

活性正离子聚合制备聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物*

伍一波¹ 郭文莉^{2**} 李树新² 龚惠勤¹

(¹ 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029) (² 北京石油化工学院材料科学与工程系 北京 102617)

摘 要 以2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TMPCl)/TiCl₄/质子捕捉剂(DtBP)为引发剂体系,引发异丁烯聚合,随后加入1,1-二(4-甲基苯基)乙烯作为封端剂稳定末端碳正离子,再引入四异丙醇钛(Ti(OiPr)₄),降低Lewis酸性,继续引发 α -甲基苯乙烯聚合,实现活性正离子聚合制备聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物.考察了 α -甲基苯乙烯聚合时间对单体转化率、产物的dn/dc值、分子量及其分布的影响以及四异丙醇钛对聚合速率的影响.并通过体积排斥色谱法/紫外检测器/示差折光指数/多角激光光散射、¹H-NMR以及DSC对产物进行表征.实验结果表明,嵌段共聚物分子量分布窄(MWD $\leq$ 1.2),单体转化率与分子量呈线性关系,聚合速率对单体浓度呈一级动力学关系,具有活性聚合的特征.Ti(OiPr)₄能有效稳定活性中心,降低聚合速率.聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物的DSC测试发现明显的两个 T_g ,表明存在微相分离结构.

关键词 活性正离子聚合, 聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯), 多角激光光散射, 动力学

聚异丁烯-*b*-聚苯乙烯嵌段共聚物(及其衍生物)不仅具有优异的组织相容性和血液相容性^[1~5],而且有着抗氧化性、抗酸水解性和抗酶解性^[6]等特点,因而它在生物材料领域中具有广阔的应用前景.

自从Kennedy发现异丁烯(1B)活性正离子聚合后,活性正离子聚合技术成为了合成聚异丁烯为软段的嵌段共聚物的主要方法.一般认为,在顺序加料过程中当两种单体具有相近的反应活性或第一单体反应活性高于第二单体的反应活性时,才能发生活性中心的转化,实现嵌段共聚.对于合成异丁烯与苯乙烯的嵌段共聚物,由于两种单体的反应活性相近,使得PIB⁺能有效引发St继续进行正离子聚合,减少了均聚物的生成^[7,8].但是由于聚苯乙烯段玻璃化转变温度较低(T_g 约100℃),使得聚异丁烯-*b*-聚苯乙烯嵌段共聚物不能在高于65℃的条件下长期使用^[9].如果采用具有较高玻璃化转变温度聚 α -甲基苯乙烯(P α -MeSt)可大大扩展这类材料的使用温度范围.然而从PIB⁺活性中心向单体活性更高的 α -MeSt单体转化时,通常会导致PIB均聚物生成^[10],并且 α -MeSt正离子聚合过程中易脱除 β -H,导致向单体发生链转移反应^[11].因此,通过活性正离子技术制备聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物的难度非常大.目前,国内通过活性正离子技术和封

端技术制备聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物的研究尚鲜见报道.本文旨在通过引入1,1-二(4-甲基苯基)乙烯对PIB⁺碳正离子进行封端,转化成为稳定的双苯基烷基碳正离子,同时调节Lewis酸性,降低活性中心的正离子性,制备出窄分布的聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物,并对其反应动力学和性能进行研究.

1 实验部分

1.1 试剂

α -甲基苯乙烯,Alfa Aesar公司,99%;对甲基苯乙酮,Alfa Aesar公司,99%;对甲基苯基溴化镁乙醚溶液,Alfa Aesar公司,0.5 mol/L;四氯化钛,北京朝阳西会化工厂,A.R级;异丙醇钛,Alfa Aesar公司,97%;2,6-二叔丁基吡啶(DtBP),ASROS公司,97%;2,4,4-三甲基-1-戊烯,日本东京化工厂株氏会社,99%;环己烷,北京化学试剂公司,分析纯,用分子筛浸泡2~3周后,在N₂保护下,用CaH₂回流24 h,蒸馏纯化;异丁烯、一氯甲烷(MeCl),聚合级,气体经0.4 nm分子筛、CaCl₂干燥后,冷却成液态,聚合采用液态加料;2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TMPCl)的合成见参考文献[12].

* 2007-09-12 收稿,2007-11-22 修稿.北京市高等学校人才强教计划资助项目(弹性体与生物医用弹性材料);** 通讯联系人,E-mail: gwenli@bupt.edu.cn

1.2 封端剂 1,1-二(4-甲基苯基)乙烯(DTE)的制备

在氮气保护下,向干燥的 500 mL 三口烧瓶中加入含有 0.5 mol/L 对甲基苯基溴化镁的乙醚溶液 200 mL,在 0℃ 条件下,逐滴加入 1.1 mol/L 的对甲基苯乙酮的乙醚溶液 100 mL.滴加完毕后,升温回流,3 h 后冷却到 0℃,加入 10% NH_4Cl 水溶液水解,萃取,油层分别用 NaHCO_3 溶液和去离子水洗涤,将产物加入无水 MgSO_4 干燥,过滤,除去乙醚,得到黄色的晶体 1,1-二(4-甲基苯基)乙醇.将 1,1-二(4-甲基苯基)乙醇加入到 20% 的浓硫酸中,在 180℃ 条件下进行脱水反应,所得产物在石油醚中重结晶三次得到白色晶体,干燥.产物收率为 78%,熔点为 60.5℃^[13].

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$ 2.37(s, 3H, CH_3 —), 5.38(d, 2H, $=\text{CH}_2$), 7.12 ~ 7.3(m, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$).

1.3 聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物的制备

正离子聚合反应在具有低温冷浴槽的惰性气体手套箱中操作($[\text{H}_2\text{O}] < 5.0 \times 10^{-6}$, 氧指数 $< 10 \times 10^{-6}$).在 -80℃ 条件下,向干燥的聚合瓶中加入 20 mL 环己烷/一氯甲烷(50/50 V/V)的混合溶剂,随后连续加入 1 mL TMPCl 溶液(0.04 mol/L)、1 mL DtBP 溶液(0.04 mol/L)、1 mL TiCl_4 溶液(0.72 mol/L),陈化 15 min,再加入异丁烯 2 mL,聚合 45 min 后加入封端剂(DTE)2 mL(0.04 mol/L),1 h 后加入设定量的四异丙醇钛,2 min 后再加入 α -甲基苯乙烯 3 mL,反应完毕后用甲醇终止反应.聚合产物在甲醇中沉淀,用异丙醇洗涤,在 40℃ 下真空干燥至恒重.

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 mL/min,测试温度为 30℃.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.聚合物热分析采用 TA 公司 Q100 型 DSC 测试,取样品重量约为 10 mg,将样品在氮气保护下从室温升温至 250℃,升温速率为 10 K/min,随后从 250℃ 以 10 K/min 降温至 -90℃,最后以同样的升温速率开始采集第二测试结果.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, CDCl_3

为溶剂.

2 结果与讨论

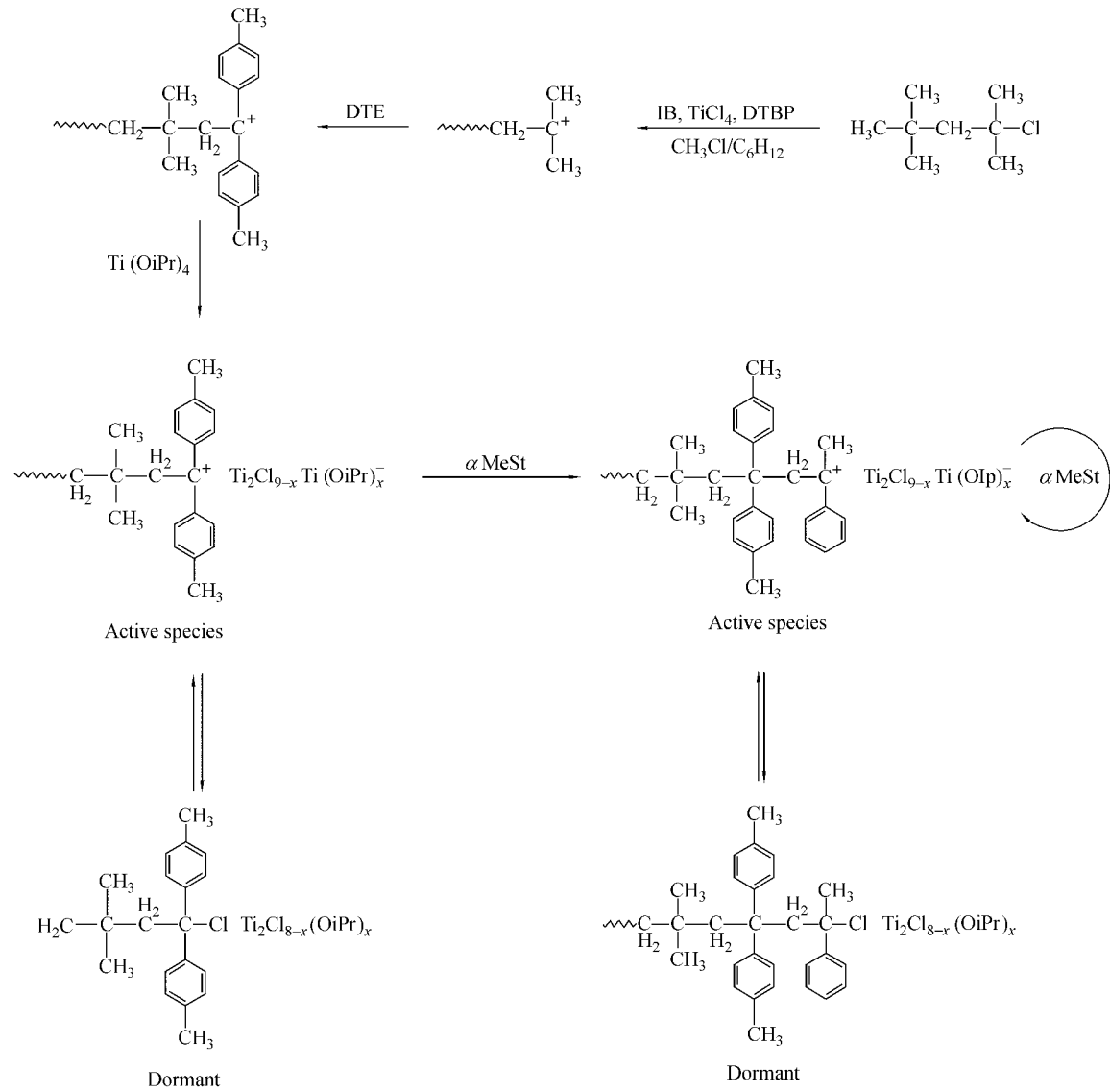
2.1 聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物的制备与结构表征

聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物的合成路线如反应式 1 所示.反应过程包括 3 个阶段,第一阶段为聚异丁烯链增长阶段,通过 $\text{TMPCl/TiCl}_4/\text{DtBP}$ 引发 IB 聚合,溶液呈现亮黄色,聚合时间 $t_1 = 45$ min,单体转化率大于 95%.第二阶段为封端阶段,采用 1,1-二(4-甲基苯基)乙烯(DTE)对 PIB^+ 进行封端,转化为稳定的双苯基烷基碳正离子,溶液逐步变成砖红色;第三阶段为 α -甲基苯乙烯聚合阶段,由于引入了 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$,其与四氯化钛(TiCl_4)快速反应形成络合物 $[\text{Ti}_2\text{Cl}_{8-x}(\text{OiPr})_x]^{[10,14]}$,从而降低活性中心的正离子性,溶液呈现淡绿色.同时,活性种与休眠体之间存在快速交换的动力学平衡,以至活性种再继续引发 α -甲基苯乙烯时,聚合物链端表现上处于活性状态,从而实现活性正离子聚合.

图 1 为聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 图,各峰的归属已标于图中.从图中发现, e 处 $\delta = 7.0$ 左右出现的一组峰归属于苯环上的质子,表明 α -甲基苯乙烯嵌段的存在. b 处 $\delta = 1.1$ 左右峰归属于聚异丁烯段的 $-\text{CH}_3$ 的质子峰,表明聚异丁烯段的存在. $\delta = 1.1$ 处的峰面积与 $\delta = 7.0$ 处的峰面积比值可确定嵌段共聚物中聚 α -甲基苯乙烯段的百分含量.

2.2 α -甲基苯乙烯聚合时间(t_2)对反应的影响

为了考察聚合特征,确定聚合反应其他条件不变的前提下,研究 α -甲基苯乙烯聚合时间(t_2)对单体转化率、嵌段共聚物的 dn/dc 值、分子量及其分布的影响.在采用 SEC/RI/MALLS/UV 测试分子量时,是通过折光指数增量 dn/dc 值来计算分子量.因此研究嵌段共聚物的 dn/dc 值也是非常重要的.图 2 为不同 t_2 条件下不同共聚组成的聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物的 dn/dc 值与共聚物聚 α -甲基苯乙烯百分含量的关系图.从图中看出,所有共聚物的 dn/dc 介于聚异丁烯均聚物 dn/dc (0.1145) 和聚 α -甲基苯乙烯均聚物 dn/dc (0.225) 之间,而且 dn/dc 值随着聚 α -甲基苯乙烯质量百分含量增加呈线性增加的关系.因此,可以通过确定共聚物的相对组成来确定嵌段



Scheme 1 The synthetic route of poly(isobutylene-*b*- α -methylstyrene) copolymer

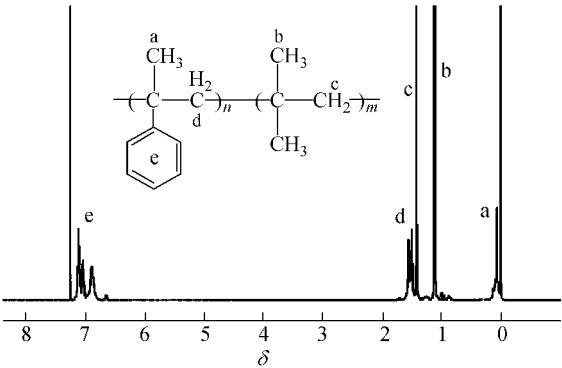


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of poly(isobutylene-*b*- α -methylstyrene) copolymer in CDCl_3

共聚物的 dn/dc 值,也可以通过 dn/dc 值来确定共聚物的组成.

图 3 为 α -甲基苯乙烯转化率与嵌段共聚物数均分子量 (M_n) 及其分布的关系图. 如图所示,嵌段共聚物的 M_n 随着单体转化率提高呈现线性增加. 分子量分布在 1.1 ~ 1.2 之间,在不同转化率下几乎保持不变,比传统正离子聚合体系要小得多. 图 4 为在不同转化率下聚合物的 SEC (RI) 图. 从图中同样看出,随着 α -甲基苯乙烯转化率提高,聚合物的淋洗时间越短,分子量也越大. 图 5 和图 6 分别为为 PIB 均聚物 ($M_n = 24000$) 和聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物 E ($M_n = 86700$) 的 SEC/RI/LS/UV 图,无论是嵌段共聚物还是 PIB 均聚物,RI、LS 都呈现明显对称的窄分布单峰,无拖尾现象. 相对于 PIB 均聚物,嵌段共聚物含有 UV 吸收峰,表明共聚物中含有紫外吸

收基团苯环,证明了聚 α -甲基苯乙烯段的存在.而且 UV 出峰时间与 RI、LS 一致,说明聚合物中不含有聚 α -甲基苯乙烯均聚物.

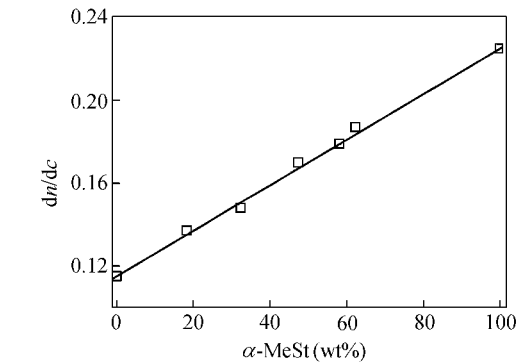


Fig. 2 The effect of weight fraction of P α -MeSt on dn/dc of poly(isobutylene-*b*- α -methylstyrene) copolymer
The weight fraction of P α -MeSt was calculated from H-NMR, the dn/dc determined by RI detection at different concentrations of poly(isobutylene-*b*- α -methylstyrene) copolymers in THF

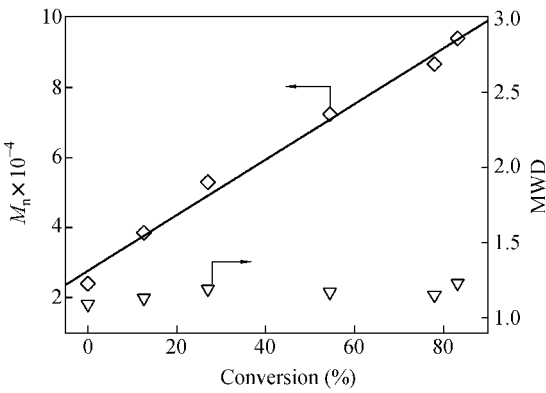


Fig. 3 Dependence of M_n and MWD on α -MeSt conversion in living cationic polymerization
Condition :[TiCl₄] = 0.036 mol/L, [IB] = 1 mol/L, [DtBP] = 0.002 mol/L, [TMPCl] = 0.002 mol/L, [Ti (OiPr)₄] = 0.036 mol/L, [DTE] = 0.004 mol/L, [α -MeSt] = 1.16 mol/L, C₆H₁₂/MeCl = 50/50 V/V ; T = - 80 $^{\circ}$ C

2.3 Ti(OiPr)₄ 的作用机理及对反应动力学的影响

当聚合体系中引入 Ti (OiPr)₄ 后, Lewis 酸 (TiCl₄)与电子给体 Ti (OiPr)₄ 之间酸碱反应快速形成络合物 [Ti₂Cl_{8-x} (OiPr)_x], 络合物 [Ti₂Cl_{8-x} (OiPr)_x]参与引发过程,产生新的活性中心^[15,16], 如反应式 2 所示. 络合物 [Ti₂Cl_{8-x} (OiPr)_x]的存在,离子对间距离减小,使得 Winstein 离子谱^[17]中离子对平衡式向左移动,降低活性中心的正离

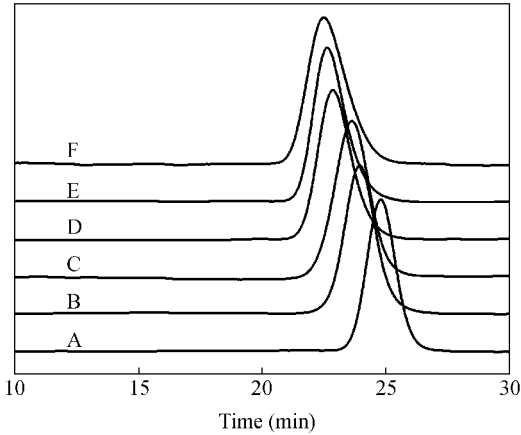


Fig. 4 SEC (RI) traces of resulting polymers obtained at different conversion of α -MeSt
Conditions as listed in Fig.3 ;A) conv% = 0, M_n = 24000 ;B) conv% = 12.6, M_n = 38500 ;C) conv% = 27.0, M_n = 53000 ;D) conv% = 54.4 ; M_n = 72400 ;E) conv% = 77.9, M_n = 86700 ;F) conv% = 83.1, M_n = 94000

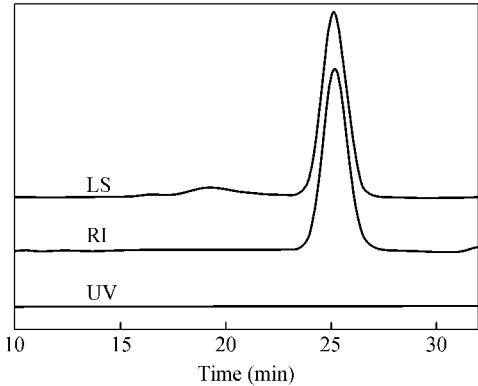


Fig. 5 SEC (RI/LS/UV) traces of PIB

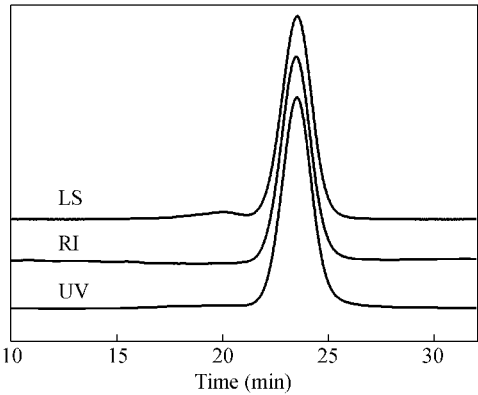
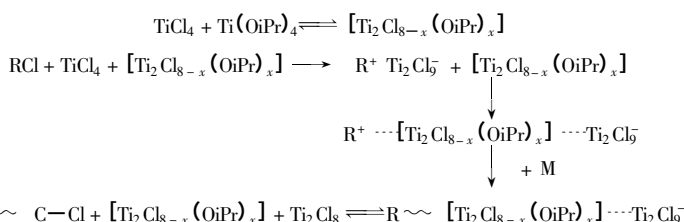


Fig. 6 SEC (RI/LS/UV) traces of poly(isobutylene-*b*- α -methylstyrene) copolymer E

子性,从而稳定活性中心,减少或抑制了链转移和链终止反应,导致了嵌段共聚物的分子量分布窄,

Scheme 2 The mechanism of $[\text{Ti}_2\text{Cl}_{8-x}(\text{OiPr})_x]$ complexes effect on the growing chain end

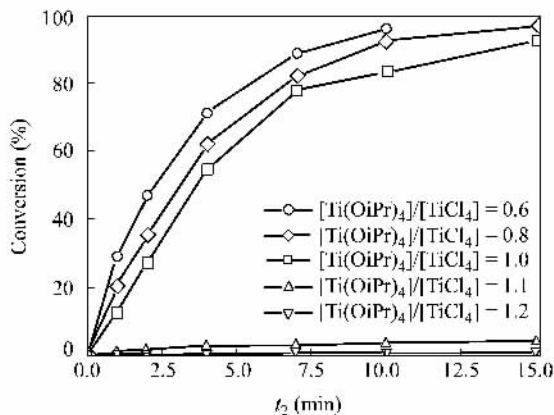
从而实现活性正离子聚合的特征。

对于聚 α -甲基苯乙烯段活性正离子聚合,可以通过考察体系中引发剂浓度、共引发剂浓度及 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 浓度变化时转化率对反应时间的函数关系来进行动力学研究^[18],其正离子聚合动力学方程可表示为:

$$\begin{aligned}
 R_p &= -d[M]/dt = k_p [R^+] [M] \\
 &= k [I]^a [L]^\beta [\text{Ti}(\text{OiPr})_4]^\gamma [M] = k_p^{\text{app}} [M]
 \end{aligned}$$

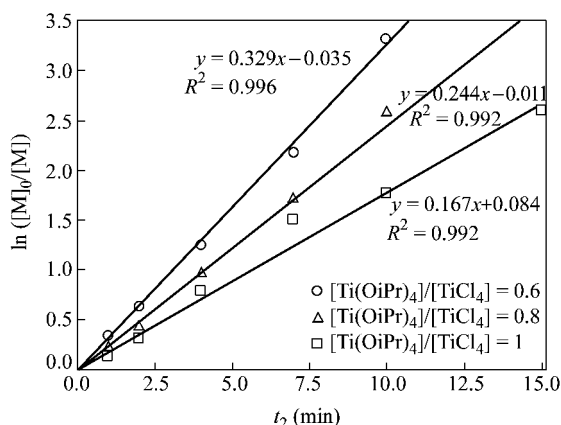
其中, R_p 为聚合速率; $[R^+]$ 为链增长浓度; k_p^{app} 为表观链增长速率常数; $[M]$ 为单体浓度; $[I]$ 为体系中 TMPCl 的浓度; $[L]$ 为体系中 TiCl_4 的浓度。

在其它条件确定的前提下,仅改变体系中 $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]$,考察 $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]/[\text{TiCl}_4]$ 比值对转化率和聚合速率的影响。图 7 为不同 $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]/[\text{TiCl}_4]$ 比值下的 α -MeSt 转化率与 t_2 的关系图。如图所示,在 $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]/[\text{TiCl}_4] \leq 1$ 的条件下, α -MeSt 转化率随着 t_2 的延长而增加;增大 $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]/[\text{TiCl}_4]$ 比值, α -MeSt 转化率明显降低。继续增大 $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]$,即 $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]/[\text{TiCl}_4] \geq 1.1$ 时,过量的 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 使活性种失去了活性,

Fig. 7 Time-conversion plots of α -MeSt polymerization at different ratios of $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]$ to $[\text{TiCl}_4]$

Condition: $[\text{TiCl}_4] = 0.036 \text{ mol/L}$, $[\text{IB}] = 1 \text{ mol/L}$, $[\text{DtBP}] = 0.002 \text{ mol/L}$, $[\text{TMPCl}] = 0.002 \text{ mol/L}$, $[\text{DTE}] = 0.004 \text{ mol/L}$, $[\alpha\text{-MeSt}] = 1.16 \text{ mol/L}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{MeCl} = 50/50 \text{ V/V}$; $T = -80^\circ\text{C}$

不能再引发 α -MeSt,因而 α -MeSt 转化率接近于 0。从 $\ln([M]_0/[M])$ 与 t_2 关系图(图 8)得出, $\ln([M]_0/[M])$ 与 t_2 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。这一结果连同分子量与转化率为线性关系的结果表明,该聚合过程中无链转移和链终止反应,聚合过程具有活性聚合的特征。通过 $\ln([M]_0/[M])$ 与 t_2 线性关系的斜率求出不同 $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]/[\text{TiCl}_4]$ 比值下聚合反应的表现增长速率常数 k_p^{app} 值,发现增加 $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]/[\text{TiCl}_4]$ 比值, k_p^{app} 值下降,说明聚合速率下降,活性中心更稳定。这一结果证明了 TiCl_4 的 Lewis 酸性随着 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 浓度增加而降低。

Fig. 8 First-order plots for α -MeSt polymerization at different ratios of $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]$ to $[\text{TiCl}_4]$

2.4 聚(异丁烯- b - α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物的热分析

图 9 为聚(异丁烯- b - α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物 DSC 谱图,从图中明显发现聚异丁烯链段与聚 α -甲基苯乙烯链段的玻璃化转变温度分别为 -66.95°C 和 183.06°C ,与文献报道一致^[5],表明嵌段共聚物存在微相分离结构。同时聚 α -甲基苯乙烯链段的玻璃化转变温度明显高于苯乙烯的玻璃化转变温度(T_g 约 100°C),说明聚(异丁烯- b - α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物使用温度要明显高于

聚(异丁烯-*b*-苯乙烯)嵌段共聚物的使用温度.

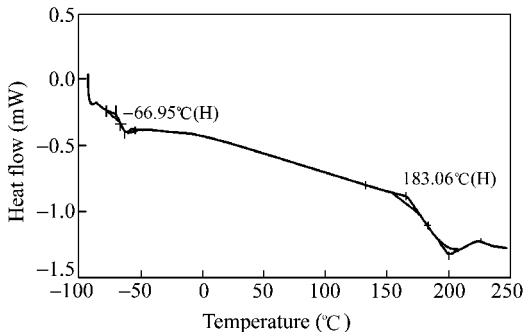


Fig. 9 DSC scan of a representative poly(isobutylene-*b*- α -methylstyrene) copolymer

(TMPCl)/TiCl₄/质子捕捉剂(DtBP)为引发剂引发异丁烯活性链增长,采用 DTE 对 PIB⁺ 封端,同时通过 Ti(OiPr)₄ 调节 Lewis 酸性,可制备出窄分布的聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)共聚物.嵌段共聚物的 M_n 随着 α -MeSt 转化率提高呈线性增加,聚合速率对单体浓度呈一级动力学关系,聚合过程中无链转移和链终止反应,具有活性聚合的特征. Ti(OiPr)₄ 能有效降低 α -MeSt 转化率和聚合速率,继续增加 Ti(OiPr)₄,TiCl₄ 失去活性,不能再引发单体.聚(异丁烯-*b*- α -甲基苯乙烯)嵌段共聚物的 DSC 测试发现明显的两个 T_g ,表明存在微相分离结构.

综上所述,以 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷

REFERENCES

1 Shirang V R,Robert E R,Michael N H. Acta Biomaterialia,2005,1 137 ~ 144
2 Faust R,Laszlo S,Som A. Biomacromolecules,2005,6 2570 ~ 2582
3 Puskas J E,Chen Y H. Biomacromolecules,2004,5(4) 1141 ~ 1154
4 Chen J Z,Shirang V R,Xie X Q. International Journal of Pharmaceutics,2005,305 129 ~ 144
5 Shirang V R,Kathleen M M,Robert E R. J Biomed Mater Res,2004,71A 625 ~ 634
6 Puskas J E.,Chen Y H,Yaser D,Donna P. J Polym Sci Part A Polym Chem,2004,42 3091 ~ 3109
7 Gyor M,Kennedy J P,Kelen T,Tudos F. J Macromol Sci Chem,1984,21(10) 1311 ~ 1334
8 Gyor M,Fodor Zs. Polym Prepr,1993,34(2) 562
9 Li D W,Faust R. Macromolecules,1995,28 4893 ~ 4898
10 Li D W,Faust R. Macromolecules,1995,28 1383 ~ 1389
11 Higashimura T,Kamigaito M,Kato M. Macromolecules 1993,26 2670 ~ 2673
12 Roth M,Mayr H. Macromolecules,1996,29 6104 ~ 6109
13 Hadjikyriacou S,Faust R. Macromolecules,1996,29 5261 ~ 5267
14 Boucekif H,Som A,Sipos L,Faust R. J Macromol Sci Pure Appl Chem,2007,44(4) 359 ~ 366
15 Wu Guanying(武冠英),Wu Yixian(吴一弦). Controlled Carbocationic Polymerization and Its Application(控制阳离子聚合及其应用). Beijing(北京) Chemical Industry Press(化学工业出版社),2005. 139 ~ 140
16 Kaszas G,Puskas J E,Chen C C,Kennedy J P. Macromolecules,1990,23 3909 ~ 3915
17 Winstein S,Robinson G C. J Am Chem Soc,1958,80 169 ~ 172
18 Ran Fen(冉奋),Wu Yixian(吴一弦),Huang Li(黄丽),Wu Guanying(武冠英). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(3) 391 ~ 396

SYNTHESIS OF POLY(ISOBUTYLENE-*b*- α -METHYLSTYRENE) COPOLYMERS BY LIVING CATIONIC POLYMERIZATION

WU Yibo¹, GUO Wenli², LI Shuxin², GONG Huiqin¹

(¹ College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² Department of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617)

Abstract The efficient synthesis of poly(isobutylene-*b*- α -methylstyrene) (PIB-*b*-P α MeSt) copolymer has been accomplished by living cationic polymerization using sequential monomer additions. Living PIB was first prepared by the 2-chloro-2, 4, 4-trimethylpentane (TMPCl)/TiCl₄/DtBP/C₆H₁₂ : MeCl = 50 : 50 V/V - 80°C polymerization system. Subsequently, the living PIB chain end was converted to the corresponding diphenylalkyl end by capping with 1,1-di-*p*-tolylethylene (DTE). Ti(OiPr)₄ was added to reduce the Lewis acidity, followed by the addition of α MeSt. When Ti(OiPr)₄ was introduced into the polymerization system, the complexes of Ti₂Cl_{8-x}(OiPr)_x were formed rapidly. By changing the stoichiometry, the Lewis acidity of TiCl₄ can be moderated in a wide range. This was corroborated by our visual observation that upon addition of Ti(OiPr)₄ the orange color of the diphenyl carbenium ion turned into the yellow-green color. This indicated that highly reactive species convert into less reactive species. The PIB-*b*-P α MeSt copolymers were characterized by ¹H-NMR spectroscopy and triple detection SEC : refractive index (RI), multi-angle laser light scattering (MALLS) and ultraviolet (UV) detector. The effects of the polymerization time for α MeSt (*t*₂) on conversion of monomer, dn/dc value, molecular weight and molecular weight distribution as well as the effect of Ti(OiPr)₄ concentrations on the polymerization rate were investigated. The results showed that the dn/dc values of block copolymers increased with increasing poly α MeSt compositions. And molecular weight distributions of the resulting polymers stayed relatively narrow, less than 1.2 (MWD $\leq$ 1.2). LS, RI and UV traces of the resulting PIB-*b*-P α MeSt copolymer had the same eluting time without any tailing which demonstrated the blocking efficiency is close to 100%. The kinetics of the cationic polymerization of α MeSt in the presence of Ti(OiPr)₄ were determined by the gravimetric monitoring of the polymer yield as a function of the reaction time. The monomer conversion gradually increased with increasing polymerization time, and the conversion decreased with increasing [Ti(OiPr)₄]/[TiCl₄] ratio. Interestingly, there was a precipitous drop in conversion at [Ti(OiPr)₄]/[TiCl₄] ratio > 1, with the 1.1 [Ti(OiPr)₄]/[TiCl₄] ratio *ca.* 5% conversion was obtained in 1 h. On the basis of these observations, it was concluded that Lewis acidity of TiCl₄ decreased with increasing the [Ti(OiPr)₄] to [TiCl₄] ratio. When the [Ti(OiPr)₄] to [TiCl₄] ratio was more than 1.1, a slight excess of Ti(OiPr)₄ deactivated TiCl₄, and the active species lost. Linear plots of ln([M]₀/[M]) versus time passed through the origin demonstrated the expected first-order dependence on the monomer concentration, which proved that the concentration of growing centers remained constant. The result combined with the linear *M_n*-conversion plots confirmed that the polymerization was living. The *k_p^{app}* values obtained from the slope of the ln([M]₀/[M]) versus time linear plots also showed that the rate of the polymerization decreased with increasing [Ti(OiPr)₄]/[TiCl₄] ratio. The complexes of Ti₂Cl_{8-x}(OiPr)_x interacted with the growing chain end to reduce its "cationicity" and thus to decrease the polymerization rate, suppress chain transfer and termination reactions and narrow MWD. Differential scanning calorimetry (DSC) of the diblock copolymers showed two glass transitions demonstrating microphases separation.

Keywords Living cationic polymerization, Poly(isobutylene-*b*- α -methylstyrene), Multiangle laser light scattering, Kinetics