

-射线辐射活性自由基聚合研究^{*}

葛学平 白如科^{**}

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 本文对 γ -射线辐射条件下的活性自由基聚合反应进行了综述。虽然 γ -射线辐射引发聚合反应通常是不可控的,但在有机硫化物,如二硫代羧酸酯或三硫代碳酸酯存在下,则成功地实现了可控/活性自由基聚合。聚合过程中聚合物分子量随单体转化率线性增长,不但可控,且分布窄,也可以用于合成嵌段共聚物。有机硫化物对聚合反应控制起着关键性作用,硫化物的结构对于 γ -射线辐射活性自由基聚合行为的影响显著。 γ -射线辐射聚合的突出优点是可在室温或更低的温度下实施,且不需要加入引发剂。在环硫化物存在下,获得了环形聚合物,而且使热和光敏感的叠氮类单体实现了活性聚合。

关键词 γ -射线辐射 活性自由基聚合 硫化物

中图分类号: O631.3⁺4; O631.5 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2007)09-1406-07

The Investigation of Living/Controlled Free Radical Polymerization under γ -Ray Irradiation

Ge Xueping Bai Ruke^{**}

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and
Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract The progress in the investigation of controlled/living free radical polymerizations under γ -ray irradiation condition is reviewed. Although γ -ray initiated polymerization is uncontrolled in conventional condition, controlled/living free radical polymerization has been successfully carried out under γ -ray irradiation in the presence of thio-compounds, such as dithioesters or trithiocarbonates. The molecular weight of the obtained polymers in the process can be controlled with narrow distribution and increases linearly with monomer conversion. Block copolymers can be prepared by this approach. The organic thio-compound plays a key role in controlling polymerization and the effect of the thio-compound structures is remarkable on the polymerization behavior under γ -ray irradiation. The remarkable advantage of the polymerization is that it can be performed at room temperature or much lower temperature without adding initiator. Macrocyclic polymers have been obtained in the presence of cyclic thio-compounds. Moreover the controlled/living free radical polymerizations of azide monomers, which are sensitive to the thermal condition or UV light, have been achieved for the first time.

Key words γ -ray irradiation; living/controlled free radical polymerization; thio-compounds

自 1956 年 Szwarc 等^[1]发现阴离子活性聚合以来,活性聚合由于其在聚合物分子量及结构控制上的优点,使高分子合成步入了一个新的时期。近 20 年来,活性自由基聚合取得了重大的进展,先后发现了

引发转移终止聚合(iniferter)^[2,3]、稳定自由基聚合反应(SFRP)^[4-6]、原子转移聚合(ATRP)^[7-11]和可逆加成-断裂-链转移聚合(RAFT)^[12,13]等活性聚合体系。

自由基聚合反应的引发方式通常有 3 种:热引

收稿: 2006 年 10 月, 收修改稿: 2006 年 11 月

*国家自然科学基金项目(No. 20274043, 20674076)资助

**通讯联系人 e-mail: bairk@ustc.edu.cn

发、光引发和辐射引发。最初实现可控聚合的是光引发的可控自由基聚合——iniferter 体系。RAFT 聚合利用有机硫化物,例如二硫代羧酸酯或三硫代碳酸酯,通过热或光引发烯类单体实现了活性自由基聚合。热引发的 RAFT 聚合方法比较简单易行,只要在普通的自由基聚合体系中加入 RAFT 试剂-有机硫化物,就可以实现活性聚合。适用单体范围广,因此它成为制备各种嵌段共聚物、接枝共聚物、星型共聚物的有力手段。光引发的 RAFT 聚合反应,由于紫外光透过能力差,只适合于薄层聚合,而且适用的单体有限,在很大程度上限制了它的发展。

本实验室在有机硫化物存在下首先成功地实现了 ^{60}Co γ -射线辐射引发活性自由基聚合反应,论文于2001年发表^[14-17]。此后,澳大利亚的 Davis 等也报道了 γ -射线辐射下的苯乙烯^[18]和甲基丙烯酸甲酯^[19]的活性自由基聚合,以及聚丙烯表面的接枝聚合等^[20,21]。经过几年的发展, ^{60}Co γ -射线辐射引发活性自由基聚合的研究增多,取得了一些有意义的成果。近两三年来,本实验室对于 γ -射线辐射活性聚合进行了较为系统的研究,获得了一些新的进展。本文将对 ^{60}Co γ -射线辐射条件下的活性自由基聚合的实现及其进展作一个简要的综述,以期促进该领域的发展。

1 γ -射线辐射聚合与活性聚合

众所周知, γ -射线辐射可以引发烯类单体进行均聚合反应,也可以用于接枝共聚合。它还可以用于高分子材料的加工,可使聚合物链发生交联,提高高分子材料的性能。与传统的热引发和光引发相比,辐射引发聚合在工艺上具有明显的优点如:不需要加入引发剂,产物纯度高;射线穿透能力很强,可以穿透玻璃或其它材质的反应器,而紫外光则易被玻璃吸收;反应温度低,聚合可以在室温或更低的温度下进行;不需要加入引发剂;生产能力大及节能环保等。例如,工业上利用 γ -射线辐射引发聚合生产纺织品印染黏合剂、增稠剂以及涂料等,工艺更为简单,优于化学引发聚合。不过 γ -射线辐射引发聚合反应和普通引发剂引发的聚合反应一样,所得聚合物的分子量和分布难以精确控制。由于 γ -射线辐射能量高,对于化学反应的选择性差,容易发生副反应,从而限制了它的应用范围。

γ -射线辐射引发自由基聚合与化学法引发自由基聚合的行为很相似,存在链引发、链增长和链终止反应。主要差异在于初级自由基的产生,化学法由

引发剂分解生成;在 γ -射线辐射条件下,体系中的化学物质(单体、溶剂或其它物质)受到射线照射作用而产生初级自由基,从而引发聚合反应。用于普通自由基聚合的单体大部分都可以进行 γ -射线辐射聚合,对于有些单体,例如六氟丙烯, γ -射线辐射聚合更具优势。

六年前本实验室在研究 RAFT 聚合反应的基础上,提出了辐射引发活性自由基聚合反应的构思。在三硫代碳酸苄酯(BDTTC)^[14]和二硫代苯甲酸^[16]等硫化物存在下,用 ^{60}Co γ -射线辐射引发丙烯酸酯和苯乙烯等单体进行自由基聚合。实验结果表明,聚合反应具有活性自由基聚合的特征。聚合物分子量随单体转化率线性增长,分子量分布比较窄。 $\ln([M_0]/[M])$ 与聚合反应时间呈现直线关系,说明聚合是一级反应,聚合过程中自由基浓度保持不变。与热引发 RAFT 聚合相比,对于丙烯酸酯单体,聚合速率高,2—3 h 单体转化率可达 60%—70%,聚合物分子量高达 20 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上。苯乙烯的聚合反应较慢,这是 γ -射线辐射聚合自身的特点。对照实验的结果表明,无硫化物存在的聚合体系,很快就会出现凝胶化。由此可见,有机硫化物对于聚合反应的控制作用是十分明显的。

γ -射线辐射引发活性自由基聚合反应的实现,引起了人们的兴趣和关注。澳大利亚科学家 Davis 等^[18,19]报道了苯基二硫代乙酸异丙苯酯和二硫代苯甲酸异丙苯酯存在下,苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的 γ -射线辐射活性自由基聚合。研究了辐射剂量率对聚合反应的影响,发现聚合速率随剂量率提高而增大。同期还报道了把 γ -射线辐射活性自由基聚合用于聚丙烯表面接枝的研究^[20,21]。

2 硫化物结构的影响

显而易见,在 γ -射线辐射活性自由基聚合中,有机硫化物($\text{Z}-\text{C}(=\text{S})-\text{SR}$)起着关键的作用。为了考察硫化物结构对于聚合反应影响的规律,本实验室从分子结构与化学性质的关系出发,设计、合成了二硫代氨基甲酸酯、黄酸酯和二硫代羧酸酯 3 个系列结构不同的硫化物,重点研究了 Z 基团的影响。实验结果表明,有机硫化物的 Z 基团对聚合反应行为有显著的影响。

2.1 二硫代氨基甲酸酯

我们合成了 5 种二硫代氨基甲酸酯,结构如表 1(A—E)所示。在相同条件下考察了这些硫化物对 γ -射线辐射引发丙烯酸甲酯聚合反应行为的影

响^[22-25]。实验结果表明,N 原子基团(Z 基团)的结构对聚合反应的行为起着最为关键的作用。当 Z 基团为氮杂芳环(如咪唑基、呋唑基、吡咯基及吡啶基)时,聚合反应呈现出很好的活性自由基聚合特征。聚合物分子量与单体转化率呈线性增长关系,分子量分布窄,多分散系数小于 1.2;而且 $\ln([M]_0/[M])$ 与聚合反应时间为线性关系。相反,当 Z 基团为二乙氨基时,即硫化物为 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸苄酯,聚合过程呈现不可控状态,分子量分布宽($M_w/M_n = 2.01$),聚合体系容易发生交联反应。同时发现,Z 基团的共轭体系增大时,聚合速率会降低。由此可见,Z 基团的共轭结构发挥了显著的作用。

在活性自由基聚合中,为了避免自由基浓度过高而发生双基终止反应,无论 SFRP 和 ATRP,或 RAFT 聚合,都是建立在少量增长链自由基和大量休眠种之间的动态平衡基础上,聚合速率通常比较慢。因此,要获得高分子量的聚合物就需要较长的聚合反应时间。科学家为了解决这一问题,作出了许多努力。但往往存在这样的矛盾,聚合速率增大时,可控性降低,分子量分布变宽。我们发现对于丙烯酸酯单体,-射线辐射活性自由基聚合的速率比用热引发快。而且当用咪唑基二硫代氨基甲酸苄酯作为控制剂时,可以实现快速活性自由基聚合^[22]。当丙烯酸甲酯的聚合进行 68min 时,单体转化率就达到 68%,此刻聚合物分子量高达 $39\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。不仅聚合速率快,而且活性特征好,分子量分布很窄,只有 1.08。

表 1 二硫代酯、黄酸酯和二硫代氨基甲酸酯的化学结构

Table 1 Chemical structure of dithioesters(A—E), xanthates(X1—X5) and dithiocarbamates(a—e)

dithioesters			xanthates			dithiocarbamates		
code	Z—	ref.	code	Z—	ref.	code	Z—	ref.
A	(C ₂ H ₅) ₂ N—	24	X1	CH ₃ CH ₂ O—	31	a	CH ₃ CH ₂ —	33
B		24	X2		31	b		33
C		22,24	X3		31	c		33
D		24	X4		31	d		33
E		23—25	X5		31	e		33

聚合物分子量分布窄是活性聚合反应的重要特征之一。在严格的条件下,通过阴离子聚合反应获得聚合物的分子量分布可以很窄(<1.10)。而对于活性自由基聚合反应,通常难以达到阴离子聚合反应的可控程度。我们的研究结果表明,当所用硫化物为咪唑基二硫代氨基甲酸苄酯时,-射线辐射引发丙烯酸甲酯的聚合最突出的特点是,聚合物分子量分布非常窄,可以与阴离子聚合反应相比。通过 GPC 和 MALDI-TOF 表征,当分子量达到 10 000 以上, $M_w/M_n < 1.10$ ^[23]。用同样的硫化物进行热引发聚合也得到了相似的结果^[23]。

2.2 黄酸酯

黄酸酯作为一类控制剂,用于光和热引发的活性自由基聚合反应已有不少报道。Ajayaghosh 等^[26-28]利用 *S*-甲基丙烯酰-*O*-乙基黄酸酯作为光引发控制剂,成功地控制了苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的自由基聚合。在热引发聚合条件下,黄酸酯调控的自由基聚合分别被 Chiefari 等^[29]和 Copart 等^[30]独立发现,并命名为 RAFT 和 MADIX。

为了研究黄酸酯对 -射线辐射自由基聚合反应的影响,本课题组合成了系列黄酸酯,结构如表 1(X1—X5)所示。研究发现,黄酸酯中与 O 原子连接的基团对于聚合行为有着非常大的影响^[31]。当与 O 原子连接的基团是芳环(苯环、萘环,丙烯酸甲酯)时,-射线辐射聚合反应具有良好的活性特征,聚合是可控的,分子量分布窄,多分散系数小于 1.2。对于苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯聚合,分子量分布在 1.5 左右。然而,当乙基与 O 原子相连,即 Z 基团为

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ —时,聚合过程是不可控的。辐照 40min, 转化率为 58.4%, 聚合物 $M_n = 115\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w/\bar{M}_n = 1.82$; 当聚合反应进行到 80min 时, 出现交联反应。相同的现象也在热引发聚合过程出现, 主要是由于氧原子上未成键电子对向硫代羰基的离域效应导致了该硫化物具有较小的转移常数^[32]。

值得注意的是, 可控聚合的速率与黄酸酯中与 O 原子连接的芳基共轭结构大小有关。例如, 当 O 原子与萘环相连时, 聚合速率比与苯环相连时慢, 而且还会出现明显的诱导期。

2.3 二硫代羧酸酯

二硫代羧酸酯是重要的活性聚合控制剂, 在热引发条件下的活性/可控自由基聚合已由 Rizzardo 等^[12]在 1998 年作了报道。我们感兴趣的是二硫代羧酸酯在 γ -射线辐射自由基的聚合过程中的作用, 为此合成了脂肪族和芳香族两类二硫代羧酸酯, 其结构如表 1(a—e) 所示。考察了在 γ -射线辐射条件下, 这些二硫代羧酸酯对丙烯酸甲酯自由基聚合行为的影响^[33]。

结果表明, 在不同的二硫代酯的存在下, 聚合行为显著不同。当 Z 基团为烷基或烷基衍生物时, 如二硫代丙酸苄酯(a)和二硫代苯乙酸苄酯(b), 丙烯酸甲酯的聚合遵从活性自由基聚合反应的规律。分子量随转化率线性增长, 分子量分布窄。同时, $\ln([M_0]/[M])$ 和聚合时间呈线性关系。同时我们观察到, 聚合反应出现了大约 40min 的诱导期。而当 Z 基团为芳基时, 如二硫代苯甲酸苄酯或它的衍生物 c, d 和 e, 发现聚合过程中会有严重的阻聚现象, 在交联发生前几乎没有聚合物产生。

关于缓聚和阻聚现象, 在 RAFT 聚合反应研究中已有许多文章进行了讨论, 对于它的解释目前还在争论。Davis^[34]及 Rizzardo 等^[35]认为, 缓聚是由于聚合过程中 RAFT 中间自由基比较稳定, 断裂反应较慢所致; 而 Fukuda 等^[36—38]则认为这是由于中间体自由基和增长链自由基间的交叉终止引起的。

我们的实验结果与 Fukuda 提出的情况相似, 检测到了三臂和四臂非活性硫化物^[33]。由于 Z 基团为苯基或苯基衍生物, 在室温下有利于形成一个稳定的双硫代自由基中间体, 从而捕捉初级自由基生成三或四臂结构的化合物。当二硫代酯消耗完后, 按普通自由基聚合进行, 交联很容易发生。

2.4 有机硫化物的共轭效应和电子效应

从我们所考察的有机硫化物对聚合反应的影响结果来看, 硫化物结构中的共轭效应起着支配作用,

而电子效应的作用甚微。对于二硫代氨基甲酸酯和黄酸酯来说, Z 基团是共轭结构时, 聚合反应具有活性特征, 而非共轭结构, 则聚合反应不可控。而对于二硫代羧酸酯则相反, Z 基团为非共轭结构时, 聚合反应呈现活性行为, 而 Z 基团为共轭结构时出现阻聚。我们在进行黄酸酯和二硫代羧酸酯的分子结构设计时, 在苯环上引入了推电子基团和吸电子基团, 但聚合反应结果并未显示它们的电子效应作用。对于黄酸酯 X4、X5 与 X2, 从聚合速率, 分子量及分布进行比较, 几乎没有什么不同。对于二硫代苯甲酸酯 c、d 和 e, 都观察到了严重的阻聚现象。

3 γ -射线辐射活性聚合的应用

3.1 环形聚合物合成

环形聚合物与相应的线形聚合物相比有许多特殊的性能。然而合成环状聚合物的方法却非常有限。Pan 等^[39]用环状二硫代酯作为控制剂, 在 -30°C 的条件下通过 γ -射线辐射引发聚合, 成功地获得了环状聚丙烯酸甲酯(PMA)以及 PNIPAAm-PMA-PNIPAAm 三嵌段环形共聚物。聚合反应的关键在于控制较低的聚合温度(-30°C), 这可能是低温降低了增长自由基链的扩散速度, 有利于环形聚合物的生成。聚合反应具有活性特征, 聚合物分子量(环的大小)可控, 分布很窄。

3.2 水溶液聚合

水溶液聚合不论在学术研究还是工业生产上都有着很重要的意义。澳大利亚的科学家分别用两种三硫代碳酸酯 TRITT 和 BPATT 作为控制剂, 成功实现了 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)和丙烯酸单体在 γ -射线辐射条件下的室温活性聚合^[40]。当单体转化率达到 90% 的时候, 聚合反应仍然保持了良好的活性特征。

3.3 共聚反应

γ -射线辐射活性自由基聚合也可以用于共聚物的合成。Zhang 等^[41]在三硫代碳酸酯(BDTIC)的存在下, 利用 γ -射线辐射活性聚合, 实现了苯乙烯(ST)、马来酸酐(MA)和 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)的三元共聚, 得到了新颖的梯度聚合物。最近我们^[42]利用烯丙基缩水甘油醚与丙烯酸甲酯实现了 γ -射线辐射活性自由基无规和嵌段共聚, 获得了一种新的环氧聚合物。

3.4 表面接枝聚合

固体的表面改性, 特别是聚合物膜和纤维等的表面改性, 对于改善性能和扩展应用范围, 都是十分

重要的。 γ -射线辐射引发聚合是实现固体表面接枝改性的有效方法。Davis 等^[20,21]在二硫代酯存在下利用 γ -射线辐射实现了苯乙烯在聚丙烯表面的接枝聚合,得到的接枝聚合物分子量可控,分子量分布窄。 γ -射线辐射接枝聚合的优点在于,聚合物的表面在接枝聚合前不需要做任何的修饰,单体直接在 γ -射线辐射下实现接枝聚合。利用这种方法,Liu 等^[43]成功实现了多壁碳纳米管的苯乙烯接枝改性,苯乙烯的接枝含量可达 15%。

3.5 敏感单体的聚合

γ -射线辐射活性自由基聚合最为突出的优点是聚合反应可以在室温或更低的温度下进行,这就为那些热稳定性差的单体提供了实施聚合的条件。本课题组利用 ^{60}Co γ -射线辐射引发,成功实现了丙烯酰叠氮和烯丙基叠氮与丙烯酸甲酯的活性自由基共聚合^[44,45]。叠氮基对于光和热比较敏感,对于叠氮烯类化合物的聚合反应研究的报道极少。我们的实验结果表明,叠氮基和羰基叠氮基对于 ^{60}Co γ -射线辐射是稳定的,在聚合反应中叠氮基和羰基叠氮基没有发生变化。这是第一个通过单体聚合获得的羰基叠氮聚合物。由于羰基叠氮基的敏感性,可以通过热或光的可控条件下,使羰基叠氮聚合物发生Curtis 重排反应,转变为异氰酸酯聚合物。通过共聚合反应可以获得分子量可控,分子量分布窄的叠氮聚合物,而且叠氮的含量可以通过调节单体的配比进行控制。进一步,还可以用来设计分子量确定的各种结构的叠氮聚合物,例如无规共聚物、嵌段聚合物及星型聚合物等。这为结构新颖的新型聚氨酯、聚脲等的合成提供了一条重要的途径。

3.6 工业生产

如前所述, γ -射线辐射引发聚合与传统的热引发和光引发聚合相比有许多优点。多年来,我系在 γ -射线辐射聚合应用于工业生产研究方面取得了成功,已有数种产品投入市场。例如科大创新股份有限公司辐化分公司利用 γ -射线辐射引发聚合生产的产品有纺织品印染黏合剂、增稠剂以及环保乳胶漆涂料等。不过到目前为止, γ -射线辐射引发活性聚合用于工业生产的例子还未见报道。 γ -射线辐射活性聚合用于工业生产还需要做更加深入细致的研究工作。利用活性聚合的特点,例如通过嵌段聚合,可以改善已有涂料的性质或开发新的涂料。因此, γ -射线辐射活性自由基聚合有望在涂料工业生产中首先获得应用。

4 聚合反应机理

本课题组根据 γ -射线辐射活性自由基聚合的初期实验结果,参照硫化物存在下的紫外光引发聚合机理^[46],提出了可逆终止聚合机理(RT)^[17](图1)。在 ^{60}Co γ -射线辐射下,三硫代碳酸酯分子很容易从基态变成激发态分子1。激发态分子很快在分子内进行能量转移,当能量转移到较弱的化学键(C-S)时,此弱化学键就断裂形成两个自由基:活泼的苄基自由基2和惰性的硫自由基3或5。活泼的苄基自由基可引发单体聚合,而惰性的硫自由基不能引发单体聚合,但可捕捉链自由基形成含三硫代碳酸酯的长链4或6。同样含三硫代碳酸酯的长链又可被激发,生成一个长链的链自由基7和一个

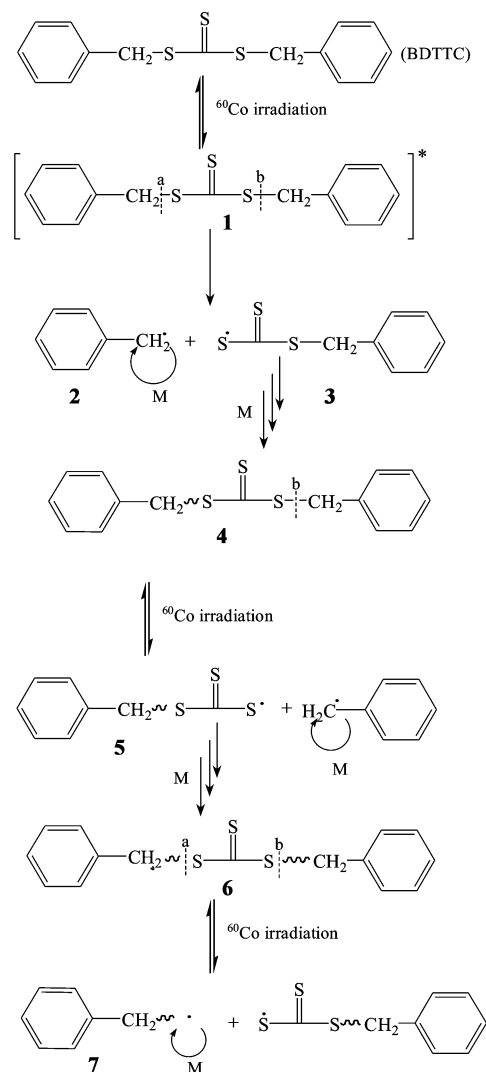


图1 γ -射线辐射活性自由基聚合的 RT 机理^[17]

Fig. 1 RT mechanism of γ -radiation initiated living free radical polymerization^[17]

惰性的硫自由基 S 。这样在辐射聚合体系中,活泼的自由基和惰性种之间就形成了一个可逆的动态平衡,使体系中自由基浓度维持在较低且恒定的水平,从而达到有效地控制聚合反应。

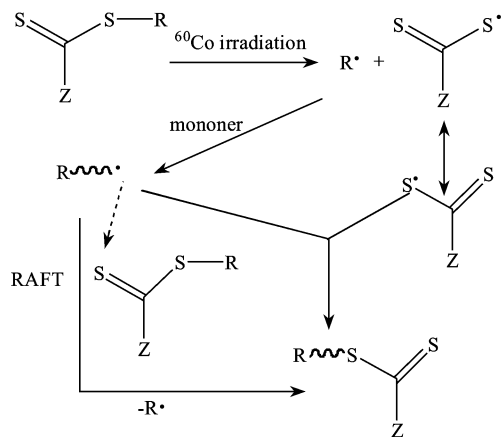


图 2 γ -射线辐射引发活性自由基聚合的 RT-RAFT 机理^[47]

Fig. 2 RT-RAFT combined mechanism for γ -initiated living free radical polymerization^[47]

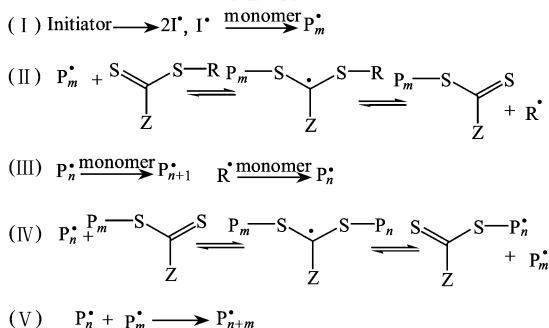


图 3 RAFT 机理^[19]

Fig. 3 The mechanism of RAFT^[19]

Hong 等^[47]在研究了丙烯酸的 γ -射线辐射聚合时,提出了 RT 与 RAFT 共存的复合机理,如图 2 所示。澳大利亚的 Davis 和 Rizzardo 等^[19]通过对甲基丙烯酸甲酯的辐射聚合研究,认为聚合应该遵从可逆加成断裂转移机理,即 RAFT 机理(图 3)。 γ -射线辐射引发聚合时并不加入引发剂,初级自由基是由体系中的化学物质受到射线照射作用而产生。

到目前为止, γ -射线辐射聚合反应机理仍然不是十分清楚。活性聚合反应的一个重要条件是,在聚合过程中无双基终止反应,且自由基浓度恒定。在 RAFT 聚合中,引发剂在较短的时间内基本完全分解,不再有新的自由基产生,自由基浓度就可以维持不变。而 γ -射线辐射聚合中,如果遵从 RAFT 机理,初级自由基是由单体或溶剂辐射产生,那么整个

聚合过程都会不断产生初级自由基,自由基浓度就会不断增大。只有存在双基终止时,且自由基终止速率与初级自由基生成速率相等时,自由基浓度才会维持不变。而若遵从 RT 机理,由于自由基来自于硫化物,自由基浓度就可以恒定。用 RT 机理可以解释从环硫化合物形成环形聚合物的过程^[39],而用 RAFT 机理则不易理解。然而,在 γ -射线辐射聚合中出现的阻聚和缓聚现象又与 RAFT 的情况相似^[24,31-34,36-38,48-52]。也许 γ -射线辐射引发聚合是两种机理共存的体系,在一些体系中,以 RAFT 机理为主,而在另一些体系中,以 RT 机理为主。因此,关于 γ -射线辐射聚合机理问题有待进一步深入研究。

5 结束语

综上所述,经过几年的发展, γ -射线辐射活性自由基聚合已经取得了一些重要的研究成果,为高分子的设计合成提供了一条新的途径。和其他活性聚合过程相比, γ -射线辐射活性自由基聚合具有诸多的优点:比如与热引发 RAFT 聚合相比, ^{60}Co γ -射线辐射自由基聚合不需要再加入引发剂,聚合反应速率快;与 ATRP 聚合相比,聚合物无金属污染,而且聚合反应可在室温或更低的温度下进行,有利于对那些热不稳定单体实施活性自由基聚合;与光引发聚合相比, ^{60}Co γ -射线穿透力强,利于应用于工业生产。因此,辐射活性自由基聚合是具有发展前景的聚合方法,期待今后能有更大的进展。

参考文献

- [1] Szwarc M, Levy M, Milkovich R. Nature, 1956, 178: 1168—1169
- [2] Otsu T, Yoshida M. Macromol. Rapid Commun., 1982, 3: 127—132
- [3] Otsu T, Yoshida M, Tazaki T. Macromol. Rapid Commun., 1982, 3: 133—140
- [4] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K. Macromolecules, 1993, 26: 2987—2988
- [5] Keoshkerian B, Georges M K, Boils-Boissier D. Macromolecules, 1995, 28: 6381—6382
- [6] Hawker C J, Bosman A W, Harth E. Chem. Rev., 2001, 101: 3661—3688
- [7] Wang J S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1995, 28: 7901—7910
- [8] Percec V, Kim H J, Barboiu B. Macromolecules, 1997, 30: 6702—6705
- [9] Sawamoto M, Kamigaito M. Trends Polym. Sci., 1996, 4: 370—372

- [10] Pan C Y, Lou X D, Wang Y L, Wu C P. *Acta Polymeria Sinica*, 1998, 3: 311—317
- [11] Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem. Rev.*, 2001, 101: 2921—2990
- [12] Le T, Moad G, Rizzardo E, Thang S. WO 9 801 478-A1, 1998
- [13] 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: 5559—5562
- [14] Bai R K, You Y Z, Pan C Y. *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 22: 315—319
- [15] Hong C Y, You Y Z, Bai R K, Pan C Y, Borjihan G. J. *Polym. Sci.*, Part A: *Polym. Chem.*, 2001, 39: 3934—3939
- [16] Bai R K, You Y Z, Zhong P, Pan C Y. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202: 1970—1973
- [17] You Y Z, Bai R K, Pan C Y. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202: 1980—1985
- [18] Quinn J F, Barner L, Rizzardo E, Davis T P. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40: 19—25
- [19] Quinn J F, Barner L, Davis T P, Thang S H, Rizzardo E. *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, 23: 717—721
- [20] Barner L, Zvanveld N, Perera S, Phan Y, Davis T P. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40: 4180—4192
- [21] Barner L, Quinn J F, Barner-Kowollik C, Vana P, Davis T P. *Eur. Polym. J.*, 2003, 39: 449—459
- [22] Hua D B, Cheng K, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. *Polym. Int.*, 2004, 53: 821—823
- [23] Hua D B, Zhang J X, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, 205: 1125—1130
- [24] Hua D B, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2004, 42: 5670—5677
- [25] Hua D B, Sun W, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. *Eur. Polym. J.*, 2005, 41 (7): 1674—1680
- [26] Ajayaghosh A, Francis R. *Macromolecules*, 1998, 31: 1436—1438
- [27] Ajayaghosh A, Francis R. J. *Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 6599—6606
- [28] Francis R, Ajayaghosh A. *Macromolecules*, 2000, 33: 4699—4704
- [29] Chiefari J, Mayadunne R T A, Moad C L, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 2273—2283
- [30] Corpart P, Charriot D, biadatti T, Zard S, Michelet D. WO 9 858 974-A, 1998
- [31] Hua D B, Xiao J P, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, 205: 1793—1799
- [32] Perrier S, Barner-Kowollik C, Quinn J F, Vana P, Davis T P. *Macromolecules*, 2002, 35: 8300—8306
- [33] Hua D B, Ge X P, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. *Polymer*, 2005, 46 (25): 1—7
- [34] Barner-Kowollik C, Vana P, Quinn J F, Davis T P. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40: 1058—1063
- [35] Moad G, Chiefari J, Chong B Y K, Krstina J, Mayadunne R T A, Postma A, Rizzardo R, Thang S H. *Polym. Int.*, 2000, 49: 993—1001
- [36] Wang A R, Zhu S P, Kwak Y W, Goto A, Fukuda T, Monterio M S. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2003, 41: 2833—2839
- [37] Kwak Y, Goto A, Fukuda T. *Macromolecules*, 2004, 37: 1219—1225
- [38] Kwak Y, Goto A, Tsujii Y, Murata Y, Komatsu K, Fukuda T. *Macromolecules*, 2002, 35: 3026—3029
- [39] He T, Zheng G H, Pan C Y. *Macromolecules*, 2003, 36: 5960—5966
- [40] Millard P E, Barner L, Stenzel M H, Davis T P, Barner-Kowollik C. *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, 27: 821—828
- [41] Hu Z Q, Zhang Z C. *Macromolecules*, 2006, 39: 1384—1390
- [42] Yu Q B, Hua D B, Ge X P, Bai R K, Zhang M X. *Polymer*, 2006, 47: 6575—6580
- [43] Xu H X, Wang X B, Zhang Y F, Liu S Y. *Chem. Mater.*, 2006, 18: 2929—2934
- [44] Hua D B, Cheng K, Bai W, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. *Macromolecules*, 2005, 38: 3051—3053
- [45] Hua D B, Bai W, Xiao J P, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. *Chemistry of Materials*, 2005, 17: 4574—4576
- [46] Doit T, Matsumoto A, Otsu T. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1994, 32: 2241—2249
- [47] Hong C Y, You Y Z, Bai R K, Pan C Y, Borjihan G. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2001, 39: 3934—3939
- [48] Barner-Kowollik C, Quinn J F, Morsley D R, Davis T P. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2001, 39: 1353—1365
- [49] Monteiro M J, de Brouwer H. *Macromolecules*, 2001, 34: 349—352
- [50] Barner-Kowollik C, Coote M L, Davis T P, Radom L, Vana P. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2003, 41: 2828—2833
- [51] McLeary J B, Calitz F M, McKenzie J M, Tonge M P, Sanderson R D, Klumperman B. *Macromolecules*, 2004, 37: 2383—2394
- [52] McLeary J B, McKenzie J M, Tonge M P, Sanderson R D, Klumperman B. *Chem. Commun.*, 2004, 1950—1951