

TỔNG HỢP COPOLYMER BLOCK TRÊN CƠ SỞ POLY(DIMETHYLSILOXANE) BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRÙNG HỢP RAFT

SYNTHESIS OF POLY(DIMETHYLSILOXANE) BASED BLOCK COPOLYMERS BY RAFT POLYMERIZATION

Dương Thế Hy

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng; dthy@dut.udn.vn

Tóm tắt - Bài báo giới thiệu việc tổng hợp copolymer block trên cơ sở Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) bằng phương pháp trùng hợp kiểm soát RAFT, một trong những phương pháp trùng hợp kiểm soát phổ biến hiện nay. Toàn bộ quá trình tổng hợp được tiến hành theo hai bước. Bước một là gắn tác nhân chuyển mạch mang nhóm chức acid carboxylic lên PDMS thương mại có nhóm chức hydroxyl ở cuối mạch bằng phản ứng ester hóa. Bước hai là trùng hợp monomer lên PDMS đã được gắn chất chuyển mạch. Động học quá trình trùng hợp đã được theo dõi và kết quả cho thấy quá trình trùng hợp được kiểm soát tốt, copolymer tạo ra có khối lượng phân tử như mong muốn và độ đa phân tán thấp. Ngoài ra, ảnh hưởng của việc thay thế nhóm chức acid trên chất chuyển mạch bằng nhóm chức ester lên sự kiểm soát quá trình trùng hợp cũng được khảo sát.

Từ khóa - trùng hợp kiểm soát; PDMS; ester hóa; động học; độ đa phân tán.

1. Đặt vấn đề

Trùng hợp gốc thông thường, cho đến hiện tại, là phương pháp được sử dụng phổ biến nhất trong công nghiệp do nó có nhiều ưu điểm. Một số ưu điểm nổi bật là việc tạo gốc tự do dễ dàng, nhiều monomer có thể được trùng hợp bằng phương pháp này, nhiệt độ trùng hợp không cao, ít nhạy với tạp chất (ví dụ âm, dung môi proton) so với trùng hợp ion [1]. Tuy nhiên, phương pháp này cũng có những nhược điểm. Các nhược điểm quan trọng là rất khó để tổng hợp copolymer khối hoặc ghép, khó kiểm soát khối lượng phân tử (KLPT), độ đa phân tán (D) và vi cấu trúc phân tử. Các nhược điểm này xuất phát từ thời gian sống rất ngắn, khoảng 1 giây của các gốc tự do [2]. Trong khoảng thời gian này có hàng trăm đến hàng ngàn phân tử monomer được gắn vào gốc tự do để hình thành phân tử polymer.

Phương pháp trùng hợp gốc kiểm soát khắc phục được những nhược điểm này bằng cách kéo dài thời gian sống của các gốc tự do lên đến hàng giờ và bằng cách giảm tốc độ cộng monomer vào gốc tự do. Nguyên tắc của trùng hợp gốc kiểm soát là thiết lập một sự cân bằng động giữa một lượng nhỏ gốc tự do hoạt động và lượng lớn còn lại ở dạng không hoạt động [3]. Với trùng hợp kiểm soát, có thể tạo ra các copolymer khối [4], [5], ghép [6], [7], hình sao [8], [9]... một cách dễ dàng với KLPT mong muốn và độ đa phân tán thấp.

Ba phương pháp trùng hợp kiểm soát phổ biến nhất hiện nay là phương pháp NMP (Nitroxide Mediated Polymerization) [10], phương pháp ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) [11] và phương pháp RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) [12].

Trong phương pháp trùng hợp RAFT, ngoài monomer, chất khơi mào như trùng hợp gốc thông thường còn sử dụng chất chuyển mạch (CTA), là các thiocarbonate để tạo ra cân

Abstract - This paper reports synthesis of poly(dimethylsiloxane) based block copolymers using RAFT polymerization, a well known method of controlled polymerizations. The copolymer synthesis goes through two stages. The first one is attachment of a chain transfer agent having a carboxylic acid function onto a commercial PDMS possessing an alcohol group at a chain end by esterification. The second one is monomer polymerization onto PDMS attached to the chain transfer agent. Kinetic data shows that the polymerization is well controlled. Obtained Block copolymers have average molecular weights close to predicted values and low polydispersities. In addition, influence of replacing acid carboxylic group in the chain transfer agent by an alcohol group on the control of polymerization is investigated.

Key words - controlled polymerization; PDMS; esterification; kinetic; polydispersities

bằng động như đề cập ở trên. Cấu trúc phân tử CTA có ảnh hưởng quyết định đến tốc độ trùng hợp và mức độ kiểm soát KLPT, độ đa phân tán của polymer [13]. KLPT của polymer có thể dự đoán theo công thức 1.

$$M_n = \frac{[M]_0 \times M_{monomer} \times \rho}{[CTA]_0} + M_{CTA} \quad (1)$$

Trong đó: $[M]_0$ là nồng độ mol ban đầu của monomer; $M_{monomer}$ là KLPT từ monomer; ρ là độ chuyển hóa của monomer; $[CTA]_0$ là nồng độ mol ban đầu của chất chuyển mạch và M_{CTA} là KLPT chất chuyển mạch.

Nghiên cứu này sử dụng phương pháp trùng hợp RAFT để tổng hợp copolymer block trên cơ sở PDMS bằng cách trùng hợp *tert*-butyldimethylsilyl methacrylate (MASi) lên PDMS đã được gắn chất chuyển mạch (PDMS-CTA). Các polymer trên cơ sở MASi đã được ứng dụng làm chất tạo màng trong sơn chống nhiễm bẩn từ môi trường biển [14]. Ngoài ra, MASi cũng đã được xác nhận là monomer dễ trùng hợp bằng phương pháp RAFT [15].

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

MASi được tặng bởi phòng thí nghiệm MAPIEM, Công hòa Pháp. α -hydroxyethylpropoxyl- ω -propyl poly(dimethylsiloxane) (PDMS-OH) 5000 g.mol⁻¹ (Gelest). 2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid (CTA1), 4-cyano-4-(dodecylsulfanyltiocarbonyl)sulfanylpentanoic acid (CTA2) (Strem Chemicals), Dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-dimethylamino pyridine (DMAP), magnesium sulfate, silicagel, hexane, methanol, dichloromethane (DCM) và ethyl acetate (Sigma-Aldrich). Tất cả các hóa chất trên được sử dụng không qua tinh chế. 2,2-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) (Sigma-Aldrich) được

kết tủa lại trong methanol trước khi sử dụng. Toluene (Sigma-Aldrich) được chưng cất trước khi sử dụng.

2.2. Tổng hợp PDMS-CTA

Việc tổng hợp PDMS-CTA được tiến hành theo quy trình đã được mô tả [16], tuy nhiên, có một số thay đổi. Cụ thể như sau: 2,806 g PDMS-OH (0,5 mmol) và 0,092 g DMAP (0,75 mmol) được cho vào bình cầu 3 cổ có thanh khuấy từ và hút chân không trong 2h. Sau đó phá chân không bằng khí argon và cho 7 mL DCM vào trong khi vẫn duy trì dòng khí argon. Tiếp tục nhỏ từng giọt dung dịch chứa 0,273 g CTA1 (0,75 mmol), 0,309 g DCC (1,5 mmol) trong 7 mL DCM vào. Bình cầu sau đó được ngâm vào bể dầu đã được gia nhiệt đến 30°C và duy trì nhiệt độ này trong 15h. Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp được ngâm trong nước đá trong 3h và lọc để loại bỏ kết tủa. Dung môi được cho bay hơi bằng hệ thống cô quay chân không. 250 mL hexane được cho vào để hòa tan sản phẩm và chuyển qua phễu chiết. Tiến hành chiết 3 lần, mỗi lần với 100 mL methanol. Dung dịch PDMS-CTA1 trong hexane tiếp tục được kết tủa trong methanol. Kết tủa PDMS-CTA1 được hòa tan trở lại trong 100 mL hexane và được loại nước bằng 10 g MgSO₄. Lọc bỏ MgSO₄ và tiến hành cô quay chân không để tách loại hexane, sau đó sản phẩm được cho qua cột sắc kí silicagel với pha động là hỗn hợp hexane/ethyl acetate. Sản phẩm thu được loại bỏ dung môi và sấy trong chân không đến khối lượng không đổi.

2.3. Tổng hợp polymer

Homopolymer PMASi được tổng hợp như sau: cho 10 mL dung dịch trong toluene chứa 3 g MASi (15 mmol), 44,4 mg CTA1 (0,12 mmol) và 4 mg AIBN (0,024 mmol) vào bình cầu 2 cổ dung tích 100 mL. Nồng độ monomer ban đầu trong hệ phản ứng là 1,5 M và tỷ lệ mol CTA/AIBN là 5/1. Sục khí argon để loại không khí trong bình trong 40 phút. Bình phản ứng được ngâm vào bể dầu đã được gia nhiệt lên 70°C. Trong quá trình phản ứng, mẫu được lấy để phân tích bằng một syringe thông qua nút cao su trên bình. Kết thúc phản ứng, hỗn hợp phản ứng được kết tủa trong methanol. Polymer kết tủa được sấy ở 40°C trong chân không đến khối lượng không đổi.

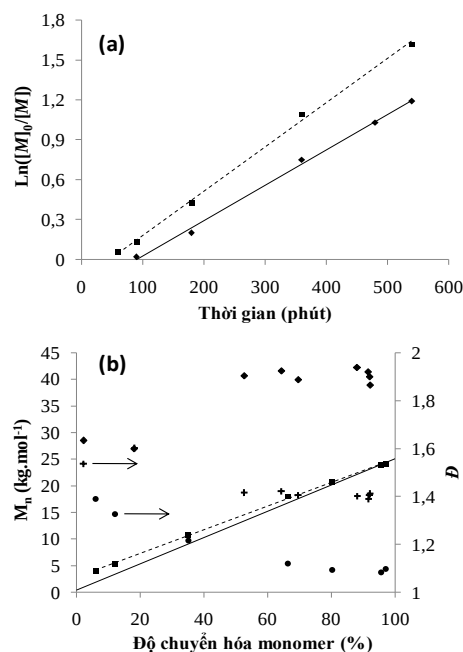
Copolymer được tổng hợp theo quy trình tương tự như quy trình tổng hợp homopolymer. Sự khác nhau duy nhất về nguyên liệu phản ứng là thay vì dùng CTA thì ở đây dùng PDMS-CTA. Giá trị nồng độ monomer ban đầu trong hỗn hợp phản ứng và tỷ lệ mol PDMS-CTA/AIBN cũng giống như trong tổng hợp homopolymer.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Xác định mức độ kiểm soát của CTA

Như đã đề cập ở trên, mức độ kiểm soát của quá trình trùng hợp một monomer phụ thuộc vào cấu trúc phân tử của CTA. Ở nghiên cứu này 2 CTA được lựa chọn để khảo sát đối với quá trình trùng hợp MASi. Hình 1 biểu diễn sự kiểm soát quá trình trùng hợp của 2 CTA được nghiên cứu. Ở Hình 1a cho thấy quan hệ giữa $\ln([M]_0/[M])$. Trong đó $[M]_0$ và $[M]$ tương ứng là nồng độ monomer ban đầu và tại thời điểm t , và thời gian phản ứng là quan hệ tuyến tính. Điều này chứng tỏ rằng nồng độ gốc tự do ở dạng hoạt động trong hệ phản ứng được duy trì ổn định trong suốt thời gian

này [17]. Ngoài ra Hình 1a còn cho thấy có một khoảng thời gian mà ở đó tốc độ tiêu thụ monomer gần như bằng không, thời gian này được gọi là thời gian cảm ứng. Bằng cách ngoại suy đường xu hướng, thời gian cảm ứng của CTA1 và CTA2 đối với trùng hợp MASi xác định được tương ứng là 90 phút và 50 phút. Sở dĩ xuất hiện thời gian cảm ứng là do sự phân mảnh chậm hoặc sự ngắt mạch của các gốc trung gian trong giai đoạn tiền cân bằng [18], [19].



Hình 1. (a) $\ln([M]_0/[M])$ phụ thuộc thời gian của sự trùng hợp MASi sử dụng CTA1 (♦), CTA2 (■), (b) sự biến đổi M_n (TD-SEC) khi sử dụng CTA1 (♦), CTA2 (■) và sự biến đổi của Đ khi sử dụng CTA1 (+), CTA 2 (●) theo độ chuyển hóa monomer. Tỷ lệ mol MASi/CTA/AIBN là 615/5/1. KLPT trung bình số mong muốn tại độ chuyển hóa monomer 100% là 25 kg.mol⁻¹. Trong hình b, đường nét đứt là đường xu hướng của số liệu thực nghiệm, đường nét liền là đường lý thuyết về sự thay đổi KLPT polymer theo thời gian trùng hợp.

Tuy nhiên, Hình 1b cho thấy sự kiểm soát của CTA1 và CTA2 đối với quá trình trùng hợp MASi hoàn toàn khác nhau. Đối với CTA1, ngay khi ở độ chuyển hóa monomer rất thấp thì KLPT trung bình số của polymer tạo ra đã cao hơn giá trị mong muốn của polymer cuối cùng, 25 kg.mol⁻¹, đồng thời biến thiên KLPT polymer theo độ chuyển hóa monomer không theo quy luật tuyến tính. Điều này chứng tỏ sự lớn lên của các mạch phân tử polymer trong hệ thống phản ứng là không đồng đều. Giá trị của độ đa phân tán nằm trong khoảng từ 1,4 đến 1,6 cũng cho thấy điều đó. Đối với CTA2, các giá trị KLPT xác định bằng thực nghiệm rất gần với giá trị tính toán (dựa vào phương trình 1), độ đa phân tán giảm nhanh trong giai đoạn đầu và đạt giá trị không đổi, khoảng 1,1.

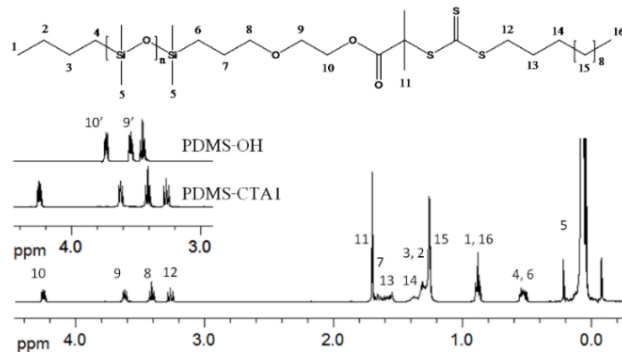
Như vậy có thể thấy việc sử dụng CTA2 trong trùng hợp MASi cho kết quả tốt hơn so với CTA1. Tuy nhiên, như đã đề cập ở phần trước, việc thay đổi cấu trúc phân tử CTA có thể ảnh hưởng đến hiệu quả kiểm soát của nó đối với sự trùng hợp một monomer nào đó. Do vậy CTA2 vẫn được sử dụng để tổng hợp chất chuyển mạch cao phân tử cho quá trình tổng hợp copolymer.

3.2. Tổng hợp chất chuyển mạch cao phân tử (PDMS-CTA)

Để tổng hợp copolymer khối bằng phương pháp RAFT người ta có thể dùng một trong hai cách. Cách thứ nhất là cho lần lượt các monomer vào hệ phản ứng, cách thứ hai là gắn chất chuyển mạch lên các phân tử polymer được tổng hợp trước đó hoặc có sẵn trên thị trường và sau đó trùng hợp monomer lên chất chuyển mạch cao phân tử này. Nghiên cứu này sử dụng cách thứ hai. Phản ứng được sử dụng để gắn chất chuyển mạch lên PDMS thương mại là phản ứng ester hóa (sơ đồ 1). Do đây là phản ứng thuận nghịch nên hệ xúc tác DCC/DMAP đã được dùng để tăng hiệu suất của phản ứng [20]. Kết quả chụp phổ $^1\text{H-NMR}$ cho thấy hầu hết các lần thí nghiệm đều không thấy PDMS-OH còn dư trong hỗn hợp sau phản ứng. Một vài trường hợp vẫn còn một lượng nhỏ, khoảng 5% PDMS-OH. Có thể tách PDMS-OH không phản ứng ra khỏi sản phẩm bằng cách chạy sắc kí cột silicagel với pha động là hỗn hợp hexane/ethyl acetate. Hình 2 biểu diễn phổ $^1\text{H-NMR}$ (được đo trên máy Bruker Advance 400 (400 MHz), dung môi CDCl_3 , 16 scan) của PDMS-CTA1 sau khi đã tinh chế. Trên phổ thu được đều có các peak đặc trưng của các proton trong PDMS và CTA1. Khi tạo thành ester, có sự dịch chuyển peak của các proton tại carbon số 9 và 10 trong PDMS ban đầu từ 3,54 ppm và 3,73 ppm đến các vị trí tương ứng là 3,62 ppm và 4,25 ppm trong sản phẩm. Trên phổ của sản phẩm không còn xuất hiện 2 peak tại vị trí 3,54 ppm và 3,73 ppm chứng tỏ trong sản phẩm không còn PDMS-OH. Trong quá trình tinh chế sản phẩm, có thể có sự mất mát của phần sản phẩm có KLPT thấp, vì vậy KLPT của sản phẩm cuối cùng phải được xác định lại. Độ trùng hợp trung bình của PDMS (n trong Hình 2) trong sản phẩm có thể được tính toán thông qua cường độ peak trên phổ $^1\text{H-NMR}$ theo công thức 2.

$$n = \frac{I_{0,072 \text{ ppm}}}{3I_{4,25 \text{ ppm}}} - 1 \quad (2)$$

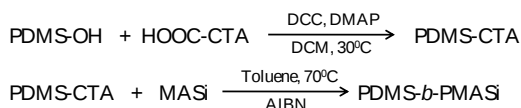
Trong đó: $I_{0,072 \text{ ppm}}$ và $I_{4,25 \text{ ppm}}$ là cường độ các peak tương ứng tại 0,072 ppm (peak số 5) và 4,25 ppm (peak số 10).



Hình 2. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của PDMS-CTA1 (16 scan trong dung môi CDCl_3)

3.3. Tổng hợp copolymer block

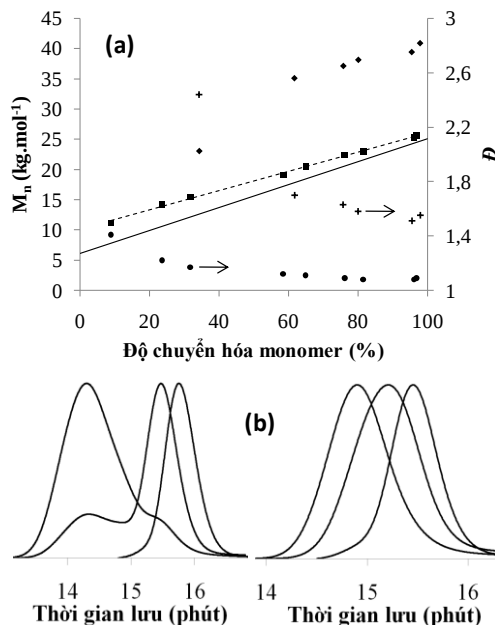
Toàn bộ quy trình tổng hợp copolymer block có thể được tóm tắt theo sơ đồ 1.



Sơ đồ 1. Quy trình tổng hợp copolymer block

Giai đoạn trùng hợp MASi lên PDMS để tạo ra copolymer được tiến hành tương tự như tổng hợp homopolymer, chỉ khác là CTA được thay bằng PDMS-CTA. Kết quả khảo sát động học cho thấy đối với cả hai chất chuyển mạch, PDMS-CTA1 và PDMS-CTA2, quan hệ giữa $\ln([M]_0/[M])$ và thời gian phản ứng cũng là quan hệ tuyến tính (dữ liệu không được giới thiệu). Quan hệ này được duy trì trong cả hai trường hợp đến độ chuyển hóa monomer trên 80%. Tuy nhiên, cũng giống như trong trường hợp chất chuyển mạch ban đầu (CTA1 và CTA2), khi sử dụng chất chuyển mạch PDMS-CTA1 thì sự biến đổi KLPT polymer trong quá trình phản ứng không như dự đoán theo lý thuyết (Hình 3a) và sản phẩm cuối cùng có KLPT trung bình số là 45 kg.mol^{-1} , gần gấp đôi so với giá trị mong muốn là 25 kg.mol^{-1} . Giá trị $\bar{D}$ mặc dù giảm dần theo độ chuyển hóa monomer nhưng giá trị cuối cùng vẫn còn cao. Tín hiệu RI thu được từ TD-SEC (đo trên máy GPC Max) (Hình 3b) cho thấy sự dịch chuyển của peak theo thời gian phản ứng về phía thời gian lưu bé hơn. Điều này chứng tỏ có sự trùng hợp của MASi lên PDMS. Tuy nhiên các peak đều có 2 đỉnh và rộng. Đây là kết quả của sự lớn lên không đồng đều của các phân tử polymer trong hệ thống phản ứng.

Với chất chuyển mạch PDMS-CTA2 thì sự kiểm soát quá trình trùng hợp là rất tốt. KLPT polymer thu được rất gần với giá trị tính toán, giá trị $\bar{D}$ bé và giảm dần theo thời gian (Hình 3a). Peak tín hiệu RI luôn luôn có 1 đỉnh hẹp và dịch chuyển về phía thời gian lưu bé trong quá trình phản ứng. Như vậy có thể thấy rằng việc thay nhóm acid trong các CTA ban đầu bằng nhóm ester không làm thay đổi khả năng kiểm soát đối với phản ứng trùng hợp MASi.



Hình 3. (a) Sự biến đổi M_n (TD-SEC) khi sử dụng PDMS-CTA1 ($\blacklozenge$), PDMS-CTA2 ($\blacksquare$) và sự biến đổi của $\bar{D}$ khi sử dụng PDMS-CTA1 ($+$), PDMS-CTA 2 ($\bullet$) theo độ chuyển hóa monomer. Đường nét đứt là đường xu hướng của số liệu thực nghiệm, đường nét liền là đường lý thuyết về sự thay đổi KLPT polymer theo thời gian trùng hợp. (b) tín hiệu RI từ TD-SEC khi sử dụng PDMS-CTA1 (bên trái) và PDMS-CTA2 (bên phải). Các peak từ trái qua phải tương ứng với thời gian phản ứng là 0h, 2h và 3h. Tỷ lệ mol MASi/PDMS-CTA/AIBN là 475/5/1. KLPT trung bình số mong muốn tại độ chuyển hóa monomer 100% là 25 kg.mol^{-1} .

4. Kết luận

Việc thay nhóm chức acid bằng nhóm chức ester trong các CTA khảo sát không làm thay đổi khả năng kiểm soát của chúng trong trùng hợp MASi. Chất chuyển mạch cao phân tử đã được tổng hợp và được sử dụng để tổng hợp copolymer block. Sự kiểm soát của quá trình trùng hợp đã được xác nhận qua việc theo dõi động học của phản ứng trùng hợp. Copolymer thu được có KLPT như mong muốn và độ đa phân tán thấp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, and M. Okubo, "Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems", *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 9, pp. 3747–3794, Sep. 2008.
- [2] A. Goto and T. Fukuda, "Kinetics of living radical polymerization", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 4, pp. 329–385, Apr. 2004.
- [3] "Wiley: Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications - Krzysztof Matyjaszewski, Axel H. E. Müller." [Online]. Available: <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527324925.html>. [Accessed: 11-May-2017].
- [4] T. C. Castle, L. R. Hutchings, and E. Khosravi, "Synthesis of Block Copolymers by Changing Living Anionic Polymerization into Living Ring Opening Metathesis Polymerization", *Macromolecules*, vol. 37, no. 6, pp. 2035–2040, Mar. 2004.
- [5] X. Yu, T. Shi, G. Zhang, and L. An, "Synthesis of asymmetric H-shaped block copolymer by the combination of atom transfer radical polymerization and living anionic polymerization", *Polymer*, vol. 47, no. 5, pp. 1538–1546, Feb. 2006.
- [6] Y. Miura and M. Okada, "Synthesis of densely grafted copolymers by nitroxide-mediated radical polymerization of styrene using poly(phenylacetylene)s as a macroinitiator", *Polymer*, vol. 45, no. 19, pp. 6539–6546, Sep. 2004.
- [7] S. Sawada, A. Suzuki, T. Terai, and Y. Maekawa, "TEMPO addition into pre-irradiated fluoropolymers and living-radical graft polymerization of styrene for preparation of polymer electrolyte membranes", *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 79, no. 4, pp. 471–478, Apr. 2010.
- [8] B. Barboiu and V. Percec, "Metal Catalyzed Living Radical Polymerization of Acrylonitrile Initiated with Sulfonyl Chlorides", *Macromolecules*, vol. 34, no. 25, pp. 8626–8636, Oct. 2001.
- [9] D. Boschmann and P. Vana, "Z-RAFT Star Polymerizations of Acrylates: Star Coupling via Intermolecular Chain Transfer to Polymer", *Macromolecules*, vol. 40, no. 8, pp. 2683–2693, Apr. 2007.
- [10] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer, "Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process", *Macromolecules*, vol. 26, no. 11, pp. 2987–2988, May 1993.
- [11] J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, "'Living'/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator", *Macromolecules*, vol. 28, no. 22, pp. 7572–7573, Oct. 1995.
- [12] J. Chiefari *et al.*, "Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process", *Macromolecules*, vol. 31, no. 16, pp. 5559–5562, Aug. 1998.
- [13] D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "RAFT Agent Design and Synthesis", *Macromolecules*, vol. 45, no. 13, pp. 5321–5342, Jul. 2012.
- [14] C. Bressy and A. Margaillan, "Erosion study of poly(trialkylsilyl methacrylate)-based antifouling coatings", *Prog. Org. Coat.*, vol. 66, no. 4, pp. 400–405, Oct. 2009.
- [15] M. N. Nguyen, C. Bressy, and A. Margaillan, "Controlled radical polymerization of a trialkylsilyl methacrylate by reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization", *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 43, no. 22, pp. 5680–5689, Oct. 2005.
- [16] M. L. Wadley and K. A. Cavicchi, "Synthesis of polydimethylsiloxane-containing block copolymers via reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, no. 2, pp. 635–640, Jan. 2010.
- [17] C. Barner-Kowollik, *Handbook of RAFT Polymerization*. John Wiley & Sons, 2008.
- [18] G. Moad, Y. K. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups", *Polymer*, vol. 46, no. 19, pp. 8458–8468, Sep. 2005.
- [19] H. De Brouwer, M. A. J. Schellekens, B. Klumperman, M. J. Monteiro, and A. L. German, "Controlled radical copolymerization of styrene and maleic anhydride and the synthesis of novel polyolefin-based block copolymers by reversible addition–fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization", *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 38, no. 19, pp. 3596–3603, Oct. 2000.
- [20] A. J. D. Magenau, N. Martinez-Castro, and R. F. Storey, "Site Transformation of Polyisobutylene Chain Ends into Functional RAFT Agents for Block Copolymer Synthesis", *Macromolecules*, vol. 42, no. 7, pp. 2353–2359, Apr. 2009.

(BBT nhận bài: 18/05/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 25/07/2017)