

超支化聚乙烯接枝马来酸酐及其过程中交联和降解反应的抑制^{*}

邓昌付¹ 范 宏^{1**} 郭春文¹ 李伯耿^{1**} 朱世平²

(¹ 化学工程国家重点实验室(浙江大学) 浙江大学化工系 杭州 310027)

(² Department of Chemical Engineering, McMaster University,
1280 Main Street West, Hamilton, Ontario, Canada L8S 4L7)

摘 要 采用后过渡金属催化剂二-(2,6-二异丙基苯基)丁二亚胺溴化镍(IBNB),通过均相聚合合法合成了高分子量和高支化度的超支化聚乙烯(HBPE).以二特戊基过氧化物(DTAP)为引发剂,研究了 HBPE 接枝马来酸酐(MAH)反应,并用 *N,N*-二乙基肉桂酰胺(DECA)作为抑制剂,有效地抑制了接枝反应体系中的交联和降解副反应.接枝反应体系中分别加入相同摩尔量的 DECA、*N,N*-二甲基乙酰胺、苯乙烯、3-(2-呋喃)丙烯酸、肉桂酸乙酯,通过比较接枝产物的凝胶含量和分子量,发现 DECA 抑制交联和降解副反应的效果最好,同时解释了 DECA 的作用机理.

关键词 超支化聚乙烯,马来酸酐,接枝,交联,降解,DECA

1995年, Brookhart 等发现二亚胺镍/钯催化剂与甲基铝氧烷(MAO)组合后催化乙烯均聚,可得到不同微结构和性能的超支化聚乙烯(HBPE)^[1].超支化聚乙烯是一种高度支化的球形大分子,分子缠结少,粘度低,具有良好的流变性能和溶解性能,比线型聚乙烯具有更优越的加工性能、更好的成膜性和薄膜透光性等,因而具有极大的工业应用价值^[2,3].但聚烯烃是非极性高分子材料,结构中缺乏功能基团,限制了其最终的应用.在聚烯烃分子链上接枝马来酸酐,可有效地增加聚烯烃的极性、涂装性、与纤维和无机填料的黏着性以及极性聚合物的相容性.因此,马来酸酐(MAH)接枝改性聚烯烃是聚烯烃功能化的重要途径之一^[4~6].

MAH 接枝聚烯烃通常是由 MAH 与相应的聚烯烃在有机过氧化物存在下经自由基接枝反应制得,但也往往存在着交联、降解等副反应.为此,许多学者进行了抑制这些副反应的研究. Gaylord 等^[7,8]发现电子给体如含氮、含氧、含硫或含磷等富电子化合物能抑制 MAH 均聚,从而抑制聚乙烯(PE)的交联.也有研究者^[9~11]通过引入苯乙烯(St)来抑制聚丙烯(PP)的降解和 PE 的交联.他们把 St 作为共聚单体,优先于 MAH 与聚烯烃大分

子自由基反应,改变其反应活性,使其不易进行交联或降解副反应,产生的苯乙烯基大分子自由基然后与 MAH 共聚,生成接枝产物.最近, Coiai 等^[12]用呋喃衍生物 3-(2-呋喃)丙烯酸丁酯(BFA)抑制了 MAH 熔融接枝 PP 中的降解副反应. BFA 含有共轭环且具有吸电子取代基,与 PP 大分子自由基加成速率快,形成的自由基稳定,从而能抑制 PP 降解.目前主要通过特殊结构的二亚胺钯催化剂催化乙烯与丙烯酸丁酯等极性单体共聚来得到功能化 HBPE^[13,14],而 MAH 等极性单体自由基接枝改性 HBPE 还鲜有研究报告.

本文采用均相后过渡金属催化剂二-(2,6-二异丙基苯基)丁二亚胺溴化镍(IBNB),合成出了高分子量和高支化度的 HBPE,研究了该聚合物用二特戊基过氧化物(DTAP)作引发剂自由基接枝 MAH 的反应,并通过多种化合物的比较,发现 *N,N*-二乙基肉桂酰胺(DECA)能较好地抑制 MAH 接枝 HBPE 过程中的交联和降解副反应,探讨了 DECA 抑制交联和降解副反应的机理.

1 实验部分

1.1 主要原料

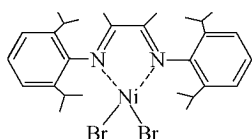
乙烯和 PP,扬子石油化工股份有限公司产;

* 2007-08-10 收稿,2007-12-10 修稿 国家自然科学基金海外杰出青年基金(基金号 20428605)和国家自然科学基金(基金号 20476090)资助项目; **通讯联系人, E-mail hfan@zju.edu.cn; bgli@zju.edu.cn

乙烯为聚合级,经分子筛纯化后使用;PP 牌号为 F401.二特戊基过氧化物(DTAP),兰州化学工业公司产,工业级.马来酸酐和苯乙烯,上海凌峰化学试剂有限公司产;MAH 为 AR 级;St 为 CP 级,蒸馏提纯后使用.肉桂酸乙酯和 3-(2-呋喃)丙烯酸,Alfa Aesar 公司产,纯度分别为 98 + % 和 99 %. *N,N*-二甲基乙酰胺和 1,2-二氯苯,国药集团化学试剂有限公司产,均为 CP 级.甲苯、二甲苯和丙酮,杭州化学试剂有限公司产,均为 AR 级;甲苯经脱水除杂质处理后使用. *N,N*-二乙基肉桂酰胺,自制,制备方法如 1.2.2 节.

1.2 样品制备及分离提纯

1.2.1 超支化聚乙烯的制备 采用高压均相聚合方法.反应在 2 L 不锈钢反应釜中进行.进料前用循环水加热到 60℃ 以上,通入高纯氮气保压 30 min,然后抽真空 15 min,如此循环净化处理五次.当釜温到达反应温度时,在氮气保护下依次加入 1000 mL 溶剂甲苯以及助催化剂 MAO、催化剂 IBNB.催化体系 Al/Ni = 1000:1,催化剂 IBNB 加入量为 7 mg.聚合压力为 0.5 MPa,温度为 45℃,搅拌反应 1 h.反应产物用工业酒精沉淀洗涤,室温挥发过夜,然后 70℃ 下真空干燥 12 h.催化剂二-(2,6-二异丙基苯基)丁二亚胺溴化镍(IBNB)的结构如图 1,其合成方法参考文献[1].



1 Structure of the late transition metal catalyst bi(2,6-diisopropylphenyl) butane diimine nickel dibromide (IBNB)

1.2.2 *N,N*-二乙基肉桂酰胺(DECA)的合成

将肉桂酰氯、二乙胺和三乙胺按摩尔比为 1.2:1:1 加入到 0.4 nm 分子筛脱水过的溶剂石油醚中,45℃ 下搅拌反应 24 h.其中二乙胺和三乙胺都用钠减压蒸馏纯化后使用,三乙胺用来吸收反应中生成的 HCl.减压蒸馏脱除溶剂,70℃ 真空干燥过夜.产物在 50℃ 下用去离子水洗涤两次,70℃ 真空干燥过夜.

1.2.3 接枝产物 HBPE-*g*-MAH 的合成与表征

接枝反应在带磁力搅拌的三口烧瓶中进行,用油浴控温.1.2 g HBPE 160℃ 下溶于 40 mL 邻二氯苯(*o*-DCB)中,先后加入 MAH(0.12 ~ 0.24 g)和 DECA(0.018 ~ 0.06 g) 0.012 g 引发剂 DTAP 先溶于 20 mL *o*-DCB 中,然后加入到反应体系.在氮气

保护下,搅拌反应 90 min.加入 150 mL 丙酮沉淀,抽滤.采用二次溶解沉淀法纯化初产品,初产品溶于 40 mL 二甲苯,加入 100 mL 丙酮沉淀,抽滤.样品 70℃ 真空干燥 12 h.

红外(FTIR)分析首先将样品在 180℃、 2×10^7 Pa 压力下保压 5 min,压成 8 mm 的薄膜,然后用 Nicolet5700 型红外光谱仪测定.

分子量测定采用 PL-220 高温 GPC 仪,分离柱型号为 PLgel,平均孔径 10 μ m,标样为窄 MWD 苯乙烯.样品溶解在 1,2,4-三氯苯中配成 1 mg/L 的溶液,测量温度为 150℃,流速为 1 mL/min. Mark-Houwink 方程常数取 $k = 5.16 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.69$ ^[1].

聚合物的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 分析所采用的仪器为 Varian Mercury 300 MHz,以氘代邻二氯苯为溶剂. ¹C-NMR 的分析温度 120℃;扫描次数 4000 次;延迟时间 5 s. ¹H-NMR 的分析温度 120℃ 扫描次数 4000 次 延迟时间 4 s.

1.2.4 接枝率测定 在 30 mL 二甲苯中加入 100 ~ 150 mg 纯化产品和 0.1 mL 纯净水,回流 1 h.滴入 5 ~ 6 滴 1% 的酚酞-无水乙醇指示剂,用 0.05 mol/L 的 KOH-甲醇标准溶液滴至红色,过量 1 mL,然后用 0.05 mol/L 的 HCl-异丙醇标准溶液反滴定至无色.则接枝率(GD)为:

$$\text{MAH wt\%} = 98.06 \times (c_1 \times V_1 - c_2 \times V_2) / 2m$$
式中 c_1, c_2 分别为 KOH-甲醇标准溶液和 HCl-异丙醇标准溶液的浓度; V_1, V_2 分别为 KOH-甲醇和 HCl-异丙醇标准溶液的体积; m 为纯接枝产物质量.

1.2.5 凝胶含量的测定 将 100 ~ 150 mg 未纯化初产品包裹在 120 目钢丝网中,用二甲苯做溶剂,索氏抽提 16 h,得到凝胶含量为:

$$\text{Gel wt\%} = (W_1 - W_2) / W_3 \times 100\%$$

其中, W_1 为初产品和网总重量; W_2 为抽提后产品和网总重量; W_3 为初产品重量.

2 结果与讨论

2.1 HBPE 的结构分析

通过核磁共振测试可得到 HBPE 支链结构的详细信息,图 2 是合成的 HBPE 的 ¹³C-NMR 和 ¹H-NMR 谱图. ¹H-NMR 谱图可确定 HBPE 的支化度(overall branching)^[16],计算公式如下:

$$\text{Branches/1000C} = \frac{\text{CH}_3 \text{ integral}}{\text{Total integral}} \times \frac{2}{3} \times 1000$$

对 ¹³C-NMR 谱图中峰的化学位移进行归属并进行

支链分布计算^[17],结果列于表 1. 可见,合成的 HBPE 具有较高的支化度,支链主要为甲基(1B₁, $\delta = 19.75$; β B₁, $\delta = 27.24$; γ B₁, $\delta = 30.17$; α B₁, $\delta = 37.34$);其次有较多的丁基(1B₄, $\delta = 13.84$; 3B₄, $\delta = 29.38$; α B₄, $\delta = 34.34$; β B₄, $\delta = 37.99$),丙基(2B₃, $\delta = 20.46$; α B₃, $\delta = 34.34$),戊基(1B₅, $\delta = 13.84$; α B₅, $\delta = 34.34$; β B₅, $\delta = 37.99$)和长支链(1B_n, $\delta = 13.84$; 2B_n, $\delta = 22.65$; α B_n, $\delta = 34.34$; β B_n, $\delta = 37.99$)含量较少,几乎不含乙基支链.

Table 1 Distribution of branches in the HBPE sample							
T_m (°C)	Overall bran- ching ^a	Distribution of alkyl side chains ^b					
		Methyl	Ethyl	Propyl	Butyl	Amyl	Longer ($n \geq 6$)
49.56	108	57.72	0	14.43	11.61	8.00	8.24

^aCalculated from ¹H-NMR spectrum, per thousand C atoms in the main chain ^bCalculated from ¹³C-NMR spectrum, per thousand C atoms in the main chain

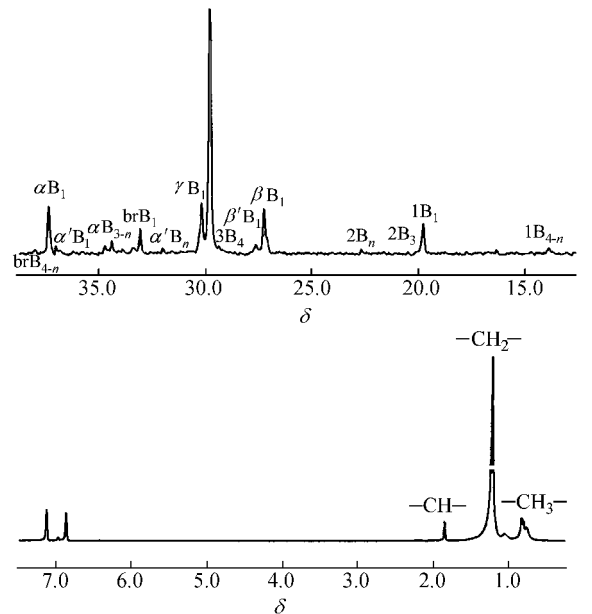


图 2 ¹³C 和 ¹H-NMR 谱图 of the HBPE sample at 120°C in *o*-dichlorobenzene-*d*₄

2.2 接枝产物的 FT-IR 谱图

二次溶解沉淀纯化后的接枝产物的 FTIR 谱图如图 3. 与 HBPE(a) 比较, HBPE-*g*-MAH(b) 和加入抑制剂 DECA 的 HBPE-*g*-MAH(c) 都在 1786 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} 以及 1722 cm^{-1} 处出现吸收峰. 其中, 1786 cm^{-1} 为羰基对称伸缩振动吸收峰; 1600 cm^{-1} 为与羰基相连的 C=C 伸缩振动产生的吸收

峰, 由接枝反应中自由基 HBPE-MAH^{*} 歧化终止产生, 且由于与羰基共轭, 伸缩振动频率降低, 吸收强度增加; 1722 cm^{-1} 处的吸收峰则由 HBPE 主链上的终端引发剂基团 (—O—C(=O)—R) 产生^[18]. 加入抑制剂 DECA 的 HBPE-*g*-MAH(c) 在 700 cm^{-1} 出现单取代苯环峰, 表明在 HBPE 上接枝了 DECA.

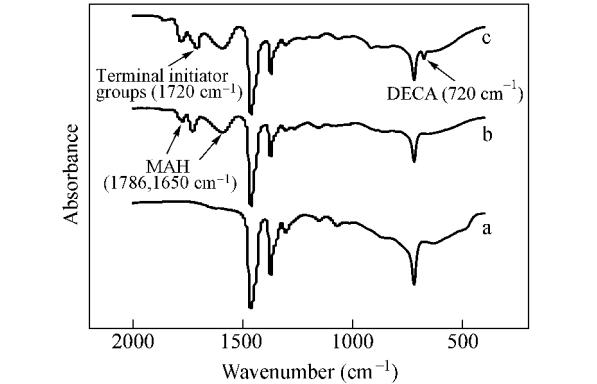


图 3 FTIR spectra of (a) HBPE, (b) HBPE-*g*-MAH, and (c) HBPE-*g*-MAH with DECA

2.3 抑制交联和降解副反应

与三元乙丙橡胶 (EPDM) 一样, HBPE 接枝 MAH 过程中既存在交联副反应又存在降解副反应, 需要找到合适的方法对副反应加以抑制. 我们在 HBPE 接枝 MAH 过程中加入 DECA, 希望能同时抑制交联和降解副反应, 结果见表 2.

凝胶含量可反映接枝过程中交联副反应程度, M_w 和 PDI 可反映降解副反应程度. 高温 GPC 测定接枝产物分子量过程中, 接枝产物先在 1, 2, 4-三氯苯中溶解 2 h, 再经过滤, 测定可溶部分的分子量及其分布. 根据 Flory 的凝胶理论, 聚合物分子链段越长, 支链越多, 交联的可能性越大. 所以, 凝胶含量越多, 接枝产物的可溶部分分子量越小, 测得的 M_w 及 PDI 虽不能完全反映接枝产物的分子量及其分布, 但当凝胶含量相同时, GPC 测试结果仍具有一定可比性. 尤其当凝胶含量小于 10% 时, GPC 分析还是较全面的.

由表 2 可见, 接枝反应体系中加入 MAH (20% W/W) 后, 交联程度显著增加, 凝胶含量从 0.4% 增加到 55.4% (运行 2 和 3). 这是由于 HBPE 接枝上 MAH 后, 悬挂在 HBPE 主链上的 MAH 自由基容易与其它 HBPE 大分子自由基发生偶合终止而生成凝胶 (PE-MAH-PE). 而且, MAH 激发态分子 (exciter) 能够夺取 HBPE 链段上的氢,

Table 2 Effect of DECA on inhibiting side reactions during DTAP-initiated HBPE grafting with MAH

Entry	DTAP (wt%)	MAH (wt%)	DECA (wt%)	GD (wt%)	Gel content (wt%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
1						277000	822000	3.0
2	1			—	0.40	11000	42000	3.7
3	1	20		2.1	55.38	40000	240000	6.0
4	1	20	1.5	2.1	7.66	59000	251000	4.3
5	1	20	2.5	1.9	7.31	74000	291000	3.9
6	1	20	3	1.8	5.15	153000	415000	2.7
7	1	20	3.5	2.2	14.28	55000	378000	6.9
8	1		3	0.6	0	86000	256000	3.0
9	1	10	3	1.2	15.21	42000	179000	4.2
10	1	15	3	1.2	29.53	32000	90000	2.8
11 ^a	1	20		2.0	0	10000	31000	3.1
12 ^a	1	20	3	1.9	0	14000	46000	3.2

HBPE synthesis conditions :Cat. IBNB, Al/Ni = 1000, $T = 45^{\circ}\text{C}$, $P = 0.5\text{ MPa}$; Grafting reaction conditions : $T = 160^{\circ}\text{C}$, solvent, *o*-DCB ;

^agrafting maleic anhydride onto PP

使 HBPE 大分子自由基浓度增大,促进了大分子自由基间交联.由运行 3 ~ 6 的结果可见,DECA 抑制交联副反应效果显著,凝胶含量从 55.4% 降到 5.2% . 抑制剂 DECA 和引发剂 DTAP 摩尔比小于 3(运行 4、5 和 6)时,凝胶含量相差很小且都小于 10% . DECA 浓度增加, M_w 从 $2.51 \times 10^5\text{ g/mol}$ 增加到 $4.15 \times 10^5\text{ g/mol}$,PDI 向原料 HBPE 的 PDI 接近,说明 *N,N*-二乙基肉桂酰胺(DECA)能较好地抑制交联,在一定程度上也抑制了降解副反应. 比较运行 2、3 和 8 的结果可见,在加入抑制剂 DECA 的 HBPE 接枝 MAH 反应体系中,交联主要由于 MAH 的参与产生. DECA 量继续增加(运行 7,摩尔比 = 3)时,抑制剂 DECA 几乎将 HBPE 大分子自由基(图 4 I 和 II)全部转化为稳定自由基(图 4 IV),稳定自由基浓度过高也导致交联,从而凝胶

含量增大,PDI 增大. DECA 加入量相同时,MAH 含量从 0% 增加到 15%,凝胶含量增加, M_w 分子量下降(运行 8 ~ 10) . 当 MAH 加入量增加到 20% 时,凝胶含量开始降低, M_w 开始增大. 为进一步考察 DECA 的作用,也进行了聚丙烯接枝 MAH 的实验,结果如表 2 中的运行 11 和 12,可见加入抑制剂 DECA 后,接枝产物 M_w 和 PDI 增加,说明 DECA 亦能抑制聚烯烃接枝中的降解反应.

2.4 *N,N*-二乙基肉桂酰胺(DECA)的作用机理
为了考察 DECA 抑制交联和降解副反应的作用机理,我们比较了相同摩尔量 DECA、肉桂酸乙酯(ECA)、3-(2-呋喃)丙烯酸(FAA)、苯乙烯(St)以及 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)对接枝反应体系的作用效果,见表 3.

Table 3 Comparison of various inhibitors in suppressing side reactions during peroxide-initiated HBPE grafting with MAH

Entry	Peroxide (wt%)	MAH (wt%)	Additive ^a (wt%)	GD (wt%)	Gel content (wt%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
1	1% DTAP	20		2.11	55.4	40000	240000	6.0
2	1% DTAP	20	3.00% DECA	1.78	5.1	153000	415000	2.7
3	1% DTAP	20	2.60% ECA	1.68	65.8	138000	411000	3.0
4	1% DTAP	20	2.05% FAA	0.37	59.2	81000	308000	3.8
5	1% DTAP	20	1.54% St	1.47	15.7	35000	86000	2.5
6	1% DTAP	20	1.28% DMAC	1.05	33.5	24000	71000	3.1

^a Additives have the same mol ratio to MAH

由表 3 可见,各接枝反应体系中,加入 DECA 的接枝产物的凝胶含量最低,抑制交联副反应效果最好. FAA 虽然能与聚烯烃大分子自由基形成稳定共轭结构,抑制降解副反应,但交联严重. 而

且,FAA 与 MAH 共聚能力弱,接枝率低得多(运行 4). 聚烯烃大分子自由基与含乙烯基单体的反应活性与单体 $\text{C}=\text{C}$ 的正电性以及单体的体积有关,其中后者的影响更大^[9]. 像 MAH 一样,DECA 的

正电性虽然比 St 强,但因其体积大,与聚烯烃大分子自由基的反应活性应比 St 低,理论上抑制交联和降解副反应效果应比 St 差.然而比较运行 5 和运行 2 的结果可见,我们发现 DECA 的凝胶含量更低,抑制交联和降解的效果反而比 St 好. DMAC 虽然能在一定程度上抑制交联,但效果不明显,降解也比较严重(运行 6). ECA 虽然能抑制降解副反应,但没有酰胺基团,不能抑制 MAH 均聚,因而不能抑制交联. 比较 DECA 和 FAA、St、DMAC 的作用效果可见,DECA 抑制交联和降解副反应的机理不像 DMAC,通过抑制 MAH 均聚来抑制交联;也不像 St,优先于 MAH 与聚烯烃大分子自由基反应,改变大分子自由基的反应活性,然后与 MAH 共聚来抑制交联和降解;也不像 FAA,通过增加聚烯烃大分子自由基的稳定性来抑制降

解.我们认为,DECA 不仅能优先于 MAH 与 HBPE 大分子自由基反应,生成较稳定的自由基(图 4 IV),然后与 MAH 共聚,降低大分子自由基的 β -断裂反应活性,而且由于酰胺基团的存在,稳定了键连上的 MAH 自由基,从而能同时抑制交联和降解副反应,可能的反应机理示意图见图 4. 其中,由于引发剂 DTAP 分解生成次级自由基乙基自由基的速率(Kd_2)比生成初级自由基特戊基自由基的速率(Kd_1)至少大一个数量级^[19],接枝过程中主要是乙基自由基夺取 HBPE 上的氢而引发反应.

综上所述,用二亚胺镍催化剂合成了超支化聚乙烯(HBPE),并用过氧化物作引发剂成功地在 HBPE 链上接枝了马来酸酐,发现在接枝过程中存在着严重的交联和降解副反应.添加 3% HBPE 的 *N,N*-二乙基肉桂酰胺(DECA)较好地抑制了

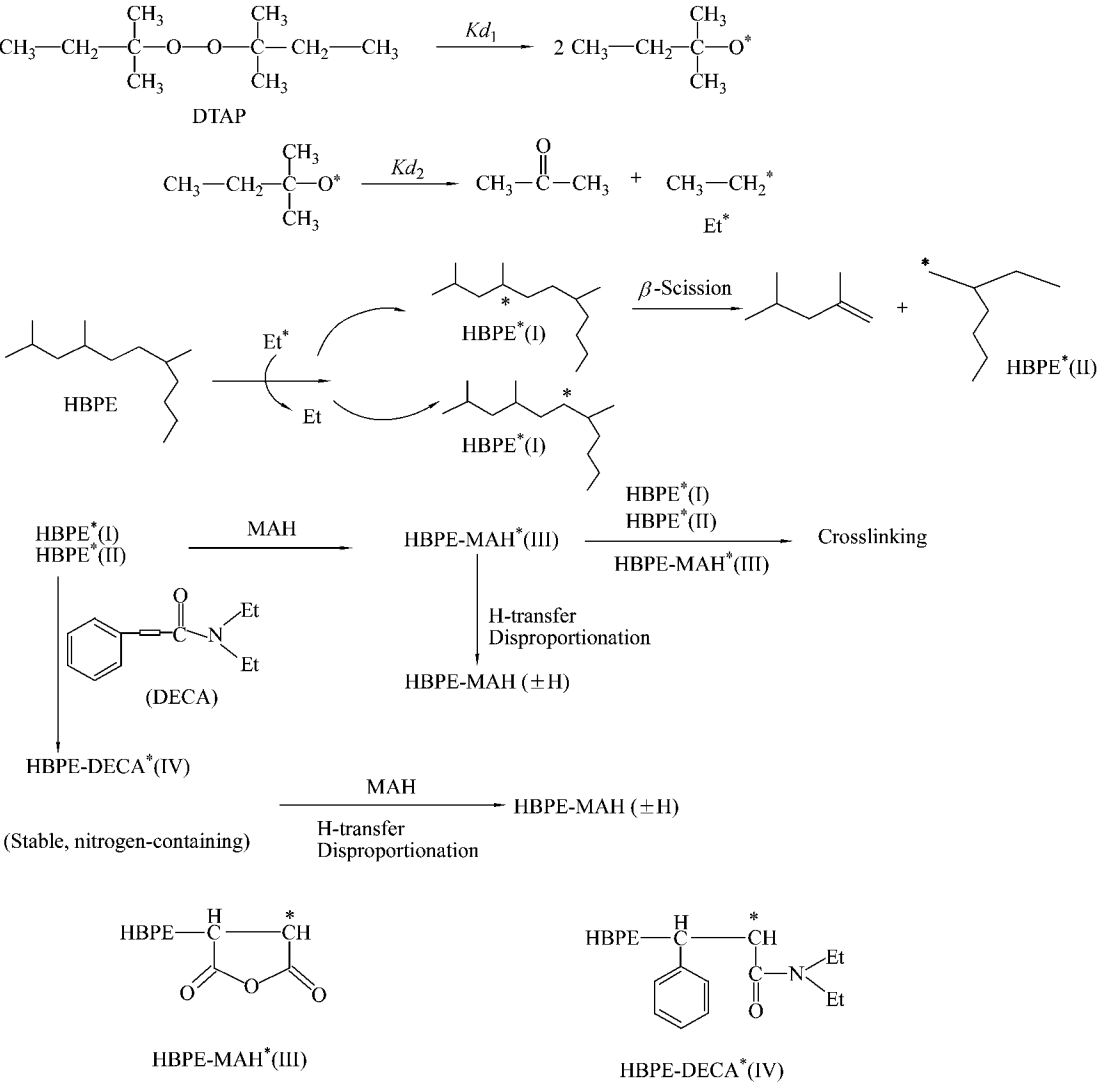


Fig. 4 The probable reaction mechanism of the HBPE/Peroxide/DECA/MAH system

接枝过程中的交联和降解副反应,凝胶含量从 55.4% 降到 5.2%,接枝产物 M_w 从 2.4×10^5 增加到 4.15×10^5 . 进一步发现在 MAH 接枝 HBPE 过

程中,相对于其它的抑制剂如 ECA、FAA、St、DMAC、DECA 对副反应的抑制效果最好,并提出了 DECA 的作用机理.

REFERENCES

- 1 Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 6414 ~ 6415
- 2 Ye Z B, Alobaidi F, Zhu S P. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 897 ~ 906
- 3 Thayer A M. *Chemical & Engineering News*, 1995, 11: 15 ~ 20
- 4 Xanthos M, Greci J, Patel S H, Patel A, Dagli S S. *Polym Eng Sci*, 1995, 16: 204 ~ 214
- 5 Chen Xiaomei (陈晓梅), Shen Jingwei (沈经纬). *Acta Polym Sinica (高分子学报)*, 2002, (3): 331 ~ 335
- 6 Zhang Y Z, Fan Z Q, Wu B G, Xu J T, Wang Q. *Chinese J Polym Sci*, 2004, 22(3): 231 ~ 238
- 7 Gaylord N G, Mehta R J. *Polym Sci Part A Polym Chem*, 1988, 26: 1189 ~ 1998
- 8 Gaylord N G, Mehta R, Kumar V, Tazi M. *J Appl Polym Sci*, 1989, 38: 359 ~ 371
- 9 Carter H, Hu G. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1998, 36: 1053 ~ 1063
- 10 Lu B, Chung T C. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2000, 38: 1337 ~ 1343
- 11 Clark D C, Baker W E, Whitney R A. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79: 96 ~ 107
- 12 Coiai S, Passaglia E, Aglietto M. *Macromolecules*, 2004, 37: 8414 ~ 8423
- 13 Hong S C, Jia S, Teodorescu M, Kowalewski T, Brookhart M. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2002, 40: 2726 ~ 2749
- 14 Chen G, Huynh D, Felgner P L, Guan Z. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4298 ~ 4302
- 15 Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A, ABE A, Bloch D R. *Polymer Handbook*. 4th edition. New York: Wiley, 1999. VII-2 ~ VII-10
- 16 Amyl C, Gottfried, Brookhart M. *Macromolecules*, 2003, 36: 3085 ~ 3100
- 17 Galland G B, Souza R F, Mauler R S. *Macromolecules*, 1999, 32: 1620 ~ 1625
- 18 Yang L Q, Zhang F R, Endo T. *Macromolecules*, 2003, 36: 4709 ~ 4718
- 19 Mekarbane P G, Tabner B J. *Macromolecules*, 1999, 32: 3620 ~ 3625

GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO HYPERBRANCHED POLYETHYLENE AND SUPPRESSION OF CHAIN DEGRADATION AND CROSSLINKING SIDE REACTIONS

DENG Changfu¹, FAN Hong¹, GUO Chunwen¹, LI Bogeng¹, ZHU Shiping²

(¹ State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Department of Chemical Engineering, McMaster University, 1280 Main Street West, Hamilton, Ontario, Canada L8S 4L7)

Abstract Hyperbranched polyethylene (HBPE) is a new type of polyethylene materials in addition to low-density polyethylene (LDPE), high-density polyethylene (HDPE), and linear low-density polyethylene (LLDPE). It has dendrimer-like compact globular structures. Due to lack of chain entanglements, it exhibits better solubility and lower viscosity than the other types of polyethylene. HBPE has attracted great attention in the recent years in both academic and industrial researches. However, as polyolefin materials, HBPE suffers from such shortcomings as nonpolar nature and thus lack of functionalities. These shortcomings limit its applications. Grafting of polar molecules such as maleic anhydride (MAH) has been widely adopted in the modification of polyolefins.

In this work, HBPE samples having high molecular weight ($M_w = 8 \times 10^6$ g/mol) and high branching density (the number of branches per 1000C = 108) were synthesized by solution polymerization of ethylene with a late transition metal catalyst, namely bis(2,6-diisopropylphenyl) butane diimine nickel dibromide (IBNB) at 45°C and 0.5 MPa. The Ni catalyst is well-known to experience a chain walking mechanism that is responsible for the hyperbranched chain topology. ¹H-NMR and ¹³C-NMR were used to examine the branching density and the type of branches, respectively. It was discovered that the types of branches were mainly methyl (50.54%) and butyl

(20.30%) .

MAH was grafted onto HBPE through a free radical mechanism. Di-tert amyl peroxide (DTAP) was used as the free radical initiator. However, it was found that the HBPE/MAH/DTAP grafting system experienced severe chain degradation and crosslinking side reactions during the grafting process. *N,N*-diethyl cinnamamide (DECA) was thus synthesized by the use of cinnamoyl chloride, diethylamine, and triethylamine which was used as an acid-binding reagent. DECA was then used as an inhibitor to suppress the side reactions. The approach was successful and efficient. The gel content in the grafting products was remarkably reduced from 55.38% to 5.15%. The M_w was almost doubled in reference to the use of MAH and peroxide DTAP only. The observation suggests that the chain degradation and crosslinking side reactions were dramatically suppressed with the addition of DECA.

Compared to the other investigated inhibitors such as styrene (St), *N,N*-dimethylacetamide (DMAC), 3-(2-furyl) acrylic acid (FAA) and ethyl cinnamate (ECA), DECA was found to be the most effective in suppressing both chain degradation and crosslinking side reactions. We also found that FAA and ECA could effectively suppress the chain degradation in the grafting system, but the grafting system had high gel contents and experienced severe crosslinking. St and DMAC had some effects on inhibiting crosslinking, but there was still small amount of crosslinking. The proposed mechanism is that DECA reacts first with HBPE macroradicals to form stable macroradicals when DECA is added to the grafting system. The latter then reacts (or copolymerizes) with MAH to form MAH-grafted HBPE. Because the formed stable macromolecules contain amide group, both the chain degradation and crosslinking side reactions are effectively suppressed.

In general, in the presence of radical initiator, HDPE mainly experiences crosslinking, while polypropylene undergoes chain scission. LDPE and LLDPE have both reactions simultaneously occurring. HBPE is more or less similar to the low-density materials having simultaneous crosslinking and degradation. In the grafting studies, these side reactions need to be controlled. The current work elucidates the grafting mechanisms and provides practical guidance in this regard.

Keywords Hyperbranched polyethylene, Maleic anhydride, Grafting, Crosslinking, Degradation, Inhibitor