高 分 子 学 报
ACTA POLYMERICA SINICA

研究论文
Research Article

DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26200
CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7714

含不溶组分的聚烯烃材料分子结构和交联度原位测量技术

刘 琳 刘 煦 冯留海 任冬雪 于佩潜 俞 越 陈林枫 丛蓉娟*

(北京低碳清洁能源研究院 北京 102201)

摘 要 聚烯烃因其成本低廉、性能易于通过分子结构及组成按需调控等优势，广泛应用于人类生活的多个领域. 然而，聚烯烃材料中常含有无机杂质或后期添加多种助剂和无机填料等，在采用高温液相色谱法测试聚烯烃分子结构及分布时，这些物质(杂质)必须先通过高温趁热过滤有效地分离剔除，从而极大地增加了测试难度. 为避免样品中的杂质影响测试结果和损坏仪器(如色谱柱，检测器)，本研究提出了一种原位分析方法，通过引入过滤组件，实现样品高温溶解与杂质的分离过程同步进行. 该方法仅需在样品制备阶段人工使用金属过滤组件包裹样品，其余测试流程均由仪器自动完成，操作简便、流程高效. 通过对含碳黑和含杂质的聚烯烃样品测试，结果表明，该方法具有优异的分离效果和实际可行性. 在测试过程中仪器(如泵压)运行保持正常，对颗粒物极其敏感的光散射信号稳定，且测试数据具有良好的重复性和准确度. 此外，该过滤组件还可应用于交联聚乙烯样品交联度的测定，单个样品平均测试时间仅为 54 min，相较于 ASTM D2765-16 标准方法至少 24 h 的测试周期，效率显著提升. 该方法也为聚乙烯氧化效应分析及含不溶组分的其他聚合物体系中的表征原位测试提供了新途径.

关键词 聚烯烃；炭黑颗粒；交联；原位过滤；杂质；填料；同步溶解与过滤

In situ Characterization of Molecular Structure and Crosslinking Degree in Polyolefin Materials Containing Insoluble Components

Lin Liu, Xu Liu, Liu-hai Feng, Dong-xue Ren, Pei-qian Yu, Yue Yu, Lin-feng Chen, Rong-juan Cong*

(*National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102201*)

Abstract Polyolefin products are extensively utilized across numerous sectors of human life thanks to their low cost and tunable properties through molecular structure engineering. However, the existence of various additives and inorganic fillers, purposefully or unintentionally added into the polyolefins during synthesis and subsequent fabrication process, has been a challenge for all of high-temperature liquid chromatographic techniques. Removal of these impurities *via* bench-top high-temperature filtration prior to the actual chromatographic analyses significantly increases analytical complexity. Herein, an *in situ* analytical method integrating sample dissolution and impurity separation *via* a customized Filter Assembly is proposed. Only the initial sample preparation requires manual operation, whereas all subsequent experimental procedures may be automatically implemented, endowing the method with simplicity and high efficiency. Experimental results demonstrated that the proposed strategy can effectively eliminate impurity interference, and deliver accurate and well-reproducible data. Furthermore, this innovation is also suitable for quantifying the degree of cross-linking in cross-linked polyethylene samples with or without inorganic filler. The average testing time per sample is shortened to 54 min, in sharp contrast to the minimum 24 hour required by the standard ASTM D2765-16 method. Moreover, this developed approach provides a promising alternative for investigating the oxidation behavior of polyethylene and the characterization of other polymer systems containing insoluble components in the target solvent system.

高端聚烯烃专辑；Received 2026-06-04, Accepted 2026-07-31, Published online .

* Corresponding author, E-mail: 20098502@ceic.com

Keywords Polyolefin; Carbon black particle; Crosslinking; *In situ* filtration; Impurity; Fillers; Simultaneous dissolution and filtering

引用: 刘琳, 刘煦, 冯留海, 任冬雪, 于佩潜, 俞越, 陈林枫, 丛蓉娟. 含不溶组分的聚烯烃材料分子结构和交联度原位测量技术. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26200.

Citation: Liu, L.; Liu, X.; Feng, L. H.; Ren, D. X.; Yu, P. Q.; Yu, Y.; Chen, L. F.; Cong, R. J. *In situ* characterization of molecular structure and crosslinking degree in polyolefin materials containing insoluble components. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26200.

聚烯烃，主要包括聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)，占合成聚合物总量的2/3以上[1]. 凭借其重量轻、成本低等特点，广泛应用于食品包装、汽车配件及建材等人类生活工作的诸多领域. 聚烯烃的多功能性得益于其可调节的分子结构，主要有分子量(molecular weight，MW)及分布(molecular weight distribution，MWD)、化学组成及分布(chemical composition，CC，and distribution，CCD；CCD包括短支链分布(short chain branching distribution，SCBD)和长支链(long chain branching，LCB)等)[1,2]. 聚烯烃分子结构的精确表征，对指导材料按需开发，满足产品高端化需求，具有非常重要的意义[1,2]. 目前常用的定量分析方法是液相色谱法，比如高温凝胶渗透色谱法(HT-GPC)测量MWD和LCB，结晶淋洗分级(CEF)和结晶淋洗法(CRYSTEX)表征SCBD和CCD[3,4]. 以乙烯-己烯共聚物为例，文献指出[5]，CEF的洗脱温度(T_{CEF})与示差扫描量热法(DSC)熔融温度(T_m)呈线性相关，$T_m = 34.375 + 0.95 \times T_{CEF}$.

为了满足聚烯烃的各种高性能化需求，通常在聚烯烃的生产和后续加工过程中添加多种助剂和无机填料(比如汽车轮胎中的炭黑、儿童尿不湿透气底膜中的碳酸钙等)[1]. 此外，聚合过程中产生的催化剂残留物和凝胶等副产物，会以颗粒形式天然存在于树脂中. 这些物质并不溶解于以上分析测试方法所用溶剂1,2,4-三氯苯(TCB)或邻二氯苯(ODCB)中. 为聚烯烃的分析表征增加了极大的难度[6]. 若样品不经过滤直接上机测试，不溶杂质会进入色谱柱和检测器对分析设备造成不可逆影响. 如精密的GPC色谱柱填料是色谱分离技术的关键，这些颗粒物质容易沉积并扩散至色谱柱填料孔隙中，严重影响色谱柱分离效果及使用寿命，还会影响检测器的信号响应，导致光散射检测器信号失真，噪声变大，严重的情况还会损坏各种检测器流通池，造成永久性信号干扰. 由于聚烯烃是半结晶聚合物，只能在高温下溶解于TCB或ODCB等溶剂中[4]. 因此，亟需在分析测试前进行高温快速有效过滤高分子溶液中杂质，去除样品中的不溶性颗粒后再进行分析表征.

目前用于过滤聚烯烃样品中杂质的商业化设备仅有PL-SP260VS (Agilent Technologies Inc，USA)[7]和External Filtration System (EFS) (Polymer Char，Spain)[8]. 这2种过滤设备都是在高温下进行离线过滤的独立单元，过滤后的样品清液需要人工转移或装载至测试仪器的自动进样器中.

PL-SP260VS使用由玻璃纤维(孔径1.0 μm)或多孔不锈钢(孔径0.5、2.0、5.0 μm)制作的过滤器. 操作人员首先将样品在加热模块区完成加热溶解，使用装有滤芯的手持过滤枪吸取高温样品溶液，实现杂质的高温过滤分离. 由于聚烯烃样品仅在高温下溶于TCB和ODCB等有机溶剂，样品的过滤需在高温下快速进行，以防溶液温度降低导致样品析出，影响测试结果. 不同样品间移液枪需要用高温溶剂多次清洗，高温下溶剂气味大且有微毒性，有潜在的安全风险，整个过滤过程需要在通风橱中进行. 其中不锈钢烧结滤芯可以重复使用. 使用后的滤芯需用三氯苯或邻二氯苯高温冲洗，然后放入溶剂回流30~60 min，再用超声清洗10~15 min，清洗后的滤芯烘干使用. 以上操作过程费时费力，高度依赖人工，难以实现自动化. 不适用于样品量大但资源有限的工业分析实验室.

EFS是西班牙Polymer Char生产的样品前处理设备. 在外置高温炉溶解后的样品溶液在真空泵的驱动下经过一个过滤芯，自动完成样品中不溶杂质的过滤. 该装置的优点是过滤过程实现了部分自动化，不需要手动过滤，过滤过程快速安全，但所配备高温炉一次只能同时溶解6个样品，难以实现样品的批量化测试，影响整体实验室效率. 过滤芯是一次性使用且价格昂贵.

另外，为进一步提升聚烯烃的性能，交联是一个常用的改性途径[1,9]. 交联聚乙烯具有优良的耐热性、抗冲击性、耐腐蚀性和绝缘性，广泛应用于管材料和电缆绝缘料等领域. 其中交联度是评估交联

反应和交联聚乙烯材料性能的一个关键指标. 目前我国部分电缆绝缘料，光伏封装膜专用的聚烯烃弹性体(PV POE)仍严重依赖进口，因此开发快速精确测定交联度的方法，对推动新材料的开发以及现有材料性能的精准评估和优化尤为重要[1].

ASTM D2765-16是“交联乙烯塑料凝胶含量及溶胀比的测定标准试验方法”. 溶胀法可以直接测试交联聚乙烯交联度. 但操作过程繁琐耗时，使用大量有机溶剂，对环境有潜在安全风险，而且难以实现自动化. 不适用于含有无机填料的交联塑料样品或低交联度的样品，数据重复性欠佳. CA10734947公开了一种阻燃交联聚烯烃电缆交联度的检测方法[10]，核心步骤为：分别制备非交联与交联试样，再取等质量的2种试样同时进行加热萃取；经烘干、冷却后，根据萃取后的质量数据计算交联度. 与ASTM D2765-16经典方法相比，该方案能精确计算材料中的无机物含量，避免了阻燃填料对检测结果的影响，显著提升了交联度数据的可靠性. Kitagawa等[11]于2015年提出了一种基于流变学的方法，通过在从室温到熔点的温度范围内进行动态粘弹性测量，获得存储弹性模量. 校准曲线则通过基于JIS C 300标准测定交联度的方法所评估的凝胶分数进行相关性分析得到.

针对以上特殊聚烯烃样品面临的分析表征技术难题，提供了一种原位分析的方法，样品的溶解和杂质的分离同时进行，实现交联聚乙烯交联度原位测定[12]和含不溶性杂质聚烯烃样品分子结构的原位分析[13]. 这里分子结构包括分子量、分子量分布，共聚单体、共聚单体分布，聚丙烯等规度分布，对于交联聚乙烯还包括交联度. 目前除了过滤组件包裹样品需要人工操作外，其他测试步骤都由分析设备自动化完成，操作简单，提高了数据可靠性. 而且设计灵活，可以根据需要选择合适大小的过滤组件，在降低样品中的无机物、填料等杂质对分析设备影响的同时，极大提高了测试效率和测试结果的准确性和可重复性，减少有机溶剂的使用，环境友好.

1 实验部分

过滤组件由过滤网和样品舱2部分组成，均采用304不锈钢材质，于淘宝平台采购. 过滤片指定目数为400目. 根据样品瓶规格(10或20 mL)及待测样品重量，参照表1所示尺寸裁切过滤片制成过滤网. 样品舱(housing cage)：规格为100目，用于固定已包裹样品的过滤网. 表1列出了过滤组件的目数及尺寸参数，表2汇总了聚烯烃样品及其他化学品的来源信息.

Table 1 Dimensions of the filter assembly and housing cage.

Filter assembly (length × width, mm)	Housing cage (height × outlet diameter, mm)
48 × 40	13.7 × 8.0
60 × 40	15.0 × 11.9

Table 2 Details of polyolefin samples and other chemicals used for the study.

Material	Source
Polypropylene sample containing 12 wt% carbon black (PP-c-12% carbon black)	Made in house according to Ref. [9]
Cross-linked polyethylene (XL-PE)	Made in house according to Ref. [9]
Virgin high density polyethylene DMDA 8007	https://b2b.baidu.com
Polyethylene sample with contaminants (C-PE-1 and C-PE-2)	Experimental sample
Polypropylene sample (PP) MFR=3.3 (by ASTM 1238)	Xinjiang Chemical Co., Ltd.
1,2,4-Trichlorobenzene (TCB)	https://www.honeywell.com.cn
LLDPE DOWLEX™ 2045G	https://www.1688.com

为了充分展示过滤组件的过滤效果，对炭黑含量为12 wt%的聚丙烯样品(PP-c-12% carbon black)进行了细致测试. 含炭黑样品实验步骤：用精度为0.01 mg的梅特勒XSR205天平样品称取两份44.00 mg炭黑含量12 wt%的聚丙烯样品，其中一份直接置于20 mL样品瓶中，封盖. 另外一份需用过滤组件包裹后，放置于20 mL样品瓶中，封盖. 样品包裹步骤如下：将44.00 mg炭黑含量为12 wt%的聚丙烯样品，放置在400目60 mm × 40 mm金属过滤网下边缘处，先用下边缘滤网卷裹住样品，将左右两端过滤网边缘向内折叠，使待测高分子样品不从两端漏出，然后向上翻折5次，相当于待测高分子样品至少被金属过滤网过滤3次；将折叠后的金属过滤网固定在柱形金属样品舱中. 再将金属样品舱放入20 mL样品瓶中. 用自动进样器分别向2个样品瓶中加入10.00 mL三氯苯，在160 ℃下温

和振荡溶解60 min，二者互为对比实验.

样品交联度测定实验步骤：用梅特勒XSR205天平精确称取100.00 mg交联聚乙烯样品(精度0.01 mg)，加入适量TCB，使样品溶液浓度达到10.00 mg/mL. 置于400目的长方形不锈钢滤网(48 mm × 40 mm)的下边缘位置，将滤网下边缘部分卷裹住样品后，继续向上折叠5次至滤网中间部位停止，将滤网左右边缘先对折封边(防止样品泄露)，再依次向左、向右对折，用剩余的滤网卷裹住样品，被包裹后的样品呈圆柱体，放置于直径8 mm、100目的样品舱中. 树脂所使用的样品舱用于牢固地固定包裹好的样品. 将包裹交联聚乙烯样品的过滤组件放置于20 mL样品瓶中，封盖，具体操作流程如图1所示.

交联度测定采用仪器CRYSTEX 42 (Polymer Char，Spain)，CRYSTEX 42配备42位自动进样器、双毛细管黏度计检测器和IR-4红外检测器(质量检测器). 样品的溶解由42位自动进样器完成，样品溶于16.00 mL TCB，在160 ℃、100 r/min下温和振荡3 h. 样品进样量为300 μL，流经检测器的速率为3.00 mL/min，通过红外检测器测定样品交联度. 数据处理和检测器校准均使用CRYSTEX 42 One软件(Polymer Char)[14]. 图1展示了过滤组件包裹样品流程及样品舱的简图.

HT GPC (GPC-IR，PolymerChar)测试方法[15]：样品用梅特勒XSR205天平称重后，置于10 mL样品瓶，在42位自动进样器中于160 ℃温和振荡溶解180 min. 样品浓度为2.00 mg/mL，40 μL 3.0 vol%正庚烷作为测试内标，样品进样量为200 μL. 检测器温度为150 ℃，色谱柱温度为150 ℃，流动相流速1.00 mL/min. HT GPC配置滤光型红外检测器IR-6、四毛细管黏度计检测器和八角度激光光散射检测器(Waters Corporation，USA). 使用1根PLgel Olexis 50 × 7.5 mm保护柱(Part No.PL1110-1400，Agilent Technologies)和3根PLgel Olexis 300 × 7.5 mm色谱柱 (Part No: PL1110-6400， Agilent Technologies)，色谱柱通过聚苯乙烯标样(PolymerChar)进行标定(三阶多项式拟合).

CEF (PolymerChar，Spain)测试方法[16]：样品用梅特勒XSR205天平称重后置于10 mL样品瓶，在42位自动进样器中于160 ℃震荡溶解120 min，样品浓度为1.00 mg/mL，定量进样环体积为200 μL. 柱温箱控温流程：柱温从100 ℃以2.0 ℃/min的速度降到35 ℃，在35 ℃下等温5 min，动态结晶流速为0.05 mL/min. 之后在35 ℃下以1.0 mL/min的流速淋洗5.0 min，洗脱室温可溶级分，之后柱子温度以4.0 ℃/min从35.0 ℃升至160 ℃. 设备配置滤光片型IR-5红外检测器和双毛细管黏度检测器.

仪器校准和数据处理分别使用相应的CRYSTEX™ One，GPC™ One and CEF™ One处理软件(PolymerChar).

ASTM D2765-16法测定交联聚乙烯交联度实验步骤：用精度为0.01 mg的梅特勒XSR205天平称取0.300 g左右图1中片状待测样品，裁剪尺寸为80 mm × 40 mm的120目不锈钢滤网，折叠成样品袋，对样品袋称重记录重量W_1. 将待测样品放进样品袋称重记录重量W_2，并钉合密封称重记录重量W_3，置于圆底烧瓶内. 向圆底烧瓶内加入足量二甲苯(含1 wt%抗氧剂)，保证溶剂能够完全浸没样品袋和待测样品. 加热煮沸二甲苯溶剂，回流12 h后，将装有样品的不锈钢网袋取出，放进150 ℃真空烘箱中，将样品干燥至恒重后冷却，称重记录重量W_4，计算样品交联度. 交联度计算公式：$(W_4 - W_1) \times 100\%/(W_2 - W_1)$. 完成1个样品分析的时间至少需要24 h.

热失重(TGA)分析方法：采用德国Netzsch公司的STA449 F3型热失重分析仪，称取5~10 mg聚丙烯炭黑粒子置于陶瓷坩埚中，在N_2气氛保护下，以10 ℃/min的升温速率将样品从40 ℃升温到900 ℃，测试样品升温过程中的质量变化. 含炭黑聚丙烯样品3次平行测试结果为(12.28±0.56)%.

2 结果与讨论

首先利用含12 wt%炭黑填料的聚丙烯样品(PP-c-12% carbon black)，通过一组对比实验测试了过滤组件的过滤性能. 样品的溶解过程除图2(a)样品不经过滤组件处理，图2(b)样品使用过滤组件包裹外，其他实验步骤完全一致. 过滤组件的过滤效果结果如图2所示. 从图2(a)可以看出聚丙烯样品中的炭黑在高温下不溶解，溶液颜色呈黑色，炭黑颗粒裸眼可见的分散在溶剂中. 而用过滤组件包裹后的含炭黑的聚丙烯样品，以同样的条件在高温下溶于三氯苯，溶剂的颜色澄清透明，如图2(b)所示. 图2中采用白色背景，以提高目视观测效果. 以上实验结果说明过滤组件可在高温下有效过滤炭黑填料. 之后将样品瓶在室温静置一段时间，可以看到有乳白色聚丙烯悬浮物析出(图2c)，高分子样品在高温下溶解后，穿过过滤组件分散溶剂中. 过滤

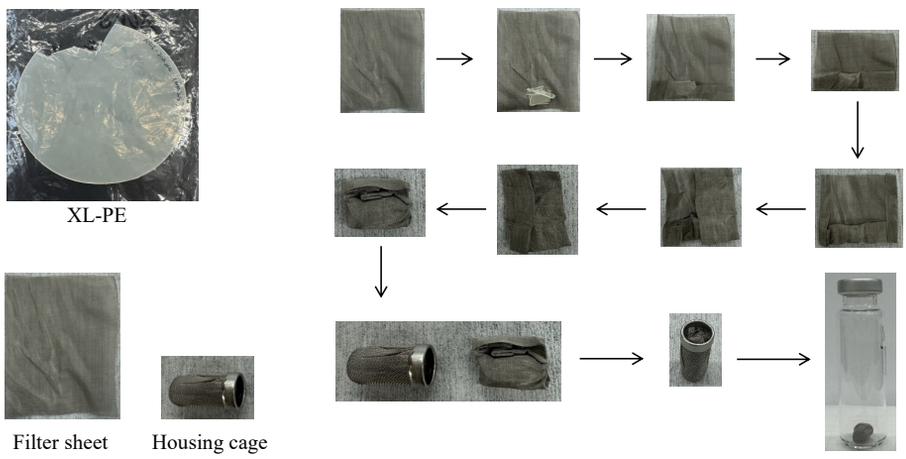


Fig. 1 Schematic steps for wrapping samples with filter assembly.

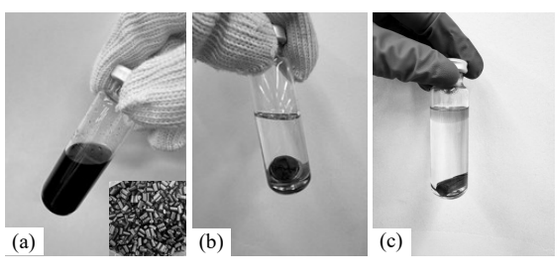


Fig. 2 Comparative experiments of polypropylene samples containing 12 wt% carbon black (PP-c-12% carbon black). (a) Sample dissolved in TCB without filter assembly; (b) Sample solution prepared with filter assembly; (c) Sample from (b) after cooling down to room temperature.

组件包含过滤网和样品舱都是304不锈钢，是聚烯烃分析表征设备中常用到的材料，比如高温GPC内部传输管线都是不锈钢材质，而且不锈钢金属颗粒广泛应用于CEF柱子的填料[17]，在Cong等[18]发表的专利中提到不锈钢珠作为CEF柱的填料时，聚乙烯的洗脱温度实测为107.4 ℃，不锈钢材料与聚烯烃在110 ℃以上不会有任何吸附作用. 采用LLDPE DOWLEX™2045G对过滤组件在高温TCB中是否会吸附或滞留聚烯烃进行了进一步验证，DOWLEX™ 2045G是作者仔细研究过的商业化产品[15]. DOWLEX™ 2045G (2 mg/mL)直接在160 ℃ TCB中溶解3 h后进行GPC测试和用过滤组件包裹后再以同样条件溶解并测试，后者的质量回收率为前者的99.5%，GPC测试结果见表3. 鉴于使用或不使用过滤组件时，MWD数据与质量回收率高度一致，表明过滤组件在160 ℃ TCB中对聚合物分子无阻滞作用，仅对杂质及填料颗粒产生截留效应. 炭黑是聚烯烃工业制品填料中应用最为广泛的一种，比重远小于其他填料(如$CaCO_3$、SiO_2、滑石粉等)，在聚烯烃管材料应用场景中具有粒径小但分散性好的特征，过滤难度最大. 过滤组件对这类炭黑的拦截效果良好，说明组件也可以应用于其他类型的填料. 以上实验说明该过滤组件可以有效分离样品中的不溶物，可广泛应用于聚烯烃分析测试中.

第2个应用举例是对表观污浊、有杂质颗粒和残留催化剂的样品进行CEF和GPC原位测试. 此类样品(如图3)，外观异常发黄，可能是催化效率偏低、聚合反应条件异常等原因所导致.

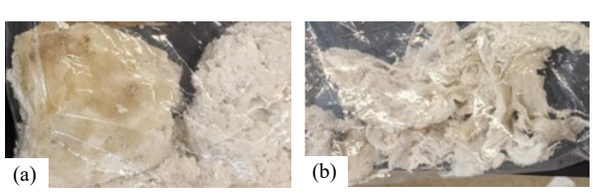


Fig. 3 Polyethylene samples with contaminants (C-PE).

对2种含杂质聚乙烯样品用过滤组件包裹后，分别进行GPC和CEF测试，实验结果验证了过滤组件的优良过滤性能. 称取图3(a)中样品(C-PE-1) 14.96 mg，用过滤组件包裹，进行GPC测试. 测试过程中自动进样器进样针压力正常，泵压正常，各个检测器的信号无异常，如图4所示. 特别是光散射检测器对颗粒的存在非常敏感(颗粒散射光强度比单链聚合物高几个数量级)，在每个角度的光散

Table 3 GPC data of DOWLEX™ 2045G with and without filter assembly.

Sample	M_w (g/moL)	M_z (g/moL)	M_n (g/moL)	M_{z+1} (g/moL)	Mass recovery (%)
DOWLEX™ 2045G	114600	419300	26700	1264000	100.0
DOWLEX™ 2045G with filter assembly	113100	401600	26200	1157100	99.5

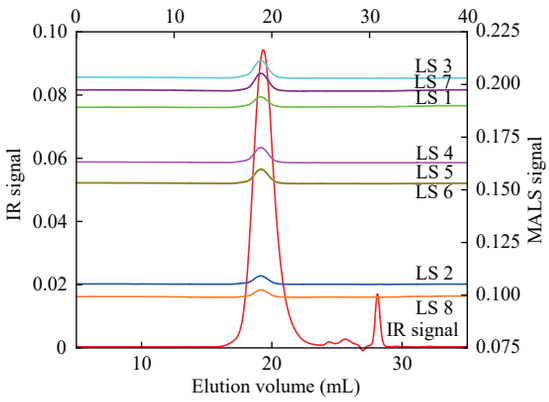


Fig. 4 HT GPC chromatograms of the polyethylene sample containing impurities (C-PE-1) prepared with the *in situ* method. The first *Y* axis is IR signal (as concentration detector). The second *Y* axis is MALS light scattering signals at different angles.

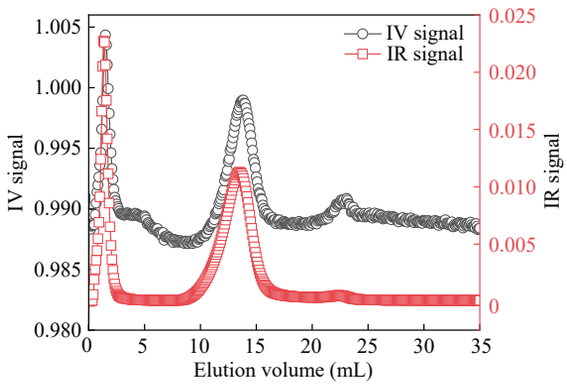


Fig. 5 CEF chromatograms of the polyethylene sample containing impurities (C-PE-2) prepared with the *in situ* method. The first *Y* axis: IR signal as concentration detector; The second *Y* axis is viscometer signal.

Table 5 CEF data of the polyethylene sample having contaminants (C-PE-2).

Crystallization temperature (℃)	Room temperature soluble fraction (%)	CH_3/1000TC	Mass recovery (%)
57.80	34.10	26.30	65.70

射信号都非常稳定，且没有任何尖峰. 测试结果见表4. 样品质量回收率为94.0%，小于100%，说明样品中约含有6%的不溶性杂质，过滤组件可以在高温下对其进行有效拦截. 但未经过滤组件包裹的该样品，直接进行GPC测试，在测试过程中样品中的杂质堵塞在仪器管路中，导致系统压力过高，仪器报警中途停止测试.

Table 4 GPC data of the polyethylene sample having contaminants (C-PE-1).

M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	Mass recovery (%)
88200	39100	2.25	94.00

CEF常用于测定聚烯烃样品的SCBD或CCD[3,4,16]、聚丙烯可溶级分含量和结晶度[14]. 称取图3(b)含杂质聚乙烯样品(C-PE-2) 9.69 mg，用过滤组件包裹，进行CEF测试，在测试过程中压力正常，且双毛细管黏度检测器信号无异常，如图5，测试结果见表5.

以上实验说明了含杂质样品在进行分析表征前需进行高温过滤的必要性，以及该过滤组件集溶解和杂质分离于一体的优良过滤效果和普适性. 表6详细对比了该原位过滤组件与PL-SP260VS和EFS的综合性能.

该过滤组件的过滤性能可以应用于交联聚乙烯样品中交联度的测定. 本文选用的交联聚乙烯样品(XL-PE，见图1左图). 通过ASTM D2765-16标准测定，其交联度为82% ASTM D2765-16标准法测定一个样品至少需要24 h. 相同的样品用CRYSTEX 42和过滤组件进行了测试. CRYSTEX 42配备IR-4红外检测器(质量检测器)，可以测得样品在160 ℃ TCB中的可溶性高分子的质量分数(m)，通过公式(1)所示计算得到样品交联度(C). 实现了交联度的原位测定.

$$C = (1 - m) \times 100\% \quad (1)$$

其中，C为塑料样品交联度，m为塑料样品中可溶性高分子的质量分数. 这里的交联度是指样品中的不溶性组分含量(或凝胶，具有无限大的分子量，不溶于160 ℃ TCB).

使用过滤组件对该样品进行原位CRYSTEX分析，测得交联度为87.95%. 2种方法测的交联度差异可能与使用的不锈钢滤网尺寸和目数不同有关. ASTM D2765-16法采用120目不锈钢滤网，而该过滤组件采用400目不锈钢滤网. 不同于ASTM D2765-16法中的利用称重法计算交联度，在该原位测定实验中，样品完成溶解过滤后会直接上机测试，所以选用了过滤效果更好的400目不锈钢滤网，以免样品中凝胶颗粒进入仪器后堵塞管路或损害检测器.

为进一步验证该过滤组件的测量精确度和适用性：通过将无凝胶的HDPE DMDA 8007加入交联聚乙烯样品中，制备了一系列不同重量比的混合样品. 混合样品的交联度可通过化学计量法计算. 每种混合样品均采用该原位分析方法进行测试，每个样品都进行了3次平行测定，交联度测定结果如

Table 6 Comparison between *in-situ* filter assembly, PL-SP260VS and EFS.

	In situ filter assembly	PL-SP260VS	EFS
Online/*in situ* use?	Yes	No	Yes
Potential of automating filter assembly?	Yes	No	Yes
Maximum number of samples to be prepared in one batch	42	1	6
Cost per unit	~3 CNY	About 600 CNY [a], stainless steel filter, reusable (Cleaning requires extensive sonication in hot TCB)	About 700 CNY [b] (one time use only)
Requiring "Sample transferring & redissolution steps"?	No Chromatographic analysis is performed directly without transferring	Yes Solution is manually filtered; filtrate is collected in sample vial, then placed in analytical instrument	Yes Solution automatically filtered, collected in new sample vial. Manually transfer vial to analytical instrument autosampler
Sample size adjustable?	Yes Filter assembly size can be selected based on sample amount	Not really. Sample solution volume <2 mL	No Sample solution concentration 1–2 mg/mL, volume <20 mL
Choice of filter pore size	Yes Multi-layer 400-mesh filter sheet or other higher mesh screens	Yes 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 μm, suitable for collecting 2 mL of filtrate	One size Unknown details. Proprietary information of PolymerChAR
Suitability for GPC/CEF/CRYSTEX/CRYSTEX QC/TREF	Yes to all	Only for GPC units (Agilent Technologies). Insufficient filtrate per single filtration. Possible with multiple rounds of filtration	Yes to all

[a]PL-SP260VS and [b]EFS consumable pricing was supplied by the vendor of Agilent Technologies and Beijing Yiluda Electromechanical Equipment Co., Ltd., (Polymer ChAR's authorized China distributor) respectively.

表7所示. 用该原位分析方法测定的交联度与根据质量守恒理论计算的样品交联度高度一致，说明该过滤组件可以在高温下有效过滤样品中的交联组分，且2组数据呈线性关系，R^2=0.9999 (图6)，进一步印证了该测定方法的准确度. 每个样品平均测试时间为54 min (排除溶解时间. 溶解时间不是影响

Table 7 Degree of cross-linking for the blends measured by *in-situ* filtering method and ASTM D2765-16.

Sample	XL-PE (mg)	DMDA8007 (mg)	XL-PE (mg) + DMDA 8007 (mg)	Degree of crosslinking (%)	
				Calculated from mass balance [a]	Experimentally measured with the *in situ* method
XL-PE	100.71	0	100.71	87.95	87.95±0.34
Blend#1	99.05	11.23	110.28	78.99	78.49±0.31
Blend#2	99.96	21.81	121.77	72.20	71.08±0.56
Blend#3	99.53	39.91	139.44	62.78	62.89±0.00
Blend#4	50.25	29.35	79.60	55.52	54.05±0.43
Blend#5	51.38	41.10	92.48	48.86	48.17±0.00
XL-PE	Degree of crosslinking=82.0% (measured by ASTM D2765-16)				
Blend#6	XL-PE/DMDA8007 blend (*W*/*W*, 80/20). Using ASTM D2765-16, the degree of crosslinking of three replicates were measured as 80.9%, 66.7%, and 69.4%, respectively.				

[a]The degree of crosslinking was calculated based on mass balance: mass of the crosslinked XL-PE × 87.95%/Total mass of the blend (crosslinked XL-PE + uncrosslinked virgin DMDA8007). Three replicates per sample were measured with the *in-situ* method.

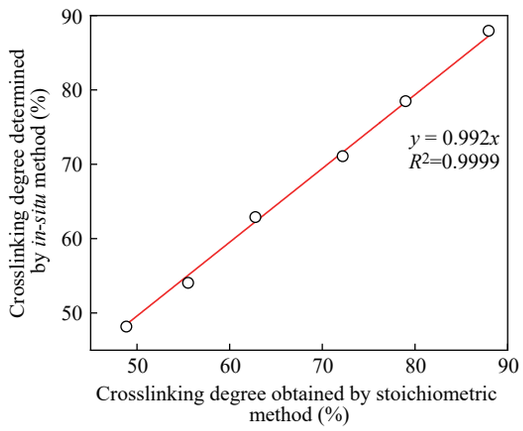


Fig. 6 Correlation between the degree of crosslinking calculated from stoichiometry of blends and experimentally measured data with the *in-situ* method.

测试效率的关键步骤. CRYSTEX 42 仪器配备自动进样器，因此第 2 个样品可以在第 1 个样品测试的同时进行溶解)，极大提高了测试效率，实现了交联度的快速且准确测定. 表中还列举了采用 ASTM D2765-16 方法对 XL-PE/HDPE 混合样 6 (重量比，80:20)进行的 3 次平行实验的测试结果，3 次实验测定交联度分别为 80.9%、66.7%、69.4%. 混合样 6 中交联度的大幅波动表明该方法易受凝胶粒度等因素影响，准确度较差. 且 ASTM D2765-16 标准对于高交联度高密度聚乙烯样品的测试效果良好，但当样品交联度相对较低时，120 目滤网保留的颗粒无法真实反映交联样品的特性，部分凝胶颗粒因过小无法被保留. 真正交联的高分子分子量应该是无穷大的，不能在高温下溶解于 TCB 中(但可溶胀)，但对于交联了但交联度不足，比如分子量为 1 亿的分子，根据 Sun 等[19]发表的文章中的线性聚乙烯样品回转半径(R_g)与分子量的计算公式 $R_g = 2.085 \times 10^{-2} M^{0.585}$ (nm)计算，1000 万分子的 R_g 大概为 999 nm (≈1 μm)，尺寸远小于 125 μm. 说明部分尺寸足够小的交联了但交联度不足的组分，会通过单层 120 目筛网(相当于 125 μm 直径的孔隙尺寸)，导致交联度测定结果偏低. 此外，交联反应通常会形成长支链(LCB)，在相同分子量条件下进而使回转半径(R_g)进一步减小. 这实际上是使用 ASTM D2765-16 标准测试低交联度样品时经常遇到的棘手问题[10].

多层 400 目滤网的过滤直径会小于 37 μm. 一般而言，20 μm 以下的颗粒在高温 GPC 色谱分析过程时会被预柱(20 μm)拦截，对分析柱产生带来的风险因此相对较小.

此外，如果测量重复性不好，比如部分交联组分从过滤组件中漏出或过滤组件存在对聚合物的吸附，那么根据质量守恒定律定律计算的 6 个样品的交联度与实际测定的交联度就不会呈线性关系，能充分说明该原位测试方法的准确性.

以上实验结果表明该过滤组件可以实现交联度的原位测定，极大提高了分析效率和分析准确性，同时降低测试过程中对分析仪色谱柱和仪器其他部件的不良影响. 此外，通过该装置测得的交联度与化学计量法计算的结果高度一致性，明确表明过滤装置本身对 C—H 红外吸收的影响非常有限.

通过优化 CRYSTEX 测试过程中的流速，分析时间有望进一步缩短. 此外，该测试还可采用 CEF 或温升流出色谱(temperature rising elution fractionation，TREF)或高温温度梯度相互作用色谱(high temperature interaction chromatography，HT-TGIC)[3,4]仪器在等温洗脱程序下进行.

过滤组件采用 304 不锈钢制成，为进一步排除过滤组件对测试结果的干扰，对该过滤组件进行空白 HT GPC 测试，测试结果如图 7. 过滤组件在 160 ℃下，于 TCB 中溶解 180 min 后，在长时间 GPC 洗脱体积处观察到一些小分子量组分(可能是筛网制造过程中产生的化学物质)，这些成分出现在 GPC 流速内标(正庚烷)之前，光散射检测器和黏度检测器均无信号响应. 用丙酮清洗后的过滤组件的小分子组分含量明显降低. 因此，强烈建议使用过滤组件进行空白 HT GPC 测试，并通过扣除空白基线信号消除这些析出化学物质可能产生的影响. 此类基线减法是 CEF，CRYSTEX 和 HT-TGIC 分析中的常规操作. 此外，也可以要求过滤组件制造商在交付前对部件进行清洗.

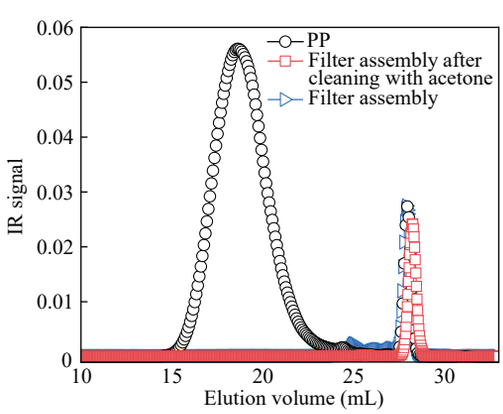


Fig. 7 Infrared signals from the filter assembly and polypropylene sample (PP); Polypropylene sample MFR=3.3 (2.16 kg, g/10 min).

需要指出的是，手工制作该过滤组件时需谨慎. 由于包裹不完整会导致某些样品/颗粒出现在过滤组件之外. 作者已尝试采用更高目数筛网制造即用型过滤组件. 优化后的过滤组件正在建立批量生产中.

这种原位方法可应用于聚烯烃研究的诸多其他领域. 作者正在以下几方面进行探索，具体研究结果未来会在其他的文章中发表. (1) 用于研究HDPE和LDPE中的氧化效应. 因为氧气会使分子量分布(MWD)发生变化，同时形成超大分子量凝胶颗粒，例如在聚烯烃温室材料老化的研究中即可观察MWD及CCD的变化机理. (2) 含无机颗粒的聚烯烃部件和制品的逆向解析. (3) 过滤组件可将聚烯烃样品完全浸没在TCB溶剂中，因此有助于促进样品的完全溶解，尤其是对于会浮在TCB液面上的UHMWPE (超高分子量聚乙烯)样品. (4) 适用于再生塑料样品(post consumer resins，PCR)的表征. PCR中通常含有杂质和实物残渣. (5) 适用于样品在目标溶剂体系中含不溶组分的其他聚合物体系.

3 结论

提出一种原位分析方法，通过引入过滤组件，实现了样品溶解与过滤过程的同步进行. 该方法仅需在样品制备阶段采用金属过滤组件包裹待测样品，其余测试流程均可由仪器自动完成，操作简便、人工干预少，有效降低人为误差并提升测试整体效率，同时提高操作安全性.

采用该过滤组件对含杂质聚烯烃样品进行包裹测试发现：聚烯烃样品可在高温溶剂中充分溶解并透过滤网均匀分散于体系中，而炭黑等固体杂质则被截留于滤网内部. 相比于未经过滤的含杂质样品易造成仪器压力异常升高，使用过滤组件分离杂质后的样品的测试过程中仪器压力稳定. 在CEF、GPC等聚烯烃结构色谱表征测试中，各检测器响应信号均保持正常，尤其对颗粒物敏感的光散射信号无异常波动. 同时过滤组件本身不会对测试信号产生干扰，测试结果准确度高、重复性良好，充分证实该方法具备优异的杂质截留效果与实际应用可行性.

此外，该过滤组件可进一步拓展应用于交联聚乙烯样品的交联度测定. 将交联聚乙烯与未交联高密度聚乙烯的混合样品置于该过滤组件中进行测试，所得测试结果与理论计算结果高度吻合. 相较于ASTM D2765-16标准测试方法，该方法大幅缩短了单个样品的检测时长，在显著提升测试效率的同时，有效规避了样品对仪器造成的不良影响，进一步证明了该过滤组件的实用价值与广泛适用性. 该方法适用于添加或未添加无机填料的各类交联试样.

综上，本研究提出的原位分析方法不仅解决了聚烯烃中添加剂和无机填料难以去除、影响分子结构精准表征的问题，还为聚烯烃其他领域中的表征测试提供了新的思路与技术支撑.

致谢

(项目号 GJNY-24-49).

作者感谢洪梅和刘国刚博士(TGA)为本研究提供的帮助.

REFERENCES

1 戴厚良. 聚烯烃——从基础到高性能化. 北京: 化学工业出版社, **2023-01-01**.

2 贾喻森, 于佩潜, 郑志刚, 冯留海, 任冬雪, 张星星, 刘国刚, 丛蓉娟, 陈林枫. 长链支化聚丙烯(LCBPP)制备技术及表征方法研究进展. 高分子学报, **2026**, 57(4), 839−855.

3 DeGroot, A. W.; Gillespie, D.; Cong, R. J.; Zhou, Z.; Paradkar, R. Molecular structural characterization of polyethylene. Spalding, M. A.; Chatterjee, A. M. *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets Set.* Spalding, M. A.; Chatterjee, A. M., Eds.: John Wiley & Sons, **2017**, 1033−1070.

4 Meunier, D. M.; Wade, J. H.; Janco, M.; Cong, R. J.; Gao, W.; Li, Y. F.; Mekap, D.; Wang, G. Recent advances in separation-based techniques for synthetic polymer characterization. *Anal. Chem.*, **2021**, 93(1), 273−294.

5 Cossoul, E.; Baverel, L.; Martigny, E.; Macko, T.; Boisson, C.; Boyron, O. Homogeneous copolymers of ethylene with α-olefins synthesized with metallocene catalysts and their use as standards for TREF calibration. *Macromol. Symp.*, **2013**, 330(1), 42−52.

6 Striegel, A. M.; Yau, W. W.; Kirkland, J. J.; Bly, D. D. *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography: practice of gel permeation and gel filtration chromatography.* New York, USA: John Wiley & Sons, **2009**.

7 Agilent Technologies Inc. Agilent. https://www.agilent.com/.

8 Polymer Char. External Filtration System (EFS). https://polymerchar.com/products/labaid/external-filtration-system-efs.

9 陈学连, 赖世燿, 梁文斌. 一种交联聚乙烯及其制备方法和应用. CN201610834630.8. **2017-01-18**.

10 张晶晶, 李颖. 一种阻燃交联聚烯烃电缆交联度的检测方法. CN201710465524.1. **2017-11-03**.

11 Kitagawa, N., Shiga, H. Method for evaluating cross-linking degree of polyolefin resin, and a high-molecular polymer used in electrical products, JP2015190847A[P]. **2015-11-02**.

12 刘琳, 洪梅, 任冬雪, 俞越, 于佩潜, 陈林枫, 周哲, 丛蓉娟. 一种原位测定塑料交联度的方法及系统. CN202411696303.1. **2026-05-26**.

13 洪梅, 刘琳, 俞越, 于佩潜, 刘国刚, 陈林枫, 周哲, 丛蓉娟. 一种含杂质高分子样品的原位分析装置及方法. CN202411696305.0. **2026-05-26**.

14 Shi, M. X.; Hong, M.; Liu, L.; Cong, R. J. Relationship between xylene solubles and crystallization elution fractionation of polypropylene. *ACS Omega*, **2024**, 9(45), 45289−45296.

15 Zhang, X. X.; Liu, L.; Duan, X. L.; Zhou, Z.; Yu, P. Q.; Yu, Y.; Chen, L. F.; Cong, R. J. Developing calibration reference materials and standardized protocols for reliable DSC of polyolefins. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2026**, 143(3), e58060.

16 Liu, X. Y.; Liu, L.; Feng, L. H.; Wang, Y. F.; Yu, Y.; Yu, P. Q.; Chen, L. F.; Zhou, Z.; Sun, W. H.; Cong, R. J. Unlocking polyolefin microstructure: robust 8-angle CEF-MALS workflow for accurate molecular weight and reproducible SCBD profiling. *J. Chromatogr. A*, **2026**, 1766, 466620.

17 Cong, R. J.; Parrott, A.; Hollis, C.; Cheatham, M.; Hill, T.; Bailey, K.; Zhou, Z.; Bautista, J.; Balding, P.; Fan, J. W. Quantification of chemical composition distribution of polyolefin materials for improved accuracy and speed. *Macromolecules*, **2023**, 56(4), 1492−1502.

18 Cong, R. J.; Cheatham, C. M.; Parrott, A.; Yau, W. W.; Hazlitt, L. G.; Zhou, Z.; Degroot, A. W.; Miller, M. D. Chromatography of Polymers, US patent, US 10,274,465 B2. **2019-04-30**.

19 Sun, T.; Chance, R. R.; Graessley, W. W.; Lohse, D. J. A study of the separation principle in size exclusion chromatography. *Macromolecules*, **2004**, 37(11), 4304−4312.

聚烯烃用途广，不溶组分干扰高温液相色谱分析其分子结构. 本研究提出样品溶解与杂质分离一体的原位分析法，初始样品制备为手动，后续实验自动化，数据准确重复性好. 该方法可测交联度，单个样品测试时间从24 h缩至54 min.

