

技术进展

原子转移自由基聚合的研究新进展 ——AGET ATRP

王银豪, 蒋学, 黄丹

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要:原子转移自由基聚合(ATRP)是目前高分子化学领域的研究重点之一, AGET ATRP 又是在传统 ATRP 基础上衍生出的一种摒弃 ATRP 一些缺点的新型活性/可控聚合方法。重点介绍了 AGET ATRP 反应的机理、引发体系、催化体系、还原剂、反应介质及反应条件, 以及对 AGET ATRP 技术的前景与展望。

关键词:原子转移自由基聚合; AGET ATRP; 还原剂; 研究进展

中图分类号: TQ316.322

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)01-0015-05

Latest advances in research of atom transfer radical polymerization: Activators generated by electron transfer ATRP

WANG Yin-hao, JIANG Xue, HUANG Dan

(Key Laboratory of Eco-Textiles of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Atom Transfer Radical Polymerization(ATRP) is one of the most active fields in polymer science, and AGET ATRP is derived on the basis of ATRP, having taken away some shortcomings of ATRP. In this paper, the mechanism, initiators, catalyst systems, reducing agents, polymerization mediums and conditions of AGET ATRP are introduced, the prospect of AGET ATRP is also discussed.

Key words: ATRP; AGET ATRP; reducing agent; research progress

合成具有明确化学组成和结构的高分子化合物,一直是高分子化学领域的主要研究方向之一,其中最有效的方法就是自由基聚合。但传统的自由基聚合由于存在增长链自由基的双分子偶合或歧化终止,导致聚合产物分子质量及其分布、链段序列难以控制,因而具有很大的局限性,主要表现在:不能有效控制分子质量和分子质量分布、端基官能团、大分子的拓扑结构。而且传统的自由基聚合活性化的困难在于:一旦引发之后,对自由基缺乏有力的控制手段,大量存在的自由基不断地发生链转移和双基终止。所以必须寻找出一种能有效克服上述缺点的新的聚合方法。

原子转移自由基聚合(ATRP)正是在这种情况下孕育而生的^[1]。ATRP 反应是利用过渡金属可逆的氧化还原作用来实现的。过渡金属化合物 M_n 通过氧化还原反应从有机卤化物“提取”卤原子,产生氧化物种 $M_n^{n+1}X$ 和自由基 $R\cdot$ 。接着自由基 $R\cdot$ 和烯

炔类单体 M 反应,生成自由基 $R-M\cdot$ 。 $R-M\cdot$ 与 $M_n^{n+1}X$ 反应,得到目标产物 $R-M-X$,同时过渡金属被还原为 M_n^n ,可以再次引发新一轮的反应。由 M_n^n/M_n^{n+1} 催化的氧化还原过程,能使体系有效地保持一个很低的自由基浓度,从而大大减少自由基间的终止反应。

但是由于传统的 ATRP 反应中催化剂对空气中的 O_2 及水汽较为敏感,所以 ATRP 实验中对 O_2 和水有着严格的要求。基于此,Matyjaszewski 等^[2]在 1997 年就发现:如果在正常的 ATRP 聚合体系中加入适量的铜粉, Cu^{II} 通过与 Cu^0 之间的电子转移再生为 Cu^I ,使“休眠种”向生成“活性种”的方向移动,聚合速率获得显著提高。尽管合成出来的高聚物分布略微变宽,但仍可获得分子质量可控、分布较窄的聚合产物。Matyjaszewski 将这种新型的 ATRP 聚合法定义为 AGET ATRP。

收稿日期:2009-09-08

基金项目:江南大学自主科研项目(JUSRP10902)

作者简介:王银豪(1985-),男,硕士生;蒋学(1976-),男,副教授,硕士生导师,主要从事功能高分子材料与高分子助剂的研究,通讯联系人, xue.jiang@163.com。

1 AGET ATRP 反应机理

2005 年, Min 等^[3]提出了通过电子转移反应产生的催化剂来进行原子转移自由基聚合, 即 AGET ATRP。此种原子转移自由基聚合以烷基卤化物 $R-X$ 为引发剂, 以氧化态的过渡金属络合物为催化剂前驱体, 然后加入还原剂与氧化态的过渡金属反应来产生 ATRP 所需催化剂。接下来的反应机理基本同普通 ATRP 的机理, 其反应机理如图 1 所示。

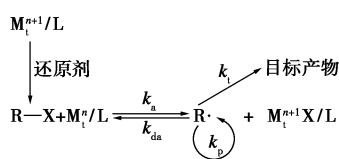


图 1 AGET ATRP 反应机理

首先是高价态过渡金属络合体系在还原剂的作用下, 被还原成低价的金属络合体系(即催化体系), 过渡金属化合物 M^n 通过氧化过程从有机卤化物“提取”卤原子, 产生氧化物种 $M^{n+1}X$ 和自由基 $R\cdot$ 。接着自由基 $R\cdot$ 和烯烃 M 反应, 生成自由基 $R-M\cdot$ 。 $R-M\cdot$ 与 $M^{n+1}X$ 反应, 得到目标产物 $R-M-X$, 同时过渡金属被还原为 M^n , 可以再次引发新一轮的反应。由 M^n/M^{n+1} 催化的氧化还原过程, 能使体系有效地保持一个很低的自由基浓度, 从而大大减少自由基间的终止反应。

2 AGET ATRP 研究现状

如今国内外关于 AGET ATRP 的研究主要集中在引发剂、催化剂、配体、还原剂的选择以及反应条件等方面。

2.1 引发剂

在 AGET ATRP 实验中, 引发剂的选择与传统的 ATRP 引发剂基本一样, 主要采用端基带卤原子的烷烃, 其中使用最为广泛的是与单体结构相似的烷基卤引发剂^[4]。

采用不同烷基卤原子的引发剂对聚合有一定的影响。Tan 等^[5]在低温、非极性溶剂中进行 AGET ATRP 实验, 发现采用烷基氯作引发剂合成出来的高聚物多分散指数较小, 聚合反应可控性好; 对比发现采用烷基溴作引发剂得到的高聚物多分散指数较大, 聚合反应的可控性相对较差。

引发剂的种类影响 AGET ATRP 反应可控性。Xue 等^[6]采用 4 种不同的引发剂进行 AGET ATRP 实验, 结果发现: 采用 2-溴异丁酸乙酯 (EBriB)、2-溴丙酸甲酯 (MBP)、2-溴丙腈 (BPN)、1-溴乙基苯 (PEBr) 作引发剂时, 实验均满足自由基聚合, 对比发现 BPN 引发效率高于 MBP; 而采用 PEBr 作引发剂时, 合成的高聚物分子质量明显大于理论分子质量, 表明引发效率低, 单体的转化率较小。Xue 等^[7]还研究了在溴化铁/二苯基-2-吡啶膦 ($FeBr_3/DPPE$) 催化体系中, 不同引发剂与甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 的聚合关系, 结果表明: 采用预定的 5 种引发剂后, 反应均满足活性聚合特点, 即单体聚合与单体的浓度满足线性关系。通过对比实验数据可以发现, 采用 BPN 作引发剂时, 引发速率最快, 分子质量与理论值最接近, 而且合成的共聚物多分散指数最小。对比表明, BPN 更适合作此体系引发剂。

新型引发剂的使用对 AGET ATRP 有着积极的作用。Stoffelbach 等^[8]利用新型引发剂, 通过微乳液聚合得到结构可控的高聚物, 其中引发剂又起到表面活性剂作用来稳定乳液, 减少了体系中的组成, 合成出的超细聚合物粒子, 其乳液固含量最高可达到 25%。

2.2 催化体系

AGET ATRP 反应的催化体系由催化剂和配体组成, 其在聚合反应中起到举足轻重的作用^[9]。传统的 ATRP 催化剂为低价态的金属卤化物, 其在氧气或水汽存在下不稳定, 卤化物易失活从而导致催化体系失效; 而 AGET ATRP 反应使用高氧化态的金属卤化物作催化剂, 能大大降低卤化物失活引起反应失败的几率。

(上接第 14 页)

- [14] 马成伟, 等. 生物转化法生产 2,3-丁二醇的研究[J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(15): 15-18.
- [15] Olson B H, Johnson M J. The production of 2,3-butanediol by *Aerobacter aerogenes*[J]. J Bacterial, 1948, 55: 209-222.
- [16] Zeng A P, et al. Production of 2,3-butanediol in a membrane bioreactor with cell recycle[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1991, 34: 463-468.
- [17] Afschar A S, et al. The production of 2,3-butanediol by fermentation of high test molasses[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1991, 34(5): 582-585.

- [18] Feng Yanqing, Xia Liming. 2,3-Butanediol Production by *Klebsiella oxytoca* ZU-03 fermentation on xylose[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2009, 29(1): 103-106.
- [19] Ding Xinghong, Xia Liming. Key factors affecting xylitol fermentation from hemicellulosic hydrolysate by *Candida sp.* Zu-04[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2007, 41(4): 683-687.
- [20] Ding Xinghong, Xia Liming. Effect of aeration rate on production of xylitol from corn cob hemicellulosic hydrolysate[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2006, 133: 263-270. ■

配体也是 AGET ATRP 体系中受瞩目的对象之一,它具有稳定过渡金属和增加催化剂溶解性的性能。最早在 AGET ATRP 反应中使用的配位剂为联二吡啶(bpy),但是由它组成的催化体系是非均相体系,且所需催化剂的用量较大,引发效率不高,产物的分子质量分布也比较宽^[10]。

催化剂的用量影响 AGET ATRP 的可控性。Tan 等^[5]主要研究了催化剂用量的影响,结果表明:随着催化剂用量增多至一定量时,丙烯酰胺(Aam)的聚合反应可控性最好。Bai 等^[11]探讨了铁催化剂用量对苯乙烯本体聚合的影响,结果表明:在一定用量下,随着催化剂用量的增加,单体的转化率逐渐降低,同时催化剂的多分散指数较低,符合活性聚合特点。Zhang 等^[12]使用 Fe^{3+} 作为催化剂,在 O_2 存在的条件下,采用 AGET ATRP 反应通过还原剂维生素 C (VC)将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,利用 Fe^{2+} 起到催化作用。发现由 Fe^{3+} 作催化剂合成出来的共聚物的分子质量与理论相接近,同时多分散指数较小。

不同种类的配体对催化剂的稳定作用有所不同。Jung^[13]研究发现,在本体聚合中,TPMA 配体对催化剂的活性强于 bpy 配体,在 60°C 、相同反应条件下,在 $\text{CuCl}_2/\text{TPMA}$ 催化体系与 CuCl_2/bpy 催化体系中,两者的聚合速率相似,均能生成结构可控的高聚物,同时多分散系数较小;但以 bpy 作配体时,单体的转化率较低,造成上述现象的原因可能是由于配体中配位氮的杂化状态不同以及空间拥挤程度不同所致。TPMA 中的 N 是 sp^3 杂化,而 bpy 中的 N 是 sp^2 杂化,显然 sp^3 杂化轨道的孤对电子易与中心金属离子络合,使得反应速率加快,提高单体的转化率。Xue^[7]研究了双齿膦配体的影响,发现双齿膦配体同样可以起到很好的稳定作用。

研究发现,在 ATRP 聚合实验中研究较多的是三苯基膦配体,而关于双齿膦配体的研究比较少。笔者所在课题组研究 4 种不同的配体:三丁基膦(TBP)、亚膦酸三甲酯(TMP)、三苯基膦(TPP)和 DPPP 对实验结果的影响。结果发现,采用这 4 种配体所组成的 FeBr_3 催化体系,单体的转化率较高,分子质量与理论值差异较小,多分散指数也相对较小。但通过分析发现使用 TBP 作配体时,其单体的聚合速率最快;而用 DPPP 作配体时,单体的聚合速率最慢。

文献关于催化体系的研究讨论已不局限于传统的催化体系,在 AGET ATRP 实验中主要是新型金属卤化物^[14]的选择以及廉价的氮、膦配体^[15]的开发。

2.3 还原剂

AGET ATRP 反应中还原剂能还原高价金属盐,使高价金属盐被还原成低价态,结合配体发挥催化作用。

Tan^[5]采用 VC 和葡萄糖(Glu)作为还原剂,引发丙烯酰胺在水溶液中发生微乳液聚合。通过实验发现:VC 是一种水溶性较好的还原剂,使用 VC 作还原剂得到的 AGET ATRP 动力学曲线符合一次线性关系,且高聚物的多分散指数较小。对比不同实验发现,低温下选择 VC 作还原剂、高温下选择 Glu 作还原剂得到的 AGET ATRP 动力学曲线较好地符合一次线性关系。究其原因因为 Glu 中起还原作用的醛基活化温度较高,高温下 Glu 才显示出较好的还原效果。Jung^[16]研究了还原剂用量对 AGET ATRP 的影响。增加还原剂的用量会加快反应速率,使稳定的 Cu^{2+} 转化为 Cu^+ ,进而提高反应速率,同时反应还满足自由基聚合特点。另外 2-乙基己酸亚锡^[3]、乙胺^[17]及酚类^[18](如甲氧基苯酚)等,均可以起到很好的还原高价金属离子的作用。

还原剂的选择是 AGET ATRP 反应的研究重点,目前对新型还原剂的探索还处在研究阶段,所以选择廉价同时又有较强还原能力的还原剂是实验研究的重点。

2.4 反应条件分析

2.4.1 二氧化碳

在传统的 ATRP 反应体系中,必须严格除去 O_2 ,否则催化剂会被空气氧化导致失活,阻碍反应的进行。但是在反应体系中 O_2 较难除去,而 AGET ATRP 反应对体系中 O_2 要求不高,所以采用 AGET ATRP 反应是较好的选择。向反应体系中加入还原剂时,一部分还原剂使高价金属盐还原成低价金属盐,另一部分还原剂与空气中的 O_2 作用,发挥除去反应体系中 O_2 的作用,使 AGET ATRP 反应可以进行,所以体系中少量 O_2 的存在对实验结果影响较小。

Matyjaszewski 等^[19]发现,尽管存在 O_2 会与催化剂反应,阻碍自由基聚合,但是在还原剂的存在下,又会使高价稳定的金属离子转化为活性金属离子,从而使反应得到延续。Min^[20]研究了在没有 O_2 和有 O_2 存在下 AGET ATRP 反应的特征,结果发现:尽管在 O_2 存在下,单体的反应速率减慢,但是反应还是会满足活性聚合特点的,而且聚合物的多分散指数也较低。

在 AGET ATRP 实验中,微量 O_2 的存在对实验影响较小,反应还是满足自由基聚合的可控性条件,

聚合物的多分散性指数较小。所以只要在允许的 O_2 含量下,可以进行 AGET ATRP 反应。

2.4.2 温度

在 AGET ATRP 反应中,温度影响聚合反应的速率。低温条件下,单体的聚合速率较低,相同反应时间下单体的转化率较低,所以低温不利用反应的进行;而若温度过高,会导致反应速率过快,使反应失去活性聚合特点,导致聚合反应不可控。Jung 等^[21]研究了 50、60、70℃ 下 AGET ATRP 的聚合特点,结果发现:温度升高能加快聚合反应速率,达到相同转化率所需要的时间较少,而且聚合物的多分散指数也较小,符合活性聚合特点。Xue 等^[7]也研究了温度的变化对活性聚合影响的特点,发现了同样现象。

AGET ATRP 中关于温度的研究较少,其原因主要还是在于 AGET ATRP 反应能在较大温度范围内发生聚合,对温度的敏感性较小,温度不是影响聚合反应的主要因素。

2.4.3 溶剂极性

选择新型的 AGET ATRP 反应溶剂主要是选择在廉价的溶剂中进行,特别是选择能够在水相乳液中进行 AGET ATRP 聚合。与本体聚合及在其他溶剂中进行的溶液聚合相比,以廉价易得的水为介质,反应体系传热系数高,反应速度快,体系黏度低,后处理简单,成本将大为降低。

另外关于 AGET ATRP 反应体系的研究还主要集中在溶剂的极性选择上,但是溶剂极性强弱对反应能否顺利进行影响也较大。Xue 等^[6]研究了甲基丙烯酸甲酯(MMA)在极性和非极性溶液的聚合反应,结果发现:MMA 在极性溶剂中的反应速率较快,这主要是由于增加溶液的极性影响了催化剂的溶解性,同时能产生较高的活性;而且极性溶剂有利用形成均一体系,尽管在极性溶剂中,多分散指数会略微增加,但是不影响活性聚合的特点。分析发现,溶剂的极性对 AGET ATRP 反应的影响很大:溶剂的极性越大,AGET ATRP 反应速度越高,单体可聚合的温度越低,有些单体在室温下就可以发生聚合反应。极性对 AGET ATRP 反应的影响可以从热力学或动力学的角度来解释:从热力学讲,极性大,降低了碳卤键断裂的活化能,从而提高了 AGET ATRP 反应中的活性物种浓度;从动力学讲,极性大,使金属络合盐的不稳定平衡常数增大,一价金属离子浓度增大,为维持 AGET ATRP 反应中的氧化还原平衡,二价金属离子的浓度必然增大,造成活性物种浓度增大。所以文献中均选用极性溶剂作为 AGET ATRP 反应

溶剂。

2.4.4 其他因素

除了以上因素对实验的结果影响较大之外,反应时间、引发剂聚合度等因素均会影响 AGET ATRP 反应。

Jung 等^[22]研究了反应时间对单体聚合度的影响:随着反应时间的增加,单体的转化率随之增加,聚合度也相应提高;当转化率达到一定程度时,再增加反应时间,对单体的聚合度影响不大。Jung 等^[23]还研究了大分子引发剂聚合度的不同对 AGET ATRP 反应速率及转化率的影响,对比了 PEO₂₀₀₀-Br 和 PEO₅₀₀₀-Br 2 种大分子引发剂,发现采用聚合度较小的大分子引发剂时,所得的聚合物多分散系数较小,反应可控性较好。

笔者所在课题组利用在乳液体系中,氮气保护下加入还原剂、高价催化剂、配体,引发疏水性单体 M 发生 AGET ATRP 反应,得到聚合物乳液。首先对得到的聚合产物进行表征,然后对反应条件及反应组分用量进行对比,并对反应历程进行动力学分析,看其是否符合动力学曲线。得到的 M 聚合物再次引发亲水性单体 N 发生聚合,得到双亲性聚合物 PM-b-PN。接下来对合成的共聚物进行性能分析,探讨聚合物中疏水性单体 M 和亲水性单体 N 的含量对棉织物的吸附能力;共聚物对不同种类颜料的吸附及稳定性能,寻找出两单体最佳配比及聚合度,能同时对棉织物及颜料有较好的吸附稳定性能,最后把此聚合物用作涂料印花粘合剂;经实验,测试印花后的织物的各项牢度及织物手感、KES 风格仪等性能,然后与传统印花粘合剂对比,找寻出用此方法合成粘合剂的优缺点。

3 总结与展望

ATRP 反应的缺点是反应体系对 O_2 及水要求高,催化剂活性不高且用量较大,金属盐作催化剂对环境保护不利。而采用 AGET ATRP 新型的 ATRP 反应体系,能显著减少过渡金属络合物的用量;而且由于还原剂的存在,微量的 O_2 对反应不会造成影响,因此这种方法特别适合于水相及微乳液聚合体系^[24-25]。另外,由于还原剂不会分解产生自由基,因此利用这种体系可以制备纯净的嵌段共聚物,比传统自由基聚合体系优越。

即使实现工业化还需要一段时间,AGET ATRP 技术研究仍然是今后高分子化学领域最有前途的研究课题。采用 AGET ATRP 技术可有效地对聚合物

的分子结构进行设计,制备出各种不同性能的新型聚合物材料。它可以通过分子设计制得多种具有不同拓扑结构(线形、梳状、网状、星形、树枝状)、不同组成和不同功能化的聚合物及有机/无机杂化材料^[26-27]。与传统活性聚合技术相比,它具有单体覆盖面广、聚合条件温和、易于实现工业化等显著优点,此技术将成为合成新型高分子材料的一个新方向。其产品在高性能粘合剂、分散剂、表面活性剂、热塑性弹性体、绿色化学品及电子信息材料等高新技术领域都具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Matyjaszewski K, Graynor S, Wang J S. Controlled radical polymerizations: The use of alkyl iodides in relevance of the "coordination-insertion" ring-opening polymerization[J]. *Adv Polym Sci*, 1999, 147: 1 - 59.
- [2] Matyjaszewski K, Coca S, Scott G, *et al.* Zerovalent metals in controlled/"living" radical polymerization[J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 7348 - 7350.
- [3] Min K, Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization in miniemulsion[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 8131 - 8134.
- [4] Yu Q, Zeng F Q, Zhu S P. Atom transfer radical polymerization of poly(ethylene glycol) dimethacrylate [J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 1612 - 1618.
- [5] Tan Y, Yang Q B, Sheng D K, *et al.* AGET ATRP of acrylamide in aqueous media[J]. *e-Polymers*, 2008, 25: 1 - 7.
- [6] Xue Z G, Yoon S Y, Noh S K, *et al.* Click thiol-ene reactions: Rapid and efficient chemistry for materials synthesis[J]. *Polymer Preprints*, 2008, 49: 155 - 156.
- [7] Xue Z G, He D, Noh S K, *et al.* Iron(III)-mediated atom transfer radical polymerization in the absence of any additives[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 2949 - 2957.
- [8] Stoffelbach F, Griffete N, Bui C, *et al.* Use of a simple surface-active initiator in controlled/living free-radical miniemulsion polymerization under AGET and ARGET ATRP conditions[J]. *Chem Commun*, 2008, 39: 4807 - 4809.
- [9] Pintauer T, Matyjaszewski K. Atom transfer radical addition and polymerization reactions catalyzed by ppm amounts of copper complexes[J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 1087 - 1097.
- [10] Min K, Gao H, Matyjaszewski K. Preparation of homopolymers and block copolymers in miniemulsion by ATRP using activators generated by electron transfer (AGET)[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 3825 - 3830.
- [11] Bai L J, Zhang L F, Zhu J, *et al.* Iron(III)-mediated AGET ATRP of styrene using tris(3,6-dioxahexyl)amine as a ligand[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 2002 - 2008.
- [12] Zhang L F, Cheng Z P, Tang F, *et al.* Iron(III)-mediated ATRP of methyl methacrylate using activators generated by electron transfer[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2008, 209: 1705 - 1713.
- [13] Jung K O, Matyjaszewski K. Synthesis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) in protic media through atom transfer radical polymerization using activators generated by electron transfer[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 3787 - 3796.
- [14] Reilly R K, Gibson V C, White A J P, *et al.* Design of highly active iron-based catalysts for atom transfer radical polymerization: Tridentate salicylaldehyde ligands affording near ideal nernstian behavior[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 8450 - 8451.
- [15] Hong S C, Shin K E, Noh S K, *et al.* Cu catalyst system with phosphorous-containing bidentate ligand for living radical polymerization of MMA[J]. *Macromol Res*, 2005, 13: 391 - 396.
- [16] Jung K O, Dong H C, Zhang R, *et al.* Preparation of nanoparticles of double-hydrophilic PEO-PHEMA block copolymers by AGET ATRP in inverse miniemulsion[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, 45: 4764 - 4772.
- [17] Matyjaszewski K, Coca S, Gaynor S G, *et al.* Controlled radical polymerization in the presence of oxygen[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 5967 - 5969.
- [18] Gnanou Y, Hizal G. Effect of phenol and derivatives on atom transfer radical polymerization in the presence of air[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 42: 351 - 359.
- [19] Matyjaszewski K, Dong H, Jakubowski W, *et al.* Grafting from surfaces for "Everyone": ARGET ATRP in the presence of air[J]. *Langmuir*, 2007, 23: 4528 - 4531.
- [20] Min K, Jakubowski W, Matyjaszewski K. AGET ATRP in the presence of air in miniemulsion and in bulk[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 594 - 598.
- [21] Jung K O, Fabien P, Matyjaszewski K. Synthesis of kdp nanocrystals in micellar solutions of block copolymers of poly(styrene) and poly(oxyethylene)[J]. *Polymer Preprints*, 2006, 47: 464 - 465.
- [22] Jung K O, Perineau F, Charleux B, *et al.* AGET ATRP in water and inverse miniemulsion: A facile route for preparation of high-molecular-weight biocompatible brush-like polymers[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 1771 - 1781.
- [23] Jung K O, Perineau F, Matyjaszewski K. Preparation of nanoparticles of well-controlled water-soluble homopolymers and block copolymers using an inverse miniemulsion ATRP[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 8003 - 8010.
- [24] Min K, Gao H, Matyjaszewski K. Use of ascorbic acid as reducing agent for synthesis of well-defined polymers by ARGET ATRP[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 1789 - 1791.
- [25] Jung K O, Tang C, Gao H, *et al.* Inverse miniemulsion ATRP: A new method for synthesis and functionalization of well-defined water-soluble/cross-linked polymeric particles[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 5578 - 5584.
- [26] Bencherif S A, Siegwart D J, *et al.* Nanostructured hybrid hydrogels prepared by a combination of atom transfer radical polymerization and free radical polymerization[J]. *Biomaterials*, 2009, 30: 5270 - 5278.
- [27] Kitayama Y, Yorizane M, Kagawa Y, *et al.* Preparation of onion-like multilayered particles comprising mainly poly-(iso-butyl methacrylate)-block-polystyrene by two-step AGET ATRP[J]. *Polymer*, 2009, 50: 3182 - 3187. ■