低(<110°C),产物的分子量分布较窄($M_w/M_n = 1.10 \sim 1.35$);以有机氯代物为引发剂,有时聚合温度高达 130°C,产物的分子量分布较宽($M_w/M_n =$

1.3~1.55)^[10]。

有人曾计算出,当苯乙烯均相聚合时,以 α -溴代苯乙烷为引发剂,活性种和休眠种之间相互转变的活化能为 0KJ/mol;以 α -氯代苯乙烷为引发剂,则为 25KJ/mol^[4]。

2.6 模型聚合物的制备

2.6.1 均聚物 采用这类 ATRP 方法可以使苯乙烯、丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类等单体聚合,合成分子量 $10^3 \sim 10^5$,且分布较窄的均聚物($M_w/M_n = 1.04 \sim 1.55$)^[8, 9, 11, 12, 15~20, 22]。丙烯腈聚合时,由于高分子链上的腈基与铜催化剂配位,使反应速率逐渐降低,其动力学现象与其它单体有明显的差别^[12]。

如以 α,α' -联吡啶的长链烷基衍生物作配位体可能使铜催化剂完全溶解,可合成分子量分布很窄的聚苯乙烯和聚丙烯酸酯($M_w/M_n \approx 1.05$),可代替阴离子聚合物作 GPC 标样^[8, 19]。均相 ATRP 用于合成分子量为 50,000~80,000 的分布极窄的多种聚合物。在此分子量以上,由于副反应而使分子量分布加宽^[8]。

2.6.2 无规、渐变和交替共聚物 ATRP 的无规共聚也以一种受控方式进行。在适宜的条件下,可以使 St/M A/St/M M A 和 M M A/M A 等单体对共聚,得到窄分布的无规共聚物^[21]。

既然 ATRP 是一种“活性”聚合方法,向聚合体系中以一定的速率逐渐加入第二单体合成渐变共聚物是可能的。以 2-溴异丁酸乙酯为引发剂,向苯乙烯聚合体系中逐渐加入甲基丙烯酸甲酯,制得 St/M M A 渐变共聚物,产物中苯乙烯的含量逐渐降低($M_w/M_n = 1.12 \sim 1.3$)^[21]。

异丁烯、异丁基乙烯基醚等电子给予体与丙烯酸甲酯等电子接受体聚合,合成了交替共聚物($M_w/M_n \approx 1.5$)。由于电子给予体和电子接受体之间的相互作用使反应可在 50°C 下进行^[24]。

2.6.3 具有特殊链端的聚合物 选择合适的单官能团或双官能团引发剂,可制备链端具有一两个卤原子的聚合物。卤原子可通过亲核取

代反应转变成其它官能团,如 $-\text{COOH}-\text{OH}-\text{NH}_2$ 等。采用带有官能团的卤代物作引发剂,也可以在产物中引入多种官能团,如 $-\text{COOH}-\text{OH}-\text{CN}$ 可聚合的乙烯基及作为标记的萘基和蒽基等^[21~23]。

Percec等人^[15,17]以多种对位取代的苯磺酰氯为引发剂,在聚合物一端引入苯磺酰基。Matyjaszewski等人用 α -卤代丙烯酸作引发剂,合成了一端是烯丙基,另一端是卤原子的聚苯乙烯。在THF溶液中,在三甲基硅叠氮化合物和氟化四丁基胺作用下,卤原子可被叠氮基团取代。如以溴端基高分子为原料,反应可在室温下进行;以氯端基高分子为原料,则需加热到 50°C 。以 CH_2Cl_2 为溶剂, TiCl_4 为催化剂,加入烯丙基三甲基硅,在室温下可以把卤原子转变成烯丙基^[22]。另外,用氯代醋酸乙烯酯为引发剂,得到醋酸乙烯酯端基的聚苯乙烯(VAC-PS)^[23]。

2.6.4 嵌段共聚物 采用预制的末端含有卤原子的大分子作大引发剂,或者用顺序加料法,可合成多种二嵌段(AB)和三嵌段(ABA-ABC)共聚物。若用第一种方法,必须用大量的第二单体或合适的溶剂溶解预聚体^[21]。用以上原理合成了窄分布的PS-*b*-PMA二嵌段共聚物^[18,21]。以 α, α' -二溴二甲苯为双官能团引发剂,先使丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯聚合,待其基本消耗掉以后,再加入丙烯腈,合成了两种ABA型三嵌段共聚物($M_w/M_n = 2\sim 3.5$)^[11]。

2.6.5 接枝共聚物和高度分支的聚合物 在

DMSO溶液中,以AIBN为引发剂,使ATRP的产物,即带有醋酸乙烯酯端基的聚苯乙烯(VAC-PS)与N-乙烯基吡啶(NVP)在 60°C 下共聚,得到了主链具有亲水性,支链具有憎水性的NV P/VAC-PS接枝共聚物^[23]。

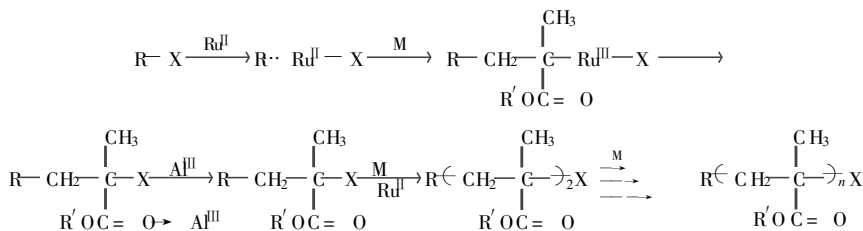
对氯甲基苯乙烯是一种具有特殊结构的单体,每一个单体分子含有一个可聚合的乙烯基和一个起引发作用的苄基氯。由于这种特殊的结构,其自聚合反应的产物是高度分支的大分子($M_w/M_n = 1.4$)。每一个大分子具有一个乙烯基和与结构单元数目相等的氯原子。由对氯甲基苯乙烯与普通的单体(S_t MMA等)共聚得接枝共聚物^[13]。

2.6.6 星形聚合物 用适宜的多官能团引发剂,可制得末端具有卤原子的星形聚合物或共聚物。以六溴代六甲苯为引发剂,合成了(PS)₆ (PMA)₆ (PMM A)₆等六臂星形聚合物($M_w/M_n < 1.3$)^[21]。对氯甲基苯乙烯自聚产物作为多官能团引发剂,加入丙烯酸丁酯等,也合成了多臂星形聚合物^[13]。

3 钌(II)化合物为催化剂的原子转移自由基聚合

3.1 聚合机理

日本的Mitsuo Sawamoto等人以二氯化三(三苯基膦)合钌(II) [$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$]为催化剂,有机铝化合物为助催化剂,也使甲基丙烯酸酯类单体发生原子转移自由基聚合。其反应机理可表示如下:



Ru^{II} 为 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$; Al^{III} 为 $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$, $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$; ODBP为 $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; M 为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$

首先,在 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 的催化作用下,引发剂中的一 $\text{C}-\text{X}$ 或一 SO_2-Cl 键均裂产生自由基 $\text{R}^\cdot$,同时钌催化剂从二价态氧化为三价态。自由基 $\text{R}^\cdot$ 与单体加成后又夺取氯原子,形成一端带有卤原子的 1:1 加成物,而钌催化剂又被还原成二价态。1:1 加成物不能进一步与单体反应。有机铝化合物能够与羰基配位,从而使一 $\text{C}-\text{X}$ 键活化,有利于卤原子在活性种和休眠种之间的可逆转移。通过一系列加成反应,最终形成末端带有卤原子的聚合物。在反应过程中,增长自由基可能与钌化合物配位而稳定^[25-29]。

王锦山等发现,不加任何引发剂,在 130°C 时,好几种单体在 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 作用下也能发生原子转移自由基聚合^[10]。

3.2 引发剂

最早采用的引发剂是四氯化碳^[26-29]。以 α -卤代羰基化合物 ($\text{CCl}_2\text{COCH}_3$, $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 等)作引发剂引发效率较高,并有可能得到分布极窄的聚合物 ($M_w/M_n < 1.1$)。对位取代的苯磺酰氯作为引发剂时,通常引发速率较慢,引发效率低,产物的分子量高于计算值。苯环上取代基的性质对引发效率有较大的影响^[27]。

3.3 有机铝化合物

不同的有机铝化合物,由于其路易斯酸强度不同,对聚合速率有不同程度的影响。常用的有机铝化合物有二(2,6-二特丁基苯氧基)甲基铝 $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$ 和异丙醇铝 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 两种,以 $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$ 为助催化剂时,反应温度通常为 60°C ,聚合速率较快,后期由于它的分解使反应速率逐渐降低,以 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 为助催化剂,聚合温度较高 (80°C),反应速率较慢,产物的分子量分布更窄^[26,28]。

3.4 模型聚合物

钌化合物为催化剂的方法适用于具有羰基的单体,主要研究的有甲基丙烯酸酯类(包括 MMA , EMA , BMA)。以四氯化碳和对位取代的苯磺酰氯为引发剂,可以得到 $M_w/M_n = 1.2$

~ 1.5 的聚合物^[26-29]。选择适合的 α -卤代羰基化合物 ($\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$) 为引发剂, $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 为助催化剂,在适宜的实验条件下,合成了分子量分布极窄的聚合物 ($M_w/M_n < 1.1$)。以四氯化碳为引发剂还合成了 $\text{PMM A}-b\text{-PBMA}$ 二嵌段共聚物以及 $\text{PMM A}-b\text{-PBM A}-b\text{-PMM A}$ 三嵌段共聚物 ($M_w/M_n \approx 1.2$)。这种三嵌段共聚物具有热塑弹性体的性质^[28]。

4 结束语

原子转移自由基聚合经过数年研究已经取得了重大进展。利用这一新的“活性”聚合方法,可合成各种新型的高分子化合物和高分子材料。如严格控制实验条件,还可以合成类似阴离子聚合那样分布极窄的聚合物,这是高分子化学领域的重大突破。这类方法适用的单体多,操作条件较温和,在分子设计领域必将得到广泛应用。

5 参考文献

- 1 张慰盛. 高分子通报, 1993(1): 29~33
- 2 杨晓敏, 许守军, 丘坤元. 高分子通报, 1996(3): 166~173
- 3 Krzysztof M. Poly Prep, 1996, 37(1): 325~326
- 4 Dorota G, Daniela M, Krzysztof M. Macromol, 1994, 27(3): 638~644
- 5 Krzysztof M. J M S-Pure Appl Chem, 1994, A31(18): 989~1000
- 6 Scott G, Dorota G, Daniela M, et al. J M S-Pure Appl Chem, 1994, A31(11): 1561~1578
- 7 Davis T P, Haddleton D M, Richards S N. J M S-Rev Macromol Chem Phys, 1994, C34(2): 243~324
- 8 Timothy E P, Jianhui Xia, Teresa A, et al. Sci, 1996, 272(5263): 866~868
- 9 Jinshan Wang, krzysztof M. Macromol, 1995, 28(22): 7572~7573
- 10 Jinshan Wang, krzysztof M. Macromol, 1995, 28(23): 7901~7910
- 11 Seong M J, Scott G G, Krzyjasztof M. Poly Prep, 1996, 37(2): 272~273
- 12 Hyunjong P, Krzysztof M. Poly Prep, 1996, 37(2): 274~275

- 13 Scott G G, Shane Z E, Anthony K, et al. Poly Prep, 1996, 37(2): 413~ 414
- 14 Jianhui Xia, Krzysztof M. Poly Prep, 1996, 37(2): 513~ 514
- 15 Virgil P, Boydan B. Macromol, 1995, 28(23): 7970~ 7972
- 16 Jinshan Wang, Krzysztof M. Poly Mat Sci Eng, 1995, 73 414~ 417
- 17 Virgil P, Bogdan B, Andreas N, et al. Macromol, 1996, 29 (10): 3665~ 3668
- 18 Jinshan Wang, Krzysztof M. J Am Chem Soc, 1995, 117 (20): 5614~ 5615
- 19 Timothy E P, Jianhui Xia, Tereas A, et al. Poly Prep, 1996, 37(1): 575~ 576
- 20 张文骅,左亚君,吴平平,韩哲文,功能高分子学报, 1997, 10(1): 1~ 6
- 21 Jinshan Wang, Dorota G, Krzysztof M. Abs Pap Am Chem Soc, 1995, 210(2): 227~ 228
- 22 Yoshiki N, Scott G G, Krzysztof M. Poly Prep, 1996, 37 (1): 577~ 578
- 23 Kathryn L B, Scott G G, Krzysztof M. Poly Prep, 1996, 37 (1): 571~ 572
- 24 Simion C, Krzysztof M. Poly Prep, 1996, 37(1): 573~ 574
- 25 Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, et al. Macromol, 1995, 28(5): 1721~ 1723
- 26 Ando T, Kato M, Kamigaito M, et al. Macromol, 1996, 29 (3): 1070~ 1072
- 27 Ando T, Kato M, Kamigaito M, et al. J Poly Sci Part A Poly Chem, 1996, 34(17): 3585~ 3589
- 28 Kotani Y, Kato M, Kamigaito M, et al. Macromol, 1996, 29(22): 6979~ 6982
- 29 Sawamoto M, Kato M, Kamigaito M, et al. Poly Prep, 1995, 36(1): 539~ 540

The Development of Atom Transfer Radical Polymerization

Guo Jianhua, Han Zhewen, Wu Pingping

(Department of Polymer Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Summary This review article systemtically summarizes the important advances in atom transfer radical polymerization (ATRP), including various initiating systems, mechanism, kinetic investigation and the model polymers synthesized by this method. Simple organic halides are used as initiators. This new technique empolys redox process with transition metals in which a halogen atom is transferred reversibly between transition metal and polymer chain end. A low stationary concentration of growing radicals is in a fast dynamic equilibrium with the dormant species, so bimolecular termination is minimized. There're two types of ATRP. One is catalyzed by CuX, the other is catalyzed by RuCl₂(PPh)₃. Generally, ATRP is useful for synthesizing various polymers with molecular weights of 10³ to 10⁵ and low dispersites. This technique has been used to polymerize many kinds of vinyl monmers; to prepare random, gradient, alternating, block and graft copolymers; and to synthesize macromolecules with various topologies (branched, hyperbranched and star polymers).

Key words Atom transfer radical polymerization, “ Living ” polymerization, Radical polymerization, Model polymers