

近红外光谱法检测聚醚多元醇伯羟基与仲羟基的相对含量

张 静^{1, 2, 3}, 徐晓轩^{1, 2}, 武中臣^{1, 2}, 杨仁杰^{1, 2}, 张存洲^{1, 2}

1 南开大学物理科学学院光子学中心, 天津 300071

2 南开大学弱光非线性光子学材料先进技术及制备教育部重点实验室, 天津 300457

3 科学出版社, 北京 100717

摘 要 文章利用近红外光谱法, 采用多元线性回归检测了聚醚多元醇的伯羟基与仲羟基的相对含量, 得到了较好的预测结果, 对工业在线检测具有重要的参考价值。

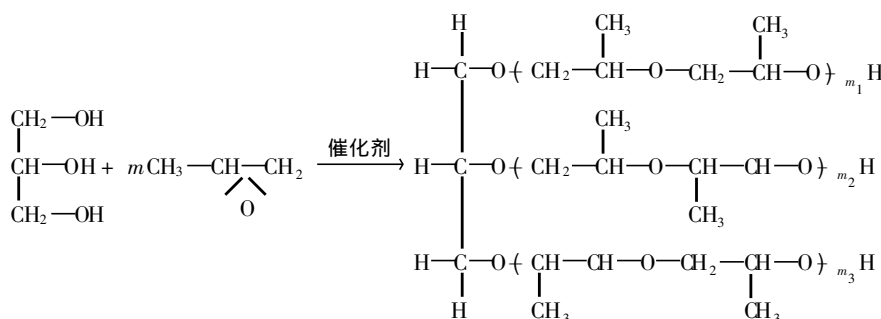
主题词 近红外; 聚醚多元醇; 微分光谱; 多元线性回归

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)01-0037-03

引 言

聚醚多元醇(Polyether polyol)是一种石化工业的重要化学中间体, 是生产聚氨酯泡沫塑料的重要原料, 主要用于块状发泡、热模塑等。聚醚多元醇是以甘油为起始剂, 在碱性催

化剂的催化条件下与环氧丙烷(PO)发生化学反应而形成的高分子聚合物。由于封端环氧丙烷中碳氧化学键打开的位置不同, 从而导致了在聚醚多元醇3个支链末端的羟基出现了伯羟基和仲羟基的不同, 它们的相对含量(简称伯仲比)因生产工艺条件的变化而不同。其反应的化学方程式见 Scheme 1,



Scheme 1 Chemical equation

另外在此反应的后期采用环氧乙烷(EO)封端, 可以大大提高伯仲比数值。对于聚醚多元醇系列产品, 伯仲比是一个十分关键的指标, 因为它直接关系到产品的活性, 标志着产品质量好坏。伯羟基的相对含量比较高时, 聚醚多元醇进行发泡时反应的活性也比较高, 能满足填充泡沫和超软质泡沫生产所需的高反应活性, 增加发泡时的胶凝速度, 使发泡工艺的宽容性增加^[1]。现在测量聚醚多元醇伯仲比是利用核磁共振方法, 其设备庞大, 不但耗费大量时间(一个样品一般要用5~6h)而且测试费用昂贵, 无法实现工业在线测量。近红外光谱法是一种快速、无损的检测方法, 可以对工业过程实现实时在线测量, 在石油化工、制药工业得到了广泛的应

用^[2, 3]。本文采用近红外光谱结合化学计量学方法成功地计算出了聚醚多元醇的伯仲比, 为聚醚工业及时调整生产流程 and 生产工艺提供有力的科学数据, 因此具有很大的实用价值。

1 仪器和样品制备

采用 65-II 型近红外 CCD 光谱仪(天津九维光电公司研制生产), 波长范围 600~1100 nm, 3 cm 玻璃吸收池。

样品由天津石化三厂提供, 产品批号分别为 TMD4700 (分子量 4700, 支链末端羟基均为仲羟基, 即伯仲比为 0%)

收稿日期: 2004-09-18, 修订日期: 2004-12-28

基金项目: 教育部振兴计划资助

作者简介: 张 静, 女, 1979 年生, 南开大学物理学院光子学中心硕士研究生, 现在科学出版社工作

和TEP330N(分子量 4 700, 伯仲比为 75.53%), 样品的伯仲比通过核磁共振法进行标定。两种样品按照不同的体积百分含量进行混配得到 15 个试验样品, 将其中 10 个及TMD4700, TEP330 作为建立预测模型的样品, 另外 5 个样品用于检验预测模型的准确度。

2 数据处理

微分光谱在光谱的预处理中是一种经常使用的方法。微分光谱可以去除光谱中的基线漂移; 随着导数阶数的增加, 谱带变得越来越尖锐^[6], 而且增加光谱的分辨率, 使得在原始吸光度中不容易区分的重叠光谱带, 有可能使用导数光谱把它们区分开; 经过微分运算后的光谱吸收峰的峰值仍正比于物质的浓度, 有利于对物质的计量。微分光谱对高频噪声特别敏感, 在对光谱进行微分运算前应进行数据平滑操作。

本实验将透过光谱进行 16 次累加求平均, 通过运算转换为吸光度光谱。对吸光度光谱进行 11 点平滑运算后, 又进行了 3 次微分运算。图 1 为建模样品的吸光度 3 次微分光谱。

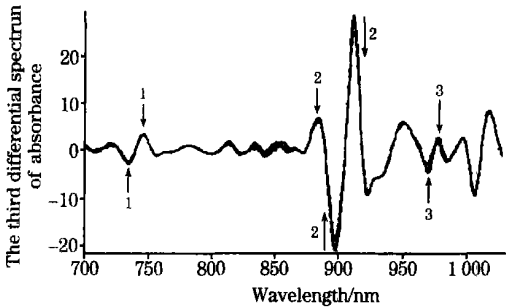


Fig 1 The third differential spectrum of PPG

从图 1 可以清楚地看出, 在短波近红外波段, 按照伯仲比含量的不同出现了 3 个主要信息区, 在图中分别用 1, 2, 3

代表, 箭头的指向代表伯仲比数值增加的方向。其中 1 区 730 ~ 750 nm 是羟基伸缩振动的 4 次倍频; 2 区 890~ 920 nm 是甲基和亚甲基的伸缩振动; 3 区 960~ 980 nm 是羟基伸缩振动的 3 倍频区。这些信息区的光谱峰高和伯仲比的数值之间存在着良好的线性关系, 采用逐步向前多元线性回归^[7, 8]建立预测模型, 结果如方程式(1)所示

Result = 475.962 6 - 17.728 2 × (A⁽³⁾₉₁₃ - 3.554 8 × (A⁽³⁾₈₈₀) + 6.630 3 × (A⁽³⁾₇₄₉) + 10.899 6 × (A⁽³⁾₈₃₀) - 6.442 5 × (A⁽³⁾₈₀₁) + 0.509 9 × (A⁽³⁾₇₃₅) - 0.386 1 × (A⁽³⁾₉₄₄) + 0.009 4 × (A⁽³⁾₉₆₆) (1)

其中 A 的下标表示波长 (nm), A 的上标表示导数光谱的阶数, A 表示此波长处导数的峰值。同样采集被预测 5 个样品的光谱, 采用同样的光谱预处理方式, 将它们对应波长处的峰值代入方程式得到的结果如表 1 所示。

Table 1 The predictive results of samples by MLR

数值	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
真实值/ %	7.53	15.11	22.65	37.76	60.42
预测值/ %	7.89	16.77	23.17	36.63	61.60

由表 1 的结果可以看出, 采用 3 次微分光谱和多元线性回归建立的预测模型得到了很好的预测效果。

3 结 论

本工作利用近红外导数光谱法, 采用多元线性回归检测了同一分子量为 4 700 的聚醚多元醇的伯仲比, 得到了比较理想的结果。采用此种方法克服了核磁共振方法测量伯仲比费时, 无法进行工业在线测量的局限性, 可指导聚醚工业生产, 具有很大的实用价值。对于不同分子量聚醚多元醇伯仲比的检测工作正在进一步的研究当中。

参 考 文 献

- [1] LI Song(黎松). Jiangsu Chemical Industry(江苏化工), 2001, 29(5): 18.
- [2] HU Gang-liang, LÜ Xi-yang, CHENG Ke, et al(胡钢亮, 吕秀阳, 程柯, 等). China Journal of Chinese Material Medicine(中国中药杂志), 2003, 28(12): 1117.
- [3] GU Xiao-yu, WANG Yan, XU Ke-xin, LI Lin, LING Ning-sheng(谷筱玉, 王, 徐可欣, 李林, 凌宁生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 155.
- [4] TANG Jun-ming, SUN Si-qin, YUAN Zi-min, QIN Zhu(汤俊明, 孙素琴, 袁子民, 秦竹). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 554.
- [5] FENG Xin-lu, LUO Ping-ya, SHI Yong-gang, et al(冯新泸, 罗平亚, 史永刚, 等). Computers and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 2003, 20(3): 277.
- [6] LUO Guo-an, QIU Jia-xue, WANG Yi-ming(罗国安, 邱家学, 王义明). Quantitative Analysis and Computer Application in Visible and Ultraviolet Spectrum(可见紫外定量分析及微机应用). Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Documents Publishing House(上海: 上海科学技术文献出版社), 1988. 75.
- [7] NI Yong-nian(倪永年). The Application of Chemometrics in Analytical Chemistry(化学计量学在分析化学中的应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2004. 135.
- [8] ZHANG Jun, ZHENG Yong-mei, WANG Fang-rong, et al(张军, 郑咏梅, 王芳荣, 等). Journal of Jilin University(Information Science Edition)(吉林大学学报·信息科学版), 2003, 21(1): 4.

The Measurement of the Ratio of Primary Hydroxyl Group to Second Hydroxyl Group in Polyether Polyol by Near Infrared Spectrum

ZHANG Jing^{1, 2, 3}, XU Xiao-xuan^{1, 2}, WU Zhong-chen^{1, 2}, YANG Ren-jie^{1, 2}, ZHANG Cun-zhou^{1, 2}

1. The Photonics Center of Physics Institute, Nankai University, Tianjin 300071, China

2. The Key Laboratory of Advanced Technique and Fabrication for Weak-Light Nonlinear Photonic Materials, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300457, China

3. Science Press, Beijing 100717, China

Abstract The method of near infrared spectrum, combined with derivative spectrum and multiple linear regression was applied to measure the ratio of primary hydroxyl group to second hydroxyl group in polyether polyol. The authors obtained good predictive results by using the method in this experiment. The work is very helpful for the on-line measurement of polyether polyol.

Keywords Near infrared spectrum; Polyether polyol; Derivative spectrum; Multiple linear regression

(Received Sep. 18, 2004; accepted Dec. 28, 2004)