

報 文

多変量解析-近赤外分光法による塗料用樹脂の水酸基価と酸価の同時定量

小勝負 純*, 大久保優晴**, 岩田 哲郎®*

Simultaneous determination of the base number and acid number in polyester polymer for paints by the PLS1 method in near-infrared transmission spectroscopy

Jun KOSHOUBU*, Yusei OHKUBO** and Tetsuo IWATA*

*JASCO Technical Research Laboratories Corporation, 2097-2, Ishikawa-cho, Hachioji-shi, Tokyo 192

**JASCO Corporation, 2967-5, Ishikawa-cho, Hachioji-shi, Tokyo 192

(Received 31 July 1997, Accepted 30 August 1997)

We carried out simultaneous determination of the base number and acid number in polyester polymer for paints using the PLS1 method in near-infrared transmission spectroscopy. In order to correct the background absorption due to scattering from the surface of the sample cell, and the sample itself, we derived absorption-coefficient spectra from a theoretical diffuse-transmission equation. The results of PLS1 analysis showed a good correlation with those obtained from the conventional titration method.

Keywords : near-IR spectroscopy; PLS1 method; base number; acid number; polyester polymer.

1 はじめに

水酸基価と酸価は合成ポリマーの重合度の分析, 評価のための重要な測定項目である。重合度は液体の場合は粘度に, 固体の場合は硬度に直接影響を及ぼすため, 製品の工程管理に必須である。そのためポリオール系ポリマーに対してはその定量法が JIS で規定されている¹⁾。しかしそれは湿式の中和滴定法であり, 処理が煩雑で時間がかかるといった問題があった。その問題に対し近年, 近赤外透過分光法によるポリオールの水酸基価の定量²⁾や油脂の酸価, けん化価, エステル価の定量³⁾が報告されている。しかしそれらは常温で液体状態の試料を対象としており, 液体から固体状態へと物理状態が変化する試料の水酸基価と酸価の同一スペクトル領域からの

同時定量の報告例は見当たらない。

そのようなポリマーは簡便な透過法での測定が困難な場合も生じる。そのため拡散反射法の利用が考えられるが, その場合試料ごとの物理状態の差異が散乱やバックグラウンド吸収となって現れ, 近赤外スペクトルの定量精度に影響を与えてしまう。このような散乱の補正法として, これまで MSC (multiplicative scatter correction) 法⁴⁾⁵⁾がよく用いられているが, バックグラウンドレベルが大きく異なるスペクトルデータへの適用は難しい。又, 試料の恒温装置と拡散反射測定のための付属装置を試料室に同時に設置するのも手間がかかる。

今回, 著者らは塗料用樹脂として用いられるポリエステル系ポリマーの水酸基価と酸価の同時定量を目的として, 簡便な透過法での近赤外スペクトル測定を行った。用いた試料には常温で固体状態のものと液体状態のものがある。そこで試料を加熱溶解させて測定を行うことにした。しかし試料の変性を防ぐ観点からあまり高温に

* (株)日本分光技術研究所: 192 東京都八王子市石川町 2097-2

** 日本分光(株): 192 東京都八王子市石川町 2967-5

Table 1 Base number and acid number of samples measured by the titration method

Sample No.	Base number	Acid number
1	69.7	9.2
2	58.8	7.6
3	86.4	18.2
4	62.4	16.9
5	64.5	7.0
6	81.3	7.7
7	48.9	18.9
8	69.0	6.8
9	59.0	6.1
10	69.3	3.9
11	51.1	21.9
12	84.1	5.7
13	98.0	19.2
14	171.0	46.0
15	74.7	15.5
16	133.0	3.4
17	29.7	81.4
18	2.2	116.0
19	122.0	1.2

することはできなかった。そのため一部の試料に対しては、均一ではあるが完全に溶解しないという状態が生じ、結果として透過率が減少し測定スペクトルに大きなバックグラウンド吸収が現れた。そこで著者らは、試料間の透過率や散乱の違いを拡散透過の式⁶⁾中でこれを補正して、試料固有の吸収係数スペクトルを推定した。更に多変量解析手法の PLS1 (partial least squares) 法⁷⁾⁸⁾を適用することにより、水酸基価と酸価の同時定量を試みた。

2 実験

2・1 水酸基価と酸価の滴定法による定量

今回使用した試料は、塗料用樹脂として用いられるポリエステル系ポリマー 19 種類である。そのようなポリマーの水酸基価と酸価は、実務上はポリオールに対する JIS K 0070 の中和滴定法に準拠して測定されている。その定量結果を Table 1 に示す。本実験ではこの値を試料の水酸基価と酸価の真値として使用した。

2・2 近赤外拡散透過スペクトル

近赤外透過スペクトルは、FT-IR (FT/IR-800, 日本分光製) を用いて測定した。分解能は 4 cm^{-1} 、測定波数領域は $4000\sim 10000\text{ cm}^{-1}$ である。用いた試料セルは厚さ 5 mm の石英製である。試料を入れたセルをヒー

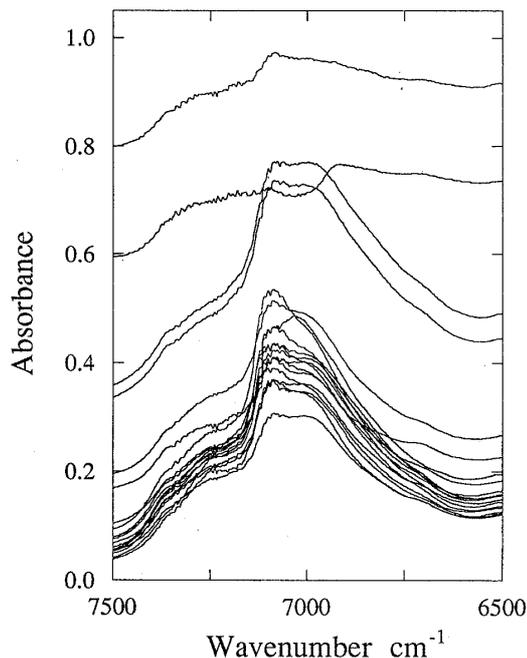


Fig. 1 Near-infrared transmission spectra of 19 samples

ターで 150°C 、10 分間程度加熱することで試料を溶解させて測定を行った。この温度以下ならば試料への影響がほとんどないことが確認されている。

Fig. 1 に OH 伸縮振動の第一倍音を含む $6500\sim 7500\text{ cm}^{-1}$ の領域のスペクトル (データ点数 1038 点) を示す。各スペクトルごとにバックグラウンド吸収に大きなばらつきが生じている。この理由は熱による試料の変性分解を防ぐため、加熱温度の上限を 150°C に制限したためである。つまり試料によってはその温度では完全に溶解していない。この中で特に大きなバックグラウンド吸収を示すスペクトルは、そのために試料セルの内部に入射する光量が減少してしまい、見掛け上バックグラウンド吸収が大きくなったと考えられる。このようにバックグラウンド吸収には、(i) 試料セル及び試料とセルの境界面での反射ロスと、(ii) 試料セル内部に入射してから散乱された光の両者の寄与が存在する。

(i) の反射ロスの影響を補正するため以下のような操作を行った。まず、測定した 19 本の近赤外スペクトルのうちバックグラウンド吸収が最も小さいスペクトルは (i) の反射ロスの影響を受けていないと仮定した。つまりそのスペクトルのバックグラウンド吸収は (ii) の散乱の影響だけによるとした。又、それよりも大きなバックグラウンド吸収を示す他の 18 本のスペクトルは (i) と (ii) の両者の影響でバックグラウンド吸収が増大し

ていると仮定した. そこで (i) の影響を補正するために最も小さなバックグラウンド吸収レベルを示すスペクトル中で, 透過率が最大 T_{\max} となる波数 ν_0 を求めた. 次に残りの 18 本のスペクトルの各々に対して波数 ν_0 での透過率 T_b を求め, 18 個の補正係数 $k = T_{\max}/T_b$ (≥ 1) を計算した. そして各スペクトルごとに対応する k を乗じて (i) の影響の補正を行った. ここでは波数範囲が限定されていることから k の波数依存性はないと仮定した.

次に上述の補正スペクトルに対し, (ii) の試料セル内部に入射して散乱された光に起因するバックグラウンド吸収の補正を行った. その補正は以下に示す拡散透過の式⁶⁾から試料固有の吸収係数を算出することで実行した.

$$T = \frac{b}{a \sin K(bSd) + b \cos K(bSd)} \quad (1)$$

ここで T は拡散透過率, K は吸収係数, S は散乱係数であり, いずれも波数の関数である. 又, d はセル厚, 係数 a , b は次式で与えられる.

$$\left. \begin{aligned} a &= 1 + K/S \\ b &= (a^2 - 1)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

この式から分かるように, $S \neq 0$ のとき T と K の関係は非線形である. 従って定量の目的のためには, 厳密には T から K を導出する必要がある. その操作は次のようにして行った.

まず上述の仮定より, 波数 ν_0 における吸収係数 K はほとんどゼロであるので, K を十分小さな値に設定して式(1)から波数 ν_0 での散乱係数 S を導出した. そのようにして求めた散乱係数 S と上述の試料セルへの入射光量を補正した透過率スペクトルを用いて, 式(1)に基づいて数値計算により各波数ごとに吸収係数 K を算出した. そのようにして求めた吸収係数スペクトルを Fig. 2 に示す. ここでも散乱係数 S は波数領域が 1000 cm^{-1} 近傍に限定されているので, 波数依存性はないと仮定した. 具体的な散乱係数 S の導出は, $\nu_0 = 7500 \text{ cm}^{-1}$ での $T_{\max} = 96.2\%$ に対して $K = 0.01$ と仮定し, $S = 0.03$ を得た. このとき K の設定誤差を 10% とすると S の導出誤差は 0.1% 以下となる. これより $K = 0.01$ という設定値が S の導出値にあまり影響を与えていないことが分かる.

2.3 水酸基価と酸価の近赤外スペクトルからの定量 試料の近赤外スペクトルからの水酸基価と酸価の同時

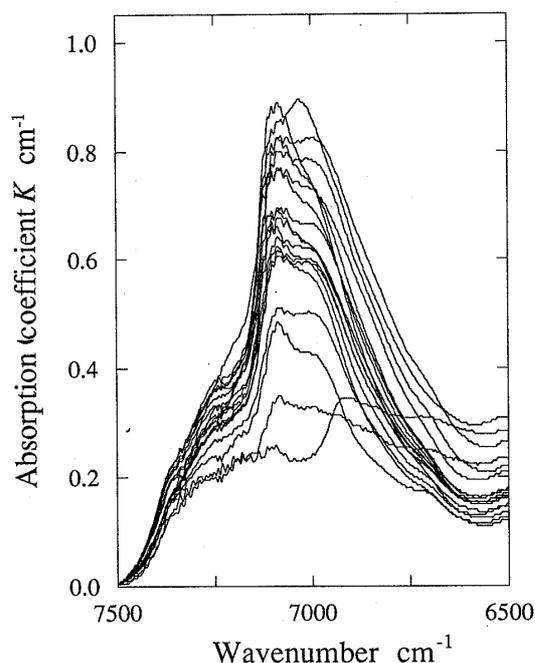


Fig. 2 Absorption coefficient spectra derived from near-infrared spectra

定量のために, OH 伸縮振動の第一倍音領域の吸光係数スペクトルデータに対して, PLS1 法を用いてクロスバリデーションを行った. つまり, 19 個のデータのうち 1 個のデータを未知, 残りの 18 個のデータを既知として, 18 個のデータから PLS1 法でモデルを作成し, その未知データの水酸基価と酸価をそれぞれ独立に推定した. この操作をすべてのデータに対して 19 回繰り返した. 複数個の従属変数の推定が一度に行える PLS2 法を使用せずに, 1 個の変数の推定を行う PLS1 法を 2 回用いた理由は, 定量精度の面で若干良い結果が出るからである⁷⁾⁸⁾. データの前処理としてはセンタリングのみを実行した. 因子数は著者らの既報⁹⁾に基づき決定した.

3 結果と考察

PLS1 法により推定した水酸基価と滴定法による真値とをプロットした結果を Fig. 3 に示す. この場合, 因子数が 5 のときに相関係数 $R = 0.97$ という結果を得た. 次に同一のスペクトル領域から, PLS1 法により推定した酸価と滴定法による真値とをプロットした結果を Fig. 4 に示す. この場合は因子数が 4 のとき, 相関係数 $R = 0.97$ という結果を得た.

モデル化のためのスペクトルデータ領域を拡大及び縮小して同様の操作を行ったが, 定量精度で今回使用したデータ領域が最も良い結果を与えた. これらの結果の定

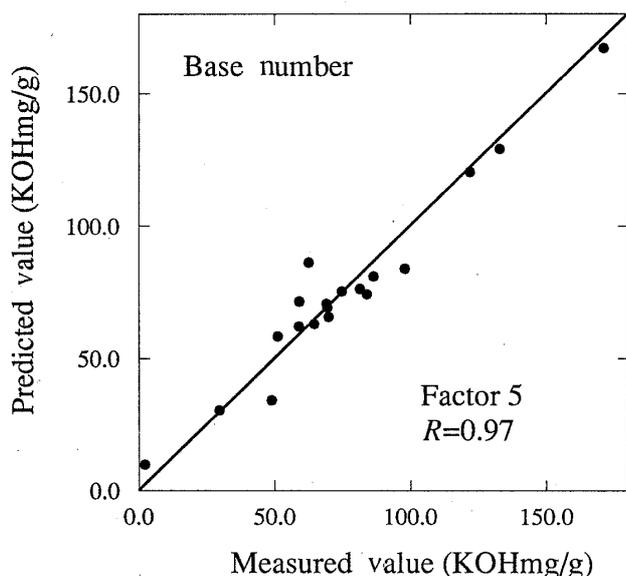


Fig. 3 Plot of the predicted versus measured base numbers

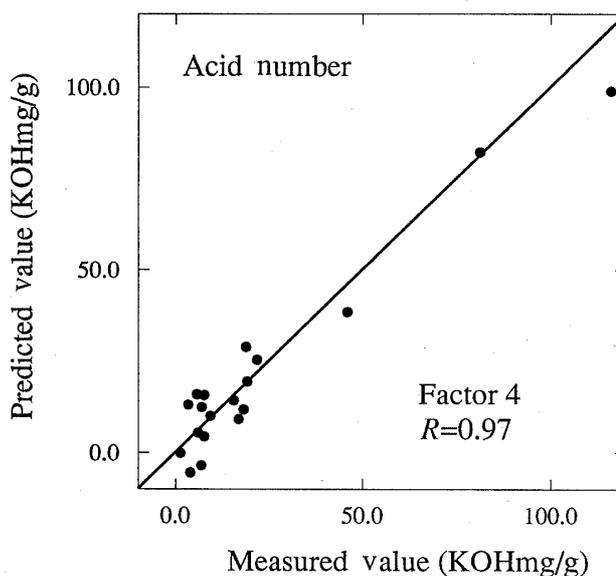


Fig. 4 Plot of the predicted versus measured acid numbers

量精度は吸収係数スペクトルに変換しないで、近赤外スペクトルから直接定量した場合と比較して、若干（相関係数で 0.02 程度）向上した。定量に必要な因子数が比較的大きくなってしまったことや、定量精度が予想したほど改善されなかった理由は、吸収係数スペクトル算出時に用いた幾つかの仮定、中でも試料セル内部に入射して散乱された光によるバックグラウンド吸収が各スペクトル間で一定としたことに起因していると考えられる。この点については検討の余地が残る。しかし常温で固体状態の試料にも適用可能で測定ダイナミックレンジがかなり広いこと、水酸基価と酸価が同一スペクトル領域から簡便に同時定量できることなどを考慮すると、ここで得られた結果は実用的であると思われる。

水酸基価と酸価が同一スペクトル領域から定量できる理由は以下のように考えられる。まず、水酸基価はポリマー中の OH 基の量そのものであるため、OH 伸縮振動スペクトルの強弱に比例すると予想できる。一方酸価はポリマー中の遊離脂肪酸の量に比例するため、遊離脂肪酸中の COOH 基にその影響が現れる。ここで COOH 基中の OH 基のスペクトルピークは水酸基価を決定する OH 基のピークに対して若干波数シフトしていると考えられる。そのような理由で同一のスペクトル領域から水酸基価と酸価の同時定量が実行できたと思われる。

なお散乱補正に関して、MSC 法による補正を行い PLS1 法による定量も試みた。しかし今回測定した近赤

外スペクトルは、散乱によるバックグラウンド吸収の大きさと試料の OH 伸縮振動に起因する吸収の大きさに比例関係があるため、MSC 法を用いると試料固有の吸収の変動まで試料間の散乱の違いとして補正されてしまい、良好な補正がなされなかった。従ってバックグラウンド吸収レベルが試料ごとに大きく変わる場合には、本報で述べたような補正手法が適当であると思われる。

本報では、常温で固体状態と液体状態の両者を含むポリエステル系ポリマーの水酸基価と酸価の同時定量を目的として、塗料用樹脂の試料の近赤外透過スペクトルの測定を行った。試料間でのバックグラウンドの違いを補正するため、拡散透過の式から試料固有の吸収係数スペクトルを求め、その吸収係数スペクトルに PLS1 法を適用した。提案手法は、定量精度に関してはまだ検討の余地があるが、簡便な水酸基価と酸価の同時定量法として使用できることを確認した。

試料を御提供いただいた、イーストマンケミカルアジアパンパシフィックテクニカルセンターの五十嵐 豊氏に感謝致します。

文 献

- 1) JIS K 0070, 化学製品の酸価, けん化価, エステル価, よう素価, 水酸基価及び不けん化物の試験法 (1992).
- 2) 富山裕光, 東山尚光: 第 58 回分析化学討論会講演要旨集, p.150 (1997).
- 3) J. Janosch, S. Ebel: *Parmazie*, 48, 824 (1993).

- 4) P. Geladi, D. Macdougall, H. Martens: *Appl. Spectrosc.*, **39**, 491 (1985).
- 5) C. E. Miller, T. Naes: *Appl. Spectrosc.*, **44**, 895 (1990).
- 6) F. Boroumand, J. E. Moser, H. van den Bergh: *Appl. Spectrosc.*, **46**, 1874 (1992).
- 7) D. M. Haaland, E. V. Thomas: *Anal. Chem.*, **60**, 1193 (1988).
- 8) 岩田哲郎, 小勝負純: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 85 (1996).

要 旨

ポリエステル系ポリマー塗料用樹脂の水酸基価と酸価の同時定量を目的として, 近赤外透過スペクトル測定と多変量解析を行った. 試料ごとのバックグラウンドの違いを補正するために, 拡散透過の理論式から試料固有の吸収係数スペクトルを推定し, PLS1 (partial least squares) 法を適用した. 提案手法の定量精度にはまだ改善の余地があるが, 簡便な水酸基価と酸価の同時定量法として使用できることを確認した.