

RAFT 链转移剂存在下凹凸棒土表面甲基丙烯酸甲酯接枝聚合^{*}

张 柳 杨海存 倪庆婷 刘 惠 陈 宇 龚方红^{**}

(常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

摘 要 将 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)接枝到凹凸棒土(AT)表面,制得表面带有可聚合碳碳双键的改性粒子 AT-MPS;以二硫代苯甲酸氰基异丙酯(CPDB)为链转移剂,采用可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合技术,在 AT 表面进行甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝聚合.通过红外(FTIR)、热失重(TGA)等方法进行了表征,考察了引发剂以及 RAFT 链转移剂用量对聚合反应动力学和 AT 表面接枝聚合接枝率的影响.结果表明,PMMA 通过 RAFT 聚合成功接枝在 AT 表面;基于 RAFT 过程的接枝聚合比传统自由基接枝聚合具有更长的反应时间和较高的接枝率.本体相对适宜条件:温度为 70 °C, $[MMA]/[CPDB]/[AIBN]$ 为 400/1/0.5.此条件下聚合反应具有很好的可控性,溶液中的聚合物分子量分布指数为 1.2 ~ 1.3,AT 表面 PMMA 接枝率为 16.33%.引发剂和 RAFT 链转移剂用量过大均会造成接枝率降低.

关键词 凹凸棒土, 甲基丙烯酸甲酯, RAFT 聚合, 动力学, 接枝率

近些年来,以“接枝到(graft onto)”和“接枝于(graft from)”为主要方式的无机纳米粒子表面接枝聚合物层技术得到了深入研究和应用^[1~4],其中“接枝于”方式因为在聚合物层形成和生长的过程中,是以单体小分子向粒子表面扩散和接枝为主,能有效克服“接枝到”方式中聚合物大分子链向无机粒子表面扩散时空间位阻较大的缺陷,因此可以形成较高接枝率的有机/无机杂化粒子,此外由于活性点位锚固在无机粒子表面,故此方式又称为“表面引发接枝聚合(surface-initiated polymerization,简称 SIP)”^[5].然而,这种接枝方法中存在着明显的缺陷,例如因接枝过程不可控导致的接枝层分布和厚度不均匀,以及活性种寿命短等,影响着接枝效果^[6].Rizzardo^[6]在 1998 年首次报道可逆加成断裂链转移活性自由基聚合(RAFT)后,由于其适用单体广、聚合条件温和等特点,引起了高分子科学界广泛重视和深入研究.虽然 RAFT 链转移剂合成工艺复杂,但 RAFT 聚合具有反应可控和活性种寿命极长的优势,所以将 RAFT 聚合应用于有机/无机杂化粒子的制备^[7~9],可实现接枝层结构可设计性并克服传统自由基接枝聚合中活性种寿命短的缺陷.凹凸棒土(attapulgite,简称 AT)一种天然的一维无机纳米材料,其纳米棒晶的直径在 50 nm 左右,长度

可达微米数量级,由于表面富含羟基,极易团聚,其在聚合物基体中很难实现纳米级分散,表面接枝改性是减小其分散尺寸的有效方法.在凹凸棒土表面引入碳碳双键,然后通过参与链式聚合使其与聚合物以化学键链接,关于这方面的报道已有很多^[10~13],而采用 RAFT 聚合在凹凸棒土表面进行接枝的研究相对较少.

本文通过 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷对 AT 进行表面处理,使其表面带有可聚合碳碳双键,以偶氮二异丁腈为引发剂,采用二硫代苯甲酸氰基异丙酯调控 AT 表面甲基丙烯酸甲酯接枝聚合,并对接枝粒子进行表征,研究了聚合反应动力学以及 RAFT 链转移剂对 AT 表面接枝聚合的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

纳米凹凸棒土,江苏玖川纳米材料科技有限公司; γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;氯化苄,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;硫(升华),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;甲醇钠,97%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,旋转蒸发纯化,上海凌峰化学试

^{*} 2013-08-05 收稿,2013-10-31 修稿;江苏高校优势学科建设工程资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail:fhgong@cczu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13278

剂有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),用甲醇重结晶后使用,江苏强盛功能化学股份有限公司;其余试剂均为分析纯。

1.2 RAFT 试剂(CPDB)的合成及提纯

双硫酯链转移试剂 CPDB 是按照文献[14]中的方法首先合成二硫代苯甲酰二硫醚,然后以乙酸乙酯为溶剂,通过和 AIBN 自由基取代反应合成 CPDB,用少量石油醚/乙酸乙酯混合溶剂(98:2/98:3)溶解后 2 次通过柱层析分离,得到高纯度的 RAFT 试剂 CPDB。

1.3 凹凸棒土表面接枝 MPS

首先将凹凸棒土用 1 mol/L 的 HCl 进行活化处理后烘干粉碎,称取适量经活化处理的凹凸棒土加入到干燥的 250 mL 四口烧瓶中,加入 150 mL 二甲苯超声振动 1.5 h,然后向烧瓶中加入 MPS,升温回流并高速搅拌反应 10 h,产物抽滤后用无水乙醇反复洗涤,50 ℃ 下真空干燥,即得表面带有碳碳双键的改性粒子 AT-MPS。

1.4 通过 RAFT 聚合制备 AT-g-PMMA 杂化粒子

称取 1.5 g AT-MPS 分散于 DMF 中,超声振动 30 min 后加入一定量的单体 MMA,将上述分散液移入 100 mL 单口烧瓶中,向烧瓶中加入设定量的 CPDB 和 AIBN 后用 N₂ 鼓泡 30 min 以除尽体系中的氧气,再经 N₂ 置换后密封,将烧瓶置于 70 ℃ 恒温油浴中反应,分别在一定时间间隔取样,加入阻聚剂对苯二酚,液氮淬冷终止反应。固体离心分离后用 THF 洗涤致分离液中无聚合物得接枝粒子 AT-g-PMMA,置于 65 ℃ 真空烘箱中干燥后测定其表面聚合物的接枝率。

1.5 测试与表征

所有粒子的红外表征是采用 Avatar 370 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet Corporation),扫描范围 500 ~ 4000 cm⁻¹,均为粉末和溴化钾压片制样;热失重分析是采用 TG209 F3 型热重分析仪(德国耐驰公司),氮气气氛,温度范围:室温 ca. 850 ℃,升温速度 10 K/min。单体转化率是采用 XKZ8-GC1690A 型气相色谱仪(北京中西远大科技有限公司)测定,温度范围 80 ~ 220 ℃,升温速率 15 K/min。

2 结果与讨论

2.1 引发剂用量对凹凸棒土表面 PMMA 接枝率的影响

AT 表面 PMMA 接枝率受聚合速率的影响,

即与引发剂用量有关。图 1 为 CPDB 用量为单体质量 2.5% 时 PMMA 接枝率随 AIBN 用量的变化曲线,由图 1 可知,随引发剂 AIBN 用量增大,接枝率先增大后减小的趋势,当 AIBN 用量较小时,接枝聚合反应速率较慢,接枝率不高,随着 AIBN 用量增大到 0.125% 时,接枝率最大为 16.33%,当 AIBN 用量超过 0.125% 后,体系自由基浓度过大,体系黏度增大较快,RAFT 基团的迁移能力下降,接枝聚合过程中大量 AT 表面链增长自由基在低聚合度时就发生双基终止,故接枝率减小。

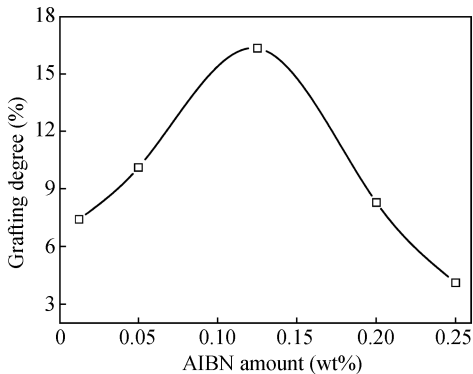


Fig. 1 Effect of AIBN amount on grafting degree
Reaction temperature: 70 ℃; [MMA]:[CPDB] = 400:1

2.2 RAFT 试剂用量对凹凸棒土表面 PMMA 接枝率的影响

RAFT 试剂的阻滞效应对聚合速率也有一定影响,另外在本工作中,RAFT 试剂的用量对 AT 表面接枝聚合的影响较大。图 2 为 AIBN 用量为 0.125% 时,接枝率随 CPDB 用量的变化曲线,可以看出在低 CPDB 浓度下阻滞效应不明显,故接枝聚合速率较大,短时间在 AT 表面形成聚合物阻隔层阻止接枝聚合进行,此外由于 CPDB 浓度较低,AT 表面的链增长自由基发生可逆加成-断裂链转移反应的几率不大,大量增长自由基在聚合度很低的时候就发生终止,导致接枝聚合过早终止,故接枝率较低;当 CPDB 浓度较大时(大于 0.25%),反应过程中发生链转移机会增多,大量休眠种和链增长自由基之间的快速转换降低了体系的瞬时自由基浓度,高浓度的 CPDB 阻滞效应使得聚合速率明显减小,聚合后期体系中的引发剂浓度已经很低,引发剂的分解速率与自由基双基终止速率的动态平衡被破坏,链增长自由基浓度下降,由于聚合速率较慢,大量增长链终止时的聚合度仍然很低,导致接枝率减小。

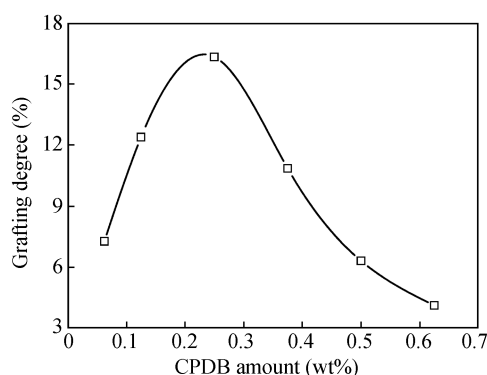


Fig. 2 Effect of CPDB amount on grafting degree

Reaction temperature: 70 °C; [MMA]:[AIBN] = 400:0.5

2.3 双键官能化凹凸棒土存在下的 RAFT 活性聚合动力学

RAFT 活性聚合的关键是通过可逆加成断裂反应实现体系中所有活性链同时增长,引发剂的作用是提供启动聚合反应的初始自由基,因此体系的动力学将受引发剂浓度的影响.图 3 是 CPDB 用量不变,不同 AIBN 用量对动力学结果的影响.当 AIBN 用量较低时 (CPDB:AIBN = 1:0.2),聚合反应诱导期较长,原因可能是低浓度初始自由基条件下,可逆加成-断裂反应较慢,体系无法呈现 RAFT 聚合过程快速交换的特征,此外中间体自由基的引发能力以及其与增长自由基的耦合终止也会导致聚合反应诱导期较长.经过诱导期之后,所有体系都呈现出良好的线性动力学行为,此阶段体系中存在 5 种自由基:引发剂初始自由基、中间体自由基、大分子链自由基、单体自由基以及 AT 表面自由基,只有当其他自由基扩散到 AT-MPS 表面才有可能发生链转移反应 (包括 RAFT 过程) 在 AT 表面产生自由基,其中 AT 表面自由基可看做是具有很大链长的游离自由基,根据自由基等活性假设,此时体系中的所有链增长反应速率常数相等,上述链转移反应对体系中链增长自由基浓度并无影响,且当 RAFT 过程达到平衡后,引发剂的分解速率与自由基双基终止速率达到一种动态平衡,故链增长自由基浓度保持不变,即链增长自由基浓度达到了某个稳态浓度.随着引发剂用量增大,一段时间后单体转化率的增长速率出现了不同程度的降低趋势,原因是过高的自由基浓度使双基终止发生的几率增大,接枝聚合过早终止,上述动态平衡被破坏,从而导致链增长自由基浓度下降,故单体转化率增长速率减小.

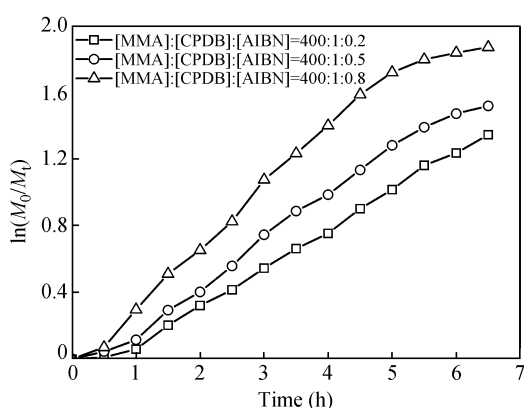


Fig. 3 Effect of AIBN amount on the polymerization kinetics

In DMF; [MMA]:[RAFT] = 400:1; Reaction temperature: 70 °C

增大 RAFT 试剂的用量可使反应获得较好的可控性,然而由于 RAFT 试剂的阻滞效应,单体转化率随之降低,虽然可通过提高引发剂浓度来提高极限转化率,但相应地将提高链终止反应速率而形成过量的无活性聚合物,因此在保证一定的聚合速率的前提下,调节 RAFT 试剂和引发剂的比例以获得良好的可控性.图 4 为 AIBN 用量不变,CPDB 用量对动力学结果的影响,由图可知低 CPDB 浓度下阻滞效应较小,故接枝聚合速率较快,在 5 h 左右 AT 表面接枝层的阻聚效应很大,链增长自由基浓度下降,导致单体转化率增加速度降低;在较高的 CPDB 浓度下,聚合速率明显减小且极限转化率仅 54% 左右,由于 AIBN 在 70 °C 时的半衰期为 5 h 左右,聚合后期引发自由基浓度几乎为零,聚合反应很难继续进行,故单体转化率增长速率降低.

由于未能使用氢氟酸蚀法将 AT 表面接枝的 PMMA“切割”下来进行分析,故通过分析溶液中的聚合物来间接反应接枝在 AT 表面 PMMA 的分子量和分子量分布情况.图 5 是反应条件为 [MMA]/[CPDB]/[AIBN] = 400:1:0.5 条件下溶液中 PMMA 分子量、分子量分布与聚合转化率的关系图.由图可知,PMMA 分子量随转化率线性增加,良好的线性关系进一步说明体系具有“可控/活性”自由基聚合的特征.从分子量分布指数随转化率的变化可以看出,反应过程中稳态阶段分子量分布明显变窄,聚合后期有所变宽,为 1.3 左右,原因可能是随着单体转化率增大,反应体系黏度增加,大分子链端的 RAFT 基团扩散能力减弱,链转移反应速率减小导致对反应的控制能力

减弱,使得双基终止发生的概率相对增加。

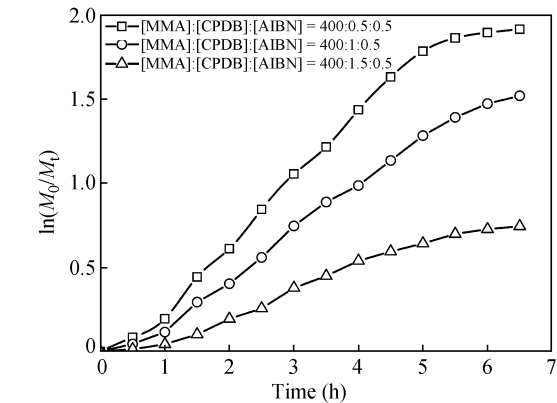


Fig. 4 Effect of CPDB amount on the polymerization kinetics
In DMF; [MMA] : [AIBN] = 400 : 0.5 ; Reaction temperature : 70 ℃

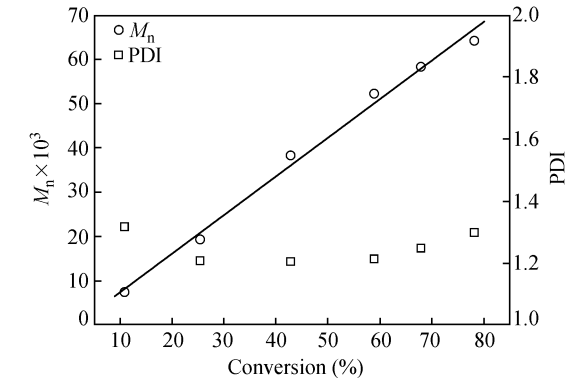


Fig. 5 Number-average molar mass and polydispersity index of PMMA in solution versus conversion
In DMF; [MMA] : [CPDB] : [AIBN] = 400 : 1 : 0.5 ; Reaction temperature : 70 ℃

2.4 RAFT 链转移剂存在下凹凸棒土表面接枝聚合

在 AT 表面引入可聚合碳碳双键实现表面接枝聚合,是一种基于“graft though”的接枝方法^[15].此方法接枝过程中,链增长首先在溶剂中发生,通过链转移反应在 AT 表面引发自由基,由于位阻效应^[16],AT 表面的链增长主要是通过溶液中的单体加成实现.然而和“接枝于”不同,“graft though”过程中,体系存在微观不均匀以及位阻较大的缺陷,接枝聚合过程中部分表面链增长自由基在很低聚合度时就发生终止,对接枝率的影响较大.为此设计通过 RAFT 过程将 AT 表面自由基以休眠种的形式保存起来,体系中存在的链转移反应如图 6 所示,在此条件下,利用活性种

和休眠种之间的动态平衡可延长接枝聚合活性种的寿命。

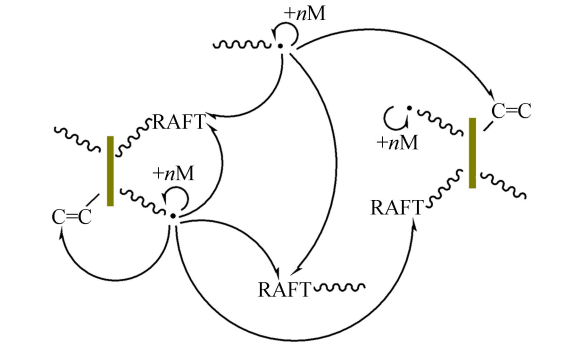


Fig. 6 Scheme of chain transfer reaction

图 7 为传统自由基接枝聚合和 RAFT 接枝聚合方法中 AT 表面 PMMA 接枝率随时间的变化曲线,由图可知,基于传统自由基聚合的“graft though(接枝共聚)”过程中,接枝聚合在 5 h 左右接近终止,5 h 之后接枝率几乎不变,最大接枝率为 13.13%;而加入 RAFT 链转移剂后,由于 RAFT 试剂的阻聚作用^[17],体系的诱导期明显较长,且初期接枝率较低;经过诱导期后,接枝率随时间的增长速率大于传统自由基接枝聚合,主要是由于基于 RAFT 过程的 AT 表面活性种发生双基终止的几率更低.而且此条件下接枝聚合反应时间明显长于传统自由基接枝聚合,约在 7 h 左右终止,最大接枝率为 16.33%,体现了 RAFT 聚合活性种寿命较长的特点。

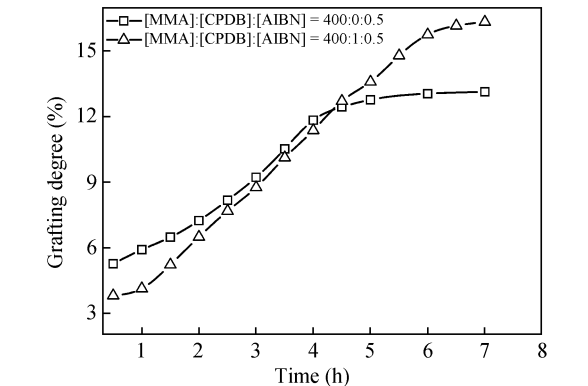


Fig. 7 Variation curves of PMMA grafting degree with time for conventional and RAFT polymerization

2.5 接枝微粒红外光谱分析

图 8 为 3 种粒子(AT、AT-MPS、AT-g-PMMA)的红外光谱图.在 AT 的 FTIR 谱图中 3550 cm⁻¹为羟基的特征吸收峰,1029 cm⁻¹和 982 cm⁻¹处为 Si—O 的吸收峰.比较 AT-MPS 和 AT 的 FTIR 谱

图, 3550 cm^{-1} 处以及附近与硅羟基相关的吸收峰(缔合态的硅羟基以及纳米管道吸附水)有所减弱, 同时在 2926 、 1427 及 1381 cm^{-1} 处出现了 C—H 的相关振动吸收峰, 1722 cm^{-1} 处出现了较弱的 C=O 伸缩振动吸收峰, 上述谱峰数据的变化表明 MPS 的甲氧基和 AT 表面的羟基发生了脱醇反应键合到 AT 表面, 在 AT 表面引入了可聚合碳碳双键. 在 AT-g-PMMA 粒子的 FTIR 谱图中, 1729 cm^{-1} 处出现了 C=O 特征吸收峰较 AT-MPS 更为明显, 2952 、 2924 、 2852 、及 1390 cm^{-1} 等处出现了较 AT-MPS 更为丰富的 PMMA 碳链骨架上 C—H 伸缩振动吸收峰, 1544 cm^{-1} 处较弱的特征峰归为 PMMA 大分子链端 RAFT 链转移剂的苯环骨架振动特征吸收峰, 这些都证明 PMMA 大分子链确实通过 RAFT 聚合接枝到 AT-MPS 粒子表面, 形成了 AT-g-PMMA 杂化粒子.

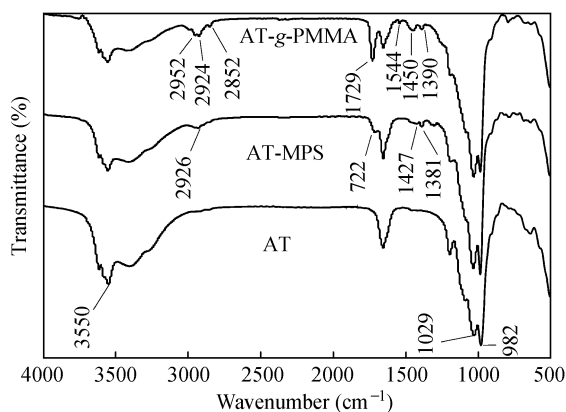


Fig. 8 FTIR spectra of three kinds of particles

2.6 热失重分析

图9为 AT、AT-MPS 和 AT-g-PMMA 微粒的热失重曲线, 根据聚合物接枝无机粒子体系热失重曲线的一般分析方法^[18,19]对图3进行分析, 由图9可看出, AT 在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前出现少量失重, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后失重较明显, 整个失重过程约在 $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ 结束, 总失重对应其基本结构单元中的表面吸附水、结晶水, 结构内部孔道中的沸石水、与八面体阳离子边缘结合的结晶水, 以及与八面体层中间的阳离子结合的结构水, 与文献报道基本相符^[20]. 改性粒子 AT-MPS 由于其表面接枝有小分子化合物 MPS, 故总失重量比 AT 增加了 7.1% .

杂化粒子 AT-g-PMMA 表面接枝的 PMMA 在 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近开始分解, 导致在 $270\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段的失重明显增大, 总失重 30.2% . 故杂化粒子 AT-g-PMMA 表面 PMMA 的接枝率为 12.8% .

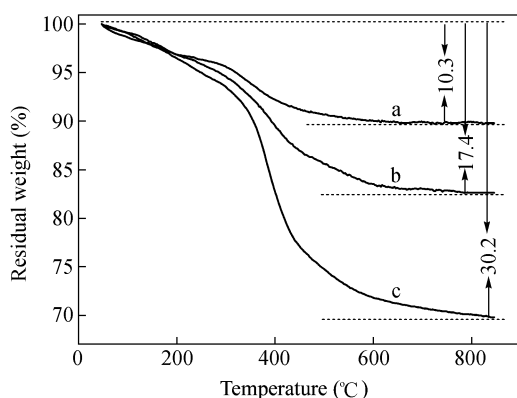


Fig. 9 TGA curves of (a) AT, (b) AT-MPS and (c) AT-g-PMMA particles

3 结论

在 AT 表面接枝 MPS 引入可聚合双键, 通过 RAFT 链转移剂调控 AT 表面“graft though”接枝聚合过程, 相对较理想的聚合条件是: 聚合温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{MMA}]/[\text{RAFT}]/[\text{AIBN}] = 400/1/0.5$, 动力学研究结果表明聚合反应具有可控/活性聚合的一般特征, 与传统自由基接枝聚合相比, RAFT 链转移剂的加入延长了接枝聚合时间, 提高了 AT 表面 PMMA 的接枝率, 最大接枝率为 16.33% . 较高的引发剂浓度在提高接枝速率和极限转化率的同时会导致双基终止过快, 接枝聚合过早终止; 在较高 CPDB 浓度下, 阻滞效应使接枝聚合速率降低, 接枝率增长速率较慢, 聚合后期 AT 表面链增长自由基的双基终止导致接枝聚合在低聚合度就已停止, 故接枝率减小. 采用游离 RAFT 链转移剂调控 AT 表面接枝聚合, 引发剂及 RAFT 试剂用量对接枝聚合的影响复杂且相应的报道较少, 本文提出并对此体系的动力学和接枝工艺进行了研究, 取得了初步研究成果. 随着 AT 表面接枝有机小分子技术不断成熟, 以 AT 固载双硫酯或三硫酯结构作为杂化链转移剂来调控接枝聚合, 可简化研究对象, 促进 AT 表面活性自由基接枝聚合技术的发展.

REFERENCES

- 1 Tsubokawa N. Polym J, 2007, 39(10): 983 ~ 1000
- 2 Zhang W T, Lee H R. Sur Interface Anal, 2010, 42(9): 1495 ~ 1498

- 3 Guo T Y, Liu P, Zhu J W, Song M D, Zhang B H. *Biomacromolecules*, 2006, 7(4): 1196 ~ 1202
- 4 Yang Haicun(杨海存), Shen Lei(沈蕾), Liu Hui(刘惠), Gong Fanghong(龚方红). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2013, (8): 978 ~ 984
- 5 Lin X K, He Q, Li J B. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 3584 ~ 3593
- 6 Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Kristina J, Jeffery J, Tam P T L, Roshan T A M, Gordon F M, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31(16): 5559 ~ 5562
- 7 Lei Z Q, Wen S X. *Eur Polym J*, 2008, 44(9): 2845 ~ 2849
- 8 Li Z, Zhang K, Ma J, Cheng C, Wooley K L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47(20): 5557 ~ 5563
- 9 Wang L P, Zhao L M, Li W Z. *React Funct Polym*, 2010, 70(1): 35 ~ 40
- 10 Jin X L, Li Y F, Qi Y X, Yang L Q, Zhao G H, Hu H Y. *J Hazard Mater*, 2011, 186(2 ~ 3): 1672 ~ 1680
- 11 Chen Y, Zhao Y J, Zhou S Y, Chu X Z, Yang L L, Xing W H. *Appl Clay Sci*, 2009, 46(2): 148 ~ 152
- 12 Sun Hongxiu(孙洪秀), Zhuang Wei(庄伟), Cao Qinghua(曹青华), Liu Taomin(刘涛民), Zhang Hongwen(张洪文). *China Plastics Industry*(塑料工业), 2011, 39(9): 61 ~ 65
- 13 Sun Hongxiu(孙洪秀), Cao Qinghua(曹青华), Zhuang Wei(庄伟), Zhang Hongwen(张洪文). *Speciality Petrochemicals*(精细石油化工), 2011, 28(5): 36 ~ 41
- 14 Yoshiro M, Michael S D, Andrew B L, Charles L M. *Macromolecules*, 2001, 34(7): 2248 ~ 2256
- 15 Mehdi S K, Vahid H A, Farid B S, Saeid R R, Hossein R M. *Polym Composite*, 2012, 33(2): 215 ~ 224
- 16 Catherine C, Jiang D E, Frédéric K, Jean P, Fethal I P. *Langmuir*, 2009, 25(1): 286 ~ 293
- 17 Sébastien P, Christopher B K, John F Q, Philipp V, Thomas P D. *Macromolecules*, 2002, 35(22): 8300 ~ 8306
- 18 Ngo V G, Bressy C, Leroux C, Margaillan A. *Polymer*, 2009, 50: 3095 ~ 3102
- 19 Tang E J, Cheng G X, Ma X L. *Powder Technol*, 2006, 161: 209 ~ 214
- 20 Ma Yuheng(马玉恒), Fang Weimin(方卫民), Ma Xiaojie(马小杰). *Materials Review*(材料导报), 2006, 20(9): 43 ~ 46

Graft Polymerization of Methyl Methacrylate on the Surface of Attapulgite with RAFT Agent

Liu Zhang, Hai-cun Yang, Qing-ting Ni, Hui Liu, Yu Chen, Fang-hong Gong*

(Department of Material Engineering, Changzhou University of China, Changzhou 213164)

Abstract γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) was grafted onto the surface of attapulgite rod to obtain the modified particles AT-MPS. Subsequently, the graft polymerization of methyl methacrylate on the surface of attapulgite was realized by using reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization method, using cyanopropyl dithiobenzoate (CPDB) as the RAFT chain agent and azodiisobutyronitrile (AIBN) as the initiator, and the grafted particles AT-*g*-PMMA with a grafting degree of 16.33% were prepared. The modified particles were characterised by FTIR and TGA respectively. The polymerization kinetics and grafting degree of graft polymerization with different amounts of initiator (azodiisobutyronitrile, AIBN) and CPDB were discussed in detail. Experimental results showed that MPS was grafted onto the surface of attapulgite rod crystals, and PMMA was grafted *via* RAFT polymerization successfully. A longer graft polymerization time and a higher grafting degree were obtained in the presence of RAFT chain transfer agent. Polymerization deviated from linear kinetics behavior due to the premature termination of graft polymerization caused by accelerated bimolecular termination reaction as the AIBN amount increased. The controllability was improved when CPDB was excessive, but polymerization rate and ultimate conversion were decreased obviously. The relatively suitable polymerization conditions are: $[MMA]/[CPDB]/[AIBN] = 400/1/0.5$ and polymerization temperature = 70 °C. Under these conditions, polymerization was living and controllable, and PDI of PMMA in solution was 1.2 ~ 1.3. The grafting degree of PMMA decreased with the excessive AIBN or CPDB.

Keywords Attapulgite, Methyl methacrylate, RAFT polymerization, Kinetics, Grafting degree

* Corresponding author; Fang-hong Gong, E-mail: fhgong@cczu.edu.cn