

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F 20/06

C08F 12/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97109759.3

[43]公开日 1998年2月18日

[11] 公开号 CN 1173505A

[22]申请日 97.4.21

[30]优先权

[32]96.8.12 [33]FR[31]9610124

[71]申请人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 P·勒孔特 P·迪布瓦 R·让罗姆

P·泰西 T·森宁格

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建 田舍人

权利要求书 5 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 (甲基)丙烯酸和乙烯基单体的控制自由
基聚合或共聚合以及获得的(共)聚合物

[57]摘要

本发明的特征在于:在可以低至 0℃ 的温度下,在引发体系的存在下,在本体、溶液、乳液或悬浮液中将至少一种所述单体聚合或共聚,所述引发体系包括至少一种能够产生自由基的化合物(除溴苄外)和至少一种式(I)代表的 0 氧化态的钯配合物: Pd(O)L¹L²L³L⁴, 其中 L¹, L², L³ 和 L⁴ 相同或不同,代表可以是手性的配体,它们可以选自 PRR'R'', P(OR)(OR')(OR''), NRR'R'', ORR', SRR', SeRR', AsRR'R'' 和 SbRR'R'', 其中 R, R'R'' 各自独立地代表可选地取代的 C₁-C₁₄ 烷基或可选地取代的芳基,至少两个所述配体也可以被一个或多个二价基团相互连接起来。

(BJ)第 1456 号

权利要求书

1. (甲基)丙烯酸和/或乙烯基单体的控制自由基聚合或共聚合的方法, 其特征在于: 将至少一种所述单体在可以低至 0 °C 的温度下, 在包含下列成分的引发体系存在下进行本体、溶液、乳液或悬浮聚合或共聚合:

- 除了溴化苄之外的至少一种产生自由基的化合物,
- 至少一种由 0 氧化态的钯的配合物组成的催化剂, 该配合物可以用下式(I)表示:



其中 $\text{L}^1, \text{L}^2, \text{L}^3$ 和 L^4 相同或不同, 代表可以是手性的配体, 它们可以选自 $\text{PRR}'\text{R}''$, $\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')(\text{OR}'')$, $\text{NRR}'\text{R}''$, ORR' , SRR' , SeRR' , $\text{AsRR}'\text{R}''$ 和 $\text{SbRR}'\text{R}''$, 其中 $\text{R}, \text{R}', \text{R}''$ 各自独立地代表可选地取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 烷基或可选地取代的芳基, 至少两个所述配体也可以被一个或多个二价基团相互连接起来。

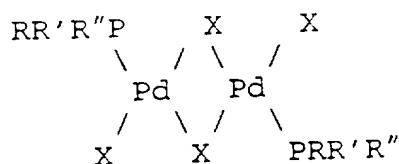
2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于 $\text{L}^1, \text{L}^2, \text{L}^3$ 和 L^4 代表膦 $\text{PRR}'\text{R}''$, R, R' 和 R'' 各自独立地代表 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 烷基, 该烷基可以被 SO_3^- , COOH , 烷氧基或烷基-S-取代, 或者代表芳族基团, 该芳族基团尤其可以被至少一个选自卤素、烷基、 CF_3 、烷氧基、 NO_2 或 SO_3^- 的基团取代, 至少两个所述配体也可以互连接起来形成可以含有至少一个选自诸如 N, P, S 和 O 的杂原子的多膦。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于将三苯基膦、三(4-甲氧基苯基)膦、(4S,5S)-(+)-O-亚异丙基-2,3-二羟基-1,4-二(二苯基磷基)丁烷或(R)-(+)-2,2'-二(二苯基磷基)-1,1'-联萘用作配体。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其特征在于催化剂是 $\text{Pd}(0)[\text{PPh}_3]_4$ 。

5. 根据权利要求 1-4 的方法, 其特征在于式(I)配合物是从钯(II)盐和 L^1, L^2, L^3 和 L^4 、或者是从由配体 L^1, L^2, L^3 和 L^4 的一部分和所述配体的其它部分形成的钯(II)配合物在反应混合物中就地生成的。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其特征在于钯(II)盐选自 $PdCl_2, PdBr_2, PdI_2$ 和钯的盐和有机酸的盐, 例如 $Pd(OAc)_2$ 和下式的钯(II)配合物:



10 式中:

- R, R' 和 R'' 定义同权利要求 1, 且
- X 代表卤素。

7. 根据权利要求 1-6 的方法, 其特征在于产生自由基的化合物是单官能的选自下述种类的化合物:

15 (a) 下式化合物的衍生物:



式中:

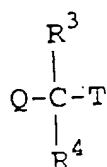
- $Y = Cl, Br, I, F$ 或 H , 且
- $Z = Cl$ 或 Br ,

20 (b) 下式化合物的衍生物:



式中, R^1 代表苯基、苄基、苯甲酰基、烷氧羰基、1-氯-1-乙氧基羰基乙基、 R^2CO , 其中 R^2 代表 $C_1 - C_{14}$ 烷基或芳基、烷基、萘基、三氟甲基或硝基,

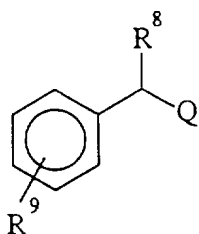
25 (c) 下式化合物的衍生物:



式中:

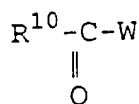
- Q 代表氯或溴原子或乙酸根或三氟乙酸根或三氟磺酸根基团,
- R^3 代表氢原子、 C_1-C_{14} 烷基或芳基或 $-CH_2OH$ 基团,
- T 代表 $-C(O)OR^5$, 其中 R^5 代表氢或烷基或芳基、CN 基团、 $C(O)$
- 5 R^6 基团, 其中 R^6 代表 C_1-C_{14} 烷基、苯基或异氰酸酯基、羟基、硝基、取代或未取代的氨基、 C_1-C_{14} 烷氧基、 R^7CO 基团, 其中 R^7 代表 C_1-C_{14} 烷基或芳基,
- R^4 代表形成 R^3 或 Q 定义的一部分的基团或者是诸如羟基、硝基、取代或未取代的氨基、 C_1-C_{14} 烷氧基、酰基、羧酸或酯之类的官
- 10 能团,
- (d) α -卤代的内酯或内酰胺化合物,
- (e) N-卤代琥珀酰亚胺和 N-卤代邻苯二甲酰亚胺,
- (f) 烷基磺酰卤和芳基磺酰卤,
- (g) 下式化合物:

15



20 其中:

- R^8 代表氢原子、 C_1-C_{14} 烷基或羧酸、酯、腈或酮基团,
- R^9 代表氢原子或 C_1-C_{14} 烷基、羟基、酰基、取代或未取代的胺、硝基、 C_1-C_{14} 烷氧基或磺酸根基团, 并且
- Q 定义如上,
- 25 (h) 下式化合物:

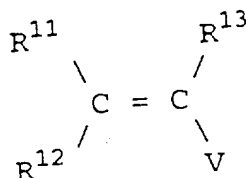


式中:

- R^{10} 代表 C_1 - C_{14} 烷基或芳基,
- W 代表卤素或拟卤化物,

(i) 下式化合物:

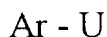
5



式中:

- 10
- R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 各自独立地代表 C_1 - C_{14} 烷基或芳基, 并且
 - V 代表卤素、乙酸根、三氟乙酸根或三氟磺酸根,

(j) 下式芳族卤化物:



式中:

- 15
- Ar 代表芳基例如苯基, 它可以被亲电或亲核基团在邻位、间位或对位取代,
 - U 代表卤素。

20

8. 根据权利要求 1-6 中某一项所述的方法, 其特征在于自由基发生化合物是多官能的并且由权利要求 7 定义的(c)至(j)类中的至少两类的单官能自由基产生化合物组成, 它被亚甲基链或苯环连接起来, 或者选自乙酸酐如氯乙酸酐和一氯二氟乙酸酐和权利要求 7(a)和(b)类所定义的二或三卤代甲烷和三卤代甲烷衍生物。

9. 根据权利要求 7 的方法, 其特征在于自由基发生化合物是四氯化碳、三氯乙酸乙酯、溴化异丁酸乙酯或 2-氯-2-三氯甲基丙酸甲酯。

25

10. 根据权利要求 1-9 中某一项所述的方法, 其特征在于聚合是在至少一种选自路易斯碱和路易斯酸的活化剂存在下进行的。

11. 根据权利要求 1-10 中任意一项所述的方法, 其特征在于单体与自由基发生化合物的摩尔比为 1-100 000。

12. 根据权利要求 1-11 中某一项所述的方法, 其特征在于钇与自由基发生化合物的摩尔比为 0.01 至 100。

13. 根据权利要求 5-12 中任意一项所述的方法, 其特征在于钇(II)盐与配体的摩尔比为 0.05 至 20。

5 14. 根据权利要求 1-13 中任意一项所述的方法, 其特征在于聚合或共聚是在 0 °C 至 130 °C 的温度下进行的。

15. 根据权利要求 1-14 中任意一项所述的方法, 其特征在于可聚合或可共聚单体包括至少一种选自甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、乙烯基芳族衍生物、乙酸乙烯酯或氯乙烯的单体。

10 16. 根据权利要求 15 的方法, 其特征在于所述单体选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯腈和苯乙烯。

17. 根据权利要求 1-16 中某一项所述的方法, 其特征在于通过向第一单体已经聚合的聚合混合物中引入第二单体而进行共聚, 必要时可以重新添加引发体系。

15 18. 根据权利要求 1-17 中某一项所述的方法, 其特征在于聚合或共聚是在水性介质中、在悬浮液中或者在至少一种润滑剂的存在下在乳液中进行的。

19. 根据权利要求 18 的方法, 其特征在于乳化剂选自阴离子表面活性剂例如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸钠及其混合物, 或者是中性的象乙二醇、脱水山梨醇和聚乙二醇的酯、脂肪酸的酯和聚乙二醇的酯和脂肪醇的醚和聚乙二醇的醚。

20

20. 根据权利要求 1-17 中某一项所述的方法, 其特征在于聚合或共聚是在有机溶剂或有机溶剂的混合物中进行的, 所述有机溶剂属于下述类型的溶剂: 芳香烃、卤代烃、环醚、酯和酮。

25 21. 用权利要求 1-20 中任意一项定义的方法获得的聚合物或共聚物, 其特征在于它们的分子量 \overline{M}_n 在 400 和 10 000 000 g/mol 之间并且多分散度 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 低于 2。

说明书

(甲基)丙烯酸和乙烯基单体的控制自由基 聚合或共聚合以及获得的(共)聚合物

5

本发明涉及(甲基)丙烯酸和/或乙烯基(例如乙烯基芳族单体)的控制自由基聚合或共聚合的方法, 并且涉及如此获得的聚合物或共聚物。

10 自由基聚合由于具有可聚合单体的多样性(70%的市售单体)、应用和所用的合成过程的容易性(乳液、悬浮液、本体、溶液)是工业上最广泛使用聚合方法之一。然而, 在常规的自由基聚合中, 难以控制聚合物链的尺寸和分子量分布。如此制备的聚合物含有非常大的链和非常低的分子量(多分散度宽), 这便导致材料的性能的失控。此外, 顺序添加单体将产生均聚物的混合物。

15 对于阴离子和阳离子聚合技术来说, 能够对过程进行适当的控制, 但这些聚合方法所需的反应条件并不总能在工业规模上实现。此外许多单体不能用这些技术聚合。

20 虽然目前有几种(甲基)丙烯酸或乙烯基单体的控制自由基聚合的例子, 它们特别将配合物 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (P=磷, Ph=苯基)与乙醇铝和 $\text{CuCl}/2,2'$ -双吡啶结合使用, 这些催化剂体系在没有活化剂的情况下仅仅在高于 100°C 的温度下才能显示活性。然而, 当温度高时, 发生热自动引发, 特别是导致对聚合控制的减少。

25 苯乙烯的甲基丙烯酸甲基的同时共聚合已经用四(三苯基膦)钯 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 在溴苄的存在下在室温下实现了。然而, 聚合物的转化率非常低, 并且在这一极低的转化率(2%)之下该聚合还不能说是活性聚合 (J. K. Stille, K. S. Y. Lau, J. Amer.Chem. Soc. 98, 5841(1976))。

Otsu 对用包括 0 氧化态的活化金属和卤素化合物的体系使苯乙烯

的聚合、甲基丙烯酸甲酯的聚合和丁二烯的聚合产生了极大的兴趣(T. Otsu, Polym. Lett. 1967, 5, 835, Polym. Lett. 1967, 5, 697 或 J. Polym. Sci. Part A1 1970, 8, 785 或 J. Polym. Sci. Part A1 1968, 6, 3075 或 J. Macromol. Sci. Chem. 1969, A3(2), 177 或 J. Polym. Sci. Part A1 1969, 7, 387 或 J. Polym. Sci. Part A1 1969, 7, 3269)。所用的金属是各种各样的：它们可以是 Ni, Pd, Co, Fe, Cu, Pt 和 Rh。当金属以活性状态存在时获得最佳的聚合结果。例如对于镍的情况，必须使用阮内镍或用氢气流新鲜还原的镍。对于钯的情况(J. Polym. Sci. Part a1 1968, 6, 3075)，金属被沉积在活性炭上。当用在甲基丙烯酸甲酯在 60 °C 下的聚合时，载于炭上的金属钯能够在 3 小时后给出不超过 18.7% 的聚合收率。在所有上述的论文中，都没有提及聚合的活性特征。

后来，Otsu 再次使用了采用还原镍和烷基卤化物体系来聚合甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯，或者用以获得上述两种单体的嵌段共聚物(参见：T. Otsu, Chem. Express 1990, 5, 801 或 T. Otsu, Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ. 1989, 30, 103)。他指出这种体系是活性的，但未给出多分散度数值。此外，对于苯乙烯聚合，获得双峰分布。该双峰也可以在苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物中观察到(参见：T. Otsu, Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ. 1989, 30, 103)。

也在作为乙烯基单体的引发剂的烷基卤化物的存在下测试了(0)氧化态的镍的其它配合物，象 $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ (K. Hargreaves, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 26, 465(1988)) 或 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (C. H. Bamford, Trans. Farad. Soc. 66, 2598(1970))。

此外，对于乳液聚合或悬浮聚合，人们知道大多数方法都使用水性介质，因此必须在低于 100 °C 的温度下工作以确保这些乳液或悬浮液的稳定性。

毫无疑问，可以降低温度，但那样的话则必须有路易斯酸，这就包括要在无水介质中进行反应。

催化剂也必须在聚合的标准条件下不被水分解。

因此，本发明的目的是克服上述缺点和以工业上可接受的合成条件下进行允许与离子聚合和配位聚合相同的控制的自由基聚合。因此，能够合成完全确定的、具有预定链长并且是至今尚不能合成的均聚物和无规或纯嵌段共聚物，

5 一般来说，本发明的目的是提供一种能够控制聚合物链生长的(甲基)丙烯酸和/或乙烯基单体的自由基聚合或共聚合的方法，该聚合方法在本体、溶液、乳液或悬浮液中进行直至单体完全消耗。

为此，必须避免或至少限制通过偶合和歧化的终止，以促进聚合或共聚合的迅速引发。

10 从而，本发明的一个重要目的是提出催化剂和引发剂，用它们能够在无需对常规技术的明显改变的情况下，在工业和经济上有活力的条件下，获得满足结构选择性、立构选择性和控制分子量及其分布的市场需要的聚合物和共聚物。

因此，本发明提供(甲基)丙烯酸和/或乙烯基单体的控制自由基聚合或共聚合的方法，其特征在于：至少一种所述单体在可以低至 0 °C 的温度下，在包含下列成分的引发体系存在下进行本体、溶液、乳液或悬浮聚合或共聚合：

- 除了溴化苄之外的至少一种产生自由基的化合物，
 - 至少一种由 0 氧化态的钯的配合物组成的催化剂，该配合物可以用
- 20 下式(I)表示：



25 其中 L^1, L^2, L^3 和 L^4 相同或不同，代表可以是手性的配体，它们可以选自 $\text{PRR}'\text{R}''$, $\text{P(OR)(OR}''\text{)(OR}''\text{'})}$, $\text{NRR}'\text{R}''$, ORR' , SRR' , SeRR' , $\text{AsRR}'\text{R}''$ 和 $\text{SbRR}'\text{R}''$ ，其中 R, R', R'' 各自独立地代表可选地取代的 C_1 - C_{14} 烷基或可选地取代的芳基，至少两个所述配体也可以被一个或多个二价基团相互连接起来。这些二价基团可以是例如象亚甲基($-\text{CH}_2-$)、亚乙基

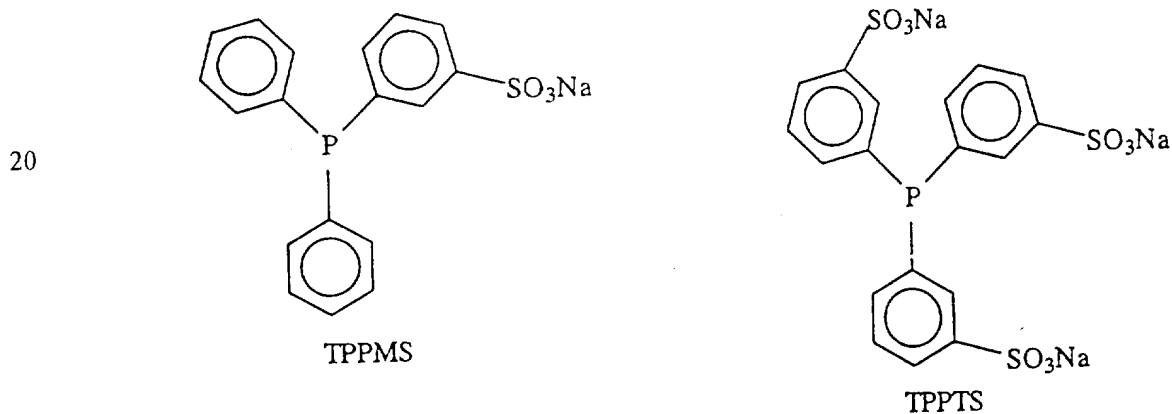
(-CH₂CH₂-)和三亚甲基(-CH₂CH₂CH₂-)之类的亚烷基基团, 这些基团本身也可以被例如 C₁-C₁₄ 烷基或芳基取代。

配体可以在其结构中具有手性, 以获得立构规整性聚合物。

5 具体来说, L¹, L², L³ 和 L⁴ 代表磷 PRR'R'', R, R' 和 R'' 各自独立地代表 C₁-C₁₄ 烷基, 该烷基可以被 SO₃⁻, COOH, 烷氧基或烷基-S-取代, 或者代表芳族基团, 该芳族基团尤其可以被至少一个选自卤素、烷基、CF₃、烷氧基、NO₂ 或 SO₃⁻ 的基团取代, 至少两个所述配体也可以互连接起来形成可以含有至少一个选自诸如 N, P, S 和 O 的杂原子的多磷。

10 可以提及的形成 R, R' 和 R'' 定义的一部分的可选地取代的烷基的例子是甲基、乙基、正丙基、正丁基和 NCCH₂CH₂-, 可以提及的可选地取代的芳族基团的例子是苯基、1-萘基、p-FC₆H₄、o-CH₃O C₆H₄、p-CH₃O C₆H₄、p-CF₃C₆H₄、2,4,6-三甲氧基苯基、C₆F₅、o-CH₃C₆H₄、p-CH₃C₆H₄ 和 m-CH₃C₆H₄。可以提及的对应的配体具体地有三苯基磷和三(4-甲氧基苯基)磷。

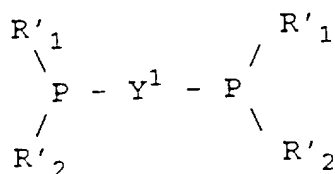
15 还可以提及带有使其可溶的基团的一磷, 例如三苯基磷一磺酸钠(TPPMS)或三苯基磷三磺酸钠(TPPTS):



25 和手性一磷例如(S)-(+)-新盖基二苯基磷((S)-NMDPP)(CAS 号=43077-29-8)。

还可以提及 O-SMe-C₆H₄-P-Ph₂ 和 O-SMe-C₆H₄-PPh-C₆H₄-O-SMe。

作为多磷可以提及如下通式的化合物:



5

式中:

- R'_1 和 R'_2 各自独立地代表烷基、取代的烷基、带有羧基或氨基官能团的烷基、芳基或取代的芳基, 例如苯基;

- Y^1 代表:

10

- 亚烷基、取代的亚烷基,

- 亚芳基、取代的亚芳基,

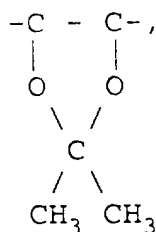
- 联萘基,

- 1,2-环戊基

- $-(CR'_3CR'_4)_n-Z-(CR'_5R'_6)_m$, 其中 R'_3 至 R'_6 各自独立地代表 H 或烷基,

15

n 和 m 各自代表 0-3 的整数, Z 代表:

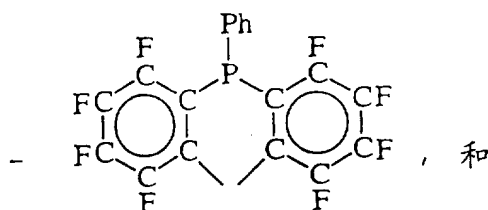


20

吡啶基或亚苯基,

- $[(CR'_7R'_8)_p-T]_q-(CR'_9R'_{10})_r$, R'_7 至 R'_{10} 各自独立地代表 H 或烷基, p , q 和 r 代表 1-5 的整数, $T = -O-, -S-, -NR'_{11}-, -PR'_{12}(R'_{11}, R'_{12}=C_1-C_{14}$ 烷基或芳基),

25



- C₆H₅-CH=CH-C₆H₅-,

具体来说, 可以提及二膦例如:

- Me₂PCH₂P Me₂

- Ph₂PC CH₂P Ph₂

5 - Ph₂PCH₂CH₂P Ph₂

- Ph₂P(CH₂)_nPPh₂, n=3 - 14

- (C₆F₅)₂PCH₂ CH₂P(C₆F₅)₂

- 能够对聚合的立构专一性作出贡献的手性二膦, 象:

10 -(4R, 5R)-(-)-O-亚丙基-2,3-二羟基-1,4-二(二苯基膦基)丁烷((R,R)-DIOP)(CAS 号 = 37002-48-5),

-(4R, 5S)-(+)-O-亚丙基-2,3-二羟基-1,4-二(二苯基膦基)丁烷((S,S)-DIOP)

-(R)-(+)-2,2'-二(二苯基膦基)-1,1-联萘((R)-BINAP)(CAS 号 = 76189-55-4),

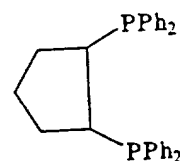
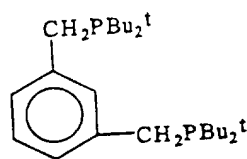
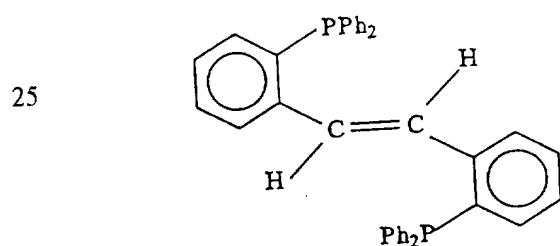
15 -(S)-(-)-2,2'-二(二苯基膦基)-1,1-联萘((S)-BINAP)(CAS 号 = 76189-56-5),

-(2S,3S)-(-)-二(二苯基膦基)丁烷((S,S)-CHIRAPHOS)(CAS 号 = 648976-28-2),

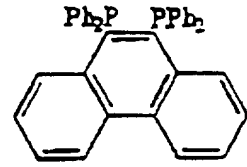
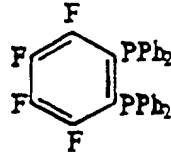
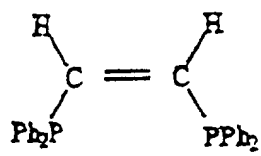
20 -(2S,4S)-(-)-2,4-二(二苯基膦基)戊烷((S,S)-BDPP)(CAS 号 = 77876-39-2),

-R-(+)-1,2-二(二苯基膦基)丙烷((R)-PROPHOS)(CAS 号 = 67884-32-6),

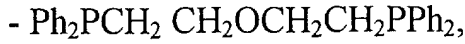
下式代表的手性二膦:



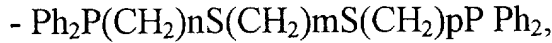
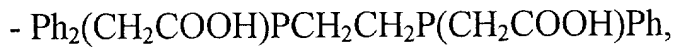
5



- 含有杂原子的二膦，例如



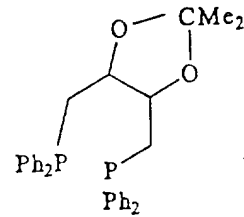
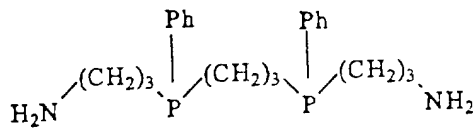
10



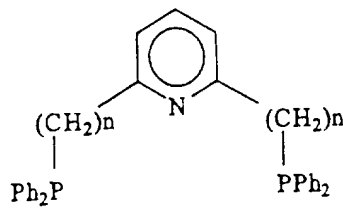
(n, m 和 p 各自独立地代表 2 或 3),

- 下式的二膦:

15

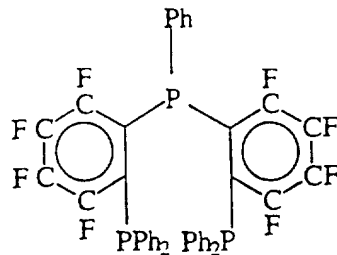
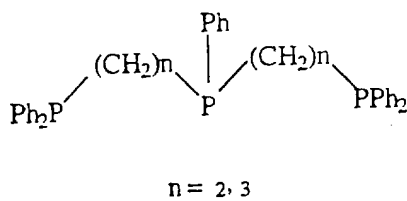


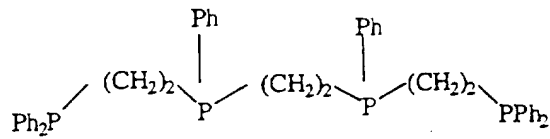
20



- 下式的三膦:

25





5

R = Me, Ph

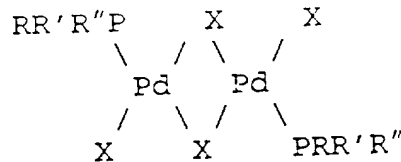
n = 0, 1, 2

P Ph₂ 可以用 PPhMe 或 PMe₂ 代替。

10 该配体也可以选自亚磷酸酯 P(OR)(OR')(OR''), 例如 R, R'和 R'' 独立地选自正丁基、异丙基、乙基、甲基、(CH₃)₃C CH₂-和 C₆H₄。

可以将式(I)的配合物直接引入反应混合物中, 或者可以从钯(II)盐和配体 L¹, L², L³和 L⁴在该混合物中就地生成, 或者从与配体 L¹ L² L³ L⁴和所述配体的另一部分形成的钯(II)盐配合物来生成。

15 钯(II)盐可以选自 PdCl₂, PdBr₂, PdI₂ 和钯的盐与有机酸的盐, 例如 Pd(OAc)₂, 和选自下式的钯(II)配合物:



20 其中:

- R, R'和 R''定义如上,
- X 代表卤素, 例如 Cl 或 Br。

25 由于催化剂不起着自由基发生剂的作用, 因此与这类化合物的结合使用是重要的。自由基发生剂的上述的钯物质可以产生控制聚合作用。因而, 可以通过加入新量的单体(可以与第一单体不同)来继续进行聚合。如果该单体不同于第一单体并且如果是在第一单体消耗完毕时加入的, 则可以获得嵌段共聚物。如果它与第一单体同时加入, 共聚物将是无规的并且将获得统计共聚物。对于共聚物的制备, 可以设

想使用两种或更多种催化剂，第二次的单体在不同的催化剂(但仍然在本发明定义的范围内)存在下加入，该催化剂需要比已有的催化剂活性更高。从而这一操作可以对意欲制备的每一新嵌段重复进行。

5 根据本发明，特别适宜的自由基发生剂化合物是在相对于卤素的 α -位的碳原子上被亲核和/或亲电效应活化的含卤化合物，特别是下述的化合物：

当自由基发生剂是单官能时，可以选自下述种类的化合物：

(a) 下式化合物的衍生物：



10 式中：

- Y = Cl, Br, I, F 或 H, 且

- Z = Cl 或 Br,

例如，四氯化碳、氯仿、四溴化碳和一溴三氯甲烷，

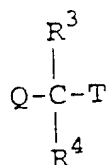
(b) 下式化合物的衍生物：

15
$$\text{R}^1\text{CCl}_3$$

式中， R^1 代表苯基、苄基、苯甲酰基、烷氧羰基、1-氯-1-乙氧基羰基乙基、 R^2CO ，其中 R^2 代表 C_1 - C_{14} 烷基或芳基、烷基、萘基、三氟甲基或硝基，例如 α, α, α -三氯苯乙酮、三氯乙酸乙酯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,1-三氯-2-苯基乙烷、三氯甲基均三苯、1,1,1-三氯-2,2,2-三氟乙烷、三氯一硝基甲烷和2-氯-2-三氯甲基丙酸甲酯，

20

(c) 下式化合物的衍生物：



25 式中：

- Q 代表氯或溴原子或乙酸根或三氟乙酸根或三氟磺酸根基团，

- R^3 代表氢原子、 C_1 - C_{14} 烷基或芳基或 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团，

- T 代表 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$ ，其中 R^5 代表氢或烷基或芳基、CN基团、 $\text{C}(\text{O})$

R^6 基团, 其中 R^6 代表 C_1-C_{14} 烷基、苯基或异氰酸酯基、羟基、硝基、取代或未取代的氨基、 C_1-C_{14} 烷氧基、 R^7CO 基团, 其中 R^7 代表 C_1-C_{14} 烷基或芳基,

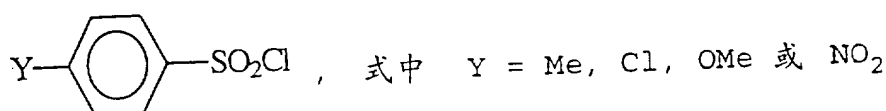
5 - R^4 代表形成 R^3 或 Q 定义的一部分的基团或者是诸如羟基、硝基、取代或未取代的氨基、 C_1-C_{14} 烷氧基、酰基、羧酸或酯之类的官能团,

例如, 2-溴丙酸、2-溴丁酸、2-溴己酸、溴乙腈、2-溴丙腈、2-溴苯丙酮和氯乙酰基异氰酸酯、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇和 2-溴-2-硝基丙烷,

10 (d) α -卤代的内酯或内酰胺化合物, 象 α -溴- α -甲基- γ -丁内酯或 α -溴- γ -戊内酯、卤代月桂内酰胺或卤代的己内酰胺,

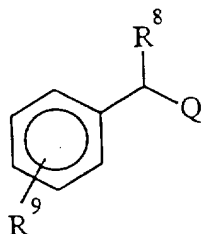
(e) N -卤代琥珀酰亚胺和 N -卤代邻苯二甲酰亚胺, 象 N -溴代琥珀酰亚胺和 N -卤代邻苯二甲酰亚胺象 N -溴代邻苯二甲酰亚胺,

15 (f) 烷基磺酰卤(酰氯或酰溴), 烷基残基尤其是 C_1-C_{14} 烷基以及亚芳基磺酰卤例如下式化合物,



20

(g) 下式化合物:



25

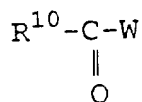
其中:

- R^8 代表氢原子、 C_1-C_{14} 烷基或羧酸、酯、腈或酮基团,

- R⁹代表氢原子或 C₁-C₁₄ 烷基、羟基、酰基、取代或未取代 d 胺、硝基、C₁-C₁₄ 烷氧基或磺酸盐(SO₃⁻Na⁺或 K⁺)基团, 并且
- Q 定义如上,

(h) 下式化合物:

5



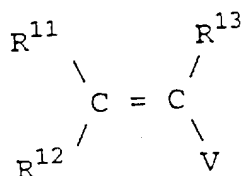
式中:

- R¹⁰代表 C₁-C₁₄ 烷基或芳基,
- W 代表卤素或拟卤化物, 优选氯和溴, 或拟卤化物如 N₃ 或 SCN,

10

(i) 下式化合物:

15

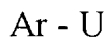


式中:

- R¹¹, R¹² 和 R¹³ 各自独立地代表 C₁-C₁₄ 烷基或芳基, 并且
- V 代表卤素如最好是氯或溴, 或者是乙酸根、三氟乙酸根或三氟磺酸根,

20

(j) 下式芳族卤化物:



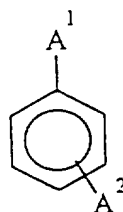
式中:

- Ar 代表芳基例如苯基, 它可以被亲电基团例如 NO₂, NO₃ 或 SO₃ 或亲核基团例如烷基或-ONa 基团在邻位、间位或对位取代,
- U 代表卤素, 例如最好是氯或溴。

25

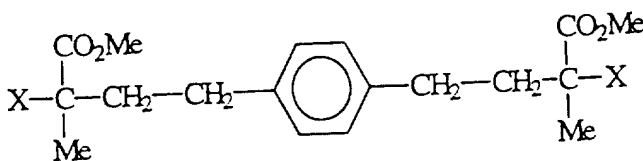
还可以设想使用二官能度和更高官能度的自由基发生剂; 二官能团自由基发生剂可以由两个上述(c)至(j)类型的单官能自由基发生剂 A¹ 和 A² 通过亚甲基单元链或苯环连接起来而组成, 可用下式代表:

$A^1-(CH_2)_p-A^2$, p 是 1-14 的整数, 和



5

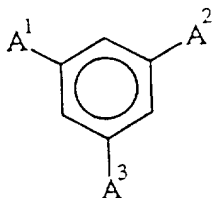
还可以提及下式的二官能引发剂:



10

产生多官能基团的化合物可以由至少三个上述(c)至(j)类型的单官能自由基发生剂基团 A^1 , A^2 和 A^3 通过苯环连接起来而组成, 例如对应于下式:

15



20

产生二官能基团的其它化合物是三或四卤代甲烷和上述(a)和(b)类型的三氯甲烷衍生物, 这些相同的三和四氯代甲烷也可以用作产生多官能自由基的化合物。

25

也可以使用除上述产生二官能基团外的化合物, 尤其是乙酸酐类化合物如氯乙酸的酸酐和一氯二氟乙酸的酸酐, 和常规自由基聚合所用的自由基发生剂如过氧化物和偶氮化合物, 后者的代表性实例尤其是过氧化二苯甲酰和 2,2'-偶氮二异丁腈。

可以提及的特别优秀的自由基发生剂化合物是四氯化碳、三氯乙

酸乙酯、溴化异丁酸乙酯和 2-氯-2-三氯甲基丙酸甲酯。特别是可以将三氯乙酸钠、三氯乙酸钾、一氯二氟乙酸钠、一氯二氟乙酸钾和氯代乙酸钠用于乳液聚合。

5 根据本发明的聚合可以方便地在路易斯碱(OH、三乙胺、乙酸根、三氟乙酸根)或路易斯酸例如乙醇铝例如 Me-Al-(OAr)₂(参见本发明的实施例 3)或 Al(OiPr)₃ 的存在下进行。活化剂的作用是增加聚合速率(例如对于路易斯酸, 在路易斯酸配位到生长的聚甲基丙烯酸甲酯链的 C=O 键上之后)或者改善聚合的控制(例如在加入碱之后, 碱的作用是保持钇在 0 氧化态或者将钇还原到 0 氧化态)。

10 由于聚合物链长度是由(甲基)丙烯酸或乙烯基单体与自由基发生化合物的摩尔比(该比值为 1-100 000, 最好为 50-2000)所预先决定的。对于钇(II)盐与自由基发生剂的摩尔比, 通常在 0.01-100 之间, 最好在 0.05-20 之间。对于就地生成化合物(I)来说, 钇(II)盐与配体的摩尔比可以在 0.05-20 之间变化。

15 聚合或共聚合温度参数是一个极其重要的参数, 这是本发明方法与使用目前已知的催化剂体系的方法的区别所在。在已知的催化方法中, 催化剂在没有活化剂的情况下, 低于大约 100 °C 的温度将产生催化剂的失活。因而, 在 50 °C 下, 在没有活化剂的情况下, 用 CuCl/2,2-双吡啶催化剂不会发生聚合, 而 RuCl₂(PPh₃)₃ 催化剂, 即使在几天的
20 反应时间后也是如此。在本发明中, 可以考虑温和的反应条件, 因为在大气压力下, 在可以低至 0 °C 的温度下催化剂在合成中保持活性是很不平常的。这一优点是非常重要的, 因为聚合或共聚合的立构控制可以通过降低温度而得到促进。否则, 在本体中(也就是说在纯单体中)和在溶液中的反应条件条件是相同的。无论采用何种聚合反应, 温度
25 和所有的摩尔比可以是相同的。工作的可能性、在纯单体中无风险当然构成了对常规自由基聚合的改进。因为活性中心的浓度由于没有终止反应而在聚合或共聚合反应的整个过程中是恒定的, 所以常规自由基聚合的高度和突然的放热(即 Trommsdorf 效应)并不发生。对于工业

过程，这当然前进了一大步，因为在这些条件下聚合或共聚合不再会冒完全失控的风险。一般来说，聚合或共聚合将在 0-30 °C 的温度、最好在 40-90 °C 的温度下进行，而丝毫不损耗催化剂活性。

5 由于本发明的引发体系与水是相容性的，所以聚合或共聚合可以在水性介质中、在有或没有乳化剂的情况下进行。因此，在水性介质中的聚合可以在悬浮液中(自由基发生化合物不溶于水)或者在乳液中(自由基发生化合物溶于水)在至少一种乳化剂的存在下进行。乳化剂可以是阴离子变化例如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、月桂基硫酸钠及其混合物，或者是中性的象乙二醇酯、脱水山梨醇和聚乙二醇的酯例如脱水山梨醇聚乙二醇一月桂酸酯、一棕榈酸酯、一油酸酯和硬脂酸酯，脂肪酸的酯和聚乙二醇的酯例如聚乙二醇硬脂酸酯和脂肪醇的醚和聚乙二醇的醚例如聚乙二醇硬脂基和鲸蜡基醚。

10 当在溶液中进行时，本发明的聚合或共聚合反应当然也可以在有机溶剂或有机溶剂的混合物中进行，所述溶剂属于下面种类的化合物：

- 芳族(非极性疏质子)碳氢化合物：苯、甲苯、乙苯、二甲苯，
- 氯代(极性疏质子)碳氢化合物：二氯甲烷、氯苯，
- 环(极性疏质子)醚：四氢呋喃、二氧六环，
- 酯(极性)：乙酸乙酯、乙酸环己酯。

20 如果氯代溶剂不与钨盐或化合物(I)相互作用或几乎不相互作用而产生干扰基团，则可以使用氯代溶剂。

当待聚合或已聚合单体是丙烯酸单体(甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、丙烯腈)和乙烯基芳族化合物例如基于苯乙烯的化合物时，上述有机溶剂是特别适宜的。

25 在某些情况下，特别是在丙烯酸正丁酯与苯乙烯的聚合中，可以使用己烷和环己烷，在乙酸乙烯酯和丙烯腈的聚合中，可以使用二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈或丙酮。

一般来说，本发明的聚合和共聚合过程在与均聚和统计共聚合相

同的方式进行。对于共聚物的制备，包括星形嵌段共聚物制备，实验条件可以在第一单体聚合后加入不同于第一单体的单体时加以改变。例如，温度可以在一个方向或另一方向上变化，第二批量的加入可以与溶剂一起加入。对于大分子或 α, ω -官能化的(远整合)聚合物的制备，可以设想相同类型的实验条件的改变。

作为能够在提出的引发聚合或共聚合的体系存在下聚合和共聚合的单体，可以提及(甲基)丙烯酸和乙烯基单体(乙烯基芳族化合物、乙烯基酯象乙酸乙烯酯、氯乙烯)。

本发明的引发体也适用于可选地氟化的烯烃单体的(共)聚合，例如乙烯、丁烯、己烯和1-辛烯的(共)聚合。也适用于含有共轭双键的单体例如丁二烯和异戊二烯的(共)聚合。

在本发明定义范围内的丙烯酸单体意欲表示选自丙烯酸伯烷基酯、仲烷基酯和叔烷基酯的单体，其中烷基可以在必要时被例如至少一个卤素原子例如氟和/或至少一个羟基取代，含有1-18个碳原子，可以特别提及丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯和丙烯酸苯酯、丙烯酸降冰片烯酯、丙烯酸烷基硫代烷基酯或烷氧基烷基酯、丙烯腈和二烷基丙烯酰胺。

在本发明意义范围内的甲基丙烯酸单体意欲表示选自甲基丙烯酸烷基酯的单体，其中烷基可以在必要时被例如至少一个卤素原子例如氟和/或至少一个羟基取代，含有1-18个碳原子，例如甲基丙烯酸的甲基、乙基、2,2,2-三氟乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、己基、2-乙基己基、环己基、辛基、异辛基、癸基、 β -羟乙基、羟丙基和羟丁基酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸降冰片烯酯、甲基丙烯腈和二烷基甲基丙烯酰胺。

在本发明意义范围内的乙烯基芳族单体意欲表示含有烯不饱和的芳族单体，例如苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、

3-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-羟基甲基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、4-乙氧基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯-3-甲基苯乙烯、3-叔丁基苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯和1-乙烯基萘。

5 根据本发明，业已发现，通过上文定义的金屬配合物和产生聚合自由基的化合物的正确结合，可以成功地获得完全设定和控制的均聚物和嵌段共聚物和统计共聚物，以及星形共聚物和大单体和迄今为止还不能用常规自由基聚合合成的 α, ω -官能化的(远整合)聚合物。

10 因此，本发明还涉及用上述方法获得的具有可控分子量和窄多分散度的聚合物或共聚物。

用本发明方法获得的(甲基)丙烯酸单体和乙烯基单体的聚合物和共聚物，分子量 \overline{M}_n 在400-10 000 000 g/mol之间，多分散度 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 特别窄，低于2，通常低于1.5，特别是在1.05-1.5之间。在自由基聚合中，这标志着前进了一大步，因为在不久之前获得 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 低于1.5的分子量分布或多分散度还是不可思议的。而且，本发明的方法是极度结构选择性的，也就是说，在增长阶段，能够极佳地控制单体单元的取向。此外，链序列能够唯一地头-尾排列，而不再象常规自由基聚合中那样头-头排列。这就有利于所制备的聚合物和共聚物的热稳定性。没有终止反应排除了任何其它头-头链序列的可能性。

20 与已知的自由基和离子聚合和共聚相比，本发明的方法具有如下的优点：

— 极佳的分子量控制： $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 可以窄达大约 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.1$ ；理论 \overline{M}_n 与实验 \overline{M}_n 之间良好的关系，为自由基发生剂的函数；制备嵌段共聚物的可能性，包括制备星形聚合物的可能性；

25 — 温和的温度条件(0-130 °C)和常压；

— 反应时间取决于反应混合物的浓度。实际上单体浓度越低，则聚合动力学速率越低。在浓缩的混合物([单体]>6 摩尔/升)中，聚合将在不到两小时内完成。在更稀释的混合物中，聚合通常在24小时的反应后

停止;

— 在水性介质中的相容性, 因为所用的催化剂在水的存在下不分解。

乳液聚合和溶液聚合的可能性;

5 — 立体控制的可能性, 也就是说通过使用手性催化剂控制杂同、间同或全同规整度;

— 极佳地控制分子量在 400-10 000 000 g/mol 之间的聚合物或共聚物的合成;

— 聚合物和共聚物的耐热分解性能得到提高, 因为没有终止反应(偶合和歧化), 尤其可以用热重分析证实;

10 — 能够制备通过常规聚合技术难以制备的新产物, 例如可以用作控制配方粘合剂、抗冲击添加剂、乳化剂和界面剂的纯嵌段共聚物、特定统计共聚物和高度支化的聚合物。

下面给出描述按照本发明方法获得的聚合物的制备的非限制性实例。

实施例 1

甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合

称量 224 毫克(1.0×10^{-3} 摩尔)乙酸钯[Pd(OAc)₂]和 1.048 克(4.0×10^{-3} 摩尔)预先用无水乙醇重结晶的三苯基膦, 加入圆底烧瓶中。将烧瓶用氮气覆盖(真空-氮气吹扫)。用氮气吹扫过的注射器加入 3.4 毫升
5 甲苯。在使用前将甲苯脱气并用氯化钙蒸馏。用氮气吹扫过的注射器加入 1.87 克甲基丙烯酸甲酯(MMA)。MMA 事先已经脱气并用氯化钙蒸馏。将其在 -30 °C 下避光保存。用氮气吹扫过的注射器加入 15.4 毫克(1.0×10^{-4} 摩尔)四氯化碳在 1 毫升甲苯中的溶液。将烧瓶置于 70 °C
10 的油浴中 24 小时, 同时进行电磁搅拌。然后, 打开烧瓶, 加入甲苯以稀释反应混合物, 将其过滤, 然后真空浓缩。将如此获得的聚合物溶液在非溶剂例如甲醇或庚烷中沉淀。过滤和洗涤后, 将聚合物与 60 °C 真空干燥至恒重。

以 76% 的收率获得聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

15

$$\begin{aligned}\overline{Mn}_{\text{exp}} &= 16\,000 \text{ g/mol (PMMA 标样)} \\ \overline{Mn}_{\text{theo}} &= 11\,900 \text{ g/mol} \\ \overline{Mw}/\overline{Mn} &= 1.8.\end{aligned}$$

后一数值是以下述方式获得的。进行立体排除色谱(SEC), 这样便可以根据 PMMA 在溶液中的大小(水力学体积)分离出 PMMA 大分子。
20 然后用 PMMA 的溶剂洗脱(THF 流动相)。最大的分子首先出来, 最小的分子由于在柱子的孔中路径较长而最后出来。也注射已知绝对质量(用其它方法测定)的 PMMA 或聚苯乙烯, 从而能够获得校正曲线, 从校正曲线可以确定意欲测定的聚合物的相对分子量($\overline{Mn}_{\text{exp}}$)、其大小和分子量分布或多分散度($\overline{Mw}/\overline{Mn}$)。

25

实施例 2

MMA 聚合

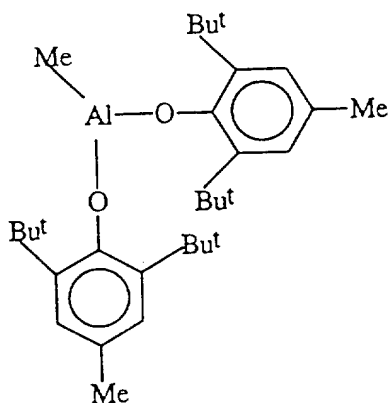
过程同实施例 1, 不同的是用水代替甲苯。

Pd(OAc) ₂	224 mg (1.0 × 10 ⁻³ mol)
PPh ₃	1.048 g (4.0 × 10 ⁻³ mol)
H ₂ O	3.4 ml
MMA	1.87 g
CCl ₄	15.4 mg (1.0 × 10 ⁻⁴ mol)
聚合周期	24 小时
油浴温度	70°C
收率	84 %
\overline{Mn}_{exp}	23 000 摩尔(PMMA 标样)
\overline{Mn}_{theo}	15 700 g/mol
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1.4

实施例 3

MMA 聚合

过程同实施例 1，不同的是在将 MMA 加到反应混合物中之后，用经过氮气吹扫的注射器加入下式路易斯酸：



Pd(OAc) ₂	11.22 mg (5.0 × 10 ⁻⁵ mol)
PPh ₃	52.4 mg (2.0 × 10 ⁻⁴ mol)
甲苯	15.2 ml
MMA	1.87 g
Lewis 酸	96.0 mg (2.0 × 10 ⁻⁴ mol)
CCl ₄	15.4 mg (1.0 × 10 ⁻⁴ mol)
聚合周期	24 小时
油浴温度	20°C
收率	38 %
\overline{Mn}_{exp}	23 700 g/mol (PMMA 标样)
\overline{Mn}_{theo}	7100 g/mol
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1.35
间同立构 PMMA 含量	70 %

实施例 4

MMA 聚合

过程同实施例 1，不同的是用配合物 Pd(PPh₃)₄ 代替乙酸钯和三苯基膦。

Pd[PPh ₃] ₄	1.155 g (1.0 × 10 ⁻³ mol)
甲苯	3.4 ml
MMA	1.87 g
CCl ₄	15.4 mg (1.0 × 10 ⁻⁴ mol)
聚合周期	24 小时
油浴温度	70°C
收率	60 %
\overline{Mn}_{exp}	30 000 g/mol (PMMA 标样)
\overline{Mn}_{theo}	11 200 g/mol
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1.45

实施例 5 至 9

在实施例 1 所述的试验条件中, 改变 MMA 与 CCl₄ 的摩尔比。在下面的表 1 中, 给出了作为用下面的关系确定的 \overline{Mn}_{theo} 理论值的函数的 \overline{Mn} 的实验值:

$$\overline{Mn}_{theo} = [MMA] / [CCl_4] \times \text{转化率} \times \text{MMA 分子量}$$

表 1

实施例	摩尔比 [MMA] / [CCl ₄]	收率 (%)	\overline{Mn}_{theo} (g/mol)	\overline{Mn}_{exp} (g/mol)
5	180	64	11 500	16 000
6	487	94	45 800	68 000
7	974	78	76 000	66 000
8	1398	70	98 000	109 000
9	1950	61	119 000	117 000

发现 \overline{Mn}_{exp} 基本上随 \overline{Mn}_{theo} 线性变化。

实施例 10

在实施例 1 所述的实验条件下, 采用不同的聚合周期。结果示于表 2 中。

表 2

聚合周期(小时)	转化率 (%)	\overline{Mn}_{exp} (g/mol)
0.5	44	11 000
1	55	16 000
2	68	18 000
263	77	25 000

发现 \overline{Mn}_{exp} 基本上随转化率线性变化。

实施例 11

过程同实施例 1，不同的是操作是在 50 °C 下进行的，并且在聚合 24 小时后再次向反应混合物中加入 1.87 克 MMA。在电磁搅拌 24 小时后，按照实施例 1 的程序将聚合物沉淀。

5

10

15

Pd(OAc) ₂	224 mg (1.0 × 10 ⁻³ mol)	
PPh ₃	1.048 g (4.0 × 10 ⁻³ mol)	
甲苯	8.4 ml	
MMA	1.87g, 加两次	
CCl ₄	15.4 mg (1.0 × 10 ⁻⁴ mol)	
聚合周期	24 小时, 两次	
油浴温度	50°C	
重复前	收率	75 %
	\overline{Mn}_{exp}	34 500 g/mol (PMMA 标样)
	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1.4
重复后	收率	60 %
	\overline{Mn}_{exp}	48 600 g/mol (PMMA 标样)
	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1.8

20

发现在加入新鲜单体后，分子量 \overline{Mn}_{exp} 增加。

实施例 11 表明，用本发明的体系引发的 MMA 聚合是活性聚合。

实施例 12

25

程序与实施例 11 的相同，不同的是经过 3 小时的聚合后，加入含有甲基丙烯酸正丁酯的乙酸钨和三苯基磷的混合物在甲苯中的悬浮液。

5

10

15

	第一嵌段: MMA 聚合	第二嵌段: 上述聚合物与 nBuMA 的共聚
Pd(OAc) ₂	224 mg (1.0 × 10 ⁻³ mol)	224 mg (1.0 × 10 ⁻³ mol)
PPh ₃	1.048 g (4.0 × 10 ⁻³ mol)	1.048 g (4.0 × 10 ⁻³ mol)
甲苯	1.2 ml	1.0 ml
MMA	1 ml (0.936 g)	
CCl ₄	15.4 mg (1.0 × 10 ⁻⁴ mol)	
nBuMA		1 ml (6.3 × 10 ⁻³ mol)
周期	3 h	24 h
油浴温度	50°C	50°C
转化率	69 %	73 %
\overline{Mn}_{exp}	19 200 g/mol	27 300 g/mol
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1.5	1.7

20

共聚物的嵌段序列比率(用 ¹H NMR 测定)是 65%PMMA/35%PnBuMA。

实施例 13

MMA 聚合

25

程序同实施例 1, 不同的是用(4S,5S)-(+)-O-亚异丙基-2,3-二羟基-1,4-二(二苯基磷基)丁烷((S,S)-DIOP)代替三苯基膦。

Pd(OAc) ₂	22.4 mg (1.0 × 10 ⁻⁴ mol)
(S,S)-DIOP	99.7 mg (2.0 × 10 ⁻⁴ mol)
甲苯	1.7 ml
MMA	0.749 g (7.48 × 10 ⁻³ mol)
CCl ₄	1.54 mg (1.0 × 10 ⁻⁵ mol)
聚合周期	24 h
油浴温度	70°C
收率	71 %
\overline{Mn}_{exp}	47 000 g/mol (PMMA 标样)
\overline{Mn}_{theo}	53 100 g/mol
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	2.3

实施例 14

MMA 聚合

程序同实施例 1，不同的是用(R)-(+)-2,2'-二(二苯基磷基)-1,1'-联萘((R)-BINAP)代替三苯基膦。

Pd(OAc) ₂	22.4 mg (1.0 × 10 ⁻⁴ mol)
(R)-BINAP	124.5 mg (2.0 × 10 ⁻⁴ mol)
甲苯	1.7 ml
MMA	0.749 g (7.48 × 10 ⁻³ mol)
CCl ₄	1.54 mg (1.0 × 10 ⁻⁵ mol)
聚合周期	24 h
油浴温度	70°C
收率	42 %
\overline{Mn}_{exp}	26 400 g/mol (PMMA 标样)
\overline{Mn}_{theo}	31 400 g/mol
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	2.2

实施例 15

程序同实施例 1，不同的是用三(4-甲氧基苯基)膦代替三苯基膦。

Pd(OAc) ₂	56 mg (2.5×10^{-4} mol)
P(pMeOC ₆ H ₄) ₃	352 mg (1.0×10^{-3} mol)
甲苯	1.95 ml
MMA	0.936 g (9.36×10^{-3} mol)
CCl ₄	3.85 mg (2.5×10^{-5} mol)
聚合周期	24 h
油浴温度	70°C
收率	100 %
\overline{Mn}_{exp}	36 700 g/mol (PMMA 标样)
\overline{Mn}_{theo}	37 400 g/mol
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1.8

实施例 16

MMA 聚合

程序同实施例 1，不同的是用 CCl₃-CCl(Me)CO₂Me 代替四氯化碳。

Pd(OAc) ₂	224 mg (1.0×10^{-3} mol)
PPh ₃	1.048 g (4.0×10^{-3} mol)
水	3.4 ml
MMA	1.872 g (18.72×10^{-3} mol)
CCl ₃ -CCl(Me)CO ₂ Me	23.99 mg (1.0×10^{-4} mol)
聚合周期	24 h
油浴温度	70°C
收率	100 %
\overline{Mn}_{exp}	20 400 g/mol (PMMA 标样)
\overline{Mn}_{theo}	18 500 g/mol
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1.77

实施例 17

程序同实施例 2(在水性介质中聚合), 不同的是聚合在脱水山梨醇聚乙二醇一油酸酯表面活性剂(ICI 推向市场的“Tween 80”)存在下进行。

5	Pd(OAc) ₂	224 mg (1.0 × 10 ⁻³ mol)
	PPh ₃	1.048 g (4.0 × 10 ⁻³ mol)
	水	6.3 ml
	Tween® 80	189 mg
	MMA	1.872 g (18.72 × 10 ⁻³ mol)
10	CCl ₄	15.4 mg (1.0 × 10 ⁻⁴ mol)
	聚合周期	24 h
	油浴温度	70°C
	收率	86 %
	\overline{Mn}_{exp}	33 500 g/mol (PMMA 标样)
15	\overline{Mn}_{theo}	16 100 g/mol
	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1.54