

近赤外分光分析装置 (FT-NIR) を用いた ポリオール中水酸基価の測定

はじめに

ポリウレタンは最も柔軟な部類に属する樹脂として、車の内張りやゴルフクラブのグリップ、テニスラケットなどの市販品に数多く利用されています。ポリウレタンはポリオールとイソシアネートとの反応により製造されます。図1に示すように、反応物であるポリオールとイソシアネートは通常二つ以上の官能基を持っています¹。最終生成物であるポリウレタン樹脂はカルバミン酸塩もしくはウレタン結合を持っています。

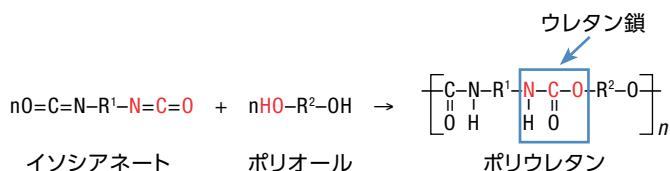
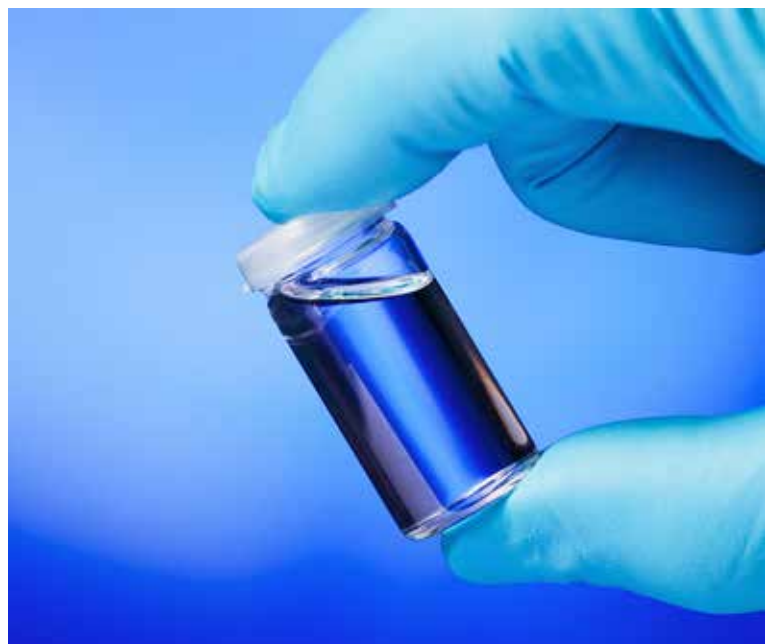


図1. ポリウレタンの反応方程式

ポリウレタンの物理的特性は、製造過程における出発物質であるポリオール分子固有の特性を含むさまざまな要因により制御されています。ポリオール中の反応水酸基 (-OH) の数がウレタン結合の量に直接影響を与え、最終生成物であるポリウレタンの物理的特性に大きな影響を与えます。従来法では、ポリオール中の水酸基の数は酢酸とポリオールとを反応させ、水酸化カリウムの滴定により測定されます。溶液1グラムを中和するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム量を水酸基価と呼ぶことがASTM D4274-11に記載されています²。この湿式化学手法は時間がかかり、いくつかの試薬を必要とします。ASTM D6342-12により、近年ではさまざまな物質の水酸基価の測定にフーリエ変換式近赤外分光分析装置 (FT-NIR) が用いられるようになってきています³。最新のFT-NIR分析装置を用いることで少量のサンプルで短時間の分析が可能です。このアプリケーションノートではThermo Scientific™ Nicolet™ iS5N近赤外分光分析装置とiD1H加熱透過アクセサリーを組み合わせ用い、さまざまな水酸基価を持つポリプロピレングリコールの分析を行う方法をご紹介します。



測定条件

水酸基価の検量にはSigma-Aldrich™社より購入した六種のポリプロピレングリコールサンプルを用いました。この六種のサンプルにおける水酸基価の値は28~263 mg KOH/gです。各標準サンプル1 mLを8×40 mm、光路長約6 mmのガラスバイアルに移しました。このバイアルをiD1H加熱透過アクセサリーに設置し、より正確な結果を得るために、サンプルの温度差がないように40 °C一定に保持しました。Nicolet iS5N分光分析装置 (図2) での測定を行う前に、サンプルをiD1H加熱透過アクセサリーに1分間静置して温度が安定な状態になるようにしました。装置構成は、CaF₂ビームスプリッター、タングステン-ハロゲン光源、高感度InGaAs近赤外検出器です。1分以内の測定時間で、11,000から4,000 cm⁻¹領域のスペクトルを得ることができます (スペクトル分解能 8 cm⁻¹、90回積算)。



図2. iD1H加熱透過アクセサリーを搭載したNicolet iS5N FT-NIR分光分析装置

ポリオール標準サンプルのスペクトル測定後、Thermo Scientific™ TQ Analyst™ ケモメトリクスソフトウェアを用いて検量線作成を試みました。TQ Analystソフトウェアにはいくつかのケモメトリクス解析アルゴリズムが搭載されており、簡単な操作で検量線を作成できます。TQ Analystソフトウェアでは、一変数メソッドから最も強力な統計解析アルゴリズムまで、いくつかの定量モデルで検量線を作成することができます。

結果と考察

最も基礎的な定量解析モデルとしてSimple Beer's Law (SBL) が知られています。これは、明瞭に定義できる目的成分の特徴のみが表れているピークがある場合に、単一成分の検量線作成を行うのに有用です。SBL検量モデルを水酸基価の標準サンプルに適用したところ、あまり理想的ではない検量線となりました。図3にあるように、標準サンプルにおける相関係数は0.999以上とかなり高いですが、正確度に欠け、水酸基価の定量に用いるにはやや貧弱なものとなっています。各データポイントの誤差を表す検量の平均二乗誤差平方根 (RMSEC) を見ると、予測が貧弱であることが明らかです。RMSECが6.26と大きく、正確度が低いモデルであることを表しています。

ポリオール標準サンプルを用いたSBLモデルでの定量が困難であるのは、スペクトルの特徴がブロード (幅広) で、領域が重畳しており、マトリクスとの化学的な相互作用があるためです。

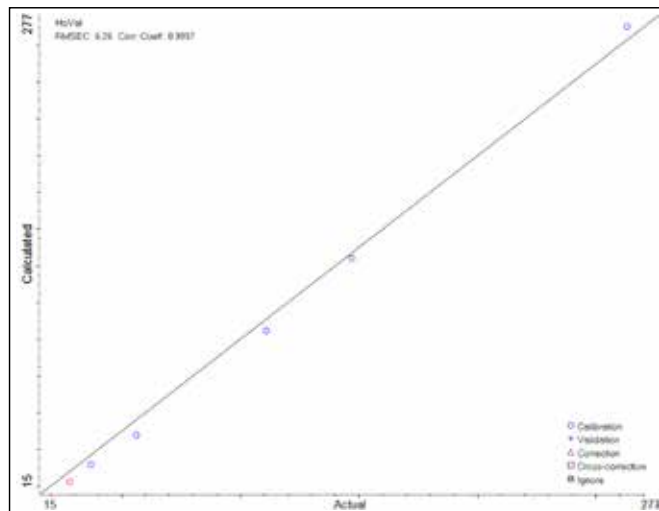


図3. SBLモデルを用いた水酸基価の検量線

より複雑な定量には、多変量統計解析がよく用いられています。部分最小二乗法 (PLS) 計算モデルは最も一般的な統計手法で、検量データの最適化に有用です。PLSモデルを用いることで、データセットのスペクトルの特徴が重畳していたり、目的成分が複数であったり、成分濃度と吸光度の関係が不均一であったとしても、うまく検量することができます。分光以外、例えば湿式化学滴定やクロマトグラフィーなどでもPLSの統計的相関を適用できます。PLSモデルはキャリブレーション構築のために複数のスペクトル領域を用いることができます。選択するスペクトル領域の決定過程を簡単にするために、TQ Analystソフトウェアでは領域選択ツールを搭載しており、自動的にスペクトルデータを解析し、アルコール官能基グループの数と最も良い相関を示す領域を選択します。図4に示すように、今回のメソッドではTQ Analystソフトウェアは二つの波数領域を選択しました。選択された領域にはポリオール標準サンプルの水酸基の数に直接関連するピークが含まれており、その強度が大きくばらついていません。

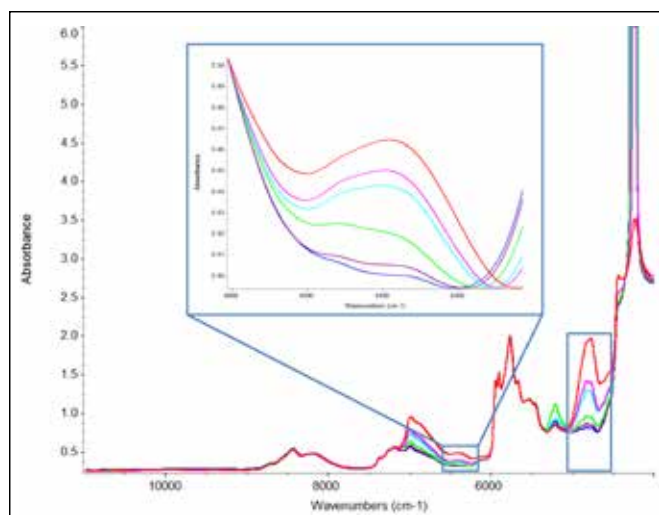


図4. 自動選択されたポリオールスペクトル領域

検量線作成の前に、各スタンダードに対しNorris二次微分を適用しました。オリジナルスペクトルへの二次微分適用は、ベースラインの影響を取り除き、より正確で矛盾のない結果を導くためによく用いられています。図5にポリオール標準品のオリジナルスペクトル (赤) と二次微分スペクトル (青) を示します。

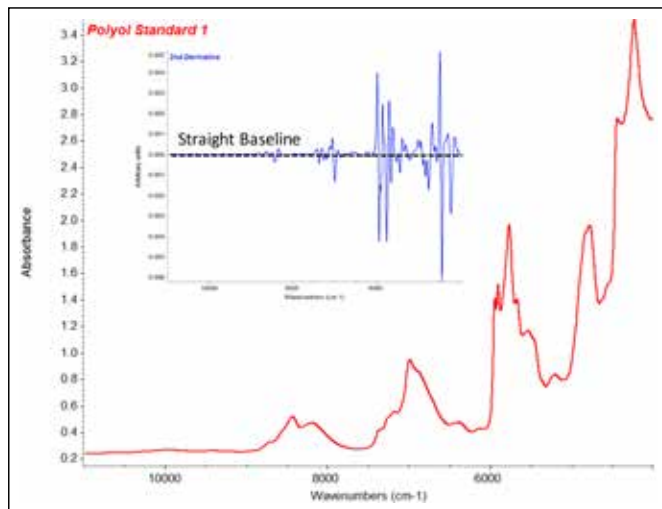


図5. オリジナルおよび二次微分スペクトル

領域を選択し二次微分を適用した後、PLSモデルを用いた検量線を作成しました (図6)。得られた相関係数は1.0000、RMSECはわずかに0.652でした。相関係数の改善とRMSECの劇的な減少が示すように、ポリオール標準サンプルにおいて、PLS統計モデルではSBLモデルに比べ、より良好な検量線が得られています。実用現場においてはサンプルマトリックスが経時変化を起こすかもしれないことに注意する必要があります。この変化を説明する強力なモデルを構築するために、定期的に、より最適なキャリブレーションセットへの更新が必要となるかもしれません。

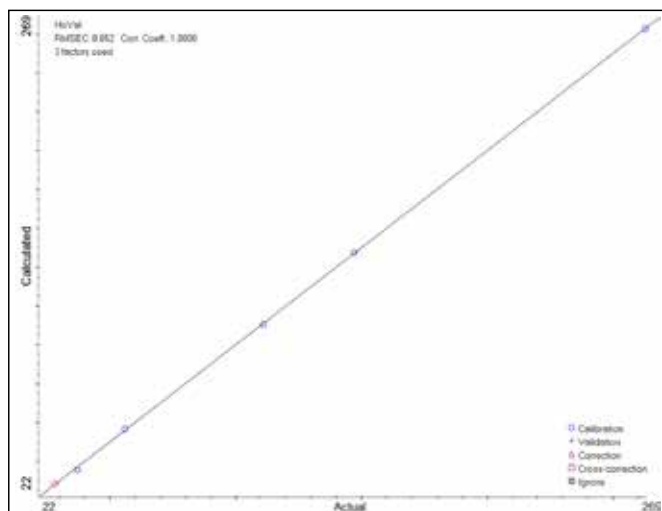


図6. 水酸基価の検量線-PLSモデル

作成したPLS検量線を実際のサンプルの水酸基価定量に適用しました。水酸基価111 mg KOH/gを持つポリオールサンプルの1回測定の定量結果を図7に示します。PLS検量による計算結果は111.08 mg KOH/gとなり、誤差は0.07%でした。

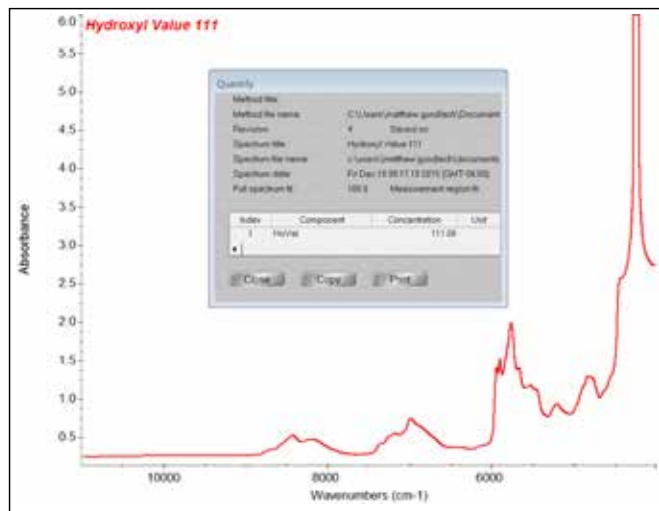


図7. ポリオールサンプルの定量結果

Nicolet iS5N近赤外分光分析装置とiD1Hアクセサリの精度を見極めるために、2時間にわたり30回の繰り返し測定を実施しました。より効率的な分析を行うために、Thermo Scientific™ OMNIC™ Macros/Basic™ ソフトウェアプログラムを用いた自動測定プロセスを作成しました。Macros/BasicソフトウェアはOMNICソフトウェアに付属のワークフロー作成ソフトウェアで、標準作業手順書 (SOPs) の自動化を目的として品質管理や工程管理の場面で利用されています。自動化されたSOPsは専任担当者でなくとも簡単に操作することができ、より一貫性のある結果が保証されます。Macros/Basicワークフローと安定性評価の結果を図8に示します。グラフには標準偏差の3倍で定義される水酸基価サンプルについての誤差限界も示しています。これらの結果は、経時変化試験における水酸基価の予測値が安定していることを示しています。

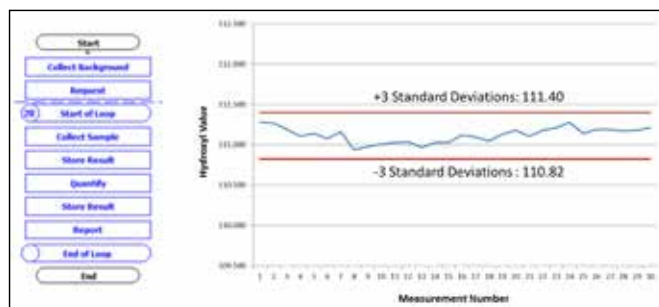


図8. Macros/Basicコマンドラインと安定性試験結果

まとめ

ポリオール反応物の水酸基価の測定は、ポリウレタン製品に物理的、化学的に望ましい特性を確実に持たせるための重要なステップです。Nicolet iS5N FT-NIR分光分析装置とiD1H加熱透過アクセサリーを用いることで、ポリオール中の水酸基価予測において良好な正確度と再現性を得ることができます。SBLキャリブレーションモデルではデータセットの全てのばらつきの説明ができませんでしたが、二次微分スペクトルを用いたPLSモデルでは良好な結果が得られました。最適なスペクトル領域の自動選択とベースラインの影響を取り除くことにより、PLS統計モデルを用いてポリオールサンプルの多種多様な水酸基価を正確に測定することができました。Macros/Basicソフトウェアにより作成した自動化ワークフローにより、簡単に装置の精度確認を行うことができました。製造現場の品質管理に同様の自動化ワークフローを適用することで、受け入れ検査や製造過程において素早く正確な水酸基価測定を行うことができます。

参考文献

1. “Polyurethanes.” *The Essential Chemical Industry*. The University of York, n.d. Web. 19 Feb. 2016. essentialchemicalindustry.org/polymers/polyurethane.html.
2. ASTM D4274-11, Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, astm.org.
3. ASTM D6342-12, Standard Practice for Polyurethane Raw Materials: Determining Hydroxyl Number of Polyols by Near Infrared (NIR) Spectroscopy, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, astm.org.

研究用에만使用できます。診断用には使用いただけません。
© 2021, 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.
Sigma-Aldrich is a registered trademark of Merck KGaA, Darmstadt, Germany.
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。
標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc FTIR119-B2208CE

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com