

# Preparation of Isometric Samples of Polypropylene L5D98 (Bopp Film) by Nuclear Magnetic Resonance Method in Chemical Production Process

Rong Li

National Energy Group Xinjiang Hami Energy Chemical Co., Ltd., Hami, Xinjiang, 839000, China

## Abstract

In the chemical production process, polypropylene L5D98 (bopp film) is an important material, and accurate determination of its isotropy is crucial for ensuring product quality and production efficiency. This article focuses on the solution to the problem of no standard sample in the determination of isotropy by nuclear magnetic method, and elaborates on the preparation process of the standard sample in detail. During the preparation process, it is necessary to carefully collect the sample of polypropylene L5D98 (bopp film) to ensure its representativeness and uniformity. Subsequently, the samples were subjected to isotropy analysis using nuclear magnetic resonance. By comparing the nuclear magnetic spectra of different samples, potential standard samples with similar isotropy to the tested sample were screened. On this basis, further rigorous validation of potential standards is carried out to ensure the accuracy and stability of their isotropy values.

## Keywords

polypropylene L5D98 (bopp film); Nuclear magnetic resonance method; Isotropy; Preparation of standard samples

# 化工生产过程中聚丙烯 L5D98 ( bopp 膜 ) 核磁法等规度标样的制备

李蓉

国家能源集团新疆哈密能源化工有限公司, 中国·新疆哈密 839000

## 摘要

在化工生产过程中, 聚丙烯L5D98 ( bopp膜 ) 作为一种重要的材料, 其等规度的准确测定对于保证产品质量和生产效率至关重要。本文聚焦于核磁法等规度测定中无标样问题的解决, 并详细阐述了标样的制备过程。制备过程中, 首先需对聚丙烯L5D98 ( bopp膜 ) 样品进行精心采集, 确保样品的代表性和均匀性。随后, 利用核磁法对样品进行等规度分析, 通过对比不同样品的核磁图谱, 筛选出与待测样品等规度相近的潜在标样。在此基础上, 进一步对潜在标样进行严格的验证, 确保其等规度值的准确性和稳定性。

## 关键词

聚丙烯L5D98 ( bopp膜 ); 核磁法; 等规度; 标样制备

## 1 引言

本实验采用台式核磁共振光谱分析仪测定聚丙烯颗粒的等规度, 在保持测试条件一致的情况下, 分别研究了旧标样样品与现生产产品样品能量值的变化, 通过对一系列测试数据的汇总, 发现规律, 总结经验, 对今后对于各类聚丙烯核磁法等规度标样的制定有指导意义。

## 2 核磁共振的基本原理

### 2.1 核磁共振的产生

#### 2.1.1 原子核的自旋和磁矩

某些原子核和电子一样, 也表现出自旋现象, 因而具有

一定的自旋角动量。由于原子核是由带电粒子组成的, 因此就如电流通过线圈产生磁场一样, 原子核的自旋运动也会产生磁场, 从而具有磁偶极矩, 通常我们简称为磁矩。这种磁矩的存在对于原子核的物理性质有着重要的影响, 它不仅决定了原子核在外部磁场中的行为, 还与原子核的能级结构密切相关。在核磁共振 (NMR) 等技术中<sup>[1]</sup>, 原子核的磁矩是核心的物理量, 通过测量原子核在外磁场中的共振频率, 可以得到原子核的磁矩大小, 进而推断出原子核的结构信息。

原子核的磁矩取决于原子核的自旋角动量。其自旋角动量  $P$  不能任意地等于某一数值, 其大小决定于原子核的自旋量子数, 即

$$P = \sqrt{I(I+1)} \times \frac{h}{2\pi}$$

式中  $I$ —原子核的自旋量子数

【作者简介】李蓉 (1986—), 女, 中国甘肃敦煌人, 本科, 工程师, 从事煤化工研究。

$h$ —普朗克常数

### 2.1.2 核磁能级—原子核在磁场中的行为

核自旋角动量与磁矩都是矢量。根据经典力学概念,角动量的方向服从于右手螺旋定则。因为核电荷和质量同时做自旋运动,所以磁矩与角动量矢量是平行的。这种平行关系意味着,当原子核置于外部磁场中时,它们会表现出特定的能级,这些能级是由核自旋量子数所决定的。核磁共振(NMR)技术就是基于这一原理,通过测量原子核在磁场中的行为来获取分子结构信息。

### 2.1.3 核磁共振的产生

在磁场中,具有磁矩的原子核存在着不同能级( $2I+1$ )种,如运用某一特定频率的电磁波来照射样品(H核),并使该电磁波满足下式

$$E=h\nu=\gamma\frac{h}{2\pi}H_0=2\mu_H H_0$$

式中  $H_0$ —磁场

$\gamma$ —磁旋比

$\mu$ —磁矩

则原子核即可进行能级之间的跃迁,这就是核磁共振。

### 2.1.4 饱和和弛象

当无外磁场存在时,氢核的两种自旋状态分布概率是相等的,即在大量的氢核中  $m$  (核自旋磁量子数)为  $+1/2$  与  $-1/2$  的核的数目是相等的。但当磁场存在时,核就倾向于取  $m=+1/2$  的状态,即低能态( $E=-\mu_H H_0$ ),与磁场同向,这样,处于低能态的核数就占优势。在室温下,处于低能态的核数只比高能态的多百万分之七,核磁共振就靠这部分稍微过量的低能态的核吸收射频能量产生共振信号的。对于每一个核来说,由低能态到高能态或由高能态到低能态的跃迁概率是一样的,但因低能级的核数略多,所以总起来仍有净吸收信号。但是,如果这种跃迁继续下去,低能级的核总数就会不断减少,如果高能级的核没有其他途径回到低能态,经过一段时间后,两能级的粒子数就趋于相等,达到饱和。我们把 NMR 检测不到吸收信号的现象称为饱和。饱和的结果是得不到核磁共振信号<sup>[2]</sup>。

在 NMR 中,高能态的核是通过“弛豫”过程回到低能态的。在物理学上把某种平衡状态破坏后再恢复到平衡的过程叫作“弛豫”。在核磁共振中,弛豫过程分为两类,一类是自旋—晶格弛豫,一类是自旋—自旋弛豫

①自旋—晶格弛豫是一种物理现象,它描述了在特定的弛豫过程中,一些处于高能态的核通过释放能量,最终回到低能态的过程。在这个过程中,这些核释放出的能量会转移给它们周围的粒子,例如在固体样品中,能量会被传递给晶格结构,在液体中则可能传递给周围的分子或溶剂分子。这种能量的转移和重新分布导致了高能态核的数量减少,从而使得整个核系统中的总能量下降。这个现象也被称为纵向弛豫,因为它涉及核自旋系统中能量沿着一个特定方向(通常是磁场方向)的重新平衡。

②自旋—自旋弛豫是一种核磁共振现象,其中特定的核的能量通过相互作用被传递给另一个核,而整个体系中各种不同去向的核的总数保持不变。这个过程也被称为横向弛豫。在这一过程中,当两个相邻的同类型核拥有相同的运动频率但处于不同的自旋状态时,它们的磁场会相互作用,导致能态之间的转换。具体来说,处于较高能态的核会通过释放能量而回到较低能态,与此同时,原本处于较低能态的核则会吸收能量而被激发到高能态。值得注意的是,这种横向弛豫现象与体系是否保持共振吸收条件并无直接关系。

## 2.2 测试原理

在核磁共振仪器中,通过使用无线电波来激发样品中的原子核,使得这些原子核从低能态跃迁至高能态。当外加的无线电波被移除之后,那些处于高能态的原子核会自发地跃迁回到它们原本的低能态,这个过程中会产生核磁共振信号。因此,我们能够观测到的核磁信号实际上是一种随时间衰减的信号。这种时间衰减的信号能够提供两个关键的信息点。首先,信号的强度直接与样品中所含的特定原子核的数目相关联,也就是说,样品量越多或者原子核的数目越大,那么观测到的核磁信号强度也就越强。其次,信号衰减的速度,或者说信号衰减的形状,是由所测原子核的运动状态决定的。如果分子的运动相对缓慢,那么信号的衰减就会比较快;相反,如果分子的运动非常活跃和剧烈,那么信号的衰减就会相对缓慢。利用核磁共振信号的这两个特性,基于弛豫过程的差异,我们可以测量样品中不同分子和组分的含量,从而实现对产品物理特性的测量<sup>[1]</sup>。

## 3 聚丙烯 L5D98(bopp 膜)料核磁法等规度测定无标样问题的解决

### 3.1 原因分析

在 Bopp 膜料的生产过程中,为了确保原料能够高效地形成薄膜,选择具有较低结晶度的聚丙烯(PP)作为原料是至关重要的。因此,必须严格控制 PP 树脂的等规度,使其保持在 95% 至 96.15% 的范围内。本公司在实际操作中,采用的是等规度标样范围在 94.0% 至 98.2% 的梯度标样。然而,这种标样梯度间隔较大,使用周期较长,这导致了样品老化以及系列不完整等一系列问题的出现。

一方面,市场上目前并没有现成的等规度标样出售,这使得在使用核磁共振技术进行等规度标样调试时,我们不得不依赖于厂家提供的仪器调试标样。另一方面,本公司生产的 BOPP 膜料在近几年的生产频率相对较高,而在此之前的生产量较少,因此并没有积累足够的样品来补充我们的标样系列。第三,针对特定牌号的聚丙烯产品,其等规度控制范围相对狭窄,这导致了之前我们所使用的核磁共振法标样系列并不适用于建立 L5D98 等规度方法,因此无法形成一条理想的线性曲线。同时,由于该牌号聚丙烯的等规度控制范围较窄,我们之前采用的以成品料制取标样的方法并不适合于该牌号样品。

### 3.2 问题解决过程及措施、方法

①在进行核磁共振能量值的测量时，将旧的标样与新生产的成品样品进行对比分析，可以明显观察到一个有趣的现象。尽管这两种样品的等规度值是相同的，但是它们的核磁能量值却存在较大的差异。这一现象的出现，主要是由于在聚丙烯的等规部分中，氢核信号的衰减速度过快，导致探头无法及时捕捉到这些信号，因此仪器实际上记录的是非等规部分的氢核信号。虽然生产商随设备提供的标准样品具有一定的通用性，但它们已经不再适用于 L5D98 聚丙烯等规度的测定。为了准确分析等规指数，目前唯一可行的方法是采用萃取法。

②在进行牌号切换的过程中，我们注意到 L5D98 成品的等规度表现得非常稳定，这导致了无法获得理想的梯度样品。然而，在对中间控制样品的粉料进行二甲苯可溶物分析时，我们惊喜地发现，这些样品能够形成非常好的梯度样品。基于二甲苯可溶物与等规指数之间的相关性，我们可以推断出，中间控制样品的粒料，根据不同的生产时间，能够获得理想的梯度样品。在与工艺人员进行深入沟通后，我们了解到，在工艺生产过程中，主要通过调节加入给电子体的量来控制等规度以及二甲苯可溶物的含量。给电子体的加入量是分阶段完成的，因此我们根据工艺中给电子体加入的时间来推算中间样品粒料的产出时间，并据此进行采样。我们对一系列中间控制粒料进行了萃取法等规度分析，并在其中穿插了牌号切换过程中的成品样品，通过这种方法，我们成功地获得了质量上乘的 L5D98 核磁等规度标准样品。

利用聚丙烯不同牌号切换过程中加入等电子体量的不同导致的等规度数值的变化，采取不同时间点中间控制过程中的粉料及粒料样品，通过萃取法测试出一组样品的准确等规度数值，取用梯度等规度数值的系列聚丙烯样品，建立等规度核磁测定曲线。

该方法有效解决了核磁法标样因长期使用过程中因老化、损耗致使标样系列不全及标样因生产工艺不同，更换添加剂催化剂等造成的无法使用及窄范围的聚丙烯等规度难取得系列样品的问题，且具有广泛的适用性。

## 4 聚丙烯 L5D98 ( bopp 膜 ) 核磁法等规度标样的制备流程

### 4.1 样品采集

首先，确定采集的样品来源为生产过程中的中间控制样品。根据工艺中加入给电子体的时间来推算中间样品粒料的产出时间，在这些特定时间点进行采样。在采样过程中，不仅要采集中间控制过程中的粉料，还要采集粒料样品。同时，穿插采集牌号切换过程中的成品样品，以确保采集到的样品具有不同等规度数值的多样性。

### 4.2 等规度分析

在进行等规度分析时，我们对一系列从生产过程中采集到的中控粒料样品进行了深入研究。为了确保分析结果的精确性和可靠性，我们采用了萃取法这一标准化的分析技

术。在分析过程中，我们严格遵守了萃取法的操作规范，遵循了每一个步骤，从样品的准备到最终的分析报告，每一个环节都力求精确无误。通过这种方法，我们能够得到每个样品准确的等规度数值，从而为生产过程的优化和产品质量的提升提供了重要的数据支持。

### 4.3 筛选与确定标样

在对一系列经过等规度分析的聚丙烯样品进行深入研究后，我们精心挑选出那些等规度数值呈现出明显梯度分布的样品。这些样品的等规度数值范围需要全面覆盖聚丙烯 L5D98 ( bopp 膜 ) 等规度的控制范围，即从 95% 至 96.15%。通过细致的筛选过程，我们最终确定了一组具有代表性的样品，这组样品将作为制备核磁共振法等规度标样的基础，确保后续分析的准确性和可靠性。

### 4.4 制备标样

首先，需要将经过筛选的样品按照既定的规范和程序进行细致的处理，以确保这些样品能够被制备成适用于核磁共振法测定其等规度的标样。在这一制备过程中，至关重要的是要确保样品的纯净度和稳定性，防止任何可能的外界因素对样品造成干扰或污染。此外，为了方便后续的使用和管理，对已经制备完成的标样进行适当的标记是必不可少的步骤。这些标记应当包括等规度的数值以及其他相关的详细信息，这样可以确保在需要时能够快速准确地识别和使用这些标样。

## 5 标样的验证与应用

### 5.1 标样的验证

使用台式核磁共振光谱分析仪对制备好的标样进行测试验证。在测试过程中，保持测试条件与之前研究旧标样和现生产产品样品时一致。通过多次测试，对比分析标样的测试结果与之前萃取法得到的等规度数值是否相符。如果测试结果存在偏差，要进一步分析原因，可能是样品制备过程中的问题，也可能是测试条件的微小差异，针对问题进行调整和改进，直至标样的测试结果稳定且准确。

### 5.2 标样的应用

经过验证后的标样可应用于聚丙烯 L5D98 ( bopp 膜 ) 的生产过程中的质量控制。在实际生产中，使用台式核磁共振光谱分析仪，采用制备好的标样对生产的聚丙烯产品进行等规度测定。根据测定结果，及时调整生产工艺参数，如给电子体的加入量等，以确保产品的等规度在规定的范围内，从而保证产品的质量。同时，该标样也可用于与其他实验室或企业进行等规度测定的对比和交流，促进整个行业在聚丙烯等规度测定方面发展和进步。

### 参考文献

- [1] 王云,李辉,孙渊,等. 玄武岩和聚丙烯混合纤维改良西宁黄土力学和热学特性分析 [J/OL]. 地震工程学报, 1-11[2025-03-26]
- [2] 王调霞,郭瑞洋. 新能源背景下化工企业节能降碳与经济效益分析 [J]. 中国轮胎资源综合利用, 2025, (03): 121-123
- [3] 何翔. 化工安全生产及管理对策 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2025, 45 (04): 28-30