

# 可逆加成-断裂链转移自由基共聚合研究进展

李岸龙<sup>1,2</sup>, 梁 晖<sup>1</sup>, 卢 江<sup>1\*</sup>

(1. 中山大学 化学与化学工程学院, 广州 510275; 2. 广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

**摘要:** 与其它可控/活性自由基聚合相比, 可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合具有适用单体范围广、反应条件温和、不受聚合实施方法的限制等优点, 因此成为目前高分子合成研究最为活跃的领域之一。通过它不但实现了广泛单体的可控/活性聚合, 还合成了嵌段、接枝、梳型、星型、无规及梯度等结构的聚合物。本文综述了RAFT自由基共聚合领域的研究进展, 内容主要包括已报道的RAFT自由基共聚合反应体系和RAFT过程对共聚产物组成的影响。

**关键词:** 可逆加成-断裂链转移; 共聚合; 可控/活性自由基聚合

过去十多年来, 自由基聚合取得重大突破, 主要表现在可控/活性自由基聚合的成功开发。可控/活性自由基聚合已成为合成分子量可控、结构明确的精细高分子的有力工具, 通过它可以合成嵌段、接枝、梳型、星型、无规及梯度等特殊结构的聚合物<sup>[1,2]</sup>。已报道的重要可控/活性自由基聚合方法包括氮氧调节自由基聚合(NMP)、原子转移自由基聚合(ATRP)和可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合等。与NMP和ATRP等方法相比, RAFT聚合适用的单体范围更广泛, 允许带有羟基、羧基、羧酸盐、酰胺基、二烷基胺基、磺酸基及磺酸盐等特殊官能团。此外, RAFT聚合反应条件(如温度、溶剂)适用范围较宽, 而且没有聚合实施方法的限制, 适宜于本体、溶液、乳液、悬浮等聚合方法<sup>[3]</sup>。因此, RAFT聚合具有更强的分子设计能力。

1998年, Rizzardo等<sup>[4,5]</sup>首次报道了RAFT(Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer)自由基聚合, 即在AIBN、BPO等引发的传统自由基聚合体系中, 加入具有高链转移常数和特定结构的链转移剂如双硫酯化合物, 使聚合反应由不可控变为可控。其聚合机理包括快速的可逆加成-断裂链转移过程<sup>[4]</sup>, 如图1所示。首先, 由链引发和链增长形成的活性链自由基向初始RAFT试剂加成生成半稳态的中间体自由基, 中间体自由基不稳定, 可以断裂重新生成初始RAFT试剂, 也可以断裂生成大分子RAFT试剂和离去自由基R<sup>·</sup>。离去基团R<sup>·</sup>继续引发单体聚合形成增长链自由基(即再引发过程), 确保了初始RAFT试剂被活性增长链自由基消耗并转化为大分子RAFT试剂。和初始RAFT试剂一样, 大分子RAFT试剂可以与活性链自由基加成再形成中间体自由基, 这种中间体自由基同样可以向两边随机断裂。活性种(链自由基)和休眠种(大分子RAFT试剂)之间的快速链平衡使中间体自由基暂时性存在, 防止了不可逆链终止反应的发生, 从而实现对自由基聚合的控制。

到目前为止, 已有大量关于RAFT聚合的研究报道。相应地, 一些介绍RAFT聚合反应机理、聚合动力学及RAFT试剂的选择和制备等方面的综述性文章也见报道<sup>[6~8]</sup>。但是这些报道主要涉及均聚体系, 有关RAFT共聚合体系的研究相对较少, 这方面的综述文章更是少见。通过改变共聚单体对的种类和调节各种结构单元在聚合物中的相对含量, 共聚合反应可以合成出几乎无限种类的聚合物品种, 可控/活性聚合技术与共聚方法的结合更增强了它的分子设计能力。本文综述了近年来RAFT共聚合领域的研究进展。图2为本文所涉及的RAFT试剂(R)和功能性单体(M)的结构。

基金项目: 国家自然科学基金(20374059)、广东省自然科学基金(039184, 5003258)和高等学校博士学科点专项基金(20040558032);

作者简介: 李岸龙(1979-), 男, 广东省梅州市人, 博士研究生。

\*通讯联系人, Tel: 020-84037562 E-mail: gadenzi@mail.sysu.edu.cn

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

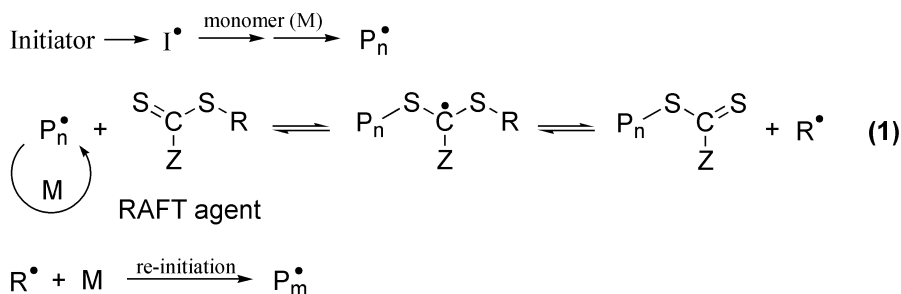
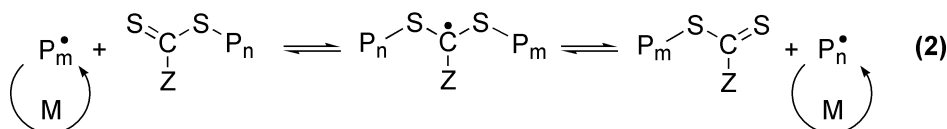
**Addition-fragmentation:****Chain equilibration:**

图 1 RAFT 聚合反应机理

Figure 1 Mechanism of the RAFT process

## 1 常见单体对的 RAFT 共聚合

苯乙烯、丙烯腈和(甲基)丙烯酸酯类等是常见的乙烯基单体,研究它们的可控/活性自由基共聚,具有重要的现实意义和学术意义。

1998 年, Rizzardo 研究小组<sup>[5]</sup>最早报道了 RAFT 自由基共聚的例子。他们以 R1 (结构见图 2, 下同) 为链转移剂, 在 100 °C、本体条件下热引发苯乙烯/丙烯腈( $f_{\text{St}}=0.62$ )无规共聚得到它们的“恒分共聚物”。共聚反应控制效果良好, 随反应时间延长, 聚合物相对分子质量不断增加, 分子量分布保持很窄( $PDI=1.04\sim1.07$ )。2005 年, 何军坡等<sup>[9]</sup>采用同样的 RAFT 试剂, 在 60 °C、AIBN 引发下进行苯乙烯/丙烯腈无规共聚, 详细地研究了单体投料组成对聚合控制效果的影响。结果表明, 在接近“恒分共聚”组成投料( $f_{\text{AN}}=0.36$  和  $0.48$ )条件下共聚反应控制效果最好; 而对于丙烯腈投料组成很高的体系( $f_{\text{AN}}=0.89$ ), 聚合反应表现出一定程度的不可控, 其一级动力学曲线发生偏离。他们认为, 与 St 为末端的增长链自由基相比, 以 AN 为末端的链自由基与双硫酯之间的加成速率常数较低, 这使得体系中以 AN 为末端的链自由基的浓度相对上升, 由此带来的更多的不可逆双自由基终止使聚合控制效果下降; 随着投料中丙烯腈含量的增加, 聚合控制效果变得更差。此外, 2003 年, Moad 等<sup>[3]</sup>以由 R12 控制得到的活性聚合物聚(丙烯酸正丁酯)( $M_n=77000$ ,  $PDI=1.05$ )作为大分子 RAFT 试剂, 在 110 °C 本体条件下热引发苯乙烯/丙烯腈( $f_{\text{St}}=0.62$ )无规共聚得到分子量分布很窄的 ABA 型三嵌段共聚物( $M_n=171000$ ,  $PDI=1.12$ )。类似地, 何军坡等<sup>[9]</sup>也合成了 PMMA-*b*-PSAN、P(St-*co*-MAh)-*b*-PSAN 等基于苯乙烯-丙烯腈共聚物(PSAN)的嵌段共聚物( $PDI=1.29\sim1.46$ )。

2005 年, Fukuda 等<sup>[10]</sup>报道了苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的 RAFT 无规共聚, 做了较详细的动力学研究, 在大分子 RAFT 试剂存在下分别测定了 St 和 MMA 的 RAFT 聚合体系的链交换常数( $C_{\text{ex}}$ )。结果表明, 以 MMA 为末端的增长链自由基对大分子 RAFT 试剂 PSSt-S(C=S)CH<sub>3</sub> 具有很低的链交换常数( $C_{\text{ex}}=0.83$ ), 而以 St 为末端的增长链自由基不但对 PSSt-S(C=S)CH<sub>3</sub> 有高的链交换常数(220), 而且对 PMMA-S(C=S)CH<sub>3</sub> 也很高(420)。这导致在 St/MMA 的 RAFT 共聚过程中反应不久就出现大量以 St 为末端的大分子 RAFT 试剂~St-S(C=S)CH<sub>3</sub>, 他们认为, 该体系可以简化为苯乙烯的 RAFT 均聚体系。研究结果还表明, 投料组成中苯乙烯含量越高( $f_{\text{St}}\geq 0.02$ ), 体系链转移常数越大, 聚合控制效果越好。

此外, 有关苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的 RAFT 细乳液共聚也见报道。2004 年, 罗英武等<sup>[11]</sup>采用 R3

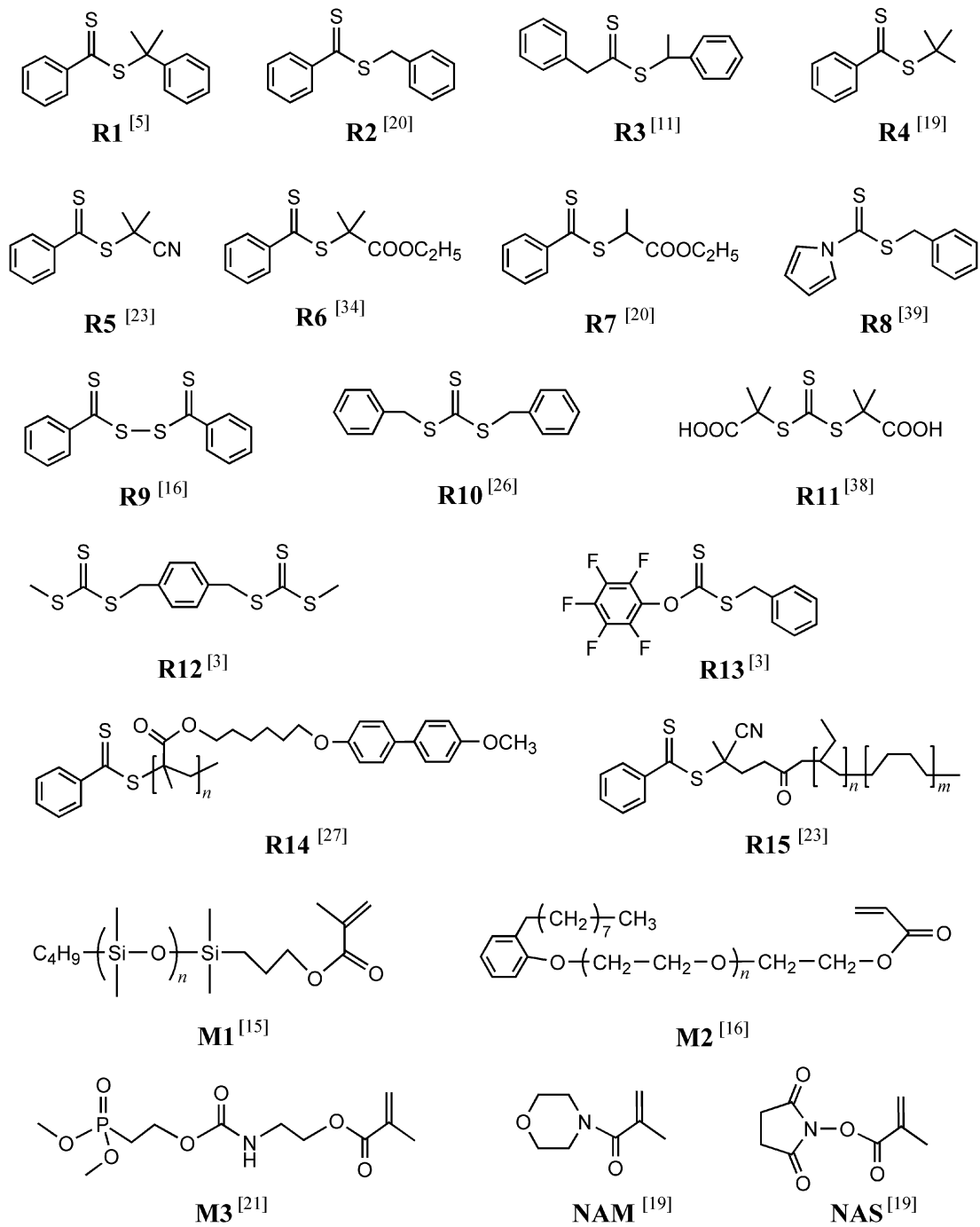


图 2 RAFT 试剂和一些特殊单体的结构

Figure 2 Structure of the RAFT agents and some monomers used

为 RAFT 试剂,过硫酸钾为引发剂,十二烷基硫酸钠(SDS)等作为乳化剂,实现了苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯的 RAFT 细乳液共聚合。结果表明,在各种单体组成投料下,分子量都随转化率线性增加,但是产物的分子量分布宽度随单体投料组成而变,这与 Fukuda 报道的本体体系<sup>[10]</sup>情况类似。在高 MMA 含量的体系中,特别是在反应后期,控制效果明显下降,分子量分布上升,如在  $f_{\text{MMA}} = 0.90$  的体系中,在  $\sim 100\%$  转化率时产物  $PDI$  突然从 1.2 上升到 2.8;但是当投料中苯乙烯含量高于  $50\text{mol}\%$  时基本不出现这种情况,聚合控制效果变好,在整个反应过程中  $PDI$  保持在  $\sim 1.3$ 。

除了丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯等单体之外,其它与苯乙烯发生 RAFT 共聚的单体还有富马酸二甲酯

(DMF)<sup>[12]</sup> 和丙烯酸甲酯<sup>[13, 14]</sup> 等。例如, 2004 年, 朱秀林等<sup>[12]</sup> 采用 R5 等为 RAFT 试剂进行 St 与 DMF 的无规共聚, 在转化率低于 50% 时聚合控制良好, 分子量随转化率线性增长(分子量高达 30000), 分子量分布窄( $PDI < 1.3$ )。

## 2 含功能性单体的 RAFT 共聚合

2001 年, Matyjaszewski 研究小组<sup>[15]</sup> 报道了以 R1 为 RAFT 试剂, 在 75 °C 下进行甲基丙烯酸甲酯与含有机硅侧链的甲基丙烯酸类单体(M1)的 RAFT 共聚合, 得到结构明确的接枝共聚物。2003 年, Sanderson 等<sup>[16]</sup> 以 R9 与 AIBN 原位生成的双硫酯作为 RAFT 试剂, 在 80 °C 下合成了 MMA、甲基丙烯酸(MAA)与大分子单体 M2 的三元无规共聚物( $M_n = 18500 \sim 78300$ ,  $PDI = 1.54 \sim 1.57$ ), 聚合动力学表明共聚体系表现出良好的活性特征; 该共聚物有望作为(模型)碱溶性流变改性剂。其它与含羧基功能性单体发生 RAFT 共聚的体系还有 MMA/MAA 共聚体系<sup>[19]</sup> 和苯乙烯/丙烯酸体系<sup>[14]</sup>。

有关含羟基功能单体参与的 RAFT 共聚合体系也见报道。1998 年, Rizzardo 等<sup>[5]</sup> 最早报道了在 60 °C 下以 R1 为 RAFT 试剂进行甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸羟乙酯的共聚(投料组成  $f_{\text{HEMA}} = 0.09$ ; 产物  $M_n = 28000$ ,  $PDI = 1.21$ )。2006 年, Fernandez-Garcia 等<sup>[7]</sup> 以同样的 RAFT 试剂, 在 70 °C 下进行甲基丙烯酸甲酯与  $\alpha$ -羟基甲基丙烯酸乙酯(EHMA)的无规共聚, 单体转化率约 25% ~ 35% 之前聚合显示活性聚合特征, 产物分子量分布较窄( $PDI = 1.1 \sim 1.4$ )。但单体转化率较高时( $> \sim 35\%$ )聚合动力学曲线偏离线性, 且随着投料组成中 EHMA 含量的增加, 偏离现象出现得越早。其原因可能是在反应过程中引发剂浓度及其引发效率下降使得自由基生成速率的下降, 导致初级自由基的生成速率越来越小于增长链自由基的终止速率<sup>[18]</sup>。

Charregre 等<sup>[19]</sup> 在 60 °C 或 90 °C 下采用 R4 为 RAFT 试剂进行功能性单体 NAS 与 NAM(结构见图 2)的共聚, 结果表明, 在单体转化率大于 95%、产物分子量高达 80000 时仍能保持很窄的分子量分布( $PDI < 1.1$ )。由于在“恒分组成”投料下得到了完美的无规共聚物, 使得结构单元 NAS 所携带的活性功能基规整分布。这类带有活泼功能基的聚合物有望用作生物分子载体。

氯代乙烯基单体(如偏二氯乙烯)具有很大的链转移能力, 被认为难于实现活性聚合, RAFT 聚合技术的出现似乎改变了这一观点。Severac 等<sup>[20]</sup> 在 70 °C 下实现了偏二氯乙烯和丙烯酸甲酯( $f_{\text{MA}} = 0.20$ )的 RAFT 自由基共聚合。总地来说, R1、R2 和 R7 三种 RAFT 试剂都对聚合有好的控制效果; 但由于该共聚体系仍然存在向偏二氯乙烯单体的链转移反应, 加上聚合体系存在缓聚作用, 使得单体总转化率不高于 50%, 最终产物分子量小于 20000。在此基础上, Rixens 等<sup>[21]</sup> 采用 R7 为 RAFT 试剂还合成了偏二氯乙烯/丙烯酸甲酯/磷酸酯化甲基丙烯酸酯(M3)三元梯度共聚物和完美的偏二氯乙烯/丙烯酸甲酯/丙烯酸羟乙酯(HEA)三元无规共聚物。

## 3 RAFT 交替共聚

马来酸酐(MAh)本身不均聚, 但与苯乙烯之间有发生强烈交替共聚的倾向, 所得共聚产物是潜在的(含羧基)的功能性高分子<sup>[22]</sup>。通过同时控制共聚物的序列结构、分子量及其分布, 可以提高聚合物性能, 所以研究它们的 RAFT 共聚具有实际意义。2000 年, Monteiro 等<sup>[23]</sup> 首先报道了以 R5 为 RAFT 试剂, 60 °C 下进行苯乙烯与马来酸酐的 RAFT 共聚合, 得到窄分子量分布的共聚物( $M_n = 4100$ ,  $PDI = 1.06$ )。他们认为, 在该共聚体系中增长链自由基中大部分是以 St 为末端的, 所以共聚行为与 St 的 RAFT 均聚体系类似。随后, 李福绵等<sup>[24]</sup> 也报道了在 80 °C 下以 R2 为 RAFT 试剂的 MAh-St 共聚体系(产物组成摩尔比近似 1:1;  $M_n = 7250$ ,  $PDI = 1.22$ )。另外, 他们还在 60 °C 下通过改变单体投料组成( $f_{\text{St}} = 0.90$ )合成了结构明确、窄分子量分布的嵌段共聚物 P(MAh-alt-St)-*b*-PSt( $PDI = 1.2 \sim 1.4$ ), 即聚合反应前期 MAh 与 St 交替共聚, 待 MAh 消耗完毕后过量的 St 发生均聚得到 PSt 嵌段。该共聚物水解后生成两亲性嵌段共聚物, 可自组装成粒径均匀的纳米粒子。随后, Charleux 等<sup>[25]</sup> 在 60 °C 下以同样的 RAFT 试剂(R2)对 MAh-St 共聚

体系进行了详细的动力学研究。结果表明,单体总转化率最高只能达到 50%,产物分子量不高于 35000;当投料中 MAh 的组成增加时,分子量分布明显变宽,在低转化率时尤其明显(例如, $f_{\text{MAh}}=0.10$  时产物  $PDI=1.2\sim 1.1$ ,而当  $f_{\text{MAh}}=0.50$  时,  $PDI>1.4$ ),产物 GPC 谱图的低分子量端发现拖尾现象,且随投料中 MAh 组成的增加而变得更加明显。他们认为,随着投料中 MAh 的增加,体系的表观链增长速率常数上升,而平均链转移速率常数下降,从而使得总的链转移常数下降,控制效果变差。因此,在过量 St ( $f_{\text{St}}>0.5$ ) 投料下,在 MAh 未完全消耗完之前终止反应,可以得到较理想的控制效果。

Monteiro 和李福绵等虽然实现了 MAh 与 St 的活性共聚,所得产物却不是严格的交替共聚物。潘才元等<sup>[26]</sup>认为,低温有利于电荷转移络合物(CTC)的形成,是形成严格交替共聚物的关键。他们采用链转移常数更高的 R10 为 RAFT 试剂,在 22℃、不添加引发剂(可以避免 St 均聚)条件下实现了 St 与 MAh 的 RAFT 交替共聚,聚合过程表现出一级动力学特征,产物分子量高达 16300,分子量分布窄( $PDI=1.31\sim 1.19$ ),而且产物组成不受投料组成影响。

此外,有关基于 MAh St 共聚物的嵌段聚合物也见报道。2000 年, Monteiro 等<sup>[23]</sup>报道在 60℃下,以 R15 ( $M_n=3800$ ,  $PDI=1.04$ ) 为大分子 RAFT 试剂合成了 P[ (ethylene-*co*-butylene)-*b*-(St-*co*-MAh) 嵌段共聚物 ( $M_n=11000$ ,  $PDI=1.12$ )。该共聚物有望作为聚烯烃涂料基共混体系的增容剂或者直接作为涂料使用,还有望用作胶粘助剂,它与极性较大的像金属一类的基底具有很好的亲和力。2004 年, Davis 等<sup>[27]</sup>采用 R14 为大分子 RAFT 试剂在 60℃下引发 MAh St 共聚,得到具有侧链液晶性能的嵌段共聚物,控制效果良好( $PDI=1.2\sim 1.4$ );但是当单体转化率高于 65%时,  $PDI$  高达 1.6,且在最终产物的 GPC 谱图的低分子量端出现拖尾。2005 年,潘才元等<sup>[28]</sup>借助 MAh St 共聚物链对多壁碳纳米管(MWNT)进行改性。他们首先在 MWNT 上引入双硫酯功能基,然后在 80℃下引发 MAh St 共聚;接枝链上高活性的 MAh 单体单元可以与带羟基或氨基的生物分子如带氨基的糖、生物素(biotin)、蛋白质和多肽等反应,赋予它生物相容性,而 MWNT 的结构几乎不受影响。

除了苯乙烯之外,其它与 MAh 发生 RAFT 交替共聚的给电子单体还有对氯苯乙烯、对甲氧基苯乙烯及对甲基苯乙烯等取代苯乙烯<sup>[29]</sup>、异丁基乙烯基醚<sup>[30]</sup>和苯甲酸乙烯酯<sup>[31]</sup>等。

与 MAh 类似, *N*-取代马来酰亚胺与给电子单体也具有强烈的交替倾向,它们参与的 RAFT 共聚合体系也见报道。例如,李福绵等报道在 80℃下,以 R2 为 RAFT 试剂进行 *N*-取代马来酰亚胺[PhMI, 取代基是—Ph; AEMI, 取代基是—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(C=O)CH<sub>3</sub>] 与异丁基乙烯基醚<sup>[30]</sup>和苯甲酸乙烯酯<sup>[31]</sup>的 RAFT 共聚合。结果表明,以上单体对的 RAFT 聚合得到了分子量可控且分子量分布较窄的交替共聚物( $M_n=10000\sim 20000$ ,  $PDI<1.4$ )。2003 年,黄骏廉等<sup>[32]</sup>以 R1 为 RAFT 试剂在 70℃下实现了 *N*-苯基马来酰亚胺(PhMI)与  $\alpha$ -乙基丙烯酸乙酯(EEA)的 RAFT 共聚合,结果表明,聚合控制效果较好( $PDI<1.5$ ),但是在单体转化率大于约 45%时,产物分子量接近一个定值,不再随时间增加。ESR 测试表明此时体系自由基浓度很快消失,其原因可能是以 EEA 为末端的增长链自由基与中间体自由基发生了偶合终止。另外,他们还在相同条件下尝试了马来酰亚胺(MI)与  $\alpha$ -乙基丙烯酸(EAA)和  $\alpha$ -乙基丙烯酸乙酯(EEA)的 RAFT 共聚合<sup>[33]</sup>,结果表明, EAA MI 体系未能实现可控聚合,产物  $PDI$  大于 2,且总转化率低于 16%;当 EAA 酯化成为 EEA 后,聚合控制效果明显( $PDI<1.4$ ),只是当单体转化率高于 30%时产物分子量不再增加( $\sim 5000$ )。此外,付志峰等<sup>[34]</sup>在 65℃、R6 存在下实现了 PhMI 与对氯甲基苯乙烯的 RAFT 共聚合。结果表明,产物分子量受控(高达 7200),分子量分布窄( $PDI\sim 1.20\sim 1.25$ ),且在实验条件( $f_{\text{PhMI}}=0.30\sim 0.75$ )下都得到高交替序列含量的交替共聚物。产物侧基上带有氯原子,以它为大分子引发剂进行 St 的 ATRP 聚合,还得到了结构明确的梳型聚合物。

值得一提的是,有报道将 RAFT 聚合与 Lewis 酸络合技术相结合同时控制了共聚物的序列结构和分子量及分子量分布。其中,路易斯酸通过与吸电子单体络合降低其乙烯基双键的电子云密度,增强其吸电子能力,从而提高了它与给电子单体之间的交替链增长能力。Matyjaszewski 等<sup>[35, 36]</sup>以  $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$  为络合剂, R1 为 RAFT 试剂,在 60℃或 40℃、等摩尔比投料下实现了 MMA St 的 RAFT 交替共聚( $M_n<70000$ ,  $PDI<1.4$ ;  $F_{\text{MIS}}\sim 90\%$ ),而不存在路易斯酸的 RAFT 共聚合体系只能得到它们的无规共聚。

物;但是,路易斯酸的存在使得产物分子量分布变宽,可能的原因是聚合物末端的双硫酯功能团在路易斯酸作用下受到了不同程度的破坏。

## 4 $\alpha$ -烯烃等给电子单体与极性单体的 RAFT 共聚合

$\alpha$ -烯烃和烯丙基类单体都有弱的 C—H 键,以它们为末端的增长链自由基都很活泼,所以容易向单体发生链转移,但是链转移产生的自由基都太稳定而不能再引发聚合,所以这类单体一般不发生自由基均聚或者聚合速率相当低。

$\alpha$ -烯烃与极性单体共聚是改性聚合物的有效方法,同时也得到了各种新型聚合物,大大丰富了聚合物的品种<sup>[37]</sup>,因此,实现它们的 RAFT 共聚合将具有重要的实际意义和理论意义。2004 年, Klumpeman 等<sup>[38]</sup>在 80℃下以 R11 为 RAFT 试剂合成了丙烯酸正丁酯/1-辛烯的无规共聚物( $M_n \sim 3000$ ,  $PDI \sim 1.3$ ),在 50℃下以 R5 为 RAFT 试剂合成了 MMA/1-辛烯的无规共聚物( $M_n = 2000 \sim 3000$ ,  $PDI \sim 1.3$ )。Sen 等<sup>[39]</sup>报道在 60℃下采用 R8 为 RAFT 试剂实现了 MA 与 1-己烯、1-辛烯和 1-癸烯等  $\alpha$ -烯烃单体的无规共聚,结果表明,聚合控制效果较好,但是随着单体转化率的增加,产物分子量分布变宽;提高 RAFT 试剂的浓度,可以使分子量分布变窄,但是产物分子量和单体总转化率下降。NMR 分析结果还表明,聚合物链中直接与双硫酯功能团 $[-S(C=S)Z]$ 相连的末端单元大部分是 MA 结构单元。最近,作者小组<sup>[40]</sup>在 70℃、R5 存在下实现了  $\beta$ -蒎烯与丙烯腈的 RAFT 共聚合,结果表明,产物分子量随转化率增加,设计分子量高达 10000,  $PDI < 1.3$ ;但是,向  $\beta$ -蒎烯链转移反应使控制效果变差,这在单体转化率较高或投料中  $\beta$ -蒎烯含量较高时尤为明显。

除了  $\alpha$ -烯烃之外,烯丙基类单体与缺电子极性单体的 RAFT 共聚合也见报道。2004 年, Klumpeman 等<sup>[41]</sup>报道了在 80℃下以 R11 为 RAFT 试剂进行丙烯酸丁酯与烯丙基正丁基醚(ABE)的共聚合反应,结果表明,聚合得到很好的控制(产物  $M_n = 2000 \sim 3000$ ,  $PDI \sim 1.3$ ),而且产物中 ABE 的嵌入率也较高,增加投料中 ABE 的含量会增加其嵌入率,但也造成总转化率和分子量的下降。与丙烯酸酯单体类似,乙烯基醚类单体也是高活性单体,有关它参与的 RAFT 共聚合体系也有报道。2003 年, Moad 等<sup>[3]</sup>采用具有高链转移常数的黄原酸酯 R13 为 RAFT 试剂控制得到了丙烯酸叔丁酯(*t*-BA)/醋酸乙烯酯(VAc)的梯度共聚物 P(BA-*co*-VAc)-*b*-PVAc( $M_n = 16500$ ,  $PDI = 1.31$ )。在这个体系中,选取合适的 RAFT 试剂很关键,它必须同时照顾高活性的 VAc 和中等活性的 *t*-BA。

## 5 RAFT 过程对共聚物组成的影响

2004 年, Barner-Kowollik 等<sup>[13]</sup>首先报道发现 RAFT 过程特别是在低单体转化率或聚合度很低时对聚合产物的组成有影响。他们认为,RAFT 过程本身会引起不同末端结构增长链自由基的相对浓度发生变化,从而影响共聚单体的消耗速率及它们的“表观”竞聚率,并最终导致共聚物组成的变化。如在二元 RAFT 共聚体系中,就存在二种增长链自由基和二种具有不同离去基团的大分子 RAFT 试剂。由于不同增长链自由基与不同大分子 RAFT 试剂之间的加成活性不同,可能形成的三种中间体自由基也有不同的断裂速率常数,从而导致体系中不同增长链自由基的相对浓度发生变化。Barner-Kowollik 还认为,RAFT 共聚合反应初期的链引发反应和 RAFT“预平衡”过程(见图 1 式(1))对共聚物组成的影响是决定性的,而在“主体”平衡阶段(见图 1 式(2)),该影响很微小。

此外,共聚单体对的“本征”竞聚率的差值大小也是重要的影响因素。一般地,当共聚单体对的竞聚率值较接近时,RAFT 过程对共聚物组成影响很小。例如,在 MMA/St<sup>[11,13]</sup>、NAS/NAM<sup>[19]</sup>、马来酸酐/苯乙烯<sup>[25]</sup>等体系中,共聚单体的竞聚率值很接近,从 RAFT 共聚体系得到的“表观”竞聚率与“本征”竞聚率差别不大。而当单体本征竞聚率差别较大时,RAFT 过程的引入会使得竞聚率大的单体的“表观”竞聚率略有提高,相应地它在共聚物中的组成也有所提高。例如在 MA/St 体系(竞聚率分别是 0.14 和 0.58)中,随着 RAFT 试剂的加入和它的浓度的增加,St 的“表观”竞聚率值增加到 0.73~0.89,而 MA 受影响不大。对

于竞聚率值差别更大的 MMA/BA 体系(竞聚率值分别是 2.08 和 0.37), MMA 的“表观”竞聚率值增加更加明显( $\sim 2.62$ )<sup>[13]</sup>。最后, 值得一提的是, 在 RAFT 活性共聚合体系中, 当共聚单体的竞聚率值差别较大时, 在合适的投料组成条件下还可以得到梯度共聚物, 例如甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸正丁酯<sup>[42]</sup>、丙烯酸叔丁酯/乙酸乙烯酯<sup>[3]</sup>和丙烯腈/苯乙烯<sup>[9]</sup>体系。

## 6 结语

RAFT 聚合体系具有其它控制聚合体系所没有的优势, 问世几年来, 它迎来了发展的大好时期。RAFT 体系研究已不只停留在实验室, 利用它合成新材料的研究工作逐渐增加, 并已有大量的专利报道, 在大规模工业化合成精细聚合物尤其是结构受控的嵌段共聚物方面, RAFT 技术更是领先其它活性聚合一步。但是, RAFT 共聚方面的研究仍待加强。基于新结构或带特殊功能团单体的 RAFT 共聚合, 将成为高分子设计合成领域的一个研究亮点。

## 参考文献:

- [1] Qiu J, Charleux B, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 2083.
- [2] Cunningham M F. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 1039.
- [3] Moad G, Mayadunne R T A, Rizzardo E, et al. *Macromol Symp*, 2003, 192: 1.
- [4] Le T P, Moad G, Rizzardo E, et al. WO 9801478, 1998.
- [5] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559.
- [6] 王艳君, 王玉霞, 袁才登, 等. *高分子通报*, 2003, 3: 57.
- [7] Penier S, Takolpukdee P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 5347.
- [8] Favier A, Charreyre M T. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 653.
- [9] Fan D, He J P, Xu J T, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 2260.
- [10] Kubo K, Goto A, Sato K, et al. *Polymer*, 2005, 46: 9762.
- [11] Luo Y W, Liu X Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 6248.
- [12] 梁俊, 朱秀林, 朱健, 等. *石油化工*, 2004, 33: 666.
- [13] Feldermann A, Ah Toy A, Phan H, et al. *Polymer*, 2004, 45: 3997.
- [14] Skaff H, Enrick T. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5383.
- [15] Shinoda H, Matyjaszewski K. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22: 1176.
- [16] Sprong E, De Wet-Roos D, Tonge M P, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 223.
- [17] Cuervo-Rodriguez R, Bordege V, Sanchez-Chaves M, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 5618.
- [18] Relgio P, Charreyre M T, Faria J P S, et al. *Polymer*, 2004, 45: 8938.
- [19] Favier A, D'Agosto F, Charreyre M T, et al. *Polymer*, 2004, 45: 7821.
- [20] Severac R, Lacroix-Desmazes P, Boutevin B. *Polym Int*, 2002, 51: 1117.
- [21] Rixens B, Severac R, Boutevin B, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 13.
- [22] Trivedi B C, Culbertson B M. *Maleic Anhydride*. Plenum: New York, 1982, Chapter 3, p364.
- [23] De Brouwer H, Schellekens M A J, Klumperman B, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 3596.
- [24] Zhu M Q, Wei L H, Li M, et al. *Chem Commun*, 2001, 365.
- [25] Chemikova E, Terpigova P, Bui C, et al. *Polymer*, 2003, 44: 4101.
- [26] You Y Z, Hong C Y, Pan C Y. *Eur Polym J*, 2002, 38: 1289.
- [27] Hao X J, Stenzel M H, Barner-Kowollik C, et al. *Polymer*, 2004, 45: 7401.
- [28] Hong C Y, You Y Z, Pan C Y. *Polymer*, 2006, 47: 4300.
- [29] Davies M C, Dawkins J V, Houston D J. *Polymer*, 2005, 46: 1739.
- [30] 朱明强, 魏桢荷, 周鹏, 等. *高分子学报*, 2001, 3: 418.
- [31] 朱明强, 魏桢荷, 周鹏, 等. *化学学报*, 2002, 3: 551.
- [32] Wei J, Zhu Z L, Huang J L. *J Appl Polym Sci*, 2004, 94: 2376.
- [33] Ren Y, Zhu Z L, Huang J L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 3828.
- [34] Shi Y, Fu Z F, Yang W T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 2069.
- [35] Kirci B, Lutz J F, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2002, 35: 2448.
- [36] Lutz J F, Kirci B, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2003, 36: 3136.

- [37] Boffa L S, Novak B M. Chem Rev, 2000, 100: 1479.
- [38] Venkatesh R, Staal B B P, Klumperman B. Chem Commun, 2004, 1554.
- [39] Liu S S, Gu B, Rowlands H A, et al. Macromolecules, 2004, 37: 7924.
- [40] Li A L, Wang Y, Liang H, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2006, 44: 2376.
- [41] Venkatesh R, Vergouwen F, Klumperman B. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004, 42: 3271.
- [42] Rizzardo E, Chiefari J, Mayadunne R T A, et al. Macromol Symp, 2001, 174: 209.

## Living Radical Copolymerization via Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer

LI An-long<sup>1,2</sup>, LIANG Hui<sup>1</sup>, LU Jiang<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou Guangdong 510275, China;

2. College of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization is one of the techniques employed to obtain living/controlled radical polymerization. Due to the compatibility with a wide range of monomers and reaction conditions, the RAFT process appears considerably more versatile than other living or controlled radical polymerization process. Therefore RAFT radical polymerization has been studied extensively. This review highlights the progress in RAFT radical copolymerization since its first report in 1998. It gives an account of the monomer pairs that have been copolymerized to date, and addresses the influence of the RAFT process on the copolymer composition.

**Key words:** Reversible addition-fragmentation chain transfer; Copolymerization; Controlled/living radical polymerization