

光引发氮氧自由基调控聚合反应研究进展

胡俊祺,董智贤,崔艳艳,刘晓暄*

(广东工业大学材料与能源学院高分子材料与工程系,广州 510006)

摘要:氮氧自由基调控聚合(NMP)是制备微观结构可控(如窄分子量分布)的聚合物材料最主要的技术手段之一。在过去的二十年间,NMP取得了相当大的成就,实现了MMA、*n*-BA、丙烯酰胺,二烯烃和丙烯腈等多种单体的可控/“活性”聚合,分子量分布达到1.1以下,同时利用NMP制备了具有既定结构的聚合物,如嵌段聚合物、接枝聚合物、星形聚合物和梳形聚合物等。而与光聚合技术的结合,使NMP聚合取得了更大的突破,实现了室温下的光可控/“活性”聚合,且大大提升了聚合反应速率。近年来光引发氮氧自由基调控聚合的研究进展主要集中在光敏化技术方面,包括分子内敏化和分子间敏化,本文对其各自的敏化机理和研究成果进行总结和评述,希望有助于国内读者了解这方面研究工作的状况,促进国内相关研究工作的进展。

关键词:光引发氮氧自由基调控聚合;光敏化NMP活性聚合;分子间光敏化;分子内光敏化

引言

氮氧自由基调控聚合^[1,2](nitroxide-mediated polymerization, NMP)是制备微观结构可控(如窄分子量分布)的聚合物材料最主要的技术之一。它相对于原子转移自由基聚合^[3,4](atom-transfer radical polymerization, ATRP)和可逆加成-断裂链转移聚合^[5](reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization, RAFT)的优点是:调控基团的化学稳定性高,不易受各种官能团的影响,有利于合成带有功能团的聚合物,聚合产物也不需要复杂的纯化步骤,并且产品不含异味。这些优点使NMP得到了快速的发展。各种氮氧自由基调控剂如TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基),SG1(*N*-叔丁基-*N*-(1-二乙基二氧磷基-(2,2-二甲基丙基))])和TIPNO(2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide)及其衍生物的成功制备,实现了甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酰胺、二烯烃和丙烯腈等多种单体的活性聚合,分子量分布小于1.1^[6~10],并用于复杂结构聚合物的制备,如嵌段聚合物^[11]、接枝聚合物^[12,13]、星形聚合物^[14~16]和梳形聚合物^[17]等。但这些研究主要集中在热引发聚合体系中,其调控过程对温度要求较高(90~140℃),而且反应速率慢(10~20h),大大限制了NMP应用范围(如对热敏感单体)。此外,在聚合过程中高温导致的氢转移,以及链增长自由基与氮氧自由基之间的歧化终止等副反应也极大地影响了聚合的可控程度。相比热引发聚合,光引发聚合具有引发速度快、聚合速度快、操作简单和反应温度低等优点,将传统可控活性聚合应用到光聚合中,可以克服NMP中存在的问题。

1 光引发氮氧自由基调控聚合概况

在光聚合中,NO—C键断裂的能量来自紫外光,在室温下就能引发聚合,可以避免在高温下出现的副反应,这是光引发氮氧自由基调控聚合的优点之一。

早期的工作主要集中在紫外光照射下,NO—C键断裂反应及条件的研究^[18,19]。研究结果证明,在室温下的光聚合体系中,吸收的光能并不能直接裂解NO—C键,链增长自由基一旦被氮氧自由基捕获即成为死链,聚合反应终止,这并不是真正意义上的可控/“活性”聚合。氮氧自由基在聚合过程中的作用仅仅

收稿:2011-07-07; 修回:2011-09-20;

基金项目:国家自然科学基金(批准号:20874022);教育部博士点基金资助项目(基金号:1999001005);

作者简介:胡俊祺(1986—),男,硕士研究生,研究方向为光聚合反应动力学研究及光固化应用技术;

* 通讯联系人, E-mail: p-xxliu@gdut.edu.cn.

是在一定程度上控制链增长自由基的浓度,使聚合产物的多分散性得到一定的控制,而且这种控制方法具有局限性,主要表现在分子量很小,平均在 1~4 万之间。

目前的主要工作在寻找一种有效的光能量传递中介,实现紫外光的吸收和有效能量传递,使 NO—C 键在光聚合体系中实现可逆裂解。这类能有效吸收光能并将能量传递出去而自身却不参与反应的物质被称为光敏剂。在光聚合体系中,光敏剂必须满足两个条件:(1)自身能被光辐照激活,并吸收足够的光能;(2)自身不发生化学反应,而把能量传递给反应物—休眠种。杨俊林等^[20]对有关光敏剂的荧光光谱和脉冲激光光声微量量热进行了测定,结果表明吩噻嗪的荧光强度随着氮氧自由基浓度增加而减少,表明氮氧自由基对吩噻嗪的荧光有猝灭作用。此外,还发现氮氧自由基对蔡、菲和苊等化合物的荧光亦有相似的猝灭行为;证明这些光敏剂与氮氧自由基之间存在能量的传递,这就从一定程度上证实了光敏化思路的可行性。

2 光敏化 NMP 活性聚合研究进展

NMP 光敏化机理主要有两种:一是分子间敏化,在 NMP 体系中直接加入敏化剂,敏化剂激发态能量通过分子间的相互作用传递到氮氧化合物上,促成 C—ON 键的裂解,如图 1 所示;二是分子内敏化,把敏化剂通过共价键链接在氮氧化合物分子上,形成烷氧基胺衍生物,敏化剂激发态能量通过分子内的共价键传递到 C—ON 键上促使其裂解,如图 2 所示。

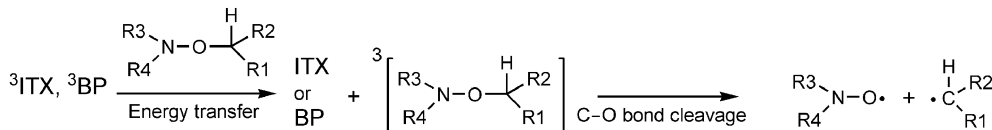


图 1 分子间光敏化机理

Figure 1 Photosensitized mechanism with intermolecular

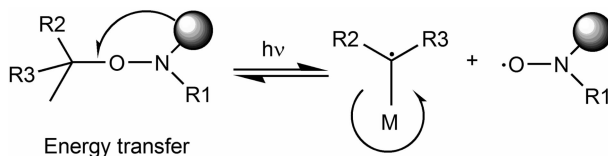


图 2 分子内光敏化机理

Figure 2 Photosensitized mechanism with internal molecular

2.1 分子间光敏化 NMP 活性聚合

分子间光敏化是在 NMP 体系中直接加入敏化剂,对现有氮氧自由基调控体系具有很好的适应性,而不需要像分子内光敏化那样经过复杂的合成过程。

20 世纪 90 年代, Scaiano 等^[21]用含大 π 环共轭结构的氧杂蒽酮、1-氮杂咕吨酮、4-苯基二苯甲酮、硫杂蒽酮和苊作光敏剂,其结构如图 3 所示,在紫外光照下,敏化单分子引发剂 R-TEMPO;并对各种光敏剂激发态能量,猝灭速率以及猝灭时引起 NO—C 键裂解的效率进行了系统的研究。研究表明,这些含大 π 环共轭结构的光敏剂其激发态均能被氮氧自由基有效猝灭,使激发态寿命大大缩短,但敏化效果却不一样。氧杂蒽酮对单分子引发剂的敏化最为有效,能促使单分子引发剂光解产生苊基自由基和 TEMPO,很重要的原因是具有足够高的三线态能量(74kcal/mol)和足够快的猝灭速率;1-氮杂咕吨酮具有相同的三线态能量(73kcal/mol),且猝灭速率比氧杂蒽酮更快,但由于它的激发三线态具有 $n-\pi^*$ 特性,更趋向于发生向溶剂分子的夺氢反应,因此并没有得到所期望的 NO—C 键裂解。4-苯基二苯甲酮和硫杂蒽酮是激发态能量较低的光敏剂(其三线态能量分别为 61 和 65kcal/mol),且猝灭速率也很慢,因此不能敏化产生自由基。而苊是一种单线态敏化剂,具有比氧杂蒽酮更高的激发态能量(83kcal/mol),且猝灭速率与氧杂蒽酮相当,但也不能敏化单分子引发剂产生自由基,其主要原因是敏化过程产生了某种可快速再结合的自由基对,而不是一般的自由基。基于以上研究结果,作者给出了以下几个结论:(1)影响

敏化剂对单分子引发剂敏化效果的重要因素是光敏剂激发态能量、激发态猝灭速率、敏化剂类型(三线态,单线态)和敏化剂的三线态特性($n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$);(2)三线态敏化剂比单线态敏化剂可以更有效地敏化单分子引发剂;(3)对于三线态敏化剂,激发态能量必须大于 63kcal/mol 才能有效被单分子引发剂猝灭;而要在猝灭时形成 NO—C 键的裂解,敏化剂必须具有更高的激发态能量,至少要接近 70kcal/mol 附近;(4) $n-\pi^*$ 三线态比 $\pi-\pi^*$ 三线态具有更高的猝灭速率,但 $n-\pi^*$ 三线态更趋向于发生向溶剂分子的夺氢反应,失去敏化作用。这是关于氮氧自由基分子间敏化最早的研究报道之一,尽管敏化效率不尽如人意(自由基产率 $<5\%$),但它对分子间敏化的一系列基础研究和氮氧自由基光敏化的后续研究具有重要的指导意义。文中研究的多种敏化剂至今仍然被公认为是光敏化效果最好的敏化剂。

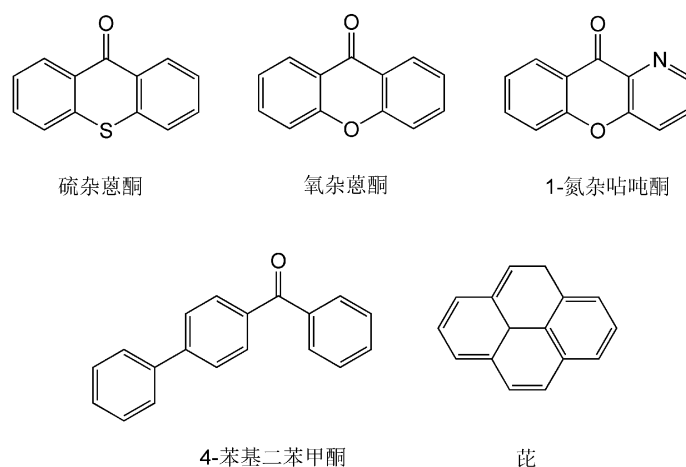


图3 光敏剂结构

Figure 3 Structures of photosensitizers

Yoshida 等^[22~26]研究了各种单体在 TEMPO 衍生物或烷氧基胺存在下的光“活性”聚合,并在体系中加入了一种叫做二苄苯基碘鎓六氟磷酸盐(BAI)的物质,该物质在光照下吸收光能形成激发态的自由基,并通过能量的转移促使 NO—C 键的裂解,成功引发调控 MMA 进行光活性聚合,分子量随转化率线性增长,并可二次引发聚合制备嵌段聚合物,其作用过程如图 4 所示。该体系基本具备活性聚合特征,但也存在许多不足之处:一是反应速率较慢,10h 转化率才达到 94%;二是分子量不高,最大分子量为 10195g/mol,且分子量分布较宽(多分散性指数 PDI=1.57),说明聚合体系的调控性并不理想。更重要的是 BAI 在其中的作用机理尚不明确,只能初步认为是分子间的光敏化作用。

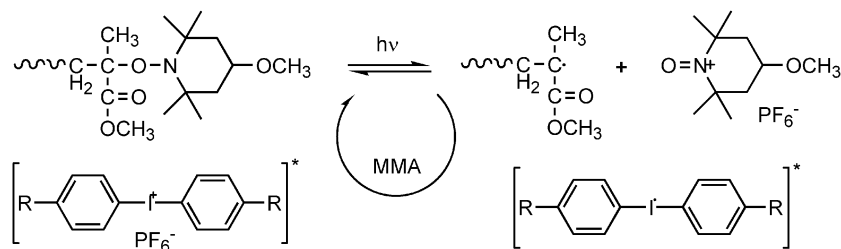


图4 BAI 的分子间敏化机理

Figure 4 Photosensitized mechanism of BAI with intermolecular

Gigmes 等^[27]对 Scaiano 报道中的两种光敏剂进行了改进,在原来的硫杂蒽酮上接入异丙基,而把原来的 4-苯基二苯甲酮上的苯基去掉,直接用二苯甲酮,结构式如图 5 所示。这两种改进型的光敏剂能在更长的波段上吸收光能(如 380nm),且具有强吸收的光谱特征;Gigmes 还对烷氧基胺单分子引发剂进行了改进,其 NO—C 裂解所得氮氧自由基是第二代氮氧自由基 SG1,它具有比 TEMPO 更好的调控性。研究结果表明,敏化剂激发态能被单分子引发剂有效猝灭,并导致 NO—C 键的裂解,生成烷基自由基和 SG1 型氮氧自由基,可引发单体进行活性聚合。但是存在两个副反应,如图 6 所示。一个是激发态敏化

剂对烷氧基胺的夺氢反应,它与 NO—C 键的裂解反应形成竞争反应,因为烷氧基胺上 C—H 键的键能与 NO—C 的键能太过于接近;另一个是激发态敏化剂和氮氧自由基之间通过电子转移发生氮氧自由基的氧化反应,使氮氧自由基失去调控作用。由此可知,除了敏化剂这个关键影响因素外,烷氧基胺的结构和性质是影响敏化作用的重要因素之一。因此,通过烷氧基胺结构改进,不仅可大大提高敏化效率,如取代 α -H,使 C—H 键能增大,有效抑制激发态敏化剂的夺氢反应;而且可以为聚合物分子链引入各种具有特殊功能的基团。

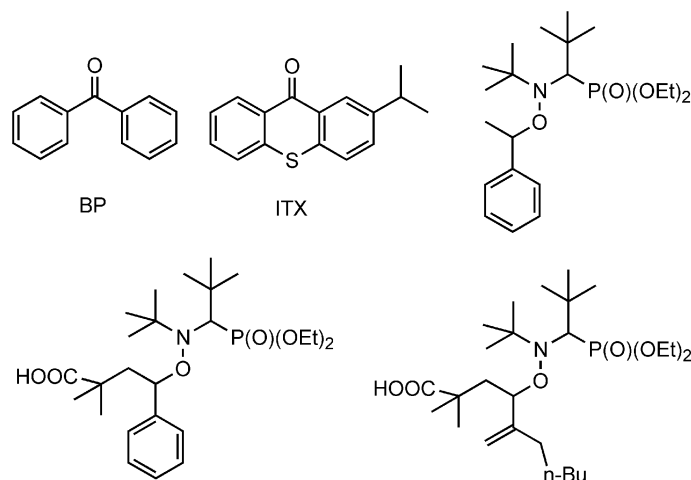


图 5 改进型分子间敏化体系

Figure 5 Modified intermolecular photosensitizers

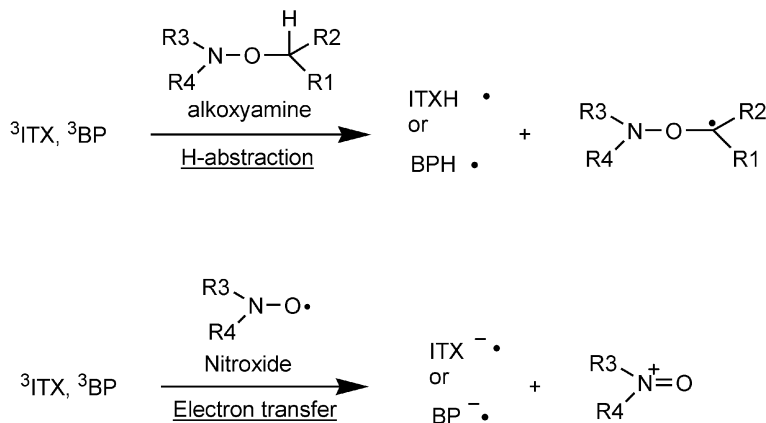


图 6 分子间敏化过程的两个副反应

Figure 6 Two side-reactions of intermolecular photosensitization

2.2 分子内光敏化 NMP 活性聚合

与分子间敏化体系相比,分子内敏化不仅在空间上极大缩短了激发态能量的传递距离,而且在途经上加强了能量的传递效率,因为敏化基团是通过共价键连接在烷氧基胺上,激发态能量的传递正是建立在这些共价键上,而分子间敏化的能量传递必需穿透环绕四周的溶液分子,受到溶剂化的限制。此外,通过 α -或 β -位键接烷氧基胺,敏化基团的光化学和光物理性质受到强烈地影响,如 UV 吸收谱、单线态和三线态的激发态寿命、体系内的系间跃迁量子产率和裂解量子产率等,这些都比分子间敏化体系中相对分离的敏化剂和烷氧基胺碎片更为有效。

基于分子内敏化的思路,Neckers 等^[28]通过合成手段,在传统单分子引发剂 R-TEMPO 上接入各种光敏基团(如图 7 所示)。对敏化基团的键接位置问题,他们认为光敏基团键接在调控基团 TEMPO 上(如化合物 1 结构)要比接在烷基 R 上(如化合物 2,3,4 结构)具有更好的敏化效率。因为烷基 R 会随着

聚合链的增长逐渐远离敏化目标 NO—C 键,进而影响敏化基团与 NO—C 键之间的能量传递。其研究表明,各种接有光敏基团的 R-TEMPO 加成体其光敏基团的三线态寿命比不含光敏基团的要短得多,说明存在较强的分子内猝灭过程。然而,只有化合物 **4** 在猝灭后导致 NO—C 键的裂解,得到引发聚合所需的烷基自由基,原因是化合物 **4** 的敏化基团氧杂蒽酮具有较高的三线态能量,而其它三个敏化基团的三线态能量不足。在用化合物 **4** 引发单体 MMA 聚合时,获得了较好的控制效果,分子量随单体浓度增大而增大,但它并不是活性聚合,因为 TEMPO 封端的分子链并不能在室温下通过光照再次打开,原因是体系中敏化剂所传递的能量只能打开化合物 **4** 上的 NO—C 键,而不足以打开 TEMPO 封端分子链中的 NO—C 键,这是能量不匹配的结果。而在相同条件下,引发苯乙烯(St)聚合时却未能获得任何有效的能量传递,这是因为 St 单体本身对光敏剂激发态有很强的猝灭作用,完全抑制了光能量向 NO—C 键的传递,使引发失败。

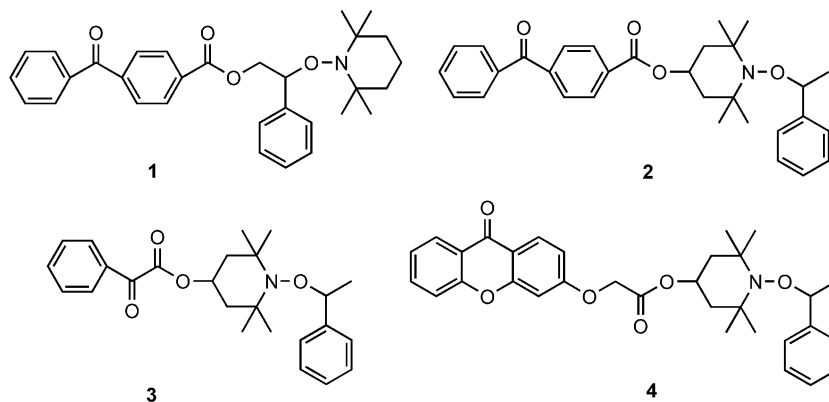


图7 带各种敏化基团的单分子引发剂

Figure 7 Monomolecular initiators with different photosensitive groups

在 Neckers 的研究基础上,Goto 等^[29]研究了敏化基团与烷氧基胺单分子引发剂之间的光谱吸收匹配和能量匹配问题。在确保 TEMPO 稳定性的波段(300~400nm)之间选择具有强吸收峰的光敏基团,同时要求该光敏基团的激发态能量必需与 NO—C 键裂解能量相匹配,保证有足够的能量传递到 NO—C 键上使其裂解;最终选择了喹啉作为 TEMPO 的敏化基团接入烷氧基胺,其结构如图 8 所示。光电子能谱(ESR)的表征结果显示,该单分子引发剂的光裂解满足良好的一级动力学方程,并证明了 NO—C 光裂解过程中不存在副反应;可引发 St 的光聚合。研究表明,敏化基团激发态并没有被 St 单体猝灭(St 单体对敏化剂激发态有猝灭作用),使 NO—C 裂解成为可能,成功引发 St 聚合。但该体系的反应速率相当缓慢(聚合 2h 转化率只达到 10%),分子量分布也不理想(PDI=1.60)。尽管如此,这种烷氧基胺实现了敏化基团与氮氧自由基之间的有效匹配,使研究内容转向了能量传递的过程。从图 7 和图 8 结构式的比较中不难发现,能量的传递过程存在两处可能的阻断,一是非共轭哌啶环,二是敏化基团与哌啶环之间的碳氧键和酯键,既没有形成共轭效应,还增大了能量传递的距离。

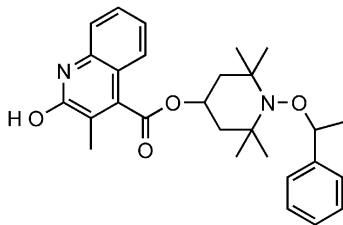


图8 喹啉作为敏化基团的烷氧基胺结构

Figure 8 Structures of alkoxyamine with quinoline as a photosensitizer

为了解决这种能量的阻断,Gigmes 等^[30]又合成出一种新型的带光敏基团的烷氧基胺,把光敏基团直接键接到氮氧自由基的氮原子上,其结构如图 9 所示。不但避免了非共轭哌啶环的能量阻断,而且大

大缩短能量的传递距离。这种设计大大提高了能量的传递效率,得到了很高的 NO—C 键裂解产率,并成功地引发丙烯酸正丁酯(*n*-BA)光聚合,聚合时间 500s 内转化率已达到 80%,分子量随转化率呈线性增长关系,而且成功地实现了第二单体的再次光引发嵌段聚合,这是利用光敏化方法实现 NMP 可控/“活性”光聚合的第一例报道。但是,该体系的聚合物分子量分布还是很宽,分子量 64000g/mol 时 PDI=3.30。成功扩链后嵌段聚合产物的分子量达到 425000g/mol, PDI=2.20,说明 NO—C 键的裂解—加成可逆平衡并没有很好的建立,原因是这种新型的敏化氮氧自由基结构在有效增强能量传递的同时,也缩小了 N—OC 键和 NO—C 键的能量差($\Delta\text{BDE}=20.9\text{kJ/mol}$),使裂解失去了选择性,两种裂解存在激烈的竞争,而 N—OC 键的裂解是不可逆的,一旦裂解,氮氧自由基就失去调控作用。因此,通过分子设计降低 NO—C 键能量,使之与 N—OC 键形成更大的能量差,对增强 NO—C 裂解的选择性至关重要,也是下一步研究的主要目标。

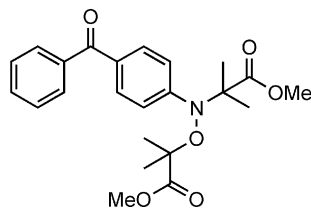


图 9 带敏化基团新型烷氧基胺

Figure 9 Structures of novel alkoxyamine with photosensitive group

Coote 等^[31]对各种烷氧基胺的 N—OC 键与 NO—C 键竞争裂解问题进行了系统的研究,其研究表明,对于 TEMPO 为母体的烷氧基胺, N—OC 键与 NO—C 键的均裂自由能并不具有相关性,温度和溶剂对于 N—OC 键和 NO—C 键的均裂也无明显的选择性。NO—C 键的均裂自由能取决于 C 原子上烷基取代基的特性,而 N—OC 键能则更依赖于 N 原子上氨基的结构。当 NO—C 键上的烷基结构利于裂解后烷基自由基稳定时,可促进 NO—C 键的裂解,表现为 NO—C 键能的降低;当 N—OC 键上的氨基结构利于裂解后氨基自由基的稳定时,裂解容易发生在 N—OC 键上,表现为 N—OC 键能的降低。显然,人们希望 NO—C 键在多数情况下容易断裂,相应的 N—OC 键具有较高的离解能(大于 $50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)以保持稳定。而事实上也基本是这样,对于绝大部分的氮氧自由基烷氧基胺,它们都趋向于发生 NO—C 键的裂解,但也有几种情况是例外的:(1)脂肪族烷氧基胺和具有吡啶结构的烷氧基胺其裂解所得胺基自由基具有很好的稳定性,因此相对于其它的非脂肪族烷氧基胺更易于发生 N—OC 键的裂解,表现为具有更低的 N—OC 键能;(2)在非脂肪族烷氧基胺中,五元环吡啶烷及异吡啶类衍生物的烷氧基胺相对于六元环哌啶类衍生物的烷氧基胺具有更低的 N—OC 键能,更易于发生 N—OC 键的裂解;(3)在极端情况下,当 NOC 键的中心 C 原子 α 位上键接杂原子时,也容易导致 N—OC 键的裂解,这是因为氮氧自由基上的氧有一对孤对电子与 C—杂原子键是非共面的, C—杂原子键的 σ^* 反键轨道与氧的孤对电子形成了超共轭效应^[32],而这种端基异构化的稳定效应直接导致了 NOC—杂原子键的拉长减弱,而 NO—C 键缩短增强,毫无疑问,当能量传过来的时候裂解就容易发生在 N—OC 键上。苯基、羰基和氰基等取代基对于 NO—C 键均裂产生的烷基自由基有稳定作用,有利于引起 NO—C 键的均裂,这为烷氧基胺结构设计提供了参考依据。

与此同时, Gigmès 等^[33]在上述工作的基础上,对其新型烷氧基胺(见图 9)存在的问题进行了分析研究,认为产生 N—OC 键裂解副反应的原因是,光敏化基团过于接近 N—OC 键,其苯环上孤对电子的离域效应使 N—OC 键能量下降,因此缩小了与 NO—C 键能量差而形成竞争裂解。这与 Coote 的研究结果在理论上是—致的。为了解决这个问题,他们对该烷氧基胺的结构进行了改进,增大了敏化基团与 NO—C 键的距离,合成出一系列具有相似结构的改进型烷氧基胺化合物(见图 10)。

其研究表明,这些改进型的烷氧基胺,在敏化基团与 N—OC 键之间引入间隔基(一个或多个碳原子)后, N—OC 键与 NO—C 键之间的能量差被有效扩大($\Delta\text{BDE}\geq 50\text{kJ/mol}$),且 NO—C 键能量也相对降低,从而使裂解更趋向于发生在 NO—C 键上,使 N—OC 键的裂解受到抑制。在这些改进型烷氧基

- [13] Bowden N B, Dankova M, Wiyatno W, Hawker C J, Waymouth R M. *Macromolecules*, 2002, 35(25): 9246~9248.
- [14] Robin S, Guerret O, Couturier J L, Gnanou Y. *Macromolecules*, 2002, 35(7): 2481~2486.
- [15] Mackay M E, Hong Y, Jeong M, Tande B M, Wagner N J, Hong S, Gido S P, Vestberg R, Hawker C J. *Macromolecules*, 2002, 35(22): 8391~8399.
- [16] Miura Y, Dairoku M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45(18): 4364~4376.
- [17] Nicolas J, Couvreur P, Charleux B. *Macromolecules*, 2008, 41(11): 3758~3761.
- [18] Hu S, Malpert J H, Yang X, Neckers D C. *Polymer*, 2000, 41(2): 445~452.
- [19] Step E N, Tuno N J, Gande M E, Klemchuk P P. *Macromolecules*, 1994, 27(9): 2529~2539.
- [20] 杨俊林, 何光龙. *科学通报*, 1996, 41(7): 608~610.
- [21] Scaiano J C, Connolly T J, Mohtat N, Pliva C N. *Can J Chem*, 1997, 75(4): 92~97.
- [22] Yoshida E. *Colloid Polym Sci*, 2010, 288: 7~13.
- [23] Yoshida E. *Colloid Polym Sci*, 2010, 288: 73~78.
- [24] Yoshida E. *Colloid Polym Sci*, 2009, 287: 1417~1424.
- [25] Yoshida E. *Colloid Polym Sci*, 2009, 287: 767~772.
- [26] Yoshida E. *Colloid Polym. Sci*, 2008, 286: 1663~1666.
- [27] Versace D L, Lalevee J, Fouassier J P, Gigmes D. *Polymer*, 2010, 48: 2910~2915.
- [28] Hu J H, Malpert J H, Yang X, Neckers D C. *Polymer*, 2000, 41(2): 445~452.
- [29] Goto A, Scaiano J C, Maretti L. *Photochem Photobiol Sci*, 2007, 6: 833~835.
- [30] Guillaeneuf Y, Bertin D, Gigmes D, Versace D L, Lalevee J, Fouassier J P. *Macromolecules*, 2010, 43: 2204~2212.
- [31] Hodgson J L, Roskop L B, Gordon M S, Lin C Y, Coote M L. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 10458~10466.
- [32] Hodgson J L, Lin C Y, Coote M L, Marque S R A, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2010, 43(10): 3728~3743.
- [33] Guillaeneuf Y, Versace D L, Bertin D, Lalevee J, Gigmes D, Fouassier J P. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 1909~1913.

Development of Photoinitiated Nitroxide-Mediated Polymerization

HU Jun-qi, DONG Zhi-xian, CUI Yan-yan, LIU Xiao-xuan*

(*Department of Polymeric Materials and Engineering, Faculty of Materials and Energy,
Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*)

Abstract: Nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) is one of the most important techniques to prepare polymer materials with well-defined molecular structure, and made considerable achievements in the past decades, achieving the controlled/living polymerization of kinds of monomers such as MMA, *n*-BA, acrylamide, alkadiene and acrylonitrile, with PDI < 1.1; and succeeding in producing a significant variety of architectures including block copolymers such as graft, star, and comb structure, etc. Moreover, the combination with photo-initiated technique presented NMP a greater breakthrough, performing control/living polymerization in room temperature, which is with more rapid reactive rate. The recent developments of photo-initiated nitroxide-mediated polymerization had focused on the new photosensitive technique, including intermolecular and intramolecular photosensitization. In this paper, we review the recent achievements of photosensitization applied in NMP and give understanding on the photosensitized mechanism, it would be help to research working deeply in this area.

Key words: Photo-initiated nitroxide-mediated polymerization; Photo-living polymerization; Intermolecular photosensitization; Intramolecular photosensitization