

# 原子转移自由基聚合合成嵌段共聚物

李 虹

(上海大学环境与化工学院 上海 201800)

**摘 要** 介绍了近年来利用原子转移自由基聚合(ATRP)技术合成各类嵌段共聚物(包括油溶性嵌段共聚物、两亲嵌段共聚物, 含功能单元的嵌段共聚物、含氟嵌段共聚物、含硅嵌段共聚物和热塑性弹性体等)的研究进展。采用 ATRP 合成嵌段共聚物的方法包括:(1)全 ATRP 法, 也就是指用 ATRP 技术合成的聚合物作为大分子引发剂引发其它单体的 ATRP 反应;(2)ATRP 与其它机理间的转换, 包括 ATRP 与阴离子、阳离子、普通自由基聚合间的转换或者是通过简单的化学反应在聚合物末端引入活性基团进一步引发单体的 ATRP。

**关键词** 原子转移自由基聚合 嵌段共聚物

## Synthesis of Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization

Li Hong

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)

**Abstract** The progress in the synthesis of block copolymers such as hydrophobic block copolymers, amphiphilic block copolymers, functional block copolymers, fluorinated block copolymers, silicon-containing block copolymers and thermoplastic elastomers by atom transfer radical polymerization (ATRP) was introduced. The methods included (1) strict ATRP, which means block copolymers were generated from macroinitiators synthesized by ATRP, (2) mechanistic transformations, which means ATRP macroinitiators were prepared by other mechanism such as cationic, anionic, conventional radical and step growth polymerizations or a simple organic transformation.

**Keywords** Atom transfer radical polymerization, Block copolymer

嵌段共聚物是分子结构规整聚合物中研究最多、应用最广的一类聚合物。嵌段共聚物一般具有两相形态结构, 相分离的程度受到链段间的化学键限制, 因此只是在微观尺寸范围内的分相。嵌段共聚物的微观分相行为往往赋予其独特的宏观两亲性质。两亲嵌段共聚物在溶液中形成胶束的能力使其在表面活性剂应用领域独具魅力。在不相容聚合物的共混体系中, 加入与均聚物具有相同结构的嵌段共聚物, 可有效提高相容性, 稳定相态和增强相间的粘附力。另外, 基于嵌段共聚物分子的自组装性能制备的纳米材料可以用于模拟天然的纳米材料, 如蛋白质和酶的分子识别功能, 从而提高化学物质分离的效率和选择性。总之, 由不同单体形成的具有不同序列结构的嵌段共聚物有许多独特的性能, 它们不仅在聚合物改性等方面有特殊的用途, 在

---

李 虹 女, 28 岁, 博士, 讲师, 主要从事原子转移自由基聚合及超临界流体中的聚合反应等方面的研究工作。

E-mail: YH102@sohu.com (现上海交通大学化学化工学院)

2004-03-03 收稿, 2004-06-22 接受

新型聚合物材料开发方面, 也具有重要的意义。

活性聚合技术在合成嵌段共聚物方面具有明显的优势, 可得到预定结构的共聚物。与其它“活性”自由基聚合(Iniferter、Tempo 和 RAFT)相比, 原子转移自由基聚合(ATRP)反应条件较为温和, 适用单体广泛, 对杂质不太敏感。ATRP 反应体系包括单体、引发剂(有机卤化物  $RX$ )、催化剂过渡金属配合物(由金属卤化物和配体组成)以及反应介质。ATRP 的反应机理是: 在链引发阶段, 处于低氧化态的过渡金属配合物  $Mt^n$  从引发剂有机卤化物( $R-X$ )中吸取卤原子  $X$ , 生成引发自由基  $R^\cdot$  和处于高氧化态的金属配合物盐( $Mt^{n+1}-X$ ), 同时  $R^\cdot$  可使  $Mt^{n+1}-X$  给出  $X$  而还原为  $Mt^n$ 。即  $R^\cdot$  与  $Mt^{n+1}-X$  发生钝化反应生成  $RX$  和  $Mt^n$ 。在链增长阶段,  $R-M_n-X$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ ) 与  $R-X$  一样, 可与  $Mt^n$  发生活化反应生成  $R-M_n^\cdot$  及  $Mt^{n+1}-X$ , 同时  $R-M_n^\cdot$  与  $Mt^{n+1}-X$  又可反过来发生钝化反应生成  $R-M_n-X$  及  $Mt^n$ 。这样在自由基聚合反应进行的同时, 就会始终伴随着一个自由基活性种  $M_n^\cdot$  与有机大分子卤化物休眠种  $M_n-X$  间的可逆转换平衡反应。这种快速的可逆转换反应使体系中活性种浓度维持极低的水平, 大大地抑制了自由基的链转移及链终止反应。这正是 ATRP 成为“活性”聚合的重要原因。迄今为止, 采用原子转移自由基聚合已成功地制备了分子量大小可控、分子量分布较窄的端官能基聚合物<sup>[1]</sup>、大分子单体<sup>[2]</sup>、梯度共聚物<sup>[3]</sup>、接枝共聚物<sup>[4,5]</sup>以及结构复杂的星形聚合物<sup>[6,7]</sup>、超支化聚合物<sup>[8,9]</sup>等。在利用 ATRP 合成嵌段共聚物方面, 已成功的合成了油溶性嵌段共聚物、两亲性嵌段共聚物, 含功能单体单元的嵌段共聚物、含氟嵌段共聚物、含硅嵌段共聚物和热塑性弹性体等。本文将对其作较详细的介绍。

## 1 全 ATRP 法合成嵌段共聚物

根据 ATRP 的反应机理, 所得聚合物一端为引发剂  $RX$  ( $X = Cl$  或  $Br$ ) 碎片  $R$ , 而另一端为卤素原子, 且该卤素原子十分稳定, 即使在大气环境下进行精制处理也不受影响, 因此它可以作为大分子引发剂, 重新引发第二单体的 ATRP 反应, 从而得到嵌段共聚物。自从王锦山首次报道了用 ATRP 法合成苯乙烯与丙烯酸甲酯嵌段共聚物<sup>[10,7]</sup>以来, 这方面的报道层出不穷。根据聚合单体的种类将其归纳为以下几类

### 1.1 同类单体的聚合

1.1.1 甲基丙烯酸酯类 Granel 等<sup>[11]</sup>成功的合成了  $P(MMA-b-BMA)$ 。Sawamoto 等<sup>[12]</sup>合成了  $P(MMA-b-BMA-b-MMA)$  的嵌段共聚物。Teyssie 等<sup>[13]</sup>用  $Ni[\delta, \delta'-(CH_2NMe_2)_2C_6H_3]Br$  作催化剂, 制备了两嵌段共聚物  $P(BMA-b-MMA)$ 。Matyjaszewski 等<sup>[14]</sup>还用 ATRP 法得到的 PMMA 作为大分子引发剂, 引发甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)的 ATRP, 成功地合成了两亲性嵌段共聚物  $P(MMA-b-DMAEMA)$ 。王晓松等<sup>[15]</sup>利用 ATRP 和大分子引发剂技术, 合成了含有功能单体的甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)的嵌段共聚物  $P(MMA-b-HEMA)$ 。Desimone 等<sup>[16]</sup>在超临界  $CO_2$  中以聚甲基丙烯酸全氟辛酯为大分子引发剂, 分别引发甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯聚合, 得到了其中一种链段亲  $CO_2$ , 另一种链段疏  $CO_2$  的两亲嵌段共聚物。

1.1.2 丙烯酸酯类 Matyjaszewski 等<sup>[17]</sup>合成了丙烯酸丁酯与丙烯酸三甲基硅氧乙酯(HEA-TMS)的两嵌段共聚物  $P(BA-b-HEA-TMS)$ 。P(HEA-TMS)链段中的三甲基硅基水解后可转化为聚丙烯酸羟乙酯, 从而得到两亲性嵌段共聚物。

1.1.3 苯乙烯类 Kops 等<sup>[18]</sup>报道了用 ATRP 合成聚 4-乙酰氧基苯乙烯为中间链段, 两端为聚苯乙烯或者聚苯乙烯在中间, 聚(4-乙酰氧基苯乙烯)在两端的三嵌段共聚物, 共聚物进一步水解可得到两亲嵌段共聚物。

## 1.2 不同种类单体间的聚合

1.2.1 油性嵌段共聚物的合成 在铜催化的 ATRP 体系中, 已成功地合成了苯乙烯与丙烯酸酯<sup>[19,21]</sup>、苯乙烯与甲基丙烯酸丁酯<sup>[22]</sup>等多种两嵌段共聚物。闫庆玲等<sup>[23]</sup>先采用 ATRP 合成了窄分布的苯乙烯-丙烯腈的无规共聚物, 然后再用它作为大分子引发剂引发苯乙烯聚合制备了两嵌段共聚物。Sawamoto 等<sup>[24]</sup>在镍、钌催化的 ATRP 体系中用  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  作催化剂, 制备了 P(MMA-b-BA), 若再用此嵌段共聚物引发 MMA 的聚合, 便可得到 ABA 型三嵌段共聚物, 该嵌段共聚物有望作为热塑性弹性体。当然, ABA 型三嵌段共聚物也可采用双官能引发剂两步骤合法来制备。例如, 用  $\alpha, \alpha'$ -二溴对二甲苯作引发剂, 先进行 *n*-BA 的 ATRP, 而后用所得聚合物作大分子引发剂再进行 St 或 AN 的 ATRP, 可得到 P(St-b-BA-b-St)、P(AN-b-BA-b-AN)<sup>[25]</sup>。文献<sup>[23]</sup>还报道用二(2-溴丙酸)乙二醇酯作双官能引发剂, 采用两步骤合法合成了以 PBA 为中间嵌段, 聚丙烯酸三甲基硅氧乙酯为两端的三嵌段共聚物。Matyjaszewski<sup>[26]</sup>和 Moineau<sup>[27]</sup>还分别以二(2-溴丙酸)乙二醇酯或 2,5-二溴己二酸二甲酯为双官能引发剂, 采用两步骤合法合成了 P(MMA-b-MA-b-MMA)和 P(MMA-b-BA-b-MMA)。

在 ATRP 反应中, 要得到高的引发效率和窄的分子量分布, 必须使引发速率至少不小于增长速率。在嵌段共聚时, 还必须考虑嵌段效率问题。傅志峰等<sup>[28]</sup>发现, 当用 ATRP 法合成 P(St-b-MMA)嵌段共聚物时, 单体的聚合顺序对嵌段效率有很大影响。当先进行 MMA 的聚合, 然后将所得聚合物作为大分子引发剂引发 St 聚合时, 得到了完全的嵌段共聚物; 反之, 如果改变单体的聚合顺序, 则嵌段效率大大降低, 有相当一部分的 PSt 没有引发 MMA 的聚合。他们用聚合物末端 C-X[X = Cl, Br]键的断裂能对实验结果进行了解释。Matyjaszewski 等<sup>[26]</sup>在用末端为氯原子的聚丙烯酸甲酯引发 MMA 聚合时也遇到了类似的问题。他们提出用氯、溴原子交换来提高嵌段效率, 即在 CuCl 作催化剂时, 用末端为溴原子的聚丙烯酸甲酯引发 MMA 聚合, 可以得到很高的嵌段效率。

1.2.2 两亲嵌段共聚物的合成 张兆斌等<sup>[29]</sup>分别以聚丙烯酸丁酯和聚丙烯酸甲酯大分子引发剂引发甲基丙烯酸含氟酯聚合, 合成了含氟嵌段共聚物。笔者分别以聚丙烯酸叔丁酯和聚苯乙烯为大分子引发剂引发甲基丙烯酸含氟酯聚合, 合成了含氟嵌段共聚物, 进一步分别将它们水解和磺化得到了含羧基和磺酸基团的含氟嵌段共聚物<sup>[30]</sup>。由于含氟嵌段共聚物是少数能溶解于超临界二氧化碳的聚合物, 它可作为单体在超临界二氧化碳中聚合时的表面活性剂。潘才元等<sup>[31]</sup>合成了嵌段共聚物 P(St-b-NPMA)[NPMA 为甲基丙烯酸对硝基苯酯], 后经水解或胺解得到 P(St-b-MA)或 P(St-b-BMAD)(BMAD 为 *N*-丁基甲基丙烯酰胺)。Matyjaszewski 等<sup>[32]</sup>合成了嵌段共聚物 P(MMA-b-4-VP)(4-VP 为 4-乙烯基吡啶)。

## 2 半 ATRP 法合成嵌段共聚物

某些单体不能进行 ATRP, 甚至不能进行自由基聚合。此时, 可在带有特定官能团的聚合物末端引入可以引发 ATRP 聚合的活性卤原子作为 ATRP 的大分子引发剂, 制备嵌段共聚物,

这样可大大扩展制备嵌段共聚物的数量。

### 2.1 端羟基或端酚基聚合物

王晓松等<sup>[33,34]</sup>通过对带端羟基的聚酯、聚醚和聚丁二烯进行氯乙酰化反应,得到 $\alpha$ -氯代大分子引发剂,引发苯乙烯或丙烯酸酯等的嵌段共聚,合成了一系列嵌段共聚物。Matyjaszewski 等<sup>[35]</sup>用端酚基聚砜或端羟基聚酯与 2-溴丙酰溴反应,得到双官能大分子引发剂,以 CuBr/dNbpy 为催化剂,分别进行 St 和 BA 的 ATRP 反应,得到了 AB 型嵌段共聚物。Kops 等<sup>[36]</sup>和 Kubisa 等<sup>[34]</sup>采用同样的思路,分别合成了中间链段为聚醚、两端链段为 PSt 或 PtBA 的 ABA 型嵌段共聚物。Kops 等<sup>[38]</sup>还用单端羟基氢化聚丁二烯与 2-溴丙酰溴反应合成了大分子引发剂,并成功地引发了 St 和对乙酰氧基苯乙烯的嵌段共聚。Kallitsis 等<sup>[39]</sup>将端乙氧基聚苯齐聚物水解后与 2-溴丙酰溴反应得到了双官能引发剂,再用它引发苯乙烯的 ATRP,便可得到 ABA 型三嵌段共聚物,该共聚物仍然具有聚苯的发光性能。Frecher 等<sup>[40,41]</sup>用“树根部”为苄基溴的树枝状聚合物作引发剂,在 CuX/dHbpy 催化下进行苯乙烯的 ATRP,得到了一端为树枝状聚合物、另一端为线形聚苯乙烯的嵌段共聚物。

### 2.2 含硅氧烷的聚合物

ATRP 为合成结构可控的含硅氧烷的嵌段共聚物提供了一条有效途径。Nakagawa<sup>[42-44]</sup>先将端乙烯基聚二甲基硅氧烷与对二甲基硅氢亚乙基苄基氯反应,得到两端为苄基氯的聚二甲基硅氧烷;然后用它作为大分子引发剂,以 CuCl/bpy 为催化剂,分别引发 St 和 BA 进行 ATRP,得到了以聚二甲基硅氧烷为中间嵌段的 ABA 型嵌段共聚物。双官能聚二甲基硅氧烷大分子引发剂也可用两端为 Si—H 键的聚二甲基硅氧烷直接与对氯甲基苯乙烯反应得到。Matyjaszewski<sup>[45]</sup>等还报道用 2-溴异丁酸烯丙基酯代替上述的对氯甲基苯乙烯来合成大分子引发剂,以引发 MMA 的 ATRP。Pyun 等<sup>[46]</sup>首次用无机引发剂苄基氯功能化的环化硅氧烷和多面的低聚硅氧烷(POSS)来引发苯乙烯的 ATRP,而且进一步研究出包括单官能团的甲基丙烯酸基/苯乙烯基的 POSS 单体,并以此单体与甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯共聚产生指定结构的嵌段共聚物。

### 2.3 两亲嵌段共聚物

用两端含溴的聚乙二醇为大分子引发剂,引发苯乙烯的 ATRP 反应可得到三嵌段的两亲性聚合物<sup>[47]</sup>。Li 等<sup>[48]</sup>还合成了含糖链段的两亲性嵌段共聚物 P(St-b-GEA)[GEA 为丙烯酸(2- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基氧基)乙酯]。

## 3 其它活性聚合与 ATRP 间的转换

活性聚合间的相互转化是从分子水平对高分子进行设计的重要手段,它可以集各种聚合机理的特点于一体,弥补单一机理之不足,使不同聚合性质的单体能相互结合,得到单一聚合方法难于合成的嵌段共聚物。

### 3.1 阴离子聚合与 ATRP

刘峰等<sup>[49]</sup>由萘锂引发丁二烯聚合,用 $\alpha$ -甲基苯乙烯封端后,直接溴化;再以溴化产物为大分子引发剂分别引发丙烯酸酯类单体聚合,得到聚丁二烯与聚丙烯酸酯系列嵌段共聚物。与此同时,以正丁基锂为引发剂引发苯乙烯和丁二烯聚合,以环氧乙烷为封端剂,加入氯乙酰氯、三氯乙酰氯或 $\alpha$ -溴代异丁酰溴作为终止剂,合成出具有 $\alpha$ -氯(溴)代烷酰氧基的大分子引发剂,

后者引发乙烯基单体进行 ATRP, 合成了 P(St-*b*-MMA)、P(St-*b*-MA)等嵌段共聚物<sup>[50,51]</sup>。Winnik 等<sup>[52]</sup>则用 1-(9-菲基)-1-苯基乙烯或 1-(2-蒎基)-1-苯基乙烯将异丁基锂引发得到的活性聚异戊二烯阴离子封端, 然后再将其加入到过量的 $\alpha, \alpha'$ -二溴(或氯)对二甲苯溶液中, 使其末端进一步转化为苄基溴(或氯), 最后用它作为大分子引发剂引发 St 的 ATRP, 便可得到中间具有发光基团的嵌段共聚物。Hawker 等<sup>[53]</sup>发现烯类单体和 $\epsilon$ -己内酯可以分别在 2,2,2-三溴乙醇引发下活性聚合, 进而将两者结合起来, 先以 ATRP 机理在 2,2,2-三溴乙醇引发下, 制得单羟基封端聚苯乙烯, 此聚苯乙烯与三乙基铝在室温下反应 2.5h 后加入己内酯, 即得预定结构的苯乙烯和己内酯嵌段共聚物。反之, 也可先合成三溴端基的聚己内酯, 再以 CuBr/bpy 催化, 按 ATRP 历程制得己内酯和苯乙烯的嵌段共聚物。类似地, 运用一步离子型聚合, 两步 ATRP, 还制得了己内酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的 ABC 型三嵌段聚合物。此外, Hawker 等<sup>[53]</sup>用 2-羟基-1,1,1-三溴乙烷作引发剂, 在三乙基铝催化下利用羟基引发己内酯的阴离子开环聚合, 而在 NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 催化下用端基为-CBr<sub>3</sub>的聚己内酯引发 MMA 的 ATRP, 制得了 AB 型嵌段共聚物。

### 3.2 阳离子聚合与 ATRP

刘燕飞等<sup>[54]</sup>利用 ATRP 的反应产物使四氢呋喃(THF)或 2-甲基噁唑啉(OXZ)“原位”阳离子开环, 合成了 P(St-*b*-THF)、P(St-*b*-OXZ)等两嵌段共聚物。Matyjaszewski 等<sup>[55]</sup>以 1-PECl/SnCl<sub>4</sub> 为引发剂, 于-15 °C、*n*-Bu<sub>4</sub>NCl 存在下, 在二氯甲烷中进行了 St 的活性阳离子聚合, 得到了分子量分布为 1.17、端基含氯的聚苯乙烯; 然后将其作为大分子引发剂, 以 CuCl/dNbpy 为催化剂, 进行 St、MA 和 MMA 的原子转移自由基聚合, 得到嵌段共聚物。他们还用双官能引发剂进行了异丁烯的阳离子聚合, 然后用少量的 St 封端, 得到了 Cl-St-PIB-St-Cl<sup>[56]</sup>。进一步将其作为大分子引发剂, 在 CuCl/dNbpy 催化下, 分别进行了 St、MMA、MA 和丙烯酸异冰片酯的 ATRP 反应, 得到了一系列 ABA 型嵌段共聚物。Matyjaszewski 等<sup>[57]</sup>用 2-溴丙酰溴/AgOTf 为引发体系进行了四氢呋喃的阳离子开环聚合, 得到大分子引发剂, 然后在 CuBr/dNbpy 催化下进行 St、MMA 的 ATRP, 合成了两嵌段共聚物。Matyjaszewski 等<sup>[58]</sup>同时研究了活性开环易位聚合向 ATRP 的转换。首先以 Mo-(CHCPhMe<sub>2</sub>)(NAr)(O-*t*-Bu)<sub>2</sub>, (Ar = 2,6-二异丙基苯)为引发剂, 进行降冰片烯或二聚环戊二烯的活性开环易位聚合, 所得聚合物用对溴甲基苯甲醛进行处理, 得到端基为苄基溴的聚合物, 然后用它作为大分子引发剂, 进行 St 的 ATRP, 得到了嵌段共聚物。

## 4 非活性聚合与 ATRP 间的转换

### 4.1 传统自由基聚合与 ATRP

Bouterin 等<sup>[59]</sup>用过氧化苯甲酰作引发剂, 三氯甲烷为调节剂, 制得了端基为-CCl<sub>3</sub>的聚醋酸乙烯酯, 然后以此为引发剂进行了苯乙烯的 ATRP, 得到了苯乙烯与醋酸乙烯酯的嵌段共聚物。将聚醋酸乙烯酯醇解后, 便可得到两亲性嵌段共聚物。Paik 等<sup>[60]</sup>则采用功能引发剂先进行醋酸乙烯酯的常规自由基聚合, 得到末端为氯甲基苯的聚合物, 再将其作为 ATRP 的引发剂引发苯乙烯的聚合, 便可得到 AB 型两嵌段或 ABA 型三嵌段共聚物。此外, Paik 等<sup>[60]</sup>还用含有 2-溴异丁酸酯官能团的偶氮引发剂, 在低温下用 CuBr/N, N', N'', N'''-五甲基二乙撑三胺作催化剂, 进行了丙烯酸酯的 ATRP 得到了大分子型偶氮引发剂, 再用它引发醋酸乙烯酯的常规自由基聚合, 也能得到嵌段共聚物。

## 4.2 调聚反应与 ATRP

张永明<sup>[61]</sup>以卤代烷为调聚剂进行低活性单体醋酸乙烯酯自由基调聚,再以调聚产物为大分子引发剂,引发苯乙烯等单体聚合,制备了 P(VAc-b-St)。张兆斌等<sup>[62]</sup>以叔丁基过氧化物为引发剂,四氟二溴乙烷为调聚剂和溶剂,进行了偏氟乙烯的自由基调聚,制备了遥爪型溴封端聚偏氟乙烯。以此调聚产物为大分子引发剂,引发 St 的 ATRP,得到了 ABA 型三嵌段共聚物。

## 5 展望

ATRP 技术的出现开辟了活性聚合的新领域。ATRP 技术集自由基聚合与活性聚合的优点于一体,既可像自由基聚合那样进行本体、溶液、悬浮和乳液聚合,又可合成具有预定结构的聚合物,此外还有一个非常有用的特点,即不需要经过复杂的合成路线,因此具有十分广阔的应用前景。必须指出,ATRP 仍存在问题。目前的 ATRP 体系还不能有效地用于一些低活性单体,如乙烯、 $\alpha$ -烯烃、氯乙烯和醋酸乙烯酯等。由于丙烯酸类单体中的羧基能与 ATRP 体系中的催化剂——过渡金属卤化物(CuBr, CuCl)反应,并且使胺类配体质子化,导致催化剂中毒,因此无法直接用 ATRP 合成此类聚合物。可以预知,随着 ATRP 技术的发展,以上单体 ATRP 反应的成功将增加 ATRP 法合成嵌段共聚物的种类,简化合成工艺。此外,由于嵌段共聚物的独特性质,如能用 ATRP 方法合成具有商业价值的产品,必将推动 ATRP 的工业化。

## 参考文献

- [1] M W Weimer, J M J Frechet, I Gitsov. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1998, 36: 955~970.
- [2] K Matyjaszewski, K L Beers, A Kem et al. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1998, 36: 823~830.
- [3] S G Gaynor, K Matyjaszewski. Macromolecules, 1997, 30: 4241~4245.
- [4] T Fonagy, B Ivan, S M Zesztay. Macromol Rapid Commun., 1998, 19: 479.
- [5] X S Wang, N Luo, S K Ying. China Synth Rubber Ind., 1997, 20: 117.
- [6] 张士福, 罗宁, 应圣康. 1999, 25(6): 588~590.
- [7] J S Wang, D Greszta, K Matyjaszewski. Polym. Mater. Sci. Eng., 1995, 73: 416~417.
- [8] S G Gaynor, S Edelman, K Matyjaszewski. Macromolecules, 1996, 29: 1079~1081.
- [9] K Matyjaszewski, S G Gaynor, A Kalfan. Macromolecules, 1997, 30: 5192~5194.
- [10] J S Wang, K Matyjaszewski. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 5614~5615.
- [11] C Granel, P Dubois, R Jerome et al. Macromolecules, 1996, 29: 8576~8582.
- [12] R Kotani, M Kato, M Kamigaito et al. Macromolecules, 1996, 29: 6979~6982.
- [13] C Granel, P Dubois, R Jerome. Macromolecules, 1996, 29: 8576~8582.
- [14] X Zhang, K Matyjaszewski. Macromolecules, 1999, 32: 1763~1766.
- [15] 王晓松. 铜体系原子转移自由基聚合及其分子设计的研究(学位论文), 上海: 华东理工大学. 1998.
- [16] J Xia, T Johnson, S Gaynor et al. Macromolecules, 1999, 32: 4802~4805.
- [17] A Muhlebach, S G Gaynor, K Matyjaszewski. Macromolecules, 1998, 31: 6046~6052.
- [18] B Gao, X Chen, B Ivan et al. Polym Bull. 1997, 39(5): 559~565.
- [19] J S Wang, K Matyjaszewski. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 5614~5615.
- [20] 傅志峰, 石艳, 焦书科. 北京化工大学学报. 1999, 25(2): 16~21.
- [21] M Assebras, S Pasaval, A Polton. Macromol. Rapid. Commun., 1999, 20: 261~264.
- [22] 邹友恩, 邱志平, 庄荣传. 高分子学报, 1999, (2): 146~149.
- [23] 闫庆玲. 嵌段共聚物的合成(学位论文). 北京: 北京化工大学. 2000.
- [24] Y Kotam, M Kato, M Kamigaito. Macromolecules. 1996, 29: 6979~6982.
- [25] Z F Fu, Y Shi, S K Jiao. 合成橡胶工业. 1998, 21(6): 360.
- [26] D A Shipp, J L Wang, K Matyjaszewski. Macromolecules, 1998, 31: 8005~8008.
- [27] C Moineau, M Minel, P Teyssie. Macromolecules, 1999, 32: 8277~8282.
- [28] 傅志峰, 石艳, 焦书科. 高分子学报. 1999, (6): 692~696.
- [29] Z B Zhang, Z Q Shi, S K Ying. Polym. Prep., 1998, 39(2): 2820~2821.

- [30] H Li, Z B Zhang, C P Hu et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2003, 56,189~197.
- [31] Y Liu, L Wang, C Y Pan. *Macromolecules*, 1999, 32: 8301~8305.
- [32] J Xia, X Zhang, K Matyjaszewski. *Macromolecules*, 1999, 32: 3531.
- [33] X S Wang, N Luo, S K Ying. *China Synth. Rubber Ind.*, 1997, 20(2): 115 .
- [34] 王晓松, 罗 宁, 应圣康 等. *合成橡胶工业*. 1998, 21(3): 275~278.
- [35] S G Gaynor, K Matyjaszewski. *Macromolecules*, 1997, 30: 4241~4245.
- [36] K Jankova, X Chen, J Kops. *Macromolecules*, 1998, 31: 538~541.
- [37] K M Bednare, T Biedron, P Kubisa. *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, 20:59~65.
- [38] K Jankova, J Kops, X Chen.. *Macromol Rapid Commun.*, 1999, 20: 219~223.
- [39] P K Tsolakis, E G Koulour, J K Kallitsis. *Macromolecules*, 1999, 32: 9054~9058.
- [40] M R Leduc, W Hayes, J Frecher. *J. Polym. Sci., Part A Polym Chem.*, 1998, 36: 1~10.
- [41] M R Leduc, C J Hawker, J Frecher. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118:111~114.
- [42] Y Nakagawa, K Matyjaszewski. *Polym. Prep.*, 1996, 37(2): 270~271.
- [43] Y Nakagawa, P J Miller, K Matyjaszewski. *Polymer*, 1998 , 39: 5165~5170.
- [44] Y Nakagawa, P J Miller, C Pacis. *Polym. Prep.*, 1997, 38 (1): 701~702.
- [45] P J Miller, K Matyjaszewski. *Macromolecules*, 1999, 32: 8760~8767.
- [46] J Pyun, P J Miller, G Kicelbick. *Polym. Prep.*, 1999, 40(2): 454~455.
- [47] S Y Cheng, Z S Xu, J J Yuan et al. *J. Appl. Poly. Sci.*, 2000, 77(13): 2882~2888 .
- [48] Z C Li, Y L Liang, F M Li. *Chem. Commun.*, 1999, 16:1557~1558.
- [49] F Liu, B Liu, N Luo et al. *China Rubber Ind.*, 1998, 21: 303.
- [50] F Liu, S K Ying, N Luo et al. *Polym. Prep.*, 1999, 40:1032~1033.
- [51] 刘 兵, 刘 峰, 罗 宁 等. *高等学校化学学报*. 2000, 21: 484~487.
- [52] J D Tong, M A Winnk. *Macromolecules*, 2000, 33: 1482~1486.
- [53] C J Hawker, J L Hedrick, *Macromolecules*, 1998, 31: 213~219.
- [54] Y F Liu, X L Wan, S K Ying. *China Synth Rubber Ind.*, 1998, 21:305.
- [55] S Coca, K Matyjaszewski. *Macromolecules*, 1997, 30: 2808~2810.
- [56] S Coca, K Matyjaszewski. *J. Polym. Sci., Part A :Polym. Chem.*, 1997, 35: 3595~3061.
- [57] A Kajiwar, K Matyjaszewski. *Macromolecules*, 1998, 31: 3489~3493.
- [58] J Cocas, H J Paik, K Matyjaszewski. *Macromolecules*, 1997, 30: 6513~6516.
- [59] M Destaras, B Boutevin. *Polym. Prep.*, 1999, 40(1): 407~408.
- [60] H J Paik, M Teodorescu, J Xia. *Macromolecules*, 1999, 32: 7023~7031.
- [61] Y M Zhang, N Luo, S K Ying, *China Synthesis Rubber Ind.*, 1997, 20: 314.
- [62] Z B Zhang, S K Ying, Z Q Shi. *Polymer*, 1999, 40(5): 1341~1345.