

聚丙烯/聚烯烃弹性体共混体系的结构-性能关联

刘国明, 王笃金*

(中国科学院化学研究所, 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要:聚丙烯是目前应用最广泛的通用塑料之一。为了克服聚丙烯脆性大的弱点, 人们发展了多种方法来增韧聚丙烯, 其中聚丙烯和聚烯烃弹性体共混是常用的改性聚丙烯的方法。本文介绍了聚丙烯/聚烯烃弹性体共混物相容性的研究方法和较为普遍接受的增韧理论, 并对近年来国内外聚烯烃弹性体增韧聚丙烯的研究进展做了介绍。

关键词:等规聚丙烯; 聚烯烃弹性体; 共混体系; 结构和性能

引言

等规聚丙烯(iPP)具有优良的综合性能, 在各个领域获得了广泛应用。众所周知, iPP也存在明显缺点, 即韧性差, 尤其是低温脆性大。因此, 对iPP进行增韧改性备受学术界和工业界的广泛关注。最早的方法是在iPP中加入高韧性的组分(如橡胶), 发现能有效地提高iPP的韧性^[1~4], 然而材料的模量一般随之下降。随后, 人们发现加入刚性的粒子在某些情况下也能提高iPP的韧性^[5~7]。尽管橡胶的加入导致模量上有所损失, 目前为止, 用橡胶来增韧iPP在增韧效果上远胜过刚性粒子。乙烯类共聚物也常用来增韧iPP, 特别是20世纪90年代Dow化学公司开发了限定几何构型催化(CGCT)技术, 推出了乙烯-丁烯、乙烯-己烯、乙烯-辛烯无规共聚物。这类无规共聚物的分子量分布窄, 支链分布均匀^[8~10], 透明性好, 而且可以制备成粒状料, 有利于加工, 因此在增韧iPP方面得到了大量应用。共混改性中影响性能的关键因素的是两种组分之间的相容性以及材料增韧的机理。

1 共混物相容性的研究方法

表征聚合物共混物相容性的方法可以分为形态学、固体物性和热力学三类。形态学研究基于共混物的相态结构评价相容性的优劣, 研究手段主要有显微学方法(光学显微镜、相差显微镜、电子显微镜等)和散射法(激光光散射、中子散射、X射线散射等); 固体物性表征主要通过聚合物的性能(如玻璃化转变温度)研究共混物体系的相容性, 主要包括热分析法(DSC)、膨胀计法、动态力学分析法(DMA)等; 热力学表征主要采用一些特定的方法测定共混体系的热力学参数, 如混合热 ΔH_m 、混合熵 ΔS_m 、溶度参数 δ 以及相互作用参数 χ 可表征体系的相容性, 常用的方法有熔点降低法、吸附探针法和反相色谱法等。

通过固相形态来表征相容性有直观易行的优点, 但是对于结晶性聚合物, 其固态相结构受结晶的影响, 因此反映熔体的相容性需要用很快的降温速率把熔体的相结构“冻结”下来才能反映真实的熔体结构^[11, 12]。用玻璃化转变温度来判断两相体系相容性的依据是: 如果共混物表现为一个玻璃化转变温度, 说明两者是相容体系; 如果表现为两个玻璃化转变温度, 分别在原来两个聚合物的玻璃化转变温度的位置, 说明二者为不相容体系; 如果出现两个玻璃化转变温度, 但两个温度互相靠近, 则说明它们部分相容^[13, 14]。对于结晶聚合物共混物来说, 小角X射线散射也是常用的方法, 如果共混物只表现为一个长周期, 则可能对应着二者完全相容^[15, 16]。对于非晶橡胶和聚丙烯的共混物来说, 如果共混后聚丙烯长周期

收稿: 2011-08-27;

基金项目: 国家自然科学基金(2107414, 50925313)资助项目;

作者简介: 刘国明(1983-)男, 助理研究员, 主要从事聚合物结构与性能关系、形变和断裂机理研究;

* 通讯联系人: E-mail: djwang@iccas.ac.cn.

增大,一般对应着非晶区厚度增大,可以断定非晶的橡胶进入了聚丙烯的非晶区^[17,18]。

2 iPP 和聚烯烃弹性体的相容性

Yamaguchi 等^[17]研究了 iPP 同茂金属催化的乙烯-丙烯(EP)共聚物、乙烯-丁烯(EB)共聚物、乙烯-己烯(EH)共聚物之间的相容性,发现丙烯含量低于 67mol% 的 EP 同 iPP 不相容。共聚单体含量超过 50mol% 的 EB 和 EH 同 iPP 相容,这些共聚物可以“溶解”到 iPP 的非晶区中。Weimann 等^[19]用小角中子散射(SANS)研究了 iPP 和含 57mol% 和 81mol% 丁烯的 EB 共混物的相容性,发现它们在熔融状态下相容。Maeder 等^[20]研究了共聚单体含量对 iPP 和茂金属 EB 共混物的形貌和力学性能的影响,发现随着 EB 中丁烯含量的增加,iPP/EB 共混物的相容性得到了改善;提高了 EB 在 iPP 中的分散性,且界面粘结性能提高。当丁烯含量超过 69.9mol% 时,共混物表现为均相。Carriere 和 Silvis^[21]研究了 iPP 和不同辛烯含量的乙烯-辛烯无规聚合物(EO)的界面张力,结果表明,随着 EO 中辛烯含量的增加,界面张力从 1.5mNm^{-1} (辛烯含量 2.4mol%)降低到 0.56mNm^{-1} (辛烯含量 14mol%)。Lohse^[22]从理论上计算了乙烯基共聚物的溶度参数 δ ,并预测各种共聚物和聚丙烯存在“相容区”,如图 1 所示。预测的结果表明,从摩尔含量的角度看,同 iPP 相容性的顺序是:EO>EH>EB>EP。

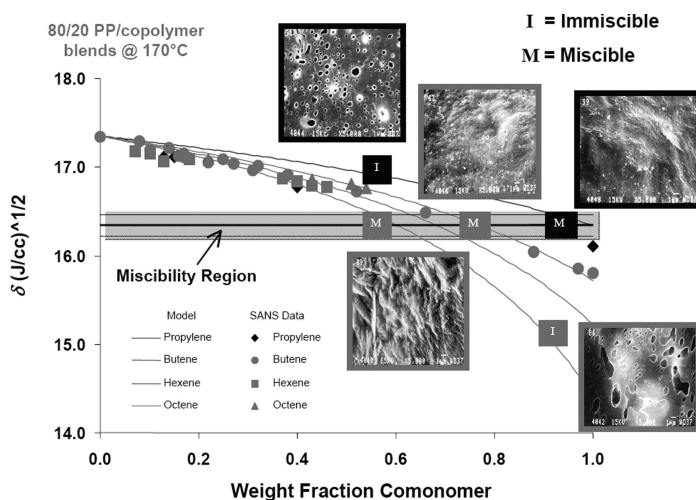


图 1 乙烯共聚物的溶度参数。图中五张照片对应着五种聚丙烯/乙烯共聚物共混物的形态结构

Figure 1 Solubility parameters of ethylene copolymers. The five boxes correspond to the five blends

3 聚合物增韧机理

1956 年 Merz^[23]提出了第一个弹性体增韧机理—微裂纹理论,认为橡胶粒子横跨微裂纹之间,吸收能量,阻碍裂纹进一步发展。尽管该理论由于忽略了基体的作用而很快被淘汰了,然而这一研究揭开了聚合物增韧机理研究的序幕,之后的研究者不断探索新的增韧体系与机理,从最初简单的定性解释逐步向模型化、量化发展。由于橡胶增韧聚合物的断裂过程复杂,并随着组成、形态、测试条件等因素的变化而变化,直到今天,仍有许多结构与性能的关系没有被完全理解。目前普遍接受的增韧理论为银纹-剪切带理论和 Wu 的临界粒子判据理论,关于这两种理论的主要内容和发展简介如下。

3.1 银纹-剪切带理论

Bucknall 和 Smith^[24]于 1965 年提出了多重银纹理论,其主要观点是共混物中的橡胶粒子数目极多,可作为应力集中点而引发大量银纹(Craze)。银纹是指聚合物材料在应力作用下,由于结构缺陷和不均匀性,出现应力集中而产生局部塑性形变和取向,以至于在材料表面或内部垂直于应力方向上出现微细的空化条纹状形变区。银纹内部有许多高度取向的微纤。如图 2 所示,这些微纤把银纹体的两个面连接起来并沿外力方向取向。银纹体中聚合物的体积分数约为 40~60%。银纹产生了新的内部界面,会耗

散一定的能量,因而银纹的存在可以延迟聚合物的破裂,提高聚合物韧性^[25]。多重银纹化理论已被许多实验证实^[26~28],它成功解释了材料在单轴拉伸过程中的体积增大和“应力发白”现象,但是无法解释材料拉伸过程中的成颈现象。

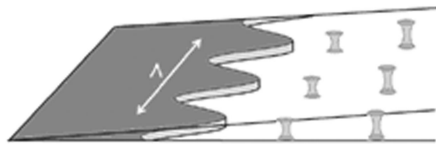


图 2 表面张力导致 Taylor 弯液面不稳定性,银纹尖端的应力诱导熔体转化为微纤^[29]

Figure 2 Stress induced melt at a craze tip transforms into fibrils via a surface tension driven Taylor meniscus instability²⁹

Newman 和 Strella 在 1965 年提出了剪切屈服理论^[30],其主要观点是橡胶粒子的应力集中在其周围的基体树脂中产生三维静张力,由此引起的基体的剪切变形是韧性提高的原因。剪切带是韧性聚合物在单向拉伸至屈服点时出现的与拉伸方向成约 45°角倾斜的剪切滑移变形带产生局部剪切形变。这种形变需要很多链段的独立运动,在一定条件下,如果聚合物产生应变软化,或是结构上有缺陷,可能会造成局部应力集中,这种现象称之为“剪切带”^[31,32]。剪切带的产生与发展吸收了大量能量。同时,由于发生取向硬化,阻止了形变的进一步发展。剪切屈服理论无法解释材料的应力发白、密度改变和某些无成颈的拉伸现象。

单独的银纹和剪切无法解释所有的实验现象,1972 年,Howard 和 Bucknall^[33,34]以材料受力状态下的形变理论为基础,结合前人的研究成果,提出了银纹-剪切带理论。该理论认为,橡胶在增韧体系中既可引发银纹,又可引发剪切带。在外力作用下,橡胶颗粒产生形变,不仅产生大量的银纹或剪切带,吸收能量,同时还可控制银纹的发展将其及时终止而不致发展成破坏性的裂纹。银纹本身具有双重功能,即银纹的产生和发展消耗能量,延缓材料的破坏;银纹又可转化为裂纹导致材料的破坏。Kramer^[29,35]和 Brown^[36]提出了银纹扩展和银纹-裂纹转化模型。基于断裂力学的方法,他们计算了银纹内各向异性的微纤网络的临界应力密度和应变能释放速率,得出银纹扩展和银纹-裂纹转化的应力判据,提出了有效缠结链密度是决定银纹应力和银纹-裂纹扩展的关键因素。

银纹和剪切存在相互竞争的关系,材料以何种机理断裂取决于银纹应力和屈服应力的相对大小。从能量耗散的角度和韧性考虑,银纹,即使发生多重银纹,也不是理想的能量耗散过程^[24],因为银纹化机理中发生形变的体积因银纹的高度局域化而小到可以忽略。剪切远远比银纹有效,因为整个塑性形变材料参与了能量耗散。剪切在内部表面的产生(银纹)被阻碍时发生。因此,提高韧性的目标是通过增大银纹应力或降低屈服应力促使流动发生。

3.2 临界粒子间距理论

吴守恒^[31,37~40]于 20 世纪 80 年代在改性 EPDM 增韧尼龙 66 的研究中提出将临界基体层厚度作为材料脆韧转变的判据,建立了脆韧转变的逾渗模型。该理论通过采用各种关系式对实验结果进行回归比较,确定当相邻的粒子间距离达到临界值后,材料就会出现脆韧转变。其具体关系为:

$$T_c = d_c [\pi / (6\phi_r)^{1/3} - 1]$$

式中, d_c 为橡胶粒子的临界粒径, T_c 为临界粒子基体层厚度(或临界粒子间距), ϕ_r 为橡胶的体积分数。其中, T_c 是共混物发生脆韧转变的判据(见图 3),它与 d_c 和 ϕ_r 都无关,而只与基体本身性质有关。当基体层厚度 $T < T_c$ 时,材料受到冲击时将发生剪切屈服,以韧性方式断裂;反之当 $T > T_c$ 时,这种转变则不会发生,材料以脆性方式断裂。基于以上规律,吴守恒提出了逾渗模型。分散在塑料中的橡胶粒子与其周围 $T_c/2$ 厚的基体球壳形成平面应力体积球。当 $T < T_c$ 时,应力体积球达到临界值,使材料发生脆韧转变。通俗地讲,

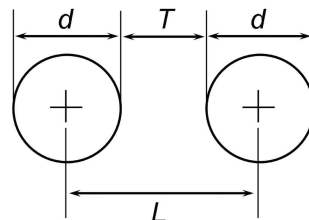


图 3 临界粒子间距和橡胶粒子尺寸模型
Figure 3 Critical inter-particle distance and particle size model

当橡胶粒子相距很远时,一个粒子周围的应力场对其它粒子的影响很小,基体的应力场是这些孤立粒子应力场的简单加和,基体塑性变形的能力很小,表现为脆性。当粒子的间距很小时,基体的总应力场是橡胶应力场相互作用的叠加,这样,基体应力场的强度大大增加,产生塑性变形的幅度增加,表现为韧性。逾渗的阈值与粒子的分散度和形状有关,单分散和高度非对称的粒子比多分散的球形的粒子具有更好的增韧效果^[38]。吴守恒的理论应用对象为具有一定韧性的体系,即以剪切屈服为主要能量吸收机理的体系。对于 PS 这类脆性树脂,还未见该理论的应用报道。

4 聚烯烃弹性体增韧聚丙烯的一些研究进展

4.1 iPP/EO 相形貌的演化规律同力学性能的关系

Pang 等^[41]利用控制相分离技术,研究了 iPP/EO(乙烯-辛烯无规共聚物)的相形态和力学性能的关系。如图 4 所示, iPP/EO 共混体系的相畴随退火时间的延长而增大,这种现象是由于热力学驱动的。当 iPP/EO-20 在 200℃退火时,在前 15min 可以观察到双连续的结构,随退火时间延长,这种结构逐渐转变为海-岛结构。而对于 iPP/EO-20,在整个退火过程中,分散相尺寸增长较少。可见,高 EO 含量的共混物相畴增长更明显。

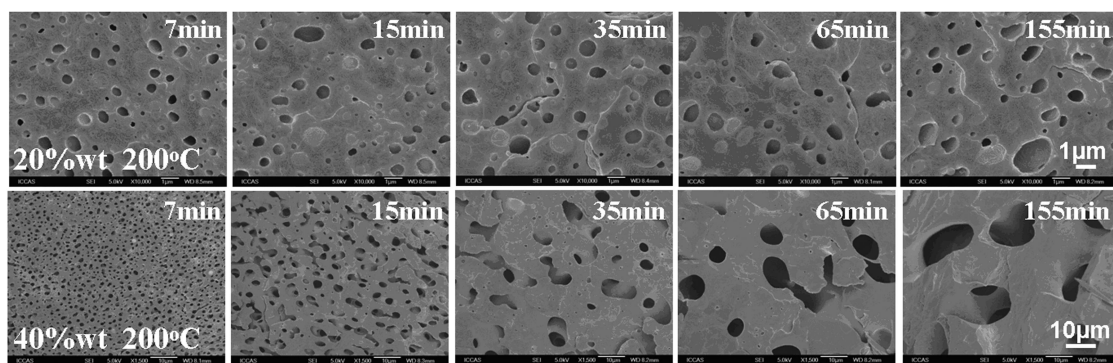


图 4 iPP/EO(EO 质量分数分别为 20%和 40%)共混物在 200℃下退火不同时间的相形貌图

Figure 4 SEM images of phase structure evolution of iPP/EO blends with EO fractions of 20% and 40% annealing at 200℃

iPP/EO 共混体系相形态的演化对拉伸性能的影响如图 5 所示。对于 iPP/EO-20 和 iPP/EO-40 样品,断裂伸长和断裂强度均随退火时间的延长而不同程度的下降,而屈服强度基本不受相分离过程的影响。iPP/EO-20 样品在退火时,拉伸性能的下降主要集中在前 30min,退火时间增加,拉伸性能基本保持不变。对于 iPP/EO-40 样品,拉伸性能在整个退火的时间范围内呈显著下降的趋势。从力学性能下降的斜率可以分析相分离速度的快慢。在退火的早期,相分离的速度比较快,随着退火时间的延长, iPP 富集相和 EO 富集相的浓度逐渐接近平衡共存浓度,所以相分离的速度下降。

iPP/EO 共混物经过相分离处理的样品的悬臂梁缺口冲击实验结果如图 6 所示。冲击试验在三个温度下进行,各个样品的冲击强度均对测试温度有很强的依赖性。iPP/EO-20 在 23℃ 测试时的冲击强度受分相的影响较小,这可能与相区在退火过程中的增长较小有关。当测试温度降低时(0℃和 -20℃), iPP/EO-20 样品的低温脆性增加,这是由于在较低的温度下分子链的活动性下降。iPP/EO-40 的冲击强度受分相的影响较显著,这与弹性体的含量较大及相区的增长较明显有关。冲击强度的下降可以反映退火过程中样品的相形态的发展。

4.2 立构可控的乙烯-丙烯共聚物增韧聚丙烯

Shin 等^[42]用一种新的催化体系制备了一系列不同丙烯含量的乙烯-丙烯共聚物(EP)。同传统 EP 不同的是,这种新型的 EP 含有等规聚丙烯链段。组成以乙烯为主时,EP 出现 PE 的正交晶,而丙烯为主时出现 iPP 的单斜晶,这两种晶型不同时出现。当共聚物含 50mol%丙烯时,结晶度最低。通过改变共聚物单体组成,可以实现力学性能从塑料到弹性体的转变。Nitta 等^[43]对这种 EP 和 iPP 的共混物的相

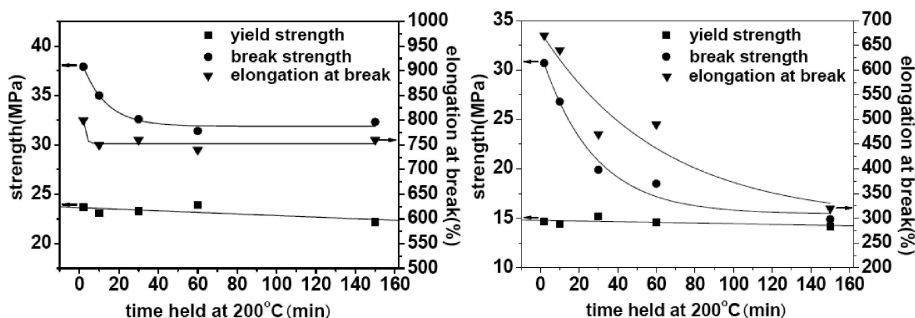
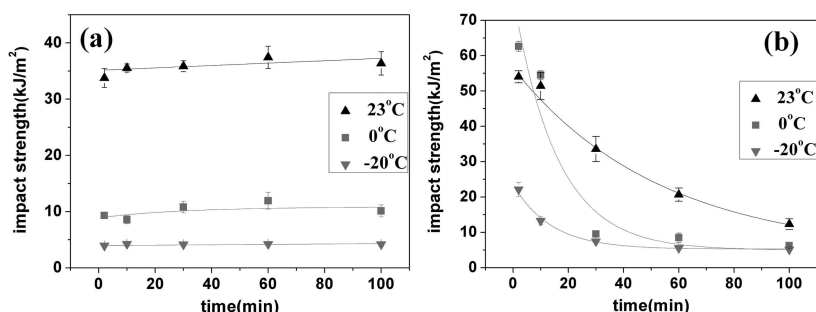
图 5 *iPP/EO-20* 和 *iPP/EO-40* 在 200℃ 下退火不同时间的拉伸性能Figure 5 Tensile properties of *iPP/EO-20* (a) and *iPP/EO-40* (b) annealing at 200 °C for different time图 6 *iPP/EO* 共混物在 200℃ 下退火不同时间的缺口冲击强度(a) *iPP/EO-20* (b) *iPP/EO-40*。冲击测试在不同温度下 23℃, 0℃ 和 -20℃ 下进行。

Figure 6 Izod notched impact strength as a function of annealing time at 200 °C

(a) *iPP/EO-20*, (b) *iPP/EO-40*. The impact tests were conducted at 23°C, 0°C and -20°C.

容性和力学性能进行了研究,发现当 EP 中丙烯含量超过 84mol% 时同 *iPP* 完全相容,而当 EP 中丙烯含量低于 77mol% 时不相容,而相容性的差异很大程度上决定了共混物的形貌。

EP 中丙烯含量大于 84mol% 时,其中的 *iPP* 链段可以和基体 *iPP* 发生共晶,使 EP 共聚物可以作为系带分子(tie molecules)联结相邻的片晶。另外,不结晶的 EP 组分处于片晶之间的区域,从而降低了 *iPP* 的玻璃化转变温度。这些因素使得 EP 可以增加共混物抵抗拉伸屈服的能力。如图 7 所示,相容共混物的屈服能量高于纯的 *iPP* 和不相容共混物。

4.3 烯烃嵌段共聚物同 *iPP* 的相容性和力学性能

2006 年,Dow 化学公司的科学家利用链穿梭聚合合法(chain shuttling polymerization)制备了烯烃嵌段共聚物(olefin block copolymers, OBCs)^[44]。OBC 具有多嵌段结构,软段为高辛烯含量的非晶链段,硬段为辛烯含量极少的高结晶性链段。OBC 同普通无规共聚物的链结构对比如图 8 所示。独特的嵌段结构赋予了 OBC 许多优异性能。同传统的无规共聚物弹性体相比,OBC 同时具有高的熔点和低的玻璃化转变温度^[10,45]。乙烯类无规共聚物的熔点随着辛烯单体含量的升高而下降,而 OBC 的熔点几乎不随整体辛烯含量的升高而发生变化。Liu 等^[46]对比研究了具有相近密度和结晶度的 OBC 和 EO 对 *iPP* 的增韧效果,发现 OBC 同 *iPP* 之间的界面张力低于 EO。在弹性体的分子量相近条件下,*iPP/OBC* 共混物具有更高的韧性和更高的断裂伸长率(见图 9)。OBC 的软段高的辛烯含量和 OBC 的高软段含量被认为是其同 *iPP* 相容性好的原因。

4.4 聚丙烯釜内合金的结构-性能关联

聚丙烯釜内合金是指由丙烯与其它烯烃单体通过分步聚合,直接在反应釜内原位生成的具有多相结构的聚丙烯共混物^[47]。聚丙烯釜内合金的制备通常是在多级反应器中实现。催化剂在一级反应器中催化丙烯单体均聚,生成等规聚丙烯,然后将等规聚丙烯转移到下一级反应器,同时通入乙烯和 α -烯烃单

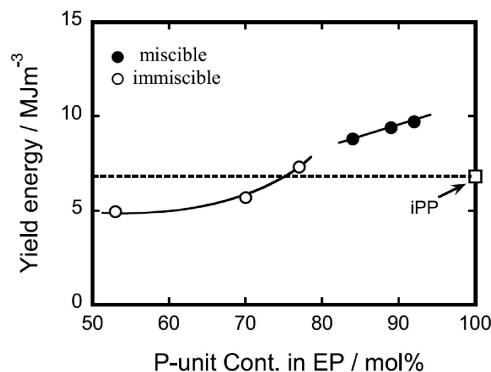


图 7 *i*PP/EP(80/20)共混物的屈服能量随 EP 中丙烯含量的变化而变化的曲线,其中(□)纯 *i*PP; (●)相容共混物;(○)不相容共混物^[43]

Figure 7 Yield energy of the *i*PP/EP (80/20) blends vs the propylene-unit content (mol%) in EP copolymer: (□) *i*PP; (●) miscible blends; (○) immiscible blends^[43]

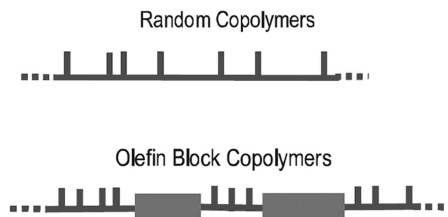


图 8 乙烯无规共聚物和嵌段共聚物(OBC)的结构示意图

Figure 8 Schematic illustration of the chain structure of ethylene random and block copolymers

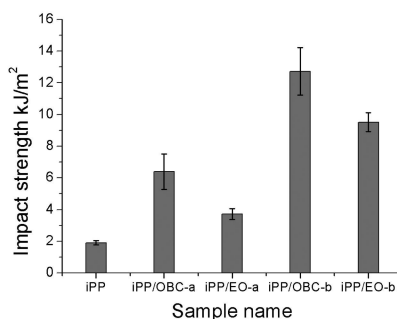
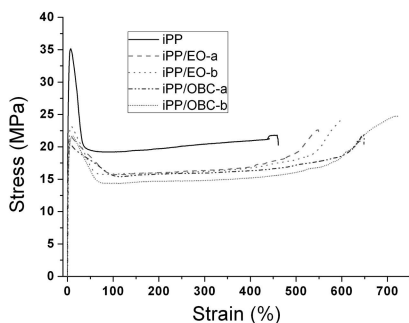


图 9 *i*PP/EO 和 *i*PP/OBC 共混物的力学性能
(a)拉伸性能;(b)冲击性能

Figure 9 Mechanical properties of *i*PP/EO and *i*PP/OBC blends
(a) tensile property; (b) Izod impact strengths

体进行共聚合反应,在均聚聚丙烯内生成乙烯/ α -烯烃共聚物,得到聚丙烯釜内合金。釜内合金中除了占主体的聚丙烯基体和橡胶相外,还存在大量含有不同乙烯和 α -烯烃序列长度的共聚物,而且在生长过程中不断复制催化剂的三维球形立体结构。不仅成分比较复杂,存在等规聚丙烯的化学结构及无规共聚物的组成和分布问题,而且呈现复杂的多相结构,由相分离带来的相结构以及相界面形态等问题也非常复杂。

Zhu 等^[48]综合考虑了共聚单体分别为丙烯和丁烯的两种聚丙烯釜内合金(*i*PP/EPR、PP/EBR)的组成、链结构及相形态对力学性能的影响,认为 *i*PP/EBR 优异的刚韧平衡性能源自乙丁无规共聚物,该共聚物主要集中在聚乙烯基体和聚丙烯分散相的界面,良好的增韧作用赋予该合金体系宏观均匀微观分离的相结构。而 *i*PP/EPR 釜内合金完美的低温抗冲击性能是由高的乙丙无规共聚物含量、互穿双连续相结构和组分间良好的相容性共同决定的。

Zhou 等^[49]借助电子显微镜对聚丙烯釜内合金的形态结构进行了深入研究,发现聚丙烯釜内合金的结构单元,即直径为 30nm 的球形橡胶粒子包裹的直径 200nm 的聚丙烯初级粒子。橡胶相由橡胶粒子聚集在一起构成,从内到外,填充满了聚丙烯形成的 micro-和 macro-pores。并观察到了初生粒子的四级结构,即直径为 200nm 的初级粒子构成了直径为 1~3 μ m 的二级粒子,二级粒子构成了直径为 20~100 μ m 的三级粒子,三级粒子构成了直径为 0.6~2mm 的聚丙烯釜内合金初生粒子,如图 10 所示。

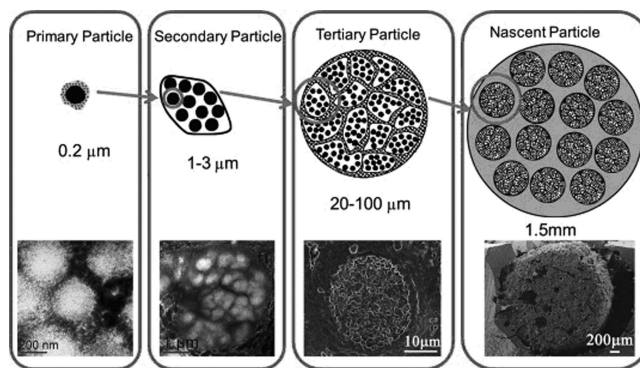


图 10 聚丙烯釜内合金的四级结构示意图

Figure 10 Architecture of a nascent iPP in-reactor alloy particle with quaternary structures

根据共聚物组成的不同,聚丙烯釜内合金可以单独使用,也可以作为专用料同均聚聚丙烯共混使用。Li 等^[50]研究了高橡胶含量釜内合金增韧 iPP 的结构和性能关系,发现釜内合金中的 iPP 组分同均聚 iPP 完全相容,二者共同作为共混体系的基体,乙丙无规共聚物(EPR)作为分散相。合金中的乙丙多嵌段共聚物具有良好的增容作用,提高了乙丙无规共聚物分散相和聚丙烯基体间的相容性。添加合适的比例可以实现良好的刚韧平衡。

5 总结和展望

聚丙烯材料在国民经济中具有举足轻重的地位,如何提高聚丙烯的性能以适用更多的应用环境是重要的课题。聚烯烃弹性体和聚丙烯基体材料的相容性是获得优良性能的基础,本文介绍了相容性的研究手段,总结了乙烯基共聚物和聚丙烯的相容性的研究进展。随着科学技术的发展,新的聚烯烃弹性体不断出现(如 OBC),新的制备方法也被开发出来(如釜内合金)。具有新结构的材料的出现将丰富我们对聚丙烯共混物材料的结构和性能的认识,并指导开发性能更加优良的产品。

参考文献:

- [1] Bucknall C B, Page C J. *J Mater Sci.*, 1982, 17(3), 808~16.
- [2] Jang B Z. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30(6), 2485~504.
- [3] Yokoyama Y, Ricco T. *Polymer*, 1998, 39(16), 3675~81.
- [4] Liang J Z, Li R K Y. *J Appl Polym Sci.*, 2000, 77(2), 409~17.
- [5] Thio Y S, Argon A S, Cohen R E, Weinberg M. *Polymer*, 2002, 43(13), 3661~74.
- [6] Zuiderduin W C J, Westzaan C, Huetink J, Gaymans R J. *Polymer*, 2003, 44(1), 261~75.
- [7] Thio Y S, Argon A S, Cohen R E. *Polymer*, 2004, 45(10), 3139~47.
- [8] Bensason S, Nazarenko S, Chum S, Hiltner A, Baer E. *Polymer*, 1997, 38(15), 3913~9.
- [9] Bensason S, Stepanov E V, Chum S, Hiltner A, Baer E. *Macromolecules*, 1997, 30, 2436~44.
- [10] Bensason S, Minick J, Moet A, Chum S, Hiltner A, Baer E. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 1996, 34(7), 1301~15.
- [11] Kamdar A R, Hu Y S, Ansems P, Chum S P, Hiltner A, Baer E. *Macromolecules*, 2006, 39, 1496~506.
- [12] Kamdar A R, Wang H P, Khariwala D U, Taha A, Hiltner A, Baer E. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 2009, 47(16), 1554~72.
- [13] Schneider H A. In: Salomone J C, Editor. *Polymeric Materials Encyclopedia*. 1st Ed. Boca Raton, FL: CRC Press; 1996. p. 2777.
- [14] Schneider H A. *J Res Natl Inst Stand Technol*, 1997, 102(2), 229~48.
- [15] Hu S R, Kyu T, Stein R S. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 1987, 25(1), 71~87.
- [16] Ree M, Kyu T, Stein R S. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 1987, 25(1), 105~26.
- [17] Yamaguchi M, Miyata H, Nitta K H. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62(1), 87~97.
- [18] Bedia E L, Murakami S, Senoo K, Kohjiya S. *Polymer*, 2002, 43(3), 749~55.
- [19] Weimann P A, Jones T D, Hillmyer M A, Bates F S, Londono J D, Melnichenko Y, Wignall G D, Almdal K. *Macromolecules*, 1997, 30(12), 3650~7.
- [20] Mader D, Thomann Y, Suhm J, Mulhaupt R. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(4), 838~48.
- [21] Carriere C J, Silvis H C. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66(6), 1175~81.

- [22] Lohse D J·J Macromol Sci-Polym Rev, 2005, C45(4); 289~308.
- [23] Merz E·Claver G·Baer M·J Polym Sci, 1956, 22(101); 325~41.
- [24] Bucknall C·Smith R·Polymer, 1965, 6(8); 437~46.
- [25] Liu Y·Kennard C H L·Truss R W·Calos N J·Polymer, 1997, 38(11); 2797~805.
- [26] Kambour R·Russell R·Polymer, 1971, 12(4); 237~46.
- [27] Matsuo M·Polymer, 1966, 7(8); 421~5.
- [28] Moskowitz H·Turner D·J Appl Polym Sci, 1974, 18(1); 143~54.
- [29] Kramer E·Adv Polym Sci, 1983, 52~53; 1~56.
- [30] Newman S·Strella S·J Appl Polym Sci, 1965, 9(6); 2297~310.
- [31] Wu S H·J Appl Polym Sci, 1988, 35(2); 549~61.
- [32] Jang B·Uhlmann D·Sande J·J Appl Polym Sci, 1984, 29(11); 3409~20.
- [33] Haward R N·Bucknall C B·Pure App Chem, 1976, 46(2); 277~38.
- [34] Bucknall C·Clayton D·Keast W E·J Mater Sci, 1972, 7(12); 1443~53.
- [35] Hui C·Ruina A·Creton C·Kramer E·Macromolecules, 1992; 25(15); 3948~55.
- [36] Brown H·Macromolecules, 1991, 24(10); 2752~6.
- [37] Wu S H·Polymer, 1985, 26(12); 1855~63.
- [38] Margolina A·Wu S·Polymer, 1988, 29(12); 2170~3.
- [39] Wu S H·Polym Eng Sci, 1990, 30(13); 753~61.
- [40] Wu S H·J Polym Sci Part B·Polym Phys, 1983, 21(5); 699~716.
- [41] Pang Y Y·Dong X·Zhao Y·Han C C·Wang D J·Polymer, 2007, 48; 6395~403.
- [42] Shin Y W·Uozumi T·Terano M·Nitta K·Polymer, 2001, 42(23); 9611~5.
- [43] Nitta K H·Shin Y W·Hashiguchi H·Tanimoto S·Terano M·Polymer, 2005, 46(3); 965~75.
- [44] Arriola D J·Carnahan E M·Hustad P D·Kuhlman R L·Wenzel T T·Science, 2006, 312(5774); 714~9.
- [45] Wang H P·Khariwala D U·Cheung W·Chum S P·Hiltner A·Baer E·Macromolecules, 2007, 40(8); 2852~62.
- [46] Liu G M·Zhang X Q·Liu C Y·Chen H Y·Walton K·Wang D J·J Appl Polym Sci, 2011, 119(6); 3591~7.
- [47] Galli P·Prog Polym Sci, 1994, 19(6); 959~74.
- [48] Zhu H J·Monrabal B·Han C C·Wang D J·Macromolecules, 2008, 41(3); 826~33.
- [49] Zhou Y·Niu H·Kong L·Zhao Y·Dong J Y·Wang D J·Polymer, 2009, 50(19); 4690~5.
- [50] Li R B·Zhang X Q·Zhao Y·Hu X T·Zhao X T·Wang D J·Polymer, 2009, 50(21); 5124~33.

Structure-property Correlations of Isotactic Polypropylene/Polyolefin Elastomer Blends

LIU Guo-ming, WANG Du-jin*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Engineering Plastics,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Isotactic polypropylene is among one of the most applied general plastics. To overcome its shortcoming of brittleness, many methods were developed to modify the toughness of iPP, in which compounding with polyolefin elastomers is a commonly used method. In the present paper, characterization method on the miscibility of polymer blends and several well-established toughening theories were introduced, as well as the advance in polyolefin elastomer modifying iPP in recent years.

Key words: Isotactic polypropylene; Polyolefin elastomer; Blends; Structure-property correlations