

升温淋洗分级技术在聚乙烯研究中的应用

孔 杰, 范晓东^{*}

(西北工业大学化学工程系, 西安 710072)

摘要:升温淋洗分级技术是根据结晶性聚合物的结晶度进行分级和表征的一项分析和制备技术, 在聚烯烃非均匀性的表征和窄组成分布样品的制备中有重要应用。本文主要介绍升温淋洗分级原理、热力学模型、装置技术特点、分析方法以及在聚乙烯研究中最新应用进展。

关键词:升温淋洗分级; 结晶度; 非均匀性; 聚乙烯

聚乙烯是一类半结晶烯烃聚合物, 其大分子结构具有非均匀性, 主要表现为分子量的大小、分布和支化链的长短、含量与分布引起的分子间和分子内非均匀性, 这种结构的非均匀性极大地影响了聚乙烯的结晶性能、流变性能及其它物理性能。研究聚乙烯链结构非均匀性的主要方法有升温淋洗分级(TREF)^[1,2]、体积排除色谱(SEC)^[3]、结晶热分级^[4,5]以及 TREF-DSC 交叉分级^[6]等技术。TREF 是根据结晶性聚合物的结晶度进行分级的一项分析和制备技术。Desreux^[7]首先提出根据结晶度分级的思想, Shirayama^[8]首次采用 TREF 分级低密度聚乙烯。现在 TREF 已发展有制备型和分析型两种类型, 并可联用(高温)SEC、(调制式)DSC、(固态)NMR、Raman 光谱和 X 射线衍射仪等现代分析仪器对级分进一步分析, 得到更精确详细的大分子结构信息, 目前 TREF 已成为研究分析结晶性聚合物的精细大分子结构的有力研究手段之一。本文主要介绍 TREF 的原理、热力学模型、分析方法以及在聚乙烯研究中最新应用进展。

1 TREF 技术的原理

1.1 TREF 技术原理和装置

聚乙烯的链结构, 特别是短支链的含量与分布的不同会引起结晶度的显著变化, 进而引起聚乙烯溶解温度的差异; TREF 是根据链结构参数对聚乙烯分子的结晶过程和结晶度大小的影响不同而对聚乙烯分子按结晶度大小进行分级, 其分级原理如图 1 所示^[9,10]。

由图 1 可知, TREF 包括结晶沉析和升温淋洗两个过程。结晶沉析阶段, 聚乙烯高温下溶解形成稳定的稀溶液, 缓慢降温会使聚乙烯晶体沉积在载体物质(玻璃珠等惰性微粒)的表面; 链结构不同的聚乙烯分子形成结晶度成梯度分布的结晶层, 如短支链含量不同的聚乙烯分子由于结晶能力不同, 会按照结晶度从大到小形成从里到外的梯度分布。升温淋洗阶段, 将沉积有聚乙烯结晶层的载体物质装载在淋洗柱中, 在连续或间歇升温环境下, 采用聚乙烯良溶剂对载体进行淋洗, 即可分级出不同结晶度的聚乙烯。

TREF 装置主要由淋洗柱系统、控温系统、级分检测系统、数据处理器和附属系统(溶剂储存器、

基金项目:国防军工计量“十五”计划重点项目(项目号:61005217);

作者简介:孔杰(1976—), 男, 西北工业大学博士研究生, 主要进行高分子物理与化学研究工作;

^{*} 通讯联系人。

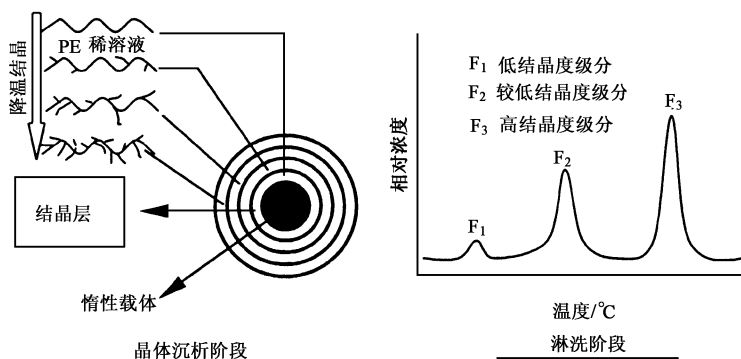


图1 TREF 结晶沉析和淋洗分级示意图

输送泵和脱气装置等组成,装置原理图如图2所示。分析型TREF配有数据处理器,可直接得到如图1所示的曲线;制备型TREF配有级分收集器,可用来制备窄组成分布的聚合物级分,并可联用(高温)SEC、(调制式)DSC、(固态)NMR、Raman光谱和X衍射仪等现代分析仪器对级分进一步分析,提供聚合物更精确详细的链结构信息。

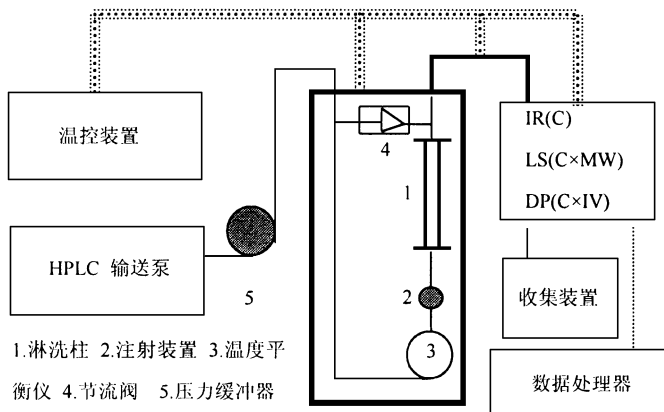


图2 TREF 装置原理图

1.2 TREF 热力学模型

1.2.1 晶体沉析阶段 TREF 分级过程中,沉析结晶过程对于分级效果有重要的影响,而缓慢降温有利于具有相同结晶能力的分子形成相同结晶度的晶体层。对于聚乙烯而言,其结晶能力主要依赖于分子链中可结晶序列单元(亚甲基)长度,短支链含量少的分子可结晶序列单元长度 L_i 大,结晶能力强,Alamo 等推导了聚乙烯的熔融焓 ΔH_{Fi} 、熔点 T_{Fi} 和 L_i 的定量关系,如式(1)和式(2)所示^[11,12]。

$$\Delta H_{Fi} = 2.546 \frac{L_i}{1.4} - 7.32 \text{ (KJ/mol)} \quad (1)$$

$$T_{Fi} = 414.2 \left[1 - \frac{6.27}{L_i} \right] \text{ (K)} \quad (2)$$

式中下标F表示 ΔH 为熔融焓, i 表示系列可结晶序列单元长度的分子,由式(1)和(2)可知, T_{Fi} 和 ΔH_{Fi} 都随 L_i 的增加而升高, T_{Fi} 的提高与形成片晶厚度的增加有关, ΔH_{Fi} 的提高则与结晶度

有关。聚乙烯的结晶度可利用 DSC 或调制式 DSC 直接测量熔融焓确定^[13], 计算公式见式(3), 式中 ΔH_{Fi} 为聚乙烯熔融焓, $\Delta H_{100\%}$ 为 100% 结晶度聚乙烯的熔融焓, 可采用 Wunderlich 的测量值 287.3 J/g ^[14]。由式(1)和(3)可推导出聚乙烯结晶度 X_c 与可结晶序列单元长度 L_i 的定量关系, 如式(4)所示。

$$X_c = \frac{\Delta H_{Fi}}{\Delta H_{100\%}} \times 100\% \quad (3)$$

$$X_c = \frac{2.546 \frac{L_i}{1.4} - 7.32}{\Delta H_{100\%}} \times 100\% \quad (4)$$

由式(4)可知, 聚乙烯结晶度与可结晶序列单元长度成正比关系。在 TREF 的结晶沉析阶段, 含不同可结晶序列单元长度的聚乙烯分子会按照结晶度的大小先后沉析在载体的表面, 形成结晶度呈梯度分布的结晶层。

1.2.2 淋洗阶段 TREF 淋洗分级过程中, 聚合物与溶剂体系的固液平衡决定了淋洗分级效果。Borrajó 等^[15]在 Folry-Huggins 方程的基础上提出了 TREF 的热力学模型, 如式(5)所示。

$$\frac{1}{T_e} = \frac{1}{T_{Fi}} - \frac{R}{\Delta H_{Fi}} \left\{ 1 + \ln \phi_i - X_i \left[- \left(\frac{\sum \phi_i}{x_n} + \frac{\phi_o}{Y_o} \right) + \chi \phi_o^2 \right] \right\} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (5)$$

T_e —— 淋洗温度(固液平衡温度); T_{Fi} —— 可结晶序列长度为 X_i 纯晶体的熔点; ΔH_{Fi} —— 可结晶序列长度为 X_i 的纯晶体摩尔熔融焓; ϕ_i —— 可结晶序列长度为 X_i 的聚乙烯分子在熔液中的体积分数; x_n —— 聚乙烯的数均分子量; $\sum \phi_i$ —— 聚合物体积分数; ϕ_o —— 溶剂体积分数; Y_o —— 溶剂摩尔体积和聚合物摩尔体积之比; χ —— Folry-Huggins 作用参数; R —— 气体常数。

制备型 TREF 淋洗分级过程为台阶式升温, 若 j 代表不同的淋洗阶段, 其淋洗温度为 T_{ej} , 则 TREF 热力学模型如式(6)所示^[15], 其中 $\sum \phi_{ij} + \phi_{oj} = 1$ 。

$$\frac{1}{T_{ej}} = \frac{1}{T_{Fi}} - \frac{R}{\Delta H_{Fi}} \left\{ 1 + \ln \phi_{ij} - X_i \left[\sum \left(\frac{\phi_{ij}}{X_i} \right) + \frac{\phi_{oj}}{Y_o} \right] + X_i \chi \phi_{oj}^2 \right\} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (6)$$

由式(5)和式(6)可以看出, 淋洗温度主要依赖于 T_{Fi} 、 X_i 、 ΔH_{Fi} 和 χ 等参数, 这种依赖性定性或定量地表达了淋洗温度与聚乙烯熔融焓、结晶度、可结晶序列长度和聚乙烯-溶剂作用参数的关系。应用 TREF 模型可准确制定升温淋洗分级工艺, 方便进行聚乙烯结构非均匀性表征和窄组成分布样品制备。另外 Guillermo 等^[16]应用该热力学模型理论计算了结晶聚合物的可结晶序列长度分布(DCLD), 并用 Raman 光谱分析验证了 DCLD 的准确性。Guillermo 等^[17]还应用该热力学模型研究了低分子量聚乙烯的 TREF 分级过程和原理, 进一步验证了 TREF 分级中聚乙烯的淋洗温度对可结晶序列长度的依赖性。Mirabella 等^[18]的研究进一步证实聚乙烯分子中, 可结晶序列长度最大的分子形成的片晶厚度最大, 而厚度最大的晶片决定了聚乙烯 TREF 淋洗温度。

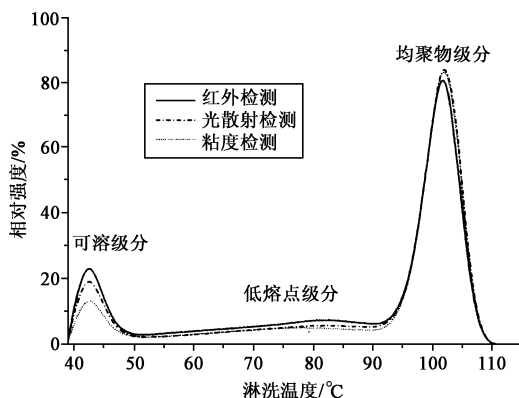


图3 LLDPE 的 TREF 淋洗分级曲线

2 TREF 分析方法

图3是典型的TREF淋洗曲线,反映了不同淋洗温度下聚乙烯级分的含量和分布。由TREF的原理和热力学模型可知,淋洗温度对应着聚合物链的结构信息,通过短支链(SCB)含量和淋洗温度的校准曲线,淋洗温度可定量对应级分的短支链含量,TREF曲线就可以直观地表征不同短支链含量的级分在样品中的分布。

校准曲线对TREF表征的精确性有重要的影响,Wild等^[19]利用制备型TREF得到了SCB含量和淋洗温度的校准曲线,如图4所示。

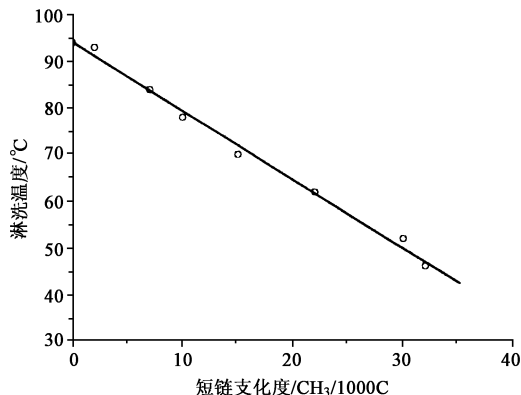


图4 短支链含量和淋洗温度校准曲线

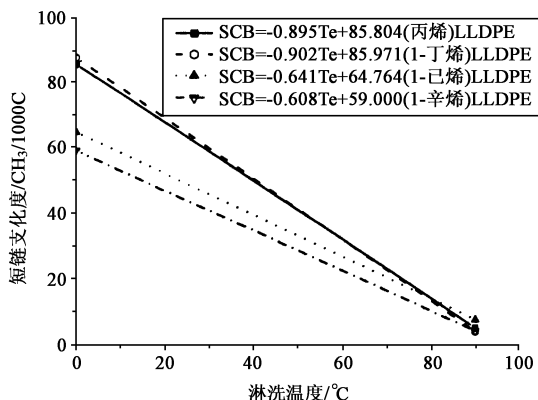


图5 不同类型LLDPE样品的TREF校准曲线

由图4可知,SCB含量和淋洗温度成线性关系,随SCB含量增大,淋洗温度降低。需要指出,不同类型聚乙烯的短支链含量与淋洗温度关系曲线各异,Mirabella等^[20]研究了采用三氯苯为淋洗溶剂的不同短支链类型的线型低密度聚乙烯(LLDPE)的校准曲线,并且给出了短支链支化度与TREF淋洗温度的数学关系式,如图5所示。不同短支链类型的LLDPE短支链支化度与淋洗温度的数学关系式差别很大,可见并没有对所有类型聚乙烯“普适”的精准校准曲线。

3 TREF 技术在聚乙烯研究中的应用

1 聚乙烯链结构的表征

Soares等^[21]利用制备型TREF分级Ziegler-Natta(Z-N)催化聚合的(1-辛烯)LLDPE。通过¹³C-NMR和DSC测定了各级分的SCB支化度和熔点,SCB支化度、熔点和淋洗温度的关系曲线见图6。

由图6可知,LLDPE的SCB支化度随淋洗温度的升高而降低,主要因为LLDPE的结晶度随着支化度的提高而减小;熔点随淋洗温度的升高而升高,几乎成直线关系,说明高淋洗温度

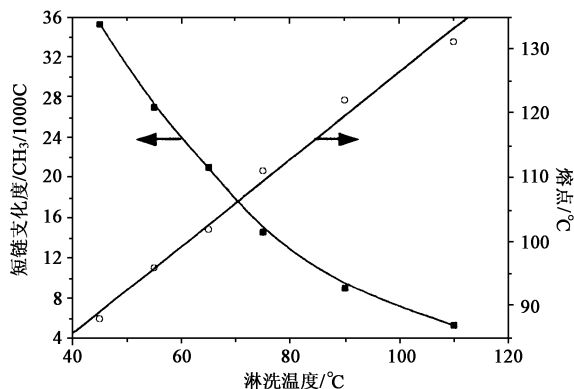


图6 短链支化度、熔点与淋洗温度关系曲线

对应的级分有较厚的片晶结构。Mirabella 等^[22] 利用分析型 TREF 表征低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和 LLDPE 的结构非均匀性。LDPE 的 TREF 曲线显示宽广的单分布峰,表明 LDPE 短支链分布很不均匀;HDPE 的 TREF 曲线显示尖锐的单峰分布,表明 HDPE 短支链分布比较均匀,进一步通过 SEC 分析发现 HDPE 主要表现为分子量大小和分布的非均匀性;LLDPE 的 TREF 曲线显示三峰分布,如图 7 所示,直观地表明 LLDPE 链结构具有非均匀性,结合 SEC 分析还可以发现低分子量的 LLDPE 分子链更容易产生短链支化。

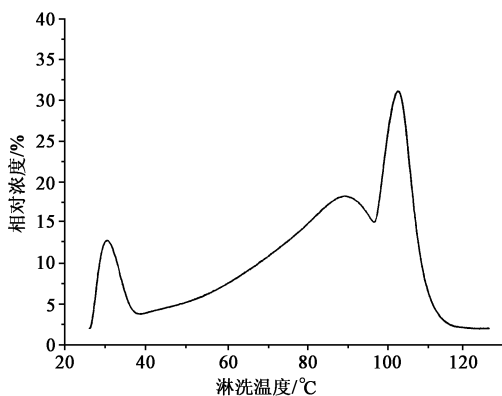


图 7 LLDPE 的 TREF 淋洗曲线

3.2 催化剂体系对聚乙烯链结构的影响

传统的 Ziegler-Natta 催化体系具有多活性点和非均相特征,制备的聚乙烯链结构具有很大的非均匀性。Kakugo 等^[23] 在 (Z-N)-(1-己烯)LLDPE 的 TREF 曲线中发现三个峰,分别代表三种结构的大分子,即富含 1-己烯无规共聚物、富含乙烯无规共聚物和乙烯嵌段共聚物。Kakugo 认为主要因为 Ziegler-Natta 催化剂具有三种不同类型的活性中心。Usami 等^[24] 利用 TREF 分级了 LDPE 和四种不同聚合工艺的 LLDPE,LDPE 的 TREF 曲线中呈窄峰分布,四种 LLDPE 都呈现了宽广的双峰分布。

茂金属催化体系具有极高催化活性、单一活性点和优异的催化共聚能力,茂金属聚乙烯具有窄组成分布的特点^[25,26]。Wallace 等^[9] 利用 TREF-SEC 分别测定了 Ziegler-Natta 和茂金属 LLDPE 的分子量分布和 SCB 分布,如图 8 所示。

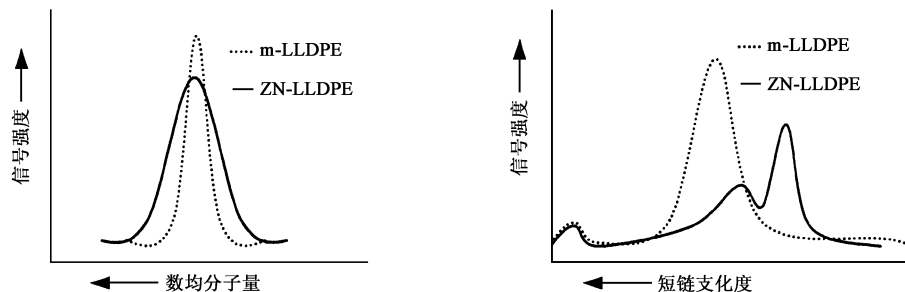


图 8 两种 LLDPE 的 SEC 和 TREF 曲线

由图 8 可知,茂金属 LLDPE 的分子量分布比 (Z-N)-LLDPE 的分子量分布要窄;而两者的 TREF 曲线表现了更大的差异,茂金属 LLDPE 曲线成单峰分布(低温峰为高支化无定形级分);而 (Z-N)-LLDPE 的 TREF 曲线显示 3 个不同的短支链分布峰,说明茂金属 LLDPE 的链结构远比 (Z-N)-LLDPE 均匀。

但有时聚合工艺会影响茂金属 LLDPE 链结构的非均匀性,Starck 等^[27] 和 Fu 等^[28] 利用 TREF 和 DSC 分析茂金属 LLDPE 发现了较宽的 TREF 曲线和多个熔融峰的 DSC 曲线。Soga 等^[29] 采用负载化的茂金属催化剂催化乙烯与 1-己烯共聚,发现共聚物中存在 2 个结晶度级分。对此,Soga 认为与均相茂金属催化剂的单活性中心相比,茂金属催化剂在负载化过程中发生变化,致使茂金属催化体系中存在 2 个活性中心,同时电子自旋共振测试显示负载化过程中茂金属产生其他的活性中心,导

致聚乙烯链结构具有非均匀性^[30]。Xu 等^[31]发现应用同样的催化剂而采用不同的聚合工艺(湿法和气相),样品 SCB 分布明显不同,如图 9 所示。Xu 等分析,局部的聚合环境波动会引起产物的非均匀性;考虑到均相茂金属催化体系理论上具有单活性点,所以聚合工艺的波动是造成 TREF 曲线宽广分布的主要原因。

3.3 聚乙烯结构与性能的关系

聚乙烯大分子结构的非均匀性特征使得系统精确地研究其结构与性能关系比较困难。利用制备型 TREF 制备窄组成分布的聚乙烯级分,可精确方便地研究链结构对结晶性能、热性能和其它物理性能的影响。

Almao 等^[32]通过 TREF-SEC 交叉分级方法得到了短支链和分子量窄分布的 LLDPE 级分,研究了短支链和分子量对级分熔点的影响。发现分子量对于级分熔点有很大的影响,对于低支化度的级分影响更显著;另外分子量和短支链对结晶度和片晶厚度具有同样的影响趋势。在相同含量下,短支链类型对结晶度影响不大,他们推测是尺寸比甲基长的短支链被排除在晶格之外的原因。赵勇等^[33]对单活性中心茂金属(1-辛烯)LLDPE 样品进行了广角 X 射线衍射表征,测得其晶胞参数 a 、 b ,两者的增幅仅为 0.9% 和 1.0%,表明支化度对该 LLDPE 的晶胞参数影响很小,短支链被排除在晶格之外。但是 Hosoda 等^[34]在 LLDPE 快速降温结晶模型研究中观察到了不同的现象,级分结晶度与短支链类型有关,在相同含量下结晶度随共聚单体 α -烯烃类型有如下变化:1-辛烯 $\approx$ 4-甲基-1-戊烯 $>$ 1-己烯 $>$ 1-丁烯,这表明短支链部分进入晶格。Zhou 等^[35]研究了短支链对于聚合物的结晶动力学和平衡熔点的影响,发现短支链比分子量更显著地影响聚合物的结晶动力学和熔融行为。同时,聚乙烯链结构非均匀性对结晶动力学^[36]、熔融行为^[37]和 DMA 分析中的 β 松弛峰宽度^[33]都有显著的影响。

短支链含量和分布在聚乙烯聚集态形成过程中有重要作用。Mirabella 等^[39]利用 TREF 和 DSC 研究了 LLDPE 的熔融和结晶行为的关系。认为 LLDPE 等温熔融结晶 DSC 曲线中观察到的多峰分布与聚乙烯大分子链内非均匀性有关,这种分子链内的非均匀性定量地依赖于分子内亚甲基序列长度的分布,亚甲基序列长度大的共聚物经历主结晶过程,能产生大量的厚晶片。Defoor 等^[40]发现,在高支化度和低支化度的级分共混物中,两种级分形成不同的片晶结构。Xu 等^[41]结合 TREF 和 DSC 研究比较了茂金属和传统的乙烯-(1-丁烯)共聚物的结晶行为,结果表明高支化度分子链和低支化度分子链的共结晶会减小片晶的完善程度。Wilfong 等^[42]利用制备型 TREF,结合小角激光光散射研究了(1-辛烯)-LLDPE 级分的结晶过程,发现球晶尺寸随短支链含量的增加而降低,同时级分的球晶尺寸比较均匀。Minick 等^[43]对茂金属(1-辛烯)聚乙烯的研究表明,随短支链含量的增加,聚乙烯结晶形态由折叠链片晶到捆束状晶体将连续发生变化。

3.4 制备不同结晶度的聚乙烯标准物质

聚乙烯的结晶性能,特别是结晶度对其热机械性能和加工性能有重要的影响。制备一系列含不同结晶度的聚乙烯标准物质对于聚乙烯生产和加工、制定树脂和制品的结晶度检测标准,确保计量传递的可靠性和精确性有重要意义。通过制备型 TREF

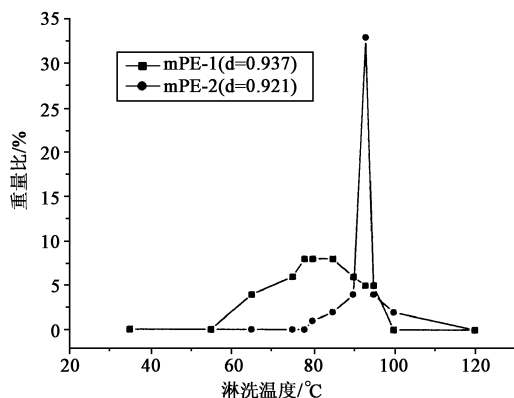


图9 茂金属(1-辛烯)LLDPE 的 TREF 曲线

对聚乙烯进行分级制备,可望得到不同结晶度的标准物质。在分级制备过程中,可充分利用热力学模型中结晶度与淋洗温度的关系,根据技术要求预先设定淋洗温度,优化制定分级工艺,从而制备出各种所需结晶度的聚乙烯标准物质。但是聚乙烯的结晶度的大小不仅依赖于短支链含量与分布等结构参数,与加工方法和工艺条件也有关,有时还需要进一步对各级分别采用不同工艺处理以确定最终的技术要求。

4 TREF 的展望

升温淋洗分级技术既可在线表征聚乙烯的链结构信息,又可制备窄结构分布的级分,与现代分析仪器联用,提供聚合物精确详细的结构信息,因此 TREF 已成为表征聚乙烯非均匀性和研究结构与性能关系的有力手段之一。现在 TREF 的应用已拓宽到全同立构聚丙烯^[44]、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物^[45]、1-丁烯-丙烯共聚物^[46]、聚烯烃合金^[47,48]及聚对苯二甲酸乙二酯(PET)^[49]等多个研究领域。随着研究进一步深入,TREF 技术能在半结晶性聚合物及其合金的表征和窄结构分布样品的制备方面有越来越广泛的应用。

参考文献:

- [1] Defoor F, Groeninckx G. *Polymer*, 1993, 33(18): 3878.
- [2] Volaestrada D L, Hamielac A E. *Polym React Eng*, 1993, 1: 171.
- [3] Lecacheux D, Lesc J, Quivrom C. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27: 4867.
- [4] Starck P. *Polymer Int*, 1996, 40: 111.
- [5] Zhang Fajun, Liu Jieping, Fu Qiang. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2002, 40: 813.
- [6] Zhang Minqian, Lynch D T, Sieghard E W. *J Appl Polym Sci*, 2000, 75: 960.
- [7] Desreux V, Spiegels M C. *Bull Soc Chim Belg*, 1950, 59: 467.
- [8] Shirayama K, Okada T, Kita S I. *J Polym Sci(A)*, 1965, 3: 906.
- [9] Wallace W Y, Gillespie D. *Polymer*, 2001, 42: 8947.
- [10] Wilfong D L. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1990, 28: 861.
- [11] Alamo R G, Mandelkern L. *Macromolecules*, 1989, 22: 1273.
- [12] Alamo R G, Domszy R, Mandelkern L. *J Phys Chem*, 1984, 88: 6587.
- [13] Gill P S, Sauerbrern S R, Reading M. *J Therm Anal*, 1993, 40: 931.
- [14] Wunderlich B, Cornier C M. *J Polym Sci, Part A-2*, 1967, 5: 987.
- [15] Borrajo J, Cordon C, Josè M. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1995, 33: 1627.
- [16] Guillermo E, Cordon C, Carella J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1996, 34: 527.
- [17] Guillermo E, Cordon C, Carella J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1996, 34: 1147.
- [18] Mirabella F M. American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, ACS, Washington, DC, USA. 2000, 41(2): 1939.
- [19] Wild L, Ryle T R, Knobloch D C. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1982, 20: 441.
- [20] Mirabella F M. *J Polym Sci, Part B: Polym Sci, Polym Phys*, 2001, 39: 2819.
- [21] Soares J B P, Hamielac A E. *Polymer*, 1995, 36(8): 1639.
- [22] Mirabella F M, Ford E A. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1987, 25: 777.
- [23] Kakugo M, Miyatake T, Mizunumn K. *Macromolecules*, 1991, 24: 1469.
- [24] Usami T, Gotoh Y, Takayama S. *Macromolecules*, 1986, 19: 2722.
- [25] Soares J B P, Beigzadeh D, Duever T A. *Polym React Eng*, 2000, 8(3): 241.
- [26] Koivumaki J, Seppal J V. *Polymer*, 1993, 34(9): 1958.
- [27] Starck P. *Polym Int*, 1996, 40: 111.

- [28] Fu Qiang, Chiu F C, McCreight K W. J Macromol Phys Sci, 1997, B 36, 41.
- [29] Soga K, Toshiya U, Toshiya A. Macromol Rapid Commun, 1995, 16, 379.
- [30] Hosoda S. Polym J, 1988, 20(5), 383.
- [31] Xu Junting, Feng Linxian. Europ Polym J, 2000, 36(5), 867.
- [32] Almaso R G, Domszy R C, Mandelkern L. J Phys Chem, 1984, 88, 6587.
- [33] 赵勇, 杨德才, Bassett D C. 高等学校化学学报, 1997, 18(12), 2044.
- [34] Hosoda S. Polym Int, 1988, 20, 383.
- [35] Zhou X Q, Hay J N. Europ Polym J, 1993, 29(5), 291.
- [36] Feng Y, Hay J N. Polymer, 1998, 39, 6589.
- [37] Feng Y, Jin X R, Hay J N. Polym J, 1998, 30, 215.
- [38] Woo L, Westphal S P, Ling T K. Polym Prepr, 1998, 39, 203.
- [39] Mirabella F M. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2001, 39(22), 2800.
- [40] Defoor F, Groeninckx G, Hreynaers H. J Polym Sci, 1993, 47, 1839.
- [41] Xu J T, Xu X R, Chen L S, et al. J Mater Sci Lett, 2000, 19(17), 1541.
- [42] Wilfong D L, Knight G W. J Polym Phys, 1990, 28, 861.
- [43] Minick J, Moet A, Hiltner A. J Appl Polym Sci, 1995, 58, 1371.
- [44] Kioka M, Makio M, Mizuno A. Polymer, 1993, 35, 581.
- [45] Jansen P, Soares J B P. J Appl Polym Sci, 2001, 79(2), 221.
- [46] Toshinobu A, Mizuno. J Appl Polym Sci, 1998, 68(9), 1493.
- [47] Xu J T, Feng L X, Yang S L. Polymer, 1997, 38, 4381.
- [48] Zacur R, Goizueta G, Capiati N. Polym Eng Sci, 1999, 39(5), 921.
- [49] Lodefier P H, Jonas A M, Legras R. Macromolecules, 1999, 32(21), 7135.

Application and Development of Temperature Rising Elution Fractionation Technology in Polyethylene

KONG Jie, FAN Xiao-dong

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Temperature rising elution fractionation (TREF) is an analytical and preparative technology for fractionation and characterization of polymers based on crystallinity. TREF has gained popularity for characterization of heterogeneity of polyolefins and preparation of polyolefins fractions with homogeneous structure. This review covers the principle, thermodynamic model, analytical method and applications in polyethylene research field over the past few years.

Key words: Temperature rising elution fractionation; Crystallinity; Heterogeneity; Polyethylene