

用 Z-N 催化剂分段聚合制备 PP/EPR 共混物的结构和形态特征*

崔楠楠^{1,2} 柯毓才¹ 胡友良^{1**}

(¹ 中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室 北京 100080) (² 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 用 Ziegler-Natta(Z-N)催化剂 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMF-AlEt}_3$ (BMF 代表内给电子体 9,9-二甲氧基甲基芴),采用分段聚合的方法制备了 PP/EPR 原位共混物,通过改变乙丙共聚的时间调节聚合物中乙烯的含量.使用核磁共振($^{13}\text{C-NMR}$)、凝胶渗透色谱(GPC)、示差扫描量热分析法(DSC)、动态力学分析(DMA)、扫描电子显微镜(SEM)和偏光显微镜(PLM)等研究了聚合物的结构和形态特征.研究发现,分段聚合制备的 PP/EPR 共混物是一种包括丙烯均聚物、乙丙无规和嵌段共聚物在内的多组分混合物.动态力学的结果显示混合物中聚丙烯与乙丙无规共聚物的玻璃化转变峰出现了内移现象,说明两者呈现部分相容性.扫描电镜的照片表明了聚丙烯基体与乙丙无规共聚物分散相之间的相界面模糊,两相之间的相容性较好.随着聚合物中乙烯含量的增加,分散相出现明显的塑性变形,同时,聚丙烯的结晶形态也发生明显的变化,球晶的尺寸逐渐变小,同时球晶变得不完善.

关键词 Ziegler-Natta 催化剂,乙丙共聚,丙烯聚合,嵌段共聚物

聚丙烯(PP)是一种性能价格比高、产量大、应用广的通用塑料,但由于低温韧性较差,限制了其更广泛的应用.将 PP 与 EPR 弹性体机械共混,可以显著改善聚丙烯的低温抗冲击性能^[1~2],但不同结构的 EPR 对增韧作用的影响不同.与机械共混相比,用 Ziegler-Natta(Z-N)催化剂采用分段聚合的方法制备的 PP/EPR 原位共混物具有更加优异的性能^[3~7],尤其是冲击强度得到了很大的提高,这可能是嵌段共聚物的存在增强了基体和分散相之间的相容性.但由于制备的聚合物是一种结构复杂的含有多相组分的混合物,其结构、形态和性能之间的关系尚需进一步深入的研究.

我们以前曾报道了以茚二醚(BMF)为内给电子体的 Z-N 催化剂($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMF-AlEt}_3$),与传统的以邻苯二甲酸二异丁基酯(DIBP)为内给电子体,以二甲氧基二苯基硅烷(DDS)为外给电子体的催化剂($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{DIBP-AlEt}_3/\text{DDS}$)相比, $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMF-AlEt}_3$ Z-N 催化剂催化丙烯聚合时,在不加外给电子体的情况下,得到很高的聚合活性和立构规整度^[8,9].但是比较这两种不同催化体系催化乙烯和丙烯共聚合反应的文献却很少看到,本文对比了这两种催化剂催化乙烯和丙烯共聚合反应的性能,并使用 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMF-AlEt}_3$ Z-N 催化剂,采用分段聚合的方法,制备了 PP/EPR

原位共混物.采用了核磁共振($^{13}\text{C-NMR}$)、凝胶渗透色谱(GPC)、示差扫描量热分析法(DSC)、动态热力学分析(DMA)、扫描电子显微镜(SEM)和偏光显微镜(PLM)等多种分析手段,对 PP/EPR 原位共混物进行了表征,以揭示它们结构和形态的特征.

1 实验部分

1.1 实验药品

丙烯和乙烯气体为聚合级,由燕山石化提供,使用前没有经过进一步的处理.四氯化钛分析纯从北京益利精细化学品有限公司购得,邻苯二甲酸二异丁基酯(DIBP)从 Aldrich 公司购买,二甲氧基二苯基硅烷(DDS)纯度为 98.5%由辽宁营口化工厂提供,三乙基铝(TEA)纯度为 95%从 Albemarle 公司购买.己烷和庚烷先用(0.4 nm)的分子筛处理,再用金属钠回流 24 h,使用前在高纯氮下蒸馏收集.化合物 9,9-二甲氧基甲基芴(BMF)按文献^[10]所述方法合成.

1.2 催化聚合反应

Z-N 催化剂($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMF}$)和($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{DIBP}$)的制备参见文献^[8,9]所述方法.

在常压淤浆条件下,采用分段聚合的方法制备 PP/EPR 共混物.首先进行丙烯的均聚,将一个

250 mL 的三口瓶充分的真空干燥,分别用高纯氮和丙烯置换 3 次,使体系的压力保持在 0.1 MPa. 取 100 mL 处理过的无水庚烷注入三口瓶内,当溶剂对丙烯的吸收达到饱和后,加入适量的三乙基铝,再加入 Z-N 催化剂,聚合反应开始,反应一定时间后,停止供给丙烯,抽真空除去体系内剩余的丙烯气体,将乙烯与丙烯的摩尔比为 1:1 混合气体通入到反应瓶中,进行共聚反应,共聚一定时间以后,用含有 5% 盐酸的乙醇溶液终止反应,聚合物用乙醇充分洗涤后,在 60℃ 下真空干燥至恒重.

1.3 测试表征

聚合物的 ^{13}C -NMR 采用 Bruker DMX 300 测定,以氘代邻二氯苯为溶剂,工作温度为 120℃. 聚合物的分子量和分子量分布在 PLGPC220 型高温凝胶色谱仪上测定,以三氯苯为溶剂,测定温度在 140℃,以苯乙烯标样作普适校正.

聚合物的熔点 (T_m) 采用 Perkin-Elmer DSC-7 示差扫描量热计测定,进行两次扫描,用第二次扫描测定熔点,升温范围 50 ~ 200℃,升温速率 10 K/min. 动态力学分析 (DMA) 采用 Perkin-Elmer DMA-7 测定,样品尺寸宽 0.5 cm、厚 0.2 cm,升温速度 10 K/min,温度范围 -150 ~ 100℃,测试的频率是 1.0 Hz.

扫描电子电镜 (SEM) 的观察是将聚合物在液氮中低温脆段,其端面经喷金处理后,在 Hitachi S-530 仪器上观测. 使用偏光显微镜观察的样品的处理过程是先将聚合物在 200℃ 放置 30 min,使聚合物融化,然后将融化的聚合物迅速转移到 130℃ 的炉子里,静置 24 h 后缓慢冷却到室温,在 Leica DM LP-MP30 仪器上观察.

2 结果与讨论

2.1 两种催化体系催化乙丙共聚的比较

本文选取了两种类型的催化剂,一种是含二醚类催化剂 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMF-AlEt}_3$ (Cat. I); 另一种是传统的加内、外给电子体的催化剂 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{DIBP-AlEt}_3/\text{DDS}$ (Cat. II).

表 1 中列出了两种催化体系催化乙烯和丙烯共聚的数据,从中可以看出,共聚物中乙烯单元的含量随着原料混合气中乙烯比例的增加而提高. 共聚的活性与原料气中两种气体的混合比例密切相关,对 Cat. I, 当 C_3/C_2 的比为 70/30 时,

共聚活性最高达到 1194.1 g polymer/g Ti·min; 对 Cat. II, 当 C_3/C_2 的比为 90/10 时,共聚活性最高达到 551.9 g polymer/g Ti·min.

Table 1 The ethylene-propylene copolymerization used by two different Ziegler-Natta catalysts

Run ^a	Z-N catalyst ^b	C_3/C_2^c (mol/mol)	Activity (g polymer/ g Ti·min)	Ethylene unit ^d (wt %)	Ethylene unit ^d (mol %)
1	I	100/0	263.9	0.0	0.0
2	I	95/5	982.2	19.8	27.0
3	I	90/10	865.2	22.0	29.7
4	I	70/30	1194.1	29.3	35.2
5	I	50/50	554.1	40.6	50.6
6	I	30/70	527.4	65.1	73.7
7	II	100/0	113.2	0.0	0.0
8	II	90/10	551.9	33.3	42.8
9	II	80/20	429.5	39.9	49.9
10	II	70/30	317.9	58.7	68.1
11	II	60/40	444.7	56.3	65.9
12	II	50/50	264.1	67.4	75.6
13	II	40/60	202.8	71.7	79.2
14	II	30/70	135.6	78.9	84.9

^a Polymerization condition: Cat (25 ± 1) mg, heptane 100 mL, propylene pressure 0.1 MPa, cocatalyst TEA, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 40$, reaction temperature 40℃, reaction time 10 min; ^b Cat. I means $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMF-AlEt}_3$, Ti content (g Ti/100 g catalyst) is 2.7%; Cat. II means $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{DIBP-AlEt}_3/\text{DDS}$, Ti content (g Ti/100 g catalyst) is 3.8%; ^c C_3/C_2 means propylene/ethylene molar ratio in feed mixture gas;

^d The content of ethylene unit in the polymer measured by FTIR^[11]

利用 Fineman-Ross 方程^[12]分别求出了两种不同催化体系催化乙烯和丙烯共聚反应的竞聚率,如图 1 所示. 可以看出,使用 Cat. I 时乙烯的竞聚率为 5.54,使用 Cat. II 时乙烯的竞聚率升至 11.81,这说明使用 Cat. II 更容易生产乙烯均聚物.

在 PP/EPR 共混物中,作为分散相的乙丙无规共聚物是提高材料韧性的关键,研究者希望催化剂催化乙丙共聚时,生成更多的乙丙共聚物,更少的聚乙烯,因此我们选用 Cat. I 制备 PP/EPR 共混物.

2.2 聚合物的制备及其结构

表 2 列出了 PP/EPR 原位共混物的制备条件和聚合结果. 对比样品 1 和样品 6 可以看出,乙丙共聚的活性 (554.1 g EPR/g Ti·min) 比丙烯均聚的活性 (263.9 g PP/g Ti·min) 约高出一倍. 固定丙烯均聚的时间 (30 min) 以后,随着乙丙共聚时间从 2 min 延长到 20 min,聚合物中乙烯单元的含量从 12.6% 逐渐增加到 37.4%. 同时,聚合物在沸腾的

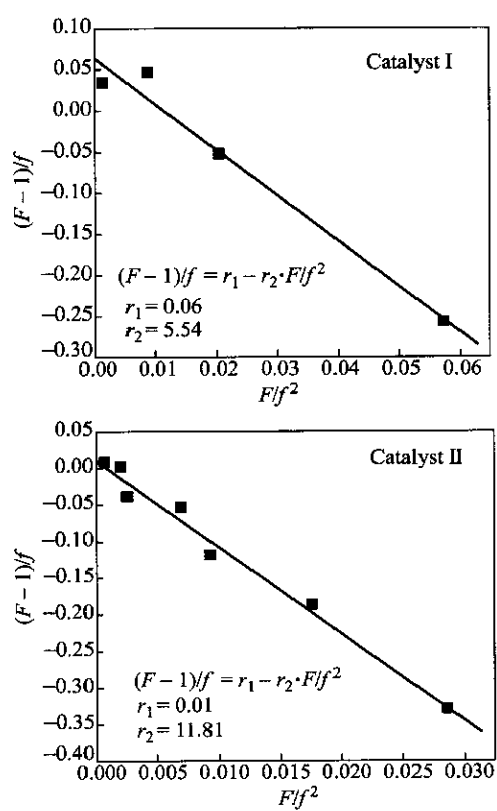


Fig. 1 Fineman-Rose curves of copolymerization used by two Z-N catalysts

正庚烷中可溶部分所占的重量分数也从 23.5% 逐渐增加到 57.9%, 说明乙丙共聚物在聚合物中的含量不断提高。

部分聚合物的分子量及分布数据列于表 2, 图 2 显示了聚合物的 GPC 曲线. 从图 2 中可以看出, 乙丙共聚物样品 6(曲线 b)明显比聚丙烯均聚物样品 1(曲线 a)的分子量分布宽, 这可以用 Z-N 催化剂存在两类活性中心来解释. Kissin^[13] 认为, 含钛的高等规 Z-N 催化剂活性中心可以分为两大类, 第一类活性中心不仅能催化丙烯均聚而且能催化乙烯和 α -烯烃共聚, 这类活性中心在动力学上是不稳定的; 第二类活性中心只能催化乙烯均聚, 很难将 α -烯烃插入聚合链中, 这类中心在动力学上是稳定的. 当 Z-N 催化剂用于丙烯均聚时, 催化剂中只有第一类活性中心在发挥作用, 第二类活性中心处于休眠状态; 当 Z-N 催化剂用于乙丙共聚时, 催化剂中的两类活性中心同时发挥作用, 因此乙丙共聚物的分子量分布明显比均聚物宽。

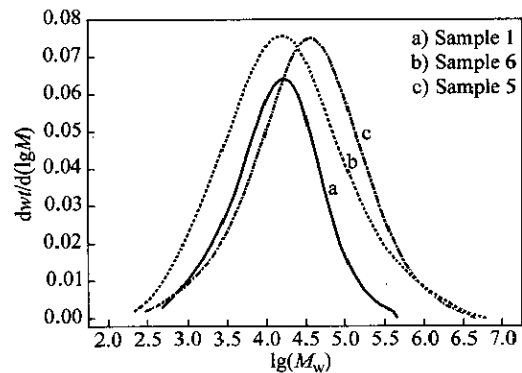


Fig. 2 Molecular weight distribution of polymer

Table 2 The preparation of PP/EPR polymer by Ziegler-Natta catalyst

Sample	t_{pp}^c (min)	t_{ep}^c (min)	Activity (g polymer/ g Ti · min)	M_n ($\times 10^4$)	M_w ($\times 10^4$)	M_w/M_n	Ethylene unit (mol %) ^d	Soluble portion (wt %) ^e
1 ^a	30	0	263.9	0.8	3.2	3.8	0	5.0
2 ^a	30	2	260.4	—	—	—	12.6	23.5
3 ^a	30	5	296.1	1.7	17.5	10.1	19.7	34.9
4 ^a	30	10	319.4	—	—	—	30.8	47.4
5 ^a	30	20	299.1	1.4	15.1	10.6	37.4	57.9
6 ^b	0	10	554.1	0.8	14.1	17.5	50.6	100.0

^a Polymerization condition: Cat. I (50 ± 1)mg, heptane 100 mL, propylene pressure 0.1 MPa, cocatalyst TEA, $n(Al)/n(Ti) = 40$, reaction temperature 40℃, $n(ethylene)/n(propylene) = 1/1$ (mol/mol) in mixture gas; ^b Polymerization condition: Cat. I (25 ± 1)mg, heptane 100 mL, cocatalyst TEA, $n(Al)/n(Ti) = 40$, reaction temperature 40℃, $n(ethylene)/n(propylene) = 1/1$ (mol/mol) in mixture gas; ^c t_{pp} means the time of propylene polymerization; t_{ep} means the time of ethylene-propylene copolymerization; ^d The content of ethylene unit in the polymer measured by FTIR^[11]; ^e The soluble portion of polymer in boiling heptane

从图 2 中还可以看出, 先均聚丙烯后乙丙共聚的样品 5 比聚丙烯样品 1 的分子量分布宽, 比乙丙共聚物样品 6 分子量分布窄. 这是由于样品 5 的制备首先经过丙烯的均聚, 此时 Z-N 催化剂中第一类活性中心发挥主要的作用. 这类活性中

心在动力学上是不稳定的, 所以在均聚的过程中第一类活性中心的数目在逐渐减少, 而此时催化剂中第二类活性中心处于休眠状态. 随后进行乙丙共聚时, 仍然有活性的第一类活性中心继续发挥作用, 处于休眠状态的第二类活性中心也被激

活,参与了聚合反应,活性中心的总数比制备样品 6 的少,比制备样品 1 的多,因此这种聚合物的分子量分布大于聚丙烯样品 1,小于乙丙共聚物样品 6.

乙丙共聚物样品 6 在沸腾正庚烷中是完全溶解的,先均聚后共聚的样品 5 在沸腾正庚烷中大部分溶解,小部分不溶解,图 3 显示了这 3 个样品的¹³C-NMR 谱.从图 3 可以看出,样品 5 在沸腾正庚烷中可溶部分(5A)的核磁谱(图 3b)与样品 6 乙丙共聚物的谱图(图 3a)非常相似,两种样品具有类似的微观结构.而样品 5 在庚烷中不可溶部分的核磁图(图 3c)显示出了它完全不同的结构,按照 Carman 和 Wilkes^[14]的方法分析聚合物微观序列结构的结果列于表 3.

从表 3 中可以看出,样品 6 聚合物中三单元序列的分布相对平均,这说明样品 6 中含有乙丙无规共聚物.在聚合物的三单元分布中 PPP 和 EEE 的含量之和超过了 50%,PPE 与 PEE 之和超过了 30%,说明样品 6 中还含有由宽序列的乙烯和丙烯链段构成的乙丙嵌段共聚物^[3,4,15].样品 5A 与样品 6 的结构基本一致,因此样品 5A 也可能是乙丙无规和乙丙嵌段共聚物的混合物.样品 5B 中三单元序列 PPP 的比重约为 80%,主要表现为立构规整度很高的聚丙烯,三单元序列 EEE 的含量约占 10%,这可能是长链段的聚乙烯,其它三单元组分 PPE,EPE,PEE,PEP 所占的比重之和

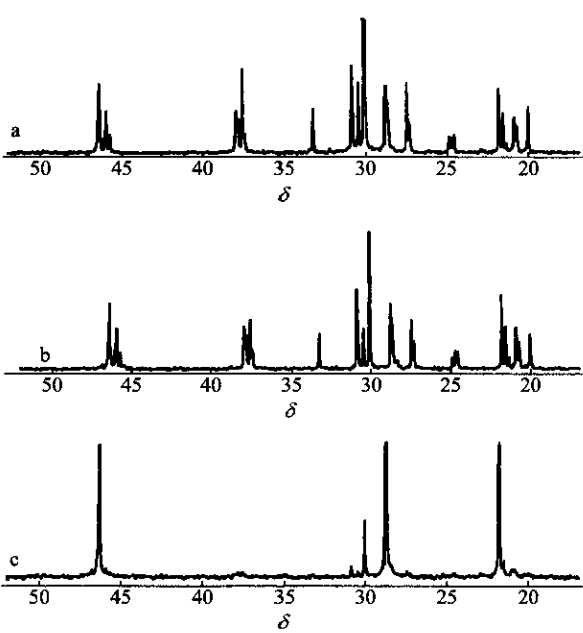


Fig.3 ¹³C-NMR of polymers
a)Sample 6; b) The soluble of sample 5 in boiling heptane; c) The insoluble of sample 5 in boiling heptane

不到 10%,这说明样品 5B 中还含有少量的由长序列的乙烯和丙烯链段构成的乙丙嵌段共聚物.通过对核磁结果的分析,可以得知样品 5 是一种多组分的混合物,主要含有等规的聚丙烯和乙丙无规共聚物,此外还含有聚乙烯和乙丙嵌段共聚物.显然,要搞清楚聚合物每一种组分的确切结构,还需要对聚合物进行进一步的分级分析.

Table 3 The sequence distributions of polymers

Sample	P	E	PP	PE	PP	PPP	PPE	EPE	PEP	PEE	EEE
6	43.3	56.7	28.3	30.0	41.7	20.3	16.8	6.2	7.2	15.6	33.9
5A ^a	58.4	41.6	40.9	35.0	24.1	29.0	22.0	7.4	9.9	15.2	16.5
5B ^b	84.7	15.3	81.6	6.3	12.1	79.7	4.0	1.0	1.9	2.6	10.8

^a Sample 5A means the soluble portion of sample 5 in boiling heptane; ^b Sample 5B means the insoluble portion of sample 5 in boiling heptane

2.3 聚合物的热性能

图 4 显示了各种共聚物的吸热熔融峰.图 4 (a)是均聚聚丙烯的 DSC 测定结果,它有一个尖锐的结晶融化吸收峰,表明聚丙烯有很高的结晶度.经过乙丙共聚后,聚丙烯在 160℃附近的吸收峰明显变宽,并分裂成两个峰.在 163℃附近较高的峰表示高结晶度的等规聚丙烯的吸热峰,在 156℃附近较低的峰可能是参与共聚的长序列丙烯链段的熔融峰.由于乙烯单元的存在抑止了长序列聚丙烯链段折叠成较大的晶片,使其晶片厚度降低,熔点也降低.当共聚时间较短聚合物中乙

烯含量较低时,乙烯单元对长序列丙烯链段结晶的影响较小,因此参与共聚的长序列丙烯链段的熔融峰(156℃)的强度较高,如图 4(b)所示.随着共聚时间的延长乙烯含量逐渐增加,参与共聚的长序列丙烯链段的熔融峰的强度逐渐减弱,同时在聚合物中出现了长序列的聚乙烯,从图 4(e)中可以看到在 118℃附近出现了聚乙烯均聚物的熔融吸收峰,说明聚合物是一种包含高结晶度的等规聚丙烯、乙丙共聚物和聚乙烯均聚物的共混物,这与核磁碳谱的结果是一致的.

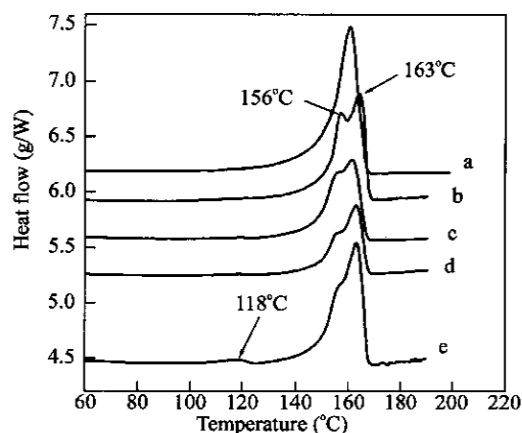
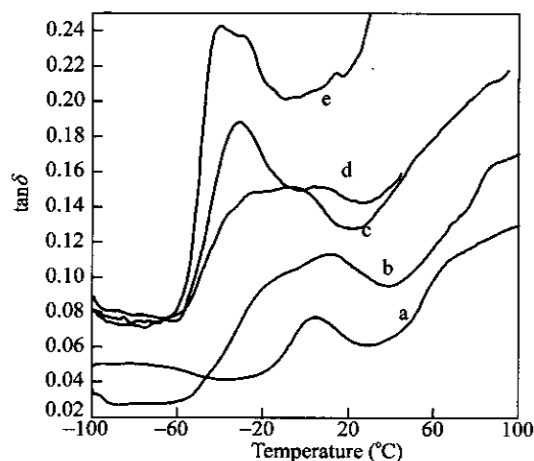


Fig.4 DSC heating scanning curves of polymers

a) Sample1; b) Sample2; c) Sample3; d) Sample4; e) Sample5

Fig.5 Temperature dependence of the logarithmic decrement of $\tan \delta$ for polymers

a) Sample1; b) Sample3; c) Sample4; d) Sample5; e) Sample6

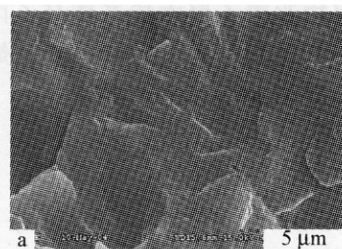
接观察。

图 5 表示原位共混物的动态力学损耗图。曲线 e 显示 EPR 的转变温度在 -40°C 左右,这与文献的报道是一致的^[16],但由于转变峰较宽,说明样品 6 是一种多组分结构体系,曲线 a 显示纯 PP 的玻璃化转变温度在 3°C 附近。经过第二阶段乙丙共聚以后,聚合物的玻璃化转变峰明显变宽,并向低温移动,且随乙烯含量的增加移动程度增大,同时 EPR 弹性体的转变峰也在向高温移动,这种内移现象表明在聚合物中聚丙烯与乙丙无规共聚物 EPR 弹性体之间存在部分相容性,聚合物中存在的 EP 嵌段共聚物在改善两者相容性中发挥了主要的作用。

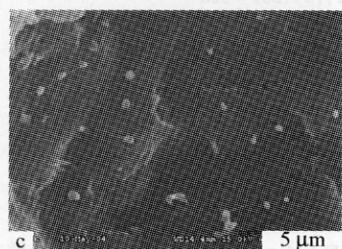
2.4 聚合物的微观形态

聚合物的微观形态与其结构组成密切相关,通过扫描电镜可以对聚合物内部微观形态进行直

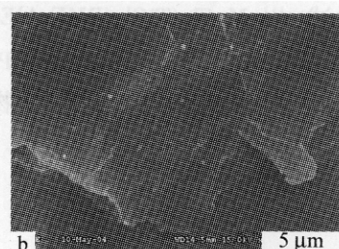
接观察。不同乙烯含量聚合物的扫描电镜照片显示在图 6。图 6(a)是纯聚丙烯的断面照片,可以看到其断面比较光滑,说明纯聚丙烯样品 1 的韧性较差。图 6(b)~6(d)是经过乙丙共聚后聚合物的断面照片,从中可以看出 EPR 分散相在聚丙烯基体中均匀分散,分散相的尺寸随聚合物中乙烯含量的提高而增加,特别是当聚合物中乙烯的含量超过 20% (如 6c~6d 所示),分散相与聚丙烯基体相间的界面模糊,表明它们之间的相容性较好。它们的相容性是通过乙丙嵌段共聚物得到改善的,这与动态力学的结果一致。从图中还可以看出,样品在液氮中脆断时,橡胶相产生屈服形变,形变的程度随聚合物中乙烯含量的增加而明显提高。特别是样品 5 (如图 6d 所示) 分散相出现明显的塑性变



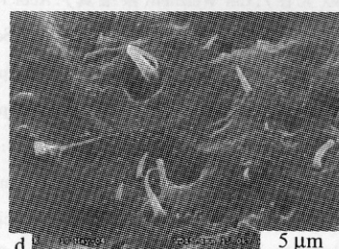
a



c



b



d

Fig.6 SEM photographs of the fracture surface of polymer

a) Sample 1; b) Sample 3; c) Sample 4; d) Sample 5

形,被屈服成纤维束状结构,吸收大量的能量.

聚合物的偏光显微镜的照片列于图 7. 图 7(a)显示了丙烯均聚物的球晶照片,球晶生长得很完善,结晶度很高. 图 7(f)显示了乙丙共聚物的偏光照片,在共聚物中聚丙烯球晶的生长被抑制,形成尺寸很小的晶体,因此完全看不到完善的球晶. 图 7(b)~7(e)显示了催化剂首先催化丙烯聚合,接着进行乙丙共聚所得的聚合物的偏光照片,聚合物中乙烯含量的变化显著影响聚丙烯球晶的形态. 当共聚时间较短时(如图 7b~7c 所示),聚合物中乙烯的含量小于 20%,较少的乙丙共聚物被

引入到聚丙烯中,聚丙烯球晶的生长受到阻碍,球晶的尺寸变小,同时结晶开始变得不完善,文献中也有类似的报道^[17]. 随着共聚时间的延长,更多的乙丙共聚物进入聚丙烯的球晶中,当聚合物中乙烯的含量超过了 20%(如图 7d~7e 所示),由于乙丙共聚物分散相与聚丙烯基体之间出现较好的相容性,使长序列丙烯链段的结晶更加困难,聚丙烯球晶以径向发射微纤结构的分枝缓慢生长,形成了结构非常稀疏的球晶,球晶的尺寸也变得更小.

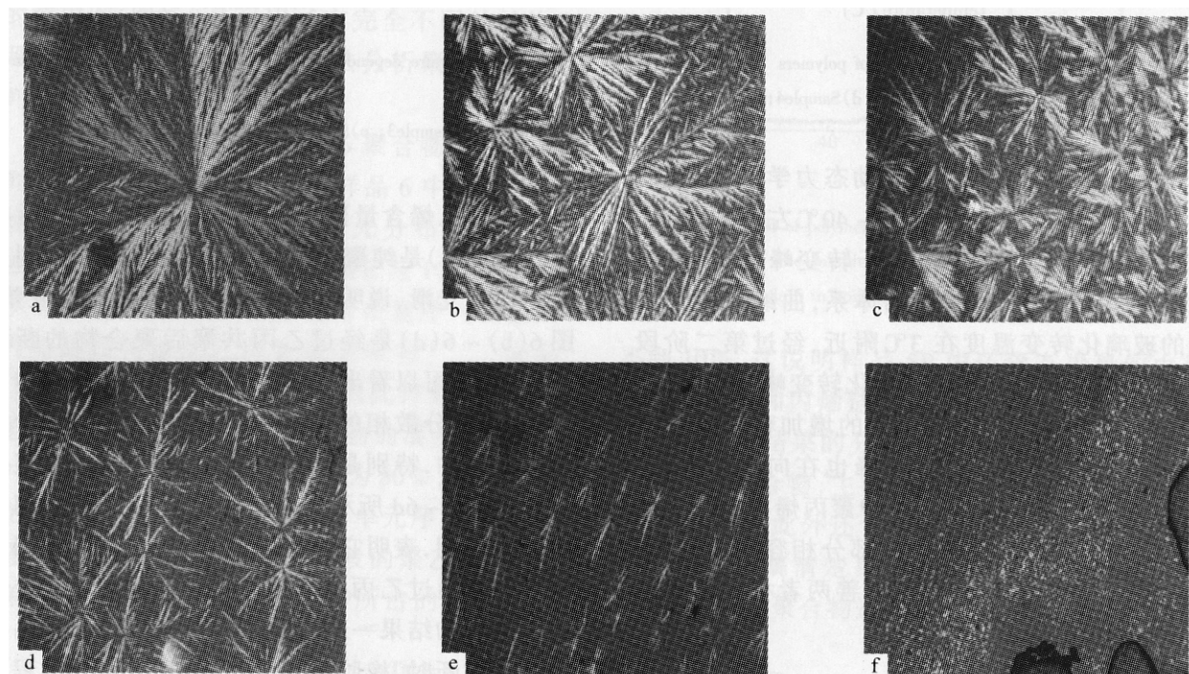


Fig. 7 Polarized light micrograph of polymers obtained ($\times 40$)

a) Sample 1; b) Sample 2; c) Sample 3; d) Sample 4; e) Sample 5; f) Sample 6

综上所述,以 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMF-AlEt}_3$ 为催化剂,采用分段聚合的方法制备的 PP/EPR 结构研究表明,PP/EPR 是一种多组分的混合物,其中乙

丙嵌段共聚物改善了聚丙烯基体与乙丙无规共聚物分散相之间的相容性,PP/EPR 中乙烯的含量显著影响了聚合物的微观形态.

REFERENCES

- 1 Ou Yuchun(欧玉春), Cai Weizhen(蔡维真). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1991, (3): 301 ~ 308
- 2 Phinyocheep P, Axtell F H, Laoosee T. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 148 ~ 159
- 3 Cai H J, Luo X L, Ma D Z, Wang J M, Tan H S. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 93 ~ 101
- 4 Cai H J, Luo X L, Ma D Z, Wang J M, Tan H S. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 103 ~ 119
- 5 Kittlsen P, McKenna T F. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 1047 ~ 1060
- 6 Fu Z S, Fan Z Q, Zhang Y Q, Feng L X. *Europ Polym J*, 2003, 39: 795 ~ 804
- 7 Pires M, Mauler R S, Liberman S A. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92: 2155 ~ 2162
- 8 Xu Demin(徐德民), Zhang Mingge(张明革), Han Shimin(韩世敏), Hu Youliang(胡友良). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2001, (2): 191 ~ 194
- 9 Xu D M, Liu Z Y, Zhao J, Han S M, Hu Y L. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 1046 ~ 1049

- 10 Morini G, Cristofori A. Montell North America Inc, European Patent Appl, 0728724 A1. 1996-02-21
- 11 Fan Z Q, Zhang Y Q, Xu J T, Wang H T, Feng L X. Polymer, 2001, 42: 5559 ~ 5566
- 12 Pan Zuren(潘祖仁). Polymer Chemistry(高分子化学), 2nd ed(第二版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002. 86 ~ 87
- 13 Kissin Y V. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2003, 41: 1745 ~ 1758
- 14 Carman C J, Harrington R A, Wilkes C E. Macromolecular, 1977, 10: 536 ~ 544
- 15 Feng Y, Hay N J. Polymer, 1998, 39: 6589 ~ 6596
- 16 Wang L X, Huang B T. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1991, 29: 1447 ~ 1456
- 17 Zhang Yuqing(张玉清), Fan Zhiqiang(范志强), Feng Linxian(封麟先). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (5): 687 ~ 690

THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY CHARACTERS OF PP/EPR *in situ* BLENDS SEQUENTIALLY PREPARED BY ZIEGLER-NATTA CATALYST

CUI Nannan^{1,2}, KE Yucai¹, HU Youliang¹

(¹ Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

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

Abstract PP/EPR *in situ* blends were prepared by the sequential polymerization technique using a Ziegler-Natta catalyst $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMF}$ (BMF is 9,9-bis(methoxymethyl)fluorine as an internal donor). The content of ethylene unit in blends was adjusted by modifying the time of ethylene-propylene copolymerization. The structure and morphology characters of the blends obtained were investigated by nuclear magnetic resonance (NMR), gel permeation chromatography (GPC), dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and polarized light microscopy (PLM). The results suggested that PP/EPR is a complex multiphase mixture including PP, EPR and EP block copolymer. The presence of EP block copolymer greatly improved the compatibility between the PP matrix and the EPR dispersed phase in the multiphase system. The compatibility between the PP matrix and the EPR dispersed phase in the multiphase system. The change of the ethylene unit content in PP/EPR remarkably influenced the crystalline morphology of PP with increasing the content of ethylene unit in the blend, the PP spherulites became smaller and irregular.

Key words Ziegler-Natta catalyst, Propylene polymerization, Ethylene-propylene copolymerization, Block copolymer