



(0.6 g, 0.029 mmol), 苯乙烯(0.3 g, 2.7 mmol), 过氧化二异丙苯(DCP)(0.78 mg, 0.0028 mmol)及溶剂 THF(2 mL), 封管步骤同 3. 将封管置于 105℃ 油浴中, 反应一定时间后取出, 冷水冷却, 打开封管, 甲醇沉淀, 真空干燥可得产物.

5 表征

<sup>1</sup>H-NMR 谱在 Bruker DMX-500 型核磁共振仪上测定(TMS 作内标), 聚合物分子量分布由 Waters 150C 型凝胶色谱仪测定, THF 作流动相, 流速 1 mL/min, 以单分散聚苯乙烯作标样.

6 结果

6.1 大分子单体 A-PTHF 均聚反应 大分子单体 A-PTHF 是采用丙烯酰氯-高氯酸银引发四氢呋喃进行活性阳离子开环聚合得到的, 3 个样品的分子量分别为 1700, 2200, 3500; 其分布分别为 1.25, 1.20 和 1.23. 将 A-PTHF 进行 ATRP (Atom transfer radical polymerization) 聚合和以 AIBN 作引发剂, EPDTB 作链转移剂进行 RAFT (Reversible addition-fragmentation chain transfer) 聚合时, 因均聚物收率和聚合度很低, 难以得到纯的聚 A-PTHF, 所以采用我们以前的方法<sup>[14,15]</sup>得到的 A-PTHF 均聚物溶液, 在室温下, 于甲醇溶液中沉淀. 由于转

化率和聚合度较高, 聚 A-PTHF 沉淀出来, A-PTHF 溶解于甲醇中, 从而达到纯化目的. 其<sup>1</sup>H-NMR 谱见图 2. 除了在 δ = 1.65 和 3.64 处存在 PTHF 的特征峰以外, 位于 5.75, 6.05, 6.35 处的乙烯基峰全消失, 在 2.3 和 1.6 分别出现了聚丙烯酸酯主链上的次甲基峰和亚甲基峰, 说明 A-PTHF 发生了均聚反应, 聚合物中不存在 A-PTHF 大分子单体. 聚合物的 GPC 图(图 5)进一步说明了这一点. 在 0.9, 1.2, 2.9 和 7.8 处的峰分别为来自引发剂的 EPDTB 的二个甲基(c, a), 次甲基(e)和 o-苯环氢(m), 在 4.9 处的峰为丙烯酸酯上与硫相连的次甲基氢(h), 说明了二硫代苯甲酰基和丁酸乙酯基确实位于聚合物两端. 假定每个大分子有一个丁酸乙酯基, 则根据在 0.9 和 3.64 处峰的积分值, 可以计算出聚合物的数均分子量  $M_n$  (NMR). 图 3 和图 4 中的  $M_n$  值就是用该法获得的测定值. 实验值与测定值十分相符, 说明本聚合反应的机理是在 γ-射线的作用下, EPDTB 中 C—S 键均裂, 生成了活泼的丁酸乙酯自由基和稳定的硫代苯甲酰硫自由基, 前者引发单体聚合, 后者与增长链可逆终止. 不断的 C—S 键均裂-增长-可逆终止生成分子量可控, 分子量分布窄的聚合物<sup>[14]</sup>.

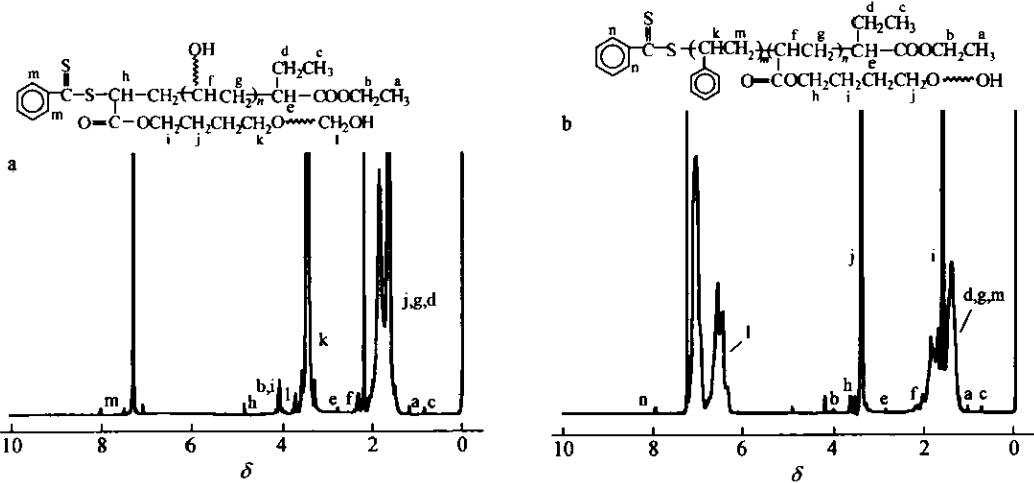


Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of poly(A-PTHF)(a) and poly(A-THF)-b-PS(b)

大分子单体 A-PTHF 的均聚反应具有活性特征. 其证据是: (1) 一级反应动力学(图 3, a); (2)  $M_n$  (NMR) 与转化率为通过原点的直线(图 3, b), 说明了可以通过 A-PTHF 与引发剂 EPDTB 的比例和反应时间来控制分子量; (3) 分子量分布较窄(1.29 ~ 1.34)(图 3, b). 这些与我们以前的结果是一致的<sup>[14]</sup>.

6.2 聚 A-PTHF 与苯乙烯的嵌段共聚反应 为了制备有把的梳型聚合物, 我们以聚 A-PTHF ( $M_n = 21250$ ,  $M_w/M_n = 1.31$ ) 为链转移剂, DCP 为引发剂, 使苯乙烯进行了可控聚合反应<sup>[16]</sup>. 后者热分解成初级自由基引发苯乙烯聚合, 生成链自由基, 进攻二硫代苯甲酯基团, 发生可逆的加成, 裂解, 链转移反应, 生成新的增长链自由基, 如此

反复<sup>[16]</sup>,在梳型聚合物上接出了聚苯乙烯把.

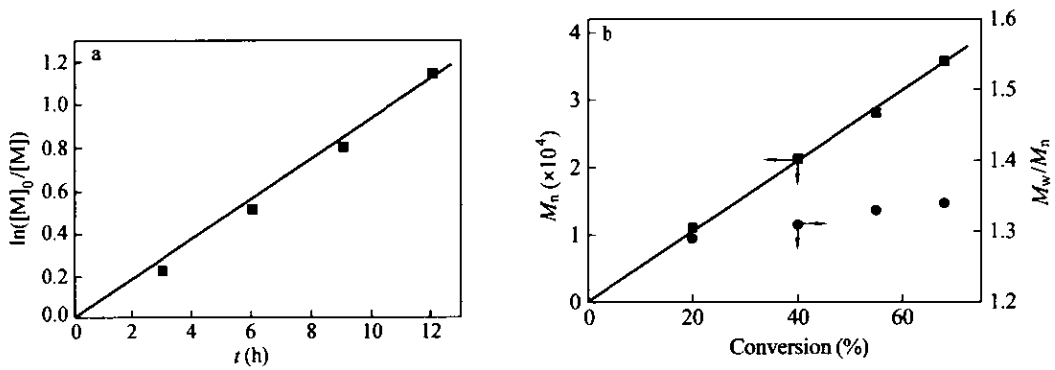


Fig. 3 Relationships between  $\ln([M]_0/[M])$  vs time (a) and  $M_n$  vs conversion in homo-polymerization of A-PTHF(b)

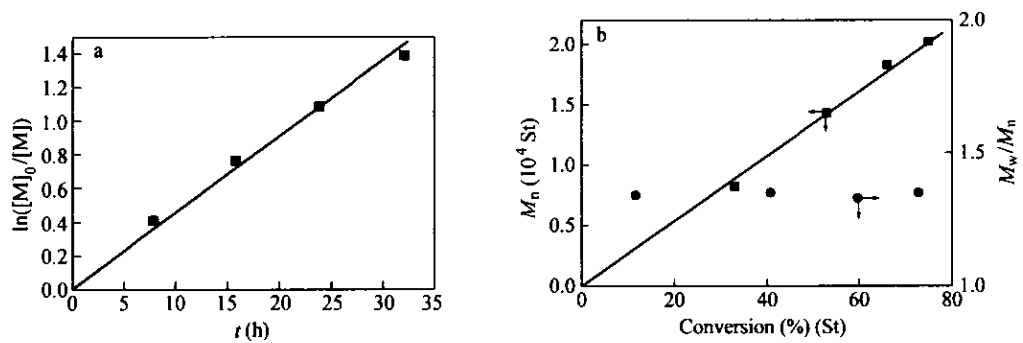


Fig. 4 Relationship between  $\ln([M]_0/[M])$  vs time (a) and  $M_n$  vs conversion in block copolymerization of poly(A-PTHF) with St(b)

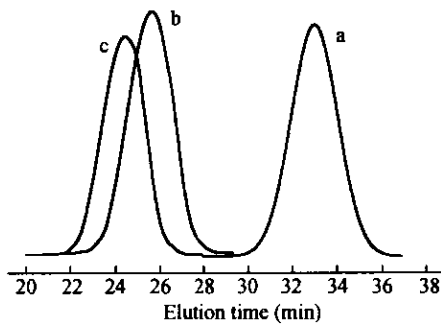


Fig. 5 GPC curves of A-PTHF(a), poly(A-PTHF)(b), poly(A-PTHF)-PSt(c)  
a) A-PTHF  $M_n = 1760$  ( $M_w/M_n = 1.25$ );  
b) P(A-PTHF)  $M_n = 21250$  ( $M_w/M_n = 1.31$ );  
c) PSt-P(A-PTHF)  $M_n = 27890$  ( $M_w/M_n = 1.35$ )

于 EPDTB 的 0.9 和 7.8 等处的小峰依然存在,表明转移剂仍然在聚合物两端;而在 4.8 处出现的小峰对应于聚苯乙烯中与硫相连的次甲基,这说明苯乙烯单体参与了聚合并已接于二硫代苯甲酯与丙烯酸酯之间,得到了我们预定结构的聚合物.

下列实验数据证明了此聚合反应的活性特征:1. 聚合时间对  $\ln([M]_0/[M])$  是一直线(见图 4a);2. 转化率 (PSt) 与分子量 (PSt) 呈线形关系(见图 4b);3. 窄的分子量分布(1.32 ~ 1.35)(见图 4b);4. 对称的 GPC 单峰(见图 5c).

由此可见, A-PTHF 大分子单体均聚及进一步与苯乙烯的嵌段共聚均是可控聚合反应. 通过此法设计合成了如图 1 所示的梳型共聚物. 关于此聚合物的其它特性我们将作进一步报道.

图 2b 为梳型嵌段共聚物的<sup>1</sup>H-NMR 谱.来源

## REFERENCES

- 1 He Tianbai(何天白), Hu Hanjie(胡汉杰). New Advance in Foreign Polymer Science(海外高分子科学的新进展). Beijing(北京: ) Chemical Engineering Press(化学工业出版社), 1997. 39 ~ 49
- 2 Qing Shuhui(钦曙辉), Qiu Kuniyuan(丘坤元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (4): 509 ~ 512
- 3 Carrot G, Hilborn J. Polymer, 1997, 38: 6401 ~ 6407
- 4 Senoo K, Endo K. J Poly Sci Part A: Poly Chem, 2000, 38: 1241 ~ 1246
- 5 Shinoda H, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2001, 34: 6243 ~ 6248
- 6 Furch M, Eguibaru J L, Berridi M J, Roman J S. Polymer, 1998, 39: (10): 1977 ~ 1982
- 7 Drescher B, Scrantou A B, Klier J. Polymer, 2001, 42(1): 49 ~ 58
- 8 Gavelin P, Jannasch P, Wesslou B. J Poly Sci Part A: Poly Chem, 2001, 39(13): 2223 ~ 2232
- 9 Nomurn E, Ito K, Kajiura A, Kamachi M. Macromolecules, 1997, 30: 2811 ~ 2817
- 10 Grassl B, Rempp S, Galin J C. Macro Chem Phys, 1998, 199: 239 ~ 243
- 11 Ishizu K, Tsubaki K, Ono T. Polymer, 1998, 39: 2935 ~ 2939
- 12 (a) Tsukahara Y, Tsutsumi K, Yamashita Y, Shimada S. Macromolecules, 1990, 23: 5201 ~ 5208; (b) Badani S N, Sengupta S K, Kumari M, Kumar M, Keshri N K. J Polym Mater, 1997, 14(1): 79 ~ 82; (c) Hatada K, Nishiuna T, Kitayama T, Hirofani S. Macromol Rapid Commun, 1997, 18(1): 37 ~ 43
- 13 Gou Y M, Wang T, Zou Y-F, Pan C Y. Polymer, 2001, 42: 6385 ~ 6391
- 14 Bai R K, You Y Z, Pan C Y. Macromol Rapid Commun, 2001, 202(5): 315 ~ 319
- 15 You Y Z, Hong C Y, Bai R K, Pan C Y. Macromol Chem Phys, 2002, 203: 477 ~ 483
- 16 Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Kristine J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 1998, 31: 5559 ~ 5562

## SYNTHESIS OF PTHF COMB-SHAPED POLYMER WITH PSt AS THE HANDLE

HE Tao, LIU Ye, PAN Caiyuan

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** Poly(A-PTHF) can not be obtained from the conventional free radical polymerization, or atom transfer radical polymerization or reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of A-PTHF, due to low conversion and low degree of polymerization of poly(A-PTHF). Thus, the homo-polymerization of A-PTHF macromonomer was performed under  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -irradiation with EPDTB(1-(ethoxycarbonyl)prop-1-yl dithiobenzoate) as initiator. After precipitated from methanol, pure poly(A-PTHF) was obtained. The block copolymerization of St was performed using Poly(A-PTHF) as the transfer agent and DCP(dicumyl peroxide) as the initiator. Both of the homo-polymerization and the following copolymerization are controllable. The evidences are the linear relationship between  $\ln([M]_0/[M])$  and polymerization time, the linear evolution of  $M_n$  with conversion and the narrower polydispersities. The molecular structures of the poly(A-PTHF) and the block copolymer PSt-*b*-P(A-PTHF) were characterized by  $^1\text{H-NMR}$  as well as gel permeation chromatography(GPC). The polymerization mechanism of the homo-polymerization of(A-PTHF) and the copolymerization of poly(A-PTHF) with St were discussed respectively.

**Key words** Macromonomer, Controlled polymerization, Comb-shaped copolymer