

# RAFT 自由基聚合技术在表面改性领域的研究进展

张 辉, 官永宽\*

(合成与天然功能分子教育部重点实验室, 西北大学化学与材料科学学院, 西安 710069)

**摘要:**总结了近十年来可逆加成-断裂链转移(RAFT)自由基聚合技术在材料表面改性领域的研究进展。主要介绍了相关的四大类改性途径:(1)物理涂覆 RAFT 聚合物;(2)从表面接枝聚合(grafting from),即在表面自由基和溶液中自由 RAFT 链转移剂存在下进行表面接枝聚合反应;(3)将聚合物接枝到表面(grafting to),就是将末端功能化 RAFT 聚合物利用末端功能基共价键合到基材表面;(4)表面 RAFT 链转移剂接枝聚合,是将 RAFT 链转移剂接枝到表面,然后进行表面聚合反应。对 RAFT 自由基聚合技术在材料表面改性研究与应用领域发展前景进行了展望。

**关键词:**可逆加成断裂链转移; 表面改性; RAFT 链转移剂; 接枝聚合

## 引言

表面改性是在保持材料原有性能的前提下,赋予其新的表面性能,如亲疏水性、生物相容性等。使用聚合物改性材料表面是一种重要的材料表面改性方法。用聚合物改性材料表面的主要途径有物理涂覆和化学接枝。化学接枝法又可分为表面接枝聚合和化学偶联聚合物两种方法。不论是物理涂覆还是化学接枝,用于改性的高分子聚合物的制备及其功能化是应用的关键。

与普通的自由基聚合方式相比,活性自由基聚合方式可得到具有分子量可控、分子量分布窄等诸多优点的结构可控的表面分子刷。活性自由基聚合方式主要有原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-断裂链转移(Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer, RAFT)自由基聚合和氮氧调控自由基聚合(NMP)三种。由于 NMP 聚合方式对乙烯基单体种类的选择性较高(目前仅适用于苯乙烯基单体的聚合),而 ATRP 聚合方式需要重金属盐(如氯化亚铜)作催化剂,聚合物中残留的重金属难以完全去除而影响其应用。相比之下,RAFT 技术则可以在温和的条件下方便地合成结构可控、且易于功能化的聚合物。

RAFT 自由基聚合技术的明显优势,使其自 1998 年 Chiefari 等<sup>[1]</sup>首次报道以来在聚合物科学方面的作用越来越受到人们的重视。RAFT 聚合方式链增长过程中存在着增长链自由基和链转移剂(双硫酯或三硫代碳酸酯: $Z-C(=S)-SR$ , 结构见图 1)之间快速的可逆加成-断裂的平衡过程,防止了双基终止反应的出现,保证了几乎所有的增长链具有相同的生长几率,从而实现了自由基聚合过程可控<sup>[2]</sup>。RAFT 链转移剂一般为二硫代酯,随着链转移剂 Z

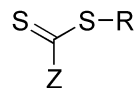


图 1 RAFT 链转移剂结构通式

Figure 1 General structural formula of RAFT agents

基团的不同,RAFT 链转移剂也可三硫代酯、黄原酸酯、二硫代氨基甲酸酯等。Moad 等<sup>[3,4]</sup>对 Z 基团和 R 基团在 RAFT 聚合反应中的作用做了详细描述,比较了不同 Z 基团和 R 基团在聚合过程中对加成反应和断裂反应的影响<sup>[5]</sup>。Moad 等<sup>[5]</sup>、Ishii 和 Nakayama<sup>[6]</sup>以及 Wood 等<sup>[7]</sup>对二硫代酯及三硫代酯的制备方式分别进行了详细总结介绍。目前,RAFT 自由基聚合方式已在末端功能化聚合物<sup>[5,8,9]</sup>、星状聚

收稿:2011-01-10; 修回:2011-04-13;

基金项目:国家自然科学基金项目(20974087);陕西省科技攻关计划项目(2010K09-04)资助;

作者简介:张辉(1986—),男,在读硕士研究生,主要从事生物材料表面改性及活性聚合研究;

\* 通讯联系人:E-mail:gongyk@nwnu.edu.cn.

合物<sup>[5]</sup>、梯度共聚物<sup>[10]</sup>和嵌段聚合物<sup>[11~13]</sup>的合成与应用研究领域发挥着越来越重要的作用。

在表面改性领域,RAFT 自由基聚合方法除了可用于制备表面聚合物分子刷外,也可用 RAFT 高分子聚合物通过物理涂覆的简单方法来对材料进行表面改性。RAFT 聚合方法几乎适用于所有的乙烯基单体,反应条件温和,所得分子刷分子量分布窄、分子量大小可控,不需要重金属盐催化剂,还可进行端基设计或功能化,具有广阔的发展前景。

关于 RAFT 聚合技术的应用和研究进展,国内外期刊杂志已有较多的论述<sup>[5,8,9,14~20]</sup>。另外,在水溶性聚合物的制备<sup>[21,22]</sup>、聚合物分子设计<sup>[23]</sup>、嵌段共聚物的制备<sup>[24,25]</sup>、星状聚合物的制备<sup>[26]</sup>、两亲刺激响应性聚合物的制备<sup>[27]</sup>等研究领域以及自由基乳液聚合<sup>[28]</sup>等方面,RAFT 聚合技术均显示出了独特的作用。本文对 RAFT 自由基聚合技术近十年来在表面改性领域研究应用的进展做总结介绍。

## 1 RAFT 自由基聚合技术在表面改性领域的研究进展

用聚合物改性材料表面一般有物理涂覆和化学接枝两种方式,化学接枝又可分为表面接枝聚合(grafting from)和化学偶联(grafting to)两种方式,当 RAFT 聚合方式用于表面改性时,还可将 RAFT 链转移剂接枝到表面再进行接枝聚合反应。本文将主要从以下四个方面对 RAFT 自由基聚合在表面改性领域的研究进展进行总结介绍:物理涂覆 RAFT 聚合物、从表面接枝(grafting from)、接枝到(grafting to)、表面 RAFT 链转移剂接枝聚合。

### 1.1 物理涂覆 RAFT 聚合物

物理涂覆是操作最为简单的一种改性方式。用于涂覆的聚合物有末端功能化聚合物、嵌段聚合物以及类似于嵌段聚合物的无机/有机杂合涂覆材料。尤其是 RAFT 自由基聚合方式在合成末端功能化聚合物方面有其独特的优势——用带有特殊官能团的 RAFT 链转移剂参与聚合后即可得到末端功能化聚合物。不论是末端功能化聚合物的末端功能基还是嵌段聚合物的“某一段”,又或是无机聚合物与有机聚合物杂合的涂覆材料的无机部分,它们都是这些聚合物用于涂覆改性基材时的吸附附着力促进剂。

1.1.1 末端功能化聚合物 Liu 等<sup>[29]</sup>用末端带有苈基团的 RAFT 链转移剂参与聚合丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)和丙烯酸(AA)后得到分别带有正电荷和负电荷的 pH-响应性的苈封端的聚合物,通过苈基团与石墨烯之间  $\pi$ - $\pi$  堆积作用,将聚合物束缚在石墨烯表面,得到了石墨烯与聚合物的复合物,得到了亲水性的石墨烯表面,避免了因原有范德华力而产生的不可逆聚集现象;另外带有相反电荷的石墨烯层之间可以利用静电相互作用实现层层自组装,制备出高比表面积和高导电性能的层状纳米结构材料。

1.1.2 嵌段聚合物 Iwasaki 等<sup>[30]</sup>制备了聚二甲基硅氧烷与聚甲基丙烯酸氧乙基磷酸胆碱(MPC)的嵌段共聚物,涂覆于聚二甲基硅氧烷(一种常用的生物医用材料)表面后,得到了 PMPC 改性的聚二甲基硅氧烷材料,改善了其亲水性,血小板黏附实验结果显示其血液相容性也得到了极大改善。Suzuki 等<sup>[31]</sup>合成了氟代单体与丙烯酸的嵌段共聚物。将此聚合物涂覆在聚四氟乙烯材料表面,通过氟代烷基链与聚四氟乙烯基材表面较强的相互吸附作用,成功地改性了惰性的聚四氟乙烯表面,得到了亲水的表面,此法为改性惰性的聚四氟乙烯表面(如改善生物相容性)提供了方便的途径。Boyer 等<sup>[32]</sup>合成了两种糖功能化的聚合物与聚丙烯酸的嵌段聚合物,利用带有负电荷的聚丙烯酸链段与用聚乙基亚胺改性过的带有正电荷的纳米金颗粒表面通过静电吸附作用进行层层自组装,用此糖功能化聚合物完成对纳米金颗粒表面的糖功能化改性,相对于接枝聚合改性金属纳米粒子,此法较为新颖。

1.1.3 无机、有机聚合物相杂合的涂覆材料 无机聚合物的 RAFT 大分子链转移剂参与聚合即可得到无机聚合物与有机聚合物相杂合的涂覆材料。Kessler 和 Theato<sup>[33]</sup>利用聚倍半硅氧烷的 RAFT 大分子链转移剂参与聚合,之后通过其无机部分——聚倍半硅氧烷与基材间的相互吸附作用将聚合物涂覆在硅、玻璃、金属以及聚合物基板上,接触角测量结果所表现出的涂覆前后表面亲疏水性变化结果表明基材表面改性成功。此外,他们<sup>[34]</sup>还利用几乎相同的手段首先制备出聚丙烯酸五氟苯酚酯与聚倍半硅氧烷的杂合物,再将其涂覆在基材(硅、玻璃、金、聚甲基丙烯酸甲酯、聚二甲基硅氧烷)表面,然后将基材浸泡于各种胺的溶液中通过氨基取代五氟苯基的反应来调整基材表面性质,如用谷氨酸时可以得到亲水性的

表面,用全氟胺时可以得到疏水表面,用异丙胺得到温度响应型的涂层。

## 1.2 从表面接枝(grafting from)

这种改性方式是表面接枝聚合的一种,是指先通过一定手段活化材料表面,产生表面自由基,进而从表面聚合乙烯基单体生成表面分子刷,反应时通过在溶液本体中加入 RAFT 链转移剂来使聚合过程实现可控。根据表面自由基的产生方式可将这种改性手段分为以下四种具体方式:表面接枝偶氮基团、臭氧处理表面、表面高能辐射、表面等离子体处理。

1.2.1 表面接枝偶氮基团 在表面接枝偶氮基团,就是将偶氮类热引发剂接枝于材料表面,通过加热即可产生表面活性自由基,进而引发单体进行接枝聚合。接枝聚合的过程中由于溶液中自由 RAFT 链转移剂的存在,使接枝聚合过程按 RAFT 方式进行,从而实现可控。

Baum 和 Brittain<sup>[35]</sup>最先在硅片表面接枝了类似 AIBN 的偶氮基团(如图 2 所示),分别接枝聚合了苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和 *N,N*-二甲基丙烯酰胺。另外,他们还通过酸催化的酯交换反应使接枝在硅片表面的聚合物链根部的酯基断裂得到聚合物溶液,测得了聚合物链的数均分子量( $M_n$ )和分子量多分散指数(PDI),与相同条件下于溶液中通过 RAFT 聚合方式得到的均聚物的数均分子量( $M_n$ )和分子量多分散指数(PDI)相比较,发现差距不大(如表 1 所示)。

表 1 溶液本体中 RAFT 聚合物和表面 RAFT 接枝聚合物分子量和分子量分布比较

Table 1  $M_n$  and PDI of degrafted polymer and “free” polymer

|                        | 聚苯乙烯  |       | 聚甲基丙烯酸酯 |       |
|------------------------|-------|-------|---------|-------|
|                        | 溶液中   | 表面接枝  | 溶液中     | 表面接枝  |
| $M_n/g \cdot mol^{-1}$ | 10600 | 11400 | 15900   | 19200 |
| PDI                    | 1.11  | 1.14  | 1.22    | 1.29  |

Kang 等<sup>[36]</sup>用类似的手段在单晶硅表面接枝聚合了 4-乙烯基苄氯,动力学研究表明,接枝共聚后材料表面厚度的增长与聚合反应时间成线性关系,证明了聚合反应为可控聚合,聚合物链上的苄基氯可进一步参与原子转移自由基聚合。用相同的方法,他们还在硅片表面接枝聚合了甲基丙烯酸酯类的磺酸两性季铵盐<sup>[37]</sup>。另外,Takahashi 等<sup>[38]</sup>和王利平<sup>[39]</sup>也用类似的方法用聚 *N*-异丙基丙烯酰胺和聚甲基丙烯酸 $\beta$ -羟乙酯分别改性了玻璃片和二氧化硅纳米颗粒,分别得到了温敏性的玻璃表面和热稳定性良好的聚合物-二氧化硅杂合材料。

1.2.2 表面臭氧化 对表面进行臭氧化后会产生表面过氧基团,这是类似于偶氮类的又一种热引发基团,通过加热即可产生表面自由基,进而在 RAFT 链转移剂和乙烯基单体的存在下发生 RAFT 自由基接枝聚合反应。

Kang 等<sup>[40]</sup>用臭氧对聚偏二氟乙烯(PVDF)膜进行处理,使表面产生过氧基(如图 3 所示),在加热条件下,在 RAFT 链转移剂存在下于表面接枝聚合了聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA),从而制得具有很好的抗  $\gamma$ -球蛋白污染的微滤膜。与用传统自由基聚合方式改性的 PVDF 膜相比,RAFT 链转移剂参与改性后的膜的孔径更加一致,这归功于 RAFT 聚合方式制得的聚合物链具有很窄的分子量分布。通过相同的手段,他们<sup>[41]</sup>还在 PVDF 膜表面先后接枝聚合丙烯酸和二甲基丙烯酰胺得到双嵌段接枝共聚物,改性后的材料表面同时具备了 pH 响应性和温度响应性。

此外,Kang 等还利用类似的方法用聚乙二醇甲基丙烯酸酯的聚合物改性了含氟聚酰亚胺膜<sup>[42]</sup>,得

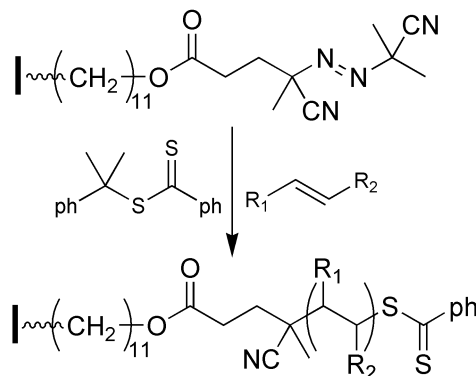


图 2 将类似 AIBN 的偶氮类引发剂接枝于硅片表面引发 RAFT 接枝聚合

Figure 2 Surface-initiated RAFT polymerizations using RAFT agent and a substrate-immobilized azo initiator

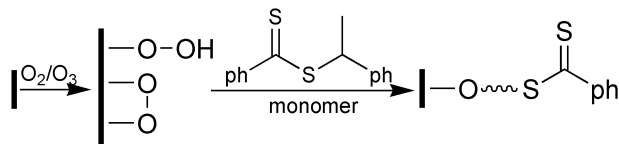


图 3 臭氧处理材料表面产生的表面过氧基引发表面 RAFT 接枝聚合

Figure 3 Graft Copolymerization with the Ozone-Preactivated material Backbone by RAFT-Mediated Polymerization

到了一种新型的微滤膜。

1.2.3 表面高能辐射 通过高能射线辐射材料表面可以得到不同类型的活化表面。高能辐射可以直接或间接地产生表面自由基,随即引发溶液中单体接枝聚合,特别是对一些具有化学惰性的材料(如氟代聚合物),一般的化学接枝改性技术难以达到理想的表面改性目的,而普通的表面高能处理接枝技术又很难得到接枝聚合物分子量和聚合物分子结构可控的效果,因此将表面高能处理和可控聚合技术——RAFT 聚合技术相结合成为一个不错的选择。

Grasselli 和 Betz<sup>[43]</sup>用电子束辐射聚偏二氟乙烯(PVDF)膜,然后将其浸入溶有 RAFT 链转移剂和丙烯酸单体的醋酸溶液中,60℃条件下反应 1h,完成接枝聚合反应过程,氟代聚合物材料因其化学惰性具有巨大的作为生物医用材料的应用潜力,但也因化学惰性而较难实现对其表面进行进一步生物相容性改性的工作,此法或可借鉴;Barsbay 等<sup>[44]</sup>将纤维素膜浸入溶有苯乙烯、RAFT 链转移剂的溶液(作者使用了甲醇、甲苯、二噁烷-水混合液三种溶液)中,通氮气 20min,然后室温下用<sup>60</sup>Co 发射 γ 射线照射溶液使接枝聚合反应发生,得到了超疏水性的纤维素。另外,作者将通过酸解得到的接枝聚合物和在溶液中生成的聚合物进行分子量和分子量分布的对比,发现差距不大。

通过辐射产生表面过氧基或在表面固定光引发剂可间接地得到表面自由基,进而于溶液中进行表面接枝聚合。Farquet 等<sup>[45]</sup>将乙烯与四氟乙烯的交替共聚物(ETFE)膜先置于远紫外光下辐射,再暴露于空气中使产生表面过氧化氢基团,然后浸入溶有甲基丙烯酸缩水甘油酯、RAFT 链转移剂和引发剂——AIBN 的丁酮溶液中,预先通氮气 15min,70℃下反应 2h,即得改性表面。Yu 等<sup>[46]</sup>在氩气气氛下用紫外线辐射预先在二苯甲酮的庚烷溶液中浸泡过的聚丙烯微孔(PPMM)膜,将光引发剂二苯甲酮固定于膜表面,再在紫外线照射下,于无水乙醇中在自由 RAFT 链转移剂存在下先后接枝聚合丙烯酸和 N-异丙基丙烯酰胺,得到既具有 pH 响应性,又具有温度响应性的改性 PPMM 膜。

1.2.4 表面等离子体处理 Yoshikawa 等<sup>[47]</sup>用 O<sub>2</sub> 等离子体处理四氟乙烯与六氟丙烯共聚物膜(FEP)表面,使表面产生过氧化氢基团;处理过的 FEP 膜被浸入溶有甲基丙烯酸羟乙酯、RAFT 链转移剂、偶氮引发剂(V-70)及催化剂 N,N-二甲基苯胺的甲醇中,40℃条件下进行接枝聚合反应,成功地用甲基丙烯酸羟乙酯聚合物改性了 FEP 膜,得到了生物相容性良好的氟代材料表面。

Bae 等<sup>[48]</sup>在马来酸酐存在下通过微波等离子体反应在聚二甲基硅氧烷(PDMS)表面接枝马来酸酐基团,水解后得到表面羧酸基团,催化剂 2-乙基-5-苯基异噻唑-3-磺酸盐存在下羧基与偶氮二异丁脒盐酸盐反应,将偶氮基团接枝在膜表面,最后在 RAFT 链转移剂存在下依次接枝聚合 N,N-二甲基丙烯酰胺、对乙烯基苯磺酸钠和 N,N,N-三甲基对乙烯基苯甲氯化铵,分别得到了生物相容性表面、pH 和离子强度响应性表面、具有随 pH 改变而进行自组装的阳离子聚电解质表面。

### 1.3 接枝到(grafting to)

带有功能基的 RAFT 链转移剂参与聚合即可得到末端功能化聚合物,这是 RAFT 聚合方式合成末端功能化聚合物的一大优势。通过末端功能基与材料表面发生化学反应生成表面分子刷,这种表面改性方式即是“grafting to”。以下介绍几类常见的用于“接枝到”技术的 RAFT 末端功能化聚合物。

1.3.1 末端巯基聚合物 用 RAFT 自由基聚合方式合成的聚合物链端都带有二硫代或三硫代酯基,在还原剂存在下,被转化为巯基<sup>[9]</sup>,巯基或者是硫代酯基可以与金属表面产生化学键作用而将聚合物固定于金属表面,这种方法已被广泛用在金属表面改性领域。

比较早的时候,Lowe 等<sup>[49]</sup>首先报道了用 RAFT 聚合方式合成,然后用硼氢化钠还原,生成末端带有

巯基的聚合物链, 巯基再与金属离子(过渡金属配合物或过渡金属盐)作用, 达到改性金属颗粒的目的(见图 4)。

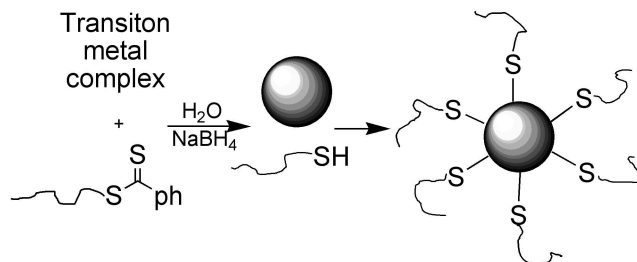


图 4 含巯基的聚合物改性金属纳米颗粒

Figure 4 Thiol-Stabilized Transition Metal Nanoparticles

其后, 用相似的方法, 研究者们通过不同的还原剂得到末端带巯基的各种聚合物, 改性了不同的基材(详见表 2)。

另外, Hotchkiss 等<sup>[52]</sup>、Boyer 等<sup>[62]</sup>和 Merican 等<sup>[63]</sup>合成了端基为二硫酯基或三硫酯基的聚合物, 然后通过硫代酯基直接与金表面作用, 将这些聚合物接枝到了纳米金颗粒表面。

1.3.2 点击反应 如图 5 所示, 是常见的炔基或氰基与叠氮基、巯基加成双键发生的点击反应。设计带有炔基的 RAFT 链转移剂参与聚合单体得到末端为炔基或直接还原 RAFT 聚合物末端的硫代酯基得到末端为巯基的末端功能化聚合物, 炔基或巯基再与基材表面预先接枝的叠氮基或是烯键发生点击反应, 即可完成改性。

Ranjan 等<sup>[64]</sup>合成了末端带有炔基的聚丙烯酰胺, 通过炔基与二氧化硅颗粒表面预先接枝的叠氮基发生点击反应, 用聚丙烯酰胺改性了二氧化硅颗粒表面。Zhang 等<sup>[65]</sup>合成了末端带有炔基的聚 4-乙烯基吡咯烷酮, 通过炔基与纳米金颗粒表面的叠氮基(预先接枝)发生点击反应, 得到了 pH 响应性的金表面。Goldmann 等<sup>[66]</sup>首先制备出交联的聚二乙烯基苯微球, 再用硼氢化钠还原聚 N-异丙基丙烯酰胺的末端硫代酯基产生末端巯基, 最后利用巯基与交联聚二乙烯基苯微球表面剩余的烯键之间发生点击反应将聚 N-异丙基丙烯酰胺接枝到交联聚二乙烯基苯微球表面, 得到了具有温敏特性的微球表面。Li 等<sup>[67]</sup>先制备了表面带有烯键的二氧化硅颗粒, RAFT 聚合得到聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM), 硼氢化钠还原后得到巯基封端的 PNIPAM, 通过巯基与二氧化硅颗粒表面的烯键发生点击反应, 用 PNIPAM 改性了二氧化硅颗粒, 氢氟酸处理后去掉了二氧化硅球心, 得到了温敏性的空心微球。

1.3.3 末端三甲氧基硅聚合物 带有三甲氧基硅的 RAFT 链转移剂参与聚合后得到三甲氧基硅末端功能化聚合物, 通过三甲氧基硅基团与表面羟基化的基材反应, 可方便地对材料进行改性。

Huang 等<sup>[68]</sup>用带有三甲氧基硅基团的 RAFT 链转移剂合成了一系列末端带有三甲氧基硅功能基的均聚物和嵌段共聚物, 通过三甲氧基硅基团与二氧化硅颗粒表面的羟基反应将聚合物接枝到了二氧化硅颗粒表面, 完成改性目的。

1.3.4 末端羧基化聚合物 带有羧基的 RAFT 链转移剂聚合后得到的末端羧基功能化聚合物可通过与基材表面已有的羟基、氨基等发生酰化反应改性基材表面。

Lokitz 等<sup>[69]</sup>用带有羧基的 RAFT 链转移剂参与聚合 2-乙烯基-4,4-二甲基-2-恶唑啉-5-酮(VDMA)生成末端带有羧基的聚合物链, 通过聚合物末端羧基与硅片表面预先接枝的环氧乙基反应将 PVDMA 接枝到硅片表面, VDMA 具有与醇、胺、硫醇等反应的活性, 可用于进一步的改性反应。

1.3.5 其它末端功能化聚合物 Roth 等<sup>[70]</sup>先用带有五氟代苯的 RAFT 链转移剂参与聚合二甘醇单甲醚甲基丙烯酸酯(DEGMA), 然后用甲状腺激素取代五氟代苯基, 再用生物素基团取代二硫代酯基, 前清蛋白有两个可以被甲状腺激素锚定的位点, 抗生蛋白链菌素有四个可以被生物素锚定的位点, 作者先用甲状腺激素改性平面金表面, 通过甲状腺激素与前清蛋白其中一个结合位点作用将前清蛋白接枝到金表面, 再通过 PDEGMA 末端的甲状腺激素与前清蛋白另一个结合位点作用将 PDEGMA 接枝到金表面,

表 2 还原 RAFT 聚合物生成末端巯基对金属表面改性

Table 2 Reduction of the dithioester end groups of RAFT polymers to sulfhydryl end group for modifying metal surfaces

| 基材                            | 用于生成表面聚合物的单体                                                                                | 还原剂                                     | 改性效果                                                                       |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 镀金玻璃片 <sup>[50]</sup>         | <i>N, N, N</i> -三甲基对乙烯基苯甲氯化铵; 对乙烯基苯磺酸钠; <i>N, N</i> -二甲基丙烯酰胺; <i>N, N</i> -二甲基丙烯酰胺与甜菜碱嵌段共聚物 | 硼氢化钠                                    | 增强了表面亲水性                                                                   |
| 金电极和涂有金胶体的玻璃片 <sup>[51]</sup> | 甲基丙烯酸葡萄糖基尿基乙酯                                                                               | 硼氢化钠                                    | 得到抗生物污染表面                                                                  |
| 黄金纳米棒 <sup>[52]</sup>         | 2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯; 丙烯酸; 苯乙烯                                                                   | 硼氢化钠、四氢铝锂                               | 第一次将疏水聚合物接枝到金纳米棒表面                                                         |
| 纳米金颗粒 <sup>[53]</sup>         | <i>N</i> -异丙基丙烯酰胺                                                                           | 硼氢化钠                                    | 所用链转移剂末端带有氟硼二吡咯亚甲基(可发荧光), 最终的接枝聚合物末端亦带此基团, 得到了具有低临界溶解温度、可发出强的绿色荧光的可溶解金纳米颗粒 |
| 纳米金颗粒 <sup>[54]</sup>         | 甲基丙烯酸、 <i>N</i> -异丙基丙烯酰胺双嵌段共聚物                                                              | 三乙基硼氢化锂                                 | pH、温度响应性表面                                                                 |
| 金纳米团簇 <sup>[55]</sup>         | <i>N</i> -异丙基丙烯酰胺                                                                           | 肼                                       | 温度响应性表面                                                                    |
| 纳米金颗粒 <sup>[56]</sup>         | 苯乙烯与对乙烯基苯酚嵌段共聚物                                                                             | 肼                                       | 可调控的亲水性表面                                                                  |
| 纳米金颗粒 <sup>[57]</sup>         | <i>N</i> -异丙基丙烯酰胺                                                                           | 2-乙醇胺                                   | 温敏表面                                                                       |
| 黄金 <sup>[58]</sup>            | <i>N</i> -异丙基丙烯酰胺                                                                           | 正丁胺                                     | 温敏表面                                                                       |
| 纳米金颗粒 <sup>[59]</sup>         | 生物素化的聚乙二醇、甘氨酸均聚物                                                                            | 甲醇/甲醇钠                                  | 得到了可用于蛋白质生物分子识别的纳米金颗粒                                                      |
| 纳米金颗粒 <sup>[60]</sup>         | 苯乙烯                                                                                         | KOH/MeOH 和 Zn/CH <sub>3</sub> COOH 两步还原 | 改性后的纳米颗粒被掺入聚苯乙烯纳米复合薄膜, 用于制备有机记忆体元件                                         |
| 钯 <sup>[61]</sup>             | <i>N</i> -异丙基丙烯酰胺、丙烯酰氧琥珀酰亚胺、荧光素 <i>O</i> -甲基丙烯酸酯嵌段共聚物                                       | 己胺                                      | 较好的生物相容性和癌细胞识别能力                                                           |

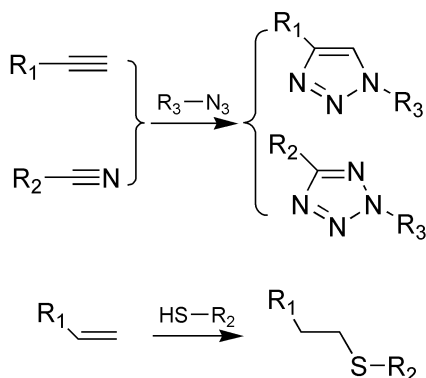


图 5 三键与叠氮基、双键与巯基的点击反应

Figure 5 Click Chemistry of triple bond with azido group and double bond with sulfhydryl group

最后再通过生物素与抗生蛋白链菌素结合将抗生蛋白链菌素接枝到金表面, 如此往复, 可以得到用 PDEGMA 链接的前清蛋白和抗生蛋白链菌素两种蛋白的网状改性金表面。

Zhou 等<sup>[71]</sup>用合成出来的末端带有二硫代酯基的聚 *N*-异丙基丙烯酰胺在 AIBN 的存在下于体积比为 9:1 的氯苯和 DMF 的混合溶剂中加热与富勒烯发生接枝反应, 改性后制备出热敏性的富勒烯分子 (见图 6)。

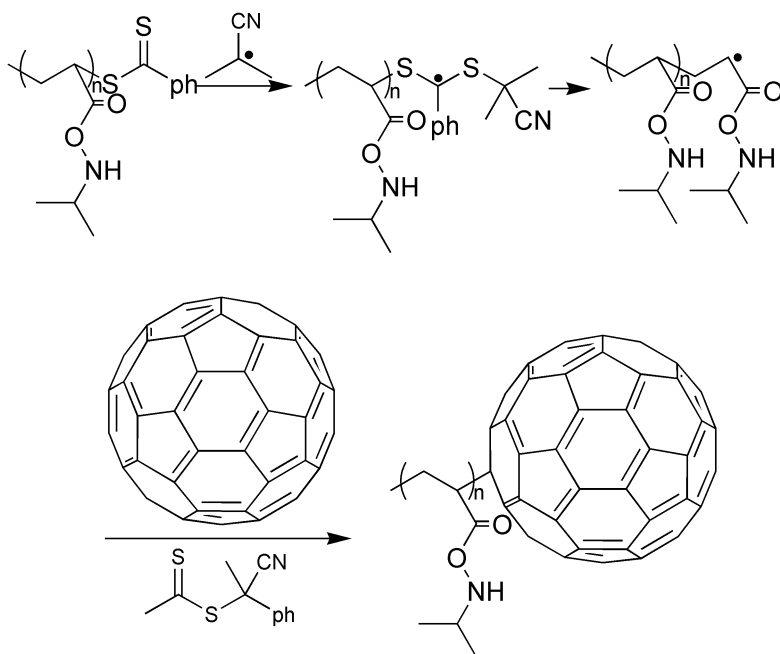


图 6 RAFT 聚合物改性富勒烯

Figure 6 Modification of fullerene with RAFT polymer

材料表面接枝乙烯基单体, 然后表面乙烯基单体与反应单体共聚完成接枝共聚过程, 这是区别于“grafting from”和“grafting to”的另一种接枝共聚方式——“grafting through”。

Chinthamanipeta 等<sup>[72]</sup>和 Ngo 等<sup>[73]</sup>分别用甲基丙烯酰氧丙基二甲基氯化硅和甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅改性二氧化硅微粒, 将甲基丙烯酸酯基接枝到二氧化硅微粒表面, 在 RAFT 链转移剂、偶氮引发剂和甲基丙烯酸甲酯(MMA)存在下通过“grafting through”方式将 PMMA 接枝聚合到二氧化硅微粒表面(见图 7)。另外, Pfaff 等<sup>[74]</sup>还用类似方法在聚二乙烯苯微球表面接枝聚合了半乳糖和甘露糖的乙烯基单体, 改性后的微球具有识别蛋白的功能。

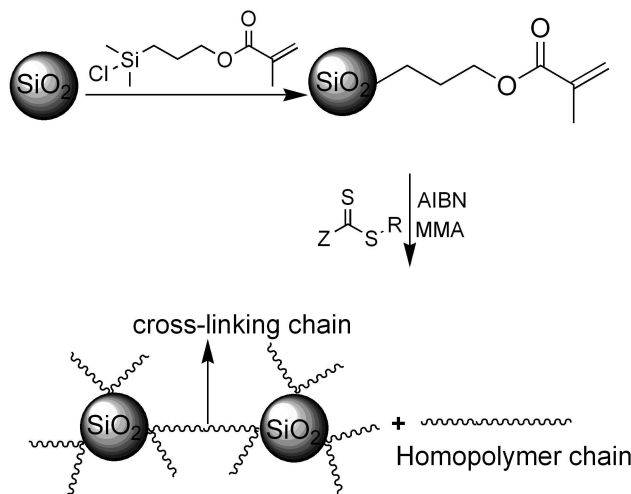


图 7 二氧化硅颗粒表面通过“grafting through”手段接枝改性

Figure 7 Modification of silica particles using “grafting through” method

通过“grafting through”方式在材料表面接枝共聚乙烯基单体时可以得到相比“grafting to”方式较高的接枝密度, 但是在改性固体颗粒或是纳米粒子表面时, 这种方式存在聚合过程中出现交联链的缺点<sup>[72]</sup>。

#### 1.4 表面 RAFT 链转移剂接枝聚合

这类方法是将 RAFT 链转移剂接枝于材料表面,于溶液中在引发剂存在下聚合单体发生 RAFT 接枝聚合反应。在接枝 RAFT 链转移剂时,有两种接枝方式,一种是将 RAFT 链转移剂的 Z 基团接枝于材料表面(the Z-group approach),另一种是将 RAFT 链转移剂的 R 基团接枝于材料表面(the R-group approach)(如图 8 所示)。

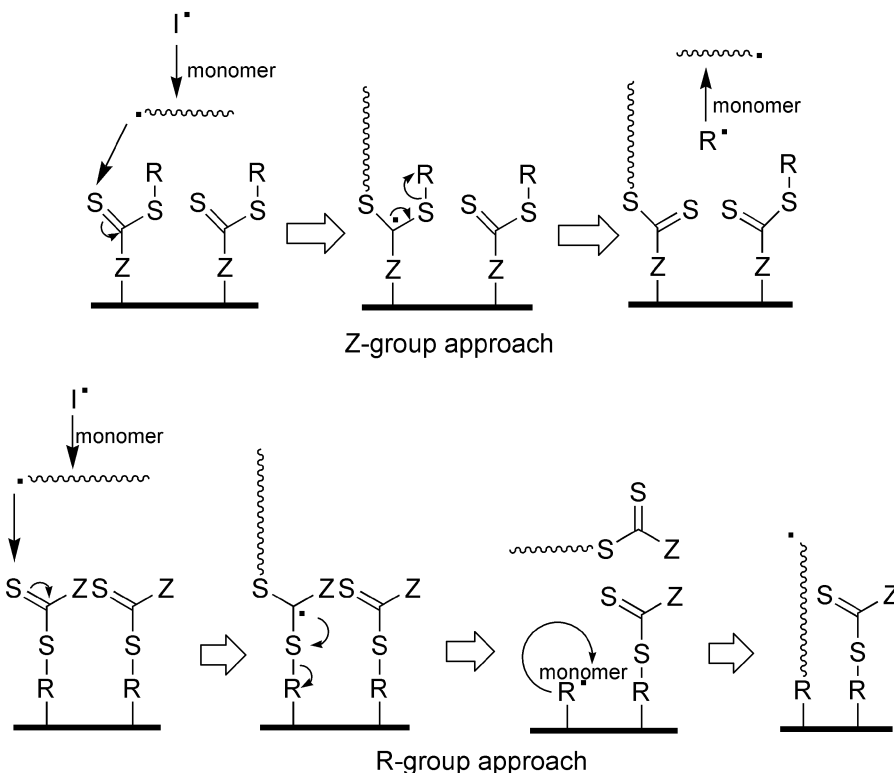


图 8 两种接枝 RAFT 链转移剂于材料表面方式的比较

Figure 8 RAFT polymerization based on solid supports using surface RAFT agents: the R-group approach and the Z-group approach

此两种方法的区别在于链增长反应过程和自由基加成链转移剂的反应过程。对于将链转移剂 Z 基团接枝到材料表面的方式,初级自由基加成链转移剂后产生的离去自由基 R<sup>•</sup>进入溶液本体,链增长反应发生于溶液中,然后增长链自由基加成 RAFT 链转移剂将聚合物链接枝到基材表面,同时产生新的离去自由基,继续在溶液中进行链增长反应,这本质上来说是属于“接枝到”(graft to)技术;对于将链转移剂 R 基团接枝到材料表面的方式,初级自由基加成链转移剂后产生的离去自由基 R<sup>•</sup>位于材料表面,其聚合单体的链增长过程就发生于表面,这个过程从本质上来讲属于“从表面接枝”(graft from)技术。

此两种方法各有其优势<sup>[75]</sup>:随着反应的进行,两种方式都可使表面接枝聚合物厚度和分子量逐渐增加,但由于链转移剂 Z 基团接枝到材料表面时,溶液本体中的增长链自由基要扩散到基材表面加成 RAFT 链转移剂,反应随时间推移会逐渐变得困难,造成的结果是最终接枝到基材表面的聚合物密度和厚度较小,而链转移剂 R 基团接枝到材料表面的方式,它的链增长过程发生于基材表面,所得接枝聚合物分子量和厚度相对会高些;然而,由于前者方法的链增长过程均发生于溶液本体中而后者发生于基材表面,链转移剂 Z 基团接枝到材料表面时所得接枝聚合物链的分子量分布相对后者较窄,链转移剂 R 基团接枝到材料表面的方式由于聚合反应过程是一个非均相过程且位于表面的增长链自由基存在发生耦合而产生交联死聚链的可能性,其最终所得接枝聚合物链的分子量分布相对前者较宽。

另外,链转移剂 Z 基团接枝到材料表面,接枝聚合反应完毕后,通过还原接枝聚合物链根部的硫代酯基即可将聚合物链“摘下”,方便测量分子量和分子量分布,这个优势是链转移剂 R 基团接枝到材料表面

的接枝聚合方式所不具备的<sup>[76]</sup>。

1.4.1 链转移剂 Z 基团接枝于表面 Zhao 和 Perrier<sup>[75]</sup>先在二氧化硅颗粒表面接枝烷基氯,然后再与末端带有羧基的 RAFT 链转移剂反应在表面接枝 RAFT 链转移剂,其后,他们成功地接枝聚合了丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等单体,同时他们发现当在反应溶液中加入适量自由 RAFT 链转移剂时,能更好地实现对接枝聚合过程的调控,他们还以改性后的二氧化硅作为大分子 RAFT 链转移剂,继续接枝聚合了第二种乙烯基单体,通过扩链反应制备了接枝于表面的双嵌段聚合物,通过氨解将聚合物链“摘”下来后测得聚合物分子量多分散指数小于 1.2,所有的表面 RAFT 链转移剂均扩链成功。另外,他们<sup>[77]</sup>还利用类似的手段研究了不同的 RAFT 链转移剂接枝密度对接枝聚合物分子量和分子量分布的影响。他们发现,当接枝的 RAFT 链转移剂密度增大时,由于位阻效应,增长链自由基加成碳硫双键变得困难,导致接枝聚合物分子量偏小、分子量分布变宽;相反当接枝的 RAFT 链转移剂密度减小时,随着位阻效应的减弱,接枝聚合物分子量变大、分子量分布变窄。另外,他们还研究了接枝共聚时加入溶液中的自由 RAFT 链转移剂的种类和所选择的反应溶液对接枝共聚结果的影响。

Matsuno 等<sup>[78]</sup>通过烷基链间的疏水作用将一端带有十二烷基的 RAFT 链转移剂(另一端带有 2-羧基丙基,且已经成盐)固定在三正辛基氧磷改性的量子点(Quantum dots)表面,固定 RAFT 链转移剂后的量子点显示表面亲水性,于水溶液中以 V-501 为引发剂接枝共聚 MPC(甲基丙烯酸酯氧乙基磷酸胆碱),用 PMPC 改性后的量子点显示出较好的抑制海拉细胞(人宫颈癌细胞)生长的性质。然而,作者提到,由于所使用的 RAFT 链转移剂的 R 基团在聚合甲基丙烯酸酯类单体的过程中显示出较差的离去性质<sup>[79,80]</sup>,使所得聚合物 PMPC 的分子量控制得不好,因此作者建议将本实验中所用的链转移剂替换为一端带有十二烷基,另一端带有 4-氰基戊酸的新的 RAFT 链转移剂(见图 9),相信聚合 MPC 的效果会得到改善。

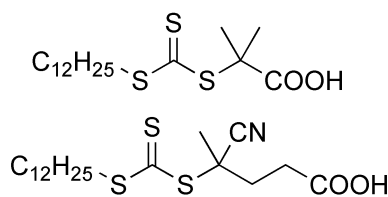


图 9 两种三硫代碳酸酯结构式

Figure 9 Chemical structures of the two kinds of trithiocarbonates

另外,同样利用将 RAFT 链转移剂 Z 基团接枝到材料表面的手段来改性其它材料如壳聚糖<sup>[81]</sup>、硅片<sup>[82]</sup>、王氏树脂<sup>[76]</sup>、纤维素<sup>[83,84]</sup>、坡缕石<sup>[85]</sup>等工作也有人涉及。

1.4.2 链转移剂 R 基团接枝于表面 通过将 RAFT 链转移剂的 R 基团接枝于表面,进而在表面进行接枝共聚反应是所有利用 RAFT 方式对材料表面进行接枝共聚改性的手段当中最热门的方式之一,这主要是因为此法所得接枝共聚物的分子量和接枝密度较之其它几种方式较高。本节总结出两种不同的将 RAFT 链转移剂 R 基团接枝到材料表面的方法:(1)将已有的 RAFT 链转移剂键合到材料表面;(2)在材料表面反应生成表面 RAFT 链转移剂。现分述如下:

(1)将已有的 RAFT 链转移剂通过共价键接枝到材料表面

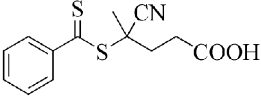
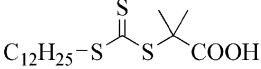
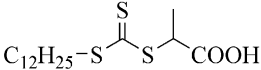
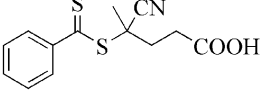
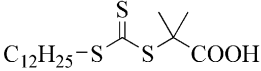
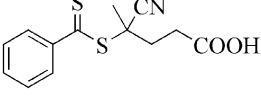
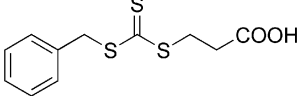
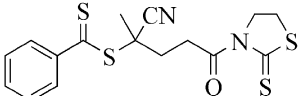
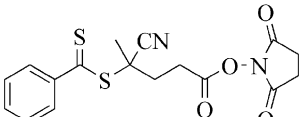
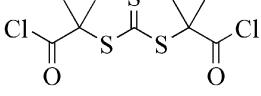
表 3 为几类常见 RAFT 链转移剂键合到材料表面进行接枝聚合的总结。

(2)在材料表面反应生成表面 RAFT 链转移剂

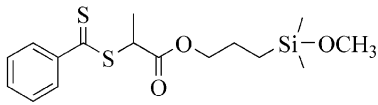
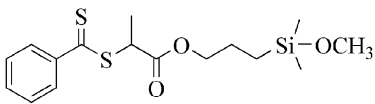
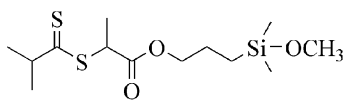
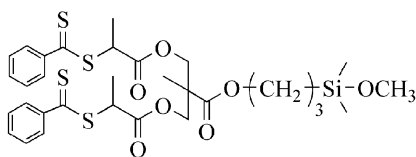
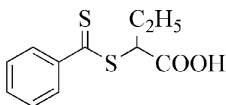
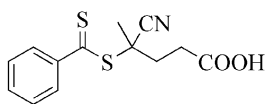
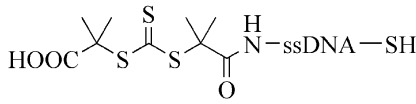
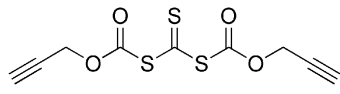
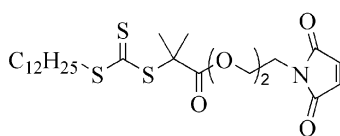
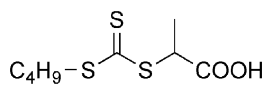
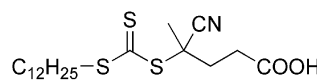
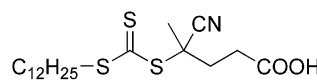
于材料表面发生化学反应生成表面 RAFT 链转移剂,这是通过将 R 基团固定于基材表面在表面接枝 RAFT 链转移剂的另外一种较为有效的手段。

最常见、最传统的具体制备方式一般为:先通过一定手段在材料表面引进活性卤原子,再用一定结构(此结构即为链转移剂 Z 基团)的格式试剂与二硫化碳反应生成二硫代羧酸盐,此二硫代羧酸盐与表面活性卤原子反应即可生成 R 基团固定于基材表面的 RAFT 链转移剂(见图 10)。

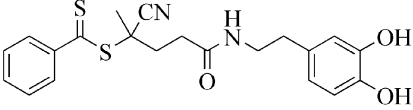
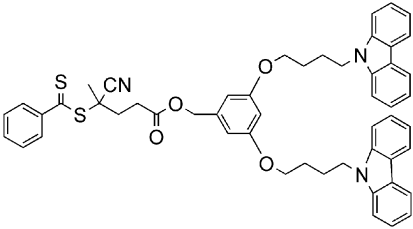
表 3 RAFT 链转移剂直接接枝于基材表面  
Table 3 RAFT agent is grafted directly onto the surfaces

| 基材        | 表面官能团 | RAFT 链转移剂                                                                           | 接枝聚合物                                                        | 改性效果                                                                                                               |
|-----------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 纳米金颗粒     | 羟基    |    | <i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺 <sup>[86]</sup>                           | 温敏性表面的金纳米颗粒, 通过改变温度即可改变金纳米颗粒在水中的溶解能力                                                                               |
| 纳米二氧化硅颗粒  | 羟基    |    | 苯乙烯 <sup>[87]</sup><br><i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺 <sup>[88]</sup>    | 聚 <i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺改性后具备温敏性质, 有望用于药物、DNA 和蛋白的控释                                                                   |
| 炭黑纳米颗粒    | 羟基    |    | <i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺 <sup>[89]</sup>                           | 改性后的炭黑纳米颗粒在水中具有可逆的温敏性质                                                                                             |
| 碳纳米管      | 羟基    |    | 甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸 <sup>[90]</sup>                               | 接枝共聚甲基丙烯酸羟乙酯后得到了水溶性的核壳结构的多层碳纳米管; 用盐酸处理后得到了聚甲基丙烯酸改性的碳纳米管, 具有强烈的络合金属离子的能力, 与银离子络合后得到了聚甲基丙烯酸改性的具有核壳结构的多层碳纳米管与银的复合纳米材料 |
| 氨基被保护的壳聚糖 | 羟基    |   | 丙烯酸 <sup>[91]</sup><br><i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺 <sup>[92]</sup>    | 聚丙烯酸改性后的壳聚糖具有 pH 响应性, 有望用作可降解的药物控释材料; 聚 <i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺改性后得到了温敏性的壳聚糖                                            |
| 纤维素       | 羟基    |  | 对乙烯基磺酸钠 <sup>[93]</sup>                                      | /                                                                                                                  |
| 纤维素       | 羟基    |  | <i>N</i> -异丙基丙烯酸酰胺 <sup>[94]</sup>                           | 改性后获得了具有高溶胀比和快速响应性能的水凝胶                                                                                            |
| 纳米二氧化硅    | 氨基    |  | 甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯 <sup>[95]</sup><br>甲基丙烯酸 6-叠氮基己酯 <sup>[96]</sup> | 叠氮基改性后的二氧化硅表面, 可与多种带炔基的化合物发生点击反应而进行功能化改性                                                                           |
| 硅片        | 氨基    |  | 甲基丙烯酸甲酯 <sup>[97]</sup>                                      | /                                                                                                                  |
| 硅空心球      | 氨基    |  | 甲基丙烯酸-铋配合物 <sup>[98]</sup>                                   | 得到了具有表面光学功能的复合材料                                                                                                   |

续表 3

| 基材     | 表面官能团         | RAFT 链转移剂                                                                           | 接枝聚合物                                                                      | 改性效果                                                           |
|--------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 纳米二氧化硅 | 硅羟基           |    | 苯乙烯、丙烯酸正丁酯、苯乙烯与丙烯酸正丁酯的嵌段共聚物 <sup>[99]</sup>                                | /                                                              |
|        |               |    |                                                                            |                                                                |
| 硅片     | 硅羟基           |    | 苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯 <sup>[100]</sup>                                         | /                                                              |
|        |               |    |                                                                            |                                                                |
| 纳米二氧化硅 | 环氧乙基          |    | 苯乙烯 <sup>[101]</sup>                                                       | /                                                              |
|        |               |   | N-丙烯酰氧基琥珀酰亚胺、甲基丙烯酸聚乙二醇酯、4-(甲基丙烯酰胺基)-N-(4-乙基吗啉基)-1,8-萘二酰亚胺 <sup>[102]</sup> | 改性后的纳米粒子显示出优良的水分散性、同时可作为一种对 pH 敏感的荧光探针                         |
| 金      | 金原子           |  | 甲基丙烯酸聚乙二醇酯、甲基丙烯酸β-羟乙酯 <sup>[103]</sup>                                     | 得到了生物活性基团(如 DNA)结合聚合物改性的固体材料表面                                 |
| 纳米金颗粒  | 接枝于表面的叠氮基     |  | N-异丙基丙烯酸酰胺 <sup>[104]</sup>                                                | 链转移剂同时也起到交联作用,接枝聚合后,即得到温敏性的水凝胶                                 |
| 牛血清蛋白  | 巯基(与双键发生点击反应) |  | N-异丙基丙烯酸酰胺 <sup>[105]</sup>                                                | 得到了温敏性的蛋白质-聚合物结合物                                              |
|        |               |  | 丙烯酸 <sup>[106]</sup>                                                       | 聚电解质改性的二氧化钛纳米颗粒克服了原有的容易结块、聚集的缺点                                |
| 二氧化钛   | 钛原子(与羧基络合)    |  | 聚氨酯大分子单体 <sup>[107]</sup>                                                  | 得到的二氧化钛/聚氨酯复合材料成膜后具有较强的拉伸强度;制成乳液后长时间存放无沉淀产生、颗粒粒度分布变化较小,说明乳液较稳定 |
|        |               |  | 甲基丙烯酸甲酯 <sup>[108]</sup>                                                   | /                                                              |

续表 3

| 基材        | 表面官能团                   | RAFT 链转移剂                                                                         | 接枝聚合物                       | 改性效果                                |
|-----------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| 钢锡氧化物玻璃基板 | 络合于基材表面的钛离子(再与邻苯二酚发生络合) |  | 苯乙烯 <sup>[109]</sup>        | 得到了通过调节 pH 就可以方便除掉表面接枝聚合物的一种改性的固体表面 |
| 金         | 链转移剂端基与金表面通过电化学沉积作用结合   |  | 甲基丙烯酸聚乙二醇酯 <sup>[110]</sup> | 改性后得到了具有抗细胞和蛋白非特异性粘附性质的金表面          |

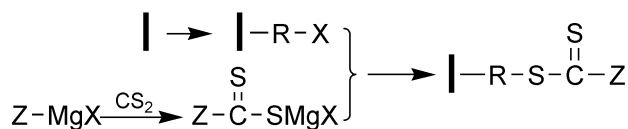


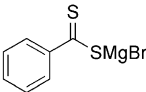
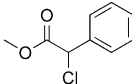
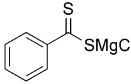
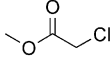
图 10 基材表面接枝卤代烷后再反应得到表面 RAFT 链转移剂

Figure 10 Reaction of surface alkyl halides with carbodithioate salt to get surface RAFT chain transfer agent

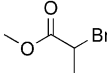
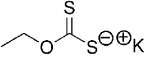
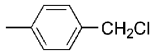
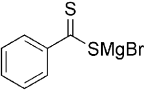
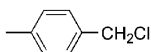
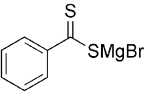
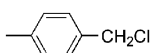
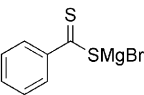
表 4 总结了常见的表面活泼卤代烷与二硫代羧酸盐反应生成表面 RAFT 链转移剂的方式。

表 4 基材表面活泼卤代烷与二硫代羧酸盐反应生成表面 RAFT 链转移剂

Table 4 Reaction of an active alkyl halides(bromine or chlorine) on the surface with a carbodithioate salt to get a surface RAFT agent

| 基材   | 表面活性氯代烷                                                                             | 二硫代羧酸盐                                                                              | 接枝聚合物                                                                                   | 改性效果                                                                               |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 碳纳米管 |  |  | 苯乙烯 <sup>[111]</sup><br>N-异丙基丙烯酰胺 <sup>[112]</sup><br>甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯嵌段共聚物 <sup>[113]</sup> | N-异丙基丙烯酰胺改性后的多层状碳纳米管具有可通过温度调控的较好的亲水性能                                              |
| 苎麻纤维 |                                                                                     |                                                                                     | 甲基丙烯酸 2, 2, 2-三氟代乙酯 <sup>[114]</sup>                                                    | 改性后的纤维呈现强疏水性                                                                       |
| 纤维素  |  |  | 苯乙烯 <sup>[115]</sup><br>甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 <sup>[116]</sup>                                    | 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯改性的纤维素与烷基溴化物反应实现季氨化, 用大肠杆菌进行抗菌实验, 结果显示季氨化程度越彻底, 用于季氨化的烷基溴化物链长越短, 抗菌效果越好 |
|      |  |                                                                                     | 甲基丙烯酸甲酯 <sup>[117]</sup>                                                                | /                                                                                  |

续表 4

| 基材                                                     | 表面活性氯代烷                                                                            | 二硫代羧酸盐                                                                             | 接枝聚合物                                              | 改性效果                                                                                             |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 木纤维                                                    |   |   | 醋酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯酸正丁酯、4-乙烯基苄氯-苯乙烯嵌段共聚物 <sup>[118]</sup> | 改性后得到了疏水性的表面,对接枝的 4-乙烯基苄氯-苯乙烯嵌段共聚物上的烷基氯用叔氨进行季氮化后,得到了抗菌的材料表面,通过选用带有长烷基链的叔氨,还可进一步保持上一步改性后得到的疏水性质不变 |
| 二氧化硅<br>纳米颗粒                                           |   |   | 4-乙烯基吡啶 <sup>[119]</sup>                           | 以 2,4-二氯苯氧乙酸为模板分子,乙二醇二(甲基丙烯酸)酯为交联剂,4-乙烯基吡啶为功能单体,接枝聚合后清除模板分子,得到核壳结构的表面印迹二氧化硅纳米颗粒,可用于吸附分析和药物投递方面   |
| 硅胶颗粒                                                   |   |   | 甲基丙烯酸甲酯 <sup>[120]</sup>                           | 得到对茶碱有选择性吸附作用的表面分子印迹聚合物吸附剂                                                                       |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub><br>微球 |  |  | 丙烯酰胺 <sup>[121]</sup>                              | 得到了可以对水相中内分泌干扰物进行选择性吸附的核壳结构的磁性分子印迹聚合物                                                            |

另外,其它于表面反应生成 RAFT 链转移剂的方式还有:二硫代羧酸的巯基与表面烯键发生点击加成反应<sup>[122]</sup>;表面卤代烷与双二硫代羧酸酐发生取代反应<sup>[123,124]</sup>;表面卤代烷与自由 RAFT 链转移剂反应制备表面 RAFT 链转移剂<sup>[125]</sup>;表面烯键在引发剂存在下生成表面自由基,表面自由基再与自由 RAFT 链转移剂反应制得表面 RAFT 链转移剂<sup>[126]</sup>;表面氯代烷与咪唑、KOH、CS<sub>2</sub> 反应可制备出 Z 基团为咪唑基的表面 RAFT 链转移剂<sup>[127]</sup>。

## 2 总结与展望

本文总结了 RAFT 聚合技术及其聚合物在材料表面改性领域的四种应用方法。物理涂覆 RAFT 聚合物是操作较为简单的一种表面改性手段,但大多数情况下用于改性的聚合物与材料表面的作用力较弱,可能存在热不稳定性 and 溶解等缺点。化学接枝聚合改性的三种方法均可以克服这一缺点。RAFT 聚合技术中的“grafting from”是在传统的“grafting from”聚合体系溶液中加入自由 RAFT 链转移剂来实现表面 RAFT 接枝聚合。而直接将 RAFT 链转移剂接枝在表面进行 RAFT 接枝聚合方式又可分为两种:“the R-group approach”和“the Z-group approach”,前者的反应过程实质上也是一种“grafting from”,而后者则是一种比较特殊的“grafting to”方式,“the R-group approach”容易得到高接枝密度的表面分子刷,而“the Z-group approach”得到的接枝聚合物分子量分布则相对较窄。

作为活性可控自由聚合方式重要的一类,可逆加成-断裂链转移自由基聚合在表面改性领域以其相对其它活性自由基聚合方式特殊的优势为越来越多的研究小组所重视。随着适合于更多单体的 RAFT 链转移剂的合成成功和对 RAFT 聚合机理研究的进一步深入和完善,其在表面改性领域的应用空间必将得到进一步的拓展,在相关科学研究及实际应用中发挥越来越重要的作用。

## 参考文献:

- [1] Chiefari J, Chong Y K B, 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.
- [2] Chong Y K, Le T P T, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1999, 32(6); 2071~2074.
- [3] Chiefari J, Mayadunne R T A, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Postma A, Skidmore M A, Thang S H. *Macromolecules*, 2003, 36(7); 2273~2283.
- [4] Chong Y K, Krstina J, Le T P T, Moad G, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 2003, 36(7); 2256~2272.
- [5] Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Aust J Chem*, 2005, 58(6); 379~410.
- [6] Ishii A, Nakayama J. *Top Curr Chem*, 2005, 251(Chalcogenocarboxylic Acid Derivatives); 181~225.
- [7] Wood M R, Duncalf D J, Rannard S P, Perrier S. *Org Lett*, 2006, 8(4); 553~556.
- [8] Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Aust J Chem*, 2009, 62(11); 1402~1472.
- [9] Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Polymer*, 2008, 49(5); 1079~1131.
- [10] Rizzardo E, Chiefari J, Mayadunne R, Moad G, Thang S. *Macromol Symp*, 2001, 174(Polymerization Processes and Polymer Materials I); 209~212.
- [11] Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, Krstina J, Moad G, Postma A, Thang S H. *Macromolecules*, 2000, 33(2); 243~245.
- [12] Bussels R, Bergman Goettgens C, Meuldijk J, Koning C. *Macromolecules*, 2004, 37(25); 9299~9301.
- [13] Legge T M, Slark A T, Perrier S. *Macromolecules*, 2007, 40(7); 2318~2326.
- [14] 王艳君, 王玉霞, 袁才登, 曹同玉. *高分子通报*, 2003(3); 57~63.
- [15] 王平华, 张斌, 唐龙祥, 黄璐, 王文英. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(5); 109~116.
- [16] 刘勇, 金玉子. *高分子通报*, 2009(6); 59~67.
- [17] 唐向阳, 于九皋, 王艳君. *高分子通报*, 2004(3); 29~37.
- [18] 李岸龙, 梁晖, 卢江. *高分子通报*, 2007(9); 15~22.
- [19] 娄宇, 胡娜, 李继航, 陈明清. *化学世界*, 2010(8); 497~512.
- [20] Favier A, Charreyre M. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(9); 653~692.
- [21] Lowe A B, McCormick C L. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(3); 283~351.
- [22] 刘雪婧, 冯玉军, 苏鑫, 帅亚, 王毓. *高分子通报*, 2009(2); 64~70.
- [23] 陈艳军, 张钰英. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(7); 170~174.
- [24] 刘洋, 柴云, 张普玉. *河北化工*, 2008, 31(7); 14~17.
- [25] 彭秀琴. *辽宁化工*, 2009, 38(12); 909~913.
- [26] 张鹏, 潘毅, 郑朝晖, 丁小斌, 彭宇行. *高分子通报*, 2009(4); 49~57.
- [27] Smith A E, Xu X, McCormick C L. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(1-2); 45~93.
- [28] 周晓东, 倪沛红. *高分子通报*, 2006(8); 29~38.
- [29] Liu J, Tao L, Yang W, Li D, Boyer C, Wuhler R, Braet F, Davis T P. *Langmuir*, 2010, 26(12); 10068~10075.
- [30] Iwasaki Y, Takamiya M, Iwata R, Yusa S, Akiyoshi K. *Colloids Surf, B*, 2007, 57(2); 226~236.
- [31] Suzuki S, Whittaker M R, Wentrup Byrne E, Monteiro M J, Grondahl L. *Langmuir*, 2008, 24(22); 13075~13083.
- [32] Boyer C, Bousquet A, Rondolo J, Whittaker M R, Stenzel M H, Davis T P. *Macromolecules*, 2010, 43(8); 3775~3784.
- [33] Kessler D, Theato P. *Macromolecules*, 2008, 41(14); 5237~5244.
- [34] Kessler D, Theato P. *Langmuir*, 2009, 25(24); 14200~14206.
- [35] Baum M, Brittain W J. *Macromolecules*, 2002, 35(3); 610~615.
- [36] Yu W H, Kang E T, Neoh K G. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(17); 5194~5202.
- [37] Zhai G, Yu W H, Kang E T, Neoh K G, Huang C C, Liaw D J. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(7); 1673~1680.
- [38] Takahashi H, Nakayama M, Yamato M, Okano T. *Biomacromolecules*, 2010, 11(8); 1991~1999.
- [39] 王利平. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(3); 12~14.
- [40] Chen Y, Ying L, Yu W, Kang E T, Neoh K G. *Macromolecules*, 2003, 36(25); 9451~9457.
- [41] Ying L, Yu W H, Kang E T, Neoh K G. *Langmuir*, 2004, 20(14); 6032~6040.
- [42] Chen Y, Chen L, Nie H, Kang E T, Vora R H. *Mater Chem Phys*, 2005, 94(2-3); 195~201.
- [43] Grasselli M, Betz N. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B*, 2005, 236; 201~207.
- [44] Barsbay M, Güven O, Stenzel M H, Davis T P, Barner-Kowollik C, Barner L. *Macromolecules*, 2007, 40(20); 7140~7147.
- [45] Farquet P, Padeste C, Solak H H, Gursel S A, Scherer G G, Wokaun A. *Macromolecules*, 2008, 41(17); 6309~6316.
- [46] Yu H, Li W, Zhou J, Gu J, Huang L, Tang Z, Wei X. *J Membr Sci*, 2009, 343(1); 82~89.

- [47] Yoshikawa C, Goto A, Tsujii Y, Fukuda T, Yamamoto K, Kishida A. *Macromolecules*, 2005, 38(11): 4604~4610.
- [48] Bae W, Convertine A J, McCormick C L, Urban M W. *Langmuir*, 2007, 23(2): 667~672.
- [49] Lowe A B, Sumerlin B S, Donovan M S, McCormick C L. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(39): 11562~11563.
- [50] Sumerlin B S, Lowe A B, Stroud P A, Zhang P, Urban M W, McCormick C L. *Langmuir*, 2003, 19(14): 5559~5562.
- [51] Kitano H, Hayashi A, Takakura H, Suzuki H, Kanayama N, Saruwatari Y. *Langmuir*, 2009, 25(16): 9361~9368.
- [52] Hotchkiss J W, Lowe A B, Boyes S G. *Chem Mater*, 2007, 19(1): 6~13.
- [53] Nagai A, Yoshii R, Otsuka T, Kokado K, Chujo Y. *Langmuir*, 2010, 26(19): 15644~15649.
- [54] Nuopponen M, Tenhu H. *Langmuir*, 2007, 23(10): 5352~5357.
- [55] Shan J, Nuopponen M, Jiang H, Kauppinen E, Tenhu H. *Macromolecules*, 2003, 36(12): 4526~4533.
- [56] Lee C, Roy D, Sumerlin B S, Dadmun M D. *Polymer*, 2010, 51(6): 1244~1251.
- [57] Yusa S, Fukuda K, Yamamoto T, Iwasaki Y, Watanabe A, Akiyoshi K, Morishima Y. *Langmuir*, 2007, 23(26): 12842~12848.
- [58] Vázquez-Dorbatt V, Tolstyka Z P, Maynard H D. *Macromolecules*, 2009, 42(20): 7650~7656.
- [59] Bae S, Lee S, Hong S C. *React Funct Polym*, 2011, 71(2): 187~194.
- [60] Jiang X, Housni A, Gody G, Boullanger P, Charreyre M, Delair T, Narain R. *Bioconjugate Chem*, 2010, 21(3): 521~530.
- [61] Rowe M D, Thamm D H, Kraft S L, Boyes S G. *Biomacromolecules*, 2009, 10(4): 983~993.
- [62] Boyer C, Whittaker M R, Chuah K, Liu J, Davis T P. *Langmuir*, 2010, 26(4): 2721~2730.
- [63] Merican Z, Schiller T L, Hawker C J, Fredericks P M, Blakey I. *Langmuir*, 2007, 23(21): 10539~10545.
- [64] Ranjan R, Brittain W J. *Macromolecules*, 2007, 40(17): 6217~6223.
- [65] Zhang T, Wu Y, Pan X, Zheng Z, Ding X, Peng Y. *Eur Polym J*, 2009, 45(6): 1625~1633.
- [66] Goldmann A S, Walther A, Nebhani L, Joso R, Ernst D, Loos K, Barner-Kowollik C, Barner L, Mueller A H E. *Macromolecules*, 2009, 42(11): 3707~3714.
- [67] Li G L, Xu L Q, Tang X, Neoh K G, Kang E T. *Macromolecules*, 2010, 43(13): 5797~5803.
- [68] Huang Y, Liu Q, Zhou X, Perrier S, Zhao Y. *Macromolecules*, 2009, 42(15): 5509~5517.
- [69] Lokitz B S, Messman J M, Hinestrosa J P, Alonzo J, Verduzco R, Brown R H, Osa M, Ankner J F, Kilbey S M. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 9018~9026.
- [70] Roth P J, Jochum F D, Zentel R, Theato P. *Biomacromolecules*, 2010, 11(1): 238~244.
- [71] Zhou G, Harruna I I, Zhou W L, Aicher W K, Geckeler K E. *Chemistry — A European Journal*, 2007, 13(2): 569~573.
- [72] Chinthamanipeta P S, Kobukata S, Nakata H, Shipp D A. *Polymer*, 2008, 49(26): 5636~5642.
- [73] Ngo V G, Bressy C, Leroux C, Margaillan A. *Polymer*, 2009, 50(14): 3095~3102.
- [74] Pfaff A, Barner L, Müller A H E, Granville A M. *Eur Polym J*, 2011, 47(4): 805~815.
- [75] Zhao, Perrier S. *Macromolecules*, 2006, 39(25): 8603~8608.
- [76] Duc Nguyen H, Wood M R, Zhao Y, Perrier S, Vana P. *Macromolecules*, 2008, 41(19): 7071~7078.
- [77] Zhao Y, Perrier S. *Macromolecules*, 2007, 40(25): 9116~9124.
- [78] Matsuno R, Goto Y, Konno T, Takai M, Ishihara K. *J Nanosci Nanotechnol*, 2009, 9(1): 358~365.
- [79] Scales C W, Convertine A J, McCormick C L. *Biomacromolecules*, 2006, 7(5): 1389~1392.
- [80] Lai J T, Filla D, Shea R. *Macromolecules*, 2002, 35(18): 6754~6756.
- [81] Deng K, Zhang Y, Na J, Liu J, Zheng X, Tian H. *Chem J Internet*, 2007, 9(4): No pp. given.
- [82] Peng Q, Lai D M Y, Kang E T, Neoh K G. *Macromolecules*, 2006, 39(16): 5577~5582.
- [83] Hernandez-Guerrero M, Davis T P, Barner-Kowollik C, Stenzel M H. *Eur Polym J*, 2005, 41(10): 2264~2277.
- [84] Fleet R, Mcleary J B, Grumel V, Weber W G, Matahwa H, Sanderson R D. *Eur Polym J*, 2008, 44(9): 2899~2911.
- [85] Wang L, Wang Y, Wang R, Zhang S. *React Funct Polym*, 2008, 68(2): 643~648.
- [86] Raula J, Shan J, Nuopponen M, Niskanen A, Jiang H, Kauppinen E I, Tenhu H. *Langmuir*, 2003, 19(8): 3499~3504.
- [87] Hong C, Li X, Pan C. *Eur Polym J*, 2007, 43(10): 4114~4122.
- [88] Hong C, Li X, Pan C. *J Phys Chem C*, 2008, 112(39): 15320~15324.
- [89] Yang Q, Wang L, Xiang W, Zhou J, Tan Q H. *Polymer*, 2007, 48(12): 3444~3451.
- [90] Pei X, Hao J, Liu W. *J Phys Chem C*, 2007, 111(7): 2947~2952.
- [91] Hua D, Tang J, Cheng J, Deng W, Zhu X. *Carbohydr Polym*, 2008, 73(1): 98~104.
- [92] Tang J, Hua D, Cheng J, Jiang J, Zhu X. *Int J Biol Macromol*, 2008, 43(4): 383~389.
- [93] Barsbay M, Grven O, Davis T P, Barner-Kowollik C, Barner L. *Polymer*, 2009, 50(4): 973~982.
- [94] 李欢, 罗建新, 朱东雨, 周德文, 梁利岩, 吕满庚. *精细化工*, 2010, 27(10): 968~976.
- [95] Li C, Han J, Ryu C Y, Benicewicz B C. *Macromolecules*, 2006, 39(9): 3175~3183.
- [96] Li Y, Benicewicz B C. *Macromolecules*, 2008, 41(21): 7986~7992.

- [97] Yuan K, Li Z, Lue L, Shi X. *Mater Lett*, 2007, 61(10): 2033~2036.
- [98] Wang L, Zhao L, Li W. *React Funct Polym*, 2010, 70(1): 35~40.
- [99] Li C, Benicewicz B C. *Macromolecules*, 2005, 38(14): 5929~5936.
- [100] 李德玲. 硅片表面可逆加成-断裂链转移(RAFT)接枝聚合. 杭州: 浙江大学博士论文, 2007.
- [101] Liu C, Pan C. *Polymer*, 2007, 48(13): 3679~3685.
- [102] Wan X, di Wang, Liu S. *Langmuir*, 2010, 26(19): 15574~15579.
- [103] He P, He L. *Biomacromolecules*, 2009, 10(7): 1804~1809.
- [104] Lian X, Jin J, Tian J, Zhao H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(8): 2261~2268.
- [105] De P, Li M, Gondi S R, Sumerlin B S. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(34): 11288~11289.
- [106] Hojjati B, Sui R, Charpentier P A. *Polymer*, 2007, 48(20): 5850~5858.
- [107] 车祥臣. 经可逆加成-断裂链转移聚合过程制备水分散二氧化钛/聚氨酯纳米复合材料. 延吉: 延边大学博士论文, 2010.
- [108] Hojjati B, Charpentier P A. *Polymer*, 2010, 51(23): 5345~5351.
- [109] Liu J, Yang W, Zareie H M, Gooding J J, Davis T P. *Macromolecules*, 2009, 42(8): 2931~2939.
- [110] Tria M C R, Grande C D T, Ponnampati R R, Advincula R C. *Biomacromolecules*, 2010, 11(12): 3422~3431.
- [111] Cui J, Wang W, You Y, Liu C, Wang P. *Polymer*, 2004, 45(26): 8717~8721.
- [112] Hong C, You Y, Pan C. *Chem Mater*, 2005, 17(9): 2247~2254.
- [113] Xu G, Wu W, Wang Y, Pang W, Zhu Q, Wang P, You Y. *Polymer*, 2006, 47(16): 5909~5918.
- [114] Liu X, Chen J, Sun P, Liu Z, Liu Z. *React Funct Polym*, 2010, 70(12): 972~979.
- [115] Roy D, Guthrie J T, Perrier S. *Macromolecules*, 2005, 38(25): 10363~10372.
- [116] Roy D, Knapp J S, Guthrie J T, Perrier S. *Biomacromolecules*, 2008, 9(1): 91~99.
- [117] 林春香. 纤维素在离子液体中均相改性合成高性能吸附剂及结构可控的接枝共聚物. 广州: 华南理工大学博士论文, 2010.
- [118] Tastet D, Save M, Charrier F, Charrier B, Ledeuil J, Dupin J, Billon L. *Polymer*, 2011, 52(3): 606~616.
- [119] Lu C, Zhou W, Han B, Yang H, Chen X, Wang X. *Anal Chem*, 2007, 79(14): 5457~5461.
- [120] Li Y, Zhou W, Yang H, Wang X. *Talanta*, 2009, 79(2): 141~145.
- [121] Li Y, Li X, Chu J, Dong C, Qi J, Yuan Y. *Environ Pollut*, 2010, 158(6): 2317~2323.
- [122] Dong W, Zhou Y, Yan D, Mai Y, He L, Jin C. *Langmuir*, 2009, 25(1): 173~178.
- [123] Rowe-Konopacki M D, Boyes S G. *Macromolecules*, 2007, 40(4): 879~888.
- [124] Rowe M D, Hammer B A G, Boyes S G. *Macromolecules*, 2008, 41(12): 4147~4157.
- [125] Tsujii Y, Ejaz M, Sato K, Goto A, Fukuda T. *Macromolecules*, 2001, 34(26): 8872~8878.
- [126] Li L, Kang E, Neoh K. *Appl Surf Sci*, 2008, 254(9): 2600~2604.
- [127] Liu J, Zhang L, Shi S, Chen S, Zhou N, Zhang Z, Cheng Z, Zhu X. *Langmuir*, 2010, 26(18): 14806~14813.

## Research Progress of RAFT Polymerization on Surface Modification

ZHANG Hui, GONG Yong-kuan\*

(Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education,  
College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** Development over the past decade in the field of Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) polymerization on surface modification is summarized. This is followed by four parts: (1) Physisorption of polymers synthesized by RAFT process; (2) “Grafting from” by grafting polymerization in the existence of surface radicals and free RAFT chain transfer agents (CTAs); (3) “Grafting to” by covalently tethering polymers synthesized by RAFT process through reaction of functional ends with a surface functional groups; (4) Grafting polymerization by grafting RAFT CTAs on the surface first, and then grafting polymerization can be achieved. The effect of RAFT polymerization on research and application in the field of surface modification is also prospected.

**Key words:** Reversible addition-fragmentation chain transfer; surface modification; RAFT agent; grafting polymerization