

红外光谱仪测定聚丙烯抗冲共聚物中 乙烯、橡胶相及橡胶中乙烯基含量方法探究

李文秋 (大唐内蒙古多伦煤化工有限责任公司分析检测中心, 内蒙古 锡林郭勒 027300)

摘要: 生产聚丙烯抗冲共聚物是公司根据市场需求调整产品牌号, 同时消耗MTP反应单元产生的乙烯产品, 实现效益最大化。聚丙烯中乙烯加入量及橡胶相含量, 直接影响抗冲共聚物的性能, 其含量的检测对指导生产具有重要意义。红外光谱法是通过对抗冲聚丙烯中组分特征峰的面积或峰高与对应组分间的数量关系, 确定出各组分的含量。本文主要探究实际工作中红外光谱仪测定聚丙烯抗冲共聚物组分含量方法的校正及确定组分与相应变量的对应关系, 解决分析过程中存在的问题, 为生产提供更加准确的数据, 保证产品质量、提高装置生产稳定性的同时降低分析检测成本。

关键词: 红外光谱法; 乙烯基含量; 橡胶体含量; 橡胶体中乙烯基含量; 数量关系; 标准物

1 聚丙烯中总乙烯基、橡胶体、橡胶体中乙烯基含量测定的重要意义和分析工作基本情况

抗冲聚丙烯聚合区分两个反应器, 一反可生产均聚物、无规共聚物, 二反调节乙烯和丙烯单体的分压, 通过控制单体加入量、比例及反应条件, 以生成拉伸、抗冲、抗弯曲等力学性能及耐寒性能等均满足对应牌号质量标准的抗冲共聚物。生产牌号及负荷调整要结合市场需求及装置生产丙烯的同时产生的乙烯量。抗冲共聚物中乙烯的含量直接影响耐寒程度, 橡胶体含量影响抗冲击程度。因此, 总乙烯基含量、橡胶体含量以及橡胶体中乙烯基含量测定的准确性和及时性, 对生产调整起到决定性的重要作用。为便于表述, 总乙烯基用 Et 表示, 橡胶体用 FC 表述, 橡胶体中乙烯基含量用 EC 表述。三者之间存在固定的数量关系: $FC=Et/EC$ 。实验室分析 Et、EC、FC 采用 Nicolet 6700 红外光谱分析仪, 使用美国 DOW 化学工艺设计包提供的系统测定软件及聚丙烯 Et、EC、FC 含量标准物 (五个浓度梯度, wt%)。按照软件系统程序操作, 可直接测定出各组分百分含量, 定期用标准物对仪器进行校验。仪器操作步骤不予赘述, 主要讨论工作中方法建立过程中存在问题的解决和影响测定的主要因素。

2 分析工作中存在的问题

在使用红外光谱仪进行抗冲聚丙烯组分含量测定过程中, Nicolet 6700 红外光谱仪分析方法的建立需使用 TQ-Analyst 定量分析软件。算法要通过编辑并调用宏程序软件。在宏程序编辑过程中发现: 工艺设计包提供的软件大部分都进行锁定, 方法只能用标样进行反标, 确定是否准确, 如果方法数据发生偏差, 无法对固定程序进行校准。因此要找出乙烯特征谱带 $800\text{cm}^{-1}\sim 600\text{cm}^{-1}$ 范围内的特征峰峰面积和 4323cm^{-1} 处丙烯混合吸收峰面积与待测各组分含量之间的数量关系。因公司目前生产的抗冲聚丙烯为嵌段共聚物, 乙烯特征谱带 $800\text{cm}^{-1}\sim 600\text{cm}^{-1}$ 范围内在 720cm^{-1} 、 735cm^{-1} 处有两处吸收峰,

且两个峰部分重叠。分析谱图 4323cm^{-1} 处的混合吸收峰如图 1 所示, 720cm^{-1} 、 735cm^{-1} 处的两处吸收峰如图 2 所示。标准物质测定后, 组分的峰面积与各组分浓度值之间的线性关系并不好。

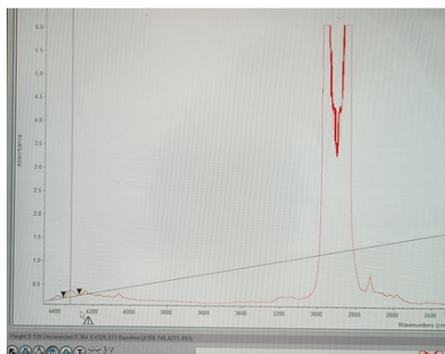


图 1

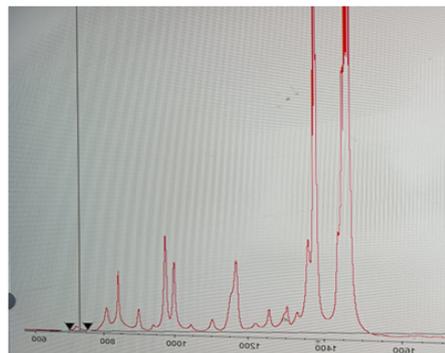


图 2

聚丙烯中 Et、EC、FC 含量标准物国内采购难度非常大, 进口标准物采购周期长, 价格昂贵, 分析成本高。标准物质的短缺成为分析工作需要解决的一个瓶颈。

3 实验部分

建立分析方法。仍然利用系统自带方法中的数量关系, 通过实际测定值与标准样品之间的关系整体对分析方法进行校准。参照 DOW 化学提供的测定软件中:

$$Et = a + b \times \frac{A_{720\text{cm}^{-1}}}{A_{4323\text{cm}^{-1}}} - c \times \left(\frac{A_{720\text{cm}^{-1}}}{A_{4323\text{cm}^{-1}}} \right)^2 + d \left(\frac{A_{735\text{cm}^{-1}}}{A_{4323\text{cm}^{-1}}} \right)$$

$$Ec = a + b \times \frac{A_{720\text{cm}^{-1}}}{A_{4735\text{cm}^{-1}}} - c \times \left(\frac{A_{720\text{cm}^{-1}}}{A_{735\text{cm}^{-1}}} \right)^2; Fc = \frac{Et}{Ec}$$

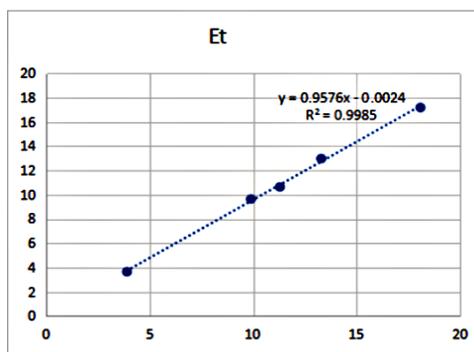


图 3

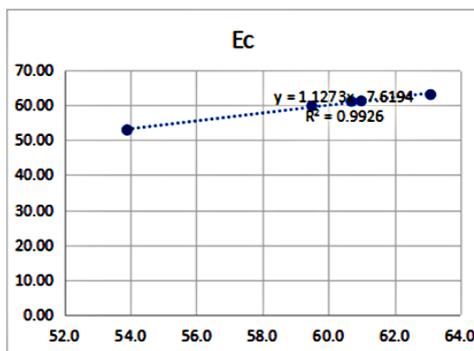


图 4

各组分与特征峰的峰面积的比值存在函数关系，是涉及 720cm^{-1} 、 735cm^{-1} 、 4323cm^{-1} 处特征峰之间峰面积比值的二次函数。因其不确定系数比较多，为保证数据的准确性，不对数据关系进行校正，而是在用标准样品校验方法时，如果整体出现系统性偏差，则看实际测定值和标准值之间是否存在线性关系，如果存在线性关系，

则以测定值为自变量，确定测定值和标准值之间的线性关系，对系统方法进行校正。达到保证方法准确度的目的。对 5 个 Et、Ec、Fc 浓度梯度 (wt%) 的标准样品分别进行六次平行测定，计算其相对标准偏差，均在 1.5% 以内，对于红外光谱仪重点用于官能团鉴定的特点，此值证明仪器稳定性满足分析要求。数据不进行罗列。只对六次平行测定的结果取平均值作为实际测定值。标准物 Et、Ec、Fc 理论值和仪器实际测定值及线性方程如表 1 所示。Et、Ec、Fc 理论值和实际测定值之间的工作曲线如图 3、图 4、图 5 所示，图中包括线性方程及相关系数 R^2 值。

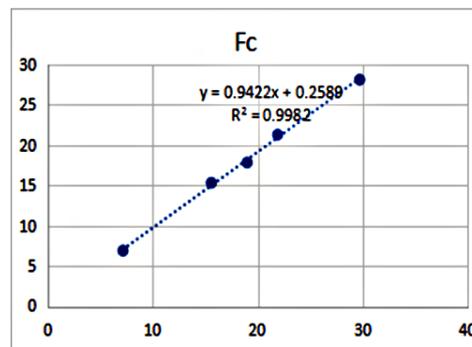


图 5

结合上述数据，可在系统方法的基础上进行整体校准。

找出和 Et、EC、FC 有对应关系的变量，利用特征峰与被测组分之间的数量关系，以本公司生产的均匀性、稳定性好的样品作为标准物质，重新建立分析方法。

基于标准物数量有限，以及生产的抗冲聚丙烯要求的 Et、EC、FC 含量必须要稳定，即使工艺条件发生

表 1

Et		Ec		Fc	
标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
3.9	3.64	53.9	52.92	7.2	6.88
9.9	9.64	63.1	63.04	15.6	15.29
13.3	12.98	60.7	61.07	21.9	21.26
18.1	17.19	61.0	61.24	29.7	28.07
11.3	10.64	59.5	59.78	19	17.8
Y=0.9576x-0.0024		Y=1.1273x-7.6134		Y=0.9422x+0.2588	

表 2

序号	Et,wt/%	Ec,wt/%	Fc,wt/%	$A_{4323\text{cm}^{-1}}$	$A_{720\text{cm}^{-1}}$	$A_{735\text{cm}^{-1}}$	735+720/4320	720/735	735/4323	720/4323
1	7.312	45.362	16.339	0.397	0.190	0.077	0.673	2.468	0.194	0.479
2	7.630	38.086	20.033	0.384	0.164	0.084	0.646	1.956	0.219	0.428
3	8.348	47.160	17.699	0.391	0.219	0.084	0.775	2.601	0.215	0.560
4	9.473	42.366	22.360	0.385	0.234	0.103	0.875	2.272	0.268	0.608
5	9.996	47.527	21.032	0.274	0.184	0.070	0.927	2.629	0.256	0.672
6	10.146	49.864	20.347	0.411	0.291	0.104	0.960	2.806	0.252	0.708
7	11.405	45.836	24.882	0.379	0.302	0.117	1.106	2.581	0.309	0.797
8	12.633	46.360	27.250	0.397	0.331	0.128	1.156	2.586	0.322	0.834
9	13.129	48.831	26.888	0.406	0.363	0.133	1.221	2.727	0.328	0.893
10	13.669	51.633	26.474	0.410	0.397	0.135	1.297	2.943	0.329	0.968

波动,其数值也不可能有大幅度波动的实际情况,尝试收集不同工况相对稳定期的抗冲聚丙烯,形成以厂控 Et、EC、FC 含量为基本范围,浓度梯度覆盖工艺条件波动时的对应组分浓度的标准样品。收集过程根据每 2h (生产条件发生波动时每 1h) 取样分析结果,采用数据平稳期的中间时段样品,进行十次的压片、分析测定,以 RSD 值 $\leq 1.0\%$ 作为标准,收集了十组聚丙烯样品,用于方法建立的实验,如果满足分析要求,将在一年内作为标准物对仪器进行校核。同时收集新的标样以保证用于校核的样品贮存期限不超过 12 个月。定期仍用采购的标准样品进行对照实验。

通过测定, Et、EC、FC 含量和 720cm^{-1} 、 735cm^{-1} 、 4323cm^{-1} 处特征峰的峰面积都没有直接的线性关系。借鉴 DOW 化学系统软件中的数量关系,将特征峰的比值作为自变量,查找其与被测组分之间的函数关系。同时对公式各项进行分析, $\frac{A_{720\text{cm}^{-1}}}{A_{4323\text{cm}^{-1}}}$ 比值在 0.4~0.8 之间,其二次方前系数 c 小于 1,因此此项数值变化不大,基本可看做常数项。而 b 值较大,因而 $b \times \frac{A_{720\text{cm}^{-1}}}{A_{4323\text{cm}^{-1}}}$ 对 Et 含

量的影响不容忽视。 $\frac{A_{735\text{cm}^{-1}}}{A_{4323\text{cm}^{-1}}}$ 基本在 0.2~0.3 之间。但是

其系数 d 值很大,此项也是影响 Et 含量的主要因素。可尝试计算 $\frac{A_{720\text{cm}^{-1}} + A_{735\text{cm}^{-1}}}{A_{4323\text{cm}^{-1}}}$, 二次项的影响作为常数项

后,其与 Et 之间是否存在线性关系的可能性极大。同理, Ec 含量的关系式中,二次项的系数同样很小,且比值稳定,可先将其作为常数项,忽略二次项对被测组分的影响, Ec 与 $\frac{A_{720\text{cm}^{-1}}}{A_{4323\text{cm}^{-1}}}$ 也应该存在线性关系。同时, Ec 作为橡胶体中的乙烯基含量,要考虑将 800cm^{-1} ~ 600cm^{-1} 两个特征峰面积做比值,并确定该比值是否和 Ec 值之间存在联系。

对十组样品分别进行红外光谱分析,对各特征峰峰面积比值与 Et, Ec 之间利用最小二乘法建立数据模型,结果确定 Et 与 $\frac{A_{720\text{cm}^{-1}} + A_{735\text{cm}^{-1}}}{A_{4323\text{cm}^{-1}}}$ 之间存在线性关系, Ec

与 $\frac{A_{720\text{cm}^{-1}}}{A_{4323\text{cm}^{-1}}}$ 之间存在线性关系。相关测定和计算数据如表

2 所示。Et 与 $\frac{A_{720\text{cm}^{-1}} + A_{735\text{cm}^{-1}}}{A_{4323\text{cm}^{-1}}}$ 、Ec 与 $\frac{A_{720\text{cm}^{-1}}}{A_{4323\text{cm}^{-1}}}$ 之间的线性关系如图 6、图 7 所示,图中包括线性方程及相关系数 R^2 值。

分析操作中的注意事项: ①要注意压片的厚度要均匀一致,并且根据样品 C_2 质量分数的增加,膜厚度必须减少。只有最大光谱吸收值小于 2,才能保证精确测量。以下是根据组成范围给出的压片厚度; ②要保持室内干燥,操作过程中注意样片不要沾染潮湿,样片用无水乙醇进行擦拭。水汽会使溴化钾透光材料受损; ③是

对于不均匀物料要充分摇匀,必要时可将压好的样片剪碎重新压片,以保证数据的代表性和平行性。如果采用生产装置的样品代替标准物,首先样品必须均匀、稳定,必须定期用采购的标准物质进行对照试验; ④压片中反复出现气泡,要考虑聚丙烯样品中有水分,可以在 105°C 烘箱中进行烘干处理; ⑤严格按照仪器操作规程进行分析操作。特别注意操作过程中,在打开样品室盖时,操作应迅速,避免近距离对着样品室呼吸,以防引起二氧化碳浓度波动对测定产生影响。

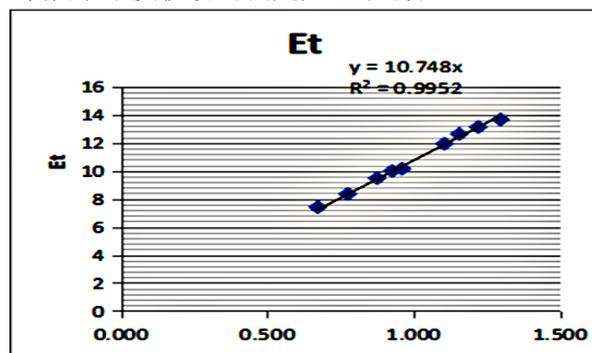


图 6

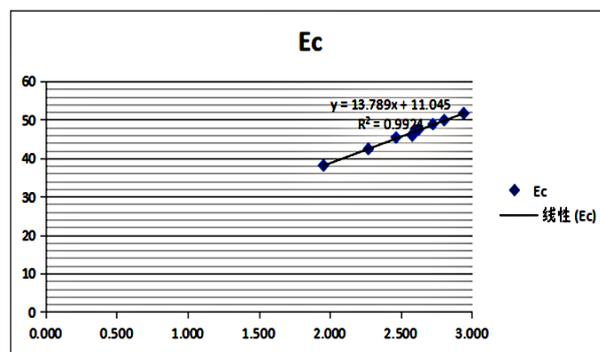


图 7

4 结束语

红外光谱法测定抗冲聚丙烯中总乙烯基、橡胶体、橡胶体中乙烯基含量,分析速度快,数据准确性高,对生产具有指导意义。聚丙烯生产的牌号比较多,生产其他牌号产品时,可借参考牌号组分测定分析时分析方法的建立,以防止只能对仪器进行校验却无法进行校准的现象。同时可以结合实际情况,使用本装置生产的性质稳定、状态均匀的物料代替标准物,可以节约分析工作成本,同时解决红外光谱法测定聚丙烯中各组分含量的制约因素。

参考文献:

- [1] 董贵明. 高分析分析手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- [2] 洪定一. 聚丙烯-原理、工艺与技术(第2版)[M]. 北京: 中国石化出版社, 2011.
- [3] 袁秀英, 于建明, 等. 国外抗冲聚丙烯结构的研究 [J]. 合成树脂及塑料, 2008, 25(2): 62-66.
- [4] 王正熙. 聚合物红外光谱分析与鉴定 [M]. 成都: 四川大学出版社, 1989.