

可逆加成—断裂链转移活性自由基聚合

王艳君, 王玉霞, 袁才登, 曹同玉

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 介绍了可逆加成—断裂链转移(Reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT)活性自由基聚合的反应机理、聚合动力学和特点, 对 RAFT 试剂的选择和制备作了简要介绍, 并综述了 RAFT 聚合的发展动态及应用状况。

关键词: 活性自由基聚合; 双硫酯; 加成—断裂链转移; 休眠种

自 20 世纪 70 年代高分子化学家就致力于活性自由基聚合的研究^[1]。所谓活性自由基聚合并不是活化自由基, 而是放慢反应速度, 使之具有可控性。当时的主要思路是通过物理方法来实现聚合反应的可控性: (1)降低自由基的易动性, 如将生长着的自由基沉淀出来或用微凝胶将其包住, 使其在固定的场所进行聚合^[2~4]; (2)在高粘度溶剂及冻结状态下聚合, 来阻止双基终止^[5]。这些方法虽可以使自由基寿命延长, 但有可能导致聚合反应不按自由基机理进行, 或者仍无法控制聚合物的分子量, 所以并不是自由基聚合活性化的有效措施。活性自由基聚合研究真正的突破性进展是在 1982 年天津隆行等^[6]提出 Iniferter 的概念, 并将其应用于活性聚合。这种方法从化学角度实现了对自由基活性及其链增长反应的控制, 使对活性自由基聚合研究进入了一个新的发展阶段。进入 90 年代后, 先后出现了 TEMPO 体系^[7]、原子转移自由基聚合^[8](ATRP)以及可逆加成—断裂链转移(Reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT)自由基聚合^[9~11]。

1 RAFT 反应机理

Rizzardo^[12]提出的可逆加成—断裂链转移活性自由基聚合的机理如下:



其中 $\text{P}_n \cdot$ 和 $\text{P}_m \cdot$ 分别是链长为 n 和 m 的活性链自由基链; $\text{R} \cdot$ 是由链转移剂产生的新的活性自由基, 它可以继续引发聚合; RA 、 P_nA 和 P_mA 是认为具有相同活性的链转移剂。其中聚合物链段 $\text{P}_n \cdot$ 或 $\text{P}_m \cdot$ 即可以结合到链转移剂上形成休眠种, 又可以从链转移剂分子上断裂形成活性自由基链并继续引发聚合反应, 故称该活性聚合反应为“可逆加成—断裂链转移活性自由基聚合(RAFT 聚合)”。

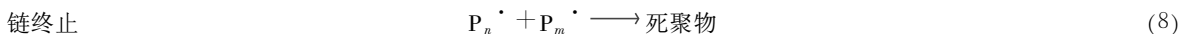
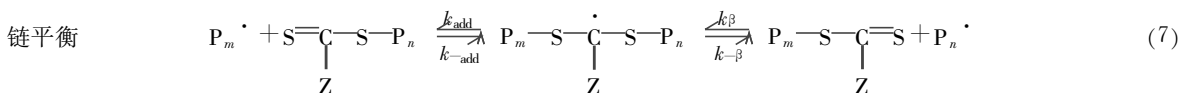
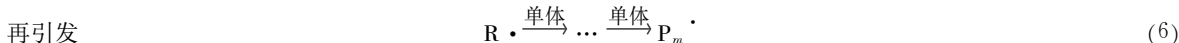
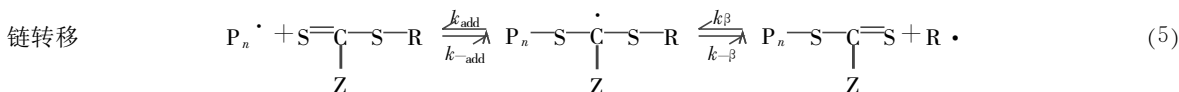
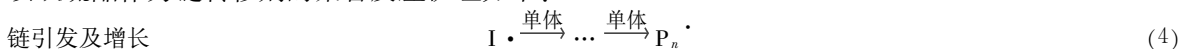
活性链自由基 $\text{P}_n \cdot$ 由引发剂引发并通过链增长形成, 它们能够与链转移剂 RA 发生可逆反应, 形成一种自由基 $\text{P}_n\text{A}(\cdot)\text{R}$ 中间体(即休眠种), 休眠种可以分解产生自由基 $\text{R} \cdot$ (它可以再次与单体引发反应)和一种新的链转移剂 P_nA 。这种新的链转移剂 P_nA 和初始的链转移剂 RA 具有相同的

基金项目: 本工作获国家留学基金资助;

作者简介: 王艳君(1964—), 女, 天津人, 天津大学化工学院副教授, 博士, 主要从事高分子科学方面的工作。

链转移特性,它们可与其它活性自由基 $P_m \cdot$ 发生反应,再形成休眠种 $P_n A(\cdot)P_m$,并进一步分解生产自由基 $P_n \cdot$ 和链转移剂 $P_m A$,而 $P_m A$ 也与 RA 具有相同的链转移特性。这一循环过程提供了一个链平衡机理,使自由基聚合中的活性链增长过程得以控制。这就是所谓活性自由基聚合反应的特征。

RAFT 聚合能够成功实现的关键在于找到一种合适的化合物作为链转移剂,该化合物应该具有高链转移常数和特定的结构。双硫酯类化合物具有以上特点,可作为 RAFT 聚合的有效链转移剂。以双硫酯作为链转移剂的聚合反应机理如下:



由式(4)~(8)可以看出,RAFT 通过与活性链末端结合而形成休眠种。一旦 RAFT 试剂参加反应并被消耗,活性种和休眠种之间的平衡便建立起来。聚合体系的反应活性与 RAFT 的链转移常数 $C_{tr,RAFT}$ 密切相关,当 $C_{tr,RAFT} \gg 1$ 时,产物的数均分子量会随单体转化率的提高而线性增大,且聚合产物的分子量分布系数会变小。但是,和所有的自由基聚合反应一样,RAFT 聚合也受双基终止的影响,聚合物中会残留一些双基终止的死聚物,这是使聚合产物分子量分布变宽的主要因素;在制备嵌段及星型聚合物时,这些留在产物中的线性低分子量死聚物,还会影响产物的质量。为了抑制反应过程中死聚物的形成,需要在不影响聚合速率的前提下,把引发剂用量减小到最小值。但如果 RAFT 体系中自由基的浓度远远小于链转移剂的浓度,会导致本体聚合和溶液聚合中的聚合反应速率极慢。在乳液聚合反应中,因乳胶粒的隔离效应会将活性自由基隔开,这就大大减少了双基终止机会,故可以适当提高引发剂浓度,解决聚合反应速率太低的问题。

当再引发速率大于或等于链增长速率时,聚合体系中有无 RAFT 试剂时聚合速率相差不大 ($\pm 20\%$)。但在一些情况下会出现 RAFT 试剂的阻滞效应,比如当以 $\text{PhC}(=\text{S})\text{S}(\text{CH}_2)\text{Ph}$ 为链转移剂时,在较高浓度下,或在乳液聚合初级阶段会出现聚合反应速率减慢的现象^[13]。根据 RAFT 反应机理,其可能原因为:

- (1) 休眠种中自由基 $\text{R} \cdot$ 或 $P_n \cdot$ 断裂离去速率较慢;
- (2) 断裂后所生成自由基的再引发速率慢;
- (3) 由于 RAFT 试剂的链转移常数太大,自由基 $\text{R} \cdot$ 或 $P_n \cdot$ 与 RAFT 试剂反应而不是与单体进行加成聚合反应。

在 RAFT 聚合体系中。反应条件的选择很重要,不仅要考虑引发剂浓度,单体加入方式和加入速度,还要认真选择聚合介质、表面活性剂、添加剂等,因为向这些物质的链转移会导致聚合物链端活性基团失活,因此要求活性自由基链向它们的转移常数非常小。

2 RAFT 试剂的分子设计和选择

2.1 RAFT 试剂的设计与制备

RAFT 顾名思义,是一种可逆加成-断裂链转移剂,其分子结构中应同时包括易发生加成反应和断裂反应的化学键。澳大利亚的 Rizzardo 研究小组^[14]在 1988 年曾经报道了以烯丙基硫化物作链转移剂的加成-断裂自由基聚合,但由于烯丙基硫化物的链转移常数小,而且链转移反应不可逆,只能在低单体转化率下(<20%)得到端基为碳碳双键 C=C 的低聚物。在以后的工作中,他们又合成了一系列化合物用于活性自由基聚合反应研究,提出了如图 1 所示的链转移剂的基本结构。

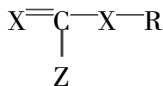


图 1 RAFT 试剂的基本结构

式中: $\text{X}=\text{CH}_2$ ^[15~17], $\text{S}; \text{Z}=\text{Ph}, \text{CH}_3\text{NR}'_2, \text{OR}', \text{SR};$

$\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}, \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}, \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}, \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{C}_3\text{H}_5\text{OH},$
 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}, \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{C}_2\text{H}_4\text{COONa}$

RAFT 试剂的链转移常数大小取决于基团 X、Z 及 R 的结构和性质。当 X 为硫(S)时,即链转移剂为双硫酯类化合物时,RAFT 试剂的链转移常数较大^[13];Z 是可以活化碳硫双键 C=S 的基团;R 是易离去基团,离去后形成的自由基 R·可以再引发聚合反应。

由于 RAFT 试剂结构复杂,没有市售的双硫酯类 RAFT 试剂,需自己合成。RAFT 试剂的制备过程涉及多步有机合成。现有文献多采取先制备 Grignard 试剂后进行加成的方法^[12],即首先通过镁屑和溴苯的反应制得 Grignard 试剂;然后使之与二硫化碳加成;反应所得混合液再与苯乙烯、氯化苄或 α -甲基苯乙烯进行反应,制得一系列具有不同 R 基团的粗产物,经分离提纯后得到具有不同结构的 RAFT 试剂。

2.2 RAFT 试剂的选择

确定 RAFT 试剂种类和用量是 RAFT 活性聚合反应的关键。Moad^[18]等以不同浓度的 $\text{Ph}(\text{S})\text{CSC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ 作为 RAFT 试剂进行苯乙烯活性聚合,结果表明,体系中 RAFT 试剂浓度越小,所得到的聚合产物分子量分布越宽。提高 RAFT 试剂的浓度,可以使得到的聚合物分子量分布变窄,但平均分子量会降低。

根据 Mayo 方程^[19]在有链转移剂参与的反应中,链转移常数(C_{tr})等于链转移速率常数(k_{tr})与链增长速率常数(k_p)的比值,如式(9)所示:

$$C_{tr} = k_{tr}/k_p \quad (9)$$

对于 RAFT 试剂参与的链转移反应,考虑到反应是可逆过程,同时涉及到离去基团的断裂离去反应,链转移速率常数 k_{tr} 可表示为^[20]:

$$k_{tr} = k_{add} k_{\beta} / (k_{-add} + k_{\beta}) \quad (10)$$

式中 k_{add} 和 k_{-add} 分别为活性自由基向链转移剂进行可逆链转移并形成休眠种的正、逆反应速率常数。 k_{β} 为基团 R 自休眠种中解离的离去速率常数。由方程式(9)和(10)不难理解,对于双硫酯类的化合物来说, C_{tr} 随着 Z 和 R 的变化而变化,其变化范围从小于 0.01 到 1000 以上跨越了 5 个数量级。基团 Z 对碳硫双键 C=S 的活化能力越强,越有利于自由基向链转移剂的转移反应,休眠种生成速率常数 k_{add} 越大;基团 R 越容易从休眠种中解离出来, k_{β} 越大。二者的结果都使 k_{tr} 增大,最终的链转移常数 C_{tr} 提高。表 1 和表 2 中的数据分别反映了不同取代基 Z 及 R 对链转移常数的影响规律。

由表 1 可以看出基团 Z 的活性变化顺序:Z 为芳香基团时活性最大,其次是烷基,Z 为一 OPh 和一 NH₂ 时活性最小。

由表 2 可以看出,空间效应和取代基的极性是影响 R 离去能力的两个重要因素。一般说来,空间位阻越大,基团 R 越容易从休眠种中解离离去,如当基团 R 为 C(CH₃)CH₂C(CH₃)₃ 时, C_{tr}=0.4;而当空间位阻下降,R 为 C(CH₃)₃ 时, C_{tr}则仅为 0.03;取代基 R 的极性越大,也越容易离去,例如 R 为 C(CH₃)₂CN 时, C_{tr}=13;而当取代基 R 极性下降,例如为 C(CH₃)₂Ph 时, C_{tr}也明显下降到 10。

表 1 双硫酯(ZC(=S)SCH₂Ph)用于苯乙烯聚合时
对应于不同 Z 基团的链转移常数(110℃)^[18]

取代基 Z	链转移常数
Z=Ph	26 ^a
Z=SCH ₂ Ph	18 ^a
Z=CH ₃	10 ^a
Z=Pyrrrole	9 ^a
Z=OC ₆ F ₅	2.3
Z=Lactam	1.6
Z=OPh	0.72
Z=N(C ₂ H ₅) ₂	0.01 ^b

a: C_{tr}=lg[RAFT]/lg[M]; b: 聚合反应温度为 80℃。

表 2 双硫酯(PhC(=S)SR)用于 MMA 聚合时
对应于不同 R 基团的链转移速率常数(60℃)^[18]

取代基 R	链转移常数
R=C(CH ₃) ₂ CN	13 ^a
R=C(CH ₃) ₂ Ph	10 ^a
R=C(CH ₃) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	2
R=C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	0.4
R=CH(CH ₃)Ph	0.16
R=C(CH ₃) ₃	0.03
R=CH ₂ Ph	0.03

a: C_{tr}=lg[RAFT]/lg[M]。

在选择 RAFT 试剂时,要综合考虑各方面因素。一方面,RAFT 试剂的链转移常数要足够大,这样才能保证聚合产物分子量的单分散性,另一方面,太大的链转移常数又会影响聚合速率;此外,RAFT 试剂的用量也是应考虑的一个重要方面;在非均相聚合体系中,还要考虑 RAFT 试剂在各相中的溶解度,如在乳液聚合中,RAFT 试剂应在水相和有机相中都能很好溶解。

3 RAFT 聚合的特点

一般来说,活性聚合具有如下特征:(1)聚合物相对分子量正比于反应中所消耗单体浓度与链转移剂初始浓度的比值。(2)聚合物分子量随单体转化率线性增加,分子量分布窄。(3)可以通过控制单体加入顺序来有目的的合成嵌段共聚物。

近年来对活性自由基聚合的研究异常活跃,多种活性聚合技术相继问世,除 RAFT 聚合技术以外,还有如下几种体系的聚合技术。

3.1 Iniferter 法

Iniferter 法是在自由基聚合体系中引入一种兼具引发、转移和终止功能的引发剂,从而使聚合反应具有可控性。它可用于聚合物的分子设计,合成特定结构的嵌段和星型共聚物^[9~12],但由于 Iniferter 均裂速率较慢,而自由基链与单体进行链增长速率较快,所得到的聚合产物分子量分布往往较宽。

3.2 TEMPO 聚合体系

这种聚合体系是将 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, TEMPO)引入自由基聚合。TEMPO 是一种自由基捕捉剂,它只与增长链自由基发生偶合形成共价键,该共价键可在高温下分解重新产生自由基,可以通过使自由基形成休眠种暂时失活而控制自由基聚合反

应。该聚合体系的问题是TEMPO试剂的价格昂贵,而且需要较高的反应温度,如TEMPO/BPO(1/1)在苯乙烯的本体活性聚合中,要求反应温度达120℃^[7]。

3.3 ATRP 聚合

ATRP(Atom Transfer Radical Polymerization)是以简单的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,在自由基活性种与休眠种之间建立起可逆动态平衡,从而实现对反应的控制。这种聚合方法的最大弱点是反应对羧基敏感,而且 ATRP 体系中过渡金属离子、联吡啶等很难从聚合产物中除去。这些问题使 ATRP 技术在某些方面的应用受到限制。

3.4 RAFT 聚合

与上述几种活性自由基聚合相比,RAFT 聚合除具有活性聚合的基本特征外,还具有如下特点。

(1)RAFT 适用的单体范围较宽。用于 RAFT 聚合的单体可以带有羧基、羟基、二烷基基等特殊官能团,所以 RAFT 不仅适用于苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯类、丙烯腈等常用单体,还适用于丙烯酸、苯乙烯磺酸钠等功能单体。Iniferter 法主要适用于苯乙烯、(甲基)丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、丙烯腈等单体的控制聚合;ATRP 主要适用于各种丙烯酸酯和苯乙烯类单体;TEMPO 体系只适用于苯乙烯及其衍生物。

(2)RAFT 聚合所要求的聚合条件温和,可在传统的自由基聚合条件下进行,适合的反应温度范围较宽(-20℃~200℃),一般在 40℃~160℃,且反应过程无需保护和解保护。而其它活性自由基聚合要求反应条件非常苛刻,ATRP 对酸性或极性基团非常敏感,聚合过程中一些功能基团需保护和解保护^[21,22];Iniferter 技术则需紫外线照射设备^[23]。

(3)RAFT 聚合可采用多种聚合方法实施,可用本体、溶液、乳液、悬浮等方法来实现,可用间歇加料、半连续加料及连续加料法来进行。

(4)RAFT 聚合也存在某些方面的问题。首先,RAFT 聚合所需的链转移剂一般为双硫酯类化合物,这类化合物商品试剂少,制备过程需要多步有机合成,且 RAFT 聚合也存在聚合物的纯化问题;其次,RAFT 聚合体系中也存在双基终止,双基终止生成的无活性死聚物,使产物的分子量分散系数增大,而要减少双基终止,体系中的自由基浓度应远远低于 RAFT 试剂的浓度,这在本体和溶液聚合中聚合速率会较低;而在制备嵌段共聚物过程中,需要再加入引发剂才能活化反应,这就难免会有后续单体的均聚副产物产生;此外,RAFT 聚合存在控制程度与分子量的矛盾,单体浓度一定,要得到高分子量的产物,就必须减少链转移剂的用量,链转移剂用量的减少会使聚合的可控性减弱;最后,RAFT 聚合产物的链端基团为活性基团,所以在反应的最后阶段需进行基团转化。

4 RAFT 聚合的研究现状及应用前景

4.1 RAFT 聚合的研究现状

早在 1988 年,Rizzardo 等^[24]就用 $\text{XC}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{SY}$ 作为加成断裂链转移剂用于自由基聚合。研究发现,将链转移剂 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ 用于甲基丙烯酸甲酯的本体聚合,所得聚合产物的分子量比不加该链转移剂时聚合产物的分子量显著降低,链转移剂常数为 0.74;在相同反应条件下,该链转移剂用于苯乙烯本体聚合的链转移常数为 0.95。由于其链转移常数太小,在中等转化率下,得到聚合产物的分散系数在 1.7~2.2 之间。该研究小组在以后的工作中,发现双硫酯类化合物具有较高的链转移常数,可用于活性自由基聚合。

1998 年,Rizzardo 正式提出 RAFT 活性自由基聚合机理。之后,化学家们纷纷投入了对 RAFT 试

剂及 RAFT 聚合的研究。从目前文献来看,对 RAFT 活性自由基聚合研究较多的主要有:(1)澳大利亚 CSIRO Molecular Science 的 Rizzardo 等,他们应用二硫代酯[RSC(=S)Z]合成了二嵌段共聚物^[25];应用三硫代碳酸酯[RSC(=S)SR']合成了三嵌段共聚物^[26],并对 RAFT 聚合的机理、动力学和分子量特征进行了初步研究^[17,17~30]; (2)荷兰的 Montezro 等,他们主要用乳液、微乳液和种子乳液法来实施 RAFT 活性自由基聚合,讨论了 RAFT 试剂对聚合速率及分子量的影响^[31~34]; (3)澳大利亚 New South Wales 大学的 Martina 等^[35,36],他们用 RAFT 聚合法合成了星型聚合物,并对 St 的 RAFT 均聚的速率常数进行了推导; (4)Zhang 和 Ray^[37]对 RAFT 聚合的数学模型(包括动力学模型、凝胶效应及反应器模型)进行了详细的推导,认为选择具有合适的反应速率和平衡常数的 RAFT 试剂非常重要,且所选择的引发剂要有合适的半衰期,另外,RAFT 试剂与引发剂的浓度比要保证 RAFT 能迅速转化成聚合物休眠种; (5)国内对 RAFT 活性自由基聚合的研究尚处于起步阶段:厦门大学的邹友思研究小组^[38,39]采用 RAFT 聚合合成了 PSt-MMA 的嵌段共聚物,并对 RAFT 试剂的种类、引发剂与链转移剂的摩尔比等因素对反应的影响进行了研究;北京大学的李福绵研究小组^[40]利用 RAFT 可控自由基聚合合成了国内对异丁基乙烯基醚与马来酸酐的交替共聚物,分子量分布在 1.2~1.4 之间。

4.2 RAFT 聚合的应用

RAFT 聚合中,通过改变引发剂浓度与链转移剂浓度的比值可有效地控制分子量及多分散性,由于双硫酯类化合物链转移常数很大,若试剂选择合适且反应条件得当,则可得到分子量分散系数很小(<1.2)的产物;由于 RAFT 试剂存在于聚合物链的末端(端基可以用¹H NMR 和质谱检测到^[25]),从而保持了聚合物的活性,即若再加入单体,可生成嵌段、星型和其它具有特殊结构的聚合物,还可以很好地控制聚合物链端结构,制备带有端基官能团的遥爪聚合物,该特性可以用于进行分子设计。

RAFT 用途广泛,可用于制备涂料,包括清洁涂料、涂料抛光剂、油漆等,用于汽车和其它交通工具;利用 RAFT 聚合所制得的嵌段、星型、接枝聚合物可用作两亲聚合物、热塑性弹性体、分散剂、塑流控制剂,工程塑料及聚合物改性剂,还可用于成像领域、电子设备(如感光保护膜)、粘合剂、密封材料等。

虽然目前对 RAFT 聚合的研究尚处于初级阶段,RAFT 本身也有一些缺点和不足,但由于 RAFT 聚合具有其它活性自由基聚合无法比拟的优点,已成为高分子科学工作者们研究的热点,有非常广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 张慰盛. 高分子通报, 1993, 1, 29.
- [2] Sato T, Otsu T. Adv polym Sci, 1985, 71, 43.
- [3] Hungenberg K D, Banderman F. Macromol Chem, 1983, 184, 1423.
- [4] Horie K, Mikulasova D. Macromol Chem, 1974, 175, 2091.
- [5] Kabana V A. J Polymer Sci Symposium, 1975, 50, 71.
- [6] Otsu T, Yoshida M, Tazaki T. Makromol Chem Rapid Commun, 1982, 3, 133.
- [7] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaizer P M, et al. Macromolecules, 1993, 26, 2987.
- [8] Wang J S, Matyjasewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117, 5614.
- [9] Muriel L, Cline F, Bernadette C, et al. Macromolecules, 1999, 32, 7354.
- [10] Donovan M S, Lowe A B, McCormick C L. Polym Pre, 1999, 40(1), 281.

- [11] Qiu J, Charleux B, Matyjaszewski K. Prog Polym Sci, 2001, 26, 2083.
- [12] Le T, Moad G, Rizzardo E, et al. WO, 9801478, 1998.
- [13] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, et al. Macromolecules, 1998, 31, 5559.
- [14] Meijs G F, Rizzardo E. Macromolecules, 1988, 21(3), 122.
- [15] Krstina J, Moad G, Rizzardo E, et al. Macromolecules, 1995, 28, 5381.
- [16] Krstina J, Moad C L, Moad G, et al. Macromol Symp, 1996, 1, 12.
- [17] Moad G, Ercole F, Johnson C H, et al. ACS Symp Series, 1998, 685, 332.
- [18] Moad G, Chiefari J, Chong Y K, et al. Polym Int, 2000, 49, 993.
- [19] Gregg R A, Mayo F R. Discuss Faraday Soc, 1947, 2, 328.
- [20] Moad G, Moad C L, Rizzardo E, et al. Macromolecules, 1996, 29, 7717.
- [21] Jancova K, Kops J, Chen X, et al. Macromol Rapid Commun, 1999, 20, 219.
- [22] Waterson C, Haddleton D M. Polym Prep, 1999, 40, 218, 1045.
- [23] Ostu T, Yoshida M. Makromol Chem Rapid Commun, 1982, 3, 127.
- [24] Gordon F M, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 1988, 21, 3122.
- [25] Chang B Y K, Le T P T, Moad G, et al. Macromolecules, 1999, 32, 2071.
- [26] Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, et al. Macromolecules, 2000, 33, 243.
- [27] Hawthorne D G, Moad G, Rizzardo E, et al. Macromolecules, 1999, 32, 5457.
- [28] Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, et al. Macromolecules, 1999, 32, 6977.
- [29] Ganachaud F, Monteiro M J, Gilbert R G, et al. Macromolecules, 2000, 33, 6738.
- [30] Goto T, Soto K, Tsujii Y, et al. Macromolecules, 2001, 34, 402.
- [31] Monteiro M J, Sjoberg M. J Polym Sci; Part A, 2000, 38, 4206.
- [32] Monteiro M J, Hodgson M, Brouwer H D. J Polym Sci; Part A, 2000, 38, 3864.
- [33] Brouwer H D, Schellekens M A J, Klumperman B, et al. J Polym Sci; Part A, 2000, 38, 3596.
- [34] Brouwer H D, Tsavalas J G, Schork F J, et al. Macromolecules, 2000, 33, 9239.
- [35] Stenzel-Rosenbaum M, Davis T P, Chen V, et al. J Polym Sci; Part A, 2001, 39, 2777.
- [36] Barner-Kowollik C, Quinn J F, Morsley D R, et al. J Polym Sci; Part A, 2001, 39, 1353.
- [37] Zhang M, Ray W H. Ind Eng Chem Res, 2001, 40, 4336.
- [38] 邹友思, 庄荣传, 陈红溪, 等. 高分子学报, 2001, 1, 27.
- [39] 庄荣传, 陈昊鸿, 叶剑良, 等. 高分子学报, 2001, 3, 288.
- [40] 朱明强, 魏柳, 周鹏, 等. 高分子学报, 2001, 3, 418.

Living Radical Polymerization with Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer

WANG Yan-jun, WANG Yu-xia, YUAN Cai-deng, CAO Tong-yu

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

Abstract: In this paper, the mechanism, kinetics and characteristics of the living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) are reviewed in detail. The principles of selecting a proper RAFT agent for a given polymerization, and the synthesis process of the agent are presented briefly. Additionally, the development and application of the RAFT polymerization were summarized.

Key words: Living radical polymerization; Dithioester; Addition-fragmentation chain transfer; Dormant species