

共聚单体对 MBA 凝胶纤维 RAFT 聚合制备 聚合物微米管的影响^{*}

李 麒 唐黎明^{**} 焦 阳

(清华大学化工系 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘 要 在不同丙烯酸酯类共聚单体存在下,通过可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合,将 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)凝胶纤维转化为聚合物微米管.主要研究了 RAFT 试剂及共聚单体官能度对产物收率及形貌的影响,采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、红外吸收光谱、元素分析和热失重分析等手段分析所得产物.结果表明,适量 RAFT 试剂的加入有助于形成形貌规整的聚合物微米管;共聚单体的加入可显著提高聚合物微米管的收率,并且随着共聚单体官能度的增加,对收率的促进效果越明显.对比不同链长的二官能度共聚单体对聚合物微米管形貌的影响,发现随着链长的增加,聚合物微米管的管壁增厚.通过在单官能度共聚单体反应体系中加入少量四官能度单体,显著提高了聚合物微米管的收率.

关键词 聚合物微米管, RAFT 聚合, 共聚单体, 官能度

近年来,有机凝胶由于其可逆性和结构多样性,已被广泛用作模板制备各种有机和无机微纳材料,包括纳米纤维,微纳米管,中空颗粒等等^[1-8].其中,聚合物微米管由于在电子器件^[9-11]、分离^[12, 13]、药物递送^[14]和催化剂载体^[15]等方面的应用前景,近些年来得到了非常广泛的研究.以有机凝胶为模板制备聚合物微米管的方法,成为软模板法制备聚合物微米管中非常重要的一种.我们曾分别以银配位有机凝胶和 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)有机凝胶为模板制备了聚合物纳米管和无机微米管^[16-19].在这些制备过程中,通常需要将作为模板的有机凝胶除去,以得到中空的微纳结构,过程较为复杂且浪费原料.最近,我们报道了一种新的制备聚合物微米管的方法,以 MBA 有机凝胶纤维为模板,通过可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合,得到聚合物微米管^[20].其中, MBA 有机凝胶纤维同时作为模板和反应物,一步制得聚合物微米管,不仅使原料得到了充分利用,而且不需要去除模板的过程.然而,为提高聚合物微米管的收率并改善产物形貌,通常需要在反应体系中加入一定量的多官能度共聚单体^[20, 21].

为了研究共聚单体在聚合物微米管形成过程中的作用,本文分别在 4 种不同官能度共聚单体(包括丙烯酸丁酯(BA)、三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和季戊四醇四丙烯酸酯(PET4A))存在下,制备聚合物微米管.同时,也对比了不同链长的二官能度共聚单体(包括 TEGDA、二乙二醇二丙烯酸酯(DEGDA)、新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA))对聚合物微米管形貌的影响.最后,通过在单官能度共聚单体 BA 反应体系中加入少量四官能度单体 PET4A,以提高聚合物微米管的收率.

1 实验部分

1.1 实验试剂

MBA,纯度高于 99%,Alfa Aesar 公司,直接使用;甲苯,分析纯,北京化工厂,直接使用;偶氮二异丁腈(AIBN),上海试剂四赫维化工有限公司,使用前用乙醇重结晶;二苄基三硫代碳酸酯(DBTTC)根据文献合成^[22];BA,分析纯,天津市福晨化学试剂厂,直接使用;TEGDA,纯度高于 98.5%,北京东方亚科力化工科技有限公司,直接使用;TMPTA,纯度高于 99%,Alfa Aesar 公司,直

^{*} 2014-01-07 收稿,2014-02-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 21174079 和 20874055)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2014CB932202)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: tanglm@mail. tsinghua. edu. cn

doi:10. 11777/j. issn1000-3304. 2014. 13477

接使用;PET4A,纯度高于 99%,Sigma-Aldrich 公司,直接使用;DEGDA,纯度高于 96%,北京东方亚科力化工科技有限公司,直接使用;NPGDA,纯

度高于 96%,北京东方亚科力化工科技有限公司,直接使用. 共聚单体的化学结构式如图 1 所示.

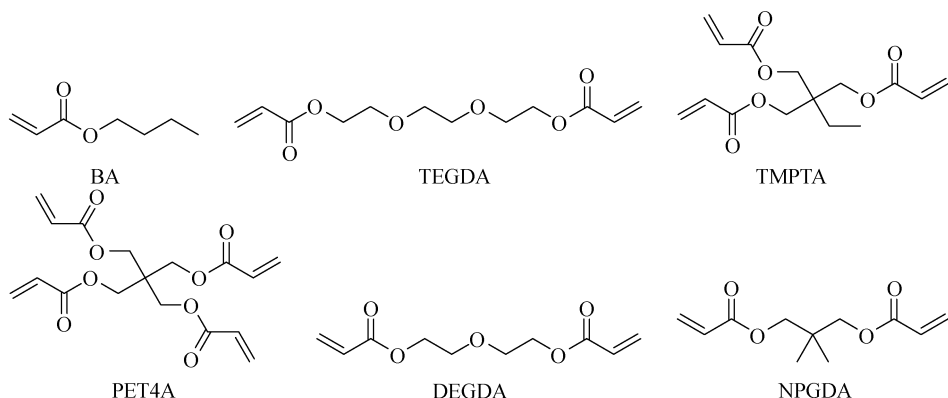


Fig. 1 Chemical structure of comonomers

1.2 聚合物微米管的合成

称取一定量 RAFT 试剂 DBTTC、0.0026 g AIBN 及一定量的共聚单体加入到 10 mL 样品瓶中后,加入 6 g 甲苯超声分散得到黄色透明溶液. 按照文献报道的方法制备得到 MBA 干凝胶纤维^[18],将上述溶液加入到 0.09 g MBA 干凝胶纤维中,密封并通氩气 30 min 以除净其中空气,随后将样品瓶置于 82 °C 油浴锅中反应 48 h 得到聚合物凝胶. 将聚合物凝胶进行抽滤除去甲苯,并用热乙醇清洗固体产物除去未反应的单体,重复 2 次后,将产物放入真空烘箱中烘干,即得到产物.

1.3 样品表征

用 JSM-6301 型场发射扫描电镜对所得到的产物进行 SEM 表征,操作电压为 3 kV,将真空干燥完全的产物用导电胶粘于铜台上,喷金后进行扫描测试;用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜对产物进行 TEM 表征,将所得产物在乙醇中超声分散,滴于铜网上干燥后进行透射观察;;用 Vario EL III 型元素分析仪进行元素分析;用 Nicolet560 型 FTIR 红外分析仪对所得到的聚合物微米管进行红外分析;用 TGA2050 型热分析系统对所得聚合物微米管进行热失重分析.

2 结果与讨论

采用文献方法^[20],通过 RAFT 聚合反应,以 TMPTA 为共聚单体(用量 0.0098 g),可以将 MBA 凝胶纤维(图 2(a))直接转化为聚合物微米管(图 2(b)). MBA 通过自组装在氯仿中形成凝

胶纤维,根据图 2(a)可知,MBA 凝胶纤维取向不一致、直径不均一,通过统计大量凝胶纤维的直径得到其平均统计直径为 3 μm 左右. 由图 2(b)可见,产物为具有开口末端的聚合物微米管,由于作为模板和反应物的 MBA 凝胶纤维本身的直径和取向不均一,使得聚合物微米管的直径和伸展方向也不均一. 通过统计大量 MBA 凝胶纤维和聚合物微米管的直径,发现它们的平均统计直径均为 3 μm 左右,说明凝胶纤维起到了模板作用.

聚合物微米管的形成过程大致如下:由于 MBA 在甲苯中微溶(82 °C 下溶解度为 0.2057 g/100g 甲苯),MBA 凝胶纤维少量溶解于反应溶剂甲苯中,引发剂在溶液中引发聚合;一部分活性链扩散至凝胶纤维表面引发 MBA 凝胶纤维聚合并迅速形成管状骨架结构,另一部分活性链在溶液中引发 MBA 单体的 RAFT 聚合形成交联网络结构,同时,凝胶纤维不断溶解使单体进入溶液里参与聚合;由于 RAFT 聚合的活性特点,形成的交联网络逐渐沉积并共价结合到管状骨架上,最终形成聚合物微米管^[20].

2.1 不同 RAFT 试剂用量对产物的影响

为研究 RAFT 聚合在聚合物微米管形成中的作用,以 TMPTA 为共聚单体(用量固定为 0.0098 g),改变 RAFT 试剂的用量进行聚合. 当 RAFT 试剂用量较少时(0.0065 g),产物的收率可达到 90%;随着 RAFT 试剂用量增加,产物收率逐渐降低(RAFT 试剂用量为 0.0130 g 和 0.0260 g 时,收率分别为 48% 和 35%). 这是由于 RAFT 试剂本质上是一种链转移剂,其用量增加,聚合速率降

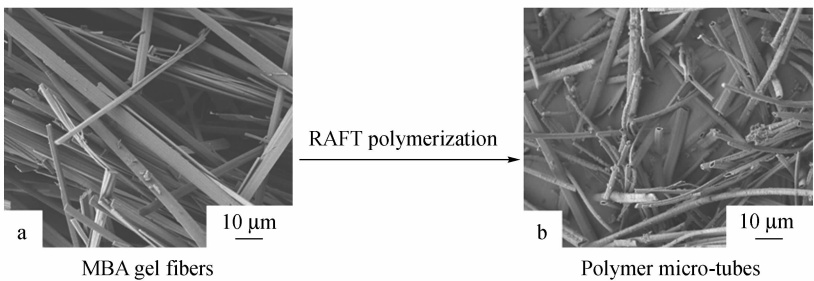


Fig. 2 Transformation of MBA gel fibers (a) into polymer micro-tubes (b)

低,从而抑制聚合物微米管的形成^[23~26],导致收率降低.如不加 RAFT 试剂,反应为普通自由基聚合,产物主要为聚合物颗粒,收率不具有可比性.

对不同 RAFT 试剂用量下所得产物进行 SEM 测试,如图 3 所示.不加 RAFT 试剂时为普通自由基聚合,产物大部分为不规则的聚合物颗粒(图 3(a)),少量的聚合物微米管表面布满大小不一的颗粒状聚合物(图 3(b)).这是由于普通自由基聚合反应速率快,在短时间内聚合物分子链快速生长并终止,分子链无法充分松弛,因此更倾向于发生分子内交联,不利于分子间交联,使得在溶液中形成的交联网络结构不均一,且分子链无活性无法通过共价作用结合到管状骨架上,最终得到聚合物颗粒^[27,28].

加入少量 RAFT 试剂后(图 3(c),3(d)),所得产物中大部分为聚合物微米管,但管表面仍有许多聚合物颗粒.这是因为 RAFT 聚合反应速率较慢,得到的聚合物分子链可以充分松弛,因此更

有利于发生分子间交联,从而在溶液中形成均匀的网络结构,且分子链具有活性可通过共价键结合到管状骨架上,最终形成聚合物微米管^[27,28],从而 RAFT 试剂的加入有助于聚合物微米管的形成.但 RAFT 试剂用量过少,使得部分单体并未能进行 RAFT 聚合,而是发生了普通自由基聚合,形成的聚合物颗粒结合到聚合物微米管表面.加入过量 RAFT 试剂后(图 3(g),3(h)),虽然可以得到一定量聚合物微米管,但是管壁很薄无法自支撑而塌缩.这是由于 RAFT 试剂的过多加入,使得大部分自由基都处于休眠状态,从而抑制聚合反应的进行^[24],不能有效形成分子间交联网络,最终造成收率降低及聚合物管壁很薄而塌缩.加入适量的 RAFT 试剂(图 3(e),3(f)),可以得到大量形貌规整的聚合物微米管,因此,后续反应均固定 RAFT 试剂 DBTTC 的用量为 0.0130 g,这样既有较高的收率,又可形成规整的聚合物微米管.

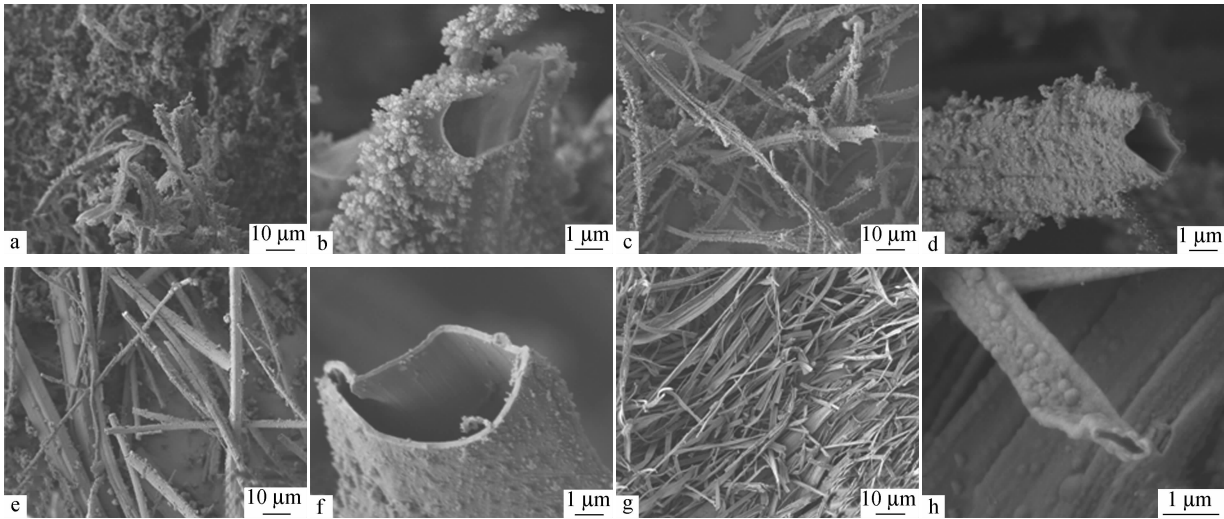


Fig. 3 SEM images of the polymerization products at different RAFT reagent dosages: (a), (b) 0 g DBTTC, (c), (d) 0.0065 g DBTTC, (e), (f) 0.0130 g DBTTC and (g), (h) 0.0260 g DBTTC

2.2 不同官能度共聚单体对聚合物微米管的影响

研究发现,在反应体系中不加入共聚单体时,纯 MBA 聚合物微米管的收率仅为 20%. 为研究共聚单体对聚合的影响,分别以 BA(单官能度)、TEGDA(二官能度)、TMPTA(三官能度)和 PET4A(四官能度)为共聚单体制备聚合物微米管,得到的聚合物微米管分别以 P(MBA-BA)、P(MBA-TEGDA)、P(MBA-TMPTA)、P(MBA-PET4A)表示. 测定不同共聚单体用量对聚合物微米管收率的影响,结果见图 4. 可以看出,随着共聚单体用量的增加,收率逐渐升高;并且共聚单体的官能度越高,对收率的促进作用越明显. 其中,二到四官能度共聚单体的用量增加到一定用量时,收率可高达 90% 以上;但随着单官能度单体 BA 用量的增加,收率先增加后降低,收率最高只有 46%.

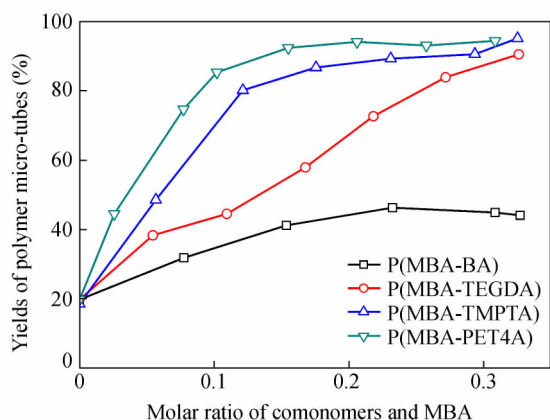


Fig. 4 Yields of polymer micro-tubes obtained at different dosages of comonomers with different degrees of functionality

根据我们之前的报道^[20, 21], MBA 在反应溶剂甲苯中为微溶,因此在不加共聚单体的反应体系中,聚合过程中的单体浓度很低,在管状骨架形成后,溶液中不能形成大量的聚合物网络并共价结合到骨架上,从而造成聚合物微米管的收率很低. 加入共聚单体(完全溶于甲苯)后,溶液中的单体浓度升高,可以形成大量的聚合物网络,经沉积共价结合到管状骨架上,从而促进聚合物微米管的形成使收率提高. 随着多官能度共聚单体的加入,有利于形成聚合物网络并促进聚合物微米管的形成及收率的提高,并且共聚单体的官能度越高,更容易形成聚合物网络结构,因而对收率的促进效果也越明显. 但是,对单官能度单体而言,在少量加入时,可以通过提高单体浓度促进聚合物微米管的形成,然而,当其用量增加到一定程度时,会影响聚合物网络的形成,反而使收率降低.

为研究不同官能度共聚单体对聚合物微米管形貌的影响,固定 4 种共聚单体用量均为 0.19 mmol,制备 4 种聚合物微米管,它们的 SEM 和 TEM 图像见图 5,可以看出,采用不同官能度的共聚单体,均可得到形貌完整的聚合物微米管. 通过对大量聚合物微米管的管壁进行测量及统计,结果显示, P(MBA-TEGDA) 聚合物微米管的统计平均壁厚为 370 nm,明显高于其他 3 种聚合物微米管的统计平均壁厚(P(MBA-BA)、P(MBA-TMPTA)和 P(MBA-PET4A)的壁厚分别为 266、289 和 266 nm),其原因见后文.

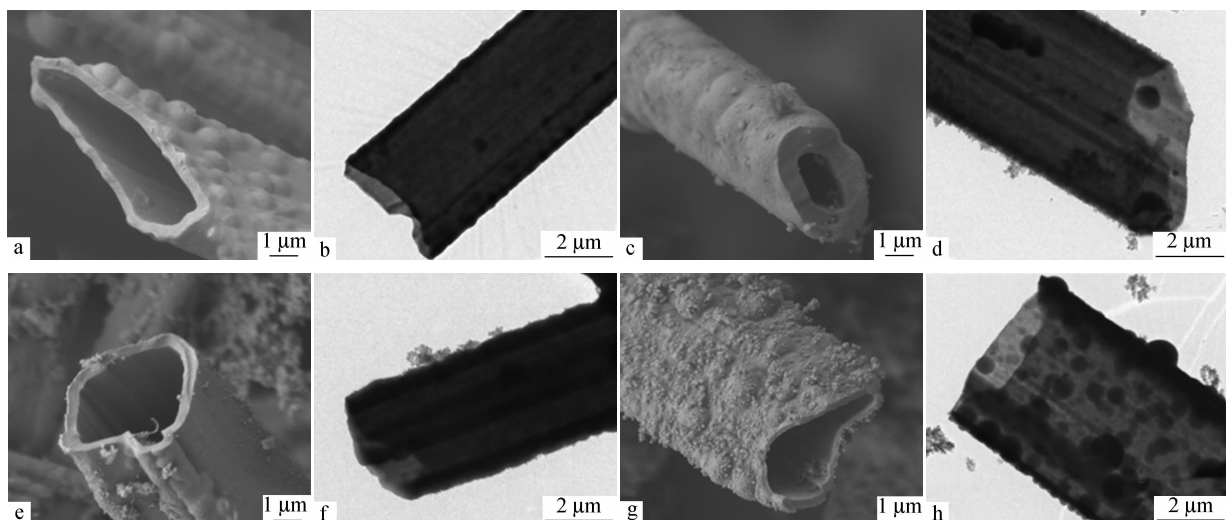


Fig. 5 SEM and TEM images of polymer micro-tubes: (a), (b) P(MBA-BA), (c), (d) P(MBA-TEGDA), (e), (f) P(MBA-TMPTA) and (g), (h) P(MBA-PET4A)

4 种聚合物微米管的红外光谱图见图 6,可以看出它们的特征峰基本相同. 1525 cm^{-1} 和 1660 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于酰胺 I 带和酰胺 II 带, 3307 cm^{-1} 或 3286 cm^{-1} 处的吸收峰为 N—H 伸缩振动峰,以上确定了聚合物微米管中含有酰胺键,说明产物中 MBA 结构单元的存在. 1732 cm^{-1} 或 1738 cm^{-1} 处的吸收峰是 C=O 伸缩振动峰, 1178 cm^{-1} 或 1182 cm^{-1} 处吸收峰为 C—O 伸缩振动峰,说明聚合物微米管中含有酯键,因此 4 种聚合物微米管中都成功引入了共聚单体. $2940\sim 2960\text{ cm}^{-1}$ 范围内吸收峰为饱和碳链的 C—H 伸缩振动峰. 在 $3050\sim 3065\text{ cm}^{-1}$ 范围内均出现了一个小的吸收峰,说明聚合物微米管中存在少量残余的碳碳双键.

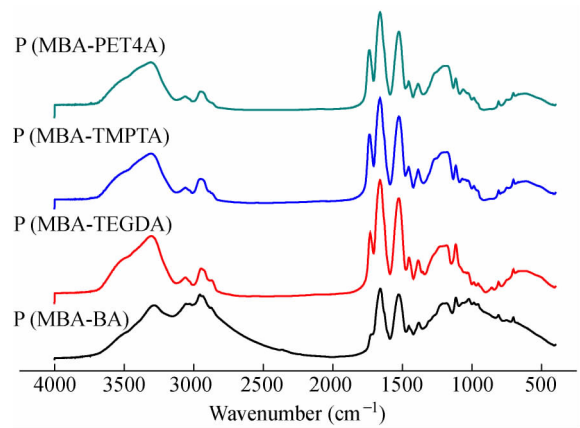


Fig. 6 FTIR spectra of different polymer micro-tubes

为进一步了解聚合物微米管的组成,将这 4 种聚合物微米管分别进行元素分析,测量样品中 5 种元素 C、H、O、N、S 的相对含量. 由于反应原料中引发剂 AIBN 用量很少(少于聚合单体总质量的 2.89%),对聚合物微米管中元素含量的影响很小,可粗略认为聚合物微米管是由共聚单体、MBA 和 DBTTC 3 种结构单元构成^[20]. 根据各元素质量分数可分别计算出这 3 种结构单元在聚合物微米管中所占的摩尔百分含量,结果如表 1 所示.

由表 1 可以看出,随着共聚单体官能度的升高,聚合物微米管中共聚单体单元的相对含量逐渐升高,但是采用四官能度单体共聚时,聚合物微米管中的共聚单体单元含量又有下降. 这是由于单体分子中的双键越多,聚合的几率越大,因此官能度的增加可以提高共聚单体参与反应的几率,从而提高共聚单体单元在产物中的相对含量. 然而,四官能度单体 PET4A 含有 4 个双键,当其中

一个双键发生聚合后,由于空间位阻作用,反而不利于其他双键继续参与反应,因此在聚合物微米管中的相对含量降低.

分析这 4 种聚合物微米管在氮气气氛中的热失重过程,由图 7 可见它们的起始分解温度 T_d 都在 300°C 以上, P(MBA-BA)、P(MBA-TEGDA)、P(MBA-TMPTA) 和 P(MBA-PET4A) 的 T_d 分别为 338.8 、 356.2 、 366.7 和 375.1°C . 这说明它们均属于热稳定高分子,并且 T_d 随着共聚单体官能度的增加而升高. 这是由于随着共聚单体官能度增加,所得聚合物微米管的交联度增加,从而分子链断裂愈加困难,需要更高温度才能断链.

Table 1 Molar percents of the components in different polymer micro-tubes

Samples	Molar percent of comonomer (%)	Molar percent of MBA (%)	Molar percent of DBTTC (%)
P(MBA-BA)	17.81	69.77	12.42
P(MBA-TEGDA)	22.12	70.25	7.63
P(MBA-TMPTA)	27.67	63.04	9.29
P(MBA-PET4A)	18.74	74.61	6.65

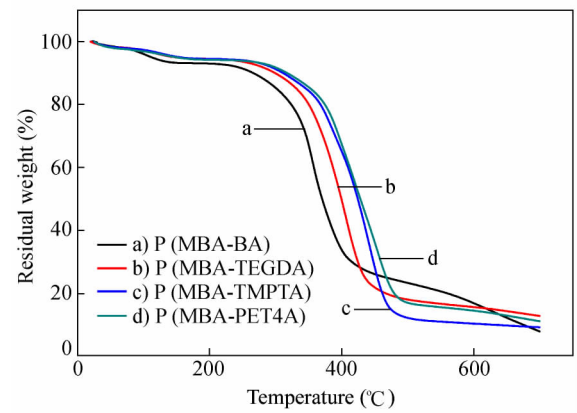


Fig. 7 TGA curves of different polymer micro-tubes

2.3 不同链长共聚单体对聚合物微米管的影响

TEGDA、DEGDA、NPGDA 这 3 种单体的链长依次变短,分别以这 3 种单体为共聚单体制备聚合物微米管,可以研究共聚单体链长对聚合物微米管形貌的影响. 固定共聚单体 DEGDA 和 NPGDA 用量均为 0.19 mmol ,制备出 2 种聚合物微米管,分别以 P(MBA-DEGDA) 和 P(MBA-NPGDA) 表示. 它们的 SEM 和 TEM 分析结果如图 8 所示,可以看出,它们都具有完整的管状结构,与 P(MBA-TEGDA) (图 5(c)) 相比,这 3 种聚合物微米管的收率都可达 90% 以上,但壁厚有一定差异.

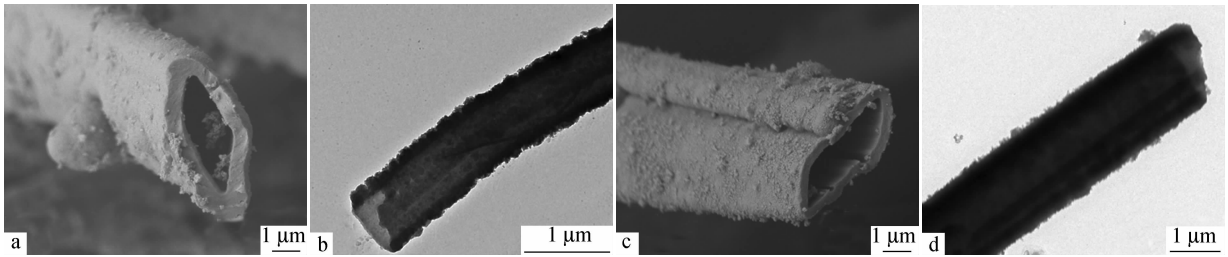


Fig. 8 SEM and TEM images of polymer micro-tubes: (a), (b) P(MBA-DEGDA) and (c), (d) P(MBA-NPGDA)

通过对大量的聚合物微米管的管壁进行测量及统计,可得到它们的统计平均壁厚,P(MBA-DEGDA)为 348 nm,P(MBA-NPGDA)为 308 nm.与 P(MBA-TEGDA)统计平均壁厚为 370 nm 相比可知,随着共聚单体链长逐渐变短,聚合物微米管壁厚逐渐变薄.这是由于当二官能度单体中一个双键参与反应后,另一个双键的反应几率受空间位阻和链段运动能力的影响.共聚单体链越长,另一双键参与反应的空间位阻越小并且其链段运动能力越强,从而反应几率变高,可以更有效的参与聚合反应,在相同时间内可以生成更为致密的网络结构,使得聚合物微米管的壁厚增大.另一方面,单体单元的分子链越长,相同聚合度下的聚合物体积越大,这也会导致聚合物微米管壁厚增加.

分析这 2 种聚合物微米管的红外光谱图与 P(MBA-TEGDA)聚合物微米管红外光谱图(图 6)进行对比发现,它们的谱图相近、特征峰基本相同,说明它们的基本化学组成类似,都含有 MBA 单元和共聚单体单元.为明确各组分在聚合物微米管中所占比例,通过元素分析分别测定它们中 5 种元素 C、H、O、N、S 的相对含量,根据测定结果可计算出各组分所占摩尔百分含量(见表 2).将 P(MBA-DEGDA)、P(MBA-NPGDA)与 P(MBA-TEGDA)(表 1)中的各组分摩尔百分含量相比较发现,共聚单体单元和 MBA 单元的含量都比较接近.

Table 2 Molar percents of the components in different polymer micro-tubes

Samples	Molar percent of comonomer (%)	Molar percent of MBA (%)	Molar percent of DBTTC (%)
P(MBA-DEGDA)	25.80	68.89	5.30
P(MBA-NPGDA)	23.67	71.23	5.11

2.4 单官能度单体与四官能度单体的混合共聚

由于相当一部分功能单体都是单官能度化合物,由前面研究结果发现,单官能度单体的加入并

不能有效促进反应,聚合物微米管的收率最高仅达到 46%.因此,尝试在单官能度共聚单体反应体系中加入少量四官能度单体,利用其可以提高交联密度、增加反应程度的作用,提高聚合物微米管的收率.在不同单官能度单体 BA 和四官能度单体 PET4A 的用量下进行聚合,产物的收率及形貌见表 3.

Table 3 Yields and morphologies of products obtained at different amounts of BA and PET4A

No.	PET4A (g)	BA (g)	Yield (%)	Morphology of the products
1	0.0050	0.0920	71	Polymer micro-tubes
2	0.0100	0.0920	79	Polymer micro-tubes
3	0.0260	0.0920	80	Polymer micro-tubes
4	0.0100	0.1490	55	Polymer particles
5	0.0100	0.2020	15	Polymer particles

对比 1、2、3 号实验可以看出,固定 BA 用量为 0.0920 g,仅加入 0.0050 g PET4A 就能使聚合物微米管的收率增加到 71%;增加 PET4A 用量至 0.010 g,可使收率进一步提高到 79%;但继续增加 PET4A 用量(0.026 g),对产物收率变化不大,表明加入少量 PET4A 即可大幅度提高聚合物微米管的收率.固定 PET4A 用量为 0.0100 g、逐渐提高 BA 用量(见 2、4、5 号实验),产物收率逐渐降低,且得到颗粒状产物而不是聚合物微米管.这可能是由两方面原因造成的,一方面 BA 用量过多时,溶液中不能形成聚合物网络结构沉积到管状骨架上,因而收率降低,且无法得到聚合物微米管.另一方面,BA 对模板具有一定的溶解破坏作用,也不利于聚合物微米管的形成.上述研究表明,在单官能度共聚单体反应体系中加入少量四官能度单体,可以显著提高聚合物微米管的收率,为高效制备功能化聚合物微米管提供了途径.

3 结论

本文系统研究了不同共聚单体对 MBA 凝胶

纤维通过 RAFT 聚合转化为聚合物微米管的影响. 通过改变 RAFT 试剂用量,证明适量 RAFT 试剂的加入能得到形貌规整的聚合物微米管. 分别采用 BA、TEGDA、TMPTA 和 PET4A 四种不同官能度共聚单体制备聚合物微米管,发现共聚单体的加入可以显著提高聚合物微米管的收率;并且官能度越高、用量越多,对收率的促进效果越明

显. 同时也研究了不同链长的二官能度共聚单体 TEGDA、DEGDA 和 NPGDA 对聚合物微米管形貌及组成的影响,发现共聚单体链越长,所得聚合物微米管的管壁越厚. 此外,在单官能度共聚单体 BA 反应体系中加入少量四官能度共聚单体 PET4A,可显著提高聚合物微米管的收率.

REFERENCES

1 van Bommel K J,Friggeri A,Shinkai S. *Angew Chem Int Ed*,2003,42:980 ~ 999

2 Llusar M,Sanchez C. *Chem Mater*,2008,20:782 ~ 820

3 Jung J,Shinkai S. *Templates in Chemistry I*,Vol 248. Heidelberg:Springer Berlin,2004. 223 ~ 260

4 Llusar M,Roux C,Pozzo J L,Sanchez C. *J Mater Chem*,2003,13:442 ~ 444

5 Wei Q,James S L. *Chem Commun*,2005,(12):1555 ~ 1556

6 Simon F-X,Khelfallah N S,Schmutz M,Díaz N,Mésini P J. *J Am Chem Soc*,2007,129:3788 ~ 3789

7 Burguete M I,Galindo F,Gavara R,Izquierdo M A,Lima J C,Luis S V,Parola A J,Pina F. *Langmuir*,2008,24:9795 ~ 9803

8 Jung J H,Shinkai S,Shimizu T. *Nano Lett*,2002,2:17 ~ 20

9 Aleshin A N. *Adv Mater*,2006,18:17 ~ 27

10 Chang H,Yuan Y,Shi N,Guan Y. *Anal Chem*,2007,79:5111 ~ 5115

11 Cho S I, Lee S B. *Acc Chem Res*,2008,41:699 ~ 707

12 Wang H J,Zhou W H,Yin X F,Zhuang Z X,Yang H H,Wang X R. *J Am Chem Soc*,2006,128:15954 ~ 15955

13 Savariar E N,Krishnamoorthy K,Thayumanavan S. *Nat Nanotechnol*,2008,3:112 ~ 117

14 Abidian M R,Kim D H,Martin D C. *Adv Mater*,2006,18:405 ~ 409

15 Ko S,Jang J. *ChemInform*,2007,38:7564 ~ 7567

16 Chen K,Tang L M,Xia Y,Wang Y J. *Langmuir*,2008,24:13838 ~ 13841

17 Li B T,Tang L M,Qiang L,Chen K. *Soft Matter*,2011,7:963 ~ 969

18 Xia Y,Wang Y,Chen K,Tang L M. *Chem Commun*,2008,(41):5113 ~ 5115

19 Qiang L,Tang L m,Li B t,Chen K. *Chin J Polym Sci*,2012,30:613 ~ 622

20 Li Q,Tang L,Xia Y,Li B. *Macromol Rapid Commun*,2013,34:185 ~ 189

21 Li Qi(李麒),Tang Liming(唐黎明),Liang Yong(梁勇). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*,2013,34:1542 ~ 1546

22 Aoyagi N,Endo T. *J Polym Sci,Part A:Polym Chem*,2009,47:3702 ~ 3709

23 Chiefari J,YK Chong,Ercole F,Krstina J,Jeffery J,Le T P T,Mayadunne R T A,Meijs G F,Moad C L,Moad G. *Macromolecules*,1998,31:5559 ~ 5562

24 Perrier S,Barner-Kowollik C,Quinn J F,Vana P,Davis T P. *Macromolecules*,2002,35:8300 ~ 8306

25 Ide N,Fukuda T. *Macromolecules*,1999,32:95 ~ 99

26 Moad G,Chiefari J,Chong Y K,Krstina J,Mayadunne R T A,Postma A,Rizzardo E,Thang S H. *Polym Int*,2000,49:993 ~ 1001

27 Norisuye T,Morinaga T,Tran-Cong-Miyata Q,Goto A,Fukuda T,Shibayama M. *Polymer*,2005,46:1982 ~ 1994

28 Liu Q,Zhang P,Qing A,Lan Y,Lu M. *Polymer*,2006,47:2330 ~ 2336

Influence of Comonomers on the Transformation of MBA Gel Fibers into Polymer Micro-tubes *via* RAFT Polymerization

Qi Li, Li-ming Tang*, Yang Jiao

(Key Laboratory of Advanced materials of Ministry of Education of China, Department of Chemical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract In presence of different acrylate comonomers, polymer micro-tubes were fabricated directly by taking *N,N'*-methylene diacrylamide (MBA) organogel fibres as both the templates and monomer source *via* reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. The influences of RAFT polymerization and the functionality of comonomers on the yields and morphologies of the products were mainly investigated. The morphology, composition and thermal property of the products were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), element analysis and thermogravimetric analysis (TGA). The results indicated that polymer micro-tubes with well-shaped morphology could be obtained by taking suitable amount of RAFT agent. The yield of polymer micro-tubes could be improved significantly by increasing the dosage of the comonomers. As increasing the functionality of the comonomer, the polymerization was enhanced and the yield became higher. As bifunctional comonomers with different chain lengths were used, the wall thickness of the obtained polymer micro-tubes was compared. The wall thickness became thicker with increasing the chain length of the comonomers. Besides, the yield of polymer micro-tubes could be improved significantly by including a small amount of tetrafunctional monomer in the reaction system with monofunctional comonomer.

Keywords Polymer micro-tubes, RAFT polymerization, Comonomer, Functionality

* Corresponding author; Li-ming Tang, E-mail: tanglm@mails.tsinghua.edu.cn