

非共轭单体的活性自由基聚合进展

万德成^{*}, 周 青

(同济大学材料学院功能高分子研究所, 上海 200092)

摘要: 活性自由基聚合经过十多年的发展, 已成为一种有效的高分子设计手段。代表性的活性自由基聚合技术包括氮氧调控自由基聚合(NMP), 原子转移自由基聚合(ATRP)和可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合或通过黄原酸酯交换法设计大分子(MADIX)。这些技术已成功应用到多数共轭单体上, 但对非共轭单体的聚合控制还不太成功。本文总结了几类适合非共轭单体的活性自由基(共)聚合方法, 主要有RAFT/MADIX体系, 某些ATRP体系, 碘退化转移体系及近年新出现的有机铈调控自由基聚合(TERP)和有机铈调控自由基聚合(SBRP)体系, 其中, TERP和SBRP的独特性值得关注。

关键词: 非共轭单体; 活性自由基聚合; 聚合物

引言

今天, 共轭单体的活性自由基聚合已变得相对容易, 目前典型的活性自由基聚合体系包括氮氧自由基聚合(NMP)^[1,2], 原子转移自由基聚合(ATRP)^[3~7], 可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)^[8~10]或通过黄原酸酯交换法设计大分子(MADIX)^[11]等, 并有详细的综述^[12,13]。一般说来, 活性自由基聚合技术, 与常规自由基聚合技术相比, 除了能获得分子量可控, 分子量分布(PDI)窄的聚合物外, 还能获得各种复杂拓扑结构的聚合物如嵌段、接枝、星型、梯度共聚物。即聚合物中任意两个大分子是基本相同的(不考虑立体因素), 但分子内各段可以不同, 即具有二级不均匀性(由于这类分子有更强的功能, 这种结构通常是我们期望的)。而与之形成对照的是, 利用常规自由基聚合得到的聚合物具有一级不均匀性, 即由于各个大分子的成长历史不同, 结果任意两个大分子的结构都不完全相同, 特别是进行共聚合时, 这种差异就更为明显。自首例活性自由基聚合被报道以来, 已有多种活性聚合技术被相继报道并不断得到改进。以ATRP为例, 聚合温度原来一般在90℃左右, 现在可在室温以下乃至-60℃也能以一定速率进行聚合^[14,15], 而其中的金属用量, 最初需要在0.1%(wt)以上, 现在仅0.001%(wt)~0.005%(wt)就可取得良好效果^[16~18]。最新的研究还表明, 在上述低浓度的金属催化剂存在下, 对某些体系, 聚合物分子量达到上百万时, PDI仍仅1.2左右^[18]。

但是, 活性聚合技术仍有相当的局限。某些单体(如马来酰亚胺)还没有进行活性自由基均聚的报道; 许多活性自由基聚合技术不适合非共轭单体; 聚合物的结构谱有待进一步扩大; 聚合物的拓扑结构还有限。现有的三种代表性的活性聚合技术NMP, ATRP和RAFT/MADIX还各有缺点。如NMP体系简单, 但适合的单体种类相对少^[2,19]; RAFT^[20~28] MADIX^[29~42]体系适合单体多, 但链转移剂合成比较麻烦, 产物有颜色; ATRP试剂易得, 但金属的分离还较麻烦^[43~50]。利用这三种技术制备共聚物(特别是嵌段共聚物)时, 单体的加入顺序都至关重要。如当能制备结构明确的AB、ABC嵌段共聚物时, 制备BA、ACB、BAC时却往往不尽人意甚至失败, 典型的如制备甲基丙烯酸酯/苯乙烯嵌段共聚物时, 加料顺序起着决定性的作用^[9], 而对苯乙烯/醋酸乙烯酯嵌段共聚物的制备, 以上述体系还不能直接实现。另外, 就终产物而言, 初一看, 似乎AB和BA嵌段共聚物没什么区别, 其实不然。首先是端基官能团位置不同, 其次, 对非线性

基金项目: 同济大学 985 工程(0502144002);

作者简介: 万德成, 副教授, 研究方向为聚合物合成和纳米复合材料, Tel: 021-65982461, E-mail: wandecheng@mail.tongji.edu.cn.

拓扑结构如星型共聚物和接枝共聚物而言,先制备 A 段和先制备 B 段所得的最终分子拓扑结构完全不同^[51]。无疑,这种局限在制备多嵌段共聚物时显得尤为突出。不过,近年 Yamago^[52~56]报道的有机碲调控自由基聚合(TERP: organotellurium-mediated living radical polymerization)和有机锑调控自由基聚合(SBRP: organostibine-mediated living radical polymerization)体系引人注目,该体系不仅适合大多数共轭和非共轭单体的均聚和共聚,而且在制备复杂拓扑结构的聚合物时,单体加料顺序对可控性影响甚微(后面将作进一步的讨论)。

人们同时注意到,活性自由基聚合同常规自由基聚合一样,对聚合物的立体结构没有选择性。因而对绝大多数通过活性自由基聚合制得的聚合物而言,如果将立体因素考虑在内,则即使是在数以百万计的这样的分子中,也很难找到两个完全相同的分子,这与自然界形成的精确的生物大分子形成显著对照,表明迄今为止,人工合成大分子还是非常粗燥的。近年来,尝试对聚合物的分子量和立体结构同时实施控制的努力已取得了一定的成果^[57~61]。

目前,适合非共轭单体(unconjugated monomer, UCM)的活性聚合技术还较少。如 NMP 技术应用到 UCM 上并没有获得活性聚合^[9], ATRP 技术中也仅有少数体系被成功应用到 UCM 上^[43~50]。RAFT 体系中的二硫酯和三硫酯类链转移剂对 UCM 的活性聚合基本不适用,多数起阻聚作用。目前适合 UCM 活性聚合的 RAFT/MADIX 链转移剂中,见报道的主要有黄原酸酯^[11, 58]和二硫代氨基甲酸酯^[33, 41]类。

另一方面,绝大多数 UCM 如乙烯基吡咯烷酮(NVP)、醋酸乙烯酯(VAc)、氯乙烯(VC)等无法采用自由基以外其它方法进行有效聚合(有的通过离子聚合能获得齐聚物),自由基聚合是唯一可以获得它们的高分子量聚合物的途径,因而实现它们的活性自由基聚合有相当大的意义。

活性自由基聚合技术发展到今天,已出现多种方式,但基本思想是一致的,即通过自由基活性种的可逆终止或可逆转移形成休眠种,并使活性种和休眠种的浓度受制于一个快速的化学平衡交换来实现。但 UCM 形成的自由基非常活泼,相应的休眠种就很稳定,使化学平衡难以实现,这是造成目前多数可逆终止剂和可逆转移剂不能有效地进行 UCM 的活性聚合的原因。由于这些单体的聚合物增长链的高度活性,还容易形成支化甚至交联结构,并可能在链单元间形成部分头-头结构,造成化学区域不规整性。尽管如此,近年来,UCM 的活性聚合取得了一定进展,其中以 RAFT/MADIX 为主,其次为 ATRP 和新近出现的 TERP, SBRP。本文将结合机理简述对近年来 UCM 的活性聚合进行收集评述。

1 RAFT/MADIX 体系

1.1 聚合机理及链转移剂的选择

RAFT/MADIX 聚合方法是在传统的自由基聚合体系中加入硫羰硫类化合物作为链转移剂,通过可逆加成-断裂链转移聚合机理获得可控的聚合效果。RAFT 聚合方法首先由 Rizzardo 等在 1998 年提出^[8, 9],而 MADIX 方法^[11]采用黄原酸酯类化合物作为链转移剂,机理上与 RAFT 方法一致,由法国科学家^[31]于 1998 年首先提出,澳大利亚的科学家随后作了类似报道^[29]。二硫代氨基甲酸酯类^[41]的作用和性质类似于黄原酸酯。

RAFT 聚合的控制机理如图 1 所示,引发剂分解产生自由基活性种,与单体分子反应产生自由基增长链。同时,自由基活性种(包括引发剂活性种)迅速可逆加成到链转移剂 **1** 的 C=S 键上,形成自由基中间体 **2**(休眠种)。自由基中间体上的 R 基团发生可逆的断裂-加成反应,形成大分子链转移剂 **3** 与新的自由基活性种。由于 RAFT 聚合中引发速率远大于增长速率,自由基活性种与休眠种之间快速的转换保证了所有的分子链以大致相当的速率增长,因此使得聚合反应可控,并最终形成窄分子量分布的聚合物。

RAFT 聚合能否成功的关键在于链转移剂的选择,因此链转移剂中 Z 和 R 两个基团的选择起着决定性的作用。Z 基团应该是能够活化 C=S 双键对自由基加成的基团。一般而言,共轭基团使 C=S 双键性增强,而吸电子基团有利于电荷分散,二者都有利于自由基进攻,使链转移常数较高,平衡倾向于形成休眠种,而非共轭或推电子基团使 C=S 双键离子性增强,不利于自由基进攻,链转移常数较低,平衡倾向于形成活性种。总的来说,在链转移剂 ZC(S)SR 中,链转移常数由大到小顺序与 Z 的关系为 Ph>SCH₂Ph~

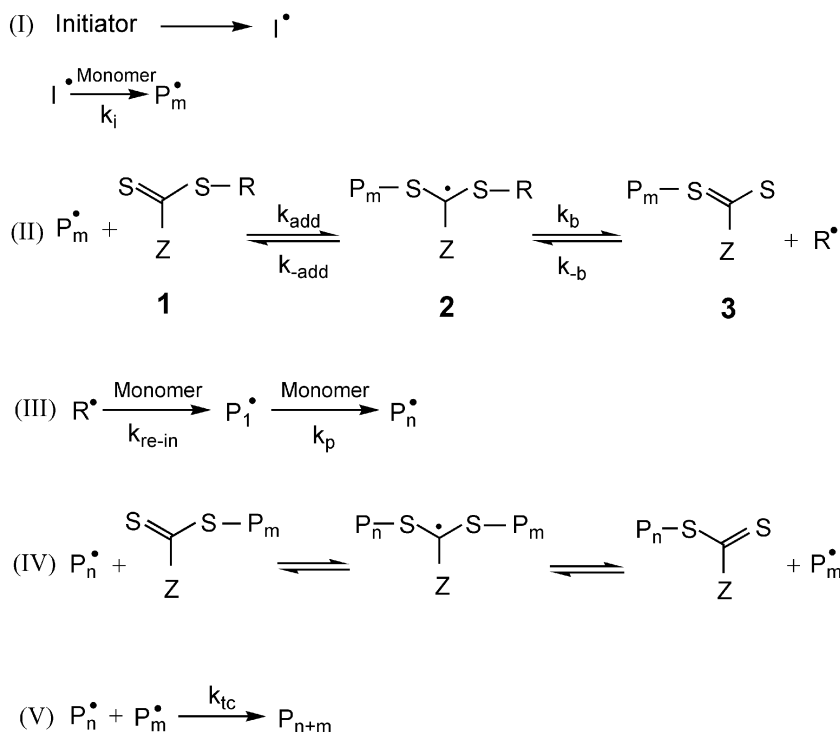


图 1 RAFT 聚合反应机理

Figure 1 Schematic mechanism of RAFT

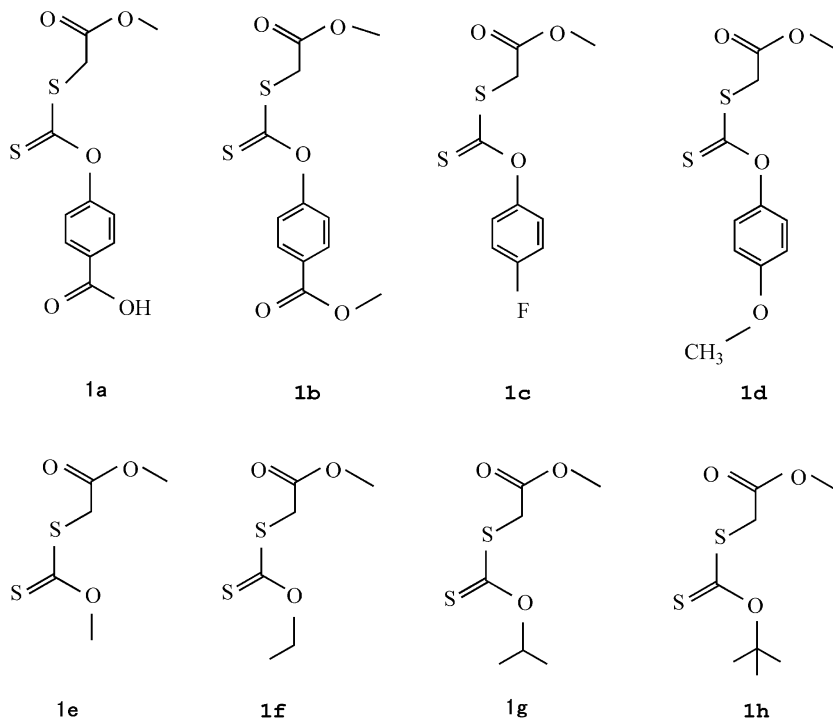
$\text{SMe} \sim \text{Me} \sim N\text{-pyrrolo} \gg \text{OC}_6\text{F}_5 \gg N\text{-lactam} \gg \text{OC}_6\text{H}_5 \gg \text{O}(\text{alkyl}) \gg \text{N}(\text{alkyl})_2^{[24, 25, 37]}$ 。而对其中的黄原酸酯 ZOC(S)SR 链转移剂, Z=烷基时, 如果烷基上的氢被氟取代, 链转移常数也会增大^[43]。对于像苯乙烯、丙烯酰胺及丙烯酸酯这些共轭单体, Z 为苯基、苄基以及烷基类取代基^[8~10, 20~26]时, 都能取得好的控制效果, 但对 UCM 来说, 却起到阻聚作用。反之, 黄原酸酯类及二硫代氨基甲酸酯类链转移剂对活性较高的单体如苯乙烯和丙烯酸酯类共轭单体的控制效果并不理想^[30], 这是由于 C=S 双键和 C=C 双键竞争与活性种加成时, 后者因较高的活性和较高的浓度而占有一定的优势。但对于 $\text{VAc}^{[11, 30-42]}$ 、 $\text{NVP}^{[58]}$ 等非共轭单体, 该类链转移剂却具有不错的控制效果。实践表明, 共轭单体和 UCM 以 RAFT/MADIX 进行活性共聚(特别是嵌段共聚)是困难的。由于 O 和 N 原子上的孤对电子使 C=S 双键离子性增强, 使得 C=S 双键对自由基加成的活性降低, 使平衡严重倾向活性种而导致共轭单体聚合过程的不可控。然而, 对于 VAc 、 NVP 等非共轭类单体, 由于其自由基活性高, 因此能够对活性相对较低的 C=S 双键进行加成形成自由基休眠中间体, 该中间体亦能以一定速率分解成活性种, 从而达到对聚合反应的控制。因此, 针对不同的单体选取不同的 Z 基团, 能调节休眠种和活性种浓度的平衡, 并使反应既可控又能以一定的速度进行聚合。

R 基团的选取与 Z 的选取同样重要。活性聚合的重要前提之一是要求引发速率远大于增长速率,而这需要通过 R 的选取来实现。一般而言,形成的自由基稳定,空间位阻较大的 R 基团比较容易离去。从上面的原理图可以知道,这能保证引发速率大于增长速率。常见的 R 基团包括苄基、1-苯乙基、2-苯基丙-2-基、2-羧基丙-2-基、2-腈基丙-2-基等^[9]。R 的选取可视单体而定,例如对离去能力较强的甲基丙烯酸酯单体,选取离去能力更强的 2-苯基丙-2-基就能取得很好的效果。此外,通过对 R 基团的选取,还能够方便地获得链端带有官能团的聚合物^[25~28]。

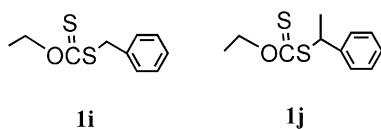
1.2 RAFT/MADIX 实例

总的来说, RAFT/MADIX 用于醋酸乙烯酯的可控聚合技术已经较为成熟^[11, 30~42], 并已应用到非均相聚合。Stenzel 等^[34] 尝试了以八种黄原酸酯类链转移剂 **1a-1h** 进行 VAc 的本体聚合。聚合反应以 AIBN 作为引发剂, 反应温度为 60℃。结果发现, 其中, **1d-1g** 四种链转移剂具有良好的控制效果, 在聚合物分子量达到 50000 g/mol 时, PDI 基本在 1.2 以下, 而 **1a-1c** 起着类似常规链转移剂而非可逆链转移剂的作用。

1h 则起阻聚作用。该文作者认为 **1a-1c** 较差的控制效果是由于 Z 基吸电子能力强, 休眠中间体过于稳定造成的, 而链转移剂 **1d-1g** 形成的自由基中间体的断裂速率足够快, 因此取得了不错的控制效果。这种解释显然与许多研究结果是相矛盾的, 因为 Z 吸电子能力强, 链转移常数就高, 对反应理当控制得好, 甚至起阻聚作用^[9, 25, 26 42]。因此上述现象出现的原因有待进一步的探索^[35]。



相比之下, *N*-乙烯酰胺类单体的可控聚合报道要少些。万等^[58]以黄原酸酯 **1i**、**1j** 作为链转移剂, 进行了 NVP 的 MADIX 聚合, 并且在氟醇中进行聚合反应以制备立体结构可控的聚合物。从结果上来看, 两种链转移剂都能够获得活性自由基聚合的效果。但链转移剂 **1j** 控制的效果更好些, 聚合反应在分子量达到 26700 g/mol 时聚合物的分子量分布为 1.36。原因主要是由于链转移剂 **1j** 所产生的 1-苯乙基自由基是二级碳自由基, 比链转移剂 **1i** 所产生的苯甲基自由基更稳定, 更易离去。



研究小组还进行了 NVP 在氟醇中的溶液聚合, 结果表明, 在氟醇溶液中进行 RAFT 聚合能够同时对聚合物的分子量及空间立构进行控制, 主要是由于氟醇与单体/聚合物增长链间存在氢键作用。

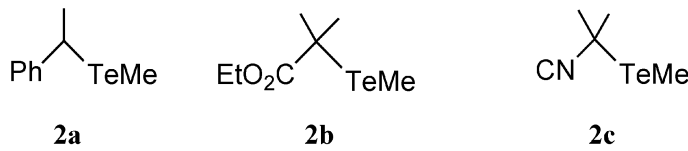
Devasia 等^[41]以 2-(二苯氨基硫羰硫烷基)丙二酸二乙酯作为链转移剂, AIBN 作为引发剂, 60 °C 下在二氧六环溶液进行了 NVP 的 RAFT 聚合。结果显示, 聚合物的分子量变化与转化率基本呈线性关系, 但分子量分布较宽。同时, 研究小组进一步以通过 RAFT 聚合制备的 PNVP 作为大分子链转移剂, 分别加入苯乙烯和丙烯酸正丁酯制备 PNVP-*b*-PS 和 PNVP-*b*-PBA 嵌段共聚物。结果表明仅部分 PNVP 参与了嵌段反应。

显然, 对 *N*-乙烯酰胺类单体的活性聚合还需要进一步深入的研究, 但最近 Yamago 报道的 SBRP 体系对 NVP 有良好的效果^[55, 56], 下面将作介绍。

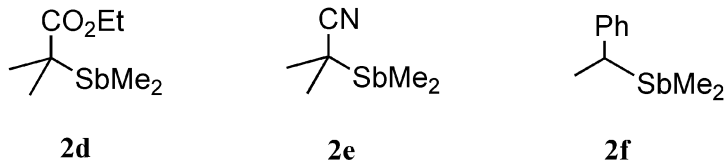
2 TERP 和 SBRP 聚合

如前所述, 尽管已有数种活性自由基聚合技术相继被报道, 但针对非共轭单体的体系尚不多, 能够同时适合共轭单体和非共轭单体的调控剂更少。在这方面, Yamago 报道的有机碲和有机铋化合物调控剂

无疑是非常突出的。



根据报道,有机碲化合物^[52~54] **2a** ~ **2c** 对常见烯类单体的控制效果都很好。当另加相当于调控剂 0.5 个当量以上的 (MeTe)₂ 时,体系也适合甲基丙烯酸酯类单体的活性聚合,且当聚甲基丙烯酸甲酯分子量达到 80000 g/mol 时, PDI 仅为 1.14。体系可以在无自由基引发剂存在下温度为 100 °C 左右进行,也可以在 30 ~ 60 °C 有自由基引发剂存在下进行。由于该体系调控剂的结构相对简单,因此适合许多带官能团的单体。不同于其它活性自由基聚合体系的是,当需要制备甲基丙烯酸酯单体和其它共轭单体的嵌段共聚物时,单体的加料顺序对 TERP 体系的活性影响甚微。



另外, Yamago 等报道的 SBRP 体系^[55, 56] 除了具有 TERP 体系的优点外,同时还有其它突出优点,即同时适合共轭单体和非共轭单体的均聚和共聚,特别是在制备嵌段共聚物时,单体的加料顺序对结构的完美仅有微弱影响。这是其它活性聚合体系所不具备的优点。例如,甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和 NVP 是一对典型的很难进行嵌段共聚的单体,但 Yamago 等^[56] 显示,以 **2d** ~ **2e** 化合物为调控剂,在 AIBN 存在下 (AIBN 的摩尔用量为调控剂的四分之一),温度为 60 °C 时采用两种方法制备 MMA 和 NVP 的嵌段共聚物,一是先制备 PMMA ($M_n = 4700$, PDI = 1.27),再进行嵌段制备 PMMA-*b*-PNVP ($M_n = 20500$, PDI = 1.31),二是先制备 PNVP ($M_n = 3000$, PDI = 1.06),再进行嵌段制备 PNVP-*b*-PMMA ($M_n = 20400$, PDI = 1.18)。由这些结果可见单体的投料顺序对制备结构明确的嵌段共聚物影响甚微。但是该体系的调控剂需要自行合成,且目前还没有进行异相聚合的报道。从机理来看, SBRP 为退化转移活性自由基聚合机理。

TERP 和 SBRP 体系尽管还有局限,但无疑已经在较大程度上扩大了共聚物的结构谱。

3 ATRP 聚合

ATRP 聚合是现在报道最多的一种活性自由基聚合技术,该体系需要用一定量的过渡金属作为催化剂,因而不适用于某些单体,在异相体系开展聚合的报道也有限。该体系应用到非共轭单体上的报道并不多。

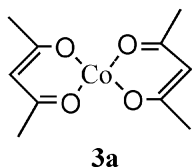
Percec 等^[44] 报道,利用铜/三(2-氨基乙基)胺或聚乙撑亚胺的催化体系并以烷基碘化物 (CH₃I) 作为引发剂,进行了氯乙烯的活性自由基聚合。实验结果表明,聚合物数均分子量与理论值基本吻合,在分子量达到 15000 g/mol 时,分子量分布保持在 1.5 以下。这是首例 VC 进行活性聚合的报道。

此外, Percec^[45] 小组还报道了采用 Na₂S₂O₄/NaHCO₃ 作为催化剂, CH₃I 作为引发剂, 25 °C, 水/四氢呋喃混合溶液中 (2:1 体积比) 进行 VC 的活性聚合。聚合物的分子量在达到 12000 g/mol 时分子量分布在 1.5 左右。

Wakioka 等^[43] 利用铁催化体系进行了醋酸乙烯酯 (VAc) 的活性聚合。体系以有机碘化物 [(CH₃)₂C(CO₂Et)I] 作为引发剂,合成了分子量分布窄 (PDI 在 1.4 左右) 的聚合物。从结果来看, PVAc 在本体聚合过程中转化率与时间的关系基本呈线性,不同反应时间的聚合物分子量分布基本在 1.2 左右。

Jerome 等^[46~49] 和 Matyjaszewski 等^[30] 以钴金属络合物作为活性自由基聚合调控剂对 VAc 的活性聚合也取得了较好的结果。商品乙酰丙酮合钴 **3a** 尽管对丙烯酸酯类聚合不起作用,但对 VAc 效果却很突出,在 PVAc 分子量达到 99000 g/mol 时,分子量分布仍只有 1.33,但反应温度应在室温附近。实验表明, Co 的

配体对体系的活性起着关键作用。



在适当条件下,还可以以悬浮聚合方式获得粒状聚合物产品,而其中的聚合物分子量及其分布受到良好控制^[48]。

4 碘退化转移活性自由基聚合

Matyjaszewski 在 1995 年首次报道了碘退化转移活性自由基聚合^[62],现在,该聚合方式已被成功应用到 UCM 上,主要用于乙烯酯类如醋酸乙烯酯的可控聚合上^[63~66]。该体系相对简单,只要在常规的自由基聚合体系中加入特定的烷基碘作为转移剂即可,但控制效果还不够理想,分子量分布较宽,获得的聚合物分子量约几万。近年的研究已经证明体系存在某些副反应,使得部分链端不再被碘封闭而失活。

5 结束语

活性自由基聚合经过上世纪七八十年代的探索阶段后,在 90 年代取得了突破性进展,迄今已成为高分子设计的重要手段。与常规自由基聚合相比,活性自由基聚合能够制备分子量可控,端基官能化的聚合物,同时方便地制备各种拓扑结构的聚合物。但是由于非共轭类单体的自由基增长链的高反应活性,增加了涉及该类单体的自由基(共)聚合控制的难度,因此,如何拓展能够通过活性自由基聚合制备含非共轭单体的聚合物体系,是目前活性自由基聚合研究的一个重要课题。目前报道的非共轭单体的活性自由基聚合研究主要为 RAFT/MADIX 聚合体系,但 Yamago 小组报道的有机碲和有机铟调控剂因其独特性能将会在聚合物分子设计领域占有重要的一席之地。尽管活性自由基聚合已取得令人瞩目的进展,但按实际需要进行大分子的裁制合成,特别是以生物大分子为模型的高度结构化和功能化的分子的合成仍将是一个长期的挑战。

参考文献:

- [1] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, et al. *Macromolecules*, 1993, 26: 2987.
- [2] Hawker, C J, Bosman A W, Harth E. *Chem Rev*, 2001, 101: 3661.
- [3] Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614.
- [4] Matyjaszewski K, Xia J. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921.
- [5] Kato M, Kanigaito M, Sawamoto M, et al. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721.
- [6] Kanigaito M, Ando T, Sawamoto M. *Chem Rev*, 2001, 101: 3689.
- [7] Percec V, Barboiu B. *Macromolecules*, 1995, 28: 7970.
- [8] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559.
- [9] Le T P, Moad G, Rizzardo E, et al. *Australia, PCT Int. Appl. WO 98/01478*, 1998.
- [10] Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Austra J Chem*, 2006, 59: 669.
- [11] Destarac M, Bzducha W, Taton D, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 1049.
- [12] Perrier S, Takolpuckdee P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 5347.
- [13] Braunecker W A, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 93.
- [14] Wang X S, Jackson R A, Ames S P. *Macromolecules*, 2000, 33: 255.
- [15] Miura Y, Satoh T, Narumi A, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 1041.
- [16] Min K, Gao H F, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 3825.
- [17] Jakubowski W, Min K, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2006, 39: 39.
- [18] Percec V, Gulashvili T, Ladislav J S, et al. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14156.
- [19] Bilalis P, Pitsikalis M, Hadjichristidis N. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 659.

- [20] Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 6977.
- [21] Quinn J F, Davis T P, Rizzardo E. *Chem Commun*, 2001; 1044.
- [22] Barner-Kowollik C, Quinn J F, Nguyen T L U, et al. *Macromolecules*, 2001, 34: 7849.
- [23] Thomas D B, Convertine A J, Myrick L J, et al. *Macromolecules*, 2004, 37: 8941.
- [24] Moad G, Chiefari J, Chong Y K, et al. *Polym Int*, 2000, 49: 993.
- [25] Chiefari J, Mayadunne R T A, Moad C L, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 2273.
- [26] Moad G, Chong Y K, Postma A et al. *Polymer*, 2005, 46: 8458.
- [27] Lebreton P, Ameduri B, Boutevin B, et al. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203: 522.
- [28] Lai J T, Shea R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 4298.
- [29] Rizzardo E, Chiefari J, Mayadunne R T A, et al. *ACS Symp Ser*, 2000, 786: 278.
- [30] Destarac M, Brochon C, Catala J M et al. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203: 2281.
- [31] Chamot D, Corpart P, Michelet D, et al. *France PCT Int Appl WO 98/58974*, 1998.
- [32] Chamot D, Corpart P, Adam H, et al. *Macromol Symp*, 2000, 150: 23.
- [33] Destarac M, Chamot D, Franck X, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 1035.
- [34] Stenzel M H, Cummins L, Roberts G E, et al. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204: 1160.
- [35] Coote M L, Radom L. *Macromolecules*, 2004, 37: 590.
- [36] Favier A, Barner-Kowollik C, Davis T, et al. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 925.
- [37] Ladaviere C, Dorr N, Clavierie J P. *Macromolecules*, 2001, 34: 5370.
- [38] Simms R W, Davis T P, Cunningham M F. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 592.
- [39] Boschmann D, Vana P. *Polym Bull (Berlin)*, 2005, 53: 231.
- [40] Russum J P, Barbre N D, Jones C W, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 2188.
- [41] Devasia R, Bindu R L, Borsali R, et al. *Macromol Symp*, 2005, 229: 8.
- [42] Adamy M, van Herk A M, Destarac M, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 2293.
- [43] Wakioka M, Baek K Y, Ando T, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 330.
- [44] Percec V, Popov A V, Ramirez-Castillo E, et al. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4940.
- [45] Percec V, Popov A V, Ramirez-Castillo E et al. *J Poly Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 6364.
- [46] Debuigne A, Caille J R, Jerome R. *Macromolecules*, 2005, 38: 5452.
- [47] Debuigne A, Caille J R, Jerome R. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 1101.
- [48] Debuigne A, Caille J R, Detrembleur G, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3439.
- [49] Debuigne A, Caille J R, Willet N, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 9488.
- [50] Kaneyoshi H, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2005, 38: 8163.
- [51] Wan D C, Fu Q, Huang J L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 5652.
- [52] Yamago S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 1.
- [53] Yamago S, Iida K, Yoshida J. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 2874.
- [54] Yamago S, Iida K, Yoshida J. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 13666.
- [55] Yamago S, Ray B, Iida K, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13908.
- [56] Ray B, Kotani M, Yamago S. *Macromolecules*, 2006, 39: 5259.
- [57] Ray B, Isobe Y, Matsumoto K, et al. *Macromolecules*, 2004, 37: 1702.
- [58] Wan D C, Satoh K, Kamigaito M, et al. *Macromolecules*, 2005, 38: 10397.
- [59] Wan D C, Satoh K, Kamigaito M. *Macromolecules*, 2006, 39: 6882.
- [60] Miura Y, Shibata T, Satoh K, et al. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 12026.
- [61] Lutz J F, Neugebauer D, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6986.
- [62] Matyjaszewski K, Gaynor S, Wang J S. *Macromolecules*, 1995, 28: 2093.
- [63] Ueda, N. JP 10060021, 1996; 11147914, 1997; 11171926, 1997.
- [64] Iovu M C, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2003, 36: 9346.
- [65] Borkar S, Sen A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 3728.
- [66] Koumura K, Satoh K, Kamigaito M, et al. *Macromolecules*, 2006, 39: 4054.

Progress in Living Radical Polymerization of Unconjugated Monomers

WAN De-cheng, ZHOU Qing

(*Institute of Functional Polymers, School of Materials Science & Engineering,
Tongji University, Shanghai 200092, China*)

Abstract: Living radical polymerization has developed over the past decade into an effective means for macromolecular design. The representative processes are nitroxide-mediated polymerization (NMP), atom transfer radical polymerization (ATRP) and reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization or macromolecular design via interchange of xanthate (MADIX). These techniques have been successfully applied to conjugated monomers, but less successfully to unconjugated ones. This review summarizes living radical polymerization techniques that are successfully applied to unconjugated monomers, where mainly RAFT/MADIX systems, some ATRP systems, iodine degenerative transfer system and the newly developed organotellurium-mediated radical polymerization (TERP), organostibine-mediated radical polymerization (SBRP) are available, among which, the uniqueness of TERP and SBRP is worth notice.

Key words: Unconjugated monomer; Living radical polymerization; Polymer