

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.027

## 单电子转移活性自由基聚合研究进展

马立群<sup>1</sup>,李爽<sup>1,2</sup>,王雅珍<sup>1,2</sup>,姜圣悦<sup>2</sup>,张雪泽<sup>2</sup>

(1. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院,黑龙江齐齐哈尔 161006; 2. 黑龙江省聚合物基复合材料重点实验室,黑龙江齐齐哈尔 161006)

**摘要:**单电子转移活性自由基聚合 (SET-LRP) 具有单体适用范围广泛、反应条件温和、对氧气不敏感、反应速率快、催化剂用量少且易分离等优点,因此与其他活性自由基聚合相比具有更广阔的研究前景和应用价值。重点介绍了 SET-LRP 的研究现状,并与原子转移活性自由基聚合进行对比,从反应机理、反应体系 (包括单体、引发剂、溶剂、催化剂及配体) 和目前的应用等方面对 SET-LRP 进行综述。并指出探索更加高效的催化体系是 SET-LRP 实现工业化的基础,在生物学和医学领域的应用也会成为未来 SET-LRP 的研究热点之一。

**关键词:**单电子转移活性自由基聚合; 反应机理; 催化剂; 原子转移自由基聚合; 研究进展

**中图分类号:** O631.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0137-04

### Research Progress of Single Electron Transfer Living Radical Polymerization

Ma Liqun<sup>1</sup>, Li Shuang<sup>1,2</sup>, Wang Yazhen<sup>1,2</sup>, Jiang Shengyue<sup>2</sup>, Zhang Xueze<sup>2</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

2. Key Laboratory of Polymer-Matrix Composites in Heilongjiang Province, Qiqihar 161006, China)

**Abstract:** Single electron transfer living radical polymerization (SET-LRP) has a wide range of monomer, reaction condition is mild, with few catalysts and easy to separate, it can be carried out under the condition of low oxygen content, the rate of reaction is fast and so on. So, it has a wider research prospect and application value than other kinds of living radical polymerization. The recent research situation of SET-LRP was mainly discussed. Comparing SET-LRP with atom transfer radical polymerization (ATRP), the involved mechanism in SET-LRP and the types of monomers, solvents, catalysts, initiators as well as ligand suitable for such kinds of polymerization has been also discussed in detail. In addition, the application of this single electron transfer living radical polymerization was presented. It was pointed out that exploring a more efficient catalytic system is the foundation for industrialization of SET-LRP. Applications in biology and medicine will also become one of the hotspots of SET-LRP research in the future.

**Keywords:** single electron transfer living radical polymerization; reaction mechanism; catalyst; atom transfer radical polymerization; research progress

活性自由基聚合作为活性聚合反应的一种,具有聚合物分子量可控、分子量分布较窄、可实现端基官能化、能够得到立体结构聚合物 (梳型、星型高分子) 等优点,是实现分子设计、合成功能性聚合物的重要手段。自 20 世纪 90 年代以来,随着人们对活性自由基聚合研究的逐步深入,其逐步分化为三种可控活性自由基聚合 (CRP),分别为由 M. K. Georges 等<sup>[1]</sup>报道的氮氧自由基聚合 (NMRP)、由 J. Chiefari 等<sup>[2-3]</sup>报道的可逆加成-断裂链转移聚合 (RAFT) 和由 K.

Matyjaszewski<sup>[4-5]</sup>, T. Ando<sup>[6]</sup> 和 V. Percec 等<sup>[7]</sup>报道的原子转移自由基聚合 (ATRP)。在以上三种活性自由基聚合方法中,ATRP 的研究最为深入。但是,一些非活性单体如氯乙烯 (VC)、乙酸乙烯酯 (VAC) 等目前尚不能用 ATRP 法进行聚合。另外,ATRP 反应的催化剂为过渡金属盐类,在反应过程中催化剂用量较大,而且在空气中容易发生氧化反应不易保存,反应结束后催化剂不易脱除<sup>[8]</sup>,这一系列问题限制了 ATRP 的广泛应用。早在 20 世纪八十年代,人们就发现

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (21376127, U1162123), 齐齐哈尔市科技厅面上项目 (GYGG-201210), 植物性食品加工技术特色学科专项 (YSTSXX201860), 齐齐哈尔大学研究生创新科研项目 (YJSCX2018-ZD07)

**通讯作者:** 王雅珍, 教授, 硕士生导师, 主要从事酸性可染腈纶改性研究 E-mail: wyz6166@163.com

**收稿日期:** 2018-08-01

**引用格式:** 马立群, 李爽, 王雅珍, 等. 单电子转移活性自由基聚合的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(10):137-140.

Ma Liqun, Li Shuang, Wang Yazhen, et al. Research progress of single electron transfer living radical polymerization[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):137-140.

了  $\text{CuX/L}$  在一些强极性溶剂中表现出一定的不稳定性,会发生歧化反应,生成  $\text{Cu(0)}$  和  $\text{CuX}_2/\text{L}$  [9]。V. Percec 等 [10] 利用这一原理,提出了 SET-LRP 的概念。与传统的活性自由基聚合相比,SET-LRP 具有更高的活性(低活性的 VC 也可以用该方法实现聚合),可在室温或更低温度下进行,采用  $\text{Cu(0)}$  为催化剂,催化剂用量少且易与产物分离 [11],所得聚合物中铜离子含量少,对产物颜色影响较小,因此具有十分广阔的发展空间和工业化前景。

## 1 SET-LRP 的反应机理

SET-LRP 的反应机理与 ATRP 十分相似,均涉及休眠种和活性种的动态平衡过程。如图 1 所示,  $\text{Cu(0)}$  与含卤素原子的引发剂  $\text{R-X}$  发生氧化还原反应,夺取引发剂分子的卤素原子,自身氧化为  $\text{CuX/L}$ 。引发剂  $\text{R-X}$  被还原为初级自由基  $\text{P}\cdot$  后,单体在初级自由基上不断加成形成链自由基。与此同时,  $\text{CuX/L}$  也在溶剂化作用和配体的作用下迅速发生歧化反应,生成  $\text{Cu(0)}$  和钝化剂  $\text{CuX}_2/\text{L}$ ,钝化剂  $\text{CuX}_2/\text{L}$  与链自由基  $\text{P}_n\cdot$  发生氧化还原反应生成稳定的休眠种  $\text{P}_n\text{-X}$ ,并产生  $\text{CuX/L}$ 。此外,需要说明的是,少量的  $\text{CuX/L}$  既可以与增长自由基反应,将  $\text{P}_n\cdot$  终止为有一定聚合度的大分子引发剂 ( $\text{P}_n\text{-X}$ ),还可以将  $\text{R-X}$  或  $\text{P}_n\text{-X}$  催化均裂为增长自由基,自身转变为氧化态的铜离子;增长自由基  $\text{P}_n\cdot$  不仅可以与  $\text{CuX/L}$  发生氧化还原反应形成休眠种,还可以像 ATRP 中的失活反应一样,与  $\text{CuX}_2$  发生链终止。 $\text{CuX/L}$  歧化产生的  $\text{Cu(0)}$  又能够继续催化聚合反应,如此循环可以使自由基的浓度维持在较低的水平,达到可控聚合的目的。

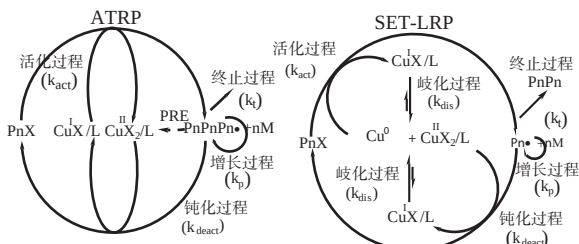


图1 ATRP(左)和 SET-LRP(右)机理图

从宏观上看,SET-LRP 与 ATRP 的差别仅在于所使用的催化剂不同,SET-LRP 多数用单质铜作催化剂,而 ATRP 所用的催化剂为  $\text{CuX}$ 。但实际上,两种聚合方式最本质的差别在于活化过程的不同。在 SET-LRP 的催化循环过程中,发生的是  $\text{Cu(0)}$  原子的外层电子转移 (OSET) 异裂过程 [12]。如图 2 所示,  $\text{Cu(0)}$  和  $\text{P}_n\text{-X}$  氧化还原产生的瞬时中间体—阴离子自由基  $[\text{P}_n\text{-X}]^{\cdot-}$ ,迅速异裂为自由基  $\text{P}_n\cdot$  和阴离子  $\text{X}^-$ ,阴离子  $\text{X}^-$  和  $\text{Cu}^+/\text{L}$  结合成  $\text{CuX/L}$ ,从而进入循环过程。而 ATRP 发生的是  $\text{Cu}$  原子的内层电子转移 (ISET) 均裂过程,无瞬时中间体,  $\text{CuX/L}$  直接与引发剂发生氧化还原反应生成  $\text{CuX}_2$  和  $\text{P}_n\cdot$ 。由于 OSET 的活化能显著低于 ISET,

所以 SET-LRP 链引发过程比 ATRP 更快。低活化能也是 SET-LRP 可在室温或更低温度下进行反应的原因。

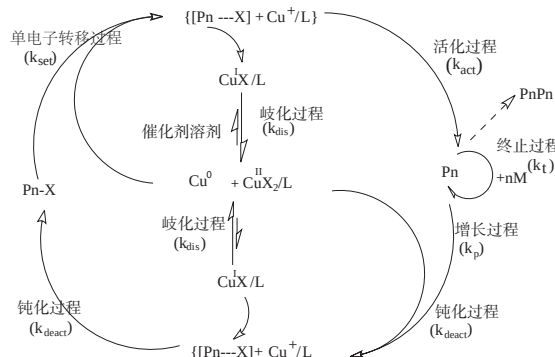


图2 SET-LRP 催化循环过程机理图

## 2 SET-LRP 的反应体系

### 2.1 适用于 SET-LRP 的单体

SET-LRP 所适用的单体范围非常广泛。最早用于 SET-LRP 的单体是丙烯酸酯类 [13] (丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等)。近年来陆续报道了酰胺类、苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯等作为单体而进行的 SET-LRP 反应 [14-15]。

巩桂芬等 [16] 用 SET-LRP 方法以丙烯酸甲酯为单体合成了聚丙烯酸甲酯 (PMA),并将其接枝于纳米纤维素表面,对纳米纤维素进行了改性,实验结果表明,接枝了 PMA 后,纳米纤维素的分散性和在水中的稳定性均有显著提高。杨凌雪等 [17] 以丙烯酰胺为单体,制备了丙烯酰胺三元星型聚合物,所得产物分子量高达 227 万。Wang Dongju 等 [18] 将小麦秸秆回收,制成纳米级纤维素并进行活化处理,采用 SET-LRP 方法在表面接枝丙烯腈,改性后的小麦秸秆纤维素对污水中的重金属离子有吸附作用。这一研究既实现了农业残渣的回收,同时又是水污染治理方向的重要突破。

诸如氯乙烯和 VAC 等活性较低的单体,不能用 ATRP 法合成,但用 SET-LRP 可以实现聚合。陈冲等 [19] 利用 SET-LRP 方法进行了 VAC 的活性聚合,并探讨了不同反应条件对产物分子量及分子量分布的影响。与 ATRP 相比,SET-LRP 对单体的纯度要求也低很多,即使在阻聚剂存在的条件下,也可以完成 PMA 的聚合。

### 2.2 适用于 SET-LRP 的引发剂

一般来说,凡适用于 ATRP 的有机卤代物引发剂 (卤代烃、芳基磺酰卤、烷基磺酰卤、 $\alpha$ -卤代酯等),都可作为 SET-LRP 的引发剂,诸如  $\text{CCl}_4$ 、2-溴异丁酰溴 (BiBB)、2-溴异丁酸乙酯 (EBiB) 等都是常用的 SET-LRP 引发剂。由于在 SET-LRP 的活化循环中发生的是原子外层电子转移 (OSET) 异裂过程 [12],因此卤素的性质对链增长速率常数并不会产生较大影响。对于  $\text{CHX}_3$  系引发剂 ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),需要说明的是,以  $\text{CHCl}_3$  作为引发剂时,体系中需加入失活剂

$\text{CuCl}_2$  对引发剂浓度进行调控<sup>[20]</sup>。程传杰等<sup>[21]</sup>用碳酸三甲酯作为引发剂,三苯基膦为配体,采用 SET-LRP 法制备了 PMMA 和 PMA,反应中 MMA 的转化率为 64.1%。周晓婉等<sup>[22]</sup>以  $\text{CCl}_4$  为引发剂,以丙烯酰胺 (AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠 (NaAMPS) 以及 *N*-叔丁基丙烯酰胺 (NtBA) 为单体,制备了星型聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS)。

除以上常用的小分子引发剂外,SET-LRP 的研究中也经常涉及到一些经过特殊“修饰”的大分子引发剂。这些大分子本身并无引发 SET-LRP 反应的能力,但由于表面具有某些特殊基团,可以利用这些特殊基团与含氮偶联剂反应,进而在大分子表面引入活性位点,使其具有引发 SET-LRP 的活性<sup>[16,23]</sup>。J. Majoinen 等<sup>[24]</sup>在聚丙烯酸 (PAA) 链接枝纤维素纳米晶 (CNCs) 的研究中,首先合成了聚丙烯酸叔丁酯 (PtBA) 刷,然后用水解法将 PAA 固定在其表面上。采用化学气相沉积法 (CVD) 对 CNCs 进行化学修饰,得到大分子引发剂,并在 DMF 中继续进行接枝反应,完成了对纤维素纳米晶的改性。

### 2.3 适用于 SET-LRP 的催化剂

催化剂是 SET-LRP 体系中最重要的一部分,目前最常用的 SET-LRP 催化剂是给电子能力较强的过渡金属铜。 $\text{Cu}(0)$  通过 OSET 异裂过程得到瞬时中间体 (活性阴离子),活性阴离子进一步转变为自由基和  $\text{CuX}/\text{L}$ ,  $\text{CuX}/\text{L}$  在溶剂作用下发生歧化,从而进入循环过程。

虽然目前大多数 SET-LRP 的催化剂仍集中在铜及其衍生物,但除铜之外的其他过渡金属作为催化剂的 SET-LRP 也已经被报道。Ma Jing 等<sup>[25]</sup>以铁丝为催化剂,2-溴丙腈为引发剂进行了丙烯腈的聚合,反应的一级动力学和 PAN 与 MMA 的进一步扩链都表明了反应的活性特征。Hao Zhihai 等<sup>[26]</sup>用  $\text{Sn}(0)$  作催化剂,采用 SET-LRP 法成功合成了分子量为 126130,分散度为 1.36 的嵌段共聚物 PAN-b-聚甲基丙烯酸甲酯。程金华等<sup>[27]</sup>研究了外加无水三氯化铁对丙烯酸甲酯聚合动力学的影响,结果表明,随着铁离子浓度的增加,聚合速率降低,诱导期延长,这可能是体系中铜离子相对浓度下降所导致的。G. Lligadas<sup>[28]</sup>报道了催化剂  $\text{Cu}(0)$  粒径对 SET-LRP 聚合动力学的影响,研究发现,将  $\text{Cu}(0)$  的粒径从  $425\ \mu\text{m}$  减小到  $0.05\ \mu\text{m}$ ,可以使链增长反应速率常数 ( $K_p$ ) 增加一个数量级。另外,在直径相同的情况下,铜丝比铜粉对反应的控制效果更好,聚合物的分子量分布更窄。

### 2.4 适用于 SET-LRP 的配体

SET-LRP 反应中最关键的步骤为  $\text{CuX}/\text{L}$  的迅速歧化,而配体的选择直影响  $\text{Cu}(\text{I})$  的歧化反应过程。配体通过电子效应和立体效应对过渡金属的氧化还原性能进行调节,

同时配体与  $\text{CuX}$  形成的络合物的稳定性直接决定了体系中  $\text{Cu}(\text{I})$  和  $\text{Cu}(\text{II})$  的浓度,为了保证歧化反应的顺利进行,反应体系中的络合物必须高度不稳定。

目前 SET-LRP 中常用的配体是与金属可以形成配位离子的多齿结构含氮配体<sup>[29]</sup>,如 2,2'-联吡啶 (BPY)、三胺基乙基胺 (TREN)、三 (*N,N'*-二甲氨基乙基) 胺 (Me6-TREN)、四甲基乙二胺 (TMEDA)、六甲基三亚乙基四胺 (HMTETA)、*N,N,N',N',N''*-五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA) 等。以 TREN 和 Me6-TREN 最常用。P. Sangtrirutnugul 等<sup>[30]</sup>制备并研究了铜催化的甲基丙烯酸甲酯单电子转移活性自由基聚合的配体 (TTTA),为 SET-LRP 体系中配体的选择提供了新的思路。图 3 展示了部分配体的结构示意图。

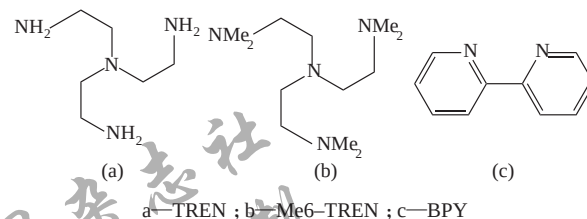


图3 部分含氮配体结构示意图

### 2.5 适用于 SET-LRP 的溶剂

溶剂化作用在  $\text{CuX}/\text{L}$  的歧化过程中起着主导作用。只有能使  $\text{CuX}/\text{L}$  发生歧化反应的溶剂,才可应用于 SET-LRP 反应体系。在 SET-LRP 研究初期,研究人员在实验中大多采用偶极非质子溶剂, DMSO, DMF, NMP 等、水、醇类、离子液体在配体存在的条件下能够促进  $\text{CuX}/\text{L}$  的歧化,也是 SET-LRP 反应的理想溶剂。

随着研究的不断深入,人们发现了更多适用于 SET-LRP 的溶剂。M. Enayati 等<sup>[31]</sup>在研究丙烯酸丁酯的 SET-LRP 反应中,在乙醇和水的混合溶剂中加入了非歧化非极性的己烷,该研究表明, SET-LRP 可在乙醇:非极性溶剂:水混合溶剂=4:4:2 的混合溶剂中进行。A. Moreno 课题组于 2017 年分别报道了水-有机溶剂两相介质和乳酸乙酯作为溶剂而进行的 SET-LRP 反应<sup>[32-33]</sup>。这些研究扩大了 SET-LRP 溶剂的范围。

## 3 SET-LRP 的应用

SET-LRP 目前已被广泛用于对分子结构进行设计,并制备特定分子量及分子量分布的理想大分子。曲广森等<sup>[34]</sup>于 2016 年报道了丙烯酸钠 (NaAA) 和丙烯酰胺 (AM) 通过单电子转移活性自由基聚合制备星形二元共聚物 P(AM-co-AA)。之后,该课题组又用 SET-LRP 法进一步合成了三元共聚物、星型疏水缔合聚合物等,并考察了引发剂用量、催化剂用量、失活剂用量及引发温度和反应物浓度等因素对聚合物分子量的影响<sup>[17,21]</sup>。

目前,关于用 SET-LRP 制备接枝和嵌段聚合物,从而

对大分子进行改性的研究在国内外均有报道<sup>[18,35-38]</sup>。M. Vorobii 等<sup>[39]</sup>在硅表面接枝 N-(2-羟丙基)甲基丙烯酸酰胺 (HPMA),得到了首个用 SET-LRP 法制得的具有抗污垢能力的聚合物刷,接枝改性后的聚合物与未稀释的血浆接触后,残留的污垢量可忽略不计。R. Gfaksakal<sup>[40]</sup>报道了以 NIPAM、DMA 和 HEA 为单体,用 SET-LRP 方法合成 A-B-A-B-C 五嵌段共聚物的研究,结果表明,用 SET-LRP 法可以有效控制嵌段共聚物的分子量和分子量分布,所得聚合物的聚合物分散性指数值仅为 1.14。

SET-LRP 在生物领域被用于糖聚合物的合成与改性<sup>[41]</sup>,改性后多糖在细胞与免疫系统的相互作用、肿瘤转移、感染性物质与宿主细胞的粘附等方面发挥重要作用。近年来,采用 SET-LRP 方法进行的以多糖结构为基础的嵌段反应也取得成功。反应制得的嵌段共聚物的两亲性易于控制,可作为食品行业中的稳定剂<sup>[42]</sup>。A. F. Mason 等<sup>[43]</sup>用 SET-LRP 方法成功合成了双嵌段共聚物和三嵌段共聚物的不对称膜聚合物,使 SET-LRP 在生物学和医学上取得了新进展。

为了扩大 SET-LRP 在生物学和医学等领域的应用范围,近年来,人们试图探索一些新的引发剂,使 SET-LRP 可以在生物环境下进行。G. Lligadas<sup>[44]</sup>课题组报道了稳定的 2-溴丙酰胺类引发剂,如 1,4-双(2-溴丙酰基)哌嗪和 4-(2-溴丙酰基)吗啉,此类引发剂可以在生物环境下引发 SET-LRP,并且在分子量和分子量分布以及聚合物链端控制方面满足叔 α-卤酯类引发剂的标准。这一研究将为 SET-LRP 的应用开辟新的领域。

#### 4 结语

与传统的活性自由基聚合相比,SET-LRP 催化剂用量更小,产物颜色受催化剂影响较小,并且可以在少量阻聚剂存在的条件下反应,对反应温度要求也更低。这些优势赋予了 SET-LRP 更加广阔的研究空间和工业化前景。对催化体系的拓展和改进,将是未来 SET-LRP 研究领域的一个重要方向,探索更加高效的催化体系,是 SET-LRP 实现工业化的基础。在生物学和医学领域的应用也会成为未来 SET-LRP 的研究热点之一,利用 SET-LRP 法合成药物载体,合成模拟细胞并控制膜蛋白的取向等,很可能是未来 SET-LRP 在医学领域的发展趋势。此外,利用 SET-LRP 对纳米纤维素进行接枝改性,也将在未来农业残渣的回收和再利用方面起到极大的促进作用。总之,SET-LRP 的前景必定十分广阔。

#### 参考文献

- [1] Georges M K, et al. *Macromolecules*, 1993, 26(11):2 987-2 988.
- [2] Chiefair J, et al. *Macromolecules*, 1998, 31(16):5 559-5 562.
- [3] Mayadunne R T A, et al. *Macromolecules*, 2000, 33(33):243-245.
- [4] Matyjaszewski K, et al. *Chemical Reviews*, 2001, 101(9):2 921.
- [5] Wang Jinshan, et al. *Am Chem Soc*, 1995, 117:5 614-5 615.
- [6] Ando T, et al. *Macromolecules*, 1996, 29(3):1 070-1 072.
- [7] Percec V, et al. *Macromolecules*, 1996, 29(10):3 665-3 668.
- [8] 陈玲玲,等. *高分子通报*, 2010(6):87-92.  
Chen Lingling, et al. *Chinese Polymer Bulletin*, 2010(6):87-92.
- [9] Hataway B J, et al. In *Comprehensive Coordination Chemistry*, 1987, 533-774.
- [10] Percec V, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(43):14 156-14 165.
- [11] Lligadas G, et al. *Biomacromolecules*, 2017, 18 (10):2 981-3 008.
- [12] Bell C A, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 46(1):146-154.
- [13] Zhang Qiang, et al. *Acs Macro Letters*, 2014, 3(5):491-495.
- [14] Cheng Chuanjie, et al. *Chemical Papers*, 2015, 69(12):1 608-1 616.
- [15] Wang Guoxiang, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2015, 24(5):359-365.
- [16] 巩桂芬,等. *工程塑料应用*, 2015(2):101-103.  
Gong Guifen, et al. *Engineering Plastics Application*, 2015(2): 101-103.
- [17] 杨凌雪,等. *化工科技*, 2017, 25(3):5-13.  
Yang Lingxue, et al. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2017, 25(3): 5-13.
- [18] Wang Dongju, et al. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(7):1 843-1 848.
- [19] 陈冲,等. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(1):44-47.  
Chen Chong, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2013, 29(1): 44-47.
- [20] 丁伟,等. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(5):9-13.  
Ding Wei, et al. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2015, 31(5):9-13.
- [21] 程传杰,等. *江西科技师范大学学报*, 2014(6):29-32.  
Cheng Chuanjie, et al. *Journal of Jiangxi Science & Technology Normal University*, 2014(6): 29-32.
- [22] 周晓婉,等. *高分子通报*, 2017(7):52-62.  
Zhou Xiaowan, et al. *Chinese Polymer Bulletin*, 2017(7):52-62.
- [23] Zhang Jinlong, et al. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8):7 349-7 447.
- [24] Majoinen J, et al. *Biomacromolecules*, 2011, 12(8):2 997-3 006.
- [25] Ma Jing, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 50(3):609-613.
- [26] Hao Zhihai, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50(24):4 995-4 999.
- [27] 程金华,等. *应用化学*, 2017, 34(1):40-45.  
Chen Jinhua, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2017, 34(1):40-45.
- [28] Lligadas G, et al. *Macromolecules*, 2017, 41(22):8 365-8 371.
- [29] 丁伟,等. *应用化学*, 2011, 28(3):245-253.  
Ding Wei, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2011, 28(3):245-253.
- [30] Sangtrirutnugul P, et al. *Polymer International*, 2015, 63(10):1 869-1 874.

燃剂的阻燃效果理想,但自身颜色问题,一直限制其应用范围。氮系阻燃剂的物理性差<sup>[25]</sup>,与磷、卤系阻燃剂联合,可达到预期物理性要求,但仍存在兼容性、颜色问题。碱性阻燃剂需大量添加,才能获得理想阻燃效果,但可以通过联合使用,间接降低用量,并获得良好的物理性。氮系、碱性氧化剂的安全性、环保性优势理想,是未来阻燃 PA 发展的主要方向。磷、卤系阻燃剂作为辅助性材料,需要新技术的融入,才能成为主要发展趋势<sup>[26]</sup>。总体来说,阻燃 PA 基本满足实际生产技术要求,但在环保、安全的基础上,向高端阻燃产品发展,仍存在性能、成本和技术的限制。

### 参考文献

- [1] Laoutid F, et al. *Materials Science and Engineering*, 2009, 63(3), 100–125.
- [2] 秦旭峰,等. 当代化工研究, 2012, 9(2):6–8.  
Qin Xufeng, et al. *Modern Chemical Research*, 2012, 9(2):6–8.
- [3] 姚颖,等. 化学工业与工程, 2010, 27(2):144–148.  
Yao Ying, et al. *Chemical Industry and Engineering*, 2010, 27(2):144–148.
- [4] 魏炳举. 盐业与化工, 2009, 36(3):20–22.  
Wei Bingju. *Journal of Salt and Chemical Industry*, 2009, 36(3):20–22.
- [5] 刘琳,等. 工程塑料应用, 2008, 36(2):12–15.  
Liu Lin, et al. *Engineering Plastics Industry*, 2008, 36(2):12–15.
- [6] 王利萍,等. 中国塑料, 2014, 28(1):12–16.  
Wang Liping, et al. *China Plastics*, 2014, 28(1):12–16.
- [7] 施楣梧,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(2):7–10.  
Shi Meiwu, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014, 30(2):7–10.
- [8] 于娜娜,等. 精细与专用化学品, 2013, 21(1):51–54.  
Yu Nana, et al. *Fine and Specialty Chemicals*, 2013, 21(1):51–54.
- [9] 谢恺君. 科技创新与应用, 2017(7):81.  
Xie Kaijun. *Technology Innovation and Application*, 2017(7):81.
- [10] 张建均,等. 塑料工业, 2011, 39(8):41–44.  
Zhang Jianjun, et al. *China Plastics Industry*, 2011, 39(8):41–44.
- [11] 高健,等. 有机硅材料, 2013(4):255–261.  
Gao Jian, et al. *Silicone Material*, 2013(4):255–261.
- [12] 周岚,等. 现代纺织技术, 2016, 24(6):13–18.  
Zhou Lan, et al. *Advanced Textile Technology*, 2016, 24(6):13–18.
- [13] 廖声涛,等. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(4):75–81.  
Liao Shengtao, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(4):75–81.
- [14] 李碧霞,等. 塑料工业, 2007, 35(1):62–65.  
Li Bixia, et al. *China Plastics Industry*, 2007, 35(1):62–65.
- [15] 黄年华,等. 胶体与聚合物, 2005, 23(3):13–15.  
Huang Nianhua, et al. *Chinese Journal of Colloid and Polymer*, 2005, 23(3):13–15.
- [16] 郝冬梅,等. 塑料助剂, 2012(1):43–46.  
Hao Dongmei, et al. *Plastic Additives*, 2012(1):43–46.
- [17] 刘策. 矿冶工程, 2017, 37(4):124–126.  
Liu Ce. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2017, 37(4):124–126.
- [18] 李明猛,等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1):241–245.  
Li Mingmeng, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2006, 22(1):241–245.
- [19] 刘渊,等. 工程塑料应用, 2012, 40(8):5–9.  
Liu Yuan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(8):5–9.
- [20] 刘彦明,等. 工程塑料应用, 2006, 34(8):16–19.  
Liu Yanming, et al. *Engineering Plastics Application*, 2006, 34(8):16–19.
- [21] 曹艳芳. 一种磷杂菲化合物与二乙基次磷酸铝复配阻燃玻纤增强尼龙 66[R]. 中国化学会全国高分子学术论文报告会, 2017.  
Cao Yanfang. A phosphorus phenanthrene compound with two ethyl hypophosphite aluminum composite flame retardant glass fiber reinforced nylon66[R]. Chinese Chemical Society National Report on Polymer Research Papers, 2017.
- [22] 薄雪峰,等. 消防科学与技术, 2017, 36(3):387–390.  
Bo Xuefeng, et al. *Fire Science and Technology*, 2017, 36(3):387–390.
- [23] 杨典,等. 材料研究学报, 2016, 30(3):199–208.  
Yang Dian, et al. *Chinese Journal of Materials Research*, 2016, 30(3):199–208.
- [24] 刘玉坤. 工程塑料应用, 2016, 44(5):19–22.  
Liu Yukun. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(5):19–22.
- [25] 蒋文俊,等. 功能材料, 2010, 41(3):527–530.  
Jiang Wenjun, et al. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(3):527–530.
- [26] Geens T, et al. *Talanta*, 2010(5):1 865–1 869.
- [37] Vlcek P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 49(1):164–173.
- [38] Alizadeh R, et al. *Polymer*, 2015, 66:179–191.
- [39] Vorobii M, et al. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(23):4 210–4 220.
- [40] Gfaksakal R, et al. *Polymer Chemistry*, 2015, 7(1):171–175.
- [41] Daniel D, et al. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2013, 51(23):5 100–5 110.
- [42] Lligadas G, et al. *Biomacromolecules*, 2017, 18(4):1 039.
- [43] Mason A F, et al. *Acs Macro Letters*, 2016, 5(10):1 172–1 175.
- [44] Lligadas G, et al. *Biomacromolecules*, 2017, 18(8):2 610–2 622.

### (上接第 140 页)

- [31] Enayati M, et al. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(47):7 230–7 241.
- [32] Moreno A, et al. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(48):7 559–7 574.
- [33] Moreno A, et al. *Biomacromolecules*, 2017, 3 447–3 456.
- [34] 曲广森,等. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(6):12–17.  
Qu Guangmiao, et al. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2016, 32(6):12–17.
- [35] Shi Yue, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2017, 55(15):2 527–2 536.
- [36] Sun Fangxu, et al. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(45):6 973–6 979.