

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/40

C08F 4/44 C08F 4/50



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96199335.9

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134460C

[22] 申请日 1996. 11. 15 [21] 申请号 96199335.9

[30] 优先权

[32] 1995. 11. 15 [33] US [31] 08/559,309

[86] 国际申请 PCT/US96/17780 1996. 11. 15

[87] 国际公布 WO97/18247 英 1997. 5. 22

[85] 进入国家阶段日期 1998. 6. 25

[71] 专利权人 卡内基梅隆大学

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 K·马特加泽斯基 S·克卡

S·G·盖诺 D·格里茨塔

T·E·佩藤 J-S·王 J·夏

审查员 高志纯

[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 刘金辉

权利要求书 6 页 说明书 76 页 附图 9 页

[54] 发明名称 基于原子(或基团)转移自由基聚合的改进方法

[57] 摘要

开发出用于原子(或基团)转移自由基聚合(ATRP)的改进方法。在一个实施方案中, ATRP 方法涉及在(部分)自由基减活量的相应还原或氧化的过渡金属化合物存在下进行聚合。在另一实施方案中, ATRP 方法涉及在均相体系中或在加溶的引发/催化体系存在下进行聚合。本发明还涉及端部官能化、位置特定的官能化和远整均聚物和共聚物; 可具有某些性能或某种新型结构的嵌段、无规、接枝、交替和组成递变(或“梯度”)共聚物; 星形、梳形和“高度支化的”聚合物和共聚物; 多官能化高度支化的、端部官能化聚合物; 交联聚合物和凝胶; 水溶性聚合物和水凝胶(例如由水溶性单体和二乙烯基单体自由基共聚制备的共聚物); 以及使用水作介质的 ATRP 方法。

ISSN 1008-4274

1、一种原子或基团转移自由基聚合的受控自由基聚合方法，该方法包括以下步骤：

在包括以下组分的体系存在下让一种或多种可自由基（共）聚合的单体进行自由基聚合反应：

具有一个或多个可自由基转移的原子或基团的引发剂，

参与与上述引发剂或潜伏聚合物链端的可逆氧化还原循环且处于其与生长的聚合物链端自由基的氧化还原共轭体形式的过渡金属化合物，

一定量的过渡金属化合物的氧化还原共轭体，该量足以使至少一些最初形成的自由基减活，和

以 σ -键与过渡金属配位的含 N-，O-，P-或 S-的任何配位体，以 π -键与过渡金属配位的任何含碳配位体，或以碳-过渡金属 σ -键进行配位但在聚合条件下不与所述单体形成碳-碳键的任何含碳配位体，其中所述过渡金属化合物和所述配位体相互匹配以提供与上述引发剂的反应，从而可逆地产生自由基；

得到（共）聚合物。

2、权利要求 1 的方法，其中过渡金属化合物和氧化还原共轭体以提供过渡金属化合物：氧化还原共轭体摩尔比为 99.9:0.1 - 0.1:99.9 的量存在。

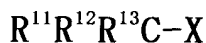
3、权利要求 1 的方法，进一步包括在所述聚合步骤之前向反应器中加入所述氧化还原共轭体的步骤。

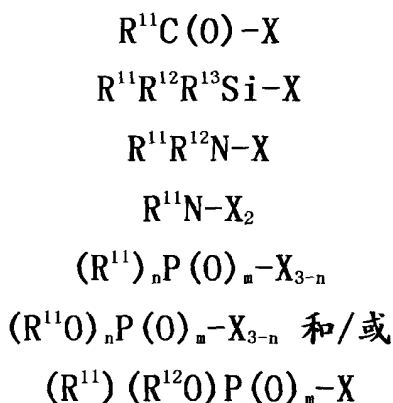
4、权利要求 1 的方法，进一步包括以下步骤：将所述过渡金属化合物暴露于氧中达到足以形成所述氧化还原共轭体的时间。

5、权利要求 1 的方法，其中所述聚合反应是在含水介质中进行的。

6、权利要求 1 的方法，其中所述过渡金属化合物与上述引发剂和上述（共）聚合物一起参加可逆氧化还原循环。

7、权利要求 1 的方法，其中上述引发剂包括以下通式的化合物：





其中

X 选自 Cl, Br, I, OR^{10} , SR^{14} , SeR^{14} , $OC(=O)R^{14}$, $OP(=O)R^{14}$, $OP(=O)(OR^{14})_2$, $OP(=O)OR^{14}$, $O-N(R^{14})_2$, $S-C(=S)N(R^{14})_2$, CN, NC, SCN, CNS, OCN, CNO 和 N_3 ,

其中 R^{10} 是具有 1-20 个碳原子的烷基, 其中每一个氢原子可独立地被卤素替代, 具有 2-20 个碳原子的链烯基, 具有 2-20 个碳原子的炔基, 苯基或芳烷基, 后两者可被 1-5 个卤素原子或 C_1-C_4 烷基所取代, 和

R^{14} 独立地是芳基或直链或支链 C_1-C_{20} 烷基, 或当存在 $N(R^{14})_2$ 基团时, 两个 R^{14} 基团可连在一起形成 5、6 或 7 元杂环;

R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 各自独立地选自 H, 卤素, 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} 链烯基或炔基, 环氧乙烷基, 缩水甘油基, 芳基, 杂环基, 芳烷基, 芳链烯基, 被环氧乙烷基或缩水甘油基所替代的 C_2-C_6 亚烷基或亚链烯基, 其中 1 个至全部的氢原子被卤素取代的 C_1-C_6 烷基, 和被 1-3 个取代基取代的 C_1-C_6 烷基, 该取代基选自 C_1-C_4 烷氧基、芳基、杂环基、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$, 其中 R^6 和 R^7 如以上所定义, 环氧乙烷基和缩水甘油基;

R^5 是具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷硫基, OR^{24} , 其中 R^{24} 是 H 或碱金属, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, 芳基, 芳烷基, 杂环基, 芳氧基或杂环氧基;

R^6 和 R^7 独立地是 H 或具有 1-20 个碳原子的烷基, 或 R^6 和 R^7 可连在一起形成具有 2-7 个碳原子的亚烷基, 因此形成了 3-至 8-元环, 和

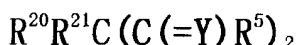
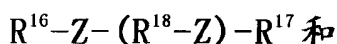
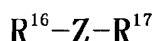
R^8 是 H, 直链或支链 C_1-C_{20} 烷基或芳基;

m 是 0 或 1; 和

n 是 0, 1 或 2;

其中当 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 不为氢或卤素时, 它们各自独立地被如上所定义的 X 基团取代。

8、权利要求 1 的方法, 其中所述配位体具有从以下选择的通式:



其中 R^{16} 和 R^{17} 独立地选自 H, C_1-C_{20} 烷基, 芳基, 杂环基, 以及被 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_4 二烷基氨基、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)R^6R^7$ 和/或 $YC(=Y)R^8$ 取代的 C_1-C_6 烷基, 或 R^{16} 和 R^{17} 能够连在一起形成饱和的、不饱和的环或杂环, 其中

Y 是 NR^8 , S 或 O,

R^5 是具有 1-20 个碳原子的烷基, 具有 1-20 个碳原子的烷硫基, OR^{24} , 其中 R^{24} 是 H 或碱金属, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基, 芳基, 芳烷基, 杂环基, 芳氧基或杂环氧基;

R^6 和 R^7 独立地是 H 或具有 1-20 个碳原子的烷基, 或 R^6 和 R^7 可连在一起形成具有 2-7 个碳原子的亚烷基, 因此形成了 3-至 8-元环, 和

R^8 是 H, 直链或支链 C_1-C_{20} 烷基或芳基;

各 R^{18} 独立地是二价基团, 选自 C_2-C_4 亚烷基和 C_2-C_4 亚链烯基, 其中连接到每一个 Z 的共价键是处在邻位或处在 β 位, 和 C_3-C_8 环烷二基, C_3-C_8 环烯烃二基, 芳烃二基和亚杂环基, 其中连接到各 Z 的共价键是处在邻位; 和

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,

R^{20} 和 R^{21} 各自独立地选自 H, 卤素, C_1-C_{20} 烷基, 芳基和杂环基, 和 R^{20} 和 R^{21} 可以连在一起形成 C_3-C_8 环烷基环或氢化芳族或杂环族环; 和

m 是 1-6;

其中 R^{16} 和 R^{17} 中至少一个或 R^{20} 和 R^{21} 中至少一个是 C_2-C_{20} 烷基, 被 C_1-C_6 烷氧基和/或 C_1-C_4 二烷基氨基取代的 C_1-C_6 烷基, 或者是被至少一个脂族取代基取代的芳基或杂环基, 该取代基选自 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 链烯基、 C_2-C_{20}

炔基和烷基取代的芳基，以使得至少两个碳原子是脂族取代基的成元。

9、权利要求1的方法，其中该方法是在本体中进行的。

10、权利要求1的方法，其中该方法是在无机介质中进行的。

11、权利要求1的方法，其中以 π -键与过渡金属配位的含N-，O-，P-或S-的配位体经选择后使如此形成的过渡金属配合物可溶于聚合介质中。

12、权利要求1的方法，其中所述一种或多种可自由基聚合的单体被连续地加入到聚合方法中。

13、权利要求1的方法，其中所述一种或多种可自由基聚合的单体分批加入到聚合方法中。

14、权利要求1的方法，其中所述一种或多种可自由基聚合的单体包括第一种乙烯基单体和第二种乙烯基单体，其中所述第一种乙烯基单体是电子给体和所述第二种乙烯基单体是电子受体。

15、权利要求1的方法，其中所述引发剂是通过普通的自由基产生化合物与过渡金属化合物反应就地形成的，所述过渡金属化合物以较高的2个适用氧化态存在，以使可自由基转移的原子或基团从该过渡金属化合物转移至由所述普通的自由基产生化合物所产生的自由基上，形成所述引发剂。

16、权利要求1的方法，其中将过渡金属化合物在加入引发剂之前的足够长时间里加入单体中，以使任何溶解的氧与该过渡金属化合物反应并形成该过渡金属化合物的氧化还原共轭体。

17、一种制备接枝共聚物的方法，包括权利要求1的方法，其中所述引发剂是具有一个或多个可自由基转移的原子或基团的(共)聚合物大引发剂。

18、权利要求17的方法，进一步包括制备所述(共)聚合物大引发剂的步骤。

19、一种引发体系，它包括：

具有可自由基转移的原子或基团的引发剂，
参加可逆氧化还原循环的过渡金属化合物，

一定量的过渡金属化合物的氧化还原共轭体，该量足以使得在所述引发剂，所述过渡金属化合物和可自由基聚合的单体之间的反应过程中所形成的至少一些自由基减活，和

以 σ -键与过渡金属配位的含 N-，O-，P-或 S-的任何配位体，以 π -键与过渡金属配位的任何含碳配位体，或以碳-过渡金属 σ -键进行配位但在可控聚合所述单体的条件下不与可自由基聚合的单体形成碳-碳键的任何含碳配位体。

20、一种原子或基团转移自由基聚合的受控自由基聚合方法，包括以下步骤：

在包括以下组分的均相反应介质中让一种或多种可自由基（共）聚合的单体进行聚合反应：

具有一个或多个可自由基转移的原子或基团的引发剂，

参与与所述引发剂或潜伏聚合物链端的可逆氧化还原循环的过渡金属化合物，

以 σ -键与过渡金属配位的含 N-，O-，P-或 S-的任何配位体，以 π -键与过渡金属配位的任何含碳配位体，或以碳-过渡金属 σ -键进行配位但在聚合条件下不与所述单体形成碳-碳键的任何含碳配位体，其中所述过渡金属化合物和所述配位体相互匹配以提供与所述引发剂的反应，从而可逆地产生自由基；

得到（共）聚合物。

21、权利要求 20 的方法，其中以 π -键与过渡金属配位的含 N-，O-，P-或 S-的配位体经选择后使如此形成的过渡金属配合物可溶于聚合介质中。

22、权利要求 20 的方法，其中所述一种或多种可自由基聚合的单体被连续地加入到聚合方法中。

23、权利要求 20 的方法，其中所述一种或多种可自由基聚合的单体分批加入到聚合方法中。

24、权利要求 20 的方法，其中所述一种或多种可自由基聚合的单体包括第一种乙烯基单体和第二种乙烯基单体，其中所述第一种乙烯基单体是

电子给体和所述第二种乙烯基单体是电子受体。

25、权利要求 20 的方法，其中所述引发剂是通过普通的自由基产生化合物与过渡金属化合物反应就地形成的，所述过渡金属化合物以较高的 2 个适用氧化态存在，以使可自由基转移的原子或基团从该过渡金属化合物转移至由所述普通的自由基产生化合物所产生的自由基上，形成所述引发剂。

26、一种制备接枝共聚物的方法，包括：

由普通聚合方法制备具有一个或多个可自由基转移的原子或基团的 (共) 聚合物大引发剂，

由权利要求 1 的方法在所述 (共) 聚合物大引发剂上接枝一种或多种其它 (共) 聚合物链或嵌段，形成接枝 (共) 聚合物。

基于原子（或基团）转移自由基聚合的改进方法

本发明背景

本发明领域

本发明涉及新型(共)聚合物和基于过渡金属媒介的原子或基团转移聚合(“原子转移自由基聚合”)的新型自由基聚合方法。

背景技术

活性聚合反应使得有可能制备出在分子尺寸、多分散性、拓扑结构、组成、官能化和微结构上良好限定的各种聚合物。在过去40年中已经开发出许多基于阴离子、阳离子和几种其它类型引发剂的活性体系(参见 O.W. Webster, 《科学》, 251, 887(1991))。

然而,与其它活性体系相比,在本发明之前活性自由基聚合反应缺乏竞争力。由现有技术领域中的自由基聚合方法很难控制分子量和多分散性来获得具有所需结构的高度均匀产物。

另一方面,自由基聚合反应所具有的优点是能够用于许多工业重要的单体的聚合反应,这些单体中许多不能由其它聚合方法聚合。而且,自由基聚合反应比其它(如离子)聚合方法更易制造无规共聚物。由其它聚合方法不能获得某些嵌段共聚物。此外,自由基聚合方法能够按本体、溶液、悬浮液或乳液方式进行,与其它聚合方法相反。

因此,强烈需要一种自由基聚合方法,它能够得到具有预定分子量、窄分子量分布(低“多分散性”)、各种拓扑结构和受控的均匀结构的(共)聚合物。

已经报道了在“活性”自由基方法中制备受控聚合物的三种方法(Greszta 等人,《大分子》, 27, 638(1994))。第一种方法包括正在生长的自由基与清除用自由基进行可逆反应而形成共价物质的情形。第二种方法包括正在生长的自由基与共价物质进行可逆反应而形成稳固自由基的情形。第三种方法包括正在生长的自由基参与退化转移反应,再生出同样类

型的自由基的情形。

对于活性/受控自由基聚合反应已有一些专利和文章。一些由“活性”自由基聚合反应获得的最佳控制的聚合物是用预先制备的烷氧基胺制备的或者是就地制备的那些(US 专利 4,581,429; Hawker, 《美国化学会志》, 116, 11185(1994); Georges 等人, WO94/11412; Georges 等人, 《大分子》, 26, 2987 (1993))。含 Co 的配合物已被用于制备“活性”聚丙烯酸酯(Wayland, B. B., Mukerjee, S.L., Fryd, M., 《美国化学会志》, 116, 7943(1994))。“活性”聚乙酸乙烯酯能够通过使用 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$: Bpy: TEMPO 引发体系来制备(Mardare 等人, 《大分子》, 27, 645(1994))。基于过氧化苯甲酰和乙酸铬的引发体系已被用来进行甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯的受控自由基聚合反应(Lee 等人, J. Chem. Soc. Trans. Faraday Soc. I, 74, 1726(1978); Mardare 等人, Polym. Prep.(ACS), 36(1)(1995))。

然而, 这些“活性”聚合体系中没有任何一种包括基于与过渡金属化合物的氧化还原反应的原子转移方法。

有一篇文章描述了基于 Ni(0)和苄基卤的氧化还原引发剂(iniferter)体系。然而, 获得了非常宽的和双峰型的分子量分布, 且基于所用苄基卤的引发剂效率是大约 1-2%或更低(T. Otsu, T. Tashinori, M. Yoshioka, Chem. Express 1990, 5(10), 801)。Tazaki 等人(Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ., 30 卷(1989), 103-113 页)公开了基于还原镍和苄基卤或亚二甲苯基二卤化物的氧化还原引发剂体系。由 Tazaki 等人早期公开的实例不包括配位体。Tazaki 等人还公开了使用他们的引发剂体系来聚合苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯。

这些体系类似于早期开发的氧化还原引发剂(Bamford, Comprehensive Polymer Science, Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S. 编, Pergamon: Oxford, 1991, 第3卷, 第123页), 其中由(1) RCHX_2 或 RCX_3 (其中 $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)和(2)Ni(0)和其它过渡金属之间的氧化还原反应产生少量的引发自由基。由氧化的 Ni 引起的引发自由基的可逆减活与链增长相比而言是非常缓慢的, 导致极低的引发剂效率和非常宽的和双峰型分子量分布。

Bamford(如上所述)也公开了用于聚合甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯的 $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4 / \text{CCl}_4$ 或 CBr_4 体系, 和使用 $\text{Mo}(\text{CO})_n$ 从具有溴化骨架的聚合物制备接枝共聚物和作为 CCl_4 、 CBr_4 或 $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$ 引发剂的合适过渡金属催化剂来聚合甲基丙烯酸甲酯。还公开了除 CCl_4 和 CBr_4 外的有机卤化物。 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{CCl}_4$ 被教导作为 CCl_3 自由基来源。Bamford 也教导了诸如 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 的体系和一些钒(V)体系已被用作自由基的来源, 而不是作为转移自由基的催化剂。

由 Bamford 描述的许多体系是“自抑制性的”(即引发中的中间体干扰自由基的产生)。其它体系需要进行单体的配位和/或光引发。进一步设想光引发体系导致金属-碳键的形成。事实上, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, 一种热引发剂, 据信在某些条件下形成 Mn-C 键。

在由 Bamford 描述的各反应中, 自由基形成的速率是限速步。因此, 一旦形成生长自由基链, 链增长明显要进行下去, 直至转移或终止的发生为止。

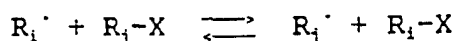
另一篇文章描述了甲基丙烯酸甲酯的聚合反应, 在 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 存在下由 CCl_4 引发。然而, 没有添加作为活化剂的双(2,6-二叔丁基苯氧基)甲基铝不会发生反应(参见 M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, 《大分子》, 28, 1721 (1995))。

US 专利 5,405,913 (授权于 Harwood 等人)公开了由 Cu^{II} 盐, 可烯醇化的醛和酮(不含有任何卤素原子), 用于 Cu^{II} 和 Cu^{I} 的配位试剂的各种混合物, 以及不被 Cu^{II} 氧化的强碱性胺组成的氧化还原引发体系。Harwood 等人的方法要求使用强碱性胺以使可烯醇化引发剂去质子(因此形成烯醇盐离子), 它然后将单个电子转移至 Cu^{II} , 因此形成烯醇自由基和 Cu^{I} 。Harwood 等人的氧化还原引发方法不是可逆的。

在由 Tazaki 等人, Otsu 等人, Harwood 等人和 Bamford 描述的每一体系中, 获得了具有未控制分子量且具有对于由普通自由基方法生产的那些聚合物来说当属典型的多分散性(即 >1.5)的聚合物。仅仅是由 Kato 等人描述的体系(《大分子》, 28, 1721 (1995))获得了较低的多分散性。然而, Kato 等人的聚合体系需要附加的活化剂, 据报道, 当仅使用 CCl_4 、过渡金属和配位体时是非活性的。

原子转移自由基加成, ATRA, 是有机合成中形成碳-碳键的已知方法。(对于有机合成中原子转移方法, 参见 Curran, D. P., 《合成》, 1988, 489; Curran, D. P., 在合成和生物学中的自由基(*Free Radicals in Synthesis and Biology*), Minisci, F. 编, Kluwer: Dordrecht, 1989, p. 37; 和 Curran, D. P. 在 *Comprehensive Organic Synthesis*, Trost, B. M., Fleming, I., 编, Pergamon: Oxford, 1991, Vol. 4, p. 715)。在非常宽的一类 ATRA 中, 已经开发出两种原子转移方法。其中一种已知为原子夺取或均裂取代(参见 Curran 等人, 《有机化学杂志》, 1989, 54, 3140; 和 Curran 等人, 《美国化学会志》, 1994, 116, 4279), 其中一价原子(典型地为卤素)或基团(如 SPh 或 SePh)根据如下方案 1 从中性分子转移至自由基上而形成新 σ -键和新的自由基:

方案 1:



在这方面, 碘原子和 SePh 基团被发现作用非常良好, 归因于非常弱的 C-I 和 C-SePh 键在反应性自由基中的存在(Curran 等人, 《有机化学杂志》和《美国化学会志》, 如上所述)。在早期的工作中, 本发明人发现, 烷基碘可在自由基聚合反应中诱发出退化(degenerative)转移过程, 使得几种链烯炔发生受控的自由基聚合反应。这与以下事实一致: 烷基碘是突出的碘原子给体, 能够在引发步骤中进行快速和可逆的转移和在链增长步骤中进行退化转移(参见 Gaynor 等人, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.)*, 1995, 36(1), 467; Wang 等人, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.)*, 1995, 36(1), 465; Matyjaszewski 等人, 《大分子》, 1995, 28, 2093)。相反, 烷基溴和氯是不太有效的退化转移试剂。

另一种原子转移方法通过过渡金属物质来促进(参见 Bellus, D., 《纯粹及应用化学》(*Pure & Appl. Chem.*) 1985, 57, 1827; Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K. 《有机化学杂志》1993, 58, 464; Udding, J. H.; Tuijp, K. J. M.; van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. N. 《有机化学杂志》1994, 59, 1993; Seijas 等人, 《四面体》(*Tetrahedron*), 1992, 48(9), 1637; Nagashima, H.;

Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K. 《有机化学杂志》, 1992, 57, 1682; Hayes, T. K.; Villani, R.; Weinreb, S. M. 《美国化学会志》, 1988, 110, 5533; Hirao 等人, 《合成通讯》(Syn. Lett.), 1990, 217;和 Hirao 等人, 《合成有机化学杂志》(J. Synth. Org. Chem.) (日本), 1994, 52(3), 197; Iqbal, J; Bhatia, B.; Nayyar, N. K. 《化学综述》(Chem. Rev.), 94, 519 (1994); Asscher, M., Vofsi, D. J. Chem. Soc. 1963, 1887; 和 van de Kuil 等人, 《化学材料》(Chem. Mater.), 1994, 6, 1675)。在这些反应中, 催化量的过渡金属化合物在氧化还原方法中用作卤素原子的载体。

首先, 过渡金属物质, M_t^n , 从有机卤化物 R-X 中夺取卤素原子 X, 形成氧化的物质, $M_t^{n+1}X$, 和以碳为中心的自由基 R·。在随后的步骤中, 自由基 R·与链烯烃 M 反应, 形成了中间体自由基 R-M·。在 $M_t^{n+1}X$ 和 R-M·之间的反应得到目标产物 R-M-X, 并再生出还原的过渡金属物质 M_t^n , 它进一步与 R-X 反应和促进新的氧化还原过程。

在生产目标产物 R-M-X 中过渡金属催化的原子转移反应的高效率—良好至优异的产率(常常>90%), 揭示了基于 M_t^n / M_t^{n+1} 循环的氧化还原过程的存在能够与各自由基之间的双分子终止反应有效地竞争(参见 Curran, 《合成》, 在合成和生物学中的自由基, 和在 *Comprehensive Organic Synthesis*, 如上所述中)。然而, 过渡金属化合物的单独存在不能确保调节聚合反应或聚合反应的成功, 甚至在能够给予自由基原子或基团的引发剂存在下。例如, Asscher 等人(J. Chem. Soc., 如上所述)报道, 氯化铜完全抑制调节聚合反应。

此外, 甚至当存在过渡金属化合物和发生调节聚合反应或聚合反应时, 很难控制由自由基聚合反应生产的聚合物的分子量和多分散性(分子量分布)。因此, 常常很难获得高度均匀的和良好限定的产物。还常常难以在指定应用中所必要的可靠性来控制自由基聚合过程, 如在端部官能化聚合物、嵌段共聚物、星形(共)聚合物等的制备中。此外, 虽然几种引发体系已被报道用于“活性”/受控聚合反应, 但还没有发现用于“活性”/受控聚合反应的一般途径或方法。

电子给体型单体(不饱和烃, 乙烯基醚等)与电子受体型单体(丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 不饱和腈类, 不饱和酮类等)在单体配位剂($ZnCl_2$, $Et_3Al_2Cl_3$ 等)存在下的共聚合反应获得高度交替共聚物, 如果不是严格交替共聚物的话(Hirooka 等人, *J. Polym. Sci. Part B*, 5, 47 (1967); Furukawa 等人, *Rubber Chem. Technol.*, 51(3), 601 (1979))。然而只有当极性单体被路易斯酸显著地配位时, 共聚合反应才是成功的。此外, 共聚合反应常常自发地引发, 因此得到非常高分子量的具有宽多分散性的产物。这一反应的机理是有争论的, 而且许多设想是由于配合物(Hirai, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, 11, 47 (1976))或增强的交叉增长速率(Bamford 等人, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 19, 229 (1981) 和 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 78, 2497 (1982))。

在异丁烯(IB)和丙烯酸酯的自由基共聚合反应中, 所得到的共聚物含有至多 20-30%的 IB 和具有低分子量, 归因于 IB 的降解性链转移(U.S.专利 2,411,599 和 2,531,196; 和 Mashita 等人, 《聚合物》, 36, 2973 (1995))。

共轭单体如丙烯酸酯和丙烯腈与给体单体如丙烯、异丁烯、苯乙烯在烷基卤化铝存在下反应, 得到 1:1 交替共聚物(Hirooka 等人, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 11, 1281 (1973))。当 $[路易斯酸]_0/[丙烯酸酯]_0=0.9$ 和 $[IB]_0 > [丙烯酸酯]_0$ 时, 获得交替共聚物。通过使用乙基倍半氯化铝和 2-甲基戊酰基过氧化物作为引发体系所获得的 IB 和丙烯酸甲酯(MA)的共聚物是高度交替的, 具有低的全同规整性 (Kuntz et 等人, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 16, 1747 (1978)) 或在 $EtAlCl_2$ (10 摩尔%, 相对于 MA)存在下和在 50 °C 下具有高 (60%)全同规整性 (Florjanczyk 等人, 《大分子化学》, 183, 1081 (1982))。

最近, 烷基卤化硼被发现在 IB 和丙烯酸酯的交替共聚合反应中比烷基卤化铝具有更高的活性(Mashita 等人, 《聚合物》, 36, 2983 (1995))。该聚合反应在约-50 °C 下具有最高聚合速率并在高于 0 °C 后显著下降。由 O_2 能够控制共聚反应的速率和分子量。当 $[IB]_0 > [丙烯酸酯]_0$ 时获得交替共聚物。立构规整性被认为是近乎无规。该共聚物是具有高拉伸强度和高的热分解温度的弹性体。耐油性非常良好, 尤其在高温下, 和耐水解性也是优异的, 与相应的聚(丙烯酸酯)相比而言(Mashita 等人, 如上所述)。

Dendrimers(树枝形聚合物)最近已被人们十分关注, 作为具有新型物理性能的材料(D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. G. III, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 29, 138 (1990); J. M. J. Frechet, 《科学》 263, 1710 (1994))。这些聚合物具有比类似分子量的线性类似物更低的粘度, 所得到的大分子可高度官能化。然而, dendrimers(树枝形聚合物)的合成不是太容易的事情, 并需要多个步骤, 因此一般影响了它们的工业开发。

由高度支化亚苯基类(O. W. Webster, Y. H. Kim, 《美国化学会志》 112, 4592 (1990)和《大分子》 25, 5561 (1992)), 芳族酯(J. M. J. Frechet, C. J. Hawker, R. Lee, 《美国化学会志》, 113, 4583 (1991)), 脂族酯(A. Hult, E. Malmstrom, M. Johansson, *J. Polym. Sci. Polym. Ed.* 31, 619 (1993)), 硅氧烷(L. J. Mathias, T. W. Carothers, 《美国化学会志》 113, 4043 (1991)), 胺类(M. Suzuki, A. Li, T. Saegusa, 《大分子》 25, 7071 (1992))和液晶(V. Percec, M. Kawasumi, 《大分子》 25, 3843 (1992))组成的聚合物已经在过去数年中被合成了。

最近, 描述了一种方法, 根据该法官能化乙烯基单体能够用作阳离子聚合法合成高度支化聚合物的单体(J. M. J. Frechet 等人, 《科学》 269, 1080 (1995))。通过将乙烯基作为二官能度 B 基团和附加的烷基卤官能团作为 A 基团使该单体满足了形成高度支化聚合物的 AB_2 要求。通过用路易斯酸将 A 基团活化, 能够发生双键的聚合反应。在这一方法中, 3-(1-氯乙基)-乙烯基苯被用作单体和在 $SnCl_4$ 存在下进行阳离子聚合。

强烈需要一种制备具有可预见分子量和受控分子量分布(多分散性)的(共)聚合物的自由基聚合方法。还强烈需要这样一种自由基聚合方法, 该方法有足够的灵活性以获得各种各样的产物, 但经控制后得到具有可控结构的高度均匀产物(即, 可控的拓扑结构, 组成, 立构规整性等), 其中许多适合于非常特定的应用(如热塑性弹性体, 供增链类聚氨酯、聚酯和聚酰胺用的端部官能化聚合物, 供聚合物共混物用的分散剂, 等)。

本发明概述

所以, 本发明的目的是提供一种基于原子转移自由基聚合(ATRP)的硅烯烃的新型自由基聚合方法, 它能够在聚合过程中提供目前仅能由活性离

子或易位聚合反应达到的分子控制水平，进而得到更均匀和更高度可控的产物。

本发明的另一个目的是对基于原子转移自由基聚合反应(ATRP)的链烯烃的自由基聚合方法的新改进，它提高了引发剂效率和工艺产率，并改进产物性能。

本发明的又一目的是提供比由普通自由基聚合反应获得的那些(共)聚合物有更均匀性能的各种新型(共)聚合物。

本发明再一个目的是提供具有新和有利的结构和性能的新型(共)聚合物。

本发明的再一个目的是提供一种让单体进行自由基聚合的方法，它适于使用现有设备。

本发明的还一个目的是提供生产(共)聚合物的方法，该方法依靠易于获得的起始原料和催化剂。

本发明还有一个目的是提供具有各种组成(例如无规、交替、组成递变、端部官能化的、远螯，等)的(共)聚合物以及具有受控的、均匀的和/或良好限定的结构和性能的拓扑结构(嵌段，接枝，星形，树枝形或高度支化，梳形等)。

本发明还有一个目的是提供一种使单体进行自由基聚合的新型方法，该方法能够使用水作为溶剂并提供新型水溶性(共)聚合物。

本发明另有一个目的是提供新型(共)聚合物，可用作凝胶和水凝胶，并提供制造该(共)聚合物的新型方法。

本发明另有一个目的是提供用于许多应用中的新型(共)聚合物(例如，作为粘合剂，沥青改性剂，用于接触透镜中，作为洗涤剂，诊断试剂和其载体，分散剂，乳化剂，弹性体，工程塑料，粘度指数改进剂，用于油墨和成像组合物，用作皮革和水泥改性剂，润滑剂和/或表面活性剂，油漆和涂料，作为纸张添加剂和涂敷剂，作为制备更大的大分子如聚氨酯用的中间体，作为树脂改性剂，用于纺织品，用作水处理化学试剂，用于化学和化学废物处理，复合材料制造，化妆品，头发用产品，在塑料配混中的专用护理产品(例如抗静电剂)，用于食物和饮料包装，药物[例如作为填充剂，“缓释”或持续释放配合剂]，用于橡胶，和用作防腐剂)。

本发明的这些和其它目的(它们在参考上下文中优选实施方案的详细叙述后容易理解)一部分由原子(或基团)自由基转移聚合的新型受控方法提供,该方法包括以下步骤:

在包括以下组分的引发体系存在下让一种或多种可自由基聚合的单体进行聚合反应:

具有可自由基转移的原子或基团的引发剂,

参与可逆氧化还原循环的过渡金属化合物(即,与引发剂一起),

一定量的过渡金属化合物的氧化还原共轭体(redox conjugate),该量足以使至少一些最初形成的自由基减活,和

以 σ -键与过渡金属配位的含 N-, O-, P-或 S-的任何配位体或以 π -键与过渡金属配位的任何含碳配位体,或以碳-过渡金属 σ -键进行配位但在聚合条件下不与所述单体形成碳-碳键的任何含碳配位体,

得到(共)聚合物,和

分离出所形成的(共)聚合物;

以及一部分由原子(或基团)自由基转移聚合制备的新型(共)聚合物提供。

根据本发明的一个方面,提供了一种原子或基团转移自由基聚合的受控自由基聚合方法,该方法包括以下步骤:在包括以下组分的体系存在下让一种或多种可自由基(共)聚合的单体进行自由基聚合反应:具有一个或多个可自由基转移的原子或基团的引发剂,参与与所述引发剂或潜伏聚合物链端的可逆氧化还原循环且处于其与生长的聚合物链端自由基的氧化还原共轭体形式的过渡金属化合物,一定量的过渡金属化合物的氧化还原共轭体,该量足以使至少一些最初形成的自由基减活,和以 σ -键与过渡金属配位的含 N-, O-, P-或 S-的任何配位体,以 π -键与过渡金属配位的任何含碳配位体,或以碳-过渡金属 σ -键进行配位但在聚合条件下不与所述单体形成碳-碳键的任何含碳配位体,其中所述过渡金属化合物和所述配位体相互匹配以提供与所述引发剂的反应,从而可逆地产生自由基;得到(共)聚合物。

根据本发明的另一方面,提供了一种引发体系,它包括:具有可自由基转移的原子或基团的引发剂,参加可逆氧化还原循环的过渡金属化合物,

一定量的过渡金属化合物的氧化还原共轭体,该量足以使得在所述引发剂,所述过渡金属化合物和可自由基聚合的单体之间的反应过程中所形成的至少一些自由基减活,和以 σ -键与过渡金属配位的含 N-, O-, P-或 S-的任何配位体,以 π -键与过渡金属配位的任何含碳配位体,或以碳-过渡金属 σ -键进行配位但在可控聚合所述单体的条件下不与可自由基聚合的单体形成碳-碳键的任何含碳配位体。

根据本发明的另一方面,提供了一种原子或基团转移自由基聚合的受控自由基聚合方法,包括以下步骤:在包括以下组分的均相反应介质中让一种或多种可自由基(共)聚合的单体进行聚合反应:具有一个或多个可自由基转移的原子或基团的引发剂,参与与所述引发剂或潜伏聚合物链端的可逆氧化还原循环的过渡金属化合物,以 σ -键与过渡金属配位的含 N-, O-, P-或 S-的任何配位体,以 π -键与过渡金属配位的任何含碳配位体,或以碳-过渡金属 σ -键进行配位但在聚合条件下不与所述单体形成碳-碳键的任何含碳配位体,其中所述过渡金属化合物和所述配位体相互匹配以提供与所述引发剂的反应,从而可逆地产生自由基;得到(共)聚合物。

根据本发明的又一方面,提供了一种制备接枝共聚物的方法,包括:由普通聚合方法制备具有一个或多个可自由基转移的原子或基团的(共)聚合物大引发剂,由权利要求1的方法在所述(共)聚合物大引发剂上接枝一种或多种其它(共)聚合物链或嵌段,形成接枝(共)聚合物。

其中,所述引发剂是具有一个或多个可自由基转移的原子或基团的(共)聚合物大引发剂。

附图的简述

图1示出了由本发明所获得的不同聚合物拓扑学结构、组成和官能化的各种情况,但本发明没有受到它们的限制;

图2示出了普通自由基聚合反应与本发明的“活性”/受控自由基聚合反应在机理、示例性动力学参数和产品性能上的对比;

图3A-B是下面实施例16的梯度共聚合反应的分子量(M_n)和分散性(M_w/M_n)对时间的曲线(图3A)和共聚物的瞬时组成(F_{inst})对链长的曲线(图3B);

图 4A-B 是下面实施例 17 的梯度共聚合反应的分子量(M_n)和多分散性(M_w/M_n)对时间的曲线(图 4A)和共聚物的瞬时组成(F_{inst})对链长的曲线(图 4B);

图 5A-B 是下面实施例 18 的梯度共聚合反应的分子量(M_n)和多分散性(M_w/M_n)对时间的曲线(图 5A)和共聚物的瞬时组成(F_{inst})对链长的曲线(图 5B);

图 6A-B 是下面实施例 19 的梯度共聚合反应的分子量(M_n)和多分散性(M_w/M_n)对时间的曲线(图 6A)和共聚物的瞬时组成(F_{inst})对链长的曲线(图 6B);

图 7A-B 是下面实施例 20 的梯度共聚合反应的分子量(M_n)和多分散性(M_w/M_n)对时间的曲线(图 7A)和共聚物的瞬时组成(F_{inst})对链长的曲线(图 7B);

图 8A-B 是下面实施例 20 的梯度共聚合反应的分子量(M_n)和多分散性(M_w/M_n)对时间的曲线(图 8A)和共聚物的瞬时组成(F_{inst})对链长的曲线(图 8B);

图 9A-B 是下面实施例 20 的梯度共聚合反应的分子量(M_n)和多分散性(M_w/M_n)对时间的曲线(图 9A)和共聚物的瞬时组成(F_{inst})对链长的曲线(图 9B)。

优选实施方案的叙述

现已概念化的是, 如果(1)从 ATRA 反应得到的有机卤化物 $R-M_i-X$ 对过渡金属 M_i^n 有足够的反应活性和(2)链烯烃单体过量, 则会发生许多或系列的原子转移自由基加成(即, 可能的“活性”/受控自由基聚合反应)。与 ATRA 类似, 本发明的新型自由基聚合反应方法也被取名为“原子(或基团)转移自由基聚合反应”(或“ATRP”), 它涉及(1)原子或基团转移途径和(2)自由基中间体。

活性/受控聚合反应(即, 当基本上不存在断链反应如转移和终止)使得能够控制大分子结构的各种参数如分子量、分子量分布和端部官能团。还使得能够制备出各种共聚物, 包括嵌段和星形共聚物。活性/受控聚合反应要求较低的稳定自由基浓度, 与各种潜伏物质达成平衡。

在本发明的上下文中, 术语“受控”是指生产具有一种或多种非常接近于预定值的性能的产物的能力(假设一具体的引发剂效率)。例如, 如果假设 100%的引发剂效率, 催化剂与单体的摩尔比将获得具体的预定分子量。如果所得到的数均分子量($M_w(act)$)非常接近于预定的数均分子量($M_w(pred)$), 聚合反应可以说是“受控的”; 例如, 在数量级范围内, 优选在四个系数范围内, 更优选在三个系数范围内和最优选在两个系数范围内(即, $M_w(act)$ 是在 $(0.1) \times M_w(pred) - 10 \times M_w(pred)$, 优选 $(0.25) \times$

$M_w(\text{pred}) - 4 \times M_w(\text{pred})$, 更优选 $(0.5) \times M_w(\text{pred}) - 2M_w(\text{pred})$, 和最优选 $(0.8) \times M_w(\text{pred}) - 1.2 \times M_w(\text{pred})$ 范围内)。

类似地, 通过确保减活速率与链增长的初始速率一样或比它高, 能够“控制”多分散性。然而, 相对的减活/链增长速率的重要性将随着增加聚合物链长和/或增加预定分子量或聚合度而成比例地下降。

本发明描述了新型引发体系的使用, 得以进行活性/受控的自由基聚合反应。该引发体系是基于在各种过渡金属化合物和引发剂之间的氧化还原反应中生长的自由基的可逆形成, 引发剂的例子有(但不限于)烷基卤, 芳烷基卤或卤代烷基酯。使用 1-苯基乙基氯(1-PEC1)作为模型引发剂, CuCl 作为模型催化剂和联吡啶(BPy)作为模型配位体, 在 130°C 下苯乙烯的“活性”自由基本体聚合反应获得高达 $M_n \approx 10^5$ 的预定分子量, 及窄分子量分布(例如, $M_w/M_n < 1.5$)。

在本发明中的关键因素是在以较低稳定浓度(在 $10^{-9}\text{mol/L} - 10^{-5}\text{mol/L}$, 优选 $10^{-8}\text{mol/L} - 10^{-5}\text{mol/L}$ 范围内)存在的生长自由基和以较高浓度(典型地在 $10^{-4}\text{mol/L} - 3\text{mol/L}$, 优选 $10^{-2}\text{mol/L} - 10^{-1}\text{mol/L}$ 范围内)存在的潜伏链之间获得快速的交换。有利的是使引发剂/催化剂/配位体体系和单体“匹配”, 以使得达到这些浓度范围。

虽然这些浓度范围对于进行聚合反应不是关键的, 但是如果超出该浓度范围则会导致某些不利影响。例如, 如果生长自由基的浓度超过 10^{-5}mol/L , 则在反应中有太多的活性物质, 导致副反应的速率不希望地增高(例如, 自由基-自由基淬灭, 从催化剂体系以外的物质中夺取自由基等)。如果生长自由基的浓度低于 10^{-9}mol/L , 则速率不希望地变缓。然而, 这些考虑是基于在反应体系中仅存在自由基的假设。可以相信, 一些自由基是笼罩形式, 因此其反应活性, 尤其在终止-减活反应中, 可能不同于未笼罩的自由基。

类似地, 如果潜伏链的浓度低于 10^{-4}mol/L , 则产物聚合物的分子量将急剧提高, 因此导致产物的分子量和多分散性的控制方面的潜在损失。另一方面, 如果潜伏物质的浓度高于 3mol/L , 则产物的分子量变得太小, 产物的性能更象齐聚物的性能。(然而, 低聚产物是有用的, 并意欲包括在本发明的范围内)。

例如, 在本体中, 约 10^{-2} mol/L 的潜伏链的浓度将会得到分子量约 100,000 g/mol 的产物。另一方面, 超过 1M 的潜伏链的浓度将会形成(粗略地)低于十聚的产物, 而约 3M 的浓度将会主要形成三聚体。

在申请序列号 No. 08/414,415(其全部内容引入本文供参考)中公开了一种由 ATRP 制备(共)聚合物的方法, 它包括:

使一种或多种可自由基聚合的单体在具有可自由基转移的原子或基团的引发剂、过渡金属化合物和配位体的存在下进行聚合反应形成(共)聚合物, 该过渡金属化合物能够参加与引发剂和潜伏聚合物链的氧化还原循环, 和配位体是任何可以以 σ -键与过渡金属配位的含 N-, O-, P-或 S-的化合物或以 π -键与过渡金属配位的任何含碳化合物, 以使得不在过渡金属和生长聚合物自由基之间形成直接的键, 和

分离出所形成的(共)聚合物。

本发明包括如下:

- (1) ATRP 方法, 其中改进之处包括在一定量的使至少一些自由基减活的相应还原或氧化的过渡金属化合物存在下进行聚合反应;
- (2) ATRP 方法, 其中改进之处包括在均相体系中或在加溶的引发/催化体系存在下进行聚合反应;
- (3) 端部官能化、位置特定的官能化和远端均聚物和共聚物(参见图 1);
- (4) 具有某些性能或某些结构的嵌段、无规、接枝、交替和组成递变(或“梯度”)共聚物(例如, 交替给体和受体单体的共聚物, 如异丁烯和(甲基)丙烯酸酯的自由基共聚物; 参见图 1);
- (5) 星形, 梳形和树枝形(或“高度支化”)聚合物和共聚物(参见图 1);
- (6) 端部官能化和/或多官能化高度支化聚合物(参见图 1);
- (7) 交联聚合物和凝胶;
- (8) 水溶性聚合物和新的水凝胶(例如, 由自由基聚合反应制备的共聚物, 包括水溶性骨架和接枝在其上的良好限定的疏水性(共)聚合物链); 和
- (9) 使用水作为介质的 ATRP 方法。

在一个实施方案中, 本发明涉及原子或基团转移自由基聚合反应的改进方法, 其中一定比例(例如, 0.1-99.9 mol%, 优选 0.2-10 mol% 和更优选 0.5-5 mol%)的过渡金属催化剂是处在氧化或还原状态, 相对于过渡金属催

化剂的总体量来说。氧化或还原的过渡金属催化剂是初级过渡金属催化剂的氧化还原共轭体；即，对于 $M_t^{n+} : M_t^{m+}$ 氧化还原循环，90-99.9mol%的过渡金属 M_t 原子可以是 $n+$ 氧化态和 0.1-10mol%的过渡金属 M_t 原子可以是 $m+$ 氧化态。术语“氧化还原共轭体”因此指过渡金属催化剂的相应氧化或还原形式。氧化态 n 和 m 是因进行 ATRP 由过渡金属 M_t 所达到的。

本发明人发现，一定量足以使至少一些在聚合反应开始时形成的自由基(例如自引发的产物或引发剂自由基或生长聚合物链自由基在单体上加成的产物)减活的氧化还原共轭体大大地改进了产物的多分散性和分子量的控制。在不同反应活性和不同寿命的生长物质之间的交换速率(相对于链增长速率)的效果和重要性在其它人的以前工作中并未充分探索，但本发明人发现对活性/受控聚合反应中的多分散性和分子量控制有显著的影响。

如图 2 中所示，普通的聚合反应和受控的聚合反应包括：引发自由基与单体在速率常数 K_i 下进行反应，生长链与单体在速率常数 K_p 下的链增长，和在平均速率常数 K_t 下的偶联和/或歧化终止。在两体系中，在任何给定时刻的自由基浓度(生长自由基的瞬时浓度，或 $[P^\cdot]_0$)是较低的，大约 10^{-7} mol/L 或更低。

然而，在普通自由基聚合反应中，引发剂消耗得非常缓慢($K_{dec} \approx 10^{-5 \pm 1} \text{ s}^{-1}$)。此外，在普通自由基聚合反应中，引发剂的半衰期一般是在几小时范围内，意味着有较大比例的引发剂一直未反应，甚至在单体完全消耗后。

相反，在受控聚合反应体系中，引发剂在低单体转化率下大量消耗(例如，90%或更多的引发剂在低于 10%的单体转化率下就已消耗)。

在 ATRP 中，生长自由基与潜伏共价物质呈动态平衡。共价键 $R-X$ 和 $P-X$ (分别为引发剂和潜伏聚合物)发生均裂形成引发用(R^\cdot)或链增长用(P^\cdot)自由基和相应的反自由基 X^\cdot 。平衡情况决定了生长自由基的瞬时浓度，聚合反应速率和终止的作用。平衡的动力学也影响着作为单体转化率函数的聚合物的多分散性和分子量。

对 100 °C 下丙烯酸甲酯的聚合反应进行模型研究，以使用离散 Galerkin 方法(Predici 程序)的数字积分为基础。在该研究中，链增长和终止的速率常数(分别是 $K_p = 7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ 和 $K_t = 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$)是从公开的文献中获得的。引发体系 1-苯基乙基氯/CuCl/2,2'-联吡啶的活化和减活的速

率常数然后在5个数量级范围内变化,保持平衡常数值 $K=10^{-8}$ 。作为这一模型研究的结果,已经发现,添加1% Cu(II)(氧化还原共轭体)急剧改进所得到的(共)聚合物产物的多分散性并提供可以预见的分子量。

平衡常数(即活化速率常数 K_a 与减活速率常数 K_d 的比率)可根据下式从自由基、共价烷基卤、活化剂和减活剂的已知浓度估测:

$$K = K_a/K_d = ([Cu^{II}][P^{\cdot}]) / ([Cu^I][I]_0)$$

使用含有1-PECl ($[I]_0 = 0.1M$), 2,2'-联吡啶 CuCl 配合物 ($[Cu^I]_0 = 0.1M$) 和1%或0%的 Cu^{II} 作为最初减活剂 ($[Cu^{II}]_0 = 0.001M$ 或 $0M$) 的引发体系,对于丙烯酸甲酯 ($[M]_0 = 11M$) 或苯乙烯 ($[M]_0 = 9M$) 进行本体聚合反应的模拟。自由基的稳定浓度是大约 $10^{-7}M$, 结果是 K 是大约 10^{-8} 。

在没有 Cu(II) 的体系中引发后,自由基的瞬时浓度从10%转化率下的 $8 \times 10^{-7}M$ 减少至在50%转化率下的 $3.3 \times 10^{-7}M$ 和在90%转化率下的 $1.6 \times 10^{-7}M$ 。与此同时,减活剂 (Cu^{II}) 的浓度从10%转化率下的 $1.2 \times 10^{-4}M$ 提高至在50%转化率下的 $3 \times 10^{-4}M$ 和在90%转化率下的 $6 \times 10^{-4}M$ 。减活剂的浓度与终止链的浓度对应,在90%单体转化率下,仅仅是从引发剂产生的所有链的约0.6%。

在1%减活剂(氧化还原共轭体)的存在下,预见到生长自由基的几乎恒定的浓度。在1%减活剂存在下聚合物自由基的瞬时浓度更加恒定,从10%转化率下的 $0.98 \times 10^{-7}M$ 变至在50%转化率下的 $0.94 \times 10^{-7}M$ 和在90%转化率下的 $0.86 \times 10^{-7}M$ 。与此同时,减活剂浓度从10%转化率下的 $1.01 \times 10^{-3}M$ 提高至在50%转化率下的 $1.05 \times 10^{-3}M$ 和在90%转化率下的 $1.15 \times 10^{-3}M$ 。终止链的浓度与减活剂浓度的提高对应,虽然初始浓度(换算为所有链的0.15%) 在90%转化率下被终止。

交换的动态学参数(dynamics)对 K_a 和 K_d 值的研究范围内的动力学(kinetics)没有影响。然而,动态学参数对分子量和多分散性有很大的影响。

在所研究的模型体系中不存在减活剂时,预期有约90的聚合度(DPn)。然而,如果减活化比较缓慢,最初观察到非常高的分子量。随着转化率的提高,分子量开始缓慢地与预定值相符。初始的偏离对多分散性有很大的影响,这在下面详细讨论。

如果减活化是足够的快(在模型体系中,约 $10^7 mol^{-1} L s^{-1}$), 预见和观察

到的分子量与聚合反应开始时基本上一致。然而，当减活化比较缓慢时，初始 DP 显著高于预见值(当 $K_d=10^6 M^{-1} s^{-1}$ 时 $DP = 60$ ，当 $K_d=10^5 M^{-1} s^{-1}$ 时 $DP = 630$)。因此，DP 的初始值能够由以下等式从链增长速率与减活化速率之比来预见：

$$DP = R_p/R_d = K_p[M]_0 [P^\cdot] / K_d [Cu^{II}]_0 [P^\cdot]$$

然而，与减活化速率无关，初始多分散性比对于泊松分布所预见的那些高得多。然而，如果减活化是足够的快，在完全转化下，观察到非常窄的多分散性(M_w/M_n)(例如低于 1.1)。另一方面，如果减活化速率是与终止速率(在模型情况下，约 $10^7 M^{-1} s^{-1}$)大约一样，则在完全转化的情况下多分散性是约 1.5。当减活化放慢约 3 倍时，在完全转化下多分散性是约 2.5。

然而，在 1% 减活剂的存在下，与终止速率大约一样的减活化速率在完全转化的情况下获得接近理想值(<1.1)的多分散性，虽然初始阶段比较高(约 2)，但在 25% 转化率下下降至约 1.5 和在 75% 转化率下 <1.2 。当减活化比较缓慢时($K_d=10^6$)，最终的多分散性是 1.7。少量的减活剂(氧化还原共轭体)足以捕集或淬灭在聚合反应过程中形成的游离自由基。大大过量的氧化还原共轭体是不必要的，虽然它对聚合反应速率没有不利的或连续的影响。

应该指出的是使用平均终止速率常数 $K_t=10^7 M^{-1} S^{-1}$ 。然而，实际终止速率常数强烈地取决于链长。对于单体自由基，它能够高达 $10^9 M^{-1} S^{-1}$ ，但对于非常长的链，它低至 $10^2 M^{-1} S^{-1}$ 。在受控聚合反应和普通自由基聚合反应之间的一个主要区别是，几乎所有的链在受控聚合反应中具有类似的链长，而在普通自由基聚合反应中连续地产生新自由基。所以，在基本上转化的情况下，长链自由基相互之间不反应，而是与在普通聚合反应中新产生的低分子量自由基反应。相反，在受控体系中，在达到一定链长后，反应混合物变得更加粘稠，终止的实际速率常数可能急剧下降，因此比在本发明之前预见的程度更高地改进了对聚合反应的控制。

氧化还原共轭体在 ATRP 中的添加也通过清除由其它方法如单体的热致自引发所形成的自由基而增进对分子量和多分散性的控制。例如，在所研究的模型体系中， $CuCl_2$ 用作聚合反应的抑制剂，并在早期阶段清除聚合物链，防止由热致自引发所形成的高分子量聚合物的形成。

本发明人观察到，聚合反应速率不会由减活剂(氧化还原共轭体)的量或浓度按线性方式影响。例如，5mol%氧化还原共轭体的存在预期会将聚合反应速率相对于0.5mol%氧化还原共轭体降低10倍。然而，5mol%氧化还原共轭体使聚合反应速率实际下降了比相对于0.5mol%氧化还原共轭体的10倍显著低的量。虽然还没有准确解释这一现象，但是可以相信，由所存在的ATRP引发剂/过渡金属化合物/配位体体系所产生的许多自由基可被溶剂/单体“笼”加以保护。因此，高于10mol%的氧化还原共轭体的存在不会影响ATRP聚合反应，虽然它在较小的程度上减慢聚合反应速率。

试验观察也支持了该观点：大量的氧化还原共轭体对聚合反应无害，但观察到的令人惊奇的结果是氧化还原共轭体不利地影响ATRA。例如，在使用氯化铜(I)的丙烯酸酯的非均相ATRP中，催化剂的颜色从红色(Cu^{I})变化至绿色(Cu^{II})。然而，聚合反应的表现速率常数是基本上恒定的，或至少不会显著降低。

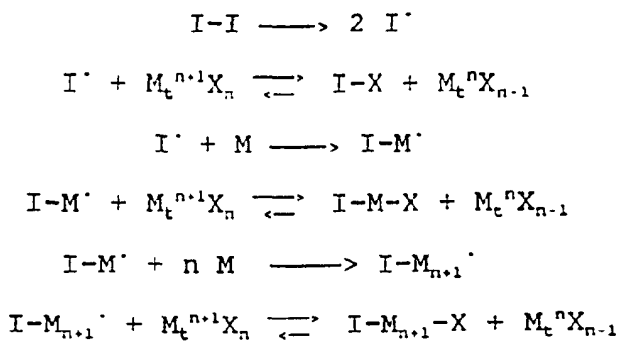
如上所述，氧化还原共轭体以足以使至少一些初期形成的引发剂-单体加合物自由基、热致自引发自由基和随后形成的生长聚合物自由基减活的量存在。获得窄多分散性的一个关键是控制聚合反应参数，以使得自由基减活的速率粗略地接近或高于链增长速率。

在一个实施方案中，对所述方法的改进包括在聚合反应之前将过渡金属氧化还原共轭体加到反应混合物中。此外，当过渡金属化合物在商业上可以与其与氧化还原共轭体的混合物形式获得时(例如，许多商业途径获得的Cu(I)盐含有1-2mol%的Cu(II))，改进的方法包括无需提纯就可将过渡金属化合物加入到聚合反应混合物中。

在又一实施方案中，改进的ATRP方法包括在使单体聚合之前将过渡金属化合物暴露于氧达一定时间长度。在优选的实施方案中，氧气源是空气，所述时间长度足以提供0.1-10mol%的过渡金属化合物的氧化还原共轭体。当过渡金属是Cu(I)化合物如CuCl或CuBr时，这一实施方案是特别合适的。

也可以进行“反向”ATRP，其中过渡金属化合物处在其氧化态，和聚合反应例如通过自由基引发剂如偶氮二(异丁腈) (“AIBN”)、过氧化物如过氧化苯甲酰(BPO)或过酸如过乙酸或过苯甲酸引发。自由基引发剂据信

按下面的方式引发“反向” ATRP：



其中“I”是引发剂， $\text{M}_t^n \text{X}_{n-1}$ 是过渡金属化合物，M是单体，和I-M-X和 $\text{M}_t^n \text{X}_{n-1}$ 按上述方式参与“普通”或“向前” ATRP。

在聚合步骤完成后，分离出所形成的聚合物。本发明的分离步骤是由已知方法进行的，并可以包括蒸发出任何残留的单体和/或溶剂，沉淀在合适的溶剂中，过滤或离心所沉淀的聚合物，洗涤聚合物和干燥洗涤过的聚合物。过渡金属化合物可通过让含有其的混物流过一根氧化铝、硅石和/或粘土的柱或垫而被除去。此外，过渡金属化合物可被氧化(如果必要)并作为稳定剂保留在(共)聚合物。

沉淀典型地通过使用合适的 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 链烷烃或 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 环烷烃溶剂，如戊烷，己烷，庚烷，环己烷或溶剂油，或使用 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 醇如甲醇、乙醇或异丙醇，或这些合适溶剂的任何混合物来进行。优选地，用于沉淀的溶剂是水，己烷，己烷的混合物或甲醇。

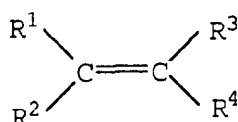
沉淀的(共)聚合物能够通过重力过滤或通过真空过滤法来过滤，根据已知方法(例如，使用 Buchner 漏斗和吸气器)。此外，沉淀的(共)聚合物能够被离心处理，离心出上层清液以分离出(共)聚合物。该(共)聚合物然后用被用于沉淀聚合物的溶剂来洗涤，如果需要的话。根据需要，可重复进行沉淀和/或离心，过滤和洗涤步骤。

一旦分离后，可通过让空气流过(共)聚合物，通过真空等来加以干燥，根据已知方法(优选通过真空)。本发明的(共)聚合物可通过尺寸排阻色谱法、NMR 光谱等来分析和/或表征，根据已知的方法。

本发明的各种引发体系用于任何可自由基聚合的链烯烃，包括(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯和二烯烃。它也提供各种受控的共聚物，包括嵌段、无

规、交替、梯度、星形、接枝或“梳形”，和高度支化和/或树枝形(共)聚合物。(在本申请中，“(共)聚合物”是指均聚物，共聚物或其混合物)。先前已有类似的体系用于有机合成，但没有用于制备良好限定的大分子化合物。

在本发明中，任何可自由基聚合的链烯烃能够用作聚合反应的单体。然而，适用于本发明方法中的聚合反应的单体包括具有下式的那些：



其中 R^1 和 R^2 独立地选自 H，卤素，CN，具有 1 - 20 个碳原子(优选 1-6 个碳原子，更优选 1-4 个碳原子)的直链或支链烷基，该烷基可被 1 至 $(2n+1)$ 个卤素原子所取代，其中 n 是烷基的碳原子数(例如 CF_3)，具有 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 -不饱和直链或支链链烯基或炔基，这两种基团可被 1 至 $(2n-1)$ 个卤素原子(优选氯)所取代，其中 n 是烷基的碳原子数(例如 $\text{CH}_2=\text{CCl}-$)， C_3 - C_8 环烷基，该环烷基可被 1 至 $(2n-1)$ 个卤素原子(优选氯)所取代，其中 n 是环烷基的碳原子数， $\text{C}(=\text{Y})\text{R}^5$ ， $\text{C}(=\text{Y})\text{NR}^6\text{R}^7$ ， $\text{YC}(=\text{Y})\text{R}^5$ ， SOR^5 ， SO_2R^5 ， OSO_2R^5 ， $\text{NR}^8\text{SO}_2\text{R}^5$ ， PR^5_2 ， $\text{P}(=\text{Y})\text{R}^5_2$ ， YPR^5_2 ， $\text{YP}(=\text{Y})\text{R}^5_2$ ， NR^8_2 (可用另外的 R^8 基团季铵化)，芳基和杂环基；其中 Y 可以是 NR^8 、S 或 O(优选 O)； R^5 是具有 1 - 20 个碳原子的烷基，具有 1 - 20 个碳原子的烷硫基， OR^{24} (其中 R^{24} 是 H 或碱金属)，具有 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 或具有 1 - 20 个碳原子的烷基，或 R^6 和 R^7 可连在一起形成具有 2 - 7 个碳原子(优选 2-5 个碳原子)的亚烷基，因此形成 3-至 8-员(优选 3 - 6 员)环，和 R^8 是 H，直链或支链 C_1 - C_{20} 烷基或芳基，

R^3 和 R^4 独立地选自 H，卤素(优选氟或氯)， C_1 - C_6 (优选 C_1)烷基和 COOR^9 (其中 R^9 是 H，碱金属，或 C_1 - C_6 烷基)，或

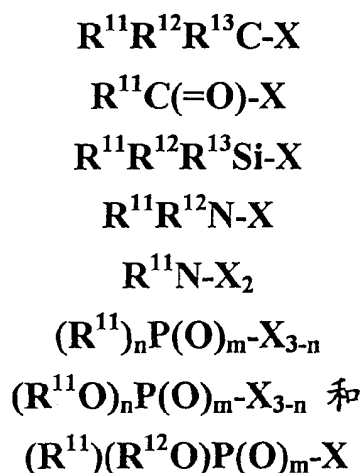
R^1 和 R^3 可连在一起形成通式 $(\text{CH}_2)_{n'}$ 的基团(可被 1 - $2n'$ 个卤素原子或 C_1 - C_4 烷基所取代)或 $\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{C}(=\text{O})$ 的基团，其中 n' 是 2 - 6(优选 3 或 4)和 Y 是如以上所定义；和

1,2-二氮杂萘基, 菲啉基, 吡啉基, 1,10-菲咯啉基, 吩嗪基, 吩噻嗪基, 吩噻嗪基, 噻唑基, 噻唑基, 异噻唑基, 异噻唑基, 和它们在现有技术中已知的氢化形式。优选的杂环基包括吡啉基, 咪唑基, 吡咯基, 噻吩基, 咪唑基, 吡唑基, 吡嗪基, 噻啉基, 吡啉基和咪唑基, 最优选的杂环基是吡啉基。因此, 在本发明中用作单体的合适的乙烯基杂环类包括 2-乙烯基吡啉, 4-乙烯基吡啉, 2-乙烯基吡咯, 3-乙烯基吡咯, 2-乙烯基噻唑, 4-乙烯基噻唑, 2-乙烯基噻唑, 4-乙烯基噻唑, 2-乙烯基咪唑, 4-乙烯基咪唑, 3-乙烯基吡唑, 4-乙烯基吡唑, 3-乙烯基吡嗪, 4-乙烯基吡嗪, 3-乙烯基异噻唑, 4-乙烯基异噻唑, 3-乙烯基异噻唑基, 4-乙烯基异噻唑基, 2-乙烯基噻啉, 4-乙烯基噻啉, 5-乙烯基噻啉, 和 2-乙烯基吡嗪, 最优选是 2-乙烯基吡啉。以上所提到的乙烯基杂环可携带一个或多个如上对于“芳基”所定义的取代基(优选 1 或 2 个), 其中各氢原子可独立地被例如 C_1-C_6 烷基, C_1-C_6 烷氧基, 氰基, 酯基或卤素原子替代, 在乙烯基或杂环基上, 但优选在杂环基上。此外, 这些乙烯基杂环, 当未取代时, 含有可用 R^8 基团(如以上所定义)加以季铵化的 N 原子, 含有 N-H 基团的那些可用普通封闭或保护基团在这些位置加以保护, 这些基团如 C_1-C_6 烷基, 三(C_1-C_6 烷基)甲硅烷基, 通式 $R^{10}CO$ 的酰基(其中 R^{10} 是具有 1 - 20 个碳原子的烷基, 其中各氢原子可独立地被卤素(优选氟或氯)替代), 具有 2 - 20 个碳原子的链烯基(优选乙烯基), 具有 2 - 10 个碳原子的炔基(优选乙炔基), 可被 1 - 5 个卤素原子或 C_1-C_4 烷基取代的苯基, 或芳烷基(芳基取代的烷基, 其中芳基是苯基或取代苯基和烷基具有 1 - 6 个碳原子, 如苄基), 等等。“杂环基”的这一定义也适用于在“杂环氧基”和“杂环”中的杂环基。

更具体地说, 优选的单体包括 $C_3-C_{12}\alpha$ -烯烃, 异丁烯, (甲基)丙烯酸和其碱金属盐, C_1-C_{20} 醇的(甲基)丙烯酸酯, 丙烯腈, 丙烯酰胺, C_1-C_{20} 醇的氰基丙烯酸酯, C_1-C_6 醇的二脱氢丙二酸二酯(didehydromalonate diester), 乙烯基吡啉, 乙烯基 N- C_1-C_6 烷基吡咯, N-乙烯基吡咯烷酮, 乙烯基噻唑, 乙烯基噻唑基, 乙烯基噻啉, 乙烯基咪唑, 乙烯基酮, 其中烷基的 α -碳原子不携带氢原子(例如, 乙烯基 C_1-C_6 烷基酮, 其中两个 α 氢被 C_1-C_4 烷基、卤素等替代, 或乙烯基苯基酮, 其中苯基可被 1-5 个 C_1-C_6 烷

基和/或卤素原子所取代, 和苯乙烯, 该苯乙烯可在乙烯基部分上(优选在 α -碳原子上)携带 C_1-C_6 烷基和在苯基环上携带 1-5 个(优选 1-3 个)取代基, 该取代基选自 C_1-C_6 烷基, C_1-C_6 链烯基(优选乙烯基), C_1-C_6 炔基(优选乙炔基), C_1-C_6 烷氧基, 卤素, 硝基, 羧基, C_1-C_6 烷氧基羰基, 用 C_1-C_6 酰基保护的羟基、 SO_2R^5 、氰基和苯基。最优选的单体是异丁烯, N-乙烯基吡咯烷酮, 丙烯酸甲酯(MA), 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 丙烯酸丁酯(BA), 丙烯酸 2-乙基己基酯(EHA), 丙烯腈(AN), 苯乙烯(St)和对-叔丁基苯乙烯。

在本发明中, 引发剂可以是具有一个或多个在聚合条件下可自由基转移的原子或基团的任何化合物。合适的引发剂包括下式的这些:



其中

X 选自 Cl, Br, I, OR^{10} (如以上所定义), SR^{14} , SeR^{14} , $OC(=O)R^{14}$, $OP(=O)R^{14}$, $OP(=O)(OR^{14})_2$, $OP(=O)OR^{14}$, $O-N(R^{14})_2$, $S-C(=S)N(R^{14})_2$, CN, NC, SCN, CNS, OCN, CNO 和 N_3 , 其中 R^{14} 是芳基或直链或支链 C_1-C_{20} (优选 C_1-C_{10})烷基, 或当存在 $N(R^{14})_2$ 基团时, 两个 R^{14} 基团可连在一起形成 5、6 或 7 元杂环(根据以上“杂环基”的定义); 和

R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 各自独立地选自 H, 卤素, C_1-C_{20} 烷基(优选 C_1-C_{10} 烷基和更优选 C_1-C_6 烷基), C_3-C_8 环烷基, R^8_3Si , $C(=Y)R^5$, $C(=Y)NR^6R^7$ (其中 R^5-R^7 如以上所定义), COCl, OH(优选 R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 中仅仅有一个是 OH), CN, C_2-C_{20} 链烯基或炔基(优选 C_2-C_6 链烯基或炔基, 更优选烯丙基或乙烯基), 环氧乙烷基, 缩水甘油基, 被环氧乙烷基或缩水甘油基所取代的 C_2-C_6 亚烷基或亚链烯基, 芳基, 杂环基, 芳烷基,

芳链烯基(芳基取代的链烯基, 其中芳基如以上所定义, 和链烯基是可被一个或两个 C_1-C_6 烷基和/或卤素原子(优选氯)取代的乙烯基), 其中 1 个至全部(优选 1 个)氢原子被卤素(当一个或多个氢原子被替代时, 优选氟或氯, 和当一个氢原子被替代时, 优选氯, 氯或溴)替代的 C_1-C_6 烷基和被 1 - 3 个(优选 1 个)取代基取代的 C_1-C_6 烷基, 该取代基选自 C_1-C_4 烷氧基、芳基、杂环基、 $C(=Y)R^5$ (其中 R^5 如上所定义)、 $C(=Y)NR^6R^7$ (R^6 和 R^7 如以上所定义), 环氧乙烷基和缩水甘油基, 优选的是要求 R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 中不多于两个是 H(更优选 R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 中不多于一个是 H);

m 是 0 或 1; 和

n 是 0, 1 或 2。

在本发明中, X 优选是 Cl 或 Br。含 Cl 的引发剂一般比相应含 Br 引发剂提供(1)更缓慢的反应速率和(2)更高的产物多分散性。然而, Cl 终止的聚合物一般比相应 Br-终止聚合物有更高的热稳定性。

当烷基, 环烷基, 或烷基取代的芳基被选择作为 R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 中的一个时, 烷基可进一步被以上所定义的 X 基团所取代。因此, 引发剂有可能用作支化或星形(共)聚合物的起始分子。此类引发剂的一个例子是 2,2-双(卤甲基)-1,3-二卤代丙烷(例如, 2,2-双(氯甲基)-1,3-二氯代丙烷, 2,2-双(溴甲基)-1,3-二溴代丙烷), 和优选的例子是当 R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 中一个是被 1-5 个 C_1-C_6 烷基取代基所取代的苯基时, 它们各自可进一步独立地被 X 基团取代(例如, α, α' -二溴二甲苯, 四或六(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, 其中 $R^{11} = Ph$, $R^{12} = CH_3$, $R^{13} = H$ 和 $X = Cl$ 或 Br), 氯仿, 四氯化碳, 2-氯丙腈, 2-卤代- C_1-C_6 羧酸(如 2-氯丙酸, 2-溴丙酸, 2-氯异丁酸, 2-溴异丁酸等)的 C_1-C_6 烷基酯, 对-卤甲基苯乙烯和具有通式 $C_6H_x(CH_2X)_y$ 或 $CH_{x'}[(CH_2)_n(CH_2X)]_{y'}$ 的化合物, 其中 X 是 Cl 或 Br, $x+y=6$, $x'+y'=4$, $0 \leq n \leq 5$ 以及 y 和 y' 都 ≥ 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, 对-氯甲基苯乙烯, α, α' -二氯二甲苯, α, α' -二溴二甲苯和六(α -溴甲基)苯。

能够参加与引发剂和潜伏聚合物链的氧化还原循环的任何过渡金属化

合物适合用于本发明中。优选的过渡金属化合物是不与聚合物链形成直接的碳-金属键的那些。特别合适的过渡金属化合物是具有式 $M_t^{n+}X'_n$ 的那些，其中：

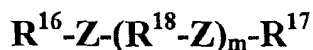
M_t^{n+} 可以是，例如，选自： Cu^{1+} ， Cu^{2+} ， Au^+ ， Au^{2+} ， Au^{3+} ， Ag^+ ， Ag^{2+} ， Hg^+ ， Hg^{2+} ， Ni^0 ， Ni^+ ， Ni^{2+} ， Ni^{3+} ， Pd^0 ， Pd^+ ， Pd^{2+} ， Pt^0 ， Pt^+ ， Pt^{2+} ， Pt^{3+} ， Pt^{4+} ， Rh^+ ， Rh^{2+} ， Rh^{3+} ， Rh^{4+} ， Co^+ ， Co^{2+} ， Co^{3+} ， Ir^0 ， Ir^+ ， Ir^{2+} ， Ir^{3+} ， Ir^{4+} ， Fe^{2+} ， Fe^{3+} ， Ru^{2+} ， Ru^{3+} ， Ru^{4+} ， Ru^{5+} ， Ru^{6+} ， Os^{2+} ， Os^{3+} ， Os^{4+} ， Re^{2+} ， Re^{3+} ， Re^{4+} ， Re^{6+} ， Re^{7+} ， Mn^{2+} ， Mn^{3+} ， Mn^{4+} ， Cr^{2+} ， Cr^{3+} ， Mo^0 ， Mo^+ ， Mo^{2+} ， Mo^{3+} ， W^{2+} ， W^{3+} ， V^{2+} ， V^{3+} ， V^{4+} ， V^{5+} ， Nb^{2+} ， Nb^{3+} ， Nb^{4+} ， Nb^{5+} ， Ta^{3+} ， Ta^{4+} ， Ta^{5+} ， Zn^+ 和 Zn^{2+} ；

X' 例如选自卤素， OH ， $(O)_{1/2}$ ， C_1-C_6 烷氧基， $(SO_4)_{1/2}$ ， $(PO_4)_{1/3}$ ， $(HPO_4)_{1/2}$ ， (H_2PO_4) ，三氟甲磺酸根 (triflate)，六氟磷酸根，甲磺酸根，芳基磺酸根(优选苯磺酸根或甲苯磺酸根)， SeR^{14} ， CN ， NC ， SCN ， CNS ， OCN ， CNO ， N_3 和 $R^{15}CO_2$ ，其中 R^{14} 如以上所定义和 R^{15} 是H或直链或支链 C_1-C_6 烷基(优选甲基)或芳基(优选苯基)，所述芳基可被卤素取代1-5次(优选被氟或氯取代1-3次)；和

n 是金属上的形式电荷(例如 $0 \leq n \leq 7$)。

在本发明中使用的合适的配位体包括具有一个或多个可通过 σ -键与过渡金属配位的氮、氧、磷和/或硫原子的化合物，含有两个或多个可通过 π -键与过渡金属配位的碳原子的配位体，具有可通过 σ -键与过渡金属配位的碳原子但在聚合步骤的条件下不与单体形成碳-碳键的配位体(例如，不参加与(配位的)单体的 β -加成反应的配位体；参见，例如由 van de kuil 等人，如上所述，和 van Koten 等人，Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 113, 267-277(1994)描述的配位体)，以及可通过 μ -键或 η -键与过渡金属配位的配位体。

优选的含N、O、P和S的配位体可以是下式中的一个：



其中 R^{16} 和 R^{17} 独立地选自H， C_1-C_{20} 烷基，芳基，杂环基，以及被 C_1-

C_6 烷氧基、 C_1 - C_4 二烷基氨基、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)R^6R^7$ 和/或 $YC(=Y)R^8$ 取代的 C_1 - C_6 烷基，其中 Y ， R^5 ， R^6 ， R^7 ，和 R^8 如以上所定义；或

R^{16} 和 R^{17} 能够连在一起形成如以上关于“杂环基”所描述的饱和、不饱和环或杂环；

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，

各 R^{18} 独立地是二价基团，选自 C_2 - C_4 亚烷基(链烷二基)和 C_2 - C_4 亚链烯基，其中连接到每一个 Z 的共价键是处在邻位(例如，1,2-排列)或处在 β 位(例如，1,3-排列)，和 C_3 - C_8 环烷二基， C_3 - C_8 环烯烃二基，芳烃二基和亚杂环基，其中连接到各 Z 的共价键是处在邻位；和

m 是 1-6。

除上述配位体外， R^{16} - Z 和 R^{17} - Z 中每一个能够与 R^{18} 基团形成环， Z 与 R^{18} 连接形成了相连的或耦合的杂环体系(如以上对于“杂环基”的描述)。此外，当 R^{16} 和/或 R^{17} 是杂环基时， Z 能够是共价键(可以是单键或双键)， CH_2 或被耦合到 R^{16} 和/或 R^{17} 的 4-至 7-元环，除以上对 Z 的定义外。本发明配位体的举例性环体系包括联吡啶，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。

也包括在本发明中作为合适配位体的是 CO (一氧化碳)，卟啉，porphycenes，后两种可被 1-6 个(优选 1-4 个)卤素原子， C_1 - C_6 烷基， C_1 - C_6 烷氧基， C_1 - C_6 烷氧基羰基，芳基，杂环基取代， C_1 - C_6 烷基进一步可被 1-3 个卤素取代。

适合用于本发明中的其它配位体包括具有通式 $R^{20}R^{21}C(C(=Y)R^5)_2$ 的化合物，其中 Y 和 R^5 如以上所定义， R^{20} 和 R^{21} 各自独立地选自 H ，卤素， C_1 - C_{20} 烷基，芳基和杂环基，和 R^{20} 和 R^{21} 可以连在一起形成 C_3 - C_8 环烷基环或氢化(即，还原的，非芳族或部分或全部饱和的)芳族或杂环族环(与以上“芳基”和“杂环基”的定义一致)，其中任何一个(除 H 和卤素外)可进一步被 1-5 个和优选 1-3 个 C_1 - C_6 烷基， C_1 - C_6 烷氧基，卤素原子和/或芳基取代。优选地， R^{20} 和 R^{21} 中一个是 H 或负电荷。

附加的合适配位体包括，例如，乙二胺和丙二胺，它们二者可在氨基氮原子上被 C_1 - C_4 烷基或羧基甲基取代 1-4 次；氨基乙醇和氨基丙醇，它

们二者可在氧和/或氮原子上被 C_1-C_4 烷基取代 1 - 3 次；乙二醇和丙二醇，它们二者可在氧原子上被 C_1-C_4 烷基取代 1 或 2 次；二甘醇二甲醚，三甘醇二甲醚，四甘醇二甲醚等。

合适的基于碳的配位体包括芳烃(如以上对于“芳基”的描述)和环戊二烯基配位体。优选的基于碳的配位体包括苯(它可被 1 - 6 个 C_1-C_4 烷基(例如甲基)取代)和环戊二烯基(它可被 1 - 5 个甲基取代，或它可通过亚乙基或亚丙基链连接于第二个环戊二烯基配位体上)。当使用环戊二烯基配位体时，它不必要在过渡金属化合物中包括反离子(X')。优选的配位体包括未取代的与取代的吡啶和联吡啶(其中取代的吡啶和联吡啶与以上对于“杂环基”的描述一样)，乙腈， $(R^{10}O)_3P$ ， PR^{10}_3 ，1,10-菲咯啉，卟啉，穴状配位体如 K_{222} 和冠醚如 18-冠醚-6。最优的配位体是联吡啶，4,4'-二烷基-联吡啶和 $(R^{10}O)_3P$ 。

能够使用预制的过渡金属-配位体配合物代替过渡金属化合物和配位体的混合物，但不会影响聚合反应的进行。

本发明还涉及使用加溶的催化剂的一种改进的原子或基团转移自由基聚合方法，在一个优选的实施方案中它得到均相聚合体系。在这一实施方案中，该方法使用具有某些取代基的配位体，该取代基赋予过渡金属-配位体配合物以至少部分可溶性，优选比配位体不含所述取代基的相应配合物更可溶，更优选地，在反应介质中至少 90-99% 可溶。

在这一实施方案中，配位体可具有以上通式 $R^{16}-Z-R^{17}$ 、 $R^{16}-Z-(R^{18}-Z)_m-R^{17}$ 或 $R^{20}R^{21}C(C(=Y)R^5)_2$ 中的一个，其中 R^{16} 和 R^{17} 中至少一个或 R^{20} 和 R^{21} 中至少一个是 C_2-C_{20} 烷基，被 C_1-C_6 烷氧基和/或二 C_1-C_4 烷基氨基取代的 C_1-C_6 烷基，或是被至少一个脂族取代基取代的芳基或杂环基，该脂族取代基选自 C_1-C_{20} 烷基， C_2-C_{20} 亚烷基， C_2-C_{20} 亚炔基和芳基，以使得至少两个、优选至少四个、更优选至少六个，和最优选至少八个碳原子是脂族取代基的组成单元。本发明这一实施方案的特别优选的配位体包括具有至少两个烷基取代基(总共含有至少 8 个碳原子)的 2,2'-联吡啶，如 4,4'-二(5-壬基)-2,2'-联吡啶(dNbipy)，4,4'-二正庚基-2,2'-联吡啶(dHbipy)和 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶(dTbipy)。

特别当在少量过渡金属氧化还原共轭体存在下与上述单体聚合的方法

相结合时，观察到产物多分散性的显著改进。而非均相 ATRP 得到多分散性一般在 1.1 - 1.5 范围内的聚合物，而在过渡金属氧化还原共轭体(例如，Cu(I)/Cu(II))存在下的所谓的“均相 ATRP”(例如，基于 dNbipy，dHbipy 或 dTbipy)将得到多分散性低于 1.05 - 1.10 的聚合物。

在本发明的聚合反应中，引发剂，过渡金属化合物和配位体的量和相对比例是有效进行 ATRP 的那些。使用本发明的引发剂/过渡金属化合物/配位体体系的引发剂效率一般是非常良好的(例如，至少 25%，优选至少 50%，更优选 $\geq 80\%$ ，和最优选 $\geq 90\%$)。因此，引发剂的量经选择后使引发剂浓度是 $10^{-4}\text{M} - 3\text{M}$ ，优选 $10^{-3} - 10^{-1}\text{M}$ 。此外，引发剂能够以 $10^{-4} : 1 - 0.5 : 1$ ，优选 $10^{-3} : 1 - 5 \times 10^{-2} : 1$ 的摩尔比存在，相对于单体而言。对于制备端部官能化聚合物特别有用的是 0.1 - 1M 的引发剂浓度。

过渡金属化合物相对于引发剂的摩尔比例一般是有效使所选择单体聚合的比例，但可以是 0.0001 : 1 - 10 : 1，优选 0.1 : 1 - 5 : 1，更优选 0.3 : 1 - 2 : 1，和最优选 0.9 : 1 - 1.1 : 1。在均相体系中进行聚合反应允许减少过渡金属和配位体的浓度，以使得过渡金属化合物与引发剂的摩尔比例低至 0.001 : 1。

类似地，配位体相对于过渡金属化合物的摩尔比例一般是使所选择单体有效聚合的摩尔比例，但取决于在过渡金属化合物上将由所选择配位体占据的配位位置的数目。(本领域中的普通技术人员会理解在给定过渡金属化合物上将由所选择配位体占据的配位位置的数目)。配位体的量经选择后应使得(a)过渡金属化合物上的配位位置与(b)将由配位体占据的配位位置之比是 0.1 : 1 - 100 : 1，优选 0.2 : 1 - 10 : 1，更优选 0.5 : 1 - 3 : 1，和最优选 0.8 : 1 - 2 : 1。然而，在现有技术中也已知的是，溶剂或单体有可能用作配位体。然而，对本申请而言，单体优选(a)不同于配位体和(b)不包括在配位体的范围内，虽然在一些实施方案中(例如，制备接枝和/或高度支化的(共)聚合物的本发明方法)，该单体可以是自引发性的(即，能够用作引发剂和单体)。然而，某些单体如丙烯腈，某些(甲基)丙烯酸酯和苯乙烯，与它们用作单体无关或除用作单体之外，还能够在本发明中用作配位体。

本发明的聚合反应能够在没有溶剂的情况下进行(“本体”聚合)。然而，

当使用溶剂时，合适的溶剂包括醚类，环醚类， C_5-C_{10} 链烷烃， C_5-C_8 环烷烃，它们还可进一步被 1 - 3 个 C_1-C_4 烷基取代，芳族烃溶剂，卤代烃溶剂，乙腈，二甲基甲酰胺，碳酸亚乙基酯，碳酸亚丙基酯，二甲基亚砷，二甲基砷，水，此类溶剂的混合物，和超临界溶剂(如 CO_2 ， C_1-C_4 链烷烃，其中的任何 H 可被 F 替代等)。也可以根据已知的悬浮，乳液，微乳液，气相，分散液，沉淀和反应性注塑聚合方法，尤其微乳液和分散液聚合方法来进行本发明的聚合方法。

合适的醚类包括通式 $R^{22}OR^{23}$ 的化合物，其中 R^{22} 和 R^{23} 各自独立地是具有 1 - 6 个碳原子的烷基或芳基(如苯基)，芳基进一步可被 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代。优选地，当 R^{22} 和 R^{23} 中一个是甲基时，则 R^{22} 和 R^{23} 中另一个是具有 4 - 6 个碳原子的烷基， C_1-C_4 烷氧基乙基或对-甲氧基苯基。例子包括乙醚，乙基丙基醚，二丙基醚，甲基叔丁基醚，二叔丁基醚，二甲氧基乙烷，二甘醇二甲醚，1,4-二甲氧基苯等。

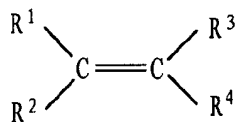
合适的环醚包括 THF 和二噁烷。合适的芳族烃溶剂包括苯，甲苯，邻-二甲苯，间-二甲苯，对-二甲苯和其混合物。合适的卤代烃溶剂包括 CH_2Cl_2 ，1,2-二氯乙烷和被氟和/或氯取代 1 - 6 次的苯，但是优选地，所选择的卤代烃溶剂在聚合反应条件下不用作引发剂。

ATRP 也可以在本体或含水介质中进行来制备水溶性或水混溶性聚合物。水溶性聚合物是科技和工业上重要的，因为它们已经在矿物加工、水处理、油回收等领域中找到各种各样的用途(Bekturov, E. A.; Bakauova, Z. K. 在溶液中的合成水溶性聚合物(*Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution*), Huethig and Wepf: Basel, 1986; Molyneux, P. 水溶性合成聚合物：性能和行为(*Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior*), CRC Press: Boca Raton, Florida, 1991)。许多工业上重要的水溶性聚合物是通过丙烯酸类和乙烯基单体的自由基聚合反应制备的，因为这一聚合技术适合用于水溶液聚合方法(Elias, H.; Vohwinkel, F. 新的工业用聚合物 2(*New Commercial Polymers 2*); Gordon and Breach: New York, 1936)。由于这些理由，有益的是开发良好控制的自由基聚合反应以用于含水聚合反应(Keoshkerian, B.; Georges, M. K.; Boils-Boissier, D. 《大分子》1995, 28, 6381)。

因此, 本发明的 ATRP 方法能够在含水介质中进行。“含水介质”是指在反应和加工温度下呈液体的含水混合物。例子包括水, 单独或与水溶性 C_1-C_4 醇, 乙二醇, 甘油, 丙酮, 甲基乙基酮, 二甲基甲酰胺, 二甲基亚砷, 二甲基砷, 六甲基磷酰胺, 或它们的混合物混合。另外, 含水介质的 pH 可用合适的无机酸或碱(例如, 磷酸, 盐酸, 氢氧化铵, 氢氧化钠, 碳酸氢钠, 碳酸钠等)调节至合适的值。然而, 优选的含水介质是水。

当在含水介质中进行时, 聚合反应温度可以是 0°C 至介质的回流温度, 优选 $20^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$ 和更优选 $70^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C}$ 。优选地, 在这一实施方案中聚合的单体是至少部分水溶性或水混溶性的, 或能够在进一步包含表面活性剂(优选以足以乳化单体的量存在)的水乳液中聚合。此类单体优选在 80°C 水中充分可溶以提供至少 10^{-2}M 和更优选 10^{-1}M 的单体浓度。

合适的水溶性或水混溶性单体包括下式的那些:



其中 R^1 和 R^2 独立地选自 H, 卤素, CN, 具有 1-10 个碳原子(优选 1-6 个碳原子, 更优选 1-4 个碳原子)的直链或支链烷基, 该烷基可以是取代的, 具有 2-10 个碳原子(优选 2-6 个碳原子, 更优选 2-4 个碳原子)的可被取代的、 α, β -不饱和直链或支链的链烯基或炔基, 可被取代的 C_3-C_8 环烷基, NR^8 , N^+R^8 , $\text{C}(=\text{Y})\text{R}^5$, $\text{C}(=\text{Y})\text{NR}^6\text{R}^7$, $\text{YC}(=\text{Y})\text{R}^8$, $\text{YC}(=\text{Y})\text{YR}^8$, $\text{YS}(=\text{Y})\text{R}^8$, $\text{YS}(=\text{Y})_2\text{R}^8$, $\text{YS}(=\text{Y})_2\text{YR}^8$, $\text{P}(\text{R}^8)_2$, $\text{P}(=\text{Y})(\text{R}^8)_2$, $\text{P}(\text{YR}^8)_2$, $\text{P}(=\text{Y})(\text{YR}^8)_2$, $\text{P}(\text{YR}^8)\text{R}^8$, $\text{P}(=\text{Y})(\text{YR}^8)\text{R}^8$, 和芳基或杂环基(如以上所定义), 其中一个或多个氮原子(如果存在的话)可用 R^8 基团(优选 H 或 C_1-C_4 烷基)季铵化; 其中 Y 可以是 NR^8 、S 或 O(优选 O); R^5 是具有 1-10 个碳原子的烷基, 具有 1-10 个碳原子的烷氧基, 芳基, 芳氧基和杂环氧基; R^6 和 R^7 独立地是 H 或具有 1-20 个碳原子的烷基, 或 R^6 和 R^7 可连在一起形成具有 2-5 个碳原子的亚烷基, 因此形成 3-至 6-元环; 和 R^8 独立地是 H, 直链或支链 C_1-C_{10} 烷基(当一个以上的 R^8 基团以共价键连接于同一原子上时, 可以连在一起形成 3-8 元环)或芳基, 和当 R^8 直接键于 S 或 O 时, 它可以是碱金属或铵(N^+R^8)基团; 和

R^3 和 R^4 独立地选自 H, 卤素(优选氟或氯), CN, C_1-C_6 (优选 C_1) 烷基和 $COOR^9$ (其中 R^9 如以上所定义); 或

R^1 和 R^3 可连在一起形成通式 $(CH_2)_{n'}$ 的基团(可被取代)或 $C(=O)-Y-C(=O)$ 的基团, 其中 n' 是 2 - 6(优选 3 或 4)和 Y 是如以上所定义;

R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 中至少两个是 H 或卤素; 和在至少一种单体中 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 中至少一个是以下基团, 或被以下基团取代: OH, NR^8_2 , $N^+R^8_3$, $COOR^9$, $C(=Y)R^5$, $C(=Y)NR^6R^7$, $YC(=Y)R^8$, $YC(=Y)YR^8$, $YS(=Y)R^8$, $YS(=Y)_2R^8$, $YS(=Y)_2YR^8$, $P(YR^8)_2$, $P(=Y)(YR^8)_2$, $P(YR^8)R^8$, $P(=Y)(YR^8)R^8$, $P(=Y)R^8_2$, 羟基取代的 C_1-C_{10} 烷基或杂环基, 其中一个或多个氮原子可用 R^8 基团(例如, H 或 C_1-C_4 烷基)季铵化。

“可被取代”的基团是指根据本文所述被取代的烷基, 链烯基, 炔基, 芳基, 杂环基, 亚烷基和环烷基。优选的单体是磺化丙烯酰胺。

本发明还包括水溶胀性聚合物和水凝胶。水凝胶是在水存在下不溶解但吸收水和因此在尺寸上溶胀的一种聚合物。这些聚合物被发现在从药物释放到油回收的广泛用途。一般来说, 这些聚合物是通过在二乙烯基单体存在下由水溶性物质的自由基聚合反应合成的。二乙烯基单体引入化学交联, 使聚合物永久不溶于任何溶剂(即, 不会降解聚合物和影响其物理性能)。

本发明的 ATRP 方法也提供一种合成水凝胶的方法, 该方法利用链之间的物理交联和让聚合物溶解但不损失物理性能。本发明的水溶胀性聚合物和水凝胶聚合物也能够从熔体加工, 这为具有化学交联的聚合物所缺乏的特征。以上所述的水溶性单体可用来制备本发明的水溶胀性(共)聚合物和水凝胶。被合成来说明此能力的聚合物例子是聚(N-乙烯基吡咯烷酮-g-苯乙烯)(参见下面的实施例)。

在优选的实施方案中, 水凝胶包括基础(共)聚合物和接枝在其上(例如, 通过普通自由基聚合反应或通过本发明的 ATRP 方法)的至少两种(优选至少三种, 更优选至少四种, 和甚至更优选至少五种)比较疏水性的侧链。基础(共)聚合物可以是含有水溶性或水混溶性单体的(共)聚合物, 其含量足以赋予(共)聚合物以水溶性或水混溶性(例如, 含有至少 10mol%, 优选至少 30mol%, 和更优选至少 50mol%的水溶性或水混溶性单体)。优选的疏

水性侧链含有通式 $-R^1R^2C-CR^3R^4-$ 的单体单元，其中：

R^1 和 R^2 独立地选自H，卤素，CN，具有1-10个碳原子(优选1-6个碳原子，更优选1-4个碳原子)的直链或支链烷基，该烷基可以是取代的，具有2-10个碳原子(优选2-6个碳原子，更优选2-3个碳原子)的直链或支链的链烯基或炔基，这两种基团可以被取代， C_3-C_6 环烷基，该环烷基可被取代， NR^8 ， $C(=Y)R^5$ ， $C(=Y)NR^6R^7$ ， $YC(=Y)R^8$ ， $YC(=Y)YR^8$ ， $YS(=Y)R^8$ ， $YS(=Y)_2R^8$ ， $YS(=Y)_2YR^8$ ， $P(R^8)_2$ ， $P(=Y)(R^8)_2$ ， $P(YR^8)_2$ ， $P(=Y)(YR^8)_2$ ， $P(YR^8)R^8$ ， $P(=Y)(YR^8)R^8$ ，和芳基或杂环基，其中各H原子可被卤素原子、 NR^8 、 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷氧基替代；其中Y可以是 NR^8 、S或O(优选O)； R^5 是具有1-10个碳原子的烷基，具有1-10个碳原子的烷氧基，芳基，芳氧基和杂环氧基； R^6 和 R^7 是具有1-20个碳原子的烷基，或 R^6 和 R^7 可连在一起形成具有2-7个碳原子的亚烷基，因此形成3-至8-元环；和 R^8 独立地是直链或支链 C_1-C_{10} 烷基(当一个以上的 R^8 以共价键连接于同一原子上时，可以连在一起形成3-7元环)；和

R^3 和 R^4 独立地选自H，卤素(优选氟或氯)，CN， C_1-C_6 (优选 C_1)烷基和 $COOR^9$ (其中 R^9 是具有1-10个碳原子的烷基或芳基)；或

R^1 和 R^3 可连在一起形成通式 $(CH_2)_{n'}$ 的基团(可被取代)，其中 n' 是2-6(优选3或4)；和

R^1 ， R^2 ， R^3 和 R^4 中至少两个是H或卤素。

有本发明方法制备的聚合物一般可用作模塑材料(例如，聚苯乙烯容器)和用作阻隔材料或表面材料(例如聚甲基丙烯酸甲酯或PMMA，在这一方面已知为PLEXIGLAS™)。然而，由本发明的方法制备的聚合物，它与由普通自由基聚合反应生产的聚合物相比一般具有均匀的、可预见的、可控制的和/或可调的性能，最适合用于专门的或特殊的应用。

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、全丙烯酸系热塑性弹性体。苯乙烯，(甲基)丙烯酸酯和/或丙烯腈的均聚物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是具有高

度耐溶剂性的热塑性弹性体。

此外，由本发明生产的其中嵌段在极性单体和非极性单体之间交替的嵌段共聚物是制造高度均匀聚合物共混物的一种有用的两亲表面活性剂或分散剂。由本发明方法制备的星形聚合物是有用的高抗冲击性(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、有用的抗冲击性共聚物)。

本发明的(共)聚合物(和/或其嵌段)可具有平均聚合度(DP)为至少3，优选至少5和更优选至少10，并可以具有重均和/或数均分子量为至少250g/mol，优选至少500g/mol，更优选至少1,000g/mol，甚至更优选至少2,000g/mol，和最优选至少3,000g/mol。本发明的(共)聚合物，归因于它们的“活性”特征，能够具有不受限制的最高分子量。然而，从实用角度考虑，本发明的(共)聚合物和其嵌段具有的上限重均或数均分子量为，例如，5,000,000g/mol，优选1,000,000g/mol，更优选500,000g/mol，和甚至更优选250,000g/mol。例如，当在本体中生产时，数均分子量可以至多1,000,000(最低重均或数均分子量如以上所述)。

数均分子量可由尺寸排阻色谱法(SEC)或当引发剂具有容易与单体区分的基团时由NMR光谱(例如，当1-苯基乙基氯是引发剂和丙烯酸甲酯是单体时)来测定。

因此，本发明还包括新型端部官能化、远萼和高度支化的均聚物，以及嵌段、多嵌段、星形、梯度、无规、接枝或“梳形”和高度支化的共聚物。这些不同类型的共聚物中每一种将在下面进行描述。

因为ATRP是“活性”聚合反应，它能够在实际中按需要来开始和停止。此外，聚合物产物保留了为引发进一步的聚合反应所需要的官能团“X”。因此，在一个实施方案中，一旦在初始聚合步骤中消耗第一种单体，然后将第二种单体加入以在第二聚合步骤中在生长聚合物链上形成第二嵌段。能够用相同或不同单体进行附加聚合反应来制备多嵌段共聚物。

此外，由于ATRP是自由基聚合反应，基本上能够按任何顺序来制备各嵌段。没有必要限定于制备这样的嵌段共聚物，其中顺序聚合步骤必须从最不稳定的聚合物中间体向最稳定的聚合物中间体进行，如在离子聚合

反应中所需要的那样。因此，能够制备多嵌段共聚物，其中聚丙烯腈或聚(甲基)丙烯酸酯嵌段被首先制备，然后将苯乙烯或丁二烯嵌段连接到其上，等等。

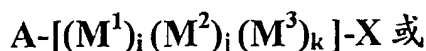
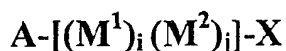
正如在本申请中描述的，某些有益的反应设计选择将变得很明显。然而，不限于本发明中的那些有益的反应设计选择。

此外，连接基团没有必要将本发明嵌段共聚物的不同嵌段连接。能够简单地添加连续的单体以形成连续的嵌段。此外，还有可能(和在一些情况下有利的是)首先分离出由本发明的 ATRP 方法生产的(共)聚合物，然后使用不同引发剂/催化剂体系(使生长聚合物链的反应活性与新单体“匹配”)让该聚合物与附加单体反应。在这种情况下，产物聚合物用作附加单体进一步聚合反应的新引发剂。

因此，本发明还包括具有下式的端部官能化均聚物：

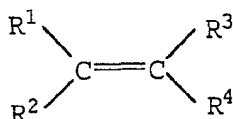


和具有下式的无规共聚物



其中 A 可以是 $R^{11}R^{12}R^{13}C$, $R^{11}R^{12}R^{13}Si$, $(R^{11})_mSi$, $R^{11}R^{12}N$, $(R^{11})_nP$, $(R^{11}O)_nP$, $(R^{11})(R^{12}O)P$, $(R^{11})_nP(O)$, $(R^{11}O)_nP(O)$ 或 $(R^{11})(R^{12}O)P(O)$; R^{11} , R^{12} , R^{13} 和 X 如以上所定义; M^1, M^2, M^3, \dots 至 M^u 各自是可自由基聚合的单体(如以上所定义); $h, i, j, k \dots$ 至 l 各自是至少为 3 的平均聚合度; 和 $i, j, k \dots$ 至 l 表示可自由基聚合的单体 M^1, M^2, M^3, \dots 至 M^u 的摩尔比。

优选地, M^1, M^2, M^3, \dots 至 M^u 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 , 具有 4 - 20 个碳原子(优选 4-10 个碳原子, 更优选 4-8 个碳原子)的直链或支链烷基, 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 如以上所定义; 和

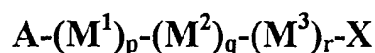
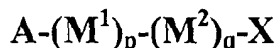
R^3 和 R^4 如以上所定义; 或

R^1 和 R^3 连在一起形成通式 $(CH_2)_{n'}$ 或 $C(=O)-Y-C(=O)$ 的基团, 其中 n' 和 Y 是如以上所定义。

优选地, 这些(共)聚合物具有重均或数均分子量为至少 250g/mol, 更优选至少 500g/mol, 甚至更优选 1,000g/mol 和最优选至少 3,000g/mol。优选地, (共)聚合物具有多分散性为 1.50 或更低, 更优选 1.35 或更低, 甚至更优选 1.25 或更低和最优选 1.20 或更低。虽然本发明的凝胶具有甚至高于 5,000,000g/mol 的重均或数均分子量, 但是, 从实际角度考虑, 本发明的(共)聚合物和其嵌段可以具有上限重均或数均分子量为, 例如, 5,000,000g/mol, 优选 1,000,000g/mol, 更优选 500,000g/mol, 和甚至更优选 250,000g/mol。

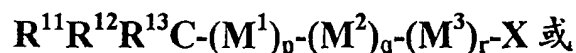
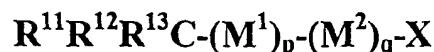
优选的无规共聚物包括从苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酰胺和/或(甲基)丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯的任意混合物所制备的那些, 特别包括(a)甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯(含有 10 - 75mol% 苯乙烯), (b) 甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯(含有 1 - 75mol% 丙烯酸甲酯), (c) 苯乙烯和丙烯酸甲酯, 和(d) 甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的那些共聚物。

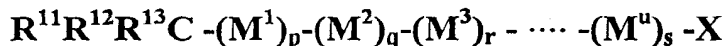
本发明还涉及下式的嵌段共聚物:



其中 A 和 X 如以上所定义, M^1, M^2, M^3, \dots 至 M^n 各自是可自由基聚合的单体(如以上所定义), 在选择该单体时应要求在相邻嵌段中单体不是相同的(但在非相邻嵌段中的单体可以相同), 和 p, q, r, \dots 至 s 独立地在选择时应要求各嵌段或整个共聚物的平均聚合度和/或重均或数均分子量与以上对于本发明(共)聚合物所描述的相同。在合适的端基转化反应之后(根据已知方法进行), X 例如可以是 $H, OH, N_3, NH_2, COOH$ 或 $CONH_2$ 。

优选的嵌段共聚物可具有下式:



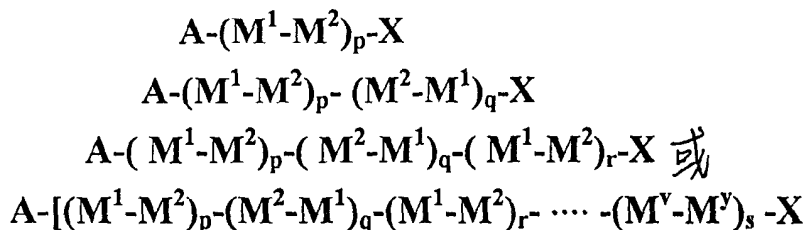


优选地，本发明嵌段共聚物的各嵌段具有多分散性为 1.5 或更低，更优选 1.35 或更低，甚至更优选 1.25 或更低和最优选 1.20 或更低。本发明嵌段共聚物，作为完整的单元，可以具有多分散性为 3.0 或更低，更优选 2.5 或更低，甚至更优选 2.0 或更低以及最优选 1.5 或更低。

本发明可用来制备周期或交替共聚物。本发明的 ATRP 方法特别可以用来制备交替共聚物，其中这些单体中的一种具有一个或两个庞大取代基（例如，其中 M^1, M^2, M^3, \dots 至 M^u 中至少一个各自是 1,1-二芳基乙烯，二脱氢丙二酸 C_1 - C_{20} 二酯，马来酸或富马酸的 C_1 - C_{20} 二酯，马来酸酐和/或马来二酰亚胺[其中 Y 是如以上所定义的 NR^8]，等)，从它很难制备均聚物，归因于空间位阻。因此，含有“庞大”取代基的本发明交替共聚物的一些优选单体组合包括苯乙烯、丙烯腈和/或(甲基)丙烯酸的 C_1 - C_8 酯与马来酸酐、 C_1 - C_8 烷基马来酰亚胺和/或 1,1-二苯基乙烯的组合。

具有给体和受体性能的单体的共聚合反应将导致形成主要具有交替单体结构的产物 (Cowie, "交替共聚合反应 (Alternating Copolymerization)", *Comprehensive Polymer Science*, vol. 4, p. 377, Pergamon Press (1989))。这些共聚物能够显示出有益的物理和机械性能，这归因于它们的交替结构 (Cowie, 交替共聚物, Plenum, New York (1985))。

所谓的“交替”共聚物能够通过使用本发明方法来制备。“交替”共聚物通过一种或多种具有电子给体性能的单体(例如，不饱和烃类，乙烯基醚，等)与一种或多种具有电子受体性能的单体(丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，不饱和腈，不饱和酮，等)的共聚合反应制备。因此，本发明还涉及具有下式的交替共聚物：



其中 A 和 X 如以上所定义， M^1 和 M^2 是不同的可自由基聚合的单体(如以上所定义)，和 M^v 是 M^1 和 M^2 中的一个和 M^v 是 M^1 和 M^2 中的另一个。

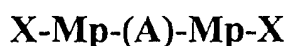
然而， p, q, r, \dots 至 s 独立地在选择时应要求整个共聚物或各嵌段的平均聚合度和/或重均或数均分子量与以上对于本发明端部官能化或无规(共)聚合物所描述的相同。(“ $r \dots$ 至 s ”叙述指，与由下标 p, q 和 r 表示的那些相等的任何数目的嵌段能够在由下标 r 和 s 表示的嵌段之间存在)。

优选地， A 是 $R^{11}R^{12}R^{13}C$ ， M^1 是具有电子给体性能的一种或多种单体(例如， C_2-C_{20} 不饱和烃类，它可具有一个或多个如以上所定义的烷基、链烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、二烷基氨基、芳基或三(烷基和/或芳基)甲硅烷基取代基[例如，isobulene或乙烯基 C_2-C_{10} 醚]，等)和 M^2 是具有电子受体性能的一种或多种单体(例如，(甲基)丙烯酸或其盐，(甲基)丙烯酸 C_1-C_{20} 酯， C_3-C_{20} 不饱和腈， C_3-C_{20} α, β -不饱和醛类，酮类，砜类，磷酸盐类，磺酸盐类等，如以上所定义)。

优选地，本发明的交替共聚物具有重均或数均分子量为至少250g/mol，更优选500g/mol，甚至更优选1,000g/mol，和最优选3,000g/mol。优选地，本发明交替共聚物具有最高重均或数均分子量为5,000,000g/mol，优选1,000,000g/mol，和甚至更优选500,000g/mol，虽然对本发明的“活性”(共)聚合物的分子量上限没有限制。优选地，本发明交替共聚物具有多分散性为1.50或更低，更优选1.35或更低，甚至更优选1.25或更低和最优选1.20或更低。

本发明的无规或交替共聚物也用作任何一种本发明嵌段、星形、接枝、梳形或高度支化共聚物中的嵌段。

当引发剂的 A (或优选 $R^{11}R^{12}R^{13}C$)基团含有第二“ X ”基团时，ATRP可用来制备“远螯”(共)聚合物。“远螯”均聚物具有以下结构式：

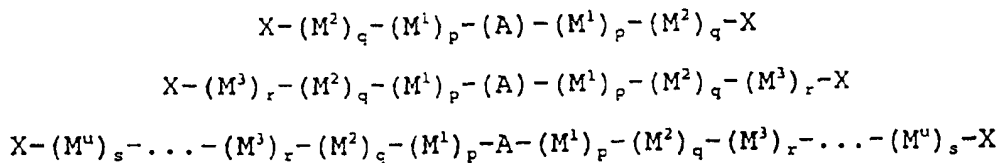


其中 A (或优选 $R^{11}R^{12}R^{13}C$)和 X 如以上所定义， M 是如以上所定义的可自由基聚合的单体，和 p 是至少为3的平均聚合度，前提条件是 A 是携带 X 取代基的基团。

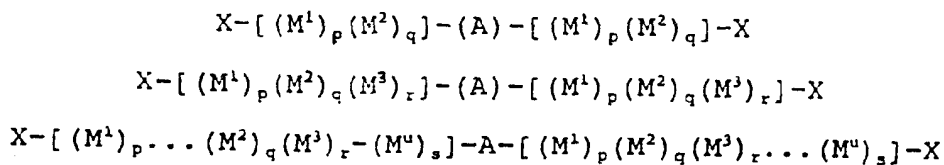
优选的远螯均聚物包括苯乙烯，丙烯腈，(甲基)丙烯酸 C_1-C_8 酯，氯乙烯，乙酸乙烯酯和四氟乙烯的那些。此类远螯均聚物优选具有重均或数均分子量为至少250g/mol，更优选至少500g/mol，甚至更优选至少1,000g/mol，和最优选至少3,000g/mol，和/或具有多分散性为1.5或更低，

更优选 1.3 或更低, 甚至更优选 1.2 或更低, 和最优选 1.15 或更低。从实际角度考虑, 本发明交替共聚物具有最高重均或数均分子量为 5,000,000g/mol, 优选 1,000,000g/mol, 更优选 500,000g/mol, 和甚至更优选 250,000g/mol, 虽然本发明“活性”(共)聚合物的分子量上限没有特别的限制。

由 ATRP 从具有第二“X”基团的引发剂制备的嵌段共聚物可具有下列式中的一个:



和无规共聚物可具有下列式中的一个:



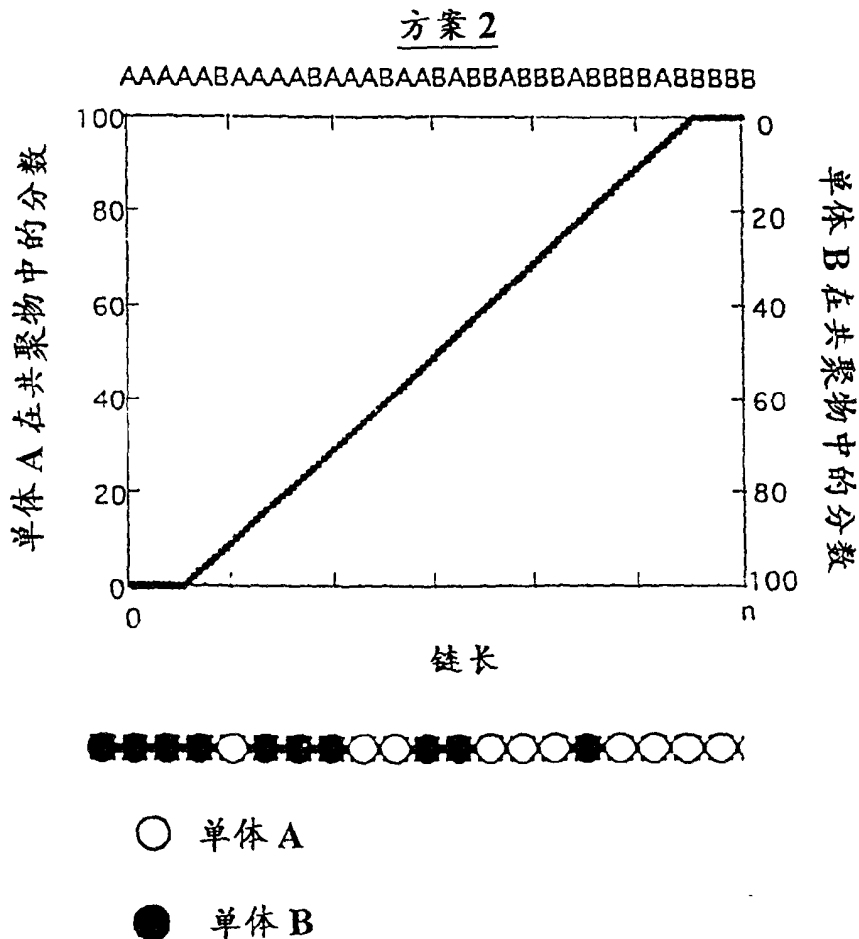
其中 A(优选 $R^{11}R^{12}R^{13}C$), X, M^1, M^2, M^3, \dots 至 M^u , 和 p, q, r, \dots 至 s 如以上所定义, 前提条件是 A 是携带 X 取代基的基团。

本发明还涉及梯度共聚物。梯度共聚物形成了整个一类新型具有受控结构和组成的聚合物, 该组成沿着共聚物链逐渐和以系统的和可预见的方式变化(方案 2)。归因于这一组成分布和随后的不寻常的链间相互作用, 梯度共聚物预期具有非常独特的热性能(例如玻璃化转变温度和/或熔点)。它们还显示出空前的相分离和不平常的机械行为, 并可以提供作为表面活性剂或作为共混不相容材料用的改性剂的独特能力。

能够在没有显著的断链反应的体系如 ATRP 中获得梯度共聚物。为了控制共聚物的组成, 有益的是保持聚合物链的连续生长和在反应过程中调节共聚单体原料组成。要不然, 单体单元沿着聚合物链的分布将是无规或嵌段状。

迄今, 有关梯度共聚物的主题仍然没有这方面的出版物。目前描述的最接近的例子是通过活性阴离子聚合反应制备的组成递变共聚物(Sardelis

等人, 聚合物(Polymer), 25, 1011(1984)和聚合物, 28, 244(1987); Tsukuhara 等人, 聚合物杂志(Polym. J.), 12, 455(1980)。组成渐变共聚物不同于梯度共聚物, 因为它们保留了嵌段状特征, 尽管在中间嵌段中有组成梯度。另外, 组成渐变聚合物的组成梯度是固定的和不能改变或控制。



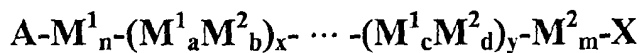
通过两种或多种具有不同均聚反应竞聚率的单体进行 ATRP 共聚合反应可以制备梯度共聚物(例如, $r^1 \gg r_2$, 其中 r^1 可以大于 1 和 r_2 可以低于 1)。此类共聚单体常常不会无规共聚合(Odian, 《聚合原理》, 第三版, John Wiley & Sons, New York, 463 页(1991))。例如, 在普通的自由基聚合反应中, 获得了均聚物的混合物。

在本发明的受控体系中, 其中在反应的任何阶段聚合物链未被终止, 最初仅仅是更(或最)具反应活性的单体反应, 一直至其浓度下降到使得不太(或第二最)具反应活性的单体开始引入正在生长的聚合物链中的水平。随着更具反应活性的单体被消耗, 不太具有反应活性的单体以较大程度逐渐被

引入聚合物链中，且其在链中的含量逐渐升高。最后，在该体系中仅仅存在最不具反应活性的单体，且当它反应时，它在聚合物链的端部形成了最不具反应活性的单体的嵌段。在此类共聚物中组成的梯度是由反应竞聚率的差异以及各单体反应的速率来控制。它还可被认为对共聚物组成的固有控制，该组成可通过故意改变一种或多种单体的浓度来变化。

因此，在包括两种不同单体的梯度共聚反应的例子中，本发明的受控原子或基团转移聚合方法的聚合步骤可包括聚合第一种和第二种可自由基聚合的单体，这两种单体的存在量应使第一种单体与第二种单体的摩尔比为 $a:b - b:a$ ，其中 a 和 b 各自是 $0 - 100$ 和 $(a+b) = 100$ ；然后加入附加量的第一种和/或第二种单体，要求第一种单体与第二种单体的摩尔比是 $c:d-d:c$ ，其中 c 不同于 a ， d 不同于 b 和 $(c+d) = 100$ ，和如果需要的话，常常按需要来重复加料步骤以使得：如果 $c > a$ ，则第一种单体的摩尔比例(或百分数)增加，但是如果 $d > b$ ，则第二种单体的摩尔比例(或百分数)增加。加料步骤可以是连续的，间断分几份或全部一次。

因此，本发明还包括下式的梯度共聚物：



其中 A 和 X 如以上所定义， M^1 和 M^2 是具有不同反应活性(优选其中均聚反应和/或共聚反应竞聚率的比值是至少 1.5，更优选至少 2 和最优选至少 3)的可自由基聚合的单体(如以上所定义)， a ， b ， c 和 d 是独立选择以使 $a+b=c+d=100$ 的非负数，其中 $a:b$ 比是 $99:1 - 50:50$ ， $c:d$ 比是 $50:50 - 99:1$ ，和 M^1 与 M^2 的摩尔比沿着聚合物链长度方向逐渐从 $a:b$ 下降至 $c:d$ ，和 n ， m ， x 和 y 独立地是至少 2、优选至少 3、更优选至少 5 和最优选至少 10 的整数。各嵌段或整个共聚物的重均或数均分子量可以与以上对于本发明(共)聚合物的描述相同。优选地， A 是 $R^{11}R^{12}R^{13}C$ ，和 X 是卤素。

为了测定梯度，对共聚反应间断取样，根据已知方法测定与各单体对应的共聚物单元的摩尔比例。只要在共聚反应过程中一种单体的比例随着另一种单体的比例下降而升高，则该种单体的摩尔比例随着另一种单体的比例下降而沿着聚合物链长度升高。

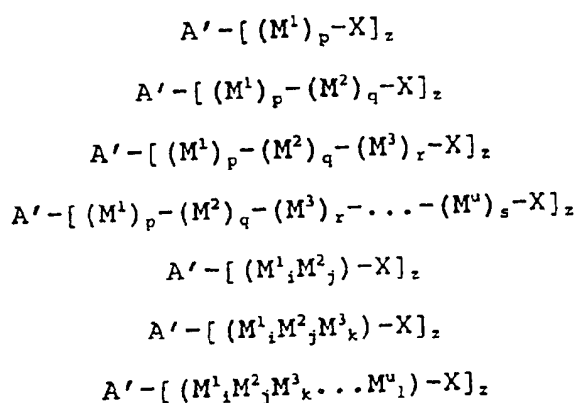
此外，根据沿着聚合物链的单体单元的数目能够测定沿着聚合物链长度方向单体比率从 $a:b$ 至 $c:d$ 的降低。子嵌段的数目必须少于各子嵌段中单

体单元的数目，但子嵌段的数目可以超过那些尺寸比子嵌段小的单体单元的数目。例如，当聚合物的中心嵌段含有 6 个单体单元时，可以对两个 3-单元子嵌段(例如(3-mer)-(3-mer))测定比率。当聚合物的中心嵌段含有例如 9 个单体单元时，则对其中中心子嵌段比各端部子嵌段多一个单体单元(例如，(4-mer)-(叠加 4-mer)-(4-mer))的三个 4-单元子嵌段可以测定所述比率。当聚合物的中心嵌段含有例如 10 - 50 个单体单元时，则对 5-至 10-单元子嵌段可以测定所述比率(例如，(5-mer)-(5-mer)，(6-mer)-(8-mer)-(6-mer)，(10-mer)-(10-mer)，(5-mer)-(5-mer)-(5-mer)-(5-mer)，等)。当聚合物的中心嵌段含有例如 51 - 380 个单体单元时，对 10-至 20-单元子嵌段可以测定所述比率；等。通过小心地控制各单体相互之间的摩尔比和这些单体与引发剂或潜伏聚合物链的摩尔比可制备此类共聚物。

在再一个实施方案中，第一单体与第二种单体的相对比例是按连续方式控制的，例如通过使用程序控制的注射器或进料泵添加第二种单体来实施。

当引发剂或单体含有携带遥远(即，非共轭)乙烯和乙炔结构部分的取代基时， ATRP 能够用来制备交联聚合物和共聚物。

本发明也可用于制备所谓的“星形”聚合物和共聚物。因此，当引发剂具有三个或多个“X”基团时，“X”基团中每一个能够用作聚合反应引发位。因此，本发明还包括具有下式的星形(共)聚合物：



其中 A' 与 A 相同，只是前提条件是 R¹¹， R¹² 和 R¹³ 一起含有 2-5 个 X 基团，其中 X 如以上所定义； M¹， M²， M³， … 至 M^u 与以上对于本发明嵌段共聚物的定义相同；和 z 是 3 - 6。优选地， A' 是 R¹¹R¹²R¹³C，和 X 是卤素

(优选氯或溴)。

适合用于制备本明星形(共)聚合物的引发剂是其中 A(或优选地 $R^{11}R^{12}R^{13}C$) 基团具有至少三个可以是“X”(如以上所定义)的取代基的那些引发剂。优选地, 这些取代基与“X”相同。此类引发剂的例子包括通式 $C_6H_x(CH_2X)_y$ 或 $CH_x(CH_2X)_{y'}$ 的化合物, 其中 X 是卤素, $x+y=6$, $x'+y'=4$, 以及 y 和 y' 各自 ≥ 3 。这一类型的优选引发剂包括 2,2-双(氯甲基)-1,3-二氯丙烷, 2,2-双(溴甲基)-1,3-二溴丙烷, α,α',α'' -三氯-和 α,α',α'' -三溴枯烯, 和四-和六-(α -氯-和 α -溴甲基)苯, 最优选的是六(α -溴甲基)苯)。

支化和高度支化聚合物也可以根据本发明制备。高度支化聚合物的合成已经能在单一、单釜反应中形成树枝形分子。

由 AB_2 单体的反应获得普通的高度支化聚合物, 其中 A 和 B 是含有能够相互反应以形成稳定键的官能团的结构部分。归因于单体的 AB_2 结构, 两种单体的反应导致具有一个 A 基团和三个 B 基团的二聚体的形成。通过按类似方式与单体、二聚体、三聚体等反应本身重复该方法, 实现聚合物的逐步生长。

所得到的聚合物链仅具有一个 A 基团和 $(n+1)$ 个 B 基团, 其中 n 是重复单元的数目。从这些反应得到的聚合物有时候是高度官能化的。然而, 这些聚合物不具有完美的对称结构, 而是具有不规则的形状。这可归因于大分子在各个方向上的不均匀生长。

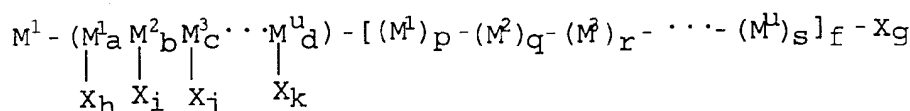
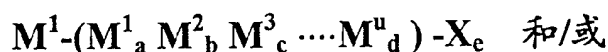
本发明的高度支化聚合物具有树枝形聚合物(dendrimer)的一些质量, 但缺乏完美树枝形聚合物的一些性能。由 Frechet 等人描述阳离子方法(Science 269, 1080(1995))不同于本发明的高度支化聚合物的合成, 不仅在聚合反应机理上, 而且使反应延伸至最初的苄基卤化物上。

本发明还涉及一种使用本发明方法和至少一种其中 R^1, R^2, R^3 和 R^4 中至少一个也含有可自由基转移的 X 基团的自由基聚合的单体, 任意性地在没有引发剂的情况下(或如果使用釜引发剂, 则单体的 X 基团可以与引发剂的 X 基团相同或不同), 优选在“单釜”中(例如, 在没有实质的提纯步骤的单个反应序列中, 更具体地说, 在没有任何中间体提纯步骤的单个反应器中), 由原子或基团转移自由基聚合反应(ATRP)制备高度支化聚合物(例如高度支化聚苯乙烯)的方法。

例如, 商业途径可获得的对-氯甲基苯乙烯(p-CMS)可以在过渡金属化合物(例如, Cu(I))和配位体(例如, 2,2'-联吡啶或“bipy”)存在下进行聚合。苯乙烯和 p-CMS 的共聚合反应的示例性例子和其与线性标准的对比在下面的实施例中给出。

事实上, 该单体也可以用作引发剂(例如, 在 Cu(I)和 bipy 存在下 P-CMS 的均聚合反应)。还有可能在苄基位以均裂方式除去氯原子, 因此形成 Cu(II)Cl₂ 和能够通过双键引发单体的聚合反应的苄基自由基(参见方案 3)。这将导致形成具有由对-苄基氯组成的侧基的聚合物链。同时, 聚合物在链端具有双键, 它能够被引入正在生长的聚合物链中。

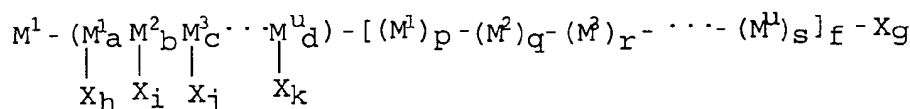
因此, 本发明还涉及下式的高度支化(共)聚合物:



其中 M^1 是具有碳-碳多重键和至少一个 X 基团(如以上所定义)的可自由基聚合的单体; M^2, M^3, \dots 至 M^u 是可自由基聚合的单体(如以上所定义); a, b, c, ... 至 d 是至少为 0 的数, 要求 a, b, c, ... 至 d 的总和是至少 2, 优选至少 3, 更优选至少 4 和最优选至少 5; e 是(i)a 与 M^1 上 X 基团数, (ii) b 与 M^2 上 X 基团数, (iii) c 与 M^3 上 X 基团数...至(iv) d 与 M^u 上 X 基团数的乘积之总和; $f \leq e$ 和 $(g+h+i+j+k)=e$ 。

通式 “ $M^1-(M^1_a M^2_b M^3_c \cdots M^u_d)-X_e$ ” 表示“完美”的高度支化聚合物, 其中各“X”基团是处在单体单元的链或分支的端部。(在本发明的高度支化(共)聚合物中, “链”可被定义为聚合物的单体单元的最长连续序列。

“分支”可被定义为在含有无数单体单元的聚合物中单体单元的任何共价键连接的序列, 比“链”小)。以下通式:

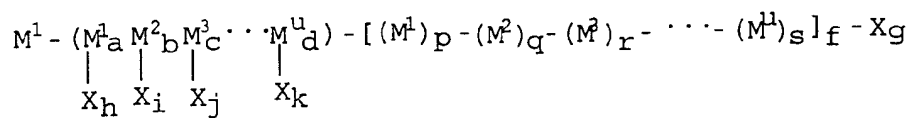


表示其中一个或多个“X”基团键于非端部单体单元(即, 不在分支或链的端部的单体单元)的那些(共)聚合物。

事实上, 本发明还包括其中“X”取代基处在(共)聚合物链任一端或两

端，处在内部单体单元上，或其任意组合的那些(共)聚合物。“内部” X 基团能够通过向聚合物链中引入一种单体而连接上，该单体具有由以上“X”的定义所包含的取代基。

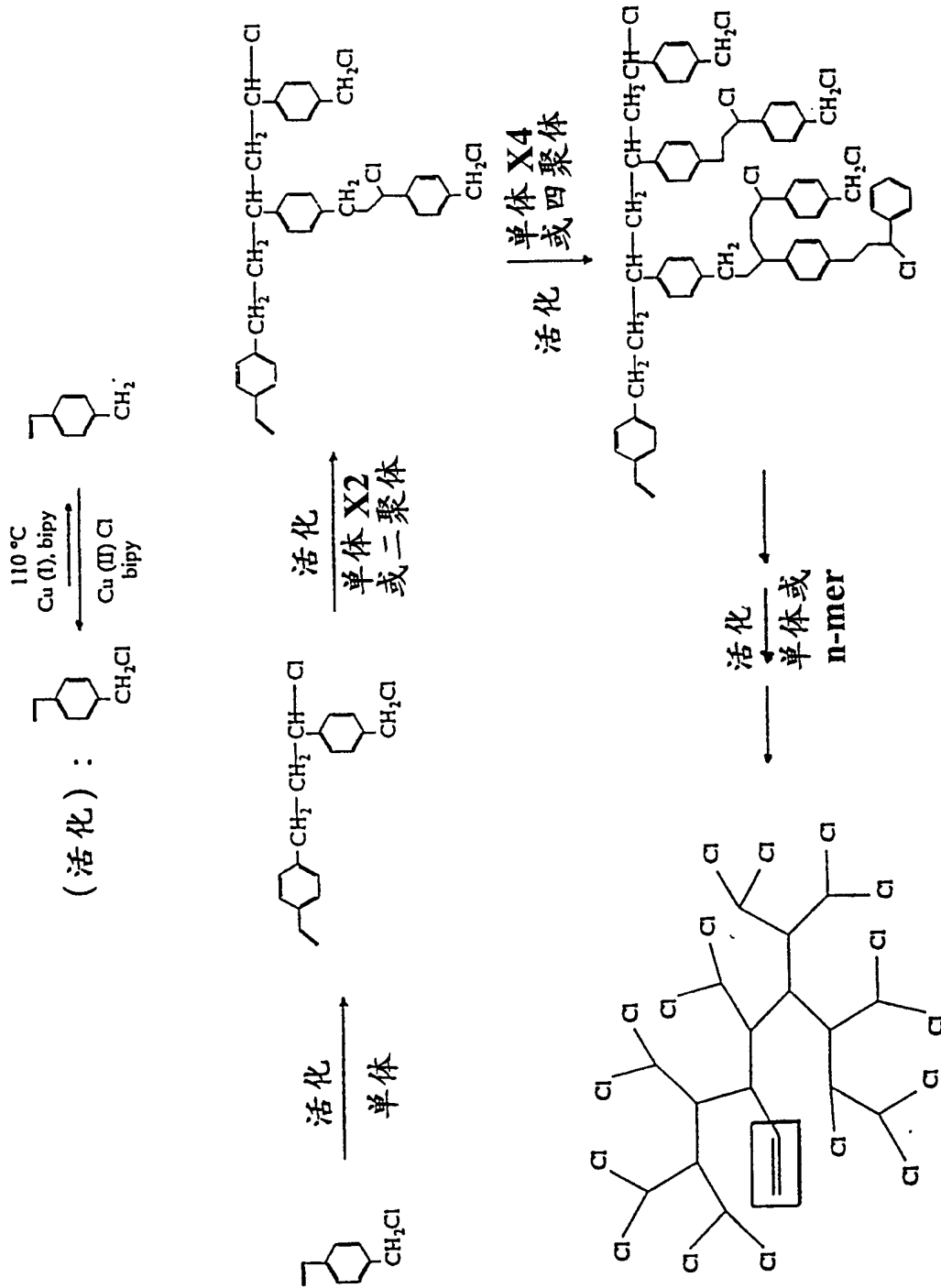
在本发明的高度支化(共)聚合物中，分支的数目是最多 $2^{(a-1)} - 1$ ，假设所有的“X”基团在随后的 ATRP 步骤中是活性的。例如，当数目“h”的“X”基团没有在随后的 ATRP 步骤反应(例如，在以下方案 3 中所示八聚体中的分支上 1° 或 2° Cl 基团之一没有在随后的 ATRP 步骤中反应，但另一个参与反应)时，则形成了具有以下结构式的产物：



随后的分支数减去 2^h 。

本发明还涉及交联的聚合物和凝胶，及其生产方法。通过长时间进行生产本发明的支化和/或高度支化(共)聚合物的聚合步骤，能够形成胶凝的聚合物。例如，通过提高对-氯甲基苯乙烯在反应混合物中的量或比例(例如相对于溶剂或其它单体)，交联密度会提高和反应时间会减少。

方案 3



(典型地, 根据本发明的任一方面, 聚合步骤可以进行足以消耗至少 25%、优选至少 50%、更优选至少 75%、甚至更优选至少 80%和最优选至少 90%的单体的时间。此外, 本发明的聚合步骤能够进行足以使反应混合物变得太粘稠以致于很难用搅拌、混合或泵抽装置进行搅拌、混合或泵抽的一段时间。然而, 聚合步骤一般进行任何所需时间)。

本发明还包括接枝或“梳形”共聚物, 由顺序聚合反应制得。例如, 第一种(共)聚合物可通过普通自由基聚合反应制备, 然后, 第二(或一种或多种其它)(共)聚合物链或嵌段可由 ATRP 接枝到第一(共)聚合物上; 通过 ATRP 制备第一(共)聚合物, 然后可由普通自由基聚合反应将一种或多种其它(共)聚合物链或嵌段接枝到第一(共)聚合物上; 或制备第一(共)聚合物, 由顺序 ATRP 方法在其上接枝其它(共)聚合物链或嵌段。

ATRP 和一种或多种其它聚合方法相结合也能够用于制备线性或星形(即, 当从基础(共)聚合物延伸出一个或几个链时)嵌段共聚物的不同嵌段。此外, ATRP 和一种或多种其它聚合方法相结合也能够用于制备“嵌段均聚物”, 其中由不同聚合方法制备具有一种或多种不同性能(例如立构规整度)的均聚物的不同嵌段。此类“嵌段均聚物”显示出微相分离。

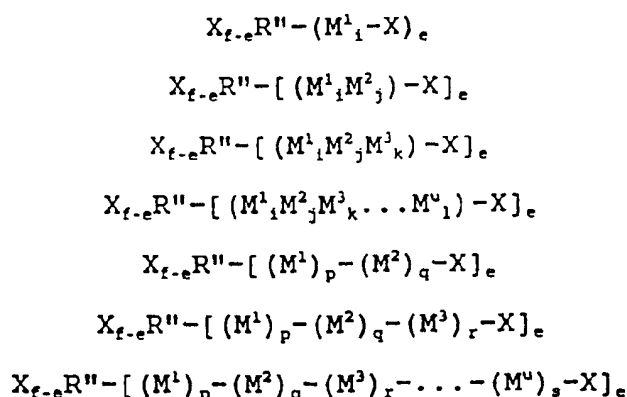
因此, 本发明进一步涉及制备接枝或“梳形”(共)聚合物的方法, 它包括本发明的 ATRP 方法, 该方法可包括让具有可自由基转移的 X 取代基(如以上所定义)或容易(由已知化学方法)转化成可自由基转移的取代基的基团的第一(共)聚合物与 (i) 能够参加与第一种(共)聚合物的可逆氧化还原循环的过渡金属化合物, (ii) 配位体(如上所定义)和(iii) 一种或多种可自由基聚合的单体(如以上所定义)的混合物进行反应, 形成含有接枝或“梳形”(共)聚合物的反应混合物, 然后从反应混合物中分离出所形成的接枝或“梳形”(共)聚合物。该方法进一步包括由普通的自由基、阴离子、阳离子或易位聚合反应或由第一 ATRP 制备第一(共)聚合物的步骤, 其中至少一种单体具有由以上“X”基团的定义所包括的 R^1-R^4 取代基。当用来制备第一(共)聚合物的催化剂和/或引发剂(例如, 在普通阳离子聚合反应中使用的路易斯酸, 具有金属-碳多重键的普通易位催化剂, 普通有机锂试剂)可以与所选择的 ATRP 引发/催化剂体系不相容, 或可以生产不相容的中间体时, 该方法可进一步包括在接枝步骤(即, 由 ATRP 让第一种(共)聚合物与随后的单体

反应)之前将用来制备第一(共)聚合物的催化剂和/或引发剂减活或加以除去的步骤。

此外,制备接枝或“梳形”(共)聚合物的方法可包括由本发明的 ATRP 方法制备第一(共)聚合物,然后将许多(共)聚合物链或嵌段接枝到第一(共)聚合物上,方法是在第一(共)聚合物和一种或多种可聚合的单体之间形成同样数目的共价键(例如通过普通的自由基聚合反应,普通的阴离子聚合反应,普通的阳离子聚合反应,普通的易位聚合反应,或本发明的 ATRP 方法),根据以上所述的普通方法或 ATRP 方法让可聚合的单体聚合,形成含有接枝或“梳形”(共)聚合物的反应混合物,然后从反应混合物中分离出所形成的接枝或“梳形”(共)聚合物。

优选地,在第一(共)聚合物上的 X 取代基是 Cl 或 Br。第一(共)聚合物的优选单体的例子因此包括烯丙基溴,烯丙基氯,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,四氯或四溴乙烯,氯丁二烯,1-氯丁二烯,1-或2-溴丁二烯,氯乙酸乙烯酯,二氯乙酸乙烯酯,三氯乙酸乙烯酯等。更优选的单体包括氯乙烯,溴乙烯,氯乙酸乙烯酯和氯丁二烯。在由 ATRP 进行接枝之前有必要或需要将第一(共)聚合物(例如含有氯丁二烯单元)(由已知方法)氢化。

因此,本发明还包括具有下式的接枝或“梳形”(共)聚合物:



其中 R'' 是来自具有通式 RX_f 的第一共聚物的第一(共)聚合物残基, f ≥ e; e 是平均至少 2.5, 优选至少 3.0, 更优选至少 5.0, 和最优选至少 8.0 的数; X 如以上所定义(优选是卤素); M¹, M², M³, … 至 M^u 各自是可自由基聚合的单体(如以上所定义); p, q, r 和 s 经选择后为相应的嵌段提供重均或数均

分子量为至少 100g/mol，优选至少 250g/mol，更优选至少 500g/mol，和甚至更优选至少 1,000g/mol；以及 i, j, k...至 l 表示可自由基聚合的单体 M^1, M^2, M^3, \dots 至 M^l 的摩尔比。(共)聚合物或其组分(例如，基础聚合物或接枝侧链)的多分散性，平均聚合度和/或最高重均或数均分子量如以上所定义。

优选的接枝共聚物包括其中第一(共)聚合物包括至少三个由氯乙烯、溴乙烯或卤代 C_1-C_{20} 链烷酸 C_2-C_3 链烯基酯(例如氯乙酸乙烯酯)形成的单元的那些接枝共聚物。更优选的接枝共聚物包括其中第一(共)聚合物是每链平均含有至少三个氯乙酸乙烯酯单元的 N-乙烯基吡咯烷酮/氯乙酸乙烯酯共聚物的那些接枝共聚物，其中使用氯乙酸酯部分作为引发剂由 ATRP 方法将聚苯乙烯链接枝在其上。此类接枝共聚物预计可用于制造例如抛弃型接触镜片。

在本发明的共聚物中，每一嵌段可具有与以上均聚物相符的数均分子量。因此，本发明的共聚物可具有与嵌段的数目(或对于星形聚合物情况，分支数乘以嵌段数)乘以各嵌段的数均分子量范围所对应的分子量。

由本发明的方法生产的聚合物和共聚物对于由自由基聚合反应生产的(共)聚合物有低得惊人的多分散性。典型地，重均分子量与数均分子量之比(“ M_w/M_n ”)是 ≤ 1.5 ，优选 ≤ 1.4 ，和能够低至 1.10 或更低。

因为除 X 或 X' 外，“活性”(共)聚合物链还将引发剂片段保留为聚合物链中的端基或为取代基，它们被认为是端部官能化或链中(多)官能化(共)聚合物。此类(共)聚合物可以直接用于或被转化成其它官能团后用于其它反应，包括交联，扩链，反应性注塑(RIM)，和其它类型聚合物的制备(例如聚氨酯，聚酰亚胺等)。

本发明提供以下优点：

- 相对于离子和其它链聚合反应，更大数目和更多品种的单体能够由自由基聚合反应进行聚合；
- 由本发明方法生产的聚合物和共聚物显示出低的多分散性(例如， $M_w/M_n \leq 1.5$ ，优选 ≤ 1.4 ，更优选 ≤ 1.25 ，和最优选 ≤ 1.10)，因此确保(共)聚合物性能更大的均匀度，可控制性和预见性；
- 能够选择引发剂，提供具有与重复聚合物单元相同的结构的端基(1-苯

基乙基氯作为引发剂和苯乙烯作为单体);

- 本发明方法提供高单体转化率高引发剂效率;
- 本发明方法显示出优异的“活性”特征,因此有利于制备不能由离子方法制备的嵌段共聚物;
- 由本发明方法生产的聚合物是良好限定的和高度均匀的,可与由活性离子聚合反应生产的聚合物相比拟;
- 端部官能化引发剂(例如,含有 COOH, OH, NO₂, N₃, SCN 等基团)能够用来在单釜中提供端部官能化聚合物,和/或在各端部具有不同官能团的聚合物产物(例如,除一端有上述基团中的一个外,在另一端有碳-碳双键,环氧基,亚氨基,酰胺等基团);
- 由本发明方法生产的(共)聚合物的端部官能团(例如, Cl, Br, I, CN, CO₂R)能够容易地转化成其它官能团(例如, Cl, Br 和 I 能够由已知方法转化成 OH 或 NH₂, CN 和 CO₂R 能够由已知方法水解形成羧酸,和羧酸能够由已知方法转化成羧酰卤),因此有利于它们用于扩链过程(例如,形成长链聚酰胺,聚氨酯和/或聚酯);
- 在一些情况下(例如,当“X”是 Cl, Br 和 I 时),由本发明方法生产的聚合物的端部官能团能够由已知方法加以还原,提供具有与重复聚合物单元相同的结构的端基;
- 甚至更大的改进能够通过如下来实现:使用(a)一定量的相应还原或氧化的过渡金属化合物,它使至少一部分可能不利地影响多分散性和分子量控制/预见性的自由基减活和/或 (b) 在均相体系中或在加溶的引发/催化体系存在下进行聚合反应;
- 能容易地合成具有各种结构和拓扑学的各种(共)聚合物(例如,嵌段,无规,接枝,交替,组成递变(或“梯度”),星形,“高度支化的”,交联的和可溶性共聚物和水凝胶),它们具有某些所需性能或某些所需结构;
- 和
- 通过使用水作为介质可以制备某些这类(共)聚合物。

本发明的其它特征将在参考用于说明本发明的所举例实施方案之后变得更加清楚,不应限定本发明的范围。

实施例

实施例 1

空气暴露对苯乙烯的非均相 ATRP 的影响。在氮气充填的干燥盒中于惰性气氛下将下述量的试剂称重加入到三只玻璃管中的每一个中：11.0mg(4.31×10^{-2} mmol)的[(bipy) CuCl]₂ (Kitagawa, S.; Munakata, M. 《无机化学》1981, 20, 2261), 1.00mL(0.909g, 8.73mmol)的干燥的、已除去抑制剂的苯乙烯, 和 6.0 μ L(6.36mg, 4.52×10^{-2} mmol)的干燥 1-苯基乙基氯[1-PECl]。

在没有与空气接触的情况下在真空下将第一只管密封。

第二只管在干燥盒子外部不加封盖并加以振摇, 同时在环境气氛中暴露 2 分钟。然后将该管连于真空管线, 使用液氮将内容物冷冻, 在真空下将管放置 5 分钟, 将内容物融化, 然后将氮气导入管内。在真空下将管密封之前重复这一“冷冻-泵抽-融化”程序, 确保从聚合反应溶液中除去分子氧。

将第三只管暴露于环境气氛达 10 分钟和随后使用同样的程序加以密封。

使用恒温油浴在 130 $^{\circ}$ C 下将三只管加热 12 小时。之后, 将各管弄破, 将内容物溶于四氢呋喃[THF]中和在甲醇中沉淀。在真空下从聚合物样品中除去挥发性物质。使用凝胶渗透色谱[GPC], 相对于标准聚苯乙烯, 测量分子量和多分散性。结果示于下表 1。

表 1: 空气暴露试验的结果

空气暴露的时间	产率	Mn	PDI
无	100	18,200	1.61
2 分钟	70	13,200	1.59
10 分钟	61	11,900	1.39

实施例 2

苯乙烯的均相 ATRP 的一般方法。在环境气氛中将下述量的试剂称重

加入到玻璃管中：12.0mg(8.37×10^{-2} mmol)的 CuBr，1.00mL(0.909g，8.73mmol)的已除去抑制剂的苯乙烯，和12.0 μ L(16.3mg， 8.8×10^{-2} mmol)的1-苯基乙基溴 [1-PEBr]。对于使用 dNbipy 的聚合反应，添加72.0mg(0.175mmol)的配位体，若使用 dTbipy，则添加47.0mg(0.175mmol)，和若使用 dHbipy，则添加62.0mg(0.175mmol)。对每只管的内容物进行两个“冷冻-泵抽-融化”循环(如上所述)，以确保从聚合反应溶液中除去分子氧。每一只管在真空下被密封。

将各管放在恒温在100℃的油浴中。在定时的间隔中，从油浴中取出管并使用冰浴将其冷却至0℃，以淬灭聚合反应。之后，将各管弄破，将内容物溶于10.0ml四氢呋喃中。通过让聚合物溶液流过活化氧化铝柱来除去催化剂。使用气相色谱法测量各样品的百分转化率，使用GPC测量分子量和多分散性，相对于标准聚苯乙烯。结果示于下表2和3。

表2：使用 dTbipy 作为配位体的苯乙烯均相 ATRP 的分子量数据

时间(分钟)	转化率(%)	Mn(GPC)	PDI(GPC)
60	14.5	1250	1.08
120	20	1610	1.09
181	28	2650	1.09
270	43	3880	1.08
303	49	4670	1.10
438	59	5700	1.08

表3：使用 dHbipy 作为配位体的苯乙烯均相 ATRP 的分子量数据

时间(分钟)	转化率(%)	Mn(GPC)	PDI(GPC)
60	31	2860	1.05
124	45	3710	1.04
180	58	6390	1.04
240	78	8780	1.05

390	90	9230	1.06
-----	----	------	------

实施例 3:

测定所添加的铜(II)对苯乙烯的均相 ATRP 的影响的一般方法。根据 Kramer 等人的方法(Angew. Chem., Intl. Ed. Engl. 1993, 32, 703)制备 dHbipy。然后根据 Hadda 和 Bozec 的方法(Polyhedron 1988, 7, 575)制备 dTbipy。根据 Keller 和 Wycoff(《无机合成》1946, 2, 1)的方法提纯 CuCl。

方法 1: 过渡金属试剂的称重加料

在干燥盒中将合适量的纯 CuCl, 纯 CuCl₂, 联吡啶配位体, 干燥 1-PECI 和 1,4-二甲氧基苯加入到装有磁力搅拌棒的 100mL Schlenk 烧瓶中。烧瓶装有橡胶隔片, 从干燥盒中取出, 连接于 Schlenk 管。将合适量的干燥的、除去抑制剂的苯乙烯和高沸点溶剂加入到烧瓶中, 使用铜线将隔片固定。当聚合反应溶液总是处在氩气气氛下时, 使用恒温油浴在 130 °C 下将烧瓶加热, 加热时形成均相红-棕色溶液。在定时间隔使用吹洗过的注射器取出等份聚合反应溶液(2.0mL)并溶于 10.0ml 的 THF 中。使用气相色谱法测量各样品的百分转化率, 使用 GPC 测定分子量和多分散性, 相对于标准聚苯乙烯。

聚合反应# 1(没有 CuCl₂):

8.5mg(0.86mmol)的 CuCl

0.120mL(0.91mmol)的 1-PECI

46.6mg(1.74mmol)的 dTbipy

20.0mL(0.175mol)的苯乙烯

20.0g 的对-二甲氧基苯

表 4: 聚合反应#1 的结果

时间(分钟)	转化率(%)	Mn(GPC)	PDI(GPC)
38	12	2,910	1.60

82	19	3,700	1.60
120	23	5,370	1.57
177	46	8,480	1.46
242	58	11,500	1.37
306	66	13,300	1.33
373	69	14,400	1.29
1318	93	19,000	1.22

聚合反应# 2(3mol% CuCl₂):

8.9mg(0.90mmol)的 CuCl

0.4mg(0.03mmol)的 CuCl₂

0.120mL(0.91mmol)1-PECl

47.1mg(1.75mmol)的 dTbipy

20.0mL(0.175mol)的苯乙烯

20.0g 的对-二甲氧基苯

表 5: 聚合反应#2 的结果

时间(分钟)	转化率(%)	Mn(GPC)	PDI(GPC)
37	0	0	--
85	8	1,870	1.44
123	22.5	3,280	1.41
194	30.5	4,470	1.40
256	39	6,920	1.31
312	43	9,340	1.27
381	48	10,000	1.25
1321	79	15,490	1.21
1762	83	15,300	1.21

方法 2: 铜试剂的贮备溶液的添加

与苯乙烯的均相 ATRP 的一般程序相同地进行聚合反应，不同的是单独制备联吡啶配位体与 CuBr 及联吡啶配位体与 CuBr₂ 在苯乙烯中的贮备溶液，并加入到玻璃管中的 1 - PEBr 中，然后从干燥盒中取出并加以密封。

聚合反应# 1(没有 CuBr₂):

4.5 × 10⁻² mmol 的 CuBr

6.2μL(4.5 × 10⁻²mmol)的 1-PEBr

32.0mg(9.0 × 10⁻²mmol)的 dHbipy

0.5mL(4.36mol)的苯乙烯

表 6：聚合反应#1 的结果

时间(分钟)	转化率(%)	Mn(GPC)	PDI(GPC)
70	38	4,510	1.08
120	64	6,460	1.09
160	68	6,710	1.10
200	72	8,290	1.11
240	82	9,480	1.14
300	86	10,180	1.13

聚合反应# 2(1.0 mol% CuBr₂):

4.5 × 10⁻²mmol 的 CuBr

4.5 × 10⁻⁴mmol 的 CuBr₂

6.2μL(4.5 × 10⁻²mmol)1-PEBr

9.0 × 10⁻²mmol 的 dHbipy

0.5 mL(4.36mol)的苯乙烯

表 7：聚合反应#2 的结果

时间(分钟)	转化率(%)	Mn(GPC)	PDI(GPC)
--------	--------	---------	----------

50	5	1210	1.07
105	18	2870	1.05
165	39	4950	1.06
174	40	4990	1.06
300	68	6470	1.07

实施例 4：水溶性单体的 ATRP

水溶性单体的聚合反应的一般程序。在环境条件下，在玻璃管中加入合适量的卤化铜(I)(未提纯)， bipy， 引发剂和单体。如果使用的话，然后添加水。对各管的内容物进行两个“冷冻-泵抽-融化”循环(如上所述)，以确保从聚合溶液中除去分子氧。在真空下将各管密封，然后放入恒温在 80 ℃或 100 ℃下的油浴中达 12 小时。之后，弄破各管。

(a) P(NVP)。对于 N-乙烯基吡咯烷酮，将内容物溶于 10.0ml 的 THF 中。通过使用气相色谱法测量各样品的百分转化率。

本体条件：

12.1mg(8.4×10^{-2} mmol)的 CuBr

28.1mg(0.18mmol)的 bipy

4.0 μ l(6.2mg, 4.1×10^{-2} mmol)的乙酸溴甲基酯

1.00mL(0.980g, 8.82mmol)的 N-乙烯基吡咯烷酮

在 100 ℃下加热 12 小时

%转化率 = 100

含水条件：

13.7mg(9.6×10^{-2} mmol)的 CuBr

30.1mg(0.19mmol)的 bipy

4.0 μ l(6.2mg, 4.1×10^{-2} mmol)的乙酸溴甲基酯

1.00mL(0.980g, 8.82mmol)的 N-乙烯基吡咯烷酮

1.00mL 水

在 100 ℃下加热 12 小时

%转化率 = 80

(b) 聚(丙烯酸酰胺)。对于丙烯酸酰胺，将内容物溶于 50mL 水和沉淀在 200mL 甲醇中。通过过滤分离出聚合物，在真空下除去挥发性物质。

条件:

10.7mg(7.5×10^{-2} mmol)的 CuBr

39.3mg(0.25mmol)的 bipy

8.0 μ l(12.0mg, 7.2×10^{-2} mmol)的 2 - 溴丙酸甲酯

1.018g(14.3mmol)的丙烯酸酰胺

1.00mL 水

在 100 °C 下加热 12 小时

产率: 0.325(32%)的白色固体

(c) P(HEMA)。对于甲基丙烯酸 2-羟乙基酯，将内容物溶于 50mL 的二甲基甲酰胺[DMF]和然后沉淀在 200mL 乙醚中。从油性固体物中萃取溶剂，将残余物溶于 25mL DMF。向该溶液中加入 25mL 的乙酰氯，溶液在回流下加热 4 小时。然后，添加 50mL 的 THF，将溶液倾入 250mL 的甲醇中。所得到的悬浮液通过离心加以分离，通过使用 250mL 的甲醇从 50mL THF 中再沉淀出物质。使用 GPC 测量样品的分子量和多分散性，相对于聚苯乙烯标准物。

条件:

11.1mg(2.1×10^{-2} mol)的 $\text{Cu}(\text{bipy})_2^+(\text{PF}_6)^-$

6.0 μ l(8.0mg, 4.1×10^{-2} mmol)的 2-溴异丁酸乙酯

1.00mL(1.07g, 5.5mmol)的甲基丙烯酸 2-羟乙基酯

1.00mL 水

在 80 °C 下加热 12 小时

$M_n=17,400$; $PDI = 1.60$

实施例 5-8: 无规共聚物

由 ATRP 制备各种单体的无规共聚物，得到宽组成范围、良好控制的分子量和窄分子量分布。

实施例 5: 甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的无规共聚物的制备

(a) 含有 20% 苯乙烯的共聚物

将 0.007g CuBr, 0.0089g 2,2'-联吡啶和 0.067ml 2-溴异丁酸乙酯加入到苯乙烯(0.25ml)和甲基丙烯酸甲酯(0.75ml)的脱气混合物中, 将反应混合物加热至 100 ℃。在 2.5 小时后, 中断聚合反应, 所得到的聚合物被沉淀在甲醇中, 通过从 THF/甲醇中再沉淀加以提纯。共聚物的产率是 35%。

由 NMR 测得共聚物组成是 20mol% 苯乙烯。共聚物的分子量 Mn 是 11,000 和多分散性(Mw/Mn) = 1.25, 从 GPC 获得, 相对于聚苯乙烯标准物。

(b) 含有 50% 苯乙烯的共聚物

将 0.007g CuBr, 0.0089g 2,2'-联吡啶和 0.067ml 的 2-溴异丁酸乙酯加入到苯乙烯(0.5ml)和甲基丙烯酸甲酯(0.5ml)的脱气混合物中, 将反应混合物加热至 100 ℃。在 3.5 小时后, 中断聚合反应, 所得到的聚合物被沉淀在甲醇中, 通过从 THF/甲醇中再沉淀加以提纯。共聚物的产率是 18%。

由 NMR 测得共聚物组成是 50mol% 苯乙烯。共聚物的分子量 Mn 是 9,000 和多分散性(Mw/Mn) = 1.27, 从 GPC 获得, 相对于聚苯乙烯标准物。

(c) 含有 65% 苯乙烯的共聚物

将 0.007g CuBr, 0.0089g 2,2'-联吡啶和 0.067ml 2-溴异丁酸乙酯加入到苯乙烯(0.75ml)和甲基丙烯酸甲酯(0.25ml)的脱气混合物中, 将反应混合物加热至 100 ℃。在 2.0 小时后, 中断聚合反应, 所得到的聚合物被沉淀在甲醇中, 通过从 THF/甲醇中再沉淀加以提纯。共聚物的产率是 16%。

由 NMR 测得共聚物组成是 65mol% 苯乙烯。共聚物的分子量 Mn 是 6,000 和多分散性(Mw/Mn) = 1.25, 从 GPC 获得, 相对于聚苯乙烯标准物。

实施例 6: 苯乙烯(70mol%)和丙烯腈(30mol%)的无规共聚合反应

将 2,2'-联吡啶(0.1781g), 二甲氧基苯(20g)和 Cu(I)Cl(0.0376g)加入到 100ml 烧瓶中, 用橡胶隔片和铜线密封。烧瓶被抽真空, 然后用氩气回充。再重复这一操作两次。然后由注射器将苯乙烯(17.2ml)和丙烯腈(4.2ml)加入。预先让单体流氧化铝柱脱除单体中的抑制剂和将氩气鼓泡通过单体达 15 分钟脱除气体。然后由注射器将 1-苯基乙基氧(0.0534g)加入到反应混合物中, 将反应加热至 130 ℃。取出样品(各 0.5ml)。由 ^1H NMR 测定转化率, 由 GPC 测定 Mn 和多分散性 (PD)。通过将样品溶于 THF 中和然后沉淀在甲醇中三次来提纯。然后由 ^1H NMR 评价提纯共聚物的丙烯腈含

量。单体反应活性的差异(反应竞聚率)可得到组成梯度。表 8 中列出了结果。

表 8

时间(小时)	转化率(%)	Mn	PD	%丙烯腈
2.0	27.0	8160	1.65	54.2
5.25	29.6	9797	1.51	35.6
8.0	39.4	11131	1.44	40.8
21.0	53.6	16248	1.31	34.1

实施例 7: 苯乙烯和丙烯酸甲酯的无规共聚物的制备

将 0.010g CuBr, 0.0322g 2,2'-联吡啶和 0.010ml 2-溴异丁酸乙酯加入到丙烯酸甲酯(0.42ml)和苯乙烯(1.00ml)的脱气混合物中, 将反应混合物加热至 90 °C。在 14 小时后, 中断聚合反应, 所得到的聚合物被沉淀在甲醇中, 通过从 THF/甲醇中再沉淀加以提纯。共聚物的产率是 87%。

由 NMR 测得共聚物组成是 40mol% 苯乙烯。共聚物的分子量 Mn 是 22,000 和多分散性(Mw/Mn) = 1.18, 从 GPC 获得, 相对于聚苯乙烯标准物。单体反应竞聚率可提供组成梯度。

实施例 8: 甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的无规共聚物的制备

将 0.010g CuBr, 0.0322g 2,2'-联吡啶和 0.010ml 2-溴异丁酸乙酯加入到甲基丙烯酸甲酯(2.5ml)和丙烯酸丁酯(2.5ml)的脱气混合物中, 反应混合物被加热至 110 °C。在 2.5 小时后, 中断聚合反应, 所得到的聚合物被沉淀在甲醇中, 从 THF/甲醇中再沉淀加以提纯。共聚物的产率是 53%。

由 NMR 测得共聚物的组成是 15mol% 丙烯酸丁酯。共聚物的分子量 Mn 是 11,000 和多分散性 Mw/Mn = 1.50, 由 GPC 获得, 相对于聚苯乙烯标准物。单体的反应竞聚率可提供组成梯度。

交替和部分交替共聚物

实施例 9

交替共聚物异丁烯(IB)/丙烯酸甲酯(摩尔进料 3.5:1)

在氩气气氛下,向玻璃管中处在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $0.11\text{g}(6.68 \times 10^{-4}\text{mol})$ 2,2'-联吡啶和 $0.036\text{g}(2.34 \times 10^{-4}\text{mol})$ CuBr 中加入 $1.75\text{ml}(2 \times 10^{-2}\text{mol})$ IB, $0.5\text{ml}(0.55 \times 10^{-2}\text{mol})$ 丙烯酸甲酯(MA)和 $0.036\text{ml}(2.34 \times 10^{-4}\text{mol})$ 1-苯基乙基溴。玻璃管在真空下被密封,反应混合物在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下温热48小时。然后将反应混合物溶于THF中,由GC测得的MA转化率是100%。然后将聚合物沉淀在甲醇中(三次),过滤,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和真空下干燥48小时并称重。IB在聚合物中的含量是51%,和 $M_n = 4050$, $M_w/M_n = 1.46(M_{th} = 3400)$ 。由 $^1\text{H NMR}$ 光谱的甲氧基和偕二甲基区的积分测定的IB在共聚物中的%是44%。根据由Kuntz描述的方法(J. Polym. Sci. Polm. Chem. 16, 1747, 1978)从甲氧基质子信号计算的交替共聚物的立构规整度是 $rr/mr/mm = 46/28/26$ 。由DSC测定的产物的玻璃化转变温度是 $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 10: IB/MA 共聚物(摩尔进料 1:1)

在氩气气氛下,向玻璃管中处在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $0.055\text{g}(3.5 \times 10^{-4}\text{mol})$ 2,2'-联吡啶和 $0.017\text{g}(1.17 \times 10^{-4}\text{mol})$ CuBr 中加入 $0.5\text{ml}(0.55 \times 10^{-2}\text{mol})$ IB, $0.5\text{ml}(0.55 \times 10^{-2}\text{mol})$ 丙烯酸甲酯(MA)和 $0.016\text{ml}(1.17 \times 10^{-4}\text{mol})$ 1-苯基乙基溴。玻璃管在真空下被密封,反应混合物在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下温热24小时。然后将反应混合物溶于THF中,由GC测得的MA转化率是100%。然后将聚合物沉淀在甲醇中(三次),过滤,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和真空下干燥48小时并称重。IB在聚合物中的含量是28%,和 $M_n = 6400$, $M_w/M_n = 1.52(M_{th} = 6500)$ 。根据由Kuntz描述的方法,由 $^1\text{H NMR}$ 光谱的甲氧基和偕二甲基区的积分测定的IB在共聚物中的%是26%。由DSC测定的产物的玻璃化转变温度是 $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 11: IB/MA 共聚物(摩尔进料 1:3)

在氩气气氛下,向玻璃管中处在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 $0.11\text{g}(6.68 \times 10^{-4}\text{mol})$ 2,2'-联吡啶和 $0.036\text{g}(2.34 \times 10^{-4}\text{mol})$ CuBr 中加入 $0.5\text{ml}(0.55 \times 10^{-2}\text{mol})$ IB, $1.5\text{ml}(1.65 \times 10^{-2}\text{mol})$ 丙烯酸甲酯(MA)和 $0.036\text{ml}(2.34 \times 10^{-4}\text{mol})$ 1-苯基乙基溴。玻璃管在真空下被密封,反应混合物在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下温热48小时。然后将反应混合物溶于THF中,由GC测得的MA转化率是100%。然后将聚合物沉淀在甲醇中(三次),过滤,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和真空下干燥48小时并称重。IB在聚合物中的含量是25%,和 $M_n = 7570$, $M_w/M_n = 1.58(M_{th} =$

7400)。根据由 Kuntz 描述的方法,由 $^1\text{H NMR}$ 光谱的甲氧基和偕二甲基区的积分测定的 IB 在共聚物中的%是 24%。由 DSC 测定的产物的玻璃化转变温度是 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 。

实施例 12: 异丁基乙烯基醚(IBVE)/丙烯酸甲酯(1:1)的交替共聚物

在氩气气氛下,向玻璃管中的 $0.055\text{g}(3.51 \times 10^{-4}\text{mol})$ 2,2'-联吡啶和 $0.017\text{g}(1.17 \times 10^{-4}\text{mol})$ CuBr 中加入 $0.6\text{ml}(0.55 \times 10^{-2}\text{mol})$ IBVE, $0.5\text{ml}(0.55 \times 10^{-2}\text{mol})$ 丙烯酸甲酯(MA)和 $0.017\text{ml}(1.17 \times 10^{-4}\text{mol})$ 1-苯基乙基溴。玻璃管在真空下被密封,反应混合物在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下温热 12 小时。然后将反应混合物溶于 THF 中,由 GC 测得的 MA 和 IBVE 的转化率是 100%。然后将聚合物沉淀在甲醇中(三次),过滤,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 和真空下干燥 48 小时并称重。IBVE 在共聚物中的含量是 51%,和 $M_n = 8110$, $M_w/M_n = 1.54(M_{th} = 8700)$ 。由 DSC 测定的产物的玻璃化转变温度是 $-31.3\text{ }^\circ\text{C}$ 。

实施例 13: 异丁基乙烯基醚/丙烯酸甲酯(3:1)的共聚物

在氩气气氛下,向玻璃管中的 $0.11\text{g}(6.68 \times 10^{-4}\text{mol})$ 2,2'-联吡啶和 $0.036\text{g}(2.34 \times 10^{-4}\text{mol})$ CuBr 中加入 $1.8\text{ml}(1.65 \times 10^{-2}\text{mol})$ IBVE, $0.5\text{ml}(0.55 \times 10^{-2}\text{mol})$ 丙烯酸甲酯(MA)和 $0.034\text{ml}(2.34 \times 10^{-4}\text{mol})$ 1-苯基乙基溴。玻璃管在真空下被密封,反应混合物在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下温热 12 小时。然后将反应混合物溶于 THF 中,由 GC 测得的 MA 和 IBVE 的转化率是 100%。然后将聚合物沉淀在甲醇中(三次),过滤,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 和真空下干燥 48 小时并称重。IBVE 在共聚物中的含量是 75%,和 $M_n = 8710$, $M_w/M_n = 2.00(M_{th} = 9090)$ 。由 DSC 测定的产物的玻璃化转变温度是 -44.3 和 $7.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

实施例 14: 异丁基乙烯基醚/丙烯酸甲酯(1:3)的共聚物

在氩气气氛下,向玻璃管中的 $0.11\text{g}(6.68 \times 10^{-4}\text{mol})$ 2,2'-联吡啶和 $0.036\text{g}(2.34 \times 10^{-4}\text{mol})$ CuBr 中加入 $0.6\text{ml}(0.55 \times 10^{-2}\text{mol})$ IBVE, $1.5\text{ml}(1.65 \times 10^{-2}\text{mol})$ 丙烯酸甲酯(MA)和 $0.034\text{ml}(2.34 \times 10^{-4}\text{mol})$ 1-苯基乙基溴。玻璃管在真空下被密封,反应混合物在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下温热 12 小时。然后将反应混合物溶于 THF 中,由 GC 测得的 MA 和 IBVE 的转化率是 100%。然后将聚合物沉淀在甲醇中(三次),过滤,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 和真空下干燥

48 小时并称重。IBVE 在共聚物中的含量是 25%，和 $M_n = 7860$ ， $M_w/M_n = 1.96$ ($M_{th} = 8400$)。由 DSC 测定的产物的玻璃化转变温度是 -31.0 和 5.6 °C。

周期共聚物

实施例 15:

在氩气气氛下，将 11.1mL 苯乙烯 (9.6×10^{-2} mol) 加入到 50mL 玻璃烧瓶中的 0.097g (6×10^{-4} mol) 2,2'-联吡啶和 0.020g (2×10^{-4} mol) CuCl 中。然后经注射器将引发剂 0.030mL (2×10^{-4} mol) 1-苯基乙基氯注入。将烧瓶浸泡在 130 °C 的油浴中。在各种时间间隔，来自反应混合物的样品被转移至 NMR 管中，测定苯乙烯的转化率。

之后，在苯乙烯的转化率达到 20、40、60 和 80% 时将 1.5 当量马来酸酐 (0.03g, 3×10^{-4} mol) 在苯 (4mL) 中的溶液注入烧瓶中。在 25 小时后，将反应混合物冷却至室温，将 15mL THF 加入到样品中以溶解聚合物。通过测量残留单体得到的苯乙烯转化率是 95%。

聚合物被沉淀在干燥己烷中，过滤和在 60 °C 和真空下干燥 48 小时，并称重。产物具有 $M_n = 47500$ 和 $M_w/M_n = 1.12$ ($M_{th} = 50,000$)。由 IR 光谱测定马来酸酐的含量，与引入的量对应。

梯度共聚物

实施例 16: 丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸甲酯梯度共聚物的制备

将 0.029g CuBr，0.096g 2,2'-联吡啶和 0.030ml 2-溴异丁酸乙酯加入到丙烯酸甲酯 (2.5ml) 和甲基丙烯酸甲酯 (2.0ml) 在乙酸乙酯 (2.0ml) 中的脱气溶液中。反应混合物恒温在 90 °C，在 3.0 小时，5 小时，7 小时和 23 小时之后取出样品。从这些样品的 NMR 测量所得到的组成数据和从相对于聚苯乙烯标准物的 GPC 测量所得到的分子量评价值，计算沿最终共聚物的链的组成梯度 (图 3A-B)。通过从甲醇/THF 中再沉淀来提纯最终聚合物 (96% 转化率)。

实施例 17

将 0.125g CuBr，0.407g 2,2'-联吡啶和 0.118ml 2-溴异丁酸乙酯加入到丙烯酸甲酯 (3.8ml) 和甲基丙烯酸甲酯 (4.8ml) 的脱气混合物中。反应混合物恒温在 80 °C，在 0.5 小时，1 小时和 1.5 小时之后取出样品。从这些样

品的 NMR 测量所得到的组成数据和从相对于聚苯乙烯标准物的 GPC 测量所得到的分子量评价值, 计算沿最终共聚物的链的组成梯度(图 4A-B)。通过从甲醇/THF 中再沉淀来提纯最终聚合物(88%转化率)。

实施例 18: 苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯梯度共聚物的制备

将 0.063g CuBr, 0.205g 2,2'-联吡啶和 0.064ml 2-溴异丁酸乙酯加入到 5ml 苯乙烯中并在 110 °C 下加热该混合物。以 0.1ml/min 的加料速率加入苯乙烯(5ml)和甲基丙烯酸甲酯(5ml)的混合物, 然后以相同速率加入 10ml 甲基丙烯酸甲酯。在一定时间段取出样品, 并从这些样品的 NMR 测量所得到的组成数据和从相对于聚苯乙烯标准物的 GPC 分子量测定值, 计算沿最终共聚物的链的组成梯度(图 5A - B)。通过从甲醇/THF 中再沉淀来提纯最终聚合物(2.34g)。最终共聚物的 DSC 测量显示单一玻璃化转变, $T_g=106\text{ °C}$ 。

实施例 19: 丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸甲酯梯度共聚物的制备

将 0.107g CuBr, 0.349g 2,2'-联吡啶和 0.109ml 2-溴异丁酸乙酯加入到丙烯酸甲酯(5ml)和甲基丙烯酸甲酯(10ml)的混合物中。反应混合物被加热至 90 °C。以 0.1ml/min 的加料速率将丙烯酸甲酯(20ml)加入到反应混合物中。在一定时间段取出样品, 从这些样品的 NMR 测量所得到的组成数据和从相对于聚苯乙烯标准物的 GPC 分子量测量值, 计算沿最终共聚物的链的组成梯度(图 6A-B)。通过从甲醇/THF 中再沉淀来提纯最终聚合物(3.15g)。最终共聚物的 DSC 测量表明单一玻璃化转变, $T_g = 52\text{ °C}$ 。

实施例 20: 改变组成梯度的丙烯酸甲酯/苯乙烯梯度共聚物的制备

将 0.063g CuBr, 0.205g 2,2'-联吡啶和 0.64ml 2-溴异丁酸乙酯加入到 10ml 苯乙烯中, 反应混合物被加热至 95 °C。以 0.1ml/min 的加料速率将丙烯酸甲酯加入到反应混合物中, 以使得最终反应混合物含有 90%甲基丙烯酸甲酯。在一定时间段取出样品, 从这些样品的 NMR 测量所得到的组成数据和从相对于聚苯乙烯标准物的 GPC 分子量测量值, 计算沿最终共聚物的链的组成梯度(图 7A-B)。通过从甲醇/THF 中再沉淀来提纯最终聚合物(1.98g)。最终共聚物的 DSC 测量表明单一玻璃化转变, $T_g = 58\text{ °C}$ 。

在单独的实验中, 将 0.063g CuBr, 0.205g 2,2'-联吡啶和 0.64ml 2-溴异丁酸乙酯加入到 10ml 苯乙烯中, 反应混合物被加热至 95 °C。以

0.085ml/min 的加料速率将丙烯酸甲酯加入到反应混合物中,以使得最终反应混合物含有 90% 甲基丙烯酸甲酯。在一定时间段取出样品,从这些样品的 NMR 测量所得到的组成数据和从相对于聚苯乙烯标准物的 GP 分子量测量值,计算沿最终共聚物的链的组成梯度(图 8A-B)。通过从甲醇/THF 中再沉淀来提纯最终聚合物(1.94g)。最终共聚物的 DSC 测量表明单一玻璃化转变, $T_g = 72\text{ }^\circ\text{C}$ 。

在第三个实验中,将 0.063g CuBr, 0.205g 2,2'-联吡啶和 0.64ml 2-溴异丁酸乙酯加入到 10ml 苯乙烯中,反应混合物被加热至 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 。以 0.05ml/min 的加料速率将丙烯酸甲酯加入到反应混合物中,以使得最终反应混合物含有 90% 甲基丙烯酸甲酯。在一定时间段取出样品,从这些样品的 NMR 测量所得到的组成数据和从相对于聚苯乙烯标准物的 GPC 分子量测量值,计算沿最终共聚物的链的组成梯度(图 9A-B)。通过从甲醇/THF 中再沉淀来提纯最终聚合物(3.08g)。最终共聚物的 DSC 测量表明单一玻璃化转变, $T_g = 58\text{ }^\circ\text{C}$ 。

实施例 21: 支化和高度支化聚合物

均聚合反应如下进行:

典型地,对-氯甲基苯乙烯(p-CMS)在 CuCl(1%, 相对于 PCS)和 2,2'-联吡啶(3%)存在下,在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 和在无氧条件下(即氩气气氛)下进行聚合反应。将对-氯甲基苯乙烯加入到含有 CuCl/联吡啶的烧瓶中。在添加 p-CMS 后立即获得了深红色、稍显非均相的溶液。在加热 15 分钟内加热导致溶液的颜色从红色变为绿色。

在一段时间之后,停止反应并将样品溶于 THF。由 ^1H NMR 测定转化率,并测得它高于 80%。在反应温度下样品几乎没有可观察到的粘度变化,但冷却至室温后导致样品变为固体。让混合物流过氧化铝的柱来除去绿色铜(II)。由 GPC 分析未沉淀样品,相对于聚苯乙烯标准物。然后通过从 THF 中沉淀到甲醇中来提纯聚合物。这些样品然后由 ^1H NMR 分析来测定分子量。表 9 列出了实验结果。所有产率 >70%。

表 9: 在 Cu(I)和 2,2'-联吡啶^a存在下对-氯甲基苯乙烯的均聚合反应

温度	时间(h)	转化率(%) ^c	M _n ^d	M _n ^e	M _w /M _n ^e	M _n ^f
125 °C	0.5	67	1900	1160	1.8	1070
"	1.0	75	2250	1780	2.1	1870
"	1.5	90	2940	2410	2.1	2480
"	2.0	92	6280	2510	2.5	2750
110 °C ^b	24.0	96	2420	2100	1.3	---

a) 本体聚合反应, $[M]_0 = 7.04M$, $[CuCl]_0 = 0.07M$, $[bipy]_0 = 0.21M$ 。

b) 在苯中的溶液聚合反应, $[M] = 3.52M$, $[CuCl]_0 = 0.035M$, $[bipy]_0 = 0.11M$ 。

c) 基于双键消耗的转化率。

d) 在沉淀后由 ¹H NMR 测定的 M_n。

e) 在沉淀之前通过使用线性聚苯乙烯标准物由 GPC 测定的整个样品的 M_n、M_w。

f) 在沉淀到甲醇/盐水中后通过使用聚苯乙烯标准物由 GPC 测定的 M_n。

共聚合反应如下进行: 使用对-二甲氧基苯(20g)作为溶剂在 50%w/v 溶液中将苯乙烯(18.18g, 20ml)聚合。对-氯甲基苯乙烯的量是 2%(0.4ml)。对-氯甲基苯乙烯/CuCl(0.2594g)/2,2'-联吡啶(1.287g)的摩尔比是 1:1:3。将固体物放在装有橡胶隔片和磁力搅拌器的烧瓶中, 由真空脱气和用氩气回充共进行三次。脱气单体经注射器加入。合适量的对-氯甲基苯乙烯然后经注射器加入。将反应加热至 130 °C。通过沉淀到甲醇中淬灭反应。在 15 小时后, 由 ¹H NMR 测得的转化率是 94.3%。产率是 76%。

通过使用相对校准由 SEC 评价样品, 测得 M_n = 13400 和 M_w = 75000。由通用校准, 兼用光散射, 测得 M_n = 31,600 和 M_w = 164,500。

使用甲基丙烯酸甲酯(20ml, 18.72g)代替苯乙烯。反应在 100 °C 下进行 2 小时。M_{n,SEC}=44,700 和 M_{w,SEC}=112,400。M_n=58,700(通用校准), M_w=141,200(光散射)。

交联的聚合物和凝胶

实施例 22:

使用对-二甲氧基苯(10g)作为溶剂在 50%w/v 溶液中将苯乙烯(9.09g, 10ml)聚合。对-氯甲基苯乙烯的量是 2%(0.2ml)。对-氯甲基苯乙烯/CuCl(0.1297g)/2,2'-联吡啶(0.6453g)的摩尔比是 1:1:3。将固体物放在装有橡胶隔片和磁力搅拌器的烧瓶中,由真空脱气和用氩气回充共进行三次。脱气单体经注射器加入。然后经注射器加入对-氯甲基苯乙烯。将反应加热至 130 °C。通过沉淀到甲醇中淬灭反应。在 64.5 小时后,由 $^1\text{H NMR}$ 测得转化率是 94.3%。产率是 90%。在 THF 中制成浑浊状聚合物溶液,但不通过 0.45 微米 PTFE 过滤器。通过将溶液在 7000rpm 下离心 26 小时后,溶液是透明的,在瓶的底部有一小层固体物。让溶液流过 0.45 微米 PTFE 过滤器。Mn = 118,000, Mw/Mn = 3.74。

实施例 23:

使用对-二甲氧基苯(10g)作为溶剂在 50%w/v 溶液中将苯乙烯(9.09g, 10ml)聚合。P-CMS 的量是 10%(0.2ml)。P-CMS / CuCl(0.1297g)/2,2'-联吡啶(0.6453g)的摩尔比是 1:1:3。将固体物放在装有橡胶隔片和磁力搅拌器的烧瓶中,由真空脱气和用氩气回充共进行三次。脱气单体经注射器加入。然后经注射器加入对-氯甲基苯乙烯。将反应加热至 130 °C。通过沉淀到甲醇中淬灭反应。在 24 小时后,由 $^1\text{H NMR}$ 测得转化率是 94.3%。产率是 >90%。聚合物在 THF 中搅拌,但不能溶解。将聚合物样品放入索式(soxhlet)装置中,在回流下除去铜盐。

将所获得的样品放入 THF 中,让其平衡。测得凝胶具有的平衡 THF 含量为 89%。

实施例 24: 二官能化聚合物

合成具有两个溴或叠氮端基的聚苯乙烯。

(A) α,ω -二溴聚苯乙烯:

使用对-二甲氧基苯(20g)作为溶剂在 50%w/v 溶液中将苯乙烯(18.18g, 20ml)聚合。使用 α,α' -二溴-对-二甲苯(1.848g)作为引发剂。 α,α' -二溴-对-二甲苯/苯乙烯/CuBr(1.00g)/2,2'-联吡啶(3.28g)的摩尔比是 1:1:3。将固体物放在装有橡胶隔片和磁力搅拌器的烧瓶中,由真空脱气和用氩气回充共进行三次。脱气单体经注射器加入。将反应加热至 110 °C。在 5.5 小时后,由 $^1\text{H NMR}$ 测得的转化率是 >95%。通过沉淀到甲醇中淬灭

反应。产率是>90%。聚合物被再溶解在 THF 中和沉淀在甲醇中共三次。聚合物样品在真空和室温下干燥一夜。由与溴接近的次甲基质子与脂族质子的对比所测得的 Mn 是 2340。SEC, Mn = 2440。

(B) α,ω -二叠氮基聚苯乙烯:

在硅胶(6.15g)上的氟化四丁基铵(1mmol F⁻/g)的存在下,将上述 α,ω -二溴聚苯乙烯(5.0g)溶于干燥 THF(20ml)中。然后经注射器加入三甲基甲硅烷基叠氮化物(0.706g, 0.81ml)。溶液在氩气气氛下搅拌 16 小时。¹H NMR 表明与溴相邻的次甲基质子已完全转化而与 N₃ 相邻。由¹H NMR 测得的 Mn 是 2340。红外光谱在 2080cm⁻¹ 处显示出峰,它与叠氮官能团对应。

将 α,ω -二叠氮基聚苯乙烯的样品(4.7mg)放入 DSC 样品盘中,然后加热至 250 °C 和然后保持 15 分钟。从 215 °C 开始观察到一系列的吸热和放热峰。让样品冷却,然后溶于 THF。将溶液注入 SEC 仪器中。Mn 是 6500, 分子量提高 250%。然而分布宽。

实施例 25: 水溶胀性聚合物

(A): NVP/VAc-Cl 聚合物:

N-乙烯基吡咯烷酮(50ml, 48.07g), 氯乙酸乙烯酯(0.26g, 0.25ml), 和 AIBN(0.7102g)在 300ml 三颈圆底烧瓶中混合。通过让氩气鼓泡通过混合物来使单体脱气。将混合物加热至 60 °C 保持 1 小时。所得到的固体聚合物被冷却,然后溶解于 THF 中。将溶液沉淀在己烷中,所得到的聚合物被过滤和在 70 °C 和真空下干燥三天。

(B): 水凝胶 A:

在无氧条件下,在 CuCl(0.0411g)和 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶(0.2224g)存在下,将实施例 25(A)的 NVP/VAc-Cl 聚合物(5.0g)溶于苯乙烯(20ml)中。反应混合物被加热至 130 °C。在 30 分钟后,反应混合物变为凝胶状。将混合物溶于 DMF 和沉淀在水中。获得凝胶状物质和加以过滤。所得到的固体是重量为 20.0g 的凝胶。该凝胶在 70 °C 和在真空下由 P₂O₅ 干燥 2.5 天。产量是 4.0g。

(C): 水凝胶 B:

在无氧条件下,在 CuCl(0.0041g)和 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶(0.0222g)

存在下, 将实施例 25(A)的 NVP/VAc-Cl 聚合物(5.0g)溶于苯乙烯(20ml)中。反应混合物被加热至 130 °C。在 2 小时后, 反应混合物变为凝胶状。反应混合物被再搅拌 3 小时, 直至混合物变粘稠使磁力搅拌棒无法转动为止。将混合物溶解于 DMF 中, 和沉淀在水中。获得凝胶状物质和加以过滤。所得到的固体是重量为 20.0g 的凝胶。该凝胶在 70 °C 和在真空下由 P₂O₅ 干燥 2.5 天。产量是 4.0g。

(D): 苯乙烯的大单体

(i) : 具有乙酸乙烯酯端基的聚苯乙烯的合成(VAc-苯乙烯)

5K 聚苯乙烯:

将 Cu(I)Cl(0.5188g)和 2,2'-联吡啶(2.40g)加入到 100ml 圆底烧瓶中并用橡胶隔片密封。烧瓶的内容物被抽真空, 然后用氩气回充。这一操作另外重复两次。由注射器将二苯基醚(30.0ml), 脱出抑制剂的苯乙烯(30.0ml)和氯乙酸乙烯酯(0.53ml)(它们全部预先将氩气鼓泡通过这些液体进行脱气)加入到烧瓶中。然后将反应混合物加热至 130 °C 保持 6 小时。然后将反应混合物转移至甲醇中使所形成的聚合物沉淀。沉淀物然后两次从 THF 沉淀到甲醇中。分离出的白色粉末然后在真空和在室温下干燥。产量: 21.68g(77.4%)。GPC, Mn=4400, PD = 1.22。

10K 聚苯乙烯

将 Cu(I)Cl(0.5188g)和 2,2'-联吡啶(2.40g)加入到 250ml 圆底烧瓶中并用橡胶隔片密封。烧瓶的内容物被抽真空, 然后用氩气回充。这一操作另外重复两次。由注射器将二苯基醚(60.0ml), 脱出抑制剂的苯乙烯(60.0ml)和氯乙酸乙烯酯(0.53ml)(它们全部预先将氩气鼓泡通过这些液体进行脱气)加入到烧瓶中。然后将反应混合物加热至 130 °C 保持 24 小时。然后将反应混合物转移至甲醇中使所形成的聚合物沉淀。沉淀物然后两次从 THF 沉淀到甲醇中。分离出的白色粉末然后在真空和在室温下干燥。产量: 44.36g(81.3%)。GPC, Mn=10,500, PD = 1.25。

(ii) : 水溶胀性聚合物的合成

N-乙基吡咯烷酮(75wt%)与 VAc-苯乙烯(Mn=4400 ; 25wt%)的共聚合反应:

将 AIBN(0.0106g)和 VAc-苯乙烯(2.50g)加入到 50ml 圆底烧瓶中, 用

橡胶隔片密封。烧瓶的内容物被抽真空并用氩气回充共三次。由注射器将预先脱气的 DMSO(20.0ml)和 N-乙烯基吡咯烷酮(7.5ml)加入到烧瓶中。反应被加热至 60 ℃ 保持 20 小时。获得高度粘稠的流体,用 DMF(30.0ml)稀释。反应混合物被沉淀到水中。沉淀物是溶胀的固体。过滤,在真空和 70 ℃ 下干燥,得到聚合物。所获得的聚合物在水浴中放置 3 天。平衡水含量是 89%。

N-乙烯基吡咯烷酮(75wt%)与 VAc-苯乙烯(Mn=10500; 25wt%)的共聚合反应:

将 AIBN(0.0106g)和 VAc-苯乙烯(2.50g)加入到 50ml 圆底烧瓶中,用橡胶隔片密封。烧瓶的内容物被抽真空并用氩气回充共三次。由注射器将预先脱气的 DMSO(20.0ml)和 N-乙烯基吡咯烷酮(7.5ml)加入到烧瓶中。反应被加热至 60 ℃ 保持 20 小时。获得高度粘稠的流体,用 DMF(30.0ml)稀释。反应混合物被沉淀到水中。沉淀物是白色、冻胶状物质。离心出液体,沉淀物被风干一夜,然后在真空和 70 ℃ 下干燥,得到聚合物。Mn = 116,000; PD=2.6。

在水浴中放置 3 天后,测得平衡水含量是 89%。

实施例 26: 硫氰酸根转移聚合反应

早已有人报道,硫氰酸根(SCN)从 $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 转移到烷基上,其速率大致与 Cl 从 CuCl_2 转移的速率相同(Kochi 等人, J. Am. Chem. Soc., 94, 856, 1972)。

配位体(2,2'-联吡啶[bipy]或 4,4'-二正庚基-2,2'-联吡啶[dHbipy])与引发剂(PhCH_2SCN)与过渡金属化合物(CuSCN)的 3:1:1 摩尔比用于各聚合反应。引发剂体系组分被称重并在环境条件下于空气中合并。根据实施例 4 的操作程序,但是在 120 ℃ 下进行本体聚合反应。

使用 bipy 的反应在 5 小时后是非常粘稠的,在此时将其冷却至室温。使用 dHbipy 的反应在 5 小时后不是粘稠的,因而在冷却至室温之前加热 24 小时。结果示于下表 10。

表 10

配位体	M/I	%转化率	Mn	PDI
bipy	193	39	158,300	1.61
bipy	386	43	149,100	1.75
dHbipy	193	86	28,100	2.10
dHbipy	386	89	49,500	1.89

其中“M/I”是单体/引发剂比，“%转化率”指百分转化率，和“PDI”指多分散性。

bipy 反应显示低于最佳的分子量控制，但 dHbipy 反应显示出优异的分子量控制。可以相信，通过在聚合反应开始时提高 Cu(II)的量或浓度可以进一步改进 PDI。

实施例 27：梳形 PSt 的合成

通过使用 ICH₂CN(0.0023mol)和 AIBN(0.0006mol)在 60 °C 下在苯(50%)中让对-氯甲基苯乙烯(0.02mol)聚合 24 小时，制备大分子 ATRP 引发剂聚(对-氯甲基苯乙烯)(PCMS)。产率：92%。Mn = 1150，Mw/Mn = 1.20。

随后，将含有 St(0.012mol)、提纯的 PVBC(9.6×10^{-6} mol)、CuCl(1.5×10^{-4} mol)和 bipy(4.5×10^{-4} mol)的脱气溶液在 130 °C 下加热 18 小时。获得梳形 PSt(产率：95%)。Mn = 18500，Mw/Mn = 1.40。在较低的 PCMS 初始浓度下，形成了更高分子量的梳形聚苯乙烯 (Mn=40,000 和 80,000g/mol，与线性聚苯乙烯标准物对比，参考表 15 的首先三行)。

实施例 28：PVAc-g-PSt 的合成

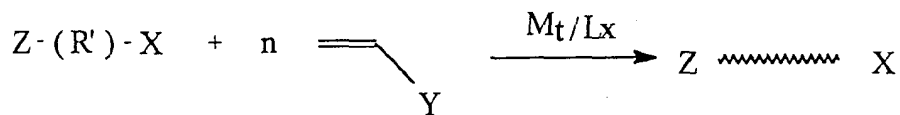
使用 ClCH₂COOCH=CH₂(0.0018mol)，CuCl(0.0018mol)和 bipy(0.0054mol)在本体中在 130 °C 下经 18 小时聚合 St(0.019mol)来合成乙酸乙酯封端的 PSt(PSt-VAc)。产率：95%，Mn = 1500，Mw/Mn = 1.35。

随后，将含有乙酸乙酯(5.8 × 10⁻³mol)，提纯的 PSt-VAc(6.67×10^{-5} mol)和 AIBN(1×10^{-4} mol)在乙酸乙酯中的脱气溶液在 60 °C 下加热 48

小时(约 85%转化率的大单体)。最终接枝共聚物组成: $M_n = 54500$, $M_w/M_n = 1.70$ 。

实施例 29: 端部官能化聚合物

ATRP 方法的一个优点是通过使用官能化烷基卤化物和过渡金属化合物能够合成良好限定的端部官能化聚合物(方案 4)。



方案 4

表 11 和表 12 列出了在典型 ATRP 实验条件下使用各种官能化烷基卤化物作为引发剂的 St 的 ATRP 的表征数据。

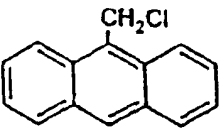
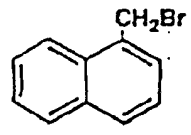
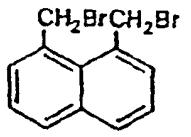
从表 11 看出, 含酸的烷基卤化物得到相对未控制的聚合物(例如, 有限的转化率, 比预计更高的分子量, 和较宽的分子量分布)。这预示着 CuCl 可以与这些烷基卤化物反应形成一些干扰“活性” ATRP 方法的副产物。

通过使用 3-氯-3-甲基-1-丁炔, 单体转化率几乎是定量的。然而, 实验分子量是预期的约 3 倍, 多分散性高达 1.95。这预示着引发是缓慢的和叁键也许会受到正在形成的自由基的攻击。

还有, 通过使用 2-(溴甲基)萘和 9-(氯甲基)蒽作为引发剂, 所获得的聚合物显示出了与通过使用 1-烷基-2-苯基乙基卤化物引发剂所获得的聚合物一样良好的性能。然而, 1,8-双(溴甲基)萘似乎在相同条件下不与 2-(溴甲基)萘和 9-(氯甲基)蒽一样属于高效 ATRP 引发剂。

更重要的是, 含有可聚合双键的几种 PSt 大单体能够以控制方式获得(表 11)。在 1 摩尔当量 CuCl 和 3 摩尔当量 bipy 存在下和在 130 °C 下用氯乙酸乙烯酯引发的 PSt 的 $^1\text{H NMR}$ 光谱显示在 4.0 - 5.5 ppm 处有信号, 属于乙烯端基。乙烯基质子与骨架中质子的积分比较得到与从 SEC 获得的分子量类似的分子量; 即, 官能度接近 0.90。这预示着在 St 的 ATRP 过程中双键对少量 St 型自由基没有反应活性。

表 11: 端部官能化聚合物^a 的 ATRP 合成

RX	CuX	转化率 %	$M_{n, th.}^b$	M_n, SEC	M_w/M_n
$ClCH_2-COOH$	CuCl	60	3000	12500	1.50
$HC\equiv C(CH_3)_2Cl$	CuCl	95	4800	14100	1.90
$ClCH_2-CONH_2$	CuCl	70	3500	21300	1.70
	CuCl	92	4140	6730	1.35
	CuBr	96	1200	1010	1.35
"	CuBr	99	5260	4300	1.25
	CuBr	75	1180	820	1.25
$BrCH_2-CH=CH_2$	CuBr	99	5260	6500	1.23
"	CuBr	99	1000	970	1.23
$ClCH_2-COOCH=CH_2$	CuCl	95	1000	1500	1.35
"	CuCl	98	3000	3150	1.30
"	CuCl	99	5000	5500	1.30
$CH_3CHBr-COOCH_2CH=CH_2$	CuBr	90	4730	4580	1.40

a) 聚合条件: RX/CuX/Bpy 的摩尔比: 1/1/3; 温度: Cl-ATRP, 130 °C; Br-ATRP, 110 °C。

b) 以 $M_n = M_0 \times (D[M]/[RX]_0)$ 为基础计算。

实施例 30: 顺序嵌段共聚合反应

ATRP 也能够借助于顺序加料技术成功地用于生产良好限定的二和三嵌段共聚物。

从表 12 中可以看出, 所获得的 St 和 MA 的二和三嵌段共聚物是非常良好限定的, 与单体加料顺序无关。分子量接近理论值, 分子量分布保持非常窄, M_w/M_n 为 $\sim 1.0 - \sim 1.25$ 。SEC 痕量分析表明, 几乎没有第一种聚合物污染最终的嵌段共聚物。

对表 12 中几种样品进行 DSC 测量。表明在 30 °C 和 100 °C 附近有两个

玻璃化转变温度，分别非常接近 PMA 和 PSt 的 T_g 。提纯聚合物的 NMR 分析也显示 PMA 和 PSt 链段的存在。所有这些结果表明已经合成了良好限定的嵌段共聚物。

表 12：通过顺序加料^a合成二-和三-嵌段共聚物

单体序列	Mn, SEC (第一嵌段)	Mw/Mn (第一嵌段)	Mn, 计算 (共聚物)	Mn, SEC (共聚物)	Mn, NMR (共聚物)	Mw/Mn (共聚物)
PMA-PSt	6040	1.25	8920	8300	---	1.20
"	5580	1.20	10900	10580	---	1.12
"	15100	1.14	20700	21700	---	1.2
"	10000	1.25	21800	29000	27500	1.2
"	3900	1.25	18700	21400	---	1.13
PSt-PMA-PSt	9000	1.25	23800	26400	25500	1.40
"	12400	1.25	23800	24200	---	1.15
"	4000	1.25	12100	19200	18500	1.13
PMA-PSt- PMA	5300	1.13	12900	12600	---	1.25
"	7700	1.14	21700	21300	---	1.20

a) 所有的聚合反应是在 110 °C 下进行。

b) 所使用的引发剂：二嵌段共聚物：1-苯基乙基溴；三嵌段共聚物： α, α' -二溴二甲苯

对于生产良好控制的嵌段共聚物，ATRP 优越于活性离子聚合反应。首先，实验条件比较温和。此外，交叉链增长是容易的，导致与单体加料顺序无关的嵌段共聚合反应，这可由以上 MA 和 St 共聚合反应来例证。而且，三嵌段共聚物能够容易地通过使用二官能度引发剂来获得。与预期的一样，通过使用多官能烷基卤化物能够获得星形嵌段共聚物。

实施例 31：星形聚合物

(i) 使用 1,2,4,5-四(溴甲基)苯和六(溴甲基)苯作为引发剂合成 4-和 6-臂星形 PSt。

表 13 列出了分别使用 1,2,4,5-四(溴甲基)苯和六(溴甲基)苯作为引发剂

合成 4-和 6-臂星形 PSt 的结果。分子量分布较窄, 即 $M_w/M_n < 1.3$ 。这些星形聚合物的 M_n 随着单体转化率的提高而线性提高, 表明在转移反应中存在少量的链(数据未给出)。

关键问题包括形成的聚合物是否具有 6 臂或 4 臂。因此, 在 2 摩尔当量 CuBr 和 6 摩尔当量 bipy 存在下和在 110 °C 下通过使用六(溴甲基)苯作为引发剂进行氘代苯乙烯的 ATRP, 合成 6 臂 PSt 所使用的同样实验条件示于表 13 中。除了在约 1.55ppm 观察到 $-CH_2-$ 共振, 与 $-CH_2Br$ (它常常在约 5.0ppm 处共振)对应的 1H NMR 信号根本不能在 PSt- d_8 的 1H NMR 光谱中检测到。这提供了生产出 6 臂 PSt- d_8 的强有力证据。

表 13: 在 110 °C 下, 使用 $C_6H_2(CH_2-Br)_4$ 和 $C_6(CH_2-Br)_6$ 作为引发剂的 4-和 6-臂 PSt 的合成

时间, 小时	产率, %	M_n , 计算	M_n , SEC	M_n/M_n
4.75 ^b	90	9000	12300	1.65
5 ^b	90	27000	31100	1.29
71 ^b	85	51200	62400	1.23
16 ^c	92	13000	11800	1.30
16 ^c	89	36400	28700	1.25

a: $[R-Br]_0 / [CuBr]_0 / [bpy]_0 = 1/2/6$; b: 6 臂; c: 4 臂

(ii) 使用 1,2,4,5-四(溴甲基)苯和六(溴甲基)苯作为引发剂合成 4-和 6-臂星形 PMA 和 PMMA

正如表 14 中所指出的, 通过使用与星形 St 聚合反应相同的技术也能够合成 4 臂和 6 臂 PMA 和 PMMA。然而, 有利的是降低催化剂(例如, CuBr-bipy)的浓度, 要不然会在较低单体转化率下发生凝胶化。

这似乎证实了 ATRP 的自由基过程。另一方面, 也预示着正在生长的聚合物链的致密结构会影响 ATRP 的“活性”过程, 因为在同样浓度的引发体系下, MA 和 MMA 的 ATRP 代表了相当容易控制的方法, 当使用官能化引发剂时。

表 14: 在 110 °C 下, 使用 $C_6H_2(CH_2-Br)_4$ 和 $C_6(CH_2-Br)_6$ 作为引发剂的 4-和 6-臂 PMA 和 PMMA 的合成

R-Br/ CuBr/bpy	聚合物	时间, 小时	产 率, %	Mn , 计算	Mn , SEC	Mn/ Mw
1/2/6	$C_6(PMA)_6$	5	95	9500	10500	1.55
"	"	4	90	9000	9700	1.65
"	$C_6(PMMA)_6$	4.5	92	9100	12000	1.75
"	$C_6H_2(PMA)_4$	25	凝胶	2000 0	--	--
"	$C_6H_2(PMA)_4$	25	凝胶	4000 0	--	--
1/1/3	"	18	95	9500	6750	1.23
"	$C_6H_2(PMMA)_4$	20	0.90	9000	9240	1.72
"	"	20	0.91	1820 0	17500	1.49

a: 在 110 °C 下的聚合反应

实施例 32: 接枝技术

通过使用 PCMS 作为 ATRP 引发剂已经成功地合成了良好限定的梳形 PSt。表 15 给出了最终聚合物的 SEC 结果。MWD 是较窄的。

表 15: 使用 PCMS(DP_n=11)作为引发剂^a的接枝共聚物的合成

单体	时间, 小时	产率, %	Mn, SEC	Mw/Mn
St ^b	18	95	18500	1.40
" ^b	"	90	38500	1.35
" ^b	"	85	80500	1.54
BA	15	95	18400	1.60
MMA	15	95	37700	1.74
BA ^c	22	90	24000	1.46

MMA ^c	22	90	46500	1.47
" ^c	22	85	51100	1.44

a: 在本体中于 130 °C 下的聚合反应。

b: 取自实施例 27。

c: 在 50% 乙酸乙酯溶液中的聚合反应。

与 4 臂和 6 臂聚合物类似地, 关键问题是是否 PCMS 中所有的氯原子参与了 ATRP。

PCMS 和 PSt-d₈-g-PCMS 的 ¹H NMR 光谱的对比显示, 与 PCMS 中的 CH₂Cl 对应的在约 5ppm 处的共振完全消失, 预示着形成了纯 PSt 梳形共聚物。

实施例 33: 其中 B=丙烯酸 2-乙基己基酯的 ABA 嵌段共聚物的合成

(a) 中心 B 嵌段(α,ω -二溴聚(丙烯酸 2-乙基己基酯))的合成

向 50ml 圆底烧瓶中加入 CuBr(0.032g), dTBipy(0.129g)和 α,α' -二溴对-二甲苯(0.058g)。烧瓶然后用橡胶隔片密封。通过抽真空和用氩气回充来使烧瓶脱气。然后经注射器加入已脱气和除去抑制剂的外消旋丙烯酸 2-乙基己基酯(10.0ml)。也由注射器加入脱气二苯基醚(10.0ml)。反应被加热至 100 °C 并被搅拌 24 小时。由 ¹H NMR 测得的转化率 >90%。Mn = 40,500; Mw/Mn = 1.35。

(b) A = 甲基丙烯酸甲酯

由注射器向在实施例 33(a)中获得的、含有聚(丙烯酸 2-乙基己基酯)的反应混合物中加入甲基丙烯酸甲酯(4.53ml)。反应在 100 °C 下搅拌 8 小时。MMA 的转化率 >90%。Mn(总体) = 58,000; Mw/Mn = 1.45。

(c) A = 丙烯腈

重复实施例 33(a)的实验。由注射器向含有聚(丙烯酸 2-乙基己基酯)(Mn = 40,500; Mw/Mn = 1.35)的反应混合物中加入丙烯腈(5.44ml)。反应在 100 °C 下搅拌 72 小时。丙烯腈的转化率 = 35%。Mn(总体) = 47,200; Mw/Mn = 1.45。

实施例 34: MMA-BA-MMA 嵌段共聚物的合成

α,ω -二溴聚(丙烯酸丁酯)的合成

向 50ml 圆底烧瓶中加入 α,α' -二溴-对-二甲苯(0.0692g), CuBr(0.0376g)和 2,2'-联吡啶(0.1229g), 然后用橡胶隔片密封。对烧瓶抽真空, 然后用氩气回充, 共进行三次。经注射器将预先脱气的丙烯酸丁酯(15.0ml)和苯(15.0ml)加入。反应被加热至 100 °C 保持 48 小时, 在这段时间之后转化率是 86.5%, 由 $^1\text{H NMR}$ 测定。将反应混合物倾入冷甲醇(-78 °C)中以沉淀聚合物。过滤沉淀物。所获得的固体是粘性的、高度粘稠的油。 $M_n = 49,000$, $M_w/M_n = 1.39$ 。

聚(MMA-BA-MMA)的合成

在圆底烧瓶中, 加入 α,ω -二溴聚(丙烯酸丁酯)(2.0g), CuBr(0.0059g), 2,2'-联吡啶(0.0192g)和二甲氧基苯(2.0g)。烧瓶用橡胶隔片密封, 并按照以上关于 α,ω -二溴聚(丙烯酸丁酯)的合成所描述的那样, 在氩气气氛下放置。经注射器将脱气甲基丙烯酸甲酯(0.73ml)加入。反应被加热至 100 °C 保持 5.25 小时。由 $^1\text{H NMR}$ 测得的转化率是 88.8%。将反应混合物倾入甲醇中以沉淀聚合物。所获得的固体是无色的和橡胶状的。 $M_n = 75,400$, $M_w/M_n = 1.34$ 。

实施例 35: 聚(对-叔丁基苯乙烯)的合成

向 100ml 圆底烧瓶中加入二甲氧基苯(25.0g), CuCl(0.2417g)和 2,2'-联吡啶(1.170g), 并用橡胶隔片密封。对烧瓶抽真空, 然后用氩气回充, 共三次。经注射器加入已脱气的叔丁基苯乙烯(28.6ml)和 1-苯基乙基氯(0.33ml)。然后将反应加热至 130 °C 保持 8.5 小时。反应混合物被沉淀在甲醇中, 过滤并加以干燥。 $M_n = 5531$ 。 $M_w/M_n = 1.22$ 。

显然, 在上述教导的基础上对本发明作许多改进和变化是可能的。因此应该理解的是在所附权利要求的范围内, 本发明能够在业已描述的内容之外得以实施。

由 ATRP 得到的良好限定的 (共) 聚合物
 $DP_n = \Delta[M] / [I]_0$; $1,000 < M_n < 200,000$; $1.04 < M_w / M_n < 1.5$

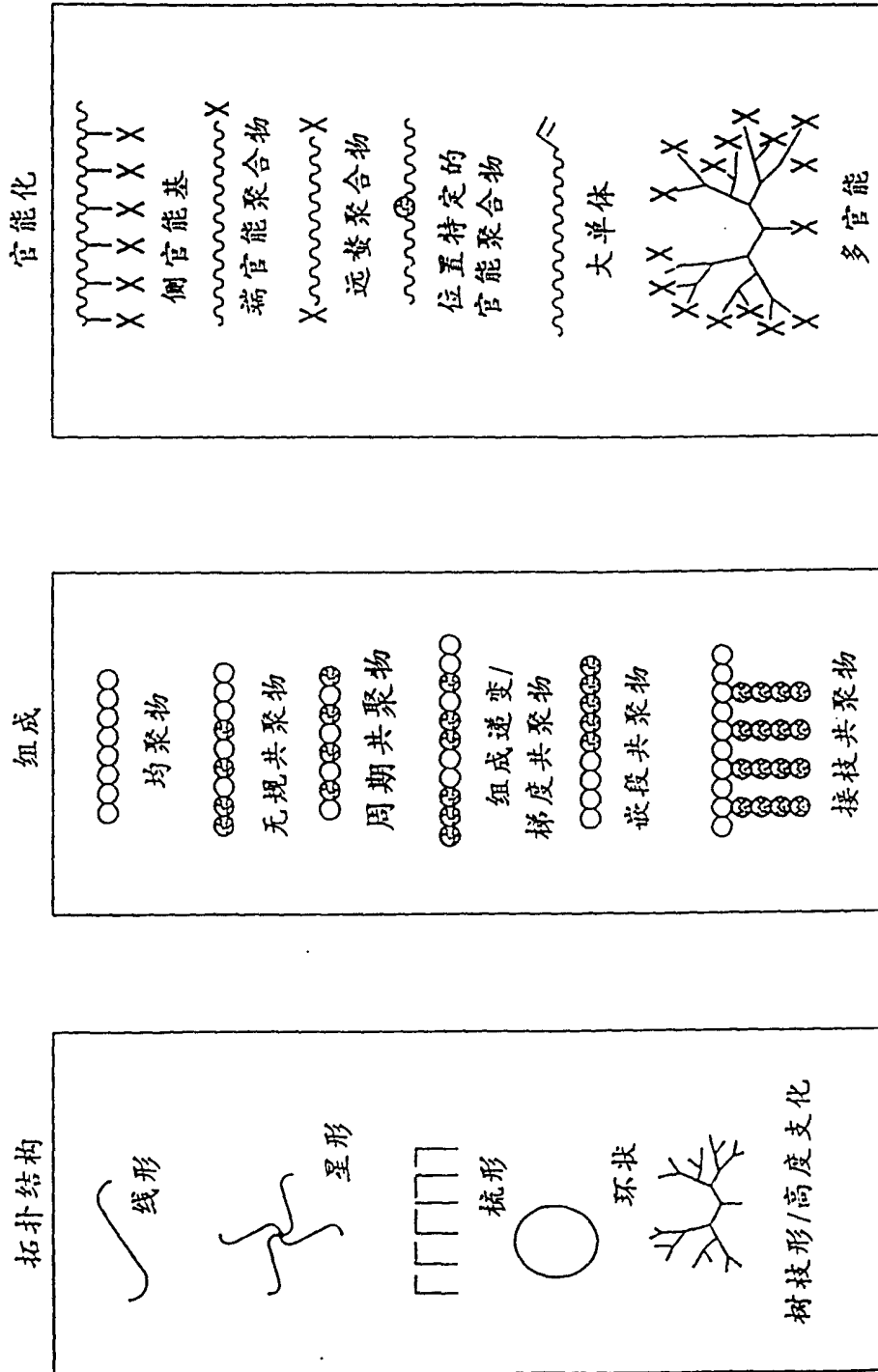
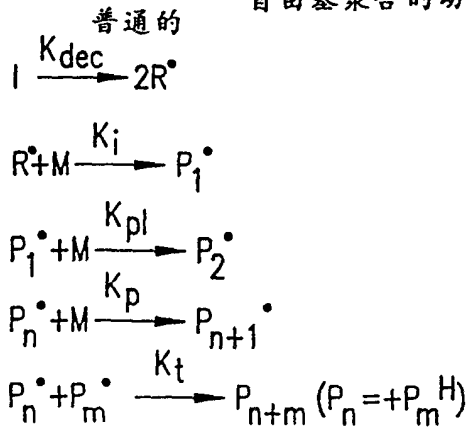
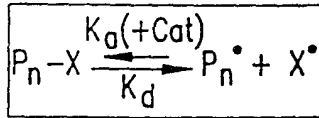
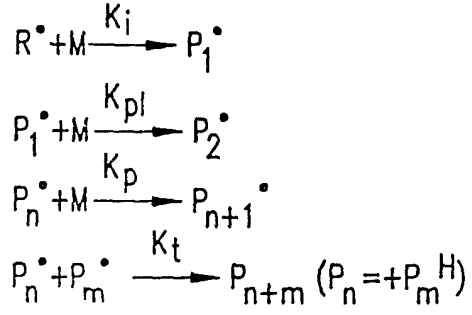
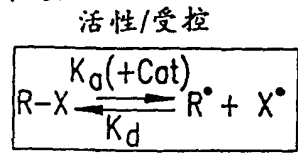


图 1

自由基聚合的动力学和机理



I: RO-OR, RN=NR
 T=80±20°C
 $K_{dec} \approx 10^{-5} s^{-1}$
 $K_p \approx 10^3 \pm 1 M^{-1} s^{-1}$
 $K_t \approx 10^7 \pm 1 M^{-1} s^{-1}$



R-X: P₁-ONR₂, P₁-Co^{III}L_x
P₁-X+Cu^IL_x
 T=120±20°C
 $K_a \approx 10^{0 \pm 2} s^{-1} (M^{-1})$
 $K_d \approx 10^{8 \pm 1} M^{-1} s^{-1}; K \approx 10^{-8 \pm 1} (M)$
 $K_p \approx 10^{4 \pm 1} M^{-1} s^{-1}$
 $K_t \approx 10^{7 \pm 1} M^{-1} s^{-1}$

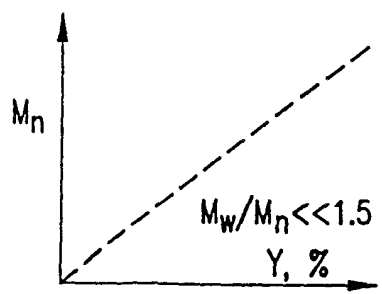
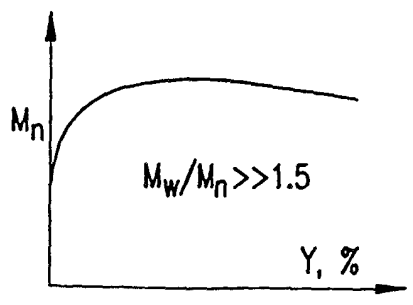


图 2

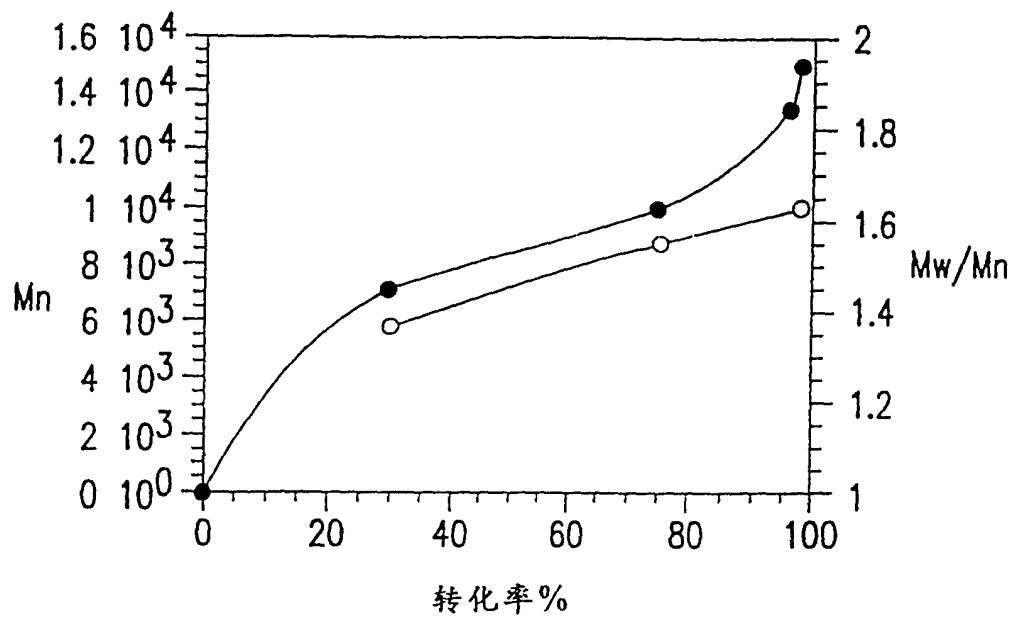


图 3A

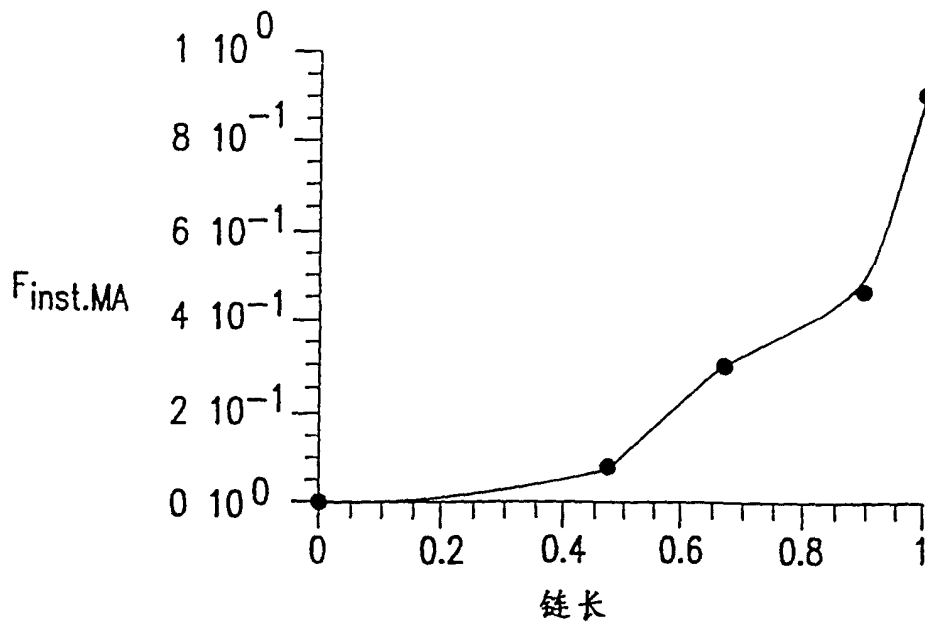


图 3B

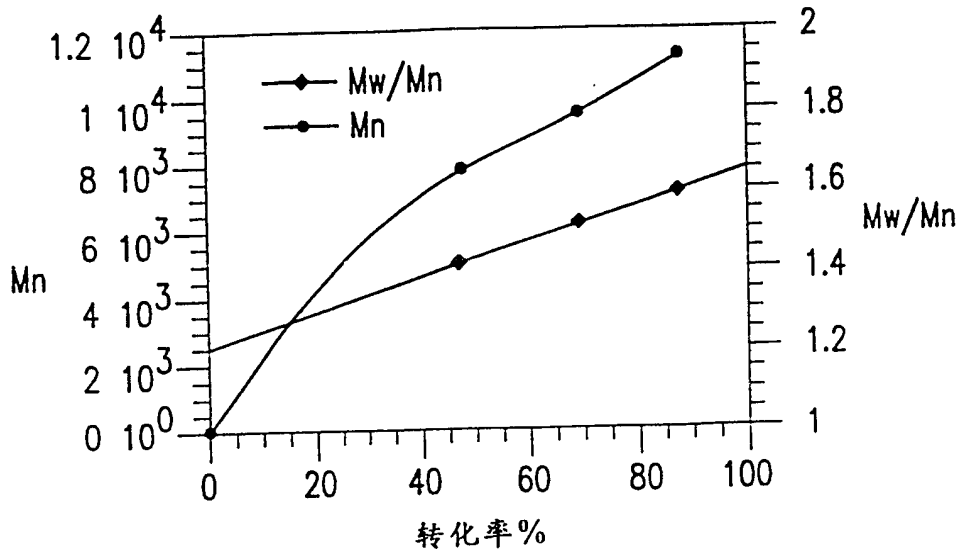


图 4A

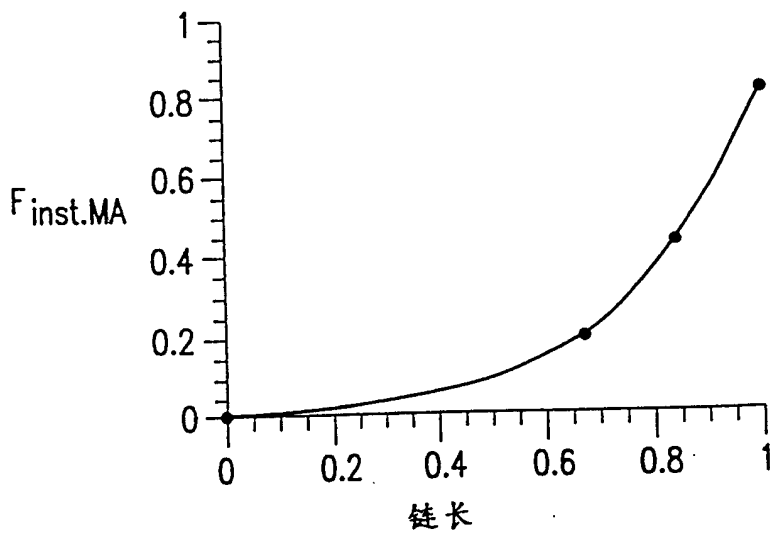


图 4B

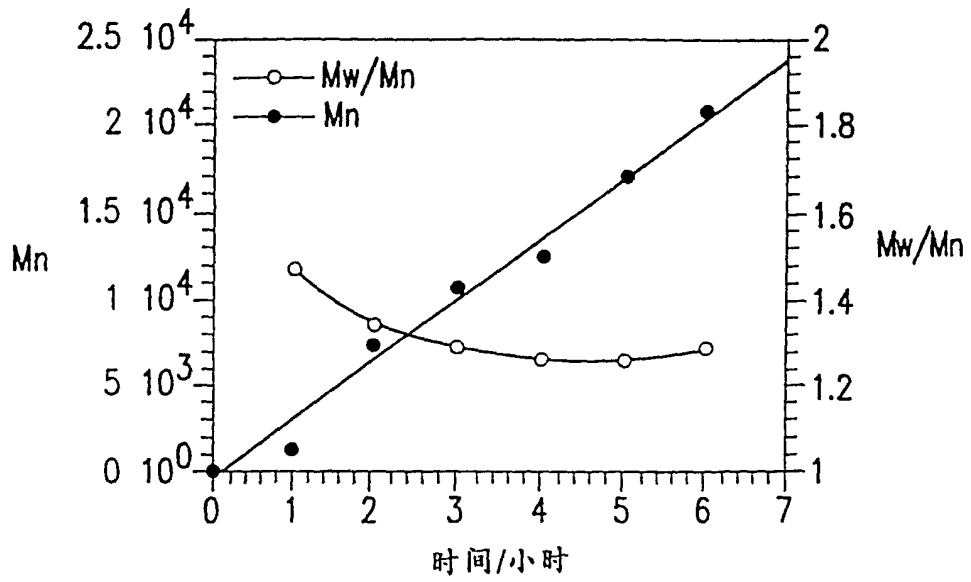


图 5A

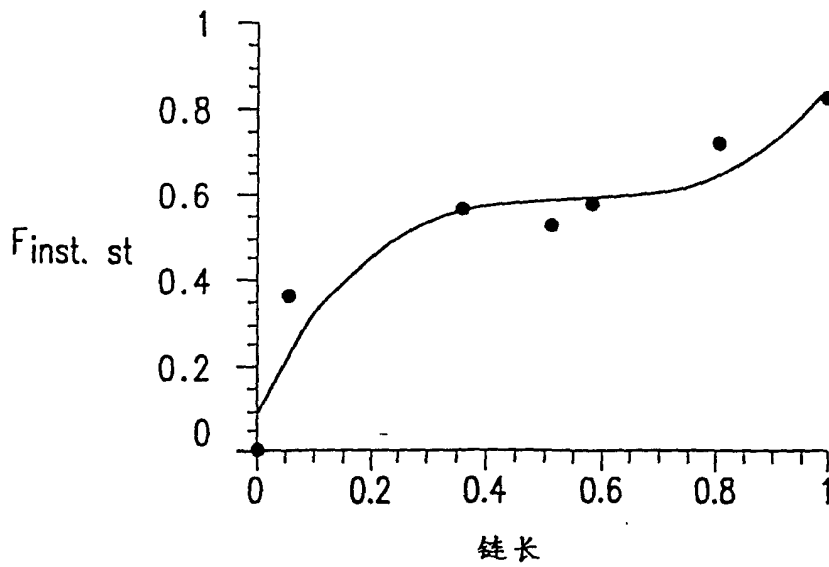


图 5B

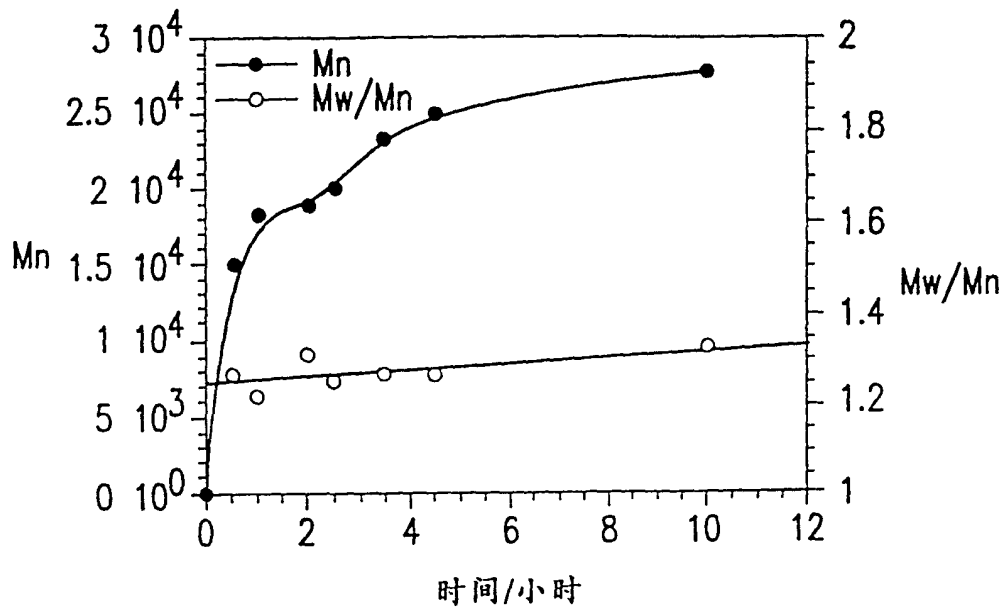


图 6A

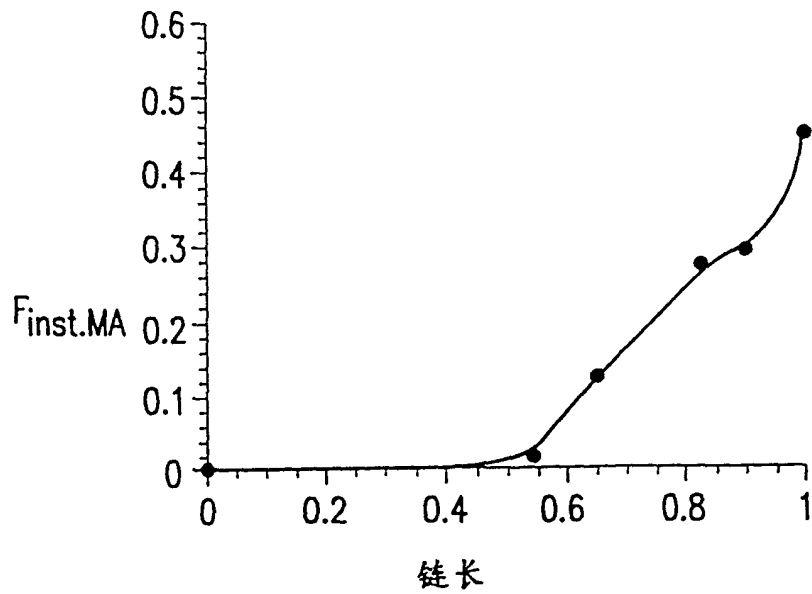


图 6B

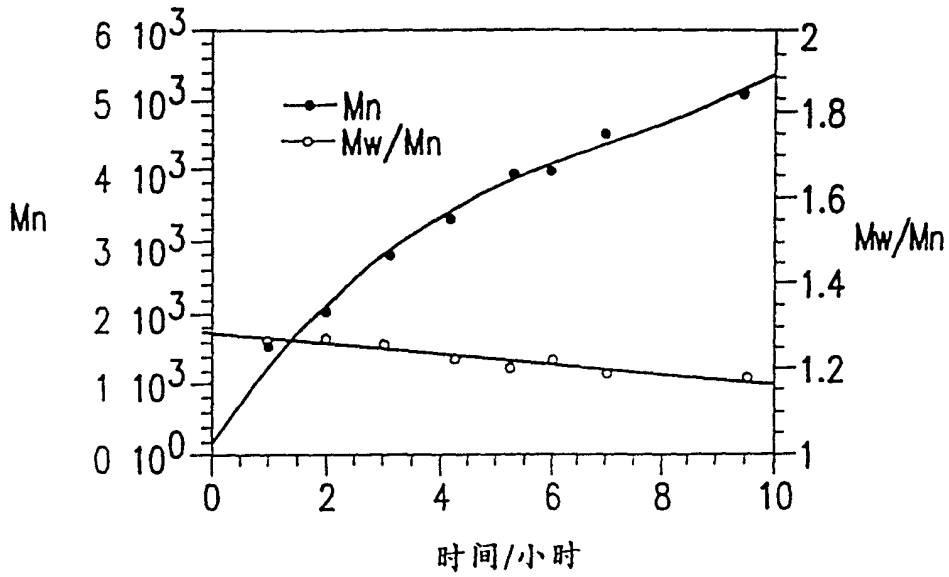


图 7A

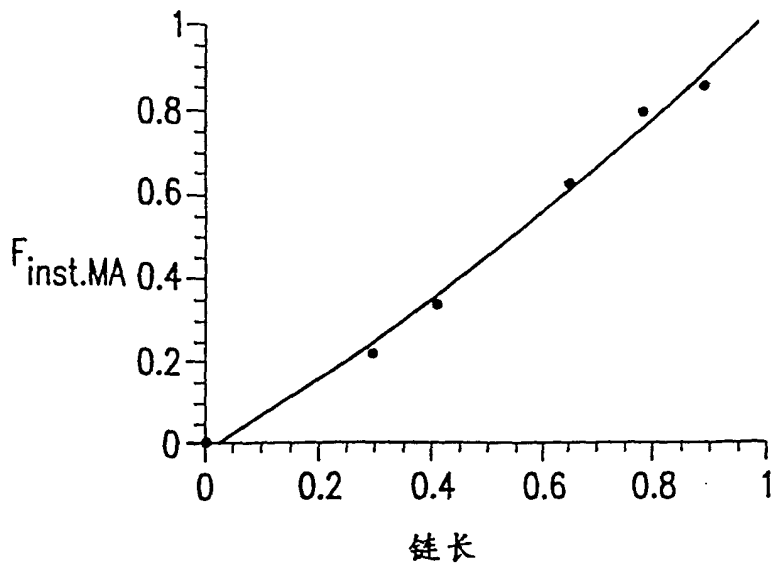


图 7B

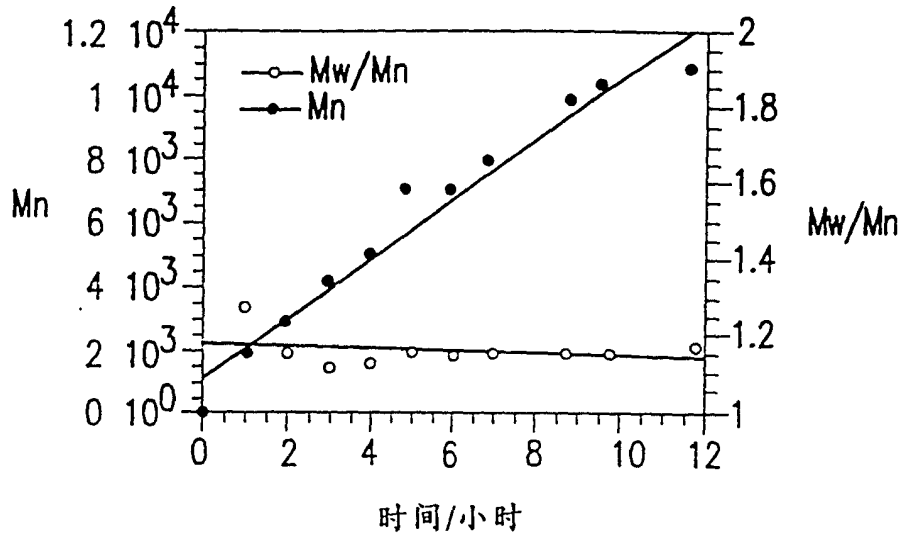


图 8A

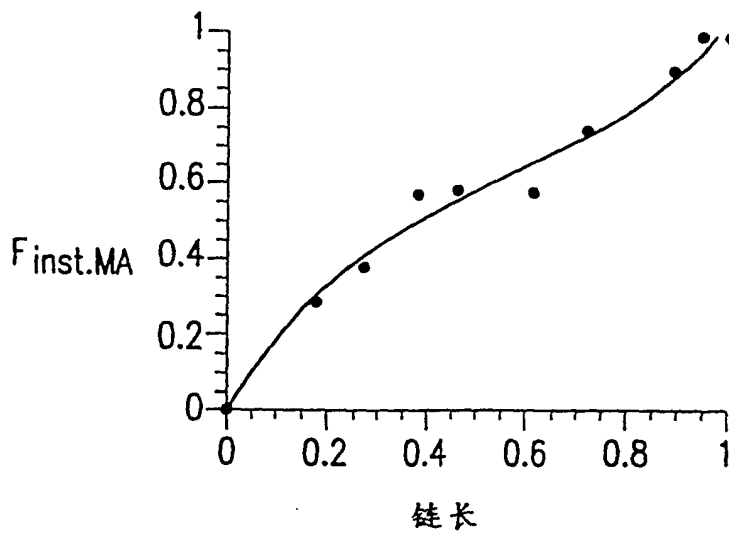


图 8B

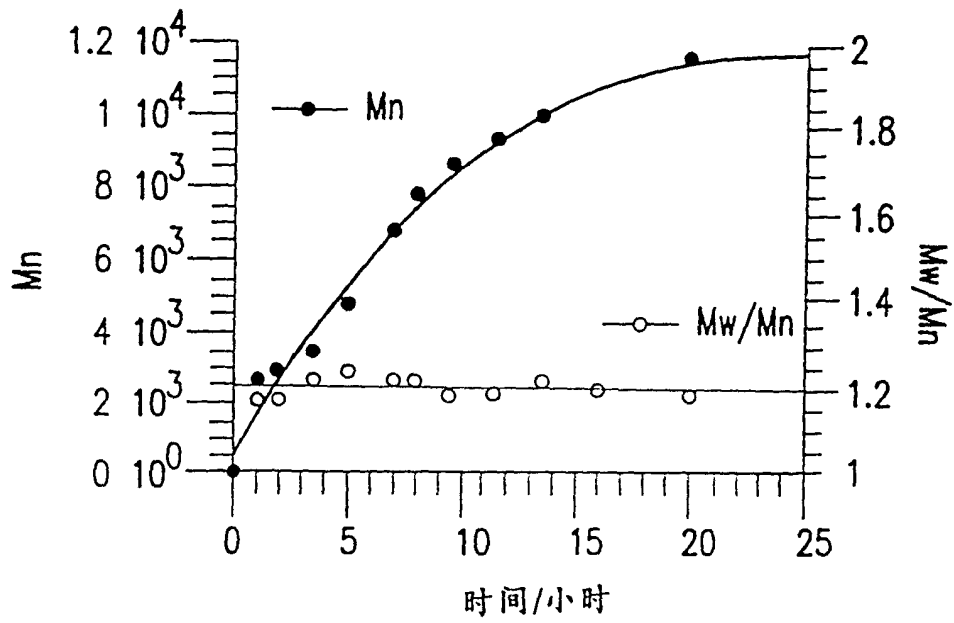


图 9A

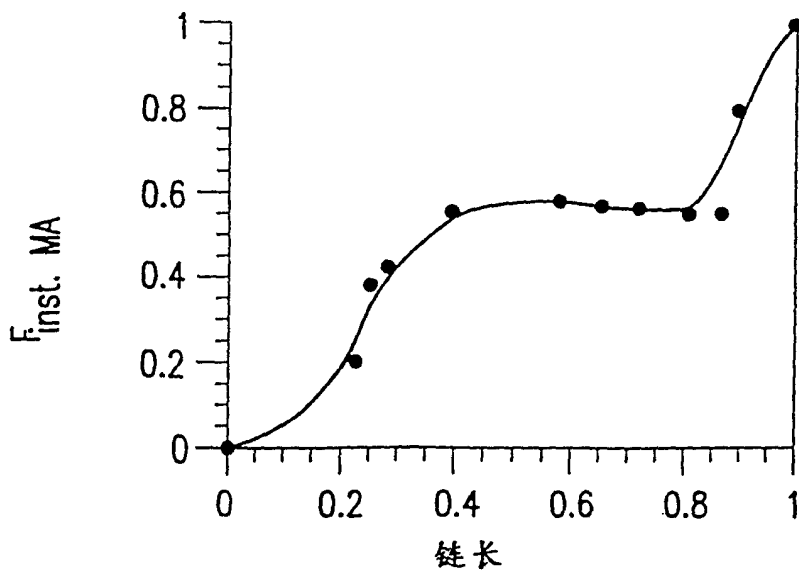


图 9B