

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F297/00

C08F220/18 C08F220/44



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310118312.4

[43] 公开日 2004 年 7 月 28 日

[11] 公开号 CN 1515599A

[22] 申请日 1996. 3. 19
[21] 申请号 200310118312.4
分案原申请号 96193621.5
[30] 优先权
[32] 1995. 3. 31 [33] US [31] 08/414,415
[71] 申请人 K. 马蒂加茨吾斯基
地址 美国宾夕法尼亚州
共同申请人 王锦山
[72] 发明人 K·马蒂加茨吾斯基 王锦山

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 任宗华

权利要求书 11 页 说明书 57 页 附图 18 页

[54] 发明名称 新的（共）聚合物和新的基于原子（或基团）转移自由基聚合的聚合方法

[57] 摘要

一种新的、基于在过渡金属（例如 Cu（I）/Cu（II））之间的氧化还原反应的聚合方法（原子转移自由基聚合，ATRP），提供苯乙烯、（甲基）丙烯酸酯和其它可自由基聚合的单体的“活性”或受控的自由基聚合。使用不同的简单的有机卤化物作为典型的卤原子转移起始物（引发剂），用过渡金属配合物作为典型的卤原子转移促进剂（催化剂），“活性”自由基聚合生成的（共）聚合物有由 $\Delta [M] / [I]$ 预计的数均分子量（高达 $M_n > 10^5$ ）和令人惊讶地窄的分子量分布（ M_w/M_n ），低至 1.15。在 ATRP 中游离自由基中间体的参与由端基分析和聚合的立体化学证明。另外，有不同的拓扑学结构的聚合物（例如嵌段、无规、星形、端基官能和链中官能共聚物 [例如，苯乙烯和（甲基）丙烯酸甲

酯]）已用本方法合成。本发明包括的聚合产物可广泛地用于塑料、弹性体、粘合剂、乳化剂、热塑性弹性体等。

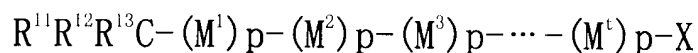
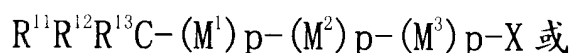
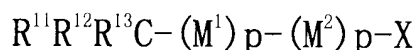
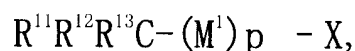
1. 一种聚合物，包含一种或多种可自由基聚合单体，其中该聚合物具有自由基聚合方法制备的材料所具有的由立构规整度和序列分布所定义的立体化学和微结构，其分子量分布小于 2.0，以及每一聚合物链端带有聚合引发剂热稳定残基，该残基在大多数聚合物每一链端无催化剂条件下在低于 150℃ 的温度下不会与聚合物发生热解离，并且有超过两个单体单元的分子量。
2. 权利要求 1 的聚合物，其中所述热稳定残基是官能基团。
3. 权利要求 1 的聚合物，其中对热稳定残基进行改性以用于后续化学反应。
4. 一种嵌段共聚物，包括两或多嵌段的由可自由基聚合的单体获得的单元，其中该嵌段共聚物在一链端具有引发剂残基，而在聚合物另一链端具有选自可自由基转移原子、可自由基转移基团、由常规化学机理在上述可自由基转移原子上形成的基团和由常规化学机理在上述可自由基转移基团上形成的基团中之一。
5. 权利要求 4 的嵌段共聚物，其中所述可自由基聚合单体选自极性和非极性单体。
6. 一种嵌段共聚物，包括至少两个由一或多个可自由基聚合的单体得到单元，其中每一单元基本相似；和共聚物中引发剂残基，以及在每一链端的选自可自由基转移的原子、可自由基转移的基团、由常规化学机理从所述可自由基转移的原子得到的基团和由常规化学机理从所述可自由基转移的基团得到的基团之一。
7. 一种共聚物，包括由可自由基聚合的单体得到的单元，其中通过偶联两

个聚合物链制成该共聚物，使基本上每一聚合物在基本上每一聚合物链端具有引发剂残基。

8. 一种共聚物包含由两或多个可自由基聚合的单体得到的单元，其中该共聚物是无规嵌段共聚物，周期共聚物或序列共聚物，其分子量分布小于2.0，并具有已知的在大多数聚合物每一链端的官能度。
9. 一种共聚物，包含由可自由基聚合的单体得到的和用具有两个以上可自由基转移原子或基团的引发剂制成的单元，其中该共聚物具有由该共聚物中所含的引发剂残基为首的三或多于三个聚合物链，这些中每一聚合物链在聚合物链端具有选自可自由基转移的原子、可自由基转移的基团，由常规化学机理在上述可自由基转移的原子上形成的基团和由常规化学机理在上述可自由基转移的基团上形成的基团之一。
10. 一种共聚物，包含由两或多种可自由基聚合的单体得到的单元，其中该共聚物的组成根据单体的竞聚率和聚合中单体的瞬时浓度在聚合物链由一端到另一端的长度上不断变化。
11. 权利要求1的聚合物，其中所述聚合物选自聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚异戊二烯，在每一聚合物链端具有自由基引发剂的残基，并在每一聚合物链的另一端具有可自由基转移基团。
12. 权利要求4的嵌段共聚物，其中所述嵌段共聚物是聚（苯乙烯-丙烯酸甲酯）或聚（丙烯酸甲酯-苯乙烯）聚合物，在聚合物链端引发位置上有一引发剂分子残基，和在该聚合物链另一端有一可自由基转移的原子或基团。
13. 权利要求10的嵌段共聚物，其中该嵌段共聚物是聚（苯乙烯-丙烯酸酯-苯乙烯）共聚物，在每一聚合物链端具有可自由基转移的原子或基

团。

14. 权利要求 1 的聚合物，其中所述聚合物选自线性、单官能、星型和遥爪聚苯乙烯、线性和星型聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚异戊二烯，其中该聚合物或具有引发剂残基，或具有按常规化学机理由引发剂残基在引发位置得到的基团，并在聚合物链端具有可自由基转移的原子或基团，以及其中该聚合物表现为由自由基聚合反应制备的聚合物的立构规整度及其分子量分布小于 2.0。
15. 权利要求 8 的聚合物，由使苯乙烯和选自丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的单体聚合制备，得到聚合物，其中该聚合物的组成根据单体的竞聚率和单体的瞬时浓度比沿该聚合物以可预定的方式改变。
16. 权利要求 10 的聚合物，由使苯乙烯和选自丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的单体聚合制备，得到聚合物，其中该聚合物的组成根据单体的竞聚率和单体的瞬时浓度比沿该聚合物以可预定的方式改变。
17. 一种下式的共聚物，具有自由基聚合方法制备的聚合物的由立构规整度和序列分布所定义的立体化学和微结构，其分子量分布小于 2.0 并有可计算的数均分子量：



其中，X 选自 Cl、Br、I、OR¹⁰、SR¹⁴、SeR¹⁴、O-N(R¹⁴)₂、S-C(=S)N(R¹⁴)₂、H、OH、N₃、NH₂、COOH 和 CONH₂ 以及由常规化学方法可由其产生的基团，

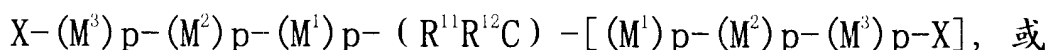
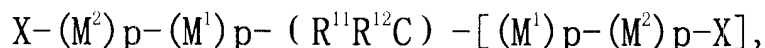
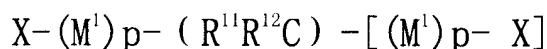
其中 R^{10} 是 1-20 个碳原子的烷基, 其中每个氢原子可独立地被卤素取代, R^{14} 是芳基或直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基, 当 $N(R^{14})_2$ 存在时, 两个 R^{14} 基可结合形成一个 5-或 6-节杂环,

R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 分别独立选自 H、卤原子、 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_8 环烷基、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ 、 $COCl$ 、 OH 、 CN 、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炔基环氧乙烷基、缩水甘油基、芳基、杂环基、芳烷基、芳烯基、1 至所有的氢原子被卤原子取代的 C_1-C_6 烷基和被 1-3 个选自 C_1-C_4 烷氧基、芳基、杂环基、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ 、环氧乙烷基和缩水甘油基的取代基取代的 C_1-C_6 烷基; 其中 Y 是 NR^8 , S 或 O ;

其中 R^5 是 1-20 个碳原子的烷基、1-20 个碳原子的烷氧基、芳氧基或杂环氧基; R^6 和 R^7 独立地是 H 或 1-20 个碳原子的烷基, 或 R^6 和 R^7 可以结合在一起形成 2-5 个碳原子的亚烷基, 从而形成一个 3-6 节环; 而使 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中不超过两个是 H, 和 R^8 是 H、直链或支链 C_1-C_{20} 烷基或芳基, 和

M^1 、 M^2 、 M^3 、…直到 M^t 形成一聚合物链并分别是经选择的、自由基可聚合的单体, 使在相邻嵌段中的单体不同, 每一单体的 p 经独立地选择使每个嵌段的数均分子量多达 250000g/mol, 以及 t 是大于 3 的整数;

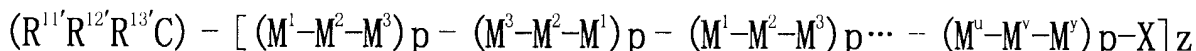
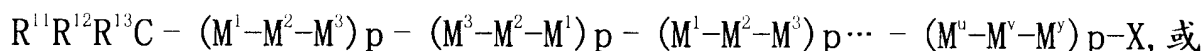
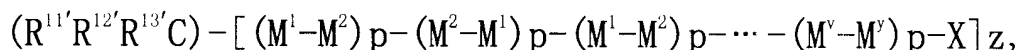
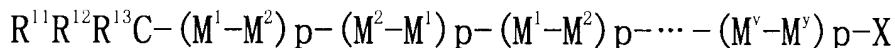
下式共聚物:



其中, R^{11} 、 R^{12} 、 X 、 M^1 、 M^2 、 M^3 、…直到 M^t 、 t 和 p 如上文定义; 条件是

方括号中的聚合物链代替原 R^{11} 上的原 X 基；

下式的共聚物：

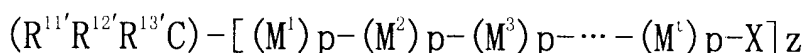
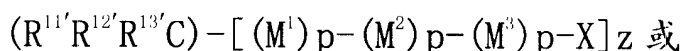
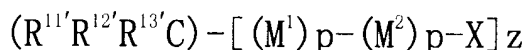
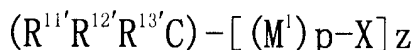


其中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 X 如上文定义， $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 和 $R^{13'}$ 与 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同，其中 z 是 2-6，条件是结合的 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 和 $R^{13'}$ 含 1-5 个与其相连的方括号中的聚合物链和 C 仅有与其相连的方括号中的聚合物链之一，

M^1 、 M^2 和 M^3 是不同的可自由基（共）聚合的单体， M^1 是 M^1 或 M^2 或 M^3 之一， M^v 是 M^1 或 M^2 或 M^3 中另一个， M^v 是第三（共聚）单体，和 z 是 2-6，

每一单体的 p 经独立选择使共聚物的数均分子量为多达 1000000g/mol；和包含四种或更多共聚单体的拓扑结构的（共）聚合物，

下式的共聚物：



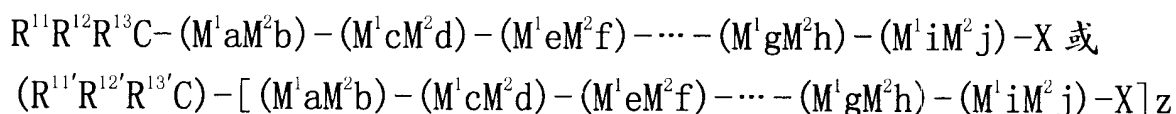
其中 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 和 $R^{13'}$ 与 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同，条件是结合的 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 和 $R^{13'}$

含 1-5 个与其相连的方括号中的聚合物链和 C 仅有与其相连的方括号的聚合物链之一, X 如上文定义;

M^1 、 M^2 、 M^3 、 $\dots M^t$ 、p 和 t 如上文定义; 和

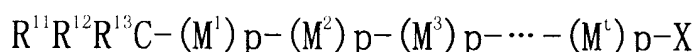
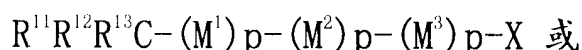
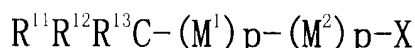
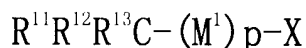
z 为 3-6; 和包含上述组成的嵌段或接枝的共聚物,

下式的共聚物:



其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 如上文定义, M^1 和 M^2 是不同的可自由基聚合形成一聚合物链的单体, z 是 2-6 其中 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 与 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 相同, 条件是: 结合的 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 含 1-5 个与其相连的方括号中的聚合物链和 C 仅有与其相连的方括号中的聚合物链之一, a、b、c、d、e、f $\dots$ 直到 i 和 j 是独立选择的非负数, 使 $a+b=c+d=100$, 任意或所有的 $(e+f)$ 、 $(g+h)$ 和 $(i+j)=100$ 或 0, 其中 a:b 为 100:0-0:100, c:d 为 95:5-5:95, 从而 $c < a$ 和 $d > b$, 当适用时, e:f 为 90:10-10:90, 从而 $e < c$ 和 $f > d$, 在连续的嵌段中第一单体对第二单体摩尔比范围的终点可递减或累加 5, 从而 e:f 为 5:95-95:5, 从而 $e \neq c$ 和 $f \neq d$, i:j 为 0:100-100:0, 从而 $i \neq e$ 和 $j \neq f$ 。

18. 权利要求 17 的共聚物, 有下式:



其中, X 选自 Cl、Br、I、OR¹⁰、SR¹⁴、SeR¹⁴、O-N(R¹⁴)₂、S-C(=S)N(R¹⁴)₂、H、OH、N₃、NH₂、COOH 和 CONH₂ 或其衍生的基团;

其中 R¹⁰ 是 1-20 个碳原子的烷基, 其中每个氢原子可独立地被卤素取代, R¹⁴ 是芳基或直链或支链的 C₁-C₂₀ 烷基, 当 N(R¹⁴)₂ 存在时, 两个 R¹⁴ 基可结合形成一个 5-或 6-节杂环,

R¹¹、R¹² 和 R¹³ 分别独立选自 H、卤原子、C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₈ 环烷基、C(=Y)R⁵、C(=Y)NR⁶R⁷、COCl、OH、CN、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基环氧乙烷基、缩水甘油基、芳基、杂环基、芳烷基、芳烯基、1 至所有的氢原子被卤原子取代的 C₁-C₆ 烷基和被 1-3 个选自 C₁-C₄ 烷氧基、芳基、杂环基、C(=Y)R⁵、C(=Y)NR⁶R⁷、环氧乙烷基和缩水甘油基的取代基取代的 C₁-C₆ 烷基, 其中

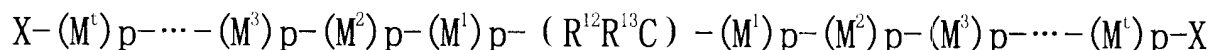
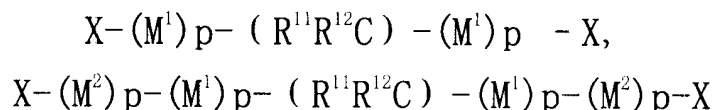
Y 是 NR⁸、S 或 O,

R⁵ 是 1-20 个碳原子的烷基或芳基、1-20 个碳原子的烷氧基、芳氧基或杂环氧基; R⁶ 和 R⁷ 独立地是 H 或 1-20 个碳原子的烷基, 或 R⁶ 和 R⁷ 可以结合在一起形成 2-5 个碳原子的亚烷基, 从而形成一个 3-6 节环; 因此, R¹¹、R¹² 和 R¹³ 中不超过两个是 H, 和

R⁸ 是 H、直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基或芳基,

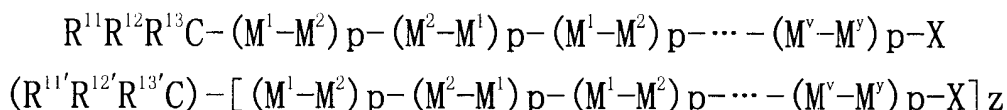
M¹、M²、M³、… 直到 M^t 分别是经选择的、自由基可聚合的单体, 使在相邻嵌段中的单体不同, 每一单体的 p 经独立地选择使每个嵌段的数均分子量为 1000~250000g/mol, 及 t 为大于 3 的整数。

19. 权利要求 17 的聚合物, 有下式:



其中, R^{11} 、 R^{12} 、 X 、 M^1 、 M^2 、 M^3 、…直到 M^t 、 t 和 p 如上面所定义, 条件是方括号中的聚合物链代替原 R^{11} 上的原 X 基。

20. 权利要求 17 的聚合物, 有下式:



$(R^{11}R^{12}R^{13}C)-(M^1-M^2-M^3)p-(M^3-M^2-M^1)p-(M^1-M^2-M^3)p-\cdots-(M^u-M^v-M^y)p-X$, 或

$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-[(M^1-M^2-M^3)p-(M^3-M^2-M^1)p-(M^1-M^2-M^3)p-\cdots-(M^u-M^v-M^y)p-X]z$

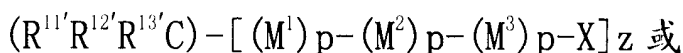
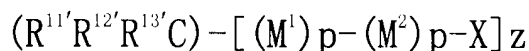
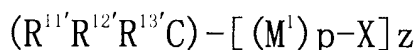
其中, z 是 2-6, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 X 如上文所定义,

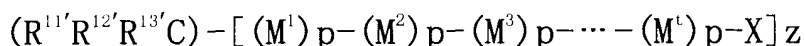
其中 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 和 $R^{13'}$ 与 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同, 条件是: 结合的 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 和 $R^{13'}$ 含 1-5 个与其相连的方括号中的聚合物链和 C 仅有与其相连的方括号中的聚合物链之一,

M^1 、 M^2 和 M^3 是不同的可自由基聚合或共聚合的单体, M^u 是 M^1 、 M^2 或 M^3 之一, M^v 是 M^1 、 M^2 或 M^3 中另一个, M^y 是第三 (共聚) 单体, 和

每一单体的 p 经独立选择使共聚物的数均分子量为 1000-1000000g/mol, 和包含四种或更多共聚单体的拓扑结构 (共) 聚合物。

21. 权利要求 17 的聚合物, 有下式:



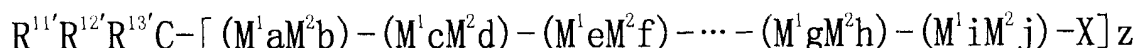


其中 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 和 $R^{13'}$ 与 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同，如上面所定义，条件是：结合的 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 和 $R^{13'}$ 含 2-5 个与其相连的方括号中的聚合物链和 C 仅有与其相连的方括号中的聚合物链之一，X 如上文定义；

M^1 、 M^2 、 M^3 、 $\cdots M^t$ 如上文定义；和

z 为 3-6，以及包括上述组分的嵌段和接枝的共聚物。

22. 权利要求 17 的共聚物，具有下式：

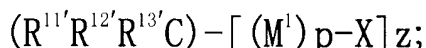
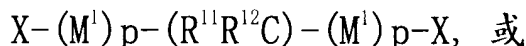
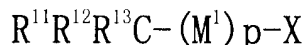


其中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 X 如上面所定义， M^1 和 M^2 是不同的可自由基聚合成为一聚合物链的单体，条件是结合的 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ 含 1-5 个与其相连的方括号中的聚合物链和 C 仅有与其相连的方括号中的聚合物链之一，a、b、c、d、e、f $\cdots$ 直到 i 和 j 是独立选择的非负数，使 $a+b=c+d=100$ ，任意或所有的 $(e+f)$ 、 $(g+h)$ 和 $(i+j)=100$ 或 0，其中 a:b 为 100:0-0:100，c:d 为 95:5-5:95，从而 $c < a$ 和 $d > b$ ，和其中 $e \neq 0$ ， $f \neq 0$ ，e:f 为 90:10-10:90，从而 $e < c$ 和 $f > d$ ，在连续的嵌段中第一单体对第二单体摩尔比范围的终点可递减或累加 5，从而 e:f 为 5:95-95:5，从而 $e \neq c$ 和 $f \neq d$ ，i:j 为 0:100-100:0，从而 $i \neq e$ 和 $j \neq f$ ，以及 z 是 2-6。

23. 一种接枝或梳型共聚物，其中主链聚合物或接枝共聚物中一种或两者是由可自由基聚合的单体制备的具有预定分子量和控制分子量分布的共聚物。

24. 由自由基聚合方法制备的树枝状高支化共聚物。

25. 下式的聚合物:



其中, M^1 是可自由基聚合的单体, X 选自 Cl 、 Br 、 I 、 OR^{10} 、 SR^{14} 、 $O-N(R^{14})_2$ 、 $S-C(=S)N(R^{14})_2$ 、 H 、 OH 、 N_3 、 NH_2 、 $COOH$ 和 $CONH_2$,

其中 R^{10} 是 1-20 个碳原子的烷基或芳基, 其中每个氢原子可独立地被卤素取代, R^{14} 是芳基或直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基, 当 $N(R^{14})_2$ 存在时, 两个 R^{14} 基可结合形成一个 5-或 6-节杂环,

R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 分别独立选自 H 、卤原子、 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_8 环烷基、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ 、 $COCl$ 、 OH 、 CN 、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炔基环氧乙烷基、缩水甘油基、芳基、杂环基、芳烷基、芳烯基、1 至所有的氢原子被卤原子取代的 C_1-C_6 烷基和被 1-3 个选自 C_1-C_4 烷氧基、芳基、杂环基、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ 、环氧乙烷基和缩水甘油基的取代基取代的 C_1-C_6 烷基;

其中 Y 是 NR^8 、 S 或 O ;

R^8 是 H 、直链或支链 C_1-C_{20} 烷基或芳基;

其中每一 p 是独立选择的整数, 以使聚合物的数均分子量达 1000000g/mol;

其中 R^5 是芳基、1-20 个碳原子的烷基、1-20 个碳原子的烷氧基、芳氧基或杂环氧基; R^6 和 R^7 独立地是 H 或 1-20 个碳原子的烷基, 或 R^6 和 R^7 可以结合在一起形成 2-5 个碳原子的亚烷基, 从而形成一个 3-6 节环;

而使 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中不超过两个是 H , 和 Z 是 3-6, 以及

该聚合物具有自由基聚合的物质的立体化学特征, 并且分子量分布小于 2.0.

26. 权利要求 1 的聚合物, 其中所述聚合物是选自聚苯乙烯、聚丙烯酸丁酯、聚异戊二烯、聚甲基丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯的聚合物。

-
27. 权利要求 1 的聚合物, 其中所述聚合物是包括构成聚合物疏油性的单体的抗溶剂性 ABA 嵌段共聚物。
28. 权利要求 27 的聚合物, 其中所述单体选自(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯腈单体。
29. 权利要求 1 的聚合物, 其中所述聚合物是包括构成该聚合物疏油性的单体的 ABA 无规共聚物。
30. 权利要求 29 的聚合物, 其中所述单体单元选自(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯腈单体。
31. 权利要求 1 的共聚合物, 其中所述聚合物的分子量分布小于 1.5。
32. 权利要求 8 的共聚合物, 其中所述聚合物的分子量分布小于 1.5。

新的（共）聚合物和新的基于原子（或基团）
转移自由基聚合的聚合方法

本申请是申请日为 1996 年 3 月 19 日、发明名称为“新的（共）聚合物和新的基于原子（或基团）转移自由基聚合的聚合方法”的中国专利申请 CN96193621.5 的分案申请。

本发明涉及新的（共）聚合物和新的基于金属中介原子或基团转移聚合的自由基聚合方法（“原子转移自由基聚合”）。

活性聚合表现出制备多种(a multitude of)聚合物唯一的可能，这些聚合物通过在分子尺寸、多分散性、拓扑结构、成分、官能作用和微观结构上做出明确定义。在过去的 40 年里，已开发了许多基于阴离子、阳离子和许多其它类型的引发剂的活性体系（见 O. W. Webster, 科学 (Science), 251, 887 (1991)）。

但是，与其它活性系统比较，在本发明之前，活性自由基聚合不能满足要求。用以前的自由基聚合很难控制分子量和多分散性得到具有所需要的结构的高均一性的产品。

另一方面，自由基聚合有适于聚合范围很广的工业用的重要单体的优点，这些单体中许多都不能用其它的聚合方法聚合。此外，用自由基聚合比用其它聚合方法（例如，离子聚合）更容易制备无规共聚物。某些嵌段共聚物不能用其它聚合方法制备。更进一步，与其它聚合方法形成对照，自由基聚合方法可在本体、溶液、悬浮液或乳液中进行。

因此，特别需要一种自由基聚合方法用于制备具有预定分子量、分子量分布窄（低“多分散性”）、多种拓扑结构和控制的均一结构的（共）聚合物。

已描述了三种在“活性”自由基方法中制备控制的聚合物的解决方法 (Greszta 等人, 大分子 (Macromolecules), 27, 638 (1994))。第一种解决方法涉及生长自由基与捕获自由基可逆地反应形成共价键合体的情况。第二种解决方法涉及生长自由基可逆地与共价键合体反应生成长效自由基的情况。第三种解决方法涉及生长自由基参与生成相同类型自由基的降解转移反应的情况。

有一些关于活性/控制的自由基聚合的专利和文章。通过“活性”自由基聚合获得的一些良好控制的聚合物是用预先形成的烷氧基胺制备的或就地生成的(美国专利US 4,581,429; Georges 等人, 大分子(Macromolecules), 26, 2987 (1993))。已用一种含钴配合物制备“活性”聚丙烯酸酯(Wayland, B. B., Pszmik, G., Mukerjee, S. L., Fryd, M. 美国化学会志(J. Am. Chem. Soc.), 116, 7943 (1994))。可用 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$: Bpy: TEMPO 引发体系制备一种“活性”聚乙酸乙烯酯(Mardare 等人, 大分子(Macromolecules), 27, 645 (1994))。已用基于过氧化苯甲酰和乙酸铬的引发体系进行甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯的控制的自由基聚合(Lee 等人, 化学会志法拉第学会会刊(J. Chem. Soc. Trans. Faraday Soc. 1), 74, 1726 (1978); Mardare 等人, 聚合物制备(Polym. Prep.) (ACS), 36(1) (1995))。

但是, 这些“活性”聚合体系中没有一个包括基于有过渡金属化合物参与的氧化还原反应的原子转移方法。

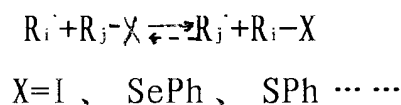
一篇文献报道了基于 $\text{Ni}(0)$ 和苯甲酰卤的氧化还原引发体系。但是, 得到了非常宽的双峰的分子量分布, 并且基于使用的苯甲酰卤的引发剂的效率 $<1\%$ (T. Otsu, T. Tashinori, M. Yoshioka, 化学快讯(Chem. Express) 1990, 5(10), 801)。

另一篇文献报道了 CCl_4 引发的、在 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 存在下的甲基丙烯酸甲酯的聚合。但是, 不加入作为活化剂的甲基铝-双-(2,6-二-叔丁基苯酚盐)就不发生反应(见 M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, 大分子(Macromolecules), 28, 1721 (1995))。该体系与以前开发的氧化还原引发剂类似(Bamford, 综合聚合物科学(Comprehensive Polymer Science) (First Supplement), Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, vol. 3, p. 123), 其中, 通过在(1) RCHX_2 或 RCX_3 (其中 $\text{X}=\text{Br}$ 、 Cl) 和(2) $\text{Ni}(0)$ 和其它过渡金属之间的氧化还原反应产生少量引发自由基。与增长相对照, 引发自由基由氧化的 Ni 可逆性失活非常缓慢, 其结果导致引发剂效率很低, 并且产生很宽的双峰的分子量分布。

原子转移自由基加成(ATRA)是已知的方法, 用于在有机合成中碳-碳

键的形成。(回顾在有机合成中的原子转移方法,参见(a)Curran, D. P. 合成(Synthesis), 1988, 489; (b)Curran, D. P. 合成与生物学中的自由基(Free Radicals in Synthesis and Biology), Minisci, F., ed., Kluwer: Dordrecht, 1989, p. 37; 和(c)Curran, D. P. 综合有机合成(Comprehensive Organic Synthesis), Trost, B.M., Fleming, I., eds., Pergamon: Oxford, 1991, Vol. 4, p. 715)。在非常宽的 ATRA 类中,已有两种原子转移方法被大大发展。其中之一是原子夺取反应或均裂取代(见(a)Curran 等人, 美国化学会志(J. Org. Chem.), 1989, 54, 3140; 和(b)Curran 等人, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 4279), 参见下面的反应过程 1, 其中一个一价原子(通常为卤原子)或基团(诸如 SPh 或 SePh)从中性分子被转变成一个自由基, 形成一个新的 σ -键和一个新的自由基。

反应过程 1:



在这方面,发现碘原子和 SePh 基的作用特别好,这是因为有非常弱的 C-I 和 C-SePh 键朝向反应性的自由基(Curran 等人,有机化学杂志(J. Org. Chem.)和美国化学会志(J. Am. Chem. Soc.), supra)。在更早的工作中,本发明人已发现烷基碘可在自由基聚合中引发退化的转移过程,从而对一些烯烃进行控制的自由基聚合。这与下面的事实一致,即,烷基碘是极好的碘原子提供者,这些碘原子可在引发阶段进行快的、可逆的转移,在增长阶段进行退化的转移(见 Gaynor 等人,聚合物制备(Polym. Prep.) (美国化学会,聚合物化学分会 Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.), 1995, 36(1), 467; Wang 等人,聚合物制备(Polym. Prep.) (美国化学会,聚合物化学分会 Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.), 1995, 36(1), 465)。

另一原子转移方法用过渡金属形式促进(见(a)Bellus, D., 纯化学和应用化学(Pure & Appl. Chem.) 1985, 57, 1827; (b)Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyana, M.; Itoh, K. 有机化学杂

志 (*J. Org. Chem.*) 1993, 58, 464; (c) Udding, J. H.; Tuijp, K. J. M.; van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. N. 有机化学杂志 (*J. Org. Chem.*) 1994, 59, 1993; (c) Seijas 等人, 四面体 (*Tetrahedron*), 1992, 48(9), 1637; (d) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K. 有机化学杂志 (*J. Org. Chem.*) 1992, 57, 1682; (e) Hayes, T. K.; Villani, R.; Weinreb, S. M. 美国化学会志 (*J. Am. Chem. Soc.*) 1988, 110, 5533; (f) Hirao 等人, *Syn. Lett.*, 1990, 217; 和 (g) Hirao 等人, 合成有机化学杂志 (*J. Synth. Org. Chem.*) (Japan), 1994, 52(3), 197; (h) Iqbal, J.; Bhatia, B.; Nayyar, N. K. 化学周刊 (*Chem. Rev.*), 94, 519 (1994))。在这些反应中, 催化剂量的过渡金属化合物在氧化还原过程中作为卤原子的载体, 参见图 1。

起初, 过渡金属形式 M_i^n 从有机卤化物 $R-X$ 夺取卤原子 X 形成被氧化的形式 $M_i^{n+1}X$ 和碳中心自由基 $R\cdot$ 。在随后的步骤中, 自由基 $R\cdot$ 与烯烃 M 反应形成中间自由基 $R-M\cdot$ 形式。在 $M_i^{n+1}X$ 和 $R-M\cdot$ 之间的反应生成目标产物 $R-M-X$ 和再生还原的过渡金属形式 M_i^n , M_i^n 再与 $R-X$ 反应并促进新的氧化还原过程。

以极好的产率 (经常 >90%) 制备目标产物 $R-M-X$ 的过渡金属催化的原子转移反应的高效可表明基于 M_i^n/M_i^{n+1} 循环的氧化还原过程的存在可有效地与双分子终止反应竞争自由基 (见 Curran, 合成 (*Synthesis*), 合成与生物学中的自由基 (*Free Radicals in Synthesis and Biology*) 和综合有机合成 (*Comprehensive Organic Synthesis*), *supra*)。

通过自由基聚合制备的聚合物的分子量和多分散性 (分子量分布) 很难控制。因此, 经常很难得到高均一性的和明确给定的产品。在具体化应用中, 自由基聚合过程也经常很难被控制到确定的、必要的程度, 诸如在端基官能聚合物、嵌段共聚物、星形 (共) 聚合物等的制备中。另外, 尽管已经报道了一些用于“活性”/控制聚合的引发体系, 但还没有发现用于“活性”/控制聚合的一般途径或方法。

因此, 特别需要一种自由基聚合方法, 用来制备具有预定分子量并且分子量分布窄 (低“多分散性”) 的 (共) 聚合物。还特别需要一种自由基聚合方法, 有足够的挠性用以制备多种产品, 但可以被控制到必要的程度

以制备有控制的结构的高均一性的产品（即，可控制的拓扑结构、成分、立构规整性等），这类产品中许多适用于高度专一的应用（诸如热塑性弹性体、用于聚氨酯、聚酯和聚酰胺的链增长的端基官能聚合物、用于聚合物共混物的分散剂等）。

因此，本发明的一个目的是提供一种新的方法，用于基于原子转移自由基聚合（ATRP）的烯烃自由基聚合，该方法能高度控制整个聚合过程。

本发明的另一个目的是提供一种新的方法，用于基于原子转移自由基聚合（ATRP）的烯烃自由基聚合，该方法能生产更均一、更可高度控制的产品（该产品目前只能用活性离子聚合方法获得）。

本发明的再一个目的是提供一种许多新的（共）聚合物，这些聚合物与用常规自由基聚合获得的聚合物相比具有更均一的性质。

通过下列优选实施方案的详细描述将容易地理解本发明的这些和其它目的，本发明的目的已通过新的原子（或基团）自由基转移聚合方法分别予以说明，该新方法包括下列步骤：

在一种具有可自由基转移原子或基团的引发剂、一种过渡金属化合物和一种配体存在下，聚合一种或多种可自由基聚合的单体，形成一种（共）聚合物，过渡金属化合物具有式 $M_L^{m+}X'_n$ ，配体是任何含 N-、O-、P-或 S-的可以 σ -键与过渡金属配位的化合物或任何可在 π -键与过渡金属配位的含碳化合物，从而不形成在过渡金属和生长聚合物自由基之间的直接（即，共价）键，和

分离形成的（共）聚合物；

本发明的目的也部分地通过用原子（或基团）自由基转移聚合制备的新的（共）聚合物说明。

图 1 表示原子转移方法，其中催化剂量的过渡金属催化剂在氧化还原过程中作为卤原子的载体；

图 2 表示基于原子转移自由基加成的顺序的“活性”/控制的自由基聚合路线；

图 3 是丙烯酸甲酯（“MA”）在 130 °C、在 $Cu(I)Cl$ （1 当量）和二吡啶（Bpy；3 当量）存在下、用 1-苯基乙基氯引发的本体聚合的动力学曲线图；

图 4 是表示实验分子量 $M_{n, SEC}$ 随单体转化而增长的曲线图;

图 5 是表示实验分子量 $M_{n, SEC}$ 与理论分子量 $M_{n, th}$ 的对照和作为单体转化率的函数对多分散性 M_w/M_n 做曲线图;

图 6 表示在 130 °C、使用不同的单体/引发剂摩尔比和固定的配体/催化剂/引发剂摩尔比 3/1/1 进行 MA 的一系列本体 ATRP 的实验分子量 $M_{n, SEC}$ 与理论分子量 $M_{n, th}$ 的相互关系;

图 7A 和 7B 表示在 130 °C、使用 2-氯丙腈作为引发剂、在 1 摩尔当量的 CuCl 和 3 摩尔当量 Bpy 存在下制备的 PSt 的 ^1H NMR 光谱;

图 8A 和 8B 比较了 C=O 基团和在 100 °C、用 2-溴异丁酸甲酯 (“2-MiBBr”)、CuBr 和 Bpy 以 1/1/3 摩尔比制备的 PMMA 的季碳原子的 ^{13}C NMR 光谱 (图 8A), C=O 基团和用典型的自由基引发剂 AIBN 制备的 PMMA 的季碳原子的 ^{13}C NMR 光谱 (图 8B);

图 9 表示用 1/1/3 1-PEC1/CuCl/Bpy 引发剂体系、在相同的实验条件下 (在本体中, 在 130 °C) 三种典型单体 (苯乙烯, “St”, 丙烯酸甲酯, “MA”, 甲基丙烯酸甲酯, “MMA”) 的 ATRP 的动力学曲线;

图 10 和 11 是比较当 $X=X'=Cl$ (“Cl ATRP”; 图 10) 时和当 $X=X'=Br$ (“Br ATRP”; 图 11) 时实验分子量 $M_{n, SEC}$ 与理论分子量 $M_{n, th}$ 和作为单体转化率的函数对多分散性 M_w/M_n 做曲线图;

图 12A-C 表示在本体中、在 130 °C St ATRP 的 $\ln(k_p^{app})$ 对 $\ln([1-PEC1]_0)$ 、 $\ln(k_p^{app})$ 对 $\ln([CuCl]_0)$ 和 $\ln(k_p^{app})$ 对 $\ln([Bpy]_0)$ 曲线图;

图 13A-C 是表示 $[CuCl]_0$ 在本体中、在 130 °C St ATRP 对于引发剂效率和分子量分布的效果的曲线图;

图 14A-B 是说明 MA ATRP 的相似结果的曲线图;

图 15 是表示所有双电子变化的路线图, 其中 $Cu(I)Cl$ 将一个碳-卤键裂化生成一个 $Cu(III)$ 形式, 随后通过插入烯烃形成碳-铜(III) σ -键和卤原子配体转移 (还原消除反应);

图 16 表示推想的插入过程;

图 17 表示推想的涉及金属配位的自由基的过程;

图 18A 和 18B 表示通过一种有机卤化物与过渡金属化合物反应生成游离自由基的涉及卤原子转移 (图 18A) 或外层电子转移 (图 18B) 的两种不

同的机理。

如图2所示,本发明概念化的是如果(1)从一个 ATRA 反应生成的有机卤化物 $R-M_i-X$ 对过渡金属 M_i^n 有足够的活性和(2)烯烃单体过量,就可发生大量的或一系列的原子转移自由基加成(即,可能的“活性”/控制的自由基聚合)。

同样对于 ATRA, 本发明人已定义这种新类型的自由基聚合为“原子(或基团)转移自由基聚合”(或“ATRP”), 其描述了(1)原子或基团的转移途径和(2)一种自由基中间体的复杂情况。

活性/控制的聚合(即,当诸如转移和终止反应的链断裂反应基本上不存在时)可控制不同的大分子结构的参数,诸如分子量、分子量分布和端基官能性质。也能制备不同的共聚物,包括嵌段和星形共聚物。活性/控制的自由基聚合要求自由基的低稳定浓度,与不同的固定形式平衡。

本发明描述了产生活性/控制的自由基聚合的新引发体系的应用。新引发体系基于在不同的过渡金属化合物和一种引发剂之间的氧化还原反应中可逆地生成生长自由基,引发剂的例子是(但不限于)烷基卤化物、芳烷基卤化物或卤烷基酯。使用1-苯基乙基氯(1-PECI)作为典型的引发剂、CuCl 作为典型的催化剂和联吡啶(Bpy)作为典型的配体,苯乙烯在130℃的“活性”自由基本体聚合提供了最高为 $M_n \approx 10^5$ 的预定分子量和窄的分子量分布($M_w/M_n < 1.5$)。

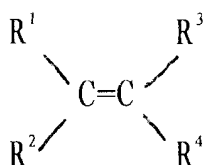
本发明的关键因素是在以低稳定浓度(在 $10^{-9} \text{ mol/L} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$ 范围,优选 $10^{-8} \text{ mol/L} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$)存在的生长自由基和以高浓度(一般在 $10^{-4} \text{ mol/L} \sim 1 \text{ mol/L}$ 范围,优选 $10^{-2} \text{ mol/L} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$)存在的固定的链之间,达到迅速的交换。可描述为引发剂/催化剂/配体体系与单体“匹配”,从而达到这些浓度范围。

尽管这些浓度范围对于进行聚合并不极为重要,但如果超过这些浓度范围,可能产生某些不利后果。例如,如果生长自由基的浓度超过 10^{-6} mol/L , 在反应中会有过多的活性形式,会使副反应的速率不希望地提高(例如,自由基-自由基终止、自由基从与不同于催化体系的物种(species)中分离,等等)。如果生长自由基的浓度小于 10^{-9} mol/L , 速率会是不希望地缓慢。

类似地, 如果固定链的浓度小于 10^{-4} mol/L, 产品聚合物的分子量会惊人地提高, 从而导致可能的失去对产品多分散性的控制。另一方面, 如果固定物质的浓度大于 1 mol/L, 产品聚合物的分子量会变得特别小, 产品的性质会更近似于低聚物的性质。例如, 在本体中, 约 10^{-2} mol/L 的固定链的浓度生成分子量约 100000 g/mol 的产品。但是, 超过 1M 的固定链的浓度生成(粗糙的) decameric 产品。

本发明不同的引发剂体系用于任何可自由基聚合的烯烃, 包括(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯和二烯烃。还生产不同的控制的共聚物, 包括嵌段、无规、梯度、星形、接枝、或“梳形”高接枝的和树枝状(共)聚合物。(在本发明中, “(共)聚合物”指均聚物、共聚物或它们的混合物。)已在以前的有机合成中使用了类似的体系, 但还没有用于制备非常确定的大分子化合物。

在本发明中, 任何可自由基聚合的烯烃都可作为用于聚合的单体。但是, 适于本发明方法的聚合的单体包括那些下式的单体:



其中 R^1 和 R^2 独立地选自 H、卤原子、CN、 CF_3 、有 1-20 个碳原子(优选 1-6 个碳原子, 更优选 1-4 个碳原子)的直链或支链的烷基、有 2-10 个碳原子(优选 2-6 个碳原子, 更优选 2-4 个碳原子)的 α, β -不饱和直链或支链的烯基或炔基、有 2-6 个碳原子(优选乙烯基)被卤原子(优选氯原子)取代(优选在 α 位)的 α, β -不饱和直链或支链的烯基、 C_3 - C_8 环烷基、杂环基、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ 和 $YC(=Y)R^8$, 其中 Y 可以是 NR^8 或 O(优选 O), R^5 是 1-20 个碳原子的烷基、1-20 个碳原子的烷氧基、芳氧基或杂环氧基, R^6 和 R^7 独立地是 H 或 1-20 个碳原子的烷基, 或 R^6 和 R^7 可以结合在一起形成 2-5 个碳原子的亚烷基, 从而形成一个 3-6 节环, R^8 是 H、直链或支链 C_1 - C_{20} 烷基或芳基; 和

R^3 和 R^4 独立地选自 H、卤原子(优选氟或氯)、 C_1 - C_6 (优选 C_1) 烷基和 $COOR^9$ (R^9 是 H、碱金属或 C_1 - C_6 烷基); 或

R^1 和 R^3 可以结合在一起形成式 $(CH_2)_n$ 的基团 (可被 $1-2n'$ 个卤原子或 C_1-C_4 烷基取代) 或 $C(=O)-Y-C(=O)$, 其中 n' 是 $2-6$ (优选 3 或 4), Y 如上文定义; 和

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中至少两个是 H 或卤原子。

在本发明中, “烷基”、“烯基”和“炔基”指直链或支链基团 (除 C_1 和 C_2 基以外)。

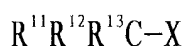
另外, 在本发明中, “芳基”指苯基、萘基、菲基、phenalenyl、蒽基、苯并菲、荧蒽、芘基、并五苯、屈基、并四苯、六苯基、苝基和 芘基 (优选苯基和萘基), 其中每个氢原子可被下列基团取代: $1-20$ 个碳原子的烷基 (优选 $1-6$ 个碳原子, 更优选甲基)、每个氢原子可独立地被一个卤原子 (优选一个氟原子或一个氯原子) 取代的 $1-20$ 个碳原子的烷基 (优选 $1-6$ 个碳原子, 更优选甲基)、 $2-20$ 个碳原子的烯基、 $1-20$ 个碳原子的炔基、 $1-6$ 个碳原子的烷氧基、 $1-6$ 个碳原子的烷硫基、 C_3-C_8 环烷基、苯基、卤原子、 NH_2 、 C_1-C_6 烷氨基、 C_1-C_6 二烷氨基和可被 $1-5$ 个卤原子和/或 C_1-C_4 烷基取代的苯基。(“芳基”的这个定义也适用于“芳氧基”和“芳烷基”中的芳基。) 因此, 用上述取代基之一, 苯基可被 $1-5$ 次取代, 萘基可被 $1-7$ 次取代 (任何芳基如果被取代, 优选被取代 $1-3$ 次)。更优选“芳基”指苯基、萘基、被氟或氯 $1-5$ 次取代的苯基、被选自 $1-6$ 个碳原子的烷基、 $1-4$ 个碳原子的烷氧基和苯基的取代基 $1-3$ 次取代的苯基。最优选“芳基”指苯基、甲苯基和甲氧基苯基。

在本发明中, “杂环基”指吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、咪唑基、吡唑基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吡喃基、吲哚基、异吲哚基、吲唑基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并噻吩基、苯并吡喃基、咕吨基、嘌呤基、喋啶基、喹啉基、异喹啉基、酞嗪基、喹唑啉基、喹喔啉基、茶啶基、phenoxathiinyl、咔唑基、噌啉基、菲啶基、吡啶基、 $1,10$ -菲咯啉基、吩嗪基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、噁唑基、噻唑基、异噁唑基、异噻唑基和本领域已知的那些它们的氢化形式。优选的杂环基包括吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、咪唑基、吡唑基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吡喃基和吲哚基, 最优选的杂环基是吡啶基。因此, 适合在本发明中作为单体使用的乙烯基杂环类包括 2 -乙烯基吡啶、 6 -乙烯基吡啶、 2 -乙烯

基吡咯、5-乙烯基吡咯、2-乙烯基噁唑、5-乙烯基噁唑、2-乙烯基噻唑、5-乙烯基噻唑、2-乙烯基咪唑、5-乙烯基咪唑、3-乙烯基吡唑、5-乙烯基吡唑、3-乙烯基哒嗪、6-乙烯基哒嗪、3-乙烯基异噁唑、3-乙烯基异噻唑、2-乙烯基嘧啶、4-乙烯基嘧啶、6-乙烯基嘧啶和任意乙烯基吡嗪，最优选的是2-乙烯基吡啶。上述的乙烯基杂环类可有一个或多个（优选1或2） C_1-C_6 烷基或烷氧基、腈基、酯基或卤原子在乙烯基上或在杂环上，但优选在杂环上。另外，当不被取代时，那些含有一个N-H基的乙烯基杂环类可在该位置用常规的封端或保护基团保护，诸如用 C_1-C_6 烷基、三 C_1-C_6 烷基甲硅烷基、式 $R^{10}CO$ 的酰基（ R^{10} 是1-20个碳原子的烷基，其中每个氢原子可独立地被卤素[优选氟或氯]取代）、2-20个碳原子的烯基（优选乙烯基）、2-10个碳原子的炔基（优选乙炔基）、可被1-5个卤原子或有1-4个碳原子的烷基取代的苯基、芳烷基（被芳基取代的烷基，其中芳基是苯基或取代的苯基，烷基是1-6个碳原子的）等。（“杂环基”的这个定义也适用于“杂环基氧基”和“杂环”中的杂环基。）

更明确地，优选的单体包括 C_1-C_{20} 醇类的（甲基）丙烯酸酯、丙烯腈、 C_1-C_{20} 醇类的腈基丙烯酸酯、 C_1-C_6 醇类的二脱水丙二酸二酯、乙烯基吡啶、乙烯基N- C_1-C_5 -烷基吡咯、乙烯基噁唑、乙烯基噻唑、乙烯基嘧啶和乙烯基咪唑、烷基的 α -碳原子没有氢原子的乙烯基酮类（例如，乙烯基 C_1-C_6 -烷基酮类，其中两个 α -氢都被 C_1-C_4 烷基、卤原子等取代了，或乙烯基苯基酮，其中苯基可被1-5 C_1-C_6 -烷基和/或卤原子取代）和苯乙烯，苯乙烯的乙烯基部分有 C_1-C_6 -烷基（优选在 α -碳原子），苯环上被1-5（优选1-3）取代，取代基选自 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -烯基（优选乙烯基）、 C_1-C_6 -炔基（优选乙炔基）、 C_1-C_6 -烷氧基、卤原子、硝基、羧基、 C_1-C_6 -烷氧基羰基、 C_1-C_6 -酰基保护的羟基、氰基和苯基。最优选的单体是丙烯酸甲酯（MA）、甲基丙烯酸甲酯（MMA）、丙烯酸丁酯（BA）、丙烯酸-2-乙基己酯（EHA）、丙烯腈（AN）和苯乙烯。

适合的引发剂包括那些下式的引发剂：



其中:

X 选自 Cl、Br、I、 OR^{10} (定义如上文)、 SR^{14} 、 SeR^{14} 、 $OC(=O)R^{14}$ 、 $OP(=O)R^{14}$ 、 $OP(=O)(OR^{14})_2$ 、 $OP(=O)OR^{14}$ 、 $O-N(R^{14})_2$ 和 $S-C(=S)N(R^{14})_2$, 其中 R^{14} 是芳基或直链或支链的 C_1-C_{20} (优选 C_1-C_{10}) 烷基, 或当 $N(R^{14})_2$ 存在时, 两个 R^{14} 基可结合形成一个 5-、6-或 7-节杂环 (按上文中“杂环基”的定义); 和

R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 分别独立选自 H、卤原子、 C_1-C_{20} 烷基 (优选 C_1-C_{10} 烷基, 更优选 C_1-C_6 烷基)、 C_3-C_8 环烷基、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ (其中 R^5-R^7 定义如上文)、 $COC1$ 、OH (优选 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中仅有一个是 OH)、CN、 C_2-C_{20} 烯基或炔基 (优选 C_2-C_6 烯基或炔基, 更优选乙烯基)、环氧乙烷基、缩水甘油基、芳基、杂环基、芳烷基、芳烯基 (芳基取代的烯基, 其中芳基如上文所定义, 烯基是可被一个或两个 C_1-C_6 烷基和/或卤原子 [优选氯] 取代的乙烯基)、1 个至所有的氢原子 (优选 1) 被卤原子 (优选 1 或多个氢原子被氟或氯取代, 优选 1 个氢原子被氟、氯或溴取代) 取代的 C_1-C_6 烷基和被 1-3 个 (优选 1) 选自 C_1-C_4 烷氧基、芳基、杂环基、 $C(=Y)R^5$ (其中 R^5 如上文所定义)、 $C(=Y)NR^6R^7$ (其中 R^6 和 R^7 定义如上文)、环氧乙烷基和缩水甘油基的取代基取代的 C_1-C_6 烷基; 因此, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中没有两个以上是 H (优选 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中没有一个是 H)。

在本发明的引发剂中, X 优选是 Cl 或 Br。与相应的含 Br 的引发剂比较, 含 Cl 的引发剂一般提供 (1) 较慢的反应速率和 (2) 较高的产品多分散性。因此, 最优选含 Br 的引发剂。

当 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中有一个选自烷基、环烷基或烷基取代的芳基时, 烷基可进一步被如上文定义的 X 取代。因此, 引发剂可作为用于接枝或星形 (共) 聚合物的起始分子。这种引发剂的例子是 2,2-双 (卤甲基)-1,3-二卤丙烷 (例如 2,2-双 (氯甲基)-1,3-二氯丙烷、2,2-双 (溴甲基)-1,3-二溴丙烷), 优选的例子是 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中有一个是被一至五 C_1-C_6 烷基取代基取代的苯基, 每个 C_1-C_6 烷基取代基可独立地进一步被 X 基团取代 (例如, α, α' -二溴二甲苯、六 (α -氯-或 α -溴-甲基)-苯)。

优选的引发剂包括 1-苯基乙基氯和 1-苯基乙基溴 (例如, $R^{11}=Ph$, $R^{12}=CH_3$, $R^{13}=H$, $X=Cl$ 或 Br)、氯仿、四氯化碳、2-氯丙腈、2-卤- C_1-C_6

羧酸（诸如 2-氯丙酸、2-溴丙酸、2-氯异丁酸、2-溴异丁酸等）的 C₁-C₆ 烷基酯和式 C₆H_x(CH₂Y')_y 的化合物，其中 Y' 是 Cl 或 Br，x+y=6，y≥1。更优选的引发剂包括 1-苯基乙基氯、1-苯基乙基溴、2-氯丙酸甲酯、2-氯丙酸乙酯、2-溴丙酸甲酯、2-溴异丁酸乙酯、α,α'-二氯二甲苯、α,α'-二溴二甲苯和六(α-溴甲基)-苯。

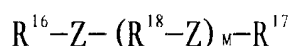
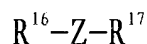
任何可参加与引发剂和固定聚合物链氧化还原循环、但不与聚合物链形成直接碳金属键的过渡金属化合物适用于本发明。优选的是式 M_tⁿ⁺X'_n 的过渡金属化合物，其中：

M_tⁿ⁺ 可选自 Cu¹⁺、Cu²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Ru²⁺、Ru³⁺、Cr²⁺、Cr³⁺、Mo⁰、Mo⁺、Mo²⁺、Mo³⁺、W²⁺、W³⁺、Rh³⁺、Rh⁴⁺、Co⁺、Co²⁺、Re²⁺、Re³⁺、Ni⁰、Ni⁺、Mn³⁺、Mn⁴⁺、V²⁺、V³⁺、Zn⁺、Zn²⁺、Au⁺、Au²⁺、Ag⁺ 和 Ag²⁺；

X' 选自卤原子、C₁-C₆ 烷氧基、(SO₄)_{1/2}、(PO₄)_{1/3}、(HPO₄)_{1/2}、(H₂PO₄)、triflate、六氟磷酸盐、甲磺酸盐、芳基磺酸盐（优选苯磺酸盐或甲苯磺酸盐）、SeR¹⁴、CN 和 R¹⁵CO₂，其中 R¹⁴ 如上文所定义，R¹⁵ 是 H、可被卤原子 1-5 取代的（优选用氟或氯 1-3 取代）直链或支链的 C₁-C₆ 烷基（优选甲基）；和

n 是金属上的形式电荷（例如 0 ≤ n ≤ 7）。

适用于本发明的配体包括含有一个或多个氮原子、氧原子、磷原子和/或硫原子的、可通过 σ-键与过渡金属配位的配体，含有两个或多个碳原子的、可通过 π-键与过渡金属配位的配体，可通过 μ-键或 η-键与过渡金属配位的配体。但优选的含 N-、O-、P-和 S-的配体可以是下式中的一种：



其中：

R¹⁶ 和 R¹⁷ 独立地选自 H、C₁-C₂₀ 烷基、芳基、杂环基和被 C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₄ 二烷基氨基、C(=Y)R⁵、C(=Y)R⁶R⁷ 和 YC(=Y)R⁸ 取代的 C₁-C₆ 烷基，其中 Y、R⁵、R⁶、R⁷ 和 R⁸ 如上文所定义；或

R^{16} 和 R^{17} 可结合在一起形成一个饱和的环、不饱和的环或如上文为“杂环基”所定义的杂环;

Z 是 O、S、 NR^{19} 或 PR^{19} , 其中 R^{19} 选自与 R^{16} 和 R^{17} 相同的基团,

每个 R^{18} 独立地是二价基团, 选自 C_2-C_4 亚烷基 (alkanediyl) 和 C_2-C_4 亚烯基, 其中对每个 Z 的共价键在连位 (例如, 在 1,2-位) 或在 β -位 (例如, 在 1,3-位), 还可选自 C_3-C_8 环亚烷基 (cycloalkanediyl)、 C_3-C_8 环亚烯基、亚芳烃基和亚杂环基, 其中每个 Z 的共价键在连位; 和

m 为 1-6。

除上述配体外, 每个 $R^{16}-Z$ 和 $R^{17}-Z$ 可与 R^{18} 结合在一起形成一个环, 其与 Z 键合形成连接的或稠合的杂环体系 (诸如上文所描述的“杂环基”)。另一方面, 当 R^{16} 和/或 R^{17} 是杂环基时, Z 除了上文所定义的以外, 还可以是共价键 (可以是单键或双键)、 CH_2 或与 R^{16} 和/或 R^{17} 稠合的 4-至 7-节环。本发明配体的典型环系包括联吡啶、联吡咯、1,10-菲咯啉、穴状配体、冠醚等。

当 Z 是 PR^{19} 时, R^{19} 也可以是 C_1-C_{20} 烷氧基。

也包括在适用于本发明的配体中的是 CO (一氧化碳)、卟啉和 porphycenes, 后两个可被 1-6 个 (优选 1-4) 卤原子、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 烷氧基羰基、芳基、杂环基和进一步被 1-3 个卤原子取代的 C_1-C_6 烷基取代。

适用于本发明的另外的配体包括式 $R^{20}R^{21}C(C(=Y)R^5)_2$ 的化合物, 其中 Y 和 R^5 如上文所定义, 每个 R^{20} 和 R^{21} 独立地选自 H、卤原子、 C_1-C_{20} 烷基、芳基、杂环基, R^{20} 和 R^{21} 可结合在一起形成 C_3-C_8 环烷基环或氢化的 (即, 还原的、非芳香的或部分或全部饱和的) 芳香环或杂环 (与上文“芳基”和“杂环基”的定义一致), 任何这些基团 (除了 H 和卤原子) 可进一步被 1-5、优选 1-3 个 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、卤原子和/或芳基取代。优选 R^{20} 和 R^{21} 中有一个是 H 或一个负电荷。

另外的适用的配体包括, 例如 1,2-乙二胺和丙邻二胺, 二者在氨基的氮原子上可被 1-4 次用 C_1-C_4 烷基或羧甲基取代; 氨基乙醇和氨基丙醇, 二者在氧原子和/或氮原子上可被 1-3 次用 C_1-C_4 烷基取代; 乙二醇和丙二醇, 二者在氧原子上可被 1 或 2 次用 C_1-C_4 烷基取代; 二甘醇二甲醚、三甘醇二甲

醚、四甘醇二甲醚等。

适用的基于碳的配体包括芳烃（如上文关于“芳基”所描述的）和环戊二烯基配体。优选的基于碳的配体包括苯（可被 C_1 - C_4 烷基 1-6 取代[例如甲基]）和环戊二烯基（可被甲基 1-5 取代，或通过亚乙基或亚丙基链与第二个环戊二烯基配体连接）。当使用环戊二烯基配体时，无须在过渡金属化合物中包括相反阴离子（ X' ）。

优选的配体包括未取代的和取代的吡啶类和联吡啶类（取代的吡啶类和联吡啶类同上文所述的“杂环基”一样）、乙腈、 $(R^{10}O)_3P$ 、 PR^{10}_3 、1,10-菲咯啉、卟啉、诸如 K_{222} 的穴状配体和诸如 18-冠-6 的冠醚。最优选的配体是联吡啶和 $(R^{10}O)_3P$ 。

在本发明的聚合中，引发剂、过渡金属化合物和配体的量和相对比例是对进行 ATRP 有效的那些。本引发剂/过渡金属化合物/配体体系的引发剂效率一般都很好（至少 50%，优选 $\geq 80\%$ ，更优选 $\geq 90\%$ ）。因此，选择引发剂的量使引发剂浓度为 $10^{-4}M$ - $1M$ ，优选 $10^{-3}M$ - $10^{-1}M$ 。另一方面，引发剂可以相对于单体 $10^{-4}:1$ - $10^{-1}:1$ 、优选 $10^{-3}:1$ - $5 \times 10^{-2}:1$ 的摩尔比存在。对于制备链端官能聚合物， 0.1 - $1M$ 的引发剂浓度特别有用。

过渡金属化合物对于引发剂的摩尔比例一般为对聚合所选单体有效，但可以是 $0.0001:1$ - $10:1$ ，优选 $0.1:1$ - $5:1$ ，更优选 $0.3:1$ - $2:1$ ，最优选 $0.9:1$ - $1.1:1$ 。在均一的体系里进行聚合，可允许减少过渡金属和配体的浓度，从而过渡金属化合物对于引发剂的摩尔比例是低为 $0.001:1$ 。

同样，配体对于过渡金属化合物的摩尔比例一般为对聚合所选单体有效，但可以取决于在过渡金属化合物上所选配体将占据的配位点的数量。（普通技术人员理解在给定的过渡金属化合物上所选配体将占据的配位点的数量。）选择配体的量使 (a) 在过渡金属化合物上的配位点对 (b) 配体将占据的配位点的比为 $0.1:1$ - $100:1$ ，优选 $0.2:1$ - $10:1$ ，更优选 $0.5:1$ - $3:1$ ，最优选 $0.8:1$ - $2:1$ 。但是，如本领域中已知的，可用溶剂或单体作为配体。为了本发明的目的，单体被认为 (a) 与配体不同和 (b) 不包括在配体范围中。

本聚合可在没有溶剂条件下进行（“本体”聚合）。但是，当使用溶剂时，适用的溶剂包括醚类、环醚类、 C_5 - C_{10} 烷烃、可被 1-3 个 C_1 - C_4 烷基取

代的 C_5 - C_8 环烷烃、芳烃溶剂、卤代烃溶剂、乙腈、二甲基甲酰胺、这些溶剂的混合物、超临界的溶剂（诸如 CO_2 、氢可被 F 取代的 C_1 - C_4 烷烃等）。

本聚合也可用已知的悬浮、乳液和沉淀聚合工艺进行。

适合的醚类包括式 $R^{22}OR^{23}$ 的化合物，其中每个 R^{22} 和 R^{23} 独立地是可被 C_1 - C_4 烷氧基进一步取代的 1-6 个碳原子的烷基。优选当 R^{22} 和 R^{23} 中之一是甲基时， R^{22} 和 R^{23} 中另一个是 4-6 个碳原子的烷基或 C_1 - C_4 烷氧乙基。例子包括二乙基醚、乙基丙基醚、二丙基醚、甲基叔丁基醚、二叔丁基醚、甘醇二甲醚（二甲氧基乙烷）、二甘醇二甲醚（二甘醇二甲基醚）等。

适合的环醚包括 THF 和二噁烷。适合的芳烃溶剂包括苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和异丙基苯的任何异构体或异构体的混合物。适合的卤代烃溶剂包括 CH_2Cl_2 、1,2-二氯乙烷和被氟和/或氯 1-6 次取代的苯，但应确保所选的卤代烃溶剂在反应条件下不起引发剂的作用。

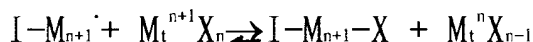
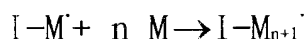
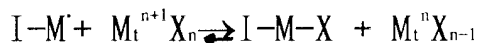
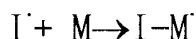
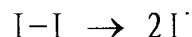
控制聚合反应的关键可包括（1）引发剂中的基团（ R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} ）与单体上的基团（ R^1 - R^4 ）反应性匹配和（2）在固定形式上（例如固定聚合物链）开键能和成键能匹配（在说明书中另有讨论）。引发剂与单体反应性匹配在某种程度上取决于取代基的自由基稳定效果。因此，当单体是简单的烯烃或卤代烯烃时（例如乙烯、丙烯、氯乙烯等），可选择烷基卤引发剂（例如 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中两个或三个是 C_1 - C_6 烷基）。另一方面，如果要聚合芳烃-或酯-稳定的单体（例如（甲基）丙烯酸酯、丙烯腈或苯乙烯），可选择由类似基团稳定的引发剂（其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 之一是芳基、杂环基、烷氧基羰基、CN、羧酰胺基 $[C(=O)NR^6R^7]$ 等）。这种在引发剂和单体上取代的“匹配”提供了引发剂和单体的相关反应性的有益平衡。

优选选择单体、引发剂、过渡金属化合物和配体使引发速率比 X 基团向聚合物自由基的扩散和/或转移速率慢不少于 1000 倍（优选不少于 100 倍）。（在本申请中，“扩散”指一个聚合物自由基与一个单体形成聚合物-单体加合物自由基的反应。）

本聚合可按本体、气相（例如使在气相中的单体通过一个催化剂床，该催化剂床已预先同引发剂和配体接触）、在密闭容器中或在高压釜中进行。进行聚合的温度为 -78 - $200\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选 0 - $160\text{ }^\circ\text{C}$ ，最优选 80 - $140\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应应进行足够长的时间，使至少 10%（优选至少 50%，更优选至少 75%，最优选

至少 90%) 的单体转化为聚合物。一般地, 反应时间从几分钟到 5 天, 优选从 30 分钟到 3 天, 最优选 1-24 小时。聚合可在 0.1-100 大气压下进行, 优选 1-50 大气压, 最优选 1-10 大气压 (尽管如果在密闭容器中进行反应时不能直接测量压力)。

也可进行“反向” ATRP, 其中过渡金属化合物是氧化态的, 聚合的引发是用例如自由基引发剂 诸如偶氮二异丁基腈 (“AIBN”)、过氧化物 过氧化苯甲酰 (BPO) 或过氧酸 诸如过乙酸或过苯甲酸。认为自由基引发剂用下列方式引发“反向” ATRP:



其中“ I ”是引发剂, $M_t^nX_{n-1}$ 是过渡金属化合物, M 是单体, I-M-X 和 $M_t^nX_{n-1}$ 在上述的方法中参与“常规”或“正向” ATRP。

聚合步骤完成后, 分离形成的聚合物。本方法的分离步骤用已知的工艺进行, 可包括在适合的溶剂中沉淀、过滤沉淀的聚合物、洗涤聚合物和干燥聚合物。

一般沉淀可用适合的 C_5 - C_8 烷烃或 C_5 - C_8 环烷烃溶剂进行, 诸如戊烷、己烷、庚烷、环己烷或矿物油精, 或用 C_1 - C_6 醇类, 诸如甲醇、乙醇或异丙醇, 或适合的溶剂的任意混合物。优选用于沉淀的溶剂是己烷、己烷类的混合物或甲醇。

沉淀的(共)聚合物可根据已知的方法用重力过滤法或用真空过滤法过滤(例如用布氏漏斗和吸气器)。然后,如果需要,聚合物可用用于沉淀聚合物的溶剂洗涤。如果需要,沉淀、过滤和洗涤步骤可重复。

被分离后,(共)聚合物可根据已知的方法通过用真空等从(共)聚合物中抽出空气等方法干燥(优选用真空)。本(共)聚合物可根据已知的工艺用尺寸排阻色谱法分析和/或表征。

用本方法制备的聚合物一般可作为模塑材料(例如,聚苯乙烯容器)、阻隔材料或表面材料(例如聚(甲基丙烯酸甲酯),或PMMA,在这一点上作为PLEXIGLAS™广为人知)。但是,与常规自由基聚合制备的聚合物相比一般具有更均一的性质的用本方法制备的聚合物最适合用于特殊用途。

例如,聚苯乙烯和聚丙烯酸酯的嵌段共聚物(例如,PSt-PA-PSt三嵌段共聚物)是有用的热塑性弹性体。聚(甲基丙烯酸甲酯)-聚丙烯酸酯三嵌段共聚物(例如,PMMA-PA-PMMA)是有用的全丙烯酸热塑性弹性体。苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯和/或丙烯腈的均聚和共聚物是有用的塑料、弹性体和粘合剂。苯乙烯和(甲基)丙烯酸酯或丙烯腈的嵌段或无规共聚物可是有用的具有高耐溶剂性的热塑性弹性体。

另外,用本发明制备的嵌段在极性单体合非极性单体之间交替的嵌段共聚物在制备高均一性聚合物共混物中是有用的两性表面活性剂或分散剂。用本发明方法制备的星形聚合物是有用的高抗冲击(共)聚合物。(例如,STYROLUX™,阴离子聚合的苯乙烯-丁二烯星形嵌段共聚物,是已知的、有用的高抗冲击共聚物。)

本发明的(共)聚合物可具有1000-500000g/mol、优选2000-250000g/mol、更优选3000-200000g/mol的数均分子量。当在本体中制备时,数均分子量可高达1000000(有与上文所述相同的最小分子量)。数均分子量可用尺寸排阻色谱法(SEC)确定,或当引发剂具有用NMR光谱确定易于与单体区别的基团时,(例如,当引发剂是1-苯乙基氯而单体是甲基丙烯酸甲酯时)。

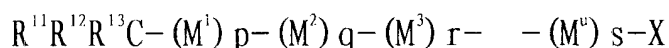
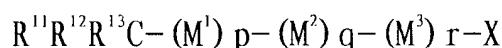
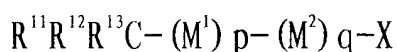
因此,本发明还包括新的嵌段、多嵌段、星形、梯度、无规高分枝的和树枝状共聚物和接枝或“梳形”共聚物。下文将分别描述这些不同类型的共聚物。

因为 ATRP 是“活性”聚合，可实际地随意开始和停止。另外，聚合物产品保留引发进一步聚合所需的官能基团“X”。因此，在一个实施方案中，当第一种单体在引发聚合步骤消耗后，在第二聚合步骤可加入第二种单体在生长的聚合物链上形成第二嵌段。用相同或不同的单体附加聚合可用来制备多嵌段共聚物。

另外，由于 ATRP 是自由基聚合，可基本上以任意顺序制备嵌段。不必限制嵌段共聚物的制备象在离子聚合中所需要的那样，即，相继的聚合步骤按照从最不稳定的聚合物中间体到最稳定的聚合物中间体。（但是，如整个本申请所描述的，某些有益的反应设计选择会变得明显。但是，不应限制在本发明中的那些有益的反应设计选择。）因此，可制备多嵌段共聚物，其中先制备聚丙烯腈或聚（甲基）丙烯酸酯嵌段，然后把苯乙烯或丁二烯嵌段连接到上面，等等。

另外，在本发明的嵌段共聚物中，不必用连接基团连接不同的嵌段。可简单地加入后继单体形成后继嵌段。另外，还可（在一些情况下有益）先分离用本 ATRP 方法制备的（共）聚合物，然后用不同的引发剂/催化剂体系（以使生长聚合物链与新的单体的反应活性“匹配”）将该聚合物与附加的单体反应。在这种情况下，产品聚合物作为新的引发剂用于加入的单体的进一步聚合。

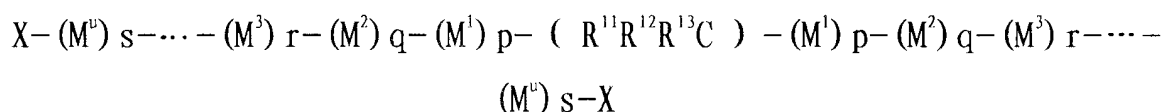
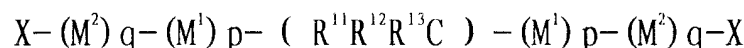
这样，本发明还包括下式的嵌段共聚物：



其中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 X 如上文定义； M^1 、 M^2 、 M^3 、…直到 M^u 分别是经选择的、自由基可聚合的单体（如上文定义），使在相邻嵌段中的单体为不同的（但不相邻嵌段中的单体可以相同）；p、q、r、…直到 s 经独立地选择使每个嵌段的数均分子量为 1000-250000g/mol。在适当的端基转化

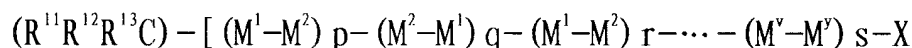
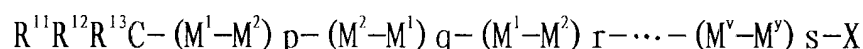
反应后（根据已知方法进行），X 还可以是例如 H、OH、N₃、NH₂、COOH 或 CONH₂。

当引发剂的 R¹¹R¹²R¹³C 基团含有第二个“X”基团时，嵌段共聚物可以是下式之一：



其中，R¹¹、R¹²、R¹³、X、M¹、M²、M³、…直到 M^v 和 p、q、r、…直到 s 如上文定义。

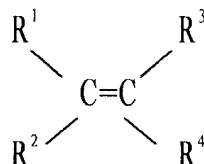
本发明还用于制备基本无规的共聚物。“基本无规”共聚物是在自由基聚合条件下尽可能接近统计上无规的共聚物。本 ATRP 方法特别用于制备单体之一有一个或两个巨大取代基的（例如，1,1-二芳基乙烯、二脱水丙二酸 C₁-C₂₀ 二酯、马来酸或富马酸的 C₁-C₂₀ 二酯、马来酐和/或马来酐二亚胺[其中 Y 是如上文定义的 NR⁸]等）无规共聚物，因为立体因素，从这样的单体很难制备均聚物。因此，本发明还包括下式的无规共聚物：



其中，R¹¹、R¹²、R¹³ 和 X 如上文对嵌段共聚物的定义，M¹ 和 M² 是不同的可自由基聚合的单体（如上文定义），M^v 是 M¹ 和 M² 之一，M^v 是 M¹ 和 M² 中另一个。但是，p、q、r、…直到 s 经独立选择使共聚物的数均分子量为 1000-1000000g/mol，优选为 2000-250000g/mol，更优选 3000-150000g/mol。（1）统计上无规单元的“嵌段”的总数对（2）单体单元的总数之比优选至少 1:5，更优选至少 1:8，最优选至少 1:10。本发明的

无规共聚物还可在任何本发明的嵌段共聚物中作为嵌段。

优选 M^1 和 M^2 中至少一个具有下式：



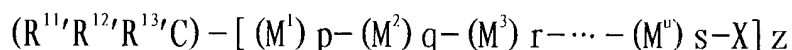
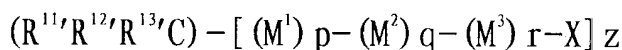
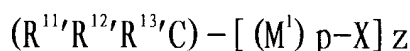
其中 R^1 和 R^2 中至少一个是 CN 、 CF_3 、有 4-20 个碳原子（优选有 4-10 个碳原子，更优选有 4-8 个碳原子）的直链或支链的烷基、 C_3-C_8 环烷基、芳基、杂环基、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ 和 $YC(=Y)R^8$ ，其中芳基、杂环基、 Y 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 如上文定义；和

R^3 和 R^4 如上文定义；或

R^1 和 R^3 结合在一起形成式 $C(=O)-Y-C(=O)$ 的基团，其中 Y 如上文定义；

用于本发明的更优选的单体包括苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯的 C_1-C_8 酯和 1,1-二苯基乙烯。

本发明还用于制备所谓的“星形”聚合物和共聚物。因此，当引发剂有三或更多“X”基团时，每个“X”基团可作为一个聚合引发位点。因此，本发明还包括下式的星形（共）聚合物：



其中， $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 和 $R^{13'}$ 与 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同，条件是：结合的 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 和 $R^{13'}$ 含有 2-5 个 X 基；X 如上文对嵌段共聚物的定义； M^1 、 M^2 、 M^3 、 $\cdots M^u$ 如上文对本发明嵌段共聚物的定义； z 为 3-6。

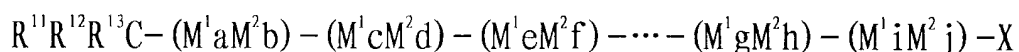
适用于制备本发明星形（共）聚合物的引发剂是那些其中 $R^{11'}R^{12'}R^{13'}C$ 基团

有至少两个可以是“X”（如上文定义）的取代基的那些。优选这些取代基与“X”相同。这类引发剂的例子包括氯仿、四氯化碳、[插入上文的例子]。这种类型优选的引发剂包括2,2-二（氯甲基）-1,3-二氯丙烷、2,2-二（溴甲基）-1,3-二溴丙烷、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三氯-及 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三溴-异丙基苯和六（ α -氯-和 α -溴甲基）苯），最优选的是六（ α -溴甲基）苯。

在本共聚物中，每个嵌段可有根据上文所述的均聚物的数均分子量。因此，本共聚物可有与嵌段数（或在星形聚合物的情况下，分枝数乘以嵌段数）乘以每个嵌段的数均分子量范围相应的分子量。

本发明还包括用序列的 ATRP 制备的接枝或“梳形”共聚物。因此，用第一 ATRP 制备的（共）聚合物中至少单体之一有 R^1-R^4 取代基，该取代基包括上文所述的“X”基团。优选这个取代基是 Cl 或 Br。优选的单体的例子因此包括氯乙烯、1-或2-氯丙烯、溴乙烯、1,1-或1,2-二氯-或二溴乙烯、三氯或三溴乙烯、四氯、四溴乙烯、氯丁二烯、1-氯丁二烯、1-或2-溴丁二烯等。更优选的单体包括氯乙烯、溴乙烯、和氯丁二烯。可以在第二步 ATRP 之前需要氢化（用已知方法）在氯丁二烯的第一步 ATRP 中制备的（共）聚合物，用第一步 ATRP 制备的聚合物作为引发剂。

梯度或组成递变共聚物可用 ATRP 通过控制加入的两种或多种单体的比例制备。例如，可制备第一单体的第一嵌段（或低聚物），然后，以例如 1:1-9:1 的第一单体对第二单体的比例加入第一单体和不同的第二单体的混合物。完成所有的单体转化后，相继加入的第一单体-第二单体混合物可生成相继的“嵌段”，其中第一单体对第二单体的比例不同。因此，本发明还包括下式的共聚物：



其中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 X 如上文对嵌段共聚物的定义， M^1 和 M^2 是不同的可自由基聚合的单体（如上文定义），a、b、c、d、e、f…直到 g 和 h 是独立选择的非负数，使 $a+b=c+d=100$ ，任意或所有的 $(e+f)$ 、 $(g+h)$ 和 $(i+j)=100$ 或 0，其中 a:b 为 100:0-0:100，c:d 为 95:5-5:95（优选 90:10-10:90），从而 $c < a$ 和 $d > b$ ，当适用时，e:f 为 90:10-10:90（优

选 80:20-20:80), 从而 $e < c$ 和 $f > d$, 由嵌段数决定, 在后续的嵌段中第一单体对第二单体摩尔比范围的终点可递减或累加 5 (优选 10), 从而 $e:f$ 为 5:96-95:5 (优选 10:90-90:10), 从而 $e \neq c$ 和 $f \neq d$, $i:j$ 为 0:100-100:0, 从而 $i \neq e$ 和 $j \neq f$ 。

优选第一和第二单体的比例在后续的“嵌段”比在前的嵌段改变至少 10% (例如 $c=a \pm 10$ 和 $b=d \pm 10$), 优选至少 20%, 最多 50%。在另一个实施方案中, 可用连续方法, 例如用可程序化的注射器或原料供给泵控制第一单体对第二单体的相对比例。

当引发剂或单体含具有远距离的 (即非共轭的) 乙烯或乙炔部分的取代基时, ATRP 可用于制备交联的聚合物和共聚物。

用本方法制备的聚合物和共聚物有低得惊人的自由基聚合制备的 (共) 聚合物的多分散性。典型地, 重均分子量对数均分子量的比 (“ M_w/M_n ”) 为 ≤ 1.5 , 优选 ≤ 1.4 , 可低至 1.10 或更低。

因为“活性” (共) 聚合物链含包括 X 或 X' 的引发剂片段作为端基, 或在一个实施方案中, 作为在聚合物链的一个单体单元中的取代基, 可认为它们是端基官能的或链中官能的 (共) 聚合物。这类 (共) 聚合物可直接用于或转化为其它官能基团后用于进一步的反应, 包括交联、链增长、活性注塑 (RIM) 和其它类型聚合物的制备 (诸如聚氨酯、聚酰亚胺等)。

本发明有下列优点:

- 相对于离子聚合和其它链聚合, 大量的广泛的不同单体可用自由基聚合反应聚合;
- 用本方法制备的聚合物和共聚物表现出低的多分散性 (例如, $M_w/M_n \leq 1.5$, 优选 ≤ 1.4 , 更优选 ≤ 1.25 , 最优选 ≤ 1.10), 从而确保 (共) 聚合物性质更大程度的均一性;
- 可选择一种提供具有与重复的聚合物单元相同结构的端基的引发剂 (1-苯基乙基氯作为引发剂, 苯乙烯作为单体);
- 本方法提供高单体转化率和高引发剂效率;
- 本方法表现极好的“活性”性质, 因此促进不能通过离子方法制备的嵌段共聚物的制备;
- 本方法制备的聚合物非常确定并且是高均一性的, 可与用活性离子

聚合制备的聚合物相比;

- 端基官能引发剂 (例如, 含 COOH 、 OH 、 NO_2 等的基团) 可用于在一个容器中制备端基官能聚合物;

- 本方法制备的 (共) 聚合物的端基官能基 (例如 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 CO_2R) 可容易地被转化为其它官能基团 (例如 Cl 、 Br 和 I 可用已知方法转化为 OH 或 NH_2 , CN 或 CO_2R 可用已知方法被水解成羧酸), 因此, 使它们易于在链增长过程使用 (例如, 形成长链聚酰胺、聚氨酯和/或聚酯); 和

- 在某些情况 (例如, 当 “X” 是 Cl 、 Br 和 I 时), 本方法制备的聚合物的端基官能基可用已知方法还原, 提供具有与重复的聚合物单元相同结构的端基。

下文中将描述本发明人对 ATRP 在调查各种影响 ATRP 的参数方面的研究。典型的实验方案如下。

许多从商业可获得的烷基卤 R-X 与 $\text{Cu(I)X'}/\text{Bpy}$ 结合, 其中 $\text{X}=\text{X}'=\text{Cl}$ 或 Br , 可用作有效的典型的引发剂体系用于苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯和其它可自由基聚合的单体的原子转移自由基聚合 (ATRP)。下文将讨论在 ATRP 中不同参数的影响, 以在自由基聚合的有效控制方面提供指导。

烷基卤 R-X 引发、在 CuX' 存在下、2, 2'-联吡啶配合的苯乙烯和 (甲基) 丙烯酸酯的原子转移自由基聚合: 在一个典型体系中, 用 1-苯基乙基氯 (下文中为 “1-PEC1”) 作为引发剂, 1 摩尔当量的 Cu(I)Cl 作为催化剂, 3 摩尔当量的 2, 2'-联吡啶 (下文中记为 “Bpy”) 作为配体 (催化剂和配体的当量都相对于 1-PEC1), 所谓的苯乙烯 (下文中记为 “St”) 原子转移自由基聚合 (ATRP) 在 130°C 在 “活性” 环境中进行。类似地, 用不同的 1: 1: 3 $\text{R-X}:\text{CuX'}:\text{Bpy}$ 引发剂体系, 苯乙烯和不同的 (甲基) 丙烯酸酯的原子转移自由基聚合在不同的温度下也生成了有预定分子量的 (多至 $M_n > 10^5$)、有极好的低多分散性的 (低至 1.15, 见下文表 1) 产品聚合物。

表 1

RX/CuX'/Bpy^a 引发的苯乙烯和不同的 (甲基) 丙烯酸酯的
ATRP 特性数据

单体	RX ^b /CuX'	T	M _{n, th} ^c	M _{n, SEC}	M _w /M _n
苯乙烯	1-PECl/CuCl	130	120000	110500	1.45
		100	97000	93300	1.50
	1-PEBr/CuBr	80	8300	8000	1.25
MA	2-EPNC1/CuCl	130	30500	31000	1.40
	2-EPNBr/CuBr	80	19100	21500	1.25
	2-MPNBr/CuBr	100	27500	29000	1.15
	α, α'-Br ₂ -二甲苯/CuBr	100	29500	31000	1.25
BuA ^d	2-MPNBr/CuBr	130	15000	13500	1.50
MMA ^d	2-EiBBBr/CuBr	100	10000	9800	1.40

^a 摩尔比 RX/CuX'/Bpy=1/1/3; ^b1-PECl: 1-苯基乙基氯, 1-PEBr: 1-苯基乙基溴, 2-EPNC1: 2-氯丙酸乙酯, 2-EPNBr: 2-溴丙酸乙酯, 2-MPNBr: 2-溴丙酸甲酯, 2-EiBBBr: 2-溴异丁酸乙酯; ^c根据等式 1 计算; ^d在乙酸乙酯溶液中, 50%体积。

如详细描述的 (甲基) 丙烯酸酯 ATRP 的控制的特性的例子, 图 3 表示在 130 °C、在 Cu(I)Cl (1 当量) 和 Bpy (3 当量) 存在下、用 1-PECl 引发丙烯酸甲酯 (“MA”) 本体聚合的动力学。ln([M]₀/[M]) 对时间 (“t”, 分钟) 的直接半对数的动力学曲线图表明生长自由基的浓度是恒定的, 反应的终止是最小限度的。

另外, 实验分子量 M_{n, SEC} 随单体转化而增加 (图 4) 并与用等式 1 计算的理论分子量 M_{n, th} (图 5) 匹配。

等式 1:

$$M_n = (\Delta [M] / [R-X]_0) \times (MW)_0 \quad (1)$$

其中, $\Delta [M]$ 表示消耗的单体 MA 的浓度, $[R-X]_0$ 表示 1-PEC1 的起始浓度, $(MW)_0$ 表示 MA 的分子量。这些结果证明在 MA 聚合期间许多活性链实际上保持不变。因此, 如果存在副反应的终止和转移, 也不明显。所有这些结果证明 MA 的 ATRP 是“活性”过程。

另外, 在 130 °C 进行一系列 MA 的 ATRP, 用不同的单体/引发剂摩尔比、 $[MA]_0/[1-PEC1]_0$ 和恒定的 3/1/1 的配体/催化剂/引发剂摩尔比。图 6 表示实验分子量 $M_{n, SEC}$ 与用等式 1 计算的理论分子量 $M_{n, th}$ 的相互关系。在分子量范围 $1.5 \times 10^3 - 1.35 \times 10^5$ 范围得到直线。直线的斜率为 0.95, 因此表明高的引发剂效率。这些结果再次证明用 1: 1: 3 1-PEC1: CuCl: Bpy 引发的 MA 的聚合是“活性”过程。

用原子转移自由基聚合制备的聚合物的端基分析: 用 ATRP 技术合成的低分子量聚苯乙烯的链端基的性质用 ^1H NMR 光谱法分析。图 7 表示在 130 °C、用 2-氯丙腈作为引发剂、在 1 摩尔当量 CuCl 和 3 摩尔当量 Bpy 存在下制备的 PSt 的 ^1H NMR 光谱。在 4.2-4.4ppm 的两个宽信号表示在预期的结构 1 中端基的两个不同的立体异构 (m 和 r)。另外, 在图 7 中在 0.85 和 0.96ppm 的两个附加的宽频带表示端基 d 的两个立体异构 (m 和 r)。

两个端基在 ^1H NMR 光谱 (图 7) 中的综合值的比较表明 a 和 d 的 3: 1 的摩尔比。这可证明 St 聚合被 2-丙腈自由基引发并有效地被 1 等摩尔量的氯原子 (相对于 1-丙腈基团) 去活。另外, 端基 e 在 6.5ppm-7.3ppm 与苯基积分的比较以及在聚苯乙烯链主链上的其它基团 b 和 c 在 1.2ppm-2.5ppm 与苯基积分的比较得出分子量与从 SEC 测量获得的分子量近似 ($M_{n, NMR} \sim 2000$ 对 $M_{n, SEC} \sim 2100$), 表示用 2-氯丙腈引发的化合价。该结果证明了在 ATRP 中的高引发剂效能。

原子转移自由基聚合的立体化学: 为更好理解 ATRP 的机理, 研究了 MMA 聚合的立体化学。

从 C=O 基和季碳原子的 ^{13}C NMR、以及 α -甲基的 ^1H NMR 计算聚 (甲基丙

烯酸甲酯) PMMA 的立体规整性。相对于在 77.2 ppm 的 CDCl_3 参照峰, $\text{C}=\text{O}$ 基和季碳原子的 ^{13}C NMR 的共振分别记录在 175–179 ppm 和 44–46.5 ppm 区域。用峰和雷诺数表示 ^{13}C 信号的测定 (见 Bamford, 聚合物化学中的反应活性·机理和结构 (Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry), Jenkins, A. D. and Ledwith, A., eds, John Wiley & Sons, London (1974), p. 52; 和 Peat 等人, 四面体通讯 (Tetrahedron Lett.), 1972, 14, 1359)。

图 8A 表示在 100 °C 用 2-溴异丁酸甲酯 (“2-MiBBr”)、CuBr 和 Bpy 以 1/1/3 的摩尔比制备的 PMMA 的 $\text{C}=\text{O}$ 基和季碳原子的 ^{13}C NMR 谱, 图 8B 表示用传统的自由基引发剂 AIBN 制备的 PMMA 的 $\text{C}=\text{O}$ 基和季碳原子的 ^{13}C NMR 谱。两个谱几乎一样。甚至直到一个五单元组的结果, 用传统的自由基引发剂诸如 AIBN 或 BPO 和不同的 ATRP 引发体系制备的 PMMA 在实验误差范围内有相同的组成 (见下文表 2)。另外, ATRP 制备的 PMMA 的立体化学表现出与 Bernoullian 过程相一致, 如 ~ 1 的 p 值所表示的。这些结果表明在有 $\text{Cu(I)}\text{X}'$ 催化的聚合和在常规游离自由基的聚合中存在相同类型的活性形式。在该结果中观察到的立体化学和区域化学 (regiochemistry) 的相似性与其它报道的在 Bu_3SnH -中介的自由基环化和在 Cu(I) 催化的氯原子转移环化中观察到的结果一致 (见 (a) Bellus, D. 纯化学和应用化学 (Pure & Appl. Chem.) 1985, 57, 1827; (b) Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K. 有机化学杂志 (J. Org. Chem.) 1993, 58, 464; (c) Udding, J. H.; Tuijp, K. J. M.; van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. N. 有机化学杂志 (J. org. Chem.) 1994, 59, 1993; (d) Seijas 等人, 四面体 (Tetrahedron), 1992, 48 (9), 1637)。

表 2
比较在用传统的引发剂和不同 ATRP 引发体系制备的聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 中的五单元组、三单元组和二单元组的系数

T (C°)	引发体系	mmmm	mmmr	mmrr	mmrm + mmmr	rmrr + mrmr	mmrm	mrmm	rrrr	mm	rr	m	r	ρ^2
130	1-PECI/CuCl/Bpy ^b	--	--	--	--	--	--	--	--	0.06	0.38	0.25	0.75	0.99
	BPO ^c	--	--	--	--	--	--	--	--	0.06	0.37	0.245	0.755	1.00
100	2-EiBBrr/CuBr/Bpy ^d	0.01	0.03	0.04	0.11	0.26	0.06	0.22	0.27	0.05	0.36	0.23	0.77	1.04
	AIBN ^e	0.02	0.03	0.04	0.11	0.27	0.04	0.21	0.28	0.06	0.34	0.23	0.77	1.04
60	2-EiBBrr/CuBr/Bpy ^d	--	--	--	--	--	--	--	--	0.04	0.33	0.205	0.795	0.99
	AIBN ^f	--	--	--	--	--	--	--	--	0.03	0.35	0.205	0.795	0.94

a 持久度比: $\rho=2(m)(r)(mr)$;
b 聚合条件: [MMA]₀=9.36M, [1-PECI]₀=0.11M, [1-PECI]₀/[CuCl]₀/[Bpy]₀=1/1/3;
c 聚合条件: [MMA]₀=9.36M, [BPO]₀=0.1M;
d 聚合条件: [2-EiBBrr]₀=0.055M, [1-PECI]₀/[CuCl]₀/[Bpy]₀=1/1/3;
e 聚合条件: [MMA]₀=9.36M, [AIBN]₀=0.1M;
f Hatada, K. 等人, *Polym. J.* 1987, 19, 413.

引发剂结构对原子转移自由基聚合的影响: 表 3 报道了在 130 °C、用不同的商业可获得的烷基氯、Cu(I)Cl (1 摩尔当量) 和 Bpy (3 摩尔当量) 分别作为引发剂、催化剂和配体的苯乙烯的 ATRP 数据。有诱导或共振稳定的取代基的引发剂(例如, 除 Cl 转移原子以外的两个或多个卤原子、CN、COOR 和/或芳基 [Ph]) 可作为有效的单-或双-官能引发剂(即有高引发剂效能 [“f” > 0.9] 和窄的分子量分布[例如, $M_w/M_n \sim 1.25-1.5$])。

相反, 象丁基氯 C_4H_9Cl 和二氯甲烷 CH_2Cl_2 的简单烷基氯并不能很好地与 St 反应, 生成的不受控制的聚合物有出人意料的高分子量和宽的分子量分布。这些结果与那些在相似条件下无引发剂时获得的结果非常类似(见下文表 3)。这些结果证明, 作为 St 的 ATRP 的引发剂, C_4H_9Cl 和 CH_2Cl_2 效能非常差。

在表 3 中表示的结果可推测为与碳-卤键强度或键离解能 (BDE) 有关。对于有高 BDE 的引发剂, 诸如 C_4H_9Cl 和 CH_2Cl_2 (见 Wang 等人, 大分子

(*Macromolecules*), 1993, 26, 5984; 和 Baumgarten 等人, 大分子 (*Macromolecules*, 1991, 24, 353), 氯原子从引发剂转移到 Cu(I)Cl 表现出非常困难, 因为碳-氯键很强。在引发剂中引入诱导或共振稳定的取代基减弱了 BDE 的 C-Cl 键 (Wang 等人和 Baumgarten 等人, *supra*), 并且氯原子转移生成引发自由基变得容易和有效, 在 St 的 ATRP 中产生高引发剂效能和窄 MWD。

表 3

苯乙烯 ATRP

在 CuCl (1 摩尔当量) 和 Bpy (3 摩尔当量) 存在下用不同的引发剂^a

引发剂	$[In^*]_0$ ($10^3 M$)	$M_{n, th}^b$	$M_{n, SEC}$	M_w/M_n
—	—	—	134700	1.95
C ₄ H ₉ Cl	0.082	10000	111500	1.75
CH ₂ Cl ₂	0.085	9700	129000	2.20
CHCl ₃	0.040	20500	21900	1.45
CCl ₄	0.047	17600	15500	1.30
CH ₃ CH (Cl) CN	0.037	22300	22400	1.35
CH ₃ CH (Cl) CN	0.35	2280	2100	1.25
CH ₃ CH (Cl) COOC ₂ H ₅	0.038	21500	20000	1.45
CH ₃ CH (Cl) COOC ₂ H ₅	0.65	1210	1290	1.35
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	0.075	11000	10600	1.45
ClCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ Cl	0.12	6890	6600	1.45

a 聚合转化率: 90–100%

b 根据等式 1 计算

In*: 引发剂

必须指出在其它单体 诸如 MA 和 MMA 的 ATRP 也观察到相同的结果。

聚合物结构、 M_n 和聚合物的卤化物 M_n-X' 对原子转移自由基聚合的影响: 图 9 描述了用相同的引发剂体系 1-PEC1/CuCl/Bpy (1/1/3)、在相同实验条件下、在 130 °C、在本体中 St、MA 和 MMA 三种典型单体的 ATRP 的动力学图线。

在图 9 中直的动力学图线的斜率给出了在 St、MA 和 MMA 的 ATRP 中的表观增长速率常数 (k_p^{app}) 的计算。另外, 已知相关的热力学参数 A_p 和 E_p , 分别根据等式 (5) 和 (6), 可推算在不同温度下的绝对增长速率常数 k_p 。

和生长自由基的固定浓度 $[P^{\cdot}]_{st}$ 。

$$R_p = -d[M]/dt = k_p^{\cdot} \times [M] \times [P^{\cdot}]_{st} \tag{2}$$

对于文中所述的每个体系，可认为 $[P^{\cdot}]_{st}$ 为常数。因此，

$$-d[M]/dt = k_p^{\cdot} \times [M] \times [P^{\cdot}]_{st} = k_p^{app} \times [M] \tag{3}$$

和 $\ln([M]_0/[M]) = k_p^{app} \times t \tag{4}$

$$\ln(k_p^{\cdot}) = \ln(A_p) - (E_p/RT) \tag{5}$$

$$[P^{\cdot}]_{st} = k_p^{app} / k_p^{\cdot} \tag{6}$$

表 4 表示在 130 ℃、用 1-PEC1/CuCl/Bpy (1/1/3) 引发的 St、MMA 和 MA 的在本体中的 ATRP 的动力学数据和推算的生长自由基浓度，生长自由基浓度以 $[P^{\cdot}]_{MMA} > [P^{\cdot}]_{st} \approx [P^{\cdot}]_{MA}$ 的顺序减小。

表 4

在 130 ℃、用 1-PEC1/CuCl/Bpy (1/1/3) 引发的 St、MMA 和

MA 的在本体中的 ATRP 的动力学数据和推算的生长自由基的浓度 $[P^{\cdot}]$

单 体	MA	MMA	St
$[1-PEC1]_0$ (mol / l)	0.038	0.038	0.038
$[M]_0$	11.1	9.36	8.7

(mol / l)			
$k_p, 130\text{ }^\circ\text{C}$ ($10^3\text{ mol / l s}^{-1}$)	14.1 ^a	3.17 ^b	6.87 ^c
$k_p^{\text{app}}, 130\text{ }^\circ\text{C}$ (10^{-4} s^{-1})	3.14	5.83	1.35
[P] (10^{-7} M)	0.22	1.84	0.19

a: $\ln k_{p, \text{MA}} = 18.42 - (3574 / T)$, 见 Odian, G. 聚合反应原理 (*Principles of Polymerization*), Wiley-Interscience, New York, 1991;

b: $\ln k_{p, \text{MMA}} = 14.685 - (2669 / T)$, 见 Hutchinson 等人, 大分子 (*Macromolecules*), 1993, 26, 6410;

c: $\ln k_{p, \text{St}} = 16.786 - (3204 / T)$, 见 Hutchinson 等人, *supra* .

转移原子 (离去基团) X' 对原子转移自由基聚合的影响: 由于原子转移过程涉及在 M_n-X' 中的开键和成键强度, 从而想到离去基团 X' 会强烈影响原子转移反应的控制。

从表 5 可注意到基本上当 X 是溴时 ATRP 比 X 是氯时快。这可解释为与 X 是氯时相比, 当 X 是溴时, 在聚合过程中有更多的生长自由基。

离去基团 X 对聚合活性的影响也很明显。例如, 当 $X=X'=\text{Br}$ 或 Cl 时, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、用摩尔比相同的引发剂/ $\text{Cu}X'/\text{Bpy}$ 和相同的引发自由基丙酸乙酯的 MA 聚合中, 在高单体转化率下 (例如, $>50\%$), 实验分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ 与理论分子量 $M_{n, \text{th}}$ 很接近。但是, 当 $X=X'=\text{Cl}$ (“ Cl ATRP ”) 时与当 $X=X'=\text{Br}$ (“ Br ATRP ”) 时相比, 在相对较低的转化率 (例如, $<50\%$), 实验分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ 与理论分子量 $M_{n, \text{th}}$ 非常不同 (见图 10 和 11)。

另外, Cl ATRP 所得的结果聚合物的多分散性通常大于 Br ATRP 所得的多分散性 (例如, M_w/M_n 1.15 ~ 1.35 对 1.30 ~ 1.50; 见图 10 和 11)。

表 5

离去基团 X 对在不同温度下的 ATRP 的动力学的影响

单 体	T, °C	ATRP	k_p^{app} $10^{-5} s^{-1}$	k_p^0 $10^3 mol/l$	$[P^0]$ $10^{-9} mol/l$
MMA	80	C1 ATRP	~ 1.71	1.24	13.8
		Br ATRP	~ 3.52	1.24	28.4
MA	80	C1 ATRP	b	4.01	—
		Br ATRP	~ 1.28	4.01	3.19
	100	C1 ATRP	1.45	6.89	2.10
		Br ATRP	3.47	6.89	5.02
St	80	C1 ATRP	b	2.23	.
		Br ATRP	~ 1.45	2.23	6.50

a: 1-PEC1 和 1-PEBr 作为引发剂分别用于 C1 和 Br ATRP, $[1-PEX]_0=0.1M$, $[1-PEX]_0/[CuX]_0/[Bpy]_0=1/1/3$;
b: 在 40 小时未测到聚合物。

在引发剂体系 R-X/CuX/Bpy 成分的浓度对原子转移自由基聚合的影响: 为更好地理解 ATRP 的机理, 研究了引发剂体系组成成分对聚合的动力学和活性的影响。

如上一部分中所述, 动力学半对数图的斜率给出了扩散速率常数 (k_p^{app}) 的计算, 因此可确定引发剂、催化剂和配体的客观级数:

$$k_p^{app}=d(\ln [M])/dt=k[RX]_0^x \times [CuX]_0^y \times [Bpy]_0^z \tag{7}$$

和

$$\ln (k_p^{app})=\ln (k)+x\ln ([RX]_0)+y\ln ([CuX]_0)+z\ln ([Bpy]_0) \tag{8}$$

图 12A-C 中给出了在 130 °C 本体中 St ATRP 的 $\ln(k_p^{app})$ 对 $\ln([1-PEC1]_0)$ 、 $\ln(k_p^{app})$ 对 $\ln([CuCl]_0)$ 和 $\ln(k_p^{app})$ 对 $\ln([Bpy]_0)$ 的曲线图。在这些图中观察到的级数对于 $[1-PEC1]_0$ 、 $[CuCl]_0$ 和 $[Bpy]_0$ 分别约为 1、0.4 和 0.6。在引发剂中的 $[1-PEC1]_0$ 为 $k_p^{app}1$ 级是所希望的。但是，由于体系研究是复杂的，对于 $[CuCl]_0$ 和 $[Bpy]_0$ 分别为 0.4 和 0.6 的级数很难给出精确的物理定义。

在引发剂体系中的成分的组成对上述 St 的 ATRP 活性特征表现出一些重要的作用。如在图 13 中所见， $[CuCl]_0$ 对于引发剂效能和分子量分布没有明显的影响。实际上，甚至相对于 1-PEC1 有 0.3 摩尔当量的 CuCl 存在，实验分子量 $M_{n, SEC}$ 仍然是随单体转化率线性增长，并且与用 1 当量的方法所得的理论分子量相近（图 13A）。在 MA 情况下也发现了相似的结果（图 5 和 14）。这些发现证明，在 ATRP 中，CuX 起催化作用，与 Bpy 复合的 CuX 其加入的催化剂量明显促进受控的 ATRP，甚至在这些多相的体系中。

过渡金属催化的原子转移自由基加成和过渡金属催化的原子转移自由基聚合：如上所述，原子转移自由基聚合 ATRP 可认为是连续的原子转移自由基加成 ATRA 的继续。过渡金属催化的 ATRA 向过渡金属催化的 ATRP 成功转化的前提条件是许多聚合物卤化物 M_n-X 可被 M_i^n 有效地活化（图 2）。现有的工作证明，在 Bpy 存在下的 Cu(I)/Cu(II) 基的氧化还原过程可达到这个目的。

实际上，为防止可能的聚合和在 ATRA 过程以好至极好的产率得到单体的加成产物 $R-M-X$ ，有机化学家经常用 (1) 作为自由基源的活化的有机卤原子，(2) 没有共振稳定的取代基的端基烯烃或 (3) 作为自由基源的活化的有机卤原子和没有共振稳定的取代基的端基烯烃（见 (a) Bellus, D. 纯化学及应用化学 (*Pure & Appl. Chem*) . 1985, 57, 1827; (b) Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K. 有机化学杂志 (*J. Org. Chem.*) 1993, 58, 464; (c) Udding, J. H.; Tuihp, K. J. M.; van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. N. 有机化学杂志 (*J. Org. Chem*) . 1994, 59, 1993; (c) Seijas 等人，四面体

(*Tetrahedron*), 1992, 48(9), 1637; (d) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K. 有机化学杂志 (*J. Org. Chem.*) . 1992, 57, 1682; (e) Hayes, T. K.; Villani, R.; Weinreb, S. M. 美国化学会志 (*J. Am. Chem. Soc.*) 1988, 110, 5533; (f) Hirao 等人, 合成通讯 (*Syn. Lett.*) 1990, 217; (g) Hirao 等人, 合成有机化学杂志 (*J. Synth. Org. Chem.*) (*Japan*), 1994, 52(3), 197; (h) Iqbal, J.; Bhatia, B.; Nayyar, N. K. 化学周刊 (*Chem. Rev.*), 94, 519(1994)). 在这种条件下, 游离自由基 R-M 的进一步生成动力学上较为不利, 因为, 对于过渡金属形式 M^n , R-M-X 与 R-Y 相比非常不活泼(图 1)。

从在此描述的结果得出, 下列参数对成功地引发 ATRA 到 ATRP 的转化显得很重要。首先, 合适的配体的使用(例如, Bpy, $P(OEt)_3$) 通过配位增加了过渡金属化合物(例如, CuX) 的稳定性, 可便于卤原子从引发剂的转移, 更重要的是, 可便于转移原子或基团从固定的聚合物卤化物 $R-M_n-X$ 转移, 同时生成引发的和增长的自由基(图 2)。其次, 如表 3 中所证明的, 在引发剂中诱导或共振稳定的取代基的存在有益于在 PSt 和 PMMA 链增长中生成引发自由基 $R^\cdot$ 。最后, 实际上高聚合温度的使用是有益的, 特别对于 C1 ATRP(表 5)。实际上, 许多 ATRA 过程也表现出宁可使用高温。

在本发明之前, 已知 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 只促进 CCl_4 对烯烃的单体加成。最近, 报道了 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 在 60 °C、在甲基铝二(2,4-二叔丁基苯酚)存在下, 引发的 MMA 的受控自由基聚合(Sawamoto 等人, 大分子 (*Macromolecules*), 1995, 28, 1721)。但是, 本发明人发现了高聚合温度(例如, 130 °C, 在不存在甲基铝二(2,4-二叔丁基苯酚)情况下许多可自由基聚合的单体进行 ATRP)或其它这类活化剂。结果, 可用提高聚合温度(而不是用甲基铝二(2,4-二叔丁基苯酚)或其它活化剂)作为提高较不活泼的单体卤化物或聚合物卤化物对过渡金属形式的生成增长自由基的反应活性。实际上, 活化剂会导致聚合机理的变化。

自由基加成对配位插入: 关于 ATRP 的机理, 要明确的重要问题是, 是否 ATRP 真的在聚合期间涉及自由基中间体。

已公开了用一些过渡金属形式, 包括铜、钕、铁、钒、铌等的盐和/或

配合物, 与烷基卤 R-X 反应生成自由基中间体。(见(a) Bellus, D. 纯化学及应用化学 (*Pure & Appl. Chem.*) 1985, 57, 1827; (b) Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K. 有机化学杂志 (*J. Org. Chem.*) 1993, 58, 464; (c) Udding, J. H.; Tuijp, K. J. M.; van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. N. 有机化学杂志 (*J. Org. Chem.*) 1994, 59, 1993; (c) Seijas 等人, 四面体 (*Tetrahedron*), 1992, 48(9), 1637; (d) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K. 有机化学杂志 (*J. Org. Chem.*) 1992, 57, 1682; (e) Hayes, T. K.; Villani, R.; Weinreb, S. M. 美国化学会志 (*J. Am. Chem. Soc.*) 1988, 110, 5533; (f) Hirao 等人, 合成通讯 (*Syn. Lett.*), 1990, 217; (g) Hirao 等人, 合成有机化学杂志 (*J. Synth. Org. Chem.*) (Japan), 1994, 52(3), 197; (h) Iqbal, J.; Bhatia, B.; Nayyar, N. K. 化学周刊 (*Chem. Rev.*), 94, 519, (1994); Kochi, J. K., 有机金属机理及催化工艺 (*Organometallic Mechanisms and Catalysis*), Academic Press, New York, 1978, 在此引用作为参考)。另外, 还已知 R-X/基于过渡金属形式的氧化还原引发剂, 诸如 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{CHCl}_3$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{CCl}_4$ 、 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}/\text{CCl}_4$ 和 $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4/\text{CCl}_4$, 可引起自由基聚合(见 Bamford, 综合聚合物科学 (*Comprehensive Polymer Science*), Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, vol. 3, p. 123)。通过端基分析和用 ESR 光谱直接观察自由基证明在这些氧化还原引发剂引发的聚合中有自由基的参与(见 Bamford, *Proc. Roy. Soc.*, 1972, A, 326, 431)。

但是, 不同的过渡金属形式会以不同的方式作用, 可引起原子转移反应或提供一个金属配合的自由基的源, 或甚至引发不涉及自由基中间体的催化循环(Curran 等人, 有机化学杂志 (*J. Org. Chem.*) 和美国化学会志 (*J. Am. Chem. Soc.*), *supra*)。

实际上, 以前报道的、也适合于本发明的一些使用附加的诸如 CuX 催化剂的例子表明在例如 CCl_4 的一些多卤烷和特别是烯烃之间的反应在许多情况下生成了唯一的 1:1 加成化合物(Bellus, *supra*)。作者认为, 如果自由基加成是事实, 那么可预料甚至在高有机多卤化合物/烯烃比时也有大

量的调聚物生成。因此，它们提出疑问，是否 Cu(I)Cl 通过原子转移过程分裂碳-卤键生成碳自由基和 Cu(II) 形式 (图 2)，或通过一个一般的二电子转换生成 Cu(III) 形式 2 (图 15)，然后，烯烃插入碳-铜(III) σ -键，生成有新的 Cu(III) 形式 3 的卤原子配体转移 (还原消除)。

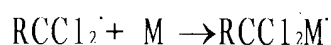
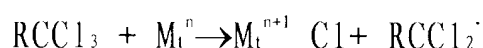
与以前的观察成鲜明对比，本发明是当包括 CCl_4 的卤化物引发剂同 Bpy 配合的 CuX 催化剂使用时，引发烯烃聚合。未配合的 CuX 形式不足以从 1:1 单体加成物中夺取卤原子引发原子转移自由基聚合。如下所述，不用配体，用 1-PEC1/ CuCl 引发的 St 聚合是受控不良的、热自引发聚合。

另外，在用传统自由基引发剂和不同的引发剂/ CuX /Bpy 体系 (表 2) 引发的 MMA 聚合的立体化学中的相似情况表明，可排除推想的插入过程 (图 16)。尽管在 R-X/CuX/Bpy 体系引发的烯烃聚合中可涉及金属配合的自由基 (图 17)，但最可能是简单的自由基过程 (图 2)。加入有效抑制聚合的 1.5 摩尔当量 galvinoxyl (相对于 1-PEC1)，18 小时内 1-PEC1/ CuCl /Bpy (1/1/3) 没有引发苯乙烯聚合，该观察结果也证明了游离自由基中间体的参与。另一证明在 ATRP 中存在自由基中间体的证据是：ATRP 无规共聚的单体竞聚率与传统自由基聚合过程的单体竞聚率相似的事实 (即，在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、2-EiBBR/ CuBr /Bpy 引发的 ATRP， $r_{\text{MMA}}=0.46/ r_{\text{St}}=0.48$ ；在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、BPO 引发的自由基聚合， $r_{\text{MMA}}=0.46/ r_{\text{St}}=0.52$)。

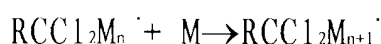
原子转移自由基聚合对氧化还原自由基调聚反应：已知自由基调聚反应可被基于过渡金属形式的氧化还原催化剂引发。其机理一般描述如下：

反应过程 2

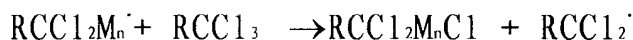
引发：



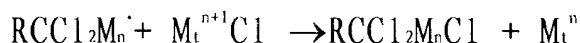
增长：



链转移:



链终止:



ATRP 和氧化还原自由基调聚反应的基本差别如下。在 ATRP 中, 聚合物卤化物 R-Mn-X 有固定的形式 (图 2), 可重复地被过渡金属形式 M_t^n 活化, 生成增长自由基 $\text{R-Mn}^{\cdot}$ 和氧化的过渡金属形式 M_t^{n+1} , 后者可进一步与 $\text{R-Mn}^{\cdot}$ 反应生成 R-Mn-X 和 M_t^n , 即可逆转移过程。

与 ATRP 相反, 氧化还原调聚反应表现出降解转移过程, 其中生成的聚合物卤化物 R-Mn-X 是失活链 (见上文反应过程 2)。因此, 在氧化还原自由基调聚反应所得的分子量不随单体的转化而增加, 而在 ATRP 中分子量随单体转化率的增加成线性增加。

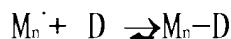
影响原子转移自由基聚合的因素 (a) “活性” / 受控的自由基聚合: 为更好地说明受控制 ATRP, 依次讨论一些 “活性” / 受控自由基聚合的一般性质。

游离自由基是在自由基聚合中的增长形式, 是高活性形式, 不象阳离子或阴离子, 它们以接近扩散控制极限 (即 k_t , 约 $10^{8-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 的速率重新结合和/或歧化, 这比相应的增长速率常数 (即 $k_p \sim 10^{2-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 高得多。另外, 由于传统自由基引发剂的分解很慢 (即 $k_d \sim 10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), 所以引发不完全。这些是传统自由基聚合生成不尽人意的、分子量不确定的、分子量分布宽和结构不受控制的聚合物的动力学原因。

另外, 由于相同的动力学原因, 不可能完全抑制终止反应和得到不存在断链 (终止) 反应的活性自由基聚合 (Szwarc, *Nature*, 1956, 176, 1168)。因此, 为了准确起见, 我们建议用受控的或 “活性” 自由基聚合来描述副反应不明显的这些过程。所以, 结构参数, 诸如分子尺寸、分子量分布、

组成、拓扑结构、官能度等可被控制在某个程度。

在“活性”自由基过程制备受控聚合物要求低的稳定的增长自由基 $M_n^{\cdot}$ 浓度，这些增长自由基与固定形式 M_n-D 有快的动力学的平衡：



相对于增长自由基终止是 2 级，增长是 1 级（等式(12)和(13)）：

$$R_p = d (\ln [M]) / dt = k_p [M] \times [P^{\cdot}] \quad (12)$$

$$R_t = -d [P^{\cdot}] / dt = k_t \times [P^{\cdot}]^2 \quad (13)$$

在低自由基浓度，终止对增长的比例被降低，如果在增长自由基 $M_n^{\cdot}$ 和固定形式 M_n-D 之间可逆的转换是迅速的，可通过消耗的单体的浓度对固定链浓度的比（等式 14）预计聚合的程度，可保持窄的分子量分布。

$$DP_n = \Delta [M] / [M_n-D] = \Delta [M] / [I]_0 \quad (14)$$

受控的自由基聚合中新的进展实际上与上文在 M_n-D 反应中详细描述的方法有关，其中增长自由基 $M_n^{\cdot}$ 可逆地与可以是碳-、硫-和氧-中心化的自由基 D(Otsu 等人, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1982, 127; Otsu 等人, 大分子 (*Macromolecules*), 1992, 25, 5554; Bledzki 等人, *Makromol. Chem.*, 1983, 184, 745; Druliner, 大分子 (*Macromolecules*), 1991, 24, 6079; 美国专利 US4581429; Georges 等人, 大分子 (*Macromolecules*), 1993, 26, 2987)、烷基铝配合物 (Mardare 等人, 大分子 (*Macromolecules*), 1994, 27, 645) 和有机钴卟啉配合物 (Wayland, B. B. , Pszmik, G. Mukerjee, S. L. , Fryd, M. 美国化学会志 (*J. Am. Chem. Soc.*), 1994, 116, 7943) 的形式 D 以可逆的去活化方式反应。另一途径 (本发明人发现的) 是基于在去活化转移

中使用烷基碘。

在进行“活性” ATRP 时增长自由基以低浓度存在的重要性：由于 ATRP 被 Cu(I)/Cu(II) 引发的氧化还原过程与传统的自由基聚合类似，相对于增长自由基是 2 级的，终止反应不能完全消除（等式 13）。正如在以前所述，如果保持增长自由基的浓度足够低，在增长自由基和固定形式之间可建立迅速、可逆的平衡（见上文反应过程 2），与增长相比，终止的比例可被减至最小，得到预期的分子量和窄的分子量分布。实际上，这是一种“活性” ATRP 的情况。

表 6 列出了在 130 °C、在本体中、由 1-PEC1/CuCl/Bpy 引发的 St、MMA 和 MA 的 ATRP 的预定达到 90% 单体转化率的聚合时间 $t_{0.9}$ 、在该时间由于自发终止反应失活的聚合物链浓度 $[P]_{d,0.9}$ 、由于自引发的聚合物链的浓度 $[P]_{\text{自引发},0.9}$ 和由于副反应生成的不受控的聚合物链的百分比“UC”。

$$\ln ([M]_0 / [M]) = \ln (10) = k_p^{app} \times t_{0.9} \quad (15)$$

$$[P]_{t,0.9} = R_t \times t_{0.9} \quad (16)$$

$$[P]_{\text{自引发},0.9} = R_{i,\text{自引发}} \times t_{0.9} \quad (17)$$

$$UC = ([P]_{\text{自引发},0.9} + [P]_{d,0.9}) / \{[R-X]_0 + [P]_{\text{自引发},0.9} + [P]_{d,0.9}\} \quad (18)$$

表 6

在 130 °C 由 1-PEC1/CuCl/Bpy (1/1/3) 引发的 St、MMA 和 MA 本体 ATRP 的预定的 $[P]$ 、 $t_{0.9}$ 、 $[P]_{\text{自引发},0.9}$ 、 $[P]_{d,0.9}$ 和“UC”

单 体	MA	MMA	St
$[1-PEC1]_0$ (mol / l)	0.038	0.038	0.038
$[M]_0$ (mol / l)	11.1	9.36	8.7
$k_p, 130\text{ }^\circ\text{C}$ (M s ⁻¹) ^a	14100	3170	6870
$k_t, 130\text{ }^\circ\text{C}$ (10 ⁷ s ⁻¹) ^b	1.98	0.31	0.532
$k_p^{app}, 130\text{ }^\circ\text{C}$ (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	3.14	5.83	1.35
$[P]$ (10 ⁻⁷ M) ^a	0.22	1.84	0.19
$t_{0.90}$ (s ⁻¹)	7300	4000	17100
$[P]_{d, 0.90}$ (10 ⁻⁴ mol / l)	0.7	4.20	1.22
$[P]_{\text{自引发}, 0.90}$ (10 ⁻³ mol / l)	—	—	1.7
“UC”, %	0.2	1.1	4.5

a: 见表 4;

b: Odian, G. 的数据, 聚合反应原理 (*Principles of Polymerization*)
Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1991;

$\ln k_{t,MA} = 23.43 - (2671 / T)$, $\ln k_{t,MMA} = 18.5 - (1432 / T)$, $\ln k_{t,St} = 17.47$
 $- (962 / T)$

如表 6 所示, 在 St、MMA 和 MA 的 ATRP 中, 当在 130 °C、使用 1-PEC1/CuCl/Bpy (1/1/3) 作为引发体系时, 在 90% 单体转化率, 不受控的聚合物链的浓度 “UC” 全小于 3%。尽管在 MA 自由基聚合中的终止反应速率常数大于其它两个反应, 但 MA 的 ATRP 比 St 和 MMA 的 ATRP 控制得好, 这是由于在 MA 的 ATRP 中增长自由基的浓度更低 (表 6)。

诱导 ATRP 中低多分散度时在 $R-M_n-X$ 和 $R-M_n$ 之间存在迅速转换的重要性; 在大约 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ mol/l}$ 的低自由基浓度下 (表 4-6), 通常有分子量非常高的并且不受控的聚合物。为解决这个问题, 需要建立在极少量的增长自由基和大量固定形式之间的可逆平衡。另外, 只有 (1) 在引发自由基和单体之间的引发反应和 (2) 增长自由基和固定形式之间的转换反应都比 (3) 增长自由基和单体之间的增长反应快, 生成的聚合物的分子量可根据等式 (14) 预计, 并可得到低多分散性的聚合物。

另外, 在有可逆动力学转化的所谓 “活性” 体系中, 证明生成的聚合物

的多分散性很大程度上取决于失活速率对增长速率的比 (Matyjaszewski, K. 聚合物制备 (*Polym. Prep.*) (*Am. Chem. Soc. Polym. Chem. Div.*), 1995, 36 (1), 541)。在另一方面, 已证明许多过渡金属形式可在自由基聚合中作为有效的抑制剂使用 (Bamford, 综合聚合物科学 (*Comprehensive Polymer Science*), Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, p. 1)。例如, 在 (1) PSt 和 CuCl_2 之间和 (2) PMMA 自由基和 CuCl_2 之间的反应速率常数分别比相应的增长速率常数大 10^4 和 10^3 倍。因此, 迅速失活 (清除) 反应的存在作为在 ATRP 中获得的低多分散性的解释。

以前, Otsu 等人报道, R-Cl/Ni(0) 结合的引发剂体系可在 60°C 引发 St 和 MMA “活性” 自由基聚合 (化学快讯 (*Chem. Express*), 1990, 5 (10), 801)。但是, Otsu 等人的 R-Cl/Ni(0) 结合的引发剂的 “活性” 特征并不完全准确, 因为 (1) 所得聚合物的分子量不随单体的转化率线性增加, (2) 引发剂的效能很低 (基于 R-Cl 约 1%), (3) 分子量分布宽并且是双峰的。本发明人也观察到了相同的现象。因此, Otsu 等人的 R-Cl/Ni(0) 结合的引发剂不能提供受控的聚合物。

基于公开的证据, Otsu 等人的 R-Cl/Ni(0) 结合的引发剂是作为传统的氧化还原引发剂, 与 Bamford 发现的引发剂类似 (见聚合物化学的反应活性、机理和结构 (*Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*), Jenkins, A. D. and Ledwith, A., eds, John Wiley & Sons, London (1974), p. 52; 综合聚合物科学 (*Comprehensive Polymer Science*), Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, vol. 3, p. 123)。在 Otsu 等人的体系中观察到的很低的引发剂效能和宽的、双峰的分子量分布证明该体系中通过 R-Cl 和 Ni(0) 之间的氧化还原反应生成的引发自由基的量很少, 与增长比较, 氧化的 Ni 形式生成的引发自由基的可逆失活是无效的。这可证明, 在引发阶段在过渡金属促进的 ATRP 中 R-X 和 $\text{R}^\cdot$ 之间的快速转换是控制引发剂效能和分子量分布的一个关键因素。

影响在 ATRP 中增长自由基浓度和 $\text{R-M}_n\text{-X}$ 与 $\text{R-M}_n^\cdot$ 之间转换速率的因素:

基于在此描述的结果,可定性地讨论影响在 ATRP 中增长(引发)自由基浓度和 $R-M_n-X$ ($R-X$) 与 $R-M_n^{\cdot}$ ($R^{\cdot}$) 之间转换速率的因素。

增长自由基的固定浓度可用等式(20)表示:

$$\begin{array}{c}
 \text{K 活化} \\
 M_n-X + CuX \xrightleftharpoons{\quad} M_n^{\cdot} + CuX_2 \\
 \text{K 失活} \\
 K = k_{\text{活化}} / k_{\text{失活}} = ([M_n^{\cdot}] \times [CuX_2]) / ([M_n-X] \times [CuX]) \\
 \approx [M_n^{\cdot}]^2 / ([R-X]_0 \times [CuX]_0)
 \end{array} \quad (19)$$

$$[M_n^{\cdot}] = \{(k_{\text{活化}} / k_{\text{失活}}) \times ([R-X]_0 \times [CuX]_0)\}^{1/2} \quad (20)$$

$[R-X]_0$ 和 $[CuX]_0$ 的增加导致增长自由基浓度的增加,继而导致聚合速率的增加(图12)。

从等式(20)中还可得出增长(引发)自由基的浓度与活化速率常数成正比与失活速率常数成反比,这两个常数特别取决于引发剂中 $R^{11}R^{12}R^{13}C$ 基的结构、在 $R-M_n-X$ 中重复单体单元 M 的结构、离去基团 X 和聚合温度(见表3、4和5,图9)。

正相反,在 $PMA^{\cdot}$ 和 $CuCl_2$ 之间的失活反应通常比 $PSt^{\cdot}$ 和 $CuCl_2$ 之间的慢10倍(即, $k_{\text{失活}, PSt^{\cdot}/CuCl_2} > k_{\text{失活}, PMA^{\cdot}/CuCl_2}$) (见 Bamford, 综合聚合物(*Comprehensive Polymer Science*), Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, p. 1)。因此,相对于 MA 的 ATRP, 在 St 的 ATRP 有相似的自由基浓度,这表明在 $CuCl$ 和 $PSt-Cl$ 之间的活化反应比 $PMA-Cl$ 和 $CuCl$ 之间的快(即, $k_{\text{活化}, PSt-Cl} > k_{\text{活化}, PMA-Cl}$)。这与在 $PSt-Cl$ 中的键离解能低于 $PMA-Cl$ 的非常一致(见 Danen, W. C., 在自由基化学中的方法(*Methods in Free Radical Chemistry*)中, Huyser, E. L. S., ed., Dekker, New York, 1974, vol. 5, p. 1; Poutsma, *supra*)。与 St 和 MA 的 ATRP 相比,在 MMA 的 ATRP 中有较高的增长自由基浓度(见表4),这说明在聚合物卤化物 $PMMA-Cl$ 和增长自由基 $PMMA^{\cdot}$ 中立体位阻可显著影响失活和活化速率。

如图10和11所示, MA 的 Br-ATRP 的聚合比 MA 的 Cl-ATRP 快很多,这

是因为与后者相比, 在前者体系中有较高的自由基固定浓度。但是, Br-ATRP 的多分散性比 Cl-ATRP 的要窄得多。根据前文中的讨论, 证明有 CuBr_2 的游离自由基的失活比有 CuCl_2 的游离自由基的失活快。由于在 Br-ATRP 中增长自由基浓度大于在 Cl-ATRP 中的 (见表 5), 由含 Br 的 Cu(I) 形式的 PMA-Br 活化反应一定比由含 Cl 的 Cu(I) 形式的 PMA-Cl 活化反应快。这也是根据用 CuX 从 R-X 夺去 X 的容易程度为 $\text{Br} > \text{Cl}$ 的顺序这个事实 (即, 在 R-X 中键离解能越低, X 原子越易夺去; 见 Curran, *Synthesis*, 在合成与生物学中的自由基 (*Free Radicals in Synthesis and Biology*) 中和在综合有机合成 (*Comprehensive Organic Synthesis*) 中; Danen; 和 Poutsma, *all supra*)。

卤原子转移 (夺去) 对外层电子转移 通过有机卤化物与过渡金属化合物反应生成游离自由基可包括两不同的机理: 卤原子转移 (图 18A) 或外层电子转移 (图 18B)。前者取决于碳-卤键离解能, 后者是有机卤化物反应的电极电势的功能 (即, $\text{RX} + \text{e}^- \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{X}^-$)。

外层电子转移过程与卤原子转移相比, 通常对 R-X 中的离去原子 X 和温度较不敏感 (Howes 等人, 无机化学 (*Inorg. Chem.*) 1988, 27, 3147; 在此作为参考)。如以前所讨论的, 在此得出的结果表明, 过渡金属中介的 ATRP 很大程度上取决于 R-X 中的离去基团 X 和反应温度。从而, 此结果认为 ATRP 涉及直接原子转移过程。

另一方面, 自由基 $\text{R}^\cdot$ 和 $\text{R-M}_n^\cdot$ 与有机卤化物 R-X 和 $\text{R-M}_n\text{-X}$ 的可逆转化可包括直接原子转移 (见 Kochi, J. K., 有机金属机理和催化工艺 (*Organometallic Mechanisms and Catalysis*), Academic Press, New York, 1978, 在此引用作为参考; Asscher, M., Vofsi, D. 化学会志 (*J. Chem. Soc.*), *Perkin II*. 1968, 947; Cohen, H., Meyerstein, D. 无机化学 (*Inorg. Chem.*) 1974, 13, 2434) 或有有机铜(III)中间体生成的氧化加成反应/还原消去反应 (见 Kochi, *supra*; Orochov, A., Asschet, M., Vofsi D. 化学会志 (*J. Chem. Soc.*), *Perkin II*. 1973, 1000; 及 Mitani, M., Kato, L., Koyama, K. 美国化学会志 (*J. Am. Chem. Soc.*) 1983, 105, 6719)。通常很难直接区分这两种机理。但是, 如果存在有机铜(III)形式,

可能不与单体直接反应。另外，会观察到对立构规整性的一些影响。

因此，在 $\text{Cu(I)} / \text{Cu(II)}$ 模式的氧化还原过程中已证明了原子转移自由基加成反应 ATRA 向原子转移自由基聚合 ATRP 的成功扩展。本发明开拓了新的进行烯烃的“活性”或受控的自由基聚合的方法。在 ATRP 中建立受控过程由两个重要作用产生：（1）增长自由基的低固定浓度和（2）在增长自由基和固定形式之间迅速可逆的平衡。许多因素，诸如过渡金属的性质、配体的结构和性质、聚合条件等会影响“活性” ATRP 的进程。另一方面，预计 ATRP 象其它受控的聚合一样能为制备各种特定聚合物提供有力工具。

本发明的其它性质将通过下列实施例的描述说明，这些实施例用于具体描述本发明，而不是限制本发明。

实施例 1：

一种芳烷基氯，1-苯基乙基氯，1-PEC1，是有效的引发剂，与 2,2'-联吡啶 bpy 配合的一种过渡金属卤化物 CuCl 是有效的氯原子转移促进剂。这种模式的引发剂体系提供有预期分子量的、受控的聚合物，并且它与用传统的自由基聚合所得的聚合物相比有较窄的分子量分布， $M_w / M_n < 1.5$ 。

苯基乙基氯 1-PEC1 根据文献中的方法制备（Landini, D.; Rolla, F. 有机化学杂志（*J. Org. Chem.*），1980, 45, 3527）。

典型的聚合是这样进行的，即在 130 °C、真空下、在密封的玻璃管中加热红棕色的苯乙烯（St）、1-PEC1（0.01 摩尔当量，相对于单体）、 CuCl （1 摩尔当量，相对于 1-PEC1）和 bpy（3 摩尔当量，相对于 CuCl ）的溶液。（在 130 °C 下、30 秒中生成红棕色稍微不均匀的溶液。）生成的聚合物随后在 THF 中溶解，在 MeOH 中沉淀（三次），过滤，在 48 小时、真空中、在 60 °C 干燥。产率 95%。在 PMA 中，数均分子量 $M_{n, SEC}$ 对单体转化率的线性提高高达 95%。 $M_{n, SEC}$ 值用尺寸排阻色谱测定，用聚苯乙烯标准物校准。

$M_{n, SEC}$ 与用下列等式（21）计算的理论值 $M_{n, th}$ 非常接近：

$$M_{n, th} = ([M]_0 / [1-PEC1]_0) \times (MW)_0 \times \text{转化率} \quad (21)$$

$[M]_0$ 和 $[1-PEC1]_0$ 分别代表单体 (St) 和 1-PEC1 的起始浓度, $(MW)_0$ 是单体的分子量。这些结果表明, 1-PEC1 是有效的引发剂, 链数是恒定的。分子量分布非常窄 ($M_w / M_n = 1.3 \sim 1.45$)。 $\ln([M]_0/[M])$ 对聚合时间的线性图 (例如, 图 3) 证明, 在聚合期间增长自由基浓度保持恒定, 并且终止不明显。这些结果表明, “活性” 聚合工艺有微不足道的量的转移和终止。

另外, 在 130 °C 进行了一系列实验, 用不同的 $[M]_0 / [1-PEC1]_0$ 比和恒定的 $[1-PEC1]_0 / [CuCl]_0 / [bpy]_0$ 比 1:1:3。与图 5 相似, 基于上述等式 (21), 得出了 $M_{n, SEC}$ 与计算的 $M_{n, th}$ 比较的图。

在 $3.8 \times 10^3 \sim 1.05 \times 10^5$ g / mol 分子量范围观察到线性图。直线的斜率为 0.93, 表明高的引发剂效能。所得的所有聚合物的多分散性也保持很低, 并且比传统的自由基聚合小, 即 $M_w / M_n < 1.5$ 。这些结果再次证明用 1-PEC1/CuCl /Bpy 体系引发的“活性”聚合过程。

表 7 总结了在不同实验条件下的苯乙烯聚合的结果。在不存在 1-PEC1、CuCl 或 Bpy 时, 所得的聚合物是受控不良的, 有不可预计的分子量和宽的分子量分布。

表 7
在 130 °C 苯乙烯本体聚合的结果

[St] ₀ (mmol)	转化率 (%)	[1 - PEG] ₀ (mmol)	[CuCl] ₀ (mmol)	[byp] ₀ (mmol)	M _{n,th} ^a	M _{n,SEC}	M _w / M _n
4.375	15	0	0	0	0	132, 100	1.76
4.375	52	0	0.182	0.54	0	134, 700	1.95
4.375	40	0.0528	0.0455	0	3, 400	68, 700	3.10
4.40	45	0.0528	0	0.135	4, 100	76, 500	2.10

^a 根据等式 21 计算

实施例 2:

相同的引发体系 1-PEC1/CuCl/Bpy (1/1/3) 也可用于丙烯酸单体的受控聚合, 诸如甲基丙烯酸甲酯 MMA、丙烯酸甲酯 MA 和丙烯酸丁酯 BA。已用在实施例 1 中所述用于苯乙烯均聚的相同技术制备了 St 和 MA 的嵌段共聚物 (见下列实施例)。在 1 摩尔当量 CuCl 和 3 摩尔当量 bpy (均相对于聚苯乙烯) 存在下、在 130 °C 加热氯原子封端的聚苯乙烯 (0.5g, $M_n=4000$, $M_w/M_n=1.45$) 和二倍过量的 MA (1.0g), 在 MA 嵌段聚合反应中生成所需的 PSt-b-PMA 嵌段共聚物 (产率: 95%, $M_n=13000$, $M_w/M_n=1.35$)。

讨论

类似于有机合成工艺中使用的过渡金属催化的原子转移自由基加成反应 (ATRA) 类推, 在有机合成中使用, 在此得到的结果可用图 2 所示的机理解释。本过程表现出涉及连续的 ATRA 过程, 因此, 可称为原子转移自由基聚合 ATRP。

典型的催化剂 $Cu^I Cl$ 作为在 Cu(I) 和 Cu(II) 之间的氧化还原反应中的氯原子载体。二齿氮配体对 $Cu^I Cl$ 的配位增加了无机盐的溶解性, 并且还可影响氧化还原平衡的位置, 从而促进氯原子从引发剂 1-PEC1 离去和固定形式 P_i-Cl 分别生成引发自由基和增长自由基。自由基 $R^\cdot$ 和 $P_i^\cdot$ 向相应卤化物 $R-Cl$ 和 P_i-Cl 的可逆转化会涉及直接原子转移反应 (Kochi, J. K. 有机金属机理及催化工艺 (*Organometallic Mechanisms and Catalysis*), Academic Press: New York, 1978, 在此作为参考; Asscher, M., Vofsi, D. 化学会志 (*J. Chem. Soc.*), *Perkin II.* 1968, 947; Cohen, H., Meyerstein, D. 无机化学 (*Inorg. Chem.*) 1974, 13, 2434) 或有有机铜(III) 中间体生成的氧化加成/还原消去 (Kochi, *supra*; Orochov, A., Asscher, M., Vofsi D. 化学会志 (*J. Chem. Soc.*), *Perkin II.* 1973, 1000; Mitani, M., Kato, L., Koyama, K. 美国化学会志 (*J. Am. Chem. Soc.*) 1983, 105, 6719)。如果增长自由基的浓度很低并且氧化还原反应比自由基的双分子反应快, 终止反应的程度就被极小化, 成为“活性”过程。另外, 如果 P_i-Cl 和 $P_i^\cdot$ 之间的可逆转换速率与增长速率相适合, 可根据等式 (21) 确定数均分子量, 并且分子量分布应保持很窄。

两项观察表明在 ATRP 中有游离自由基的参与。首先, 这些聚合物的立

构规整性与那些用常规自由基引发剂合成的相似。例如，用 1-PEC1/CuCl₂/Bpy 引发剂体系（摩尔比 1/1/3）在 130 °C 合成的聚（甲基丙烯酸甲酯）的立构规整性（ $M_n=35400$ ， $M_w/M_n=1.40$ ）是 $rr/mr(rm)/mm$ ：53/38/9。这些值与那些用一般自由基引发剂 BPO 在相同温度下制备的 PMMA 非常接近。因此，如果存在有机铜(III)形式，可能不直接与单体反应，否则会对立构规整性有一些影响。其次，1.5 摩尔当量的 galvinoxyl（相对于 1-PEC1）的加入有效抑制了聚合。当 galvinoxyl 存在时，在 18 小时没有苯乙烯聚合发生。

低比例的终止反应，尽管聚合反应较快，可用自由基 P_i 和 CuCl₂ 之间的稳定的相互作用解释。可能是单体与在溶剂笼中的自由基 P_i 反应，其中增长对终止的速率常数之比高于在溶液中未配合的自由基。

在 130 °C，苯乙烯可由自引发热聚合。（Moad, G., Rizzardo, E., Solomon, D. H. *Polym. Bull.*, 1982, 6, 589）。在 ATRP 中该反应的贡献很小，因为（1）ATRP 快和（2）由于反应过程将自引发的相对速率进一步降低。但是，自引发的少量贡献可提高多分散性到 $M_w/M_n \approx 1.40$ 这一范围，并可将分子量降低到一个比理论预计值稍低的值。

必须强调，该分子量随单体转化率线性增长的、本发明过渡金属促进的 ATRP 与一般的分子量不随单体转化率增长的、过渡金属形式促进的一般氧化还原自由基调聚反应非常不同（Boutevin, B., Pietrasant, Y., 在综合聚合物科学（*Comprehensive Polymer Science*）中，Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, vol. 3. p.185; Bamford, C. H., 在综合聚合物科学（*Comprehensive Polymer Science*）（*First Supplement*）中，Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, p.1）。

因此，典型的烷基氯化物引发剂 1-PEC1 和典型的过渡金属配合物 CuCl₂/bpy 通过反复原子转移自由基加成聚合苯乙烯，生成非常确定的、有窄的分子量分布的高分子量聚合物。

对于实施例 3-22，聚合物的分离用下列两种工艺之一：

（1）将聚合物溶于 THF，在 MeOH 中沉淀（三次），在真空过滤，干

燥; 或

(2) 过滤均聚反应溶液, 在真空除去溶剂。

除去溶剂或干燥可任选地在温和加热下进行(例如, 25-60 °C)。得到相同的聚合产物, 不考虑分离工艺。

在使用之前, 单体和乙酸乙酯在 CaH_2 上真空蒸馏。根据已知工艺纯化 CuCl 和 CuBr (见 Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K. 有机化学杂志 (*J. Org. Chem.*) 1993, 58, 464; (c) Udding, J. H.; Tuijp, K. J. M.; van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. N. 有机化学杂志 (*J. Org. Chem.*) 1994, 59, 1993; (c) Seijas 等人, 四面体 (*Tetrahedron*), 1992, 48(9), 1637; (d) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K. 有机化学杂志 (*J. Org. Chem.*) 1992, 57, 1682)。

实施例 3:

在 130 °C、密封的管中加热苯乙烯 (0.9 g), 1-苯基乙基氯 ($1\mu\text{L}$, $7.54 \times 10^{-6}\text{mol}$), Cu(I)Cl ($7.54 \times 10^{-6}\text{mol}$) 和 2,2'-联吡啶 (Bpy, $2.26 \times 10^{-5}\text{mol}$) 21.5 小时, 制备聚苯乙烯。然后, 将聚合反应混合物溶于 THF 中, 在甲醇中沉淀。过滤沉淀的聚合物, 溶解、沉淀和过滤的步骤再重复两遍。所得的聚合物在 60 °C、在真空中干燥 48 小时。

干燥的聚合物用尺寸排阻色谱法 (SEC) 测定的数均分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ 为 95000, 与理论数均分子量 $M_{n, \text{th}}$ 102000 非常一致。干燥的聚合物产率为 85%。多分散性 M_w/M_n 为 1.45。

实施例 4:

除了在 100 °C 进行聚合反应 88 小时外, 根据实施例 3 所述的工艺制备聚苯乙烯。聚合物产率为 80%。 $M_{n, \text{SEC}}$ 为 93300, 与理论数均分子量 $M_{n, \text{th}}$ 97000 极为一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.50。

实施例 5:

除了使用 0.45g 苯乙烯和 $2.5\mu\text{L}$ ($1.89 \times 10^{-5}\text{mol}$) 1-PEC1、用 Ni(0)

($2.73 \times 10^{-5} \text{ mol}$)作为过渡金属代替 Cu(I)Cl 和用 PPh_3 ($1.41 \times 10^{-4} \text{ mol}$) 作为配体代替 Bpy 以外, 重复实施例 3 的工艺。反应在 130°C 进行 12 小时。

聚合物产率为 85%。所得聚合物的 $M_{n, \text{SEC}}$ 为 189000 ($M_{n, \text{th}}=17600$) , $M_w/M_n=1.70$ 。

实施例 6:

除了 1-PEC1 浓度为 $2.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (总量= $3\mu\text{L}$)、用 RuCl_2 ($2.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 代替 Cu(I)Cl 和用 PPh_3 ($6.78 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 代替 Bpy 以外, 根据实施例 3 所述的工艺制备聚苯乙烯。聚合反应在 130°C 进行 13.5 小时。所得聚合物产率为 90%。 $M_{n, \text{SEC}}$ 为 18300, 与理论数均分子量 $M_{n, \text{th}}17900$ 极为一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 2.0。

实施例 7:

除了用 AIBN ($1.7 \times 10^{-5} \text{ mol}$)代替 1-PEC1、用 Cu(II)Cl_2 ($3 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 代替 Cu(I)Cl 、Bpy 以 $7 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 的摩尔量存在外, 根据实施例 3 的工艺制备聚苯乙烯。聚合反应在 130°C 进行 5 小时。所得聚合物产率为 90%。 $M_{n, \text{SEC}}$ 为 18500, 与理论数均分子量 $M_{n, \text{th}}25000$ 一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.7。

实施例 8:

除了用 2-氯丙腈 ($3.75 \times 10^{-6} \text{ mol}$)代替 1-PEC1、用 Cu(II)Cl_2 和 Cu(I)Cl 的等摩尔量混合物 (分别为 $3.76 \times 10^{-6} \text{ mol}$) 代替单独的 Cu(I)Cl 、Bpy 以 $1.9 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 的摩尔量存在外, 根据实施例 3 的工艺制备聚苯乙烯。聚合反应在 130°C 进行 33 小时。所得聚合物产率为 80%。 $M_{n, \text{SEC}}$ 为 81500, 与理论数均分子量 $M_{n, \text{th}}95500$ 很一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.4。

实施例 9:

除了用苺基氯 ($3.75 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 代替 1-PEC1、用 FeCl_2 ($3.75 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 代替 Cu(I)Cl 和用 $(\text{EtO})_3\text{P}$ ($1.15 \times 10^{-4} \text{ mol}$) 代替 Bpy 以外, 根据实施例 3 的工艺制备聚苯乙烯。聚合反应在 130°C 进行 5.5 小时。所得

聚合物产率为 85%。 $M_{n, SEC}$ 为 19300，与理论数均分子量 $M_{n, th}$ 21100 很一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 3.0。

实施例 10：

除了用 1.45gMA、用 α, α' -二溴二甲苯 ($4.4 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 代替 1-PEC1、用 Cu(I)Br ($8 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 代替 Cu(I)Cl 、Bpy 以 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 的摩尔量存在外，根据实施例 3 的工艺制备聚(丙烯酸甲酯) PMA。聚合反应在 80 °C 进行 36 小时。所得聚合物产率为 90%。 $M_{n, SEC}$ 为 31000，与理论数均分子量 $M_{n, th}$ 29500 非常一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.2。

实施例 11：

除了用 0.48gMA、用 2-甲基溴丙酸酯 ($1.47 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 代替 α, α' -二溴二甲苯、用 Cu(I)Br 以 $1.47 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 的摩尔量存在、Bpy 以 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 的摩尔量存在外，根据实施例 10 的工艺制备聚(丙烯酸甲酯)。聚合反应在 100 °C 进行 15 小时。所得聚合物产率为 95%。 $M_{n, SEC}$ 为 29500，与理论数均分子量 $M_{n, th}$ 31000 非常一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.15。

实施例 12：

除了用 0.5gMMA、用 0.5ml 乙酸乙酯作为溶剂、用 2-乙基溴异丁酸酯 ($2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 代替 1-PEC1、用 Cu(I)Br ($1.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 代替 Cu(I)Cl 、Bpy 以 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 的摩尔量存在外，根据实施例 3 的工艺制备聚(甲基丙烯酸甲酯) PMMA。聚合反应在 100 °C 进行 1.5 小时。所得聚合物产率为 95%。 $M_{n, SEC}$ 为 20500，与理论数均分子量 $M_{n, th}$ 19000 极为一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.40。

实施例 13：

除了用 0.45g 异戊二烯代替 St、用 $3.77 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 1-PEC1、用 $3.9 \times 10^{-5} \text{ mol}$ Cu(I)Cl 、Bpy 以 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 的摩尔量存在外，根据实施例 3 的工艺制备聚异戊二烯。聚合反应在 130 °C 进行 45 小时。所得聚合物产率为 80%。 $M_{n, SEC}$ 为 12700，与理论数均分子量 $M_{n, th}$ 9500 极为一致。所得聚合物的

M_w/M_n 为 2.0。

实施例 14:

除了用 0.5g PSt-Cl ($M_n=4000$, $M_w/M_n=1.45$) 代替 1-PEC1 作为引发剂、用 1.0g MA 作为单体、Cu(I)Cl 以 1.25×10^{-4} mol 的摩尔量存在、Bpy 以 3.75×10^{-4} mol 的摩尔量存在外, 根据实施例 3 的工艺制备 PSt-b-PMA 嵌段共聚物。聚合反应在 130 °C 进行 5 小时。所得聚合物产率为 95%。 $M_{n,SEC}$ 为 13000, 与理论数均分子量 $M_{n,th}$ 11600 很一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.35。

实施例 15:

PSt-b-PMA-b-PSt 三嵌段共聚物的制备如下。在装备有水冷凝器和磁搅拌棒的烧瓶中加入引发剂 α, α' -二溴二甲苯 (1×10^{-4} mol)、CuBr (2×10^{-4} mol)、Bpy (6×10^{-4} mol)、MA (3g) 和 EtOAc (10ml)。然后将氩气通过溶液鼓泡, 在 100 °C 加热溶液 18 小时。用注射器取出 1ml 溶液并用气相色谱 (GC) 和 SEC 分析, 分别确定单体转化率和 M_n 。所得 PMA 产率为 100%。 $M_{n,SEC}$ 为 30500, 与理论数均分子量 $M_{n,th}$ 30000 很一致。所得 PMA 的 M_w/M_n 为 1.3。

在 PMA 反应溶液中加入苯乙烯 (1g), 混合物在 100 °C 加热 18 小时。所得三嵌段共聚物的产率为 100%。 $M_{n,SEC}$ 为 42000, 与理论数均分子量 $M_{n,th}$ 40000 极为一致。所得三嵌段共聚物的 M_w/M_n 为 1.45。

实施例 16:

除了用 0.5g PMA-Cl ($M_n=2000$, $M_w/M_n=1.30$) 代替 1-PEC1 作为引发剂、用 1.0g MA 作为单体、Cu(I)Cl 以 2.5×10^{-4} mol 的摩尔量存在、Bpy 以 7.5×10^{-4} mol 的摩尔量存在外, 根据实施例 3 的工艺制备 PMA-b-PSt 嵌段共聚物。聚合反应在 130 °C 进行 10 小时。所得聚合物产率为 90%。 $M_{n,SEC}$ 为 11500, 与理论数均分子量 $M_{n,th}$ 11000 极为一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.29。

实施例 17:

除了用 MA (0.48g) 和 St (0.45g) 的混合物作为共聚单体、1-PECl 的量为 $3\mu\text{L}$ ($2.26 \times 10^{-5}\text{mol}$)、Cu(I)Cl 的量为 $2.22 \times 10^{-5}\text{mol}$ 和 Bpy 以 $6.5 \times 10^{-5}\text{mol}$ 的摩尔量存在外,根据实施例 3 的工艺制备无规 P(St-co-MA) 共聚物。聚合反应在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行 5 小时。所得聚合物产率为 95%。 $M_{n,\text{SEC}}$ 为 39000, 与理论数均分子量 $M_{n,\text{th}}$ 39100 极为一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.45。

用 ^1H NMR 测定的成分含有 48%MA 和 52%St。

实施例 18:

除了用 MMA (0.45g) 和 St (0.45g) 的混合物作为共聚单体、用 1-PEBr ($3\mu\text{L}$, $2.2 \times 10^{-5}\text{mol}$) 代替 1-PECl、用 Cu(I)Br ($2.0 \times 10^{-5}\text{mol}$) 代替 Cu(I)Cl 和 Bpy 以 $4.5 \times 10^{-5}\text{mol}$ 的摩尔量存在外,根据实施例 17 的工艺制备无规 P(St-co-MMA) 共聚物。聚合反应在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行 14 小时。所得聚合物产率为 90%。 $M_{n,\text{SEC}}$ 为 38000, 与理论数均分子量 $M_{n,\text{th}}$ 36900 极为一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.55。

实施例 19:

除了用 $\text{C}_6(\text{CH}_2\text{Br})_6$ ($1 \times 10^{-4}\text{mol}$) 代替 1-PECl、用 MA (1ml, 0.96g) 作为单体、用 CuBr ($1.8 \times 10^{-4}\text{mol}$) 代替 Cu(I)Cl 和 Bpy 以 $5.8 \times 10^{-4}\text{mol}$ 的摩尔量存在外,根据实施例 3 的工艺制备六臂星形 PMA 聚合物。聚合反应在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行 45 小时。所得聚合物产率为 100%。 $M_{n,\text{SEC}}$ 为 9600, 与理论数均分子量 $M_{n,\text{th}}$ 9600 完美地一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 2.0。

实施例 20:

除了用 $1.53 \times 10^{-5}\text{mol}$ $\text{C}_6(\text{CH}_2\text{Br})_6$ 代替 1-PECl 外,根据实施例 3 的工艺制备六臂星形 PSt 聚合物。所得聚合物产率为 90%。 $M_{n,\text{SEC}}$ 为 24100, 与理论数均分子量 $M_{n,\text{th}}$ 26800 接近一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.25。

实施例 21:

除了用 2-氯丙酸 ($1.74 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 代替 1-PEC1 外, 根据实施例 3 的工艺制备有 COOH 端基的端基官能 PSt。聚合反应进行 14 小时。所得聚合物产率为 50%。 $M_{n, SEC}=39600$, $M_w/M_n=1.45$ 。

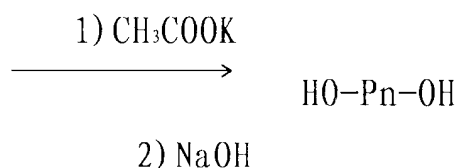
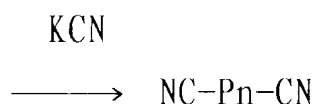
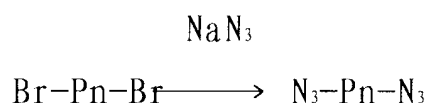
实施例 22:

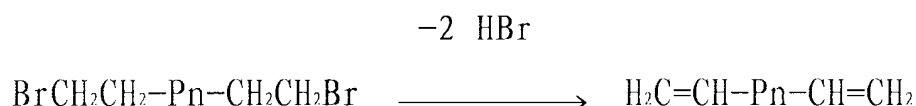
除了用 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Br})_2$ 代替 1-PEC1、用 0.5g MMA、用 $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol CuCl}$ 和 Bpy 以 $5.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 存在外, 根据实施例 3 的工艺、在 100°C 、在乙酸乙酯中制备有两个溴端基的远整 PMMA。8 小时后, 所得聚合物产率为 100%。 $M_{n, SEC}$ 为 4800, 与理论数均分子量 $M_{n, th}$ 5000 接近一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.35。

实施例 23:

在实施例 22 中制备的 Br 官能 PMMA 的 HBr 的夺去反应(用已知方法)可生成有烯属端基的远整(共)聚合物, 从这种有烯属端基的远整(共)聚合物用相继的硼氢化反应/氧化反应(用已知方法)可生成有伯醇端基的远整(共)聚合物。用硝化反应/还原反应(用已知方法)可得到相应的氨基端基的远整(共)聚合物。

Br 端基的远整(共)聚合物(“Br-Pn-Br”)可用下列一步或两步转化为其它基团:





实施例 24：

除了用 $0.900 \times 10^{-4} \text{ mol CBr}_4$ 代替 1-PECI、用 0.5g St、用 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol CuCl}$ 和 Bpy 以 $3.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 存在外，根据实施例 3 的工艺、在 100°C 制备有两个 Br 端基的端基官能的和有两个中间 Br 基的链中官能的 PSt。20 小时后，所得聚合物产率为 90%。 $M_{n, \text{SEC}}$ 为 4500，与理论数均分子量 $M_{n, \text{th}}$ 5000 一致。所得聚合物的 M_w/M_n 为 1.45。可将所得的聚合物转化为根据实施例 23 所述工艺的其它四种官能 Pst 中任意一种。

在表 8 中总结了用除 CuCl/Bpy 以外的过渡金属配合物的苯乙烯的许多 ATRP，在表 9 中总结了用除 CuCl/Bpy 以外的过渡金属配合物的甲基丙烯酸甲酯的许多 ATRP。

表 8

在除 CuCl/Bpy 以外的其它过渡金属配合物存在下的 St, ATRP

引发剂	Mt	L	温度 °C	时间 h	转化率	Mn,th	Mn,SEC	Mw/Mn
M	M	M						
AIBN	CuCl ₂	Bpy	130	3.5h	0.85	7500	6100	2.7
0.11M	0.076M	0.38						
1-PECl	FeCl ₂	(EtO)3P	130	5.5	0.85	21100	19300	3.1
0.075M	0.075	0.375						
1-PECl	CuCl/CuCl ₂	Bpy	130	21	0.80	95500	72500	1.45
0.0075M	0.0075M/	0.038M						
AIBN	CuCl ₂	bpy	130	21	0.90	25000	18500	1.8
0.034M	0.06	0.14						
AIBN			130	21	0.6		544000	4.50
0.034								
1-PECl	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃		130	13	0.9	18400	18300	2.2
0.044M	0.037M							

表 9
在除 CuCl/Bpy 以外的其它过渡金属 配合物存在下的 MMA ATRP

引发剂	Mt	L	温度 (°C)	时间	转化率	Mn,th	Mn,SEC	Mw/Mn
(M)	(M)	(M)		hr				
2-CIEPN	FeCl2	PPh3	130	5	0.85	8460	63100	2.1
0.047M	0.021M	0.073						
"	FeCl2	PPh3	130	5	0.80	8000	65100	1.8
	0.042	0.14						
"	FeCl2	PPh3	130	5	0.85	8500	38600	1.76
	0.047	0.28						
"	FeCl2	PPh3	130	5	0.90	8700	71700	2.1
	0.084	0.3						

图 1

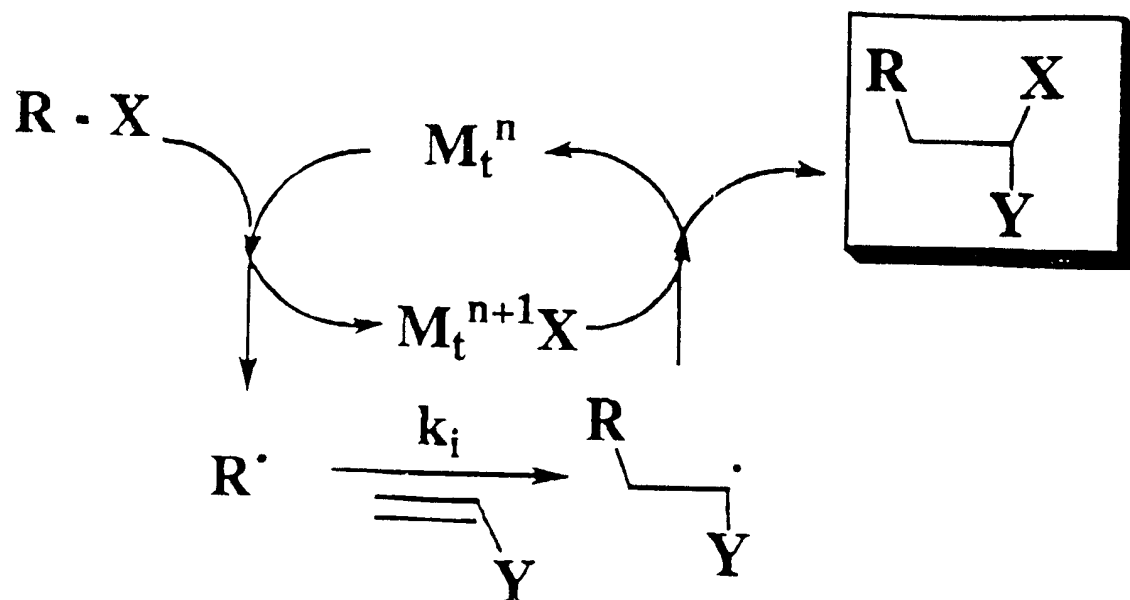


图 3

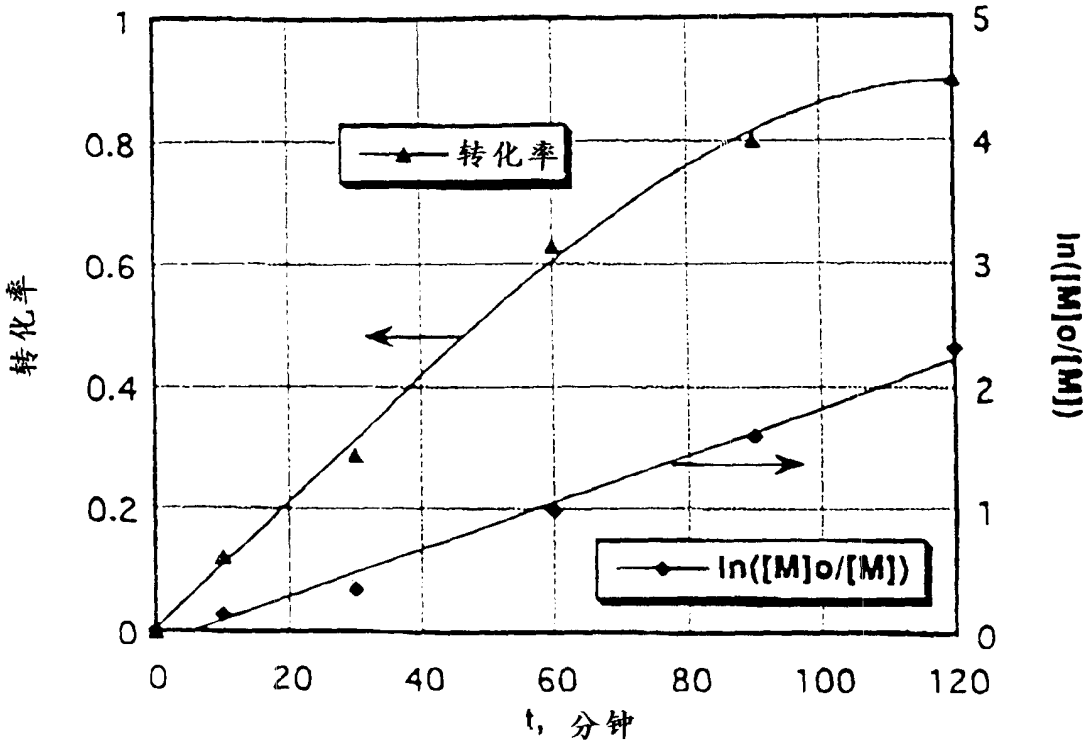


图 4

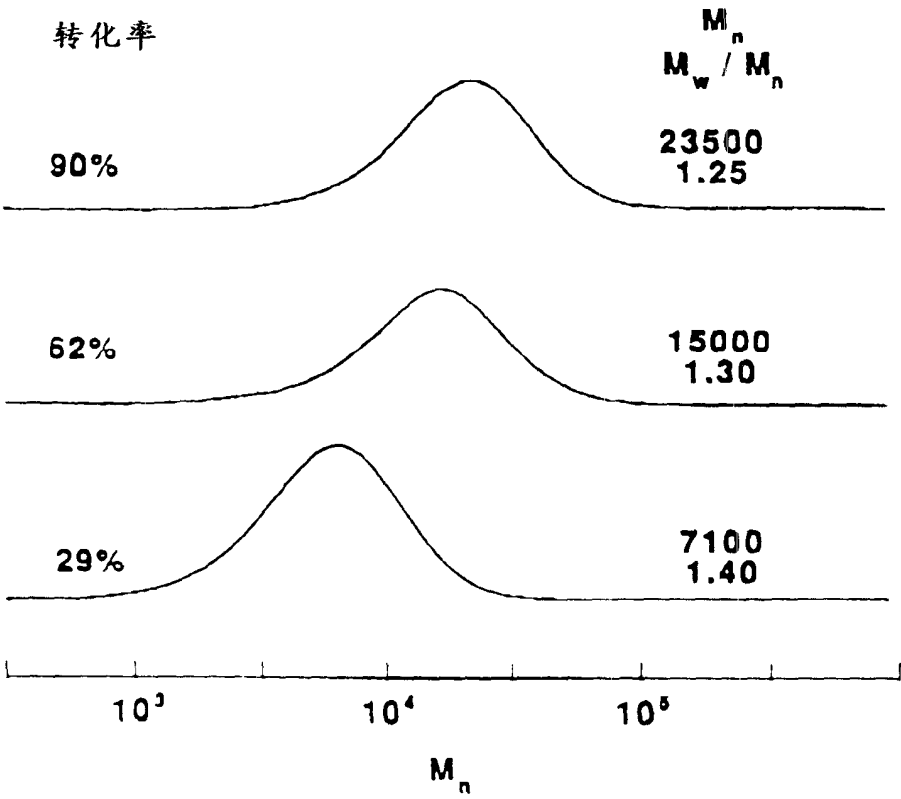


图 5

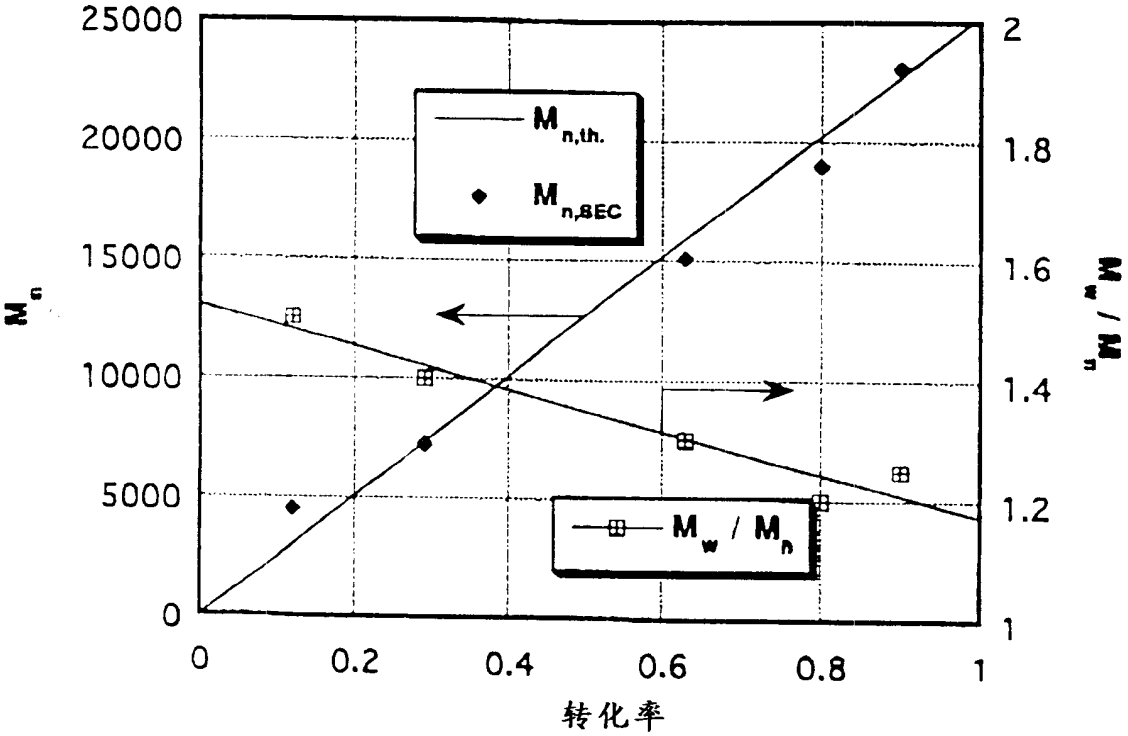


图 6

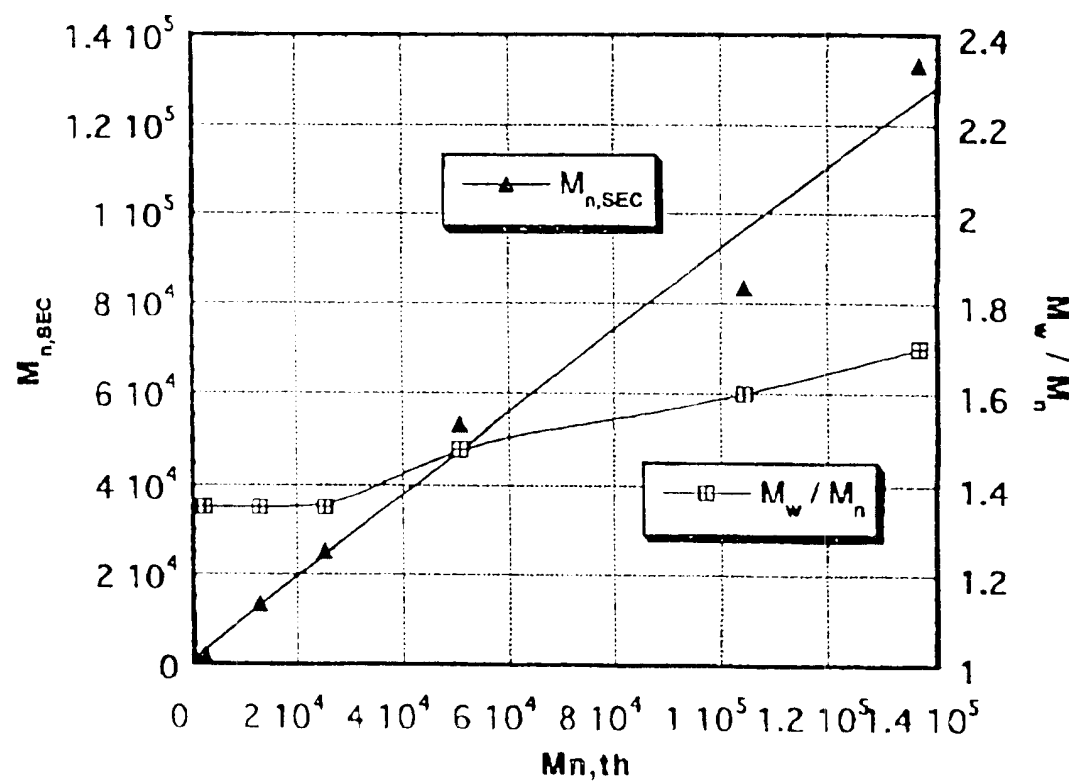


图 7

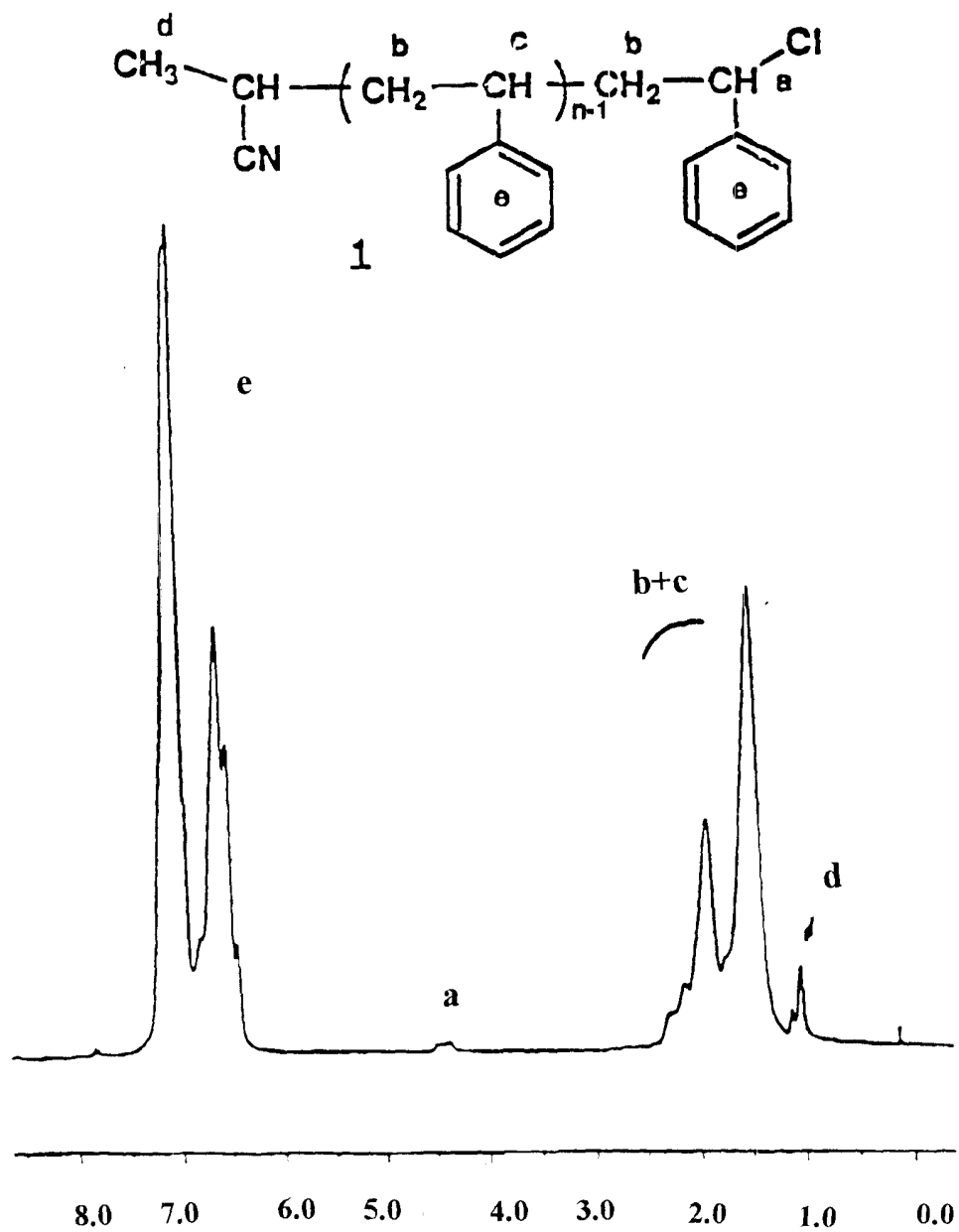


图 8

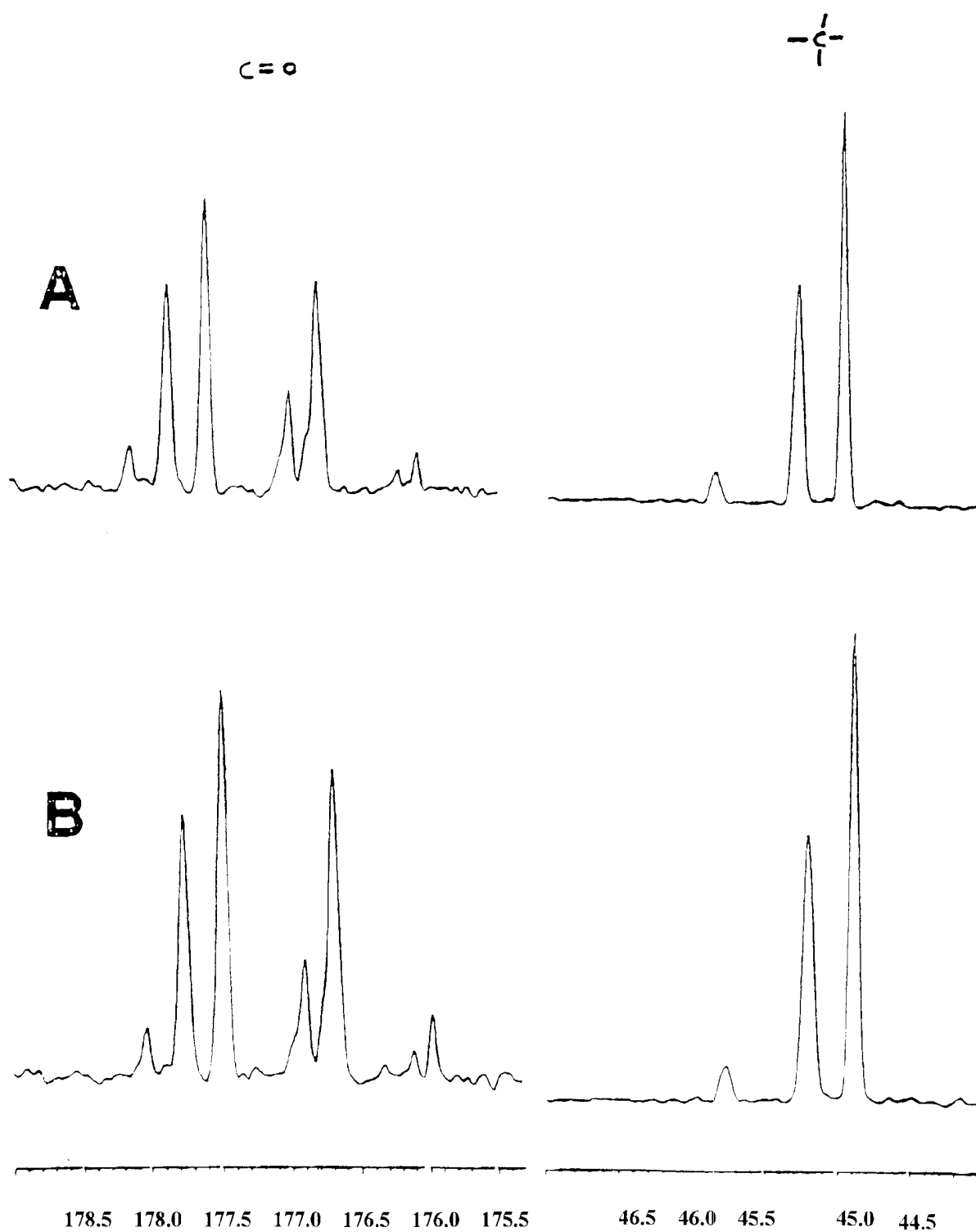


图 9

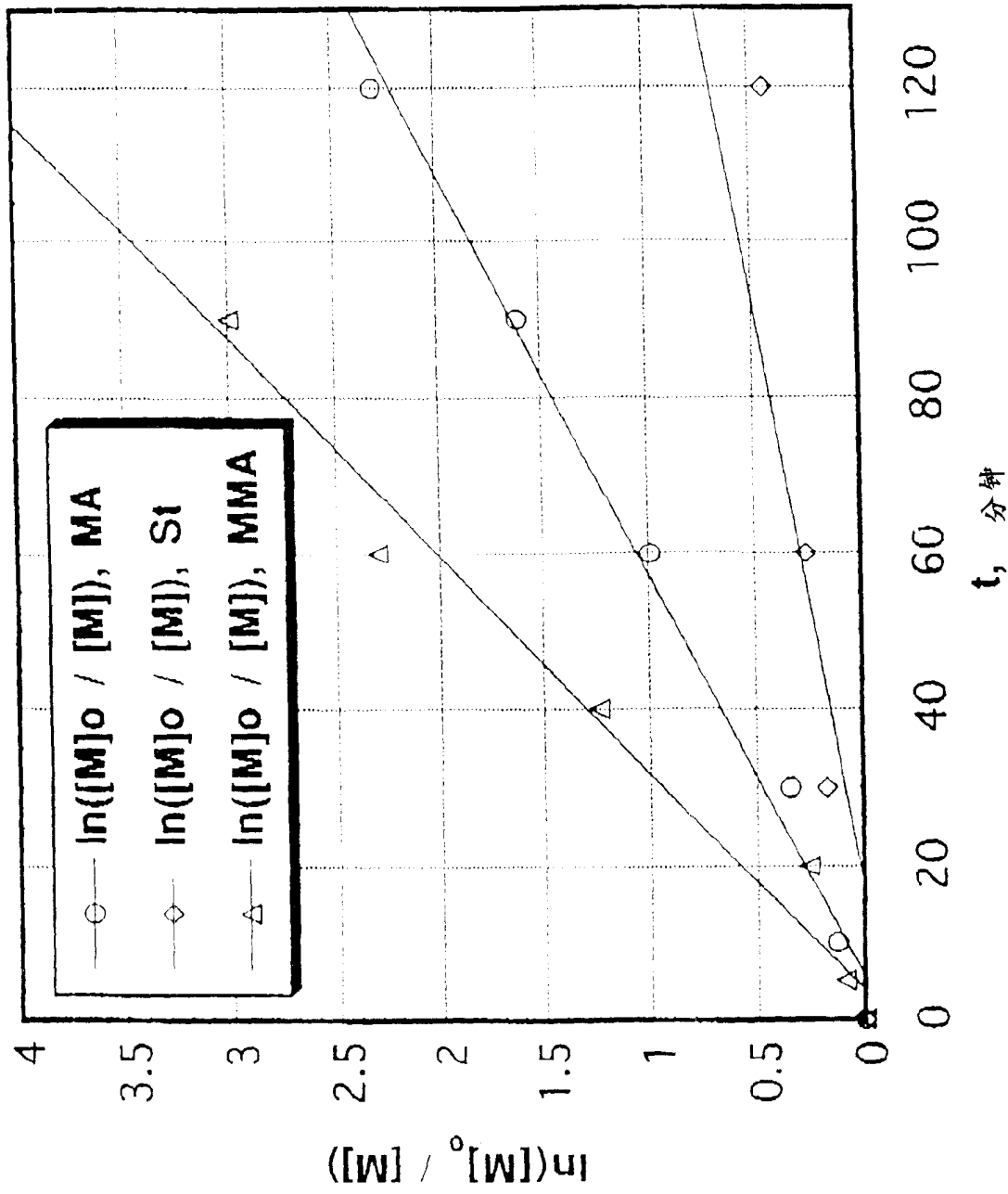


图 10

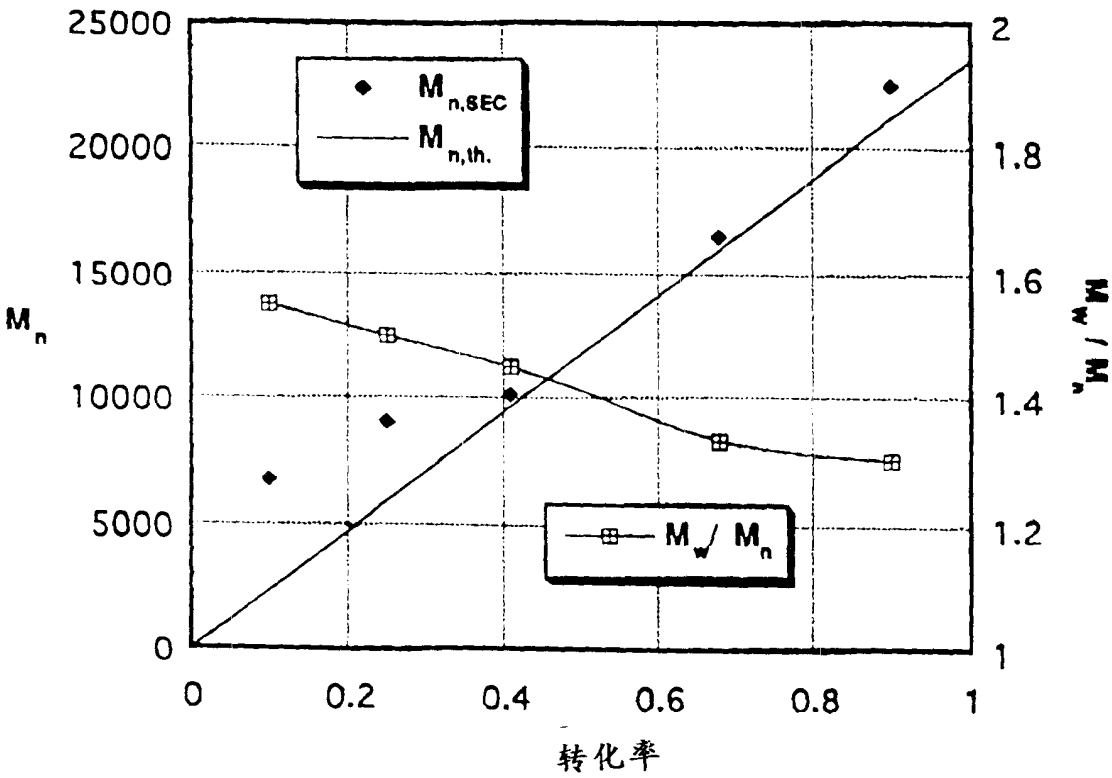


图 11

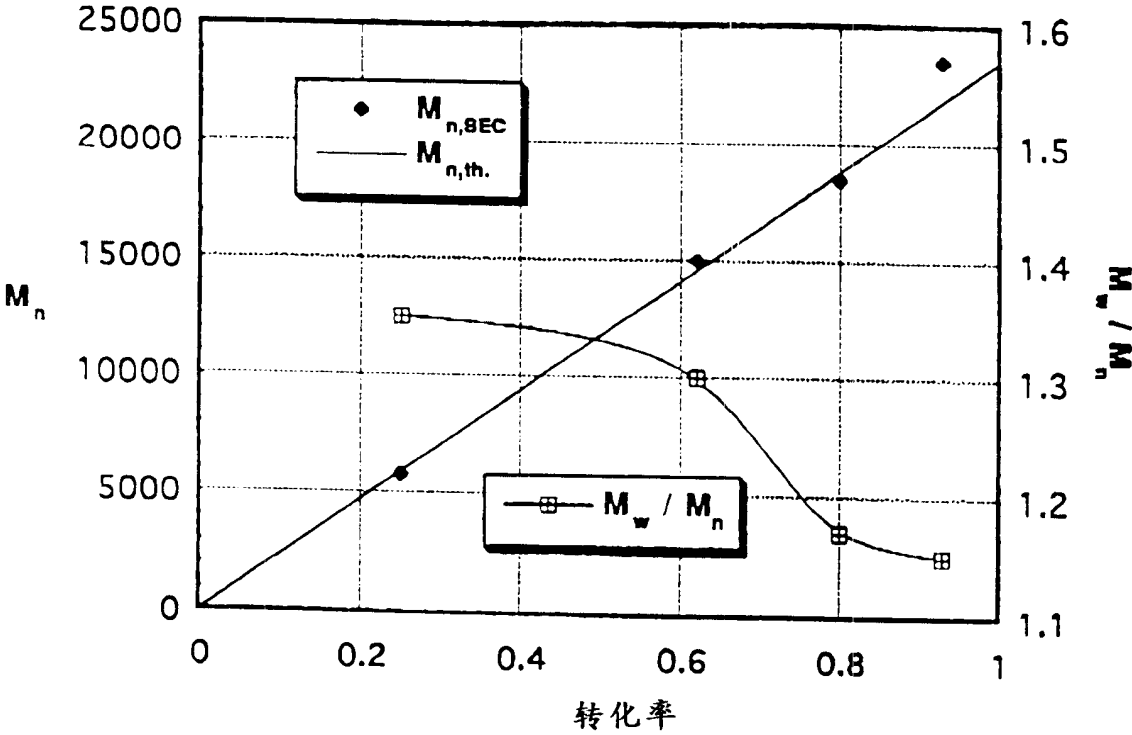


图 12

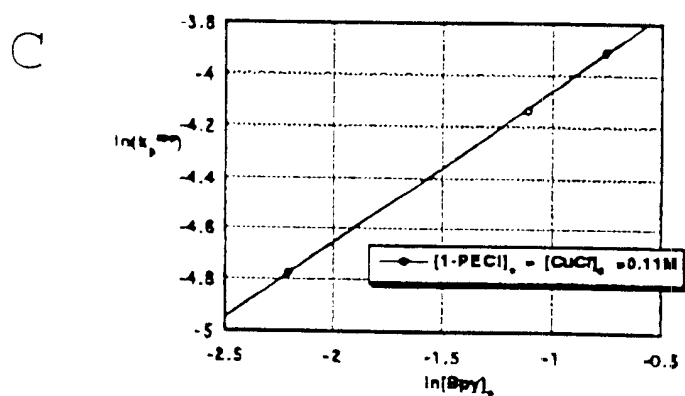
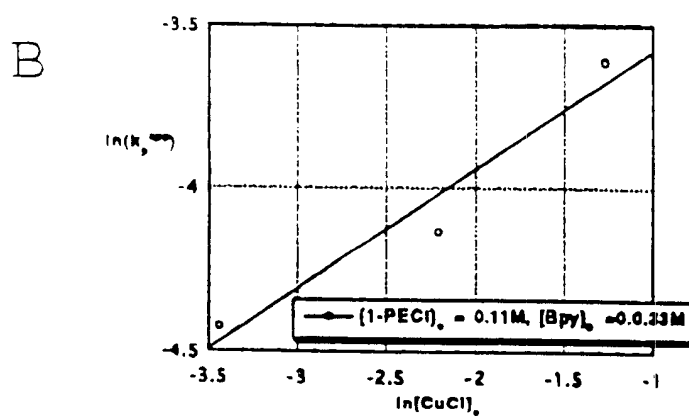
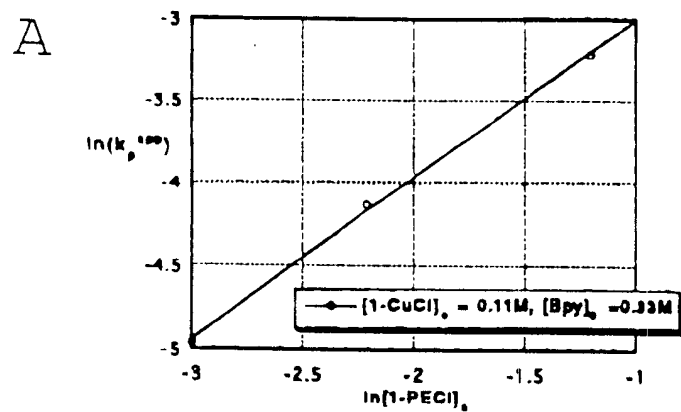


图 13

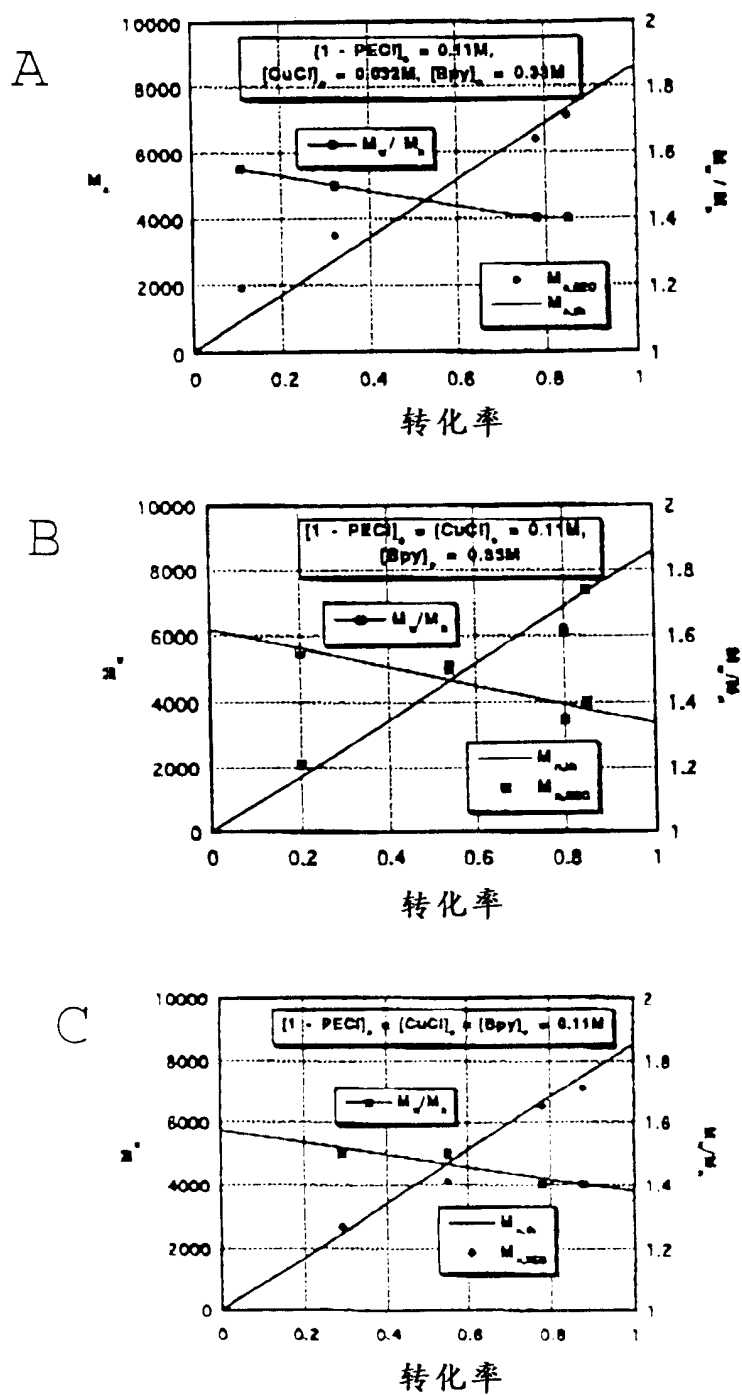


图 14

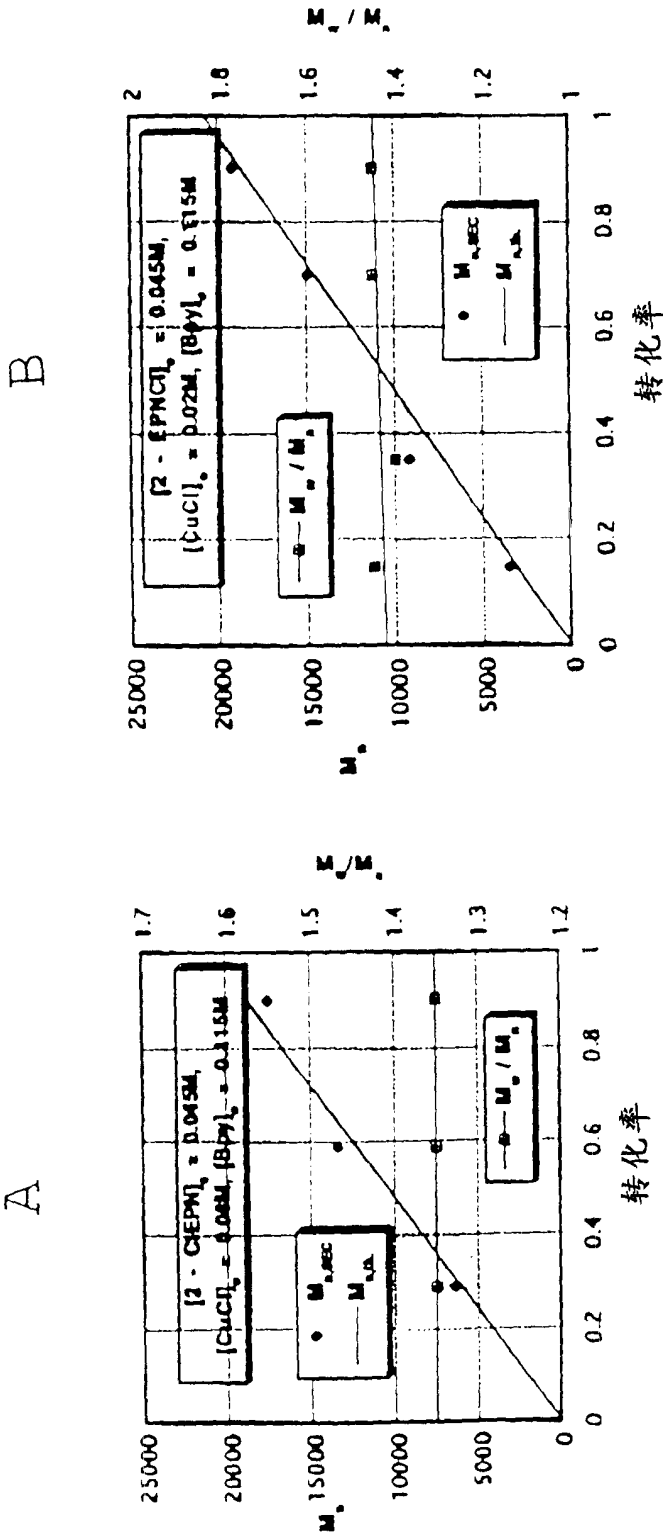


图 15

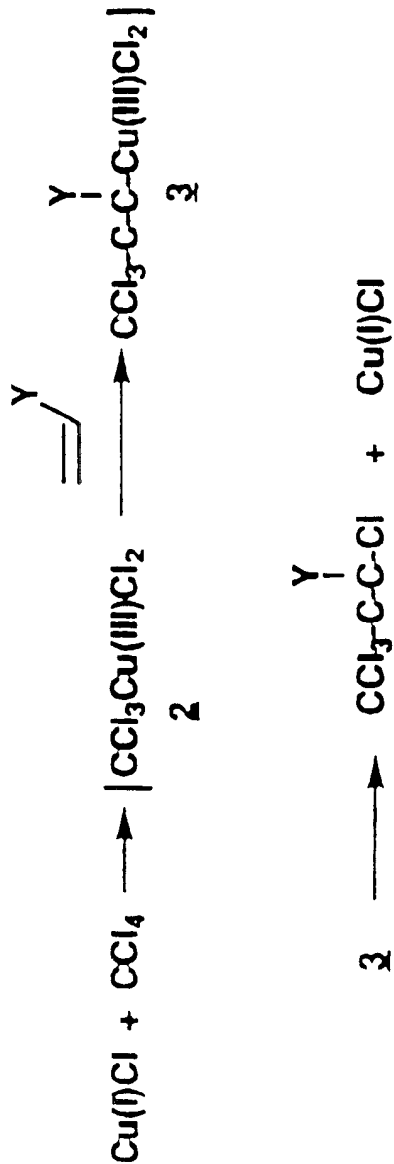
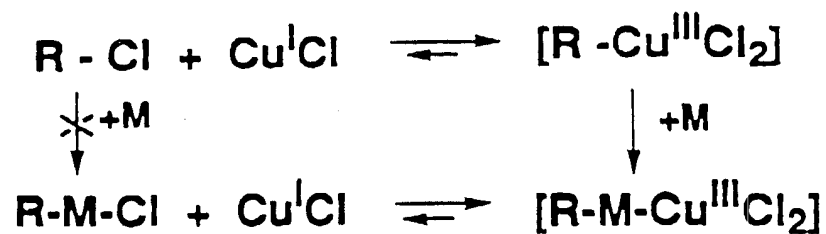


图 16

引发：



增长：

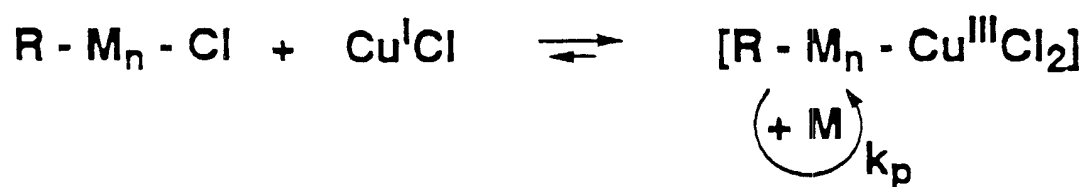
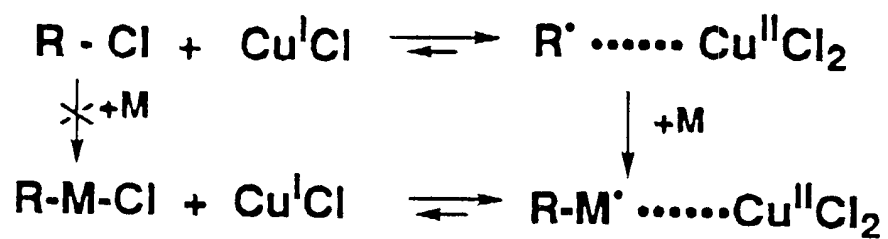


图 17

引发：



增长：

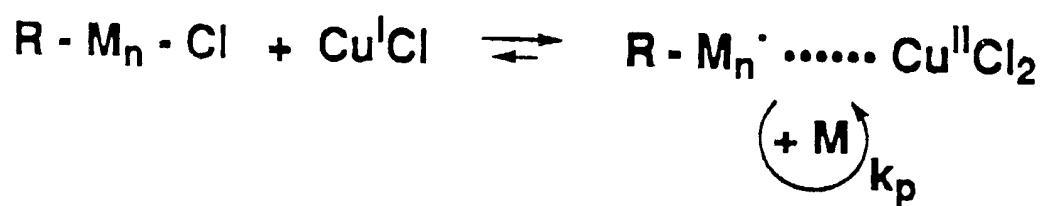


图 18A



图 18B

