

比较4种应用于薄膜与管道的聚乙烯树脂的链结构特点

高宇新¹ 刘巍^{2*} 李瑞² 潘艳雄² 王登飞¹ 张茗郡¹
何书艳¹ 姬相玲^{2*}

¹(中国石油天然气股份有限公司大庆化工研究中心, 大庆 163714)

²(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子科学与技术全国重点实验室, 长春 130022)

摘要 聚乙烯(PE)是目前世界范围内应用广泛的高分子材料,由乙烯与 α -烯烃单体聚合而成的共聚物中单体的含量和序列分布等链结构参数对PE的性能和应用有重要影响。采用高温凝胶渗透色谱(HT-GPC)、核磁共振波谱仪(NMR)、差示扫描量热仪(DSC)和连续自成核退火热分级技术对4种应用于流延膜(CPE)、耐热聚乙烯(PERT)管道、线性低密度聚乙烯(LLDPE)包装和双向拉伸聚乙烯(BOPE)薄膜的乙烯-辛烯共聚物专用树脂进行了链结构的对比研究。分析对比了链结构参数,包括相对分子质量及其分布、共聚单体的摩尔分数、三元组序列分布、平均乙烯和辛烯的序列长度以及平均亚甲基序列长度。结果表明,虽然CPE和PERT均为高密度聚乙烯(HDPE),但PERT的相对分子质量要高得多且相对分子质量分布更宽,这有利于在晶区间形成更多的系带分子,改善PERT管道的耐环境应力开裂、抗冲击和抗慢速裂纹扩展性能;LLDPE和BOPE均为线性低密度聚乙烯,但BOPE中含有更多更长的结晶序列,有利于提高分子链的取向度。

关键词 聚乙烯;共聚单体;链结构;序列分布

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2025)04-0490-09

聚乙烯(PE)广泛应用于食品包装薄膜、工业包装、农业用薄膜、液体容器、玩具以及输送管道等领域^[1-3]。每一种应用均需要PE具有特定的结构(分子链结构和凝聚态结构)和性能,因而需要不断提高生产、改性、加工工艺以满足使用需求^[4]。影响PE性能的分子链结构因素主要包括:相对分子质量及其分布、长短支链含量以及支链在主链上的分布等,这些参数的改变可能会对性能产生重要影响^[5-8]。例如,在PE主链上引入 α -烯烃共聚单体(如丁烯、己烯、辛烯)形成短支链会削弱分子链形成有序结构或晶体的能力,从而拓宽了线性聚乙烯的密度范围,使得PE具有良好的刚性、耐热性、柔韧性、延展性和弹性。结构中的支链会在有序结构中引入缺陷,支链的类型和含量影响着PE的结晶行为,对PE的凝聚态结构和性能产生显著影响^[9-11]。

PE按照密度和支化度分类,可分为超高相对分子质量聚乙烯(UHMWPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和超低密度聚乙烯(VLDPE)等^[4]。目前,全球需求量最高的3种聚乙烯树脂是HDPE、LLDPE和LDPE。HDPE的密度一般大于0.940 g/cm³,完全线性(不含共聚单体)的HDPE非常脆,耐环境应力开裂性能差,引入少量的 α -烯烃共聚单体(如辛烯)可调控共聚单体在分子链上的分布,降低密度和结晶能力,增加晶区间系带分子的含量。这些晶区间的系带分子具有良好的伸展性和迁移能力,可吸收和耗散能量,可提高材料的韧性、耐环境应力开裂性能和长期蠕变性能等,并赋予材料很高的刚性和耐热性^[12-14]。HDPE可生产吹塑产品(洗涤剂瓶、农药瓶、果汁瓶等)、流延膜产品(食品和纺织品的包装)和管材(冷热水管)等。对于高密度聚乙烯流延膜(CPE),除了分子参数如相对分子质量及其分布、支链含量与性能紧密关联以外,加工工艺参数也对薄膜性能产生重要影响^[15]。Yadegari等^[16]研究了不同拉伸比对HDPE流延膜的取向、结晶度和中间相含量的影响,当拉伸比超过某一临界值后,结晶度增加,而中间相含量随着拉伸比的增加而减少。耐热聚乙烯(PERT)通常也属于HDPE,PERT是乙烯与 α -烯烃的共聚物,具有耐高温高压、使用寿命长、卫生和热熔粘合等特性,可用于冷热水管道系统。调控共聚单体种类、共聚单体在分子链上的分布和相

2024-09-26 收稿;2024-12-30 接受

*E-mail: wliu@ciac.ac.cn; xlji@ciac.ac.cn

对分子质量等因素会影响PERT的性能^[17-19]。

线性低密度聚乙烯的密度范围为0.910~0.930 g/cm³,分子中不含有长支链。LLDPE薄膜的力学性能如抗冲击和抗撕裂性能优异,这使得LLDPE在软包装(食品包装、地膜等)领域的应用不断增长。LLDPE中短支链的长度会对力学性能产生影响,Gupta等^[20]研究了共聚单体类型不同(1-丁烯、1-己烯和1-辛烯)但摩尔分数相近(2.5%~2.9%)的LLDPE样品,发现LLDPE薄膜的拉伸性能在较低的变形速率(≤ 510 mm/min)下没有明显差异,但在较高变形速率(~ 1 m/s)时,薄膜的拉伸强度随短支链长度的增加而增大。同时,由1-辛烯和1-己烯作为共聚单体制备的LLDPE薄膜的抗冲击、抗穿刺性能均优于1-丁烯共聚的LLDPE,表明越长的短支链越有助于提高力学性能。双向拉伸聚乙烯(BOPE)薄膜是一种经过双向拉伸工艺成型的高性能薄膜,具有优异的光学性能、抗穿刺和抗冲击性能等。为了满足双向拉伸工艺,BOPE专用树脂需要具有特定的结构特点。Aji等^[21]考察了7种不同结构的LLDPE树脂的双向可拉伸性能、热收缩性能等,并利用升温淋洗分级(TREF)对树脂进行了分离,以期建立结构对双轴拉伸性能的影响。含有更多的90 °C以上淋洗级分(结晶能力较强的级分)的样品具有更好的取向,并且相应的双轴拉伸强度和热收缩强度增大。

链结构对于乙烯与 α -烯烃共聚物的性能有重要影响,然而PE树脂的不同应用与其链结构特点的对应关系尚不十分明确。本文将主要研究4种不同应用的PE树脂的链结构特征,测定其相对分子质量及相对分子质量分布、共聚单体的摩尔分数、三元组序列分布、平均乙烯和辛烯的序列长度以及平均亚甲基序列长度等参数,分析对比不同PE间的链结构分布的差异,并进一步构建链结构与使用性能之间的关联。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

PL-GPC 220型高温凝胶渗透色谱仪(HT-GPC,美国安捷伦公司);PL-SP 260型样品前处理系统(美国安捷伦公司);AV400型核磁共振波谱仪(NMR,德国布鲁克公司);ALPHA型红外光谱仪(FT-IR,德国布鲁克公司);Q100型差示扫描量热仪(DSC,美国TA公司)。

1,2,4-三氯苯(TCB,色谱纯)购自北京依特能化学科技有限责任公司;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT,99.0%)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;氘代邻二氯苯(*o*-DCB-*d*₄,99.8%)购自北京崇熙科技孵化器有限公司。

4种PE样品均为乙烯-辛烯共聚物,编号分别为CPE、PERT、LLDPE和BOPE,均购自美国陶氏(DOW)公司,样品的相关信息列于表1中。样品的密度为0.912~0.961 g/cm³,其中CPE样品的密度最高,为HDPE,熔体流动速率(MFR)也最大,用于生产PE流延膜产品,可应用于谷类、饼干等包装材料;PERT样品的密度是0.941 g/cm³,属于HDPE,它的MFR是最低的,仅为0.55 g/10 min,可耐受较高温度,应用于冷热水管道;LLDPE是线性低密度聚乙烯,样品的密度是0.920 g/cm³,MFR是1.0 g/10 min,主要用于各种包装薄膜材料;BOPE样品的密度是0.912 g/cm³,MFR是0.85 g/10 min,是双向拉伸聚乙烯薄膜的专用料。双向拉伸聚乙烯薄膜具有高拉伸强度、良好的透明度、优异的耐穿刺和抗冲击性,可用于农用薄膜、冷冻食品包装膜等。

表1 PE树脂的相关信息

Table 1 Information of the PE resins

Sample	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	MFR/(g · 10 min ⁻¹)	Application
CPE	0.961	8.0	Casting polyethylene (CPE) film
PERT	0.941	0.55	Polyethylene of raised temperature resistance (PERT); Pipes for hot and cold water system
LLDPE	0.920	1.0	Linear low density polyethylene (LLDPE); Packaging
BOPE	0.912	0.85	Biaxially oriented polyethylene (BOPE); Packaging

Note: MFR was tested at 190 °C/2.16 kg.

1.2 实验方法

PE树脂的相对分子质量及其分布由HT-GPC与示差折光检测器、激光光散射检测器联用在150 °C测得,流动相为TCB(含0.6 mmol/L BHT),流速为1.0 mL/min,进样量为200 μ L。聚合物溶液的质量浓

度为 1~2 mg/mL。

采用 FT-IR 表征 PE 树脂的化学组成,样品先在高温下热压成薄膜,测试分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

利用 ^{13}C NMR 分析 PE 树脂的共聚单体组成和摩尔分数、三元组序列分布及平均序列长度,溶剂为 $o\text{-DCB-}d_4$,高聚物质量浓度约为 150 mg/mL ,测试温度为 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 。

PE 树脂的熔融温度、结晶温度及结晶度由 DSC 测得,样品质量为 $4\sim 5\text{ mg}$,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 消除热历史,降温至 $0\text{ }^\circ\text{C}$,再升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,升降温速率均为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

连续自成核退火(SSA)热分级也在 DSC 上完成,样品质量为 $4\sim 5\text{ mg}$,初始成核温度(T_{s1})的选择依据文献[22-23],将样品升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 消除热历史,降温至 $0\text{ }^\circ\text{C}$,再升温至一系列热处理温度(PE 树脂的熔点至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 之间),恒温 5 min 后降至 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 结晶,再升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 使晶体完全熔融,其中升降温速率均为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,对比获得的一系列结晶和熔融曲线,熔融曲线上高温区间刚好出现晶体退火引起的小熔融峰的之后 1 个热处理温度即为 T_{s1} ,由此可以确定 4 种 PE 树脂各自的 T_{s1} 。具体的 SSA 热分级实验过程为:首先,将样品升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 消除热历史,降温至 $0\text{ }^\circ\text{C}$,再升温至选定的 T_{s1} ,恒温 5 min 后降至 $0\text{ }^\circ\text{C}$,再次升温至第 2 个成核退火温度(T_{s2}), T_{s2} 比 T_{s1} 低 $5\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 5 min 后降至 $0\text{ }^\circ\text{C}$,其中升降温速率均为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,依次重复退火-结晶过程;最后,将样品升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,获得包含多重熔融峰的曲线,即为 SSA 热分级曲线。

2 结果与讨论

2.1 PE 树脂的相对分子质量及其分布

4 种树脂的平均相对分子质量由 HT-GPC 测定,结果列于表 2。所有样品的相对分子质量均呈现单峰分布,如图 1 所示。PERT 的质均相对分子质量(M_w)是 19.07×10^4 ,较其他样品高,而且相对分子质量分布也最宽,分布系数(M_w/M_n)高达 9.65。与其他树脂相比,PERT 树脂既含有较多非常高相对分子质量($>1\times 10^6$)的组分,同时低相对分子质量($1\times 10^3\sim 1\times 10^4$)的组分也较其他树脂多。LLDPE 的 M_w 为 14.48×10^4 ,相对分子质量分布最窄,分布系数为 2.60;CPE 的 M_w 为 9.65×10^4 ,相对分子质量分布系数为 4.42;BOPE 的 M_w 最低,为 8.47×10^4 ,且分布也较窄,分布系数是 3.50。可见,4 种 PE 的相对分子质量与 MFR 间并不存在直接依赖关系。事实上,支化高分子的 MFR 受相对分子质量、相对分子质量分布、支化度和支链分

表 2 PE 树脂的相对分子质量数据

Table 2 Relative molecular mass of the PE resins

Sample	$10^{-4}M_w$	$10^{-4}M_n$	M_w/M_n
CPE	9.65	2.19	4.42
PERT	19.07	1.98	9.65
LLDPE	14.48	5.56	2.60
BOPE	8.47	2.42	3.50

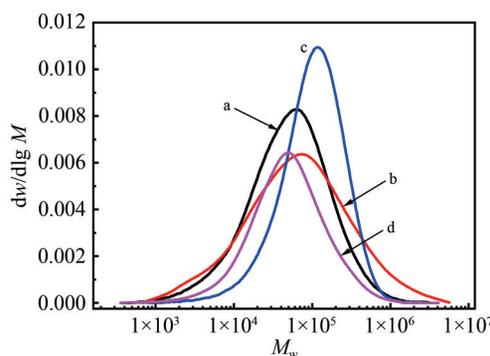


图 1 CPE(a)、PERT(b)、LLDPE(c)和 BOPE(d)树脂的相对分子质量分布曲线

Fig. 1 Molecular mass distribution profiles of CPE (a), PERT (b), LLDPE (c) and BOPE (d) resins

布等因素的影响^[24-25]。Fazeli 等^[24]发现随着 PE 支化度的逐渐增加, MFR 先减小再增大, 这可能因为支化度较低时, 链间缠结影响熔体黏度, 而当支化度较高时, 分子链的尺寸显著减小, 熔体流动性增加。PERT 树脂的相对分子质量较其他树脂高很多, 它的 MFR 是最低的, 仅为 0.55 g/10 min; CPE 树脂的相对分子质量略高于 BOPE, 但是它的 MFR 是 4 种树脂中最高的 (MFR=8.0 g/10 min), CPE 为高密度聚乙烯, 支链含量比其他树脂低得多, 分子链间的缠结可能较少, 因而具有更高的 MFR^[24]。

2.2 PE 树脂的化学组成

可通过 FT-IR 初步比较不同共聚物中的辛烯含量, 如图 2 所示, 1378 cm⁻¹ 处的吸收峰来自于辛烯支链上 -CH₃ 的弯曲振动, 1369 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 -CH₂- 面外摇摆振动^[26]。对比 1378 和 1369 cm⁻¹ 处的吸收峰强度, 可定性比较不同树脂中的共聚单体辛烯的含量多少。CPE 树脂在 1378 cm⁻¹ 的吸收峰并不明显, 说明共聚单体含量最少, PERT 树脂中共聚单体含量处于中等, BOPE 和 LLDPE 树脂中的共聚单体含量均较高。

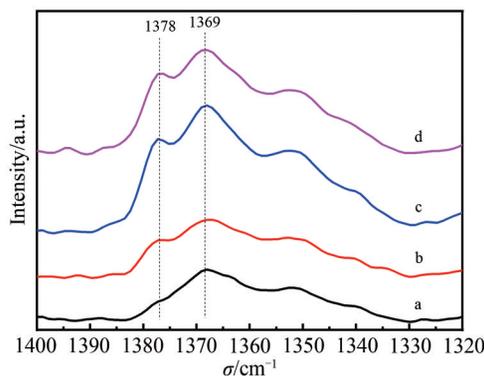


图 2 CPE(a)、PERT(b)、LLDPE(c)和BOPE(d)树脂的FT-IR谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of CPE (a), PERT (b), LLDPE (c) and BOPE (d) resins

利用 ¹³C NMR 可以具体分析共聚物的化学组成及序列分布^[27-29]。4 种 PE 的 ¹³C NMR 谱图如图 3 所示, 不同峰所属的序列已标记在图中。根据各个峰的积分面积可以计算得到共聚单体辛烯的摩尔分数、三元组序列 (EOE, EOO, OOO, OEO, OEE, EEE) 的摩尔分数、平均乙烯序列长度 (n_e) 和平均辛烯序列长度 (n_o), 结果列于表 3。CPE 树脂的 ¹³C NMR 谱图中乙烯长序列 EEE 所对应的峰较强, 其他峰的强度均较弱, 计算获得辛烯的摩尔分数仅有 0.2%, 是 4 种 PE 中辛烯摩尔分数最低的, 且 6 个三元组序列中仅含有 EOE 序列, $n_o=1.0$, 说明辛烯主要以单个单元的形式插入在乙烯主链中。PERT 树脂中共聚辛烯的摩尔分数为 1.2%, 三元组序列 EOE 的摩尔分数为 1.2%, OEE 的摩尔分数为 2.2%, $n_e=90.5$, $n_o=1.0$ 。

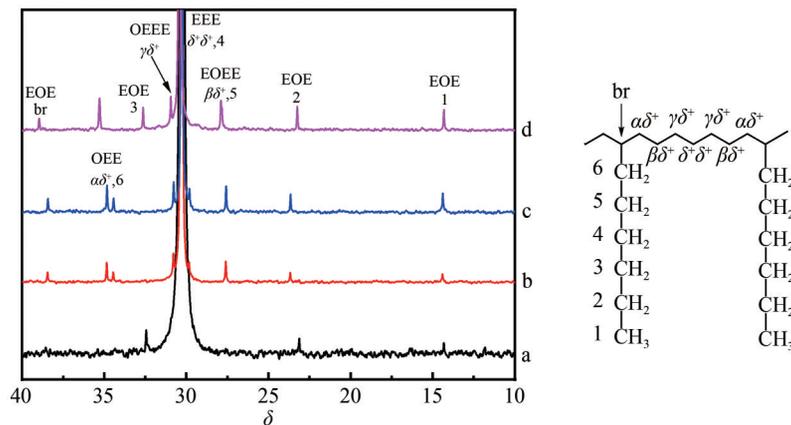


图 3 CPE(a)、PERT(b)、LLDPE(c)和BOPE(d)树脂的¹³C NMR谱图

Fig. 3 ¹³C NMR spectra of CPE (a), PERT (b), LLDPE (c) and BOPE (d) resins

LLDPE 树脂中辛烯的摩尔分数为 2.2%, 它含有 2.2% 的 EOE 序列和 4.3% 的 OEE 序列, $n_E=45.4$, $n_0=1.0$ 。BOPE 树脂中辛烯的摩尔分数为 2.5%, 略高于 LLDPE 树脂, 是 4 种树脂中辛烯摩尔分数最高的。BOPE 树脂中的 EOE 序列占 2.5% (摩尔分数), OEE 序列也占 2.5%, $n_E=78.4$, $n_0=1.0$ 。4 种树脂中含有的辛烯共聚单体由多至少的顺序是: BOPE>LLDPE>PERT>CPE, 平均乙烯序列由长至短的顺序是: CPE>PERT>BOPE>LLDPE。通常共聚单体摩尔分数较高的 PE 树脂的平均乙烯序列会更短, 因为共聚单体的插入会打断长的乙烯序列。BOPE 的辛烯摩尔分数略高于 LLDPE, 但 n_E 却也高于 LLDPE。对比可发现, LLDPE 中的 EEE 序列的摩尔分数低于 BOPE, 而 OEE 序列的摩尔分数高于 BOPE。EEE 摩尔分数低且 OEE 摩尔分数高说明主链上 2 个辛烯单元之间的乙烯序列越短, 因而 LLDPE 的平均乙烯序列是所有树脂中最短的。另外, 4 种树脂中的 n_0 均为 1.0, 表明树脂中的辛烯主要以单个单元的形式插入在乙烯主链中。通过 ^{13}C NMR 计算得到的共聚单体摩尔分数大小与 FT-IR 判断的顺序是一致的。

表 3 PE 树脂的辛烯摩尔分数、三元组序列分布及平均序列长度

Table 3 1-Octene molar fraction, triad sequence distribution, number-average sequence lengths of ethylene and 1-octene in the PE resins

Sample	$x(\text{ethylene})/\%$	$x(1\text{-octene})/\%$	$x(\text{EOE})/\%$	$x(\text{EEO})/\%$	$x(\text{OOO})/\%$	$x(\text{OEO})/\%$	$x(\text{OEE})/\%$	$x(\text{EEE})/\%$	n_E	n_0
CPE	99.8	0.2	0.2	0	0	0	0	99.8	-	1.0
PERT	98.8	1.2	1.2	0	0	0	2.2	96.6	90.5	1.0
LLDPE	97.8	2.2	2.2	0	0	0	4.3	93.5	45.4	1.0
BOPE	97.5	2.5	2.5	0	0	0	2.5	95.0	78.4	1.0

Note: The number-average sequence length of ethylene $n_E = \frac{x(\text{OEO}) + x(\text{OEE}) + x(\text{EEE})}{0.5 \times x(\text{OEE}) + x(\text{OEO})}$ and the number-average sequence length of 1-octene

$$n_0 = \frac{x(\text{EOE}) + x(\text{EEO}) + x(\text{OOO})}{0.5 \times x(\text{EEO}) + x(\text{EOE})} \quad [27]$$

2.3 PE 树脂的热分级和亚甲基序列长度分布

通过 DSC 测定 PE 树脂的熔融温度、结晶温度和结晶度, DSC 的升降温曲线如图 4 所示, 相关数据列于表 4 中。CPE 树脂的熔融温度、结晶温度和结晶度分别为 133.2 °C、118.1 °C 和 76.5%, 均高于其他 3 种树脂。PERT 树脂的熔融温度为 125.7 °C, 结晶温度为 114.6 °C, 结晶度为 56.0%。LLDPE 样品的熔融曲线呈现双峰分布, 熔融峰分别位于 110.9 和 119.6 °C, 其中低温熔融峰的分布更宽, LLDPE 树脂的熔融温度和结晶温度是 4 种树脂中最低的, LLDPE 树脂的结晶度为 49.0%。BOPE 树脂的熔融温度和结晶温度分别为 125.3 和 110.1 °C, 高于 LLDPE 但低于 PERT 的相应数值, 且 BOPE 的结晶度是所有样品中最低的, 为 41.4%。结合 ^{13}C NMR 的测定结果可以发现, n_E 越长的样品的熔融温度和结晶温度也越高。另外, 4 种 PE 树脂的结晶度由大至小顺序为: CPE>PERT>LLDPE>BOPE, 与其密度大小和辛烯

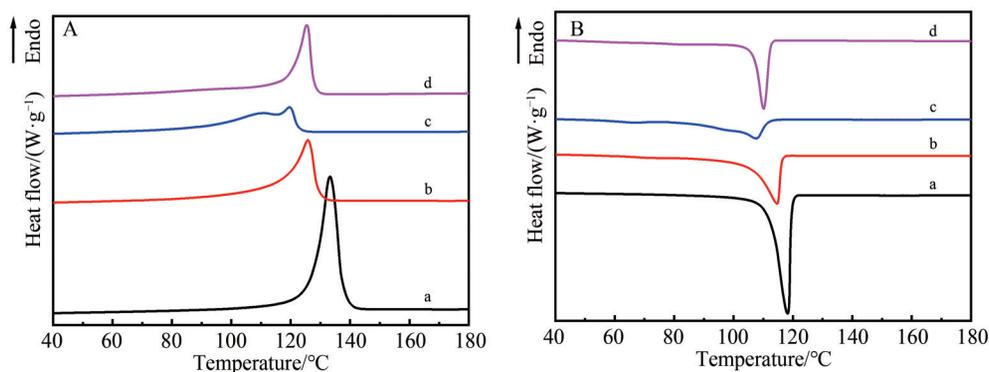


图 4 CPE (a)、PERT (b)、LLDPE (c) 和 BOPE (d) 树脂的 DSC 熔融曲线 (A) 和结晶曲线 (B), 升降温速率均为 10 °C/min

Fig. 4 DSC curves of CPE (a), PERT (b), LLDPE (c) and BOPE (d) resins upon heating (A) and cooling (B) at a rate of 10 °C/min

摩尔分数大小顺序一致。晶区中分子链紧密排列堆积,因而比无定形区具有更高的密度,所以PE的密度与结晶度密切相关,同时辛烯含量越高,即支链含量越高,分子链的结晶能力越弱^[10]。CPE和PERT树脂的较高结晶度有助于提高材料的刚性。

表4 DSC测得的PE树脂的熔融温度、结晶温度和结晶度(X_c)

Table 4 Melting temperature, crystallization temperature and crystallinity (X_c) of PE resins measured using DSC

Sample	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
CPE	133.2	118.1	76.5
PERT	125.7	114.6	56.0
LLDPE	110.9/119.6	67.5/107.6	49.0
BOPE	125.3	110.1	41.4

Note: $X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%$, Where ΔH_m is the melting enthalpy of PE resins tested from DSC heating curve and ΔH_m^0 is the melting enthalpy of 100% crystalline for PE (288 J/g)^[30].

对PE树脂进行连续自成核退火(SSA)热分级,如图5A所示,SSA升温曲线上的多重熔融峰代表不同长度的可结晶序列,熔融峰越多表明样品内部的结晶序列长度分布越宽,即链结构存在非均匀性。对比这4种样品可以发现,CPE树脂的熔融峰温度最高(135.5 $^\circ\text{C}$),具有最长的可结晶序列,同时只呈现1个主要的熔融峰,表明CPE样品内部的结晶序列长度分布较窄。PERT样品在高温区间(121.9~138.1 $^\circ\text{C}$)有2个较强的且强度相当的熔融峰,而在低温区间的熔融峰相对较弱。LLDPE在100~132 $^\circ\text{C}$ 内有较多较强的熔融峰,相比于其他样品,LLDPE的熔融峰向低温方向偏移,因而它具有更短的结晶序列。BOPE样品在高温区间有1个较强的熔融峰(127.6 $^\circ\text{C}$),其他熔融峰的强度相对较弱。

将SSA热分级的升温曲线(图5A)进行分峰处理,根据各个熔融峰的温度(K)和相对积分面积可计算PE中的亚甲基序列长度(MSL)分布,MSL的计算^[31]如公式(1)所示:

$$\text{MSL} = \frac{2}{\exp\left[\frac{142.2}{T_m} - 0.3451\right] - 1} \quad (1)$$

CPE树脂只有1个熔融峰,经分峰处理后可分为峰值为135.6和128.5 $^\circ\text{C}$ 的2个峰,这2个峰对应的MSL分别为707和223,质量分数分别为81.1%和18.9%,计算得到平均序列长度为615,可见CPE树脂中主要含有2种亚甲基序列,MSL分布很窄,而且平均序列长度远大于其他3个样品。PERT、LLDPE和BOPE的MSL分布如图5B所示,PERT树脂中的最长MSL为249,质量分数为24.1%,长度为171的亚甲基序列的质量分数最高,占32.3%,PERT树脂的平均亚甲基序列长度为150。LLDPE样品的MSL主要位于31~145内,序列长度相比于其他树脂更短,最长的MSL为145,其质量分数为16.7%,长度为85的亚

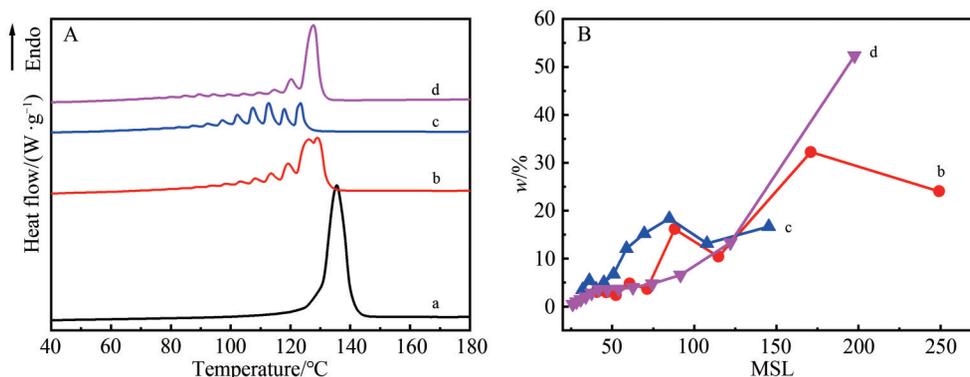


图5 CPE(a)、PERT(b)、LLDPE(c)和BOPE(d)树脂的SSA热分级升温曲线(A)和亚甲基序列长度分布(B)

Fig. 5 DSC heating scans for CPE (a), PERT (b), LLDPE (c) and BOPE (d) resins after SSA thermal fractionation (A) and methylene sequence length (MSL) distribution calculated from SSA thermal fractionation (B)

甲基序列的质量分数最高(18.4%)。LLDPE树脂的平均亚甲基序列长度为81,是4种树脂中最短的。BOPE树脂中越长的亚甲基序列的质量分数也越高,最长MSL为197,质量分数为52.4%,它的平均亚甲基序列长度为139。4种树脂中的平均亚甲基序列长度由长至短的顺序是:CPE>PERT>BOPE>LLDPE,这与 ^{13}C NMR测定的 n_e 顺序以及DSC测定的熔融温度的大小顺序均是一致的。

2.4 PE树脂的链结构特征与其应用的关联

CPE和PERT均属于HDPE树脂,CPE树脂中的共聚单体极少,摩尔分数仅为0.2%,结晶度高达76.5%,含有很长的结晶序列,熔融温度很高,薄膜具有突出的刚性和阻隔性,可用于谷物、饼干等干燥食物的内层包装材料,使食物具有更长的保质期。PERT树脂可作为冷热水、污水和天然气输送管道使用,PERT树脂中的共聚单体的摩尔分数较少(1.2%),熔融温度较高,因而刚性和耐热性能优异。Huang等^[32]的研究结果表明,在一定支链含量范围内,随着支链含量的增加,树脂中的片晶厚度减小,片晶间系带分子的数目增多,有利于提高树脂的韧性和耐环境应力开裂性能,然而当支链含量较高时,系带分子数目不再进一步增加,而且此时的结晶度明显下降,从而导致树脂强度减小。所以,对于PERT树脂,共聚单体的含量不能太高。PERT的 M_w 是 19.07×10^4 ,较其他样品高,而且分布也最宽,分布系数(M_w/M_n)高达9.65。与其他树脂相比,PERT树脂中含有非常高相对分子质量($>1\times 10^6$)的组分,一方面,有助于提高晶区间系带分子的含量,从而改善耐环境应力开裂、抗冲击和抗慢速裂纹扩展性能^[12-13],另一方面,也提供较高的刚性、耐热性和耐腐蚀性。同时PERT中低相对分子质量($1\times 10^3\sim 1\times 10^4$)的组分也比其他3个树脂多,这些组分可以改善加工性能。LLDPE树脂中1-辛烯的摩尔分数为2.2%,它有2个熔融峰,熔融温度是4种PE中最低的,亚甲基序列长度也最短。对于LLDPE包装材料,较低的熔融温度意味着较低的起始热封温度^[33],也就是形成包装的过程中消耗的能量较低。此外,1-辛烯侧链相对较长,在不同分子链间起到连接作用,增强了片晶之间的作用力,提高了LLDPE薄膜的韧性和抗撕裂性能。BOPE树脂也属于线性低密度聚乙烯,但是比LLDPE样品的熔融温度高,且含有更多更长的结晶序列,有利于提高分子链的取向度。Aji等^[21]对比了几种用于双向拉伸薄膜的PE树脂的结构、拉伸性能、分子取向,发现相对分子质量较高且结晶能力较强的组分能提高分子链的取向度。从图5中的SSA热分级升温曲线可以看出,LLDPE树脂在低温区间有较多的熔融峰,而BOPE树脂在高温区间有1个主要的熔融峰,这说明BOPE树脂中的结晶序列更长且分布更均匀。这种序列分布是有利于BOPE加工的,若树脂中含有过多的低温组分(结晶序列短的组分),这些组分在高温拉伸加工时将完全熔融,从而形成不稳定的加工状态。另外,BOPE树脂的MFR也不能太高,MFR高的树脂在加热后流动性很好,熔体强度不高,难以维持形态,不适合双向拉伸工艺。

3 结论

对4种不同应用的PE树脂(CPE、PERT、LLDPE和BOPE)的相对分子质量及其分布、共聚单体的摩尔分数、三元组序列分布、平均乙烯和辛烯的序列长度以及平均亚甲基序列长度等重要链结构参数进行了差异分析。4种树脂中的共聚单体辛烯的摩尔分数大小的顺序是:BOPE>LLDPE>PERT>CPE,平均乙烯序列长度、熔融温度及平均亚甲基序列长度的大小顺序均是:CPE>PERT>BOPE>LLDPE。其中,BOPE的共聚单体的摩尔分数虽然略高于LLDPE,但BOPE中含有更多更长的结晶序列,有利于提高分子链的取向度和双向拉伸性能。用于冷热水管道的PERT树脂的相对分子质量最高($M_w=19.07\times 10^4$)且分布系数高达9.65,在保证较高刚性的同时也改善了PE管道的耐环境应力开裂、抗冲击和抗慢速裂纹扩展性能等。由此建立了链结构特征与PE树脂的应用间的关联,为PE专用树脂的开发、生产和性能改进提供指导。

参 考 文 献

- [1] PATEL K, CHIKKALI S H, SIVARAM S. Ultrahigh molecular weight polyethylene: catalysis, structure, properties, processing and applications[J]. Prog Polym Sci, 2020, 109: 101290.
- [2] PAXTON N C, ALLENBY M C, LEWIS P M, et al. Biomedical applications of polyethylene[J]. Eur Polym J, 2019, 118:

- 412-428.
- [3] WEE J W, PARK S Y, CHOI B H. Modeling and application of discontinuous slow crack growth behaviors of high-density polyethylene pipe with various geometries and loading conditions[J]. *Eng Fract Mech*, 2020, 236: 107205.
- [4] SPALDING M A, CHATTERJEE A. Handbook of industrial polyethylene and technology: definitive guide to manufacturing, properties, processing, applications and markets set[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.
- [5] PETICOLAS W L, WATKINS J M. The molecular structure of polyethylene. VII. melt viscosity and the effect of molecular weight and branching[J]. *J Am Chem Soc*, 1957, 79(19): 5083-5085.
- [6] POPLI R, MANDELKERN L. Influence of structural and morphological factors on the mechanical-properties of the polyethylenes[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, 1987, 25(3): 441-483.
- [7] WILLBOURN A H. Polymethylene and the structure of polyethylene: study of short-chain branching, its nature and effects[J]. *J Polym Sci*, 1959, 34(127): 569-597.
- [8] HOSODA S. Structural distribution of linear low-density polyethylenes[J]. *Polym J*, 1988, 20(5): 383-397.
- [9] ALAMO R G, MANDELKERN L. Thermodynamic and structural-properties of ethylene copolymers[J]. *Macromolecules*, 1989, 22(3): 1273-1277.
- [10] SHIRAYAMA K, KITA S I, WATABE H. Effects of branching on some properties of ethylene/ α -olefin copolymers[J]. *Makromol Chem*, 1972, 151(1): 97-120.
- [11] WILD L, RYLE T R, KNOBELOCH D C, et al. Determination of branching distributions in polyethylene and ethylene copolymers[J]. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1982, 20(3): 441-455.
- [12] LUSTIGER A, MARKHAM R L. Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions[J]. *Polymer*, 1983, 24(12): 1647-1654.
- [13] SEGUELA R. Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: the origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, 2005, 43(14): 1729-1748.
- [14] CHENG J J, POLAK M A, PENLIDIS A. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene[J]. *Tunn Undergr Sp Technol*, 2011, 26(4): 582-593.
- [15] YADEGARI A, MORSHEDIAN J, KHONAKDAR H A, et al. Influence of annealing on anisotropic crystalline structure of HDPE cast films[J]. *Polyolefins J*, 2016, 3(1): 1-9.
- [16] YADEGARI A, MORSHEDIAN J, KHONAKDAR H A, et al. Correlation of crystal alignment with interphase content in oriented high density polyethylene cast films[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(13): 2337-2346.
- [17] BOHM L L, ENDERLE H F, FLEISSNER M. High-density polyethylene pipe resins[J]. *Adv Mater*, 1992, 4(3): 234-238.
- [18] SCHRAMM D. PE-RT: a new class of polyethylene for industrial pipes: 25th international conference on offshore mechanics and arctic engineering[C]. 2006, 3: 513-521.
- [19] ZHANG C, ZHAO B, DING L, et al. Influence of comonomer distribution on crystallization kinetics and performance of polyethylene of raised temperature resistance[J]. *Polym Int*, 2019, 68(10): 1748-1758.
- [20] GUPTA P, WILKES G L, SUKHADIA A M, et al. Does the length of the short chain branch affect the mechanical properties of linear low density polyethylenes? an investigation based on films of copolymers of ethylene/1-butene, ethylene/1-hexene and ethylene/1-octene synthesized by a single site metallocene catalyst[J]. *Polymer*, 2005, 46(20): 8819-8837.
- [21] AJJI A, AUGER J, HUANG J, et al. Biaxial stretching and structure of various LLDPE resins[J]. *Polym Eng Sci*, 2004, 44(2): 252-260.
- [22] MULLER A J, HERNANDEZ Z H, ARNAL M L, et al. Successive self-nucleation/annealing (SSA): a novel technique to study molecular segregation during crystallization[J]. *Polym Bull*, 1997, 39(4): 465-472.
- [23] MÜLLER A J, MICHELL R M, PÉREZ R A, et al. Successive self-nucleation and annealing (SSA): correct design of thermal protocol and applications[J]. *Eur Polym J*, 2015, 65: 132-154.
- [24] FAZELI N, ARABI H, BOLANDI S. Effect of branching characteristics of ethylene/1-butene copolymers on melt flow index[J]. *Polym Test*, 2006, 25(1): 28-33.
- [25] RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ M T, ANGULO-SÁNCHEZ J L, PÉREZ-CHANTACO A. Determination of the molecular characteristics of commercial polyethylenes with different architectures and the relation with the melt flow index[J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104(3): 1572-1578.
- [26] USAMI T, TAKAYAMA S. Identification of branches in low-density polyethylenes by fourier-transform infrared-spectroscopy[J]. *Polym J*, 1984, 16(10): 731-738.
- [27] RANDALL J C. A review of high resolution liquid 13 carbon nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based

- polymers[J]. *J Macromol Sci, Polym Rev*, 1989, 29(2/3): 201-317.
- [28] DEPOOTER M, SMITH P B, DOHRER K K, et al. Determination of the composition of common linear low-density polyethylene copolymers by ^{13}C -NMR spectroscopy[J]. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42(2): 399-408.
- [29] GALLAND G B, DE SOUZA R F, MAULER R S, et al. ^{13}C NMR determination of the composition of linear low-density polyethylene obtained with $[\eta^3\text{-methallyl-nickel-diimine}]\text{PF}_6$ complex[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(5): 1620-1625.
- [30] MIRABELLA F M, BAFNA A. Determination of the crystallinity of polyethylene/ α -olefin copolymers by thermal analysis: relationship of the heat of fusion of 100% polyethylene crystal and the density[J]. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2002, 40(15): 1637-1643.
- [31] MANG M Q, WANKE S E. Quantitative determination of short-chain branching content and distribution in commercial polyethylenes by thermally fractionated differential scanning calorimetry[J]. *Polym Eng Sci*, 2003, 43(12): 1878-1888.
- [32] HUANG Y L, BROWN N. Dependence of slow crack-growth in polyethylene on butyl branch density-morphology and theory[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, 1991, 29(1): 129-137.
- [33] MUELLER C, CAPACCIO G, HILTNER A, et al. Heat sealing of LLDPE: relationships to melting and interdiffusion[J]. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70(10): 2021-2030.

Comparison of Chain Microstructure of Four Polyethylene Resins for Films and Pipes

GAO Yu-Xin¹, LIU Wei^{2*}, LI Rui², PAN Yan-Xiong², WANG Deng-Fei¹, ZHANG Ming-Jun¹,
HE Shu-Yan¹, JI Xiang-Ling^{2*}

¹(*Daqing Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute of PetroChina, Daqing 163714, China*)

²(*State Key Laboratory of Polymer Science and Technology, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

Abstract Polyethylene is one of the most widely used polymer materials in the world. Chain structure parameters including the content and distribution of α -olefin comonomer along the chains in the polyethylene copolymer have significant effects on the properties and applications of polyethylene resin. The chain structure of four ethylene/1-octene copolymers for films and pipes was studied by high-temperature gel permeation chromatography, high temperature ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy, differential scanning calorimeter and successive self-nucleation and annealing and further compared. The four polyethylene resins are used for casting film (CPE), polyethylene pipe of raised temperature resistance (PERT), linear low density polyethylene (LLDPE) packaging and biaxial stretched polyethylene (BOPE) film. The primary chain structure parameters, including relative molecular mass and its distribution, comonomer molar fraction, triad sequence distribution, average ethylene and 1-octene sequence length, average methylene sequence length, were determined and compared. The obtained chain structure information shows that although both CPE and PERT are high density polyethylene, the relative molecular mass of PERT is much higher and the molecular mass distribution is wider, which improve the environmental stress cracking resistance, impact resistance and slow crack growth resistance of PERT pipes by forming more tie molecules between crystalline lamellae. Both LLDPE and BOPE are linear low density polyethylene, but BOPE contains more and longer crystalline sequences, which is conducive to improving the orientation of molecular chains during stretching.

Keywords Polyethylene; Comonomer; Chain structure; Sequence distribution

Received 2024-09-26; Accepted 2024-12-30