

# 凝胶色谱法测定聚丙烯二甲苯可溶物含量

赵芳\*, 李尚滨

(国能包头化工有限责任公司, 包头 014010)

**摘要: 目的** 本研究旨在探究凝胶色谱法在测定聚丙烯二甲苯中可溶物含量中的应用。**方法** 研究采用凝胶色谱法对聚丙烯中二甲苯可溶物含量进行了精确测定, 并与容量法进行对比分析, 验证了凝胶色谱法的准确性和可靠性。**结果** 实验结果显示, 凝胶色谱法测定结果与容量法相比, 测试绝对差值不超过 0.07%, 符合准确度要求。此外, 凝胶色谱法显著缩短了分析时间, 从容量法的约 8 小时缩短至 3 小时, 且操作更为简便, 样品处理过程中二甲苯用量大幅减少, 体现了其高效与环保性。**结论** 本研究成功验证了凝胶色谱法在聚丙烯二甲苯可溶物含量测定中的可行性和优越性。该方法不仅操作简便、分析速度快, 而且环保性强, 对环境和操作人员的影响小, 为聚丙烯产品质量的快速检测与控制提供了有力支持, 具有广泛的工业应用前景。**关键词:** 聚丙烯粉料; 凝胶色谱仪; 容量法

## Determination content of xylene soluble matter in polypropylene by gel chromatography

ZHAO Fang\*, LI Shang-Bin

(Guoneng Baotou Chemical Co., Ltd., Baotou 014010, China)

**ABSTRACT: Objective** This study aims to explore the application of gel permeation chromatography in determining the content of xylene-soluble substances in polypropylene. **Methods** The study employed gel chromatography to accurately measure the content of xylene-soluble substances in polypropylene and conducted a comparative analysis with the volumetric method to verify the accuracy and reliability of gel chromatography. **Results** The experimental results indicated that the absolute difference between the measurement results obtained by gel chromatography and the volumetric method did not exceed 0.07%, meeting the accuracy requirements. Furthermore, gel chromatography significantly shortened the analysis time from approximately 8 hours with the volumetric method to 3 hours, and the operation was more straightforward. The amount of xylene used during sample processing was greatly reduced, demonstrating its efficiency and environmental friendliness. **Conclusion** This study successfully validated the feasibility and superiority of gel chromatography in determining the content of xylene-soluble substances in polypropylene. This method is not only simple to operate and fast in analysis but also highly environmentally friendly, with minimal impact on the environment and operators. It provides strong support for the rapid detection and control of polypropylene product quality and holds broad industrial application prospects. **KEY WORDS:** polypropylene powder; gel chromatography; volumetric method

## 0 引言

国能集团包头化工煤制烯烃项目, 聚丙烯生产采用 DOW 化学公司的 UNIPOL 聚丙烯生产工艺, 采用气相流化床反应器技术生产聚丙烯产品。工艺人员根据聚丙烯粉料的二甲苯可溶物分析数据, 调整工艺参数, 从而影响成品粒料的等规度指标<sup>[1]</sup>。原来聚丙烯中二甲苯可溶物的含量测定是根据 GB/T 24282—2009 化学分析法进行测定, 但该方法操作步骤复杂, 分析时间长, 操作过程中人员因素多从而使得实验失败率高, 并且分析过程中环境污染物多, 对人员身体伤害大等缺点<sup>[2]</sup>。难以满足当前快速、经济、环保的分析要求, 因此, 需要对聚丙烯中

的二甲苯可溶物含量分析方法进行改进。凝胶色谱法是一种高效的测定聚丙烯中二甲苯可溶物含量的方法, 但查阅了现有的文献了解到, 关于凝胶色谱法测定聚丙烯中二甲苯可溶物含量的资料少之又少, 但是与之相关资料比较多, 如: 凝胶色谱法测定高聚物中相对分子质量分布分析及分离。聚丙烯中二甲苯可溶物的含量主要表示样品中非等规物的含量, 它不仅反映聚丙烯的分子量, 聚丙烯的分子量对其性能有很大的影响, 可以通过控制二甲苯可溶物的含量, 从而控制聚丙烯的性能; 而且它反映聚丙烯的结晶度, 聚丙烯的结晶度对聚丙烯产品的熔融指数、等规度和力学性能都有很大的影响, 因此测定聚丙烯中二甲苯可溶物的含量对产品质量起到重要作用<sup>[3]</sup>。因此, 本文通过采用凝胶色谱法测定聚丙烯中二甲苯可溶物的含量的测定, 为装置

\* 通信作者: 赵芳, 中级工程师, 主要研究方向为聚烯烃产品。E-mail: 970179332@qq.com

\*Corresponding author: ZHAO Fang, Engineer, Guoneng Baotou Chemical Co., Ltd., Baotou 014010, China. E-mail: 970179332@qq.com

提供及时可靠的实验数据, 保证装置平稳生产, 确保产品质量。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验仪器

HS7 型电子加热器 (IKAC-MAG 公司); HWS24 型恒温水浴器 (上海一恒科学仪器有限公司); GPC305+GPCMAX 型常温凝胶色谱仪 (Malvern 公司); DZF 型真空烘箱 (上海一恒科学仪器有限公司)。

### 1.2 试验试剂

二甲苯溶 (AR, 西陇科学); 四氢呋喃 (HGLC, 天津塞孚瑞); 聚丙烯粉料 (国能包头化工)。

### 1.3 试验步骤

#### 1.3.1 容量法测定聚丙烯中二甲苯可溶物的实验步骤

##### (1) 溶液制备

制备二甲苯空白溶液, 将二甲苯倒入棕色试剂瓶中, 将抗氧剂溶于二甲苯; 通入氮气, 二甲苯混合液用氮气进行脱气处理, 每 24 h 至少充氮 1 h。

##### (2) 二甲苯杂质的测定 (空白试验)

进行空白试验的目的是测定二甲苯是否含有明显的蒸发残留物以及其他杂质成分, 从每批二甲苯中取三份进行空白试验, 用移液管将 200 mL 二甲苯混合液移取到 500 mL 锥形瓶中, 通过滤纸滴入 250 mL 锥形瓶中, 于烘箱内 200°C 下干燥 30 min, 恒重后称量其质量。移取 100 mL 滤液至称量好的铝盘中。将铝盘在 140~145°C 下加热, 在缓慢氮气保护下加热到铝盘中残留物接近干燥。将铝盘在 100°C 真空干燥箱内烘 1 h。待铝盘至室温并称重, 计算三次空白试验的平均值<sup>[4]</sup>。

##### (3) 样品处理与测定

将试样放入 70~80°C 真空干燥箱内干燥至少 20 min, 准确称取 (2.0±0.1) g 样品于 500 mL 锥形瓶中。用移液管移取 200 mL 二甲苯沿壁慢慢流入锥形瓶中。打开冷却水, 在冷凝回流器顶部通过缓慢的氮气流。将聚丙烯和二甲苯的混合溶液在搅拌下回流温度下 140~145°C 回流 1 h, 待烧瓶冷却到 100°C 以下。平稳地将锥形瓶放进 (25±0.5) °C 恒温水浴中冷却 1 h, 将烧瓶取出轻轻晃动, 将壁上的沉淀溶解, 用漏斗过滤。用移液管移取 100 mL 滤液至称量好的铝盘中。将铝盘放到温度为 140~144°C 可控温加热板上, 在缓慢氮气保护下加热到铝盘中残留物接近干燥。将铝盘放到温度为 105°C 真空干燥箱内 1 h<sup>[5]</sup>。

(4) 取出铝盘在干燥器内将铝盘冷却到室温称重 (精确至 0.1 mg), 计算聚丙烯样品中二甲苯可溶物的含量。

#### 1.3.2 凝胶色谱法测定聚丙烯中二甲苯可溶物的实验步骤

##### (1) 溶液制备及样品处理

样品前处理, 样品称重, 加入磁力转子, 注入溶剂, 在 135°C 下搅拌溶解 30~40 分钟。当样品完全溶解, 移入 25°C 水浴中, 冷却结晶, 持续 45 分钟, 用 0.2 μm 的过滤膜进行过滤,

滤液进行测试<sup>[6]</sup>。

##### (2) 仪器设置

设置溶剂的泵速, 不同试剂设置泵速可能不一样 (注意如果在 Standby 模式下, 重新开关泵即可开启输入的测试泵速)。启动 Quick Run 20 分钟, 观察基线状态, 待基线完全稳定后, 准备测试样品, 设置 Sequence 的各个项目, 输入样品名称, 浓度, 注入量, 注入次数, 样品的位置序号<sup>[7]</sup>。

##### (3) 样品测定

运用 GPCmax + RI (示差) + FIPA 二甲苯溶出物分析系统进行样品测试。目前, 我司样品使用马尔文公司的 Viscotek GPC +PI (示差) +FIPA 二甲苯溶出物分析系统。

表 1 测试通用测试参数

Table 1 Test common test parameters

测试条件	测试参数
流动相溶剂	四氢呋喃
色谱柱	FIPA 专用色谱柱 + 保护柱
样品溶解溶剂	二甲苯
流速	(1.0±0.2) mL/min
注射容积	(100±20) μL
样品浓度	(20±2) mg/mL
溶解温度	(135±5)°C
柱温	(45±3)°C
测试时间	(50±5) min

### 1.4 试验方法

凝胶色谱, 又称为分子排阻色谱, 其分离物质的原理为分子筛原理, 且多用于分离有机大分子化合物。分子筛效应: 一个含有各种分子的样品溶液缓慢地流经凝胶色谱柱时, 各分子在柱内同时进行着两种不同的运动, 垂直向下的移动和无定向的扩散运动。大分子物质不易进入凝胶颗粒的微孔, 而只能分布颗粒之间, 所以在洗脱时向下移动的速度较快。小分子物质除了可在凝胶颗粒间隙中扩散外, 还可以进入凝胶颗粒的微孔中, 从一个凝胶内扩散到颗粒间隙后再进入另一凝胶颗粒, 从而使样品中分子大的先流出色谱柱, 中等分子的后流出, 分子最小的最后流出, 这种现象叫分子筛效应<sup>[8]</sup>。凝胶色谱示差检测器测定聚丙烯中二甲苯可溶物的含量方法: 当样品本身的折射率与溶剂的折射率不同时, 样品溶液的折射率与纯溶剂的折射率存在差异。溶液的折射率与样品组分和样品浓度相关<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 聚丙烯样品中二甲苯可溶物含量测定结果

采用容量法和凝胶色谱法测定聚丙烯样品中二甲苯可溶物含量数据对比见表 2。

表 2 二甲苯可溶物含量测定结果

Table 2 Results of determination of xylene soluble matter

聚丙烯粉料种类	方法	二甲苯可溶物含量							
		样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8
聚丙烯粉料 1	容量法	1.99	1.98	1.95	2.01	2.03	1.99	2.03	2.00
	凝胶色谱法	1.97	1.97	1.96	2.03	2.00	2.01	2.00	1.98
聚丙烯粉料 2	容量法	6.28	6.33	6.41	6.19	6.35	6.31	6.29	6.22
	凝胶色谱法	6.25	6.30	6.37	6.18	6.30	6.24	6.25	6.20
聚丙烯粉料 3	容量法	6.40	6.33	6.36	6.29	6.39	6.20	6.27	6.23
	凝胶色谱法	6.36	6.29	6.30	6.26	6.33	6.16	6.24	6.18
聚丙烯粉料 4	容量法	5.11	5.08	5.04	5.10	5.06	4.99	5.05	5.01
	凝胶色谱法	5.08	5.04	5.01	5.09	5.03	4.98	5.05	5.00

从表2可以看出,对于不同牌号的聚丙烯产品的同一试样二甲苯可溶物含量的测试差值 $\leq 0.07\%$ ,以容量法为仲裁方法,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结果的绝对差值不大于下列重复性限,可以说明采用凝胶色谱法测定聚丙烯中二甲苯可溶物含量满足准确度和精密度的要求,满足实验要求,可以作为一种测定聚丙烯中二甲苯可溶物含量的可靠方法。

## 2.2 影响试验结果的因素

(1) 样品结晶的好坏对结果的影响较大,因此在样品结晶时保证结晶温度保持恒定,结晶时间的精确。(2) 样品的溶解温度一定控制精准且稳定,保持样品微沸,使得样品完全溶解于二甲苯中,否则测得的实验数据偏低。(3) 凝胶色谱分析样品时,首先要充分清洗进样针。(4) 进行测试前,必须保证色谱基线稳定,否则无法进行测试。(5) 色谱分析时,样品的测试速率,太快或者太慢都会影响数据的准确。

## 3 讨论与结论

目前聚丙烯中二甲苯可溶物的测定都是以容量法为基础,比如核磁法测定聚丙烯中二甲苯的可溶物。首先,通过测试大量的聚丙烯样品,得出每一个聚丙烯样品中的二甲苯可溶物含量,再通过容量法得到的数据建立核磁曲线。通过比较结晶和非结晶部分在特征时间点上的核磁信号值,得到试样的结晶和非结晶的响应值,该响应值与聚丙烯中二甲苯可溶物的含量呈线性关系,建立核磁响应值与聚丙烯中二甲苯可溶物的含量的线性关系曲线图,通过此曲线测得聚丙烯中二甲苯可溶物含量<sup>[10]</sup>。红外分析法测定聚丙烯中二甲苯可溶物,通过累积聚丙烯中二甲苯可溶物含量,然后将每批成品在固体颗粒物多性质红外分析仪扫描,采集样品光谱,建立定标数据库,使用此数据库对样品进行分析,和核磁法一样,红外分析法也需要在前期积累大量的聚丙烯二甲苯可溶物含量的数据,现在的实验条件,如果想用较为安全的核磁法和红外法测定聚丙烯中二甲苯可溶物的含量就必须用容量法或者凝胶色谱法,积累大量的数据来支持核磁法和红外法的方法的建立。以前,一直使用容量法积累大量的数据来支持核磁法和红外法的建立,不仅不经济也不环保,现在利用凝胶色谱法来积累数据,为核磁法和红外法的方法建立取得了更为安全环保的技术支持。

容量法测定聚丙烯中二甲苯可溶物含量时,在样品前期准备过程中,需要大量的二甲苯,制备成空白溶液,不仅会造成资源的浪费,而且对环境造成严重污染,在确定聚丙烯二甲苯可溶物溶解温度时,耗时多,对人体的伤害大,而且容量法测定聚丙烯中二甲苯可溶物含量的操作步骤复杂且繁琐,分析时间长(大约需要8小时),操作过程中易出现失误导致实验失败,在分析过程中也会产生大量的有害物质,另外在实验过程中容易发生火灾,而凝胶色谱法的样品处理相对简单且方便操作,分析速度快,只需3小时就可以完成,分析精度高,对环境和分析者的毒害性小。因此,开始对凝胶色谱法测定聚丙烯中二甲苯可溶物含量的方法进行可行性研究。

现代化工业生产秉承着高效节约环保的原则,二甲苯属于有毒有害的实验试剂,在实验过程中,我们不仅要考虑实验的需要,而且要考虑环保健康的要求,在二甲苯的用量做到即满足实验需要,又做到环保清洁。样品质量的大小对聚丙烯中二甲苯可溶物含量也有很大的影响,如果样品量太大聚丙烯中二甲苯可溶物不能完全溶解,样品量太少又会使样品含量太低,不能真实的反映聚丙烯中二甲苯可溶物含量,在实验过程中做了大量的质量和二甲苯溶剂用量的对比实验,最后,确定用凝胶色

谱法测定聚丙烯中二甲苯可溶物的含量时,取处理好的聚丙烯粉料(0.4±0.02)g样品溶于20 mL二甲苯中进行分析实验,使得数据具有准确性及重复性,国家标准关于重复性的要求,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结果的绝对差值不大于下列重复性限( $r$ ),以超过重复性限( $r$ )的情况不超过5%为前提。

表3 重复性限( $r$ )  
Table 3 Repeatability limit ( $r$ )

项目	重复性限( $r$ )	
二甲苯含量	$1.44\% \leq X \leq 2.91\%$	6%
	$X > 2.9\%$	14%

通过试验得出,凝胶色谱法二甲苯的用量最少,不仅满足了实验需要,而且做到经济环保清洁,因此用凝胶色谱法测定聚丙烯中二甲苯可溶物含量的方法具有可行性。

凝胶色谱示差检测器流动注射聚合物分析法(FIPA)测定聚丙烯中的二甲苯可溶物含量,分离时间短,可以预测洗脱时间,可以连续进样。分离时试样组分不会丢失,色谱柱的使用寿命长,保留时间短,色谱峰窄,简化了样品处理过程,减少了二甲苯的用量,减少了做样过程中有毒物质与人员的接触,保护了人员身体健康,凝胶色谱法操作简单、分析速度快、分析精度高,人为因素少,产生废液少,对环境污染小,使得实验更加清洁高效,其次凝胶色谱法能在高性能聚丙烯生产过程中给予强有力的技术数据支持,提高聚丙烯项目新产品开发的成功率。在高性能聚丙烯生产过程中给予了强有力的技术数据支持,该方法为核磁法和红外法测定聚丙烯中二甲苯提供了建立方法的准确的数据支持,为以后清洁安全的化工分析提供保障。通过对该方法的使用,为装置的生产提供了可靠及时的数据支持,保证了产品质量,可推广应用。

## 参考文献

- [1] 陈泉水,罗太安,刘晓东.高分子材料技术[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 白颖,李建伟.凝胶色谱法测定高聚物的平均分子量及分子量分布[J].塑料科技,2004,4(11):70-71.
- [3] 郭伟强.分析化学手册[M].北京:化学工业出版社,2016.
- [4] 徐颖.核磁共振技术在聚丙烯二甲苯可溶物含量测定中的研究[J].广东化工,2014,(13):111-113,97.
- [5] 刘宇艳,毛利飞,刘丽,等.高分子物理实验教学中凝胶色谱法常见问题分析,2012,(04):202-204,211.
- [6] 姜鹏.材料化学研究中高分子分辨固体核磁共振技术的应用[J].化工设计通讯,2020,46(03):82,99.
- [7] 刘洪春.高分子材料中反应加工分析[J].海峡科学,2017,(07):54-55.
- [8] 成跃祖.凝胶渗透色谱法的进展及其应用[M].北京:北京中国石化出版社,1993.
- [9] 衣学飞,张涛,张艳丽,等.凝胶色谱法测定BOPP分子量及其分布[J].炼油与化工,2007,(02):41-42.
- [10] 舒捷,唐丹丹,王宁.高分辨固体核磁共振法分析聚-3-乙基噻吩二酰亚胺衍生物的共结构[J].2019,47(08):1170-1179.

## 作者简介

赵芳,中级工程师,主要研究方向为聚烯烃产品。