

# 室温原子转移自由基聚合(RT-ATRP) 在合成嵌段共聚物中的应用研究进展

张良,刘方

(盐城工学院 材料工程学院,江苏 盐城 224051)

**摘要:**室温原子转移自由基聚合较普通自由基聚合有多方面的优点。综述了室温原子转移自由基聚合在合成油性、水溶性及两亲嵌段共聚物方面的研究和应用,对室温原子转移自由基聚合及其在合成嵌段共聚物的应用作了展望。

**关键词:**嵌段共聚物;原子转移自由基聚合(ATRP);室温;应用

**中图分类号:**0631 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2012)02-0010-05

嵌段共聚物是指将两种或两种以上性质不同的聚合物链段连在一起制备的一种特殊聚合物,它可以将多种聚合物的优良性质结合在一起,得到性能比较优越的功能聚合物材料。具有特定结构的嵌段聚合物会表现出与简单线形聚合物以及许多无规共聚物甚至均聚物的混合物不同的性质,可用作热塑性弹性体、共混相容剂、界面改性剂等,广泛的应用于生物医药、建筑、化工等各个领域。原子转移自由基聚合(ATRP)是现在研究得比较热门的可控/活性自由基聚合(CRP)方法之一,将其用于嵌段共聚物的合成已有综述<sup>[1]</sup>,本文着重介绍室温原子转移自由基聚合在合成嵌段共聚物中的应用。

## 1 室温原子转移自由基聚合

### 1.1 原子转移自由基聚合

原子转移自由基聚合方法是1995年由Matyjaszewski<sup>[2]</sup>和Sawamoto<sup>[3]</sup>课题组几乎同时发现的,这种聚合方法是以可逆的卤原子转移为基础,通过氧化还原反应,卤原子从有活性的烷基卤化物(R-X)上转移到低价的过渡金属化合物上,形成烷基自由基(R·)和高价态的金属络合物(X-Mn<sup>n+1</sup>-Y/Ligand)盐。烷基自由基与单体发生加成反应,生成中间体(R-M·),再从高价态的金属络合物中夺取卤素,如此往复循环,伴随着自由基活性种与大分子有机卤化物休眠种之间的可逆动态平衡,实现对聚合反应的有效控制(见图1)。

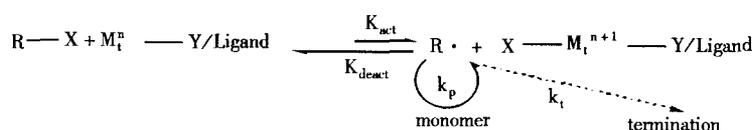


图1 ATRP反应机理

Fig.1 Schematic mechanism of ATRP

原子转移自由基聚合兼具自由基聚合和活性聚合的优点,适用单体范围广,在较温和的条件下经过简单的合成路线就可合成指定分子结构、窄

分子量分布的聚合物。这种技术的出现开辟了活性聚合的新领域,为进行聚合物分子设计开辟了一条新途径,能较容易的合成嵌段、接枝、星形、梳

收稿日期:2011-09-08

作者简介:张良(1977-),男,江苏盐城人,讲师,博士,主要研究方向为可控/活性自由基聚合。

形、超枝化等聚合物。

### 1.2 室温原子转移自由基聚合

原子转移自由基聚合一般在比较高的温度下进行(70 °C以上),这样可以提高催化体系(尤其是低价的过渡金属化合物)的溶解性,此外,对活性比较低的单体(如苯乙烯),升高温度可以提高聚合速率,但在一些研究工作中,通过对引发剂<sup>[4]</sup>、催化体系<sup>[5]</sup>、溶剂<sup>[6]</sup>等的优化,已经成功实现了室温原子转移自由基聚合。室温原子转移自由基聚合归纳起来有如下优点:(1)可以有效减少自发的热聚(如苯乙烯)以及其他副反应;(2)低温聚合可以更好的控制反应,这有利于合成结构规整的聚合物;(3)高温 ATRP 有时会产生端基损失的现象<sup>[7]</sup>,室温 ATRP 则会有效减少或消除这些现象;(4)从商业角度考虑,如果聚合能在室温进行并且保持较高的速度,可以有效降低生产过程的成本<sup>[8]</sup>。

此外,一些特殊结构的聚合体系,如对温度敏感的手性引发剂和手性单体等,室温聚合的过程、聚合物平均分子量及其分布都是可控的。对于室温原子转移自由基聚合能否保持较高的聚合速率,已经有人做了一些尝试性研究<sup>[9,10]</sup>。这些研究工作主要集中在聚合速率与引发剂种类及用量、聚合单体的结构、催化体系和溶剂性质之间的关系,但仍缺少比较系统的研究工作。

## 2 嵌段共聚物的合成

嵌段共聚物通常选用活性聚合方式合成,如活性阴离子聚合、活性阳离子聚合、基团转移聚合、活性配位聚合和可控/活性自由基聚合。其中可控/活性自由基聚合是近些年研究的热点。可控/活性自由基聚合又可分为引发-转移-终止自由基聚合(Iniferter)、氮氧稳定自由基聚合(NMP)、可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)和原子转移自由基聚合(ATRP)几种。其中,用原子转移自由基聚合方法实现嵌段共聚研究工作和文献报道最多。

原子转移自由基聚合制备嵌段共聚物有两种方法:一种是在聚合体系中一种聚合单体消耗接近完毕时,再加入其他聚合单体进行共聚;另一种方法是通过 ATRP 制备大分子引发剂,再以此引发剂在另外的聚合体系中引发其他单体聚合得到嵌段聚合物。

## 3 室温原子转移自由基聚合合成嵌段共聚物

### 3.1 合成油溶性嵌段共聚物

油溶性嵌段共聚物是指聚合物中的每一链段都是油溶性的,聚合单体一般含亲油的酯基或苯环结构。

Munirasu 等<sup>[11]</sup>发现甲基丙烯酸苄基酯(BnMA)是一个高活性单体。他们将 BnMA 聚合得到大分子引发剂,再由此大分子引发剂引发 BnMA 的聚合,得到了一系列嵌段共聚物。如 PS-b-PBnMA、PBnMA-b-PS、PS-b-PBnMA-b-PS、PS-b-PBnMA-b-PS-b-PBnMA-b-PS 等。聚合温度都在(23 ± 2) °C 室温范围内。

Munirasu 等还发现,以 PS 做大分子引发剂控制效果要优于 PBnMA。Mandal 课题<sup>[12]</sup>组首次实现了甲基丙烯酸十二烷基酯(LMA)和甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)的室温原子转移自由基聚合。在 35 °C 下,以这两个单体与 MMA、tBMA 进行嵌段聚合,得到了一系列的二、三、五嵌段共聚物,如 PSMA-b-PtBMA、PMMA-b-PLMA-b-PMMA、PnBMA-b-PMMA-b-PLMA-b-PMMA-b-PnBMA 等。同样是 Mandal 课题组<sup>[13]</sup>,在 35 °C 将 LMA 聚合成双头大分子引发剂,并在此温度下引发 MMA 进行原子转移自由基聚合,得到三嵌段共聚物 PMMA-b-PLMA-b-PMMA,该聚合物在热塑性弹性体方面有潜在研究价值。值得一提的是,聚合都是通过本体聚合实现的。Ramakrishnan 等<sup>[14]</sup>以苯乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯为单体,制得了嵌段共聚物 PS-b-PtBA-b-PMMA 和 PMMA-b-PtBA-b-PS-b-PtBA-b-PMMA。在以 MMA 为单体嵌段时,聚合温度皆为 30 °C,该工作首次实现了室温下 AB 型嵌段向 ABC 型嵌段以及 BAB 型嵌段向 CBABC 型嵌段的转变。

### 3.2 合成水溶性嵌段共聚物

水溶性嵌段共聚物即指聚合物中的每一链段都能溶于水的嵌段共聚物。聚乙二醇则是一种常见的水溶性高分子材料。由于其端基含有羟基,很容易经过酯化反应合成水溶性大分子引发剂。Cai 等<sup>[15]</sup>合成了聚乙二醇大分子引发剂,并以此在 20 °C 引发单体甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯聚合得到 PEO-b-PDEA。同样在 20 °C 以该 PEO-b-PDEA 引发甲基丙烯酸羟乙酯聚合得到三

嵌段水溶性聚合物 PEO - b - PDEA - b - PHEMA。此聚合物的端羟基可进一步与琥珀酸酐进行酯化反应,得到聚合物 PEO - b - PDEA - b - PSEMA(结构如图 2 示)。由于其第一段显中性,第二段显弱碱性,第三段显弱酸性,在水溶液中通过调节 pH 值可以形成微胶粒。Tong 等<sup>[16]</sup>合成了双头聚乙二醇大分子引发剂,主链引入不同数量的  $\alpha$ -环糊精。在 25 °C 下,以此引发甲基丙烯酸羟乙酯聚合,得到嵌段共聚物 PHEMA - b - PEG - b - PHEMA,该聚合物在制备智能材料中有潜在的应用。Mendrek 等<sup>[17]</sup>经三步合成得到了新型水溶性大分子引发剂聚缩水甘油(PGI<sub>55</sub>-Cl),在 20 °C 下,以其引发 N-异丙基丙烯酰胺得到嵌段共聚物 PGI55 - b - PNIPAAm,由于聚缩温度低,可有效地减少热聚合。Feng 等<sup>[18]</sup>以苄氯为引发剂,在 25 °C 下,分别引发 N,N-二甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸羟乙酯聚合,得到水溶性嵌段共聚物 PNIPAM - b - PHEA。聚合物的羟基可修饰成 ATRP 引发剂,进而引发聚合得到既含嵌段结构又含接枝结构的聚合物。在结构上,除了线形嵌段聚合物,也有工作将嵌段共聚物制成星形,如 Cao 等<sup>[19]</sup>用三头引发剂在 20 °C 分别引发甲基丙烯酸羟乙酯和 N,N-二甲基丙烯酰胺制得三臂星形嵌段共聚物 PHEMA - b - PNIPAAm,该聚合物溶液具有温敏习性。Chen 等<sup>[20]</sup>以氯代异丙酸乙酯为引发剂,N-羟乙基丙烯酰胺(PHEAA)及 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为单体,CuCl/Me<sub>6</sub>TREN 为催化体系,乙醇/水为混合溶剂,在 20 °C 合成了水溶性聚合物 PHEAA - b - PNIPAM,并研究了聚合物的热敏习性。此外,他们还合成了双头引发剂 N,N'-丁二(2-氯丙基)酰胺(BCP),在同样的反应体系下引发单体聚合合成了三嵌段水溶性聚合物 PNIPAM - b - PHEAA - b - PNIPAM 和 PHEAA - b - PNIPAM - b - PHEAA。Tang 等<sup>[21]</sup>通过酯化反应合成了双官能团聚乙二醇引发剂,再以 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为单体,CuCl/MeTREN 为催化体系,DMF/H<sub>2</sub>O 为混合溶剂,在 30 °C 成功合成了 Y 形嵌段共聚物 PEG - b - (PNIPAM)<sub>2</sub>,通过示差量热扫描法(DSC)研究发现大分子组成和结构可以显著影响相转移温度。用于 ATRP 的水溶性单体一般含有羟基或氨基,还没有见过含羧基的报道,这是因为羧基本身能与催化剂发生络合作用,使催化剂失效,在一些文献报道中,单体因为含有盐

结构而溶于水,如 Jin 等<sup>[22]</sup>用反向 ATRP 以丙烯酸钠为单体聚合得到聚丙烯酸钠,并以此作引发剂在 20 °C 引发 N-异丙基丙烯酰胺聚合得到嵌段共聚物 PAANa<sub>75</sub> - b - PNIPAM<sub>m</sub>,该聚合物对温度、pH 值和盐均有响应。

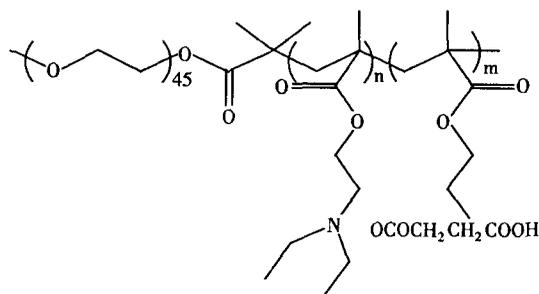


图 2 PEO - b - PDEA - b - PSEMA 化学结构图

Fig. 2 Structure of PEO - b - PDEA - b - PSEMA

### 3.3 合成两亲嵌段共聚物

两亲嵌段共聚物较油溶性和水溶性嵌段共聚物又有其独特的用途,如可用作乳胶粒子、乳液、分散、相分离的稳定剂,药物和基因的载体等,因而研究更为广泛。用 ATRP 合成两亲嵌段共聚物可以用油溶性大分子引发剂引发水溶性单体聚合得到。如 Mandal 课题组<sup>[23,24]</sup>以 PMMA - Br 或 Br - PMMA - Br 为大分子引发剂,在 35 °C 下,以无水乙醇作为溶剂,引发甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DMAEMA)发生原子转移自由基聚合,得到嵌段共聚物 PMMA - b - PDMAEMA 和 PDMAEMA - b - PMMA - b - PDMAEMA。若选用丙酮为溶剂,加入少量水可以加速反应。Jewrajka 等<sup>[25]</sup>分别以 PMMA - Br、PSt - Br、PtMA - Br 作为大分子引发剂,以四氢呋喃和水为混合溶剂(THF/H<sub>2</sub>O = 20:1 v/v),同样以甲基丙烯酸二甲氨乙酯作为第二单体进行原子转移自由基聚合,得到一系列两亲嵌段共聚物。研究发现这些聚合都可以在 35 °C 进行,得到的聚合物可作为封端剂被修饰成金纳米粒子。Kurjata 等<sup>[26]</sup>将聚二甲基硅氧烷修饰成大分子引发剂,并在室温下引发甲基丙烯酸乙二醇酯聚合,研究了配体和溶剂对聚合控制性和速率的影响,获得了窄分子量分布的两亲嵌段共聚物(PDI < 1.1)。Dai 等<sup>[27]</sup>合成了四臂星形聚己内酯大分子引发剂(SPCL - Br),并以此在室温引发水溶性单体甲基丙烯酸 - 2 - 葡萄糖酰胺乙酯进行原子转移自由基聚合,得到星形嵌段共聚物,

并进一步研究了其在水溶液中的纳米粒子尺寸分布。Berndt等<sup>[28]</sup>合成了大分子引发剂聚丙烯酸丁酯(PBA),并以此为引发剂,Me<sub>6</sub>TREN/CuCl为催化体系,DMF为溶剂,在25℃引发N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)的ATRP,得到两亲嵌段共聚物poly(BA-b-NIPAAm),该聚合物具有温度响应。Zhang等<sup>[29]</sup>以双头聚轮烷为引发剂,CuCl/PMDETA为催化体系,DMF为溶剂,在25℃引发β-环糊精聚合,得到共聚物BrP-F127-PBr,再以得到聚合物为引发剂,在同样的聚合体系下引发甲基丙烯酸聚乙二醇酯聚合,得到三嵌段共聚物PPEGMA-b-F127-b-PPEGMA,该聚合物能自组装成纳米粒子,并可潜在用作药物释放的载体。另外,也有工作选用水溶性大分子引发剂引发油溶性单体得到两亲嵌段共聚物,这些工作一般将聚乙二醇(PEG)经过酯化反应修饰成水溶性大分子引发剂,再以此引发第二单体进行原子转移自由基聚合。如Zou等<sup>[30]</sup>合成了H-型的PEG大分子引发剂Br<sub>2</sub>PEGBr<sub>2</sub>,在室温引发甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅基)丙酯(TMSPMA)进行原子转移自由基聚合,得到两亲H型嵌段共聚物(PMSPMA)<sub>2</sub>-b-PEG-b-(PMSPMA)<sub>2</sub>,研究了其在DMF/H<sub>2</sub>O中自组装形成中空结构的性

能。Zhang等<sup>[31]</sup>同样以聚乙二醇(PEG-Cl)为水溶性大分子引发剂,结合ATRP和点击化学合成了具有温度和pH双重响应的嵌段刷形共聚物PEG-b-(NIPAM-g-DMAMEA),其中ATRP聚合是以CuBr/Me<sub>6</sub>TREN为催化体系,DMF/H<sub>2</sub>O为混合溶剂在25℃反应实现的。

#### 4 结束语

室温原子转移自由基聚合较普通自由基聚合有诸多优点,已有相当研究工作将其用于合成两亲嵌段自由基聚合工作,并研究其聚合动力学。原子转移自由基聚合能实现室温聚合与诸多因素有关,引发剂、单体、催化体系、溶剂的协同作用使得聚合可以在室温实现,要使聚合有很好的控制性聚合体系则需进一步优化,然而系统的研究室温原子转移自由基聚合的工作还很少。随着原子转移自由基聚合研究的越来越深入,会有越来越多的工作将室温原子转移自由基聚合用于合成嵌段共聚物,并逐渐认识室温聚合的成因,值得注意的是,近些年出现的电子活化再生原子转移自由基聚合(AGET-ATRP)弥补了普通ATRP的一些不足,已有一些将AGET-ATRP用于室温嵌段聚合的报道<sup>[32]</sup>。

#### 参考文献:

- [1] 唐新德,范星河,周其凤,等. 基于ATRP技术的多嵌段共聚物研究进展[J]. 高分子通报,2006(6):36-43.
- [2] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled Living Radical Polymerization - Halogen Atom - Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process[J]. *Macromolecules*, 1995,28:7 901 - 7 910.
- [3] Kato M, Sawamoto M, Higashimura T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization[J]. *Macromolecules*, 1995,28:1 721 - 1 723.
- [4] Yuan X, Lu J M, Xu Q F, et al. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by 2-(4-Chloromethyl-phenyl)-benzoxazole with High Activity and Fluorescent Property[J]. *Polymer*, 2005,46:9 186 - 9 191.
- [5] Krishnan R, Srinivasan K S V. Room Temperature Atom Transfer Radical Polymerization of Glycidyl Methacrylate Mediated by Copper(I)/N-alkyl-2-pyridylmethanimine Complexes[J]. *Macromolecules*, 2004,37:3 614 - 3 622.
- [6] Ye J D, Narain R. Water-Assisted Atom Transfer Radical Polymerization of N-Isopropylacrylamide: Nature of Solvent and Temperature[J]. *J Phys Chem B*, 2009,113:676 - 681.
- [7] Matyjaszewski K, Davis K, Patten T E, et al. Observation and Analysis of a Slow Termination Process in the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene[J]. *Tetrahedron*, 1997,5:15 321 - 15 329.
- [8] Chatterjee D P, Chatterjee U, Mandal B M. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate at Ambient Temperature Using Soluble Cu(I) Complex Catalysts Formed with Mixed Ligands of Multidentate Amines and Halide Ions[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2004,42:4 132 - 4 142.
- [9] Kimani S M, Moratti S C. Ambient-Temperature Copper-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization of Methacrylates in Ethylene Glycol Solvents[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2005,43:1 588 - 1 598.

- [10] Munirasu S, Dhamodharan R. Very Rapid Copper – Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Benzyl Methacrylate at Ambient Temperature[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2004,42:1 053 – 1 057.
- [11] Munirasu S, Rhe J, Dhamodharan R. Ambient Temperature ATRP of Benzyl Methacrylate as A Tool for The Synthesis of Block Copolymers with Styrene[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2006,44:2 848 – 2 861.
- [12] Chatterjee D P, Mandal B M. Facile Atom Transfer Radical Homo – and Block Copolymerization of Higher Alkyl Methacrylates at Ambient Temperature Using CuCl/PMDETA/Quaternary Ammonium Halide Catalyst System[J]. *Polymer*, 2006, 47:1 812 – 1 819.
- [13] Chatterjee D P, Mandal B M. The ATRP Synthesis of the Potential Thermoplastic Elastomer Poly(methyl methacrylate) – b – (lauryl methacrylate) – b – (methyl methacrylate) Hitherto Unrealized by Ionic Polymerization[J]. *Macromol Symp*, 2006,240:224 – 231.
- [14] Ramakrishnan A, Dhamodharan R. Facile Synthesis of ABC and CBABC Multiblock Copolymers of Styrene, tert – Butyl Acrylate, and Methyl Methacrylate via Room Temperature ATRP of MMA[J]. *Macromolecules*, 2003,36:1 039 – 1 046.
- [15] Cai Y L, Armes S P. A Zwitterionic ABC Triblock Copolymer That Forms a “Trinity” of Micellar Aggregates in Aqueous Solution[J]. *Macromolecules*, 2004,37:7 116 – 7 122.
- [1] Tong X M, Zhang X W, Feng Z G, et al. Novel Main – chain Polyrotaxanes Synthesized via ATRP of HEMA Initiated with Polypseudorotaxanes Comprising BriB – PEG – iBBr and Alpha – CDs[J]. *Polymer*, 2008,49:4 489 – 4 493.
- [16] Mendrek S, Mendrek A, Adler H J, et al. Synthesis of Poly(glycidol) – block – Poly(N – isopropylacrylamide) Copolymers Using New Hydrophilic Poly(glycidol) Macroinitiator[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2008,46:2 488 – 2 499.
- [17] Feng C, Shen Z, Gu L, et al. Synthesis and Characterization of PNIPAM – b – (PEA – g – PDEA) Double Hydrophilic Graft Copolymer[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2008,46:5 638 – 5 651.
- [18] Cao Z Q, Liu W G, Ye G X, et al. N – Isopropylacrylamide/2 – Hydroxyethyl Methacrylate Star Diblock Copolymers: Synthesis and Thermoresponsive Behavior[J]. *Macromol Chem Phys*, 2006,207:2 329 – 2 355.
- [19] Chen Y G, Sone M, Fuchise K, et al. Structural Effect of A Series of Block Copolymers Consisting of Poly(N – isopropylacrylamide) and Poly(N – hydroxyethylacrylamide) on Thermoresponsive Behavior[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2009,69:463 – 469.
- [20] Tang X D, Liang X C, Han N F. Y – shaped Block Copolymers of Poly(ethylene glycol) and Poly(N – isopropylacrylamide) Synthesized by ATRP[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2009,20:1 353 – 1 356.
- [21] Jin S P, Liu M Z, Chen S L, et al. Salt – Induced Micelle Behavior of Poly(sodium acrylate) – block – Poly(N – isopropylacrylamide) by ATRP[J]. *Macromol Chem Phys*, 2008,209:410 – 416.
- [22] Chatterjee U, Jewrajka S K, Mandal B M. The Beneficial Effect of Small Amount of Water in The Ambient Temperature Atom Transfer Radical Homo and Block co – Polymerization of Methacrylates[J]. *Polymer*, 2005,46:1 575 – 1 582.
- [23] Chatterjee U, Jewrajka S K, Mandal B M. The Amphiphilic Block Copolymers of 2 – (Dimethylamino)ethyl Methacrylate and Methyl Methacrylate;Synthesis by Atom Transfer Radical Polymerization and Solution Properties[J]. *Polymer*, 2005, 46:10 699 – 10 708.
- [24] Jewrajka S K, Chatterjee U. Block Copolymer Mediated Synthesis of Amphiphilic Gold Nanoparticles in Water and An Aqueous Tetrahydrofuran Medium: An Approach for The Preparation of Polymer – Gold Nanocomposites[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2006,44:1 841 – 1 854.
- [25] Kurjata J, Chojnowski J, Yeoh C T, et al. Synthesis of Polydimethylsiloxaneblock – oligo – (ethyleneglycol Methacrylate) [J]. *Polymer*, 2004,45:6 111 – 6 121.
- [26] Dai X H, Dong C M. Synthesis, Self – assembly and Recognition Properties of Biomimetic Star – shaped Poly( $\epsilon$  – caprolactone) – b – Glycopolymers Block Copolymers[J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2008,46:817 – 829.
- [27] Berndt E, Ulbricht M. Synthesis of Block Copolymers for Surface Functionalization with Stimuli – responsive Macromolecules[J]. *Polymer*, 2009,50:5 181 – 5 191.
- [28] Zhang X W, Zhu X Q. Preparation and Self – assembly of Amphiphilic Triblock Copolymers with Polyrotaxane as A Middle Block and Their Application as Carrier for The Controlled Release of Amphotericin B[J]. *Polymer*, 2009,50:4 343 – 4 351.

## Research and Simulation of Transmission Technology of Digital Television Terrestrial Broadcasting System

XIA Shu-lan

(Department of Experiment Teaching, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

**Abstract:** DVB-T gets the highest evaluation among all the tested standards of several countries in the broadcasting industry, along with its mature technology. DVB-T system adopts COFDM technology. Both the insert of scattered pilot and the cycle characteristic of data block make the channel estimation and equalization algorithm very easy which this paper will deal with, but meanwhile the pilot reduces the spectrum utilization. The performance of DVB-T in multi-channel will be shown by my simulation using Matlab.

**Keywords:** Digital Video Broadcasting - Terrestrial (DVB-T); Coded Orthogonal Frequency Division Multiplexing (COFDM); pilot Frequency; channel estimation; equalization

(责任编辑:沈建新)

---

(上接第 14 页)

- [29] Zou P, Pan C Y. Multiple Vesicle Morphologies Formed from Reactive H-Shaped Block Copolymers[J]. *Macromol Rapid Commun* 2008, 29:763-771.
- [30] Zhang B Y, He W D, Li W T, et al. Preparation of Block-brush PEG-b-P(NIPAM-g-DMAEMA) and Its Dual Stimulus-response[J]. *Polymer*, 2010, 51:3 039-3 046.
- [31] Yukiya K, Yasuyuki K, Masayoshi O, et al. Preparation of Micrometer-Sized, Onionlike Multilayered Block Copolymer Particles by Two-Step AGET ATRP in Aqueous Dispersed Systems: Effect of the Second-Step Polymerization Temperature[J]. *Langmuir*, 2010, 26:7 029-7 034.

## Research Progress of Room Temperature Atom Transfer Radical Polymerization (RT-ATRP) Applied to the Synthesis of Block Copolymers

ZHANG Liang, LIU Fang

(School of Material Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

**Abstract:** ATRP at ambient temperature should be preferred because of its advantages. The synthesis of hydrophobic, hydrophilic and amphiphilic block copolymers were discussed. Further study of RT-ATRP and application of RT-ATRP technology to the synthesis of block copolymers were predicted.

**Keywords:** Block copolymer; Atom transfer radical polymerization (ATRP); room temperature; application

(责任编辑:沈建新)