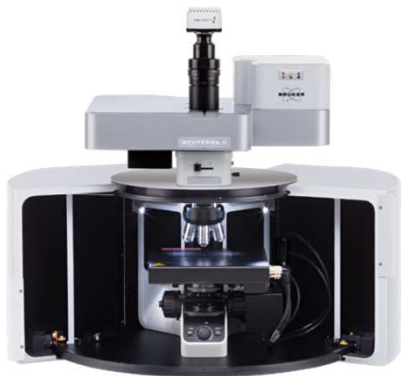


Moderne Datenbanken im Mittelpunkt der Polymeranalytik

Identifizierung von Recyclingmaterial bis
hin zum Endprodukt mit
FTIR- und Ramanspektroskopie

Eric Klein



Bruker Optik GmbH

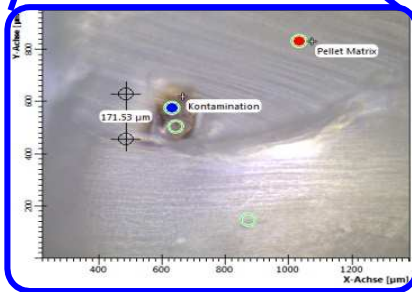


- Entwicklung
- Fertigung
- Service / Endtest
- Vertrieb
- Verwaltung



- → Headquarter Ettlingen (bei Karlsruhe): mehr als 350 Mitarbeiter

Typische Analytische Fragestellungen:



- Einschlüsse
- Partikel
- Inhomogenitäten
- Kontaminationen

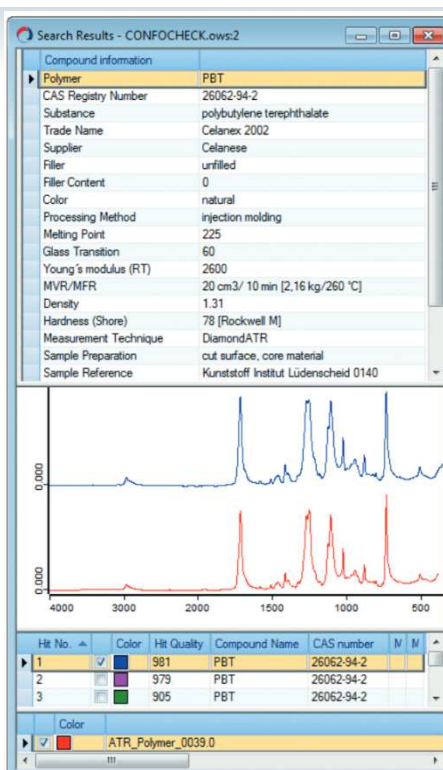
Erfordert hohe Ortsauflösung



- IR- und Raman-Mikroskopie
- + **Datenbanken**



Einzigartige „B-KIMW“ Polymer, Plastik und Zusatzstoffbibliothek



Zuverlässig

- ✓ Proben durch das Kunststoffinstitut Lüdenscheid verifiziert und vermessen

Aktuell

- ✓ Material von aktueller Relevanz in der Polymerindustrie
- ✓ Jährliche Aktualisierung

Hohe Qualität

- ✓ Spektrenqualität durch Bruker überprüft
- ✓ Hoher Informationsgehalt der Bibliothek





Einzigartige „B-KIMW“ Polymer, Plastik und Zusatzstoffbibliothek

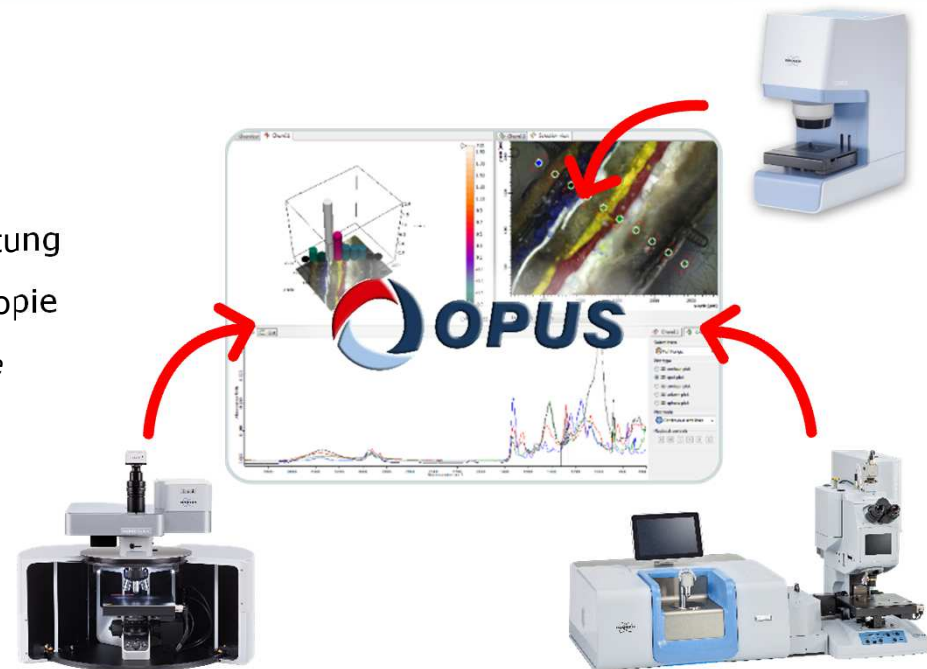
- ✓ 950 ATR Spektren von up-to-date Kunststoffen wie z. B. technische Biopolymere
- ✓ Ca. 160 unterschiedliche Polymer Typen und ca. 150 Additive
- ✓ Referenz Information verifiziert vom Kunststoffinstitut Lüdenscheid
- ✓ Ergänzendes Material von Daten sheets
- ✓ voller MIR Bereich: $4000 - 340 \text{ cm}^{-1}$
- ✓ Regelmässige Updates verfügbar

OPUS

Eine Software für alle Plattformen



- OPUS – Eine Software für Alle
 - ✓ Analyse
 - ✓ Auswertung
 - ✓ Messreport
- Intuitiver Wizard geführter Messablauf
- Chemical Imaging – Basis für Mikroskopie Auswertung
- Große Auswahl an Auswertemethoden für Mikroskopie
 - ✓ Peak Picking
 - ✓ Integration
 - ✓ Schichtdicke
 - ✓ PCA
 - ✓ Komponentenregression
 - ✓ Chemische Kartierung
 - ✓ Cluster Analyse,
 - ✓ Cluster Element Analyse
 - ✓ RGB-imaging
 - ✓ Spurverhältnis
 - ✓ Bibliothekssuche



Infrared & Raman Spektroskopie

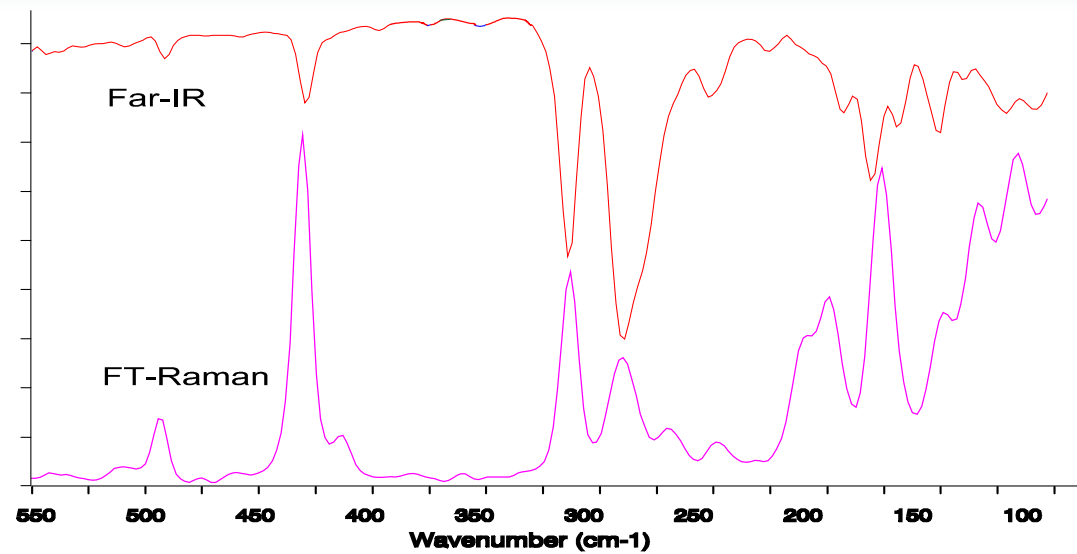


IR

Far-IR

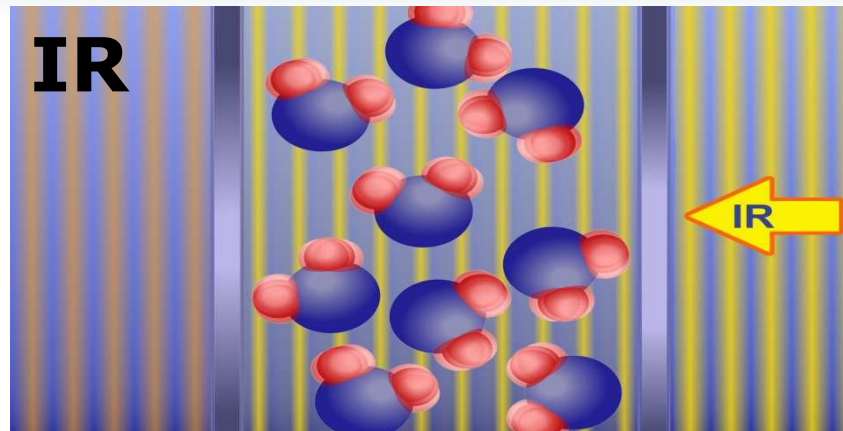
Raman

FT-Raman

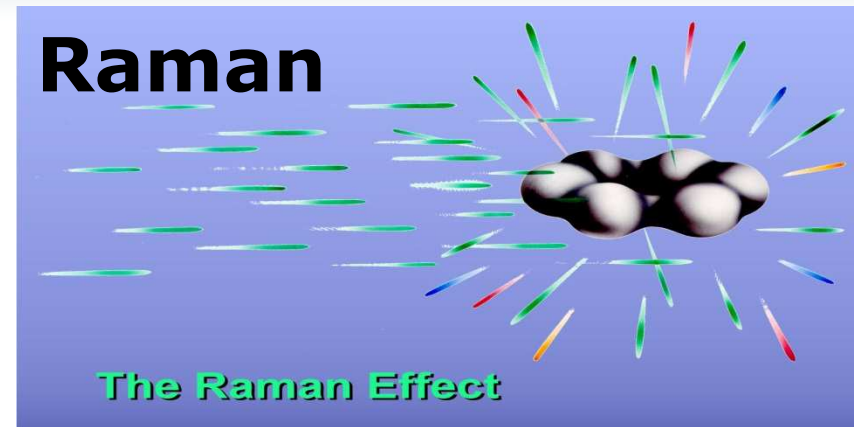


Die spektrale Information ist komplementär!

Infrared & Raman Spektroskopie



Absorption von IR-Strahlung
in einer Probenküvette

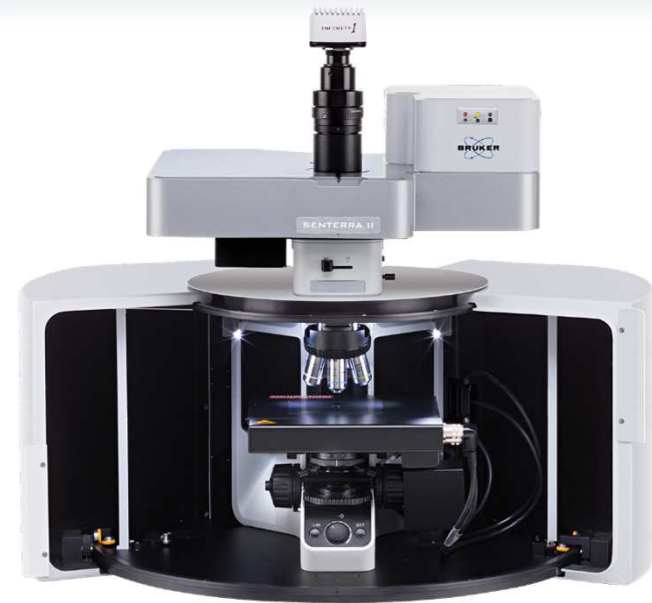


unelastische Streuung am
Moleküle

SENTERRA II



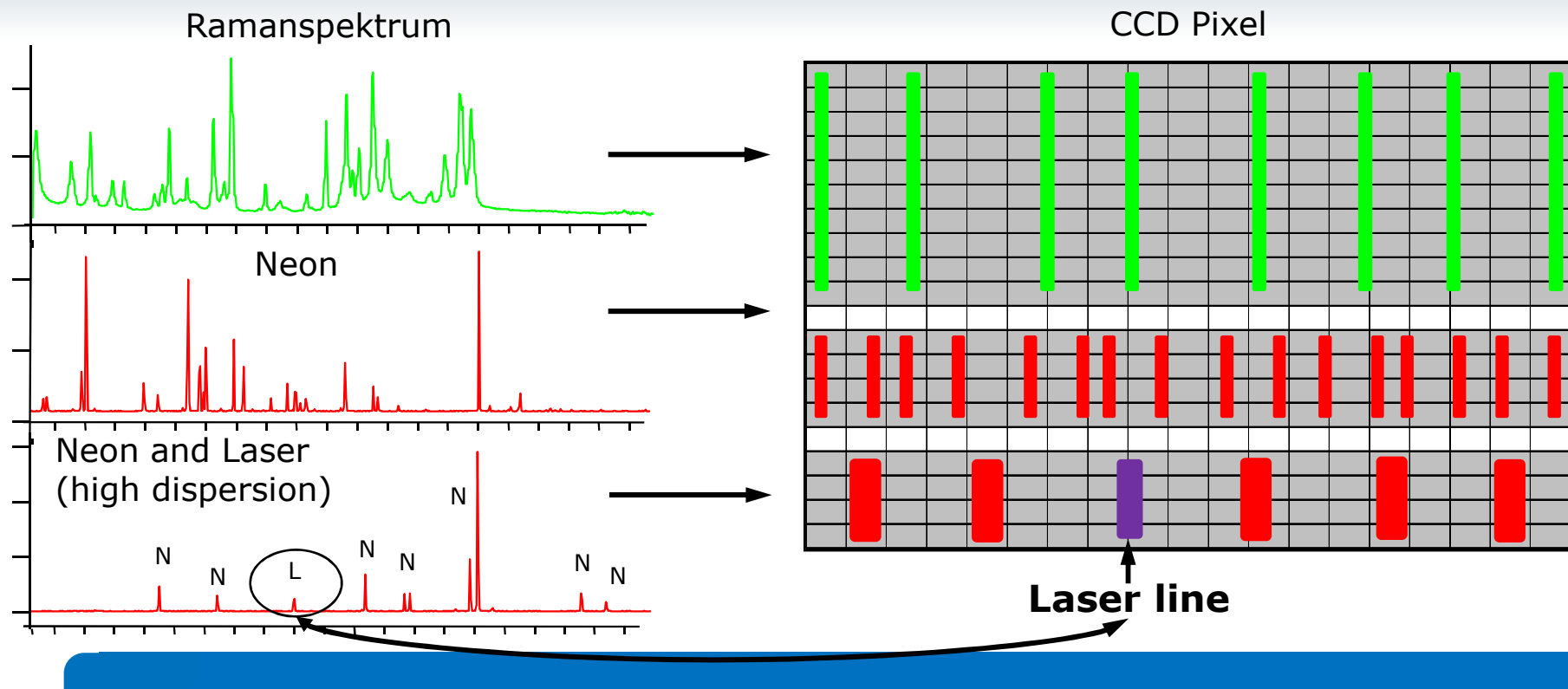
- Höchste Automatisierung
 - ✓ *Laser*
 - ✓ *Laserstärke*
 - ✓ *Blenden*
 - ✓ *Gitter*
 - ✓ *Hellfeld- / Dunkelfeldbeleuchtung*
- Intuitive und geführte Handhabung
- Klasse 1 Lasersicherheit
- Permanent kalibriert durch SureCal™
- Raman-Imaging (100 spectra/sec)
- Hybrid Ramanmikroskopie
 - ✓ *Kopplung mit FT-Raman zur Fluoreszenzunterdrückung*



SENTERRA II



SureCal – Garantierte Wellenzahlstabilität



SENTERRA II



Vollautomatisierter Blendenwechsel

Figure 1a: Conventional

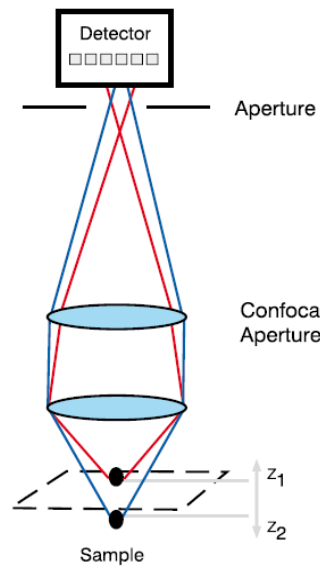
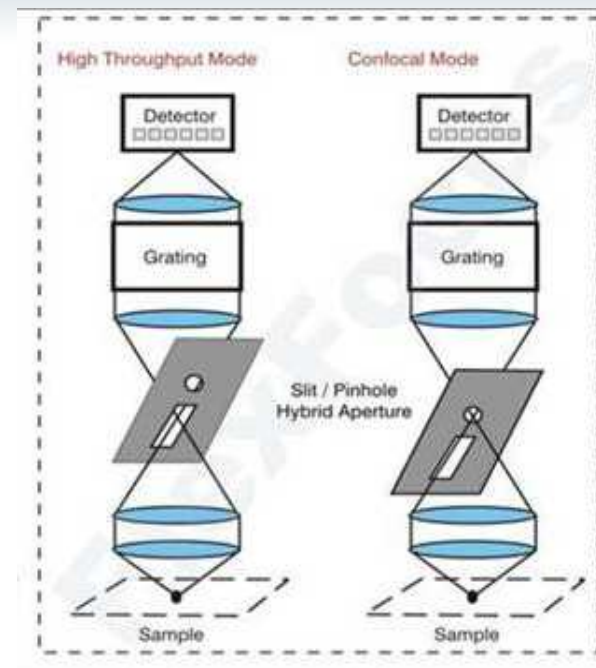
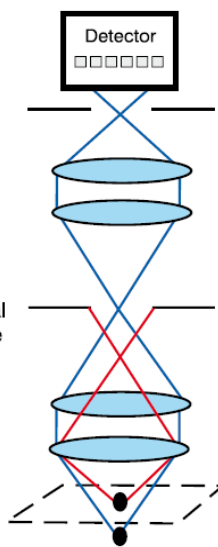


Figure 1b: Confocal Microscope Optics

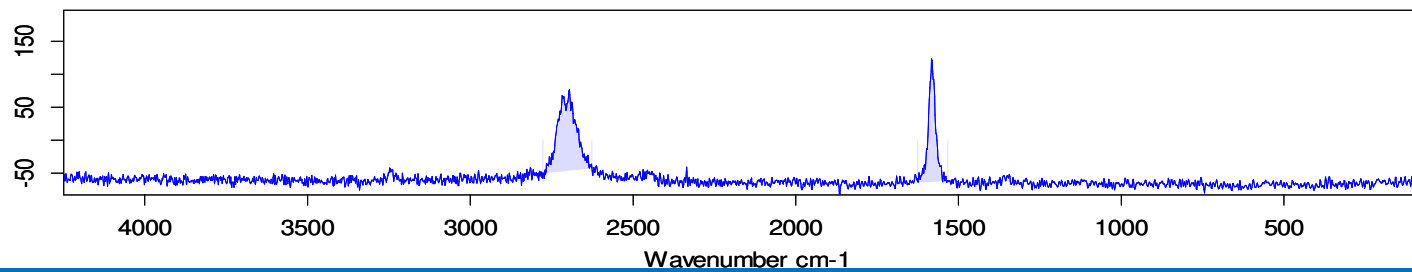
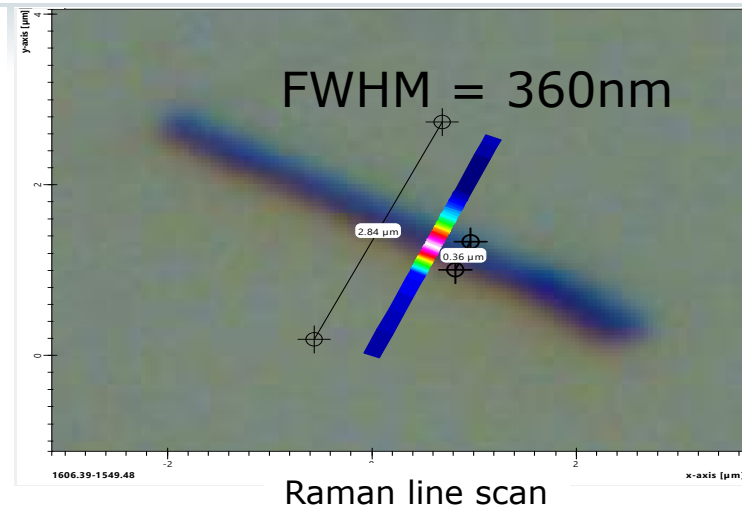
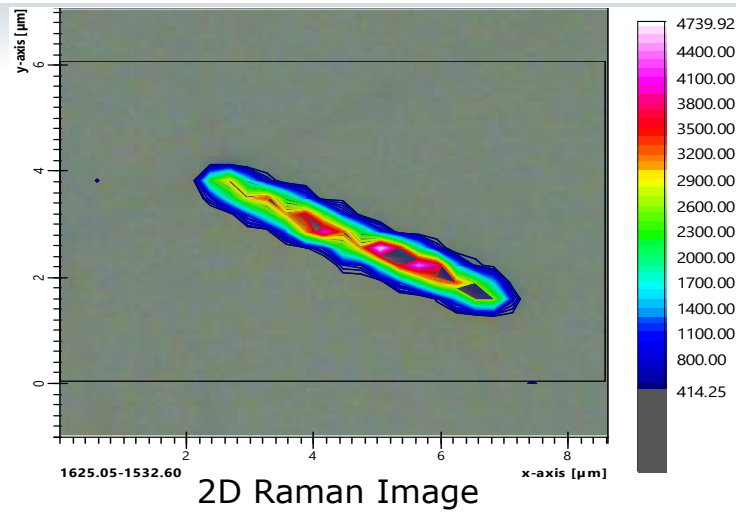


➤ Garantierte Wellenzahlstabilität durch SureCal

SENTERRA II



Ortsauflösung am Beugungslimit

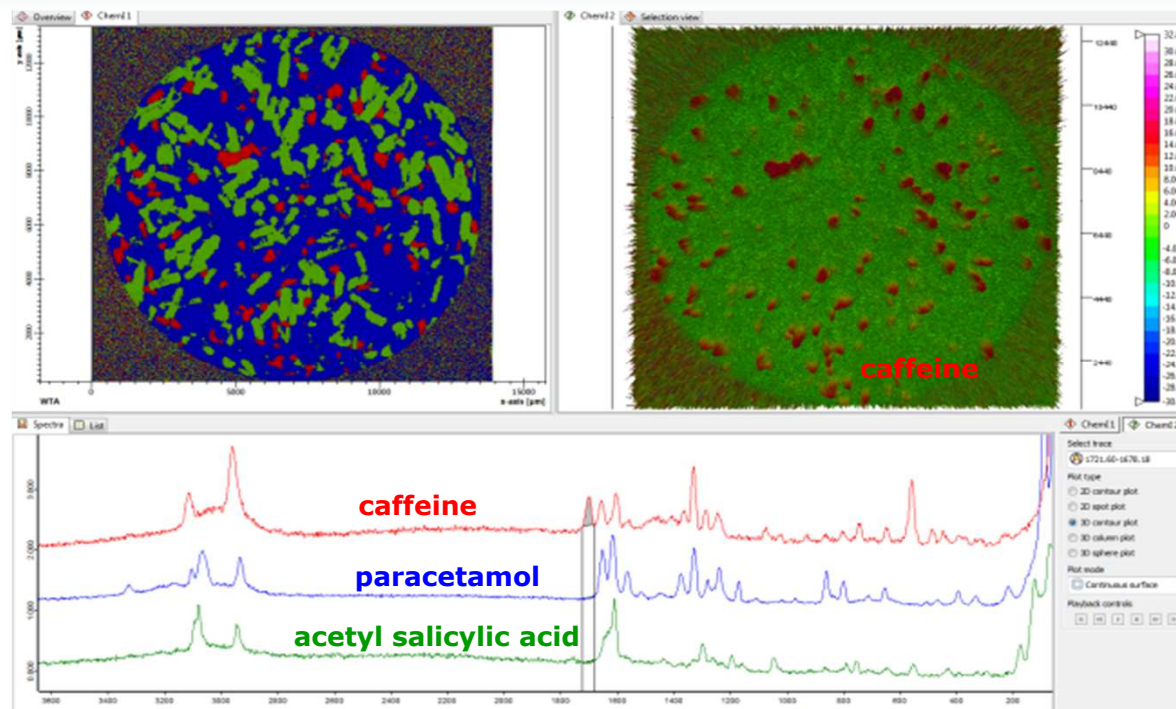


SENTERRA II

Fast Raman Imaging



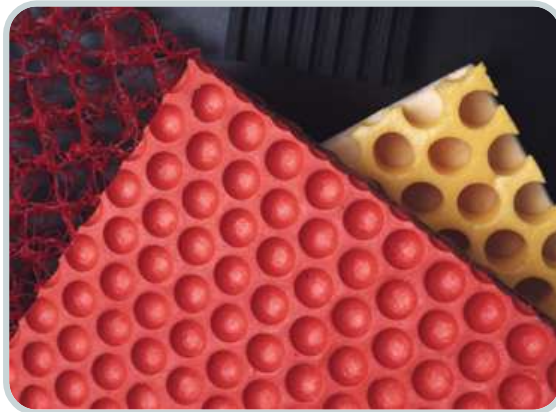
- Verteilung von APIs und Hilfsstoffen



Visuelle Übersicht
d = 13mm

SENTERRA II:

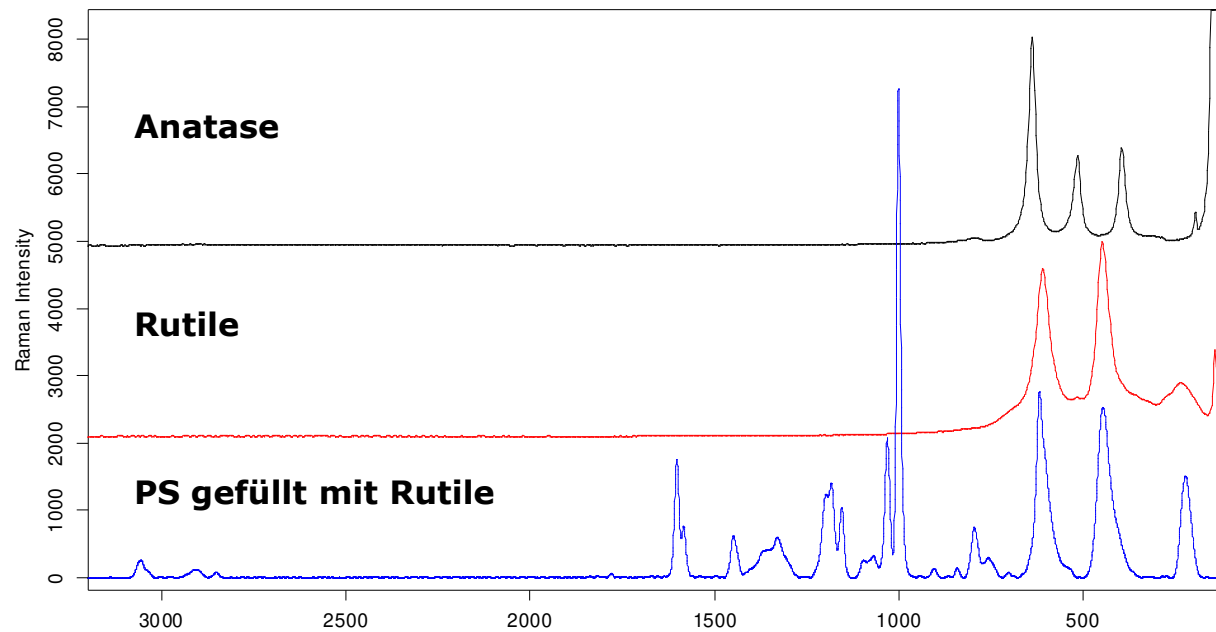
Polymer Applikationen



- **Identifikation** von reinen Polymeren und Blends
- Analyse von **mehrlagigen** Systemen (Ortsauflösung bis 1µm)
- **Fehleranalyse**: Identifikation von Verunreinigungen und Einschlüssen (auch eingebettet)
- **Charakterisierung** von Polymeren: Kristallinität, Dichte, Struktur (PET Folien)
- **Quantifizierung** des Monomer-Gehaltes, Füllstoffe, Additive

SENTERRA II:

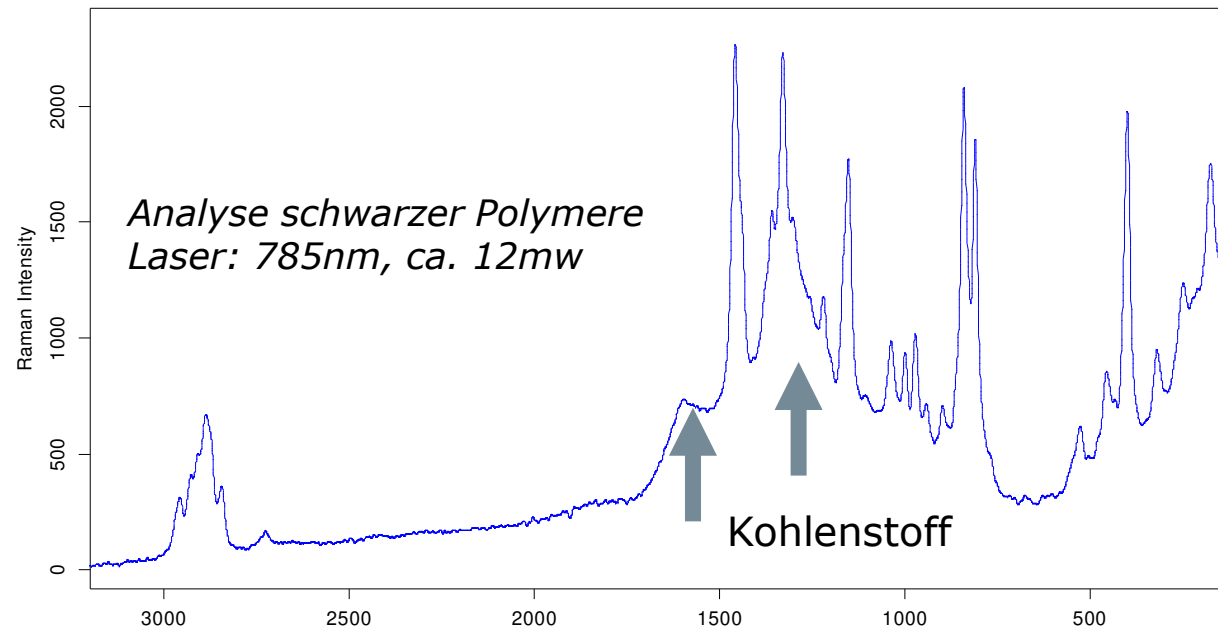
Polymere mit anorganischen Füllstoffen



- Identifikation von anorganischen Füllstoffen in Polystyrol
- Laser: 785nm@ 50mW

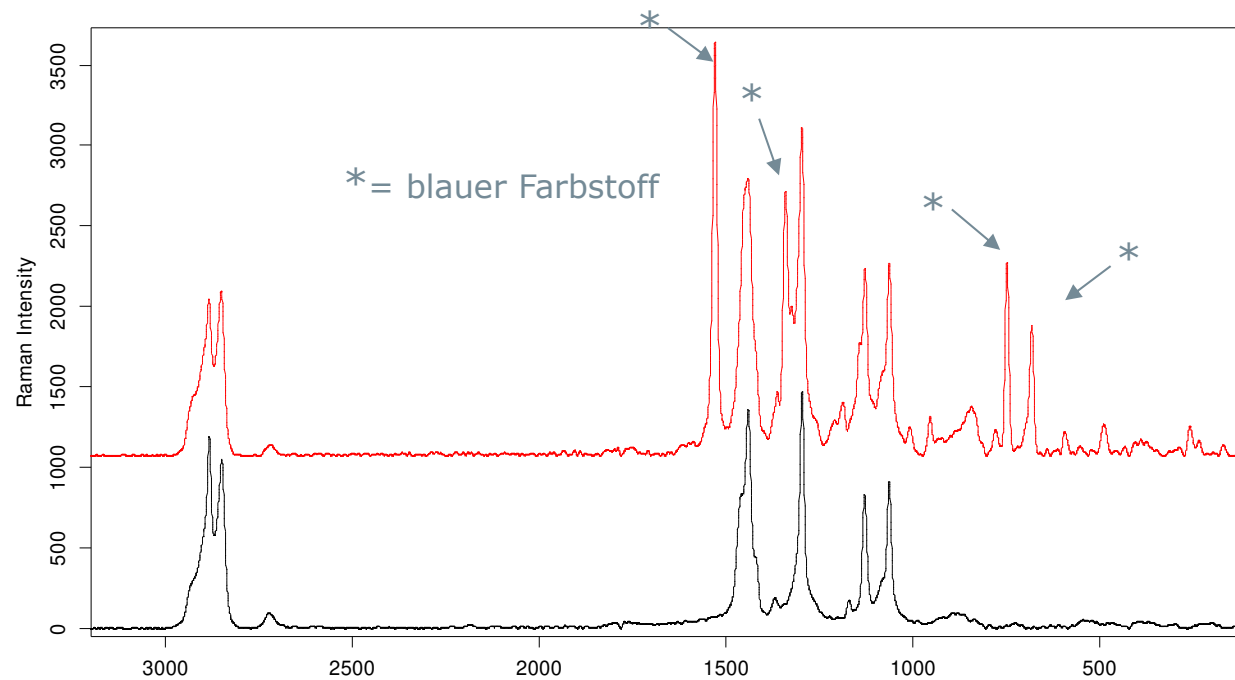
SENTERRA II:

Schwarze Polymere



SENTERRA II:

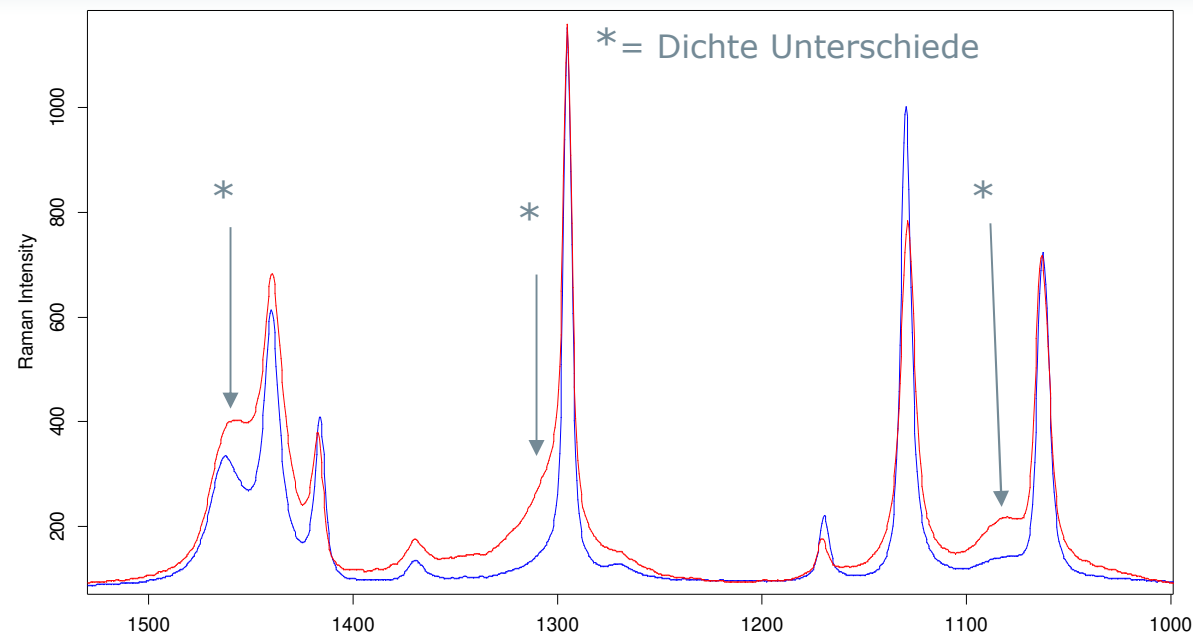
Farbstoffe in Polymermatrix



- Analyse *blauer Farbstoffe* in Polyethylene
- *Rot*: PE mit blauem Farbstoff
- *Schwarz*: PE matrix
- Laser: 785nm, ca. 12mW

SENTERRA II:

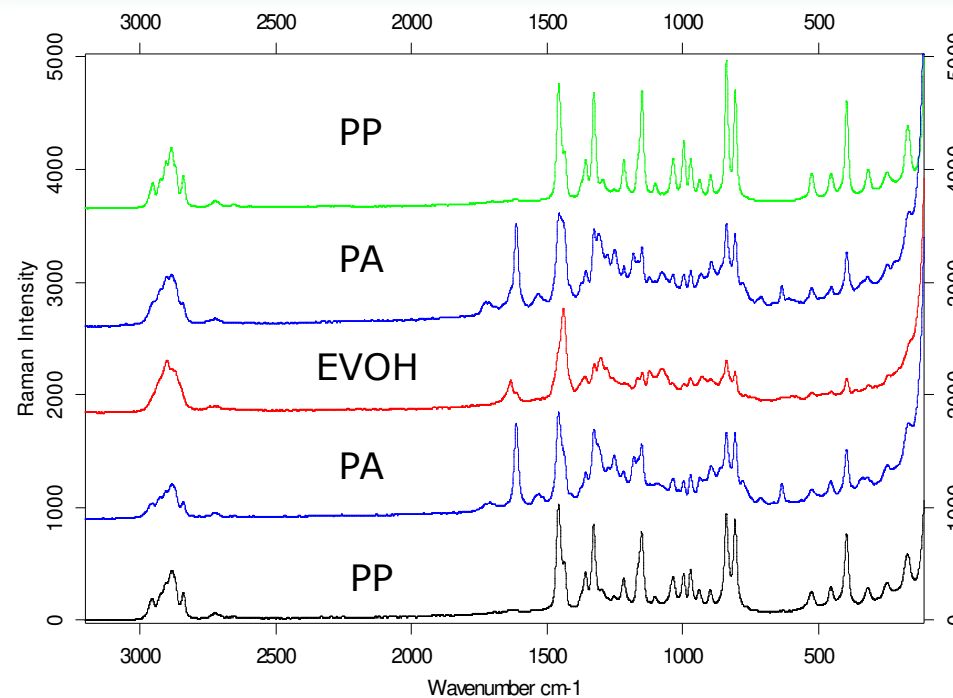
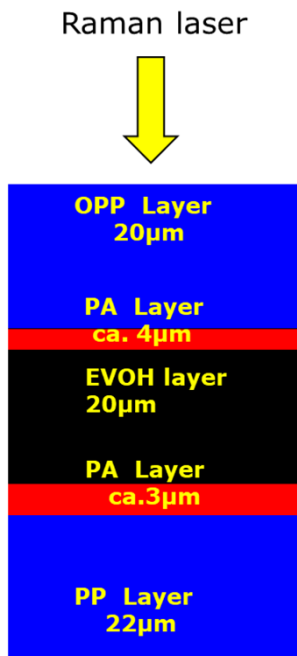
Unterscheidung von HDPE und LDPE



- HDPE und LDPE
- Rot: LDPE
- Blau: HDPE
- Laser: 785nm, ca. 50mW

SENTERRA II:

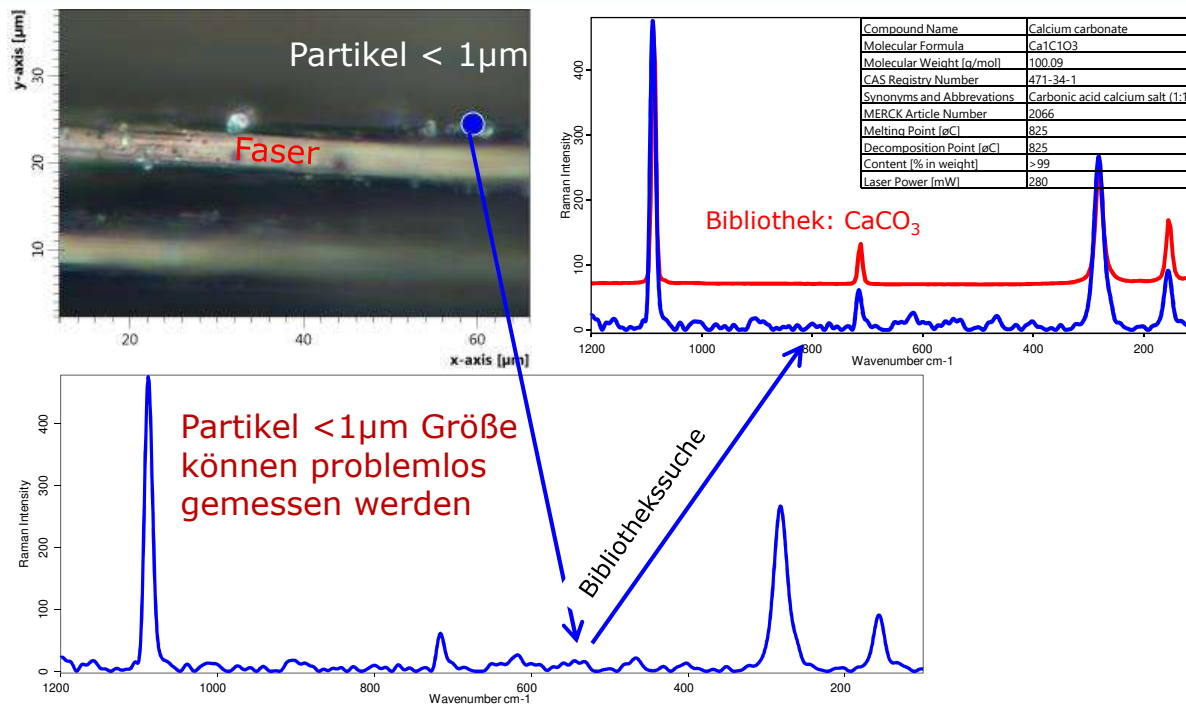
Analyse 5-lagige Mehrschichtfolie (Tiefenprofilierung)



- Experiment: Depth profiling with 100x immersion oil objective
- 68 steps, step width: 1 µm
- laser: 785nm, 5 sec, grating: 400 l/mm

SENTERRA II:

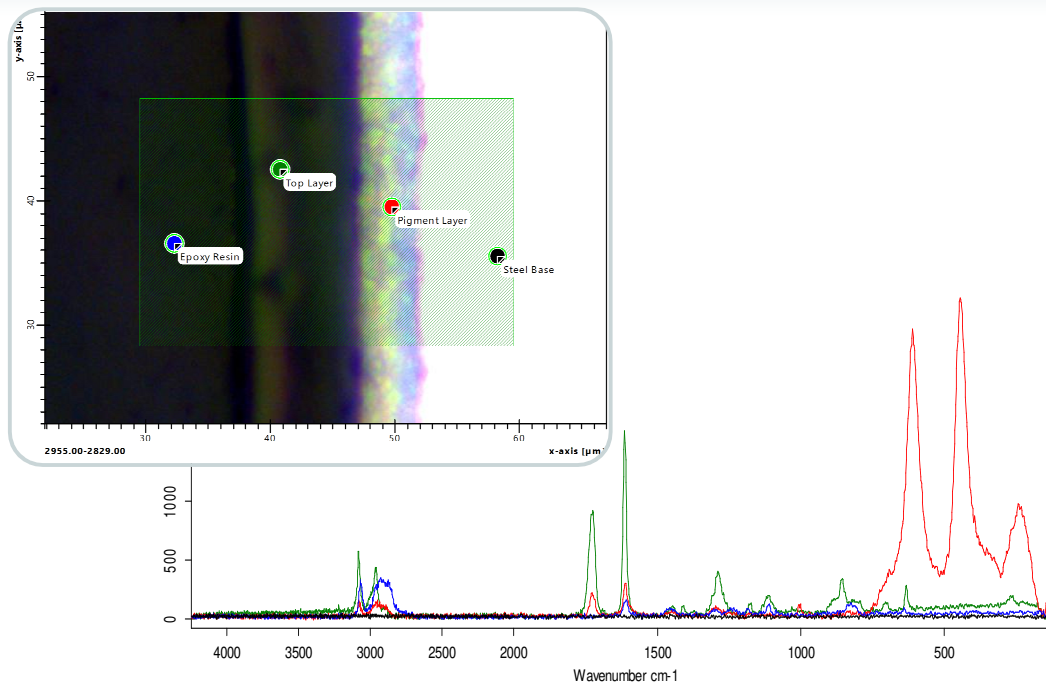
Recycling von Kohlefasermaterialien



- Kohlefaser-Verbundwerkstoffe sind Hochleistungswerkstoffe aus Carbonfasern und einer Polymermatrix → Recycling?
- Durch innovativen Prozess können Fasern und Matrix getrennt werden, es kommt aber zu Anhaftungen an der Faser

SENTERRA II:

Lackschichten einer Stahlprobe

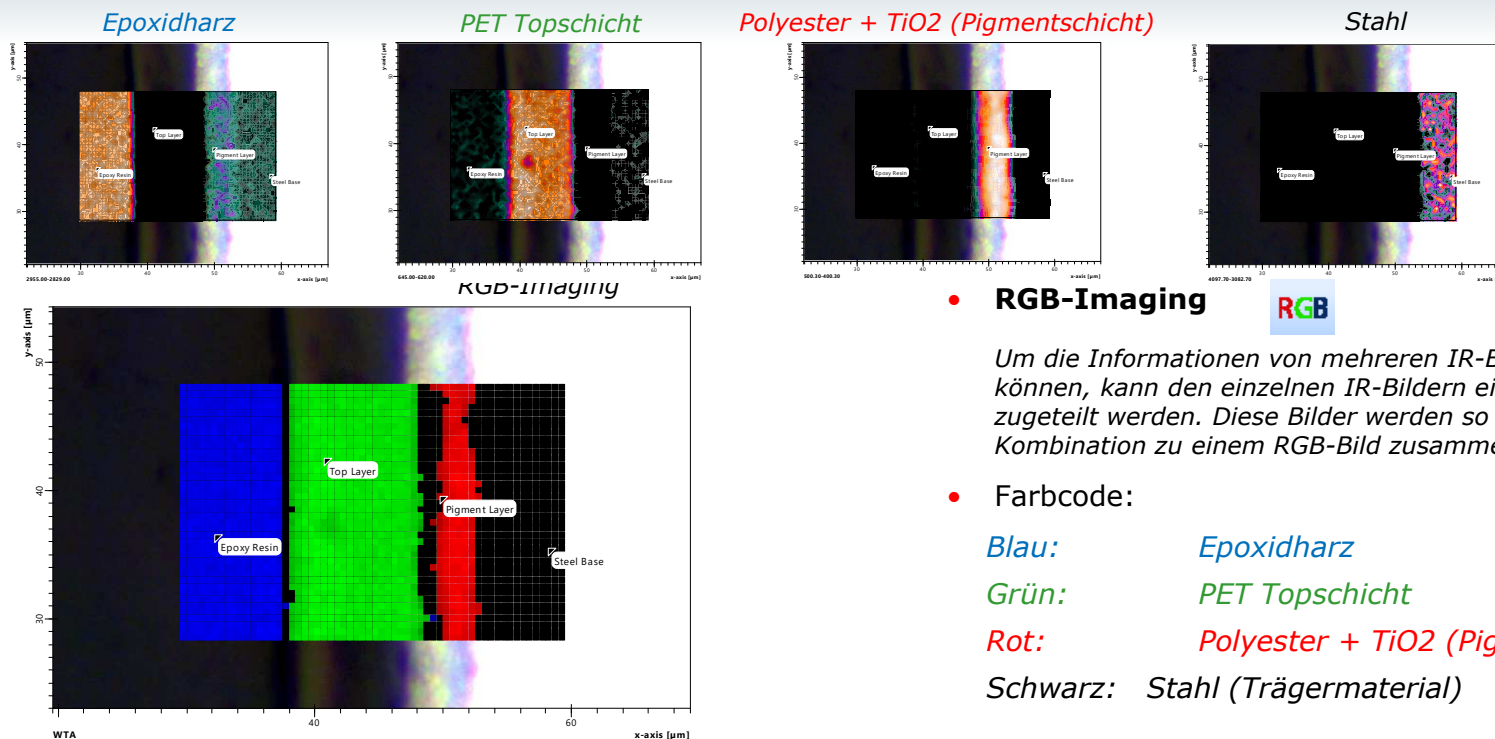


- Analyse der Lackschichten einer Stahlprobe mit Raman-imaging mit 60x40 Messpositionen
- *Pigment Schicht*
 - *Polyester + TiO₂*
- *Top Schicht*
 - *PET*
- *Stahl (Trägermaterial)*
- *Epoxydharz*

SENTERRA II:



Lackschichten einer Stahlprobe - Multivariate Datenauswertung



- **RGB-Imaging**



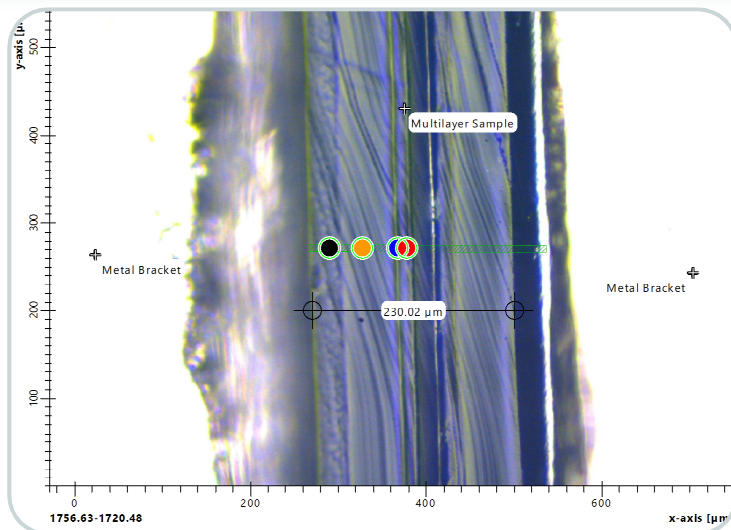
Um die Informationen von mehreren IR-Bildern kombinieren zu können, kann den einzelnen IR-Bildern eine bestimmte Farbe zugeteilt werden. Diese Bilder werden so durch lineare Kombination zu einem RGB-Bild zusammengeführt.

- Farbcodes:

Blau: Epoxidharz
Grün: PET Topschicht
Rot: Polyester + TiO₂ (Pigmentschicht)
Schwarz: Stahl (Trägermaterial)

SENTERRA II:

Mehrschichtfolie

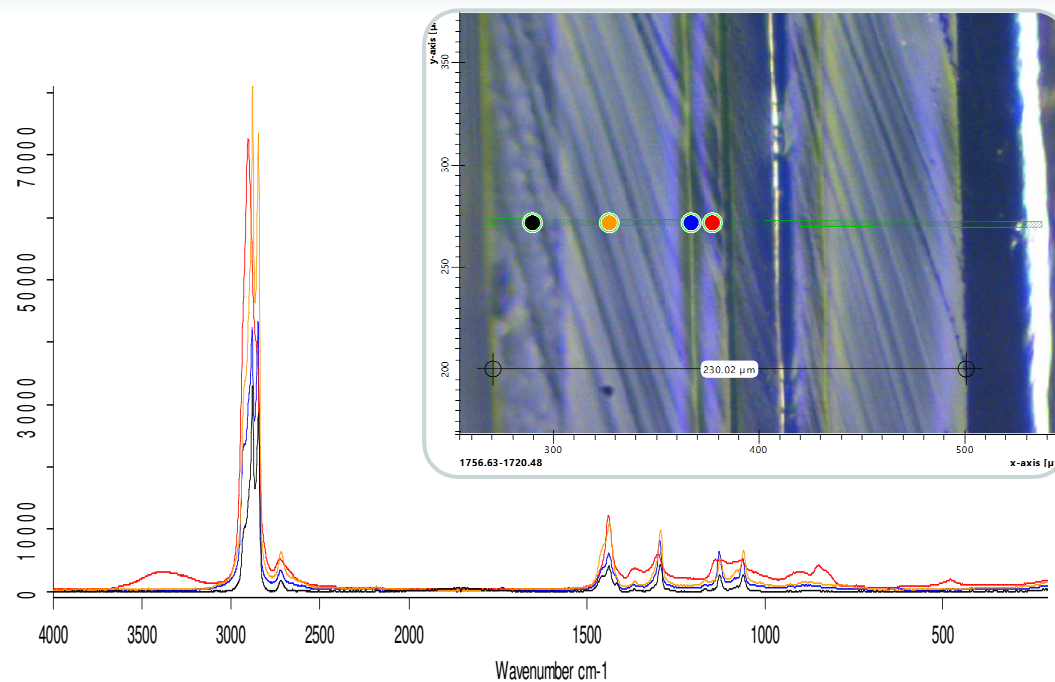


Overview image of the coated steel sample with indicated measurement positions

- Analyse des Schichtaufbaus einer Mehrschichtfolie
- Raman-imaging mit 900 Messpositionen über den Probenquerschnitt mit 0.3 μm Abstand

SENTERRA II:

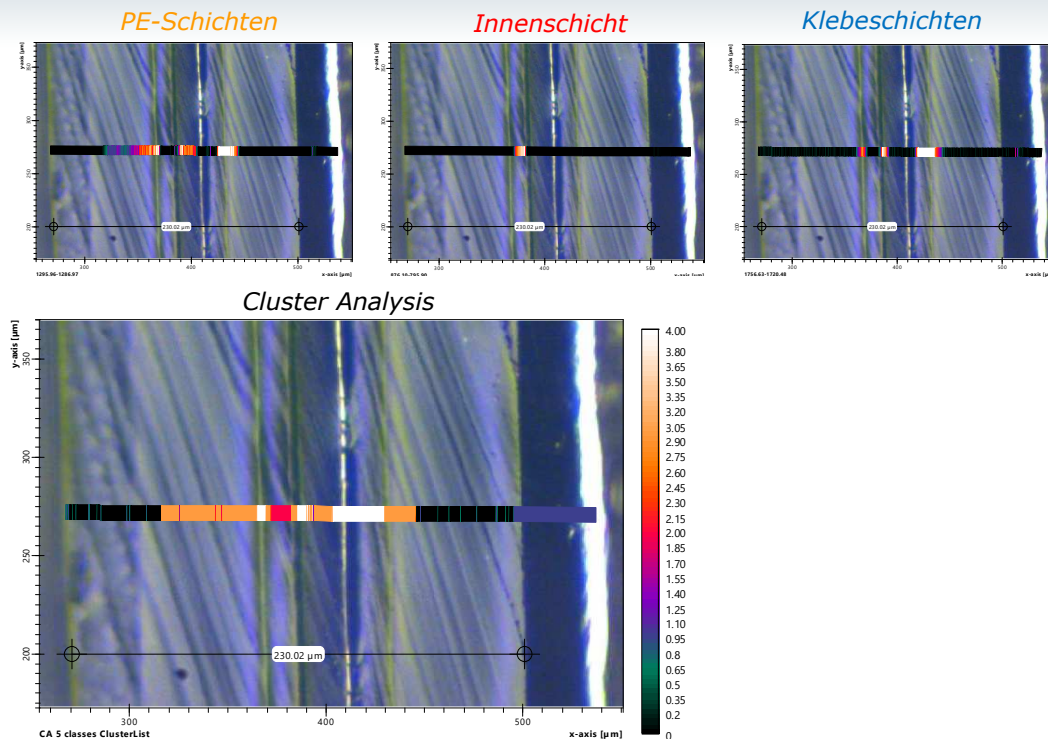
Mehrschichtfolie



- Analyse des Schichtaufbaus einer Mehrschichtfolie
- Raman-imaging mit 900 Messpositionen über den Probenquerschnitt mit 0.3 μm Abstand
- PVC-Pufferschicht
- PE-Schicht(en)
- Klebeschicht
- Innenschicht

SENTERRA II:

Mehrschichtfolie – Multivariate Datenauswertung



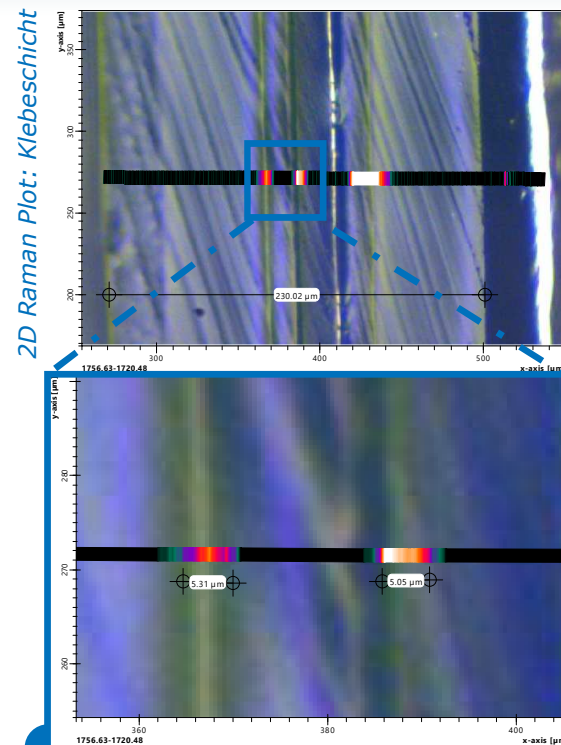
- **Cluster Analysis**

Die Cluster Analyse berechnet die euklidische Distanz aller Pixelspektren und sortiert die Spektren, abhängig von ihrer spektralen Ähnlichkeit, in die vom Benutzer vorgegebene Anzahl an Klassen

- Color code:

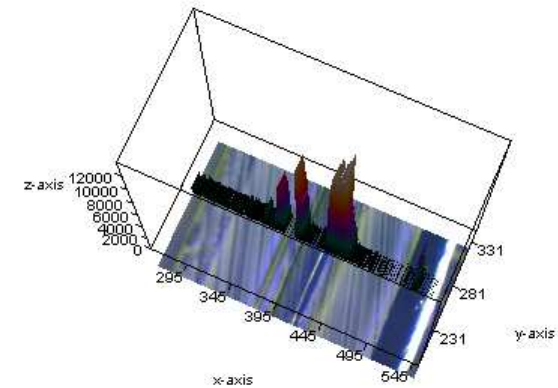
Orange:	PE-Schicht (3x)
Rot:	Innenschicht (1x)
Violett:	Metalbacken (1x)
Weiß:	Klebeschicht (3x)
Schwarz:	PVC-Pufferschicht (2x)

SENTERRA II: Displayfunktionen



- Schichtdicke der Klebeschichten: $< 5\mu\text{m}$
- 2D Plots mit unterlegtem visuellen Bild zeigen eine optimale Übereinstimmung zwischen visueller und IR Information
- Bruker's all-in-one Software OPUS bietet eine Vielzahl an unterschiedlichen Darstellungs- und Plot-funktionen (z.B. 3D Plot)

3D Raman Plot: Klebeschicht



LUMOS:

Mikroskopie leicht gemacht



- Kompaktes Design (*stand alone; keine Spülung*)
- Intuitive Softwareführung (*OPUS-Video Wizard*)
- Softwaregesteuertes System mit automatisierter Zubehörererkennung (*AAR*)
- Hohe Empfindlichkeit (*=kurze Messzeit*)
- 8x / 32x IR-Objektiv für Messungen in:
 - *Transmission*
 - *Reflexion*
 - *ATR*
- Automatisierter ATR-Modus mit integriertem Drucksensor
- Extrem guter Probenzugang (*Probengröße >40mm; 30mm Arbeitsabstand*)

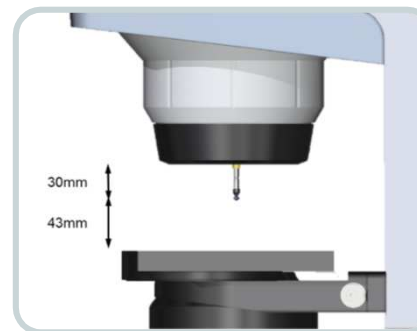
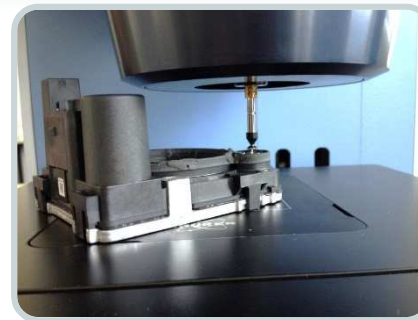


LUMOS:

Mikroskopie leicht gemacht

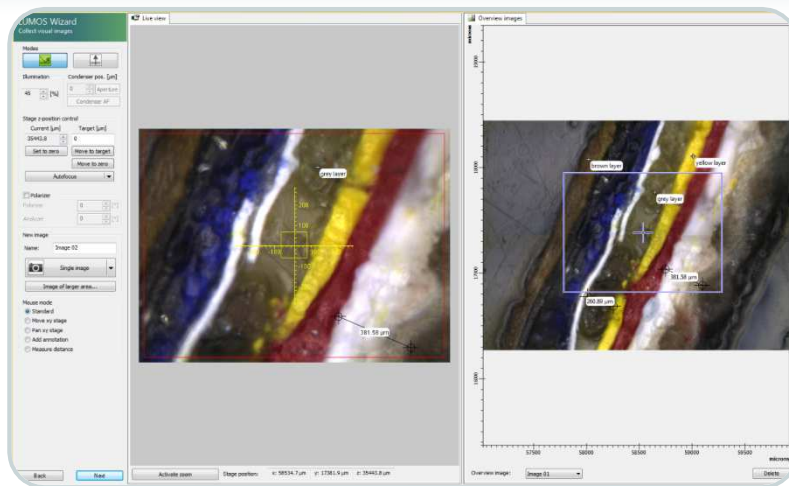


- Vollautomatisiertes kompaktes FTIR Mikroskop
- Standard in einfacher Bedienbarkeit
- 8x / 32x IR-Objektiv für Messungen in:
 - ✓ *Transmission*
 - ✓ *Reflexion*
 - ✓ *ATR*
- Motorisierter ATR-Kristall mit integriertem Drucksensor
- Bestes visuelles Bild
- Hervorragende Zugänglichkeit:
 - ✓ *Arbeitsabstand: 30mm*
 - ✓ *Max. Probenhöhe: >40mm*
- Geringe Wartungskosten:
 - ✓ *10 Jahre Garantie auf Laser und Interferometer*



LUMOS:

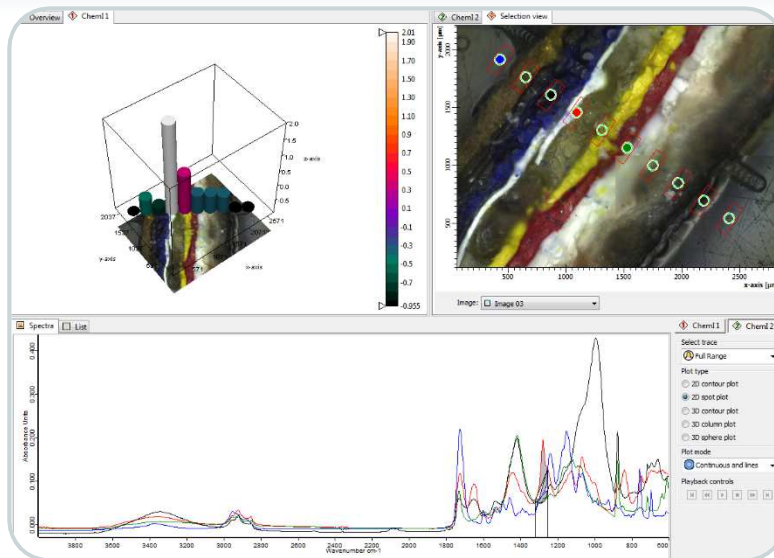
OPUS Video Wizard



- Die Datenaufnahme am LUMOS erfolgt anhand des OPUS Video-Wizard
- Dieser führt den Benutzer Schritt für Schritt durch den Prozess der Datenaufnahme
- Komfortable Benutzerführung durch hohen Grad der Automatisierung

LUMOS:

OPUS mikroskopische Datenauswertung



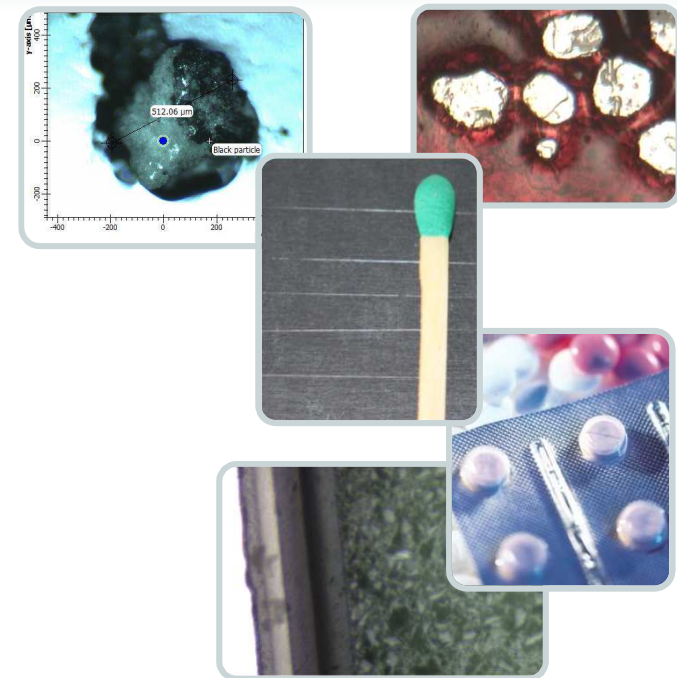
- OPUS – eine spektroskopische Software für die Analyse, Auswertung und Dokumentation
- Chemical Imaging Fenster bietet eine große Auswahl an Display-, Kontour- und Plot-modi
- OPUS Mikroskopie Paket beinhaltet große Auswahl an Auswertefunktionen
 - *Einzelbandensuche, Integration, Schichtdickenbestimmung, PCA, Komponentenregression, Chemical Mapping, Spektrenvergleich, Cluster Analysis, RGB-imaging, Bibliothekssuche,...*
- Optionale Pakete für PLS Quantifizierung, IDENT, Kinetics, Database, Konformität mit 21 CFR Part 11, ...

LUMOS:

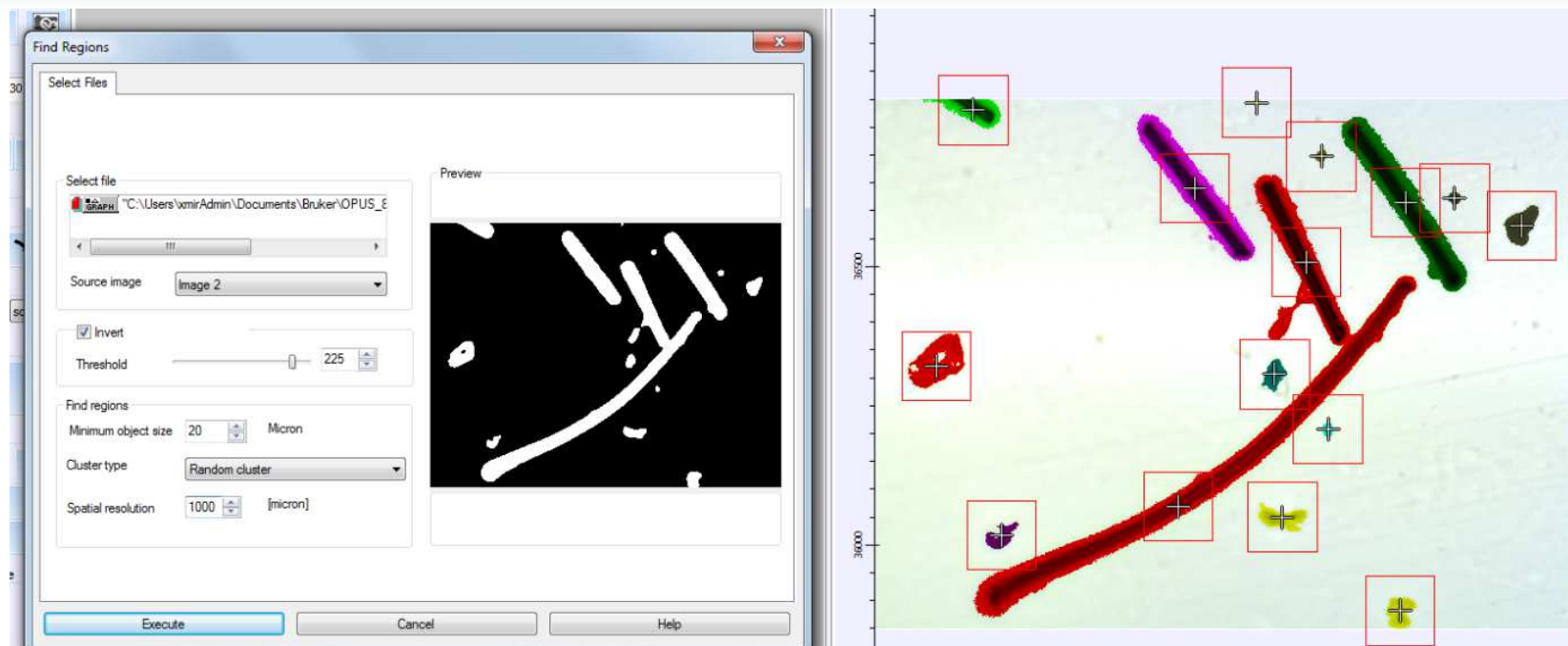
Polymeranalyse



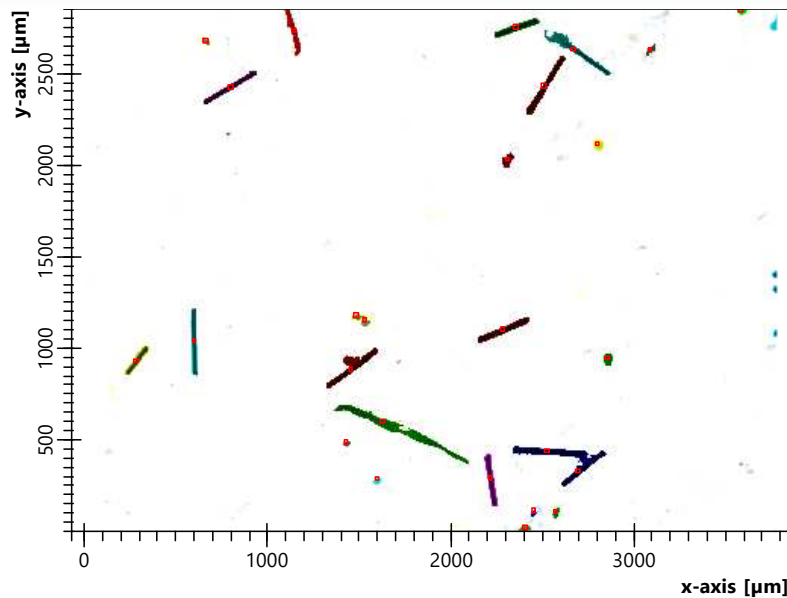
- Fehleranalyse an Kunststoffbauteilen
 - ✓ Falsche Zusammensetzung
 - ✓ Einschlüsse
 - ✓ Ausblühungen
 - ✓ Kontaminationen
- Identifizierung kleinster Proben
 - ✓ Partikel
 - ✓ Fasern
- Produktentwicklung und Reverse Engineering
 - ✓ Chemische Charakterisierung von Polymerprodukten hoher örtlicher Auflösung
 - ✓ Identifikation unterschiedlicher Schichten in Verbundmaterialien
 - ✓ Bestimmung der Verteilung von Polymerkomponenten (Basispolymer, Füllstoffe, Weichmacher, etc.)



Partikelanalyse



Automatisierte Partikelstatistik (MP-ID)



D:\Ident

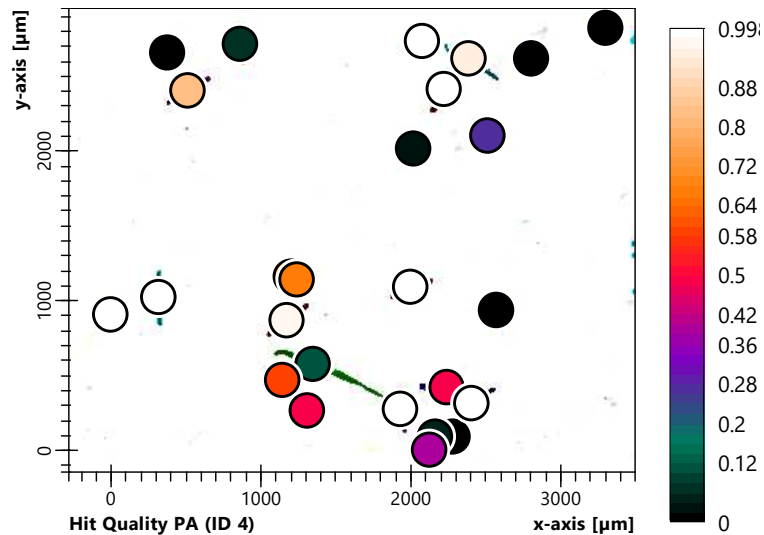
MP-ID Method.faa

File : "D:\Projekte\20190115 Find Region manual\Dust_MPID_Demo.0" 1
Ident-Method : MP-ID Method.faa

Total GroupIDs : 11 +1
Total Entries : 26

6	Unknown
0	Cotton or Cellulose
2	PMMA
4	Nitrocellulose
9	PA
4	PE
0	Polycarbonate
0	Polyester
0	PP
1	Rayon
0	Silicate
0	Calcium Carbonate

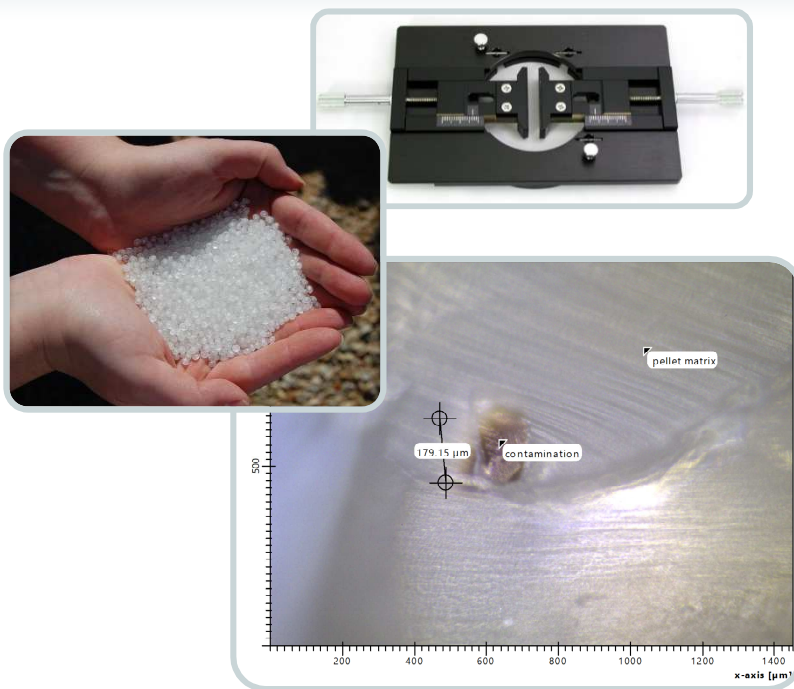
Automatisierte Partikelstatistik (MP-ID)



- Automatisches Lokalisieren der Partikel auf dem Filter
- Statistische Auswertung der Partikelanzahl
- Visualisierung der Partikel auf dem Filter

LUMOS:

Einschlüsse in Polymermatrix



- Brauner Einschluss in einem PE-Pellet soll im ATR-Modus analysiert werden
- Einschlussgröße: $\sim 180\mu\text{m}$
- PE-Pellet ist in einem Miniatur-Probenhalter fixiert
- Einschluss soll mit Hilfe der Bibliothekssuche identifiziert werden

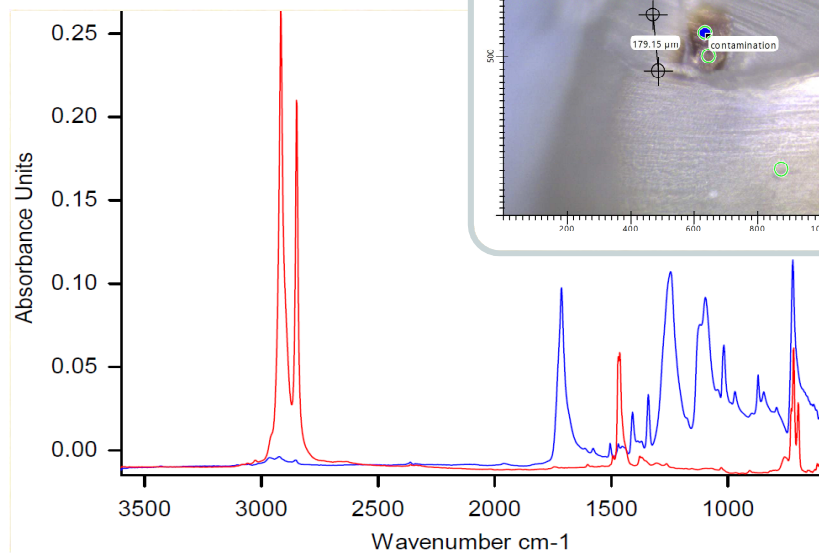
LUMOS:

Einschlüsse in Polymermatrix



Brauner Einschluss

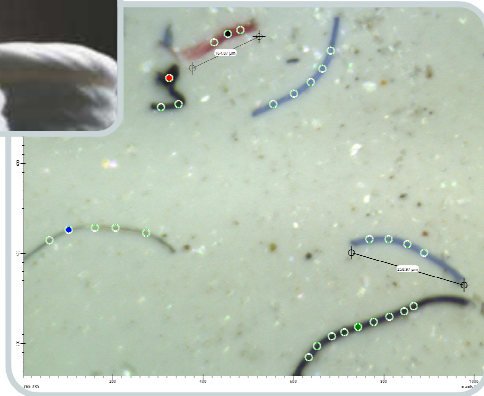
Suchergebnis: Polyester



- ATR-Messungen auf und neben dem Einschluss
- PE-Matrix
- Einschluss
- Einschluss kann identifiziert werden als *Polyester*
- Verwendete Datenbank: ATR-COMPLETE+
- Beinhaltet mehr als 26.000 gut dokumentierten ATR-Spektren aus den Bereichen: Chemikalien, Polymere, Forensik und Pharma

LUMOS:

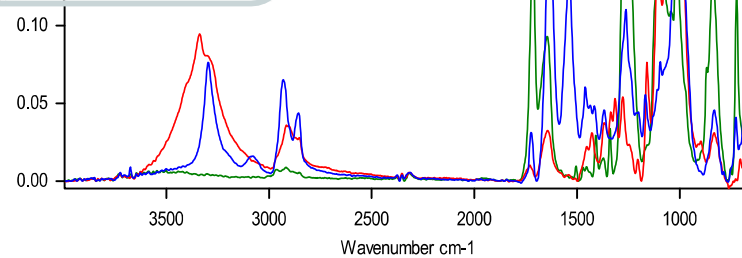
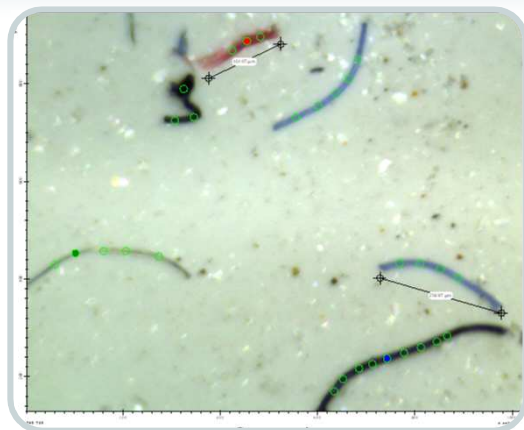
Fasern auf Filtermembran



- ATR-Analyse des Filtrates an unterschiedlichen Positionen
- Partikel unterscheiden sich in Form (Faser, Partikel,...) und Größe
- Apertur wird an Partikel / Faser angepasst

LUMOS:

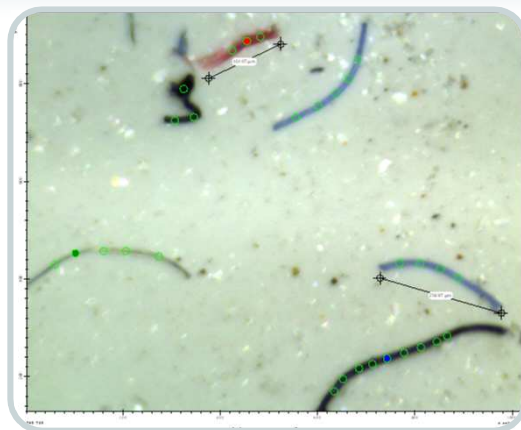
Fasern auf Filtermembran



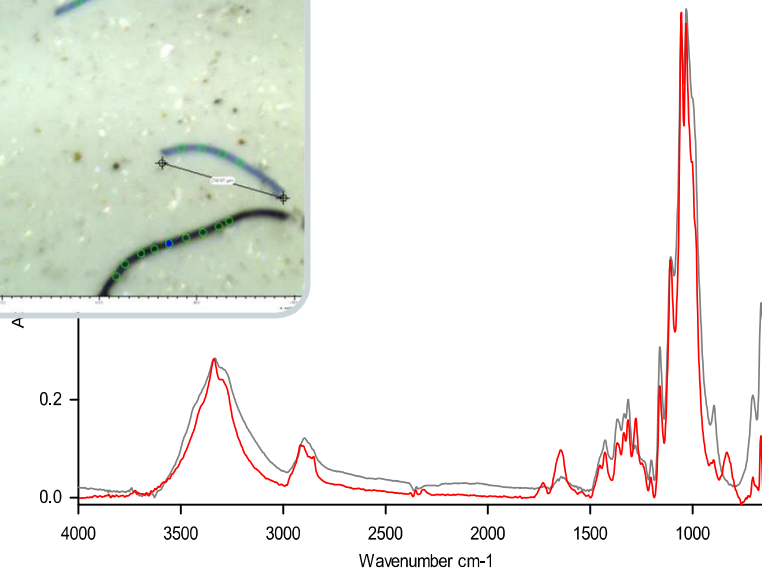
- ATR-Analyse des Filtrates an unterschiedlichen Positionen

LUMOS:

Fasern auf Filtermembran



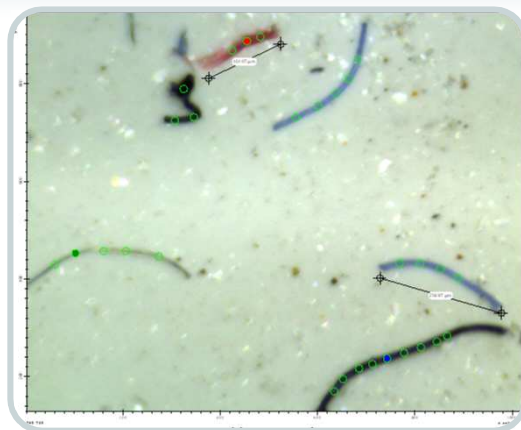
Rotes Faser Spektrum
Suchergebnis: Cellulose



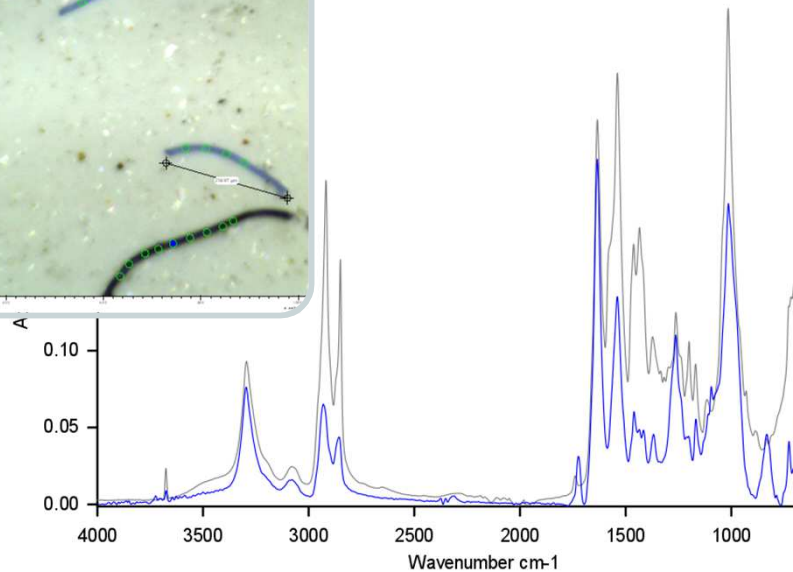
- ATR-Analyse des Filtrates an unterschiedlichen Positionen
- Identifizierte Fasern /Partikel:
 - *Cellulose*

LUMOS:

Fasern auf Filtermembran



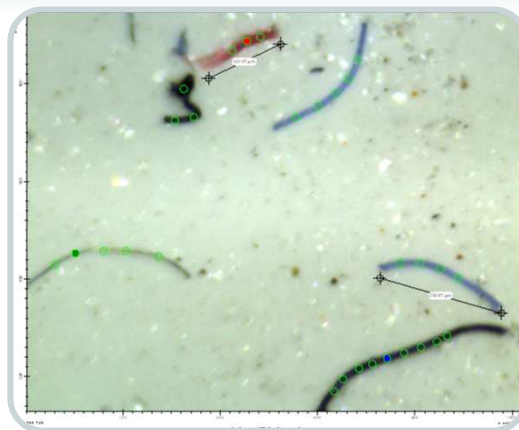
Schwarzes / blaues Faser Spektrum •
Suchergebnis: Polyamide



- ATR-Analyse des Filtrates an unterschiedlichen Positionen
- Identifizierte Fasern /Partikel:
 - *Cellulose*
 - *Polyamide*

LUMOS:

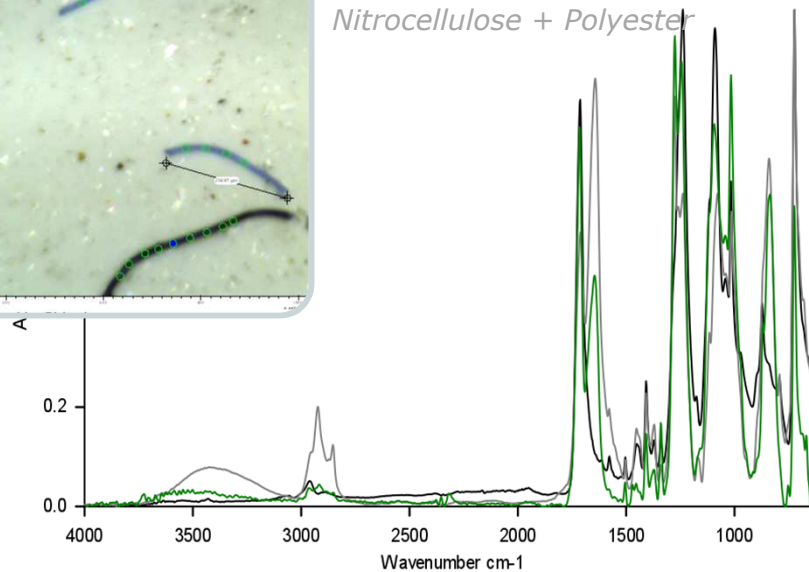
Fasern auf Filtermembran



Graues Faser Spektrum

Suchergebnis:

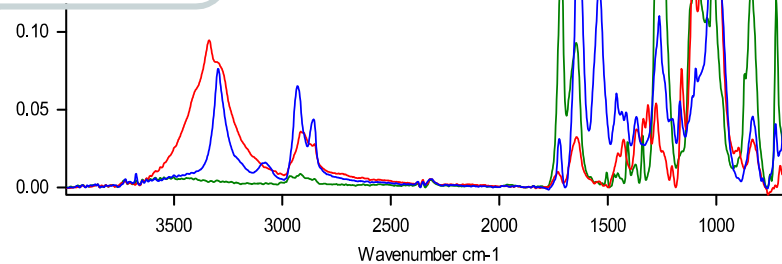
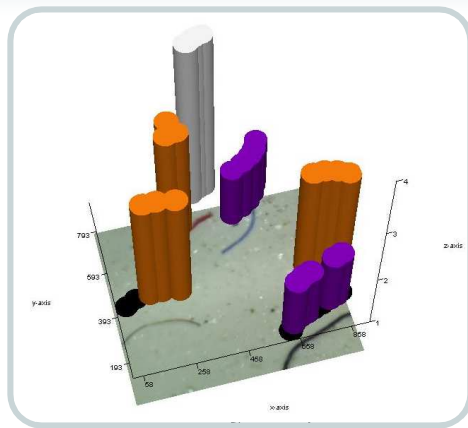
Nitrocellulose + Polyester



- ATR-Analyse des Filtrates an unterschiedlichen Positionen
- Identifizierte Fasern /Partikel:
 - *Cellulose*
 - *Polyamide*
 - *Nitrocellulose + Polyester*
- OPUS Mischungsanalyse: *Graue Faser*:
 - *Polyester (56%)*
 - *Nitrocellulose (44%)*
- Verwendete Datenbank: ATR-COMPLETE+

LUMOS:

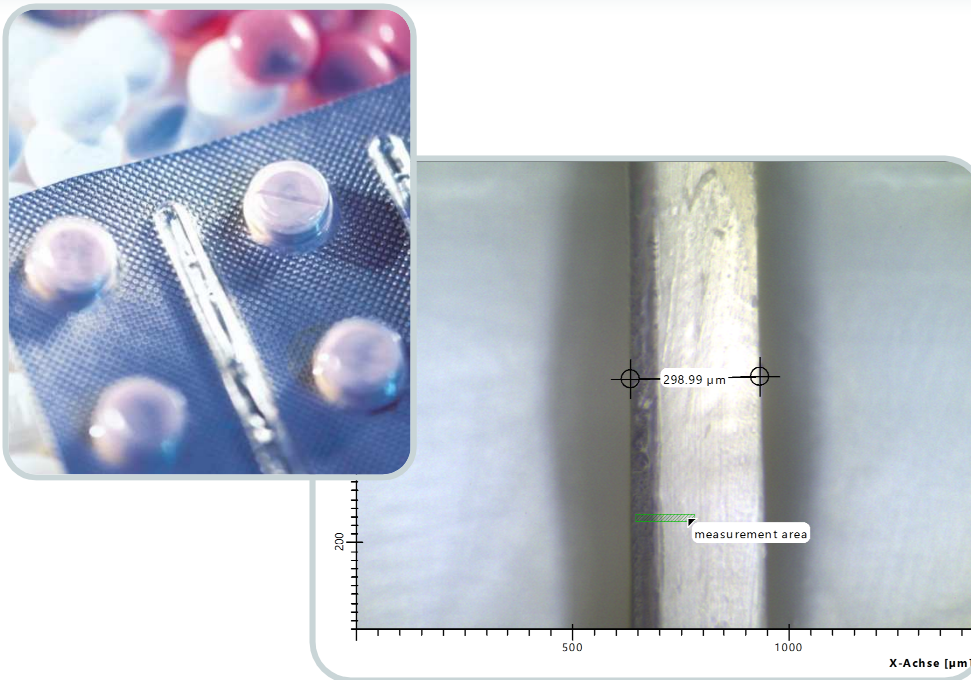
Fasern auf Filtermembran



- ATR-Analyse des Filtrates an unterschiedlichen Positionen
- Verteilung aller identifizierten Fasern / Partikel ausgewertet mit OPUS *Cluster Analyse*
- Farbcode:
 - Klasse 1: Nitrocellulose*
 - Klasse 2: Polyamide*
 - Klasse 3: Polyester*
 - Klasse 4: Cellulose*

LUMOS:

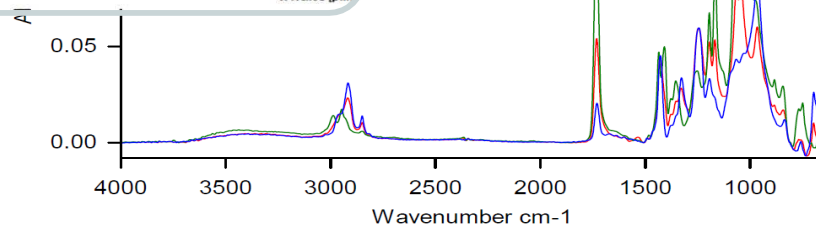
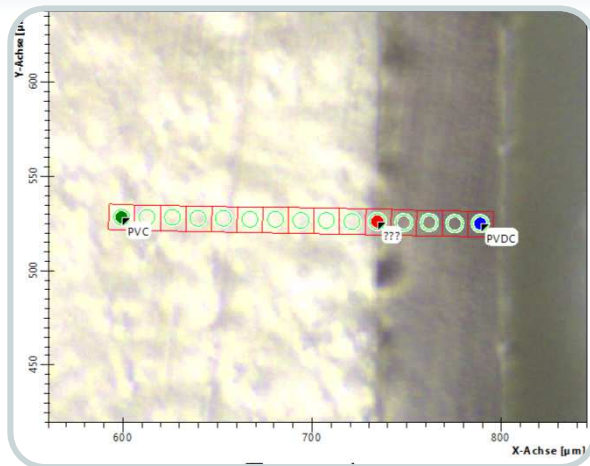
Analyse von Mehrschichtsystemen



- Zusammensetzung aller Schichten in einer Blisterverpackung (*Reverse Engineering*)
- ATR-linemap über Blister mit 2 unterschiedlichen Ortsauflösungen
- Blendengröße:
 - $20 \times 20 \mu\text{m}$
 - $5 \times 20 \mu\text{m}$

LUMOS:

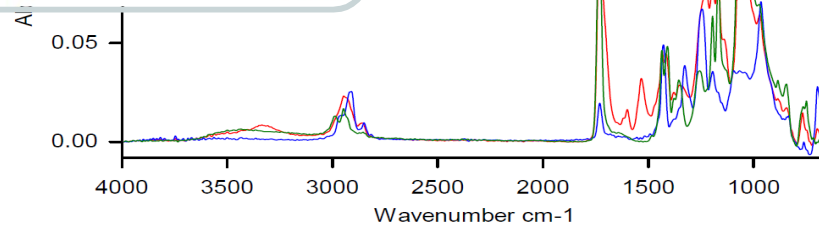
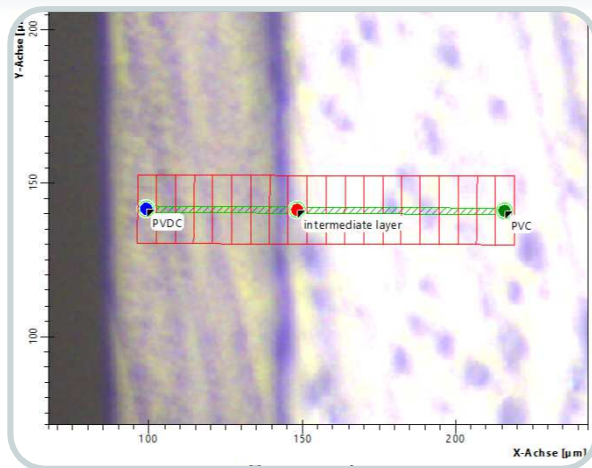
Analyse von Mehrschichtsystemen



- ATR-linemap mit 15 Messpositionen über Blisterquerschnitt
- Blendengröße: 20x20µm
- Identifizierte Schichten:
 - *PVC*
 - *PVDC*
 - *??? Mittelschicht???*

LUMOS:

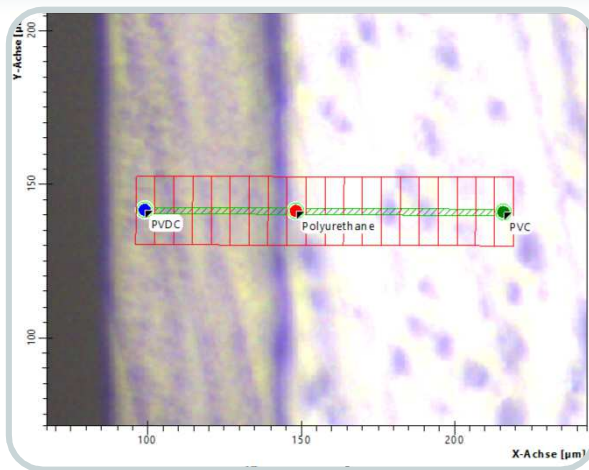
Analyse von Mehrschichtsystemen



- ATR-linemap mit 15 Messpositionen über Blisterquerschnitt
- Blendengröße: 5x20µm
- Identifizierte Schichten:
 - *PVC*
 - *PVDC*
 - *!!! Mittelschicht!!!*

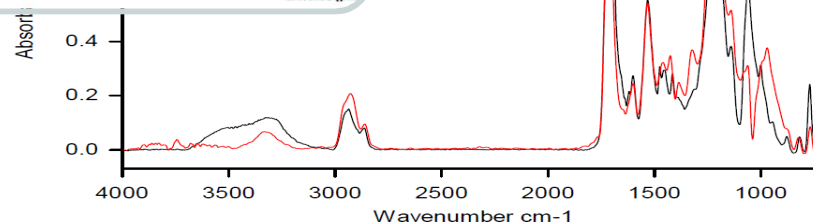
LUMOS:

Analyse von Mehrschichtsystemen



Gemessenes Spektrum

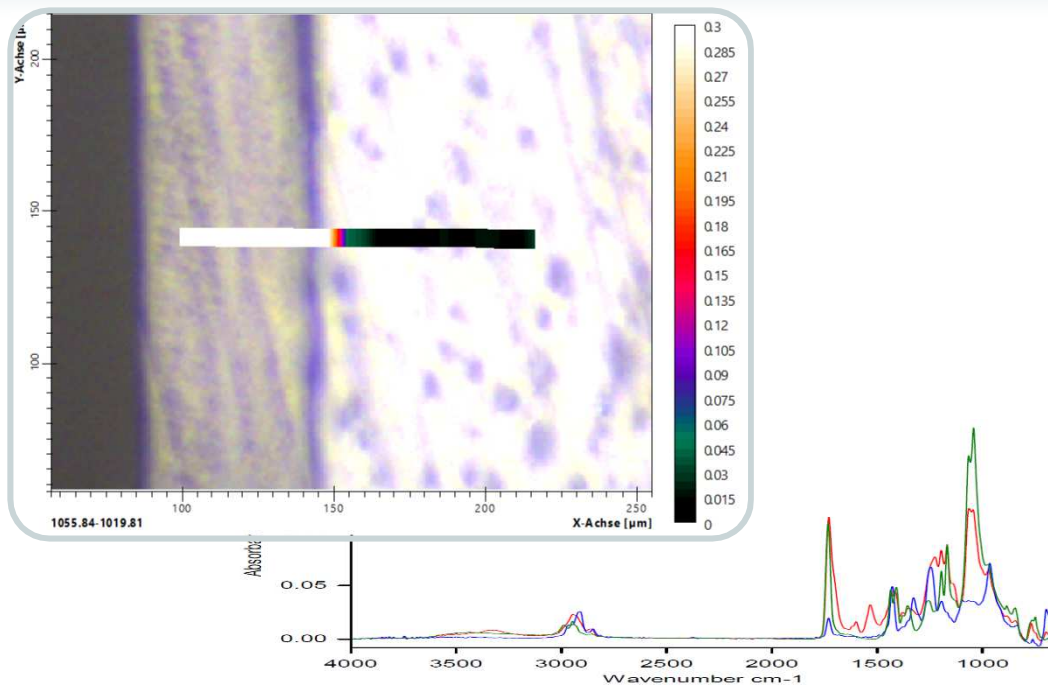
Suchergebnis: Polyurethane



- ATR-linemap mit 15 Messpositionen über Blisterquerschnitt
- Blendengröße: 5x20µm
- Identifizierte Schichten:
 - **PVC**
 - **PVDC**
 - **Polyurethane!!!**
- OPUS *Mischungsanalyse*: Identifikation von Mischspektren (**PVC**+**PVDC**+**PU**)

LUMOS:

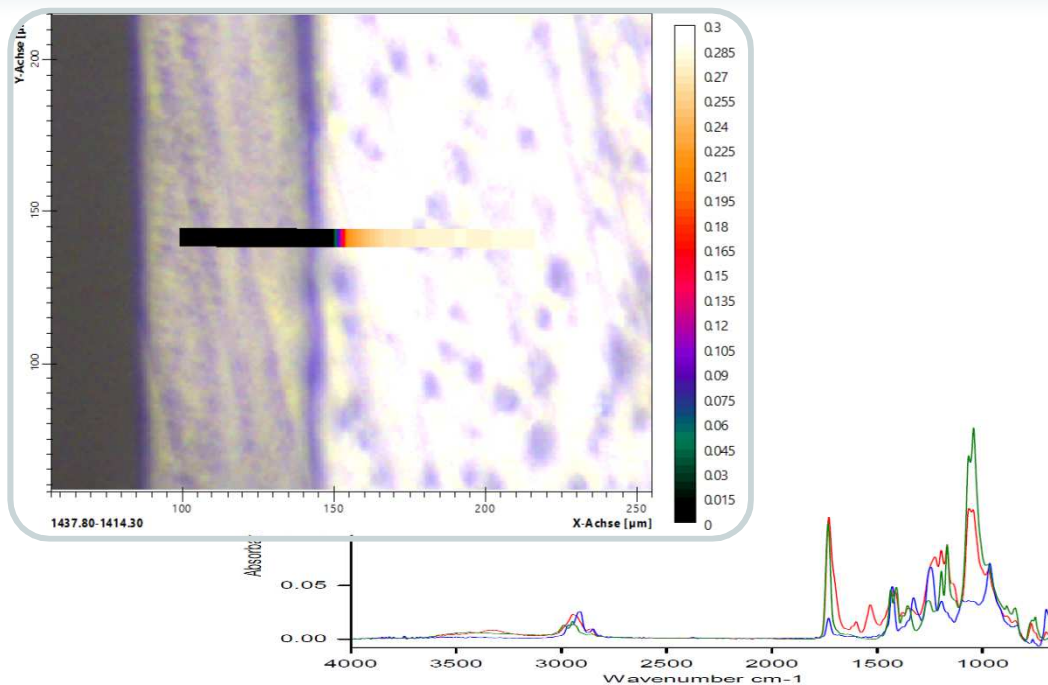
Analyse von Mehrschichtsystemen



- ATR-linemap mit 15 Messpositionen über Blisterquerschnitt
- Blendengröße: 5x20μm
- Identifizierte Schichten:
 - **PVC**
 - **PVDC**
 - **Polyurethane**
- Integrationsbereich:
 - **1055-1020cm⁻¹**

LUMOS:

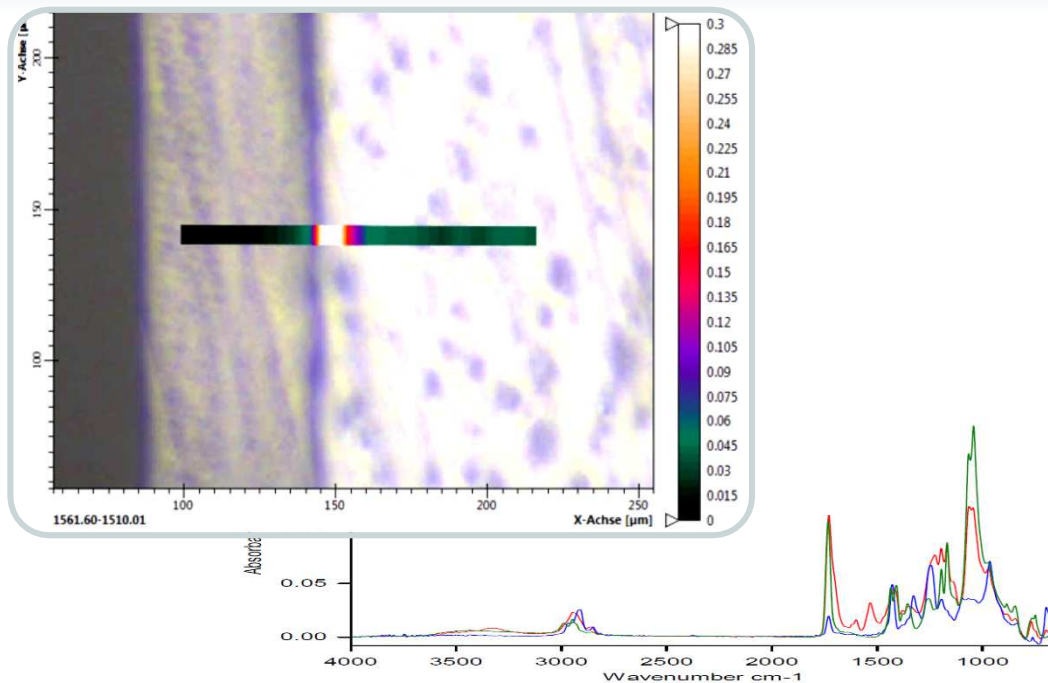
Analyse von Mehrschichtsystemen



- ATR-linemap mit 15 Messpositionen über Blisterquerschnitt
- Blendengröße: 5x20μm
- Identifizierte Schichten:
 - *PVC*
 - *PVDC*
 - *Polyurethane*
- Integrationsbereich:
 - *1055-1020cm⁻¹*
 - ***1437-1414cm⁻¹***

LUMOS:

Analyse von Mehrschichtsystemen



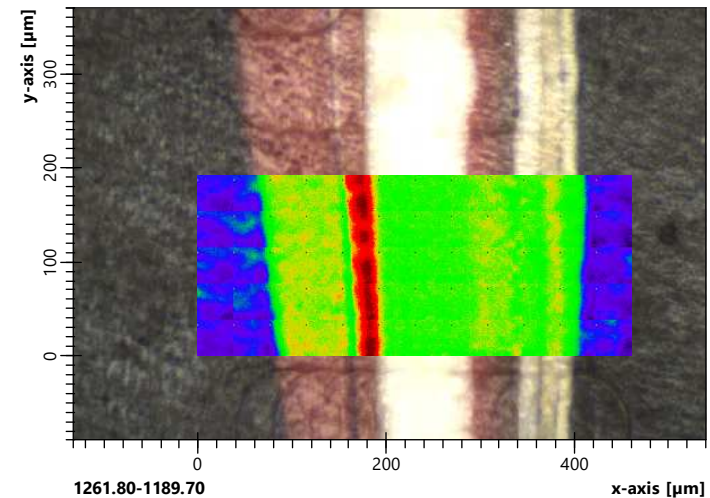
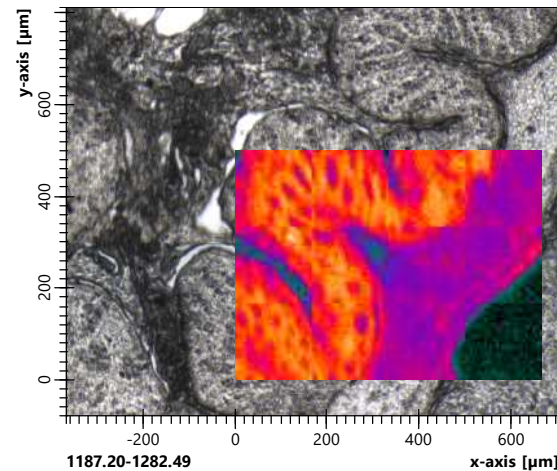
- ATR-linemap mit 15 Messpositionen über Blisterquerschnitt
- Blendengröße: 5x20μm
- Identifizierte Schichten:
 - *PVC*
 - *PVDC*
 - ***Polyurethane***
- Integrationsbereich:
 - *1055-1020cm⁻¹*
 - *1437-1414cm⁻¹*
 - ***1561-1510cm⁻¹***

LUMOS: FPA-imaging

FPA-imaging anywhere by anyone



- Veröffentlichung zweite Jahreshälfte 2019
- Alle in 2019 gekaufte LUMOS FTIR Mikroskope auf Imaging aufrüstbar





Vielen Dank für die Aufmerksamkeit