高 分 子 学 报
ACTA POLYMERICA SINICA

研究论文
Research Article

DOI: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26211
CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7709

基于图像化特征的聚烯烃弹性体链结构表征：从一维参数到二维分布

杜 斌[1,2] 高 源[1,2] 康静怡[1,2] 陈商涛[1,2] 祝文亲[1,2] 张凤波[1,2] 许 蔷[1,2*]

([1]中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 北京 102206)
([2]中国石油合成树脂及新材料重点实验室 北京 102206)

摘 要 聚烯烃弹性体(POE)的链结构非均匀性通常需要从分子量和支化结构2个方面共同描述，但这两者之间的关联关系难以通过常规的一维表征方法获得. 交叉分级色谱可获得分子量与支化的二维联合分布，然而所得二维谱图通常只能定性观察，缺乏将其转化为定量信息的处理方法. 研究以乙烯/1-辛烯和乙烯/1-丁烯共聚弹性体为对象，提出基于图像化特征提取的二维链结构分析方法，将温度梯度相互作用(TGIC-GPC)色谱图作为概率密度图像，从低阶矩、形状、拓扑、散度和分位数5个维度提取可定量的图像特征，将原本只能定性观察的二维分布转化为一组可计算的结构特征. 该方法可定量获取温度与分子量的关联程度等信息，并能在不依赖性能数据的情况下区分2类共聚单体样品. 结果表明，图像化特征为POE二维链结构的定量描述提供了一条有效途径.

关键词 聚烯烃弹性体；链结构；二维交叉分级；图像化特征；短链支化分布

Image-based Characterization of the Chain Structure of Polyolefin Elastomers: From One-dimensional Parameters to Two-dimensional Distribution

Bin Du[1,2], Yuan Gao[1,2], Jing-yi Kang[1,2], Shang-tao Chen[1,2], Wen-qin Zhu[1,2], Feng-bo Zhang[1,2], Qiang Xu[1,2*]

([1]*PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206*)
([2]*Key Laboratory of Synthetic Resin and Advanced Materials, CNPC, Beijing 102206*)

Abstract The chain structure heterogeneity of polyolefin elastomer (POE) requires characterization in terms of both molecular weight and branching structure, yet the relationship between these two parameters proves challenging to establish using conventional one-dimensional characterization techniques. While cross-fractionation chromatography can provide the two-dimensional joint distribution of molecular weight and branching, the resulting chromatograms are typically interpreted only qualitatively, lacking established methodology for quantitative information conversion. This study focused on ethylene/1-octene and ethylene/1-butene copolymer elastomers. First, the overall differences in chain structure were characterized using mean parameters and one-dimensional dispersion parameters. Subsequently, an image-based feature extraction approach was applied to analyze the two-dimensional joint distribution, with the TGIC-GPC chromatography treated as a probability density image. Quantifiable image features were extracted across five dimensions: low-order moments, shape descriptors, topological characteristics, divergence, and quantiles. This approach converted a distribution that could previously only be observed qualitatively into a set of computable structural features. The study examined whether the method can extract coupled information inaccessible to one-dimensional characterization and evaluates its discrimination capability for different comonomer systems. The proposed method can quantitatively capture information such as the correlation between elution temperature and molecular weight, and can distinguish between the two comonomer families without relying on property-based data. The results indicate that image-based feature extraction provides an effective route for the quantitative description of the two-dimensional chain structure of POE.

Received 2026-06-12, Accepted 2026-07-30, Published online .
* Corresponding author, E-mail: xuqiang010@petrochina.com.cn

Keywords Polyolefin elastomer; Chain structure; Two-dimensional cross-fractionation; Image-based descriptors; Short-chain branching distribution

引用： 杜斌, 高源, 康静怡, 陈商涛, 祝文亲, 张凤波, 许蔷. 基于图像化特征的聚烯烃弹性体链结构表征：从一维参数到二维分布. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26211.

Citation: Du, B.; Gao, Y.; Kang, J. Y.; Chen, S. T.; Zhu, W. Q.; Zhang, F. B.; Xu, Q. Image-based characterization of the chain structure of polyolefin elastomers: from one-dimensional parameters to two-dimensional distribution. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26211.

聚烯烃弹性体(POE)由乙烯与高级α-烯烃无规共聚而成，共聚单体的引入破坏了链段的规整排列，使POE由可结晶的乙烯链段构成的半结晶相与富含支链的无定形相共同组成，从而兼具热塑性塑料的成型加工性与橡胶的弹性. 与传统交联橡胶相比，POE无需硫化、可重复加工和回收，并具有密度低、机械柔韧性好、耐低温等优点，已广泛应用于聚合物增韧改性、汽车部件、电线电缆及光伏胶膜等领域.

POE的性能在很大程度上取决于其链结构，尤其是分子量分布与短链支化分布. 采用茂金属催化剂制备的POE虽然分子量分布较窄、短链支化相对均匀，但其分子量与支链分布仍存在一定的非均匀性，而这种非均匀性对材料的终端使用性能影响尤为关键. 研究表明，支链的平均含量及其沿分子链的分布方式都会影响材料的结晶行为与力学性能[1~3]. 因此，准确描述支化分布的非均匀性，是理解POE构效关系的关键.

POE链结构的表征可借助多种方法，包括傅里叶变换红外光谱[4]、核磁共振碳谱[5,6]、高温凝胶渗透色谱(GPC)[7]、温度梯度相互作用色谱(TGIC)[8~13]、示差扫描量热(DSC)[14]以及各类交叉分级技术[15~26]. 然而分子量分布与支化分布并非彼此独立，二者的关联性共同决定了链结构非均匀性的完整程度. 上述方法大多只能分别给出分子量或支化度的单一分布信息，无法同时获取二者在链段尺度上的协同变化规律，因而难以全面反映链结构非均匀性的本质特征. 交叉分级色谱(CFC)将TGIC与GPC联用，能够同时获得分子量与支化的二维联合分布，是目前少数可直接呈现这种耦合关系的手段. 然而，所得二维谱图目前多以等高线图的形式作定性观察，或被投影回一维参数加以使用，缺乏将二维分布本身转化为定量信息的处理方法. 这一处理手段的缺失，限制了二维表征在结构定量比较与构效关联中的应用.

针对上述不足，提出一种基于图像化特征提取的二维链结构分析方法. 其核心思想是将TGIC-GPC二维谱图视为概率密度图像，借鉴概率分布与图像分析的描述手段，从低阶矩、形状、拓扑、散度和分位数等方面提取可定量的特征，从而把原本只能定性观察的二维分布转化为一组可计算的结构特征. 本研究以一系列乙烯/1-辛烯和乙烯/1-丁烯共聚弹性体为对象，首先以平均参数与一维离散度参数作为对照，描述其链结构的总体差异并揭示一维表征的固有局限，进而应用图像化特征方法解析二维联合分布，重点考察该方法能否提取一维表征无法获得的耦合信息，并检验其对不同共聚单体体系的判别能力.

1 实验部分

1.1 实验材料

选取一系列商品化的乙烯/α-烯烃共聚弹性体，包括乙烯/1-辛烯共聚物(记为C8)和乙烯/1-丁烯共聚物(记为C4) 2个体系. 样品涵盖不同熔融指数与密度水平，以保证对POE链结构差异的覆盖. 其中C8体系共18个样品，C4体系共19个样品，样品的熔融指数与密度范围列于表1.

Table 1 Sample information.

Category	Comonomer	Sample quantity	MFR (g/10 min)	Density (g/cm^3)
C8	1-Octene	18	0.5−30.0	0.857−0.908
C4	1-Butene	19	1.0−18.0	0.862−0.885

1.2 实验方法

1.2.1 示差扫描量热仪(DSC)

采用瑞士梅特勒公司DSC3型DSC测定样品的熔融与结晶温度，在氮气氛围下，以10 ℃/min从−40 ℃升温到190 ℃，保温5 min以消除热历史，随后以10 ℃/min降温到30 ℃，记录结晶温度T_c，再以10 ℃/min二次升温到190 ℃，记录熔融温度T_m.

1.2.2 高温凝胶渗透色谱(HT-GPC)

采用西班牙Polymer Char公司GPC-IR型高温

凝胶渗透色谱仪测定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，3根Mixed-B色谱柱，测试温度为160 ℃，1,2,4-三氯苯为溶剂，流速为1.0 mL/min. 该仪器同时给出千碳甲基数(CH_3/1000C)信息.

1.2.3 温度梯度相互作用色谱(TGIC)

采用西班牙Polymer Char公司设备，配置IR-5红外检测器，色谱柱为Hypercarb多孔石墨柱(100.0 mm × 4.6 mm，5 μm)，流动相为邻二氯苯. 试验条件为：冷却速率20 ℃/min，冷却过程流速0 mL/min；升温速率2 ℃/min，淋洗流速0.5 mL/min；进样量200 μL，冷却温度40 ℃.

1.2.4 交叉分级色谱(CFC)

采用西班牙Polymer Char公司全自动交叉分级色谱仪，在TGIC-GPC模式下获取样品的二维联合分布，流动相为邻二氯苯. 样品首先经TGIC按吸附强度分级，各级分依次进入凝胶渗透色谱柱进行分子量及分布表征，从而得到淋洗温度与分子量的二维分布. TGIC分级条件同1.2.3节；GPC部分采用3根PLgel Mixed-B色谱柱，柱温箱150 ℃，溶解温度160 ℃，分析流速1.0 mL/min，IR-5红外检测器检测.

1.3 数据分析方法

1.3.1 二维分布的预处理与特征提取

将CFC (TGIC-GPC模式)得到的二维色谱图在淋洗温度(T)与分子量($\lg M_w$)平面上离散为规则网格. 对二维色谱数据进行基线校正，并将校正后的残余负信号置零. 为避免人为截断造成低强度有效信号的损失，未对边缘弱信号设置额外的截断阈值，而是对全部非负信号进行总积分归一化，使各网格点的归一化信号之和为1，从而将二维色谱图转化为二维概率密度分布. 所有样品均采用相同的数据处理流程和参数.

在此基础上提取五类描述符：低阶矩(含量加权重心$T_{centroid}$与$\lg M_{wcentroid}$、标准差σ_T与$\sigma_{\lg M_w}$、协方差Cov(T，$\lg M_w$)及相关系数Corr(T，$\lg M_w$)、形状描述符(偏度、峰度、偏心率、标准化纵横比)、拓扑特征(半高全宽面积、圆度、峰数、双峰系数)、散度度量(信息熵、有效格点数、参与比)以及分位数特征(边缘分布的分位点与全局极值). 上述数据预处理与特征提取均基于Python实现.

1.3.2 统计与建模方法

采用多种统计方法分析结构参数与宏观性能之间的关联：以线性回归拟合平均参数之间的关系；以带交互项和二次项的Ridge回归描述MFR与密度对支化离散度的耦合影响；以随机森林估计各特征的相对贡献；以主成分分析(PCA)对二维特征空间进行无监督降维. 模型性能均通过留一交叉验证(LOOCV)评估. 特征与性能之间的关联采用Spearman秩相关系数衡量. 上述数据统计与建模分析均基于Python实现.

2 结果与讨论

2.1 基础物性与平均链结构参数

熔融指数(MFR)与密度是聚烯烃弹性体最基本的物性指标. 以lg(MFR)为输入、lg(M_w)为输出建立分组线性回归，结果表明二者呈负相关，C8与C4样品的拟合度R^2均高于0.97 (图1a和表2a)，说明在已知熔体流动性的情况下可对分子量进行经验性估计. 2组样品的回归斜率存在差异，说明共聚单体侧链长度对MFR-M_w关联产生影响. 以密度ρ为自变量、CH_3/1000C为因变量进行回归，2组样品均呈高度负相关(图1b和表2a)，说明密度可作为反映平均支化度的可靠结构描述符. 在相近密度下，C4样品的CH_3/1000C整体高于C8，这是因为辛烯的己基侧链比丁烯的乙基侧链更能有效降低密度，C4体系需引入更多共聚单体才能达到同一密度[3].

密度与熔融行为同样密切相关. 以ρ为自变量、T_m为因变量回归，C8体系拟合度较高，而C4体系明显偏低(图1c和表2a). 这表明C4体系的熔点虽随密度升高而总体上升，但仅凭密度难以充分解释其熔融行为，表明C4体系的链结构非均匀性更强，已超出平均参数所能描述的范围[27].

为比较分子量分布特征，选取M_w/M_n、M_z/M_w与M_{z+1}/M_z 3个分布指数作为结构描述符，其中M_w/M_n反映整体分布宽度，M_z/M_w与M_{z+1}/M_z对高分子量级分及高分子量端拖尾更为敏感. 组间统计显示，C8体系在3个指数上总体高于C4体系(图1d和表2b). 为定量比较组间差异的大小，采用标准化效应量Cohen’s d，其值越大表示2体系的区分越明显；并用置换检验评估差异的统计显著性. 结果显示，M_w/M_n的组间差异较小(Cohen’s d≈0.35)，而M_z/M_w与M_{z+1}/M_z的差异更为明显(Cohen’s d分别约1.04和1.07)，说明C8体系在高分子量端的分布更宽. 但3个指数的置换检验p值均未低于0.05，表明在当前样本量下上述差异尚未达到统计显著，仅可作为趋势性证据.

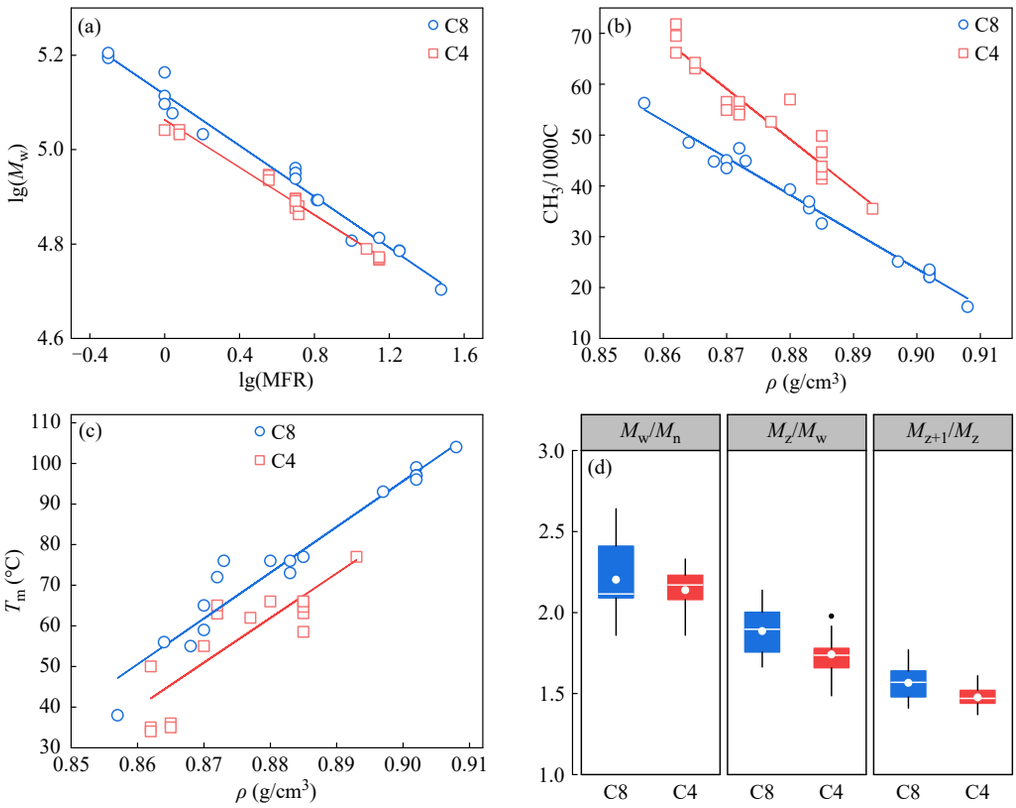


Fig. 1 Group regression analysis of basic physical properties and average chain structure parameters. (a) Linear regression of lg (MFR) and lg(M_w); (b) Linear regression of ρ versus CH_3/1000C; (c) Linear regression of ρ and T_m; (d) Box plot of the molecular weight distribution index.

Table 2 Regression results of the average chain structure parameters of the samples and inter-group statistics.

(a) Group regression results			(b) Inter-group statistics of molecular weight distribution index					
	C8	C4	PDI	Average (C8)	Average (C4)	C8-C4	Cohen's d	p
lg(M_w)-lg(MFR)	R^2=0.982	R^2=0.978	M_w/M_n	2.20	2.14	0.07	0.35	0.295
CH_3/1000C-ρ	R^2=0.984	R^2=0.900	M_z/M_w	1.88	1.73	0.15	1.04	0.059
T_m-ρ	R^2=0.944	R^2=0.702	M_{z+1}/M_z	1.57	1.48	0.09	1.07	0.053

2.2 支化分布的非均匀性

密度、甲基支化含量和分子量分布指数等平均参数能够区分C8/C4 2体系的总体差异，然而，这些参数本质上都是平均量或分布宽度的统计量，无法揭示支链沿分子链的分布是否均匀、非均匀性集中在哪一分子量区间，而支化分布非均匀性恰恰是决定POE性能的关键. 研究表明，即便2个样品的平均支化含量与分子量分布相近，若支链优先分布于长链而非短链，其结晶动力学、片晶厚度与系带分子数量都将明显不同[2].

为定量描述支化分布非均匀性特征，本节引入2个支化分布的离散度参数，一是短链支化链间分布指数(SCBDI)，二是短链支化分布指数(SDBI). SCBDI用以描述沿分子量轴度量支链分布的离散程度，由GPC-IR给出的SCB随分子量的变化曲线计算，取各分子量级分上SCB的变异系数(标准差与均值之比)定义SCBDI: SCBDI = σ_{SCB}/SCB. 变异系数越小，表明链间支化越均匀. 采用变异系数而非标准差，可消除平均支化水平的影响，使不同密度样品间的离散度具有可比性. SDBI用以描述沿温度轴度量支链分布的离散程度，以归一化淋洗质量分数分布$w(T)$为权重，定义为：$\left[\int (T-T_w)^4 w(T)dT\right]^{1/4}$，$T_w = \int T w(T)dT$. 相比二阶矩，四阶矩对分布尾部更为敏感，因而SDBI能更好地捕捉淋洗曲线的展宽与拖尾，SDBI越大说明链间支化分布越不均匀.

为考察MFR与密度对支化分布离散度的共同影响，以MFR、密度作为输入变量，共聚单体类型作为辅助特征，对SCBDI与SDBI分别建立多变量回归. 考虑到MFR跨度较大，采用lg(MFR+1)作

为流动性描述符，以抑制高MFR样品的过强影响，同时引入交互项与二次项以描述两者的相互作用. 采用带L2正则化的Ridge回归缓解共线性和抑制过拟合. 为弥补线性模型在描述非线性关系上的不足，采用随机森林给出各特征的相对贡献. 考虑到样本量有限，模型性能均以LOOCV评估.

结果显示，SCBDI与SDBI的高值均集中于低MFR、较高密度区域(图2a和图3a). 这是因为低MFR对应更高分子量、更长链段，支化分布更复杂；高密度对应更高的乙烯序列规整性，二者叠加时链间支化差异更明显[2]. 特征贡献分析表明，ρ与lg(MFR+1)是影响离散度的主要因素，而共聚单体类型起调节作用(图2b和图3b). 2体系的SDBI预测响应面(图3c和3d)趋势基本一致，均在低MFR、较高密度区取得高值.

C8与C4体系在2个指标上表现不同：C8体系的SCBDI明显高于C4，尤其在高密度区(图2a)；两者SDBI数值差别不大，而C8可延伸至更高

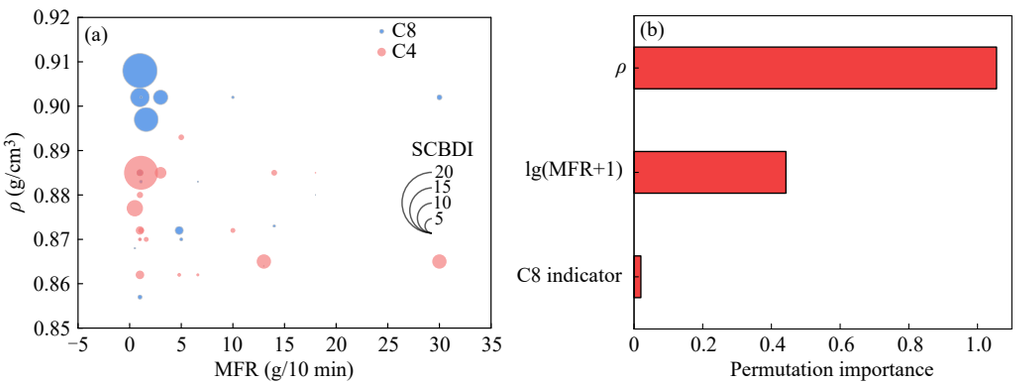


Fig. 2 Correlation analysis of MFR, density and SCBDI. (a) MFR-density-SCBDI bubble chart; (b) Importance of random forest features.

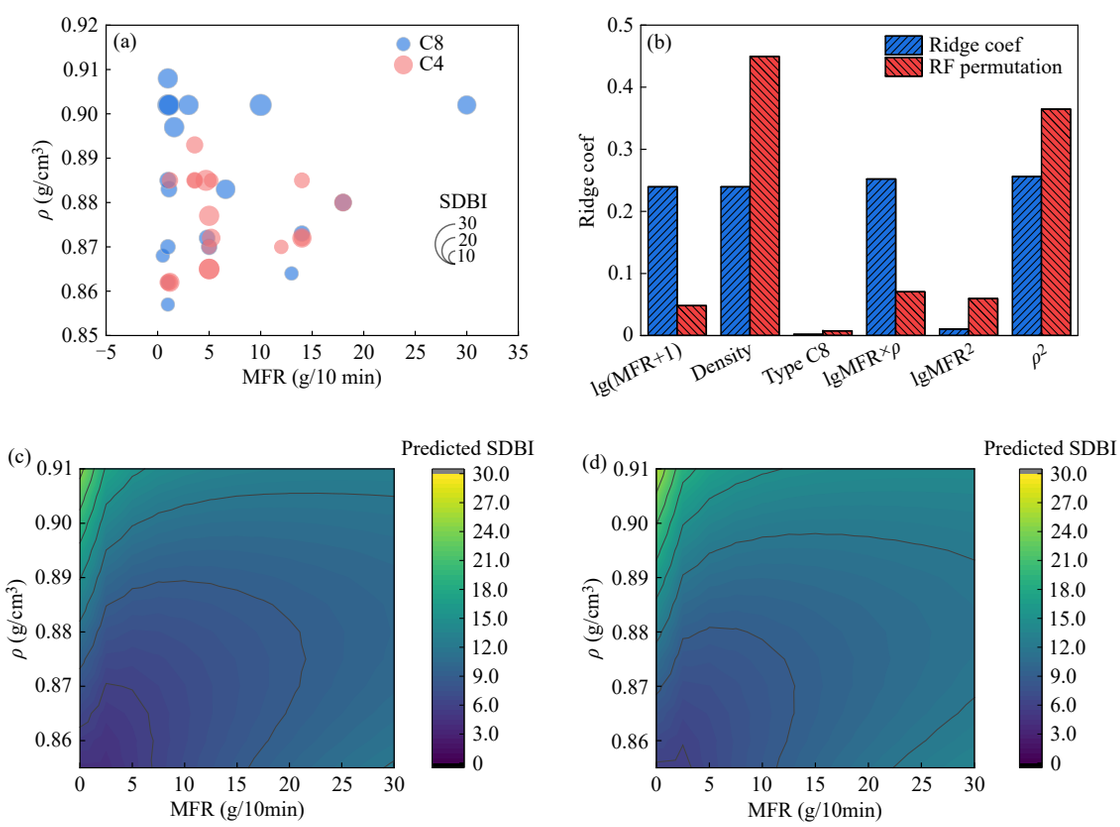


Fig. 3 Correlation analysis of MFR, density and SDBI. (a) MFR-density-SDBI bubble chart; (b) Contributions of each feature (ridge regression and random forest); (c) SDBI prediction response surface of C4 sample; (d) SDBI prediction response surface of C8 sample.

MFR与更高密度区域，C4则集中于低MFR、中低密度区间(图3a). 这表明C8的链结构非均匀性更多体现在分子量维度，源于辛烯的己基侧链较长，对链段堆积与支化均匀性的扰动更强[1,3].

然而，SCBDI与SDBI本质上都是将链结构信息投影到单一坐标轴后得到的一维统计量. 二者各自只能反映某一投影方向上的离散程度，无法表达分子量与支化之间的耦合关系. 因此要完整描述POE的链结构非均匀性，必须从一维投影上升到分子量与支化的二维联合分布.

2.3 二维联合分布

2.3.1 二维分布的图像化特征提取

TGIC-GPC可同时给出样品在支化度与分子量2个维度上的含量分布，即二维联合分布. 图4给出了6个代表性POE样品的二维TGIC-GPC色谱图，涵盖C8-POE与C4-POE 2个体系、各3个密度水平. 不同体系、不同密度样品的分布在形状、展宽与倾斜程度上存在差异，这些差异正是一维表征无法捕捉的信息. 受二维TGIC-GPC实验通量所限，本节以这6个样品为代表，重点建立二维分布的图像化特征提取框架并检验其对体系差异的判别能力，相关定量关联作为探索性结果呈现.

为将二维分布转化为可定量分析、可输入模型的特征，将其视为一个定义在T-lgM_w平面上的二维概率密度分布，并借鉴图像与概率分布的描述方法[28~30]，提取5类几何与统计描述符(表3)：低阶矩

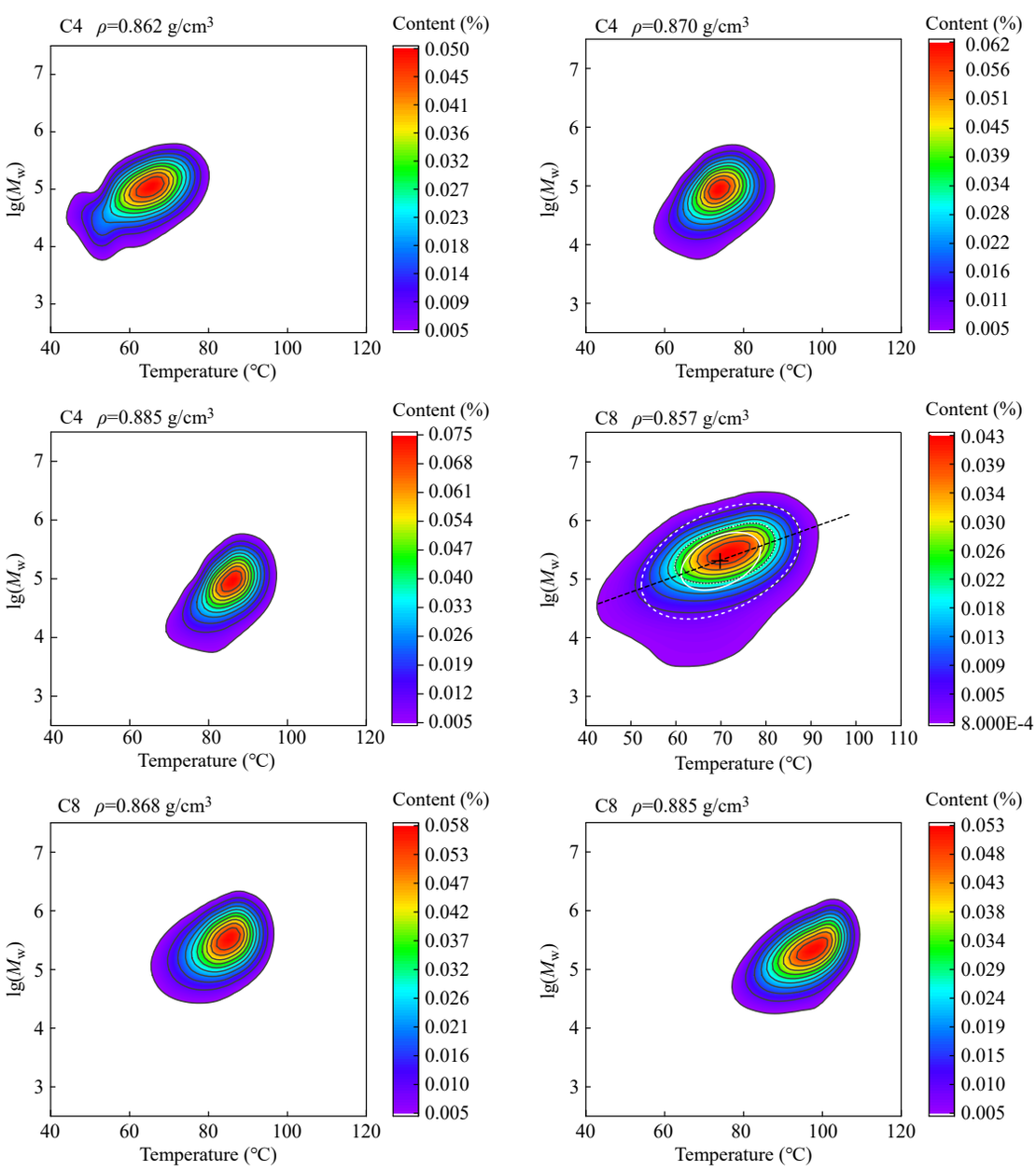


Fig. 4 Two-dimensional TGIC-GPC chromatogram of POE samples.

Table 3 Image feature classification based on two-dimensional TGIC-GPC distribution.

Classification	Image feature
Low-order moments	$T_{centroid}$, $lgM_{wcentroid}$, σ_T, σ_{lgM_w}, Cov(T, lgM_w), Corr(T, lgM_w)
Shape descriptors	$T_{skewness}$, $lgM_{wskewness}$, $T_{kurtosis}$, $lgM_{wkurtosis}$, eccentricity ratio, standardized aspect ratio, covariance principal axis inclination θ
Topological characteristics	Area of FWHM (number of grid points, physical units), circularity, bimodal coefficient
Divergence	Entropy, valid grid points, participation ratio
Quantiles	$T_{10/50/90}$, $lgM_{w10/50/90}$, $T_{IQrange}$, $lgM_{w\ IQrange}$, T_{peak}, $lgM_{w\ peak}$, Z_{max}

描述分布的位置与展宽；形状描述符描述分布的偏态、峰陡度与椭圆度；拓扑特征反映高密度区的几何与多峰性；散度度量以信息熵等量化分布的均匀程度；分位数则给出边缘累积分布的分位点与全局极值. 这5类描述符从不同角度描述二维分布，相互补充，在不预设分布形态的前提下较全面地表征二维分布. 图5以一个典型样品为例，在其二维分布上标注了部分特征. 黑色加号为含量加权重心，白色实线与虚线分别为基于协方差矩阵的1σ与2σ椭圆，白色点线为相对峰高50%的等值线，黑色虚线为协方差主轴方向，其倾角对应T与lgM_w的相关系数Corr(T，lgM_w). 5类几何与统计描述符将原本只能定性观察的二维谱图，转化为明确的数值特征，从而为支化–分子量二维联合分布的定量比较与建模奠定基础. 从物理意义上看，不同图像特征的物理可解释性层级并不相同. $T_{centroid}$、$lgM_{wcentroid}$、σ_T、σlgM_w、Cov(T，lgM_w)、Corr(T，lgM_w)及分位数可直接对应二维分布的位置、展宽和耦合；信息熵、参与比及半高宽面积用于描述分布异质性；偏心率、标准化纵横比、圆度和双峰系数则主要是形态学描述符，用于样品比较与分类.

除物理可解释性存在差异外，不同二维特征对

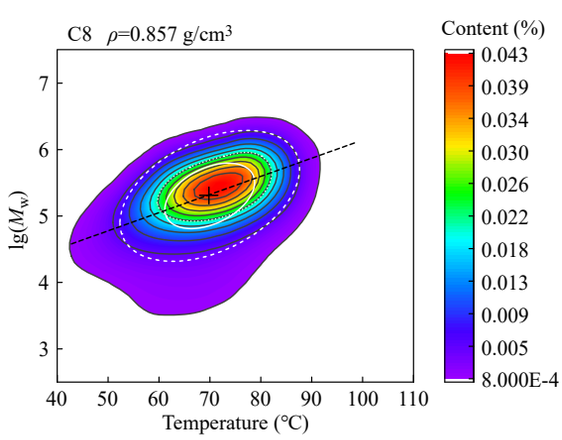


Fig. 5 Schematic diagram of the main image features on the two-dimensional TGIC-GPC distribution.

低强度信号和局部波动的敏感程度也存在差异. 重心、标准差、协方差及分位数等整体分布特征主要由主体信号决定，而信息熵、有效格点数、峰数和双峰系数等特征对边缘弱信号更为敏感，因此在使用后者进行物理解释时应更加谨慎.

2.3.2 二维特征与链结构非均匀性差异

为直观比较体系间差异，从31个特征中选取物理意义最具代表性的8个特征(分布重心$T_{centroid}$与$lgM_{wcentroid}$、展宽σ_T与σ_{lgM_w}、耦合特征Corr(T，lgM_w)、形状特征标准化纵横比与偏心率、散度特征信息熵)，以热图形式展示6个样品的归一化数值(图6). 这8个特征分别刻画了二维分布的位置、展宽、耦合、形状与分散程度，能够概括其主要几何特征.

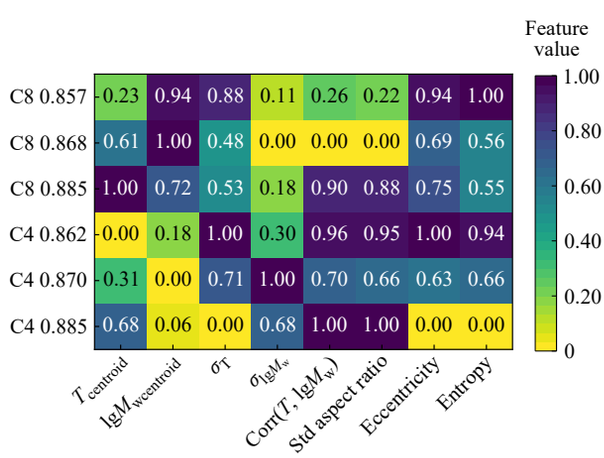


Fig. 6 Normalized numerical heatmap of POE samples on the main two-dimensional features.

首先，温度重心$T_{centroid}$在每个体系内随密度递增(C8体系由0.23升至1.00，C4体系由0.00升至0.68). 由于TGIC技术依据链段与固定相的吸附作用强弱进行分级，乙烯序列越规整、支化越少的链段吸附越强、淋洗温度越高，因此$T_{centroid}$可作为链段平均规整度的量度. 其次，温度-分子量相关系数Corr(T，lgM_w)在C4体系中整体高于C8体系. 该系

数反映二维分布主轴的倾斜程度，其值越高，说明高分子量链与高温淋洗组分的耦合越强. C4体系更高的相关系数，可从共聚单体侧链长度的角度理解. 辛烯的己基侧链长于丁烯的乙基侧链，对乙烯链段的规整排列与可结晶序列的阻碍更强. 在C8体系中，这种影响使不同分子量链段的吸附行为差异较大，淋洗温度与分子量的对应关系被削弱. 相比之下，乙基侧链对序列规整性的干扰较弱，从而使温度与分子量维持较强的正向耦合. 这一差异表明，共聚单体侧链长度不仅改变平均支化水平，还通过影响支化沿分子量的分布方式，调控二维分布的主轴取向，而这一信息正是一维表征无法分辨、只能由二维耦合特征Corr(T，lgM_w)定量给出的. 此外，散度特征也揭示了体系内的差异. 2个体系中密度最低的样品的信息熵明显高于同体系的其他样品，表明其二维分布更为分散、链结构更为异质.

上述结果表明，二维图像特征不仅能定量区分C8/C4 2体系，还能在体系内部描述密度变化所带来的链结构非均匀性差异. Corr(T，lgM_w)这类耦合特征直接量化了支化与分子量2个维度之间关联，这是一维表征无法提供的信息.

2.3.3 二维特征与宏观性能

对31个二维特征与4个宏观性能(T_m、T_c、MFR、ρ)分别计算Spearman秩相关系数，考察二维图像特征与宏观性能之间的关联，结果如图7所示. 由于样本量较小，本节所得相关系数主要用于比较不同特征族与性能之间的关联方向与相对强弱，不对单个相关系数作显著性检验或因果性解释，相关趋势的稳健性有待更大样本量验证. 下文着重分析温度轴与分子量轴2类特征族的整体关联趋势.

由图7可以看出，热性能(T_m、T_c)与描述温度维度的特征高度相关，而MFR则与描述分子量维度的特征高度相关，即二维分布的2个坐标轴分别对应了不同类别的性能信息. 温度轴位置特征族($T_{centroid}$、T_{10}、T_{50}、T_{90}、T_{peak})与T_m、T_c及ρ均呈高度正相关. 其中，T_{90}与T_m的相关性最高，说明熔点主要由高温端淋洗、即吸附最强、乙烯序列最规整的链段决定，而非样品的平均行为. 同一特征族与密度ρ也呈强正相关，印证了TGIC淋洗温度本质上反映整体共聚组成的规整程度. 信息熵与有效格点数构成第2个特征族，与T_c的相关性最强，与ρ亦呈强负相关. 熵越高，意味着二维分布越分散、链结构越异质；此时降温过程中可形成晶核的均一组分越少，整体结晶温度随之下降. MFR呈现出截然不同的关联模式. 与MFR相关性最强的是分子量轴特征族(lg$M_{w\,centroid}$、lgM_{w10}、lg$M_{w\,peak}$)等，且几乎与所有温度轴特征无关. 这一结果说明MFR主要反映二维分布的lgM_w维度，与描述熔融–结晶行为的温度维度形成正交互补.

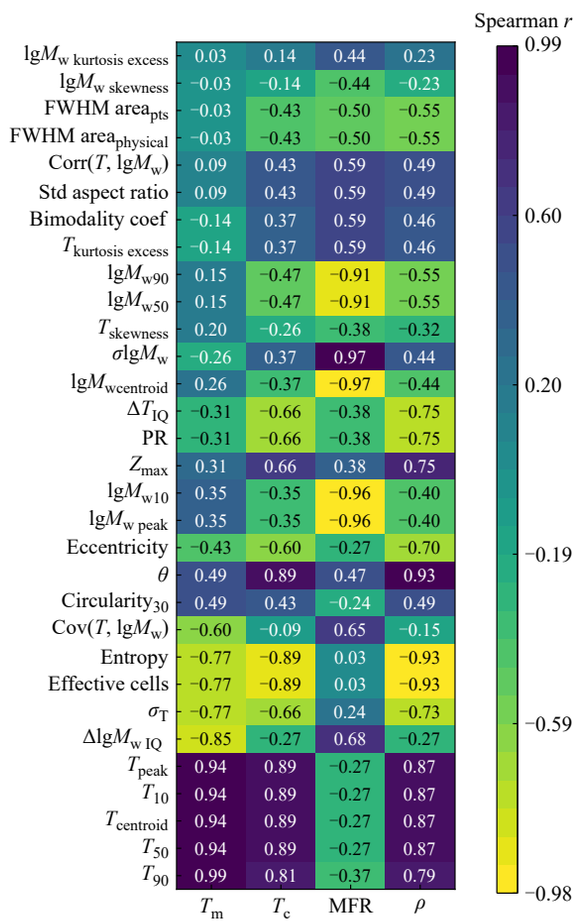


Fig. 7 Spearman rank correlation coefficient heat map of two-dimensional image features and macroscopic performance.

二维TGIC-GPC表征的2个坐标轴分别承载了不同类别的宏观性能信息：温度轴对应熔融与结晶性能(T_m、T_c)及整体组成(ρ)，分子量轴对应流变性能(MFR)，二者相互独立、互为补充. 正因如此，二维联合分布能够同时描述材料的热行为与加工行为，这是任何单一维度的一维表征都无法实现的.

2.3.4 主成分分析

为从无监督的角度进一步检验二维特征的内在结构，采用PCA对二维特征空间进行降维，仅依据特征自身的协方差结构揭示样本间的几何关系. PCA降维结果显示，二维特征的方差结构高度低维(图8). 前2个主成分即可解释约81%的总方差，前4个主成分覆盖约97%. 在主成分平面上，

C8与C4 2个体系呈现出明显的分群趋势(图8). C8样本集中于PC2的负向区域，C4样本则多位于PC2正向区域，二者沿PC2方向大致分开. 同时，2体系沿PC1的跨度存在差异，C4样本沿PC1的跨度约为8个单位，而C8仅约5个单位，这意味着在相近的密度变化范围内，C4体系的二维链结构变异更大.

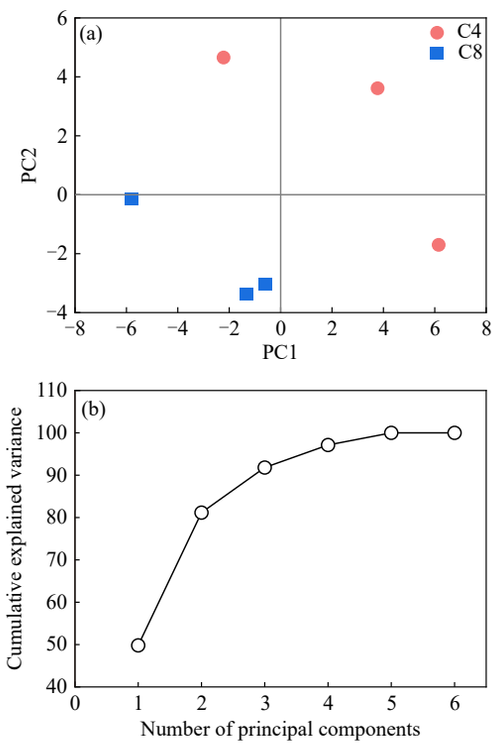


Fig. 8 The distribution of POE samples on the PC1-PC2 plane after PCA dimensionality reduction (a) and the cumulative interpretation variance curve (b).

载荷分析进一步揭示了2个主成分的结构含义(图9). PC1主要反映分布的集中–离散程度：信息熵、有效格点数、偏心率与各类展宽特征具有较大载荷，对应分布分散、结构异质的样本；在另一端，峰值高度Z_{max}、主轴倾角θ与双峰系数等具有较大载荷，对应分布集中、形状规整的样本. PC2则主要区分分布的位置特征与耦合–展宽特征：温度轴与分子量轴的位置/分位特征集中于一端，而协方差Cov(T，lgM_w)、ΔlgM_w四分位距等耦合与展宽特征位于另一端.

采用无监督的PCA得到了与前述有监督分析一致的结论：C8与C4 2体系的二维链结构存在系统性差异. 无监督分析与有监督分析区别在于，PCA无需任何体系或性能标签，仅凭特征自身的分布就能将两体系区分开，因而更直接地说明这种差异是客观存在的. 同时，少数几个主成分即可概括样本间的主要差异，表明二维图像特征虽数量较多，却具有简洁的内在结构，便于在后续工作中用于构效关系的建立.

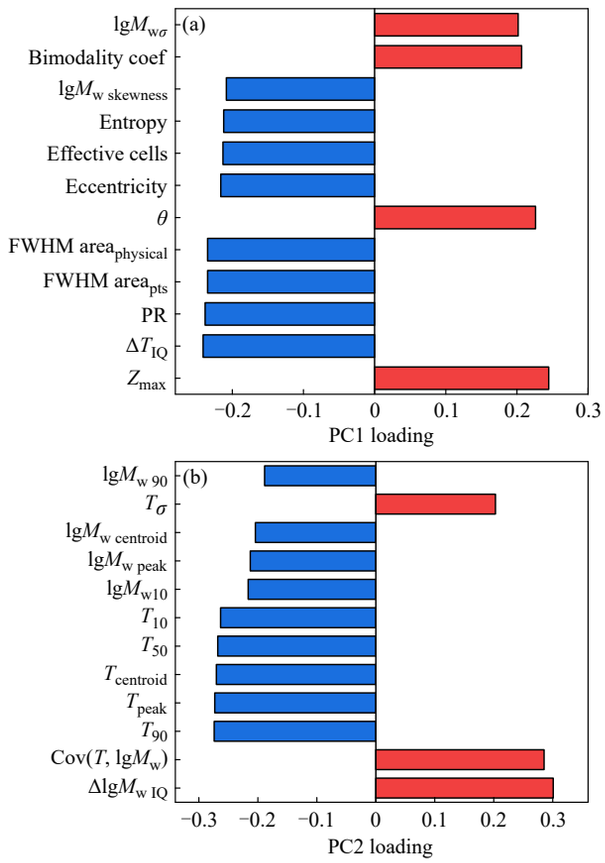


Fig. 9 The loading of two-dimensional features on the first two principal components: (a) the PC1 load, (b) the PC2 load.

3 结论

以一系列具有不同链结构的聚烯烃弹性体为对象，依次采用平均链结构参数、一维离散度参数和二维联合分布进行数据分析和特征提取，将二维TGIC-GPC色谱图作为概率密度图像处理，建立了一套图像化特征提取方法，从低阶矩、形状、拓扑、散度与分位数5个方面将复杂的二维分布信息转为可定量分析的特征向量. 主要结论如下：

(1) 密度、千碳甲基数和分子量分布指数等平均参数可区分C8与C4 2体系：C8在高分子量端分布更宽，C4在相近密度下平均甲基支化更高. C8体系的链间支化非均匀性更强，且主要集中在高密度区，表明其非均匀性主要体现在分子量维度.

(2) 由二维TGIC-GPC图像提取的Corr(T，lgM_w)表明，C4体系的高分子量链与高温淋洗组分

耦合更强，这一耦合信息是一维表征无法获取的. 二维图像特征不仅能区分C4与C8 2体系，还能反映体系内部因密度变化引起的结构差异，说明图像化特征提取可有效揭示分子量与支化之间的关联.

(3) 不同性能由不同维度的二维特征主导，温度维度对应熔融与结晶性能，分子量维度对应流变性能，二维联合分布能够同时描述材料的热行为与加工行为；主成分分析也可在无标签条件下将C8与C4 2体系区分开.

后续可通过引入局部峰、连通区域及拓扑特征，将该方法进一步拓展至多峰聚乙烯、长链支化聚烯烃等复杂体系，以增强对分离峰、长拖尾及温度–分子量非单调关联等复杂二维分布特征的解析能力.

REFERENCES

1 Long, X. T.; Jiang, X. D.; Zhang, Y. C.; Zhong, L. Q.; Jin, Y. L.; Xie, X. Q.; Wu, B.; Liu, B. P.; Yang, Y. Effect of chain microstructure on mechanical properties of metallocene LLDPE resins by using TREF × HT-GPC and TREF × SSA methods. *Polym. Test.*, **2024**, 137, 108508.

2 Krishnaswamy, R. K.; Yang, Q.; Fernandez-Ballester, L.; Kornfield, J. A. Effect of the distribution of short-chain branches on crystallization kinetics and mechanical properties of high-density polyethylene. *Macromolecules*, **2008**, 41(5), 1693−1704.

3 Gupta, P.; Wilkes, G. L.; Sukhadia, A. M.; Krishnaswamy, R. K.; Lamborn, M. J.; Wharry, S. M.; Tso, C. C.; DesLauriers, P. J.; Mansfield, T.; Beyer, F. L. 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. *Polymer*, **2005**, 46(20), 8819−8837.

4 Gulmine, J. V.; Janissek, P. R.; Heise, H. M.; Akcelrud, L. Polyethylene characterization by FTIR. *Polym. Test.*, **2002**, 21(5), 557−563.

5 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.

6 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.

7 Yu, Y. L. A short-chain branching distribution determination technique for polyethylene using IR5-detected GPC. *Macromol. Symp.*, **2020**, 390, 1900014.

8 Ndiripo, A.; Albrecht, A.; Pasch, H. Advanced liquid chromatography of polyolefins using simultaneous solvent and temperature gradients. *Anal. Chem.*, **2020**, 92(10), 7325−7333.

9 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.

10 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.

11 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.

12 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.

13 Alghyamah, A.; Soares, J. B. P. Fractionation of ethylene/1-octene copolymers by high-temperature thermal gradient interaction chromatography. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53(22), 9228−9235.

14 Müller, A. J.; Arnal, M. L. Thermal fractionation of polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30(5), 559−603.

15 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.

16 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.

17 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.

18 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.

19 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.

20 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.

21 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.

22 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.

23 Eselem Bungu, P. S.; Pflug, K.; Busch, M.; Pasch, H. Comprehensive analysis of novel grafted polyethylenes using multidimensional fractionation methods. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(40), 5051−5065.

24 Roy, A.; Miller, M. D.; Meunier, D. M.; de Groot, A. W.; Winniford, W. L.; Van Damme, F. A.; Pell, R. J.; Lyons, J. W. Development of comprehensive two-dimensional high temperature liquid chromatography × gel permeation chromatography for characterization of polyolefins. *Macromolecules*, **2010**, 43(8), 3710−3720.

25 Zhang, M. Q.; Lynch, D. T.; Wanke, S. E. Characterization of commercial linear low-density polyethylene by TREF-DSC and TREF-SEC cross-fractionation. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 75(7), 960−967.

26 Khayanying, K.; Soares, J. B. P.; Anantawaraskul, S. Temperature rising elution fractionation × size exclusion chromatography cross-fractionation of ethylene/1-hexene copolymers: model development and applications. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(20), 13811−13821.

27 Androsch, R.; Wunderlich, B. A study of annealing of poly(ethylene-*co*-octene) by temperature-modulated and standard differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, **1999**, 32(21), 7238−7247.

28 Prats-Montalbán, J. M.; Juan, A. D.; Ferrer, A. Multivariate image analysis: a review with applications. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2011**, 107(1), 1−23.

29 Nasrudin, M. W.; Yaakob, N. S.; Abdul Rahim, N. A.; Zahir Ahmad, M. Z.; Ramli, N.; Aziz Rashid, M. S. Moment invariants technique for image analysis and its applications: a review. *J. Phys.*: Conf. Ser., **2021**, 1962(1), 012028.

30 Sepúlveda-Fontaine, S. A.; Amigó, J. M. Applications of entropy in data analysis and machine learning: a review. *Entropy*, **2024**, 26(12), 1126.

提出将聚烯烃弹性体二维温度梯度相互作用(TGIC-GPC)谱图视为概率密度图像的链结构分析新方法，提取5类共31个定量特征，将定性谱图转化为可计算、可建模的特征向量，实现分子量–支化耦合的定量解析与体系判别.

