

· 研究论文 ·

同步交联烯烃聚合技术制备聚丙烯热塑性弹性体： 双烯交联剂分子柔性化的影响

王易明^{1,2} 董金勇^{1,2*}

(¹中国科学院化学研究所 中国科学院工程塑料重点实验室 北京 100190)

(²中国科学院大学 北京 100049)

摘 要 以二(7-辛烯基)二甲基硅烷(含柔性间隔基二甲基硅烷的非共轭 α,ω -二烯)为交联剂,将同步交联烯烃聚合(SCOP)技术引入丙烯多相共聚体系,通过连续改变其浓度制备颗粒形态可控的高橡胶含量(60 wt%)聚丙烯热塑性弹性体(R-TPO),并系统考察了交联剂浓度与链拓扑结构及颗粒相形态之间的内在关联.结果表明,与常规非共轭 α,ω -二烯(如1,9-癸二烯)相比,Si—C键赋予的旋转自由度使二(7-辛烯基)二甲基硅烷交联剂在丙烯多相共聚中的长链支化效率获得显著提升,长链支化临界浓度(c_{critical})和长链支化诱导浓度($c_{\text{induction}}$)显著降低.但是,—Si(CH₃)₂—基团的构象熵优势在促进高效长链支化的同时,也加速了分子链松弛,显示出“高支化效率-弱拓扑约束”的内在矛盾,需在高支化程度下才能实现对乙丙无规共聚物分子运动的有效约束以及高橡胶含量R-TPO颗粒形态的有效控制.本工作揭示了非共轭 α,ω -二烯交联剂分子构象柔性性与长链支化效率和拓扑约束能力的构效关系,阐明了以极低 $c_{\text{induction}}$ (0.01 mol/L)启动有效拓扑约束的工艺经济优势,为SCOP技术制备颗粒形态可控的高橡胶含量R-TPO的交联剂分子理论设计提供了重要依据.

关键词 同步交联丙烯多相共聚技术;交联剂;非共轭 α,ω -二烯;聚丙烯热塑性弹性体

引用: 王易明,董金勇.同步交联烯烃聚合技术制备聚丙烯热塑性弹性体:双烯交联剂分子柔性化的影响.高分子学报,doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26152.

Citation: Wang, Y. M.; Dong, J. Y. Preparation of polypropylene thermoplastic elastomers via simultaneous crosslinking olefin polymerization technology: effect of molecular flexibilization of diolefin crosslinkers. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26152.

聚丙烯热塑性弹性体(TPO)作为聚烯烃家族中兼具橡胶弹性与热塑加工性能的重要品种,因其优异的力学性能、化学稳定性及可循环利用特性,已成为汽车内饰、建筑防水、电缆绝缘及医用包装等领域不可替代的关键材料^[1-6].传统机械共混法制备的TPO存在能耗高、相分离严重、橡胶分散不均等缺陷,而基于Ziegler-Natta催化剂的丙烯多相共聚技术通过形成聚丙烯多相共聚物直接在反应器内制备性能优良的TPO(R-TPO),是公

认的TPO技术发展方向^[7-12].然而,大量工业实践表明,丙烯多相共聚原位生成的EPR大分子链在高温聚合条件下具有极高的链段运动能力,极易从催化剂活性中心迁移至共聚物颗粒表面,当EPR含量较高(>40 wt%)时,大量迁移至共聚物颗粒表面的低结晶或非结晶的无规共聚物导致共聚物颗粒形态恶化,出现严重的颗粒间粘连、反应器结块及传热传质问题.截止至目前,高橡胶相含量R-TPO的生产仍然是聚丙烯工业的技术难题^[13-15].

2026-05-01 收稿, 2026-06-05 录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52373015)和中国科学院战略性先导科技专项(C类)(项目号 XDC0270200).

* 通信联系人, E-mail: jydong@iccas.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26152; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7655

作为聚烯烃高性能化的底层方法, 同步/原位交联烯烃聚合(SCOP)技术通过在烯烃聚合中引入多官能团交联剂, 在聚烯烃中同步/原位产生H型长链支化(H-LCB)结构, 显著改变了聚烯烃的分子动力学行为, 深刻影响聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯及各种烯烃共聚物的生产及使役行为(包括熔体、结晶、加工和物理机械性能), 为聚烯烃高性能化开辟了全新的路径^[16-50]. 其中, 同步交联烯烃聚合(SCOP)技术以非共轭 α,ω -二烯作为交联剂, 与聚合反应同步在聚烯烃链上构建H-

LCB结构, 其在丙烯多相共聚中的应用为高橡胶相含量R-TPO的制备提供了行之有效的工业解决方案^[42-50]. 如图1所示, 非共轭 α,ω -二烯作为交联剂参与丙烯多相共聚的乙丙无规共聚反应, 使线性的乙丙共聚物原位转变为H-LCB结构, H-LCB结构限制了EPR的链段运动和松弛, 阻滞了其向共聚物颗粒表面的迁移, 从而允许高含量的乙丙无规共聚物聚合并填充于聚丙烯颗粒内部空隙而不会造成形态恶化, 实现高橡胶相含量R-TPO的制备.

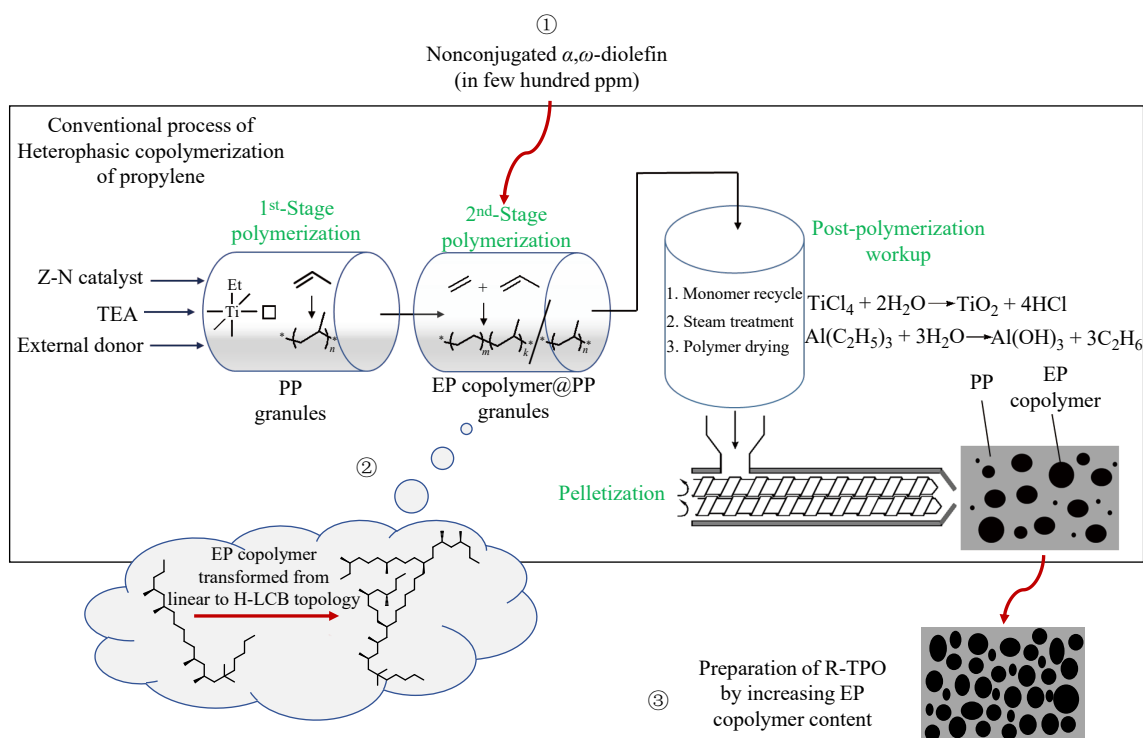


Fig. 1 Application of simultaneous crosslinking olefin polymerization (SCOP) technology to heterophasic copolymerization of propylene preparing high-rubber phase-content polypropylene thermoplastic elastomer.

同步交联丙烯多相共聚制备技术制备高橡胶相含量R-TPO的核心是非共轭 α,ω -二烯交联剂. 在烯烃配位聚合中, 非共轭 α,ω -二烯以3种方式参与聚合反应^[41]. 其中, α -和 ω -双键以完全共聚的方式次序插入不同聚合物链是发生交联形成H-LCB结构的关键, 而分子链内环化和不完全共聚形成悬垂双键则是主要的副反应. 分子结构决定非共轭 α,ω -二烯副反应发生的程度和H-LCB结构的形成效率, 而其浓度则控制着H-LCB结构的生成量, 决定着EPR的链段运动和松弛是否能够得到有效阻滞而使高橡胶相含量共聚物保持良好颗粒形态. 大量文献证明1,9-癸二烯作为交联剂时

分子链内环化副反应可以忽略^[51,52], 使用Ziegler-Natta催化剂时主要发生不完全共聚形成悬垂双键的副反应^[38-40]. 最近, 我们开展了以1,9-癸二烯为交联剂同步交联丙烯多相共聚技术制备高橡胶相含量R-TPO的研究^[50]. 结果表明, 1,9-癸二烯的浓度控制至关重要. 低浓度时, 1,9-癸二烯不足以发生完全共聚而形成H-LCB结构, 但其对链增长的迟滞作用已使聚合物分子量发生显著变化, 分子量降低, 导致其加入不但不能有效抑制EPR的链段运动和松弛而控制多相共聚物颗粒形态, 反而会加速链段运动并使颗粒形态恶化. 我们提出了以非共轭 α,ω -二烯为交联剂进行同步交联丙

烯多相共聚制备高橡胶相含量R-TPO的三浓度框架, 即交联剂的长链支化临界浓度(c_{critical})、长链支化诱导浓度($c_{\text{induction}}$)和凝胶化浓度(c_{gel})^[50]. c_{critical} 对应产物重均分子量降至最低值时的浓度, 标志着聚合动力学由受限链增长向LCB网络构建转变的起点, 拓扑约束效应由此开始显现; $c_{\text{induction}}$ 为分子量恢复至对照水平的转折点, 此时有效LCB结构建立, 拓扑约束跃变为支配分子链松弛与黏弹行为的决定性因素; c_{gel} 则对应凝胶含量超过5%的临界点, 表明连续交联网络形成, 过度交联将严重损害熔体加工性能. 3个特征浓度完整刻画了从线性链到支化网络再到凝胶网络的连续拓扑演化轨迹, 而 $c_{\text{induction}}$ 与 c_{gel} 之间的浓度区间即构成了兼顾相形态控制与加工性能的有效工艺操作窗口.

然而, 1,9-癸二烯分子骨架由刚性C—C键构成, 在Ziegler-Natta催化剂活性中心附近存在显著空间位阻, 导致其 ω -双键插入效率极低(约8%), 绝大多数插入单体以悬垂乙烯基终止, 难以形成有效长链支化(LCB)结构, 需在过高浓度窗口内方可平衡拓扑约束与加工性能^[50]. 因此, 突破 ω -双键插入效率瓶颈、降低特征浓度阈值, 成为SCOP技术工业化应用的关键. 基于此, 本工作提出构象柔性调控策略, 设计合成了含—Si(CH₃)₂—柔性间隔基的二(7-辛烯基)二甲基硅烷(D8M2). 与C—C键相比, Si—C键具有显著降低的旋转能垒(约6.7 kJ/mol)、更长的键长(约0.185 nm)及更开阔的键角(C—Si—C约111°~114°), 这些结构特征赋予分子链段优异的构象柔性^[53,54], 可有效降低悬垂 ω -烯烃端基的空间位阻, 促进 ω -双键插入动力学, 从而提高LCB效率、拓展SCOP有效操作窗口, 实现高橡胶含量R-TPO在更低单体浓度下的可控制备.

1 实验部分

1.1 主要原料

金属镁、二甲基二氯硅烷、四氯化硅、碘(>98%), 北京伊诺凯科技有限公司; 四氢呋喃、正己烷、二甲苯、二苯甲酮, 分析纯, 北京化学试剂公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津康科德科技有限公司; 金属钠(>98%), 北京化工四厂; 正己烷与四氢呋喃使用前经金属钠/二苯甲酮回流干燥. 三乙基铝(TEA), 分析纯, 美国Albermarle公司,

配成1.8 mol/L的正己烷溶液. MgCl₂/BMMF/TiCl₄ Ziegler-Natta催化剂, 利和科技发展有限责任公司. 聚合级丙烯、乙烯, 中石化北京燕山分公司. 高纯氮气(>99.99%), 北京泰龙电子技术公司. 氘代氯仿、氘代邻二氯苯, >99.8%, 北京伊诺凯科技有限公司. 去离子水, 中国科学院化学研究所自制.

1.2 二(7-辛烯基)二甲基硅烷的合成

在严格无水无氧条件下, 以8-溴-1-辛烯为起始原料, 经格氏反应制备有机镁试剂后, 与二甲基二氯硅烷进行亲核取代. 具体操作如下: 向装有回流冷凝管和恒压滴液漏斗的干燥三口瓶中, 加入镁屑(3.6 g, 0.15 mol)和无水四氢呋喃(200 mL), 以少量8-溴-1-辛烯及碘晶引发反应, 待体系由橙红色转为无色后, 于40~45 °C水浴中缓慢滴加剩余的8-溴-1-辛烯(总计19.0 g, 0.12 mol), 微沸回流4 h. 过滤除去未反应镁屑后, 得7-辛烯基溴化镁溶液. 另取干燥反应瓶, 在氮气氛围下将上述格氏试剂缓慢滴加至含二甲基二氯硅烷(6.45 g, 0.05 mol)的无水四氢呋喃(100 mL)中, 室温搅拌回流12 h. 反应液经减压浓缩后, 用干燥正己烷萃取并过滤除盐, 有机相经无水硫酸钠干燥、旋蒸得粗产物, 最后通过减压蒸馏纯化, 得到二(7-辛烯基)二甲基硅烷, 将其命名为D8M2.

1.3 二(7-辛烯基)二甲基硅烷多相共聚反应

聚合反应在配备机械搅拌的450 mL Parr不锈钢高压反应釜中进行, 采用两阶段聚合工艺: 丙烯均聚阶段和乙烯/丙烯共聚阶段. 聚合前, 反应釜预热至60 °C, 然后用丙烯气体反复充排3次, 向反应釜中冲入略高于大气压的丙烯气体.

丙烯均聚阶段: 反应釜首先在90 °C真空干燥1 h, 随后通入常压丙烯气体并加入50 mL无水正己烷作为聚合介质. 注入三乙基铝(TEA, 1.0 mL, 1.8 mol/L, 正己烷溶液), 维持聚合温度60 °C. 加入固体MgCl₂/TiCl₄/BMMF催化剂((16±1) mg)引发丙烯均聚, 在丙烯压力0.4 MPa下反应10 min. 通过切断丙烯进料暂时停止聚合, 使用真空冷阱蒸除无水正己烷, 仅保留固体PP产物于反应釜内.

乙烯/丙烯共聚阶段: 向含有PP的反应釜中注入乙烯/丙烯混合气(乙烯分压 P_E 与丙烯分压 P_P 之比为1:1, 即 $P_E:P_P=1:1$)和规定量的二(7-辛烯基)二甲基硅烷(具体用量见表1). 第二阶段聚合在90 °C、总压0.4 MPa条件下进行. 通过记录乙

烯/丙烯混合气罐每下降 0.01 MPa 压力所需时间来监测聚合反应活性. 聚合反应持续至预定混合气体消耗量后, 通过释放单体压力并倒入 100 mL 酸化乙醇终止反应.

随后, 加入盐酸-乙醇混合液(1:10, *V:V*), 室温下搅拌 20 min 确保催化剂失活. 所得聚合物产物经过滤后, 交替用去离子水和无水乙醇洗涤 6 次, 以去除未反应单体、残留催化剂及助催化剂. 最终产物在 70 °C 真空烘箱中干燥 24 h 至恒重, 经 200 °C 熔融混炼 2 min 后挤出得到 R-TPO 样品.

需要特别说明的是, 本工作所采用的催化剂体系、助催化剂及两阶段聚合工艺条件均与前期 1,9-癸二烯体系的研究^[50]严格保持一致, 以确保两种交联剂体系在聚合动力学、特征浓度及长链支化效率等关键参数上定量对比的可靠性.

1.4 橡胶相分离与表征

为获得用于结构表征的乙丙橡胶组分, 采用二甲苯对 R-TPO 样品进行相分离. 将 R-TPO 样品以 0.5 wt% 的质量分数溶于二甲苯, 在氮气保护下加热回流(约 138~140 °C), 使 PP 晶区充分熔融、EPR 分子链完全溶胀溶解. 随后自然冷却至室温并静置 6 h, PP 相结晶析出, 而非晶态橡胶保持溶解状态. 经 400 目尼龙滤布真空抽滤分离后, 向滤液中缓慢加入冷丙酮沉淀橡胶相, 所得沉淀物经丙酮反复洗涤五次以去除残留溶剂及低分子量杂质, 最后于 30 °C 真空干燥 24 h 至恒重, 得到 R-TPO 的二甲苯可溶组分(TPO-XS), 作为后续分子量测定、核磁共振分析及流变测试的样品来源.

1.5 表征与测试

凝胶含量测定: 将聚合物样品称重(m_1), 装入 400 目尼龙滤袋(总重 m_2), 在回流冷凝器中用无水二甲苯回流 6 h 确保充分溶胀, 随后用索氏提取器连续抽提 12 h 去除可溶组分, 真空烘箱设置 80 °C 干燥 24 h 至恒重后得到剩余物(m_3). 根据式(1)计算凝胶含量^[26]:

$$\omega_{\text{gel}}(\text{wt}\%) = 1 - \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

核磁共振表征(NMR): 1,9-癸二烯单体的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱在 Bruker Avance-400 波谱仪上于 25 °C 采集, 溶剂为氘代氯仿. ¹H-NMR 采用 16 次扫描, ¹³C 谱采用 1024 次扫描. 聚合物结构分析的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱在 Bruker Avance-

III-500wb 波谱仪上于 110 °C 采集, 溶剂为氘代邻二氯苯. ¹H-NMR 采用 256 次扫描, ¹³C 谱采用 1024 次扫描.

分子量及分布测定: 采用 Agilent PL-220 高温凝胶渗透色谱(GPC), 聚合物样品溶于 1,2,4-三氯苯, 160 °C 搅拌 5 h 确保完全溶解; 三氯苯中加入 0.0125 wt% 的三(2,4-二叔丁基苯)亚磷酸酯(Irgafos 168)以避免测试过程中的氧化降解, 样品浓度 10 mg/mL, 测试温度 150 °C, 流动相流速为 1.0 mL/min, 采用聚苯乙烯标样做校准曲线.

流变性能测试: 小振幅振荡剪切(SAOS)流变测量测试在 TA 公司的 AR 2000 型流变仪上进行, 采用 25 mm 直径平行板, 间隙高度 1 mm, 测试温度 200 °C, 氮气保护防止氧化. 在线性黏弹区内施加 3.0% 应变, 频率扫描范围 500~0.01 rad/s.

蠕变恢复测试: 在恒定应力 10 Pa, 200 °C, 测试温度下执行蠕变-恢复测试 2 h, 记录时间依赖性应变响应以分析黏弹回复性能. 零剪切粘度(η_0)采用 Anton Paar MCR 702 流变仪在稳态剪切测试模式下测定, 25 mm 直径平行板夹具.

场发射扫描电子显微镜(SEM): 在 JEOL JSM-6700F 上进行, 聚合物样品先制成厚度约 200 μm 的薄膜, 随后将薄膜转移至 Linkam THMS600 型热台中在高纯氮气氛围下进行热处理, 温度设定 200 °C, 恒温处理 30 或 60 min 后取出备用. 将样品在液氮中冷冻淬断, 断面在 40 °C 的二甲苯中刻蚀 12 h, 样品干燥后其断面进行喷涂铂金处理, 后续用于微观形貌表征使用.

2 结果与讨论

2.1 二(7-辛烯基)二甲基硅烷为交联剂同步交联丙烯多相共聚制备高橡胶含量 R-TPO

本课题组前期针对 1,9-癸二烯体系的相关研究已揭示其位阻效应导致的插入率限制^[22], 为在严格可比实验条件下验证构象柔性调控策略对克服 1,9-癸二烯体系空间位阻瓶颈的有效性, 研究采用的催化剂体系、助催化剂及两阶段聚合工艺均与 1,9-癸二烯体系^[50]保持一致. 在此基础上以二(7-辛烯基)二甲基硅烷为功能单体, 系统开展了覆盖 0~0.11 mol/L 浓度范围的聚合实验, 成功制备了橡胶含量高达约 60 wt% 的 R-TPO 材料, 具体聚合条件及产物表征数据汇总于表 1 和 2. 如图 2 所示, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷参与的 LCB

Table 1 Experimental results for heterophasic copolymerization using D8M2.

Run	[D8M2] (mol/L)	Cat. act. (g/(g·h))	EPR ^c (wt%)	M_w ^d (10 ⁴ g/mol)	PDI ^d	ω_{gel} ^e (wt%)
Control_1	0	4350	0	17.6	6.4	0
Control_2	0	1764	61.1	23.9	11.8	0
1	0.001	1879	59.9	23.6	12.5	0
2	0.003	1254	61.7	19.0	11.9	0
3	0.005	1108	59.6	17.2	12.6	0
4	0.007	682	60.6	22.2	11.2	0
5	0.010	319	56.7	24.5	11.4	1.11
6	0.030	299	59.5	24.4	11.7	1.48
7	0.050	181	56.1	25.5	12.0	2.20
8	0.075	134	61.4	27.8	11.7	4.83
9	0.110	35	53.2	30.3	10.6	11.79

^a Homopolymerization conditions: catalyst, about 15 mg; hexane, 50 mL; temperature, 60 °C; pressure, 0.4 MPa; cocatalyst: TEA, Al:Ti molar ratio=100:1; polymerization time, 10 min; copolymerization conditions: pressure, 0.4 MPa; copolymerization temperature at the second stage of preparatio, 90 °C; ^b Characteristic concentrations determined from chain structure analysis; ^c Rubber content of EPR obtained by xylene extraction; ^d Measured by GPC using polystyrene as the standard; ^e Determined by xylene extraction.

Table 2 Structural characterization results of different R-TPO samples.

Run	[D8M2] (mol/L)	E ^a (mol%)	Ins. ratio ^b (mol%)	[Viny] ^b (mol%)	[LCB] ^b (mol%)	D_{LCB} ^b (C/1000C)
Control_1	0	0	0	0	0	0
Control_2	0	28.93	0	0	0	0
1	0.001	29.59	1.86	0.04	1.82	0.61
2	0.003	31.91	2.21	0.06	2.16	0.72
3	0.005	32.23	2.47	0.04	2.43	0.81
4	0.007	29.67	3.29	0.04	3.25	1.08
5	0.010	32.59	4.01	0.19	3.82	1.27
6	0.030	31.27	4.97	0.28	4.69	1.56
7	0.050	34.18	5.48	0.27	5.21	1.74
8	0.075	32.30	6.39	0.31	6.08	2.03
9	0.110	34.23	6.95	0.57	6.38	2.13

^a Determined by FTIR spectra. ^b Determined by ¹³C-NMR spectra and ¹H-NMR spectra.

结构形成遵循SCOP两步插入机制： α 双键插入形成含悬垂 ω -烯烃的大分子单体， ω -双键插入完成H-LCB结构的建立。

如图3所示，对于TPO-XS样品，¹H-NMR谱在 $\delta=0.03$ 处出现了应归属于 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 基团的特征共振峰，且随着二(7-辛烯基)二甲基硅烷浓度的增加，该特征峰强度均呈单调递增趋势。如图4和表3所示对于TPO-XS样品，随着二(7-辛烯基)二甲基硅烷浓度的增加，总插入率从2.91‰增加到12.49‰，证实了二(7-辛烯基)二甲基硅烷在聚合体系中的有效插入。将总插入率进一步分为悬垂乙烯基([Viny])与有效支化碳原子([LCB])

2个分量后，二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系展现出与1,9-癸二烯体系截然不同的特征。在浓度为0.030 mol/L时，二(7-辛烯基)二甲基硅烷的总插入率达到7.02‰，较1,9-癸二烯同浓度下的1.93‰提升约2.63倍；更为关键的是，[LCB]达到6.61‰，较1,9-癸二烯的0.15‰提高了近43倍。LCB效率跃升的本质在于 ω -双键插入效率的改善^[22]。在0.030 mol/L浓度下，二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系中[Viny]仅占插入单体总量的5.8%，而[LCB]占比高达94.2%，意味着超过94%的插入单体成功完成了 ω -双键插入并形成支化点；相比之下，1,9-癸二烯体系中该比例仅为7.6%。这种从“插

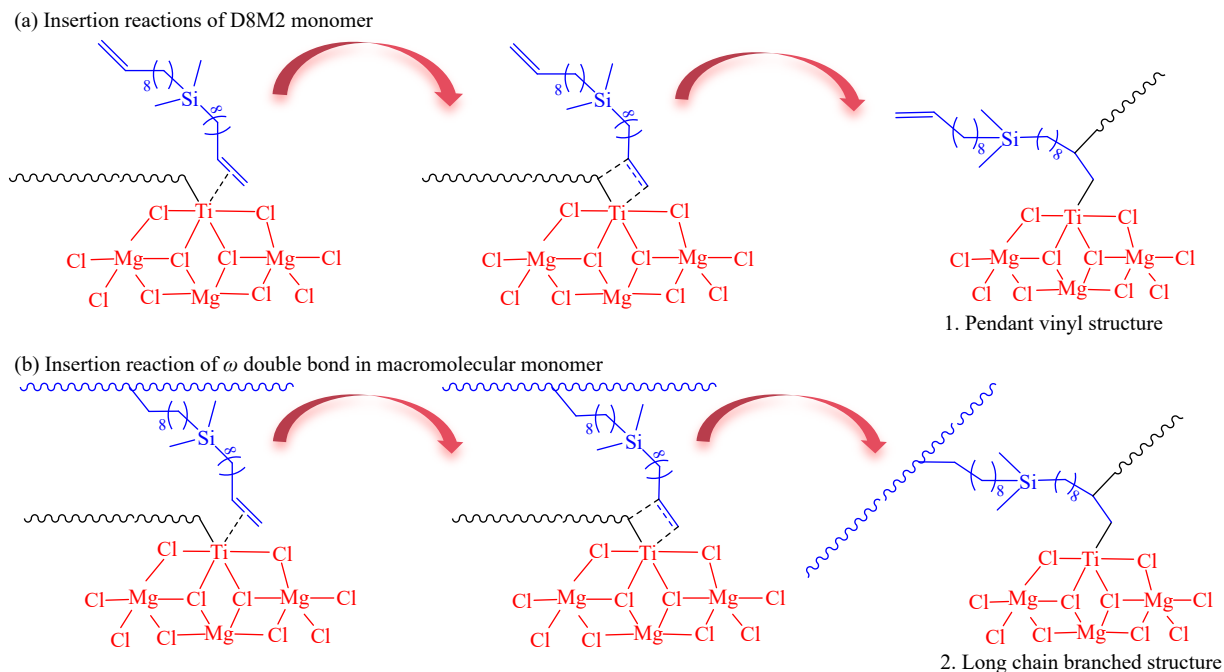


Fig. 2 The coordination insertion process of the D8M2 monomer.

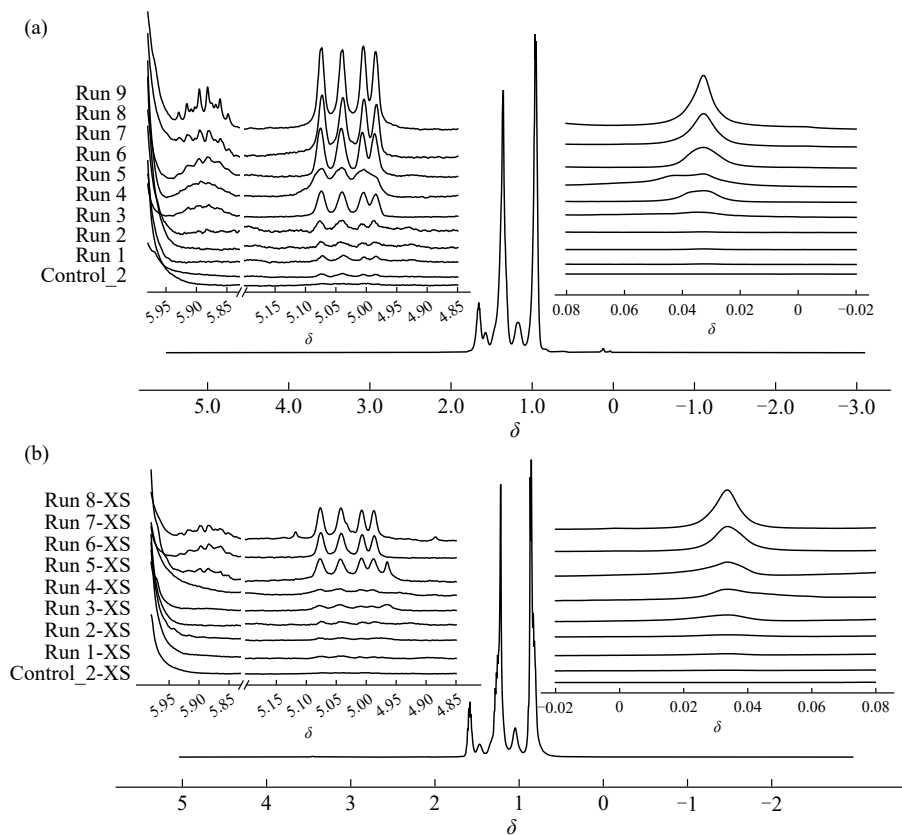


Fig. 3 Representative ^1H -NMR spectra of (a) R-TPO and (b) R-TPO-XS samples.

入-悬垂”到“插入-交联”的行为转变,明确证实了分子设计策略的有效性.上述LCB效率提升的根源在于 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 基团提供的构象柔性效应,这种灵活的构象调整能力使得 ω -双键插入

的大分子单体能够通过 $\text{Si}-\text{C}$ 键的旋转,将末端悬挂的 ω -烯烃导向催化剂活性中心,从而有效克服了1,9-癸二烯体系中因链段刚性导致的位阻效应,极大地提高了 ω -双键插入的大分子单体

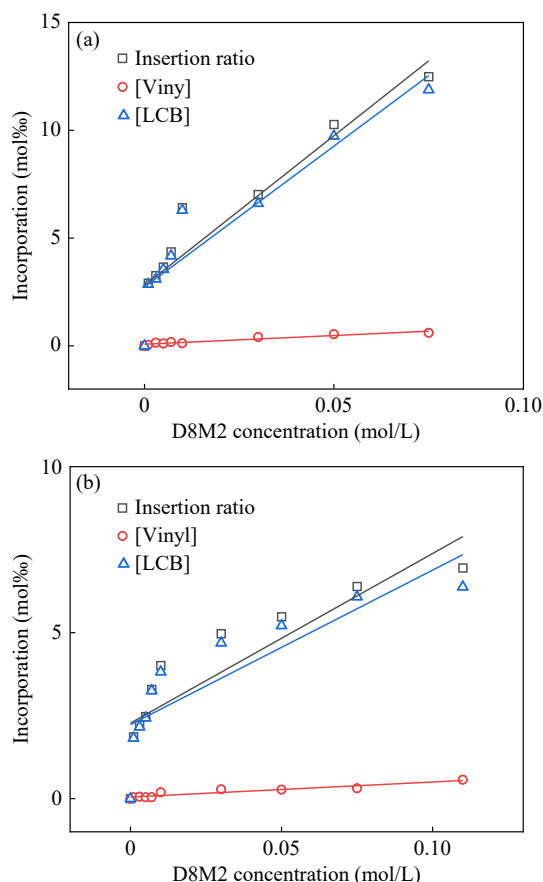


Fig. 4 Concentration dependence of insertion ratio, [LCB], and [vinyl] for R-TPO (a) and TPO-XS fractions (b).

与活性中心发生有效配位的概率. 而 TPO-XS 分子链拓扑结构的变化对 R-TPO 样品产生了相似的影响, 区别在于二(7-辛烯基)二甲基硅烷插入率均高于相对应的 R-TPO 样品. 这是由于 LCB 结构富集于 TPO-XS 组分, 而 R-TPO 样品中不含 LCB 的 PP 基体对橡胶相产生了稀释效应, 故前者测得值显著高于后者.

基于定量核磁共振进一步分析表明, 以每

1000 个主链碳原子中所含支化碳原子数定义的 LCB 密度(D_{LCB})可描述 LCB 的建立过程: 当二(7-辛烯基)二甲基硅烷浓度仅为 0.001 mol/L 时, TPO-XS 的 D_{LCB} 就已经开始可以检测到, 约为 0.95, 表明 ω -双键插入能力相较于 1,9-癸二烯有了明显的提升; 二(7-辛烯基)二甲基硅烷浓度超过 0.01 mol/L 后, D_{LCB} 就已经增加到了 2.09 并呈现出快速增加的趋势, 标志着有效长链支化结构的建立; 浓度达到 0.075 mol/L 时, D_{LCB} 已达 3.96 C/1000C, 此时体系内已形成过度交联的凝胶网络结构, 凝胶含量显著增加.

二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系的聚合行为严格遵循 SCOP 三浓度框架, 证实了该理论不仅仅适用于 1,9-癸二烯, 对于含硅非共轭 α,ω -二烯单体仍具有普适性. 然而, 由于 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 基团赋予的构象柔性显著降低了空间位阻, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷的三个特征浓度较 1,9-癸二烯体系发生向低浓度方向的移动, 即在相对更低的浓度下就可以发生分子链拓扑结构的调控, 这体现了 LCB 效率的实质性提升^[22]. 如图 5 所示, 基于 TPO-XS 的分子量与长链支化密度(D_{LCB})随单体浓度的变化规律, 确定二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系的三个特征浓度如下:

长链支化临界浓度: $c_{\text{critical}}=0.005$ mol/L. 二(7-辛烯基)二甲基硅烷浓度低于此浓度时, 体系处于受限链增长主导区, 即在低于 c_{critical} 的浓度区间内, 产物重均分子量(M_w)呈现单调递减趋势, GPC 曲线呈现出显著的低分子量拖尾, 同时多分散指数(PDI)由对照组的 10.7 增宽至 11.6, 这种 M_w 降低与 PDI 增宽的现象表明二(7-辛烯基)二甲基硅烷在此浓度区间主要导致链增长受阻, 而链转

Table 3 Structural characterization results of different TPO-XS samples.

Run	[DD] (mol/L)	M_w^a (10^4 g/mol)	PDI ^a	[E] ^b (mol%)	Ins. ratio ^c (mol%)	[Viny] ^c (mol%)	[LCB] ^c (mol%)	D_{LCB}^c (C/1000C)
Control_2-XS	0	19.2	10.7	51.32	0	0	0	0
Run 1-XS	0.001	17.2	12.2	50.92	2.91	0.05	2.86	0.95
Run 2-XS	0.003	14.5	11.2	52.62	3.26	0.15	3.10	1.03
Run 3-XS	0.005	13.1	11.5	51.95	3.66	0.11	3.55	1.18
Run 4-XS	0.007	14.9	10.1	52.60	4.36	0.18	4.18	1.39
Run 5-XS	0.010	18.6	9.5	52.73	6.41	0.12	6.29	2.09
Run 6-XS	0.030	21.2	5.8	53.40	7.02	0.41	6.61	2.20
Run 7-XS	0.050	23.6	5.5	53.09	10.27	0.54	9.73	3.24
Run 8-XS	0.075	27.1	6.7	54.11	12.49	0.61	11.88	3.96

^a Determined by GPC; ^b Determined by FTIR spectra; ^c Determined by ^{13}C -NMR spectra and ^1H -NMR spectra.

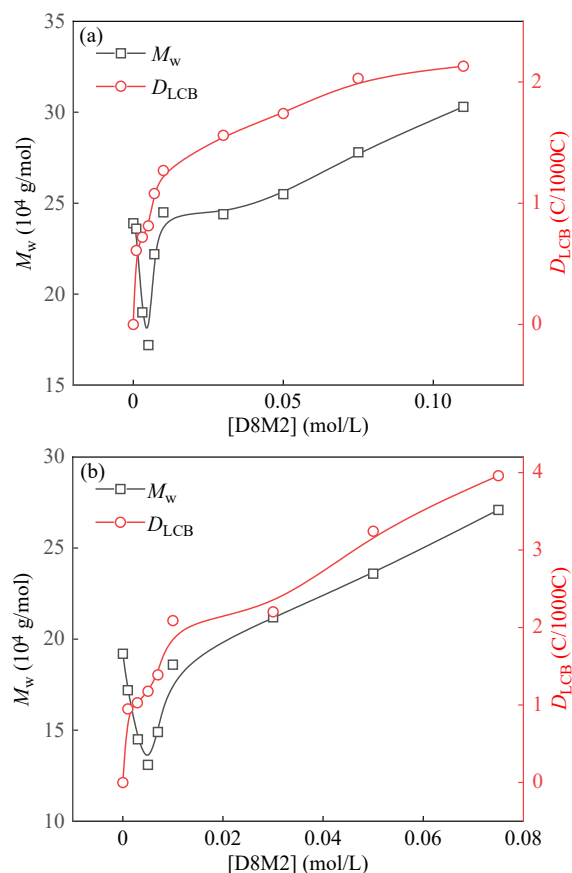


Fig. 5 M_w and D_{LCB} of the R-TPO samples (a) and TPO-XS fractions (b) as a function of monomer concentration.

移逐渐占据竞争优势的综合作用. 定量核磁共振分析进一步证实, 在此浓度区间内, D_{LCB} 在0.95~1.18 C/1000C范围内, 其造成的拓扑贡献仍然可忽略. 这意味着作为大分子单体的 ω -烯烃末端成功扩散至活性中心并完成 ω -双键插入的概率相对较低, 体系主要受到 M_w 降低的影响. $c_{critical}$ 标志着聚合动力学从受限链增长向LCB结构产生的临界浓度, 此时产物 M_w 降至最小值. 值得注意的是, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷的 $c_{critical}$ 较1,9-癸二烯体系(0.01 mol/L)显著降低50%^[22]. 这一特征浓度的降低直接反映了Si-C键构象柔性对聚合阶段的调控作用: 即使在较低单体加入量下, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷的构象优势足以改变链增长与链转移的竞争平衡, 从而提前触发了从受限链增长向LCB结构产生的转变. 当浓度超过 $c_{critical}$ 后, ω -双键插入反应的概率显著增加, LCB结构开始形成, 同时 M_w 开始回升, 体系进入 M_w 与 D_{LCB} 协同增长的新阶段.

长链支化诱导浓度: $c_{induction}=0.01$ mol/L. 对于二(7-辛烯基)二甲基硅烷系列, 浓度从 $c_{critical}$

(0.005 mol/L)升至 $c_{induction}$ (0.01 mol/L)的过程中, M_w 从13.2逐步回升至 21.2×10^4 g/mol, 而 D_{LCB} 则从1.18升至2.09 C/1000C. 这一转变标志着有效LCB结构的建立, 此时分子链间的拓扑缠结密度达到临界值, 相关的拓扑约束对链段运动的限制作用发生从可忽略到起决定作用的质变. 值得注意的是, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷的 $c_{induction}$ 仅为1,9-癸二烯的20%, 意味着二(7-辛烯基)二甲基硅烷在更低加入量下即实现了材料的黏弹响应由线性链行为向支化链行为转变, 证实了柔性间隔基的重要作用. Si-C键赋予的旋转自由度使得大分子单体在更低的浓度下即可完成有效的 ω -双键插入, 无需像1,9-癸二烯一样依赖高浓度单体加入.

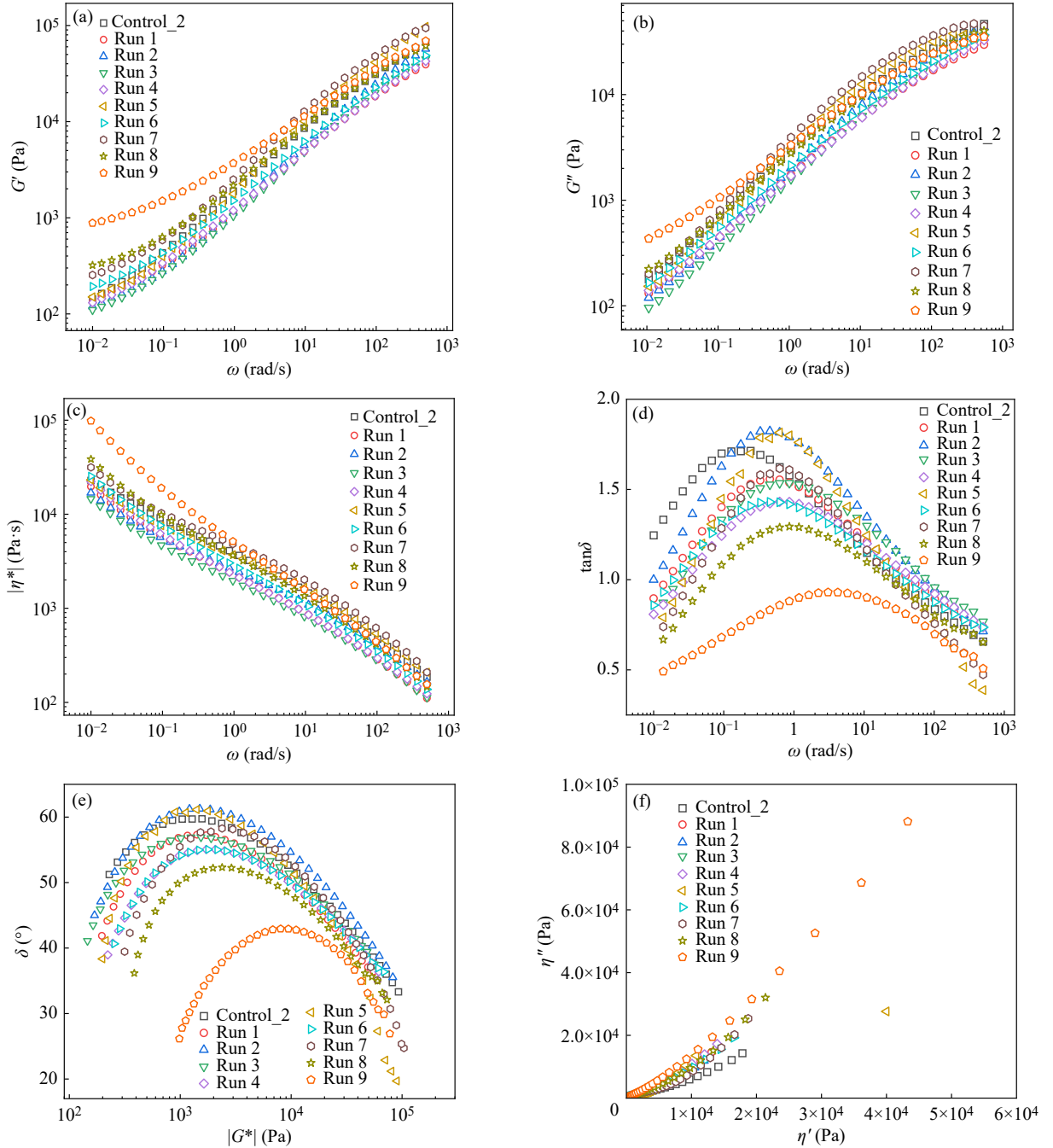
凝胶浓度 $c_{gel}=0.075$ mol/L. 在 c_{gel} 处测得凝胶含量达5 wt%, 此时 D_{LCB} 达3.96 C/1000C, 表明体系中已形成凝胶网络. 超过 c_{gel} 后, 尽管进一步提高单体浓度可继续增加 D_{LCB} , 但凝胶含量随浓度急剧上升(见表1), 过度发展的交联网络严重抑制了分子链的流动性, 导致熔体黏度激增并迅速恶化加工性能. 因此, $c_{induction}$ 与 c_{gel} 之间的浓度区间构成了SCOP技术的有效操作窗口. 在此窗口内, LCB结构的拓扑约束足以抑制EPR相的迁移与聚并, 同时又避免了过度交联对加工性的损害, 可充分发挥SCOP策略在相形态控制方面的优势, 为工业化生产提供了明确的工艺参数指导. 此外, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷系列的操作窗口(0.01~0.075 mol/L)比1,9-癸二烯的相对更窄(0.05~0.11 mol/L), 表明构象柔性虽提升插入效率, 但也加速了向凝胶态的转变, 需在工艺控制上更为精细^[50]. 因此, 3浓度框架在二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系中的验证不仅证实了该理论的普适性, 更揭示了通过含硅间隔基的设计可系统性调控特征浓度的位置, 为SCOP技术的工程化应用提供了更广阔的前景.

2.2 基于SCOP技术的分子链拓扑约束行为

浓度框架($c_{critical}$ - $c_{induction}$ - c_{gel})不仅定量描绘了SCOP体系中拓扑结构从线性链到LCB结构、最终至凝胶化网络的连续演化轨迹, 更重要的是为理解拓扑约束的渐进施加提供了可量化的参数^[21,50]. 在SCOP技术框架中, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷的插入调控了EPR分子链拓扑结构, 进而影响了样品的流变特性. 当二(7-辛烯基)二甲

硅烷浓度低于临界浓度 c_{critical} (约 0.005 mol/L) 时, R-TPO 基本维持线性结构特征. 如图 6 所示, 储能模量(G')在低频区呈现经典的末端行为, 而复数黏度($|\eta^*|$)则表现出明显的牛顿平台区, 表明链段松弛遵循 Rouse 非缠结链的蛇行(reptation)松弛行为, 拓扑约束效应可忽略不计^[30~32]. 当浓度接近诱导浓度 $c_{\text{induction}}$ (约 0.01 mol/L) 时, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷插入形成的大分子单体, 其末端 ω -烯烃开始发生有效插入, H-LCB 结构得以建立. 如表 4 所示, 此时 G' 在低频区(0.01 rad/s)显

著抬升, 末端斜率(k_G)降至 0.311; 同时, 复数黏度曲线中的牛顿平台消失, 转而呈现幂律剪切变稀特征, 这标志着体系在 $c_{\text{induction}}$ 附近发生黏弹转变: 链段松弛动力学从线性链的蛇行运动主导, 转变为支化链的延迟松弛机制, 具体表现为受限于 D_{LCB} 的臂收缩机制(arm-retraction)成为主导松弛过程的控制步骤. 随着浓度进一步升至 c_{gel} (约 0.075 mol/L), G' 在低频区出现明显的橡胶平台, 末端斜率 k_G 趋近 0.236. 这表明随着 D_{LCB} 的增加, 分子链间形成了 LCB 结构, 拓扑约束显著抑制了



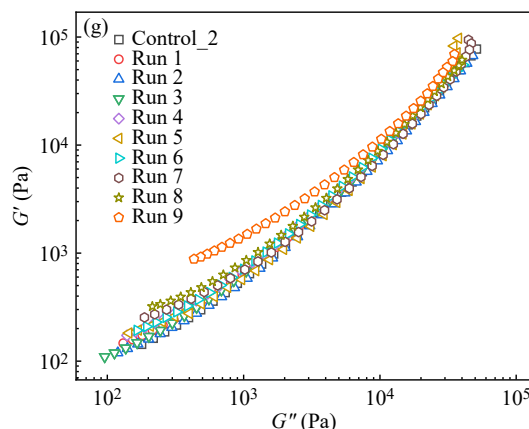


Fig. 6 SAOS rheological characterization results at 200 °C for R-TPO samples: (a) G' versus ω ; (b) G'' versus ω ; (c) $|\eta^*|$ versus ω ; (d) $\tan \delta$ versus ω ; (e) vGP plots ($\delta - |G^*|$); (f) Cole-cole plots ($\eta'' - \eta'$); (g) Han plots ($G' - G''$).

Table 4 Rheological performance indices for the investigated formulations.

Run no.	[D8M2] (mol/L)	k_G^a in TPO-XS	k_G^a in R-TPO	ε^b in TPO-XS	ε^b in R-TPO	E_a in R-TPO (kJ/mol)
Control_2	0	0.848	0.289	4.91	0.48	48.99
Run 1	0.001	0.982	0.298	8.67	0.73	46.74
Run 2	0.003	0.925	0.315	15.95	2.18	45.34
Run 3	0.005	1.129	0.338	40.13	3.16	42.74
Run 4	0.007	0.859	0.313	33.97	1.06	46.73
Run 5	0.010	0.754	0.311	11.12	0.95	48.91
Run 6	0.030	0.790	0.305	4.37	0.45	52.48
Run 7	0.050	0.681	0.312	2.97	0.51	54.27
Run 8	0.075	0.644	0.236	2.58	0.27	53.90
Run 9	0.110	u.d.	0.197	u.d.	0.06	59.21

^a k_G determined from the slope of $\log G'$ versus $\lg \omega$ in the low-frequency region of SAOS measurements at 200 °C. ^b ε determined from creep-recovery tests at 200 °C under a constant stress of 10 Pa for 2 h.

链段运动. 基于 SCOP 技术的 LCB 结构建立过程如 vGP 图(图 6(e))所示: 在 c_{critical} 之前, 曲线向低复数量、高损耗角端偏移, 反映了分子量降低对样品黏弹性的影响; 浓度超过 c_{critical} 后, 曲线逐步向高模量、低损耗角端移动, 标志着弹性响应的增强与拓扑约束的建立. 进一步地, Cole-Cole 图(图 6(f))提供了更深层的结构信息. Control_2 呈现半圆形状特征, 这是线性聚合物的典型特征^[24,25]. 当二(7-辛烯基)二甲基硅烷浓度升至 c_{critical} 时, 半圆弧半径收缩至最小, 且在高黏度端无上翘趋势, 证实此时体系以短链线性 EPR 链为主. 当浓度超过 c_{critical} , 圆弧半径显著增大, 并在高黏度端出现明显的末端上翘, 这是 LCB 存在的流变学特征, 表明 LCB 与分子量同步增长, 形成了具有慢松弛模式的支化链结构. 尽管二(7-辛烯基)二甲基硅烷的 c_{gel} (0.075 mol/L) 低于 1,9-癸二烯 (0.1 mol/L), 但在同为 c_{gel} 时, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系展现出显著弱化的拓扑约束. 通过对比

1,9-癸二烯的流变分析可知^[22], 这种看似矛盾的现象可通过双重机制解释: 在配位与插入层面, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 基团促进了 ω -双键插入并有利于形成 LCB 结构, 这会引起拓扑约束的增强; 在流变学层面, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 作为柔性间隔基进入 EPR 分子链后作为柔性节点会削弱拓扑约束强度. 该效应源于 Si-C 键独特的化学性质, 其固有的低旋转位垒赋予连接硅原子的分子链段以更大构象自由度, 使其能容易地调整构型, 加速了 arm-retraction 松弛过程, 降低了 LCB 结构施加的约束强度. 从分子拓扑看, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 基团恰好位于 H-LCB 结构的支化点中心, 依据 tube 理论及 pom-pom 模型, 支化点摩擦系数直接决定拓扑约束强度. Zhu 等^[55]的滑移弹簧模拟表明, 支化点热涨落可显著缩短臂松弛时间, Masubuchi^[56]提出的支化点滑跃机制亦揭示支化点局部可动性对松弛路径的关键作用. 因此, Si-C 键的构象柔性通过降低支化点中心的有效摩擦而直接加速

了 arm-retraction, 解释了 D8M2 体系高 LCB 效率与弱拓扑约束并存的内在矛盾。

LCB 拓扑约束与 EPR 链受界面能最小化的热力学驱动力之间形成竞争, 共同影响了高橡胶含量体系中相形态的稳定性. 为量化这一拓扑约束的能垒高度, 使用蠕变-恢复与流动活化能(E_a)测试, 建立了二(7-辛烯基)二甲基硅烷浓度与链流动性之间的联系, 如图 7 和 8 所示. E_a 是表征熔体零切粘度的温度敏感性的关键参数^[50]. E_a 本质上反映了分子链在松弛时所需克服的能垒。

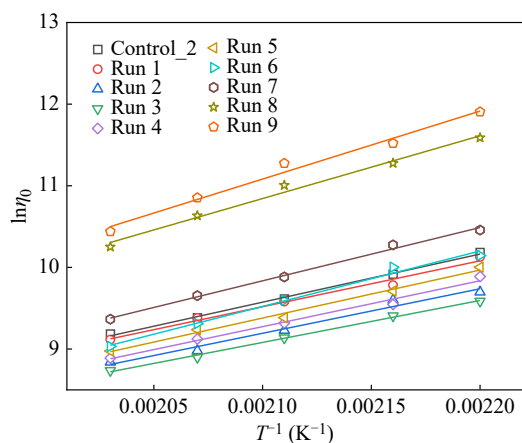


Fig. 7 Zero-shear viscosity (η_0) at various temperatures for R-TPO samples.

对于二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系的 R-TPO 样品, 当浓度低于 c_{critical} 时, 由于此时 LCB 结构尚未建立且 M_w 降至最低, 分子链拓扑结构呈现出线性链特征. 链段解缠结主要通过短链的 reptation 完成, 导致动力学势垒显著降低, E_a 由 Control_2 的 48.99 kJ/mol 降至 42.74 kJ/mol, 同时链段运动能力增强, 最大蠕变应变(ϵ)由 0.48 增至 3.16. 这表明拓扑约束强度已不足以对抗 EPR 链迁移聚并的热力学驱动力, 相形态稳定性差, 颗粒易发生粘连. 在 c_{critical} 至 $c_{\text{induction}}$ 浓度区间内, 随着 D_{LCB} 升高, 体系开始建立动力学势垒, arm-retraction 延长了链段松弛时间, 使 E_a 回升至 48.91 kJ/mol, ϵ 恢复至 Control_2 水平. 此时拓扑约束产生的动力学限制与界面能最小化的热力学驱动力达到动态平衡, 有效限制了橡胶相畴的粗化与聚并. 当浓度进入 $c_{\text{induction}}$ 至 c_{gel} 的有效操作窗口, LCB 结构显著抬升动力学势垒, E_a 达 53.90 kJ/mol, 同时将 ϵ 抑制至极低水平(约为 0.27). 这表明拓扑约束已压制热力学驱动力, 分子链运动被有效限

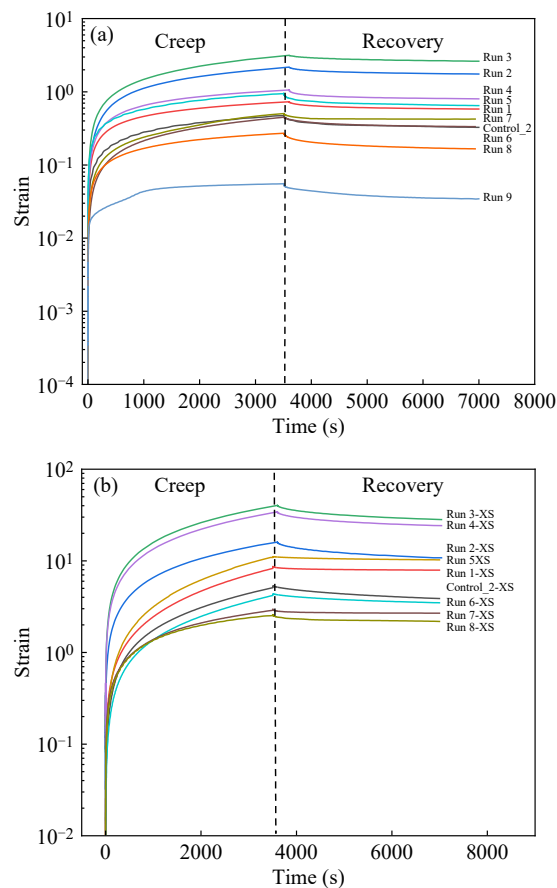


Fig. 8 Creep-recovery curves measured at 200 °C: (a) R-TPO and (b) their corresponding TPO-XS fractions.

制, EPR 相的迁移与聚并被显著抑制, 颗粒将呈现非粘连状态. 然而, 当浓度超过 c_{gel} , 凝胶网络将 E_a 急剧提升至 59.21 kJ/mol, 证实了显著的动力学限制; 但过高的能垒导致分子链运动被“冻结”, 严重损害热塑加工性能. 由此确立: 在 $c_{\text{induction}}$ - c_{gel} 浓度窗口内实现最优动力学限制, 这一认识为工艺参数的优化提供了明确的理论依据. 同时, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷系列样品也呈现出相较于 1,9-癸二烯系列更弱的拓扑约束效果. 如表 3 和表 4 所示, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系呈现更高的 ϵ 值(在 c_{critical} 、 $c_{\text{induction}}$ 和 c_{gel} 时分别为 3.16、0.95 和 0.19), 以及更低的 E_a 值(42.74、48.91、53.90 kJ/mol), 而 1,9-癸二烯体系的 ϵ 值分别为 1.39、0.18、0.02, E_a 值分别为 43.47、50.56、56.17 kJ/mol^[50].

综上所述, 尽管二(7-辛烯基)二甲基硅烷单体通过引入柔性间隔基解决了 1,9-癸二烯存在 ω -双键插入效率低的瓶颈, 但也正是柔性间隔基的存在, 削弱了 LCB 结构带来的拓扑约束效果. 这

为后续开发兼具高插入效率与强拓扑约束功能的新非共轭 α,ω -二烯烃单体提供了重要的分子设计方向.

2.3 基于SCOP技术的颗粒相形态控制

LCB结构对分子链所施加的拓扑约束对R-TPO原生颗粒的相形态具有决定性作用. 这种由LCB结构调控的分子链缠结, 通过抑制橡胶相的迁移与聚并, 在聚合物颗粒的宏观形貌中得到了直观观察.

SEM对原生颗粒表面的表征如图9所示, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系具有与1,9-癸二烯体系类似的相形态演变规律, 这再次揭示了SCOP技术框架的普适性. Control_2颗粒表现出明显的表面粘连现象, 这是由于大量EPR相填充了PP骨架的孔隙并部分渗出至颗粒表面所致, 而这正是工业反应器中制备高橡胶含量R-TPO出现颗粒粘连的原因. 尽管非共轭 α,ω -二烯烃单体已被证实可以建立LCB结构, 进而调控颗粒表面形态, 然而与预期相反的是, 在 $c_{critical}$ 以下(0.005 mol/L), 颗粒粘连现象非但没有缓解反而

出现加剧趋势, 且伴随表面愈加光滑的现象. 这归因于低浓度二(7-辛烯基)二甲基硅烷抑制了链增长速率, 导致EPR分子量降低、流动性增强, 反而促进了橡胶相的迁移和聚集. 当二(7-辛烯基)二甲基硅烷浓度从 $c_{critical}$ (0.005 mol/L)向 $c_{induction}$ (0.01 mol/L)过渡, 尽管此时颗粒间仍存在粘连现象, 但颗粒表面形貌粗糙度呈现单调递增趋势. 这种表面粗糙化反映了LCB结构的建立逐步抑制EPR链向PP颗粒骨架表面的迁移, 使得均聚PP颗粒的表面形貌特征得以部分保留. 在浓度超过 $c_{induction}$ (0.01 mol/L)后, 尽管R-TPO颗粒表面粗糙度持续增加, 但颗粒表面仍然粘连, 这是与1,9-癸二烯体系中所不同的. 只有当浓度接近 c_{gel} , 才可确保R-TPO颗粒表面离散不粘连, 表明尽管二(7-辛烯基)二甲基硅烷可以引起拓扑约束并抑制橡胶相的溢出, 但其拓扑约束效果相对于1,9-癸二烯较弱^[22]. 值得注意的是, 当二(7-辛烯基)二甲基硅烷浓度达到0.05 mol/L时可以形成离散且无黏附性的颗粒, 该浓度与1,9-癸二烯所需浓度相当, 表明尽管柔性间隔基削弱了缠结强

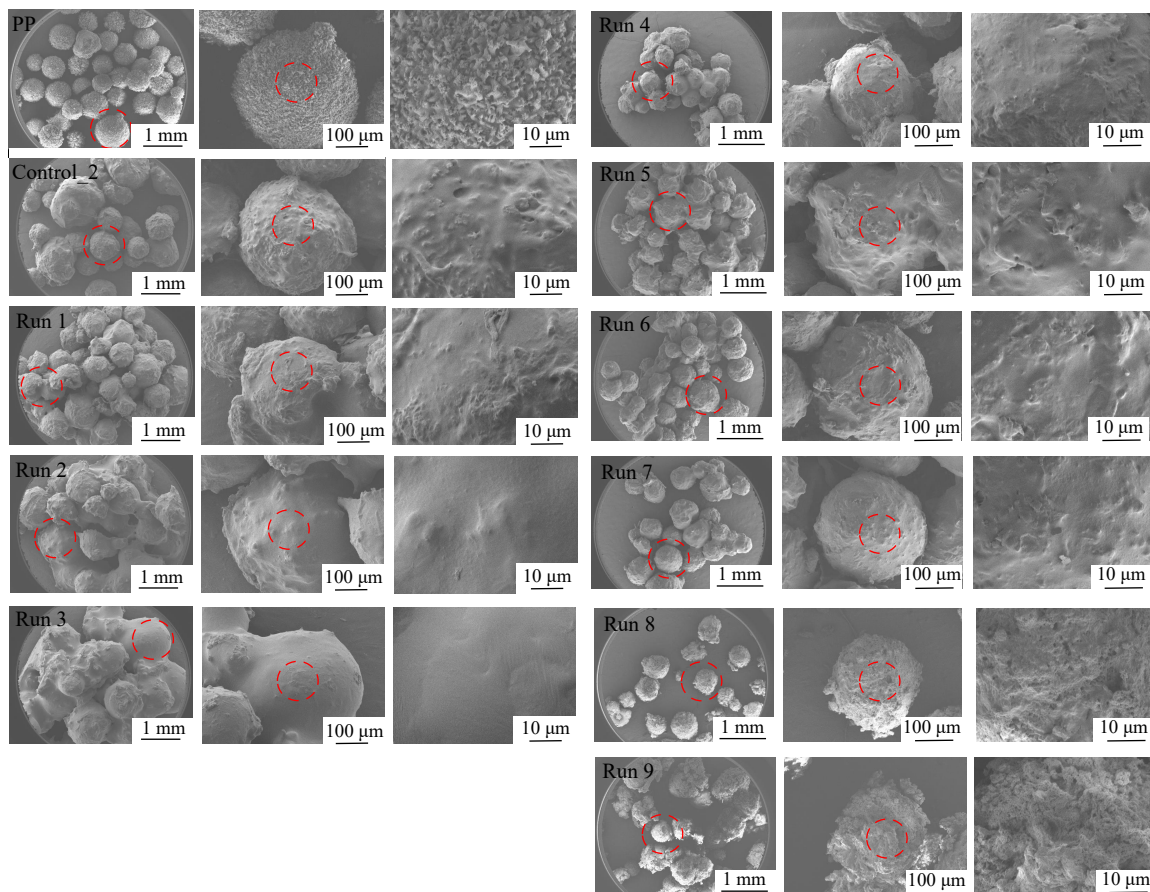


Fig. 9 SEM micrographs of R-TPO particles prepared at varying D8M2 concentrations.

度,但可以通过高效的LCB形成机制实现补偿.

为定量分析上述相形态变化,对液氮脆断后的注塑样片进行二甲苯选择性刻蚀以去除EPR相,利用SEM对残留孔隙结构进行统计分析.如图10所示,在 c_{critical} (0.01 mol/L)时平均相畴尺寸(x^-)从Control_2的1.11 μm 增至1.89 μm ,随后随二(7-辛烯基)二甲基硅烷增加而单调递减,在0.11 mol/L处降至最小值0.47 μm .值得指出的是在 c_{gel} (0.075 mol/L)时 x^- 为0.5 μm ,高于1,9-癸二烯在 c_{gel} 处的0.45 μm ,表明拓扑约束效果相比1,9-癸二烯有所减弱.

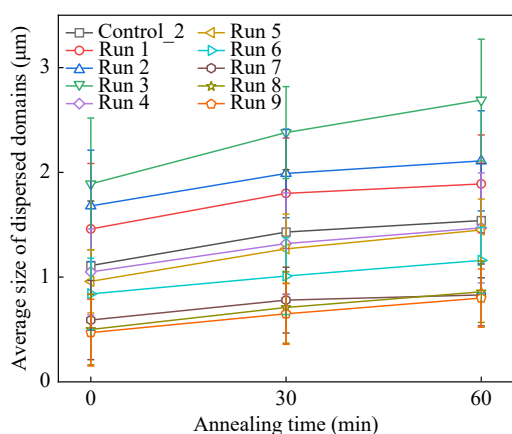


Fig. 10 Diagram of phase domain sizes for different R-TPO samples annealed at 200 °C for 0, 0.5 and 1 h.

为进一步定量评价不同拓扑结构对EPR相形态热稳定性的影响,将各样品在200 °C下分别进行热退火处理0.5与1 h,模拟加工及使用过程中的热历史对相结构的潜在影响.退火后橡胶相平均尺寸的变化规律深刻揭示了拓扑约束的作用,如图10所示,退火1 h后,Control_2的橡胶相 x^- 由初始1.11 μm 增至1.54 μm ,增量达0.43 μm ,表明线性EPR链在热驱动下极易发生聚集,热力学稳定性差.值得注意的是,在 c_{critical} (0.005 mol/L)处的样品表现出更严重的热粗化,尺寸增量高达0.80 μm ,甚至超过Control_2.这一现象印证了前文机制分析:在该浓度下二(7-辛烯基)二甲基硅烷降低了链增长速率,导致EPR分子量显著降低,EPR链具有更高的链段运动能力,在热作用下更易迁移聚集,降低了热稳定性.当浓度提升至 $c_{\text{induction}}$ (0.01 mol/L)时,退火后的尺寸增量显著降至0.51 μm ,表明此时LCB结构已有效建立,拓扑缠结网络开始抑制EPR链段的运动,形成初步的相形态控制,限制了热驱动的相

粗化.更为显著的是,在 c_{gel} (0.11 mol/L)时,退火1 h后的尺寸增量仅为0.36 μm ,低于Control_2.此时交联的凝胶网络通过化学交联点将橡胶固定,抑制了热粗化.值得指出的是,二(7-辛烯基)二甲基硅烷在 c_{gel} 时,退火1 h后的尺寸增量为0.36 μm ,要高于1,9-癸二烯在 c_{gel} 时的0.18 μm ,表明二(7-辛烯基)二甲基硅烷尽管有利于形成交联网络,但其提供的拓扑约束效果要弱于1,9-癸二烯单体,具有较差的热稳定性^[50].

3 结论

基于SCOP技术框架,采用通过分子设计调控聚合机理的指导思想,针对1,9-癸二烯在聚合过程中因分子链刚性导致的 ω -双键插入效率低下,设计并合成了含硅功能化非共轭 α,ω -二烯单体,系统阐明了构象柔性效应对SCOP技术路线及拓扑结构演化的调控规律.结果表明,Si—C键本身具有低旋转能垒、长键长及开阔键角的特征,赋予了分子链段显著的构象柔性,有效缓解了悬垂 ω -烯炔端基在Ziegler-Natta催化剂活性中心附近的位阻.相较于1,9-癸二烯体系,二(7-辛烯基)二甲基硅烷的 ω -双键插入效率实现数量级提升:在0.03 mol/L浓度下,总插入率达7.02% (为1,9-癸二烯的2.63倍),[LCB]达6.61% (为1,9-癸二烯的43.00倍), ω -双键插入占比从1,9-癸二烯的7.6%跃升至94.2%,实现了从“插入-悬垂”到“插入-交联”的转变.

更为重要的是,二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系的聚合行为严格遵循SCOP的3浓度理论框架(c_{critical} - $c_{\text{induction}}$ - c_{gel}),证实了该理论对不同非共轭 α,ω -二烯单体的普适性.然而,由于构象柔性效应显著降低了空间位阻能垒,二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系的3个特征浓度较1,9-癸二烯体系发生显著降低: c_{critical} 降至0.005 mol/L (降低50%), $c_{\text{induction}}$ 降至0.010 mol/L (降低80%), c_{gel} 为0.075 mol/L (降低约30%).特征浓度的显著降低表明,通过分子设计引入柔性间隔基可有效提升SCOP效率,在更低单体浓度下即可实现从线性链到支化网络的结构转变.值得注意的是,二(7-辛烯基)二甲基硅烷的有效操作窗口($c_{\text{induction}}$ 至 c_{gel} 区间)为0.01~0.075 mol/L,虽较1,9-癸二烯略窄,且颗粒达到离散无黏附状态所需浓度(约0.05 mol/L)与1,9-癸二烯体系相当,但其 $c_{\text{induction}}$ 从0.05 mol/L显著降至

0.01 mol/L, 意味着工业化生产中仅需约 1/5 的单体剂量即可启动有效拓扑约束, 这对降低原料成本、提升工艺经济性具有重要价值。

深入研究表明, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷引入的柔性间隔基在提升插入效率的同时, 也对拓扑约束强度产生了差异化影响。流变学分析显示, 尽管 LCB 结构在较低浓度下即可形成, 但 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 基团的构象熵优势反倒加速了 arm-retraction 松弛过程, 导致二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系的 E_a 和 G 较 1,9-癸二烯体系有所降低, 表现为相对较弱的拓扑约束效应。这一特性使得二(7-辛烯基)二甲基硅烷体系在相同特征浓度下对橡胶相迁移的抑制能力弱于 1,9-癸二烯, 颗粒表面达到离散无黏附状态所需浓度与 1,9-癸二烯相

当, 且橡胶相尺寸略大于 1,9-癸二烯体系。然而, 二(7-辛烯基)二甲基硅烷所呈现的“高插入效率-弱拓扑约束”现象并非不可调和, 恰恰为 SCOP 技术的分子设计提供了思路。一方面, 可通过与 1,9-癸二烯共同加入或分步投料策略, 利用二(7-辛烯基)二甲基硅烷的低剂量启动优势与 1,9-癸二烯的强约束特性进行协同, 在保持低单体用量的同时增强拓扑缠结强度; 另一方面, 基于硅原子的可拓展性, 后续拟在硅原子上引入氯原子等取代基, 通过调控支化点电子效应与链间相互作用, 在维持高插入效率的同时提升拓扑约束能力, 实现二者的协同增强。上述策略将推动 SCOP 技术从实验室走向工业化应用, 具有重要的理论指导意义。

REFERENCES

- 1 Pukánszky, B.; Tüdös, F.; Kalló, A.; Bodor, G. Multiple morphology in polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer blends. *Polymer*, **1989**, 30(8), 1399–1406.
- 2 Galli, P. The breakthrough in catalysis and processes for olefin polymerization: innovative structures and a strategy in the materials area for the twenty-first century. *Prog. Polym. Sci.*, **1994**, 19(6), 959–974.
- 3 李伯耿, 张明轩, 刘伟峰, 王文俊. 聚烯烃类弹性体——现状与进展. *化工进展*, **2017**, 36(9), 3135–3144.
- 4 Gahleitner, M.; Tranninger, C.; Doshev, P. Heterophasic copolymers of polypropylene: development, design principles, and future challenges. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 130(5), 3028–3037.
- 5 Li, R. B.; Zhang, X. Q.; Zhao, Y.; Hu, X. T.; Zhao, X. T.; Wang, D. J. New polypropylene blends toughened by polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) in-reactor alloy: compositional and morphological influence on mechanical properties. *Polymer*, **2009**, 50(21), 5124–5133.
- 6 Urdampilleta, I.; González, A.; Iruin, J. J.; de la Cal, J. C.; Asua, J. M. Morphology of high impact polypropylene particles. *Macromolecules*, **2005**, 38(7), 2795–2801.
- 7 Chowdhury, A.; Nourian, P.; Wasiuddin, N.; Peters, A. Investigation of polymer-asphalt compatibility using molecular dynamics simulation. *J. Phys. Chem. B*, **2024**, 128(19), 4821–4829.
- 8 Goharpey, F.; Katbab, A. A.; Nazockdast, H. Mechanism of morphology development in dynamically cured EPDM/PP TPEs. I. Effects of state of cure. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 81(10), 2531–2544.
- 9 Tang, X. G.; Bao, R. Y.; Yang, W.; Xie, B. H.; Yang, M. B.; Hou, M. Effect of β -phase on the fracture behavior of dynamically vulcanized PP/EPDM blends studied by the essential work of fracture approach. *Eur. Polym. J.*, **2009**, 45(5), 1448–1453.
- 10 Liao, H. Y.; Guo, J. H.; Liu, C. L.; Tao, G. L. Rheological study on PP/HDPE blends compatibilized by EPDM with droplet morphology using Lee and Park model. *Polym. Bull.*, **2025**, 82(8), 3251–3267.
- 11 Galli, P.; Vecellio, G. Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26(8), 1287–1336.
- 12 Galli, P.; Haylock, J. C. Advances in Ziegler-Natta polymerization-unique polyolefin copolymers, alloys and blends made directly in the reactor. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1992**, 63(1), 19–54.
- 13 Mühlaupt, R. Catalytic polymerization and post polymerization catalysis fifty years after the discovery of Ziegler's catalysts. *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204(2), 289–327.
- 14 Galli, P.; Collina, G.; Sgarzi, P.; Baruzzi, G.; Marchetti, E. Combining Ziegler-Natta and metallocene catalysis: new heterophasic propylene copolymers from the novel multicatalyst reactor granule technology. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 66(9), 1831–1837.
- 15 McKenna, T. F.; Bouzid, D.; Matsunami, S.; Sugano, T. Evolution of particle morphology during polymerisation of high impact polypropylene. *Polym. React. Eng.*, **2003**, 11(2), 177–197.
- 16 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*, **2021**, 67(17), 1863–1869.

- 17 Liu, X. M.; Qin, Y. W.; Zhao, S. M.; Dong, J. Y. *In situ* promotion of long-chain branching in polyethylene from Ziegler-Natta catalysts. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(12), 6455–6467.
- 18 刘秀明, 杜杰, 霍金兰, 秦亚伟, 赵松美, 董金勇. 基于 Ziegler-Natta 催化剂和 ω -烯烷基甲基二氯硅烷共聚-水解化学制备长链支化高密度聚乙烯. *高分子学报*, **2021**, 52(11), 1488–1497.
- 19 Li, K.; Zhou, H. S.; Qin, Y. W.; Zhao, Y.; Wang, D. J.; Dong, J. Y. ω -alkenylmethyldichlorosilane-assisted propylene polymerization with Ziegler-Natta catalyst to long chain-branched polypropylene. *Polymer*, **2020**, 202, 122737.
- 20 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 -alkenylmethyldichlorosilane-assisted propylene polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(12), 4589–4601.
- 21 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.
- 22 Zhang, Z. J.; Yang, K.; Li, J. Y.; Jing, Z. H.; Qin, Y. W.; Dong, J. Y. Impact polypropylene copolymers containing multifold H-shape long-chain-branching structures: synthesis and properties. *Polymer*, **2022**, 252, 124942.
- 23 张志箭, 王莉, 祖凤华, 洪柳婷, 秦亚伟, 董金勇. α -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.
- 24 Zhang, Z. J.; Yang, K.; Li, J. Y.; Jing, Z. H.; Qin, Y. W.; Dong, J. Y. Impact polypropylene copolymers containing multifold H-shape long-chain-branching structures: effect on dielectric and electrical properties. *Polymer*, **2022**, 261, 125412.
- 25 Zhang, Z. J.; Yang, K.; Li, J. Y.; Dong, J. Y. Simultaneous promotion of the mechanical flexibility and dielectric strength of impact polypropylene copolymers containing multifold H-shape long-chain-branching structures for recyclable power cable insulation application. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(4), 2210–2222.
- 26 Sui, H. R.; Wu, K. N.; Yang, Z. C.; Yang, K.; Zhao, P.; Ouyang, B. H.; Dong, J. Y.; Li, J. Y. Improved suppression of electrical breakdown strength variation during melting annealing by enhanced multiphase stability in long-chain branching polypropylene high-voltage insulation. *Polymer*, **2026**, 342, 129356.
- 27 Wu, K. N.; Sui, H. R.; Yang, Z. C.; Yang, K.; Ouyang, B. H.; Dong, J. Y.; Zhang, X.; Ran, L.; Li, J. Y. Largely improved creep resistance and thermal-aging stability of eco-friendly polypropylene high-voltage insulation by long-chain branch-induced interfacial constraints. *ACS Macro Lett.*, **2024**, 13(5), 592–598.
- 28 Sui, H. R.; Wu, K. N.; Zhao, G.; Yang, K.; Dong, J. Y.; Li, J. Y. Greatly enhanced temperature stability of eco-friendly polypropylene for cable insulation by multifold long-chain branched structures. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 485, 149811.
- 29 Wang, Y. J.; Qin, Y. W.; Dong, J. Y. Trouble-free combination of ω -alkenylmethyldichlorosilane copolymerization-hydrolysis chemistry and metallocene catalyst system for highly effective and efficient direct synthesis of long-chain-branched polypropylene. *Polymer*, **2022**, 259, 125327.
- 30 Zhang, B. Y.; Chen, F. T.; Dong, J. Y. Industrial synthesis of linear low-density polyethylene with H-shape long-chain-branching structures using Ziegler-Natta catalysts. *Macromol. React. Eng.*, **2025**, 19(2), 2400044.
- 31 Chen, X. Y.; Pérez-Camargo, R. A.; Ma, P.; Liao, Y. L.; Zhao, Y.; Dong, J. Y.; Dong, X.; Müller, A. J.; Wang, D. J. Impact of long-chain branching on polypropylene nucleation and crystallization over a wide temperature range without the influence of shear. *Macromolecules*, **2024**, 57(24), 11599–11613.
- 32 Yu, H. P.; Dong, J. Y. Dramatically accelerating II-I crystal phase transition of polybutene-1 by *in situ* incorporation of H-shape long-chain-branching structures. *Macromol. Rapid Commun.*, **2024**, 45(16), 2400195.
- 33 Yu, H. P.; Dong, J. Y. Synthesis and performance study of polybutene-1 synergistically engineered *via* H-shaped long-chain-branching and ethylene co-monomer incorporation. *Polymer*, **2025**, 338, 129088.
- 34 Yu, H. P.; Dong, J. Y. Acceleration of form II-I transition in polybutene-1 by H-shape long-chain branching: critical role of 1,9-decadiene as branching agent and synergy with comonomer. *Chin. J. Polym. Sci.*, **2025**, 43(12), 2362–2372.
- 35 Liu, M.; Chen, F. T.; Dong, J. Y. Efficient synthesis of H-shape long-chain-branched polyolefin elastomers *via* ω -alkenylmethyldichlorosilane copolymerization-hydrolysis chemistry. *Polymer*, **2025**, 341, 129281.
- 36 刘炬阳, 王博, HIZBULLAH, 张翀, 陈新, 邢照亮, 郭少玮, 苏尧天, 陈风涛, 董金勇. 用于高温电容器薄膜的长链支化聚丙烯/环烯烃共聚物的制备. *高分子学报*, **2026**, 57(2), 442–459.
- 37 刘明, 杨小俊, 陈风涛, 董金勇. 长链支化聚烯烃弹性体的合成、结构与性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(9), 1480–1492.
- 38 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.
- 39 Liu, Y.; Qin, Y. W.; Dong, J. Y. Assessing 1,9-decadiene/ethylene copolymerization with Ziegler-Natta catalyst to long chain-branched polyethylene. *ACS Omega*, **2021**, 6(1), 675–679.

- 40 刘洋, 秦亚伟, 王莉, 义建军, 董金勇. 长碳链非共轭 α,ω -双烯烃原位调控乙丙共聚物流动性研究. 高分子学报, **2020**, 51(9), 1050–1058.
- 41 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.
- 42 Shi, J. J.; Dong, J. Y. Simultaneous cross-linking as a way to control physical growth of random ethylene-propylene copolymer during formation of high-impact polypropylene. *Polymer*, **2016**, 85, 10–18.
- 43 师建军, 秦亚伟, 牛慧, 董金勇. 橡胶相具有交联结构的新型抗冲聚丙烯合金. 高分子学报, **2013**, (4), 576–582.
- 44 张孟佳, 王莉, 洪柳婷, 秦亚伟, 董金勇. 同步交联对高乙丙橡胶含量聚丙烯多相共聚物的粒子形态控制作用. 高分子学报, **2020**, 51(2), 166–173.
- 45 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.
- 46 尹学敏, 秦亚伟, 张丽洋, 马帅, 董金勇. 氢气对氯硅烷功能化非共轭 α,ω -双烯烃和丙烯共聚物链结构的影响. 高分子学报, **2020**, 51(4), 377–384.
- 47 尹学敏, 秦亚伟, 王莉, 义建军, 董金勇. 氯硅烷功能化非共轭 α,ω -双烯烃对聚丙烯多相共聚物交联结构的可控研究. 高分子学报, **2020**, 51(6), 641–648.
- 48 董金勇, 秦亚伟, 赵松美. 基于功能催化剂体系技术制备高橡胶含量抗冲共聚聚丙烯. 石油化工, **2021**, 50(5), 465–471.
- 49 Wang, Y. M.; Chen, F. T.; Dong, J. Y. Antiagglomeration spherical TPO particles: achieving 55 wt% rubber content in innovene process via simultaneous cross-linking olefin polymerization (SCOP) technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2025**, 64(34), 16479–16493.
- 50 Wang, Y. M.; Dong, J. Y. Simultaneous cross-linking olefin polymerization technology for heterophasic copolymerization of propylene toward high-rubber-content TPO: critical role of the concentration of nonconjugated α,ω -diene cross-linker. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2026**, 65(18), 9423–9436.
- 51 Ye, Z. B.; AlObaidi, F.; Zhu, S. P. Synthesis and rheological properties of long-chain-branched isotactic polypropylenes prepared by copolymerization of propylene and nonconjugated dienes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43(11), 2860–2870.
- 52 Walter, P.; Trinkle, S.; Lilge, D.; Friedrich, C.; Mülhaupt, R. Long chain branched polypropene prepared by means of propene copolymerization with 1,7-octadiene using MAO-activated *rac*-Me₂Si(2-me-4-phenyl-Ind)2ZrCl₂. *Macromol. Mater. Eng.*, **2001**, 286(5), 309–315.
- 53 Panayides, J. L.; Riley, D. L.; Hasenmaile, F.; van Otterlo, W. A. L. The role of silicon in drug discovery: a review. *RSC Med. Chem.*, **2024**, 15(10), 3286–3344.
- 54 Réffy, J.; Nagy, J. Quantumchemical calculations on organosilicon radicals IV. Pentamethyldisilane and tetramethyldisilane radicals. *Period. Polytech. Chem. Eng.*, **1978**, 22(4): 349–353.
- 55 Zhu, J.; Likhtman, A. E.; Wang, Z. W. Arm retraction dynamics of entangled star polymers: a forward flux sampling method study. *J. Chem. Phys.*, **2017**, 147(4), 044907.
- 56 Masubuchi, Y. Multichain slip-spring simulations for branch polymers. *Macromolecules*, **2018**, 51(24), 10184–10193.

Research Article

Preparation of Polypropylene Thermoplastic Elastomers via Simultaneous Crosslinking Olefin Polymerization Technology: Effect of Molecular Flexibilization of Diolefin Crosslinkers

Yi-ming Wang^{1,2}, Jin-yong Dong^{1,2*}

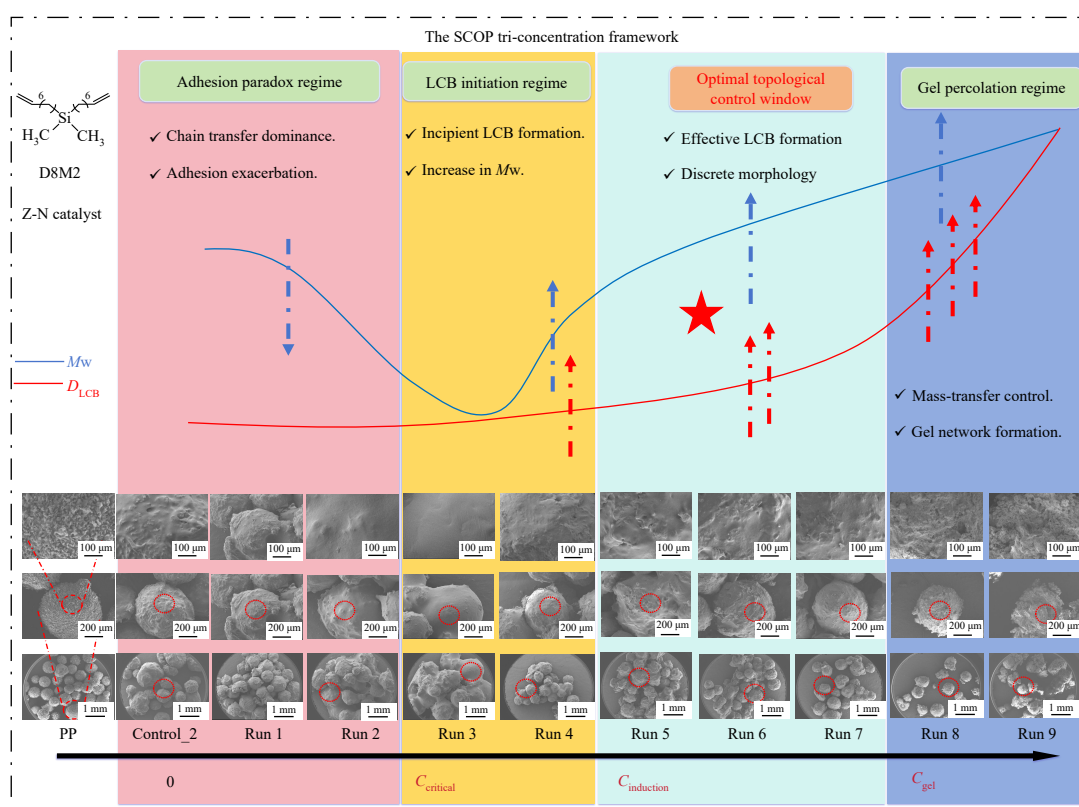
(¹ CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract To address the particle agglomeration caused by ethylene-propylene rubber (EPR) phase migration in

* Corresponding author: Jin-yong Dong, E-mail: jydong@iccas.ac.cn

the industrial production of high-rubber-content thermoplastic polyolefin (TPO) elastomers, as well as the bottleneck of low long-chain branching (LCB) efficiency associated with 1,9-decadiene (DD), this study proposes a conformational flexibility modulation strategy based on our previously established tri-concentration theoretical framework (C_{critical} - $C_{\text{induction}}$ - C_{gel}) for simultaneous crosslinking olefin polymerization (SCOP). A novel non-conjugated α,ω -diene monomer featuring a flexible $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ spacer, bis(7-octenyl)dimethylsilane (D8M2), was designed and synthesized. Leveraging the low rotational energy barrier and elongated bond length of $\text{Si}-\text{C}$ bonds, steric hindrance was significantly mitigated, boosting the LCB efficiency from 8% (for DD) to 94.2%. The effects of D8M2 concentration on polymerization kinetics, molecular chain topology, and phase morphology were systematically investigated, validating the universality of the SCOP theoretical framework for silicon-functionalized monomers. Mechanistic studies revealed that the conformational entropy advantage of the $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ group accelerated molecular chain relaxation while promoting efficient crosslinking, creating an intrinsic trade-off between high insertion efficiency and weak topological constraints. Consequently, a relatively high concentration (0.075 mol/L) is required to achieve a non-agglomerated particle dispersion. This study elucidates the quantitative structure-property relationship between conformational flexibility and topological constraint strength, providing crucial theoretical guidance for the molecular design of SCOP technology.



Keywords Simultaneous crosslinking heterophasic copolymerization; Conformational flexibility; Long-chain-branching structures; Thermoplastic polyolefin elastomer