

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480012083.0

[51] Int. Cl.

C08F 293/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100526357C

[22] 申请日 2004.3.25

[21] 申请号 200480012083.0

[30] 优先权

[32] 2003.5.5 [33] US [31] 10/429,438

[86] 国际申请 PCT/US2004/009092 2004.3.25

[87] 国际公布 WO2004/099276 英 2004.11.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.4

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 凯文·M·莱万多夫斯基

杜安·D·范斯勒

迈克尔·S·文德兰

巴布·N·加德丹

史蒂文·M·海尔曼

[56] 参考文献

CN1228787 A 1999.9.15

WO2003014175 A 2003.2.20

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 27 页

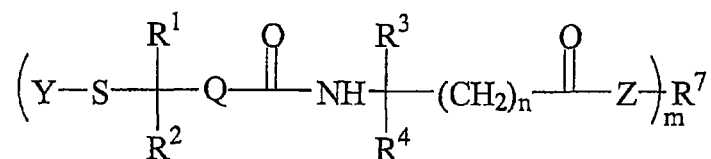
[54] 发明名称

自由基聚合用的开环吡内酯链转移剂

[57] 摘要

本发明公开可控制的自由基聚合 (RAFT) 用的链转移剂。链转移剂具有开环吡内酯部分，从而可以提供遥爪(共)聚合物。

1. 一种可控制的自由基聚合链转移剂，是下式化合物：



其中

R^1 和 R^2 每一个独立地选自 H、烷基、腈基、环烷基、从 6~26 个碳原子的含有烷基和芳基的烃的烷基部分除去氢原子后余下的一价残基基团和芳基，或者 R^1 和 R^2 与它们连接的碳一起形成碳环；

R^3 和 R^4 每一个独立地选自烷基、环烷基、芳基、从 6~26 个碳原子的含有烷基和芳基的烃的烷基部分除去氢原子后余下的一价残基基团、杂环基，或者 R^3 和 R^4 与它们连接的碳一起形成碳环；

Y-S 是黄原酸酯基、硫代黄原酸酯基或二硫代酯基；

Q 是连接基团，其选自共价键、芳基、 $(-\text{CH}_2-)_o$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_o-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_o-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^8-(\text{CH}_2)_o-$ 或 $-\text{CO}-\text{S}-(\text{CH}_2)_o-$ ，其中 o 是 1~12， R^8 是 H、烷基、环烷基、从 6~26 个碳原子的含有烷基和芳基的烃的烷基部分除去氢原子后余下的一价残基基团、杂环基或芳基；

R^7 是有机或无机部分，化合价为 m ； m 为至少为 1 的整数，

Z 是 O、S 或 NR^8 ，其中 R^8 是 H、烷基、环烷基、芳基、从 6~26 个碳原子的含有烷基和芳基的烃的烷基部分除去氢原子后余下的一价残基基团或杂环基；

m 是 1~8；及

n 是 0 或 1。

2. 如权利要求 1 所述的链转移剂，其中 Y-S 是式 $\text{R}^5-\text{O}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-$ 的黄原酸酯基，式 $\text{R}^5-\text{S}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-$ 的硫代黄原酸酯基，或式 $\text{R}^5-\text{C}(\text{S})-\text{S}-$ 的二硫代酯基，其中 R^5 选自烷基、环烷基、芳基或从 6~26 个碳原子的含有烷基和芳基的烃的烷基部分除去氢原子后余下的一价残基基团。

3. 如权利要求 1 所述的链转移剂, 其中 R^7 是固体载体。
4. 如权利要求 1 所述的链转移剂, 其中 R^7 是聚合或非聚合的亲核基团取代的化合物 $R^7(ZH)_m$ 的残基, 其中 Z 是 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^8$, 其中 R^8 是 H 、烷基、环烷基或芳基、杂环基、从 6~26 个碳原子的含有烷基和芳基的烃的烷基部分除去氢原子后余下的一价残基基团, m 至少为 1。
5. 如权利要求 4 所述的链转移剂, 其中 R^7 是具有 1~30 个碳原子的非聚合脂肪族、环脂肪族、芳香族或烷基-取代的芳香族部分。
6. 如权利要求 4 所述的链转移剂, 其中 R^7 是聚氧化烯、聚酯、聚烯烃、聚(甲基)丙烯酸酯或聚硅氧烷聚合物部分, 所述聚合物具有反应性 $-ZH$ 基团的侧基或端基。
7. 一种引发剂组合物, 包括权利要求 1 的链转移剂和热或光引发剂。
8. 如权利要求 7 所述的引发剂组合物, 其中引发剂与链转移剂的摩尔比为 0.001: 1~0.1: 1。
9. 一种加成聚合一种或多种烯键式不饱和单体的方法, 包括辐射一种或多种烯键式不饱和单体和权利要求 1 的链转移剂的混合物。
10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中链转移剂浓度为 $10^{-5} M \sim 1 M$ 。
11. 如权利要求 9 所述的方法, 其中链转移剂与单体的摩尔比为 $10^{-5}: 1 \sim 10^{-1}: 1$ 。

自由基聚合用的开环吡内酯链转移剂

发明领域

本发明提供可逆加成-断链链转移(RAFT)聚合方法用的引发剂和由此得到的遥爪聚合物。

背景

在常规自由基聚合方法中,当反应性中间体被破坏或失活时,聚合终止;自由基的产生基本上是不可逆的。难于控制由常规自由基聚合法得到的聚合物的分子量和多分散性(分子量分布),也难于得到高度均匀和成分明确的产品。通常也难于利用特定应用中的确定度来控制自由基聚合方法,如在末端官能团聚合物、嵌段共聚物、星形(共)聚合物及其它新拓扑结构聚合物的制备中。

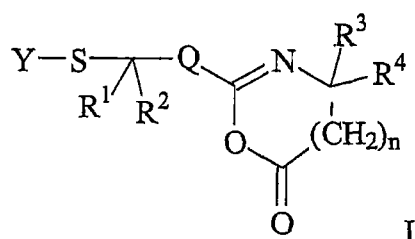
在可控制的自由基聚合方法中,自由基的产生是可逆的,并且没有不可逆的链转移和链终止。总共有四种可控制的自由基聚合方法:原子转移自由基聚合(ATRP),可逆加成-断链链转移(RAFT),硝基氧化物介导的聚合(NMP)和引发-转移-终止剂(iniferter),每种方法都具有优点和缺点。

据 M. Freemantle 在 Chemical and Engineering News, September 9, 2002, pp. 36-40 中报道,RAFT 方法是最通用的可控制的自由基聚合技术之一。在 RAFT 方法中,将增长的聚合物自由基($P_m \cdot$)加成到链转移剂(P_n-X)中,以得到新自由基中间体($P_m-X \cdot -P_n$)。这种中间体自由基或者断裂成新的增长的自由基($P_n \cdot$)和新的休眠物种(P_m-X),或者断裂返回至($P_m \cdot$)和(P_n-X)。通过在增长自由基和休眠物种之间转移活性,RAFT 链转移剂建立了动态加成-断链平衡。通过加入更多热或光引发剂和单体可以再激活聚合。

需要一种自由基聚合方法, 该方法可提供具有可预测的分子量和较窄分子量分布(低"多分散性")的(共)聚合物。另一种需要是自由基聚合方法足以适于提供各种产品, 但是可以控制到能提供具有可控制结构的高均匀性产品的程度(即可控制的拓扑结构、组成等)。另一种需要是可控制的自由基聚合方法, 该方法提供能通过反应性端基、尤其是亲电端基能够进行进一步的聚合或官能化的遥爪(共)聚合物。

发明内容

本发明提供可控制的自由基聚合方法用的链转移剂(RAFT 试剂), 其包括下式化合物:



其中

R^1 和 R^2 每一个独立地选自 H、烷基、腈基、环烷基、杂环基、arenyl 基团和芳基, 或者 R^1 和 R^2 与它们连接的碳一起形成碳环;

R^3 和 R^4 每一个独立地选自烷基、环烷基、芳基、arenyl 基团, 或者 R^3 和 R^4 与它们连接的碳一起形成碳环;

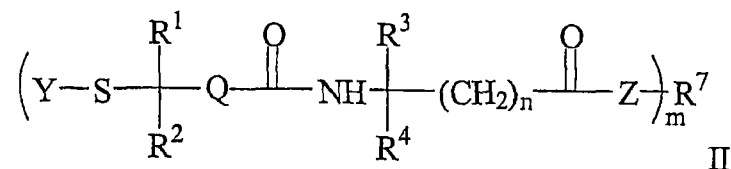
Y-S 是通式 $R^5-O-C(S)-S-$ 的黄原酸酯基, 式 $R^5-S-C(S)-S-$ 的硫代黄原酸酯基(三硫代碳酸酯), 或式 $R^5-C(S)-S-$ 的二硫代酯基, 其中

R^5 选自烷基、环烷基、芳基、arenyl 基团或杂环基, R^5 任选被磷酸酯, 膦酸酯, 磺酸酯, 酯, 卤素, 腈, 酰胺和羟基所取代; 及 R^5 可选择地被一个或多个悬链 (catenary) 杂原子所取代, 如氧, 氮或硫;

Q 是连接基团, 其选自共价键、arenyl 基团、芳基、 $(-CH_2-)_o$ 、 $-CO-O-(CH_2)_o-$ 、 $-CO-O-(CH_2CH_2O)_o-$ 、 $-CO-NR^8-(CH_2)_o-$ 、 $-CO-S-(CH_2)_o-$, 其中 o 是 1~12, R^8 是 H、烷基、环烷基、arenyl 基团、杂环基或芳基; 及

n 是 0 或 1。

本发明也提供包括式 I 的链转移剂与具有一个或多个亲核基团的反应性化合物(如脂肪族化合物)的开环反应产物的链转移剂。这种链转移剂具有如下通式：



其中

R^1 和 R^2 每一个独立地选自 H、腈基、烷基、环烷基、arenyl 基团、杂环基和芳基，或者 R^1 和 R^2 与它们连接的碳一起形成碳环；

R^3 和 R^4 每一个独立地选自烷基、环烷基、芳基、arenyl 基团，或者 R^3 和 R^4 与它们连接的碳一起形成碳环；

Y-S 是式 $\text{R}^5\text{-O-C(S)-S-}$ 的黄原酸酯基，式 $\text{R}^5\text{-S-C(S)-S-}$ 的硫代黄原酸酯基，或式 $\text{R}^5\text{-C(S)-S-}$ 的二硫代酯基，其中 R^5 选自烷基，环烷基，芳基，arenyl 基团或杂环基， R^5 任选被磷酸酯，麟酸酯，磺酸酯，酯，卤素，腈，酰胺和羟基所取代；及 R^5 任选被一个或多个悬链杂原子所取代，如氧，氮或硫；

n 是 0 或 1；

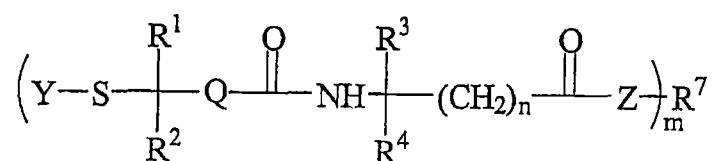
Z 是 O，S 或 NR^8 ，其中 R^8 是 H，烷基，环烷基，arenyl 基团，杂环基或芳基；

R^7 是有机或无机部分，化合价为 m， R^7 是式 $\text{R}^7(\text{ZH})_m$ 的单或多官能化合物的残基；

Q 是连接基团，其选自共价键、芳基、arenyl 基团、 $(\text{-CH}_2\text{-})_o$ 、 $\text{-CO-O-(CH}_2)_o\text{-}$ 、 $\text{-CO-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_o\text{-}$ 、 $\text{-CO-NR}^8\text{-(CH}_2)_o\text{-}$ 、 $\text{-CO-S-(CH}_2)_o\text{-}$ ，其中 o 是 1~12， R^8 是 H、烷基、环烷基、芳基、arenyl 基团、杂环基或芳基；

m 是至少为 1 的整数，优选至少为 2。

本发明提供一种可控制的自由基聚合链转移剂，是下式化合物：



其中

R^1 和 R^2 每一个独立地选自 H、烷基、腈基、环烷基、从 6~26 个碳原子的含有烷基和芳基的烃的烷基部分除去氢原子后余下的一价残基基团和芳基，或者 R^1 和 R^2 与它们连接的碳一起形成碳环；

R^3 和 R^4 每一个独立地选自烷基、环烷基、芳基、从 6~26 个碳原子的含有烷基和芳基的烃的烷基部分除去氢原子后余下的一价残基基团、杂环基，或者 R^3 和 R^4 与它们连接的碳一起形成碳环；

Y-S 是黄原酸酯基、硫代黄原酸酯基或二硫代酯基；

Q 是连接基团，其选自共价键、芳基、 $(-\text{CH}_2-)_o$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_o-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_o-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^8-(\text{CH}_2)_o-$ 或 $-\text{CO}-\text{S}-(\text{CH}_2)_o-$ ，其中 o 是 1~12， R^8 是 H、烷基、环烷基、从 6~26 个碳原子的含有烷基和芳基的烃的烷基部分除去氢原子后余下的一价残基基团、杂环基或芳基；

R^7 是有机或无机部分，化合价为 m ； m 为至少为 1 的整数，

Z 是 O、S 或 NR^8 ，其中 R^8 是 H、烷基、环烷基、芳基、从 6~26 个碳原子的含有烷基和芳基的烃的烷基部分除去氢原子后余下的一价残基基团或杂环基；

m 是 1~8；及

n 是 0 或 1。

本发明也提供可控制的自由基聚合用的引发剂组合物，其包括式 I 或 II 的链转移剂和热或光引发剂。

本发明的链转移剂可提供具有可预测的分子量和较窄分子量分布的(共)聚合物。有利的是，链转移剂可以提供新型多反应性加成聚合物，该聚合物具有可用于进一步官能化的第一和第二末端反应性基团。本发明还提供用于制备末端官能化的(遥爪)(共)聚合物、嵌段共聚物、星

形(共)聚合物、接枝共聚物和梳型共聚物的可控制自由基聚合方法。该方法可提供具有可控制的拓扑结构和组成的这些(共)聚合物。

通过对本发明得到的分子量和官能度进行控制可以合成具有多种新拓扑结构的材料, 这些材料适用于涂料、表面改性剂、弹性体、密封剂、润滑剂、颜料、个人护理组合物、复合物、油墨、粘合剂、齿科树脂、水处理材料、凝胶、成像材料、遥爪材料等。

另一方面, 本发明提供聚合一种或多种烯键式不饱和单体的方法, 包括使用引发剂组合物加成聚合一种或多种烯键式不饱和单体, 该组合物包括吡内酯链转移剂或者开环吡内酯链转移剂和热或光引发剂。

一种加成聚合一种或多种烯键式不饱和单体的方法, 包括辐射一种或多种烯键式不饱和单体和权利要求 1 的链转移剂的混合物。

应该理解, 所用的端点数字范围包括该范围内的所有数字和分数(例如 1~5 包括 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 和 5)。

应该理解, 所有数字和分数都可以用术语"约"来修饰。

应该理解, 本文中的名词包括单数和复数。

本文中所用的一般定义在本发明具有如下含义。

术语"烷基"指直链或支链、环状或无环烃基, 如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、异丙基、叔丁基、仲戊基、环己基等。烷基包括例如 1~18 个碳原子, 优选 1~12 个碳原子, 或最优选 1~6 个碳原子。

术语"芳基"指从由具有 6~14 个碳原子的二个或三个稠合环组成的芳香族化合物除去一个氢原子后余下的一价残基。

术语"arenyl"指从 6~26 个碳原子的含有烷基和芳基的烃的烷基部分除去氢原子后余下的一价残基。

术语"吡内酯"指式 I 的 2-噁唑啉-5-酮和 2-噁唑啉-6-酮，其中 n 分别是 0 和 1。

术语"杂环基"或"杂环"指从环脂肪族或芳香族化合物除去一个氢原子后余下的一价残基，该芳香族化合物含有一个、两个或三个具有 5~12 个环原子和 1~3 个选自 S, N 和非过氧化 O 的杂原子的稠合环。有用的杂环包括吡内酯，吡咯，呋喃，噻吩，咪唑，吡唑，噻唑，噁唑，吡啶，哌嗪，哌啶，及其氢化或部分氢化的衍生物。

术语"多官能(multifunctional)"指存在多于一个的相同反应性官能团。

术语"多反应性"指存在两个或多个不同的反应性官能团。

术语"多官能(polyfunctional)"包括多反应性和多官能(multifunctional)。

术语"酸催化剂"或"酸催化的"表示 Brønsted 或 Lewis 酸物质的催化作用。

术语"分子量"指数均分子量(M_n)，除非另有所指。

术语(共)聚合物指均聚物和共聚物。

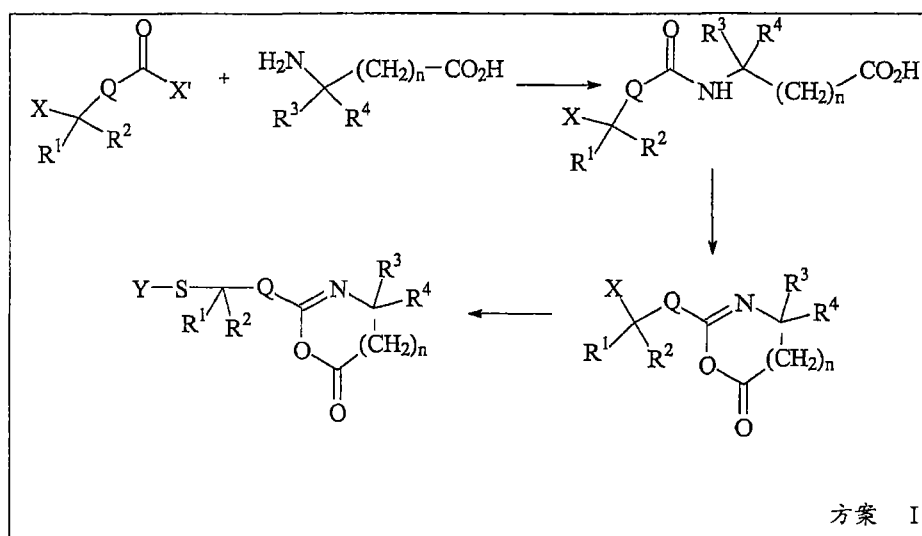
术语(甲基)丙烯酸酯指甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。

R^7 是有机或无机部分，化合价为 m ；

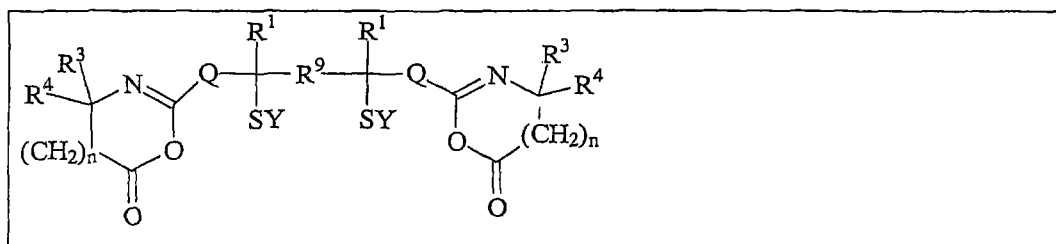
m 是至少为 1 的整数，优选 1~8，最优选至少为 2；

Q 是连接基团，其选自共价键、芳基、arenyl 基团、 $(-CH_2-)_o$ 、 $-CO-O-(CH_2)_o-$ 、 $-CO-O-(CH_2CH_2O)_o-$ 、 $-CO-NR^8-(CH_2)_o-$ 、 $-CO-S-(CH_2)_o-$ ，其中 o 是 1~12， R^8 是 H、烷基、环烷基、杂环基或芳基；及
 n 是 0 或 1。

式 I 的链转移剂可以使用下面的一般过程来制备：



在上述方案 I 中， X 和 X' 是卤原子或其它适合的离去基团，首先酰化氨基酸，通常通过在碱水溶液中溶解氨基酸，然后在界面反应条件下用酰卤化合物处理来进行。环化可以通过用乙酸酐和吡啶处理来进行，通过用碳二酰亚胺处理来进行，或优选通过用氯甲酸乙酯和三烷基胺处理来进行，环化形成混合的羧酸-碳酸酐。通过用黄原酸盐、硫代黄原酸盐或二硫代羧酸盐置换 X 基团引入“Y-S”部分。关于制备吡内酯的其他细节公开于“Polyazlactones”，Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 11, 2nd Ed., John Wiley and Sons, pp. 558-571 (1988)。关于上述反应方案，很显然二酰卤原料可用于制备二聚或双吡内酯链转移剂。这些双吡内酯链转移剂具有下面的结构：



其中

Y-S 是式 $R^5-O-C(S)-S-$ 的黄原酸酯基，式 $R^5-S-C(S)-S-$ 的硫代黄原酸酯基，或式 $R^5-C(S)-S-$ 的二硫代酯基，其中 R^5 选自烷基、环烷基、芳基、arenyl 基团或杂环基， R^5 任选被磷酸酯、膦酸酯、磺酸酯、酯、卤素、腈、酰胺和羟基所取代；及 R^5 任选被一个或多个悬链杂原子所取代，如氧，氮或硫；

R¹ 选自 H, 1~18 个碳原子的烷基, 3~14 个碳原子的环烷基, 6~14 环原子的芳基, 6~26 个碳原子的 arenyl 基团, 含有一个、两个或三个具有 5~12 个环原子和 1~3 个选自 S、N 和非过氧化 O 的杂原子的稠合环的杂环基;

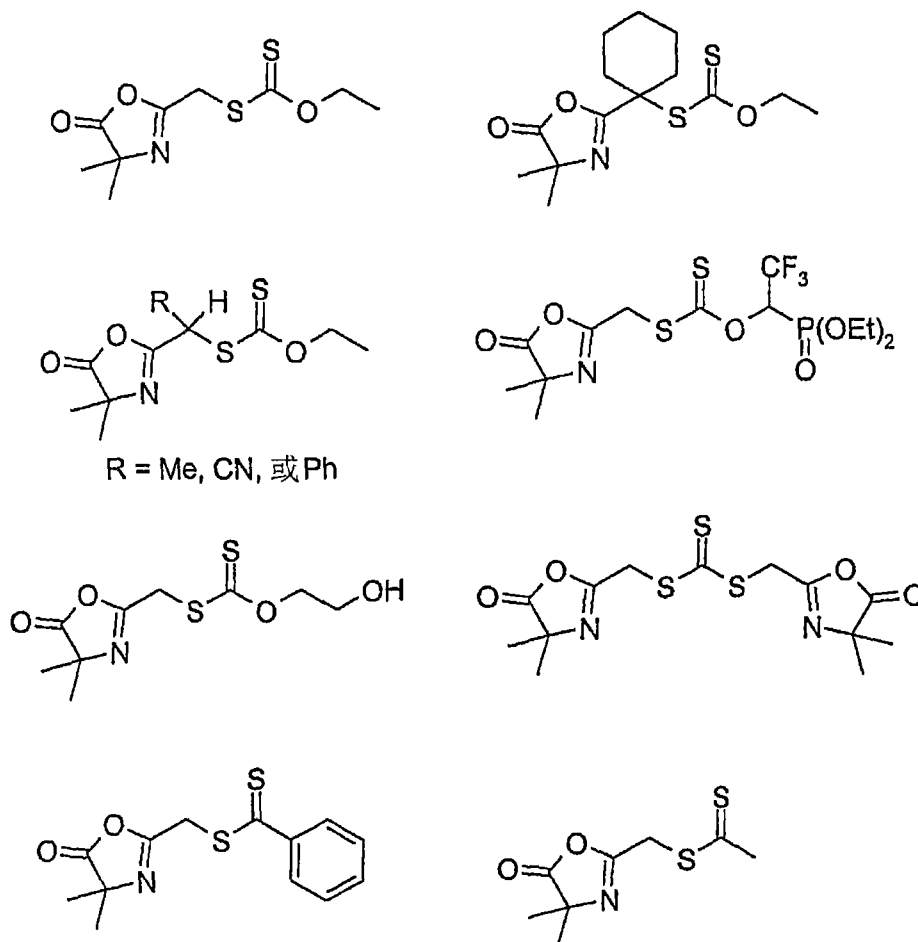
R³ 和 R⁴ 每一个独立地选自 1~18 个碳原子的烷基, 3~14 个碳原子的环烷基, 6~14 环原子的芳基, 6~26 个碳原子和 0~3 个 S、N 和非过氧化 O 杂原子的 arenyl 基团, 或者 R³ 和 R⁴ 与它们连接的碳一起形成含有 4~12 环原子的碳环;

R⁹ 是 1~18 个碳原子的二价亚烷基, 3~14 个碳原子的环亚烷基, 6~14 环原子的芳基, 杂环基, 或 6~26 个碳原子的 arenyl 基团,

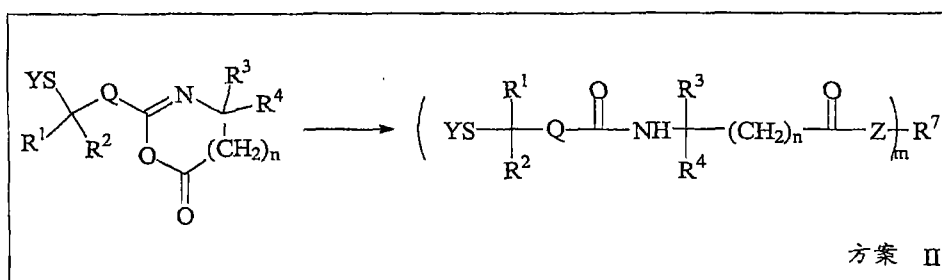
Q 是连接基团，其选自共价键、 $(-\text{CH}_2-)_o$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_o-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_o-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^8-(\text{CH}_2)_o-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-(\text{CH}_2)_o-$ 、其中 o 是 1~12， R^8 是 H、烷基、环烷基、arenyl 基团、杂环基或芳基；及

n 是 0 或 1。

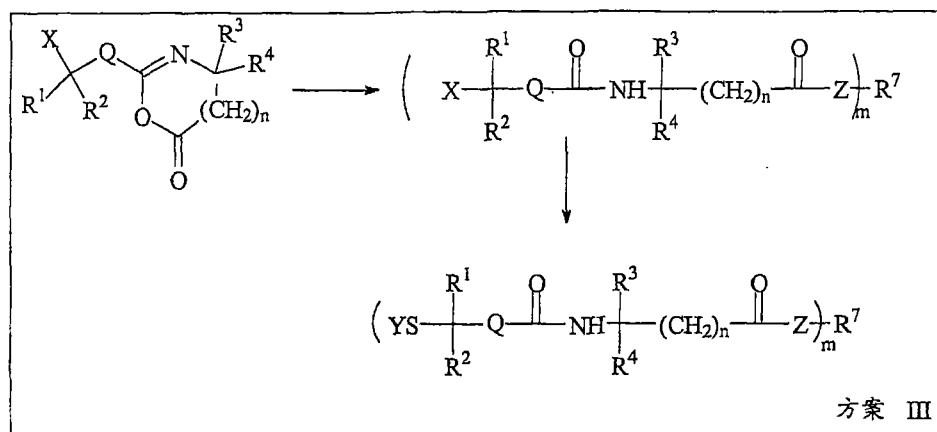
有用的吡内酯链转移剂包括下面的化合物：



如下所示，式 II 的开环吡内酯化合物可以通过使式 $R^7(ZH)_m$ 的化合物与式 I 的吡内酯羰基亲核加成得到。在方案 II 中， R^7 是有一个或多个亲核-ZH 基团的无机或有机基团，其能够与式 I 的吡内酯部分反应。 $R^7(ZH)_m$ 可以是水。



可选择地，如方案 III 所示，这种开环化合物可以通过使式 $R^7(ZH)_m$ 的化合物与含有卤素("X")的吡内酯亲核加成，然后用"SY"基团(黄原酸盐，硫代黄原酸盐或二硫代羧酸盐)置换 X 基团来制备。



如果有有机部分，R⁷可以是聚合或非聚合的有机基团，其化合价为m，而且是亲核基团取代的化合物R⁷(ZH)_m的残基，其中Z是-O-、-S-或-NR⁸，其中R⁸可以是H、烷基、环烷基或芳基、杂环基、arenyl基团，m至少为1，优选至少为2。有机部分R优选选自一价和多价烃基(即，具有1~30个碳原子和任选0~4个氧、氮或硫杂原子的脂肪族和芳基化合物)，聚烯烃，聚氧化烯，聚酯，聚烯烃，聚(甲基)丙烯酸酯，具有反应性-ZH侧基和端基的聚苯乙烯或聚硅氧聚合物。有用的聚合物包括如羟基、巯基或氨基封端的聚乙烯或聚丙烯，羟基、巯基或氨基封端的聚醚，和具有反应性侧基官能团的聚(甲基)丙烯酸酯如丙烯酸羟乙酯聚合物和共聚物。

取决于官能团R⁷(ZH)_m的性质，加以加入催化剂进行缩合反应。通常，伯胺基团不需要催化剂就可得到有效的速率。酸催化剂如三氟乙酸、乙磺酸和甲苯磺酸对于羟基和仲胺有效的。碱催化剂如DBU(1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烷-7-烯)和DBN也是有效的。

在化合物R⁷(ZH)_m中，m至少为1，但优选m至少为2。多官能化合物的多个-ZH基团可以相同或不同。多官能化合物可以与式I的吡内酯化合物反应而得到式II的多官能链转移剂，其中m至少为2。这种

多官能链转移剂可用于制备接枝、支链和星形(共)聚合物及其他有用的拓扑结构。

有用的式 $R^7(ZH)_m$ 的醇包括脂肪族和芳香族一元醇和多元醇。有用的一元醇包括甲醇、乙醇、辛醇、癸醇和苯酚。本发明用的多元醇包括具有至少 2 个羟基的脂肪族或芳香族多元醇。有用的多元醇例子包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,3-戊二醇、2,2-氧联二乙醇、己二醇、聚(亚戊基己二酸酯二醇)、聚(四甲基醚二醇)、聚(乙二醇)、聚(己内酯二醇)、聚(1,2-环氧丁烷二醇)、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基氨基甲烷、乙二醇、2-丁烯-1,4-二醇、季戊四醇、二季戊四醇和第三季戊四醇。术语"多元醇"也包括上述多元醇的衍生物,如多元醇与二或多异氰酸酯或者二元或多元羧酸的反应产物,多元醇与-NCO 或-COOH 的摩尔比至少为 1: 1。

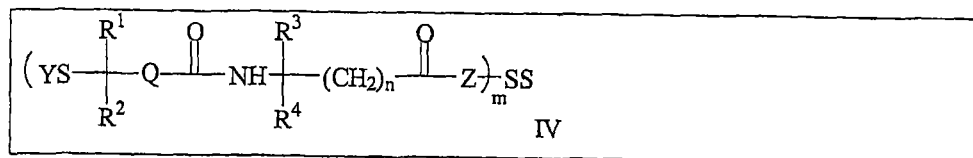
有用的式 $R^7(ZH)_m$ 的胺包括脂肪族和芳香族单胺和多胺。可以使用任何伯胺或仲胺,尽管伯胺比仲胺优选。有用的单胺包括,例如,甲基-、乙基-、丙基-、己基-、辛基-、十二烷基-、二甲基-、甲基乙基-和苯胺。术语"二或多胺"指含有至少 2 个非叔胺基团的有机化合物。脂肪族、芳香族、环脂肪族和低聚二和多胺都被认为可以用于实施本发明。有用的二或多胺的代表类别是 4,4'-亚甲基二苯胺、3,9-二-(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷和聚氧亚乙基二胺。许多二和多胺,如上面列举的那些,都可从商业上得到,例如,从 Huntsman Chemical, Houston, TX 得到。最优选的二或多胺包括脂肪族二胺或脂肪族二或多胺,更具体而言是带有 2 个伯氨基的化合物,如乙二胺,六亚甲基二胺,十二烷基二胺等。

有用的式 $R^7(ZH)_m$ 的硫醇包括脂肪族和芳香族一元硫醇和多元硫醇。有用的烷基硫醇包括甲基、乙基和丁基硫醇、及 2-巯基乙醇、3-巯基-1,2-丙烷二醇、4-巯基丁醇、巯基十一醇、2-巯基乙胺、2,3-二巯基丙醇、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、2-氯乙烷硫醇、2-氨基-3-巯基丙酸、

十二烷基硫醇、硫代苯酚、2-巯基乙基醚和四硫代乙醇酸季戊四醇酯。有用的可溶解高分子量硫醇包括聚二(2-巯基乙酸)乙二醇酯, Morton Thiokol Inc. (Trenton, N.J.)供应的 LP-3TM 树脂和 Products Research & Chemical Corp. (Glendale, Calif.)供应的 Permapol P3TM 树脂, 及化合物如 2-巯基乙胺和己内酰胺的加成物。

本发明提供式 II 的多官能链转移剂, 其通过用式 R⁷(ZH)_m 的多反应性或多官能化合物使式 I 的吡内酯链转移剂开环得到, 其中 m 至少为 2。这种多官能链转移剂可用于制备支链、星形和接枝(共)聚合物及其他拓扑结构。也很显然这种(共)聚合物也可以通过先用式 I 的链转移剂聚合单体, 制得在一个末端具有吡内酯基团的聚合物, 然后使该聚合物与式 R⁷(ZH)_m 的多官能化合物反应来制备, 其中 m 至少为 2。

在另一个实施方案中, 多官能链转移剂可以包括在其表面上具有多个链转移剂部分的固体载体。这种链转移剂功能化的载体具有下面的结构(相应于式 II):



其中 Y-S, R¹, R², R³, R⁴, Q, Z, n 和 m 按前述对式 II 所定义的, SS 是相应于 R⁷ 的固体载体。固体载体材料包括能与式 I 的链转移剂分子共键连接以形成较大或较小有机化合物的官能团。有用的官能团包括与-ZH 相应的羟基、氨基和硫醇官能团。

载体材料可以是有机或无机物。可以是固体、凝胶、玻璃等形式。可以是多个粒子(例如, 珠、丸或微球)、纤维、膜(例如, 薄片或薄膜)、圆盘、圆环、管或杆形式。优选地, 是多个粒子或膜的形式。可以是可溶胀或不溶胀的, 多孔或非多孔的。

载体材料可以是用于常规固相合成的聚合物材料。其选择要使得在固相合成过程中所发生的合成反应所用的溶剂或其他组分中不溶解。载体材料可以是分子量从 10,000 至无穷大(交联聚合物)的可溶或不可溶聚合物。

适用的现有载体材料公开于 G. B. Fields 等人, *Int. J Peptide Protein Res.*, 35, 161 (1990)和 G. B. Fields 等人, *Synthetic Peptides: A User's Guide*, G. A. Grant, Ed., 77-183 页, W. H. Freeman and Co., New York, NY (1992)。载体材料是有机聚合材料形式, 如聚苯乙烯, 聚亚烷基, 尼龙, 聚砜, 聚丙烯酸酯, 聚碳酸酯, 聚酯, 聚酰亚胺, 聚氨酯等, 并在表面上带有羟基, 氨基或硫羟基取代基。在现有载体材料中, 优选的载体材料是聚苯乙烯。

在本发明的聚合中, 链转移剂和单体的量和相对比例能有效地进行自由基聚合。因此, 选择链转移剂的量使链转移剂浓度为 10^{-5} M~1 M, 优选 10^{-4} ~ 10^{-2} M。可选择地, 链转移剂与单体的摩尔比为 10^{-5} : $1\sim 10^{-1}$: 1, 优选 10^{-5} : $1\sim 2\times 10^{-3}$: 1。

本发明的引发剂组合物包括式 I 或 II 的链转移剂和热或光引发剂。

有用的热引发剂包括偶氮, 过氧化物, 过硫酸盐和氧化还原引发剂。

适合的偶氮引发剂包括 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(VAZO™ 52); 2,2'-偶氮二(异丁腈) (VAZO™ 64); 2,2'-偶氮二-2-甲基丁腈 (VAZO™ 67); 及(1,1'-偶氮双(I-环己烷腈) (VAZO™ 88), 所有这些都从 DuPont Chemicals 得到, 可从 Wako Chemicals 得到的 2,2'-偶氮双(甲基异丁酸酯) (V-601)和 2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐(V-50™)。2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)也适合, 以前从 DuPont Chemicals 以 VAZO™ 33 得到。

适合的过氧化物引发剂包括苯甲酰基过氧化物, 乙酰基过氧化物, 月桂酰基过氧化物, 癸酰基过氧化物, 过氧化二碳酸二乙酰基酯, 过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯(PERKADOX™ 16S, 可从 AKZO Chemicals 得到), 过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯, 过氧化苯甲酸叔丁基酯, 过氧化三甲基乙酸叔丁基酯(LUPERSOL™ 1, 可从 Atochem 得到), 过氧化-2-乙基己酸叔丁基酯(TRIGONOX™ 21-C50, 可从 Akzo Chemicals, Inc.得到)和过氧化二枯基。

适合的过硫酸盐引发剂包括过硫酸钾, 过硫酸钠和过硫酸铵。

适合的氧化还原(氧化-还原)引发剂包括上述过硫酸盐引发剂和还原试剂(如焦亚硫酸钠和亚硫酸氢钠)的组合物; 基于有机过氧化物和叔胺的体系(例如, 苯甲酰基过氧化物加二甲基苯胺); 及基于有机氢过氧化物和过渡金属的体系(例如, 异丙苯过氧化物加环烷酸钴)。

优选的热自由基引发剂选自偶氮化合物和过氧化物, 例如 LUPERSOL™ 1 和 PERKADOX 16 和其混合物。

有用的光引发剂是那些能够用 UV 光活化的引发剂, 例如, 在波长约 250 nm~450 nm, 更优选在约 351 nm 下活化。有用的光引发剂包括例如苯偶姻醚, 如苯偶姻甲醚和苯偶姻异丙醚, 取代的苯偶姻醚, 芳基氧化膦, 取代的苯乙酮, 如 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮, 取代的 α -酮醇(α -羟基酮)。商业上可得到的光引发剂实例包括 Irgacure™ 819 和 Darocur™ 1173 (可从 Ciba-Geigy Corp., Hawthorne, NY 得到), Lucern TPO™ (可从 BASF, Parsippany, NJ 得到)和 Irgacure™ 651, (2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-1-乙酮), 可从 Ciba-Geigy 公司得到。

热或光引发剂的用量可有效地促进吡内酯链转移剂的断链, 其量例如取决于引发剂和单体类型, 所需的(共)聚合物分子量。引发剂与链

转移剂的摩尔比约为 0.001: 1~1: 1, 优选 0.001: 1~0.1: 1。如果需要, 可以加入大量引发剂, 可以间隙加入, 或连续加入。当制备嵌段共聚物时, 有利的是加入初始量的引发剂和链转移剂和单体, 聚合基本上完成(即耗尽第一种单体), 然后加入额外的引发剂和第二种单体。

可被聚合的烯键式不饱和单体的例子包括(甲基)丙烯酸; (甲基)丙烯酸酯, 如(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异辛酯和其它(甲基)丙烯酸烷酯; 官能化的(甲基)丙烯酸酯, 包括(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸聚(环氧乙烷)酯、(甲基)丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯, (甲基)丙烯酸烯丙酯, (甲基)丙烯酸羟乙酯, (甲基)丙烯酸羟丙酯, (甲基)丙烯酸单和二烷基氨基烷基酯; (甲基)丙烯酸巯基烷基酯, (甲基)丙烯酸氟代烷基酯; (甲基)丙烯酸, 富马酸(和酯), 衣康酸(和酯), 马来酸酐; 苯乙烯类, 如 α -甲基苯乙烯, 官能化苯乙烯, 叔丁基苯乙烯, 乙酰氧基苯乙烯; 乙烯基卤, 如氯乙烯和氟乙烯; (甲基)丙烯腈, 偏卤乙烯; 羧酸的乙烯基酯, 如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯; 乙烯基胺的酰胺, 如乙烯基甲酰胺或乙烯基乙酰胺; 含有仲, 叔或季氨基的单体, 如乙烯基吡啶; 丁二烯; 不饱和烷基磺酸或其衍生物; 2-乙烯基-4,4-二甲基吡内酯和 N-乙烯基吡咯烷酮。也可以使用单体的混合物。

具有亲核官能团(如羟基-, 氨基-或硫羟基-官能团)侧基的单体特别适用于提供所谓的 AB_n 聚合物。这种亲核官能团侧基可以与吡内酯端基反应, 以提供新型结构。这种亲核官能团侧基可以在聚合过程中被保护, 并在聚合后脱保护, 从而提供新的聚合物结构。在光引发的聚合中, 这种官能团在随后的热反应中不需要保护。

上述单体中的一些单体如苯乙烯是自催化的; 它们在高温下产生自由基。这种单体可在不加入热或光引发剂的情况下用链转移剂聚合。

本发明的聚合可以是本体聚合、或在溶剂中聚合。溶剂优选是有

机溶剂，有助于链转移剂在可聚合的单体中的溶解，并作为处理助剂。优选地，这种溶剂不与吡内酯基团反应。适合的溶剂包括醚如乙醚、乙基丙基醚、二丙基醚、甲基叔丁基醚、二叔丁基醚、甘醇二甲醚(二甲氧基乙烷)、二甘醇二甲醚、二乙二醇二甲基醚；环醚，如四氢呋喃和二氧杂环己环；烷烃；环烷烃；芳香族烃溶剂，如苯、甲苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯；卤代烃溶剂；乙腈；内酯，如丁内酯和戊内酯；酮，如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮和环己酮；砜，如四亚甲基砜、3-甲基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜、丁二烯砜、甲基砜、乙基砜、丙基砜、丁基砜、甲基乙烯基砜、2-(甲基磺酰基)乙醇和 2,2'-磺酰基二乙醇；亚砜，如二甲基亚砜；环状碳酸酯，如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯酯；羧酸酯，如乙酸乙酯、Methyle Cellosolve™ 和甲酸甲酯；及其他溶剂，如二氯甲烷，硝基甲烷，乙腈，乙二醇亚硫酸酯和这些溶剂的混合物，及超临界溶剂(如 CO₂)。本发明的聚合可以按公知聚合方法进行。

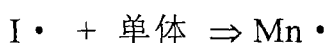
聚合可以在-78~200°C 的温度下进行。

自催化单体可以在高于各种自引发温度的温度下进行。在没有引发剂时，苯乙烯例如可以在高于约 110°C 的温度下聚合。用热引发剂进行聚合时，优选在 0~160°C、最优选在 0~80°C 下进行。反应进行的时间应足以使至少 1%的单体转化成聚合物。通常，反应时间为几分钟至 5 天，优选 30 分钟至 3 天，最优选 1~24 小时。

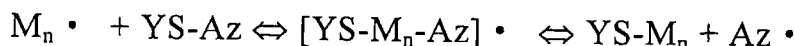
聚合在 0.1~100 个大气压下进行，优选 1~50 个大气压，最优选是环境压力(尽管如果在密封容器中进行，不能直接测量压力)。可以使用惰性气体如氮气或氩气。

尽管不希望限于理论，但是可以认为通过下列过程发生聚合：

引发



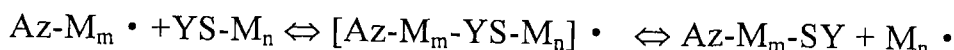
链转移



再引发

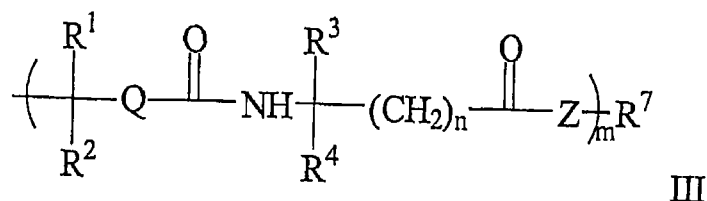


链平衡



在上述方案中, 增长聚合物自由基 $M_n \cdot$ 加成到链转移剂 $YS-Az$ 中, 产生新自由基 $[YS-M_n-Az] \cdot$ 。这种中间体自由基或者断链成新的增长自由基 $Az \cdot$ 和新的休眠物种 $YS-M_n$, 或断裂返回至 $M_n \cdot$ 和 $YS-Az$ 。通过在增长自由基和休眠物种之间转移活性, RAFT 链转移剂建立了动态加成-断链平衡。

通过本发明方法得到的(共)聚合物可称作遥爪(共)聚合物, 包括一种或多种自由基可(共)聚合单体(如前所述)的单元, 衍生于式 I 链转移剂的第一吡内酯端基, 及选自黄原酸酯基、硫代黄原酸酯基或二硫代酯基的第二端基(衍生于"YS"基团)。可选择地, 当使用式 II 的链转移剂时, 第一端基"Az"将包括式 III 的吡内酯基团的开环残基:



其中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 , Z , Q , m 和 n 按前述所定义的。

这种(共)聚合物的通式为 $AZ-(M^1)_x(M^2)_x(M^3)_x \dots (M^\Omega)_x-S-Y$, 其中 "SY" 是在式 I 和 II 中所定义的黄原酸酯基、硫代黄原酸酯基或二硫代酯基; $M^1 \sim M^\Omega$ 每一个是衍生于平均聚合度为 x 的自由基可(共)聚合单体单元的聚合单体单元, 每个 x 是独立的, Az 是吡内酯基团或式 III 的开环吡内酯基团。此外, 聚合物产物在聚合物一个末端保留有官能团"YS", 从而可引发进一步聚合(或官能化)。聚合物产物在其他末端还

包括吡内酯部分或链转移剂的开环吡内酯部分，在需要时它们可进一步反应或官能化。由于这两个末端部分有不同的官能度和反应性，因此每个末端可以独立地官能化。

末端"Y-S"基团可以与末端"Az"基团独立地官能化。例如，官能化吡内酯，然后温和水解"YS"基团产生硫醇，这容易氧化形成通过二硫基团连接的二聚物。还原二硫键得到硫羟基，然后进一步官能化。此外，已经发现，羟基-、氨基-和硫羟基-化合物优选加到吡内酯端基上，而不是加到"YS"端基，从而可以独立地官能化。通过明智地选择载体表面上的共反应性官能团，(共)聚合物的第一和第二端基可用于使固体载体表面官能化。

本发明包括制备无规，嵌段，多嵌段，星形，梯度，无规超支化和树枝状共聚物，及接枝或"梳型"共聚物的新方法。下面将说明这些不同类型共聚物中的每一种。

由于 RAFT 聚合是一种"活性"或"可控制的"聚合，因此可以根据需要引发或终止。因此，在一个实施方案中，一旦在初始聚合步骤中消耗掉第一种单体，那么第二步聚合中可以加入第二种单体以在增长的聚合物链上形成第二嵌段。用相同或不同单体进行额外的聚合以制备多嵌段共聚物。

由于 RAFT 聚合是自由基聚合，因此基本上可以任何顺序制备嵌段。制备嵌段共聚物不需要的限制为，其中连续的聚合步骤必定从最不稳定的聚合物中间体流向最稳定的聚合物中间体，如在离子聚合中。因此，可以制备多嵌段共聚物，其中首先制备聚乙腈或聚(甲基)丙烯酸酯嵌段，然后连接上苯乙烯或丁二烯嵌段等。

此外，连接基团不需要与本发明的嵌段共聚物的不同嵌段连接。可以简单地加入连续单体以形成连续嵌段。此外，也可以(并且在一些

情况下是有利的)首先分离通过本发明的链转移剂聚合方法制得的(共)聚合物,然后使聚合物与额外的单体反应。在这种情况下,具有端基"Y-S"的产物聚合物用作进一步聚合额外单体的链转移剂。

由于新型链转移剂在聚合物的末端提供反应性基团"Az",因此可以使用连接基团连接2个聚合物嵌段。例如,在一个实施方案中,根据本发明制备的并在一端具有吡内酯基团的聚合物可以与具有亲核端基的第二聚合物嵌段反应。

使用本发明的链转移剂可以制备统计共聚物。这种共聚物可以使用两种或多种单体,每种所用单体的重量约0-100%。产物共聚物是所用单体摩尔量和单体相对反应活性的函数。

本发明也提供接枝或"梳型"共聚物。这里,提供具有亲核官能团(如羟基-,氨基-或硫羟基团等)侧基的第一(共)聚合物。有用的(共)聚合物的例子包括丙烯酸羟乙基酯(共)聚合物。下一步,第一(共)聚合物的反应性官能团与式I的吡内酯链转移剂反应,以提供具有侧基的开环链转移剂部分的(共)聚合物,反应产物具有式II的结构,其中 R^7 是第一(共)聚合物的残基。然后,这种产物(共)聚合物可以用作链转移剂,来聚合上述单体以制备梳型(共)聚合物。可选择地,第一(共)聚合物可以与本发明的遥爪(共)聚合物反应,从而反应性"Az"端基与第一(共)聚合物的反应性侧基基团反应。

使用RAFT聚合通过控制加入的两种或多种单体的比例可以制备梯度或标记共聚物。例如,可以制备第一种单体的第一嵌段或低聚物,然后以例如第一种单体与第二种单体为1:1~9:1的比例加入第一种单体和第二种不同单体的混合物。所有单体转化完成后,连接加入第一种单体-第二种单体混合物可以提供随后的"嵌段",其中改变第一种单体与第二种单体的比例。因此,本发明提供从两种或多种自由基可(共)聚合的单体得到的共聚物,其中基于单体的相对反应活性比和聚合中

单体的即时浓度，共聚物的组成随聚合物链从吡内酯端基到相对端基的长度变化。

实施例

除非另有所指，所有试剂和溶剂都从 Aldrich (Milwaukee, WI) 购得，并直接使用。在使用可聚合试剂之前，使它们通过氧化铝柱(也由 Aldrich 供应)，从而除去阻聚剂。溶剂从位于 Gibbstown, N. J. 的 EM Science 得到。

已证实实施例中的化合物其 ^1H NMR 和 IR 光谱与指定的结构一致。

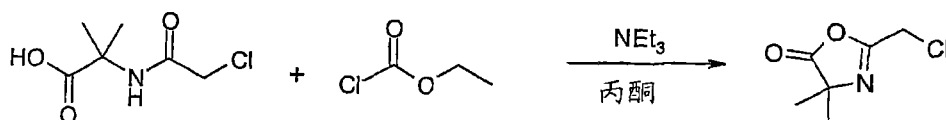
制备实施例 1

制备 2-(2-氯-乙酰基氨基)-2-甲基丙酸。

将 2-氨基异丁酸(165.8 g; 1.61 mol)，氢氧化钠(64.4 g; 1.61 mol) 和 800 mL 水的混合物搅拌冷却至 5°C ，搅拌下向其中加入氯乙酰氯(200 g; 1.77 mol)，然后加入氢氧化钠 (70.8 g; 1.77 mol) 在 143 mL 水中的溶液。加料过程中温度保持在 $5\sim 10^\circ\text{C}$ 。然后将反应混合物升至室温，用 165 mL 浓 HCl 酸化溶液。过滤析出的固体，真空干燥，得到 180.4 g (62%) 产物。

制备实施例 2

制备 2-氯甲基-4,4-二甲基-4H-噁唑-5-酮。



用冰浴冷却 2-(2-氯-乙酰基氨基)-2-甲基丙酸(18.0 g; 0.10 mol)，三乙胺(11.1 g; 0.11 mol)和 100 mL 丙酮的混合物，搅拌下于 10 分钟内

向其中加入氯甲酸乙酯(10.5 mL; 0.11 mol)。然后将反应混合物升至室温, 搅拌 2 小时。过滤混合物, 减压浓缩滤液。将己烷(200 mL)加到残余物中, 过滤混合物。减压除去溶剂后, 减压(59-60°C; 7 mmHg)蒸馏滤液, 得到 13.2 g (82%)无色油。

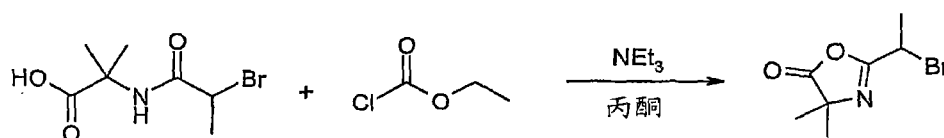
制备实施例 3

制备 2-(2-溴-丙酰基氨基)-2-甲基-丙酸。

将 2-氨基异丁酸(52.08 g; 0.51 mol), 氢氧化钠(20.20 g; 0.51 mol), 200 mL 水和 50 mL 氯仿的混合物冷却至-12°C, 搅拌下向其中加入 2-溴丙酰溴(100 g; 0.463 mol)在 150 mL 氯仿中的溶液。加料过程中温度保持在-15~-12°C。然后将反应混合物升至室温, 搅拌 17 小时。过滤析出的固体, 用 700 mL 热甲苯混合, 然后冷却至室温。过滤固体, 真空干燥, 得到 77.6 g (70%)产物。

制备实施例 4

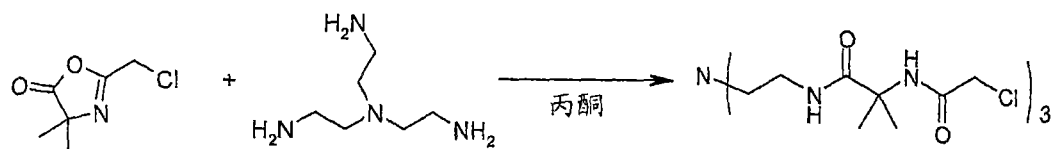
制备 2-(1-溴-乙基)-4,4-二甲基-4H-噁唑-5-酮。



用冰浴冷却 2-(2-溴-丙酰基氨基)-2-甲基-丙酸(50.0 g; 0.21 mol), 三乙胺(23.37 g; 0.23 mol)和 150 mL 丙酮的混合物, 搅拌下于 10 分钟内向其中加入氯甲酸乙酯(25.07 g; 0.23 mol)在 40 mL 丙酮中的溶液。然后将反应混合物升至室温, 搅拌 2 小时。过滤混合物, 固体用 150 mL 醚洗涤。合并滤液, 减压浓缩滤液。将醚(100 mL)加到残余物中, 过滤混合物。减压除去溶剂后, 减压(63-64°C; 1 mmHg)蒸馏残余物, 得到 34.73 g (75%)无色油。

制备实施例 5

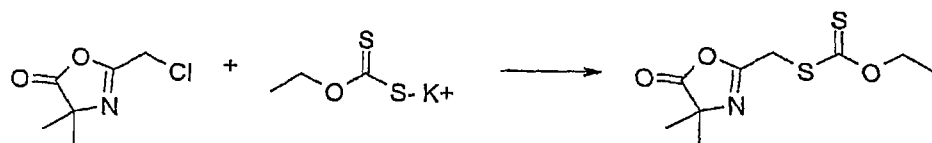
制备 N-[2-(二-{2-[2-(2-氯-乙酰基氨基)-2-甲基-丙酰基氨基]-乙基}-氨基)-乙基]-2-(2-氯-乙酰基氨基)-2-甲基-丙酰胺。



向 2-氯甲基-4,4-二甲基-4H-噁唑-5-酮(2.00 g; 12.4 mmol)在 35 mL 丙酮中的溶液中滴加三(2-氨基乙基)胺在 2 mL 丙酮中的溶液。混合物搅拌 30 分钟, 减压浓缩, 得到 2.30 g (89%)黄色固体。

实施例 1

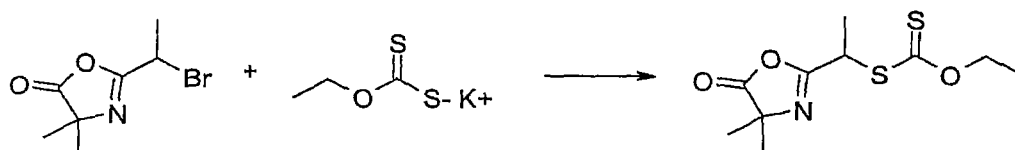
制备二硫代碳酸 S-(4,4-二甲基-5-氧-4,5-二氢-噁唑-2-基-甲基)酯 O-乙基酯(AzTC)。



向 2-氯甲基-4,4-二甲基-4H-噁唑-5-酮(15.67 g; 97 mmol)和 125 mL 乙腈的溶液中加入 O-乙基黄原酸钾(15.55 g; 97 mmol)。在氮气中于室温下搅拌混合物 16 小时。过滤反应混合物, 固体用 50 mL 乙腈洗涤。合并滤液, 减压浓缩, 得到 21.79 g (91%) AzTC, 黄色结晶固体。

实施例 2

制备二硫代碳酸 S-[1-(4,4-二甲基-5-氧-4,5-二氢-噁唑-2-基)-乙基]酯 O-乙基酯。

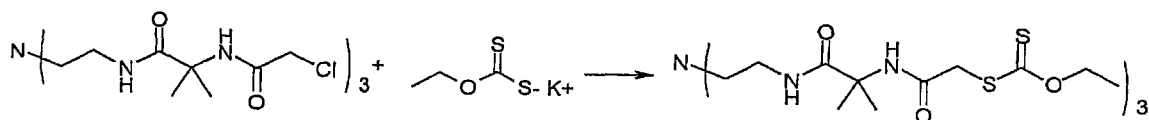


向 2-(1-溴-乙基)-4,4-二甲基-4H-噁唑-5-酮(3.00 g; 13.6 mmol)和

50 mL 乙腈的溶液中加入 O-乙基黄原酸钾(2.18 g; 13.6 mmol)。在氮气氛中于室温下搅拌混合物 5 小时。过滤反应混合物, 固体用 10 mL 乙腈洗涤。合并滤液, 减压浓缩, 得到 2.89 g (81%) 二硫代碳酸 S-[1-(4,4-二甲基-5-氧-4,5-二氢-噁唑-2-基)-乙基]酯 O-乙基酯, 黄色油。

实施例 3

制备二硫代碳酸 S-({1-[2-(二-{2-[2-(2-乙氧基硫代羰基磺酰基-乙酰基氨基)-2-甲基-丙酰基氨基]-乙基}-氨基)-乙基氨基甲酰基]-1-甲基-乙基氨基甲酰基}-甲基)酯 O-乙基酯(三(开环 AzTC)胺)。



向 N-[2-(二-{2-[2-(2-氯-乙酰基氨基)-2-甲基-丙酰基氨基]-乙基}-氨基)-乙基]-2-(2-氯-乙酰基氨基)-2-甲基-丙酰胺(1.00 g; 1.54 mmol)和 20 mL 乙腈的混合物中加入 O-乙基黄原酸钾(0.761 g; 4.75 mmol)。在室温下搅拌混合物 5 hr 后, 加入额外的 O-乙基黄原酸钾(0.370 g; 2.31 mmol)。室温下再搅拌 5 小时后, 过滤混合物。减压浓缩滤液得到 1.20 g (87%)三(开环 AzTC)胺, 红色固体。

实施例 4

通过丙烯酸 2-乙基己基酯与 AzTC 的可控制聚合合成 Az-P(EHA)-TC。

将 0.305 g (1.23 mmol)实施例 1 产物(AzTC), 8.59 g 丙烯酸 2-乙基己基酯, 17 mg 2,2'-偶氮二异丁腈和 9.01 g 乙酸乙酯的溶液放入带螺帽小瓶中。用氮冲洗溶液 20 分钟, 密封小瓶。在 70°C 油浴中加热小瓶 4.75 小时。称重 1 小份反应混合物, 然后通过 50°C 的加热炉中加热 16 小时, 浓缩至干。使用每种干燥样品的质量与每份反应混合物的质量的比值计算单体的转化百分比。转化率是 97%。用凝胶渗透色谱

在四氢呋喃中分析聚合物，表明 $M_n = 5720$ ，多分散性 = 1.88。

实施例 5

通过苯乙烯与硫代碳酸 S-[1-(4,4-二甲基-5-氧-4,5-二氢-噁唑-2-基)-乙基]酯 O-乙基酯的可控制聚合合成 Az-PSt-TC。

将 0.327 g (1.25 mmol) 实施例 2 产物(二硫代碳酸 S-[1-(4,4-二甲基-5-氧-4,5-二氢-噁唑-2-基)-乙基]酯 O-乙基酯)，5.00 g 苯乙烯，0.40 g 2wt% 2,2'-偶氮二异丁腈在乙酸乙酯中的溶液放入带螺帽小瓶中。用氮冲洗溶液 25 分钟，密封小瓶。70°C 的加热炉中加热小瓶 24 小时。聚合物在 50 mL 石油醚中沉淀。倾析出液体，再加入 60 mL 石油醚。摇动混合物 24 小时，倾析出溶剂。回收聚合物，真空干燥(2.50 g)。用凝胶渗透色谱在四氢呋喃中分析聚合物，表明 $M_n = 2820$ ，多分散性 = 1.84。

实施例 6

通过丙烯酸 2-乙基己基酯与硫代碳酸 S-[1-(4,4-二甲基-5-氧-4,5-二氢-噁唑-2-基)-乙基]酯 O-乙基酯的可控制聚合合成 Az-P(IBA)-TC。

将 0.183 g (0.70 mmol) 实施例 2 产物(二硫代碳酸 S-[1-(4,4-二甲基-5-氧-4,5-二氢-噁唑-2-基)-乙基]酯 O-乙基酯)，5.00 g 丙烯酸异冰片酯，5.70 g 乙酸乙酯和 0.46 g 2wt% 2,2'-偶氮二异丁腈在乙酸乙酯中的溶液放入带螺帽小瓶中。用氮冲洗溶液 20 分钟，密封小瓶。在 70°C 的加热炉中加热小瓶 7 小时。聚合物在甲醚中沉淀，过滤。回收聚合物，真空干燥。用凝胶渗透色谱在四氢呋喃中分析聚合物，表明 $M_n = 3630$ ，多分散性 = 1.83。

实施例 7

用三(开环 AzTC)胺合成聚(丙烯酸异冰片酯)星形聚合物。

将 0.105 g (0.12 mmol) 实施例 3 产物(三(开环 AzTC)胺), 1.20 g 丙烯酸异冰片酯, 1.50 g 四氢呋喃和 0.369 g 2wt% 2,2'-偶氮二异丁腈在乙酸乙酯中的溶液的混合物放入带螺帽小瓶中。用氮冲洗溶液 5 分钟, 密封小瓶。在 65°C 的加热炉中加热小瓶 7 小时。聚合物在 60 mL 甲醚中沉淀。得到白色固体, 过滤, 真空干燥。用凝胶渗透色谱在四氢呋喃中分析聚合物, 表明 $M_n = 2930$, 多分散性 = 4.86。由于分子量的多峰分布, 聚合物的多分散性高于预期值。可以认为, 多峰分布是由于从每个臂的转移改变, 或链从每个臂过早终止, 从而产生多个臂长度。

实施例 8

用 Az-P(EHA)-TC 和三羟甲基丙烷合成聚(丙烯酸 2-乙基己基酯)星形聚合物。

将 0.154 g (0.62 mmol) 实施例 1 产物(AzTC), 4.30 g 丙烯酸 2-乙基己基酯, 0.43 g 2wt% 2,2'-偶氮二异丁腈在乙酸乙酯中的溶液放入带螺帽小瓶中。用氮冲洗溶液 15 分钟, 密封小瓶。在 70°C 的加热炉中加热小瓶 3 小时。称重 1 小份反应混合物, 然后通过 100°C 的加热炉中加热 3 小时, 浓缩至干。使用每种干燥样品的质量与每份反应混合物的质量的比值计算单体的转化百分比。转化率是 94%。用凝胶渗透色谱在四氢呋喃中分析聚合物, 表明 $M_n = 4825$, 多分散性 = 2.15。

将 1 份上述聚合物溶液(1.00 g)与 0.0032 g (0.024 mmol) 三羟甲基丙烷在 0.3 g 乙酸乙酯中的溶液和 1 mg (0.007 mmol) 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烷-7-烯。溶液在室温放置 48 小时。用凝胶渗透色谱在四氢呋喃中分析聚合物溶液, 表明 $M_n = 6759$, 多分散性 = 2.25。

实施例 9

通过丙烯酸 2-乙基己基酯与 Az-P(IBA)-TC 的可控制聚合合成 Az-聚(IBA-嵌段-EHA)-TC。

将 1.00 g (0.2 mmol) 实施例 6 产物(Az-P(IBA)-TC; $M_n = 3630$; 多分散性 = 1.83), 2.00g 丙烯酸 2-乙基己基酯, 4.0 g 乙酸乙酯和 0.15 g 2wt% 2,2'-偶氮二异丁腈在乙酸乙酯中的溶液放入带螺帽小瓶中。用氮气冲洗溶液 15 分钟, 密封小瓶。70°C 的加热炉中加热小瓶 4 小时。溶液在 150 mL 甲醇中析出。从聚合物中倾析出液体, 再加入 150 mL 甲醇。摇动混合物 24 小时, 倾析出溶剂。回收聚合物, 真空干燥。用凝胶渗透色谱在四氢呋喃中分析聚合物, 表明 $M_n = 9900$, 多分散性 = 2.88。

实施例 10

用 UV 照射通过丙烯酸 2-乙基己基酯与 AzTC 的可控制的聚合合成 Az-P(EHA)-TC。

根据表 10.1 混合丙烯酸 2-乙基己基酯, Darocur 1173TM (Ciba Specialty Chemical Corp., Tarrytown, NY) 和 AzTC 的溶液, 并放进带螺帽小瓶中。用氮冲洗溶液 15 分钟, 密封小瓶, 在 UV 灯(Sylvania F40/350BL)下滚动 16 小时。通过重量分析, 得出单体转化率为 98%。用凝胶渗透色谱在四氢呋喃中分析聚合物如下。

表 10.1 实施例 10 的溶液组成和分子量测定

样品	EHA, g	Darocur 1173, g	AzTC, g	M_n , g/mol	多分散性
10-1	10.0	0.02	0.06	37,000	2.04
10-2	10.0	0.02	0.10	22,500	2.07