

# NIRを用いた架橋ポリエチレンの 環境にやさしい品質管理試験

## 試験時間を90%以上削減

### キーワード

PEX、QA/QC (品質保証/品質管理)、コスト削減、架橋ポリエチレン、Antaris II、近赤外、ゲル、パイプ

### はじめに

ポリエチレンは性能を高めるために化学的に架橋させることのできる汎用的な樹脂です。架橋ポリエチレン (PEX) は、温水輻射暖房システム、電気ケーブルの絶縁、家庭用水配管によく用いられています。PEX パイプは、耐用年数 25 年、わずかな器具での簡単な初期設置、腐食環境での安定性、生物膜生成への耐性など、他素材のパイプに勝る多くの利点を持ちます。さらに、銅管価格の高騰により家庭用水における PEX の利用は近年増えてきています。これらの利点により、米国では 1984 年以降 PEX パイプの設置距離が 20 億フィートを超えています。

PEX はさまざまな技術を用いて高密度ポリエチレンを架橋することにより製造されます。長いポリエチレン鎖の化学的・物理的特徴を変え、お互いに結合させることにより架橋させます。図 1 に無架橋および架橋の構造の違いを示します。架橋により強度、利便性、温度安定性が向上した材料を簡単に製造することができます。架橋度は PEX パイプの品質を制御するのに重要なパラメーターです。低架橋材料は低温で弱く、やわらかいため、機能を発することが難しく、一方で架橋度の高いものは脆く、亀裂が入りやすいため、高分子性能としては結局不十分なものとなります。

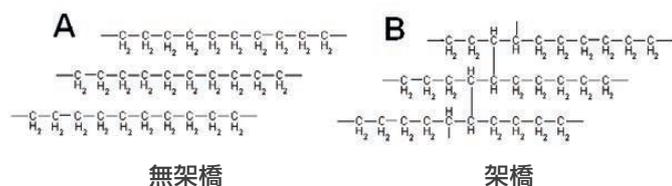


図 1: 無架橋ポリマー (A) はポリマーの鎖の間に化学結合をもっていません。架橋したポリマー (B) は高い強度と温度安定性を材料に付与します。



Thermo Scientific Antaris II  
FT-NIR メソッド開発システム

架橋させるには 3 つの異なる方法のうちのいずれか 1 つを用います。Engle プロセスは押出前の熔融ベース樹脂に過酸化物を加える方法です。架橋はパイプを製造している間に起こります。Engle プロセスはパイプ中で一様な架橋となりますが、時間と費用が他の方法よりもかかります。シランメソッドはシラン部分をもつ主鎖に沿って化学的前駆体で修飾されたポリエチレンを用います。シランメソッドではシラン修飾材料の適量を原料中に混合します。パイプが押し出しされたのち、お湯や蒸気にさらされることで架橋反応が始まります。3 つ目の方法は電子線を用いて炭素-水素結合を部分的に壊し架橋を促進する方法です。電子線メソッドはパイプが成型されたのち、ポリマーの融点以下の温度で機能します。これは他の 2 つの手法よりも簡単・清潔ですが、制御がしばらく均一性の劣る製品になりやすい特徴があります。内部は良好な架橋状態であっても、外層が架橋しすぎとなり亀裂が入りやすくなる場合があります。

架橋度は定量することが難しく、一般的に直接計測できません。しかしながら、“ゲル含有量”の計測は比較的簡単で架橋結合と比例しています。この計測により架橋サンプル中の不溶性物質の量がわかります。ゲル含有量が 65 ~ 89% の間であれば PEX パイプの用途に理想的であると考えられます。ゲル含有量計測による架橋結合度測定に関する詳細標準手順は ASTM D2765-01 などのさまざまなプロトコルに記載されています。これらの手順は、架橋ポリエチレンがさまざまな有機溶媒に比較的溶けにくい一方で無架橋ポリエチレンは容易に溶解するという事実に基づいています。

手短に言えば、検査する PEX 材料は、トルエン、キシレン、もしくは、デカヒドロナフタレンのような加熱した有機溶媒により可溶部分と不溶な架橋部分に分離・抽出されます。不溶な架橋ポリエチレンが残る割合の測定には、基本の重量分析が用いられます。残念なことに、これらの抽出法はかなりの時間がかかります(最大 24 時間)、有害で環境的に危険な有機溶媒を高温で扱うため熟練した技術者が必要となります。それに引き換え、フーリエ変換近赤外分光法 (FT-NIR) は固体試料を直接測定でき、化学物質の使用や熟練した測定者の必要なく、架橋に関連する分光学的情報を即座に与えてくれます。Thermo Scientific™ Antaris™ II 近赤外アナライザーは、PEX パイプの製造工場における加工・生産設備からデータを取得し解析をするのに最適な装置です。

PEX ベースの水配管製造設備からスペクトルデータを取得するために Antaris II メソッド開発システム (MDS) を用いています。このシステムは光ファイバーケーブルを使って製造されてくる配管に近赤外光を直接照射しています。反射光は二重構造の光ファイバーケーブルにより集光され、分析装置に戻ります。この測定で集められた光は、架橋結合もしくはゲル含有量を含む、材料の化学構造に関する情報をもつスペクトルとなります。図 2 にオンラインでのリアルタイム測定を行っている Antaris II MDS の構成を示します。

## 測定

押し出された直後の PEX パイプの一連のスペクトルを測定するために Antaris II MDS 近赤外アナライザーを使用しました。各スペクトルの取得には熟練した測定者は必要なく、自動的に 10 秒以下の時間で測定されました。パイプサンプルのいくつかは加熱した有機溶媒による抽出でゲル含有量の一次解析を実施しました。サンプルのゲル含有量は誤差約 0.8%以内で 32.5%から 91.0%の範囲でした。

吸光度表示のスペクトルを用い、Thermo Scientific™ TQ Analyst™ ソフトウェアによる定量ケモメトリックスである PLS 解析を行いました。解析により 2 つのよく似たメソッドが作成できました。1 つ目はゲル含有量の全領域を含むもの、2 つ目は非常に重要な領域である 65%から 89%の限定領域に着目したものです。

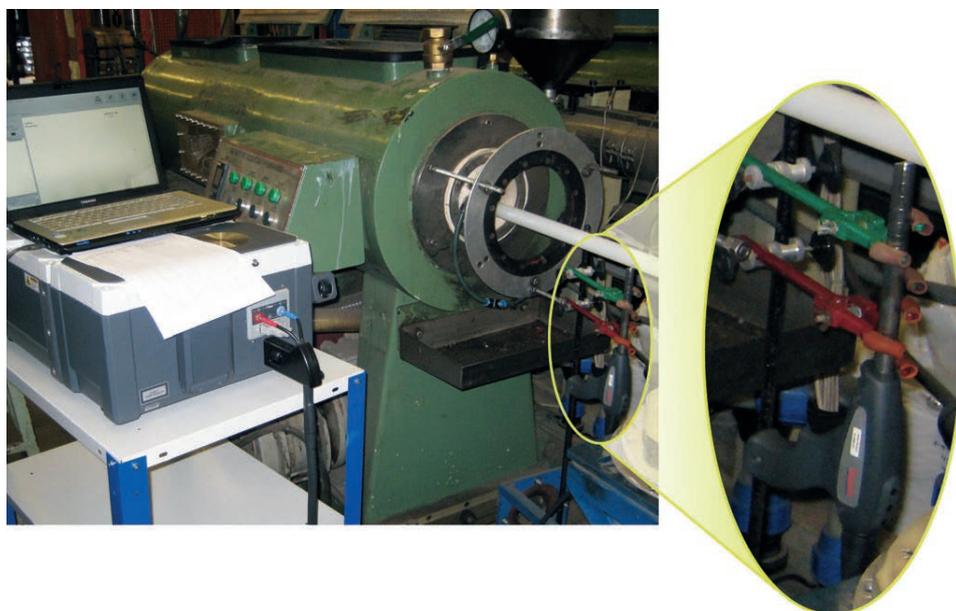


図 2: Antaris II MDS を PEX 押出成形機にオンラインで接続しています。連続的にモニタリングするために成型されたパイプに対してプローブを動かさないように固定しています (右)。

ゲル含有量的全領域を含むメソッドについては、100 スペクトルを用いてケモメトリックモデルの検量線作成を行い、25 スペクトルをバリデーションに用いました。限定領域のメソッド作成では、94 スペクトルを検量線作成に用い、23 スペクトルをバリデーションに用いました。両方の場合とも、スムージング処理なしスペクトルの 4,640 から 8,600 $\text{cm}^{-1}$  領域を用い、線形除去ベースライン補正を施しました。図 3 に代表的なスペクトルを示します。

図 4 に全領域および限定領域メソッドの検量線プロットを示します。一次解析の実測値に対し検量線により算出されたゲル含有量をプロットしています。理想的には算出値は実測値と一致し、データポイントは傾き 1 の対角線上にあることになります。図 4 の各モデルにあるように、検量モデルの品質は高い相関係数と低い誤差で表されます。キャリブレーションスペクトルより求めた Root Mean Square Error of Calibration (RMSEC)、バリデーションスペクトルより求めた Root Mean Square Error of Prediction (RMSEP) は低く、同程度です。検量線作成に用いていない新しい未知のサンプルにおけるゲル含有量の予測を成功させるには、RMSEP が RMSEC と同程度であることが重要です。全領域メソッドを用い、ゲル含有濃度の予測をした場合の濃度誤差は実測値の 2.9%以内、限定領域メソッドでは 2.6%以内になると見込まれます。この誤差のおおよそ 3 分の 1 が一次解析メソッドの不正確度に起因します。

さらに、Predicted Residual Error Sum of Square (PRESS: 予測残差平方和) プロットをケモメトリックモデルの堅牢性評価に用いることができます。PRESS プロットはメソッド開発に用いるファクターの数に基づく誤差のふるまいを表します。ケモメトリックモデルにおいてファクターはスペクトルの変動を説明するものとして用いられます。第一のファクターはスペクトル変動の大部分を説明するもので、それに続く各ファクターはスペクトル変動の残りの部分を説明するものです。通常、最初のいくつかのファクターが変動の大半を説明し、それに続くファクターがより小さな誤差値を導きます。しかしながらある時点以降の算出ファクターがより小さな誤差を生み出さず、実際にはデータのオーバーフィットモデルとなり誤差が増加します。このため、良好なモデルの PRESS プロットは、最小誤差まで劇的に減少し、その後安定となるか、もしくはわずかに増加します。図 5 に期待されるふるまいをしている 2 種のメソッドの PRESS プロットを示します。今回のケモメトリックモデルでは誤差が最小となるよう、10 のファクターが使用されています。

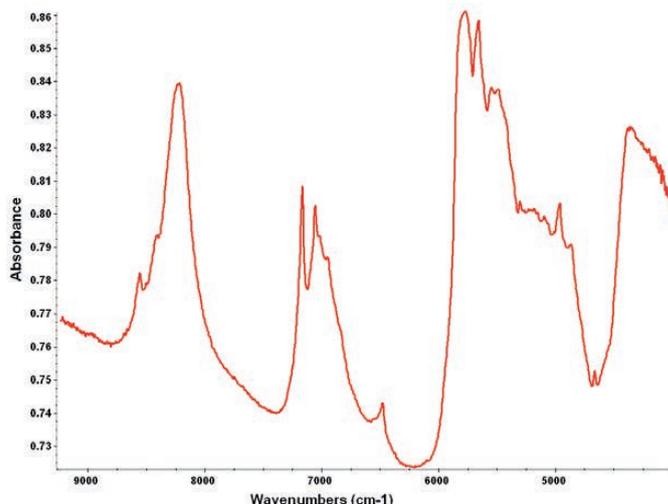


図 3：代表的な PEX パイプの NIR スペクトル。吸光度表示のスペクトル、4,640 から 8,600 $\text{cm}^{-1}$  領域を PLS 解析に用いました。

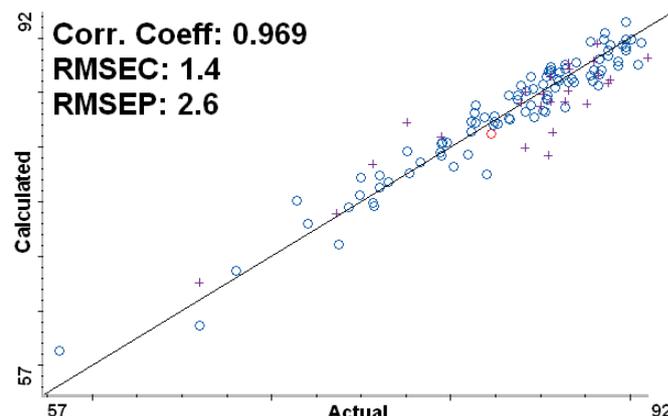
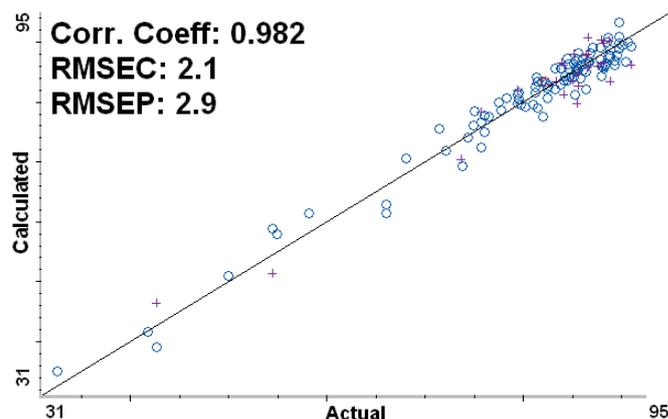


図 4：全領域（上）と、重要な含有量に着目した限定領域（下）のゲル含有量検量プロット。両メソッドともケモメトリック計算値と実測値とで良好な相関を示しています。丸 (O) はケモメトリックメソッド計算による定量に用いたスペクトルを表し、RMSEC 値の計算に用いられています。十字 (+) はメソッドのバリデーションに用いたスペクトルを表し RMSEP の計算に用いられています。RMSEP として表される予測誤差は 3%未満となっています。

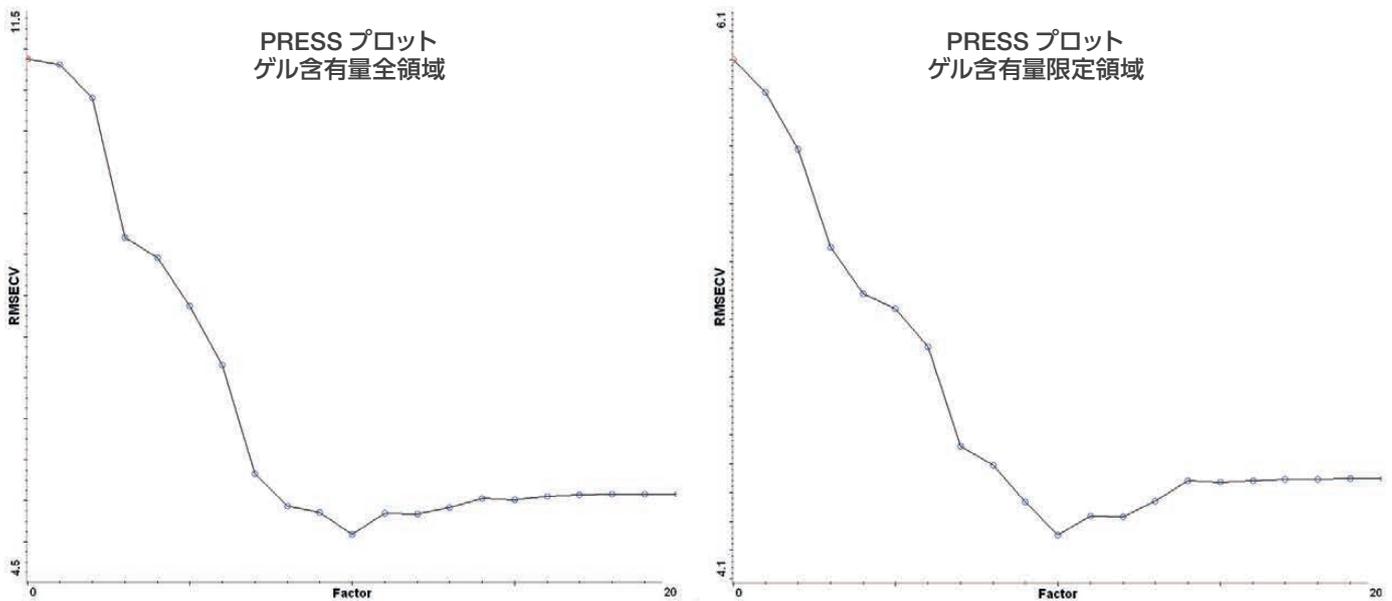


図 5：2 種のメソッドの PRESS プロットはスペクトル変動を説明するものとして用いられるファクターが増えるにつれて減少する様子が見られています。ファクター数が 10 を超えると予測誤差が高くなる結果となっています。

### まとめ

今回の実験では Antaris II 近赤外アナライザーを用いたゲル含有量のオンライン分析により PEX パイプの架橋度を予測することができました。解析により 65 ~ 89%の限定領域を含む場合だけでなく、ゲル含有量割合の全領域にわたる場合においても、低い誤差となる良好な結果が得られました。最も重要なのは、FT-NIR を用いた分析により、時間の遅れや、加熱した有機溶媒を用いた抽出に関連する煩雑さ・条件依存を回避できるということです。NIR を利用することで数秒足らずでスペクトルデータの自動測定ができ、有害な化学物質を使用することなく迅速な定量を行っていただけます。

■ 詳細はこちらをご覧ください。 [thermofisher.com/nir](https://thermofisher.com/nir)

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。  
© 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.  
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.  
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](https://thermofisher.com/jp-tc) FTIR130-A2205OB

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](https://thermofisher.com)

thermo scientific