

近红外光谱法测定 ABS/PC 材料的共混比

吴立军 尤瑜生 冯典英 毛如增 王永连
(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 使用近红外光谱仪测定不同共混比的(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(ABS) /聚碳酸酯(PC) 材料的近红外光谱数据,采用偏最小二乘(PLS) 算法建立了测定 ABS 质量分数的校正模型,并对校正模型的准确性进行了验证。实际分析结果表明,该测试技术适用于 ABS 质量分数大于 10% 的 ABS/PC 材料中 ABS 质量分数的定量分析,取得了较好的分析结果。

关键词 近红外光谱 偏最小二乘算法 聚合物合金 多元校正

近年来,聚合物新品种的开发速度越来越慢,而对已有的聚合物进行共混改性是获取新性能聚合物材料的一种有效途径,受到人们的高度重视。为了有效地控制聚合物共混物的性能,其共混比的定量分析成为大家关注的问题。聚合物由于其成分结构的特殊性,难以找到合适的方法进行定量分析测定。红外光谱分析是基于物质结构及官能团而进行的定量分析,但由于吸收峰的重叠干扰,难以得到满意的结果。近年来,随着计算机技术的发展,近红外光谱分析技术结合化学计量学的多组分定量分析应用研究备受人们关注,已在石油、生物医药、农业等领域得以应用^[1~3]。笔者利用近红外光谱分析技术结合偏最小二乘(PLS) 算法,对 ABS/PC 共混物的共混比进行了测定,取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 原材料

ABS: PA757, 台湾奇美实业股份有限公司;
PC: Lexan 141, GE 塑料上海有限公司。

1.2 仪器、设备

近红外光谱仪: Lab900 型, 美国 PE 公司, 仪器工作参数为: 光谱扫描范围 1 000 ~2 500 cm⁻¹; 间隔

1 mm; 恒温(25 ℃) 恒湿(相对湿度 65%);
双螺杆挤出机: WP30 型, 德国 WP 公司;
注塑机: 德国 Batphilder 公司。

1.3 样品制备

(1) ABS/PC 粒料的制备
由于 PC 在高于 150℃时极易水解,所以挤出造粒前必须对其进行干燥处理,使水分含量低于 0.02%。将 PC 置于真空干燥箱中于 110 ~120℃干燥 10 h, ABS 于 80 ~90℃干燥 5 h。按 ABS/PC 的质量配比分别为 100 0、90 10、80 20、……, 10 90、0 100 分别投料,挤出制得不同共混比的 ABS/PC 粒料。纯物料的挤出工艺参数设置如表 1 所示,不同配比的 ABS/PC 物料的挤出工艺参数依据配方和熔点高低进行调节。考虑到粒度大小和粒度均匀性对后续分析测试的影响,采用水槽冷却工艺,以降低挤出物料的口模效应,使其快速冷却定型。

(2) ABS/PC 样品的制备
对制备的 ABS/PC 粒料进行干燥处理后采用注塑机注射成型 ABS/PC 样品,样品厚度为 1 mm。纯物料的注射成型工艺参数设置如表 2 所示。其它物料的成型参数根据不同配比进行调节。

表 1 挤出工艺参数

材 料	机筒温度/℃			机头温度/℃		口模温度/℃	螺杆转速/r·min ⁻¹
	前部	中部	后部	前部	后部		
ABS	185 ~190	175 ~180	165 ~170	165 ~175	165 ~175	155 ~160	10 ~12
PC	230 ~240	230 ~240	220 ~230	200 ~205	210 ~220	200 ~210	10 ~12

表 2 注射成型工艺参数

材 料	机筒温度/℃			机头温度/℃	模具温度/℃	注塑压力 / MPa	注射时间 /s	冷却时间 /s	螺杆转速 / r·min ⁻¹
	前部	中部	后部						
ABS	180 ~200	165 ~180	150 ~170	170 ~180	60 ~70	80 ~90	10 ~20	15 ~30	30
PC	240 ~280	230 ~280	210 ~240	240 ~250	90 ~100	80 ~130	10 ~20	15 ~30	30

2 建立模型

建立数学模型的过程就是关联样品光谱与待测

量之间的数学关系。简单的数学模型就是以通过压缩得到的少数几个波长点光谱参数为自变量,待测量为因变量,运用简单的关联算法建立的某种多元方程,较复杂的数学模型是用主成分(PCR)及PLS算法对全谱区的光谱压缩得到少数光谱参数,再与待测量作关联建立的更复杂形式数学模型。

利用 PLS 算法首先将 n 个样品 m 个组分的浓度矩阵 $Y = (y_{ij})_{n \times m}$ 和仪器测定 n 个样品 p 个波长点处吸光度矩阵 $X = (x_{ij})_{n \times p}$ 分解成特征向量形式:

$$Y = UQ + F \quad (1)$$

$$X = TP + E \quad (2)$$

式中: U 、 T ——分别为 n 行 d 列(d 为抽象组分数)的浓度特征因子矩阵和吸光度特征因子矩阵;

Q —— $d \times m$ 阶浓度载荷阵;

P —— $d \times p$ 阶吸光度载荷阵;

F 、 E ——分别为 $n \times m$ 、 $n \times p$ 阶浓度残差阵和吸光度残差阵。

根据特征向量的相关性分解 Y 和 X , 建立回归模型如下:

$$U = TB + E_d \quad (3)$$

式中: B —— d 维对角回归系数阵;

E_d ——随机误差阵。

若待测样品的吸光度向量为 x , 则浓度 y 为:

$$y = x(UX)'BQ \quad (4)$$

为了对试建模型进行客观检验,经常把校正集样品分为两个子集,即作内部交叉检验的建模样品集及外部检验的检验样品集;用建模样品集试建模型,用检验样品集检验试建的模型。试建模型首先通过内部交叉检验,然后再用检验样品集对试建模型作进一步的外部检验,来评价模型对样品预测的效果。数学模型的相关性采用相关系数 R 或决定系数 R^2 评价, R^2 接近 100% 表示预测浓度值接近真值,若 $R^2 = 1$ 则说明存在完全拟合。数学模型的测量偏差采用平均绝对误差和平均相对误差评价。相关计算表达式如下:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - y_m)^2} \times 100\%$$

$$\bar{E}m = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|}{n}$$

$$\bar{E}m\% = \frac{\sum_{i=1}^n (|y_i - \hat{y}_i|) / y_i}{n} \times 100\%$$

式中: n ——样本数;

$\hat{y}_i$ ——第 i 个样品的预测值;

y_i ——第 i 个样品的真值;

y_m ——样品真值平均值。

$\bar{E}m$ ——平均绝对误差;

$\bar{E}m\%$ ——平均相对误差。

3 结果与讨论

3.1 近红外光谱的测定

将近红外光谱仪开机预热 2 h。将 ABS/PC 样品依次编号,分别置于样品架上。采集到的近红外光谱如图 1 所示。

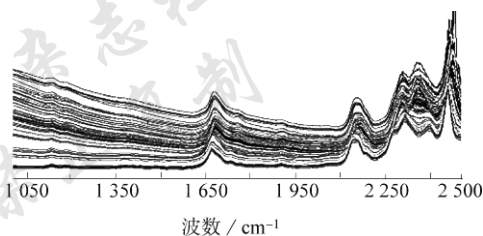


图 1 不同共混比的 ABS/PC 样品的近红外光谱

3.2 模型预测结果

将采集的 152 个样品的近红外光谱分成建模集样品 123 个和检验集样品 29 个,采用 MCA1.0 多元校正定量分析软件中的 PLS 算法,将 123 个样品的近红外光谱与其相应的 ABS 含量进行拟合建模。所获得的校正模型的内部检验结果见表 3,其内部检验化学值与模型自身预测值的散点拟合图和化学值与相对误差分布图见图 2。外部检验结果见表 4,其外部检验化学值与模型自身预测值的散点拟合图和化学值与相对误差分布图见图 3。

3.3 选择合适的定量分析谱区优化模型

对连续谱区的光谱数据,虽然可以应用基于全谱数据分析的 PLS 等算法建立数学模型,但选择合适的谱区范围也是必要的。表 5 列出选择建模光谱的谱区对数学模型预测效果的影响。

由表 5 可见,在建模光谱中选取不同的谱区范围对数学模型的预测效果有极大的影响,这说明在不同谱区内包含的指定待测量的信息是不相同的。必须选择有效信息率最高的谱区用于分析,才能提高模型的预测效果。另外,由表 5 还可看到,建模谱区不是越宽越好,1 000 ~ 2 500 cm^{-1} 虽然包含了 1 500 ~ 2 500 cm^{-1} ,但前者建模的预测效果反而不

表 3 内部检验结果

ABS 含量范围:(10% ~100%)				平均相对误差:2.33															
决定系数 R^2 :99.79				平均绝对误差:0.91															
序号	预测值	绝对误差	相对误差	序号	预测值	绝对误差	相对误差	序号	预测值	绝对误差	相对误差	序号	预测值	绝对误差	相对误差	序号	预测值	绝对误差	相对误差
1	98.5	1.50	1.50	34	19.6	0.42	2.12	62	39.8	0.23	0.56	97	59.4	0.60	1.00	127	70.4	-0.41	0.58
2	96.5	3.53	3.53	35	19.7	0.33	1.67	63	40.6	-0.55	1.39	98	58.1	1.90	3.17	128	70.7	-0.71	1.01
3	99.0	1.04	1.04	36	19.4	0.64	3.21	64	40.9	-0.92	2.31	99	58.5	1.53	2.55	129	81.0	-0.98	1.23
4	98.1	1.91	1.91	37	19.9	0.07	0.34	65	40.4	-0.44	1.09	100	56.8	3.18	5.30	130	81.1	-1.12	1.40
5	97.8	2.21	2.21	38	20.5	-0.47	2.33	66	41.1	-1.12	2.79	101	57.5	2.48	4.14	131	81.0	-0.95	1.19
6	98.5	1.50	1.50	39	18.1	1.93	9.65	67	41.3	-1.31	3.27	102	59.5	0.49	0.82	132	80.4	-0.40	0.50
7	98.1	1.88	1.88	40	20.3	-0.28	1.39	68	41.3	-1.26	3.16	103	60.0	0.02	0.03	133	79.0	1.02	1.27
8	98.0	1.98	1.98	41	20.3	-0.33	1.63	70	40.0	-0.03	0.07	104	57.8	2.22	3.70	134	80.0	-0.02	0.02
9	98.4	1.60	1.60	42	19.8	0.20	0.98	74	40.7	-0.74	1.85	105	59.2	0.77	1.29	135	81.0	-1.00	1.25
11	10.9	-0.91	9.08	44	19.8	0.22	1.08	75	40.7	-0.66	1.65	107	60.2	-0.19	0.32	136	81.0	-1.03	1.28
13	98.4	1.62	1.62	45	19.8	0.21	1.06	76	41.4	-1.42	3.56	108	57.6	2.38	3.97	137	80.1	-0.13	0.16
15	97.8	2.24	2.24	46	19.8	0.18	0.88	77	50.4	-0.41	0.81	109	58.6	1.43	2.38	140	87.3	-7.29	9.11
18	97.7	2.29	2.29	47	29.4	0.63	2.11	78	50.9	-0.89	1.78	110	58.8	1.20	2.01	141	80.5	-0.54	0.68
21	12.1	-2.06	20.61	48	29.6	0.35	1.17	79	49.7	0.28	0.55	111	70.5	-0.54	0.78	142	90.2	-0.20	0.22
22	10.9	-0.89	8.86	49	29.6	0.37	1.24	80	51.0	-1.05	2.10	112	69.9	0.12	0.18	143	89.2	0.84	0.93
24	10.6	-0.62	6.18	50	29.5	0.46	1.54	81	50.9	-0.94	1.88	113	69.7	0.31	0.44	145	90.3	-0.28	0.31
25	11.1	-1.13	11.35	51	29.9	0.12	0.40	83	50.4	-0.42	0.85	115	72.4	-2.40	3.42	147	89.7	0.30	0.33
26	10.7	-0.68	6.85	52	29.2	0.76	2.54	84	51.0	-1.03	2.07	116	70.7	-0.74	1.06	148	88.8	1.17	1.30
27	11.0	-0.96	9.62	53	29.5	0.54	1.81	85	50.8	-0.77	1.53	117	70.9	-0.88	1.25	149	89.5	0.47	0.52
28	10.7	-0.73	7.29	54	29.4	0.65	2.15	86	50.9	-0.87	1.74	118	70.4	-0.42	0.59	150	89.7	0.25	0.28
29	10.8	-0.77	7.74	56	28.9	1.07	3.57	87	50.5	-0.51	1.02	119	70.8	-0.82	1.18	153	89.2	0.82	0.91
30	10.5	-0.47	4.67	57	29.2	0.83	2.77	93	50.6	-0.62	1.24	120	71.3	-1.27	1.82	154	89.9	0.09	0.10
31	11.0	-0.97	9.70	58	30.0	0.01	0.03	94	50.8	-0.78	1.56	124	69.6	0.43	0.62	155	89.6	0.39	0.43
32	19.8	0.24	1.22	59	30.7	-0.67	2.24	95	50.6	-0.55	1.10	125	70.3	-0.34	0.49				
33	19.7	0.33	1.66	60	29.5	0.53	1.75	96	49.4	0.55	1.11	126	70.0	0.04	0.05				

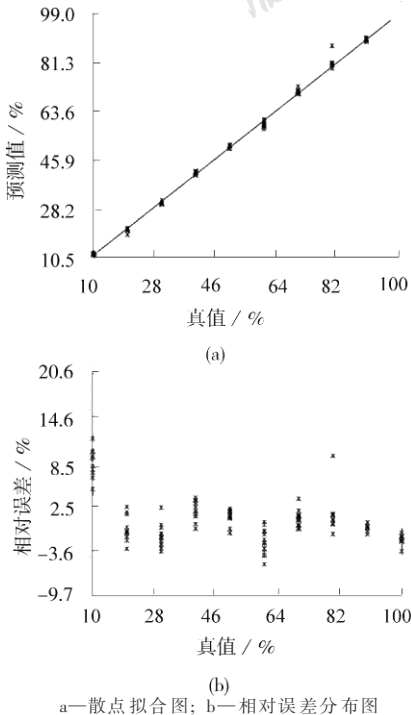


图 2 内部检验化学值与模型自身预测值的散点拟合图和化学值与相对误差分布图

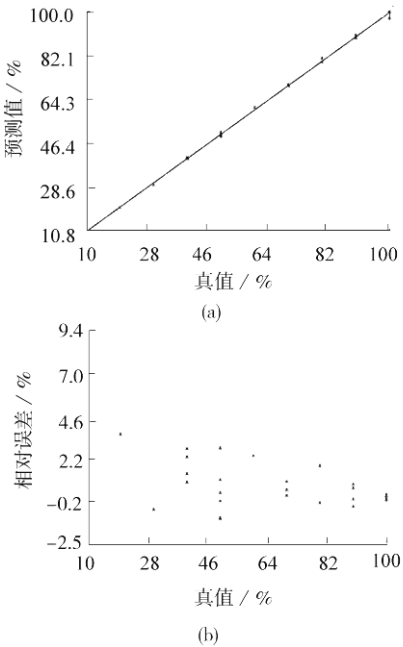
表 4 外部检验结果

ABS 含量范围:(10% ~100%)			平均相对误差:2.10			决定系数 R^2 :99.92			平均绝对误差:0.60		
序号	预测值	绝对误差	相对误差	序号	预测值	绝对误差	相对误差	序号	预测值	绝对误差	相对误差
12	100.0	0.03	0.03	71	40.5	-0.46	1.15	121	70.5	-0.52	0.74
14	99.8	0.20	0.20	72	40.8	-0.82	2.04	122	70.0	0.01	0.01
16	97.5	2.55	2.55	73	40.3	-0.28	0.71	123	70.2	-0.21	0.30
17	10.9	-0.94	9.37	82	49.9	0.15	0.29	138	81.3	-1.26	1.57
19	10.9	-0.89	8.89	88	49.4	0.61	1.23	139	79.7	0.30	0.37
20	10.8	-0.76	7.55	89	51.3	-1.25	2.50	144	89.8	0.16	0.18
23	10.9	-0.85	8.53	90	49.4	0.58	1.16	146	90.4	-0.36	0.40
43	20.6	-0.65	3.23	91	50.1	-0.08	0.15	151	90.5	-0.54	0.60
55	29.8	0.22	0.74	92	50.4	-0.42	0.84	152	89.5	0.51	0.57
69	41.0	-0.99	2.48	106	61.3	-1.26	2.09				

如后者,这显然是因为后者谱区的有效信息率高于前者谱区的有效信息率。一般应根据经验反复试验以确定最佳谱区范围。

3.4 使用光谱预处理的方法优化模型

对聚合物材料及制品的近红外光谱数据,通过多种不同预处理方法及其组合的比较研究可得出适合的最佳预处理方法或组合。由于PC是透明材



a—散点拟合图; b—相对误差分析图

图3 外部检验化学值与模型自身预测值的散点拟合图
和化学值与相对误差分布图

表5 选择建模光谱的谱区对数学模型预测效果的影响

谱区范围 / cm^{-1}	校正 R^2	校正平均相对误差	检验 R^2	检验平均相对误差
1000 ~2 500	99.69	3.6	99.89	3.0
1000 ~2 200	92.80	16.2	99.24	7.1
1000 ~1 800	93.00	15.5	98.99	10.5
1500 ~2 500	99.50	2.3	99.92	2.1
2000 ~2 500	99.79	3.7	99.81	3.8

料,而 ABS 则是非透明材料,共混比例不同,ABS/PC 样品对光的折射不同,表现在光谱图上则是基线发生了明显的旋转,对图 1 光谱分别采用不处理、求导处理和附加散射校正处理后建模,建模预测效果如表 6 所示。

表6 不同光谱处理方法对建模预测效果的影响

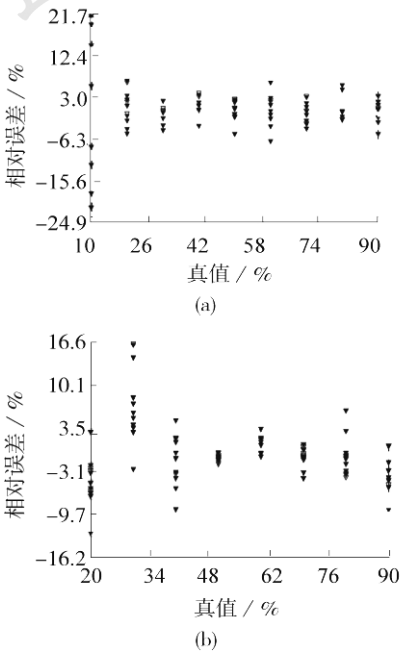
模型	光谱预处理方法	校正 R^2	校正平均相对误差	检验 R^2	检验平均相对误差
1	不处理	98.78	8.3	97.89	15.3
2	中心化一阶导数,5 点	96.63	11.7	96.14	19.5
3	中心化附加散射校正	99.69	3.6	99.89	3.0

在许多情况下,散射引起的光谱变化可能要大于样品成分引起的光谱变化。散射的程度与光的波长、样品的颗粒度及折射指数有关,因此在整个光谱范围内,散射的强度是不同的,表现为基线的平移、旋转、二次和高次曲线。附加散射校正法假定与波长有关的散射对光谱的贡献和成分的贡献是不同的,通过光谱上许多点的数据分析,可以把这两部分分开,并获得较“理想”的光谱,随机变异得到最大

可能的扣除。

3.5 建模过程中异常样品的处理

校正过程中异常样品的检测方法最直观也是最简单的方法就是用真值/预测值散点图进行查看。但异常样品的去除却要根据情况决定。图 4 是 123 个 ABS/PC 样品的建模预测效果拟合图。由图 4a 可以看出,ABS 含量为 10% 的几个样品的偏差很大,达到 27%,而此模型的平均相对偏差为 4%,但这几个样品却并非坏的异常样品,因为除了 10% 含量的样品外,其余含量的样品的相对偏差都很小,预测效果很好。若剔除这些 10% 含量的样品,其它建模条件不变,建模预测效果见图 4b。由图 4b 可知,新模型出现了异常,原来预测效果很好的 20%、30%、40%、90% 等含量的样品出现了较大的偏差,降低了模型的预测效果和适用范围。所以,从这两个模型比较可以看出,好的异常样品,在建模校正过程中应保留而不应剔除,因为 10% 样品为极端值样品,它们的存在对模型的适用性和稳定性都有好处。



a—去除 10% 含量样品前; b—去除 10% 含量样品后

图4 不同样本集建模预测效果拟合图

4 结论

采用近红外光谱法,结合基于主成分分析的 PLS 算法多元校正与分辨分析建模技术,通过谱区选择及中心化等光谱预处理优化措施,建立的模型可以用于 ABS/PC 材料的定量分析。该模型相关性好,适用于 ABS 质量分数大于 10% 的 ABS/PC 材料的 ABS 质量分数的定量分析。该技术简单、无损,

分析速度快, 精度高, 具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

1 张录达, 沈晓南, 赵龙莲, 等. 近红外光谱主成分——所有可能回归法定量分析烤烟、小麦样品中的组分含量. 分析化学, 2000, 28 (6): 723

2 马竞涛, 陆文琼, 蔡大雄, 等. 主成分回归残差神经网络校正算法用于近红外光谱快速测定汽油辛烷值. 分析化学, 2001, 29 (1): 87

3 史永刚, 冯新沪, 李子存, 等. 近红外光谱在石油产品测试评定中的应用. 化学通报, 1999(12): 25

QUANTITATIVE ANALYSIS OF ABS/PC BLEND BY NIR SPECTROMETRY

Wu Lijun, You Yusheng, Feng Dianying, Mao Ruzeng, Wang Yonglian
(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT NIR spectra of different ratio ABS/PC blends was measured by NIR spectrometry. The calibration models were established for determination mass fraction of ABS with PLS, and the accuracy of these models was validated. Statistical significance test showed that NIR spectrometry was applicable to the quantitative analysis of ABS content in ABS/PC alloy with ABS content above 10% and satisfactory results were achieved.

KEYWORDS NIR spectrometry, PLS, polymer alloy, multivariate calibration

塑料橡胶行业展览会(部分)一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2006 年 10 月 13 日 - 15 日	2006 中国苏州国际塑料橡胶工业展览会	苏州高新国际会展中心
2006 年 10 月 14 日 - 16 日	2006 浙江瑞安机床设备及塑料机械展览会	瑞安体育中心
2006 年 10 月 25 日 - 28 日	中国西部国际橡塑及包装工业展览会	成都世纪新城国际会议展览中心
2006 年 10 月 25 日 - 28 日	2006 第七届苏州国际橡塑工业展览会	苏州国际博览中心
2006 年 10 月 26 日 - 28 日	2006 第三届天津国际橡塑工业展	天津滨海国际会展中心
2006 年 11 月 1 日 - 3 日	第九届常州国际橡塑工业展览会	常州国际展览中心
2006 年 11 月 6 日 - 9 日	第八届中国塑料博览会	余姚中国塑料城会展中心
2006 年 11 月 8 日 - 10 日	2006 长沙国际塑胶机械及包装机械展览会	长沙红星国际会展中心
2006 年 11 月 8 日 - 11 日	第八届东莞国际橡塑胶及包装展	广东现代国际展览中心(东莞厚街)
2006 年 11 月 7 日 - 11 日	第五届伊朗国际塑料橡胶工业展	德黑兰世界贸易中心
2006 年 11 月 8 日 - 11 日	第十四届华南国际塑胶展	广州国际会议展览中心
2006 年 11 月 16 日 - 18 日	2006 中国·南京橡塑工业及技术展览会	南京国际展览中心
2006 年 11 月 16 日 - 19 日	第六届越南(胡志明市)国际塑料工业展览会	越南(胡志明市)
2006 年 11 月 18 日 - 20 日	2006 中国大京九国际塑胶工业交易会	东莞常平会展中心
2007 年 1 月 11 日 - 13 日	东莞国际塑料、橡胶工业展览会	广东现代国际展览中心(东莞厚街)
2007 年 1 月 13 日 - 16 日	第八届中东迪拜国际塑料橡胶工业展览会	阿联酋迪拜世界贸易中心
2007 年 3 月 8 日 - 11 日	PLASTEX2007 - 第十届埃及塑料展	埃及开罗展览中心
2007 年 3 月 10 日 - 12 日	2007 环杭州湾国际塑料机械及原辅料(余姚)展览会	中国余姚
2007 年 3 月 12 日 - 14 日	第二届东莞国际聚氨酯工业展览会	中国东莞国际会展中心(莞城)
2007 年 3 月 15 日 - 17 日	第四届中国哈尔滨国际塑胶及包装机械展览会	哈尔滨国际会展体育中心
2007 年 3 月 15 日 - 18 日	第五届(2007)宁波国际塑胶工业展览会	宁波国际会展中心
2007 年 3 月 23 日 - 25 日	2007 华南国际塑料工业展	深圳·平湖·华南国际工业原料城
2007 年 3 月 27 日 - 30 日	2007 年中国郑州国际塑胶工业展览会	郑州国际博览中心
2007 年 3 月 28 日 - 30 日	2007 国际工程塑料工业(广州)展览会	广州花城会展中心
2007 年 3 月 28 日 - 31 日	2007 第八届中国(深圳)国际机械及模具工业展览会	深圳会展中心
2007 年 4 月 24 日 - 27 日	第十九届东莞国际连系工业及模具展、第十五届东莞国际塑胶及包装展	广东现代国际展览中心(东莞)
2007 年 5 月 21 日 - 24 日	第二十一届中国国际塑料橡胶工业展览会	广州·琶洲·广州国际会议展览中心
2007 年 7 月 16 日 - 19 日	第十四届华南国际塑胶展	广州国际会议展览中心
2007 年 10 月 24 日 - 31 日	德国杜塞尔多夫国际塑料及橡胶展(K展)	杜塞尔多夫国际展览馆
2007 年 11 月 29 日 - 12 月 2 日	第十届亚太国际塑料橡胶工业展览会	上海新国际博览中心