

· 综述 ·

长链支化聚丙烯(LCBPP)制备技术及表征方法研究进展

贾喻森 于佩潜 郑志刚 冯留海 任冬雪 张星星 刘国刚 丛蓉娟* 陈林枫*

(北京低碳清洁能源研究院 北京 102201)

摘要 长链支化聚丙烯(LCBPP)相比线型聚丙烯(PP)有更高的熔体强度, 更好的热稳定性, 加工温度范围更宽, 具有更广泛的应用场景. 本文首先总结了LCBPP的制备方法(外加大分子单体法、直接共聚法、射线辐照法、交联制备法和熔融反应加工法), 介绍了不同制备方法的主要优缺点; 其次, 简述了用于测试LCBPP结构与性能的表征方法. 最后, 对LCBPP未来的研究方向进行了展望.

关键词 聚丙烯; 熔体强度; 长链支化聚丙烯; 制备方法; 长支链结构表征测试

引用: 贾喻森, 于佩潜, 郑志刚, 冯留海, 任冬雪, 张星星, 刘国刚, 丛蓉娟, 陈林枫. 长链支化聚丙烯(LCBPP)制备技术及表征方法研究进展. 高分子学报, 2026, 57(4), 839–855.

Citation: Jia, Y. S., Yu, P. Q., Zheng, Z. G., Feng, L. H., Ren, D. X., Zhang, X. X., Liu, G. G., Cong, R. J., Chen, L. F. Recent advances in the preparation and characterization of long-chain branched polypropylene (LCBPP): a review. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(4), 839–855.

聚丙烯作为全球产量第二的塑料产品, 在机械、纺织、电器、汽车、注塑包装等领域均有较为广泛的应用^[1]. 2024年我国聚丙烯产能达到4366万吨, 产量达到3752万吨, 同比增加11.7%. 预计2025年聚丙烯产能将突破5500万吨, 并且随着我国聚丙烯产量的不断增加, 我国聚丙烯对外的依存度预计降低至3.2%^[2].

大多数的商用等规线型聚丙烯(PP)材料, 分子量分布较窄, 软化点与熔点相近, 因此熔体强度较低, 加工温度范围窄. 这些缺陷导致线型PP在吸塑、热成型等加工中, 易出现制品壁厚不均的问题; 在挤出涂布压延过程中, 易出现边缘收缩和卷曲的现象^[3]; 在发泡过程中, 易产生泡孔塌陷. 这些问题使得线型PP材料在一些领域的应用受到限制^[4]. 由于普通线型PP的熔体强度较低, 大多数线型PP产品侧重于不需要高熔体强度加工条件的几个重要应用领域, 例如: 低密度

泡沫挤出、纺织纤维、大件吹塑成型、型材挤出和挤出涂层等^[5–9]. 而高熔体强度聚丙烯具有良好的抗熔垂性、应变硬化、热稳定性和宽泛的加工温度等特性, 这些性能优点大大拓宽其应用范围^[10,11].

高熔体强度聚丙烯(HMSPP)在不同应用场景下所需的熔体强度存在显著差异^[12,13]. 相较于普通线型PP, HMSPP在常规发泡时展现出更强的熔体弹性、更高的拉伸黏度及明显应变硬化效应, 熔体强度需达25厘牛(cN)以上; 当用于高倍率发泡, 则常要求熔体强度提升至80 cN以上. 在吹塑与热成型应用中, HMSPP能显著减少表面缺陷, 其熔体强度需不低于45 cN; 而在涂覆与薄膜加工时, 可提升拉伸稳定性、延长应力松弛时间, 此时熔体强度需达到20 cN以上.

通过拓宽线型PP分子量分布可以提高材料的熔体强度. Guo等^[14]在低温条件下使用Z-N

2025-12-03收稿, 2026-01-05录用, 2026-03-03网络出版.

基金项目: 国家能源投资集团有限责任公司科技创新项目(项目号 S930023056).

* 通信联系人, E-mail: 20098502@ceic.com; linfeng.chen.c@chnenergy.com.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25263; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7548

(Ziegler-Natta)催化剂(二甲基硅氧烷类外给电子体)预聚,之后在70 °C和4.0 MPa的条件下使用双环管反应器,在第一路环管反应器中不加入氢气(制备提高熔体强度的高分子量组分),而在第二路环管反应器中加入氢气和四乙氧基硅烷类外给电子体(产生改善加工性能的较低分子量组分),制备具有宽分子量分布的高熔体强度聚丙烯.采用釜式浸渍法对所得HMSPP进行发泡,扫描电子显微镜观察显示其发泡珠粒具有较高的泡孔密度和更均匀的泡孔分布.随后,Guo等^[15]通过在两个环管反应器中调节不同外给电子体的加入量和氢气的加入量,制备了其他具有不同分子量分布的HMSPP.该方法制备具有高熔体强度但无长支链结构的聚丙烯,为聚丙烯发泡珠粒的科学研究及工业化应用提供了新的思路.

在线型PP分子链上引入长支链结构,是增强聚丙烯材料熔体强度的另一重要方法,接下来本文先介绍含支链结构聚丙烯的特点.

1 含支链结构聚丙烯的特点

在聚丙烯分子链上引入支链结构可改变其性能.支链结构按长短分为短支链(SCB)和长支链(LCB).简单而言,SCB指的是含有2到20个碳的支链,主要对聚合物的结晶性能产生较大影响,一般通过将 α -烯烃掺入聚合反应而形成. SCB将“缺陷”引入聚合物分子链,从而降低聚合物的结晶度.就聚丙烯而言,常用的 α -烯烃有乙烯,1-丁烯、1-己烯、1-辛烯.长支链的具体定义在很大程度上取决于支链结构的分析方法,部分学者认为支链长度高于缠结分子量(M_c)的支链结构称为LCB^[16],也有部分学者认为LCB的基本长度应与临界分子量(M_c)相当或更长^[17].在工业应用上,LCB会对聚丙烯流体力学性能(例如:剪切稀化、熔体强度、熔体弹性)产生显著影响,与其加工性密切相关.因此,SCB和LCB结构的精确表征,对制备具有更好机械和加工性能的聚丙烯至关重要.聚烯烃行业的发展可以看作是精准控制SCB和LCB结构能力的进步^[18].

当聚丙烯材料中含有极少量长支链结构,例如0.05 LCB/1000C (LCBF:长支链频率),便可显著改善聚丙烯材料的加工性能^[19],增加聚丙烯分子链之间的缠结,提高材料的熔体强度、弹性等性能^[20,21].

Zhou等^[22]研究发现,LCBPP样品中的LCB结构可以起成核剂的作用,加快成核速率;但是LCB的存在阻碍了主链片段的运动,导致晶体生长缓慢.由于增加的成核速率无法抵消较低的晶体生长速率,LCBPP的结晶速率随着LCB含量的增加而降低.LCBPP中部分的长支链结构可能参与晶体有序结构的形成,在一定程度上促进聚丙烯材料的结晶,该现象使得LCBPP的结晶度不降反增,并且使得聚丙烯材料的拉伸、弯曲强度得到提升^[23-25].

2024年我国高熔体强度聚丙烯消费量约为8万吨,由于核心生产技术领域门槛要求高,国内产量约为0.72万吨,国产化率仅为9.0%,仍严重依赖进口.2025年高熔体强度聚丙烯需求量估计达8.3万吨^[26].目前,国内仅有少数生产企业具备高熔体强度聚丙烯的工业化生产能力.预计未来几年高熔体强度聚丙烯在汽车、建筑、食品包装、隔热材料等领域应用前景将愈发广泛,而LCBPP作为重要的聚丙烯材料,国内仍要加大研发投入,尽快实现国产化替代^[26].

2 制备方法

LCBPP拥有诸多优异的性能,其制备方法备受关注.现有的制备方法,按制备过程的不同总体上可分为2类:反应器法和后反应器法.反应器法是通过在丙烯聚合过程中,使用特殊的催化剂,或在聚合过程中加入其它化学试剂,如“T试剂”(带有两个碳碳双键的烯烃类化合物),从而在聚合反应器内原位生成LCBPP.这种方法处理步骤少,理论上可以通过对催化剂进行优化或调整T试剂的加入量,控制LCBF及LCB分布,得到设定的支化结构,但对催化剂性能的要求较高.

后反应器法主要是对线型PP材料进行加工,通常通过自由基反应在线型PP的分子链上引入支化结构,而自由基的引发可以由射线辐射产生、或由化学自由基引发剂分解生成^[27].

2.1 反应器法

反应器合成法主要包括外加大分子单体法和直接共聚法2种.

外加大分子单体法通常先制备出带有乙烯端基的大分子单体(聚丙烯大分子单体),再使其与丙烯完成共聚,从而制备LCBPP.直接共聚法是

通过在反应器中原位生成大分子单体,并使原位制备的大分子单体和丙烯进行共聚;或在反应器中加入T试剂,通过共聚反应完成LCBPP的制备.

2.1.1 外加大分子单体法

外加大分子单体法是指:使用特定催化剂和特定的聚合条件先制备出聚丙烯大分子单体,再将其与丙烯在共聚性能优良的催化剂作用下进行共聚,制备得LCBPP.此方法没有多次的交联,不加入除碳氢以外的其他元素,利于下游塑料制品的回收.也就是说,既改善了聚丙烯材料的熔

体强度,同时不产生凝胶类杂质,保障了加工性能以及制品的质量^[28].

埃克森美孚公司^[29]采用二甲基硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆(图1(a))的甲苯溶液,在105 °C的条件下进行丙烯均聚,得到聚丙烯大分子单体,且大分子单体的数均分子量可以达到13000 g/mol,分子量分布为1.92.随后在55 °C相同催化剂作用下进行聚丙烯大分子单体和丙烯的共聚制备LCBPP.相较未加入大分子单体的产品,LCB明显增加.

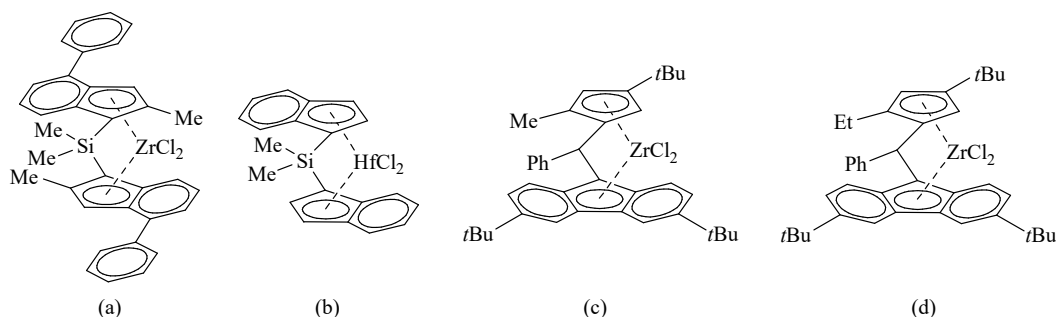


Fig. 1 Some key metallocene catalysts used in the citation: (a) $rac\text{-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-Ph(Ind)}]_2\text{ZrCl}_2$; (b) $rac\text{-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{HfCl}_2$; (c) $[\text{PhCH-(3,6-}t\text{Bu}_2\text{-Flu)(3-}t\text{Bu-5-Ph-Cp)]ZrCl}_2$; (d) $[\text{PhCH-(3,6-}t\text{Bu}_2\text{-Flu)(3-}t\text{Bu-5-Et-Cp)]ZrCl}_2$ ^[29,31].

道达尔能源公司^[30]使用经过甲基铝氧烷(MAO)激活的二氯二(五甲基环戊二烯)锆,在60 °C制得乙烯基末端含量为90%的聚丙烯大分子单体,该大分子单体的数均分子量达到280~320 g/mol.用该大分子单体和丙烯进行共聚,使用催化剂 $\{[(3\text{-}t\text{Bu-5-MeCp})\text{CHPh(3,6-}t\text{Bu}_2\text{Flu)}]\text{ZrCl}_2$ 在60 °C制备得到LCBPP(图2).同时,也尝试了未经分离直接共聚法,在聚合反应的前期使用二氯二茂锆作为催化剂,先制备乙烯基封端的聚丙烯大分子单体,之后使用前述的共聚催化剂进行共聚,但该方法未能得到LCBPP.

Weng等^[31]采用外加聚丙烯大分子单体的方法,使用其他茂金属催化体系.例如,以二甲基硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆或二甲基硅烷基双(茚基)二氯化锆(图1(b))作为制备聚丙烯大分子单体和共聚过程中的催化剂,制备得到了LCBPP,且聚丙烯大分子单体分子量高于线型PP的缠结分子量.

外加聚丙烯大分子单体法制备LCBPP要求聚丙烯大分子单体带有末端乙烯键.通过改变大分子单体与主链的摩尔比例调节支化点数量,比例升高则支化频率随之增加,支链长度与制备大

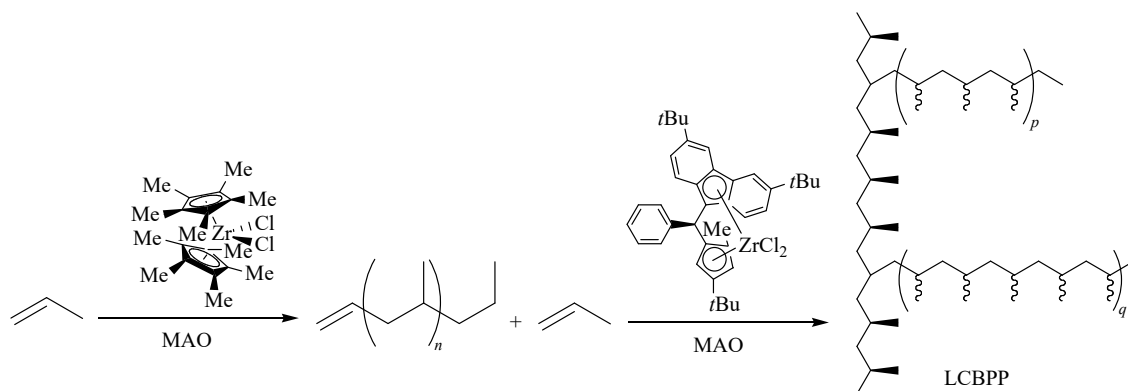


Fig. 2 Two-step preparation of LCBPP using metallocene catalysts^[30].

分子单体的分子量相关^[32]. 然而, 即使采用特定催化剂, 在较高温度、较低压力条件下进行合成, 所得聚丙烯大分子单体中仍存在部分低等规度单体, 以及末端为饱和结构(即仅含内双键)的大分子单体(即饱和末端大分子单体)^[29,33]. 饱和末端大分子单体共聚能力差, 在随后的聚丙烯大分子单体与丙烯共聚中, 最终产物中会含有在大分子合成工序中产生的副产物(低分子量, 低等规性, 饱和末端的大分子单体), 成为聚丙烯材料的一部分^[34], 使得制品的刚性、冲击强度等机械物性下降, 容易出现成品发黏及流动性和成型造粒的控制困难等问题^[28].

2.1.2 直接共聚法

直接共聚法在反应器内一步生成LCBPP. 该方法在反应器内通过聚合过程中对催化体系进行优化提高长支链结构的形成, 或在聚合过程中加入特殊的单体(如T试剂).

Dong等^[35]采用Z-N催化剂使1,9-癸二烯与丙烯共聚. 研究发现, 该体系仅在1,9-癸二烯浓度较高时才能形成长支链(LCB)结构. 当浓度较低时, 共聚仅生成悬垂乙烯基(短支链)而无法形成LCB; 当浓度升至320 mmol/L时, 所得长支链聚丙烯(LCBPP)的支化频率(LCBF)高达1.15, 凝胶含量超过20 wt%, LCB结构伴随着交联结构同时产生, 留下一个狭窄的窗口来调控. 在1,9-癸二烯浓度90~160 mmol/L区间可获得LCBF为0.19~0.70的长支链聚丙烯, 且所制备的LCBPP凝胶化程度较低. 流变测试证实共聚物呈现典型LCBPP特征(如储能模量 G' 提升及剪切稀化增强), 但因1,9-癸二烯成链效率低, 过量乙烯基结构作为短支链显著降低了共聚物熔融温度(T_m). 有关使用Z-N催化剂制备长支链聚丙烯更详细的内容, 建议参考Dong近期发表的一篇综述文章^[36].

茂金属催化剂在催化烯烃聚合时有良好的空间选择性, 被广泛应用于烯烃共聚. Chung等^[37]使用 C_2 对称的茂金属催化剂二甲基硅基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆经过MAO活化之后, 在催化丙烯聚合的过程中加入T试剂(对-(3-丁烯基)苯乙烯)进行共聚. 通过带有两个碳碳双键的T试剂使聚合过程中不同的聚丙烯长链之间相互连接(图3). 通过 1H -NMR(核磁共振氢谱)和凝胶渗透色谱(GPC)证明了制备所得的聚合物含有LCBPP. 1H -NMR测得LCBF为1.5~6.0, 且高T试剂浓度

对应高支化频率, 但支链较短; 低T试剂浓度对应低支化频率, 但支链较长. 随后, Chung等^[34]使用第四代的Ziegler-Natta催化剂以环己基甲基二甲氧基硅烷为外给电子体, 将丙烯与对-(3-丁烯基)苯乙烯进行共聚, 制备得到了LCBPP, 所得聚合物平均每条链含1~4个LCB, 支化指数(g')达到了0.73, 且支链长度超过了线型PP的缠结分子量, 可进行熔融加工, 在拉伸流变下表现出高熔体强度. 这项新的发现, 开辟了直接共聚法的应用空间, 有望用于聚丙烯的淤浆制备工艺.

Weng等^[38]使用经过MAO活化之后的茂金属催化剂二甲基硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆制备得到了LCBPP. 首先, 向聚合反应器内加入一定量的己烷或甲苯作为稀释剂, 为在动力学上最大限度地提高大分子单体插入的相对速率, 使用小型液相泵将丙烯缓慢引入反应器中, 聚合在低但稳定的丙烯浓度下进行, 生产聚丙烯大分子单体, 之后不断向反应釜内通入丙烯, 随丙烯量的增加, 该催化剂促使丙烯和聚丙烯大分子单体进行共聚, 制备得到LCBPP, 且支化频率为0.072~0.296, 对应的支化指数为0.67~0.47. NMR测试和配有激光散射检测器的GPC验证了聚合产物的支链属于长支链结构, 同时验证了长支链来源于乙烯基封端的聚丙烯大分子单体.

日本聚丙烯公司^[28]通过在蒙脱石上面负载2种不同的茂金属催化剂, 其中外消旋-二氯[1,1'-二甲基亚硅烷基双{2-(5-甲基-2-咪唑基)-4-(4-叔丁基苯基)茚基}]合铪(图4(a))和外消旋-二氯[1,1'-二甲基亚硅烷基双{2-(5-甲基-2-咪唑基)-4-苯基茚基}]合铪(图4(b))在催化丙烯聚合时有益于聚丙烯大分子单体的生成, 而另一催化剂外消旋-二氯[1,1'-二甲基亚硅烷基双{2-甲基-4-(4-氯苯基)-4-氢化萘基}]合铪(图4(c))和外消旋-二氯[1,1'-二甲基亚硅烷基双{2-乙基-4-(2-氟-4-联苯基)-4-氢化萘基}]合铪(图4(d))有利于催化丙烯与聚丙烯大分子单体共聚. 将2种不同性质的茂金属催化剂同时负载在蒙脱石上, 催化丙烯聚合该过程中原位生成高等规聚丙烯大分子单体, 所得的最终聚合物经过熔体流动速率测试、NMR、GPC等测试, 证明了聚合物中长支链结构的存在, 且制备的LCBPP中的大分子单体的含量达到了4.5 wt%. 该方法制备的LCBPP长支链有较高的等规度, 达到了98.2%.

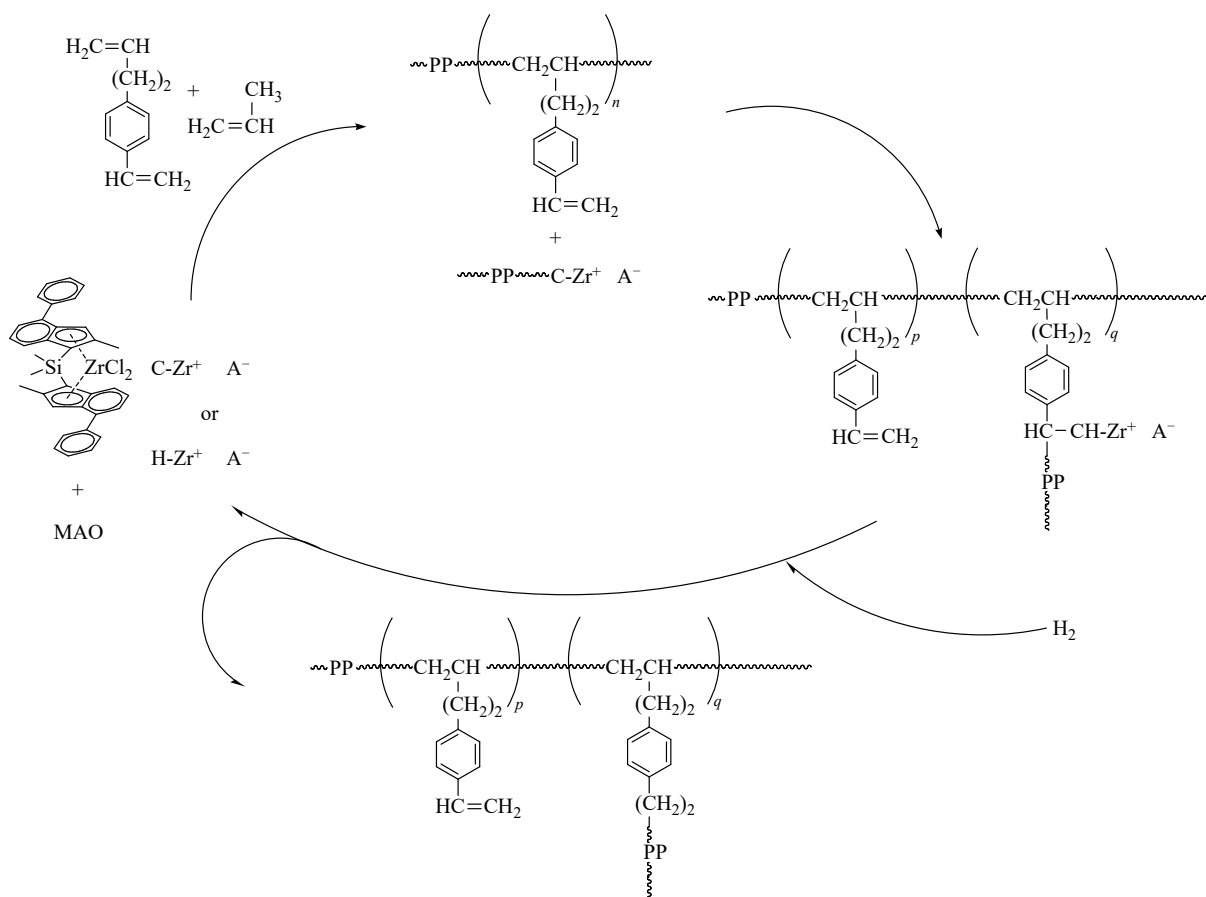


Fig. 3 Synthesis routes to long-chain branched polypropylene through the copolymerization of propylene and *p*-(3-butenyl)styrene catalyzed by metallocene catalysts^[37].

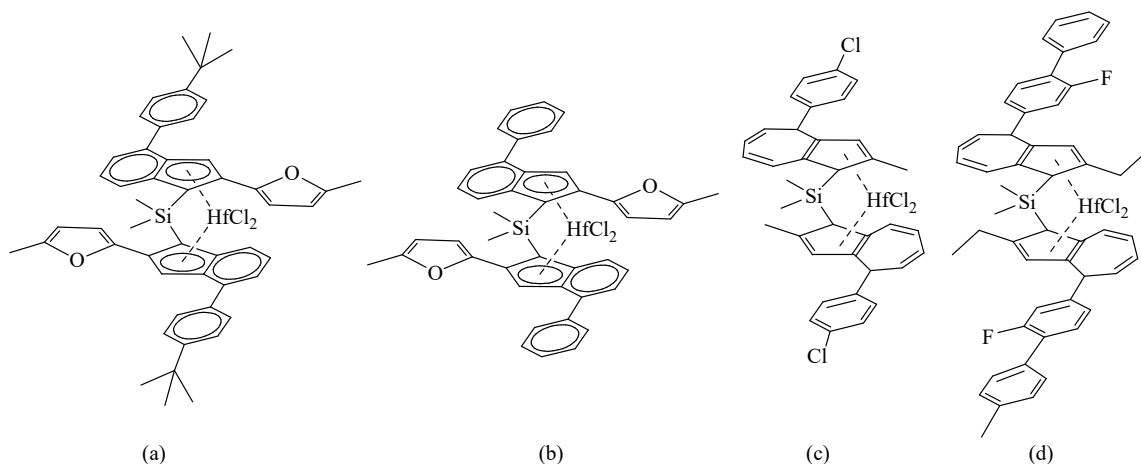


Fig. 4 Metallocene catalysts used to make LCBPP by Japan Polypropylene Corporation: (a) *rac*-dichloro[1,1'-dimethylsilylenebis{2-(5-methyl-2-furyl)-(4-*t*-butylphenyl)-indenyl}]hafnium; (b) *rac*-dichloro[1,1'-dimethylsilylenebis{2-(5-methyl-2-furyl)-4-phenyl-indenyl}]hafnium; (c) *rac*-dichloro[1,1'-dimethylsilylenebis{2-methyl-4-(4-chlorophenyl)-4-hydroazulenyl}]hafnium; (d) *rac*-dichloro[1,1'-dimethylsilylenebis{2-ethyl-4-(2-fluoro-4-biphenyl)-4-hydroazulenyl}]hafnium^[28].

Niu 等^[39]用茂金属催化剂 *rac*-CH₂(3-*t*Bu-1-Ind)₂ZrCl₂ 和以双醚化合物为内给电子体的 MgCl₂/TiCl₄ 型 Ziegler-Natta 催化剂, 以甲基铝氧烷(MAO) 和三异丁基铝分别作为锆和钛两种催化剂组分的

助催化剂, 探索了在 Zr-Ti 的协同作用下丙烯的聚合, 发现在较低的丙烯聚合压力(0.2 MPa)下只得到聚丙烯大分子单体和线型聚丙烯的混合物, 而在较高压力(0.4 MPa)下可获得 LCBPP (图 5).

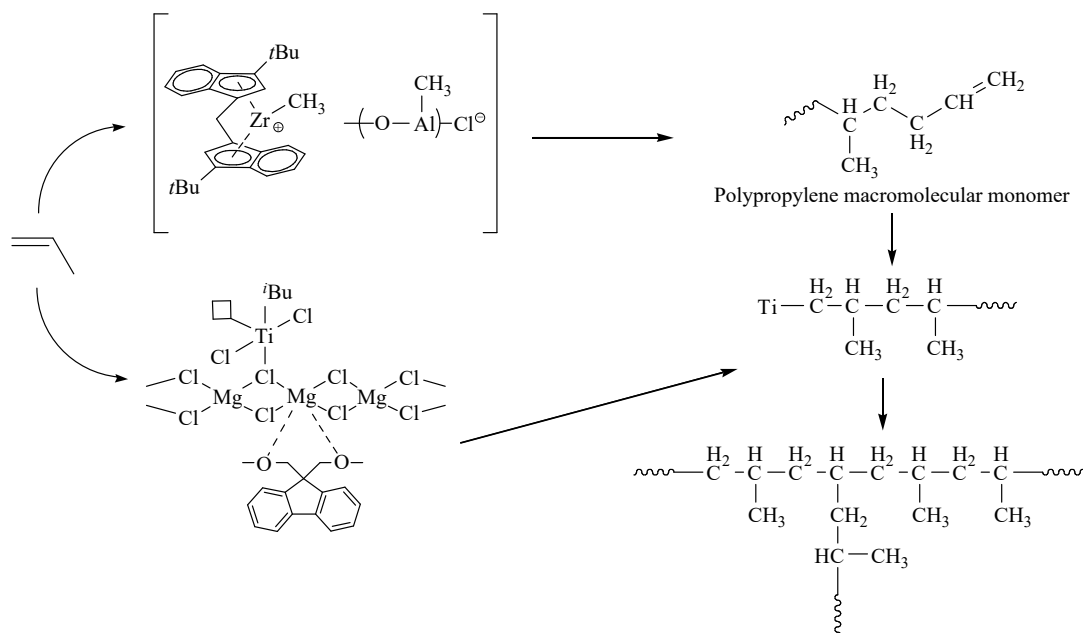


Fig. 5 Synergistic effects of metallocene and Ziegler-Natta catalysts in the preparation of long-chain branched polypropylene [39].

当采用正己烷作为溶剂、在 60 °C 反应条件下, 所得聚丙烯大分子单体的数均分子量提升至 11000 g/mol, 且 LCBPP 的支化频率高。

Manuela 等^[40]先使用催化剂 $[\text{PhCH}-(3,6\text{-}i\text{Bu}_2\text{-Flu})(3\text{-}i\text{Bu}\text{-}5\text{-Ph}\text{-Cp})\text{ZrCl}_2$ (图 1(c)) 在 80 °C 条件下制备聚丙烯大分子单体, 之后在同一反应装置内 60 °C 下, 使用 $[\text{PhCH}-(3,6\text{-}i\text{Bu}_2\text{-Flu})(3\text{-}i\text{Bu}\text{-}5\text{-Et}\text{-Cp})\text{ZrCl}_2$ (图 1(d)) 催化剂完成聚丙烯大分子单体和丙烯的共聚, 实现了直接共聚制备 LCBPP, 其支化频率可达 6.2~7.8, 且支链长度大于 8000 g/mol. 通过 $^{13}\text{C}\text{-NMR}$ (核磁共振碳谱) 和流变学测试证明了聚丙烯中长支链结构的存在。

Carlos 等^[41]使用 C_1 对称的茂金属催化剂将丙烯和 7-辛烯基二异丁基铝进行共聚, 之后与二氧化碳和空气中的氧气反应, 产生 *i*PP 离子型聚合物(图 6), 并通过 X 射线衍射, 证实了低离子含量 *i*PP 离子型聚合物中存在纳米尺寸离子簇, 该聚合物中离子含量较低 (<0.1 mol%), 但其熔融温度超过 175 °C, 拉伸强度达到了 30.1 MPa, 断裂伸长率达到了 500%. 虽未产生长支链结构, 但低离子含量 (<0.1 mol%) 形成的离子簇作为物理交联点, 大幅提升了熔体强度、剪切变稀和拉伸应变硬化性能. 该方法与使用 T 试剂的方法相似, 虽未使用化学键将聚丙烯相互链接, 但通过离子簇使得聚丙烯材料具备了 LCBPP 的各项优异性能。

Sun 等^[42]近期的综述系统阐述了丙烯/长链烯

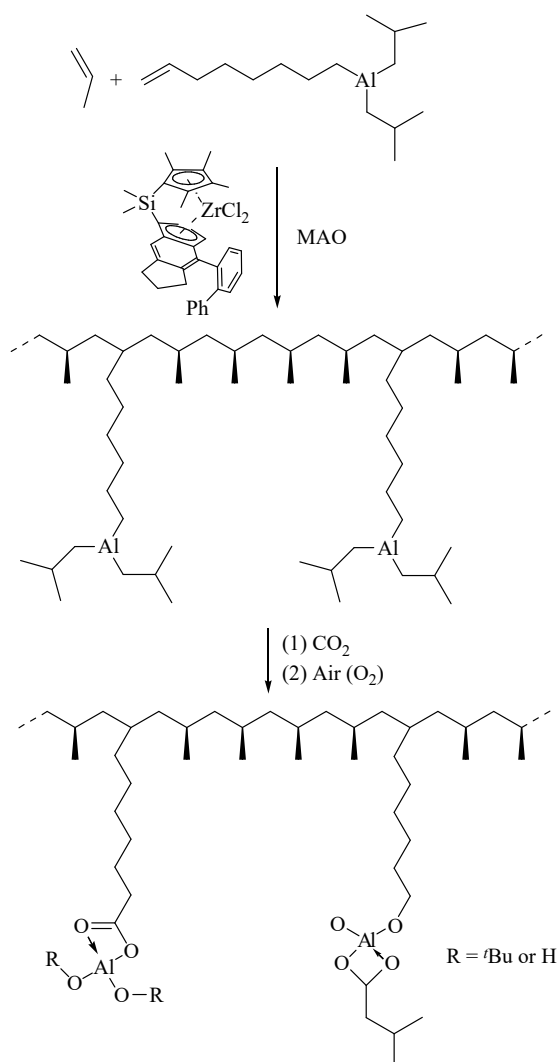


Fig. 6 Synthesis of *i*PP-g- CO_2Al ionomer [41].

烃共聚体系.重点指出:当含双烯键的二烯单体参与聚合时,若2个碳碳双键均反应可形成交联聚合物(实现长支链引入);而仅一个双键反应,则保留的双键可为聚烯烃热固化及功能化提供活性位点^[43,44].该综述同时详述了环烯烃/丙烯共聚物的研究进展,建议感兴趣的读者参阅原文.

采用T试剂共聚时,共单体插入主链的效率是影响支化频率(LCBF)的主要因素:插入率越高,支化频率随之提升,且支链长度显著增加^[35].然而,由于T试剂成本高昂及聚合过程可控性差,其在LCBPP规模化生产中面临实质性制约.若LCBPP支链上的聚丙烯等规度较低,会影响聚合物的结晶性能^[28].使用2种不同的催化体系原位制备LCBPP(一种催化剂原位制备聚丙烯大分子单体;另一种完成聚丙烯大分子单体与丙烯的共聚),操作相对简便,可同时通过对催化剂的调控对LCBPP的结构进行调整,从而进一步制备出主链和支链均为高等规度的LCBPP.通过调控不同类型催化剂活性中心数量,可实现对支化频率(LCBF)的控制,且所得支链长度分布均匀性显著提升^[28].但是,这个方法的缺点与外加分子单体法相似,同样面临最终产物中含有未反应的大分子和在分子合成工序中产生的副产物.该体系在反应器内同步调控两种催化剂面临双重挑战:其一,双催化剂活性协同维持困难;其二,两者空间分布均一性有待解决.

2.2 后反应器法

后反应器法是指对现有聚丙烯产品进行改性.根据引发自由基条件的不同,主要分为射线辐照法、交联制备法、熔融反应加工法.

2.2.1 射线辐照法

最早用于制备LCBPP的方法是通过高能辐射激发聚合物分子引发自由基反应的射线辐照法.该技术首次由美国Montell公司(现隶属于美国利安德巴塞尔工业公司)开发^[45],Denicola在1989年申请了相关的专利.在温度低于80℃且无氧的条件下,采用范德格拉夫静电加速器(束流250 μA,能量2 MeV),通过调控辐射剂量对线型聚丙烯进行辐照改性,成功制备长支链聚丙烯(LCBPP),支化指数(g')可达0.61.后续,北欧化工公司(Borealis)为在聚丙烯主链上形成更长的支链,添加具有抗射线能力的单体及过氧化物,减少聚合物分子链的断裂,从而提高聚丙烯在辐

照过程中单体接枝反应的效率^[46],该方法已成功实现规模化工业生产.

除辐射源与聚合以外,该方法还可以使用一些具有多官能团的有机化合物,通常被称为接枝单体.常见的有丙烯酸酯类物质和甲基丙烯酸酯类物质等^[47].Huang等^[48]采用高压汞灯激发辐射波长为365.0和366.3 nm的紫外线作为辐射源引发自由基反应,制备LCBPP.研究发现,在紫外光辐照下通过加入光分解促进剂二苯甲酮(BP)和交联剂季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),可以制备出具有长支链结构的聚丙烯材料,通过熔融指数测试(MFR)发现支化频率(LCBF)随交联剂PETA和引发剂BP用量的增加而显著提升,并且紫外光辐射能耗较低,对材料的性能损伤较小.

近期,Hosseini等^[49]研究了辐照剂量、三甲基丙烯酸三酯(TMPTMA)添加量和聚丙烯分子量对射线辐照法制备长链支链性能的影响(图7).采用比利时IBA公司的Rhodotron TT200型电子束加速器高能粒子辐射(10 MeV高能电子束),发现当辐射剂量超过50 kGy且多官能团单体TMPTMA添加量超过5 mmol%时,可显著提升聚丙烯的支化度,且聚丙烯的分子量随TMPTMA剂量的增加而升高,LCBF增至1.83,使聚丙烯的拓扑结构从星形向树状转变.辐照降低了PP的玻璃化转变温度和熔融温度,但不影响其结晶温度.通常分子量降低会使线型PP的熔体强度降低,但在该方法所制备的LCBPP中,由于LCB的形成反而提升了聚丙烯样品的熔体强度和韧性.

射线辐照法制备长支链聚丙烯(LCBPP)具有独特优势:通过高能射线(γ 射线/电子束)直接引发反应,无需添加引发剂或催化剂,从根本上避免残留杂质问题.该工艺核心在于辐射剂量的精准调控,剂量增加可提升支化频率(LCBF),但支链长度呈现“低剂量生成支链,高剂量生成短支链”的规律^[50].然而,其工业化面临三重瓶颈:(1) γ 射线、电子束等高能辐射设备购置与维护成本昂贵,运行成本较高;(2)需严格控制辐照环境(如氮气保护)以减少原料降解;(3)批次稳定性差与能耗高导致生产成本显著提升^[51,52].目前该工艺主要应用于高端细分领域产品,在大规模生产中不具备成本优势.

2.2.2 交联制备法

交联制备法是在聚合过程中加入交联试剂,经

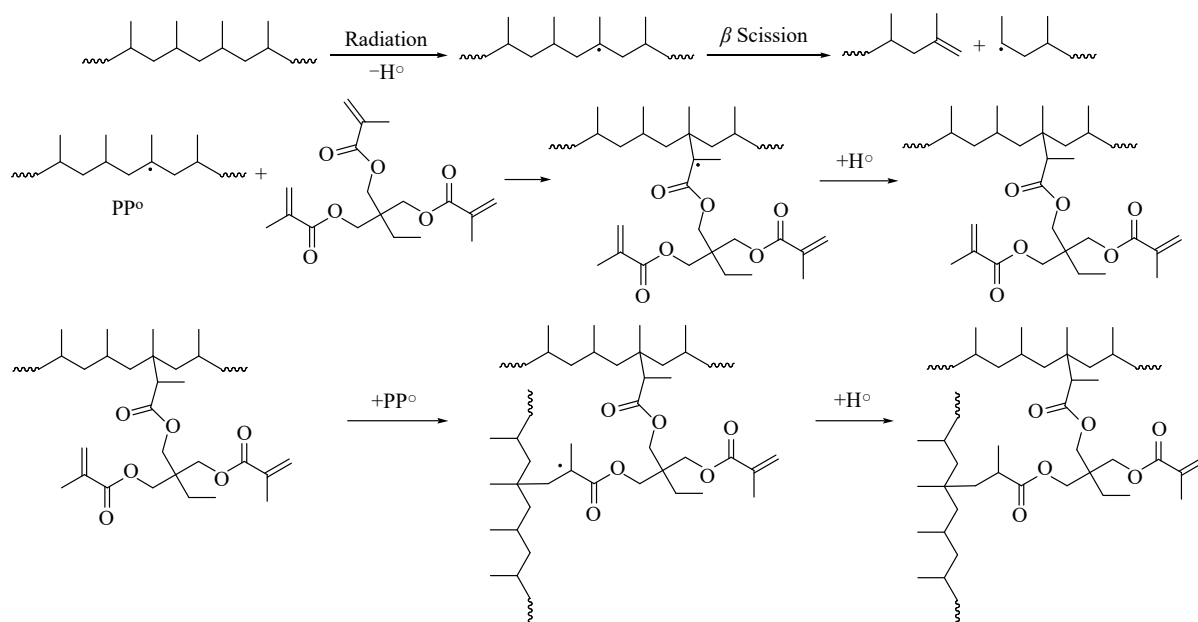


Fig. 7 Mechanism of chain scission and LCB formation of PP chains in the presence of TMPTMA during irradiation process (The molecular formula marked with a hollow circle indicates an electron vacancy)^[49].

过水解缩合、高温等条件处理得到LCBPP. 另一种方式是在低于线型PP熔点条件下使用过氧化物, 对固体状态或半固态的线型PP进行处理, 从而使得线型PP在主链上产生聚丙烯大分子自由基, 借助交联试剂, 使得聚丙烯大分子自由基间互相结合进而制备LCBPP.

上世纪90年代, Himont公司^[53]和Chisso公司^[54]用过氧化物作为引发剂, 在无氧、高温条件下, 促使固相或半固态的线型PP发生支化, 制备得到LCBPP. 使用过氧化物作为引发剂时, 需对过氧化物的分解温度、分解速率和半衰期等进行综合的调整, 进而优化和控制反应时间和反应温度. 通常还会加入终止试剂, 使残余的自由基失活, 减少生产后进一步的降解和交联, 减少凝胶物质的生成, 提高产品的稳定性. 支化频率和长度可通过温度、过氧化物浓度(自由基源密度)及自由基迁移时间协同调控.

Dong等^[55]在用Z-N催化剂催化丙烯聚合的过程中, 添加二(5-己烯基)二氯硅烷进行共聚, 所得聚合物经过水分子缩合或者甲醇缩合反应得到具有长支链结构的聚丙烯(图8). 研究发现, 二(5-己烯基)二氯硅烷的插入率与共聚单体浓度呈正相关, 达到了0.021 mol%~0.095 mol%; 悬垂的二氯硅烷基团通过缩合反应连接不同聚丙烯主链, 而支链长度与参与缩合的聚丙烯主链片段长度相关. 所得LCBPP样品在多检测器GPC测试

中明显偏离线性马克-霍温克(Mark-Houwink)曲线; 在旋转流变仪测试中, 表现出零切黏度升高、剪切变稀指数增大和应变硬化增强的现象. 后续, Dong等在液相本体聚合工艺中应用 ω -烯基甲基二氯硅烷辅助丙烯聚合, 评估其在工业化场景下的工艺稳定性^[56,57].

近期, Dong等^[58]使用外消旋的茂金属催化剂二甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆经过MAO活化后, 催化丙烯与 ω -烯基甲基二氯硅烷共聚, 然后进行水解, 制备LCBPP. 结果显示随着 ω -烯基甲基二氯硅烷链长度的增加, ω -烯基甲基二氯硅烷/丙烯与茂金属二甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆修饰的MAO配合物与氯硅烷基团的置换反应被抑制, 而主共聚反应比例增加, 副反应减少. 使用5-己基甲基二氯硅烷或7-辛烯基甲基二氯硅烷, 促进了LCB的高效形成, 共聚转化率分别达到了78.0%和88.9%, 支化频率随单体浓度增加呈现出线性增长趋势, 表明单体高效转化为聚合物链上的支化位点. 产品的分子量分布指数(PDI, M_w/M_n)小于2.3, 符合茂金属催化剂的单活性中心的特性.

Parent等^[59]评估了两种通过对线型PP改性引入长支链的策略. 其中自由基介导的PP在三烯丙基磷酸酯中的单步过程, 可以产生具有高度分化的双峰分子量分布的产物; 而在制备时添加硅烷类化合物, 然后经过水缩合的两步序列, 可以

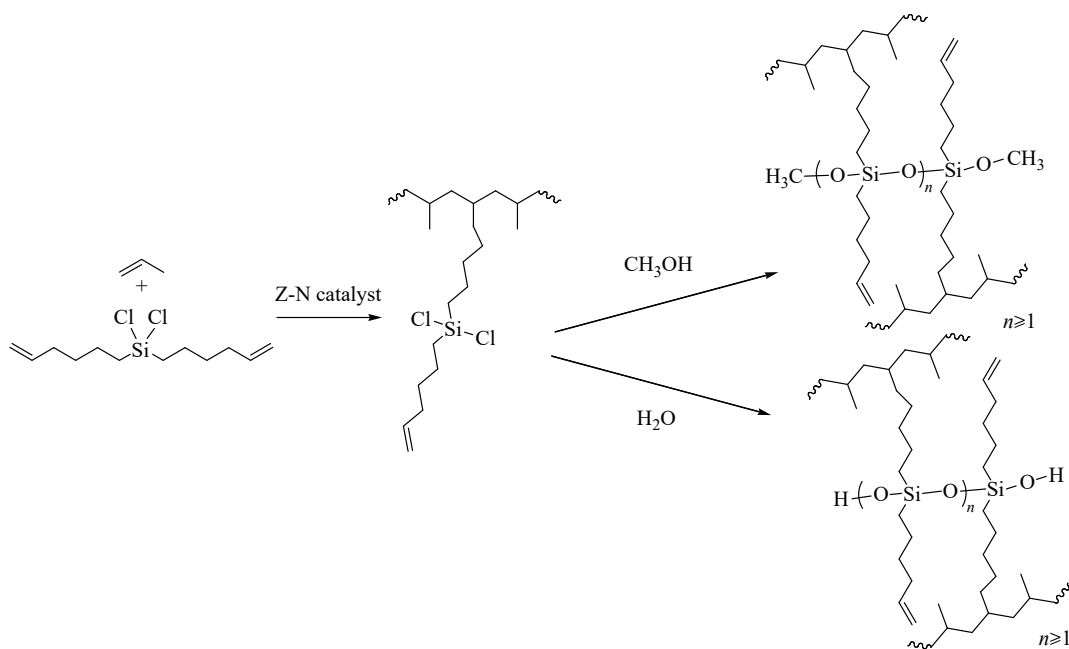


Fig. 8 Schematic process of preparing LCBPP by copolymerization using dichlorodi-5-hexen-1-yl-Silane^[55].

产生更均匀的分子链结构,且该方法可以改善低频剪切黏度和拉伸应变硬化特性,同时减少凝胶类物质的产生.

Dong等^[60]后续使用了不同的硅烷类 α,ω -二烯烃包括(二(5-己烯基)二乙氧基硅烷、二(5-己烯基)二乙氧基硅烷、二(5-己烯基)二甲基硅烷),使用Z-N催化剂使其与丙烯进行共聚,发现路易斯碱官能团使官能化的 α,ω -二烯烃能够与Z-N催化剂建立动态的供电子相互作用, α -烯烃和聚合物 ω -烯烃在各自的聚合步骤中的聚合反应性明显增强,更加有效地促使 α,ω -二烯烃与丙烯共聚形成LCB.当二(5-己烯基)二乙氧基硅烷浓度从0.019 mol/L增至0.038 mol/L时,其在聚丙烯(PP)中的掺入量由0.09 mol%提升至0.11 mol%,对应流变学储能模量(G')与复数黏度(η^*)显著上升.该现象证实支化频率(LCBF)随功能化二烯烃浓度增加而提升.通过进一步优化Lewis碱官能化 α,ω -二烯烃结构,从而平衡电子吸引效应及催化剂失活效应,这种方法有望解决Z-N催化剂合成LCBPP时所面临的,由于 α,ω -二烯烃结构空间位阻较大而难以完成共聚反应的问题,促进LCB的生成.

化学交联法制备LCBPP具备显著工业化优势:无需大规模改造现有生产装置,兼容传统挤出设备,可快速整合至聚丙烯工业生产线.该方法通过分子间交联间接构建支化结构,通常较辐

照法获得更高支化频率(LCBF).不足之处主要是交联试剂的成本相对较高,且交联过程中副反应较难抑制^[61].

2.2.3 熔融反应加工法

熔融反应加工法是将线型PP与其它化合物如引发剂(过氧化物、偶氮类)、接枝单体等助剂,经过反应加工设备(挤出机、密炼机、流变机^[62]等)进行熔融共混完成接枝反应,从而得到LCBPP.该方法对引发剂和反应加工设备、加工参数的匹配性要求较高.

Raebing等^[63]在过氧化物类引发剂和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)存在的条件下,添加了有双硫键的秋兰姆类化合物,经过熔融挤出法制备得到LCBPP,这其中添加的秋兰姆类化合物可以与聚丙烯自由基发生可逆反应,产生具有低活性的二硫代氨基甲酰自由基,抑制线型PP中 β 键的断裂,减缓聚丙烯接枝过程中分子量下降速度,有效保障了聚丙烯材料的分子量和熔体强度.随着交联剂TMPTA浓度增加,支化频率(LCBF)显著提升.流变测试中观测到终端松弛时间(τ)延长与弹性平台区出现,结合DSC热分析显示的结晶温度升高,证明了长支链结构的形成.

Liu等^[64]使用2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷作为引发剂,采用线型PP与二乙烯基苯(DVB)进行挤出反应,利用双螺杆挤出机制备LCBPP(图9).DVB用量从0.3%提高到0.6%,会

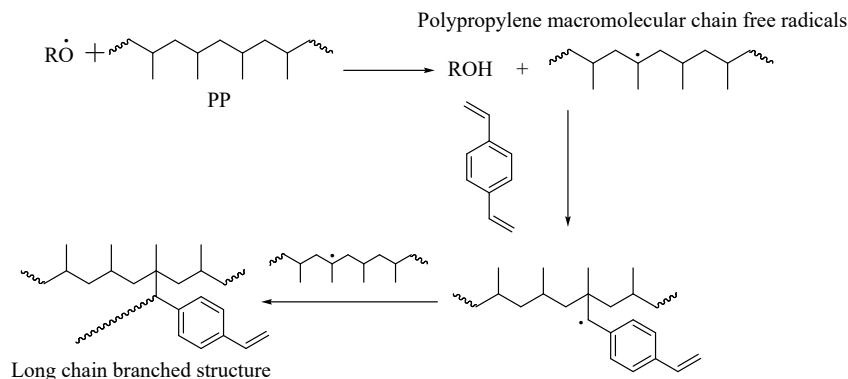


Fig. 9 Schematic reactions polypropylene macromolecular chain free radicals and DVB [64].

增多参与反应的单体数量, 促进更多支化结构形成, 进而提高熔体强度. 研究表明, 当抗氧化剂含量为0.3%时, 挤出反应可以在双螺杆挤出机中稳定持续地进行; 加入的引发剂也可以在挤出过程中反应完全, 并且产物的熔体强度相较原线型PP提升了10倍以上.

Liu等^[26]通过熔融反应加工法以苯乙烯(St)和三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)为共聚单体, 过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂, 使用转矩流变仪共混制备了LCBPP. 近期, Sung等^[65]合成了两端具有两个叠氮甲酸酯基团(AF)的小分子三乙二醇二叠氮甲酸酯(GDAF), 其中AF基团被热活化以提供亚硝中间体以互连PP链. 首先在100 °C下将丙烯/1-丁烯共聚物作为分散剂与GDAF熔融共混, 然后将该共混料在165 °C下与PP熔融, 活化AF基团, 得到LCBPP(图10). 通过调整叠氮化合物的用量, 控制长支链的数量, 当GDAF的添加量为1.2 wt%, 聚合物分子的平均支化点数达0.83, 即1000个碳原子含0.83个长支链连接点.

近期, Zheng等^[66]使用一种新型添加剂2-甲

氧基-4-乙基苯酚(4-VG), 通过熔融反应加工法制备LCBPP. 结果表明, 4-VG的引入有效阻碍了线型PP在反应加工过程中的降解, 促进了LCB的形成. 通过调整4-VG与过氧化二异丙苯(DCP)引发剂的摩尔比, 精准控制LCBPP的支化度. 基于1 mol DCP分解产生2 mol自由基的定量关系, 4-VG与自由基的摩尔比趋近1/1. 多检测器GPC所得的Mark-Houwink曲线显示, 当4-VG/DCP=2/1(摩尔比), LCBPP表现出最高的支化度(LCBF), $g'=0.54$.

熔融反应加工法制备LCBPP具备显著生产效率优势: 通过反应挤出工艺将物料混合、支化反应与成型集成于单台设备, 大幅缩短生产周期, 且无需新增专用设备, 有效降低投资成本. 该工艺可通过螺杆转速、引发剂用量等参数灵活调控支化频率, 并实现支链长度与分布的精准控制; 通过接枝单体筛选可将支链长度优化至合理区间^[66]. 然而, 其核心瓶颈在于高温加工中聚丙烯主链易降解: 过氧化物引发剂诱导生成叔碳自由基, 引发无规断链反应, 导致产物分子量降

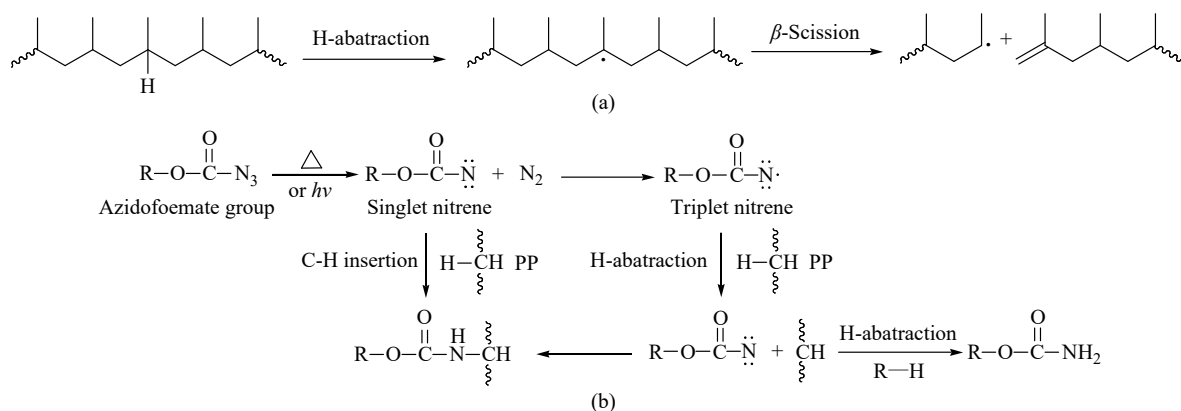


Fig. 10 Schematic representation of the β -scission degradation caused by free radical intermediate (a) and C-H insertion reaction mediated by the nitrene intermediate of azidoformate (b) [65].

低、分子量分布变窄,即便形成长支链,熔体强度的提升效果也会受限^[63,67]。

后反应器法虽可用于制备LCBPP,但精准控制副反应颇具挑战。反应过程中产生的凝胶,可能导致产品外观出现缺陷,对材料的机械性能造成不可低估的负面影响;若为提高LCB生成效率而采用结晶度较低的原材料,在制成最终制品时,可能会引发机械性能下降等问题;在接枝自由基聚合性单体的方法中,产品的长期稳定性会受到损害,并且在材料的回收利用方面也面临诸多困难^[28,68]。

3 结构表征

LCBPP的结构表征主要分为2部分:长支链结构和熔体强度。

3.1 支链结构的表征

聚丙烯中的支链结构分为SCB和LCB 2种。通常短支链主要对聚丙烯的结晶性能产生较大的影响。傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振可以快速准确地测量出聚丙烯材料本体的平均短支链含量(Bulk SCB content)。详尽的SCB分布,比如随分子量的分布,可以通过高分子色谱分离技术外加特殊功能的红外检测器得到^[69,70]。

由于不同表征方法的物理原理与灵敏度存在差异,长支链的定量定义(LCBF、支链长度阈值)需结合具体测试手段进行表述。例如,流变学定义的“长支链”通常指足以引发分子链拓扑缠结的临界长度,而NMR则关注化学键层面的可检测支化结构。对于后反应器法所制备的LCBPP,其物质结构较为复杂,对其精确结构进行分析较为复杂^[71]。

多检测器凝胶渗透色谱(比如GPC-VISC-LS)广泛用于定量表征聚合物长链支化(LCB)结构。该系统通过联用高温凝胶渗透色谱(HT-GPC)、黏度检测器(VISC)和光散射检测器(LS),先按流体流体力学体积分级样品,由黏度检测器获取特性黏数($[\eta]$,反映分子链流体力学体积),LS同步测定绝对分子量和均方根旋转半径(R_g)。通过对比线性聚合物的Mark-Houwink基准曲线,支化分子会呈现特性黏数异常($[\eta]_{\text{支化}} < [\eta]_{\text{线型}} < 1$)和分子尺寸收缩(R_g versus M_w 关系下移)。结合Zimm-Stockmayer理论计算支化因子 g ($g = [R_g^2]_{\text{支化}}/[R_g^2]_{\text{线型}}$)以量化LCBF。另外,也可以通过黏数收缩率($g' = [\eta]_{\text{支化}}/$

$[\eta]_{\text{线型}}$)与 g 的关联方程推算LCBF及平均支链长度,最终构建支化分布图谱。需强调的是,LCB定量准确性高度依赖与目标样品具有相同分子量分布及化学组成的线性参比样。而此类参比样的获取常面临挑战。近期Orski等^[72]通过开环复分解聚合制备了支链长度可调(C1~C10)的线性低密度聚乙烯(LLDPE)模型样品。通过红外检测器(IR-5)进一步降低系统噪声,也可以提升LCB和SCB定量精度^[73]。此外可以使用动态光散射仪(dynamic light scattering detector)^[74]直接测量流体力学半径^[73,75]。尽管这些多重检测器GPC技术通常能够成功表征聚合物中的LCB,但对于含有高分子量、高支化组分的样品,其异常晚期洗脱的问题仍有待解决^[73]。

Gloger等^[76]探索了长支链聚丙烯的链结构、熔融结构、剪切改性和固溶处理对熔体松弛动力学的影响。长支链聚丙烯(LCBPP)容易出现一种称为剪切改性的解缠现象,挤出会降低熔体黏度和弹性,需要通过长时间的熔体加热(退火)或固溶处理来恢复。使用¹H-NMR测试了不同的制备方式所得LCBPP中经过挤出和固溶处理后聚合物主链的化学变化;利用GPC-VISC-LS分析技术定量表征了长支链频率、支链长度和支化分布^[77];通过小幅振荡剪切法(SAOS)测试了熔体的线性黏弹性。深度解析支链聚合物的剪切改性需要了解所有长支链聚丙烯的LCB与SCB的结构排序方式、分子量分布等,以及各个因素相互依赖的弛豫机制^[78]。

Tsai等^[79]提出了一种新方法来量化LCBPP中的长链支化摩尔分数。采用分子量分布(MWD)和小振幅振荡剪切来量化LCB摩尔分数,研究该参数对聚丙烯材料流变学的影响。通过在双螺杆挤出过程中引入更多的偶联剂,从而在LCBPP中形成更多的长支链结构,通过零剪切黏度(η_0)与重均分子量的相关性估计PP中LCB组分的 η_0 。

详细的表征综述可参考Dong等^[71]、Cui等^[80]和Meunier等^[73]相关文章。虽然分析表征技术近年来有了突飞猛进的变化,但仍然有不少等待解决的难题,如,如何完全表征在长支链上的树形分子结构。

3.2 LCBPP熔体强度表征

聚丙烯熔体强度是指其在熔融状态下抵抗拉伸形变的能力。高熔体强度的聚丙烯在吹膜、发

泡等领域表现优异,能有效防止加工过程中的熔垂或泡孔破裂现象.熔体强度是影响聚合物加工成型的一个重要性能.

熔体强度的测试最直接的方式是使用熔体强度测试仪.该仪器在测试过程中将熔融状态的聚合物从挤出机口向下挤出,同时被两个安装在平衡梁上且沿相反方向旋转的辊筒牵引,熔体被拉伸时的受力与辊筒的速度和时间相关,滚筒的速度不断变快,当熔体束断裂时所受的力便是该聚合物的熔体强度^[81].

熔体强度除了直接测量外,Zhan等^[82]也提出了算法.通过测量熔体从熔融指数仪的口模中悬挂到断裂这段时间内掉落的聚丙烯的质量来计算,根据实验得到经验关系式——测重法得到的熔体强度与测力法所得熔体强度的1.72次方成正比.使用这种经验法方法可以在没有熔体强度仪的条件下评估聚合物的熔体强度.

另一种是熔垂法,也是最直观测试方法.熔垂法通过比较在相同条件下熔融态的聚合物下垂的长度来评估熔体强度,通常在相同时间内下垂长度小的聚丙烯相应有较大的熔体强度^[81].

4 应用与展望

由于LCBPP较线型PP有更高的熔体强度,在熔融状态下进行拉伸可以表现出应变硬化的特性,加工温度范围相较线型PP也更宽,因此适用于热成型、挤出发泡、挤出涂覆、吹塑等对于熔体强度要求高的加工方式^[83].

用LCBPP制成发泡材料后有更好的隔音性以及隔热性,结合阻燃试剂使用相较线型PP有更好的阻燃性^[84].Liu等^[26]通过熔融反应加工法制备高熔融强度聚丙烯(HMSPP),制备的LCBPP熔体强度为线型PP的7.4倍,之后在190 °C、9.9 MPa,浸泡时间0.5 h下用模压发泡法对LCBPP进行发泡,发现制备的发泡材料随苯乙烯(St)添加量的调整,泡孔从8234个/cm³增加到22487个/cm³,泡孔直径从410 μm减小到了379 μm,较线型PP发泡样品,其平均隔音量增加了64%.该现象的出现是因为LCBPP中的泡孔更加致密,使得声波无法进入泡孔,因此隔音性能得到提升.

Liu等^[26]用制备的LCBPP在190~200 °C、10.0 MPa、浸泡时间10~30 min的条件下,用釜压发泡法制备得到了3倍发泡倍率的聚丙烯材

料,其相较线型PP发泡所制备的材料导热系数降低了46%,表现出更好的隔热性能.这是由于LCBPP制备的发泡材料内部有很多封闭的泡孔,这些结构阻碍了孔隙间热量的传递,从而降低LCBPP发泡制品的总热导率^[85].

LCBPP拥有宽分子量分布、高熔体强度、耐热性能好等特点,其经过发泡、吹塑、挤出等加工手段,可制备得到包装材料、汽车零部件、隔热等方面的实际应用产品,具有取代传统的聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的潜力和向工程塑料发展的趋势^[10].

后反应器法,通过不同的方式引发自由基反应,或通过特殊的接枝基团,制备带有交联结构的LCBPP,是用于制备LCBPP的最主流方案,相较反应器法对催化剂做出调整的方式,可以适配如今大部分的生产装置,但该方法在LCBPP结构的精确控制方面,仍需进一步探索^[4,28].

采用反应器法使用2种不同的催化剂制备LCBPP可以更好地控制支化结构.此外,可以发挥茂金属催化剂的独特优势,对聚合物链结构进行精确控制.这些措施,理论上能够定制性能更强、应用范围更广、附加值更高的聚丙烯产品.通过选择2种合适的茂金属催化剂(第一催化用于制备聚丙烯大分子单体,而第二催化具有更好的共聚性能,使聚丙烯大分子单体与丙烯进行共聚),并控制其比例和聚合反应条件,可以制备具有定制 M_w 、支化度和分支长度的LCBPP^[19].虽然通过反应器法制备方式所设计的工业化催化剂及相关聚合工艺条件的研发难度大、需要中试装置验证、周期长,但该方法不增加后续对聚丙烯材料的处理工序,生产成本较低.

近些年,全球对于LCBPP的需求量逐年增加,尤其在发泡应用方面,LCBPP具有广阔的市场潜力^[86].目前我国LCBPP的生产技术正处在积极攻关与产业化推进中.通过持续的技术创新,所制备材料的性能正稳步提升,展现出追赶国际领先产品的巨大潜力.国内生产厂家以及研究单位仍需改善现有LCBPP产品的质量与性能,并且在LCBPP的催化剂开发、LCBPP分子结构表征、LCBPP结构与性能关系的精确定义以及制备工艺等方面加大研发投入,加速该材料生产的产业化进程^[87].



作者简介: 丛蓉娟, 女, 1964年生, 资深主任工程师. 2002年获加拿大McMaster University化学工程博士学位, 美国路易斯安那州立大学化学系博士后, 在美国Tulane大学化学系工作, 2004年加入美国陶氏化学. 2024年3月加入国家能源集团北京低碳清洁能源研究院, 带领团队进一步提高聚烯烃表征技术, 协助聚烯烃新产品的研究和开发. 具有20多年的高分子结构表征经验, 发明了多项高分子色谱分离方法, 比如已商业化的高温温度梯度相互作用色谱(HT-TGIC); 带领团队发明了先进的高分子液相色谱FTIR检测器, 协助开发了多种聚烯烃新产品及应用. 在世界一流刊物上发表了30余篇的学术文章, 获准了16项以上的美国专利.



作者简介: 陈林枫, 男, 1963年生, 博士毕业于University of South Carolina, 现任国家能源集团北京低碳清洁能源研究院资深主任工程师, 国家特聘专家, 前陶氏化学和联碳公司聚烯烃催化剂研发负责人. 长期从事烯烃聚合工业催化剂开发, 包括气相/液浆相/高温溶液相使用的Ziegler-Natta催化剂、分子型催化剂以及高通量实验方法在聚合技术开发的应用. SHAC和CONSISTA自熄外给电子体技术、第六代聚丙烯催化剂等多项工业化催化剂发明人.

REFERENCES

- 1 王占军, 刘晨光, 贺爱华. 高熔体强度聚丙烯制备的研究进展. *塑料工业*, **2014**, 42(8), 1-6.
- 2 许江菱, 孟坤, 唐茂株, 刘朝艳. 2023—2024年世界塑料工业进展(i): 通用塑料. *塑料工业*, **2025**, 53(3), 10-24.
- 3 杨廷杰, 任冬雪, 程敏, 俞越, 丛蓉娟, 于佩潜. 聚丙烯薄壁注塑制品白色条带现象解析. *塑料工业*, **2024**, 52(11), 122-128.
- 4 韩琛, 陈月芬. 高熔体强度PP开发及应用研究进展. *化工管理*, **2020**, 13, 83-84.
- 5 Naguib, H. E.; Park, C. B.; Panzer, U.; Reichelt, N. Strategies for achieving ultra low-density polypropylene foams. *Polym. Eng. Sci.*, **2002**, 42(7), 1481-1492.
- 6 Reichelt, N.; Stadlbauer, M.; Folland, R.; Park, C. B.; Wang, J. PP-blends with tailored foamability and mechanical properties. *Cell. Polym.*, **2003**, 22(5), 315-327.
- 7 Nam, G. J.; Yoo, J. H.; Lee, J. W. Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 96(5), 1793-1800.
- 8 Stange, J.; Uhl, C.; Münstedt, H. Rheological behavior of blends from a linear and a long-chain branched polypropylene. *J. Rheol.*, **2005**, 49(5), 1059-1079.
- 9 Gotsis, A. D.; Zeevenhoven, B. L. F.; Hogt, A. H. The effect of long chain branching on the processability of polypropylene in thermoforming. *Polym. Eng. Sci.*, **2004**, 44(5), 973-982.
- 10 杨婧, 顾永江, 孙文博, 马帅, 吴筱, 邓亚峰, 周洪福. 高熔体强度聚丙烯制备及其发泡材料功能化. *塑料工业*, **2024**, 52(10), 8-16.
- 11 张振江, 唐涛, 祝丽荔, 魏凯, 乔磊. 长链支化聚丙烯结晶行为及发泡性能研究. *高分子学报*, **2016**, (4), 457-463.
- 12 Song, W.; Guo, M.; Zhang, S.; Wei, W.; Huang, H.; Yu, L.; Liu, T.; Hu, H.; Xu, H.; Yu, P. Propylene homopolymer having high melt strength and preparation method thereof. US patent, C08f, 9068030. **2015-06-30**.
- 13 Abubakar, S. M.; Anthony, P.; Prasadarao, M. Articles comprising broad molecular weight distribution polypropylene resins. WO patent, C08j, 2014070384. **2014-05-08**.
- 14 郭鹏, 徐耀辉, 吕明福, 张师军. 高熔体强度聚丙烯及发泡珠粒的制备与研究. *化学通报*, **2015**, 78(2), 164-169.
- 15 Guo, P.; Xu, Y. H.; Lu, M. F.; Zhang, S. J. High melt strength polypropylene with wide molecular weight distribution used as basic resin for expanded polypropylene beads. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, 54(1), 217-225.
- 16 Hadjichristidis, N.; Xenidou, M.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Poulos, Y.; Avgeropoulos, A.; Sioula, S.; Paraskeva, S.; Velis, G.; Lohse, D. J.; Schulz, D. N.; Fetters, L. J.; Wright, P. J.; Mendelson, R. A.; García-Franco, C. A.; Sun, T.; Ruff, C. J. Well-defined, model long chain branched polyethylene. 1. synthesis and characterization. *Macromolecules*, **2000**, 33(7), 2424-2436.
- 17 Cho, K. S.; Ahn, K. H.; Lee, S. J. Simple method for determining the critical molecular weight from the loss modulus. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2004**, 42(14), 2724-2729.
- 18 Liu, P. W.; Liu, W. F.; Wang, W. J.; Li, B. G.; Zhu, S. P. A comprehensive review on controlled synthesis of long-chain branched polyolefins: Part 1, single catalyst systems. *Macromol. React. Eng.*, **2016**, 10(3), 156-179.

- 19 Liu, W. F.; Liu, P. W.; Wang, W. J.; Li, B. G.; Zhu, S. P. A comprehensive review on controlled synthesis of long-chain-branched polyolefins: Part 2, multiple catalyst systems and prepolymer modification. *Macromol. React. Eng.*, **2016**, 10(3), 180–200.
- 20 Hyun, K.; Wilhelm, M. Establishing a new mechanical nonlinear coefficient q from FT-rheology: first investigation of entangled linear and comb polymer model systems. *Macromolecules*, **2009**, 42(1), 411–422.
- 21 Li, J. T.; Liu, M. J.; Li, Y. J.; Min, J.; Yan, Z.; Zhang, J. Research on performances and retarded recovery process of disentangled long chain branched polypropylene prepared by solution method. *Polymer*, **2025**, 328, 128424.
- 22 Zhou, S.; Wang, W. X.; Xin, Z.; Zhao, S. C.; Shi, Y. Q. Relationship between molecular structure, crystallization behavior, and mechanical properties of long chain branching polypropylene. *J. Mater. Sci.*, **2016**, 51(12), 5598–5608.
- 23 谷正, 宋国君, 杨淑静, 杨超. 高熔体强度聚丙烯结晶行为及其发泡性能. *塑料*, **2010**, 39(5), 65–67.
- 24 Münstedt, H. Various features of melt strain hardening of polymeric materials in uniaxial extension and their relation to molecular structure: review of experimental results and their interpretation. *Rheol. Acta*, **2023**, 62(7), 333–363.
- 25 Li, K.; Qin, Y. W.; Zhao, S. M.; Dong, J. Y. Blending behavior of high-degree long-chain-branched polypropylene prepared by Ziegler-Natta catalysis with common polypropylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(37), 13614–13626.
- 26 Liu, F. J.; Shen, C. X.; You, F.; Zhao, W. F.; Deng, C. T.; Jiang, X. L. Enhancing the sound and thermal insulation properties of polypropylene foam by preparing high melt strength polypropylene. *Macromol. Rapid Commun.*, **2023**, 44(20), 2300344.
- 27 王文丰. 高熔体强度聚丙烯制备技术的研究进展. *石油化工*, **2015**, 44(10), 1262–1270.
- 28 Ito, M.; Uchino, H.; Ishihama, Y.; Aoki, M.; Nakano, M.; Katou, F.; Asuka, K. Propylene-based polymer, production method therefor, composition using the same, and application thereof. US patent, C08f, 8080624. **2011-12-20**.
- 29 Weng, W.; Dekmezian, A.; Markel, E. J.; Gadkari, A.; Peters, D. L. Propylene polymers incorporating macromers. *US patent*, C08f, 6197910. **2001-03-06**.
- 30 Carpentier, J. F.; Kirillov, E.; Marquet, N.; Razavi, A. Preparation of long-chain branched isotactic polypropylene. *EP patent*, C08f, 2356156. 2011-08-17.
- 31 Weng, W. Q.; Markel, E. J.; Dekmezian, A. H. Synthesis of long-chain branched propylene polymers via macromonomer incorporation. *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, 22(18), 1488.
- 32 Cherian, A. E.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Synthesis of allyl-terminated syndiotactic polypropylene: macromonomers for the synthesis of branched polyolefins. *Macromolecules*, **2005**, 38(15), 6259–6268.
- 33 Tatsumi, T.; Machida, S.; Kanzawa, M.; Minami, Y.; Goto, Y.; Kijima, M. Olefin-based polymer. US patent, C08f, 6800711. **2004-04-17**.
- 34 Uzawa, T.; Goto, K.; Uozumi, T.; Sugano, T.; Zhu, W.; Mike Chung, T. C. Direct synthesis of high-melt-strength polypropylene using the fourth generation heterogeneous Ziegler-Natta catalyst and commercial production process. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(5), 1827–1838.
- 35 Liu, Y.; Qin, Y. W.; Dong, J. Y. Assessing 1,9-decadiene/propylene copolymerization with Ziegler-Natta catalysts to long-chain-branched polypropylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(26), 12038–12047.
- 36 董金勇. Ziegler-Natta 催化剂的功能化及聚烯烃高性能化. *高分子通报*, **2021**, 6(11), 15–25.
- 37 Langston, J.; Dong, J. Y.; Chung, T. C. One-pot process of preparing long chain branched polypropylene using C_2 -symmetric metallocene complex and a “T” reagent. *Macromolecules*, **2005**, 38(14), 5849–5853.
- 38 Weng, W. Q.; Hu, W. G.; Dekmezian, A. H.; Ruff, C. J. Long chain branched isotactic polypropylene. *Macromolecules*, **2002**, 35(10), 3838–3843.
- 39 牛慧, 许泽楠, 董金勇. 茂金属-Ziegler-Natta 催化剂协同催化丙烯聚合. *石油化工*, **2015**, 44(6), 674–682.
- 40 Bader, M.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E.; Lhost, O.; Lamotte, C.; Den Dauw, K. Long chain branched polypropylene. *US patent*, C08f, 10072107. **2018-09-11**.
- 41 López-Barrón, C. R.; Lambic, N. S.; Throckmorton, J. A.; Schaefer, J. J.; Smith, A.; Raushel, F. N.; Lin, T. P. One-pot synthesis of high-melt-strength isotactic polypropylene ionomers. *Macromolecules*, **2022**, 55(1), 284–296.
- 42 Wang, W.; Qu, S. Z.; Li, X. W.; Chen, J.; Guo, Z. F.; Sun, W. H. Transition metal complex catalysts promoting copolymers of cycloolefin with propylene/higher olefins. *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, 494, 215351.
- 43 Apisuk, W.; Tsutsumi, K.; Joon Kim, H.; Hyun Kim, D.; Nomura, K. A greener approach for synthesis of functionalized polyolefins by introducing reactive functionality into ethylene copolymers. *Green Sustain. Chem.*, **2014**, 4(3), 133–143.
- 44 Itagaki, K.; Fujiki, M.; Nomura, K. Effect of cyclopentadienyl and anionic donor ligands on monomer reactivities in copolymerization of ethylene with 2-methyl-1-pentene by nonbridged half-titanocenes-cocatalyst systems. *Macromolecules*, **2007**, 40(18), 6489–6499.

- 45 Denicola, A. J. Thermal treatment of irradiated polypropylene. EP patent, C08j, 0351866. **1990-01-14**.
- 46 谭捷, 柳迎才. 我国高熔体强度聚丙烯生产技术进展. 合成树脂及塑料, **2015**, 32(2), 66–70.
- 47 Liu, Y. G.; Tian, B.; Liu, X. Y. Preparation of polypropylene blends with the long chain branched behavior through reactive blending induced by pre-irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, **2020**, 177, 109188.
- 48 黄益威, 何光建, 曹贤武, 郑子聪, 周南桥. 紫外光辐照反应挤出制备高熔体强度聚丙烯的研究. 塑料工业, **2010**, 38(6), 19–21+25.
- 49 Mousavi, S. N.; Entezam, M.; Müller, M. T.; Tavakol, M.; Ali Khonakdar, H. Molecular and thermo-mechanical assessment of long-chain branched polypropylene: effect of irradiation dose, multifunctional monomer content and molecular weight. *Radiat. Phys. Chem.*, **2023**, 212, 111186.
- 50 Yoshii, F.; Makuuchi, K.; Kikukawa, S.; Tanaka, T.; Saitoh, J.; Koyama, K. High-melt-strength polypropylene with electron beam irradiation in the presence of polyfunctional monomers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 60(4), 617–623.
- 51 朱博超, 董金勇, 贾军纪, 王红英, 韦少义, 姚培洪, 郭存跃, 张长军, 冀棉, 赵晓东. 一种长链支化聚丙烯及其制备方法. 中国专利, CN101074276A. **2007-11-21**.
- 52 Yoshii, F.; Meligi, G.; Sasaki, T.; Makuuchi, K.; Rabie, A. M.; Nishimoto, S. I. Effect of irradiation on the degradability of polypropylene in the natural environment. *Polym. Degrad. Stabil.*, **1995**, 49(2), 315–321.
- 53 Scheve, J. B.; Mayfield, J. W.; Denicola, A. J. High melt strength, propylene polymer, process for making it, and use thereof. US patent, C08j, 5414027. **1995-05-09**.
- 54 Saito, J.; Kikukawa, S.; Kawazoe, S. Polypropylene having a high melt-tensile strength, a process for producing the same and a molded product from the same. US patent, C08f, 05416169. **1995-05-16**.
- 55 周杭生, 李康, 秦亚伟, 董金勇. 基于氯硅烷功能化非共轭 α,ω -双烯烃和Ziegler-Natta催化剂合成长链支化聚丙烯. 高分子学报, **2019**, 50(11), 1177–1186.
- 56 Li, K.; Qin, Y. W.; Zhao, Y.; Wang, D. J.; Dong, J. Y. Industrial adaptability of the Ziegler-Natta catalyst-friendly synthesis of long-chain-branched polypropylene based on ω -alkenylmethylchlorosilane-assisted propylene polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(12), 4589–4601.
- 57 张志箭, 王莉, 祖凤华, 洪柳婷, 秦亚伟, 董金勇. A-烯烷基甲基二氯硅烷调控丙烯多相共聚制备高熔体强度高抗冲聚丙烯. 高分子学报, **2020**, 51(7), 744–753.
- 58 Wang, Y. J.; Qin, Y. W.; Dong, J. Y. Trouble-free combination of ω -alkenylmethylchlorosilane copolymerization-hydrolysis chemistry and metallocene catalyst system for highly effective and efficient direct synthesis of long-chain-branched polypropylene. *Polymer*, **2022**, 259, 125327.
- 59 El Mabrouk, K.; Parent, J. S.; Chaudhary, B. I.; Cong, R. Chemical modification of PP architecture: strategies for introducing long-chain branching. *Polymer*, **2009**, 50(23), 5390–5397.
- 60 Yang, T. T.; Qin, Y. W.; Dong, J. Y. Nonconjugated α,ω -diolefin/propylene copolymerization to long chain-branched polypropylene by Ziegler-Natta catalyst: overcoming steric hindrance by introducing an extra electronic pulling effect. *Macromolecules*, **2018**, 51(22), 9234–9249.
- 61 Kim, S. Y.; Kim, M. C.; Song, H. Y.; Hyun, K.; Hong, S. C. Preparation and characteristics of polypropylene with long chain branches utilizing the C–H insertion capability of azidoformate. *Polym. Test.*, **2022**, 116, 107792.
- 62 李岩, 毕俊, 张甲敏, 王东, 谢续明. 1,6-己二醇二丙烯酸酯和苯乙烯多单体熔融接枝制备长支链聚丙烯研究. 高分子学报, **2011**, (5), 481–487.
- 63 Graebbling, D. Synthesis of branched polypropylene by a reactive extrusion process. *Macromolecules*, **2002**, 35(12), 4602–4610.
- 64 刘心勤, 王益龙, 候丹杨, 刘宫涵, 李金逢. 通过挤出反应制备耐老化的高熔体强度聚丙烯. 塑料, **2023**, 52(2), 125–128+160.
- 65 Kim, S. Y.; Kim, M. C.; Song, H. Y.; Hyun, K.; Hong, S. C. Preparation of polypropylene with strain hardening characteristics via the noncatalytic C–H insertion of azidoformate. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(1), 420–428.
- 66 Zheng, X.; Liu, Z. X.; Yang, L. Y.; Li, K.; Zhang, L.; Song, Y. X.; Li, Y. J. Facile formation of long chain branched polypropylene via reactive processing. *Macromolecules*, **2025**, 58(9), 4536–4546.
- 67 邢海平, 王宇杰, 万东, 张振江, 姜治伟, 唐涛. 通过熔体自由基反应调控聚丙烯体系的链结构和相结构. 高分子学报, **2012**, (11), 1200–1217.
- 68 Denicola, A. J.; Smith, J. A.; Felloni, M. Foamed articles comprising high melt strength propylene polymer material. US patent, C08f, 05605936. **1997-02-25**.

- 69 Chuai, C. Z.; Iqbal, M.; Tian, S. X. A study on melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene and its blend with polyamide 6. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2010**, 48(3), 267–275.
- 70 谢续明, 李颖, 张景春, 杨讯. 马来酸酐-苯乙烯熔融接枝聚丙烯的影响因素及其性能研究. *高分子学报*, **2002**, (1), 7–12.
- 71 王红英, 胡徐腾, 李振宇, 义建军, 董金勇. 高熔体强度聚丙烯的制备与表征. *化学进展*, **2007**, 6, 932–958.
- 72 Orski, S. V.; Kassekert, L. A.; Farrell, W. S.; Kenlaw, G. A.; Hillmyer, M. A.; Beers, K. L. Design and characterization of model linear low-density polyethylenes (LLDPEs) by multidetector size exclusion chromatography. *Macromolecules*, **2020**, 53(7), 2344–2353.
- 73 Meunier, D. M.; Wade, J. H.; Janco, M.; Cong, R. J.; Gao, W.; Li, Y. F.; Mekap, D.; Wang, G. Recent advances in separation-based techniques for synthetic polymer characterization. *Anal. Chem.*, **2021**, 93(1), 273–294.
- 74 Plüschke, L.; Mundil, R.; Sokolohorskyj, A.; Merna, J.; Sommer, J. U.; Lederer, A. High temperature quadruple-detector size exclusion chromatography for topological characterization of polyethylene. *Anal. Chem.*, **2018**, 90(10), 6178–6186.
- 75 Plüschke, L.; Ndiripo, A.; Mundil, R.; Merna, J.; Pasch, H.; Lederer, A. Unraveling multiple distributions in chain walking polyethylene using advanced liquid chromatography. *Macromolecules*, **2020**, 53(10), 3765–3777.
- 76 Gloger, D.; Mileva, D.; Albrecht, A.; Hubner, G.; Androsch, R.; Gahleitner, M. Long-chain branched polypropylene: effects of chain architecture, melt structure, shear modification, and solution treatment on melt relaxation dynamics. *Macromolecules*, **2022**, 55(7), 2588–2608.
- 77 Soares, J. B. P.; McKenna, T. F. L. *Polyolefin Reaction Engineering*. Weinheim: Wiley-VCH, **2012**. 15–51.
- 78 Dealy, J. M.; Larson, R. G. *Structure and Rheology of Molten Polymers*. Munich: Carl Hanser Verlag, **2006**. 32–57.
- 79 Tsai, C. Y.; Chang, C. S.; Sue, H. J. Quantification of long-chain branching molar fraction in polypropylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(9), 3770–3778.
- 80 崔崑, 黄晋, 赵巧玲, 马志. 高熔体强度聚丙烯中长支链结构的分析与表征方法新进展. *化工进展*, **2022**, 41(10), 5425–5440.
- 81 曹溪微, 黄剑, 孙晓民, 季常青, 陆晓中. 扭矩法测定聚烯烃的熔体强度. *化工管理*, **2018**, 20, 225–227.
- 82 占国荣, 周南桥, 彭响方. 聚合物的熔体强度及其测试技术. *中国塑料*, **2003**, 17(8), 79–82.
- 83 魏红悦, 史为轩, 赵世成. 高熔体强度聚丙烯的结构与性能. *工程塑料应用*, **2023**, 51(5), 104–109.
- 84 Zhao, W. J.; Kumar Kundu, C.; Li, Z. W.; Li, X. H.; Zhang, Z. J. Flame retardant treatments for polypropylene: strategies and recent advances. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2021**, 145, 106382.
- 85 Zhang, A. M.; Wang, J. C.; Wang, G. L.; Jiang, L.; Meng, X. W.; Zhao, G. Q. Microcellular injection molded lightweight, strong and thermally insulating PP/fibrillated-PTFE composite foams with enhanced surface appearance. *J. Mater. Res. Technol.*, **2023**, 22, 2933–2943.
- 86 王铁军, 严淑芬. 高熔体强度PP制备方法的研究进展. *现代塑料加工应用*, **2022**, 34(4), 52–55.
- 87 董金勇. 聚合新方法研究对我国聚烯烃高性能化技术发展的重要性和可行性. *科学通报*, **2022**, 67(17), 1863–1869.

Review

Recent Advances in the Preparation and Characterization of Long-chain Branched Polypropylene (LCBPP): A Review

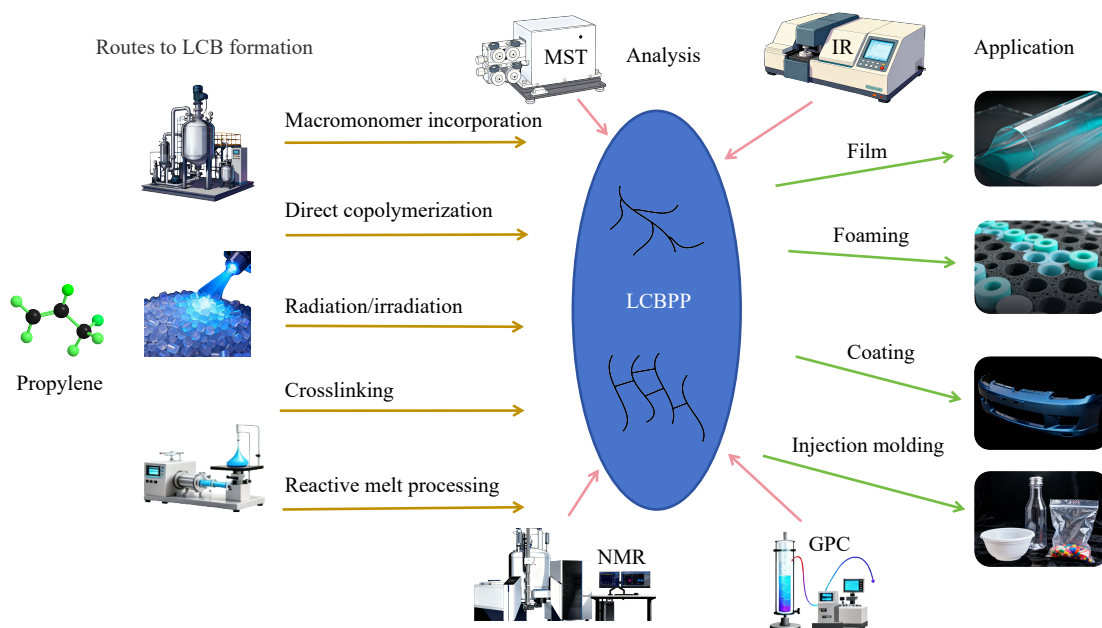
Yu-sen Jia, Pei-qian Yu, Zhi-gang Zheng, Liu-hai Feng, Dong-xue Ren, Xing-xing Zhang, Guo-gang Liu,
Rong-juan Cong*, Lin-feng Chen*
(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102201)

Abstract Long-chain branched polypropylene (LCBPP) exhibits superior melt strength, enhanced thermal stability, and a broader processing temperature window than conventional linear polypropylene (PP), improving its suitability for diverse industrial applications. This review focuses on recent advancements in LCBPP

* Corresponding authors: Rong-juan Cong, E-mail: 20098502@ceic.com

Lin-feng Chen, E-mail: linfeng.chen.c@chnenergy.com.cn

preparation methodologies, including macromonomer incorporation, direct copolymerization, radiation-induced branching, cross-linking techniques, and reactive melt processing, with a systematic comparison of their advantages and limitations. Characterization protocols for differentiating LCBPP from linear PP architectures were also addressed. This review outlines future research priorities, emphasizing that while China's LCBPP research is gaining momentum, substantial R&D investment remains imperative to develop high-value-added materials and strengthen China's global market competitiveness.



Keywords Polypropylene; Melt strength; Long-chain branched polypropylene; Preparation method; Characterization of long-chain structures