

# 苯乙烯的 RAFT 聚合及嵌段共聚物的合成

吕耕敏, 蒲珏文, 洪阿乐, 尚明屹, 郑延清, 黄 莺, 邹友思\*

(厦门大学 化学化工学院, 材料学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用三硫代碳酸双( $\alpha, \alpha'$ -二甲基- $\alpha''$ -乙酸)酯作为可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合的链转移剂, 制备了一系列具有不同相对分子质量, 且相对分子质量分布较窄的聚苯乙烯均聚物. 以得到的末端冠有链转移剂活性基团的聚苯乙烯作为大分子链转移剂, 与丙烯酸乙酯(EA), 丙烯酸丁酯(BA), 甲基丙烯酸乙酯(EMA)和甲基丙烯酸丁酯(BMA)4种单体分别进行嵌段聚合反应; 通过一步投料, 合成了聚苯乙烯-聚(甲基)丙烯酸酯类的两亲性三嵌段共聚物. 使用凝胶渗透色谱(GPC)、 $^1\text{H-NMR}$ 对共聚物进行表征.

**关键词:** RAFT 聚合; 嵌段聚合物; 聚苯乙烯; 聚(甲基)丙烯酸酯类共聚物

中图分类号: O 631

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2012)02-0235-06

近年来, 可控活性自由基聚合(LRP)已成为高分子合成的热点之一, 为合成分子质量可控, 结构明确的精细高分子提供了有力的工具<sup>[1]</sup>. 在诸多 LRP 方法中, 可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合以其较多的优势受到更广泛的关注. RAFT 聚合是通过可逆链转移和链平衡来对自由基起交换和缓冲的作用, 使增长链的数目保持在一个较低的水平, 从而实现活性聚合<sup>[2]</sup>.

利用 RAFT 聚合技术可以在温和条件下合成结构可控的聚合物, 如嵌段、接枝、星型、树枝状及超支化等结构聚合物. 其中两亲性嵌段共聚物以其独特结构在油墨润湿剂、涂料分散剂等工业领域有较广泛的应用, 且其在一定条件下会形成球形、棒状、囊泡等不同形态的聚集体, 也使之在材料制备、纳米技术、药物输运等高新技术领域具有良好的应用前景<sup>[3-4]</sup>. RAFT 聚合反应近年来已成为制备两亲性嵌段共聚物的重要技术<sup>[4]</sup>. 国内外一些研究者已作了相关的研究, 但他们重点研究了嵌段共聚物的自组装行为和在实际中如药物缓释等的应用. 本文通过选择两端均具活性基团的三硫代碳酸酯为链转移剂, 合成出了两端均带有活性基团的聚苯乙烯大分子链转移剂(PS-CTA), 并以其为种子以一次投料的方式制备出聚苯乙烯-聚(甲基)丙烯酸酯类的两亲性三嵌段共聚物. 一次投料方式减少了多次投料所引入的杂质和纯化的次数, 得到的嵌段共聚物具有预设的相对分子质量和较小的多分散系数(PDI).

## 1 实验与仪器

### 1.1 仪器与试剂

凝胶渗透色谱仪(GPC): Waters 410 液相色谱仪, 4根 Waters Ultrastayal 色谱柱, 采用示差检测器(RI), 以单分散性聚苯乙烯为标样, 测试温度 40 °C, 四氢呋喃(THF)为流动相, 流速为 1 mL/min.  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker-400 核磁共振仪, 氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ )为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标. 红外光谱仪(FT-IR): Nicolet Avatar 360. 链转移剂三硫代碳酸双( $\alpha, \alpha'$ -二甲基- $\alpha''$ -乙酸)酯(BCPTTC)参照文献<sup>[5]</sup>的方法合成及纯化. 单体苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸乙酯(EA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)按常规方法纯化.

### 1.2 大分子链转移剂的合成

在 5 mL 安培瓶中加入一定量配比的 St, 偶氮二异丁腈(AIBN)和链转移剂 BCPTTC 的 THF 溶液, 通氮气 3 min 除去溶解氧, 用酒精喷灯熔封, 置于设定温度的油浴中聚合至设定时间. 冰水浴内冷却终止反应后, 打开封口, 用少量 THF 溶解, 在甲醇中沉淀除去残余单体; 重复沉淀 2 次. 60 °C 真空烘箱干燥, 得到 PS-CTA, 称量, 计算转化率. 用 GPC 测定聚合物的相对分子质量及其分布; 用 FT-IR 和  $^1\text{H-NMR}$  进行聚合物的结构表征. 理论相对分子质量的计算:

1) 第一嵌段理论相对分子质量的计算公式:

$$M_{n_1} = m_1/n(\text{CTA}) \times \eta_1 + M(\text{CTA}),$$

式中  $M_{n_1}$  为第一嵌段的理论相对分子质量,  $m_1$  为第一

收稿日期: 2011-07-27

\* 通信作者: yszou@xmu.edu.cn

单体的质量,  $n(\text{CTA})$  为链转移剂 CTA 的摩尔数,  $\eta_1$  为理论转化率,  $M(\text{CTA})$  为链转移剂的相对分子质量.

2) 第二嵌段理论相对分子质量的计算公式:

$$M_{n_2} = m_2 / n_1 \times \eta_2 + M_{n_1}^*$$

式中  $M_{n_2}$  为第二嵌段的理论相对分子质量,  $m_2$  为第二单体的质量,  $n_1$  为第一嵌段的摩尔数,  $\eta_2$  为理论转化率,  $M_{n_1}^*$  为第一嵌段的实测相对分子质量.

### 1.3 三嵌段共聚物的合成

在 10 mL 安培瓶中依次加入 AIBN、THF、酯类单体和 PS-CTA (其中单体与 AIBN 的浓度比为 1 000 : 1). 通氮气 3 min 后熔封, 置于设定温度的油浴锅中聚合至设定时间. 冰水浴冷却终止反应, 用少量 THF 溶解, 甲醇沉淀, 纯化后得到聚苯乙烯-聚(甲基)丙烯酸酯的三嵌段共聚物. 用 GPC 测定其相对分子质量及分布; 用  $^1\text{H-NMR}$  进行聚合物的结构表征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PS-CTA 的合成与表征

合成相对分子质量 7 500~37 500 的 PS-CTA, 其相对分子质量、PDI 及转化率如表 1 所示. 当设计的相对分子质量较小时, 产物转化率较高, 呈现出较好的 RAFT 聚合反应对相对分子质量及其分布的控制性; 当设计的相对分子质量超过  $3 \times 10^4$  时, 产物的相对分子质量增加不明显, 其理论值和实测值的偏差加大. 故在本实验的合成条件下, 合成的 PS-CTA 的相对分子质量不宜超过  $2.5 \times 10^4$ . RAFT 自由基聚合的核心是

链增长自由基与链转移剂间的可逆“加成-断裂”链转移反应, 由于 PS-CTA 末端带有 BCPTTC 的活性基团, 故聚合物链具有活性特征. 图 1 的 BCPTTC 和 PS-CTA 的红外对比图证明了 PS-CTA 链末端带有 BCPTTC 的活性基团;  $1700 \text{ cm}^{-1}$  是 BCPTTC 中羰基的伸缩振动峰, 而在 PS-CTA 中也保留有该羰基的特征峰.

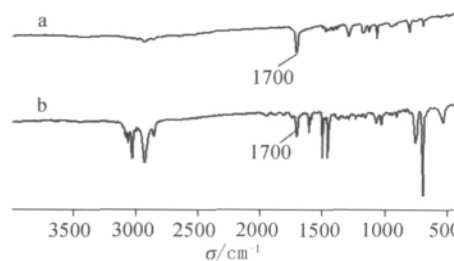


图 1 BCPTTC(a)和 PS-CTA(b)的红外谱图  
Fig. 1 FT-IR spectra of BCPTTC(a) and PS-CTA(b)

### 2.2 三嵌段共聚物的合成与表征

如表 2 所示, 研究了以 St 为第一单体的嵌段共聚物的合成. 在单体与 AIBN 浓度比为 1 000 : 1 时, 以合成的 PS-CTA 为大分子链转移剂, 分别进行 EA 和 BA 的共聚得到两端为聚丙烯酸酯类链段的三嵌段共聚物. 在合成聚丙烯酸乙酯嵌段共聚物 (PEA-b-PS-b-PEA) 时, 随着投入单体 EA 量的增加, 嵌段共聚物的相对分子质量增大, 但是其分布变化不大, 显示出活性聚合的特征. 提高聚合温度有利于转化率的提高以及第二嵌段相对分子质量的增加. 在合成聚丙烯酸丁

表 1 不同浓度 St 单体的聚合反应

Tab. 1 The polymerization of styrene with different concentration

样品编号	$c(\text{St}) : c(\text{CTA}) : c(\text{AIBN})$	$t / ^\circ\text{C}$	转化率 / %	$M_{n_1} / 10^3$	$M_{n_1}^* / 10^3$	PDI
PS-1	344 : 5 : 1	130	92.8	7.5	5.7	1.05
PS-2	464 : 5 : 1	130	91.7	10.0	8.8	1.11
PS-3	584 : 5 : 1	130	90.6	12.5	9.5	1.11
PS-4	704 : 5 : 1	130	89.5	15.0	12.5	1.12
PS-5	824 : 5 : 1	130	57.7	17.5	14.3	1.04
PS-6	945 : 5 : 1	130	59.2	20.0	16.8	1.11
PS-7	1185 : 5 : 1	140	80.8	25.0	20.2	1.10
PS-8	1485 : 5 : 1	140	82.6	31.2	25.6	1.02
PS-9	1785 : 5 : 1	140	77.7	37.5	26.0	1.10

注:  $M_{n_1}$  为  $\eta_1$  等于 100% 时相对分子质量的理论值;  $M_{n_1}^*$  为采用 GPC 法测得的相对分子质量.

酯嵌段共聚物(PBA-b-PS-b-PBA)时,与 PEA-b-PS-b-PEA 的合成类似,嵌段共聚物的相对分子质量随单体的增加而增大.但合成的相对分子质量最高只能达到  $1.3 \times 10^4$  左右,即使升高温度,也未见相对分子质量的提高,这点与 EA 的聚合反应情况不同.

如表 3 所示,在合成两端为聚甲基丙烯酸酯类链段的三嵌段共聚物(PEMA-b-PS-b-PEMA 和 PBMA-b-PS-b-PBMA)实验中,在没有加入少量的 St 单体时,发现无论加入的是 EMA 还是 BMA 单体,从 GPC 测得的相对分子质量都远高于理论值;且在 GPC 曲线中,在 PS-CTA 的峰值处皆有肩峰,这说明在聚合中 PS-CTA 的效率较低,由引发剂直接引发了大部分单体聚合,体系在 RAFT 聚合中出现了明显的阻滞现象. Fukuda 等在对 St 和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 RAFT 无规共聚合的动力学研究结果表明,以 MMA 为末端的增长链自由基对大分子 RAFT 试剂具有很低的链交换常数,而以 St 为末端的增长链自由基不但对  $\text{PS-t-S(C=S)CH}_3$  有较高的链交换常数,而且对  $\text{PMMA-S(C=S)CH}_3$  有更高的链交换常数<sup>[6]</sup>. 考虑到 EMA 和 BMA 的结构与 MMA 相似,存在与其类似的影响,故在聚合中加入了少量的 St,结果表明体系重新出现明显的可控聚合的特征. 如表 3 所示,在单体为 EMA 的聚合中,加入少量 St 后相对分子质量的实测值与理论值较接近,且 PDI 较小;随单体的增加实测

相对分子质量从  $1.1 \times 10^4$  增大到  $2.6 \times 10^4$ . 在单体为 BMA 的聚合中这种现象更为明显,当理论相对分子质量从  $1.5 \times 10^4$  增大到  $2.5 \times 10^4$  时,实测值从  $0.8 \times 10^4$  增大到  $1.6 \times 10^4$ ,且 PDI 均在 1.1 左右;体现了活性聚合的特征.

用  $^1\text{H-NMR}$  对 PS-CTA 及嵌段共聚物进行表征,结合  $M_{n1}^*$ ,  $M_{n2}^*$  和 PDI 等指标进一步证明了嵌段共聚物的产生. 图 2 为 PS-CTA 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图,谱峰 a, b, c, d, e 如图上所示;  $\delta = 7.13, 6.64$  分别为 PS-CTA 苯环上氢( $\text{H}_b, \text{H}_c, \text{H}_a$ )的化学位移,  $\delta = 1.88, 1.48$  分别为 PS-CTA 主链碳上氢( $\text{H}_d, \text{H}_e$ )的化学位移. 图 3 为 PEA-b-PS-b-PEA 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图,相比图 2 除了 PS-CTA 的典型峰以外,还出现了  $\delta = 4.12, 1.25$  的 PEA 嵌段中侧链上的  $\text{H}_f, \text{H}_g$  的峰,以及 PEA 嵌段主链上  $\delta = 2.20, 1.65$  的  $\text{H}_h, \text{H}_i$  的峰,根据峰面积比算得 EA 单元与 St 单元数量比为 5.0 : 1.0;说明嵌段聚合得到的 EA 单元明显多于作为种子的 PS-CTA 中的 St 单元. 图 4 为 PBA-b-PS-b-PBA 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图,相比图 2 除了 PS-CTA 的典型峰以外,还出现了  $\delta = 4.05$  的 PBA 嵌段中侧链上与酯基相邻碳上的氢  $\text{H}_d$  的峰,以及其嵌段上其他碳上氢的 5 种峰,其化学位移值  $\delta$  在 0.8~2.3 之间,根据峰面积比算得 BA 单元与 St 单元数量比为 3.5 : 1.0. 同样的,在图 5 中,除了 PS-CTA 的典型峰以外,也出现了  $\delta = 4.06$  的 PEMA

表 2 以 EA 和 BA 为第二单体的共聚合反应

Tab. 2 The copolymerization by using ethyl acrylate and butyl acrylate as the second monomer

嵌段共聚物	$c(\text{单体}) : c(\text{PS-CTA}) :$ $c(\text{AIBN})$	$t/^\circ\text{C}$	$t/\text{h}$	转化率/%	$M_{n1}^*/10^3$	$M_{n2}/10^3$	$M_{n2}^*/10^3$	PDI
PEA-b-PS-b-PEA	1000 : 13 : 1	130	24	80.6	4.6	12.9	10.1	1.09
	1000 : 6.5 : 1	130	26	80.7	4.6	21.3	11.8	1.15
	1000 : 4.3 : 1	130	28	83.0	4.6	29.6	15.7	1.14
	1000 : 3.3 : 1	130	30	83.1	4.6	37.9	17.2	1.17
	1000 : 3.3 : 1	140	30	79.6	5.1	38.4	22.4	1.16
PBA-b-PS-b-PBA	1000 : 20.8 : 1	130	24	78.0	4.6	11.3	9.2	1.12
	1000 : 10.4 : 1	130	26	82.6	4.6	17.9	11.2	1.11
	1000 : 6.9 : 1	130	28	85.3	4.6	24.6	12.4	1.06
	1000 : 6.9 : 1	140	28	78.3	4.6	17.9	13.2	1.16
	1000 : 5.2 : 1	140	30	78.6	4.6	24.6	12.4	1.19

注:  $M_{n2}$  为  $\eta_2$  等于 100% 时相对分子质量的理论值;  $M_{n1}^*$  为采用 GPC 法测得 PS-CTA 的相对分子质量;  $M_{n2}^*$  为采用 GPC 法测得嵌段共聚物的相对分子质量.

表 3 以 EMA 和 BMA 为第二单体的共聚合反应

Tab. 3 The copolymerization by using ethyl methacrylate and butyl methacrylate as the second monomer

嵌段共聚物	c(单体) : c(PS-CTA) : c(AIBN)	$\omega(\text{St})/\%$	转化率/ $\%$	$M_{n1}^*/10^3$	$M_{n2}/10^3$	$M_{n2}^*/10^3$	PDI
PEMA-b-PS-b-PEMA	1000 : 18.5 : 1	0	90.3	5.5	12.2	37.2	1.18
	1000 : 12.3 : 1	0	84.6	5.5	15.5	38.0	1.18
	1000 : 9.3 : 1	0	93.2	5.5	18.8	63.1	1.22
	1000 : 6.2 : 1	0	82.0	5.5	25.5	47.5	1.26
	1000 : 12.3 : 1	4	87.3	5.5	15.5	11.6	1.11
	1000 : 9.3 : 1	4	86.8	5.5	18.8	11.8	1.17
	1000 : 6.2 : 1	4	84.1	5.5	25.5	26.8	1.14
PBMA-b-PS-b-PBMA	1000 : 23.1 : 1	0	86.1	5.3	12.0	42.5	1.14
	1000 : 11.5 : 1	0	85.2	5.3	18.6	63.8	1.15
	1000 : 7.7 : 1	0	72.9	5.3	25.3	65.6	1.15
	1000 : 5.8 : 1	0	64.2	5.3	32.0	44.7	1.23
	1000 : 23.1 : 1	4	85.6	5.3	15.3	8.4	1.12
	1000 : 11.5 : 1	4	81.6	5.3	18.6	12.8	1.15
	1000 : 7.7 : 1	4	84.5	5.3	25.3	16.2	1.13

注: $M_{n2}$  为  $\eta_2$  等于 100% 时相对分子质量的理论值,  $M_{n1}^*$  为采用 GPC 法测得 PS-CTA 的相对分子质量,  $M_{n2}^*$  为采用 GPC 法测得嵌段共聚物的相对分子质量;  $\omega(\text{St})$  是指 St 占第二单体质量的质量分数, 反应温度均为 135 °C.

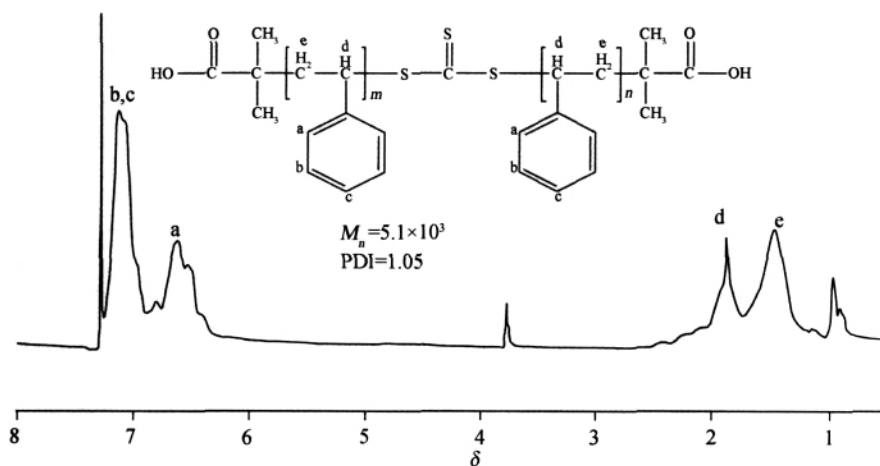


图 2 PS-CTA 的<sup>1</sup>H-NMR 谱图  
Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of PS-CTA

嵌段中侧链上与酯基相邻碳上的氢  $H_d$  的峰, 以及其嵌段上其他碳上氢的 3 种峰, 其化学位移值  $\delta$  在 0.8 ~ 2.0 之间, 根据峰面积比算得 EMA 单元与 St 单元数量比为 3.1 : 1.0. 而在图 6 中, 除了 PS-CTA 的典型峰以外, 也出现了  $\delta=3.97$  的 PBMA 嵌段中侧链上与酯基相邻碳上的氢  $H_d$  的峰, 以及其嵌段上其他碳上氢的 5 种峰, 其化学位移值  $\delta$  在 0.8 ~ 2.0 之间, 根

据峰面积比算得 BMA 单元与 St 单元数量比为 0.8 : 1.0. <sup>1</sup>H-NMR 谱图的数据进一步证明了 4 种嵌段共聚物的化学结构.

### 3 结 论

以 BCPTTC 为 RAFT 链转移剂, 可以制备出相

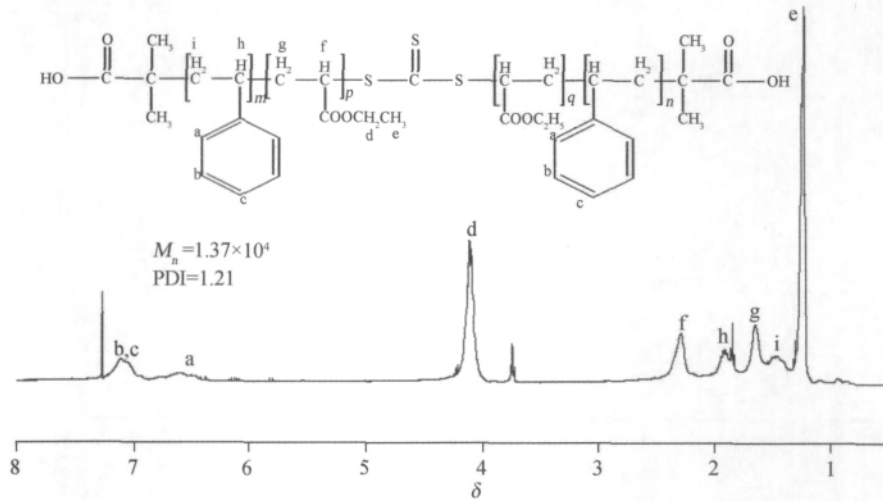


图 3 PEA-b-PS-b-PEA 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图  
Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PEA-b-PS-b-PEA

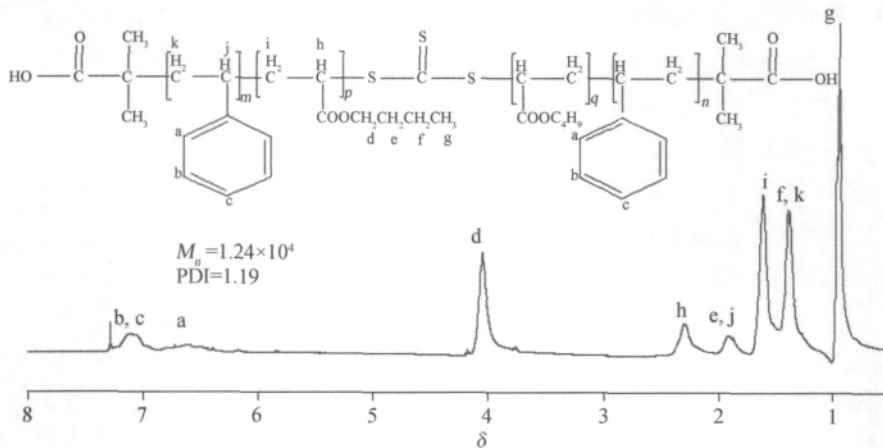


图 4 PBA-b-PS-b-PBA 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图  
Fig. 4  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PBA-b-PS-b-PBA

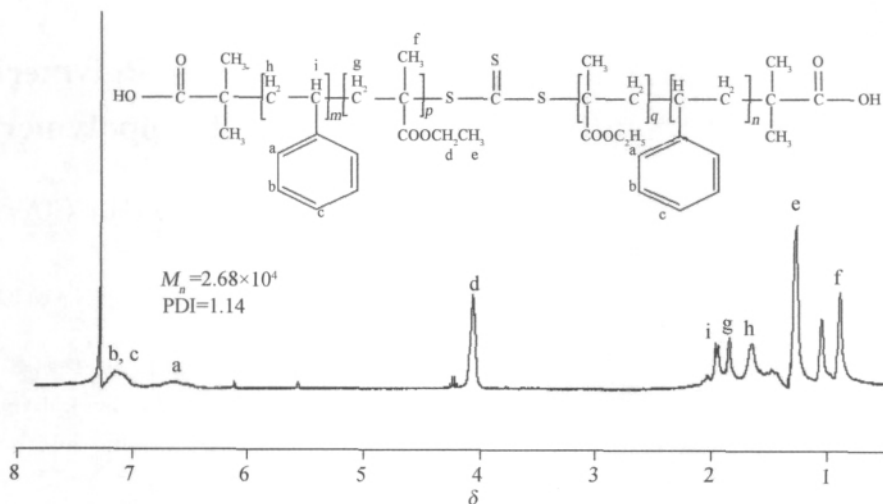
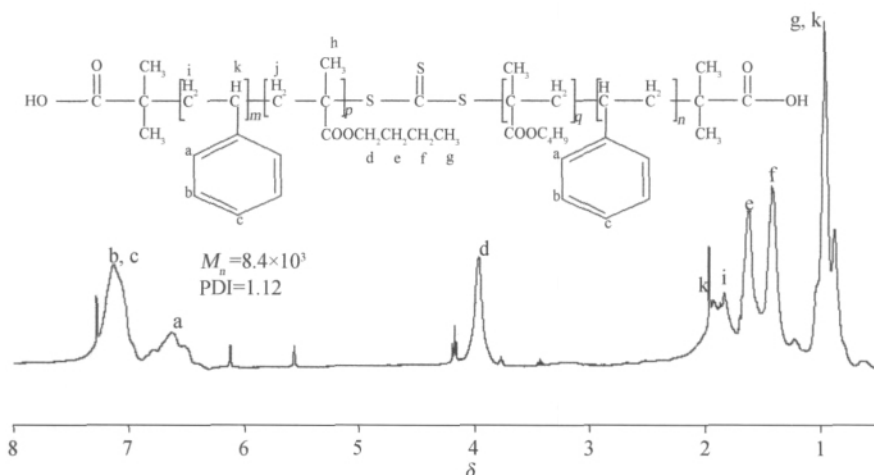


图 5 PEMA-b-PS-b-PEMA(加入少量 St) 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图  
Fig. 5  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PEMA-b-PS-b-PEMA(added a few St)

图 6 PBMA-b-PS-b-PBMA(加入少量 St)的<sup>1</sup>H-NMR 谱图Fig. 6 <sup>1</sup>H-NMR spectra of PBMA-b-PS-b-PBMA(added a few St)

对分子质量可控, PDI 小的聚苯乙烯大分子链转移剂 PS-CTA, 合成的 PS-CTA 的相对分子质量不适宜超过  $2.5 \times 10^4$ . 以 PS-CTA 为种子, 可制备聚苯乙烯-聚丙烯酸酯的两亲性三嵌段共聚物. 但 PS-CTA 对以甲基丙烯酸类为单体的聚合反应控制性较差; 加入少量 St 单体后, 聚合反应的可控性大大提高, 可合成出聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸酯的两亲性三嵌段共聚物.

#### 参考文献:

- [1] Mona Semsarilar, Sébastien Perrier. 'Green' reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization[J]. Nature Chemistry, 2010, 2(10): 812-820.
- [2] 吴晓明, 霍冀川, 雷永林. 可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合的研究进展[J]. 广东化工, 2010, 37(3): 9-11.
- [3] 刘洋, 柴云, 张普玉. RAFT 方法合成两亲性嵌段共聚物的研究进展[J]. 河北化工, 2008, 31(7): 14-17.
- [4] 陈卫星, 范晓东, 刘郁杨, 等. 两亲性三嵌段聚合物的合成与表征及分子自组装行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3): 88-92.
- [5] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents [J]. Macromolecules, 2002, 35(18): 6754-6756.
- [6] Keiji Kubo, Atsushi Goto, Koichi Sato, et al. Kinetic study on reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process for block and random copolymerizations of styrene and methyl methacrylate [J]. Polymer, 2005, 46(23): 9762-9768.

## Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer Polymerization of Styrene and Synthesis of Derived Block Copolymer

LÜ Geng-min, PU Jue-wen, HONG A-le, SHANG Ming-yi, ZHENG Yan-qing,  
HUANG Ying, ZOU You-si\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Polystyrene was polymerized through using the S,S'-bis(R,R'-dimethylacetic acid) trithiocarbonate as reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents. The synthesized polystyrene had various controlled molecular weight and narrow molecular weight distribution. A series of different amphiphilic triblock copolymers were respectively synthesized with the addition of ethyl acrylate, butyl acrylate, ethyl methacrylate and butyl methacrylate. During the synthesis of triblock copolymers, the above obtained polystyrene was used as macromolecular RAFT agent. The derived poly(meth)acrylate block polystyrene block poly(meth)acrylate copolymers were characterized by GPC and <sup>1</sup>H-NMR.

**Key words:** RAFT polymerization; block polymer; polystyrene; poly(meth) acrylate copolymers