

# 基于 ATRP 技术的多嵌段共聚物研究进展

唐新德<sup>a,b</sup>, 范星河<sup>a\*</sup>, 陈小芳<sup>a</sup>, 周其凤<sup>a\*</sup>

(a 北京大学化学与分子工程学院, 教育部高分子化学与物理重点实验室, 北京 100871;

b 山东交通学院新材料研究所, 济南 250023)

**摘要:**原子转移自由基聚合(ATRP)技术是合成结构规整性聚合物的有效途径。综述了近十年来采用 ATRP 技术合成多嵌段共聚物的研究进展。从引发剂、共聚单体和反应条件等方面讨论了 ABA 型、ABC 型和 ABCBA 型等类型多嵌段共聚物的合成、性质与潜在应用。对原子转移自由基聚合技术在合成功能性多嵌段共聚物中的应用前景进行了展望。

**关键词:**原子转移自由基聚合(ATRP); 多嵌段共聚物; ABA 型三嵌段共聚物; ABC 型三嵌段共聚物; ABCBA 型五嵌段共聚物

## 引言

现代合成高分子化学的主要目标之一是制备具有可控分子量和结构规整的聚合物,即不仅实现分子量、聚合链的多分散度可控,而且可实现组成、结构和端基官能团可控<sup>[1]</sup>。通过活性聚合技术可以得到分子量分布极窄的聚合物,还可以得到预定结构和序列的嵌段和接枝共聚物。依引发机理不同,活性聚合可分为阳离子活性聚合、阴离子活性聚合、配位活性聚合和自由基活性聚合等。阴离子聚合是开发最早、发展最为完善的活性可控聚合技术,采用该法成功获得了单分散聚合物、预定结构和序列的嵌段共聚物和接枝共聚物,但阴离子聚合反应条件苛刻,可聚合的单体少,故应用受到限制<sup>[2]</sup>。原子转移自由基聚合(ATRP)兼具自由基聚合与活性聚合的特点,适用单体范围广,可控性佳,可合成多种结构新颖的分子<sup>[3,4]</sup>。其它活性聚合技术,尤其是活性自由基聚合技术,如可逆加成-断链转移自由基聚合(RAFT)<sup>[5]</sup>与氮氧自由基聚合(TEMPO)<sup>[6]</sup>等也成功地应用于嵌段共聚物的合成。

分子量可控、分子量分布较窄、分子结构与组成可设计的嵌段共聚物的研究是高分子研究领域中最富有意义且具有挑战性的工作之一。结构明确的嵌段共聚物会表现出一系列优异的性质,不但在高分子溶液理论方面<sup>[7]</sup>而且在实际应用中都具有很大意义。近年来,具有复杂结构的多嵌段共聚物以其独特的结构与性能引起了人们的广泛关注,多嵌段共聚物的设计与合成及其结构-性能关系的研究已成为高分子化学领域的前沿课题之一。原子转移自由基聚合作为合成具有精确结构多嵌段共聚物的理想方法也得到了广泛应用。

## 1 原子转移自由基聚合(ATRP)简介

原子转移自由基聚合(ATRP)是近年来迅速发展并有着重要应用价值的一种活性聚合技术。它源于有机化学中的原子转移自由基加成即 Kharasch 加成,典型的 ATRP 引发体系由引发剂(如烷基卤代物 RX)、催化剂(如过渡金属卤化物 CuBr、CuCl、NiCl 等)和络合配位体(如联吡啶)所组成。ATRP 集自由基聚合和活性聚合的优点,与其它活性聚合相比,具有适用单体范围广、聚合条件温和并易于实现工业化等显著优点。其产品在高性能黏合剂、分散剂、表面活性剂、高分子合金增容剂和加工助剂、热塑性弹性体、

**基金项目:**国家自然科学基金(20134010)和教育部科学研究重点项目(104005);

**作者简介:**唐新德(1968-),男,山东荣成人,北京大学博士后,研究方向为功能高分子与功能树状大分子;

\* 通讯联系人。

绿色化学品、电子信息材料及新型含氟材料等高新技术领域都具有广泛的应用前景。自1995年该项技术诞生以来,已引起学术界和工业界的极大兴趣<sup>[8]</sup>。

ATRP作为一种新颖的精确聚合反应,能够实现可控/活性聚合,产物可达到预期的分子量,且分子量分布较窄,因此是大分子设计的有效工具。许多烯类单体已成功用 ATRP 合成出结构确定的均聚物、无规共聚物、交替共聚物、梯形共聚物、嵌段/接枝共聚物和新型聚合物刷、梳形聚合物、星形聚合物、树枝状聚合物及有机/无机杂化材料。

## 2 多嵌段共聚物的性质与分类

共聚物是一类结构与性能独特的材料,可以看作是不同均聚物的杂化产物<sup>[6]</sup>。共聚物的特性,例如热性能、介电性与溶解性可通过其组成来控制。共聚物的用途之一是可作为不相溶聚合物共混的增溶剂。共聚物和结构和序列分布是影响溶解度的重要参数,继而影响着一种共聚物与另一种聚合物的相容能力。与无规共聚物相比,嵌段与多嵌段共聚物在两相聚合物共混中可作为较好的界面改性剂<sup>[7,8]</sup>。

由于嵌段共聚物具有自组装为单元尺寸的高序列结构的潜力,正引起人们的广泛兴趣<sup>[9]</sup>。在嵌段共聚物中,两种或更多的均聚物链在其链端形成共价键。经过适当的热平衡作用,不同嵌段链之间的分子连接作用及其相互排斥作用可导致一系列微相分离形态<sup>[10]</sup>的形成。外界面的存在对形成的微域形态影响很大,特别在薄层,由于含较低界面能量的组分可以在各自的界面上累积,进而使微域排成直行<sup>[11]</sup>。在对称的双嵌段共聚物中,这种排列可导致薄层的“厚度量子化”<sup>[12]</sup>。当薄层厚度与平衡时层间距不成比例,在薄层表面由于成核作用形成孔洞或岛状结构,以调节此处的薄层厚度,使之达到最佳量子值。对界面来说,当与表面的相互作用明显减弱,其厚度不成比例可能导致片晶的垂直取向<sup>[13]</sup>。

多嵌段共聚物的主链至少由两种单体构成很长的链段组成。结构规整的多嵌段共聚物比较常见的有 ABA、ABC 与 ABCBA 型,目前最常用的合成方法为阴离子聚合,但合成的共聚物类型有限。ATRP 技术在合成多嵌段共聚物方面具有独特的优势,不仅可以低成本地得到这些材料,而且可有效地获得一系列新型多嵌段共聚物,尤其是那些采用传统的阴离子方法所不能制备的共聚物。

## 3 以 ATRP 技术合成多嵌段共聚物

采用 ATRP 技术合成多嵌段共聚物主要有以下两种方法:一是采用单官能团引发剂,依次加入不同单体的活性聚合。例如,先引发单体 A 聚合,再与单体 B 聚合,然后与单体 A 或 C 聚合,可形成 ABA 型非对称三嵌段共聚物或 ABC 型三嵌段共聚物;二是利用多官能团引发剂依次使不同单体进行活性对称聚合。例如以双官能团引发剂,先引发单体 B 的聚合,再与单体 A 聚合,形成 ABA 型对称三嵌段共聚物。或以 BCB 型三嵌段共聚物为引发剂,再与单体 A 聚合,形成 ABCBA 型五嵌段共聚物。若以含三个以上官能团引发剂依次引发多种单体的聚合,则可形成结构复杂的星型或树状多嵌段共聚物。多嵌段共聚物的合成通常采用逐步法进行,即在单体 A 聚合后对其进行分离提纯,并作为单体 B 聚合的引发剂,引发单体 B 的聚合,依此类推。如采用连续法或“一锅法”,则须在 A 的转化率达到 100%后再加入 B, B 的转化率达到 100%再加入 C。

### 3.1 ABA 型三嵌段共聚物

以双官能团小分子为引发剂,通过 ATRP 反应合成单体 B 的均聚物,然后作为双官能团大分子引发剂,引发单体 A 的 ATRP 反应。ABA 型多嵌段共聚物具有对称结构。

ATRP 技术问世后不久,即在合成 ABA 三嵌段共聚物中得到应用。1997 年,Matyjaszewski 等<sup>[14]</sup>采用由少数苯乙烯单元封端含双官能团的聚异丁烯(通过阳离子聚合)为引发剂合成三嵌段共聚物聚(苯乙烯-异丁烯-苯乙烯)(PSt-PIB-PSt),聚(丙烯酸异冰片酯-异丁烯-丙烯酸异冰片酯)(PIAB-PIB-PIBA)和聚(甲基丙烯酸甲酯-异丁烯-甲基丙烯酸甲酯)(PMMA-PIB-PMMA)。Dadmun 等<sup>[15]</sup>合成了甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的三嵌段共聚物 S-M-S 与 M-S-M(S-苯乙烯, M-甲基丙烯酸甲酯)。

Klumperman 等<sup>[16]</sup>利用含溴的双官能团大分子引发剂合成了 ABA 型三嵌段共聚物聚(甲基丙烯酸叔

丁酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸叔丁酯) (*Pt*BMA-PMMA-*Pt*BMA)(见图 1)。以 2-溴异丁酰溴与乙二醇反应生成双官能团引发剂 1,2-双(溴异丁酰氧)乙烷,引发 MMA 的 ATRP 反应,生成含二溴官能团的活性 PMMA 大分子引发剂,引发甲基丙烯酸叔丁酯(*t*BMA)的 ATRP 反应。在嵌段共聚物合成中应用了卤素替换技术,以 CuCl 替代 CuBr,使之快速引发,快速终止,以实现分子量可控和窄的分子量分布。

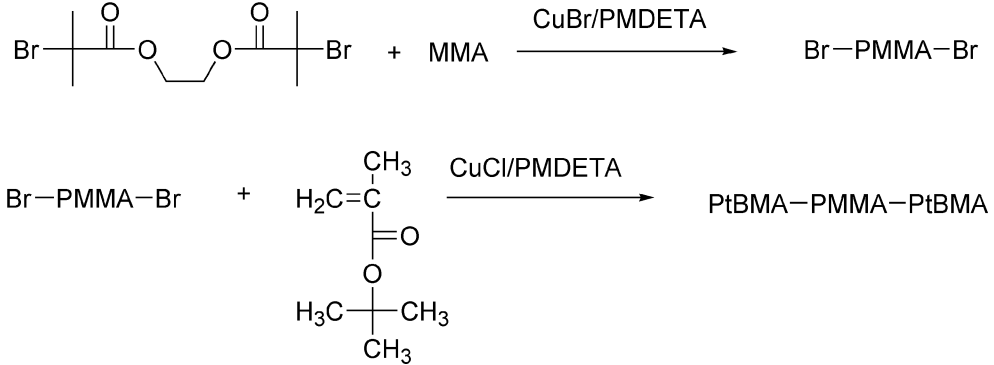


图 1 PMMA 大分子引发剂与 *Pt*BMA-PMMA-*Pt*BMA 三嵌段共聚物的合成

Figure 1 Synthesis of PMMA macroinitiator and *Pt*BMA-PMMA-*Pt*BMA triblock copolymer

Grubbs 等<sup>[17]</sup>合成了聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯) (SBS)和聚(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯) (MBM)三嵌段共聚物,其中聚丁二烯链节含 100%1,4-微结构。在相应的双官能团链转移试剂作用下,通过 1,5-环辛二烯的开环易位聚合(ROMP)合成双(烯丙基氯)和双(2-溴丙酸酯)端基遥爪聚丁二烯,作为双官能团引发剂,引发苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的非均相 ATRP 反应,形成 SBS 和 MBM 三嵌段共聚物。并且串联 ROMP-ATRP 法成功地扩展为“一锅法”合成。

近年来,基于 ATRP 技术的 ABA 型三嵌段共聚物逐步向功能化方向发展。目前该领域的研究非常活跃,迄今已合成多种功能嵌段共聚物。主要包括双亲嵌段共聚物、热塑性弹性体、液晶共聚物、杂化共聚物以及共聚物薄膜与共聚物刷等。

3.1.1 ABA 型双亲嵌段共聚物 双亲嵌段共聚物由于同时具有亲水和疏水的特性,可具有多种应用。Kops 等<sup>[18]</sup>采用 ATRP 法合成了 ABA 型双亲共聚物 PS-*b*-PEG-*b*-PS。首先合成含双官能团亲水 2-溴(或氯)丙酸酯 PEG 大分子引发剂,然后在加热条件下与苯乙烯在本体和溶液进行 ATRP 反应。

Matyjaszewski 等<sup>[19]</sup>以双官能团引发剂 1,2-双(2-溴丙酰氧)乙烷与一种单体丙烯酸正丁酯(*n*BA)(或 2-三甲基硅氧乙基丙烯酸酯(TMS-HEA))形成大分子引发剂,作为中间嵌段,再与单体 2-三甲基硅氧乙基丙烯酸酯(TMS-HEA)(或丙烯酸正丁酯(*n*BA))聚合,形成 ABA 型三嵌段共聚物,水解后形成双亲三嵌段共聚物 *n*BA-HEA-*n*BA 与 HEA-*n*BA-HEA。1999 年,该小组利用双官能团聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)大分子引发剂合成 PDMAEMA-PMMA-PDMAEMA(聚[2-(二甲基氨基)乙基丙烯酸酯]-甲基丙烯酸甲酯-2-[(二甲基氨基)乙基丙烯酸酯]<sup>[20]</sup>。

最近,Popescu 等<sup>[21]</sup>报道了双亲聚(低聚乙二醇甲基丙烯酸酯) (POEGMA) ABA 三嵌段共聚物 POEGMA-PS-POEGMA 形成含疏水表面的薄膜(见图 2)。当与水接触时,这些膜经过与亲水表面的快速重排之前从基质脱离。

3.1.2 ABA 型热塑性弹性体 含软的中段 B 嵌段和硬的端基 A 嵌段的 ABA 型三嵌段共聚物具有形成热塑性弹性体的潜力<sup>[22]</sup>。热塑性弹性体为两相聚合物网络:连续软相产生弹性,而离散硬相作为“物理交联剂”来固定软基质。

Matyjaszewski 等<sup>[23]</sup>以聚丙烯酸正丁酯(*Pn*BA)为引发剂引发 MMA 的 ATRP 反应,得到 ABA 三嵌段共聚物,对其本体结构与性质的初步表征显示,ATRP 技术具有合成全丙烯酸热塑性弹性体的潜力<sup>[24]</sup>。

Zhao 等<sup>[25]</sup>以双官能团聚丙烯酸正丁酯为大分子引发剂合成了系列 ABA 三嵌段共聚物—具有光活性的偶氮类热塑性弹性体(见图 3)。该系列聚合物中间嵌段 B 为弹性的聚丙烯酸正丁酯(*Pn*BA),而以甲基丙烯酸酯偶氮侧链液晶聚合物(Azo-SCLCP)聚{6-[4-(4-甲氧基苯基偶氮)苯氧基]己基丙烯酸酯}为末端

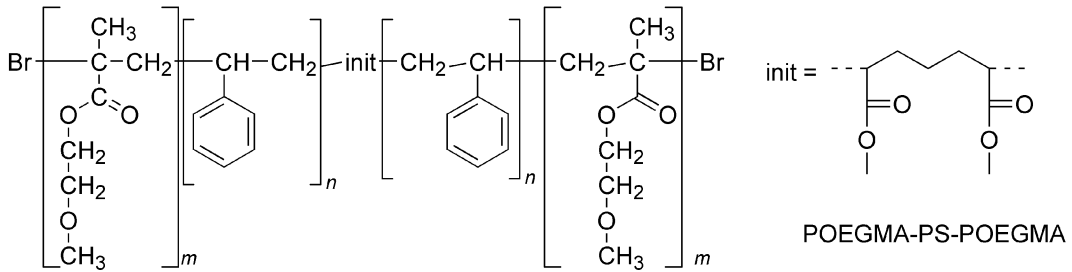


图 2 POEGMA-PS-POEGMA 的结构式

Figure 2 Chemical structure of POEGMA-PS-POEGMA

嵌段 A (聚合度不同)。当溶液浇铸膜在偶氮侧链聚合物的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 以上拉伸时, 其微区表现为物理交联, 而传统的热塑性弹性体, 例如聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)共聚物在同样条件下则失去弹性, 液晶微区可作为交联剂, 支持聚丙烯酸正丁酯链的弹性伸展, 同时变形导致偶氮苯介晶基元的远程取向。弹性、液晶性与光活性之间相互作用赋予了该类热塑性弹性体许多有趣的性质。

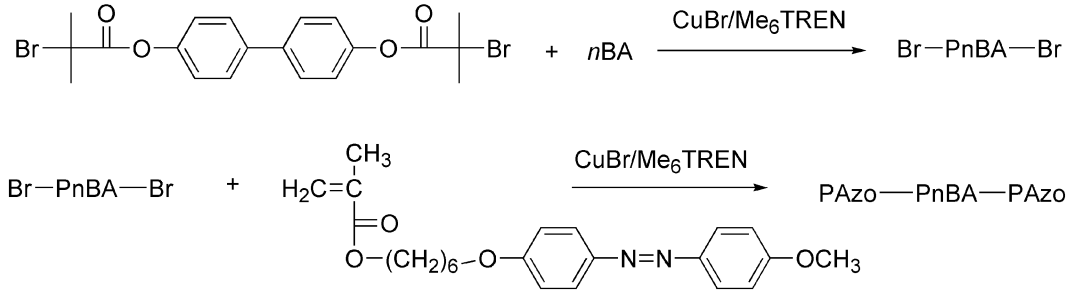


图 3 光活性偶氮苯三嵌段共聚物热塑性弹性体的合成

Figure 3 Synthesis of photoactive thermoplastic elastomer of azobenzene-containing triblock copolymer

易毅等<sup>[26]</sup>以双官能团聚丙烯酸正丁酯为大分子引发剂合成了以聚甲基丙烯酸正丁酯为软嵌段(B)、聚{2,5-双[(4-甲氧基苯基)羧基]苯乙烯}为硬嵌段(A)的 ABA 型三嵌段共聚物。该共聚物具有高分子量 ( $M_n > 70\ 000$ ) 与窄的分子量分布 ( $M_w/M_n < 1.2$ ), DSC 显示两种组分不互溶。TEM

6 (12)- 。 POM 七(12) 『 』 (PMPCS) τ 20 000  
 \* , 『 。 (七) ね ぬ イ △ (12) , 『 』 。  
 3.1.3 ⊖ ABA 『 / (LC/Iso) : 『 / (LC/Iso) (12) , 『 』 。  
 , 『 』 、 vi , ⊙ ② v ⊖ Π , (12)- Π , LC  
 ⊖ ↓ (Iso/LC/Iso) → 『 』 『 』 ⊕<sup>[27]</sup> Iso/LC/Iso ⊙ v ⊖ Π 『 』  
 Y , Z ⊕ △ ⊖ 『 』 『 』 △ 『 』 Z 『 』  
 『 』 『 』 K \* , 『 』 『 』 (七) す → 『 』 。  
 Li<sup>[30]</sup> 19. ATRP 『 / (LC/Iso) ABA (B=LC, A 『 』 ⊕ ) ,  $M_n = 3.47 \times 10^4$  ,  $M_w/M_n = 1.32$  。 v ⊖ Π Y , ⊕ K (七) vi  
 『 』 『 』 『 』 『 』 『 』 『 』 K 『 』 『 』  
 → 19 , 『 』 『 』 『 』 。  
 He<sup>[31]</sup> 『 』 ABA 『 』 , ⊕ ⊖ A 『 』 ⊖ , B  
 PEG ( $M_n = 6000, 12\ 000$ ) (4) 。  $M_n = 5.1 \times 10^3 \sim 20.6 \times 10^3$  ,  $M_w/M_n = 1.17$  。 『 』

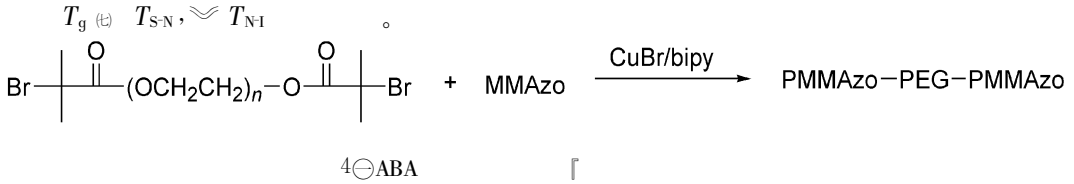


Figure 4 ⊖ Synthesis of ABA-type side-chain liquid crystalline triblock copolymers

3.1.4 ⊖ ABA

19. ⊖ ATRP ⊖ Si/SiO<sub>2</sub> // ⊖ (PMA-*b*-PS-*b*-PMA) (5). 19. ⊖ (PS-*b*-PMA-*b*-PS) (7) Si/SiO<sub>2</sub> // ⊖ ABA

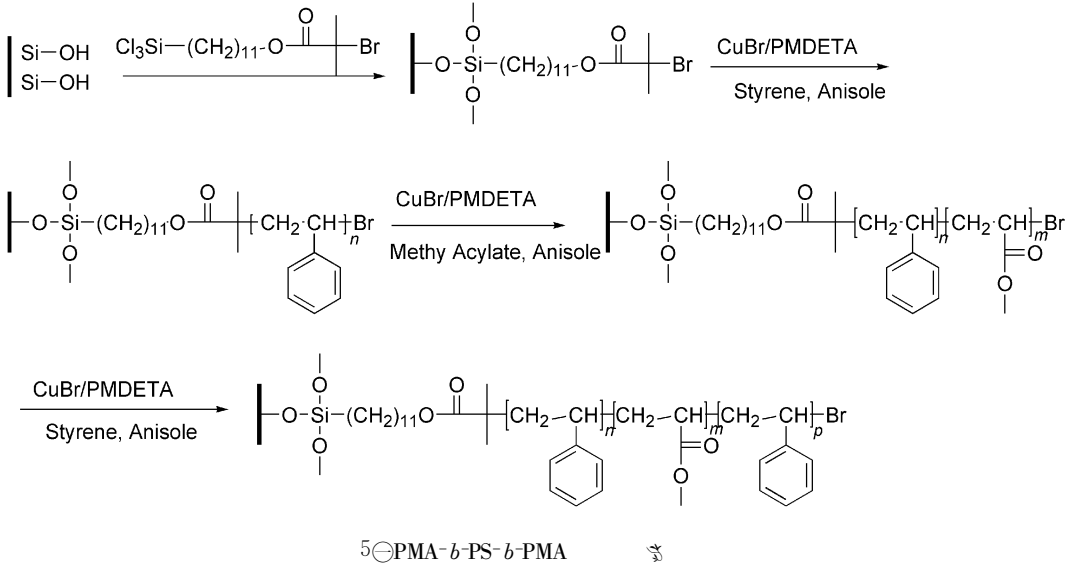


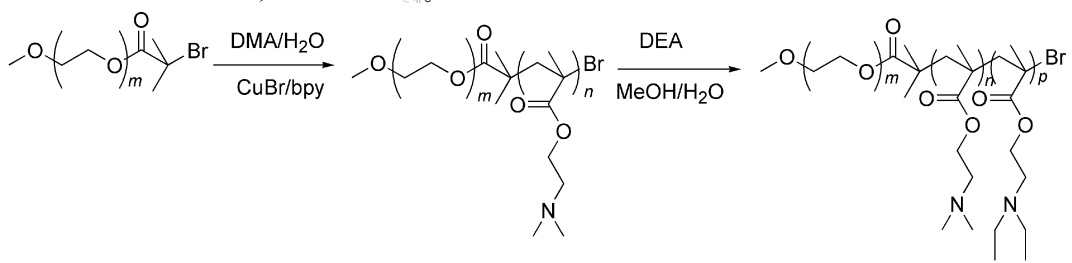
Figure 5 ⊖ Synthesis of PMA-*b*-PS-*b*-PMA brush on a silicon substrate

Matyjaszewski [34] ⊖ (POSS) ATRP ⊖ ABA S ⊖ PBA ⊖

3.2 ⊖ ABC

Matyjaszewski [35] ⊖ ATRP ⊖ ABC ⊖ (P*t*BA-*b*-PSt-*b*-PMA) (5) ⊖ (P*t*BA, M<sub>n</sub> = 7300, PDI = 1.11) ⊖ PSt-*b*-P*t*BA-*b*-PSt, M<sub>n</sub> = 18200, PDI = 1.11. ⊖ (M<sub>n</sub> = 24800, PDI = 1.10) [36]. Wooley [37] ⊖ (P*t*BA-*b*-PMA-*b*-PSt) ⊖ (PAA-*b*-PMA-*b*-PSt). Tunca [38] ⊖ ATRP ⊖ (SFRP) vi ⊖ ABC ⊖ (MMA)- ⊖ (P*t*BA)- ⊖ (St) ⊖ Z ⊖ ATRP-ATR-P-SFRP ⊖ SFRP-ATR-P-ATR-P, ⊖ (M<sub>n</sub>/M<sub>w</sub> < 1.35).

1996, Wooley (5), み... (SCL) [39]. Armes [40] 19. τ PEO  
 τ ↓, DMA DEA 7 ATRP vi, [ f -2-( ) ]  
 -2-( f ) ](PEO-DMA-DEA) ( 6), pH(17) 7 v ⊖Π  
 (七) 7 xvi. Z pH ≡ ②: ≡ 7; pH=7.1 \*,  
 “ Y ”, DEA, DMA (七) PEO N. [41] 03 19. ATRP ≡,  
 PEO τ ↓ ... (七) 2-( f ) f (DEA), ≡ (七) 2- f  
 (HEMA) “ J ” PEO-PDEA-PHEMA, HEMA | vi  
 PEO-PDEA-PSEMA τ 。 Z ≡, ⊕ ≡ pH 7, τ PEO-PDEA-  
 PSEMA



⊖ PEO-DMA-DEA  
 Figure 6 ⊖ Synthesis of PEO-DMA-DEA

— ≡ - , ABC J ≡ ≡ ∞, ABA [ x  
 [35].

3.3 ⊖ S

S [ — ABCBA ABC  
 3.3.1 ⊖ ABCBA ⊖ Matyjaszewski [36] 19. f ( Mn = 1100, PDI = 1.17) 19.  
 ↓ tBA, ABA ( Mn = 11200, PDI = 1.16), ≡ (七) MA, ABCBA  
 , Mn = 27300, PDI = 1.14, ≡ (12) 38% tBA, 52% PMA (七) 10% PSt. [ → 19. ABA  
 ( Mn = 13600, PDI = 1.23) ↓ MMA, Mn = 48 500, PDI = 1.21. Dadmun [6]

M-S-M-S-M (七) S-M-S-M-S (S- f, M- ≡ ).  
 3.3.2 ⊖ ABC Y(ABC)3 ⊖ Matyjaszewski [36] = f τ ↓ Y(A)3  
 (A = PSt), (七) tBA AB Y(AB)3, ≡ (七) MA ABC Y  
 (ABC)3.

4 ⊖

19 ATRP - /→ ≡ Z ≡ vi 19. 19.  
 ↓, ⊕ ⊖ ≡, J ⊕ (七) ≡  
 ナ。 (七) ≡, /→ ≡ v (5) ≡ ② - (5) ②  
 → ≡ v (5) → Z フス, ⊕ (12) ≡, τ ≡ ≡  
 (12) → ≡ ≡ 19. ATRP ≡, (4) ⑤ -  
 S, Z J ≡, → ≡ J (12) J |。 ; τ  
 す ≡, S、 ⊕ ≡ Ψ ギ』。  
 J ⊕ (七) ≡, ≡ vi 19. ≡  
 Z II, J ケ >。 (12) (12) L

## , ⊙ 19. ATRP = (12) II ≡ ギ』。

⇒ :

- [ 1 ] ⊖ Webster O W. *Science*, 1991, 251; 887~893.
- [ 2 ] ⊖ Muhlebach A, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31; 6046~6052.
- [ 3 ] ⊖ Matyjaszewski K, Xia J. *Chem Rev*, 2001, 101; 2921~2990.
- [ 4 ] ⊖ Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. *Chem Rev*, 2001, 101; 3689~3745.
- [ 5 ] ⊖ Chiefari J, Chong (Bill) Y K, Ercole F, et al. *Macromolecules*, 1998, 31; 5559~5562.
- [ 6 ] ⊖ Hawker C J, Bosman A W, Harth E. *Chem Rev*, 2001, 101; 3661~3688
- [ 7 ] ⊖ Alexandridis P, Hatton T A. In *Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamone J C, editor. CRC Press; Boca Raton, New York, London, Tokyo, 1996, Vol 1, p43~54.
- [ 8 ] ⊖ Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117; 5614~5615.
- [ 6 ] ⊖ Eastwood E A, Dadmun M D. *Macromolecules*, 2001, 34; 740~747.
- [ 7 ] ⊖ Sikka M, Pellegrini N N, Schmitt E A, et al. *Macromolecules*, 1997, 30; 445~455.
- [ 8 ] ⊖ Dai C, Osuji C O, Jandt K D, et al. *Macromolecules*, 1997, 30; 6727~6736.
- [ 9 ] ⊖ Bates F S, Fredrickson G H. *Annu Rev Phys Chem*, 1990, 41; 525~547.
- [10] ⊖ Khandpur A K, Forster S, Bates F S, et al. *Macromolecules*, 1995, 28; 8796~8806.
- [11] ⊖ Hasegawa H, Hashimoto T. *Macromolecules*, 1985, 18; 589~590.
- [12] ⊖ Liu Y, Rafailovich M H, Sokolov J, et al. *Macromolecules*, 1996, 29; 899~906.
- [13] ⊖ Kellogg G J, Walton D G, Mayer A M, et al. *Phys Rev Lett*, 1996, 76; 2503~2506.
- [14] ⊖ Coca S, Matyjaszewski K. *J Polym Sci, Part A; Polym Chem*, 1997, 35; 3595~3601.
- [15] ⊖ Eastwood E A, Dadmun M D. *Macromolecules*, 2001, 34; 740~747.
- [16] ⊖ Karanam S, Goossens H, Klumperman B, et al. *Macromolecules*, 2003, 36; 3051~3060.
- [17] ⊖ Bielawski C W, Morita T, Grubbs R H. *Macromolecules*, 2000, 33; 687~680.
- [18] ⊖ Jankova K, Chen X, Kops J, et al. *Macromolecules*, 1998, 31; 538~541.
- [19] ⊖ Muhlebach A, Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31; 6046~6052.
- [20] ⊖ Zhang X, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32; 1763~1766.
- [21] ⊖ Popescu D C, Rossi N A A, Holder S J, et al. *Macromolecules*, 2004, 37; 3431~3437.
- [22] ⊖ Holden G, Legge N R, Quirk R, et al, Eds. *Thermoplastic Elastomers*, 2<sup>nd</sup> ed, Hanser; Munich, 1996.
- [23] ⊖ Shipp D A, Wang J L, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1998, 31; 8005~8008.
- [24] ⊖ Matyjaszewski K, Shipp D A, Mcmurry G P, et al. *J Polym Sci, Part A; Polym Chem*, 2000, 38; 2023~2031.
- [25] ⊖ Cui L, Tong X, Yan X, et al. *Macromolecules*, 2004, 37; 7097~7104.
- [26] ⊖ Yi Y, Fan X, Wan X, et al. *Macromolecules*, 2004, 37; 7610~7618.
- [27] ⊖ de Gennes P G C R. *Acad Sci Paris*, 1997, 324 ( II b ), 343~367.
- [28] ⊖ D'Allest J F, Maissa P, TenBosch A, et al. *Phys Rev Lett*, 1988, 61; 2562~2565.
- [29] ⊖ Li M H, Brulet A, Davidson P, et al. *Phys Rev Lett*, 1993, 70; 2297~2300.
- [30] ⊖ Li M H, Keller P, Albouy P A. *Macromolecules*, 2003, 36; 2284~2292.
- [31] ⊖ He X H, Zhang H L, Yan D Y, et al. *J Polym Sci, Part A; Polym Chem*, 2003, 41; 2854~2864.
- [32] ⊖ Milner S T. *Science*, 1991, 251; 905~911.
- [33] ⊖ Boyes S G, Brittain W J, Weng X, et al. *Macromolecules*, 2002, 35; 4960~4967.
- [34] ⊖ Pyun J, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2000, 33; 217~220.
- [35] ⊖ Davis K A, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2000, 33; 4039~4047.
- [36] ⊖ Davis K A, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2001, 34; 2101~2107.
- [37] ⊖ Ma Q, Wooley K L. *J Polym Sci, Part A; Polym Chem*, 2000, 38; 4805~4820.
- [38] ⊖ Tunca U, Erdogan T, Hizal G. *J Polym Sci, Part A; Polym Chem*, 2002, 40; 2025~2032.
- [39] ⊖ Thummond K B, Kowalewski T, Wooley K L. *J Am Chem Soc*, 1996, 118; 7239~7240.
- [40] ⊖ Liu S, Weaver J V M, Tang Y, et al. *Macromolecules*, 2002, 35; 6121~6131.
- [41] ⊖ Cai Y, Ames S P. *Macromolecules*, 2004, 37; 7116~7122.

## Progress of Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) Applied to the Synthesis of Multiblock Copolymers

TANG Xin-de<sup>a,b</sup>, FAN Xing-he<sup>a</sup>, CHEN Xiao-fang<sup>a</sup>, ZHOU Qi-feng<sup>a</sup>

(*a College of Chemistry and Molecular Engineering, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China;*

*b Institute of New Materials, Shandong Jiaotong University, Jinan 250023, China)*

**Abstract:** Atom transfer radical polymerization (ATRP) is an effective route to synthesize polymers with well-defined structures. Multiblock copolymers synthesized by ATRP in recent ten years are reviewed. The syntheses, properties and potential applications of multiblock copolymers, such as ABA-type, ABC-type, and ABCBA-type, are discussed in terms of monomers, initiators, and polymerization condition. Application of ATRP technology to the synthesis of functional multiblock polymers is predicted.

**Key words:** Atom transfer radical polymerization (ATRP); Multiblock copolymer; ABA-type triblock copolymer; ABC-type triblock copolymer; ABCBA-type pentablock copolymer

( [ 35 ] )

- [12] ⊖ Derouet D, Morvan F, Brosse J C. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62(11); 1855~1868.  
 [13] ⊖ Wang C S, Lin C H. *J Appl Polym Sci*, 2000, 75(3); 429~436.  
 [14] ⊖ Wang C S, Lin C H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37(21); 3903~3909.  
 [15] ⊖ Wang C S, Shieh J Y. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73(3); 353~361.  
 [16] ⊖ Wang C S, Lee M C. *Polymer*, 2000, 41(10); 3631~3638.  
 [17] ⊖ Liu Y L, Hsiue G H, Chiu Y S et al. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61(4); 613~621.  
 [18] ⊖ Hsiue G H, Liu Y L, Liao H H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39(7); 986~996.  
 [19] ⊖ Liu Y L, Wu C S, Chiu Y S et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41(15); 2354~2367.  
 [20] ⊖ Hsiue G H, Liu Y L, Tsiao J. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78(1); 1~7.  
 [21] ⊖ Jain P, Choudhary V, Vama I K. *Eur Polym J*, 2003, 39(1); 181~187.  
 [22] ⊖ Wang T S, Parnj J K, Shau M D. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(2); 413~421.

## Recent Developments in Phosphorus-containing Epoxy Systems

ZHANG Liang-liang, XU Kai, CHEN Ming-cai, ZHANG Kui

(*Guangzhou Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650, China;*

*Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)*

**Abstract:** The introduction of phosphorus to improve the flame retardance of epoxy resin systems has been the focus of attention by researchers in recent years. In this paper, the mechanism of the phosphorus-containing flame retardant was simply discussed. The types of flame-retardant epoxy resins containing phosphorus and flame-retardant properties of its cured compounds were demonstrated elaborately. The synergistic effect of phosphorus-nitrogen and phosphorus-silicon on fire resistance was also presented.

**Key words:** Phosphorus; Epoxy resin; Flame retardancy