

单电子转移活性自由基聚合制备支化聚丙烯酸甲酯的研究*

郑逸良 薛小强 黄文艳 朱 剑 蒋必彪**

(常州大学材料科学与工程学院 常州市高分子材料重点实验室 常州 213164)

摘 要 以丙烯酸 2-(2-溴异丁酰氧基)乙酯(BIEA)为引发剂单体(inimer),丙烯酸甲酯(MA)为单体, $\text{Cu}^0/\text{CuBr}_2$ 和 N,N,N',N'',N''' -五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)为催化体系,二甲亚砜(DMSO)为溶剂,在常温(25℃)下通过单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)合成支化聚丙烯酸甲酯.聚合反应过程中,采用气相色谱(GC)、核磁共振($^1\text{H-NMR}$)和三检测体积排除色谱(TD-SEC)等测试手段跟踪分析和表征支化聚合物的结构.研究表明,采用 SET-LRP 方法,铜粉作为催化剂,常温下聚合反应就能快速进行,130 min 之内 MA 的转化率已达 99% 以上,制备出高分子量支化聚合物.随着反应的不断进行,聚合物支化程度不断提高,相比较同分子量下的线型聚合物其黏度不断下降,Mark-Houwink 特征常数 α 最小可达 0.290.此外,低分子量聚合物组分随着反应不断减少,在高单体转化率下,聚合体系中以高支化度的聚丙烯酸甲酯为主.

关键词 单电子转移活性自由基聚合, 丙烯酸甲酯, 支化聚合物

支化聚合物(branched polymer)^[1]由于其独特的结构形态和理化性能(低黏度、多末端官能团等),在表面加工,生物医药,非线性光学,纳米材料、涂料等领域中具有潜在的应用价值,因此目前已成为高分子科学领域研究的热点之一.

引发剂单体(inimer)经自缩合乙烯基聚合反应(SCVP)可成功制备超支化聚合物^[2].1996 年,Matyjaszewski^[3]报道了对氯甲基苯乙烯制备了支化聚苯乙烯的自缩合原子转移自由基聚合(SCATRP).将 inimer 与共聚单体(如苯乙烯,丙烯酸甲酯等)进行自缩合原子转移自由基共聚合(SCATRCP)反应,可方便得制备各种不同结构与性质的支化共聚物,扩大了 SCVP 法制备支化聚合物的应用范围.Hong 等^[4]研究了丙烯酸酯类 inimer 与丙烯酸甲酯(MA)的自缩合原子转移自由基共聚合(SCATRCP),制备支化聚丙烯酸甲酯.Jiang^[5]等报道了对氯甲基苯乙烯与 N -环己基马来酰亚胺进行 SCATRCP 反应制得超支化聚合物.本课题组^[6]选用 N -[4-(α -溴丁酰氧基)苯基]马来酰亚胺与苯乙烯在 $\text{CuBr}/$ 联吡啶催化下进行 SCATRCP 反应合成支化聚合物,研究聚合反应过程.林丽毅^[7]等研究大投料比下,马来酰亚胺类引发型单体与甲基丙烯酸 2-二甲氨基乙酯

(DMAEMA)的 SCATRCP,研究聚合反应过程中支化聚合物的形成和演变过程.此外,双烯化合物和普通单烯单体进行“活性”/可控自由基共聚合制备出支化聚合物^[8].以上报道表明高分子量及高支化聚合物结构一般在聚合反应中后期逐步形成和发展,而在聚合反应末期(单体的转化率 90% 以上),聚合反应速度较为缓慢(长达数十小时),因此高转化率下合成高支化聚合物需要较长反应时间.

2006 年,Percec 课题组^[9]首次提出了单电子转移自由基聚合(SET-LRP)方法,研究发现在极性溶剂和含氮配体的作用下,零价铜作为电子给体,引发剂 RX 为电子的受体,通过外球单电子转移的机理,首先生成一个负离子自由基的中间体,然后异裂成一价铜和自由基,自由基进而引发单体进行聚合.体系中生成的一价铜原位歧化生成反应活性更高的二价铜和零价铜,二价铜可休眠增长自由基,从而达到引发和可逆终止的目的.该聚合具有以下几个明显的特点:(1)聚合可以在室温或更低的温度下进行;(2)聚合速率快,能够在 2 h 内达到 85% 以上的转化率;(3)使用零价铜粉,而且用量少,目前可以使用铜丝,十分方便催化剂的回收再利用;(4)容易得到高分子量

* 2011-06-30 收稿,2011-09-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 20574032,21104006)、江苏省自然科学基金(基金号 BK2007045)、常州大学科技项目(项目号 ZMF1002118)和常州市高分子新材料重点实验室资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:jiangbibiao@cczu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11195

的聚合物。SET-LRP 方法可应用于嵌段^[10]、星型^[11]、接枝^[12]等聚合物的制备,而制备支化聚合物尚鲜见报道。

因此,为了提高聚合反应活性,本论文利用反应活性高的 SET-LRP 法制备支化聚合物,选用丙烯酸酯类 inimer 与 MA 进行 SCATRCRP 反应,研究在较短时间内获得高转化率高支化度的聚合物,采用多种表征方法研究聚合反应过程和聚合物的支化结构,表明该体系中支化过程经历了一个渐进的发展的历程,反应初期主要生成线型初级链,并开始出现轻度支化的聚合物,随着反应发展形成高度支化的聚合物,当聚合反应进入末期,聚合物以高支化的聚合物为主。

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸甲酯(MA),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司,经碱性氧化铝过柱,减压蒸馏后使用;丙烯酸 2-羟乙酯,纯度($\geq 96.5\%$),上海润捷化学试剂有限公司;2-溴异丁酰溴,纯度($\geq 98.0\%$),上海达瑞精细化学品有限公司;三乙胺,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司,经氢氧化钾干燥,减压蒸馏后使用;铜粉(Cu),纯度($\geq 99.7\%$),中国上海龙昕科技发展有限公司;溴化铜(CuBr_2),分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司; N,N,N',N'',N''' -五甲基二亚乙基三胺(PMDETA),纯度($\geq 98.0\%$),阿达玛斯-贝塔公司;二甲亚砜(DMSO),分析纯,江苏强盛化工有限公司,经无水硫酸镁干燥后使用;四氢呋喃(THF),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司,经无水硫酸镁干燥,减压蒸馏后使用;其他溶剂丙酮、丁酮等均为分析纯试剂,直接使用。

1.2 丙烯酸 2-(2-溴异丁酰氧基)乙酯(BIEA)的合成

将丙烯酸 2-羟乙酯(3.48 g, 30 mmol)、新蒸馏的四氢呋喃(150 mL)和干燥的三乙胺(4.04 g, 40 mmol)分别加到 250 mL 的圆底烧瓶中,置于冰浴中搅拌。将 2-溴异丁酰溴(5.52 g, 24 mmol)溶于 30 mL 干燥的四氢呋喃,缓慢滴加到 0~5℃ 的混合溶液中。在 0~5℃ 下继续搅拌 3 h,移去冰浴升至室温下反应过夜。将反应液的渣滓过滤掉减压旋蒸。浓缩液分别用 5% 的碳酸氢钠溶液和去离子水洗涤 3 次,溶液用无水硫酸镁干燥过夜,粗产物经过层析柱(硅胶, $V(\text{乙酸乙酯})/V(\text{石油}$

醚) = 1:5) 纯化,旋蒸,得到无色液体(6.50 g, 产率 78.3%),为化合物 BIEA。GC 测试纯度为 98.7%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 6.39 ~ 6.47 (d, 1H), 6.10 ~ 6.18 (m, 1H), 5.85 ~ 5.90 (m, 1H), 4.43 (s, 4H), 1.93 (s, 6H)。

1.3 聚合物合成

聚合反应各组份摩尔配比为 $[\text{MA}]:[\text{BIEA}]:[\text{Cu}^0]:[\text{CuBr}_2]:[\text{PMDETA}] = 600:20:3:0.15:3$, $m_{(\text{MA})}:m_{(\text{DMSO})} = 1:1$ 。依次称取 MA (22.13 g, 257.4 mmol), BIEA (2.28 g, 8.6 mmol), 配体 PMDETA (0.229 g, 1.3 mmol), Cu^0 (0.0826 g, 1.3 mmol), CuBr_2 (0.0148 g, 0.07 mmol), DMSO (22.13 g)。将反应原料依次加入到干燥的 100 mL 圆底烧瓶中,二甲亚砜为溶剂兼内标,抽真空充氩气 6 次后于 25℃ 水浴中反应,每隔一定时间取样测试 GC、SEC。此外,反应样品均采用丁酮溶解聚合物,选用碱性氧化铝过滤掉铜盐,滤液在石油醚中沉淀,真空干燥至恒重,配置 CDCl_3 溶液,测试 $^1\text{H-NMR}$ 。

1.4 表征与分析

用 Bruker ARX-500 核磁共振谱仪室温下测定 $^1\text{H-NMR}$ 谱, CDCl_3 作溶剂, TMS 为内标测定。用科晓仪器公司 GC1690 型气相色谱仪测定单体的转化率,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 15 K/min。用 Waters 公司 SEC 仪室温下, Waters 1515 型高压泵、2414 型 RI 检测器、717 型自动进样、流速 1.0 mL min^{-1} , 分子量范围为 100 ~ 500000 的 HR1、HR3 和 HR4 柱子,柱温 35℃,测定聚合物的相对数均和质均分子量,四氢呋喃作溶剂,以窄分布线型聚苯乙烯作标样;同时采用 Wyatt 公司 TRI STAR Mini DAWN 多角激光散射仪(MALLS)测定聚合物的绝对分子量。计算绝对分子量时折光指数增量(dn/dc)采用 Wyatt 公司 Optilab rEX dn/dc 测定仪测试设定为 0.058 mL/g。

2 结果与讨论

2.1 聚合动力学

图 1 是以引发剂单体(BIEA)引发 MA 聚合反应中各组分的转化率随时间的变化关系。BIEA 在 20 min 内消耗完毕,在催化体系作用下形成自由基,引发 MA 和 BIEA 聚合,表现出较快的转化

速率. 从图中可以得知, 当反应进行 130 min 时 MA 转化率已达 99% 以上, 符合 SET-LRP 方法在常温下具有很快的聚合速率的特点^[8]. 此外, 反应过程中 $\ln([M]_0/[M])$ 与反应时间呈一级线性关系, 说明在聚合反应过程中链自由基浓度保持相对稳定, 显示“活性”/可控自由基聚合的特征, 该聚合反应达到了很好的可控性. 通过半对数拟合直线得到该聚合反应速率常数 (k_p^{app}) 为 $3.69 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 具有很快的聚合反应速率.

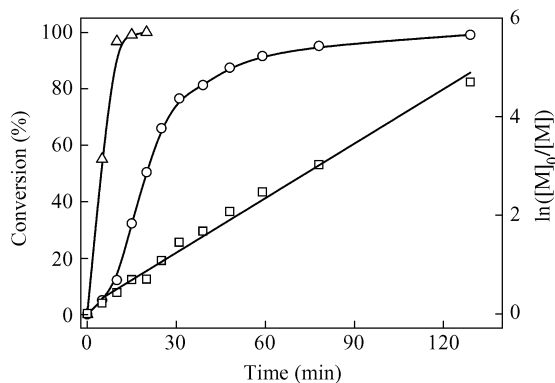


Fig. 1 Kinetic plots and conversion of methyl acrylate initiated by BIEA in DMSO at 25°C, BIEA (Δ), MA ($\circ$) and $\ln([M]_0/[M])$ ($\square$)

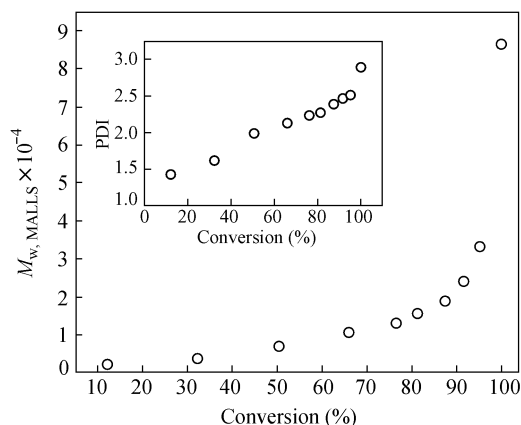


Fig. 2 Variation of molecular weight ($M_{w, \text{MALLS}}$) and (inset) polydispersity (PDI) with monomer (MA) conversion

图 2 为聚合物分子量 ($M_{w, \text{MALLS}}$) 及分子量分布 (PDI) 与丙烯酸甲酯转化率的关系曲线图. 可以看出, 由于 BIEA 中含有可加成反应的双烯基团和引发基团, 即使在聚合反应初期, 分子量 $M_{w, \text{MALLS}}$ 与转化率仍不成线性关系, 且分子量分布开始变宽, 聚合初期开始出现轻度支化现象, 这一结果与 ATRP 法^[6] 相一致, 而单体转化率高于

60% 之后, 聚合物分子量 ($M_{w, \text{MALLS}}$) 快速提高, 尤其在聚合反应末期, 其分子量急速提升, 聚合物链上含有双键和引发基团, 引发基团在催化剂的作用下进一步引发大分子链上的双键, 合成出高分子量的支化聚合物, 使得聚合物分子量和分子量分布快速提高.

2.2 TD-SEC 分析

为了研究不同转化率下聚合物的支化进程, 对不同反应过程的聚合物进行了三检测 SEC 测试. 图 3 给出了不同转化率下聚合物的 SEC-DRI 曲线图. 从图 3 中可以看出随着丙烯酸甲酯转化率的不断提高, 聚合物的分子量分布变宽, 而且聚合物的曲线图由单峰向多峰转变. 在聚合反应初期 (单体转化率低于 35%), 聚合物的分子量分布曲线为单峰, 表明聚合初期聚合物以线型链为主, 聚合初期单体的浓度远远高于 BIEA, 聚合反应以线性增长反应为主, 但其分子量分布较宽 (高于 1.5), 出现部分大分子量的聚合物, 说明此时已开始出现轻度支化现象. 随着体系中单体的逐步消耗, 当单体的转化率高于 50% 时, 聚合物表现出明显的双峰出现, 分子量分布变宽, 表明聚合物链中双键进一步参加了聚合反应, 形成具有一定支化结构的聚合物, 而聚合物中仍然存在一定数量的低分子量的聚合物, 即为线型聚合物. 当聚合反应进入中后期, 单体逐步消耗, 聚合物出现了明显的三峰现象, 支化聚合物链中双键进一步发生自由基加成反应, 形成高分子量的支化聚合物, 然而, 聚合物的分子量分布指数依然较小, 低于 3.0; 此外, 当丙烯酸甲酯的转化率达到 99.95% 时其聚合物中仍然残留有少量的低聚物,

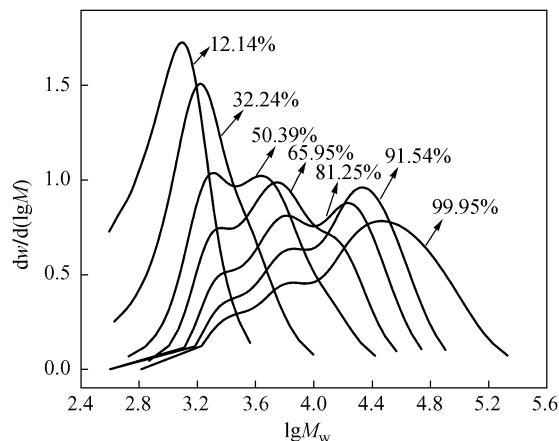


Fig. 3 SEC-DRI chromatograms of the branched PMA at various monomer (MA) conversion

随着聚合体系中的黏度上升,低分子量的线型聚合物基于位阻效应很难全部引入支化聚合物链上,形成支化结构.通过以上分析,表明该体系中支化过程经历了一个渐进的发展的历程,反应初期主要生成线型初级链(组分1),并开始出现轻度支化的聚合物(组分2),反应中期主要发展成组分2,逐步形成高度支化的聚合物(组分3),当聚合反应进入末期,聚合物以组分3为主.

支化聚合物的 SEC-DRI 曲线图可以分析聚合反应中支化聚合物的形成和发展趋势,此外,通过对聚合物的 SEC-DRI 曲线进行高斯拆分,得到了各组分含量随单体转化率的变化曲线,如图4所示.从各个组分变化趋势表明,组分1在反应初期发生明显的下降趋势,较快的向组分2转变,而组分3在聚合物中含量极低,这些趋势表明反应初期聚合体系主要以线型聚合链为主(含量高于50%).线型初级链之间通过自由基加成反应,形成轻度支化分子(组分2).随着反应的持续进行,组分1不断向组分2和组分3转变,其含量不断降低并最终接近10%,由于组分2在聚合物体系中的含量得到了提升,轻度支化聚合链之间更容易发生自由基的加成反应,进而生成高分子量支化聚合物(组分3).当单体的转化率为68%时,组分2的含量达到最高,之后逐步地减少到14%,而聚合物中组分3的含量则不断增加并接近于80%.由此可知,该聚合体系最终制得的聚合物以组分3为主.

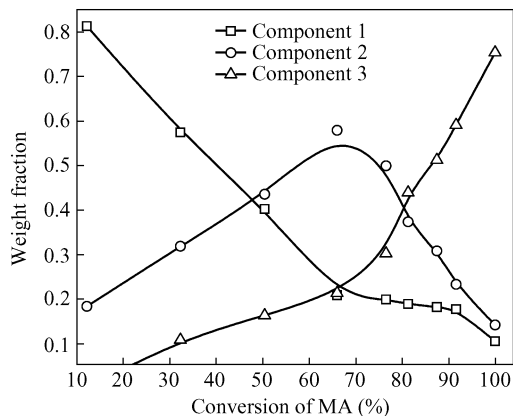


Fig. 4 Variation of the weight fraction of the three components with monomer conversion

在研究线型聚合物体系中,“活性”/可控自由基聚合的主要特点为聚合过程中聚合物的分子量随单体转化率的提高线性增长.图5给出了各

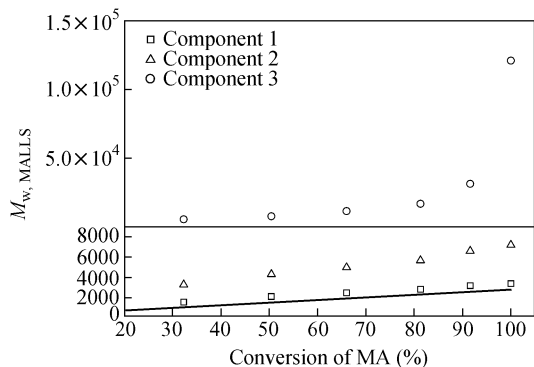


Fig. 5 Variation of $M_{w,MALLS}$ of the three components with MA conversion

组分的分子量($M_{w,MALLS}$)随单体转化率的变化情况.组分1为聚合物的线型初级链,其分子量表现出随单体转化率的上升而线性增加,SEC测定聚合物分子量($M_{w,MALLS}$)与理论计算($M_{n(th)}$)值接近,说明整个聚合过程符合SET的“活性”/可控的特征.图5中比较发现组分2的分子量为组分1的2倍,表明组分2主要是由两条线型初级链(组分1)组成的简单的轻度支化分子,因此,组分2的分子量($M_{w,MALLS}$)随着单体转化率的上升而线性增加.而组分3的分子量不仅上升速率明显比组分1和2快,而且不存在线性关系,尤其在聚合后期分子量的上升还出现加速现象,表明支化分子间的引发与被引发产生的大分子间的偶联反应越来越明显.

2.3 $^1\text{H-NMR}$ 分析

聚合体系中形成高分子量的支化聚合物与聚合物链上双键的消耗情况有关,因此,对获得的聚合物进行核磁谱图($^1\text{H-NMR}$)分析.图6为转化率为12.14%聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,各峰归属如图所示,在 $\delta = 6.43, 6.05$ 和 5.80 处的核磁特征峰为聚合物双烯质子峰(a,b和c).化学位移为 $\delta = 4.43, 4.36$ 处的峰对应于自引发单体片段中与酯键相连的亚甲基特征峰(d,e); $\delta = 4.26$ 处的峰对应于与溴原子相连的亚甲基特征峰(k).聚合物中双键的消耗量 N 可以由下式得到:

$$N = \text{Conv}_{(\text{BIEA})} \times \left(1 - \frac{(S_a + S_b + S_c)/3}{S_d/2}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中 S_a, S_b, S_c 与 S_d 分别代表a,b,c,d对应的峰面积.通过计算得出,单体转化率为12.14%时 N 为15.31%,证明双键在反应初期就已经参加反应,此外在聚合反应末期,单体的转化率为

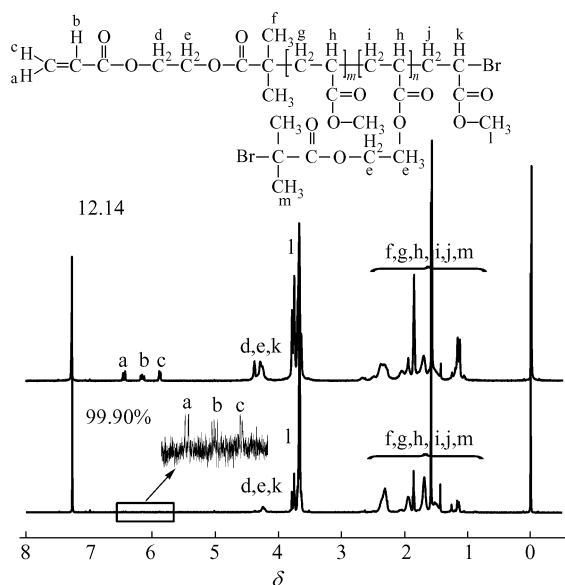


Fig. 6 Typical ^1H -NMR spectra of the copolymers obtained during the SET polymerization of MA at 12.14% and 99.90% conversion

99.90%时,通过核磁测试计算出聚合物中仍然含有双键,其双键的消耗量 N 为 92.31%,体系中仍含有少量的双键,根据 SET-LRP 机理,线型聚合物和支化聚合物的端基均含有双键功能基团,随着双键的消耗量 N 的提高,聚合过程中聚合物的线型结构向支化结构演化的趋势,此外,在聚合物反应末期聚合物核磁谱图中仍表现出双键的特征峰。

2.4 支化聚合物结构分析

支化聚合物在溶液中的流体力学体积明显低于同分子量下的线型聚合物,其特征黏度远低于线型聚合物,聚合物支化度越高,其黏度越低. Mark-Houwink 方程中特征常数 α 可以判断支化聚合物的支化度^[13],一般情况下,聚合物支化度越高,则相应的 α 越小. 图 7 给出了不同转化率下支化聚合物和线型聚合物的 Mark-Houwink 曲线,其曲线的斜率为 Mark-Houwink 特征常数 α . 当单体的转化率为 50.39% 时,支化聚合物的 α 值约为 0.476,低于线型聚合物 PMA 的 α 值($\alpha = 0.690$),表明在反应中期时支化聚合物的支化度已经较高. 随着单体转化率提高,Mark-Houwink 曲线的斜率变小,支化聚合物的支化度不断地提高,当单体消耗完毕后(转化率为 99.09%),支化聚合物的 α 达到最小值为 0.290,具有较高的聚合物支化度,通过以上分析表明在聚合反应中后

期聚合物的支化结构为逐步发展的过程。

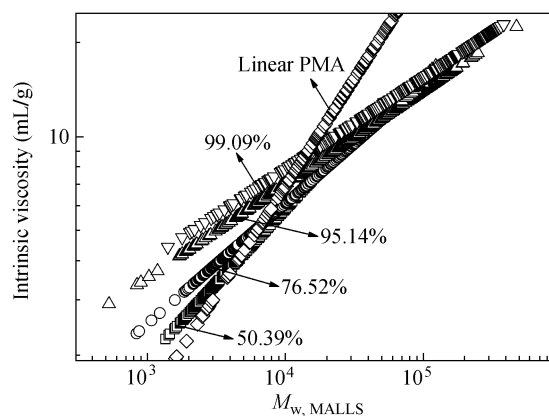


Fig. 7 The Mark-Houwink plots of the branched polymers at different conversions and linear PMA

Zimm 支化因子 g' ^[14] 直观地表征聚合物支化程度的重要表征参数, g' 定义为相同分子量支化聚合物和线型聚合物的特性黏度比值,基于支化聚合物的独特的结构形态,支化程度越高,其 g' 越低. g' 的公式如下方程(2)所示:

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

图 8 为单体转化率为 99.09% 下支化聚合物的分子量与 Zimm 支化因子关系曲线图. 分子量低于 10^5 的聚合物部分主要为低分子量的组分 1 和组分 2,因此 g' 相对大些, g' 随着 $M_{w, \text{MALLS}}$ 的增加而快速下降,从 1.0 变化到 0.48 左右,组分 2 的支化度较低. 而高分子量的聚合物部分为支化聚合物的组分 3,即为高支化聚合物组分,其支化因子 g' 随着分子量提高变化不大。

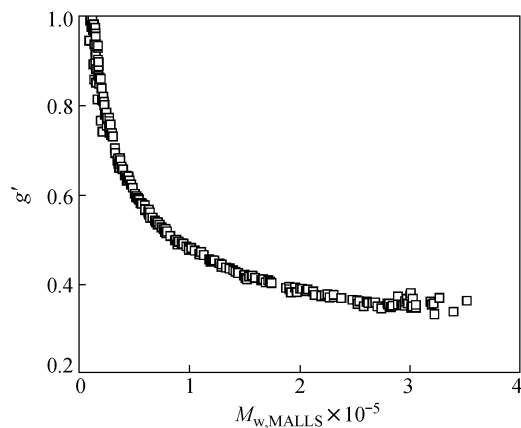


Fig. 8 Variation of the Zimm branching factor with molecular weight for the copolymer obtained during the SET polymerization of MA with 99.09% conversion

3 结论

以丙烯酸 2-(2-溴异丁酰氧基)乙酯(BIEA)为引发剂单体(inimer),丙烯酸甲酯(MA)为单体,经单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)法可以合成支化聚丙烯酸甲酯.研究表明在常温条件下其聚合反应迅速,130 min 之内 MA 转化率可

达 99% 以上,相比较其它活性自由基聚合方法有较为明显的优势,更具有工业化前景;利用三检测 SEC 等跟踪测试手段研究表明聚合反应的支化过程为渐进发展的过程,在聚合末期支化进程加快,分子量明显提升,高分子量聚合物含量达最大值,支化度最大,其聚合物的分子量分布依然较窄(低于 3.0).

REFERENCES

- 1 Gao C, Yan D Y. Prog Polym Sci, 2004, 29: 183 ~ 275
- 2 Fréchet J M J, Henmi M, Gitsov I, Aoshima S, Leduc M R, Grubbs R B. Science, 1995, 269(25): 1080 ~ 1083
- 3 Gaynor S G, Edelman S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1996, 29(3): 1079 ~ 1081
- 4 Hong C Y, Pan C Y. Polym Int, 2002, 51(9): 785 ~ 791
- 5 Jiang X L, Zhong Y L, Yan D Y, Yu H, Zhang D Z. J Appl Polym Sci, 2000, 78(11): 1992 ~ 1997
- 6 Ren Q, Gong F H, Jiang B B, Zhang D L, Fang J B, Guo F D. Polymer, 2006, 47(10): 3382 ~ 3389
- 7 Lin Liyi(林丽毅), Li Chun(李春), Cao Bin(曹赞), Kong Lizhi(孔立智), Zhai Guangqun(翟光群). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (7): 827 ~ 834
- 8 Isaure F, Cormack P A G, Graham S, Sherrington D C, Armes S P, Büttin V. Chem Commun, 2004, 9: 1138 ~ 1139
- 9 Percec V, Guliashvili T, Ladislav J S, Wistrand A, Stjern Dahl A, Sienkowska M J, Monteiro M J, Sahoo S. J Am Chem Soc, 2006, 128(43): 14156 ~ 14165
- 10 Fu Q, Zhang Z, Lin W, Huang J. Macromolecules, 2009, 42(13): 4381 ~ 4383
- 11 Whittaker M R, Urabani C N, Montero M J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2008, 46(18): 6346 ~ 6357
- 12 Li Y G, Zhang Y Q, Zhai S J, Deng Y, Xiong H M, Lu G L, Huang X Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2011, 49(1): 23 ~ 34
- 13 Li Y, Armes S P. Macromolecules, 2005, 38(12): 5002 ~ 5009
- 14 Saunders G, Cormack P A G, Graham S, Sherrington D C. Macromolecules, 2005, 38(15): 6418 ~ 6422

SYNTHESIS OF BRANCHED POLY(METHYL ACRYLATE) VIA SINGLE ELECTRON TRANSFER LIVING RADICAL POLYMERIZATION

Yi-liang Zheng, Xiao-qiang Xue, Wen-yan Huang, Jian Zhu, Bi-biao Jiang

(School of Material Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract The branched poly(methyl acrylate) was prepared by using 2-(2-bromoisobutyryloxy) ethyl acrylate as inimer agent, methyl acrylate as monomer and $\text{Cu}^0/\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$ as catalyst system *via* single electron transfer living radical polymerization (SET-LRP) in DMSO polar solvent at room temperature. In the polymerization process, gas chromatography (GC), nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$) and triple detection size exclusion chromatography (TD-SEC) were used to analyse and characterize the polymerization and the resulting polymers. The results showed that the polymerization rate was significantly fast at room temperature, when the polymerization time was 130 min, the conversion of monomer methyl acrylate was over 99%. The degree of branching for the branched polymer increased gradually with monomer conversion, and the viscosity of branched polymer was low compared to that of the linear polymer at the same molecular weight. Therefore, the characteristic constant α of Mark-Houwink would be minimized to 0.290. In addition, the primary chains with low molecular weight (component 1) in the branched polymers were decreasing during the whole reaction. In the late stages of the reaction, the high branched poly(methyl acrylate) component was mainly obtained.

Keywords Single electron transfer living radical polymerization, Methyl acrylate, Branched polymer