ICS 83.080.20
CCS G 31

CPCIF

中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIF XXXX—XXXX
T/PSTM XXXX-XXXX

塑料　无规共聚聚丙烯中乙烯含量的测定方法

Plastics—Determination of ethylene content in random copolymerized polypropylene

（征求意见稿）

（完成时间：2024-07-12）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX－XX－XX 发布　　XXXX－XX－XX 实施

中国石油和化学工业联合会
成都技术创新协会　　发布

塑料　无规共聚聚丙烯中乙烯含量的测定方法

1　范围

本文件描述了采用傅里叶变换红外光谱测定无规共聚聚丙烯中乙烯含量的方法。

本文件适用于乙烯含量在0.5% ～4.0%(质量分数)的无规共聚聚丙烯粉料与粒料。

2　规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 2035　塑料　术语

GB/T 8170　数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9352　热塑性塑料材料试样的压塑

GB/T 21186　傅立叶变换红外光谱仪

3　术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4　方法原理

采用傅立叶变换红外光谱仪（简称FTIR）分析无规共聚聚丙烯时，在732cm^{-1}（±4 cm^{-1}）处出现的亚甲基链谱带峰是乙烯特征谱带，该谱带所得的吸收峰面积与样品中乙烯含量呈线性关系。采用一系列的无规共聚聚丙烯中不同乙烯含量的标准样品，获得乙烯含量与峰面积关系的标准曲线，再通过标准曲线和所测无规共聚聚丙烯样品的峰面积计算其样品中乙烯的含量。

5　仪器设备

5.1　红外光谱仪：傅立叶变换红外光谱仪，满足GB/T 21186的要求，带有计算功能的红外操作软件或功能相当的软件产品。

5.2　千分卡尺或厚度规：精度为0.01mm或更优。

5.3　模压机及附件：模压机满足GB/T 9352的要求。配0.25mm厚模具及聚酯膜。

5.4　标准样品：无规共聚聚丙烯中乙烯含量的标准样品一组。

注：标准样品采用FTIR与核磁共振的结果比对的方式进行原始校验。通常，核磁共振的测试结果被视为真实绝对值。

6　取样

应具有代表性和均匀性，装入密封、洁净、干燥的容器中，充分混匀。

7　试验步骤

7.1　仪器参数

表1　仪器参数

设置项目	设置参数
扫描次数	16
分辨率（cm^{-1}）	2

表1 仪器参数（续）

设置项目	设置参数
扫描光谱范围 （cm^{-1}）	4400~400
扫描速度（$cm \cdot s^{-1}$）	0.2
模式	比率（样品光谱信号和背景信号成比例）

7.2 样品制备

按表2给出的模压条件及GB/T 9352的规定制备试样。用千分尺或厚度规测量每个样片不同位置的膜厚。样品量根据模具尺寸和试片的规定厚度确定。每个试样制备尺寸为长40mm,宽20mm厚度为250μm±50μm的试片

表2 试样制备条件参数

项目	模塑温度 ℃	平均冷却速率 ℃/min	脱模温度 ℃	全压压力 MPa	全压时间 min	预热压力 MPa	预热时间 min
设定参数	210	60±30	≤40	5或10[a]	5±1	接触	5
[a] 溢料式模具使用5 MPa压力，不溢料式模具使用10 MPa压力。							

注：压力、时间、温度和冷却可能会改变物料的结晶度从而影响结果。样品制备条件与标准曲线样片制备条件一致，才能得到无气泡、光滑、均匀的合格样品。

7.3 标准曲线的绘制

制样过程按7.2，采用傅立叶红外光谱仪进行扫描，得到732cm^{-1}谱带的面积，如图1所示。每个含量平行测试2个试片，得到峰面积的平均值。根据标样中乙烯含量与峰面积绘制标准曲线。

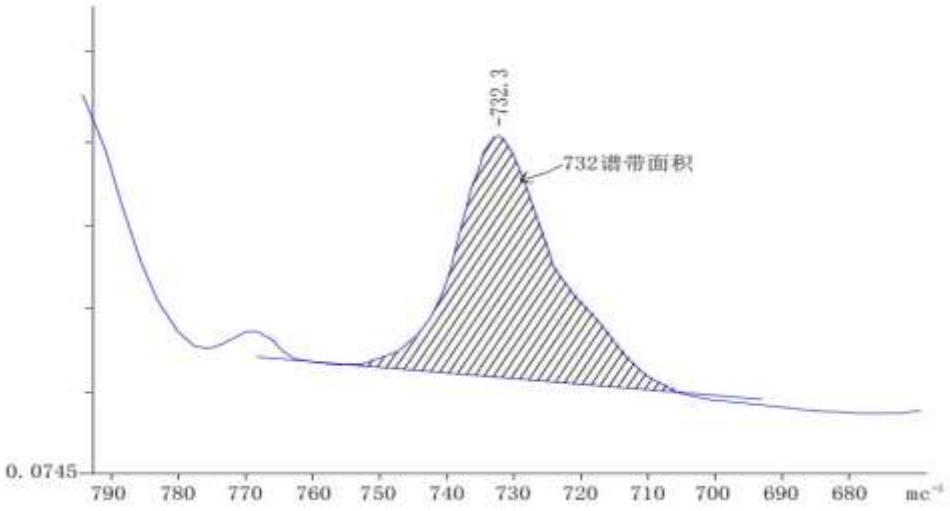


图1 无规共聚聚丙烯中亚甲基链谱带峰面积

7.4 分析

将样品按7.2制样，采用7.1仪器测试条件。每个样品制备3个薄膜试样，测试过程与标准曲线过程相同。

7.5 结果计算和表示

7.5.1 无规共聚聚丙烯乙烯含量计算

乙烯含量按公式（1）计算。

$$\text{wt}\%（\text{TC}_2^=）= b + \left[\frac{A_{732}}{e}\right] \times K_{732} \quad （1）$$

式中：

$\text{wt}\%(\text{TC}_2^=)$—乙烯含量（质量分数）；
A_{732}—测量在732cm^{-1}处的峰面积；
e—薄膜厚度，mm；
K_{732}—标准曲线线性回归的斜率；
b—标准曲线线性回归的截距。

7.5.2 结果表示

取两次测定结果的算术平均值作为最终试验结果。结果按GB/T 8170的规定进行数值修约，保留两位有效数字。

8 精密度

8.1 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试，平行测定结果间的绝对差值不应超过表3中的重复性限（r），取两次测定结果的算术平均值作为最终试验结果。

表3 重复性限（r）

组分名称	重复性限(r)
乙烯含量	±0.50%

8.2 再现性

在不同的实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表4中的的再现性限（R）。

表4 再现性限（R）

组分名称	再现性限(R)
乙烯含量	±1.50%

9 试验报告

试验报告应包括以下内容：

a） 注明使用本方法；
b） 样品标识，包括所有相关的样品信息；
c） 试验日期和试验人员；
d） 试验仪器的型号、仪器参数；
e） 试验结果；
f） 本文件未规定的其他操作细节及任何可能影响结果的情形。

CPCIF&PSTM 团标征求意见稿

团　体　标　准

《塑料　无规共聚聚丙烯中乙烯含量测定方法》

（征求意见稿）

编　　制　　说　　明

CPCIF&PSTM 编制说明征求意见稿

《塑料　无规共聚聚丙烯中乙烯含量测定方法》标准起草工作组

国 能 榆 林 化 工 有 限 公 司

2024 年 07 月

《塑料　无规共聚聚丙烯中乙烯含量测定方法》

编　制　说　明（征求意见稿）

1　　任务来源、制修订背景和主要起草过程

1.1　　任务来源

根据中国石油和化学工业联合会中石化联质发【2022】157号文《关于印发2022年第一批石化联合会团体标准项目计划的通知》和成都技术创新协会材料与试验标准化技术委员会（PSTM）2022年度第一批团体标准研制计划（成技创标【2022】1号文，计划编号2022-004L），《塑料　无规共聚聚丙烯中乙烯含量测定方法》团体标准已列入中国石油和化学工业联合会和成都技术创新协会材料与试验标准化技术委员会的项目计划。标准制定各阶段的组织和技术指导工作由成都技术创新协会材料与试验标委会（PSTM）推荐并组织制定，负责起草单位为国能榆林能源化工有限公司。参加标准起草的单位为、、、、企业、科研院所及检验检测机构等。

本标准由中国石油和化学工业联合会、成都技术创新协会共同提出。

本标准由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

计划完成时间为2022年10月～2024年10月。

1.2　　标准制定背景及意义

截至 2023 年 12 月，中国已建成聚丙烯装置总计 3924 万吨/年，无规共聚聚丙烯市场占有率已升至 8.4%。主要应用于医药，家电，食品包装，一次性餐具等领域。具有高熔体流动性，高透明性，较好的韧性，受到消费者的青睐，应用前景广阔。在生产无规共聚聚丙烯时，乙烯含量是最重要的控制指标，直接影响产品的冲击强度、负荷变形温度，弯曲性能以及产品透明性等。

本标准的制定为行业提供规范标准文件，填补标准空白；解决由于方法不统一造成行业同一牌号装置对标时，衡量树脂相关性能参数无法对比的问题；有利于生产企业优化生产，提高产品质量；在一定程度上能够减少上下游企业质量纠纷。

1.3　　主要起草过程

1.3.1　起草阶段

1.3.1.1 国内外标准调研

本方法规范的领域尚无相应的国家标准和行业标准。行业分析现状如下：

1)　采用 13 碳核磁共振方法分析

国内外在分析橡胶相中乙烯含量方面通常采用 13 碳核磁共振，该方法所测值行业内公认为真值。但是该方法相对繁琐，耗时较长，不适于作为该类产品生产过程分析或质控分析时的一种测试手段。

2)　采用傅利叶变换红外法分析

CPCIF&PSTM 编制说明征求意见稿

相关行业在生产无规共聚聚丙烯产品过程分析时，有些实验室是在购买红外光谱仪器时选购了相应的程序来进行乙烯含量的测试，分析曲线是内置的，而不是实验室自建的。当仪器出现问题，不能自校准曲线，造成数据偏差。

2、**预研、立项和工作组的建立**

标准牵头单位在完成对该标准前期研究的基础上，于 2021 年 11 月 15 日提出该标准文本的草案及该行业标准的申报，同时由成都技术创新协会材料与试验标委会（PSTM）推荐进行石化联合会团体标准的申报，2022 年 7 月 25 日下达该团体标准计划通知。为双编号标准。

2023年3月份成立了标准编制工作起草小组。同时，标准起草工作组成员认真学习了GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》，GB/T 20000.1-2002《标准化工作指南 第1部分标准化和相关活动的通用词语》结合标准制定工作程序的各个环节，进行了探讨和研究。制定了标准编制工作计划、编写大纲、明确了各组员分工及各阶段进度时间。

1.3.1.2 **第一次工作会议**

2023年8月16日，标准起草工作组在北京怀柔召开了第一次工作会议。来自中蓝晨光成都检测技术有限公司(全国塑料标准化技术委员会SAC/TC15秘书处所在单位)、中国石化北京燕山分公司树脂应用研究所(全塑标石化塑料树脂产品分技术委员会SAC/TC15/SC1秘书处所在单位)、同轨科技成都有限公司(PSTM 标委会秘书处所在单位)、国能榆林化工有限公司、国家石化有机原料合成树脂质量监督检验中心(中国石化北京北化院燕山分院)、广州市质量监督检测研究院、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院等33个单位的42位代表参加了工作会。工作会由材料与试验标委会(PSTM)陈宏愿秘书长主持。负责起草单位分别汇报了两项标准的前期准备工作、标准制定工作方案(草案)和标准文本工作组草案，与会代表对验证试验安排、分工、工作进度和要求等工作内容进行了热烈讨论、提出了意见和建议。经讨论，最终达成以下一致意见:

1) 收集不同生产工艺或者相同工艺不同企业的相同或不同乙烯含量的产品，作为项目验证试验的试样；

2) 负责起草单位在前期工作基础上继续收集参加验证试验单位的仪器及试样制备、试验条件等信息，并在此基础上提出具体验证试验条件；

3) 国能榆林、大庆炼化、中原石化、独山子石化、茂名石化和中韩石化分别提供各自企业的 1-2 个牌号产品作为第一批验证试验样品。请负责起草单位根据国内聚丙烯生产技术和生产牌号情况，再提出一些建议牌号以更大范围开展验证试验，PSTM 秘书处配合征集样品；

4) 建议继续开放参加工作组的报名渠道，吸收和邀请更多单位参加标准制定工作，同时也提醒工作组成员注意工作组内部文件和试验数据严格限定在工作组内使用；

5) 关于验证试验样品收集和验证试验进度安排

CPCIF&PSTM 编制说明征求意见稿

a) 验证试验样品每个牌号提供5kg，注意记录生产批号信息，于2023年8月31日前或最近一次排产后1周内快递负责起草单位，负责起草单位收到样品后一周内分发快递各验证试验参加单位，验证试验方案电子邮件给各验证试验参加单位；

b) 各验证试验参加单位于2023年10月底前或收到样品1个月内完成试验并将结果及时反馈给负责起草单位。

另外，会上还讨论了该项目涉及到的乙烯含量标准样品的问题，参会代表一致希望尽快启动立项研制工作。

1.3.1.3 **验证试验样品的收集**

2023年8月~12月共收集了5家单位的7个牌号无规共聚聚丙烯样品。分别是国能榆林化工有限责任公司K4925和T4401、新疆独山子T4401和D(Y)-WT25EF、大庆炼化PA14D、中原石化MT35YY123B2121、中韩 M800E 。

1.3.1.4 **验证试验**

1.3.1.4.1 2024年1月，牵头单位针对收集到的验证试验样品和前期研究获得的用来建立验证试验标准曲线的系列标准样品开展样品制备工作。

根据所收集到的7个牌号测试结果乙烯含量在1%~4%,选取乙烯含量为0.62%、1.26%、1.88%、2.86%、3.19%、4.09%的 6 个标准样品，用来建立验证试验标准曲。标准样品的参考值由核磁共振检测方法测得，该方法检验结果通常被视为是真实绝对值。牵头单位按报名参加验证试验的实验室数量，压制出15套上述的标准样片，随验证试验样品分发给各实验室。其中乙烯含量为 4.09% 的标准样片由于数量有限，只有其中7套含有该样片。

1.3.1.4.2 2024年2月~3月，牵头单位进行了7个验证试验样品的测试，根据前期调研和试验情况，制定了试验方案，编写了相关作业指导书，并将作业指导书随试验样品及标准样片一并发送到13个参加验证试验的实验室。

1.3.1.4.3 2024年4月初，收集到13家单位反馈的验证试验样品的测试结果，其中包括原实验室曲线数据8家和新建标准曲线数据13家。汇总分析试验数据，准备第二次工作会。

1.3.1.5 **第二次工作会**

2024年4月9日至10日，成都技术创新协会材料与试验标委会（PSTM）在杭州西溪南庐君亭酒店组织召开了两项团体标准制定工作会议。标准制定工作组及其他相关单位等24个单位的42位代表参会。会议由材料与试验标委会(PSTM)秘书长陈宏愿主持。标准起草工作组主要汇报了前段时间组织的验证试验（含精密度试验）的进展以及初步数据汇总及统计结果情况，与会代表对结果进行了热烈的讨论，结合数据结果对标准文本的相关技术内容进行了讨论，并达成了以下一致修改意见：

1） 删除有关术语和定义部分的内容；

2） 修改《塑料　无规共聚聚丙烯中乙烯含量测定方法》中样品制备要求；

3） 编制说明中补充大小压片机对测定结果的影响情况；

4） 编制说明中补充制样过程采取急冷冷却和缓慢冷却对样品测试结果的影响；

CPCIF/PSTM 编制说明征求意见稿

5) 继续收集未完成精密度试验单位的数据，有问题的单位通过沟通尽快完成试验项目。

会议要求负责起草单位按会议提出意见和建议完善送审材料，于2024年4月底提交 PSTM 秘书处，审核通过后提交石化联合会标准化工作委员会准备标准审查。

1.3.1.6 根据第二次工作会要求，补充完成了大、小压片机对比试验和制样过程采取急冷冷却和缓慢冷却对样品测试结果影响的验证试验。详见本文2.2.6和2.2.7。

1.3.1.7 2024年5月，汇总分析收集到的14家单位反馈的验证试验样品的测试结果，其中原实验室曲线数据11家和新建标准曲线数据14家。就有关数据进行了精密度统计，结果见本文3.1.3。

1.3.1.8 2024年6月，标准起草组通过分析试验数据，对标准文本进行修改完善，编写编制说明和试验报告，形成征求意见草案稿，提交PSTM秘书处。

1.3.1.9 7月初，秘书处组织专家进行初审并反馈修改意见，形成征求意见稿。7月中旬PSTM秘书处组织公开征求意见。

1.3.2 征求意见阶段

1.3.2.1

1.3.3 送审阶段

1.3.4 报批阶段

2 标准编制原则和主要内容的确定标准编制原则

本标准的编制遵循以下基本原则：

a) 充分考虑中国现有国情，努力与国际水平接轨，提高国际竞争力的原则；

b) 积极采纳国内外先进技术，有利于促进技术进步的原则；

c) 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；

d) 符合用户要求，保护消费者利益，促进对外贸易的原则；

e) 科学性、先进性和统一性的原则；

f) 经济上国内企业能够承受，具有生产实践上的可操作性的原则；

g) 严格按 GB/T 1.1-2020 的规范要求进行编写。

2.2 标准主要内容的确定

2.2.1 范围

根据收集的7种牌号测试结果乙烯含量在1%~4%和选取乙烯含量为：0.62%、1.26%、1.88%、2.86%、3.19%、4.09%的6个标准样品用于验证试验标准曲线的建立。本标准适用于乙烯含量在0.5~4.0%(质量分数)的无规共聚聚丙烯粉料及粒料中乙烯含量的测定。

2.2.2 红外光谱法定性依据

本方法是基于当采用傅利叶红外光谱分析无规共聚聚丙烯时，在732cm^{-1}处出现的亚甲基链谱带峰是乙烯特征谱带，该谱带所得的吸收峰面积与样品中乙烯含量呈线性关系，采用一系列标样取得乙烯含量与峰面积相关标准曲线，最终得到样品中乙烯含量。

CPCIF&PSTM 编制说明征求意见稿

红外光谱法测量乙烯-丙烯共聚物的乙烯含量时具有独特优势，快速、简易、准确。孤立的乙烯共聚单元[—$(CH_2)_3$—]，即使含量很低，在低频区域 733cm^{-1} 也会出现特征谱带。对于含有少量乙烯的无规共聚聚丙烯，只在该谱带出现一个峰；若为多相共聚聚丙烯，如果其结构中含有两个以上乙烯连排序列，则该谱带分裂成两个峰，即 730cm^{-1}和 721cm^{-1}。同样对于聚乙烯/聚丙烯共混体系也会出现这两个谱带。但是多项共聚和共混聚丙烯，这两个谱带的峰形有差别，前者两个峰有一定重叠，不能完全分辨；而后者两个峰各位一个尖锐的吸收峰，分辨较好。因此，在一般情况下可以很容易地通过红外光谱鉴别乙烯-丙烯共聚物与乙烯/丙烯共混物[1]。

聚乙烯制品中的聚乙烯不会是完全线性的，多多少少总会有一些支链，特别是低密度聚乙烯支链更多。这些支链通常带有乙基侧链、丁基侧链和烯端基侧链，因而在 1366cm^{-1}左右有甲基（$-CH_3$）对称变角振动谱带。992cm^{-1}为 $RCH=CH_2$中反式=CH 面外变角（扭曲）振动；908cm^{-1}为 $RCH=CH_2$中 CH_2面外摇摆振动。聚乙烯结晶度高，如果是斜方晶体或单斜晶体，1 个晶胞含 2 条或以上$-CH_2-$链，2 个或几个大分子会产生偶合振动，引起 CH_2面内变角振动和面内摇摆谱带分裂，在 1472cm^{-1}和 1464cm^{-1}、730cm^{-1}和 719cm^{-1}处分别产生一对双峰，如果是三斜晶体只会出现单峰[2]。

长链烷基 CH_2面内摇摆振动吸收较弱，但非常特征，且非常稳定，位于(720（±4)cm^{-1}。有些长链烷基结晶态化合物 CH_2面内摇摆振动分裂为双峰，位于 730cm^{-1}和 720cm^{-1}。如十四醇和碘代十八烷中 CH_2的面内摇摆震动分裂为双峰，位于 730cm^{-1}和 720cm^{-1}。结晶态化合物熔化后，730cm^{-1}吸收峰消失[3]。

2.2.3 红外光谱中定量依据

2.2.3.1 本标准采用朗伯-比尔定律定量

朗伯-比尔定律，是光吸收的基本定律，适用于所有的电磁辐射和所有的吸光物质，包括气体、固体、液体、分子、原子和离子。比尔-朗伯定律是吸光光度法、比色分析法和光电比色法的定量基础。

比尔—朗伯定律数学表达式

$A=\lg(1/T)=Kbc$

A 为吸光度,T 为透射比,是透射光强度比上入射光强度，K 为摩尔吸收系数：它与吸收物质的性质及入射光的波长 λ 有关，c 为吸光物质的浓度，b 为吸收层厚度

浓度=吸光度/［（消光系数）×（厚度）］

因此，在任何定量分析程序中，了解被分析样品的厚度对得到准确的浓度值很重要。

CPCIF&PSTM 编制说明征求意见稿

1 摘自 聚丙烯和聚丁烯树脂及其应用，乔金樑，张师军，化学工业出版社 P-148

2 摘自《红外光谱在微量物证分析中的应用》化学工业出版社，冯计民 P235 页。

3 摘自《傅里叶变换红外光谱分析》化学工业出版社 翁诗甫 P235 页。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/418016026054007051