

Research and Application of Multi-Property Infrared Analyzer for Solid Particulate Materials in the Performance Analysis of Polyolefins

Guosheng Liu Yaxin Zhang Wenxing Liu Jingfang Hu Fang Zhao

Guoneng Baotou Coal Chemical Co., Ltd., Baotou, Inner Mongolia, 014030, China

Abstract

This paper explores the application of a multi-property infrared analyzer for solid particulate materials in the performance analysis of polyolefins. Traditional performance testing of polyolefins is generally conducted using specialized testing tools. This paper discusses the working principle of the multi-property infrared analyzer for solid particulate materials and the performance characteristics of polyolefins, illustrating the application of this technology in the analysis of various properties such as melt flow index, density, yellow index, isotactic index, ash content, and mechanical properties of polyolefins. Research shows that the multi-property infrared analyzer for solid particulate materials can replace traditional analytical instruments, providing fast and accurate performance testing data for polyolefin materials, which serves as an important basis for material performance evaluation, production process control, and product quality control. This technology has broad application prospects in the production and research and development of polyolefins, contributing to the performance optimization of polyolefin materials and the development of new products.

Keywords

Multi-Property Infrared Analyzer for Solid Particulate Materials; Polyolefins; Performance Analysis

固体颗粒物多性质红外分析仪在聚烯烃性能分析中的研究与应用

刘国圣 张雅欣 刘文星 胡景芳 赵芳

国能包头煤化工有限责任公司, 中国·内蒙古 包头 014010

摘要

本文探讨了固体颗粒物多性质红外分析仪在聚烯烃性能分析中的应用。传统聚烯烃性能测试一般通过专用测试工具进行, 本文通过研究固体颗粒物多性质红外分析仪的工作原理和聚烯烃的性能特点, 阐述了该技术在聚烯烃熔融指数、密度、黄色指数、等规指数、灰分、力学性能等各性能分析中的应用。研究表明, 固体颗粒物多性质红外分析仪能够替代传统分析仪器, 快速、准确地提供聚烯烃材料的各种性能测试数据, 为材料性能评估、生产过程控制和产品出厂质量控制等方面提供重要依据。该技术在聚烯烃生产和研发领域具有广阔的应用前景, 有助于推动聚烯烃材料的性能优化和新产品开发。

关键词

固体颗粒物多性质红外分析仪; 聚烯烃; 性能分析

1 引言

聚烯烃作为重要的高分子材料, 在工业生产和日常生活中广泛应用。随着材料科学的快速发展, 对聚烯烃性能的分析 and 表征提出了更高要求。聚烯烃性能分析一般包含熔融指数、密度、黄色指数、等规指数、灰分、力学性能等, 完成一个聚烯烃样品上述多项性质的测定, 须使用我国现行的国家标准和行业标准及其数十种不同测试(包含样品预

处理)设备进行。其中所用到的方法包含: GB/T 1040.1—2018《塑料 拉伸性能的测定第1部分: 总则》、GB/T 1040.2—2022《塑料拉伸性能的测定第2部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件》、GB/T 3682.1—2018《塑料 热塑性塑料熔体质量流动速率(MFR)和熔体体积流动速率(MVR)的测定 第1部分: 标准方法》、GB/T 1033.2—2010《塑料 非泡沫塑料密度的测定第二部分: 密度梯度法》、HG/T 3862—2006《塑料黄色指数试验方法》、SH/T 1774—2012《塑料 聚丙烯等规指数的测定低分辨率脉冲核磁共振法》等十余种不同标准。其中所用的样品预处理仪器和测试仪器包含熔融指数仪、压片机、密度梯度仪、黄色指数仪、核磁分析仪、

【作者简介】刘国圣(1984—), 男, 中国山东青州人, 本科, 高级技师, 从事工业分析与检验研究。

注塑机、万能材料试验机 etc 仪器。聚烯烃各性能传统的分析方法往往存在样品处理复杂、分析时间长等局限性，难以满足工艺转切牌号过程生产调整和产品出厂对快速、准确分析的需求。固体颗粒物多性质红外分析仪作为一种新兴的分析技术，凭借其非破坏性、快速、准确等特点，在聚烯烃性能分析领域展现出巨大潜力。本文旨在研究固体颗粒物多性质红外分析仪在聚烯烃性能分析中的应用，建立一种快速测定聚烯烃各性能的分析方法，替代传统分析方法，从而降低分析成本，提高公司效益。

2 固体颗粒物多性质红外分析仪的工作原理

固体颗粒物多性质红外分析仪是基于近红外光谱原理设计的分析仪器。其核心部件包括光学平台、光源模块、准直镜、遮光装置、参比模块、测样附件、光谱检测器和控制电路等。

固体颗粒物多性质红外分析仪是一台光谱测量技术、计算机技术、化学计量学技术与基础测试技术的有机结合的仪器，其基本原理是：样品组成变化引起样品属性变化，同样也引起属性之一光谱的变化。样品成分浓度或性质变化与对应的光谱变化之间存在着相关关系。基于这一相关关系，通过采用化学计量学将光谱与样品成分浓度或性质进行关联，建立光谱变化与样品成分浓度或性质变化之间的定量或定性关系，即定标数据库，即建立定量模型，然后定量模型和未知样品光谱实现定量，预测未知样品一种或多种成分浓度或性质。定量模型采用多元回归的方法建立光谱变量与其指标数值之间的定量关系^[1]，偏最小二乘回归（PLS）在光谱定量方面有很好的回归定量效果，为了加强回归模型的稳健性^[2]，增强模型的泛化能力，通常在建立分析模型前对光谱进行预处理^[3]，常用的预处理方案有：归一化、多元散射校正（MSC）、平滑及求导等。

该仪器的主要技术特点包括简单快速、无损伤无污染分析等。它能够在数十秒钟内完成样品的全谱扫描，可提供一种或多种成分或性质的光谱信息。此外，固体颗粒物多性质红外分析仪还具有操作简便、样品无需复杂前处理等优点，特别适合固体颗粒样品的快速分析。

3 聚烯烃的性能特点与分析需求

聚烯烃是一类由烯烃单体聚合而成的高分子材料，主要包括聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）等。这些材料具有优异的机械性能、化学稳定性和加工性能，广泛应用于包装、建筑、汽车等领域。聚烯烃在生产过程和出厂检测时的主要性能分析包含熔融指数分析、密度分析、等规指数分析、灰分分析拉伸性能分析、冲击性能分析、弯曲性能分析、黄色指数分析、负荷热变形温度分析等因素。这些分析项目虽然大部分为仪器分析，但是自动化程度并不高，部分分析项目需要样品前处理或样品制备。

新产品的开发和切牌号过程中，导致树脂产品生产中分析频次增加，如熔指分析由正常 4 小时 / 次的频次增加

至 1 小时 / 次，密度分析由正常 4 小时 / 次的频次增加至 2 小时 / 次。按照国家标准的步骤进行分析，熔体质量流动速率完成一个样品至少需要 30min；密度至少需要 3.5h。生产新产品或切换牌号过程中需根据熔体质量流动速率、密度等参数进行工艺参数调节。为了保障快速指导工艺调整，减少过渡料的产生，因此需要提高聚烯烃各性能检测效率。

聚烯烃产品出厂检测时，测试过程包括采样、注塑、制样、状态调节、检测等阶段，分析过程繁冗耗时（至少需要 56 小时），导致产品出厂不及时而压仓。因此，需要在保障出厂产品质量的同时提高检测效率势在必行。

在聚烯烃的生产和出厂过程中，聚烯烃各性能指标检测至关重要。传统的分析方法虽然能够提供准确的结果，但往往需要复杂的样品前处理和较长的分析时间。随着聚烯烃应用领域的不断扩大和产品性能要求的提高，开发快速、准确的分析方法成为当务之急。固体颗粒物多性质红外分析仪的出现为聚烯烃性能分析提供了新的解决方案。

4 固体颗粒物多性质红外分析仪在聚烯烃性能分析中的应用

根据生产过程分析和出厂检测两种分析需求，研究固体颗粒物多性质红外分析仪在聚烯烃性能分析中的应用。本文以聚丙烯不同牌号切换过程熔融指数和聚乙烯密度分析为例进行探讨和研究。

4.1 样品数据收集

以聚丙烯由 L5E89 牌号转切至 WL-700X 牌号为研究对象进行熔融指数数据的收集，L5E89 牌号转切至 WL-700X 牌号的熔指是由 3.5g/10min 到 80.0g/10min 的跨度，因此，在转切牌号过程需要收集大量的树脂粉料和粒料的熔融指数数据，作为固体颗粒物多性质红外分析仪的定标值。

分别扫描 L5E89、L5E89H、V30G、WL-Z30S、WL-M500X、WL-M600X、WL-M700X 熔融指数指标范围内的熔融指数的光谱谱图，作为不同牌号产品的原始数据库。

4.2 定量模型的建立

基于转切牌号过程中聚丙烯 L5E89、L5E89H、V30G、WL-Z30S、WL-M500X、WL-M600X、WL-M700X 粉料、粒料的熔融指数数据和泛函分子光谱，建立基于光谱预测样品熔融指数指标的标准曲线，以此作为定标数据库，即建立熔融指数定量模型，同理对聚乙烯 DFDA-7042 粉、粒料熔融指数的建立定量模型。

聚合物的漫反射近红外光谱特征峰位，各官能团特征峰位的光谱数据之间存在交迭现象，各个样本之间的光谱差异不明显，并且样本光谱存在纵向漂移现象，为了减小因光程变动而造成的光谱漂移的影响，增强样本光谱的差异性与熔融指数的关系，降低光谱噪声的影响，需要在建模近红外测定前对光谱进行预处理。经试验选定回归结果较好的五种光谱预处理方案，下表中 A 到 F 为原始光谱和所选定的五种光谱预处理方案。

表 1 聚丙烯各牌号熔融指数范围

聚丙烯产品牌号	L5E89	L5E89H	V30G	WL-Z30S	WL-M500X	WL-M600X	WL-M700X
最小值	2.5	3.5	11.0	15.0	35.0	55.1	63.0
最大值	4.5	5.5	22.0	35.0	55.0	63.0	80.0

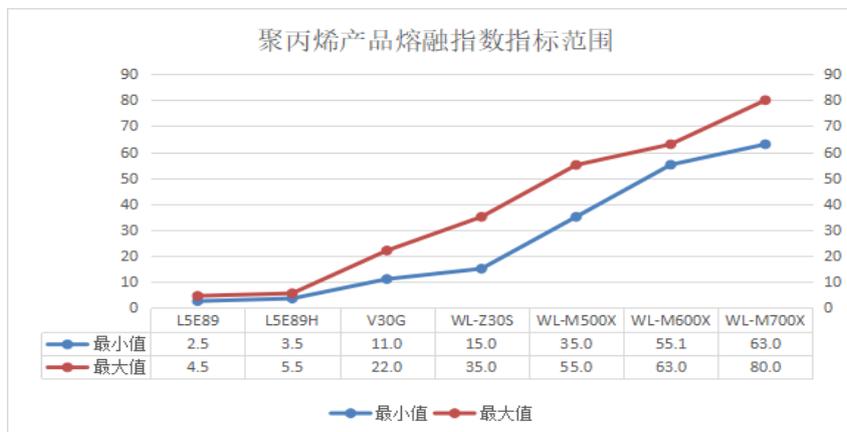


图 1 聚丙烯各牌号熔融指数范围趋势图

表 2 光谱预处理方案表

序号	预处理方法
A	原始光谱
B	多元散射校正
C	多元散射校正 +Savitzky-Golay 五点二次平滑
D	多元散射校正 +Savitzky-Golay 五点二次平滑一阶卷积求导
E	多元散射校正 +Savitzky-Golay 五点二次平滑一阶卷积求导 + 归一化
F	多元散射校正 +Savitzky-Golay 五点二次平滑二阶卷积求导

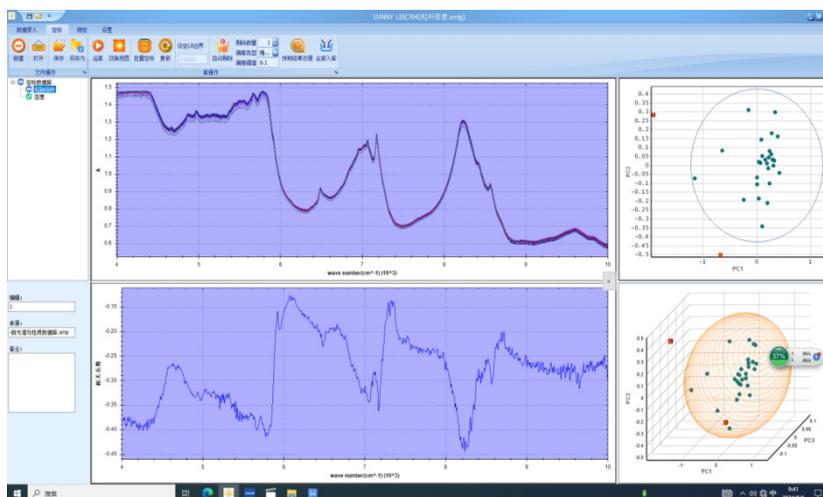


图 2 聚丙烯熔融指数的光谱图和三维 PCA

经过 PCA 计算，图中 2 组红色方块数据超出阈值判定为异常数据予以剔除，剩余收集的数据参与建模。使用该仪器自带化学计量学软件进行数据处理。建模采用最常用的偏最小二乘法，最佳主因子数由交互验证（Cross Validation）计算预测残差平方和（PRESS）确定。模型性能由校正集相关系数（RC）、交互验证校正标准偏差（SECV）

和验证集相关系数（RP）、预测标准偏差（SEP）来评价。其中 RC、RP 越接近 1，SECV、SEP 越接近 0，表明模型性能越好。通过仪器软件得到不同牌号的检测项目的定量模型，从而建立聚烯烃各性能检测的分析方法。

4.3 用标样对该方法进行验证

以聚乙烯 DFDA-7042 标准样品对建立的红外方法进行

验证,采用近红外光谱法测定6组聚乙烯标样的熔融指数标准偏差为0.026g/10min,小于国标法中规定值0.06g/10min,所以该方法符合要求。

表3 聚乙烯 DFDA-7042 标准样品熔融指数验证数据

序号	聚乙烯标样 (2.07±0.16g/10min)
1	2.124
2	2.082
3	2.063
4	2.056
5	2.062
6	2.056
平均值 (g/10min)	2.074
标准偏差 (g/10min)	0.026

4.4 盲样数据比对。

选取 L5E89 产品粒料盲样进行方法数据比对,熔融指数检测结果及数据对比图如下。

表4 聚丙烯 L5E89 盲样熔融指数数据比对

序号	近红外 (g/10min)	熔指仪 (g/10min)	误差 (g/10min)	相对误差 %
1	3.35	3.23	-0.12	0.91
2	3.44	3.39	-0.05	0.37
3	3.38	3.33	-0.05	0.37
4	3.27	3.30	0.03	-0.23
5	3.34	3.24	-0.10	0.76
6	3.43	3.32	-0.11	0.81
7	3.52	3.45	-0.07	0.50
8	3.43	3.37	-0.06	0.44
平均值	3.40	3.33	-0.07	0.49

选取 DFDA-7042 产品粒料盲样进行方法数据比对,熔融指数检测结果及数据对比图如下。

表5 聚乙烯 DFDA-7042 盲样熔融指数数据比对

序号	近红外 (g/10min)	熔指仪 (g/10min)	误差 (g/10min)	相对误差 %
1	2.00	1.96	-0.04	0.51
2	2.03	1.99	-0.04	0.50
3	1.75	1.85	0.10	-1.39
4	1.86	1.87	0.01	-0.13
5	2.00	1.98	-0.02	0.25
6	2.13	2.06	-0.07	0.84
7	2.18	2.12	-0.06	0.70
8	2.05	2.09	0.04	-0.48
平均值	2.00	1.99	-0.01	0.10

选取 DFDA-7042 产品粒料盲样进行方法数据比对,密度检测结果及数据对比图如下。

根据以上表述可知,聚丙烯 L5E89 熔融指数近红外测定误差平均值为 -0.07,相对误差平均值为 0.49;聚乙烯

DFDA-7042 熔融指数近红外测定误差平均值为 0.01,相对误差平均值为 0.10,符合该项目的标准检测要求。

表6 聚乙烯 DFDA-7042 盲样密度数据比对

序号	近红外 (g/cm ³)	密度仪 (g/cm ³)	误差 (g/cm ³)	相对误差 %
1	0.9209	0.9212	-0.0003	-0.0081
2	0.9208	0.9207	0.0001	0.0027
3	0.9214	0.9213	0.0001	0.0027
4	0.9214	0.9214	0.0000	0.0000
5	0.9211	0.9212	-0.0001	-0.0027
6	0.9211	0.9211	0.0000	0.0000
7	0.9210	0.9210	0.0000	0.0000
8	0.9212	0.9211	0.0001	0.0027
平均值	0.9211	0.9211	0.0000	-0.0003

通过以上阶段的研究和探索,固体颗粒物多性质红外分析仪所建立的快速分析方法,能够快速得出检测结果,保障分析数据快速及时反馈,解决了原有方法分析时间长、分析成本高、耗费人力物力多等劣势,避免了转切牌号过程慢导致过多过渡料的产生,为公司提高了经济效益。

同理,针对聚烯烃产品出厂时的各性能检测,按照以上步骤也能建立定量模型和方法,可以快速检测出厂产品各性能,保障产品质量控制。

5 结论

本文研究固体颗粒物多性质红外分析仪在聚烯烃性能分析中的应用,建立了一种快速测定聚烯烃各性能的分析方法,替代传统分析方法,从而降低分析成本,提高公司效益。固体颗粒物多性质红外分析仪作为一种快速、准确的分析技术,在聚烯烃性能分析中展现出显著优势。

该方法是对传统方法的补充和验证,在工艺切换聚烯烃牌号以及装置生产波动参数调整时,可以较快获得分析数据来验证传统国标法,在实际应用中对指导工艺调整具有重要参考。

随着仪器性能的不断提升和分析方法的不断完善,固体颗粒物多性质红外分析仪在聚烯烃生产和研发领域的应用前景将更加广阔。未来,该技术有望在聚烯烃材料的性能优化、新产品开发和质量控制等方面发挥更大作用,推动聚烯烃行业的持续发展。

参考文献

- [1] 苏曼.油品性质近红外建模及模型维护技术研发[D].南京:东南大学,2019.
- [2] 李朵,李佩佩,龙若兰,冯丹,孙菁.建模集选择对近红外光定量检测模型的影响[J].分析试验室,2023,42(1):85.
- [3] 丁震,常博深.面相煤矸石识别的近红外反射光谱数据预处理方法[J].工矿自动化,2021.