

聚醋酸乙烯酯和共聚物大分子引发剂引发 异丁烯正离子接枝共聚合反应*

黄丽 吴一弦** 刘耀昌 邱迎昕 冉奋 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 以 AIBN 为引发剂,通过自由基聚合方法先合成一定分子量 ($M_n = 1.9 \times 10^4$ g/mol) 和分子量分布 ($MWD, M_w/M_n < 2.5$) 的聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 和醋酸乙烯酯 (VAc) 与醋酸异丙烯酯 (IPAc) 的无规共聚物聚 (PVIPA). 再以 PVAc 或 PVIPA 作为大分子引发剂,与共引发剂 $TiCl_4$ 配合,引发异丁烯进行正离子接枝共聚合反应,并分别考察大分子引发剂用量、 $TiCl_4$ 浓度以及添加剂 2,6-二叔丁基吡啶 (DtBP) 或 2-甲基吡啶 (MPY) 对异丁烯聚合转化率和 PVIPA 或 PVAc 引发效率的影响,并进一步表征接枝共聚物的微观结构与组成含量. 实验结果表明, PVIPA 和 PVAc 可引发异丁烯进行正离子接枝共聚合反应,前者的引发效率高于后者. 加入适量 DtBP 或 MPY 时,可不同程度地提高引发效率. DtBP 对减少聚合体系中微量水的引发和提高 PVAc 引发效率的作用更为明显,引发效率可达 90% 以上,加入适量添加剂 MPY 时, PVIPA 引发效率可达 60% 左右. 适当增加大分子引发剂用量和 $TiCl_4$ 浓度,也可提高 PVIPA 的引发效率至接近 70%. 在合适的实验条件下,可以得到极性主链为 PVIPA 与非极性支链为聚异丁烯 (35.2 % mol) 的接枝共聚物 PVIPA-g-PIB, 该接枝共聚物的 M_n 为 3.7×10^4 g/mol, 分布指数 MWD 为 2.52, 且 PIB 支链平均分子量约为 5.4×10^3 g/mol.

关键词 聚醋酸乙烯酯, 大分子引发剂, 聚异丁烯, 正离子聚合, 接枝共聚

接枝聚合是大分子设计的一个重要分支. 接枝共聚物含有性质差别很大的主链和支链, 可用做表面改性剂、共混增容剂、抗血栓医用高分子材料、选择性膜、高分子催化剂、生物医学材料等^[1,2]. 接枝聚合物常用的合成方法主要有, 接入接枝 (graft onto)、接出接枝 (graft from) 及大分子单体 (macromonomer)^[2-4]. 采用大分子引发剂通过 graft from 方法进行正离子接枝共聚合, 可以得到一些结构独特的接枝共聚物. 如以聚氯乙烯 (PVC) 为大分子引发剂, Lewis 酸作为共引发剂, 可得到支链为聚异丁烯 (PIB) 的接枝共聚物, 从而提高 PVC 热稳定性^[5,6]. Nuyken 等^[7,8] 通过自由基聚合方法首先合成一系列大分子引发剂, 如聚(苯乙烯-co-2-乙酰氧-2-(4-乙烯苯)丙烷)、聚(苯乙烯-co-2-乙酰氧-2-(4-乙烯苯)丙烷-co-丁二烯) 和聚(苯乙烯-co-2-乙酰氧-2-(4-乙烯苯)丙烷-co-异戊二烯), 并进一步以 BCl_3 为共引发剂, 在支链的 2-乙酰氧-2-(4-乙烯苯)丙烷的结构单元上产生引发活性点, 引发异丁烯 (IB) 正离子聚合以及 IB 与异戊二烯 (IP) 的共聚合反应, 从而得到一系列主链为硬

塑料 PS 而支链为软链段 PIB 的接枝共聚物. 他们又采用 1,1-二苯基乙烯 (DPE) 技术首先合成聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 再引发 4-氯甲基苯乙烯 (CMS) 与苯乙烯 (St) 共聚, 得到 PMMA-*b*-P(St-co-CMS), 并进一步以此嵌段共聚物为大分子引发剂, 其主链侧基上的 CMS 结构单元在共引发剂 $AlEt_2Cl$ 作用下可产生正离子活性点, 引发 IB 聚合, 得到分子量分布窄的接枝共聚物^[9,10]. 为了合成极性聚合物主链接枝非极性聚合物支链的接枝共聚物, 本文先通过自由基聚合方法设计合成醋酸乙烯酯与醋酸异丙烯酯的无规共聚物, 并进一步采用该共聚物为大分子引发剂, 在共引发剂 $TiCl_4$ 作用下引发 IB 进行正离子接枝聚合, 探讨接枝共聚合反应规律, 表征共聚物微观结构与组成.

1 实验部分

1.1 主要原料及纯化

醋酸乙烯酯, AR, 天津化学试剂有限公司; 醋酸异丙烯酯, 99%, Acros organics 公司; 无水乙醇,

* 2005-01-11 收稿, 2005-03-16 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

AR 级,北京化工厂;石油醚,AR,阿托兹精细化工厂有限责任公司;异丁烯 (IB),聚合级,北京燕山石化公司橡胶厂,在 $-50 \sim -60^{\circ}\text{C}$ 以下冷凝吸收后使用;二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和正己烷,AR,北京益利精细化学品有限公司,在 CaH_2 存在下,于氮气保护下回流干燥;2,6-二叔丁基吡啶 (DtBP): 97%,Acros organics 公司,直接使用;2-甲基吡啶 (MPY),分析纯,天津试剂开发中心,在 CaH_2 存在下,于氮气保护下回流干燥;四氯化钛 (TiCl_4),化学纯,北京益利精细化学品有限公司;甲醇,A.R. 级,北京世纪红星化工有限责任公司。

1.2 大分子引发剂的制备

将 79.2 mL 醋酸乙烯酯 (VAc)、40 mL 醋酸异丙烯酯 (IPAc) 和 50 mL 无水乙醇依次加入四口烧瓶中,搅拌、边通氮气驱氧,并加热,当温度升至 70°C 时加入 10 mL AIBN 的无水乙醇溶液 (AIBN 相对于单体总质量的 0.165%),聚合反应 8 h。聚合产物经纯化、真空干燥后,可得到 VAc 与 IPAc 的共聚物 PVIPA。

1.3 接枝共聚物的合成

正离子聚合反应所用的配料瓶、加料管、反应瓶等都经过抽真空、高温烘烤、充氮等步骤,反复 3 次。典型的实验步骤如下,在搅拌下,依次将 0.5 g 干燥的共聚物 PVIPA、12 mL CH_2Cl_2 、适量添加剂、3 mL TiCl_4 溶液 ($[\text{TiCl}_4] = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 15 mL IB/ CH_2Cl_2 溶液 ($[\text{IB}] = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 加入反应瓶中于 -60°C 下进行聚合反应。反应 2 h 后用水终止。反应产物先经稀 NaOH、水洗数次,直到中性为止。再脱除溶剂及未反应的单体,得到接枝共聚产物,于 40°C 下真空干燥至恒重。

1.4 接枝共聚物的表征

以 CDCl_3 为溶剂,采用 AV600 型核磁共振仪分别测定大分子引发剂和接枝共聚物的核磁共振氢谱。

采用 Waters515-2410 型凝胶渗透色谱仪测定大分子引发剂和接枝共聚物的分子量及分子量分布。柱温 25°C ,四氢呋喃为溶剂和淋洗相,流速为 $1.0 \text{ mL}/\text{min}$,不同分子量的聚苯乙烯标样为校正曲线。

1.5 异丁烯聚合转化率与大分子引发剂的引发效率计算

$$\text{IB 转化率}(\%) = \frac{P_0 - P}{W} \times 100$$

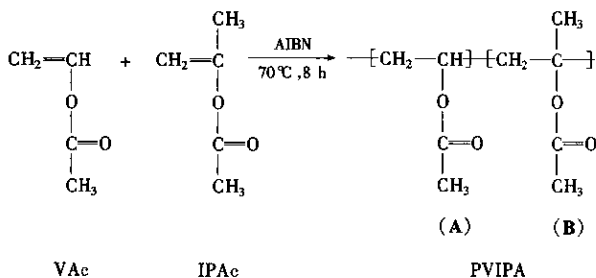
$$\text{大分子引发剂的引发效率}(\%) = \frac{P - C}{P} \times 100$$

其中, P_0 为总产物的量 (g); P 为大分子引发剂投入量 (g); W 为 IB 加入量 (g); C 为将共聚产物分别用石油醚和甲醇萃取,其中可溶于甲醇的聚合物即为未能引发 IB 聚合的聚醋酸乙烯酯或其共聚物 (g)。

2 结果与讨论

2.1 大分子引发剂的合成与表征

在大分子链上醋酸异丙烯酯 (IPAc) 结构单元 (B) 中含有叔碳原子,更容易形成比较稳定的碳正离子活性中心点,比醋酸乙烯酯 (VAc) 结构单元 (A) 中仲碳原子产生活性点的效率更高,这样有利于提高大分子链聚醋酸酯的引发效率。因此,我们设想将一定量的 IPAc 引入 PVAc 的大分子链中,通过 VAc 与 IPAc 进行自由基共聚,由于两者的竞聚率相当 ($\gamma_1 = 1.171, \gamma_2 = 1.082$)^[11],可形成 VAc 和 IPAc 的无规共聚物 (PVIPA),其合成反应式如下:



所合成的 PVIPA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 1 所示。在 $\delta = 4.832$ 和 $\delta = 5.037$ (a) 处的峰,为 VAc 结构单元中与氧原子相连的次甲基—CH—的峰, $\delta = 2.2 \sim 2.5$ (b) 处的峰为 IPAc 结构单元上的亚甲基— CH_2 —,根据特征峰积分面积计算得出,共聚物 PVIPA 大分子链上 VAc 结构单元与 IPAc 结

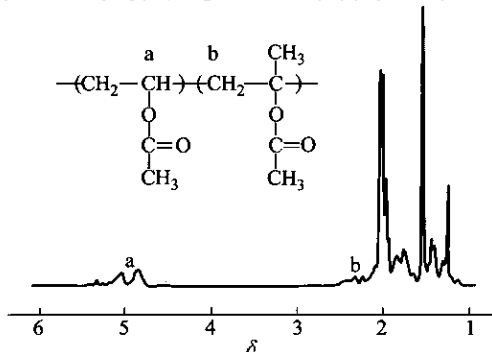


Fig. 1 The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the copolymer PVIPA ($M_n = 1.9 \times 10^4, M_w/M_n = 2.07$)

构单元之比为 4.09,即共聚物中 IPAc 结构单元占 19.6% mol.

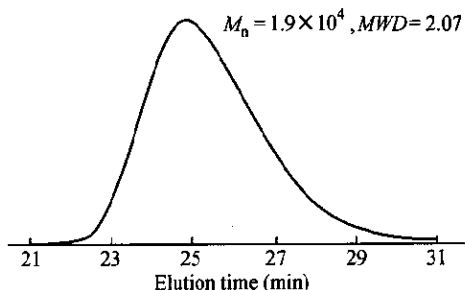
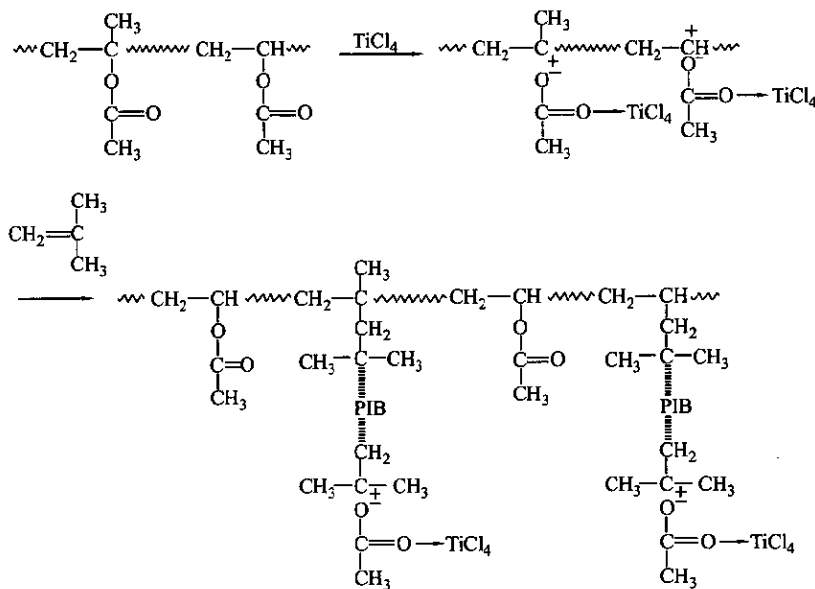


Fig. 2 GPC trace of the copolymer PVIPA

共聚物 PVIPA 的 GPC 谱图见图 2 所示.共聚物 PVIPA 的分子量分布为单峰分布,数均分子量 (M_n)为 1.9×10^4 g/mol,分子量分布指数 (M_w/M_n)为 2.07.

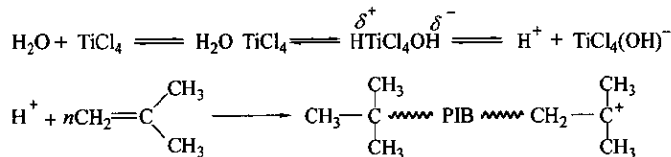
2.2 PVIPA 引发异丁烯正离子接枝聚合反应

将上述通过自由基共聚反应合成的共聚物 PVIPA 作为大分子引发剂,其侧链上含有大量的酯基,与共引发剂 $TiCl_4$ 发生络合作用,使得酯基结构中的烷氧键被活化,可产生正离子活性中心,引发异丁烯单体进行正离子聚合反应,从而得到 PVIPA 为主链,PIB 为支链的接枝共聚物:



上述反应是所期望的接枝共聚反应.但是,在异丁烯正离子聚合中,由于体系中所含有的微量 H_2O ($\mu g/g$ 级)本身是引发剂,它也可与共引发剂

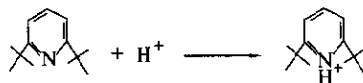
$TiCl_4$ 形成质子中心,引发异丁烯聚合,并生成均聚产物:



在通常的实验室或工业化生产条件下,反应体系中的微量水无法完全除尽.这样,在聚合体系中可能存在两种引发剂,即小分子引发剂 H_2O 和大分子引发剂 PVIPA,其中微量 H_2O 的引发是不期望的,应通过添加一些试剂来减少或抑制微量水的引发作用,从而减少或抑制均聚物 PIB 的生成,以提高共聚物 PVIPA 作为大分子引发剂的效率,获得预期的接枝共聚物.

2.2.1 添加剂对正离子接枝共聚的影响

$DiBP$ 是一种常用的质子捕捉剂,它对质子显示专一性,从而抑制水的引发作用:



为此,在聚合体系中添加少量 $DiBP$ 来抑制体系中微量水可能产生的引发作用,减少聚异丁

烯均聚物的生成,提高大分子引发剂引发异丁烯聚合的效率.添加剂 $DtBP$ 浓度对异丁烯转化率与大分子引发剂的引发效率的影响结果如图 3 所示.

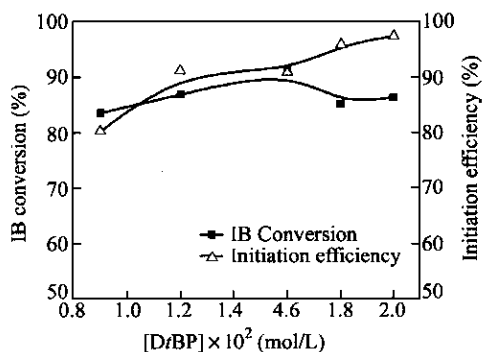


Fig. 3 The effects of $DtBP$ concentration on the IB conversion and initiation efficiency of macroinitiator
 $[TiCl_4] = 0.23 \text{ mol/L}$; $PVAc = 0.5 \text{ g}$; $[IB] = 2.0 \text{ mol/L}$; Polymerization temperature: -60°C ; Time: 2 h

由图 3 可以看出,当添加剂 $DtBP$ 浓度 $\geq 9.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,异丁烯转化率在 84% ~ 91% 之间波动,大分子引发剂的引发效率随 $DtBP$ 浓度增加而增大,可达到 97.4%. 实验结果说明了少量添加剂 $DtBP$ 可以有效地抑制体系中微量水的引发,使大分子引发剂充分发挥作用.

由于添加剂 $DtBP$ 价格昂贵,为此考察了同一类化合物 2-甲基吡啶(MPY)对抑制质子引发和提高大分子引发剂引发效率的效果.同样在固定 $TiCl_4$ 、IB 浓度与 PVIPA 用量的条件下研究了 MPY 浓度对接枝共聚反应的影响,实验结果如图 4 所示.

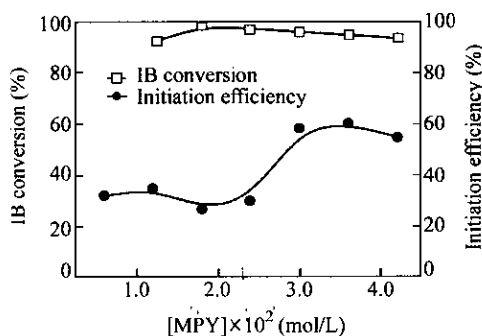


Fig. 4 The effects of MPY concentration on IB conversion and initiation efficiency of macroinitiator
 $[TiCl_4] = 0.2 \text{ mol/L}$; $PVIPA = 0.5 \text{ g}$; Other conditions are shown as in Fig. 3

由图 4 可以看出,(1) 当聚合体系中 MPY 浓度由 $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 增加到 $4.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时,

对 IB 转化率影响不太明显,基本上能维持在 92% ~ 96% 之间,说明添加剂 MPY 在这样大的用量范围内变化,对异丁烯聚合转化率影响较小;(2) 当 $[MPY] \leq 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时,大分子引发剂的引发效率仅为 30% 左右,说明在这样的聚合体系中,由微量水引发异丁烯正离子聚合反应比较明显;(3) 当 $[MPY] \geq 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,PVIPA 的引发效率明显提高,可以达到约 60%,说明 MPY 对微量水产生的引发也有一定的抑制作用.

2.2.2 大分子引发剂用量对正离子接枝共聚的影响 对于分子结构参数相近的两种大分子引发剂 PVAc ($M_n = 2.1 \times 10^4$, $MWD = 2.54$) 和 PVIPA ($M_n = 1.9 \times 10^4$, $MWD = 2.07$),在确定 $TiCl_4$ 、DMP 和 IB 用量的条件下,比较 PVAc 与 PVIPA 对接枝共聚反应的影响,实验结果见图 5 所示.

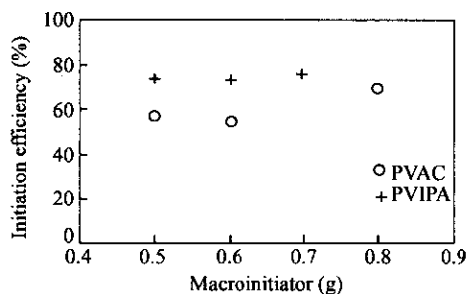


Fig. 5 The effect of dosage of macroinitiators (PVAc and PVIPA) on the initiation efficiency
 $[DMP] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[TiCl_4] = 0.2 \text{ mol/L}$;
 Other conditions are shown as in Fig. 3

由图 5 可见,当大分子引发剂用量为 0.5 g 或 0.6 g 时,PVAc 的引发效率约为 55%,而 PVIPA 的引发效率达到 74% 左右,PVIPA 的引发效率比 PVAc 的引发效率高近 20%,说明在各自相同用量的情况下,PVIPA 较 PVAc 的引发活性高.当 PVAc 用量为 0.8 g 时,引发效率提高至 69%,但仍不及 PVIPA 用量为 0.7 g 时的引发效率(76%).

在固定 $[TiCl_4]$ 和 $[IB]$ 的条件下,PVIPA 用量对 IB 聚合转化率以及 PVIPA 引发效率的影响见图 6 所示.

由图 6 可以看出,(1) 随 PVIPA 浓度由 $8.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 增大到 $1.23 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,异丁烯聚合转化率基本维持在 95% 以上,PVIPA 的引发效率由 49.4% 上升至 63.1%,说明大分子引发剂浓度增加,其引发效率提高;当 PVIPA 浓度为 $1.4 \times$

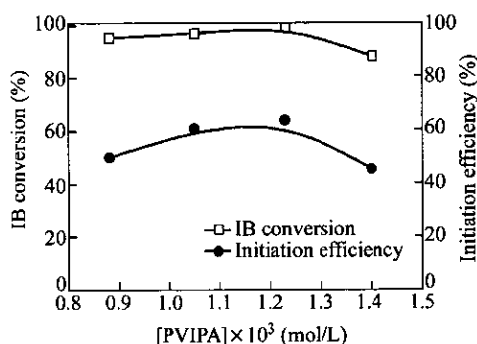


Fig. 6 The effects of PVIPA concentration on IB conversion and its initiation efficiency

[MPY] = 3.6×10^{-2} mol/L; [TiCl₄] = 0.2 mol/L; Other conditions are shown as in Fig. 3

10^{-3} mol/L 时,大分子引发剂与 TiCl₄ 形成的络合物浓度增加,低温下络合物因溶解性限制而部分析出,导致部分活性中心可能被包埋,引发效率降低,IB 转化率也降低。

2.2.3 TiCl₄ 浓度对正离子接枝共聚的影响

在共引发剂 TiCl₄ 的作用下,大分子引发剂主链上才可能形成碳正离子活性中心,引发异丁烯单体进行正离子接枝共聚反应,因此 TiCl₄ 浓度对产生活性中心起着极为重要的作用。据文献报道,叔酯或醚/TiCl₄ 体系引发异丁烯聚合时,只有 TiCl₄ 过量时才发生聚合^[12]。在实验研究中,也发现当 [TiCl₄]/[VAc] ≤ 0.34 时,虽然可以避免 IB 的均聚,但是也没有接枝共聚发生。在固定 MPY、IB 与 PVIPA 用量的条件下提高 TiCl₄ 浓度,研究其对异丁烯转化率和 PVIPA 引发效率的影响,实验结果如图 7 所示。

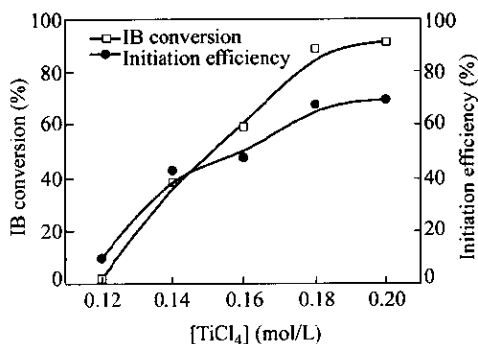


Fig. 7 The effect of TiCl₄ concentration on IB conversion and initiation efficiency of the copolymer PVIPA

[MPY] = 1.8×10^{-2} mol/L; PVIPA = 0.5 g; Other conditions are shown as in Fig. 3

由图 7 可以看出:随 TiCl₄ 浓度的增加,产生的引发活性点增多,异丁烯聚合转化率与大分子

引发剂 PVIPA 的引发效率均随之增大,转化率可提高至 91%,PVIPA 的引发效率提高至近 70%。

2.3 接枝共聚物的表征

在接枝共聚物的后处理过程中,先采用石油醚(30 ~ 60℃)溶解,石油醚溶解部分为均聚 PIB,沉淀部分干燥后用甲醇溶解,呈混浊状态。将该混浊液于低温(-10℃左右)下静置,发生沉降现象,上层为清澈溶液,其中含有不起引发作用的聚醋酸酯,而下层为沉积聚合物。将低温下沉积的聚合物分别进行 GPC 和 ¹H-NMR 测定,表征接枝共聚物的微观结构与组成含量。

2.3.1 分子量与分子量分布 图 8 显示大分子引发剂 PVIPA 及其接枝共聚物中在分别除去均聚 PIB 与未能引发的 PVIPA 之后的共聚物的 GPC 谱图。

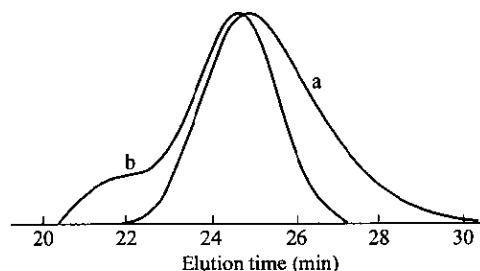


Fig. 8 GPC traces of copolymer PVIPA (a) and PVIPA-g-PIB(b)

a) PVIPA $M_n = 1.9 \times 10^4$, $MWD = 2.07$; b) PVIPA-g-PIB $M_n = 3.7 \times 10^4$, $MWD = 2.52$

由图可以清楚地看出,与大分子引发剂 PVIPA 的 GPC 谱图曲线相比,其接枝共聚物的 GPC 谱图曲线向高分子量方向移动, M_n 由 1.9×10^4 g/mol 升高到 3.7×10^4 g/mol, M_w/M_n 由 2.07 增加至 2.52。

2.3.2 微观结构与组成 图 9 显示大分子引发剂 PVIPA 接枝共聚物的 ¹H-NMR 谱图。 δ 在 1.082(a)和 1.386(b)处分别归属于支链 PIB 上异丁烯结构单元中的 CH₃-和 -CH₂-的特征峰, δ 在 1.663(c)处较弱的峰,归属为 PIB 链叔氯末端基上 CH₃-, δ 在 2.3 ~ 2.6(d)处的宽峰为主链上 IAc 结构单元中 -CH₂-的特征峰, δ 在 5.026 与 4.823(e)处为主链上 VAc 结构单元中与氧原子相连的 -CH- 的特征峰。因此,由图 9 所示的图谱和特征峰积分值结果可知,该共聚物为 PVIPA-g-PIB 接枝共聚物,其中支链 PIB 含量为 35.2 mol%,支链的分子量(M_n)约为 5400 g/mol。此外,

根据 d 峰和 e 峰积分值可以计算出,共聚物 PVIPA 大分子链上未能产生活性点进行正离子接枝聚合的 VAc 结构单元与 IPAc 结构单元之比为

4.87,这与原共聚物 PVIPA 大分子引发剂组成 (VAc/IPAc = 4.09)相比,进一步说明了 IPAc 结构单元的引发活性相对较高。

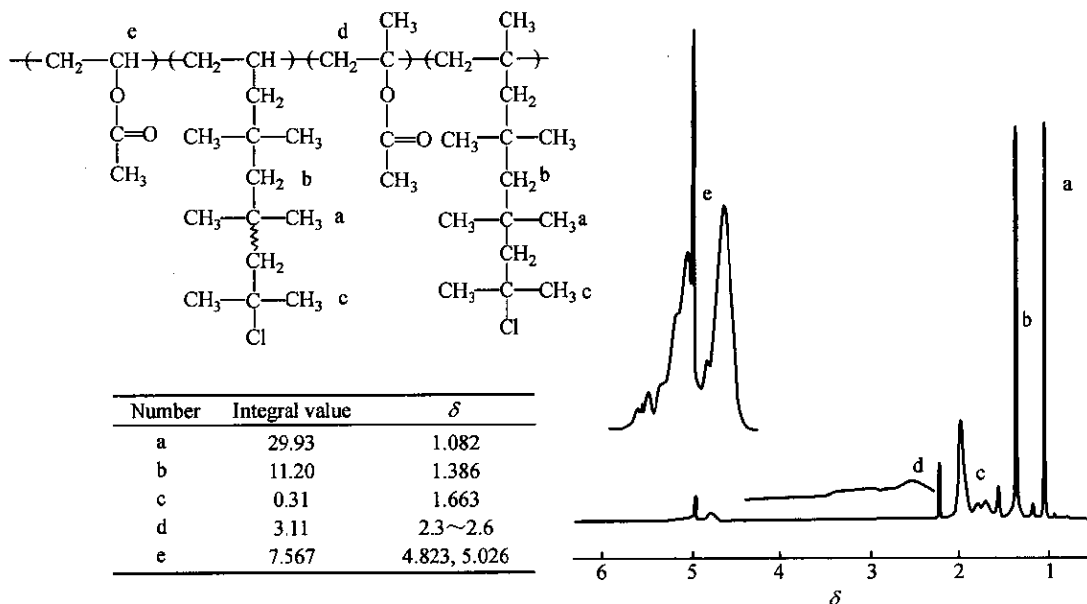


Fig. 9 The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of graft copolymer PVIPA-g-PIB

综上所述,聚醋酸乙烯酯(PVAc)和聚(醋酸乙烯酯-co-醋酸异丙烯酯)(PVIPA)作为大分子引发剂,均可引发异丁烯进行正离子接枝共聚反应。大分子引发剂 PVIPA 的引发效率高于 PVAc 的引发效率;加入适量的质子捕捉剂 $DtBP$ 或亲核试剂 MPY 时,可提高大分子引发剂的引发效率。

$DtBP$ 对减少聚合体系中微量水的引发和提高大分子引发剂的引发效率更为明显,引发效率可达 90% 以上,而采用 MPY 时,引发效率可达 60% 左右;适当增加大分子引发剂用量和 $TiCl_4$ 浓度,也可提高大分子引发剂的引发效率,达到近 70%。

REFERENCES

- Zhang Yongming (张永明), Luo Ning (罗宁), Ying Shengkang (应圣康). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 1999, 20(3): 492 ~ 494
- Qiu Yongxing (邱永兴). Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 1991, 4(2): 82 ~ 95
- Sun Zaijian (孙载坚), Zhou Pu (周普), Liu Qicheng (刘启澄). Graft Copolymerization (接枝共聚). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1992. 24 ~ 86
- Hong S C, Pakula T, Matyjaszewski K. Macromol Chem Phys, 2001, 202(17): 3392 ~ 3402
- Thame N G, Lundberg R D. J Polym Sci Part A-1, 1972, 10: 2507 ~ 2525
- Martínez G. Macromol Chem Phys, 2001, 202(12): 2592 ~ 2600
- Donderer M, Langstein G, Schäfer M, Nuyken O. Polym Bull, 2002, 47: 509 ~ 516
- Grasmüller M, Langstein G, Schäfer M, Nuyken O. J Macromol Sci-Pure Appl Chem, 2002, A39(1-2): 53 ~ 61
- Schäfer M, Wieland P C, Nuyken O. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40: 3725 ~ 3733
- Wieland P C, Schäfer M, Nuyken O. Macromol Rapid Commun, 2002, 23(14): 809 ~ 813
- Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polymer Handbook. 4th ed, Vol. 1. New Jersey: John Wiley & Sons, 1999. II 273
- Faust R, Iván B, Kennedy J P. J Macromol Sci-Chem, 1991, A28(1): 1 ~ 13

THE CATIONIC POLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE BY GRAFTING FROM PVAc AND ITS COPOLYMER

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

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

Abstract Polyvinylacetate (PVAc) and a random copolymer of poly(vinyl acetate-co-isopropenyl acetate) (PVIPA) with number-average molecular weight (M_n) around 2×10^4 g/mol and molecular weight distribution (MWD, $M_w/M_n < 2.5$) were prepared by radical polymerization using AIBN as initiator. Then, the cationic polymerizations of isobutylene were carried out by using the above PVAc or copolymer PVIPA as macroinitiator in conjunction with coinitiator $TiCl_4$ at $-60^\circ C$ in the presence of a small amount of additives. The effects of macroinitiator, $[TiCl_4]$, the concentration of additives, such as 2,6-di-tert-butylpyridine (DtBP) and 2-methylpyridine (MPY) on monomer conversion and initiation efficiency of PVAc or copolymer PVIPA were investigated. The copolymerization product was extracted by methanol and petroleum ether to remove unreacted macroinitiator and polyisobutylene, respectively, and thus the graft copolymer was obtained. The microstructure and composition of the graft copolymers were characterized by GPC and 1H -NMR spectrum. The initiation efficiency of PVIPA was higher than that of PVAc. The initiation efficiency of PVAc or PVIPA was increased to more than 90% by introduction of a small amount of DtBP and to around 60% by addition of an enough amount of MPY. The initiation efficiency increased to near 70% with increasing the concentration of macroinitiator and $TiCl_4$, respectively. The graft copolymer PVIPA-*g*-PIB, consisting of PVIPA backbone and PIB side chains of 35.2 mol%, with M_n of 3.7×10^4 g/mol and MWD of 2.52 could be obtained under proper reaction conditions. The average molecular weight of PIB side chains in PVIPA-*g*-PIB was further calculated to be around 5.4×10^3 g/mol.

Key words Polyvinylacetate, Macroinitiator, Polyisobutylene, Cationic polymerization, Graft copolymerization