

文章编号:2095-0411(2016)02-0014-06

## 含悬垂双键超支化聚合物的一步法合成

杨宏军, 柏 涛, 薛小强, 黄文艳, 蒋必彪

(江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 江苏 常州 213164; 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:**以膦腈碱( $t\text{-BuP}_4$ )为催化剂, 甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)为自引发单体, 甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)为共聚单体, 通过自缩合阴离子聚合反应, 在室温下一步法合成含悬垂双键的超支化聚合物。用核磁( $^1\text{H}$  NMR)、三检测体积排阻色谱仪(TD-SEC)、示差扫描量热仪(DSC)和热失重分析仪(TGA)对聚合物结构和性能进行测试和表征。结果表明,  $t\text{-BuP}_4$  能在常温下催化 HEMA 和 AMA 的自缩合阴离子共聚合, 制备含悬垂双键的超支化聚合物。反应过程中 AMA 单体转化率高达 95%, 体系无交联。合成支化聚合物的玻璃化转变温度约为  $30.4^\circ\text{C}$ , 其特性黏度小于同分子质量的线型聚合物, 其 Zimm 支化因子  $g'$  的值小于 1。

**关键词:**超支化聚合物; 自缩合阴离子聚合; 甲基丙烯酸烯丙酯; 悬垂双键

中图分类号: TQ 316.334

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2016.02.003

## One-Pot Synthesis of Hyperbranched Polymers with Pendant Vinyl Bonds

YANG Hongjun, BAI Tao, XUE Xiaoqiang, HUANG Wenyan, JIANG Bibiao

(Jiangsu Key Laboratory of Material surface technology, Changzhou 213164, China; School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Hyperbranched polymers with pendant vinyl groups were synthesized in one step by the self-condensing anionic copolymerization of allyl methacrylate (AMA) and 2-hydroethyl methacrylate (HEMA) using  $t\text{-BuP}_4$  as catalyst. The structure and performance of the resulted copolymers have been characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), triple detection size exclusion chromatography (TD-SEC), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The results show that  $t\text{-BuP}_4$  is effective for the copolymerization of AMA and HEMA with a very high monomer conversion. The resulted hyperbranched copolymer exhibited a lower viscosity than their linear analogues with the similar molecular weight. Its glass transition temperature was about  $30.4^\circ\text{C}$ , lower than that of linear polymer. The branching factor  $g'$  was less than 1 for the whole fractions of the branching polymer.

**Key words:** hyperbranched polymer; self-condensing anionic polymerization; allyl methacrylate; pendant vinyl groups

收稿日期: 2015-05-22。

**基金项目:**国家自然科学基金青年基金项目(21304010); 江苏省自然科学基金项目(SBK201342994); 常州大学科技创新基金项目(ZMF13020026)。

**作者简介:**杨宏军(1983—), 男, 山西阳泉人, 博士, 讲师, 主要从事聚合物的合成与应用研究。通讯联系人: 蒋必彪(1964—), E-mail: jiangbibiao@cczu.edu.cn

超支化聚合物具有高度支化的三维球状立体结构,分子间无缠结,并含有大量端基<sup>[1-2]</sup>。与线型聚合物相比,超支化聚合物具有较低的溶液和熔体黏度、良好的溶解性以及高反应活性等特点。这些特点使得超支化聚合物在聚合物共混、涂料、薄膜、高分子液晶、药物释放等诸多领域显示出诱人的应用前景<sup>[3-4]</sup>。

早在1929年,Kienle<sup>[5-6]</sup>等就用甘油与邻苯二甲酸合成了超支化聚酯,但当时并未引起人们足够重视。直到1987年,杜邦公司申请了第一项关于超支化聚苯的专利<sup>[7-8]</sup>,人们才对这类大分子产生了浓厚的兴趣。此后,中外学者对超支化聚合物的合成做了各种尝试与研究。其中,具有里程碑意义的是Fréchet等<sup>[9]</sup>于1995年首先提出的自缩合乙烯基聚合(SCVP)制备超支化聚合物。这种方法所用单体需同时具有乙烯基团和能够引发乙烯基聚合的活性基团,因此也被称为自引发单体或引发剂单体。自缩合乙烯基聚合的概念一经提出,就被迅速应用到活性自由基聚合,活性开环聚合等聚合领域,制备出了大量新型的超支化聚合物。但是,自引发单体未商品化,通常需提前制备,而且支化聚合物主链上缺乏必要的反应性基团,限制了超支化聚合物的应用范围。

“C=C”双键是一类重要的反应性基团,其能发生自由基聚合、氧化、交联等反应。尤其是“硫基-双键”点击化学的提出,使得合成带有“C=C”双键的聚合物成为高分子科学界的研究热点。目前,越来越多的高分子科学家热衷于合成含悬垂双键的超支化聚合物。AMA是典型的不对称双烯,其分子内含高活性的甲基丙烯酸酯双键和低活性的烯丙基双键。通过控制聚合反应条件,选择性地使甲基丙烯酸酯双键参与聚合,保留烯丙基双键,就可以得到含悬垂双键的反应性聚合物。然而,传统的自由基聚合由于其本身机理的限制,在单体转化率很低时体系就发生交联,很难得到超支化聚合物。例如,Matsumoto<sup>[10-11]</sup>等试图通过甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)的自由基聚合合成含悬垂双键的超支化聚合物。但当单体转化率达到20%以上时,就会发生交联反应。Guan<sup>[12]</sup>尝试使用过渡金属催化剂催化双烯化合物合成带有双键的超支化聚合物。但无论是本体还是溶液聚合,其单体转化率只能达到70%。Zhang<sup>[13]</sup>等人曾使用活性阴离子聚合来得到乙烯基聚合物,但反应条件比较苛刻,在-30℃以下活性聚合才会发生。可见,通过简单地方法合成带悬垂双键的超支化聚合物,仍然是超支化聚合物合成的难点。最近,我们课题组<sup>[14-15]</sup>研究发现膦腈碱

*t*-BuP<sub>4</sub>能够活化羟基引发丙烯酸酯类单体的聚合,该聚合反应活性种为阴离子。但与传统阴离子需在极低温度下反应不同,*t*-BuP<sub>4</sub>催化丙烯酸酯类单体的聚合可在室温下进行,反应条件温和。HEMA是一类常用的乙烯基单体,其分子结构中同时具有羟基和双键,被广泛用于涂料和粘合剂等领域。本实验首次尝试以HEMA为自引发单体,AMA为共聚单体,通过自缩合阴离子聚合一步法合成含悬垂双键的反应性超支化聚合物。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA,98%,Alfa):将200mL HEMA溶于600mL去离子水中,用150mL正己烷萃取3次,以除去杂质乙二醇二甲基丙烯酸酯;然后加入NaCl盐析出甲基丙烯酸羟乙酯;再加入无水MgSO<sub>4</sub>干燥,过滤,减压蒸馏,收集91~92℃的馏分,加入分子筛,0℃下保存。甲基丙烯酸烯丙酯(AMA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司,氢化钙存在下搅拌过夜,减压蒸馏后使用,并在氮气氛围零度下保存;苯甲醇(BA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司,减压蒸馏后使用,并在氮气氛围零度下保存;甲苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司,用二苯甲酮作指示剂,用钠丝回流至紫色后蒸出,分子筛干燥保存;膦腈碱(*t*-BuP<sub>4</sub>),Alfa,未经纯化直接使用。其他药品均为分析纯,直接使用。

### 1.2 聚合物的合成

支化聚合物的合成:将原料AMA(0.20g,1.58mmol,30equiv),HEMA(6.40μL,0.05mmol,1.0equiv),甲苯(0.21g)加入装有磁子的经加热烘烤并置换有氩气的高中空反应茄形瓶中,经过液氮冷冻抽真空3次以除去溶剂中的空气,解冻后在25℃下向反应瓶中注入*t*-BuP<sub>4</sub>(66μL,0.05mmol,1.0equiv),反应立刻进行,聚合体系迅速变黄,溶液黏度瞬间变大,并放出大量的热。反应5h后,用少量稀盐酸终止反应,气相色谱得到单体AMA的转化率为99.3%。整个聚合反应中无交联反应发生,合成的聚合物能溶解于四氢呋喃、丙酮等常见有机溶剂。

线型聚合物的合成操作与上述相同。

### 1.3 分析和表征

三检测体积排阻色谱仪(Triple Detection Size

Exclusion Chromatography, TD-SEC): 用美国 Waters 公司的三检测体积排阻色谱仪(TD-SEC)在 35℃ 下对聚合物的分子质量及分子质量分布(PDI)进行表征,聚甲基丙烯酸甲酯为标样,THF 为流动相,测试流速为 1.0 mL/min。仪器主要包括:带有 5  $\mu$ m Waters 公司的聚苯乙烯柱的 Waters1515 型高压液相色谱仪(HPLC,色谱柱相对分子质量范围为 500~30 000,5 000~600 000,50 000~4 000 000 及 200 000~10 000 000);Waters 717 型自动进样器;波长为 880nm 的 Waters 2414 型示差检测器(DRI);十八角度静态光散射仪(MALSS, Wyatt mini-DAWN HELEOS-II);Wyatt ViscoStar-II 黏度检测器。

示差扫描量热仪(Differential Scanning Calorimeter, DSC):用美国 Perkin-Elmer 公司生产的示差扫描量热仪(DSC6000)测定玻璃化转变温度( $t_g$ ),升温速度为 10℃/min,温度范围 -50~110℃,氮气气氛。

热失重分析仪(Thermo Gravimetric analyzer, TGA):用 TA Instruments 公司生产的 Q200 热失重分析仪测定聚合物的热性能,升温速率为 10℃/min,温度范围 50~750℃,氮气气氛。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物的核磁表征

为了了解聚合物的结构,我们对产物进行了核磁表征。图 1 为 *h*-PAMA-1 的  $^1\text{H}$  NMR 图。从图中可以看出,对应单体中甲基丙烯酸酯双键,化学位移在  $\delta=5.6$  和  $\delta=6.2$  处的质子峰完全消失。而对

应烯丙基双键,化学位移在  $\delta=5.2\sim 5.4$  和  $\delta=5.8\sim 6.0$  处的质子峰则完全保留,证明合成了含悬垂双键的聚合物。

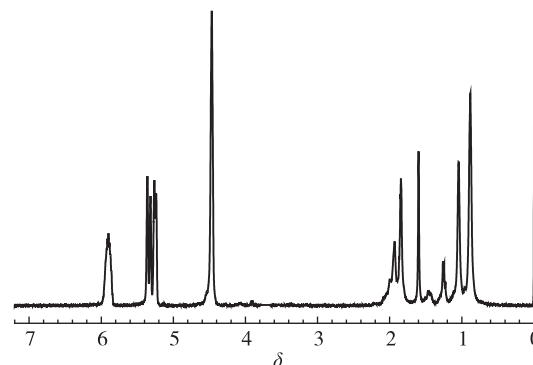


图 1 *h*-PAMA-1 ( $n(\text{AMA}):n(\text{HEMA})=30:1$ ) 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

Fig.1 The  $^1\text{H}$  NMR spectrum for *h*-PAMA-1( $n(\text{AMA}):n(\text{HEMA})=30:1$ ) in  $\text{CDCl}_3$

### 2.2 超支化结构的确定

为了证明合成聚合物具有支化结构,本实验以苯甲醇代替 HEMA,在相同的配方下,合成了线型聚合物 *h*-PAMA-1 做对比。与 HEMA 为引发剂类似,苯甲醇为引发剂的体系单体转化率在 95% 以上,合成的聚合物能溶解于四氢呋喃、丙酮等常见有机溶剂。表 1 给出了 *h*-PAMA 和 *l*-PAMA 的合成条件和结果。从表中可以得到,*h*-PAMA-1 的重均分子质量( $M_w=3.56\times 10^5\text{ g/mol}$ )是相同物质的量比例下 *l*-PAMA-2 分子质量( $M_w=1.38\times 10^4$ )的 25 倍,而且 *h*-PAMA-1 的分子质量分布是 *l*-PAMA-2 分子质量分布的 4.6 倍,这可能是因为 HEMA 引发的 *h*-PAMA-1 具有超支化结构<sup>[11,16]</sup>。

表 1 通过自缩合乙烯基聚合合成 *h*-PAMA

Table 1 Preparation of *h*-PAMA by self-condensing vinyl polymerization

Sample	$r^{1)}$	Conv /%	$t^{2)}$ /h	$M_n^{3)})$ ( $10^4\text{ g/mol}$ )	$M_w^{4)})$ ( $10^4\text{ g/mol}$ )	PDI	$R_h$ / nm	$\eta$ / (mL/g)	$\alpha$	$t_g^{5)}$
<i>l</i> -PAMA-1	30:1:1	98.7	5	0.73	1.03	1.38	2.81	6.07	0.53	14.5
<i>l</i> -PAMA-2	150:1:1	96.4	5	1.86	7.22	3.34	8.20	25.9	0.73	42.6
<i>h</i> -PAMA-1	30:1:1	99.3	5	1.30	35.6	6.32	7.30	17.8	0.35	30.4
<i>h</i> -PAMA-2	60:1:1	99.2	5	2.00	27.0	5.61	8.0	19.6	0.46	37.2

1) Molar ratio of AMA to BA or AMA to HEMA; 2) Reaction time; 3) Determined by DRI detector; 4) Determined by MALLS detector; 5) Determined by DSC.

图 2 给出了典型的 *l*-PAMA-1 和 *h*-PAMA-1 聚合物 GPC 图。对聚合物 *l*-PAMA-1,其 GPC 曲线呈对称单峰,分子质量分布相对较窄;对聚合物

*h*-PAMA-1,其 GPC 曲线则呈多峰,且分子质量分布较宽。此外,从图上还可以看到,*h*-PAMA-1 先于 *l*-PAMA-1 流出,说明 *h*-PAMA-1 拥有高分子质

量组分。这是因为 HEMA 上的羟基和双键同时参加了聚合反应,形成了具有支化结构的高分子量聚合物。这与表 1 所述结果一致,说明  $t\text{-BuP}_4$  成功催化 HEMA 和 AMA 的自缩合阴离子共聚合,制备了含悬垂双键的超支化聚合物。

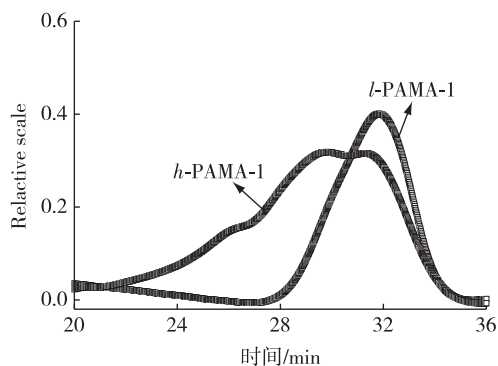


图 2  $l\text{-PAMA-1}$  ( $n(\text{AMA}):n(\text{BA})=30:1$ ) 和  $h\text{-PAMA-1}$  ( $n(\text{AMA}):n(\text{HEMA})=30:1$ ) 的 GPC 曲线

Fig.2 Typical GPC curve of  $l\text{-PAMA-1}$  ( $n(\text{AMA}):n(\text{BA})=30:1$ ) and  $h\text{-PAMA-1}$  ( $n(\text{AMA}):n(\text{HEMA})=30:1$ )

由于  $l\text{-PAMA-1}$  的分子质量太小,不适合与  $h\text{-PAMA-1}$  做对比,因此本实验还合成了高分子质量的线型聚合物  $l\text{-PAMA-2}$ 。其重均分子质量  $M_w=7.22 \times 10^4$ ,分子质量为 3.34。图 3 给出了  $h\text{-PAMA-1}$  和  $l\text{-PAMA-2}$  的重均分子质量与流出时间的关系。在低分子质量部分,相同流出时间两曲线相近。随分子质量的增加,在相同的流出时间, $h\text{-PAMA-1}$  的分子质量要高于  $l\text{-PAMA-2}$ 。而且,随流出时间的变小,两者差距越明显。这种变化可能归结于支化聚合物的存在。因为,支化聚合物结构比线型聚合物紧凑,因此在相同分子质量时,前者要拥有更小的体积。而且支化程度越高,其流体力学体积比同分子质量的线型聚合物的流体力学体积越小,其所用流出时间越长。

图 4 为  $h\text{-PAMA-1}$  和  $l\text{-PAMA-2}$  的流体力学半径与重均分子质量的关系曲线。由图可知在相同分子质量下,支化聚合物的流体力学半径比线型聚合物的流体力学半径小,与图 3 得到的结论一致,说明  $h\text{-PAMA-1}$  要拥有紧凑的支化结构<sup>[17]</sup>。

图 5 给出了  $h\text{-PAMA-1}$  和  $l\text{-PAMA-2}$  的 Mark-Houwink 关系曲线。从图 5 可以看出,同分子质量下, $h\text{-PAMA-1}$  的特性黏度比  $l\text{-PAMA-2}$  低,这是因为支化聚合物为三维结构,呈球形构象,

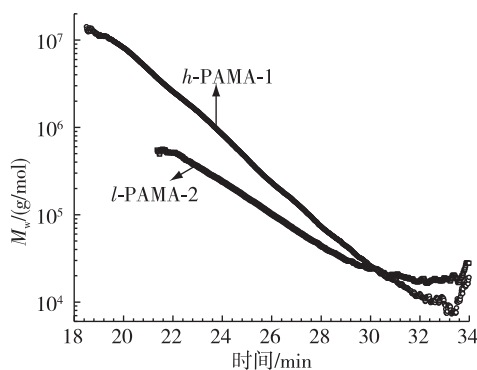


图 3  $l\text{-PAMA-2}$  ( $n(\text{AMA}):n(\text{BA})=150:1$ ) 和  $h\text{-PAMA-1}$  ( $n(\text{AMA}):n(\text{HEMA})=30:1$ ) 相对重均分子质量与流出时间的关系图

Fig.3 Molecular weight ( $M_w$ ) dependence of elution time for  $l\text{-PAMA-2}$  ( $n(\text{AMA}):n(\text{BA})=150:1$ ) and  $h\text{-PAMA-1}$  ( $n(\text{AMA}):n(\text{HEMA})=30:1$ )

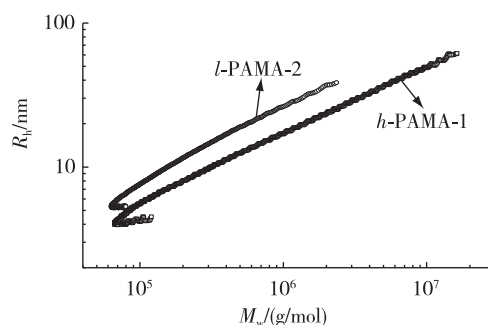


图 4  $l\text{-PAMA-2}$  ( $n(\text{AMA}):n(\text{BA})=150:1$ ) 和  $h\text{-PAMA-1}$  ( $n(\text{AMA}):n(\text{HEMA})=30:1$ ) 的流体力学半径( $R_h$ )与重均分子质量的关系图

Fig.4 Molecular weight ( $M_w$ ) dependence of hydrodynamic radius ( $R_h$ ) for  $l\text{-PAMA-2}$  ( $n(\text{AMA}):n(\text{BA})=150:1$ ) and  $h\text{-PAMA-1}$  ( $n(\text{AMA}):n(\text{HEMA})=30:1$ )

其链与链之间的缠绕作用小于线型聚合物,因此表现出低的特性黏度。图 5 进一步证明了  $h\text{-PAMA-1}$  具有超支化结构。此外,用 Mark-Houwink 关系( $\eta \sim M_w^\alpha$ )中的参数  $\alpha$ ,可以推测特定溶剂下聚合物的形状。良性溶液中,线型聚合物的  $\alpha$  在  $0.5 \sim 0.8$ ,而超支化聚合物的  $\alpha$  值在  $0.3 \sim 0.5$ <sup>[18]</sup>。图 5 可以算出  $h\text{-PAMA-1}$  和  $l\text{-PAMA-2}$  的  $\alpha$  值分别是 0.35 和 0.73,也证明了  $h\text{-PAMA-1}$  的支化结构和  $l\text{-PAMA-2}$  的线型结构。

支化程度可以由支化因子  $g'$  来表示, $g'=\eta_{\text{bra}}/\eta_{\text{lin}}$ ,是同分子质量的支化聚合物与相线型聚合物特性黏度的比值<sup>[16,19]</sup>。对线型聚合物而言,其支化因子  $g'=1$ 。在良性溶剂中, $g'$  随着支化程度增加而



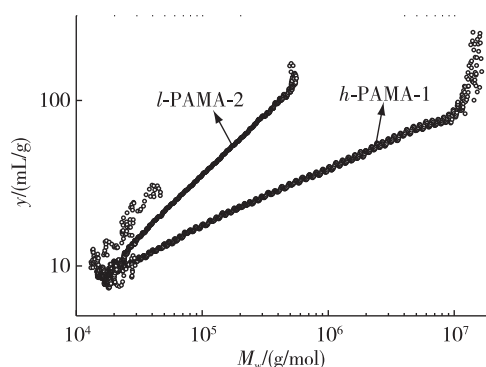


图5  $l$ -PAMA-2 ( $n(\text{AMA}) : n(\text{BA}) = 150 : 1$ ) 和  $h$ -PAMA-1 ( $n(\text{AMA}) : n(\text{HEMA}) = 30 : 1$ ) 的特性黏度  $\eta$  与重均分子质量的关系图

Fig.5 Molecular weight ( $M_w$ ) dependence of intrinsic viscosity ( $\eta$ ) for  $l$ -PAMA-2 ( $n(\text{AMA}) : n(\text{BA}) = 150 : 1$ ) and  $h$ -PAMA-1 ( $n(\text{AMA}) : n(\text{HEMA}) = 30 : 1$ )

减小。图6显示了  $h$ -PAMA-1 的支化因子  $g'$  与重均分子质量的关系曲线。从图中可看出,  $h$ -PAMA-1 的各组分支化因子都小于1, 进一步证明合成的聚合物具有支化结构<sup>[18]</sup>。此外, 从图中还可看出, 聚合物的支化因子  $g'$  值随着分子质量的增加而呈减小趋势, 说明分子质量越大, 支化程度越高。

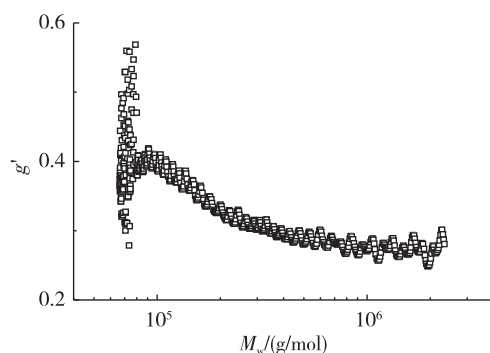


图6  $h$ -PAMA-1 的支化因子  $g'$  与重均分子质量的关系曲线

Fig.6 Molecular weight ( $M_w$ ) dependence of Zimm branching factor ( $g'$ ) for  $h$ -PAMA-1

### 2.3 超支化聚合物的热性能

图7为支化和线型聚合物的DSC图。从图上可以看到,  $l$ -PAMA-1 的玻璃化转变温度 ( $t_g = 14.5^\circ\text{C}$ ) 小于  $l$ -PAMA-2 的玻璃化转变温度 ( $t_g = 42.6^\circ\text{C}$ ), 这是因为  $l$ -PAMA-1 的分子质量远小于  $l$ -PAMA-2 的分子质量。虽然  $h$ -PAMA-1 的重均分子质量大于  $l$ -PAMA-2 的重均分子质量, 但其玻璃化转变温度 ( $t_g = 30.4^\circ\text{C}$ ) 却小于  $l$ -PAMA-2, 这是因为支化聚合物具有准球形结构, 缺乏分子间链

的缠绕作用, 且分子内存在缺陷, 为大分子及其链段运动提供了较大的自由体积, 使大分子和大分子链段运动更容易, 因此具有较低的玻璃化温度。

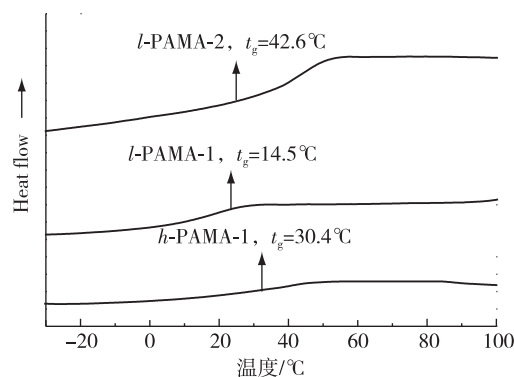


图7  $h$ -PAMA 和  $l$ -PAMA 的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves for  $h$ -PAMA and  $l$ -PAMA

图8给出了  $h$ -PAMA-1 和  $l$ -PAMA-2 的热失重分析图。从图中可以看出, 支化聚合物和线型聚合物的初始分解温度都在  $185^\circ\text{C}$  左右, 而且都主要分为2个热分解阶段: 第一失重阶段发生在  $185 \sim 330^\circ\text{C}$ , 主要是聚合物侧基发生断裂, 形成酸酐或者内酯; 第二阶段发生在  $330 \sim 470^\circ\text{C}$ , 主要是主链上的解聚以及形成的酸酐或内酯的分解<sup>[19]</sup>。第一阶段热失重发生化学反应的示意图如图9所示。

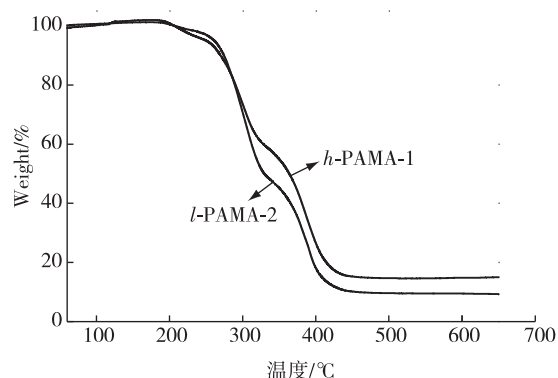


图8  $l$ -PAMA-2 ( $n(\text{AMA}) : n(\text{BA}) = 150 : 1$ ) 和  $h$ -PAMA-1 ( $n(\text{AMA}) : n(\text{HEMA}) = 30 : 1$ ) 的 TGA 曲线

Fig.8 TGA curves for  $l$ -PAMA-2 ( $n(\text{AMA}) : n(\text{BA}) = 150 : 1$ ) and  $h$ -PAMA-1 ( $n(\text{AMA}) : n(\text{HEMA}) = 30 : 1$ )

## 3 结论

膦腈碱 ( $t\text{-BuP}_4$ ) 在室温下成功催化甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸烯丙酯的自缩合阴离子共聚合, 一步法合成了带有悬垂双键的超支化聚合物。该反应条件温和, 单体转化率达到 95% 以上。合成

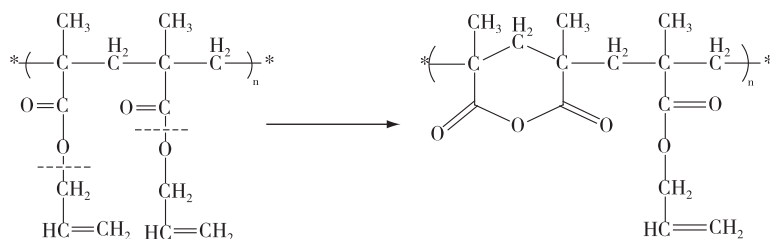


图9 第一阶段热失重发生化学反应示意图

Fig.9 The chemical reaction for the first-stage of thermal weight loss

的支化聚合物的特性黏度小于同分子质量下的线型聚合物的特性黏度。支化聚合物的玻璃化转变温度为  $30.4^{\circ}\text{C}$ , 小于相对应分子质量的线型聚合物的 ( $t_g=42.6^{\circ}\text{C}$ )。热失重分析表明支化聚合物初始分解温度约为  $185^{\circ}\text{C}$ , 与线型聚合物相似。

### 参考文献:

- [1] 张小平, 黄艳琴, 任厚基, 等. 超支化聚合物研究最新进展[J]. 科学通报, 2011, 56(21): 1683-1695.
- [2] 曲忠先, 焦剑, 王轶洁, 等. 超支化聚合物的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 25-28.
- [3] VOIT B, LEDERER A. Hyperbranched and highly branched polymer architectures synthetic strategies and major characterization aspects[J]. Chem Rev, 2009, 109: 5924-5973.
- [4] GAO C, YAN D Y. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications [J]. Prog Polym Sci, 2004, 9: 183-275.
- [5] KIENEL R H, HOVEY A G. The polyhydric alcohol-poly basic acid reaction I glycerol-phthalic anhydride[J]. J Am chem Soc, 1929, 51: 509-509.
- [6] KIENLE R H, VAN DEN MEULEN P A, PETKE F E. The polyhydric alcohol-poly basic acid reaction. III. further studies of the glycerol-phthalic anhydride reaction[J]. J Am Chem Soc, 1939, 61: 2258-2268.
- [7] KIM Y H. Hyperbranched polyarylene: US4857630 [P]. 1991-12-03.
- [8] KIM Y H, WEBSTER O W. Water-soluble hyperbranched polyphenylene: "a unimolecular micelle?" [J]. J Am Chem Soc, 1990, 112: 4592-4593.
- [9] FRCHET J M J, HENMI M, GITSOV I, et al. Self-condensing vinyl polymerization-an approach to dendritic materials[J]. Science, 1995, 269: 1080-1083.
- [10] MATSUMOTO A, ASAI S, HIROYUKI A. Free-radical crosslinking polymerization of unsymmetrical divinyl compounds 1. Gelation in the polymerization of allyl methacrylate [J]. Macromol Chem Phys, 2000, 201: 2735-2741.
- [11] MATSUMOTO A, ASAI S, SHIMIZU S, et al. Free-radical cross-linking polymerization of unsymmetrical divinyl compounds 2. Steric effect on gelation in the copolymerizations of allyl methacrylate with several alkyl methacrylates [J]. Eur Polym J, 2002, 38: 863-868.
- [12] GUAN Z B. Control of polymer topology through transition-metal catalysis: Synthesis of hyperbranched polymers by cobalt-mediated free radical polymerization [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 5616-5617.
- [13] ZHANG H M, ELI RUCKENSTEIN. Preparation of functional polymers by living anionic polymerization: polymerization of allyl methacrylate [J]. Polym Chem, 1997, 35: 2901-2901.
- [14] YANG H J, XU J B, ZHANG G Z, et al. Hybrid Copolymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone and Methyl Methacrylate [J]. Macromolecules, 2012, 45: 3312-3317.
- [15] 杨宏军, 钱小磊, 蒋必彪, 等. 膦腈碱催化甲基丙烯酸烯丙酯与甲基丙烯酸甲酯的负离子共聚反应 [J]. 高分子学报, 2015(5): 550-555.
- [16] BURCHARD W, SCHMIDT M, STOCKMAYER W H. Information on polydispersity and branching from combined Quasi-Elastic and integrated scattering [J]. Macromolecules, 1980, 13(5): 1265-1272.
- [17] JIANG Q M, YANG H J, JIANG B B, et al. Radical emulsion polymerization with chain transfer monomer: an approach to branched vinyl polymers with high molecular weight and relatively narrow polydispersity [J]. Polym Chem, 2014, 5(6): 1863-1873.
- [18] VARDARELI T K, KESKIN S, USANMAZ A. Synthesis and characterization of poly(allyl methacrylate) obtained by free radical initiator [J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2008, 45: 302-311.
- [19] VARDARELI T K, KESKIN S, USANMAZ A. Thermal degradation of poly(allyl methacrylate) by mass spectroscopy and TGA [J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2006, 43: 1569-1581.

(责任编辑: 李艳)