

• 研究论文 •

## 原子转移自由基聚合合成聚乙烯胺大分子单体及其共聚反应研究

张丹丹 陈明清\* 倪忠斌 刘晓亚

(江南大学化学与材料工程学院 无锡 214122)

**摘要** 以水为反应介质, 采用原子转移自由基聚合(ATRP), 在 70 °C 下合成了末端为溴原子的聚丙烯酰胺预聚体(PAM-Br). 利用水相凝胶渗透色谱(GPC)对 PAM-Br 的相对分子质量和分子量分布进行了表征, 结果表明: 单体浓度、单体与引发剂物质的量之比和反应时间对 PAM-Br 的分子量及其分布有较大的影响, 在较低 AM 单体与引发剂物质的量比条件下, 其聚合过程符合 ATRP 的基本规律. 进而使 PAM-Br 预聚体末端的溴原子与甲基丙烯酸(MAA)进行亲核取代反应, 得到了末端带有不饱和双键的大分子单体(MAA-PAM). 并利用霍夫曼降解制备出了部分胺解的聚乙烯胺(MAA-PVAm)大分子单体, 其结构由傅里叶变换红外(FTIR)和核磁共振仪(NMR)的表征得到了确定. 以得到的大分子单体为反应性分散稳定剂, 与苯乙烯在乙醇/水的混合介质中进行分散共聚反应, 制得了聚苯乙烯接枝 MAA-PVAm (PS-g-PVAm)复合微球, 由扫描电子显微镜(SEM)观察发现: 微球保持规整的球形结构, 粒径分布均一, 有较好的单分散性.

**关键词** ATRP; 亲核取代; 霍夫曼降解; 聚乙烯胺大分子单体; 微球

## Synthesis of Polyvinylamine Macromonomer by Atom Transfer Radical Polymerization and Its Copolymerization

ZHANG, Dan-Dan CHEN, Ming-Qing\* NI, Zhong-Bin LIU, Xiao-Ya

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

**Abstract** Polyacrylamide with a bromine atom end group (PAM-Br) was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) of acrylamide (AM) in water at 70 °C. The molecular weight and molecular weight distribution of the PAM-Br were characterized by aqueous gel permeation chromatography (GPC). It was found that the molecular weight and molecular weight distribution of PAM-Br were affected by changing concentration of AM, ratio of AM monomer to initiator and reaction time. The reaction process contributed to the basic rule of ATRP under a low molar ratio of [AM] : [EPN-Br]=25 : 1. Furthermore, the polyacrylamide macromonomers (MAA-PAM) with vinyl double end groups were successful prepared by the nucleophilic substitution reaction of bromine atom to methacrylic acid (MAA). Then polyvinylamine macromonomers (MAA-PVAm) were obtained by Hofmann degradation reaction of MAA-PAM at 0 °C. The structure of MAA-PVAm was characterized by using FTIR and NMR spectra. The polymeric microspheres were also prepared by dispersion copolymerization of MAA-PVAm macromonomers with styrene using 2,2'-azobisisobutyronitrile as an initiator in ethanol/water mixed solvent. The polymeric microspheres have sphere morphology and uniformity of diameters based on the observation of scanning electron microscopy.

**Keywords** ATRP; nucleophilic substitution; Hofmann degradation; polyvinylamine macromonomer; microsphere

\* E-mail: mqchen@jiangnan.edu.cn

Received January 23, 2008; revised March 20, 2008; accepted May 20, 2008.

国家自然科学基金(No. 20671043)资助项目.

近些年来,人们越来越关注“活性可控聚合”,如原子转移自由基聚合(ATRP)<sup>[1]</sup>、可逆加成-裂解链转移聚合(RAFT)<sup>[2]</sup>和稳定自由基聚合(SFRP)<sup>[3]</sup>等.其中 ATRP 不仅具有自由基聚合反应的一般优点,而且反应条件较为温和、反应过程易于控制、适用单体范围广、聚合方式多样,使人们能够在较为简便的条件下得到相对分子质量可控、分子量分布窄的聚合物,同时可适用于复杂结构聚合物的分子设计与合成.自 ATRP 反应建立以来<sup>[4]</sup>,许多学者研究了不同的引发和催化体系、多种类型的单体,得到了包括嵌段共聚物、接枝共聚物、星形聚合物及超支化聚合物<sup>[5-9]</sup>.目前 ATRP 研究逐步转移到对环境友好的水介质体系,其中丙烯酰胺类单体已成为竞相研究的对象,聚丙烯酰胺(PAM)可应用于石油、选矿、造纸、水处理等行业<sup>[10]</sup>;聚 *N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)具有温敏性,在生物、医药领域得到了广泛应用<sup>[11]</sup>.Jewrajka 等<sup>[12]</sup>以甘油和水为介质,采用 ATRP 聚合,制备得到分子量分布为 1.6~1.7 的丙烯酰胺聚合物.广泛应用于染料、化妆品、造纸、污水处理和现代分离技术等方面的聚乙烯胺(PVAm)虽是一种结构简单的线型聚合物,但不能由乙烯胺直接聚合得到,一般通过聚 *N*-乙烯基乙酰胺的水解和聚丙烯酰胺的霍夫曼降解而成.其中使聚丙烯酰胺进行霍夫曼降解反应是一种比较简单、方便的制备方法,在溶液和颗粒表面进行,可获得较高的胺解率<sup>[13]</sup>.同时线型大分子单体是末端含有能进行化学反应基团(如 OH, COOH, NH<sub>2</sub> 和 C=C 双键)的聚合物,它既具有聚合物的一般物理特性,又具有化学反应性,适用于高分子的结构设计<sup>[14]</sup>,用于制备接枝高分子<sup>[15]</sup>和嵌段高分子<sup>[16]</sup>等,方便地获得支链分子量均一的梳形接枝共聚物<sup>[17]</sup>,在制备具有特异形态的微球方面也得到了应用<sup>[18]</sup>.

本文以水为反应介质,研究丙烯酰胺的 ATRP 过程,通过改变反应条件来获得较低分子量分布的 PAM-Br 预聚体,并通过亲核取代反应制备末端带有双键的大分子单体,使其进行霍夫曼降解反应来制备部分聚乙烯胺大分子单体,进而与苯乙烯进行分散共聚以获得表面具有亲水性胺基、粒径分布均一的接枝共聚物微球,并对相关物性进行表征.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

丙烯酰胺(AM):中国医药集团上海化学试剂公司,三氯甲烷重结晶备用;氯化亚铜:上海振兴试剂厂,先用 10% 的盐酸洗涤后再经甲醇反复洗涤,在氮气保护下烘干; $\alpha$ -溴代丙酸乙酯(EPN-Br)和 2,2'-联吡啶(bpy):分

析纯,中国医药集团上海化学试剂公司,未经处理,可直接使用;1,8-二氮双环[5.4.0]-7-十一烯(DBU):日本东京化成工业株式会社,分析纯,未经处理,可直接使用.甲基丙烯酸(MAA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司,未经处理,可直接使用;苯乙烯(St):分析纯,国药集团化学试剂有限公司,减压蒸馏备用;偶氮二异丁腈(AIBN):日本和光株式会社,无水乙醇中重结晶提纯.傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 2000-104 型),美国 ABB 公司;Agilent 1100 型凝胶色谱仪(GPC),美国惠普公司;核磁共振仪(<sup>1</sup>H NMR, Bruker MSL500 型),英国布鲁克公司.

### 1.2 实验

在高 8 cm, 直径 2 cm 的反应管中进行丙烯酰胺的聚合反应.加入 bpy (0.28 mmol), AM (14 mmol)及去离子水(42 mmol),磁力搅拌使反应物充分混合;重复冷冻-解冻循环三次.持续通高纯氮气 30 min,加入 CuCl (0.14 mmol), $\alpha$ -溴代丙酸乙酯(0.14~0.56 mmol),再通氮气 10 min 后密封,在 70 °C 的油浴中反应到预定时间后取出,冷却.在去离子水中透析数天后(透析膜截留分子量:1000),经冷冻干燥制得 PAM-Br 预聚体.室温搅拌下向 100 mL 圆底烧瓶中依次加入去离子水, PAM-Br 预聚体, MAA 和 DBU(物质的量之比为 1 : 1.1 : 1.2),在 40 °C 油浴中反应 9 h,将圆底烧瓶取出,自然冷却,用相同透析膜透析数天后经冷冻干燥得到 MAA-PAM 大分子单体,收率为 90%.在 100 mL 圆底烧瓶中分别加入一定量的 MAA-PAM 大分子单体、氢氧化钠(NaOH)和次氯酸钠(NaOCl),保持  $n(\text{CONH}_2) : n(\text{NaClO}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 1 : 19$ ,在 0 °C 下反应 12 h 后,取出样品,滴加盐酸中和后用透析膜透析数天(方法同前),经冷冻干燥制得甲基丙烯酸封端的聚乙烯胺大分子单体(MAA-PVAm),收率为 85%.称取 MAA-PVAm 大分子单体 0.01 g,苯乙烯 0.1 g 和 AIBN 0.01 g 于具塞试管中,加入乙醇/水(体积比 7 : 3)的混合溶剂 5 mL,通氮气鼓泡 10 min,密封后将试管置于 60 °C 的恒温水浴振荡器中(振荡频率 160 r/min)反应 24 h,将产物进行纯化处理,冷冻干燥后得白色微球粉末样品.

### 1.3 表征

PAM-Br 预聚体的分子量及分子量分布用 GPC 测定,流动相为 0.1 mol/L 的 NaNO<sub>3</sub> 水溶液,流速 0.5 mL/min. PAM-Br 预聚体的特性粘数按国标 GB12005.1-89 中的一点法测定,用 2 mol/L 的氯化钠溶液将粉状 PAM-Br 预聚体配制成稀溶液,在(30±0.1) °C 下,用乌氏粘度计测出 PAM-Br 预聚体溶液的相对粘度  $\eta_r$  和增比粘度  $\eta_{sp}$ ,求出特性粘数( $\eta$ )后按公式(1)计算 PAM-Br 预

聚体的粘均分子量  $M_\eta$ .

$$M_\eta = 802 \eta^{1.25} \quad (1)$$

微球的形态由扫描电子显微镜(SEM)观察测定, 其样品的制备方法为: 把微球分散液稀释到接近透明, 取一滴放于 SEM 专用铜板上, 在室温下自然干燥后真空干燥 1 h, 通过专用喷金仪用  $\text{OsO}_4$  对干燥微球样品表面进行导电处理.

## 2 结果与讨论

从图 1(a)中可明显看到, 固定  $n(\text{AM}) : n(\text{bpy}) : n(\text{CuCl}) : n(\text{EPN-Br}) = 150 : 2 : 1 : 1$ , 随着体系浓度的增加, AM 的转化率和理论数均分子量  $[M_n(\text{th})]$  先逐步增加, 当单体浓度  $\rho(\text{AM}) = 1 \text{ g/mL}$  时,  $M_n(\text{th})$  达到最大, 然后随着体系浓度的增加又下降. 由于 AM 分子中含有的 N 原子可以在水溶液中形成大量的氢键, 高浓度下, 反应后体系的粘度又明显增大, 导致高分子链末端活性中心和 AM 的扩散运动受到了限制, 难以继续进行加成反应, 因而单体的转化率下降. 由 GPC 实际测得的数均分子量  $[M_n(\text{GPC})]$  与  $M_n(\text{th})$  的变化趋势基本相同, 见图 1(b). 实验中还考察了单体浓度为  $1.4 \text{ g/mL}$  时的反应情况, 由于体系的粘度过大, 因大量的氢键作用使聚合物体系转变为类凝胶, 反应不能很好地进行. 由此可见  $\rho(\text{AM}) = 1 \text{ g/mL}$  是较好的反应条件.

聚合反应体系中单体浓度对形成聚合物的分子量分布有较明显的影响, 从图 1(b)中可看出单体浓度为  $0.6$  和  $0.8 \text{ g/mL}$  时, 分子量分布指数分别为  $1.80$  和  $1.76$ ; 当单体浓度增加到  $1$  和  $1.2 \text{ g/mL}$  时, 分子量分布变窄, 其数值是  $1.58$  和  $1.60$ . 因而确定以单体浓度为  $1 \text{ g/mL}$  来制备 PAM-Br 预聚体.

如图 2(a)所示, 固定  $\rho(\text{AM}) = 1 \text{ g/mL}$ , 改变单体与引发剂物质的量之比, 在相同反应条件下进行聚合反应, 单体的转化率基本不变, 保持在  $55\%$  左右. 可能由于反应后期有部分活性中心失活, 所以转化率很难再增加. 如图 2(b)所示, 随着单体与引发剂物质的量比的增加, PAM-Br 的数均分子量相应增加, 但其分子量分布基本上没有变化, 保持在  $1.60$  左右.

在实验中改变单体与引发剂的物质的量比, 在相同条件下进行聚合反应, 可合成一系列具有不同相对分子质量的 PAM-Br 预聚体.

根据 ATRP 机理, 所得聚合物的理论数均分子质量  $M_n(\text{th})$  可以由下式求得:

$$M_n(\text{th}) = M_n(\text{initiator}) + W_{\text{AM}} \times \text{Conv} / [\text{I}]$$

式中  $M_n(\text{initiator})$  为引发剂的分子质量,  $W_{\text{AM}}$  为单体 AM

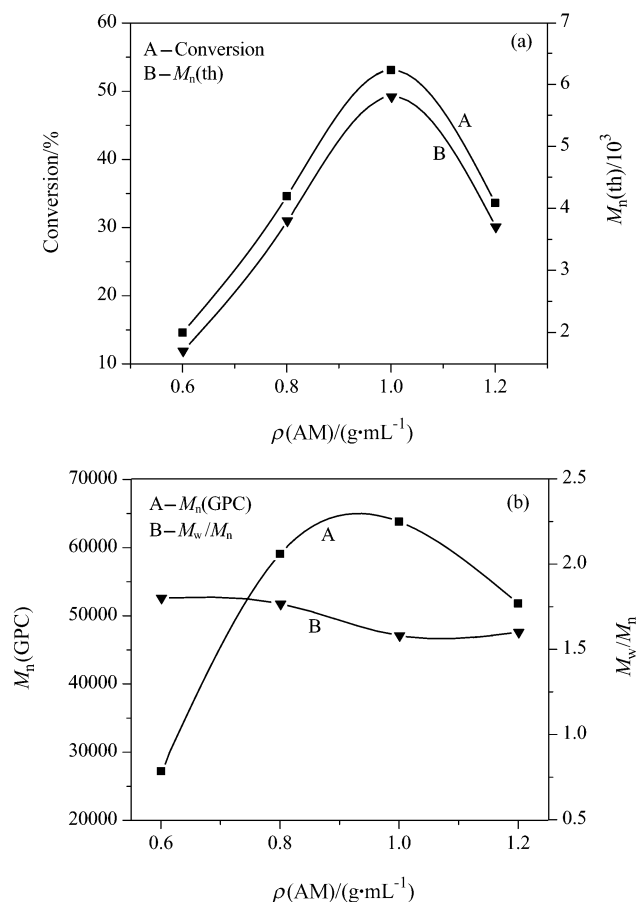


图 1 (a) 单体浓度对 PAM-Br 的转化率和理论分子量的影响及 (b) 单体浓度对 GPC 测得的 PAM-Br 分子量  $M_n(\text{GPC})$  和分子量分布  $M_w/M_n$  的影响

Figure 1 (a) Effect of AM concentration on the conversion and  $M_n(\text{th})$  of PAM-Br, and (b) effect of AM concentration on  $M_n(\text{GPC})$  and  $M_w/M_n$  of PAM-Br

$$n(\text{AM}) : n(\text{bpy}) : n(\text{CuCl}) : n(\text{EPN-Br}) = 150 : 2 : 1 : 1$$

的投料质量(克数),  $[\text{I}]$  为引发剂的物质的量, Conv 为单体的转化率.

由转化率计算得到的理论分子量, 随着时间的增加而增加. 当单体与引发剂物质的量之比为  $100 : 1$  时(表 1), 在反应前 8 h, 有  $54.2\%$  的单体转化为聚合物, 而在反应后 8 h 仅有  $1.3\%$  的单体转化为聚合物, 因而在后续的实验中采用反应时间为 8 h. 由表 1 中的数据同样可以发现, 单体与引发剂比为  $50 : 1$  时的分子量分布比  $100 : 1$  的窄; GPC 测得的分子量比理论分子量大很多, 这可能是 PAM-Br 分子间的氢键作用造成的.

在甘油与水的混合介质中, 以  $\text{CuX}$  为催化剂, 多胺(PMDTA)为配体, 添加  $\text{CuX}_2$  (相当于  $20 \text{ mol}\%$   $\text{CuX}$ ) 和过量碱性卤化物, 在  $130^\circ\text{C}$  下使 AM 进行 ATRP 反应的报道中, 其动力学曲线呈线性, 而不添加时或以 bpy 为配体时, 其  $\ln([M_0]/[M])$  与反应时间则呈非线性关系<sup>[12]</sup>. 本文在  $70^\circ\text{C}$  下以水为介质, 在引发剂、配体和催化剂

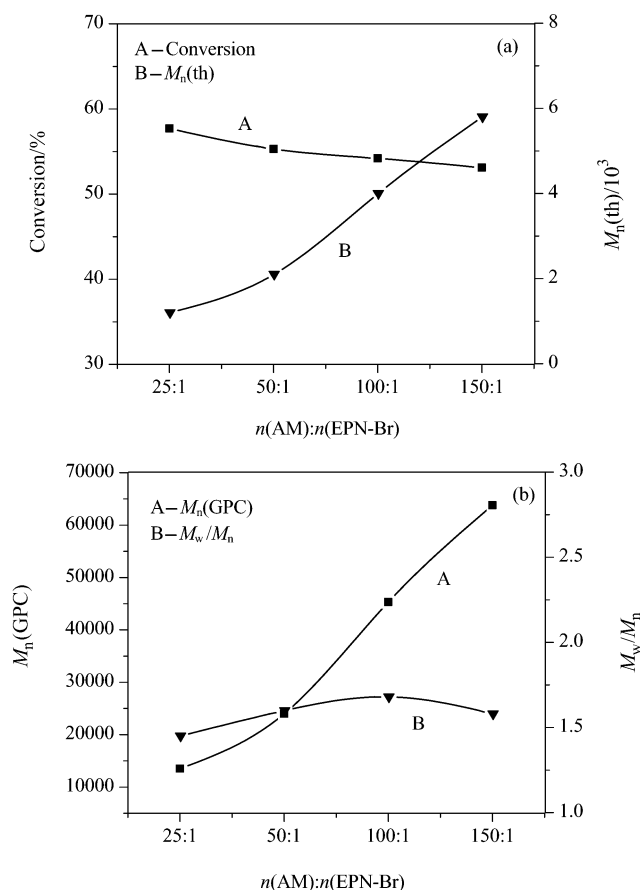


图 2 (a) 单体/引发剂物质的量比与转化率和理论分子量  $M_n(th)$  的关系及 (b) 单体/引发剂物质的量比与  $M_n(GPC)$  和  $M_w/M_n$  的关系

Figure 2 (a) Effect of molar ratio of monomer to initiator on conversion and  $M_n(th)$ , and (b) effect of molar ratio of monomer to initiator on  $M_n(GPC)$  and  $M_w/M_n$   
 $n(bpy) : n(CuCl) : n(EPN-Br) = 2 : 1 : 1$

表 1 不同反应时间下得到的 PAM-Br 预聚体的表征结果<sup>a</sup>

Table 1 Results of obtained PAM-Br precursor under different polymerization time

$n(AM) : n(EPN-Br)$	Time/h	Conv./%	$M_n(th)$	$M_n(GPC)$	$M_w/M_n$	$M_\eta$
100 : 1	2	30.1	2300	25000	1.71	11000
	4	45.9	3400	38470	1.78	17000
	6	51.4	3800	42000	1.62	—
	8	54.2	4000	45300	1.68	—
	16	55.5	4120	—	—	—
50 : 1	1	11.0	570	8000	1.42	—
	2	23.2	1000	11040	1.53	—
	4	40.0	1600	17600	1.55	—
	8	55.3	2140	23970	1.58	—

<sup>a</sup> Conditions: 70 °C oil bath,  $n(bpy) : n(CuCl) : n(EPN-Br) = 2 : 1 : 1$ ,  $\rho(AM) = 1 \text{ g/mL}$ .

三者浓度较高的条件下, AM 聚合反应的链增长速度适

中, 符合一级反应动力学(曲线 A); 而在三者浓度较低时, 反应后期的链增长速率变慢(曲线 B 和 C),  $\ln([M_0]/[M])$  与反应时间的关系偏离一级动力学, 表明该单体的聚合过程可能与体系的黏度有关, 具有复杂性.

如图 3(A)所示, 此聚合反应的速率方程符合一般自由基聚合的速率方程:

$$R_p = -d[M]/dt = k_p[P\bullet][M]$$

令聚合反应的表现聚合速率常数  $k_p^{app} = k_p[P\bullet]$ , 则有:  $-d[M]/dt = k_p^{app}[M]$ .

对上式积分可得:

$$\ln([M_0]/[M]) = k_p^{app} \cdot t$$

根据图 3(A)中的斜率可以计算出相应的表现聚合速率常数  $k_p^{app}$ :

$$k_p^{app} = 2.78 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

根据计算结果, 以 bpy 作配体时单体与引发剂、配位剂和催化剂的物质的量比为 25 : 1 : 2 : 1 时的表现聚合速率常数为  $k_p^{app} = 2.78 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

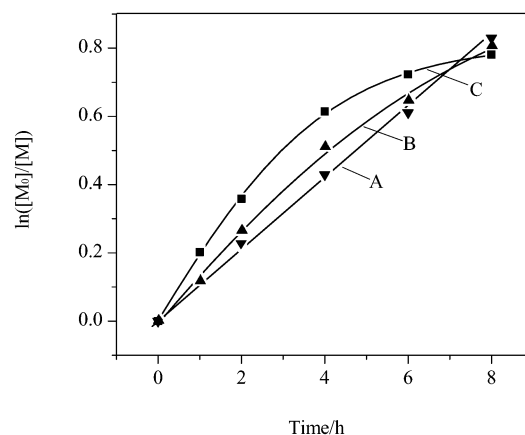


图 3 70 °C 下 ATRP 溶液聚合反应的动力学曲线

Figure 3  $\ln([M_0]/[M])$  vs. time graph of ATRP of acrylamide for Br-based initiating systems at 70 °C

(A)  $n(AM) : n(bpy) : n(CuCl) : n(EPN-Br) = 25 : 2 : 1 : 1$ , (B)  $n(AM) : n(bpy) : n(CuCl) : n(EPN-Br) = 50 : 2 : 1 : 1$ , and (C)  $n(AM) : n(bpy) : n(CuCl) : n(EPN-Br) = 100 : 2 : 1 : 1$

为了精确地分析 MAA-PAM 和 MAA-PVAm 大分子单体的结构, 进行了核磁共振表征, 结果见图 4. 图中 e, g 和 f 为引发剂上的质子峰; c, d 是聚合物重复单元上的质子峰; b 为连接在双键上的甲基质子峰; a 为双键的质子峰, 由于活性胺在重水( $D_2O$ )中不出现质子峰, 故霍

夫曼降解产物(b)的 NMR 谱图与(a)相比无明显的差异. NMR 的表征结果进一步表明, 经亲核取代和霍夫曼降解成功地制得了 MAA-PAM 和 MAA-PVAm 大分子单体. 由各峰的面积可计算出 MAA-PAM 大分子单体的双键导入率为 73%, MAA-PVAm 大分子单体的双键导入率为 65%.

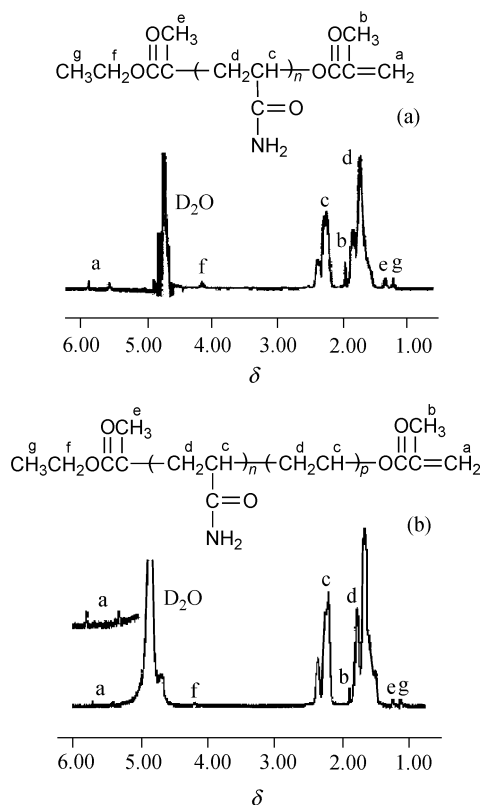


图 4 大分子单体(a) MAA-PAM 及(b) MAA-PVAm 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

Figure 4  $^1\text{H}$  NMR spectra of macromonomers of (a) MAA-PAM and (b) MAA-PVAm

图 5 是 AM 单体, PAM-Br 预聚体, MAA-PAM 大分子单体, MAA-PVAm 大分子单体和 PS-g-PVAm 微球样品的 FTIR 谱图. 对比 PAM-Br 与 MAA-PAM 的谱图发现, 两者主要的出峰位置及峰强度几乎相同, 但 MAA-PAM 于  $1548\text{ cm}^{-1}$  处出现了微小但却十分明显的振动峰, 此峰对应于大分子单体末端导入的  $\text{C}=\text{C}$  双键伸缩振动, 该结果可定性判断由亲核取代反应得到了甲基丙烯酸封端的 MAA-PAM 大分子单体. 对比 MAA-PAM 降解前后的红外谱图, MAA-PVAm 大分子单体在  $1671\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰(羰基)明显变小, 说明大部分酰胺基转变为胺基. 在 PS-g-PVAm 微球的谱图中,  $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属为  $\text{N}-\text{H}$  伸缩振动;  $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{H}$  的吸收峰;  $700\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于单取代苯环的特征吸收, 说明 PS-g-PVAm 微球制备成功.

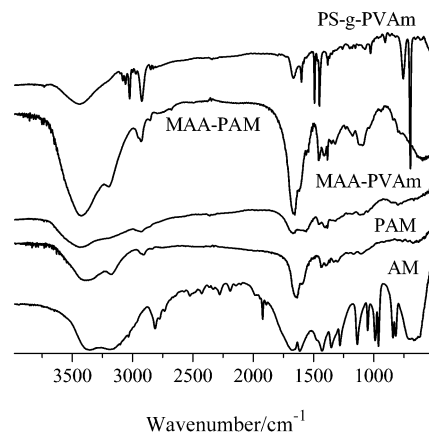


图 5 单体与聚合物的 FTIR 谱图

Figure 5 FTIR spectra of monomer and polymer

图 6 为 PS-g-PVAm 微球的 SEM 照片. 从图中可以明显地看到, 由 MAA-PVAm 大分子单体与苯乙烯在乙醇/水的混合介质中进行分散共聚所得到的高分子微球, 保持规整的球形结构, 微球表面光滑, 粒径分布非常均一, 平均直径均在  $1\text{ }\mu\text{m}$  左右. 为考察 MAA-PVAm 大分子单体的分散稳定作用, 进行了空白实验(空白实验反应条件: 不加 MAA-PVAm 大分子单体, 其他的反应条件都与制备 PS-g-PVAm 微球的一致), 发现在空白条件下, 不能制得高分子微球, 这说明 MAA-PVAm 大分子单体对微球形成和保证微球的稳定性起到非常重要的作用.

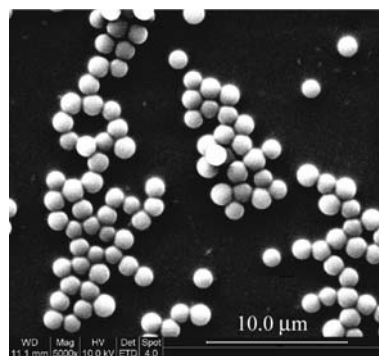


图 6 PS-g-PVAm 微球的 SEM 表征

Figure 6 SEM image of PS-g-PVAm

### 3 结论

随着体系中单体浓度的增加, 聚合物的数均分子量先逐步增加, 当单体浓度  $\rho(\text{AM})=1\text{ g/mL}$  时, 数均分子量达到最大值, 后又逐步下降, 但分子量分布随单体浓度的增加逐渐变窄. 当增加单体与引发剂的比例时, 聚合物的数均分子量逐步增加, 而单体的转化率和分子量分布基本不变. 由亲核取代方法成功制得了甲基丙烯酸

封端的 MAA-PAM 大分子单体, 对其进行霍夫曼降解, 得到了部分降解的 MAA-PVAm 大分子单体, 并由其参与的分散共聚制得了表面光滑、粒径分布均一的 PS-g-PVAm 微球.

## References

- 1 Yu, X.-F.; Zhang, G.; Shi, T.-F. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, 27, 2435 (in Chinese).  
(于喜飞, 张国, 石彤非, 高等学校化学学报, **2006**, 27, 2435.)
- 2 Wang, P.-H.; Li, F.-Y.; Tang, L.-X. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2007**, 23, 36 (in Chinese).  
(王平华, 李凤妍, 唐龙祥, 高分子材料科学与工程, **2007**, 23, 36.)
- 3 Georges, M. K.; Veregin, P. N.; Kazmaier, P. M. *Macromolecules* **1993**, 26, 2987.
- 4 Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
- 5 Hua, M.; Chen, M.-Q.; Liu, X.-Y. *Acta Polym. Sin.* **2004**, (5), 645 (in Chinese).  
(华曼, 陈明清, 刘晓亚, 高分子学报, **2004**, (5), 645.)
- 6 Peng, D.; Zhang, X.-H.; Lu, G.-L.; Feng, C.; Huang, X.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 2144 (in Chinese).  
(彭丹, 张晓环, 陆国林, 冯纯, 黄晓宇, 化学学报, **2007**, 65, 2144.)
- 7 Jiang, X.-L.; Yan, D.-Y.; Liu, W.-L. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, 21, 1613 (in Chinese).  
(蒋序林, 颜德岳, 刘万里, 高等学校化学学报, **2000**, 21, 1613.)
- 8 Hu, H.; Fan, X.-D.; Huang, Y. *Acta Polym. Sin.* **2004**, (6), 805 (in Chinese).  
(胡晖, 范晓东, 黄怡, 高分子学报, **2004**, (6), 805.)
- 9 Gao, C.; Qian, H.; Wang, S.-B. *Acta Polym. Sin.* **2004**, (12), 877 (in Chinese).  
(高超, 钱卉, 王寿柏, 高分子学报, **2004**, (12), 877.)
- 10 Li, G.-H.; Shen, Y.-D.; Li, F.-X. *Petrochem. Technol.* **2007**, 36, 492 (in Chinese).  
(李刚辉, 沈一丁, 李付萱, 石油化工, **2007**, 36, 492.)
- 11 Li, G.-Y.; An, Y.-L.; He, Z.-P.; Ma, R.-J.; Zhang, W.-Q.; Shi, L.-Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, 27, 956 (in Chinese).  
(李桂英, 安英丽, 何振平, 马如江, 张望清, 史林启, 高等学校化学学报, **2006**, 27, 956.)
- 12 Jewrajka, S. K.; Mandal, B. M. *Macromolecules* **2003**, 36, 311.
- 13 Yamamoto, Y.; Sefton, M. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 61, 351.
- 14 Pyun, J.; Matyjaszewski, K. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3436.
- 15 Muehlebach, A.; Franc, O. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 3425.
- 16 Zheng, G. D.; Stover, H. D. H. *Macromolecules* **2002**, 35, 6828.
- 17 Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, 28, 7901.
- 18 Chen, M.-Q.; Liu, X.-Y.; Yang, C.; Akashi, M. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 615 (in Chinese).  
(陈明清, 刘晓亚, 杨成, 明石满, 化学学报, **2004**, 62, 615.)

(A0801231 LI, L. T.; DONG, H. Z.)