



Molekulová spektroskopie a mikroskopie polymerních materiálů

RNDr. František Kesner Ph.D.





Oblast použití spektroskopie oblasti polymerní chemie

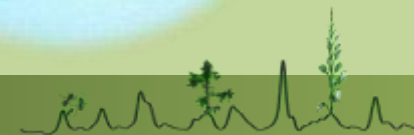
v



NICOLET CZ
MOLECULAR SPECTROSCOPY

kvalitativní versus kvantitativní analýza

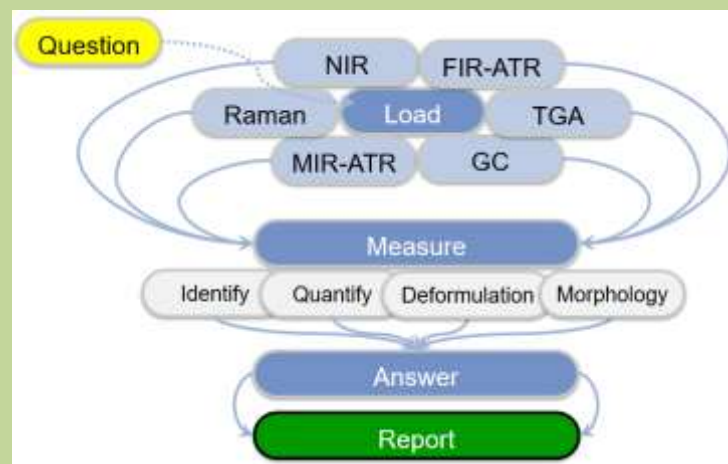
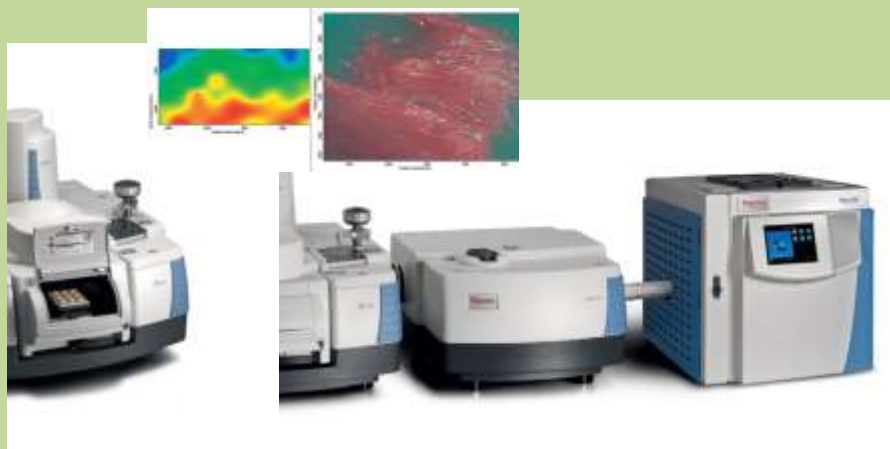
- identifikace polymerů
- struktura, krystalinita a hustota polymerů
- orientace řetězců
- identifikace a stanovení zušlechťujících přísad, retardantů hoření, plniv a pigmentů
- analýza nehomogenit a nečistot
- reakční monitoring
- stárnutí a degradace vlivem radiace a vlivů počasí
- reverzní inženýrství



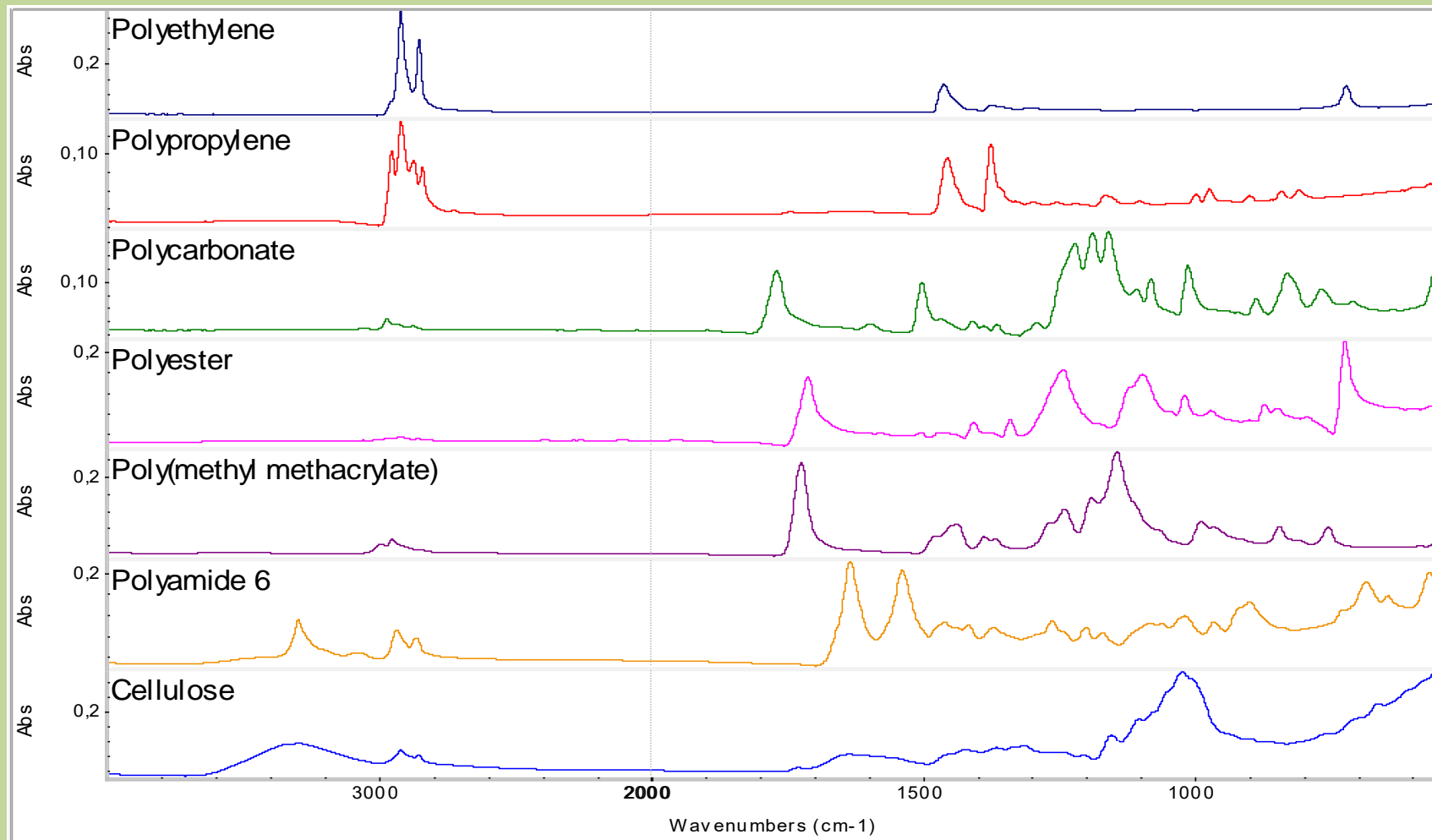
Infračervený spektrometr iS50



- plně automatizovaný vícerozsahový spektrometr ($20 - 27000 \text{ cm}^{-1}$) - ABX
- vestavěné ATR s vlastním detektorem umožňující měřit ve střední a vzdálené infračervené oblasti cca $100 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (např. analýza aditiv/pigmentů, které mohou být sledovány a zkoumány z hlediska bezpečnosti)
 - některé pigmenty jsou zakázány (např. obsahují těžké kovy – Pb, Cd ...)
 - tyto sloučeniny často nemají spektrum v MIR – mohou být stanoveny pomocí FAR
- kombinace s FT-Ramanovým modulem pro měření mikro a makro vzorků
- specializovaný modul pro měření látek v blízké infračervené oblasti (NIR)
- kombinace spektroskopie s GC, TGA, reometrií
- spojení s manuálním nebo automatizovaným infračerveným mikroskopem



Ukázka aplikací - identifikace

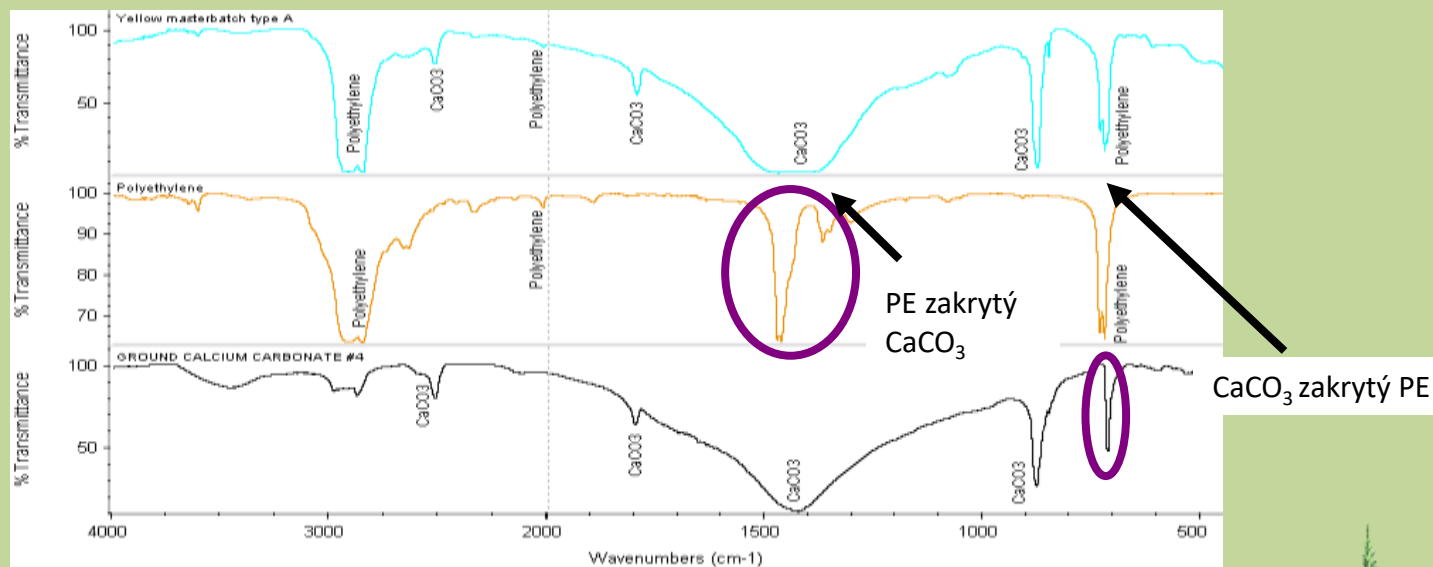
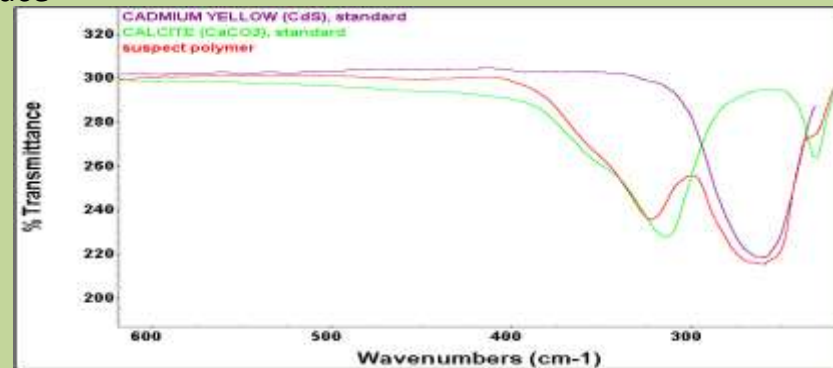


Ukázka IČ spekter (ATR) běžně používaných polymerů.

Rozšíření spektrálního rozsahu

- získán žlutý pigment od dodavatele s podezřením na obsah pigmentu CdS
 - analýza v MIR oblasti neukázala nic neobvyklého (podezřelého) – PE + uhličitany
 - pro analýzu žlutého pigmentu nejsou dostatečné informace

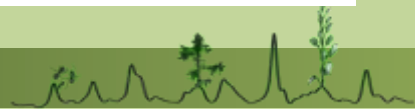
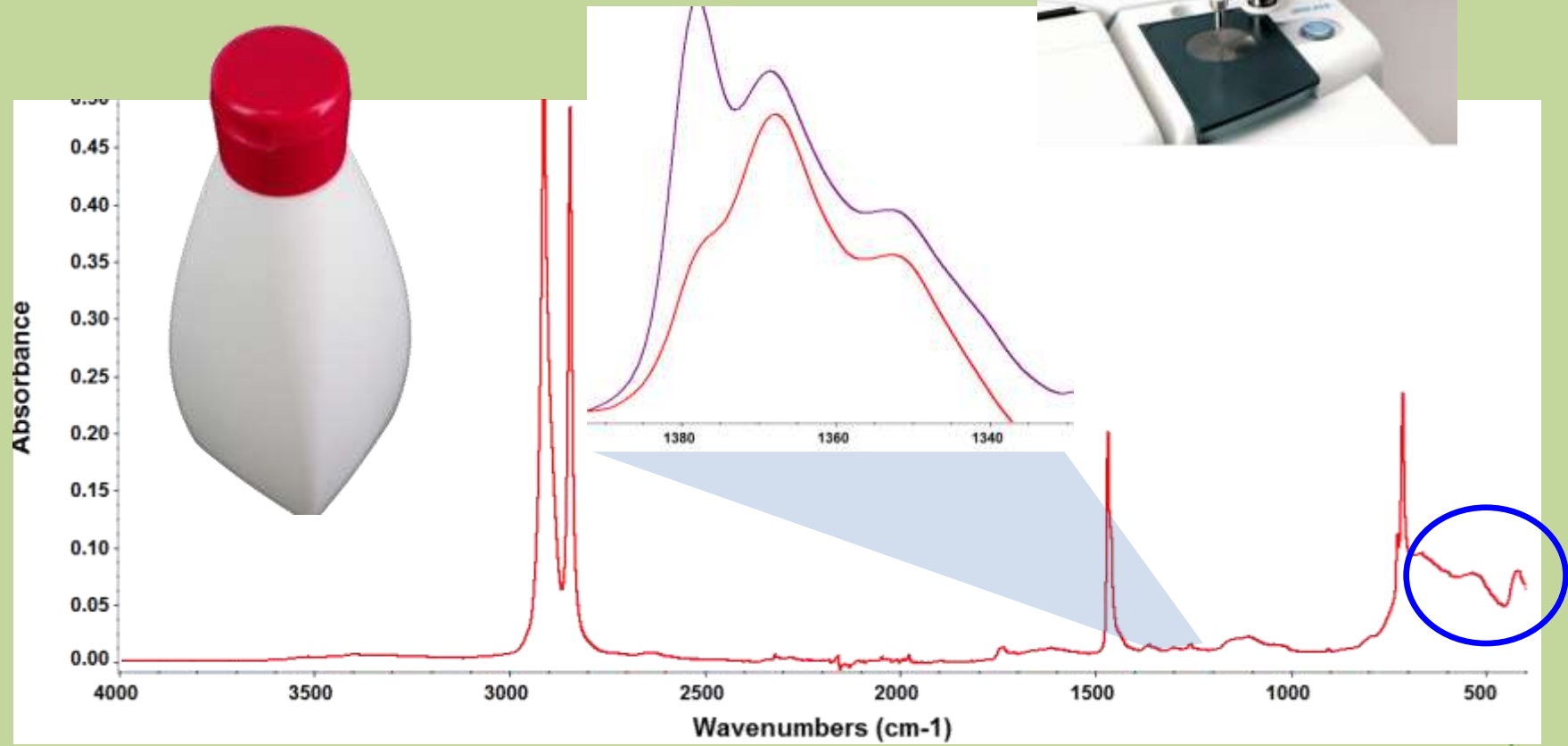
Výsledek = v dodaném žlutém polymeru potvrzen byl obsah CdS





Kombinace IR a Raman spektroskopie

- máme láhev z PE s vysokou hustotou + anorganické plnivo
- potřebujeme zjistit jaké máme anorganické plnivo
- MIR + ATR

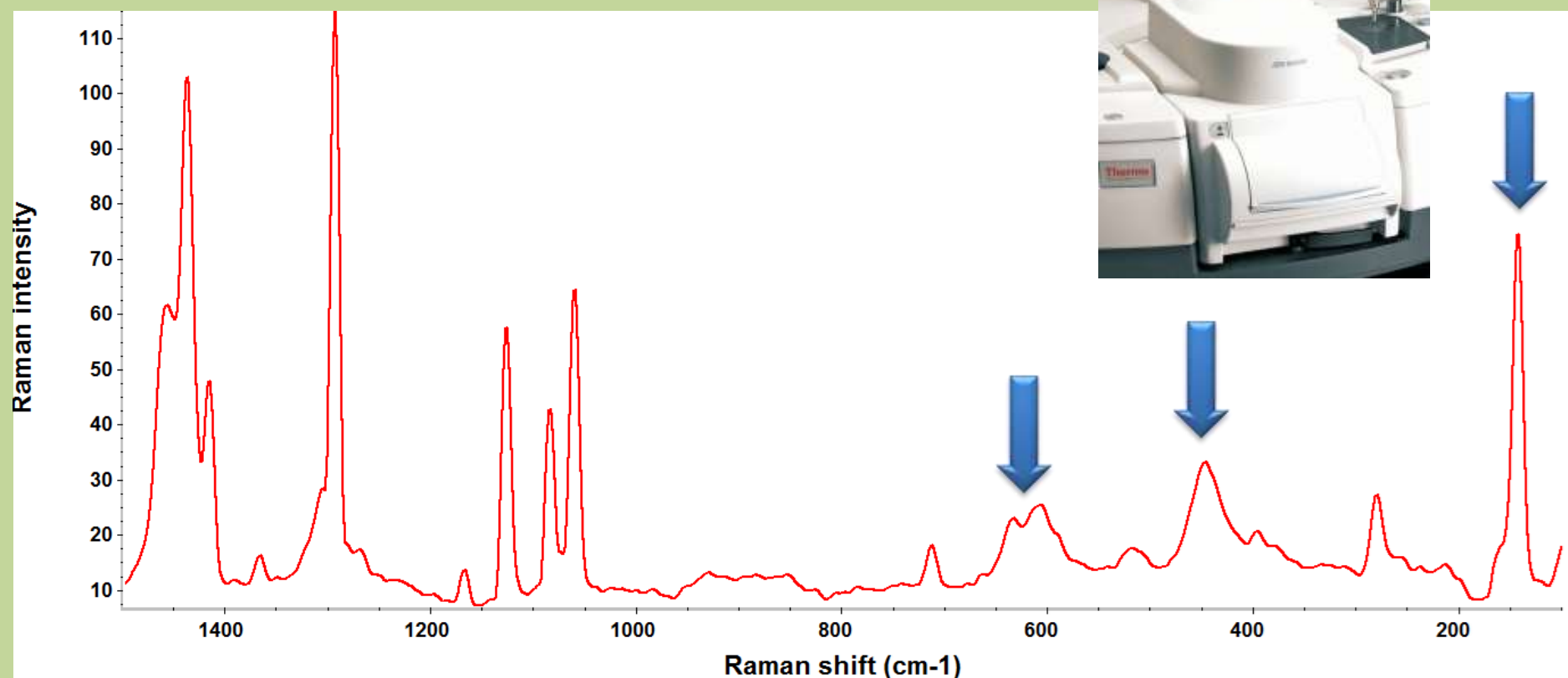


Kombinace IR a Raman spektroskopie



NICOLET CZ
MOLECULAR SPECTROSCOPY

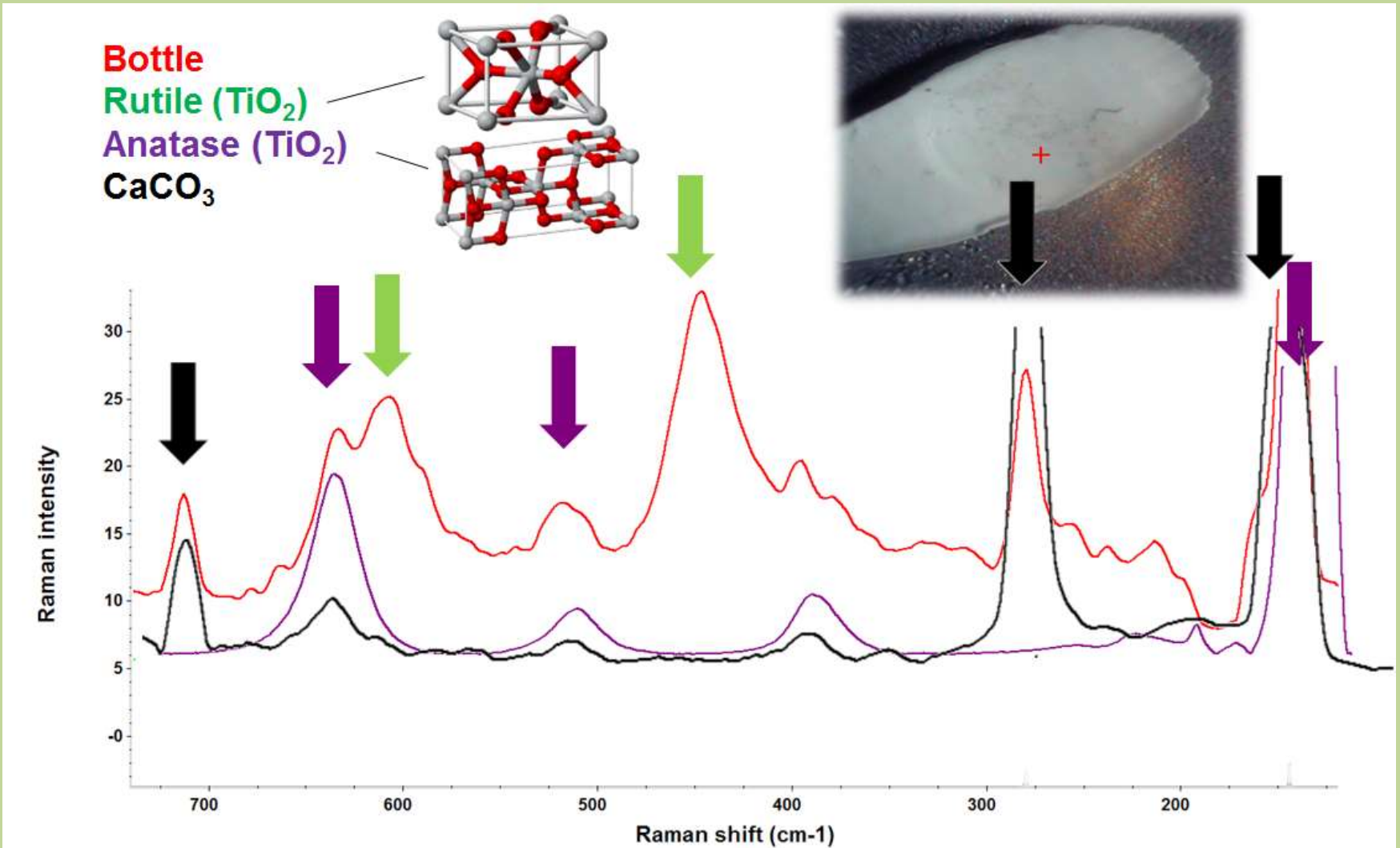
- Stejný vzorek změřen v iS50 Raman modulu
- Přítomné spektrální pásy indikují přítomnost aditiv
- Informace kombinované z FTIR a Raman analýzy poskytují úplnější informace o měřeném materiálu



Kombinace IR a Raman spektroskopie



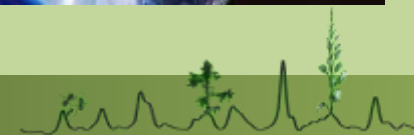
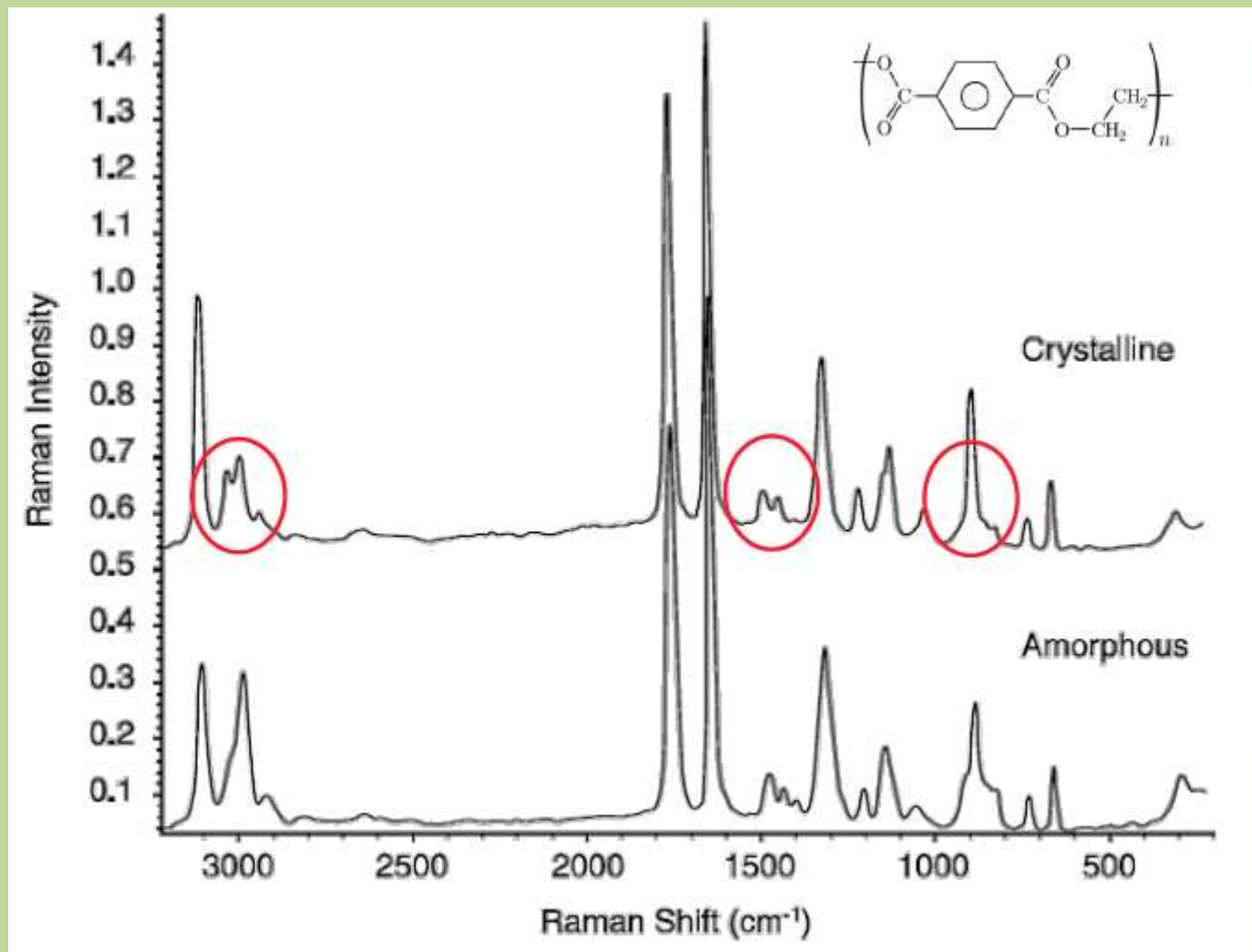
NICOLET CZ
MOLECULAR SPECTROSCOPY



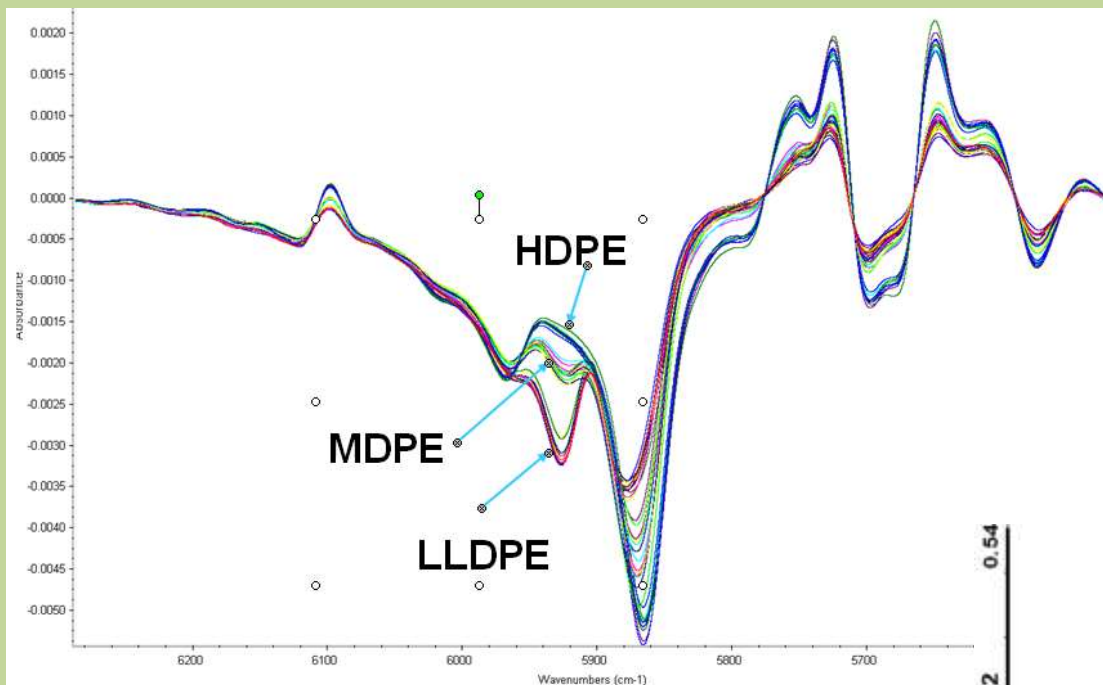
Krystalinita PET (Raman)



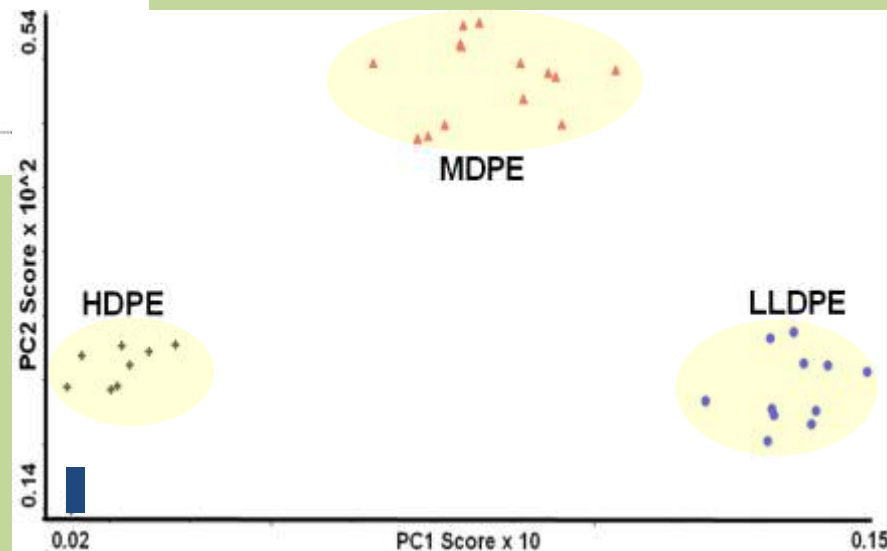
NICOLET CZ
MOLECULAR SPECTROSCOPY



Hustota PE (NIR)



- Získaná NIR spektra standardů použita pro vývoj chemometrického modelu
- Žádná příprava vzorku
- Umístit vzorek na integrační kouli a získat odpověď



Infračervené mikroskopy



NICOLET CZ
MOLECULAR SPECTROSCOPY

manuální infračervený mikroskop s kapalným dusíkem chlazeným MCTA detektorem **Nicolet iN5**

samostatně stojící infračervený mikroskop **Nicolet iN10** (manuální i zcela automatizovaný)

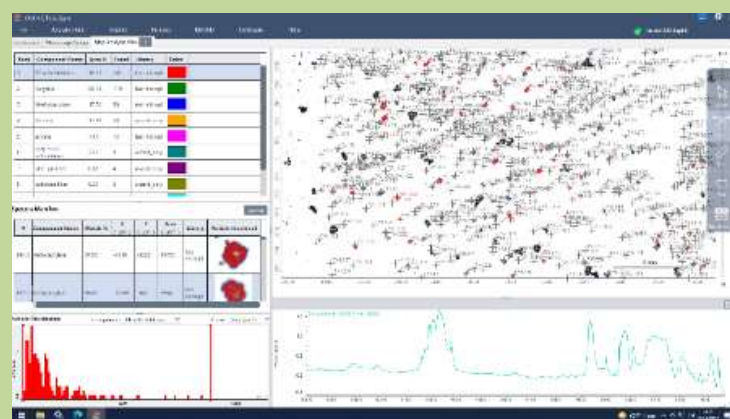
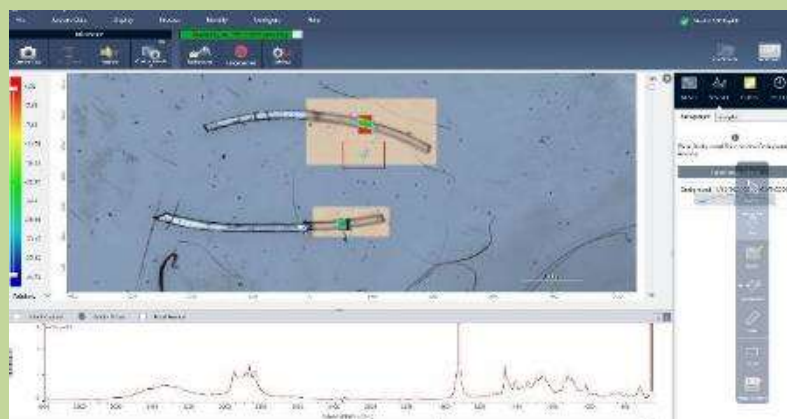
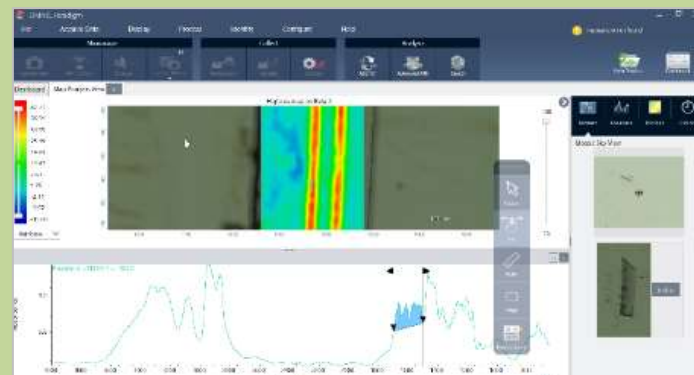
plně automatizovaný infračervený mikroskop **Nicolet RaptIR**



Infračervený mikroskop RaptIR



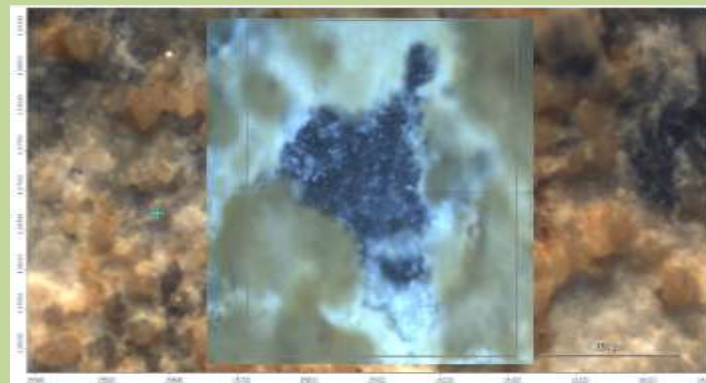
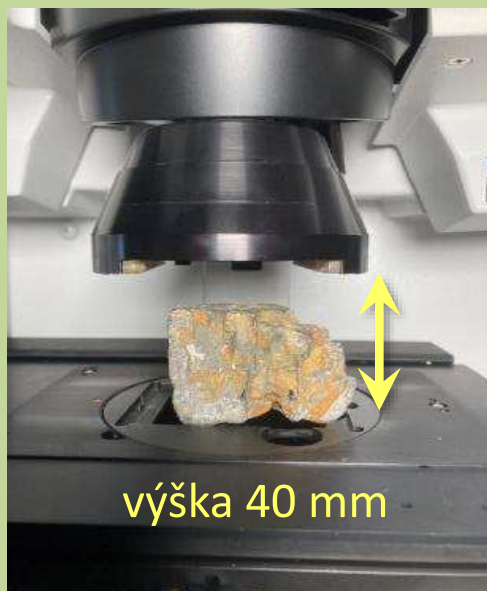
- Jednoduché ovládání s vysoká rychlost měření
- pro vzorky od velikosti cca 5 μ m
- vylepšená analýza s automatickými viditelnými a IR polarizátory
- vysoce výkonný fotoaparát poskytuje skvělé barvy a jemné detaily
- vizuální rozlišení \sim 1 mikron; čisté mozaiky



Infračervený mikroskop RaptIR



- automatické softwarové přepínání mezi objektivy (4 pozice), standardně skleněný objektiv 4x a infračervený objektiv 15x zvětšující (volitelně 32x)
- možnost měření vzorku až do výšky 4 cm a hmotnosti 5kg



Analýza mikroplastů pomocí RaptIR



NICOLET CZ
MOLECULAR SPECTROSCOPY

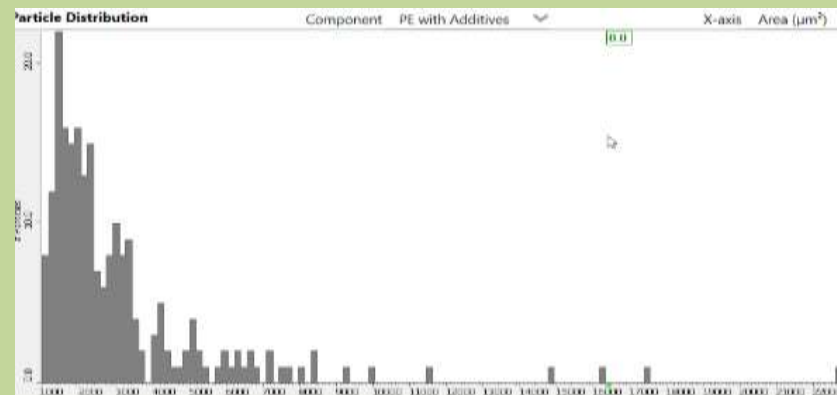
Rank	Component Name	Area %	Count	Library	Color
1	PE with Additives	18.32	217	test micropl	Red
2	Methylacrylate	20.42	125	test micropl	Green
3	acrylate	28.66	80	test micropl	Blue
4	Acrylate	13.45	50	test micropl	Orange
5	Nylon	1.17	9	test micropl	Purple

průvodce pro analýzu mikroplastů

- distribuce částic
- morfologie částic
- skupinová analýza pomocí shodných infračervených spekter

Spectra Matches

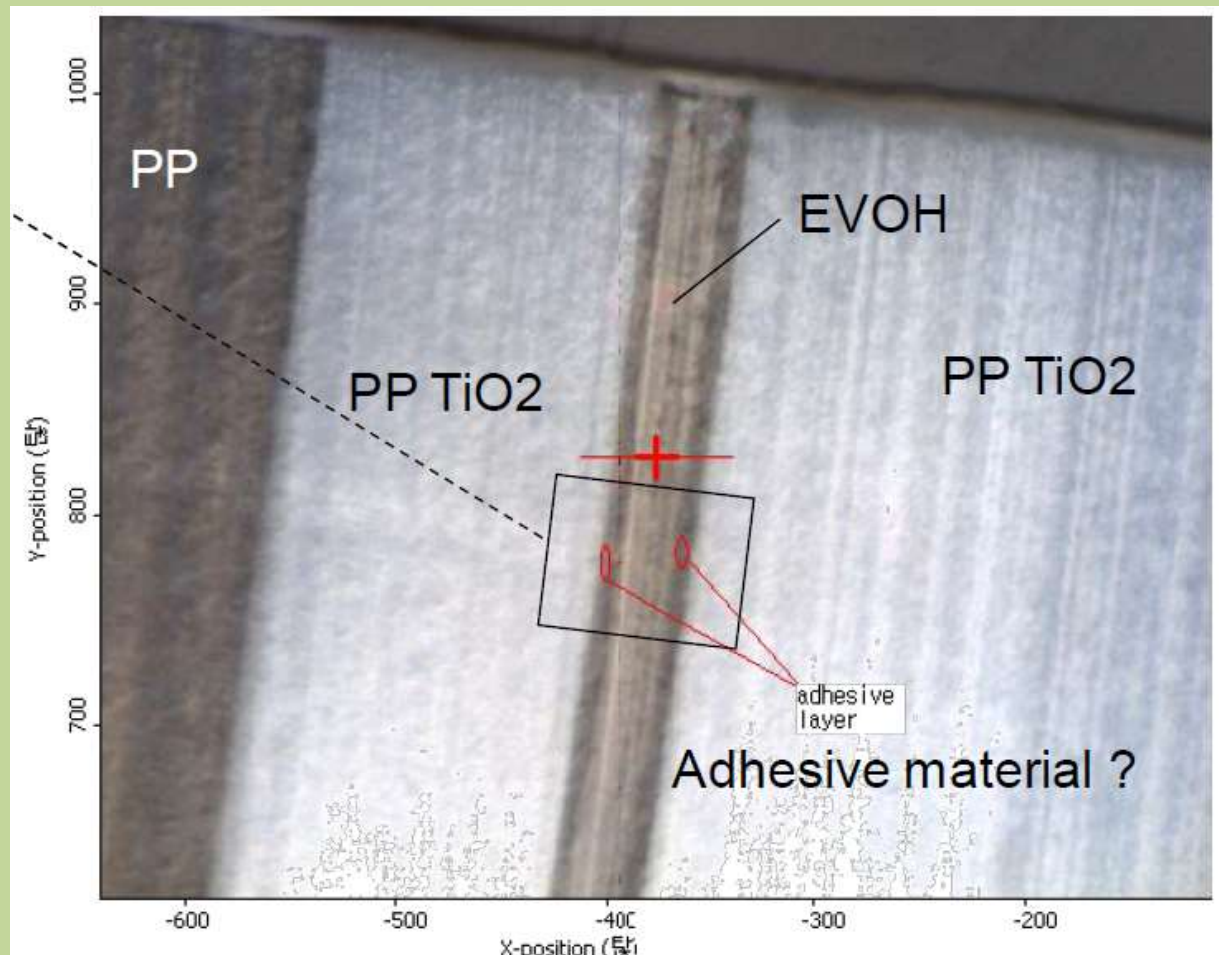
#	Component Name	Match %	X (μm)	Y (μm)	Area (μm ²)	Particle thumbnail	Circularity
PA1.1	Unidentified	0.00	-7661	3489	79738		0.3608333
PA1.2	acrylate	96.70	-4818	-2957	75281		0.3510551
PA1.3	acrylate	98.61	-7155	547	70231		0.2469801
PA1.4	acrylate	86.50	-4866	2653	58763		0.4455079
PA1.5	acrylate	93.06	-9606	1273	55100		0.4384243
PA1.6	Unidentified	0.00	-7764	-991	48300		0.4156464



Analýza více vrstev (nehomogenita, defekty)

Příčná analýza řezu – lepicí vrstvy mají tloušťku cca 5 μm , k analýze použita FTIR mikroskopie s mikro ATR – Ge krystal

Analýza oblasti styku pojiva/lepidla s vlastním polymerem

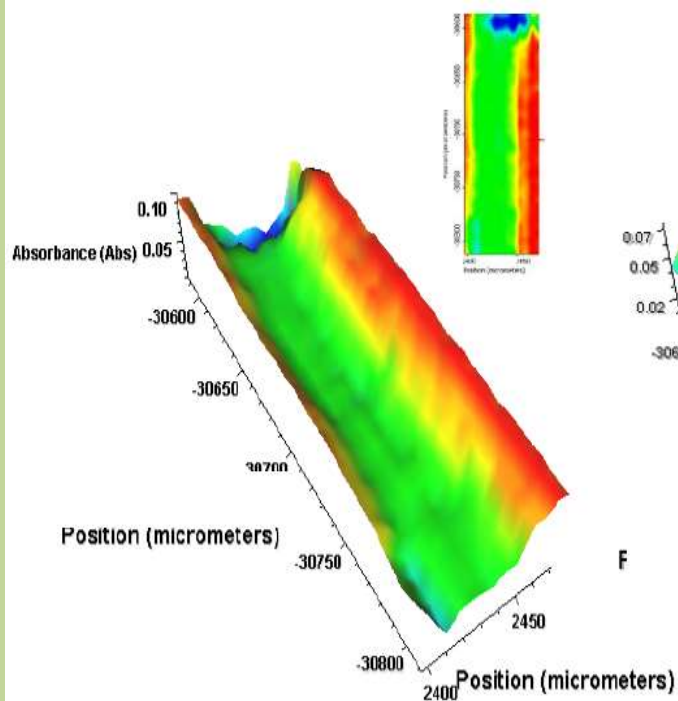


Analýza více vrstev (nehomogenita, defekty)

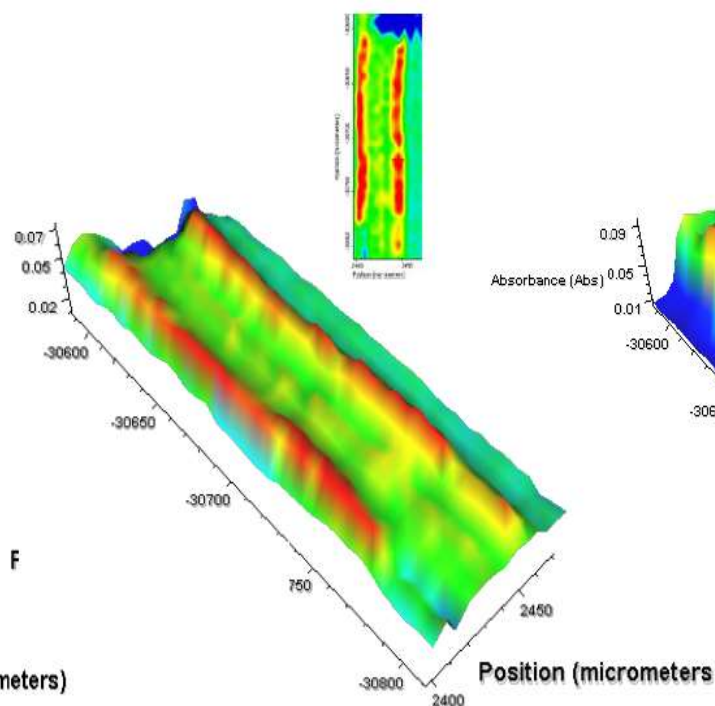


NICOLET CZ
MOLECULAR SPECTROSCOPY

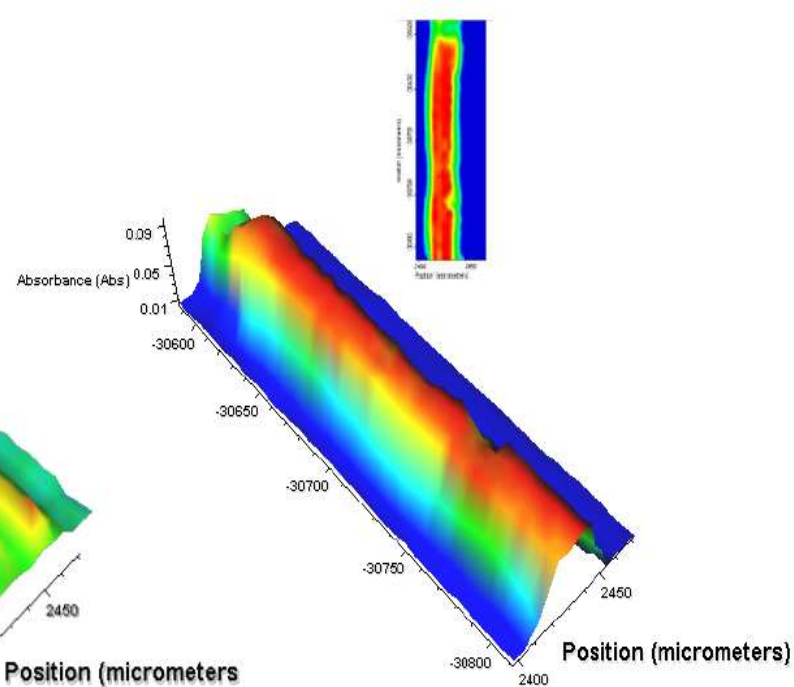
- Zaznamenány 3 vrstvy
- Měřená oblast: 210 x 70 μm s krokem měření 6 μm
- Potvrzeny 3 vrstvy: polypropylen (PP), ethylenvinylalkohol (EVOH), pojivo



Polypropylene



Adhesive



EVOH



Propojení FTIR a Raman spektrometrů s dalšími technikami



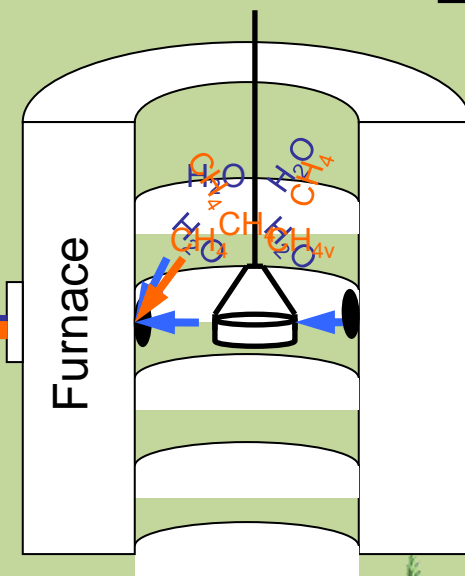
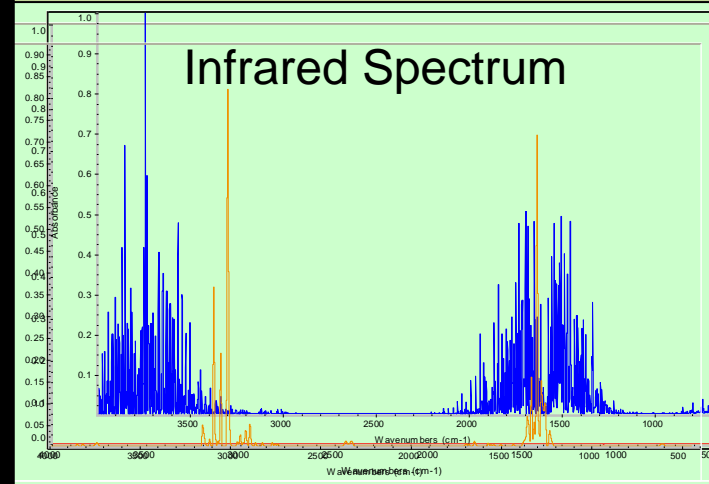
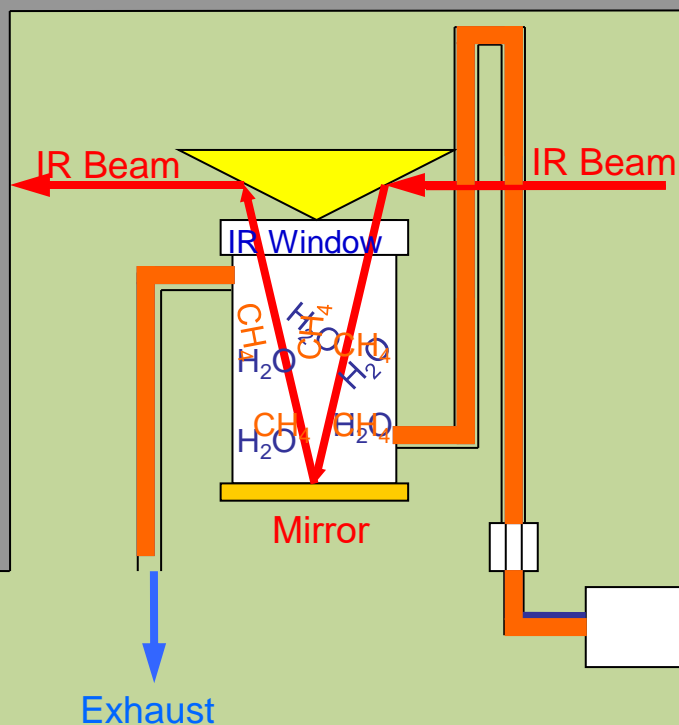
NICOLET CZ
MOLECULAR SPECTROSCOPY

- Reometrie
- FTIR-TGA
- FTIR - GC
- ...

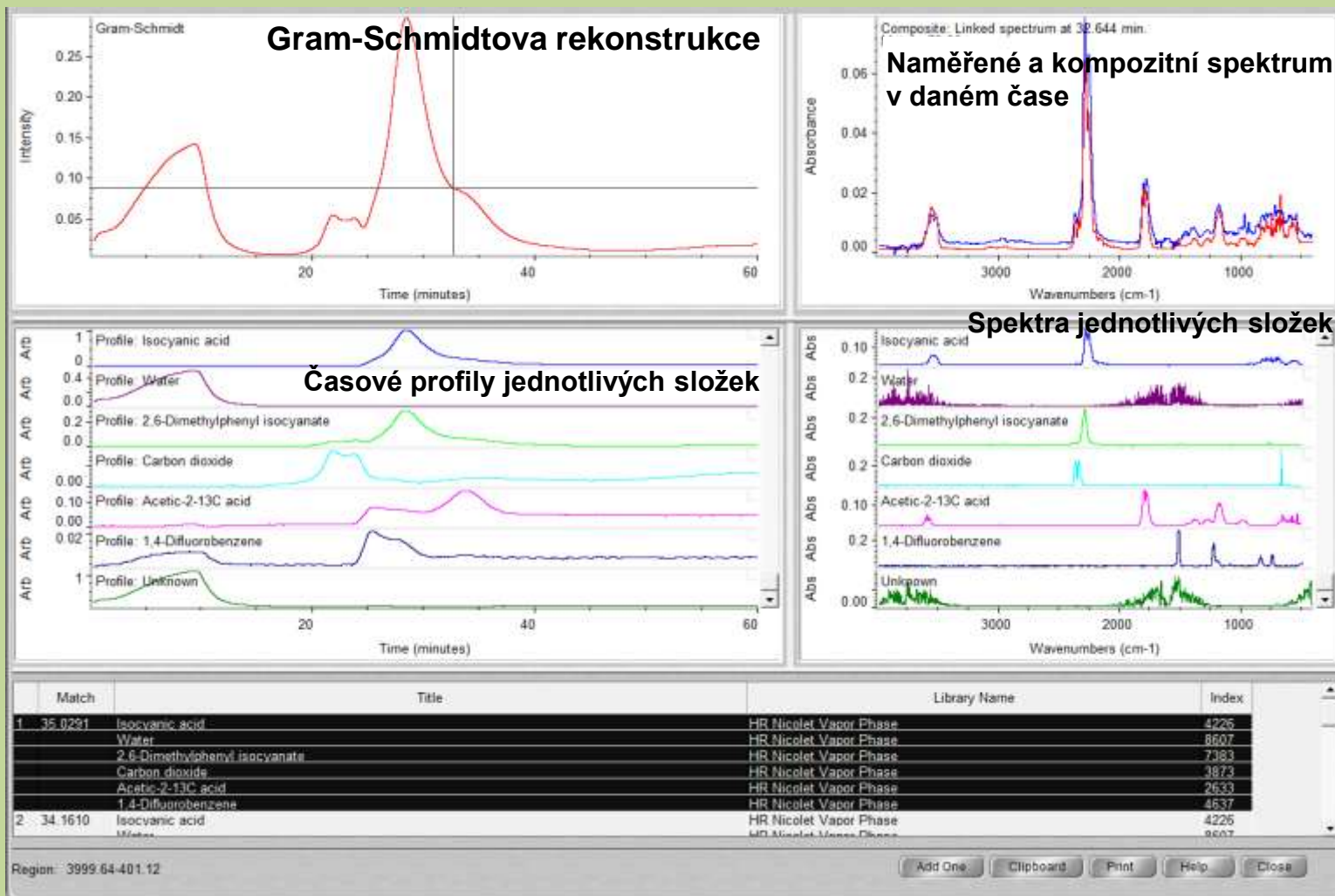


TGA Experiment

Infračervený spektrometr



FTIR-TGA – OMNIC Mercury TGA



stolní NMR spektrometry picoSpin



- robustní polovodičová konstrukce poskytuje jednoduchost a spolehlivost (permanentní magnet ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) s frekvencí 45 nebo 82 MHz)
- ^1H NMR nebo ^{19}F spektra kapalin nebo rozpuštěných kapalných vzorků
- žádné speciální podmínky na prostředí (např. chlazení kapalné hélium, NMR kyvety,...)
- patentovaná průtoková měřící kapilára s objemem $\sim 30\text{-}40\ \mu\text{l}$
- malé rozměry a hmotnost (picoSpin 45 (5 kg) a picoSpin 80 (19kg))
- software založený na rozhraní webového prohlížeče eliminuje zastaralost počítače a umožňuje ovládání z téměř jakéhokoli zařízení

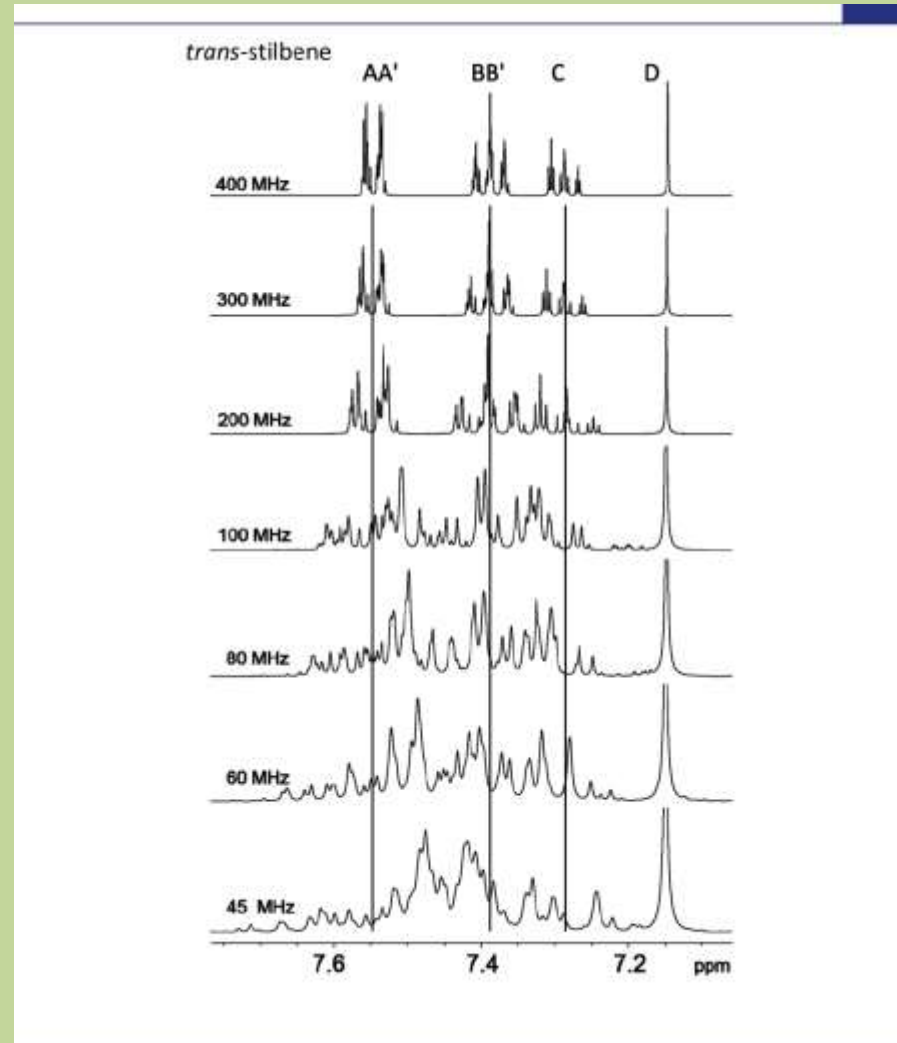




srovnání závislosti síly
magnetického pole na
rozlišení NMR spekter



využití NMR spektrometrů
pro výukové účely

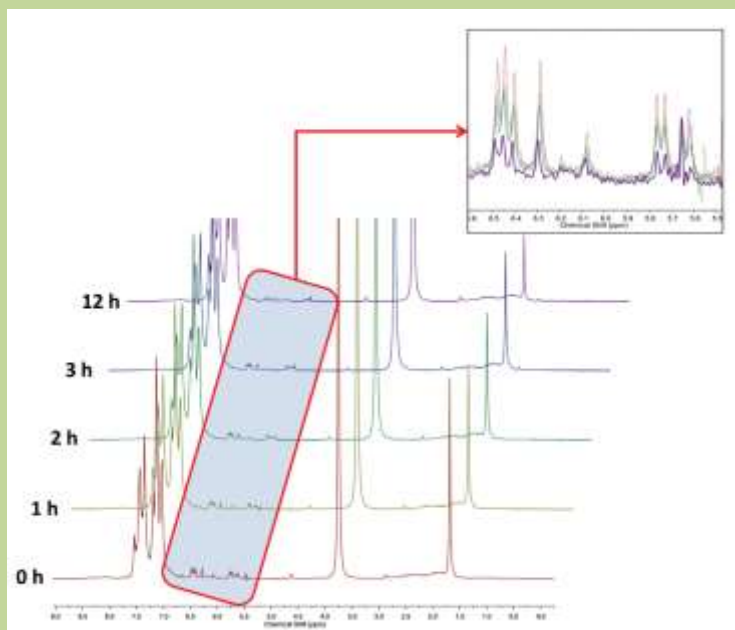


Možnosti NMR při analýze polymerů

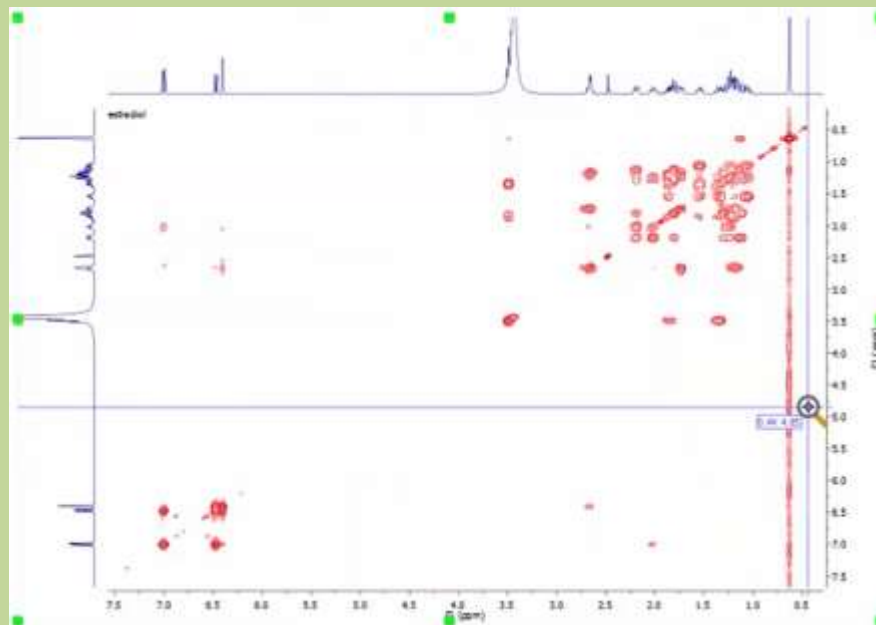


NICOLET CZ
MOLECULAR SPECTROSCOPY

- Kvalitativní a kvantitativní analýza
- Monitorování a optimalizace polymeračních reakcí v reálném čase
- Analýza chemické struktury
- Měření čistoty produktu
- Stanovení velikosti částic

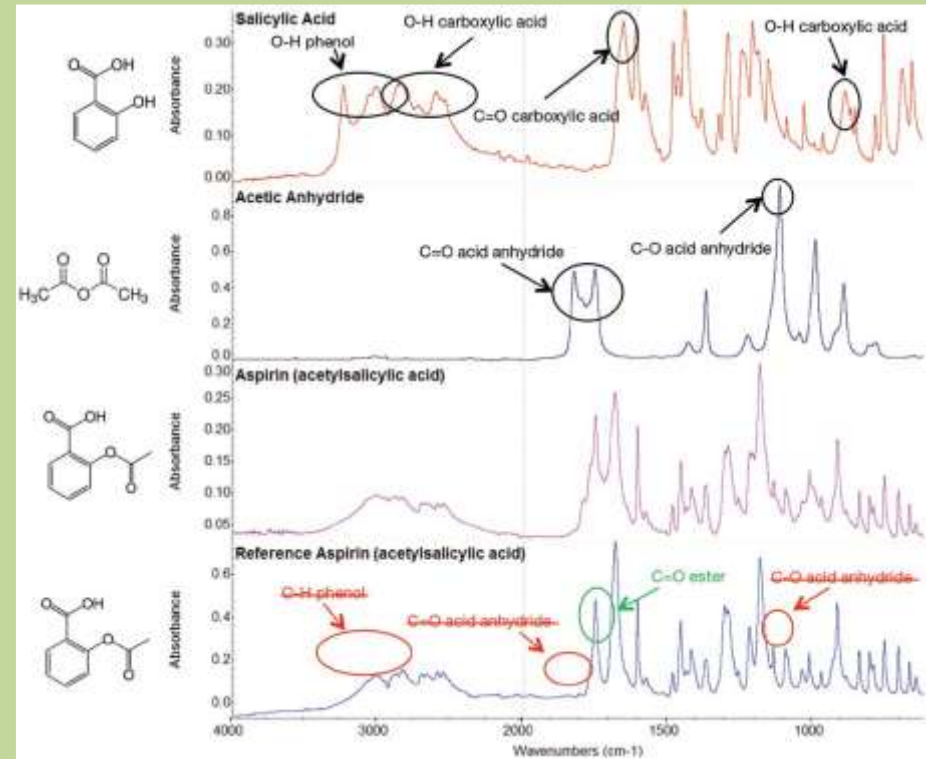
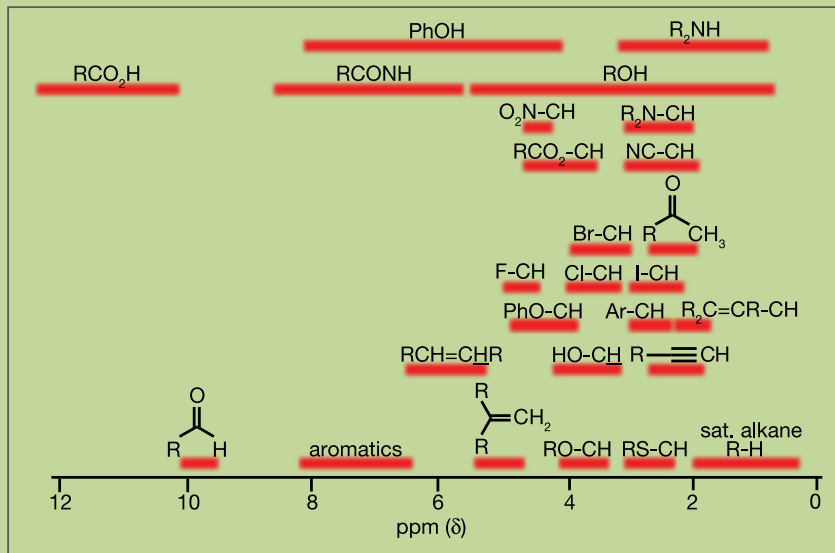


Průběh polymerační reakce v čase



Pomocí 2D spektra lze studovat interakce jednotlivých funkčních skupin, a tak i sekundární strukturu molekul

Kombinace NMR a molekulové spektroskopie



Spektrální projevy funkčních skupin v NMR (vlevo) a FT-IR (vpravo). Pomocí FT-IR spektroskopie získáme podrobnou představu o primární struktuře molekul, zatímco ^1H NMR spektra nám pomohou odhalit jejich sekundární či terciární strukturu.



Závěr

- Analýza polymerů, kopolymerů a směsí
 - MIR a FAR - FTIR pro analýzu základního polymeru i anorganických příměsí
- Určení hustoty polymerů, krystalinity a plniv
 - MIR i NIR - FTIR
 - Kompletní určení materiálů ve spojení FTIR a Raman spektrometrie
- Deformulace širokého spektra materiálů
 - Reverzní inženýrství
 - Analýza defektů a poruch pomocí FTIR-TGA a mikroskopie
- Chemometrické modely pro bulkové analýzy
 - NIR - žádná příprava vzorků, velké množství vzorku pro získání reprezentativních výsledků
- NMR – identifikace, kinetika reakcí, určení sekundární a terciální struktury

Jednotlivé analytické metody z oblasti spektrálních technik molekulové spektrometrie, či jejich vhodná kombinace, poskytují požadované informace a odpovědi !



Dotazy?

Děkuji za pozornost

RNDr. František Kesner Ph.D.

603554788

kesner@nicoletcz.cz

