

(P⁺N⁻P) 钴配合物/倍半氯化乙基铝催化苯乙烯聚合的研究*

周勤灼 陈 琳 介素云** 李伯耿

(化学工程联合国家重点实验室 浙江大学化学工程与生物工学系 杭州 310027)

摘 要 采用含氮双膦配体与无水氯化钴反应可制得一系列相应的(P⁺N⁻P)钴配合物,并研究了该系列钴配合物对苯乙烯聚合的催化性能.在助催化剂倍半氯化乙基铝(EASC)的活化下,该系列钴配合物对甲苯中的苯乙烯溶液聚合表现出高的催化活性(可达 $5.44 \times 10^5 \text{ g(PS)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$).通过对不同苯乙烯单体用量、助催化剂用量(Al/Co 摩尔比)、聚合温度以及催化剂的配体环境等的研究,详细考察了这些因素对聚合反应和聚合产物性能的影响.通过凝胶渗透色谱法(GPC)和核磁共振碳谱(¹³C-NMR)表征了所得聚合产物的分子量及分子量分布和微观结构,分析结果表明,所得聚苯乙烯具有较低的分子量($M_n = 2000 \sim 5900$)和较窄的分子量分布(1.75 ~ 2.05),其微观结构是无规的.

关键词 钴配合物, 含氮双膦配体, 苯乙烯, 聚合

苯乙烯是一种非常重要的工业原料,其均聚产物聚苯乙烯(PS)是一种热塑性树脂,由于其价格低廉且易加工成型,因此得到广泛应用,是目前世界上应用最广泛的热塑性树脂之一.按照用途的不同,聚苯乙烯主要有通用聚苯乙烯(GPS)、发泡聚苯乙烯(EPS)、高抗冲聚苯乙烯(HIPS).按照微观结构分类,聚苯乙烯主要分为间规、等规和无规 3 种.

目前用于苯乙烯聚合的催化剂以金属中心分类主要有:前过渡金属^[1-9]、稀土金属^[10-14]和后过渡金属催化剂^[6, 15-29].前过渡金属催化剂主要以钛系为主,1955 年, Natta 发现利用 TiCl₄/AlR₃ 二元非均相催化体系可使苯乙烯聚合得到等规聚苯乙烯, TiCl₃/AlR₃ 或 TiCl₃/MAO 催化体系可获得高的等规度(可达 95%).非均相催化活性低使得聚合过程耗时长,且溶剂分离过程能耗高;然而,目前仍未发现高效的均相催化剂用于制备等规聚苯乙烯^[7].1986 年, Ishihara 等^[1]采用均相催化剂 Cp' TiX_n (X = 卤素、烷氧基、烷基; n = 2, 3),首次制得间规聚苯乙烯,钛系催化剂较其他金属中心表现出更好的活性和选择性.此后间规聚苯乙烯作为一种新材料引起了人们的广泛关注,其中大量研究围绕以钛为金属中心的单活性中心催

化剂^[2, 5-9]的合成及应用.稀土催化剂^[30]在双烯烃聚合中表现出极高的催化活性及定向选择性.1986 年, Sen 等^[31]首次将 [Eu(CH₃CN)(BF₄)₃]_x 应用于苯乙烯聚合中,但产物仅是低分子量的无规聚苯乙烯($M_w = 1900 \sim 13000$).与钛系催化剂相比,稀土催化剂在苯乙烯聚合中由于其活性低、选择性差而没有得到广泛研究.直到 2004 年,烯丙基稀土配合物 [Cp-CMe₂-Flu] Ln (C₃H₅) (THF)^[32]和 (C₅Me₄SiMe₃) Sc (CH₂SiMe₃)₂ (THF) 阳离子型催化剂^[33]在苯乙烯聚合中显示出很好的催化活性(约 $10^6 \text{ g sPS} \cdot \text{mol cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)和间规选择性(rrrr > 99%),由此稀土催化剂在苯乙烯聚合研究中才有所突破.

与前过渡金属和稀土金属元素相比,后过渡金属元素的水氧惰性大大降低了催化剂合成过程的难度,因此后过渡金属催化剂在烯烃聚合领域被广泛应用^[34].在苯乙烯聚合研究中,后过渡金属主要以镍系催化剂^[6, 24-27, 29]为主,1989 年, Ascenso 等^[29]首次将 [η^3 -甲基烯丙基(η^4 -环辛-1, 5-二烯)镍]六氟磷酸盐应用于苯乙烯聚合,在无助催化剂或原位加入膦化合物的情况下,产物是以等规聚苯乙烯为主的低聚物或聚合物,加入位阻较大的膦化合物(如三环己基膦),产物的等规

* 2014-01-27 收稿, 2014-03-11 修稿; 国家自然科学基金(基金号 21006085)和国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2012AA040305)资助.

** 通讯联系人, E-mail: jiesy@zju.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2014.14030

度高达 90% 以上. 其他后过渡金属催化剂有铁系^[6]和钯系^[15,16,28], 但由于其催化活性低导致未能被广泛研究. 在后过渡金属中, 钴系催化剂^[35]在顺丁橡胶生产中被广泛应用; 然而, 只有少数钴化合物用于苯乙烯自由基聚合的例子^[36~38]. 本研究工作首次采用含氮双膦配体(P⁺N⁻P)的钴配合物, 在助催化剂倍半氯化乙基铝(EASC)的活化下, 催化苯乙烯的溶液聚合, 考察了单体用量、助催化剂用量(Al/Co 摩尔比)、聚合温度以及配体环境等对聚合反应及产物性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

苯乙烯, CP 级, 上海凌峰化学试剂有限公司, 经氢化钙浸泡除水, 减压蒸馏后低温冷藏备用; 甲苯, HPLC 级, 国药集团化学试剂有限公司, 加入

钠和二苯甲酮回流至蓝紫色后蒸出, 即用即取; 倍半氯化乙基铝(EASC), 0.4 mol/L 的正己烷溶液, Acros 化学公司; 2,6-二叔丁基对甲酚, CP 级, 国药集团化学试剂有限公司; 氘代氯仿, 99.8%, 百灵威科技有限公司; 其它化学试剂, 如无水乙醇、四氢呋喃、盐酸等均为 AR 级, 国药集团化学试剂有限公司, 直接取用.

催化剂(P⁺N⁻P)钴配合物, 包括氯化{盐酸双[2-(二苯基膦基)乙基]胺}合钴(II)(**1a**)、氯化{双[2-(二苯基膦基)乙基]胺}合钴(II)(**1b**)、氯化{2,6-双[(二苯基膦基)甲基]吡啶}合钴(II)(**2**)、氯化{2-(二苯基膦基)-N-[2-(二苯基膦基)苯亚甲基]苯胺}合钴(II)(**3**)、氯化{2-(二苯基膦基)-N-[2-(二苯基膦基)苯甲基]苯胺}合钴(II)(**4**), 按照文献[39]方法制备, 如图 1 所示.

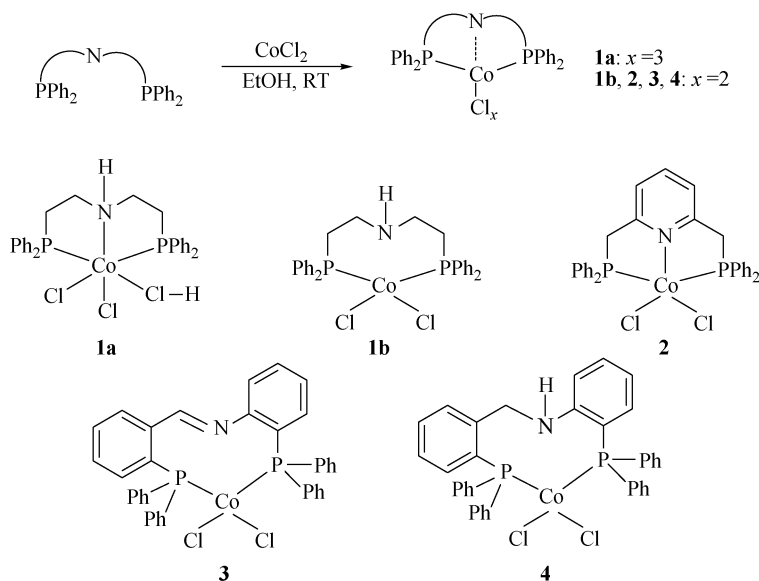


Fig. 1 Cobalt(II) complexes bearing PNP ligands

1.2 苯乙烯聚合

苯乙烯的溶液聚合在 100 mL 的密封玻璃烧瓶中进行, 瓶侧通过带活塞的支口与真空线相连. 首先向反应瓶中加入预定量的主催化剂, 即(P⁺N⁻P)钴配合物(**1a**, **1b**, **2~4**), 抽真空通氮气反复 3 次得到惰性的反应环境; 然后用注射器分别加入预定量的甲苯溶剂和助催化剂(EASC), 磁力搅拌, 溶解; 在设定的聚合温度下陈化 2 min, 再用注射器加入预定量的苯乙烯单体, 聚合反应开始. 达到预定的聚合时间之后, 将反应混合物倒入含 2,6-二叔丁基对甲酚(抗氧化剂)的酸化乙

醇溶液(体积分数为 5% 的盐酸溶液)中. 沉淀出来的聚苯乙烯经过滤, 用乙醇洗涤数次, 真空干燥至恒重.

1.3 聚合物表征

聚苯乙烯的分子量和分子量分布数据由 Waters 2414 系列凝胶渗透色谱仪测定, 以聚苯乙烯为标样, 四氢呋喃为流动相, 测定温度是 25 °C. ¹³C-NMR 数据由 Bruker DMX-400 核磁共振仪测定, 以氘代氯仿为溶剂, 四甲基硅(TMS)为内标. DSC 数据由示差扫描量热仪 Perkin-Elmer DSC 7 测定, 氮气气氛, 升温速率为 10 K/min.

2 结果与讨论

2.1 单体浓度对聚合的影响

以催化体系 **1a**/EASC 为例,首先考察了单体浓度对苯乙烯聚合的影响,有关聚合数据列于表 1 中.当苯乙烯的加入量由 2 mL 逐渐增加至 4 mL

时,单体转化率由 60.6% 增加至 80.7%,催化活性也相应地由 $2.20 \times 10^5 \text{ g(PS)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$ 增加至 $5.85 \times 10^5 \text{ g(PS)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$,这表明较高的单体浓度有利于聚合反应的进行.与此同时,聚苯乙烯的分子量随单体浓度的增加却略有降低,但分子量分布随单体浓度的变化不明显.

Table 1 Effect of monomer concentration on styrene polymerization with complex **1a**/EASC

Run	V_{St} (mL)	Conv(%)	Activity $\times 10^{-5} \text{ (g(PS)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1})$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$
1	2	60.6	2.20	2.63	1.98
2	3	75.6	5.44	2.58	2.05
3	4	80.7	5.85	2.57	2.04

Polymerization conditions: precatalyst (**1a**): 5.0 μmol , cocat.: EASC, Al/Co (molar ratio): 80, solvent: toluene, total volume: 10 mL, reaction temperature: 25 $^{\circ}\text{C}$, reaction time: 60 min

2.2 助催化剂量对聚合的影响

以催化体系 **1a**/EASC 为例,选取中等大小的单体浓度(苯乙烯的加入量为 3 mL,浓度为 2.61 mol/L),考察了 Al/Co 摩尔比,即助催化剂量对聚合反应的影响.如表 2 中数据所示,苯乙烯单体的转化率、催化活性均随着 Al/Co 摩尔比的增

加而增加.当 Al/Co 摩尔比为 160 时,单体转化率 达到 100%,活性可达到 $5.44 \times 10^5 \text{ g(PS)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$.然而聚合产物的分子量($2.58 \times 10^{-3} \sim 3.07 \times 10^{-3}$)、分子量分布(2.01 ~ 2.46)并没有明显的规律可循.

Table 2 Effect of Al/Co molar ratio on styrene polymerization with complex **1a**/EASC

Run	Al/Co (molarr atio)	Conv(%)	Activity $\times 10^{-5} \text{ (g(PS)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1})$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
4	20	62.6	3.40	2.74	2.02
5	40	70.0	3.81	2.70	2.01
2	80	75.6	4.11	2.58	2.05
6	160	100	5.44	3.07	2.46

Polymerization conditions: precatalyst (**1a**): 5.0 μmol , cocat.: EASC, styrene: 3 mL, solvent: toluene, total volume: 10 mL, reaction temperature: 25 $^{\circ}\text{C}$, reaction time: 60 min

2.3 反应温度对聚合的影响

仍然以催化体系 **1a**/EASC 为例,选择中等大小的单体浓度(2.61 mol/L)和助催化剂量量(Al/

Co 摩尔比为 80),继续考察反应温度对苯乙烯聚合的影响,相关聚合数据列于表 3 中.

Table 3 Effect of reaction temperature on styrene polymerization with complex **1a**/EASC

Run	T ($^{\circ}\text{C}$)	Conv(%)	Activity $\times 10^{-5} \text{ (g(PS)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1})$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
7	0	16.4	0.89	5.86	1.91
2	25	75.6	4.11	2.58	2.05
8	50	98.5	5.35	2.30	1.77
9	70	86.0	4.67	1.96	1.75

Polymerization conditions: precatalyst (**1a**): 5.0 μmol , cocat.: EASC, Al/Co (molar ratio): 80, styrene: 3 mL, solvent: toluene, total volume: 10 mL; reaction time: 60 min

图 2 和图 3 分别描述了反应温度对单体转化率、催化活性、聚苯乙烯的分子量及分子量分布的影响.如图 2 所示,随着聚合温度由 0 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 70 $^{\circ}\text{C}$,聚合反应的单体转化率和催化活性呈现出先增后降的趋势,而且在较宽的温度范围内(25

~ 70 $^{\circ}\text{C}$)都可以保持较高的催化活性($4.11 \times 10^5 \sim 5.35 \times 10^5 \text{ g(PS)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$).单体转化率在 50 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值(98.5%).如图 3 所示,聚苯乙烯的分子量($5.86 \times 10^3 \sim 1.96 \times 10^3$)随温度的升高逐渐降低,分子量分布(1.75 ~

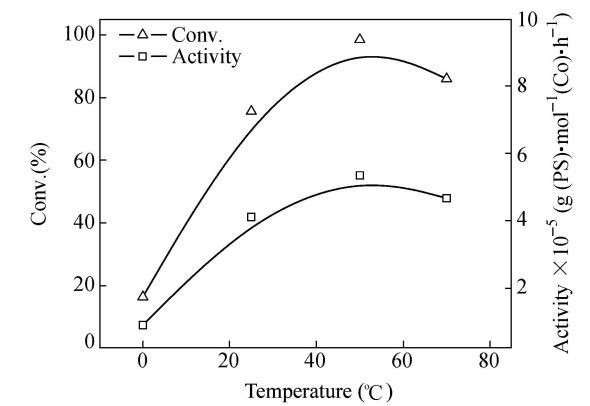


Fig. 2 The effects of temperature on the conversion (Δ) and activity ($\square$) for the **1a**/EASC catalytic system

2.05) 无显著变化。

2.4 催化剂配体环境对聚合的影响

选取中等大小的单体浓度 (2.61 mol/L)、适宜的助催化剂用量 (Al/Co 摩尔比为 80) 和聚合温度 (50 °C), 最后考察了所有 (P⁺N⁻P) 钴配合物对苯乙烯聚合的催化性能, 聚合结果列于表 4 中。在 EASC 的活化下, 配体环境对苯乙烯聚合具有一定的影响, 配合物 **2** 和 **4**, 在相同条件下可获得 100% 的单体转化率, 而配合物 **1b** 的单体转化率最低 (89.1%), 这些配合物都表现出较高的聚合

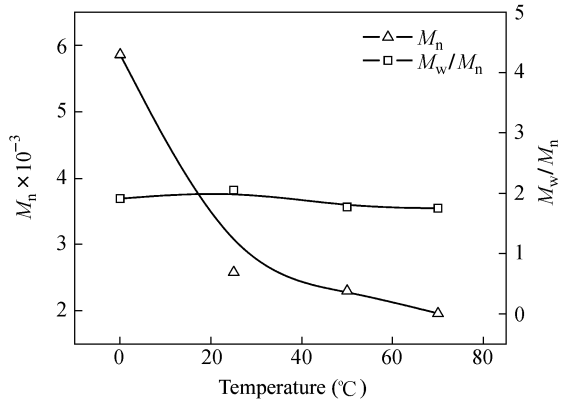


Fig. 3 The effects of temperature on the M_n (Δ) and M_w/M_n ($\square$) of PS for the **1a**/EASC catalytic system

活性 ($4.84 \times 10^5 \sim 5.44 \times 10^5 \text{ g(PS)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$). 由该系列钴配合物催化得到的聚苯乙烯的分子量相对较低 ($2.26 \times 10^3 \sim 3.98 \times 10^3$), 分子量分布较窄 (1.77 ~ 2.05).

2.5 聚苯乙烯的微观结构分析

有关聚苯乙烯的微观结构可参考相关文献^[1,15], 现以 ¹³C-NMR 谱图为例, 予以分析说明。聚苯乙烯的微观结构有无规、等规和间规 3 种, 而这些不同的序列结构分布会影响碳原子的化学位移, 从谱图上则表现为相应的碳原子上将出现不

Table 4 Polymerization of styrene with cobalt complexes **1a**, **1b**, **2** ~ **4**/EASC

Run	Cat	Conv(%)	Activity $\times 10^{-5} \text{ (g(PS)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1})$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
2	1a	98.5	5.35	2.30	1.77
10	1b	89.1	4.84	2.26	1.80
11	2	100	5.44	2.87	1.90
12	3	90.4	4.91	3.98	1.97
13	4	100	5.44	3.15	2.05

Polymerization conditions: precatalyst (**1a**, **1b**, **2** ~ **4**): 5.0 μmol , cocat.: EASC, Al/Co(molar ratio): 80, styrene: 3 mL, solvent: toluene, total volume: 10 mL, reaction time: 60 min, reaction temperature: 50 °C

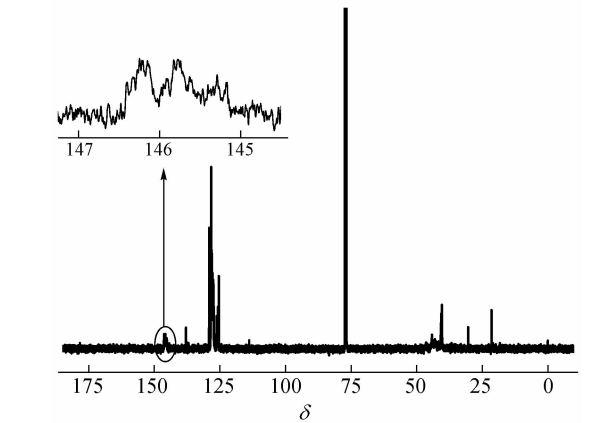


Fig. 4 ¹³C-NMR spectrum of PS produced by **1a**/EASC (Run 2)

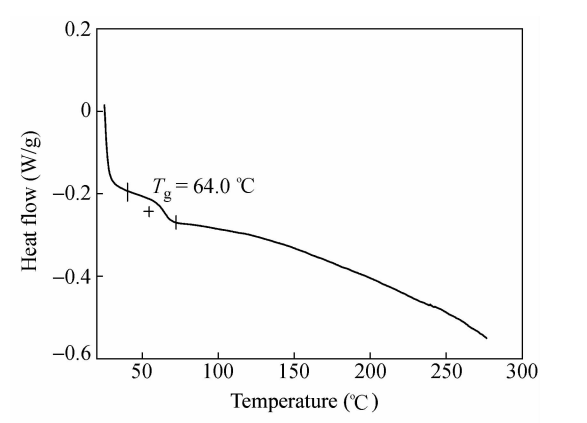


Fig. 5 DSC thermogram of PS produced by **1a**/EASC (Run 2)

同程度的裂分. Sato 等^[40]指出聚苯乙烯分子中苯环上 1 号位置碳原子(phenyl-C1)的化学位移最能体现聚苯乙烯的立构选择性. 无规、等规和间规聚苯乙烯结构中 phenyl-C1 的化学位移分别是 $\delta = 145.1 \sim 146.7$ 、 146.2 和 145.1 . 图 4 是由 **1a**/EASC 催化体系得到的聚苯乙烯的核磁碳谱谱图. 根据 phenyl-C1 的特征峰位移值 ($\delta = 145.2 \sim 146.5$), 可判断出其结构是无规的. 图 5 为聚苯乙烯的 DSC 曲线, 在二次升温曲线中只有 1 个玻璃化转变温度 ($T_g = 64.0\text{ }^\circ\text{C}$), 样品没有出现结晶和熔融现象, 进一步验证了聚苯乙烯产物微观结构的无规性.

3 结论

带有含氮双膦配体的钴配合物(**1a**, **1b**, **2** ~ **4**)与 EASC 组成的催化体系对苯乙烯溶液聚合具有较高的催化活性 ($4.84 \times 10^5 \sim 5.44 \times 10^5\text{ g (PS)} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$), 而且该催化体系在较宽的温度范围内 ($25 \sim 70\text{ }^\circ\text{C}$) 保持稳定. 较高的单体浓度、适宜的助催化剂用量 (Al/Co 摩尔比) 及聚合温度有利于聚合反应的进行, 由该催化体系可得到较低分子量 ($< 6 \times 10^3$) 的无规聚苯乙烯. 该催化体系催化苯乙烯聚合的机理正在进一步研究中.

REFERENCES

- 1 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, Uoi M. *Macromolecules*, 1986, 19: 2464 ~ 2465
- 2 Foster P, Chien J C, Rausch M D. *Organometallics*, 1996, 15: 2404 ~ 2409
- 3 Grassi A, Lamberti C, Zambelli A, Mingozzi I. *Macromolecules*, 1997, 30: 1884 ~ 1889
- 4 Wang zhenghui (王正辉), Su yuzhi (苏育志). *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2000, 3: 61 ~ 63
- 5 Schwecke C, Kaminsky W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 2805 ~ 2812
- 6 Schellenberg J. *Eur Polym J*, 2006, 42: 487 ~ 494
- 7 Rodrigues A, Kirillov E, Carpentier J. *Coord Chem Rev*, 2008, 252: 2115 ~ 2136
- 8 Luo Y, Baldamus J, Hou Z. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13910 ~ 13911
- 9 Schellenberg J, Tomotsu N. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 1925 ~ 1982
- 10 Kirillov E, Lehmann C W, Razavi A, Carpentier J F. *J Am. Chem Soc*, 2004, 126: 12240 ~ 12241
- 11 Rodrigues A S, Kirillov E, Roisnel T, Razavi A, Vuillemin B, Carpentier J F. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7240 ~ 7243
- 12 Jian Z, Tang S, Cui D. *Chem Eur J*, 2010, 16: 14007 ~ 14015
- 13 Jian Z, Tang S, Cui D. *Macromolecules*, 2011, 44: 7675 ~ 7681
- 14 Pan Y, Rong W, Jian Z, Cui D. *Macromolecules*, 2012, 45: 1248 ~ 1253
- 15 Sun H, Yang M. *Chin J Chem*, 2000, 18: 896 ~ 899
- 16 Sun H, Shen Q, Yang M. *Eur Polym J*, 2002, 38: 2045 ~ 2049
- 17 Ferreira Jr L C, Costa M A, Aguiar M R, Guimarães P I, de Santa Maria L C. *Polym Bull*, 2002, 48: 463 ~ 468
- 18 Mi X, Ma Z, Wang L, Ke Y, Hu Y. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204: 868 ~ 876
- 19 Carlini C, Macinai A, Raspolli Galletti A M, Sbrana G. *Macromol Symp*, 2004, 223: 209 ~ 220
- 20 Jiménez-Tenorio M, Puerta M C, Salcedo I, Valerga P, Costa S I, Silva L C, Gomes P T. *Organometallics*, 2004, 23: 3139 ~ 3146
- 21 Li W, Sun H, Chen M, Wang Z, Hu D, Shen Q, Zhang Y. *Organometallics*, 2005, 24: 5925 ~ 5928
- 22 Bialek M, Cramail H, Deffieux A, Guillaume S M. *Eur Polym J*, 2005, 41: 2678 ~ 2684
- 23 Liu Yongming (刘永明), He Xiaohui (贺晓慧), Chen Yiwang (陈义旺), Wu Qing (伍青). *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2006, (4): 349 ~ 354
- 24 Gao H, Pei L, Song K, Wu Q. *Eur Polym J*, 2007, 43: 908 ~ 914
- 25 Wei W, Wang X, Zhang D, Yuan Q, Huang B. *Inorg Chem Commun*, 2008, 11: 487 ~ 491
- 26 Li J, Li M, Li S, Shi L, Ren C, Cui D, Wang Y, Tang T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 1240 ~ 1248
- 27 Li L, Gomes C S B, Lopes P S, Gomes P T, Diogo H P, Ascenso J R. *Eur Polym J*, 2011, 47: 1636 ~ 1645
- 28 Ding L, Chu Z, Chen L, Lü X, Yan B, Song J, Fan D, Bao F. *Inorg Chem Commun*, 2011, 14: 573 ~ 577
- 29 Ascenso J, Dias A R, Gomes P T, Romão C C, Neibecker D, Tkatchenko I, Revillon A. *Die Makromolekulare Chemie*, 1989, 190: 2773 ~ 2787
- 30 Fischbach A, Anwander R. *Adv Polym Sci*, 2006, 204: 155 ~ 281
- 31 Thomas R R, Chebolu V, Sen A. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 4096 ~ 4103
- 32 Kirillov E, Lehmann C W, Razavi A, Carpentier J F. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 12240 ~ 12241
- 33 Luo Y, Baldamus J, Hou Z. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13910 ~ 13911

- 34 Rieger B, Baugh L S, Kacker S, Striegler S. Late Transition Metal Polymerization Catalysis. Weinheim. WILEY-VCH, 2003. 1 ~ 154
- 35 Ricci G, Sommazzi A, Masi F, Ricci M, Boglia A, Leone G. Coord Chem Rev, 2010, 254: 661 ~ 676
- 36 Weiser M S, Mülhaupt R. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43: 3804 ~ 3813
- 37 Roberts G E, Barner-Kowollik C, Davis T P, Heuts J P. Macromolecules, 2003, 36: 1054 ~ 1062
- 38 Gritskova I, Kolyachkina A, Levitin I, Paskonova E, Sigan A, Tsarkova M. Polym Bull, 2006, 57: 179 ~ 188
- 39 Chen L, Ai P, Gu J, Jie S, Li B G. J Organomet Chem, 2012, 716: 55 ~ 61
- 40 Sato H, Tanaka Y, Hatada K. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1983, 21: 1667 ~ 1674

Polymerization of Styrene Catalyzed by (P[^]N[^]P) Cobalt(II) Complexes/Ethylaluminum Sesquichloride

Qin-zhuo Zhou, Lin Chen, Su-yun Jie^{*}, Bo-geng Li

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biological Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A series of (P[^]N[^]P) cobalt(II) complexes were prepared by the reaction of *N*-containing diphosphine ligands and anhydrous cobalt dichloride and their catalytic performance in the polymerization of styrene were also investigated. Upon activation with ethylaluminum sesquichloride (EASC), all these cobalt complexes showed high catalytic activities up to $5.44 \times 10^5 \text{ g (PS)} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Co}) \cdot \text{h}^{-1}$ for the solution polymerization of styrene in toluene. The reaction parameters, such as styrene concentration (2 ~ 4 mL), Al/Co molar ratio (20 ~ 160), reaction temperature (0 ~ 70 °C) and ligand structure of cobalt complexes were employed in order to study their influences on the polymerization of styrene and the properties of the resulting polymers. The molecular weight, molecular weight distribution and microstructure of the resulting polymers were characterized by GPC and ¹³C-NMR spectra. The GPC results indicated that all the polystyrenes obtained had low molecular weight ($M_n = 2000 \sim 5900$) and narrow molecular weight distribution (1.75 ~ 2.05). The ¹³C-NMR spectra demonstrated that the microstructure of polystyrenes obtained was atactic.

Keywords Cobalt complexes, *N*-containing diphosphine ligands, Styrene, Polymerization

* Corresponding author: Su-yun Jie, E-mail: jiesy@zju.edu.cn