



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114456293 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 26

(21) 申请号 202210301298.4
 (22) 申请日 2018.04.26
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114456293 A
 (43) 申请公布日 2022.05.10
 (30) 优先权数据
 1706658.0 2017.04.26 GB
 (62) 分案原申请数据
 201880033784.4 2018.04.26
 (73) 专利权人 利物浦大学
 地址 英国默西塞德郡
 (72) 发明人 史蒂文·兰纳德 皮埃尔·尚邦
 萨万娜·卡森
 (74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
 责任公司 11240
 专利代理师 李小爽

(51) Int.Cl.
 C08F 122/10 (2006.01)
 C08F 122/38 (2006.01)
 C08F 212/36 (2006.01)
 C08F 220/18 (2006.01)
 C08F 222/14 (2006.01)
 C08F 222/20 (2006.01)
 C08F 222/38 (2006.01)
 C08F 2/38 (2006.01)

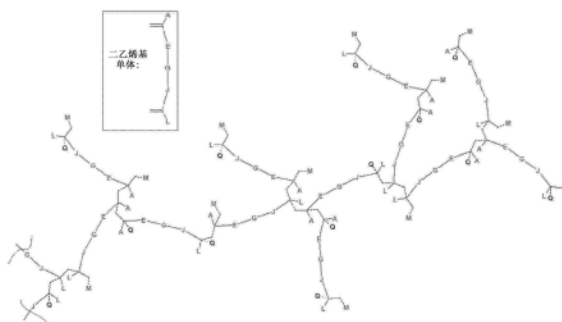
(56) 对比文件
 JP 2015147923 A, 2015.08.20
 US 2011269904 A1, 2011.11.03
 US 2016159954 A1, 2016.06.09
 审查员 程晓奕

权利要求书2页 说明书30页 附图16页

(54) 发明名称
 支化聚合物

(57) 摘要

本发明涉及支化聚合物。本发明还公开了一种制备支化聚合物的方法,包括在链转移剂存在下使用自由基源使多乙烯基单体进行自由基聚合,其中增长的程度相对于链转移的程度进行控制,从而防止聚合物胶凝。产物中每个乙烯基聚合物链的平均长度较短。



1. 一种制备支化聚合物的方法,包括在一种或多种链转移剂存在下使用自由基源使一种或多种多乙烯基单体和可选地一种或多种单乙烯基单体进行自由基聚合,其中相对于多乙烯基单体,使用至少1当量的链转移剂,以及其中所述多乙烯基单体包括其可聚合乙烯基之间的可裂解基团。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述可裂解基团是酸可裂解的或碱可裂解的。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述可裂解基团是缩醛。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在不仅引入一种或多种多乙烯基单体而且还引入一种或多种单乙烯基单体的情况下,40%或更多的所用的乙烯基单体是多乙烯基单体。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述聚合物中双键官能团向饱和碳-碳键的转化率为80%或更高。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述一种或多种多乙烯基单体包括二乙烯基单体。

7. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中增长相对于链转移进行控制,从而得到具有多个乙烯基聚合物链段的聚合物,其中乙烯基聚合物链平均包含1-3个多乙烯基单体残基。

8. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述一种或多种多乙烯基单体选自多甲基丙烯酸酯、多丙烯酸酯和多丙烯酰胺。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述一种或多种多乙烯基单体包括选自二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯、EGDMA和二丙烯酰胺的二乙烯基单体。

10. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述链转移剂是硫醇。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述硫醇是十二烷硫醇。

12. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中引入具有环氧化物官能团的单体。

13. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中引入具有叔胺官能团的单体。

14. 一种通过前述权利要求中任一项所述的方法可获得的支化聚合物。

15. 一种支化聚合物,包含一种或多种多乙烯基单体残基和链转移剂残基,以及可选地一种或多种单乙烯基单体残基,所述支化聚合物包含每个多乙烯基单体残基平均0.9-3.3个链转移剂残基,其中乙烯基聚合物链之间的桥包含可裂解基团。

16. 根据权利要求15所述的聚合物,其中所述可裂解基团是酸可裂解的或碱可裂解的。

17. 根据权利要求16所述的聚合物,其中所述可裂解基团是缩醛。

18. 根据权利要求15-17中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物包含多乙烯基单体残基,其中不超过20mol%的多乙烯基单体的双键作为未反应双键而剩余。

19. 根据权利要求15-17中任一项所述的聚合物,其中产物中40%或更多的乙烯基单体残基是多乙烯基单体残基。

20. 根据权利要求15-17中任一项所述的聚合物,其中所述一种或多种多乙烯基单体残基包含二乙烯基单体残基,以及其中所述聚合物包含每个二乙烯基单体残基平均0.9-1.1个链转移剂残基。

21. 根据权利要求15-17中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物包含多个乙烯基聚合物链段,所述多个乙烯基聚合物链段具有1-3个多乙烯基单体残基的平均长度。

22. 根据权利要求15-17中任一项所述的聚合物,其中多乙烯基单体的每个乙烯基残基直接乙烯基聚合至平均0.1-1.5个其它多乙烯基单体残基。

23. 根据权利要求15-17中任一项所述的聚合物,其中一种或多种多乙烯基单体选自多甲基丙烯酸酯、多丙烯酸酯和多丙烯酰胺。

24. 根据权利要求23所述的聚合物,其中所述一种或多种多乙烯基单体包括选自二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯、EGDMA和二丙烯酰胺的二乙烯基单体。

25. 根据权利要求15-17中任一项所述的聚合物,其中所述链转移剂是硫醇。

26. 根据权利要求25所述的聚合物,其中所述硫醇是十二烷硫醇。

27. 根据权利要求15-17中任一项所述的聚合物,其中引入了具有环氧化物官能团的单体。

28. 根据权利要求15-17中任一项所述的聚合物,其中引入了具有叔胺官能团的单体。

支化聚合物

[0001] 本申请是申请日为2018年4月26日的题为“支化聚合物”的中国专利申请No.201880033784.4的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及支化聚合物(支链聚合物, branched polymers)及其制备方法。具体而言,本发明涉及通过涉及含乙烯基单体的自由基反应制备的聚合物。

背景技术

[0003] 许多不同类型的支化聚合物以及许多制备支化聚合物的不同方法是已知的。

[0004] 一些支化聚合物是交联的或胶凝的,而其它的则是可溶的和非胶凝的。本发明通常涉及属于后一组的聚合物。

[0005] 支化聚合物的性能和潜在应用受几种特性决定,包括聚合物的结构、制成它们的单体的类型、聚合的类型、支化程度、聚合物上的官能团、其它试剂的使用和进行聚合的条件。这些特性继而可以影响聚合物或其部分的疏水性、粘度、溶解度以及聚合物在纳米粒子水平上、本体和溶液中的形式和行为。

[0006] 为了避免广泛的交联和胶凝,已经使用各种方法实现对乙烯基聚合物内支化水平的控制。例如, N. O' Brien, A. McKee, D. C. Sherrington, A. T. Slark, A. Titterton, *Polymer* 2000, 41, 6027-6031中的“Strathclyde路径”涉及在较低水平的双官能(二)乙烯基单体和链转移剂的存在下主要是单官能乙烯基单体的受控自由基聚合。在其它方法中,受控或活性聚合的使用消除了对链转移剂的需求。通常而言,如果主要由单官能单体制成的乙烯基聚合物借助于双官能乙烯基单体而支化,以使每个乙烯基聚合物链平均存在一个分支或更低,则就可以避免胶凝,例如,这描述于WO 2009/122220、WO 2014/199174和WO 2014199175中。

[0007] 可溶性支化聚合物的进一步的实例公开于T. Sato, H. Ihara, T. Hirano, M. Seno, *Polymer* 2004, 45, 7491-7498中。这使用高浓度的引发剂,并使二乙烯基单体(乙二醇二甲基丙烯酸酯—EGDMA)与单乙烯基单体(N-甲基甲基丙烯酰胺)共聚。

[0008] 控制支化的另一种方法描述于T. Zhao, Y. Zheng, J. Poly, W. Wang, *Nature Communications* 2013, 10.1038/ncomm2887和Y. Zheng, H. Cao, B. Newland, Y. Dong, A. Pandit, W. Wang; *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 13130-13137中。这使用了失活增强原子转移自由基聚合(DE-ATRP)。由二乙烯基单体制得的低聚物彼此反应,同时它们仍具有较小的链长,从而避免了采用较长活性链可能发生的分子内环化。尽管这允许形成超支化聚合物,但该方法存在一些缺点。需要金属催化体系和大量引发剂。大部分乙烯基官能团仍保留于最终产物中。聚合必须在低乙烯基转化率下终止才能防止胶凝。需要严格纯化最终材料。

[0009] T. Sato, Y. Arima, M. Seno, T. Hirano; *Macromolecules* 2005, 38, 1627-1632中公开了使用大量引发剂对二乙烯基单体进行的均聚。尽管这产生了可溶性的超支化聚合物,但聚合物的官能度在很大程度上取决于大量引入的引发剂。此外,双键保留于产物中。聚合法

必须在低乙烯基转化率下终止才能防止胶凝。

发明内容

[0010] 由于使用各种聚合方法和条件进行进一步实验和研究,我们现在已经发现了一种新的聚合方法,该方法出人意料地有效,其产生了一种新类型的聚合物结构,并解决了与已知聚合方法相关的若干问题。

[0011] 根据第一方面,本发明提供了一种制备支化聚合物的方法,包括:在链转移剂(chain transfer agent)存在下,使用自由基源(a source of radicals)进行多乙烯基单体的自由基聚合,其中相对于链转移程度对增长(扩增,延长,伸长,propagation)程度进行控制,从而防止聚合物发生胶凝(凝胶化,gelation)。

[0012] 术语多乙烯基单体是指具有多于一个可自由基聚合的乙烯基的单体。这种单体的一个特定类型是具有两个这种乙烯基的单体,即,二乙烯基单体。

[0013] 因此,根据另一方面,本发明提供了一种制备支化聚合物的方法,包括:在链转移剂存在下,使用自由基源进行二乙烯基单体的自由基聚合,其中相对于链转移的程度控制增长程度,从而防止聚合物胶凝。

[0014] 因此,与一些现有技术方法相反,并不是通过使用主要量的单乙烯基单体和少量量的二乙烯基单体的组合来避免交联和不溶性,而是通过控制二乙烯基单体或其它多乙烯基单体发生反应的方式来避免交联和不溶性。

[0015] 聚合物包含多个乙烯基聚合物链段,并且相对于增长的量或速率控制链转移的量或速率会影响那些乙烯基聚合物链的平均长度。

[0016] 因此,根据另一方面,本发明提供了一种制备支化聚合物的方法,包括:在链转移剂存在下,使用自由基源进行二乙烯基单体的自由基聚合,其中增长相对于链转移进行控制从而得到具有多个乙烯基聚合物链段的聚合物,其中每个乙烯基聚合物链的二乙烯基单体残基的平均数目为1-3。

[0017] 根据另一方面,本发明提供了一种制备支化聚合物的方法,包括:在链转移剂存在下,使用自由基源进行多个乙烯基单体的自由基聚合,其中增长相对于链转移进行控制从而得到具有多个乙烯基聚合物链段的聚合物,每个乙烯基聚合物链的多乙烯基单体残基的平均数目为1-3。

[0018] 根据另一方面,本发明提供了一种制备支化聚合物的方法,包括:在链转移剂存在下,使用自由基源进行三乙烯基单体的自由基聚合,其中增长相对于链转移进行控制从而得到具有多个乙烯基聚合物链段的聚合物,其中每个乙烯基聚合物链的三乙烯基单体残基的平均数目为1-2。

[0019] 根据另一方面,本发明提供了一种制备支化聚合物的方法,包括:在链转移剂存在下,使用自由基源进行四乙烯基单体的自由基聚合,其中增长相对于链转移进行控制从而得到具有多个乙烯基聚合物链段的聚合物,其中每个乙烯基聚合物链的四乙烯基单体残基的平均数目为1-1.7。

[0020] 任何合适的自由基源都可以用于自由基聚合。例如,这可以是引发剂如AIBN。可以使用热或光化学或其它方法提供自由基。

[0021] 与一些现有技术方法相比,不需要大量的引发剂;仅仅需要少量的自由基源就可

以引发反应。

[0022] 本领域技术人员能够通过已知技术而相对于增长反应来控制链转移反应。这可以通过使用足够大量的链转移剂(chaintransfer agent, CTA)进行。链转移剂对乙烯基聚合物链进行封端(cap),从而限制其长度。它还控制链端化学。各种链转移剂都是合适的并且是低成本的,并赋予该方法和所得产物多功能性(多用途性,通用性,versatility)。

[0023] 主链(primary chains)保持非常短,从而避免凝胶的形成,同时实现高水平的支化。

[0024] 本发明的重要优点是使用了工业自由基聚合。这完全是可规模化的、非常直接的并且极具成本效益的。相反,一些现有技术方法是基于受控或活性聚合和/或需要使用引发剂体系或更复杂的纯化方案。

[0025] 可选地,在本发明的方法中使用的仅有的试剂是一种或多种多乙烯基单体(例如,二乙烯基单体)、链转移剂、自由基源和可选的溶剂。因此,与一些现有技术方法相反,本发明允许进行多乙烯基单体的均聚。

[0026] 在本发明的方法中不需要单乙烯基单体。

[0027] 然而,可以可选地使用单乙烯基单体,即,可选地可以进行共聚。例如,该方法可以包括不仅引入二乙烯基单体,而且还引入一定量的、可选地较少量的单乙烯基单体。例如,二乙烯基单体相对于单乙烯基单体的摩尔量可以大于50%、大于75%、大于90%或大于95%。可选地,二乙烯基单体残基与单乙烯基单体残基的比率可以大于或等于1:1,或大于或等于3:1,大于或等于10:1或大于或等于20:1。

[0028] 或者,在某些情况下,可以使用更多的单乙烯基单体。可选地,该方法可以包括不仅引入一种或多种二乙烯基单体而且还引入单乙烯基单体,其中,例如,20%或更多、30%或更多、40%或更多、50%或更多、60%或更多、70%或更多、80%或更多、90%或更多、或95%或更多的所用的乙烯基单体是二乙烯基单体。可选地,该方法可以包括不仅引入一种或多种二乙烯基单体而且还引入单乙烯基单体,其中在产物中,例如,20%或更多、30%或更多、40%或更多、50%或更多、60%或更多、70%或更多、80%或更多、90%或更多、或95%或更多的乙烯基单体残基是二乙烯基单体残基。

[0029] 单乙烯基单体的可能引入不仅适用于二乙烯基单体,而且适用于其它类型的多乙烯基单体。因此,该方法可以包括不仅引入一种或多种多乙烯基单体,而且还引入单乙烯基单体,其中,例如,10%或更多、20%或更多、30%或更多、40%或更多、50%或更多、60%或更多、70%或更多、80%或更多、90%或更多、或95%或更多所使用的乙烯基单体是多乙烯基单体。可选地,该方法可以包括不仅引入一种或多种多乙烯基单体而且还引入单乙烯基单体,其中在产物中,例如,10%或更多、20%或更多、30%或更多、40%或更多、50%或更多、60%或更多、70%或更多、80%或更多、90%或更多、或95%或更多的乙烯基单体残基是多乙烯基单体残基。

[0030] 二乙烯基单体

[0031] 本发明中可以使用的一种类型的多乙烯基单体是二乙烯基单体。

[0032] 所述二乙烯基单体包含两个双键,每个双键都适合于自由基聚合。它可以含有一个或多个其它基团,例如,这些其它基团可以选自,但不限于:脂族链;酯;酰胺;醚;氨基甲酸酯;硅酮;胺;芳族基团;低聚物或聚合物;或这些中的一种或多种的组合;和/或可以可选

地被取代。例如,在所述双键之间可以有PEG基团或PDMS基团,或苯环(例如,如在所述单体二乙烯基苯中)或其它芳族基团。

[0033] 二乙烯基单体中的每个乙烯基可以是,例如,丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,乙烯基酯,乙烯基脂族或乙烯基芳族(例如,苯乙烯)基团。

[0034] 由于反应中存在大量链转移剂,最终产物中的乙烯基聚合物链通常很短,并且聚合物中最长链的化学性质可以受单体中其它化学物质控制。因此,例如,除两个乙烯基外还包含酯连接键的单体(例如,二甲基丙烯酸酯,如EGDMA)发生聚合而形成聚酯结构,其中最长重复单元包含酯。类似的是,除两个乙烯基外还含有酰胺连接键的单体(例如,双丙烯酰胺)聚合而形成聚酰胺结构,其中最长重复单元包含酰胺。

[0035] 因此,本发明开辟了制备聚酯、聚酰胺或其它聚合物的新方法,允许形成与先前认为可能的结构类型不同的结构。

[0036] 二乙烯基单体可以是刺激响应性的,例如,可以是pH、热或生物学响应性的。该响应可以是降解。例如,两个双键之间的连接键可以是酸可裂解的或碱可裂解的,例如,可以包含缩醛基团。这允许制备其为刺激响应性支化聚合物的商业产品。或者,本发明的方法可以包括进一步的步骤:裂解二乙烯基单体以去除聚合物中的桥,使得商业产品是其中乙烯基聚合物链之间的连接键已被除去或减少的产品。

[0037] 可选地,可以使用二乙烯基单体的混合物。因此,可以进行两种或更多种不同二乙烯基单体共聚。

[0038] 其它类型的多乙烯基单体

[0039] 可以使用除二乙烯基单体以外的多乙烯基单体,例如,三乙烯基单体、四乙烯基单体和/或具有更多乙烯基的单体。具体而言,三乙烯基单体是有用的,因为它们可以不太困难地获得或制备,并允许进一步选择以生产不同类型的支化聚合物。本文中关于二乙烯基单体的讨论、公开内容和教导在适当地作必要修改后也适用于其它多乙烯基单体。

[0040] 链转移剂(CTA)

[0041] 任何合适的链转移剂都可以使用。

[0042] 这些包括硫醇,包括可选取代的脂族硫醇,如十二烷硫醇(DDT)。另一种合适的链转移剂是 α -甲基苯乙烯二聚体。另一种是2-异丙氧基乙醇。可以使用具有已知允许自由基链转移的官能团的其它化合物。这些可以进行定制从而为聚合物带来所需的官能团。

[0043] 链端化学性质(化学基团,chemistry)可以通过CTA的选择而调整。因此,可以影响疏水/亲水行为和其它性质。例如,烷基硫醇可以具有与含醇基团、含酸基团或含胺基团完全不同的性质。

[0044] 可选地,可以使用CTA的混合物。因此,可以将两种或更多种不同的CTA引入产物中。

[0045] 链转移剂和二乙烯基单体的相对量

[0046] 链转移剂和二乙烯基单体的相对量可以容易进行改变,并可以通过常规方法优化而获得非胶凝聚合物,而不会给本领域技术人员带来过重负担。产物的分析可以通过常规程序进行,例如,链转移剂和二乙烯基单体的相对量可以通过NMR分析进行确定。

[0047] 关于所使用的试剂,相对于二乙烯基单体,可以可选地使用至少1当量、或1-10当量、或1.2-10当量、或1.3-10当量、或1.3-5当量、或1-5当量、或1-3当量、或1-2当量、或1.2-

3当量、或1.2-2当量的链转移剂。大量链转移剂的存在意味着：平均而言，乙烯基聚合物主链发生反应并被链转移剂封端时，乙烯基聚合物主链较短。该程序相当于调聚作用(telomerization)，即，形成具有重复单元数目较少的短链。

[0048] 在最终产物中，每n个二乙烯基单体部分可以有n+1个链转移剂部分(因此随着分子量的增加趋于1:1的比率)：这是基于其中形成理论上理想的有限大小的大分子的情况。然而，其它情况也是可能的，例如，可以发生分子内环反应或可以引入引发剂：因此，实际上除了(n+1):n以外的比率也是可能的。可选地，每个二乙烯基单体部分平均存在0.5-2个、可选地0.7-1.5、可选地0.75-1.3、或0.8-1.2、或0.9-1.1、或1-1.05、或约1个链转移剂部分。

[0049] 不希望受到理论的束缚，这种理想情况的(n+1):n关系可以如下合理化。每个乙烯基聚合物链上可以有一个链转移剂(例如，如果链转移剂是硫醇(“RSH”)，则在链的一端引入RS·自由基，而在另一端引入H·自由基)。最简单的理论产物包含单个二乙烯基单体，其中两个双键每个均被链转移剂封端(使得两个双键各自都可以被视为只有一个乙烯基长度的乙烯基聚合物链)。因此，在这种最简单的理论产物中，链转移剂比二乙烯基单体多1个(2对1)。对于每一次额外的增长(即，对于所引入的每一个另外的二乙烯基单体)，如果要具有有限大小的产物并且如果不进行分子内交联，则需要进一步引入一个链转移剂：这是因为该另外的二乙烯基单体的一个双键可以引入不需要进一步的链传递剂的一个现有链中，而该另外的二乙烯基单体的另一个双键需要进一步的链转移剂将其封端。

[0050] 因此，根据该理论评价，产物中链转移剂(CTA, chain transfer agent)残基与二乙烯基单体(DVM, divinyl monomer)残基之比的一些实例如下：

聚合物中的 DVM 数 (n)	聚合物产物中每个 DVM 的 CTA 当量数 [(n+1)/n]
1	(1+1)/1=2
2	(2+1)/2=1.5
3	(3+1)/3=1.33
5	(5+1)/5=1.2
10	(10+1)/10=1.1
20	(20+1)/20=1.05
50	(50+1)/50=1.02
100	(100+1)/100=1.01

[0051] 这可以看出，随着分子量的增加，CTA:DVM的比率趋于1。

[0052] 链转移剂和三乙烯基单体的相对量

[0053] 当所用的多乙烯基单体是三乙烯基单体时，以下可以可选地应用。

[0054] 关于所用的试剂，相对于三乙烯基单体，可以可选地使用至少2当量、或2-20当量、或2.4-20当量、或2.6-20当量、或2.6-10当量、或2-10当量、或2-6当量、或2-4当量、或2.4-6当量、或2.4-4当量的链转移剂。

[0055] 在最终产物中，每n个三乙烯基单体部分可以有2n+1个链转移剂部分(因此，随着分子量的增加，趋于2:1的比率)：这是基于其中形成理论上有限大小的理想大分子的情况。然而，其它情况也是可能的，例如，可以发生分子内环反应或可以引入引发剂：因此，实际上除(2n+1):n之外的其它比率都是可能的。可选地，每个三乙烯基单体部分平均存在1-4个、

可选地1.4-3、可选地1.5-2.6、或1.6-2.4、或1.8-2.2、或2-2.1、或约2个链转移剂部分。

[0057] 不希望受到理论的束缚,这种理想化情况的 $(2n+1):n$ 关系可以如下合理化。每个乙烯基聚合物链上可以有一个链转移剂(例如,如果链转移剂是硫醇(“RSH”),则在链的一端引入一个 $RS \cdot$ 自由基,而在另一端引入 $H \cdot$ 自由基)。最简单的理论产物包含单个三乙烯基单体,其中三个双键每个均被链转移剂封端(使得三个双键每个都可以当作只有一个乙烯基长度的乙烯基聚合物链)。因此,在这种最简单的理论产物中,链转移剂比三乙烯基单体多2个(3对1)。对于每一次额外的增长(即,对于所引入的每一个另外的三乙烯基单体),如果要具有有限大小的产物并且如果不进行分子内交联,则需要进一步引入两个链转移剂:这是因为该另外的三乙烯基单体的一个双键可以引入不需要进一步的链传递剂的一个现有链中,而该另外的三乙烯基单体的另两个双键需要进一步的链转移剂对其封端。

[0058] 因此,根据该理论评价,产物中链转移剂残基与三乙烯基单体(TVM, trivinyl monomer)残基之比的一些实例如下:

聚合物中的 TVM 数 (n)	聚合物产物中每个 TVM 的 CTA 当量数 [(2n+1)/n]
1	$(2+1)/1=3$
2	$(4+1)/2=2.5$
3	$(6+1)/3=2.33$
5	$(10+1)/5=2.2$
10	$(20+1)/10=2.1$
20	$(40+1)/20=2.05$
50	$(100+1)/50=2.02$
100	$(200+1)/100=2.01$

[0060] 这可以看出,随着分子量的增加,CTA:三乙烯基单体的比率趋于2。

[0061] 链转移剂和四乙烯基单体的相对量

[0062] 当所用的多乙烯基单体是四乙烯基单体时,以下可以可选地应用。

[0063] 关于所用的试剂,相对于四乙烯基单体,可以可选地使用至少3当量、或3-30当量、或3.6-30当量、或3.9-30当量、或3.9-15当量、或3-15当量、或3-9当量、或3-6当量、或3.6-9当量、或3.6-6当量的链转移剂。

[0064] 在最终产物中,每n个三乙烯基单体部分可以有 $3n+1$ 个链转移剂部分(因此,随着分子量的增加,趋于3:1的比率):这是基于其中形成理论上有限大小的理想大分子的情况。然而,其它情况也是可能的,例如,可以发生分子内环反应或可以引入引发剂:因此,实际上除 $(3n+1):n$ 之外的其它比率都是可能的。可选地,每个四乙烯基单体部分平均存在1.5-6个、可选地2.1-4.5、可选地2.25-3.9、或2.4-3.6、或2.7-3.3、或3-3.15、或约3个链转移剂部分。

[0065] 不希望受到理论的束缚,这种理想化情况的 $(3n+1):n$ 关系可以如下合理化。每个乙烯基聚合物链上可以有一个链转移剂(例如,如果链转移剂是硫醇(“RSH”),则在链的一端引入一个 $RS \cdot$ 自由基,而在另一端引入 $H \cdot$ 自由基)。最简单的理论产物包含单个四乙烯基单体,其中四个双键每个均被链转移剂封端(使得四个双键每个都可以当作只有一个乙烯基长度的乙烯基聚合物链)。因此,在这种最简单的理论产物中,链转移剂比三乙烯基单

体多3个(4对1)。对于每一次额外的增长(即对于所引入的每一个另外的四乙烯基单体),如果要具有有限大小的产物并且如果不进行分子内交联,则需要进一步引入三个链转移剂:这是因为该另外的四乙烯基单体的一个双键可以引入并不需要进一步的链传递剂的一个现有链中,而该另外的四乙烯基单体的另三个双键需要进一步的链转移剂对其封端。

[0066] 因此,根据该理论评价,产物中链转移剂残基与四乙烯基单体残基之比的一些实例如下:

聚合物中的四乙烯基单体数(n)	聚合物产物中每个四乙烯基单体的 CTA 当量数 $[(3n+1)/n]$
1	$(3+1)/1=4$
2	$(6+1)/2=3.5$
3	$(9+1)/3=3.33$
5	$(15+1)/5=3.2$
10	$(30+1)/10=3.1$
20	$(60+1)/20=3.05$
50	$(150+1)/50=3.02$
100	$(300+1)/100=3.01$

[0068] 这可以看出,随着分子量的增加,CTA:四乙烯基单体的比率趋于3。

[0069] 链转移剂和多乙烯基单体的相对量

[0070] 以上已经示出了二乙烯基单体、三乙烯基单体和四乙烯基单体每一种的数值关系和理论评价。

[0071] 总之,在不希望受到理论约束的情况下,在某些理想情况下,最终产物中每n个MVM残基的CTA残基数可以如下:

	最终产物中每 MVM 残基的 CTA 残基数	随着 n 趋于无穷大,比值趋于
[0072] 二乙烯基单体	n+1	1:1
三乙烯基单体	2n+1	2:1
[0073] 四乙烯基单体	3n+1	3:1

[0074] 因此,这可以看出,随着单体价阶(valency)的增加,除非某些其它机理(例如,分子内反应)如此而为,否则最终产物中需要越来越多的CTA对链进行封端。

[0075] 通常而言,以下内容可以可选地适用于本文讨论的各类型型的多乙烯基单体。关于所使用的试剂,相对于多乙烯基单体,可以可选地使用至少1当量、或1-30当量、或1.2-30当量、或1.3-30当量、或1.3-15当量、或1-15当量、或1-9当量、或1-6当量、或1.2-9当量、或1.2-6当量的链转移剂。在最终产物中,每个多乙烯基单体部分可选地平均存在0.5-6个、可选地0.7-4.5、可选地0.75-3.9、或0.8-3.6、或0.9-3.3、或1-3.15、或约1-约3个链转移剂部分。

[0076] 乙烯基聚合的程度

[0077] 我们认为,本发明方法的一个重要特征是整个聚合物中的乙烯基聚合物链的平均长度较短。根据本发明制备的典型聚合物分子将包含通过多乙烯基单体中双键之间的部分

连接至一起的许多乙烯基聚合物链(每个都平均较短)。

[0078] 这通过调节条件可以实现,该条件包括调节链转移剂的量,使得链转移速率与乙烯基聚合速率匹配至所需程度。多乙烯基单体和链转移剂的类型(身份,特性,identities)以及其它因素影响这种平衡,但通过已知的常规技术可以容易监测反应的进程并很容易确定所得聚合物的性质。因此,在进行根据本发明的方法时或者在确定哪些方法落入本发明的范围内时,不会对本领域技术人员造成不必要的负担。在这种情况下,所得链长是动力学链长。

[0079] 使用二乙烯基单体的乙烯基聚合程度

[0080] 每次链转移(即,乙烯基聚合物链的增长终止)之前的增长步骤数(即,加入多少个二乙烯基单体)需要足够高以产生支化聚合物,而又必须足够低以防止胶凝。这看起来乙烯基聚合物的平均链长为1-3、1-2.5、1-2.2、1-2、1.3-2、1.5-2、1.7-2、1.8-2、1.9-2、或1.95-2、或约2个二乙烯基单体残基是合适的。

[0081] 尽管平均值可以可选地为1-3,但少量的乙烯基聚合物链可以包含明显更多的二乙烯基单体残基,例如,多达10、15、18、20或更多。

[0082] 可选地,90%的乙烯基聚合物链包含少于10个DVM残基,或90%具有7或更小的长度,或90%具有5或更小的长度,或95%具有15或更小的长度,或95%具有10或更小的长度,或95%具有7或更小的长度,或75%具有10或更小的长度,或75%具有7或更小的长度,或75%具有5或更小的长度,或75%具有4或更小的长度,或75%具有3或更小的长度。

[0083] 不希望受理论的束缚,在假设不存在分子内反应的情况下,平均乙烯基聚合物链长或动力学链长可以如下计算。正如上文讨论的,如果每n个二乙烯基单体部分有n+1个链转移剂部分,而每个乙烯基聚合物链有一个链转移剂,那么,由于每n个二乙烯基单体有2n个双键,则每个链的双键残基数将平均为 $2n/(n+1)$,随着分子量增加,其趋于2。

[0084] 因此,根据此理论评价,平均乙烯基链长的一些实例如下:

聚合物中的 DVM 数(n)	每个乙烯基聚合物链的 DVM 残基的平均数 $[2n/(n+1)]$
1	$(2 \times 1)/(1+1)=1$
2	$(2 \times 2)/(2+1)=1.33$
3	$(2 \times 3)/(3+1)=1.5$
5	$(2 \times 5)/(5+1)=1.67$
10	$(2 \times 10)/(10+1)=1.82$
20	$(2 \times 20)/(20+1)=1.90$
50	$(2 \times 50)/(50+1)=1.96$
100	$(2 \times 100)/(100+1)=1.98$

[0085] 这可以看出,在某些理论条件下,平均动力学链长的范围为1-2。实际上,该值可以不在此范围内:可能发生其它反应,例如,分子内聚合。

[0087] 本领域技术人员将理解的是,取决于条件,该方法可以制备一系列产物,该产物可

以包括低分子量产物(最小的是仅包含一个DVM的产物,即,其中乙烯基链长为1)至高分子量产物。产物混合物是否被纯化以及如何被纯化当然将会影响产物的组成并因此影响存在的乙烯基聚合物链的长度。因此,在某些情况下,在除去较低分子量产物的情况下,所得纯化产物中的平均乙烯基聚合物链长可以较高。

[0088] 经验上而言,合适的聚合程度通过以下步骤确定:1)采用化学上与多官能单体相似的代表性单官能单体,2)采用所关注的CTA,3)以不同的CTA/单体比率进行一系列线性聚合,4)分析产物和5)确定平均链长。

[0089] 我们使用的DVM是在两个乙烯基之间包含可裂解基团的DVM。这些不仅可以制备关注的和商业上有用的产品,而且还可以容许研究乙烯基聚合的程度。

[0090] 正如下例所示,我们用可降解的DVM进行了聚合反应,然后将产物置于DVM分解的条件下。这破坏了支化乙烯基聚合物内的连接桥(桥,桥连,bridge),从而产生了一系列线性乙烯基链。对这些的分析显示出通过本发明的方法形成的乙烯基聚合物链长的分布。有趣的是,类似的单乙烯基单体的反应给出了非常相似的链长分布。这支持以上概述的理论分析,表明该方法可以进行调节(定制,tailored),并且间接表明无论DVM是均聚或是DVM与存在的一些单乙烯基单体聚合,聚合都可以有效进行。

[0091] 可选地,产物可以包含大量的二乙烯基单体残基,其中双键残基中的一个被链转移剂封端(与作为链的部分相对),即具有标称链长(nominal chain length)为1。这些二乙烯基单体残基的其它双键残基可以是较长链的部分。这可以是产物中乙烯基残基的最常见形式。可选地,最常见的乙烯基“链”是仅包含一个二乙烯基单体残基的链。可选地,两种最常见的乙烯基链是(i)仅包含一个二乙烯基单体残基的乙烯基“链”和(ii)包含选自2-8,例如2-7,例如2-6,例如3-8,例如3-7,例如3-6,例如3-5,例如4或5,例如5的整数个二乙烯基单体残基的乙烯基链。可选地,最常见乙烯基“链”是仅包含一个二乙烯基单体残基的链,而第二最常见的乙烯基链包含选自2-8,例如2-7,例如2-6,例如3-8,例如3-7,例如3-6,例如3-5,例如4或5,例如5的整数个二乙烯基单体残基。可选地,链长的分布可以是双峰的,例如,峰值可以出现在链长为1处和可以可选地为3-8,例如3-7,例如3-6,例如3-5,例如4或5,例如5的第二链长处。

[0092] 使用三乙烯基单体的乙烯基聚合的程度

[0093] 每次链转移(即,乙烯基聚合物链的增长终止)之前的增长步骤数(即,加入多少个三乙烯基单体)需要足够高以产生支化聚合物,而又需要足够低以防止胶凝。这看起来乙烯基聚合物的平均链长为1-2,1-1.8,1-1.7,1-1.5,1.1-1.5,1.2-1.5,1.25-1.5,1.3-1.5,1.4-1.5,或1.45-1.5,或约1.5个二乙烯基单体残基是合适的。

[0094] 尽管平均值可以可选地为1-2,但少量的乙烯基聚合物链可以包含明显更多的三乙烯基单体残基,例如,多达5、10、15、18、20或更多。

[0095] 可选地,90%的乙烯基聚合物链包含少于8个TVM残基,或90%具有5或更小的长度,或90%具有4或更小的长度,或95%具有10或更小的长度,或95%具有8或更小的长度,或95%具有5或更小的长度,或75%具有8或更小的长度,或75%具有6或更小的长度,或75%具有4或更小的长度,或75%具有3或更小的长度,或75%具有2或更小的长度。

[0096] 不希望受理论的束缚,在假设不存在分子内反应的情况下,平均乙烯基聚合物链长或动力学链长可以如下计算。正如上文讨论的,如果每n个三乙烯基单体部分有 $2n+1$ 个链

转移剂部分,并且每个乙烯基聚合物链有一个链转移剂,那么由于每n个三乙烯基单体有3n个双键,因而每个链的双键残基数将平均为 $3n/(2n+1)$,随着分子量增加,其趋于1.5。

[0097] 因此,根据此理论评价,平均乙烯基链长的一些实例如下:

聚合物中的 TVM 数 (n)	每个乙烯基聚合物链的 TVM 残基平均数 $[3n/(2n+1)]$
1	$(3 \times 1)/(2+1)=1$
2	$(3 \times 2)/(4+1)=1.2$
3	$(3 \times 3)/(6+1)=1.29$
5	$(3 \times 5)/(10+1)=1.36$
10	$(3 \times 10)/(20+1)=1.43$
20	$(3 \times 20)/(40+1)=1.46$
50	$(3 \times 50)/(100+1)=1.49$
100	$(3 \times 100)/(200+1)=1.49$

[0099] 这可以看出,在某些理论条件下,平均动力学链长的范围为1-1.5。实际上,该值可以不在此范围内:可以发生其它反应,例如,分子内聚合。

[0100] 本领域技术人员将理解的是,取决于条件,该方法可以制备一系列产物,该产物可以包括低分子量产物(最小的是仅包含一个TVM的产物,即,其中乙烯基链长度为1)至高分子量的产物。产物混合物是否被纯化以及如何被纯化当然将会影响产物的组成并因此影响存在的乙烯基聚合物链的长度。因此,在某些情况下,在除去较低分子量产物的情况下,所得纯化产物中的平均乙烯基聚合物链长可以较高。

[0101] 可选地,产物可以包含大量的三乙烯基单体残基,其中双键残基中的两个被链转移剂封端(与作为链的部分相对),即,具有标称链长为1。这些三乙烯基单体残基的其它双键残基可以是较长链的部分。这可以是产物中乙烯基残基的最常见形式。可选地,最常见的乙烯基“链”是仅包含一个三乙烯基单体残基的链。可选地,两种最常见的乙烯基链是(i)仅包含一个三乙烯基单体残基的乙烯基“链”和(ii)包含选自2-7,例如2-6,例如2-5,例如3-7,例如3-6,例如3-5,例如3或4,例如4的整数个三乙烯基单体残基的乙烯基链。可选地,最常见的乙烯基“链”是仅包含一个三乙烯基单体残基的链,而第二最常见的乙烯基链包含选自2-7,例如2-6,例如2-5,例如3-7,例如3-6,例如3-5,例如3或4,例如3或例如4的整数个三乙烯基单体残基。可选地,链长的分布可以是双峰的,例如峰值可以出现在链长为1处和可以可选地为3-7,例如3-6,例如3-5,例如3或4,例如3或例如4的第二链长处。

[0102] 使用四乙烯基单体的乙烯基聚合的程度

[0103] 每次链转移(即,乙烯基聚合物链的增长终止)之前的增长步骤数(即,加入多少个四乙烯基单体)需要足够高以产生支化聚合物,而又需要足够低以防止胶凝。这看起来乙烯基聚合物的平均链长为1-1.7,1-1.5,1-1.4,1-1.33,1.1-1.33,1.2-1.33,1.25-1.33,或1.3-1.33,或约1.33个四乙烯基单体残基是合适的。

[0104] 尽管平均值可以可选地为1-1.7,但少量的乙烯基聚合物链可以包含明显更多的四乙烯基单体残基,例如,多达3、5、10、15、18、20或更多。

[0105] 可选地,90%的乙烯基聚合物链包含少于6个四乙烯基单体残基,或90%具有4或更小的长度,或90%具有3或更小的长度,或90%具有2或更小的长度,或95%具有8或更小

的长度,或95%具有6或更小的长度,或95%具有4或更小的长度,或95%具有3或更小的长度,或75%具有5或更小的长度,或75%具有4或更小的长度,或75%具有3或更小的长度,或75%具有2或更小的长度。

[0106] 不希望受理论的束缚,在假设不存在分子内反应的情况下,平均乙烯基聚合物链长或动力学链长可以如下计算。正如上文讨论的,如果每n个四乙烯基单体部分有 $3n+1$ 个链转移剂部分,并且每个乙烯基聚合物链有一个链转移剂,那么,由于每n个四乙烯基单体有 $4n$ 个双键,因而每个链的双键残基数将平均为 $4n/(3n+1)$,随着分子量增加,其趋于1.33。

[0107] 因此,根据此理论评价,平均乙烯基链长的一些实例如下:

聚合物中的四乙烯基单体数(n)	每个乙烯基聚合物链的四乙烯基单体残基平均数 $[4n/(3n+1)]$
1	$(4 \times 1)/(3+1)=1$
2	$(4 \times 2)/(6+1)=1.14$
3	$(4 \times 3)/(9+1)=1.20$
5	$(4 \times 5)/(15+1)=1.25$
10	$(4 \times 10)/(30+1)=1.29$
20	$(4 \times 20)/(60+1)=1.31$
50	$(4 \times 50)/(150+1)=1.32$
100	$(4 \times 100)/(300+1)=1.33$

[0109] 这可以看出,在某些理论条件下,平均动力学链长的范围为1-1.33。实际上,该值可以不在此范围内:可以发生其它反应,例如,分子内聚合。

[0110] 本领域技术人员将理解的是,取决于条件,该方法可以制备一系列产物,该产物可以包括低分子量产物(最小的是仅包含一个四乙烯基单体的产物,即,其中乙烯基链长为1)至高分子量的产物。产物混合物是否被纯化以及如何被纯化当然将会影响产物的组成并因此影响存在的乙烯基聚合物链的长度。因此,在某些情况下,在除去较低分子量产物的情况下,所得纯化产物中的平均乙烯基聚合物链长可以较高。

[0111] 可选地,产物可以包含大量的四乙烯基单体残基,其中双键残基中的三个被链转移剂封端(与作为链的部分相对),即,具有标称链长为1。这些四乙烯基单体残基的其它双键残基可以是较长链的部分。这可以是产物中乙烯基残基的最常见形式。可选地,最常见的乙烯基“链”是仅包含一个四乙烯基单体残基的链。可选地,两种最常见的乙烯基链是(i)仅包含一个四乙烯基单体残基的乙烯基“链”和(ii)包含选自2-6,例如2-5,例如2-4,例如3-6,例如3-5,例如3或4,例如3或例如4的整数个四乙烯基单体残基的乙烯基链。可选地,最常见乙烯基“链”是仅包含一个四乙烯基单体残基的链,而第二最常见的乙烯基链包含选自2-6,例如2-5,例如2-4,例如3-6,例如3-5,例如3或4,例如3或例如4的整数个四乙烯基单体残基。可选地,链长的分布可以是双峰的,例如,峰值可以出现在链长为1处和可以可选地为3-6,例如3-5,例如3或4,例如3或例如4的第二链长处。

[0112] 通常当使用多乙烯基单体时的乙烯基聚合的程度

[0113] 上面已经陈述了二乙烯基单体、三乙烯基单体和四乙烯基单体每种的数值关系和理论评价。

[0114] 总之,在不希望受理论束缚的情况下,在某些理想情况下,每个乙烯基聚合物链上

的多乙烯基单体残基的平均数目可以如下,其中产物包含n个多乙烯基单体残基:

[0115]		最终产物中每个乙烯基聚合物链的多乙烯基单体残基平均数	随着 n 趋于无穷,每个乙烯基聚合物链的 MVM 残基平均数趋于
	二乙烯基单体	$2n/(n+1)$	2
	三乙烯基单体	$3n/(2n+1)$	1.5
	四乙烯基单体	$4n/(3n+1)$	1.33

[0116] 因此,这可以看出,随着单体的价阶升高,要求平均乙烯基链长度减小。

[0117] 通常而言,以下内容可以可选地应用于本文讨论的各类型型的多乙烯基单体。

[0118] 乙烯基聚合物的平均链长可以包含以下数目的多乙烯基单体残基:1-3、1-2.5、1-2.2、1-2、1.1-2、1.2-2、1.3-2、1.33-2、1.5-2、1.8-2、1.9-2、1.95-2、1.2-1.5、1.3-1.5、1.4-1.5、1.45-1.5、1.1-1.4、1.2-1.4、1.2-1.33或1.3-1.33。

[0119] 虽然平均值可以可选地为1-3,但是少量的乙烯基聚合物链可以包含明显更多的多乙烯基单体残基,例如,多达3、5、8、10、15、18、20或更多。

[0120] 可选地,90%的乙烯基聚合物链包含少于10个多乙烯基单体残基,或90%具有7或更小的长度,或90%具有5或更小的长度,或90%具有4或更小的长度,或90%具有3或更小的长度,或90%具有2或更小的长度,或95%具有15或更小的长度,或95%具有10或更小的长度,或95%具有7或更小的长度,或95%具有5或更小的长度,或95%具有4或更小的长度,或95%具有3或更小的长度,或75%具有10或更小的长度,或75%具有7或更小的长度,或75%具有5或更小的长度,或75%具有4或更小的长度,或75%具有3或更小的长度,或75%具有2或更小的长度。

[0121] 可选地,产物可以包含大量的多乙烯基单体残基,其中双键残基除了一个之外其它所有都被链转移剂封端(与作为链的部分相对),即,具有标称链长为1。这些多乙烯基单体残基的其余双键残基可以是较长链的部分。这可以是产物中乙烯基残基的最常见形式。可选地,最常见的乙烯基“链”是仅包含一个多乙烯基单体残基的链。可选地,两种最常见的乙烯基链是(i)仅包含一个多乙烯基单体残基的乙烯基“链”和(ii)包含选自2-8,例如2-7,例如2-6,例如2-5,例如3-8,例如3-7,例如3-6,例如3-5,例如3,例如4,或例如5的整数个多乙烯基单体残基的乙烯基链。可选地,最常见乙烯基“链”是仅包含一个多乙烯基单体残基的链,而第二最常见的乙烯基链包含选自2-8,例如2-7,例如2-6,例如2-5,例如3-8,例如3-7,例如3-6,例如3-5,例如3,例如4,或例如5的整数个多乙烯基单体残基。可选地,链长的分布可以是双峰的,例如峰值可以出现在链长为1处和可以可选地为3-8,例如3-7,例如3-6,例如3-5例如3、4或5的第二链长处。

[0122] 自由基源

[0123] 自由基源可以是引发剂,如偶氮二异丁腈(azoisobutyronitrile, AIBN)。可选地,相对于二乙烯基单体的用量可以为0.001-1、0.01-0.1、0.01-0.05、0.02-0.04或约0.03当量。考虑到每个单体存在两个双键,这相对于双键等于0.0005-0.5、0.005-0.05、0.005-0.025、0.01-0.02或约0.015当量。

[0124] 据发现,当仅使用少量引发剂时,反应就有效进行。减少引发剂的量意味着反应可

可以更缓慢进行,但仍以工业上可接受的速率进行。就成本、产物中的残留效应以及控制放热从而提高安全性和即使放大也能促进反应可控而言,较低量的引发剂是有益的。

[0125] 其它可能的自由基源包括过氧化物、有机硼烷、过硫酸盐或UV引发体系。

[0126] 反应条件

[0127] 该反应可以在常规工业自由基聚合条件下进行。溶剂如甲苯可以可选使用。

[0128] 随着反应条件变得更稀薄(例如,如以下实施例中所示,其中固体含量从50wt%降低至10wt%),产物中CTA的量可以降低。不希望受到理论的束缚,这可以是因为在更大的稀释度下,分子内反应更可能发生,这意味着分子与其自身的反应有效地取代了分子与CTA分子的反应。相应地,这可以改变上面讨论的数值关系,因为这些假设都是没有分子内反应的理论情况。

[0129] 这提供了控制化学性质和调整产品类型及其性质的另外的方式。例如,尽管在某些情况下可能希望在产物中具有大量的CTA残基,但在其它情况下却希望,例如,不要减少硫醇残基的量。此外,以不同的稀释度进行相同的反应可以导致不同的物理性质,例如,使得某些产物为固体,而另一些为液体。调节玻璃化转变温度和/或熔融温度的方式可以适用于各种应用。

[0130] 转化率

[0131] 根据本发明,聚合可以进行至聚合物产物包含非常少的、基本上没有或完全没有残余乙烯基官能团的程度。可选地,聚合物中剩余不超过20mol%、不超过10mol%、不超过5mol%、不超过2mol%或不超过1mol%的多乙烯基单体、例如二乙烯基单体的可自由基聚合双键。正如下文所示的,NMR分析已经表明,本发明的产物可以在没有可测量的残留乙烯基信号的情况下获得。在控制产物的化学性质和随后的性能方面,这显然是有利的。

[0132] 相对而言,一些使用ATRP或RAFT方法的现有技术公开了在较低的转化率下聚合停止,例如,使得双键可能剩余超过30%。在现有技术中这样做是为了防止胶凝。

[0133] 通过使用大量的CTA和/或控制反应的其它方面,本发明不仅避免了胶凝,而且还允许基本完全转化。

[0134] 本发明的方法还有利于在短时间内完成反应。据我们观察,在实验室规模上,反应大约在2.5小时后就基本完成:此后,分子量分布(通过尺寸排阻色谱法测定)没有明显增加。即使在工业规模上,也预期该过程将在8小时内完成,即,在一个工作班次内完成。在稀薄条件下,该过程可能会花费更长的时间,但经过一段合理的时间后仍然可以达到可接受的转化率。

[0135] 根据以上第一方面,已经提及了防止胶凝,同时根据其它方面,相反地可以根据上面描述的其它特征(单独地或组合地)定义本发明,例如,该其它特征为链转移剂量、转化程度和/或引发剂量。例如,本发明提供了一种制备支化聚合物的方法,包括:在链转移剂存在下,使用自由基源进行二乙烯基单体的自由基聚合,其中相对于二乙烯基单体,使用1-10摩尔当量的链转移剂,和/或其中聚合物产物每个二乙烯基单体部分平均包含0.9-1.1个链转移剂部分,和/或其中平均乙烯基聚合物链长为1.8-2个二乙烯基单体残基,和/或其中二乙烯基单体向聚合物的转化率为80%或更高,和/或其中相对于二乙烯基单体,使用0.001-1摩尔当量的自由基源。在其它实例中,本发明提供了一种制备支化聚合物的方法,包括:在链转移剂存在下,使用自由基源使多乙烯基单体进行自由基聚合,其中相对于多乙烯基单

体,使用1-6摩尔当量的链转移剂,和/或其中聚合物产物每个聚乙烯基单体部分平均包含1-3个链转移剂部分,和/或其中乙烯基聚合物的平均链长为1.33-2个多乙烯基单体残基,和/或其中多乙烯基单体向聚合物的转化率为80%或更高,和/或相对于多乙烯基单体,使用0.001-1摩尔当量的自由基源。

[0136] 聚合物产物

[0137] 本发明不仅涉及一种新的聚合方法,而且涉及相应的聚合产物。该方法赋予了特别不同的特征(特别是在结构、支化和溶解性方面)。

[0138] 因此,根据其它的方面,本发明提供了一种通过本发明的方法可获得的聚合物。

[0139] 根据还其它的方面,本发明提供了一种通过本发明的方法获得的聚合物。

[0140] 然而,也可以根据其结构而不是根据用于制备它们的方法定义本发明的聚合物。

[0141] 因此,根据另外的方面,本发明提供了包含二乙烯基单体残基和链转移残基的支化聚合物产物,其中链转移残基与二乙烯基单体残基的摩尔比为0.5-2。该比率可选地为0.7-1.5,可选地为0.75-1.3,可选地为0.8-1.2,可选地为0.9-1.1,可选地为1-1.05,可选地为约1。

[0142] 一些乙烯基聚合物链可以包含多达18或15个二乙烯基单体残基。然而,只有小比例有这么长:高分子量材料的平均值可以为约2。

[0143] 可选地,90%的乙烯基聚合物链包含少于10个DVM残基,或90%具有7或更小的长度,或90%具有5或更小的长度,或95%具有15或更小的长度,或95%具有10或更小的长度,或95%具有7或更小的长度,或75%具有10或更小的长度,或75%具有7或更小的长度,或75%具有5或更小的长度,或75%具有4或更小的长度,或75%具有3或更小的长度。

[0144] 因此,本发明提供了包含二乙烯基单体残基和链转移残基的支化聚合物产物,其中90%的乙烯基聚合物链含有少于10个DVM残基,或90%具有7或更小的长度,或90%具有5或更小的长度,或95%具有15或更小的长度,或95%具有10或更小的长度,或95%具有7或更小的长度,或75%具有10或更小的长度,或75%具有7或更小的长度,或75%具有5或更小的长度,或75%具有4或更小的长度,或75%具有3或更小的长度。

[0145] 在反应期间,乙烯基的两个碳原子可以都不与另一个乙烯基成键(相反,它们可以与CTA残基或氢或某些情况下与其它部分如引发剂残基或溶剂残基成键),或乙烯基的两个碳原子中的一个可以与另一个乙烯基成键,或乙烯基的两个碳原子可以都与其它乙烯基成键。因此,在产物中,每个乙烯基残基都可以直接连接至0、1或2个其它乙烯基残基上作为最接近基团。据我们发现,当该数的平均值处于特定范围内时,则会获得有效的支化聚合物。因此,根据另外的方面,本发明提供了一种支化聚合物产物,包含二乙烯基单体残基和链转移残基,其中每个乙烯基残基直接被乙烯基聚合成平均0.5-1.5个其它二乙烯基单体残基。可选地,这可以平均为0.8-1.2、0.8-1.1、0.9-1或者大约为1。

[0146] 因此,本发明的聚合物的特征在于具有大量的链转移剂引入,并且还具有短的独特乙烯基聚合物链。常规而言,乙烯基聚合物链通常将包含长的饱和主链,然而在本发明中一尽管聚合物是使用乙烯基聚合构建的一但是大多数双键仅与一个其它双键反应,或不与其它双键反应,而不是与其它两个双键反应。这意味着:在单体中的两个双键之间的连接键,在现有技术中通常会在聚合物链之间引起支化,相反在本发明中则形成最长的聚合物链的主链。这在构思上与现有技术不同,并且代表了可以实现支化聚合的步骤变化。

[0147] 正如上所述的,定义本发明的其它方式是根据聚合物内乙烯基链段的有限长度。

[0148] 因此,根据另外的方面,本发明提供了一种包含二乙烯基单体残基和链转移残基的支化聚合物产物,其中支化聚合物产物包含平均长度为1-3个二乙烯基单体残基的多个乙烯基聚合物链段。

[0149] 平均长度可以为1-2.5、1-2.2、1-2、1.3-2、1.5-2、1.7-2、1.8-2、1.9-2、1.95-2、或约2。

[0150] 本领域技术人员将会理解双键残基的数目如何影响所得的乙烯基聚合物链段的碳链长度。例如,在聚合物链段包含2个双键残基的情况下,这相当于4个碳原子的饱和碳链段。

[0151] 单乙烯基单体以及二乙烯基单体的引入可以影响平均乙烯基链长度,但不影响每条链的二乙烯基单体残基的平均数目。它可以是增加乙烯基链而不增加支化的一种方式。

[0152] 产物还可以根据残余乙烯基官能团的量进行定义。

[0153] 因此,根据另一方面,本发明提供了包含二乙烯基单体残基和链转移残基的支化聚合物产物,其中二乙烯基单体残基包含小于20mol%的双键官能团。

[0154] 换句话说,在这种聚合物产物中,二乙烯基单体至少80%的双键已经反应而形成饱和的碳-碳链。

[0155] 残基可以包含小于10mol%、或小于5mol%、或小于2mol%、或小于1mol%、或基本上不包含双键官能团。

[0156] 定义产物的另一种方式是根据其Mark Houwink α 值。可选地,该值可以低于0.5。

[0157] 聚合物产物的以上描述具体而言涉及包含二乙烯基单体残基的那些。类似地,本发明提供了含有其它多乙烯基单体残基,例如,包括三乙烯基单体残基和四乙烯基单体残基的聚合物产物。本文关于聚合方法的公开内容也适用于所得产物。

[0158] 因此,本发明提供了一种包含多乙烯基单体残基和链转移残基的支化聚合物产物,其中链转移残基与多乙烯基单体残基的平均摩尔比可以可选地为:

[0159] -通常对于多乙烯基单体:

[0160] 0.5-6、0.7-4.5、0.75-3.9、0.8-3.6、0.9-3.3、1-3.15、或约1-约3;

[0161] -对于三乙烯基单体:

[0162] 1-4、1.4-3、1.5-2.6、1.6-2.4、1.8-2.2、2-2.1、或约2;

[0163] -对于四乙烯基单体:

[0164] 1.5-6、2.1-4.5、2.25-3.9、2.4-3.6、2.7-3.3、3-3.15、或约3。

[0165] 此外,本发明提供了一种包含多乙烯基单体残基和链转移残基的支化聚合物产物,其中可选地:

[0166] -通常对于多乙烯基单体:

[0167] 90%的乙烯基聚合物链包含少于10个多乙烯基单体残基,或90%具有7或更小的长度,或90%具有5或更小的长度,或90%具有4或更小的长度,或90%具有3或更小的长度,或90%具有2或更小的长度,或95%具有15或更小的长度,或95%具有10或更小的长度,或95%具有7或更小的长度,或95%具有5或更小的长度,或95%具有4或更小的长度,或95%具有3或更小的长度,或75%具有10或更小的长度,或75%具有7或更小的长度,或75%具有5或更小的长度,或75%具有4或更小的长度,或75%具有3或更小的长度,或75%具有2或更

小的长度；

[0168] -对于三乙烯基单体：

[0169] 90%的乙烯基聚合物链包含少于8个TVM残基，或90%具有5或更小的长度，或90%具有4或更小的长度，或95%具有10或更小的长度，或95%具有8或更小的长度，或95%具有5或更小的长度，或75%具有8或更小的长度，或75%具有6或更小的长度，或75%具有4或更小的长度，或75%具有3或更小的长度，或75%具有2或更小的长度；

[0170] -对于四乙烯基单体：

[0171] 90%的乙烯基聚合物链包含少于6个四乙烯基单体残基，或90%具有4或更小的长度，或90%具有3或更小的长度，或90%具有2或更小的长度，或95%具有8或更小的长度，或95%具有6或更小的长度，或95%具有4或更小的长度，或95%具有3或更小的长度，或75%具有5或更小的长度，或75%具有4或更小的长度，或75%具有3或更小的长度，或75%具有2或更小的长度。

[0172] 本发明还提供了一种包含多乙烯基单体残基和链转移残基的支化聚合物产物，其中每个乙烯基键可选地直接乙烯基聚合至平均：

[0173] -通常对于多乙烯基单体：

[0174] 0.1-1.5、0.2-1.2、0.825-1.1或约0.3-1个其它多乙烯基单体残基；

[0175] -对于三乙烯基单体：

[0176] 0.2-1.3、0.25-1.2、0.3-1、0.4-0.7或约0.5个其它三乙烯基单体残基；

[0177] -对于四乙烯基单体：

[0178] 0.1-1、0.2-0.8、0.25-0.5或约0.3个其它四乙烯基单体残基。

[0179] 此外，本发明提供了一种包含多乙烯基单体残基和链转移残基的支化聚合物产物，其中支化聚合物产物包含多个乙烯基聚合物链段，其具有的平均长度为：

[0180] -通常对于多乙烯基单体：

[0181] 1-3、1-2.5、1-2.2、1-2、1.1-2、1.2-2、1.3-2、1.33-2、1.5-2、1.8-2、1.9-2、1.95-2、1.2-1.5、1.3-1.5、1.4-1.5、1.45-1.5、1.1-1.4、1.2-1.4、1.2-1.33、或1.3-1.33个多乙烯基单体残基；

[0182] -对于三乙烯基单体：

[0183] 1-2、1-1.8、1-1.7、1-1.5、1.1-1.5、1.2-1.5、1.25-1.5、1.3-1.5、1.4-1.5、或1.45-1.5、或约1.5个三乙烯基单体残基；

[0184] -对于四乙烯基单体：

[0185] 1-1.7、1-1.5、1-1.4、1-1.33、1.1-1.33、1.2-1.33、1.25-1.33、或1.3-1.33、或约1.33个四乙烯基单体残基。

[0186] 单乙烯基单体以及多乙烯基单体的引入可以影响平均乙烯基链长度，但不影响每条链的多乙烯基单体残基的平均数目。它可以是一种增加乙烯基链而不增加支化的方式。

[0187] 根据另一方面，本发明提供了一种包含多乙烯基单体残基和链转移残基的支化聚合物产物，其中多乙烯基单体残基包含小于20mol%的双键官能团。残基可以包含小于10mol%、或小于5mol%、或小于2mol%、或小于1mol%、或基本上无双键官能团。

附图说明

- [0188] 现在将参考附图进一步非限制性地详细描述本发明,其中:
- [0189] 图1和图2显示了本发明一个实施方式中涉及的自由基机理;
- [0190] 图3和图4显示了根据本发明一个实施方式的支化聚合物的示意图;
- [0191] 图5显示了在根据本发明的一个实施方式的聚合过程期间的不同阶段的NMR谱;
- [0192] 图6显示了可以在本发明中用作二乙烯基单体的一些化合物的实例;
- [0193] 图7显示了可以在本发明中用作链转移剂的一些化合物的实例;
- [0194] 图8显示了根据本发明的支化聚合物的进一步的示意图,突出了产物内的乙烯基聚合物链长度;
- [0195] 图9显示了根据本发明一个实施方式的聚合物的组分的质谱;
- [0196] 图10显示了与图9相比的聚合物物质的质谱。
- [0197] 图11至图15显示了使用三乙烯基单体以及其它试剂制备的一些支化聚合物产物的NMR谱;和
- [0198] 图16显示了本发明的二乙烯基单体和聚合物片段的组分的概图。

具体实施方式

[0199] 参考图1,通过与衍生自引发剂如AIBN的自由基进行反应,或通过衍生自二乙烯基单体(例如,EGDMA)的之前已与自由基源发生了反应的自由基进行反应,自由基活性转移至链转移剂如十二烷基硫醇。这致使产生链转移剂自由基[图1中的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}\cdot$],其(图2)在本发明中与二乙烯基单体反应并致使链增长。

[0200] 所得的支化聚合物的示意图显示于图3和图4中。在DDT用作链转移剂的情况下,圆圈代表包含十二烷基链的部分。尽管通过乙烯基聚合构建了聚合物,但是产物中最长链的化学性质仍由二乙烯基单体中存在的其它官能团决定,因此,在一些实施方式中,最长链可以是聚酯。

[0201] 本发明的一个优点是单体的乙烯基官能团可以完全反应。通过NMR分析已经获得了这一点的实验证据:在图5中,关于反应开始时样品,由于存在双键氢,所以顶部NMR谱显示出 ^1H NMR。反应后,NMR迹线(底部)显示没有可检测的双键信号。

[0202] 图8显示了由二乙烯基单体EGDMA和链转移剂DDT(显示为球形)制成的支化聚合物。粗线表示曾经在单体中为双键的C-C键。数字表示乙烯基聚合物的链长。这可以看出,存在13个长度为1的链,5个长度为2的链,6个长度为3的链,1个长度为4的链和1个长度为5的链。

[0203] 图8中所示的产物与以上涉及一些标准系统的讨论一致,该标准系统中每n个二乙烯基单体残基具有(n+1)个链转移剂残基,并且平均乙烯基聚合物链长为 $2n/(n+1)$ 。链转移剂残基与二乙烯基单体残基的比率为26:25,即(n+1):n,使得每个二乙烯基单体残基的链转移剂残基数目为 $26/25=1.04$ 。平均聚合物链长为 $[(1\times 13)+(2\times 5)+(3\times 6)+(4\times 1)+(5\times 1)]/(13+5+6+1+1)=50/26=1.923$,即 $2n/(n+1)$ 。所有乙烯基均已反应,即转化率为100%。每个乙烯基残基直接乙烯基聚合至平均 $48/50=0.96$ 个其它二乙烯基单体残基。

[0204] 实施例1-EGDMA作为二乙烯基单体且DDT作为链转移剂

[0205] 因此,在一个实施方式中,二乙烯基单体是EGDMA,链转移剂是DDT,并且少量的

AIBN用于提供自由基源。该反应可以在甲苯或其它溶剂中进行。

[0206] 研究了链转移剂与二乙烯基单体的不同比率。下表中显示了结果总结。

[0207] EGDMA-单体

[0208] DDT-CTA

[0209] AIBN-热引发剂

[0210] 甲苯-溶剂(wt.50%)

[0211] 标准条件:

[0212] • 在70°C下油浴

[0213] • 反应时间-24小时

[0214] • AIBN的质量基于单体中1.5%mol的双键

EGDMA(mol当量)	DDT(mol当量)	凝胶形成	最终聚合物产物中的EGDMA:DDT ^a	乙烯基转化率 ^a	Mw(kg/mol) ^b	Mn(kg/mol) ^b	\bar{M}_w/\bar{M}_n	α^d	基于 Mw 每个目标的“重复单元”数
1	0.5	是	-	-	-	-	-	-	-
1	1	是	-	-	-	-	-	-	-
1	2	否	1:1	>99%	26.6	8.8	3.02	0.28	66
[0215] 1	2	否	1:1	>99%	19.4	5.35	3.6	0.234	48
1	1.33	否	1:0.95	>99%	144.0	12.7	11.4	0.3	360
1 ^c	1.33 ^c	否 ^e	1:1.05 ^c	>99% ^c	157.4	4.4	35.6	0.287	393
1 ^c	1.33 ^c	否 ^e	1:1 ^e	>99% ^c	228.55 ^c	2.83 ^c	80.84 ^c	0.339 ^c	570 ^c
1	1.25	否	1:1	>99%	216.86	10.19	21.27	0.299	541
1	1.11	否	1:1.05	>99%	3,484.0	52.96	65.79	0.368	8,700

[0216] ^a通过在CDCl₃中的¹H NMR(400MHz)测定。

[0217] ^b由三重检测GPC测定

[0218] ^c放大反应(之前规模的3倍)

[0219] ^dMark-Houwink参数:[η]=KM^a

[0220] ^e在乙酸乙酯中进行反应,以50wt%的固含量

[0221] 从这些结果可以看出,对于这些试剂,通过使用比支化单体(支化体,分支点,分支,brancher)EGDMA更多当量的链转移剂DDT就可以避免胶凝,并且最终产物包含与支化单体约相同量的链转移剂。

[0222] 这还可以看出,改变链转移剂的量可以影响聚合度。例如,如果仅使用足够的链转移剂避免胶凝,则可以获得高分子量产物。技术人员可以相应地调整产物。

[0223] 实验(约5g规模的反应):

[0224] 在典型的实验中,将55.9mg的AIBN(0.3406mmol,相对于双键为1.5%)放入25mL单颈圆底烧瓶中。将EGDMA(2.14mL,11.352mmol,0.75当量)、DDT(3.62mL,15.13mmol,1当量)和甲苯(6.14mL,相对于EGDMA和DDT为50wt%)添加到反应器中,并在搅拌下通过氩气喷雾吹扫混合物15分钟。然后将反应器置于70°C的预热油浴中长达24小时。通过¹H NMR分析所

得的粗物质,并且示出在2.5小时后无残留双键的证据。通过在旋转蒸发仪上蒸发甲苯,所得混合物溶解于THF中并在室温下甲醇中沉淀(THF:甲醇=1:10v/v)进行产物的进一步纯化。分离所得到的白色沉淀物并在40℃下真空干燥(收率为约85%)。

[0225] 实施例2-EGDMA作为二乙烯基单体且苄硫醇作为链转移剂

EGDMA (mol%)	苄硫醇 (mol%)	凝胶形成	最终聚合物产物中 EGDMA:苄硫醇 ^a	乙烯基转化率 ^a	Mw(kg/mol)	Mn(kg/mol) ^b	\bar{D}	α^d
1	1	是	-	-	-	-	-	-
[0226] 1	0.5	是	-	-	-	-	-	-
1 ^c	2 ^c	否 ^c	1:1.1 ^c	100 % ^c	16.9 ^c	3.1 ^c	5.5 ^c	0.288 ^c
1	1.33	是	-	-	-	-	-	-
1	2	否	1:1.02	100 %	-	-	-	-

[0227] 详细信息与实施例1相同,不同之处在于:

[0228] ^c反应进行了72h

[0229] 通过沉淀的纯化使用THF和乙醇在0℃下进行而产生白色沉淀。

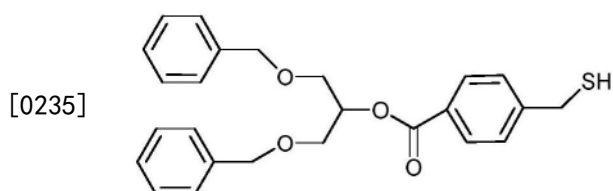
[0230] 实施例3-EGDMA作为二乙烯基单体且2-萘硫醇作为链转移剂

EGDMA (mol%)	2-萘硫醇(mol%)	凝胶形成	反应时间(h)	乙烯基转化率	最终聚合物产物中 EGDMA: 2-萘硫醇
[0231] 2	1	是	1	-	-
1	1	否	24	不能确定 ^a	不能确定 ^a
1	1	否	48	不能确定 ^a	不能确定 ^a

[0232] 详细信息与实施例1相同,不同之处在于:

[0233] ^a不能分析,因为其在所选的以下溶剂中不可混溶:CDCl₃、甲苯和CDCl₃、DMF和THF。

[0234] 实施例4-EGDMA作为二乙烯基单体且树枝状硫醇作为链转移剂



[0236] G1-DBOP硫醇

EGDMA (mol%)	G1-DBOP 醇(mol%)	凝胶形成	最终聚合物产物中 EGDMA:DBOP ^a	乙烯基转化率 ^a	Mw(kg/mol) ^b	Mn(kg/mol) ^b	\bar{D}	α^d
[0237] 1	2.5	否	1:1	86 %	6.7	3.1	2.15	0.168

[0238] 详细信息如实施例1。

[0239] 实施例5-PEGDMA (约875g mol⁻¹) 作为单体

	PEG-二甲基丙烯酸酯 (mol%)	DDT(mol%)	凝胶形成	最终聚合物产物中 PEGDMA: DDT ^a	乙烯基转化率 ^a	Mw(kg/mol) ^b	Mn(kg/mol) ^b	\bar{D}	α^c	基于 Mw 每个目标的重复单元数
	1	2	是	-	-	-	-	-	-	-
	1	1.33	是	-	-	-	-	-	-	-
[0240]	1	4	否	1:1.2	> 99 %	22.6	6.4	3.55	-	21
	1	4	否	1:1.1	> 99 %	-	-	-	-	-
	1	3.33	否	1:1.1	> 99 %	-	-	-	-	-
	1	2.89	否	1:1.1	> 99 %	54.7	4.7	11.6	-	51
	1	2.5	否	1:1.1	> 99 %	2,200	61	36.5	-	2037

[0241] $M_{R.U.} \approx 1080\text{g/mol}$

[0242] 详细信息与实施例1相同,不同之处在于:

[0243] ^cMark-Houwink参数: $[\eta] = KM^a$

[0244] 实施例6-PEGDMA (约 $3350\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 作为二乙烯基单体且 DDT 作为链转移剂

	PEG-二甲基丙烯酸酯 (mol%)	DDT (mol%)	凝胶形成	最终聚合物产物中 PEGDMA: DDT ^a	乙烯基转化率 ^a	Mw(kg/mol) ^b	Mn(kg/mol) ^b	\bar{D}	α^c	基于 Mw 每个目标的重复单元数
[0245]	1	1	是	-	-	-	-	-	-	-
	1	4	否	1:1.3	100 %	93.6	8.8	10.6	-	26
	1	2.5	否	1:1.3	> 99 %	103.8	7.7	13.4	-	29
	1	2	否	1:1.1	100 %	106.7	9.5	11.2	-	30

[0246] 详细信息如实施例5所示,不同之处在于:

[0247] $M_{R.U.} \approx 3350\text{g/mol}$

[0248] 实施例7和8-在较高温度下将 EGDMA 与 DDT 或 PEGDA (M_w 875) 与 DDT 聚合

	EGDMA (mol%)	DDT (mol%)	凝胶形成	最终聚合物产物中 EGDMA: DDT ^a	乙烯基转化率 ^a	Mw(kg/mol) ^b	Mn(kg/mol) ^b	\bar{D}	α^d
[0249]	1	1	是	-	-	-	-	-	-

[0250]	1	1.33	否	1:1	>99 %	-	-	-	-
--------	---	------	---	-----	-------	---	---	---	---

	PEG-二甲基丙烯酸酯 (mol%)	DDT (mol%)	凝胶形成	最终聚合物产物中 PEGDMA: DDT ^a	乙烯基转化率 ^a	Mw(kg/mol) ^b	Mn(kg/mol) ^b	\bar{D}	α^d
[0251]	1	2	是	-	-	-	-	-	-
	1	2.5	否	1:1.1	>99 %	1,600	28.9	55.3	-

[0252] 详细信息如实施例1和5,不同之处在于:

[0253] 油浴为 85°C 而不是 70°C 。

[0254] 实施例9:二乙烯基苯作为二乙烯基单体且 DDT 作为链转移剂实验:

[0255] 在典型的实验中,将 75.7mg AIBN (0.4608mmol , 相对于双键为 1.5%) 放入 25mL 单颈圆底烧瓶中。将 DVB (2.19mL , 15.36mmol , 1当量)、 DDT (3.68mL , 15.36mmol , 1当量) 和 甲苯 (5.91mL , 相对于 DVB 和 DDT 为 $50\text{wt}\%$) 加入到反应器中,并在搅拌下用氩气喷雾吹扫混合物 15 分钟。然后将反应器置于 70°C 的预热油浴中长达 24 小时。通过在旋转蒸发仪上蒸发甲苯,

将得到的混合物溶解于THF中并在室温下甲醇(THF:甲醇=1:10v:v)中沉淀,进行产物的进一步纯化。

DVB (当量)	DDT (当量)	固含量	凝胶 形成	最终聚合物产物中 DVB:CTA ^a	乙 烯 基 转 化 率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	Đ ^b	α ^c
[0256] 1	1	50 wt%	否	0.92 : 1.0	99%	69.8	1.5	45.2	0.263
1	2	50 wt%	否	0.57 : 1.0	>99%	1.02	0.8	1.24	0.643
1	1	70 wt%	是	-	-	-	-	-	-
1	1	60 wt%	是	-	-	-	-	-	-
1	1	55 wt%	否	0.86 : 1	99%	113.4	2	56.7	0.26

[0257] ^a通过在CDCl₃中的¹HNMR(400MHz)测定。

[0258] ^b由三重检测GPC测定

[0259] ^c Mark-Houwink参数:[η]=KM^a

[0260] 实施例10:二乙烯基苯作为二乙烯基单体且苄硫醇作为链转移剂

[0261] 实验:

[0262] 在典型的实验中,将18.9mgAIBN(0.1152mmol,相对于双键为1.5%)放入25mL单颈圆底烧瓶中。将DVB(1.094mL,7.68mmol,0.5当量)、苄硫醇(1.803mL,15.36mmol,1当量)和甲苯(3.364mL,相对于DVB和苄硫醇为50wt%)加入到反应器中,而混合物在搅拌下通过氩气喷雾吹扫15分钟。然后将反应器置于70℃的预热油浴中长达24小时。通过在旋转蒸发仪上蒸发甲苯,将得到的混合物溶解于THF中并在室温下甲醇中沉淀(THF:甲醇=1:10v:v),进行产物的进一步纯化。

DVB (当量)	苄硫醇 (当量)	凝胶形 成	最终聚合物产物 中 DVB:CTA ^a	乙 烯 基 转 化 率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	Đ ^b	α ^c
[0263] 1	1	是	-	-	-	-	-	-
1	2	否	-	99%	0.6	0.5	1.2	1.2
1	1.33	否	-	99%	3.63	0.78	4.652	0.194
1	1.25	否	-	99%	6.175	0.71	8.72	0.171
1	1.11	否	-	99%	28.7	0.91	31.65	0.209

[0264] ^a通过在CDCl₃中的¹HNMR(400MHz)测定。

[0265] ^b由三重检测GPC测定

[0266] ^c Mark-Houwink参数:[η]=KM^a

[0267] 实施例11:二丙烯酰胺作为二乙烯基单体且硫代甘油作为链转移剂

[0268] 实验:

[0269] 在典型的实验中,将16.0mgAIBN(0.0973mmol,相对于双键为1.5%)放入10mL单颈圆底烧瓶中。将二丙烯酰胺(0.5g,3.243mmol,0.5当量)、硫代甘油(TG;0.56mL,6.5mmol,1当量)和乙醇(1.49mL,相对于二丙烯酰胺和TG为50wt%)加入反应器中并且混合物在搅拌下通过氩气喷雾吹扫15分钟。然后将反应器置于70℃的预热油浴中长达24小时。产物通过在旋转蒸发仪上除去乙醇而获得。

	二丙烯酰胺(当量)	1-硫代甘油(当量)	凝胶形成	最终聚合物产物中二丙烯酰胺:CTA ^a	乙烯基转化率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	D ^b	α^c
[0270]	1	2	否	-	-	1.6	1.3	1.23	-

[0271] ^a通过在CDCl₃中的¹H NMR (400MHz) 测定。

[0272] ^b由三重检测GPC测定

[0273] ^c Mark-Houwink参数: $[\eta] = KM^a$

[0274] 实施例12: PEGDMA (875g/mol) 作为二乙烯基单体且硫代甘油作为链转移剂

[0275] 实验:

[0276] 在典型的实验中,将19.3mg 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸) (ACVA; 0.0687mmol, 相对于双键为1.5%) 放入10mL单颈圆底烧瓶中。将PEGDMA (2g, 2.29mmol, 1eq)、1-硫代甘油(TG; 0.824g, 7.62mmol, 3.33当量) 和无水乙醇(3.58mL, 相对于PEGDMA和TG为50wt%) 添加到反应器中,在搅拌下通过氩气喷雾吹扫混合物15分钟。然后将反应器置于70°C的预热油浴中长达24小时。通过旋转蒸发仪上浓缩并在室温下己烷中沉淀而进行产物的进一步纯化。

	PEGDMA (当量)	TG (当量)	凝胶形成	最终聚合物产物中 PEGDMA: TG ^a	乙烯基转化率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	D ^b	α^c
[0277]	1	5	否	1: 2.5	>99%	10.2	0.1	98.4	/
	1	3.33	否	1: 1.75	>99%	415.3	6.05	68.65	/
	1	2.5	是	-	-	-	-	-	-

[0278] 所有反应均在50wt%的乙醇中进行

[0279] ^a通过在CDCl₃中的¹H NMR (400MHz) 测定。

[0280] ^b由三重检测GPC测定。

[0281] ^c Mark-Houwink参数: $[\eta] = KM^a$

[0282] 实施例13: PEGDMA (875g/mol) 作为二乙烯基单体,采用混合链转移剂(DDT和硫代甘油)

[0283] 实验:

[0284] 在典型的实验中,将11.3mg AIBN (0.0686mmol, 相对于双键为1.5%) 放入25mL单颈圆底烧瓶中。PEGDMA (2g, 2.76mmol, 1当量)、DDT (0.578g, 2.86mmol, 1.25当量)、1-硫代甘油(TG; 0.309g, 2.86mmol, 1.25当量) 和甲苯(8.34mL, 相对于PEGDMA、TG和DDT为50wt%) 加入到反应器中,并在搅拌下通过氩气喷雾吹扫混合物15分钟。然后将反应器置于70°C的预热油浴中长达24小时。通过旋转蒸发仪上蒸发甲苯,所得混合物溶于氯仿中并在0°C下石油醚中沉淀(CHCl₃:石油醚=1:10v:v) 进行产物的进一步纯化。

支化单 体 (当量)	DDT (当量)	TG (当量)	凝 胶 形 成	最终聚合物 产物中 % DDT ^a	最终聚合物 产物中% 1- 硫代甘油 ^a	乙 烯 基 转 化 率 ^a	Mw (kg/m ol) ^b	Mn (kg/m ol) ^b	Đ ^b	α ^c	
[0285]	1	1.25	1.25	否	26	74	>99%	76.12	3.2	23.6	/
	1	1.25	1.25	否	24	76	>99%	9.3	0.51	18.19	/
	1	1.875	0.625	否	51	49	>99%	28.25	2.45	11.55	/
	1	1.5	1	否	32	68	>99%	131	3.82	34.4	/
	1	1.25	1.25	否	30	70	>99%	1,040	11.8	88.3	0.462
	1	1.5	1	否	37	63	>99%	395	2.73	144	0.392
	1	1.875	0.625	否	55	45	>99%	348	7.46	46.6	0.381
	1	1.75	0.75	否	50	50	>99%	964	19.3	50	0.473

[0286] ^a通过在CDCl₃中的¹H NMR(400MHz)测定。

[0287] ^b由三重检测GPC测定。

[0288] ^c Mark-Houwink参数: $[\eta] = KM^a$

[0289] 实施例14:将单乙烯基单体(甲基丙烯酸苄酯)引入体系中(EGDMA作为二乙烯基单体且DDT作为链转移剂)

[0290] 实验:

[0291] 在典型的实验中,将49.7mg的AIBN(0.303mmol,相对于EGDMA双键为1.5%)放入25mL单颈圆底烧瓶中。将EGDMA(1.903mL,10.09mmol,0.75当量)、甲基丙烯酸苄酯(BzMA;0.456mL,2.691mmol,0.2当量)、DDT(3.222mL,13.453mmol,1当量)和甲苯(6mL,相对于EGDMA、BzMA和DDT为50wt%)加入反应器中,并在搅拌下通过氩气喷雾吹扫混合物15分钟。然后将反应器置于70℃的预热油浴中长达24小时。通过旋转蒸发仪上蒸发甲苯,将得到的混合物溶解于THF中并在室温下甲醇中沉淀(THF:甲醇=1:10v:v),进行产物的进一步纯化。

EGDMA (当量)	BzMA (当量)	DDT (当量)	凝 胶 形 成	最终聚合物产物 中支化单体:单 VM:CTA ^a	乙 烯 基 转 化 率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) _b	Đ ^b	α ^c	
[0292]	1	0.267	1.33	否	1 : 0.2 : 1	>99%	94.1	10.6	8.9	0.275

[0293] ^a通过在CDCl₃中的¹H NMR(400MHz)测定。

[0294] ^b由三重检测GPC测定。

[0295] ^c Mark-Houwink参数: $[\eta] = KM^a$

[0296] 实施例15:BDME作为刺激响应性(酸可裂解的)二乙烯基单体且DDT作为链转移剂

[0297] 实验:

[0298] 在典型的实验中,将26.7mgAIBN(0.163mmol,相对于双键为1.5%)放入10mL单颈圆底烧瓶中。将BDME(1.71g,5.44mmol,1当量)、DDT(1.47g,7.29mmol,1.33当量)和甲苯(3.69mL,相对于BDME和DDT为50wt%)加入到反应器中,并在搅拌下用氩气喷雾吹扫混合物15分钟。然后将反应器置于70℃的预热油浴中长达24小时。通过旋转蒸发仪上蒸发甲苯,将所得混合物溶解于THF中并在0℃下乙醇中沉淀(THF:乙醇=1:10v:v)而进行产物的进一步纯化。

[0299]	BDME (当量)	DDT (当量)	凝胶形 成	最终聚合物产物中 BDME:DDT ^a	乙烯基 转化率 ^a	Mw (kg/mol) ^b	Mn (kg/mol) ^b	\bar{D}^b	α^c
	1	1.33	否	0.99:1	>99%	20.5	7.4	2.76	0.341

[0300] ^a通过在CDCl₃中的¹H NMR(400MHz)测定。

[0301] ^b由三重检测GPC测定。

[0302] ^c Mark-Houwink参数: $[\eta] = KM^a$

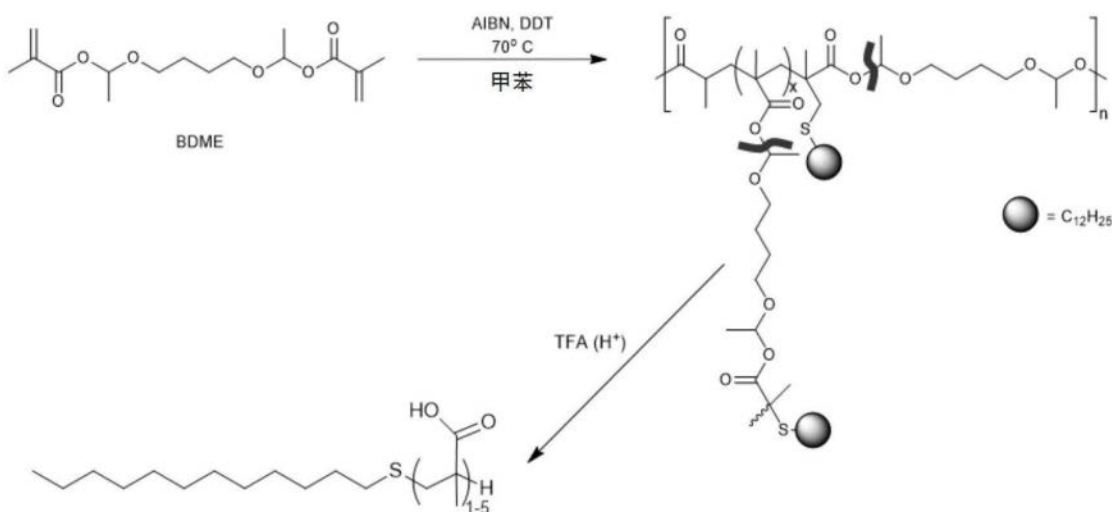
[0303] 实施例16-使用可降解单体进行实验以帮助阐明聚合机理和产物内的结构

[0304] 为了建立聚合/调聚的机理基础,在几乎相同的条件下进行了两个反应。首先使用酸敏感的二乙烯基单体BDME,如上述实施例15中和图9中所示。然后,将所得聚合物用酸处理以裂解通常被称为逐步增长聚合物骨架的所有二缩醛单元,并产生代表合成期间的自由基调聚的乙烯基低聚物的分布。酸降解如下实现:

[0305] 将THF(9mL)添加至1mL上述反应的粗产物(纯化之前)中。然后,将三氟乙酸(TFA; 10 μ L,相对于BDME为约2当量)添加到溶液中,并在室温下搅拌72小时。向反应混合物中加入碱性氧化铝(约2g),然后用200nm注射式过滤器过滤。在旋转蒸发仪上蒸发溶剂,并通过GPC和MALDI-TOF质谱分析所得产物。

[0306] GPC分析证实的非常低分子量物质很难用现有的分析仪器进行研究。为了产生准确的分析数据,对样品进行MALDI-TOF质谱分析,得到的质谱图如图9所示。

[0307] 存在的物质是在链的一端具有单个CTA的聚甲基丙烯酸低聚物和调聚物,并且在裂解期间如下产生:



[0309] MALDI-TOF光谱(负离子)清楚地表明,存在调聚物和低聚物的分布,链长高达18个单位。这些对应于支化聚缩醛结构内的多元酸单体残基。众所周知,MALDI-TOF和其它质谱技术不能完全代表分析样品中存在的不同物质的浓度,并且样品的纯化将不成比例地去除混合物中的不同物质。例如,不容易观察到和CTA自由基与单个乙烯基(n=1)的反应有关的单元。由于物质分布内CTA的存在导致硫醚氧化,则会出现其它信号。这正是如本领域技术人员所期望的。

[0310] 使用逐步增长聚合方法将无法复制此类系统中存在的结构类型。在这种情况下,由于组分官能度如此之高(例如,18-酸官能),多酸混合物和乙二醇的缩聚很可能在低转化率下导致胶凝。

[0311] 为了与常规自由基聚合条件进行比较,使用单乙烯基单体(甲基丙烯酸甲酯—MMA)的模型反应如下进行,严格复制了BDME条件,但没有二乙烯基单体。

[0312] 用氮气吹扫甲基丙烯酸甲酯(2.27g,22.7mmol,1当量)15分钟。将1-十二烷硫醇(3.06g,15.13mmol,1.33当量)、AIBN(0.0559g,0.341mmol)和甲苯(6.16mL)加入到25mL的圆底烧瓶中,并用氮气吹扫5分钟。将反应烧瓶在70℃的油浴中加热并搅拌24小时,随后冷却。通过旋转蒸发浓缩反应混合物,并通过GPC和MALDI-TOF质谱分析所得产物。

[0313] 该产物的MALDI-TOF质谱图(正离子-钠加合物构成主要分布)如图10中所示。

[0314] 正如可以容易地看出的,在相同条件下MMA的调聚/低聚会产生几乎相同的可识别物质的分布。在这些条件下,通过MMA的自由基聚合可以看到多达18个单体单元的结构,而这种物质只在二乙烯基单体BDME的均聚反应中看到。

[0315] 实施例17-使用三乙烯基单体TMPTMA的反应

[0316] 实验(大约5g规模的反应):

[0317] 在典型的实验中,将43.7mgAIBN(0.266mmol,相对于双键为1.5%)放入25mL单颈圆底烧瓶中。将三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)(1.887mL,5.91mmol,0.4当量)、DDT(3.539mL,14.78mmol,1当量)和甲苯(5.769mL,相对于TMPTMA和DDT为50wt%)添加到反应器中,并将混合物在搅拌下通过氮气喷雾吹扫15分钟。然后将反应器置于70℃的预热油浴中长达24小时。所得粗物质通过¹H NMR进行分析,并且24小时后显示出无残留双键的证据。通过旋转蒸发仪上蒸发甲苯,将得到的混合物溶解于THF中并在室温下甲醇(MeOH)中沉淀而进行产物的进一步纯化。通过除去上清液收集产物,并用新鲜的MeOH冲洗。最后,将所得聚合物在真空下于40℃干燥12小时。纯化后,收集聚合物,收率73% ($m_{\text{聚合物}}/m_{\text{DDT+TMPTMA}}$)。通过GPC和¹H NMR进一步分析纯化的产物。

[0318] 三乙烯基单体进行均聚,并且也与二乙烯基单体和单乙烯基单体共聚。这可以引入各种官能团,例如,叔胺官能团和环氧官能团,从而有助于进一步的反应可能性。

[0319] DEAEMA:甲基丙烯酸2-(二乙氨基)乙酯

[0320] GlyMA:甲基丙烯酸缩水甘油酯

[0321] 第一栏中的比率表示反应中所用试剂的相对摩尔量。

[0322] 一些产物的质子NMR谱如图11至图15所示:

[0323] 图11-三乙烯基单体的均聚;

[0324] 图12-三乙烯基单体与环氧官能化单乙烯基单体的聚合;

[0325] 图13-三乙烯基单体与叔胺官能化单乙烯基单体的聚合;

[0326] 图14-图11和图12的谱图比较;

[0327] 图15-图11和图13的谱图比较。

[0328]

三乙烯基单体					
[DDT]:[TMPTMA]	NMR 转化率	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Đ	MH α
4:1	>99%	9.76	1.86	5.24	0.179
3:1	>99%	20.04	1.53	13.07	0.261
2.5:1	>99%	239.90	4.04	59.34	0.313
2:1	>99%	1,080	15.22	70.97	0.332
三乙烯基+二乙烯基单体					
[DDT]:[TMPTMA]:[EGDMA]	NMR 转化率	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Đ	MH α
5:1:0.5	>99%	11.08	0.97	11.48	0.254
5:1:1	>99%	25.15	1.21	20.79	0.177
5:1:1.5	>99%	93.14	3.34	27.89	0.297
5:1:2	>99%	279.22	6.49	43.00	0.318

三乙烯基+单乙烯基单体					
[DDT]:[TMPTMA]:[BzMA]	NMR 转化率	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Đ	MH α
2.2:1:0.1	>99%	428.83	7.12	60.24	0.308
2.2:1:0.45	>99%	417.23	8.34	50.04	0.332
三乙烯基+单乙烯基单体					
[DDT]:[TMPTMA]:[BzMA]	NMR 转化率	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Đ	MH α
2:1:0.6	>99%	1,347	20.92	64.41	0.324
2:1:1	>99%	726.14	18.61	39.01	0.311
三乙烯基+单乙烯基单体 (叔胺官能团)					
[DDT]:[TMPTMA]:[DEAEMA]	NMR 转化率	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Đ	MH α
2:1:0.15	>99%	682.43	17.35	39.32	0.305
2:1:0.6	>99%	560.65	62.91	8.91	0.322
2:1:0.8	>99%	228.63	31.37	7.29	0.319
三乙烯基+单乙烯基单体 (环氧官能团)					
[DDT]:[TMPTMA]:[GlyMA]	NMR 转化率	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Đ	MH α
2:1:0.2	>99%	3,168	1,518	2.088	0.538
2:1:0.8	>99%	978.4	416.3	2.35	0.43
2:1:1	>99%	810.9	291.9	2.778	0.428

[0329] 实施例18

[0331] 取决于单体内的官能团和其它组分, 聚合物产物可以具有各种性能。例如, 可以引入可降解的、可生物降解的、可堆肥的或响应性性能。

[0332] 举例而言, 图16示意性地显示了二乙烯基单体和由其制得的聚合物的片段。在这种二乙烯基单体中, A和L可以是任何取代基, E和J可以是任何连接基(例如, 酯), 而G可以是另外的连接化学基团(当然, 可以只有一个连接部分)。M表示CTA, T表示引发剂片段, 并且Q和X表示来自链转移的终止基团。可降解的组分可以通过例如E、J或G或者可替代地或另外通过M或Q引入。

[0333] 因此,本发明的产物可以是可生物降解的。

[0334] 实施例19-稀释实验

[0335] 与上述某些实施例的实验方案所指的固体wt%为50%相反,使用EGDMA作为DVM且DDT作为CTA以固体wt%为10%进行了一系列实验。尝试采取每当量DVM使用较低量的CTA进行反应。据发现,每1当量DVM使用0.4当量或更少的CTA时就会形成凝胶。据发现,胶凝点(gel point)为0.4-0.5。在以下情况下会形成非胶凝产物:

条目	DDT (当量)	凝胶形成	% 收率	¹ H NMR (CDCl ₃)		GPC (THF)				
				乙烯基转化率 (%)	最终产物中 EGDMA:DDT	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Đ	α	dn/dc
1	0.45	否	75	>99	0.95:1	6119	418.1	14.6	0.374	0.1099
[0336] 2	0.5	否	82	>99	1.65:1	1223	40.22	30.4	0.261	0.108
3	0.75	否	59	>99	1.52:1	51.3	3.62	14.2	0.229	0.1182
4	1	否	53	>99	1.3:1	14.02	2.34	5.99	0.206	0.1051
5	1.33	否	59	>99	1:1	5.74	0.686	8.374	0.193	0.1103

[0337] DVM:EGDMA

[0338] 溶剂:乙酸乙酯

[0339] 固体wt%=10%

[0340] AIBN%:1.5%

[0341] DDT当量为每1当量EGDMA

[0342] 条目1和2通过在0℃下MeOH中沉淀而纯化

[0343] 条目3-5在室温下通过MeOH中沉淀而纯化

[0344] 值得注意的是,每当量DVM使用低至0.45当量的CTA时,会形成非胶凝产物(反应时间:24小时)。

[0345] 产物中观察到的外观和质地如下:

[0346] 条目1:白色硬脆粉末

[0347] 条目2:白色细粉

[0348] 条目3:白色固体

[0349] 条目4:澄清、粘稠、硬质(hard)“液体”

[0350] 条目5:澄清、粘稠、软质(soft)“液体”

[0351] 以10、25和50的固体wt%进行进一步的实验:

条目						¹ H NMR (CDCl ₃)		GPC (THF)				
	EGDM A (当量)	DDT (当量)	固体 wt.%	反应时间 (h)	收率 (%)	乙烯基转化率 (%)	最终产物中 EGDMA:DD T	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Đ	α	dn/dc
[0352] 1	1	1.33	10	24	59	>99	1:1	5.74	0.686	8.374	0.193	0.1103
2	1	1.33	25	24	73	>99	0.91:1	14.75	0.658	22.43	0.215	0.0976
3	1	1.33	50	24	67	>99	1:1	229	2.83	80.8	0.339	0.0883

[0353] 条目1:澄清、粘稠、软质“液体”

[0354] 条目2:浑浊、软质液体

[0355] 条目3:澄清、粘稠、硬质“液体”

[0356] 实施例20-采用不同量的AIBN的聚合动力学

[0357] 聚合进行得较慢,但即使在低浓度的引发剂下仍然有效:

条目						¹ H NMR (CDCl ₃)			GPC (THF)				
	理论 EGDMA (当量)	理论 DDT (当量)	凝胶形成	反应时间(h)	% AIBN	t=0 时 EGDMA: DDT 的实际比率	乙烯基转化率 (%)	最终产物中 EGDMA:D DT	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Đ	α	dn/dc
[0358] 1	1	1.33	否	24	1.5	-	>99	1:1	229	2.83	80.84	0.339	0.0883
2	1	1.33	否	24	0.15	1:1.36	99	0.92:1	182.71	1.84	99.3	0.329	0.0966
3	1	1.33	否	24	0.05	1:1.33	94	0.97:1	81	1.72	46.96	0.319	0.0979
4	1	1.33	否	48	0.05	1:1.33	99	TBC	TBC	TBC	TBC	TBC	TBC

[0359]

		¹ H NMR (CDCl ₃)			
		1.5%AIBN 的 EGDMA+DDT 体系	0.15%AIBN 的 EGDMA+DDT 体系	0.05%AIBN 的 EGDMA+DDT 体系	0.05%AIBN 的 EGDMA+DDT 体系 (2)
样品	反应时 间(h)	乙烯基转化率(%)	乙烯基转化率(%)	乙烯基转化率(%)	乙烯基转化率(%)
1	0	0	0	0	0
2	0.5	48	8	-	-
3	1	83	20	-	-
4	1.5	98	33	-	-
5	2	>99	45	-	-
6	2.5	>99	53	-	-
7	3	>99	59	23	16
8	3.5	>99	68	-	-
9	4	>99	74	-	-
10	5	>99	82	-	-
11	6	>99	86	45	39
12	24	>99	99	94	95
13	48	N/A	N/A	N/A	99

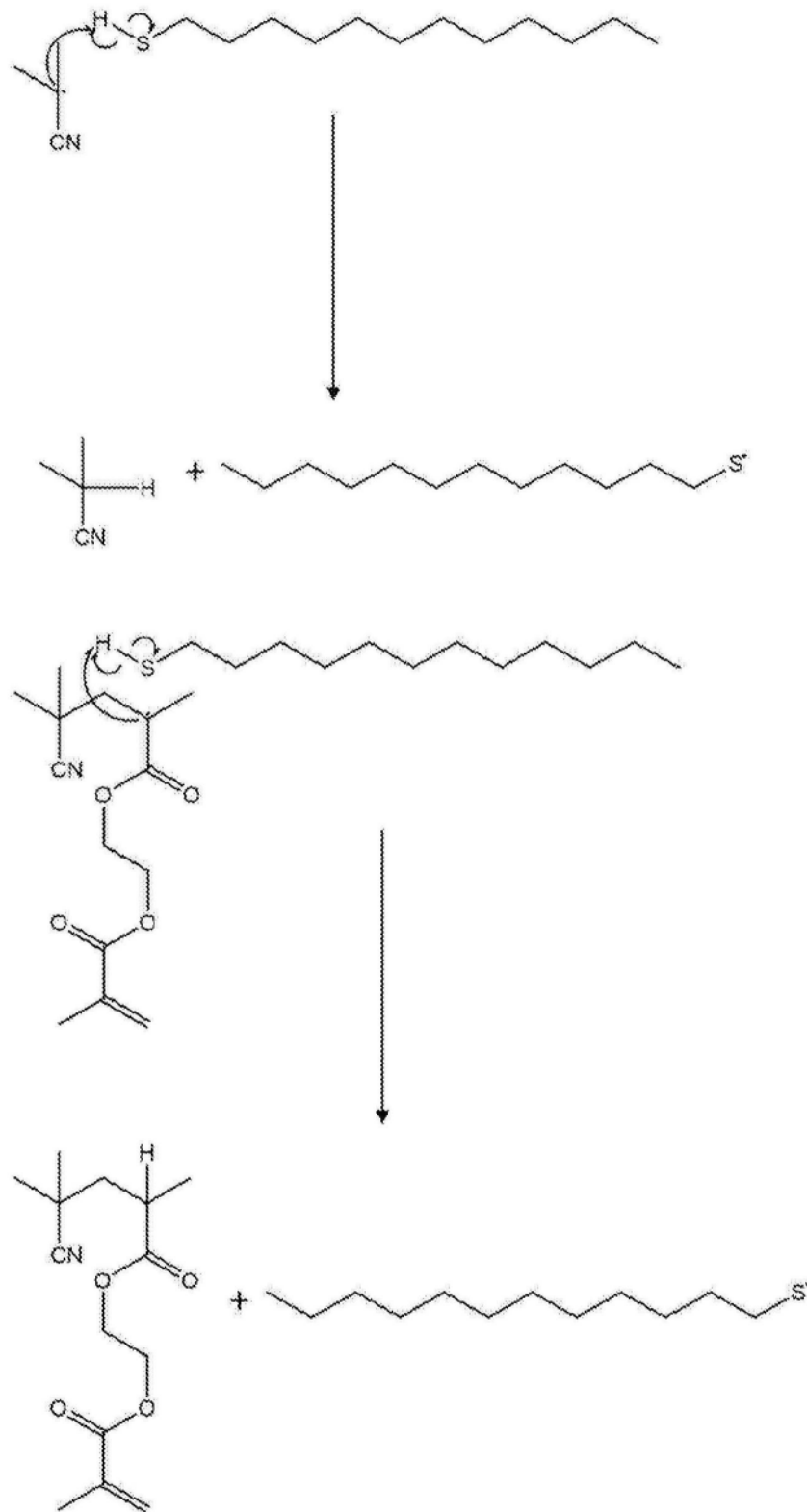


图1

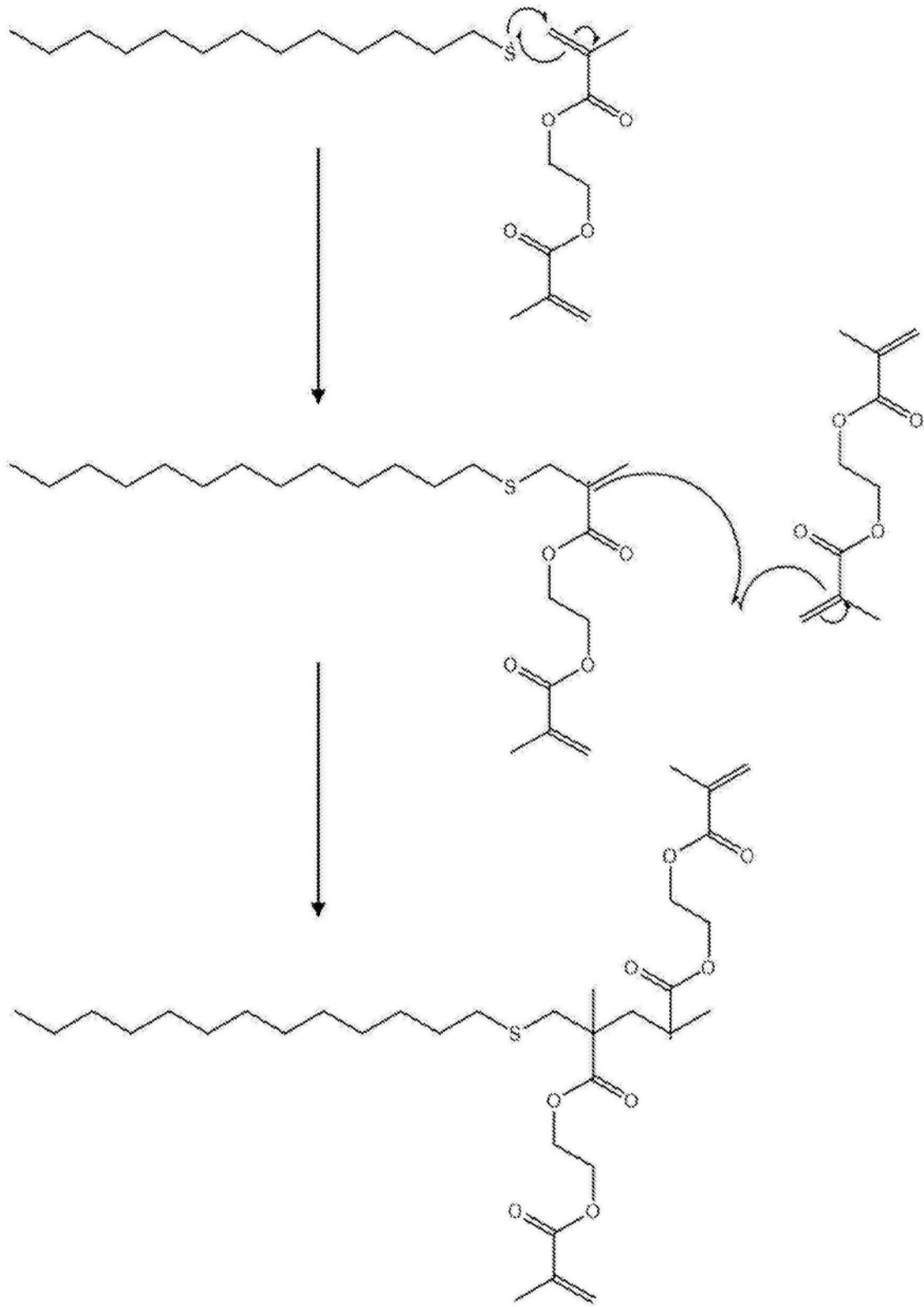


图2

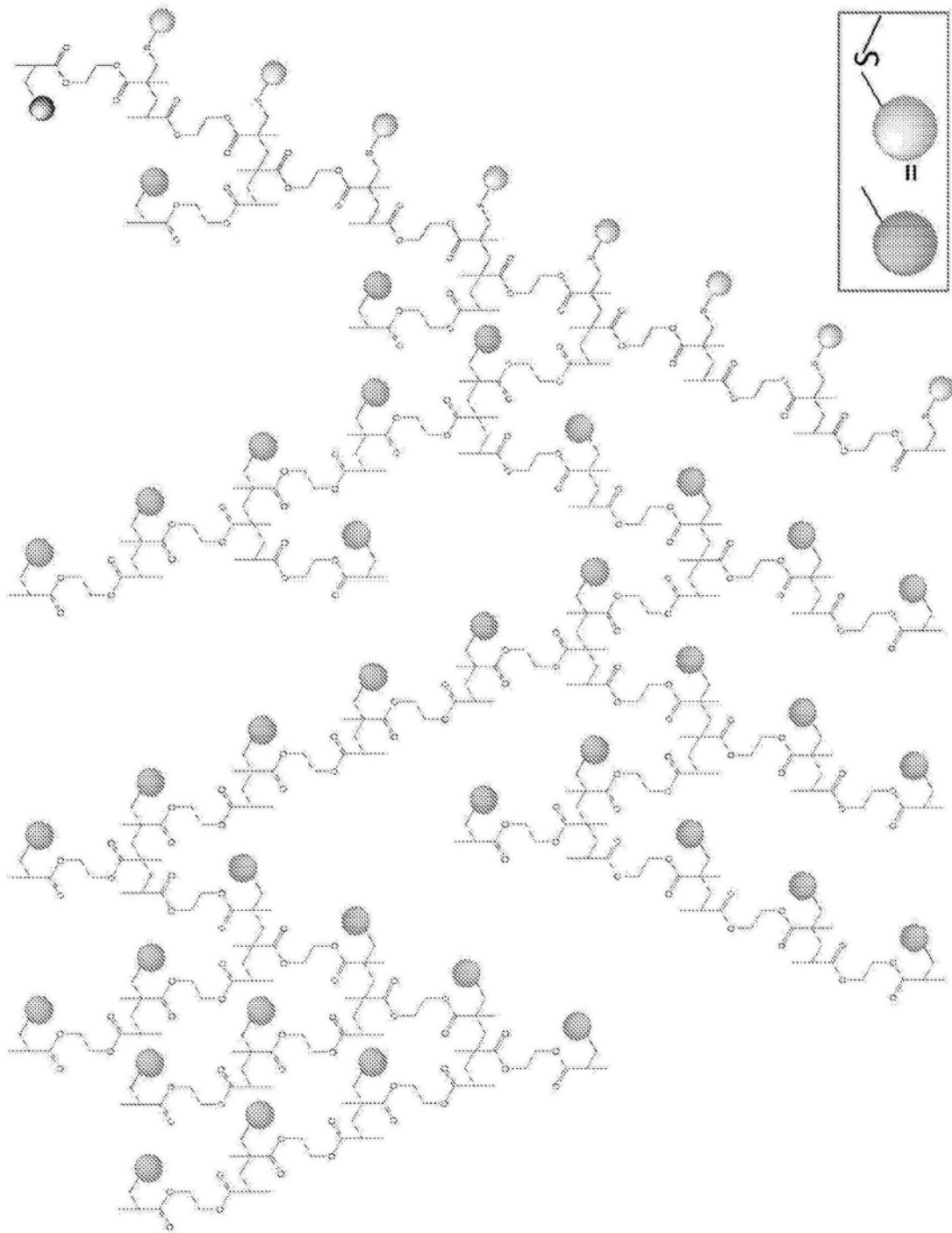


图3

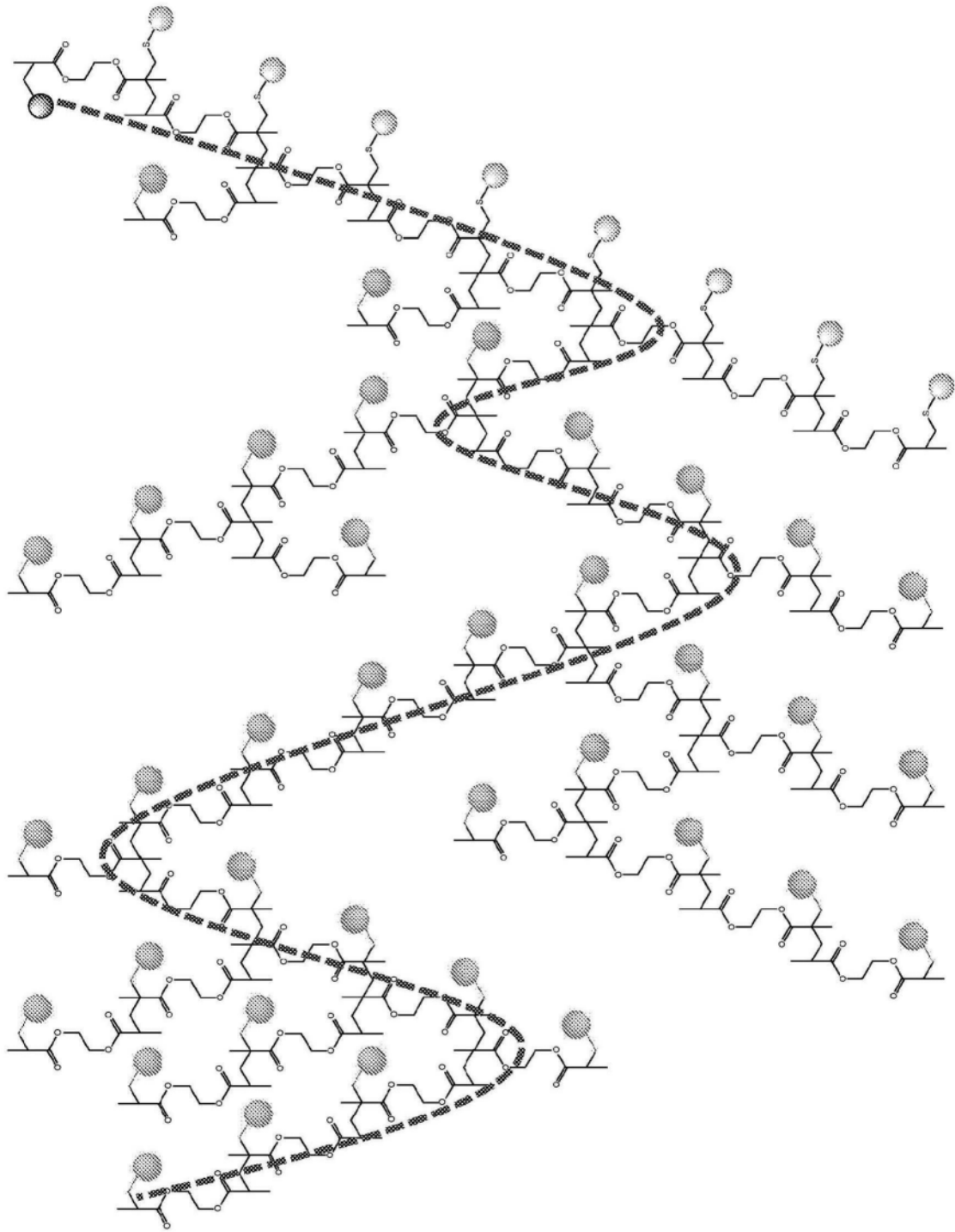


图4

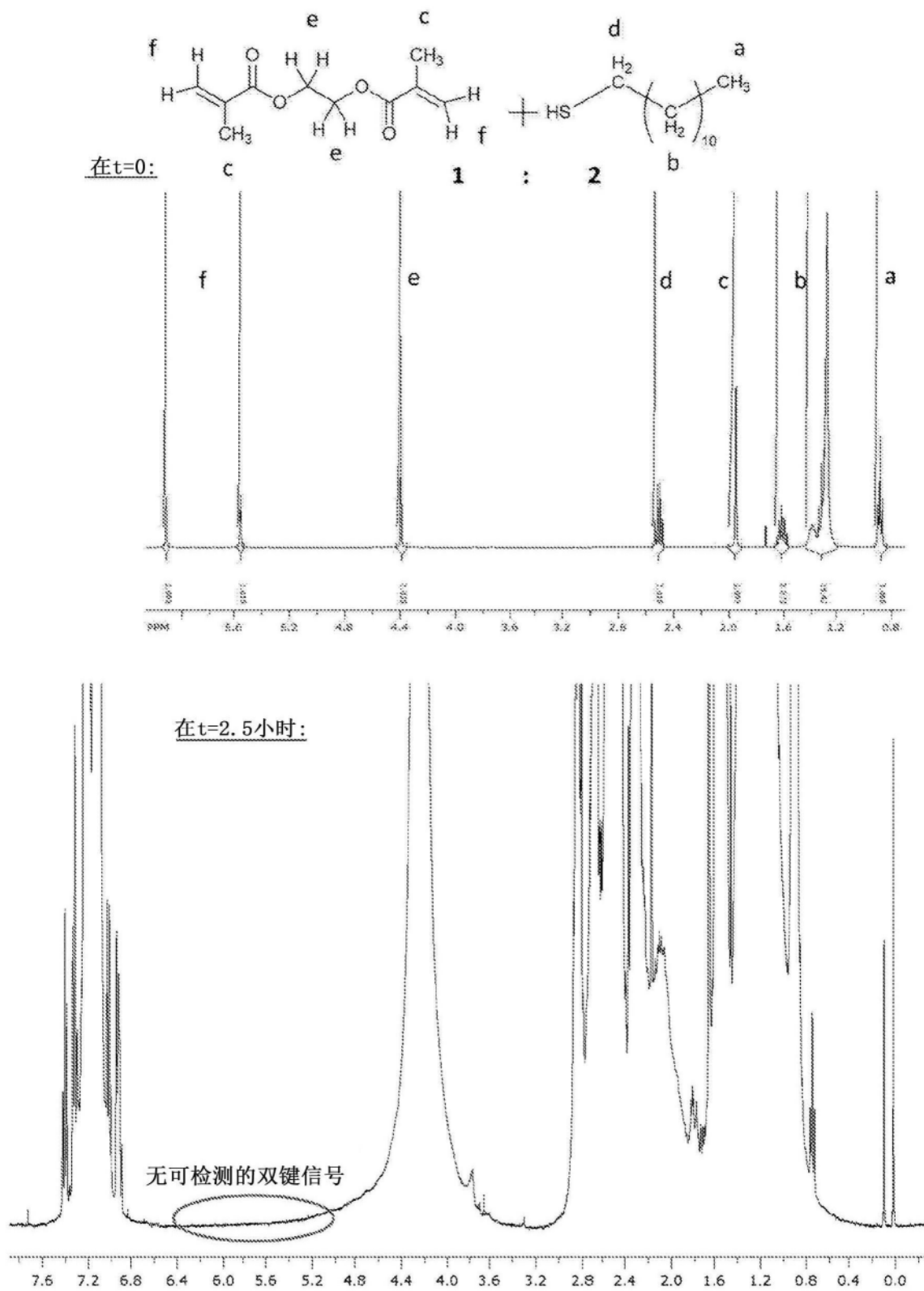


图5

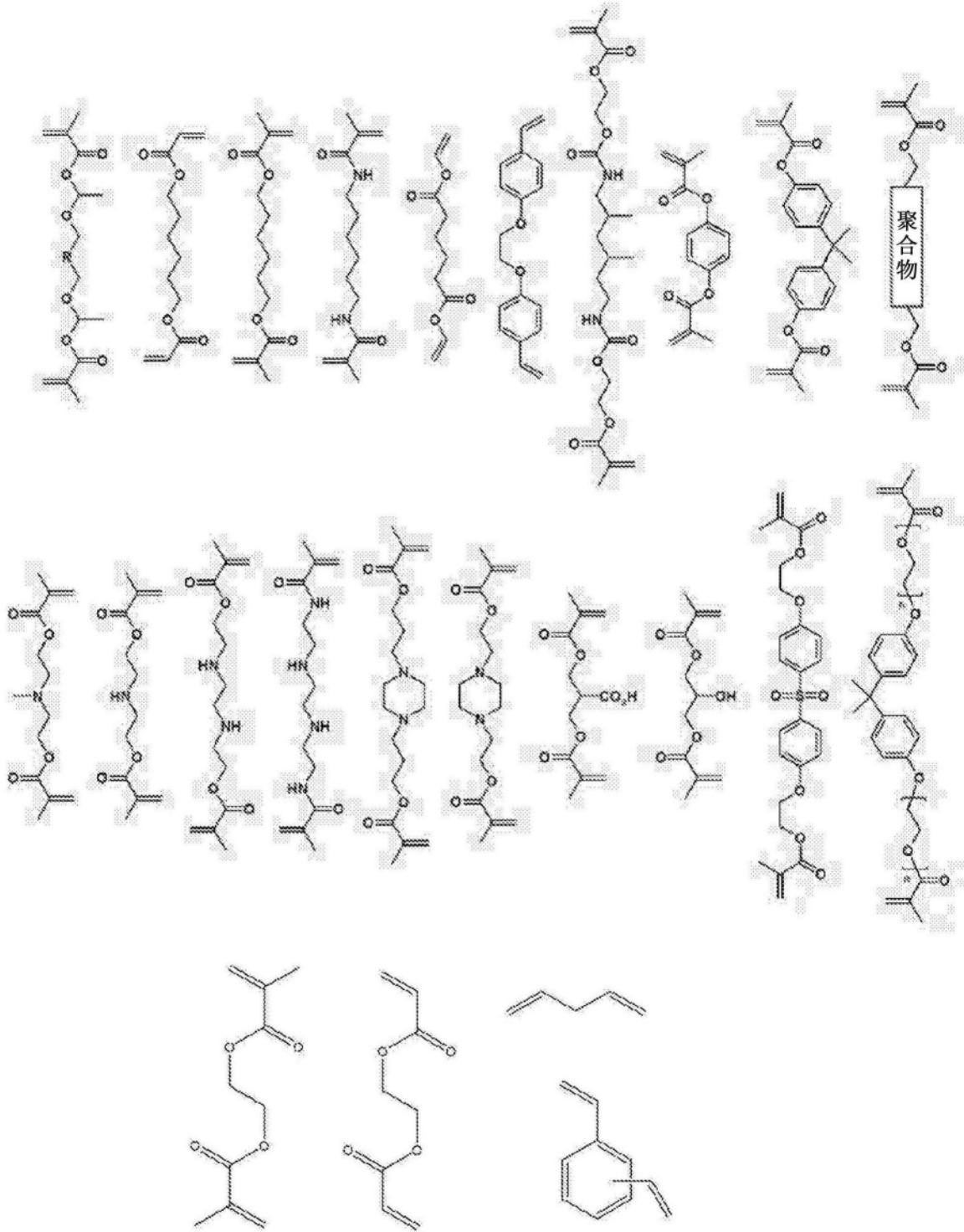


图6

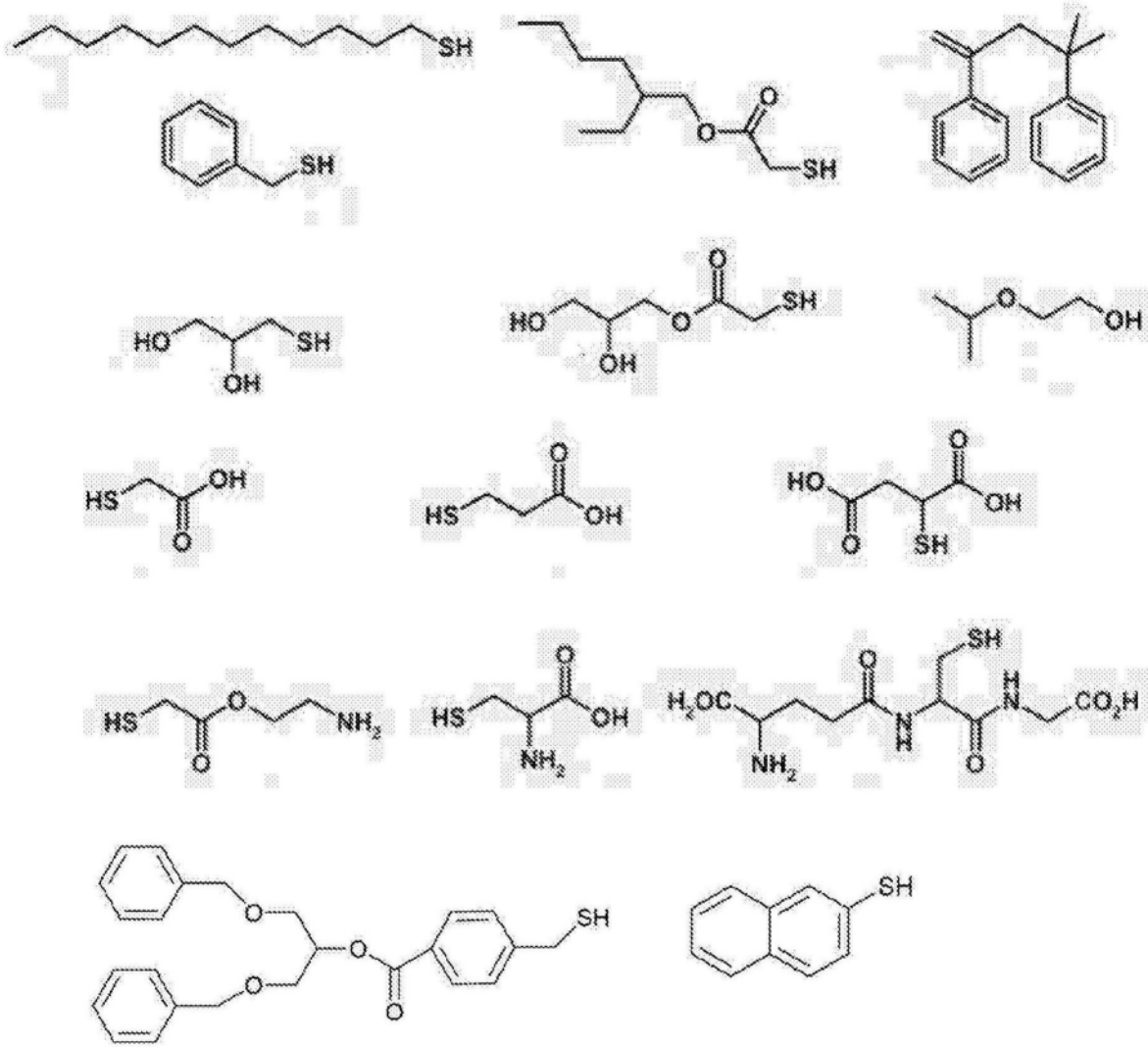


图7

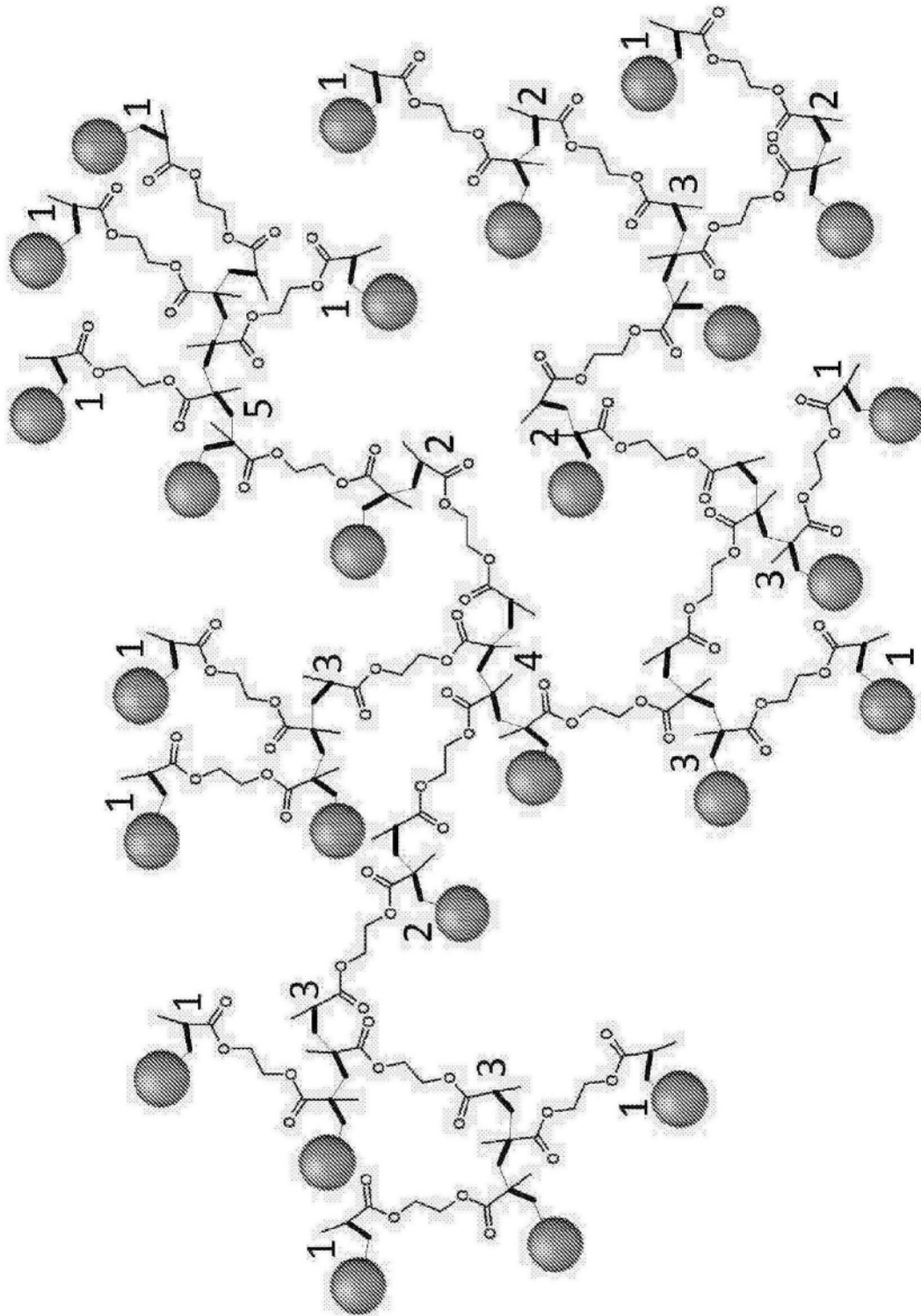


图8

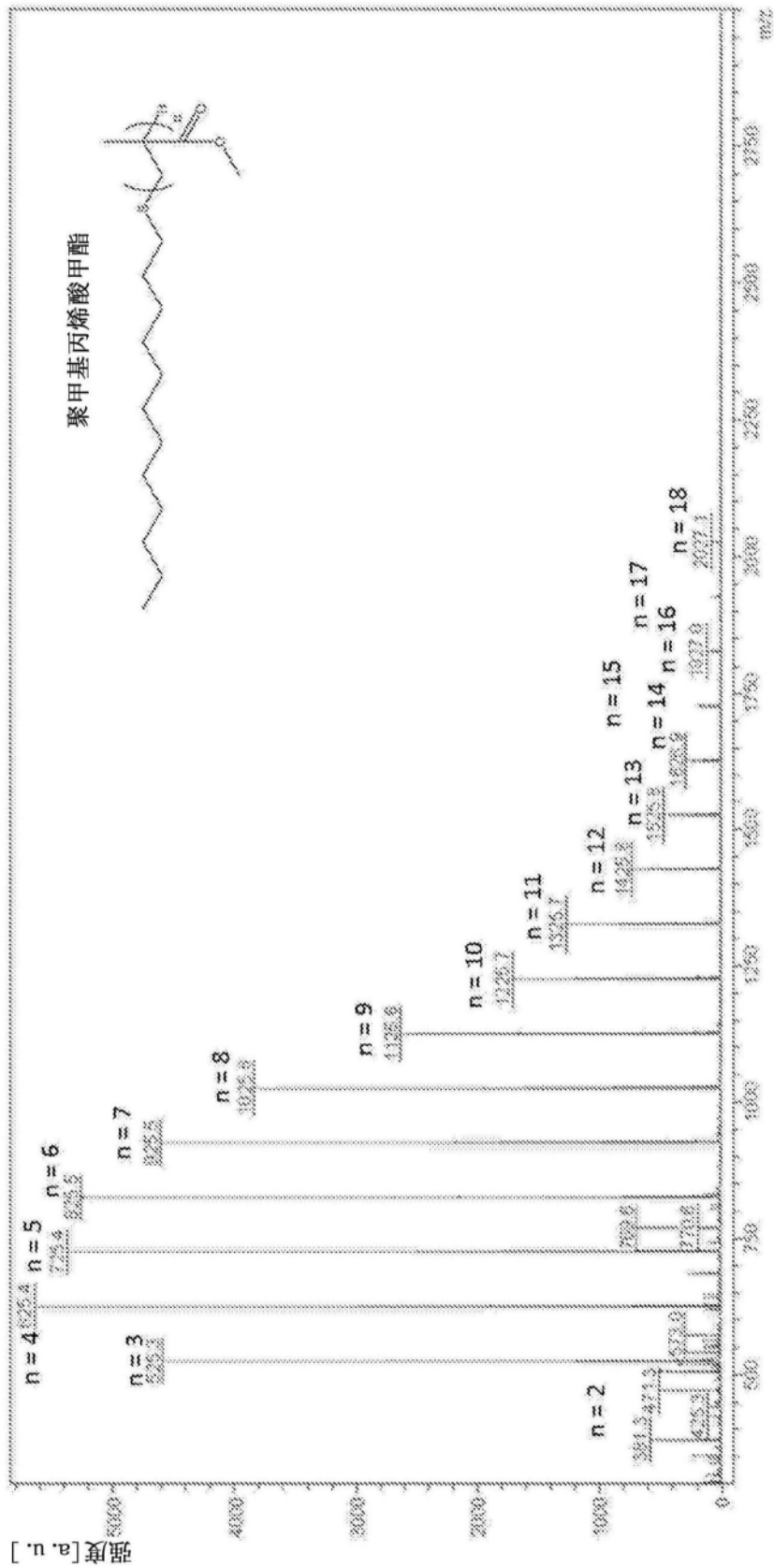


图10

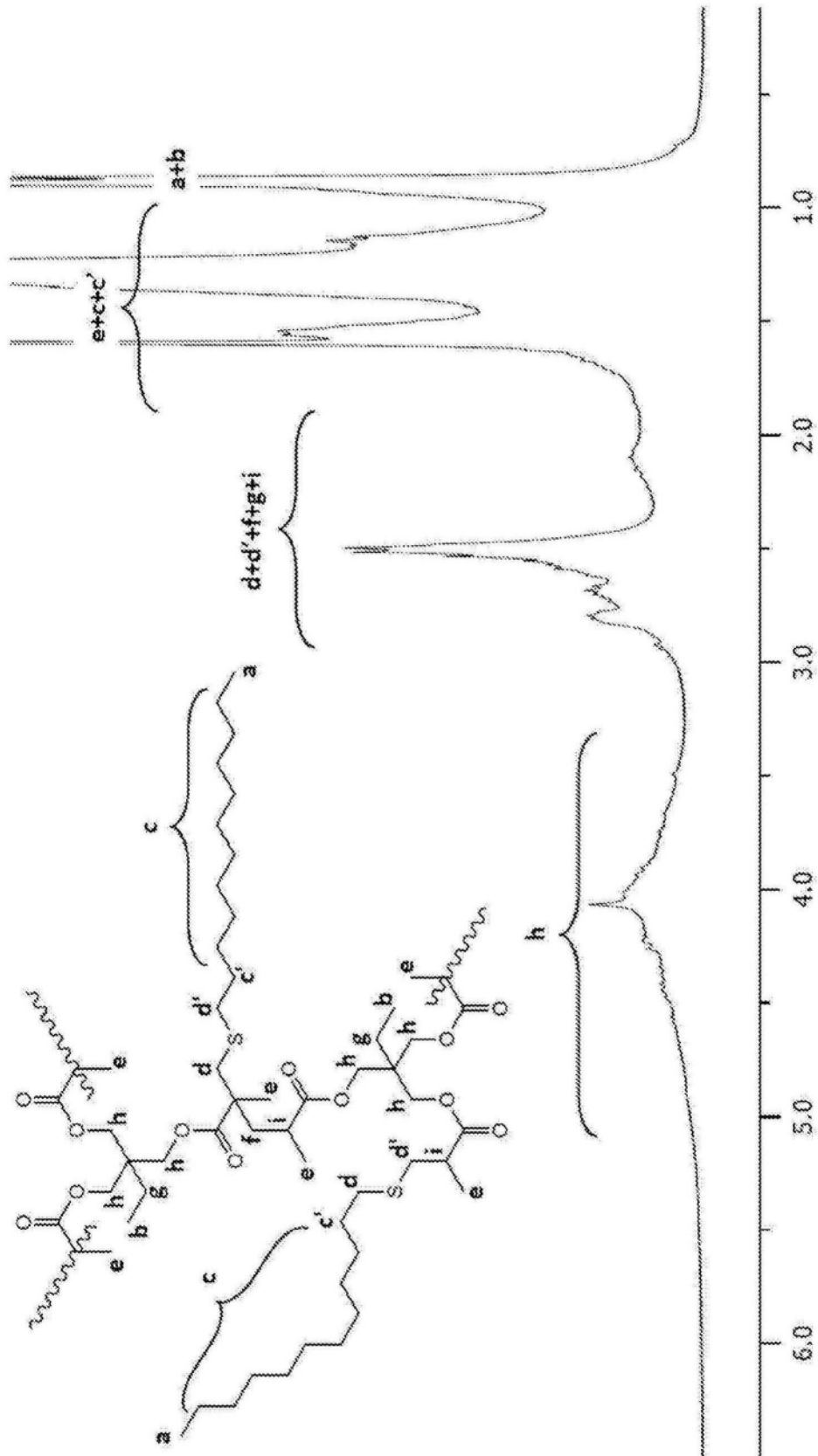


图11

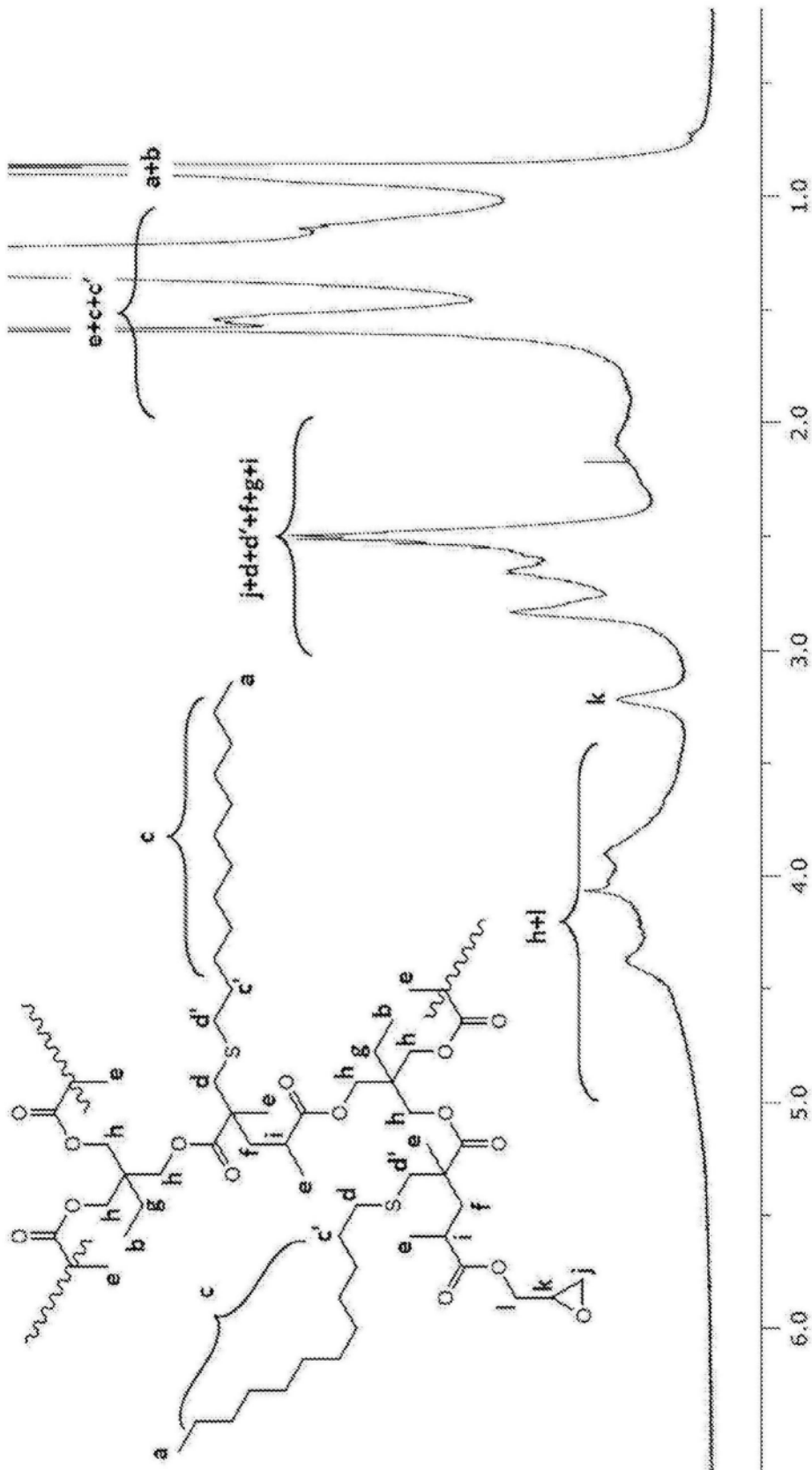


图12

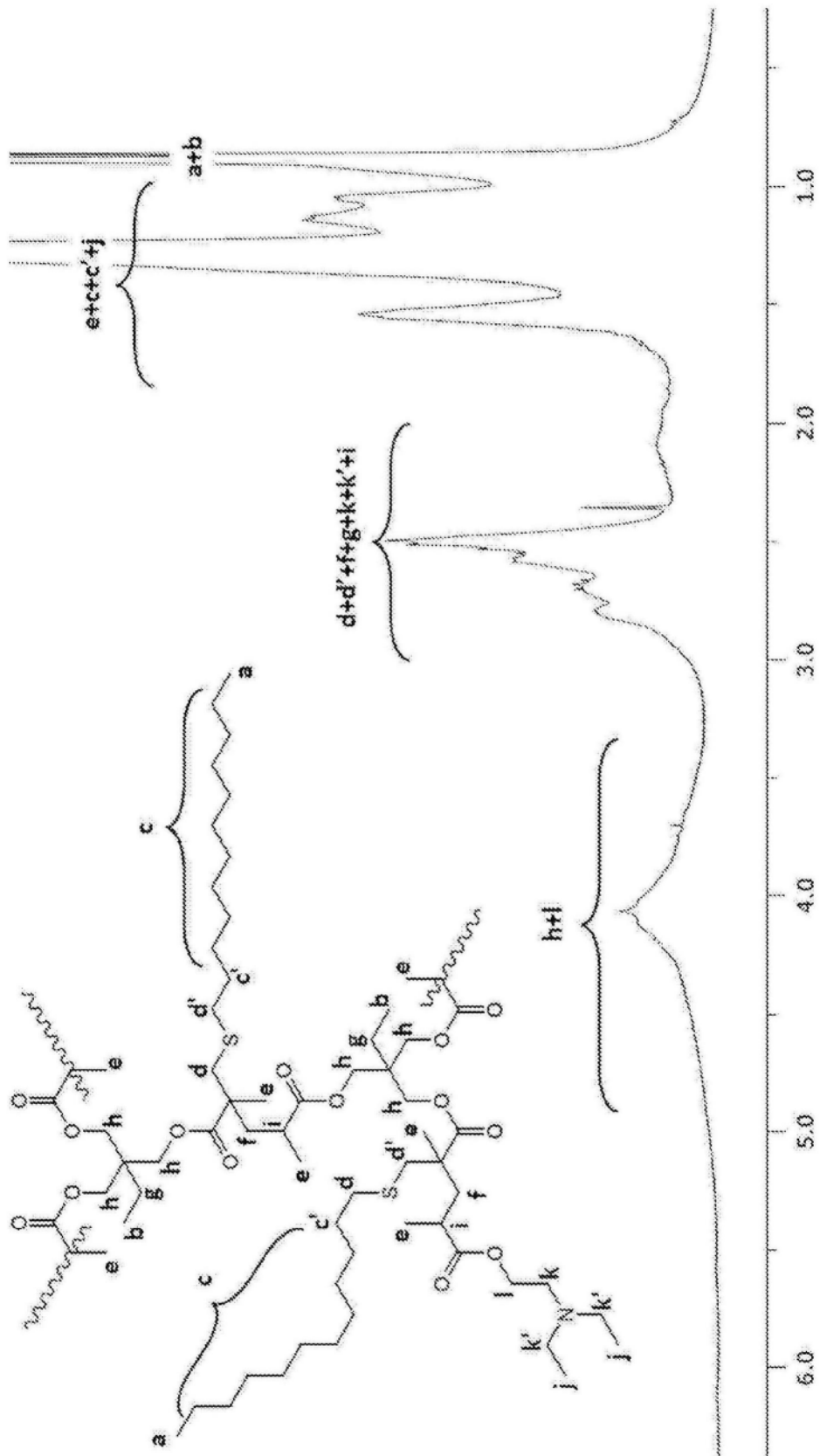


图13

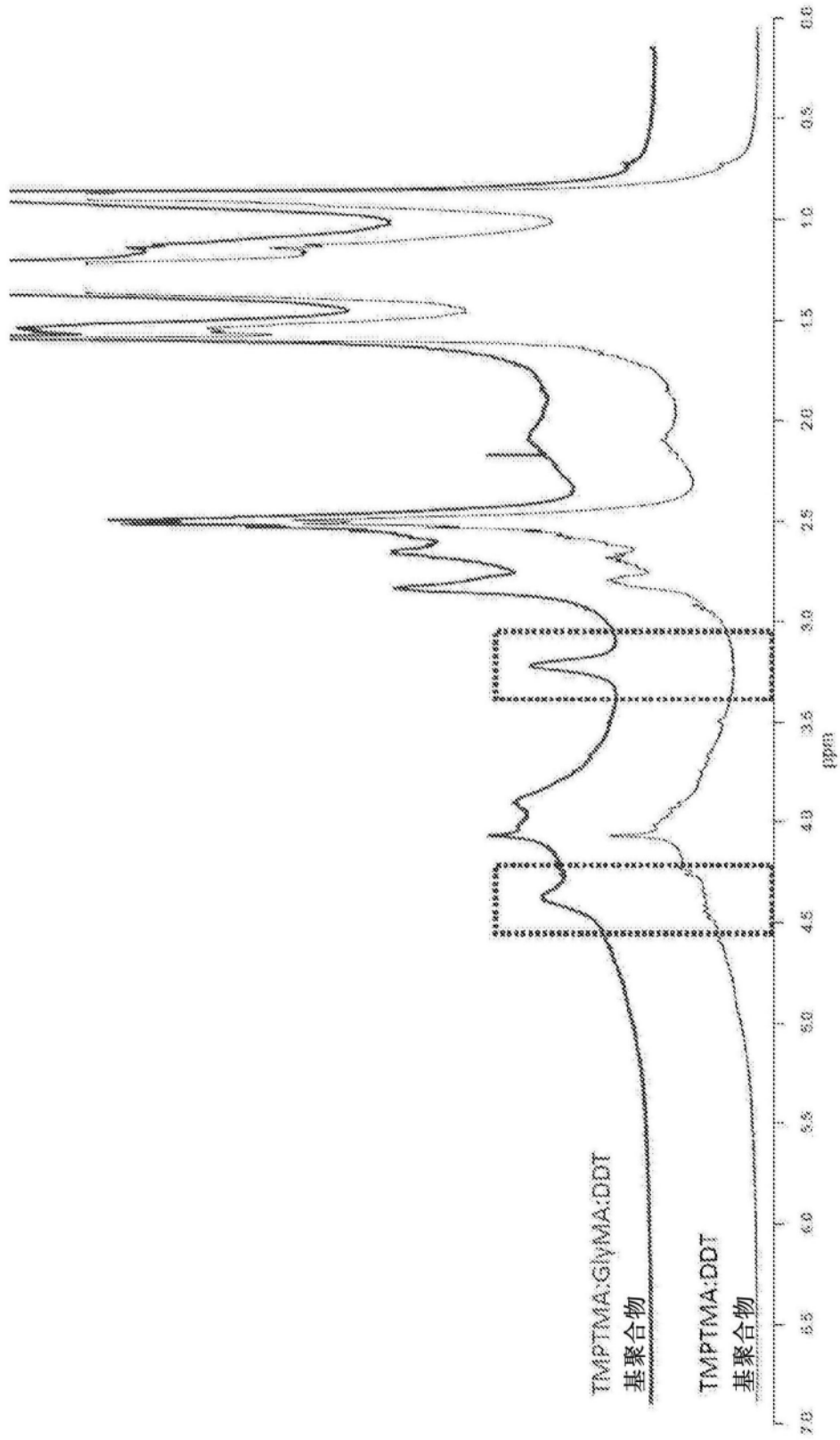


图14

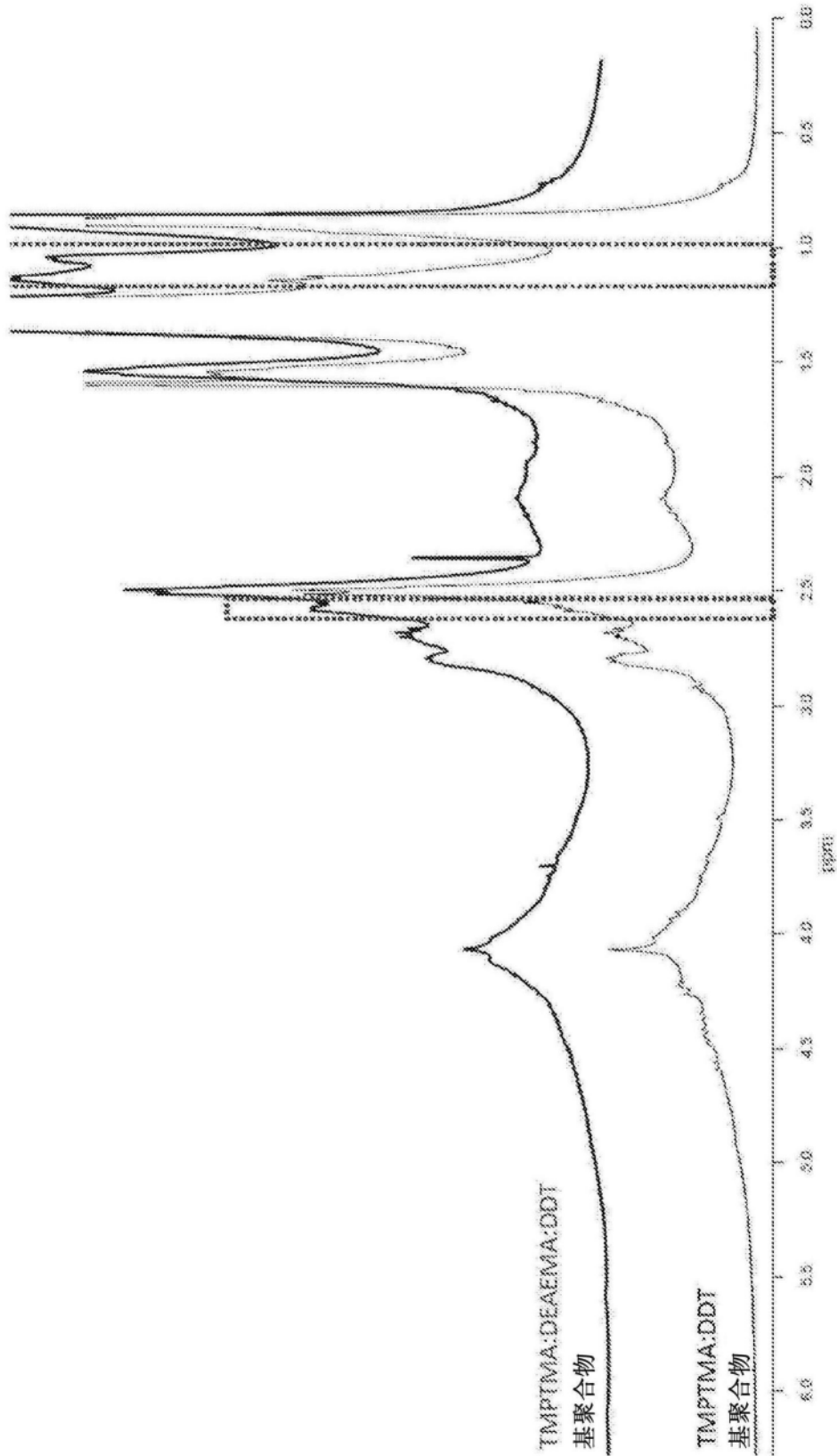


图15

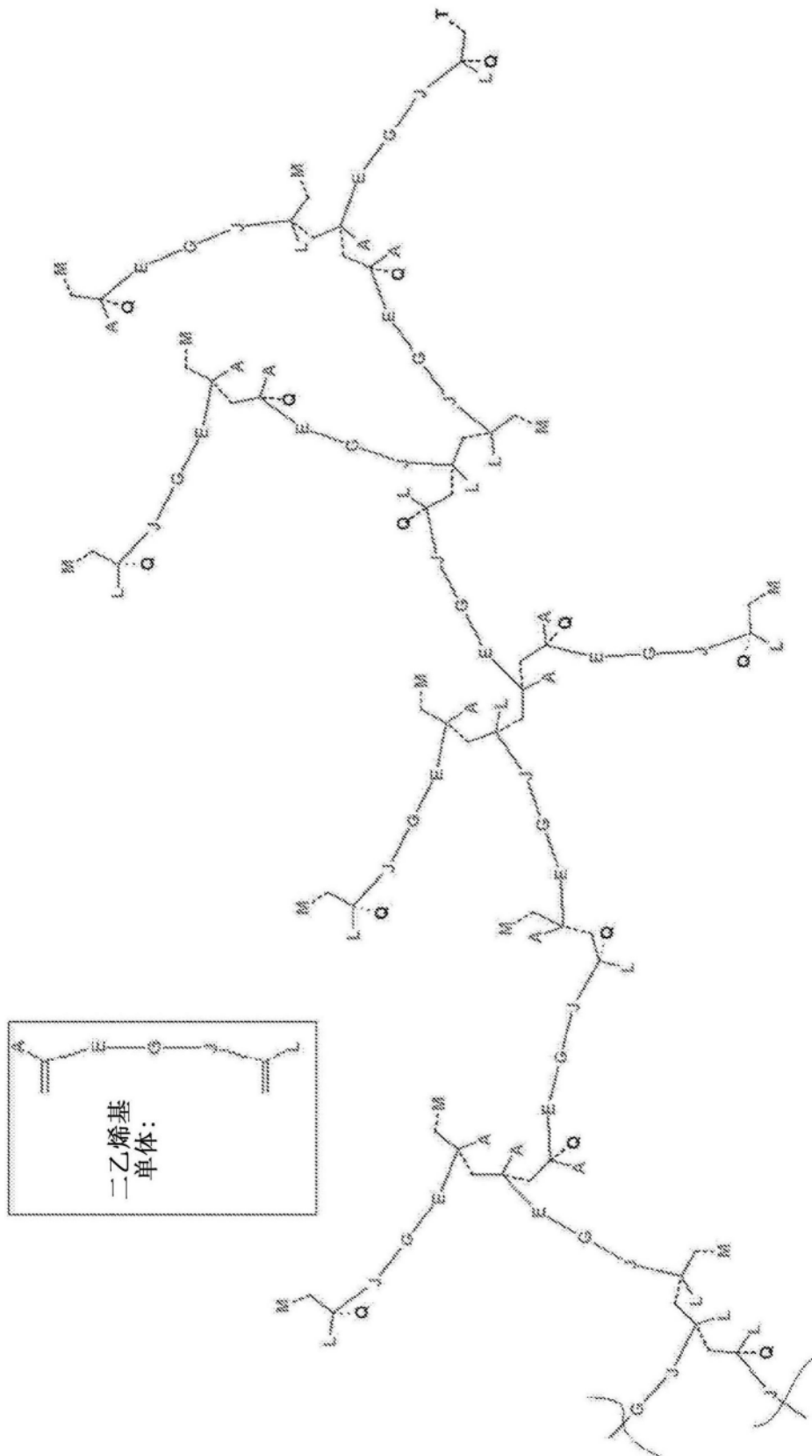


图16