

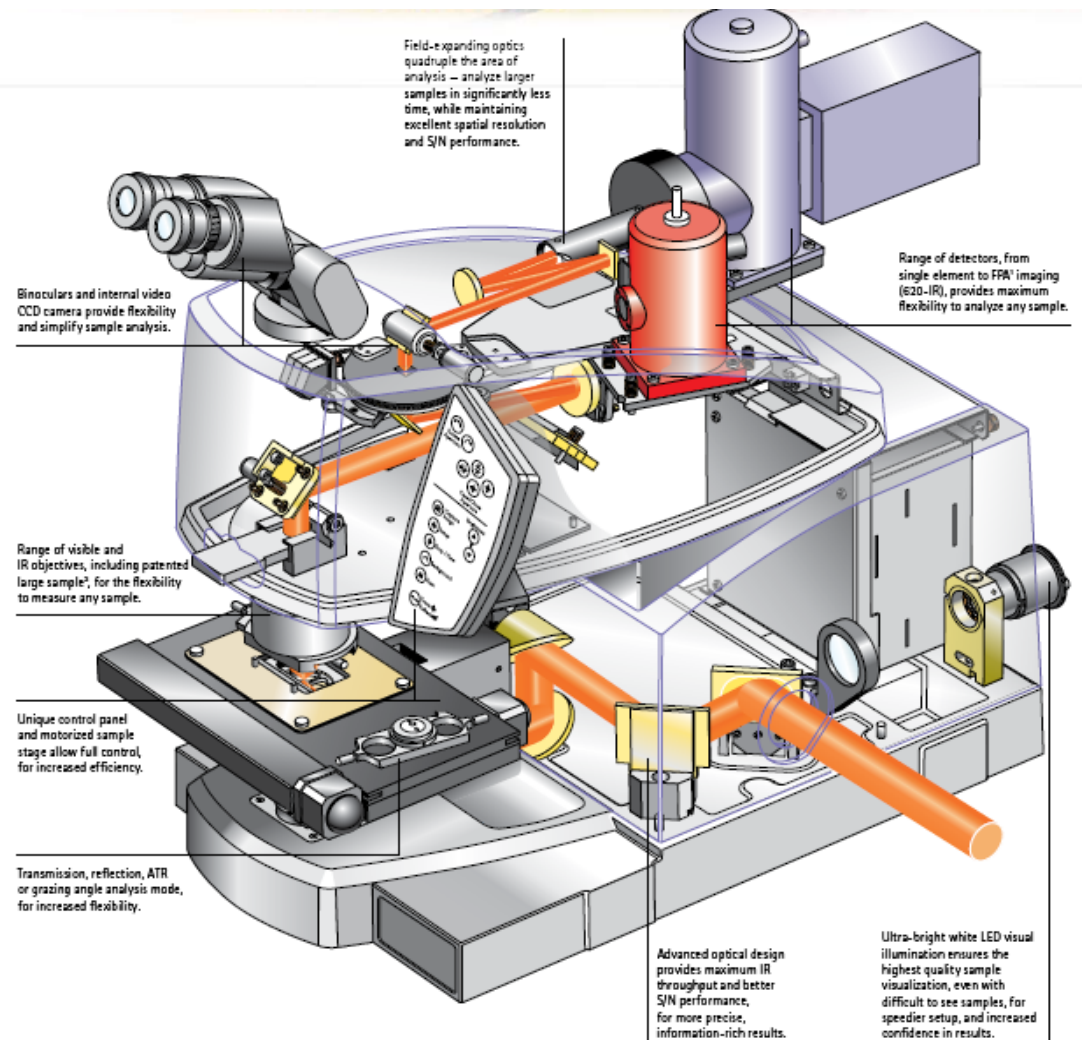
Analisi dei multistrati polimerici in FT-IR Imaging

Paolo Scardina
Product Specialist
Agilent Technologies

La Microscopia Infrarossa

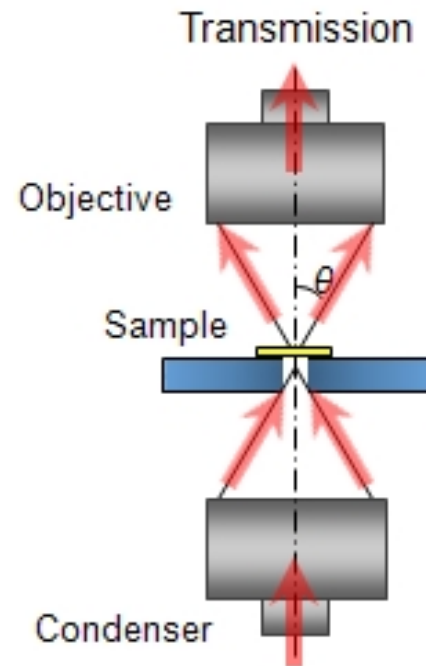


Schema ottico di un microscopio FT-IR



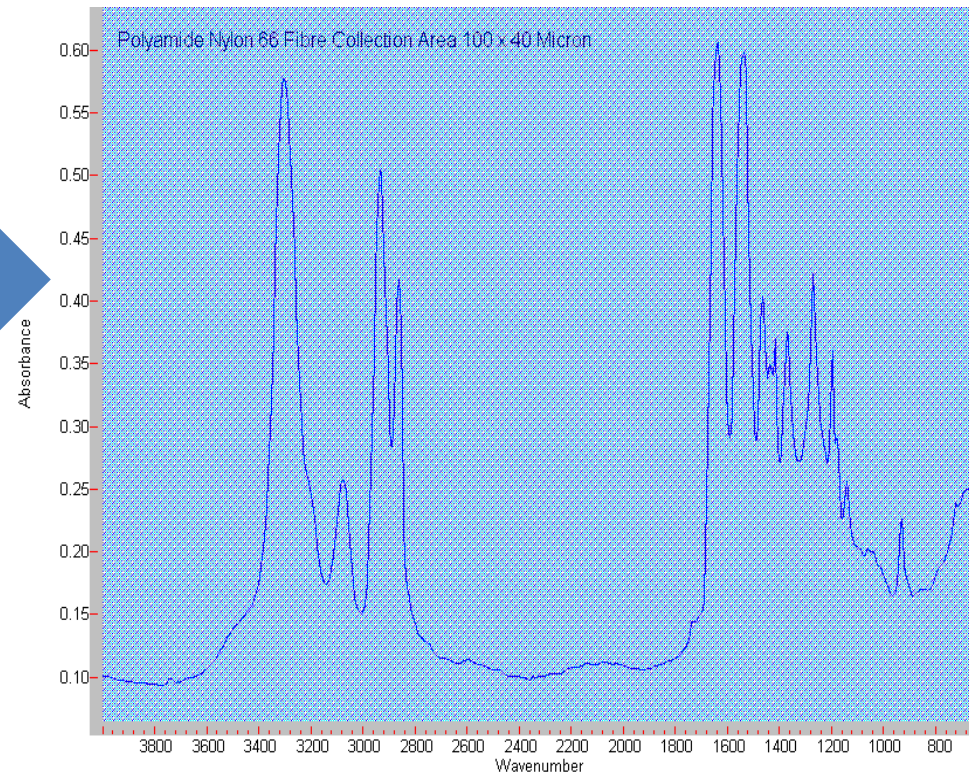
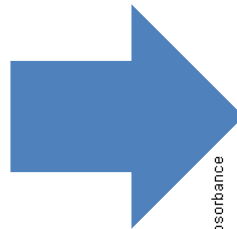
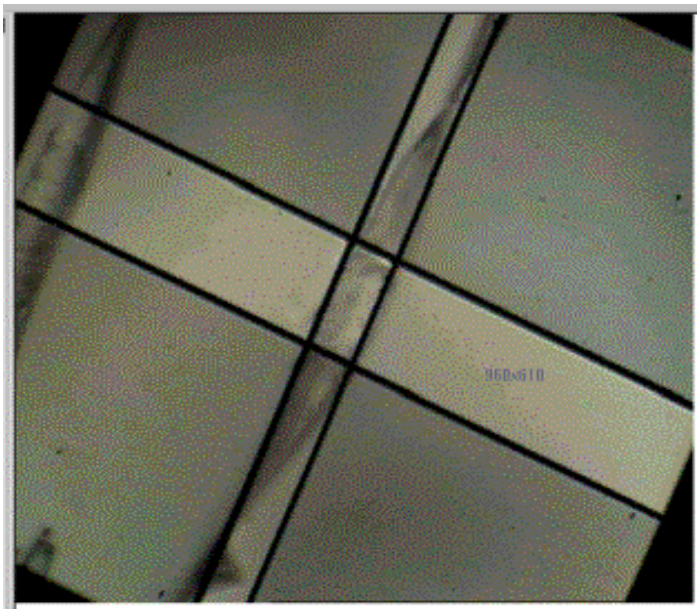
- E' simile a un normale microscopio
- Ha un'ottica interamente riflettente

Modalità Microscopia Infrarossa



Esempio di utilizzo di un microscopio FT-IR

- Identificazione di una fibra



Considerazioni relative alla risoluzione spaziale della microscopia infrarossa classica

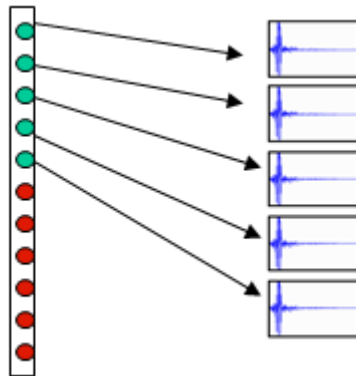
- La risoluzione massima nelle applicazioni in trasmissione e riflessione è di 10-15 micron
- La massima risoluzione in micro ATR è limitata al punto di contatto (30-40 micron)
- La tecnica in trasmissione richiede difficili preparazioni del campione
- Le mappature richiedono molto tempo

Come superare queste limitazioni?

E' necessaria una diversa tipologia di detector rispetto al classico sistema a punto singolo

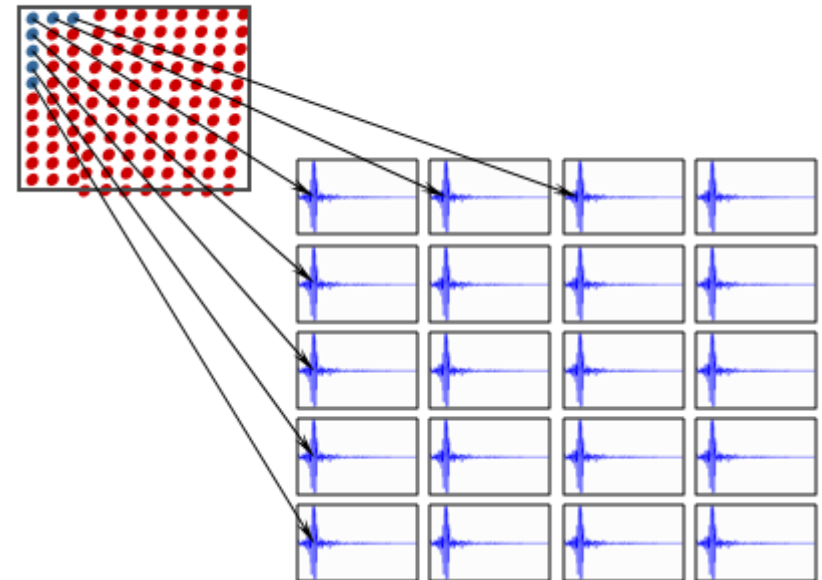


Array lineari



- Risolvono solo in parte le limitazioni di risoluzione
- Necessitano comunque mappatura
- Non permettono utilizzo ATR

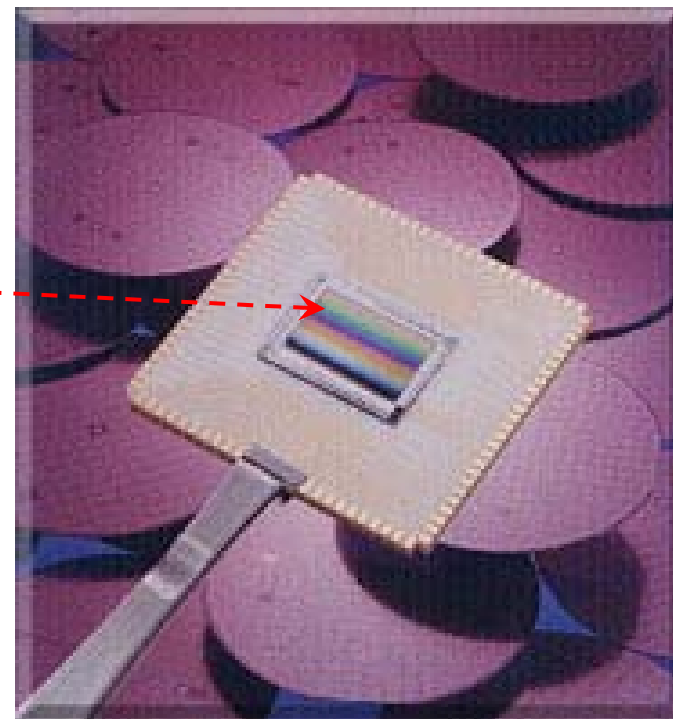
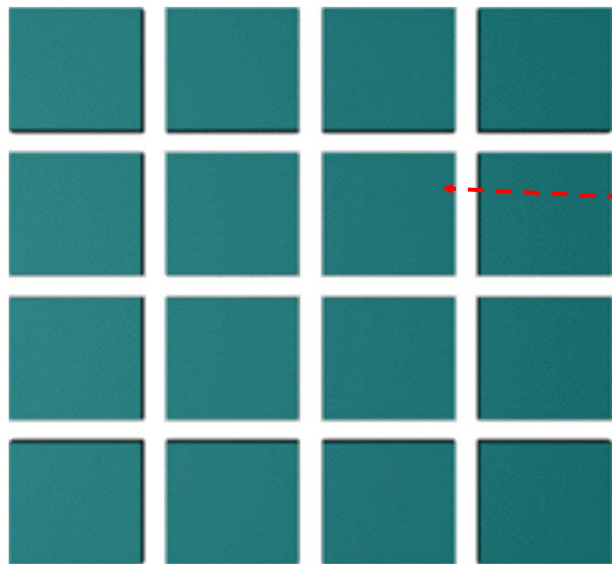
Focal Plane Arrays



- Risolvono tutte le limitazioni di risoluzione
- Non necessitano mappatura
- Permettono l'utilizzo dell' ATR

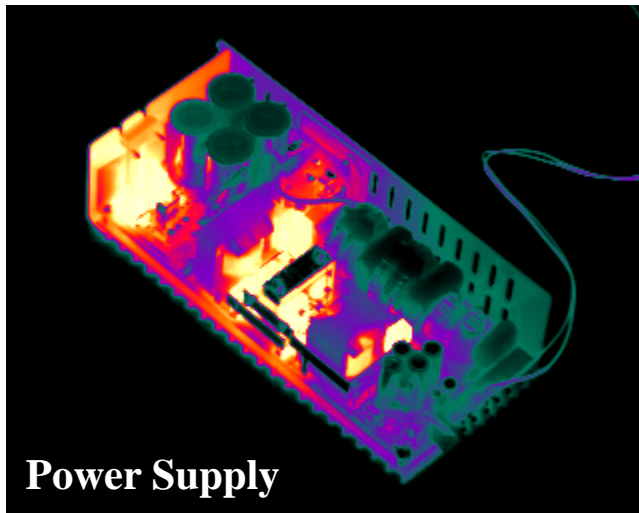
FT_IR Imaging, l'evoluzione della microscopia infrarossa

- I sistemi di Imaging utilizzano come detector un Focal Plane Array
- Le dimensioni del piano focale vanno dai 16x16 pixel ai 128x128 pixel

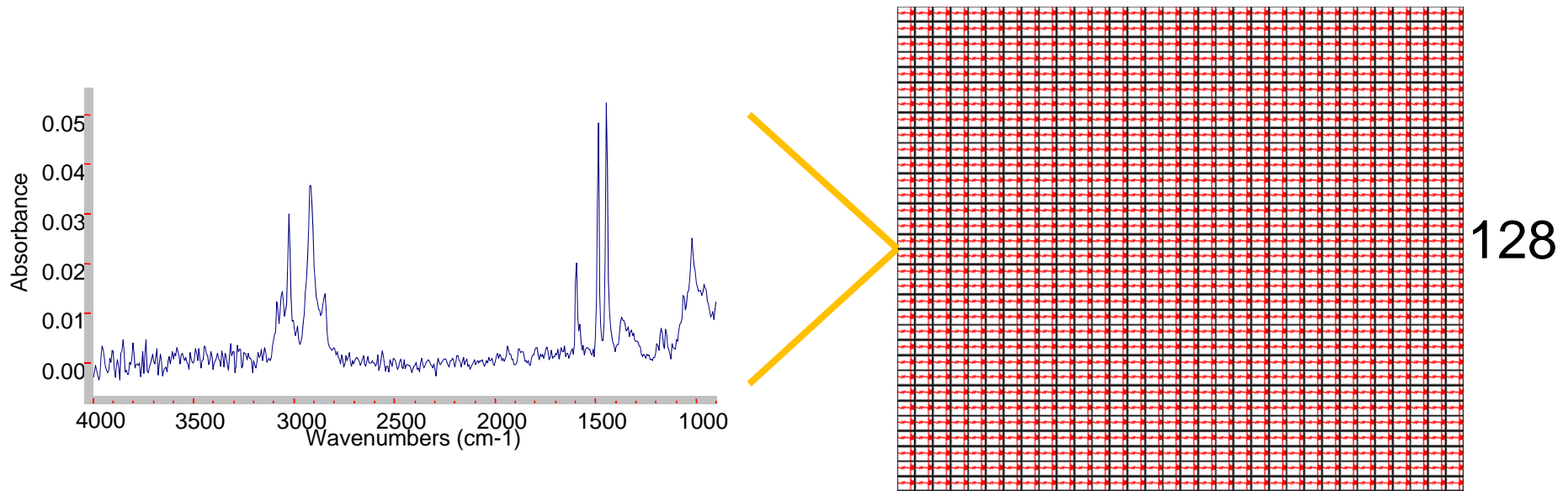


Il Focal Plane Array FPA

I FPA sono di derivazione Militare, derivano dalle telecamere sensibili al calore ma utilizzano elementi MCT anziché InSb



Il FPA nella spettroscopia FT-IR Imaging

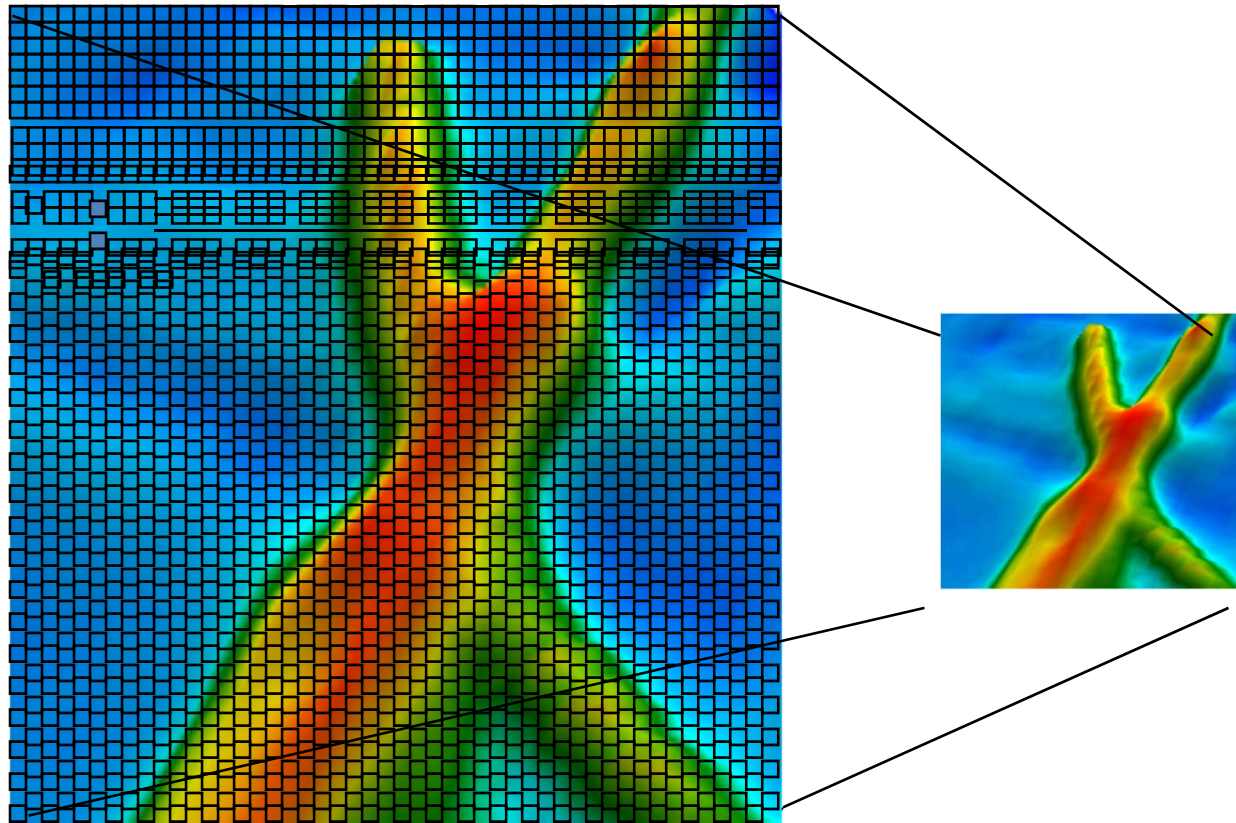


Più di 16.000 spettri
simultaneamente

128

- Viene in questo modo incrementata sensibilmente la velocità
- Il limite di risoluzione scende a circa 5 micron (limite della lunghezza d'onda)
- Si ottiene in tempo reale una mappatura di un'area delle dimensioni di 1x1 mm

L'Imaging confrontato alla Mappatura

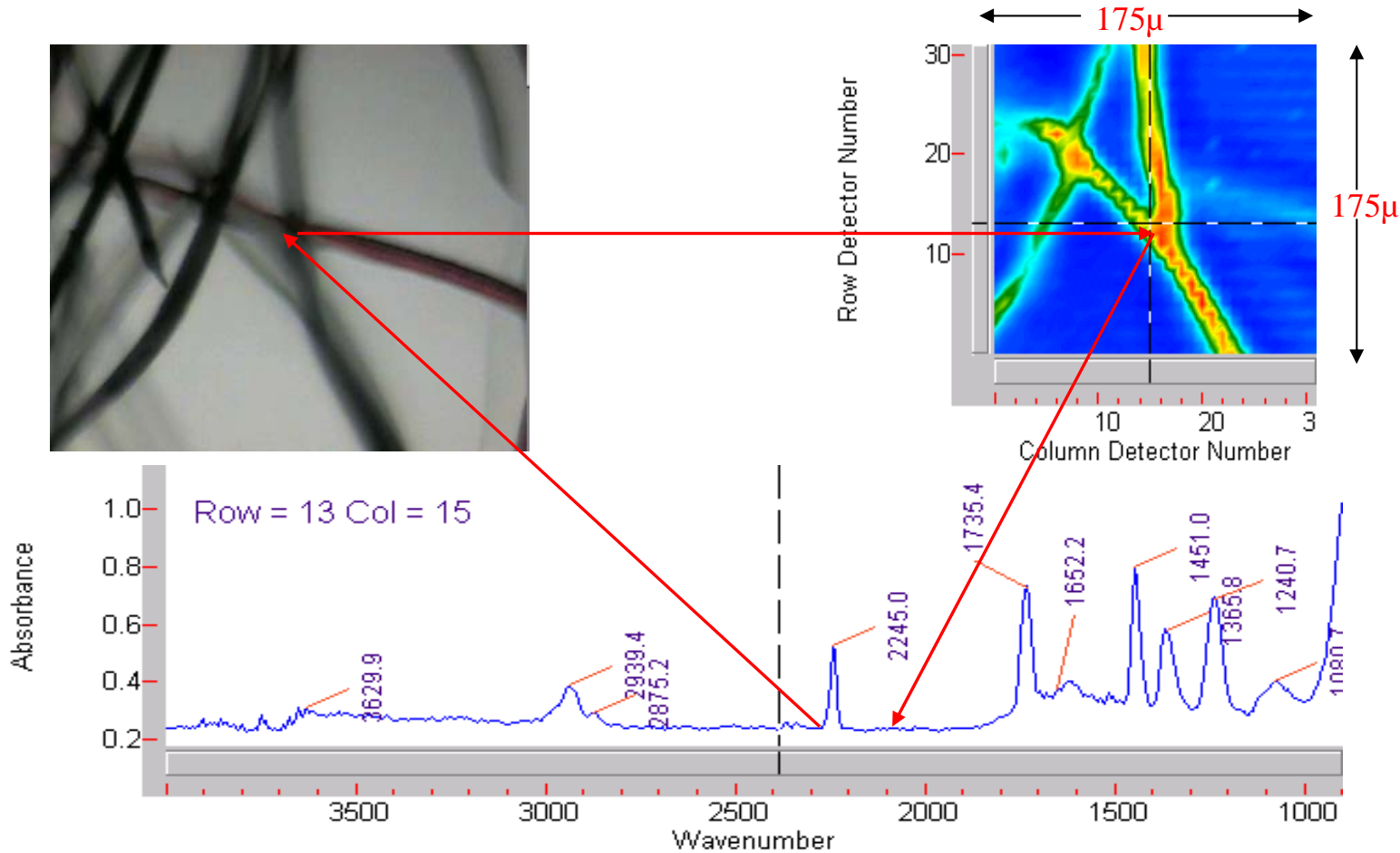


Area di analisi: 400x400
N. Di pixel o spettri: 64x64=4,096
Tempo di analisi: 2 minuti.
Risoluzione spaziale: 5.5 micron

100x100
10x10=100
5 to 9 ore
>10 micron

Esempio Imaging: fibre sintetiche

Con FPA 32 X 32 area di 175 micron quadrati con risoluzione di 5 micron, e 1024 spettri



Considerazioni sull'FT-IR imaging tradizionale

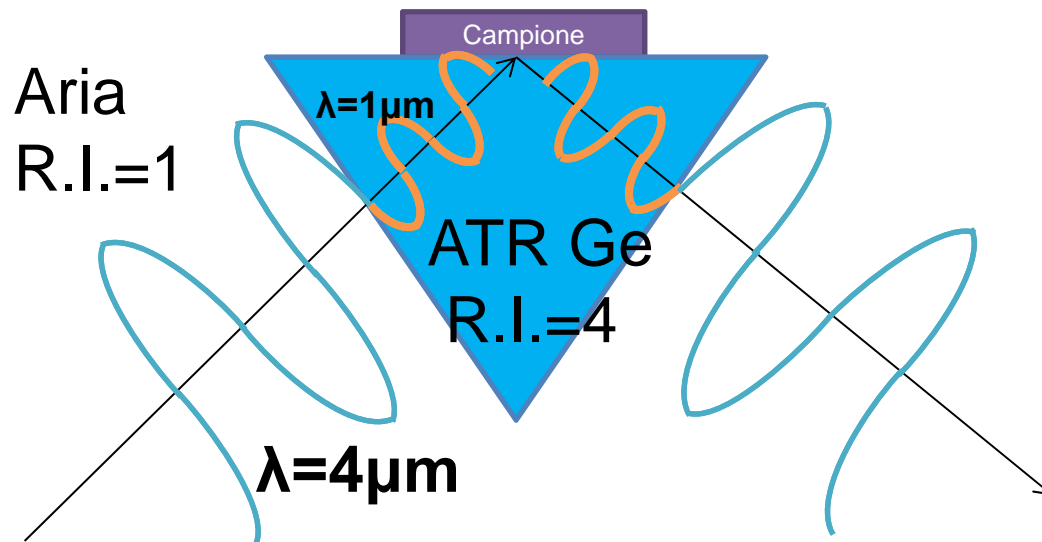
- La massima risoluzione spaziale è di circa 5 micron
- La fisica ci dice che è impossibile incrementare ulteriormente la risoluzione (siamo al limite di diffrazione della lunghezza d'onda)

Evoluzione dell'Imaging: l'ATR Imaging

E' possibile superare la risoluzione di 5 micron limitata dalla lunghezza d'onda?

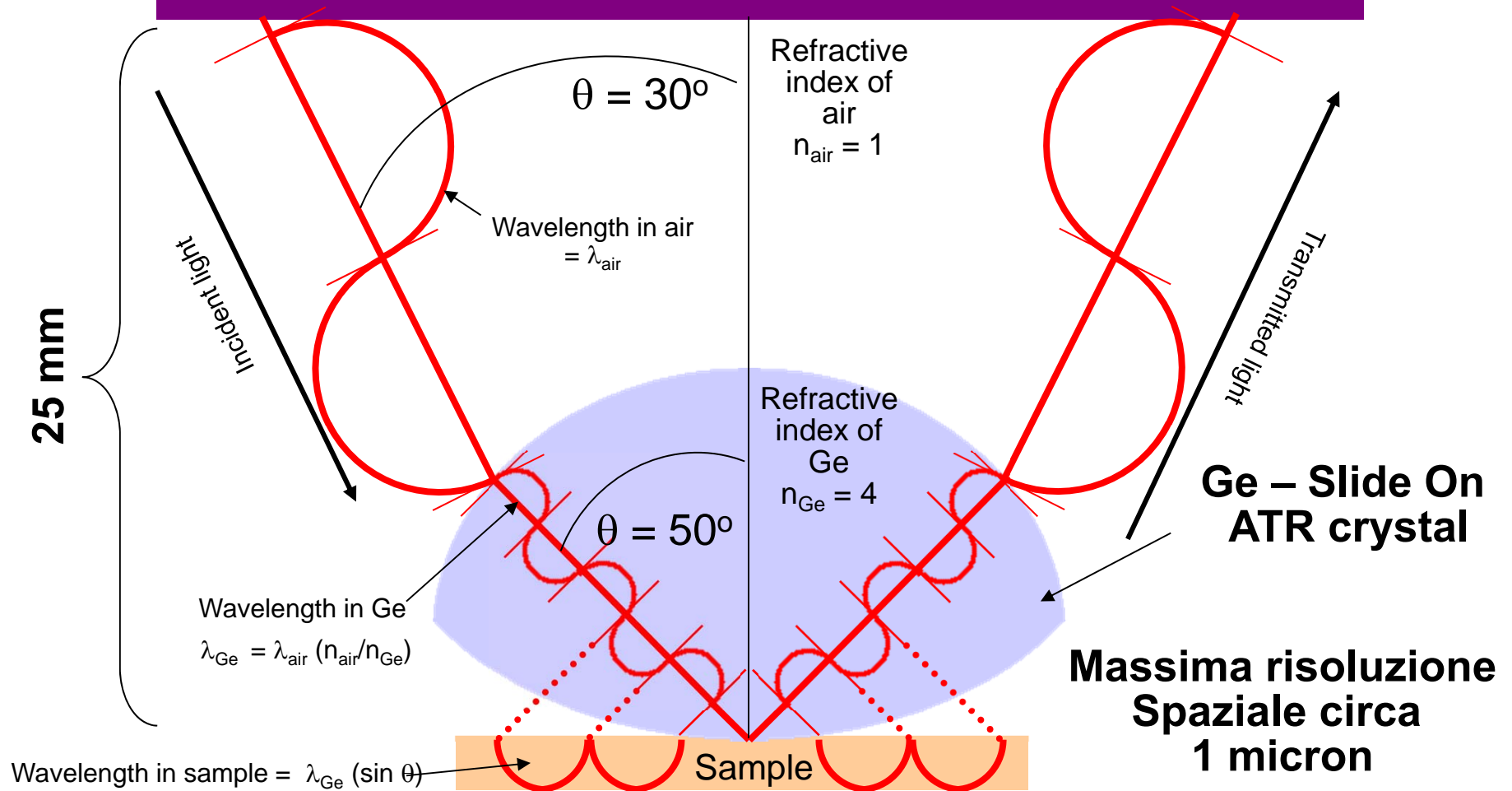
Si, sfruttando la minore lunghezza d'onda che ha la luce in un mezzo avente un maggiore indice di rifrazione (es. Germanio R.I. 4)

Si raggiunge in questo modo una risoluzione prossima al micron



ATR Imaging su cristallo in germanio

15x IR Objective



Confronto risoluzioni e aree IMAGING e ATR IMAGING

FPA Dim. In Pixel	32 x 32	64 x 64	128 x 128
Trasm. & Rifl. Risoluzione, μm Dim area, μm	5.5 175 x 175	5.5 350 x 350	5.5 700 x 700
ATR Risoluzione, μm Dim area, μm	1.4 45 x 45	1.4 90 x 90	1.4 180 x 180

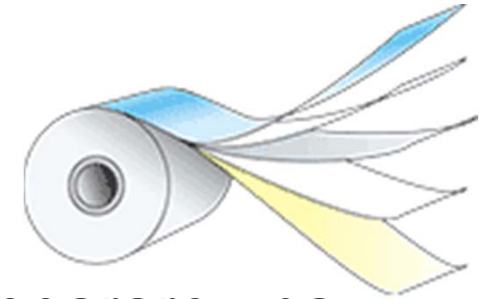
Analisi di un multistrato polimerico



- Un multistrato è composto da strati di diversi materiali polimerici solitamente uniti da adesivi
- Mentre è semplice effettuare analisi sui due strati esterni, è sufficiente un ATR, risulta più difficile analizzare gli strati interni
- Ancora più critica risulta l'analisi degli strati di colla che uniscono gli strati, in quanto hanno spessori di pochi micron



Analisi di un multistrato polimerico

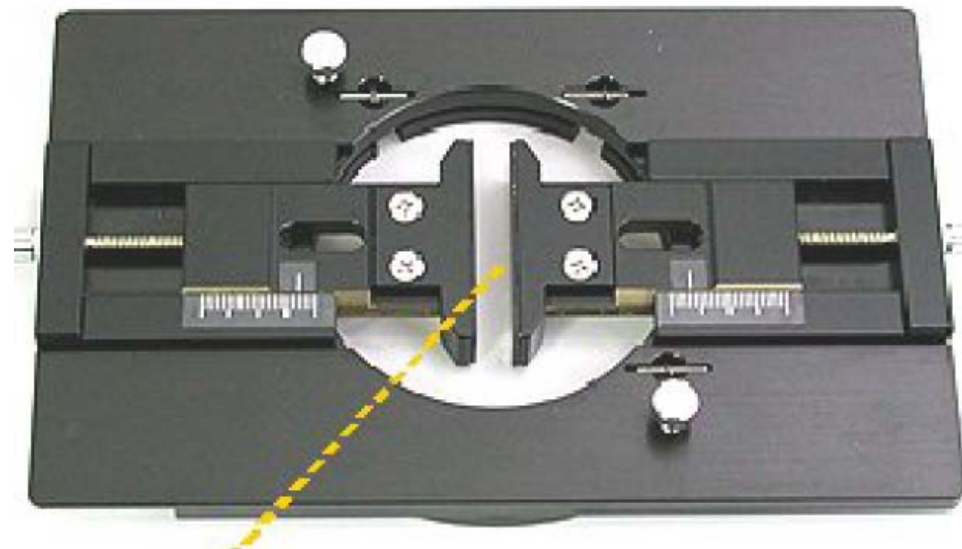


- Una tecnica classica utilizzata consiste nel preparare una microsezione del multistrato in una resina con successiva lucidatura della superficie.
- Questa tecnica presenta però delle limitazioni:
 - Preparazione molto lunga
 - Richiede elevata manualità
 - Rischio di contaminazione del campione da parte della resina
 - La scansione richiede tempi molto lunghi
 - L'analisi si effettua in riflessione e quindi il segnale è rumoroso confrontato a un'analisi ATR
 - La risoluzione è limitata, si ricorre a sottrazioni per estrarre spettri di strati sottili

Preparazione del campione per un sistema ATR Imaging

Con un sistema ATR imaging bidimensionale è possibile effettuare analisi riducendo al minimo la preparazione del campione.

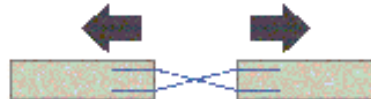
Si sfrutta un accessorio appositamente ideato per questa applicazione denominato micro-vice



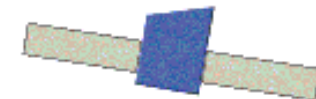
Holds round & unevenly shape samples



Holds & stretches fibers, films and hairs



Tilts oblique samples

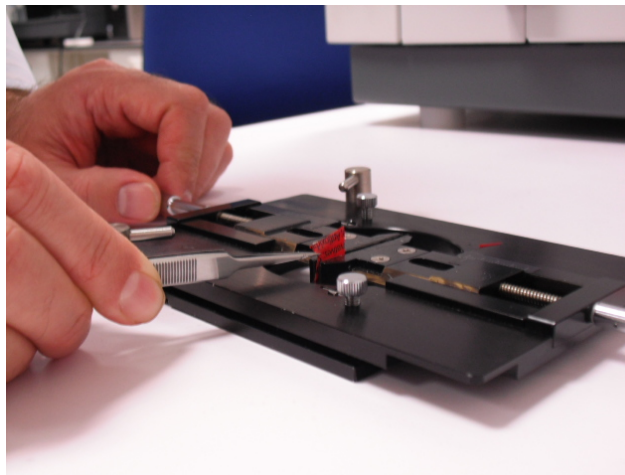


Preparazione del campione

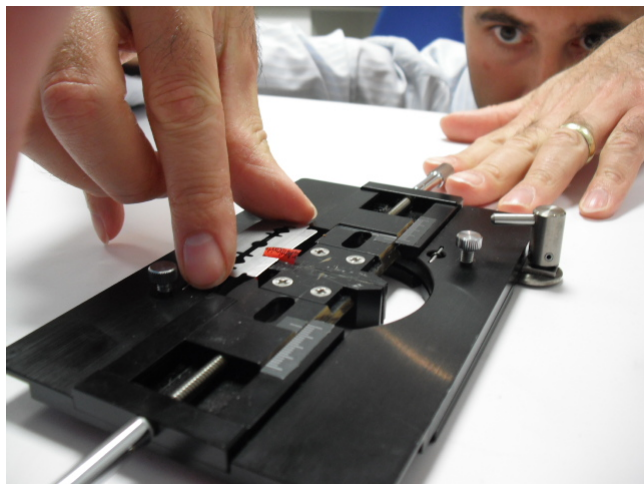
Step 1. Si ritaglia una porzione del campione



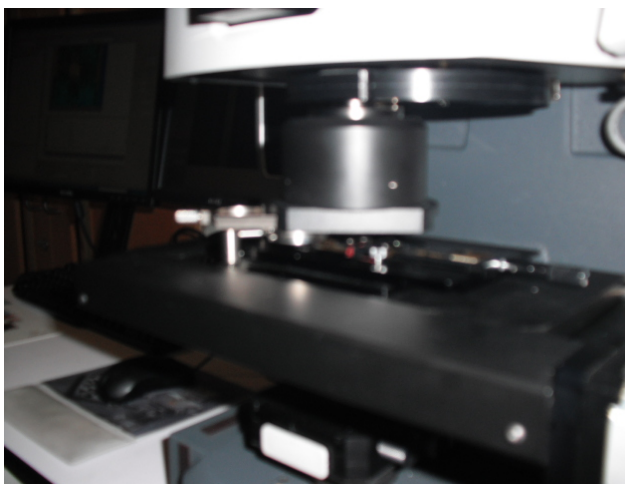
Step 2. Si posiziona nel micro vice



Step 3. Si taglia a filo con una lametta



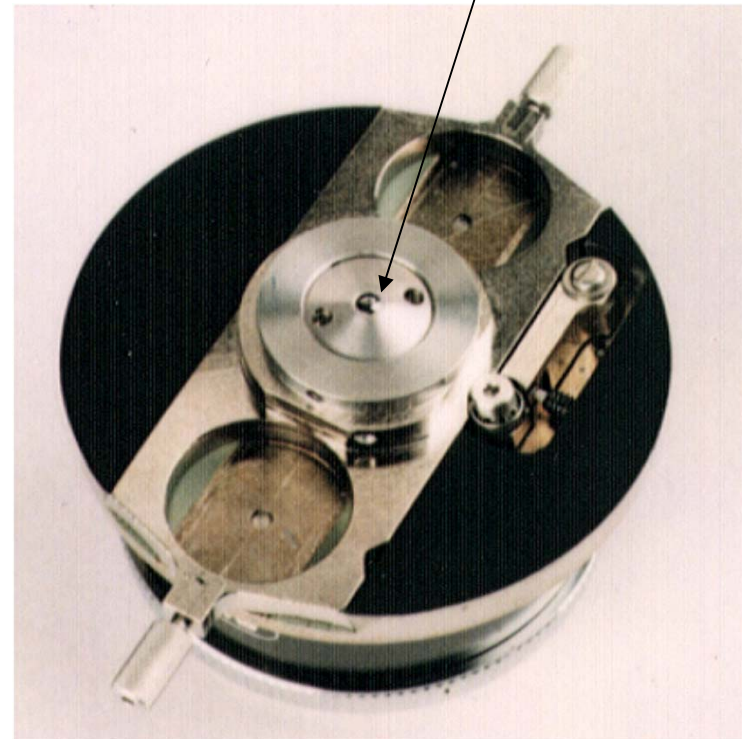
Step 4. si posiziona il microvice sul microscopio



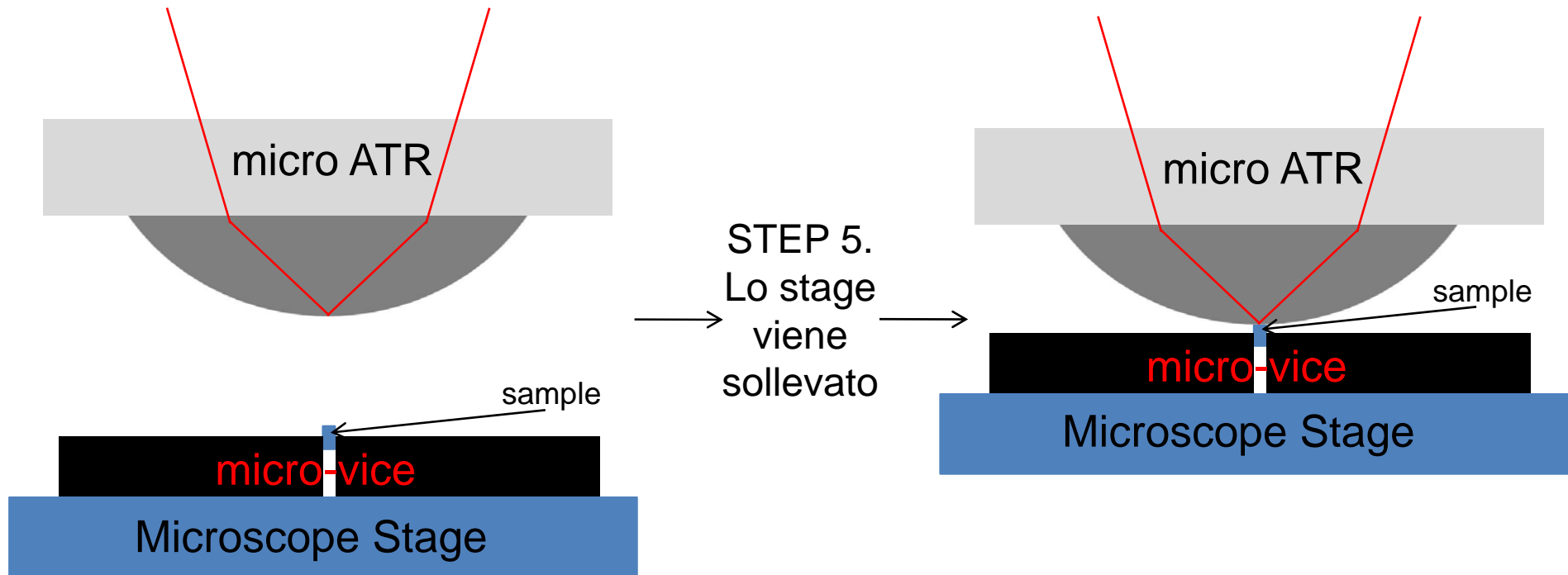
Accessorio Micro ATR per microscopio Imaging

- Micro ATR
 - Cristallo in Germanio
- Non richiede elevate pressioni di contatto
- Si monta sull'obiettivo in pochi secondi
- Non danneggia il campione
- Robusto
- Facile da utilizzare
- Elevato segnale

Single reflection hemispherical internal reflection element (IRE)

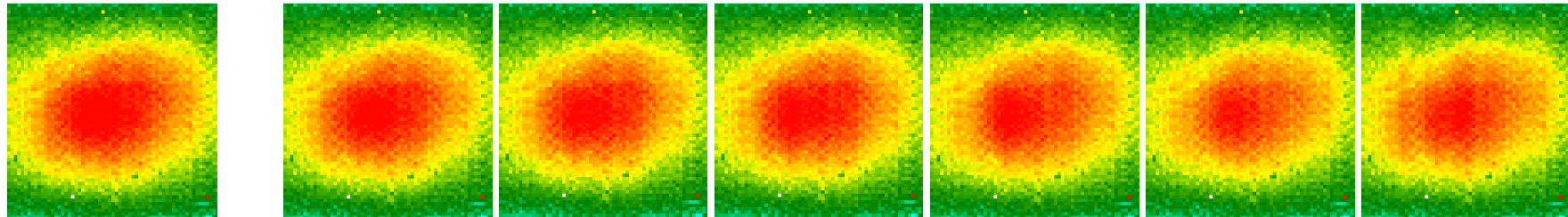


ATR Contact con il campione



Visione Live del contatto con l'ATR

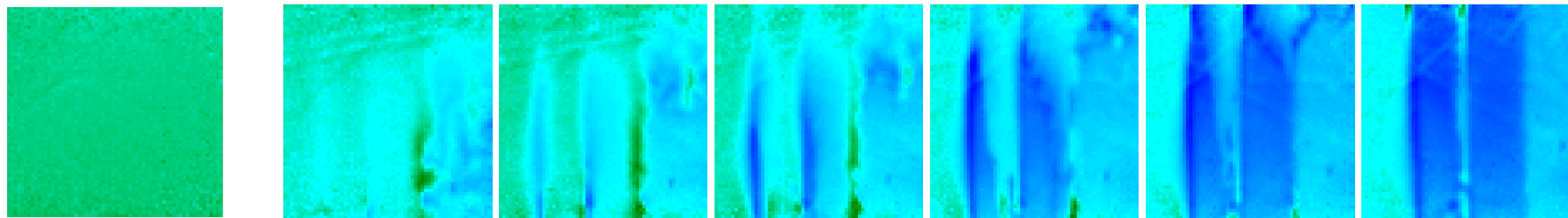
Live ATR IR image – Senza NUC



No Pressure
(before contact)

Increasing Pressure

Live ATR IR image – Con NUC



No Pressure
(before contact)

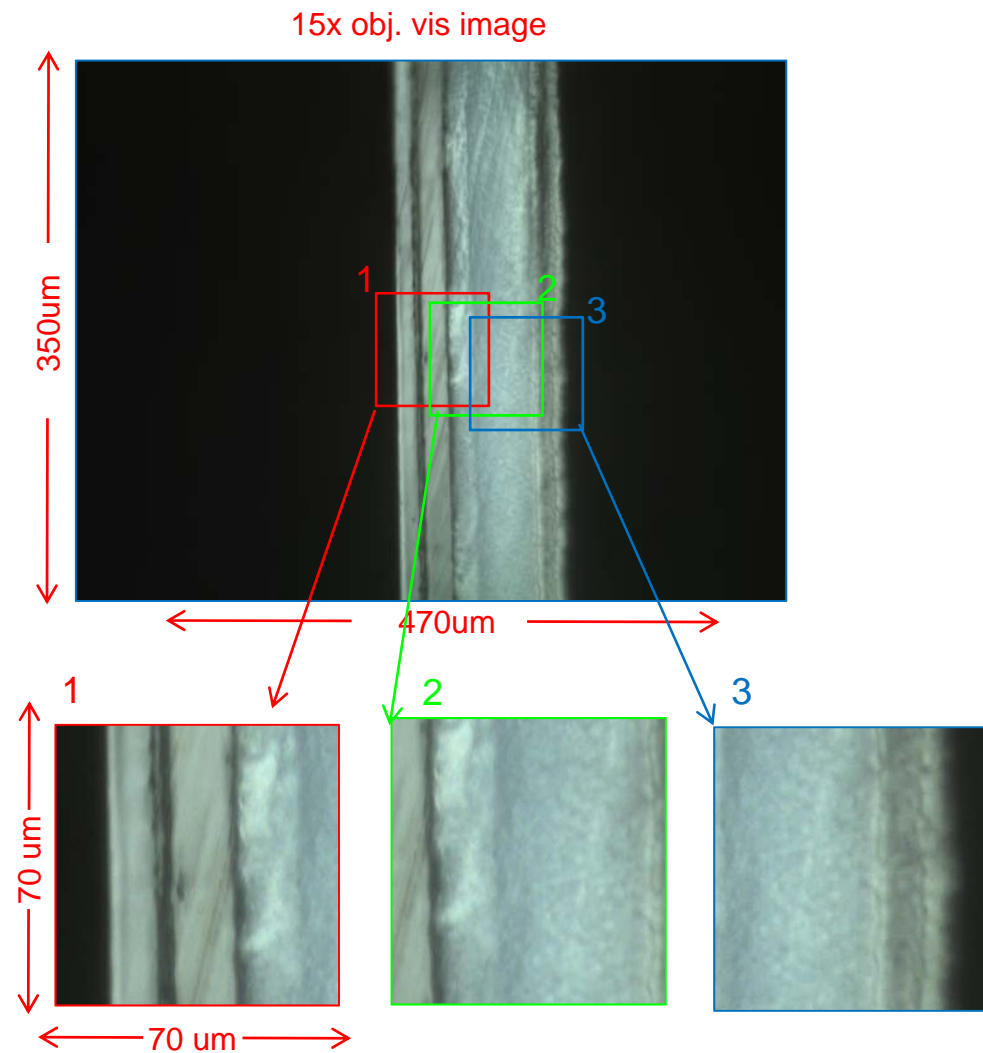
First Contact

Increasing Pressure

Complete Contact

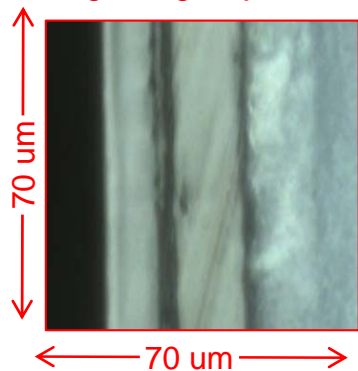
L'NUC, Non-Uniformity Correction è un'esclusiva funzione di calibrazione della risposta del detector Imaging

Identificazione delle zone di analisi



Caratterizzazione degli strati

40x high mag. obj. vis image



ATR Chemical Image

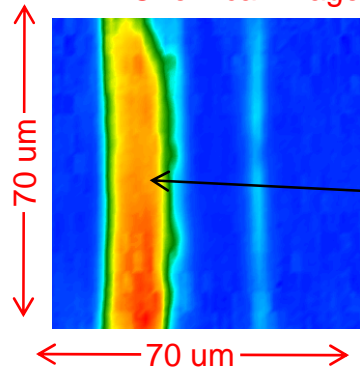


Image @ 1724 cm-1 - PET

Row = 30 Col = 19

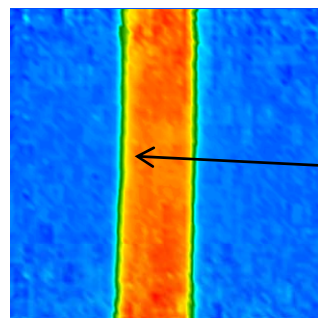
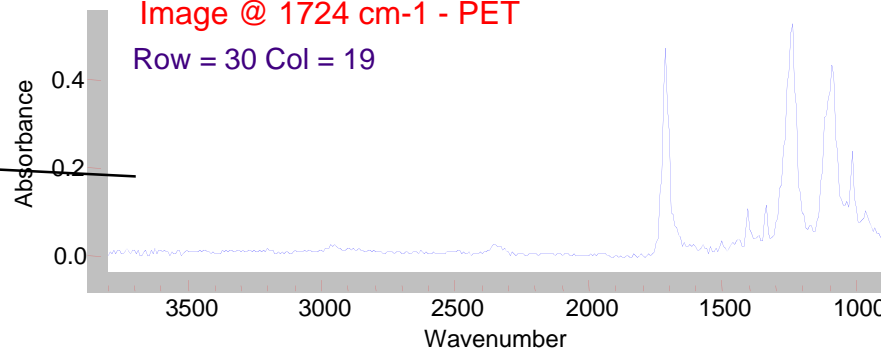


Image @ 3295 cm-1 - Nylon

Row = 32 Col = 31

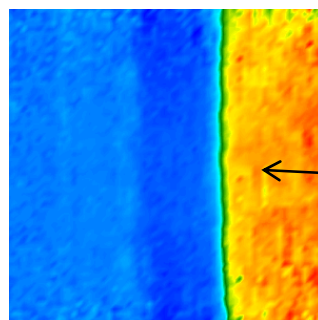
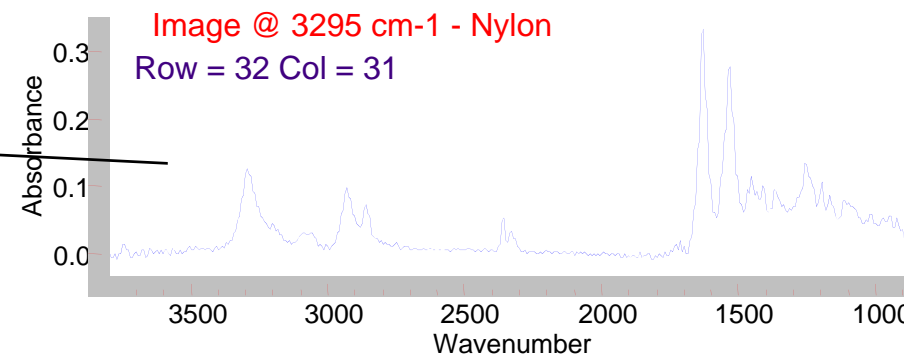
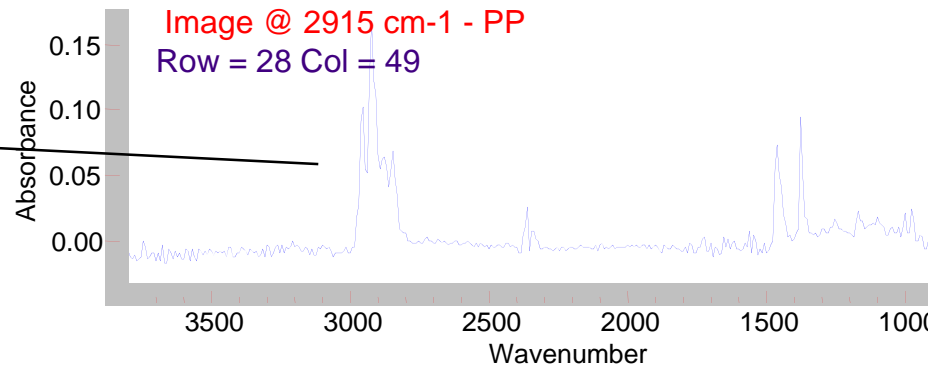


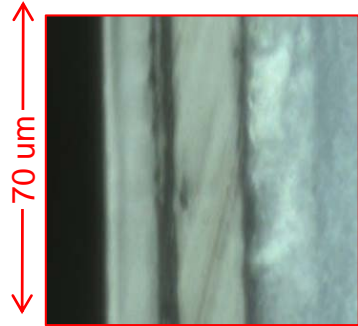
Image @ 2915 cm-1 - PP

Row = 28 Col = 49



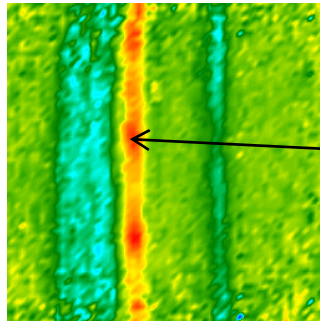
Caratterizzazione degli strati di adesivo

40x high mag. obj. vis image



70 um

ATR Chemical Image



70 um

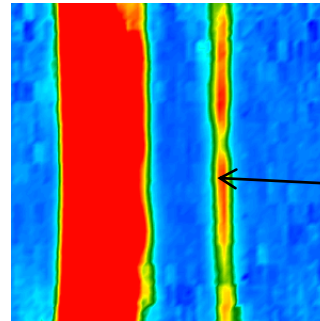
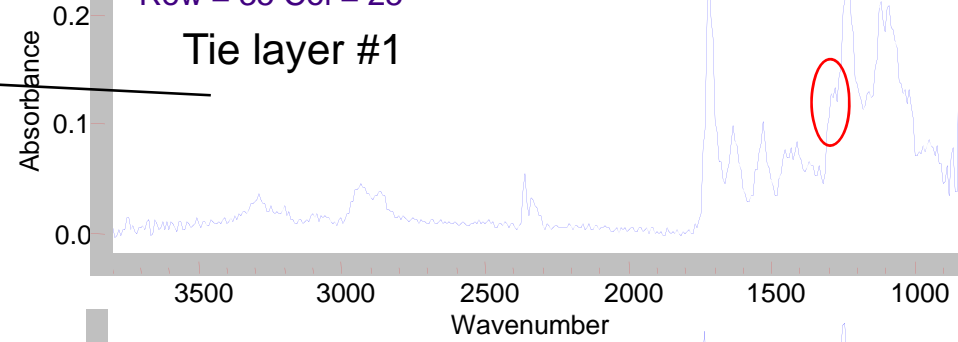


Image @ 1285 cm-1, poly phthalate, ~4 microns

Row = 35 Col = 25

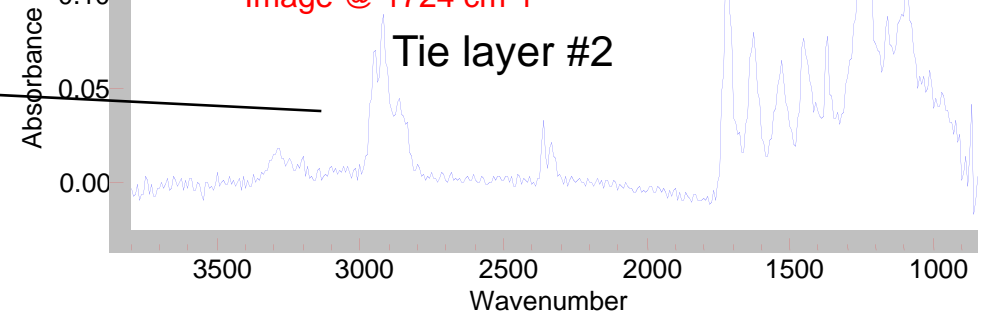
Tie layer #1



Row = 28 Col = 42

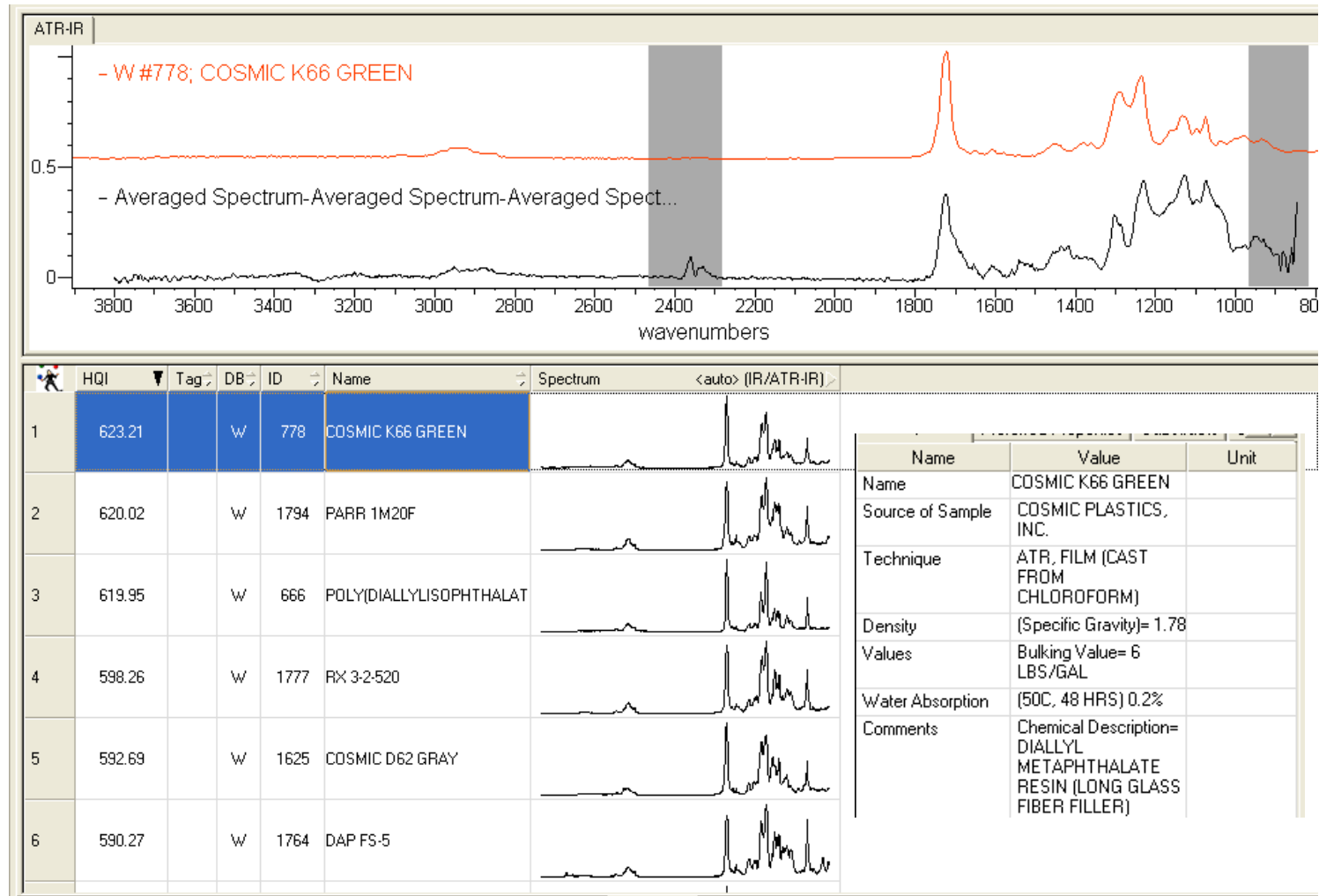
Image @ 1724 cm-1

Tie layer #2



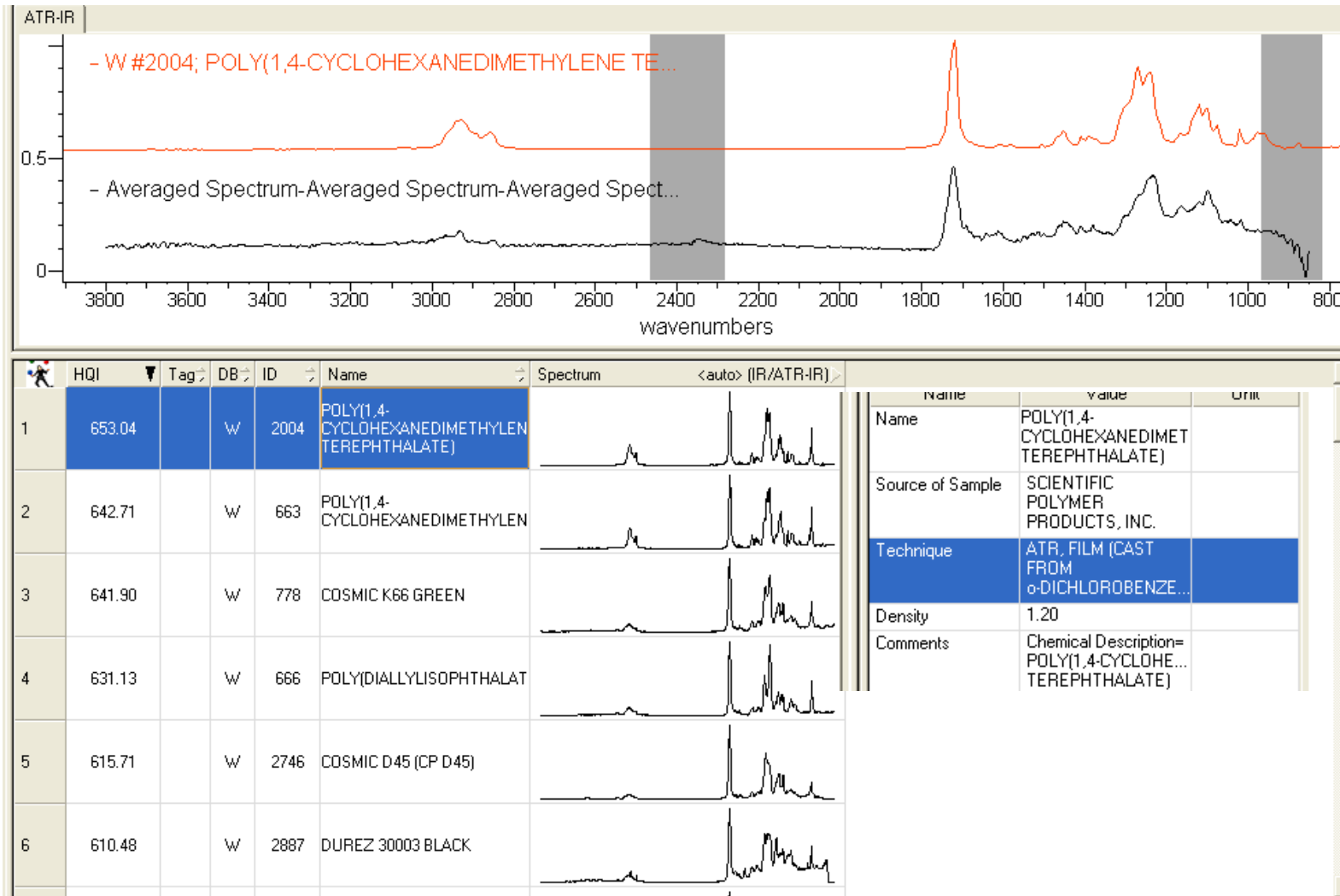
Ricerca spettrale

Identificazione dello strato di colla 1



Viene identificato un adesivo a base polifitalato.

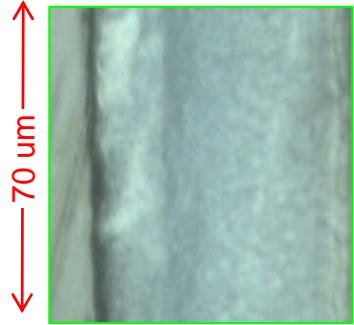
Identificazione dello strato di colla 2



Anche in questo caso l'adesivo è di un poli ftalato.

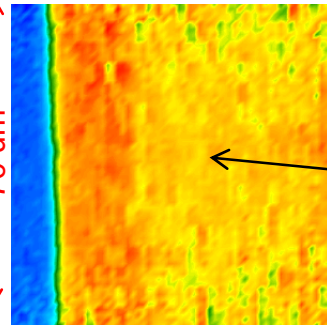
Studio dell'omogeneità di uno strato

40x high mag. obj. vis image



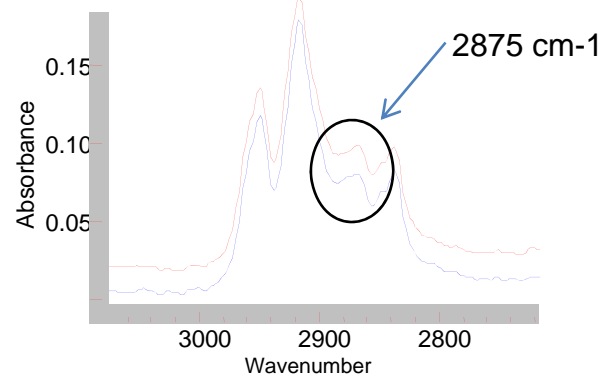
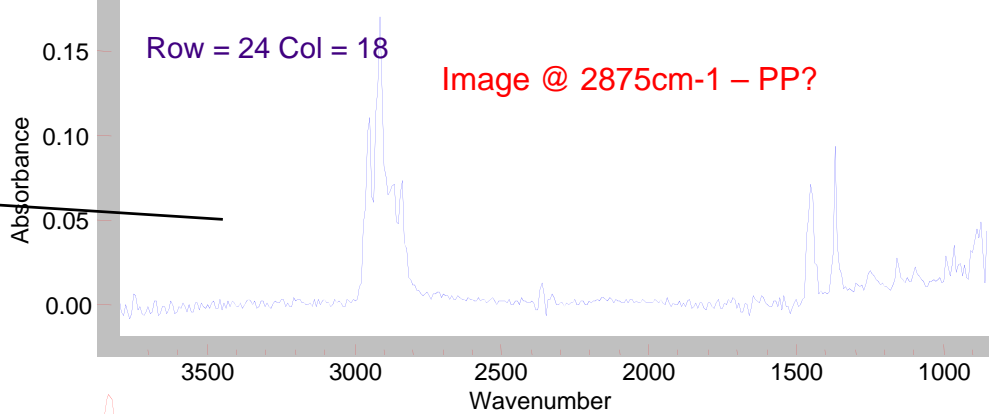
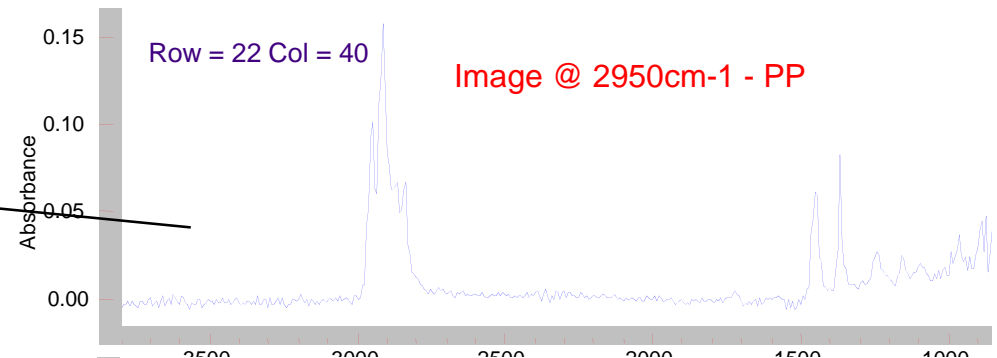
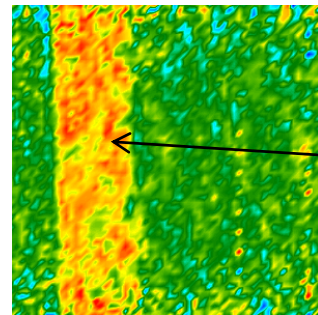
70 μm

ATR Chemical Image



70 μm

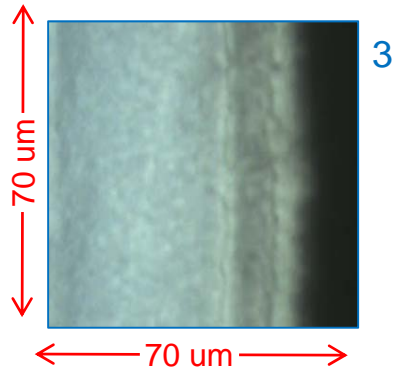
70 μm



Una parte dello strato è caratterizzato da una piccola differenza a 2875 cm-1

Studio dell'omogeneità dello strato

40x high mag. obj. vis image



ATR Chemical Image

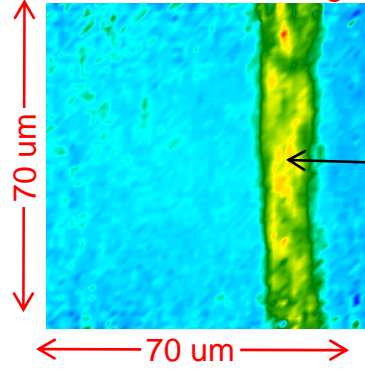
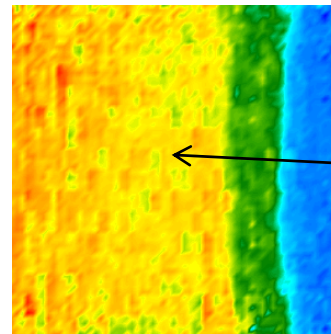
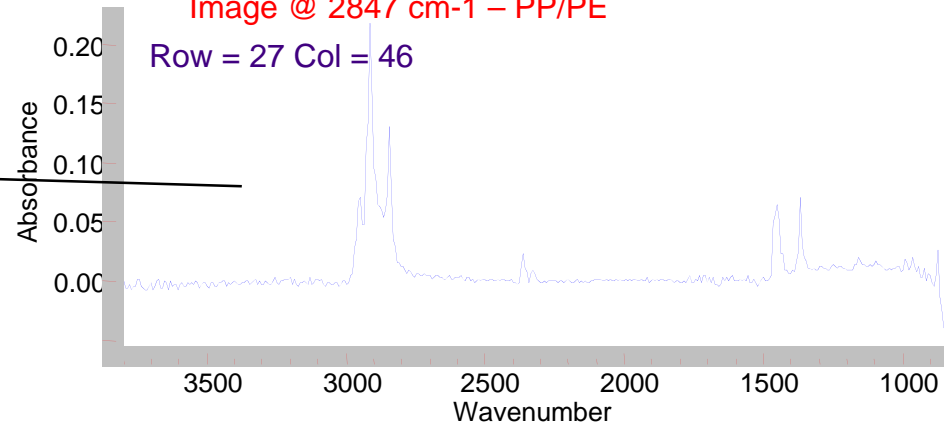


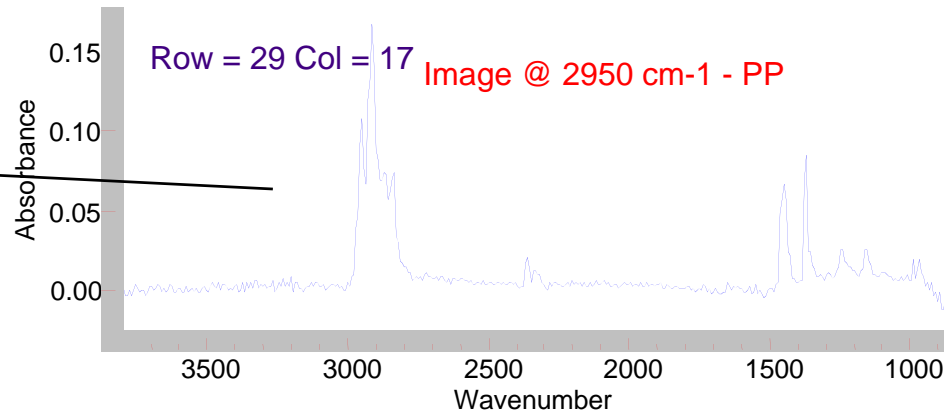
Image @ 2847 cm⁻¹ – PP/PE

Row = 27 Col = 46



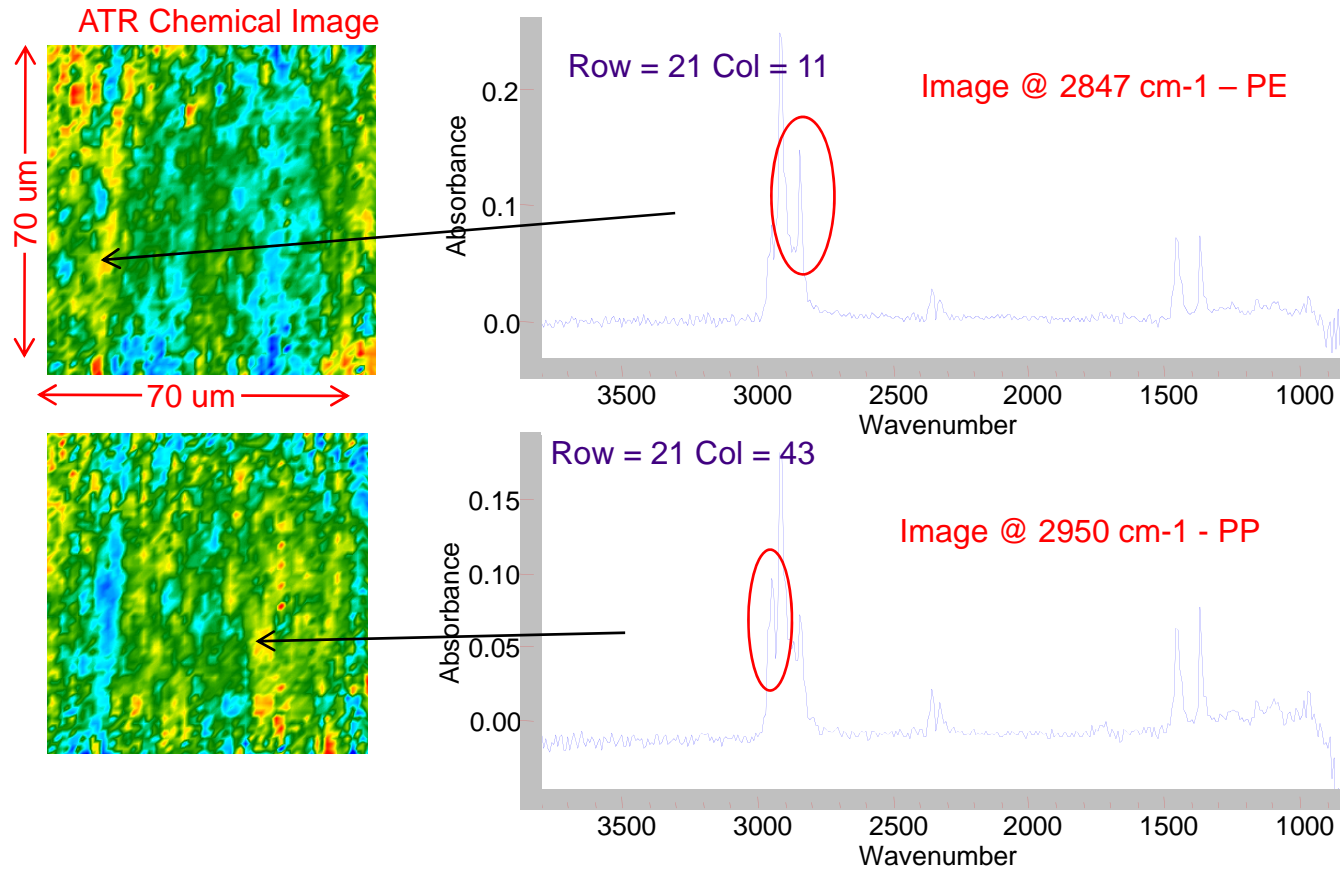
Row = 29 Col = 17

Image @ 2950 cm⁻¹ - PP



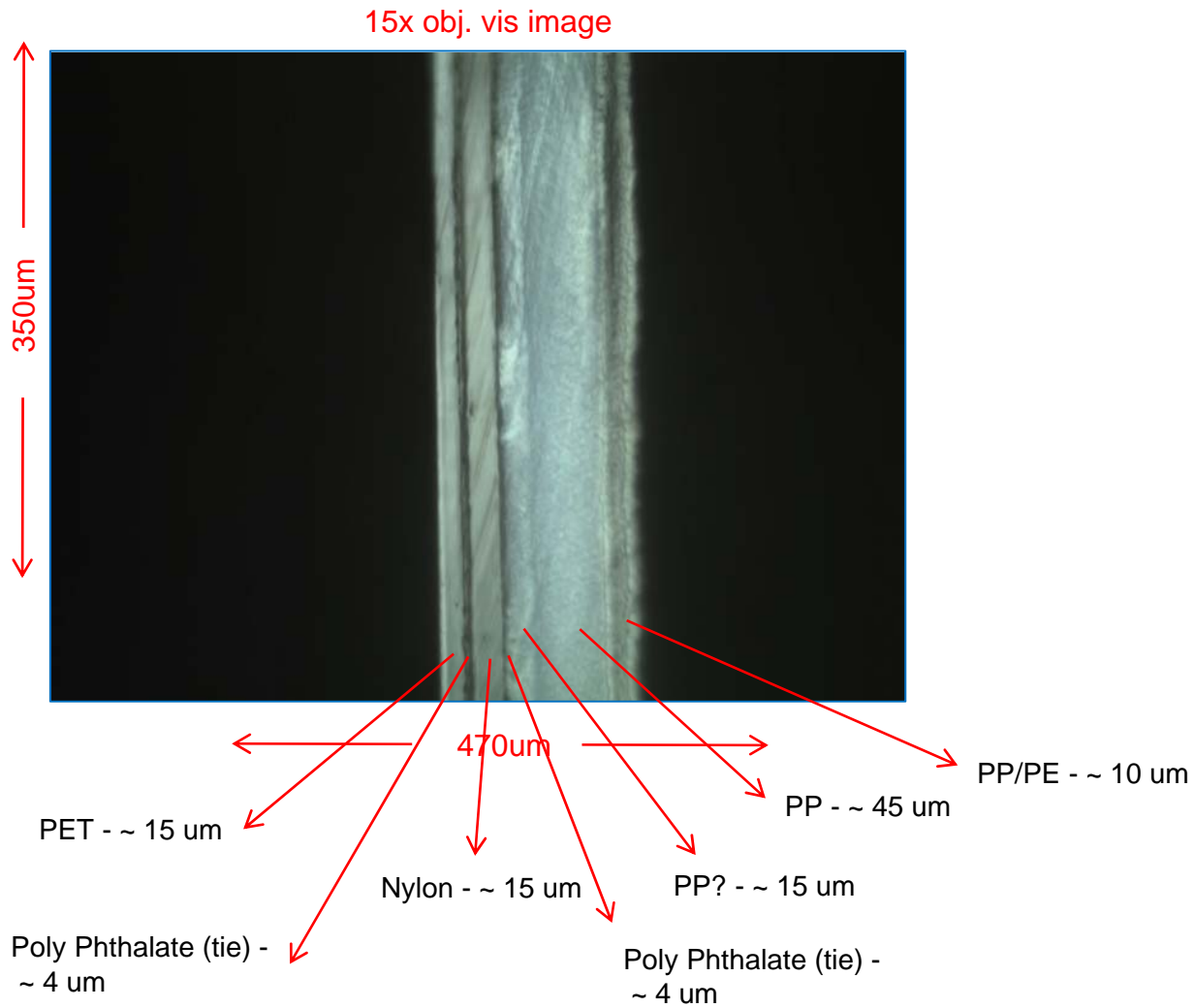
Lo strato esterno ha una maggiore concentrazione in PE in una sua parte

Omogeneità di uno strato esterno

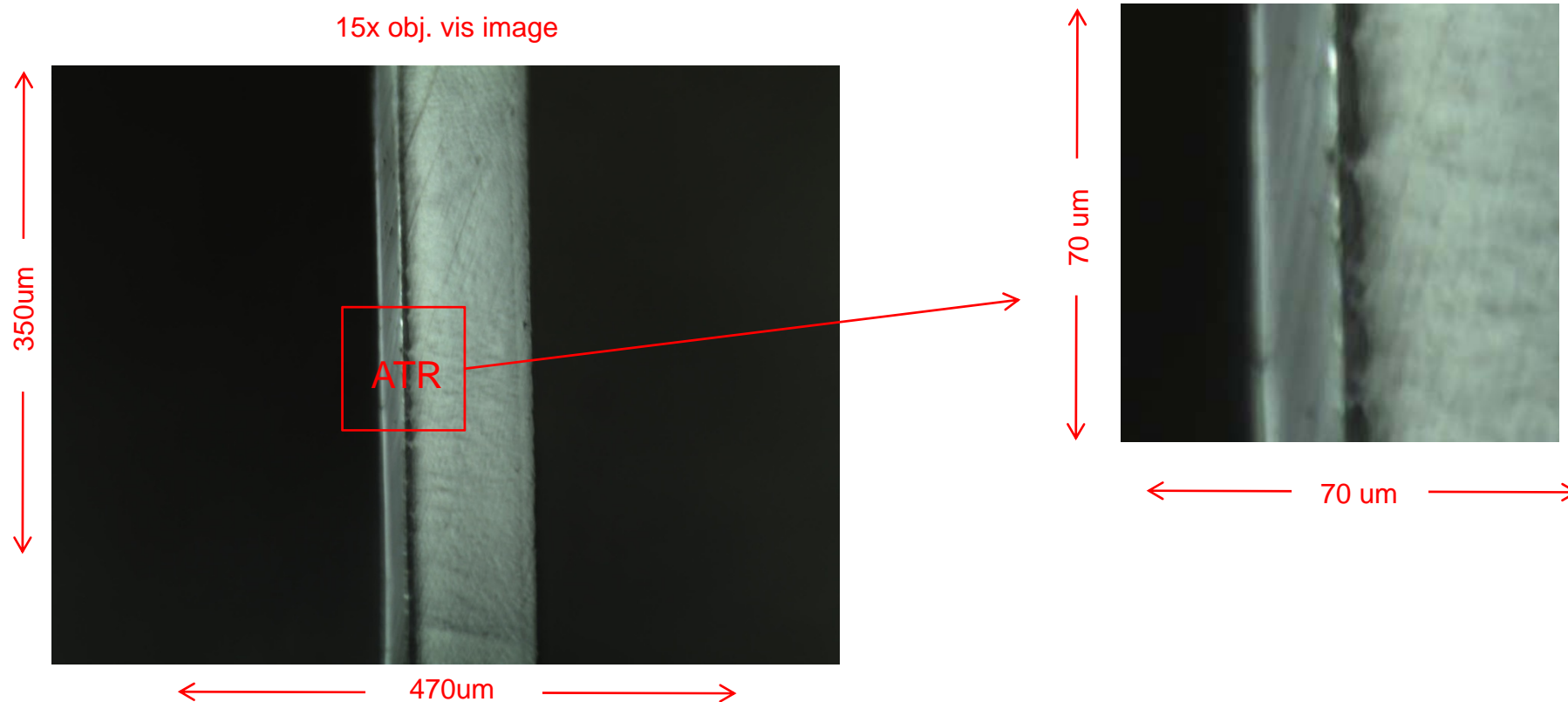


E' possibile identificare l'omogeneità di uno strato esterno, in questo caso si notano le inomogeneità di un Poli Etilene copolimerizzato con poli propilene

Struttura del multi strato

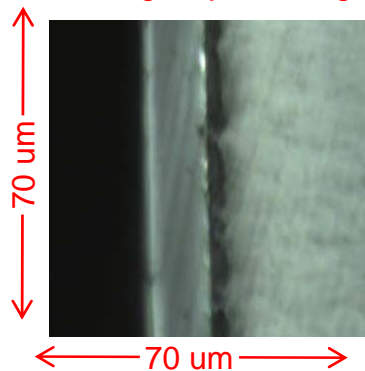


Altro esempio di ATR imaging su multistrato

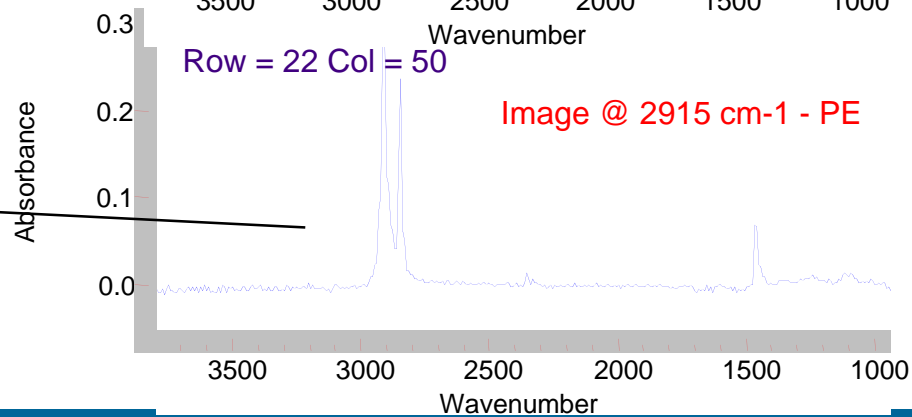
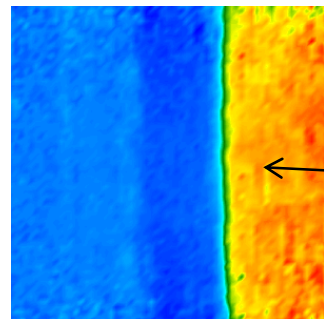
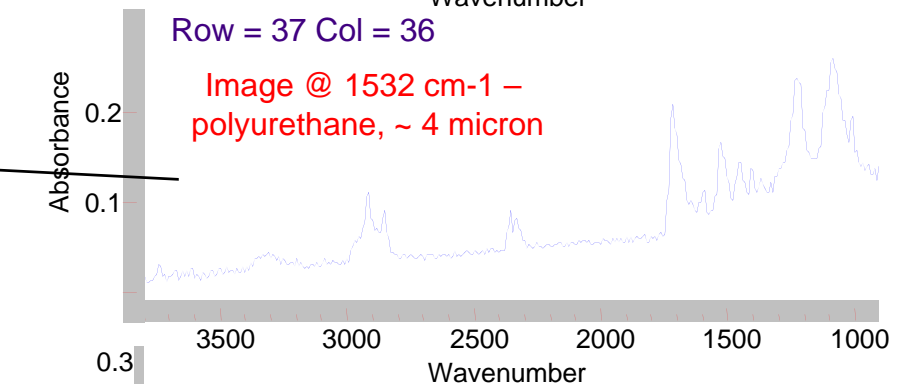
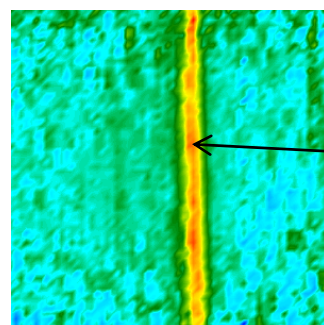
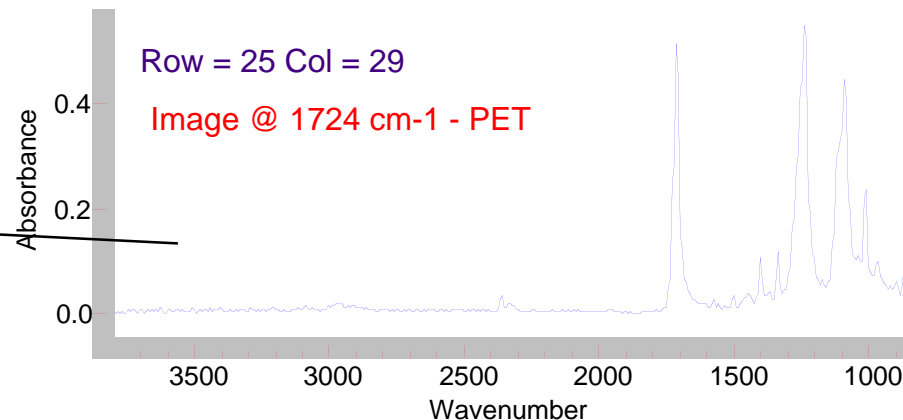
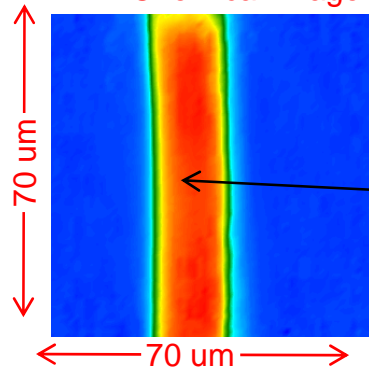


Caratterizzazione del multistrato

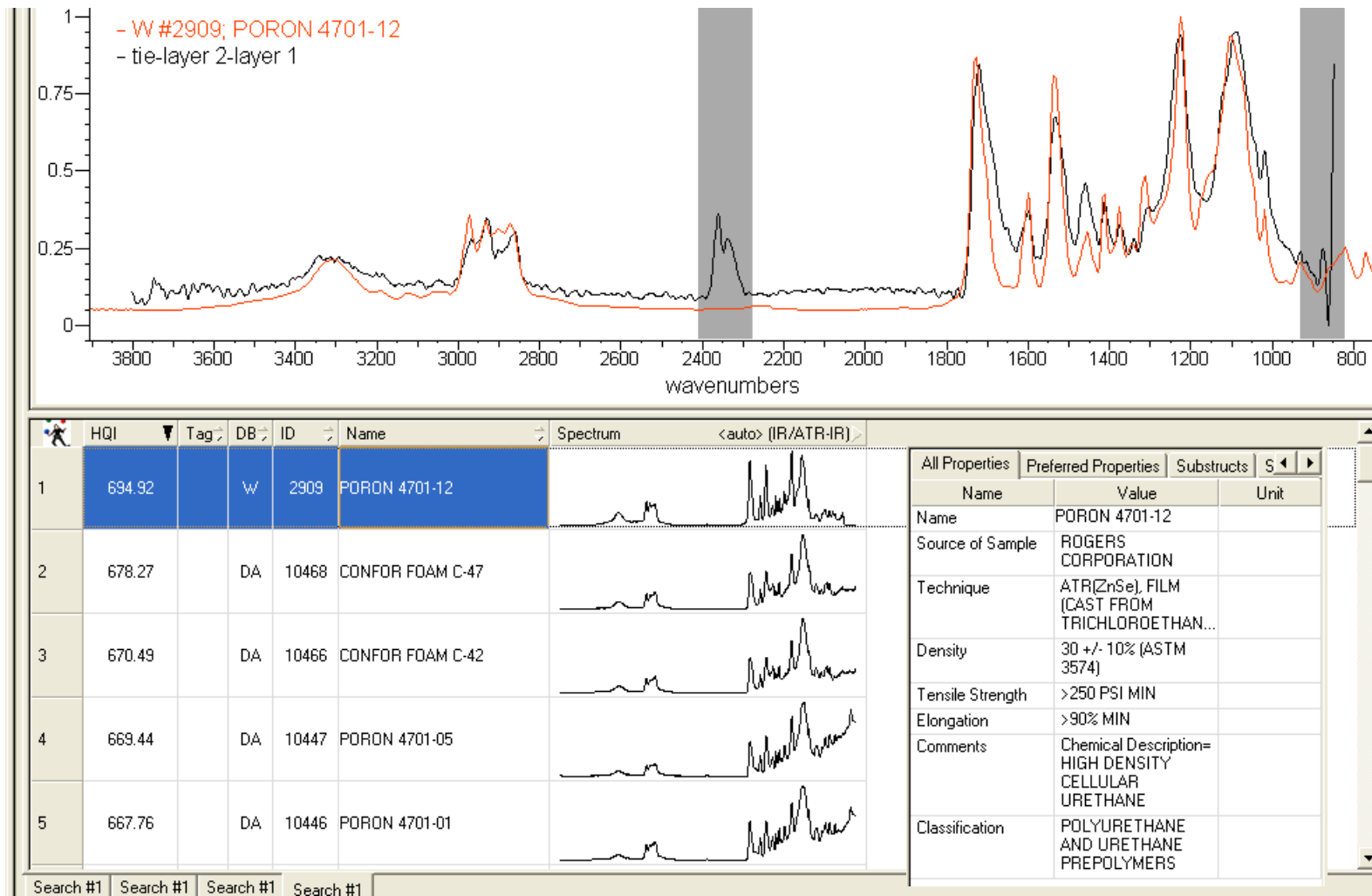
15x mag. obj. vis image



ATR Chemical Image

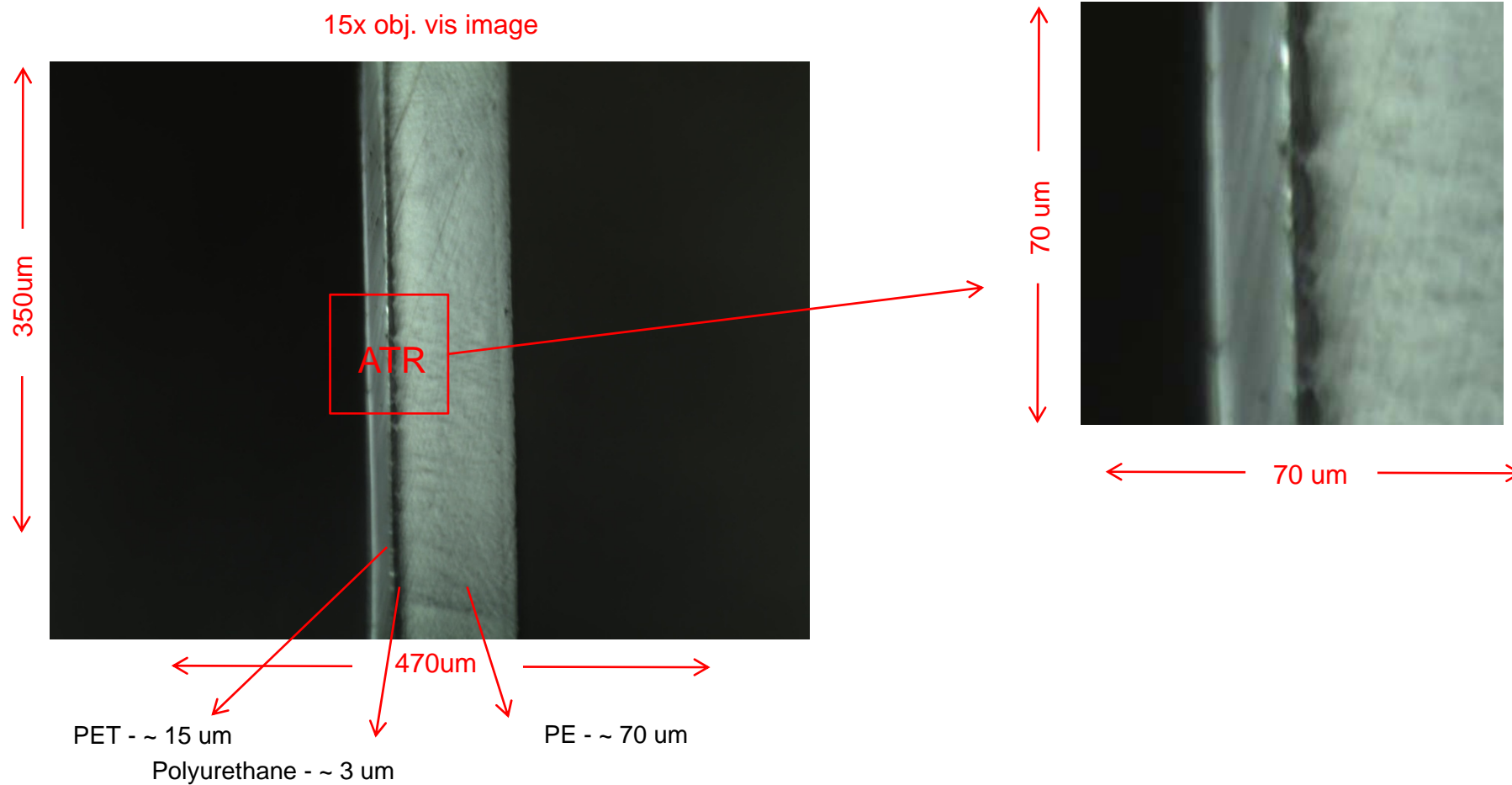


Ricerca in libreria dello strato di adesivo

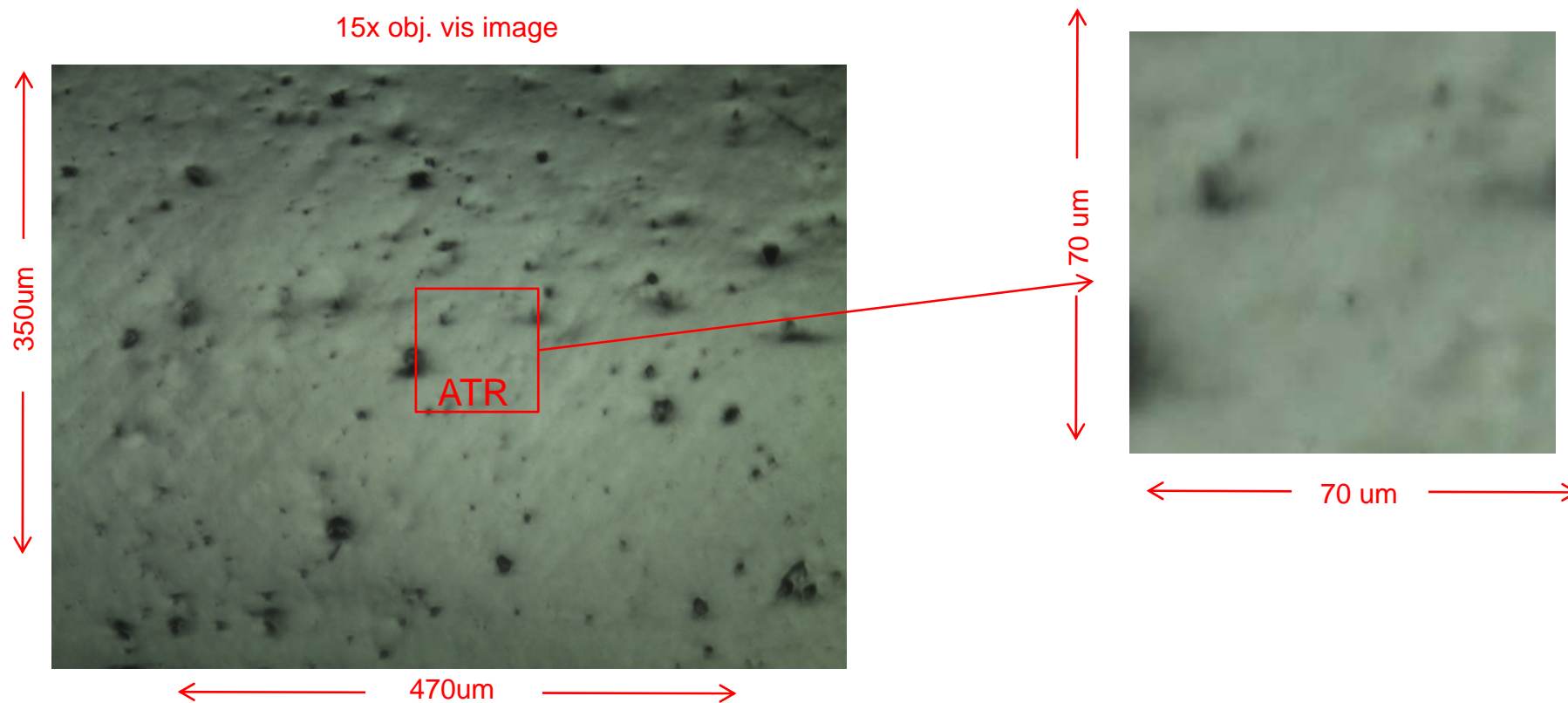


In questo caso l'adesivo è di tipo poliuretano

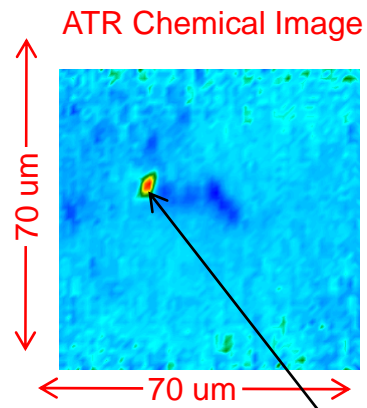
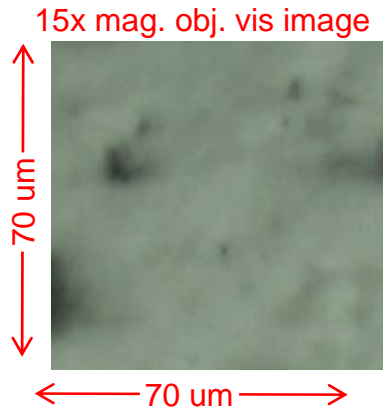
Composizione del multistrato



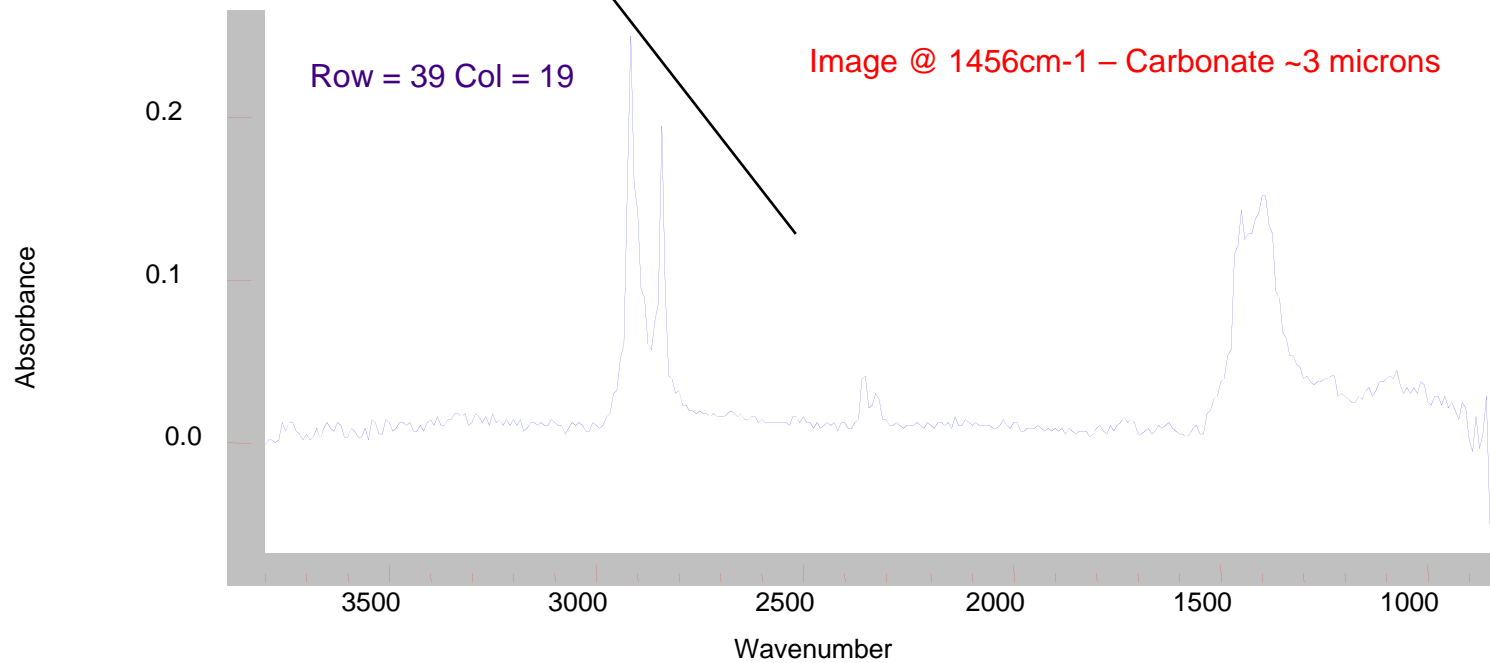
Analisi di difetti sulla superficie



Identificazione del difetto



Viene evidenziata una agglomerato di carbonati



Agilent Cary 620

