

综 述

可逆加成—断裂链转移自由基聚合与点击化学相结合
在制备特殊结构聚合物中的应用

陈鹏宇, 曹 亚*

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要:可逆加成—断裂链转移(RAFT)聚合作为一种新型活性自由基聚合方法, 由于其具有单体适用范围广、聚合条件温和、不受聚合方法的限制等优点, 已经成为聚合物分子设计的有效手段之一。点击化学(Click chemistry)是近几年发展起来的一种快速合成的新方法, 是指选用易得原料, 通过可靠、高效而又具有选择性的化学反应来实现碳杂原子连接, 低成本、快速合成大量新化合物的一种强大且实用的合成方法。两者相结合可以制备多种具有特殊结构的聚合物, 这一联用技术也越来越引起研究者的重视。本文综述了近几年来采用 RAFT 和点击化学方法结合制备特殊结构聚合物的研究进展。

关键词:可逆加成—断裂链转移(RAFT)聚合; 点击化学(Click chemistry); 特殊结构; 结构可控

引言

20 世纪 80 年代大津隆行等^[1]通过对 Iniferter 的广泛研究提出了活性自由基聚合(LRP)的概念。与传统自由基聚合相比, LRP 通过钝化大量可反应自由基, 使其变为休眠状态, 建立起微量的增长自由基与大量的休眠自由基之间的快速动态平衡, 使可反应自由基的浓度维持在较低水平, 从而降低了双基终止及链转移的可能性, 使聚合反应过程表现出可控性, 这样就能更好地实现对分子结构的控制, 是实现分子设计、合成具有特殊结构聚合物的重要手段。目前, 主要有三种活性自由基聚合方法, 即氮氧自由基调介聚合(NMP)^[2,3]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[4,5]以及可逆加成—断裂链转移聚合(RAFT)^[6,7]。它们都有各自特定的优缺点, 相对来说, RAFT 聚合方法以其适用的单体范围广, 聚合条件温和, 反应温度范围较宽, 可采用多种聚合方法, 且反应过程无需保护和解保护等优点受到了更广泛的关注^[8~12], 被众多学者认为是最有前途的 LRP 方法之一。RAFT 聚合作为一种新兴的活性聚合方法现已被广泛应用于合成分子量可控且分布较窄的各类特殊结构的聚合物, 如无规聚合物^[13,14]、嵌段聚合物^[13,15]、梯度聚合物^[16]和星形聚合物^[17]等。

点击化学(Click chemistry)自 2001 年由诺贝尔化学奖获得者美国化学家 Sharpless 等^[18]提出以来, 引起广泛的重视。点击化学是一种快速、高效合成化合物的新方法, 其核心是利用一系列可靠的、模块化的反应生成含杂原子的化合物。这些反应易于操作, 并能高产率生成目标产物, 很少甚至没有副产物, 在许多条件下运作良好(尤其在水中), 而且不会受相连在一起的其他官能团影响^[19,20]。现在, 点击化学已在众多研究领域得到迅速发展, 在生物医学^[21,22]、功能聚合物^[23]和构筑特殊结构聚合物^[8,24~26]等方面展示了广泛的应用前景。

利用 RAFT 聚合和点击化学的各自优势, 将两者相结合可以为合成特殊结构且结构可控的聚合物提供一条方便且有效的途径^[27~31]。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50773043), 教育部留学人员科研启动基金资助项目;

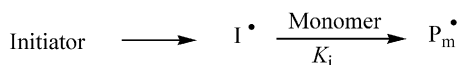
作者简介:陈鹏宇(1986—), 男, 四川广元人, 四川大学高分子材料工程国家重点实验室高分子材料学硕士研究生, 主要从事高分子合成及活性聚合研究;

* 通讯联系人: E-mail: caoya@scu.edu.cn.

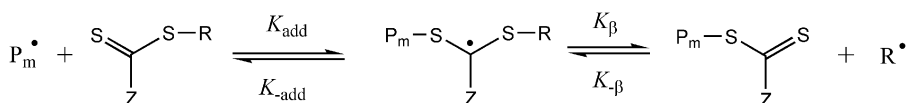
1 可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合

自从 1998 年澳大利亚联邦科学和工业研究组织(CSIRO)的研究者^[32~36]首先报道了 RAFT 聚合的方法,RAFT 聚合已成为聚合物活性合成的有力工具之一。所谓 RAFT 聚合是指在传统的自由基聚合体系中加入一种 RAFT 试剂作为链转移剂,通过可逆加成-断裂链转移聚合过程实现活性自由基聚合^[7]。RAFT 聚合成功实现活性自由基聚合的关键是找到了具有高链转移常数和特定结构的链转移剂,前期研究多采用二硫代酯链转移剂^[37~39],后来发展出了更多的三硫代酯链转移剂^[40~42]。RAFT 聚合一般认为的机理^[7,8]如图 1 所示。

Initiation



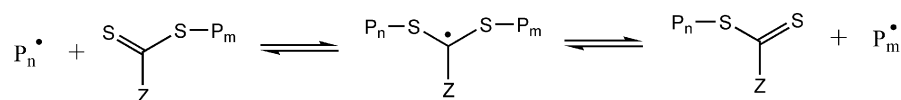
Chain transfer



Reinitiation



Chain equilibration



Termination

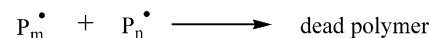


图 1 RAFT 聚合反应机理^[7,8]

Figure 1 Proposed general mechanism of RAFT polymerization^[7,8]

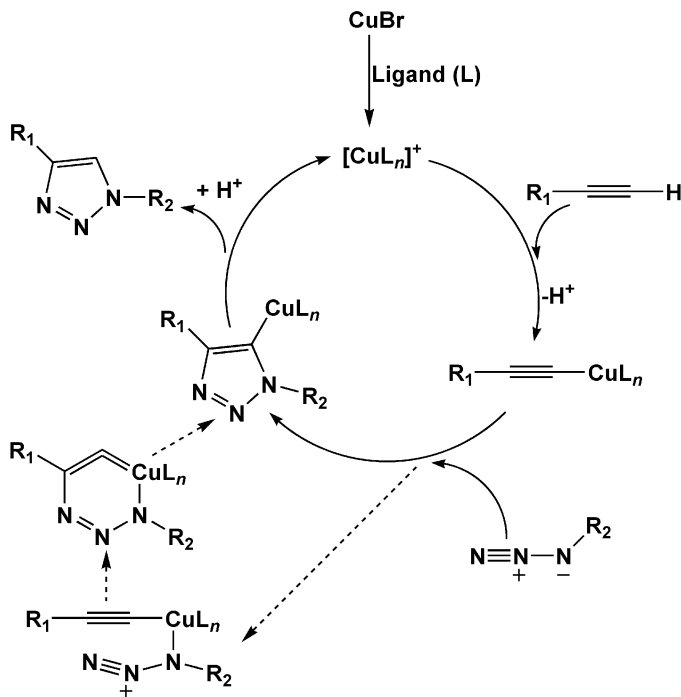
2 点击化学(Click chemistry)

Click chemistry 具有简单、高效、通用等特点,其反应可靠且高效,反应条件温和,产物立体选择性好,最终产物收率高,反应后处理及产物分离简单方便。点击化学反应主要有 4 种类型:环加成反应;亲核开环反应;非醇醛的羰基化学以及碳碳多键的加成反应。目前文献报道广泛应用的“click”反应是通过 Cu(I)催化,炔基与叠氮基反应生成区域选择性的 1,4-三唑,其反应机理^[43]如图 2 所示。

近年来,点击化学反应已被广泛地应用于官能化合成与大分子修饰。点击化学通过自身反应或者与其它活性聚合方法(如 ATRP)结合,已成功用于合成各种特殊结构聚合物^[44,45]。

3 RAFT 聚合和点击化学联用制备特殊结构聚合物

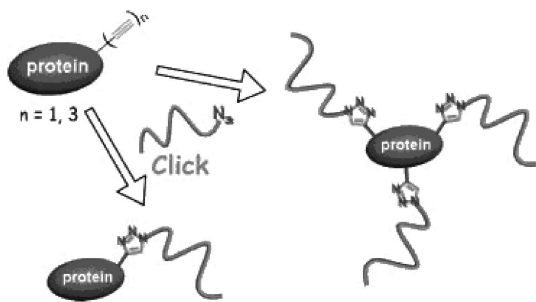
由 RAFT 聚合得到的活性聚合产物,如果在聚合物链上存在特定官能团,就可以通过点击化学与其它带有特定端基的分子连接在一起进行化学改性。另外,RAFT 聚合随着聚合物链的不断增长或反应时间延长,大分子链转移剂活性也会逐渐降低,双基终止几率加大,常使得反应逐渐失控,或目标聚合物结构不规整,也使得仅凭借 RAFT 聚合方法制备三嵌段或多嵌段共聚物变得很困难。而具有高转化率的

图 2 点击化学反应机理^[43]Figure 2 Mechanism of Click chemistry^[43]

点击化学反应则克服了这一问题,通过点击化学可以方便地将两条高分子链连接在一起,比通常的端基偶合反应更为有效,这也为制备各种特殊结构聚合物提供了广阔的前景。

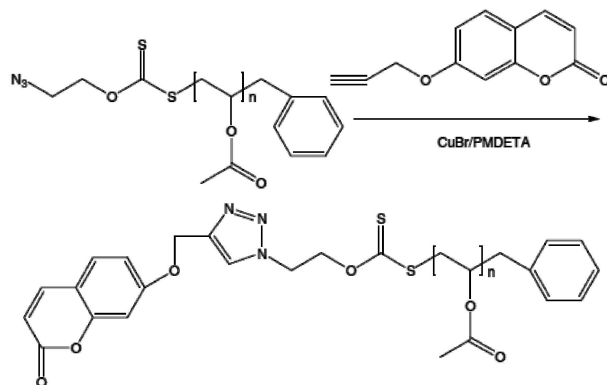
(1) 改性聚合物

Sumerlin 等^[28]制备了炔基官能化的牛血清白蛋白(BSA),同时通过制备带有叠氮端基的 RAFT 试剂合成了端叠氮基聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm-N₃),然后通过 Cu(I) 催化叠氮化物-炔环加成反应即点击化学方法使两化合物结合在一起(见图 3)。由于 PNIPAAm 具有低临界溶解温度(LCST),所以合成的 PNIPAAm-BSA 生物共轭体具有温度刺激响应性,使其在药物载体控制释放方面具有良好的应用前景。

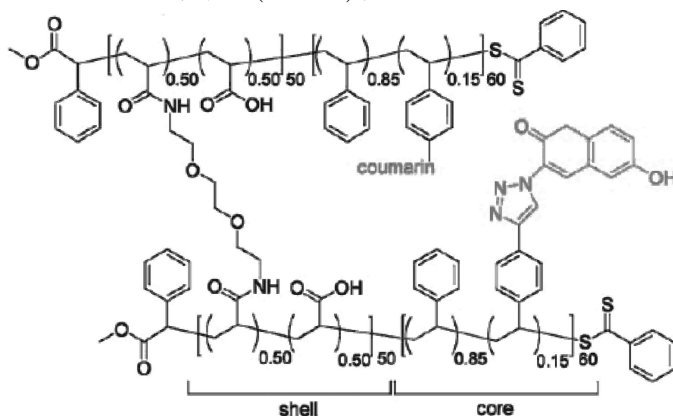
图 3 改性聚合物和蛋白质的点击化学反应路线^[28]Figure 3 General routes of polymer-protein coupling by click chemistry^[28]

苏州大学的朱秀林等^[46]制备了新型的 ω -叠氮基官能化的 RAFT 试剂,用其调控乙酸乙烯酯(VAc)的聚合反应,聚合过程被证明是活性可控的。该聚合物再与含有荧光基团的炔基化合物(7-丙炔基香豆素)通过点击化学制备得到荧光化的聚乙酸乙烯酯(PVAc)(见图 4)。此项研究首次合成了荧光化的 PVAc,大大拓展了 PVAc 的应用前景。

RAFT 和 Click 的联用除了可以对均聚物进行化学改性,还可以对共聚物进行化学改性。Hawker 和 Wooley 等^[47]报道了通过 RAFT 和 Click 技术的联用在具有疏水核的壳交联纳米微粒中引入荧光基

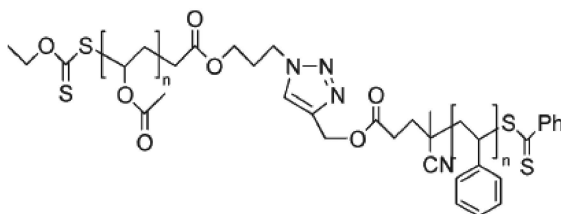
图 4 叠氮官能化的聚乙酸乙烯酯与 7-炔丙基氧基香豆素的点击反应路线^[46]Figure 4 Synthetic route of postpolymerization with 7-propynyloxy coumarin^[46]

团的研究成果。他们首先制备了具有炔基官能团链段的两亲性共聚物 $\text{PAA-}b\text{[PS-}co\text{-PSC}\equiv\text{CH]}$, 使其在水溶液中自组装形成胶束。然后通过胶束壳结构中的丙烯酸与二元胺交联剂酰胺化反应, 形成在核心区域含有炔基的壳交联纳米微粒。最后, 通过 Cu(I) 催化环加成反应将 3-叠氮基香豆素与合成的纳米微粒“点击”制得具有强烈荧光性的纳米微粒(见图 5)。

图 5 在壳核交联纳米颗粒内部的荧光化点击化学反应^[47]Figure 5 Fluorogenic click chemistry within the hydrophobic core of a shell cross-linked nanoparticle^[47]

(2) 制备嵌段聚合物

Barner-Kowollik 和 Stenzel 等^[48]介绍了首先通过 RAFT 聚合合成一系列均聚物, 再通过点击化学使它们结合在一起形成共聚物的合成路线, 如按此路线合成了苯乙烯和乙酸乙烯酯的嵌段共聚物(见图 6)。结果表明其 RAFT 聚合过程具有良好的可控性, 点击化学反应可行而高效, 此方法的关键在于制备带有端叠氮基和端炔基的 RAFT 试剂。

图 6 苯乙烯和乙酸乙烯酯的嵌段共聚物^[48]Figure 6 Block copolymer of styrene and acetate^[48]

我们在利用 RAFT 聚合和 Click 技术制备多嵌段共聚物方面展开了研究^[49~51], 其难点在于多步合

成的可控性,及叠氮端基和炔端基在前期反应中的稳定性。首先合成了炔端基和叠氮端基的 RAFT 试剂,再以 AIBN 为引发剂,通过 RAFT 聚合制备了 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)和 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMA)的均聚物及二嵌段共聚物,探索了反应试剂配比和聚合温度对 RAFT 聚合可控性的影响。然后采用点击化学制备了三嵌段共聚物 P(DMA-*b*-NIPAAm-*b*-DMA) (见图 7)。GPC 结果(见图 8)表明无论是均聚物还是共聚物的分子量都可控且分子量分布较窄($PDI < 1.2$),说明了该 RAFT 试剂具有良好的链转移活性、RAFT 聚合可控及点击化学反应完全。



图 7 采用点击化学制备基于 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)和 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMA)的三嵌段共聚物
Figure 7 Preparation of triblock copolymers based on NIPAAm/DMA homopolymers and copolymers via click chemistry

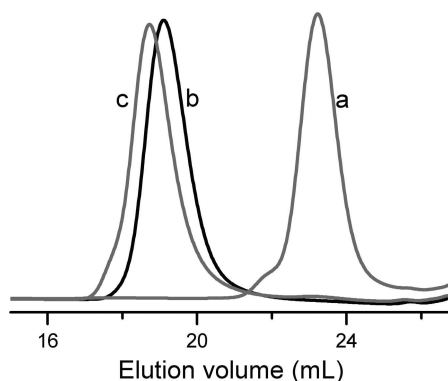


图 8 通过 RAFT 制备的(a) PDMA-C≡CH, (b) P(DMA-*b*-NIPAAm)-N₃ 和通过点击化学制备的 P(DMA-*b*-NIPAAm-*b*-DMA)三嵌段共聚物的 GPC 流出曲线

Figure 8 GPC traces of (a) PDMA-C≡CH, (b) P(DMA-*b*-NIPAAm)-N₃ prepared by RAFT polymerizations and corresponding triblock copolymer (c) P(DMA-*b*-NIPAAm-*b*-DMA) prepared by click chemistry

(3) 制备梳形聚合物

南开大学赵汉英等^[52]制备了含有亲水性聚乙二醇(PEG)梳形链和疏水性荧光苝基的梳形聚合物。他们首先合成了苝基叠氮化物,并通过 RAFT 聚合制备了甲基丙烯酸聚乙二醇甲醚酯(PEGMA)的均聚物,以此为高分子链转移剂继续与甲基丙烯酸炔丙酯进行 RAFT 聚合得到了甲基丙烯酸聚乙二醇甲醚酯和甲基丙烯酸炔丙酯的嵌段共聚物(PPEGMAm-*b*-PPgMAm),最后通过主链上的炔基与苝基叠氮基化合物的点击化学反应合成了同时含有侧苝基和侧聚乙二醇链的梳形聚合物(见图 9)。

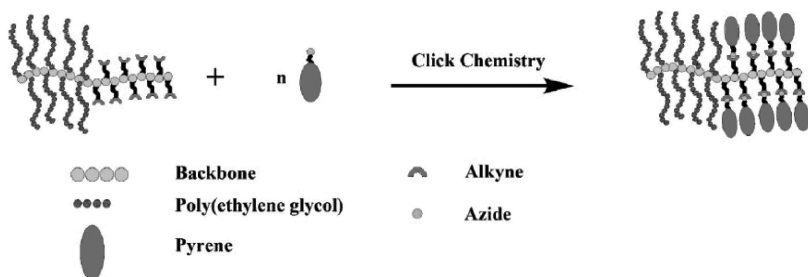


图 9 基于点击化学的制备含有侧苝基官能团的梳形聚合物的反应历程^[52]

Figure 9 A general approach to the preparation of comb copolymers with pendant pyrenyl groups based on "Click Chemistry"^[52]

炔基官能团先由甲硅烷基给予保护以免发生交联反应,随后解保护得到主链重复单元由炔基官能团修饰的聚合物。另外,通过使用具有叠氮端基的 RAFT 试剂聚合得到了窄分布的聚乙酸乙烯酯。然后,通过点击化学方法,使这两种聚合物结合在一起得到了窄分布的梳形聚合物。

特别的,在诸如无机物基体上,通过化学改性也可接枝上聚合物梳状结构。法国学者 Ostaci 等^[54]通过 RAFT 聚合首先得到甲基丙烯酸炔丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸甲酯的无规共聚物,然后通过热开环反应将该聚合物接枝到硅基片上形成炔基官能化的假梳(pseudobrushes)。最后,将叠氮官能化的聚乙二醇与假梳通过 1,3-偶极环加成反应(点击化学)形成新型聚合物梳状结构(见图 10)。

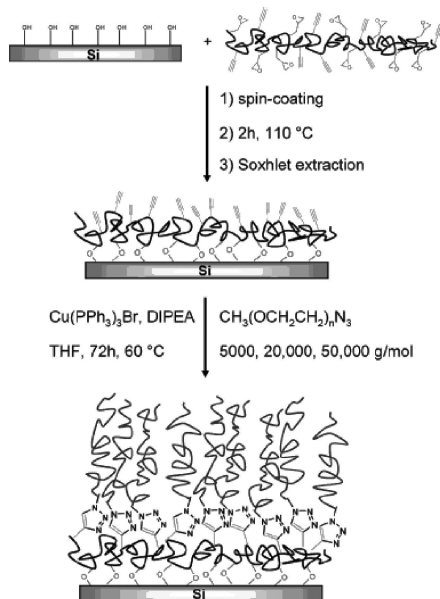


图 10 通过点击化学接枝聚乙二醇到炔基官能化的假梳结构^[54]

Figure 10 Click chemistry grafting of poly(ethylene glycol) brushes to alkyne-functionalized pseudobrushes^[54]

(4) 制备星形聚合物

近几年,星形聚合物由于其特殊结构和独特的流变性质受到了越来越多的关注^[55,56]。Webster 等^[30]报道了联合使用 RAFT 和点击化学方法制备 AB₂ 星形聚合物(见图 11)。首先使用叠氮官能化的 RAFT 试剂分别制备了丙烯酸丁酯、丙烯酸聚乙二醇酯和 N-异丙基丙烯酰胺的均聚物,再通过开环聚合制备了炔基官能化的聚己内酯(PCL)和聚交酯(PLA),然后,分别将叠氮官能化的均聚物和炔基官能化的聚酯在 CuBr 的催化下经点击化学反应制备得到多种星形聚合物。

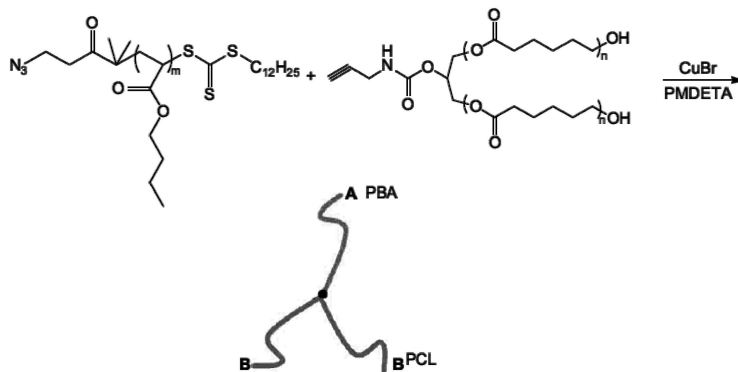


图 11 RAFT 和点击化学相结合合成杂臂聚合物^[30]

Figure 11 Synthesis of miktoarm polymers using a combination of RAFT and 'Click' chemistry^[30]

中国科技大学潘才元等^[57]同样采用 RAFT、开环聚合和点击化学结合的方法制备了基于聚苯乙烯(PS)、聚己内酯(PCL)、聚丙烯酸甲酯(PMA)和聚环氧乙烷(PEO)的 ABCD 型四臂星形聚合物。整个反应过程采用置换策略,首先合成了 HEPPA (见图 12a),再将其与通过 RAFT 聚合得到的苯乙烯聚合物反应得到 PS-HEPPA-SC(S)SC₁₂H₂₅。这样,在 PS 基体上就有羟基、炔基和三硫代碳酸酯三种官能团。接下来,再将 PS-HEPPA-SC(S)SC₁₂H₂₅ 依次与己内酯进行开环聚合,与丙烯酸甲酯进行 RAFT 聚合,与叠氮官能化的聚环氧乙烷进行点击化学反应制备得到了 ABCD 型四臂星形聚合物(见图 12b)。

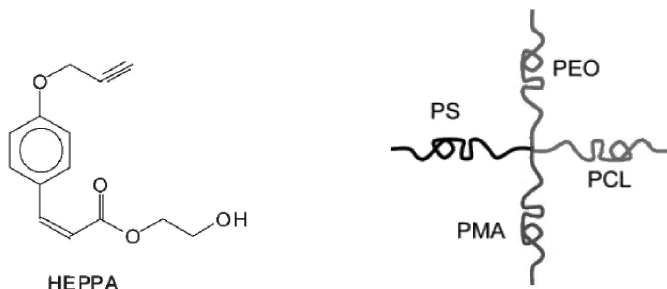


图 12 (a) HEPPA 的化学结构;(b) ABCD 4-杂臂星形聚合物^[57]

Figure 12 (a) Structure of HEPPA; (b) ABCD 4-miktoarm star polymer^[57]

(5) 制备其它特殊结构聚合物

Stenzel 和 Barner-Kowollik 等^[58]通过联用 RAFT 和点击化学技术成功制备了环形聚苯乙烯(见图 13)。首先以叠氮官能化的二硫代苯甲酸 4-氰基戊酸酯为链转移剂对苯乙烯进行 RAFT 聚合得到了线性的聚苯乙烯主链。为了使聚苯乙烯链上的点击化学得以顺利进行,在移除聚合物链上硫代羰基末端官能团的同时用端炔基化合物替代,这样,在聚苯乙烯链两端分别含有叠氮即和炔基官能团,通过点击化学就形成了首尾相连的环形聚合物。同时,这种方法能够避免在大分子环中硫代羰基的存在,从而明显提高了这类聚合物的化学稳定性。

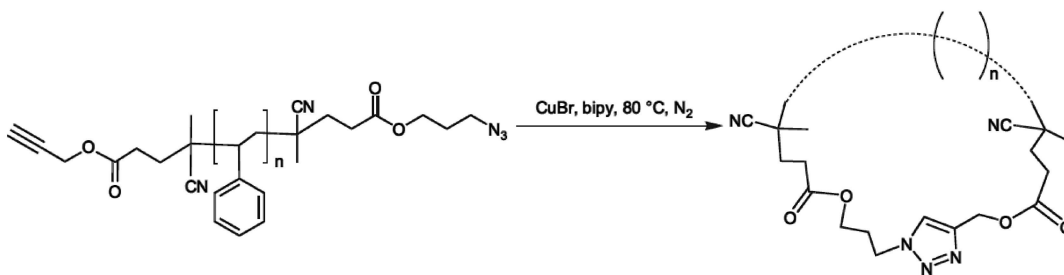


图 13 遥爪型聚苯乙烯的点击环化反应^[58]

Figure 13 Click cyclization procedure of telechelic polystyrenes^[58]

与此类似,潘才元教授等^[59]合成了以环状聚苯乙烯(PS)为头,线型聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)为尾的蝌蚪型两亲性共聚物。这一合成过程主要涉及两个主要步骤:首先制备带端炔基的线型共聚物 PNIPAAm-*b*-PS,该共聚物在两嵌段结合处还含有一个叠氮侧基;然后通过点击化学发生分子内的环化反应形成环状的 PS 嵌段。由于结构的差异,该新型蝌蚪型共聚物与前期线型共聚物表面性能存在较大差异,前者的水接触角明显大于后者。

4 结论和展望

可逆加成—断裂链转移(RAFT)聚合和点击化学这一特殊组合已被广泛应用于聚合物合成与修饰,被证明是一种很有前途的合成特殊结构聚合物的组合方法。RAFT 聚合能够实现大多数乙烯基类单体的活性聚合,得到分子量可控、分子量分布较窄的聚合物。然而,RAFT 聚合必须根据单体慎重选择

RAFT 试剂才能达到理想的可控性,并且随着聚合度的增加,其反应活性会逐渐下降。这就使得 RAFT 聚合在制备特殊结构聚合物时存在一些限制。而高效的点击化学就可以较好地解决这些问题。两者相结合,充分利用各自方法的优点,使聚合物结构设计变得更为便捷、更为多样化,也为构筑特殊结构聚合物打开了广阔的天地。

参考文献:

- [1] Otsu T, Yoshida M. *Makromolekul Chem Rapid Commun*, 1982, 3; 127~132.
- [2] Hawker C J, Bosman A W, Harth E. *Chem Rev*, 2001, 101 (12); 3661~3688.
- [3] Huang W L, Charleux B, Chiarelli R, Marx L, Rassat A, Vairon J P. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203 (10-11); 1715~1723.
- [4] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. *Chem Rev*, 2001, 101 (12); 3689~3745.
- [5] Matyjaszewski K, Xia J. *Chem Rev*, 2001, 101 (9); 2921~2990.
- [6] Perrier S, Takolpuckdee P. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43 (22); 5347~5393.
- [7] Lowe A B, McCormick C L. *Prog Polym Sci*, 2007, 32 (3); 283~351.
- [8] McCormick C L, Sumerlin B S, Lokitz B S, Stempka J E. *Soft Matter*, 2008, 4 (9); 1760~1773.
- [9] Goto A, Sato K, Tsujii Y, Fukuda T, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 2001, 34 (3); 402~408.
- [10] Monteiro M J, de Barbeyrac J. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23 (5-6); 370~374.
- [11] Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Aust J Chem*, 2005, 58 (6); 379~410.
- [12] Toyoshima M, Oura T, Fukuda T, Matsumoto E, Miura Y. *Polym J*, 2010, 42 (2); 172~178.
- [13] Relogio P, Charreyre M T, Farinha J P S, Martinho J M G, Pichot C. *Polymer*, 2004, 45 (26); 8639~8649.
- [14] Liu W H, Greytak A B, Lee J, Wong C R, Park J, Marshall L F, Jiang W, Curtin P N, Ting A Y, Nocera D G, Fukumura D, Jain R K, Bawendi M G. *J Am Chem Soc*, 2010, 132 (2); 472~483.
- [15] Roy D, Ullah A, Sumerlin B S. *Macromolecules*, 2009, 42 (20); 7701~7708.
- [16] Hu Z Q, Zhang Z C. *Macromolecules*, 2006, 39 (4); 1384~1390.
- [17] Zhang L W, Chen Y M. *Polymer*, 2006, 47 (15); 5259~5266.
- [18] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40 (11); 2004~2021.
- [19] Iha R K, Wooley K L, Nystrom A M, Burke D J, Kade M J, Hawker C J. *Chem Rev*, 2009, 109 (11); 5620~5686.
- [20] Lau K N, Chow H F, Chan M C, Wong K W. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47 (36); 6912~6916.
- [21] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40 (11); 2004~2021.
- [22] Yang J, Hoffmeister D, Thorson J S. *Bioorg Med Chem*, 2004, 12 (7); 1577~1584.
- [23] Lin H N, Walsh C T. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (43); 13998~14003.
- [24] Ossipov D A, Hilborn J. *Macromolecules*, 2006, 39 (5); 1709~1718.
- [25] Vogt A P, Sumerlin B S. *Macromolecules*, 2006, 39 (16); 5286~5292.
- [26] Li C M, Finn M G. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44 (19); 5513~5518.
- [27] Ranjan R, Brittain W J. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28 (21); 2084~2089.
- [28] Li M, De P, Gondi S R, Sumerlin B S. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29 (12-13); 1172~1176.
- [29] Zhang T, Wu Y P, Pan X M, Zheng Z H, Ding X B, Peng Y X. *Eur Polym J*, 2009, 45 (6); 1625~1633.
- [30] Vora A, Singh K, Webster D C. *Polymer*, 2009, 50 (13); 2768~2774.
- [31] Xu J T, Tao L, Boyer C, Lowe A B, Davis T P. *Macromolecules*, 2010, 43 (1); 20~24.
- [32] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31 (16); 5559~5562.
- [33] Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, Chong Y K, Moad G, Thang S H. *Macromolecules*, 1999, 32 (21); 6977~6980.
- [34] Hawthorne D G, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1999, 32 (16); 5457~5459.
- [35] Chong Y K, Le T P T, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1999, 32 (6); 2071~2074.
- [36] Moad G, Chiefari J, Chong Y K, Krstina J, Mayadunne R T A, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. *Polym Int*, 2000, 49 (9); 993~1001.
- [37] Thomas D B, Convertine A J, Hester R D, Lowe A B, McCormick C L. *Macromolecules*, 2004, 37 (5); 1735~1741.
- [38] Dureault A, Gnanou Y, Taton D, Destarac M, Leising F. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42 (25); 2869~2872.
- [39] Hosseini Nejad E, Castignolles P, Gilbert R G, Guillemeuf Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46 (6); 2277~2289.
- [40] Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, Krstina J, Moad G, Postma A, Thang S H. *Macromolecules*, 2000, 33 (2); 243~245.
- [41] Vogt A P, Gondi S R, Sumerlin B S. *Aust J Chem*, 2007, 60 (6); 396~399.

- [42] Liu Y Q, Cavicchi K A. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210 (19): 1647~1653.
- [43] Huisgen R. *Angew Chem Int Ed*, 1963, 2: 565~598.
- [44] Degirmenci M, Genli N. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210 (19): 1617~1623.
- [45] Tsarevsky N V, Bencherif S A, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2007, 40 (13): 4439~4445.
- [46] Chen F, Cheng Z P, Zhu J, Zhang W, Zhu X L. *Eur Polym J*, 2008, 44 (6): 1789~1795.
- [47] O'Reilly R K, Joralemon M J, Hawker C J, Wooley K L. *Chem Eur J*, 2006, 12 (26): 6776~6786.
- [48] Quemener D, Davis T P, Barner-Kowollik C, Stenzel M H. *Chem Commun*, 2006, 48: 5051~5053.
- [49] Cao Y, Zhao N, Wu K, Zhu X X. *Langmuir*, 2009, 25 (3): 1699~1704.
- [50] Liu X, Li K R, Feng X L, Cao Y. *J Macromol Sci, Part A: Pure Appl. Chem*, 2009, 46 (10): 937~942.
- [51] Li K R, Cao Y. *Soft Mater*, 2010, 8 (3): 226~238.
- [52] Zhang X W, Lian X M, Liu L, Zhang J, Zhao H Y. *Macromolecules*, 2008, 41 (21): 7863~7869.
- [53] Quemener D, Hellayé M, Bissett C, Davis T P, Barner-Kowollik C, Stenzel M H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46 (1): 155~173.
- [54] Ostaci R V, Damiron D, Grohens Y, Leger L, Drockenmuller E. *Langmuir*, 2010, 26 (2): 1304~1310.
- [55] Tezel A K, Leal L G. *Macromolecules*, 2006, 39 (13): 4605~4614.
- [56] Hietala S, Mononen P, Strandman S, Jarvi P, Torkkeli M, Jankova K, Hvilsted S, Tenhu H. *Polymer* 2007, 48 (14): 4087~4096.
- [57] Yang L P, Zhou H X, Shi G Y, Wang Y, Pan C Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46 (19): 6641~6653.
- [58] Goldmann A S, Quemener D, Millard P E, Davis T P, Stenzel M H, Barner-Kowollik C, Wuller A H E. *Polymer*, 2008, 49 (9): 2274~2281.
- [59] Shi G Y, Tang X Z, Pan C Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46 (7): 2390~2401.

Progress in Synthesizing Special Structure Polymers via Combination of Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization with Click Chemistry

CHEN Peng-yu, CAO Ya*

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: As a new method of living radical polymerization, reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization has a lot of advantages. It can apply to a wide range of monomers in a mild reaction condition. Besides, RAFT polymerization can proceed in bulk, solution, emulsion and suspension polymerization. So RAFT polymerization appears to be one of the most promising techniques of macromolecular design. Click chemistry develops in recent years and it is an approach through which large numbers of new compounds can be quickly synthesized by utilizing reliable, efficient and selective chemical reactions. The Combination of RAFT polymerization with click chemistry can be used to synthesize various special structure polymers, which induces more attention of many researchers. This review deals with recent progress in synthesizing special structure polymer via the combination of RAFT polymerization with click chemistry.

Key words: Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) Polymerization; Click chemistry; Special structure; Controllable architecture