

通过在线⁷Li-NMR谱对负离子聚合见解的进一步验证*

胡迪航 吴尚翰 李天一 郑安呐** 管涌

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海市先进聚合物材料重点实验室

超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

摘要 通过对正丁基锂(*n*-BuLi)/四氢呋喃(THF)引发 α -甲基苯乙烯(mSt)负离子本体聚合,验证了*n*-BuLi缔合体可以引发聚合,形成超分子团聚体,然后在进一步聚合过程中超分子解离,证实了先前提出的负离子聚合的引发机理.通过⁷Li-NMR对聚合过程的在线检测,进一步证实了mSt在氘代苯为溶剂,THF为调节剂下的负离子聚合以及异戊二烯在非极性条件下的溶液聚合都存在引发剂多元缔合体向二元缔合体转变.研究还发现,少量THF可能使*n*-BuLi的六元缔合结构2~3个进一步串联起来,但先于六元缔合结构解离.此外,THF与*n*-BuLi作用,随着*n*-BuLi/THF的摩尔比从1:1到1:5的变化,可以使*n*-BuLi的巨大缔合体解离并向六元缔合体转变.

关键词 负离子聚合,机理,超分子团聚,⁷Li-NMR,六元缔合

负离子聚合是获得分子量较高、分布较窄及具有特殊功能团聚合物重要的聚合方法之一^[1-4].然而目前负离子聚合发展主要面临着两大困难^[5,6]:(1)无法有效抑制其聚合速度以及副反应,比如甲基丙烯酸甲酯等酯类的负离子聚合中,存在较多引发剂或活性种进攻羰基的副反应.(2)适宜聚合的烯烃单体仅数种,含有羰基的烯烃单体都极难进行负离子聚合.之所以存在这样的瓶颈,主要由于对负离子聚合机理尚不明确,仍然止步于经典负离子聚合理论之故.经典的负离子理论认为,聚合是通过单体快速插入引发剂正负离子对之间实现的.引发剂存在着缔合、紧密、疏松以及自由离子对几种形式的平衡,随着体系极性的提高,引发剂从缔合体结构向疏松、自由离子对结构转变,从而使引发聚合反应从不可能变为可能,直至速率大为提高.尽管有少量的证据表明^[7],在负离子聚合体系中,存在离子对的变化,但随着极性调节剂的加入,聚合向生成自由离子对的方向移动,聚合速率大大提高仍然受到质疑.因为在实际实验中发现^[8],加入少量的极性调节剂确实加快了反应的进行,但随着极性调节剂量的进一步增加,聚合速率呈现先上升后下降的过程.这用经典的负离子聚合理论显然无法解释.

最难解释的是,当用含有相同反离子的不同引发剂去引发同一种单体进行负离子聚合时,聚合速率存在明显差距的现象.例如,Richard等^[9-11]采用正丁基锂(*n*-BuLi)、甲基锂、三苯基甲基锂等14种有机锂化合物作为负离子聚合的引发剂,在20℃四氢呋喃(THF)中引发苯乙烯(St)负离子聚合,结果显示三苯基甲基锂引发聚合的速率是乙基锂或*n*-BuLi引发聚合速率的18~19倍.该结果被负离子聚合的文献及书籍广泛引用,但却没有合理解释.因为按照经典负离子理论,在负离子链增长反应中,这些体系都具有相同的锂反离子和St负离子活性链,而且负离子聚合速率决定于链增长反应,因此这些体系应该具有相同的聚合速率,但事实却相反.以至于负离子聚合理论研究发展到今天仍然无法解释这一实验现象.

导致这些问题存在的原因,很有可能是由于绝大部分的负离子聚合理论研究都是在高真空、稀溶液、低转化率情况下完成的,因此对于聚合理论的研究有其局限性.笔者团队前期的研究^[12-14],改变了传统研究负离子聚合动力学的方法,采用特制管式流动反应器,对St负离子本体聚合动力学进行了研究.发现在St负离子本体聚

* 2012-10-10 收稿,2012-11-28 修稿;国家自然科学基金(基金号 50933002)和上海市重点学科和重点实验室(项目号 B502、08DZ2230500)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:zan@ecust.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12326

合过程中, *n*-BuLi 引发剂六元缔合体结构能够直接引发 St 聚合, 并形成超分子团聚体, 使进一步的聚合因单体扩散受阻而停滞, 出现转化率停滞平台区 (stationary-conversion platform, 简称 SCP). 随后由于前期聚合能量的累积, 相分离以及超分子结构并非存在化学键的原因导致超分子团聚体的解离, 成为二元缔合活性种重新高速聚合, 直至被醇类终止才成为均一的分子链. SCP 的持续时间与聚合温度相关, 温度越高 SCP 时间越短, 直至超过聚合物自身玻璃化转变温度, SCP 消失, 成为一个聚合速率加快的拐点. 这说明 SCP 的形成与分子链运动相关, 少量极性调节剂的加入可以明显提高聚合反应速率, 只是促进引发剂缔合体的解离而已, 并不能改变引发剂的缔合结构. 这一新见解可以很好地解释存在于负离子聚合中难以解释的现象.

笔者团队袁协尧等^[15]用这种新观点很好地解释了, 在异戊二烯聚合过程中, 聚合物构型变化的原因, 并认为聚合过程中不存在 SCP 而仅出现一个聚合加速拐点是源于聚异戊二烯的玻璃化温度远远低于聚合温度, 分子无法形成稳定超分子结构的缘故.

本文针对前期提出的新观点通过对 α -甲基苯乙烯在 THF 调节下进行负离子本体聚合的研究以及 *n*-BuLi 引发异戊二烯在非极性溶剂中聚合过程的在线⁷Li-NMR 谱, 进一步证实了 *n*-BuLi 在引发聚合初期, 存在超分子团聚体, 随着反应的继续, 超分子团聚体解离, 生成快速增长的二缔合活性种继续高速聚合的机理.

1 实验部分

1.1 实验原料及处理

α -甲基苯乙烯 (mSt), (Aladdin 试剂有限公司) 加入氢化钙搅拌 24 h, 减压蒸馏 2 次, 用前密封保存; 异戊二烯 (Ip), 聚合级, 中国石化上海石油化工股份有限公司化工研究所, 使用前经氢化钙回流搅拌 24 h, 并于 40 °C 下蒸馏 2 次, 在高纯氩 (Ar) 保护下低温保存; 环己烷 (CH), 分析纯, 江苏永华精细化学品有限公司, 在金属钠丝存在下回流, 蒸馏, 4 Å 分子筛浸泡保存; 正丁基锂 (*n*-BuLi) 正己烷溶液, 百灵威科技有限公司, $c = 2.4 \text{ mol/L}^{-1}$, 未经处理直接使用; 四氢呋喃 (THF), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 金属钠存在下回流后蒸出, 压入钠丝保存; 无水甲醇, 分析纯, 国

药集团化学试剂有限公司, 未经处理直接使用; Ar, 纯度为 99.99999%, 使用前流经 4 Å 分子筛柱子除水. 氘代苯, 99.96%, 百灵威科技有限公司.

1.2 测试与表征

1.2.1 水分含量的测定

使用瑞士万通有限公司的 831KF 库伦电解水分测定仪测定使用试剂的水分. 检测范围 $1 \times 10^{-5} \sim 0.2 \text{ g}$, 测量精度 $\pm 3 \times 10^{-6} \text{ g}$, 水分含量测 3 次取平均值.

1.2.2 聚合物分子量及其分布测定

聚合物分子量采用美国 Wyatt 技术公司 Water1515 型多检测凝胶渗透色谱仪分析, 同时采用 18 角度激光光散射与折光双检测器测定绝对分子量. 测试数均分子量范围 $1.26 \times 10^3 \sim 3.85 \times 10^6$, 温度为 30 °C, 采用苯乙烯-二乙烯基苯共聚物凝胶填充色谱柱, THF 为溶剂, 进样速率为 1 mL/min, 样品溶液质量浓度为 0.01 ~ 0.02 g/mL.

1.2.3 核磁共振锂谱

采用德国 Bruker AVANCE400 型号核磁共振波谱仪分析, 以氘代苯为溶剂, 以溶于重水的硝酸锂为内标物进行测试.

1.3 聚合与在线核磁共振检测

1.3.1 α -甲基苯乙烯本体负离子聚合

所有试剂都经水分测定仪进行测定, 水分达到 10 $\mu\text{g/mL}$ 以下方能使用. 聚合反应在 50 mL 三口烧瓶中进行, 经特制接口连接到真空与 Ar 可转换线上, 经火烤, 真空, Ar 置换, 如此重复 3 次. 待烧瓶冷却至室温后, 依次加入 mSt, THF, 并在所需温度 ($\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$) 的水浴中恒温 30 min. 加入定量 *n*-BuLi, 开始计时并反应至设定时间, 迅速加入无水甲醇终止聚合. 产物在室温下于通风橱中干燥 3 天, 再放入真空烘箱室温干燥, 反复充换气多次, 直至恒重, 称重计算转化率.

1.3.2 *n*-BuLi/THF 引发 α -甲基苯乙烯负离子聚合在线⁷Li-NMR 分析

预先准备好备用的核磁管, 聚合开始前进行类似上述的无水无氧处理, 因核磁管较脆弱抽烤时间不可过长, 自然冷却备用. 抽取一定配比的 mSt/THF 混合液到该核磁管中, 同时加入氘代苯约 0.4 mL, 密封保存. 在核磁扫描前, 在 Ar 保护下迅速加入 0.1 mL *n*-BuLi 开始计时, 并迅速加入到核磁测试设备中, 按设定时间间隔扫描, 记录.

1.3.3 异戊二烯聚合过程中在线⁷Li-NMR 分析

预先准备好备用的核磁管,聚合开始前进行类似上述的无水无氧处理,自然冷却备用.取精制过的 CH 20 mL,Ip 20 mL 至经无水无氧处理过的三口烧瓶中,冰浴恒温 30 min,加入 5 mL *n*-BuLi (2.4 mol/L).将核磁管在 Ar 保护下,加入氘代苯 0.55 mL,再从烧瓶中抽取一定量所配 *n*-BuLi/Ip 溶液加入核磁管中,密封,迅速放入液氮中冷却保存,然后经⁷Li-NMR 分析.

1.3.4 THF 调节下正丁基锂的⁷Li-NMR 分析

预先准备好备用的核磁管,进行类似上述的无水无氧处理,自然冷却备用.取精制过的 CH 20 mL 至经无水无氧处理过的三口烧瓶中,冰浴恒温 30 min,加入 5 mL *n*-BuLi (2.4 mol/L),再按一定配比加入精制过的 THF.将核磁管在 Ar 保护下,加入氘代苯 0.55 mL,再从上述烧瓶中抽取一定量所配制 *n*-BuLi/THF 溶液加入核磁管中,密封,迅速放入液氮中冷却保存,然后经⁷Li-NMR 分析.

2 结果与讨论

2.1 THF 调节下 α-甲基苯乙烯负离子本体聚合

在前期的实验中,王宁等^[14]做了非极性条件下,*n*-BuLi 及特丁基锂引发 St 负离子本体聚合的动力学研究,证实了所提出的负离子聚合的新见解.St 在 THF 等极性调节剂下的本体聚合速率过快,在少量 THF 存在下 5 s 内转化率就能达到 10% 以上,这在用通常烧瓶聚合中是无法取样观察的.为了验证在极性调节剂下,并且在通常烧瓶中聚合,是否同样存在着转化率停滞平台 (SCP) 以及分子量的多重分布.笔者选择了结构相似,玻璃化温度远高于聚合温度,但聚合速度较慢的 mSt 作为反应单体,在 40 ℃,*n*(*n*-BuLi):*n*(THF) = 1:2 下进行 mSt 负离子本体聚合.由于 mSt 的聚合速率相对较慢,在水浴中可以进行比较好的热量交换,本体聚合过程中能够维持温度的恒定,所得聚合转化曲线如图 1 所示.

在聚合反应初期(0 ~ 100 s)单体转化率上升到 5% 左右,但在 100 ~ 240 s 区间转化率上升却十分有限,仅从 5% 上升到 6% 左右,此后转化率又进入快速上升阶段,在 360 s 达到 14% 左右.该转化率曲线与先前报道相类似^[13,14],只是由于 mSt 独特的化学结构,双键另一侧的甲基空间位阻作用使其聚合速率大大低于 St.此外,还可以看到 mSt 聚合过程中与前期聚合相比 SCP 倾斜,表

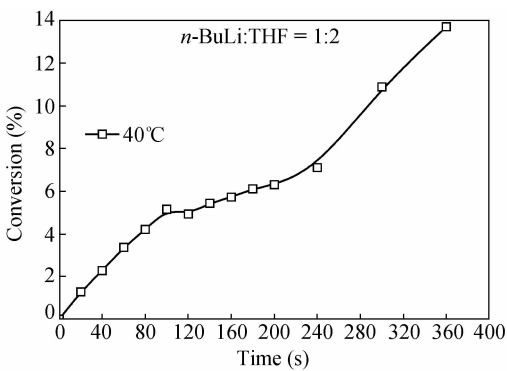


Fig. 1 Time-conversion curve of the polymerization of mSt initiated by *n*-BuLi/THF at 40 ℃

明六元缔合引发剂引发聚合形成超分子结构不够稳定.吴洋等^[16]在用 *n*-BuLi 引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 聚合时发现 mSt 与二苯基乙烯相似,对 *n*-BuLi 进行盖帽后,由于空间位阻的作用,可以明显降低 MMA 负离子聚合中的副反应.在结构上 mSt 与二苯基乙烯相似,仅仅是后者的一个苯基换成甲基即成为前者.后者抑制副反应的作用在于其在一定程度上限制了引发剂缔合结构的稳定性,因此 mSt 也应有类似的作用,这也许是 mSt 聚合过程中 SCP 倾斜的原因.

取聚合反应进入 SCP (100 s),SCP 上 (180 s),出 SCP (360 s) 3 个点进行 GPC 分析,得到了如图 2 所示的分子量分布曲线和表 1 所示的分子量.

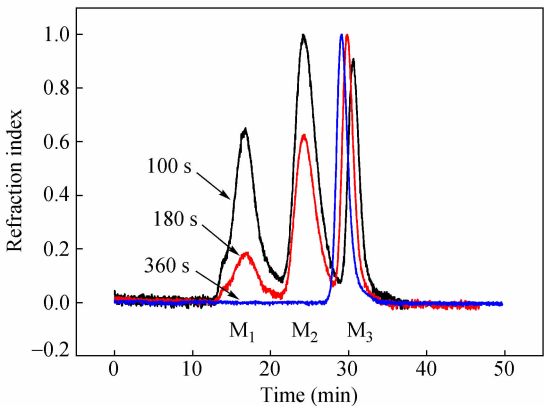


Fig. 2 GPC curves of the samples on SCP in the polymerization of mSt at 40 ℃ initiated by *n*-BuLi/THF

可以明显看到,SCP 初期的聚合物分子量呈现三重分布,分别将其记为 M_1 , M_2 , M_3 .随着反应的进行 M_1 , M_2 的面积不断减少,而 M_3 的主峰在向左移动,表明分子量不断增加.这与之前研究 St 本体聚合所得结果极其相似^[13,14].这表明 M_1 , M_2

为引发剂缔合体引发生成的聚 α -甲基苯乙烯超分子团聚体,而这些庞大的结构阻碍了单体的扩散,使聚合体系进入 SCP. 但由于前期聚合能量累

积,促使超分子结构逐渐解离,在 GPC 曲线上表现为峰 M_3 的出现,并逐渐增大为主峰.

Table 1 GPC results of poly(mSt) at 40 °C for different polymerization times

Reaction time(s)	M_n	M_w/M_n	M_n	M_w/M_n	M_n	M_w/M_n	M_2/M_3	Mass fraction
	$M_1 \times 10^{-4}$		$M_2 \times 10^{-3}$		$M_3 \times 10^{-3}$			$M_1:M_2:M_3$
100	27.06	1.82	35.27	1.09	2.31	1.01	15.24	0.42:9.98:89.59
180	12.80	2.83	19.21	1.72	2.36	1.25	8.13	0.10:9.33:90.57
360	—	—	—	—	5.49	1.06	—	—

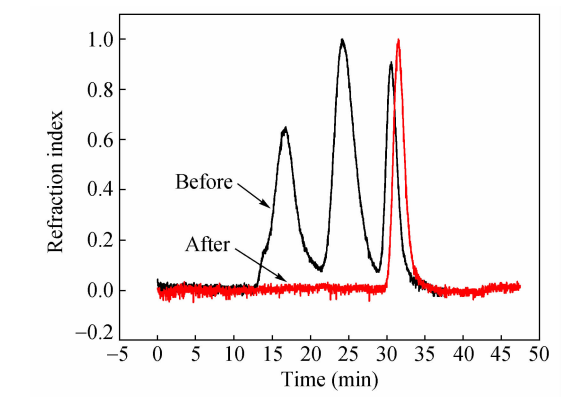


Fig. 3 GPC curves of poly(mSt) samples obtained at 100s before and after dissociation

为了进一步验证超分子的结构,取聚合 100 s 样品进行解缔合处理,将其溶于 THF 并加热至 70 °C 回流 4 h 以上,再进行 GPC 分析,将所得结果与离解前 GPC 图进行对比如图 3 所示. 可以发现所有代表超分子团聚体的峰 M_1, M_2 都消失了,只剩下最后一个小分子量的峰 M_3 ,说明在高温以及强极性溶剂的作用下生长编织在一起的超分子团聚体可以全部解离成单链分子,也证明了超分子团聚体的存在,以及团聚体不是化学键连接形成的,而是通过单个分子链生长编织在一起的. 但这样的特殊超分子团聚体即便在良溶剂 THF 中,室温下也是无法解离的,可经 GPC 分析出来.

按照前期研究,由于 n -BuLi 的六缔合特性,所得 GPC 结果中的数均分子量之比(M_2/M_3)应为 6/1. 而 M_1 则是引发剂六元缔合结构再进一步自组装形成超大结构引发剂引发聚合形成超分子结构的分子量. 然而,通过对比各个 M_2, M_3 数均分子量大小(见表 1),可以发现结果并不是所预想的那样, M_2/M_3 约为 6,也即引发剂成 6 元缔合结构. 这一结果与我们先前在 St 聚合中并不曾发现^[13]. 结合数均分子量比值大小,认为由于少量 THF 的加入,通过 THF 将 2~3 个引发剂六元缔

合结构串联起来形成的一种过渡结构,当然更不稳定. 在聚合很慢的 mSt 的聚合中尚能出现,在剧烈聚合的 St 体系中就很难出现了. 无疑这还有待进一步论证.

为了从微观角度验证缔合体能够引发聚合,阻碍,并解离的过程,进行了 mSt 负离子聚合过程中⁷Li-NMR 的在线检测. 与上述聚合条件相类似,在 40 °C 下,以 $n(n\text{-BuLi})/n(\text{THF}) = 1:2$ 为引发体系引发 mSt 在氘代苯溶液中聚合, mSt 体积浓度为 70%,在此浓度下聚合速率较本体聚合略慢. 记录从 150~600 s 聚合过程中各个阶段的⁷Li-NMR 的谱图,如图 4 所示. 首先,该谱图是活性种 Li 反离子的 NMR 谱图,而非引发剂 Li 反离子的,可以从对比下述图 7 中化学位移大大降低得知. 由于聚合活性种中大量苯环的供电子作用,使 Li 反离子的电子云密度大大增加,化学位移下降. 从图中观察到,曲线左侧峰开始很宽,且化学位移较大. 这不仅是大分子或环状受限结构谱图的特征之一,而且也表明结构并不单一. 如上所述,有可能是 2 个或 3 个六元缔合结构的混合体. 相比之下右侧吸收峰却较窄,且化学位移不变. 随着反应的进行,左侧峰形向右侧移动,并逐渐变窄,如上所述表明活性种缔合结构从 2~3 个六元缔合结构逐渐解离成单个六元缔合结构的变化. 而右侧峰则只是越加尖锐,信号越发加强. 约在 480 s 时左侧峰明显消失. 结合前期的研究,可以认为,聚合初期存在两种 Li 活性种,左侧为引发剂缔合体引发聚合所形成超分子团聚体产生的吸收峰(记为 S_1),右侧为前者解离形成的稳定存在的二缔合活性增长链产生的吸收峰(S_2). 如果仔细观察,图 4 中化学位移约为 0.7 处尚残余极少量引发剂巨大缔合结构的⁷Li 的吸收峰,完全与下述图 7 中 $n(n\text{-BuLi})/n(\text{THF}) = 1:2$ 谱图一致. 表明有部分巨大缔合引发剂是不能参与引发聚合

的.此外,在 330 s 之前, S_1 减少较为缓慢,说明反应还处于转化率停滞平台期(SCP),在 480 s 处左右出现了明显变化,这是由于大量超分子活性聚合链在较短时间内解离生成二缔合团聚体导致的一个明显的信号变化.

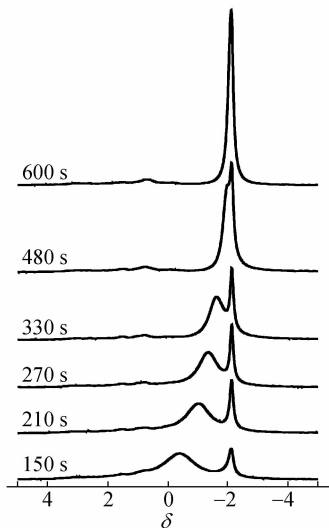


Fig. 4 *In situ* ⁷Li-NMR of mSt during polymerization initiated by *n*-BuLi/THF in D-benzene

2.2 异戊二烯溶液聚合过程中活性种结构的变化

其实,锂谱的变化并非单单表现在 mSt 于 THF 促进下的负离子本体聚合过程中,在 Ip 非极性的溶液聚合中同样有所表现.前文提及本团队袁协尧等^[15]在研究 Ip 的负离子聚合时用新理论对聚合物的构型结构控制进行了解释,并得到了图 5 所示的时间-转化率曲线.可以看出,随着反应时间的延长,Ip 的转化率不断增加,但在转化率增长过程中,反应速率并非如经典负离子理论所述,是恒定的,而是有不断增加的趋势,40 ℃ 与 50 ℃ 分别在 4 min 与 10 min 之后尤为明显.但并没有明显出现类似于 St 负离子本体聚合时所产生的 SCP^[12~14].认为是由于聚合温度远远高于聚异戊二烯(PI)玻璃化转变温度(−70 ℃)的缘故.引发剂六元缔合体边引发聚合边解离转化为可以稳定存在的二缔合超分子,直至聚合完成,在此过程中聚合速率不断加快.

Yohei 等^[17]曾对活性的聚丁二烯基锂/苯溶液进行⁷Li-NMR 研究,发现随着温度的升高,Li 的化学位移从多峰向较宽的单峰移动.他们认为这是由于温度的提高使 Li-Li 之间的交换时间大大加速,从而导致较宽单峰的形成.

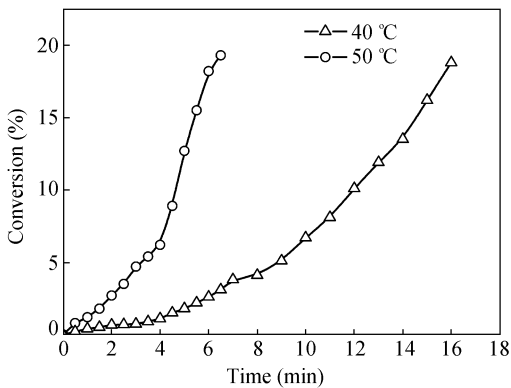


Fig. 5 Time-conversion curves of the anionic polymerization of Ip at 40 ℃ and 50 ℃ in CH solution

为了明确真实的机理,按照图 5 的聚合条件在 40 ℃ 下,用 *n*-BuLi 引发 Ip 在 CH 中进行负离子聚合,并记录过程中⁷Li-NMR 谱图,如图 6 所示.与图 4 同样的理由,该谱图是活性种 Li 反离子的 NMR 谱图,而并非引发剂 Li 反离子的.

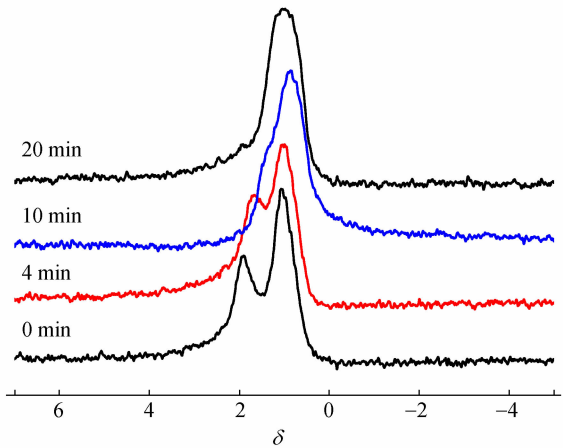


Fig. 6 *In situ* ⁷Li-NMR during the anionic polymerization of Ip at 40 ℃ in CH solution

从图 6 中可以发现,尽管是在恒温下进行的负离子溶液聚合,温度并没有如 Yohei 等^[17]那样改变,但同样随着聚合的进行出现了从多峰向较宽的单峰移动的现象,事实上峰加宽常是大分子在核磁谱上的表现.这说明在 Ip 负离子聚合初期的体系之中存在 2 种活性种,随着反应的进行,左侧化学位移在 2 左右的特征峰开始减小,并逐渐消失,而右侧化学位移在 1 左右的特征峰化学位移却始终不变,并有加强的趋势.结合 40 ℃ 时间-转化率曲线,可以发现在 10 min 之前,Ip 转化率上升较为缓慢,而 10 min 之后转化率迅速上升.根据前期研究,可以认为在 10 min 之前,聚合过

程中存在两种活性种,分别为引发剂六元缔合体引发聚合形成的超分子 PI 基锂以及其离解后形成的二元缔合超分子 PI 基锂.随着反应的进行,由于聚合温度远远高于 PI 的玻璃化转变温度,六元缔合超分子结构边聚合边解离转化为基本较稳定存在的二元缔合超分子结构,在此过程中聚合速率不断加快.直至反应被醇类等终止后,二元缔合超分子结构才最终解离成单分子链.

2.3 THF 对 n -BuLi 缔合态影响

既然不管有无 THF 加入体系,都可能在聚合过程中使 n -BuLi 缔合结构改变,不妨进一步探讨 THF 的作用. Brown^[18] 曾研究在 $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下将 THF 加入 n -BuLi 中的情况,认为随着 THF 量的增加存在公式(1)中所表述的, n -BuLi 六缔合体向四缔合体转变的过程.在 $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下当 $R(n\text{-BuLi/THF}) = 1$ 时 n -BuLi 完全转化为四缔合体,随着温度的升高,转化将会越来越不彻底.而在完全 THF 溶液中, n -BuLi 以四缔合体形式存在.

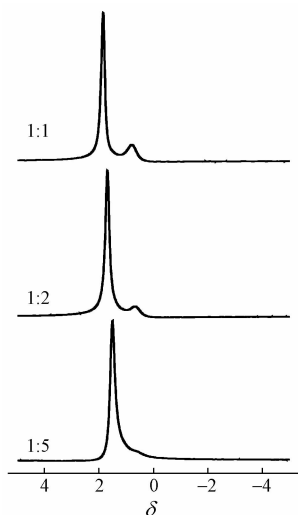
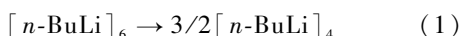


Fig. 7 ^7Li -NMR of n -BuLi with different contents of THF ($n\text{-BuLi}:\text{THF} = 1:1, 1:2, 1:5$)

为此,进行了如下实验,选择温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,与聚合反应相似.通过加入不同摩尔比 THF 到 n -BuLi 引发剂中,进行 ^7Li -NMR 分析来在线观察引发剂中 ^7Li 在 THF 影响下的变化.从 ^7Li -NMR 谱(图 7)可以看到,完全不必如 Brown^[18] 那样改变温度,即使恒温 ^7Li -NMR 谱也同样可以表现出从双重吸收峰向单吸收峰的转变.图 7 中的 2 个吸

收峰的化学位移从大到小分别属于引发剂六元缔合结构的 ^7Li 谱和由该六元缔合结构再自组装形成的巨大缔合结构的 ^7Li 谱.由于后者环状结构更大,所以非局在化作用更强,让 ^7Li 反离子上得到的电子云密度较大,因而化学位移较低.在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,随着 THF 量的不断增加,由于 THF 氧原子的供电子作用,使巨大缔合结构逐渐解离,令右侧吸收峰逐渐降低至消失并与左侧相融合.而左侧峰却越来越尖锐并加强,显然这是由于在 THF 的影响下缔合体之间在相互转化.但是按照 Brown 的观点,是六缔合体在向四缔合体转变,显然值得商榷.首先,如果是六缔合体在向四缔合体转变,其化学位移不会有这样大的区别.其次,THF 是 n -BuLi 的良溶剂,而二缔合体才是 n -BuLi 最基本的缔合结构.随着 THF 的增加,最终都应该变为二缔合体,甚至单量体.可是 Brown 将所有溶剂都换成 THF 以后,也没有发现有新的峰出现.实际上所有溶剂都换成 THF 以后, Li 反离子的 NMR 吸收峰大大下降至 -7 左右^[15].再者, n -BuLi 的二元缔合体较其他多元缔合体应该是活性最高的.前期研究表明^[13],当 $n\text{-BuLi/THF}$ 摩尔比为 $1:5 \sim 10$ 时引发 St 聚合速率是最高的,再继续增加 THF 聚合速率反而大幅下降.认为是过多的 THF 反而堵塞了正负离子对之间的通道,导致聚合速率的下降的缘故.类似的变化趋势实际上早已为学界认知^[8].因而表明少量添加 THF 只能是使 n -BuLi 从巨大缔合体向六元缔合体转变,而不是向四元缔合体转变.

3 结论

通过对 n -BuLi/THF 引发 mSt 负离子本体聚合,验证了 n -BuLi 缔合体可以引发聚合,形成超分子团聚体,然后在进一步聚合过程中超分子解离.证实了先前提出的负离子聚合的引发机理.通过 ^7Li -NMR 对聚合过程的在线检测,进一步证实了 mSt 在 THF 调节下以及 Ip 在非极性条件下的溶液聚合都存在引发剂多元缔合体向二元缔合体的转变. THF 可能使 n -BuLi 的六元缔合结构 $2 \sim 3$ 个进一步串联起来,但先于六元缔合结构解离.此外, THF 与 n -BuLi 作用,在 THF 增至 $n\text{-BuLi/THF}$ 的摩尔比为 $1:5$ 以后,可以使 n -BuLi 的巨大缔合体向六元缔合体转变.

REFERENCES

1 Kumar S,Shah P N,Kang B G,Min J K,Hwang W S,Sung I K,Shah S R,Murthy C N,Ahn S,Chang T,Lee J S. J Polym Sci,Part A:Polym Chem,2010,48:2636 ~ 2641

2 Kang B G,Kang N G,Lee J S. Macro,2010,43(20):8400 ~ 8403

3 Zhang J,Huang H,Guan Y,Wei D F,Hu F Z,Zheng A N,Xiao H N. J Appl Polym Sci,2010,117(5):2566 ~ 2574

4 He Xiaoyan(何晓燕),Zhang Jian(张健),Huang Hui(黄辉),Wei Dafu(危大福),Zheng Anna(郑安呐). J Funct Polym(功能高分子学报),2009,22(2):173 ~ 177;212

5 Smid J,Beylen M V,Hogen-Esch T E. Prog Polym Sci,2006,31:1041 ~ 1067

6 Baskaran D,Muller A H E. Prog Polym Sci,2007,32:173 ~ 219

7 Hogen-Esch T E,Smid J. J Am Chem Soc,1965,87(3):669 ~ 670

8 Bywater S,Worsfold D J. Can J Chem,1962,40:1564 ~ 1570

9 Richad W,Mary A D. J Org Chem,1967,32:3395 ~ 3399

10 Hogen-Esch T E. J Am Chem Soc,1973,95(2):639 ~ 641

11 Moton A A,Grovenstein Jr E. J Am Chem Soc,1952,74:5434 ~ 5436

12 Zheng Anna(郑安呐),Dai Wen(代文),Guan Yong(管涌),Zheng Yunlong(郑云龙),Wei Dafu(危大福). J Funct Polym(功能高分子学报),2011,24(2):109 ~ 115

13 Zheng Anna(郑安呐),Zheng Yunlong(郑云龙),Guan Yong(管涌),Dai Wen(代文),Li Shuzhao(李书召). J Funct Polym(功能高分子学报),2011,24(2):116 ~ 124

14 Guan Yong(管涌),Wang Ning(王宁),Hu Dihang(胡迪航),Zhang Jinyu(张晋玉),Cao Huawei(曹华威),Zheng Anna(郑安呐). Scientia Sinica Chimica(中国科学:化学),2012,42(5):732 ~ 740

15 Yuan Xieyao(袁协尧),Zhang Jinyu(张晋玉),Wang Ning(王宁),Wu Yang(吴洋),Zheng Anna(郑安呐). J ECUST,Natural Science Edition(华东理工大学学报:自然科学版),2012,38(4):429 ~ 435

16 Wu Yang(吴洋),Chen Bo(陈波),Jin Fangfang(金芳芳),Li Tianyi(李天一),Zheng Anna(郑安呐),Guan Yong(管涌). J Funct Polym(功能高分子学报),2012,25(4):62 ~ 67

17 Oishi Y,Watanabe H,Kanaya T,Kaji H,Horii F. Polym J,2006,38(3):277 ~ 288

18 Lewis H L,Brown T L. J Am Chem Soc,1970,92(15):4664 ~ 4670

FURTHER CONFIRMATION OF THE ANIONIC POLYMERIZATION INSIGHT
THROUGH *in situ* ⁷Li-NMR SPECTRUM

Di-hang Hu, Shang-han Wu, Tian-yi Li, An-na Zheng, Yong Guan
(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials,Key Laboratory for Ultrafine Materials of
Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract It was further confirmed through the anionic bulk polymerization of α -methylstyrene (mSt) initiated by *n*-butyl lithium (*n*-BuLi)/tetrahydrofuran (THF) that the aggregators of *n*-BuLi could initiate anionic polymerization, which resulted in forming of the supramolecules, then these supramolecules would be dissociated during the further polymerization. The results have further verified the new initiating mechanism of anionic polymerization proposed previously. With the *in situ* ⁷Li-NMR during the polymerization of mSt under D-benzene as solvent, THF as regulator and *n*-BuLi as initiator, it was further confirmed that in the system, there existed a conversion process of the initiator aggregators from pluralistic aggregated structure to the binary one. Meanwhile, *in situ* ⁷Li-NMR of isoprene polymerization under D-benzene solution initiated by *n*-BuLi also verified the conversion process of the initiator aggregators. It was also found that when a small amount of THF was mixed in the mSt polymerization system, the two or three of hexameric aggregators might be connected by THF. However, these connected aggregators would be dissociated preceding that of hexameric aggregators themselves. Furthermore, with the increasing of *n*-BuLi/THF (mole ratio) from 1 : 1 to 1 : 5, the huge aggregators of *n*-BuLi could be changed into hexameric ones.

Keywords Anionic polymerization, Mechanism, Supramolecule, ⁷Li-NMR, Hexameric aggregator