

# 聚丙烯专用分析仪的研制与应用

孙岩峰 陆婉珍

(北京石油化工科学研究院 北京 100083)

**摘要** 采用固定光路技术,结合大光斑、动态样品池和 InGaAs 阵列检测器研制了一台聚丙烯专用分析仪样机。该样机由光源、光栅、InGaAs 阵列检测器、数据处理单元和动态旋转样品池组成,光谱采集范围 950 nm ~ 1600nm。采用研制的聚丙烯专用分析仪样机对聚丙烯树脂粒料样品的乙烯含量、熔体流动速率和拉伸屈服强度 3 个指标进行了基础应用研究。结果表明,聚丙烯粒料样品的乙烯含量和熔体流动速率模型得到非常理想的校正结果。对不同的性质参数,采用分类判别后进行定量分析,能得到理想的定量分析结果。该仪器可以实现聚丙烯样品的快速分析。

**关键词** 聚丙烯;近红外;光谱仪

**中图分类号** TH744

## Development and Application of a Polypropylene Analyzer

Sun Yanfeng, Lu Wanzhen

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing, 100083, China)

**Abstract** A prototype polypropylene analyzer was developed as a diffuse - transmission spectrometer in the range of 950 ~ 1600nm. It consists of a light source, a polychromator, a InGaAs array detector, a data processing unit and a rotating sampler. The instrument can be used to fast determine the quality of polypropylene particle product. Analytical model was established for the Ethylene Content (EC), the Melt Flow Rate (MFR) and the Tensile Yield Strength (TYS) of polypropylene pellets product by the polypropylene analyzer. If more accurate results are needed, samples can be divided into several categories from their spectra, and use different calibration model for each category. The EC and the MFR were confirmed by a high correlation to the standard value of the polypropylene particle and the calibration showed the accuracy of the instrument in practice.

**Key words** polypropylene; near - infrared; spectrometer

聚丙烯简称 PP,它性价比高,产量大,增长速度快,在人们的日常生活及现代化建设中正发挥着越来越重要的作用。聚丙烯树脂生产通常采用本体法、气相法或本体法和气相法的组合法工艺生产均聚物和无规共聚物,再串联气相反应器生产抗冲共聚物。直接从聚合反应装置生产出来的聚丙烯树脂为粉料,它对空气氧化很敏感,如果不加添加剂在常规条件下存储,其性质会迅速变化。在气温较高的条件下储存,如果发生氧化,放出的热量和气体会导致严重的问题。通常采用氮气气流输送到料仓,然后添加抗氧剂、防静电剂、成核剂、爽滑剂等添加剂后挤压造粒。因此,在生产过程中需要定时分析粉料的质量,根据分析结果调整工艺参数。另外,还要针对粒料产品进行大量的抽样分析,为产品出厂提供质量保证并提供造粒工艺参数。

表 1 是目前常用的聚丙烯树脂表征方法。标准表征方法在聚丙烯树脂生产过程中起着重要的作用,但是由于每个参数均需要专用仪器、通过复杂的操作、长时间分析才能得到结果,所以并不适于作为控

制分析的方法。

聚丙烯的聚合、加工均需要对其产品性能做出快速评价,尤其是在催化剂和新产品开发中,迫切需要快速准确的表征手段缩短研发周期。但现有聚丙烯树脂表征方法对于工艺控制和及时出厂要求已经严重滞后,急待开发新的表征手段。

近年来,计算机和多变量统计分析技术的应用,以及高信噪比现代近红外光谱仪的推出,使近红外光谱法在固态样品非破坏性分析中得到更深入的研究和应用。针对聚丙烯树脂的快速分析,国内外已经开展了广泛的研究。国外研究主要以组分分析为主,国内的研究涉猎较广<sup>[1-6]</sup>。但是,主要基于通用近红外光谱仪,价格高、工作环境要求苛刻,难于推广应用。研制操作方便、快速、准确和适合国情的聚丙烯树脂专用分析仪具有重要的意义。

本文采用固定光路、光栅分光和阵列检测技术研制开发了聚丙烯专用分析仪样机,并结合聚丙烯树脂的熔体流动速率、拉伸屈服强度和乙烯含量对样机的应用性能进行了综合评价。

收稿日期:2008-07-26

基金项目:“十五”国家科技攻关项目(2004BA210A03);中国石化技术开发项目(307010)。

作者简介:孙岩峰,男,(1969-),博士后,高级工程师,主要研究方向为化学计量学和近红外光谱分析与应用。

表 1 聚丙烯树脂目前执行和常用的表征方法

分析项目	目前的分析方法
分子量及分子量分布	GPC、拉曼光谱、核磁共振谱
熔体流动速率	GB/T3682
清洁度	分检法
等规指数	GB/T2412(二甲苯或正己烷作溶剂,抽提 12h)
颗粒度分布	标准筛筛分
堆积密度	重量分析
粉末灰份	GB/T9345(重量分析法)
聚合物中游离单体及水含量	重量分析法,卡尔费休法,GC
力学性能	拉伸屈服强度 GB/T1040
化学组成	共聚单体含量及共混比例 拉曼光谱、核磁共振谱、红外光谱
	添加剂含量 紫外光谱、核磁共振谱

### 1 聚丙烯专用分析仪设计

我院于 1995 年开始了对近红外光谱分析成套技术的基础研究与开发,研制了一系列 CCD 近红外光谱仪,并开发了化学计量学软件,在石油化工领域中进行了大量应用研究<sup>[7-10]</sup>。该系列近红外光谱仪基于固定光路、光栅分光和 CCD 阵列检测技术,波长范围为 700nm ~ 1100nm,主要针对汽油、柴油等轻质油品分析。该系列仪器在轻质油品的性质分析中取得了理想的结果,但对于固体高分子聚合物样品的分析仍受到一定的限制。本文沿用我院自主知识产权的固定光路结构,结合长波 InGaAs 阵列检测器,研制聚丙烯专用分析仪样机。

#### 1.1 光路设计

针对聚合物粉末和颗粒的特点,选择 50W 光源近距离照射样品,保证足够强度的近红外光穿过样品池。携带样品的结构和组成等信息的透射光经过直径 30mm 的收集透镜组汇聚后通过光纤进入后光路,经光栅分光后到达 InGaAs 阵列检测器,产生能量谱。通过下式计算得到样品的近红外光谱:

$$A = -\log \frac{E_s - E_d}{E_r - E_d} \quad (1)$$

式中  $E_s$  为挡光闸板切断光路后的检测器能量响应值(暗电流)、 $E_r$  为空光路状态下采集的检测器能量响应值(参比)、 $E_d$  为装入样品后的检测器输出信号的能量。聚丙烯专用分析仪样机光路如图 1 所示。

#### 1.2 动态旋转样品池

固体颗粒样品(特别是大颗粒样品)的近红外光谱受到样品形态、堆积密度影响非常大。通常,样品池内的样品在分析过程中堆积状态不发生变化。重新装样后,随着样品堆积状态的变化,光谱相应发生变化,导致光谱重复性不理想。因此,采用传统的漫反射和透射方法很难得到理想的结果。

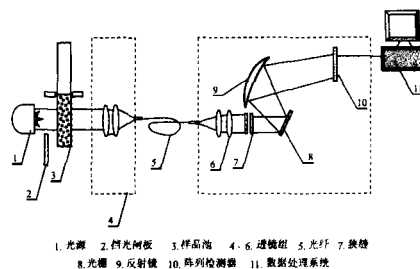


图 1 聚丙烯专用分析仪样机光路

图 2 为全新设计的动态旋转样品池。样品池为直径为 125mm 的圆盘状,光程 25mm。设计装样量 80g,样品在样品池内占整个容积的一半左右。将旋转轴穿过样品池的中心,旋转轴轴向为水平,转动时带动样品池转动。在样品池的转动过程中,样品池内的固体样品随样品池的转动从样品池底部向上移动,到达一定高度后,在重力作用下滑,重新堆积后,下层样品在上层样品的限制下不再发生滑动。在光谱测定过程中,固体样品不断重新堆积,所得光谱能反映样品在不同的堆积状态下的特征,从而大大提高光谱的重复性。

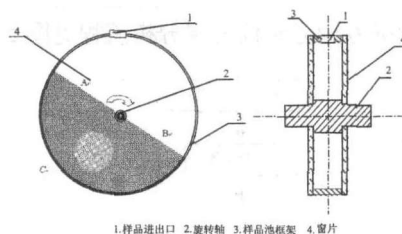


图 2 动态旋转样品池

#### 1.3 软件设计

针对聚丙烯树脂样品的分析特点和现场操作情况开发了 RIPP 聚丙烯树脂快速分析软件,该软件可以配合聚丙烯专用分析仪完成光谱采集、定量分析、打印报告等一系列任务。软件界面简洁、明了,操作者可以通过下拉菜单或快捷方式形式操作仪器,迅速完成一个聚丙烯样品的熔融指数、等规度、乙烯含量等指标的快速分析。定性和定量分析模型采用 RIPP 化学计量学软件建立。光谱采集完毕,RIPP 聚丙烯树脂快速分析软件通过调用模型文件完成定性和定量分析,主窗口显示样品的近红外光谱,浮动窗口显示定量分析结果。图 3 为 RIPP 聚丙烯树脂快速分析软件工作流程图,图 4 为定量分析结果输出窗口。

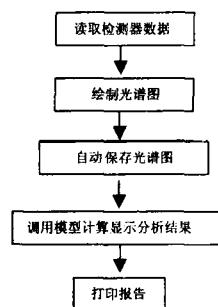


图 3 RIPP 聚丙烯树脂快速分析软件工作流程图

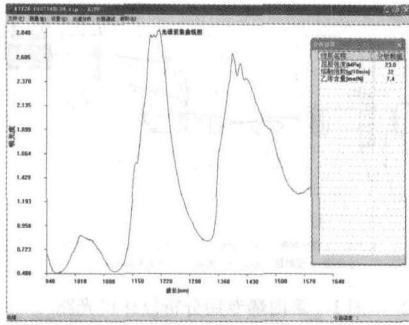


图4 定量分析结果输出窗口

### 1.4 仪器功能设计

作为一种专用分析仪器,在保证仪器状态稳定、分析结果可靠的前提下,简捷、方便的操作同样是必不可少的。固定光路以及对分光检测系统的密封、恒温控制最大限度地保证系统的稳定性。聚丙烯专用分析仪采用RIPP化学计量学软件预先建立完善的定量分析模型,同时将光谱采集和定量预测功能整合起来。用户在常规分析时只要装样后输入样品批号,即可在完成光谱采集的同时自动预测关键质量指标并显示预测结果、打印分析报告。聚丙烯专用分析仪常规分析流程图见图5。

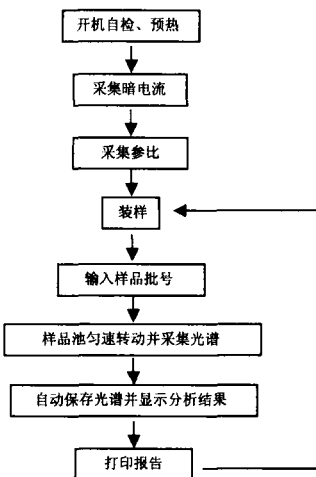


图5 光谱采集功能实现框图

## 2 聚丙烯专用分析仪主要技术参数

聚丙烯专用分析仪样机参见图6。样机的主要技术参数见表2。

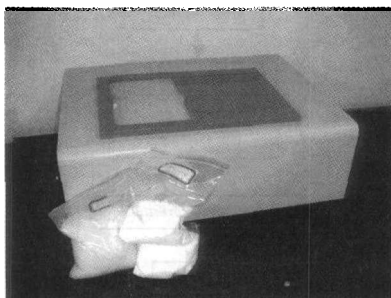


图6 聚丙烯专用分析仪样机

表2 聚丙烯专用分析仪主要技术参数

项目	参数
检测器	512 像元 InGaAs 阵列
波长范围/nm	950 ~ 1600
分辨率/nm	≤5
波长重复性/nm	<0.3
噪音水平/AU	$2.8 \times 10^{-5}$
光路恒温精度/℃	±0.3
开机预热时间/min	30
样品分析时间/min	2

## 3 聚丙烯专用分析仪应用研究

近红外光谱技术在高分子领域的应用研究大多采用通用傅立叶变换型近红外光谱仪,结合漫反射(液态透射)附件采集样品的近红外光谱。固体颗粒样品的漫反射光谱受样品堆积状态的影响非常大,导致聚丙烯粒料熔体流动速率与漫反射近红外光谱之间表现为较强的非线性关系<sup>[5]</sup>。

我们采用研制的聚丙烯专用分析仪样机针对聚丙烯粒料乙烯含量、熔体流动速率和拉伸屈服强度进行了详细的研究。采用PLS方法建立聚丙烯粒料样品熔体流动速率校正模型。图7为熔体流动速率范围在0.15~39g/10min的预测-实际图。横坐标为标准方法分析结果,纵坐标为模型校正结果。由图可见,聚丙烯粒料长波漫透射光谱分析结果与标准方法分析结果表现出很好的相关性。可见,与漫反射方式相比,采用透射方式可以更充分地表达颗粒样品的本质特征,结合适当的采样方式,可以最大限度地减小样品堆积状态对光谱的影响。克服非线性因素的干扰,用线性方法解决了熔体流动速率的分析问题。

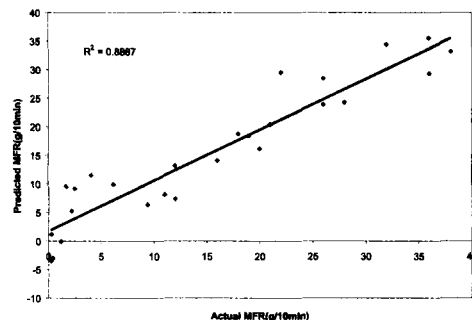


图7 聚丙烯粒料熔体流动速率模型校正结果(宽范围)

图7所示的校正模型熔体流动速率范围是0.15~39g/10min,模型校正标准偏差为0.555g/10min,预测标准偏差高达0.583g/10min。无法满足模型熔体流动速率较小的聚丙烯树脂样品分析精度要求。针对这种情况,根据熔体流动速率差异分别建立多个窄范围模型,保证了整个熔体流动速率范围内近红外光谱分析误差满足标准方法要求。图8是聚丙烯粒料熔体流动速率在0.37~0.54g/10min范围内模型校正结果。模型校正标准偏差RMSEC=0.021g/10min,预测标准偏差RMSEP=0.025g/10min。模型的预测准确性显著提高。

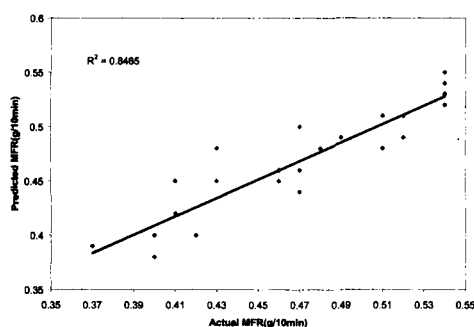


图8 聚丙烯粒料熔体流动速率模型校正结果(窄范围)

富、更有代表性的样品信息,发掘出样品光谱与其性质的本质关系。

3) 简便、实用的软件功能,能够实现无损快速、准确测定聚丙烯树脂的多项关键性质参数。

表4 聚丙烯专用分析仪样机的特点

	传统技术	聚丙烯专用分析仪技术
分光原理	傅立叶变换	光栅分光
检测器	单检测器	InGaAs 阵列检测器
光谱采集方式	漫反射	漫透射
波长范围	800 ~ 2500nm	950 ~ 1650nm

## 参考文献

- [1] Charles. E. Miller, Analysis of EPDM Terpolymers by Near - Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration Methods. Appl. Spectrosc. , 1989, 43:1435
- [2] Joon - Sik Lee and Hoeil Chung. Rapid and nondestructive analysis of the ethylene content of propylene/ethylene copolymer by near - infrared spectroscopy . Vibrational Spectroscopy, 1998, 17(2): 193 - 201
- [3] 吴春红,周学秋. <sup>13</sup>C - NMR 和近红外光谱研究 PP 序列结构. 合成树脂及塑料, 2001, 18(2): 10
- [4] S. Macho, A. Rius, M. P. Callao, M. S. Larrechi. Monitoring ethylene content in heterophasic copolymers by near - infrared spectroscopy Standardisation of the calibration model. Analytica Chimica Acta, 2001, 445:213 - 220
- [5] 吴艳萍. 近红外漫反射光谱表征聚丙烯树脂. 博士论文. 石油化工科学研究院. 2002
- [6] 吴艳萍,袁洪福,陆婉珍,李国梁,王萍. 近红外漫反射光谱表征聚丙烯树脂的平均相对分子量,石油学报(石油加工), ACTA PETROLEI SINICA (PETROLEUM PROCESSING SECTION), 2003, 19(5): 86 - 91
- [7] 可人. BCEIA '99 金奖产品 NIR - 2000 近红外光谱仪和化学计量学光谱分析软件. 现代科学仪器. 1999(5): 5 - 8
- [8] 徐广通, 陆婉珍. 柴油近红外光谱与性质的相关性分析. 石油学报:石油加工, 2001, 17(2): 91 - 95
- [9] 王艳斌, 袁洪福, 陆婉珍. 近红外分析方法测定润滑油基础油粘度指数. 润滑油, 2001, 16(6): 53 - 55
- [10] 袁洪福, 褚小立, 陆婉珍. 一种新型 CCD 在线近红外光谱分析仪的研制. 分析化学, 2004, 32(2): 255 - 261
- [11] 孙岩峰, 陆婉珍. 发明专利:一种近红外光谱分析仪. 专利公开号: CN1995972
- [12] 孙岩峰, 陆婉珍. 发明专利:一种动态旋转样品池及红外光谱分析通用附件专利公开号: CN101097182

聚丙烯专用分析仪样机应用研究结果参见表3。表中数据为标准方法的误差要求和近红外光谱方法达到的预测误差。从表中数据来看,近红外方法的分析误差能够满足标准方法的分析要求。

表3 聚丙烯专用分析仪样机应用研究结果

性质名称	性质范围	RMSEC	RMSEP	标准方法要求
乙烯含量/%	7.0 ~ 9.0	0.15	0.21	0.22 <sup>1</sup>
熔体流动速率/(g/10min)	25 ~ 30	0.56	0.58	5% <sup>2</sup>
	0.4 ~ 0.6	0.02	0.03	10% <sup>2</sup>
拉伸屈服强度/MPa	20 ~ 35	0.51	0.54	0.55 <sup>3</sup>

注:1. 乙烯含量为乙丙共聚物中乙烯成分的含量,测定方法参考中红外光谱法,数据取自经验值;2. 表中熔体流动速率标准方法要求采用相对标准偏差表示;3. 标准方法没有明确要求,数据取自经验值。

## 4 结论

1) 立足于我院自主知识产权的固定光路结构,采用强光源、大光斑、动态旋转样品池和 InGaAs 阵列检测器,研制了聚丙烯专用分析仪样机,整机和动态旋转样品池均为专利设计<sup>[11-12]</sup>。与用于高聚物分析的传统近红外光谱技术相比,主要技术特点参见表4。

2) 通过新颖的动态旋转样品池,可以获得更丰

## 《现代科学仪器》精装合订本征订启事

《现代科学仪器》编辑部尚存有数量不多的精装合订本,欢迎各单位图书部门和读者收藏,欲购从速。本刊为双月刊(97年及以前为季刊),大16开本,精装本,季刊每本含全年4册,约300多页,80万字。双月刊为6册,1998-2004年合订本各500余页,约120万字。2005-2006年合订本各800余页,约200万字。

定价:1994年,每本人民币30元。

1995年、1996年、1997年每本人民币40元。

1998年、1999年每本人民币60元。

2000年、2004年每本人民币80元(含2000年增刊“原子吸收三十周年纪念专集”)。

2005年、2006年每本人民币120元。

预购者请将款汇至:

北京市海淀区西三环北路27号理化实验楼512室

收款人:《现代科学仪器》编辑部

邮编:100089

开户银行:交通银行北京万寿寺支行

户名:北京华夏大成科学仪器技术有限公司

帐号:110060871012015013955

银行汇款或邮汇,务请详告购者姓名、单位、地址、邮编,以便于邮寄合订本。