



Application Note AN-RS-007

Identifizierung von Polymer-Masterbatches mittels Raman-Spektroskopie

Farbstoffe und Additive in Kunststoffen problemlos erkennen

Masterbatches spielen bei der Herstellung von Polymeren eine wesentliche Rolle. Einige weit verbreitete Additiv-Masterbatches verstärken Kunststoffe oder machen sie z. B. flamm- oder UV-beständig. Masterbatches werden nicht nur zugesetzt, um die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Polymeren zu verändern, sondern sie können auch verwendet werden, um das Polymer während des Herstellungsprozesses einzufärben. Die Messung von Masterbatches mit der tragbaren

Raman-Spektroskopie erfordert keine Probenbereitung und liefert sofortige Ergebnisse, die leicht zwischen einem Polymer mit verschiedenen Zusatzstoffen unterscheiden. Einzigartig bei Metrohm ist der XTR®-Algorithmus, der die inhärente Fluoreszenz von Kunststoffen und den Hintergrundbeitrag von Farbstoffen abschwächt; die Abschwächung der Fluoreszenz ist entscheidend für eine genaue Bibliothekszuordnung.

EINFÜHRUNG

Die Raman-Anregung bei 785 nm gilt als ideale Wellenlänge für ein hohes spektrales Signal-Rausch-Verhältnis. Allerdings fluoreszieren etwa 10 % der Raman-aktiven Materialien bei der Abfrage mit 785 nm Raman [1]. Die Fluoreszenz überlagert das Raman-Signal und kann eine eindeutige Identifizierung der Zielsubstanz verhindern. Selbst die Raman-Spektren von ungefärbten Polymeren weisen eine gewisse

Fluoreszenz auf, ebenso wie viele Materialien auf Kohlenwasserstoffbasis. Nahezu 100 % der stark gefärbten Materialien - Tabletten, Lebensmittel, Kunst und Kunststoffe - können für die herkömmliche Raman-Analyse problematisch sein. Die Fähigkeit von XTR, den fluoreszierenden Hintergrund zu entfernen und ein hochauflösendes Spektrum von farbigen Kunststoffen zu liefern, ist besonders beeindruckend.

POLYPROPYLEN-ADDITIVE

Polypropylen (PP) ist in der Fertigung weit verbreitet, wobei es viele verschiedene Typen gibt, darunter Homopolymer und Copolymer. Es gibt auch spezielle Varianten wie flammhemmendes und verstärktes PP. Homopolymeres PP bietet hohe Festigkeit, Steifigkeit und chemische Beständigkeit, während copolymeres

PP Flexibilität und Schlagfestigkeit bietet. Die Raman-Spektroskopie ermöglicht eine schnelle und präzise Vor-Ort-Bestimmung der PP-Typen. **Abbildung 1** zeigt die hohe Spezifität von Raman für sehr ähnliche Materialien.

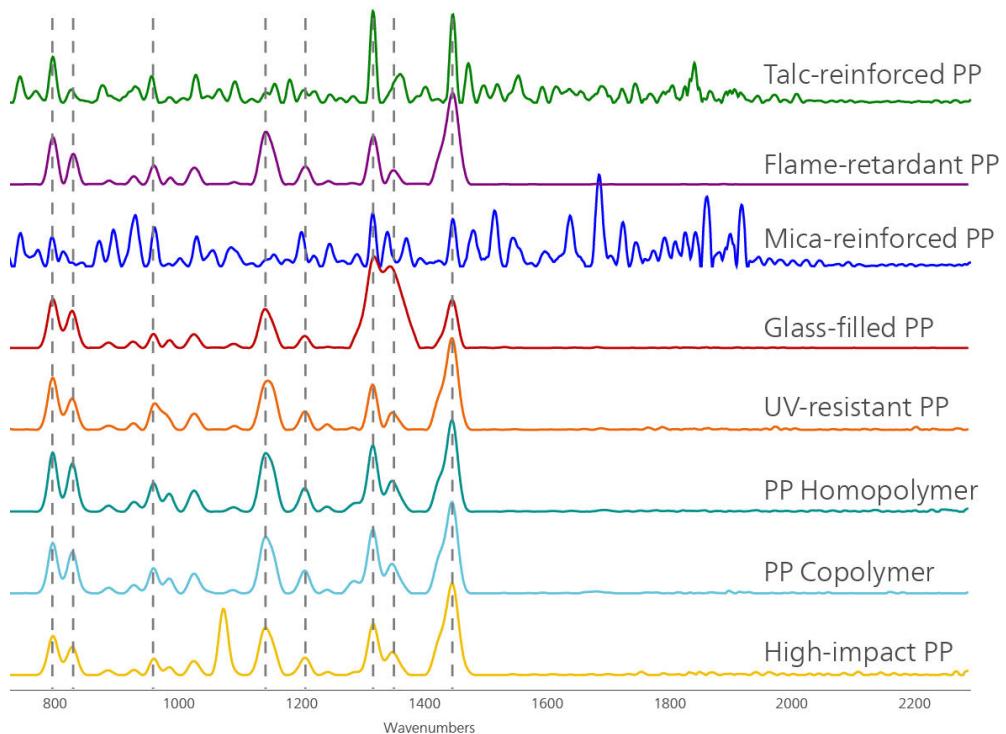


Abbildung 1. Überlagerte Spektren verschiedener Polypropylen-Varianten, mit gestrichelten Linien, die die charakteristischen Raman-Peaks für Polypropylen (PP) anzeigen. Spektrale Beiträge von Additiven sorgen für leicht unterscheidbare Spektren zwischen den Polymertypen.

Eine Reihe von stark gefärbten Kunststoffmarkerhüllen wurde direkt an der Oberfläche mit einem 785-nm-Hand-Raman-Spektrometer, das mit dem XTR-Algorithmus ausgestattet ist, getestet. Ähnlich wie bei der sequenziell verschobenen Anregung (SSE) werden bei XTR mehrere verschobene Spektren verwendet, die während des Experiments durch interne Algorithmen erzeugt werden, um die Raman-Verschiebung von der festen Fluoreszenz zu unterscheiden, so dass die Fluoreszenzkomponente isoliert und extrahiert

werden kann. Die Raman-Daten werden durch einen iterativen Prozess in einem automatisierten Sekundärprozess in Echtzeit optimiert. Nach der Identifizierung und Eliminierung der Fluoreszenzkomponente bleibt nur ein reines, unverfälschtes Raman-Spektrum übrig. Die Fähigkeit von XTR, Basislinien-korrigierte Spektren zu liefern, die die charakteristischen Raman-Fingerprint-Peaks für eine bestimmte Substanz enthalten, ist in **Abbildung 2** für ein Farbspektrum dargestellt.

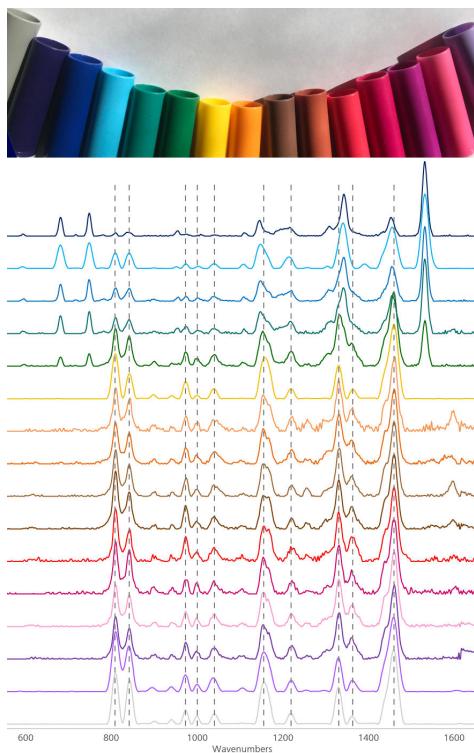


Abbildung 2. Die Farbe der hier gezeigten XTR-Spektren stimmt mit der Farbe des getesteten Polypropylens überein (oben). Die charakteristischen Raman-Peaks für Polypropylen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

PHTHALOCYANINBLAU

Nur sehr gesättigte blaue Farben, die ein Cyanpigment enthalten, zeigten einen starken spektralen Beitrag des Farbstoffs (**Abbildung 2**). Tatsächlich werden die meisten stark blau gefärbten Polymere mit Phthalocyanin-Masterbatches gefärbt [2].

Interessanterweise war das Cyan-Signal nur bei dem sehr dunkelblauen Polypropylen der wichtigste spektrale Beitrag (**Abbildung 3**). Das resultierende Spektrum ist eine offensichtliche Mischung aus Polymer und Farbstoff-Masterbatch [3].

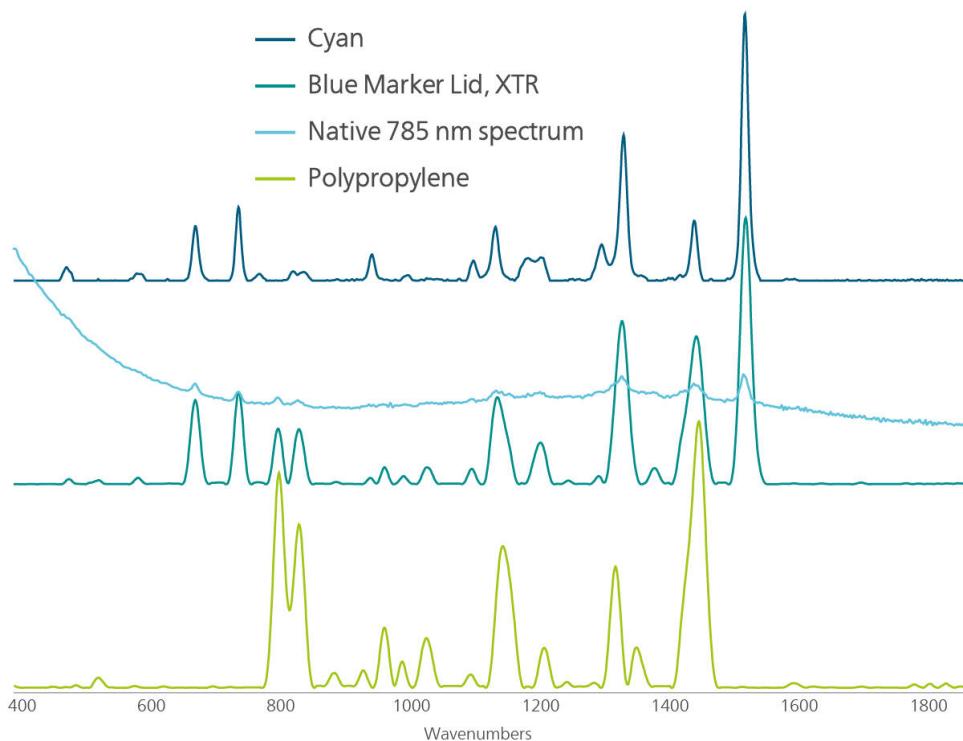


Abbildung 3. Trotz des signifikanten spektralen Beitrags des Cyan-Pigments erzeugt XTR ein basales, hochauflösendes Spektrum, das offensichtlich eine Mischung aus Farbstoff und Material ist. Das native 785-nm-Spektrum zeigt die markanten Vorteile von XTR.

Trotz des beträchtlichen Beitrags des Farbstoffs und der hohen Fluoreszenzwerte ermöglichte XTR die Identifizierung sowohl des Materials als auch des Farbstoffs (**Abbildung 4**). Beachten Sie die sehr hohen

Werte des Hit Quality Index (HQI = 0,99), die auf eine hohe Korrelation zwischen den Proben- und Referenzspektren hinweisen.

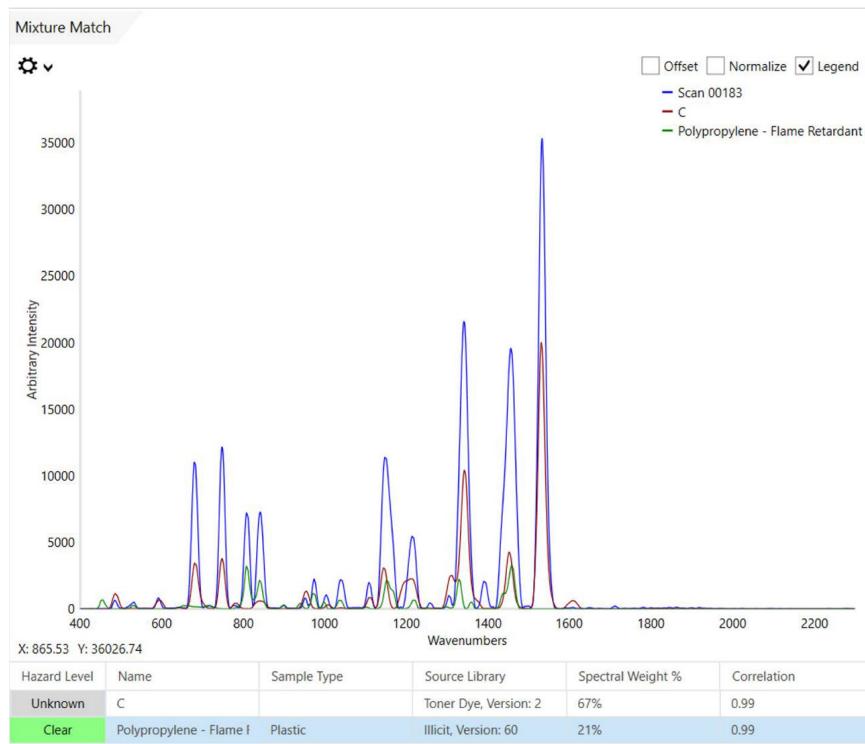


Abbildung 4. Trotz des erheblichen Beitrags des Farbstoffs und der hohen Fluoreszenzwerte ermöglichte XTR die Identifizierung sowohl des Materials als auch des Farbstoffs.

FAZIT

Diese Studie zeigt, dass Raman in der Lage ist, Polymere eindeutig zu identifizieren, sogar mit spektralen Beiträgen von verschiedenen Masterbatches. Der XTR-Algorithmus, die einzigartige Fluoreszenzunterdrückungstechnik von Metrohm,

erweitert den Nutzen von Raman bei der Analyse von farbigen Kunststoffen. Die Raman-Spektroskopie bietet Polymerherstellern eine schnelle und effiziente, zerstörungsfreie Methode zur Untersuchung der Qualität und Konsistenz von Materialien.

REFERENZEN

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> (abgerufen am 30.01.2025).
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

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION



MIRA XTR Basic

MIRA XTR ist eine Alternative zu Hochleistungssystemen mit einer Laserwellenlänge von 1064 nm. MIRA XTR nutzt ein empfindlicheres Laserlicht mit einer Wellenlänge von 785 nm und XTR-Algorithmen, um anhand fortschrittlicher rechnerischer Auswertungen die Raman-Daten aus der Probenfluoreszenz zu eXTRahieren. Zudem verfügt MIRA XTR über die Orbital-Raster-Scan-Technologie (ORS), um eine bessere Erfassung der Probe zu ermöglichen und die Genauigkeit der Resultate zu erhöhen.

Das Basic-Paket ist ein Einstiegspaket, das die für den Betrieb des MIRA XTR erforderlichen Grundkomponenten enthält. Das Basic-Paket enthält einen Kalibrierstandard und den intelligenten Universalaufsatz. Betrieb in der Laserklasse 3B. MIRA XTR unterstützt Bibliotheken für Raman-Handspektrometer von Metrohm.