



# 苯乙烯阴离子本体聚合引发剂缔合及其机理的研究

管涌, 王宁, 胡迪航, 张晋玉, 曹华威, 郑安呐\*

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; 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237

\*通讯作者, E-mail: zan@ecust.edu.cn

收稿日期: 2011-12-14; 接受日期: 2012-02-14; 网络版发表日期: 2012-04-16

doi: 10.1360/032011-838

**摘要** 分别以正丁基锂和叔丁基锂为引发剂, 采用自制管式流动反应装置, 对较高温度下苯乙烯阴离子本体聚合动力学进行了研究. 证实了正丁基锂主要以六元缔合结构形式引发聚合, 并导致超分子团聚体的形成, 从而使进一步的聚合因单体扩散受阻而受到限制, 并伴随聚合转化率停滞平台(SCP)的产生. 随后由于前期聚合累积的能量, 使超分子结构完全解离. 聚合温度越高, SCP持续时间越短. 结果还表明, 在正丁基锂引发剂中, 存在一个以六元缔合结构为基础形成的更大的缔合体结构. 原子力显微镜照片显示, 超分子结构的直径分别为20~30 nm和50~60 nm. 此外, 在阴离子聚合过程中活性种的缔合结构只决定于初始引发剂的分子结构, 而不同活性种缔合结构对阴离子聚合的链增长存在很大影响, 从而解释了采用不同结构的锂系引发剂引发苯乙烯单体聚合时聚合速率存在巨大差异的原因.

**关键词**

阴离子聚合  
本体聚合  
机理  
引发剂缔合  
超分子结构

## 1 引言

阴离子聚合法是合成分子量分布窄以及具有嵌段、星型等特种结构的高聚物的主要聚合方法之一<sup>[1-4]</sup>, 同时也是迄今为止工业化合成烯烃嵌段高聚物唯一可行的手段. 目前烯烃阴离子聚合的发展主要存在以下两方面的困难<sup>[5, 6]</sup>, 一是尚未找到控制阴离子聚合速度与抑制副反应的有效方法; 二是适合进行阴离子聚合的烯烃单体种类太少, 大量含有羰基的烯烃单体都极难实施阴离子聚合. 存在这些困难, 主要是由于阴离子聚合机理尚未十分明确. 首先, 经典阴离子聚合理论认为聚合是通过单体快速插入引发剂或者活性种正负离子对之间实现聚合的. 引发剂存在着缔合、紧密、疏松以及自由离子对几种形式, 随着体系极性的提高, 引发剂形式从缔合体结构向自由离子对结构转变, 从而使引发聚合反应由

不可能到可能, 直至引发速率大为提高. 尽管有少量的证据<sup>[7]</sup>证明聚合体系中确实存在不同的离子对结构, 但随着体系极性的增强, 平衡向自由离子对方向转移, 聚合速率迅速提高的说法依旧受到质疑. 因为实验<sup>[8]</sup>过程中发现, 加入极少量极性调节剂时聚合速率的确可以急速升高, 但如继续增加极性调节剂, 聚合速率反而迅速下降, 并逐渐趋于略高于不添加的水平. 这用经典理论中离子对状态平衡的说法难以解释.

最难解释的实验现象是用含有相同反离子的不同引发剂去引发同一种单体进行阴离子聚合时, 聚合速率存在巨大差异. Richad<sup>[9]</sup>、Hogen-Esch<sup>[10]</sup>和 Monton<sup>[11]</sup>分别采用正丁基锂、甲基锂、三苯基甲基锂等 14 种有机锂化合物作为阴离子引发剂, 在 20 °C 下, THF 溶剂中引发苯乙烯聚合, 发现三苯基甲基锂引发聚合的速率比乙基锂和正丁基锂引发聚合的速率高 18~19 倍. 该结果被阴离子聚合的文献及书籍作为典

型引用<sup>[6, 12]</sup>, 但这种现象用经典阴离子聚合理论是无法合理解释的. 因为在链增长反应中, 这些体系中都只存在苯乙烯阴离子和锂反离子. 关于上述实验现象, 在阴离子活性聚合理论发展 50 多年后的今天仍然没有给出合理的解释.

此外, 经典理论认为丁基锂类引发剂在非极性条件下呈缔合的团聚体结构, 但依据仅仅是二烯烃阴离子聚合的速率常数相对于引发剂浓度的级数为 0.16~0.25, 从而认定缔合体结构是四聚体至六聚体<sup>[13]</sup>. 既然存在不同缔合体以及相互转换的平衡, 为何实验中得到的聚合物的分子量都较均一? 在引发剂引发聚合以后, 聚合物的大分子链是否仍然维持活性种与缔合体之间的平衡? 对于这些疑问, 传统的阴离子聚合理论也尚未涉及.

导致这一现状的原因很可能是迄今为止所进行的研究基本都是在高真空玻璃反应器、稀溶液、低转化率下实施的, 因此只能局限地推测阴离子聚合机理. 如果这些疑问不解决, 不仅使阴离子聚合理论发展遇到瓶颈, 对于拓宽聚合工业也极为不利.

我们前期的研究工作中, 采用了一种新的方法<sup>[14, 15]</sup>, 对苯乙烯阴离子本体聚合动力学进行了研究, 揭示了在阴离子聚合过程中, 引发剂六元缔合结构的存在. 该结构能够直接引发聚合, 并导致超分子团聚体的形成, 使进一步的聚合因单体扩散受到障碍而受限, 于是导致聚合转化率停滞平台(SCP)产生的现象. 随后由于前期聚合能量的累积, 使超分子结构解离, 并重新高速进行活性聚合至终点. SCP 的持续时间与聚合温度相关, 温度越高, 持续时间越短. 当温度高于聚合物自身的玻璃化温度后, SCP 将消失, 仅出现一个聚合速率突增的拐点. 这说明 SCP 的形成与聚合物自身分子运动具有相关性. 少量极性调节剂的加入可以明显提高聚合反应速率, 主要是由于超分子结构的解离被加速了, 并没有根本改变引发剂的缔合结构. 该发现与传统阴离子聚合理论有所不同, 它很好地解释了经典阴离子聚合理论认为存在多活性种的平衡, 但难以理解聚合物分子量十分均一的原因. 在此基础上, 本文分别以正丁基锂(*n*-BuLi)和叔丁基锂(*t*-BuLi)为引发剂, 研究了苯乙烯(St)阴离子本体聚合动力学, 进一步验证先前提出的新观点, 并且解释了经典阴离子聚合理论难以解释的, 含相同反离子的不同引发剂引发同种单体聚合时, 其速率相差数十倍的原因.

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料

苯乙烯(St)(化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司. 先用稀氢氧化钠溶液洗涤, 除去阻聚剂, 然后在  $5 \times 10^3$  Pa, 60 °C 下减压蒸馏备用. St 中水以及含活泼氢的杂质控制在 10  $\mu\text{g/mL}$  以下), 环己烷( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )及四氢呋喃(THF)(分析纯, 在金属钠存在下回流, 蒸馏后使用), 正丁基锂环己烷溶液及叔丁基锂戊烷溶液(浓度均为 1 mol/L, AcroSeal®公司, 稀释至 0.1 mol/L 后直接使用), 氩气(纯度 99.99999%, 使用前流经 4Å 分子筛柱除水).

### 2.2 实验装置

本文中所用的动力学实验装置为自行设计的实验装置, 可以用来开展高温下 St 阴离子聚合动力学研究, 装置示意图见图 1.

### 2.3 聚合动力学实验

聚合动力学实验在图 1 所示的装置中进行. 首先,

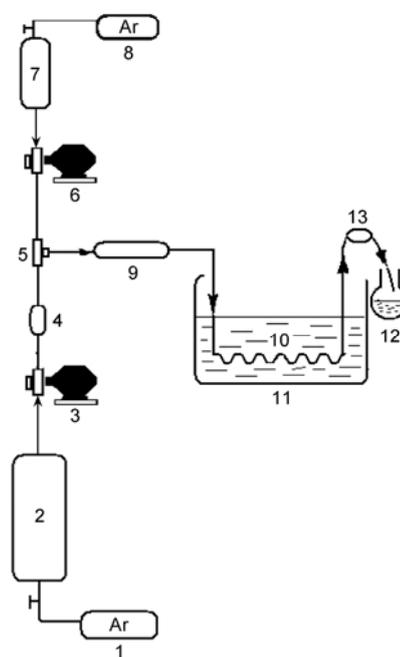


图 1 阴离子本体聚合动力学研究装置示意图. 1、8-氩气袋; 2-单体储料罐; 3-单体输送泵; 4-单体背压阀; 5-三通接头; 6-引发剂输送泵; 7-引发剂储料罐; 9-混合装置; 10-螺旋反应管; 11-油浴加热装置; 12-接收装置; 13-背压管

用高精度的计量泵(6)将引发剂输入反应管(10)中持续流动 3 min 左右, 目的是除去反应装置中的水分; 然后, 按照设定的分子量确定单体与引发剂的摩尔比, 进而确定两者的流速比. 接下来将混合物通过计量泵(3)与(6)送入混合器(9)中与引发剂充分混合, 再送入特制的反应管道(10)中, 整个反应管道浸入恒温油浴槽(11)中加热, 温度误差控制在 0.5 °C 以内. 最后, 聚合产物经反应管道口处流出. 连续运行 10 min 左右, 待聚合体系稳定后, 将聚合产物收集在装有二甲苯和乙醇的接收装置(12)中, 再经甲醇沉淀、过滤、真空干燥、获得聚合产物并称重. 通过产物的质量与计量泵(3)在相应时间内输送的单体质量的比值确定  $St$  的转化率.

该反应装置和传统玻璃高真空阴离子聚合反应器相比, 具有以下优点: 可以准确控制聚合反应温度, 及时除去反应热, 不会出现温度波动的现象<sup>[16]</sup>; 同时对聚合反应时间也能精确控制, 甚至可以控制在 1 s 以内. 这是阴离子聚合传统研究方法难以实现的. 有关反应器的详细描述参见文献[17].

混合器的基本结构为一段不锈钢管, 其内径沿着长度方向做周期性的变化, 通过内径的改变使混合物的流速和流向发生改变, 从而达到充分混合的目的.

反应器为一段螺旋形金属管, 要求选择导热系数大于 30 W/m·K 的铜管或不锈钢管.

$St$  在反应管道内的反应时间按照公式(1)计算得到.

$$t = \frac{3\pi D^2 L}{20Q} \quad (1)$$

其中,  $t$  为反应时间, s;  $D$  为反应管内径, cm;  $L$  为反应管长度, cm;  $Q$  为混合单体的体积流量, cm<sup>3</sup>/min.

雷诺数  $Re$  的大小直接反映了管内流体的流动状态. 对烯烃单体的聚合体系而言, 要求体系的  $Re$  控制在 350~1400 范围, 流动状态必须保持为层流流动和稳定流动, 因为只有处于该状态时, 流体各质点才会平行于管路内壁有规则地流动, 彼此间只有热量传递, 而不发生流体湍流和流体前后顺序混乱的现象, 以保证所得动力学数据真实、可靠. 同时又不能过慢成为滞流, 影响单体的扩散与热量传递. 反应器的  $Re$  可由公式(2)求得.

$$Re = 4Q\rho/3600\pi d\mu \quad (2)$$

式中  $Q$  为体系流量, m<sup>3</sup>/h;  $\rho$  为密度, kg/m<sup>3</sup>;  $d$  为直径, m;  $\mu$  为粘度, Pa·s.

当单体输送泵流量在 25~100 mL/min 之间时, 体系雷诺数为 350~1400, 流体为层流状态, 因此, 这个流量范围是合适的.

## 2.4 分子量及其分布的制样与分析方法

对选定的某个反应时间的聚苯乙烯(PS)试样, 用图 1 中产物接收装置(12)接收 60 s. 接收装置内含有少量乙醇和大量二甲苯, 它们可以在溶解聚合产物的同时将包含在聚合体系中的活性种迅速终止掉. 然后将产物在常温下干燥处理, 直到样品的质量不发生变化后, 于常温干燥储存.

聚合物的数均分子量以及分子量分布采用体积排除法测定, 使用 Wyatt 公司的 GPC 系统进行分析. 同时采用折光指数以及 18 角度激光光散射检测器进行检测. 用 THF 稀释试样, 在 25 °C, 1.0 mL/min 流速下进行分析. 采用 3 根聚苯乙烯凝胶色谱柱(MZ 公司)进行分离, 其数均分子量范围为 5.0×10<sup>2</sup>~2.0×10<sup>6</sup> g/mol.

## 2.5 超分子结构的原子力显微镜分析

试样溶解于 THF 之中, 配成 11 μg/g 浓度的溶液, 涂覆在硅晶片上, 待溶剂挥发并充分干燥后制成分析试样. 采用美国 Veeco 公司的 NanoScope IIIa MultiMode AFM 原子力显微镜(AFM), 在轻敲模式下进行分析.

## 3 结果与讨论

### 3.1 正丁基锂为引发剂的阴离子聚合反应

在图 1 所示的装置中, 以  $St$  为反应单体,  $n\text{-BuLi}$  为引发剂, 单体与引发剂流量之比为 8:1, 分别于 40、60、80 °C 下进行聚合反应. 反应在没有溶剂条件下进行, 属于典型的引发剂极易缔合的阴离子聚合体系.

#### 3.1.1 非极性条件下转化率随反应时间的关系

图 2 为不同温度下,  $St$  阴离子聚合转化率随反应时间的变化曲线. 将 3 条曲线进行对比可以看出, 三者的转化速率都分为 3 个阶段: 聚合初期的上升段、非常缓慢甚至停滞的平台段(SCP)和转化率高速再上

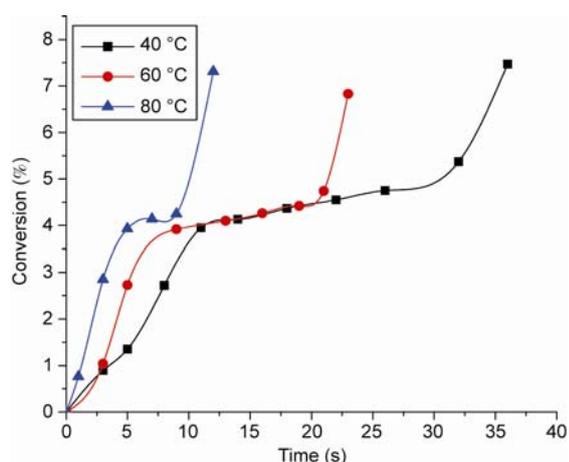


图 2 不同温度下正丁基锂引发苯乙烯阴离子聚合时的时间-转化率曲线

升段. 以 60 °C 的曲线为例: 聚合反应初期(3~9 s)单体转化率上升至 4% 左右; 在随后的一段时间(9~21 s), 出现一个转化率停滞的平台(SCP), 转化率上升十分有限, 仅从 4% 提高到 5%; 此后, 单体转化率再次进入快速上升期, 在 27 s 左右达到转化率不可观测点  $t_m$ . 此时体系黏度较大, 聚合物在反应管道难以流动, 极易将管道堵塞, 转化率难以测试. 该结果与我们先前的报道<sup>[14, 15]</sup>一致, 仅在引发剂用量以及聚合速率上有所不同.

不同点是, 不同的反应温度下, 转化率进入 SCP 的时间不同, SCP 的持续时间也不同; 聚合温度越高, 进入 SCP 的时间越早, SCP 的持续时间越短. 由前期的研究<sup>[15]</sup>得知, 聚合初期转化率的上升段是六元缔合 *n*-BuLi 引发剂直接引发聚合的结果, 聚合一旦发生立即形成超分子的团聚体, 阻碍了单体的扩散, 导致 SCP 的形成. 由于前期聚合能量的累积而使超分子结构解离, 又重新高速进行活性聚合. 温度越高, SCP 持续时间越短. 一旦温度超过 PS 的玻璃化温度, SCP 即可能缩小为一个类似于自动加速的拐点.

### 3.1.2 不同反应时间下分子量及分子量分布

分别选取图 2 中 40、60、80 °C 聚合时, 位于 SCP 上的不同聚合时间的 PS, 分析它们的分子量及其分布, 结果分别如图 3、4、5 所示.

由图可知, 三者结果十分相似. 以图 5 为例, 分析结果如下: 图 5 中 3 s 的样品来自聚合初期, 其 GPC 曲线的主峰宽而平, 分子量分布较宽. 当聚合时

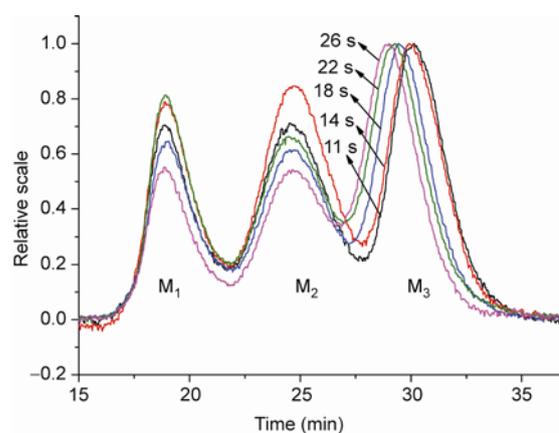


图 3 40 °C 正丁基锂引发聚合时 SCP 阶段样品的 GPC 曲线

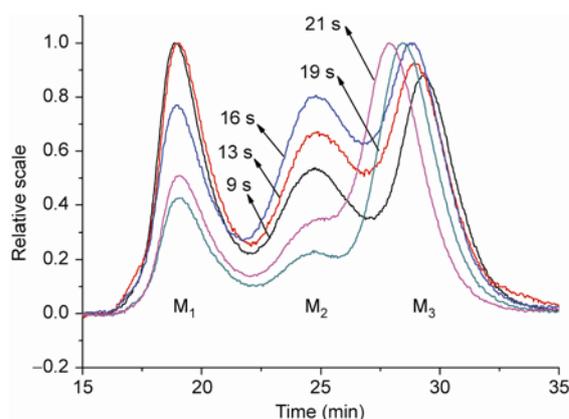


图 4 60 °C 正丁基锂引发聚合时 SCP 阶段样品的 GPC 曲线

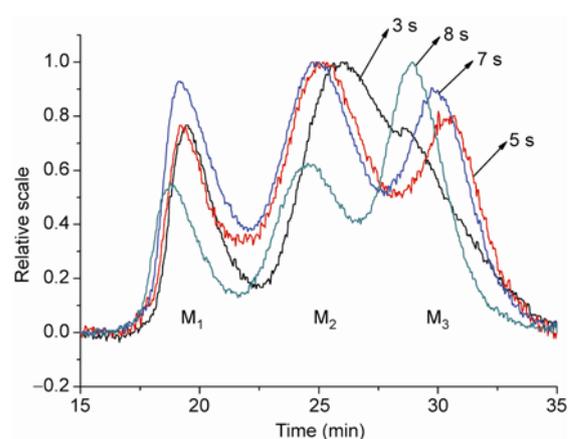


图 5 80 °C 正丁基锂引发聚合时 SCP 阶段样品的 GPC 曲线

间增加至 5 s 时, 主峰一分为二, 形成双峰( $M_2$  和  $M_3$ ), 各自分布也明显变窄. 分子量分布  $M_{2w}/M_{2n}$  由 3 s 样品的 2.10 降低至 5 s 样品的 1.19(表 1), 且分子量随之增大. 此后, 随着聚合时间的延长,  $M_2$  峰面积越来越小, 分裂出来的  $M_3$  的却越来越大, 取而代之成为主峰. 该结果与先前的研究结果<sup>[15]</sup>一致. 我们认为聚合反应中形成的超分子结构阻碍了单体的扩散, 使聚合体系进入 SCP, 此时超分子团聚体的分子量是最大的. 但由于前期能量累积等原因, 超分子团聚体逐渐解离, 在 GPC 曲线上表现为峰  $M_3$  的出现并逐渐增大成为主峰, 同时伴随着分子量的增加. 待绝大部分超分子团聚体解离后, 聚合又高速进行直至单体完全耗尽.

为了进一步明确超分子的结构, 采用分峰软件对图 3、4、5 中各实验点重叠的双峰进行峰分离处理, 得到的各峰的分子量见表 1.

对表 1 进行分析, 可以发现, 经过分析处理之后分子量之比( $M_2/M_3$ ), 与先前的研究<sup>[15]</sup>相似, 均接近 6. 有趣的是, 刚刚进入 SCP 实验点的  $M_2/M_3$  的值略大于 6, 而出 SCP 后略小于 6, 似乎要表现超分子结构从鼎盛到离解的过程. 该结果进一步证实了之前的推断, 即分子量在数万以上的聚合物链( $M_2$ )是缔合态( $n\text{-BuLi}$ )<sub>6</sub> 引发 St 单体聚合得到的一种六元超分子聚合物线团. 由于聚合物链的包裹, 令 St 单体难以靠近位于包裹之中的活性中心, 从而导致 SCP 的形成. 随后在前期聚合累积的能量以及单体扩散和相

分离的共同作用下, 超分子结构逐渐拆解, 但是否直接离解成 GPC 图谱上的聚合物链( $M_3$ )尚待进一步研究, 因为所有进行 GPC 分析的试样都是经过乙醇终止反应, 甲醇沉淀后取样的, 不能代表活性聚合时的状况. Bywater 等<sup>[18]</sup>通过在线光散射检测 2-丁基锂引发 St 阴离子聚合终止前后的分子量, 得出缔合度是 2 的结论. 据此可以认为六元超分子聚合物线团首先离解成 2 缔合体结构, 并继续高速聚合, 待活性种完全终止后再离解为单分子. 这可以解释终止后阴离子聚合体系黏度大幅度下降的现象. 实际上, 阴离子聚合过程中活性种也许至少需 2 个背向缔合后才能稳定存在, 否则传统阴离子聚合理论中, 完全游离的正负离子对在非极性的体系中, 既不结合又不分离, 却让单体插入离子对之间实现聚合的推断, 是难以理解的.

图 3~5 各条 GPC 曲线中, 还有一个值得注意的峰( $M_1$ ), 它分子量很高, 约在数十万左右, 且分布比较窄. 根据经典阴离子活性聚合理论, 聚合物的分子是由单体以相同速率插入活性种离子对之间形成的, 所以不应有特别高分子量的聚合物. 由表 1 可见,  $M_1$  的数均分子量是超分子结构解离后分子量  $M_3$  的 37~65 倍, 且最为重要的特征是它与超分子结构  $M_2$  相同, 伴随着聚合的进行, 虽然分子量在不断增加, 但总量却不断地减少. 这表明  $M_1$  同样不是一个稳定的聚合物链, 而是与  $M_2$  一样的团聚的超分子结构, 只是团聚结构要大得多. 尽管导致  $M_1$  形成的引发剂缔合度很大, 但必须以导致  $M_2$  形成的引发剂的六元

表 1 不同聚合时间下聚苯乙烯样品的 GPC 分析结果

聚合温度(°C)	反应时间(s)	$\bar{M}_n$ $M_1 \times 10^4$	$M_{1w}/M_{1n}$	$\bar{M}_n$ $M_2 \times 10^3$	$M_{2w}/M_{2n}$	$\bar{M}_n$ $M_3 \times 10^3$	$M_{3w}/M_{3n}$	$M_2/M_3$	$M_1/M_3$
40	11	25.6	1.42	28.3	1.32	4.53	1.09	6.25	56.5
	14	28.7	1.78	30.1	1.32	4.85	1.08	6.21	59.1
	18	27.8	1.14	36.3	1.29	6.31	1.11	5.75	44.1
	22	33.4	1.09	38.7	1.21	6.84	1.15	5.66	48.8
	26	32.6	1.74	41.5	1.26	8.33	1.21	4.98	39.1
60	9	23.1	1.62	36.1	1.29	5.64	1.04	6.40	41.0
	13	24.8	1.14	38.7	1.27	6.16	1.11	6.28	40.3
	16	27.5	1.53	41.5	1.24	7.04	1.01	5.89	39.1
	19	29.8	1.45	45.2	1.30	7.91	1.14	5.71	37.8
	21	32.4	1.41	48.3	1.27	8.75	1.10	5.52	37.0
80	3	27.9	1.54	17.1	2.10	—	—	—	—
	5	30.4	1.28	27.4	1.19	4.68	1.21	5.85	65.0
	7	32.6	1.31	31.0	1.35	5.43	1.20	5.71	60.0
	8	39.5	1.24	39.4	1.23	7.02	1.07	5.61	56.3

缩合结构为基本单元并进一步组装起来, 否则超分子结构  $M_1$  与  $M_2$  离解后不可能分子量一致. 关于形成  $M_1$  的引发剂结构是否按照“富勒烯”那样的方式由形成  $M_2$  的引发剂的六元缩合结构进一步组装得到, 尚待深入研究. 实际上  $n\text{-BuLi}$  属于亲油与亲水的两亲性化合物, 自组装也易理解. 表 1 中  $40\text{ }^\circ\text{C}$  下聚合 14 s 试样的  $M_1/M_3$  恰恰正好是 60, 与  $C_{60}$  数目的巧合, 对导致  $M_1$  形成的引发剂的自组装缩合, 给出了一种可能的方式. 而且前期研究中通过小角激光散射发现,  $n\text{-BuLi}$  缩合体在甲苯中的流体力学半径分布以  $9\text{ nm}$  为中心<sup>[15]</sup>, 如仅仅只是六元缩合体是达不到这样流体力学半径的.

取表 1 中  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下聚合 5 s 的试样, 溶解于 THF 中配成  $11\text{ }\mu\text{g/g}$  极稀的溶液, 涂覆在硅晶片上制成试样, 测试其 AFM 照片, 得到的在 SCP 上实际聚合形成的超分子结构的形状与尺度如图 6 所示. 可以清晰地看到超分子结构呈球形结构, 大小基本分为 2 个层次: 大的直径在  $50\sim 60\text{ nm}$  区间, 小的在  $20\sim 30\text{ nm}$  区间.

### 3.1.3 缩合超分子结构的验证

分别取  $40$ 、 $60$  和  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下 SCP 阶段的样品溶解于甲苯中, 于  $80\text{ }^\circ\text{C}$  搅拌  $120\text{ min}$ , 做 GPC 测试, 结果如图 7 所示. 其中曲线 d 与曲线 b 为同一试样上述处理前后的 GPC 曲线. 可以看到, 所有试样处理后均完全离解为单分散的聚合物. 进一步验证了之前得出的图 3、4、5 中所有试样中  $M_1$  和  $M_2$  都是由  $M_3$  团聚而成的超分子结构的推断.

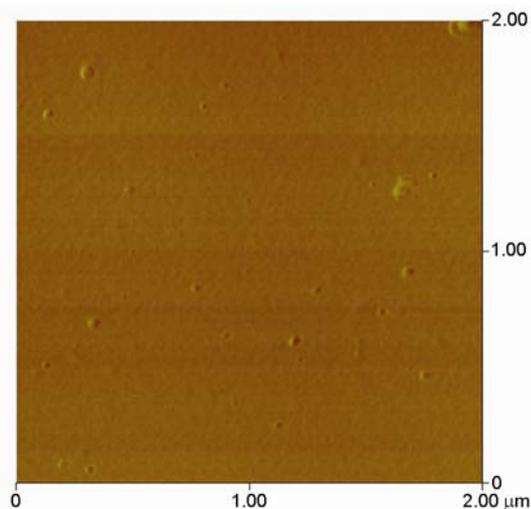


图 6 聚苯乙烯样品(表 1 中  $80\text{ }^\circ\text{C}$  聚合 5 s 时)的 AFM 相图

## 3.2 叔丁锂引发聚合反应

### 3.2.1 非极性条件下转化率随反应时间的关系

图 8 为  $60\text{ }^\circ\text{C}$  和  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下以  $t\text{-BuLi}$  引发 St 阴离子聚合转化率-反应时间曲线, 可以看到与  $n\text{-BuLi}$  引发具有十分相似的规律, 即反应过程同样经历聚合反应初期, 转化率停滞不前的平台期和转化率继续高速增加 3 个阶段. 但与  $n\text{-BuLi}$  引发相比,  $t\text{-BuLi}$  引发进入 SCP 期相对较慢, 且 SCP 期相对较短. 表明较难形成缩合的超分子结构, 且已缩合的超分子结构更容易离解. 此外,  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下聚合的试样在  $7\text{ s}$  左右存在明显地加速现象, 这在单活性种引发阴离子聚合中

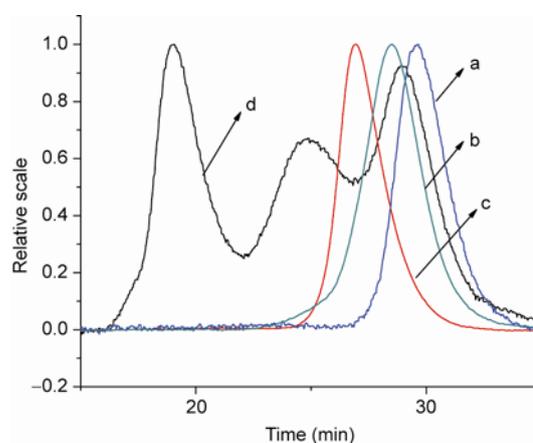


图 7 不同温度下 SCP 阶段的样品经甲苯溶解,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌  $120\text{ min}$  后的 GPC 曲线. a, 图 3(14 s)样品, 处理; b, 图 4(13 s)样品, 处理; c, 图 5(8 s), 处理; d, 图 4(13 s), 未处理

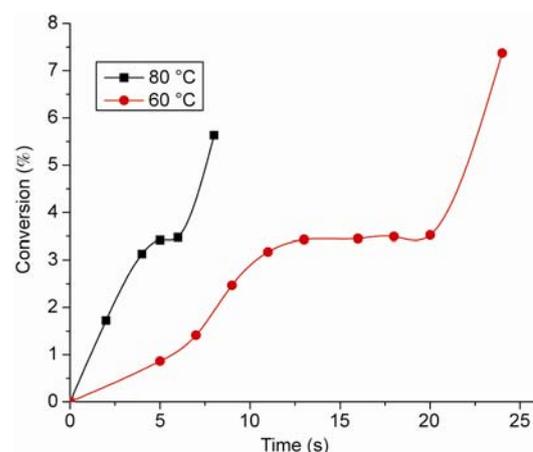


图 8  $60\text{ }^\circ\text{C}$  和  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下以  $t\text{-BuLi}$  引发 St 阴离子聚合时转化率-反应时间曲线

难以解释, 表明该聚合体系中存在不同的活性种.

### 3.2.2 不同反应时间下分子量及分子量分布

图 9、10 分别为 60 °C 和 80 °C 下以 *t*-BuLi 引发 St 聚合过程中 SCP 阶段上不同反应时间下试样的 GPC 曲线. 可以看到, *t*-BuLi 作为引发剂引发 St 聚合与 *n*-BuLi 引发有较大差别. 首先在 SCP 上试样的 GPC 曲线均分为两个峰, 峰  $M_2$  的分子量比较大, 是处于缔合态的引发剂直接引发聚合所形成的聚合物, 峰  $M_3$  分子量较小. 随着反应时间的延长,  $M_2$  和  $M_3$  的分子量均不断增长. 但如图 9 所示, 与 *n*-BuLi 引发聚合有一点明显不同的是, 小分子量的  $M_3$  聚合速率要明显高于缔合体引发的  $M_2$ , 一开始就占据主流. 而缔合超分子结构的  $M_2$  随着聚合的延续, 在不断增加分子量的同时, 含量也慢慢增加, 但紧接着就开始

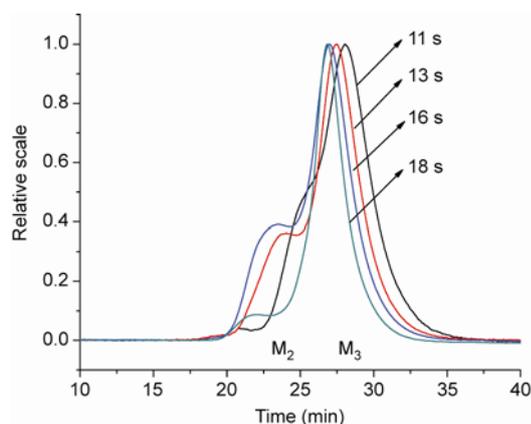


图 9 60 °C 下 *t*-BuLi 引发 St 聚合过程中 SCP 上不同反应时间试样的 GPC 曲线

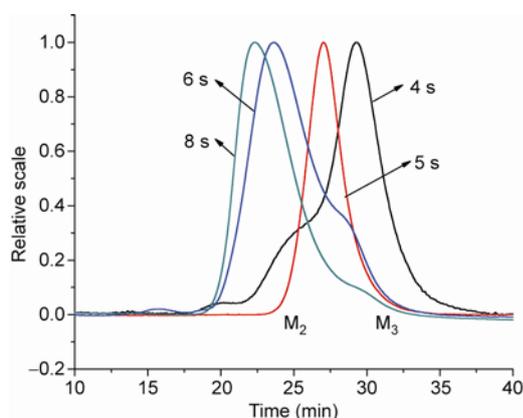


图 10 80 °C 下 *t*-BuLi 引发 St 聚合过程中 SCP 上不同反应时间试样的 GPC 曲线

离解并消失了. 这也证实存在两类不同的活性种.

图 10 中 80 °C 下的聚合表现得更为突出, 小分子量的  $M_3$  聚合速度要远高于缔合体引发的  $M_2$ . 在开始 4 s 时就占据主流, 到 5 s 时分子量就赶上了缔合超分子结构的  $M_2$ , 双峰叠加形成了清晰的窄分布的单峰. 到 6 s 以后  $M_3$  的分子量已经超越了缔合超分子结构的  $M_2$ , 让其留在后面成为尾肩峰. 但 8 s 以后,  $M_2$  刚刚出现, 就开始离解并消失了.

此外, 与 *n*-BuLi 引发 St 聚合明显不同的是, 在聚合物的 GPC 谱图上看不到  $M_1$ , 从而清楚地表明 *t*-BuLi 引发剂难以像 *n*-BuLi 那样形成一个六元的缔合结构, 并进而聚合形成六元超分子团聚结构.

对图 9、10 的曲线进行峰分离处理, 数据列于表 2 中. 表中  $M_3$  是活性种终止后的分子量, 而  $M_2$  为缔合引发剂引发聚合后形成超分子团聚体终止后的分子量, 两组数据间没有一定的规律. 尽管尚难确定 *t*-BuLi 引发剂的缔合结构, 然而在其引发聚合过程中, 形成一定程度的超分子团聚结构是可以肯定的.

更为重要的是 *n*-BuLi 与 *t*-BuLi 在引发 St 聚合后, 尽管它们的阴离子与反离子完全相同, 但是在聚合过程中活性种的缔合或团聚结构却相差很大. 这表明, 在阴离子聚合过程中活性种的缔合状态只决定于初始引发剂的缔合状态. 这就很好地解释了传统阴离子聚合理论中难以解释的, 为何不同结构的有机锂引发剂同时引发 St 聚合, 聚合速率却相差近 20 倍的原因.

表 2 不同聚合时间的聚苯乙烯样品(图 9 和图 10)的 GPC 分析结果

聚合温度(°C)	反应时间(s)	$M_2 \times 10^3$	$M_w/M_n$	$M_3 \times 10^3$	$M_w/M_n$
60	11	50.1	1.15	8.7	1.19
	13	99.7	1.16	10.8	1.27
	16	138.2	1.23	16.7	1.18
	18	171.4	1.26	20.1	1.11
80	4	27.8	1.21	5.9	1.14
	5	13.4	1.18	13.4	1.22
	6	12.4	1.15	44.5	1.25
	8	15.7	1.11	48.1	1.16

## 4 结论

采用自制管式流动反应装置, 分别以正丁基锂和叔丁基锂为引发剂, 进行了较高温下苯乙烯阴离子本体聚合动力学研究. 证实了 *n*-BuLi 的缔合结

构是导致超分子团聚体以及 SCP 形成的原因, 聚合温度越高, SCP 持续时间越短. 原子力显微镜显示, 该超分子结构的直径分为 20~30 nm 和 50~60 nm. 在阴离子聚合过程中活性种的缔合结构只决定于初始

引发剂的分子结构, 不同的缔合结构对阴离子聚合的链增长存在较大影响, 从而解释了采用不同结构的锂系引发剂, 同时引发 St 聚合, 聚合速率存在巨大差异的现象.

**致谢** 本项目得到国家自然科学基金(5093302)、上海市重点学科建设项目(B502)和超细材料制备与应用教育部重点实验室项目(08DZ2230500)资助, 特此致谢.

## 参考文献

- 1 Kumar S, Shah PN, Kang BG, Min JK, Hwang WS, Sung IK, Shah SR, Murthy CN, Ahn S, Chang T, Lee JS. Facile one-pot synthesis of linear and radical block copolymers of styrene and isoprene through a novel coupling agent by living anionic polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48(12): 2636–2641
- 2 Kang BG, Kang NG, Lee JS. Living anionic polymerization of styrene derivatives containing triphenylamine moieties through introduction of protecting group. *Macromolecules*, 2010, 43(20): 3153–3155
- 3 Zhang J, Huang H, Guan Y, Wei D, Hu F. Synthesis and characterization of polystyrene oligomers with several pendent epoxy groups. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117(5): 2566–2574
- 4 何晓燕, 张健, 黄辉, 危大福, 郑安呐. 聚苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯嵌段共聚物的合成及表征. *功能高分子学报*, 2009, 22(2): 173–177, 212
- 5 Smid J, Beylen MV, Hogen-Esch TE. Perspectives on the contributions of Michael Szwarc to living polymerization. *Prog Polym Sci*, 2006, 31(12): 1041–1067
- 6 Baskaran D, Muller AHE. Anionic vinyl polymerization—50 years after Michael Szwarc. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(2): 173–219
- 7 Hogen-Esch TE, Smid J. Solvent-separated ion pairs of carbanion. *J Am Chem Soc*, 1965, 87: 669–670
- 8 Bywater S, Worsfold DJ. Anionic polymerization of styrene effect of THF. *Can J Chem*, 1962, 40: 1564–1570
- 9 Richad W, Mary AD. Reactivities of organolithium compounds in tetrahydrofuran. I. As vinyl polymerization initiators. *J Organ Chem*, 1967, 32: 3395–3399
- 10 Hogen-Esch TE. Ultraviolet-visible spectroscopic evidence for hydrogen-bonded alkali varbanions in protic media. *J Am Chem Soc*, 1973, 95: 639–641
- 11 Moton AA, Grovenstein JE. Polymerization. XIII. A comparison of organosodium reagents and of the alfin catalyst on styrene. *J Am Chem Soc*, 1952, 74: 5434–5436
- 12 薛联宝, 金关泰. 阴离子聚合理论和应用. 北京: 中国友谊出版公司, 1990. 74–80
- 13 Hsieh HL, Quiek RP. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*. New York/Bacel/Hongkong: Macel Dekker Inc, 1996
- 14 郑安呐, 代文, 管涌, 郑云龙, 危大福. 苯乙烯阴离子高温本体聚合引发机理的新发现(一). *功能高分子学报*, 2011, 24(2): 109–115
- 15 郑安呐, 郑云龙, 管涌, 代文, 李书召. 苯乙烯阴离子高温本体聚合引发机理的新发现(二). *功能高分子学报*, 2011, 24(2): 16–124
- 16 Nagaki A, Tomida Y. Microflow-system-controlled anionic polymerization of styrenes. *Macromolecules*, 2009, 42(13): 4384–4387
- 17 郑安呐, 郑云龙, 管涌, 危大福, 胡福增, 王书忠. CN, 200810201038.X, 2008-10-10
- 18 Worsfold DJ, Bywater S. Degree of association of polystyryl-, polyisoprenyl-, and polybutadienyllithium in hydrocarbon solvents. *Macromolecules*, 1972, 5(4): 393–397

## Aggregation of initiators and mechanism of styrene anionic bulk polymerization

GUAN Yong, WANG Ning, HU DiHang, ZHANG JinYu, CAO HuaWei, ZHENG AnNa\*

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

\*Corresponding author (email: zan@ecust.edu.cn)

**Abstract:** With the help of a self-invented microflow reactor containing a spiral tubular, the kinetics of the anionic bulk polymerization of styrene initiated by *n*-butyllithium and *t*-butyllithium at the different temperatures were investigated. The results confirmed that hexameric-aggregated *n*-butyllithium could initiate the polymerization of St and form the supramolecular structure of polystyryllithium at first. Then, the polymer coils could block the diffusion of the monomers into the ion-pairs and result in a stationary-conversion platform (SCP). The supramolecular would be disaggregated due to the energy accumulation. The higher the polymerization temperature is, the shorter SCP will be. The results also indicated a larger aggregation based on hexameric-aggregated *n*-butyllithiums existed. The results of AFM revealed that the diameter of such supramolecular aggregations ranged from 20–30 nm and 50–60 nm. Moreover, the structure of initiator aggregations, which had great effect on the initiating rate, was determined by the molecular structure of the initiator. Therefore, the findings could explain the wide difference in anionic polymerization rate using difference lithium initiators.

**Keywords:** anionic polymerization, bulk polymerization, mechanism, aggregation of initiators, supramolecular structure