

大投料比下自缩合原子转移自由基共聚合中 聚合物支化结构的形成与演化^{*}

林丽毅 李 春 曹 赞 孔立智 翟光群^{**}

(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 研究了少量 *N*-[4-(α -溴代异丁酰氧基)苯基]马来酰亚胺(BiBPM)与大量甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEMA)在 CuBr/*N,N,N',N'',N'''*-五甲基二乙烯三胺(PMDETA)催化下的自缩合原子转移自由基共聚合(SCATRCRP). 分别利用气相色谱、三检测凝胶渗透色谱测定了聚合反应过程中 DMAEMA 的转化率、所得聚合物(PDMAEMA)的分子量与分子量分布、绝对分子量和特性黏数等随着反应时间的变化. 结果表明,在以上聚合过程中,PDMAEMA 的分子量随着聚合的进行而不断上升,但是支化度持续下降. 由此可知,在聚合早期就形成了低分子量而高支化度的 PDMAEMA,在聚合后期,主要进行 DMAEMA 的 ATRP,导致支化度随着分子量的上升而逐渐下降.

关键词 自缩合原子转移自由基聚合, 甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯, 支化聚合物

自缩合乙烯基聚合(SCVP)是指含有引发官能团的单体(引发型单体)聚合生成支化聚合物的过程^[1]. 随着高分子合成化学的发展,聚合方法已经拓展了许多^[2,3].

自 Matyjaszewski 首先由对氯甲基苯乙烯成功制备了超支化聚苯乙烯以来^[4],引发型单体与功能性共聚单体的自缩合原子转移自由基共聚合(SCATRCRP)被广泛地运用于制备各种不同结构(构筑、支化度与分子量等)与性质的支化共聚物. Wooley 等进行了苯乙烯类引发型单体与氟化苯乙烯的 SCATRCRP,得到超支化聚氟化苯乙烯^[5,6]. 潘才元等研究了四官能团引发剂存在下丙烯酸酯类引发型单体与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 SCATRCRP^[7],而 Müller 通过(甲基)丙烯酸酯类引发型单体与甲基丙烯酸二乙氨基乙酯和丙烯酸叔丁酯的 SCATRCRP 得到支化聚甲基丙烯酸二乙氨基乙酯和支化聚丙烯酸叔丁酯,再通过季铵化或水解反应分别得到支化聚阳离子和聚阴离子电解质^[8,9].

以上文献中一般都采用核磁共振证明引发型单体参与了 SCATRCRP 并得到了具有支化结构的超支化聚合物,潘才元与 Müller 还结合凝胶渗透色谱-在线黏度检测比较了所得聚合物与普通线

型聚合物在四氢呋喃(THF)稀溶液中的 Mark-Houwink-Sakurada(MHS)方程,结果发现加入一定量引发型单体所得聚合物在 THF 溶液中的 MHS 方程的特征常数 α 均显著小于相应线型类似物的对应值,因此可以认为其所得聚合物具有更紧密的构象和超支化结构;然而他们都未曾研究在以上 SCATRCRP 过程中,所得聚合物何时开始形成支化结构,以及所得聚合物支化结构的演化过程.

Chen 与 Zhai 等研究了马来酰亚胺类引发型单体与大量苯乙烯的 SCATRCRP^[10~12],Chen 利用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱分析转化率较低时所得聚苯乙烯的碱性水解产物,结果证明,由于前者为缺电子单体而后者为富电子单体,二者形成高聚合活性的电荷转移络合物(CTC)^[13],因此在以上聚合过程中,马来酰亚胺类引发型单体被优先消耗,即先发生 CTC 的 SCATRCRP 形成超支化共聚物,其作为多官能度大分子引发剂引发苯乙烯的 ATRP,从而得到臂数不确定的星状 PS^[10~12]. 也就是说,在竞聚率均约为 0 的大投料比 SCATRCRP 体系中,由于形成了具有更高反应活性的引发型 CTC^[13],超支化聚合物在聚合前期就已经形成;但是随着聚合的进行,CTC 几乎消耗

^{*} 2009-07-17 收稿,2009-09-03 修稿;国家自然科学基金(基金号 20674033)、江苏省自然科学基金(基金号 BK2008142)和教育部留学回国人员科研启动基金资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: zhai_gq@em.jpu.edu.cn

殆尽,所得超支化聚合物只引发普通共聚单体聚合,即在分子量增加的同时支化度却降低,并最终得到臂数不确定的星状聚合物.

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯可以通过多种方法形成聚合物^[14~22]. 在本文中,我们研究了大投料比下,马来酰亚胺类引发型单体,*N*-[4-(α -溴代异丁酰氧基)苯基]马来酰亚胺(BiBPM),与甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)的 SCATRCp. 在对以上过程进行动力学研究之后,利用凝胶渗透色谱-多角度激光光散射-在线黏度检测研究了所得聚合物的相对分子量、绝对分子量以及特性黏数随着聚合时间延长的变化,结果发现,在聚合时间较短、平均分子量较低时,所得聚合物在 THF 稀溶液中 MHS 方程的 α 较小;延长反应时间,平均分子量在逐渐增加的同时,特征常数 α 也逐渐增大. 基于以上结果的分析,我们提出了大投料比的无规 SCATRCp 过程中支化结构的形成与演化过程.

1 实验部分

1.1 主要试剂

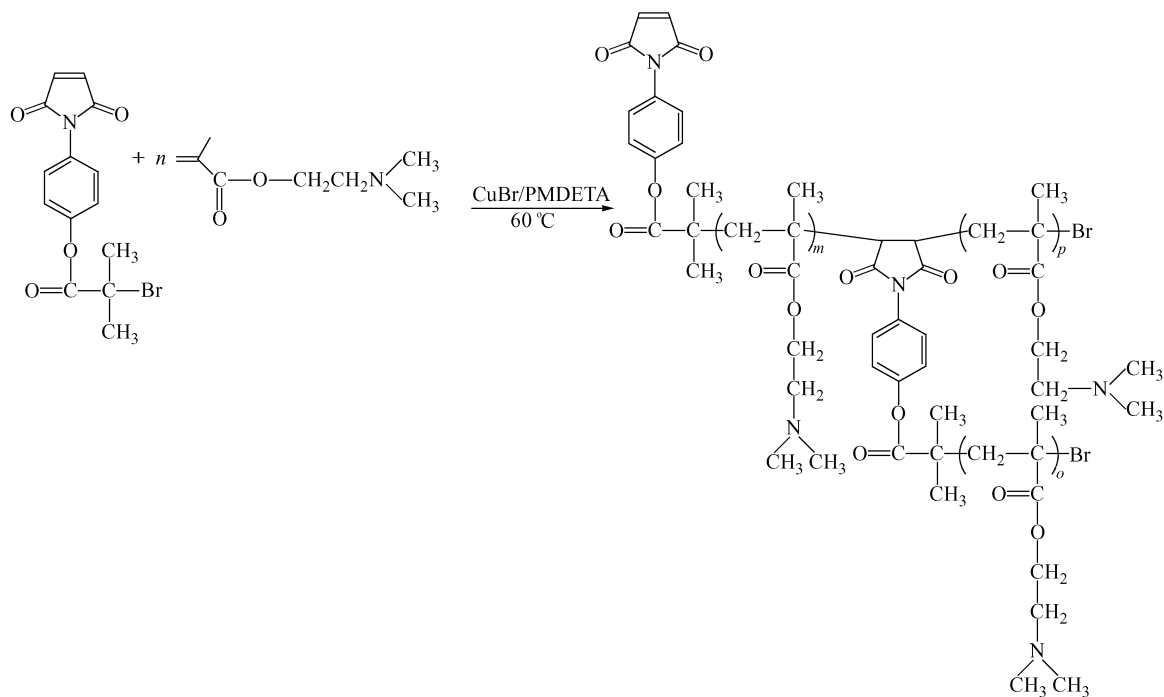
DMAEMA,分析纯,无锡新宇化工有限公司,经减压蒸馏后使用;PMDETA,工业级,溧阳蒋店

化工有限公司,直接使用;CuBr,化学纯,经冰醋酸洗3次,再用甲醇清洗3次至灰白色,真空干燥使用;BiBPM 按照文献[12]中方法制备与提纯.

1.2 BiBPM 与 DMAEMA 的 SCATRCp

实验 1 (Expt. 1) 是将 DMAEMA (200 mmol, 31.44 g)、BiBPM (2 mmol, 0.65 g)、PMDETA (3 mmol, 0.52 g)、DMSO (0.54 g) 和搅拌子加入干燥的 100 mL 三口圆底烧瓶中,混合均匀后再加入 CuBr (1 mmol, 0.14 g),经过 5 次抽真空充氮循环后置于 60℃ 油浴中,在温和的磁力搅拌下反应,不同时间后取样. 待体系失去流动性后停止反应. 利用 PDMAEMA/水体系的 LCST 型相分离行为,将反应后的混合物倒入大量去离子水中,待充分溶解后将溶液迅速转移至 70℃ 水浴中,体系迅速变混浊,乳白色黏稠聚合物沉淀析出^[21]. 取出后于 45℃ 烘箱内干燥,即得到白色或淡黄色的 PDMAEMA.

实验 2 (Expt. 2) 是将 DMAEMA (200 mmol)、BiBPM (1 mmol)、PMDETA (1.5 mmol)、DMSO (0.54 g) 和搅拌子加入干燥的 100 mL 三口圆底烧瓶中,混合均匀后再加入 CuBr (0.5 mmol),其余步骤与实验 1 类似. 该聚合过程如示意图 1 所示.



Scheme 1 SCATRCp of BiBPM and DMAEMA

1.3 DMAEMA 转化率、分子量、结构的测定

DMAEMA 转化率由 GC-1690 型气相色谱仪

(GC)测定,毛细管柱子长度 30 m,内径 0.32 mm,载气为高纯氮气,流速 30 mL/min,柱温从 70℃ 升

至 180℃,升温速率 10 K/min;核磁共振波谱($^1\text{H-NMR}$)则于 CDCl_3 中在 Bruker DMX-500M 型 NMR 波谱仪上进行;三检测凝胶渗透色谱(GPC)装置包括 Waters 1515 型高压泵、2414 型 RI 检测器、717 型自动进样器、Styrag HR 4e, HR 1、HR 0.5 色谱柱、Breeze 工作站, Wyatt Tristar Mini DAWN 激光散射仪、Viscostar 在线黏度检测器,柱温 35℃,流动相为 THF、流速 1 mL/min,以单分散 PS 为标样进行校准获得相对分子量. 计算绝对分子量时折光指数增量(dn/dc)设定为 0.100 mL/g.

2 结果与讨论

2.1 聚合动力学

图 1(a)、1(b) 显示的是 Expt. 1 与 Expt. 2 的动

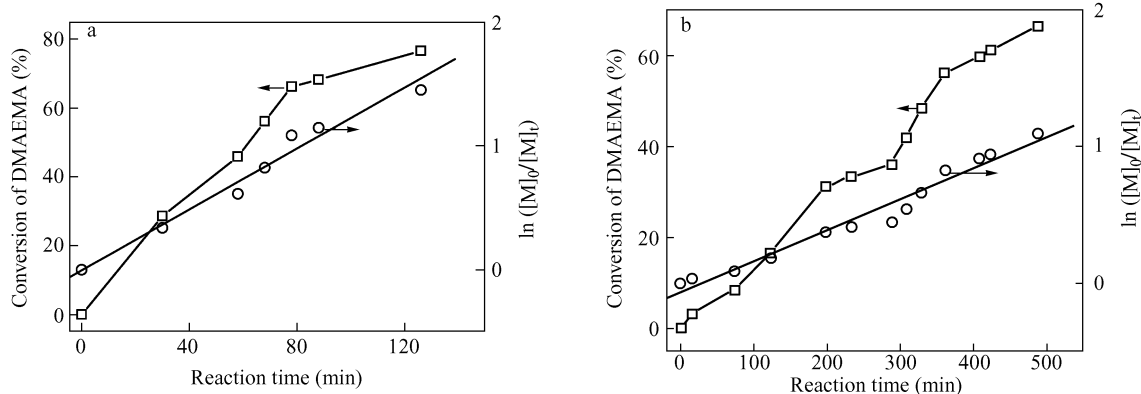


Fig. 1 Kinetic and semilogarithmic plots of Expt. 1 (a) and Expt. 2 (b)

图 2(a) 与 2(b) 显示的是 Expt. 1 与 Expt. 2 中所得 PDMAEMA 的相对数均分子量($M_{n,\text{GPC}}$)、相对重均分子量($M_{w,\text{GPC}}$)、相对分子量分布(MWD)以及支化频率(BR)随着 DMAEMA 转化率的变化. 其中 BR 按照以下公式计算^[23]:

$$\text{BR} = \frac{M_{n,\text{GPC}}}{M_{n,\text{theo}}} - 1$$

$$= \frac{M_{n,\text{GPC}}}{\frac{[\text{DMAEMA}]_0}{[\text{BiBPM}]_0} \times \text{conversion} \times 157} - 1 \quad (1)$$

由图 2(a) 与 2(b) 可知,对于 Expt. 1 与 Expt. 2, $M_{n,\text{GPC}}$ 与 $M_{w,\text{GPC}}$ 均随反应的进行和 DMAEMA 转化率的上升而稳定地增大,显示了聚合体系的活性特征;另一方面, MWD 在 DMAEMA 转化率较低时均维持在 < 1.5 的范围,随着 DMAEMA 转化率超过 50%, 所得 PDMAEMA 的分子量分布明显变宽,其 MWD 约为 1.5 ~ 2.5. 由图 2(a) 与 2(b) 也可知, PDMAEMA 的支化频率

力学曲线与相应的半对数拟合直线. 从图中可以看到 DMAEMA 转化率都随着反应时间的延长而不断上升,由于相应的半对数数据线性较好,可以认为符合一级反应动力学特征,也即在此聚合过程中活性中心浓度保持常数,呈活性聚合特征. 另外,由相应半对数拟合直线得到, Expt. 1 与 Expt. 2 的表观聚合反应速率常数(k_p^{app})分别为 $1.228 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 和 $2.280 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,由此可见,由于 Expt. 1 中 BiBPM、CuBr 与 PMDETA 用量均比 Expt. 2 多 1 倍,因此前者的聚合反应速率明显高于后者. 比如说, Expt. 1 与 Expt. 2 中 DMAEMA 转化率达到约 70% 左右,分别需要约 90 min 和约 500 min.

随着 DMAEMA 转化率的增加有所增大,但是自始至终没有显著变化,这显然是由于大投料比下低浓度的引发型单体导致的,另外,由于 PDMAEMA 的 $M_{n,\text{GPC}}$ 是基于线型 PS 标样校准的,因此也有一定偏差. 图 3(a) 和 3(b) 显示的是 Expt. 1 与 Expt. 2 中不同反应时间所得 PDMAEMA 的 GPC 淋洗图. 可以看出,随着反应时间的延长,平均分子量逐渐变大,其分子量分布也越来越宽. 值得注意的是, Expt. 1 与 Expt. 2 的 GPC 淋洗图中均在高分子量一侧出现了肩峰,这应是增长活性中心双基偶合终止反应的产物,因此肩峰的分子量均约为主峰分子量的 2 倍左右. 而图 3(b) 上的高分子量部分有比图 3(a) 更明显的拖尾峰,这是由于 Expt. 1 所用的 BiBPM 的量相对更少,使得反应产物中支化点较少,造成产物中所含的线型聚合物相对较多引起的.

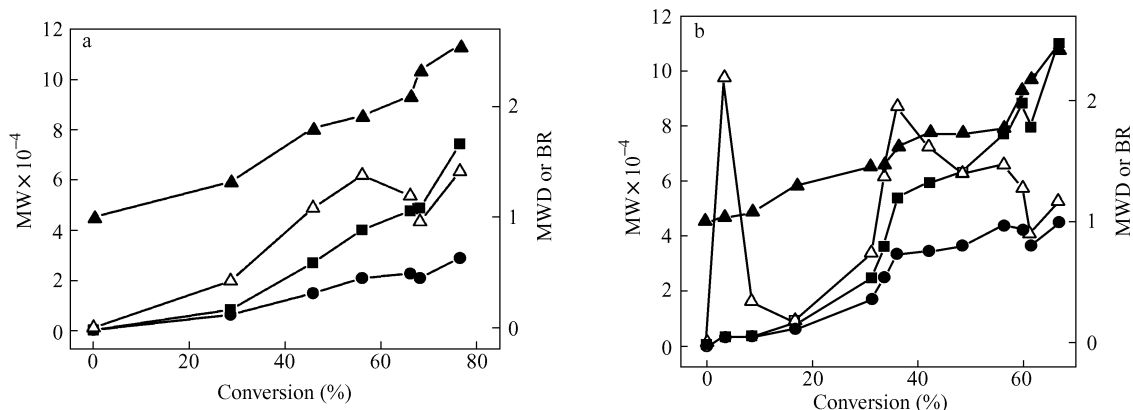


Fig. 2 $M_{n, \text{GPC}}$ (circle), $M_{w, \text{GPC}}$ (square), branching frequencies (uptriangle, open) and MWD (uptriangle, solid) of PDMAEMA at different conversions of Expt. 1 (a) and 2 (b)

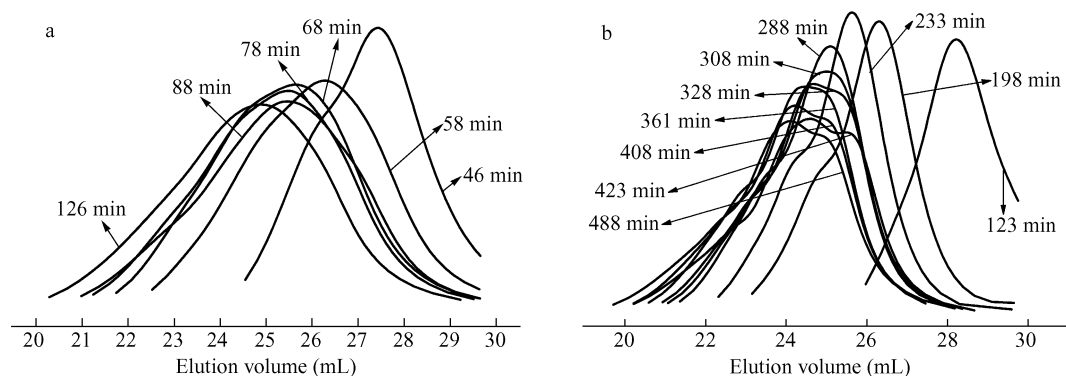


Fig. 3 GPC elutograms of PDMAEMA at different conversions of Expt. 1 (a) and Expt. 2 (b)

图 4 显示的是所得 PDMAEMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱图。由于投料比较大, 因此无法测得 BiBPM 单体单元的特征共振峰, 而与普通 PDMAEMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 相当。

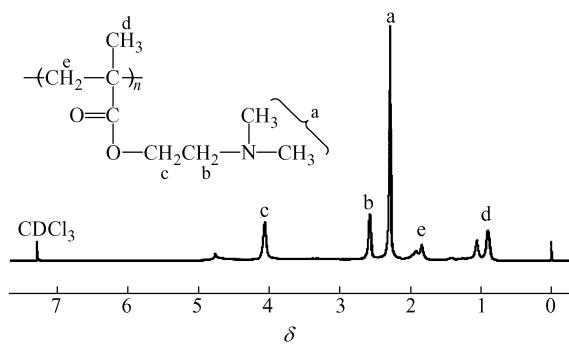


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the so-prepared branched PDMAEMA in CDCl_3

2.2 支化结构的演化

前人在进行 SCVP 研究时往往都是采用 NMR 等来证明支化结构, 然而到目前为止关于支化结构在此类聚合过程中如何形成与演化的报道还较少。

人们普遍认为, 由于接近球状的构象, 高度支化的大分子化合物的流体力学体积要显著地小于分子量相当的线型类似物, 因此其通过基于体积排除和线型标样校准测定的相对分子量 ($M_{w, \text{GPC}}$) 要显著地小于其基于光散射测定的绝对分子量 ($M_{w, \text{MALLS}}$)^[24]。另外, 聚合物稀溶液 MHS 方程中的特征常数, α , 也能够提供关于聚合物构筑的信息, 一般情况下, 聚合物支化度越高, 则相应的 α 越小^[25]。本文利用配备有示差折光指数检测器、三角度激光光散射检测器与在线黏度检测器的三检测 GPC 来跟踪绝对分子量 ($M_{w, \text{MALLS}}$)、特性黏数 ($[\eta]$) 与收缩因子 (g') 等随 DMAEMA 转化率的变化来研究支化结构的形成与演化。

图 5(a) 和 5(b) 显示的是 Expt. 1 和 Expt. 2 中所得 PDMAEMA 的 $M_{w, \text{GPC}}$ 、 $M_{w, \text{MALLS}}$ 以及两者比值 ($M_{w, \text{MALLS}}/M_{w, \text{GPC}}$) 与 DMAEMA 转化率之间的关系。从图中可以看出, 一方面 $M_{w, \text{GPC}}$ 与 $M_{w, \text{MALLS}}$ 均随 DMAEMA 转化率增加而不断上升, 另一方面 $M_{w, \text{MALLS}}/M_{w, \text{GPC}}$ 比值, 在较低 DMAEMA 转化率下也已经显著地大于 1, 因此可以认为, 即使在

DMAEMA 转化率不高的情况下,所得到的 PDMAEMA 也已经具有支化结构.

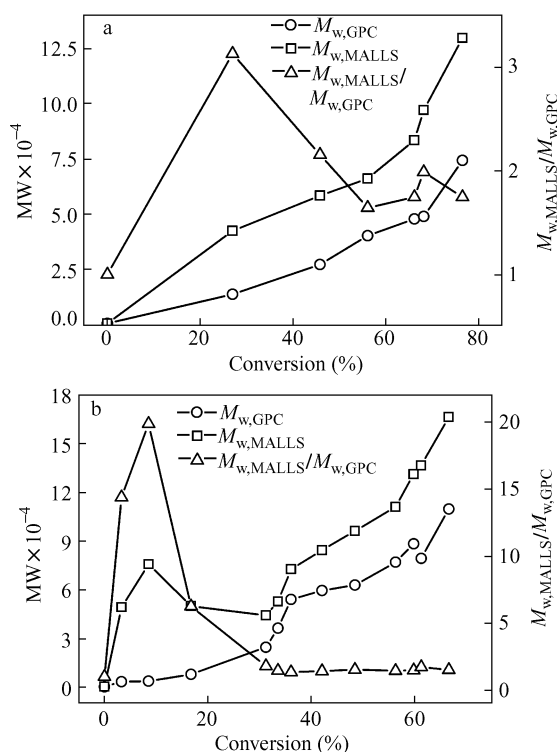


Fig. 5 $M_{w,GPc}$, $M_{w,MALLS}$ and $M_{w,MALLS}/M_{w,GPc}$ ratio of PDMAEMA at different conversions of Expt. 1 (a) and Expt. 2 (b)

图 6(a) 与图(b)显示的是 Expt. 1 与 Expt. 2 中不同 DMAEMA 转化率下 PDMAEMA 在 THF 中稀溶液的特性黏数($[\eta]$)随 $M_{w,MALLS}$ 的变化. 以图 6(a) 为例(Expt. 1), 反应时间为 30 min 时所得 PDMAEMA (conv. = 28.6%, $M_{w,MALLS} = 4.2 \times 10^4$) 的 α 值约为 0.341, 远低于线性 PDMAEMA 的值 ($\alpha = 0.645$), 说明此时所得 PDMAEMA 支化度已经较高, 在溶液中呈准球形构象. 并且由上图也可知, 一方面所得 PDMAEMA 的分子量分布较窄 ($MWD = 1.32$), 另一方面, 不同分子量的 PDMAEMA 的支化度相当, 即该样品的 MHS 曲线在整个分子量范围内斜率相当, 因此, 支化度也较为接近.

当反应时间延长到 78 min 时, 所得 PDMAEMA (conv. = 66.1%, $M_{w,MALLS} = 8.3 \times 10^4$) 的不均匀性明显增大. 由图 6(a) 可以看出, 其 MHS 曲线明显呈折线式变化, 比如当对于 $M_{w,MALLS}$ 在 $3.3 \times 10^4 \sim 6.3 \times 10^4$ 范围的低分子量组分, $\alpha = 0.552$; 而对于 $M_{w,MALLS}$ 在 $6.3 \times 10^4 \sim 5.5 \times 10^5$ 范围的高分子量组分, $\alpha = 0.494$, 明显低于

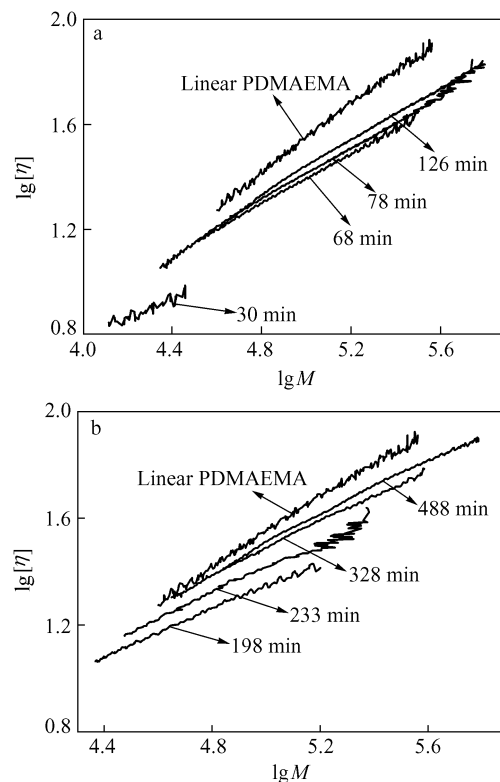


Fig. 6 MHS plots for the PDMAEMA from Expt. 1 (a) and Expt. 2 (b)

低分子量组分的相应值, 也即高分子量组分的支化度要高于同时出现的低分子量组分. 由此可见, 随着 DMAEMA 转化率的增大, 不仅所得 PDMAEMA 流体力学体积增大(相对分子量上升)、流体力学体积的均匀性下降(相对分子量分布变宽), PDMAEMA 的 MHS 方程中的 α 值在稳定地增加(即支化度在稳定地减小), 即 PDMAEMA 在支化度方面的不均匀性迅速增大, 并且高分子量组分的支化度更高. 而当反应时间为 126 min 时, 所得 PDMAEMA (conv. = 76.5%, $M_{w,MALLS} = 1.3 \times 10^5$) 的 MHS 曲线也呈现相同特征, 比如 $M_{w,MALLS}$ 在 $4.0 \times 10^4 \sim 6.3 \times 10^4$ 范围低分子量组分的 α 约为 0.652, 几乎与线型 PDMAEMA 相当, 而 $M_{w,MALLS}$ 在 $6.3 \times 10^4 \sim 6.2 \times 10^5$ 范围高分子量组分的 α 约为 0.492.

图 6(b) 显示的是 Expt. 2 中不同聚合反应时间所得 PDMAEMA 的 MHS 曲线. 从该图可以看出, 由于 BiBPM 的用量更少, 所以在不同聚合反应时间所得 PDMAEMA 的 α 特征值均明显大于 Expt. 1 中不同聚合反应时间所得 PDMAEMA 的特征值, 显示 Expt. 2 中所形成 PDMAEMA 的支化度均低于 Expt. 1 所形成的 PDMAEMA. 对于

Expt. 2 中聚合反应时间较短所得的 PDMAEMA, 无论是相对分子量还是支化度都具有较高均一性. 比如, 对于反应时间分别为 198 min (conv. = 31.2%, $M_{w, \text{MALLS}} = 2.47 \times 10^4$) 和 233 min (conv. = 33.55%, $M_{w, \text{MALLS}} = 3.64 \times 10^4$) 所得 PDMAEMA, MHS 曲线呈现连续变化, 其 α 分别为 0.434 与 0.465, 均显著地小于线型 PDMAEMA 的特征值. 以上结果显示, 一方面在较低 DMAEMA 转化率下所得 PDMAEMA 的分子量分布与支化度分布较均匀, 而且由于投料比的原因, 支化度也较低. 随着聚合反应时间的延长和 DMAEMA 转化率的增加, 同 Expt. 1 一样, 相对分子量与绝对分子量都随之增加, 但是在 α 逐渐增大 (也即支化度缓慢下降) 的同时, 所得 PDMAEMA 分子在支化度上的非均一性也在逐渐上升. 比如当聚合反应时间延长至 328 min 所得 PDMAEMA 混合物 (conv. = 48.42%, $M_{w, \text{MALLS}} = 9.63 \times 10^4$) 中, $M_{w, \text{MALLS}}$ 在 $3.98 \times 10^4 \sim 1.58 \times 10^5$ 范围内的高分子量组分的 α 约为 0.536, 而 $M_{w, \text{MALLS}}$ 在 $1.58 \times 10^5 \sim 3.98 \times 10^5$ 范围内的高分子量组分的 α 约为 0.458. 当聚合反应时间进一步延长至 488 min 所得 PDMAEMA 混合物 (conv. = 48.42%, $M_{w, \text{MALLS}} = 9.63 \times 10^4$) 中, $M_{w, \text{MALLS}}$ 在 $6.31 \times 10^4 \sim 1.12 \times 10^5$ 范围内的低分子量组分的 α 约为 0.640; 而 $M_{w, \text{MALLS}}$ 在 $1.12 \times 10^5 \sim 2.51 \times 10^5$ 范围内的中等分子量组分的 α 约为 0.518; $M_{w, \text{MALLS}}$ 在 $2.51 \times 10^5 \sim 6.31 \times 10^5$ 范围内的高分子量组分的 α 约为 0.441.

图 7(a) 与 7(b) 分别比较了 Expt. 1 与 Expt. 2 中不同 DMAEMA 转化率下所得 PDMAEMA 在 THF 稀溶液中的收缩因子 (g'), 随 $M_{w, \text{MALLS}}$ 的变化, 其中 g' 按照以下公式计算^[8,9]:

$$g' = \frac{[\eta]_{\text{branched}}}{[\eta]_{\text{linear}}} \quad (2)$$

从图中可知, 在不同聚合时间下所得 PDMAEMA 样品的 g' 均随着 $M_{w, \text{MALLS}}$ 的增加而逐渐下降, 也即在任意聚合时间下所得 PDMAEMA 混合物中, 支化度随着绝对分子量的增加而上升. 另一方面, 从不同聚合时间下所得 PDMAEMA 样品的 g' 变化可知, 在分子量相当的情况下, 反应时间较短所得 PDMAEMA 的 g' 均小于反应时间较长所得 PDMAEMA, 也即反应时间较短所得 PDMAEMA 的支化度要大于反应时间较长所得 PDMAEMA, 支化度随着聚合反应时间的延长而

逐渐下降.

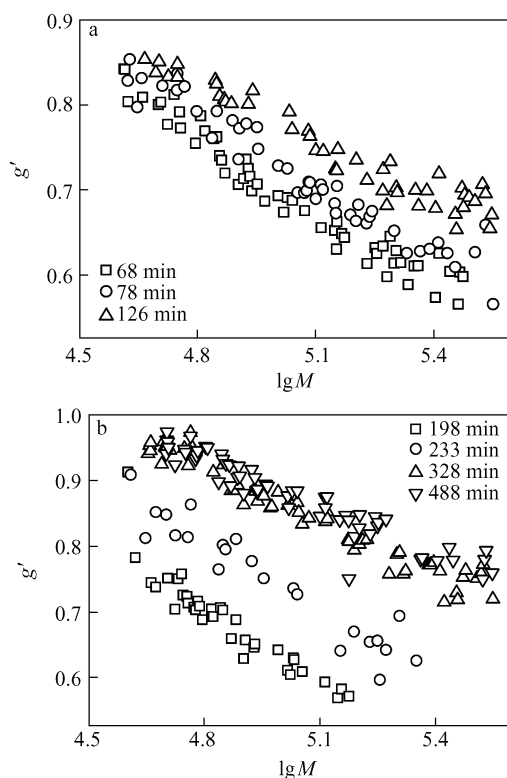


Fig. 7 Evolution of contraction factor of the PDMAEMA in Expt. 1 (a) and Expt. 2 (b)

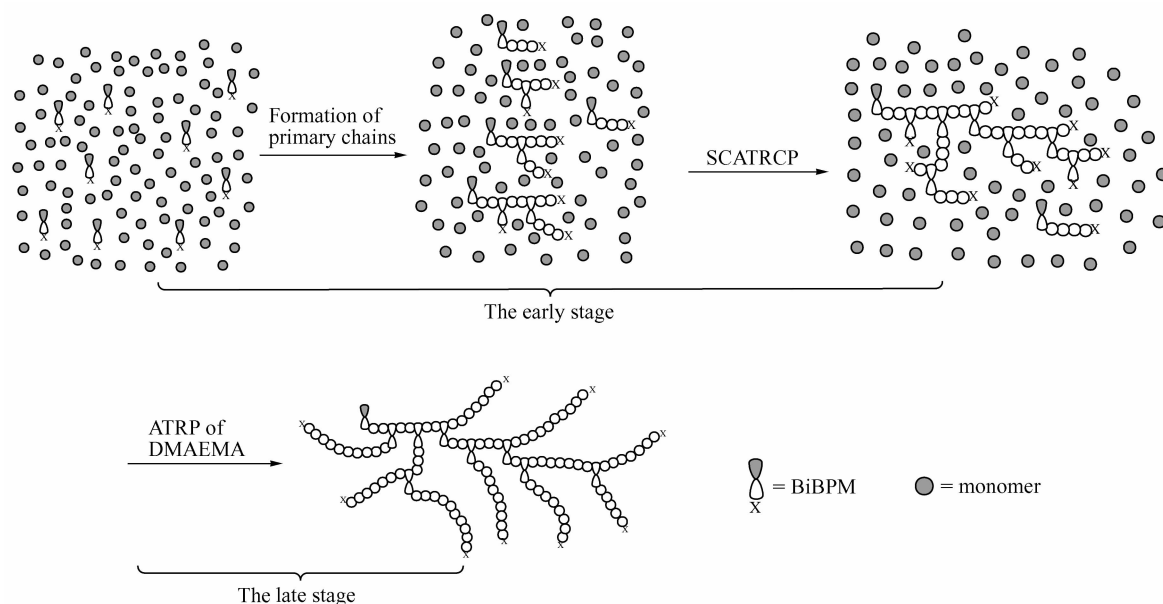
Jiang 与 Armes^[26-28] 等在以少量双官能度单体 (如二乙烯基苯与二甲基丙烯酸乙二酯等) 与竞聚率相当的单官能度单体的活性共聚合来制备高度支化聚合物的研究过程中发现, 双官能度单体中的一个双键被加成到聚合物链上之后, 剩余的悬挂双键活性较低, 只有在单官能度单体消耗殆尽的聚合后期才开始发生悬挂双键的进一步聚合并最终形成高度支化聚合物结构. 也就是说, 此类聚合的前期主要形成包含悬挂双键的线型链, 而在聚合后期才开始形成支化结构.

以上过程与本文研究的少量引发型单体与大量竞聚率相当的单官能度单体的活性共聚合过程截然相反. 综合图 4 与图 7 的结果可知, 无论对于 Expt. 1 还是 Expt. 2, 共同特点是, 在聚合反应初期就已经形成了高度支化的聚合物构筑. 随着聚合的进行, 尽管聚合物的分子量分布与支化度分布有所变宽, 在分子量持续增长的同时, 聚合物的支化度稳定地下降; 也即, 支化结构在聚合早期形成, 随后的聚合以形成线型单元为主. 考虑到聚合物分子链中只有超过 2 个以上 BiBPM 单元才可能形成支化结构, 而在聚合前期, DMAEMA 浓度

远大于包含至少 1 个 BiBPM 单体单元分子的浓度(包括未反应的 BiBPM 单体、含有 BiBPM 单体单元的 PDMAEMA 分子),因此在聚合早期能够通过含有 BiBPM 单体单元分子间互相缩合从而形成高度支化结构则要求 BiBPM 单体单元的双键具有比 DMAEMA 更高的活性. 否则, BiBPM 将只起到引发剂的作用,先形成以 BiBPM 封端的 PDMAEMA 线型大单体,在聚合后期 DMAEMA 双键消耗完全后才开始进行以上大单体的 SCATRP、形成高度支化的 PDMAEMA.

根据以上结果与分析,在大投料比下

SCATRPC 的聚合反应过程如示意图 2 所示. 在聚合早期即开始发生含 BiBPM 单体单元分子 (BiBPM 单体、只含 1 个 BiBPM 单体与少量 DMAEMA 单体单元的线型短链) 之间的 SCATRPC, 形成高度支化的 PDMAEMA. BiBPM 的双键完全消耗后, 分子量的增长主要为向 DMAEMA 的加成、只产生线型单元. 此后, 随着反应的进行, 所得 PDMAEMA 的分子量增长的同时支化度随之下降, 而高分子量组分的高支化度显然是由于含有支化 PDMAEMA 大单体之间的 SCATRPC.



Scheme 2 Development of the branched architecture in the SCATRPC of BiBPM and DMAEMA

3 结论

在利用三检测器凝胶渗透色谱研究少量马来酰亚胺类引发型单体 BiBPM 与大量 DMAEMA 的 SCATRPC 中发现, 同以少量双官能度单体与单官能度单体的共聚合过程相反, 支化结构在聚合早期就已形成, 随着聚合的进行支化度逐渐下降. 由

此可以认为, 引发型单体的双键比共聚单体双键活性更高, 在聚合早期, 优先发生含引发型单体双键的分子 (如引发型单体、只含 1 个引发型单体单元与少量共聚单体单元的线型短链) 的自缩合乙烯基共聚合 (SCVCP), 待其基本消耗完全后, 则主要进行普通单体的聚合, 导致分子量的上升和支化度的逐渐下降.

REFERENCES

- Fréchet J M J, Henmi M, Gitsov I, Aoshima S, Leduc M R, Grubbs R B. Science, 1995, 269 (25): 1080 ~ 1083
- Mori H, Müller A H E. Top Curr Chem, 2003, 228: 1 ~ 37
- Jia Z F, Yan D Y. J Polym Sci Polym Chem, 2005, 43 (16): 3502 ~ 3509
- Gaynor S G, Edelman S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1996, 29 (3): 1079 ~ 1081
- Powell K T, Cheng C, Wooley K L. Macromolecules, 2007, 40 (13): 4509 ~ 4515
- Cheng C, Wooley K L, Khoshdel E. J Polym Sci Polym Chem, 2005, 43 (20): 4754 ~ 4770
- Hong Chunyan (洪春雁), Zou Yingfang (邹应芳), Pan Caiyuan (潘才元). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (5): 685 ~ 687
- Mori H, Walther A, André X, Lanzendörfer M G, Müller A H E. Macromolecules, 2004, 37 (6): 2054 ~ 2066
- Mori H, Seng D C, Lechner H, Zhang M F, Müller A H E. Macromolecules, 2002, 35 (25): 9270 ~ 9281

- 10 Deng G H, Chen Y M. *Macromolecules*, 2004, 37(1): 18 ~ 26
- 11 Ren Q, Gong F H, Jiang B B, Zhang D L, Fang J B, Guo F D. *Polymer*, 2006, 47(10): 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 Moad G, Solomon D H. *The Chemistry of Radical Polymerization*. 2nd ed. Oxford: Elsevier Science, 2006
- 14 Creutz S, Jérôme R, Teyssié P. *Macromolecules*, 1997, 30(19): 5596 ~ 5601
- 15 Lascelles S F, Malet F, Mayada R, Billingham N C, Armes S P. *Macromolecules*, 1999, 32(8): 2462 ~ 2471
- 16 Shen Y Q, Zhu S P, Pelton R, Zeng F Q. *Macromolecules*, 2001, 34(2): 144 ~ 150
- 17 Büttin V, Billingham N C, Armes S P. *Polymer*, 2001, 42(14): 5993 ~ 6008
- 18 Büttin V, Lowe A B, Billingham N C, Armes S P. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(17): 4288 ~ 4289
- 19 Zhang X, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32(6): 1763 ~ 1766
- 20 Pantoustier N, Moins S, Wautier M, Degee P, Dubois P. *Chem Commun*, 2003, (3): 340 ~ 341
- 21 Mao B W, Gan L H, Gan H H, Li X S, Ravi P, Tam K C. *J Polym Sci Polym Chem*, 2004, 42(20): 5161 ~ 5169
- 22 Xin Xiuqiang(辛秀强), Wang Yanmei(王延梅), Pan Caiyuan(潘才元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (3): 398 ~ 402
- 23 Paulo C, Puskas J E. *Macromolecules*, 2001, 34(4): 734 ~ 739
- 24 Weimer M W, Gitsov I, Fréchet J M J. *J Polym Sci Polym Chem*, 1998, 36(6): 955 ~ 970
- 25 Ma Dezhu(马德柱), He Pingsheng(何平笙), Xu Zhongde(徐种德), Zhou Yiqin(周漪琴). *Structures and Properties of Polymer(高聚物的结构与性能)*. 2nd ed(第二版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1995
- 26 Gong H D, Huang W Y, Zhang D L, Gong F H, Liu C L, Yang Y, Chen J H, Jiang B B. *Polymer*, 2008, 49(19): 4101 ~ 4108
- 27 Li Y T, Armes S P. *Macromolecules*, 2005, 38(20): 8155 ~ 8162
- 28 Bouhier M H, Cormack P, Graham S, Sherrington D C. *J Polym Sci Polym Chem*, 2007, 45(12): 2375 ~ 2386

DEVELOPMENT OF BRANCHING STRUCTURE IN SELF-CONDENSING ATOM TRANSFER RADICAL COPOLYMERIZATION WITH A LARGE COMONOMER/INIMER FEED RATIO

LIN Liyi, LI Chun, CAO Yun, KONG Lizhi, ZHAI Guangqun

(Key Laboratory of Polymeric Materials of Changzhou City, Department of Materials Science and Engineering,
Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164)

Abstract CuBr/*N*, *N*, *N'*, *N''*, *N'''*-pentamethyldiethylenetriamine-catalyzed self-condensing atom transfer radical polymerization (SCATRP) of *N*-[4-(α -bromoisobutyryloxy)phenyl] maleimide (BiBPM) with a large excess of (*N*, *N*-dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA) was carried out, in which the conversion, relative molecular weight (MW) and its distribution, absolute MW and specific viscosity of the PDMAEMA were monitored by gas chromatography, gel-permeation chromatography coupled with multi-angle laser light scattering and online visometry. The results showed that with the increase of the monomer conversion, the MW and polydispersity of the PDMAEMA increases gradually. The specific viscosity of the so-obtained PDMAEMA in tetrahydrofuran (THF) was significantly lower than that of the linear analogues with comparable MW, indicating the presence of the branched structure. The contraction factor (g'), as a function of the MW of the branched PDMAEMA, decreases with increasing MW, suggesting that the degree of branching (OB) decreased slowly. The above results suggested that the SCATRP with a large comonomer/inimer feed ratio is a multi-step process: the inimer-initiated ATRP of comonomers forms the primary chains of several repeating units and the SCATRP of the primary chains forms low-MW and high-degree of branching PDMAEMA during the early stage, and the ATRP of DMAEMA initiated by branched PDMAEMA during the later period, gives rise to the high-MW and low-degree of branching PDMAEMA.

Keywords Self-condensing atom transfer radical polymerization (SCATRP), (*N*, *N*-dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA), Branched polymer