

Bestimmung der Hydroxylzahl von Polyolen mit Hilfe der FT-NIR-Spektrometrie

Sharon Cooke

Beaconsfield, UK, Perkin-Elmer Ltd.

Joachim Oelichmann

Überlingen, Perkin-Elmer Deutschland – Verkauf und Service

Eingegangen am 15. Juli bzw. 16. September 1997

The Determination of OH Number in Polyols Using FT-NIR Spectroscopy

Polyole sind langkettige Polymere, die OH-Gruppen enthalten. Sie können bei Reaktionen von organischen Oxiden, Säuren und Alkoholen entstehen. Eine umfangreiche Palette an Produkten wie oberflächenaktive Substanzen, Schäume, Farbadditive und Klebstoffe werden unter Verwendung von Polyolen gefertigt. So erfolgt die Herstellung von Polyurethanen z.B. über Polyole als Zwischenprodukte.

Üblicherweise werden Polyole bei hohen Temperaturen (>250 °C) hergestellt. Die klassische Analyse der Polyole erfolgt durch Rücktitrationen [1], wobei die aktuelle OH-Zahl üblicherweise als Mittelwert mehrerer Titrationen bestimmt wird. Die Analysen werden im Labor durchgeführt, wobei die Bedingungen von denen in der Produktion sehr unterschiedlich sein können. Die Probe wird dem Reaktor entnommen, wenn man annimmt, daß die Reaktion vollständig abgeschlossen ist. Die Analyse kann dann unter Umständen mehrere Stunden benötigen. Beim Umgang mit den verwendeten Chemikalien ist Vorsicht geboten, insbesondere, wenn die Proben bei höheren Temperaturen untersucht werden. In der Regel sind die Proben hygroskopisch, so daß durch die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit die Ergebnisse verfälscht werden können. Liegen die Proben in fester oder sehr viskoser Form vor, muß die Analyse bei höherer Temperatur erfolgen. Selbst wenn alle Faktoren minimiert und berücksichtigt wurden, so wird der gesamte Vorgang aber noch von der Person, die die Analyse durchführt, beeinflusst. Die momentane Methode für die Bestimmung von OH-Zahlen ist teuer, langwierig und anfällig für Bedienungsfehler, so daß jede Analyse mit einem gewissen Grad an Unsicherheit behaftet ist.

Schon 1935 wurden von Wulf u.a. [2] erste quantitative Untersuchungen der NIR-Absorption von OH-Gruppen bei 1400 nm durchgeführt. Um jedoch Interferenzen mit anderen Verbindungen, die OH-Gruppen enthalten, zu vermeiden, ist es empfehlenswert, mehr als eine Wellenlänge für die Kalibrierung zu verwenden. Die Konzentration von OH-Gruppen

kann über multiple lineare Regression bestimmt werden [3, 4]. In den letzten Jahren wurde die NIR-Spektrometrie in Verbindung mit modernen chemometrischen Verfahren [z.B. 5] eingesetzt, um die funktionellen und Endgruppen von Polymeren als Ersatz für naßchemische Methoden zu bestimmen [6, 7]. Dabei werden ganze Spektren oder größere Spektralbereiche ausgewertet.

Eine typische NIR-Analyse ist schneller, zuverlässiger und (potentiell) genauer als andere Methoden. Darüber hinaus ist der Umgang mit gefährlichen Chemikalien erheblich reduziert. Die Absorptionsbanden im NIR-Bereich (15 000–4 000 cm⁻¹ bzw. 670–2 500 nm) sind in erster Linie auf Ober- und Kombinationstöne von C–H-, N–H- und O–H-Gruppen zurückzuführen. Da organische Polymere hauptsächlich aus Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen zusammengesetzt sind, zeigen ihre NIR-Spektren scharfe und intensive Absorptionsbanden. Die NIR-Spektrometrie ist dazu geeignet, produktionsnah eingesetzt zu werden.

Dies hat für die Qualitätssicherung der Endprodukte eindeutige Vorteile. NIR-Analysen können prinzipiell auch zur Prozeßkontrolle durchgeführt werden, um Zwischenprodukte in Echtzeit verfolgen zu können. Da viele Reaktionen von Polyolen irreversibel sind, ist die Analyse solcher Zwischenprodukte mit Hilfe der NIR-Spektrometrie auch kommerziell sehr nützlich.

Beschreibung der Versuche

Für die Kalibrierung wurden 14 Standards mit bekannten OH-Zahlen verwendet. Weitere acht Proben standen für die unabhängige Validierung zur Verfügung. Diese wurden dazu verwendet, die mit dem erstellten Modell vorhergesagten Werte mit den bekannten Referenzwerten zu vergleichen und das Modell ggf. zu modifizieren. Alle Proben wurden zuvor mit der naßchemischen Referenzmethode (Titration) analysiert.

Für die Registrierung der NIR-Spektren der Proben wurde ein Paragon IdentiCheck FT-NIR-Spektrometer verwendet. Die Messungen wurden in Transmission in einer Quarz-Küvette im Spektralbereich von $10000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ bei einer Auflösung von 8 cm^{-1} und starker Apodisation durchgeführt. Für die Messungen wurde ein Probenschlitten benutzt, mit dem automatisch abwechselnd der Untergrund und die Probe gemessen werden, so daß eine effektive Kompensation der atmosphärischen Absorptionen (Wasserdampf) erfolgt. Es wurde eine Schichtdicke von 5 mm gewählt, um die Küvette gut reinigen zu können und Banden mit ausreichenden Extinktionen zu erhalten. Vor dem erneuten Füllen der Küvette wurde sie mit Aceton gereinigt und getrocknet.

Bei der Analyse von Polyolen und anderen NIR-Anwendungen ist die genaue Kontrolle der Proben temperatur von großer Wichtigkeit. In dieser Arbeit wurde der Einfluß der Temperatur nicht berücksichtigt. Es war nicht erforderlich, bei erhöhter Temperatur zu arbeiten, da alle Proben bei Raumtemperatur flüssig waren. Es wurde jedoch darauf geachtet, daß sich ein Temperaturgleichgewicht einstellen konnte, und die Proben wurden alle für die gleiche, genau definierte Zeit im IR-Strahl belassen, bevor die Messung gestartet wurde.

Die Kalibration (PLS) wurde mit der QUANT⁺-Software erstellt. In beiden erstellten Modellen wird der Spektralbereich $9000\text{--}4528\text{ cm}^{-1}$ mit einem oberen Schwellwert der Extinktionen von 1,5 ausgewertet. Um Effekte von Basisliniendrifts zu vermindern, wurde die Option „Offset“ verwendet. Weitere benutzte Optionen waren „Full Cross Validation“ sowie „Expert Assist“; darauf wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch eingegangen. Das erste Modell wurde über den gesamten zur Verfügung stehenden Bereich (OH-Zahlen 20–275) kalibriert; das zweite Modell wurde hingegen lediglich über einen sehr viel kleineren Bereich (OH-Zahlen 20–57) erstellt.

Diskussion und Ergebnisse

Eine typische Entwicklung einer NIR-Methode für die Bestimmung der OH-Zahl besteht zunächst aus der Sammlung eines Satzes von Standards, deren OH-Zahlen vorher mit konventionellen Methoden ermittelt wurden. Diese Standards müssen den später zu bestimmenden Bereich der OH-Zahlen überstreichen. Die erforderliche Anzahl an Standards hängt von dem zu bestimmenden Bereich der OH-Zahlen und der geforderten Genauigkeit ab. Für die meisten Anwendungen im OH-Zahlbereich von 20–200 sind etwa 20 Standards für eine erste Kalibration ausreichend.

Es ist notwendig, einen Teil der Standards für die Kalibration und die restlichen Standards für den Test der Methode als Validierungssatz zu verwenden. Es ist von wesentlicher Bedeutung, die Standards für die Kalibration sorgfältig auszuwählen. Für eine NIR-Anwendung ist es unerlässlich, daß die Standards für die Kalibration die tatsächlichen Merkmale des Produktes und des Produktionsprozesses so weit wie eben möglich repräsentieren. Für die Kalibration müssen genügend Standards zur Verfügung stehen, die den später zu erwartenden OH-Zahlbereich abdecken, um die Vorhersage sicher durchführen zu können. Eine Kalibration, die auf „idealen“ Proben basiert, die in einer kontrollierten Umgebung präpa-

riert wurden, liefert möglicherweise sehr kleine Fehler, wenn sie für die Vorhersage an vergleichbaren Proben verwendet wird. Wird sie jedoch für die Vorhersage an realen Proben verwendet, so nimmt die Genauigkeit häufig dramatisch ab. Darüber hinaus nimmt die erreichbare Genauigkeit oft ab, wenn Kalibrationen über einen sehr weiten Bereich durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte deshalb festgestellt werden, daß die Genauigkeit zunimmt, wenn die Kalibration über einen kleineren Bereich (ca. 50) erfolgt.

Unter Verwendung der gemessenen NIR-Spektren wurde mit Hilfe der chemometrischen Methode „Partial Least Squares“ (PLS) die Kalibration erstellt. Die Vorhersage der Werte für die interessierenden Komponenten späterer realer Proben erfolgt mit Hilfe dieses Ergebnisses. Prinzipiell sind spektroskopische Verfahren in der Lage, höhere Genauigkeiten als alternative Methoden zu erzielen. Die Genauigkeit einer Methode bei der Vorhersage für reale Proben wird jedoch bestimmt durch die Genauigkeit der Referenzmethode. Es ist deshalb von großer Bedeutung, hervorzuheben wie wichtig jeder einzelne Schritt bei der Methodenerstellung für den späteren Erfolg der NIR-Anwendung ist. Dies gilt insbesondere für die Auswahl von möglichst vielen geeigneten Standards für die Kalibration sowie die Analyse dieser Proben mit Hilfe der Titration. Dieser Schritt sollte mit der größtmöglichen Sorgfalt und Genauigkeit durchgeführt werden. Um die notwendige Genauigkeit zu erzielen, ist es ratsam, Doppel- oder Dreifachbestimmungen für Titrations vorzunehmen. Allerdings ist es besser, möglichst viele Standards für die Kalibration zu bekommen. So ist es vergleichsweise besser, doppelt so viele Standards zu messen, als die ursprünglichen Standards doppelt zu bestimmen. In einer idealen Situation wird man möglichst viele Standards verwenden, wobei jeder doppelt oder gar dreifach analysiert wurde. Unter Berücksichtigung der Kosten und der erforderlichen Zeit ist dies jedoch nur selten möglich.

Da chemometrische Verfahren mit vollständigen Spektren oder größeren Spektralbereichen arbeiten, ist es nicht erforderlich, vorher spezifische Wellenlängen für die Kalibration auszuwählen. Wie bereits eingangs erwähnt enthalten die NIR-Spektren viele überlappende Absorptionsbanden, die hauptsächlich auf Kombinations- und Obertöne von Schwingungen der OH-, NH- und CH-Bindungen zurückzuführen sind. Für die Bestimmung der OH-Zahlen sind speziell der erste OH-Oberton bei $7150\text{--}6670\text{ cm}^{-1}$, die OH-Kombinationsbande bei $5260\text{--}4760\text{ cm}^{-1}$ und Änderungen des Wassergehalts bei ca. 5155 cm^{-1} von Interesse.

In Abb. 1 sind zwei NIR-Spektren der Polyole gezeigt, die den Extremen der OH-Zahlen entsprechen. Spektrale Variationen in den Bereichen von $7200\text{--}6670\text{ cm}^{-1}$ und $5300\text{--}4760\text{ cm}^{-1}$ geben deutlich die unterschiedlichen OH-Zahlen wieder. Sie resultieren aus dem ersten Oberton der polymeren OH-Gruppen und der entsprechenden Kombinationsschwingung.

Mit chemometrischen Algorithmen werden die Konzentrationen durch die spektralen Merkmale beschrieben, die für die Bestimmung der OH-Zahlen relevant sind. Die bei diesen Analysen berücksichtigten Spektralbereiche enthalten auch die OH-Absorptionen, die auf den Wassergehalt zurückzuführen und mit den OH-Zahlen selbst nicht korreliert sind. Mit dem PLS-Algorithmus bleiben solche Beiträge aber automatisch

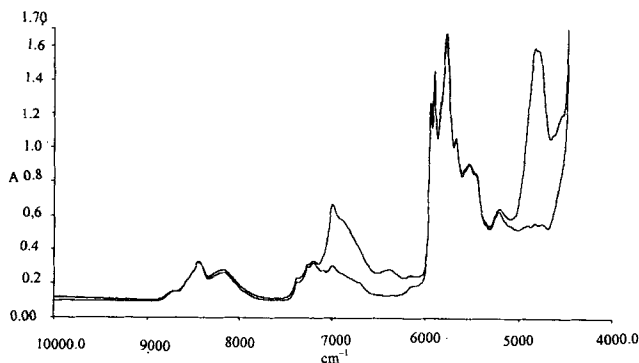


Abb. 1 NIR-Spektren ($10000\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$) der Polyol-Standards mit höchster (oben) bzw. niedrigster (unten) Hydroxylzahl (Darstellung in Extinktion). Im Bereich von $5300\text{--}4.760\text{ cm}^{-1}$ und $7200\text{--}6.670\text{ cm}^{-1}$ sind deutlich die spektralen Unterschiede zu erkennen.

unberücksichtigt. Dies ist ein Beispiel dafür, wie in der Kalibration irrelevante Bereiche von der Analyse ausgeschlossen werden, und auf diese Weise der Vorhersagefehler minimiert wird.

Durch die Anwendung der Option „Full Cross Validation“ konnte die Zuverlässigkeit der Ergebnisse weiter verbessert werden. Hierbei wird ein Standard aus dem Kalibrationsatz herausgenommen; mit den verbleibenden Standards wird ein neues Kalibrationsmodell erstellt, das dann für die Vorhersage für den herausgenommenen Standard verwendet wird. Da bei üblichen Anwendungen die zu analysierende Probe nicht im Kalibrationsatz enthalten ist, gibt dieses Verfahren ein realistischeres aber nicht unbedingt genaueres Ergebnis. Mit der Option „Expert Assist“ werden die Spektren im Kalibrierungssatz bewertet und automatisch Entscheidungen zur Modelloptimierung gefällt. So wird z.B. überprüft, ob irgendwelche Spektren oder Spektralbereiche bei der Kalibration ausgeschlossen werden sollen. Ferner wird getestet, ob spezielle Eigenschaftswerte (Konzentrationswerte) unberücksichtigt bleiben, da ihre Werte zweifelhaft erscheinen. Diese Entscheidungen werden auf der Basis eines umfangreichen Regelsatzes gefällt, der für quantitative IR- und NIR-spektrometrische Analysen entwickelt wurde. Es werden außerdem Ausreißer in dem Kalibrationsatz erkannt. Gegebenenfalls wird die Kalibration wiederholt. Dieser Vorgang wird iterativ so lange wiederholt, bis alle Regeln erfüllt sind.

Tab. 1 Kenndaten der Kalibrationen für zwei erstellte chemometrische Modelle zur Bestimmung der Hydroxylzahlen mit unterschiedlichen Wertebereichen

Methode	Anzahl der Faktoren	Vorhersagefehler (SEP)	% Varianz
limitierter Bereich (20–57)	2	0,91	99,86
vollständiger Bereich (25–275)	3	4,60	99,98

Das Modell, das über den engeren Bereich von OH-Zahlen erstellt wurde, wurde für die Vorhersage der OH-Zahlen im Bereich von 20 bis 57 benutzt. Dabei war der Vorhersagefehler deutlich kleiner als bei der Anwendung des vollständigen Modells. Die Ergebnisse sind in der Tab. 1 zusammengefasst. 99,86 % der Datenvariationen können mit lediglich zwei Faktoren beschrieben werden, wobei der Vorhersagefehler (SEP, Standard Error of Prediction) bei 0,91 OH-Zahlen liegt. In Abb. 2 sind die vorhergesagten Werte gegen die spezifizierten Werte aufgetragen; hieraus kann die Genauigkeit des Modells abgeschätzt werden. Bei der Vorhersage der OH-Zahlen für die eingangs erwähnten acht unabhängigen Proben mit diesem Modell ergaben sich Werte, die um maximal ± 1 OH-Zahl von denen der Referenzmethode (Titration) abwichen.

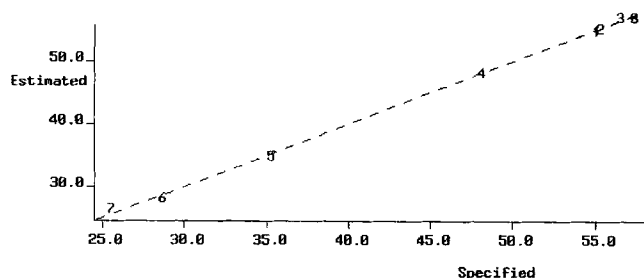


Abb. 2 Auftragung der vorhergesagten (estimated) über den spezifizierten (specified) Werten der OH-Zahlen eines chemometrischen Modells für einen begrenzten Bereich der Hydroxylzahlen (20–57).

Das vollständige Modell verwendet einen größeren Kalibrationsatz, um die OH-Zahlen über einen sehr viel weiteren Bereich (20–275) zu bestimmen. Die Tab. 1 zeigt, daß 99,98 % der Datenvariationen mit drei Faktoren beschrieben werden können. Der Vorhersagefehler ist erheblich größer (4,60 OH-Zahlen) als bei der Methode über einen engeren Bereich. Dieses Modell ist für die Vorhersage für Proben mit höheren OH-Zahlen jedoch besser geeignet. In Abb. 3 sind wieder die vorhergesagten gegen die spezifizierten Werte aufgetragen. Für die Vorhersage der OH-Zahlen der acht unabhängigen Proben ergab sich eine Standardabweichung von $\pm 5,0$ OH-Zahlen.

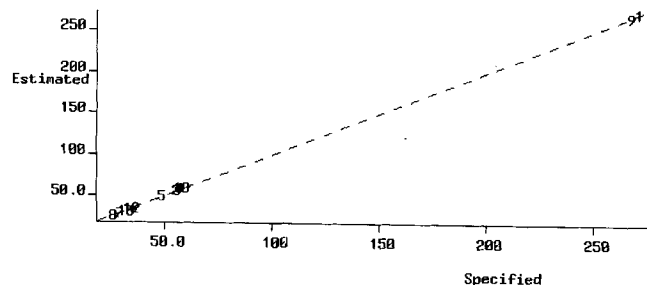


Abb. 3 Auftragung der vorhergesagten (estimated) über den spezifizierten (specified) Werten der OH-Zahlen eines chemometrischen Modells für den vollständigen Bereich der Hydroxylzahlen (20–275).

Schlußfolgerung

Ziel bei der Erstellung einer NIR-Anwendung ist es, eine alternative Methode mit vergleichbarer Genauigkeit zu den naßchemischen Verfahren zur Verfügung zu stellen. Die Analyse von OH-Zahlen von Polyolen mit Hilfe der NIR-Spektrometrie ist möglich; sie bietet einen erheblich schnelleren Weg zur Bestimmung der OH-Zahlen als es mit den konventionellen Methoden möglich ist. Aus den hier dargestellten Ergebnissen ist klar ersichtlich, daß OH-Zahlen über einen weiten Bereich mit einer Genauigkeit von ± 5 OH-Zahlen vorhergesagt werden können.

Über einen engeren Bereich kann die Genauigkeit auf ± 1 OH-Zahl verbessert werden. Prinzipiell ist es jedoch möglich, höhere Vorhersagegenauigkeiten zu erzielen, wenn für die Kalibration mehr Standards verwendet werden. Wie hier gezeigt, können Genauigkeiten erhalten werden, die auch im Bereich von denen der Referenzmethoden liegen. Die NIR-Spektrometrie ist eine sehr wertvolle und zerstörungsfreie Methode für die schnelle Bestimmung von physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Literatur

[1] DIN 53240: Bestimmung der Hydroxylzahl, Beuth-Verlag, Berlin, Dezember 1971

- [2] O. Wulf, U. Liddel, J. Am. Chem. Soc. **57**(1935) 1464
- [3] P. A. Turley, A. Pientranonio, J. Cellular Plastics **1984** (7/8) 274
- [4] R. B. Roy, C. Kradjel, J. Polym. Sci. Poly. Chem. **26** (1988) 1733
- [5] H. Martens, T. Naes, Multivariate Calibration, John Wiley & Sons, Chichester 1989
- [6] F. Allmüller, Dissertation, Universität GHS Duisburg, 1990
- [7] S. Haagen, D. Drosdziok, G. Reimann, K. Wüller, J. Oelichmann, 8th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy, SPIE Vol. 1575 (1992) 375

Korrespondenzanschrift:
Dr. Joachim Oelichmann
Perkin-Elmer Deutschland
Verkauf und Service
Alte Nußdorfer Straße
D-88662 Überlingen