

文章编号: 2095-0411 (2011) 03-0028-05

# 常规自由基聚合反应条件下合成 PS-g-PMMA 的研究<sup>\*</sup>

孟金凤, 黄文艳, 薛小强, 郭金龙, 蒋必彪

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 以苯乙烯 (St) 和对氯甲基苯乙烯 (CMS) 经常规自由基聚合合成无规共聚物 P (St-co-CMS), 再与铜试剂反应合成带有双硫酯结构的聚苯乙烯大分子 RAFT 试剂。在聚苯乙烯大分子 RAFT 试剂存在下, 进行甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的常规自由基聚合反应, 通过 RAFT 聚合机理合成接枝共聚物 PS-g-PMMA。考察了 St 与 CMS 的配比、MMA 用量和反应温度对接枝共聚反应的影响。研究表明, St 与 CMS 的物质的量比为 10 : 1、MMA 与 CMS 的物质的量比为 80 : 1, 在 60℃ 下进行接枝聚合, 可获得很高的接枝效率和接枝率, 分别可以达到 60% 和 75%, 而且接枝共聚物的分子量分布相对较窄 ( $\sim 2.1$ )。

**关键词:** 大分子 RAFT 试剂; 接枝共聚物; 接枝效率; 接枝率

**中图分类号:** TQ 325.2

**文献标识码:** A

## Synthesis of Graft Copolymer of Poly (Styrene) — g-Poly (Methyl Methacrylate)

MENG Jin-feng, HUANG Wen-yan, XUE Xiao-qiang, GUO Jin-long, JIANG Bi-biao  
(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Random copolymer poly (styrene-co-chloromethyl styrene) was synthesized by conventional free radical polymerization of styrene (St) and chloromethyl styrene (CMS). The polystyrene macromolecular RAFT agent with the structure of dithioester was prepared through the reaction of the random copolymer with copper reagent. In the presence of the polystyrene macromolecule RAFT agent, radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) was carried out and the graft copolymer poly (styrene) — g — poly (methyl methacrylate) via RAFT polymerization was prepared. The effects of the ratio of St to CMS, the contents of the MMA monomer and the reaction temperature on the graft copolymer were investigated. The results show that, graft copolymer with higher grafting ratio ( $\sim 75\%$ ) and grafting efficiency ( $\sim 60\%$ ) is obtained when the ratio of St to CMS is 10 : 1, the ratio of MMA to CMS is 80 : 1 and the reaction temperature is 60℃.

**key words:** macromolecular RAFT agent; graft copolymer; grafting efficiency; grafting ratio

接枝共聚物由于主链和支链采用不同的单体, 可以赋予共聚物两种或多种不同的性能。因此, 接

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2011-02-28

基金项目: 国家自然科学基金资助 (20574032)

作者简介: 孟金凤 (1985-), 女, 辽宁沈阳人, 硕士生; 通讯联系人: 蒋必彪。

枝共聚物一直是高分子合成化学的一个重要研究内容<sup>[1-5]</sup>。接枝共聚物合成方法主要是接入接枝 (graft onto)、接出接枝 (graft from)、大分子单体 (macromonomer), 并通过阴离子、阳离子、开环聚合、活性/可控自由基等方法结合使用<sup>[6-11]</sup>。但这类方法条件比较苛刻, 亦存在一定弊端, 在相对简便的条件下合成得到接枝共聚物仍然具有重要的研究意义和应用价值。本文采用常规自由基聚合方法首先制备大分子可逆加成断裂链转移聚合 (RAFT) 试剂, 然后在在大分子 RAFT 试剂存在下进行 MMA 的常规自由基聚合, 通过 RAFT 反应机理合成得到了接枝效率和接枝率很高的接枝共聚物。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

苯乙烯 (St), 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 化学纯 (上海凌峰化学试剂有限公司生产), 使用前用 5% 氢氧化钠水溶液洗涤, 再用蒸馏水洗至中性, 无水硫酸镁干燥过夜, 再减压蒸馏收集恒沸馏分; 对氯甲基苯乙烯 (CMS), Aldrich; 二乙基二硫代氨基甲酸钠 (铜试剂), 分析纯 (国药集团化学试剂有限公司生产); 偶氮二异丁腈 (AIBN); 甲苯, 丙酮, 2-丁酮, 分析纯 (国药集团化学试剂有限公司生产); THF, 石油醚, 分析纯 (上海润捷化学试剂有限公司江苏强盛化工有限公司制造); 无水甲醇, 分析纯 (上海振兴化工一厂生产); 工业酒精。

### 1.2 大分子 RAFT 试剂的合成

在 100 mL 圆底烧瓶内按比例依次加入苯乙烯、对氯甲基苯乙烯、AIBN、甲苯, 待充分混合后, 置于 70℃ 恒温油浴内反应, 其中 AIBN 为苯乙烯质量的 0.87%, 溶剂甲苯为苯乙烯质量的 20%。反应结束后, 将产物用丁酮溶解, 工业酒精沉淀、过滤后干燥至恒重得无规共聚物 P (St-co-CMS), 当  $c(\text{St}) : c(\text{CMS}) = 10 : 1$  时, GPC 分析结果为  $M_n = 50\,800$ ,  $\text{PDI} = M_w/M_n = 1.90$ 。

在 100 mL 圆底烧瓶内按比例依次加入无规共聚物 P (St-co-CMS)、过量的铜试剂、THF, 待溶解完全后置于 70℃ 恒温油浴内反应, 其中 THF 为无规共聚物 P (St-co-CMS) 质量的 8 倍。反应结束后, 将产物用 THF 稀释, 工业酒精

沉淀、过滤后干燥至恒重得大分子 RAFT 试剂, 当  $c(\text{St}) : c(\text{CMS}) = 10 : 1$  时, GPC 分析结果为  $M_n = 51\,500$ ,  $\text{PDI} = M_w/M_n = 2.00$ 。除特别注明外, 大分子 RAFT 试剂合成时采用的苯乙烯和 CMS 的物质的量比均为 10 : 1。

### 1.3 接枝共聚物的合成及分离

在 100 mL 圆底烧瓶内按比例依次加入大分子 RAFT 试剂、甲基丙烯酸甲酯、AIBN、甲苯, 待充分溶解后, 置于恒温油浴内反应, 其中 AIBN 为甲基丙烯酸甲酯质量的 0.84%, 溶剂甲苯为大分子 RAFT 试剂和甲基丙烯酸甲酯总质量的 20%。反应结束后, 用丁酮溶解, 工业酒精沉淀, 过滤后干燥至恒重。

将产物用质量比为 1 : 1 的甲苯和丙酮的混合溶剂溶解, 再用与混合溶剂等质量的石油醚沉淀、过滤分离出沉淀物, 将滤液进行旋转蒸发除去溶剂得到聚合物 A。再将分离出的沉淀物用 THF 溶解, 用 1.5 倍 THF 质量的无水甲醇沉淀、过滤, 将滤液进行旋转蒸发除去溶剂得到聚合物 B, 分离出的沉淀物即为聚合物 C。采用  $^1\text{H}$  NMR 分析确证聚合物 A、B 和 C 的结构。接枝共聚物的接枝效率 ( $E_G$ ) 和接枝率 ( $G$ ) 计算公式如下:

$$E_G = \frac{m_{p0}(\text{St-co-CMS}) - m_{p1}(\text{St-co-CMS})}{m_{p0}(\text{St-co-CMS})} \times 100\%$$

$$G = \frac{m(\text{MMA}) - m(\text{PMMA})}{m(\text{MMA})} \times 100\%$$

式中:  $m_{p0}(\text{St-co-CMS})$  为大分子 RAFT 试剂原始质量;  $m_{p1}(\text{St-co-CMS})$  为未反应的大分子 RAFT 试剂的质量;  $m(\text{MMA})$  为参与聚合的 MMA 的质量;  $m(\text{PMMA})$  为均聚甲基丙烯酸甲酯的质量。

### 1.4 结构分析与表征

$^1\text{H}$  NMR :  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, 采用 Bruker ARX-500 核磁共振谱仪常温下测定。

GPC : THF 为溶剂, 采用 Waters150 型凝胶渗透色谱仪常温下测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大分子 RAFT 试剂的合成

本文首先用常规自由基聚合合成苯乙烯与对氯

甲基苯乙烯的无规共聚物, 在大分子链上引入  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  活性基团, 然后由  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  与铜试剂发生

反应, 脱去  $\text{NaCl}$ , 合成带有双硫酯结构的大分子 RAFT 试剂, 其反应方程式如图 1 所示。

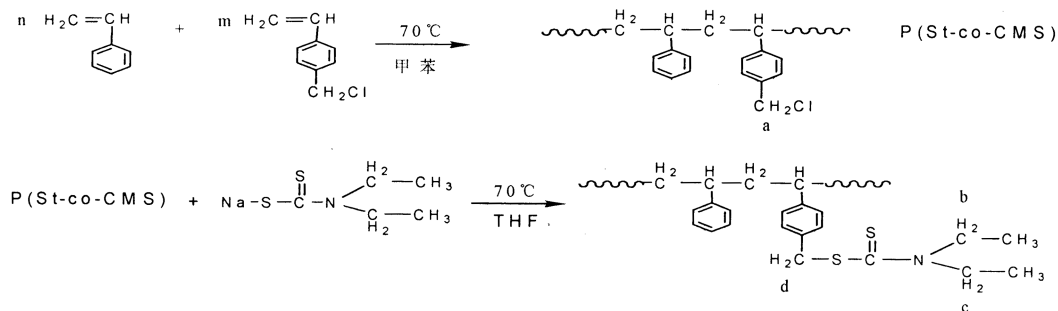


图 1 大分子 RAFT 试剂的合成

Fig. 1 The synthesis of the macromolecular RAFT agent

图 2 (A) 是无规共聚物  $\text{P}(\text{St}-\text{co}-\text{CMS})$  的  $^1\text{H}$ NMR 谱图。化学位移  $\delta = 4.5$  处的峰对应于聚合物中  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  基团上的氢 a (图 1)。 $\delta = 6.25 - 7.25$  之间的峰对应于聚合物中苯环上的氢。 $\delta = 1.0 - 2.5$  之间的峰对应于主链中亚甲基和次甲基上的氢。图 2 (B) 是大分子 RAFT 试剂的  $^1\text{H}$ NMR 谱图。 $\delta = 3.7, 4.0$  处的两峰对应于  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  中亚甲基上的氢 b 和 c (图 1)。 $\delta = 4.4$  处的峰对应于  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{S}-$  基团上的氢 d (图 1)。 $\delta$

$= 6.25 - 7.25$  之间的峰对应于苯环上的氢。 $\delta = 1.0 - 2.5$  之间的峰对应于主链上亚甲基和次甲基以及  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  中  $-\text{CH}_3$  上的氢。从图 2 (A) 和图 2 (B) 的对比中可以看出, 由  $\delta = 4.5$  处对应于  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  的峰转变为  $\delta = 3.7, 4.1, 4.4$  处的 3 个峰, 分别对应于  $-\text{CH}_2\text{SC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  上的  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{S}-$  和  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  中两个亚甲基的氢, 证实合成了大分子 RAFT 试剂。

## 2.2 接枝共聚物 $\text{PS}-g-\text{PMMA}$ 的合成

本文合成的大分子 RAFT 试剂结构中的双硫酯基团  $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$  是一个具有活性的大分子链转移剂 ( $\text{PS}-\text{A}$ )<sup>[10,11]</sup>。在引发剂作用下, 单体 MMA 被引发聚合生成自由基  $\text{PMMA}^\cdot$  与大分子链转移剂反应生成  $\text{PMMA}-\text{A}(\cdot)-\text{PS}$ , 与此同时,  $\text{PMMA}-\text{A}(\cdot)-\text{PS}$  又可逆断裂形成新的自由基  $\text{PS}^\cdot$  和新的链转移剂  $\text{PMMA}-\text{A}$ ,  $\text{PS}^\cdot$  引发单体聚合就生成接枝共聚物  $\text{PS}-g-\text{PMMA}$ , 其反应方程式如图 3。体系中除了生成接枝共聚物  $\text{PS}-g-\text{PMMA}$  外, 还可能均聚物 PMMA 和未参加反应的大分子 RAFT 试剂。

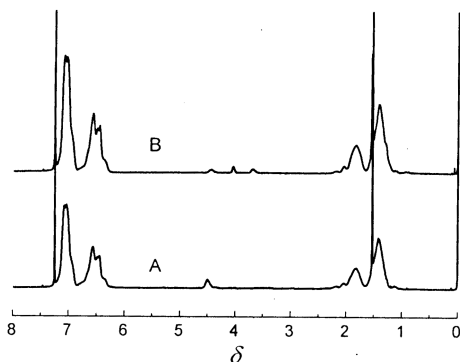


图 2  $\text{P}(\text{St}-\text{co}-\text{CMS})$  和大分子 RAFT 试剂的  $^1\text{H}$ NMR 谱图

Fig. 2  $^1\text{H}$ NMR spectra of  $\text{P}(\text{St}-\text{co}-\text{CMS})$  and macromolecular RAFT agent

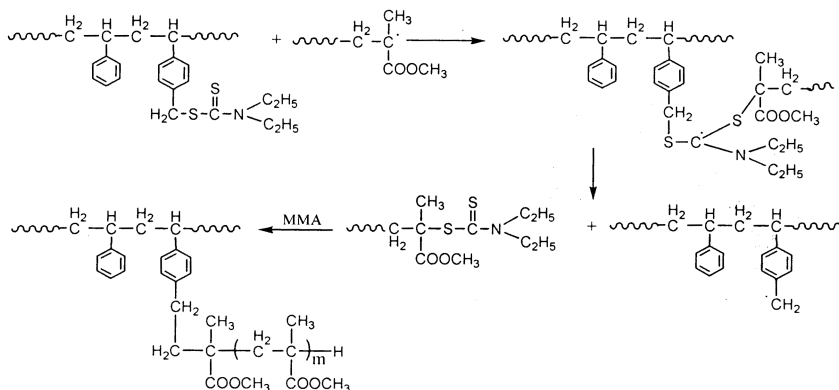


图 3 接枝共聚物 PS-*g*-PMMA 的合成

Fig. 3 The synthesis of the graft copolymer PS-*g*-PMMA

图 4 是经分离后得到的 3 种聚合物的<sup>1</sup>H NMR 谱图。其中图 4 (A) 与反应前大分子 RAFT 试剂的<sup>1</sup>H NMR 谱图图 4 (B) 完全吻合，因此确定此聚合物为未反应的大分子 RAFT 试剂。图 4 (B) 与 PMMA 均聚物的<sup>1</sup>H NMR 谱图完全吻合。其中  $\delta = 3.6$  处的峰对应于  $-\text{OCH}_3$  上的氢， $\delta = 0.5 - 2.5$  处的峰对应于主链中的  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}_3$  上的氢，证明聚合物 B 为均聚物 PMMA。而最后沉淀出来的聚合物 C 的<sup>1</sup>H NMR 谱图如图 4 (C) 所示。在图 4 (C) 中可以明显看出大分子 RAFT 试剂的 3 个特征峰基本上已被聚甲基丙烯酸甲酯的特征峰取代，在  $\delta = 3.6$  处的峰对应于  $-\text{OCH}_3$  上的氢， $\delta = 6.25 - 7.25$  之间的峰对应于苯环上的氢， $\delta = 1.0 - 2.5$  之间的峰对应于主链上  $-\text{CH}_2-$  和次甲基以及侧链聚甲基丙烯酸甲酯中  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}_3$  上的氢，由此证实合成了接枝共聚物 PS-*g*-PMMA。但是  $\delta = 4.1$  处仍然有信号存在，说明在接枝共聚物上还是含有 RAFT 基团，这些 RAFT 基团的来源之一应是原始大分子 RAFT 试剂上未反应的基团，即并不是 100% 的 RAFT 基团都参与了反应。

图 5 是共聚物分离前后各组分的 GPC 曲线叠加图。图 5 (D) 是未分离的原始的聚合物 GPC 曲线，呈多峰型，说明聚合物中含有分子量明显不同的多种组分。图 5 (A)、(B)、(C) 分别对应于未反应的大分子 RAFT 试剂、PMMA 均聚物和接枝共聚物 PS-*g*-PMMA，各组分的 GPC 数据如表 1 所示。可以看出，合成得到的接枝共聚物 PS-*g*-PMMA 具有相对较窄的分子量分布。

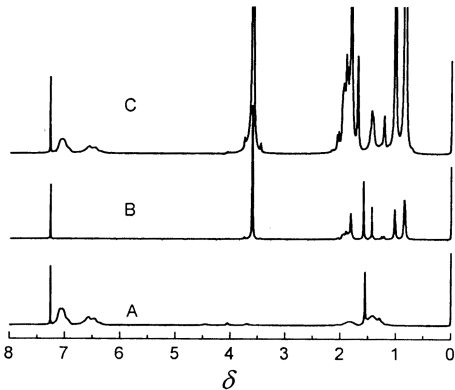


图 4 分离聚合物的<sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 4 <sup>1</sup>H NMR spectra of the separated polymers

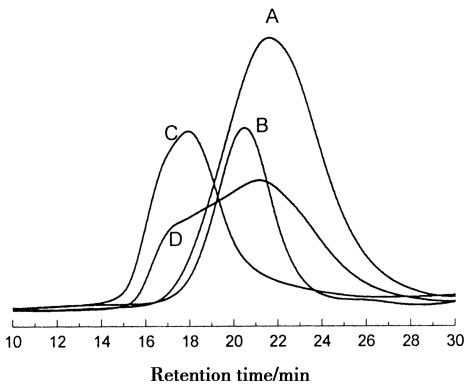


图 5 聚合物的 GPC 曲线

Fig. 5 GPC trace of polymers

说明：A 为未反应的大分子 RAFT 试剂；B 为 PMMA；C 为 PS-*g*-PMMA；D 为原始聚合物的混合物

表 1 大分子 RAFT 试剂与甲基丙烯酸甲酯的共聚合结果

Table 1 Copolymerization results of methyl methacrylate in the presence of macromolecular RAFT agent

试样	$M_n, \text{GPC}$	$M_w, \text{GPC}$	PDI
未反应的大分子 RAFT 试剂	38 318	78 229	2.04
PMMA	88 440	182 833	2.07
PS- <i>g</i> -PMMA	186 501	419 074	2.18
原始聚合物的混合物	112 055	329 835	2.94

说明：反应条件为  $c(\text{St}) : c(\text{CMS}) : c(\text{MMA})$  为 10 : 1 : 100，温度为 70℃，MMA 转化率为 89.39%。

2.3 反应条件对接枝反应的影响

不同大分子 RAFT 试剂对聚合反应有影响。从表 2 中可以看出，原始共聚物 P (St-*co*-CMS) 中 CMS 份量高的大分子 RAFT 试剂的接枝率、接枝效率和 MMA 在 PS-*g*-PMMA 中的相对含量都明显高于 CMS 份量低的大分子 RAFT 试剂。当以  $c(\text{St}) : c(\text{CMS}) = 50 : 1$  合成大分子 RAFT 试剂时，其大分子链上双硫酯的含量将会相对于  $c(\text{St}) : c(\text{CMS}) = 10 : 1$  合成的大分子 RAFT 试剂低得多。在相同的反应条件下，双硫酯在大分子链中的含量越高，密度越大，其引发接枝聚合的几率就越大，当然，接枝上的单体的份量也会同步上升。

常规自由基聚合合成接枝共聚物的理论接枝率最高值为 50%，实际情况更低。从表 2 中还可以看出，聚合反应中 MMA 的用量对聚合反应的影响，随着 MMA 用量的增加，接枝率变化不大，保持在 60% 左右，但接枝效率则稍有下降。说明在高单体用量反应条件下，相对较少的大分子 RAFT 试剂引发了接枝聚合反应。但由于接枝率

保持相对稳定，而且一般而言，接枝链长度也应该

表 2 不同大分子 RAFT 试剂的接枝共聚物的接枝效率和接枝率

Table 2 Graft efficiency and graft yield for graft copolymer using different macromolecular RAFT agent

试样	$c(\text{St}) : c(\text{CMS}) : c(\text{MMA})$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	$C(\text{MMA}) / \%$	$w(\text{St}) / \%$	$w(\text{MMA}) / \%$	接枝效率/ $\%$	接枝率/ $\%$
PS- <i>g</i> -PMMA	50 : 1 : 100	70	89.56	27.68	72.32	15.09	23.05
PS- <i>g</i> -PMMA	10 : 1 : 60	70	90.09	18.27	81.73	59.29	57.45
PS- <i>g</i> -PMMA	10 : 1 : 80	70	81.88	14.47	85.53	61.07	64.35
PS- <i>g</i> -PMMA	10 : 1 : 120	70	87.77	6.70	93.30	39.24	60.77
PS- <i>g</i> -PMMA	10 : 1 : 100	70	89.39	10.13	89.87	54.51	63.09
PS- <i>g</i> -PMMA	10 : 1 : 100	60	81.21	10.35	89.65	59.55	74.35
PS- <i>g</i> -PMMA	10 : 1 : 100	80	86.91	13.87	86.13	59.30	48.53
PS- <i>g</i> -PMMA	10 : 1 : 100	90	91.19	15.61	84.39	61.56	42.61

说明： $C(\text{MMA})$  为单体 MMA 的转化率； $w(\text{St})$  和  $w(\text{MMA})$  是从 PS-*g*-PMMA 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图中计算的 St 和 MMA 所占的质量分数。

相近。因此，可以认为已经形成接枝共聚物的大分子 RAFT 试剂上将含有更高的接枝点密度，这实际上是大分子聚苯乙烯型 RAFT 试剂在 MMA 聚合体系这种受限环境下进行接枝聚合的结果。反应初始阶段发生接枝的大分子 RAFT 试剂在体系中具有相对更好的溶解性，大分子链处于舒展状态，其分子链上的双硫酯可以和聚合体系内的自由基发生如图 5 所示的可逆链转移形成新的接枝点，从而使该大分子 RAFT 试剂具有更高的接枝点密度。而反应初期未能发生接枝的 RAFT 大分子链，则随着聚合反应的进行，体系中 PMMA 相对增加，在此受限环境下其分子链将更加趋于卷曲状态，不能和聚合体内的大分子链自由基发生如图 5 的反应引发接枝聚合。

反应温度对接枝聚合反应也有影响。从表 2 中还可以看出，在 60—90 $^{\circ}\text{C}$  常规聚合温度下，接枝效率基本相等（—60%），接枝率则随温度升高而有所下降。其原因可能是大分子 RAFT 试剂在 60—90 $^{\circ}\text{C}$  下发生可逆链转移的速度相对恒定，不随温度的改变而明显变化。但随温度升高，MMA 均聚反应明显上升，从而导致接枝率下降。

3 结 论

本文以 St、CMS 和铜试剂制备带有双硫酯结构的聚苯乙烯大分子 RAFT 试剂。在大分子 RAFT 试剂存在下，进行甲基丙烯酸甲酯（MMA）的常规自由基聚合反应，通过 RAFT 聚合机理合成了接枝共聚物 PS-*g*-PMMA。考察了 St 与 CMS 的配比、MMA 用量和反应温度对接枝共聚反应的影响，其中 St 与 CMS 的物质的量的配比为 10 : 1 和 50 : 1，MMA 与 CMS 的物质的

量的配比为 60 : 1，80 : 1，100 : 1 和 120 : 1，反应温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 、70 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$  和 90 $^{\circ}\text{C}$ 。研究结果表明，St 与 CMS 的配比为 10 : 1、MMA 与 CMS 的配比为 80 : 1 和反应温度为 60 $^{\circ}\text{C}$  时，能够得到接枝效率（—60%）和接枝率（—75%）很高，而且分子量分布相对较窄（—2.1）的接枝共聚物。

参考文献：

[1] 陈伟, 凌君, 沈之荃. 双端羟基 PCL, poly (CL-b-PEG-b-CL) 和 poly (DTC-b-CL-b-DTC) 的制备及聚合机理 [J]. 中国科学 B 辑 化学, 2005, 35 (2): 94-102.

[2] 孟平蕊, 宋庆群, 李良波, 等. Ce~ (4+) 引发 PVA 接枝聚乙烯胺的合成 [J]. 合成树脂及塑料, 2009, 26 (3): 22-25.

[3] 马玉杰, 赵永仙, 姚薇, 等. 马来酸酐熔融接枝全同聚 1-丁烯 [J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27 (1): 30-32.

[4] 罗卫华, 马杰, 傅玉娟. 马来酸酐与  $\alpha$ -甲基苯乙烯双单体接枝 PP [J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27 (3): 23-25, 45.

[5] 王鉴, 宁媛媛, 徐洋, 等. 多单体固相接枝聚丙烯 [J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27 (2): 5-8.

[6] 黄丽, 吴一弦, 刘耀昌, 等. 聚醋酸乙烯酯和共聚物大分子引发剂引发异丁烯正离子接枝共聚反应 [J]. 高分子学报, 2006 (3): 467-473.

[7] Miroslav J, Bohumil M, Ludek T. Synthesis of novel types of graft copolymers by a “grafting-from” method using ring-opening polymerization of lactones and lactides [J]. Reactive & Functional Polymers, 2003, 57: 137-146.

[8] Inoue Y, Matsugi T, Kashiwa N, et al. Graft copolymers from linear polyethylene via atom transfer radical polymerization [J]. Macromolecules, 2004, 37 (10): 3 651-3 658.

[9] Chong Y K, Tam P T Le, Moad G, et al. A More versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: the RAFT process [J]. Macromolecules, 1999, 32 (6): 2 071-2 074.

[10] Chiefari J, Mayadunne R T A, Moad C L, et al. Thiocarbonylthio compounds (S=C (Z) S\_R) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). effect of the activating group Z [J]. Macromolecules, 2003, 36 (7): 2 273-2 283.

- [11] Mayadunne R T A, Rizzardo E, Chiefari J, et al. Living radical polymerization with reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents [J]. *Macromolecules*, 1999, 32 (21): 6 977—6 980.