

配位催化苯乙烯乳液聚合的动力学研究^{*}

王 娟¹ 杨婷婷² 彭 慧² 程时远^{2**}

(湖北大学¹ 化学化工学院² 材料科学与工程学院 武汉 430062)

摘 要 以 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 和含磷、氧配体为催化剂,利用乳液聚合法合成了间规聚苯乙烯. 对产物进行了¹³C-NMR、¹H-NMR、GPC、TEM、DSC、TG 等表征. 在此反应体系下,最佳聚合条件为:乳化剂用量为 1.50 g, $[\text{St}]_0 = 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, $[\text{Ni}(\text{COD})_2] = 1.102 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,转化率达 78%,催化剂活性为 $662.14 \text{ g PS} \cdot (\text{gNi} \cdot \text{h})^{-1}$. 粒度分析与 TEM 表明乳胶粒大小为 100 ~ 120 nm. GPC 分析表明重均分子量 M_w 可达 1.64×10^6 ,数均分子量 M_n 可达 9.79×10^5 ,分子量分布为 1.6. 在 376°C 下,聚苯乙烯具有很好的热稳定性,其玻璃化转变温度(T_g)为 114.95°C. ¹³C-NMR、¹H-NMR 及 TG 证实了产物的间规结构. 通过对聚合反应动力学的初步研究,得到了聚合反应的表现活化能 E_a 为 20.76 kJ/mol,速率方程: $R_p = 1.687 \times [\text{St}]^{0.241} [\text{Ni}(\text{COD})_2]^{0.542}$ ($[\text{St}] \leq 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时), $R_p = 0.03683 \times [\text{St}]^{-0.187} [\text{Ni}(\text{COD})_2]^{0.542}$ ($[\text{St}] > 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时).

关键词 间规聚苯乙烯,催化,动力学

过渡金属及某些稀土元素在一定的配体作用下进行催化聚合,可以有效地控制所合成聚合物的微结构,如采用适当的催化剂,可以合成具有不同立构规整性的 PP, PS, PMMA, PB 等. 然而,这些聚合反应需要在高纯、无水、惰性气氛下进行. 后过渡金属配合物催化剂由于其结构的多样性和可调制性、催化活性位置的单一性以及极性基团的容忍性,使得以水作为聚合反应介质成为可能,也保证了催化聚合物的窄分子量分布和高立构规整度^[1~4]. 聚苯乙烯乳液作为制备无机纳米材料的模板和胶体晶体的研究已有报道,在日常化工用品和工业生产中受到了极大的重视. 由于苯乙烯的乳液聚合规律已经研究成熟,且应用较广,因此我们选择苯乙烯作为研究对象,采用亲氧性弱的后过渡金属 Ni 与含磷的配体组成的配合物催化苯乙烯乳液聚合,对聚合产物进行了¹³C-NMR、¹H-NMR、GPC、DSC、TEM 等表征,并在此基础上,对苯乙烯的配位催化乳液聚合反应的动力学作了初步研究.

1 实验部分

1.1 试剂

苯乙烯(分析纯,天津市大茂化学试剂厂),无水四氢呋喃(THF,分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂), $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (双(1,5-环辛二烯)合镍(0),Acros),无水二氯甲烷(分析纯,湖北大学化工厂),无水甲醇(分析纯,中国上海振兴化工厂),盐酸(37%,分析纯,开封东大化学有限公司试剂厂),三氟乙酸酐(分析纯,天津市化学试剂公司分公司),三乙胺(分析纯,天津市东丽区天文学试剂厂). 无水 THF 经二苯甲酮/Na 回流至蓝紫色,苯乙烯在使用前经过减压蒸馏纯化.

4,4,4-三氟-3-羰基-2-(三苯基膦烯基)丁酸乙酯(L)仿文献合成^[5]. 熔点 125.2 ~ 125.5°C (文献值 125 ~ 127°C). ¹H-NMR (CDCl_3 , δ): 0.82 (t, 3H), 3.79 (9, 2H), 7.43 (dt, 6H), 7.52 (dd, 3H), 7.66 (dd, 6H); ¹³C-NMR (CDCl_3 , δ): 13.5, 59.8, 70.1 (¹ $J_{\text{cp}} = 111 \text{ Hz}$), 117.8 (CF_3 , ¹ $J_{\text{CF}} = 290 \text{ Hz}$, ³ $J_{\text{cp}} = 14 \text{ Hz}$), 123.7 (¹ $J_{\text{cp}} = 294 \text{ Hz}$), 128.6 (² $J_{\text{cp}} = 13 \text{ Hz}$), 132.2, 132.9 (³ $J_{\text{cp}} = 10 \text{ Hz}$), 165.3, 174.4 (² $J_{\text{CF}} = 34 \text{ Hz}$, ¹ $J_{\text{cp}} = 13 \text{ Hz}$);

^{*} 2010-06-13 收稿, 2010-08-03 修稿; 湖北省自然科学基金(基金号 2005ABA062)和湖北大学自然科学基金(基金号 020-095140)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: sycheng1@gmail.com

doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.10189

^{19}F -NMR (CDCl_3 , δ): 72.4 ($^3J_{\text{PF}} = 2 \text{ Hz}$); ^{31}P -NMR (CDCl_3 , δ): 19.4. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{F}_3\text{P}$ 的元素分析 (计算值): C 64.96 (64.87); H, 4.60 (4.54).

1.2 仪器及测试条件

^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 使用美国瓦里安公司生产的 INOVA 600 MHz 核磁共振仪 (CDCl_3); 日本产 JEM-100SX 型透射电镜 (TEM); 美国 WYATT 多角度激光光散射分子量测定仪 (GPC, 溶剂为无水 THF); 日本 Olympus 偏光显微镜; Nicolet

170SXFT-IR 光谱仪 ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, KBr 压片); Perkin-Elmer 2400 II 型 CHNSO 元素自动分析仪; AU03-01260-5 型无氧操作手套箱; WRS-1A 型数字熔点仪; Perkin-Elmer7 热重分析仪 (空气气氛, 升温速率 10 K/min).

转化率的测定, 以 2% 对苯二酚为阻聚剂, 按照一定的时间间隔, 用注射器从反应体系中快速吸取一定量的反应乳液, 准确称量其质量. 采用重量法测反应的转化率, 按下式计算:

$$\text{转化率} = \frac{\text{烘干后的重量} - \text{称量瓶重}}{\text{乳液量}} \times \frac{\text{投料总量} - \text{投料中不挥发物重}}{\text{投入的单体总量}} \times 100\%$$

聚合速率 (R_p) 计算, 参照文献 [6], 线性回归法求出时间-转化率曲线恒速阶段的斜率 (dC/dt), 然后计算聚合速率 $R_p (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{min}^{-1}) = [\text{M}_0] \cdot dC/dt$, 式中 $[\text{M}_0] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ = 单体量/体系中溶液的体积.

1.3 苯乙烯的聚合

所有反应皆在无氧手套箱内进行. 将一定量的单体苯乙烯、乳化剂十二烷基苯磺酸钠和水在 250 mL 三口圆底烧瓶中混合, 电动搅拌, 充分乳化, 得到乳液. 称取一定量的 $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 加入到单口圆底烧瓶中, 加入无水 THF, 电磁搅拌使其充分溶解. 再加入等物质的量的配体 L, 电磁搅拌 20 min, 得到浅黄色溶液. 将此浅黄色溶液快速加入上述乳液中, 可观察到产生少量鲜红色乳液, 电磁搅拌, 红色物质逐渐消失. 控温 60°C , 反应进行约 5 min 时即出现蓝光. 反应 2 h 后停止反应.

将产物拿出手套箱, 减压过滤, 用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 破乳、洗涤, 将所得产物用大量 CH_2Cl_2 搅拌溶解, 再缓慢滴加到冰冷的甲醇溶液中, 同时快速搅拌, 得白色粉末状物. 重复 CH_2Cl_2 搅拌溶解沉淀过程, 真空干燥, 得白色晶状产物, 转化率 78%.

2 结果与讨论

2.1 聚苯乙烯的表征

2.1.1 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR 谱

图 1 及图 2 分别为聚苯乙烯的 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱. 在图 1 的 ^1H -NMR 谱中, 次甲基的 $\delta = 1.35$, 与相应的无规、等规聚苯乙烯比, 其 δ 出现在最高场, 且次甲基和亚甲基间的 δ 之差较小, 这与 Nakaoki 等 [7] 结果一致. 在 $\delta = 1.50$ 附近, 存在着 1.48、1.50 和 1.52 三重峰, 这是由于亚甲基质

子在间同聚苯乙烯中的环境相同所致. 聚苯乙烯连接苯环的 α -H 的 $\delta = 1.89$, 证实了聚苯乙烯的间规结构. 在 ^{13}C -NMR $\delta = 145$ 附近放大图 2 中, 可以看到在 $\delta = 144 \sim 145$ 间没有明显的小峰出现, 而该处的峰归属于 mr 三元组 [8,9], 同时在 $\delta = 145 \sim 146$ 位置, 只有一个 $\delta = 145.362$ 尖峰, 这是间规聚苯乙烯的特征峰 [10]. 在高场 $\delta = 40.97$ 是一明显的单峰, 而在 $\delta = 28$ 处没有苯乙烯单体反接峰 [11], 说明聚苯乙烯具有很高的等规度.

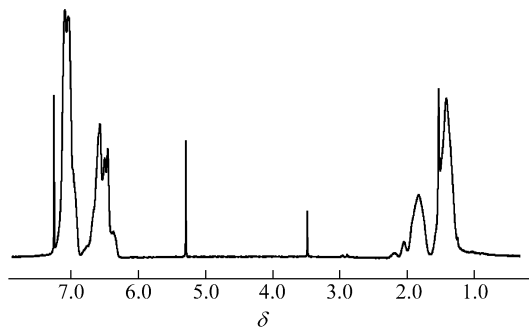
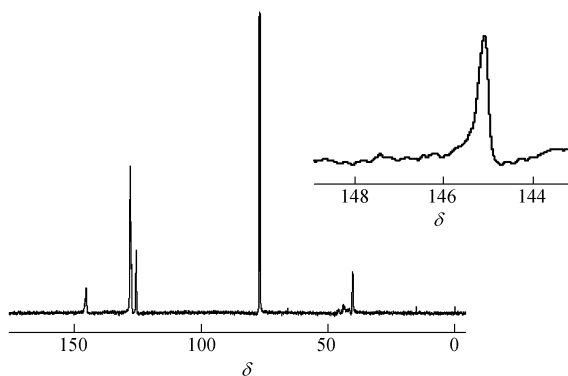


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of sPS

Polymerization conditions: $\text{Ni}(\text{COD})_2 + \text{L}$ as catalyst, $[\text{St}]_0 = 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$

2.1.2 聚苯乙烯的分子量及粒径

在其它条件相同时, 使用不同浓度催化剂催化苯乙烯聚合所得产物的分子量见表 1. 从表中可以看到, 使用此催化剂得到的都是高分子量的聚苯乙烯, 数均分子量皆达到 10^5 以上. 对于 P, O 配位的 Ni 催化剂而言, 如果在催化剂中引入了大位阻的取代基, 这样可以大大降低链转移速率, 得到高分子量的聚合物. 催化剂浓度的不同, 对分子量影响不大, 但是对其分子量分布有一定的影响. 催化剂浓度增大, 反应活化中心增多, 使得反应过程中产生不同的分子量机率增大, 分子量分布宽.

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of sPS

Polymerization conditions: $\text{Ni}(\text{COD})_2 + \text{L}$ as catalyst, $[\text{St}]_0 = 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$

用表 1 中 2 号样品进行粒度分析,测得粒径大小为 100 nm,粒径分布 0.16. TEM 显示乳胶粒直径约为 120 nm(如图 3),与粒径分析一致.从中可以看出,乳胶粒大小比较均匀.反应所得乳液放置两年过程中没有发现分层、沉淀、漂油的现象,认为这类乳液稳定性能良好.图 4 是以甲苯为助溶剂,其它反应条件相同的聚合反应所得乳胶粒的 TEM 图,从图 4 中可看出乳胶粒大小悬殊,并有严重的粘结产生,其分子量 M_n 为 3800,反应的转化率仅有 15%.

Table 1 GPC of syndiotactic polystyrene

No.	$\text{Ni}(\text{COD})_2$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	M_w $\times 10^{-4}$	M_n $\times 10^{-4}$	M_w/M_n
1	0.578	144	53.9	1.8
2	1.102	164	97.9	1.6
3	1.491	120	51.6	2.3
4	2.004	165	17.2	9.6
5	2.502	49.3	2.07	23.8

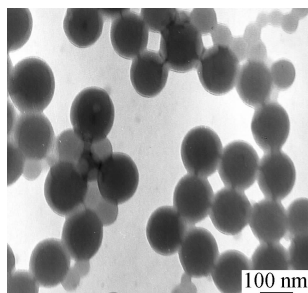


Fig. 3 TEM micrograph of sPS (in THF)

2.1.3 热分析

DSC 数据表明产物的玻璃化转变温度 T_g 为 114.95°C . 在 262°C 时有一结晶熔融峰,与间规聚

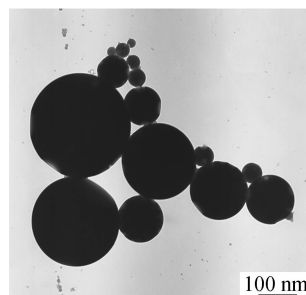


Fig. 4 TEM micrograph of PS (in toluene)

苯乙烯熔点相近^[12],证实了产物的结构.

见图 5,聚苯乙烯热分析表明在 376.1°C 以下,聚苯乙烯具有很好的热稳定性,无明显失重.前期的少量失重可能与产品中存在可挥发性杂质或低聚物有关.产物在 442.9°C 时一次失重达 95.4%,聚苯乙烯基本分解完全,剩余部分可能是催化剂和乳化剂中残留的无机组分,如金属 Ni、Na 及 P 的氧化物.

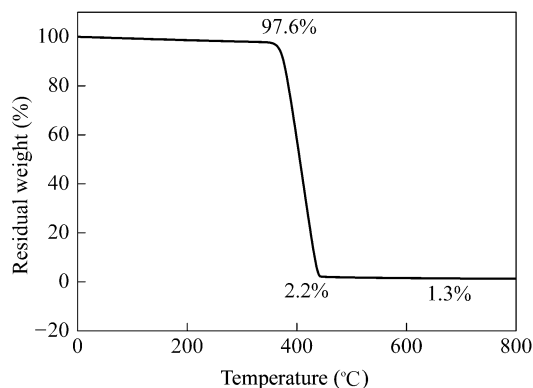
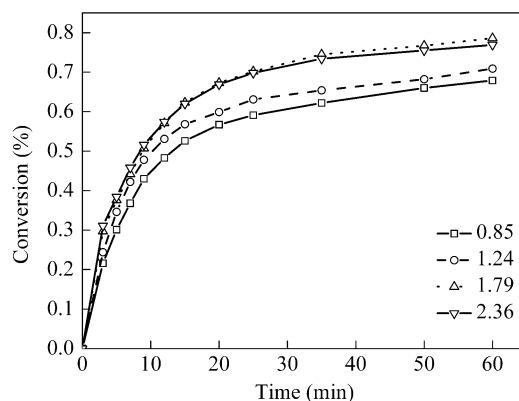


Fig. 5 TG curve of sPS

Fig. 6 Conversion versus time curve at various $[\text{St}]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.2 聚合反应的动力学

2.2.1 聚合反应中助溶剂的影响

苯乙烯上的苯环具有很强的反应稳定性.根

据文献[13~16]显示,在乙烯催化乳液聚合及乙烯和相关功能团的催化共聚反应中,催化剂皆是在极性较小的有机助溶剂中溶解,如苯、二甲苯等.根据我们的实验及分析,正是因为溶剂的极性小,使得催化剂在反应体系中的溶解度很小,降低了催化活性,苯乙烯的催化乳液聚合反应效果不明显,聚苯乙烯转化率低.而苯乙烯在极性溶剂中溶解度小,如果溶剂的极性大大增加,也会造成聚苯乙烯转化率大大降低.因此综合两方面因素,经过多次实验,我们确定了聚合反应的助溶剂为四氢呋喃,并获得了较好的转化率及等规度. O 是一个很好的配位原子,催化剂在 THF 中良好的催化效果或许与 O 的配位性质有关.

2.2.2 苯乙烯单体浓度的影响

由图 6 可知,随着聚合单体苯乙烯用量的增加,聚合反应速率、单体转化率明显升高.但当单体浓度超过 $1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,聚合速率稍有减小.根据经典 Smith-Ewart 乳液聚合理论,聚合速率 R_p 正比于粒子数密度 N_p . 单体苯乙烯浓度增加使得 N_p 增大,所以聚合反应速率增大.但是,由于产物聚苯乙烯能够被苯乙烯溶胀,过高的苯乙烯浓度会使生成的聚苯乙烯相互粘连成团,继续反应会形成较强的扩散控制,导致催化效率下降,聚合反应的速率反而减小.以 $\ln R_p$ 对 $\ln [\text{St}]$ 作图并进行线性回归,求得 $R_p \propto [\text{St}]^{0.241}$ (当 $[\text{St}] \leq 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); $R_p \propto [\text{St}]^{-0.187}$ (当 $[\text{St}] > 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

2.2.3 催化剂浓度的影响

图 7 列出不同催化剂浓度时,聚合反应转化率随时间变化曲线.当催化剂与单体质量比为 0.6%,催化剂 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 在水中浓度为 $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0.0303 g) 时,聚合反应有最大的转化率.催化剂活性为 $662.14 \text{ gPS} \cdot (\text{gNi} \cdot \text{h})^{-1}$. 以 $\ln R_p$ 对 $\ln [\text{Ni}(\text{COD})_2]$ 作图 8,再进行线性回归,求得 $R_p \propto [\text{Ni}(\text{COD})_2]^{0.542}$. 当催化剂用量较小时,体系配位中心少,聚合反应的活性中心减少,转化率低.增加催化剂用量,配体的配位中心增加,催化活性中心多,降低了聚合反应的活化能,聚合反应转化率提高.另一方面,当催化剂过多时,由于在短时间内反应速度急剧增加,导致体系中出现大量凝胶,体系黏度在短时间内迅速增大,单体配位时链段重排作用受到阻碍;并且由于温度的急剧变化,使得乳液稳定性下降,不利于反

应,故聚合反应的转化率反而降低.当 $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ 达到 $0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,已不适合本体系的理论计算.

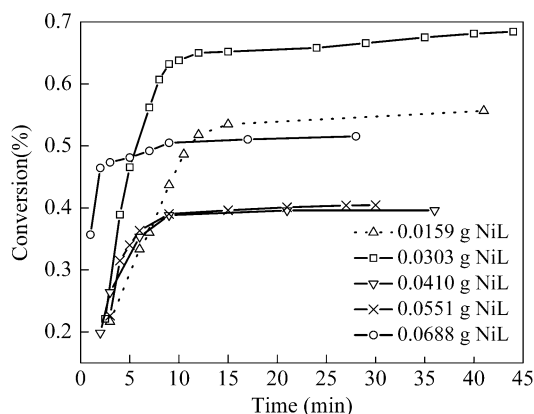


Fig. 7 Conversion versus time curve at various $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$

$[\text{St}]_0 = 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ mL}$

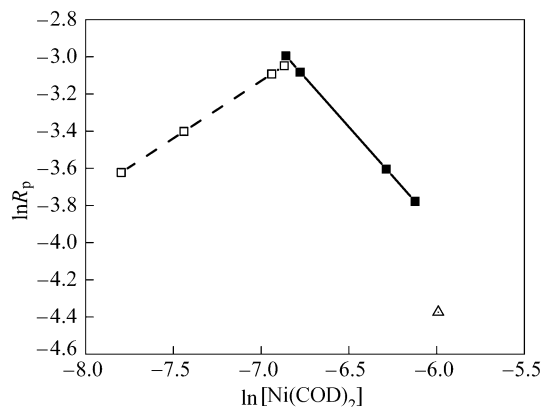


Fig. 8 The relationship between $\ln R_p$ and $\ln [\text{Ni}(\text{COD})_2]$

$[\text{St}]_0 = 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$

2.2.4 反应温度的影响

由于苯乙烯中苯环对乙烯基聚合有很大的空间位阻,苯环与乙烯基的双键存在 $p-\pi$ 共轭,使得乙烯基双键上的电子云密度降低,导致苯乙烯单体的配位聚合较乙烯等要困难得多.升高温度有利于提高聚合反应速率常数和单体插入时克服空间位阻所需的能量,因而催化效率随之增加.但是,随着温度的升高,链转移反应速率也随着增加,并且苯乙烯在沸点以下的温度容易进行自由基聚合(包括热聚合).综合考虑两方面因素,苯乙烯配位催化乳液聚合温度不宜过高.根据实验数据,本反应体系 ($[\text{St}]_0 = 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$) 在 60°C 时,催化效率最大.

由图 9 所示,在反应温度高于 50°C 时,反应的初始速度较快.在反应约 5 min 左右皆能观察到明显的蓝色荧光.由于聚合反应为一放热过程,随着反应的进行,低温条件下的反应速度增加较快.当反应温度低于 60°C 时,反应温度升高,聚合反应的速率加快.这是因为升高温度,增大了反应体系的活化分子百分数,使得体系反应速率加快.另一方面,由于催化剂 $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ 在温度高于 60°C 时开始分解,催化活性大大降低,此时尚未达到热聚合的反应温度,使得反应速率随着温度的升高而降低.从图 9 中可以很清楚地看到,在 55°C 时,催化聚合的反应速率尚略低于 60°C 时的反应速率,但当温度升高到 60°C 以上时,聚合反应速率还是降低,温度达到 70°C 时,聚合反应速度大幅度下降,这是因为催化剂分解加剧.另外,温度过高,将引起催化体系的变化,立构规整性和速率均会降低.根据 Arrhenius 公式,从图 10 可以得到聚合反应的速率常数与温度的关系表达式:

$$\ln R_p = 2.4968 \times \frac{1}{T} - 11.485$$

得反应的表观活化能 E_a 为 20.76 kJ/mol .

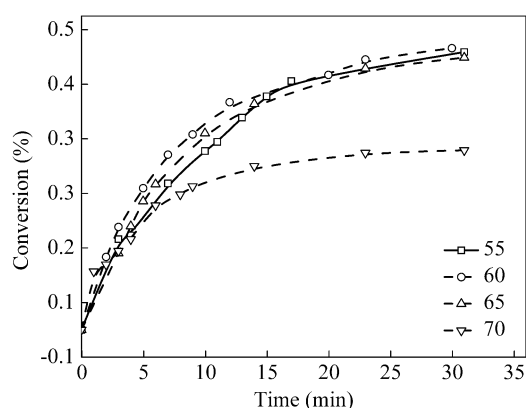


Fig. 9 Conversion versus time curve at various temperatures. $[\text{St}]_0 = 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{COD})_2] = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

将各实验数据分别代入方程 $R_p = k[\text{St}]^{0.241}[\text{Ni}(\text{COD})_2]^{0.542}$ ($[\text{St}] \leq 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时) 和 $R_p = k[\text{St}]^{-0.187}[\text{Ni}(\text{COD})_2]^{0.542}$ ($[\text{St}] > 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 得到苯乙烯催化乳液聚合的速率方程:

$$R_p = 1.687 \times [\text{St}]^{0.241}[\text{Ni}(\text{COD})_2]^{0.542}$$

$$R_p = 0.03683 \times [\text{St}]^{-0.187}[\text{Ni}(\text{COD})_2]^{0.542}$$

$$([\text{St}] > 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

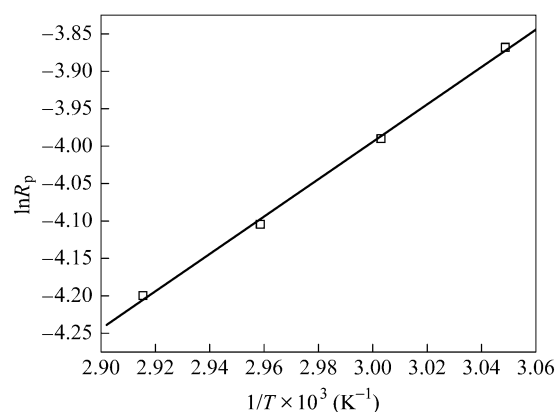


Fig. 10 The relationship between $\ln R_p$ and polymerization temperatures

$$[\text{St}]_0 = 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{Ni}(\text{COD})_2] = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3 结论

以 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 和含磷配体为催化剂,以四氢呋喃(THF)为助溶剂,用乳液聚合法合成了间规聚苯乙烯.探讨了助溶剂对聚合反应的影响,并对产物进行了 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR、GPC、TEM、TG 等表征.该催化体系的最佳反应条件: $[\text{St}]_0 = 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 60^{\circ}\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, $[\text{Ni}(\text{COD})_2] = 1.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,其中乳化剂用量为 1.50 g .转化率达 78%,催化剂活性为 $662.14 \text{ gPS} \cdot (\text{gNi} \cdot \text{h})^{-1}$.粒度分析与 TEM 表明乳胶粒大小为 $100 \sim 120 \text{ nm}$.GPC 分析表明重均分子量 M_w 可达 1.64×10^6 ,数均分子量 M_n 可达 9.79×10^5 ,分子量分布为 1.6.在室温 $\sim 376^{\circ}\text{C}$ 范围内,聚苯乙烯具有很好的热稳定性.通过对聚合反应动力学的初步研究,得到了聚合反应的表观活化能 E_a 为 20.76 kJ/mol ,速率方程:

$$R_p = 1.687 \times [\text{St}]^{0.241}[\text{Ni}(\text{COD})_2]^{0.542}$$

$$([\text{St}] \leq 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}),$$

$$R_p = 0.03683 \times [\text{St}]^{-0.187}[\text{Ni}(\text{COD})_2]^{0.542}$$

$$([\text{St}] > 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}).$$

REFERENCES

- 1 Ma Z, Sun W H, Zhu N. *Polym Int*, 2002, 51: 349 ~ 352
- 2 Claverie J P, Soula R. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 619 ~ 662
- 3 Yohei O, Yasuhiro U. *Adv Synth Catal*, 2008, 350: 1771 ~ 1775
- 4 Zuideveld M A, Wehrmann P, Röhr C, Mecking S. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(7): 869 ~ 873
- 5 Hamper B C. *J Org Chem*, 1988, 53: 5558 ~ 5562
- 6 Liu Jinhui(刘金辉), Li Xiaoyu(李效玉), Jiao Shuke(焦书科). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1995, (4): 472 ~ 476
- 7 Nakaoki T, Kobayashi M. *Journal of Molecular Structure*, 2003, 655: 343 ~ 349
- 8 Longo P, Grassi A, Oliva L, Ammendola P. *Macromol Chem Phys*, 1990, 191(1): 237 ~ 242
- 9 Kawamura T, Toshima N, Matsuzaki K. *Macromol Rapid Commun*, 1994, 15: 479 ~ 486
- 10 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, Uoi M. *Macromolecules*, 1986, 19: 2464 ~ 2465
- 11 Chen T K, Harwood H J. *Macromol Rapid Commun*, 1983, 4(7): 463 ~ 468
- 12 Chen J, Chen B, Shao Y M, Pei C W, Jiang Z H. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(5): 659 ~ 665
- 13 Soula R, Broyer J P, Llauro M F, Tomov A, Spitz R, Claverie J, Drujon X, Malinge J, Saudemont T. *Macromolecules*, 2001, 34: 2438 ~ 2442
- 14 Wang C, Friedrich S, Younkin T R, Li T R, Grubbs R H, Bansleben D A, Day M W. *Organometallics*, 1998, 17: 3149 ~ 3151
- 15 Kolb L, Monteil V, Thomann R, Mecking S. *Angewandte Chemie*, 2005, 44(3): 429 ~ 432
- 16 Soula R, Saillard B, Spitz R, Claverie J. *Macromolecules*, 2002, 35: 1513 ~ 1523

KINETICS OF THE COORDINATIVE CATALYTIC
EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENEWANG Juan¹, YANG Tingting², PENG Hui², CHENG Shiyuan²⁽¹ Chemistry and Chemical Engineering, ² Faculties of Material Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Syndiotactic polystyrene was synthesized by emulsion polymerization using $\text{Ni}(\text{COD})_2$ and ligands containing P and O as catalyst. The reaction kinetics of the above process was studied. The product was characterized with ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, GPC, TEM, DSC and TG *etc.* The best polymerization condition for this reaction system was found to be: emulsifier 1.50 g, $[\text{St}]_0 = 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, $[\text{Ni}(\text{COD})_2] = 1.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the conversion was 78%. The activity of the catalyst was $662.14 \text{ gPS} \cdot (\text{gNi} \cdot \text{h})^{-1}$. The emulsion particle size was 100 ~ 120 nm from the results of particle size analysis and TEM techniques. Very good thermal stabilities of latex are observed in the temperature range of ambient temperature up to *ca.* 376°C . The GPC analysis results show that: the weight average molecular weight M_w is 1.64×10^6 , while the number-average molecular weight M_n is 9.79×10^5 and the width of molecular weight distribution is 1.6. The ^{13}C -NMR, ^1H -NMR and TG analysis results proved the syndiotactic structure. The polymers exhibit glass transition temperature of $T_g = 114.95^\circ\text{C}$. The rate of polymerization (R_p) was found to be dependent on the monomer, catalysts concentrations. Preliminary study on the kinetics of the polymerization indicates that: the apparent activation energy E_a is 20.76 kJ/mol, the rate equations are: $R_p = 1.687 \times [\text{St}]^{0.241} [\text{Ni}(\text{COD})_2]^{0.542}$ (when $[\text{St}] \leq 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $R_p = 0.03683 \times [\text{St}]^{-0.187} [\text{Ni}(\text{COD})_2]^{0.542}$ (when $[\text{St}] > 1.79 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Keywords Syndiotactic polystyrene, Catalysts, Kinetics