

## 综 述

## 可逆加成-断裂链转移聚合研究进展

唐向阳<sup>1</sup>, 于九皋<sup>1\*</sup>, 王艳君<sup>2</sup>

(1. 天津大学理学院, 天津 300072; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**对可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合的反应机理、可逆加成-断裂链转移剂的合成方法及其反应动力学的研究进展分别进行了综述。

**关键词:**可逆加成-断裂链转移; “活性”自由基聚合; 双硫酯

“活性聚合”与“活性聚合物”的概念是由 Szwarc<sup>[1]</sup>于 1956 年在研究阴离子聚合时首先提出的。他将活性聚合定义为无不可逆链终止过程(链转移和终止)的聚合反应。自由基聚合是工业上生产聚合物的重要方法, 与其它聚合方法相比, 因其具有单体选择范围广、条件温和、引发剂和反应介质(如水等)价廉易得便于工业化生产等优点而倍受研究者的青睐。然而, 传统自由基聚合的慢引发、快速链增长、易发生链转移和链终止等特点, 决定了自由基聚合过程难以控制, 其结果常常导致聚合产物呈现较宽的分子量分布, 分子量大小和分子结构难以控制, 有时甚至发生支化、交联等, 从而严重影响聚合物产品的性能。人们一直希望能够实现对自由基聚合的有效控制, 使其既能保持自由基聚合自身的优越性, 又具有离子型聚合的可控性。因此, 可控自由基活性聚合的研究成为当今合成高分子研究中一个十分活跃的领域。先后开发成功的聚合技术有引发转移终止剂聚合(Iniferter)<sup>[2]</sup>、氮氧中间体聚合(NMP)<sup>[3]</sup>、原子转移自由基聚合(ATRP)<sup>[4]</sup>, 以及可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)等<sup>[5]</sup>。RAFT 聚合技术首先是由 Rizzardo 等<sup>[6]</sup>在第 37 届国际高分子大会上公布的, 当时引起了轰动, 并已经申请了专利。

RAFT 聚合除具有活性聚合的一般特征, 如聚合物的分子量正比于单体浓度与加成-断裂链转移剂初始浓度之比、聚合物分子量随单体转化率线性增加及相对较窄的分子量分布等之外, 还有自己的特点, 具体表现在: (1)适用单体范围广<sup>[7]</sup>; (2)操作条件温和<sup>[2,8,9]</sup>; (3)可通过本体、溶液、乳液、悬浮等多种方法实现聚合; (4)可以借助于活性末端引入功能基团<sup>[10]</sup>, 并可合成线性、嵌段、刷型<sup>[11]</sup>、星型<sup>[12]</sup>等多种具有精细结构的高分子。正因为如此, RAFT 聚合技术一经出现便引起广泛关注, 被认为是最具工业潜力的活性自由基聚合技术之一。本文主要对 RAFT 聚合的机理、动力学特征和 RAFT 试剂的合成的研究进展进行了详细的讨论。

## 1 RAFT 聚合的机理

### 1.1 RAFT 的聚合机理

**作者简介:**唐向阳, 37 岁, 男, 博士生, 主要研究方向为高分子加工及合成。

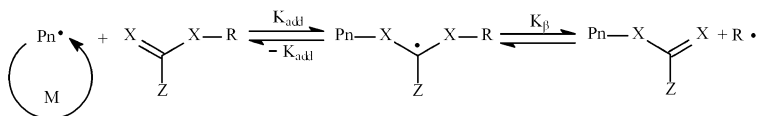
\* 联系人

由 Moad 等<sup>[13]</sup>提出的如图 1 所示的机理,已被广泛接受并为实验所证实。

Initiation(引发)



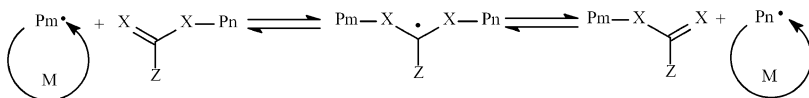
Chain transfer(链转移)



Reinitiation(重新引发)



Chain equilibration(链平衡)



Termination(链终止)

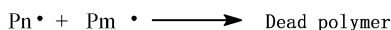


图 1 RAFT 聚合的机理

Figure 1 Mechanism of RAFT Polymerization

式中,  $M$  为单体,  $m$ 、 $n$  为聚合度,  $P_n \cdot$  和  $P_m \cdot$  分别是链长为  $m$ 、 $n$  的活性自由基链;  $R \cdot$  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; 聚合物链段  $P_n \cdot$  和  $P_m \cdot$  既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”。

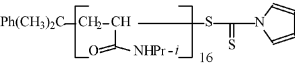
活性链自由基  $P_n \cdot$  由引发剂引发并通过链增长形成, 它能够与链转移剂发生可逆反应, 形成一种自由基中间体  $P_nXC \cdot XZR$  (休眠种), 休眠种可以分解产生一种新的自由基  $R \cdot$  和新的链转移剂  $P_nXC=XZ$ 。这种新的链转移剂与初始链转移剂具有相同的链转移特性, 它们可与其它活性自由基  $P_m \cdot$  发生反应, 再形成休眠种  $P_mXC \cdot XZP_n$ , 并进一步分解产生自由基  $P_n \cdot$  和链转移剂  $P_mXC=XZ$ , 而  $P_mXC=XZ$  与  $RXC=XZ$  具有相同的链转移特性。为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。

## 1.2 聚合机理的实验证据

RAFT 的聚合机理已被 UV/Vis<sup>[5]</sup>、<sup>1</sup>H NMR<sup>[5]</sup>、ESR<sup>[14]</sup> 以及基质辅助激光脱附离子化飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)<sup>[15]</sup> 等所证实。

研究表明, RAFT 聚合物有颜色是由于在聚合物末端连有双硫酯基生色基团, 取代基  $Z$  和  $R$  的结构决定了聚合物的颜色从暗黄到粉红不等。这些连于聚合物末端的生色基团可以通过二硫酯官能团与胺、过氯酸或过氧化氢等的反应除去, 证明了聚合物的末端连有双硫酯基。

Schilli 等<sup>[16]</sup> 以 1-吡咯双硫代甲酸苄基酯为 RAFT 试剂得到的  $N$ -异丙基丙烯酰胺聚合物在 296nm 处有很强的吸收峰, 表明聚合物中有 1-吡咯双硫代甲酸酯存在。MALDI-TOF 质谱能够显示聚合物的活性程度以及有关端基官能团的信息。对以 1-吡咯双硫代甲酸异丙苯酯为链转移剂的聚

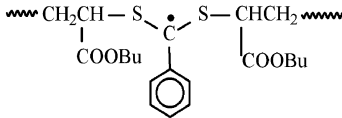
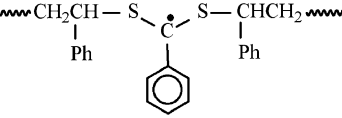
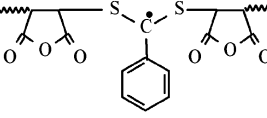
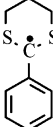
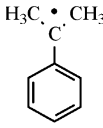
合物的 MALDI-TOF MS 谱图的分析观察到了以链转移剂为端基的聚合物 

的存在。

Chieffari 等<sup>[5]</sup>将丙烯酸甲酯在 RAFT 试剂双硫代苯甲酸-1-苯乙酯存在下的聚合物进行<sup>1</sup>H NMR 分析,显示有与双硫酯相连的原子或官能团上氢的特征化学位移(谱图未附),从而证明了 RAFT 聚合产品中连有双硫酯末端。

至于 RAFT 聚合中产生的非活性自由基中间体(休眠种)可以直接通过电子自旋共振(ESR)观察到其所具有的自由基特征(见表 1)。

表 1 电子自旋共振光谱参数  
Table 1 ESR spectral parameters

| 自由基                                                                                 | 超精细裂分 $a_{\text{H}}/\text{G}$ | $g^-$ 因子 | 文献   |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------|------|
|     | 3.66(2H, o <sup>-</sup> )     | 2.0041   | [15] |
|                                                                                     | 1.41(2H, m <sup>-</sup> )     |          |      |
|                                                                                     | 3.96(1H, p <sup>-</sup> )     |          |      |
|                                                                                     | 0.28(2H, γ-H)                 |          |      |
|                                                                                     |                               |          |      |
|     | 3.67(2H, o <sup>-</sup> )     | 2.0043   | [15] |
|                                                                                     | 1.35(2H, m <sup>-</sup> )     |          |      |
|                                                                                     | 4.55(1H, p <sup>-</sup> )     |          |      |
|                                                                                     | 0.49(2H, γ-H)                 |          |      |
|                                                                                     |                               |          |      |
|   | 3.60(2H, o <sup>-</sup> )     | 2.0040   | [14] |
|                                                                                     | 1.27(2H, m <sup>-</sup> )     |          |      |
|                                                                                     | 4.67(1H, p <sup>-</sup> )     |          |      |
|                                                                                     | 0.64(2H, γ-H)                 |          |      |
|                                                                                     |                               |          |      |
|  | 3.82(2H, o <sup>-</sup> )     | 2.0046   | [17] |
|                                                                                     | 1.32(2H, m <sup>-</sup> )     |          |      |
|                                                                                     | 4.40(1H, p <sup>-</sup> )     |          |      |
|                                                                                     | 1.32(4H, γ-H)                 |          |      |
|                                                                                     |                               |          |      |
|  | 16.00(6H)                     | 2.0028   | [18] |
|                                                                                     | 4.70(2H, o <sup>-</sup> )     |          |      |
|                                                                                     | 1.60(2H, m <sup>-</sup> )     |          |      |
|                                                                                     | 5.50(1H, p <sup>-</sup> )     |          |      |
|                                                                                     |                               |          |      |

2 RAFT 聚合的动力学特征

2.1 Müller 方程

描述高聚物常用的参数有数均聚合度  $P_n$ 、重均聚合度  $P_w$  和多分散指数 PDI 等。可逆退化转移反应(reversible degenerative transfer)具有类似于 RAFT 聚合的活性可控自由基聚合机理。Müller 等<sup>[19]</sup>基于平衡机理导出的方程(1)、(2)、(3)被广泛地应用于描述 RAFT 聚合的动力学行为:

$$\overline{P_n} = \frac{\gamma}{\alpha}$$

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

$$\overline{P_w} = 1 + \gamma \left[ 2 + \frac{(2-x)(1-\beta)}{\beta-\alpha} \right] - \frac{2\alpha\gamma(1-\alpha)}{\beta^2-\alpha^2} [1 - (1-x)^{1+\beta/\alpha}] \quad (2)$$

$$PDI = \frac{\overline{P_w}}{\overline{P_n}} = \frac{1 + \gamma \left[ 2 + \frac{(2-x)(1-\beta)}{\beta-\alpha} \right] - \frac{2\alpha\gamma(1-\alpha)}{(\beta^2-\alpha^2)x} [1 - (1-x)^{1+\beta/\alpha}]}{\gamma x} \quad (3)$$

式中,  $\alpha = P^*/I_0$ , 其中  $P^*$  为活性种的总浓度,  $I_0$  为引发剂初始浓度, 一般  $\alpha < 1$ ;  $\beta = k_{tr}/k_p$ , 为链转移速率常数与链聚合速率常数之比, 也称链转移常数;  $\gamma = M_0/I_0$ , 为初始单体浓度与初始引发剂浓度之比;  $x$  为单体的转化率。

对多数聚合反应而言,  $\gamma x \geq 25$ , 当  $x=1$  时方程(1)、(2)、(3)可分别简化为:

$$\overline{P_n} \approx \gamma \quad (4)$$

$$\overline{P_w} \approx \gamma \frac{\beta+1}{\beta+\alpha} \quad (5)$$

$$PDI = \frac{\beta+1}{\beta+\alpha} \quad (6)$$

从上述方程式可知, 影响多分散指数 PDI 参数的主要因素有单体转化率  $x$ 、引发剂的初始浓度  $I_0$ , 以及链转移常数  $\beta$  等。PDI 随转化率的变化依链转移常数  $\beta$  的不同而呈现如下特征(见图 2): 当  $\beta < 1$  时, PDI 随  $x$  的增加而增加最终达到由方程式(6)所确定的值, 比如  $\beta = 0.5$ , 多分散指数(PDI)最终趋近于 3。所以当活性种具有较小的链转移常数时, 得到的是较宽的分子量分布。当  $\beta = 1$  时, 多分散指数迅速的增加到极限值 2。 $\beta > 1$  时, 多分散指数在较低转化率下经历一快速增长之后, 不断减小至由方程(6)所确定的值。当  $\beta \gg 1$  时, 多分散指数符合 Poisson 分布, 最终趋向于 1。

基于机理导出的上述方程虽然广泛应用于 RAFT 聚合动力学研究, 能够较好的预测重均分子量的分布, 但实际反应体系要复杂得多, 下面分别就溶液或本体聚合、乳液聚合等体系进行讨论。

## 2.2 本体或溶液 RAFT 聚合的动力学

图 3 表示了在 RAFT 试剂双硫代苯甲酸异丙苯酯存在下, 苯乙烯和丙烯腈在  $100^\circ\text{C}$  发生共聚时分子量变化的情况, 在相似条件下, 无 RAFT 试剂的对照实验结果也在图中列出。图 4 表示的是在双硫代苯甲酸异丙苯酯存在下, 偶氮二异丁腈(0.0061M)引发、 $60^\circ\text{C}$  时甲基丙烯酸甲酯进行溶液聚合(7.01M 的苯溶液)。所得聚合物的分子量和多分散指数随单体转化率的变化情况。

从图 3、4 所示不难看出, 本体或溶液中的 RAFT 聚合反应一般都具有活性自由基聚合的鲜明特征, 比如数均分子量随转化率线性增加, 具有较窄的分子量分布<sup>[5]</sup>, 能够用 Müller 导出的方程描述等。然而, 采用不同的 RAFT 试剂的聚合体系呈现不同的特征。从 Müller 方程知道,  $\beta$  对 PDI 的变化有很大影响, 在 RAFT 聚合体系中用  $C_{tr} = k_{tr}/k_p$  表示, 而根据 RAFT 聚合的机理可导出  $k_{tr} =$

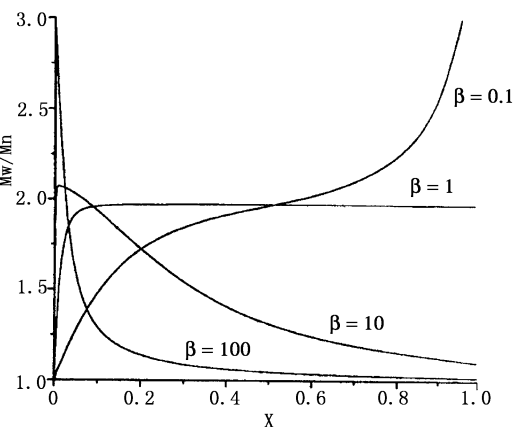


图 2<sup>[19]</sup> 由方程 3 计算得到的多分散指数与不同  $\beta = k_{tr}/k_p$  ( $\alpha=0.01, \gamma=100$ ) 值时单体转化率的关系。

Figure 2 Calculation of polydispersity index (by eq<sup>3</sup>) vs monomer conversion for various values of  $\beta = k_{tr}/k_p$ . ( $\alpha=0.01, \gamma=100$ ).

$k_{\text{add}} \frac{k_{\beta}}{k_{-\text{add}} + k_{\beta}}$ ,  $k_{\text{add}}$ 、 $k_{-\text{add}}$  和  $k_{\beta}$  则取决于 RAFT 的结构即

取决于  $Z-C(=X)XR$  中  $-Z$  和  $-R$  的性质。通常认为,  $Z$  和  $R$  的结构对 RAFT 聚合过程的成功控制至关重要。 $Z$  应当是活化  $C=X$  的基团, 以使得双键上有较高的电子云密度, 利于平衡朝向加成的方向移动。 $R$  应为较好的离去基团, 同时应当具有重新引发自由基聚合的能力。具有较大链转移常数的  $Z$  或是电子云容易极化, 表现出供电性(如  $-SCH_2Ph$ 、 $-CH_3$ ); 或是能提供离域体系, 能提高所生成自由基的稳定性(如  $-Ph$ 、 $-N$ 、 $-OC_6F_5$ 、 $-OPh$ 、 $-N$ );  $-NEt_2$  由于  $N$  原子具有较大的电负性, 且不能提供离域体系, 不利于加成反应的进行。至于  $R$  的结构对链转移常数的影响, 既需要考虑离去基团生成自由基后的稳定性又要考虑空间因素的影响, 有时空间因素甚至更重要。比如  $C_{tr}$  大于 1 的离去基团中既具有共轭体系(有利于  $R\cdot$  的稳定), 又有很大的空间斥力(利于  $R$  的离去); 尽管形成的自由基  $\cdot CH_2Ph$  比  $\cdot C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$  稳定, 但后者大的空间斥力反而使均裂更容易发生<sup>[20]</sup>。

Barner-Kowollik 等<sup>[21]</sup> 以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体, 双硫代苯甲酸异丙苯酯为 RAFT 试剂研究发现, 在低转化率条件下, MMA 聚合的链转移常数  $C_{tr}$  可用链转移速率常数与链增长速率常数的比值来表示, 并可通过 Mayo 方程求得:

$$\frac{1}{DP} = \frac{1}{DP_0} + C_{tr} \frac{[\text{initial RAFT agent}]}{[\text{monomer}]} \quad (7)$$

式中,  $DP$  表示数均聚合度。作者利用此式研究了温度对  $C_{tr}$  的影响, 发现随着温度的升高,  $C_{tr}$  基本不发生变化。利用 Arrhenius 方程求得异丙苯基双硫代甲酸苄基酯/MMA 体系的活化能为 26 kJ/mol, 并间接测得聚苯乙烯非活性自由基(休眠种)寿命为 15s (异丙苯基双硫代苯甲酸异丙苯酯)和 1.9s (异丙苯基双硫代甲酸苄基酯), 这与得到的  $C_{tr}$  一致。

一些 RAFT 试剂, 若浓度较高时, 在乳液聚合的初期会产生明显的阻聚现象。对此现象产生的原因说法不一, 一般认为本体或溶液聚合中的阻聚现象可归结为: (1) 非活性自由基链(休眠种)的断裂速度过于缓慢; (2) 产生的新的自由基再引发时速度缓慢; (3) 新自由基与链增长自由基优先与 RAFT 试剂结合而不是与单体结合。Monteiro 等<sup>[22]</sup> 选择  $Ph-C(C=S)SC(CH_3)_2CO_2Me$ /苯乙烯体系, 考虑到活性自由基的扩散等因素, 模拟和实验数据证明产生阻聚现象唯一合理的解释是休眠种裂解速度较慢。

### 2.3 乳液 RAFT 聚合的动力学

与溶液和本体聚合相比, 乳液聚合体系更为复杂, 其动力学研究要考虑的因素更多, 诸如表面

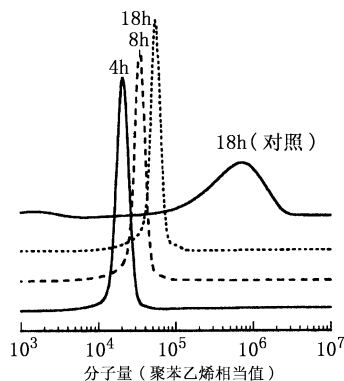


图 3<sup>[5]</sup> 双硫代苯甲酸异丙苯酯存在下苯乙烯-丙烯腈共聚物的分子量分布

Figure 3 MWD for distribution for poly(styrene-co-acrylonitrile) in the presence of cumyl dithiobenzoate

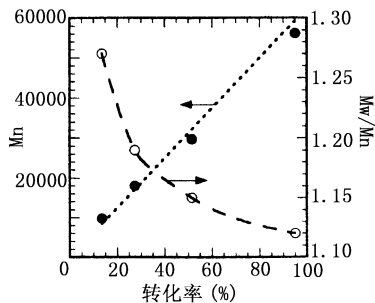


图 4<sup>[5]</sup> 双硫代苯甲酸异丙苯酯存在下甲基丙烯酸甲酯聚合反应的分子量和多分散指数随转化率的变化关系

Figure 4 Evolution of molecular weight and polydispersity with conversion during polymerization of MMA in the presence of cumyl dithiobenzoate

活性剂的用量和性质<sup>[23]</sup>、乳滴直径、引发剂的分解速率、自由基的扩散速度与方向、成核速度<sup>[24]</sup>、嵌段共聚的加料方式等都会影响聚合反应的速度和重均分子量的多分散性。与本体聚合相比,乳液聚合通常有较宽的分子量分布,并且在多数体系中发生阻聚现象。

Monteio 等<sup>[22]</sup>使用  $\text{Ph}-(\text{C}=\text{S})\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{Et}$  和  $\text{Ph}-(\text{C}=\text{S})\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$  与苯乙烯分别进行乳液聚合,以考察离去基团对聚合动力学的影响,结果发现:在整个聚合过程中都有阻聚现象,且在聚合开始时观察到乳液上端有一红色层生成。作者认为正是由于红色层(RAFT 试剂聚集层)的形成,影响了 RAFT 试剂向粒子内部的扩散,使得链转移剂难以进入聚合区域内,因此需要高浓度的引发剂以补偿阻聚效应造成的引发剂的损失。

Brouwer 等<sup>[23]</sup>为了解决上述乳液聚合中的去稳定化问题,采用高 HLB 非离子表面活性剂配合十四烷和 Kraton 成功地避免了相分离现象,合成出多种均聚物(聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸异丁酯、聚苯乙烯等,实验测得的数均分子量与理论值吻合较好,多分散指数多为 1.2 以下,不超过 1.4)和嵌段共聚物。

最近,Prescott 等<sup>[25]</sup>采用 SDS 体系、以 PPPDTA(2-Phenylprop-2-yl phenyldithioacetate)为 RAFT 试剂,在种子乳液聚合中加入丙酮作为共沸剂可以显著加快 RAFT 试剂从单液滴向聚合粒子的传质速率,显著降低聚合开始后的相分离现象和阻聚效应。结果表明数均分子量的实验值与基于 RAFT 试剂的计算得到的理论值有较好的相符率;且多分散指数在 1.2 左右(不超过 1.4)。

Lansalot 等<sup>[26]</sup>研究发现微乳液聚合的分子量分布与单体的性质、RAFT 试剂的结构、链引发效率等有关,在考虑上述因素的基础上导出了修正的数均分子量计算公式:

$$M_{n,\text{th}} = m_{\text{RAFT}} + \frac{[M]_0 m_{\text{mon}}}{[RAFT]_0 + 2f[I]_0(1 - e^{-k_d t})} x \quad (8)$$

$$f = \left\{ \frac{\sqrt{k_d [I]^* k_{t,\text{aq}}}}{k_{p,\text{aq}} C_{\text{aq}}} + 1 \right\}^{1-z} \quad (9)$$

式中,  $m_{\text{RAFT}}$ 、 $m_{\text{mon}}$  分别为 RAFT 试剂和单体的摩尔质量,  $[M]$ 、 $[RAFT]_0$ 、 $[I]_0$  分别为单体、RAFT 试剂和引发剂的初始浓度,  $k_d$  为引发剂的分解速率常数,  $t$  是时间,  $x$  为转化率,  $f$  为引发剂的效率,  $k_{t,\text{aq}}$ 、 $k_{p,\text{aq}}$ 、 $C_w$ 、 $[I]^*$  分别为水相中链中止速率常数、链增长速率常数、单体的浓度、引发剂的浓度,  $z$  为进入粒子的临界链长。方程(8)能够很好地预测不同的 RAFT 试剂、RAFT 试剂的浓度、引发剂的浓度对数均分子量的影响(见图 5)。研究者发现<sup>[26]</sup>,阻聚效应与 RAFT 试剂中离去基团的性质有很大关系,他们以 PS-PPDPA(2-Phenylprop-2-yl phenyldithioacetate)代替相同浓度的 PPPDTA,以增大离去基团长度和疏水性,发现阻聚效应大大减小。

### 3 RAFT 试剂的合成

#### 3.1 RAFT 试剂的结构特点

合理地选择 RAFT 试剂是控制 RAFT 聚合反应的关键步骤。Moad 等<sup>[13]</sup>认为 RAFT 试剂的结构可用通式(I)表示(见图 6),其中 X 最常见的是 S,此外还有  $\text{CH}_2$  等。根据 RAFT 试剂的结构,RAFT 聚合反应的特点,不难推测 Z 应为双键的活化基团,其结构应能为双键提供电子(如  $\text{NR}'$ 、 $\text{OR}'$ 、 $\text{SR}'$ 、 $\text{R}'$  等)或能为加成生成的自由基提供离域体系以分散自由基的单电性,而降低其能量<sup>[27]</sup>。R 作为均裂离去基团本身应具有电子分散体系,即应能通过 p- $\pi$  共轭效应[如  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-\text{CH}(\text{Ph})\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  等]或  $\sigma_{\text{p}}$  超共轭效应(如  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$  等]或通

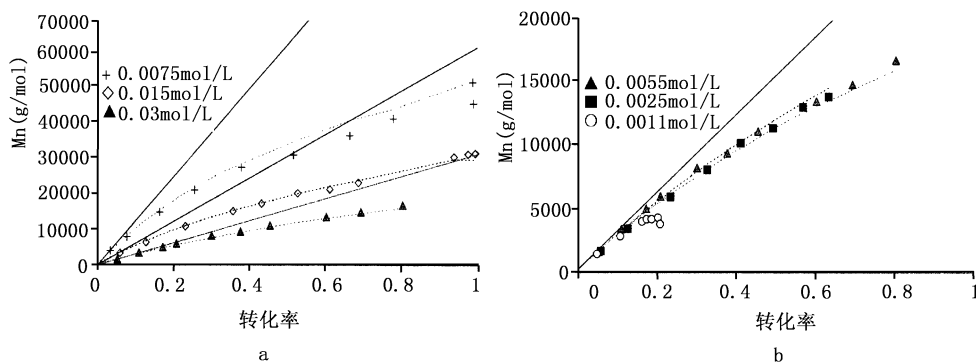


图 5<sup>[27]</sup> PEPDTA(a)和过硫酸钾(KPS)(b)初始浓度对  
苯乙烯乳液 75℃下聚合反应的分子量随单体转化率的影响  
(a)  $[KPS]_0 = 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ; (b)  $[PEPDTA]_0 = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ;

(—)为基于 RAFT 试剂初始浓度计算得到的理论  $M_n$ ; (---)为方程 8 预测的  $M_n$

Figure 5 Influence of initial concentration of PEPDTA(a) and KPS(b) on the evolution of monomer conversion as a function of evolution of  $M_n$  for styrene miniemulsion at 75℃

过两种效应(如  $-C(CH_3)_2Ph$ 、 $-C(CH_3)_2CN$ 、 $-C(CH_3)_2COOEt$  等)降低生成的自由基的能量;同时,生成的新自由基还应当具有重新引发自由基聚合的能力。

### 3.2 RAFT 试剂的合成方法

RAFT 试剂的合成已有不少有关的专利和文献报道,广泛采用的是双硫代酸衍生物。所以大多数 RAFT 试剂是借助于双硫代酸合成的。双硫代酸既具有较强的酸性又具有很好的亲核性,因此从反应机理上讲,双硫代酸既可以和亲核的烯类(如苯乙烯类、乙烯酯类)发生 Markovnikoff 加成,又可以和亲电的烯类(如丙烯腈类、乙烯吡啶类)发生 Michael 加成;双硫代酸的钠盐可以和卤代烃发生亲核取代反应;硫醇也可以和双硫代酯类发生酯交换反应生成新的双硫代酯<sup>[6,29]</sup>,这些都是合成双硫代酯类 RAFT 试剂的常用方法。此外,Be-nicewicz 等<sup>[29]</sup>报道的苯甲酸衍生物与苄硫醇(或苄醇)和五硫化磷反应可用以合成双硫代苯甲酸酯,这种方法操作简便,收率也比较高。

双硫代苯甲酸是许多 RAFT 试剂合成的前体,图 7 表示了通过亲核取代反应制备双硫代苯甲酸苄基酯(1)<sup>[6]</sup>、通过 Markovnikoff 加成制备双硫代苯甲酸-1,1,3,3-四甲基丁基酯(2)<sup>[6]</sup>、通过 Michael 加成合成双硫代苯甲酸-2-甲氧羰基丙基酯(3)<sup>[28]</sup>、通过五硫化二磷、苄硫醇和苯甲酸衍生物合成 4-三氟甲基双硫代苯甲酸苄基酯(4)<sup>[29]</sup>、通过氯仿、丙酮、二硫化碳及硫醇合成双硫代烷基取代甲酸-2-硫-2,2-二甲基乙酸(5)<sup>[30]</sup>和亲核取代合成 1-吡咯双硫代甲酸异丙苯酯(6)<sup>[16]</sup>的详细合成步骤。其它许多类似化合物具有上述合成方法相同或类似的机理,因而其操作条件也相同或相似,这里不再赘述。

总之,随着对 RAFT 聚合机理和反应动力学研究的逐步深入和反应控制工艺条件的优化,以及更多的 RAFT 试剂合成成功,RAFT 聚合越来越易于控制。出现在乳液聚合中的相分离现象和嵌段共聚中的分子量分布较宽的现象也有望得到解决。RAFT 聚合展现出广泛的工业应用前景。

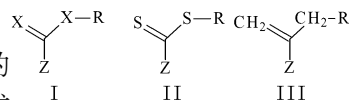


图 6 RAFT 试剂的结构

Figure 6 Structure of the RAFT agent

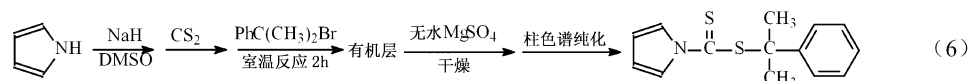
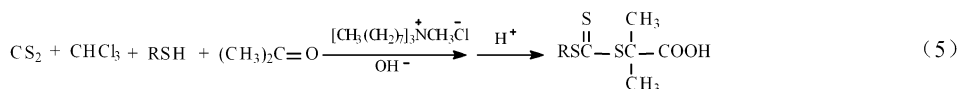
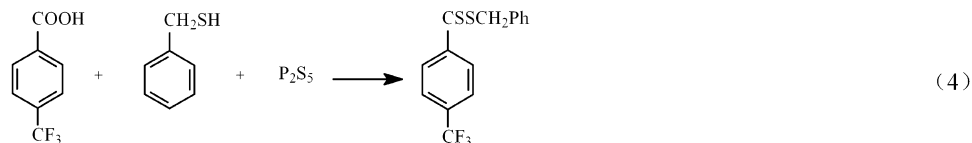
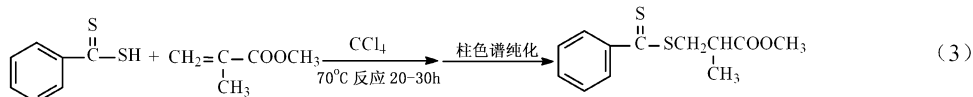
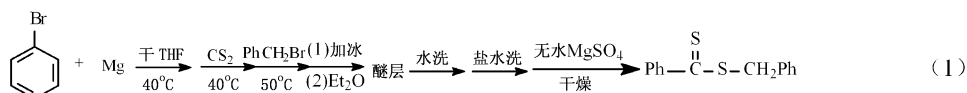


图 7 RAFT 试剂合成示例

Figure 7 Examples of the syntheses of RAFT agents

## 参考文献:

- [1] Szwarc M. Nature 1956, 178, 1168.
- [2] Otsu T, Yoshida M. Makromol Chem Rapid Commun. 1982, 3(2), 127.
- [3] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, et al. Macromolecules, 1993, 26(11), 2987.
- [4] Wang J S, Matyjaszewski K. J Am Chem Soc, 1995, 117(20), 5614.
- [5] Chiefari J, Chong (Bill) Y K, Ercole F, et al. Macromolecule, 1998, 31(16), 5559.
- [6] Le T P, Moad G, Rizzardo E, et al. Polymerization with living characteristics PCT Int Appl. WO 9801478 A1. 980115, 1998.
- [7] Mitsukami Y, Donovan M S, Lowe A B, et al. Macromolecules, 2001, 34, 2248.
- [8] Jancova K, Kops J, Chem X, et al. Macromol Rapid Commun, 1999, 20, 219.
- [9] Waterson C, Haddleton D M. Polymer Prep, 1999, 40, 218, 1045.
- [10] Jagur-Grodzinski J, Reactive and Functional Polymers, 2001, 49, 1.
- [11] Baum M, Brittain. Macromolecules, 2002, 35, 610.
- [12] Stenzel-Rosenbaum M, Davis T P, Chen V, et al. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem, 2001, 39, 2777.
- [13] Moad G, Chiefari J, Chong (Bill) Y K, et al. Polym Int, 2000, 49, 993.
- [14] Du F S, Zhu M Q, Guo H Q, et al. Macromolecules, 2002, 35, 6739.
- [15] Hawthorne D G, Moad G, Rizzardo E, et al. Macromolecules, 1999, 32, 5457.
- [16] Schilli C, Lanzendorf M G, Müller A H E. Macromolecules, 2002, 35, 6819.
- [17] Gaze C, Gilbert B C. J Chem Soc., Perkin Tran. II, 1979, 763.

- [18] Bemdt A. in *Londolt-Bornstein-Magnetic Properties of Free Radicals*; H Fischer, K H Hellwege Ed; Springer-Verlag; Berlin, 1977; Vol. II/9b, p558.
- [19] Müller A H E, Zhuang R, Litvinenko G. *Macromolecules*, 1995, 28;4326.
- [20] 王艳君, 王玉霞, 袁才登, 等, 高分子通报, 2003, 3;57.
- [21] Barner-Kowollik C, Quinn J F, Uyen Nguyen T L, et al. *Macromolecules*, 2001, 34;7849.
- [22] Monteiro M J, de Barbeyrac J, *Macromolecules*, 2001, 34;349.
- [23] Brouwer H D, Tsavalas J G, Schork F J, et al. *Macromolecules*, 2000, 33;9239.
- [24] Tsavalas J G, Schork F J, Brouwe H D, et al. *Macromolecules*, 2001, 34;3938.
- [25] Prescott S W, Ballard M J, Rizzardo E, et al. *Macromolecules*, 2002, 35;5417.
- [26] Lanslot M, Davis T P, Heuts J P A. *Macromolecules*, 2002, 35;7582.
- [27] Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, et al. *Macromolecules*, 1999, 32;6977.
- [28] Oae S, Yagihara T, Okabe T. *Tetrahedron*, 1972, 28;3203.
- [29] Benicewicz B C, Kanagasabapathy S, Sudalai A. *USP* 6458968, 2002.
- [30] T Lai J T, Filla D, Shea R. *Macromolecules*, 2002, 35;6754.

## Study of Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization

TANG Xiang-yang, YU Jiu-gao<sup>\*</sup>, WANG Yan-jun<sup>#</sup>

(*School of Science, Tianjin University, Tianjin 30072; # School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

**Abstract:** The investigation development for the mechanism of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, the synthesis methods of RAFT agents and the reactive kinetics of RAFT polymerization were reviewed, respectively.

**Key words:** Reversible addition-fragmentation chain transfer; Living radical polymerization; Dithioester