

## 枯基醇/三氟化硼在含水介质中引发苯乙烯 可控正离子聚合的研究\*

伍一波<sup>1,2</sup> 毛 静<sup>3</sup> 郭文莉<sup>1,2\*\*</sup> 龚良发<sup>1</sup>  
李树新<sup>1,2</sup> 任 苹<sup>4</sup> 肖 菲<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>北京石油化工学院材料科学与工程系 <sup>2</sup>特种弹性复合材料北京市重点实验室 北京 102617)

(<sup>3</sup>中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 北京 100195) (<sup>4</sup>北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

**摘 要** 研究了含水介质中,以枯基醇(CumOH)/三氟化硼(BF<sub>3</sub>)为引发体系的苯乙烯正离子聚合的特征,探讨了 CumOH 用量、体系中的水含量对苯乙烯正离子聚合转化率、聚合速率以及产物分子量及其分布的影响;并从分子模拟、分子量末端结构等角度探讨含水介质中苯乙烯正离子聚合的反应机理.结果表明,[H<sub>2</sub>O] ≤ 0.11 mol/L 条件下,苯乙烯正离子聚合具有可控聚合的特征;水对聚合速率、单体转化率以及分子量影响较小;[H<sub>2</sub>O] > 0.11 mol/L,正离子聚合不能顺利进行.根据计算结果,CumOH/BF<sub>3</sub>引发体系相对于 CumOH/H<sub>2</sub>O 引发体系在参与引发所需要的活化能垒更小,说明 CumOH/BF<sub>3</sub>更容易引发苯乙烯正离子聚合,这与实验结果一致.CumOH/BF<sub>3</sub>引发体系是通过活化 C—O 键来引发苯乙烯正离子聚合,水作为可逆终止剂有利于进行可控聚合,并得到了末端含有羟基的聚合物.

**关键词** 可控正离子聚合, 苯乙烯, 耐水性引发体系, 分子模拟

自从 20 世纪 80 年代 Higashimura<sup>[1]</sup> 和 Kennedy<sup>[2]</sup> 发现可控/活性正离子聚合以来,利用这种聚合方法可以合成出不同微观结构和宏观性能的聚合物,如嵌段共聚物、星形聚合物、超支化聚合物等.随着“绿色化学”的兴起,近年来围绕正离子聚合领域开展绿色化反应越来越受到人们的重视.水作为绿色溶剂取代传统挥发性有机溶剂有着独特的优势,如价廉易得、无毒无害、不燃不爆等<sup>[3]</sup>.然而,传统的正离子聚合只能在无水的条件下进行,这主要是因为微量的水和 Lewis 酸作用产生 H<sup>+</sup>,亦能作为活性中心引发单体聚合,从而导致反应体系的复杂化;而且传统 Lewis 酸共引发剂对水有高敏感性,即使少量水存在也能使其失效<sup>[4]</sup>.因此,近年来耐水性引发体系在正离子聚合中的研究备受关注.可以说,在水相(含水)介质中进行正离子聚合是一项难以想象的重大突破,改变了多年来正离子聚合必须在干燥和无氧条件下进行的观念.

目前,应用于正离子聚合的耐水性引发体系有十二烷基苯磺酸<sup>[5]</sup>、氟化镧系化合物<sup>[6,7]</sup>、Lewis 酸-表面活性剂<sup>[8,9]</sup> 以及三氟化硼乙醚溶液(BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>)<sup>[10-13]</sup> 等 4 类,其中 BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> 引发体系具有高引发活性以及物美价廉等优势而备受广泛关注.Radchenko<sup>[12]</sup> 等研究了 BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>/R<sub>2</sub>OH 引发体系中苯乙烯在含水溶剂中正离子聚合的规律.研究发现,当 [H<sub>2</sub>O]/[BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>] ≤ 1.6 时,聚合物分子量可达到 15000,分子量分布较窄( $M_w/M_n = 1.5 \sim 2.0$ ).随后这类引发体系陆续扩展到苯乙烯衍生物,如对甲基苯乙烯<sup>[14]</sup>、对甲氧基苯乙烯<sup>[10]</sup>、对氯基苯乙烯<sup>[14]</sup> 以及对乙烯基苄氯苯乙烯<sup>[11]</sup> 等可控正离子聚合中.值得注意的是,Sawamoto 等<sup>[15]</sup> 在含水的乙腈(CH<sub>3</sub>CN)介质中采用 1-(4-甲氧基苯基)乙醇/BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> 引发体系引发 *p*-羟基苯乙烯时发现,不需要对单体的羟基进行保护可直接实现 *p*-羟基苯乙烯的活性正离子聚合;当 [H<sub>2</sub>O]/[BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>] 达到最佳比值 100 时,

\* 2012-09-25 收稿,2012-11-27 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 项目,项目号 2012CB626811)和北京市教委科技计划面上项目(项目号 KM201210017007)资助.

\*\* 通讯联系人,E-mail:gwenli@bipt.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12308

单体转化率与分子量呈线性关系;聚合后期补加单体,分子量也相应增加,具有活性与可控聚合特征.在传统正离子聚合中水既是引发剂,又是终止剂,水是如何影响水相(含水介质)正离子聚合过程还不清楚.因此,研究水相(含水介质)正离子聚合机理也非常重要.目前国内外关于水相介质中正离子聚合机理报道甚少,本文考察了较高水含量介质中枯基醇/三氟化硼耐水性引发体系中苯乙烯可控正离子聚合动力学;从分子模拟、分子量末端结构等角度探讨含水介质中苯乙烯正离子聚合的反应机理.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

苯乙烯(北京燕山石化公司,聚合级), $\text{CaCl}_2$ 干燥后,使用前减压蒸馏;二氯甲烷(北京化学试剂公司,分析纯),用分子筛浸泡2~3周后,在 $\text{N}_2$ 保护下,用 $\text{CaH}_2$ 回流24 h,蒸馏纯化;三氟化硼乙

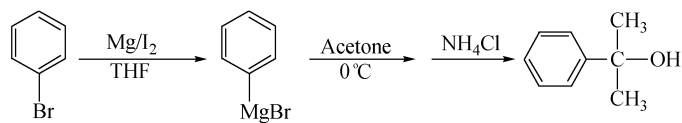


Fig. 1 The synthetic route of CumOH

### 1.3 苯乙烯的正离子聚合

在低温氮气手套箱中,在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下依次向聚合瓶内加入溶剂二氯甲烷、苯乙烯、引发剂枯基醇,混合均匀;通过含有饱和水的二氯甲烷溶液调节溶剂中的水含量,最后将 $\text{BF}_3$ 乙醚溶液加入聚合瓶中引发反应,在设定时间后加入甲醇终止反应.产物脱除溶剂后,在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥至恒重,并称重计算转化率.

### 1.4 聚合物表征

聚合物的分子量及分子量分布采用Wyatt公司示差折光指数仪/多角激光光散射仪/紫外检测器三台联用设备测定.流动相为THF,流速为 $1.0\text{ mL/min}$ ,测试温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ .聚合物的 $dn/dc$ 值通过示差折光指数仪在不同浓度下测定,Wyatt公司ASTRA为数据处理软件.采用Bruker AR400型核磁共振波谱仪对产物进行了 $^1\text{H-NMR}$ 分析,四甲基硅为内标, $\text{CDCl}_3$ 为溶剂.正离子聚合溶剂中的水含量采用微量水分分析仪测定.

### 1.5 计算方法

使用Chem3D软件,模拟枯基醇、水为主引发剂、三氟化硼为共引发剂形成可以引发苯乙烯正

醚溶液(Alfa Aesar公司; $0.4\text{ mol/L}$ );四氢呋喃(北京化学试剂公司,分析纯),用钠片回流48 h以上除水,将其蒸馏使用;甲醇、溴苯、丙酮、氯化铵(北京化学试剂公司,分析纯).

### 1.2 枯基醇的制备

枯基醇的制备方法如图1所示<sup>[16]</sup>.在装有磁力搅拌、恒压滴液漏斗、回流冷凝管的三口烧瓶中,在保持无氧无水条件下加入经过抛光处理的镁屑和通过无水处理的四氢呋喃,然后缓慢滴加四氢呋喃与溴苯的混合溶液;滴加完毕,继续搅拌直到镁反应完全;于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 再滴加丙酮反应2 h,最后在冰水浴下滴加饱和氯化铵溶液反应4 h,用乙醚萃取并用大量去离子水冲洗至上层液为中性,所得上层液减压除去乙醚得到目标产物,产率68%. $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ ):1.50(s,6H, $\text{CH}_3$ —),2.02(s,1H,—OH),7.12~7.3(m,5H,— $\text{C}_6\text{H}_4$ —).

离子聚合的络合物结构,初步优化其分子结构;再采用密度泛函理论(DFT)的B3LYP/6-311++ $G^*$ 计算方法,启动Gaussian 03程序包运行,并对各络合物产物及其过渡态进行频率分析和势能面分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 枯基醇对苯乙烯正离子聚合的影响

枯基醇与水在共引发剂 $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ 作用下都能作为引发苯乙烯正离子聚合的主引发剂.为了考察这两种主引发剂对苯乙烯正离子聚合的影响,本实验首先在确定溶剂中的水含量( $[\text{H}_2\text{O}] = 0.08\text{ mol/L}$ )不变的前提下,研究枯基醇浓度对苯乙烯单体转化率、聚合速率以及分子量的影响.图2为苯乙烯单体转化率与聚合时间的关系,从图中发现苯乙烯转化率随着聚合时间的延长而增加;在相同聚合时间下,随着枯基醇浓度的提高,苯乙烯转化率也相应地提高.从 $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ 与聚合时间关系图(图3)得出,聚合速率随着枯基醇浓度的提高而增加;而且 $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ 与聚合时间呈现很好的线性关系,说明聚合速率对

单体浓度呈一级动力学关系. 在不同枯基醇浓度下, 聚苯乙烯的分子量与转化率都呈现很好的线性关系(图 4), 这表明该聚合过程具有可控聚合的特征. 而且在相同单体转化下, 聚苯乙烯的分子量随着枯基醇浓度的增加而降低. 因此, 从反应动力学可以推断枯基醇参与了苯乙烯正离子聚合过程.

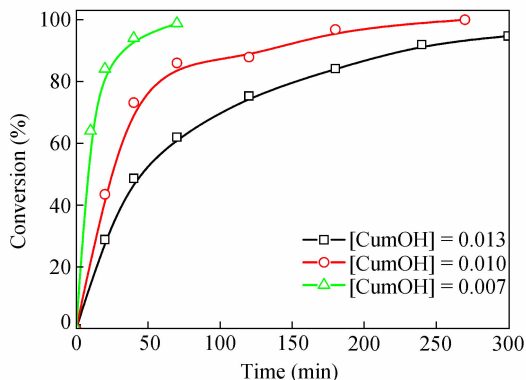


Fig. 2 Time-conversion plots of St polymerization at different concentrations of CumOH

Condition:  $[\text{BF}_3\text{OEt}_2] = 0.05 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{St}] = 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.08 \text{ mol/L}$ ,  $T = 0^\circ\text{C}$

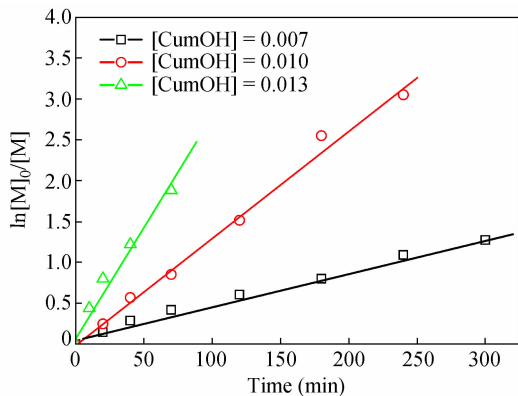


Fig. 3 First-order plots for St cationic polymerization at different concentrations of CumOH

## 2.2 溶剂中水含量对苯乙烯正离子聚合的影响

在确定聚合反应体系中枯基醇浓度 ( $[\text{CumOH}] = 0.01 \text{ mol/L}$ ) 不变的前提下, 考察了溶剂中的水含量对苯乙烯单体转化率、聚合速率以及分子量的影响. 此时, 溶剂中水的绝对值已经超过了共引发剂的摩尔浓度. 如果水在正离子聚合过程中参与引发反应, 分子量应该随着水含量的增加而下降, 而聚合速率随着水含量的增加而增加. 但是由图 5 所知, 溶剂中水含量的改变对单体转化率影响并不显著; 随着水含量的增加, 聚

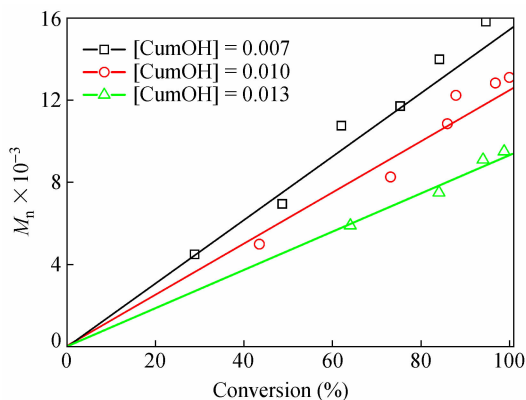


Fig. 4 Dependence of  $M_n$  on St conversion in controlled cationic polymerization at different concentrations of CumOH. The straight lines correspond to theoretically calculated  $M_n$  values.

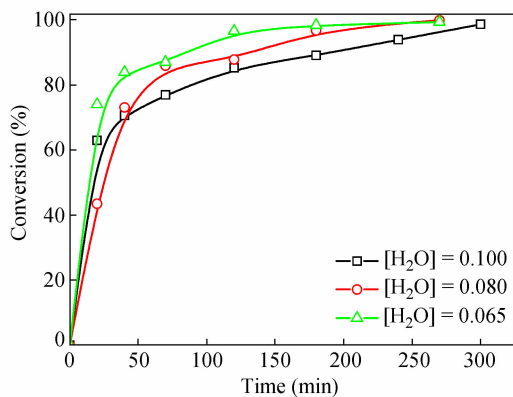


Fig. 5 Time-conversion plots of St polymerization at different concentrations of  $\text{H}_2\text{O}$

Condition:  $[\text{BF}_3\text{OEt}_2] = 0.05 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{St}] = 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{CumOH}] = 0.01 \text{ mol/L}$ ,  $T = 0^\circ\text{C}$

合速率反而略有所下降(图 6). 由图 7 可知, 水含量的变化对聚苯乙烯的分子量也没有显著的影响. 另外, 在不同水含量的条件下, 依据单体与枯基醇浓度比值推算出聚苯乙烯理论分子量, 聚苯乙烯的分子量与理论分子量也非常接近(如图 7).

图 8 为  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.100 \text{ mol/L}$  时不同转化率下聚苯乙烯 SEC(RI) 谱图, 聚苯乙烯的分子量随着转化率的增加向高分子量区域转移, 且均呈明显的单峰分布, 分子量分布都小于 1.7, 没有出现文献报道<sup>[17]</sup>的由于两个活性中心引发所产生的双峰分布的现象. 因此, 从实验结果可以推测, 水应该没有实质性参与链引发反应. 如果继续加大体系中的水含量聚合则不能顺利进行. 其原因是在少量水 ( $[\text{H}_2\text{O}] \leq 0.11 \text{ mol/L}$ ) 存在时  $\text{BF}_3$  水解速率小于聚合速率, 甚至不水解. 而在大量水存

在下  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  会慢慢水解,不能形成引发正离子聚合的活性中心. 因此,  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  不能用于大量水及水相悬浮体系下的正离子聚合.

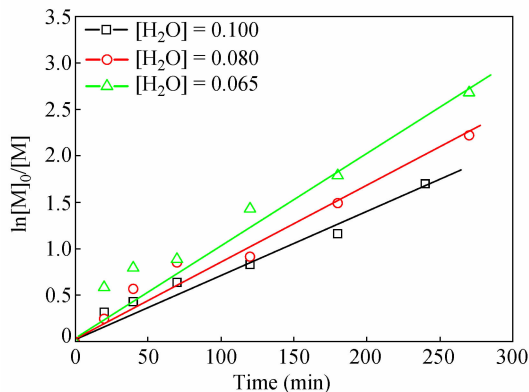


Fig. 6 First-order plots for St cationic polymerization at different concentrations of  $\text{H}_2\text{O}$

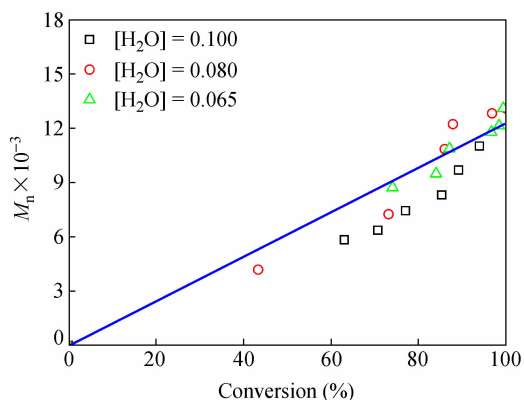


Fig. 7 Dependence of  $M_n$  on St conversion in controlled cationic polymerization at different concentrations of  $\text{H}_2\text{O}$ . The straight line corresponds to theoretically calculated  $M_n$  values.

### 2.3 水、枯基醇与三氟化硼反应历程的分子模拟

在引发过程中,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CumOH}$  在  $\text{BF}_3$  的作用下, 分别形成具有引发活性的活性中心. 为了进一步证实枯基醇/三氟化硼为主引发体系, 我们从分子模拟的角度研究了水、枯基醇与三氟化硼的反应历程. 采用密度泛函理论方法 (DFT) 分别研究水、枯基醇与三氟化硼的作用下形成活性中心过程中各物质的能量变化, 对其分子结构进行优化; 同时采用 LST/QST 方法计算形成活性中心过程中所出现的过渡态及能量的变化, 并寻找到  $\text{H}_2\text{O} + \text{BF}_3$  (TS)、 $\text{CumOH} + \text{BF}_3$  (TS) 两个过渡态, 过渡态有且只有一个虚数频率, 且频率绝对值大于 100. 如图 9 所示,  $\text{CumOH}$  与  $\text{BF}_3$  通过过渡态

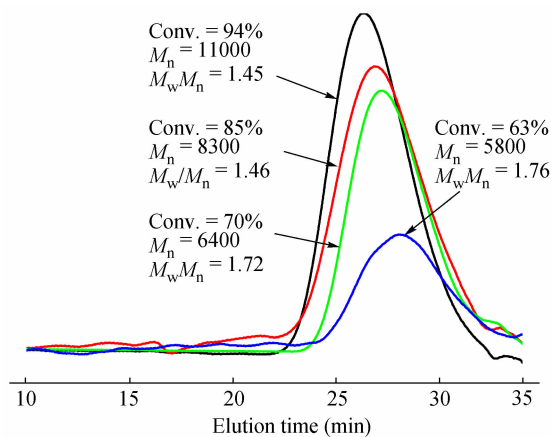


Fig. 8 SEC (RI) traces of polystyrene obtained at different conversion levels with  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.100 \text{ mol/L}$

$\text{CumOH} + \text{BF}_3$  (TS) 形成的产物明显具有由碳正离子与反离子组成的络合物特征, 产物  $\text{CumOH-BF}_3$  中  $\text{C-O}$  键 (0.167 nm) 远大于过渡态中的  $\text{C-O}$  键 (0.152 nm), 而且产物  $\text{CumOH-BF}_3$  中  $\text{C-O}$  键上碳原子带有明显正电荷 ( $e = +1.25$ ), 此时  $\text{C-O}$  键被活化. 而  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{BF}_3$  通过过渡态  $\text{H}_2\text{O} + \text{BF}_3$  (TS) 形成的产物并不是我们通常所期望的由  $\text{H}^+$  与  $\text{BF}_3\text{OH}^-$  反离子所形成的络合物, 而是由  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{BF}_3$  通过氢键相连的产物. 从产物  $\text{H}_2\text{O-BF}_3$  结构中发现,  $\text{H-O}$  键长与  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的  $\text{H-O}$  键长没有明显变化. 相反过渡态  $\text{H}_2\text{O} + \text{BF}_3$  (TS) 中  $\text{H-F}$  键长 (0.145 nm) 比普通  $\text{H-F}$  键长 (0.09 nm) 的有所增加, 而且 H 原子带有一定的正电荷 ( $e = +0.51$ ). 由此可知, 在  $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$  体系中具有引发活性的活性中心应该是过渡态  $\text{H}_2\text{O} + \text{BF}_3$  (TS), 而不是产物  $\text{H}_2\text{O-BF}_3$ .

从反应动力学分析, 若是水参与引发, 水和三氟化硼达到过渡态所需要的活化能为  $-1053088.01 - (-200714.87) - (-852453.84) = 80.71 \text{ kJ/mol}$ , 若是枯基醇参与引发, 达到过渡态所需要的活化能是  $-1969716.50 - (-1117231.95) - 852453.85 = 30.71 \text{ kJ/mol}$ . 由此推断,  $\text{CumOH}$  参与引发所需要的活化能更小, 更容易进行. 这结果同样也可用“软硬酸碱理论”来解释.  $\text{OH}^-$  是强的 Lewis 碱,  $\text{BF}_3$  和  $\text{H}^+$  都是强的 Lewis 酸, 但  $\text{H}^+$  酸性比  $\text{BF}_3$  强, 它更易与  $\text{OH}^-$  结合. 或者说, 碳正离子是软 Lewis 酸, 它与强 Lewis 碱  $\text{OH}^-$  结合的稳定性显然不如强的 Lewis 酸  $\text{H}^+$  的, 因此, Lewis 酸  $\text{BF}_3$  更易活化  $\text{CumOH}$  上稳定性较弱的  $\text{C-O}$  键. 所以, 无论从

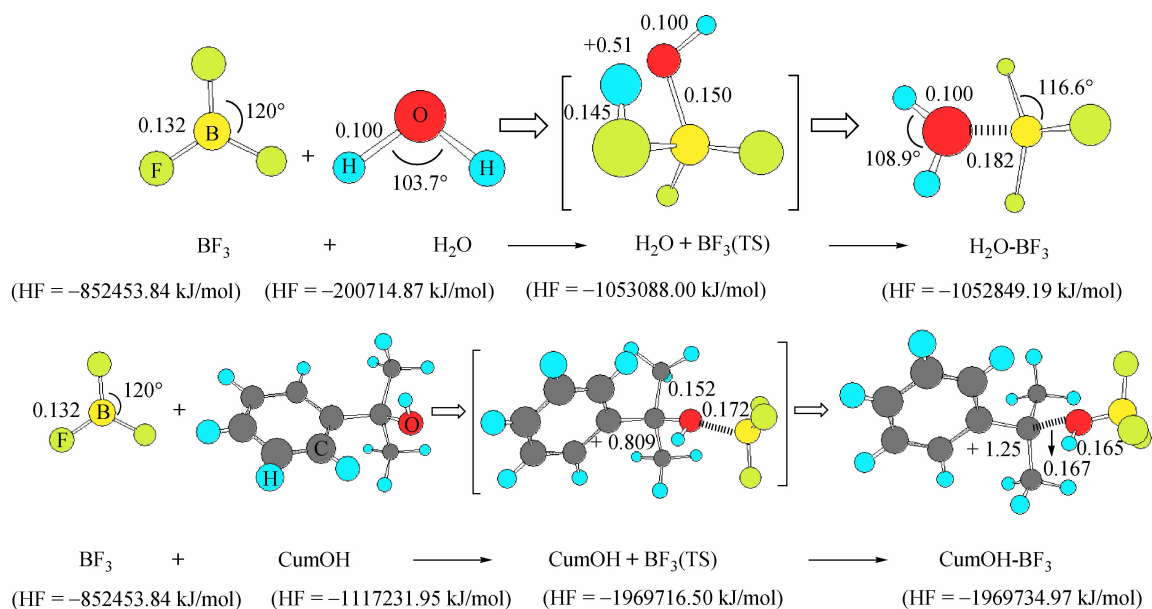


Fig. 9 Mechanism of  $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$  and  $\text{CumOH}/\text{BF}_3$  initiation reaction *via* molecular simulation and density functional theory

反应动力学, 还是从“软硬酸碱理论”分析, 都说明枯基醇/三氟化硼引发反应为主反应, 与实验结果一致。

## 2.4 聚苯乙烯末端结构分析

尽管溶剂中的水没有参与主要引发反应, 但是水不仅影响共引发剂的水解, 而且可能参与聚合过程中的链终止或链转移反应. 为了进一步确定聚合过程中水的作用, 我们分析了聚苯乙烯的末端结构. 图 10 为分子量为 3900 的聚苯乙烯的  $^1\text{H-NMR}$  谱图, 从图中可看出化学位移  $\delta = 0.90$  的特征峰为枯基醇上甲基的特征峰,  $\delta = 1.40, 1.80$  为聚苯乙烯主链上  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}-$  中质子的

特征峰,  $\delta = 7.00$  为苯环上的质子产生的特征峰; 通过枯基醇的端基分析聚苯乙烯的分子量为 3400, 与 SEC(RI) 所测的分子量接近, 进一步表明聚合具有可控聚合特征. 此外, 从图 10 中还发现  $\delta = 2.10$  的羟基质子峰, 表明聚合物  $\omega$  末端为羟基. 由此推断在枯基醇/三氟化硼乙醚引发体系中, 水有可能只作为反离子  $\text{OH}^-$  的来源, 与活性中心发生了可逆终止反应形成含羟基休眠体, 这不仅有利于控制聚合的进行, 而且形成了末端为羟基功能化聚苯乙烯.

## 3 结论

综上所述, 在  $[\text{H}_2\text{O}] \leq 0.11 \text{ mol/L}$  条件下, 采用耐水性  $\text{CumOH}/\text{BF}_3$  引发体系可以很好实现苯乙烯可控正离子聚合; 水含量对聚合速率、单体转化率以及分子量影响较小;  $[\text{H}_2\text{O}] > 0.11 \text{ mol/L}$ , 正离子聚合不能顺利进行.  $\text{CumOH}/\text{H}_2\text{O}$  引发反应为主引发反应. 与传统的正离子引发体系通过  $\text{C-X}$  ( $\text{X}$  表示卤素) 活化产生活性中心不同,  $\text{CumOH}/\text{BF}_3$  引发体系是通过活化  $\text{C}-\text{O}$  键来引发聚合的, 这不但扩大了控制/活性正离子聚合单体及引发剂的使用范围, 而且可以得到的聚合物末端基为羟基功能化聚合物.

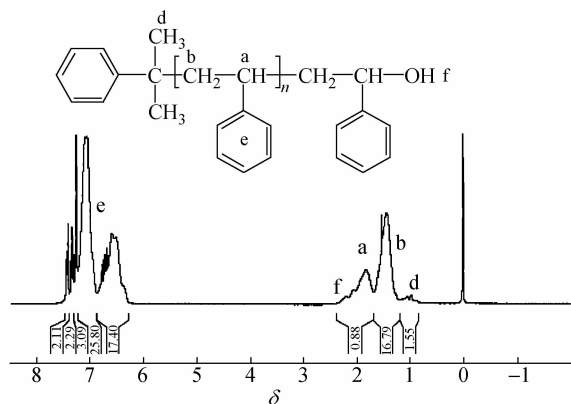


Fig. 10  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of polystyrene in  $\text{CDCl}_3$  ( $M_n = 3900$ )

## REFERENCES

- 1 Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1984, 17(3): 265 ~ 268
- 2 Faust R, Kennedy J P. *Poly Bull*, 1986, 15(4): 317 ~ 323
- 3 Cure J, Poteau R, Gerber I C, Gornitzka H, Hemmert C. *Organometallics*, 2012, 31(2): 619 ~ 626
- 4 Kostjuk SV, Ganachaud F. *Acc Chem Res*, 2010, 43(3): 357 ~ 367
- 5 Cauvin S, Sadoun A, Dos Santos R, Belleney J. *Macromolecules*, 2002, 35: 7919 ~ 7927
- 6 Satoh K, Kamigaito M, Sawamoto M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 2728 ~ 2733
- 7 Satoh K, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2000, 33: 4660 ~ 4666
- 8 Touchard V, Graillat C, Boisson C, D'Agosto F, Spitz R. *Macromolecules*, 2004, 37: 3136 ~ 3142
- 9 Cauvin S, Ganachaud F, Moreau M, Hemery P. *Chem Commun*, 2005, 21: 2713 ~ 2715
- 10 Satoh K, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2000, 33: 5830 ~ 5835
- 11 Kamigaito M, Nakashima J, Satoh K, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2003, 36: 3540 ~ 3544
- 12 Radchenko A V, Kostjuk S V, Vasilenko I V, Ganachaud F, Kaputsky F N. *Eur Polym J*, 2007, 43: 2576 ~ 2583
- 13 Satoh K, Saitoh S, Kamigaito M. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 9586 ~ 9587
- 14 Satoh K, Nakashima J, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2001, 34: 396 ~ 401
- 15 Satoh K, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2000, 33: 5405 ~ 5410
- 16 Storey RF, Lee Y. *J Macromol Sci, Part A: Pure App Chem*, 1992, 29(11): 1017 ~ 1030
- 17 Zhang Bei(张蓓), Wu Yixian(吴一弦), Li Yan(李艳), Xu Xu(徐旭), Wu Guanying(武冠英). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (11): 1040 ~ 1046

## STUDY ON CONTROLLED CARBOCATIONIC POLYMERIZATION OF STYRENE WITH CumOH/BF<sub>3</sub> INITIATING SYSTEM IN PRESENCE OF WATER

Yi-bo Wu<sup>1,2</sup>, Jing Mao<sup>3</sup>, Wen-li Guo<sup>1,2</sup>, Liang-fa Gong<sup>1</sup>

Shu-xin Li<sup>1,2</sup>, Ping Ren<sup>4</sup>, Fei Xiao<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology,

<sup>2</sup> Beijing Key Lab of Special Elastomer Composite Materials, Beijing 102617)

<sup>3</sup> Petrochemical Institute, Petrochina, Beijing 100195)

<sup>4</sup> College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

**Abstract** The styrene cationic polymerization with the CumOH/BF<sub>3</sub> initiating system in presence of water was studied. The effects of concentrations of CumOH and water on monomer conversion, polymerization rate and molecular weight of polystyrene were also investigated. An exhaustive mechanistic study of the styrene cationic polymerization in presence of water was proposed by molecular simulation and analyzing terminal structure. It is found that cationic polymerization of styrene exhibits controlled characteristic when  $[H_2O] \leq 0.11 \text{ mol/L}$ ; the content of water in solvent has no significant influence on rate of polymerization reaction, the conversion of monomer and molecular weight. However, cationic polymerization cannot be processed under a high excess of water ( $[H_2O] > 0.11 \text{ mol/L}$ ). On the basis of calculation results of activation energy, CumOH/BF<sub>3</sub> initiating reaction is easier to proceed comparing with CumOH/H<sub>2</sub>O initiating reaction, which is found to be in line with the experimental results. The initiation reaction of CumOH/BF<sub>3</sub> proceeds *via* activation of C—O bond of ComOH to give active species. The water may serve here as a reversible chain transfer agent not only providing control over the polymerization reaction, but also forming hydroxy terminal groups.

**Keywords** Controlled cationic polymerization, Styrene, Water-tolerant initiating system, Molecular simulation