ICS 83.080.01
G 31

中华人民共和国国家标准

GB/T 24282—××××

塑料 聚丙烯中二甲苯可溶物含量的测定

Plastics－Determination of xylene-soluble matter in polypropylene

(ISO 16152:2005, MOD)

××××-××-××发布　　××××-××-××实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

前　　言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准代替GB/T 24282-2009《塑料 聚丙烯中二甲苯可溶物含量的测定》。

本标准与GB/T 24282-2009相比主要技术内容变化如下：

—— 增加了第2章 “规范性引用文件”；

—— 增加了第5章 “仪器测定方法1：全自动红外光谱法”；

—— 增加了第6章 “仪器测定方法2：低分辨率脉冲核磁共振法”。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会石化塑料树脂产品分会(SAC/TC15/SC1)归口。

本标准负责起草单位：

本标准参加起草单位：

本标准主要起草人：

本标准代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 24282-2009。

塑料 聚丙烯中二甲苯可溶物含量的测定

1 范围

本标准适用于聚丙烯在25℃二甲苯中可溶物含量的测定方法。

本标准适用于聚丙烯均聚物或共聚物，可溶解于二甲苯的添加剂等材料会影响二甲苯可溶物含量的测定。

本标准规定的试验方法包括基准方法和仪器测定方法。其中基准方法用于聚丙烯中二甲苯可溶物含量仪器测定方法的校准。

本标准规定的仪器测定方法用基准方法进行校准后，如测试结果的重复性可接受，则可以用该仪器测定方法测定聚丙烯中二甲苯可溶物的含量。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6379.2-2004 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

GB/T 2035-2008 塑料术语及定义

3 术语和定义

GB/T2035 及下列术语和定义适用于本标准

3.1

二甲苯可溶物

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。

4 基准方法：化学溶解分离法

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。然后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含量。

4.2 仪器

4.2.1 回流冷凝器，长度为 400mm。

4.2.2 一颈或二颈平底烧瓶、锥形烧瓶、圆形烧瓶，容积为 500mL。

4.2.3 隔热垫，用玻纤或石棉制成。

4.2.4 可控温电磁搅拌器、恒温油浴或能保持 140℃～150℃的加热器。

4.2.5 磁搅拌子。

4.2.6 移液管，A 级，200mL。

4.2.7 移液管，A 级，100mL。

4.2.8 带玻璃塞的烧瓶，250mL。

4.2.9 恒温水浴，要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℃±0.5℃。

4.2.10 定性滤纸，直径大于或等于 125mm。

4.2.11 漏斗，直径大于或等于 125mm。

4.2.12 真空干燥箱,。

4.2.13 铝盘，容积为 300mL，表面光滑。

4.2.14 可控温加热盘。

4.2.15 分析天平，最小精度 0.1mg（推荐最小精度为 0.01mg）。

4.2.16 干燥器，含有合适的干燥剂。

4.2.17 计时器，以 min 计。

4.3 试剂

4.3.1 分析纯邻二甲苯：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℃蒸发残留物小于 0.002g/100mL，沸点 144℃。

4.3.2 分析纯对二甲苯：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℃蒸发残留物小于 0.002g/100mL，沸点 138℃。

当实验室间测试结果出现争议时，应采用邻二甲苯做为试验试剂，除非实验室间达成一致。

4.4 试验步骤

4.4.1 二甲苯的准备

4.4.1.1 测定粉料时，需要在二甲苯中加入抗氧剂以防聚丙烯发生降解。

丁基羟基甲苯（抗氧剂BHT）、4，4-硫代双（6-特殊丁基间甲酚）（抗氧剂300）和四[甲基-（3，5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸）]季戊四醇酯（抗氧剂1010）在二甲苯中浓度约为0.02g/L时稳定效果良好。在二甲苯中加入适量的抗氧剂，用可控温电磁搅拌器将溶液加热至80℃～90℃，并进行搅拌至少1h，使抗氧剂和二甲苯充分混合。

4.4.1.2 二甲苯用氮气进行脱气处理，每 24h 至少充氮 1h。

4.4.2 二甲苯杂质的测定（空白试验）

4.4.2.1 进行空白试验的目的是测定二甲苯是否含有明显的蒸发残留物以及其它杂质成份），每批二甲苯应进行空白试验。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。推荐用玻璃容器盛装二甲苯，二甲苯应在容器开启后三天内使用。

从每批二甲苯中取三份进行三次空白试验。

4.4.2.2 用移液管将 200mL 二甲苯移至干净的空烧瓶中。

4.4.2.3 将滤纸（4.2.10）置于漏斗（4.2.11）内，然后将漏斗放置在 250mL 烧瓶（4.2.8）上方。

4.4.2.4 将 200mL 二甲苯从烧瓶倒入漏斗，通过滤纸滴入另一个烧瓶，直到所有的滤液都被收集。

4.4.2.5 将铝盘（4.2.13）置于烘箱（4.2.18）内，在 200℃下干燥 30min，然后在干燥器（4.2.16）内冷却至室温，在分析天平上称量干净、干燥的铝盘，精确至 0.1mg。

4.4.2.6 用移液管移取 100mL 滤液至称重过的铝盘中。

4.4.2.7 将铝盘放到温度为 140℃～150℃的可控温加热盘（4.2.14）上，使二甲苯轻微沸腾但不要溅出。在缓慢的氮气流保护下，持续加热直到铝盘内残留物接近干燥。

4.4.2.8 将铝盘放入温度为 100℃±10℃的真空干燥箱（4.2.12）内，在压力小于 13.3kPa 的条件下干燥至铝盘和残留物质量恒定。

4.4.2.9 在干燥器内将铝盘冷却至室温，并称重，精确至 0.1mg。

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

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。注意不要进行强烈机械剪切，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 2.0g±0.1g 试样。实验室间仲裁试验应使用 2.0g±0.1g 试样。称量试样质量，精确至 0.1mg。将试样倒入平底烧瓶，将磁搅拌子放入烧瓶内。

表1　试样量称取范围

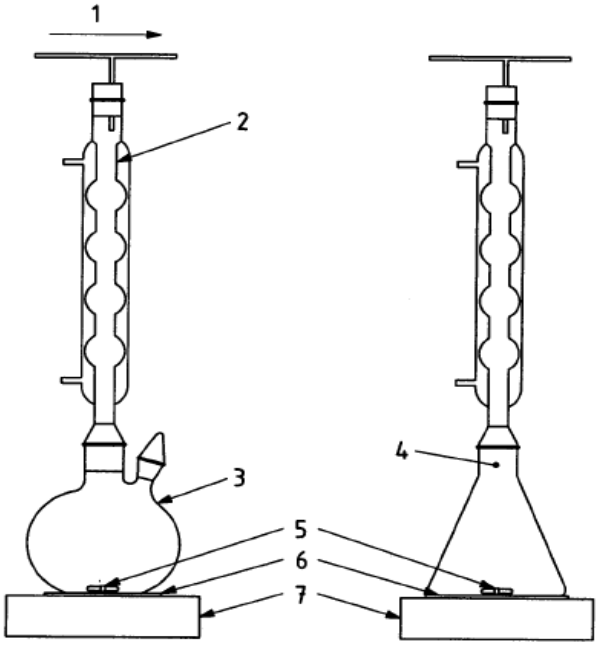
可溶物质量分数预测值 %	试样量 g
＜8.0	4.0±0.1 或 2.0±0.1
8.0～30.0	2.0±0.1
＞30.0	2.0±0.1 或 1.0±0.1

4.4.3.3 用移液管移取 200mL 二甲苯至烧瓶中。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 在烧瓶上方安装好回流冷凝器。

4.4.3.5 在可控温电磁搅拌器上放置隔热垫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，不要直接将氮气通入回流冷凝器。氮气流速推荐为约 2L/h。



1——氮气；

2——回流冷凝器；

3——平底烧瓶；

4——锥形烧瓶；

5——磁搅拌子；

6——隔热垫；

7——可控温电磁搅拌器。

注： 该过程是用可控温电磁搅拌器（4.2.4）和平底烧瓶（4.2.2）进行试验。

图1　试验仪器示意图

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 30min。搅拌应充分，保持溶液沸腾且防止溶液进入回流冷凝器。混合溶液此时应呈透明状。要保证加热回流平稳进行，避免烧瓶局部加热和将聚丙烯搅拌到烧瓶壁上。

注： 如果使用加热盘，设定温度应该高于二甲苯沸点约30℃。

4.4.3.8 取下烧瓶并盖紧。在室温下自然冷却至 100℃以下（通常需要 12min～14min）。

4.4.3.9 将烧瓶移入 25℃±0.5℃的恒温水浴中，在烧瓶浸入水浴之前不要摇动烧瓶，防止沉淀破碎。避免可能的安全危害。

4.4.3.10 溶液在 25℃±0.5℃的恒温水浴中冷却 30min～32min，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。

4.4.3.11 把滤纸(4.2.10)放于漏斗(4.2.11)内，然后放在 250ml 烧瓶(4.2.8)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。

4.4.3.12 将 500mL 烧瓶中的混合物倒入漏斗进行过滤，并将滤液滴入 250mL 的烧瓶内，直到所有的滤液都被收集。

4.4.3.13 如果滤液不完全透明，需再次过滤。

4.4.3.14 将铝盘（4.2.13）置于烘箱（4.2.18）内，在 200℃下干燥 30min，然后在干燥器（4.2.16）内冷却至室温，在分析天平上称量干净、干燥的铝盘，精确至 0.1mg。

4.4.3.15 用移液管将 100mL 滤液移至已称重的铝盘中。

4.4.3.16 将铝盘放到温度为 140℃～150℃的可控温加热盘（4.2.14）上，使二甲苯轻微沸腾但不要溅出。在缓慢的氮气流保护下，持续加热直到铝盘内残留物接近干燥。不要完全干燥，否则会造成残留物降解。

4.4.3.17 将铝盘放入温度为 100℃±10℃的真空干燥箱（4.2.12）内，在压力小于 13.3kPa 的条件下干燥至铝盘和残留物质量恒定。

4.4.3.18 在干燥器内将铝盘冷却至室温，并称重，精确至 0.1mg。

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 计算

4.5.1 二甲苯可溶物含量 w_s 以质量分数计，数值以%表示，按下列公式计算：

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

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 100mL；

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

m_0——试样质量，单位为克（g）；

m_1——铝盘质量，单位为克（g）；

m_2——铝盘和残留物的总质量，单位为克（g）；

B——空白试验残留物质量平均值，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，并且该材料完全溶解于二甲苯。

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

式中：

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，%；

w_c ——校正后的二甲苯可溶物质量分数，%。

4.5.3 试验结果保留三位有效数字。

4.5.4 实验室间仲裁试验应使用基准方法进行试验。

4.6 精密度

6种聚丙烯精密度试验结果见表2。

表2 聚丙烯二甲苯可溶物精密度数据

材料	测量值 %				
	平均值	Sr	S_R	r	R
PP-H	2.38	0.155	0.744	0.434	2.08
PP-R	6.79	0.129	0.278	0.362	0.779
PP-B	13.8	0.465	1.53	1.302	4.27
PP-B	20.8	0.677	1.582	1.89	4.43
PP-B	27.0	0.679	0.746	1.90	2.09
PP-B	45.2	1.55	2.57	4.34	7.19

4.7 试验报告

试验报告应包含下列内容：

样品标识，包括所有相关的样品信息；

b) 注明使用本方法；

c) 试剂类型和等级；

d) 试样质量；

e)试验结果（二甲苯可溶物含量的实际测定值，校正后的二甲苯可溶物含量值。如果有可溶于二甲苯的添加剂存在，应报告可溶添加剂总含量值）；

f)试验日期。

5 仪器测定方法 1：全自动红外光谱法

5.1 原理

采用红外检测器测得高温三氯苯或二氯苯充分溶解样品溶液和35 ℃三氯苯中可溶物溶液的质量浓度，从而获得聚丙烯在40 ℃三氯苯中可溶物的含量，再根据基准方法获得一系列已知二甲苯可溶物的聚丙烯样品对仪器进行校正，建立校正曲线，将35 ℃三氯苯可溶物含量转换成25 ℃二甲苯可溶物的含量。

5.2 仪器

全自动可溶物分析仪：仪器的主要组成部分有控温箱、溶剂储存器、泵系统、注入系统、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。

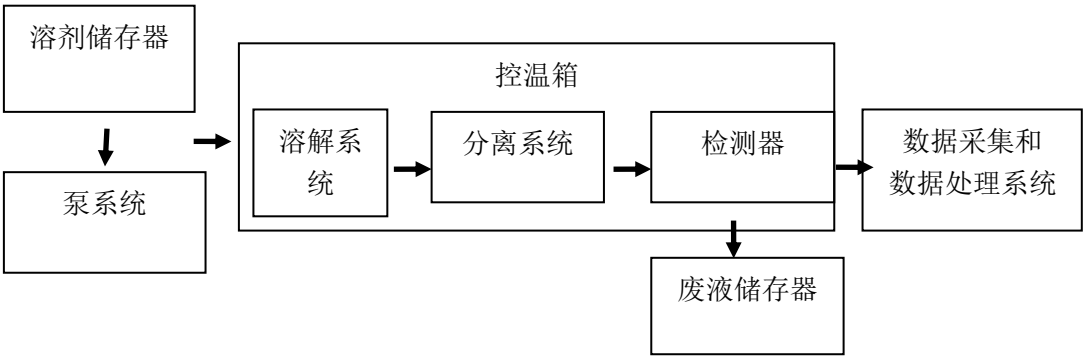


图2 全自动可溶物分析仪示意图

5.2.1 控温箱：控温箱在室温到 150 ℃范围温度可控，控温精度为±0.5 ℃。

5.2.2 溶剂储存器：溶剂储存器可装足够多的溶剂保证测试过程中溶剂的连续性和均一性。

5.2.3 泵系统：泵系统可以提供 0.1 mL/min～5.0 mL/min 范围内的稳定流速。

5.2.4 溶解系统：具有氮气保护，实现样品充分溶解。

5.2.5 分离系统：具有氮气保护，实现样品充分结晶、分离。

5.2.6 检测器：红外检测器波数范围 2800 cm-1 ～ 3000 cm-1，吸光度在 0.3 ～ 1 之间线性吸收，最小精度为 4 cm-1。

5.2.7 数据采集和处理系统：提供指定温度段内的各温度点对应的溶液浓度，建议各数据点采集时间间隔不大于 5 ，并可对数据进行处理

5.2.8 分析天平：精度 0.1mg。

5.3 试剂与材料

5.3.1 试剂：1,2,4-三氯苯： 1,2,4-三氯苯纯度大于或等于 99%。也可以使用 1，2-邻二氯苯。

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

5.4 试验步骤

5.4.1 溶剂的准备

向1000ml溶剂（5.3.1）中加入300mg的抗氧剂（5.3.2）中的任意一种，摇匀待用，必要时可加热。

5.4.2 试验的准备

参见4.4.3.1。

5.4.3 校正曲线的绘制

5.4.3.1 粗略称量聚丙烯样品，加入到溶解系统（5.2.4），样品溶液的浓度参考基准方法一般在**3** mg / ml±1 mg / ml。

5.4.3.2 在溶解系统加入适量的溶剂（5.4.1）。

5.4.3.3 将控温箱升温至适当的温度150-170℃范围内，样品充分溶解60-120分钟。

5.4.3.4 充分溶解后的样品溶液经红外检测器测定样品的初始质量浓度。

5.4.3.5 样品溶液降至35℃，稳定40min充分结晶析出，稳定后的含可溶物的样品溶液，经红外检测器测定含可溶物的质量浓度。通过可溶物质量浓度和样品质量浓度获得样品35℃时三氯苯中可溶物含量。

5.4.3.6 以至少5个已知二甲苯可溶物含量（用第4章的基准方法测定）的参考样品（所选择的聚丙烯样品应涵盖日常二甲苯可溶物含量测定范围）按5.4.3.1至5.4.3.5 进行试验获得的40℃三氯苯可溶物的含量，与已知二甲苯可溶物含量比对，绘制校准曲线。

5.4.3 样品的测试

按5.4.3.1至5.4.3.5 进行试验，通过校准曲线获得25℃二甲苯中可溶物的含量。

5.4.4 试验结果保留三位有效数字

5.5　精密度

4种聚丙烯精密度试验结果见表2。

表3　聚丙烯二甲苯可溶物精密度数据

材料	测量值 %				
	平均值	Sr	S_R	r	R
PP-H	2.82	0.170	1.01	0.475	2.82
PP-R	6.45	0.134	0.599	0.375	1.68
PP-B	15.0	0.550	0.848	1.54	2.38
PP-B	48.9	0.895	1.37	2.51	3.82

因为尚未获得根据GB/T 6379.2进行的实验室间试验的数据，所以无法得知本试验方法的精密度，当获得实验室间的数据后，将增加精密度的说明

5.6　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) 试剂类型和等级；

e) 试验结果；

f) 本标准未规定的其他操作细节及任何可能影响结果的情形。

6　仪器测定方法 2：　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的衰减信号，得到样品的核磁响应值，该响应值与聚丙烯中二甲苯可溶物的含量呈线性关系，再根据基准方法获得一系列已知25℃二甲苯中可溶物含量的聚丙烯样品对仪器进行校正，建立校正曲线，计算得到聚丙烯中样品的二甲苯可溶物的含量。

6.2　仪器

6.2.1 低分辨率脉冲核磁共振谱仪

a)工作频率：：18-25Hz；

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0.1mg。

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（6.2.3）尺寸要求，室温至 80 ℃，控制精度±0.1℃；

6.2.5 真空干燥箱。

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 将经过干燥的适量试样迅速装入洁净的样品管（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（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 工作曲线的绘制

6.3.2.1 各实验室应选择至少5个具有已知二甲苯可溶物含量（用第4章的基准方法测定）的参考样品，所选择的聚丙烯样品应涵盖日常二甲苯可溶物含量测定范围。

按照第 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。绘制工作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。

6.3.2.2 若仪器配置为绝对探头，用第 4 章的基准方法测得的二甲苯可溶物含量数值对核磁共振法测得的信号强度与相应的样品质量之比进行线性回归，形成工作曲线。若仪器配置为相对探头，用第 3 章的基准方法测得的二甲苯可溶物含量数值对核磁共振法测得的信号比率进行线性回归，形成工作曲线。

6.3.3 样品的测试

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

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。

6.3.4 试验结果保留三位有效数字。

6.4 精密度

因为尚未获得根据GB/T 6379.2进行的实验室间试验的数据，所以无法得知本试验方法的精密度。

每个试样进行两次平行测定，平行测定结果间的绝对值之差不大于0.20，如果大于0.20，则另取两个样品重新测定。

6.5 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；

c) 试验仪器的型号、仪器参数；

d) 试验结果；

e) 本标准未规定的其他操作细节及任何可能影响结果的情形。