

PP/PB-1 釜内合金的升温淋洗分级及级份表征

刘晨光*, 张 宁, 马亚萍, 贺爱华*

(山东省烯烃催化与聚合重点实验室 橡塑材料与工程教育部重点实验室 高分子科学与工程
工程学院 青岛科技大学, 青岛 266042)

摘要:基于反应器颗粒技术制备的聚丙烯(PP)/聚丁烯-1(PB-1)釜内合金,其结构与组成,特别是嵌段共聚物级份的组成、分布、链序列结构等受两段聚合条件的影响较大。本文采用溶剂抽提法和升温淋洗分级法,对中试合成的两种 PP/PB-1 釜内合金进行分级,采用示差扫描量热仪(DSC)、高温核磁共振($^{13}\text{C-NMR}$)、高温凝胶渗透谱仪(GPC)对各级份进行表征,明确了合金的结构、组成及丁烯-丙烯嵌段共聚物(PB-*b*-PP)级份链序列结构。研究两种釜内合金的组成与力学性能关系,对于聚合工艺的优化及先进聚烯烃材料的开发提供依据。

关键词:PP/PB-1 合金; 升温淋洗分级; 共聚物; 序列结构; 等规度

聚丁烯-1(PB-1)拥有良好的耐热蠕变性、韧性和耐环境应力开裂性等优点,但其极慢的从亚稳态晶型 II 向稳态晶型 I 转变速度增加了产品周转周期^[1,2]。调控聚合条件^[3~5]、改变成型的热处理温度^[6,7]、添加成核剂^[8]、引入共聚单体^[9]、溶剂蒸汽退火^[10]、静电纺丝^[11]、添加聚丙烯(PP)组分^[12,13]等方法均可提高 PB-1 的晶型转变速率。

聚丙烯(PP)具有强度高、结晶快、成型工艺简单等优点,但耐低温性能和冲击性能差,可通过与大量弹性体共混^[14~16]、三元复合^[17]来降低球晶尺寸,或者与乙烯或其它 α -烯烃单体共聚来提高韧性^[18]。使用 PB-1 对 PP 进行增韧改性,随着 PB-1 含量增加,共混物的冲击强度明显增加^[19]、加工性能得到改善^[20]。

课题组采用反应器颗粒技术两段序贯聚合工艺设计合成了 PP/PB-1 釜内合金^[21,22],研究发现 PP 组分的引入不仅保持了 PB-1 优异的耐热蠕变性和韧性,而且促进 PB-1 的结晶成核,提高其晶型转变速率^[23],同时拉伸及受限结晶条件下均可促进 PB-1 晶型 I' 的形成^[24]。进一步研究发现嵌段共聚物组分的存在可赋予釜内合金更优异的综合性能^[25]。但 PP/PB-1 釜内合金的级份组成,特别是嵌段共聚物的级份分布、链序列结构及其对合金材料的性能影响等尚不清楚。

聚烯烃材料的分级方法有溶剂抽提法、温度梯度萃取法、升温淋洗分级法(TREF)、等温结晶热分级法、逐步结晶分级法等^[26~34]。Xue 等^[34]采用制备型升温淋洗分级设备研究了抗冲聚丙烯的组成,发现其主要包含乙烯-丙烯无规共聚物(EPR)、乙烯-丙烯多链段共聚物、乙烯-丙烯嵌段共聚物和丙烯均聚物四种组分。Abiru 等^[35]采用升温淋洗分级方法对丙烯-丁烯-1 共聚物进行分级。课题组前期工作^[22,25,36,37]采用乙醚-正庚烷溶剂抽提法对实验室小试制备的 PB-1/PP 合金进行分级,发现其主要由无规聚合物、等规聚丁烯-1、含有 PB 嵌段的丁烯-1-丙烯共聚物和等规聚丙烯等级份组成,但由于分级方法简单,共聚物组分与聚丙烯组分不能分离,无法获得共聚物组分的含量与结构。

本研究以工业中试 PP/PB-1 合金为研究对象,将溶剂抽提法与升温淋洗分级法结合,研究不同聚合条件下合成的两种 PP/PB-1 釜内合金结构与性能关系。首先,将 PP/PB-1 合金进行溶剂抽提分离出无规物及结晶组分,然后将结晶组分采用升温淋洗分级方法在 20~140℃ 范围内分成 13 个级份,通过 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DSC、GPC 等手段对各级份的结构及分子量进行了表征,获得了 PP/PB-1 釜内合金详细的级份分

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.012

收稿:2020-08-19;修回:2021-02-23;庆祝胡友良研究员 80 华诞专辑;

基金项目:山东省重大科技创新工程项目(2019JZZY010352),山东省自然科学基金(ZR2020ME079),泰山学者工程项目;

* 通讯联系人:刘晨光,女,硕士生导师,主要从事聚烯烃新材料的结构与性能研究。E-mail:liuchenguang@qust.edu.cn,贺爱华,女,博士生导师,主要从事聚烯烃新材料的合成与应用研究。E-mail:aihuahe@iccas.ac.cn,ahhe@qust.edu.cn.

布及级份结构,建立了聚合物结构与性能的关联,为先进聚烯烃合金材料的设计开发提供依据。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

PP/PB-1 釜内合金(标号 A、B,山东京博石油化工有限公司中试产品)。乙醚、二甲苯(分析纯,远东试剂公司),无水乙醇(分析纯,青岛瑞诺新材料有限公司),防老剂 264(分析纯,市售),石英砂(200~400 目,市售)。

1.2 实验过程

1.2.1 溶剂抽提 待分级样品和滤纸 45℃下真空干燥 24h。准确称取干燥后滤纸重量,将待分级样品以 800~1000mg/包的重量用滤纸包裹,每个样品分三包加入自动抽提装置中,选择乙醚沸腾加热程序,连续抽提 24h,收集抽提后溶液,蒸干溶剂得到可溶物级份,干燥至恒重称重。不溶物组份收集后经真空恒温干燥称重,用于下一步升温淋洗分级。

1.2.2 升温淋洗分级 取乙醚不溶物在 130℃溶于二甲苯,以 1g 防老剂/100g 聚合物的比例配制浓度为 5‰(g/mL)的二甲苯溶液。将装有干燥石英砂的淋洗瓶(淋洗瓶的长度和内径分别为 0.2m 和 0.1m)放入 130℃的恒温油浴中。将溶解好的稀溶液过滤后趁热倒入淋洗瓶中恒温。设置恒温浴槽以 1.5℃/h 的降温速率由 130℃降至 20℃;降至 20℃后将油浴温度依次设定在 20、30、40、…、120、130、140℃(间隔 10℃)的淋洗温度,每个淋洗温度恒温 30min,使用淋洗溶剂(二甲苯)以 2~3mL/min 速率进行淋洗,每个温度淋洗时间为 5~8h,确保淋洗完全。淋出级份通过旋转蒸发仪浓缩,采用无水乙醇将浓缩后的级份沉淀析出,置于 45℃真空干燥箱中干燥至恒重^[38]。

1.2.3 性能测试样品制备 转矩流变仪设置温度为 180℃,转速为 50r/min,分别将合金 A 和 B 粒料加入转矩流变仪中进行机械共混,混炼时间 5min;设置开炼机温度 60℃,将块状料取出后立即用开炼机下片;利用压力成型机压片,设置热压温度和热压压力为 190℃和 10MPa,保压 5min,热压结束后立即室温冷压,冷压压力为 10MPa,保压 5min。压制好的合金 A 和 B 片材按标准裁成样条,室温放置 10 天,用于测试力学性能。

1.2.4 表征 热力学行为:采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 DSC8500 型示差扫描量热仪进行测试。采用 10℃/min 速率由 30℃升温至 200℃;此温度下等温 5min 消除热历史;再以相同速率降至 30℃后升至 200℃。记录第二次升温曲线。测试过程处于氮气氛围中,氮气流速为 20mL/min。

级份链结构信息:采用德国 Bruker 公司生产的 Mercury300 ¹³C-NMR 型核磁碳谱测试。乙醚可溶物测试温度 20℃,测试溶剂为氘代氯仿,扫描次数 5000 次。乙醚不溶物淋洗级份测试温度 120℃,测试溶剂为氘代邻二氯苯,扫描次数 5000 次。在嵌段共聚物组分的 ¹³C-NMR 谱图中,32.66ppm 处的峰归属为丁烯-丙烯序列(BP),29.96ppm(或 30.70ppm)和 23.42ppm 处的峰分别归属为 PB 和 PB^[39~41]。[PP]、[PB]和[BB]的二元序列含量按式(1)进行计算。

$$[\text{PP}] = \frac{A_{28.9}}{A_{35.1} + A_{32.66} + A_{29.96(30.70)} + A_{28.9}} \quad (1)$$

$$[\text{PB}] = \frac{A_{32.66} + A_{29.96(30.70)}}{A_{35.1} + A_{32.66} + A_{29.96(30.70)} + A_{28.9}}$$

$$[\text{BB}] = \frac{A_{35.1}}{A_{35.1} + A_{32.66} + A_{29.96(30.70)} + A_{28.9}}$$

式中 A 代表峰面积,A 下标代表在 ¹³C-NMR 谱图中的化学位移。

分子量:采用美国安捷伦公司生产的 GPC PL-220 型高温凝胶渗透色谱仪进行测试。原样及各级分样品在 1,2,4-三氯苯溶剂 150℃下溶解完全,测试温度 150℃,采用聚苯乙烯标准样校正。

力学性能测试:拉伸性能参照 GB/T 1040-2006 测试,制备 I 型哑铃形试样,设置拉伸速率为 50mm/

min;弯曲性能参照 GB/T 9341-2008 测试,弯曲速率设置为 2mm/min,测试行程为 6mm;冲击性能参照 GB/T 1843-2008 测试,摆锤能量为 2.75J,A 型缺口,悬臂梁模式。

2 结果与讨论

2.1 PP/PB-1 合金的级份分布

两段聚合合成 PP/PB-1 合金过程中,各段聚合时间(包括一段聚合时间、二段聚合时间及两段之间的处理时间)的改变,均会影响釜内合金的组成分布及嵌段共聚物的链序列分布。本文以工业中试合成的两个 PP/PB-1 合金为研究对象,通过各段聚合条件的微调合成了合金 A 与 B。通过溶剂抽提分级,获得合金的乙醚可溶物和乙醚不溶物,将乙醚可溶物进行结构表征分析。依据不同温度下不同链段结构级份在石英砂上结晶性能有差异,分别对两种合金的乙醚不溶物组分进行升温淋洗分级,得到 20~140℃ 区间内的 13 个级份,分别命名为 A20℃-A140℃ 和 B20℃-B140℃。图 1 给出各级份在不同温度下淋出重量分布。两种合金的级份主要集中在四个温度区间,分别为 20~30、50~80、90~100、120~140℃,其中合金 A 在 30℃、70~90℃ 淋洗出的级份含量高于同温度下合金 B 淋洗级份。

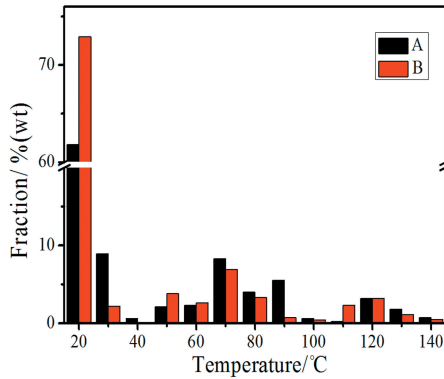


图 1 合金乙醚不溶物级份升温淋洗分级结果:各级份在合金 A 和 B 乙醚不溶物级份中的重量分布
Figure 1 TREF results of the diethyl ether insoluble fractions of the alloys: the weight percentage of the fractions in diethyl ether insoluble fraction of alloy A and B

表 1 两种合金信息和溶剂抽提后重量百分比

Table 1 Information of two alloys and weight percentage of two alloys after solvent extraction

样品	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	级份含量%(wt)		$T_m/^\circ\text{C}$		$T_c/^\circ\text{C}$	
			乙醚可溶级份	乙醚不溶级份	PB-1	PP	PB-1	PP
A	64.5	5.11	2.64	97.36	115.7	162.9	75.6	—
B	73.4	4.64	2.74	97.26	115.6	161.8	72.8	—

将淋洗级份进行 DSC 测试,由 DSC 二次升温数据(见图 2)可以看到,A20℃-A80℃、B20℃-B80℃ 均只有一个熔点存在,位于 112~115℃ 之间,为 PB-1 晶型 II 的特征熔融峰,表明该温度范围内可能只含有聚丁烯-1 级份。A90℃-A130℃ 同时出现聚丁烯-1 与聚丙烯的熔融峰,说明这一部分同时存在聚丁烯-1 和聚丙烯组分,可能存在两者共聚物或共混物。A140℃ 只存在一个聚丙烯的熔融特征峰,表明该级份只含有聚丙烯。B90℃-B110℃、B140℃ 曲线也显示同时存在聚丁烯-1 与聚丙烯的熔融峰,同样可能存在两者共聚物或共混物,而 B120℃-B130℃ 只显示一个聚丙烯的熔融峰,需采用高温核磁碳谱进行更深入的研究。综上,两种合金样品乙醚不溶物组分大致可分为聚丁烯-1 级份(A: 85.69%(wt),B: 89.28%(wt))、聚丁烯-1 和聚丙烯组分级份(A: 10.99%(wt),B: 7.98%(wt))、聚丙烯级份(A: 0.68%(wt))。

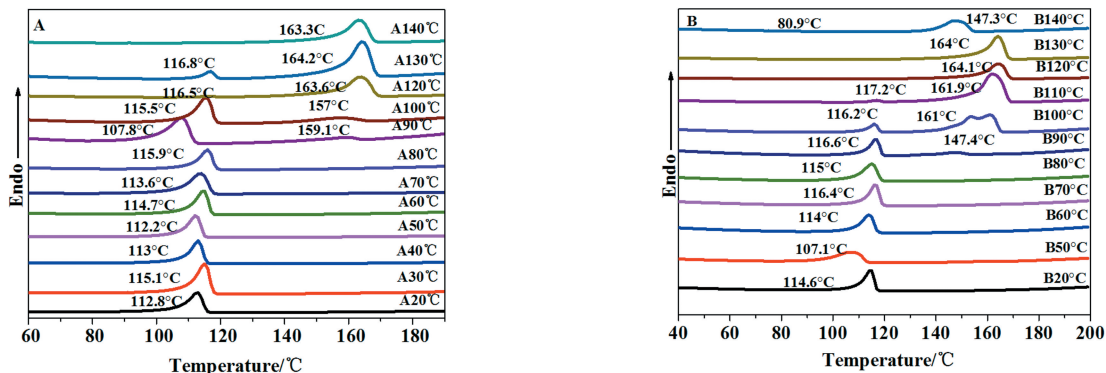


图 2 乙醚不溶物组分 20℃~140℃淋洗级份的 DSC 曲线:(A) 合金 A and (B) B

Figure 2 DSC curves of diethyl ether insoluble fractions isolated from 20℃ to 140℃: alloy A (A) and alloy B (B)

2.2 合金级份的组成分析

2.2.1 无规 PB-1(α PB) 级份 两种合金样品的信息及乙醚抽提结果列于表 1 中。合金 A 和 B 的乙醚可溶物质量含量分别为 2.64%(wt)和 2.74%(wt),采用室温¹³C-NMR 进行结构测试结果见图 3。图中 39.43、33.78、30.02、27.32 和 10.8ppm 处的化学位移分别归属为图 3 中 PB-1 骨架上的 a₁、b、a₂、c、d 位置碳^[42],谱图中没有出现聚丙烯的特征峰;PB 的 mmmm 序列含量由 10.8ppm 处的 CH₃ 进行计算,得到两种合金样品乙醚可溶物的 mmmm 序列含量分别为 36.9%、37.2%,说明乙醚可溶物组分为无规 PB-1^[39]。核磁谱图中出现不属于聚烯烃结构的杂峰,分别出现在 36.29、34.47、31.56、30.44、22.85、14.30ppm 处,两个样品出峰位置一致,主要来源于溶于乙醚的工业中试微量掺杂助剂。

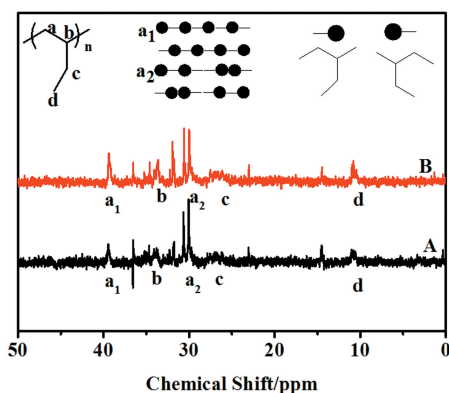


图 3 合金 A 和 B 乙醚可溶物的¹³C-NMR 谱图

Figure 3 ¹³C-NMR spectra of ether soluble fractions of alloy A and B

2.2.2 高等规 PB-1(*Hi*PB) 级份 采用 DSC 对合金样品 20~80℃级份进行表征(图 2),A20℃-A80℃和 B20℃-B80℃均只在 112~116℃区间有一个 PB-1 晶型 II 熔融峰,为结晶能力较强的聚丁烯-1 组分。

¹³C-NMR 谱图显示在 40.28、35.07、27.75 和 10.8ppm 处出现化学位移,分别归属于 PB-1 的主链亚甲基、次甲基、侧链亚甲基和甲基上的碳。根据 PB-1 在 10.8ppm 处 C_d 化学位移计算各级份 mmmm 序列含量(表 2)。A20℃-A80℃级份 mmmm 序列含量在 91.91%~93.6%之间,B20℃-B80℃级份的 mmmm 序列含量在 95.1%~96.2%之间,表明均为高等规 PB-1(*Hi*PB)组分;两样品各级份 mmmm 含量均随淋洗温度升高而增加,而且同一温度下,合金 B 级份等规度更高。此外,合金 A 的等规 PB-1 组分 M_w 为 $64.0 \times 10^4 \sim 69.5 \times 10^4$ g/mol 高于合金 B 的等规 PB-1 组分 M_w ($47.7 \times 10^4 \sim 68.9 \times 10^4$ g/mol)。

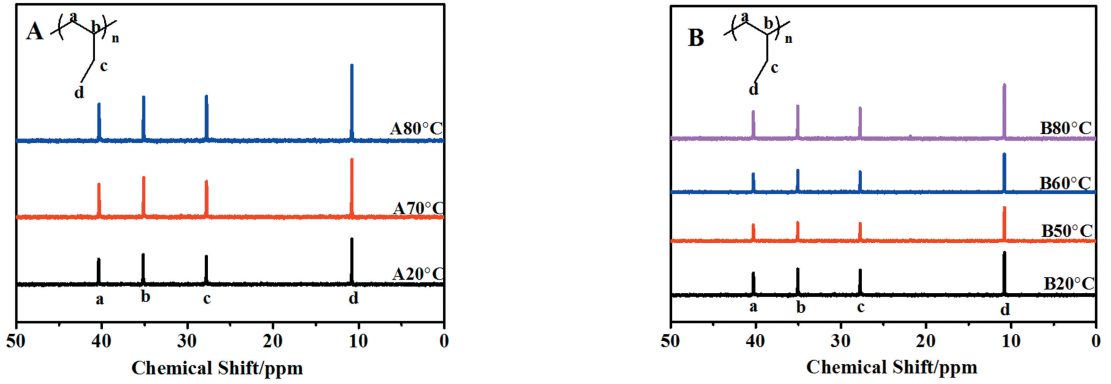


图 4 20°C~80°C 淋洗级份的¹³C-NMR 谱图:(A) 合金 A 和(B) 合金 B

Figure 4 ¹³C-NMR spectra of fractions isolated at temperature ranging from 20°C to 80°C :

(A) alloy A and (B) alloy B

表 2 乙醚不溶物组分升温淋洗级份的链段序列结构和分子量

Table 2 The chain sequence structures and molecular weights of TREF fractions of diethyl ether insoluble fractions

样品	级份	含量 %(wt)	$M_w \times 10^{-4}$	PDI	[PP] %(mol)	[PB] %(mol)	[BB] %(mol)	[P] %(mol)	[B] %(mol)	PP mmmm%	PB mmmm%	
A	<i>HiPB</i>	A20°C	60.17	69.3	4.6	0	0	100	0	100	—	91.9
		A70°C	8.08	64.0	3.9	0	0	100	0	100	—	93.6
		A80°C	3.9	69.5	3.8	0	0	100	0	100	—	93.4
	<i>iPB-b-iPP</i>	A90°C	5.35	64.9	4.5	11	7.6	81.4	14.8	85.2	—	95.8
		A120°C	3.12	55.9	4.4	90.6	4.1	5.3	92.6	7.4	96.5	—
		A130°C	1.75	—	—	73.6	0.9	25.5	74	26	97.1	—
<i>iPP</i>	A140°C	0.68	—	—	100	0	0	100	0	95.1	—	
B	<i>HiPB</i>	B20°C	70.9	64.8	4.3	0	0	100	0	100	—	95.1
		B50°C	3.7	47.7	6.6	0	0	100	0	100	—	95.8
		B60°C	2.53	54.1	4.8	0	0	100	0	100	—	96.1
		B80°C	3.21	68.9	3.8	0	0	100	0	100	—	96.2
	<i>iPB-b-iPP</i>	B 90°C	0.68	—	—	6.3	2	91.7	7.3	92.7	—	93.5
		B110°C	2.24	34.6	4.3	91.6	1.6	6.8	92.4	7.6	96.6	—
		B120°C	3.1	75.4	3.3	86.8	0.9	12.3	87.2	12.8	95.2	—
		B130°C	1.08	—	—	97.3	1.6	1.1	98.1	1.9	99.7	—

2.2.3 共聚物(*iPB-b-iPP*) 级份 图 5(A)可见 A90°C-A130°C 级份分别在 115.5 和 157°C 附近出现 PB-1 晶型 II 和 PP 的熔融峰,说明存在能够结晶的 PP、PB 长链段。随淋洗温度升高,各级份 PB-1 熔融峰强度逐渐降低而 PP 熔融峰强度逐渐增大。A90°C-A130°C 级份¹³C-NMR 测试(见图 6)得到的链序列分布及链接方式列于表 2,结果显示均存在[P]丙烯-丁烯序列,[PB]序列含量随淋洗温度升高而降低[7.6~0.9%(mol)]。其中,A90°C 级份中[BB]序列含量为 81.4%(mol),[PP]序列含量为 11%(mol),PB 链段的 mmmm 序列含量为 95.8%,表明该级份为含有高等规长 PB 链段、短 PP 链段的嵌段共聚物;A120°C、A130°C 中[PP]序列含量分别为 90.6%(mol)、73.6%(mol),mmmm 序列含量高于 96%,[BB]序列分别为 5.3%(mol)、25.5%(mol),[PB]序列含量为 4.1%(mol)、0.9%(mol)。这两级份为含有高等规长 PP 链段、短 PB-1 链段的嵌段共聚物,共聚物组分链结构模型见表 3。

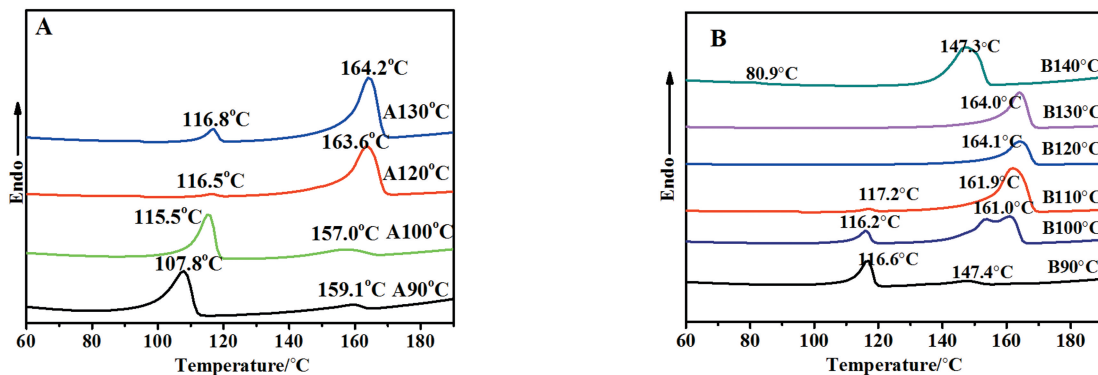


图 5 90°C~130°C淋洗级份的 DSC 曲线:(A) 合金 A 和(B) 合金 B

Figure 5 DSC heating curves of fractions isolated at temperature ranging from 90°C to 130°C :
(A) alloy A and (B) alloy B

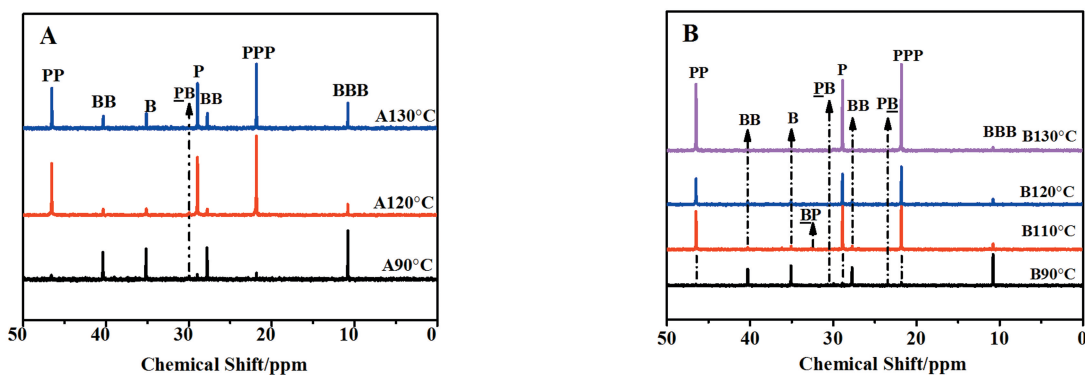


图 6 90°C~130°C淋洗级份的¹³C-NMR 谱图:(A) 合金 A 和(B) 合金 B

Figure 6 ¹³C-NMR spectra of fractions between 90°C and 130°C : (A) alloy A and (B) alloy B

图 5(B)可知,随淋洗温度升高 B90°C-B140°C 级份的 PB-1 熔融峰强度下降,PP 熔融峰的强度增强, B120°C-B130°C 级份只有 PP 熔融峰。¹³C-NMR 测试(见图 6(B))其序列含量列于表 2 显示 B90°C-B130°C 级份均含[PB]序列。B90°C 中[BB]序列含量 91.7%(mol),PB 链段的 mmmm 序列浓度为 93.5%,而 [PP]序列含量为 6.3%(mol),与 A90°C 级份相似,为含有高等规长 PB-1 链段、短 PP 链段的丙烯-丁烯-1 嵌段共聚物。B110°C-B130°C 级份中[PP]序列含量分别为 91.6%(mol)、86.8%(mol)、97.3%(mol), [BB]序列含量分别为 6.8%(mol)、12.3%(mol)、1.1%(mol),PB-1 链段很短,同时[PB]序列含量分别为 1.6%(mol)、0.9%(mol)、1.6%(mol),表明 B110°C-B130°C 级份为含有高等规长 PP 链段、短 PB-1 链段的嵌段共聚物。B140°C 级分含量过少无法测定核磁,见图 5(B)显示同时有 PB-1 和 PP 的熔融峰,判断 B140°C 也为丁烯-1-丙烯共聚物组分。

2.2.4 等规聚丙烯(*i*PP) 级份 从图 7(A)可知,A140°C 只在 163°C 附近出现 PP 的熔融峰,核磁共振谱(图 7B)显示只有 PP 的化学位移特征峰出现;且根据 PP 在 21.57ppm 处化学位移计算得到 mmmm 序列浓度为 95.1%,该级份为高等规 PP 级份。

综上所述,合金 A 主要由 α PB(2.64%(wt),乙醚可溶级份),*Hi*PB(85.69%(wt),20~80°C 级份,等规度随淋洗温度升高而增加),丁烯-1-丙烯嵌段共聚物(*i*PB-*b*-*i*PP 10.99%(wt),90~130°C 级份,随淋洗温度升高,共聚物中的长链段由高等规 PB-1 链段转为高等规 PP 链段,mmmm%随淋洗温度升高而升高。)及 *i*PP(0.68%(wt),140°C 级份)组成。而合金 B 主要由 α PB[2.74%(wt)],*Hi*PB[89.28%(wt)] 以及 *i*PB-*b*-*i*PP[7.98%(wt)]组成。两样品级份对应的链段序列分布列于表 3。

3 结论

PP/PB-1 釜内合金由 α PB、*Hi*PB、*i*PB-*b*-*i*PP 级份组成,合金 A 中含有少量 *i*PP 级份。两合金中 *Hi*PB 级份的等规度随淋洗温度升高而增大。合金 A 含有更高含量的嵌段共聚物及 *i*PP 组份,因此合金 A 具有更高的拉伸强度与微卡软化温度;合金 B 具有更高的冲击强度与其含有更高的 *Hi*PB 级分相关。

参考文献:

- [1] Kopp S, Wittmann J C, Lotz B. *J Mater Sci*, 1994, 29(23):6159~6166.
- [2] Alfonso G C, Azzurri F, Castellano M. *J Therm Anal Calorim*, 2001, 66(1):197~207.
- [3] 赵永仙,王秀峰,杜爱华,姚薇,邵华锋,黄宝琛. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(5):96~99.
- [4] Rosa C D, Auriemma F, Villani M, Ballesteros O R D, Girolamo R D, Tarallo O, Malafronte A. *Macromolecules*, 2014, 47(3):1053~1064.
- [5] Rosa C D, Auriemma F, Ballesteros O R D, Esposito F, Laguzza D, Girolamo R D, Resconi L. *Macromolecules*, 2009, 42(21):8286~8297.
- [6] Ma Y P, Zheng W P, Liu C G, Shao H F, Nie H R, He A H. *Chinese J Polym Sci*, 2020, 38:164~173.
- [7] Qiao Y N, Wang Q, Men Y F. *Macromolecules*, 2016, 49(14):5126~5136.
- [8] 李娜,刘晨光,贺爱华. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 36(1):67~71.
- [9] Liu C, Zhang Z J, Huang S Y, Chen Q. *Polymer*, 2018, 149:146~153.
- [10] Shao H F, Ma Y P, Nie H R, He A H. *Chinese J Polym Sci*, 2016, 34(9):1141~1149.
- [11] 马亚萍,邵华锋,贺爱华. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(8):86~92.
- [12] Zhong Z X, Su Z H. *Polymer*, 2019, 174:52~60.
- [13] 肖玮佳,刘晨光. *中国塑料*, 2017, 31(9):56~61.
- [14] Greco R, Mancarella C, Martuscelli E, Ragosta G, Yin J H. *Polymer*, 1987, 28(11):1929~1936.
- [15] D'Orazio L, Mancarella C, Martuscelli E, Polato F. *Polymer*, 1991, 32(7):1186~1194.
- [16] Zhang X F, Xie F, Pen Z L, Zhang Y, Zhang Y X, Zhou W. *Eur Polym J*, 2002, 38(1):1~6.
- [17] Premphet K, Horanont P. *Polymer*, 2000, 41(26):9283~9290.
- [18] Rosa C D, Auriemma F, Vinti V, Grassi A, Galimberti M. *Polymer*, 1998, 39(25):6219~6226.
- [19] 王彩霞,邵华锋,贺爱华. *塑料*, 2015, 44(1):40~42.
- [20] Shao H F, Wang S L, Dong X, He A H. *J Macromol Sci B*, 2018, 57(9):608~623.
- [21] Jiang X B, He A H. *Polym Int*, 2014, 63(2):179~183.
- [22] Jiang B Y, Shao H F, Nie H R, He A H. *Polym Chem*, 2015, 6(17):3315~3323.
- [23] Xu Y, Liu C G, Nie H R, He A H. *Chinese J Polym Sci*, 2018, 36(7):859~865.
- [24] Xu Y, Ma Y P, Liu C G, Men Y F, He A H. *Polymer*, 2019, 182:121817~121822.
- [25] Nie H R, Xiao W J, Ma Y P, Liu C G, He A H. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(16):6919~6924.
- [26] Tu S T, Fu Z S, Fan Z Q. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124(6):5154~5164.
- [27] Shao H F, Lv Z F, Sun Z B, Liu C G, He A H. *Polymer*, 2018, 144:72~79.
- [28] Mehtarani R, Fu Z S, Fan Z Q, Tu S T, Feng L F. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(38):13556~13563.
- [29] Cai H J, Luo X L, Ma D Z, Wang J M, Tan H S. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71(1):93~101.
- [30] Mirabella F M. *Polymer*, 1993, 34(8):1729~1735.
- [31] Tian Z, Gu X P, Wu G L, Feng L F, Fan Z Q, Hu G H. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(10):5992~5999.
- [32] Xu J T, Feng L X. *Eur Polym J*, 2000, 36(5):867~878.
- [33] 姜柏羽,刘振学,贺爱华. *高分子通报*, 2016(1):9~16.
- [34] Xue Y H, Fan Y D, Bo S Q, Ji X L. *Eur Polym J*, 2011, 47(8):1646~1653.
- [35] Abiru T, Mizuno A, Weigand F. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68(9):1493~1501.
- [36] He A H, Zheng W P, Shi Y W, Liu G Q, Yao W, Huang B C. *Polym Int*, 2012, 61(10):1575~1581.
- [37] He A H, Shi Y W, Liu G Q, Yao W, Huang B C. *Chinese J Polym Sci*, 2012, 30(5):632~641.
- [38] 邹义,刘晨光,贺爱华. *高分子学报*, 2018(6):765~772.
- [39] Zheng W P, Du D L, He A H, Ma Y P, Shao H F, Liu C G, Hsiao B S. *Mater Today Commun*, 2020, 23:100868.

- [40] Randall J C. *Macromolecules*, 1978, 11(3):592~597.
- [41] Silva F M, Lima E L, Pinto J C, Mckenna T F. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206(23):2333~2341.
- [42] Doi Y, Asakura T. *Macromolecules*, 1981, 14(1):69~71.
- [43] Ma Y P, Z N, Zheng W P, He A H, Liu C G. *Chinese J Polym Sci*, 2020, 38:1382~1391.

Temperature Rising Elution Fractionation and Fractions Characterization of PP/PB-1 in-reactor Alloy

LIU Chen-guang^{*}, ZHANG Ning, MA Ya-ping, HE Ai-hua^{*}

(*Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Key Laboratory of Rubber-plastics
(Ministry of Education), School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and
Technology, Qingdao 266042, China*)

Abstract: Preparation of in-reactor polyolefin alloy by Reactor Granule Technology provides an effective method for the design and modification of new polyolefin materials. In this work, two pilot-scale polypropylene (PP)/polybutene-1 (PB-1) in-reactor alloys prepared based on reactor granule technology with the two-stage polymerization technology were fractionated with solvent extraction fractionation and temperature rising elution fractionation. By using differential scanning calorimeter (DSC), high temperature nuclear magnetic carbon spectrum (¹³C-NMR) and high temperature gel permeation chromatograph (GPC), the structure and composition, especially the composition and distribution, chain sequence structure and distribution of the PP/PB-1 in-reactor alloy and its fractions were further clarified. The relationship between the composition and properties of two alloys was studied. This study is of great significance for the optimization of polymerization process and the development of advanced polyolefin materials.

Key words: PP/PB-1 alloy; Temperature rising elution fractionation; Copolymer; Sequence structure; Isotacticity