

通过反应性单体法制备聚乙烯-接枝-聚甲基丙烯酸酯和 聚乙烯-接枝-聚丙烯酸*

李化毅^{1,2} 张晓帆^{1,2} 陈商涛^{1,2} 吕英莹^{1,2**} 柯毓才¹ 胡友良^{1**}

(¹ 中国科学院化学研究所 高分子科学与材料联合实验室 工程塑料重点实验室 北京 100080)

(² 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 茂金属催化剂 1,1'-亚乙基双茚基二氯化锆 [$rac\text{-C}_2\text{H}_4(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$]-MAO 催化乙烯和对-烯丙基甲苯共聚合得到的共聚物为底物进行自由基溴化反应,¹H-NMR 表明所得的溴化聚乙烯共聚物中对-烯丙基甲苯单元两个苄基位上各有一个氢被溴取代.以此溴化聚乙烯共聚物为大分子引发剂,以 $\text{CuCl}/N,N',N'',N'''\text{-五甲基二乙基三胺}$ 为催化剂,分别进行了甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸叔丁酯的原子转移自由基聚合,制备出相应的聚乙烯接枝共聚物.其中,聚乙烯接枝聚丙烯酸叔丁酯共聚物在盐酸作用下可以高效水解为聚乙烯接枝聚丙烯酸共聚物,然后在氢氧化钠作用下可以进一步转化为聚乙烯接枝聚丙烯酸钠共聚物. Mulao 试验表明接枝共聚物对聚乙烯的极性具有明显的改善作用.

关键词 聚乙烯,功能化,反应性单体法,对-烯丙基甲苯,接枝共聚物

聚乙烯具有优异的物理化学性能,而且加工工艺简单,生产成本低,是使用最为广泛的合成树脂之一^[1].然而,聚乙烯的极性非常小,因而其粘接性、印染性、和其它材料的相容性都很差,限制了聚乙烯在更为广阔的领域内的应用.自 Ziegler-Natta 催化剂产生以来,聚烯烃的功能化改性就一直是科学界和工业界关注的热点.

目前已发展起来的聚烯烃功能化方法有多种^[2-4],其中反应性单体法改性聚烯烃是一种相对较新的方法^[4].该方法首先以 Ziegler-Natta 催化剂或茂金属催化剂将乙烯和反应性单体共聚,制备出带有反应性基团的共聚物,再通过一定的化学反应将共聚物中的反应性基团转化为极性基团,或者将其转化为负离子、自由基引发基团用于引发其它单体聚合,最终可以得到带有极性基团的聚乙烯或者聚乙烯的接枝共聚物.反应性单体法具有很多独特的优点^[5,6],第一步的共聚反应类似于一般的均聚反应,简单易行.其功能化反应温和多样,转化率高,且不破坏聚乙烯的主链结构.文献报道中常用的反应性单体有对甲基苯乙烯、硼烷、硅烷和二烯烃.对甲基苯乙烯的苄基氢具有高的反应活性,和烷基锂作用后将转化为苄基碳

负离子,进而可以转化为—OH,—COOH,硅烷等极性基团^[5,6].但是,在制备乙烯、 α -烯烃/对甲基苯乙烯共聚物的共聚反应中,传统的 Ziegler-Natta 催化剂共聚性能差,对甲基苯乙烯的插入率低;茂金属催化剂的共聚性能好,但是在该体系下其共聚活性下降较大,尤其是与 α -烯烃(如丙烯)共聚其活性下降更大,这是由于对甲基苯乙烯在共聚中以 2,1-方式插入到催化剂活性中心,给随后插入的 α -烯烃带来了很大的位阻^[7].为了克服这些缺点,我们采用了反应性单体对烯丙基甲苯^[8],共聚反应中它以 1,2-方式插入,位阻较小,具有高的共聚反应性,对催化剂的活性影响也较小.

带有苄卤键的有机小分子^[9]和大分子^[10,11]是 ATRP 的有效引发剂,如果将乙烯/对烯丙基甲苯共聚物中的对烯丙基甲苯单元进行卤化,则卤化后的聚乙烯共聚物就可以作为 ATRP 反应的大分子引发剂,用于制备功能化的聚烯烃.本文以茂金属催化剂制备的乙烯/对烯丙基甲苯共聚物为底物,通过自由基反应将对烯丙基甲苯单元溴化,制备出 ATRP 反应的大分子引发剂.其中溴化反应绝大多数发生在苄基位,聚乙烯主链受到的影响很少,通过反应条件的控制,可以得到结构均一的

* 2005-04-25 收稿,2005-07-19 修稿;国家自然科学基金重点基金(基金号 20334030)、国家自然科学基金(基金号 50403024)和 SINOPEC(中国石化化工集团公司)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: huyli@iccas.ac.cn

溴化产物.溴化的乙烯/对烯丙基甲苯共聚物可以引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)或丙烯酸叔丁酯(*t*BA)的 ATRP 反应.得到的 PE-*g*-*t*BA 共聚物可以进一步反应,转化为聚乙烯接枝聚丙烯酸(PE-*g*-PAA)和聚乙烯接枝聚丙烯酸钠(PE-*g*-PANa)共聚物.PAA 和 PANa 等聚电解质的离子导电和催化性能很优异,在水处理方面应用广泛,在聚乙烯上接入聚丙烯酸(钠)后,能够有望将聚乙烯的应用扩展到这些领域内.另外 PE-*g*-PMMA 和 PMMA 共混后可以利用 PE 的韧性来改善 PMMA 的脆性.

1 实验部分

1.1 试剂

甲苯在氩气保护下同金属钠/二苯甲酮回流 24 h 后蒸馏出使用.四氯化碳用氩气鼓泡 1 h 除氧.乙烯气(聚合级)由燕山石化提供.甲基铝氧烷(MAO, 10% 的甲苯溶液)由 Albemarle 公司购买.对烯丙基甲苯根据文献合成^[12].外消旋 1,1'-亚乙基双茚基二氯化锆 [*rac*-C₂H₄(indenyl)₂ZrCl₂] 由 Aldrich 公司购买,直接使用.CuCl 依次用醋酸,无水乙醇和乙醚洗涤,最后在真空下干燥.*N*, *N*, *N'*, *N'*, *N''*-五甲基二乙基三胺(PMDETA, Aldrich, 99%)用 CaH₂ 干燥,减压蒸馏出使用.丙烯酸叔丁酯(Aldrich, 98%)用 5% 的 NaOH 溶液洗涤 3 次后用蒸馏水洗涤 3 次,用无水 CaCl₂ 干燥,滤去干燥剂后,在 60℃ 下减压蒸馏出.甲基丙烯酸甲酯用无水 CaCl₂ 干燥,滤去干燥剂后,在 60℃ 下减压蒸馏出.其它未经声明的化合物都是从北京化学试剂公司购买并直接使用.

1.2 乙烯/对烯丙基甲苯共聚物(PE-*co-p*-AT)的制备

将带有机机械搅拌的 Parr 反应釜加热到 80℃,抽真空 1 h,除去水汽和氧气.将反应釜降温,通入乙烯,在乙烯气流保护下依次加入 100 mL 甲苯,3 mL 甲基铝氧烷,3.2 g 对烯丙基甲苯,2 μmol 外消旋亚乙基双茚基二氯化锆的甲苯溶液 2 mL,关闭反应釜,将乙烯压力设定为 0.2 MPa,聚合时乙烯连续加入并维持恒压,聚合温度为 60℃,聚合 30 min 后用盐酸乙醇(5% 体积)溶液终止反应.产物用乙醇洗涤 3 次后过滤出,在 60℃ 下真空干燥 8 h.共聚物的分子量经 GPC 测定为 $M_n = 1.538 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.7$,对烯丙基甲苯的含量经 ¹H-NMR

测定为 2.45 mol%.共聚反应的详细研究将发表在其它刊物上,共聚物为无规共聚物.

1.3 表征

高温(100℃)¹H-NMR 谱在 Bruker AM 300 核磁共振仪上测试,以氘代邻二氯苯为溶剂,没有内标.聚合物的熔点用差示扫描量热仪(PE DSC-7)测试,升温速度为 10 K/min,取第二次扫描的结果.用 PE 2000 FT-IR 记录红外谱,用溴化钾压片法制备样品.分子量(M_n , M_w)和分子量分布(M_w/M_n)由高温凝胶渗透色谱(GPC, PL-GPC220)于 140℃ 测定,溶剂和流动相为 1,2,4-三氯苯,标样为聚苯乙烯.

1.4 PE-*co-p*-AT 的溴化反应

在带有回流冷凝管和磁子的 250 mL 三口烧瓶内加入 1.0 g PE-*co-p*-AT, 20 mg 偶氮二异丁腈(AIBN)和 0.5 g *N*-溴取代琥珀酰亚胺(NBS),抽真空除氧,充入氩气,加入 50 mL CCl₄,在 80℃ 油浴中搅拌反应 3 h.反应结束后加入丙酮析出聚合物,用丙酮洗涤产物 3 次(3 × 40 mL),产物过滤后在室温下真空干燥 24 h.

1.5 原子转移自由基聚合制备聚乙烯接枝聚甲基丙烯酸甲酯(PE-*g*-PMMA)和聚乙烯接枝聚丙烯酸叔丁酯(PE-*g*-PtBA)共聚物

在带有回流冷凝管和磁子的 100 mL 三口烧瓶内加入 0.1 g 溴化聚乙烯和 0.1560 g CuCl,抽真空除去氧气,充入氩气并加入 20 mL 甲苯,加热体系到 100℃,待聚合物溶解后,用冰浴冷却烧瓶,加入聚合单体甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸叔丁酯和 0.6 mL PMDETA,在室温下搅拌,待溶液变成墨绿色后,将烧瓶放入 100℃ 油浴中反应一定时间,反应结束后将产物倾入乙醇中沉淀,并用乙醇洗涤数次.产物在 60℃ 真空干燥 48 h.

1.6 聚乙烯接枝聚丙烯酸(PE-*g*-PAA)和聚乙烯接枝聚丙烯酸钠(PE-*g*-PANa)共聚物的制备

在带有回流冷凝管和磁子的 50 mL 圆底烧瓶中加入聚乙烯接枝聚丙烯酸叔丁酯共聚物 0.1 g 和 10 mL 二氧六环,待聚合物充分分散后,加入 2 mL 浓盐酸,加热回流反应 8 h.体系降温后,滤出聚合物,并用二氧六环和水分别洗涤 3 次(3 × 10 mL),取出一小部分样品用于测试,剩余的接枝共聚物分散于 10 mL 二氧六环中,加入 NaOH(50 wt%)溶液 2 mL,室温下搅拌 6 h,过滤出产物,并用水洗涤 3 次(3 × 10 mL),聚合物在 60℃ 下真空干燥 48 h.

1.7 Mulao 试验

在一个试管中加入聚乙烯接枝聚甲基丙烯酸甲酯共聚物,在另一个试管中加入聚乙烯与聚甲基丙烯酸甲酯的混合物(两组中聚乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的质量比相同),分别加入四氯乙烷振荡溶解,静止 24 h 后观察现象,并用相机记录。

2 结果与讨论

乙烯/对甲基苯乙烯共聚物的功能化反应已经研究了很多,对烯丙基甲苯和对甲基苯乙烯具有相当的反应性基团,所以乙烯/对烯丙基甲苯共聚物功能化反应的类型应该和乙烯/对甲基苯乙烯共聚物的相当。但是,共聚物中的苯甲基转化为原子转移自由基聚合(ATRP)^[13]的引发基团并引发 ATRP 进行聚乙烯功能化的反应还鲜见报道。虽然 ATRP 方法已经被用于聚乙烯的功能化反应中^[14~17],但这些方法制备聚乙烯 ATRP 大分子引发剂的反应都存在着一一定的缺陷,如制备的大分子引发剂上引发点分布不均^[14],或制备大分子引发剂时涉及聚乙烯主链上的自由基反应^[15~17],一般会降低聚乙烯的分子量,导致母体材料性能下降^[18]。采用 PE-co-p-AT 共聚物为溴化底物,其溴化反应主要发生在聚合物的侧基上,不会影响到聚合物的主链结构。

PE-co-p-AT 共聚物中对烯丙基甲苯单元两个苄基位(CH_2 和 CH_3 基团)上共有 5 个氢原子。实验中发现,在不同的溴化条件下 5 个苄基氢被溴取代的数目和位置不同,而苄基溴是 ATRP 反应的引发点,溴的数目和位置将决定聚乙烯接枝共聚物的结构,所以溴化反应的条件控制很重要。在前述溴化反应的条件下,得到的溴代产物的结构用 $^1\text{H-NMR}$ 谱表征后发现,烯丙基单元苄基位 CH_2 和 CH_3 基团上分别有一个 H 被溴取代,即产物中的 CHBr 和 CH_2Br 基团数目相当,溴化产率或者说 CH_2 和 CH_3 基团转化为 CHBr 和 CH_2Br 基团的效率约为 72%。溴化反应前后聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 1。PE-co-p-AT 共聚物中对烯丙基单元的 CH_2 和 CH_3 基团的峰分别在 2.54 和 2.23,溴化反应后这两个峰的强度大大减小,而在 4.33 和 5.0 处分别出现了一个单峰和二重峰,其分别对应着 CH_2Br 和 CHBr 基团上的氢。根据氢原子数和峰面积的比例,可以计算出 CH_2 和 CH_3 基团的溴化率以及 CH_2Br 和 CHBr 基数目的比例。从

$^1\text{H-NMR}$ 谱图中还可以看出,在 4.0 左右还有一个较宽的小峰,这是聚乙烯主链上 CHBr 的峰,说明聚乙烯主链上少量 CH_2 中的一个氢原子被溴取代,这种结构的溴化碳原子一般不能引发 ATRP 反应。溴化后的产物在邻二氯苯中溶解时没有发现可见的交联现象。

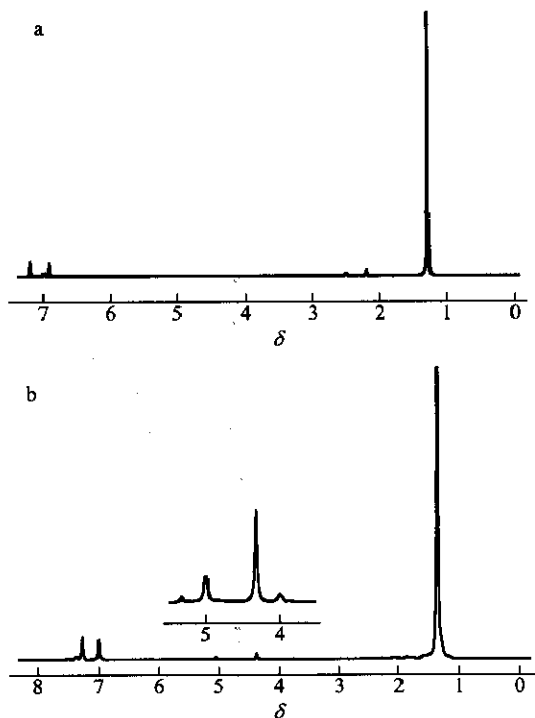


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) PE-co-p-AT and (b) Brominated PE-co-p-AT

在前述溴化反应条件的基础上,增加 AIBN 的用量(如 50 ~ 70 mg)会提高产物中溴的含量, $^1\text{H-NMR}$ 谱中可以看到 CHBr_2 基团的存在,即一部分对烯丙基甲苯的甲基中有两个 H 被溴取代;继续增加 AIBN 的用量(如 150 mg),则溴化反应中会发生交联。降低 AIBN 的含量(如 5 ~ 10 mg),产物中仍然存在 CH_2Br 和 CHBr ,其中 CH_2Br 的含量大于 CHBr 。可以看出,在实验部分所述的溴化条件下,得到的溴代产物结构比较均一,由其制备的接枝共聚物的结构也将会均一。值得提出的是,在其它条件相同的情况下,用 *N*-氯代琥珀酰亚胺代替 *N*-溴代琥珀酰亚胺对 PE-co-p-AT 共聚物进行氯化反应时,氯取代的位置都在 CH_3 处,说明氯化反应的选择性更好,但是转化率很低,一般小于 4%。

以溴化的 PE-co-p-AT 共聚物为大分子引发剂,以 $\text{CuCl}/\text{PMDETA}$ 为催化剂,甲基丙烯酸甲酯

的原子转移自由基聚合可以快速发生,生成 PE-*g*-PMMA. 聚合体系的反应条件和结果列于表 1.

随着反应时间的增加,甲基丙烯酸甲酯的转化率增加. $\ln([M_0]/[M])$ 对时间的曲线见图 2, 可以看出接枝聚合遵守一级反应动力学, 这是 ATRP 反应的典型特征. 聚甲基丙烯酸甲酯在接枝共聚物中的质量含量可以达到 90% 以上.

Table 1 Synthesis of polyethylene-*g*-poly(methyl methacrylate) and polyethylene-*g*-poly(*t*-butyl acrylate) via ATRP^a

Run	Monomer in feed (g)	Time	Yield(g)	Conversion(%)	Composition graft(wt%) ^b	<i>M_n</i> of branch
1	MMA (10)	40 min	0.9	8	88.9	6670
2	MMA (10)	80 min	1.4	13	92.9	10830
3	MMA (10)	120 min	1.8	17	941	14170
4	MMA (10)	160 min	2.2	21	95.4	17500
5	<i>t</i> BA (6.0)	9 h	0.22	2.0	54.5	1000
6	<i>t</i> BA (11.0)	3 h	0.40	2.7	75.0	2500
7	<i>t</i> BA (11.0)	9 h	0.50	3.6	80.0	3330

^a Conditions: 0.1 g of brominated PE-*co-p*-AT (0.12 mmol of Br), 0.1560 g of CuCl, 0.6 mL of PMDETA, 20 mL of toluene, 100 °C;

^b The weight percent of branch polymer in copolymer

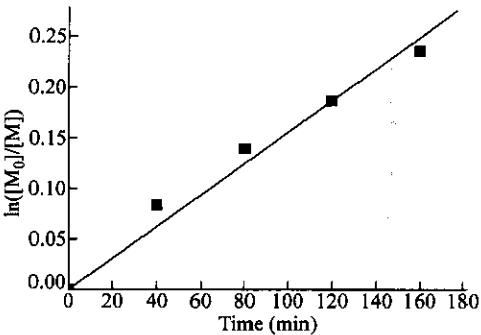


Fig. 2 The plot of $\ln([M_0]/[M])$ versus time of grafting polymerization of MMA with brominated PE-*co-p*-AT as macromolecular initiator and CuCl/PMDETA as catalyst

如果假设溴化聚乙烯中所有的苄基 Br 原子都参与引发 ATRP, 则接枝共聚物中支链的数均分子量可以根据以下公式计算:

支链分子量 =
$$\frac{\text{支链质量}}{\text{接枝点的摩尔量}}$$

其中接枝点的摩尔量等于溴化聚乙烯共聚物中苄基溴的摩尔量. 表 1 中列出了计算出的支链数均分子量.

α, α' -二氯代甲苯是双功能的 ATRP 引发剂, 两个苄基位都可以引发聚合^[19]. 溴化的 PE-*co-p*-AT 中对烯丙基甲苯单元上两个苄基溴应该都可以引发聚合, 所以接枝共聚物的主要结构是同一个接枝点上(一个对烯丙基甲苯单元)有两个支链, 其接枝反应如示意图 1 所示.

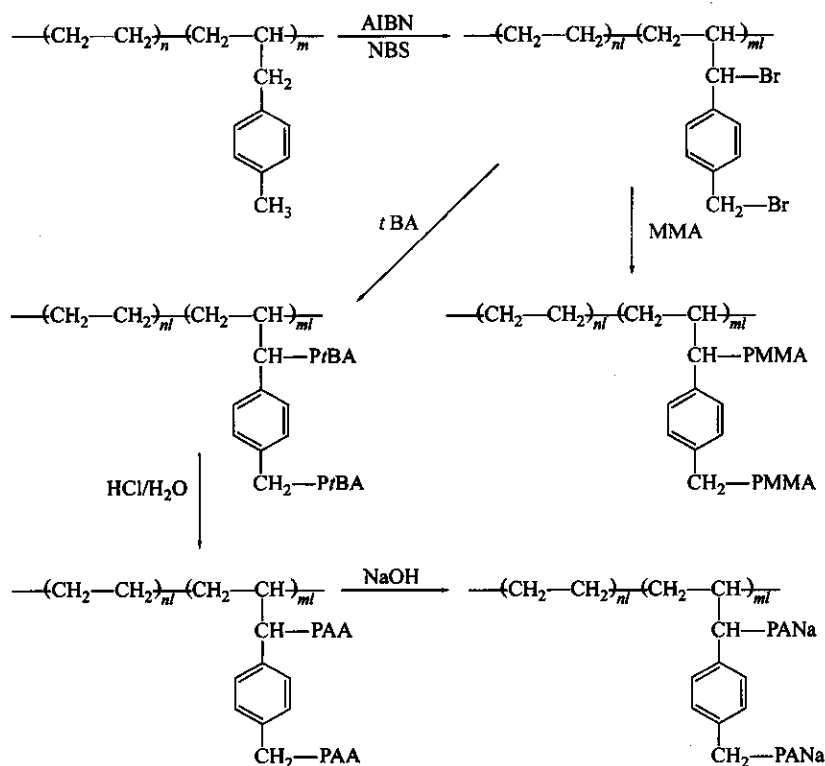
在 PE-*co-p*-AT 接枝 PMMA 共聚物的 ¹H-NMR 谱图(图 3a)中, 聚甲基丙烯酸甲酯和聚乙烯的峰

都可以清楚的分辨出来, 化学位移 δ 在 1.3 的峰对映着聚乙烯主链的 CH₂, 其它的峰归属为 PMMA (δ 1.1, 1.2 (CH₃), 1.5, 2.0 (CH₂), 3.6 (COOCH₃)).

PE-*co-p*-AT 及 PE-*g*-PMMA 共聚物的 DSC 曲线见图 4, 相比于 PE-*co-p*-AT 的熔融峰, 接枝共聚物的吸热峰变宽, 熔点也从 118 °C 下降为 116 °C. 由于 PMMA 的玻璃化转变温度和 PE 的熔融温度很接近, 两个吸热峰重叠在一起, 所以从 DSC 曲线上难以确定 PMMA 的玻璃化转变温度.

从 Mulao 实验^[20]的照片(图 5)可以看出, 装有聚乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯混合物的试管中, PMMA 溶解形成透明溶液, PE 聚集漂浮在溶剂的表面, 而聚乙烯接枝 PMMA 共聚物在四氯乙烷中形成了牛奶状液体, 这证明存在接枝结构的共聚物. 可溶的 PMMA 支链带动了室温下不分散于四氯乙烷的聚乙烯主链均匀地分散在四氯乙烷中形成了不透明的乳浊液. Mulao 试验说明 PE-*g*-PMMA 共聚物可以作为高聚合物共混相容剂应用.

利用 ATRP 反应使丙烯酸直接聚合制备聚丙烯酸比较困难, 因为丙烯酸能够和催化剂配位使催化剂中毒而失活^[12]. 一般用 ATRP 制备聚丙烯酸的方法是先利用 ATRP 制备出聚丙烯酸酯中间体, 再水解产生聚丙烯酸. 使用较多的中间体是聚丙烯酸叔丁酯^[21], 它的水解反应比较容易. 利用 ATRP 反应制备聚乙烯接枝聚丙烯酸叔丁酯共聚物的反应条件和结果列于表 1. 通过控制反应时间和 *t*BA 的浓度可以控制 *t*BA 的转化率, 从而控制聚丙烯酸叔丁酯的接枝含量. 接枝共聚物的 ¹H-



Scheme 1 Preparation of polyethylene-graft-polymethacrylates and polyethylene-graft-poly(acrylic acid) via poly(ethylene-co-p-allyltoluene)

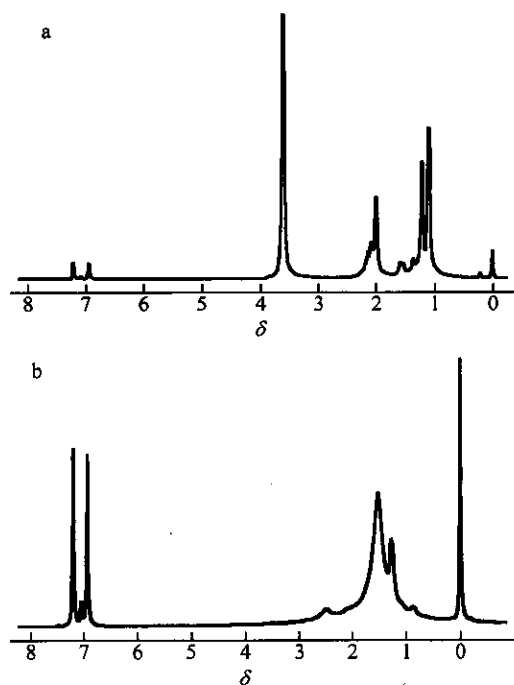


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of (a) PE-g-PMMA and (b) PE-g-PtBA

NMR谱见图3(b), $\delta = 1.3$ 的峰对应于聚乙烯主链上的 CH_2 , 中心位于 $\delta = 1.51, 1.9$ 和 2.47 的峰

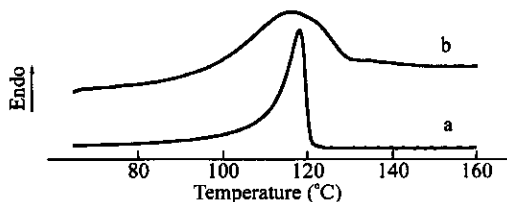


Fig. 4 DSC curves of (a) PE-co-p-AT and (b) PE-g-PMMA

分别归属于聚丙烯酸叔丁酯上的 CH_3 , CH_2 和 CH 。

聚乙烯接枝聚丙烯酸叔丁酯、聚乙烯接枝聚丙烯酸和聚乙烯接枝聚丙烯酸钠的 IR 谱图见图 6。在盐酸作用下, 聚丙烯酸叔丁酯水解后, IR 谱上的羰基峰没有发生明显的位移, 酯基峰基本消失, 3000 cm^{-1} 附近的 CH 振动峰变得简单, 3000 cm^{-1} 以上部分出现了一个较宽的羟基振动峰, 这说明聚甲基丙烯酸叔丁酯水解产生了聚丙烯酸, 且反应发生的比较完全。聚乙烯接枝聚丙烯酸和氢氧化钠反应后, IR 谱上的羰基峰发生了较大的位移, 在 1543 cm^{-1} 和 1427 cm^{-1} 处出现了羧酸盐的两个特征振动峰, 这说明聚丙烯酸支链以较高

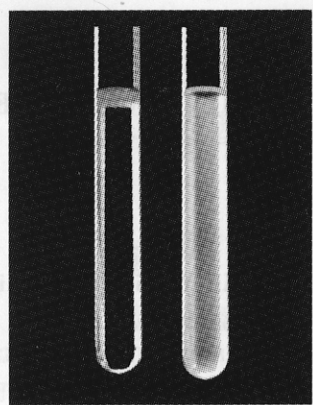


Fig. 5 Picture of Mulao test

The mixture of PE and PMMA is in the left tube and PE-*g*-PMMA is in the right tube, 1,1,2,2-tetrachloroethane.

的产率转化成了聚丙烯酸钠, 3000 cm^{-1} 以上部分的宽峰是羧酸钠基团吸附的水的峰。

聚乙烯主链是非极性的, 而支链聚丙烯酸和聚丙烯酸钠都是强极性的聚电解质, 聚丙烯酸和聚丙烯酸钠的引入在很大程度上提高了聚乙烯的极性。实验发现, 将聚乙烯接枝聚丙烯酸钠共聚物分散于水中, 它可以分散为非常细的颗粒而长时间悬浮, 而 PE-*co-p*-AT 不能悬浮在水中, 只能浮于水面上, 难以分散, 这说明接枝结构存在, 接枝聚电解质在相当大的程度上改变了聚烯烃的极性。

本文结合反应性单体法和 ATRP 反应对聚乙

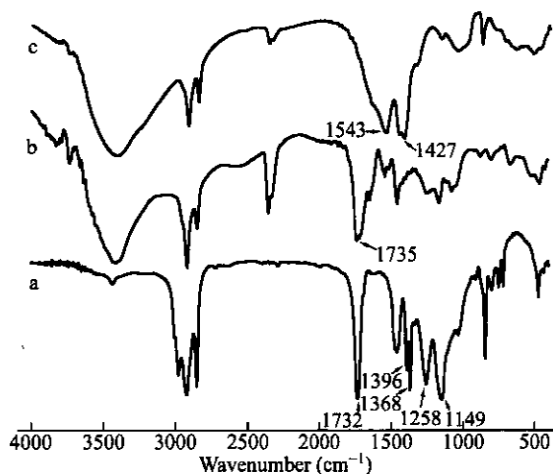


Fig. 6 IR spectra of (a) PE-*g*-PtBA, (b) PE-*g*-PAA and (c) PE-*g*-PANa

烯进行了功能化改性。将乙烯/对烯丙基甲苯共聚物溴化制备成大分子引发剂, 通过原子转移自由基聚合制备了聚乙烯接枝聚甲基丙烯酸甲酯和聚乙烯接枝聚丙烯酸叔丁酯共聚物, 通过控制反应条件可以调节支链聚合物的含量。将聚乙烯接枝聚丙烯酸叔丁酯水解可得到聚乙烯接枝聚丙烯酸, 进而和碱反应形成聚乙烯接枝聚丙烯酸钠共聚物。这些极性接枝聚合物, 能够很大程度上提高聚乙烯的极性。

REFERENCES

- Vasile C, Seymour R B. Handbook of Polyolefins. New York: Marcel Dekker, 1993. 1 ~ 5
- Hu Youliang(胡友良), Chen Shangtao(陈商涛). Petrochemical Technology & Application(石化技术与应用), 2004, 22(1): 1 ~ 3
- Hu Youliang(胡友良), Zhang Xiaofan(张晓帆). Petrochemical Technology & Application(石化技术与应用), 2004, 22(2): 77 ~ 81
- Hu Youliang(胡友良), Li Huayi(李化毅). Petrochemical Technology & Application(石化技术与应用), 2004, 22(3): 157 ~ 160
- Chung T C. Olefin Polymerization, 2000, 749: 104 ~ 127
- Chung T C. Pro Polym Sci, 2002, 27(1): 39 ~ 85
- Lu H L, Hong S, Chung T C. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, 37: 2795 ~ 2802
- Li H Y, Chen S T, Zhang X F, Cui N N, Zhang Z C, Lu Y Y, Hu Y L. React & Funct Polym, 2005, 65: 285 ~ 292
- Shi Yan(石艳), Liu Haitao(刘海涛), Shen Dawa(沈大嫻), Fu Zhifeng(付志峰), Jiao Shuke(焦书科). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (2): 302 ~ 305
- Liu Qunfeng(刘群峰), He Weidong(何卫东), Ye Fangmao(叶芳茂). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (2): 171 ~ 175
- Liu Bing(刘兵), Hu Chunpu(胡春圃). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (2): 47 ~ 52
- Hurd C D, Bollman H T. J Am Chem Soc, 1934, 56: 447 ~ 449
- Matyjaszewski K, Xia J H. Chem Rev, 2001, 101: 2921 ~ 2990
- Matyjaszewski K, Teodorescu M, Miller P J, Peterson M L. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38: 2440 ~ 2448
- Liu S S, Sen A. Macromolecular, 2001, 34: 1529 ~ 1532
- Yamamoto K, Tanaka H, Sakaguchi M, Shimada S. Polymer, 2003, 44: 7661 ~ 766
- Yamamoto K, Miwa Y, Tanaka H, Sakaguchi M, Shimada S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40: 3350 ~ 3359
- Lu B, Chung T C. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38: 1337 ~ 1343
- Matyjaszewski K, Nakagawa Y, Jasieczek C B. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 1057 ~ 1066
- Molau G E. Kolloid Z Z. Polym, 1970, 238: 493 ~ 498

21 Davis K A, Matyjaszewski K. *Macromolecular*, 2000, 33: 4039 ~ 4047

PREPARATION OF POLYETHYLENE-GRAFT-POLYMETHACRYLATES AND POLYETHYLENE-GRAFT-POLY(ACRYLIC ACID) VIA REACTIVE MONOMER METHOD

LI Huayi^{1,2}, ZHANG Xiaofan^{1,2}, CHEN Shangtao^{1,2}, LÜ Yingying^{1,2}, KE Yucai¹, HU Youliang¹

(¹ Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Ethylene and *p*-allyltoluene were copolymerized in the presence of metallocene catalyst *rac*-ethylenebis-(indenyl) zirconium dichloride-MAO. The polyethylene (PE) copolymer prepared was brominated using radical initiator and *N*-bromosuccinimide. ¹H-NMR showed that each benzyl site was substituted with one bromine atom. Methyl methacrylate and *t*-butyl acrylate were polymerized *via* ATRP process with brominated PE copolymer as macromolecular initiator and CuCl/*N*, *N*, *N'*, *N'*, *N''*-pentamethyldiethylenetriamine as catalyst and the corresponding graft copolymer was synthesized. Polyethylene-graft-poly(*t*-butyl acrylate) was subsequently converted by hydrolysis with hydrochloric acid to polyethylene-graft-poly(acrylic acid), which was further converted to polyethylene-graft-poly(sodium acrylate) by reacting with sodium hydroxide. Mulao test indicated that the polarity of polyethylene graft copolymers relative to that of polyethylene was improved greatly.

Key words Polyethylene, Functionalization, Reactive monomer, *p*-Allyltoluene, Graft copolymer