

УДК: 004+543.422.3-74 DOI 10.36910/6775.24153966.2019.67.14

В.А. Мащенко¹, В.П. Квасніков², В.В. Кривцов³*Одеська державна академія технічного регулювання та якості¹**Національний авіаційний університет²**Рівненський державний гуманітарний університет³***КОМП'ЮТЕРНА СИСТЕМА ІДЕНТИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СПЕКТРІВ СІЧ-ДІАПАЗОНУ**

Розроблено алгоритм отримання штрих-коду полімерного матеріалу за його спектром поглинання у середньому інфрачервоному діапазоні. Базова структура алгоритму реалізована у вигляді програмного додатку у системі інженерно-фізичних розрахунків MATLAB. Запропоновано методику ідентифікації полімерних матеріалів за їхніми штрих-кодами на основі параметру відповідності.

Ключові слова: Фур'є-спектроскопія, інфрачервоний спектр поглинання, алгоритм спектрального аналізу, штрих-код полімерного матеріалу.

В.А. Мащенко, В.П. Квасніков, В.В. Кривцов**КОМПЬЮТЕРНАЯ СИСТЕМА ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЕКТРОВ СИЧ-ДИАПАЗОНА**

Разработан алгоритм получения штрих-кода полимерного материала по его спектру поглощения в среднем инфракрасном диапазоне. Базовая структура алгоритма реализована в виде программного обеспечения в системе инженерно-физических расчетов MATLAB. Предложена методика идентификации полимерных материалов по их штрих-кодам на основе параметра соответствия.

Ключевые слова: Фурье-спектроскопия, инфракрасный спектр поглощения, алгоритм спектрального анализа, штрих-код полимерного материала.

V. Mashchenko, V. Kvasnikov, V. Krivtsov**COMPUTER SYSTEM OF IDENTIFICATION OF POLYMER MATERIALS BASED ON SPECTRA MIR-REGION**

The procedure of obtaining polymer materials bar-code on their absorption spectra in medium infra-red band is exploited. The algorithm framework is software in MATLAB an engineering and physics calculation system. The approach of polymer materials identification according to their bar-codes and due to compliance settings is recommended.

Keywords: Fourier spectroscopy, infra-red absorption spectra, spectra analysis procedure, polymer material bar-code.

Постановка проблеми. Полімерні матеріали (ПМ) в більшості випадків є багатокомпонентними системами і містять разом із полімерною матрицею широкий набір цільових інгредієнтів, які забезпечують задані властивості матеріалу та його стійкість до зовнішнього впливу. Асортимент ПМ згідно сучасних вимог промисловості постійно розширюється за рахунок розробки принципово нових полімерних композитів і різних способів модифікації фізико-хімічних властивостей вже існуючих ПМ. У зв'язку з цим, незважаючи на широке використання сучасних фізико-хімічних методів аналізу ПМ, на сьогодні не існує достатньо надійних та універсальних методик їхньої ідентифікації [1].

Як правило, ідентифікацію ПМ рекомендують проводити на основі спектроскопічних методів з використанням спектральних бібліотек та інших мультिवаріантних методів ідентифікації. При цьому все більш доступними стають методи ідентифікації, які дозволяють перевіряти якість та аналізувати ПМ не лише у спеціалізованих лабораторіях, а й безпосередньо на виробництві. Зрозуміло, що універсальних методів і методик ідентифікації, які можна було б використовувати у незмінному вигляді для різних ПМ, наразі не існує. Однак, загальний алгоритм проведення ідентифікації зберігається для будь-яких ПМ, що аналізуються. Оскільки зазвичай буває так, що на виробництві використовують ПМ однієї марки різних виробників, може бути цілком обґрунтованим використання однотипного пристрою і єдиної методики ідентифікації у декількох місцях виробництва (цехи та лабораторії). У такому випадку передача і зберігання відповідної інформації про ПМ може гарантувати надійність і ефективність використання комп'ютерної системи ідентифікації ПМ на виробництві.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Комерційні спектральні бібліотеки широко використовуються у багатьох приладах і операційних системах спільно із спектроскопічними методами: інфрачервона (ІЧ) Фур'є-спектроскопія, раманівська спектроскопія і спектроскопія ближнього ІЧ-діапазону [2]. Спектральні бази даних є доволі зручним методом ідентифікації ПМ, особливо електронно-цифрові спектральні бази, що дозволяють не тільки автоматизувати процес

пошуку, але і візуально оцінити ступінь подібності накладанням бібліотечного спектру та спектру, що аналізується, на дисплеї в одному масштабі. Деякі фірми, що випускають Фур'є-спектрометри, включають власні електронні бази даних у склад математичного забезпечення приладу, хоча подібні бази даних, як правило, містять невелику кількість об'єктів і небагато інформації про них.

Наразі існує достатньо велика кількість спектральних баз різного ступеня інформативності і ємності. Найбільш відомі 15 опублікованих великих баз коливальних спектрів [3], з яких лише 7 [4–9] відносяться до ПМ (при цьому у деяких інших базах зустрічаються невеликі розділи з ІЧ-спектрами полімерів, а [5] включає у себе крім полімерів пов'язані із ними мономери, добавки і т.п.).

Постановка завдань. Розробити алгоритм спектрального аналізу для ідентифікації ПМ на основі його ІЧ-спектру та провести оцінку подібності основних типів ПМ за штрих-кодами із збереженням отриманої інформації у базі даних.

Викладення основного матеріалу. Спектроскопія у середній ІЧ-області спектру (СІЧ) відповідає діапазону частот з хвильовими числами від 4000 до 700 см^{-1} і є надійним методом ідентифікації ПМ [10]. Спектри СІЧ-діапазону для більшості ПМ різняться між собою та безпосередньо відповідають характеристичним хімічним зв'язкам у них. Сучасні інфрачервоні спектрометри, що базуються на переходах Фур'є, найкраще підходять для ідентифікації промислових ПМ і достатньо прості у роботі. Нами використовувалися спектри, записані за допомогою портативного ІЧ-Фур'є спектрометра Tru Defender FT (Thermo Fisher Scientific) і стаціонарного ІЧ-Фур'є-спектрометра IRAffinity-1S (Shimadzu). Основні технічні характеристики цих ІЧ-спектрометрів представлені в табл. 1 [11, 12].

Таблиця 1.

Основні технічні характеристики ІЧ-спектрометрів

	TruDefender FT	IRAffinity-1S
Спектральний діапазон, см^{-1}	4000–650	7800–350
Роздільна здатність, см^{-1}	4	0,5; 1; 2; 4; 8; 16

Розроблений алгоритм спектрального аналізу ідентифікації ПМ містить наступні кроки:

- запис спектру поглинання;
- згладжування спектру;
- встановлення базового рівня;
- обчислення першої та другої похідних;
- вибір порогового рівня;
- кодування смуг „– 1” і „+ 1” відносно базового рівня, який приймається за „0”.

Результат роботи алгоритму – „штрих-код” для ідентифікації типу полімерного матеріалу. Невідомому ПМ підбирається відповідність із штрих-кодів бази даних відомих типів.

Схематично алгоритм виконання спектрального аналізу ПМ на основі СІЧ-спектру поглинання поліетилену (ПЕ) представлено на рис. 1–3. Базова структура алгоритму реалізована у вигляді програмного додатку „Спектральний аналіз” системи інженерно-фізичних розрахунків MATLAB. Інтерфейс користувача додатку „Спектральний аналіз” представлено на рис. 4.

На першому етапі роботи алгоритму проводиться запис спектру поглинання і завантажуються файл даних. У програмному додатку передбачена можливість роботи з файлами у форматі ASCII (*.txt) та з файлами, що мають розширення *.spc. Файл даних містить масив хвильових чисел та відповідних значень відносних інтенсивностей поглинання ІЧ-хвиль зразком ПМ. Об'єм вибірки (n) точок спектру поглинання в залежності від роздільної здатності ІЧ-спектрометра представлений у табл. 2.

На другому етапі роботи програмний додаток „Спектральний аналіз” дає можливість провести згладжування спектру за допомогою фільтру, що базується на методі Савицького-Голея. Фільтри Савицького-Голея широко використовуються для очищення сигналів від високочастотних шумів. У даному методі дані розбиваються на кадри і апроксимуються поліномами, коефіцієнти яких підбираються за критерієм мінімального середньоквадратичного відхилення [13].

При роздільній здатності 4 см^{-1} для спектрометрів TruDefender FT та IRAffinity-1S оптимально використовувати поліноми третього степеня із кількістю кадрів не менше 35 (рис. 1, 4). При записі спектрів із більшою роздільною здатністю на IRAffinity-1S в залежності від

типу ПМ фільтрацію можна не використовувати. Програмний додаток дає можливість змінювати степінь полінома та кількість кадрів для апроксимації.

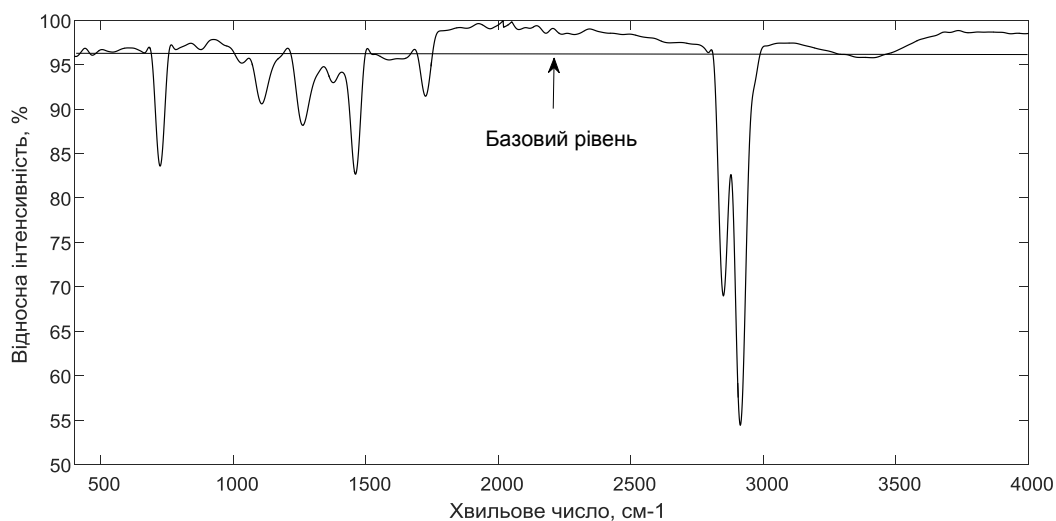


Рис. 1. Спектр поліетилену у СІЧ-діапазоні

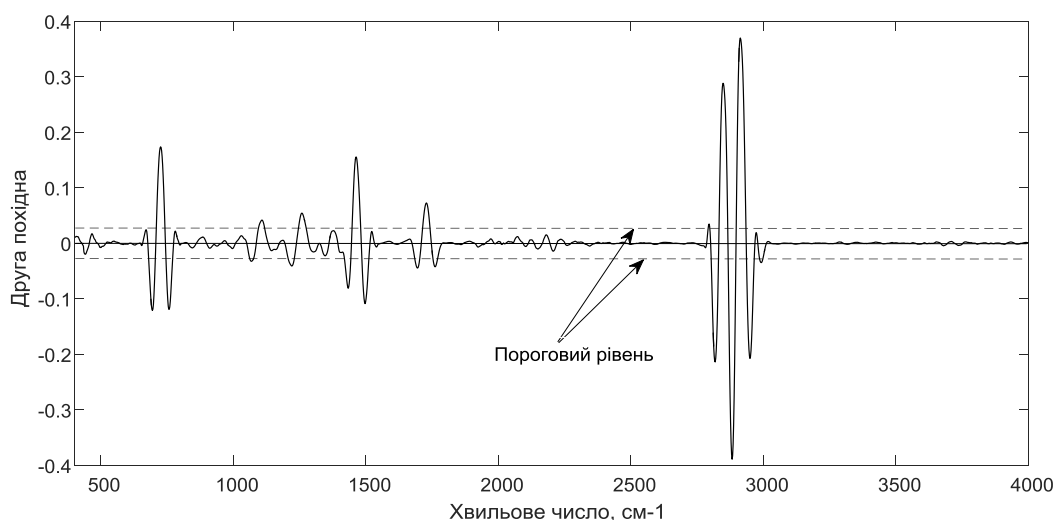


Рис. 2. Друга похідна від спектру поглинання

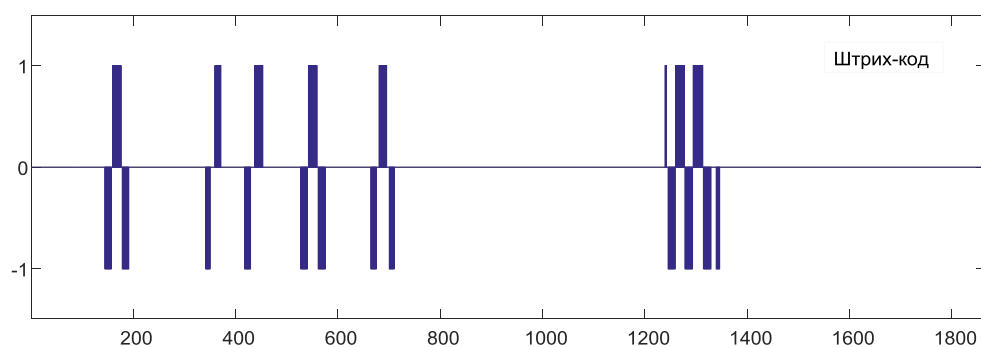


Рис. 3. Штрих-код поліетилену

На наступному кроці алгоритму спектрального аналізу можна встановити базовий рівень, що дає можливість відсікти небажані амплітудні коливання відносної інтенсивності поглинання при обчисленнях першої та другої похідних. Базовий рівень встановлюється відхиленням (у відсотковому відношенні) до 100 % відносної інтенсивності поглинання і за замовчуванням має значення 0 %. Окремо слід зазначити, що при записі спектрів ІЧ-спектрометри можуть давати відносну інтенсивність поглинання більше 100 %. Алгоритм додатку в такому випадку передбачає

обмеження її до встановленого базового рівня. На практиці зміна базового рівня не повинна перевищувати 5 %, але у кожному конкретному випадку можуть бути виключення.

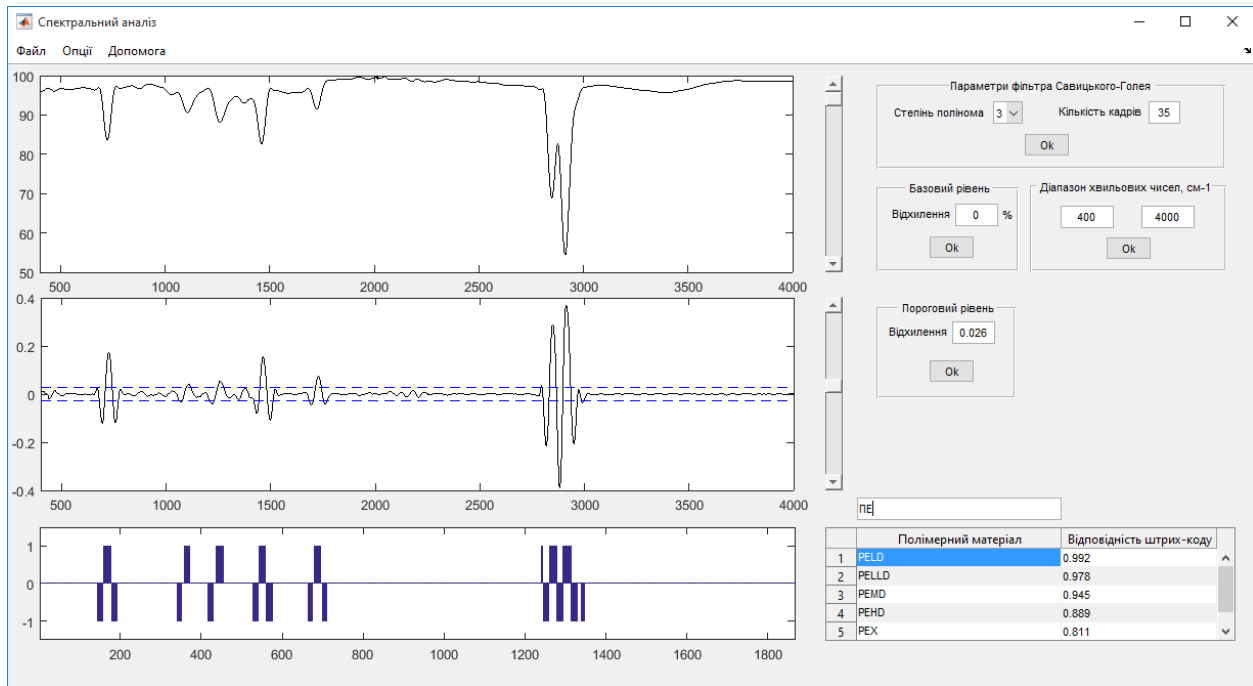


Рис. 4. Загальний вигляд вікна додатку „Спектральний аналіз” для ідентифікації полімерних матеріалів

Таблиця 2.

Об’єм вибірки точок спектру

ІЧ-спектрометр	Роздільна здатність, см^{-1}	n
TruDefender FT	4	1170
IRAffinity-1S	0,5	14932
	1	7468
	2	3735
	4	1868
	8	935
	16	469

Обчислення першої і другої похідних у програмному додатку „Спектральний аналіз” проводиться за допомогою стандартної функції системи MATLAB [14].

Наступні кроки алгоритму пов’язані між собою. За замовчуванням на першому етапі алгоритм додатку встановлює пороговий рівень в межах 10 % відхилення від абсолютного максимального значення другої похідної для базового нульового рівня та проводить кодування спектру. Отриманий штрих-код ПМ порівнюється із базою штрих-кодів для відомих матеріалів та визначається параметр відповідності (p) (рис. 4). В опціях додатку „Спектральний аналіз” можна проводити оптимізацію кодування смуг за рахунок алгоритму програмної зміни порогового рівня або зміни порогового рівня користувачем за допомогою засобів інтерфейсу.

Штрих-код ідентифікованого ПМ є k -вимірною послідовністю „0”, „-1” та „+1”:

Значення	0	...	0	-1	...	-1	0	...	0	1	...	1	0	...	0
Номер члена послідовності	1	...	$i-1$	i	...	j	$j+1$...	$l-1$	L	...	f	$f+1$...	k

де $k = n - 2$; i, j, f – номери членів послідовності.

Параметр p визначається відношенням кількості збігу значень штрих-коду відповідних номерів послідовності для невідомого ПМ та ПМ із бази даних до об’єму вибірки n . Значення p знаходиться в інтервалі чисел $[0, 1]$, при $p = 1$ має повну відповідність штрих-кодів двох ПМ.

Крім цього, на будь-якому етапі ідентифікації ПМ додаток „Спектральний аналіз” дозволяє змінити діапазон хвильових чисел спектру, що відповідно призводить до повторних обчислень першої та другої похідних та кодування смуг за встановленим пороговим рівнем.

У базі даних додатку „Спектральний аналіз” зберігається ім'я ПМ, посилання на файл даних спектру, діапазон хвильових чисел, параметри фільтрації, значення відхилень базового і порогового рівнів, штрих-код ПМ та закодований штрих-код у змінну типу double.

Висновки. Розробка алгоритму побудови штрих-коду ПМ за його спектром поглинання у середньому інфрачервоному діапазоні відкриває можливості до створення зручної бази штрих-кодів основних конструкційних матеріалів для використання у промисловості та державних органах метрологічного контролю. Базова структура алгоритму реалізована авторами у вигляді програмного додатку „Спектральний аналіз” системи інженерно-фізичних розрахунків MATLAB. Перевірка результатів роботи цієї програми показала її високу ефективність у ідентифікації ПМ на основі лінійних аморфних полімерів.

Перспективою подальших досліджень є розробка комп'ютерної системи для порівняння та кодування штрих-кодів при записі спектрів із різною роздільною здатністю спектрометрів для їх можливого використання у інших експертних системах при ідентифікації ПМ.

Список використаних джерел:

1. Blanco M. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool / M. Blanco, I. Villarroya // Trends in analytical chemistry. – 2002. – Vol. 21. – N. 4. – P. 240–250.
2. Купцов А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – М.: Техносфера, 2013. – 696 с.
3. Sprouse collection of Infrared Spectra: (Series of 4 books), Book I, Polymers, Sprouse Scientific Systems, Charlotte, NC. – 1987.
4. Hummel D. O. Atlas of plastics additives: analysis by spectrometric methods / D. O. Hummel. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. – 569 p.
5. The Sadtler Standard Spectra series: Attenuated Total Reflectance Spectra of Polymers 1987. The Infrared Spectra Atlas of Monomers and polymers, Philadelphia, PA, 1980. Infrared Spectra Atlas of Polymer Additives. – V. 1–3. The Sadtler Research Laboratories (Division of Bio-Rad) Philadelphia, PA, 1987. An infrared spectroscopy atlas for the Coatings Industry, D. G. Anderson, S. K. Duffer, J. M. Julian, R. W. Scott, T. M. Sutliff, M. J. Vaickus, and J. T. Vandeberg, Federation of Societies for Coatings Technology, Philadelphia, 1980. – 896 p.
6. Pouchert C. J. Library of Infrared spectra / C. J. Pouchert. – Aldrich Chemical Co., 1981. – 1850 p.
7. Dillon J. D. Infrared Spectroscopy Atlas of Polyurethanes / J. D Dillon. – Technomic Publishing Co.: Lancaster, PA, 1989. – 195 p.
8. Атласы ИК-спектров органических веществ, полимеров, каучуков, резин и др. / Под ред. акад. В. А. Коптюга. – Новосибирск, НИОХ СО АН СССР, НИЦ по молекулярной спектроскопии. – Вып. 1–37. – 1978–1988.
9. [Hendra](#) P. J. Raman Spectra of Polymers / [P. J. Hendra](#), [J. K. Agbenyega](#). – New York: John Wiley & Sons Chichester, 1993. – 333 p.
10. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика / Дж. Шайерс. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 640 с.
11. TruDefender FT and TruDefender FTi Handheld Chemical Identification [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/TRUDEFENDERFTCHEM>
12. IRAffinity-1S [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.shimadzu.com.ua/spectral-equipment/iraffinity-1s>
13. Дьяконов В. MATLAB. Обработка сигналов и изображений. Специальный справочник / В. Дьяконов. – СПб.; Питер, 2002. – 608 с.
14. Кетков Ю. Л. MATLAB 7: программирование, численные методы / Ю. Л. Кетков, А. Ю. Кетков, М. М. Шульц. – СПб.: БХВ-Петербург, 2005. – 752 с.

Стаття надійшла до редакції 17.05.2019