

主成分分析用于近红外光谱定量测定高硅氧/酚醛预浸料树脂含量及挥发份含量研究

孙岩峰, 黄玉东, 王 超

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用傅里叶变换近红外漫反射光谱技术分析了酚醛树脂固化过程的光谱变化, 发现高硅氧/酚醛预浸料的近红外光谱经一阶导数处理后, 被树脂信息掩盖的挥发份(乙醇)的光谱信息显露出来, 由此采用处理后的光谱定量分析挥发份能取得更精确的结果。结合主成分分析法研究了高硅氧/酚醛预浸料树脂含量、挥发份含量的定量分析。结果表明, 预浸料的第一主成分在树脂含量上有极高的正载荷。用主成分回归所建立的模型对未知样品预测, 树脂含量和挥发份含量平均标准偏差分别为 0.6114 和 0.1885。

关键词: 近红外光谱; 主成分分析; 预浸料

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2003)03-00052-05

预浸料是缠绕或模压成型的纤维增强树脂基复合材料重要的中间产品, 预浸料的质量直接影响着复合材料制品的性能。树脂含量和挥发份含量是预浸料质量的重要指标, 目前, 工业上多采用间断分析技术测定。现在国内常规的做法是从生产线上截取样品, 根据 GB6056、GB7192 用重量法测出挥发份含量和树脂含量。这种方法分析时间长, 分析结果对生产无法发挥指导作用。

国内外对预浸料制造过程中树脂含量的在线检测进行了较多的研究, 包括 γ -射线^[1]、 β -射线^[2]和超声^[3]等技术。但是由于预浸料中挥发份含量比树脂含量要少得多, 所以上述方法测得的树脂含量是挥发份含量与树脂含量的总和, 而无法标定预浸料中的挥发份含量。近红外光谱分析技术因其快速、无需前处理、非破坏性及多组分同时分析等优势, 已经越来越多地被用在各种工业分析如氨基酸、饲料添加剂、纺织品的品质鉴定上^[4,5]。

本文采用傅里叶变换近红外漫反射光谱分析技术分析了酚醛树脂固化过程的光谱变化, 通过主成分分析法对预浸料光谱数据进行处理, 并结合主成分回归研究了高硅氧/酚醛预浸料树脂含量、挥发份含量的定量分析方法, 探讨了一种快速、准确检测预浸料质量的新方法。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

本实验采用的材料是从生产线上截取下来的高硅氧/酚醛预浸料制成 50 × 50mm 样品 90 个。通过控制不同的胶液浓度和烘干温度获得具有不同树脂含量、挥发份含量和预固化度的样品; 根据 GB6056 和 GB7192 测出挥发份含量、树脂含量。

1.2 实验方法

预浸料树脂含量和挥发份含量定量分析实验采用积分球漫反射样品池采集光谱, 镀金的漫反射体作背景, 仪器设置分辨率为 8cm^{-1} , 扫描次数 64 次。

酚醛树脂的固化过程分析实验样品置于 5ml 培养皿中, 加热温度 100 °C, 每 5min 用积分球漫反射样品池采集一次光谱, 条件、方法同上。

对全部样品的近红外光谱数据进行主成分分析, 在此基础上进行回归。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂的固化

由于制备酚醛预浸料采用的酚醛树脂含有 40% 左右的乙醇, 在加热过程中同时发生乙醇的挥发和树脂的初步交联与预固化反应, 所以随着加热时间的增加, 酚醛树脂的近红外光谱图发生规律性变化。图 1、2 分别是挥发份(乙醇)的近红外光谱图和酚醛树脂固化过程的近红外光谱图。

从图 1、2 中可以看出, 由于酚醛树脂中含有

收稿日期: 2002-05-17; 修订日期: 2002-07-03

基金项目: 航天创新科技基金(24409036)

作者简介: 孙岩峰(1969-), 男, 博士研究生。

乙醇中类似的官能团结构, 图 1 中乙醇分子的各种特征吸收峰在图 2 中均有体现, 但是被掩盖在酚醛树脂的吸收峰中, 用传统分析方法通过 Lam-

bert-Bere 定律无法直接从光谱判定样品中某成分的含量。

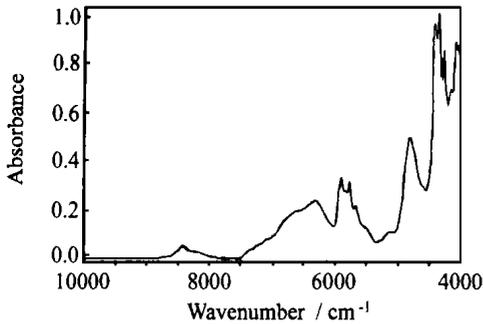


图 1 挥发分(乙醇)的近红外光谱图

Fig.1 The NIR spectrum of Ethanol

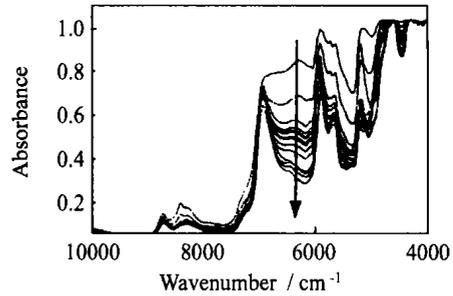


图 2 酚醛树脂固化过程的近红外光谱图

Fig.2 NIR spectra of The curing process of phenolic resin

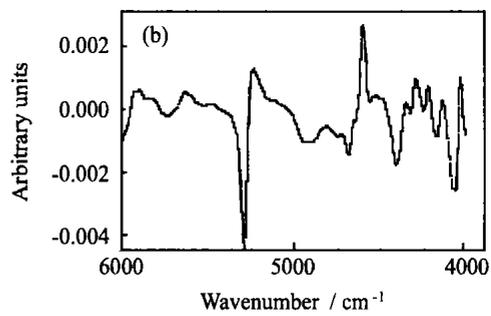
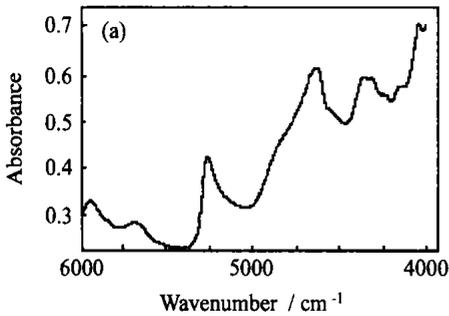


图 3 高硅氧/酚醛预浸料近红外光谱 (a) 原始光谱;(b) 一阶导数光谱

Fig.3 NIR spectrum of glass-fiber reinforced phenolic resin prepreg

(a) original spectrum (b)First derivative spectrum

图 3 是挥发份含量为 6% 的酚醛预浸料和它的一阶导数光谱。由 A 图可见, 受到酚醛树脂中其它官能团所含的 OH 基的影响, 乙醇在 4798cm^{-1} 特有的 O-H 基合频振动吸收峰有所偏移, 并且被 4303cm^{-1} 至 5040cm^{-1} 间的亚甲基 C-H 面内弯曲振动的三级倍频吸收峰所掩盖。而在一阶导数光谱中, 该处的 O-H 基合频振动吸收峰分成 4720cm^{-1} 和 4817cm^{-1} 两个轮廓清晰的吸收峰, 可以作为挥发分含量定量分析的判据。

2.2 主成分分析

主成分分析是多元统计中的一种数据压缩技术, 目的就是在不丢失主要光谱信息的前提下, 选择数目较少的新变量代替原来较多的变量, 将数据降维, 既解决了近红外光谱谱带重叠严重的问题, 同时又能消除各种随机因素的影响。

对全部样品的近红外光谱数据进行主成分分

析, 前两个主成分得分分别为 93.695% 和 5.990%, 这两个主成分的累计贡献率已达到 99.685%, 因此, 可以考虑只取前两个主成分, 它们能够很好地概括这组数据。

图 4 和图 5 是酚醛预浸料第一、二主成分图, 图 6 和图 7 分别是酚醛树脂的近红外光谱图和玻璃布近红外光谱图。由图可见, 第一主成分图主要集中了酚醛树脂的信息, 因为树脂是预浸料吸收最强的物质。在 5280cm^{-1} 处出现一个倒峰, 相当于样品表面吸附水的 OH 伸缩与弯曲振动合频吸收。第二主成分图主要集中了玻璃布的信息, 表现为极大的负相关: 包括 7098.43cm^{-1} 处玻璃布特有的 Si-OH 伸缩振动一级倍频吸收, 5256.19cm^{-1} 处吸附水 OH 伸缩与弯曲振动合频吸收, 4509.37cm^{-1} 处玻璃布表面 Si-OH 伸缩与 OH 弯曲振动合频吸收。同时 8428.63cm^{-1} 处(较弱)和

5800 cm^{-1} 附近的两个特征峰反映了乙醇的特征吸收。

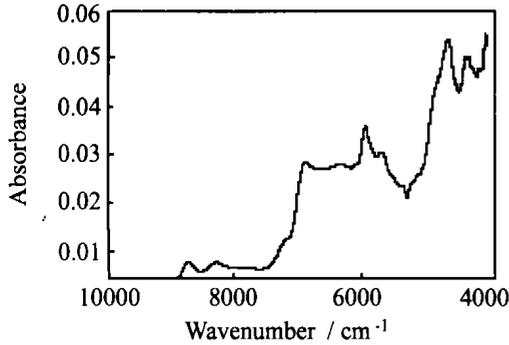


图4 酚醛预浸料第一主成分图

Fig. 4 The PC1 spectra of prepreg

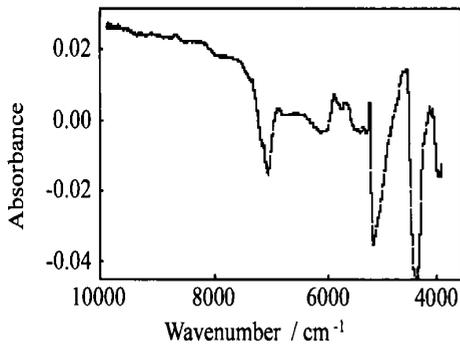


图5 酚醛预浸料第二主成分图

Fig. 5 The PC2 spectra of prepreg

计算80个样品的树脂含量、挥发分含量与主成分得分的关系。各样品的树脂含量、挥发分含量与其在各主成分上的得分相关系数见表1。

由表1中数据可以看出,样品的树脂含量与

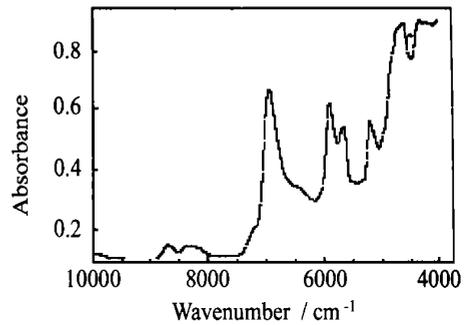


图6 酚醛树脂的近红外光谱图

Fig. 6 The NIR spectra of phenolic resin

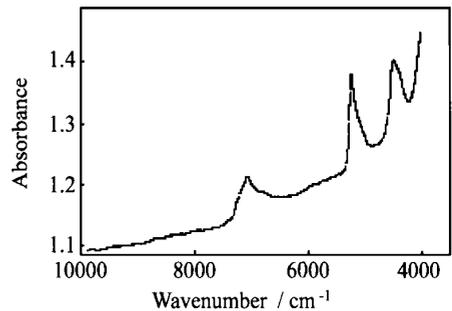


图7 玻璃布近红外光谱图

Fig. 7 The NIR spectra of glass fabric

其在第一主成分上的得分相关系数达到0.7249,同时挥发分含量与其在第一主成分上的得分相关系数也达到了0.3555。第一主成分所携带的酚醛树脂信息,同时受到挥发分的影响。同时可以发现第二主成分与挥发分含量的相关性大于它与树脂含量的相关性。样品树脂含量与其它各主成分得分相关系数很小,至少相差一个数量级。

表1 样品挥发分含量和树脂含量与其在各主成分上得分的相关系数

Table 1 Regression coefficient of principal component score and composition content

Principal component	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
Volatile content	0.3555	0.1045	0.0437	0.0212	0.0287	7.00E-05	0.0879	0.0052	0.0017	0.0078
Resin content	0.7249	0.0113	4E-05	0.0177	0.0961	0.0029	0.0154	0.0024	0.0075	2E-06

以样品树脂含量为纵坐标,第一主成分得分为横坐标,做出树脂含量与第一主成分得分相关图(图8)。由图可见,第一主成分在树脂含量上有极高的正载荷,可以认为这个主成分适用于度量酚醛树脂在预浸料中所占的比重。而样品的挥发分含量与其在第二主成分上的得分相关系数也达

到了0.1045,比其在第一主成分上的得分相关系数小一些,均表现为正载荷。在图4和图5中可以清楚地分辨出乙醇的特征吸收峰。

2.3 主成分回归分析

将样品分为二组,第一组80个通过主成分回归建立校正数学模型,作为校正集;第二组10个

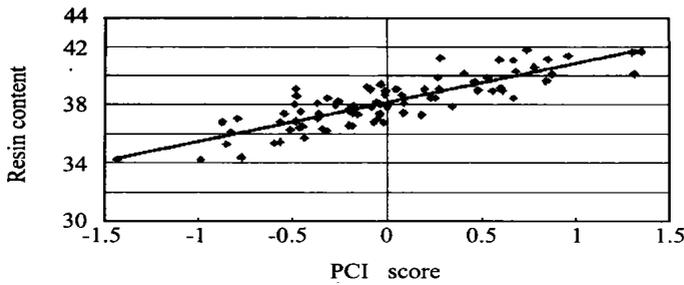


图 8 树脂含量与第一主成分得分相关图

Fig. 8 Plot of resin content against the PCI score

用已建立的校正数学模型对组分含量进行定量预测,作为预测集,校正集和预测集的样品数比例为 4:1。通过校正集样品的原始光谱数据和一阶导数光谱数据分别与测得的质量指标建立校正模型,然后用预测集样品对模型进行考核,考察其预测结果和标准方法实际测量结果的一致性。挥发份含量模型通过前 4 个主成分回归得出,树脂含量模型通过前 3 个主成分回归得出。

模型拟合质量采用相关系数 R 和校正集样本的标准偏差 RMSEC 衡量;模型对未知样品的预测准确性采用预测集样本的标准偏差 RMSEP 衡量。表 2 是以样品不同形式光谱所建立的定量分析模型的评价结果,表中 R 及 RMSEC, RMSEP 是原始光谱定量模型的相关系数和标准偏差, R 及 RMSEC、RMSEP 是光谱经一阶导数

处理后定量模型的相关系数和标准偏差。

$$R = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n}}{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{i}} \quad (1)$$

$$\text{RMSEC} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n}}{n} \quad (2)$$

$$\text{RMSEP} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2}{m}}{m} \quad (3)$$

以上公式中是根据 GB6056 和 GB7192 测出的挥发份含量、树脂含量值,是模型计算出的回归值, m 是预测集样本数, n 是校正集样本数。

表 2 不同形式光谱定量分析模型的评价结果

Table 2 Results of quantitative models obtained with different treatment

Model	R	R	RMSEC	RMSEC	RMSEP	RMSEP
Volatile content	0.9592	0.9847	0.2513	0.1541	0.3054	0.1885
Resin content	0.9719	0.9675	0.6827	0.7381	0.6114	0.6549

由上表可见,树脂含量未经处理的光谱模型的相关系数为 0.9719,经一阶导数处理后为 0.9675,而校正集和预测集的标准偏差经一阶导数处理后明显变大,这进一步证明前述原理分析是正确的:即预浸料光谱中包含了丰富的树脂信息,可直接用来进行树脂含量的定量分析。而挥发份(乙醇)的光谱信息被树脂信息覆盖,经一阶导数处理后才显露出来,由此采用处理后的光谱定量分析挥发份才能取得更精确的结果:相关系数从 0.9592 提高到 0.9847,效果显著。

3 结论

(1) 高硅氧/酚醛预浸料的近红外光谱经一阶导数处理后,被树脂信息掩盖挥发份(乙醇)的光谱信息显露出来,从而使挥发份含量的定量分析成为可能。

(2) 采用主成分分析法分析预浸料的近红外光谱,可以再不丢失主要光谱信息的前提下选择适当的主成分代替原始光谱,有效地滤除噪音并解决预浸料中不同组分光谱重叠问题,从而使树脂含量和挥发份含量都可以准确地定量分析。

(3) 由于近红外光谱法是一种对样品无破坏

性的检测方法,而且不需样品制备,操作简便,在
建好模型后,分析速度极快,一次分析仅需几十秒
到几分钟,有希望成为预浸料生产过程中在线监
测的最佳手段。

参考文献:

- [1] HUANG Y D, LIU L, ZHANG Z Q, et al. On-line
monitoring of resin content for film impregnation
process[J]. *Comp Scie and Tech*, 1998, 58: 1793—
1800.
- [2] TEAGLE P R. The quality control and non-destructive
evaluation of composite aerospace components

[J]. *Compos*, 1983, 14/ 2: 115—128.

- [3] BROUGHHTON W R, CHESTER R J. The develop-
ment of a portable ultrasonic facility for NDT of
graphite/epoxy composites [J]. *Non-Destructive
Testing*, 1986, 32/2: 38—40.
- [4] CHURCH J S, O NEILL J A. The detection of poly-
meric contaminants in loose scoured wool[J]. *Vibra-
tional Spectroscopy*, 1999, 19: 285—293.
- [5] CLEVE E, BACH E, SCHOLLMAYER E. Using
chemometric methods and NIR spectrophotometry in
the textile industry[J]. *Analytica Chimica Acta*,
2000, 420: 163—16.

Application of PCA for quantitating the resin and volatile content of glass-fiberreinforced phenolic resin prepreg by near infrared spectroscopy

SUN Yan-feng, HUANG Yu-dong, WANG Chao

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The near-infrared reflectance spectroscopy of glass-fiber reinforced phenolic resin prepreg has been studied. The curing process of phenolic resin was investigated with Principal component analysis (PCA) method. The mathematical models between near-infrared spectral parameters and quality standard of glass-fiber reinforced phenolic resin prepreg (resin content and volatile content) are built up and the effects of the analysis accuracy were investigated using the Principal component regression. It was found that root mean square error of prediction for the resin content and volatile content is 0.6114 and 0.1885 respectively. Above results show the feasibility of the near-infrared analytic technology for detecting quality of composite prepreg.

Key words: near-infrared reflectance spectroscopy; principal component analysis; prepreg; resin content; volatile content