

ラマン分光法による エチレン酢酸ビニル 共重合体のインライン監視

特長

- 履歴依存材料の非侵襲型インライン分析
- 分子レベルの情報をリアルタイムで収集
- 光ファイバーによるリモートサンプリング

概要

エチレン酢酸ビニル (EVA) 共重合体は、2つのモノマーの比率に応じて、さまざまなアプリケーションに使用される多用途の材料です。このポリマー製品の一貫した品質を確保するには、製造中にポリマー溶融物を監視する方法が必要です。従来のオンラインおよびアトライン方式では、サンプルを操作するため、サンプルに変化が生じ、バッチ全体を代表するものでなくなることがあります。測定されるポリマー溶融物の特性は、応力、ひずみ、ひずみ速度、温度に関するサンプルの履歴に依存するため、リアルタイムで非侵襲のインラインサンプリングを行うことが、ポリマー溶融物の理想的な分析方法となります。

レオメトリック、光学式、超音波式、電気式など、いくつかの方法が、ポリマー溶融物のバルク物理的特性に関する情報を得るために効果的に使用されてきました。この研究では、このアプリケーションにおいて、分子レベルの情報の提供が可能で、インライン分析に使用できる最新の分光法の評価が行われました。¹

実験

組成の異なる (酢酸ビニル (VA) が2～43.1 wt%) EVA共重合体のサンプル (図1) を、1軸スクリープ押出機を用いて、設定溶融温度180°C、一定のスクリープ回転数15 rpmで押し出しました。

ラマンスペクトルを収集するために、785 nmレーザーとCCD検出器を備えたラマン分光計が使用されました。

ラマン分光計は、独自の高圧インラインオプティックを使用して押出機のバレルに接続されました。スペクトルは、1回28秒の測定で、1分ごとに収集されました。スペクトルの一次微分を計算することによって蛍光バックグラウンドが除去されました。次に、一次微分スペクトルを平均中心化し、因子部分最小二乗回帰 (PLS) 分析を行いました。

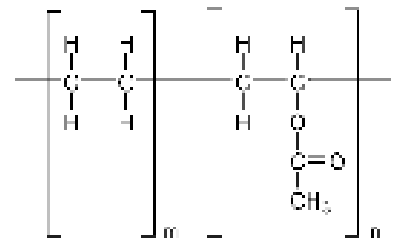


図1: エチレン酢酸ビニル (EVA) 共重合体

サンプルは近赤外 (NIR) 分光法も使用して分析されました。

結果および考察

2% (a) および34.2% (b) のVAを含むEVA共重合体溶融物のラマンスペクトルが、図2に示されています。630 (O-C=O変形) と1740 cm^{-1} (C=O伸張) に特徴的なVAバンドが確認されました。

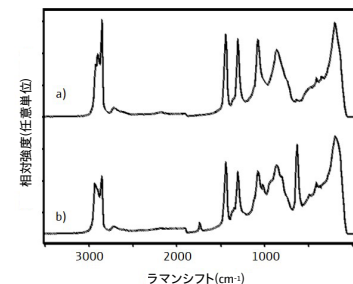


図2: 特徴的なVAバンドを示すEVA共重合体溶融物のインラインラマンスペクトル

① このアプリケーションノートに記載されているラマン分光計とプローブはすべて、Kaiserラマンテクノロジーを搭載したEndress+Hauser製品です。

VA含有量の低いものから高いものへと各共重合体が順次押し出される様子が、ラマン分光法によってリアルタイムで監視されました。VA含有量の多いポリマーが押し出されるにつれて、 630 cm^{-1} におけるO-C=O変形のバンド面積は段階的に増加しました(図3)。

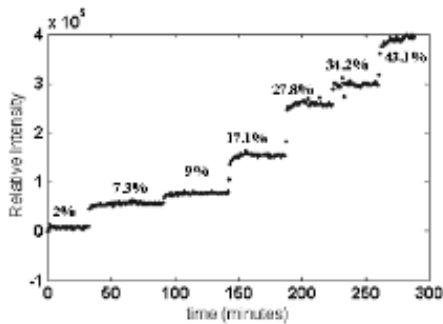


図3: VA含有量が増加するEVA共重合体が押し出されると、 630 cm^{-1} バンド強度が段階的に増加

図4は、熱重量分析 (TGA) によって特定されたVA含有量を、1因子PLSモデルによる予測値と比較したものです。予測の標準誤差 (SEP) は0.56%でした。

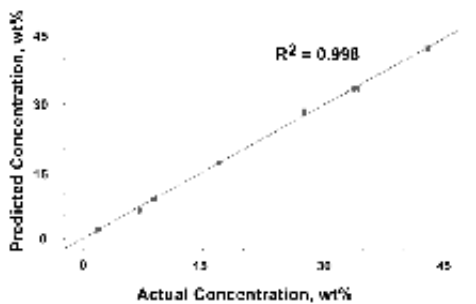


図4: ラマンデータからの1因子PLS結果と実際の濃度

結論

これらの結果は、共重合体製造のインライン監視のために、ラマン分光法が実行可能で安定した方法であることを示しています。ラマン分光法は散乱法であり、挿入型のファイバーケーブルが二本必要な透過型プローブではなく単一の光学式プローブのみが必要となるため、インライン

分析に特に適しています。この研究では、ラマンプローブの先端は、プロセス装置の内側に入り込んでプロセスの流れを乱すのではなく、装置内側と面一になるように調整されました。

ラマン分光法で使用される可視および近赤外の励起光は光ファイバーでの使用に適しており、これによりラマンプローブを押し出機に組み込んで、アナライザ(レーザー、分光計、電子モジュール)を離れた場所に設置することができました。

他の分光法は、履歴依存材料のインライン分析にはあまり適していません。中赤外分光法 (MIR) では短い光路長が必要のため、サンプルは多くの場合、サイドストリームによってプロセスから抽出され、温度と圧力が制御されたセルで分析されます。NIRは、倍音および結合音を観測する性質上、MIRやラマン分光法よりも定性的な化学情報が少なくなります。このような特性は、特定の化学種との関連付けが難しく、プロセス開発中に分析者が理解を深めることを制限します。NIRには通常、透過型プローブが必要ですが、それによって、このアプリケーションでは溶融物の流れが妨げられ、ポリマーのレオロジーとせん断発熱に問題が発生します。インライン透過型プローブの体積は、プロセス混合の変化を引き起こしたり、乱流を誘発したり、付着のメカニズムとして作用したりする可能性があります。ここで使用されるNIRプローブは標準的なフィッティングではないため、さまざまなプロセスへの実装は容易ではありません。

ラマン分光法は、情報量の多さと高感度という利点と、シンプルで汎用性の高い非侵襲型のサンプリングという利点を併せ持つ、最適な方法として評価されました。

参考資料

1. Barnes, S.E.; Sibley, M.G.; Brown, E.C.; Edwards, H.G.M.; Scowen, I.J.; Coates, P.D.; Baker, W. "Real-Time Monitoring of Ethylene Vinyl Acetate Extrusion using Process Spectroscopy" *Proceedings of Polymer Process Engineering-PPE 03: Enhanced Polymer Processing*, University of Bradford, Bradford, 2003: 342-358.