

苯乙烯与 *N*-取代马来酰亚胺的可逆加成-断裂 链转移交替共聚合*

方艳曹 ■ 张爱萍 翟光群** 孔立智 张东亮

(江苏工业学院材料科学与工程系 常州市高分子材料重点实验室 常州 213164)

摘要 研究了二硫代苯甲酸酯存在下偶氮二异丁腈引发苯乙烯(St)、St与*N*-对羟基苯基马来酰亚胺(HPM)、St与*N*-对(2-氯/溴丙酰氧基)苯基马来酰亚胺(CPPM/BPPM)的可逆加成-断裂链转移(RAFT)均/共聚,聚合物的结构由紫外-可见光(UV-Vis)与凝胶渗透色谱(GPC)表征.结果表明,St的RAFT均聚以及St与*N*-取代马来酰亚胺的RAFT共聚均呈现活性聚合特征,分子量随着转化率上升而增加,且分子量分布较窄.对于St的RAFT均聚,由于双基终止,聚苯乙烯(PSt)链中“戴帽效率”随着转化率上升逐渐下降.对于St与*N*-取代马来酰亚胺的RAFT共聚,电荷转移复合物的形成显著地提高了共聚反应速度,并促进交替结构的形成.随后进行了以P(St-*alt*-BPPM)引发St的原子转移自由基聚合以制备梳型PSt,结果表明在强极性溶剂中进行的聚合过程失去可控性,所得产物分子量极宽,而在本体聚合中所得聚合物分子量相对较窄,有一定的可控性.

关键词 可逆加成-断裂链转移聚合, 苯乙烯, *N*-取代马来酰亚胺, 交替共聚物, 原子转移自由基聚合, 梳型高聚物

梳型高聚物,或聚合物分子刷,是分子量窄分布的聚合物侧链沿主链等距离分布的接枝高聚物,常用的制备策略包括“graft from”法、“graft onto”法与“graft through”法^[1~3].与早期梳型聚合物的主链都是均聚物不同,近年来国内外均尝试制备侧链沿着交替主链均匀分布的聚合物分子刷.比如,Ding进行了乙烯基甲基醚与马来酸酐的交替共聚,然后通过酯化反应(即graft onto法)在马来酸酐单元上引入长链的聚氧乙烯侧链,所得梳型聚合物与LiCF₃SO₃或者LiClO₄共混后可作为聚合物电解质,但此方法的缺点是由于酯化反应平衡常数较小以及巨大位阻等原因,所得马来酸酐单元参与酯化反应的转化率不高^[4].Ishizu等制备了一系列主链为苯乙烯(St)-马来酸酐(或马来酰亚胺)或St-甲基丙烯酸酯结构而侧链为聚苯乙烯(PSt)、聚甲基丙烯酸酯、聚氧乙烯等结构的梳型高分子,此类聚合物可自组装成不同形态;这种方法的主要缺点是主链分子量分布较宽,而且在某些步骤中还需要酯化大分子链上*N*-(4-羟基苯基)马来酰亚胺(HPM)单体单元的酚羟基,由于自身低活性以及位阻效应等,其转化率显然

也不高^[5,6].

石艳等则先进行了马来酸酐与对氯甲基苯乙烯(CMS)的可逆加成-断裂交替共聚合(RAFT)得到了分子量分布小于1.3的交替主链,以其作为大分子引发剂引发St的原子转移自由基聚合(ATRP),以得到主链为交替共聚物、侧链为PSt的梳型共聚物.但是这种方法的缺点是由于苄氯基团的引发活性很低,需要在110°C下反应超过180 h才能得到高分子量梳型聚合物^[7,8].

不同于CMS或(甲基)丙烯酸酯类引发型单体,马来酰亚胺(MI)类引发型单体直到2004年首次被报道^[9],随后基于HPM的引发型单体才陆续被报道出来^[10].同CMS相比,此类引发型单体更容易通过酯化来引入高活性的ATRP引发基团,如2-溴丙酰氧基与2-溴异丁酰氧基等^[10~13].本文的目的是先通过St与MI类引发型单体的RAFT共聚后再引发St的ATRP以得到主链为交替结构而侧链为PSt的梳型高聚物.作为该工作的第一部分,本文报道了St与MI单体的RAFT以得到分子量窄分布的大分子引发剂,并以其引发St的ATRP的初步结果.

* 2009-01-04 收稿,2009-04-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 20674033)和江苏省自然科学基金(基金号 BK2005404、BK2008142)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhai_gq@em. jpu. edu. cn

1 实验部分

1.1 原料

五甲基二亚乙基三胺(PMDETA),化学纯,江苏溧阳蒋店化工有限公司. 其它原料均来自上海化学试剂公司. St 先用 10% NaOH 水溶液洗涤 3

次,经过 CaCl₂ 干燥 24 h 后再减压蒸馏. 偶氮二异丁腈(AIBN)在乙醇中重结晶. 四氢呋喃(THF)用金属钠除水并蒸馏. HPM、CPPM、BPPM、1-PEDB 与 CDB 的结构如图 1 所示,其分别按照文献中方法制备和提纯^[10-12].

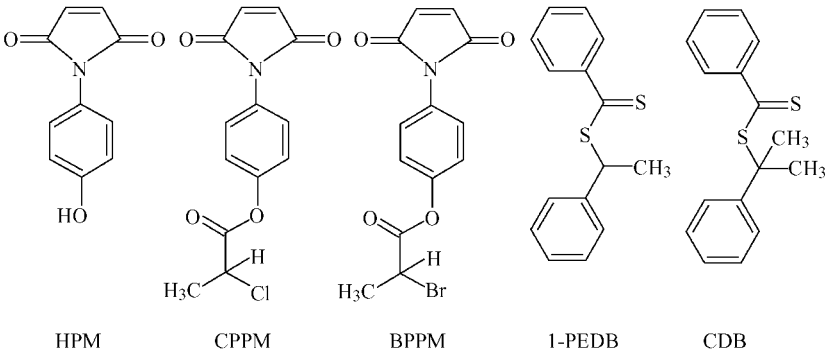


Fig. 1 Structures of HPM, CPPM, BPPM, 1-PEDB and CDB

1.2 St 的 RAFT 均聚

向 100 mL 三口烧瓶中分别加入 St (4.16 g、40 mmol)、1-PEDB 或 CDB (0.10 g、0.40 mmol)、AIBN (33 mg、0.20 mmol)、二甲基甲酰胺(DMF, 5 mL)和搅拌子,充氩气—抽真空 3 次,然后密闭于 75℃ 水浴中温和搅拌反应不同时间. 反应结束时将三口烧瓶取出冷却至室温后加入大量 THF 稀释并倒入工业酒精中沉淀,将产物过滤后于

45℃ 经 24 h 烘干. 单体转化率通过称重法测定.

1.3 St 与 HPM 的 RAFT 共聚

St 与 HPM 的共聚与 St 的 RAFT 均聚类似,实验条件见表 1.

1.4 St 与 CPPM/BPPM 的 RAFT 共聚

St 与 CPPM/BPPM 的共聚与 St 的 RAFT 均聚类似,实验条件见表 2.

Table 1 Experimental Details for the RAFT Polymerization of St and HPM in DMF

Expt.	[St] ₀ (mol/L)	Comonomer	CTA ^a	Feed ratio ^b	Temperature(℃)
1	4	n/a ^c	1-PEDB	400:0:2:4	75
2	4	n/a ^c	CDB	400:0:2:4	75
3	1	HPM	1-PEDB	100:100:1:2	75
4	1	HPM	1-PEDB	100:100:1:2	70
5	1	HPM	1-PEDB	500:500:1:10	75
6	1	HPM	1-PEDB	500:500:1:10	70
7	1	HPM	CDB	100:100:1:2	75
8	1	HPM	CDB	100:100:1:2	70
9	1	HPM	CDB	500:500:1:10	75
10	1	HPM	CDB	500:500:1:10	70

^a CTA = chain transfer agent; ^b Feed ratio = [St]:[Comonomer]:[AIBN]:[CTA]; ^c n/a = no comonomer used

Table 2 Experimental details for the RAFT polymerization of St/CPPM and St/BPPM in DMF

Expt.	[St] ₀ (mol/L)	Comonomer	CTA ^a	Feed ratio ^b	Temperature(℃)	M _{n, GPC} × 10 ⁻⁴	MWD
11	1	BPPM	1-PEDB	100:100:1:2	70	1.60	1.60
12	1	CPPM	1-PEDB	100:100:1:2	70	1.29	1.57
13	1	BPPM	1-PEDB	100:100:1:4	70	0.86	1.26
14	1	CPPM	1-PEDB	100:100:1:4	70	0.71	1.29

^a CTA = chain transfer agent; ^b Feed ratio = [St]:[Comonomer]:[AIBN]:[CTA]

1.5 P(St-*alt*-BPPM)引发 St 的 ATRP

P(St-*alt*-BPPM) 0.86 g ($M_{n,GPC} = 6257$ 、MWD = 1.30; 含 BPPM 单体单元 2 mmol), St 30.00 g (288 mmol)、PMDETA 0.96 g (4 mmol) 以及搅拌子依次放入 100 mL 三口瓶中, 充分搅拌, 待 P(St-*alt*-BPPM) 完全溶解后, 抽空气—充氩气反复循环 3 次, 称取 0.29 g CuBr (2 mmol) 并加入到烧瓶中, 再抽空气—充氩气循环 5 次, 用生料带封口, 放入 80℃ 的油浴中加热. 在不同时间取样, 用 ^1H -NMR 测转化率, 用 GPC-MALLS 测定聚合物的分子量及分子量分布.

本实验也尝试了溶液聚合, P(St-*alt*-BPPM) 0.86 g ($M_{n,GPC} = 6981$ 、MWD = 1.29; 含 BPPM 单体单元 2 mmol)、St 20.83 g (200 mmol)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP, 12.05 g, 与 St 的体积比为 2:1)、PMDETA 0.96 g (4 mmol) 和搅拌子依次加入到 100 mL 三口瓶中; 待 P(St-*alt*-BPPM) 完全溶解后抽空气—充氩气循环 3 次, 称取 0.29 g CuBr (2 mmol) 并加入到烧瓶中. 其它步骤与前相同.

1.6 UV-Vis 光谱

双硫酯 UV-Vis 特征吸收利用 Shimadzu UV-2450 分光光度计测定. 1-PEDB 与 CDB 于 THF 中的 $\lambda_{\max}$ 与 ε 分别为 501 nm、116.33 L/(mol·cm) 和 526 nm、95.47 L/(mol·cm). 将分别利用 1-PEDB 或 CDB 为链转移剂通过 RAFT 制备的 PSt (0.050 g) 溶解于 5 mL THF 中, 测定其于各自 $\lambda_{\max}$ 处的吸收 A , 以下式计算其 $M_{n,UV}$ ^[14]:

$$M_{n,UV} = \frac{c \times \varepsilon \times l}{A} \quad (1)$$

其中 c 与 l 分别为样品浓度 (g/L) 以及 UV-Vis 测试光程.

1.7 核磁共振 (NMR) 波谱分析

样品的 ^1H -NMR 在 Bruker DMX-500 型 NMR 波谱仪上, 以 CDCl_3 为溶剂于常温下测定.

1.8 凝胶渗透色谱 (GPC)-多角度激光光散射 (MALLS)

利用 GPC-MALLS 来测定聚合物的相对与绝对分子量, 主要配置为 Waters 1515 泵、Waters 2414 RI 检测器、Styrage HR 4e, HR 1、HR 0.5 色谱柱、Wyatt miniDAWN Tristar 检测器, PSt 标样, 测定温度为 35℃, 流动相为 THF, 流速为 1 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 St 的 RAFT 均聚

图 2(a) 显示的是 Expt. 1、2 的动力学曲线. 在使用 1-PEDB 或 CDB 为 CTA 的情况下, 经过一个诱导期 (约 1 h) 之后转化率才开始随着反应时间延长而增加. 此诱导期被认为是由于 RAFT 加成自由基的高稳定性以及离去基团较差的引发能力^[14,15]. 图 2(b) 显示的是 Expt. 2 不同时间取样的 PSt 的 GPC 淋洗图, $M_{n,GPC}$ 随着反应时间的延长而逐渐上升, 而分子量分布系数在 1.14 ~ 1.29. 图 2(c) 显示的是 Expt. 1 与 2 中 $M_{n,theo}$ 、 $M_{n,GPC}$ 、 $M_{n,UV}$ 与 MWD 随转化率的变化, $M_{n,theo}$ 通过下式计算:

$$M_{n,theo} = MW_M \times \text{conv} \times \frac{[M]_0}{[CTA]_0} + MW_{CTA} \quad (2)$$

其中 MW_M 、 MW_{CTA} 分别为单体与链转移剂的分子量, $[M]_0$ 、 $[CTA]_0$ 分别为单体与 CTA 的起始浓度.

由上图可知, $M_{n,GPC}$ 、 $M_{n,UV}$ 都明显大于相应的 $M_{n,theo}$, 这可能是由于样品后处理 (主要是聚合物样品的转移过程) 导致计算出的转化率远低于实际转化率; 此外, 由于诱导期的原因, CTA 参与链转移效率不高可能也会导致 $M_{n,GPC}$ 大于相应的 $M_{n,theo}$. 当转化率小于 40% 时, $M_{n,GPC}$ 与 $M_{n,UV}$ 比较接近; 但当转化率超过 50% 时后者越来越大于前者. 这个差异主要来自 PSt 自由基的双基终止. $M_{n,UV}$ 的测定是基于每个 PSt 链都含有一个双硫酯基团这个假设的, 但是 PSt 增长自由基在聚合过程中发生双基偶合终止, 从而形成不含有双硫酯基团的 PSt 死链. 在聚合初始阶段, PSt 死链浓度很低, 因此 $M_{n,GPC}$ 与 $M_{n,UV}$ 比较接近; 随着聚合的进行, 转化率不断提高, PSt 死链浓度逐渐增大, 从而导致 $M_{n,UV}$ 大于相应的 $M_{n,GPC}$. 图 2(d) 显示的是 Expt. 1 与 2 中戴帽效率 (末端含有双硫酯基团的 PSt 链占体系中所有 PSt 链的比例, 即 $M_{n,GPC}/M_{n,UV}$ ^[14]) 随转化率的变化. 结果显示, 对于 Expt. 1, 当转化率低于 37% 时, PSt 链的戴帽效率约为 100%, 但是当转化率上升到 50% 时, 则戴帽效率下降到约 80%. 图 2 也显示 CDB 比 1-PEDB 能够更有效地控制双基终止.

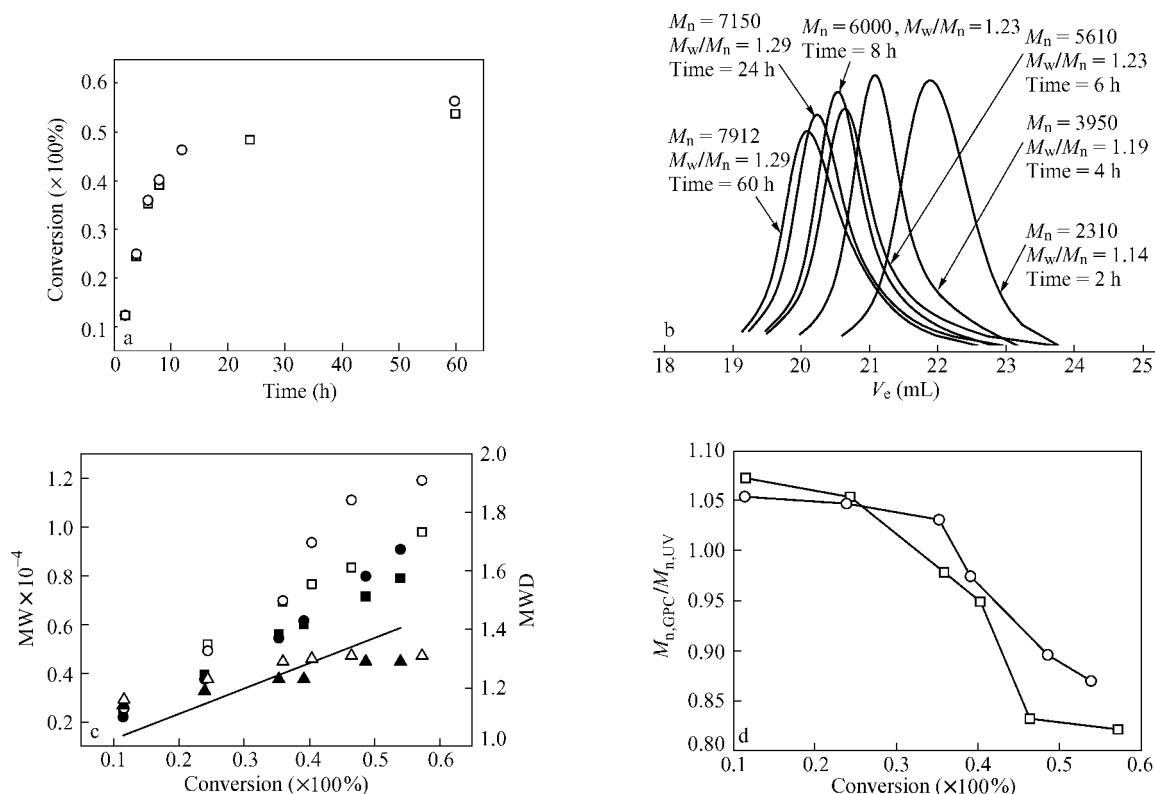


Fig. 2 (a) Time-conversion profiles of Expt. 1 (●) and 2 (■); (b) GPC elutograms of PSt of Expt. 2; (c) Dependence of $M_{n,GPC}$ (square), $M_{n,UV}$ (circle), $M_{n,theo}$ (line) and MWD (triangle) of Expt. 1 (open) and 2 (solid); (d) Conversion- $M_{n,GPC}/M_{n,UV}$ ratio of Expt. 1 (■) and 2 (●)

2.2 St 与 HPM 的 RAFT 共聚

St 与 HPM 可通过形成电荷转移复合物 (CTC), 并聚合而成交替共聚物^[5,6]. 图 3(a) 与 3(b) 显示的是实验 3~6 与 7~10 中转化率随反应时间的变化. 总体上来说, 提高反应温度或者加大引发剂浓度均可提高聚合反应速度; 另一方面, 由于 CTC 的形成, St-HPM 共聚的反应速度显著快于 St 均聚, 比如, St 均聚需要 10 h 单体转化率才能达到 50%, 而共聚只需约 1 h. 实验也发现, 由于异丙苯基比 1-苯基乙基具有更强的离去能力, 使用 CDB 聚合速度更快. 图 3(c) 显示的是 Expt. 3 与 8 中 $M_{n,theo}$ 、 $M_{n,GPC}$ 、 M_w,GPC 与 MWD 随转化率的变化. 由图 3 可见, P(St-*alt*-HPM) 共聚物的分子量与转化率成近似正比, 显示此过程有较好控制性. 图 3(d) 显示的是 Expt. 3 中不同时刻聚合物的 GPC 淋洗图, 表明所得聚合物的分子量均为单峰分布, 且分子量分布随着聚合的进行逐渐变窄.

2.3 St 与 BPPM/CPPM 的 RAFT 共聚

在得到 P(St-*alt*-HPM) 之后, 首先按照文献中方法利用溴代异丁酰溴等对其进行酯化^[5,6], 见图 4(route 1), 但是反应前后的 $^1\text{H-NMR}$ 结果表明酚羟基酯化反应的转化率低于 10%, 而且经过反复摸索实验条件后转化率仍然没有明显提高. 酚羟基的低活性以及位阻效应等原因导致了低转化率. 因此我们转而先制备得到两种引发型单体 BPPM 和 CPPM, 然后再与 St 进行 RAFT 共聚以制备得到交替大分子引发剂, 见图 4(route 2).

为了摸索 St 与 BPPM/CPPM 的 RAFT 共聚的反应条件, 先进行了不同 1-PEDB 浓度下的平行实验, 将所得聚合物进行 GPC 测试, 所得分子量数据见图 2. 结果发现, 在投料比为 100:100:1:2 的情况下, 反应控制性较差, 所得聚合物的 MWD 均超过 1.5; 将 1-PEDB 用量加大 1 倍, 也即投料比为 100:100:1:4 后, 所得聚合物的 MWD 均下降至约 1.2~1.3. 另一方面, 考虑到 CPPM 引发 St 的 ATRP 活性较 BPPM 为低, 因此在下一步实验中只对 Exp. 13 进行了动力学研究.

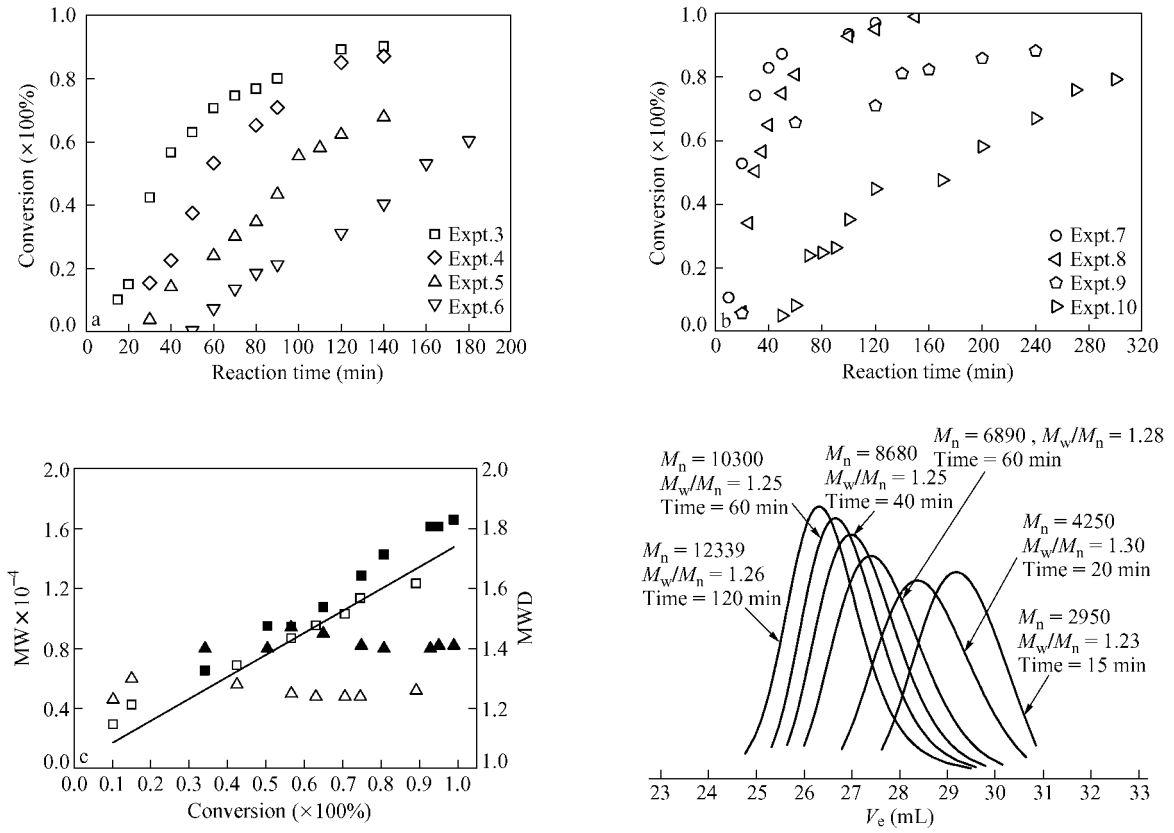


Fig. 3 (a) Time-conversion profiles of Expt. 3 ~ 6; (b) Time-conversion profiles of Expt. 7 ~ 10; (c) Dependence of $M_{n, GPC}$ (square), $M_{n, theo}$ (line) and MWD (triangle) of Expt. 3 (open) and 8 (solid); (d) GPC elutograms of the St-alt-HPM at different time of Expt. 3

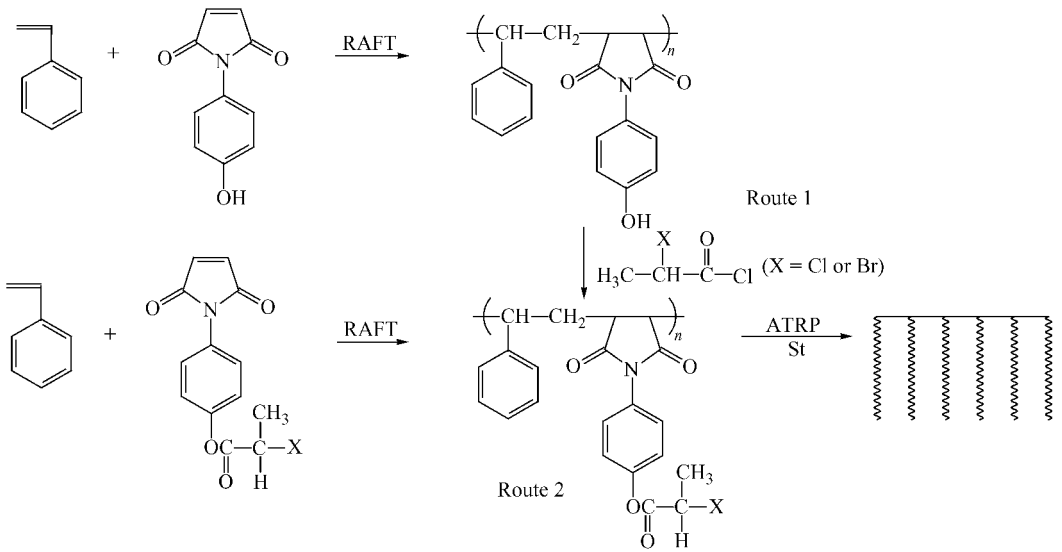


Fig. 4 Routes to comb-shaped PSt in a combination of RAFT and ATRP

图 5 显示的是 Expt. 13 中转化率随反应时间的变化,以及所得共聚物的 $M_{n, GPC}$ 、 $M_{w, GPC}$ 与 MWD 随着单体转化率的变化. 从上图可见,所得聚合物

的分子量都随着单体转化率增加,并且 MWD 低于 1.3, 由于所得聚合物的分子量都低于 10^4 , 可以用作下一阶段聚合用的大分子引发剂.

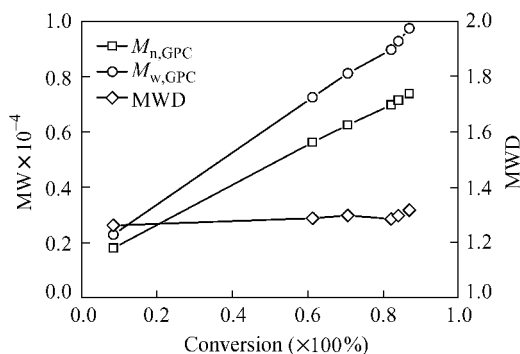
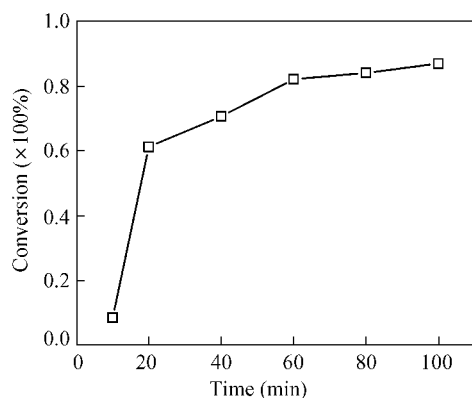


Fig. 5 (a) Time-conversion profiles and (b) dependence of $M_{n, \text{GPC}}$, $M_{w, \text{GPC}}$ and MWD of the P(St-alt-BPPM) with conversion of Expt. 13

图 6 显示的是由 Expt. 13 制备得到的 P(St-alt-BPPM) 的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱图. 其中化学位移位于约 $\delta = 4.6$ 处的共振峰来自 BPPM 单体单元的 $\text{CH}_3\text{CHBrCOO}$ —质子, 而化学位移位于 $\delta = 6.5 \sim 7.5$ 处的共振峰则主要来自 St 与 BPPM 单体单元的芳香质子. 对于完美交替的共聚物, 两者的化学计量比应为 1:9, 由上图各自峰面积积分可知, 对于该样品的实测比例约为 1:8.86, 接近理论值. 由此可见, 所得共聚物具有接近交替的主链序列结构.

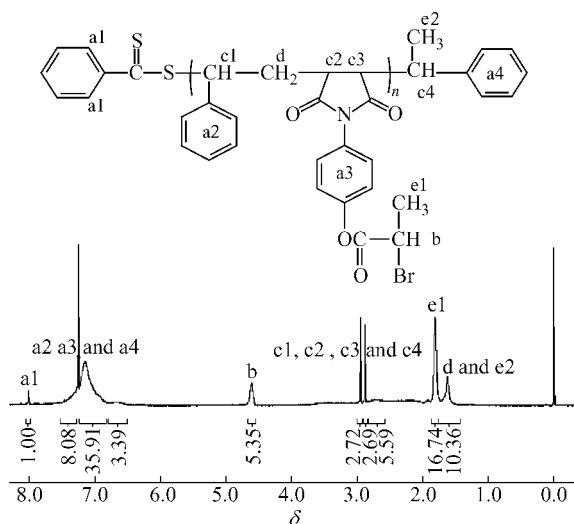


Fig. 6 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P(St-alt-BPPM) in CDCl_3

2.4 P(St-alt-BPPM)引发 St 的 ATRP 聚合

用以上 macroinitiator 分别在 NMP 与本体中引发 St 的 ATRP, 利用 $^1\text{H-NMR}$ 跟踪单体转化率的变化, 以 GPC-MALLS 来跟踪所得聚合物的分子量随转化率的变化. 图 7(a) 显示的是以上两个聚合过程中转化率随反应时间的变化, 结果显示, 由于 NMP 极性较强等原因, 在相同情况下, 在

NMP 中反应速度更快. 图 7(b) 显示了两组实验所得 PSt 的 $M_{n, \text{GPC}}$ 、 $M_{w, \text{GPC}}$ 以及 MWD 随转化率的变化, 可见在 ATRP 溶液聚合所得 PSt 分子量分布非常宽, 往往超过 4.0, 几乎失去可控性. 而在另一方面, 本体聚合所得聚合物的分子量分布, 尽管随着单体转化率的提高而逐渐变宽, 但是一般低于 2.0, 相对前者而言有了明显改善.

ATRP 溶液聚合的失败应归因于 NMP 的溶剂效应. 由于 NMP 与 P(St-alt-BPPM) 的极性与溶解度参数等相差较大, 从而导致 P(St-alt-BPPM) 链内与链间作用强于与溶剂的作用, 因此 P(St-alt-BPPM) 链在溶液中构象收缩, P(St-alt-BPPM) 链中不同引发剂基团参与 ATRP 聚合的几率不同, 从而导致所得聚合物分子量分布系数大大超过一般 ATRP 反应制得的聚合物. 而 St 是 P(St-alt-BPPM) 的良溶剂, 溶解于 St 后 macroinitiator 构象舒展, 位阻效应大幅度下降, 无论是聚合物链两端还是中间部位的 BPPM 单元都可以参与链引发和链增长反应, 从而有利于获得分子量分布较窄、结构更清晰的梳型 PSt.

为了表征本体聚合所得的梳型 PSt 的支化结构, 同时利用 MALLS 测定其绝对重均分子量 ($M_{w, \text{MALLS}}$). 对于支化 PSt, 由于球形构象, 相对同分子量的线型类似物而言, 流体力学体积小得多; 而 GPC 则是按照流体力学体积的大小通过线型 PSt 的校准来测定聚合物的分子量, 因此支化聚合物的分子量测定中, $M_{w, \text{GPC}}$ 一般均远小于 $M_{w, \text{MALLS}}$ [16]. 由图 7 可见, 不仅 $M_{w, \text{GPC}}$ 与 $M_{w, \text{MALLS}}$ 都随着转化率的逐渐增长, 而且二者比值 (即 $M_{w, \text{MALLS}}/M_{w, \text{GPC}}$) 也迅速增大, 这也说明随着反应时间的延长所生成的 PSt 越来越偏离原先的长链结构, 并最终形成梳形 PSt. 图 (d) 显示的是 ATRP

本体聚合所制备的梳型 PSt 的 GPC 淋洗图,由其可知,所得 PSt 的分子量分布随着反应时间的延长而逐渐变宽. 比如,当单体转化率约为 3% 时,所得 PSt 的 $M_{n,GPC}$ 即由大分子引发剂 P(St-*alt*-BPPM) 的 6300 增加到约 15500,且 MWD 仍维持在约 1.43;但当单体转化率增加到约 7.8% 时,所

得 PSt 的 $M_{n,GPC}$ 即迅速增加到 25700,而 MWD 增加到约为 1.60. 继续延长反应时间,则 MWD 明显增大. 从以上结果可知,当单体转化率超过 10% 后已无法得到结构清晰的梳型 PSt. 目前,我们正在继续进行此方面的工作,摸索实验条件以得到分子量分布更窄且侧链更长的梳型 PSt.

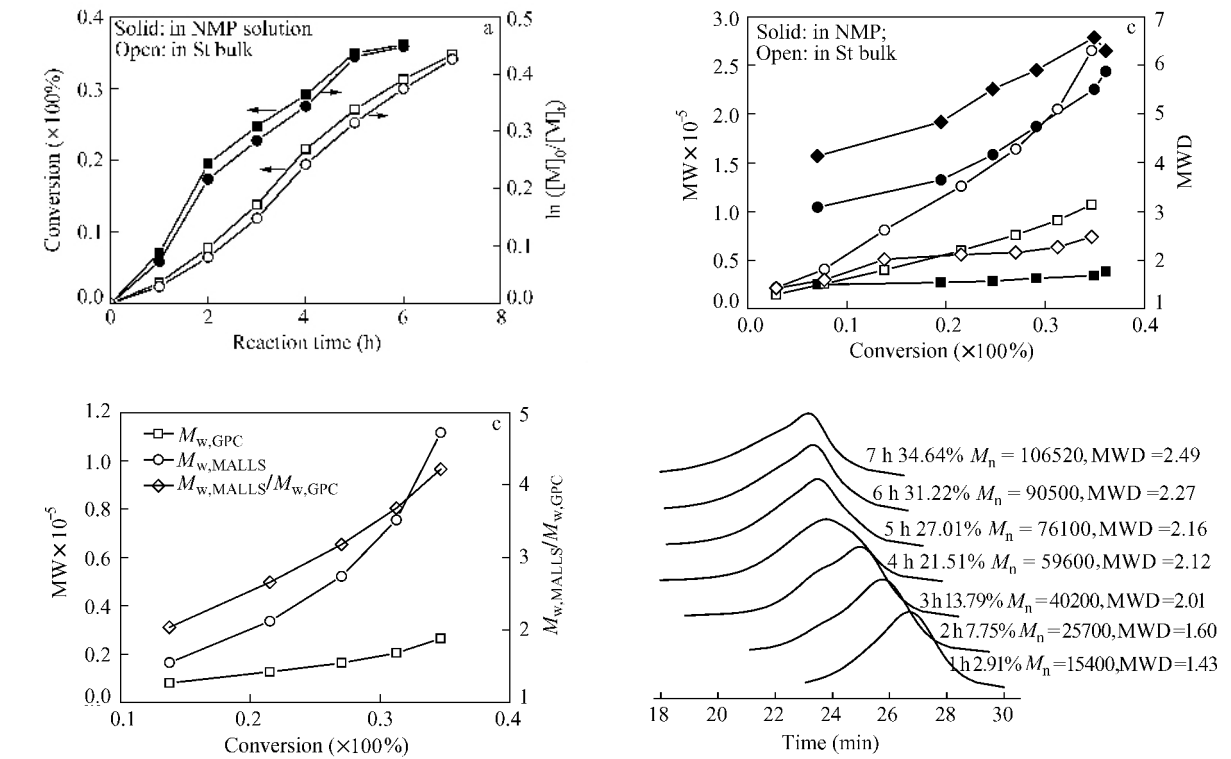


Fig. 7 (a) Kinetic plots of the ATRP of St in NMP and bulk; (b) Dependence of $M_{n,GPC}$ (■□), $M_{w,GPC}$ (●○) and MWD (◆◇) of the comb-like PSt on the conversion of the ATRP of St in NMP and bulk; (c) Dependence of $M_{w,GPC}$, $M_{w,MALLS}$ and $M_{w,MALLS}/M_{w,GPC}$ ratio on the conversion of the bulk ATRP; (d) Dependence of $M_{w,GPC}$, $M_{w,MALLS}$ and $M_{w,MALLS}/M_{w,GPC}$ ratio on the conversion of the bulk ATRP

3 结论

采用首先通过 St 与 BPPM 的 RAFT 交替共聚来制备 P(St-*alt*-BPPM) 并引发 St 的 ATRP 来制备梳型 PSt, (1) St 与 HPM、CPPM、BPPM 等 3 种马来酰亚胺单体进行 RAFT 共聚, 由于 CTC 的形成, 不仅聚合反应速率比 St 的 RAFT 均聚有大幅度提高, 而且有助于形成接近交替结构共聚物, 共聚过程具有典型活性聚合特征, 所得聚合物分子

量分布低于 1.3; (2) 由于酚羟基低活性以及位阻效应的原因, P(St-*alt*-HPM) 几乎无法同 2-卤代丙酰氯或 2-卤代异丁酰氯进行酯化反应; (3) P(St-*alt*-BPPM) 可以引发 St 等单体的 ATRP 以制备梳型聚合物, 但是由于溶剂效应等原因, 其在 NMP 等强极性溶剂中进行的聚合失去可控性, 分子量分布极宽, 而在 St 本体中进行的聚合过程则得到分子量分布相对更窄的梳型 PSt.

REFERENCES

1 Sheiko S S, Sumerlin B S, Matyjaszewski K. Prog Polym Sci, 2008, 33: 759 ~ 785
2 Wang Shuhui (王书会), Yan Hongxia (颜红侠), Ma Xiaoyan (马晓燕), Huang Yun (黄韵), Zhang Qilu (张启路). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (9): 880 ~ 886

- 3 Tao Rui(陶蕊), Ma Heng(马桓), Chen Xiaonong(陈晓农), Xia Yuzheng(夏宇正), Shi Shuxian(石淑先), Jiao Shuke(焦书科). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2007, (11): 1009 ~ 1016
- 4 Ding L. *Polym Bull*, 1996, 37: 639 ~ 646
- 5 Ishizu K, Toyoda K, Furukawa T, Sogabe A. *Macromolecules*, 2004, 37: 3954 ~ 3957
- 6 Ishizu K, Hiroe Y. *Macromolecules*, 2007, 40: 3056 ~ 3061
- 7 Shi Yan(石艳). *Synthesis of Branched Polymers by Controlled Radical Polymerization*(活性自由基聚合法支化聚合物合成研究). *Doctoral Dissertation of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学博士学位论文), 2005
- 8 Shi Y, Fu Z F, Yang W T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 2069 ~ 2075
- 9 Deng G Q, Chen Y M. *Macromolecules*, 2004, 37: 18 ~ 26
- 10 Ren Q, Jiang B B, Zhang D L, Yu Q, Fang J B, Yang Y, Chen J H. *Europ Polym J*, 2005, 41: 2742 ~ 2752
- 11 Ren Q, Gong F H, Jiang B B, Zhang D L, Fang J B, Guo F D. *Polymer*, 2006, 47: 3382 ~ 3389
- 12 Cao Y, Hong Y, Zhai G Q, Zhang D L, Song Y, Yu Q, Ren Q, Jiang B B. *Polym Int*, 2008, 57: 1090 ~ 1100
- 13 Garnier S. *Novel Amphiphilic Diblock Copolymers by RAFT-Polymerization, Their Self-organization and Surfactant Properties*. *Doctoral Dissertation of Potsdam University*, 2005
- 14 Coote M L. *Macromolecules*, 2004, 37: 5023 ~ 5031
- 15 Coote M L, Radom L. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1490 ~ 1491
- 16 Weimer M W, Fréchet J M J, Gitsov I. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 955 ~ 970

RAFT ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND N-SUBSTITUTED MALEIMIDES

FANG Yan, CAO Yun, ZHANG Aiping, ZHAI Guangqun, KONG Lizhi, ZHANG Dongliang

(*Key Laboratory of Polymeric Materials of Changzhou City,*

Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164)

Abstract The RAFT homopolymerization of St and copolymerization of St with *N*-substituted maleimides such as HPM, CPPM and BPPM, using AIBN as initiator, 1-phenylethyl dithiobenzoate or cumyl dithiobenzoate as the chain transfer agent was investigated. The polymers were characterized by UV-Vis and GPC. The results suggested that both the homopolymerization and copolymerization exhibited a living behavior, and the molecular weight increased with the conversion and a narrow molecular weight distribution was achieved. For the homopolymerization, due to the unfavorable bimolecular termination of the PSt radicals, the capping efficiency of the PSt chains decreased gradually with the conversion. For the copolymerization, the charge transfer complex formation not only enhanced the reaction rate but also led to alternating sequence. The P(St-*alt*-BPPM) was also used as the macroinitiator for the ATRP of St to prepare comb-shaped PSt. The results implied that when NMP was used as solvent, the process proceeded in an uncontrolled fashion; on the other hand, when the reaction was carried out in St bulk, the comb-like PSt had a much narrower MWD.

Keywords RAFT, Styrene, *N*-Substituted Maleimide, Alternating copolymer, ATRP, Comb-shaped polymer