



ThermoFisher
SCIENTIFIC

In-situ Polymeranalytik mittels FTIR-/Raman-Rheologie Kopplung

13. Tagung Arbeitskreis Polymeranalytik, Darmstadt, 07.06.2018

Dr.-Ing. Alexander Böhm
Applikationsspezialist Thermo Fisher Scientific GmbH Dreiech

FTIR-Rheologie Kopplung

FTIR-Rheologie Kopplung



Rheologie ?

Ursprung der Rheologie

Um den interdisziplinären Bereich der **Materialwissenschaften** zu benennen, welcher sich mit dem Fließen und der Deformation von Materie beschäftigt, wurde 1929 der Begriff **Rheologie** von E.C. Bingham und M. Reiner vorgeschlagen

Dieser hat seinen Ursprung in den griechischen Termini $\rho\epsilon\acute{\iota}$ (rhei) für **fließen** und $\lambda\acute{o}\gamma\omicron\varsigma$ (logos) für **Wissenschaft**

Rheologie im Alltag

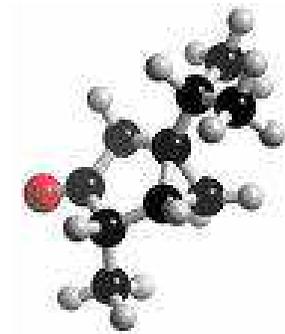
- Zu Hause:
Kosmetik – (Zahnpasta, Duschgel, Shampoo, Bodylotion, Haar-Gel, Deo-Spray, Nagellack)
Food – (Marmelade, Wurst, Nougatcreme, Joghurt, Butter)
- Unterwegs:
Fahrzeug – (Reifen, Kunststoffteile, Lack, Kraftstoff, Schmiermittel),
Zeitung, Handy, Dokumente, Banknoten
- Im Büro:
Kugelschreiber, Marker, Aufkleber, Druckertinte,
LCD-Display, Latte Macchiato

Und vieles mehr.....



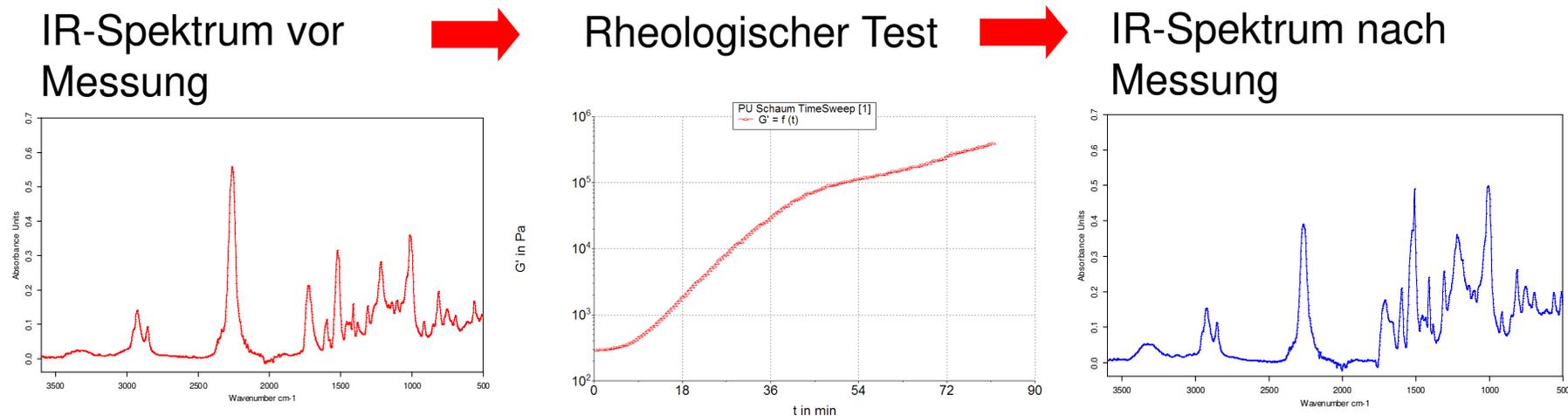
FTIR-Rheologie Kopplung: Motivation

- Ein Rheometer liefert uns die viskoelastischen Eigenschaften einer Probe, entweder in Ruhe oder in Abhängigkeit von Deformation und Scherung (Zeit, Temperatur usw.)
- Die viskoelastischen Eigenschaften einer Substanz hängen von der Molekülstruktur ab
- Was passiert auf molekularer Ebene in der Probe?
- Mit Hilfe von IR-Spektroskopie (und/oder Raman, X-ray, NMR, Lichtbeugung etc.) können die zeit- und scherungsabhängigen Veränderungen der Molekülstruktur bestimmt werden



FTIR-Rheologie Kopplung: Status Quo

- Warum FTIR-Spektroskopie?
 - FTIR-Spektroskopie ermöglicht die direkte Bestimmung von Orientierungseffekten, sowie chemische und physikalische Änderungen und Umwandlungen auf molekularer Ebene

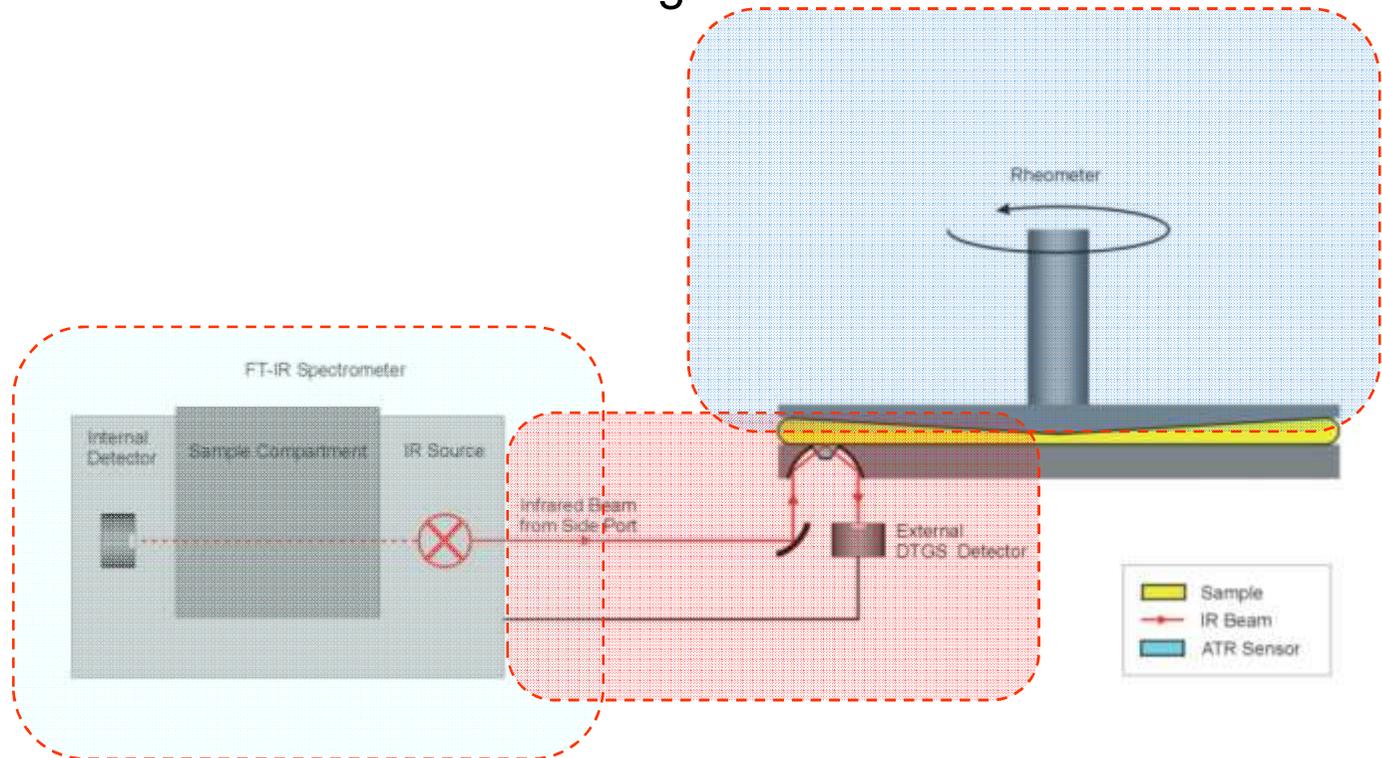


- doppelte Probenvorbereitung und doppelte Zeit für Messung
- keine direkte Korrelation zwischen rheologischen Daten und Spektren
- kein Spektrum der Probe unter Deformation oder Scherung
- Einzelmessungen mit Spektrometer und Rheometer sind zeitaufwendig

FTIR-Rheologie Kopplung: Aufbau

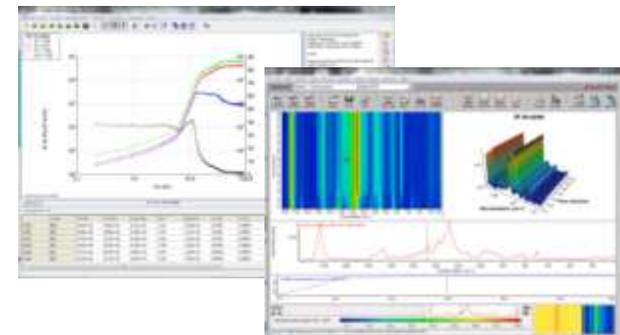


- Optimale Messbedingungen Rheometer
- Optimale Messbedingungen IR-Spektrometer
- Simultane Datenerfassung

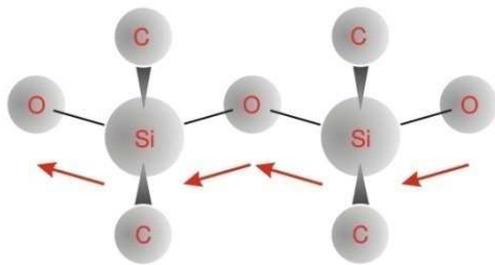


FTIR-Rheologie Kopplung: Aufbau im Detail

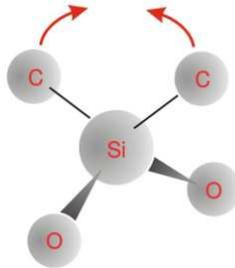
- Patentiertes Modul
 - * DE 10140711, EP 02762251, US 6988393, JP 4028484
(beinhaltet jegliche Kombination optischer Spektroskopie mit einem Rheometer)
- Exklusiv für das HAAKE MARS Rheometer
- Temperaturbereiche
 - Peltier: 0 – 100 ° C
 - Elektrisch: RT – 400 ° C
- DTGS- oder MCT-Detektor
- ATR-Kristall mit 1 mm² Oberfläche, Einfachreflektion
- Modul seitlich verfahrbar für versch. Geschwindigkeiten
- Voll integrierte Software mit z.B. Nicolet OMNIC
 - HAAKE RheoWin übergibt Spektren-Parameter
 - HAAKE RheoWin löst Spektrenaufnahme aus
 - Spektrometersoftware nimmt Spektren auf
 - Daten werden über Zeitangabe korreliert



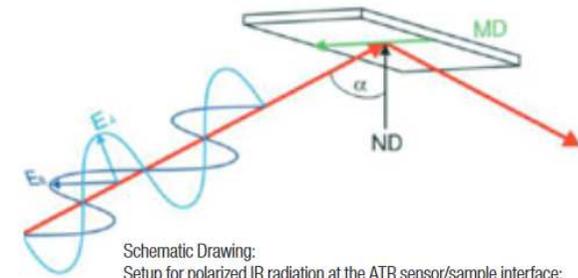
FTIR-Rheologie Kopplung: Scherung von PDMS



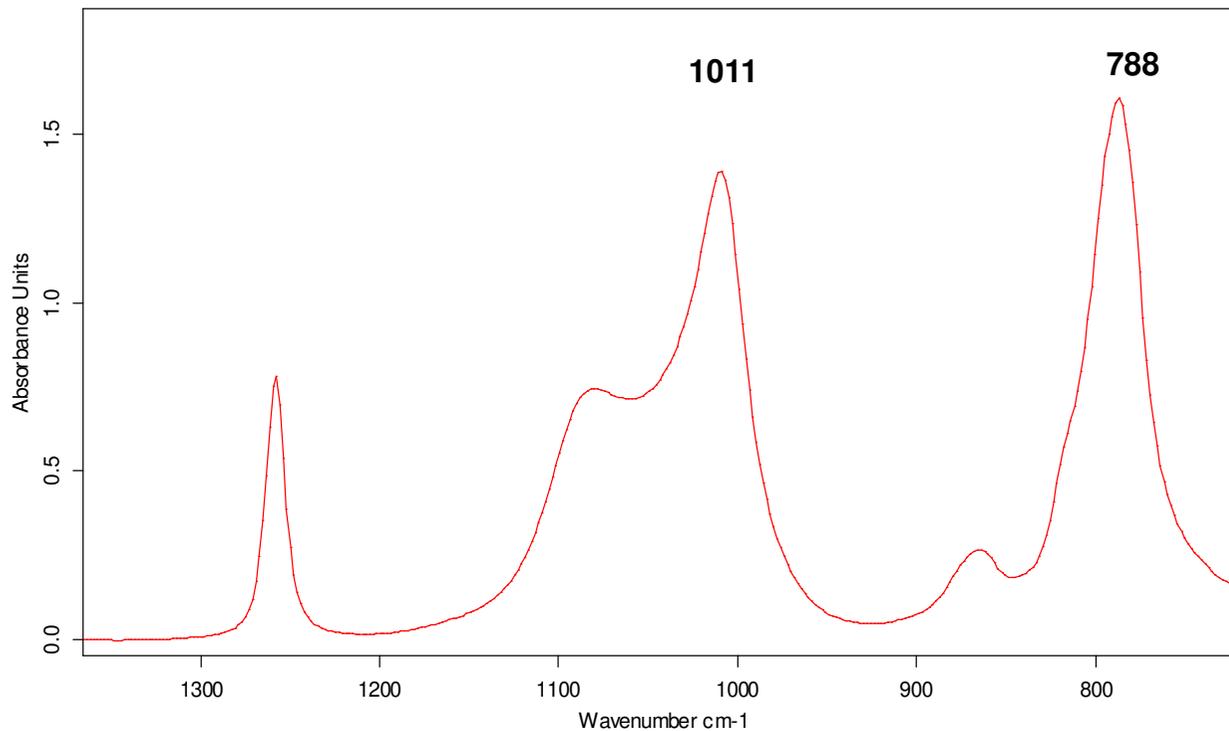
Si-O Asymmetric Stretching



Si-(CH₃)₂ Symmetric Deformation

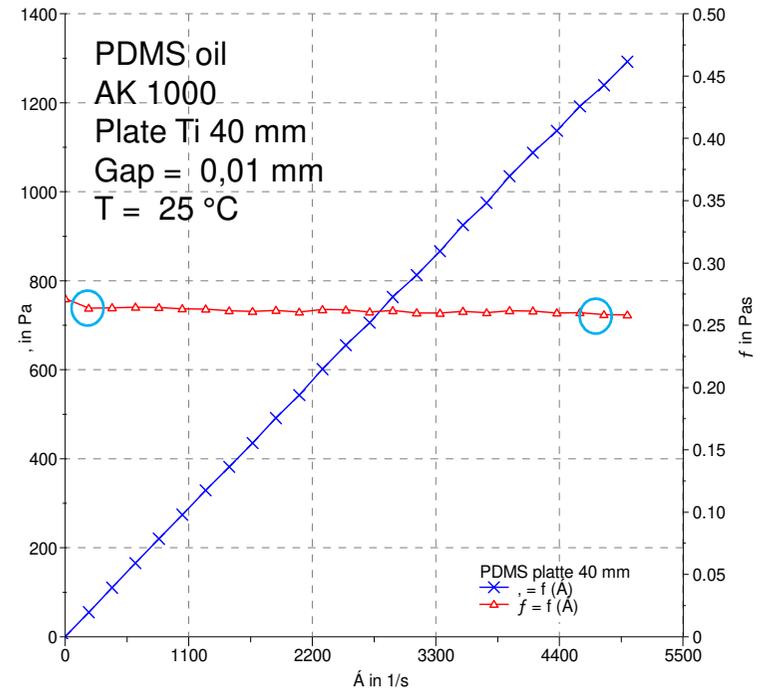
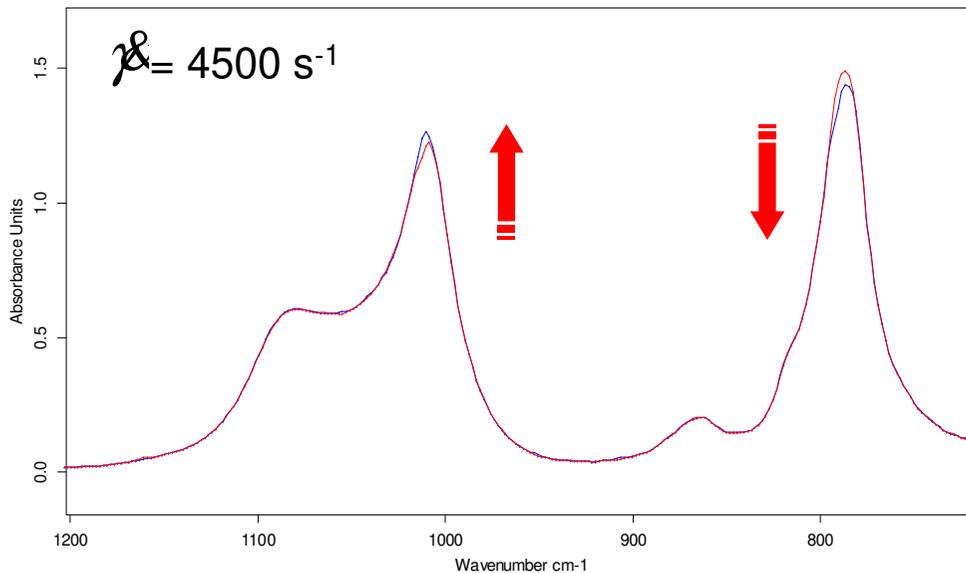
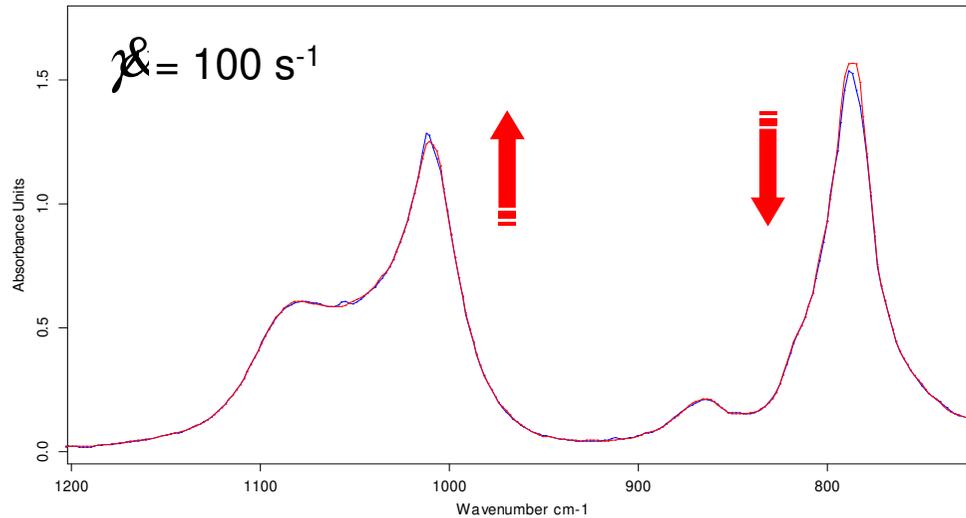


Schematic Drawing:
Setup for polarized IR radiation at the ATR sensor/sample interface:
ND: Normal direction at the ATR sensor/sample interface
MD: Machine direction (in flow direction of the sample)
E: Electric field vectors of the polarized radiation (parallel and perpendicular to MD)
 α : Angle of incidence (45°)



- Ausschnitt aus dem FTIR Absorptionsspektrum von PDMS (Fingerprint Bereich)
- Zuweisung der relevanten Absorptionsbanden zur Orientierungsbestimmung

Scherung von PDMS – parallel zur Scherung polarisiert

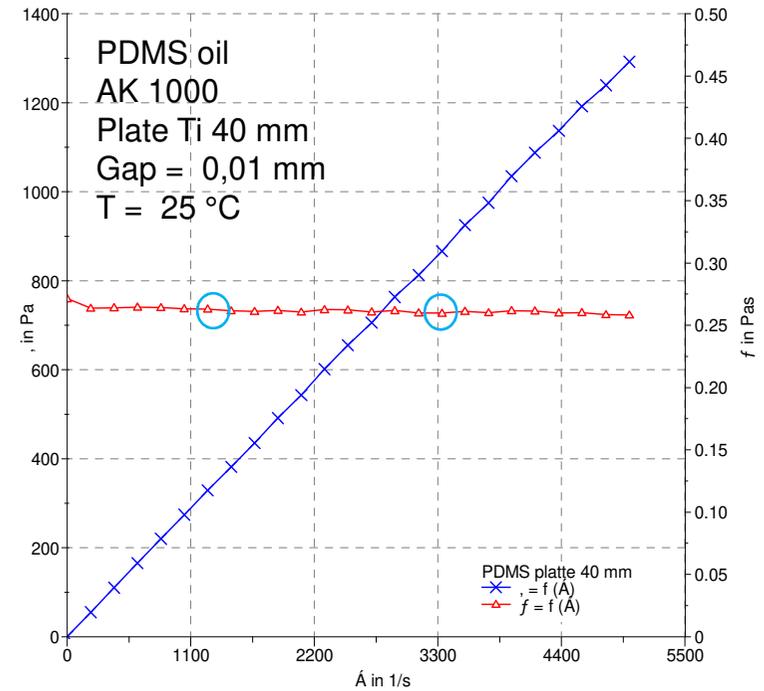
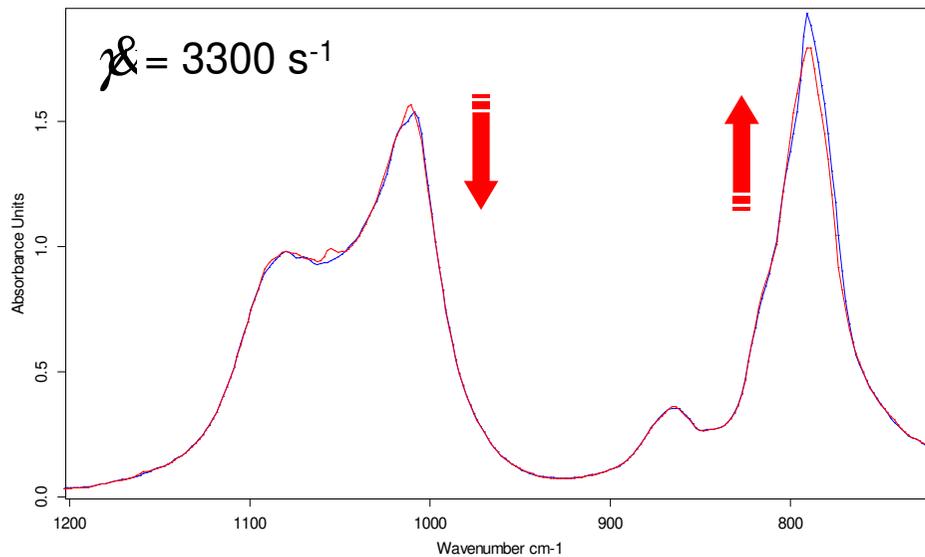
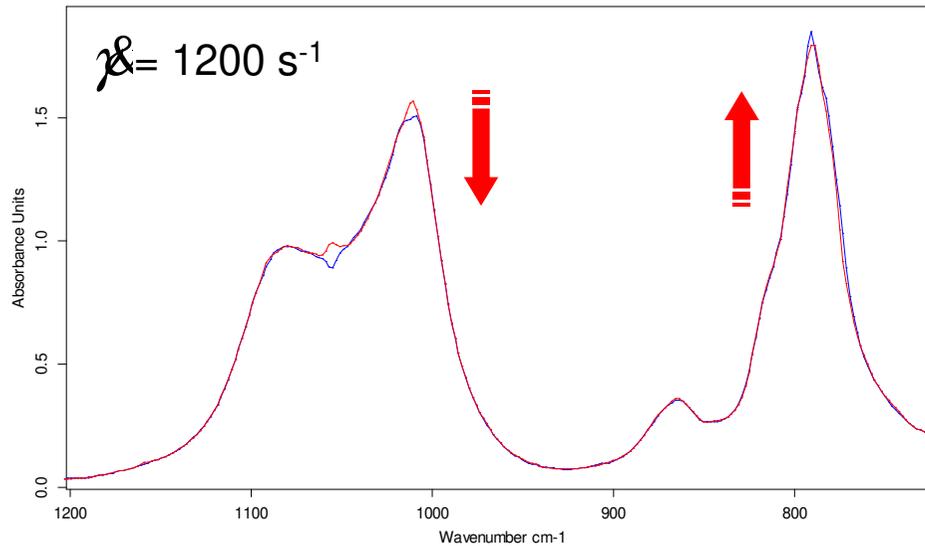


Spektrum bei $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$

Spektren bei Scherungen von
 $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ and $\dot{\gamma} = 4500 \text{ s}^{-1}$

Unter Scherung wird die Absorptionsbande bei 1011 cm^{-1} stärker und die Bande bei 788 cm^{-1} wird schwächer

Scherung von PDMS – senkrecht zur Scherung polarisiert



Spektrum bei $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$

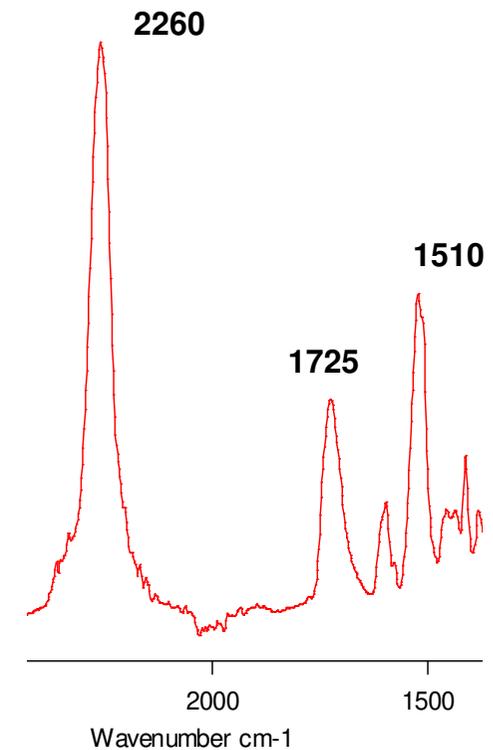
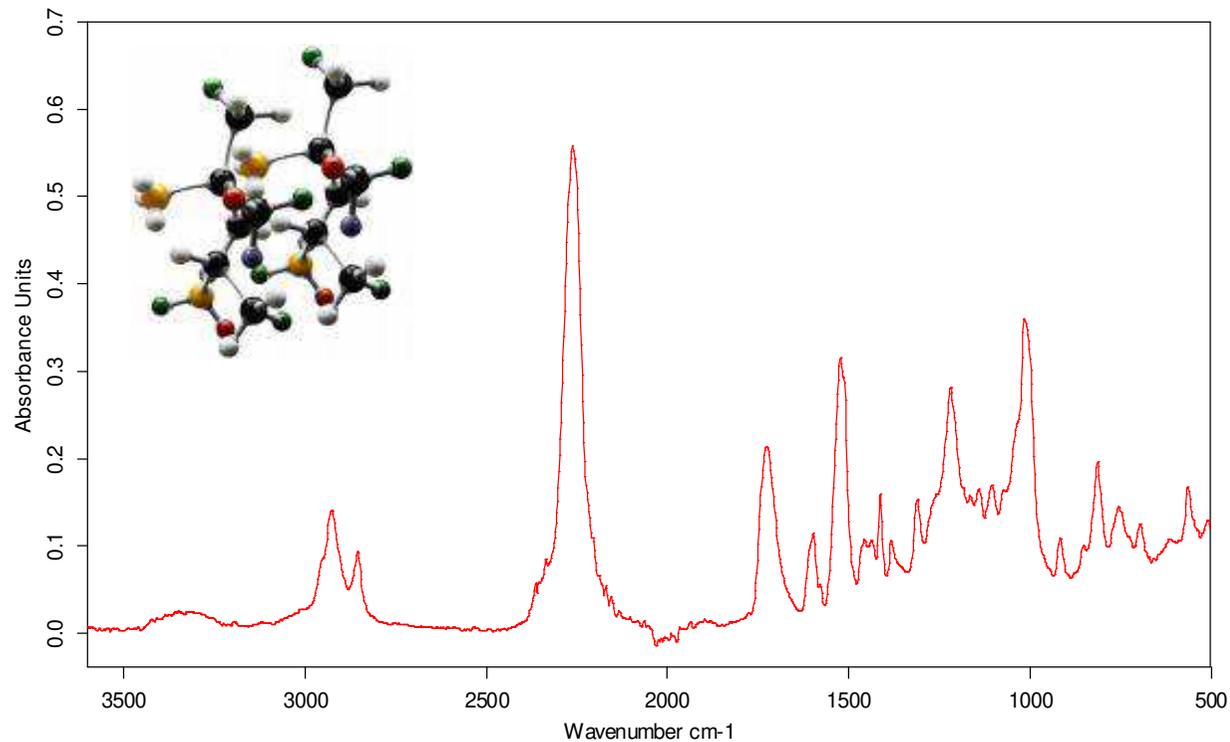
Spektren bei Scherungen von
 $\dot{\gamma} = 1200 \text{ s}^{-1}$ and $\dot{\gamma} = 3300 \text{ s}^{-1}$

Unter Scherung wird die Absorptionsbande bei 1011 cm^{-1} schwächer und die Bande bei 788 cm^{-1} wird stärker

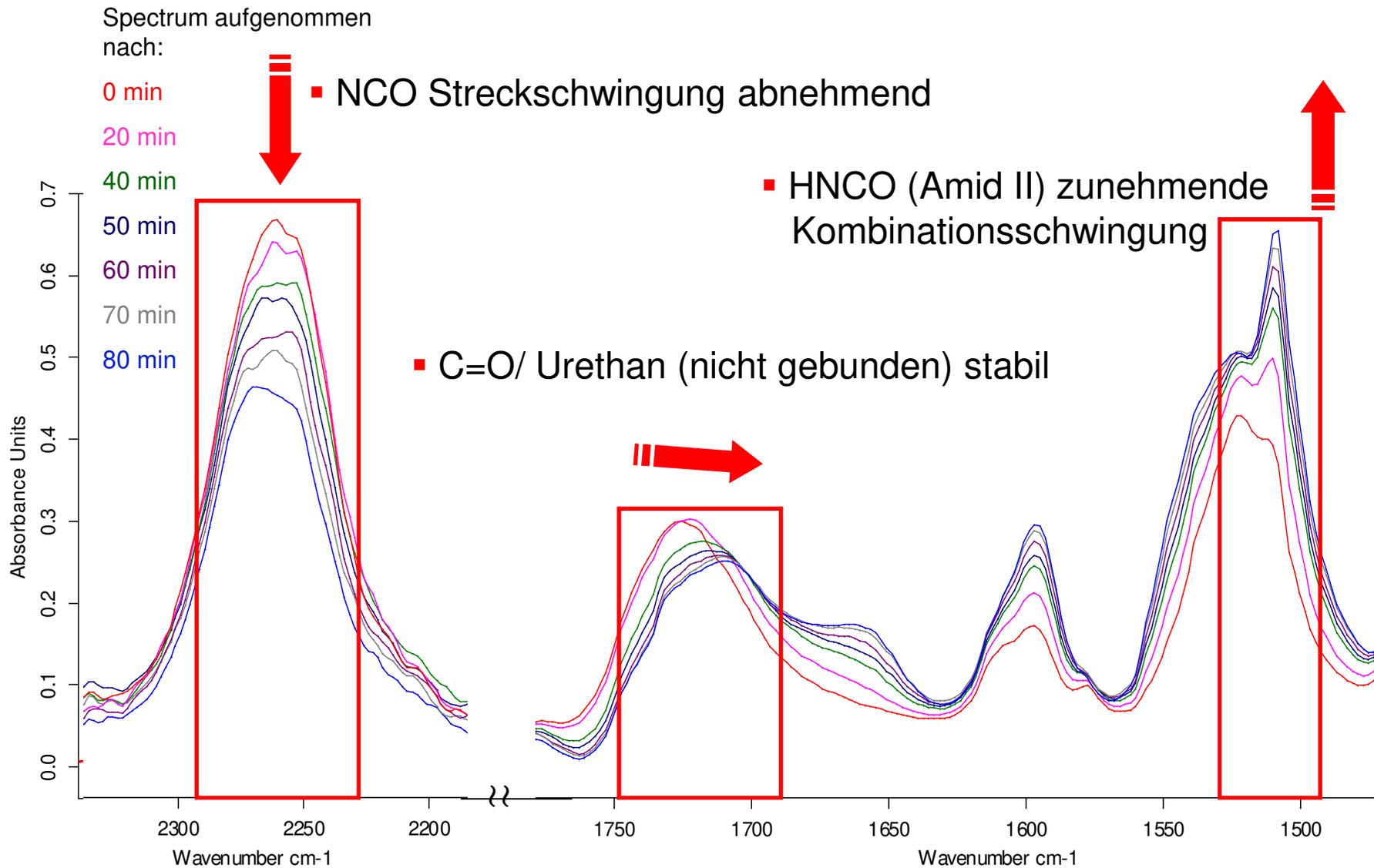
FTIR-Rheologie Kopplung: Untersuchung eines PU Schaums

- Kommerzielles Produkt
- Hauptreaktion zwischen HDI und synthetischem Polyol

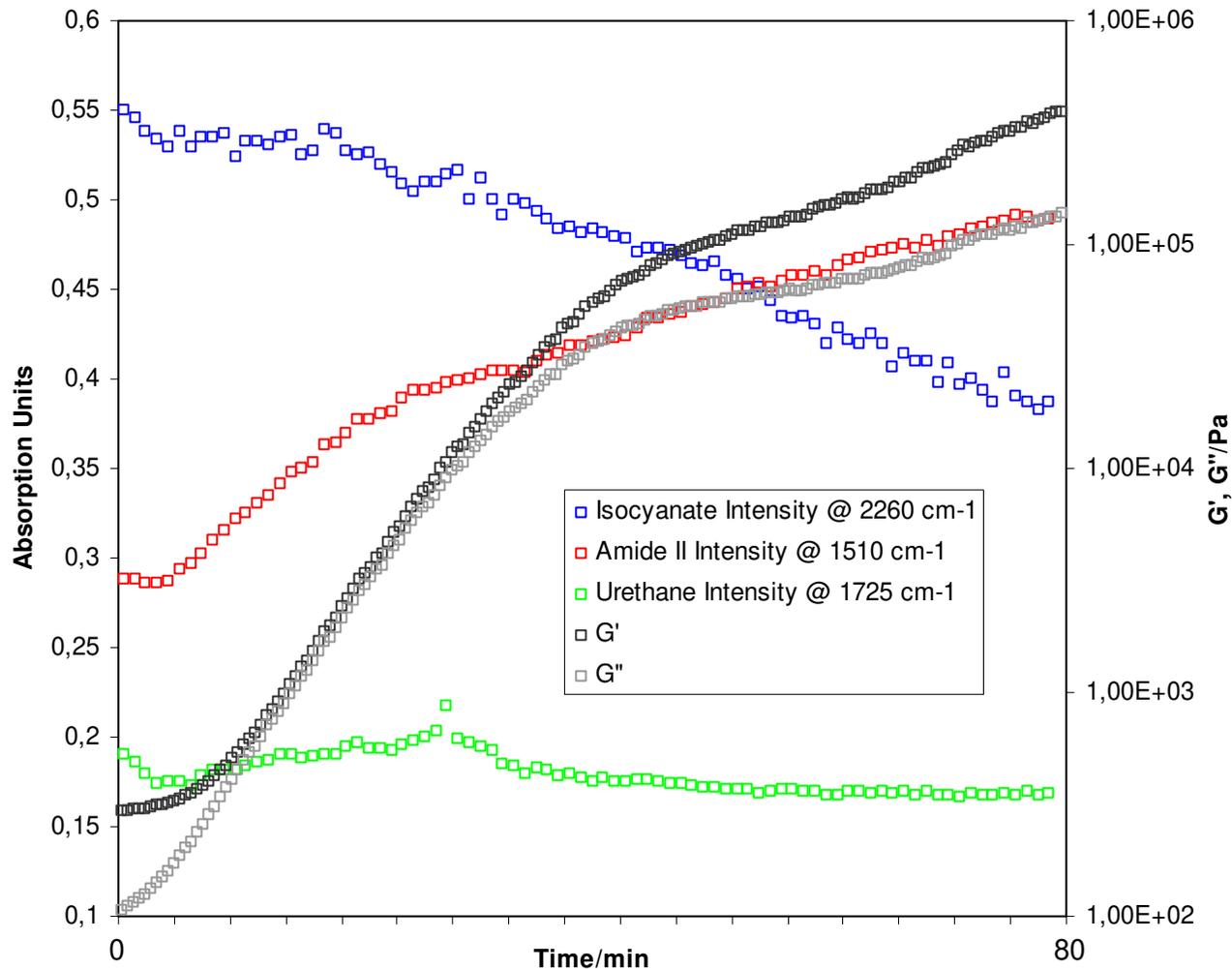
3325 cm^{-1}	N-H	Stretching
2926 - 2854 cm^{-1}	CH_2 , CH_3	Stretching
2260 cm^{-1}	N=C=O	Stretching
1725 cm^{-1}	C=O	Urethane Stretching
1660 cm^{-1}	C=O	Urethane Stretching
1600 cm^{-1}	C=O	Stretching
1523 - 1510 cm^{-1}	HN-C=O (Amide II)	Combined Stretching and Deformation



Aushärtung eines PU Schaums: FTIR-Spektren

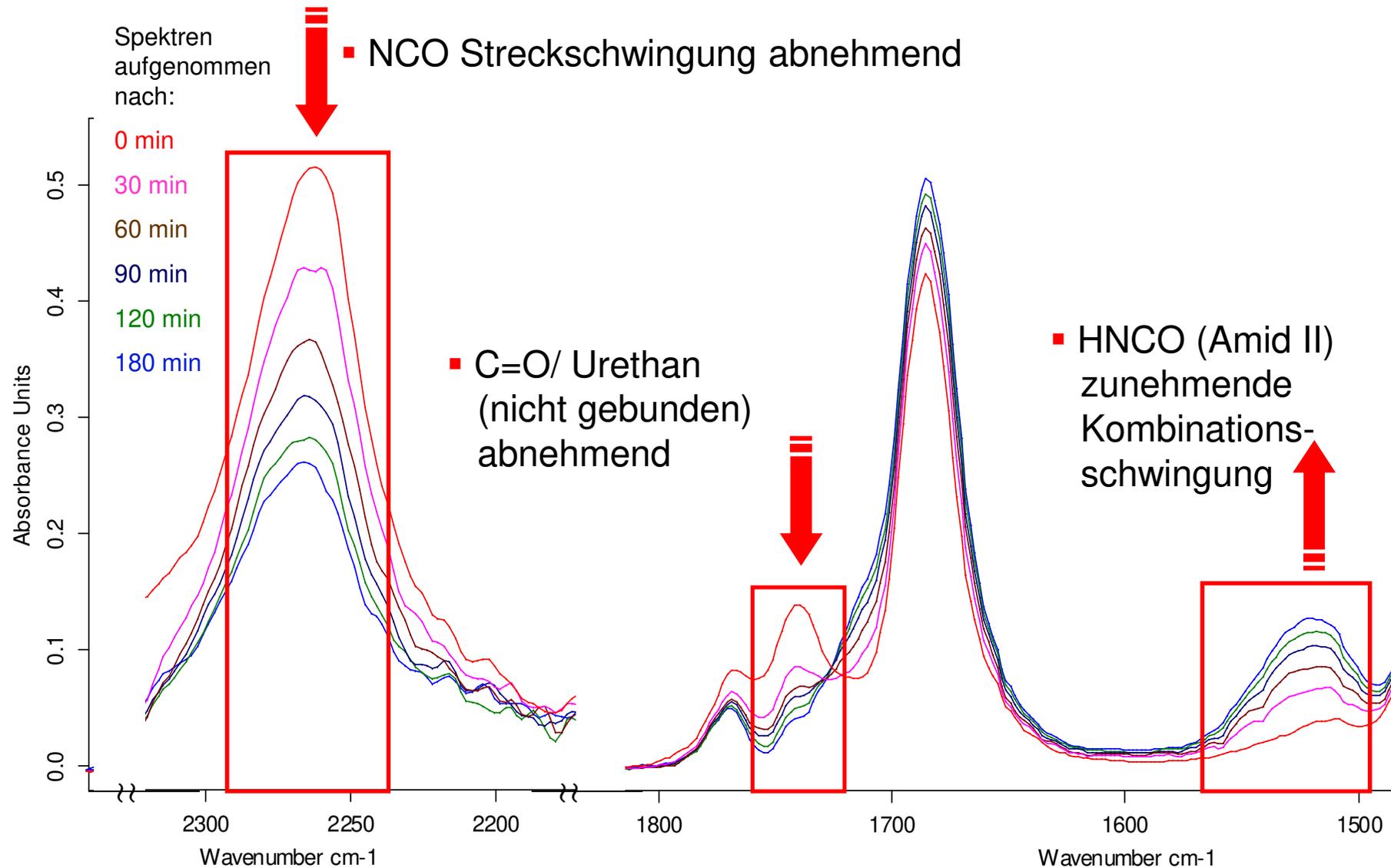


Aushärtung eines PU Schaums: Oszillation + FTIR-Spektren

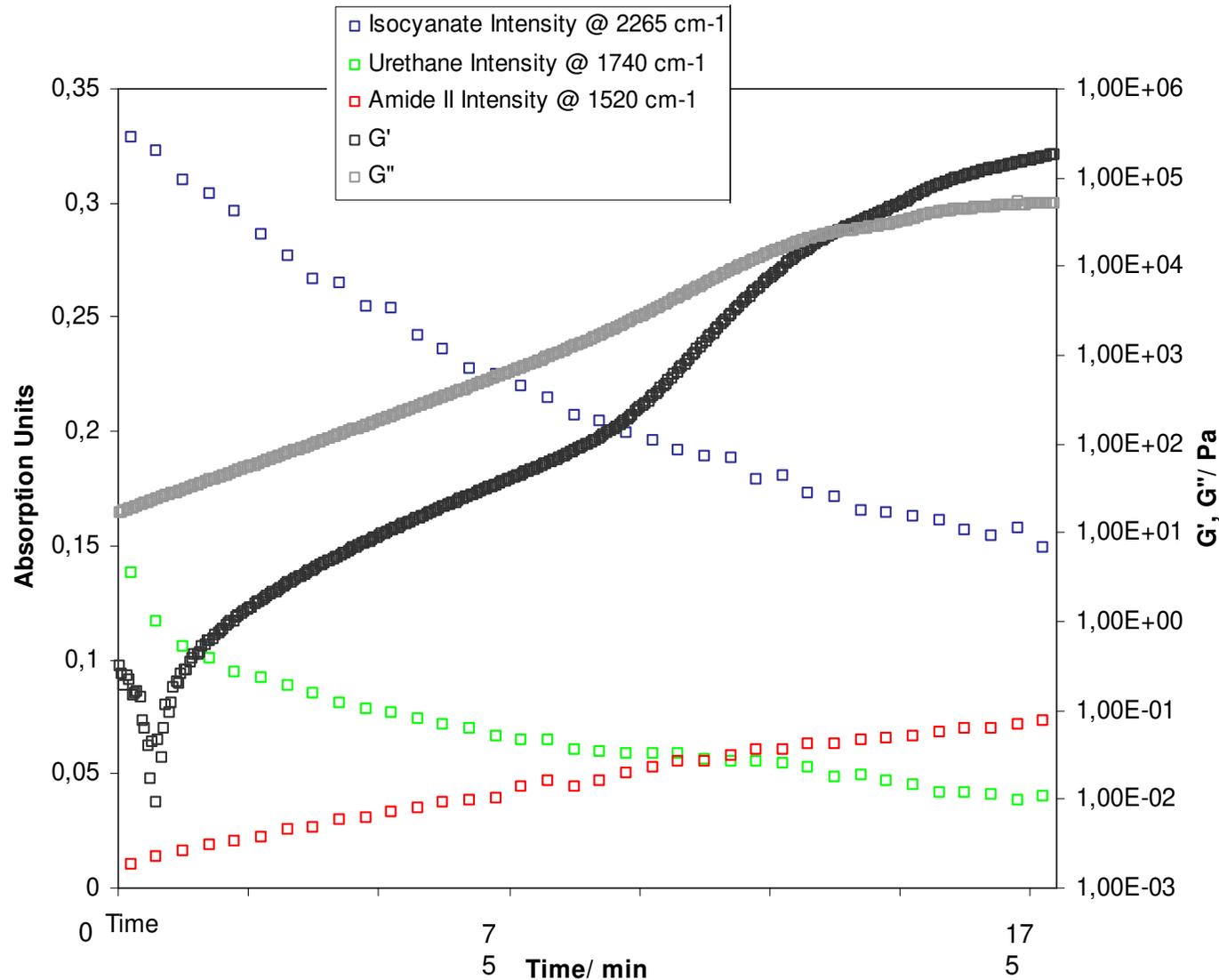


- Rheologie klares Abbild des chemischen Ablaufs
- Zunahme von G' in Abhängigkeit der Amidbindungskonzentration
- Zunahme von G'' als Funktion der Luftblasenkonzentration
- “Schnelle” Reaktion, da das freie Urethan auf einer konstanten Konzentration bleibt

Aushärtung eines PU Klebstoffs: FTIR-Spektren



Aushärtung eines PU Klebstoffs: Oszillation + FTIR-Spektren



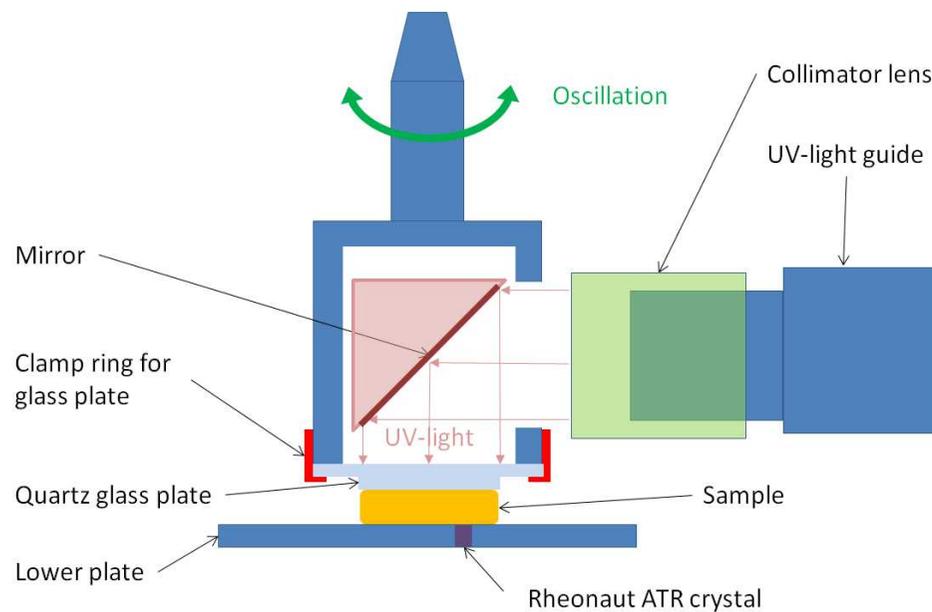
- Rheologie klares Abbild des chemischen Ablaufs
- Zunahme von G' in Abhängigkeit der Amidbindungskonzentration
- “Langsame” Reaktion, da die Konzentration des freien Urethans abnimmt
- Kein Hinweis, warum bei 100 min die Geschwindigkeit zunimmt

Rheonaut in Kombination mit UV-Aushärtung

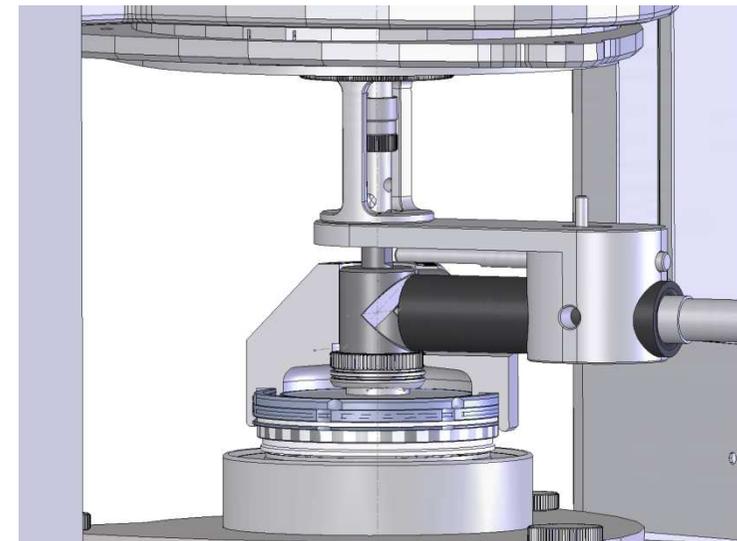
Neuartige Messzelle für simultane Messungen (Rheologie / FTIR) unter UV Bestrahlung:

- Kompakter Aufbau mit definierter Position der (optischen) Komponenten
- Homogene Strahlungsintensität
- Proberaumabdeckung für gleichmäßige Temperaturverteilung

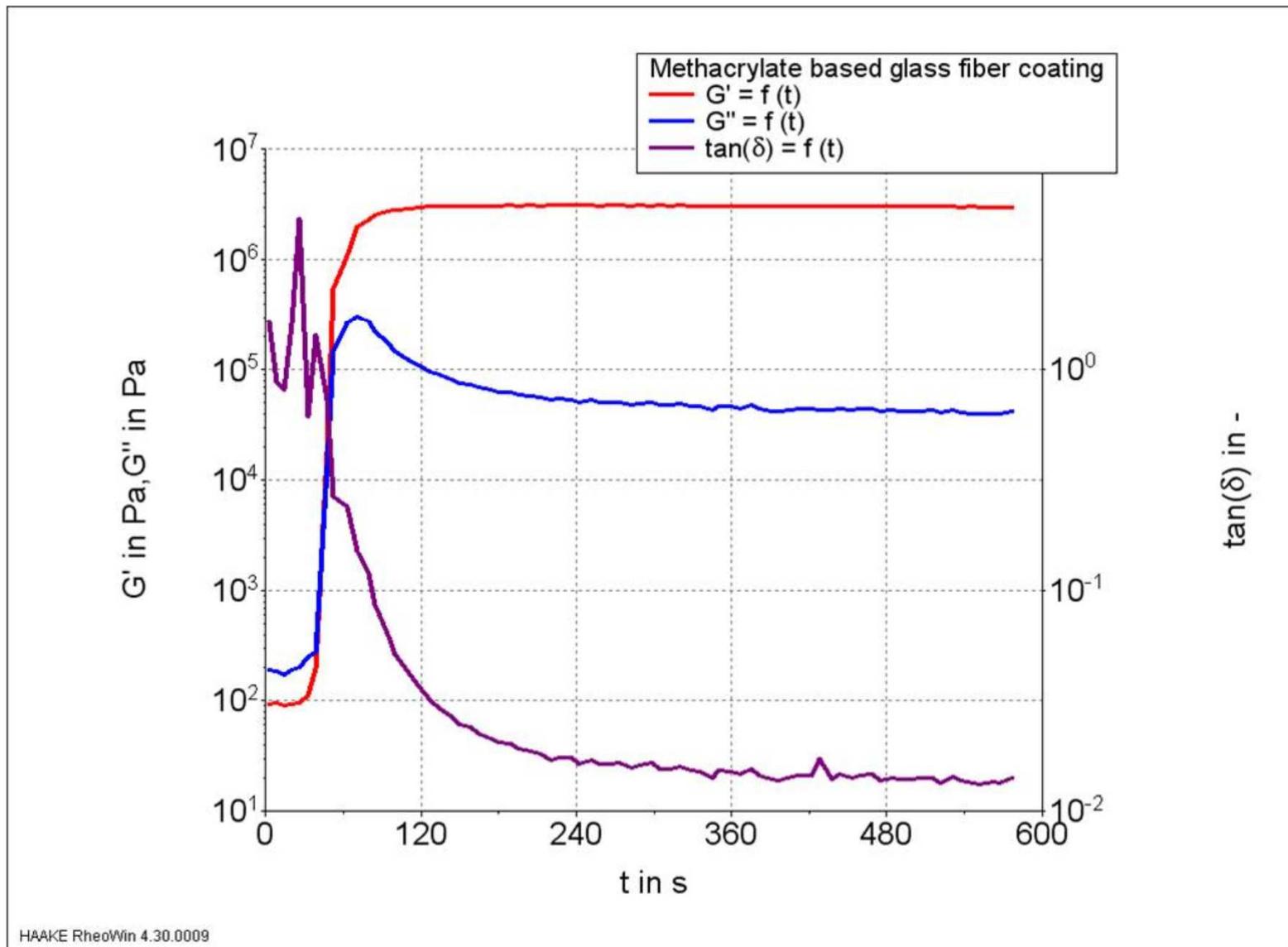
Konzept



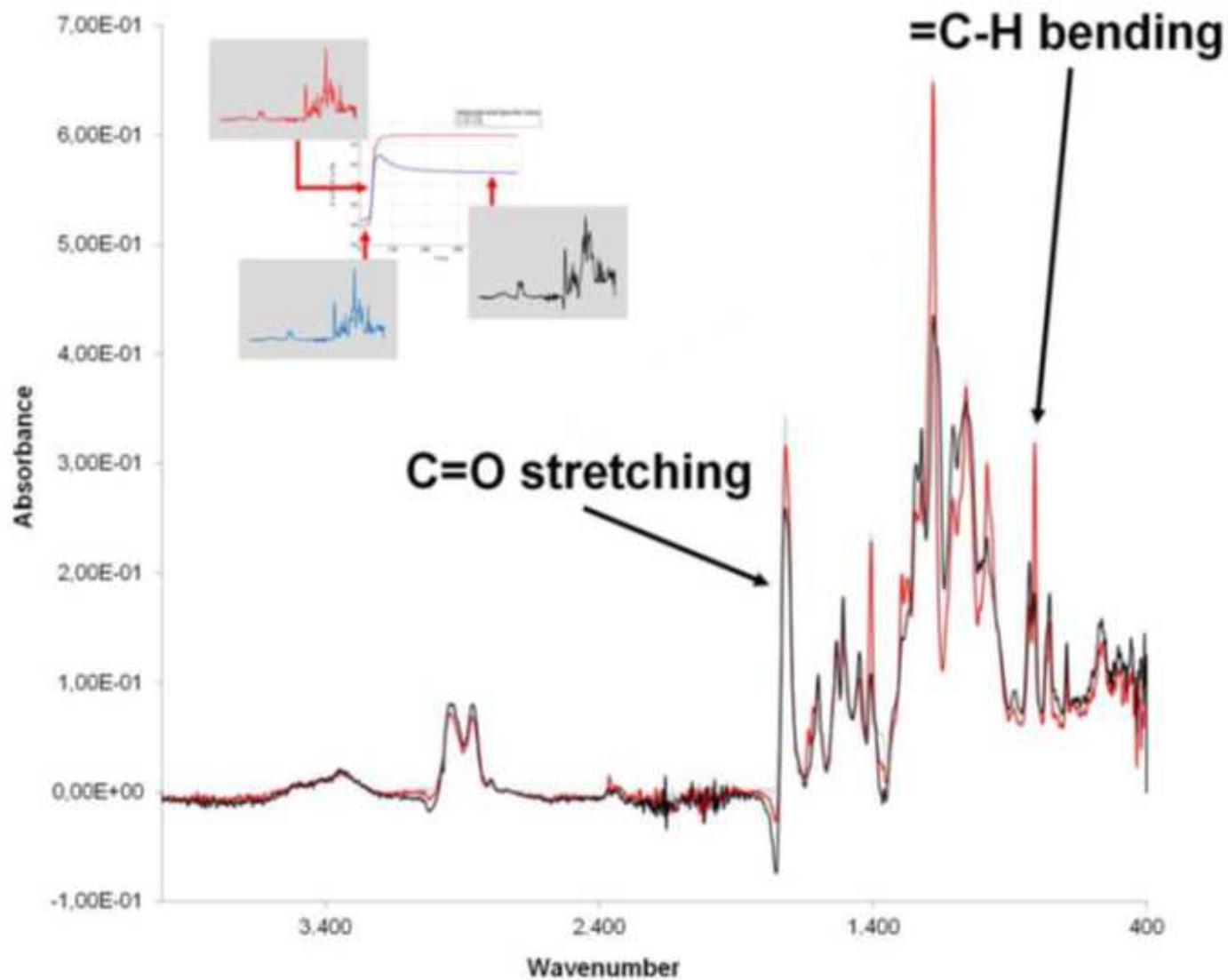
Umsetzung



UV-Aushärtung einer Acrylat-basierten Beschichtung

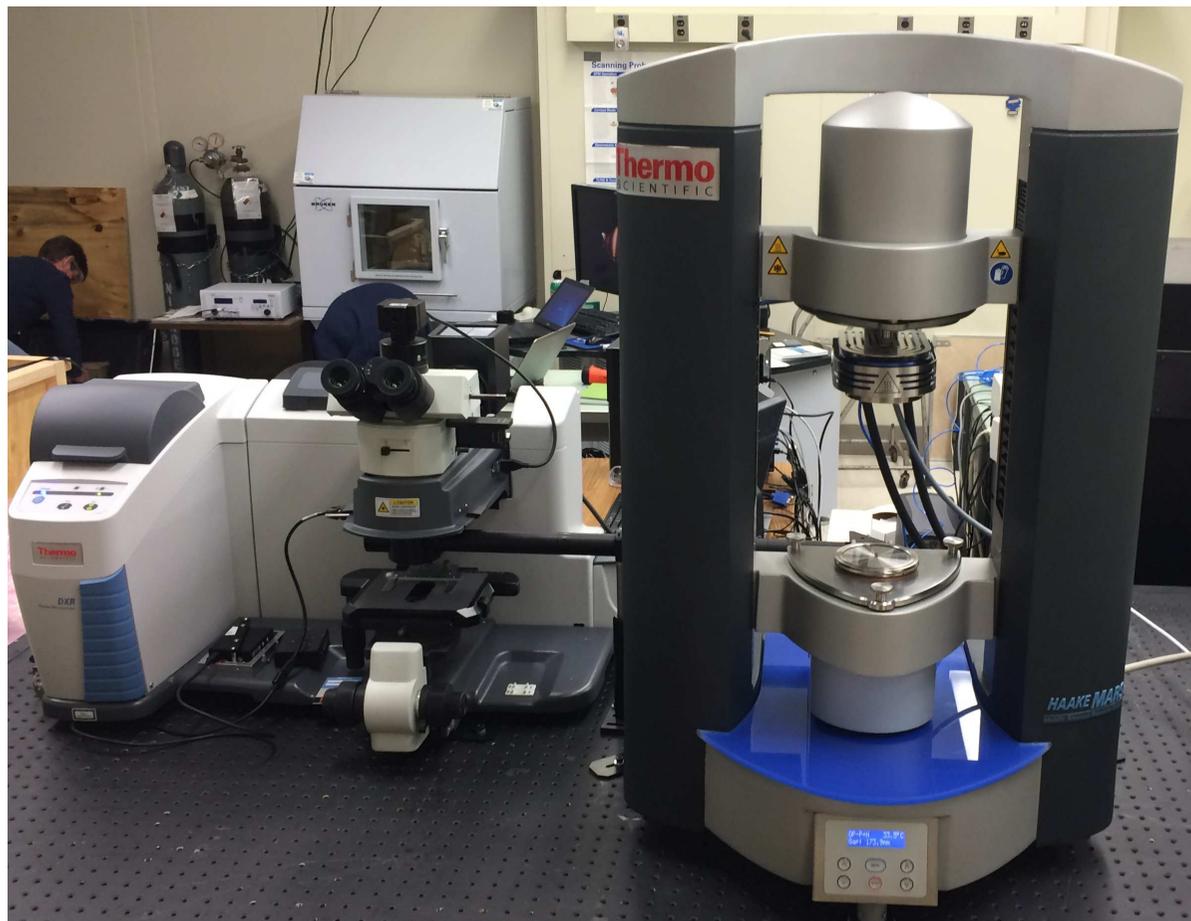


UV Aushärtung eines Acrylats – FTIR-Spektren



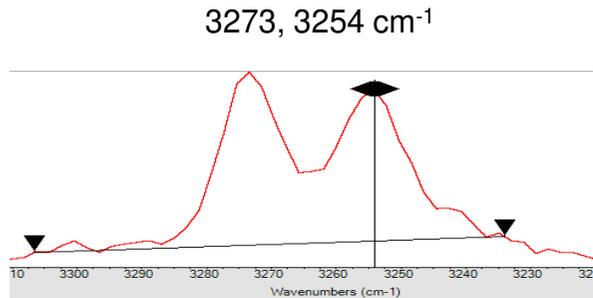
Raman-Rheologie Kopplung

Raman-Rheologie Kopplung

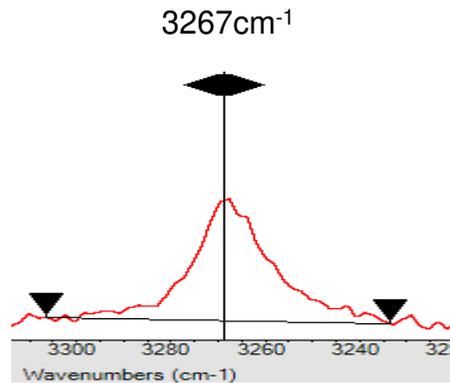


Warum Kopplung von Raman mit Rheologie ?

Pharmazie: Polymorphie



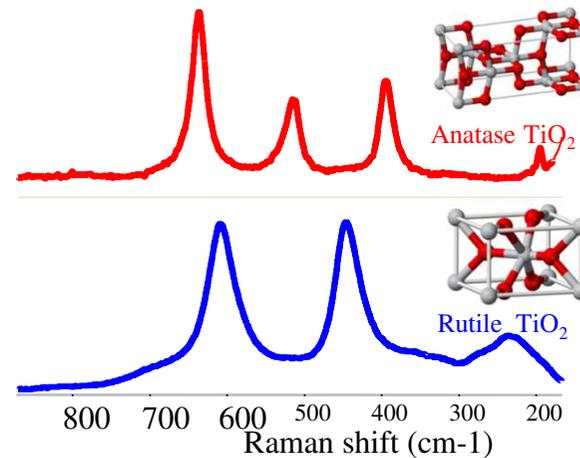
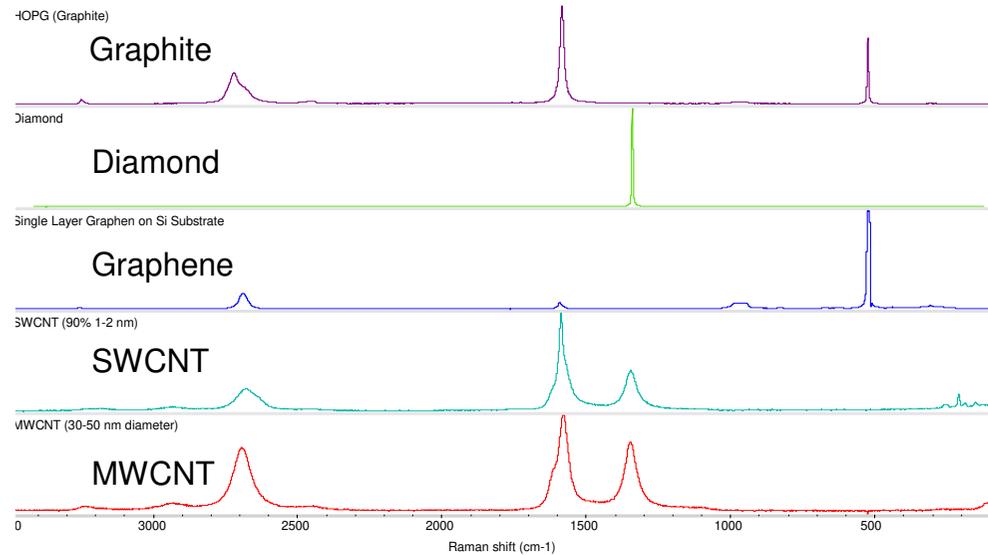
(monoclinic form)



(triclinic form)

Unterscheidung gleicher Materialien
mittels Raman möglich

Allotropie von Kohlenstoff



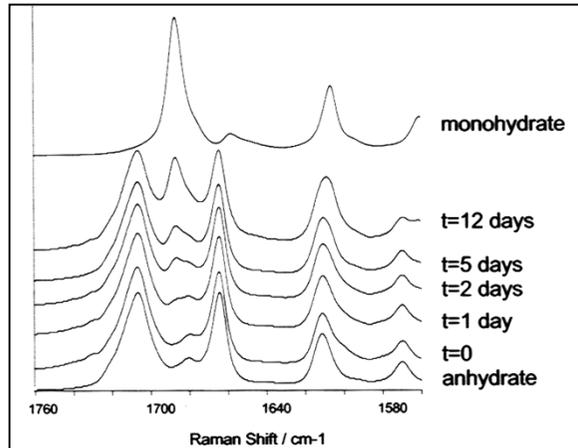
Warum Kopplung von Raman mit Rheologie ?

Stabilität von Medikamenten

Hydratisierte Form

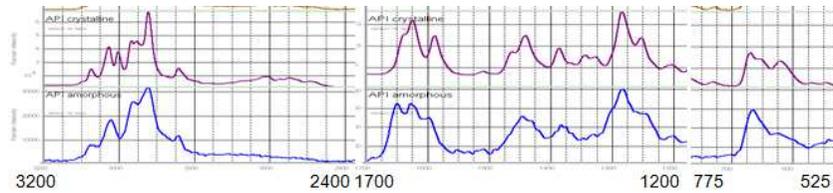


Anhydrid Form



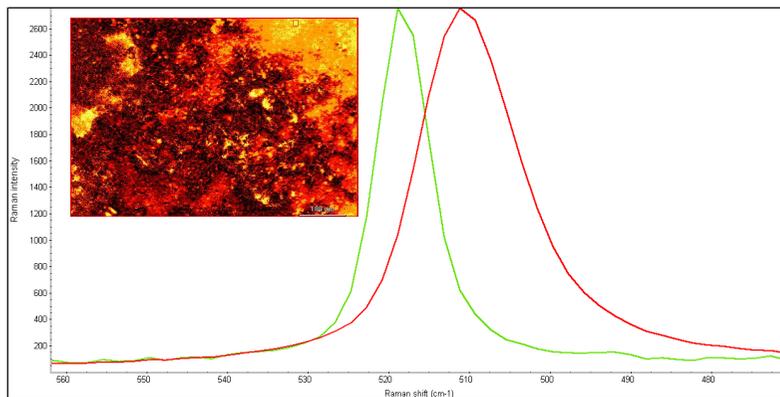
Morphologie und physikalische Eigenschaften

kristalline vs. amorphe Pharmazeutika

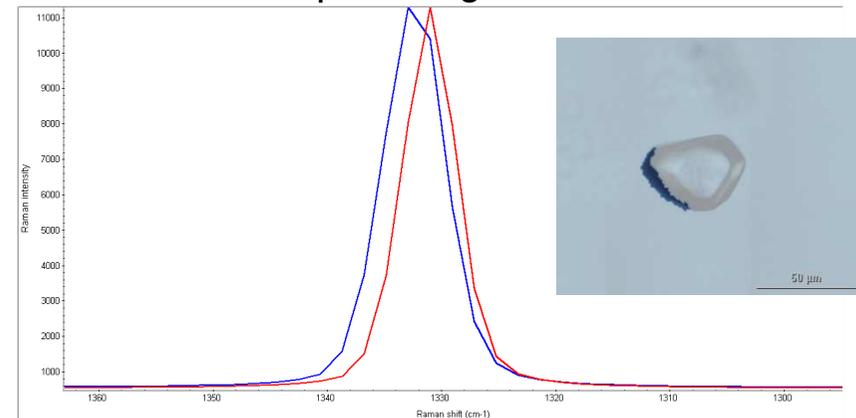


API crystalline
API amorphous

Nano-strukturiert vs. Bulk



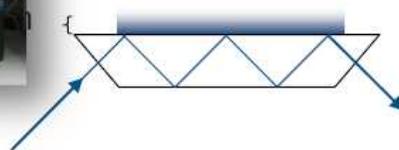
Spannung in Diamanten



Warum Kopplung von Raman mit Rheologie ?

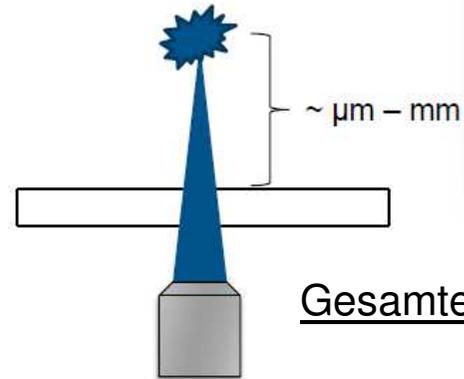


IR-Spektroskopie
abgeschwächte
Totalreflexion



Oberflächenanalytik

Raman-Spektroskopie
Optische Mikroskopie



Messungen durch Glas



Wässrige Systeme

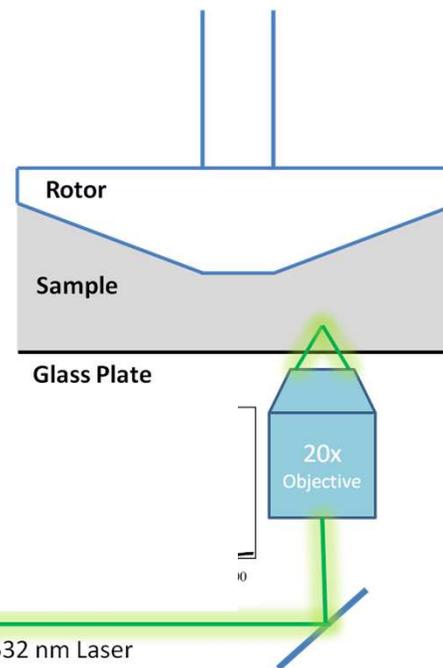
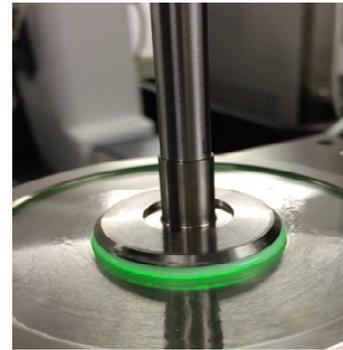


Untersuchungen zur
Kristallinität



Raman-Rheologie Kopplung: Aufbau

Thermo Scientific HAAKE MARS + DXR2 Raman Mikroskop

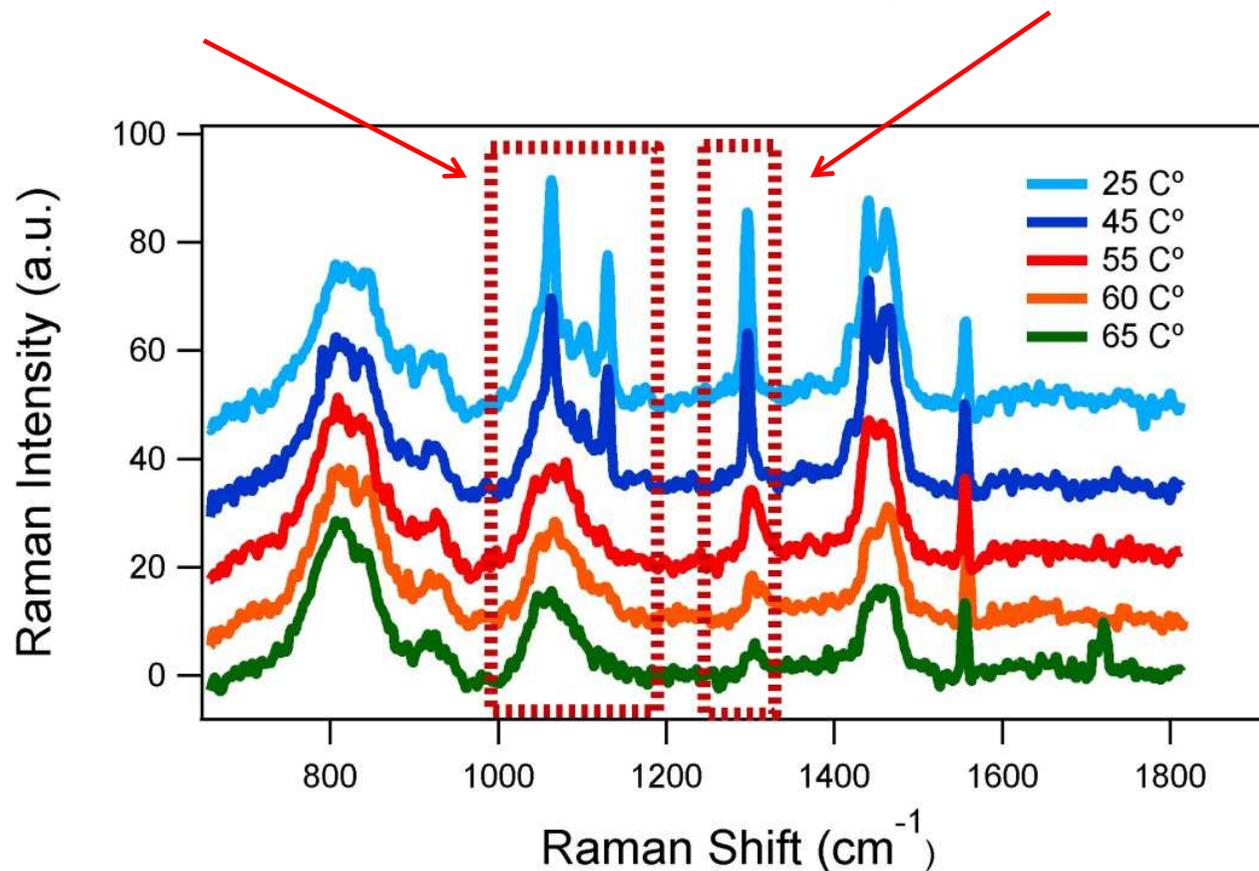


Raman-Rheologie Kopplung: Anwendungsbeispiel

Bei welcher Temperatur wird meine Emulsion (Handlotion) instabil ?
Bsp: Polystearat, welches als Emulgator in Lotionen dient

C-C Gerüstschiwingung

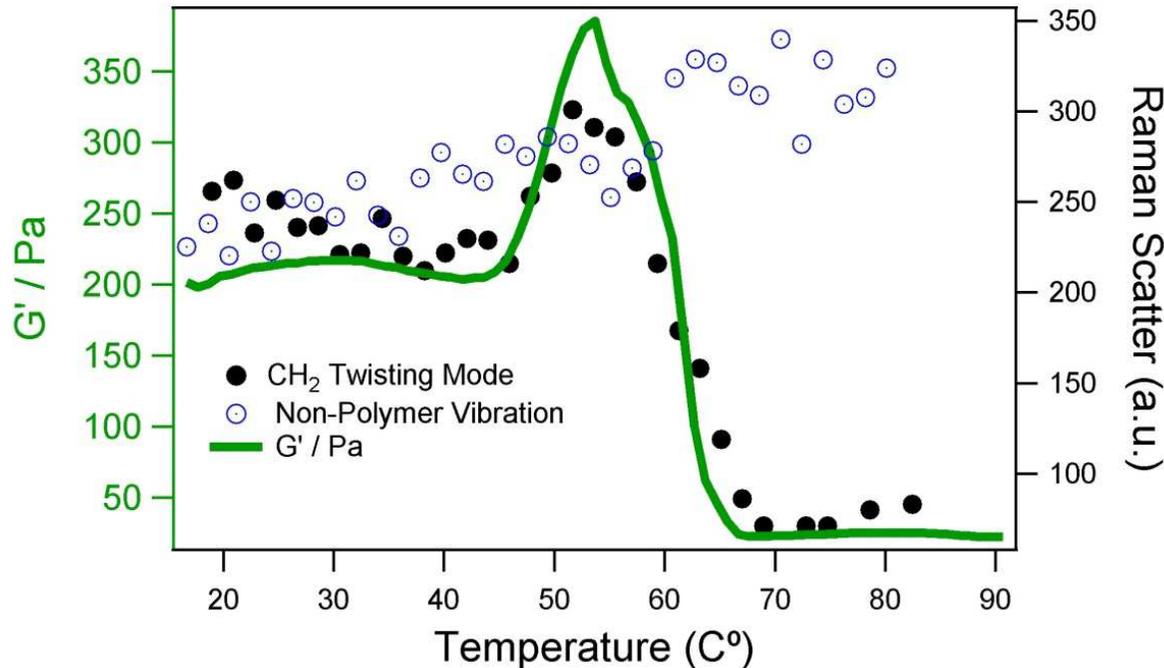
CH₂ Biegeschwiwingung



Die 2 markierten Bereiche repräsentieren die Schwingungen von kristallinem Polystearat in einer kommerziellen Handlotion

Raman-Rheologie Kopplung: Anwendungsbeispiel

- Bei welcher Temperatur wird meine Emulsion instabil?



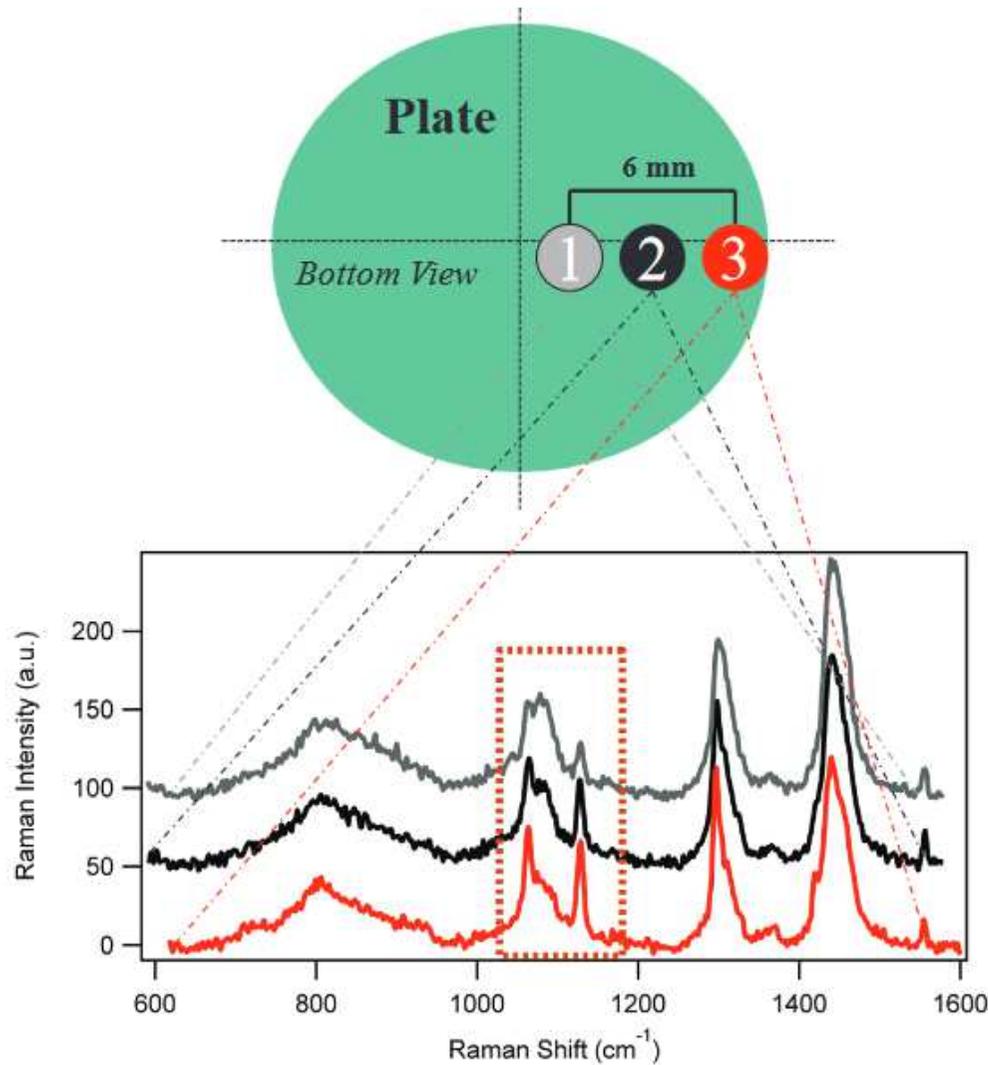
- zwischen 25 und 37°C leichter Anstieg im G' Modul -> Creme wird etwas fester aber auch besser anwendbar

- Bei ca. 55°C ändert sich das G' Modul rapide -> Übergang vom kristallinen zum amorphen Material, welches sich wie ein Fluid verhält

- Die gemessene Ramanintensität im Bereich der CH₂ Biegeschwingung (Maß für Kristallinität) unterstreicht das Ergebnis

Bei Lagerung > 55°C wird die Lotion instabil und kann nicht mehr angewendet werden

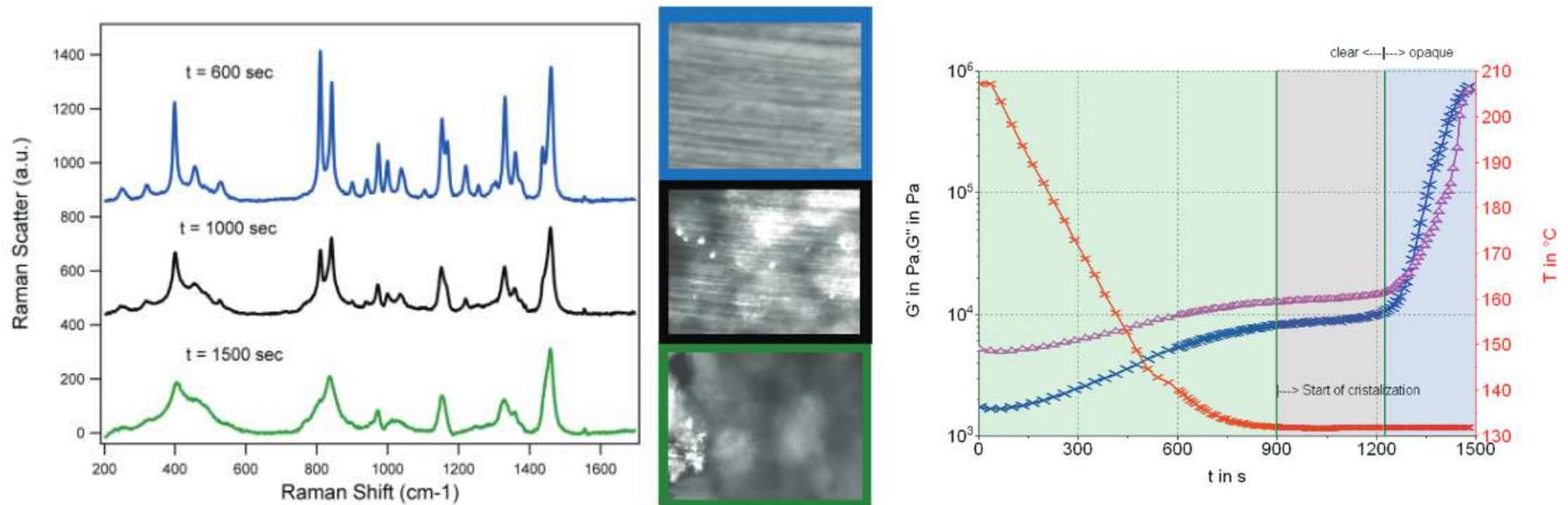
Raman-Rheologie Kopplung: Anwendungsbeispiel



- mittels des Systemaufbaus ist es auch möglich, an verschiedenen Stellen der Rheometerplatte zu messen
- damit lassen sich Informationen darüber gewinnen, was an den verschiedenen Stellen der Probe chemisch während der rheologischen Messung geschieht.
- Wie die erhaltenen Ramanspektren zeigen, ändert sich die Kristallinität des Materials an den drei Messpunkten

Raman-Rheologie Kopplung: Anwendungsbeispiel

Kristallisation von Polypropylen:



- unter Verwendung eines Raman Mikroskops lassen sich die rheologischen, chemischen und visuellen Informationen über eine Probe kombinieren
- die aufgenommenen Bilder lassen sich mit den Raman-Spektren sowie den rheologischen Daten kombinieren, um ein tieferes Verständnis für den Phasenübergang des Materials zu erhalten.

Raman-Rheologie Kopplung mit iXR Spektrometer

Neues kompaktes Raman Spektrometer, welche sich mit verschiedenen Techniken koppeln lässt:



Raman iXR Spektrometer



785 nm Laser Set



532 nm Laser Set



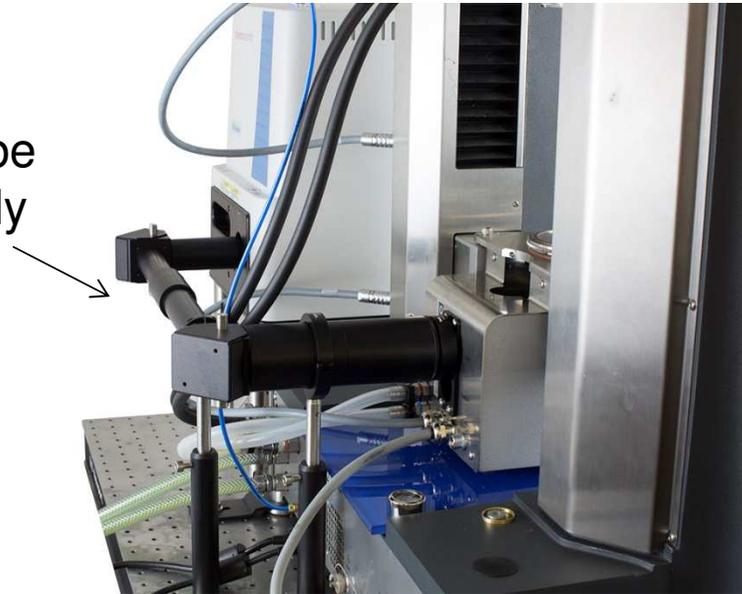
455 nm Laser Set



Raman-Rheologie Kopplung mittels iXR Raman Spektrometer



Lens tube
assembly

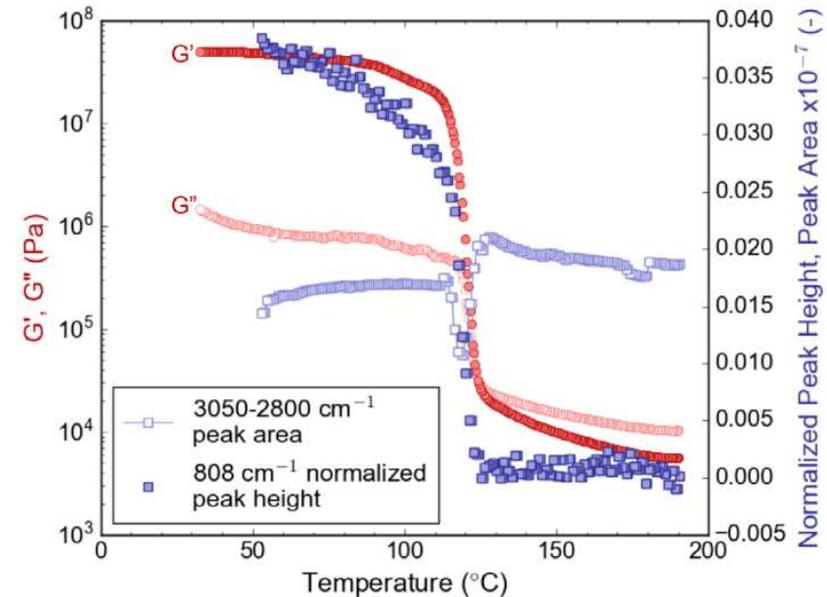
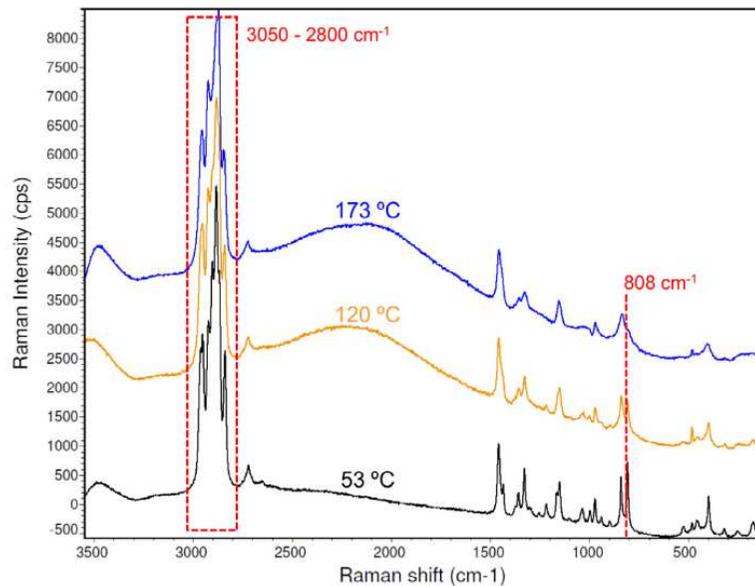


iXR Spektrometer lässt sich ebenfalls mit Rheometer koppeln

Die Kopplung erfolgt hierbei aus seinem System mit Tubus, Linsen, Spiegeln sowie einem Objektiv

Raman iXR-Rheologie Kopplung: Anwendungsbeispiel

Schmelzen und Rekristallisation von Polypropylen:



- Für die Untersuchung wurde die Probe von 190 °C auf 30 °C während der Messung mit einer Rate von 5 °C/min abgekühlt. Bei einer Temperatur von 53 °C zeigt das erhaltene Raman-Spektrum sehr scharfe Banden, die auf einen hohen Ordnungsgrad (kristalline und semikristalline Domänen) hindeuten. Eine Verbreiterung der Banden bei höheren Temperaturen kann dem Schmelzen des Polymers zugeordnet werden.
- Der Schmelz- und Rekristallisationsprozess wurde mittels Oszillationsmessung (Scherung mit kleiner Amplitude) am Rheometer verfolgt. Bei hohen Temperaturen gilt $G'' > G'$, d.h. PP liegt als Schmelze vor und zeigt ein Fließverhalten ähnlich eines Fluids.
- Bei ca. 125 °C starker Anstieg von G' und G'' -> darunter $G' \gg G''$ -> Fließverhalten ähnlich FK

Fragen ?

