

H₂O/TiCl₄/Py 体系引发苯乙烯正离子聚合*

冉 奋 吴一弦** 邱迎昕 黄 丽 武冠英

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

摘 要 研究了在少量吡啶(Py)存在下由水(H₂O)/四氯化钛(TiCl₄)体系引发苯乙烯于二氯甲烷/正己烷中进行碳正离子聚合,分别考察[Py]、[H₂O]和[TiCl₄]对聚合速率、产物分子量与分子量分布的影响.实验结果表明,少量亲核试剂吡啶(Py)对聚合反应起着重要作用,可有效地降低聚合速率和使分子量分布变窄;随着[H₂O]和[Py]降低或[TiCl₄]增加,聚合产物的分子量增加,而分子量分布指数(M_w/M_n)基本维持在1.8左右;随着[Py]增加,聚合速率降低;随着[H₂O]和[TiCl₄]增加,聚合速率提高.聚合速率对单体浓度呈一级动力学关系,对Py、H₂O和TiCl₄的反应级数分别为-0.72、0.72和1.86.聚合速率对TiCl₄浓度呈接近二级动力学关系,这可能与体系中TiCl₄主要以二聚体形式存在有关.聚合转化率和产物分子量均随着反应时间延长而逐渐增大,PS的数均分子量与转化率呈线性增加关系.

关键词 正离子聚合,动力学,苯乙烯,聚苯乙烯

1986年,Kennedy等^[1-3]首次采用有机叔酯/三氯化硼(BCl₃)体系实现异丁烯(IB)活性正(阳)离子聚合.1988年,他们^[4]首先实现了由BCl₃共引发的苯乙烯活性正离子聚合,但所得到聚合产物的分子量分布宽($M_w/M_n = 5 \sim 6$).随后,苯乙烯活性正离子聚合中共引发剂由BCl₃扩展到SnCl₄^[5-14]、TiCl₄^[15-18]和TiCl₃(OiPr)^[19].对于SnCl₄共引发的St活性正离子聚合,采用的引发剂为CH₃SO₃H、1-苯基氯乙烷或SOCl₂,在无添加2,6-二叔丁基吡啶(DtBP)或*n*-Bu₄NX时,或在DtBP、*n*-Bu₄NX的存在下,均可实现活性正离子聚合,并得到窄分子量分布($M_w/M_n \leq 1.2$)聚合产物.对于TiCl₄共引发的St活性正离子聚合,所用引发剂为2,4,4-三甲基-2-氯戊烷(TMPCl)或1-苯基氯乙烷,并需要加入DtBP、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)、六甲基磷酰胺(HMPA)或*n*-Bu₄NX,才能实现活性聚合,分子量分布较窄($M_w/M_n = 1.6 \sim 1.8$).对于TiCl₃(OiPr)共引发St活性正离子聚合,在盐*n*-Bu₄NX存在下,采用的引发剂为1-苯基氯乙烷.

对于苯乙烯正离子聚合的动力学研究,也有相关文献报道.在DtBP或*n*-Bu₄NCl存在下,TMPCl/TiCl₄体系引发苯乙烯在-80℃下进行活

性正离子聚合,聚合速率与单体浓度呈一级动力学关系^[15,16],与TiCl₄浓度呈二级动力学关系^[15],聚合速率随[*n*-Bu₄NCl]增加呈下降趋势^[16].在丁醚(Bu₂O)存在下,1-苯基氯乙烷/TiCl₄体系引发苯乙烯在-15℃下进行准活性正离子聚合,聚合反应对TiCl₄的反应级数接近于1.在*n*-Bu₄NCl存在下,1-苯基氯乙烷/SnCl₄体系引发苯乙烯活性正离子聚合,聚合速率对单体浓度、引发剂浓度及SnCl₄浓度均呈现一级动力学关系^[11,12].因此,苯乙烯正离子聚合的动力学研究结果与聚合体系密切相关.

在传统正离子聚合中,水可以作为引发剂来引发苯乙烯进行正离子聚合,但产生不可控引发. H₂O/SnCl₄体系引发苯乙烯在-15℃下于CH₃Cl中进行正离子聚合,得到聚合物的GPC谱图中分子量分布呈双峰曲线($M_w/M_n = 2.3 \sim 4.3$),聚合速率很慢,聚合反应10 h,转化率仅达到59%^[10].在*n*-Bu₄NCl存在下,H₂O/SnCl₄体系引发苯乙烯正离子聚合,得到聚合产物的分子量随转化率增加而增大,但不呈线性关系,且分子量分布随转化率增加而变宽^[3].本研究组曾采用H₂O/TiCl₄/给电子体(ED)体系引发异丁烯控制正离子聚合,得到较窄分子量分布($M_w/M_n = 1.18 \sim 1.21$)^[20].本文将研究H₂O/TiCl₄/吡啶(Py)体系引发苯乙烯控制

* 2004-12-06 收稿,2005-01-06 修稿;国家自然科学基金(基金号 20474006)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: wuyx@mail.buct.edu.cn

正离子聚合反应及其动力学行为。

1 实验部分

1.1 试剂及其纯化

苯乙烯(St),聚合级,北京燕山石化公司橡胶厂,采用液态计量加料.四氯化钛,纯度为99.9%,北京益利精细化学品有限公司.二氯甲烷、正己烷(Hex)和Py,AR,北京益利精细化学品有限公司,分别在高纯氮气保护下加氢化钙回流数小时后,使用前蒸馏.乙醇,AR,北京益利精细化学品有限公司.氢氧化钠,AR,北京益利精细化学品有限公司.

1.2 聚合反应

苯乙烯正离子聚合反应的整个操作过程都是在氮气保护下进行,聚合反应所用的所有配料瓶、加料管、反应瓶等都是经过抽真空、高温烘烤和充氮处理,反复4次.低温下,按一定量配置St与 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ (40/60, V/V)的混合溶液($[\text{St}] = 1 \text{ mol/L}$),在混合溶液中加入一定量的吡啶,混合均匀后, -60°C 下恒温30 min后,分别加入一定量的 TiCl_4 溶液($[\text{TiCl}_4] = 2 \text{ mol/L}$),聚合开始,反应一定时间后,加入5 mL含1 wt% NaOH的乙醇/水(1/1, V/V)混合溶液终止聚合,聚合产物经过脱除溶剂及未反应的苯乙烯后,经多次碱洗和水洗至中性, 40°C 下真空干燥至恒重,并称重计算转化率.

1.3 测试与产物表征

采用SF-6型微量水分测定仪测定反应体系中微量水的含量.采用美国Waters公司717-2410-996型GPC仪测定聚合物聚苯乙烯的平均分子量和分子量分布,以四氢呋喃作为流动相流速为1.0 mL/min,PS作为标准校正曲线, 25°C 下进行测定.

2 结果与讨论

2.1 $[\text{Py}]$ 对 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发苯乙烯正离子聚合的影响

由 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 引发苯乙烯于 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ (40/60, V/V)混合溶剂中($[\text{St}]_0 = 1 \text{ mol/L}$)在 -60°C 下进行碳正离子聚合,反应速率较快,过程难以控制,在反应约10 min就达到约80%的转化率.但若在聚合前向该体系中加入少量亲核试剂Py($[\text{Py}] = 0.0031 \text{ mol/L}$),则反应速率明显降低,

聚合转化率随反应时间延长而缓慢增加,在10 min时转化率仅为30%左右,在25 min时才达到60%. $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发苯乙烯正离子聚合,产物PS的分子量分布宽($M_w/M_n = 4.63$);而在少量Py存在下, $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发St聚合所得到PS的分子量分布明显变窄($M_w/M_n = 1.77$).因此,在 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4/\text{Py}$ 体系引发苯乙烯聚合反应中,少量Py作为亲核试剂降低碳正离子活性中心的离子性,从而有利于稳定活性中心,对聚合速率和产物的分子量与分子量分布起到明显的调节作用.

为了系统研究Py用量对苯乙烯聚合的影响规律,在确定聚合反应其他条件不变的前提下,考察Py用量对 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发苯乙烯聚合转化率、聚合物分子量和分子量分布的影响,实验结果见图1和图2所示.由图1可见,随着Py用量增加,转化率明显下降.在体系中 $[\text{TiCl}_4] = 0.06 \text{ mol/L}$ 的情况下,当 $[\text{Py}] = 0.057 \text{ mol/L}$ 时,两者相近,几乎全部络合,致使转化率下降至10%左右,继续增加Py用量,聚合反应无法进行.从图2可以看出,随着Py用量增加,得到产物PS的分子量明显降低;但分子量分布基本变化不大,分布指数 M_w/M_n 基本维持在1.8左右.

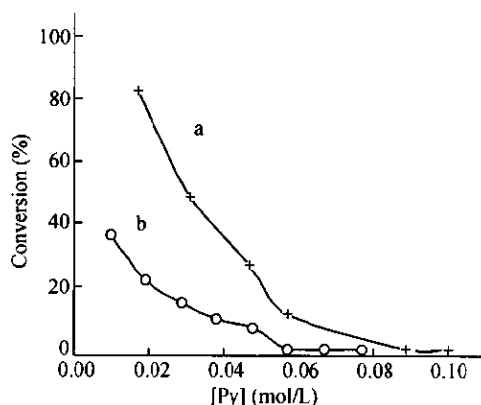


Fig. 1 The effect of Py concentration on conversion of cationic polymerization of styrene

$[\text{St}]_0 = 1.0 \text{ mol/L}$, $t_p = 20 \text{ min}$, $T_p = -60^\circ\text{C}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ (40/60, V/V)

a) $[\text{H}_2\text{O}] = 1.67 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{TiCl}_4] = 0.060 \text{ mol/L}$;

b) $[\text{H}_2\text{O}] = 0.96 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{TiCl}_4] = 0.038 \text{ mol/L}$

为了进一步研究Py对聚合反应的影响,分别在不同Py用量下探讨苯乙烯聚合转化率与时间关系曲线,由实验结果可见,随着Py用量增加,聚合反应变得缓和,转化率随时间缓慢增加,聚合速率下降.

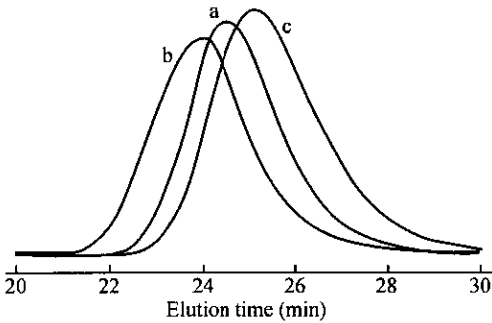


Fig. 2 GPC traces of polystyrene obtained at different concentrations of Py
a) $[\text{Py}] = 0.031 \text{ mol/L}$; $\text{Conv} = 48.7\%$; $M_n = 2.24 \times 10^4$; $M_w/M_n = 1.73$; b) $[\text{Py}] = 0.017 \text{ mol/L}$; $\text{Conv} = 82.2\%$; $M_n = 3.55 \times 10^4$; $M_w/M_n = 1.80$; c) $[\text{Py}] = 0.047 \text{ mol/L}$; $\text{Conv} = 27.2\%$; $M_n = 1.44 \times 10^4$; $M_w/M_n = 1.85$

对于苯乙烯正离子聚合, 可以通过考察体系中引发剂浓度、共引发剂浓度及 Py 浓度分别变化时转化率对反应时间的函数关系来进行动力学研究, 其正离子聚合动力学方程可表示为:

$$R_p = -dM/dt = k_p[R^+][M] \\ = k[I]^{\alpha}[L]^{\beta}[\text{Py}]^{\gamma}[M] = k_p^A[M]$$

其中, R_p 为聚合速率; $[R^+]$ 为链增长浓度; k_p^A 为表观链增长速率常数; $[M]$ 为单体浓度; $[I]$ 为体系中水的浓度; $[L]$ 为体系中 TiCl_4 的浓度; $[\text{Py}]$ 为体系中 Py 浓度。

从 $\ln[M]_0/[M]$ 与聚合时间 (t_p) 的关系图 (见图 3) 可以得出, 在不同 Py 用量下, $\ln[M]_0/[M]$ 与 t_p 呈线性关系并通过原点, 说明聚合速率对单体浓度呈现一级动力学关系。由线性关系的斜率求出不同 Py 用量下苯乙烯聚合反应的表现增长速率常数 k_p^A 值, $[\text{Py}]$ 增加, k_p^A 值下降。基于这些对

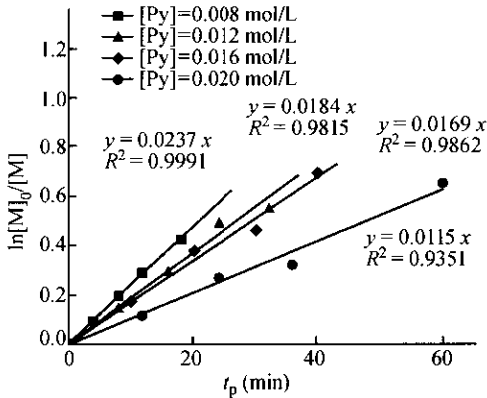


Fig. 3 First-order plots for styrene polymerization at different concentrations of Py

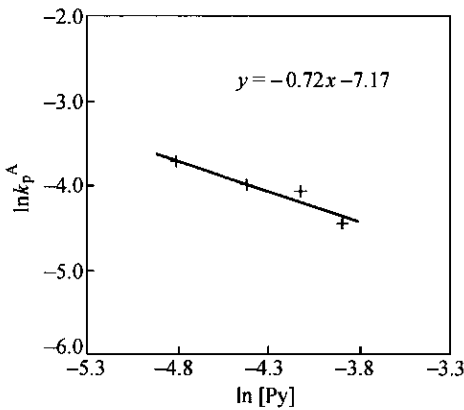


Fig. 4 Reaction order of $[\text{Py}]$ for styrene polymerization

应值, 以 $\ln k_p^A$ 与 $\ln [\text{Py}]_0$ 作图, 得到线性关系, 见图 4 所示, 其直线斜率, 即为聚合速率对 Py 浓度的动力学级数 γ 为 -0.72 。这进一步说明体系中 Py 浓度增加, 则反应速率降低。

2.2 $[\text{H}_2\text{O}]_0$ 对 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发苯乙烯正离子聚合的影响

在 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4/\text{Py}$ 引发体系引发苯乙烯反应的正离子聚合中, 水是引发剂。在确定其他条件不变的情况下, 仅改变反应体系中微量水浓度 ($[\text{H}_2\text{O}]$), 考察其对苯乙烯聚合的影响, 实验结果见图 5 所示。

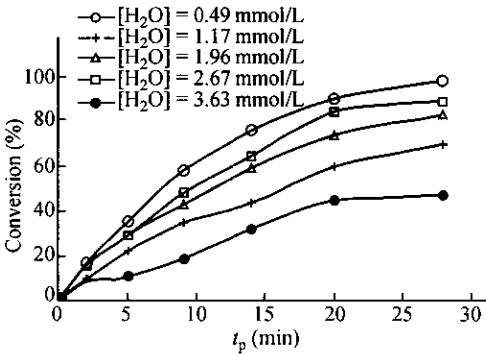


Fig. 5 Time-conversion plots of styrene polymerization at different concentration of H_2O
 $[\text{TiCl}_4]_0 = 0.06 \text{ mol/L}$, $[\text{Py}]_0 = 3.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
Others are shown in Fig. 1

从图 5 可以看出, 在 $[\text{H}_2\text{O}] = 0.49 \sim 3.63 \text{ mmol/L}$ 范围内, 转化率均随时间延长逐渐增加, 而且随着 $[\text{H}_2\text{O}]$ 增加, 转化率规律性地提高。

不同 $[\text{H}_2\text{O}]$ 下的 $\ln[M]_0/[M]$ 与聚合时间的关系如图 6 所示。 $\ln[M]_0/[M]$ 与聚合时间的关系均是通过原点的直线, 说明在不同 $[\text{H}_2\text{O}]$ 下聚合速率对单体浓度呈现一级动力学关系, 并根据直线

斜率可求出不同 $[\text{H}_2\text{O}]$ 时的 k_p^A 值. 当水浓度分布为 0.49、1.17、1.96、2.67 和 3.63 mmol/L 时, k_p^A 值分别为 0.0253 min^{-1} 、 0.0438 min^{-1} 、 0.0649 min^{-1} 、 0.0776 min^{-1} 和 0.0999 min^{-1} , 即 k_p^A 随 $[\text{H}_2\text{O}]$ 增加而增大, 说明 $[\text{H}_2\text{O}]$ 增加, 引发活性中心的数目增多, 聚合速率提高. 由 $\ln k_p^A$ 与 $\ln [\text{H}_2\text{O}]$ 呈线性关系测出聚合速率对 $[\text{H}_2\text{O}]$ 的动力学级数 $\alpha = 0.72$.

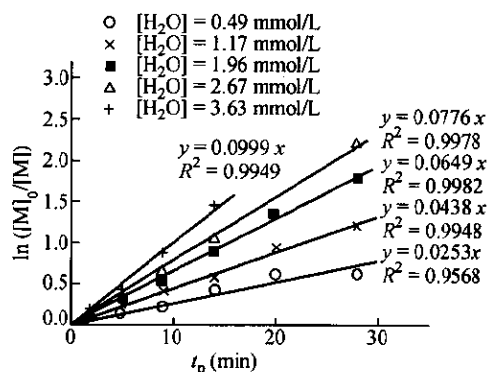


Fig. 6 First-order plots for styrene polymerization at different concentration of H_2O

为了研究 $[\text{H}_2\text{O}]$ 对聚合产物分子量及其分布的影响规律, 在聚合反应转化率相近的情况下, 不同 $[\text{H}_2\text{O}]$ 下得到 PS 产物的 GPC 谱图见图 7 所示. 由图 7 可见, 在相近转化率 (约 60%) 的情况下, 随着聚合体系中 $[\text{H}_2\text{O}]$ 增加, 聚合产物 PS 的 GPC 谱图曲线均呈单峰分布并逐渐向右移动, 分子量降低, 分子量分布指数基本变化不大 ($M_w/M_n = 1.82 \sim 2.07$).

因此, 由 $[\text{H}_2\text{O}]$ 对转化率、 k_p^A 及对 PS 分子量

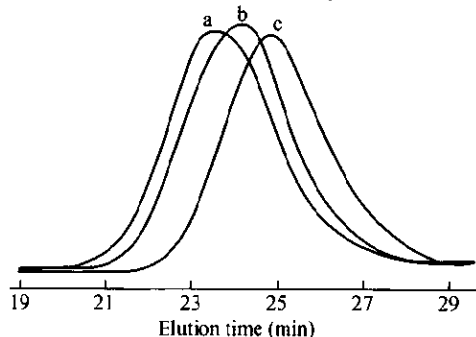


Fig. 7 GPC traces of polystyrene obtained at different concentration of H_2O

a) $[\text{H}_2\text{O}] = 1.17 \text{ mmol/L}$; Conv = 60%; $M_n = 4.89 \times 10^4$; $M_w/M_n = 2.07$; b) $[\text{H}_2\text{O}] = 1.96 \text{ mmol/L}$; Conv = 60%; $M_n = 4.07 \times 10^4$; $M_w/M_n = 1.93$; c) $[\text{H}_2\text{O}] = 3.63 \text{ mmol/L}$; Conv = 58%; $M_n = 2.34 \times 10^4$; $M_w/M_n = 1.82$

与分子量分布的影响规律可见, 在实验范围内, H_2O 主要发挥主引发剂作用.

2.3 $[\text{TiCl}_4]$ 对 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发苯乙烯正离子聚合的影响

在其它条件确定的前提下, 仅改变体系中 TiCl_4 浓度, 考察其对聚合反应的影响. 不同 $[\text{TiCl}_4]$ 下苯乙烯转化率与聚合时间关系表明, 随着 $[\text{TiCl}_4]$ 增加, 聚合转化率明显增加. 不同 $[\text{TiCl}_4]$ 时的 $\ln([M]_0/[M])$ 与聚合时间线性关系 (图 8) 表明, 聚合速率对单体浓度呈一级动力学关系. 由各自直线的斜率可以得到不同 $[\text{TiCl}_4]$ 条件下的增长速率常数 k_p^A . 显然, 随着体系中 $[\text{TiCl}_4]$ 增加, 聚合速率明显加快, k_p^A 值增加.

由 $\ln k_p$ 与 $\ln [\text{TiCl}_4]$ 的线性关系的斜率可以求出 TiCl_4 的反应级数 $\beta = 1.86$, 这可能是由于在聚合体系中 TiCl_4 以二聚体形式存在有关.

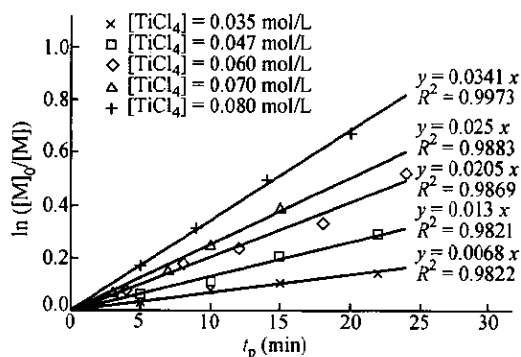


Fig. 8 First-order plots for styrene polymerization at different concentration of TiCl_4

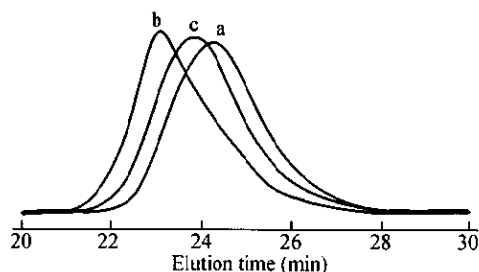


Fig. 9 GPC traces of polystyrene obtained at different concentration of TiCl_4

a) $[\text{TiCl}_4] = 0.035 \text{ mol/L}$; Conv = 13.4%; $M_n = 3.09 \times 10^4$; $M_w/M_n = 1.60$; b) $[\text{TiCl}_4] = 0.070 \text{ mol/L}$; Conv = 50.3%; $M_n = 5.19 \times 10^4$; $M_w/M_n = 1.81$; c) $[\text{TiCl}_4] = 0.047 \text{ mol/L}$; Conv = 25.2%; $M_n = 3.43 \times 10^4$; $M_w/M_n = 1.85$

$[\text{TiCl}_4]$ 对聚合物分子量及其分布的影响见图 9 所示. 由图 9 可见, 在相同聚合反应时间 ($t_p = 22 \text{ min}$) 时, 随着 $[\text{TiCl}_4]_0$ 增加, 聚合转化率增加, 聚合产物 PS 的 GPC 谱图曲线均呈单峰分布并向左移动, 分子量提高, 分子量分布指数基本变化不大 ($M_w/M_n = 1.60 \sim 1.85$).

2.4 聚合特征

根据上述 H_2O 、 TiCl_4 和 Py 浓度对苯乙烯聚合反应的影响规律, 我们进一步选择在比较合适的实验条件下 ($[\text{H}_2\text{O}] = 0.31 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{TiCl}_4] = 0.047 \text{ mol/L}$, $[\text{Py}]_0 = 3.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 探讨 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4/\text{Py}$ 体系引发苯乙烯聚合的反应特征. 由图 10 可以看出, 苯乙烯聚合转化率随反应时间延长逐渐增加.

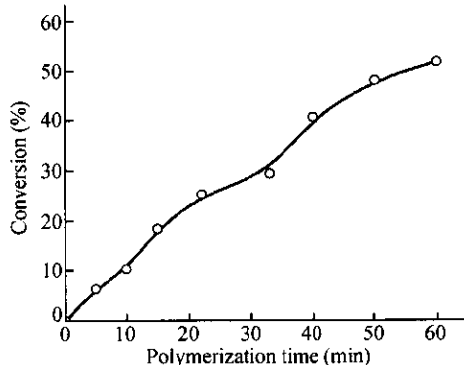


Fig. 10 Time-conversion plots of styrene polymerization

图 11 显示不同聚合转化率下所得聚合物的分子量与分子量分布的关系. 由图中所示的结果可以得知, 分子量随转化率基本呈线性增加, 但不通过原点, 说明该聚合反应还不具有活性聚合特征, 但可以通过转化率来调节分子量. 分子量分布指数随

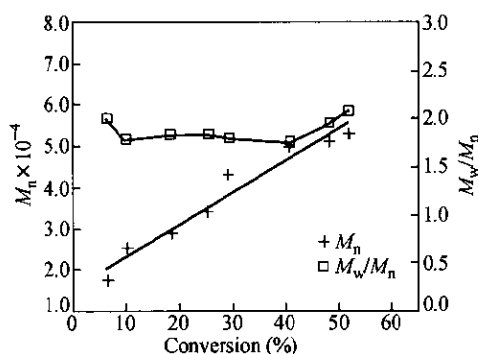


Fig. 11 Molecular weight and its distribution as function of styrene conversion

转化率变化不大, 在 1.77 ~ 2.07 之间波动.

综上所述, 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 体系引发苯乙烯的碳正离子聚合中, 加入少量亲核试剂 Py , 可使聚合反应速率明显降低, 转化率随反应时间的延长而缓慢增加, 聚合速率对单体浓度呈现一级动力学关系, 并且得到产物 PS 的分子量分布得到明显改善, 因此 Py 对聚合反应起着重要作用. 随着 Py 用量增加, 转化率逐渐下降, 聚合速率对 $[\text{Py}]$ 呈 -0.72 级的动力学关系; 聚合物的分子量降低, 但分子量分布基本变化不大, M_w/M_n 基本维持在 1.8 左右. 水是聚合体系中的引发剂. 随着体系中水浓度增加, 聚合速率提高, 其反应级数为 0.72; 聚合产物 PS 分子量降低, 分子量分布变化不大. TiCl_4 是聚合体系中的共引发剂. 随着 TiCl_4 浓度增加, 聚合速率明显提高, 其反应级数为 1.86; 聚合产物 PS 分子量提高, 分子量分布变化不大. 随着聚合时间延长, 转化率和分子量同时增加, 两者之间呈线性关系但不通过原点, 说明该聚合反应还不具有活性聚合特征.

REFERENCES

- Kennedy J P, Faust R. Eur Patent, C08f, 0206756. 1986-06-18
- Kennedy J P, Faust R. Polym Bull, 1986, 15: 317 ~ 321
- Faust R, Kennedy J P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1986, 25: 1847 ~ 1869
- Faust R, Kennedy J P. Polym Bull, 1988, 19: 21 ~ 28
- Kaszas G, Puskas J E, Kennedy J P, Hage W G. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1991, 29: 421 ~ 426
- Ishihama Y, Sawamoto M, Higashimura T. Polym Bull, 1990, 24: 201 ~ 206
- Ishihama Y, Sawamoto M, Higashimura T. Polym Bull, 1990, 23: 361 ~ 366
- Higashimura T, Ishihama Y, Sawamoto M. Macromolecules, 1993, 26: 744 ~ 751
- Kwon O S, Kim Y B, Kwon S K, Choi B S, Choi S K. Makromol Chem, 1993, 194: 251 ~ 257
- Kwon O S, Gho C G, Choi B S, Choi S K. Macromol Chem Phys, 1994, 195: 2187 ~ 2194
- Xiang J S, Lin C H, Matyjaszewski K. Polym Prepr, 1992, 33: 154 ~ 155
- Lin C H, Xiang J S, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1993, 26: 2785 ~ 2790

- 13 Yang M L, Li K, Stover H D H. *Macromol Rapid Commun*, 1994, 15: 425 ~ 432
- 14 Li Yu(黎昱), Liang Hui(梁晖), Lu Jiang(卢江), Deng Yunxiang(邓云祥). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, (10): 542 ~ 547
- 15 Fodor Z, Gyor M, Wang H C, Faust R. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 1993, A30: 349 ~ 363
- 16 Nagy A, Majoros I, Kennedy J P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 3341 ~ 3347
- 17 Storey R F, Jeskey S J. *Polym Prepr*, 2000, 41: 1895 ~ 1896
- 18 Kostjuk S V. *Polym Bull*, 2004, 51: 277 ~ 283
- 19 Hasebe T, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1996, 29: 6100 ~ 6103
- 20 Wu Y X, Tan Y X, Wu G Y. *Macromolecules*, 2002, 35: 3801 ~ 3805

CARBOCATIONIC POLYMERIZATION OF STYRENE BY $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4/\text{Py}$ INITIATING SYSTEM

RAN Fen, WU Yixian, QIU Yingxin, HUANG Li, WU Guanying

(Beijing University of Chemical Technology, State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing 100029)

Abstract The carbocationic polymerization of styrene (St) initiated by using $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ was conducted at -60°C in dichloromethane (CH_2Cl_2)/hexane (*n*-Hex) (40/60, V/V) in the presence of pyridine (Py). The effect of Py, H_2O and TiCl_4 concentrations on the polymerization rate, molecular weight and molecular weight distribution (MWD or M_w/M_n) of polystyrene (PS) were investigated in detail. The results show that a desirable polymerization process with a relatively slow polymerization rate and PS products with relatively narrow molecular weight distribution (MWD, $M_w/M_n \approx 1.8$) were obtained in the presence of a small amount of Py. The polymerization rate and molecular weight of PS obviously decreased while MWD maintained almost unchanged ($M_w/M_n \approx 1.8$) with the increase of Py concentration. The kinetic order with respect to Py concentration was calculated to be -0.72 on the basis of first-order dependence of polymerization rate on monomer concentration. The polymerization rate increased, but the molecular weight of PS products decreased with increasing H_2O concentration in the polymerization system. The kinetic order with respect to H_2O concentration was calculated to be 0.72 on the basis of first-order dependence of polymerization rate on monomer concentration. Both the polymerization rate and the molecular weight of PS products increased greatly with the increase of TiCl_4 concentration and a near second-order ($\beta = 1.86$) dependence on TiCl_4 concentration was observed, which may be attributed to the dimer formation of TiCl_4 . The experimental results also showed that the monomer conversion as well as the molecular weight of polymer products increased, but MWD almost kept unchanged with the polymerization time. The number-average molecular weight of polymers increased linearly with monomer conversion.

Key words Carbocationic polymerization, Kinetics, Styrene, Polystyrene