(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112154161 B
(45)授权公告日 2023.08.01

(21)申请号 201980031287.5

(22)申请日 2019.05.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112154161 A

(43)申请公布日 2020.12.29

(30)优先权数据
102018000005186 2018.05.09 IT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.11.09

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2019/053763 2019.05.08

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/215626 EN 2019.11.14

(73)专利权人 维尔萨利斯股份公司
地址 意大利米兰

(72)发明人 佛朗哥·盖尔菲 安吉洛·费兰多 阿尔多·隆戈 米尔科·布法尼

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务所(普通合伙) 11201
专利代理师 宋融冰

(51)Int.Cl.
C08F 12/08(2006.01)
C08F 2/06(2006.01)
C08F 2/38(2006.01)

(56)对比文件
CN 1186079 A,1998.07.01
CN 1203927 A,1999.01.06
US 2015087795 A1,2015.03.26
CN 1456577 A,2003.11.19
JP 2010095591 A,2010.04.30
CN 104961133 A,2015.10.07
CN 101555306 A,2009.10.14
WO 9840415 A1,1998.09.17
Wei Tang等.Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants.《JACS》.2008,第130卷(第32期),
Niccolò Braidi等.Unusual Cross-Linked Polystyrene by Copper-Catalyzed ARGET ATRP Using a Bifunctional Initiator and No Cross-Linking Agent.《Macromolecular Research》.2021,第29卷(第4期),
Gregory T. Roman等.High efficiency micellar electrokinetic chromatography of hydrophobic analytes on poly (dimethylsiloxane) microchips.《Analyst》.2005,第131卷(第2期),

审查员 王琦

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

用于合成具有可控结构的乙烯基芳香族聚合物的聚合方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于合成乙烯基芳香族聚合物的聚合方法,其中控制链中单体的顺序以及具有反应性或不同极性官能团的线形、支化可溶性或交联不溶性结构。所述方法包括以下步骤:通过原子转移自由基聚合(ATRP)反应使用通过电子转移再生的活化剂(ARGET)聚合乙烯基芳香族单体,该反应是在含有卤化铜和多齿胺配体的络合物催化剂的存在下在惰性气体气氛中在25℃至110℃之间的温度下进行的,向反应中进料具有两个偕卤素的有机引发剂、碱金属碳酸(氢)盐、脂肪族醇和相同脂肪族醇的乙酸酯的溶剂对以及可能的抗坏血酸,前提是不使用具有三个或更多个活性卤素的引发剂或多乙烯基单体或引发型单体。

CN 112154161 B

1.一种用于合成乙烯基芳香族聚合物的聚合方法,其中控制链中单体的顺序以及具有反应性或不同极性官能团的线形、支化可溶性或交联不溶性结构;所述方法包括以下步骤:通过原子转移自由基聚合(ATRP)反应使用通过电子转移再生的活化剂(ARGET)聚合乙烯基芳香族单体,所述原子转移自由基聚合反应是在含有卤化铜和多齿胺配体的络合物催化剂的存在下在惰性气体气氛中在25℃至110℃之间的温度下进行的,向所述原子转移自由基聚合反应中进料具有两个偕卤素的有机引发剂、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐、脂肪族醇和相同脂肪族醇的乙酸酯的溶剂对,前提是不使用具有三个或更多个活性卤素的引发剂或多乙烯基单体或引发型单体;

其中所述乙烯基芳香族单体具有通式(I):



(I)

其中R为氢或甲基基团,n为零或1至3的整数,Y为选自氯或溴的卤素,或Y为具有1至3个碳原子的烷基基团或烷氧基基团;

所述多齿胺配体选自三[(2-吡啶基)甲基]胺。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述乙烯基芳香族单体选自苯乙烯、α-甲基-苯乙烯、乙烯基甲苯异构体、乙基苯乙烯异构体、丙基苯乙烯异构体、氯苯乙烯异构体、溴苯乙烯异构体、甲氧基苯乙烯异构体及其混合物。

3.根据权利要求2所述的方法,其中所述乙烯基芳香族单体选自苯乙烯以及苯乙烯与α-甲基-苯乙烯的混合物。

4.根据权利要求1所述的方法,其中所述具有两个偕卤素的有机引发剂具有式X_2-C-(R1)R2,其中X是选自F、Cl、Br或I的卤素;在R2为芳香族基团的情况下,则R1为H,在R2是由羧基基团与包含1至30个碳原子的直链或支链烷基组成的烷基酯的情况下,则R1是具有1至20个碳原子的具有直链或支链结构的脂肪族烷基基团。

5.根据权利要求4所述的方法,其中X选自氯和溴。

6.根据权利要求1所述的方法,其中所述具有两个偕卤素的有机引发剂选自亚苄基二卤化物、2,2-二氯丁酸甲酯、2,2-二氯丙酸乙酯。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所述具有两个偕卤素的有机引发剂是2,2-二氯丙酸乙酯和亚苄基二氯。

8.根据权利要求1所述的方法,其中所述脂肪族醇选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、叔丁醇。

9.根据权利要求1所述的方法,其中所述脂肪族醇的乙酸酯选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯或乙酸叔丁酯。

10.根据权利要求1所述的方法，其中所述溶剂对选自乙酸乙酯和乙醇、乙酸甲酯和甲醇、乙酸异丙酯和异丙醇、乙酸叔丁酯和叔丁醇。

11.根据权利要求1所述的方法，其中相对于引发剂分子的摩尔浓度，所述卤化铜的浓度在1/5至1/20之间。

12.根据权利要求1所述的方法，其中多齿胺配体分子相对于铜原子或卤化铜摩尔量的摩尔比在1/1和2/1之间变化。

13.根据权利要求1所述的方法，其中所述卤化铜中的卤素选自氯或溴。

14.根据权利要求1所述的方法，其中所述碱金属碳酸盐或所述碱金属碳酸氢盐的碱金属选自Li、Na、K、Rb、Cs。

15.根据权利要求10所述的方法，其中所述溶剂对为乙酸乙酯和乙醇，在聚合反应的开始或过程中，加入还原化合物，所述还原化合物选自抗坏血酸、抗坏血酸的碱金属盐、有机锡化合物、抗坏血酸的酯类、醛类或酚类。

16.根据权利要求15所述的方法，其中所述还原化合物选自生育酚、叔丁基邻苯二酚和2-乙基己酸锡(II)。

17.根据权利要求15或16所述的方法，其中所述还原化合物的摩尔量低于所述碱金属碳酸盐或所述碱金属碳酸氢盐的摩尔量。

用于合成具有可控结构的乙烯基芳香族聚合物的聚合方法

[0001] 描述

[0002] 本发明涉及一种用于合成乙烯基芳香族聚合物的方法,其中可以控制链中单体的顺序以及具有反应性或不同极性官能团的线形、支化可溶性或交联不溶性结构。

[0003] 这样生产的聚合物可以原样使用或可以用于生产嵌段聚合物,无需使用可以产生三个或更多个聚合物链的多官能引发剂,无需使用用于获得支化聚合物结构的多乙烯基单体或引发剂型单体(inimer),由于使用了低浓度的络合物催化剂和较低的组分成本,控制了成本。

[0004] 该方法使用乙烯基芳香族单体的使用通过电子转移再生的活化剂(ARGET)的原子转移自由基聚合(ATRP)反应,在本文中表示为ARGET-ATRP。

[0005] 所述方法可以应用于合成原样使用的线形、支化、嵌段和官能化的乙烯基芳香族聚合物。所述方法可以进一步应用于制备包含乙烯基芳香族聚合物和其他不相容聚合物的相容性聚合物组合物,用于制备具有反应性、粘性、阻燃、抗静电或杀菌功能的乙烯基芳香族化合物。

[0006] 具有交联结构的聚合物是指不溶性聚合物,即使在链之间未发现共价化学键,其也最多与单体或与合适的溶剂溶胀。以相同的方式,具有支化结构的聚合物是可溶性聚合物,即使在链之间的支化点上未发现共价化学键,其显示出大于2的通过重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比提供的表示为Mw/Mn的多分散性,以及相对于通过折射率检测测定的Mw增大20%的通过粘度检测或多角度激光散射(MALLS)测定的Mw。具有直链的聚合物为以下聚合物,其中由粘度检测或多角度激光散射(MALLS)测定的Mw约等于比由折射率检测测定的Mw大20%的最大值。

[0007] 在本专利申请中,术语(甲基)丙烯酸类是指丙烯酸类或甲基丙烯酸类化合物;术语碳酸(氢)盐是指碳酸盐或碳酸氢盐化合物。

[0008] 在本专利申请中,即使没有特别规定,本文中包括的所有操作条件也必须视为优选条件。

[0009] 为了本文的目的,术语“包括”或“包含”也包括术语“由……组成”或“基本上由……组成”。

[0010] 为了本文的目的,除非另有说明,否则区间的定义始终包括极端值。

现有技术

[0011] US 7,893,174描述了使用通过电子转移再生的活化剂(ARGET)的原子转移自由基聚合(ATRP)。

[0012] 特别地,其描述了一种聚合方法,其中可以在还原剂和聚合手段的存在下聚合可共聚单体,聚合手段最初包括具有至少一种过渡金属的催化剂和自由基引发剂,其中过渡金属与自由基引发剂之间的摩尔比小于0.05直至0.01。

[0013] 该催化剂还包括多齿胺配体以及过渡金属。还原剂必须适合于还原催化剂的金属,以使其在从引发剂或者从处于休眠形式的自由基链中可逆地提取卤素并通过添加单体

形成能够增长的自由基过程中具有活性。还原剂可以是无机的或有机的，例如抗坏血酸、亚锡化合物、还原糖、硫醇类、醇类。ARGET-ATRP反应可以在溶剂和碱的存在下进行。相对于催化剂金属过量的多齿胺配体增加了反应速度。在不存在还原剂的情况下，为了获得线形聚合物，可以使用单和二卤代引发剂，并且为了生产支化聚合物，可以使用三和多卤代引发剂、多乙烯基共聚单体和引发型单体。在使用乙烯基芳香族单体如苯乙烯的实例中，反应在110℃的温度下进行。

[0014] US 8,933,183描述了一种使用铜基络合物催化剂的ARGET-ATRP方法，该方法应用于衍生自(甲基)丙烯酸的单体。所述催化剂包含按重量计5ppm至30ppm的铜原子，和摩尔量小于或等于7mmol％的多齿胺作为配体，其中相对于铜原子的总含量，所述胺以小于或等于150摩尔％的摩尔量存在。

[0015] 反应物体系进一步包含至少一种还原剂和至少一种碱。还原剂包括醇类、醛类、酚类和有机酸类，诸如抗坏血酸和抗坏血酸的盐和酯。碱是单胺或多胺有机化合物或锂、钠和钙的无机化合物，包括甲醇钠、乙醇钾、氢氧化物、碳酸盐类、碳酸氢盐类、磷酸盐类，乙酸盐类，草酸盐类，抗坏血酸盐类。如果将抗坏血酸用作还原剂，则可以在适合于溶解抗坏血酸的溶剂(诸如包括甲醇、乙醇、丙醇、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮的有机混合物或水性混合物)中进行用于(甲基)丙烯酸类单体的受控聚合的ARGET-ATRP方法。

[0016] 所得的(甲基)丙烯酸类聚合物具有在1.1至1.8范围内的分子量分布。

[0017] ATRP合成方法适用于生产具有可控、线形、支化结构、具有反应性官能团的聚合物。聚合反应的控制由非活性(休眠)形式和活性(活泼)形式的聚合物链之间的平衡来调节，而平衡又取决于与多齿胺配体一起使用的催化体系的氧化还原平衡。所述配体基于单体和存在于反应体系中的卤素来选择，如Journal of The American Chemical Society (2008 130(32)10702-10713)中所述。选择引发剂，以使其比非活性形式的聚合物链更具反应性，从而促进聚合物链在其增长方面的引发。在使用ATRP方法进行的合成中，乙烯基芳香族单体的反应性低于(甲基)丙烯酸类单体的反应性，并且在将反应平衡从休眠形式转变为活性形式时需要更高的温度或更有效的配体。对于乙烯基芳香族单体，其中超过80％的自由基链终止是通过偶联进行的，使用双官能引发剂(即，每个分子具有两个卤素)，即使在通过偶联两个处于活性形式的自由基链而终止的情况下，也允许保持对反应的控制，因为尽管所产生的链的长度由两个反应链的总和提供，但其保持了两个卤代端基。不能通过改变反应物的温度或浓度来改变线形或支化结构，而只能通过插入或不插入具有至少三个官能团的多官能引发剂，或每个分子具有至少两个乙烯基基团的多乙烯基单体或具有卤素基团的乙烯基单体，具有卤素基团的乙烯基单体既可以充当聚合物链增长中的单体，又可以充当新链的引发剂(也称为引发剂型单体)。

[0018] 迄今为止已知的ARGET-ATRP通过减少多达超过二十倍于进行反应所必需的含过渡金属或多齿胺配体的催化剂量，而不改变可以相对于ATRP方法获得的聚合物结构的多样性，从而使ATRP方法更便宜。

发明内容

[0019] 申请人发现了一种用于合成乙烯基芳香族聚合物的方法，其中可以控制链中单体

的顺序以及具有反应性官能团或不同极性的线形、支化可溶性或交联不溶性结构，该方法使用乙烯基芳香族单体的使用通过电子转移再生的活化剂(ARGET)的原子转移自由基聚合(ATRP)反应，在本文中表示为ARGET-ATRP。

[0020] 无需添加支化或交联物质、具有至少三个官能团的多官能引发剂、可以提供支化聚合物结构的多乙烯基单体或引发型单体，而只需调节反应温度和/或反应混合物中组分(特别是反应物和溶剂对)的相对量，即可获得生产的聚合物的结构(线形、支化或交联)。

[0021] 以这种方式，对于反应物体系的所有相同组分，在100℃下可获得线形聚合物，而在70℃下可获得交联聚合物。

[0022] 因此，本发明的主题是一种用于合成乙烯基芳香族聚合物的聚合方法，其中控制链中单体的顺序以及具有反应性或不同极性官能团的线形、支化可溶性或交联不溶性结构；所述方法包括以下步骤：通过原子转移自由基聚合(ATRP)反应使用通过电子转移再生的活化剂(ARGET)，聚合乙烯基芳香族单体，该反应是在含有卤化铜(cupric halide)和多齿胺配体的络合物催化剂的存在下在惰性气体气氛中在25℃至110℃之间的温度下进行的，向反应中进料具有两个偕卤素的有机引发剂、碱金属碳酸(氢)盐、脂肪族醇和相同脂肪族醇的乙酸酯的溶剂对以及可能的抗坏血酸，前提是不使用具有三个或更多个活性卤素的引发剂或多乙烯基单体或引发型单体。

[0023] 根据本专利申请的方法的优点在于可以生产乙烯基芳香族聚合物，其中可以控制链中单体的顺序以及具有反应性官能团或不同极性的线形、支化可溶性或交联不溶性结构，其可以用于生产嵌段聚合物，而无需使用具有3个或更多个官能团的多官能引发剂或用于获得支化聚合物结构的多乙烯基单体和引发型单体，由于低络合物催化剂浓度和其他必要组分的低成本，控制了成本。

[0024] 该方法允许通过改变反应混合物的温度和组成以多种方式控制乙烯基芳香族聚合物的结构，而无需引入昂贵的反应物。

[0025] 详述

[0026] 现在详细描述根据本专利申请的方法。

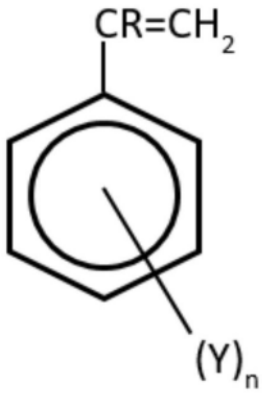
[0027] 乙烯基芳香族单体经历使用通过电子转移再生的活化剂(ARGET)的原子转移自由基聚合(ATRP)反应。反应在惰性气体气氛中在25℃至110℃之间的温度下进行。向反应中进料具有两个偕卤素的有机引发剂、碱金属碳酸(氢)盐、脂肪族醇和相同脂肪族醇的乙酸酯的溶剂对以及可能的抗坏血酸，前提是不使用具有三个或更多个活性卤素的引发剂或多乙烯基单体或引发型单体。

[0028] 通过这样的方法，生产了乙烯基芳香族聚合物，其中通过控制形成反应混合物的化合物的温度和浓度来获得链中的单体顺序和具有反应性官能团或不同极性的线形、支化可溶性或交联不溶性结构。

[0029] 如果反应混合物包含至少一种乙烯基芳香族单体、至少一种具有两个偕卤素的有机引发剂、至少一种包含卤化铜和多齿胺配体的催化剂、碱金属碳酸(氢)盐以及脂肪族醇和相同脂肪族醇的乙酸酯的溶剂对，则根据本发明的方法，通过ARGET-ATRP合成具有线形结构的乙烯基芳香族聚合物。该反应可以在惰性气体气氛中，优选在70℃至110℃之间，更优选在80℃至110℃之间，甚至更优选在90℃至110℃之间，甚至更优选在90℃至100℃之间的温度下进行。

[0030] 如果在反应混合物中，以及列出的用于合成具有线形结构的乙烯基芳香族聚合物的组分中，抗坏血酸在小于或等于100℃的温度下存在，则可以获得(可溶性)支化的聚合物结构，并且如果抗坏血酸在60℃至70℃之间的温度下存在，如果溶剂对由乙酸乙酯和乙醇构成，则可以获得(不溶性)交联的聚合物结构。尽管在列出的用于形成支化或交联聚合物的反应混合物的所有其他组分的存在下，使用仅含一个卤素而不是两个偕卤素的有机引发剂，在25℃至110℃之间的温度下，仅获得具有线形结构的聚合物。如果不存在碱金属碳酸(氢)盐，则即使在列出的用于形成线形、支化或交联聚合物的反应混合物的所有其他组分的存在下，在25℃至110℃之间的温度下，聚合也不会发生。

[0031] 可以用于根据本专利申请的方法中的乙烯基芳香族单体具有通式(I)：

[0032] 

(I)

[0033] 其中R为氢或甲基基团，n为零或1至3的整数，Y为选自氯或溴的卤素，或Y为具有1至3个碳原子的烷基基团或烷氧基基团。

[0034] 具有式(I)的优选的乙烯基芳香族单体选自苯乙烯、α-甲基-苯乙烯、乙烯基甲苯异构体、乙基苯乙烯异构体、丙基苯乙烯异构体、氯苯乙烯异构体、溴苯乙烯异构体、甲氧基苯乙烯异构体、乙酰氧基苯乙烯异构体及其混合物。更优选地，所述乙烯基芳香族单体可以选自苯乙烯以及苯乙烯与α-甲基-苯乙烯的混合物。

[0035] 可以在本专利申请中描述和要求保护的方法中使用的具有两个偕卤素的引发剂具有式X_2-C-(R1)R2，其中X是选自F、Cl、Br或I的卤素；在R2为芳香族基团，优选选自苯基或取代的苯基的情况下，则R1为H，或者如果R2是包含羧基基团和具有1至30个碳原子，优选1至20个碳原子，更优选1至10个碳原子的直链或支链烷基的烷基酯，则R1是具有1至20个碳原子，优选2至15个碳原子，更优选2至10个碳原子的具有直链或支链结构的脂肪族烷基基团。

[0036] X优选地选自氯和溴，当使用质子溶剂时，该质子溶剂具有不稳定的氢原子，该氢原子可以作为H^+离子产生，甚至更优选地X是氯，其是更合适的；可以使用的质子溶剂可以选自醇类、二醇类、多元醇类、氟代醇类或羧酸类；更优选为甲醇和乙醇。

[0037] 质子溶剂描述于Journal of Polymer Science，Part A:Polymer Chemistry，2014，52(15)，第2175至2184页。

[0038] 具有两个偕卤素(二卤代)(在同一碳原子上)的引发剂可确保更大的活性，因为它们在自由基链通过在它们具有活性的相中偶联而普遍终止的情况下，诸如在乙烯基芳香族聚合物的情况下，还允许卤素官能团保持为链末端。为有效起见，二卤代引发剂必须具有反应性大于或等于以非活性形式增长的乙烯基芳香族链的相同末端卤素的两个卤素。如果引

发剂的两个卤素之一相对于具有末端卤素的乙烯基芳香族链在初始形式上更稳定，则聚合物链将继续增长，而新链不会引发。非孪位对称双官能引发剂具有相同的反应性，因此，如果一个卤素具有活性，则另一个卤素也具有活性。在所描述和要求保护的方法中使用的孪位双官能引发剂中，第二卤素保持的反应性大于或等于已反应并成为源自其的乙烯基芳香族链端的第一卤素的反应性，因此在完全可控反应的理想情况下，可以确保通过引发剂分子的两个乙烯基芳香族链的双功能和增长，而不会因歧化和转移而终止反应，这意味着去除了链端卤素。优选地，具有两个偕卤素的引发剂选自亚苄基二卤化物(benzal halide，或称为二卤甲基苯)、2-溴-异丁酸乙酯、(二氯甲基)苯、$CuCl_2$、2,2-二氯丁酸甲酯、2-氯异丁酸乙酯、2,2-二氯丙酸乙酯、2,2-二氯丁酸甲酯。优选的引发剂是2,2-二氯丙酸乙酯和亚苄基二氯(benzal chloride，或称为二氯甲基苯)。

[0039] 可以在本专利申请中描述和要求保护的方法中使用的溶剂是包含脂肪族醇的乙酸酯和脂肪族醇本身的混合物。

[0040] 如果醇的存在量大于初始单体的量，但是如果使乙烯基芳香族聚合物不溶，则获得分散聚合。

[0041] 可以用于所描述和要求保护的方法中的脂肪族醇可以选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、叔丁醇。甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇也是朝向催化剂氧化形式的还原性物质。可以用于所描述和要求保护的方法中的脂肪族醇的乙酸酯可选自乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸叔丁酯。

[0042] 脂肪族醇的乙酸酯与脂肪族醇本身之间的优选溶剂混合物选自乙酸乙酯和乙醇、乙酸甲酯和甲醇、乙酸异丙酯和异丙醇、乙酸叔丁酯和叔丁醇。

[0043] 同样由于其高的环境相容性，最优选的溶剂混合物可以是含有乙酸乙酯和乙醇的混合物。

[0044] 在60℃至70℃之间的温度范围内，使用相同体积的单体和溶剂体系，对于大于或等于7/1的乙酸乙酯和乙醇之间的比率，则不会观察到交联，而对于小于或等于3/1的比率，随着乙醇量的增加，交联预先存在。

[0045] 因此观察到，在60℃至70℃之间的温度范围内，当使用比率为1/1至7/1，优选1/1至3/1的乙酸乙酯/乙醇作为溶剂对时，形成交联的不溶性聚合物。

[0046] 当使用与乙酸乙酯/乙醇不同的溶剂对时，在相同温度范围内会形成支化但不是不溶性的聚合物。

[0047] 进一步观察到，随着溶剂和反应混合物的极性增加，反应速度增加。

[0048] 在所描述和要求保护的方法中使用的络合物催化剂包含卤化铜和多齿胺配体。卤化铜的卤素优选与引发剂中存在的卤素相同。相对于对应于铜克原子的卤化铜的摩尔量，多齿胺配体可以以等摩尔量或过量的配体存在，最高至200摩尔%。

[0049] ARGET-ATRP方法的优点是相对于最初存在于反应混合物中的引发剂，需要由铜盐和由配体形成的催化剂的摩尔浓度低得多。

[0050] 在根据本专利申请的方法中，优选使用二卤化铜(copper dihalide)的摩尔浓度相对于引发剂分子的摩尔浓度，在1/5至1/20之间，优选在1/10至1/20之间，更优选在1/15至1/20之间。相对于引发剂分子的摩尔浓度，每升反应混合物中以克原子表示的铜原子浓度小于1/20不能保证对反应的最佳控制，特别是对于相对于初始反应混合物中的乙烯基芳

香族单体，小于1摩尔％的量的引发剂而言。相对于具有两个偕卤素的有机引发剂、乙烯基芳香族单体的溶剂体系、碳酸盐和还原化合物的浓度，催化剂的浓度变化不会改变在相同反应条件下获得的聚合物的结构。如果以相对于引发剂的1/5催化剂获得不溶性聚合物，就不同组分的浓度、温度和反应时间而言，在所有相同的反应条件下也以相对于引发剂的1/20催化剂获得不溶性聚合物。

[0051] 卤化铜中使用的卤素优选与引发剂相同，优选选自氯或溴；最优选为氯。

[0052] 如Journal of The American Chemical Society(2008 130(32)10702-10713)中所述，多齿胺配体基于其结构，允许在以卤素原子为末端的乙烯基芳香族聚合物链的非活性形式与活性自由基形式之间的平衡中调节催化剂的功效。活性更高的配体增加了自由基的浓度并允许获得更大的反应速度，但是由于高浓度的反应性自由基促进了链的增长以及它们的终止和转移至单体，因此降低了对结构的控制。当从多齿胺2,2’-联吡啶(bpy)到五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)，到三[(2-吡啶基)甲基]-胺(TPMA)到5,5,7,12,12,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四碳烷(Me6Cyclam)时，配体从引发剂或从休眠链中提取卤素的活性增加，并且使用相同的引发剂和单体，与氯相比，溴可更容易地提取。相对于铜的分子或摩尔，多齿胺配体的分子或摩尔过量允许反应速度增加，但是由于该组分更昂贵，因此在根据本发明的方法中，使用的多齿胺配体的分子相对于铜原子或卤化铜摩尔量的摩尔比为1/1至2/1，优选为1.5/1，更优选为1/1。

[0053] 优选多齿胺选自2,2’-联吡啶(bpy)、五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)、三[(2-吡啶基)甲基]-胺(TPMA)和5,5,7,12,12,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四碳烷(Me6Cyclam)。

[0054] 在所描述和要求保护的方法中，必须使用碱金属碳酸(氢)盐，否则，不会发生乙烯基芳香族单体的聚合反应。该化合物通常以无水形式使用，以粉末形式分散在反应混合物中，其尺寸小于或等于500微米。优选选自Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba和Ra的碱金属的碳酸(氢)盐；更优选选自钠和钾的碳酸(氢)盐；最优选为钠的碳酸(氢)盐，因为它分布广泛且易于发现。

[0055] 还原化合物可能在聚合反应开始时或聚合反应期间添加到反应混合物中，选自抗坏血酸或抗坏血酸的碱金属盐、有机锡化合物(诸如2-乙基己酸锡)、有机酸类(选自柠檬酸、草酸)、抗坏血酸的盐和酯、有机物质(选自醛类或酚类，诸如叔丁基邻苯二酚(在乙烯基芳香族单体的存储中用作抗氧化剂)、2-乙基己酸锡(II)和生育酚)。在所描述和要求保护的方法中使用的其他还原剂可以是脂肪族醇的乙酸酯和脂肪族醇的溶剂对中的相对于铜(II)原子大量过量存在的醇，以及多齿胺配体。

[0056] 所述还原化合物可以以比所述碳酸(氢)盐低的摩尔量存在，优选每2摩尔碳酸(氢)盐小于或等于1摩尔的还原剂。出乎意料的是，在根据本发明的ARGET-ATRP方法中，在受控量和反应条件下使用抗坏血酸，可获得具有支化可溶性、线形结构的乙烯基芳香族聚合物，并且如果溶剂对包含乙醇，可获得具有交联不溶性结构的乙烯基芳香族聚合物，无需使用三官能或多官能引发剂或二乙烯基单体。

[0057] 在不存在无水碱金属碳酸(氢)盐的情况下，同样在还原剂如抗坏血酸通过醇溶解在反应混合物中的情况下，反应也不会发生。

[0058] 受控聚合反应也可以使用其他还原剂进行，但仅在抗坏血酸的存在下才能观察到

支化可溶性聚合物的形成，如果溶剂对由乙酸乙酯和乙醇构成，则在60℃至70℃的温度范围内会形成不溶性聚合物。

[0059] 在本发明的ARGET-ATRP方法中，包含碱金属碳酸(氢)盐的无机碱对于反应的发生是必不可少的。在没有碱金属碳酸(氢)盐的情况下，同样在其他还原剂以及溶剂体系的醇的存在下，乙烯基芳香族单体的聚合也不会发生。无机碳酸(氢)盐碱的功能是中和反应混合物中存在的任何酸，并转移平衡以利于非常有效地形成活性自由基链。因此，碳酸(氢)盐以获得足够高的反应速度所需的最小量加入，但该量不能使反应不受控制。碳酸(氢)盐不溶于反应混合物中并且在表面上具有活性，因此优选使用平均直径小于或等于500μm，优选小于或等于200μm的碳酸(氢)钠或碳酸(氢)钾。由于其低成本和广泛可得性，优选的碱性盐是碳酸钠。

[0060] 在ARGET-ATRP方法的初始反应混合物中，铜是以氧化形式(II)进料的，因此必须存在至少一种还原剂用于将铜还原为还原形式(I)并形成引发自由基或自由基链的增长。

[0061] 如果还原剂相对于铜(II)原子以较低摩尔量存在于反应混合物中，则该方法称为AGET-ATRP，并且如果还原剂存在的摩尔量大于或等于铜(II)原子的摩尔量，该方法称为ARGET-ATRP。在根据本专利申请的ARGET-ATRP方法中，还原剂可以是脂肪族醇的乙酸酯和脂肪族醇的溶剂对中的相对于铜(II)原子大量过量存在的醇。多齿胺配体也可以是还原剂，但是鉴于其高成本，其值得以最低浓度与铜原子以1比1的摩尔比使用。

[0062] 聚合反应可以在25℃至110℃之间的温度下进行。基于其中溶剂混合物是最易挥发的组分的反应混合物的反应和沸腾温度，聚合反应可以在大气压或超大气压(最高至20巴)下进行。

[0063] 现在仅以非限制性描述的目的描述本发明的一些应用实施例，它们代表根据本发明的优选实施方案。

实施例

[0064] 在所有实施例中，所描述和要求保护的聚合反应均在大气压下进行。

[0065] 反应混合物中使用的组分

[0066] 下列物质用于乙烯基芳香族聚合物的合成：

[0067] -乙烯基芳香族单体：在空气气氛中用按重量计百万分之十的叔丁基邻苯二酚(TBC)稳定的苯乙烯(St)(由Versalis S.p.A.生产)，

[0068] -溶剂和还原体系：乙酸乙酯(AcOEt)、乙酸甲酯(AcOMet)、乙酸异丙酯(AcOiPr)、乙酸叔丁酯(AcOtBu)、甲醇(Met-OH)、乙醇(Et-OH)、异丙醇(i-Pr-OH)、叔丁醇(tBu-OH)、二氯甲烷(Merck Sigma-Aldrich)，

[0069] -无机碱：无水碳酸(氢)钠(Carlo Erba)，

[0070] -还原剂：抗坏血酸(AA)、叔丁基邻苯二酚(TBC)、2-乙基己酸锡(II)(Sn(oct)2)(Merck Sigma-Aldrich)，

[0071] -配体：三(2-吡啶基甲基)胺(TPMA)、N,N,N',N",N"-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)(Merck Sigma-Aldrich)，

[0072] -引发剂和卤化铜：2-溴异丁酸乙酯(EBiB)、(二氯甲基)苯(Cl2TOL)、$CuCl_2$(Merck Sigma-Aldrich)，

[0073] 如下所述，合成了2,2-二氯丙酸乙酯(DCPE)、2,2-二氯丁酸甲酯(DCBM)和2-氯异丁酸乙酯(ECiB)。

[0074] DCPE的合成

[0075] 将2,2-二氯丙酸钠(Merck，90％；100g，1.2mol)和甲醇(Merck Sigma-Aldrich 99.8％；250ml)插入设有磁力锚式搅拌器的500ml两颈烧瓶中。用滴液漏斗加入H_2SO_4(Merck Sigma-Aldrich 96％，40ml)，同时在冰水浴(T＝4℃)中搅拌约30分钟。反应结束时，将白色悬浮液再搅拌一小时。通过真空蒸馏将溶液与固体分离。将溶剂移除到旋转蒸发仪中；将液体重新溶于乙醇(Merck Sigma-Aldrich，98％，200ml)，添加2ml H_2SO_4(Merck Sigma-Aldrich 96％)，并将其在油浴中在磁力搅拌下加热至78℃持续8小时，并回流。将溶液冷却，然后通过微型蒸馏设备(SAPLT ROHR System HMS 500C 100板，$T_{浴}$＝130℃，$T_{罩}$＝78℃，$t_{回流}$＝9”，$t_{取出}$＝0.1”)蒸馏。获得的黄色油状物的通过光谱法(^{1}H-NMR)测定的滴定度为93％。

[0076] DCBM的合成

[0077] 2,2-二氯丁酸甲酯的合成是通过使用圆柱形管式反应器将2,2-二氯丁酸的氯化物与甲醇进行酯化反应来进行的，2,2-二氯丁酸的氯化物又是按照Synthesis 2012 44 605-609中所述合成的，圆柱形管式反应器设有Liebig冷凝器、磁力锚式搅拌器和设有可穿孔挡板的螺帽，可穿孔挡板由用于输送反应气体的聚四氟乙烯吸管穿过。将装有叔丁基氯化铵(TBAC，2.7g，9.6mmol)和丁酰氯(100ml，0.955mol)的反应室加热至100℃，同时将O_2吹入溶液中(40至50ml/min)，然后起泡。达到100℃时，打开Cl_2物流并将其添加到前一个(35至45ml/min)中，将温度保持在100℃持续30分钟，然后将反应混合物每30分钟加热5℃直至115℃，在此温度下可保持7个小时以上，最多反应总共9个小时。保持氧气和氯气的流量，将反应混合物加热至120℃，然后在此温度下保持总共11小时30分钟；最终将其加热至125℃，并且该温度总共保持长达13小时。在反应结束时，将粗产物转移到单颈烧瓶中，在其中加入1-十六碳烯以除去Cl_2的任何残留物。第二次重复该反应，并将粗产物蒸馏以分离出2,2-二氯丁酰氯(产率≈94％)。将反应中间体溶于100ml甲醇中，然后加热回流4小时。将产物真空蒸馏并通过NMR分析(纯度＞99％)。

[0078] ECiB的合成

[0079] 将以下物质按此顺序插入到设有磁力锚式搅拌器、冷凝器和酸蒸气洗涤塔的500mL两颈烧瓶中：1-羟基-异丁酸乙酯(Merck，Sigma-Adrich，800mL，600mmol)、CH_2Cl_2(160mL)、$SOCl_2$(Merck，Sigma-Adrich，60mL，827mmol)和DMF(Merck，Sigma-Adrich，0.8mL)。将溶液搅拌并回流8小时。冷却至室温后，加入H_2O(100mL)，并逐渐加入碳酸氢盐进行中和(观察到大量的CO_2形成)。用分离漏斗分离有机相，并将其在含有无水Na_2CO_3的柱上脱水。将两个反应的洗脱液收集在500mL烧瓶中，加入AIBN(Merck，Sigma-Adrich，1g)，并将其回流18小时以聚合与ECiB平行形成的甲基丙烯酸乙酯。然后进行第一次蒸馏以从聚甲基丙烯酸酯物料中回收酯(油浴T＝125℃，锅炉T＝85至100℃，p＝230至80mbar)。然后将所得馏出物第二次分馏(油浴T＝120℃，锅炉T＝90至100℃，p＝190mbar)，以回收ECiB(例如190mmHg下90至93℃)。收集到119.2g无色液体(产率66％，GC纯度>99.5％)。

[0080] ARGET-ATRP合成设备

[0081] 为了进行乙烯基芳香族聚合物的ARGET-ATRP合成，使用Schlenk反应器作为反应

容器(可用反应体积25mL,内径2.5cm,椭圆形磁力锚式搅拌器长2cm,直径1cm),其为适合在受控气氛(氩气或氮气)中进行反应的玻璃件。所用的设备设有用于输送反应物的螺纹帽和与气体分配器连接的针形阀。Schlenk反应器的这种构造适合于在较低压力下用沸点低于反应温度的溶剂进行反应。螺纹帽被穿孔,并设有具有聚四氟乙烯涂布侧的垫圈,如果内部压力过大,该垫圈也可以作为破裂盘操作。对于要在氩气或氮气下进行的任何反应,首先要插入固体反应物,然后通过至少三个真空/惰性气体循环改变气氛(表示3分钟的真空,而对于惰性气体,该时间由水银阀起泡的再现定义)。在这一点上,可以按照相关顺序,通过注射器移液管,打开Schlenk反应器并让惰性气体自由流动,或通过设有金属针头的注射器,在挡板上穿孔,从而将液体反应物(或固体反应物的溶液)和溶剂插入。操作完成后,检查螺帽的拧紧情况,将针头完全合上,最后排除气体分配器。最后,将Schlenk烧瓶浸入恒温液体中(如果需要)。如所提到的,该特定的反应器联接到气体分配器,该装置中集成有真空管线和惰性气体,并且可以可选地通过激活排出孔连接到单个出口。真空泵直接连接到分配器,而分配器与惰性气体瓶之间的直接接合是不可能的。它通过二级减压器从气瓶中分配出来,该减压器中的第二个减压器足够精细,可以很容易地进行调节,然后从那里进入适于固定管线中气体压力的装置。这是通过水银鼓泡器获得的,在水银鼓泡器中,汞柱的高度决定了工作压力,超过此压力后,气体开始向外部鼓泡。以这种方式,防止了玻璃部件加压的任何问题。为了减弱压力变化(可能会召回外部空气),在将惰性气体向Schlenk真空递送的关键步骤中,在适应过程中,鼓泡器的上部必须有1至2升的备用体积。各种设备的所有配件均由PVC橡胶制成,从而保证了低透气性。

[0082] 通用实验程序:制备反应物溶液。

[0083] 制备催化络合物$CuCl_2$-TPMA(在甲醇、乙醇、异丙醇或叔丁醇中)的1mL滴定溶液(=0.2摩尔%)。

[0084] 1.称量351mg $CuCl_2$至10mL容量瓶中,并用乙醇溶解,使其达到容量(该溶液每月更换)。

[0085] 2.称量151.6mg TPMA至10mL容量瓶中。将配体溶解在4ml乙醇中,然后加入2mL先前制备的$CuCl_2$溶液。然后用新鲜的乙醇达到容量。在溶解度差的情况下,搅和直至完全溶解。

[0086] 制备催化络合物$CuCl_2$-PMDETA(在乙醇中)的1mL滴定溶液(=0.2摩尔%)。

[0087] 1.称量351mg $CuCl_2$至10mL容量瓶中,并用乙醇溶解,使其达到容量(该溶液每月更换)。

[0088] 2.在10mL容量瓶中按体积计量加入90.5mg(109mL)的PMDETA。将PMDETA溶于4ml乙醇中,然后加入2mL先前制备的$CuCl_2$溶液。然后用新鲜乙醇达到容量。在溶解度差的情况下,搅和直至完全溶解。

[0089] 制备DCPE滴定溶液(在乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸叔丁酯中)。

[0090] 将400微升DCPE(2.76mM)按体积计量加入10mL容量瓶中,并装入乙酸醇酯(5mL)。用新鲜溶剂将溶液达到容量。

[0091] 制备CAM的滴定溶液(在乙酸乙酯中)。

[0092] 将140微升CAM(1.381mM)按体积插入装有AcOEt(5mL)的10mL容量瓶中。然后将溶液用新鲜溶剂达到容量。

[0093] 制备2-乙基己酸锡(II)滴定溶液(在乙酸乙酯中)。

[0094] 称量0.6220g的85％2-乙基己酸Sn(II)的乙酸乙酯溶液(1.305mM)至10mL容量瓶中。然后将溶液用新鲜乙酸乙酯达到容量。该溶液在72小时内使用,之后需要重新制备。

[0095] 制备叔丁基邻苯二酚(TBC)在乙酸乙酯中的滴定溶液。

[0096] 称量0.2126g的TBC(1.305mM)到10mL容量瓶中,并用新鲜乙酸乙酯达到容量。

[0097] 在4个阶段中将反应混合物的组分添加到Schlenk反应器中的通用方法(例如,将反应混合物与3mL苯乙烯、3mL乙酸乙酯和1mL乙醇混合):

[0098] a)在称量容器中称量抗坏血酸(如果提供)和碳酸钠,将固体引入Schlenk反应器并产生氩气气氛;

[0099] b)用5mL刻度吸管计量加入苯乙烯(3mL);

[0100] c)用2mL AcOEt(用5mL刻度吸管计量)和1mL DCOE在AcOEt中的溶液(用2mL刻度吸管计量)稀释;

[0101] d)在摇动的同时,加入$CuCl_2$-TPMA络合物的乙醇溶液(1mL),用2mL刻度吸管计量。

[0102] 进行反应并分离生产的聚苯乙烯。

[0103] Schlenk中容纳的反应混合物在油(或水)浴中在温度下恒温,并使用磁力锚式搅拌器在400rpm下搅拌固定的时间。然后将Schlenk反应器在空气中冷却15分钟,然后将其内容物用CH_2Cl_2(通常为20mL以上)稀释。然后将聚苯乙烯沉淀,将二氯甲烷溶液滴入大量甲醇(250mL)中。如果需要,为促进聚苯乙烯的沉淀和过滤,此时,可以添加少量(大约2mL)HCl 10％水溶液(重量/V)。将其倾析2至3小时,并在预先称量的滤液漏斗P4(75mL)上过滤。

[0104] 确定分子量分布的方法。

[0105] 通过使用折射率(RI)检测器、粘度计(VISCO)和多角度激光散射(MALLS)的液体凝胶渗透色谱法(GPC)进行获得的可溶于THF的聚合物的分子量分布。使用MALLS检测器显示出的重均分子量(Mw)相对于使用RI检测器获得的相同Mw增大20％的聚合物被认为是支化的。

[0106] GPC设备包括:

[0107] -设有脱气器的Waters Alliance E2695泵喷射器模块,

[0108] -Waters烘箱,具有预柱和4个Phenogel柱(Phenomenex),尺寸为300×7.8mm,粒径5μ,孔隙度106Å、105Å、104Å、103Å,

[0109] -Waters 410折射率RI检测器。

[0110] -用具有固有标称粘度的Viscotek多分散标准物校准的Viscotek T50A粘度计检测器。

[0111] 在此处报告的实验条件下进行了实验测试:

[0112] -THF溶剂;

[0113] -柱温30℃;

[0114] -流量1毫升/分钟;

[0115] -甲苯内标物;

[0116] -注射量为200微升。

[0117] 样品(多分散)以1毫克/毫升的浓度注入。普适校准曲线是通过注入20个单分散聚苯乙烯标准物(分子量Mp在2170Da和4340000Da之间)构建的,记录对于每个分子量的特性

粘度和洗脱体积。

[0118] 数据的采集和处理通过Empower2(Waters)软件和Omnisec v.4.6.1软件(Viscotek)进行。

[0119] 实施例和表格显示了配方、温度(T)和反应时间(小时),相对于插入的初始物料的聚合苯乙烯分数(X),用RI检测器测量的数均分子量(Mn),用RI检测器测量的Mw/Mn,获得线形或支化或交联的结构,n.d.索引指示无法测定的测量结果。

[0120] 在所有实施例中,ARGET-ATRP反应都是在Schlenk设备中以上述通用方法进行的。

[0121] 实施例1至9。

[0122] 具有相同配方和不同反应温度的线形、支化和交联聚合物形成。

[0123] 将以下物质引入Schlenk反应器中:3mL苯乙烯、3mL AcOEt、1mL Et-OH,并且反应物摩尔比[St]:[DCPE]:[$CuCl_2$-TPMA]:[AA]:[Na_2CO_3]=100:1.06:0.2:0.5:1.5。

[0124] 表1

[0125]

实施例 [N°]	T [°C]	t [小时]	X [%]	Mn [DA]	Mw/Mn [-]	结构
1	110	4.5	74	8300	1.24	线形
2	100	4.5	64	9200	1.34	线形
3	100	9	90	1490	1.50	线形
4	100	18	100	2240	1.87	线形
5	90	18	89	1500	1.54	线形
6	80	18	89	3230	3.14	支化
7	60	18	n.d.	n.d.	n.d.	交联
8	43	18	45	2180	3.48	支化
9	25	18	24	7200	1.76	线形

[0126] 如预期的那样,转化率(X)随温度(T)和反应时间(t)而增加。从90℃至110℃获得线形聚合物,但是在80℃和43℃下获得支化的聚合物结构,并且在60℃下获得交联的聚合物(凝胶状,不溶性)。

[0127] 对比例10至12。

[0128] 在相对于还原剂抗坏血酸的浓度不存在或缺少Na_2CO_3的情况下,不形成聚合物。

[0129] 将3mL苯乙烯、3mL AcOEt、1mL Et-OH插入Schlenk反应器,在T=100℃下以表2的配方进行反应t=18小时:

[0130] 表2

[0131]

实施例[N°]	[St]	[DCPE]	[$CuCl_2$-TPMA]	[AA]	[Na_2CO_3]%	X[%]
10	100	1.06	0.2	0.5	0	0
11	100	1.06	0.2	0	0	0
12	100	1.06	0.2	0.5	0.5	0

[0132] 在对比例10中,存在用于进行ARGET-ATRP聚合反应的所有组分,诸如铜(II)、多齿胺配体、TPMA,其摩尔浓度等于铜原子、乙醇和抗坏血酸作为还原剂的摩尔浓度,但是,在没

有Na_2CO_3的情况下，不会发生聚合反应。

[0133] 在对比例11中，即使仅使用乙醇作为还原剂，而没有Na_2CO_3，也不会发生聚合反应。在对比例12中，即使使用摩尔浓度等于Na_2CO_3的抗坏血酸作为还原剂，也不会发生聚合反应。

[0134] 实施例13至21。

[0135] 在Na_2CO_3或$NaHCO_3$存在下，在不存在抗坏血酸的情况下，形成线形聚合物。

[0136] 将3mL的苯乙烯(在实施例21中为6mL)、3mL的AcOEt、1mL的Et-OH按照表3的配方和条件引入Schlenk反应器中。

[0137] 表3

[0138]

实施例 [N°] T [°C]	[St] t [小时]	[DCPE] X [%]	[$CuCl_2$-TPMA] Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na_2CO_3] % 结构
13 100	100 18	1.06 98	0.2 25.5	0 2.17	1.5 线形
14 100	100 18	1.06 99	0.2 20.7	0 2.0	3.0[$NaHCO_3$] 线形
15 100	100 4.5	1.06 62	0.2 7.6	0 1.31	1.5 线形
16 100	100 9	1.06 90	0.2 18.1	0 1.74	1.5 线形
17 90	100 18	1.06 93	0.2 20.4	0 1.78	1.5 线形
18 80	100 18	1.06 79	0.2 14.3	0 1.59	1.5 线形
19 60	100 18	1.06 50	0.2 6.5	0 1.33	1.5 线形
20 43	100 18	1.06 25	0.2 3.4	0 1.21	1.5 线形
21 100	100 6mL 5	0.53 51	0,025 10.2	0 1.26	0.25 线形

[0139] 在实施例13中，在没有抗坏血酸的情况下，在Na_2CO_3的存在下，发生聚合反应，并且同样具有高的苯乙烯转化率(98％)，即使Mw/Mn大于2，也没有获得支化聚合物。以相同的方式，在实施例17至20中，在与实施例5至8类似的反应条件下，但是没有抗坏血酸，获得了线形聚合物。在实施例21中，相对于100mol的苯乙烯，使用0.25mol的Na_2CO_3，生产具有等于理论值的Mn的线形聚合物，其可以通过理想的“可控-活性”聚合获得，其中引发剂分子引发两个聚合物链。

[0140] 实施例22至24。

[0141] 使用与抗坏血酸不同的还原剂，在Na_2CO_3存在下，没有获得支化或交联的聚合物。

[0142] 将3mL苯乙烯、3mL AcOEt、1mL Et-OH插入Schlenk反应器中，按照表4的配方和条件，在T＝70℃下进行反应t＝18小时。

[0143] 表4

[0144]

实施例[N°] T [°C]	[St] t[小时]	[DCPE] X [%]	[$CuCl_2$-TPMA] 摩尔% Mn [kDa]	[Rid] Mw/Mn [-]	[Na_2CO_3] % 结构
22 70	100 18	1.06 n.d.	0.05 n.d.	[AA] 0.5 n.d.	1.5 交联
23 70	100 18	1.06 65	0.05 12.6	[Sn(oct)2] 0.5 2.32	1.5 线形
24 70	100 18	1.06 44	0.05 6.0	[TBC] 0.5 1.43	1.5 线形

[0145] 在实施例22中，催化剂$CuCl_2$-TPMA的摩尔浓度相对于苯乙烯等于0.05％，使用抗坏血酸还原剂，可以获得交联的聚合物，而在实施例23和24中，使用2-乙基己酸锡(II)和叔丁基邻苯二酚代替抗坏血酸，获得线形聚合物。

[0146] 实施例25至29和对比例30至32。

[0147] 用孪位双官能引发剂DCPE、C12TOL和DCBM形成支化聚合物，用单官能引发剂CEB、EBiB、ECiB形成线形聚合物。

[0148] 将3mL苯乙烯、3mL AcOEt、1mL Et-OH插入Schlenk反应器中，按照表5的配方和条件，在温度T℃下进行反应持续时间t小时。

[0149] 表5

[0150]

实施例 [N°] T [°C]	[St] t [小时]	[引发剂] X [%]	[$CuCl_2$-TPMA] 摩尔% Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na_2CO_3] % 结构
25 100	100 4.5	DCPE 0.53 53	0.05 49.0	0.5 3.69	1.5 支化
26 100	100 4.5	DCBM 0.55 54	0.05 45.6	0.5 3.91	1.5 支化

[0151]

27 100	100 4.5	Cl_2TOL 0.52 65	0.05 57.0	0.5 3.57	1.5 支化
28 100	100 9.0	DCPE 0.53 57	0.05 56.7	0.5 4.22	1.5 支化
29 100	100 9.0	DCBM 0.55 60	0.05 52.9	0.5 4.15	1.5 支化
30 100	100 4.5	ClEB 1.14 56	0.05 9.3	0.5 2.03	1.5 线形
31 100	100 4.5	EBiB 1.14 45	[CuBr2] 0.05 12.8	0.5 2.10	1.5 线形
32 70	100 18	ECiB 2.08 66	0.05 7.9	0.5 2.38	1.5 线形

[0152] 在使用孪位二氯代引发剂的实施例25至29中，获得了支化聚合物，而在使用单卤代引发剂的对比例30至32中，在其他条件相同的情况下，获得了线形聚合物。

[0153] 实施例33至34。

[0154] 在实施例2和15的条件下，使用PMDETA配体代替TPMA。

[0155] 将3mL的苯乙烯、3mL的AcOEt、1mL的Et-OH和其他反应物按以下比例和在表6中列出的条件插入到Schlenk反应器中。

[0156] 表6

[0157]

实施例 [N°] T [°C]	[St] t [小时]	[DCPE] X [%]	[$CuCl_2$-PMDETA]摩尔%	[AA]	[Na_2CO_3] %
33 100	100 4.5	1.06 13	0.2	0.5	1.5
34 100	100 4.5	1.06 17	0.2	0.5	1.5

[0158] 配体PMDETA在形成活性聚合物种方面不如TPMA有效，并且在相同的其他反应条件下转化率也较低。

[0159] 实施例35至40。

[0160] 在实施例2和15的条件下，使用3mL苯乙烯且使用不同于AcOEt/Et-OH的以相同的按体积计的量(3mL/1mL)的溶剂混合物，获得非常不同的结果(实施例2:[St]:[DCPE]:[$CuCl_2$-TPMA]:[AA]:[Na_2CO_3]＝100:1.06:0.2:0.5:1.5，T＝100℃，t＝4.5小时，实施例15:[St]:[DCPE]:[$CuCl_2$-TPMA]:[AA]:[Na_2CO_3]＝100:1.06:0.2:0:1.5，T＝100℃，t＝4.5小时)。

[0161] 将表7中报告的量的溶剂和反应物以及反应条件引入Schlenk反应器。

[0162] 表7

[0163]

实施例 [N°] 溶剂 T [°C]	[St] t[小时]	[DCPE] X [%]	[$CuCl_2$-TPMA] 摩尔% Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na_2CO_3] % 结构
35 AcOMet/Met-OH 100	100 4.5	1.06 63	0.2 7.5	0.5 1.26	1.5 线形
36 AcOiPr/iPr-OH 100	100 4.5	1.06 0	0.2	0.5	1.5
37 AcOtBu/tBu-OH 100	100 4.5	1.06 0	0.2	0.5	1.5
38 AcOMet/Met-OH 100	100 4.5	1.06 67	0.2 10.4	0 1.46	1.5 线形
39 AcOiPr/iPr-OH 100	100 4.5	1.06 79	0.2 9.8	0 1.40	1.5 线形
40 AcOtBu/tBu-OH 100	100 4.5	1.06 64	0.2 7.8	0 1.99	1.5 线形

[0164] 使用AA和溶剂对AcOMet/Met-OH，在实施例35中获得的聚合物具有与使用AcOEt/Et-OH的实施例2相似的产率并且实施例35中获得的聚合物Mw/Mn小于使用AcOEt/Et-OH的实施例2。然而，使用溶剂对AcOi-Pr/i-Pr-OH和AcOt-Bu/t-Bu-OH，在实施例36和37中，未获得聚苯乙烯(X＝0%)。在这些情况下，观察到溶剂对不会溶解催化剂Cu(II)-TPMA和AA，其倾向于与碳酸钠附聚，形成沉积在反应器壁上的有色残留物。

[0165] 在不使用AA的情况下，使用溶剂对AcOMet/Met-OH，在实施例38中获得的聚合物的产率和Mw/Mn略高于使用AcOEt/Et-OH的实施例15。使用溶剂对AcOi-Pr/i-Pr-OH，在实施例39中可获得明显更高的产率，并且Mw/Mn比实施例15略高，而使用AcOt-Bu/t-Bu-OH，在实施例40中，获得了类似的产率，但是相对于使用AcOEt/Et-OH的实施例15，Mw/Mn更高。

[0166] 实施例41。

[0167] 在与实施例7相同的反应和配方条件下，但是使用溶剂对AcOMet/Met-OH代替AcOEt/Et-OH，没有获得不溶性聚合物，而是获得了具有高Mw/Mn的高度支化的聚合物。

[0168] 将以下物质插入Schlenk反应器中：3mL苯乙烯和AcOMet/Met-OH 3mL/1mL，其中反应物之间的浓度比如下报告为[St]:[DCPE]:[$CuCl_2$-TPMA]:[AA]:[Na_2CO_3]＝100:1.06:0.2:0.5:1.5。表8列出了获得的结果。

[0169] 表8

[0170]

实施例 [N°] T [°C]	[St] t [小时]	[DCPE] X [%]	[$CuCl_2$-TPMA] 摩尔% Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na_2CO_3] % 结构
41 60	100 18	1.06 39	0.2 31.5	0.5 7.87	1.5 支化

[0171] 实施例42至46。

[0172] 用不同体积比的AcOEt/Et-OH,可以在60℃获得交联不溶性或支化可溶性聚合物。

[0173] 将3mL苯乙烯和其他反应物按以下比例和以下所列出的条件插入Schlenk反应器中:[St]:[DCPE]:[$CuCl_2$-TPMA]:[AA]:[Na_2CO_3]=100:1.06:0.05:0.5:1.5,T=60℃。溶剂混合物的组成如表9所示。

[0174] 表9

[0175]

实施例 [N°] AcOEt/Et-OH	时间 [小时] X(凝胶)[%]	Mw [kDa]	Mw/Mn [-]	结构
42 3mL/1mL	13 (74)			交联
43 2mL/2mL	8 (92)			交联
44 1mL/3mL	5 (100)			交联
45 3.5mL/0.5mL	18 66	17.4	2.11	支化
46 6mL/2mL	18 48	34.7	5.80	支化

[0176] 在实施例42至44中,随着Et-OH含量的增加,反应速度增加并且在更短的时间观察到交联。在实施例45中,Et-OH为0.5mL,AcOEt/Et-OH的体积比为7/1,与通过以与实施例42相同的AcOEt/Et-OH比并将溶剂量加倍的实施例46中一样,反应速度较低并且未达到交联(不形成不溶性聚合物)。

[0177] 实施例47至50。

[0178] 将3mL苯乙烯与不同量的DCPE、AcOEt/Et-OH和AA/Na_2CO_3在70℃下持续18小时,获得交联不溶性和线形可溶性聚合物。

[0179] 将3mL苯乙烯插入Schlenk反应器中,在70℃下进行反应18小时,然后按表10列出的比例插入其他反应物。

[0180] 表10

[0181]

实施例 [N°] T [°C]	[St] AcOEt/Et-OH	[DCPE] X [%]	[$CuCl_2$-TPMA] 摩尔% Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na_2CO_3] % 结构
47 100	100 3mL/1mL	1.06 83	0.05 n.d.	0.5 n.d.	1.5 交联
48 100	100 3mL/1mL	2.12 78	0.05 6.8	0.5 1.54	1.5 线形
49 100	100 2mL/2mL	2.12 83	0.05 7.9	0.5 1.66	1.5 线形
50 100	100 3mL/1mL	2.12 100	0.05 n.d.	1.0 n.d.	3.0 交联

[0182] 相对于实施例47,通过将引发剂与抗坏血酸之间的比率[DCPE]:[AA]从1.06:0.5增加到实施例48中的2.12:0.5,使用相同量的其他组分、溶剂混合物的体积、温度(70℃)和反应时间(18小时),没有形成不溶性聚合物,但是以稍低转化率形成线形聚合物。如在实施例49中,以相同的其他浓度、温度和反应时间,且用AcOEt/Et-OH 2mL/2mL将Et-OH的量增加到2mL,获得实施例48的线形聚合物,其中在X=83%处观察到苯乙烯转化率增加。在实施例50中,如实施例47(其中[DCPE]:[AA]为1.06:0.5)那样,使[DCPE]:[AA]之比回到2.12:1,以完全的苯乙烯转化率获得不溶性聚合物。

[0183] 实施例51至53。

[0184] 使用3mL苯乙烯、3mL AcOEt、1mL Et-OH、基于苯乙烯计算的1.06摩尔%DCPE、0.5/1.5摩尔%/摩尔%的AA/Na_2CO_3,在60℃下反应18小时,并且相对于初始引发剂(DCPE),将$CuCl_2$-TPMA的摩尔浓度从按摩尔计1/5(=0.2摩尔%)改变为1/20(=0.05摩尔%),如表11所示,聚合物类型没有变化。

[0185] 表11

[0186]

实施例[N°]	[$CuCl_2$-TPMA]/[DCPE]	结构
51	1/5	支化
52	1/10	支化
53	1/20	支化

[0187] 催化剂的浓度对于不溶性聚合物的形成无关紧要。

[0188] 实施例54至55。

[0189] 通过使用3mL AcOEt和1mL Et-OH在60℃下进行反应18小时,并将孪位双官能引发剂引发剂物质DCPE的含量减少一半,不再获得不溶性聚合物,如表12所示。

[0190] 表12

[0191]

实施例 [N°] T [°C]	[St] t [小时]	[DCPE] X [%]	[$CuCl_2$-TPMA] Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na_2CO_3] 结构
54 60	3mL 100 18	0.53 32	0.05 44.9	0.5 9.11	1.5 支化
55 60	6mL 100 18	0.53 69	0,025 52.1	0.25 3.22	0.75 支化

[0192] 在实施例54中，通过相对于实施例53将DCPE引发剂的量减半，获得了高度支化但不溶性的聚合物。在实施例55中，通过相对于实施例53使苯乙烯的量加倍，再次获得了支化的可溶性聚合物，但是该溶液的粘度低于实施例54。

[0193] 实施例56至59。

[0194] 通过在60℃下使用3mL苯乙烯、3mL AcOEt和1mL di Et-OH、相对于[St]的1.06摩尔%DCPE引发剂和0.05摩尔%$CuCl_2$-TPMA催化剂进行反应18小时，相对于实施例53的基于[St]计算的AA/Na_2CO_3 0.5/1.5摩尔%/摩尔%，降低AA或Na_2CO_3或两者的含量，如表13所示，不再获得不溶性聚合物。

[0195] 表13

[0196]

实施例 [N°]	[AA], [Na_2CO_3] 基于[St]的摩尔%	X [%]	Mn [kDa]	Mw/Mn [-]	结构
56	0.25, 0.75	52	9.1	1.47	线形
57	0.25, 1.5	53	11.1	1.61	线形
58	0.75, 1.5	n.d.	n.d.	n.d.	交联
59	0.5, 1.0	58	26.1	3.39	支化

[0197] 在相同的其他条件下，在实施例53中，相对于[St]，使用0.5摩尔%的AA和1.5摩尔%的Na_2CO_3，获得不溶性聚合物。同样在实施例58中，相对于[St]，通过将AA增加至0.75摩尔%，获得不溶性聚合物。在实施例59中，相对于[St]，通过将Na_2CO_3降低至1.0摩尔%获得支化聚合物，且在实施例56和57中，通过将AA/Na_2CO_3降低至0.25/0.75和0.25/1.5，获得线形聚合物。

[0198] 对比例60。

[0199] 在实施例42中，通过使用3mL的苯乙烯(26.1mmol)、3mL的AcOEt和1mL的Et-OH，以及相对于[St]的1.06摩尔%的DCPE引发剂、0.05摩尔%的$CuCl_2$-TPMA催化剂和含量为0.5/1.5摩尔%/摩尔%的AA/Na_2CO_3在60℃下进行反应13小时，以约74%的X(苯乙烯转化率)获得不溶性(交联)聚合物。在相同的反应和配方条件下(反应时间为15小时而不是13小时)，以3.25mL丙烯酸乙酯(EA，26.1mmol)替代3mL苯乙烯，获得线形聚合物，如表14所示。

[0200] 表14

[0201]

实施例 [N°]	[EA]	[DCPE]	[$CuCl_2$-TPMA]	[AA]	[Na_2CO_3]
T [°C]	t [小时]	X [%]	Mn [kDa]	Mw/Mn [-]	结构
60	100	1.06	0.05	0.5	1.5
60	15	96	20.4	1.52	线形