



中华人民共和国国家标准

GB/T 24282—2021

代替 GB/T 24282—2009

塑料 聚丙烯中二甲苯可溶物含量的测定

Plastics—Determination of xylene-soluble matter fraction in polypropylene

(ISO 16152:2005, Plastics—Determination of xylene-soluble matter in
polypropylene, MOD)

2021-12-31 发布

2022-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法 A:化学法	1
4.1 原理	1
4.2 仪器设备	1
4.3 试剂和材料	2
4.4 试验步骤	2
4.5 结果计算和表示	5
4.6 精密度	5
5 方法 B:红外光谱法	5
5.1 原理	5
5.2 仪器设备	5
5.3 试剂和材料	6
5.4 试验步骤	6
5.5 结果计算和表示	7
5.6 精密度	8
6 方法 C:低分辨率脉冲核磁共振法	8
6.1 原理	8
6.2 仪器设备	8
6.3 试验步骤	8
6.4 结果表示	9
6.5 精密度	9
7 试验报告	9
附录 A (资料性) 本文件与 ISO 16152:2005 结构编号对照情况	11
附录 B (资料性) 精密度数据统计结果	12
参考文献	13

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 24282—2009《塑料 聚丙烯中二甲苯可溶物含量的测定》，与 GB/T 24282—2009 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了“红外光谱法”和“低分辨率脉冲核磁共振法”(见第1章,2009年版的第1章)；
- b) 删除了规格为 200 mL 的移液管(见 2009 年版的 4.6)；
- c) 增加了对漏斗、真空干燥箱、可控加热盘、干燥器及烘箱的规格要求(见 4.2.10、4.2.11、4.2.13、4.2.15 和 4.2.17,2009 年版的 4.11、4.12、4.14、4.16 和 4.18)；
- d) 更改“注”的内容为正文“如果使用加热盘加热，设定温度宜高于二甲苯沸点约 30 ℃”(见 4.4.3.7,2009 年版的 6.3.7)；
- e) 增加了规范性引用文件 GB/T 8170(见 4.5.3,2009 年版的 7.3)；
- f) 增加了方法 A 的精密度(见 4.6,2009 年版的第 8 章)；
- g) 增加了方法 B“红外光谱法”(见第 5 章)；
- h) 增加了方法 C“低分辨率脉冲核磁共振法”(见第 6 章)。

本文件修改采用 ISO 16152:2005《塑料 聚丙烯中二甲苯可溶物含量的测定》。

本文件与 ISO 16152:2005 相比，在结构上有较多调整，附录 A 中列出了本文件与 ISO 16152:2005 的结构编号对照一览表。

本文件与 ISO 16152:2005 的技术差异及其原因如下：

- a) 删除了涉及试验步骤的内容，增加了文件主要内容的表述(见第1章)，以符合 GB/T 1.1 的要求；
- b) 增加了方法 A 的原理(见 4.1)，对 ISO 16152:2005 的 1.2 和 1.3 内容加以完善，使原理的描述更加完整，以符合 GB/T 1.1 的要求；
- c) 更改了烧瓶的容积，由 400 mL 修改为 500 mL(见 4.4.2)，以符合我国国情；
- d) 删除了规格为 200 mL 的移液管，以符合我国标准的要求；
- e) 删除了滤纸的品牌和型号，以符合我国标准的要求；
- f) 增加了对真空干燥箱、可控加热盘、干燥器及烘箱的规格要求(见 4.2.11、4.2.13、4.2.15 和 4.2.17)，便于本文件的应用；
- g) 更改了含要求或推荐内容的“注”为正文(见 4.4.3.1、4.4.3.3、4.4.3.7 和 4.4.3.11)，符合 GB/T 1.1 的要求；
- h) 更换了氮气流速的单位，更改为“宜约为 35 mL/min”(见 4.4.3.6)，以增加可操作性；
- i) 增加了规范性引用文件 GB/T 8170(见 4.5.3)，以提高方法的可操作性，消除歧义；
- j) 增加了方法 A 的精密度(见 4.6)，以提高标准的适用性；
- k) 增加了方法 B“红外光谱法”(见第 5 章)，以更好满足测试需求；
- l) 增加了方法 C“低分辨率脉冲核磁共振法”(见第 6 章)，以更好满足测试需求；
- m) 试验报告中增加了所采用的方法、仪器和试验条件、任何可能影响结果的情形内容[见第 7 章的 a)、c)、g)]，使报告的内容更加全面。

本文件与 ISO 16152:2005 相比，做了下列编辑性改动：

——更改了三个量值的符号，由 S_s 、 S_e 和 S_m 更改为 w_s 、 w_e 和 w_m (见 3.1 和 4.5.2)；

——删除了注(见 ISO 16152:2005 的 5.3 的注)；

——增加了附录 A (资料性)“本文件与 ISO 16152:2005 结构编号对照情况”；

——增加了附录 B (资料性)“精密度数据统计结果”。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15)归口。

本文件起草单位：北京燕山石化高科技有限责任公司、国家能源集团宁夏煤业有限责任公司、北京亿路达机电设备有限公司、陕西延长中煤榆林能源化工有限公司、中国石油化工股份有限公司北京化工研究院、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、东华能源(宁波)新材料有限公司、浙江石油化工有限公司、中国石油化工股份有限公司扬子石化分公司。

本文件主要起草人：王灵肖、吕正忠、史清军、郑慧琴、王会能、张晓萌、王莉、崔寅鑫、张璐、柴子斌、朱建辉、裴艳红、王红英、胡学兴。

本文件于 2009 年首次发布，本次为第一次修订。

塑料 聚丙烯中二甲苯可溶物含量的测定

1 范围

本文件规定了测定聚丙烯均聚物或共聚物在 25 ℃二甲苯中可溶物含量的三种方法：

——方法 A：化学法；

——方法 B：红外光谱法；

——方法 C：低分辨率脉冲核磁共振法。

方法 A 为基准方法，用于方法 B 和方法 C 的校准。

本文件适用于聚丙烯均聚物或共聚物在 25 ℃二甲苯中可溶物含量的测定。可溶解于二甲苯的添加剂等材料可影响二甲苯可溶物含量的测定。

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

二甲苯可溶物含量 xylene-soluble fraction

w_s

聚合物溶解于回流温度的二甲苯中，溶液冷却至 25 ℃并保持一定时间后，溶液中未沉淀出的物质质量分数。

4 方法 A：化学法

4.1 原理

聚丙烯样品干燥后称量，在回流状态下溶解于二甲苯。随后将溶液在特定条件下冷却至 25 ℃并恒温，确保聚丙烯在该条件下充分结晶。再将该混合溶液进行过滤，得到透明的滤液。蒸发掉滤液中的二甲苯，得到二甲苯可溶物并计算其含量。

4.2 仪器设备

4.2.1 回流冷凝器，长度为 400 mm。

4.2.2 烧瓶，容积为 500 mL。

4.2.3 隔热垫，陶瓷纤维材料制成。

4.2.4 电磁搅拌器，带有可控温的加热板、恒温油浴或加热块，温度能保持在 140 ℃~150 ℃。

4.2.5 磁力搅拌子。

4.2.6 移液管, A级, 100 mL。

4.2.7 具塞烧瓶, 250 mL。

4.2.8 恒温水浴, 具备足够的冷却能力, 确保聚丙烯/二甲苯混合液冷却时, 水浴能恒温在 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。

4.2.9 定性滤纸, 直径大于或等于 125 mm。

4.2.10 漏斗, 60° 或相当, 直径大于或等于 125 mm。

4.2.11 真空干燥箱, 控温范围: $50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$; 温度波动度: $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

4.2.12 铝皿, 容积为 300 mL, 表面光滑。

4.2.13 可控温加热盘, 温度能保持在 $140^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 。

4.2.14 分析天平, 精度不低于 0.1 mg (优选精度为 0.01 mg)。

4.2.15 干燥器, 含有硅胶或其他适当的干燥剂。

4.2.16 计时器, 以 min 计。

4.2.17 烘箱, 强迫通风型或重力对流型, 温度能控制在 $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

4.3 试剂和材料

4.3.1 可选用的二甲苯有:

——邻二甲苯: 用气相色谱法测定, 邻二甲苯含量大于或等于 98%, 乙苯含量小于 2%, 140°C 蒸发残留物小于 0.002 g/100 mL, 沸点 144°C ;

——对二甲苯: 用气相色谱法测定, 对二甲苯含量大于或等于 98%, 乙苯含量小于 2%, 140°C 蒸发残留物小于 0.002 g/100 mL, 沸点 138°C 。

当测试结果出现争议时, 应采用邻二甲苯作为试验试剂, 除非争议方达成一致。

4.3.2 可选用的抗氧剂有:

——丁基羟基甲苯(抗氧剂 BHT);

——4,4-硫代双(6-叔丁基间甲酚)(抗氧剂 300);

——四[甲基-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸)]季戊四醇酯(抗氧剂 1010)。

4.4 试验步骤

4.4.1 二甲苯的准备

4.4.1.1 当测定不稳定的粉料或小粒料时, 应在二甲苯中加入 4.3.2 中的任一种抗氧剂, 以防止发生降解。抗氧剂在二甲苯中浓度约为 0.02 g/L 时稳定效果较好。

用可控温电磁搅拌器(见 4.2.4)将溶液加热至 $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$, 并搅拌至少 1 h, 使抗氧剂和二甲苯充分混合。该加热温度适用于相对易于挥发的抗氧剂 BHT。

4.4.1.2 二甲苯用氮气进行脱气处理, 每 24 h 至少充氮 1 h。

4.4.2 二甲苯中杂质的测定(空白试验)

4.4.2.1 进行空白试验的目的是测定二甲苯中是否含有明显的蒸发残留物以及其他杂质成分, 每批二甲苯宜进行空白试验。如果试剂的纯度大于或等于 99.5%, 并且开启后马上使用, 可以不进行空白试验。宜用玻璃容器盛装二甲苯, 二甲苯应在容器开启后 3 d 内使用。

从每批二甲苯中取三份进行三次空白试验。

4.4.2.2 用移液管(见 4.2.6)将 200 mL 二甲苯移至干净的空烧瓶(见 4.2.2)中。

4.4.2.3 将滤纸(见 4.2.9)置于漏斗(见 4.2.10)内, 然后将漏斗放置在 250 mL 烧瓶(见 4.2.7)上方。

4.4.2.4 将 4.4.2.2 烧瓶中的 200 mL 二甲苯倒入漏斗,通过滤纸滴入 4.4.2.3 的烧瓶中,直到所有的滤液都被收集。

4.4.2.5 将铝皿(见 4.2.12)置于烘箱(见 4.2.17)内,在 200 °C 下干燥 30 min,然后在干燥器(见 4.2.15)内冷却至室温,在分析天平上称量干净、干燥的铝皿,精确至 0.1 mg。

4.4.2.6 用移液管(见 4.2.6)移取 100 mL 滤液至称重过的铝皿中。

4.4.2.7 将铝皿放到温度为 140 °C~150 °C 的可控温加热盘(见 4.2.13)上,使二甲苯轻微沸腾但不应溅出。在缓慢的氮气流保护下,持续加热直到铝皿内残留物接近干燥。

4.4.2.8 将铝皿放入温度为(100±10)°C 的真空干燥箱(见 4.2.11)内,在压力小于 13.3 kPa 的条件下,干燥直至铝皿和残留物的质量恒定。

4.4.2.9 在干燥器内将铝皿冷却至室温,并称重,精确至 0.1 mg。

4.4.2.10 计算三次空白试验残留物质量的平均值。

4.4.3 测定聚丙烯中二甲苯可溶物含量

4.4.3.1 如需要,在试验前对样品进行干燥处理。将试样放入温度为(70±5)°C 的真空干燥箱内,在压力小于 13.3 kPa 的条件下,干燥至少 20 min,然后在干燥器内冷却,防止再次吸潮。

聚合物片材或小粒料在测试前要进行干燥,以消除水分可能对初始质量的影响。

如果较大的聚丙烯粒料短时间内不易溶解,可以将粒料磨碎以加快溶解速度。注意不应进行强烈机械剪切,否则会造成二甲苯可溶物含量增大。磨碎的材料按以上要求进行干燥。

4.4.3.2 根据试样的可溶物质量分数预测值,按表 1 称量试样。当可溶物含量未知时,使用(2.0±0.1)g 试样。仲裁试验时,使用(2.0±0.1)g 试样。称量试样质量,精确至 0.1 mg。将试样倒入烧瓶(见 4.2.2),将磁搅拌子(见 4.2.5)放入烧瓶内。

表 1 试样量范围

可溶物质量分数预测值 %	试样量 g
<8.0	4.0±0.1 或 2.0±0.1
8.0~30.0	2.0±0.1
>30.0	2.0±0.1 或 1.0±0.1

4.4.3.3 用移液管(见 4.2.6)移取 200 mL 二甲苯至装有试样的烧瓶(见 4.2.2)中。

材料不易溶解、过滤或者其他分析需要更多滤液时,可使用更多的二甲苯。

4.4.3.4 在烧瓶(见 4.2.2)上方安装好回流冷凝器(见 4.2.1)。

4.4.3.5 在可控温电磁搅拌器上放置隔热垫(见 4.2.3)以防止烧瓶局部受热。将烧瓶和回流冷凝器放置在隔热垫上(见图 1)。将氮气管接在回流冷凝器顶部,打开冷却水。

4.4.3.6 在回流冷凝器顶部通过缓慢的氮气流。为了减少二甲苯的损失,不直接将氮气通入回流冷凝器。氮气流速宜约为 35 mL/min。

4.4.3.7 将聚丙烯和二甲苯的混合物搅拌并加热至回流温度。保持搅拌,加热 30 min。搅拌应充分,保持溶液沸腾且防止溶液进入回流冷凝器。混合溶液此时宜呈透明状。确保加热回流平稳进行,避免烧瓶局部加热和将聚丙烯搅拌到烧瓶壁上。

如果使用加热盘加热,设定温度宜高于二甲苯沸点约 30 °C。

4.4.3.8 取下烧瓶并盖紧。在室温下自然冷却至 100 °C 以下,冷却通常需要 12 min~14 min。

4.4.3.9 将烧瓶移入(25±0.5)°C 的恒温水浴(见 4.2.8)中,在烧瓶浸入水浴之前不要摇动烧瓶,防止沉

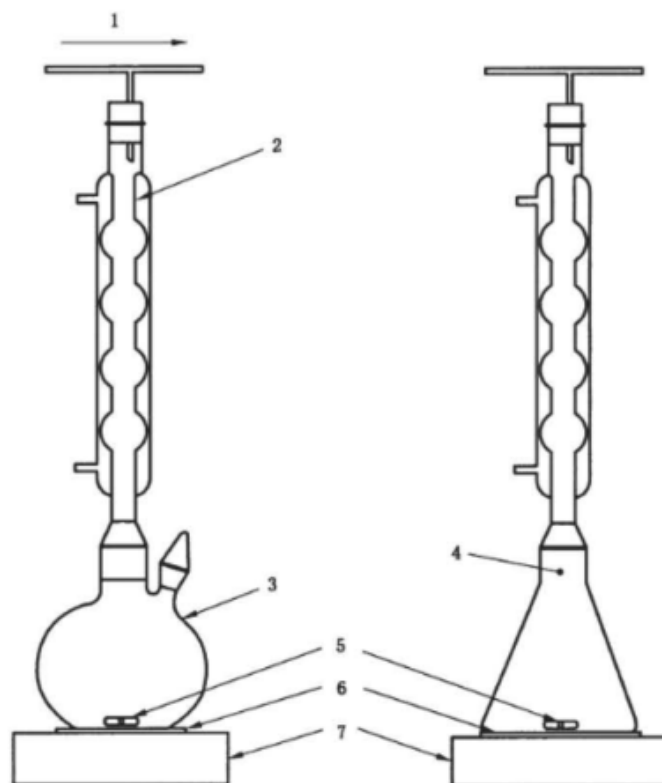
淀破碎。聚合物溶液在热的时候不要摇动烧瓶,否则可能造成安全危害。

4.4.3.10 溶液在 $(25\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中冷却 30 min~32 min,此时不要进行搅拌。将烧瓶从恒温水浴中取出,搅拌或轻轻摇动烧瓶,打碎沉淀。

注:冷却速率对晶粒尺寸和结晶速率有影响,因此冷却过程中时间和温度的控制对最终试验结果是至关重要的。

4.4.3.11 把滤纸放于漏斗内,然后将漏斗放在 250 mL 烧瓶上方。

如果材料难以过滤,过滤时可将阻碍过滤的堆积物移开。



标引序号说明:

- 1——氮气;
- 2——回流冷凝器;
- 3——烧瓶;
- 4——锥形烧瓶;
- 5——磁搅拌子;
- 6——隔热垫;
- 7——可控温电磁搅拌器。

图 1 试验仪器示意图

4.4.3.12 将烧瓶中的混合物倒入漏斗进行过滤,滤液滴入 250 mL 烧瓶内,直到所有的滤液都被收集。

4.4.3.13 如果滤液不完全透明,再次过滤。

4.4.3.14 将铝皿(见 4.2.12)置于烘箱(见 4.2.17)内,在 200°C 下干燥 30 min,然后在干燥器(见 4.2.15)内冷却至室温,在分析天平上称量干净、干燥的铝皿,精确至 0.1 mg。

4.4.3.15 用移液管将 100 mL 滤液移至已称重的铝皿中。

4.4.3.16 将铝皿放到温度为 140°C ~ 150°C 的可控温加热盘(见 4.2.13)上,使二甲苯轻微沸腾但不要溅出。在缓慢的氮气流保护下,持续加热直到铝皿内残留物接近干燥。不要完全干燥,否则会造成残留物降解。

4.4.3.17 将铝皿放入温度为 $(100 \pm 10)^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱(见 4.2.11)内,在压力小于 13.3 kPa 的条件下,干燥直至铝皿和残留物的质量恒定。

4.4.3.18 在干燥器内将铝皿冷却至室温,并称重,精确至 0.1 mg。

4.4.3.19 按 4.5.1 计算结果。试验结果需要用空白试验结果进行校正。

4.5 结果计算和表示

4.5.1 二甲苯可溶物含量 w_s 以质量分数计,数值以 % 表示,按公式(1)计算:

$$w_s = \frac{V_{b0}/V_{b1} \times (m_2 - m_1) - V_{b0}/V_{b2} \times B}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V_{b0} ——溶剂初始体积,单位为毫升(mL);

V_{b1} ——用于可溶物测定的溶液体积,单位为毫升(mL),等于 100 mL;

V_{b2} ——用于空白试验测定的溶液体积,单位为毫升(mL),等于 100 mL;

B ——空白试验残留物质量平均值,单位为克(g);

m_2 ——铝皿和残留物的总质量,单位为克(g);

m_1 ——铝皿质量,单位为克(g);

m_0 ——试样质量,单位为克(g)。

4.5.2 可溶解于二甲苯的添加剂等材料会影响测试结果。如果这些材料对测试结果造成明显影响,则需要按公式(2)进行校正处理。此时,需要知道这些材料在聚丙烯中的含量,并且该材料应完全溶解于二甲苯。

$$w_c = w_s - w_m \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_c ——校正后的二甲苯可溶物质量分数, %;

w_s ——样品的二甲苯可溶物质量分数, %;

w_m ——可溶于二甲苯的添加剂总质量分数, %。

4.5.3 按 GB/T 8170 的规定进行数值修约,结果保留三位有效数字。

4.6 精密度

在不同实验室对 6 个不同二甲苯可溶物含量的聚丙烯样品开展实验室间精密度试验,数据结果见表 B.1。

5 方法 B:红外光谱法

5.1 原理

在 $145^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ 的高温下,将一定质量的聚丙烯样品溶解在 1,2-二氯苯或 1,2,4-三氯苯中,直到完全溶解为止,取一定体积的溶液测定其红外特征吸收峰,再取同样体积的聚合物溶液在特定条件下冷却至 $30^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$,并至少保持 30 min,以使可溶部分和结晶部分完全分离。之后将包含可溶物的溶液通过检测器测定其特征红外吸收峰,通过两者特征红外吸收峰的峰面积的比值来得到溶于溶剂中的可溶物的含量,再根据方法 A 获得的一系列已知二甲苯可溶物含量的聚丙烯样品建立校准曲线,将该可溶物含量转换成 25°C 二甲苯可溶物的含量。

5.2 仪器设备

5.2.1 全自动可溶物分析仪,仪器的主要组成部分有溶剂储存器、注入/输送系统、溶解系统、分离系

统、检测器、废液储存器、数据采集和数据处理系统。仪器示意图见图2。当溶液在各系统之间传送时,各系统及其连接管路应处在高温环境下,以避免聚合物溶解时出现不必要的结晶。

5.2.2 溶剂储存器或废液储存器,容器(瓶子等)应能容纳足够体积的溶剂和废物,以确保试验过程中溶剂输送的连续性和均匀性。容器材料对溶剂应是惰性的,推荐使用玻璃容器。

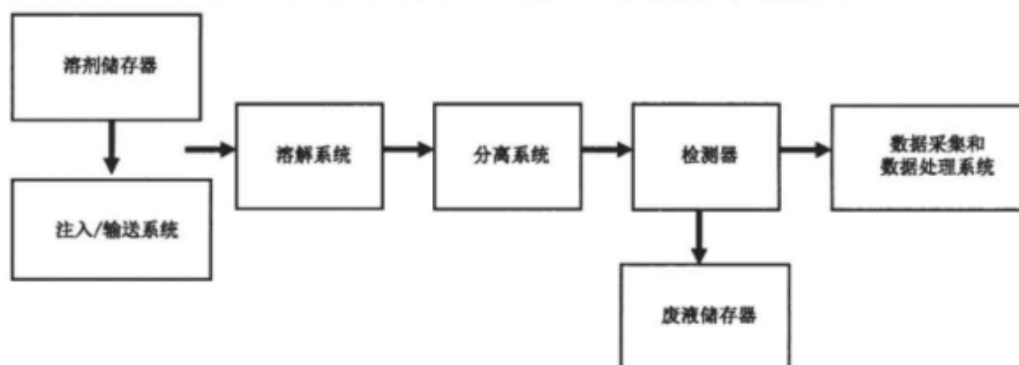


图2 全自动可溶物分析仪示意图

5.2.3 溶剂/聚合物溶液注入/输送系统(例如注射器分配器或泵),能够提供 $0.1 \text{ mL/min} \sim 5.0 \text{ mL/min}$ 的稳定流速。

5.2.4 溶解系统,具有氮气保护,实现样品充分溶解,包括用于盛装聚合物和溶剂的容器($100 \text{ mL} \sim 200 \text{ mL}$)、加热装置以及确保溶液溶解均匀的混合装置(如带搅拌的加热板、装有封闭搅拌容器的烘箱),并能保持 $145 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温,以确保聚合物完全溶解。

5.2.5 分离系统,温度范围为 $30 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 170 \text{ }^{\circ}\text{C}$,最小精度为 $0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。分离系统可以是不锈钢或玻璃容器、填充惰性材料的不锈钢柱或类似材料,实现样品充分结晶、分离。

5.2.6 检测器,可检测波数范围 $2800 \text{ cm}^{-1} \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 的红外检测器,总 CH 吸光度信号可校准为聚合物浓度或质量单位,检测器校准的线性度宜达到 1 吸光度单位(a.u.)。

5.2.7 数据采集和数据处理系统,能够采集每个组分的红外检测器吸收信号和分离系统温度,并可对数据进行处理。

5.2.8 分析天平,精度 0.1 mg 。

5.3 试剂和材料

5.3.1 可选用的试剂有:

- 1,2,4-三氯苯,纯度大于或等于 99%;
- 1,2-邻二氯苯,纯度大于或等于 99%。

5.3.2 可选用的抗氧化剂有:

- 丁基羟基甲苯(抗氧化剂 BHT);
- 四[甲基-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸)]季戊四醇酯(抗氧化剂 1010)。

5.4 试验步骤

5.4.1 溶剂的准备

5.4.1.1 为防止发生降解,在试剂中加入 5.3.2 中的任一种抗氧化剂,抗氧化剂在试剂中浓度约为 0.3 g/L 时稳定效果较好。

5.4.1.2 必要时,用可控温电磁搅拌器(见 4.2.4)将溶液加热至 $80 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 90 \text{ }^{\circ}\text{C}$,并搅拌至少 1 h,使抗氧化剂和试剂充分混合。

5.4.2 试样的准备

如果必要,按照 4.4.3.1,对试样进行粉碎。

5.4.3 校准曲线的绘制

5.4.3.1 应选择至少 5 个具有已知二甲苯可溶物含量(用第 4 章的方法 A 测定)的参考样品,所选择的聚丙烯样品宜涵盖日常二甲苯可溶物含量测定范围,使用自动化方法进行测试。

5.4.3.2 粗略称量聚丙烯样品,加入到溶解系统(见 5.2.4),再加入适量的溶剂(见 5.4.1),样品溶液的配置浓度一般在 2 mg/mL~10 mg/mL,与仪器的测量技术相适应。

5.4.3.3 样品在高温(一般在 145 ℃~170 ℃之间)下持续溶解至少 60 min 或直到完全溶解,在溶解过程中用氮气保护聚合物溶液,以避免样品降解。

5.4.3.4 完全溶解后,可采用溶解罐结晶或分离柱结晶两种不同的分离技术之一实现分离。

——溶解罐结晶:分别在高温完全溶解后和结晶完成后,取一定体积的溶液推送进入红外检测器,通过吸光度信号,获得高温完全溶解时的初始浓度 ρ_1 和低温结晶后可溶物的浓度 ρ_{sol} 。

——分离柱结晶:在高温下将聚合物溶液装入分离柱中,然后将温度降至分离温度,充分结晶。完全结晶后,将可溶物组分从柱中冲出,进入检测器,通过吸光度信号,计算获得可溶物质量(m_{sol})。再次将柱温升高至 145 ℃~170 ℃,重新溶解结晶组分,将结晶组分进入检测器,通过吸光度信号,计算获得不溶物质量(m_{insol})。

分离系统的温度控制在 30 ℃~40 ℃,整个结晶过程(冷却和稳定)应至少持续 40 min,以实现可溶部分和结晶部分之间的完全分离。在整个冷却过程中,应停止流经分离系统的任何流量。

在这两种情况下,获得可溶物组分的温度(分离温度)对所得结果有重要影响,应精确控制并报告。

5.4.3.5 通过比对由方法 A 得到的二甲苯可溶物含量(w_s)与自动方法获得的三氯苯或二氯苯可溶物含量(w_{sl})结果,绘制校准曲线,校准曲线示例见图 3。

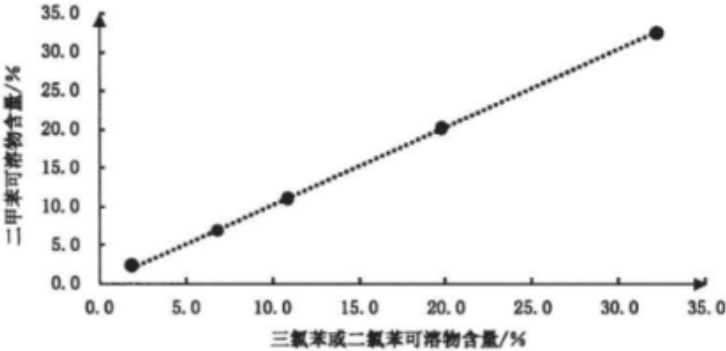


图 3 方法 B 校准曲线示例

5.4.4 样品测试

按照步骤 5.4.3.2~5.4.3.4 的要求,进行待测样品的测试。测试条件应与参考样品的测试条件一致,即相同的溶剂、相同的溶解温度和结晶温度、相同的溶解时间和结晶时间等。

5.5 结果计算和表示

5.5.1 三氯苯或二氯苯中可溶物含量 w_{sl} ,以质量分数计,数值以%表示,按下列公式(3)或公式(4)计算:

$$w_{sl} = \rho_{sol} / \rho_1 \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$w_{st} = m_{sol} / (m_{sol} + m_{insol}) \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- ρ_{sol} ——不溶部分结晶后低温下溶液的浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；
- ρ_1 ——高温完全溶解初始溶液的浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；
- m_{sol} ——可溶性组分质量，单位为毫克(mg)；
- m_{insol} ——不溶部分质量，单位为毫克(mg)。

将三氯苯或二氯苯可溶物含量(w_{st})转换成二甲苯可溶物含量(w_s)，按公式(5)计算：

$$w_s = k \times w_{st} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

k ——校准曲线的相关系数。

5.5.2 按 GB/T 8170 的规定进行数值修约，结果保留三位有效数字。

5.6 精密度

在不同实验室对 4 个不同二甲苯可溶物含量的聚丙烯样品开展实验室间精密度试验，精密度数据结果见表 B.2。

6 方法 C:低分辨率脉冲核磁共振法

6.1 原理

本方法是基于样品中不同结构的质子在核磁共振发生自由感应衰减过程中的弛豫时间不同，通过比对不同结构特征的不同衰减信号，得到样品的核磁信号响应值，该响应值与聚丙烯中二甲苯可溶物的含量呈线性关系，因此可利用方法 A 获得的一系列已知 25 ℃二甲苯可溶物含量的聚丙烯参考样品，建立校准曲线。进而通过校准曲线和测定聚丙烯样品的核磁信号响应值，获得聚丙烯样品中的二甲苯可溶物含量。

6.2 仪器设备

6.2.1 低分辨率脉冲核磁共振谱仪：

- a) 工作频率：18 MHz～25 MHz；
- b) 探头类型：绝对探头或相对探头；
- c) 磁体温度：根据仪器的具体要求设定，控制精度为：±0.01 ℃。

6.2.2 分析天平，精度 0.1 mg。

6.2.3 样品管，由不含氢原子的非导磁材料制作，如玻璃等。

6.2.4 恒温装置，带有样品管插孔，配合样品管(见 6.2.3)尺寸要求，使用温度范围为 30 ℃～50 ℃，控制精度±0.1 ℃。

6.2.5 真空干燥箱，见 4.2.11。

6.3 试验步骤

6.3.1 试样制备

6.3.1.1 如有必要，参考 4.4.3.1 对试样进行处理。

6.3.1.2 将适量试样迅速装入洁净的样品管(见 6.2.3)，立刻密封，防止样品水分的变化。然后将装有仪器规定样品量的样品管插入已在恒温装置(见 6.2.4)中预热的插孔中，预热 30 min。预热温度与探头温度保持一致。

6.3.2 校准曲线的绘制

6.3.2.1 选择至少 5 个具有已知二甲苯可溶物含量(用第 4 章的方法 A 测定)的参考样品,所选择的聚丙烯样品宜涵盖日常二甲苯可溶物含量测定范围,参考样品结构组成与未知样品相近、样品状态及处理条件与测定未知样品一致。

6.3.2.2 按照 6.3.1 的要求对系列聚丙烯样品进行试样制备,将装有试样的样品管快速从恒温装置转入核磁共振仪探头内,待样品温度与探头温度一致并稳定,测定系列聚丙烯样品的核磁共振信号,每个样品平行测定三次,取三次测定的平均值。绘制校准曲线和样品测试均要求在同一磁体温度和探头温度下进行。

6.3.2.3 若仪器配置为绝对探头,用第 4 章方法 A 测得的二甲苯可溶物含量数值对核磁共振法测得的核磁信号响应值与相应的样品质量之比进行线性回归,形成校准曲线。若仪器配置为相对探头,用方法 A 测得的二甲苯可溶物含量数值对核磁共振法测得的核磁信号响应值进行线性回归,形成校准曲线。校准曲线示例见图 4。

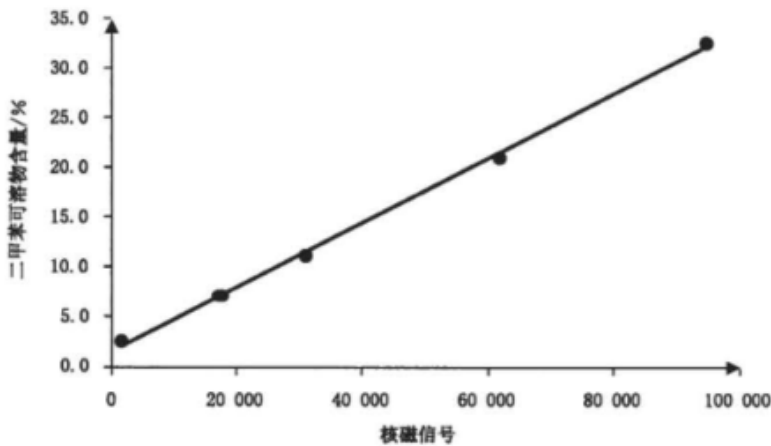


图 4 方法 C 校准曲线示例

6.3.3 样品的测试

6.3.3.1 按照 6.3.1 的要求对待测样品进行试样制备及其他相关试验准备工作。

6.3.3.2 将装有试样的样品管快速放入核磁共振仪探头内,待样品温度与探头温度一致并稳定后进行试样的测试,得到核磁信号响应值。再利用校准曲线,得到二甲苯可溶物含量的结果。

6.4 结果表示

按 GB/T 8170 的规定进行数值修约,结果保留三位有效数字。

6.5 精密度

在不同实验室对 5 个不同二甲苯可溶物含量的聚丙烯样品开展实验室间精密度试验,数据结果见表 B.3。

7 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 注明使用本文件的方法 A、方法 B、方法 C；
- b) 样品标识,包括所有相关的样品信息；
- c) 所用试验仪器型号、参数信息,其中方法 B 还包括样品溶解温度及溶解时间,结晶温度及结晶时间；
- d) 所用试剂类型和等级；
- e) 试样质量；
- f) 测试结果:三种方法除了报告 w_s 值,方法 A 还报告 w_e 值,如果有可溶于二甲苯的添加剂存在,报告 w_m 值;方法 B 还报告 w_{st} 值；
- g) 本文件未规定的任何可能影响结果的情形；
- h) 试验日期和试验人员。

附 录 A
(资料性)

本文件与 ISO 16152:2005 结构编号对照情况

表 A.1 给出了本文件与 ISO 16152:2005 结构编号对照一览表。

表 A.1 本文件与 ISO 16152:2005 结构编号对照一览表

本文件结构编号	ISO 16152:2005 结构编号
1	1
—	1.1、1.4
2	—
3	2
3.1	2.1
4	—
4.1	1.2~1.3
4.2	3
4.2.1~4.2.5	3.1~3.5
—	3.6
4.2.6~4.2.17	3.7~3.18
4.3	4
4.3.1	4.1~4.2
4.3.2	5.1.1
4.4	5
4.4.1	5.1
4.4.1.1	5.1.1
4.4.1.2	5.1.2
4.4.2	5.2
4.4.2.1~4.4.2.10	5.2.1~5.2.10
4.4.3	5.3
4.4.3.1~4.4.3.19	5.3.1~5.3.19
4.5	6
4.5.1~4.5.3	6.1~6.3
4.6	7
5	—
6	—
7	8
附录 A、附录 B	—

附 录 B
(资料性)
精密度数据统计结果

在不同实验室对 4 个~6 个不同二甲苯可溶物含量的聚丙烯样品开展了实验室间精密度试验,并
按照 GB/T 6379.2 的规定进行了统计计算,三种方法的精密度数据结果分别见表 B.1、表 B.2 和表 B.3。

表 B.1 聚丙烯中二甲苯可溶物含量-化学法的精密度

样品 编号	材料 类别	实验室 数目 个	平均值 m %	重复性 标准偏差 S_r %	重复性 变异系数 S_r/m %	重复性限 r %	再现性 标准偏差 S_R %	再现性 变异系数 S_R/m %	再现性限 R %
1#	PP-H	7	2.26	0.16	7.0	0.44	0.76	33.6	2.13
2#	PP-R	6	6.72	0.66	9.8	1.86	0.67	10.0	1.89
3#	PP-B	8	14.1	0.63	4.5	1.76	1.64	11.6	4.60
4#	PP-B	8	21.0	0.94	4.5	2.62	1.67	8.0	4.66
5#	PP-B	7	27.3	0.67	2.5	1.88	1.04	3.8	2.92
6#	PP-B	8	45.7	1.70	3.7	4.76	2.93	6.4	8.2

表 B.2 聚丙烯中二甲苯可溶物含量-红外光谱法的精密度

样品 编号	材料 类别	实验室 数目 个	平均值 m %	重复性 标准偏差 S_r %	重复性 变异系数 S_r/m %	重复性限 r %	再现性 标准偏差 S_R %	再现性 变异系数 S_R/m %	再现性限 R %
1#	PP-H	5	2.82	0.17	6.0	0.48	1.00	35.5	2.80
2#	PP-R	5	6.45	0.13	2.0	0.36	0.60	9.3	1.68
3#	PP-B	5	14.9	0.55	3.7	1.54	0.85	5.7	2.38
6#	PP-B	5	48.9	0.90	1.8	2.52	1.37	2.8	3.84

表 B.3 聚丙烯中二甲苯可溶物含量-低分辨率脉冲核磁共振法的精密度

样品 编号	材料 类别	实验室 数目 个	平均值 m %	重复性 标准偏差 S_r %	重复性 变异系数 S_r/m %	重复性限 r %	再现性 标准偏差 S_R %	再现性 变异系数 S_R/m %	再现性限 R %
2#	PP-R	5	7.60	0.13	1.7	0.36	1.70	22.4	4.76
3#	PP-B	5	14.2	0.55	3.9	1.54	1.09	7.7	3.05
4#	PP-B	6	21.7	0.73	3.4	2.04	2.07	9.5	5.79
5#	PP-B	6	26.5	0.68	2.6	1.90	2.19	8.3	6.13
6#	PP-B	6	43.4	1.67	3.8	4.68	3.66	8.4	10.2

参 考 文 献

- [1] GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
-