

聚烯烃合金的研究进展(II)——分级方法、结构调控与性能

姜柏羽¹, 刘振学², 贺爱华^{1*}

(1. 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/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042;

2. 黄河三角洲京博化工研究院有限公司, 滨州 256500)

摘要:聚烯烃合金是通过釜内聚合制备的多组成的聚烯烃材料。本文分别从聚烯烃合金的分级方法、组分和性能等方面对聚烯烃合金结构与性能进行了评述, 重点介绍了溶剂抽提分级法、温度梯度分级法、升温淋洗分级法、等温热分级法和逐步结晶分级法等聚烯烃合金分级方法的原理, 特别关注了聚丙烯/橡胶弹性体合金、聚丙烯/聚乙烯合金及聚丙烯/聚丁烯合金的组成与性能。并分析了聚烯烃合金的发展趋势。

关键词:聚烯烃合金; 分级; 表征; 性能

引言

聚烯烃合金是通过釜内多段聚合制备的一种高性能聚烯烃材料, 聚烯烃合金与均聚物不同, 因为合金中包含多种组分, 分子结构十分复杂, 这些组分对材料的物理机械性能和加工性能的影响很大。因此, 很多研究者对聚烯烃的分级及级分的表征进行了非常详细的研究工作。

1 聚烯烃合金的分级与表征

聚烯烃合金分级方法主要有溶剂抽提分级法、温度梯度萃取分级法、升温淋洗分级法、等温热分级和逐步结晶分级等^[1]。

1.1 溶剂抽提分级法

溶剂抽提分级法是根据聚合物在溶剂中溶解性的不同来进行分级的, 一般采用索氏抽提器运用溶剂回流及虹吸原理, 使固体物质连续不断地被热的回流的纯溶剂萃取。

抽提分级主要有两种方法组成:

方法 1: 先将聚合物样品充分溶解在有机溶剂中, 然后缓慢降温至室温并恒温足够长的时间使聚合物结晶析出, 然后将结晶析出物采用不同的溶剂进行抽提分级。

方法 2: 根据聚合物样品在溶剂中溶解性的不同来直接进行抽提分级。

如表 1 所示, 聚丙烯/乙丙橡胶(PP/EPR)合金可采用方法 1 实施分级, 通过分级可知 PP/EPR 合金主要由高等规聚丙烯组成, 同时还含有适量的乙丙无规共聚物、乙丙嵌段共聚物和无规聚丙烯, 乙丙无规共聚物有利于提高合金制品的韧性, 乙丙嵌段共聚物可以作为相容剂提高两相的相容性, 降低了 EPR 分

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.01.002

收稿: 2015-07-08; 修回: 2015-09-02;

基金项目:国家 973 计划 Grant No. 2015CB654700(2015CB654706), 国家科技支撑计划重点项目课题(2011BAE26B05), 国家自然科学基金项目(21174074, 51473083), 山东省自然科学基金杰出青年基金(JQ201213), 山东省自然科学基金(ZR2013BM004), 山东省重点研发计划(2015GGX102019), 泰山学者工程专项经费资助及黄河三角洲学者工程专项经费资助(中国石油大学国家大学科技园管委会办公室);

作者简介:姜柏羽(1989—), 男, 硕士研究生, 从事烯烃配位聚合研究;

* 通讯联系人, E-mail: aihuahe@iccas.ac.cn, ahhe@qust.edu.cn; Tel: 0532-84022951.

表 1 聚烯烃合金抽提分级及级分结构
Table 1 Extraction fractionation and fraction structures of polyolefin alloys

组分	两段法合成的 PP/EPR		序贯聚合法合成的 PP/EPR		两段法合成的 PP/PB	
	合金 ^[2~4] 方法 1		合金 ^[5,6] 方法 1		合金 ^[7~9] 方法 2	
	结构	含量(%(wt))	结构	含量(%(wt))	结构	含量(%(wt))
乙醚可溶物	—	—	—	—	无规聚丙烯和无规聚丁烯	1.5~18
正辛烷室温可溶物	乙烯-丙烯无规共聚物和无规聚丙烯	9.5~19.0	乙烯-丙烯无规共聚物和无规聚丙烯	13.9~18.6	—	—
二甲苯室温可溶物	—	—	—	—	—	—
苯可溶物	—	—	—	—	—	—
正庚烷可溶物	乙烯-丙烯多嵌段共聚物和低等规度聚丙烯	2.9~7.1	乙烯-丙烯多嵌段共聚物和低等规度聚丙烯	6.9~10.0	高等规聚丁烯	5~91.6
正庚烷不溶物	高等规聚丙烯	77.5~86.6	高等规聚丙烯	74.5~76.1	高等规聚丙烯和丙烯-丁烯嵌段共聚物	6.4~91

散相的尺寸。聚丙烯/聚丁烯(PP/PB)合金可采用方法 2 实施分级,主要由高等规聚丁烯、高等规聚丙烯组成,同时含有少量的丙烯-丁烯嵌段共聚物及无规均聚物。

1.2 温度梯度萃取分级法

温度梯度萃取分级法是根据不同结构分子链在溶剂中溶解性随温度变化进行分级^[10]。首先将聚合物样品在有机溶剂中加热溶解,然后缓慢冷却至室温,得到室温可溶级分,室温析出物用滤纸包好后放入控温萃取仪中,进行萃取分级,固定萃取时间并收集各温度梯度的级分。

如表 2 所示,通过温度梯度分级法可以较为细致地对聚烯烃釜内合金进行分级,根据不同结构分子链在溶剂中溶解性随温度的变化,PP/EPR 合金包含乙丙橡胶(室温可溶物)、乙丙多嵌段共聚物及乙丙嵌段共聚物(50~100℃可溶物)及聚丙烯(110~120℃不溶物);聚乙烯/聚丙烯(PE/PP)合金包含短乙烯嵌段和短丙烯嵌段的交替共聚物(室温可溶物)、不同嵌段长度的乙丙多嵌段共聚物(50℃~120℃可溶物)、均聚聚乙烯或聚丙烯(120℃不溶物)。

1.3 升温淋洗分级法^[17]

升温淋洗分级法(TREF)是一种根据聚合物组成不同进行分离的分级技术,分级方法如图 1 所示,其操作步骤分为两个部分:第一步,冷却制样。将加热溶解的高聚物稀溶液与惰性载体混合,然后控制体系缓慢降温,聚合物从溶液中结晶析出,覆盖在惰性载体的表面。容易结晶的级分优先析出,附着在惰性载体的内表面,相反最不易结晶的级分最后析出,附着在惰性载体的外表面。这个过程最重要的就是温度的控制,缓慢的降温可以使聚合物级分按照结晶度的大小先后析出。如果降温速率过快,会引起级分之间的共结晶,缓慢的降温速率还可以使结晶分级不受相对分子质量的影响;第二步,淋洗分级。将沉析的聚合物用溶剂进行洗脱,并控制系统升温,对聚合物进行淋洗分级,收集淋洗级分。在较低的温度下,低结晶度(外层)的级分溶解,随着温度的升高,高结晶度的级分也逐渐溶解^[18]。

早在 1950 年,Desreux 和 Spiegels^[19]就提出了可以在不同温度下,根据结晶度的不同对高分子进行分级的思想。Shirayama 等^[20]率先将升温淋洗分级方法用于 LDPE 的分级,得到不同支化度的聚乙烯级分及其短链支化度分布曲线。根据研究目标和仪器结构的不同,TREF 可分为制备型 TREF(P-TREF)和分析性 TREF(A-TREF)两种类型^[21],其分级装置如图 2 所示。

徐君庭等^[22]运用 TREF 对两段聚合法合成的 PP/EPR 合金的微观结构做了深入的研究,淋洗温度 25℃~130℃,淋洗溶剂为二甲苯。研究表明,聚丙烯合金是由四种组分组成:丙烯均聚物(39~44%(wt))、乙丙嵌段共聚物(32~33%(wt))以及少量的乙烯-丙烯无规共聚物(12~18%(wt))和过渡共聚物(10%(wt))。

表 2 聚烯烃合金温度梯度萃取分级及级分结构

Table 2 Temperature-gradient extraction fractionation and the fraction structure of polyolefin alloys

萃取温度	两段聚合法合成的		两段聚合法合成的		两段聚合法合成的高乙烯含量		两段聚合法合成的低乙烯含量	
	PP/EPR 合金 ^a [11]		PP/EPR 合金 ^b [12,13]		(86.6%(wt))的 PE/PP 合金 ^b [14~16]		(26.1%(wt))的 PE/PP 合金 ^b [14~16]	
	结构	含量 (%(wt))	结构	含量 (%(wt))	结构	含量 (%(wt))	结构	含量 (%(wt))
室温级分	乙丙橡胶和少量低分子量的聚丙烯	6.0~19.9	乙丙无规共聚物	约 27	短乙烯嵌段和短丙烯嵌段的交替共聚物	0.2	短乙烯嵌段和丙烯的无规共聚物	0.3
50℃可溶物	—	—	—	—	—	—	—	—
70℃可溶物	—	—	(50℃~110℃可溶物)不同的乙烯嵌段和丙烯嵌段长度	约 41	短乙烯嵌段和短丙烯嵌段的乙丙多嵌段共聚物	4.1	短乙烯嵌段和短丙烯嵌段的乙丙多嵌段共聚物	3.4
80℃可溶物	乙丙多嵌段共聚物	3.9~6.7	—	—	—	—	—	—
90℃可溶物	—	—	的乙丙多嵌段共聚物	—	长乙烯嵌段和短丙烯嵌段的乙丙嵌段共聚物	47.1	长乙烯嵌段和短丙烯嵌段的乙丙嵌段共聚物	37.7
100℃可溶物	乙丙嵌段共聚物	4.5~6.7	—	—	—	—	—	—
110℃可溶物	—	—	—	—	—	—	—	—
115℃可溶物	高等规聚丙烯	14.5~44.3	—	—	长乙烯嵌段和较长丙烯嵌段的乙丙嵌段共聚物	47.5	长丙烯嵌段和较短乙烯嵌段的乙丙嵌段共聚物	25.4
120℃可溶物	—	—	—	—	—	—	—	—
110℃不溶物	—	—	高等规聚丙烯	约 32	—	—	—	—
115℃不溶物	高等规聚丙烯	18.3~70.7	—	—	—	—	—	—
120℃不溶物	—	—	—	—	均聚聚乙烯	1.1	均聚聚丙烯	33.2

注:a 二甲苯为溶剂;b 正辛烷为溶剂。

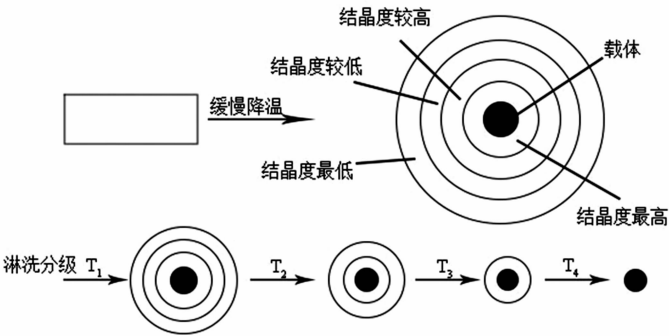


图 1 TREF 原理图^[18]

Figure 1 Schematic separation mechanism of TREF^[18]

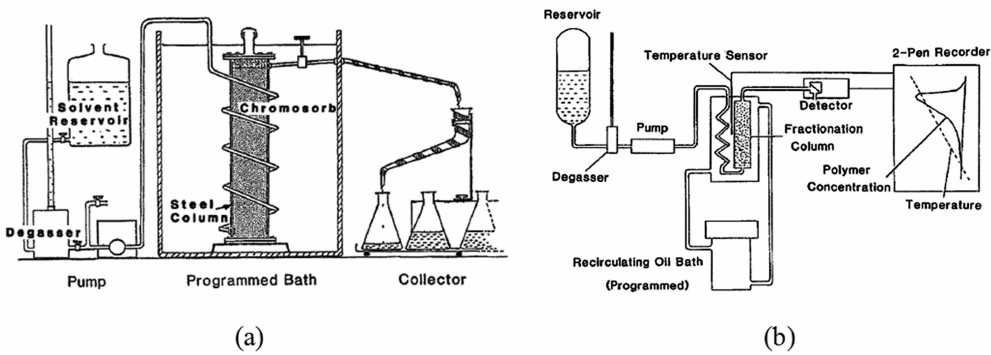


图 2 TREF 装置示意图^[17]

(a) 制备型 TREF;(b) 分析型 TREF

Figure 2 The schematic of TREF device^[17]

(a) P-TREF; (b) A-TREF

范志强等^[23]运用 TREF 对采用多段连续聚合法合成的 PP/EPR 釜内合金进行了结构表征,淋洗温度 30℃~130℃,淋洗溶剂为二甲苯。结果表明,高于 100℃的级分为主要级分(70%(wt)),其成分为高等规聚丙烯。另外还有少量的乙丙无规共聚物(室温 25℃可溶级分)和乙丙多嵌段共聚物(低于 100℃的级分)组成。

1.4 等温结晶热分级法

随着近年来差示扫描量热仪(DSC)的发展,人们发现 DSC 也能有效地完成对聚烯烃合金的分级,等温结晶热分级根据对样品处理方法的不同主要分为逐步结晶热分级(SC)和连续自成核-退火热分级(SSA)两种,结晶过程如图 3 所示,二者的区别在于 SC 是直接多个温度梯度下进行等温结晶,而 SSA 进行了一系列的加热-退火-冷却循环处理。等温结晶热分级是基于可结晶链段在熔融重结晶时具有温度依赖性的相分离过程^[24],在分级过程中,尺寸不同的链段会在一定温度下形成不同厚度的片晶,在 DSC 的升温曲线上就会出现多重熔融峰。每一个峰代表一组相同或类似长度的结晶序列,可以用来表征分析共聚单体分布或者表征结晶序列长度的分布^[25]。

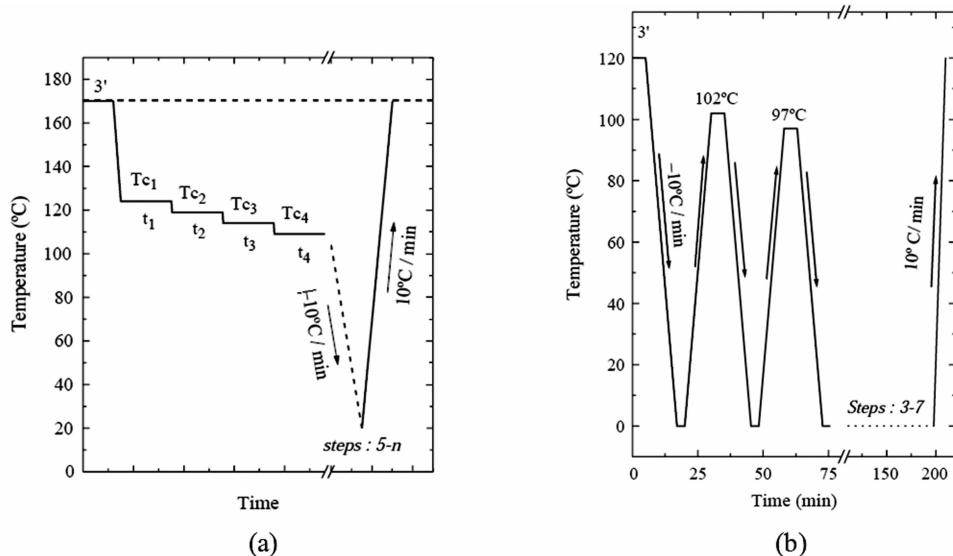


图 3 等温热分级示意图^[24]

(a) 逐步结晶热分级; (b) 连续自成核-退火热分级

Figure 3 The schematic of isothermal fractionation^[24]

(a) step crystallization; (b) successive self-nucleation and annealing

如图 4 所示,两段聚合法(sample 1)和序贯聚合法(sample 2)合成的 PP/EPR 釜内合金进行了逐步结晶热分级处理,温度范围 130℃~60℃,分级窗口 5℃,为了使较低温度范围内的 DSC 熔融峰更明显,分级窗口为 10℃的热分级之后的 DSC 熔融曲线插入图中左上角。在逐步结晶热分级之后,两种样品在高温区域均出现了两个明显的熔融峰,在较低温度范围内出现了一系列的小熔融峰。对于高温区域中的熔融峰,140℃处的熔融峰归属于乙丙嵌段共聚物,这是因为在嵌段共聚物中丙烯嵌段是跟其它嵌段以化学键相连的,比如乙丙无规共聚物嵌段,这就会使聚丙烯嵌段的熔融温度降低^[26]。

范志强等^[6]采用连续自成核-退火热分级对序贯聚合的 PP/EPR 釜内合金中的正庚烷不溶物(乙烯-丙烯多嵌段共聚物和低等规度聚丙烯)组分进行了分级,如图 5 所示,正庚烷不溶物级分(Fraction 2 in sample 1)在研究的温度范围内,DSC 升温曲线上出现了一系列的小熔融峰,低于 130℃的熔融峰归属于聚乙烯结晶序列,而高于 130℃的熔融峰归属于有立构规整缺陷的聚丙烯嵌段。为了区分正庚烷不溶物中的乙烯-丙烯多嵌段共聚物和低等规度聚丙烯两种组分,又将纯聚丙烯中分离出来的低等规的聚丙烯进行了连续自成核-退火热分级,如图 5 所示(Moderate isotactic polypropylene),在高于 120℃时出现了

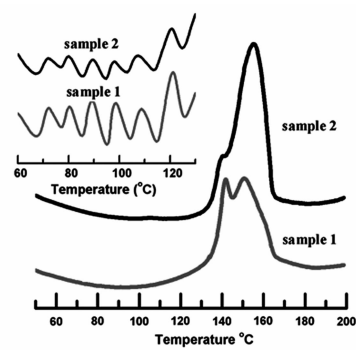


图 4 逐步结晶热分级后的 DSC 升温曲线^[26]

Figure 4 DSC melting curves after stepwise crystallization thermal fractionation^[26]

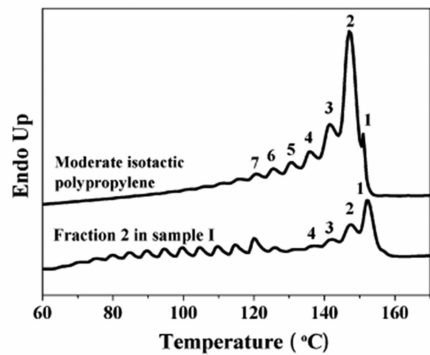


图 5 连续自成核-退火热分级后的 DSC 升温曲线^[6]

Figure 5 DSC melting curves after successive self-nucleation and annealing^[6]

7 个熔融峰,因此,对比正庚烷不溶物,在低于 120℃ 的熔融峰归属于乙丙多嵌段共聚物。

1.5 逐步结晶分级法

逐步结晶分级是根据化学组成对聚合物可结晶性的影响,按照聚合物的可结晶性进行分级的。在分级过程中收集不同结晶温度下的沉淀物。

贺爱华等^[27]采用逐步结晶分级法对反-1,4-聚异戊二烯/反-1,4-聚丁二烯-异戊二烯橡胶釜内合金进行了分级表征。分级过程采用甲苯与正庚烷的混合溶液为溶剂,升温溶解样品,趁热过滤除去不溶物,然后降温至 20℃ 并且等温结晶 24h,过滤得到 20℃ 不溶物级分,20℃ 可溶物级分进一步降温至 10℃ 并且等温结晶 24h,过滤得到 10℃ 不溶物级分,可溶物之后依次在 0℃、-10℃ 和 -20℃ 重复此操作,分别得到不同温度下的 4 种不溶物级分和 -20℃ 的可溶物。6 种级分经分析测试表明,反式异戊橡胶合金主要由反式异戊二烯(TPI),含 TPI 长嵌段及丁二烯-异戊二烯共聚物的嵌段共聚物(TPI-*b*-TBIR)和反式-1,4-聚丁二烯-异戊二烯无规共聚物(TBIR)组成。

1.6 小结

溶剂分级法、温度梯度分级法,耗时短,成本低,而且实用操作性较强;升温淋洗分级法可以根据结晶序列在分子间的分布进行细致地分级,提高了聚合物的分离质量,自动化操作强,但是此方法耗时长,成本高。等温热分级则不需要将各级分置于溶剂中进行物理分离即可研究半结晶聚合物的微结构分布,具有操作简便、样品用量少的特点,其中 SC 方法虽能使样品在不同的结晶温度下根据链结构的不同而分开,但是长时间的处于高温恒温操作,有可能造成样品的热分解;而 SSA 方法则有效的解决了这个问题,其所需的时间相对较短,这也是相对于 SC 方法的一个优点。

2 聚烯烃合金的结构调控与性能

2.1 聚丙烯/橡胶弹性体合金

橡胶作为增韧剂与聚丙烯混合,可以有效地改善聚丙烯的低温脆性。现如今,研究最为广泛的当属 PP/EPR 釜内合金,并已经实现了大规模的工业化生产,PP/EPR 釜内合金中含有一定的乙丙共聚物可作为橡胶相提高制品的韧性^[28]。

张玉清等^[29,30]研究了两段法(一段为丙烯本体聚合,二段为乙丙气相共聚)合成 PP/EPR 釜内合金的结构与性能的关系,研究发现合金中共聚物的含量随反应温度的升高、时间的延长、气相中乙烯含量的增加和气相压力的增加而增加,当乙烯含量为 5.7mol%时,合金的缺口冲击强度高达 302.5J/m(聚丙烯的冲击强度只有 20J/m 左右),同时合金的弯曲强度(25.8MPa)和弯曲模量(1371MPa)都比较高。

韩志超等^[31,32]研究了聚丙烯/丙辛共聚物釜内合金和聚丙烯/乙辛共聚物釜内合金的性能,发现共聚物组分作为弹性体均能有效地改善聚丙烯的低温脆性。当弹性体的含量为 40%(wt)时,合金的缺口冲击强度(ASTM D256, 76.2J/m)较聚丙烯(ASTM D256, 15.5J/m)提高了 5 倍。

虽然橡胶改性的聚丙烯合金的冲击强度明显提高,但是弯曲模量普遍低于聚丙烯,这是因为橡胶是一种低模量的弹性体,当橡胶相质量分数提高时,合金的刚性明显降低。因此 PP/EPR 合金不适用于要求高抗冲性和高刚性兼备的工程塑料应用领域^[33]。

2.2 聚丙烯/聚乙烯合金

傅智盛等^[15]采用模量高于 EPR、抗冲性能也很好的 PE 代替 EPR,采用两段法合成了聚丙烯/聚乙烯(PP/PE)釜内合金,但是发现聚合物粒子存在破碎问题。这是因为一段生成的聚丙烯粒子孔隙率太低,而乙烯的聚合速率极快,在聚合过程中容易将聚丙烯球形粒子胀破。傅智盛等^[14,15]使乙烯先聚合,以聚乙烯作为基体,合成了一系列的 PP/PE 釜内合金,该合金粒径大且粒径分布窄、球形颗粒流动性好,兼具很好的抗冲性能和很高的弯曲模量。

为了得到更高韧性的聚烯烃制品,范志强等^[34,35]还采用多段连续聚合法,制备了一系列 PE/PP/EPR 原位合金。如表 3 所示,PP/EPR 釜内合金虽然冲击性能优异,但是相比于 PE/PP 合金和 PE/PP/EPR 合金,其弯曲模量明显降低。而 PE/PP/EPR 合金的冲击性能和弯曲模量都明显优于 PE/PP 合金。

表 3 不同聚丙烯合金的力学性能对比
Table 3 Mechanical properties of different polypropylene alloys

性能	测试标准 (ASTM)	釜内合金样品		
		PP/EPR ^[13]	PE/PP ^[16]	PE/PP/EPR ^[34]
		(弹性体含量 51.2%(wt))	(乙烯含量 43.4%(wt))	(乙烯含量 50.6%(wt))
缺口冲击强度(kJ/m ²)	D256	冲不断	90	160.3
弯曲模量(MPa)	D 709	329	2634	3519.2

2.3 聚丙烯/聚丁烯合金

聚丁烯(*i*PB)极易溶解或溶胀在自身单体及其他烃类溶剂中,丁烯-1 聚合通常采用以饱和烃类作为溶剂的溶液聚合方法。在成功开发本体沉淀聚合工艺合成高等规聚丁烯-1 的聚合基础上,贺爱华等进一步开发了新型的聚丙烯/聚丁烯(*i*PP/*i*PB)釜内合金及其制备方法^[7~9]。从材料的加工及性能角度设计:聚丙烯的引入不仅加速 *i*PB 的晶型转变,同时赋予材料更好的综合性能,如表 4 所示,*i*PP 的引入,大幅度提高了 *i*PB 的弯曲强度、维卡软化点和硬度,实现其作为通用材料的高性能化。这种通过釜内合金改性的聚丁烯产品的应用前景将十分广阔。

3 结论与展望

综上所述,通过釜内合金化技术,实现了不同的聚合物与聚丙烯釜内共混,新型的聚丙烯合金不仅改

表 4 iPB 和 iPP/iPB 釜内合金的力学性能对比^[37]

Table 4 Mechanical properties of iPB and iPP/iPB in-reactor alloys^[37]

性能	测试标准	样品	
		iPB	iPP/iPB 釜内合金 (iPB 含量 72%(wt))
弯曲强度/MPa	GB/T 1040.1—2006	8.6	22.2
维卡软化点/℃	GB/T 1663—2000A	71.5	85.5
硬度(Shore D)	GB/T 2411—2008	51	57

善了聚丙烯的低温脆性,而且实现了合金模量的调控,可应用于汽车、家电、建筑等众多有高刚性和高韧性要求的部件和制品。

通过原位聚合技术合成聚烯烃釜内合金,可实现材料结构与组成的调控,从而赋予材料优异的综合性能,已成为聚烯烃产业的发展趋势。并且,随着催化剂体系和聚合工艺的开发与发展,研究高性能化和功能化的聚烯烃已非天方夜谭。因此,聚烯烃釜内合金终将取代传统意义上的通用塑料,在人们的生活和发展中发挥重要作用。

参考文献:

[1] 卢晓英,义建军. 高分子通报, 2010, (8): 7~18.

[2] Tu S T, Fu Z S, Fan Z Q. J Appl Polym Sci, 2012, 124(6): 5154~5164.

[3] Fu Z S, Tu S T, Fan Z Q. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(17): 5887~5894.

[4] Mehtarani R, Fu Z S, Fan Z Q, Tu S T, Feng L F. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(38): 13556~13563.

[5] Tian Z, Gu X P, Wu G L, Feng L F, Fan Z Q, Hu G H. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(1): 5992~5999.

[6] Tian Z, Gu X P, Wu G L, Feng L F, Fan Z Q, Hu G H. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(5): 2257~2270.

[7] He A H, Zheng W P, Shi Y W, Liu G Q, Yao W, Huang B C. Polym Int, 2012, 61(10): 1575~1581.

[8] He A H, Shi Y W, Liu G Q, Yao W, Huang B C. Chin J Polym Sci, 2012, 30(5): 632~641.

[9] Jiang B Y, Shao H F, Nie H R, He A H. Polym Chem, 2015, 6:3315~3323.

[10] 张玉清, 范志强, 封麟先. 高分子学报, 2000, (6): 692~695.

[11] Fan Y D, Zhang C Y, Xue Y H, Nie W, Zhang X Q, Ji X L, Bo S Q. Polym J, 2009, 41(12): 1098~1104.

[12] Fan Z Q, Zhang Y Q, Xu J T, Wang H T, Feng L X. Polymer, 2001, 42(13): 5559~5566.

[13] Zhang Y Q, Fan Z Q, Feng L X. J Appl Polym Sci, 2002, 84(2): 445~453.

[14] Fu Z S, Dong Q, Li N, Fan Z Q, Xu J T. J Appl Polym Sci, 2006, 101(4): 2136~2143.

[15] Fu Z S, Zhang Y Z, Fan Z Q, Xu J T. J Appl Polym Sci, 2007, 103(4): 2075~2085.

[16] Fu Z S, Fan Z Q, Zhang Y Z, Xu J T. Polym Int, 2004, 53(8): 1169~1175.

[17] Wild L. Adv Polym Sci, Sep Tech Thermodyn Liq Cryst Polym, 1991, 98: 1~47.

[18] Xu J T, Feng L X. Eur Polym J, 2000, 36(5): 867~878.

[19] Desreux V, Spiegels M C. Bull Soc Chim Belg, 1950, 59(7~8): 476~489.

[20] Shirayama K, Okada T, Kita S I. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1965, 3(3): 907~916.

[21] 宋士杰, 冯嘉春, 武培怡, 杨玉良, 乔金梁. 高分子通报, 2008, (3): 15~28.

[22] Xu J T, Feng L X. Polym Int, 1998, 47(4): 433~438.

[23] Dong Q, Wang X F, Fu Z S, Xu J T, Fan Z Q. Polymer, 2007, 48(20): 5905~5916.

[24] Müller A J, Arnal M L. Prog Polym Sci, 2005, 30(5): 559~603.

[25] 李英. PP/EPR 反应釜合金的形态及结晶动力学. 杭州: 浙江大学硕士学位论文, 2010.

[26] Li Y, Xu J T, Dong Q, Fu Z S, Fan Z Q. Polymer, 2009, 50(21): 5134~5141.

[27] Niu Q T, Jiang X B, He A H. Polymer, 2014, 55(9): 2146~2152.

[28] Nitta K, Kawada T, Yamahiro M, Mori H, Terano M. Polymer, 2000, 41(18): 6765~6771.

[29] 张玉清, 刘翠云, 李平, 许少波. 郑州大学学报(自然科学版), 2001, 33(2): 83~88.

[30] 张玉清, 范志强, 封麟先. 塑料工业, 2001, 29(1): 5~6.

[31] Wang J H, Niu H, Dong J Y, Du J, Han C C. Polymer, 2012, 53(7): 1507~1516.

[32] Du J, Niu H, Dong J Y, Dong X, Wang D J, He A H, Han C C. Macromolecules, 2008, 41(4): 1421~1429.

[33] 张艳中, 李小年, 蒋争光, 马培良. 浙江工业大学学报, 2006, 34(1): 32~36.

- [34] Fan Z Q, Deng J, Zuo Y M, Fu Z S. J Appl Poly Sci, 2006, 102(3): 2481~2487.
- [35] Fu Z S, Xu J T, Zhang Y Z, Fan Z Q. J Appl Poly Sci, 2005, 97(2): 640~647.
- [36] 青岛科技大学. 中国专利, 201010198121. 3. 2010.
- [37] 姜柏羽. 高等规聚丙烯/高等规聚丁烯-1 釜内合金的合成及结构与性能的研究. 青岛: 青岛科技大学硕士学位论文, 2015.

Research Progress of Polyolefin Alloys (II)

——Progress on Fractionation Methods, Structure Regulation and Properties

JIANG Bai-yu¹, LIU Zhen-xue², HE Ai-hua^{1*}

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Key Laboratory of Rubber-Plastics (Ministry of Education)/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-Plastics, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Chambroad Chemical Industry Research Institute Co., Ltd, Binzhou 256500, China)

Abstract: Polyolefin alloys are multi-component polyolefin materials by using in-reactor polymerization technologies. In this paper, the structure and properties of polyolefin alloys were reviewed in the aspects of fractionation methods, components and properties of polyolefin alloys. The fractionation mechanisms of polyolefins, such as solvent extraction fractionation, temperature-gradient extraction fractionation, temperature rising elution fractionation, isothermal fractionation and gradual crystallization fractionation, were illustrated in detail. The compositions and properties of PP/EPR, PP/PE and PP/PB alloys were discussed especially. The development tendency of polyolefin alloys was evaluated.

Key words: Polyolefin alloys; Fractionation; Characteristics; Properties