

聚丙烯-聚乙烯嵌段共聚物的分子结构 及性能的研究*

孙振华** 余赋生 蔡玉臣

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码 130022)

摘 要

本工作用核磁共振 (^{13}C -NMR)、示差扫描量热 (DSC)、动态力学分析 (DMA) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等技术研究了将丙烯、乙烯单体两步分段共聚、预期为聚丙烯-聚乙烯嵌段共聚物的合成物(简称为聚丙烯-聚乙烯嵌段共聚物或嵌段共聚物)。结果表明, 在嵌段共聚物中含有一定量的、能为正庚烷抽提出来的乙丙无规共聚物 (EPR); 分段共聚的产物并非预想的 PP-b-PE 两嵌段共聚物, 而是含有多种组分的共混物; 形态表征的结果表明了嵌段共聚物为多相体系, EPR 和 PE 形成分散相以球形无规分布于 PP 基体中。

关键词 乙丙共聚物、热分析、共混、形态、聚丙烯

将丙烯、乙烯单体分段共聚以期合成聚丙烯-聚乙烯嵌段共聚物 (PP-b-PE) 是提高聚丙烯抗冲击性能的常用方法^[1]。然而, 用简单的分段共聚能否得到真正的嵌段共聚物, 一直存在着争议。有人认为分段共聚只能得到聚丙烯 (PP) 和聚乙烯 (PE) 的共混物^[2,3], 也有人认为合成物是 PP, PE 和 PP-b-PE 三个组分的共混物^[4]。过去在表征分段聚合产物中是否含有 PP-b-PE 嵌段共聚物时, 通常将合成物的力学性能、热学性能与 PP/PE 二元共混物进行比较, 以两者的差异作为是否存在嵌段共聚物的证据^[3,4-6]。

近年来, 多种形态表征手段, 如微分相差显微镜、动态力学分析、扫描电子显微镜、热激释电流等都用于这种“嵌段共聚物”的表征, 发现在“嵌段共聚物”中存在乙丙无规共聚物^[7-11]。由于在 PP/PE 共混物中加入少量的 EPR 可在 PP、PE 两者之间起增容作用, 改变 PP/PE 共混物的力学和热学性能^[12-13], 因此, 对以预期为嵌段共聚物的合成物与 PP/PE 二元共混物性能的差别作为 PP-b-PE 嵌段共聚物存在的证据是值得怀疑的。

本工作用碳-13 核磁共振 (^{13}C -NMR)、示差扫描量热 (DSC)、动态力学分析 (DMA)、扫描电子显微镜 (SEM) 等技术研究了丙烯、乙烯二步分段共聚, 预期为 PP-b-PE 两嵌段共聚物的合成物的分子结构、热性能及其形态, 以期揭示其微观结构及其与性能间的关系。

* 1989年10月1日收到; ** 通讯联系人。

实 验 部 分

1. 样品制备

6个“嵌段共聚物”样品均为工业试生产料,用高效 Ziegler-Natta 催化剂采用两步分段聚合而得。6个样品根据乙烯含量的少多分别编号为1[#]—6[#]。不同比例的 PP/PE 二元共混样品是将 PP 和 PE 在 Brabender 塑化仪上于 185℃ 条件下混炼 10 分钟制成。PP 为燕山石油化学工业公司产品,牌号为 1600; HDPE 为大庆石油化学工业公司产品,牌号为 5000S。

2. 核磁测量

仪器为 JEOL-FX-100FTNMR 谱仪,碳谱。测量频率为 25MHz,数据点为 4K,重复时间为 10 秒,谱宽 4000Hz,90° 角放置,多次累加。测量温度为 120℃,溶剂为邻二氯苯,浓度为 10—15wt%,加入 50% 的氘代邻二氯苯作为锁场材料。

3. 热性能测量

热性能是用 Perkin-Elmer 公司的 DSC-7 型仪器进行测量的,样品用量约 8mg,为得到统一热历史条件,其测量步骤如下:

- a. 先将样品加热至 200℃,恒温 3min;
- b. 从 200℃ 以 10℃/min 降温作 DSC 结晶谱图;
- c. 当降至 50℃ 时,在该温度下保持 3min,然后再以 10℃/min 升温作 DSC 熔融谱图;
- d. 所有操作均在氮气保护下进行。

4. 动态力学行为的测定

所用仪器为日本 Rheovibon DDV-II-EA,频率为 3.5Hz,升温速率为 3℃/min。所有样品均在油压机上于 200℃ 条件下压制而成。

5. 形态观察

所用仪器为日本电子公司生产的 JEOL-JXA-840 型扫描电子显微镜,试样均为模压成型在液氮温度下的脆断面,用二甲苯在室温下刻蚀 8 小时后喷金。

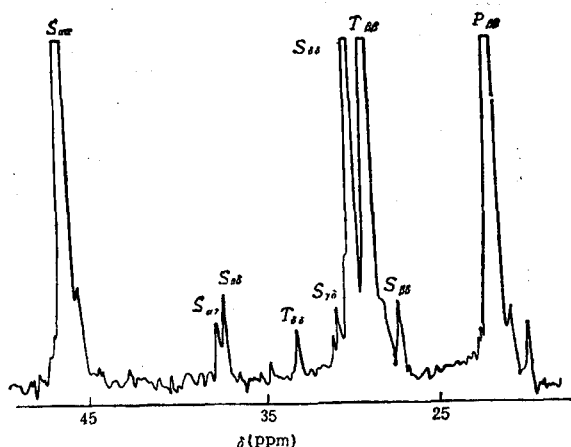
结 果 与 讨 论

1. “嵌段共聚物”的分子结构

¹³C-NMR 是研究高聚物分子结构的有效手段,已广泛用于乙丙无规共聚物的研究,但将其用于“嵌段共聚物”的研究很少有见报道。本工作采用 Carman 所引用的符号^[14],以 P 表示甲基 —CH₃, S 表示亚甲基 —CH₂—, T 表示次甲基 —CH—, α、β、γ、δ 表示

碳原子距离次甲基的远近,谱峰的归属以 Cheng 的工作为基础^[15],并考虑到谱峰间的强度关系。

图 1 是“嵌段共聚物”有代表性的核磁共振谱图。从谱峰的分布可以看出,除了具有表征聚丙烯、聚乙烯分子链的强的谱峰,如 $S_{\alpha\alpha}$ 、 $T_{\beta\beta}$ 、 $P_{\beta\beta}$ 、 $S_{\delta\delta}$ 之外,还存在着诸如 $S_{\alpha\gamma}$ 、 $S_{\alpha\delta}$ 、 $S_{\beta\gamma}$ 、 $S_{\gamma\delta}$ 等表示丙烯、乙烯接点的峰,表明在预期为 PP-b-PE 两嵌段共聚物的合成物中存在一定量的乙烯、丙烯接点。

图1 “嵌段共聚物”的 ^{13}C -NMR 谱图

通过分析图谱发现,在“嵌段共聚物”中不存在反接 PP^* 序列,因此在计算“嵌段共聚物”序列分布时,我们采用了以下计算式,其中 P' 和 E' 表示在核磁共振谱图中丙烯和乙烯含量的谱峰面积和,其余表达式均为相应序列结构在“嵌段共聚物”中的摩尔含量:

$$P' = S_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2} (S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta})$$

$$E' = \frac{1}{2} \left[S_{\beta\delta} + S_{\beta\gamma} + S_{\gamma\gamma} + \frac{1}{2} (S_{\gamma\delta} + S_{\beta\delta} + S_{\alpha\delta}) \right]$$

$$P = P' / (P' + E')$$

$$E = E' / (P' + E')$$

$$PP = S_{\alpha\alpha} / (P' + E')$$

$$PE = (S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta}) / (P' + E')$$

$$EE = \frac{1}{2} \left(S_{\beta\delta} + S_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} S_{\gamma\delta} \right) / (P' + E')$$

$$PPP = P \times T_{\beta\beta} / (T_{\beta\beta} + T_{\beta\delta} + T_{\delta\delta})$$

$$PPE = P \times T_{\beta\delta} / (T_{\beta\beta} + T_{\beta\delta} + T_{\delta\delta})$$

$$EPE = P \times T_{\delta\delta} / (T_{\beta\beta} + T_{\beta\delta} + T_{\delta\delta})$$

$$EEE = \frac{1}{2} \left(S_{\delta\delta} + \frac{1}{2} S_{\gamma\delta} \right) / (P' + E')$$

$$EEP = S_{\alpha\delta} / (P' + E')$$

$$PEP = \frac{1}{2} S_{\alpha\gamma} / (P' + E')$$

由于 $T_{\beta\delta}$ 和 $S_{\gamma\gamma}$ 重叠,因此在计算 $T_{\beta\delta}$ 时应消除 $S_{\gamma\gamma}$ 的影响, $S_{\gamma\gamma}$ 由下式算得:

$$S_{\gamma\gamma} = \frac{1}{2} (S_{\beta\delta} - S_{\gamma\delta})$$

表1给出了6个“嵌段共聚物”的序列分布。

表 1 6 个“嵌段共聚物”的 ¹³C-NMR 数据

样品	P	E	PP	PE	EE	PPP	PPE	EPE	EEE	EEP	PEP
1#	81.8	18.2	80.4	2.8	16.7	79.4	1.3	1.1	15.7	1.6	0.6
2#	81.6	18.4	79.3	4.7	15.9	78.7	2.0	1.0	14.4	2.3	1.2
3#	80.8	19.2	78.8	3.9	17.2	78.3	1.4	1.0	15.8	2.2	0.9
4#	80.4	19.6	78.9	2.9	18.3	78.8	1.1	0.8	17.5	1.8	0.6
5#	78.8	21.2	77.2	3.1	19.9	74.6	3.7	0.5	19.5	1.7	0.7
6#	75.8	24.2	73.3	5.1	21.6	73.1	1.3	1.3	20.3	2.8	1.2

从表 1 中的数据可以看出，在“嵌段共聚物”中不仅存在着表征聚丙烯和聚乙烯链的 -PPP-和-EEE-链节，而且还存在着诸如-PE-，-PEP-，-EPE-，-PPE-，-EEP-表征乙丙无规共聚链的链节。因此，在“嵌段共聚物”中存在乙丙无规共聚链，表明两步分段共聚的产物即非真正的 PP-b-PE 两嵌段共聚物，也不是简单的 PP/PE 二元共混物。

在“嵌段共聚物”中存在乙丙无规共聚链节，其原因在于在分段聚合过程中，在通入乙烯单体时，聚合釜中残存着一定量的丙烯单体，它与加入的乙烯单体发生无规共聚反应从而生成了无规共聚链节。从 Ziegler-Natta 催化剂的催化机理出发^[4]，考虑到催化剂的链增长寿命、残存丙烯单体以及催化剂活性中心链转移反应诸三因素的影响，在“嵌段共聚物”中可能含有 PP 均聚物，PP-b-EPR 嵌段共聚物，EPR,PE 均聚物。

为了说明乙丙无规共聚链节的存在形式，我们将样品压成厚为 0.04—0.08mm 厚的薄膜，放入索氏抽提器中，用沸腾的正庚烷对“嵌段共聚物”抽提 48 小时，其中有很大一部分溶于沸腾的正庚烷。表 2 列出了正庚烷溶剂抽出物在“嵌段共聚物”中所占的重量百分比，表 3 为抽出物的核磁共振结果。

表 2 抽出物在“嵌段共聚物”中所占的重量百分比

样品	抽出量 (wt%)
1#	5.9
2#	3.9
3#	4.4
4#	4.1
6#	5.6

表 3 正庚烷溶剂抽出物的 ¹³C-NMR 数据

样品	P	E	PP	PE	EE	PPP	PPE	EPE	EEE	EEP	PEP
1#	41.1	58.9	31.7	18.8	49.4	31.1	4.3	5.8	42.9	12.4	3.2
2#	47.7	52.3	34.8	21.1	39.4	34.8	8.9	5.9	31.7	15.3	5.2
4#	45.5	54.5	33.3	24.2	41.5	27.3	12.5	5.5	34.0	11.6	6.3
6#	39.8	60.2	29.5	20.6	49.6	25.7	10.6	3.5	41.8	14.7	3.0

表 3 的结果表明，尽管在抽出物中会含有无规聚丙烯，其中的大部分仍为乙丙无规共聚物，很大一部分的乙丙无规共聚链节是以 EPR 的形式存在于“嵌段共聚物”中，说明在残存丙烯单体和加入的乙烯单体发生无规共聚时，催化剂的活性中心已经发生了链转移

反应。

表 4 正庚烷溶剂抽提后“嵌段共聚物”的 ^{13}C -NMR 数据

样品	P	E	PP	PE	EE	PP	PPE	EPE	EEE	EPE	PEP
1#	87.0	13.0	86.0	2.0	12.2	85.3	0.9	0.7	11.9	1.2	0.4
2#	83.0	17.0	81.6	2.6	15.1	81.0	1.2	0.8	13.1	1.6	0.5
4#	83.4	16.6	82.4	2.0	14.4	80.6	1.9	0.4	12.3	1.3	0.3
6#	84.5	15.5	83.7	1.8	14.4	81.5	2.2	0.9	13.5	0.9	0.3

从表 4 中的结果可以看出, 溶剂抽提使“嵌段共聚物”中的乙烯和无规链节的含量降低, 这与表 3 的结果相呼应。但溶剂并不能将乙丙无规链节全部抽提出来, 这是由于以下几个方面的影响:

1. 膜的厚度限制了溶剂与“嵌段共聚物”的接触面;
2. 乙丙无规共聚物含有较长的丙烯和乙烯序列时, 会限制它在正庚烷中的溶解能力;
3. EPR 是 PP 和 PE 的增容剂, 它与 PP 和 PE 有一定的界面渗透作用;
4. 可能存在少量的 PP-b-EPR 嵌段共聚物。

2. “嵌段共聚物”的热性能

对于“嵌段共聚物”与 PP/PE 共混物之间热性能的差别, 前人已做了深入的研究。Ke^[5] 和 Barrall^[6] 的研究结果表明, 在升温时, 共混物和共聚物均表现出两个熔融峰, 但在降温时, 无论任何比例的共混物只表现出一个结晶峰, 而“嵌段共聚物”则表现出两个结晶峰, 并以此作为嵌段共聚物存在的证据。王立筱等^[4]在研究降温速率和热历史对 PP/PE 共混物结晶行为的影响时发现, 在较低的降温速率和一定的热历史条件下, 共混物也表现出两个结晶峰, 从而否认了以结晶峰的多少作为嵌段共聚物存在证据的可能性; 同时, 他发现“嵌段共聚物”中 PP 和 PE 的熔融温度和熔融热均比相应比例共混物中 PP 和 PE 的值要低, 而其中 PE 的值降低尤甚, 认为造成这种现象的原因在于“嵌段共聚物”中 PP 和 PE 链间以化学键相联结, 牵制了各段的分子运动, 影响了各段的结晶生成及完善程度, 并据此作为聚丙烯-聚乙烯两嵌段共聚物生成的证据。

我们对 6 个“嵌段共聚物”的研究结果表明, 在降温结晶过程中, 除 5# 样品表现出一

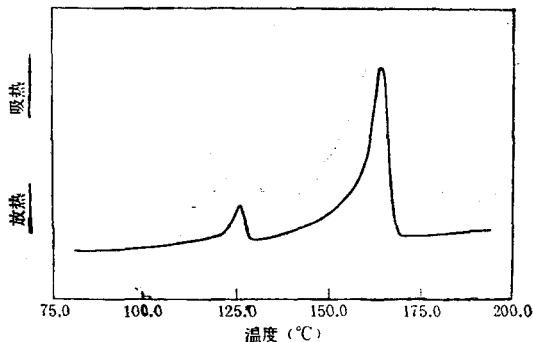


图 2 6# 样品的 DSC 熔融谱图

个结晶峰外,其余均表现出两个结晶峰;而在熔融过程中,都表现出两个熔融峰。图 2 和图 3 是 6# 样品的 DSC 熔融和结晶谱图,表现出两个熔融峰和两个结晶峰。

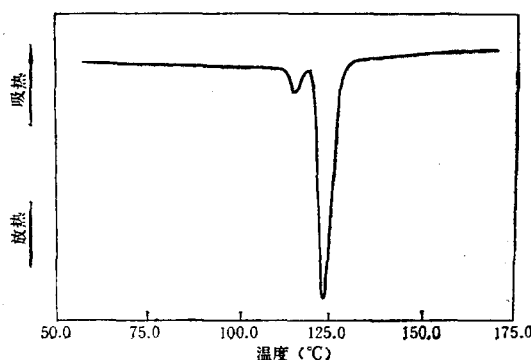


图 3 6# 样品的 DSC 结晶谱图

从图 4 中共混物及共聚物中 PE 的熔融温度 T_{mPE} 和熔融热 H_{mPE} 与乙烯含量之间的关系可以看出,共混物的 T_{mPE} 随乙烯含量的增加而略有增加,而共聚物的 T_{mPE} 与乙烯含量没有直接关系,但比共混物的值低约 3—8°C。共混物中的 H_{mPE} 随乙烯含量的增加而线性增加,对共聚物则不存在这种关系,且共聚物的 H_{mPE} 值比相应乙烯含量的共混物的 H_{mPE} 值低很多。王立筱等认为产生这种现象的原因在于“嵌段共聚物”中 PP 和 PE 链间以化学键相联结,首先结晶的 PP 段对 PE 段结晶过程中分子链的影响很大,从而导致 PE 的 T_m 和 H_m 值的降低。但他在工作中却忽略了乙丙无规共聚对热性能的影响。从分子结构的研究可知,由于残存丙烯单体和催化剂活性中心链转移反应的影响,使“嵌段共聚物”的结构复杂化;残存丙烯单体和乙烯单体发生无规共聚反应的结果,相当于在聚乙烯分子链中无规插入一定量的丙烯单体,增加了聚乙烯分子链的缺陷,使其结晶困难并导致其结晶不完善,从而使 PE 的 T_m 和 H_m 值比相应共混物的值要低。

从图 5 中共混物及共聚物的 PP 的熔融温度 T_{mPP} 和熔融热 H_{mPP} 随组成变化的关系可以看出,对共混物,其 T_{mPP} 的值不随组成而变,而 H_{mPP} 的值随 PP 含量的增加而线性增加。与王立筱的结果相反,“嵌段共聚物”的 T_{mPP} 值并不比共混物的低;而是略高于共混物的 T_{mPP} 值;“嵌段共聚物”中有 3 个样品的 H_{mPP} 值比相应乙烯含量共混物的稍低外,另外三个样品的 H_{mPP} 值与相应乙烯含量共混物的值相近。这些结果表明,根本不可能从 T_{mPP} 和 H_{mPP} 的值作为嵌段共聚物存在的证据。“嵌段共聚物”与共混物的 T_{mPP} 之间的差别不只是取决于“嵌段共聚物”的分子结构,还取决于共混物中 PP 的性质。同时,“嵌段共聚物”中含有一定量的 EPR,其本身含有较少的 PP 结晶和对 PP 有一定的界面渗透作用,致使“嵌段共聚物”中 PP 的熔融热比共混物的稍低。

通过比较正庚烷溶剂抽提前后“嵌段共聚物”的热性能,发现溶剂抽提对其影响很大,最显著的影响表现在结晶过程中:正庚烷溶剂抽提“嵌段共聚物”后,“嵌段共聚物”的结晶温度有一定的变化,其中 PP 的结晶温度下降,PE 的结晶温度上升。这是由于正庚烷把“嵌段共聚物”中对 PP 有成核作用的杂质溶下来,降低了 PP 的结晶成核能力,导致 PP 结晶温度的下降。同时,正庚烷把阻碍 PE 结晶的 EPR 抽提下来,有助于提高 PE

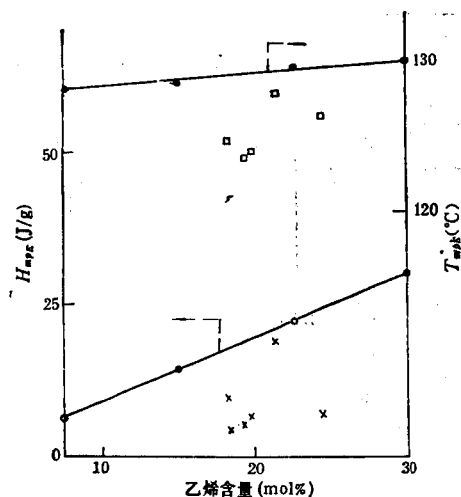


图4 共混物及共聚物中 PE 的 T_m 和 H_m 与乙烯含量之间的关系

○. 共混物中 PE 的熔融热. ●. 共混物中 PE 的熔点.
×. 共聚物中 PE 的熔融热. □. 共聚物中 PE 的熔点.

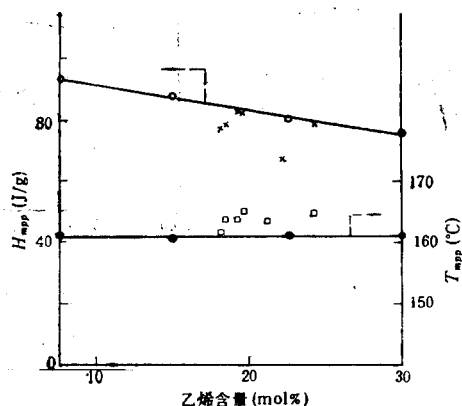


图5 共混物及共聚物中 T_{mPP} 和 H_{mPP} 的值与乙烯含量之间的关系

○. 共混物中 PP 的熔融热. ●. 共混物中 PP 的熔点.
×. 共聚物中 PP 的熔融热. □. 共聚物中 PP 的熔点.

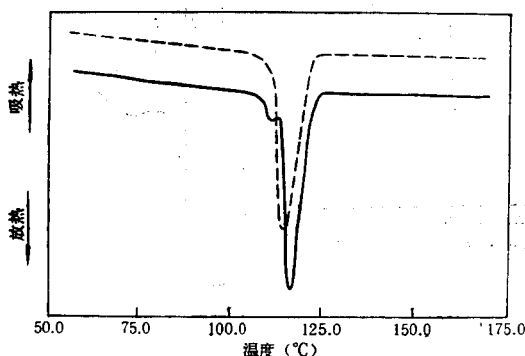


图6 1* 样品抽提前后的 DSC 结晶谱图
——抽提前 ——抽提后

的结晶能力。因此,正庚烷溶剂抽提使原来的两个结晶峰相互靠拢,甚至变成了一个结晶峰。图6是1*样品抽提前后的 DSC 结晶谱图,正庚烷溶剂抽提后,原来的两个结晶峰变成了一个,这说明结晶峰的多少与是否存在嵌段共聚物毫无关系。

为了进一步说明抽出物的结构,我们将其进行了 DSC (图7)和 FTIR (图8)分析。从图7可以看出,抽出物具有一定的结晶能力,而从图8的结果来看,其结晶来自非等规 PP 或 EPR 中长 PP 序列形成的 PP 结晶,而不是 PE 结晶,因为在图8中在 $\bar{\nu} = 841, 867, 973$ 和 998cm^{-1} 处的四个吸收峰是 PP 的结晶峰,但在 $\bar{\nu} = 731\text{cm}^{-1}$ 处并不存在表征 PE 结晶的特征峰。这些结果说明抽出物不是由低分子量均聚物和低分子量嵌段共聚物组成的,因为少量的低分子量 PE 或嵌段共聚物是很容易形成 PE 结晶的。

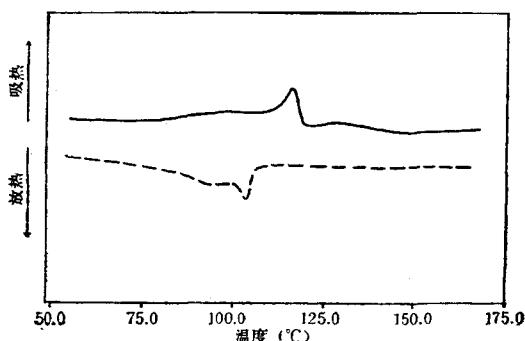


图 7 1* 样品中正庚烷抽出物的 DSC 结晶和熔融谱图
——熔融曲线 ——结晶曲线

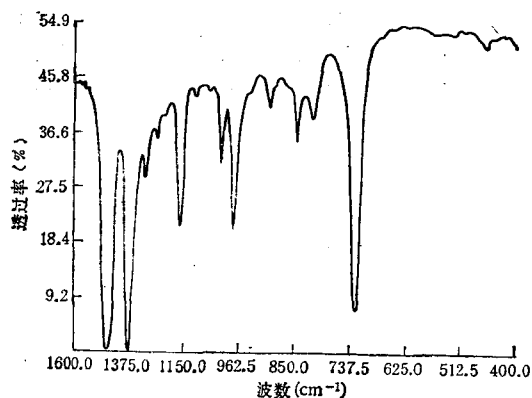


图 8 1* 样品正庚烷抽出物的
FTIR 谱图

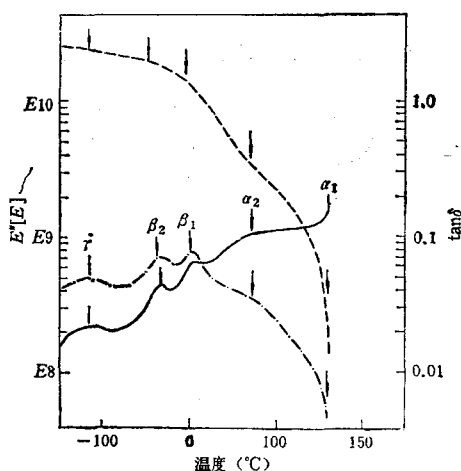


图 9 5* 样品的动态力学谱图
——[E], - - - E'', — tan δ

3. “嵌段共聚物”的形态

从图 9 中 5* 样品的动态力学谱图可以看出,“嵌段共聚物”表现出 5 个转变峰,分别标为 $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ 和 γ 转变,它反映了“嵌段共聚物”中存在多种相结构。其中 $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$ 和 γ 转变对应于 PP 和 PE 分子链的不同运动机理^[16],而 β_2 转变则是 PP 和 PE 所不具有的,此转变来源于“嵌段共聚物”中 EPR 的玻璃化转变,这更进一步证实了“嵌段共聚物”中 EPR 的存在。所有 6 个“嵌段共聚物”的 $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$ 和 γ 转变的温度分别为 150°C, 75°C, 6°C, -120°C, 而 β_2 的转变温度却随样品的不同而异,分布于 -50°C — 30°C 之间。

有趣的是,用正庚烷溶剂抽提“嵌段共聚物”,对 $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$ 和 γ 转变影响不大,而对 β_2 转变的影响较大,表现在转变强度的减弱和转变温度的上升。

表 5 是正庚烷溶剂抽提前后“嵌段共聚物”的 β_2 转变温度,其结果表明,抽出物的主要部分为 EPR,且 EPR 的组成是不均匀的。能够被正庚烷抽出的 EPR,其分子链的柔

顺性好, T_g 低;不能被正庚烷抽出的 EPR, 分子链的柔顺性差, T_g 高。因此,将“嵌段共聚物”用正庚烷溶剂抽提后,其 β_2 转变温度上升。

表 5 “嵌段共聚物”的 β_2 转变温度

样品	$T_g(^{\circ}\text{C})$	
	抽提前	抽提后
1#	-38	-37
2#	-50	-36
3#	-33	-
4#	-39	-24
6#	-39	-32

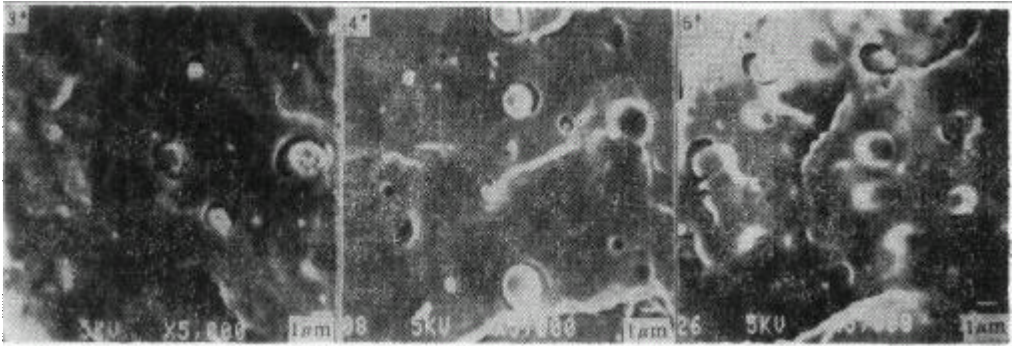


图 10 3#、4#、5# 样品的 SEM 图象

图 10 是 3#、4#、5# 样品的 SEM 图象,从这些照片可以清楚地看到,“嵌段共聚物”呈两相结构。由于 EPR、PE、PP 的不相容性,以及 EPR 对 PE 结晶的影响可以看出,EPR 和 PE 结合起来形成了聚集体,以球形无规分布于 PP 基体中。

参 考 文 献

[1] Allport, D. C. and Janes, W. H., Ed., Block Copolymers, Applied Science Publishers, London, 1973.

[2] 谢有畅,段连运,李希明,塑料工业,1979,(1),15.

[3] Cogswell, F. N. and Hanson, D. E., Polymer, 1975, 16, 937.

[4] 王立筱,蔡玉臣,陈东霖,黄葆同,高分子学报,1987,(2),81.

[5] Ke, B., J. Polym. Sci., 1960, 42, 15; 1962, 61, 47.

[6] Barrall II, E. M., Porter, R. S. and Johnson, J. F., J. Appl. Polym. Sci., 1965, 9, 3061.

[7] Yeh, Po-len., Birley, A. W. and Hemsley, D. A., Polymer, 1985, 26, 1155.

[8] Prentice, P., Polymer. 1982, 23, 1189.

[9] Kojima, M., J. Macro. Sci-Phys., 1981, B19(3), 523.

[10] Ronard'h, D., Audren, P. and Moura, J. L., J. Appl. Phys., 1985, 58, 466.

[11] Prentice, P., Papapostolou, E. and Williams, J. G., Adv. Chem. Ser., 1986, 211 (Multicompon. Polym. Mater), 325.

[12] Bartlett, D. W., Barlow, J. W. and Paul, D. R., J. Appl. Polym. Sci., 1982, 27, 2351.

[13] Choudhary, V., Varma, H. S. and Varma, I. K., J. Therm. Anal., 1987, 32, 579.

[14] Carman, C. J., Harrington, R. A. and Wilkes, C. E., Macromolecules, 1977, 10, 536.

[15] Cheng, H. N., Macromolecules, 1984, 17, 1950.

[16] 钱保功,许观藩,余斌生等著,“高聚物的转变与松弛”,科学出版社,1986, Chap. 12.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF ETHYLENE-PROPYLENE BLOCK COPOLYMERS

SUN Zhenhua, YU Fusheng and QI Yuchen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code 130022)

ABSTRACT

The structure and properties of commercial ethylene-propylene block copolymers have been studied by a series of techniques. The results obtained show that the ethylene-propylene block copolymers may be a mixture of PP, PP-*b*-EPR, EPR and PE, and the thermal properties of the ethylene-propylene block copolymers are influenced by the random copolymerization of ethene with residual propene in the sequential copolymerization process. Meanwhile, the multi-phase structure of ethylene-propylene block copolymers was revealed by DMA and SEM.

Key words Ethylene-propylene copolymer, Thermal analysis, Blend, Morphology, Polypropylene