

· 研究论文 ·

聚烯烃弹性体的链结构表征

窦彤彤 李荣波 陈商涛 王科峰 杜斌*

(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: 利用示差扫描量热分析仪(DSC)、高温凝胶渗透色谱仪(HT-GPC)、温度梯度相互作用色谱(TGIC)、交叉分级色谱(CFC)及核磁共振波谱(^{13}C -NMR)系统研究了多种具有不同熔融指数、密度和共聚单体型商品化聚烯烃弹性体(POE)的链结构, 形成了全面表征POE相对分子质量及其分布、短链支化度分布、短链支化链间分布、共聚单体序列分布等链结构的立体化方法, 从而便于构建不同POE产品的结构性能构效关系。本工作可为POE的分子结构设计和性能调控提供研究方法参考。

关键词: 聚烯烃弹性体; 链结构; 支化分布; 共聚单体; 序列分布

Chain Structure Characterization of Polyolefin Elastomer

DOU Tong-tong, LI Rong-bo, CHEN Shang-tao, WANG Ke-feng, DU Bin*

(Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited, Beijing 102206, China)

Abstract: Systematic investigations were performed on the chain structure of several commercial polyolefin elastomers (POE) with different melt indices and densities by employing differential scanning calorimetry (DSC), high-temperature gel permeation chromatography (HT-GPC), temperature gradient interaction chromatography (TGIC), cross fractionation chromatography (CFC), and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C -NMR). It provided a useful method to comprehensively characterize the molecular weight, molecular weight distribution, degree, and intra- and inter-chain distribution of short chain branching, as well as the sequence distribution of different POE samples, aiming to determine the structure-property correlation. The present work would be helpful for the design of molecular structures and control of physical-mechanical properties.

Keywords: Polyolefin elastomers; Chain structure; Branching distribution; Comonomer; Sequence distribution

引用: 窦彤彤, 李荣波, 陈商涛, 王科峰, 杜斌. 聚烯烃弹性体的链结构表征. 高分子通报, 2025, 38(6), 893–902.

Citation: Dou, T. T.; Li, R. B.; Chen, S. T.; Wang, K. F.; Du, B. Chain structure characterization of polyolefin elastomer. *Polym. Bull. (in Chinese)*, 2025, 38(6), 893–902.

聚烯烃弹性体 (POE) 是一种由乙烯和 α -烯烃(如1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等)共聚而形成的无规共聚物弹性体。由于引入了无规排列的 α -烯烃, POE分子链中 α -烯烃含量较低的聚乙烯链段保留了热塑性特点, 而 α -烯烃含量较高的聚乙烯链段则因有序排列和结晶性的降低, 使得POE既具有

热塑性成型能力, 又兼具类似橡胶的弹性特征。凭借其优异的高弹性、耐热性、耐化学性和易加工性, POE被广泛应用于汽车、电子、包装、建筑等各个领域。

POE具有一定的结晶度, 相对分子质量分布非常窄, 能够显著提升材料的加工性能; 其更均

2025-01-08 收稿, 2025-03-03 录用, 2025-04-03 网络出版

* 通信联系人: 杜斌, E-mail: dubin010@petrochina.com.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.008

匀的短支链结构分布不仅增强了分子链的柔顺性,还可以通过调控结晶动力学形成细密的晶区,从而实现POE的高弹性、高强度和高断裂伸长率。目前,我国茂金属POE的开发水平与国际先进水平仍存在较大差距,深入研究POE的分子链结构,从相对分子质量及其分布、支化分布等方面充分了解其应用特性,为国产化POE的开发提供理论支撑,显得十分必要。

传统上,科研人员大多采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)^[1,2]、核磁共振碳谱(¹³C-NMR)^[3~5]、高温凝胶渗透色谱(HT-GPC)^[6,7]、示差扫描量热法(DSC)^[8~10]、交叉分级色谱(CFC)^[11~20]等方法来表征POE的链结构,由于POE的化学组成(单体含量、分布)和相对分子质量分布具有多分散性,这些方法只能给出样品整体的链结构信息,只有通过聚合物各组分的物理分级,才能更全面地表征POE的链结构信息。近年来,基于结晶的升温淋洗分级(TREF)和基于吸附的温度梯度相互作用色谱技术(TGIC)^[21~26]已发展成为POE化学组成分布分析的新兴技术,可高效表征POE共聚单体的组成分布。

本研究选取了一系列典型商品化POE产品,利用DSC、HT-GPC、TGIC、CFC及¹³C-NMR等方法

法对其链结构进行了系统研究,并基于TGIC与GPC联用的交叉分级色谱,给出了POE链结构的二维信息,较为全面地揭示了不同POE产品的链结构特征及其区别。

1 实验部分

1.1 实验原料

选取了一系列具有不同共聚单体含量的商品化乙烯/1-辛烯和乙烯/1-丁烯共聚POE产品,其熔融指数和密度见表1所示,其中A、B、C为3种不同牌号的乙烯/1-辛烯共聚POE产品,D、E、F、G、H、I为6种不同牌号的乙烯/1-丁烯共聚POE产品。

1.2 测试方法

1.2.1 DSC分析

采用瑞士梅特勒托利多公司DSC 3型示差扫描量热分析仪测定样品的熔融温度及结晶温度。称取试样5~8 mg,氮气氛围下,以10 °C/min的升温速率,由-40 °C升温至190 °C,保温5 min消除热历史;然后以10 °C/min的降温速率降温至30 °C,得到结晶温度 T_c ,恒温5 min;再升温至190 °C,升温速率为10 °C/min,得到熔融温度 T_m ,记录热值变化。

表1 POE的基本信息

Table 1 Basic information for POE

Sample	MFR2.16 (190 °C) (g/10min)	ρ (kg/m ³)	Type of copolymer monomer	Sample	MFR2.16 (190 °C) (g/10min)	ρ (kg/m ³)	Type of copolymer monomer
A1	1.0	0.857	1-Octene	D1	1.2	0.862	1-Butene
A2	13.0	0.864		D2	5.0	0.865	
A3	0.5	0.868		D3	5.2	0.872	
A4	5.0	0.870		D4	14.0	0.872	
A5	5.0	0.872		E1	3.6	0.862	
A6	14.0	0.873		E2	5.0	0.872	
A7	18.0	0.880		E3	14.0	0.872	
A8	1.0	0.885		F1	3.6	0.864	
A9	1.6	0.897		F2	3.6	0.870	
A10	1.0	0.902		F3	18.0	0.880	
A11	3.0	0.902		F4	1.2	0.885	
A12	30.0	0.902		F5	5.0	0.885	
A13	1.0	0.908		G1	5.0	0.872	
B1	1.0	0.862	1-Butene	G2	14.0	0.872	
B2	1.0	0.870		H1	5.0	0.877	
C1	1.1	0.883		I1	1.0	0.885	
C2	6.5	0.883		I2	5.0	0.885	
C3	1.1	0.902		I3	14.0	0.885	
C4	10.0	0.902					

1.2.2 高温凝胶渗透色谱 (HT-GPC)

采用西班牙 Polymer Char 公司的 GPC-IR 型高温凝胶渗透色谱仪测定样品的相对分子质量及其分布, 仪器配置有 IR-5 红外检测器和黏度检测器, 配备 3 根 Mixed-B 色谱柱, 以 1,2,4-三氯苯为流动相, 测试温度 160 °C, 流速为 1.0 mL/min。

1.2.3 结晶淋洗分级 (CEF)

采用西班牙 Polymer Char 公司结晶淋洗分级 (CEF) 设备测试样品的结晶淋洗分级曲线。称取约 10 mg 样品, 于 160 °C 温度下在 1,2-二氯苯中溶解 90 min, 待样品完全溶解后, 以 30 °C/min 的降温速率降温至 95 °C; 再以 2 °C/min 的降温速率降温结晶至 35 °C, 同时 1,2-二氯苯以 0.05 mL/min 流速缓慢冲洗柱子, 待结晶结束后, 以 4 °C/min、1 mL/min 的流速开始升温淋洗至 150 °C, 记录下淋洗过程样品信息, 得到结晶淋洗分级曲线。

1.2.4 温度梯度相互作用色谱 (HT-TGIC)

采用西班牙 Polymer Char 公司配置有 IR-5 红外检测器的 TGIC 型温度梯度交叉色谱分析仪, 色谱柱置换为 Hypercarb 多孔石墨柱 (100×4.6 mm, 5 μm), 1,2-二氯苯为流动相。实验条件为冷却过程流速 0 mL/min, 冷却速率 20 °C/min, 升温速率 2 °C/min, 淋洗速率 0.5 mL/min, 进样量 200 μL, 冷却温度 40 °C。

1.2.5 交叉分级色谱 (CFC)

采用西班牙 Polymer Char 公司全自动交叉组分分级色谱分析仪进行样品的 CFC 测定 (TGIC-GPC 模式): 采用 1,2-二氯苯为流动相, TGIC-GPC 模式下经 TGIC 分级后的单一级份, 进入凝胶渗透色谱柱后进行分子量及分布表征。

TGIC 的实验条件: 冷却速率为 20 °C/min, 冷却过程流速为 0 mL/min, 升温速率为 2 °C/min, 淋洗速率为 0.5 mL/min, 进样量为 200 μL, 冷却温度为 40 °C。当样品于冷却温度稳定后开始淋洗分级, 淋洗液依次流经 GPC 色谱柱。

GPC 采用 IR-5 红外检测器, 配备有 3 根 PL gel MIXED-B 色谱柱, 柱温 150 °C, 溶解温度 160 °C, 1,2-二氯苯为流动相, 流速为 1 mL/min。

1.2.6 ¹³C-NMR 测试

采用德国布鲁克公司的 Bruker AV 400 型核磁共振谱仪测试样品碳谱。称取试样 80 mg, 在 130 °C 条件下于氘代 1,2-二氯苯溶剂中溶解 48 h; 碳谱测试温度为 125 °C, 扫描次数 5000 次, 延迟

时间 8 s。

2 结果与讨论

2.1 基本物性

熔融指数和密度是 POE 最基本的 2 个物性指标。其中, 熔融指数是衡量热塑性塑料在特定加工条件下流动性的重要参数, 能够从一定程度上反映树脂的相对分子质量大小, 聚合物的相对分子质量越高, 其熔融指数越低。通常采用 $\lg MFR = A - B \cdot \lg M$ 这一经验关系式来关联熔融指数与相对分子质量。其中, A 和 B 是常数, M 是指聚合物的分子量, A 反映了某一特定条件下聚合物熔体流动性的基准值, 一般来说, 在相同的分子量下, A 值越大, 聚合物的熔融指数越高; B 反映了分子量对熔融指数的敏感性, B 值越大, 表示分子量对熔融指数的影响越显著。

图 1 给出了乙烯/1-辛烯和乙烯/1-丁烯共聚 POE 的重均相对分子质量和熔融指数间的关系, 结果显示 2 种 POE 均具有较好的拟合性 (R^2), 1-辛烯 POE 的相关性优于 1-丁烯 POE, 说明相对分子质量与熔融指数的关联关系一定程度上受到共聚单体种类的影响。值得注意的是, 1-丁烯 POE 的 B 值略高于 1-辛烯 POE, 这说明在相同的熔融指数下, 1-丁烯 POE 的相对分子质量要低于 1-辛烯 POE。

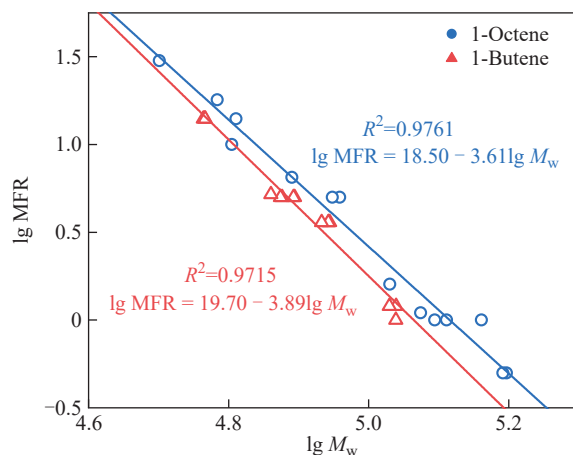


图 1 1-辛烯 POE 和 1-丁烯 POE 的 M_w 与 MFR 拟合曲线
Figure 1 The correlation curve between M_w and MFR of 1-octene POE and 1-butene POE

密度是 POE 的另一个重要基本物性指标, 一定程度上受熔融和结晶性能的影响。图 2 给出了 POE 样品 A3 的熔融和降温结晶过程的热流变化

曲线。由图2可知, A3样品的熔融升温曲线中, 熔融峰范围较宽(−40~90 °C), 主峰旁肩峰明显。而降温结晶峰呈明显单峰, 低温区存在拖尾峰。

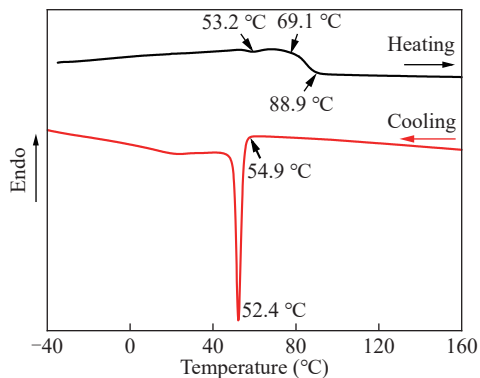


图2 A3 POE样品的DSC曲线

Figure 2 DSC curves of A3 POE

为了直观地研究POE密度和熔融、结晶性能的关系, 分别采用密度对熔融温度、结晶温度进行拟合。如图3(a)所示, 密度与熔点存在一定的线性相关性, 密度越高、熔点越高; 相同密度时, 由于1-丁烯的含量更高, 会导致熔融温度更低。由结晶温度与密度的拟合关系(图3(b))可知, 由于POE的降温结晶曲线呈明显单峰, 降温结晶温

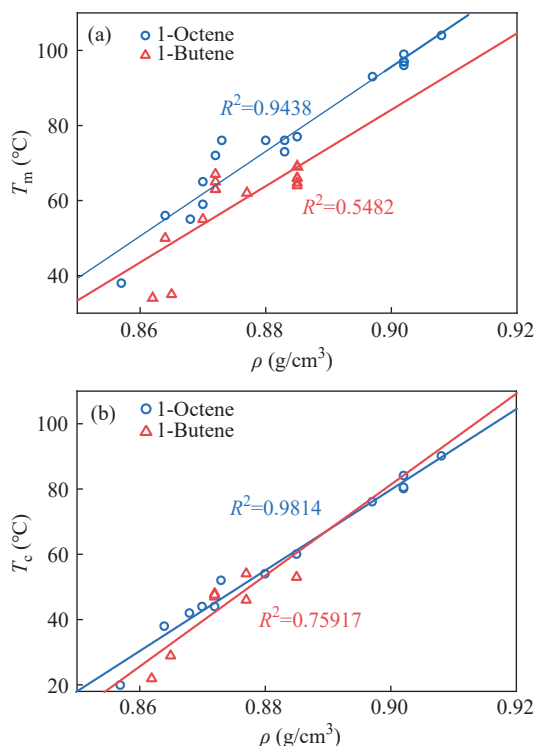


图3 (a) T_m 和 (b) T_c 与 POE 密度的关系

Figure 3 Dependence of (a) T_m and (b) T_c on density of POE

度与密度存在较好线性关联性; 同时, 密度高的 POE 产品结晶温度通常较高, 因其共聚单体含量相对较低、更容易有序排列形成晶体。事实上, 密度和结晶熔融行为均受共聚单体含量、共聚单体分布及支链类型的影响。

2.2 相对分子质量分布与短链支化链间分布

GPC 不仅可以给出 POE 的相对分子质量及其分布, 还可以给出样品的千碳甲基数 ($\text{CH}_3/1000\text{C}$) 信息。其中相对分子质量分布指数反映了聚合物分子链长的均匀性, $\text{CH}_3/1000\text{C}$ 可以直接反映聚合物分子链的短支链 (short-chain branch, SCB) 含量。

通常采用多分散指数 ($\text{PDI} = M_w/M_n$) 来表征聚合物相对分子质量的多分散性, 即相对分子质量分布, 其本质是与相对分子质量的数均方差值关联, 如下式:

$$\sigma_n^2 \equiv \left[\frac{(M - M_n)^2}{n} \right] = M_n^2 \left(\frac{M_w}{M_n} - 1 \right) \quad (1)$$

其中, σ_n 是数均标准差, M 是平均相对分子质量, M_n 是数均相对分子质量, M_w 是重均相对分子质量。同理, M_z/M_w 和 M_{z1}/M_z 分别关联了重均方差和 Z 均方差这 2 个数值的分散性度量。图 4 给出了 1-丁烯 POE 和 1-辛烯 POE 的 PDI, 结果表明 2 种 POE 的 PDI 均值在 2.10~2.21 之间, 且随着加权分散性指数逐渐降低, 这反映了相对分子质量的窄分布, 即 POE 的分子链长较为均匀。此外还发现, 1-辛烯 POE 的 3 个分散性指数的均值和分布宽度均高于 1-丁烯 POE, 说明 1-辛烯 POE 的链长均匀性略低。

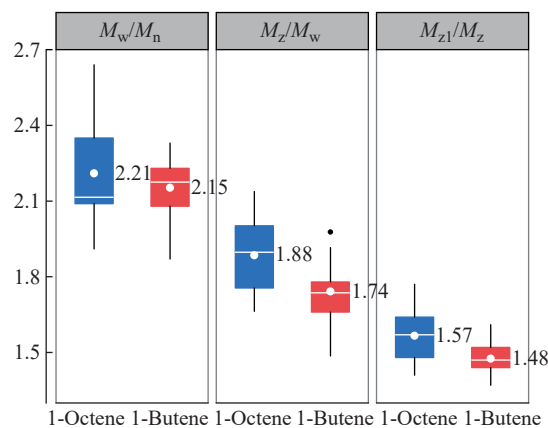


图4 1-辛烯 POE 和 1-丁烯 POE 的相对分子质量分布

Figure 4 Molecular weight distribution index analysis of 1-octene POE and 1-butene POE

图5给出了2种POE的千碳甲基数($\text{CH}_3/1000\text{C}$)均值与其密度的关联关系。由图5可知,对于两系列不同共聚单体的POE,密度与 $\text{CH}_3/1000\text{C}$ 均值呈良好的线性关系,进一步反映了POE的密度与SCB含量呈线性相关。这说明在相同密度下,1-辛烯POE的SCB含量更低,这是共聚单体类型不同带来的影响。

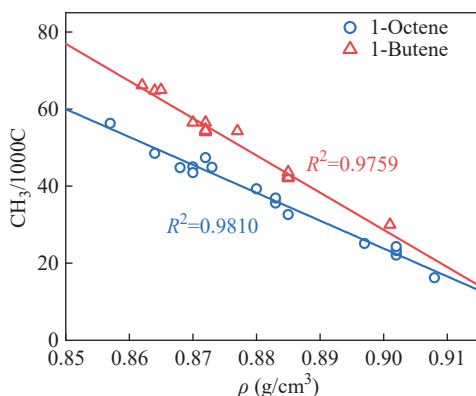


图5 1-辛烯POE和1-丁烯POE的 $\text{CH}_3/1000\text{C}$ 与密度的关系

Figure 5 Dependence of $\text{CH}_3/1000\text{C}$ on density of 1-octene POE and 1-butene POE

除SCB含量外,POE链结构的另一个重要特征是SCB分子链间分布均匀性。短链支化链间分布指数(short chain branching distribution index, SCBDI)是用于定量衡量SCB分子链间分布均匀性的重要参数,该参数能够反映不同分子链之间短链支化数量的差异程度。SCBDI取SCB沿相对分子质量分布的不同结果,计算其均值和标准差,参考统计学上的变异系数定义,即标准差与均值之比来衡量SCB的分布程度,SCBDI(r)根据下式计算:

$$r = \frac{\sigma_{\text{SCB}/1000\text{C}}}{\mu_{\text{SCB}/1000\text{C}}} \times 100 \quad (2)$$

其中 σ 为不同相对分子质量 $\text{SCB}/1000\text{C}$ 的标准差, μ 为不同分子量下 $\text{SCB}/1000\text{C}$ 的标准差平均值。变异系数越小,说明数据离散程度越低,POE的短支链分布越均匀。

图6给出了POE的熔融指数、密度及SCBDI之间的关系。图中气泡半径越小,表明该样品的SCBDI值越小、样品的短支链分布越均匀。由图6可知,相同密度下,尽管POE的熔融指数增加,其SCBDI变化不大。当密度大于 0.86 g/cm^3 、小于 0.89 g/cm^3 时,1-丁烯POE的SCBDI值普遍小于

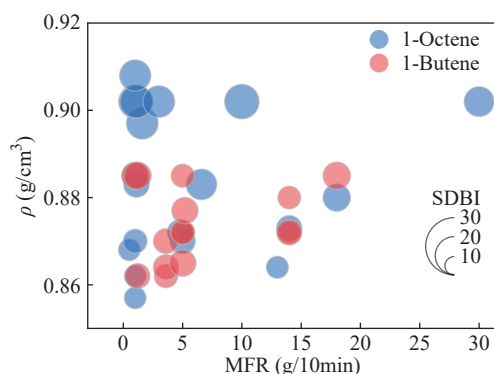


图6 POE的熔融指数、密度及SCBDI之间的关系

Figure 6 Influence of MFR and density on SCBDI for POE

1-辛烯POE,表现出较好的链间分布均匀性。

2.3 短链支化度的均匀性

尽管GPC技术一定程度上可以提供聚合物SCB沿不同长度分子链的分布信息,但无法直接给出短支链支化分布特征。TGIC和CEF技术是分析聚乙烯树脂链结构特征最直接的方法,CEF通过控制温度梯度,根据聚合物链的结晶性进行分级;TGIC则是利用温度梯度分离聚合物链,根据聚合物分子链的结晶性和短链支化程度进行分离。

图7选取了3种不同密度的POE样品,并采用CEF和TGIC 2种分级技术分别对其进行表征。由图7可知,当POE的密度降至 0.885 g/cm^3 时,采用CEF方法,90%的聚合物在室温下全部溶解导致其链结构无法区分,该方法对于结晶度低、密度低的POE,会损失大部分链结构信息。而TGIC则可以很好地分析密度低至 0.868 g/cm^3 的弹性体,适用于分析更高共聚单体含量、结晶度更低的弹性体。

采用TGIC方法对2种类型的POE分别进行淋洗分离,并对淋洗峰温度(T_p)与密度的关系进行分析,如图8所示,1-辛烯POE的淋洗峰温度(T_p)与密度的线性关联较好,而1-丁烯POE弹性体的相关性不佳,这主要是由于TGIC曲线除了受SCB影响外,还一定程度上受到分子链长的影响。与高相对分子质量的样品相比,低分子量样品移向较低的淋洗峰温度,并且具有更宽的分布。

各淋洗组份短链支化度的分布性可以通过可溶物分布宽度指数(solubility distribution breadth index, SDBI), $\text{SDBI} = \sqrt[4]{(T - T_w)^4 \cdot w(T) dT}$ 来评价。对于POE,其室温下可溶物(solubility fraction, SF)

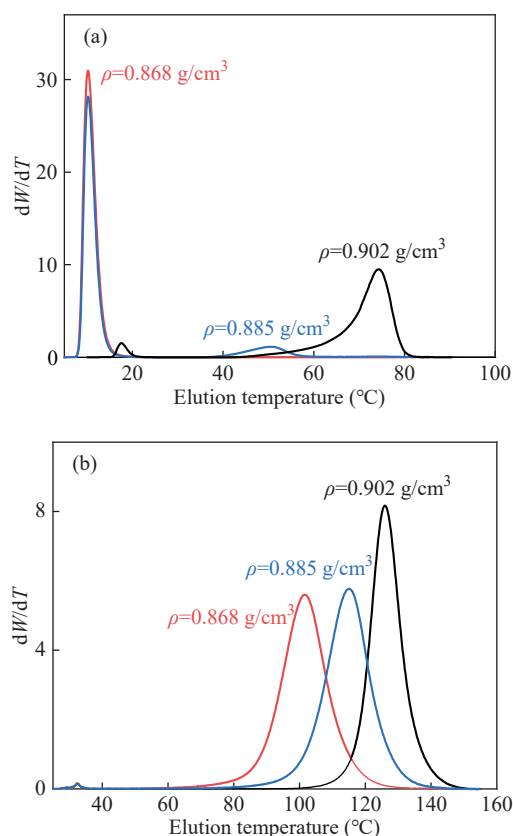


图7 不同密度POE样品的CEF曲线(a)和TGIC曲线(b)
Figure 7 (a) CEF and (b) TGIC profiles of POE samples with different density

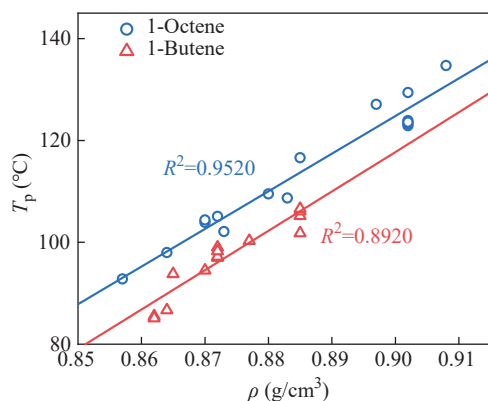


图8 1-辛烯POE和1-丁烯POE的淋洗峰温度(T_p)与密度间的关系

Figure 8 Correlation between T_p and density of 1-octene POE and 1-butene POE

均低于1%。TGIC的结果主要受SCB影响,因而可用SDBI来评价POE的短链支化度均匀性。图9给出了SDBI对熔融指数和密度2种物性的影响关系图。由图9可知,SDBI对POE的熔融指数基本无影响;而随着密度逐渐升高,POE的SDBI逐渐增大,表明随着POE密度的逐渐升高,POE

的短链支化度分布逐渐变宽。

多分散指数 r 是评价POE短链支化度均匀性的另一个评价参数。其计算公式如下:

$$r = \frac{T_w}{T_n}$$

其中, T_w 是重均淋洗温度, T_n 是数均淋洗温度; r 值越低,表明POE的短支链分布均匀性越好。由图10可知,尽管2种POE的 r 值均在1.03左右,但1-丁烯POE的短支链分布均匀性分布相对更窄。

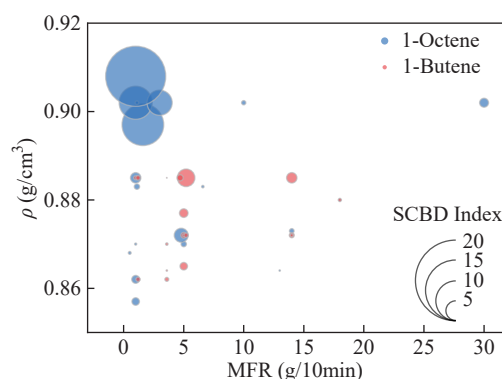


图9 SDBI对MFR和密度的影响关系图

Figure 9 Influence of MFR and density on SDBI

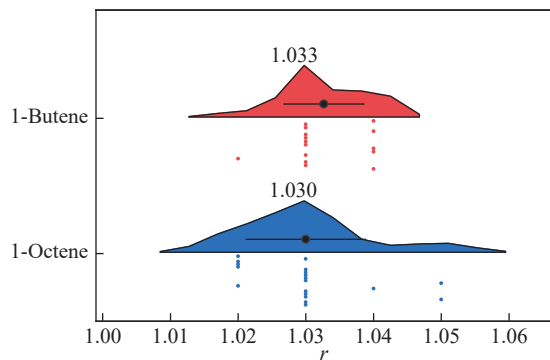


图10 POE样品的多分散指数 r

Figure 10 Parameter r of all POE samples in TGIC

TGIC的淋洗峰温度 T_p 和GPC的 $CH_3/1000C$ 均值都可用来反映POE的SCB。由图11淋洗峰温度 T_p 和 $CH_3/1000C$ 关联关系图可知,TGIC和GPC 2种表征方法给出的链结构信息存在良好的关联关系。GPC-IR能够给出分子链长分布及SCB在不同链长间分布的信息,而TGIC则可以给出短链支化数的整体分布特征,可根据研究需要选择不同的SCB表征方法。

2.4 链结构的二维信息

结合TGIC和GPC-IR 2种方法即可得到交

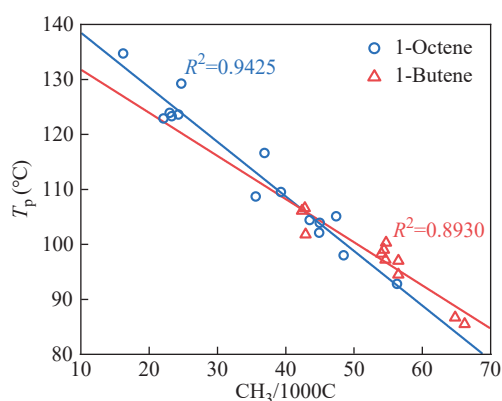


图 11 淋洗峰温度 T_p 和 $CH_3/1000C$ 关联关系图

Figure 11 Correlation between T_p and $CH_3/1000C$

叉分级二维色谱, 进而分析 2 种不同共聚单体类型 POE 的化学组成及相对分子质量的综合微观结构。图 12 可视化地给出了 POE 样品的 2D 等高图和 3D 曲面图。TGIC 给出的是化学组成分布信息, 以温度为轴, 组分中共聚单体含量越高其结晶能力越弱, 就会在越低的温度析出; GPC-IR 给

出了分布量分布信息, 以分子量为轴。由图 12 可以很清晰地得到特定组分的分子量和化学组成信息, 比如具有某一化学组成的所有分子链的分子量分布或具有某一分子量的所有组分的化学组成情况。

图 13 为 6 个不同密度的 1-辛烯 POE 和 1-丁烯 POE 的 TGIC-GPC 交叉分级色谱。X 轴为 TGIC 的淋洗温度, 共聚物在 X 轴上的洗脱温度越低, 代表 SCB 含量越高。Y 轴为聚合物的相对分子质量。颜色从内到外依次由红色过渡至紫色, 表明该区域的组分含量由多到少。POE 样品的绝大部分组分位于较集中的区域, 如图中白色方框内区域, 此区域的面积大小从某种程度上反映了 POE 组分分子量和化学组成分布的均匀程度。面积越小, 说明主组分分布越集中。相同密度下, 1-丁烯 POE 主组分的 2 个维度分布均窄于 1-辛烯 POE, 表明其有更高比例的组分位于白色方框内。

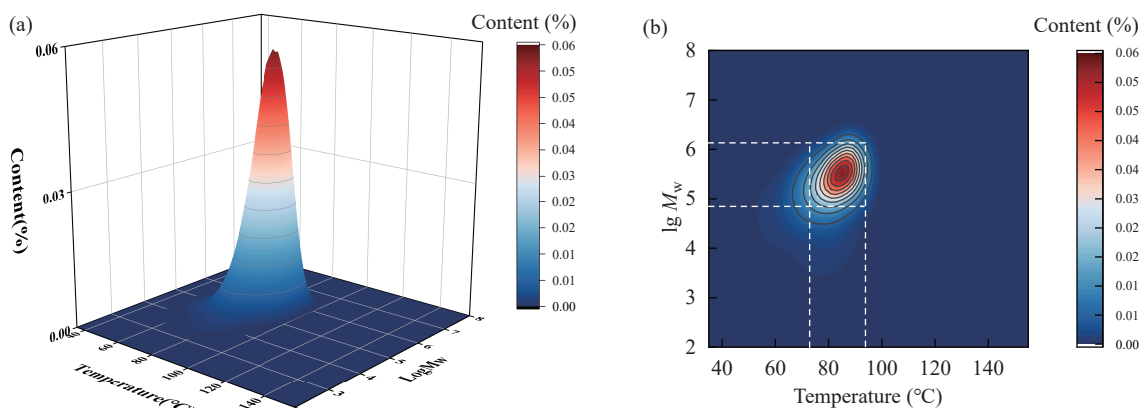
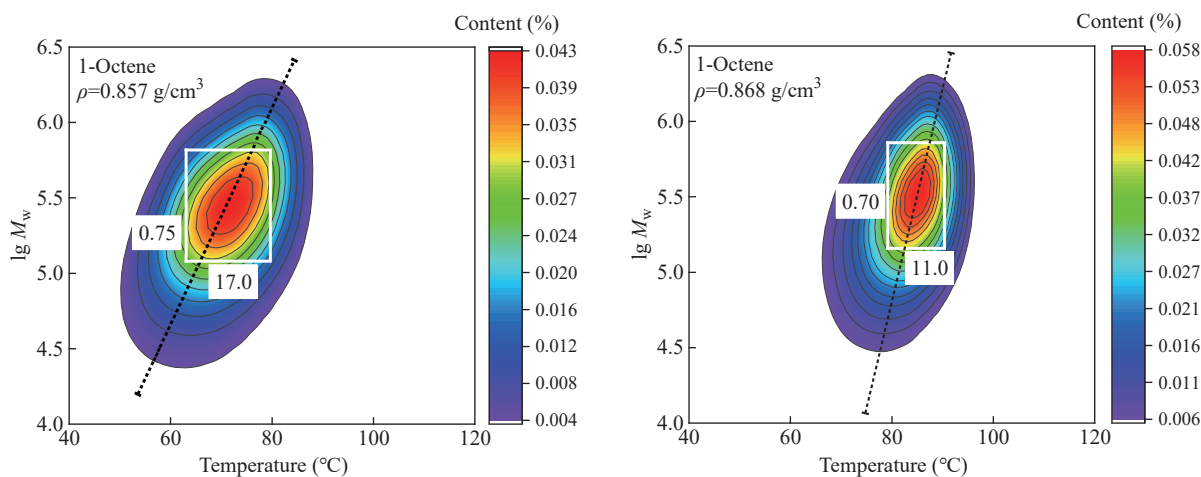


图 12 POE 样品的 2D 等高图和 3D 曲面图

Figure 12 2D contour plot and 3D surface plot for POE sample



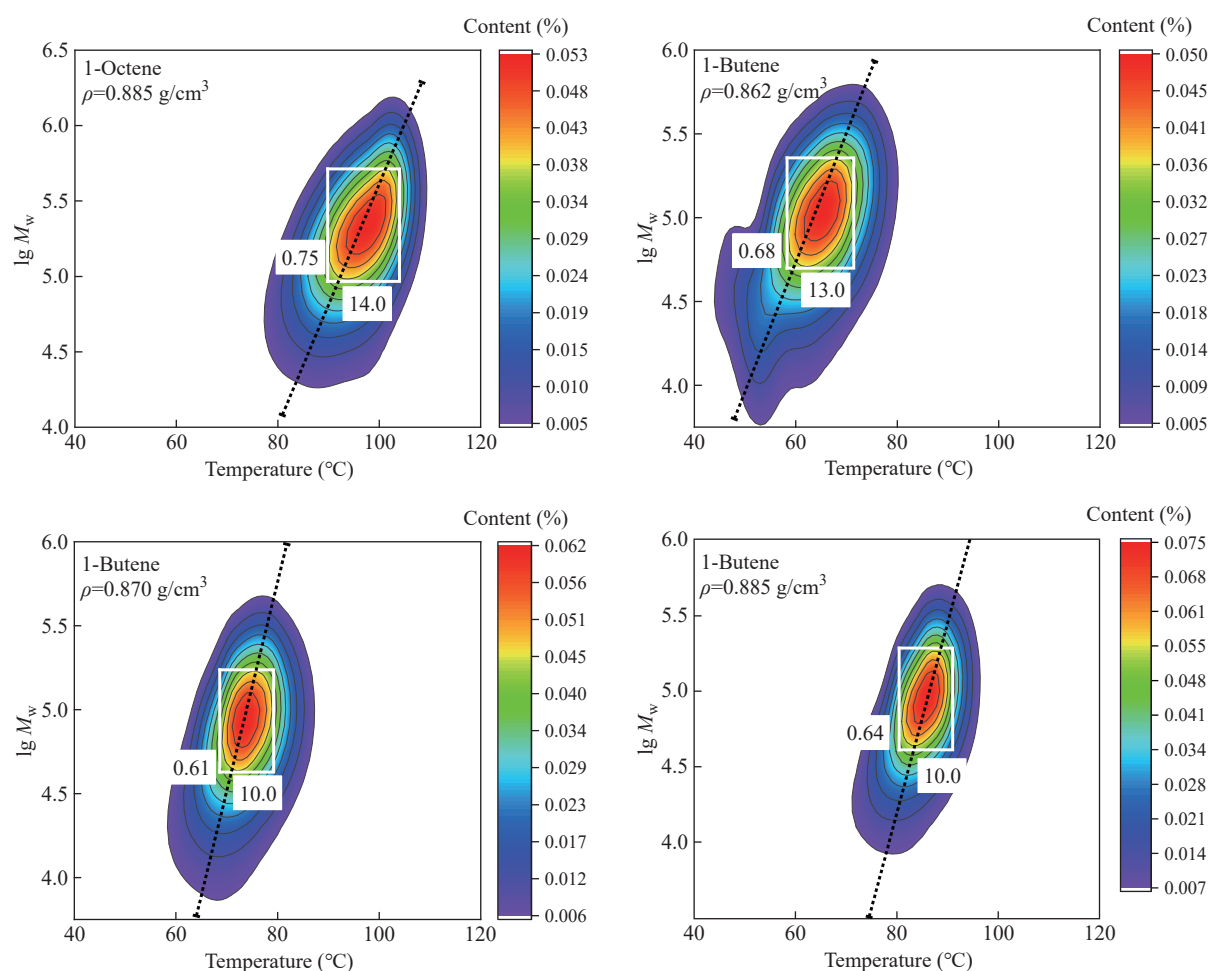


图 13 不同密度的1-辛烯POE和1-丁烯POE的TGIC-GPC二维交叉分级色谱

Figure 13 2D contour plot of 1- octene POE and 1- butene POE with TGIC-GPC cross-fractionation analysis

2.5 分子链序列分布

相较于GPC-IR给出的分子链长分布和SCB在不同链长间的分布信息, ^{13}C -NMR可以反映样品整体的链序列分布特征。采用核磁共振碳谱(^{13}C -NMR)方法进一步研究了POE的分子链序列

结构,以期了解共聚物的组成分布。图14给出了1-辛烯POE和1-丁烯POE的 ^{13}C -NMR谱图。通过对2种POE的 ^{13}C -NMR谱图进行归属与分析^[27],即可得到其序列结构分布信息。由表2和表3可知,相同密度下,1-辛烯POE的共聚单体含量更低,该

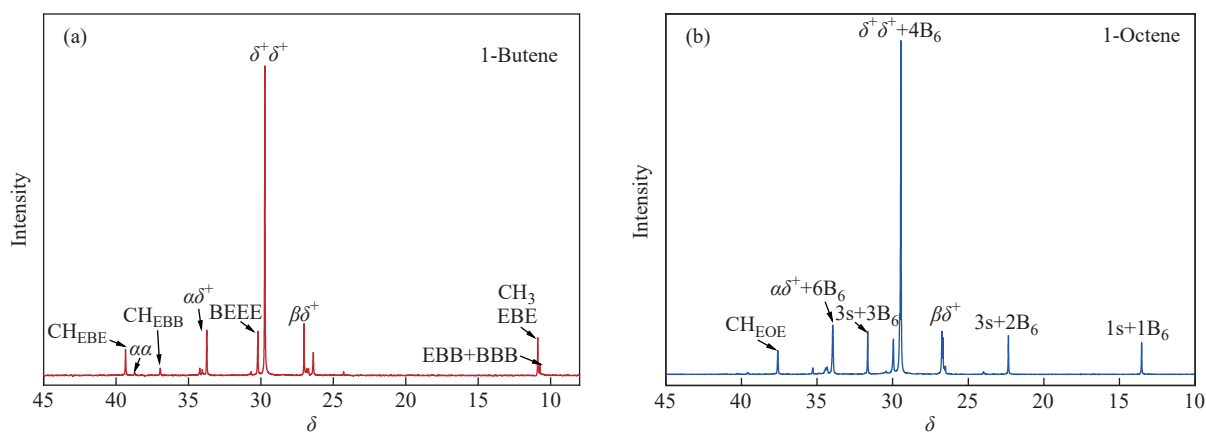


图 14 1-丁烯POE (a)和1-辛烯POE (b)的 ^{13}C -NMR谱图

Figure 14 ^{13}C -NMR spectra of 1-butene POE (a) and 1-octene POE (b)

表2 1-丁烯POE样品的序列分布

Table 2 Sequence structure distribution of 1-butene POE

Sample	MFR (g/10min)	ρ (g/cm ³)	[BBB] (mol%)	[EEE] (mol%)	[BBE] (mol%)	[EEB] (mol%)	[EBE] (mol%)	[BEB] (mol%)	[B] (mol%)	n_B	n_E
1-Butene POE	5.0	0.872	0.7	63.4	3.9	20.0	9.7	2.4	15.7	1.3	6.8

表3 1-辛烯POE样品的序列分布

Table 3 Sequence structure distribution of 1-octene POE

Sample	MFR (g/10min)	ρ (g/cm ³)	[OOO] (mol%)	[EEE] (mol%)	[OOE] (mol%)	[EEO] (mol%)	[EOE] (mol%)	[OEO] (mol%)	[O] (mol%)	n_O	n_E
1-Octene POE	5.0	0.872	0.0	68.0	3.3	17.5	9.8	1.4	13.1	1.1	8.6

结论与GPC-IR和TGIC的结果一致。从三单元序列分布中可以看出,1-辛烯POE中[OOO]含量为0,几乎没有辛烯单元连排;1-丁烯POE中[BBB]连排数量为0.7 mol%,表明[BBB]连排较多。

通过对熔融指数和密度都相同的1-丁烯POE样品F5、I1的¹³C-NMR谱图进行分析,如图15所示,I1样品的[BBB]和[BBE]序列含量更高,说明分子链结构中丁烯存在更多的连排序列,且其三单元组[EBE]+[BEB]的含量低于F5样品,证明其共聚单体在分子链上分布的均匀程度不如F5样品。经过对两样品的丁烯含量进行计算可知,F5样品的丁烯摩尔含量为10.3%,I1样品的丁烯摩尔含量为12.7%。

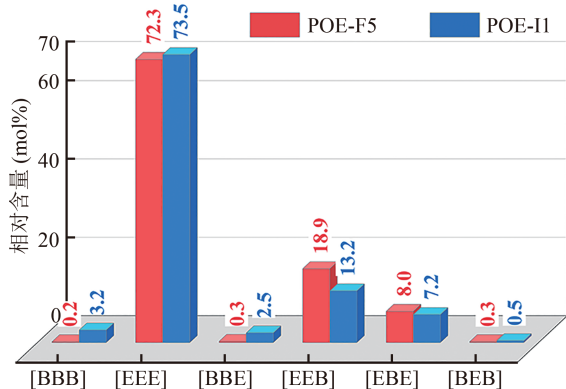
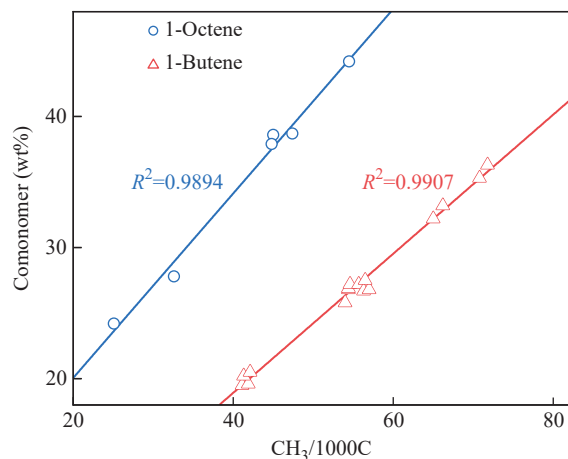


图15 1-丁烯POE样品的序列结构

Figure 15 Sequence structure of 1-butene POE

通过进一步关联CH₃/1000C与上述计算的共聚单体含量,如图16所示,CH₃/1000C与共聚单体含量具有良好的线性相关性。由于1-辛烯比1-丁烯的相对分子质量大,在相同CH₃/1000C时,1-辛烯共聚物的共聚单体质量分数更高;相应地,相同共聚单体质量分数时,1-辛烯共聚物的CH₃/1000C更大。

图16 共聚单体含量与CH₃/1000C的关系Figure 16 Correlation between comonomer content and CH₃/1000C of POE

3 结论

采用DSC、HT-GPC、TGIC、二维交叉色谱和¹³C-NMR等多种表征方法系统研究了POE的链结构,得到了较详尽的POE链精细结构信息,明确了不同共聚单体POE的链结构差别。主要结论如下:

(1)利用GPC-IR给出了POE的相对分子质量及其分布和短支化链间分布的信息,对比了1-辛烯POE和1-丁烯POE的结构差异。

(2)通过TGIC分级得到了POE短支化度的分布信息,分别给出了与宏观物性和GPC-IR的结构参数间的关联关系。

(3)将TGIC与GPC技术联用进行交叉分级,揭示了POE的二维链结构分布信息。

(4)采用¹³C-NMR分析了POE分子链序列结构,给出了与GPC-IR的结构参数间的关联关系。

参考文献

- 1 谢侃,陈冬梅,蔡霞,侯斌,张佐光. PE微观结构的红

- 外光谱实用表征. 合成树脂及塑料, **2005**, 22(1), 48–52.
- 2 Gulmine, J. V.; Janissek, P. R.; Heise, H. M.; Akcelrud, L. Polyethylene characterization by FTIR. *Polym. Test.*, **2002**, 21(5), 557–563.
 - 3 Luo, X.; Xie, S. J.; Liu, J.; Hu, H. B.; Jiang, J.; Huang, W.; Gao, H. Y.; Zhou, D. S.; Lü, Z. Y.; Yan, D. Y. The relationship between the degree of branching and glass transition temperature of branched polyethylene: experiment and simulation. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(4), 1305–1312.
 - 4 Pourtaghi-Zahed, H.; Zohuri, G. H. Synthesis and characterization of ethylene-propylene copolymer and polyethylene using α -diimine nickel catalysts. *J. Polym. Res.*, **2012**, 19(11), 9996.
 - 5 Hou, L. P.; Fan, G. Q.; Guo, M. F.; Hsieh, E.; Qiao, J. L. An improved method for distinguishing branches longer than six carbons (B_{6+}) in polyethylene by solution ^{13}C NMR. *Polymer*, **2012**, 53(20), 4329–4332.
 - 6 DesLauriers, P. J.; Rohlfing, D. C.; Hsieh, E. T. Quantifying short chain branching microstructures in ethylene 1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR). *Polymer*, **2002**, 43(1), 159–170.
 - 7 Yu, Y. L. A short-chain branching distribution determination technique for polyethylene using IR5-detected GPC. *Macromol. Symp.*, **2020**, 390(1), 1900014.
 - 8 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.
 - 9 Virkkunen, V.; Laari, P.; Pitkänen, P.; Sundholm, F. Tacticity distribution of isotactic polypropylene prepared with heterogeneous Ziegler-Natta catalyst. 2. Application and analysis of SSA data for polypropylene. *Polymer*, **2004**, 45(14), 4623–4631.
 - 10 Müller, A. J.; Arnal, M. L. Thermal fractionation of polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30(5), 559–603.
 - 11 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.
 - 12 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.
 - 13 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.
 - 14 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.
 - 15 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.
 - 16 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.
 - 17 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.
 - 18 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.
 - 19 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.
 - 20 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.
 - 21 Ndiripo, A.; Albrecht, A.; Pasch, H. Advanced liquid chromatography of polyolefins using simultaneous solvent and temperature gradients. *Anal. Chem.*, **2020**, 92(10), 7325–7333.
 - 22 Ndiripo, A.; Albrecht, A.; Monrabal, B.; Wang, J. B.; Pasch, H. Chemical composition fractionation of olefin plastomers/elastomers by solvent and thermal gradient interaction chromatography. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, 39(6), 1700703.
 - 23 Cong, R. J.; Cheatham, M.; Hollis, C.; Hill, T.; Bailey, K.; Jackson, K.; Mekap, D.; Glad, B.; Tyler, P.; Zhou, Z. Fabrication of graphene-coated silica particles for polymer chromatography to quantify chemical composition distribution of polyolefin materials. *Macromolecules*, **2021**, 54(15), 7140–7146.
 - 24 Inwong, N.; Anantawaraskul, S.; Soares, J. B. P.; Al-Khazaal, A. Z. High temperature thermal gradient interaction chromatography (HT-TGIC) for blends of ethylene/1-octene copolymers: a mathematical model. *Macromol. Symp.*, **2015**, 354(1), 361–366.
 - 25 杜斌, 陈商涛, 李荣波. 基于吸附色谱的分级技术在聚烯烃表征中的应用. 高分子通报, **2023**, 36(12), 1679–1690.
 - 26 杜斌, 秦亚伟, 胡清, 张振莉, 陈商涛, 李荣波. 温度梯度相互作用色谱在聚烯烃表征中的应用. 石油化工, **2024**, 53(6), 816–825.
 - 27 Randall, J. C. A review of high resolution liquid ^{13}C carbon nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based polymers. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, **1989**, 29(2-3), 201–317.