

Optimization of Sample Preparation Methods for Infrared Determination of Monomer Content in Non-uniform Polypropylene

Guosheng Liu Duoheng Shi Jiangfeng Fu Zhanwu Yu

Guoneng Baotou Coal Chemical Co., Ltd., Baotou, Inner Mongolia, 014010, China

Abstract

In the production process of impact-resistant polypropylene, it is necessary to strictly control the content of ethylene rubber phase in impact-resistant polypropylene and atactic polypropylene. The authors of this paper studied the company's enterprise standards and combined the process of producing impact-resistant polypropylene, it necessary to prepare and test two intermediate control samples. It takes about 1.5 hours to complete this analytical task. This sample preparation method has a complex operating procedure, heavy labor, and low analytical efficiency, which will affect the process production adjustment and thus affect the product quality. In summary, without affecting the quality of sample preparation, the authors used the pressure machine produced by LabTech company, through the selection of overflow and non-overflow mold, the selection of mold thickness, and the exploration of optimizing the pressing conditions, to carry sample preparation and infrared testing. Through the improvement and discussion of the enterprise standards, a quick and convenient sample preparation method was determined.

Keywords

Infrared method; impactresistant polypropylene; ethylene; rubber phase; sample preparation; optimization

红外测定非均聚聚丙烯单体含量过程中样品制备方法的优化

刘国圣 施多恒 伏江峰 余占武

国能包头煤化工有限责任公司, 中国·内蒙古 包头 014010

摘 要

在抗冲聚丙烯和无规聚丙烯生产过程中, 要严格控制抗冲聚丙烯中的乙烯和橡胶相含量, 本文作者研究了公司的企业标准, 结合在生产抗冲聚丙烯的过程中, 需要对中间控制2个样品进行样品制备并测试, 完成这个分析任务需要大约1.5小时, 此样品制备方法操作程序复杂, 人的劳动负荷较重, 分析效率低, 会影响工艺生产调整, 从而影响产品质量。综上所述, 在不影响样品制备品质的前提下, 利用LabTech公司生产的大压片机, 通过选用溢料式和非溢料式模具, 模具厚度的选择, 优化压片条件参数等方面的摸索, 进行样品制备和红外测试, 通过对企业标准的改进和探讨, 确定一种快速便捷的样品制备方法。

关键词

红外法; 抗冲聚丙烯; 乙烯; 橡胶相; 样品制备; 优化

1 引言

煤制烯烃项目自 2010 年 5 月 28 日在内蒙古包头投料试车成功后, 实现了煤化工和石油化工生产的有机衔接, 是能源化工技术领域中的重大突破, 对于优化能源结构, 保障能源安全具有重要的意义。煤制烯烃项目应用气相流化床工艺能够灵活生产各类均聚物、无规共聚物和抗冲共聚物等聚丙烯塑料产品。在生产抗冲聚丙烯和无规聚丙烯时, 使用二段反应器, 以向生成中的聚丙烯链中添加主要弹性体(橡胶相)成分。其中 Et(聚合物中的乙烯含量)、Fc(聚合物中的橡胶相含量)和 Ec(橡胶相中的乙烯含量)对产品出

厂质量至关重要, 在生产过程中, 通过 Fc、Ec 数据的监控, 能够快速指导工艺调整, 提高产品质量。目前 Fc 和 Ec 的检测过程中样品压片所需的时间过长、数据的重现性较差; 此种情况会导致分析数据不能及时准确提供, 工艺无法及时作出调整, 会导致产品质量出现较大波动, 甚至会导致反应器结块、堵塞 PDS 等一系列严重问题。

本文通过对红外分析抗冲聚丙烯和无规聚丙烯中共聚单体及橡胶相含量的样品制备方法^[1]的改进和优化, 实现制备样品自动化完成, 同时可以制备出 4 个样品, 制备出的薄片光亮平滑、无杂质、无气泡, 厚度符合分析要求, 确定一种快速便捷的样品制备方法, 该方法能够大大节省时间和人力成本, 提高分析检测效率, 保障工艺生产的平稳运行和产品质量。

【作者简介】刘国圣(1984-), 男, 中国山东青州人, 本科, 高级技师, 从事聚烯烃研发及检测研究。

2 实验部分

2.1 实验原料

聚丙烯抗冲聚丙烯 LC.1813.L、K8003 及标准样品 50H、50V。

2.2 实验设备及仪器

液压压片机，LP-S-50，LabTech 公司；
手动压片机，GS15011，specac 公司；
红外光谱仪，Nicolet6700，Thermofisher 公司。

2.3 样品制备及实验

在不影响样品制备品质的前提下，本文利用 LabTech 公司生产的液压压片机，通过选用溢料式和非溢料式模具，模具厚度的选择，优化压片条件参数等方面的摸索，进行样品制备和红外^[2]测试，对比分析结果，最终确定一种快速便捷的样品制备方法。

2.3.1 选用溢料式和非溢料式模具的对比

选用溢料式和非溢料式模具在同一台液压压片机上压片，液压压片机参数设置一致，通过比对，发现用非溢料式模具所压的薄片，无法成型，达不到分析测试要求，且模具笨重，不方便操作；用溢料式模具所压的薄片，压制的薄片，能够到达薄片光亮平滑、无杂质、无气泡的要求，但在样品厚度上还需要对液压压片机参数进行摸索。

2.3.2 选用不同厚度的溢料式模具进行试验

为了达到制备的样品薄片符合分析测试要求，我们选用标准样品和自己公司生产的 LC.1813.L 样品，选择模具厚度为 0.2mm 长方形模具和 0.3mm 正方形模具，利用 LabTech 公司生产的大压片机，在同样的参数下进行制备样品，制备出的样品薄片厚度不均匀。

经过分析测试发现，使用两种模具制备的样品薄片测试结果与标样结果偏差较大。经过多次试验后，0.3mm 的模具所制备的样品基本符合测试要求，但结果的误差较大，因此，我们在确定所选模具后还需要对样品用量和液压压片机参数进行摸索和优化。

2.3.3 摸索样品用量和优化液压压片机设置参数

首先，我们固定液压压片机设置参数，然后摸索样品用量，选择标准样品（50H），用模具厚度为 0.3mm 的模具进行样品制备，如表 2 所示：

由表 3 所示，当固定液压压片机参数，用不同用量的样品制备样品薄片，经测试后通过与标样标准值比对，选择样品用量在 0.60-0.70g 进行制备样品薄片。

其次，我们在利用 LabTech 液压压片机进行压片时，发现预热时间和急冷时间会影响样品薄片的光滑度和有无杂质，板间距离会影响薄片的厚度，因此，我们对液压压片机参数进行了优化。经过大量试验后，摸索出最佳的试验条件，如表 4 所示。

选择最佳压片条件，我们对所有的标样进行样品制备并测试，结果如下：

由表 5 所示，所有标样经过本文研究的样品制备方法所制备的薄片光亮平滑、无杂质、无气泡，且厚度为 0.26mm，经测试结果的相对误差较小，重现性好。

2.3.4 测试数据验证

我们选用标样 50H 和 50V 及抗冲聚丙烯 K8003 的粒料和粉料，分别用 LabTech 液压压片机、Specac 手动压片机进行样品制备薄片，别用同一台相同条件下的 Nicolet-6700 傅里叶红外光谱仪进行分析，对比如表 6 所示。



图 1 非溢料式模具



图 2 溢料式模具及 0.2mm 模具

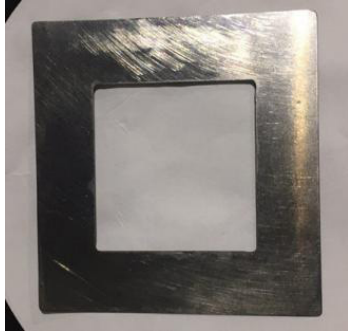


图 3 0.3mm 模具

表 1 同一样品使用不同厚度的溢料式模具制样试验结果

样品名称	压片模具	厚度 mm	分析项目	测试结果 %	标样标准值 %	相对误差 %
标样 50H	0.3mm 正方形 模具	0.28	Et	12.65	12.28	3.01
			Ec	58.67	59.99	2.20
			Fc	21.56	20.47	5.33
	0.2mm 长方形 模具	0.18	Et	12.99	12.28	5.78
			Ec	51.29	59.99	14.50
			Fc	25.34	20.47	23.79

表 2 固定的液压压片机设置参数

仪器参数	PP 红外压片设置参数		
Preheat	1min		
Pressure1	300KN	2min	
Pressure2	300KN	2min	
Pressure3	300KN	0.1min	
Cooling	急冷 direct cooling	10min	
Degassing	Times(sec): 3	Times(X): 2	Step: 2
Air blow	10		
Distance between platens	14mm		

表 3 不同用量的标样（50H）制备薄片分析测试结果

样品用量, g	薄片厚度, mm	分析文	测试结果 %	标准值 %	相对误差 %
0.60	0.26	Et	12.59	12.28	2.52
		Ec	58.89	59.99	1.83
		Fc	21.38	20.47	4.44
0.70	0.26	Et	12.37	12.28	0.73
		Ec	57.86	59.99	3.55
		Fc	21.38	20.47	4.44
0.80	0.28	Et	12.97	12.28	5.62
		Ec	57.86	59.99	3.55
		Fc	22.42	20.47	9.51
0.90	0.28	Et	12.79	12.28	4.15
		Ec	57.91	59.99	3.47
		Fc	22.09	20.47	7.89
1.00	0.29	Et	13.19	12.28	7.41
		Ec	56.91	59.99	5.13
		Fc	23.18	20.47	13.22

表 4 LabTech 液压压片机最佳压片参数表

仪器参数	红外压片设置参数		
Preheat	2min		
Pressure1	300KN	2min	
Pressure2	300KN	2min	
Pressure3	300KN	0.1min	
Cooling	急冷 direct cooling	15min	
Degassing	Times(sec): 3	Times(X): 2	Step: 2
Air blow	10		
Distance between platens	17mm		

表 5 最佳条件下标样制备测试结果

样品名称	厚度 mm	分析项目	测试结果 %			平均值 %	标准值 %	相对误差 %
50H	0.26	Et	12.295	12.241	12.276	12.27	12.28	0.08
		Ec	59.890	59.886	60.412	60.06	59.99	0.12
		Fc	20.529	20.441	20.320	20.43	20.47	0.19
50V	0.26	Et	2.812	2.801	2.809	2.81	2.81	0.09
		Ec	61.084	61.261	61.240	61.20	61.11	0.14
		Fc	4.603	4.572	4.587	4.59	4.59	0.05

表 6 四种样品两种制样方法对比

制样设备	LabTech 液压压片机				Specac 手动压片机			
样品名称	50H	50V	K8003 粉料	K8003 粒料	50H	50V	K8003 粉料	K8003 粒料
薄片厚度	0.26mm	0.26mm	0.26mm	0.26mm	0.26mm	0.26mm	0.26mm	0.26mm
制样时间	共需要 1 小时左右				共需要 4 小时左右			
测试仪器	Nicolet-6700 傅里叶红外光谱仪							

由上表所示可知，用 LabTech 液压压片机制备样品薄片相比较用 Specac 手动型压片机制备样品，所需要的时间短，人工操作负荷较低，同时制得的样品薄片厚度、光滑度、无杂质和气泡，完全符合红外测试要求。经过测试后，结果如表 7 所示。

由表 7 可知，在同一实验室内，用两种不同制样方法制备样品，经同一测试方法测试，所得到的结果进行比对，通过计算两组数据之差的绝对值，得出两组结果具有良好的一致性。

表 7 四种样品两种制样方法测试结果对比

分析项目		Et				Ec				Fc			
样品名称		50H	50V	K8003 粉料	K8003 粒料	50H	50V	K8003 粉料	K8003 粒料	50H	50V	K8003 粉料	K8003 粒料
LabTech 液压压片机制样	①	12.29	2.80	6.88	6.98	59.99	61.11	35.11	33.70	20.49	4.58	19.60	20.71
	②	12.26	2.79	6.86	7.01	59.96	61.12	35.12	33.68	20.45	4.56	19.53	20.81
	③	12.30	2.81	6.90	7.02	60.02	61.09	35.08	33.73	20.49	4.60	19.67	20.81
Specac 手动型压片机制样	①	12.31	2.83	6.87	6.99	59.96	61.13	35.09	33.69	20.53	4.63	19.58	20.75
	②	12.30	2.78	6.89	7.02	59.98	61.12	35.13	33.72	20.51	4.55	19.61	20.82
	③	12.29	2.81	6.91	7.04	60.01	61.11	35.09	33.71	20.48	4.60	19.69	20.88
两组数据算数平均值之差的绝对值		0.020	0.021	0.018	0.024	0.013	0.022	0.017	0.018	0.023	0.019	0.020	0.025

3 总结

综上所述，通过对红外分析抗冲聚丙烯和无规聚丙烯中共聚单体及橡胶相含量的样品制备方法的改进和优化，制备样品自动化完成，同时可以制备出 4 个样品，制备出的薄片光亮平滑、无杂质、无气泡，厚度符合分析要求，经过测试后，通过大量实验结果计算和比对，能够得到准确的数据，从而得到一种快速便捷的样品制备方法。

目前公司生产抗冲聚丙烯和无规聚丙烯产品过程中，该方法应用于对 Et、Fc 和 Ec 数据的监控，保障了装置快速

调整生产工艺状态，减少过渡料的产生，提高了产品质量，为公司产生了更大的经济效益。

参考文献

[1] 刘国圣,伏江峰,廖珊珊,张维斌.样品制备方法对红外法测定抗冲聚丙烯中乙烯及橡胶相含量的影响.中国科技博览,第13期 2014年.

[2] 赵玉镶,廖腾芳 .快速测定乙烯丙烯共聚聚丙烯中乙丙胶体含量的方法.CN1308231A.

[3] 陈允奎编.红外吸收光谱法及其应用.上海:上海交通大学出版社,1993.110-112.