



聚丙烯熔体流动速率标准物质的研制

袁和林

(国家标准物质研究中心,北京 100013)

摘要 介绍聚丙烯熔体流动速率标准物质的研制过程。实验结果表明,该标准物质含水量低,均匀稳定,定值可信,可作为二级标准物质使用。

关键词 聚丙烯 熔体流动速率 标准物质

为满足国内塑料工业迅速发展的需要,国家标准物质研究中心(简称国家标物中心)研制了三种窄分布聚苯乙烯分子量标准物质、三种聚丙烯熔体流动速率标准物质。分子量标准物质主要用于分子量的量值比对及制作凝胶色谱仪的校正曲线,聚丙烯熔体流动速率标准物质主要用于检定、校准熔体流动速率仪(简称熔流仪)。这些标准物质在统一量值、国际比对、检定仪器及提高塑料产品质量等方面都起了重要作用。在此基础上,1995年国家标物中心又研制了聚丙烯熔体流动速率标准物质。

1 熔体流动速率

熔体流动速率是表征热塑性塑料流动性好坏的指标,在塑料成型加工工业中,通常根据熔体流动速率的大小来确定塑料制品成型加工的条件和方法。熔体流动速率定义为热塑性塑料在一定的温度和负荷下熔体每10分钟通过标准口模的质量。熔体流动速率是在熔流仪上测得的,熔流仪通常由料筒、活塞、口模、负荷、加热炉、测温系统、控温系统、切样装置等几部分组成。其结构如图1所示。

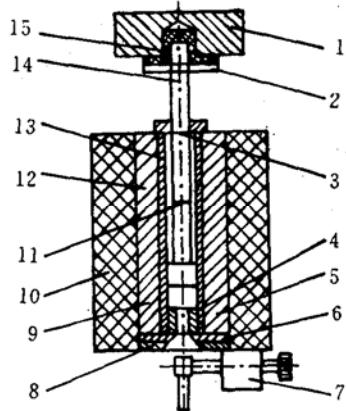
熔体流动速率可按下式计算:

$$MFR = \frac{600 \times \bar{m}}{t}$$

式中:MFR——熔体流动速率,g/10 min;

\bar{m} ——切取样条质量的算术平均值,g;

t——切样时间间隔,s。



1—组合砝码;2—砝码托盘;3—上环形标记;4—口模;
5—控温元件;6—托盘;7—切样装置;8—隔热垫;
9—测温元件;10—炉体隔热层;11—下环形标记;
12—炉体;13—料筒;14—活塞;15—隔热套

图1 熔体流动速率仪结构示意图

聚丙烯熔体流动速率标准物质的均匀性、稳定性及多次定值实验均是在吉林大学科教仪器厂生产的μPXRZ-400C型全自动熔流仪上测定的。该仪器由国家标物中心进行了定型鉴定,测温及控温精度均在±0.2℃以内,测量精度为5%,是目前国内测量精度较高的熔流仪之一。

2 聚丙烯标准物质的选料

选用颜色洁白、颗粒均匀、含水量低的聚丙烯树脂,对其进行均匀性初检,分装并进行含水量、均匀性、稳定性及多次定值实验。由



实验得到该样品的含水量<0.1%，样品均匀稳定，定值可信。

3 均匀性检验

按照JJG 1006—86中的规定，并参照随机取样表，聚丙烯熔体流动速率标准物质均匀性检验的抽样数目是在570分装瓶中抽取31瓶。在负荷2.160 kg，温度(230.0±0.2)℃，口模内径2.095 mm，切段间隔时间

40 s的实验条件下，分别测量样品的组间、组内熔体流动速率值。并用方差分析法，计算出聚丙烯样品的组间、组内熔体流动速率值，以及聚丙烯样品的组间方差 S_1^2 和组内方差 S_2^2 ，然后用F检验法判断样品是否均匀。均匀性测量数据见表1、表2，均匀性检验结果见表3。

表1 聚丙烯熔体流动速率标准物质均匀性组间测量数据

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
测量结果	1.69	1.69	1.64	1.62	1.66	1.61	1.60	1.68	1.65	1.69	1.62	1.66	1.62	1.68	1.66	1.67	1.62	1.61
测量次数	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	\bar{X}	S	S/X			
测量结果	1.61	1.67	1.65	1.67	1.64	1.63	1.69	1.68	1.62	1.64	1.67	1.64	1.65	0.029	0.018			

注：仪器型号μPXRZ—400C；负荷质量2.160 kg；口模内径2.095 mm；切段间隔时间40 s；测量温度(230±0.2)℃；一次实验样品质量3.5 g；测量日期1994-09-06～1994-10-02。

表2 聚丙烯熔体流动速率标准物质均匀性组内测量数据

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	\bar{X}	S	S/X
测量结果	1.61	1.63	1.68	1.64	1.67	1.67	1.65	1.65	0.025	0.015

注：仪器型号μPXRZ—4；负荷质量2.160 kg；口模内径2.095 mm；切段间隔时间40 s；测量温度(230±0.2)℃。

表3 聚丙烯标准物质均匀性检验结果

标准物质	$MFR_1/(g \cdot (10 \text{ min})^{-1})$	$MFR_2/(g \cdot (10 \text{ min})^{-1})$	$m-1$	$n-1$	S_1^2	S_2^2	F	F_a	检验结果
PP	1.65	1.65	29	6	8.14×10^{-4}	6.33×10^{-4}	1.29	3.87	均匀

由表3可知，聚丙烯标准物质均匀性检验结果 $F < F_a$ ，说明聚丙烯标准物质是均匀的，符合标准物质均匀性要求。

4 聚丙烯标准物质的稳定性

稳定性是标准物质必须具备的特性，它表征标准物质随时间推移的变化。我们在相同的实验条件下，5个多月后对聚丙烯样品进行了稳定性实验。方法是随机取8瓶聚丙烯样品，分别测量其熔体流动速率值，并取平均值 \bar{X}_i ；以 \bar{X} 代表熔体流动速率的原始平均值，用下列公式来判断稳定性：

$$\frac{|\bar{X}_i - \bar{X}|}{S \sqrt{n}} \leq t_a(n-1)$$

式中： t_a ——查表值；

S ——标准偏差；

n ——测量次数。

若此不等式成立，则结果为稳定；否则，不稳定，结果见表4。表4表明聚丙烯标准物质是稳定的。

5 定值结果

聚丙烯熔体流动速率标准物质的总不确定度用A类不确定度与B类不确定度的方和根求得。A类不确定度用聚丙烯定值时的单次标准偏差来表示为 S ，B类不确定度主要包括环境误差、测量误差、称量误差、操作误差等（数据略），定值结果见表5。



袁和林:聚丙烯熔体流动速率标准物质的研制

表 4 聚丙烯标准物质稳定性检验结果

标准物质	测量时间	测量次数	熔体流动速率 平均值/ $g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	标准偏差 S	$\frac{ \bar{X}_i - \bar{X} }{S \sqrt{n}} \leq t_{\alpha}(n-1)$	检验结果
PP	1994.9	37	1.65	0.028	<2.02	稳定
PP	1995.2	8	1.67	0.028	2<2.02	稳定

表 5 聚丙烯熔体流动速率标准物质定值结果

标准物质	MFR/ $g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	S	自由度 K	A类不确定度/ $g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	B类不确定度/ $g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	总不确定度/ $g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	结果表示/ $g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$
PP	1.65	0.029	44	0.058	0.038	0.07	1.65±0.07

6 结论

(1)聚丙烯熔体流动速率样品的均匀性F检验证明,样品均匀,达到了标准物质均匀性要求。

(2)聚丙烯熔体流动速率样品通过约半年稳定性考察证明,样品稳定,符合标准物质稳定性指标。

(3)聚丙烯熔体流动速率标准物质的研制成功,将对统一我国聚丙烯熔体流动速率量值,提高聚丙烯塑料制品和熔流仪的产品质量起到积极作用。

综上所述,对聚丙烯样品含水量的测定、均匀性检验、稳定性考察及多次定值实验表明,国家标物中心研制的聚丙烯标准物质含水量低,均匀稳定,定值可信,可做为二级标准物质使用。

参考文献

- 1 标准物质及其应用技术
- 2 数据处理和实验设计
- 3 国际标准 ISO 1133 1991-03-15
- 4 国家标准 GB 3682-83
- 5 熔体流动速率仪检定规程 JJG 878-94

DEVELOPMENT OF CERTIFIED REFERENCE MATERIAL OF POLYPROPYLENE MELT FLOW RATE

Yuan Helin

(National Research center of CRM ,Beijing 100013)

SYNOPSIS The developing process of CRM of polypropylene melt flow rate has been introduced. The test result has showed that the water content of this CRM is low, it is homogeneous and stable, its certified value is creditable and it can be used as second-rank certified reference material.

KEYWORDS polypropylene, melt flow rate, reference material

中国标准物质研究会第一次代表大会和第一届理事会在泰安召开

全国标准物质科技情报网与国家标准物质研究中心发起成立的中国标准物质研究会,经过一年多的筹备工作,于1995年11月5日在山东省泰安市召开了第一次代表大会及第一届理事会。

参加第一次代表大会的有国务院所属23个部委及部队系统的单位代表97人,他们分别来自全国16个省(市)。这些代表是从

事标准物质研究、制备、应用及管理的专家或工作者。他们中有一批老专家,也有一批青年的后起之秀。

第一届理事会根据“中国标准物质研究会章程”选举潘秀荣同志为理事长,陆志芳、柯瑞华、韩恒斌、鄒明才、杨卓孚同志为副理事长;聘任韩永志、余述同志为正、副秘书长。

张晓云 报道