

塑料树脂红外标准光谱库的创建与应用^{*}

王 岩 纪 雷 王英杰 刘心同 牛增元 杜恒清

(山东出入境检验检疫局, 青岛 266002)

摘要 制备了常用的 18 大类塑料树脂红外标准光谱共 513 张, 创建了塑料树脂红外标准谱库, 对这些塑料树脂的中文名称、中文简称、英文名称、英文简称、商品牌号、生产国别、生产厂家、商品名、分子式、结构简式和特征峰归属等信息进行整理归纳, 建立了塑料树脂信息库。塑料树脂红外标准谱库中标准谱图的分辨率是 2 cm^{-1} , 波数精度优于 0.1 cm^{-1} , 谱图范围是中红外区域, 可以进行全谱图和任选区域检索; 塑料树脂信息库检索内容达 13 类, 检索速度非常快, 为快速检验、鉴定塑料树脂的种类、牌号、生产厂家、结构简式等相关信息提供了准确依据。

关键词 塑料树脂 红外光谱 谱库 牌号 生产厂家 结构式

目前国外生产红外标准光谱库的大公司有 Sadtler 公司、Sigma 公司等, 生产的高分子聚合物谱图共有几千张, 但其中近 4/5 的谱图是单体、中间体、添加剂和制成品, 只有不到 1/5 是塑料树脂, 且其计算机谱库有以下缺点: (1) 分辨率低, 软盘版为 16 cm^{-1} , 光盘版(1997 年 1 月后出版) 为 8 cm^{-1} , 而现在傅立叶变换红外光谱(FT-IR) 仪的分辨率一般都小于 4 cm^{-1} , 因此易造成检索精度不够, 出现错检结果。(2) 约 90% 的塑料树脂谱图只有商品名、代码或化学名, 无分子式、结构式。若检索此谱库, 检索不出塑料牌号、生产厂家甚至种类, 更不知结构式。(3) 标准谱图较贵, 一般为 1~2 美元一张, 最贵的为 6 美元一张, 购买一套标准谱图至少需要数万元人民币; 网上检索一张谱图每次至少需要 100 元人民币。到目前为止国内尚无单位研制塑料树脂红外标准光谱库。

为解决这些问题, 保证塑料树脂检验、鉴定工作的顺利开展, 打破欧美工业发达国家和地区对专业红外光谱库的技术封锁, 笔者收集塑料树脂 500 余种, 用 FT-IR 仪制作标准谱图, 确定塑料的特征峰, 结合分子结构确定其特征吸收峰的归属, 创建了塑料树脂红外标准谱库及塑料树脂信息库(统称塑料树脂红外标准光谱库), 从而达到快速鉴定塑料种类的目的, 提高了塑料检验、鉴定工作的准确度及效率。

1 实验仪器及条件

FT-IR 仪: Magna-IR 550 型, 美国 Nicolet 公司;

压片机: SSP-10A 型, 日本岛津制作所;

操作系统: Windows2000 + OMNIC FT-IR 软件;

背景扫描次数: 64 次;

样品扫描次数: 64 次;

技术指标: 分辨率 2 cm^{-1} ; 波数精度 0.1 cm^{-1} ; 信噪比 5 s 优于 5000 :1, 1 min 优于 15000 :1; 光谱范围 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 。

2 实验方法

(1) 制样

取小部分实验样品放到压片机上, 根据不同样品控制加热温度(如 PE、PP 约 150°C , EVA 约 180°C , PS 约 240°C) 并加压到 20 kN, 停止加热并降压, 稍冷, 取出样品薄膜放入 FT-IR 仪的样品舱。

(2) 数据采集

根据实验条件设置实验参数, 先采集背景, 后采集样品, 得到的谱图送入窗口进行数据处理后, 得到红外光谱图。

3 结果与讨论

3.1 标准谱图的制作

根据 FT-IR 仪的检定规程, 用聚苯乙烯标准片校准仪器的准确度和重复性。经检定, 实验用 FT-IR 仪符合检定要求。

对常用的 18 大类塑料树脂: 聚乙烯树脂(高密度聚乙烯 HDPE、低密度聚乙烯 LDPE、中密度聚乙烯 MDPE、线形低密度聚乙烯 LLDPE、超低密度聚乙烯 ULDPE、交联聚乙烯 XLDPE、PE 电缆料)、聚丙烯树脂(PP)、聚苯乙烯树脂(包括通用级 GPPS、高抗冲击级 HIPS)、(丙烯腈/苯乙烯)共聚物(AS)、(丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯)共聚物(ASA)、(乙烯/乙酸乙酯)共聚物(E/VAC)、聚对苯二甲酸乙二酯

^{*} 国家质量监督检验检疫总局资金支持项目(K9822)

收稿日期: 2005-07-14

(PET 切片、涤纶聚酯 PETP)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚甲基丙烯酸甲酯树脂 (PMMA)、聚甲醛树脂 (POM)、聚烯烃塑性体 (POPs)、聚苯醚树脂 (PPO)、聚氨酯树脂 (PUR)、聚氯乙烯树脂 (PVC)、液晶聚合物 (LCP)、聚酰胺树脂 (PA)、离子聚合树脂、其它功能塑料等按实验方法, 共制备红外标准谱图 513 张。对每一张谱图进行编号, 形成索引号, 索引号具有唯一性, 标准谱库和信息库中的索引号一一对应。

3.2 创建塑料树脂红外标准谱库

制备的 513 张谱图经过组织整理, 按照尼高力公司提供的软件, 形成了一个塑料树脂红外标准谱库, 名称为 CIQSD Plastics。该谱库可以提供以下信息:

(1) 谱库的有关信息

谱库名称: CIQSD Plastics; 研制单位: 山东出入境检验检疫局 (CIQSD); 研制完成时间: 2005 年; 谱图数量: 513 张; 光谱分辨率: 2 cm^{-1} ; 光谱范围: $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$; 光谱格式: 吸收峰; 光谱处理过程及谱图标注信息等。

(2) 标准谱图的有关信息

每张标准谱图的信息包括: 标准谱图、制样单位、谱图名称、谱图制备时间、背景扫描次数、样品扫描次数、分辨率、增益、镜速度、狭缝、检测器、分束器、光源、光谱范围等信息。

例如, 从 CIQSD Plastics 谱库中任意选择一张中密度聚乙烯谱图, 假设为 511 号 MDPE 8240, 见图 1。从图 1 可以看出, 谱图编号: 511 号; 名称: MDPE 8240; 商品名: Hanyang MDPE; 生产国家: 韩国; 制作日期: 1998 年 9 月 18 日; 谱库名称: CIQSD Plastics。从该标准谱图中还可以查出该谱图的制备信息, 见图 2, 如制样单位: CIQSD; 谱图名称: MDPE 8240; 背景扫描次数: 64 次; 样品扫描次数: 64 次; 分辨率: 2 cm^{-1} ; 增益: 8; 检测器: DTGSKBr; 分束器: KBr; 光

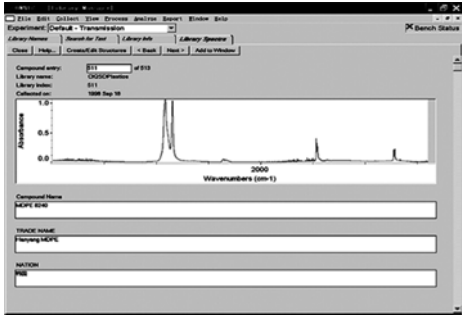


图 1 CIQSD Platics 谱库中 511 号 MDPE 8240 谱图

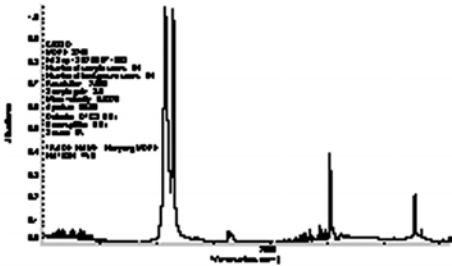


图 2 MDPE 8240 谱图和制备信息

源: IR; 光谱范围 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 等。

3.3 建立塑料树脂信息库

对 513 种塑料的基本信息, 包括与标准谱库一一对应的索引号、中文名称、中文简称、英文名称、英文简称、牌号、生产国别、生产厂家、商品名、特征峰、谱图名称、结构式、分子式等内容进行分类汇总, 形成塑料树脂信息库, 从中可以查出塑料树脂的生产厂家、分子式、特征峰等信息, 见图 3。

塑料树脂信息库											
序号	中文名称	中文简称	英文名称	英文简称	生产国别	生产厂家	商品名	特征峰	谱图名称	结构式	分子式
1	聚乙烯	PE	Polyethylene	PE	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang MDPE	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	MDPE 8240		$(C_2H_4)_x$
2	聚丙烯	PP	Polypropylene	PP	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PP	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PP 8240		$(C_3H_6)_x$
3	聚苯乙烯	PS	Polystyrene	PS	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PS	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PS 8240		$(C_8H_8)_x$
4	聚氯乙烯	PVC	Polyvinyl chloride	PVC	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PVC	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PVC 8240		$(C_2H_3Cl)_x$
5	聚酰胺	PA	Polyamide	PA	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PA	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PA 8240		$(C_{10}H_{16}N_2O_2)_x$
6	聚氨酯	PUR	Polyurethane	PUR	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PUR	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PUR 8240		$(C_{10}H_{16}N_2O_2)_x$
7	聚醚	PEO	Polyether	PEO	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PEO	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PEO 8240		$(C_4H_8O)_x$
8	聚硅氧烷	PSi	Poly silicone	PSi	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PSi	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PSi 8240		$(C_4H_8OSi)_x$
9	聚碳酸酯	PC	Polycarbonate	PC	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PC	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PC 8240		$(C_{16}H_{14}O_3)_x$
10	聚苯氧基	PEO	Phenylene oxide	PEO	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PEO	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PEO 8240		$(C_{12}H_8O)_x$
11	聚醚醚酮	PEEK	Polyether ether ketone	PEEK	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PEEK	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PEEK 8240		$(C_{22}H_{16}O_4)_x$
12	聚酰亚胺	PI	Polyimide	PI	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PI	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PI 8240		$(C_{14}H_8O_2)_x$
13	聚砜	PSF	Polysulfone	PSF	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PSF	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PSF 8240		$(C_{12}H_8S_2O_2)_x$
14	聚苯硫醚	PPS	Polysulfone	PPS	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PPS	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PPS 8240		$(C_{12}H_8S_2O_2)_x$
15	聚醚砜	PESE	Polyether sulfone	PESE	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PESE	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PESE 8240		$(C_{12}H_8S_2O_2)_x$
16	聚苯硫醚	PPS	Polysulfone	PPS	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PPS	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PPS 8240		$(C_{12}H_8S_2O_2)_x$
17	聚醚砜	PESE	Polyether sulfone	PESE	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PESE	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PESE 8240		$(C_{12}H_8S_2O_2)_x$
18	聚苯硫醚	PPS	Polysulfone	PPS	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PPS	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PPS 8240		$(C_{12}H_8S_2O_2)_x$
19	聚醚砜	PESE	Polyether sulfone	PESE	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PESE	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PESE 8240		$(C_{12}H_8S_2O_2)_x$
20	聚苯硫醚	PPS	Polysulfone	PPS	韩国	韩国韩洋化学公司	Hanyang PPS	2819.24, 2850.72, 1473.47, 722.3	PPS 8240		$(C_{12}H_8S_2O_2)_x$

图 3 塑料树脂信息库

例如, 从塑料树脂信息库中可以查出 511 号 MDPE 8240 的生产厂家: 韩国韩洋化学公司 (Korea Hanyang Chemical Co.); 分子式: $(C_2H_4)_x$; 特征峰 (cm^{-1}): 2819.24、2850.72、1473.47、722.3 等。

3.4 验证 CIQSD Plastics 和塑料树脂信息库的准确性

从 2005 年 1 月 ~4 月进口的不同批次的塑料树脂中选取 4 个品种: ABS、聚苯乙烯、聚乙烯、E/VAC, 制备红外检测样品, 验证 CIQSD Plastics 和塑料树脂信息库的准确性。

例如, 用 2005 年 1 月从日本进口的牌号为 38 815470 的 ABS 进行验证。取 1 粒样品, 按实验方法制备红外检测样品, 该样品标记为验证样品 1, 设置好红外扫描次数进行扫描, 制备验证样品 1 的红外光谱图, 见图 4。设置下列综合检索谱库: Aldrich 冷凝相库 (1.5 万张)、Aldrich 气相库 (500 张)、CIQSD Plastics (513 张)、Hummel 高分子库 (1 700

FOUNDATION AND APPLICATION OF THE STANDARD INFRARED SPECTROGRAM
LIBRARY OF PLASTIC RESINS

Wang Yan, Ji Lei, Wang Yingjie, Liu Xintong, Niu Zengyuan, Du Hengqing
(Shandong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China)

ABSTRACT 513 sheet infrared spectrograms of 18 kinds of plastic resins were created. A infrared spectrogram library of plastic resin was founded, and a information library of plastic resin which includes Chinese name、English name、shortened form、model、nation of manufacturer、manufacturer、trade name、molecular formula, brief structure and characteristic peak value of each spectrogram was founded also. The spectrogram resolution was 2 cm⁻¹ and wave number precision was better than 0.1cm⁻¹. The spectral range was middle infrared. The spectrogram could be searched in all or any range. The information library search result could provide more than 13 kinds of information, and it had high search rate. It could supply exact basis for searching related information in inspection and identification including name, model, manufacturer, brief structure, etc.

KEYWORDS plastic resin, infrared spectrogram, library of spectrogram, model, manufacturer, structure formula

优惠销售 2000 ~2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

为了推动我国工程塑料加工应用技术进步,中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2004 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 5 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售。

1. 《论文集》, 优惠价为 150 元/套, 单册价格如下:

- 《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 45 元/册;
- 《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 40 元/册;
- 《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;
- 《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;
- 《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。
2. 论文集光盘版, 优惠价为 120 元/盘。
本光盘除收录上述 5 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1100 人次的会议代表通讯录。
凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:
收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278
传真: (0531) 85947355 85878224
银行汇款:
户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡 No_____

读者姓名_____单位_____

通讯地址_____电话_____邮政编码_____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页_____

广告中有关_____的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社 邮政编码: 250031