



Application Note AN-RS-007

Identificazione di masterbatch polimerici con spettroscopia Raman

Rilevare facilmente coloranti e additivi nelle materie plastiche

I masterbatch svolgono un ruolo essenziale nella produzione di polimeri. Alcuni masterbatch additivi molto diffusi, ad esempio, rinforzano le materie plastiche o le rendono resistenti alla fiamma o ai raggi UV. I masterbatch non vengono aggiunti solo per modificare le proprietà fisiche e chimiche dei polimeri, ma possono anche essere utilizzati per colorarli durante il processo di produzione.

La misurazione dei masterbatch con spettroscopia

Raman portatile non richiede la preparazione del campione e fornisce risultati immediati che consentono di distinguere facilmente un polimero con diversi additivi. L'algoritmo esclusivo di Metrohm, XTR®, attenua la fluorescenza intrinseca delle materie plastiche e il contributo di fondo dei coloranti; l'attenuazione della fluorescenza è fondamentale per un accurato matching delle librerie.

INTRODUZIONE

L'eccitazione Raman a 785 nm è considerata la lunghezza d'onda ideale per un elevato rapporto segnale/rumore spettrale. Tuttavia, circa il 10% dei materiali Raman-attivi emette fluorescenza se interrogati con Raman a 785 nm [1]. La fluorescenza sovrasta il segnale Raman e può impedire l'identificazione positiva della sostanza target. Anche gli spettri Raman di polimeri non colorati presentano una certa fluorescenza intrinseca, così come molti

materiali a base di idrocarburi. Quasi il 100% dei materiali intensamente colorati, come compresse, prodotti alimentari, opere d'arte e materie plastiche, può essere problematico per l'analisi Raman tradizionale. La capacità di XTR di rimuovere il fondo fluorescente e rivelare uno spettro ad alta risoluzione di materie plastiche colorate è particolarmente impressionante.

ADDITIVI PER POLIPROPILENE

Il polipropilene (PP) è ampiamente utilizzato in ambito manifatturiero, con diverse tipologie, tra cui omopolimero e copolimero. È disponibile anche in varianti specializzate come il PP ignifugo e rinforzato. Il PP omopolimero offre elevata resistenza, rigidità e resistenza chimica, mentre il PP copolimero offre

flessibilità e resistenza agli urti.

La spettroscopia Raman garantisce una conferma rapida e precisa in loco delle tipologie di PP. La Figura 1 dimostra l'elevata specificità della spettroscopia Raman per materiali molto simili.

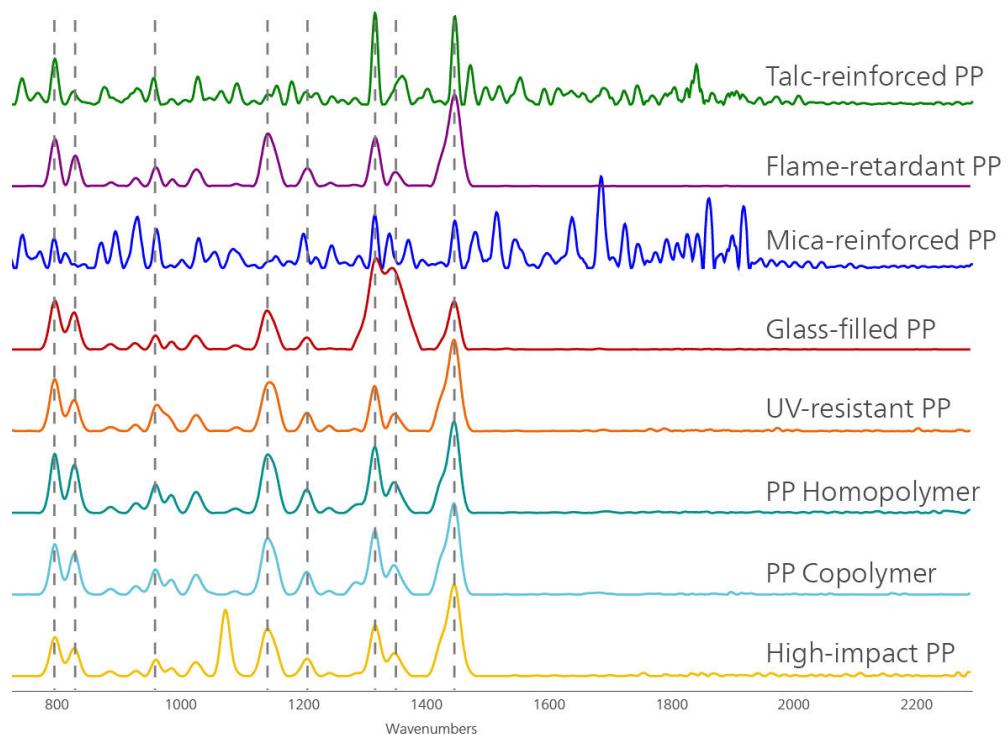


Figure 1. Overlaid spectra of different polypropylene variants, with dashed lines indicating the signature Raman peaks for polypropylene (PP). Spectral contributions from additives make for easily distinguishable spectra between polymer types.

POLIPROPILENE ALTAMENTE COLORATO

Una serie di involucri di marcatori in plastica fortemente colorati è stata testata direttamente sulla superficie con uno spettrometro Raman portatile a 785 nm dotato dell'algoritmo XTR. Analogamente all'eccitazione a spostamento sequenziale (SSE), XTR utilizza spettri a spostamento multiplo generati da algoritmi interni durante l'esperimento per distinguere lo spostamento Raman dalla fluorescenza fissa, consentendo l'isolamento e l'estrazione della componente di fluorescenza. I dati Raman vengono

ottimizzati attraverso un processo iterativo in un processo secondario automatizzato in tempo reale. Dopo l'identificazione e l'eliminazione della componente di fluorescenza, rimane solo uno spettro Raman puro e privo di ostruzioni.

La capacità di XTR di restituire spettri di base contenenti i picchi caratteristici dell'impronta digitale Raman per una data sostanza è dimostrata attraverso uno spettro di colori nella Figura 2.

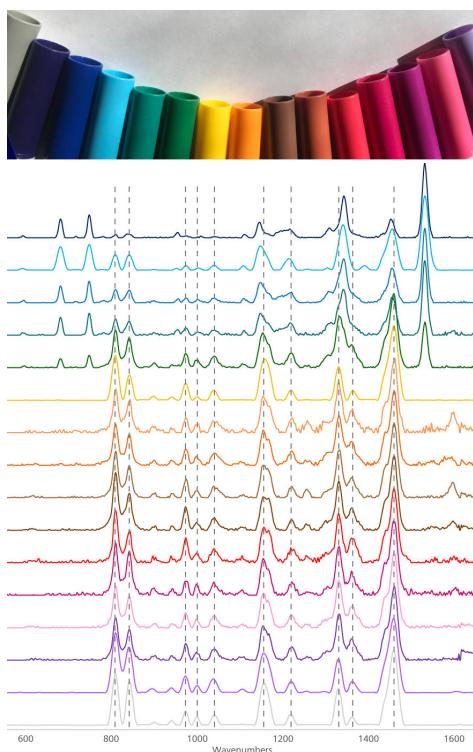


Figure 2. The color of the XTR spectra shown here coordinates with the color of the polypropylene tested (at top). The signature Raman peaks for polypropylene are indicated by dashed lines.

BLU DI FTALOCIANINA

Solo i colori blu molto saturi contenenti un pigmento ciano hanno mostrato un forte contributo spettrale del colorante (Figura 2). Infatti, la maggior parte dei polimeri di colore blu intenso sono tinti con masterbatch contenenti ftalocianina [2].

È interessante notare che il segnale ciano è stato il principale contributo spettrale solo per il polipropilene blu molto scuro (Figura 3). Lo spettro risultante è una miscela evidente sia del polimero che del masterbatch colorante [3].

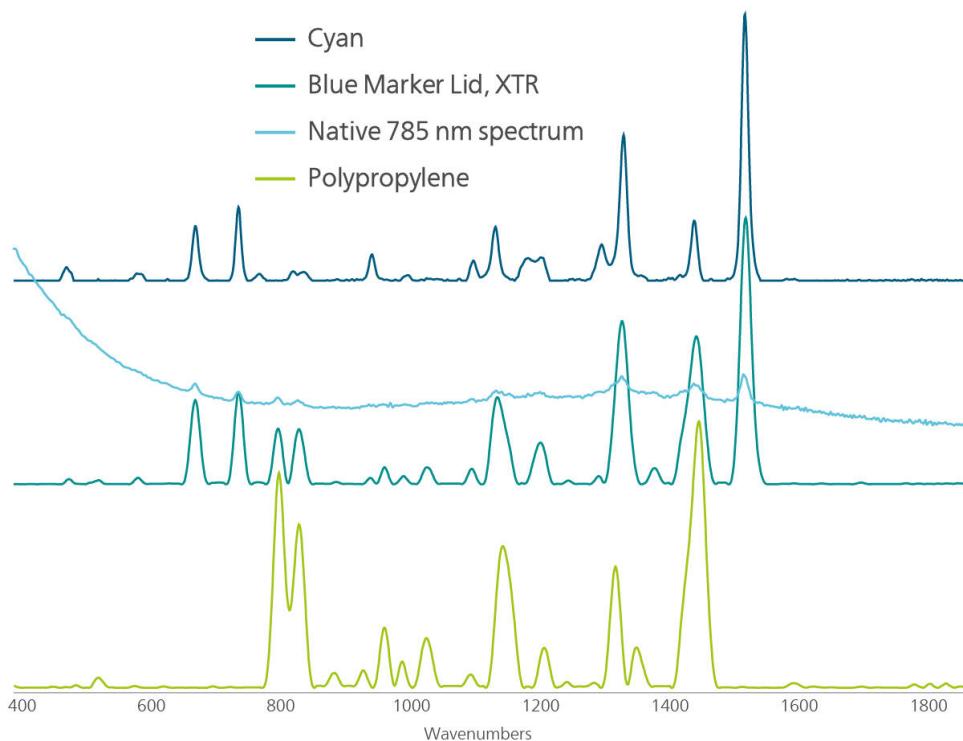


Figure 3. Despite significant spectral contribution from cyan pigment, XTR produces a baselined, high-resolution spectrum that is obviously a mixture of both dye and material. The native 785 nm spectrum reveals the striking benefits of XTR.

Nonostante il contributo significativo del colorante e gli elevati livelli di fluorescenza, XTR ha permesso l'identificazione sia del materiale che del colorante

(Figura 4). Si noti l'elevatissimo valore dell'Hit Quality Index ($HQI = 0,99$), che indica un'elevata correlazione tra il campione e gli spettri di riferimento.

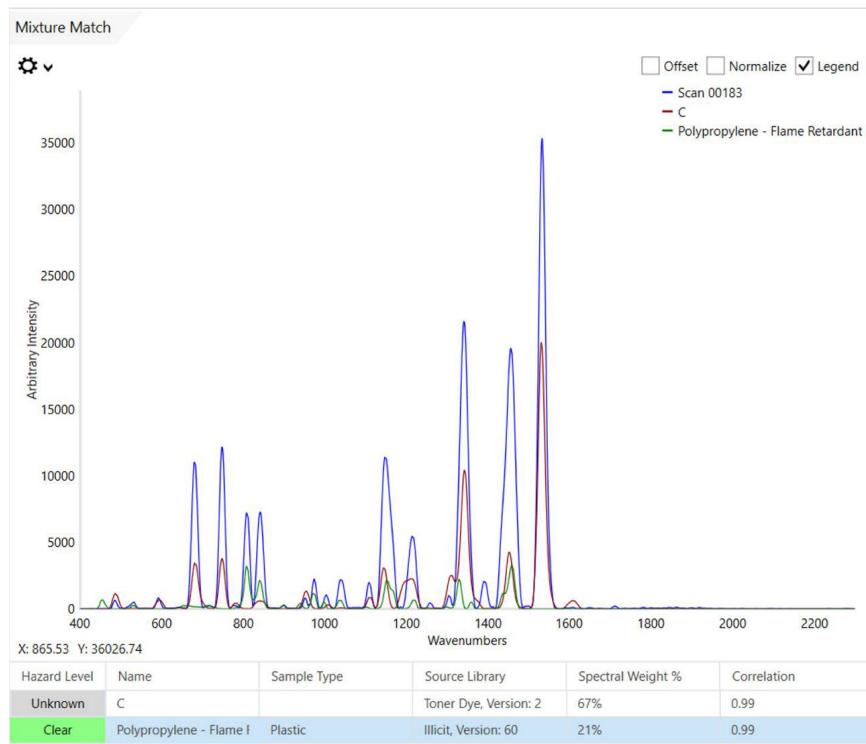


Figure 4. Despite significant contribution from both the dye and high levels of fluorescence, XTR permitted identification of both material and colorant.

CONCLUSIONE

Questo studio dimostra la capacità della spettroscopia Raman di identificare in modo univoco i polimeri, anche con il contributo spettrale di diversi masterbatch. L'algoritmo XTR, l'esclusiva tecnica di reiezione della fluorescenza di Metrohm, estende

l'utilità della spettroscopia Raman nell'analisi delle plastiche colorate. La spettroscopia Raman fornisce ai produttori di polimeri un metodo rapido, efficiente e non distruttivo per indagare la qualità e la consistenza dei materiali.

RIFERIMENTI

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

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



MIRA XTR Basic

MIRA XTR è un'alternativa ai sistemi ad alta potenza da 1.064 nm. Alimentato da un'elaborazione computazionale avanzata, MIRA XTR utilizza una luce laser a 785 nm più sensibile insieme agli algoritmi XTR per eXTRarre i dati Raman dalla fluorescenza del campione. MIRA XTR dispone anche di Orbital Raster Scanning (ORS) per fornire una migliore copertura del campione aumentando la precisione dei risultati.

Il pacchetto Basic è un pacchetto iniziale contenente i componenti di base necessari per il funzionamento di MIRA XTR. Il pacchetto Basic include uno standard di calibrazione e il supporto universale intelligente. Funzionamento classe 3B. MIRA XTR supporta le librerie Raman palmari Metrohm.