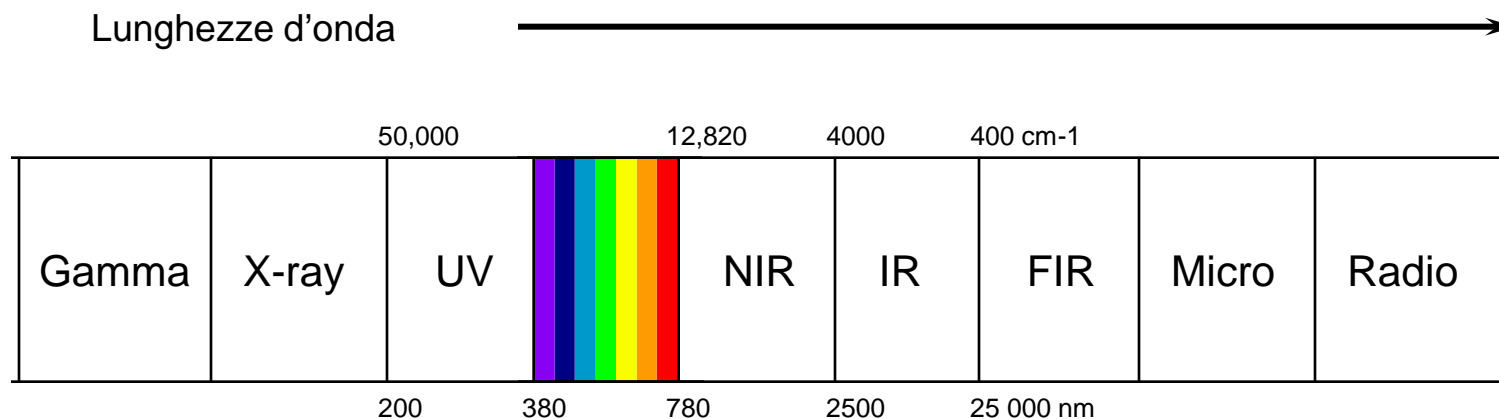


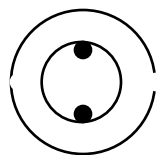
# L'FT-IR nell'analisi dei polimeri per il controllo qualità e l'identificazione di materiali incogniti

Paolo Scardina  
Product Specialist  
Agilent Technologies

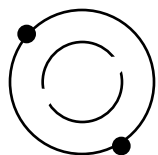
# Campi Elettromagnetici



 Energia



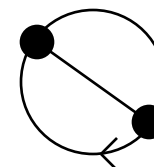
Transizioni elettroniche interne



Transizioni elettroniche interne



Vibrazioni Molecolari

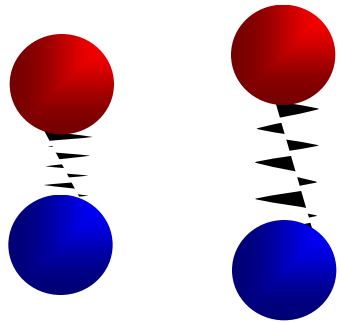


Rotazioni molecolari

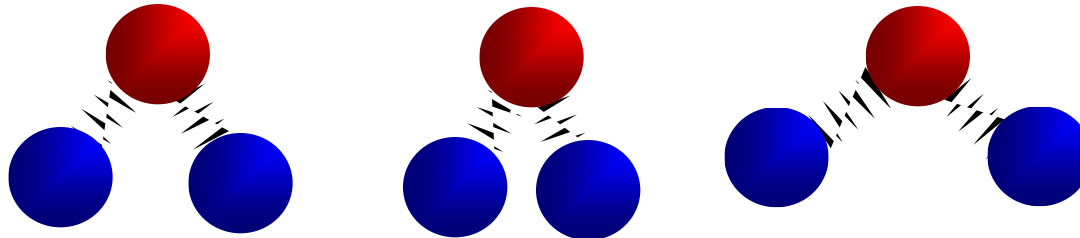
Nella regione dell'infrarosso sono coinvolte le vibrazioni molecolari

# Vibrazione dei legami

Un legame può compiere 2 classi di vibrazioni:



■ Stretching (Stiramento)

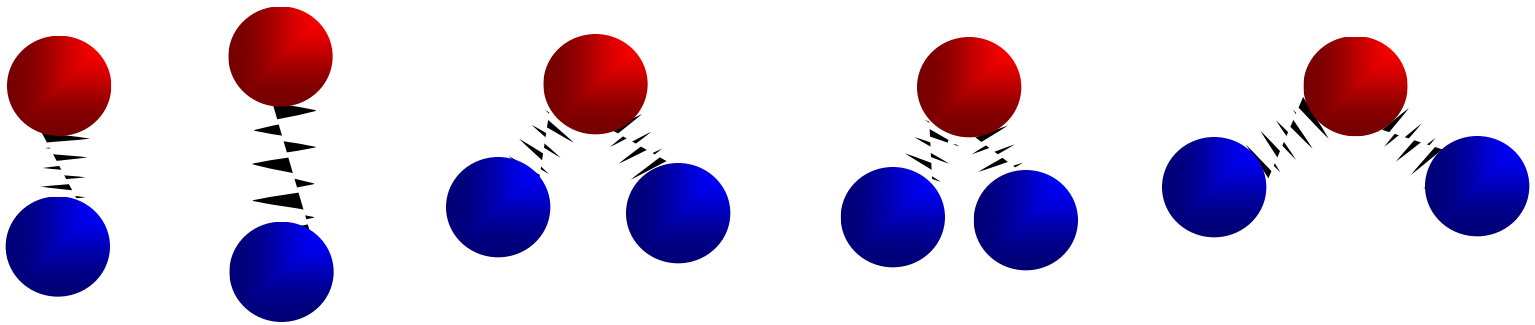
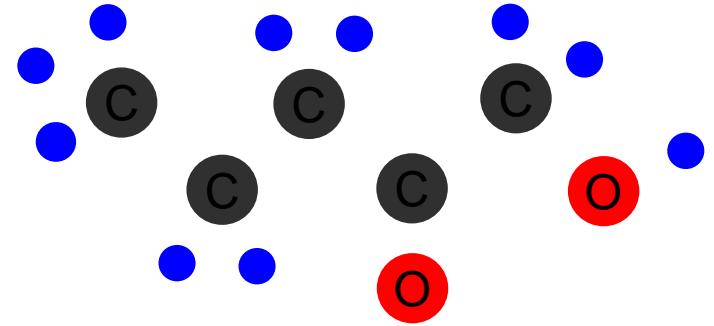


■ Bending (Piegamento)

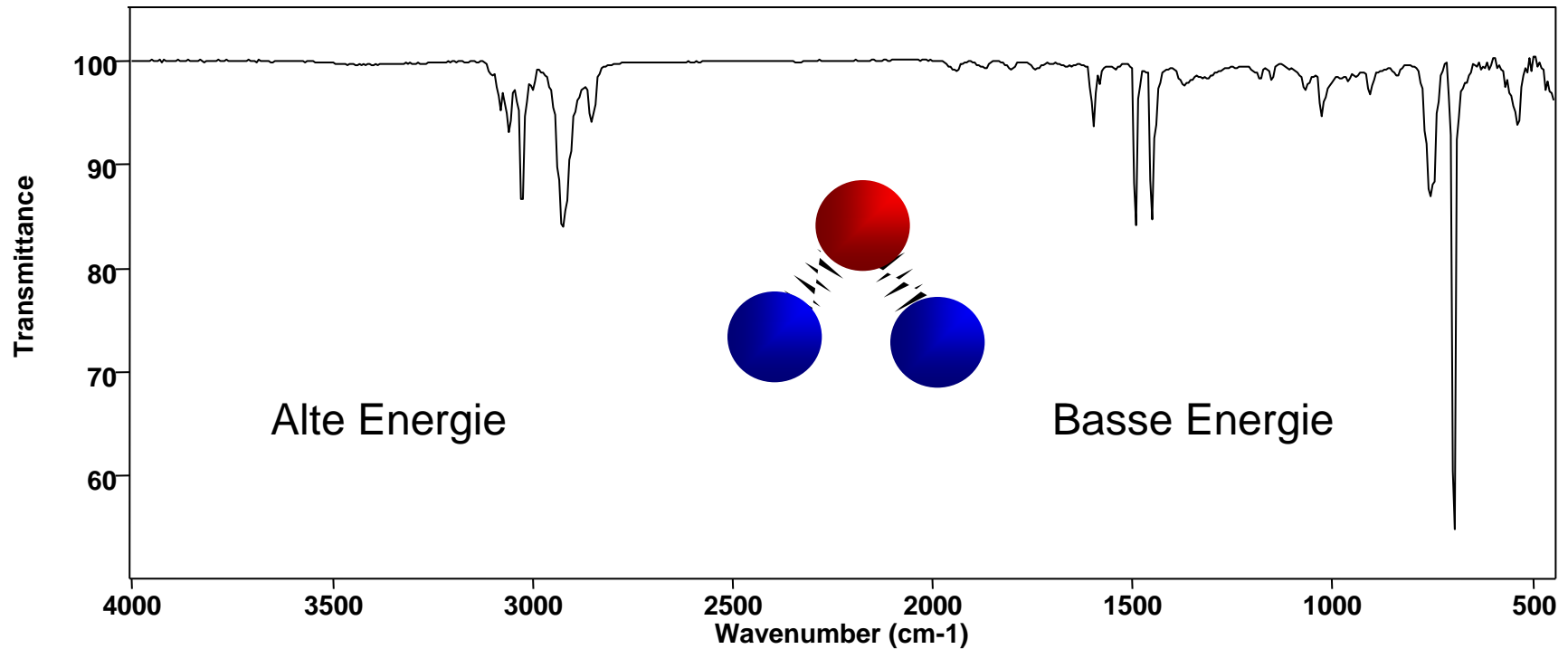
# Vibrazioni Molecolari

La frequenza di risonanza di un legame dipende da:

- Vicinanza degli atomi
- Dimensioni degli atomi
- Grado di condivisione degli elettroni



# Spettri IR

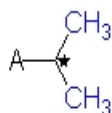


**Ad Ogni Moto Vibrazionale è associata  
una frequenza nell'INFRAROSSO**

**Da cosa dipende la struttura di uno spettro IR?**

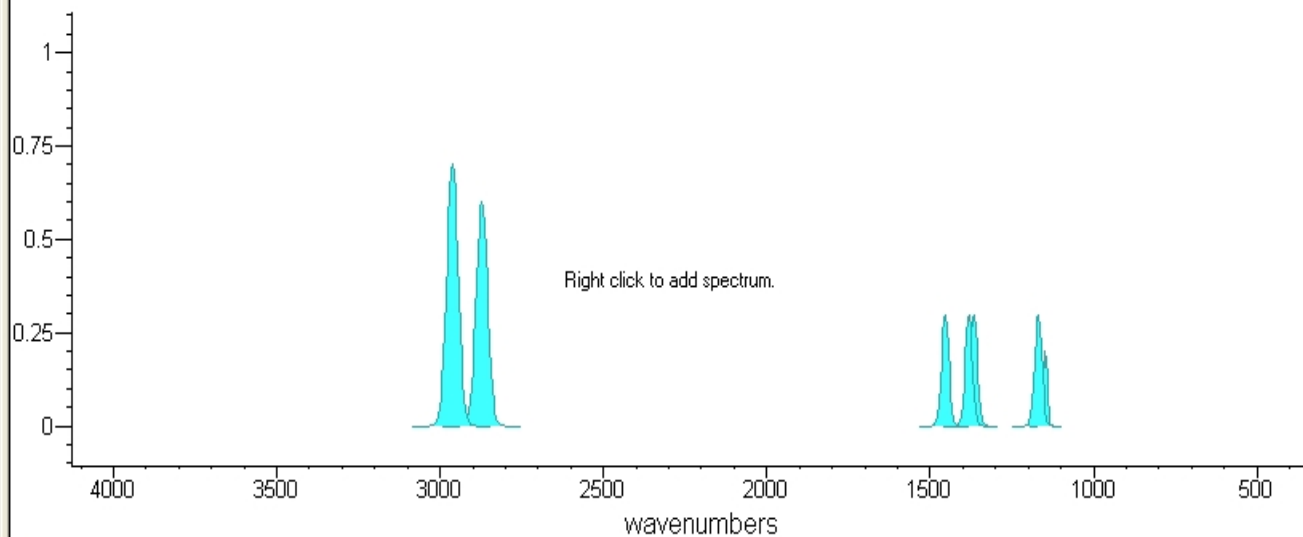
# Gruppi funzionali - alcani

Selected Fragment Structure



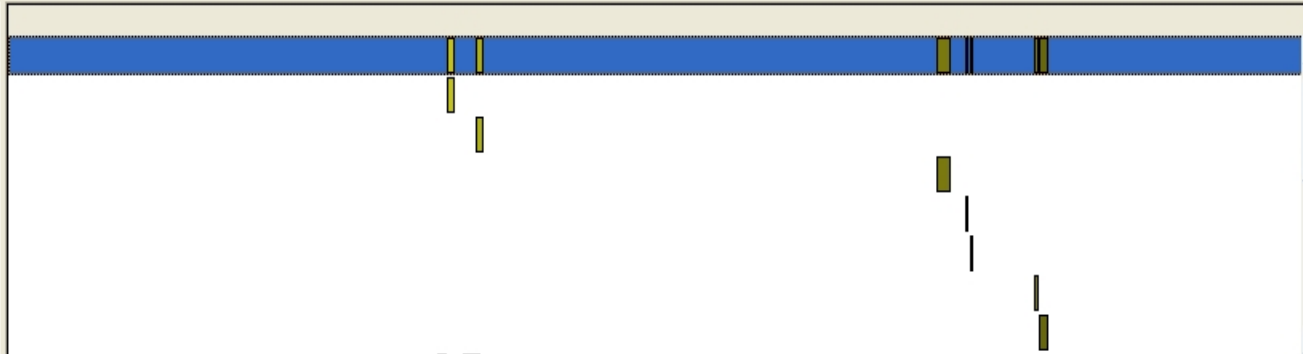
A — Any Element Except H

\* — Any Attachments



Summary:

S..	Classification	Group	Bond	Range	Intensity
▣	Alkanes	CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			
			CH	2972-2952	strong
			CH	2882-2862	strong
			CH	1475-1435	medium
			CH	1385-1380	medium
			CH	1370-1365	medium
			CC	1175-1165	strong
			CC	1160-1135	variable



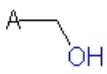
# Gruppi funzionali - Alcool

Structure

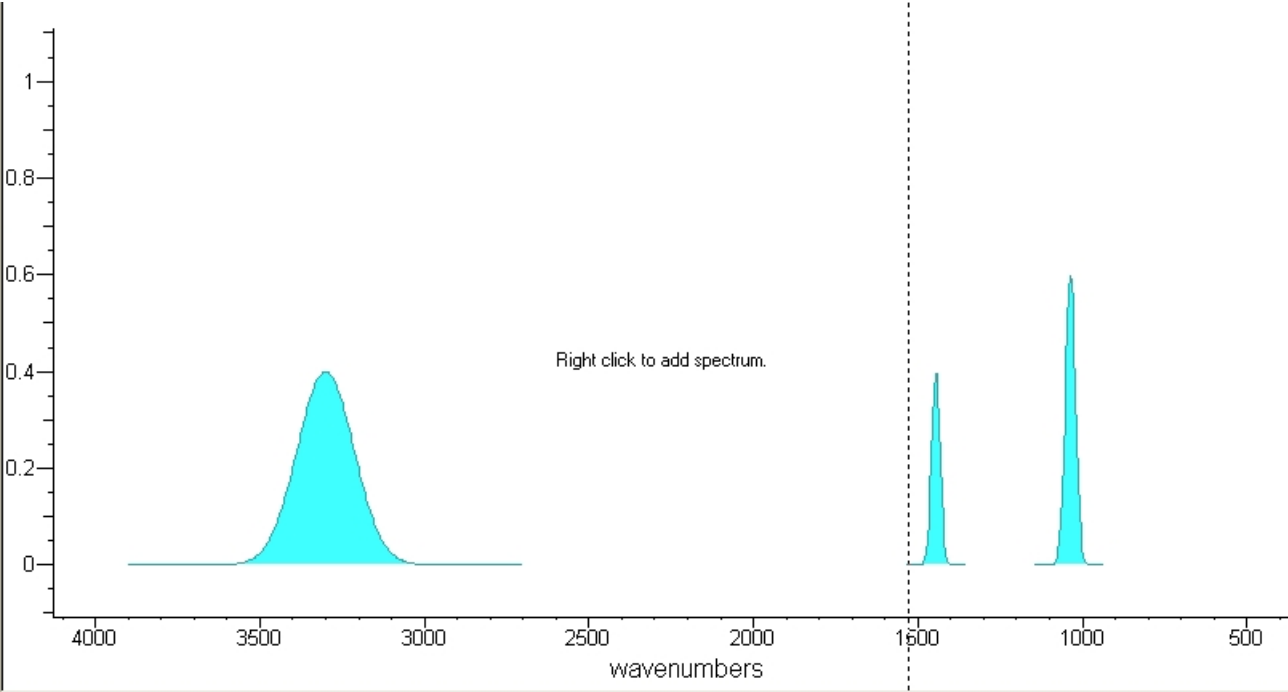
Right click to add structure.

---

Selected Fragment Structure

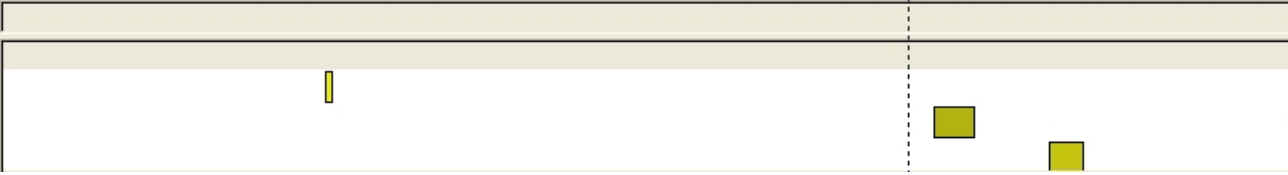


A — Any Element Except H



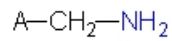
Summary:

S..	Classification	Group	Bond	Range	Intensity
			OH	3300-3280	strong
			OH	1450-1330	medium
			C-O	1100-1000	strong

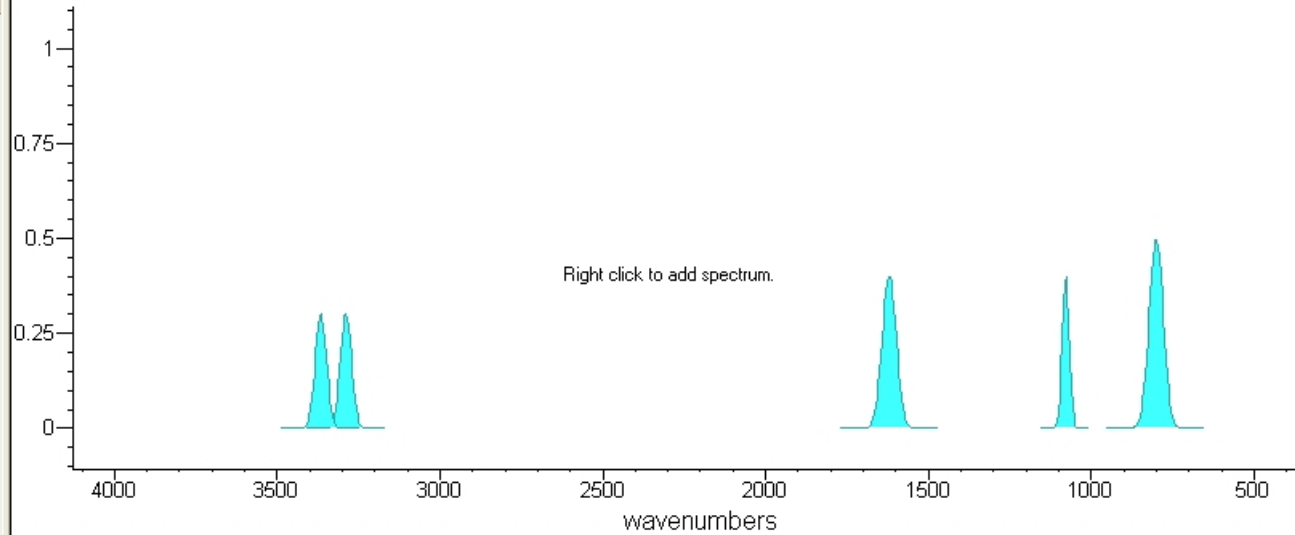


# Gruppi funzionali - Ammine

Selected Fragment Structure

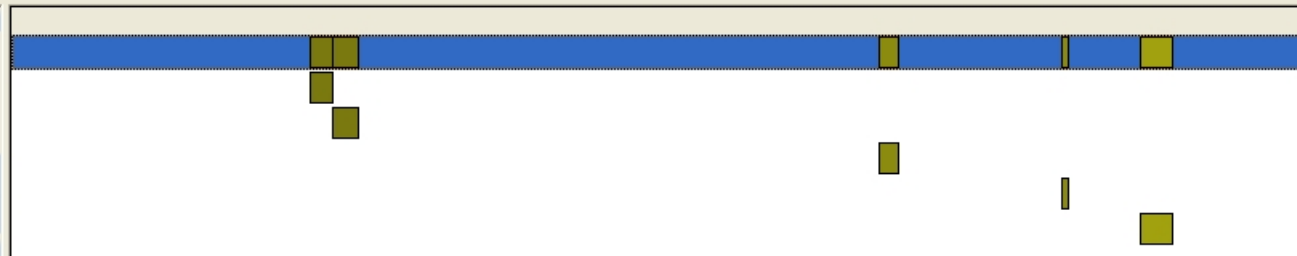


A — Any Element Except H



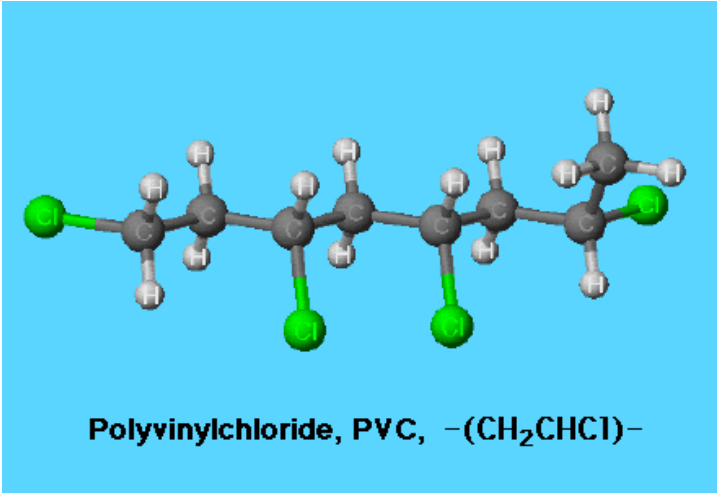
Summary:

S..	Classification	Group	Bond	Range	Intensity
▣	Amines	RCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>			
			NH	3400-3332	medium
			NH	3328-3250	medium
			NH <sub>2</sub>	1650-1590	medium-strc
			C-N	1090-1068	weak-mediu
			NH	850-750	strong

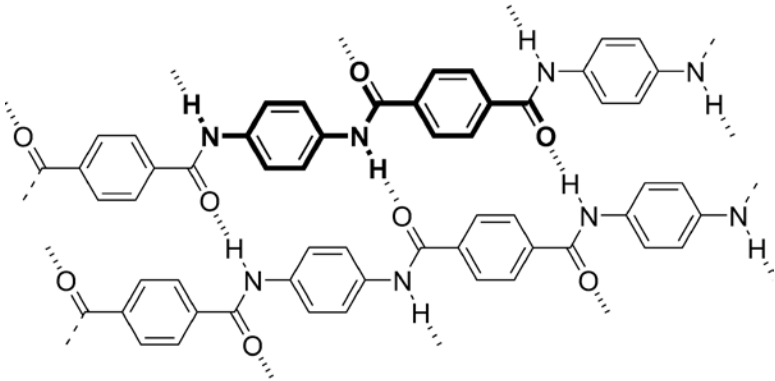




# Struttura di un polimero

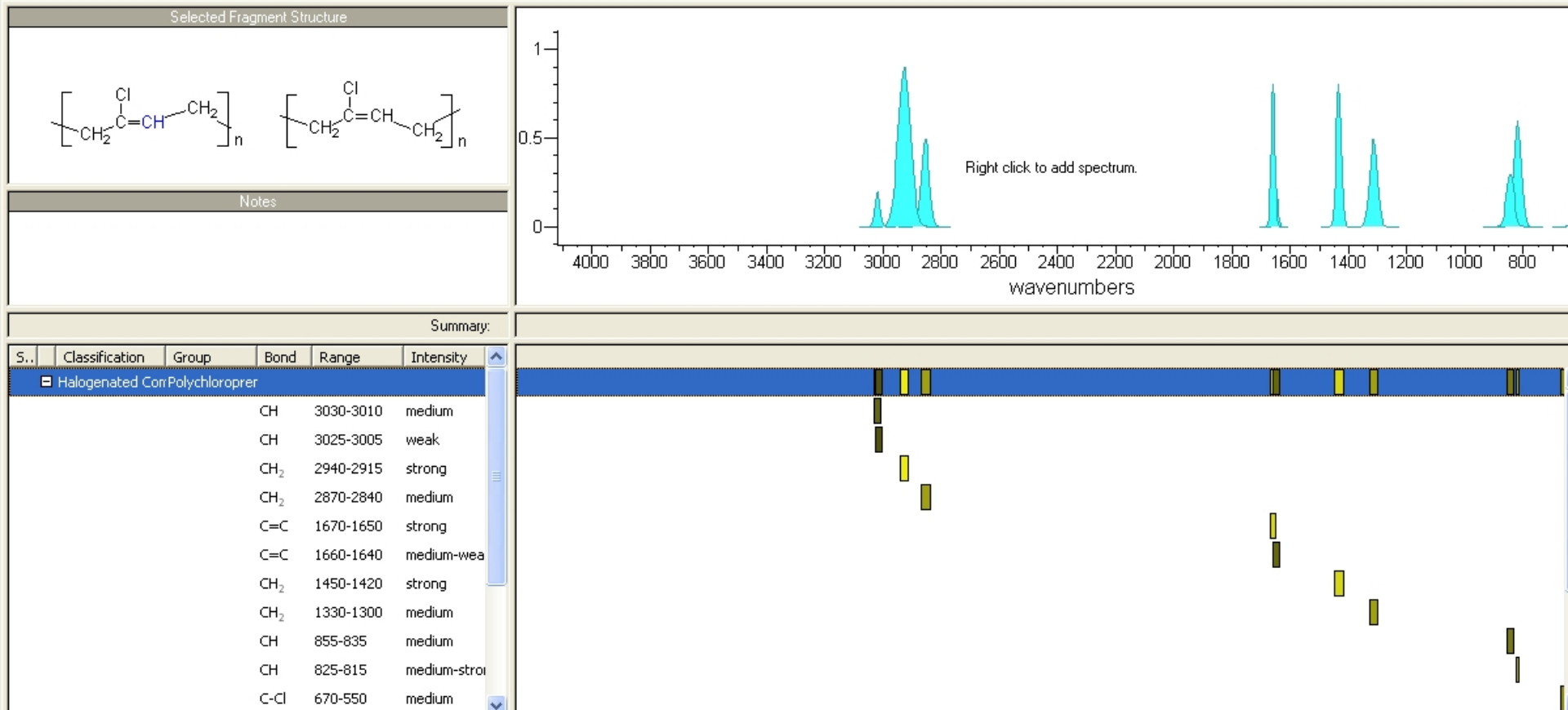


Un polimero ha una struttura complessa ma ripetitiva



Kevlar

# Gruppi funzionali di un polimero



Come posso ottenere uno spettro IR da un polimero?

# Tecniche di campionamento classiche

- Liquidi: celle smontabili
- Solidi: pastiglie in KBr
- Solidi: Nujol Fluorolube



E per un polimero?



# Tecniche classiche per l'analisi FT-IR di un polimero

Film Maker:

Estrusione del polimero in un film

Limitazioni:

- Lentezza
- Possibile contaminazione
- Possibile denaturazione



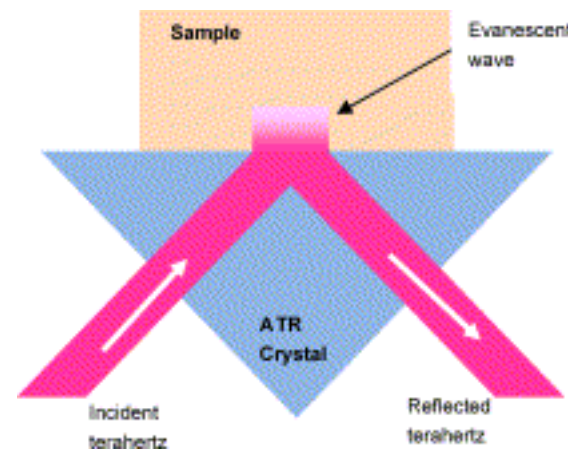
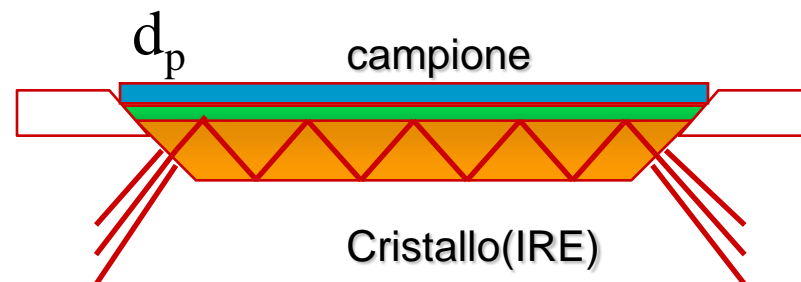
# ATR Attenuated total reflectance

- Campione a contatto con il cristallo
- Se solido viene pressato

In questo modo possiamo effettuare spettri su solidi e liquidi **senza alcuna preparazione del campione**

**A seconda del tipo di cristallo posso avere diversi cammini ottici**

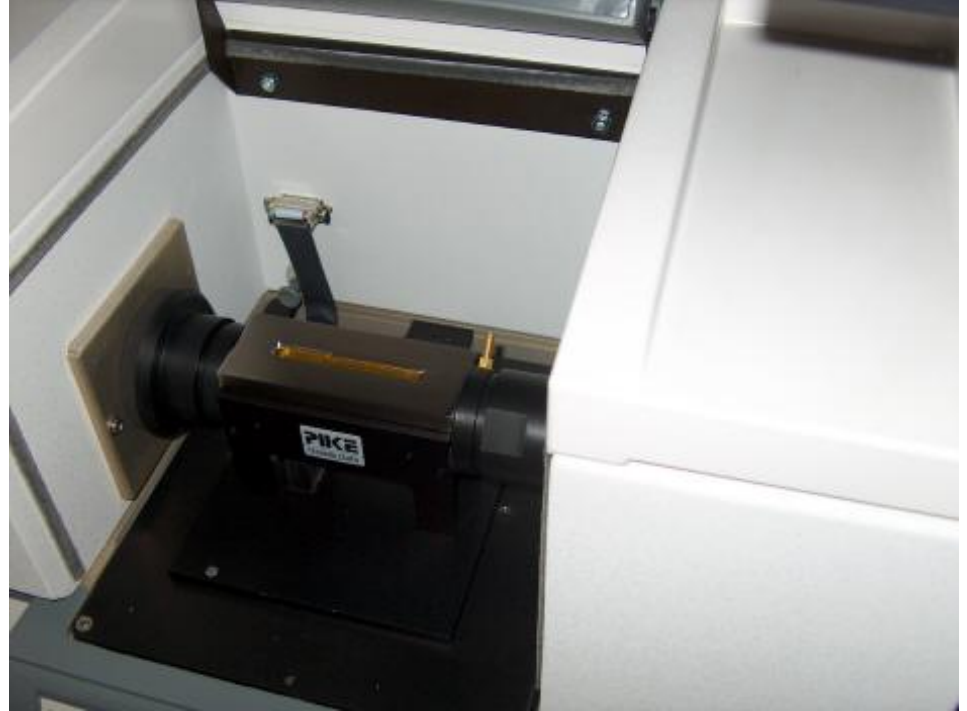
Materiale	Profondità um
Diamante	2.00
ZnSe	2.00
Silicio	0.85
Germanio	0.66



# Atr classici a riflessioni multiple

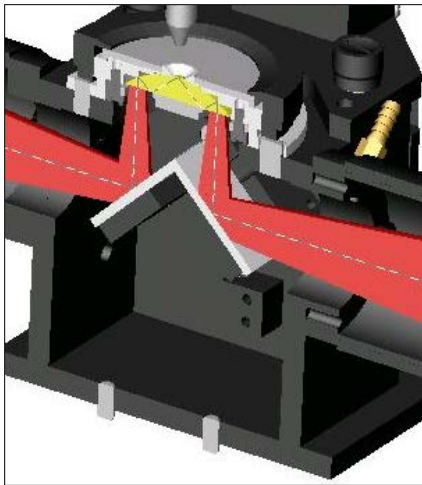
Utilizzavano cristalli di grandi dimensioni.

- Non permettono pressioni elevate
- L'utilizzo su solidi è limitato



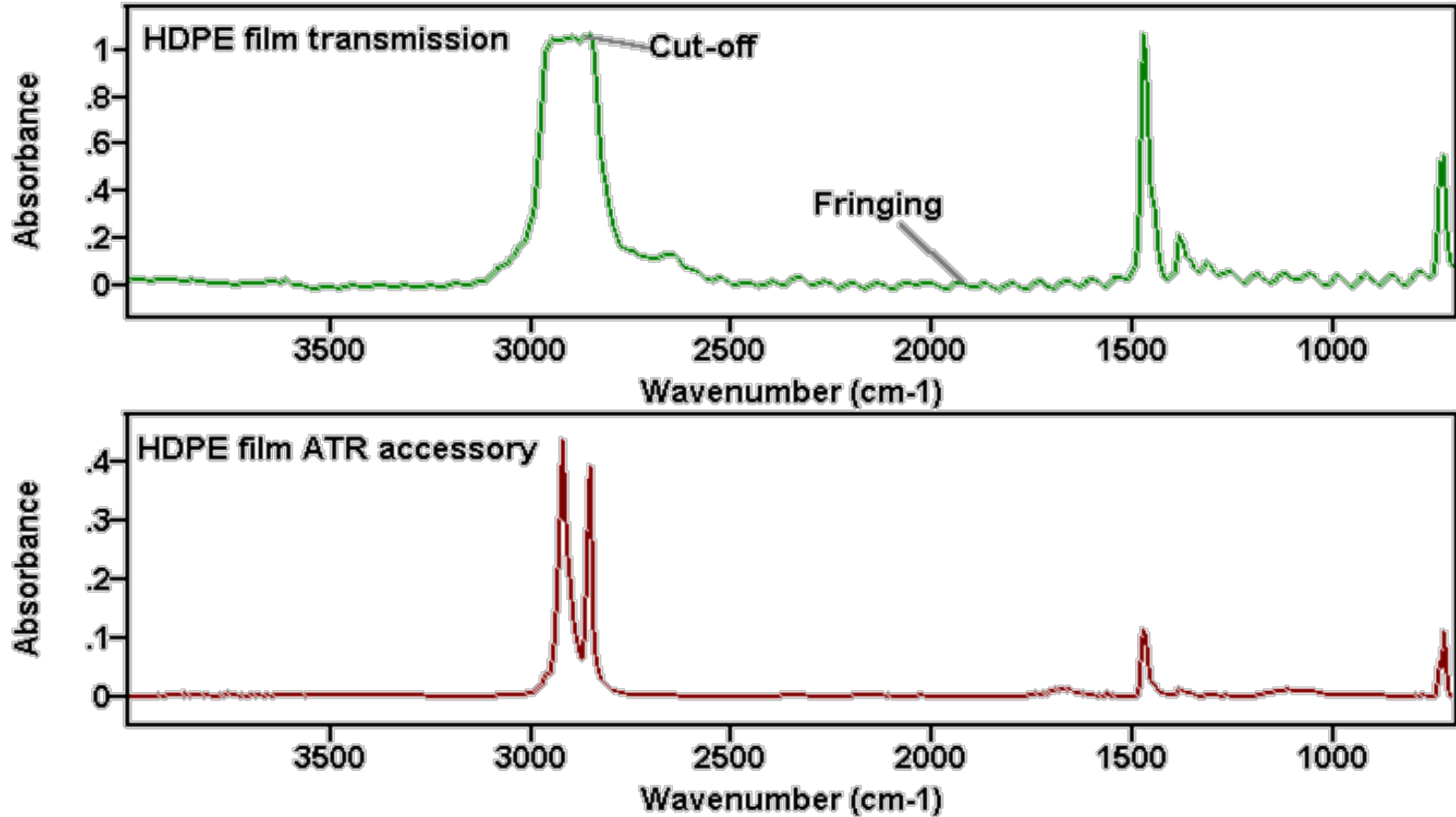
# ATR a singola riflessione

- 1 riflessione ad alta energia
- La bassa superficie permette alta pressione
- Possono utilizzare materiali come il diamante



# Esempi con ATR

ATR verso T%: percorso ottico + corto e diseguale

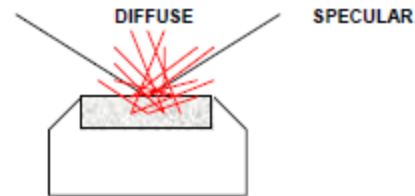
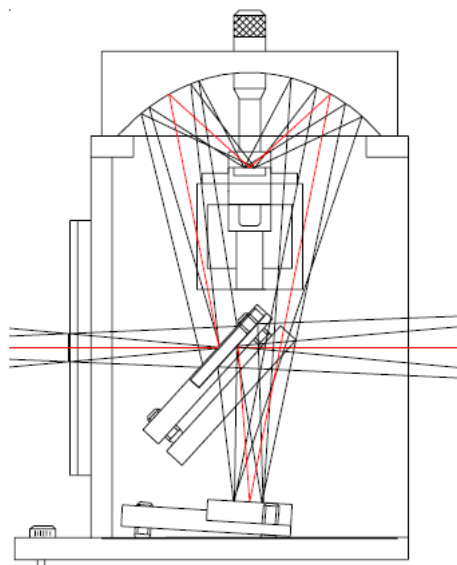




# Riflettanza diffusa

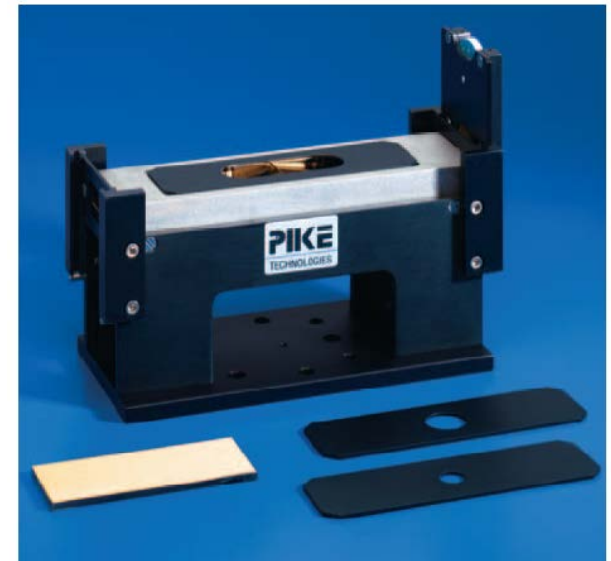
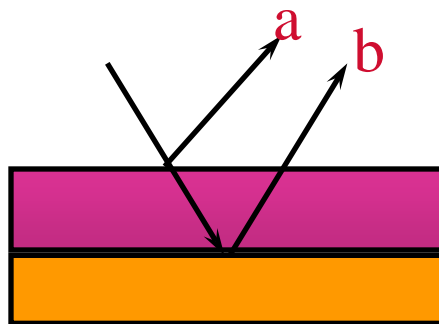
Sono ideali per quantitative su polveri

- Miscelazione del campione con KBr
- Viene raccolta la radiazione diffusa



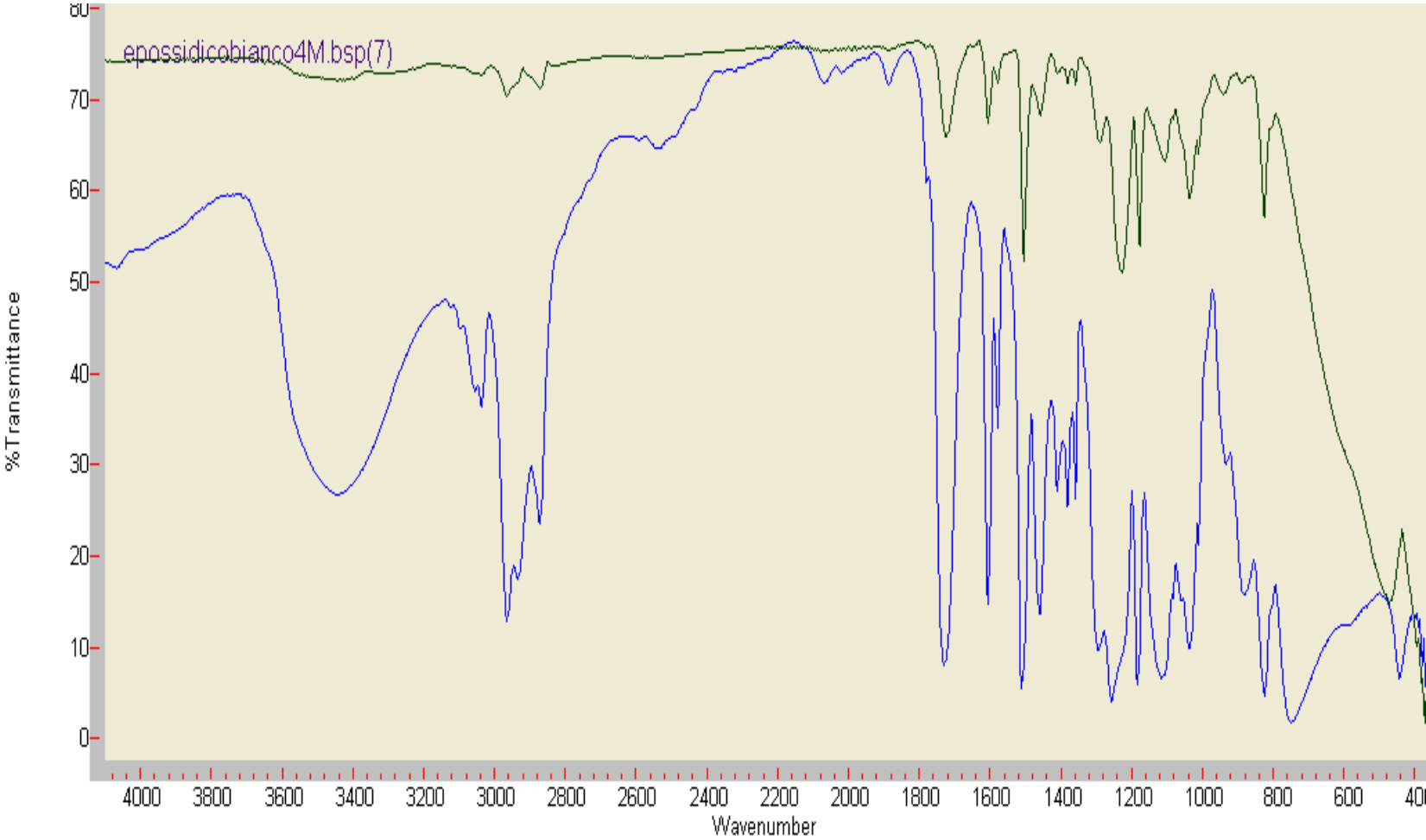
# Riflettanza speculare

- E' ideale per l'analisi di rivestimenti polimerici sottili
- La radiazione attraversa lo strato sottile, riflette sulla superficie sottostante e lo riattraversa di nuovo
- Esistono accessori a diversi angoli di incidenza, più l'angolo è alto più aumenta il cammino ottico



# Esempio di riflettanza speculare, confronto con ATR

Resina epossidica fatta in ATR (verde) e in riflettanza speculare(blu).



# DialPath tecnica innovativa per l'analisi di liquidi

Il sistema dialpath, brevettato da Agilent, permette analisi quantitative e qualitative su liquidi sfruttando elevati cammini ottici (dai 30 ai 250 micron) ma mantenendo la semplicità di utilizzo di un ATR

- Sostituisce le classiche celle di trasmissione
- Garantisce una sensibilità elevata
- E' dedicato ai liquidi

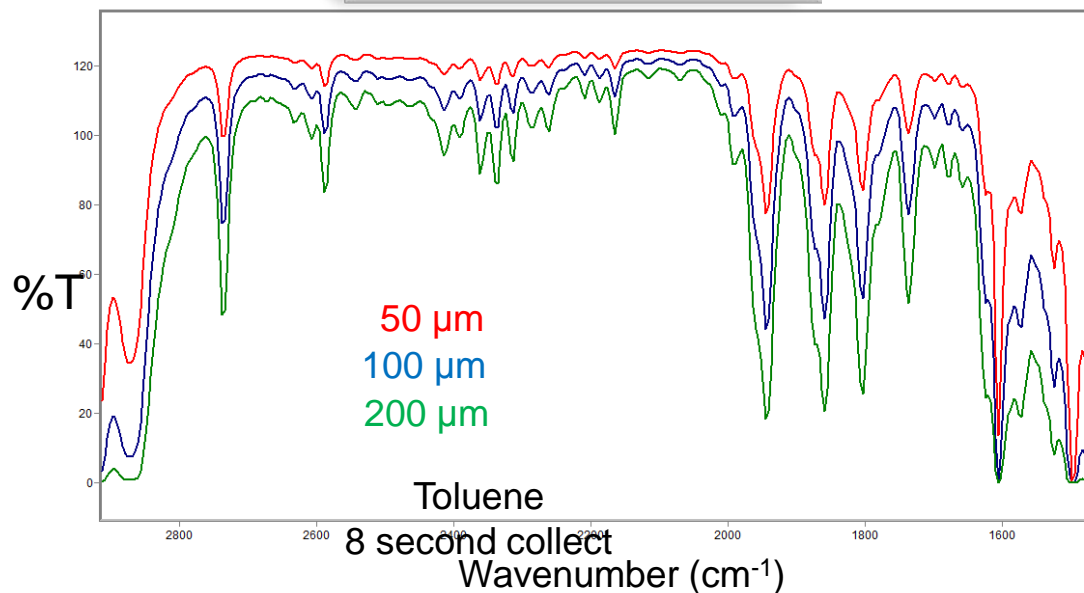
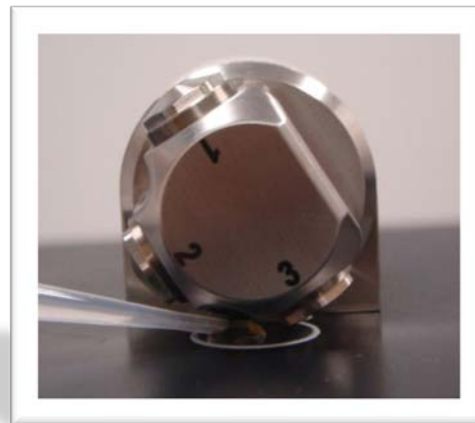
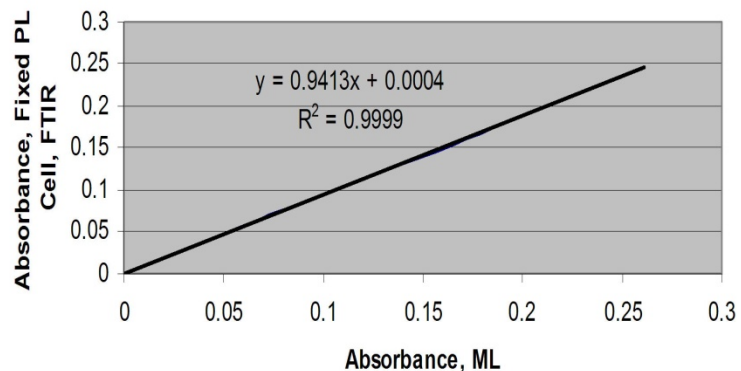


# DialPath – il miglior metodo per misurare liquidi!

**Il sistema di campionamento dialpath  
garantisce le stesse prestazioni  
Di una cella convenzionale con la  
semplicità di pulizia di un ATR**

Assorbanza intensità, confronto dialpath  
con cella sigillata 30 micron

Short vs 30 Microns



# Microscopia FT-IR e Imaging

Permette l'analisi superficiale di piccole aree dei campioni con risoluzioni spaziali dai 1 a 15 micron:

- Analisi di difetti superficiali
- Analisi di inclusioni
- Analisi di multistrati polimerici



# Che informazioni posso ottenere dallo spettro infrarosso di un polimero?

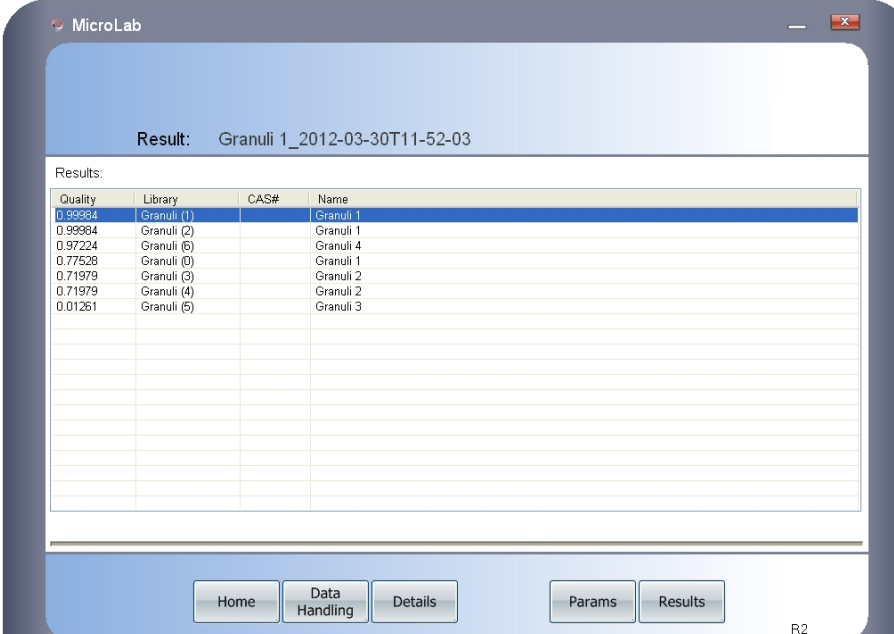
Lo spettro infrarosso di un polimero permette di risalire a molte informazioni

- Definire la Classe di polimero
- Valutare se è un composto puro o una miscela di più polimeri
- Valutare la presenza e tipologia di cariche inorganiche
- Valutare i plastificanti
- Valutare le differenze tra i vari lotti della stessa materia prima
- Quantificare la composizione di una miscela di polimeri
- Calcolare la quantità di eventuali additivi

# Valutazione di una materia prima rispetto a un riferimento

Un sistema FT-IR permette in pochi secondi il calcolo della similarità di una materia prima con un riferimento

- Il riferimento può essere uno standard certificato o un lotto precedente
- Viene definito il valore minimo di accettabilità di una materia prima
- Una buona similarità è garanzia di qualità della nuova materia prima
- Una bassa similarità è un primo segnale di non conformità della materia prima



The screenshot shows the MicroLab software interface. At the top, it displays the title 'MicroLab' and a window control bar. Below that, the search result is shown as 'Result: Granuli 1\_2012-03-30T11-52-03'. A table titled 'Results:' contains the following data:

Quality	Library	CAS#	Name
0.99984	Granuli (1)		Granuli 1
0.99984	Granuli (2)		Granuli 1
0.97224	Granuli (6)		Granuli 4
0.77526	Granuli (0)		Granuli 1
0.71979	Granuli (3)		Granuli 2
0.71979	Granuli (4)		Granuli 2
0.01261	Granuli (5)		Granuli 3

At the bottom of the interface, there are navigation buttons: 'Home', 'Data Handling', 'Details', 'Params', and 'Results'. The text 'R2' is visible in the bottom right corner of the window.



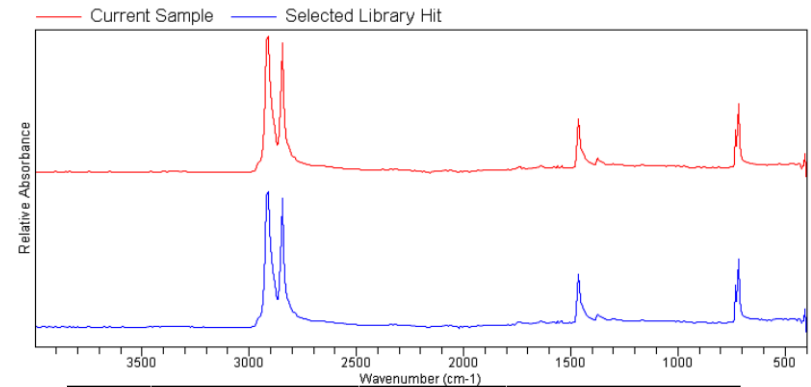
# Valutazione di una materia prima rispetto a un riferimento

Anche un utilizzo così semplice della tecnica FT-IR mette al riparo l'utente da possibili rischi derivati dall'inserimento nel processo di produzione di materie prime non aventi i requisiti di qualità necessari



Agilent Technologies

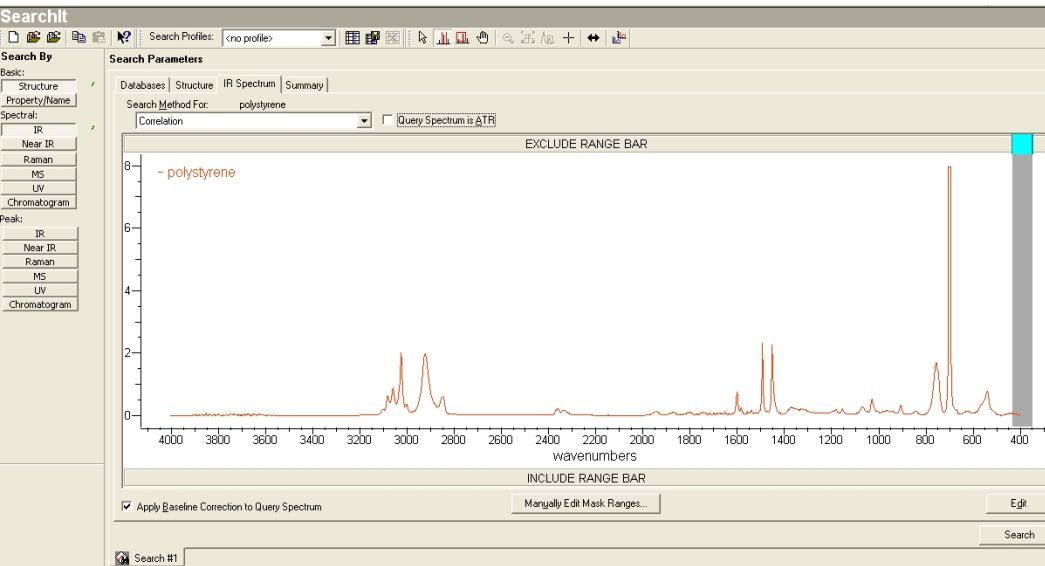
Sample ID: Granuli 1 Method Name: Controllo Materie Prime  
Sample Scans: 32 User: Administrator  
Background Scans: 32 Date/Time: 11/10/2011 11:55:38AM  
Resolution: 4 cm<sup>-1</sup> Range: 4,000.00 - 550.00  
System Status: Good Apodization: BoxCar (None)  
File Location: C:\Program Files\Agilent\MicroLab PC\Results\Granuli\_1\_2012-03-30T11:52:03.a2r



Quality	Library	CAS#	Name
0.99984	Granuli (1)		Granuli 1
0.99984	Granuli (2)		Granuli 1
0.97224	Granuli (6)		Granuli 4
0.77528	Granuli (0)		Granuli 1
0.71979	Granuli (3)		Granuli 2
0.71979	Granuli (4)		Granuli 2
0.01261	Granuli (5)		Granuli 3



# Identificazione

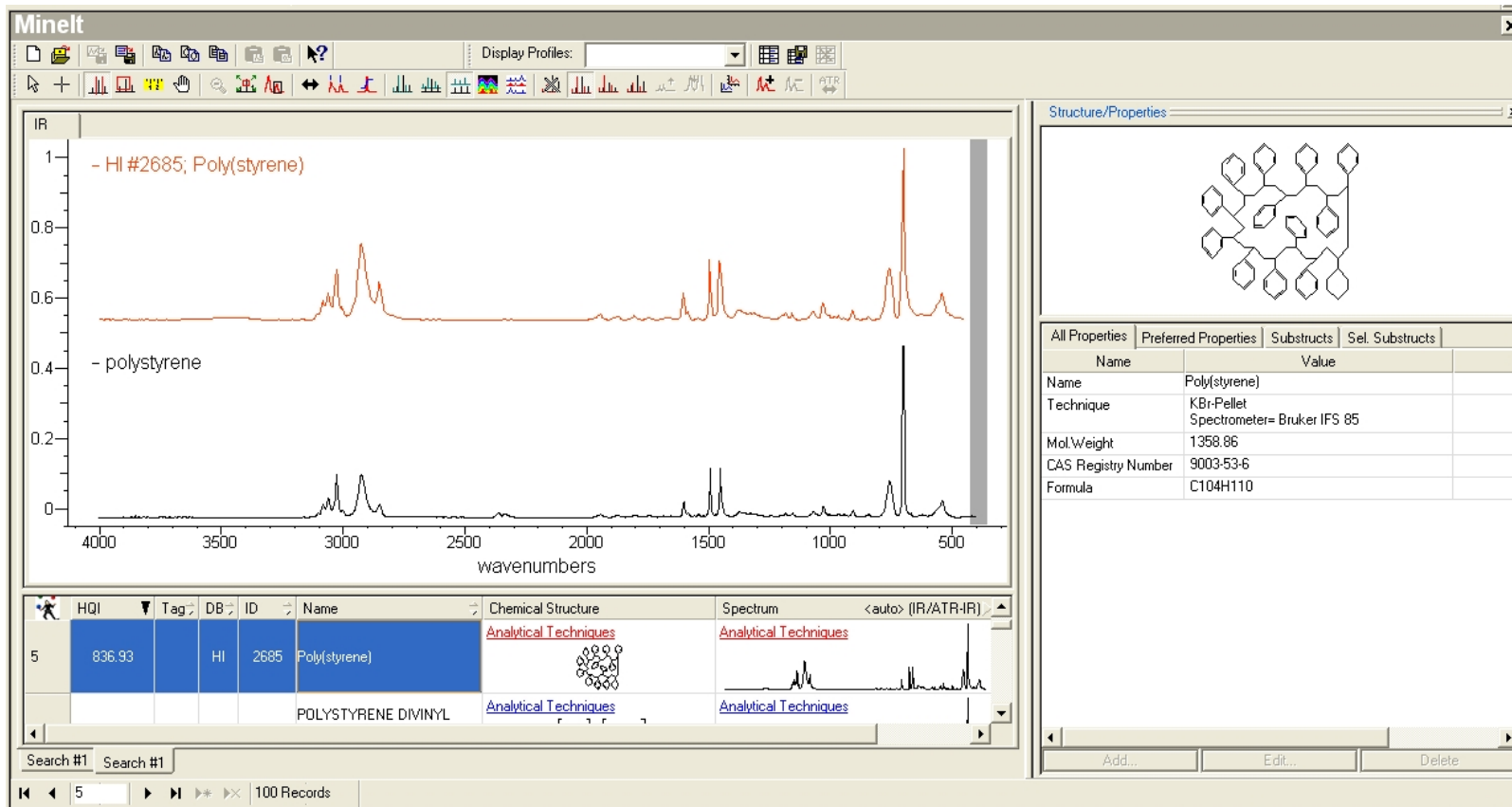


E' possibile ricercare uno spettro su una o più librerie per identificarlo

E' possibile utilizzare librerie commerciali o librerie costruite da parte dell'utente

SearchIt  
Search Profiles: <no profile>  
Search By: Structure, Property/Name, Spectral: IR, Near IR, Raman, MS, UV, Chromatogram, Peak: IR, Near IR, Raman, MS, UV, Chromatogram  
Search Parameters: Databases | IR Spectrum |  
Available for Searching: Limit to spectral technique: Full  
Selected for Searching:  
Title | Location  
IR - Automobile Paint Chips | C:\Databases\IR\AP.sdb  
IR - Georgia State Crime Lab | C:\Databases\IR\DL.sdb  
IR - Hummel/Sadtler Polymers | C:\Databases\IR\HU.sdb  
IR - Merck/Sadtler | C:\Databases\IR\MB.sdb  
IR - Organics | C:\Databases\IR\OS.sdb  
IR - Sadtler Adhesives and Sealants | C:\Databases\IR\AS.sdb  
IR - Sadtler Adhesives and Sealants (Subset A) | C:\Databases\IR\AL.sdb  
IR - Sadtler ATR of Basic Polymers | C:\Databases\IR\BW.sdb  
IR - Sadtler ATR of Controlled and Prescription Drugs | C:\Databases\IR\DW.sdb  
IR - Sadtler ATR of Inorganics | C:\Databases\IR\IW.sdb  
IR - Sadtler ATR of Organometallics | C:\Databases\IR\OW.sdb  
Add All | Remove | Add | Remove All  
Hi List Size Limit: 100 | All Hts  
Search

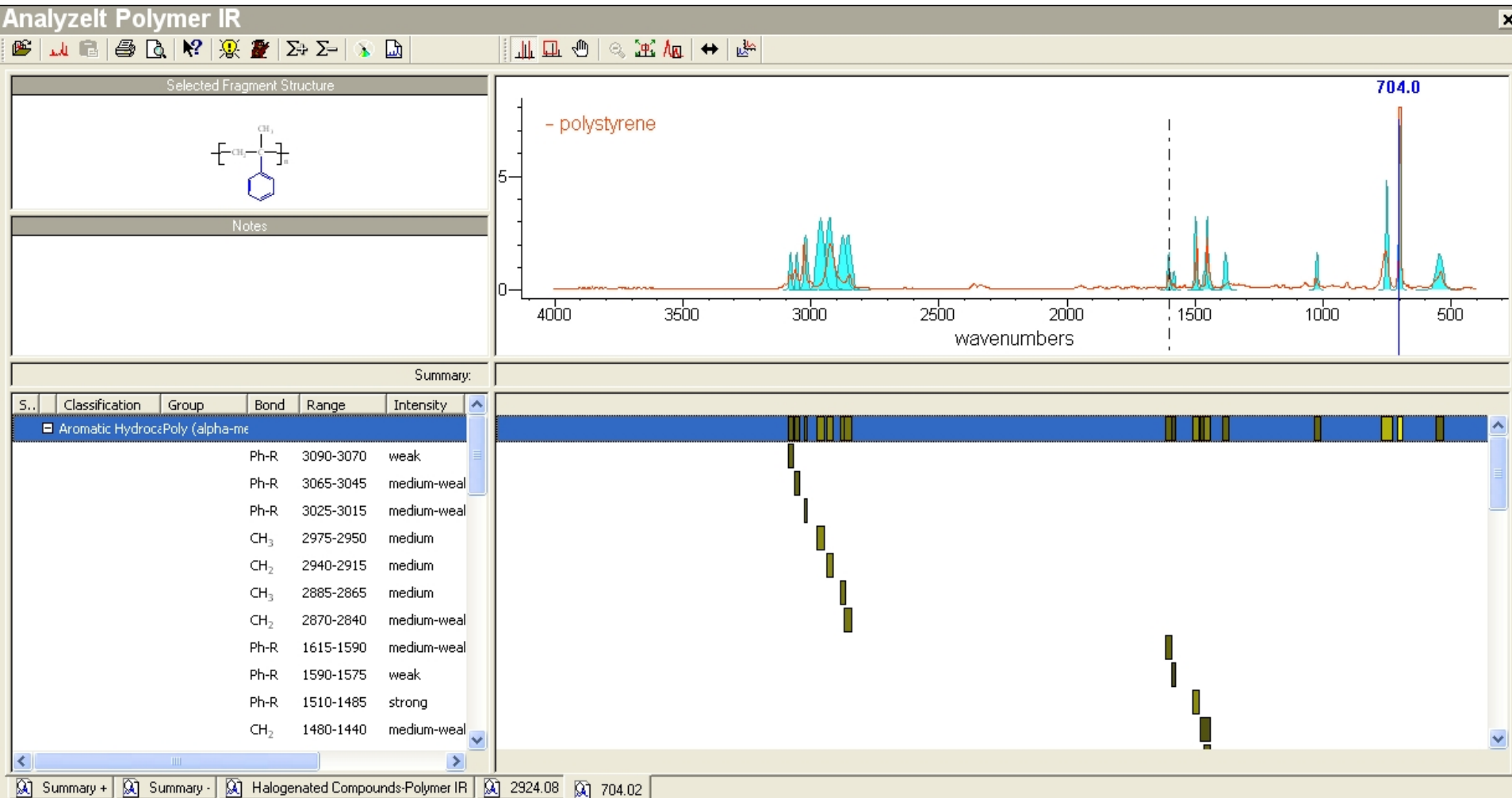
# Identificazione



Il polimero viene identificato e viene definito un indice di similarità

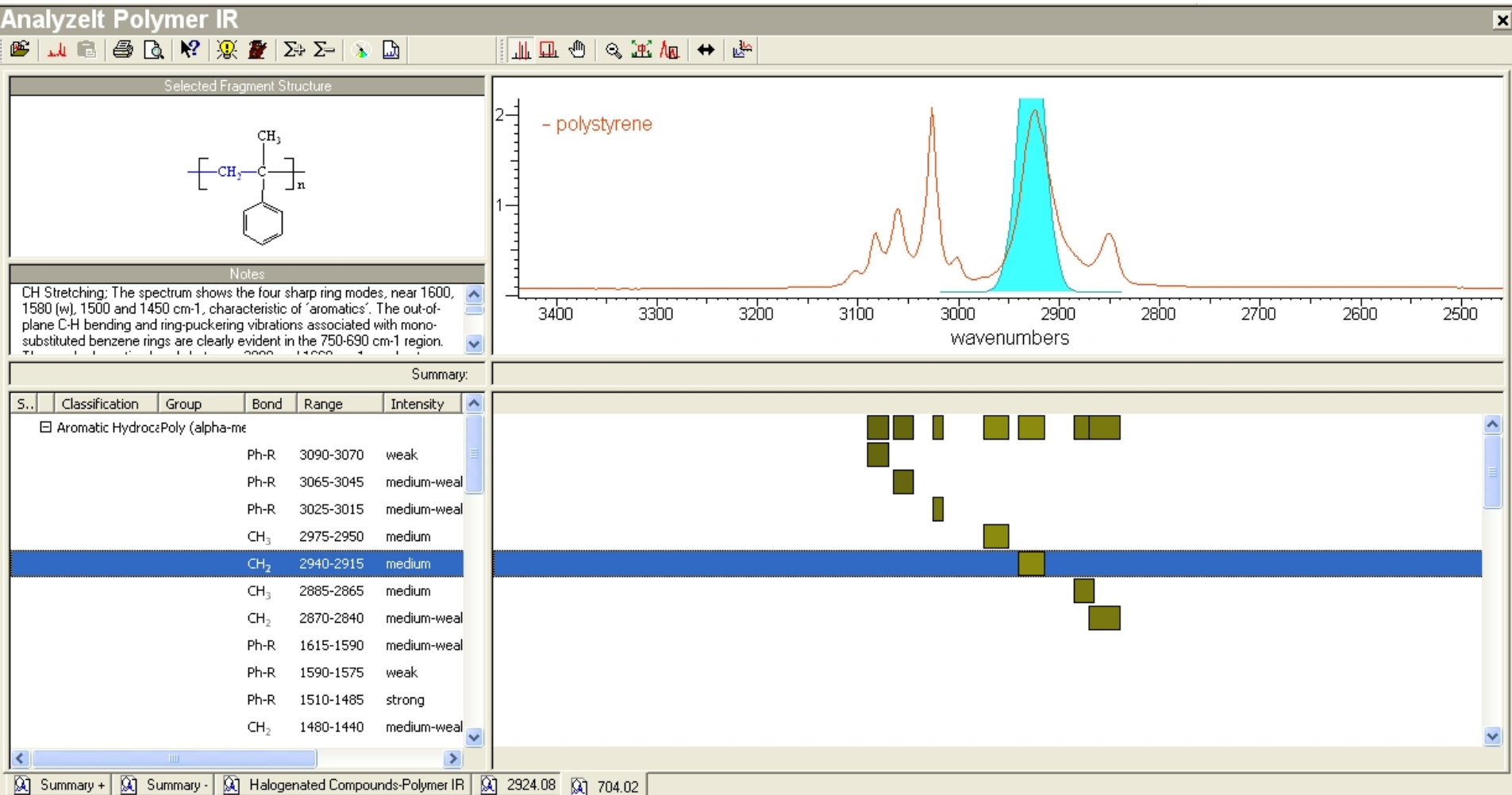
I database contengono in molti casi informazioni come formule di struttura, pesi molecolari, CAS# e proprietà fisiche

# Studio della struttura del polimero



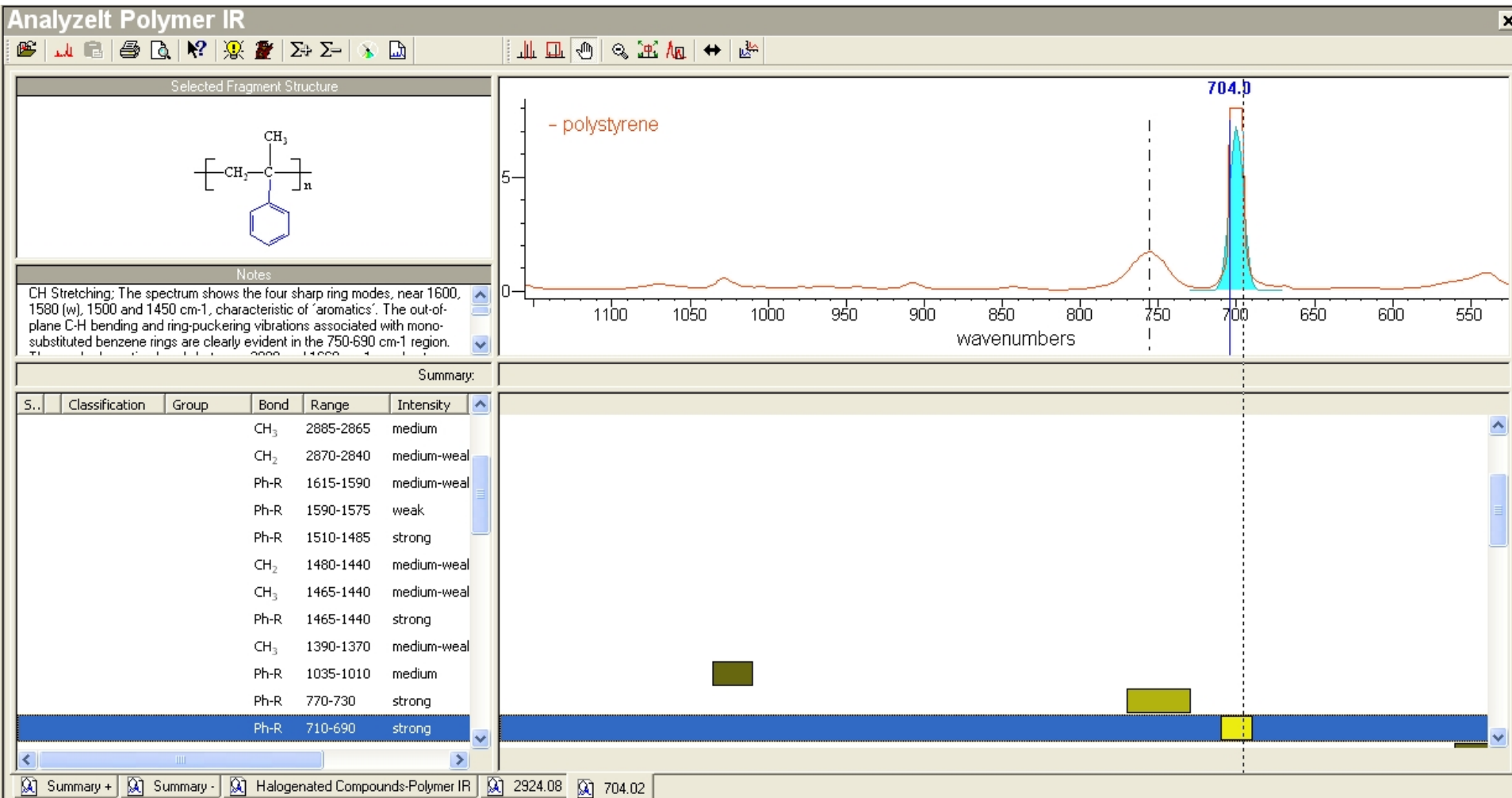
Il software suggerisce la struttura del polimero e le posizioni dei picchi relativi ai vari gruppi funzionali

# Studio della struttura del polimero



E' possibile analizzare ogni picco e interpretare facilmente la struttura del polimero analizzando un gruppo funzionale alla volta

# Studio della struttura del polimero

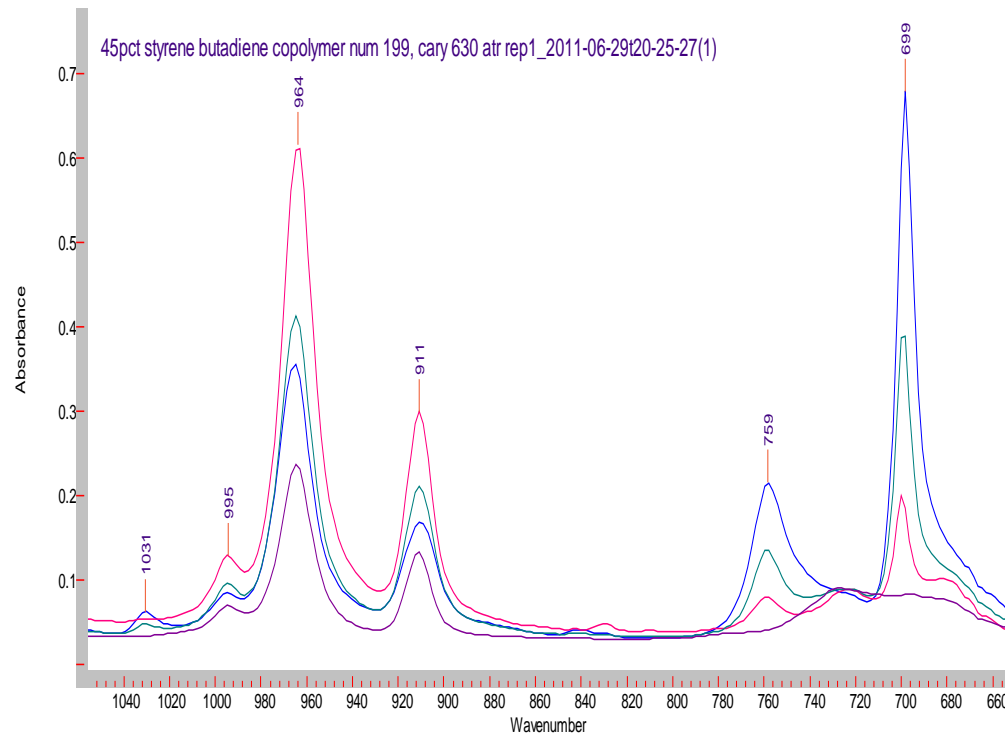


In questo modo si può facilmente risalire alla struttura del polimero

# Determinazioni quantitative 1 PS in SBR

## Polistirene in una gomma stirene butadiene

- Un incremento della concentrazione di polistirene rende la gomma più dura ma meno elastica
- Per sviluppare un metodo quantitativo sono stati misurati 4 standard a livelli crescenti di PS 0% (marrone), 5% (rosso), 23% (verde), 45% (blu)
- L'analisi quantitativa viene eseguita sul picco a  $700\text{ cm}^{-1}$

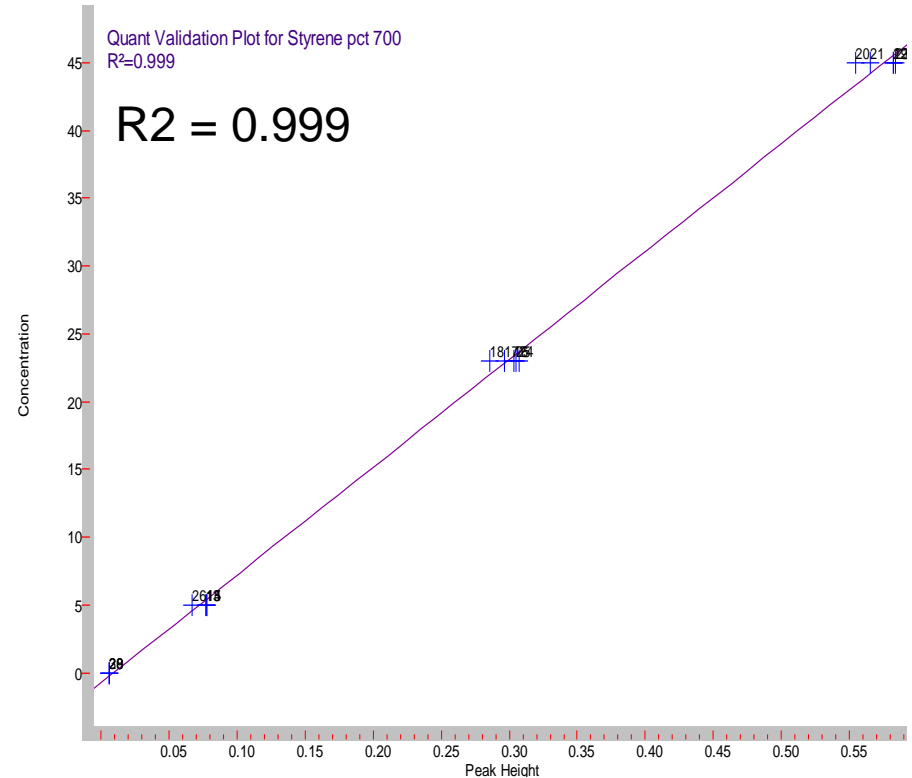


- I campioni sono misurati con un ATR al diamante, non è richiesta dunque alcuna preparazione del campione

# Determinazioni quantitative 1 PS in SBR

## Calibrazione PS in SBR

- Viene calcolata l'altezza in assorbanza sul picco a 700 cm<sup>-1</sup>
- L'ottima linearità indica una ottima correlazione del metodi
- Si riescono a raggiungere dei limiti di rilevabilità di PS in SBR dello 0.09%



➤ Una volta calibrato un sistema FT-IR fornisce il dato quantitativo in pochi secondi

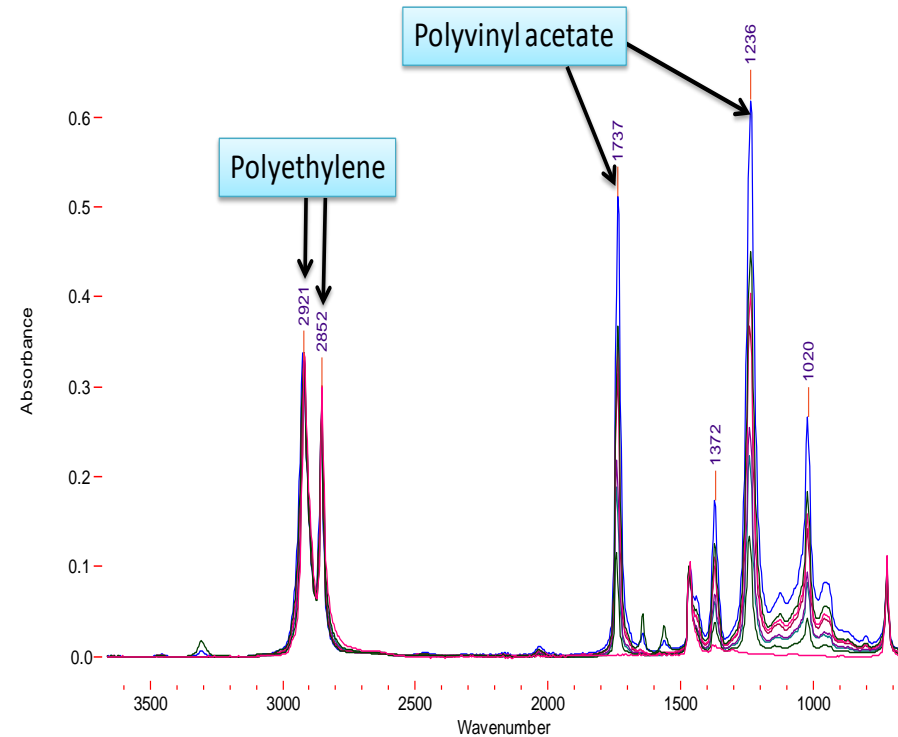


# Determinazioni quantitative 2 VA in EVA

## Spettro di polietilene (PE) Polivinil acetato (VA) in copolimero di elilene vinil acetato (EVA)

L'EVA è largamente usato su scala industriale e medica e la sua composizione definisce le caratteristiche finali del prodotto

- Per lo sviluppo di un metodo quantitativo sono stati usati come standard 7 EVA a diverse composizioni di VA
  - Le concentrazioni di VA variano da 0 – 40 wt%
- Il rapporto tra le assorbanze tra i picchi a 1236  $\text{cm}^{-1}$  del VA e a 1467  $\text{cm}^{-1}$  del PE sono stati utilizzati per lo sviluppo del metodo
- Viene utilizzato un rapporto tra picchi per correggere le variabilità di contatto tra il materiale e il cristallo in diamante dell'ATR



➤ Le determinazioni sono state eseguite in ATR

# Determinazioni quantitative 2 VA in EVA

## Sviluppo del metodo

- Il grafico di calibrazione sulle concentrazioni di VA come rapporto VA/PE dimostra eccellente linearità;  $R^2= 0.999$  e ottima correlazione.

Component Name: Vinyl Acetate %

Calculation  
Calculation Type: Peak Ratio

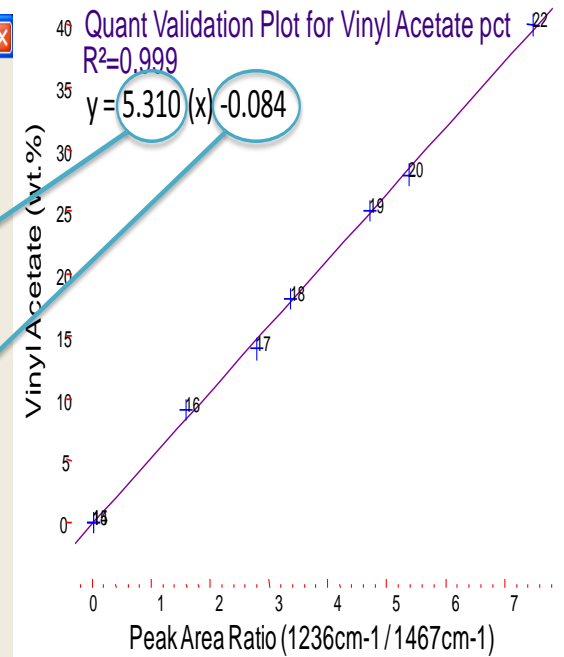
Comp 1: Vinyl Acetate CD    Comp 2: PE Rat 2

Scaling  
 Invert (1/Value)    Decimal Digits To Report: 2  
Scale (x Value): 5.31    Offset (+ Value): -0.084

Thresholds  
Marginal Low:    Marginal High:     
Critical Low:    Critical High:   

Calc Value As: Actual Value    To Select a Percent type, you must enter at least a Critical High value.

OK    Cancel



# Determinazioni quantitative 2 VA in EVA

**Sono state effettuate misure ripetute per valutare precisione e accuratezza del metodo**

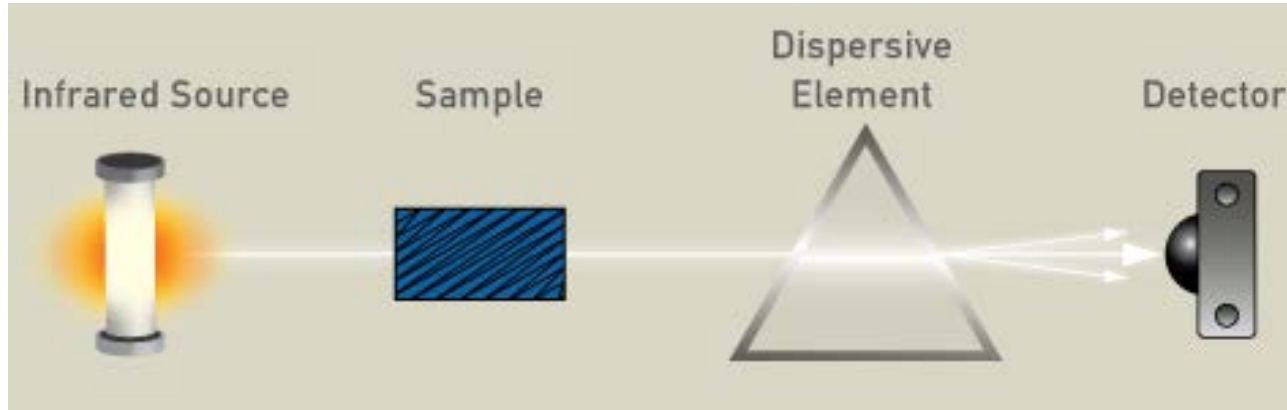
- Un campione di EVA contenente 1% VA e 0.55% VA è stato misurato più volte
- E' stata utilizzato un tempo di misura di 5 secondi a 4 cm-1
- La deviazione standard è di 0.01% VA con LOD di 0.03%

Validation Sample	0.55% VA	1.00% VA
Rep 1	0.53	0.97
Rep 2	0.54	0.96
Rep 3	0.55	0.96
Rep 4	0.56	0.96
Rep 5	0.55	0.99
Standard Deviation	0.0114	0.0130
Average	0.55	0.97

➤ Questi dati dimostrano le ottime potenzialità quantitative di un sistema con ATR in diamante

# SPETTROMETRI INFRAROSSI DISPERSIVI

I Primi strumenti Infrarossi erano di tipo dispersivo



Le loro principali limitazioni erano:

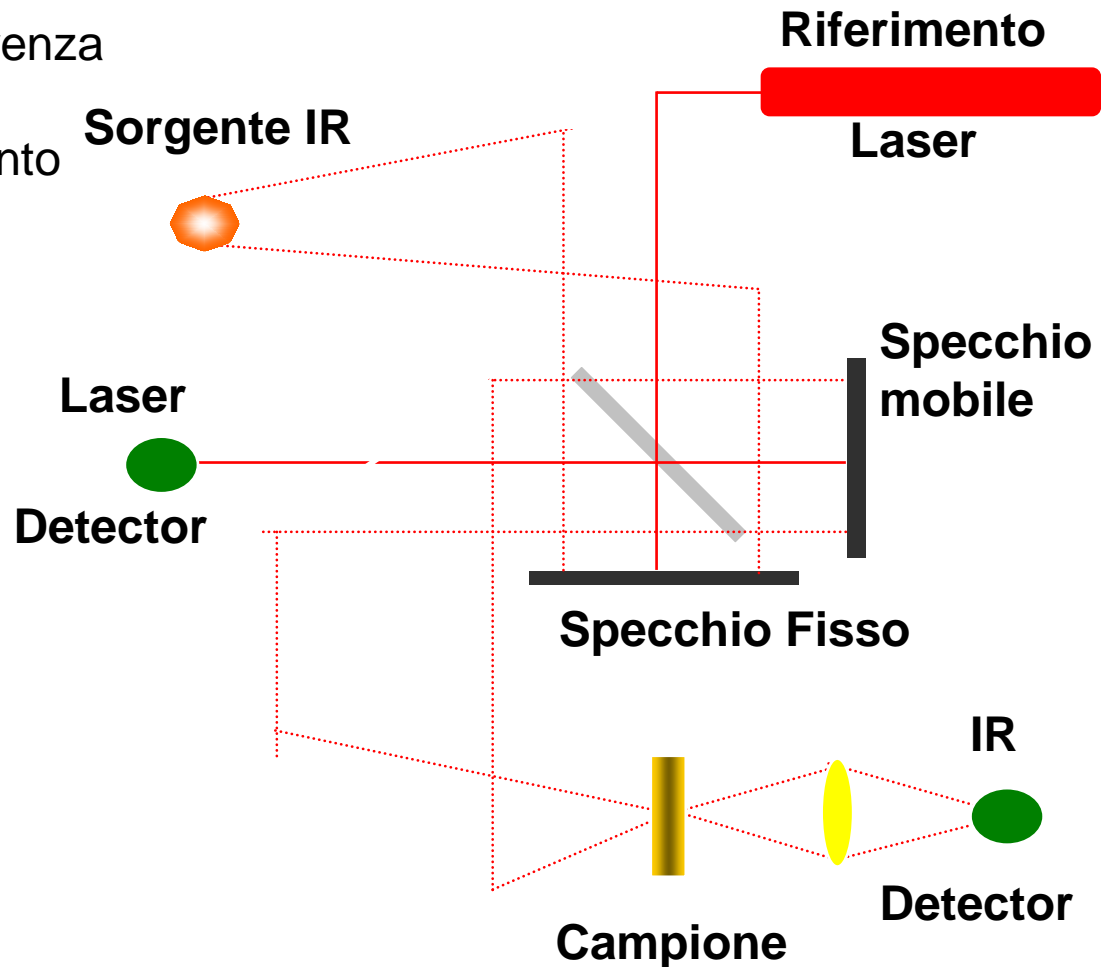
- Bassa energia
- Lentezza
- Bassa precisione e accuratezza dei numeri d'onda

Per questi motivi sono ormai obsoleti

# SPETTROMETRI INFRAROSSI – SISTEMI FT-IR

Si basano sul fenomeno dell'interferenza

- Non hanno monocromatori
- Utilizzano un laser come riferimento
- Sono basati su una complessa trasformazione matematica: la trasformata di Fourier

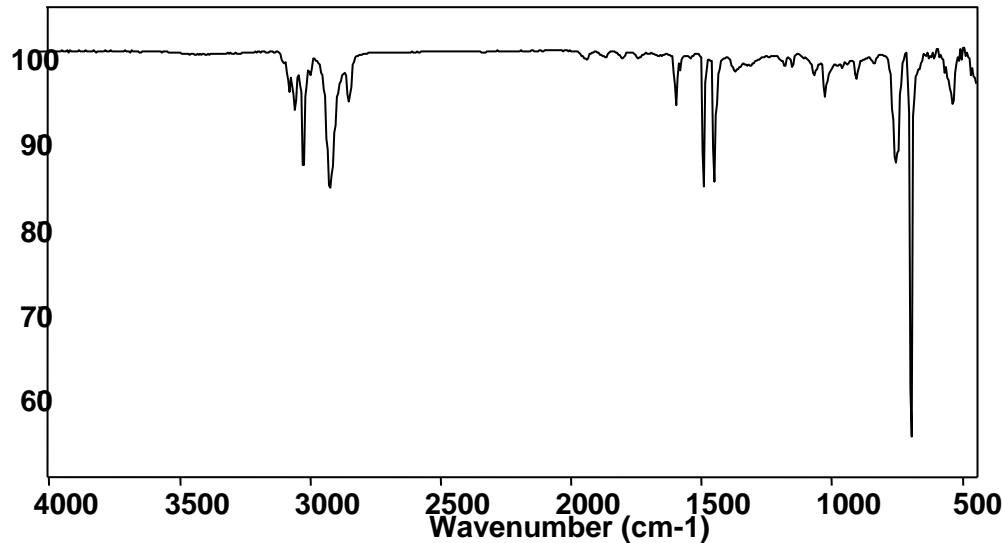
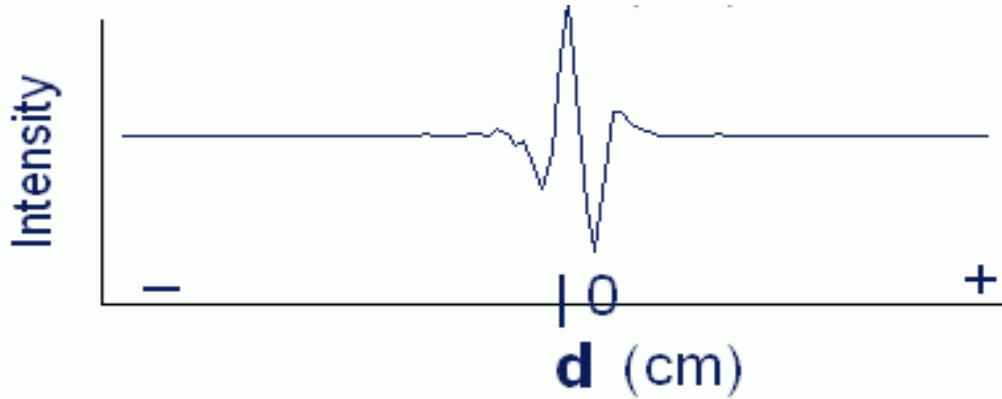


Hanno i seguenti vantaggi:

- Elevata energia
- Alta velocità
- Accuratezza
- Riproducibilità

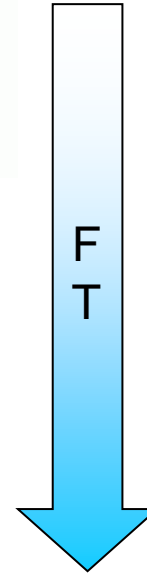


# SPETTROMETRI FT-IR



I sistemi FT-IR estraggono un interferogramma, funzione dell'intensità IR e della posizione dello specchio mobile

L'interferogramma non è interpretabile direttamente, ma contiene tutte le informazioni dello spettro



Tramite la trasformata di Fourier il sistema Ricostruisce il tradizionale spettro infrarosso

# AGILENT CARY 630



## Vantaggi

- Semplicità di utilizzo
- Dimensioni Compatte
- Elevata sensibilità
- Trasportabilità
- Ottica non igroscopica in ZnSe

# AGILENT CARY 630 – OTTICA INNOVATIVA



Dialpath



Tumbler



630 Engine



ATR 5 riflessioni



Riflettanza Speculare



Riflettanza Diffusa



Trasmissione



ATR Diamante o Germanio





# AGILENT CARY 630 – ELEVATE PRESTAZIONI

Energia  
superiore

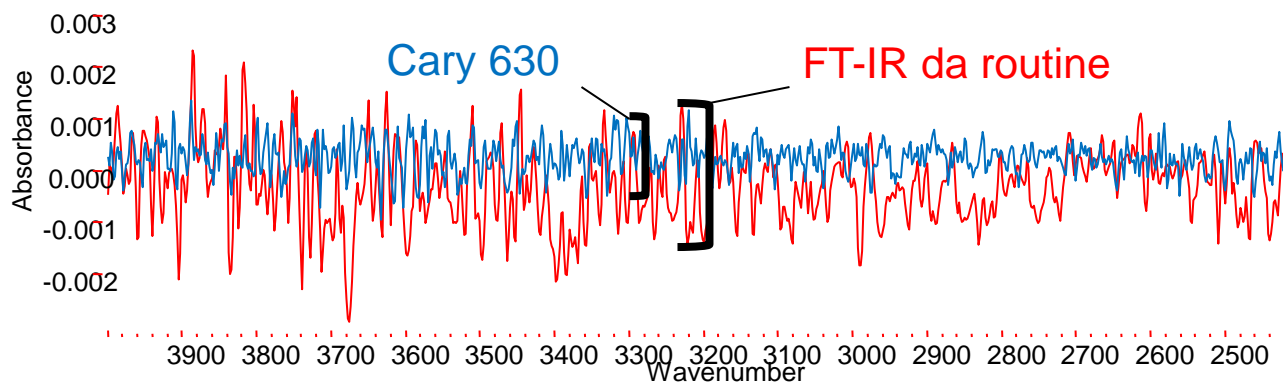
=

Basso Rumore

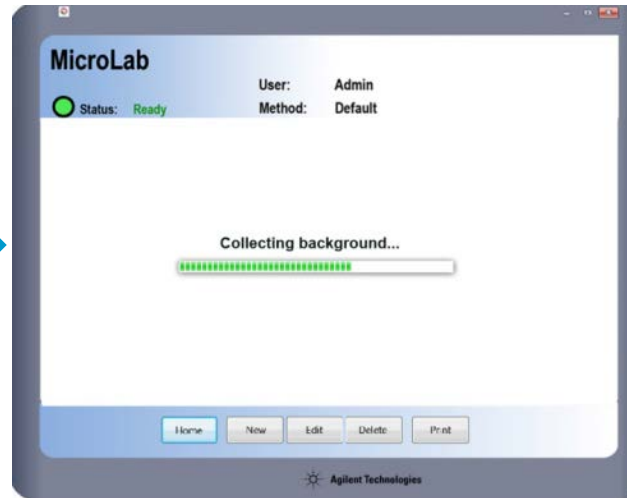
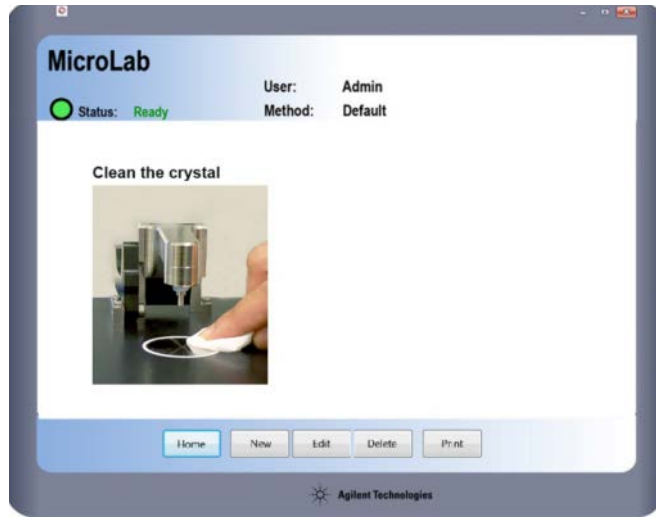
Che significa

Migliore sensibilità

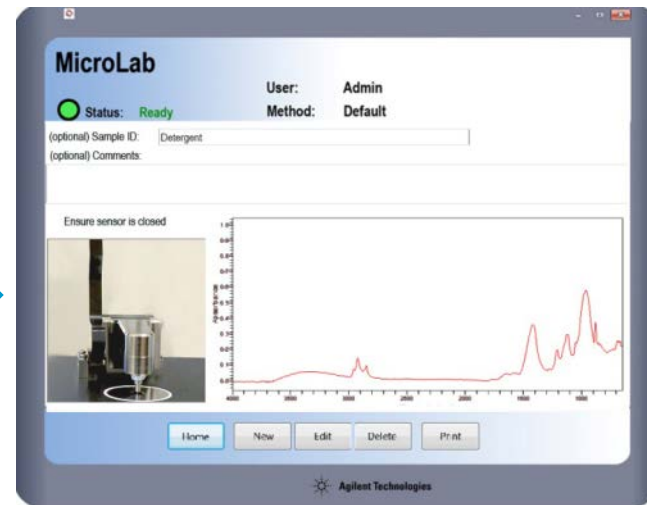
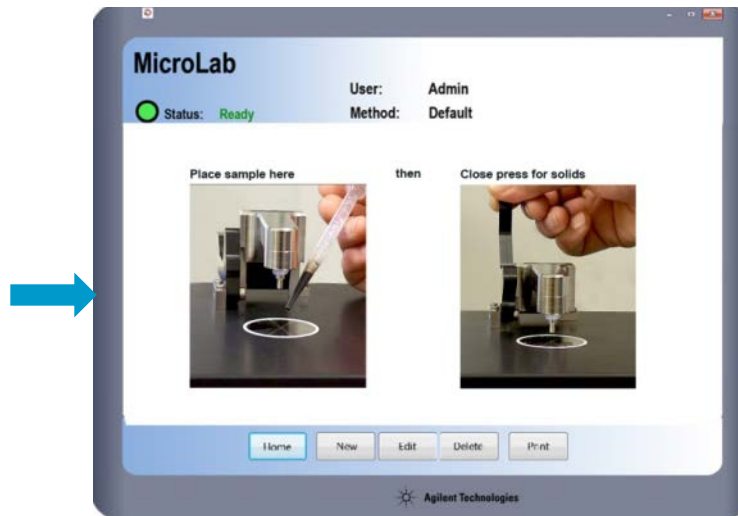
Questo è dovuto a un ottica appositamente studiata per le misure con i moderni sistemi di campionamento come l'ATR



# SOFTWARE MICROLAB- AGILENT CARY 630



*Il software guida l'utente durante le varie fasi dell'analisi*



# AGILENT Cary 660 e Cary 670

## Vantaggi

- Flessibilità di campionamento
- Elevata energia
- Alta risoluzione
- Interfacciabile con TGA
- Range configurabile dal Lontano IR all'UV



# MICROSCOPI AGILENT Cary 610 e Cary 620



## Vantaggi

- Flessibilità di campionamento
- Modulari
- Detector single point
- Detector Imaging FPA

# Conclusioni

Un sistema FT-IR nell'analisi dei polimeri si dimostra un potente strumento per la comprensione di un elevato numero di parametri accessibile a tutti

- Moderne tecniche di campionamento
- Semplicità di utilizzo
- Applicazioni:
  - Qualitativa
  - Quantitativa
  - Ricerca in libreria
  - Controllo materie Prima
  - Analisi campioni incogniti

# Agilent Cary 630



## Vantaggi

- Semplicità di utilizzo
- Dimensioni Compatte
- Elevata sensibilità
- Trasportabilità
- Ottica non igroscopica in ZnSe

## Tecniche di campionamento

- ATR
- Riflettanza Diffusa
- Dialpath-Tumblir
- Trasmissione