



Application Note AN-RS-007

ラマン分光法によるポリマーマスターバッチの識別

Detecting dyes and additives in plastics with ease

マスターバッチは、高分子材料の製造において重要な役割を果たしております。広く使用されている添加剤マスターバッチの中には、プラスチックの強度を高めたり、難燃性や紫外線耐性を付与したりするものがあります。マスターバッチは、ポリマーの物理的・化学的特性を変化させる目的で添加されるだけでなく、製造工程において着色のためにも使用されます。

携帯型ラマン分光計によるマスターバッチの測定は、サンプルの前処理を必要とせず、異なる添加剤を含むポリマーを容易に識別でき、即時の測定結果を提供いたします。メトローム独自のXTR®アルゴリズムは、プラスチックに固有の蛍光や染料によるバックグラウンドの影響を低減し、正確なライブラリ照合を可能にします。蛍光の抑制は、正確な識別において極めて重要な要素となっております。

はじめに

785 nmのラマン励起は、高いスペクトル信号対雑音比(S/N比)を得るための理想的な波長とされています。しかしながら、ラマン活性を持つ物質のおよそ10%は、785 nmのラマン励起下で蛍光を発することが報告されています [1]。この蛍光はラマン信号を圧倒し、目的物質の正確な識別を妨げる可能性があります。無着色の高分子材料であっても、ラマンスペクトルにはある程度の固有蛍光が含まれており

、多くの炭化水素系材料も同様です。タブレット、食品、美術品、プラスチックなど、色の濃い材料のほぼ100%が、従来のラマン分析において問題となる可能性があります。

このようななかで、XTR®アルゴリズムは、蛍光バックグラウンドを除去し、着色プラスチックの高解像度スペクトルを明らかにする能力が特に優れ、その性能は極めて顕著です。

ポリプロピレン添加剤

ポリプロピレン(PP)は、製造業において広く使用されており、ホモポリマーやコポリマーをはじめとするさまざまな種類が存在します。さらに、難燃性や強化タイプといった特化型のバリエーションも展開されています。ホモポリマーPPは、高い強度、剛性、耐薬品性を備えており、一方でコポリマーPPは、

優れた柔軟性と耐衝撃性を提供します。

ラマン分光法は、ポリプロピレン(PP)の種類をその場で迅速かつ高精度に確認する手段として有効です。図1は、非常によく似た材料同士であっても、ラマン分光法が高い識別性を有していることを示しております。

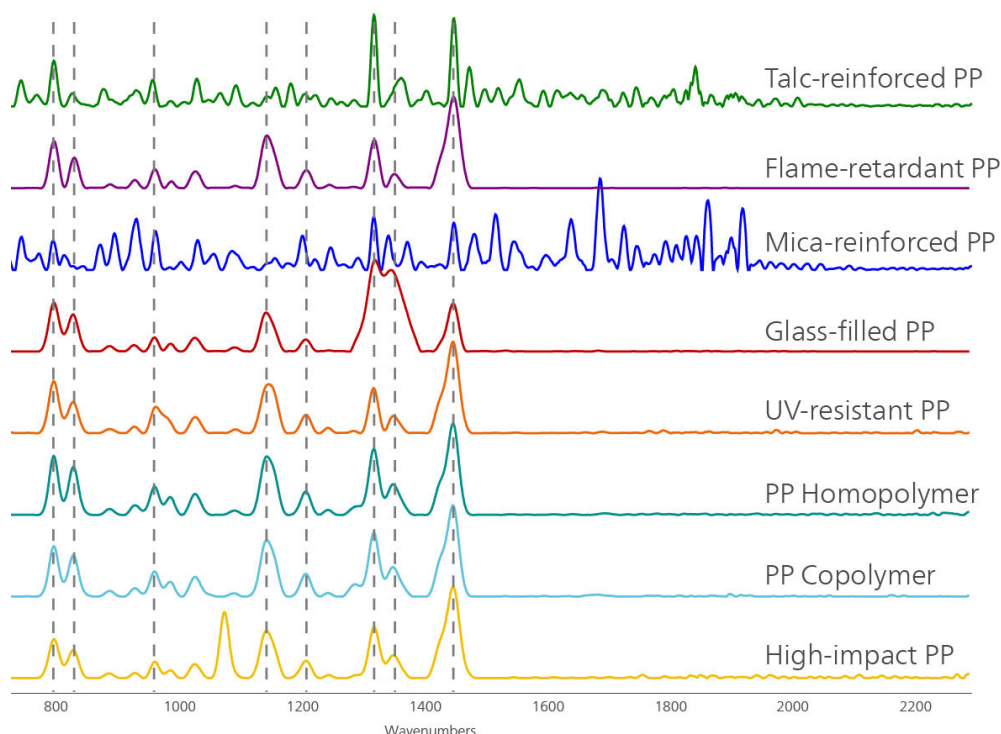


図 1. 異なるポリプロピレン (PP) の重ね合わせスペクトル。破線はPPに特有のラマンピークを示しております。添加剤由来のスペクトル寄与により、ポリマーの種類ごとにスペクトルが容易に識別可能となります。

高着色ポリプロピレン

一連の高着色プラスチック製マーカー外装について、785 nmの携帯型ラマン分光計(XTRアルゴリズム搭載)を用い、表面から直接測定を行いました。XTRは、逐次波長シフト励起 (Sequentially Shifted Excitation, SSE) と類似の手法で、測定中に内部アルゴリズムによって生成される複数のシフトスペクトルを用い、ラマンシフトと固定的な蛍光を区別します。これにより、蛍光成分を特定して抽出すること

が可能となります。

ラマンスペクトルの最適化は、リアルタイムで行われる二次的な自動プロセスにおいて反復的に実施されます。蛍光成分の識別と除去が完了すると、妨げのない純粋なラマンスペクトルのみが残されます。特定の物質の特徴的なラマン指紋ピークを含むベースライン スペクトルを返す XTR の能力は、図 2 の色のスペクトル全体にわたって実証されています。

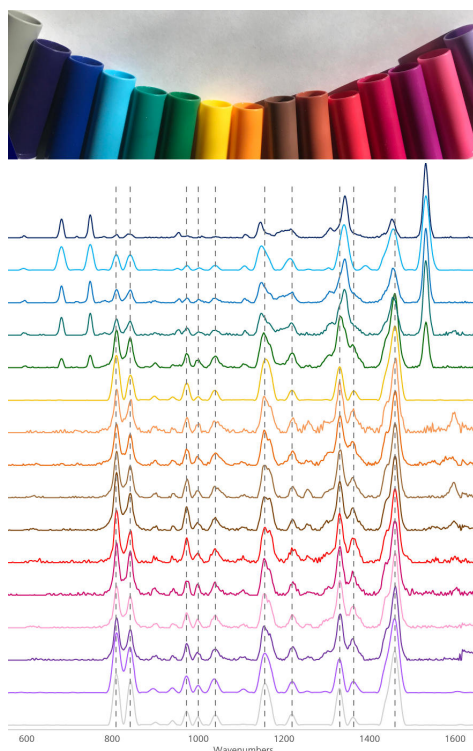


図 2. ここに示されたXTRスペクトルの色は、上部に示された測定対象のポリプロピレンの色と対応しています。ポリプロピレンに特有のラマンピークは破線で示されています。

フタロシアニンブルー

シアン顔料を含む非常に彩度の高い青色のみが、染料の強いスペクトル寄与を示しました(図2)。実際、強い青色を示すポリマーのほとんどは、フタロシアニンを主成分とするマスターバッチで染色されています[2]。

興味深いことに、非常に濃い青色のポリプロピレンにおいてのみ、シアンの信号がスペクトルの主な寄与因子となっていました(図3)。得られたスペクトルは、ポリマーと染料マスターバッチの両方が混ざり合ったものであることは明らかです[3]。

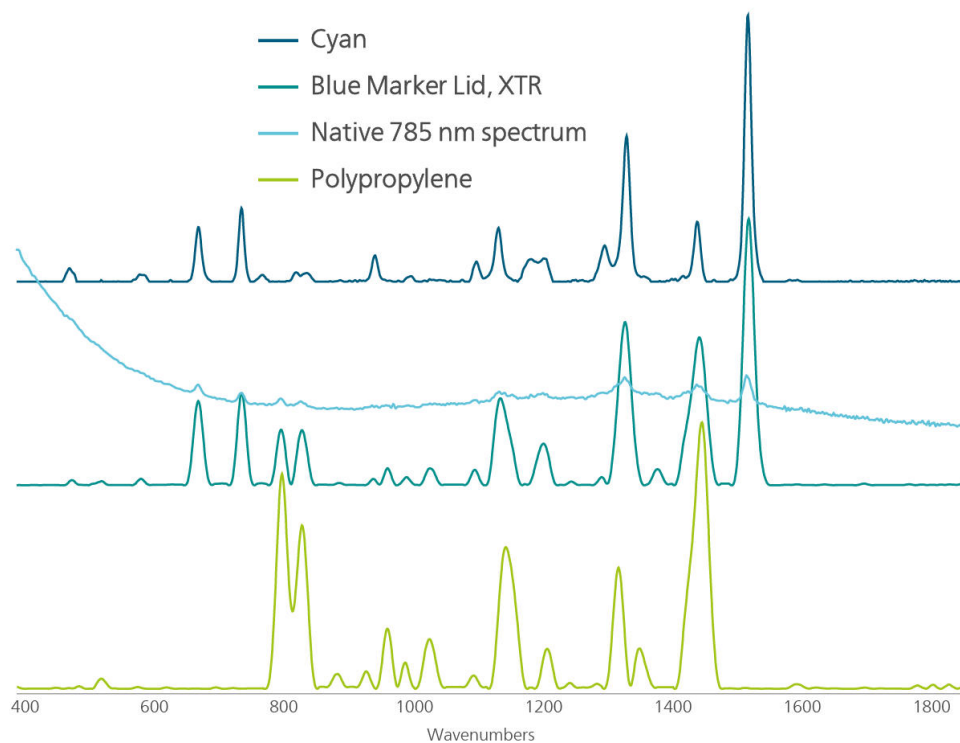


図 3. シアン色素による顕著なスペクトル寄与があるにもかかわらず、XTRはベースライン補正された高分解能スペクトルを生成し、染料と基材の両方が明確に反映された混合スペクトルを得ることができます。元の785 nmスペクトルと比較することで、XTRの卓越した効果が明確に示されています。

染料および高い蛍光の寄与が顕著であったにもかかわらず、XTRにより材料および着色剤の同定が可能となりました(図4を参照)。特に、非常に高いヒット

クオリティインデックス(HQI = 0.99)の値が得られており、サンプルのスペクトルと参照スペクトルとの相関が極めて高いことを示しております。

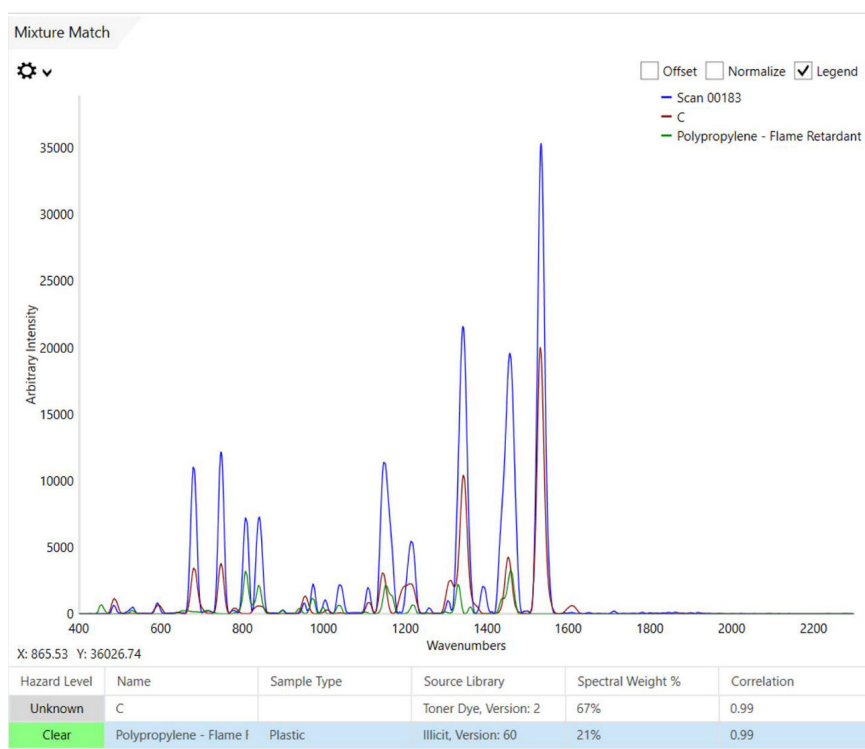


図 4. 染料からの大きなスペクトル寄与および高レベルの蛍光が存在するにもかかわらず、XTRにより基材と着色剤の両方の識別が可能となりました。

結論

本測定は、さまざまなマスターバッチによるスペクトル寄与が存在する場合でも、ラマン分光法が高分子材料を明確に識別できる能力を示しております。メトローム独自の蛍光除去技術であるXTRアルゴリズムは、色付きプラスチックの分析におけるラマン

分光法の有用性をさらに拡張するものです。ラマン分光法は、高分子材料の品質や一貫性を評価するために、ポリマー製造メーカーに迅速かつ効率的で非破壊的な手段を提供いたします。

参考文献

1. *Handheld dual-wavelength Raman instrument for the detection of chemical agents and explosives.*
<https://www.spiedigitallibrary.org/journalS/optical-engineering/volume-55/issue-7/074103/Handheld-dual-wavelength-Raman-instrument-for-the-detection-of-chemical/10.1117/1.OE.55.7.074103.short>
(accessed 2025-01-30).
2. Christensen, I. *Developments in Colorants for Plastics*; iSmithers Rapra Publishing, 2003.
3. Balakhnina, I. A.; Chikishev, A. Yu.; Brandt, N. N. Raman Spectroscopy of Thermo- and Laser-Induced Transformations of Gouache Paint Layer of Copper Phthalocyanine Blue. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2024**, 318, 124430.
DOI:10.1016/j.saa.2024.124430

CONTACT

メトロームジャパン株式会
社
143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1
null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



MIRA XTR Basic

MIRA XTR は、高出力 1064 nm システムに代わる装置です。高度な計算処理により、サンプルの蛍光発光からのラマンデータを抽出するのに、MIRA XTR は XTR アルゴリズムと共に感度の高い 785 nm のレーザー光を使用します。MIRA XTR はまた、サンプルの包括域を拡張して結果の精度を高めるための軌道ラスタースキャン (Orbital Raster Scanning、ORS) を特徴としています。

Basic package は、MIRA XTR を操作するのに必要とされる基本コンポーネントを含むスターターパッケージです。Basic packageには、校正標準とインテリジェントなユニバーサルアタッチメントが含まれます。クラス 3B 操作。MIRA XTR は、Metrohm のハンドヘルドラマンライブラリに対応しています。