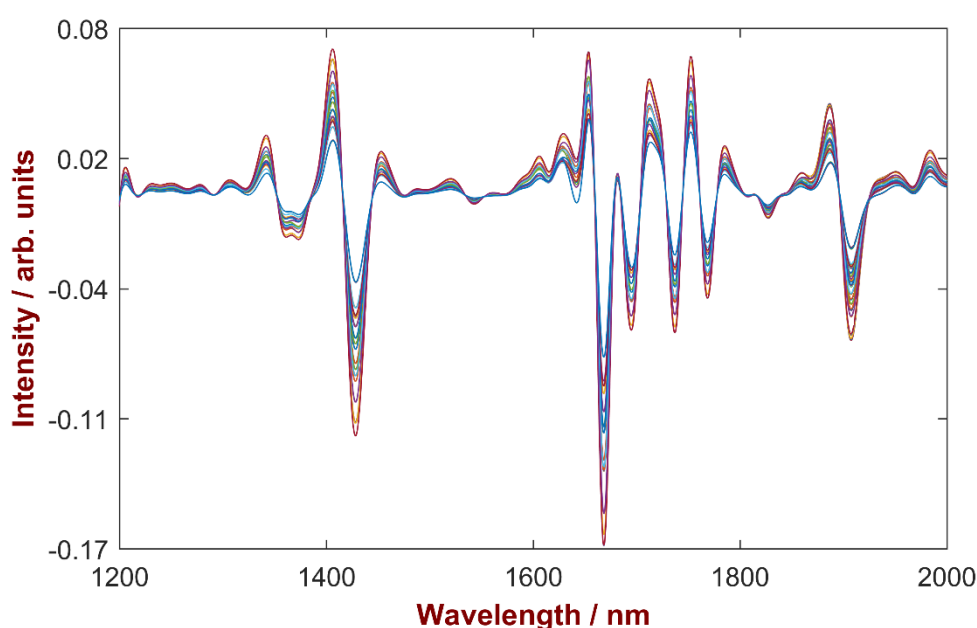


可視-近赤外分光法(Vis-NIRS)を用いたエポキシ樹脂における複数の品質パラメータの同時測定



本アプリケーションノートでは、エポキシ樹脂の複数の化学パラメータおよび物理パラメータの同時測定に対する可視-近赤外分光法 (Vis-NIRS) の利用可能性を議論していきます。メトロームの近赤外分光分析装置DS-2500 アナライザを使用したVis-NIRS分析法は、従来のラボでの分析手法に代わる迅速な方法で、原材料検査、プロセスのモニタリング、最終製品の品質管理をより早く行えます。

Method description

はじめに

エポキシ樹脂はエポキシ基を含むポリマーの総称で、接着剤や表面コーティング、絶縁体など、幅広い範囲で使用されています。エポキシ樹脂が利用されているのは、熱硬化性ポリマーであるためです。ということは、ひとたび硬化したら、それ以上成形できなくなります。ほぼすべての熱硬化性ポリマーについて、その製作プロセスには共通の特徴があります。エポキシ樹脂などの反応性の高い原料は、原料同士で化学結合を形成したり、他の反応物質（硬化剤）と結合してポリマーになります。エポキシ樹脂の反応は、反応性の高いエポキシ基の存在によって引き起こされます。したがって、適切な反応性を得るには、原材料中のエポキシ基含有量を突き止めておくことが必要不可欠です。このパラメータは、エポキシ当量（WPEまたはEEW）と呼ばれ、この重要なパラメータからエポキシ樹脂の反応性に関する情報が得られます。また、このパラメータは、必要な硬化剤の比率を計算するのにも用いられます。このパラメータの従来の測定方法は、滴定によるものでしたが、これはサンプル前処理が必要で、化学薬品も使用します。また、熱硬化性ポリマーは室温で合成できませんが、高温でも合成が可能です。加熱するメリットは、粘度が低下して流動性が向上することです。したがって、原材料の物理的状態によっては、常温、通常は25℃でのサンプルの粘度と、高温（150℃～200℃）でのサンプルの粘度を知っておくことも重要になります。これは多くの場合、条件を変えてレオロジー分析を行うことで突き止めます。一方、近赤外分析計（NIR）であれば、サンプルのWPEとレオロジー特性の同時測定が行えます。NIRを利用すれば、いっさいサンプル前処理なしで分析ができ、費用のかかる化学薬品も必要ありません。これにより、時間と費用が大幅に節約できます。さらに、分析にかかる時間は1分未満なので、品質管理にかかる時間も大幅に短縮できます。そうした、NIRの化学特性ならびに物理特性の測定への応用の可能性を、本アプリケーションノートで示していきます。

実験

本研究では、お客様より提供のあった175サンプルを使用しました。基準値は参照法により求めました。サンプル数と、それに対応する参照法を表1にまとめています。

表1：サンプル点数と工程表

パラメータ	サンプル点数	参照した公定法
-------	--------	---------

WPE	104	ASTM D1652
Viscosity at 25 °C	23	ISO 10258-1
Viscosity at 150 °C	22	ASTM D4440
Viscosity at 175 °C	10	ASTM D4440
Viscosity at 200 °C	16	ASTM D4440

メトロームのNIR DS2500 Analyzerを用いて、全波長域（400～2500nm）で反射モードによりスペクトルを集めました。サンプルを大きなサンプルカップに入れ、サンプルの不均一性の影響を抑えるため、ムービングモードで分析を行いました。各サンプルについて、4回測定しました。データの採取、管理、定量メソッドの開発には、ソフトウェアパッケージVision Air 2.0 Completeを使用しました。表2 / 図1に使用機器を示します。

表2：使用機器およびソフトウェア

使用した機器類	製品番号
NIRS DS2500 Analyzer	2.922.0010
DS2500 large sample cup	6.7402.050
Vision Air 2.0 Complete	6.6072.208



図1：全波長域400～2500 nmのスペクトルデータの取得に用いたNIR DS2500 Analyzer

結果

図2にエポキシ樹脂のVis-NIRスペクトルを示しています。検量線モデル開発の際には、波長域とスペクトル前処理を組み合わせで解析します。図3に前処理したスペクトルを示します。これは全波長域で二次微分を用いてスペクトルを前処理したものです。

Method description

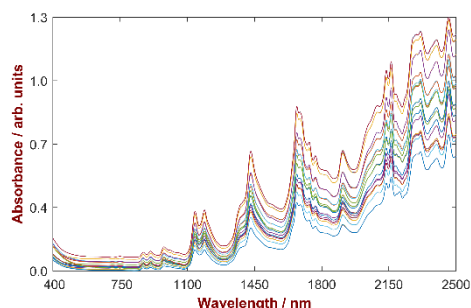


図2：全波長域における無加工のエポキシ樹脂のVis-NIRスペクトル

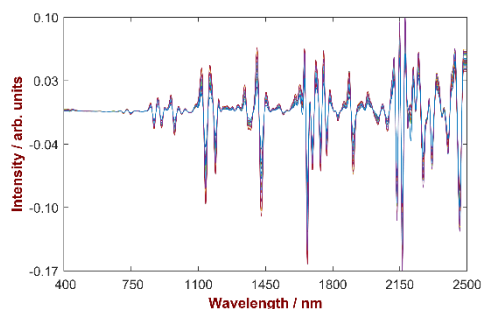


図3：全波長域で2次微分を用いて前処理したスペクトル

相関プロット（図4～8参照）から、参照法によって得られたパラメータ（x軸）とVis-NIR分光法から予測した値（y軸）のあいだには高い相関関係があることがわかります。この高い相関関係は、表3～7に示した解析結果で裏づけられています。

WPE:

表3：WPEの検量線モデル開発結果

レンジ	650–770 g/Eq
多変量解析条件	PLS, 10 factors
前処理	2次微分
波長範囲	816–1044 nm 1120–1210 nm

	1290–1490 nm 1570–2100 nm
R	0.989
SEC	3.2 g/Eq
SECV	3.4 g/Eq

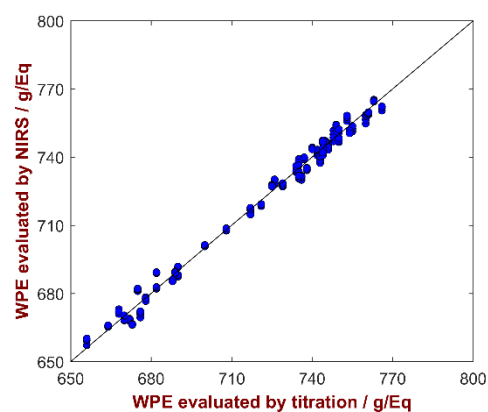


表4：25°Cにおける粘度の定量メソッド開発結果

25°Cにおける粘度：

表4：25°Cにおける粘度の検量線モデル開発結果

レンジ	402–670 mPa s
多変量解析条件	PLS, 10 factors
前処理	2次微分
波長範囲	816–1044 nm 1120–1210 nm 1290–1490 nm 1570–2100 nm
R	0.973
SEC	12.5 mPa s
SECV	13.9 mPa s

Method description

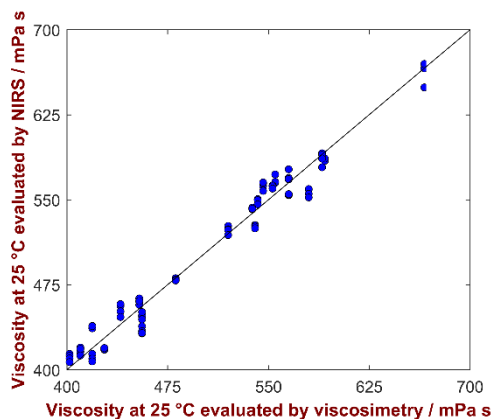


図5：NIRで予測した25℃での粘度と基準値との相関プロット。高い相関関係が認められます。

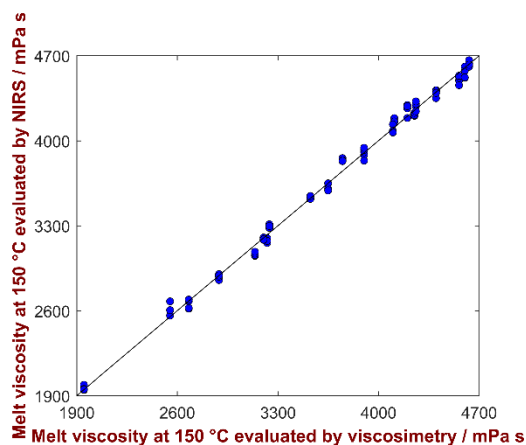


図6：NIRで予測した150℃での粘度と基準値との相関プロット。高い相関関係が認められます。

150 °Cにおける粘度：

表5：150 °Cにおける粘度の検量線モデル開発結果

レンジ	1950–4630 mPa s
多変量解析条件	PLS, 8 factors
前処理	2次微分 + SNV
波長範囲	416–1080 nm 1120–2484 nm
R	0.995
SEC	51.8 mPa s
SECV	58.6 mPa s

175 °Cにおける粘度：

表6：175 °Cにおける粘度の検量線モデル開発結果

レンジ	2125–4733 mPa s
多変量解析条件	PLS, 7 factors
前処理	2次微分 + SNV
波長範囲	416–1080 nm 1120–2484 nm
R	0.991
SEC	101.4 mPa s
SECV	143.5 mPa s

Method description

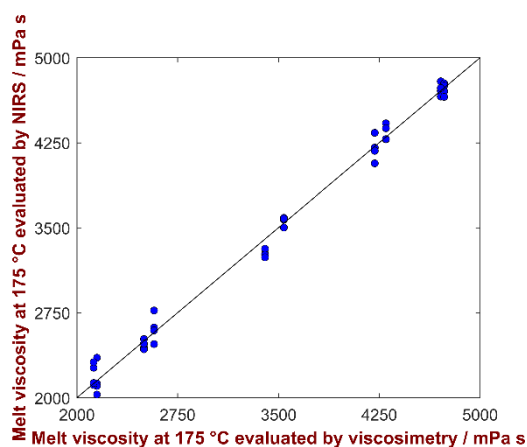


図7：NIRで予測した175℃での粘度と基準値との相関プロット。高い相関関係が認められます。

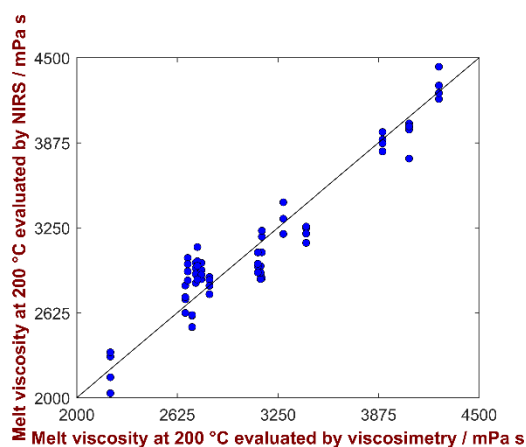


図8：NIRで予測した200℃での粘度と基準値との相関プロット。高い相関関係が認められます。

200℃における粘度：

表7：200℃における粘度の検量線モデル開発結果

レンジ	2210–4250 mPa s
多変量解析条件	PLS, 10 factors
前処理	1次微分
波長範囲	416–1080 nm 1120–2484 nm
R	0.907
SEC	182.6 mPa s
SECV	196.3 mPa s

まとめ

本アプリケーションノートに示した結果から、エポキシ樹脂の品質管理にVis-NIR分光法が利用可能であることがわかりました。この手法を用いれば、WPEおよび異なる粘度での同時測定ができる可能性が、よく示されました。参照法の正確性と精度を上げれば、検量線モデルの精度も改善できる可能性があります。