

## Application Note

## 近赤外分光法 (NIR) による イソシアネート基含有率のオンライン定量分析

### はじめに

様々なポリマーの中で、ポリウレタンは多彩な特性を付与できるため、電子材料、耐薬品性塗料、粘着剤、繊維等、多くの用途で用いられています。ポリウレタンは適切な触媒下で2個以上のイソシアネート基を持つジイソシアネートあるいはポリイソシアネートモノマーと、水酸基を2個以上持つジオールまたはポリオールモノマーの反応によって得られます。

ポリウレタンの特性はイソシアネートやポリオール等を分子設計することで付与されますが、その特性の維持には原料や反応中のイソシアネート基含有率の管理が重要となります。原料のイソシアネート基含有率を知ることで、適切な仕込み量の調整が可能となり、不良バッチを減らすことができます。また、反応中のイソシアネート基含有率測定により、反応進行度を把握できるようになり、ダウンタイムを減らし、製品の品質保証につながられます。

従来法として、イソシアネート基含有率の化学分析には滴定法が用いられています。滴定法では、まず試料にジブチルアミンを滴下して尿素を生成させる必要がありますが、この誘導化反応だけでも15分以上の時間を必要とし、さらにトルエンやアセトン、塩酸といった多くの化学薬品を使用します。また、イソシアネート基は反応性に富むため、空気中の水分と反応してアミノ基へと変化しやすく、分析環境次第では正確なイソシアネート含有率を測定できないことが想定されます。

これに対して近赤外分光法 (NIR) では、少量の試料をガラス製バイアル瓶にサンプリングして装置にセットするだけで、正確な測定が可能です。測定に必要な時間も10秒程度と非常に効率的です。また、化学薬品を使用しないため、測定者の毒物に対する危険性を低下させるだけでなく、分析コストの低減にもつながります。さらに、近赤外分光測定に光ファイバー式プローブを組み合わせることで、反応容器内部の試料について、オンライン分析が可能となります。とくに、近赤外領域において透過性の高い石英製光ファイバーを用いているため、100m以上離れた地点からの遠隔測定も可能です。

ここでは、近赤外分光計と光ファイバー式透過プローブの組み合わせによる、ポリウレタン合成反応過程におけるイソシアネート基含有率の検量モデル作成の実例について紹介します。

### 実験

光ファイバー式透過プローブを取り付けた反応容器の中でジイソシアネートモノマーとポリオールモノマーを反応させ、約10秒間隔で連続的にNIRスペクトルを取得しました。一方で反応容器からサンプリングした試料について、滴定法によりイソシアネート基含有率を求め、その値をリファレンス値としました。サンプリングの時間とタイムスタンプしたNIRスペクトルを組み合わせ、解析に用いました。ポリウレタンの合成は5バッチの反応を行い、検量モデルの計算に用いました。

NIRスペクトルの測定には、ブルカー・オプティクス製フーリエ変換型近赤外分光計 (FT-NIR) MATRIX-F を用いました。MATRIX-Fは、6チャンネルのファイバーポートを備え、複数の遠隔地の同時オンライン分析に対応する、プロセスモニタリングに最適なシステムです。NIRスペクトルの測定は以下の条件で行いました。



図1. フーリエ変換型近赤外分光計 MATRIX-F

近赤外分光計：MATRIX-F  
 プロブ： 光路長5mm プロセス用透過プロブ  
 光ファイバー： 石英製20m  
 波数分解能： 16cm<sup>-1</sup>  
 積算回数： 20回(約10秒)  
 多変量解析ソフトウェア：OPUS/QUANT

### 検量モデル作成

オンライン測定により得られたNIRスペクトルを図2に示します。原スペクトルには試料中に存在する気泡の影響によるベースライン変動が確認されたため、ベクトル正規化を行うことでその変動を除去しました。イソシアネート基含有率の違いによるスペクトルの変化は、特に7000cm<sup>-1</sup>近傍と5200cm<sup>-1</sup>近傍に確認されました。

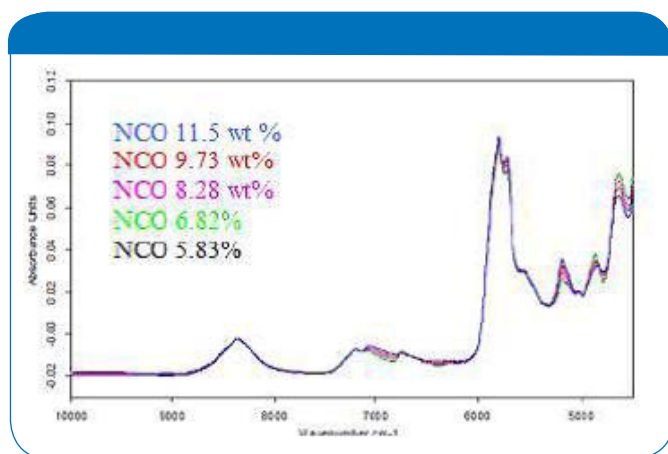


図2. オンライン測定によるNIRスペクトル(ベクトル正規化処理)  
 図中の数値は、滴定法によるオフライン分析の値

オンライン測定により得られたNIRスペクトルと滴定法によるオフライン分析結果をもとに、多変量解析ソフトウェアOPUS/QUANTのPLS(Partial Least Squares)回帰分析機能を用いて検量モデルを作成しました。PLS回帰分析は吸収バンドの重なりがちなNIRスペクトルの解析に適した手法です。なお、検量モデルの作成に際しては、スペクトル前処理としてベクトル正規化を行い、波数領域に水酸基の第一倍音領域である7000cm<sup>-1</sup>近傍とカルボキシル基の第二倍音領域である5200cm<sup>-1</sup>近傍を選択して解析しました。1サンプルを除くクロスバリデーションを行い、ファクター数2、標準誤差0.2%、寄与率98.4%という、相関の高い検量モデルが得られました(図3)。

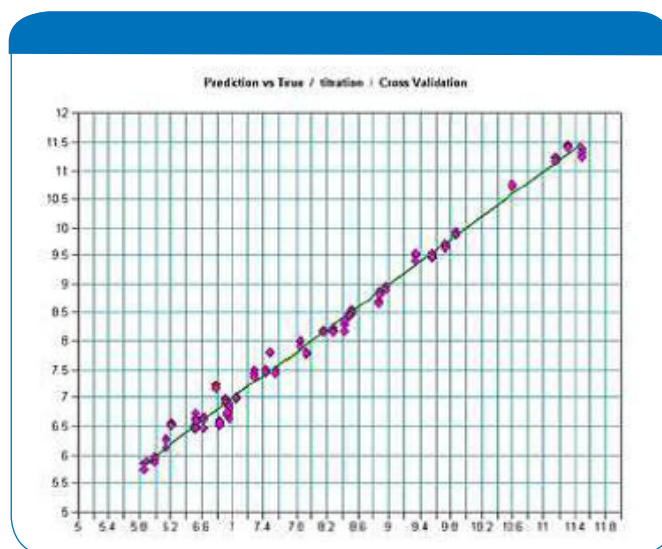


図3. クロスバリデーション結果  
 横軸：滴定法によるイソシアネート基含有率  
 縦軸：NIR測定による予測値

この検量モデルを用いることで、反応中の試料のイソシアネート基含有率を、10秒間隔で、およそ±0.4%の精度で把握できることが理解できます。

### まとめ

この実験例が示すように、近赤外分光計MATRIX-Fを用いることで、20m離れた反応容器中のイソシアネート基含有率を簡便かつ正確に測定することが可能です。従来法では反応中に数点しか確認できなかったイソシアネート含有率が、MATRIX-Fを用いることで10秒間隔という非常に短いスパンで追跡できるようになり、この情報をフィードバックすることで大幅にダウンタイムを減らすことが可能となります。さらにMATRIX-Fは6チャンネルの光ファイバーポートを備えるため、1台で最大6カ所の反応をリアルタイムで同時にモニタリングすることができるため、プロセス管理の効率と精度を飛躍的に高めることが可能です。

ここでは光ファイバーによる遠隔オンライン測定を一例として紹介しましたが、ブルカー・オプティクスではMPAやTANGOなど、アトライン分析に最適なシステムも扱っており、様々な分析ニーズに対するソリューションを提供しています。

### 参考文献

JIS1603-1 プラスチック - ポリウレタン原料芳香族イソシアネート試験方法  
 第1部：イソシアネート基含有率の求め方