

^1H 固体核磁共振技术对管材用 Cr 系催化剂催化乙烯 共聚物及不同耐压等级管材料的研究 *

厉伟¹ 严小伟¹ 王靖岱¹ 阳永荣¹ Alina BUDA² Blümich BERNHARD²

1. 浙江大学化学工程与生物工程学系 杭州 310027

2. Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, RWTH Aachen University,
Worringerweg 1, 52074 Aachen, Germany

摘要 以基于 Cr 系催化剂、不同己烯含量的管材用乙烯己烯共聚物为研究对象, 应用 ^1H 固体 NMR 技术测定了其室温下的相结构参数以及不同温度下的相结构变化. 研究发现, 随着共聚单体含量的增加, NMR 结晶相组分的含量降低, 界面区和无定形区组分含量增加, 且两者在 NMR 测定的长周期中所占的比例也增加. 提出了以界面区含量和无定形区含量的比例随温度的变化作为定性判断非晶区中链段运动受限程度的依据. 此外, 采用相同的 ^1H 固体 NMR 技术研究了不同耐压等级聚乙烯管材料基体树脂的聚集态结构. 发现室温下随着管材料耐压等级的增加, 结晶相组分含量减少而其他两组分含量增加, 且 NMR 测定的长周期中结晶相组分所占比例降低而其他两组分比例升高. 实验结果证明, 上述定性判断非晶区中链段运动受限程度的判据与材料的耐压等级有较好的对应关系.

关键词 材料检测与分析技术, ^1H 固体核磁共振, 聚乙烯管材料, 聚集态结构, 己烯含量

分类号 TG111

文章编号 1005-3093(2009)03-0242-09

Cr-catalyzed ethylene copolymers studied by solid-state ^1H NMR techniques: the influence of hexene content and different duration grades polyethylene pipe

LI Wei¹ YAN Xiaowei¹ WANG Jingdai¹ YANG Yongrong¹
Alina BUDA² Blümich BERNHARD²

1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027

2. Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, RWTH Aachen University,
Worringerweg 1, 52074 Aachen, Germany

* Supported by National Natural Science Foundation of China Nos.20676114 and 20490205, National High-Tech Research and Development Program of China No.2007AA030208, CSC-DAAD(PPP, 2004) Cooperative Program, and Natural Science Foundation of Zhejiang Province No.Y406293.

Manuscript received November 11, 2008; in revised form April 10, 2009.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0571)87951227, E-mail: wangjd@zju.edu.cn

ABSTRACT Using different ^1H solid-state NMR techniques, the Cr-catalyzed ethylene-hexene copolymer with different hexene content was investigated, and the effects of comonomer content on the phase composition, molecular mobility and domain size of the copolymer were studied. The results showed that the mass fraction of crystalline phase was decreased with the hexene content increasing, while the fractions of the other two components were increased. Meanwhile, the fraction of the interface and amorphous component was increased in the NMR long period. Furthermore, we choose the variance of M_I/M_A , the ratio of mass fraction of interface component to the fraction of amorphous component, with temperature as the qualitative determination of the confined degree of the segment in non-crystalline

* 国家自然科学基金 20676114、20490205, 国家高技术研究发展计划 2007AA030208, 浙江省自然科学基金 Y406293 资助项目, CSC-DAAD(PPP, 2004) 合作项目.

2008 年 11 月 11 日收到初稿; 2009 年 4 月 10 日收到修改稿.

本文联系人: 王靖岱

region. Cr-catalyzed PE copolymer for pipe application with different duration grade was investigated. It was found that the mass fraction of rigid component decreased with the duration-grade increasing, while the fractions of the other two components increased. The same trend of the fraction in NMR long period was illustrated by the ¹H spin diffusion result. The variance of M_I/M_A showed great correspondence to the duration grade of the materials.

KEY WORDS measurement and analysis for materials, ¹H solid-state NMR, ethylene-hexene copolymer, phase structure, hexene content

基于铬系催化剂的乙烯己烯共聚管材料是当前高端燃气管材料市场的主要产品之一, 研究其结构与性能关系, 具有重要的现实意义. 共聚单体含量是调控管材料结构与性能的关键参数之一, 对于 PE 管材料生产的常用共聚单体, 如 1-丁烯和 1-己烯, 研究表明在增加共聚单体含量时, 会导致共聚物的短链支化度增加, 从而结晶度以及晶片的厚度降低. Huang 等^[1] 通过理论和实验证明了在共聚物当中晶区间系带分子的含量随着共聚单体含量的增加而增大, 提出了计算晶区间系带分子含量的理论表达式. Yeh 等^[2] 进一步指出系带分子的广义定义, 即不仅包含贯穿多个晶区的 PE 单链, 还应考虑相邻晶区间的拓扑缠结链作用, 对于高密度聚乙烯, 后者占据主要地位. Yoon 等人^[3] 通过对共聚单体类型和含量的系统研究表明, 共聚单体引入的主要作用在于改变非晶区内分子间拓扑结构特征. 另一方面, 系带分子的含量对于材料的长期力学性能, 如耐慢速裂纹增长性能和耐环境应力开裂性能具有决定性作用^[4].

¹³C 固体 NMR 技术由于 ¹³C 的自然丰度较低, 使得其测试周期较长^[5]. ¹H 固体 NMR 技术具有灵敏度高且结构信息丰富等优点. 其中宽线氢谱解析、弛豫时间测定以及自旋扩散实验的结合, 能够给出固体高聚物非均相结构中相组成、分子运动性以及相区大小的完整信息^[6,7]. 利用上述 ¹H 固体 NMR 方法对不同共聚单体含量的乙烯共聚物相结构进行分析还鲜见报道. 本文利用 ¹H 固体核磁共振技术考察了具有不同共聚单体含量基体树脂非晶区内链段运动状况, 提出用 M_I/M_A , 即 NMR 界面区含量与无定形区含量之比随温度的变化作为非晶区内运动受限链段含量的定性反映. 选用耐压等级均已通过 ISO9080 标准认证的不同耐压等级的聚乙烯管材料基体树脂为研究对象, 比较不同等级聚乙烯管材料的聚集态结构特征, 验证判据 (M_I/M_A 随温度的变化) 在分析不同耐压等级聚乙烯管材料的适用性.

1 实验方法

聚乙烯管材料基体树脂粒料由齐鲁石化股份有限公司提供. 所选 4 种管材料均为基于 Cr 系催化剂的乙烯/己烯共聚物, 样品信息如表 1 所示. 其中样品熔体流动速率 (M_I) 和密度分别按照 ASTM D1238-

1998 和 ASTM D1505-1998 测定. 己烯含量由 ¹³C NMR 测定, 氘代邻二氯苯为溶剂, 温度 120 °C, 样品浓度约为 15%(W/V). 此外, 乙烯/丁烯 (PE80, PE63) 或乙烯/己烯 (PE100) 共聚物粒料经 50 °C 真空干燥 24 h 后保存于惰性气体氛围中. 所有样品粒料均在 170 °C、10 MPa 下压制成 1 mm 厚薄片, 降温速率 20 °C·min⁻¹.

聚乙烯样品的差式量热扫描分析在 DSC-7(Perkin-Elmer Corp., USA) 仪器上进行, 保护气 N₂, 流速 20 mL·min⁻¹. 聚乙烯 5 mg 以 10 K·min⁻¹ 的升温速率加热到 180 °C, 结晶度 $X_C = \Delta H_m / \Delta H_0$, 其中 ΔH_m 为样品熔融焓, ΔH_0 为 100% 结晶样品的熔融焓, 取 293 J·g⁻¹^[8].

聚乙烯样品的 X 射线衍射测试在日本理学 D/max-rA 衍射仪上进行, CuK_α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 80 mA. 扫描步阶为 0.02°, 扫描速率为 2°·min⁻¹. 样品的结晶度根据文献^[9] 进行计算

聚乙烯样品的固体氢谱、质子纵向弛豫时间、双量子建立曲线 (double-quantum build-up curve) 以及质子自旋扩散实验在 Bruker DSX200 仪器上进行, 氢谱频率为 200.02 Hz, 样品不经旋转, 所有实验均在室温下进行. 90° 脉冲宽度为 3.5 μs, 采样间隔 2.5 μs, 脉冲恢复时间 5 s.

质子纵向弛豫时间由标准饱和/恢复脉冲^[10] 测定. 吸收谱图的积分面积与时间的关联曲线以单组分指数增长函数拟合. 质子自旋/扩散实验选用双量子 Z 向磁化强度过滤序列的脉冲序列进行^[11].

2 结果与讨论

2.1 宽线氢谱解析

聚乙烯不同相区中链段运动性不同, 相邻质子间

表 1 乙烯-己烯共聚物的物理性质

Table 1 Physical properties of the ethylene-hexene copolymer studied

Sample ID	1#	2#	3#	4#
MI(21.6 Kg, 190 °C, g·10 min ⁻¹)	9.2	9.9	9.6	10.3
Density/(g·cm ⁻³)	0.947	0.946	0.945	0.943
Hexene content /(molar fraction,%)	0.35	0.46	0.60	0.86

表 2 不同己烯含量的聚乙烯宽线氢谱拟合结果

Table 2 Phase structure results obtained from the separation of proton wide-line spectra of polyethylene sample with different hexene contents

Sample ID	Hex.-%(molar fraction, %)	Fraction composition/%			Line width/kHz		
		C	I	A	C	I	A
1#	0.35	80.5	17.3	2.2	50.8	10.6	2.96
2#	0.46	79.6	17.9	2.5	50.8	10.7	2.96
3#	0.60	78.9	18.2	2.9	50.8	10.7	2.93
4#	0.86	76.1	19.8	4.0	50.7	10.8	2.86

Note: The standard fitting error was less than 3%

的偶极-偶极耦合作用由于链段运动而被平均的程度也不同,造成不同相区所对应的氢谱谱线宽度不同.链段运动受阻的相区,对应于谱图中的宽组分,而链段运动性较强的相区,则对应于谱图中的窄组分.样品的氢谱解析结果如表 2 所示.谱线半峰宽与相区中质子核的横向弛豫时间成反比,因此由这两组结果可以进行组分含量和分子运动性的定量分析 [5].

2.2 质子自旋扩散实验

定量分析相区尺寸,首先要确定各相区内的自旋扩散系数.假设结晶相组分 (rigid component) 和完全无定形相组分 (soft component) 所对应吸收谱线线形分别为高斯和洛仑兹,相区内质子自旋扩散系数由下式给出 [6]:

$$D_{\text{rigid}} \approx \frac{1}{12} \sqrt{\frac{\pi}{2 \ln 2}} \langle r^2 \rangle \Delta v_{1/2} \quad (1)$$

$$D_{\text{soft}} \approx \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle [\alpha \Delta v_{1/2}]^{1/2} \quad (2)$$

$\Delta v_{1/2}$ 为对应结晶相和完全无定形组分吸收谱线半峰宽,由宽线氢谱解析结果给出. α 为完全无定形组分洛仑兹谱线的截距值, $\langle r^2 \rangle$ 为最邻近核自旋间的均方距,对聚乙烯 $\langle r^2 \rangle$ 取为 0.0484 nm^2 [12],由于界面相组分所对应链段运动性介于结晶相和完全无定形相之间,因此其自旋扩散系数取为 D_{rigid} 和 D_{soft} 的算术平均值.

图 1 中给出了不同扩散时间下自旋从选定结晶相向界面相及无定形相组分中扩散后记录下的宽线氢谱图.当扩散时间较短时,谱图的主要组分为结晶相,随着扩散时间的增加,结晶相含量逐渐降低,而界面相和无定形相的含量逐渐增加.当实验观察时间为 50 ms 时,自旋扩散基本达到平衡.对每一观察时间所得到的氢谱谱图进行解析可以得到不同相区质量分数随自旋扩散时间的变化,如图 2 所示.在本文所选定的自旋扩散时间范围内,没有观察到由于样品纵向弛豫的影响所造成的扩散曲线平衡段的变化.此外,纵向弛豫时间测定结果表明,PE 样品的质子纵

向弛豫时间在 0.9–1.0 s 的范围内,大大高于自旋扩散达到平衡所需要的时间.因此没有必要进行纵向弛豫影响的校正.

熔体结晶聚乙烯通常具有片晶结构单元,Alina 等人针对片晶结构聚乙烯,得到了三组分、一维扩散模型的自旋扩散方程的解析解 [5,13].该模型假定自

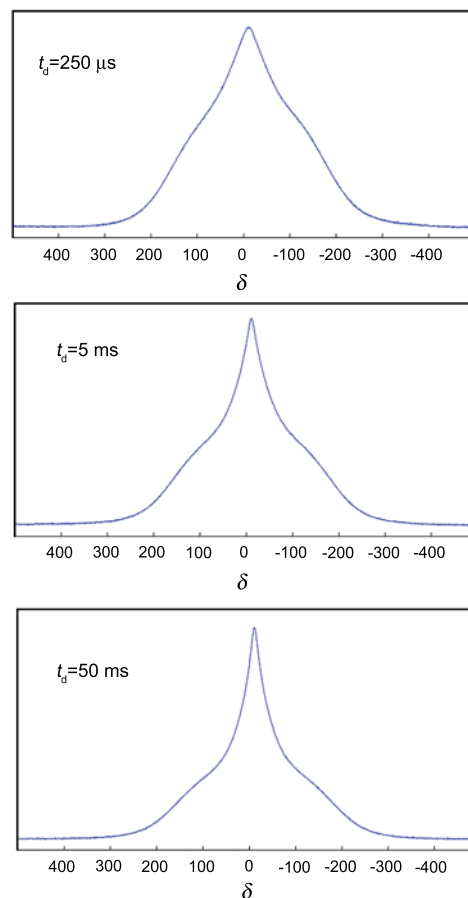


图 1 室温下自旋扩散实验的宽线氢谱图,图中曲线为不同自旋扩散时间下纪录的宽线氢谱图

Fig.1 Proton wide-line spectra recorded at room temperature in the spin diffusion measurement. The proton spectra of polyethylene are recorded in different spin diffusion time t_d

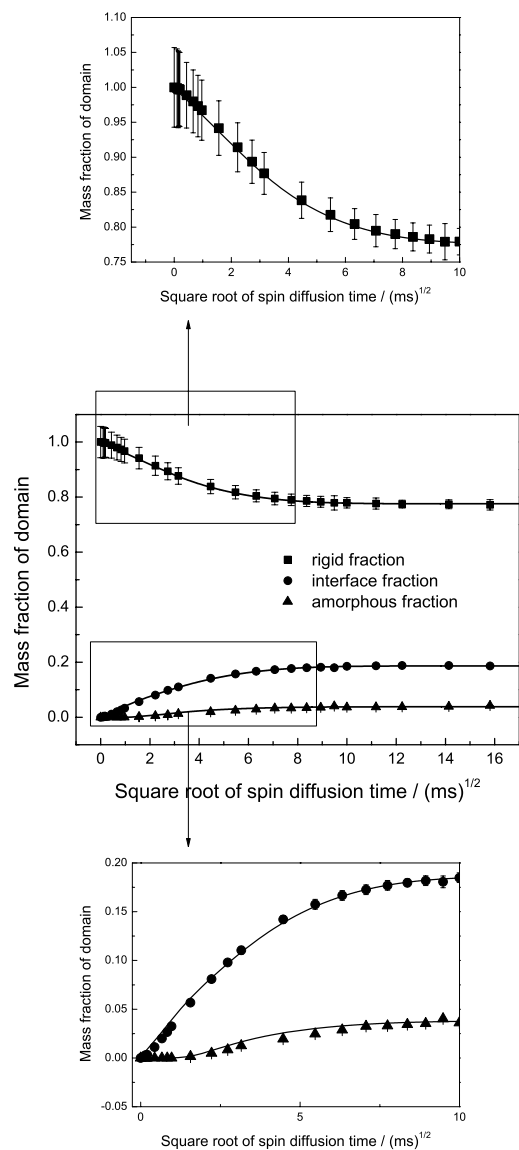


图2 室温下聚乙烯样品的质子自旋扩散实验数据及其一维模型拟合示意图, 实线为模型拟合曲线

Fig.2 Proton spin diffusion measurements of different polyethylene samples at room temperature. The bold lines represent the best fit using 1-D spin diffusion model

旋扩散沿着一维方向进行, 且垂直于自旋扩散方向上的相区尺寸远大于平行于扩散方向上的尺寸. 本文应用这一模型对聚乙烯样品的自旋扩散实验数据进行了模拟. 图2中实线给出了模型拟合结果. 可以看到所采用数学模型对本文所选用样品具有较好的适用性, 拟合标准偏差低于5%, 相区厚度的拟合结果误差低于10%. 表3给出了样品的不同相区厚度拟合结果.

2.3 室温下管材料树脂的聚集态结构分析

在考虑实验误差时, 不同样品之间的差异不明显. 这是由于样品的聚集态结构不仅受链结构的影响, 而且跟样品的热处理过程紧密相关. 本文为比较不同样品之间的差异, 采取相同的热模压片过程, 这使得仅由链结构不同所导致的结构差异相对较弱. 尽管如此, 由于固体 NMR 技术所固有的测试精确度高的优点, 仍能总结出规律性的数据: (1) 随共聚单体含量的增加, NMR 结晶相含量减少, 界面区和完全无定形区含量逐渐增加; (2) 4# 样品, 即己烯含量最高样品, 完全无定形区线宽较其他样品明显较窄, 表明该区域内存在较高运动性链段; (3) 结晶相的相区厚度随己烯含量的增加而降低, 完全无定形组分的厚度随己烯含量的增加而增加, 界面区厚度则相差不大, 同时 NMR 测定的长周期随己烯含量的增加呈下降趋势. 这表明界面区和无定形区的厚度在长周期中所占的比例随共聚单体含量的增加而增加.

2.4 聚乙烯 NMR 三相组成的物理意义

由 NMR 方法所测定的结晶相含量 (NMR 结晶度)、DSC 结晶度以及 XRD 结晶度如图3所示. NMR 结晶度与 XRD 结晶度较为一致, 而大大高于 DSC 结晶度, 表明 NMR 结晶相中包含非晶区分子链的贡献. 若假设 DSC 结晶度近似为材料中晶区含量, 则发现 $(X_{\text{NMR}} - X_{\text{DSC}})$ 随共聚单体含量的增加而增大. 联系到样品相结构的测定结果, 认为乙烯己烯共聚物从熔体结晶时, 由于长度大于甲基的支链都不能进入晶格^[1,14], 从而共聚单体含量增加时 PE 分子链进入晶

表3 不同己烯含量的聚乙烯管材料样品的相组分尺寸

Table 3 Domain sizes of polyethylene pipe materials with different hexene contents

Sample ID	Hex.-% /(molar fraction,%)	Crystalline fraction/nm	Interface fraction/nm	Amorphous fraction /nm	NMR long period ($d_r + 2d_i + d_m$)
1#	0.35	16.0	1.6	0.3	19.6
2#	0.46	14.0	1.5	0.4	17.3
3#	0.60	13.4	1.5	0.4	16.8
4#	0.86	12.0	1.5	0.6	15.6

Note: The uncertainties were less than 10%

格将受到更大的阻碍, 导致结晶度降低, 晶区厚度变小. 而较长支链被排斥到晶区之外, 使得晶片表面的链段随共聚单体含量的增加而增多. 这一部分链段运动可能受到了缠结作用和晶片表面吸附的双重影响从而具有结晶相特征, 因此被包含到 NMR 结晶相中.

根据以上实验结果, 可以得到 ^1H 固体核磁共振方法对部分结晶聚乙烯聚集态结构的划分, 如图 4 所示. 在 NMR 结晶相中不仅有链段规整排列、形成晶格结构的结晶区, 还包含有运动受阻的非晶区链段. 这部分链段排列不规整因而不能形成晶格结构, 从而对热焓的贡献大大低于晶区, 使得 NMR 方法所测得的结晶度高于 DSC 方法. X 射线方法所得到的结晶度也包含了非晶区中链段的贡献, 因而与 NMR 结晶度较为接近. 完全无定形区中链段运动可以认为与

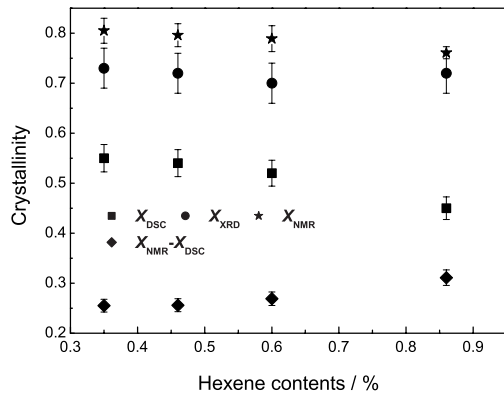


图 3 不同己烯含量管材料的结晶度测试对比

Fig.3 Comparison between the crystallinities of polyethylene pipe material measured by DSC, XRD and NMR

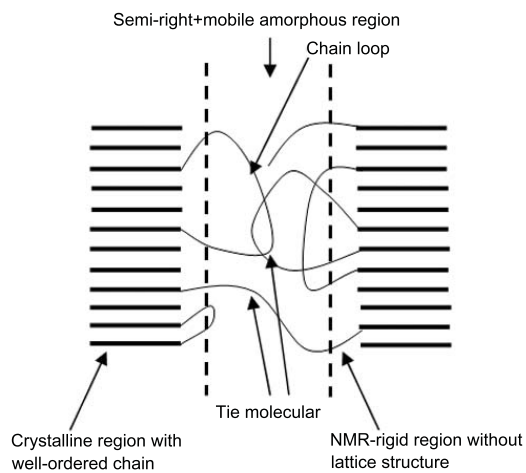


图 4 部分结晶聚乙烯聚集态结构的固体 NMR 划分

Fig.4 Phase structure of semicrystalline polyethylene in the view of solid-state NMR

溶液状态类似, 在部分结晶聚乙烯中可以归属为链末端、亚甲基具有微布朗运动特征链段以及非晶区中可能存在的少量低分子物质^[15]. 对于本文所研究的分子量较高的高密度(中密度聚乙烯), 完全无定形相在非晶区中所占的比例较小. 界面区组分中链段运动性介于结晶相区和完全无定形相区之间, 对这一区域链段尚未有明确的归属. 作者以前对双峰高密度聚乙烯的 NMR 相结构分析结果表明, 界面相的含量与材料中系带分子的含量紧密相关^[12].

2.5 不同温度下管材料树脂样品的相组成及相区内分子运动性变化分析

图 5 给出了 1# 样品 (hex.-%=0.35%) 的宽线氢谱随温度的变化, NMR 结晶相组分(宽组分)随温度的升高明显降低, 谱线半峰宽也呈下降趋势. 图 6 和图 7 分别给出了氢谱的解析结果. 图 6 中, 样品的结晶相组分含量随温度升高而降低, 无定形区组分随温度升高而升高, 而界面区组分含量则在 340 K 左右存在最大值. 己烯含量越高, 其结晶相组分含量越低,

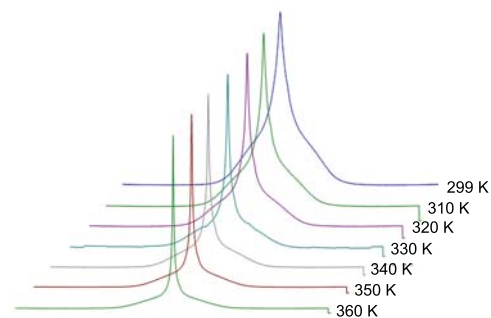


图 5 乙烯/己烯共聚管材料宽线氢谱随温度的变化

Fig.5 The variance of wide-line spectra of ethylene-hexene copolymers with the temperatures

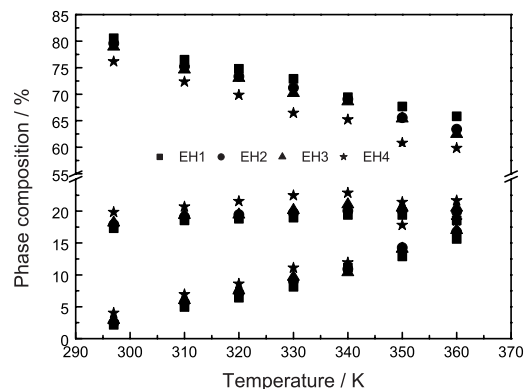


图 6 不同己烯含量乙烯/己烯共聚物相组成随温度变化

Fig.6 Effect of temperature on the phase composition of the ethylene-hexene copolymer with different hexene contents (EH1: hexene, 0.35%; EH2: hexene, 0.46%; EH3: hexene, 0.60%; EH4: hexene, 0.86%)

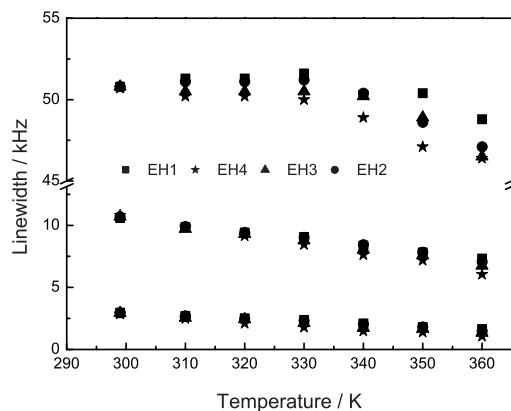


图7 不同己烯含量乙烯/己烯共聚物氢谱线宽随温度变化

Fig.7 Effect of temperature on the line-width of ethylene-hexene copolymer with different hexene contents (EH1: hexene, 0.35%; EH2: hexene, 0.46%; EH3: hexene, 0.60%; EH4: hexene, 0.86%)

界面区及无定形区组分含量越高. 图7中, 样品的结晶相组分谱线半峰宽在温度低于330 K时变化不大, 当温度进一步升高时, 谱线半峰宽逐渐减小, 表明结晶相区内链段运动性逐步增大. 界面区和无定形区的链段运动性则随温度的升高逐步升高. 对于不同己烯含量的共聚物样品, 结晶相组分的谱线半峰宽相差较大, 而其他两组分差异不明显. 己烯含量越高, 结晶相组分谱线半峰宽越小, 这一差异在温度较高时更为明显. 根据2.3节中的结果, 共聚单体含量越高时, 结晶相区的厚度越小, 因此相区内链段运动受温度影响更大. 由2.4节的论述, 我们认为NMR结晶相区包含了非晶区运动受阻链段的贡献. 这部分链段主要位于晶片的表面且不形成晶格结构. 随着温度的升高, 界面区内的部分链段获得了能量, 运动大大增强, 同时还有可能发生链段解缠结, 从而形成更多运动自由的类似于无定形区运动的链段, 这使得无定形区组分含量随温度的升高而增加. 晶片表面运动受阻链段也逐渐被“活化”而向界面区转化, 从而结晶相区含量逐渐降低. 界面区含量取决于这两种转化的相对程度, 在本文所选定的温度范围内有最大值340 K. 这表明在340 K, 更多的链段从结晶相区转化到界面相区, 而当温度进一步升高后, 链段向无定形相区转化加剧.

图8中给出了不同管材料界面区含量与无定形区含量之比 M_I/M_A 随温度的变化曲线, 可以发现: (1) 温度由室温开始升高时, M_I/M_A 急剧降低, 且共聚单体含量越低, 降低越显著; (2) 当温度进一步升高时, M_I/M_A 随温度的降低趋于平缓, 且各样品的

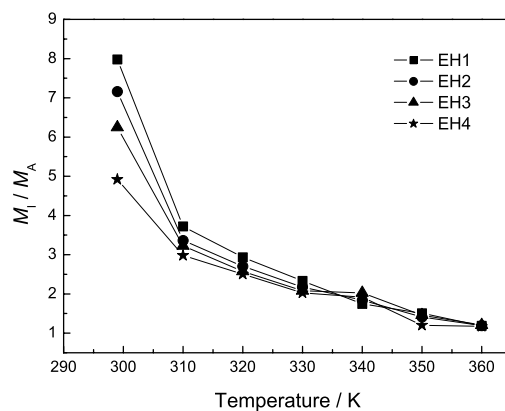


图8 不同管材料样品 M_I/M_A 随温度变化曲线

Fig.8 The variance of M_I/M_A with the temperatures (EH1: hexene, 0.35%; EH2: hexene, 0.46%; EH3: hexene, 0.60%; EH4: hexene, 0.86%)

M_I/M_A 非常接近. 即在较高的温度下, 界面相区和无定形相区的含量比不依赖于共聚物中共聚单体的含量. 这一结果与Yoon等人的结果是一致的, 即共聚单体含量的变化, 并不影响非晶区的热力学状态, 而更像是造成了非晶区内链段拓扑缠结状态的变化; (3) 在实验温度范围内, 共聚单体含量越高, M_I/M_A 随温度变化的趋势越弱. 温度升高, 非晶区内分子链段运动性逐渐增大. 当共聚单体含量增加时, 大量的具有较长支链的分子链无法排入晶格, 非晶区内的紊乱程度增大, 非晶区间形成系带分子和链缠结的概率逐渐增大, 因此, 链段受限程度增大, 链段间相互作用的能力越强, 有利于“克服”由于分子运动性的改变引发的相结构的变化, 即有利于“克服”非晶区内链段拓扑缠结状态的变化, 增强了非晶区内耐外力作用的能力.

2.6 不同耐压等级管材料基体树脂的宽线氢谱解析结果

采用¹H固体核磁技术对不同耐压等级聚乙烯管材料的聚集态结构特征进行研究. 由表4可以发现: (1) 随着耐压等级的增加, 管材料样品的结晶相含量逐渐降低, 而界面相及无定形相含量则逐渐增加; (2) 不同样品的结晶相线宽存在一定区别, 表明解析所得到的结晶相并不完全由链段规整排列的结晶相组成, 其中可能包含了非晶区链段的贡献; (3) PE100样品完全无定形组分的线宽较低, 而PE63样品的结晶相组分线宽较高.

2.7 不同耐压等级管材料的相区计算结果

表5给出了不同耐压等级聚乙烯管材料样品的相区厚度拟合结果. 随着耐压等级的升高, 样品结晶相区的厚度逐渐降低, 而界面区组分厚度基本不变, 完全无定形相区的厚度逐渐增加. 根据三相区厚度计

表 4 不同耐压等级的聚乙烯宽线氢谱拟合结果

Table 4 Results of fraction composition and line-width obtained by the fitting to the wide-line proton spectra of different polyethylene samples^a

Sample	Fraction composition			Line width/kHz		
	C	I	A	C	I	A
PE63	0.81	0.17	0.02	51.4	10.6	2.92
PE80	0.78	0.19	0.03	50.6	11.0	2.98
PE100	0.76	0.20	0.04	50.7	10.8	2.86

Note: ^a The standard fitting error are less than 3%.

表 5 不同耐压等级的聚乙烯管材料样品的相组分尺寸

Table 5 Domain sizes of the polyethylene pipe materials with different duration grades^a

Sample	Crystalline fraction/nm	Interface fraction /nm	Amorphous fraction /nm	NMR long period ($d_r+2d_i+d_m$)
PE63	16.0	1.6	0.3	19.5
PE80	14.0	1.6	0.5	17.7
PE100	12.0	1.5	0.6	15.6

Note: ^a The uncertainties are lower than 10%.

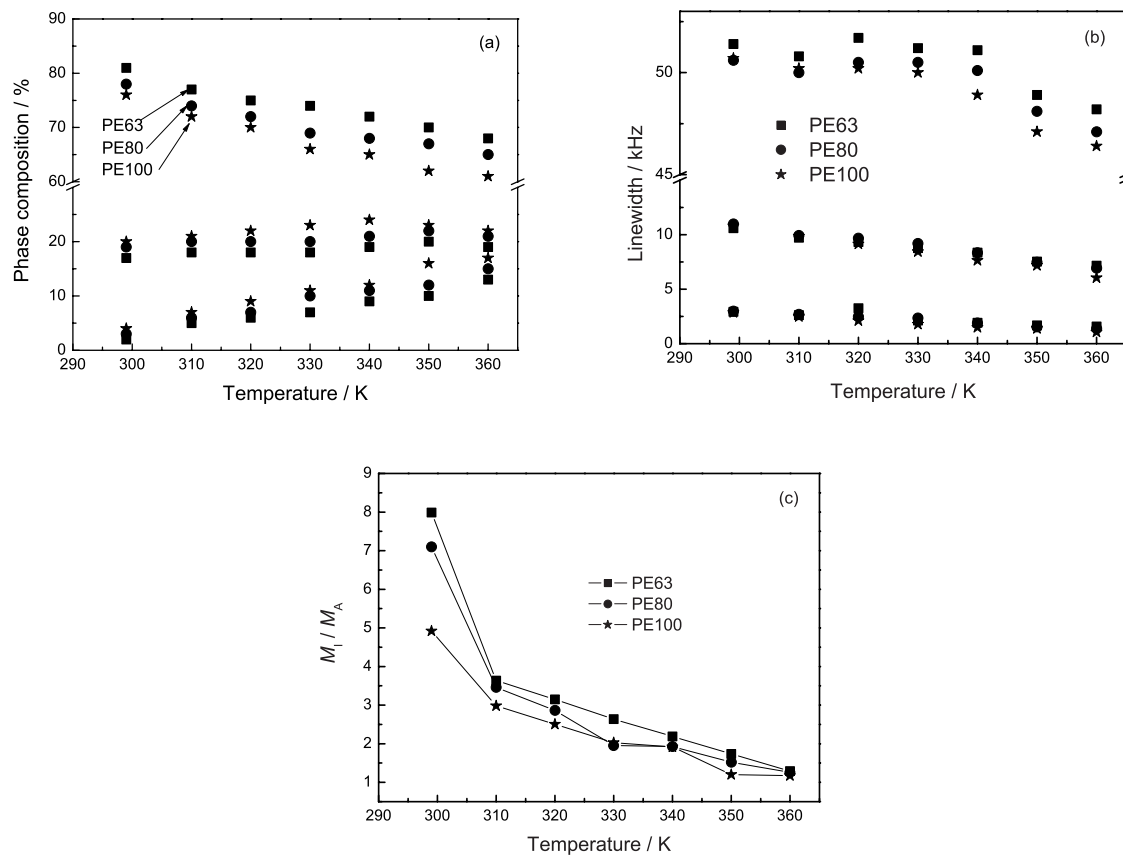


图 9 聚乙烯管材料相区组成 (a), 分子运动性参数 (b) 和 NMR 界面区含量与无定形区含量之比 (c) 随温度的变化

Fig.9 Plots of the phase composition, molecular mobility parameters and M_I/M_A versus temperatures

算得到的 NMR 长周期随耐压等级的升高而降低. 上述结果表明在单个 NMR 测定的长周期中, 界面相组分和无定形相组分所占的体积比例随耐压等级的增加而增大.

2.8 不同温度下不同耐压等级的管材料宽线氢谱解析

为进一步区分不同耐压等级管材料样品的相结构特征, 本文测定了 299 K 到 360 K 温度范围内的宽线氢谱并进行了三相结构解析, 如图 9 所示. 结晶相组分的含量随温度的升高逐渐降低, 无定形相含量逐渐增加, 而界面相含量则在 340 K 左右出现最高值, 这与前文实验结果一致. 管材料样品的耐压等级越高, 所对应的结晶相含量越低, 而界面相和无定形相组分含量越高, 且不同样品相组成的差距在高温时更为明显.

比较不同温度下样品氢谱谱线的线宽结果可以发现, 结晶区组分的半峰宽在温度开始升高时基本保持不变, 当温度进一步升高时则逐渐降低. 而界面区组分和无定形组分的半峰宽则降低. 管材料样品的耐压等级越高, 对应结晶相线宽就越低, 且这一差距在温度较高时更为明显. 界面区组分和完全无定形组分的线宽则相差不大. 图 9c 中给出了不同管材料样品 M_I/M_A 随温度的变化曲线. M_I/M_A 随温度的升高而降低, 且管材料的耐压等级越低, 降低程度越明显. 这表明: (1) 温度升高时, 界面区中链段向无定形相组分转化的程度更高; (2) M_I/M_A 随温度升高的降低越不明显, 则非晶区中链段受限程度越高, 非晶区内链段相互作用强度增大. 因此, 增加了非晶区耐外力作用的能力, 管材料的耐压等级越高.

3 结 论

1. 应用 ¹H 固体 NMR 四书对部分结晶聚乙烯聚集态结构的分析表明, 共聚单体己烯含量增加, 乙烯己烯共聚物中界面区和无定形区含量增加, 且这两者在 NMR 长周期中所占比例增加.

2. NMR 结晶相组分中包含有运动受阻的非晶区分子链的贡献. 在样品逐步升温的过程中, 这部分链段能量增加因而逐步向界面区中转化, 同时界面区中分子链可能发生解缠结而向完全无定形区转化. 非晶区中分子运动受限的链段含量随共聚单体含量的增加而增大.

3. 提出了界面区含量与无定形区含量的比例 (M_I/M_A) 随温度的变化作为定性判断非晶区中链段运动受限程度的依据. 随着管材耐压等级的增加, 结晶相组分的含量降低, 而界面区和无定形组分的含量相应增加, 且结晶相组分在长周期中所占的比例降

低, 其他两组分所占比例增加. 当温度升高时, 结晶相组分的含量逐渐降低, 无定形组分的含量逐渐增加, 界面区组分的含量出现一最大值. 当 M_I/M_A 随温度下降较慢时, 对应非晶区中链段运动受限程度较大, 非晶区内链段相互作用较强, 增加了材料耐外力破坏的能力. 表明管材料的长期力学性能较好, 耐压等级较高.

参 考 文 献

- 1 Y.Huang, N.Brown, Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density: Morphology and theory, *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, **29**, 129(1991)
- 2 J.T.Yeh, J.Runt, Fatigue crack propagation in high-density polyethylene, *J.Polym Sci Part B: Polym Phys*, **29**, 371(1991)
- 3 T.Cho, E.Shin, W.Jeong, B.Heck, R.Graf, G.Strobl, H.Spiess, D.Yoon, Effects of comonomers on lamellar and noncrystalline microstructure of ethylene copolymers, *Macromol Rapid Commun*, **27**, 322(2006)
- 4 R.Seguela, Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1729(2005)
- 5 C.Hedesiu, D.Demco, R.Kleppinger, A.Buda, B.Blümich, K.Remerie, V.M.Litvinov, The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene, *Polymer*, **48**, 763(2007)
- 6 D.Demco, A.Johansson, J.Tegenfeldt, Proton spin diffusion for spatial heterogeneity and morphology investigations of polymers, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **4**, 13(1995)
- 7 B.Blümich, *NMR Imaging of Materials* (Oxford, Clarendon Press, 2000)
- 8 B.Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol.3, Crystal Melting (New York, Academic Press, 1980)
- 9 Z.S.Mo, H.F.Zhang, *Structure of Crystalline Polymers by X-ray Diffraction* (Beijing, The Science Press of China, 2003)
- 10 D.Massiot, F.Fayon, M.Capron, L.King, S.L.Calvé, B.Alonso, J.O.Durand, B.Bujoli, Z.Gan, G.Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.*, **40**, 70(2002)
- 11 A.Buda, D.Demco, M.Bertmer, B.Blümich, B.Reining, H.Keul, H.Höcker, Domain sizes in heterogeneous polymers by spin diffusion using single-quantum and double-quantum dipolar filters, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **24**, 39(2003)
- 12 X.W.Yan, J.D.Wang, X.H.Ren, Y.R.Yang, B.B Jiang, M.A.Voda, M.Bertmer, M.Stapf, Phase structures of nascent polyethylene powder studied by wideline proton NMR, *Chin. J. Chem.*, **25**, 863(2007)
- 13 R.G.Alamo, L.Mandelkern., The crystallization behavior of random copolymers of ethylene, *Thermochim. Acta*, **238**, 155(1994)

-
- 14 J.R.Isasi, J.S.Haigh, J.T.Graham, L.Mandelkern, R.G.Alamo, Some aspects of the crystallization of ethylene copolymers, *Polymer*, **41**, 8813(2000)
- 15 R.M.Patel, K.Sehanobish, P.Jain, S.P.Chum, G.W.Knight, Theoretical prediction of tie-chain concentration and its characterization using postyield response, *J. Appl. Poly. Sci.*, **60**, 749(1996)