

• 研究论文 •

基于吸附色谱的分级技术在聚烯烃表征中的应用

杜斌, 陈商涛, 李荣波*

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206)

摘要: 聚烯烃树脂具有复杂的化学组成和链结构, 液相分级技术是有效识别其精细结构的常用表征手段。相对使用较为广泛的结晶分级技术, 高温-温度梯度相互作用色谱技术(HT-TGIC), 作为一种最新的分级方法, 具有可分析无定形聚烯烃样品的优势, 大大拓宽了分级技术在聚烯烃树脂中的应用范围。本文列举了温度梯度相互作用色谱(TGIC)在聚烯烃表征中的典型案例, 特别是针对结晶分级技术局限的低结晶度/无定形聚烯烃树脂。基于 TGIC 与凝胶渗透色谱(GPC)技术的联用分析, 揭示了聚烯烃材料链结构的二维信息, 为性能优异的新型聚烯烃材料研发与设计提供支撑和指导。

关键词: 聚烯烃; 化学组成分布; 温度梯度相互作用色谱; 分级; 吸附

Application of Fractionation Technique Based on Absorption Chromatography in Polyolefin Characterization

DU Bin, CHEN Shang-tao, LI Rong-bo*

(PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China)

Abstract: Liquid chromatography fractionation technique is a typical characterization method for efficiently determining the fine structure of polyolefin resins, which have complex chemical composition distribution and chain structures. Compared with the widely used crystallization-based fractionation techniques, high temperature-temperature gradient interaction chromatography (HT-TGIC), as a novel fractionation method, holds great advantages in analyzing amorphous polyolefins, thus broadening the application of fractionation techniques in polyolefin resins. In this paper, typical applications of HT-TGIC in the polyolefin characterization were demonstrated, especially for low crystallinity/amorphous polyolefin resins that are limited by crystallization fractionation techniques. And more information about bivariate chain structures of polyolefin could be revealed by TGIC coupled with GPC technology. This could provide support and guidance for the development and design of new polyolefin materials with excellent performance.

Keywords: Polyolefins; Chemical composition distribution; Thermal gradient interaction chromatography; Fractionation; Adsorption

聚烯烃具有复杂的分子结构, 在链结构上表现出分子量分布(MWD)和共聚物化学组成分布(CCD)。MWD 和 CCD 是决定材料最终性能和应用的最根本因素。精确全面描述链结构对于理解催化剂性能、优化聚合工艺条件、建立结构-性能构

效关系和开发聚烯烃新产品具有重要意义。基于结晶的分级技术在聚烯烃结构表征中已成功应用, 包括结晶分级(CRYSTAF)、升温淋洗分级(TREF)、结晶淋洗分级(CEF)和自成核退化(SSA)等^[1~16]。这些结晶分级技术提供了聚烯烃

收稿: 2023-03-09; 修回: 2023-03-23

* 通讯联系人: E-mail: lirongbo010@petrochina.com.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.12.008

树脂的化学组成和分布信息。然而,结晶分级技术面临两个重要问题:一是无法表征分析结晶度较低的聚烯烃树脂,其共聚单体分离范围局限于0~10 mol%的窄范围^[17],对高共聚单体含量组分无法区分,如目前市场关注度很高的聚烯烃弹性体(POE)等;二是无法区分共结晶现象,具有相似但不同微观结构的分子链可能一起结晶并共同被淋洗出来。共结晶是影响结晶分级技术分辨率和准确性的关键因素之一。共结晶会影响分离的分辨率,并使链结构解析变得复杂,尤其是对于具有宽 CCD 的聚烯烃树脂及共混物。

本文阐述了高温-温度梯度相互作用色谱技术(HT-TGIC)技术在聚烯烃树脂领域的典型应用,尤其是在目前发展如火如荼的高端聚烯烃树脂领域,如聚烯烃弹性体、乙烯-酯酸乙烯酯共聚物(EVA)等乙烯基极性共聚物。HT-TGIC 技术是与结晶分级技术互补的分析聚烯烃树脂 CCD 重要工具,遗憾的是,国内鲜有 HT-TGIC 技术应用的系统性报道。基于此,本文详细阐述了 HT-TGIC 在不同类型聚烯烃树脂中的具体应用实例,特别是在结晶分级技术无法应用的 POE、EVA 等领域,以供相关从业者参考应用,使这一表征技术能够为聚烯烃树脂的开发与应用提供支持。

1 实验部分

1.1 高温-温度梯度相互作用色谱

采用西班牙 Polymer Char 公司 CEF 设备,配置有 IR-5 红外检测器,色谱柱置换为 Hypercarb 多孔石墨柱(100 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相为邻二氯苯。试验程序如图 1 所示,主要参数包括:冷却速率(CR)、冷却过程流速(F_C)、升温速率(HR)、淋洗速率(F_E)、进样量、冷却温度(T_C)。常规试验条件为:CR= 20 °C/min; F_C = 0 mL/min; HR= 2 °C/min; F_E = 0.5 mL/min; 进样量为 200 μL; T_C = 40 °C。

1.2 结晶淋洗分级

采用西班牙 Polymer Char 公司 CEF 设备,将约 10 mg 样品在 160 °C 溶解于邻二氯苯,90 min 后,以 30 °C/min 降至 95 °C 稳定,再以 2 °C/min 降温结晶至 35 °C,同时液相泵以 0.05 mL/min 的速度缓慢冲洗柱子,待结晶结束后,以 4 °C/min、1 mL/min 的速度开始升温淋洗至 150 °C,IR-5 红外检测器记录下淋洗过程样品信息,得分级曲线。

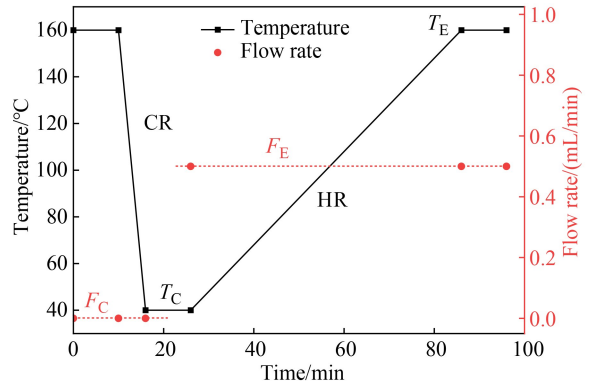


图 1 HT-TGIC 的实验程序示意图

Figure 1 Profile of test conditions applied for HT-TGIC experiments

1.3 TREF 升温淋洗分级

采用西班牙 Polymer Char 公司 CEF 设备运行 TREF 模式,将约 10 mg 样品在 160 °C 溶解于邻二氯苯 90 min 后,以 30 °C/min 降至 95 °C 稳定,再以 2 °C/min 降温结晶至 35 °C,同时液相泵以 0.05 mL/min 的速度缓慢冲洗柱子,待结晶结束后以 4 °C/min、1 mL/min 的速度开始升温淋洗至 150 °C,IR-5 红外检测器记录下淋洗过程样品信息,得到分级曲线。

2 温度梯度相互作用色谱基本原理

TGIC 使用多孔石墨柱作为固定相,其分离机理是在一定热力学条件下,石墨柱优先吸附乙烯链段。因此,均聚聚乙烯具有很强的吸附力,而乙烯/ α -烯烃共聚物的短支链可减少吸附力,并可根据共聚单体含量进行分离。TGIC 可以将要分析的聚合物范围扩大到受结晶分级技术限制的非晶区。图 2 比较了结晶分级技术 TREF 与 TGIC 技术对乙烯-辛烯共聚物的分离范围,由图可知,TREF 技术的分离共聚单体辛烯的极限含量是 12 mol%,而 TGIC 技术为 32 mol%,因此可见,TGIC 技术极大地拓宽了乙烯- α 烯烃共聚物的分离范围,因而可应用到结晶分级技术无法完成的领域。下文将具体阐述这些应用领域。

3 TGIC 在聚烯烃表征中的应用

3.1 聚烯烃弹性体(POE)

POE 通常是共聚单体含量高、结晶度低的共聚物,用基于结晶的分级方法对这些材料进行表征是不可行的,而 HT-TGIC 是分析 POE 的合适

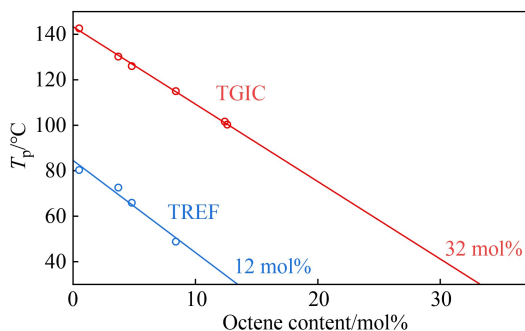


图2 HT-TGIC 和 TREF 的淋洗温度随辛烯含量变化的对比

Figure 2 Elution peak temperature of HT-TGIC versus TREF with octene content

技术。因此,POE 分析是 TGIC 的主要应用之一。

3.1.1 乙烯/ α -烯烃共聚弹性体

本文分别选取了一组商品化的具有不同共聚单体含量的乙烯/1-辛烯共聚弹性体和乙烯/1-丁烯共聚弹性体,测定其平均化学组成,以研究 HT-TGIC 在 POE 领域中的应用。表 1 列出来 A、B、C (不同企业生产)三个乙烯/1-辛烯共聚弹性体系列(共 19 种)的信息。图 3 与 4 给出了各共聚物的淋洗峰温度 (T_p)、重均淋洗温度 T_w ($T_w = \frac{\sum w_i T_i}{\sum w_i}$)、数均淋洗温度 T_N ($T_N = \frac{\sum N_i T_i}{\sum N_i}$)、淋

洗温度分布比 $r(T_w/T_N)$ 、半峰宽(FWHM)与密度间的关系。计算类似于分子量测试中 M_w 、 M_N 、PDI 参数的 T_w 、 T_N 、 r 也是描述 CCD 实用参数。图 3 显示, T_p 、 T_w 、 T_N 和弹性体密度之间的关系近似线性,其中 T_w 的线性相关性最好, r 值均在 1.01 附近,说明共聚单体含量分布是相当均匀的。随着密度降低(辛烯含量增加),HT-TGIC 曲线的 FWHM 呈逐渐增大趋势,说明淋洗峰变得更宽,且移向更低温度,未吸附在石墨柱上的聚合物含量也增多。这种行为是因为聚乙烯在石墨表面的强烈吸附。聚乙烯以单分子层形式吸附在石墨表面上,其分子轴平行于石墨表面,形成紧密堆积层。通过共聚单体插入聚乙烯链而形成的短支链(SCB)会减少吸附在石墨表面的乙烯序列长度。因此, α -olefin 的加入阻碍了链吸附并降低了解吸附温度。弹性体淋洗峰的宽度分布也说明了由于聚合的统计性质会影响共聚单体的插入,因此,即使是使用单中心催化剂制成的 POE,其所有分子链的化学组分分布(CCD)也不是单一的共聚单体分数。

表 1 乙烯-辛烯共聚弹性体的信息

Table 1 Data for ethylene-co-1-octene elastomers

Sample	ρ /(kg/m ³)	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
A1	0.908	8.7	2.4
A2	0.902	8.8	2.4
A3	0.902	5.8	2.3
A4	0.902	3.9	2.3
A5	0.897	8.1	2.4
A6	0.885	10.1	2.2
A7	0.885	4.7	2.2
A8	0.875	7.1	2.4
A9	0.87	7.4	2.2
A10	0.868	11.8	2.1
A11	0.864	5.6	2.1
A12	0.857	12.8	2.2
B1	0.882	9.1	2.7
B2	0.882	5.5	2.7
B3	0.902	7.9	2.7
B4	0.902	4.9	2.7
C1	0.868	10.5	2.2
C2	0.868	9.6	2.2
C3	0.868	6.4	2.2

表 2 列出来 D、E、F(不同企业生产)三个系列乙烯/1-丁烯共聚弹性体(共 9 种)的信息。如图 5 和 6 所示,乙烯/1-丁烯共聚弹性体的 T_p 、 T_w 、 T_N 均与密度呈线性关系,随着密度降低(辛烯含量增加),HT-TGIC 曲线的 FWHM 呈逐渐增大趋势,说明淋洗峰变得更宽。

将乙烯/1-辛烯和乙烯/1-丁烯共聚弹性体进行对比,如图 7 所示。两种不同支链长度弹性体的淋洗峰温随共聚单体含量变化基本一致,说明短支链长度可能并不影响石墨柱的吸附强弱。值得注意的是,相同共聚单体含量下,辛烯共聚弹性体的 FWHM 高于丁烯共聚弹性体,说明辛烯共聚弹性体中短支链分布要宽于丁烯共聚弹性体中的分布。

3.1.2 烯烃嵌段共聚物

烯烃嵌段共聚物(olefin block copolymers, OBC)是采用链穿核聚合工艺合成的一种热塑性弹性体。OBC 的硬段与软段都是由乙烯/辛烯共聚物所组成,硬段中含有较低的辛烯含量,为结晶性链段,而软段中含有较高的辛烯含量,为无定形链段,软硬段相互交替而形成多嵌段的线性结构,

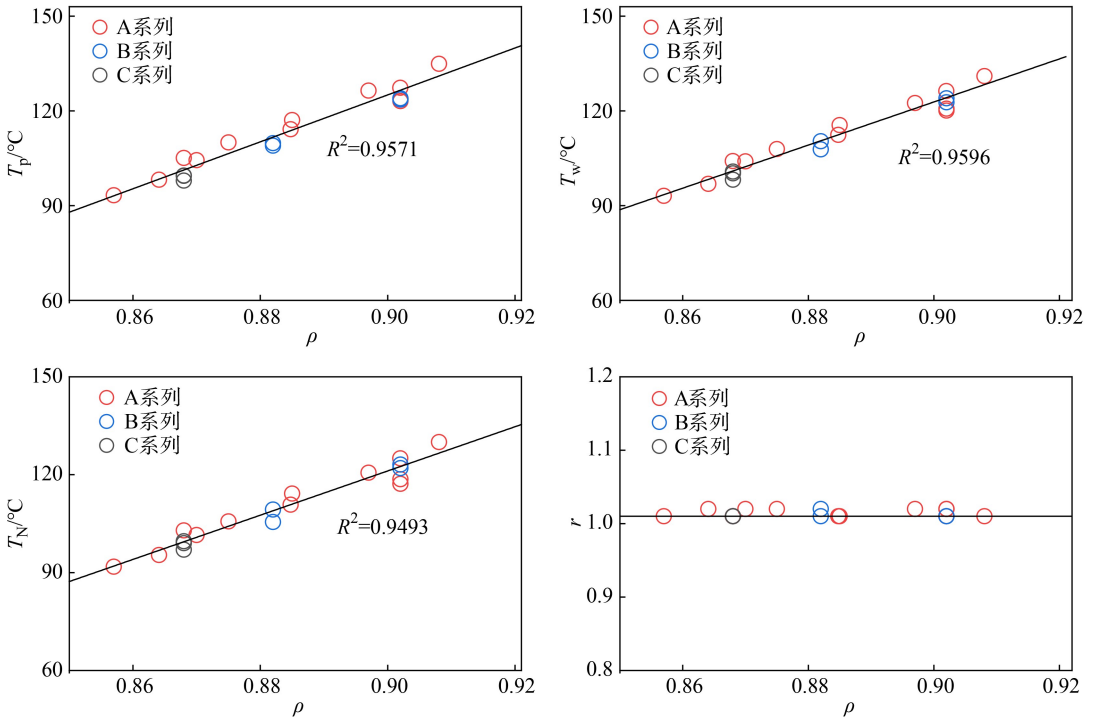


图 3 T_p 、 T_w 、 T_N and r 各参数随乙烯-辛烯共聚弹性体密度的变化

Figure 3 Dependence of T_p , T_w , T_N and r on density of ethylene-octene elastomers in TGIC

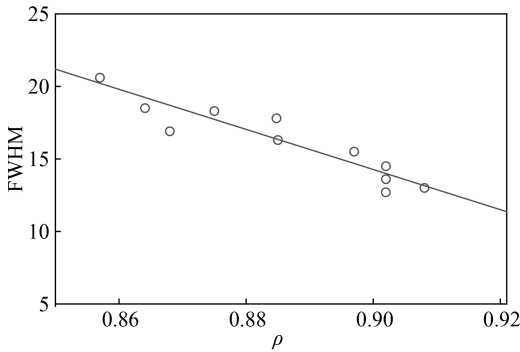


图 4 FWHM 随乙烯-辛烯共聚弹性体密度的变化

Figure 4 Dependence of FWHM on density of ethylene-octene elastomers in TGIC

表 2 乙烯-丁烯共聚弹性体的信息

Table 2 Data for ethylene-co-1-butene elastomers

Sample	$\rho / (\text{kg}/\text{m}^3)$	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
D1	0.885	6.8	2.4
D2	0.862	9.8	2.2
E1	0.884	8.2	2.2
E2	0.872	5.9	2.1
E3	0.87	9.04	2.3
E4	0.863	10.5	2.1
F1	0.893	6.5	2.2
F2	0.87	7.3	2.2
F3	0.864	7.4	2.2

由于嵌段结构的复杂性,其链结构表征一直是难点。采用 HT-TGIC 方法去分析 OBC 的结构,所用样品信息如表 3 所示,结果如图 8 所示。出现了不对称的双峰结构,进一步利用反卷积分峰计算,得到拟合结果。通过上文所建立辛烯含量与淋洗峰的关系,计算各分峰对应的辛烯含量如表 2 所示,峰温最高的 Peak-1 是辛烯含量为 1.8%,峰温最低的 Peak-4 的辛烯含量为 17.0%,这两个值基本近似于硬段辛烯含量和软段辛烯含量。因此,HT-TGIC 可能成为一个分析 OBC 软硬嵌段含量的方法。

3.2 TGIC 在聚乙烯树脂表征中应用

TGIC 的分辨率限制了其在某些聚烯烃产品中的应用。Z-N 催化剂所产线形低密度聚乙烯(LLDPE)树脂具有短支化含量的宽分布特征,其 TGIC 曲线与 TREF 或 CEF 曲线明显不同,如图 9(a)所示。CEF 和 TREF 的淋洗分级图在很宽温度范围出了多个峰,而 TGIC 图仅在较小的温度范围出了一个较宽的单峰。说明对于短支化多分布特征的树脂,CEF 或 TREF 等结晶分级技术的分离能力明显优于 TGIC。同为 Z-N 催化剂的 CCD 多分布树脂极低密度聚乙烯(VLDPE)也表现出了相似的对比特征,如图 9(b)所示。

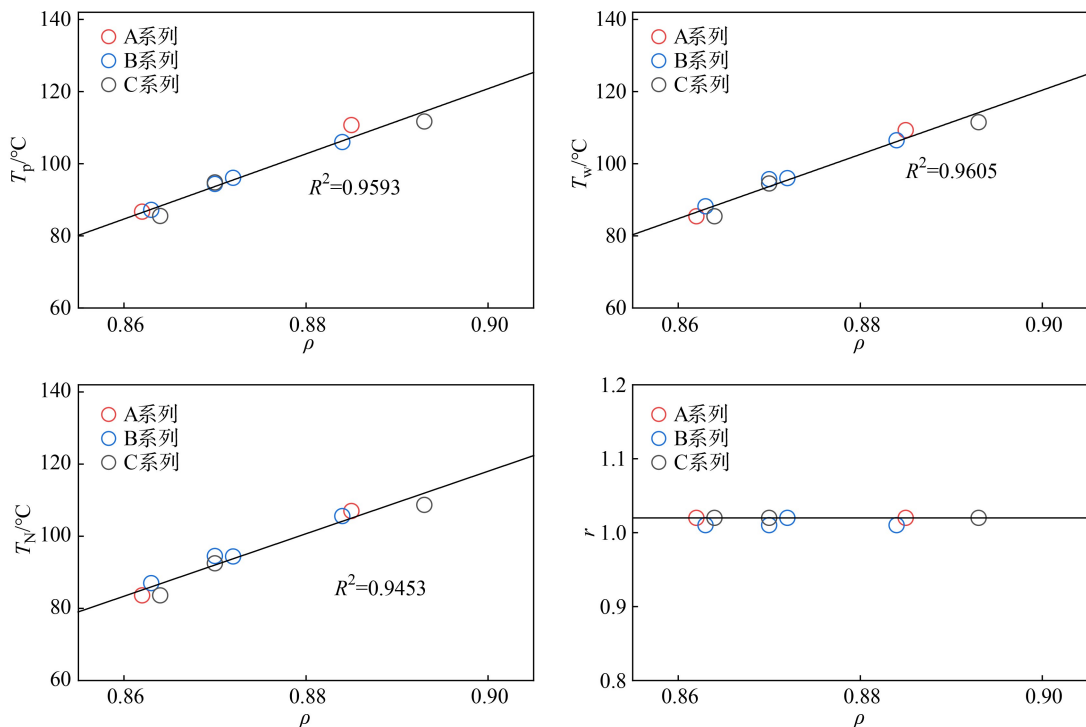


图 5 T_p , T_w , T_N 和 r 各参数随乙烯-丁烯共聚弹性体密度的变化

Figure 5 Dependence of T_p , T_w , T_N and r on density of ethylene-butene elastomers in TGIC

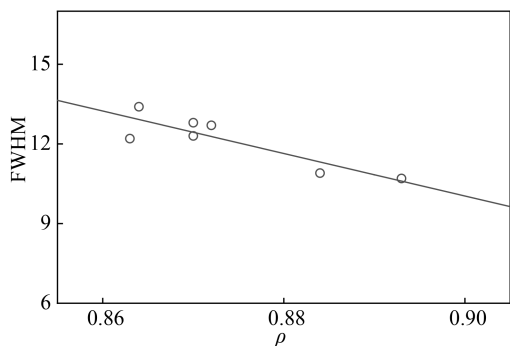


图 6 FWHM 随乙烯-丁烯共聚弹性体密度的变化

Figure 6 Dependence of FWHM on density of ethylene-butene elastomers in TGIC

如图 9(c) 所示,在自由基聚合的高压聚乙烯(LDPE)中,CEF 和 TREF 的淋洗峰低温部分表现了个较长的拖尾,而 TGIC 则呈现为一个对称性较好的单峰。结晶分级技术似乎表现出了更好的分离能力。

综上,本文讨论了 HT-TGIC 在极低密度 POE 树脂、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线形聚乙烯的中的应用。众所周知,聚乙烯密度与共聚单体摩尔分数呈指数关系,因此用指数方程拟合 HT-TGIC 中聚乙烯树脂密度与淋洗峰温之间的关系,结果如图 10 所示。50 多种不

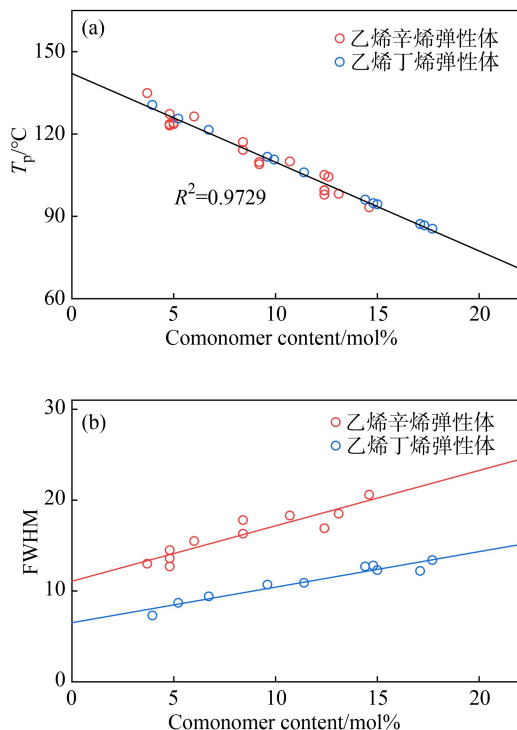


图 7 乙烯-丁烯弹性体和乙烯-辛烯弹性体的淋洗峰温(a)和半峰宽(b)随共聚单体含量的变化

Figure 7 Dependence of elution peak temperature (a) and FWHM (b) on comonomer content of ethylene-butene and ethylene-co-1-octene copolymers in TGIC

表 3 烯烃嵌段共聚物的信息

Table 3 Data for OBC elastomers

Sample	ρ (kg/m ³)	M_w (g/mol)	PDI	软段辛烯含量 (mol%)	硬段辛烯含量 (mol%)
OBC-1	0.877	78000	2.4	17.0	1.9

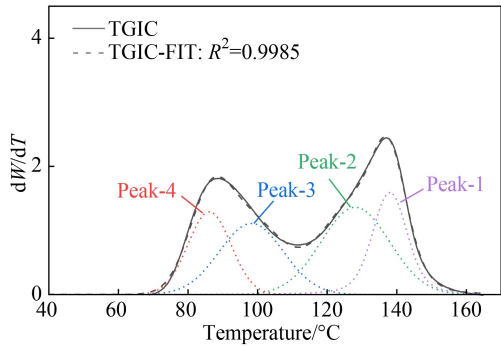


图 8 OBC 弹性体的 HT-TGIC 图

Figure 8 HT-TGIC profiles of OBC elastomers

表 4 OBC 样品的 Schulz-Flory 分布参数

Table 4 Distribution parameters for the OBC sample

	峰值	辛烯含量(mol%)
Peak-1	137.3	1.8
Peak-2	128.5	4.4
Peak-3	97.8	13.4
Peak-4	86.0	17.0

同牌号商品化聚乙烯树脂的 TGIC 淋洗峰温与密度呈现了较好的指数关系拟合性,随着密度的增加, TGIC 的分辨率逐渐降低,因此 TGIC 更适合用于密度低的聚乙烯树脂分离,这点恰好弥补了结晶分级技术的不足,使聚乙烯树脂实现了全密度的分级表征。

3.3 TGIC 在聚丙烯树脂表征中应用

TGIC 对无规(*a*PP)、间规(*s*PP)和等规聚丙烯(*i*PP)混合物的分析如图 11 所示。*i*PP 的洗脱时间晚于 *a*PP,而 *s*PP 为覆盖整个分离温度范围的相当宽的淋洗峰。TGIC 在石墨柱上对 *i*PP 进行的分析表明, *i*PP 的解吸附温度在 114 °C 左右,可能正在发生结晶过程。事实上, *i*PP 在石墨柱中的解吸温度与 CEF/TREF 模式下的洗脱温度(110~115 °C)相似。*i*PP 是一种高度支化的聚合物,与石墨表面接触非常有限,这将导致弱吸附,因此应在非常低的温度下进行解吸附。但 *i*PP 是一种可结晶的聚合物,在这种情况下结晶比吸附更有利。从相同混合物的 CEF 分析及 *s*PP 的 TGIC 与 CEF 结果对比来看,混合结晶/吸附机制可以用来解释结晶度较低的 *s*PP 的宽峰,其中吸附作用为主要影响因素。

乙烯-丙烯(EP)共聚物的情况则较特殊,因为 PE 和 PP 均聚物都是半结晶的,结晶温度很高,

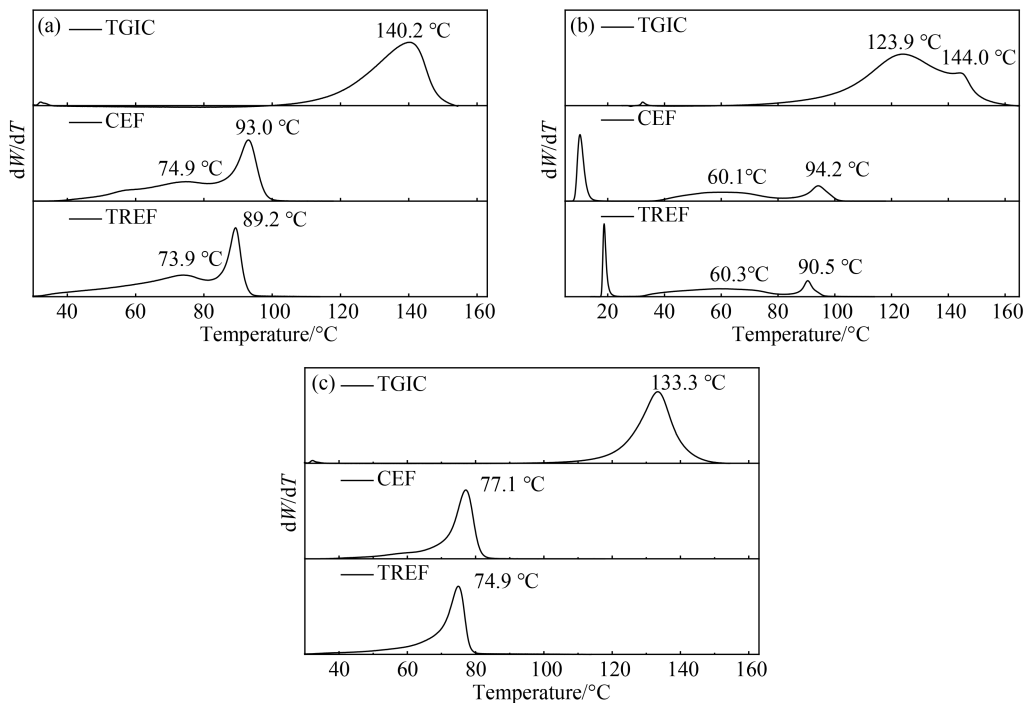


图 9 工业级的(a) LLDPE, (b) VLDPE 和(c) LDPE 的 TGIC、CEF 和 TREF 分级对比

Figure 9 Analyses of an industrial (a) LLDPE, (b) VLDPE and (c) LDPE resin by TGIC, CEF and TREF techniques

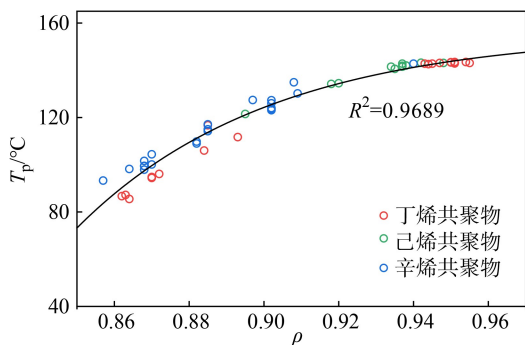


图 10 聚乙烯密度与 TGIC 淋洗温度的关系

Figure 10 Dependence of elution temperature on density of polyethylene in TGIC

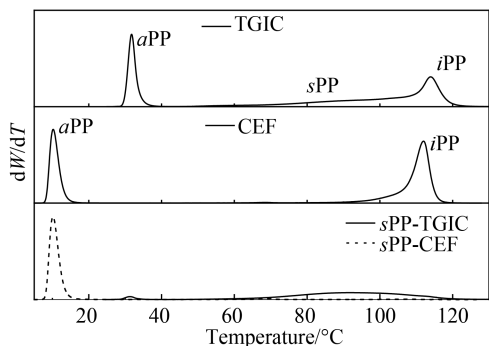


图 11 aPP、sPP 和 iPP 的 TGIC 和 CEF 对比图

Figure 11 Analyses of aPP, sPP and iPP by both TGIC and CEF techniques

EP 共聚物的结晶能力将遵循 U 形依赖性,取决于加入的共聚单体或每千碳的短支链数^[18]。图 12(a)表明,特定的 CEF 淋洗峰温对应于共聚物中两种不同的共聚单体含量。实际上,常温下乙烯摩尔分数为 10%~80% 的乙丙共聚物都不能被分离(图 12)。

TGIC 对大多数烯烃共聚物的分离遵循淋洗温度和共聚单体含量之间的直线相关性。随着共聚单体插入量的增加,短支链的存在减少了与石墨表面相互作用,并在较低温度下解吸并洗脱。然而在乙丙共聚物中,由于半结晶的 PP 在吸附前结晶,不同共聚单体插入的 EP 共聚物为 U 形曲线,如图 12 所示,这类类似于图中的 CEF 曲线。然而,在 TGIC 中获得的 U 形是多种因素综合作用的结果:PP 和富丙烯共聚物在可能发生吸附之前结晶,并在加热过程中洗脱;PE 和富含乙烯的共聚物将在任何结晶发生之前被吸附,并且洗脱温度将对应于 TGIC 解吸温度。在图 12(b)左侧的富丙烯区,首先发生结晶,然后在加热循环中溶解。另一方面,在图 12(b)右侧的富

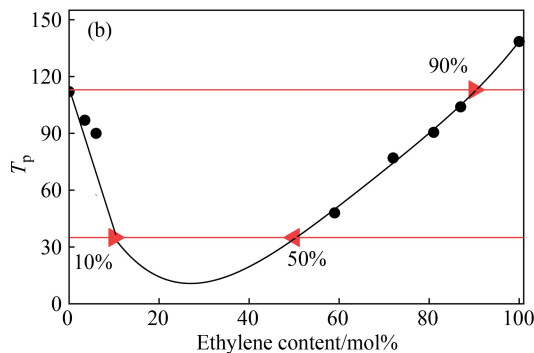
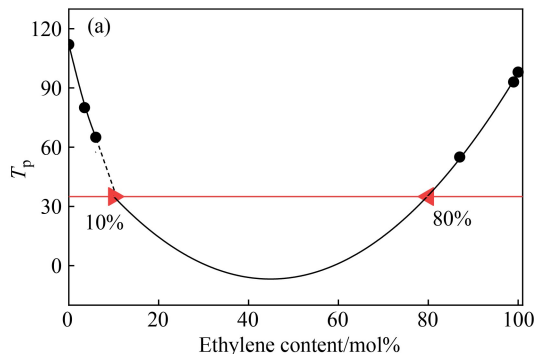


图 12 不同乙烯含量的乙丙共聚物 CEF(a) 和 TGIC (b) 分离对比

Figure 12 Separation of ethylene-propylene copolymers with different ethylene contents by (a) CEF and (b) TGIC

乙烯区,在冷却循环期间发生吸附,然后在加热循环期间发生解吸。

由此可知,聚丙烯和乙烯含量小于 10% 的 EP 共聚物通过结晶分级机制在石墨柱中分离,得到与标准 CEF 相近的淋洗峰温度。当乙烯含量超过 20% 时,石墨柱中的洗脱温度高于 CEF 溶解温度,表明吸附过程发生在结晶之前,并且在该共聚单体范围内,洗脱温度与 TGIC 解吸温度完全对应。相比 CEF, TGIC 有着更宽的乙丙共聚物分离范围,如表 5 所示。当然,如果考虑到立构规整性和分子量及分布因素时,EP 共聚物分级的明确表征会更加复杂。

表 5 乙丙共聚物的 TGIC 和 TREF 分离范围对比

Table 5 Comparison of TGIC separation range of EP copolymers with TREF

	不完全分离区(U型曲线)		完全分离区
	常规条件(35 °C)	低温条件(-20 °C)	
TGIC	0~10%, 50~90%	0~100%	90~100%
TREF	0~10%, 80~100%	0~20%, 60~100%	—

3.4 TGIC 在 乙 烯-醋 酸 乙 烯 酯 (EVA) 表 征 中 的 应 用

功能化聚烯烃,如 乙 烯-醋 酸 乙 烯 酯 (EVA) 共 聚 物,是 重 要 的 商 品 化 聚 烯 烃,在 光 伏 电 池 封 装 胶 膜、电 线 电 缆、发 泡 制 品、热 熔 胶、农 用 棚 膜、涂 覆 等 领 域 具 有 广 泛 应 用。作 为 HT-TGIC 另 一 个 重 要 应 用 例 子,在 本 文 中,选 取 了 一 组 具 有 不 同 VA 含 量 的 EVA 树 脂,以 研 究 其 HT-TGIC 的 分 离 机 理,测 定 其 平 均 化 学 成 分,然 后 用 于 建 立 HT-TGIC 的 校 准 曲 线。表 6 列 出 了 EVA 系 列 树 脂 的 信 息,图 13 给 出 了 各 树 脂 的 CEF 和 TGIC 曲 线。在 CEF 曲 线 中,仅 VA 含 量 为 9% 的 E-1 树 脂 有 明 显 的 洗 脱 峰,更 高 VA 含 量 的 EVA 树 脂 由 于 弱 结 晶 能 力 很 难 通 过 结 晶 分 级 技 术 进 行 分 离 表 征。各 EVA 共 聚 物 在 HT-TGIC 模 式 下 淋 洗 峰 温 度 (T_p) 与 VA 含 量 间 的 关 系 如 图 14(a) 所 示。VA 含 量 和 淋 洗 温 度 之 间 存 在 显 著 的 相 关 性,不 同 的 样 品 按 照 极 性 降 低 的 顺 序 洗 脱。这 表 明,应 用 HT-TGIC,EVA 可 以 根 据 共 聚 物 的 化 学 组 分 进 行 分 离,且 从 建 立 的 标 准 曲 线 看,直 至 100% VA 含 量 的 EVA 树 脂 都 可 以 被 分 离。与 乙 烯/ α -烯 烃 共 聚 物 类 似,随 着 VA 含 量 增 加,EVA 树 脂 的 FWHM 也 呈 逐 渐 增 大 趋 势,且 相 同 VA 含 量 下 分 子 量 对 淋 洗 峰 加 宽 的 影 响 更 为 显 著 (图 14b)。

表 6 EVA 树 脂 的 数 据 信 息

Table 6 Data for EVA resins

Sample	VA/(mol%)	MFR ^a
E-1	9	4
E-2	12	8
E-3	14	2.5
E-4	18	20
E-5	18	8
E-6	18.5	3
E-7	21	2
E-8	25	19
E-9	26	7.5
E-10	40	57

^a熔体流动速率(g/10min)。

除 EVA 外,乙 烯 极 性 共 聚 功 能 化 树 脂 还 包 括 乙 烯-丙 烯 酸 乙 酯 共 聚 物 (EEA)、乙 烯-丙 烯 酸 丁 酯 共 聚 物 (EBA)、乙 烯-丙 烯 酸 共 聚 物 (EAA)、乙 烯-甲 基 丙 烯 酸 共 聚 物 (EMAA) 等。本 文 选 取 了 不 同 种 共 聚 单 体 的 EAA、EMAA、EEA、EBA 树 脂,利

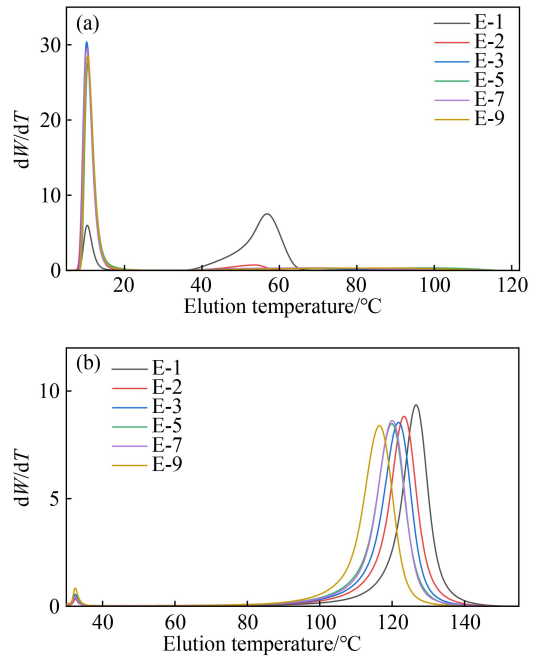


图 13 EVA 共 聚 物 的 (a) CEF 和 (b) TGIC 曲 线 对 比
Figure 13 Comparison of (a) CEF and (b) TGIC chromatograms of EVA copolymers

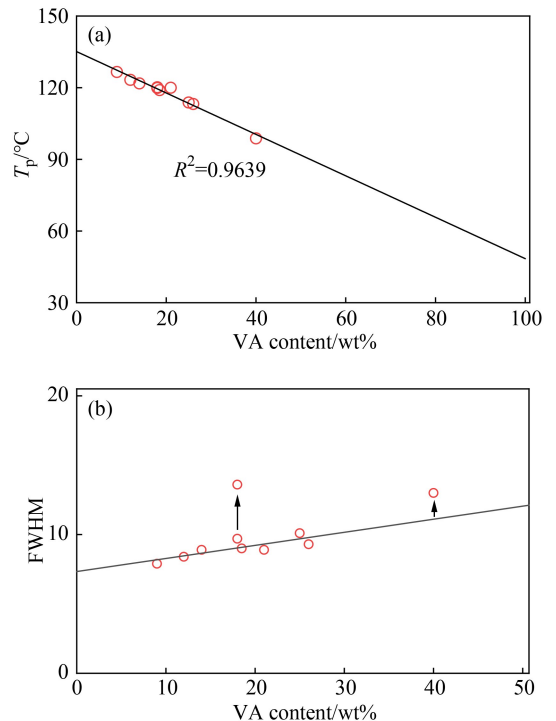


图 14 VA 含 量 对 EVA 共 聚 物 TGIC 的 (a) 淋 洗 温 度 和 (b) 半 峰 宽 的 影 响
Figure 14 Influence of VA content on (a) elution peak temperature and (b) FWHM of EVA copolymers in TGIC

用 HT-TGIC 研 究 其 化 学 组 成,结 果 如 图 15 所 示。几 种 极 性 共 聚 物 都 可 以 被 所 选 用 的 石 墨 柱 吸 附,

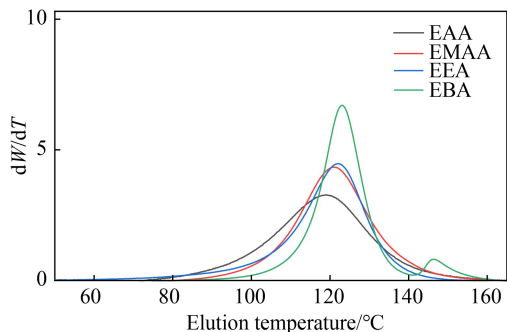


图 15 不同乙烯极性共聚物的 TGIC 分级

Figure 15 Analyses of different ethylene copolymers resin by TGIC techniques

并获得良好的分离效果。今后可应用 HT-TGIC 技术在乙烯-极性共聚物树脂领域开展更系统更详细的工作。

3.5 TGIC-凝胶渗透色谱(GPC)联用技术

如上文所述, TGIC 提供了各类聚烯烃树脂的化学组成信息, 通常对于聚合物而言, 分子量及分布也是重要的链结构信息。因此, 将 TGIC 技术与 GPC 技术相结合, 可以得到二维色谱, 该方法能够提供 CCD-MWD 的综合微观结构图。通过定义分子量和化学成分作为自变量的二维分布, 即所谓的双变量分布, 可以实现对聚烯烃微观结构的全面表征。通过分子量和化学成分的交叉分级直接测量二维分布是获得聚烯烃微观结构完整定义的最全面的方法^[19~30]。

分析 2D 数据的一种方法是利用图 16 所示的三维图和等高线图获取含有乙烯-辛烯共聚弹性体的链结构信息。与提供平均化学组成的 NMR 或其他分析工具不同, 定量化学组分和分子量分布以及两者之间的联系都包含在等高线图中。相比之下, 一维技术只有单一的分布曲线, 不能观察组成和分子量之间的真正二维关系。本研究选择了 6 个乙烯-辛烯共聚物样品, 其辛烯摩尔含量从 0.5% 到 14.6% 不等。乙烯-辛烯无规共聚物的分子量二维等高线图如图 17 所示。组成轴上的淋洗温度是辛烯含量的函数, 辛烯含量越高, 共聚物在 TGIC 轴上的洗脱温度越低。在分子量轴上, 共聚物在相似的淋洗温度范围内洗脱, 表明它们具有相似的分子量, 与样品的离线 GPC 分析一致。图 17 也清晰展示了随着共聚单体含量的增加, 共聚物的 CCD 分布变宽。

除了可以解决 POE 的链二维结构 (CCD-MWD) 分析表征问题外, 我们发现 TGIC-GPC 在

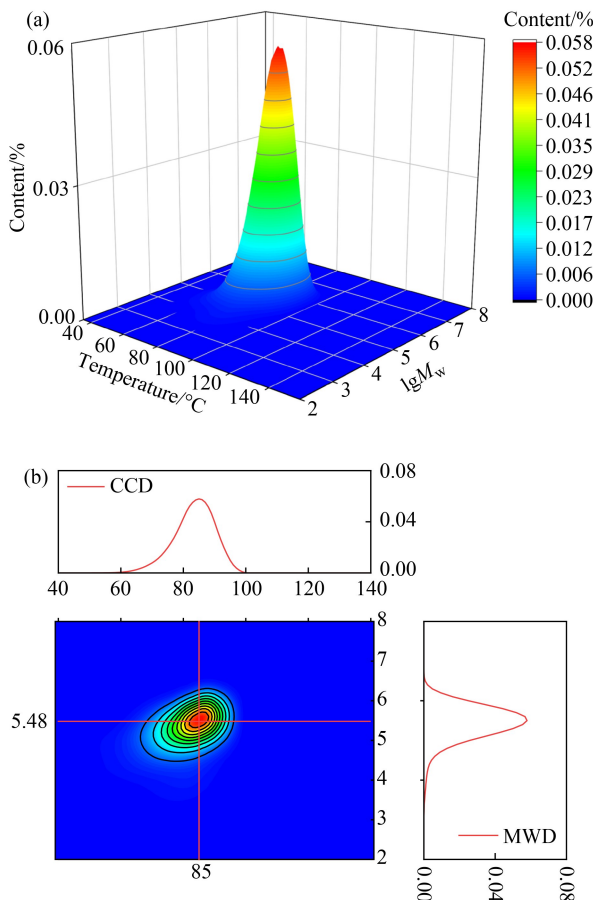


图 16 乙烯-辛烯共聚物的 TGIC-GPC 交叉分级的 (a) 3D 图和 (b) 2D 等高图

Figure 16 (a) 3D surface and (b) 2D contour plots of ethylene-co-1-octene copolymer from TGIC-GPC cross-fractionation analysis

分析表征多相复杂烯烃共聚物 (TPO) 和烯烃嵌段共聚物 (PE-*b*-PP) 等也有相当高的应用价值, 主要是基于其对富乙烯共聚物的分离能力, 相对基于结晶的交叉分级技术 (TREF-GPC), 可以得到更多的结构信息。再结合 IR-5 红外探测器的短支化信息, 进一步得到复杂多相烯烃共聚物的级分化学组成。如图 18 中几种 TPO 的结果所示, 三种不同 TPO 的链结构详细组成和特点得到清晰展现, 尤其是在避免了共结晶效应的基础相, 对富乙烯的 EP 共聚物和 PE 组分实现了良好分离, 从而得到了更全面更准确的多相烯烃共聚物的 CCD-MWD 结构信息。PE-PP 烯烃嵌段共聚物可作为改善 PE 和 PP 共混物不相容问题的优良增容剂, 对其结构准确表征是设计和调控嵌段共聚物性能的重要基础。本文利用 TGIC-GPC 技术对其结构进行研究, 如图 19 所示, 不同嵌段含量的

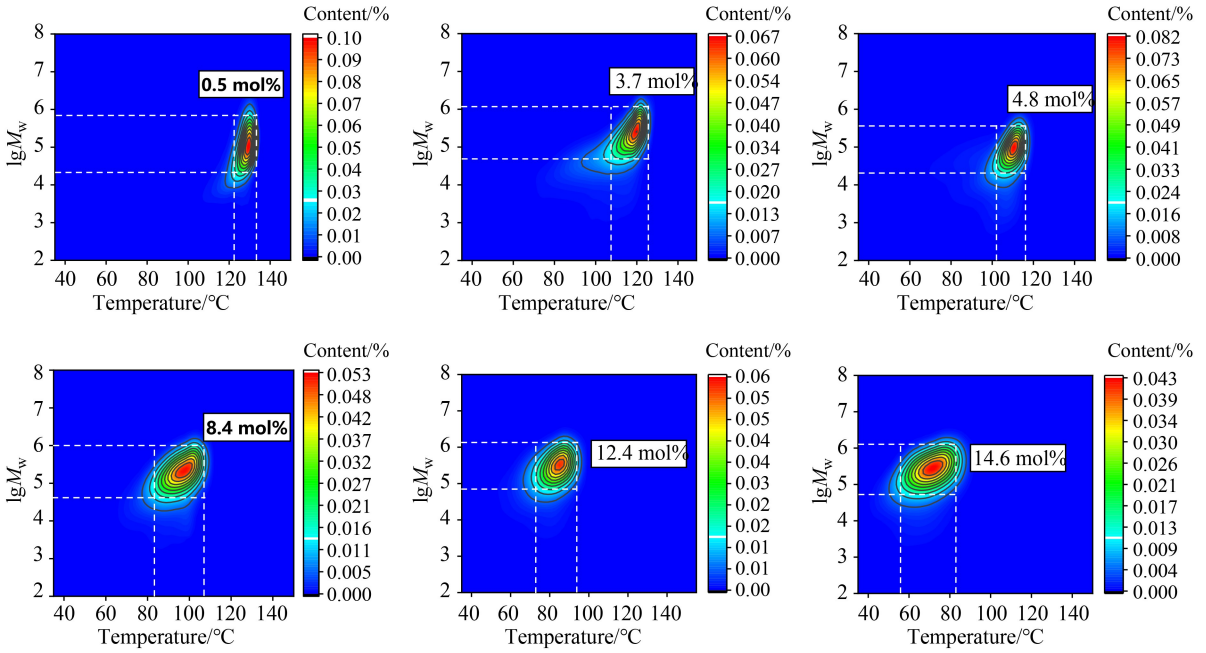


图 17 不同辛烯含量的乙烯-辛烯共聚物的 2D 等高图

Figure 17 2D contour plots for a series of ethylene-octene copolymers with different octene contents

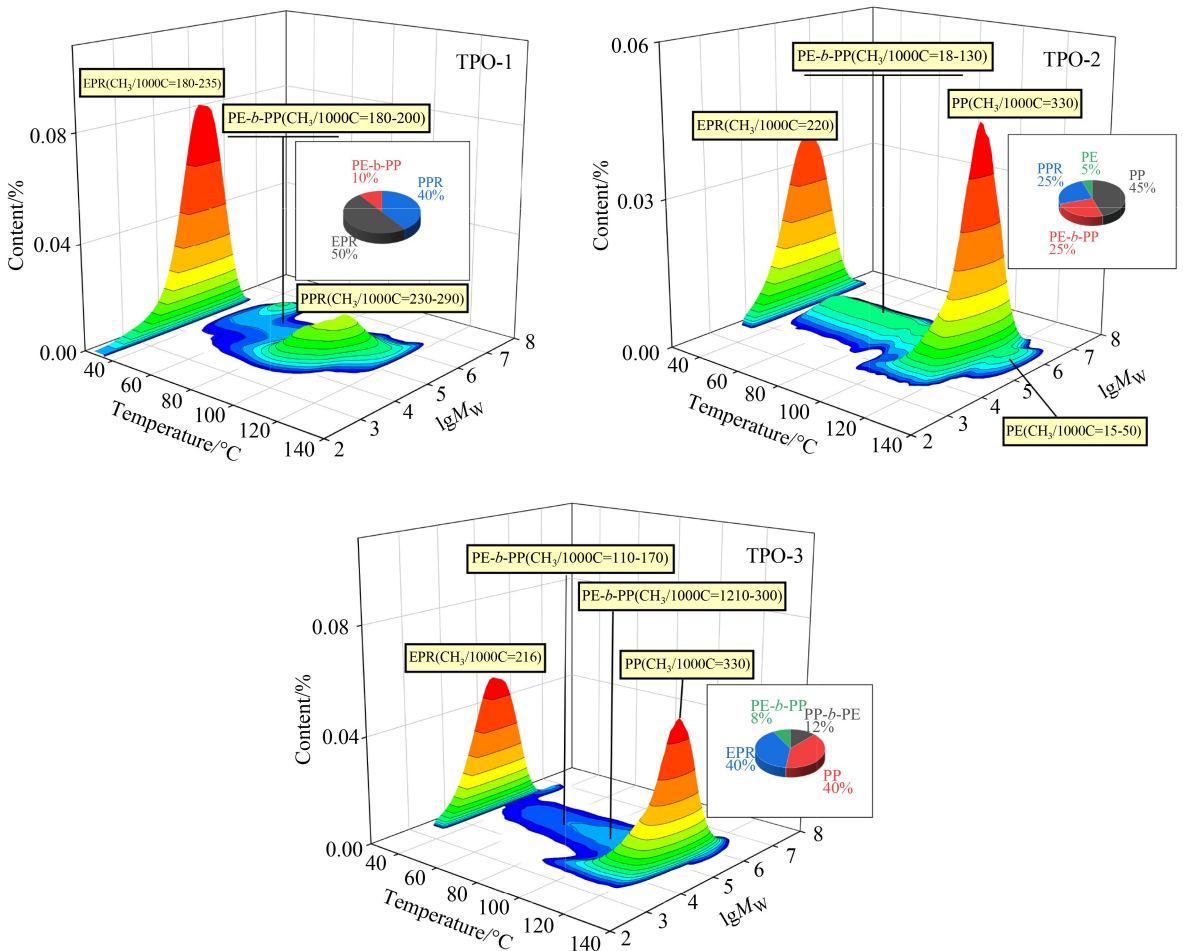


图 18 几种 TPO 的 TGIC-GPC 交叉分级 3D 图

Figure 18 3D surface plot of TPOs from TGIC-GPC cross-fractionation analysis

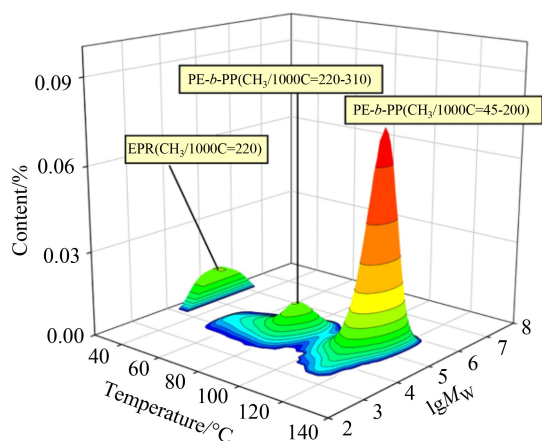
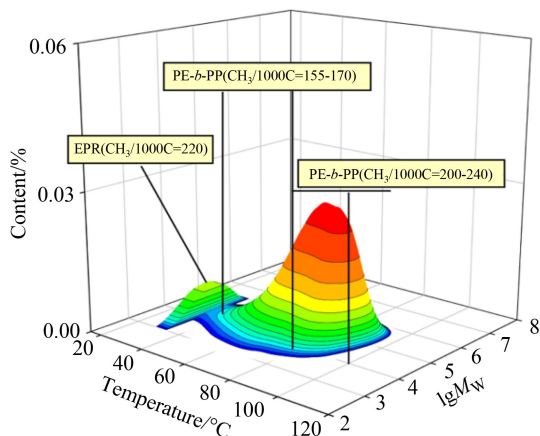


图 19 几种 PE-PP 嵌段共聚物的 TGIC-GPC 交叉分级 3D 图

Figure 19 3D surface plot of PE-PP block copolymers from TGIC-GPC cross-fractionation analysis

富乙烯嵌段共聚物、富丙烯嵌段共聚物和乙丙无规共聚物得到了良好分离,两种嵌段共聚物的组成与结构差异得到清晰展现。

4 结论

本文给出了 HT-TGIC 在聚烯烃树脂各领域中的应用案例,主要结论如下:

(1)将 HT-TGIC 分级技术引入到结晶分级技术受限的低结晶度/无定形聚烯烃树脂(POE、OBC、EVA、TPO 等)的表征中,并得到了化学组成分布的详细信息;同时首次将 HT-TGIC 技术用于乙烯极性共聚物(EAA、EMAA、EEA、EBA 等)的表征。

(2)将 TGIC 与 GPC 技术联用,给出了 POE 的二维链结构分布,并首次通过 TGIC-GPC-IR 的多维数据结合,给出了 TPO 和 PE-PP 嵌段共聚物的二维链结构组成与分布。

(3)HT-TGIC 也面临某些挑战:一是当加热速率和冷却速率较高时,HT-TGIC 存在“共解吸/洗脱”问题,共洗脱会导致混合物 CCD 分析中的错误,其中每个单独组分的峰值温度相互偏移,导致理论数据与实验数据之间存在差异;二是如何通过最小化 HT-TGIC 的轴向分散效应来进一步提高分辨率;最后就是如何进一步探索和拓展 HT-TGIC 的应用领域,例如乙烯极性共聚物等。

参考文献:

- [1] Pasch, H.; Brüll, R.; Wahner, U.; Monrabal, B. Analysis of polyolefin blends by crystallization analysis fractionation. *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, 279(1), 46-51.
- [2] Nieto, J.; Oswald, T.; Blanco, F.; Soares, J. B. P.; Monrabal, B. Crystallizability of ethylene homopolymers by crystallization analysis fractionation. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2001**, 39(14), 1616-1628.
- [3] Anantawaraskul, S.; Soares, J. B. P.; Wood-Adams, P. M.; Monrabal, B. Effect of molecular weight and average comonomer content on the crystallization analysis fractionation (crystaf) of ethylene α -olefin copolymers. *Polymer*, **2003**, 44(8), 2393-2401.
- [4] Cheruthazhekatt, S.; Robertson, D. D.; Brand, M.; van Reenen, A.; Pasch, H. Solution crystallization and dissolution of polyolefins as monitored by a unique analytical tool: solution crystallization analysis by laser light scattering. *Anal. Chem.*, **2013**, 85(15), 7019-7023.
- [5] Monrabal, B.; del Hierro, P. Characterization of polypropylene-polyethylene blends by temperature rising elution and crystallization analysis fractionation. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, 399(4), 1557-1561.
- [6] Siritwongsarn, E.; Anantawaraskul, S.; Chokputtanawuttild, N.; Alghyamah, A. A.; Soares, J. B. P. Mathematical modeling of temperature rising elution fractionation (TREF) of polyethylene and ethylene/1-olefin copolymers. *Macromol. Chem. Phys.*, **2012**, 213(18), 1892-1906.
- [7] Aust, N.; Gahleitner, M.; Reichelt, K.; Räniger, B. Optimization of run parameters of temperature-rising elution fractionation with the aid of a factorial design experiment. *Polym. Test.*, **2006**, 25(7), 896-903.
- [8] Monrabal, B.; Romero, L.; Mayo, N.; Sancho-

- Tello, J. Advances in crystallization elution fractionation. *Macromol. Symp.*, **2009**, 282(1), 14-24.
- [9] Alghyamah, A. A.; Soares, J. B. P. Crystallization elution fractionation of LLDPEs made with metallocene catalysts. *Macromol. Symp.*, **2012**, 312(1), 43-50.
- [10] Monrabal, B.; Sancho-Tello, J.; Mayo, N.; Romero, L. Crystallization elution fractionation. A new separation process for polyolefin resins. *Macromol. Symp.*, **2007**, 257(1), 71-79.
- [11] Suriya, K.; Anantawaraskul, S.; Soares, J. B. P. Cocrystallization of ethylene/1-octene copolymer blends during crystallization analysis fractionation and crystallization elution fractionation. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2011**, 49(9), 678-684.
- [12] Cong, R. J.; Bailey, K.; Hollis, C.; Tyler, P.; Mekap, D.; Balding, P.; O'Brien, J.; Fan, J. W.; Glad, B. Development of a robust calibration method for improving the long-term precision of polyethylene comonomer content distribution using crystallization elution fractionation. *J. Chromatogr. A*, **2022**, 1662, 462724.
- [13] Kang, J.; Yang, F.; Wu, T.; Li, H. L.; Cao, Y.; Xiang, M. Polymerization control and fast characterization of the stereo-defect distribution of heterogeneous Ziegler-Natta isotactic polypropylene. *Eur. Polym. J.*, **2012**, 48(2), 425-434.
- [14] Chang, H. F.; Zhang, Y.; Ren, S. T.; Dang, X. F.; Zhang, L. Y.; Li, H. Y.; Hu, Y. L. Study on the sequence length distribution of polypropylene by the successive self-nucleation and annealing (SSA) calorimetric technique. *Polym. Chem.*, **2012**, 3(10), 2909-2919.
- [15] Virkkunen, V.; Laari, P.; Pitkänen, P.; Sundholm, F. Tacticity distribution of isotactic polypropylene prepared with heterogeneous Ziegler-Natta catalyst. 1. Fractionation of polypropylene. *Polymer*, **2004**, 45(9), 3091-3098.
- [16] Müller, A. J.; Arnal, M. L. Thermal fractionation of polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30(5), 559-603.
- [17] Cong, R. J.; de Groot, A. W.; Parrott, A.; Yau, W.; Hazlitt, L.; Brown, R.; Cheatham, M.; Miller, M. D.; Zhou, Z. High temperature thermal gradient interaction chromatography (HT-TGIC) for microstructure analysis of polyolefins. *Macromol. Symp.*, **2012**, 312(1), 108-114.
- [18] Monrabal, B. In *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta*. Berlin, Germany: Springer Verlag, **2013**, 203-251.
- [19] 杜斌, 陈商涛, 王宇杰, 彭占录, 张凤波, 王艳芳. 高模量聚丙烯管材料的结构与性能. *化工新型材料*, **2019**, 47(6), 240-243.
- [20] 杜斌, 王帆, 王艳芳, 彭占录, 张凤波, 陈商涛. 管材专用 PPR 的分级与结构研究. *合成树脂及塑料*, **2019**, 36(4), 54-57.
- [21] 杜斌, 陈商涛, 周京生, 张丽洋, 朱光宇, 陈兴锋, 王艳芳, 黄强. 交叉分级技术在高密度聚乙烯支链结构研究中的应用. *中国塑料*, **2018**, 32(2), 122-127.
- [22] 杜斌, 陈商涛, 张凤波, 张丽洋, 王艳芳. 烯烃嵌段共聚物的多重分级研究. *中国塑料*, **2019**, 33(7), 6-11.
- [23] 祝文亲, 陈商涛, 杜斌, 张凤波, 王艳芳. 烯烃嵌段共聚物分子链结构非均匀性的研究. *现代塑料加工应用*, **2019**, 31(6), 41-43.
- [24] Eselem Bungu, P. S.; Pasch, H. Bivariate molecular structure distribution of randomly branched polyethylene by orthogonal preparative fractionation. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(19), 2484-2494.
- [25] Eselem Bungu, P. S.; Pasch, H. Branching and molar mass analysis of low density polyethylene using the multiple preparative fractionation concept. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(9), 1116-1131.
- [26] Eselem Bungu, P. S.; Pflug, K.; Pasch, H. Combination of preparative and two-dimensional chromatographic fractionation with thermal analysis for the branching analysis of polyethylene. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(22), 3142-3157.
- [27] Sigwinta, M.; Ndiripo, A.; Wewers, F.; Pasch, H. Deformulation of commercial linear low-density polyethylene resins by advanced fractionation and analysis. *Polym. Int.*, **2020**, 69(3), 291-300.
- [28] Yau, W. W. Examples of using 3D-GPC-TREF for polyolefin characterization. *Macromol. Symp.*, **2007**, 257(1), 29-45.
- [29] Zentel, K. M.; Eselem Bungu, P. S.; Pasch, H.; Busch, M. Linking molecular structure to plant conditions: Advanced analysis of a systematic set of mini-plant scale low density polyethylenes. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(20), 3026-3041.
- [30] Liberman, S.; de Azeredo, A. P.; Dos Santos, F. P.; da Silva, M. A.; Monrabal, B.; Mayo, N. Poly(propylene) heterophasic copolymers: molecular structure analysis through fractionation techniques. *Macromol. Symp.*, **2013**, 330(1), 30-41.