

## 分析测试

用结晶分级仪快速表征聚烯烃树脂  
的分子链结构魏 东, 罗航宇, 殷旭红, 盛建方, 黄红红, 郭梅芳  
(北京化工研究院, 北京 100013)

[摘要] 用结晶分级仪快速分析了不同聚烯烃树脂的结晶分布曲线特点及与分子链结构的关系。结晶分级法不仅可用于聚烯烃树脂分子链结构的表征, 还可用于对聚烯烃共混物的分析鉴别。该分析方法简便、快速, 是表征聚烯烃结构的有效手段。

[关键词] 结晶分级; 聚烯烃; 分子链结构; 聚乙烯; 聚丙烯

[文章编号] 1000-8144(2004)11-1080-03

[中图分类号] TQ 317.3

[文献标识码] A

结晶性的聚烯烃为非均相材料, 分子链结构及其不均一性直接对产品的性能和用途有影响。所以对聚烯烃分子链结构及分散性的表征越来越受到重视。在聚烯烃的各种结构分级方法中, 除了按相对分子质量分级外, 按结晶分级的方法成为聚烯烃结构表征的常规手段。

结晶分级是依据聚合物在稀溶液中的结晶能力对温度的依赖性实现聚合物分离。依据这一原理的方法之一是升温淋洗分级法(TREF)<sup>[1]</sup>, 该方法已经在聚烯烃结构表征中得到了较广泛的应用<sup>[2-4]</sup>。TREF 包括两种类型: 收集淋洗级分的制备型 TREF 和直接在线分析的分析型 TREF。制备型 TREF 的实验过程很长(需 4~8 周), 而分析型 TREF 的分析时间虽然缩短了很多, 但仍然需要 1~2 天。

本工作用结晶分级仪研究了各种聚烯烃树脂的结晶分布曲线特征, 探讨了结晶分布曲线与分子链结构的关系, 并将其用于对聚烯烃共混物的分析鉴别, 取得了一些有意义的结果。该方法与 TREF 相比, 消耗溶剂量少, 分析速度快, 每天可同时分析 5 个试样。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

结晶分级(CRYSTAF, Crystallization Analysis Fractionation)法是依据与 TREF 同样的原理, 将加热溶解的高聚物稀溶液缓慢降温, 聚合物从溶液中缓慢结晶析出, 结晶过程中在线测定不同温度下溶液的浓度, 经微分处理转换为结晶分布曲线, 从而得到高聚物分子链结构的信息, 分析高聚物的组成。

### 1.2 仪器与试样

结晶分级仪: CRYSTAF 200, 西班牙 Polymer Char S.A. 公司制造。

试样均为市售树脂, 试样 1 为高密度聚乙烯树脂(HDPE); 试样 2 为低密度聚乙烯树脂(LDPE); 试样 3 为线性低密度聚乙烯树脂(LLDPE); 试样 4 为双向拉伸膜用聚丙烯树脂(BOPP); 试样 5 为管材用聚丙烯树脂(PPR)。

### 1.3 实验方法

称取约 30 mg 试样放入试样池中, 注入 30 mL 溶剂(1,2,4-三氯苯)。在氮气保护下升温至 160 ℃, 恒温 30 min, 搅拌转速 100 r/min。然后缓慢降温, 聚乙烯(PE)试样和聚丙烯(PP)试样采用的降温条件略微不同。对于 PE 试样, 首先直接快速降温至 95 ℃, 然后以 0.1 ℃/min 的降温速率降至 30 ℃; 对于 PP 试样, 直接从 160 ℃以 0.2 ℃/min 的降温速率缓慢降至 30 ℃。降温过程中将溶液过滤取样, 用红外光谱测定纯溶液的浓度, 得到在不同温度下, 溶解在溶液中的试样浓度, 微分处理后即得归一化的结晶分布曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚乙烯树脂的结晶分级分析

图 1a 为 3 种 PE 试样的浓度在不同温度下的变化曲线; 图 1b 为 3 种 PE 试样的归一化结晶分布

[收稿日期] 2004-06-07; [修改稿日期] 2004-07-24。

[作者简介] 魏东(1964-), 女, 北京市人, 大学, 工程师, 电话 010-64216131-2608, 电邮 weidong7880@sohu.com。

曲线。

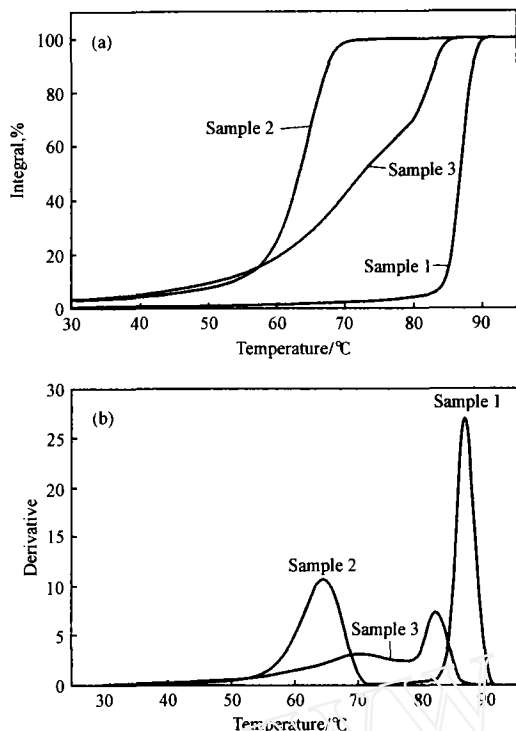


图 1 PE 试样的结晶分级分析  
Fig.1 CRYSTAF curves of PE samples.

由图 1 可见, 3 种 PE 试样的结晶分布曲线明显不同。试样 1(HDPE)的结晶出现在较高的温度范围(70~92 ℃), 试样 2(LDPE)结晶分布的温度范围则较低(40~73 ℃)。这是由于在稀溶液中, PE 的结晶能力由其链结构的规整性决定, 分子链规整性越好, 结晶能力越强, 结晶温度越高。LDPE 相对于 HDPE 含有较多的长支链和短支链, 链的支化破坏了分子链结构的规整性, 降低了结晶能力, 致使其结晶温度较低。通常情况下, 大分子的支化程度越高, 结晶温度越低。因此, 通过结晶分布曲线可以推测试样的相对支化程度。LLDPE 的结晶分布曲线除了移至较低的温度范围, 还具有双峰的特征, 这表明 LLDPE 中短支链在分子间的分布不均一, 造成了在更低的温度范围出现了另一个结晶峰。

### 2.2 聚丙烯的结晶分级分析

表 1 给出了聚丙烯试样 4 和试样 5 的相关物性数据; 图 2 为试样 4 和试样 5 的结晶分布曲线。由表 1 和图 2 可见, 虽然试样 5 具有较高的相对分子质量, 有利于结晶的成核, 但其分子链中由于含有较多的乙烯结构单元或序列, 破坏了分子链的规整性, 其结晶分布还是移向较低的温度范围。

表 1 聚丙烯的相关物性数据

Table 1 Data of samples

Sample No.	Ethylene mass fraction, %	$M_w/10^4$	$M_w/M_n$
4	0.30	44.0	6.5
5	6.50	78.0	6.8

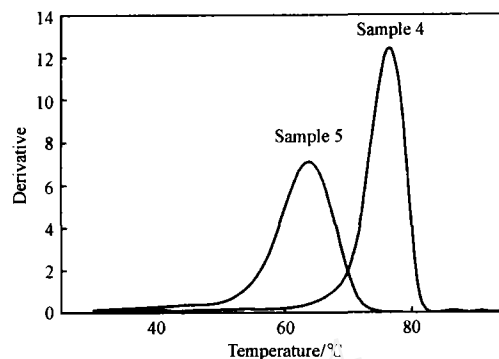


图 2 PP 的结晶分级分析  
Fig.2 CRYSTAF curves of PP samples

### 2.3 聚丙烯共混物的结晶分级分析

图 3 为未知试样 6、未知试样 7 的红外光谱 (FTIR) 图。由图 3 可判断未知试样 6 是以等规 PP 链段为主并含有 PE 链段的聚合物材料。从试样的 DSC 曲线(图 4)可见, 未知试样 6 有两个熔融峰, 主峰峰温为 139.5 ℃, 而峰强度较小的峰温为 128.0 ℃。将未知试样进行结晶分级分析, 结果见图 5。结合图 1 和图 2 的结晶分布曲线可知, 未知试样 6 在 83 ℃ 的结晶峰与 HDPE 的结晶温度分布一致, 而 64 ℃ 的结晶峰则与含有乙烯组分的无规共聚 PP 的结晶峰相似。因此, 可以判断未知试样 6 为无规共聚 PP 与 HDPE 的混合物。

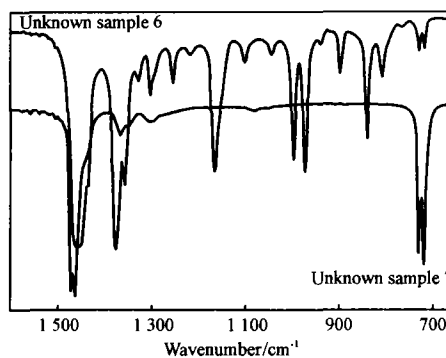


图 3 未知试样的红外谱图  
Fig.3 FTIR spectrum of unknown polyolefin samples.

由图 3 中未知试样 7 的红外光谱图的特征峰可以判断未知试样 7 为 PE。由其 DSC 曲线(图 4)可见, 试样 7 有两个熔融峰, 134.9 ℃ 的峰温来源于 HDPE 的熔融, 108.9 ℃ 的峰则由 LDPE 结晶熔融所致。

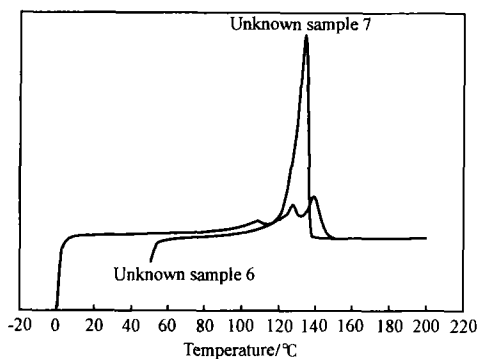


图 4 未知试样的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of unknown samples.

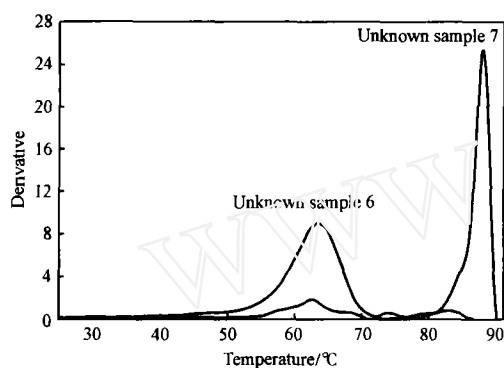


图 5 未知试样的结晶分级分析

Fig.5 CRYSTAF curves of unknown polyolefin samples.

由此可看出,该试样的主要成分为 HDPE。对该试样进行结晶分级分析(见图 5)得到两个分离的结晶峰,88 °C 的结晶峰为 HDPE 的结晶峰,63 °C 的结晶峰则为 LDPE 的结晶峰。忽略可溶物 1% 的含

量不计,从面积上可以计算 HDPE 与 LDPE 的质量比约为 78.8/21.2。

未知试样 6 和 7 的分析结果表明,由聚烯烃的结晶分级法的结晶分布曲线结合 FTIR 及 DSC 的分析结果,可以对未知聚烯烃共混体系(如 HDPE/PP, HDPE/LDPE 等)进行定性及定量分析。

### 3 结论

(1) 使用结晶分级仪,通过结晶分布曲线,可以快速表征聚烯烃树脂的分子链结构及组成,对分析产品性能及设计聚合物分子链均有指导意义。

(2) 在剖析未知聚烯烃试样的工作中,利用不同聚烯烃树脂结晶分布曲线的特征,将结晶分级仪与其它分析仪器配合使用,可以较好的定性及定量分析试样,具有一定的实际应用价值。

### 参 考 文 献

- 1 Wild L, Ryle T R, Knobloch D C, et al. Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers. *J Poly Sci Polym Phys Ed*, 1982, **20**: 441~455
- 2 Takao Usami, Yukitaka Gotoh, Shigeru Takayama. Generation Mechanism of Short-Chain Branching Distribution in Linear Low-Density Polyethylenes. *Macromolecules*, 1986, **19** (11): 2 722 ~ 2 726
- 3 Defoor F, Groeninckx G, Reynaers H, et al. Thermal and Morphological Characterization of Binary Blends of Fractions of 1-Octene LLDPE. *J Appl Polym Sci*, 1993, **47**(10): 1 839~1 848
- 4 Masahir Kakugo, Tatsuya Miyatake, Yukio Naito, et al. Microtacticity Distribution of Polypropylenes Prepared with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts. *Macromolecules*, 1988, **21**(2): 314~319

## Rapid Characterization of Polyolefin and Their Blends Using CRYSTAF

Wei Dong, Luo Hangyu, Yin Xuhong, Sheng Jianfang, Huang Honghong, Guo Meifang

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China)

[Abstract] The crystallizability of HDPE, LDPE, LLDPE, PP and their blends were measured by crystallization analysis fractionation(CRYSTAF). Co-relation between crystallizability and molecular structure was discussed. It was found that CRYSTAF can be used not only in characterization of polyolefin, but also in composition analysis of unknown polyolefin blends.

[Keywords] CRYSTAF; polyolefin; molecular structure; polyethylene; polypropylene

(编辑 李明辉)