

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Tutkintotyö

Eija Häkkinen

FTIR-LAITTEISTON ATR-MENETELMÄ POLYMEERIEN ANALYSOINNISSA

Työn ohjaaja
Työn teettäjä
Tampere 2006

Raija Hanhi
Tampereen ammattikorkeakoulu

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikka

Häkkinen, Eija

Tutkintotyö

Työn ohjaaja

Työn teettäjä

Kesäkuu 2006

Hakusanat

FTIR-laitteiston ATR-menetelmä polymeerien analysoinnissa

19 sivua + 41 liitesivua

Lehtori Raija Hanhi

Tampereen ammattikorkeakoulu

infrapunaspektrometria, polymeeri, vanheneminen

TIIVISTELMÄ

ATR-menetelmän avulla voidaan näytteen pinnasta ajaa infrapunaspektri helposti ja vahingoittamatta näytettä. Menetelmä soveltuu hyvin polymeerinäytteille.

Tampereen ammattikorkeakoulun FTIR-laitteiston ATR-menetelmän käyttöohjeet olivat puutteelliset. Työn yhtenä osa-alueena oli laatia menetelmälle selkeä käyttöohje. Laitteiston spektrikirjastoon tallennettuja spektrejä voidaan hyödyntää tunnistettaessa näytteitä IR-spektrin avulla. Spektrikirjastossa olevien polymeerispektrien määrää lisättiin tallentamalla sinne 30 uutta spektriä. Lisäksi tutkittiin vanhenemisen aiheuttamia vaikutuksia polymeerinäytteiden IR-spektreissä. Kokeissa vertailtiin standardiolosuhteissa vanhennettuja polymeerinäytteitä vanhentamattomiin näytteisiin sekä vanhentuneen näytteen pintaa samasta näytteestä esiin leikattuun tuoreeseen pintaan.

Laadittua käyttöohjetta ja laajentunutta spektrikirjastoa tullaan käyttämään tulevissa oppilastöissä. Eräät polymeerilaadut eivät kuitenkaan sovellu analysoitavaksi ATR-menetelmällä polymeerille ominaisen liiallisen kiillon vuoksi. Polymeerien vanhenemista tutkittaessa havaittiin muutamia selviä muutoksia spektreissä. Spektrien tulkinta havaittiin kuitenkin hyvin haastavaksi, eikä kaikkia odotettuja tuloksia saavutettu.

TAMPERE POLYTECHNIC

Chemical Engineering

Häkkinen, Eija

ATR-method of the FTIR-equipment in the analysing of the polymers

Engineering Thesis

19 pages, 4 appendices

Thesis Supervisor

Raija Hanhi

Commissioning Company Tampere Polytechnic

June 2006

Keywords

infraredspectroscopy, polymer, ageing

ABSTRACT

ATR-method enables to scan infrared spectrum easily and it doesn't harm the sample. The method suits very well for polymer samples.

One purpose of this thesis was to write student manual for FTIR-equipments ATR-method. Spectrums of 30 new polymer samples were saved in the FTIR equipment. These spectrums can be used for identifying unknown samples. Furthermore it was explored how aging affects to the IR-spectrum of a polymer sample. This was done by comparing an aged sample to a non-aged one. Aged samples were also cut and the fresh and aged surfaces were compared.

The new manual and the enhanced selection of the spectrums will be a great advantage for students in the future. ATR-method cannot be applied to all polymer samples because of excessive brightness. There were some clear changes in the spectrum when the aging was examined. It was also discovered that the comparing was very challengin and all the expected results weren't obtained.

ALKUSANAT

Tämän tutkintotyön aihe kehittyi Tampereen ammattikorkeakoulun ja Tampereen teknillisen yliopiston tarpeesta tutkia näytteiden IR-spektrejä ATR-menetelmän avulla. Varsinaisen aiheen rajasi työn ohjaaja Raija Hanhi, jolle esitän kiitokset tuesta ja asiantuntevista neuvoista tutkintotyön teon aikana.

Tahdon kiittää myös Tampereen ammattikorkeakoulun kemianosaston laboratoriohenkilökuntaa avusta ja joustavuudesta laitteiston käytön suhteen. Koska aloitin tutkintotyön tekemisen välittömästi äitiyslomani päätyttyä, kiitos kuuluu myös perheelleni, joka mahdollisti pienen tytön äidin opiskelujen keskeytymättömän jatkumisen.

Kangasalla 11. kesäkuuta 2006

Eija Häkkinen

SISÄLLYSLUETTELO

| | |
|--|----|
| TIIVISTELMÄ | |
| ABSTRACT | |
| ALKUSANAT | |
| SISÄLLYSLUETTELO | 5 |
| 1 JOHDANTO | 6 |
| 2 MUOVIPOLYMEERIT | 6 |
| 3 INFRAPUNASPEKTROMETRIA | 7 |
| 3.1 Spektrin synty | 7 |
| 3.2 Laitteistot ja näytetekniikat | 9 |
| 3.2.1 ATR-tekniikka | 10 |
| 3.2.2 Käytetty laitteisto ja menetelmä | 11 |
| 4 KÄYTTÖOHJE | 12 |
| 5 SPEKTRIEN AJO SPEKTRIKIRJASTOA VARTEN | 12 |
| 6 VANHENEMISEN VAIKUTUS POLYMEERIN IR-SPEKTRIIN | 14 |
| 6.1 Vanhennustekniikat | 15 |
| 6.2 Vanhenemisen tulkintaa | 15 |
| 6.2.1 TTY:n näytteet | 16 |
| 6.2.2 TAMK:n näytteet | 18 |
| 7 PÄÄTELMÄT | 18 |
| LÄHDELUETTELO | 19 |
| LIITTEET | |
| 1 FTIR-laitteiston ATR-menetelmän käyttöohje | |
| 2 FTIR-laitteiston spektrikirjastoon liitetyt spektrit | |
| 3 Spektrit TTY:n näytteistä | |
| 4 TAMK:n näytteet, joissa on verrattu kumin tuoretta ja vanhentunutta pintaa | |

1 JOHDANTO

Työ koostuu kolmesta eri osa-alueesta. Yhtenä työn tarkoituksena oli laatia käyttöohje Tampereen ammattikorkeakoulun prosessiosaston FTIR-laitteiston ATR-menetelmälle. Käyttöohje laadittiin nimenomaan tulevia opiskelijoita varten ja tehtiin sen takia mahdollisimman yksinkertaiseksi ja yksiselitteiseksi. Toinen osa-alue oli tunnettujen polymeerinäytteiden spektrien ajaminen ja niiden liittäminen koulun FTIR-laitteiston spektrikirjastoon. Näitä spektrejä on tarkoitus tulevaisuudessa käyttää hyväksi oppilastoissa, joissa tehtävänä on tunnistaa näytteitä IR-spektrin avulla.

Varsinaisena tutkimusosa-alueena työssä oli Tampereen teknillisestä yliopistosta saatu projektiluonteinen tehtävä, jonka tarkoituksena oli selvittää vanhenemisen aiheuttamia muutoksia polymeerin IR-spektrissä. TTY:lta saatiin näytteitä vanhenemisen tutkimista varten, mutta vanhenemistä tutkittiin myös TAMK:n omista näytteistä.

2 MUOVIPOLYMEERIT

Polymeeri koostuu jaksoittain toistuvista pienistä yksiköistä monomeereistä. Monomeerit liittyvät yhteen polymerointireaktion avulla. Reaktiossa syntyy pitkiä, joko suoria tai haaroittuneita, rakenteita. Polymerointireaktion edellytyksenä on, että monomeeri sisältää kaksois- tai kolmoissidoksia. Reaktiossa sidokset hajoavat ja monomeerit liittyvät toisiinsa. Reaktio tapahtuu lämmön, paineen ja katalyytin avulla. /4, s. 25/

Muovit voidaan jaotella monella eri tavalla. Yleisin tapa on jakaa muovit kerta- ja kestonuoveihin. Kestomuovit sisältävät suoria tai haarautuneita polymeeriketjuja. Kestomuovit ovat kierrätettäviä eli ne voidaan sulattaa ja muotoilla uudelleen. Kertamuoveissa polymeeriketjut ovat liittyneet toisiinsa myös poikittaissidoksin, eikä ketjuja voida irrottaa toisistaan lämmön avulla. Kertamuovi saa lopullisen muotonsa heti valmistuessaan. Polymeereistä voidaan selvästi erottaa omaksi ryhmäkseen elastit. Elastien rakenteelle on ominaista suuri liikkuvuus ja

palautumiskyky alkuperäisiin mittoihin suurenkin muodonmuutoksen jälkeen. Elastit voidaan edelleen jakaa kumeihin ja termoelasteihin. Termoelastien ja kumiin suurin eroavaisuus on termoelastien kierrätettävyys. /4, s.21–22/

Polymeerejä käytetään usein seoksina. Seokset sisältävät runsaasti lisä- ja apuaineita, jotka parantavat haluttuja ominaisuuksia tai laskevat raaka-aineen hintaa. Lisä- ja apuaineista johtuen polymeerien tutkiminen IR-spektroskopian avulla on usein hankalaa, koska spektrit ovat paljon monimutkaisempia ja polymeerit vaikeammin tunnistettavissa.

3 INFRAPUNASPEKTROMETRIA

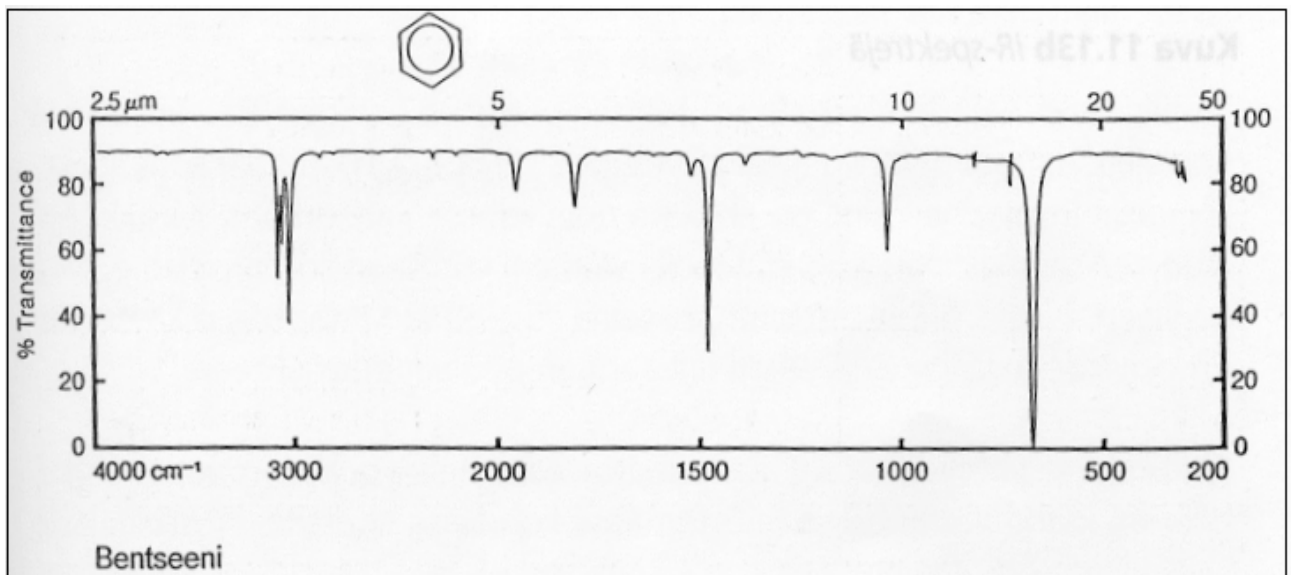
Infrapunaspektroskopian avulla voidaan selvittää tutkittavan aineen rakenne. Jokaisella aineella on sille ominainen IR-spektrinsä. Spektrit ovat niin karakteristisia, että niitä kutsutaan aineen sormenjäljiksi. Aine voidaan tunnistaa vertaamalla sen spektriä tunnettujen aineiden IR-spektreihin. Tietotekniikan avulla tämä käy nopeasti vertaamalla näytteen spektriä laajojen spektrikirjastojen spektreihin.

Spektristä nähdään, minkälaisia funktionaalisia ryhmiä näyte sisältää sekä minkälaisilla sidoksilla atomit ovat kiinnittyneet toisiinsa. Spektreihin vaikuttavat kuitenkin myös lämpötila, olomuoto, isomeria ja muut ulkoiset tekijät, joten spektrien tulkinta ja aineiden tunnistaminen voi olla joskus vaikeaa. IR-spektroskopiaa voidaan käyttää myös kvantitatiiviseen analytiikkaan. /5, s. 54–55, 3, s. 90/

3.1 Spektrin synty

Spektrin mittaaminen perustuu sähkömagneettisen säteilyn ja aineen väliseen vuorovaikutukseen. IR-analytiikassa käytetään aallonpituusalueita 2–50 μm eli aaltolukua $5000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. Aaltoluku kuvaa, kuinka monta aaltoa mahtuu

yhden senttimetrin matkalle. Absorptioiden paikat ilmoitetaan yleensä aaltolukuina eikä aallonpituuksina. IR-säteily absorboituu aineeseen ja saa sen molekyylit värähdys- ja pyörähdysliikkeeseen. Jos molekyylin värähdys- ja pyörähdysenergiatilojen välinen ero vastaa näytteeseen osuvan IR-säteilyn energiaa, tapahtuu IR-absorptio. Tämä näkyy spektrissä piikkinä kyseistä energiaa vastaavalla aaltolukuarvolla. Näytteiden läpi kulkevan säteilyn intensiteetti eli transmitanssi-% rekisteröidään aaltoluvun funktiona. Näin saadaan aikaiseksi IR-spektri. Spektristä tulkitaan piikkien muoto, paikka ja intensiteetti. Kuvassa 1 on esimerkki IR-spektristä. /5, s. 54–55, 3, s. 90–92/



Kuva 1 Bentseenin IR-spektri /3, s.107/

Esimerkiksi C–H venytysvärähtely tapahtuu aaltolukuarvolla noin 3000 cm^{-1} , C–C noin 1000 cm^{-1} , C–Br noin 500 cm^{-1} , C=O noin 1700 cm^{-1} ja C–O noin 1100 cm^{-1} . Yleisesti voidaan todeta, että aaltoluku on sitä suurempi mitä vahvempi sidos on ja mitä kevyempiä atomit ovat. Taulukossa 1 on havainnollistettu tätä aaltoluvun ja sidosvahvuuden sekä atomimassan suhdetta. /5, s.54–55, 3, s. 92/

Taulukko 1 Aaltoluvun riippuvuus atomimassasta ja sidosvoimakkuudesta /3, s.92/

| Värähtelevä ryhmä | Aaltoluku | Havainto |
|-------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| C-H | 3000 cm ⁻¹ | massa kasvaa, aaltoluku pienenee |
| C-C | 1000 cm ⁻¹ | |
| C-I | 500 cm ⁻¹ | |
| C-N | 1070 cm ⁻¹ | sidusvoimakkuus ja aaltoluku kasvavat |
| C=N | 1650 cm ⁻¹ | |
| C≡N | 2250 cm ⁻¹ | |

Funktionaalisten ryhmien aiheuttamat värähdykset esiintyvät alueella 4000–1000 cm⁻¹, ja aineen tunnistamisessa tärkeä sormenjälkialue on 1500 cm⁻¹ pienemmällä aaltolukualueella. Intensiteetin lukuarvona käytetään yleensä transmitanssia, mutta esimerkiksi kvantitatiivisissa mittauksissa käytetään absorbanssia. /3, s.92–93/

3.2 Laitteistot ja näytetekniikat

Nykyisin IR-analytiikassa käytettävät laitteet ovat FTIR-laitteita (Fourier transform infrared spectrometer). Nopeutensa ja tarkkuutensa vuoksi ne ovat syrjäyttäneet ennen käytetyt dispersiiviset laitteet lähes kokonaan. Säteilylähteinä käytetään lämpösäteilijöitä, joiden lämpötila on yli 1200 °C. Koska lämpösäteily ei läpäise lasia, käytetään optisena materiaalina yleensä KBr-ionikiteitä. Spektrometri mittaa valon interferenssikuvion ja muuttaa sen Fourier-muunnoksen avulla spektriiksi. Mittaamiseen käytetään interferometriä, joka muodostuu kiinteästä ja liikkuvasta peilistä, säteenjakajasta sekä ilmaisimesta. Ensin mitataan taustan spektri, joka muodostuu valonlähteen emissiosta, interferometrin optiikasta, näytetilan atmosfääristä ja mahdollisesta tyhjästä kyvetistä. Lopullinen spektri on näytteen spektrin ja taustan spektrin suhde. /3, s. 94–96/

Käytettävä näytetekniikka riippuu oleellisesti näytteen kemiallisesta koostumuksesta sekä aineen olomuodosta. Näytteitä voidaan myös joutua esikäsittämään, esimerkiksi fraktioimaan komponenteiksi, ennen spektrin ajamista. Yleisimmin käytetty menetelmä on KBr-tekniikka, jossa näyte on

jauhettuna kaliumbromidijauheesta valmistetun tabletin sekaan tai pisarana KBr-tabletin päällä. Tässä työssä käytettiin kuitenkin ATR-tekniikkaa, koska näytteet olivat kiinteitä polymeerinäytteitä, joista tutkittiin pintaspektrejä. Kuvassa 2 on FTIR-laitteistoon liitettävä ATR-lisälaite. /3, s. 97–103/

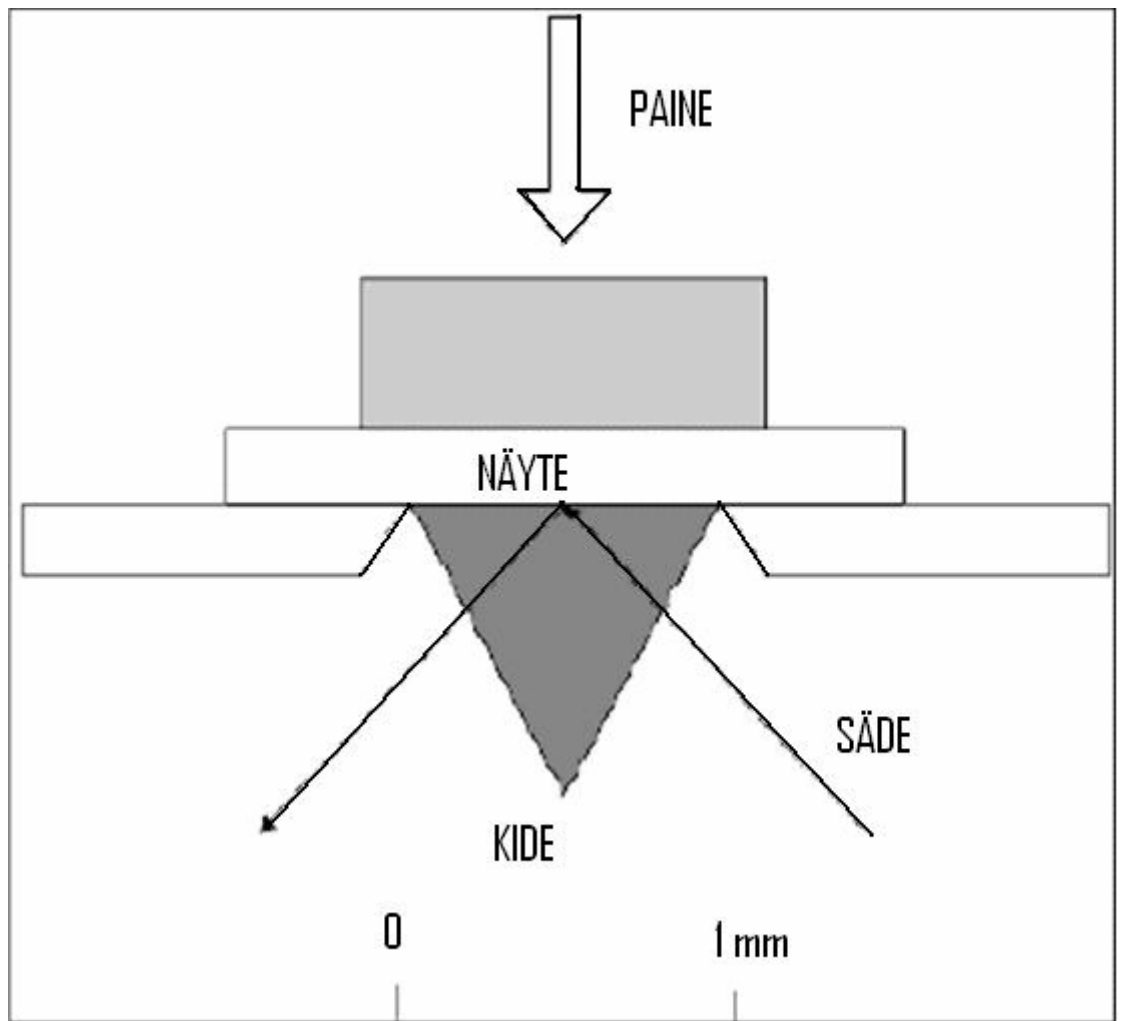


Kuva 2 FTIR-laitteistoon liitettävä ATR-lisälaite /8/

3.2.1 ATR-tekniikka

ATR-tekniikkaa (attenuated total reflection eli vaimennettu kokonaisheijastus) käytetään, kun IR-säteily ei pysty läpäisemään näytettä. Säteily heijastuu näytteestä kuljettuaan pienen matkan näytteessä. Tulokseksi saadaan näytteen pintakerroksen absorptiospektri. Näytteet voivat olla muun muassa jauheita, kuituja, kalvoja ja pinnoitteita. /3, s. 102–103/

Kokonaisheijastus tapahtuu ATR-kiteestä, joka on katkaistu prisma. Näyte asetetaan kiteen päälle ja säde kulkeutuu näytteeseen kiteen läpi. ATR-tekniikan periaate on esitetty kuvassa 3. Kide voi olla esimerkiksi sinkkiselenidiä, timanttia, sinkkisulfidia tai germaniumia /2, s. 26/. Eri kiteillä voidaan mitata IR-säteilyä eri aallonpituuksilla. Ajon onnistumisen kannalta on erittäin tärkeää, että näytteen ja kiteen välille saadaan riittävä kontakti. Näyte puristetaan kideä vasten tarkoitukseen suunnitellulla puristimella, joka näkyy kuvassa 2. /3, s. 102–103/



Kuva 3 ATR-tekniikan periaate

3.2.2 Käytetty laitteisto ja menetelmä

Tässä työssä käytettiin TAMK:n prosessiosaston Perkin Elmer Spectrum One FTIR-laitteistoa ja siihen liitettyä ATR-lisälaitetta. Laitteessa on sinkkiselenidikide, joka toimii aaltolukualueella $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. Ajot pyrittiin pitämään samankaltaisina käyttämällä puristusvoimana aina noin 72 % käytettävissä olevasta voimasta. Koska liiallinen voimankäyttö voi johtaa kiteen hajoamiseen, valittiin käytettäväksi voimaksi riittävä, mutta vielä varsin turvallinen voima. Ohjelma, jolla näytteet ajettiin, oli Spectrum v5.0.1. Spektri ajettiin jokaisella mittauksella automaattisesti neljä kertaa.

Kaikille spektreille tehtiin samat korjaustoimenpiteet välittömästi ennen spektrien vertailua ja tallentamista. ATR-korjauksella korjattiin spektrejä enemmän normaalien IR-spektrien kaltaisiksi, jotta vertailu niihin olisi helpompaa. Tune Up-korjaus suoristi spektrin pohjaviivan ja poisti turhan kohinan spektristä. Lisäksi spektreille tehtiin normalisointi, joka skaalaa suurimman absorptiopiikin halutun kokoiseksi ja muut piikit muuttuvat samassa suhteessa. Piikkien keskinäiset kokoerot eivät muutu, mutta spektri on helpompi lukea. Absorbanssirajana käytettiin laitteeseen asetettua vakioarvoa 1,5 A.

4 KÄYTTÖOHJE

TAMK:n prosessiosaston FTIR-laitteiston ATR-menetelmää on käytetty hyvin vähän oppilastöissä. Ohjeet tätä menetelmää varten olivat puutteelliset ja osana tätä tutkintotyötä laadittiin selkeä ja runsaasti kuvitettu ohje oppilaskäyttöön. Käyttöohje on liitteenä 1.

Ohjeessa kerrotaan vaihe vaiheelta ATR-menetelmän avulla ajettavien IR-spektrien ajo ja muokkaus sekä spektrien vertailu laitteiston spektrikirjastossa oleviin spektreihin. Ohjeessa on myös huomioitu yleisimmät virhetilanteet, joita esiintyy ATR-menetelmää käytettäessä. Ohjeen avulla oppilaiden on helppo itsenäisesti tutustua ATR-menetelmään sekä spektrien vertailuun.

5 SPEKTRIEN AJO SPEKTRIKIRJASTOA VARTEN

FTIR-laitteistoon kuuluu spektrikirjastoja, joissa oleviin tunnettujen aineiden IR-spektreihin vertaamalla voidaan tunnistaa tutkittavia näytteitä. Tämän työn avulla haluttiin laajentaa laitteiston spektrikirjastossa olevaa polymeerien IR-spektrien valikoimaa. Kirjastoon lisättiin 17 eri muovin spektrit, yhden termoelastin spektri sekä 12 eri kumin spektrit. Muutamasta muovilaadusta ei saatu ajettua IR-spektriä ATR-tekniikalla johtuen näytteen pinnan liiallisesta kiillosta, joka häiritsi IR-säteiden heijastumista näytteen pinnasta. Onnistuneet spektrit ovat liitteenä 2.

Spektrikirjastoon tallennetut muovi- ja kumilaadut on lueteltu taulukossa 2. Taulukossa on mainittu myös muovien ja kumien viralliset lyhenteet.

Taulukko 2 Luettelo laitteiston tietokantaan tallennetuista muovi- ja kumilaaduista /6, s. 15–18/

| LYHENNE | MUOVI |
|----------|--|
| PE-LD | polyeteeni, pienitiheyksinen |
| PE-HD | polyeteeni, suuritiheyksinen |
| PP | polypropeeni |
| PP-GF | polypropeeni, lasikuitulujitettu |
| PVC | polyvinyylikloridi |
| PVC-P | polyvinyylikloridi, pehmitetty |
| PS | polystyreeni |
| PS-HI | polystyreeni, iskunkestävä |
| PS-X | polystyreeni, ekstruusiosolustettu |
| PET | polyeteenitereftalaatti |
| PA 6 | polyamidi 6 |
| PA 66-GF | polyamidi 66, lasikuitulujitettu |
| ABS | akrylinitriilibutadieenistyreeni |
| PMMA | polymetyylimetakrylaatti |
| PTFE | polytetrafluorieteeni |
| PF-WP | fenoliformaldehydi, paperiin impregnoitu |
| UP-GF | tyydyttymätön polyesteri, lasikuitulujitettu |
| LYHENNE | TERMOELASTI |
| TPO | olefiinitermoelasti |
| LYHENNE | KUMI |
| NR | luonnonkumiseos |
| EPDM | eteenipropeenidieenikumi |
| CR | kloropreenikumi |
| BR | butadieenikumi |
| IR | isopreenikumi |
| Q | silikonikumi |
| ECO | epikloorihydriinikumi |
| SBR | styreenibutadieenikumi |
| NBR | akrylinitriilikumi |
| CIIR | klooributyylikumi |
| BIIR | bromibutyylikumi |
| IIR | isobuteeni-isopreenikumi |

Tunnettujen polymeerien spektrejä voidaan jatkossa käyttää muun muassa oppilastöissä, joiden tarkoituksena on tunnistaa tuntematon polymeerinäyte. Vertaamalla näytteestä ajettua IR-spektriä laitteiston spektrikirjastossa oleviin spektreihin, laite automaattisesti hakee kirjastosta spektrit, jotka ovat lähimpänä ajetun näytteen spektriä. Näistä käyttäjä voi valita sen, jonka uskoo olevan lähimpänä tuntematonta näytettä. Tunnistus voidaan varmentaa vielä muilla testeillä.

6 VANHENEMISEN VAIKUTUS POLYMEERIN IR-SPEKTRIIN

Tampereen teknilliseltä yliopistolta esitettiin pyyntö, että Tampereen ammattikorkeakoululla tutkittaisiin heidän antamansa polymeerinäytteet FTIR-laitteistolla käyttäen ATR-menetelmää. Tarkoituksena oli tutkia näytteiden vanhenemisesta johtuvia muutoksia polymeerin IR-spektrissä. Osa näytteistä oli niin kutsuttuja 0-näytteitä, joille ei ollut tehty mitään vanhentamistoimenpiteitä. Lisäksi jokaisesta polymeerilaadusta oli Izana-näyte. Muutamasta polymeerilaadusta oli lisäksi näyte, jota oli pidetty Elastopolin sääkaapissa 1000 tuntia standardin ISO 4892-2 mukaisissa olosuhteissa. TTY:lta annetut näytteet on luetteloituna taulukossa 3.

Taulukko 3 TTY:n polymeerinäytteet

| Näyte | Valmistaja | Vanhennus |
|-------|----------------|-----------|
| R023 | Nokian Renkaat | 0-näyte |
| R023 | Nokian Renkaat | Izana |
| R023 | Nokian Renkaat | sääkaappi |
| R200 | Nokian Renkaat | 0-näyte |
| R200 | Nokian Renkaat | Izana |
| X218 | Nokian Renkaat | 0-näyte |
| X218 | Nokian Renkaat | Izana |
| A | Mac Gregor | 0-näyte |
| A | Mac Gregor | Izana |
| A | Mac Gregor | sääkaappi |
| B | Mac Gregor | 0-näyte |
| B | Mac Gregor | Izana |
| A1 | All Plast | 0-näyte |
| A1 | All Plast | Izana |
| A1 | All Plast | sääkaappi |
| A2 | All Plast | 0-näyte |
| A2 | All Plast | Izana |
| A2 | All Plast | sääkaappi |
| E1 | Exel | 0-näyte |
| E1 | Exel | Izana |
| E1 | Exel | sääkaappi |
| E2 | Exel | 0-näyte |
| E2 | Exel | Izana |

Vanhenemisen vaikutuksia haluttiin lisäksi tutkia ammattikorkeakoulun omista, noin kymmenen vuotta vanhoista kuminäytteistä, joista leikattiin esille tuoretta kumipintaa, ja verrattiin siitä ajettua spektriä kumin vanhentuneen pinnan spektriin.

6.1 Vanhennustekniikat

TTY:lta saatiin siis kolmenlaisia näytteitä, 0-näytteitä, Izana-näytteitä ja sääkaapissa vanhennettuja näytteitä. 0-näytettä ei ole vanhennettu lainkaan eli kyseessä on referenssinäyte, jota voidaan verrata sekä luonnonvalossa että sääkaapissa vanhennettuun näytteeseen. Izana-näytettä on vanhennettu kahden kuukauden ajan sääasemalla, joka sijaitsee Izanassa, Teneriffalla. Sääasemalla kerätään tietoa erilaisista altistusparametreistä. Elastopolin sääkaapissa olleita näytteitä oli vanhennettu standardiolosuhteissa 1000 tuntia. Näytteiden vanhennettu puoli on ollut valoon päin. Valonlähteenä on käytetty 4 kW:n ksenon-lamppua. Standardiolosuhteet vastaavat ulko-olosuhteita aallonpituusalueella 340 nm. Altistusolosuhteina näytekammiossa oli lämpötila 40 °C ja suhteellinen kosteus 50 %. Säteilytys tapahtui sykleissä, joissa vaihteli 102 minuutin säteilytys ja 18 minuutin kostutusjaksot. /7/

TAMK:n noin kymmenen vuotta vanhat kuminäytteet oli säilytetty muovipusseissa täysin kontrolloimattomissa olosuhteissa. Näytteistä tutkittiin vanhentunut pinta sekä tuore pinta, joka saatiin esiin leikkaamalla näytettä saksilla.

6.2 Vanhenemisen tulkintaa

Vanhenemista tutkittaessa TTY:n näytteistä verrattiin sääkaapissa olleita näytteitä 0-näytteisiin ja jatkotutkimuksissa käsiteltyjä sääkaappinäytteitä alkuperäisiin sääkaappinäytteisiin. TAMK:n näytteiden kohdalla vertailtiin näytteen vanhentunutta pintaa ja tuoretta esiin leikattua pintaa keskenään.

Spektrien tulkinnassa kiinnitettiin ensisijaisesti huomiota karbonyyli-ryhmän aiheuttaman absorptioon lisääntymiseen. On tutkittu, että aaltolukuarvolla 1740 cm^{-1} absorboiva karbonyyli-ryhmän piikki kasvaa polymeerin vanhetessa auringonvalon vaikutuksesta. Tämä johtuu polymeerin hapettumisesta. Alankomaissa tehdyssä tutkimuksessa seurattiin eteenipropeenidieenikumin kolmannen momomeerin määrän ja laadun vaikutusta näytteen UV-stabiilisuuteen. Näytteitä vanhennettiin UV-säteilyllä ja vertailtiin kumeista ATR-menetelmällä ajettuja IR-spektrejä. UV-

stabiilisuuden todettiin kasvavan kolmannen monomeerin määrän kasvaessa. Käytettäessä kolmantena monomeerinä 5-etylideeni-2-norborneeniä oli UV-stabiilisuus korkeampi kuin käytettäessä disyklopentadieeniä. /1/

Tulkittaessa spektrejä havaittiin kuitenkin merkittäviksi muutoksiksi myös aaltolukuarvoilla noin 1070 ja 3300 cm^{-1} tapahtuvat absorptiot. Nämä johtuvat mahdollisesti kumiseoksessa olleiden suoja-aineiden mikrautumisesta eli pintaan noususta.

6.2.1 TTY:n näytteet

Polymeerien vanhenemista tutkittaessa havaittiin muutoksia Elastopolin sääkaapissa olleiden spektrien ja 0-näytteiden välillä. Tutkimuksissa keskityttiin Nokian Renkaiden ja MacGregorin kuminäytteisiin, koska muiden näytteiden (Exelin ja All Plastin kuitulujitetut muovit) spektreissä ei havaittu yhtä selkeitä muutoksia, ja spektrit olivat huomattavasti vaikeammin tulkittavissa näytteiden luonteesta johtuen.

Nokian Renkaiden näytteessä R 023 havaittiin, että aaltoluvun 1070 cm^{-1} kohdalla esiintyi absorptiota sääkaapissa olleessa näytteessä. Izana-näytteessäkin oli havaittavissa pieni piikki tällä kohdalla, mutta 0-näytteessä piikkiä ei ollut lainkaan. Absorptio lisääntyi samassa suhteessa myös aaltoluvulla 3240 cm^{-1} . Jälkimmäinen absorptio johtuu todennäköisesti fenolisista suoja-aineista, koska nimenomaan OH-ryhmä absorboi juuri tällä aaltolukualueella.

MacGregorin A näytteessä oli havaittavissa sama lisääntynyt absorptio aaltoluvulla 1066 cm^{-1} , mutta vain sääkaapissa olleessa näytteessä eli Izana-näytteessä tällaista absorptiota ei ollut havaittavissa. MacGregorin näytteissä ei myöskään ollut havaittavissa voimakasta OH-ryhmän absorptiota aaltolukualueella 3240 cm^{-1} .

Muista kuminäytteistä ei ollut käytössä sääkaapissa ollutta näytettä lainkaan, joten niiden perustella ei voitu tehdä mitään johtopäätöksiä. Näytteiden jatkokäsittelyssä keskityttiin siis vain Nokian Renkaiden R 023- ja MacGregorin A-näytteisiin, jotka

olivat olleet sääkaapissa.

Näytteistä ajettiin IR-spektri vanhentamattomalta puolelta, eli siltä puolelta, joka ei ollut sääkaapissa valonlähteeseen päin. Spektriä verrattiin samasta näytteestä vanhennetulta puolelta ajettuun spektriin. Nokian Renkaiden näytteestä havaittiin, että OH-absorptio lisääntyi, mutta aaltoluvulla 1070 cm^{-1} esiintyvä absorptio vähentyi. MacGregorin näytteeseen ilmestyi voimakas OH-absorptio, mutta 1066 cm^{-1} absorptiossa ei ollut havaittavissa yhtä selvää heikentymistä. Piikki ennemminkin jakaantui kahdeksi eri piikiksi. Myös muita pienempiä piikkejä ilmestyi spektriin enemmän kuin Nokian Renkaiden näytteessä.

Näytteiden vanhennettua puolta pyyhittiin dietyylieetteriin kostutetulla paperilla, ja näytteistä ajettiin tämän jälkeen IR-spektri. Nokian Renkaiden näytteessä ei havaittu merkittäviä muutoksia, kuitenkin OH-ryhmän absorptio lisääntyi hieman, ja 1070 cm^{-1} aaltoluvulla esiintyvä absorptio vähentyi. MacGregorin näytteeseen ilmestyi OH-absorption piikki, ja 1066 cm^{-1} aaltoluvulla esiintyvä absorptio lisääntyi selvästi. Kokeen perusteella ei kuitenkaan voida tehdä merkittäviä johtopäätöksiä.

Näytteiden pintaa raaputettiin metallisella spaattelilla vanhennetulta puolelta siten, että näytteestä irtosi ohut kerros kumia. Raaputetusta kohdasta ajettiin tämän jälkeen IR-spektri. Nokian Renkaiden näytteestä oli selvästi havaittavissa, että 1070 cm^{-1} aaltoluvun kohdalla esiintyvä piikki katosi, kun näytteen pinnasta oli raaputettu kerros pois. Muita merkittäviä muutoksia spektrissä ei tapahtunut. MacGregorin näytteen IR-spektriin ilmestyi jälleen OH-ryhmän absorptiopiikki raaputtamisen seurauksena. Aaltoluvulla 1066 cm^{-1} esiintyvä absorptiopiikki katosi, ja spektrissä esiintyi uusi absorptio aaltoluvulla 994 cm^{-1} . Piikki ikään kuin siirtyi aaltolukualueelta toiselle.

OH-ryhmän absorption lisääntyminen raaputtamisen seurauksena oli havaittavissa myös 0-näytteissä. Testi tehtiin tutkittuja sääkaappinäytteitä vastaaville 0-näytteille. TTY:n näytteiden vertailuissa käytetyt spektrit ovat liitteenä 3.

6.2.2 TAMK:n näytteet

Tuore pinta leikattiin esiin kaikista kumilaaduista, jotka lisättiin FTIR-laitteiston spektrikirjastoon. Neljässä kumilaadussa havaittiin selvä karbonyyli-ryhmän lisääntynyt absorptio vanhentuneesta pinnasta ajetussa IR-spektrissä. Näiden neljän kumin spektrit, joissa verrataan vanhaa ja tuoretta kumipintaa, ovat liitteenä 4.

Isopreenikumin, akrylinitriilikumin, bromibutylikumin ja isobuteeni-isopreenikumin spektreissä oli havaittavissa piikin kasvaminen aaltolukuarvon $1739\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$ kohdalla. OH-ryhmän aiheuttamassa piikissä aaltolukuarvolla noin 3300 cm^{-1} oli havaittavissa myös kasvua. Puhtaissa kuminäytteissä tämä piikki ei kuitenkaan voi johtua fenolisten suoja-aineiden mikrautumisesta kuten kumiseosten tapauksessa. Kyseessä onkin todennäköisesti näytteeseen imeytynyt kosteus, joka aiheuttaa OH-ryhmän absorption spektrissä.

7 PÄÄTELMÄT

ATR-menetelmän käyttöohjetta ja FTIR-laitteiston laajentunutta spektrikirjastoa voidaan pitää erittäin onnistuneina. Niistä on varmasti tulevaisuudessa hyötyä FTIR-laitteiston kanssa työskenteleville opiskelijoille.

Vanhenemisen tutkiminen oli odotetusti vaikeaa ja toivottuja tuloksia ei kaikilta osin saavutettu. Karbonyyliryhmän aiheuttama absorptiopiikki ilmestyi vain muutamiin TAMK:n kuminäytteisiin. TTY:n näytteistä sitä ei ollut selvästi löydettävissä odotuksista huolimatta. Näytteissä havaittiin kuitenkin odotettua suoja-aineiden mikrautumista.

LÄHDELUETTELO

- 1 Boersma, Arjen – Noordermeer, Jacques – Snijders, Emile A. – van Baarle Ben, Effect of third monomer type and content on the UV stability of EPDM. 2004.
- 2 Digital Library and Archives, University Libraries, Virginia Tech. [www-sivu]. [viitattu 18.5.2006] Saatavissa: http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-71498-94026/unrestricted/ETD_CHAPTER_4.PDF
- 3 Jaarinen, Soile – Niiranen, Jukka, Laboratorion analyysitekniikka. Edita. Helsinki 2005. 223 s.
- 4 Kurri, Veijo – Malén, Timo – Sandell, Risto – Virtanen, Matti, Muovitekniikan perusteet. Hakapaino Oy 1999. 244 s.
- 5 Laitalainen, Tarja – Simonen, Tapio, Orgaaninen kvalitatiivinen analyysi, IR-analytiikka. VAPK-kustannus. Helsinki 1991. 81 s.
- 6 Muovi ja kumi osto-opas 2006. Muoviyhdistys Ry. 368 s.
- 7 SFS standardi ISO 4892-2. 2006.9 s.
- 8 Topanalytica. [www-sivu]. [viitattu 18.5.2006] Saatavissa: <http://www.topanalytica.com>

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

FTIR-LAITTEISTON ATR-MENETELMÄN KÄYTTÖOHJE

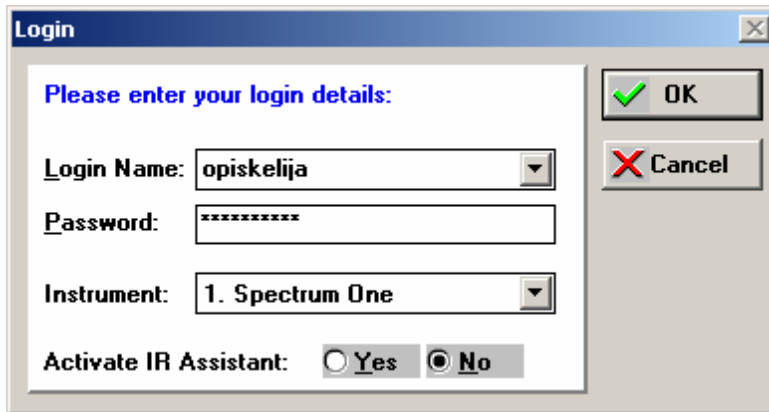
Perkin Elmer Spectrum One

SISÄLLYSLUETTELO

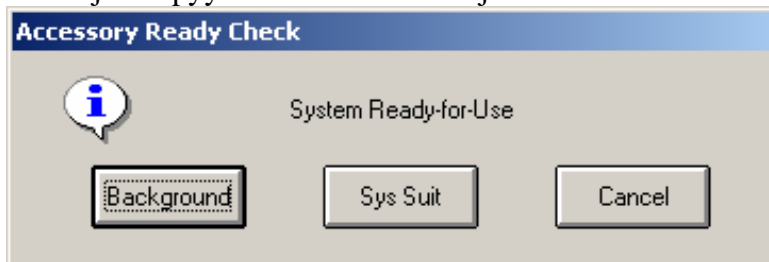
| | |
|---------------------------------|----|
| SISÄLLYSLUETTELO | 1 |
| 1 Ohjelman käynnistäminen | 2 |
| 2 Näytteiden ajaminen | 4 |
| 3 Spektrin muokkaus | 7 |
| 4 Spektrin vertailu | 11 |

1 Ohjelman käynnistäminen

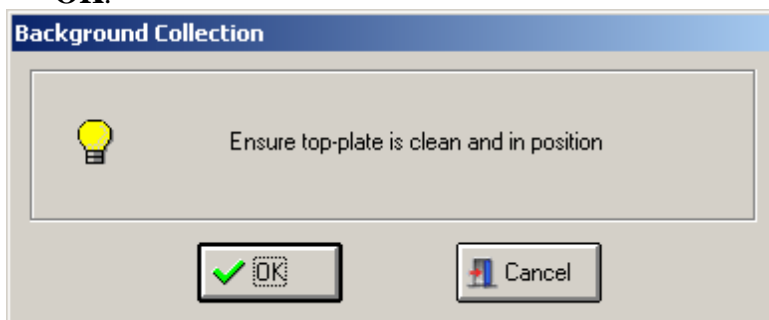
1. SPECTRUM-ohjelma käynnistetään työpöydän kuvakkeesta.
2. Ohjelmaan kirjaudutaan tunnuksella **opiskelija** ja salasanalla **opiskelija**.



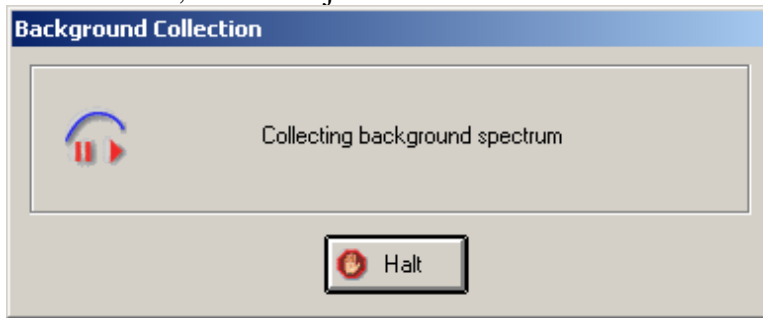
3. Ohjelma pyytää automaattisesti ajamaan taustan. Klikataan **Background**-nappia.



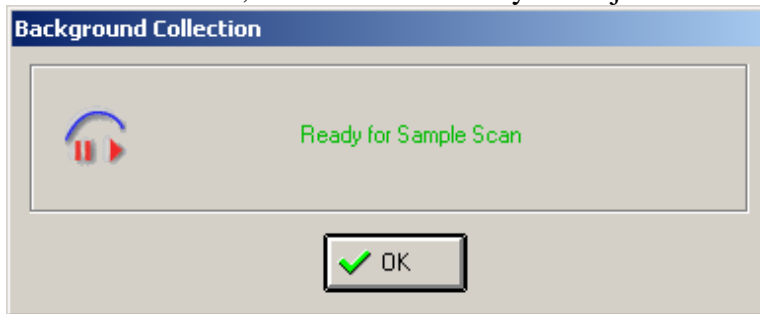
4. Ohjelma varmistaa, että näytepaikka on puhdas ja asennettuna paikoilleen. Klikataan **OK**.



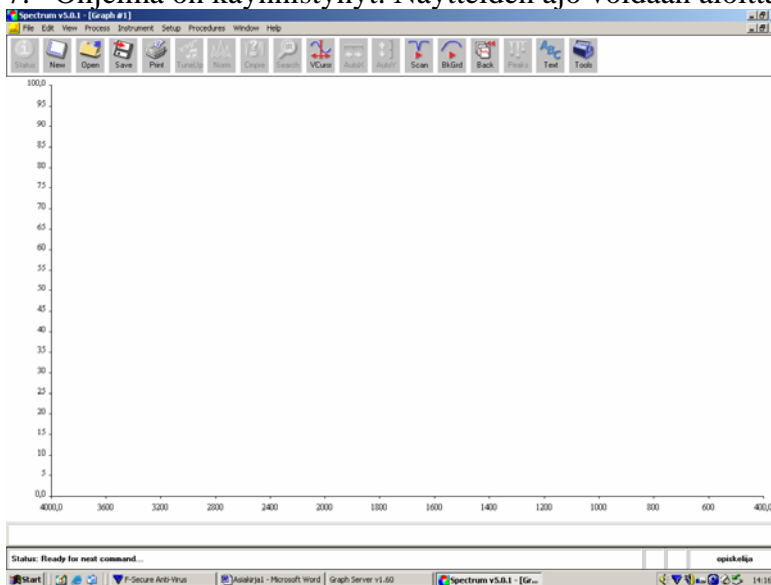
5. Odotetaan, että laite ajaa taustan.



6. Laite ilmoittaa, kun se on valmis näytteen ajoa varten. Klikataan **OK**.

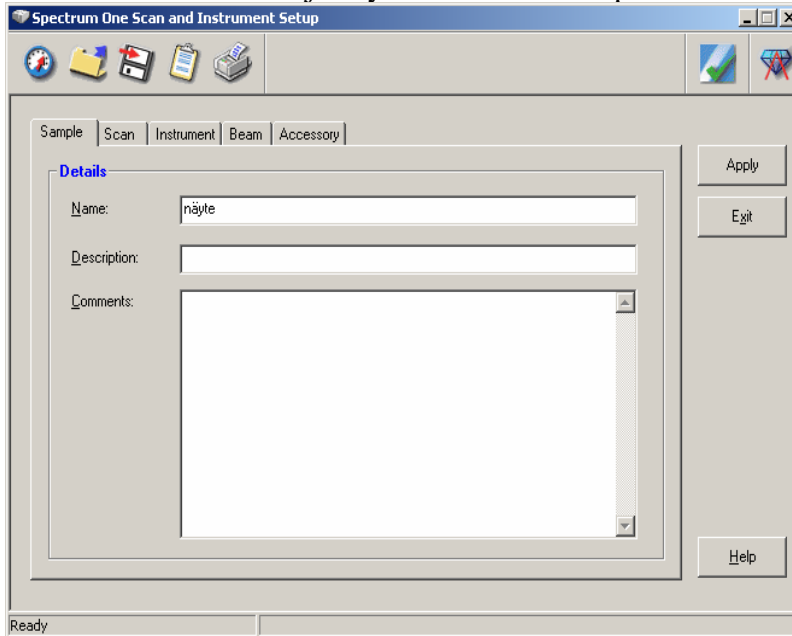


7. Ohjelma on käynnistynyt. Näytteiden ajo voidaan aloittaa.

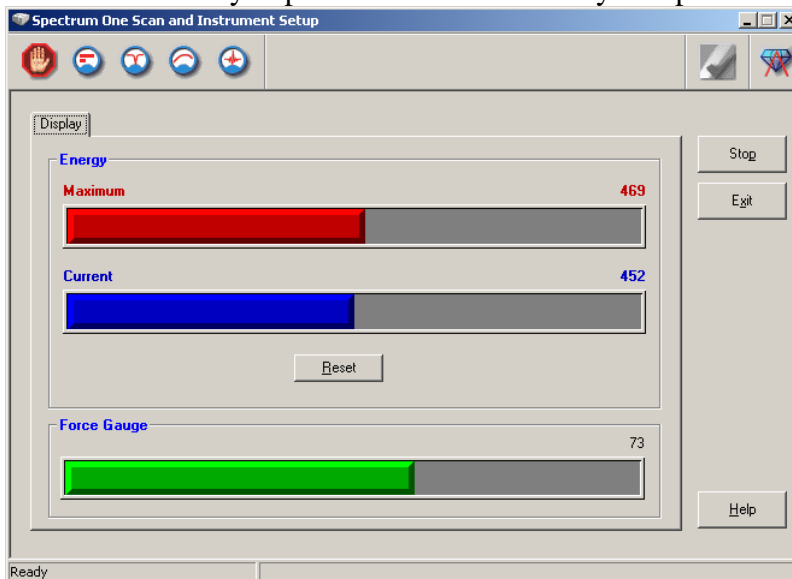


2 Näytteiden ajaminen

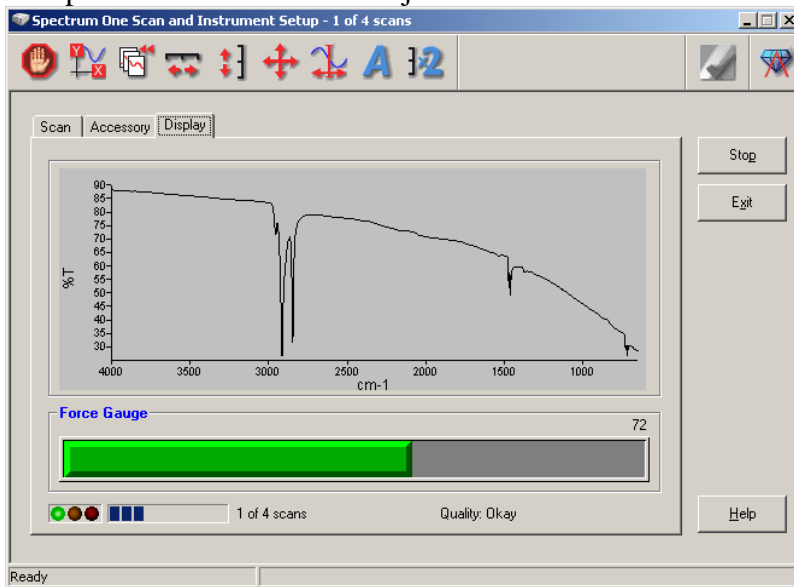
1. Valitaan valikosta **Instrument** ja **Scan**.
2. Kirjoitetaan Sample-välilehdelle Name-kohtaan näytteen nimi ja Description-kohtaan tarvittaessa lisätietoja näytteestä. Klikataan painemittarin kuvaa vasemmassa ylälaudassa.



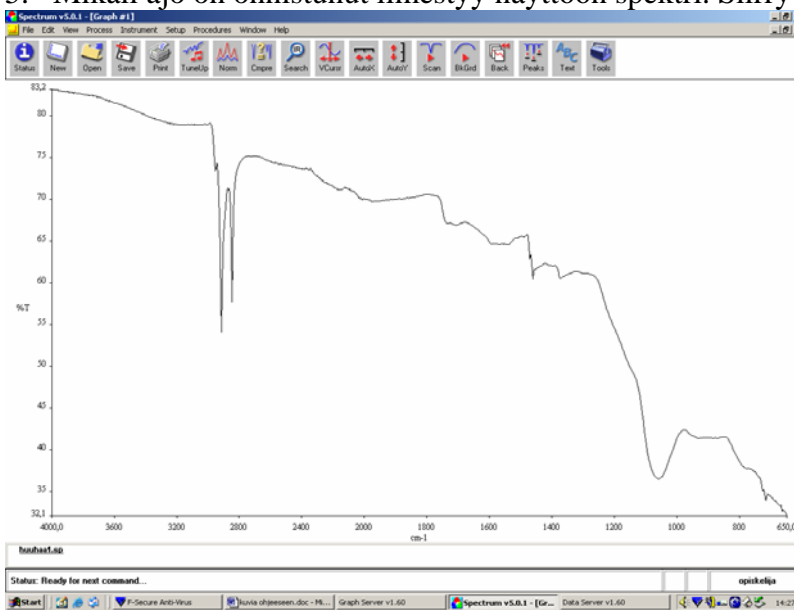
3. Näyttöön ilmestyy ikkuna, jossa on kolme eriväristä palkkia. Näyte asetetaan näytepaikalle timantin päälle ja kiinnitetään siihen kiristimellä. Vihreä voimapalkki kasvaa, kun näyte kiristetään paikoilleen. Näyte tulee kiinnittää siten, että voimasta on käytettynä 70–75 %. Mikäli voimaa käytetään liikaa, voi timantti vahingoittua. Kiristintä käännetään myötäpäivään kiristettäessä näytettä paikoilleen.



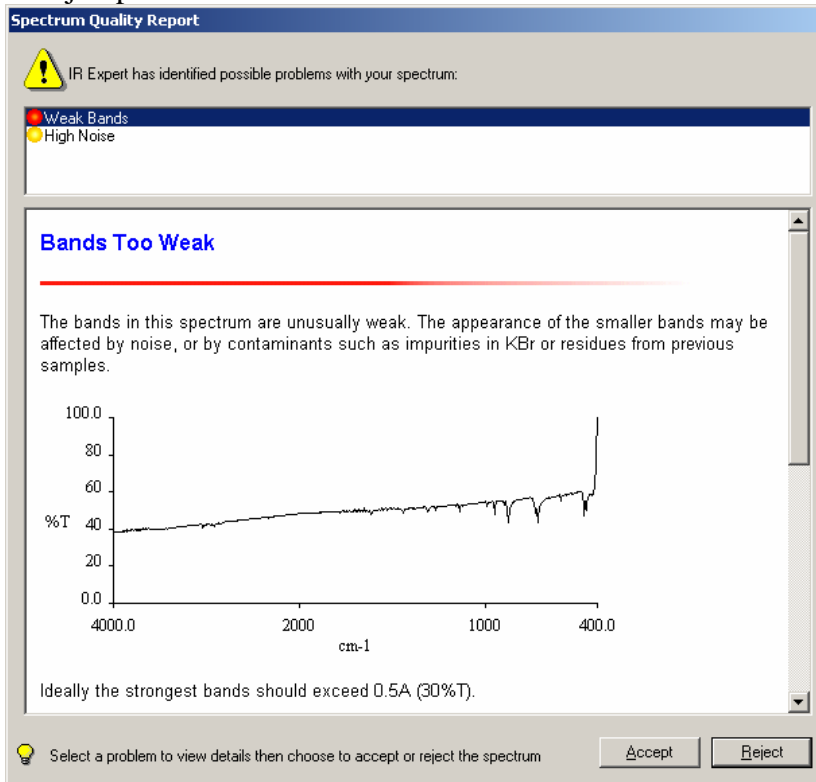
4. Klikataan **Stop**, **Apply** ja **Scan**. Odotetaan kunnes laite on ajanut spektrin. Laite ajaa spektrin automaattisesti neljä kertaa.



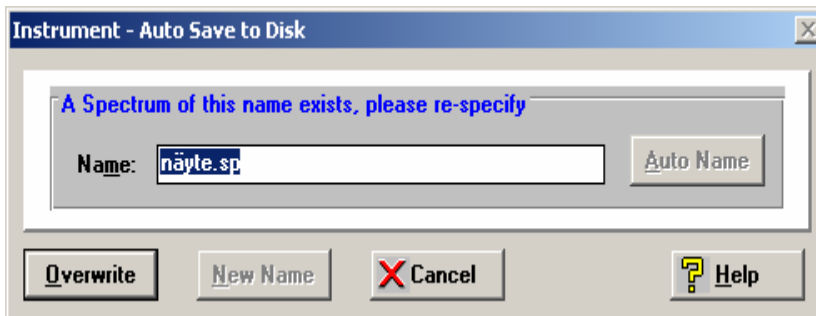
5. Mikäli ajo on onnistunut ilmestyy näyttöön spektri. Siirry kohtaan 7.



6. Mikäli ajo ei onnistu laitteen mielestä hyvin, se ilmoittaa siitä virheraportilla. Punaisella merkityt virheet ovat pahempia kuin keltaisella. Ajon voi kuitenkin hyväksyä klikkaamalla **Accept**. Spectri ilmestyy tämän jälkeen näyttöön, kuten onnistuneenkin ajon päätteeksi.



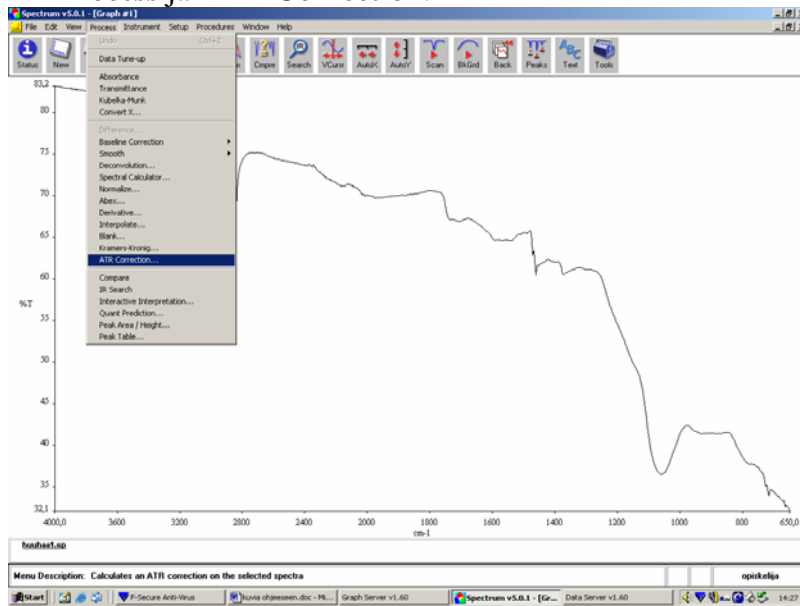
7. Mikäli näytteen nimi on jo käytössä, laite huomauttaa tästä, ja näytteelle on keksittävä uusi nimi.



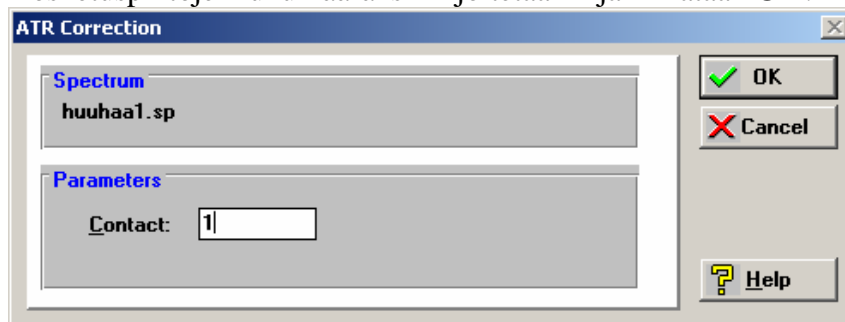
8. Näyte irrotetaan näytepaikalta kääntämällä kiristintä vastapäivään. HUOM! Jos kiristintä kääntää väärään suuntaan, voi timantti vahingoittua.

3 Spektrin muokkaus

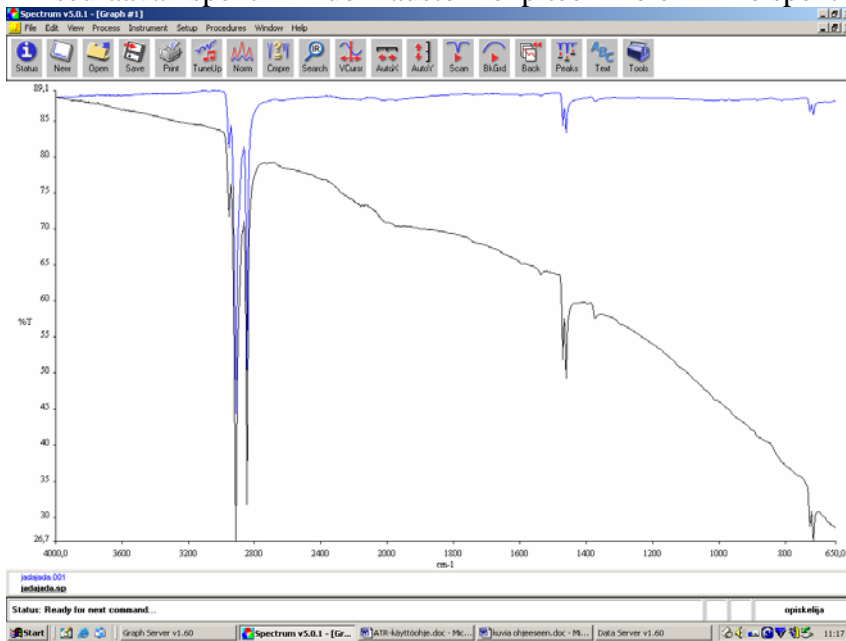
1. Valmista spektriä kannattaa muokata paremmaksi muutamalla toimenpiteellä. ATR-korjauksella ei muuteta piikkien paikkoja, vaan korjataan vain suhteita. Valitse valikosta **Process** ja **ATR Correction**.



Kosketuspintojen lukumääräksi kirjoitetaan **1** ja klikataan **OK**.



2. Alkuperäinen spektri kannattaa poistaa tässä vaiheessa valitsemalla aktiiviseksi vasemmasta alakulmasta musta spektri ja painamalla **delete**. Muuten laite tekee seuraavan spektrin muokkaustoimenpiteen molemmille spektreille.



3. Spektrin normalisointi tehdään klikkamalla **Norm** pikakuvaketta ja valitsemalla **OK**. Laitteessa on automaattisesti sopivat arvot muistissa normalisoinnille. Normalisoimaton spektri kannattaa poistaa jälleen tässä vaiheessa.

Normalize

Spectrum
huuhaa1.001

Parameters

Peak / Abscissa

Ordinate Limit A

Start cm-1

End cm-1

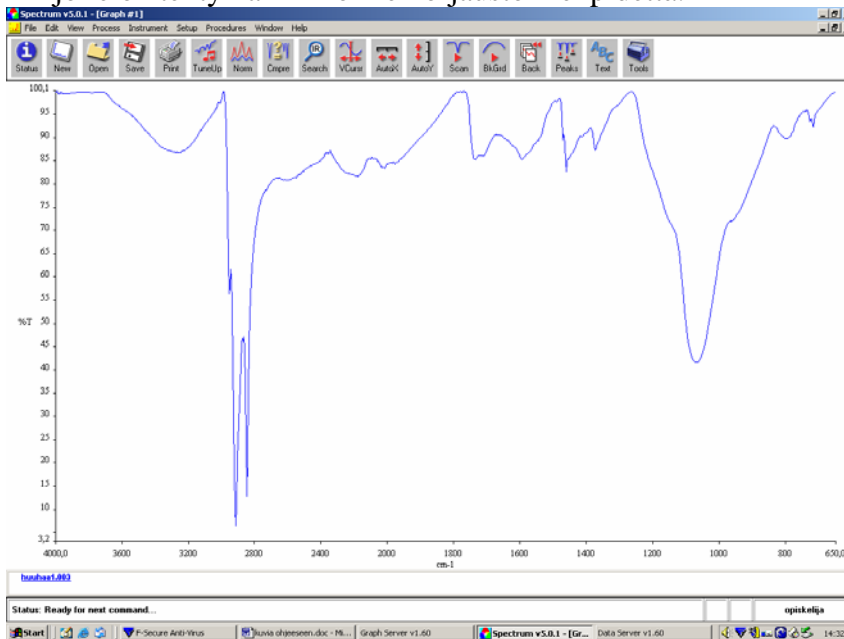
Zero Point

Off

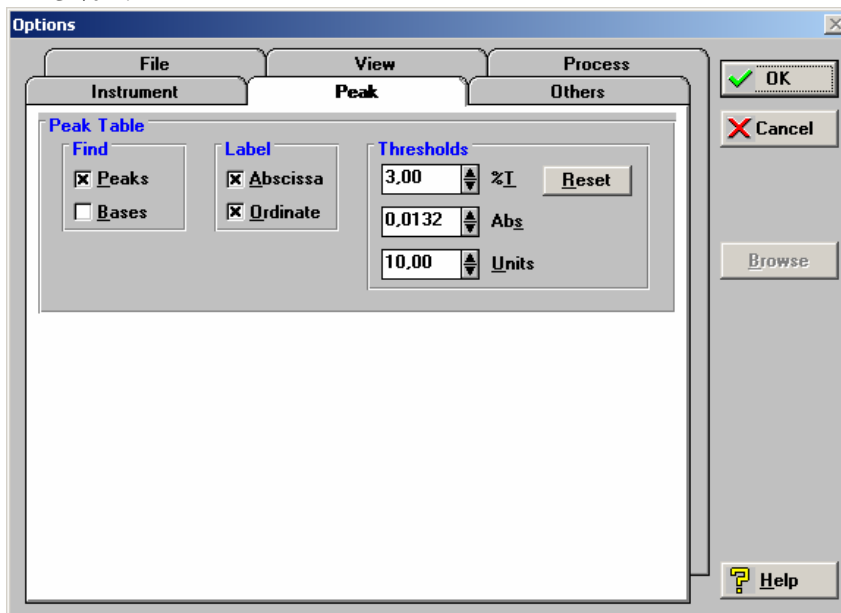
Auto Zero

Manual Zero cm-1

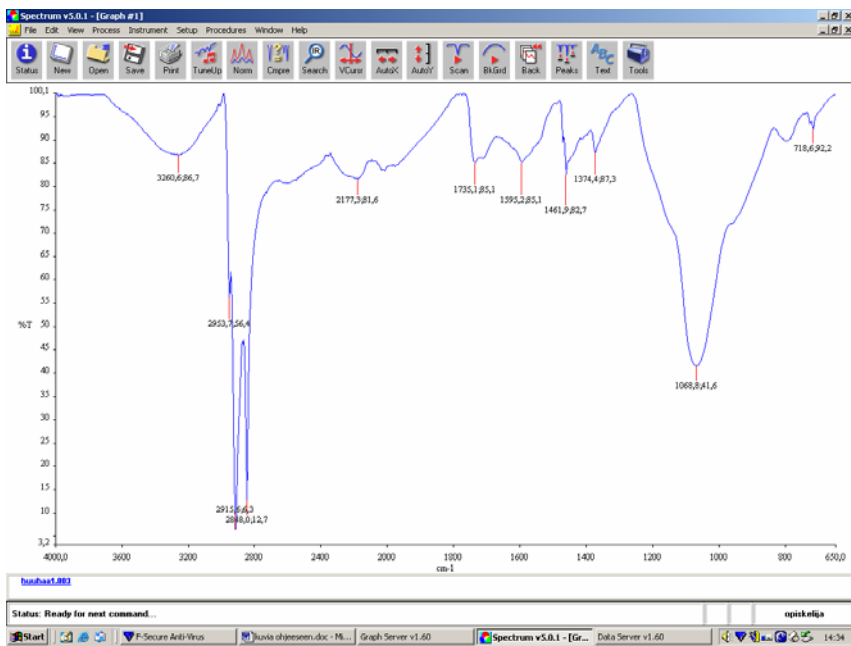
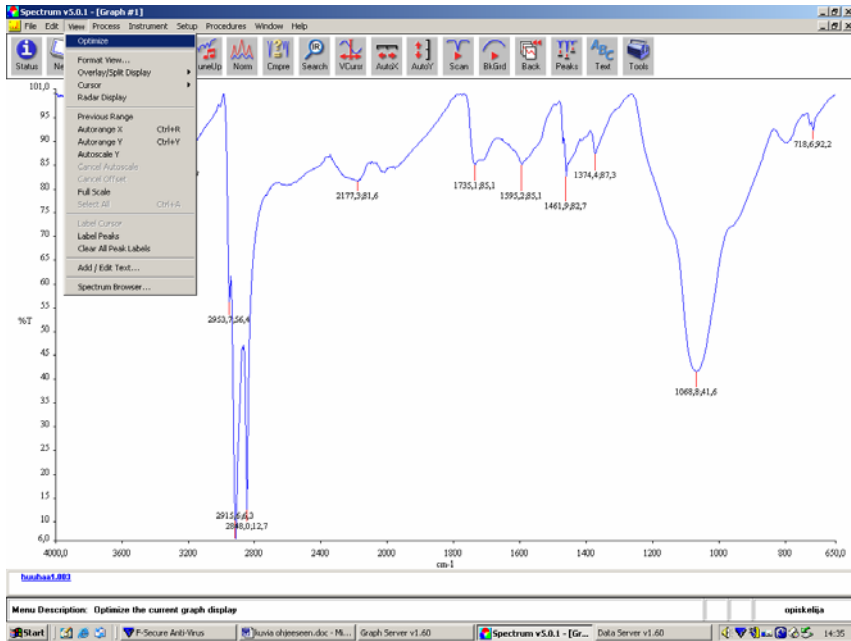
4. Spektrin pohjaviivan voi vielä suoristaa ja turhan kohinan poistaa klikkaamalla pikakuvaketta **TuneUp**. Korjaamaton spektri poistetaan, ja jäljelle ruutuun jää spektri, jolle on tehty kaikki kolme korjaustoimenpidettä.



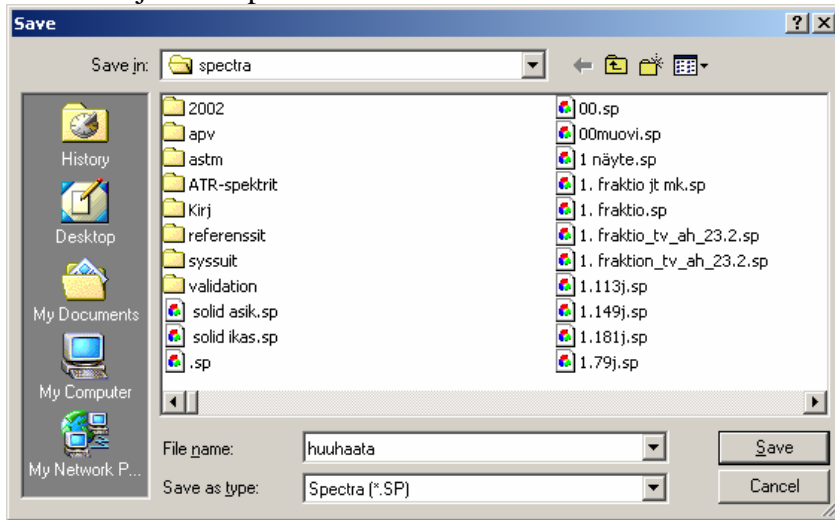
5. Piikkien aaltoluvut ja transmitanssit saa näkyviin painamalla pikakuvaketta **Peaks**. Ensin kannattaa kuitenkin klikata hiiren oikeanpuoleista näppäintä Peaks-painikkeen päällä ja valita, kuinka paljon aaltolukuja haluaa näkyviin. Kannattaa valita rasti ainoastaan Peaks-kohtaan ja poistaa se Bases-kohdasta, jolloin vain positiivisten piikkien aaltoluvut tulevat näkyviin. Thresholds-kohdassa voi valita sopivan tarkkuuden transmitanssille, esim. 3 % T.



Ensimmäinen arvo on aaltoluku ja puolipilkun jälkeen on ilmoitettu transmitanssi. Valitsemalla **View** ja **Optimize** saadaan spektri ja lukuarvot näkyviin parhaiten ruudun keskellä.

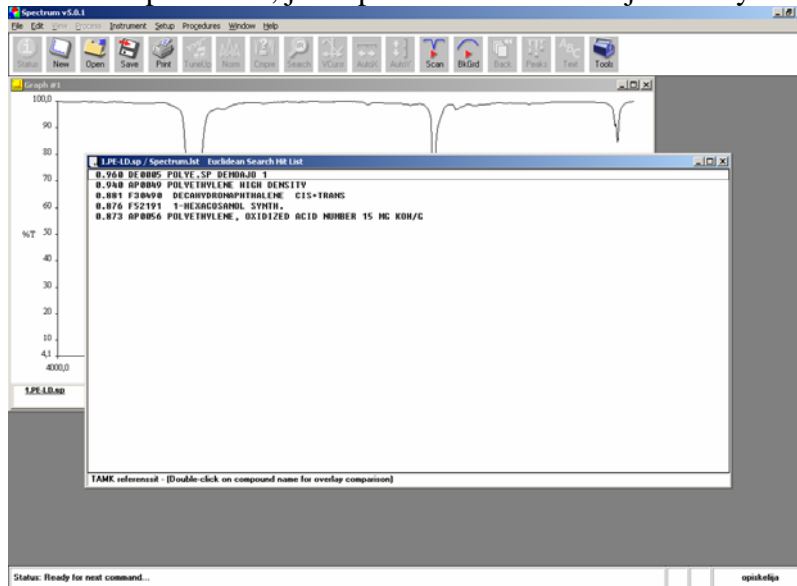


6. Mikäli muokattu spektri halutaan tallentaa, klikataan **File, Save As** ja valitaan sopiva kansio ja nimi spektrille. Laite tallentaa automaattisesti muokkaamattoman spektrin.

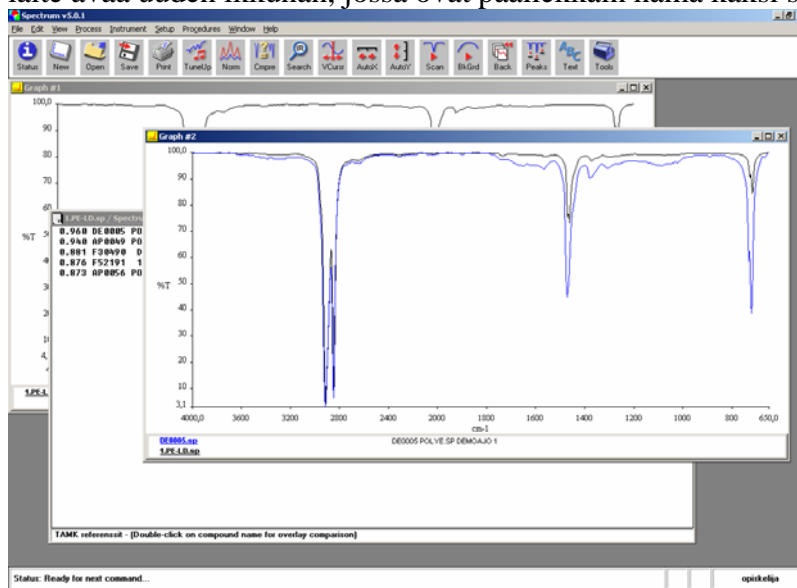


4 Spektrin vertailu

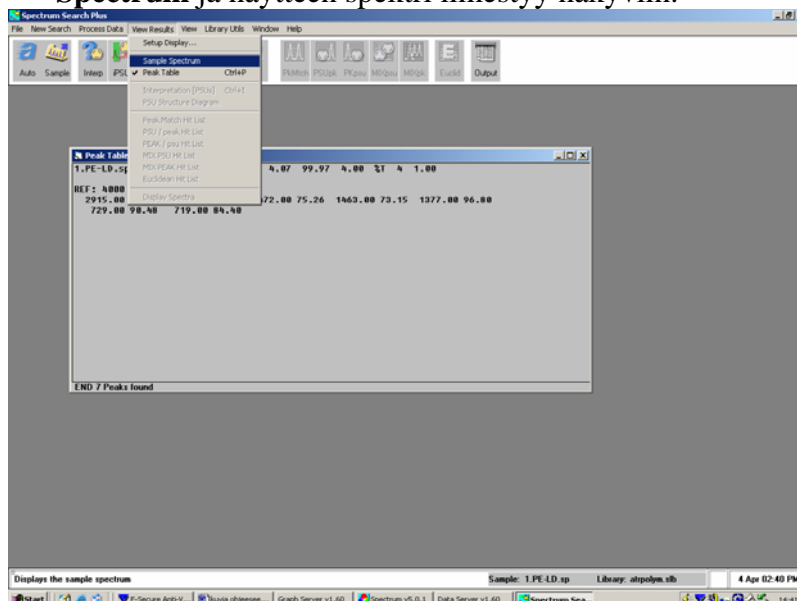
1. Valmista spektriä voidaan vertailla laitteen kirjastossa oleviin spektreihin ja näin esimerkiksi tunnistaa tutkittu näyte. Painetaan **Search** pikakuvaketta, ja laite hakee listan spektreistä, jotka parhaiten vastaavat ajettua näytettä.



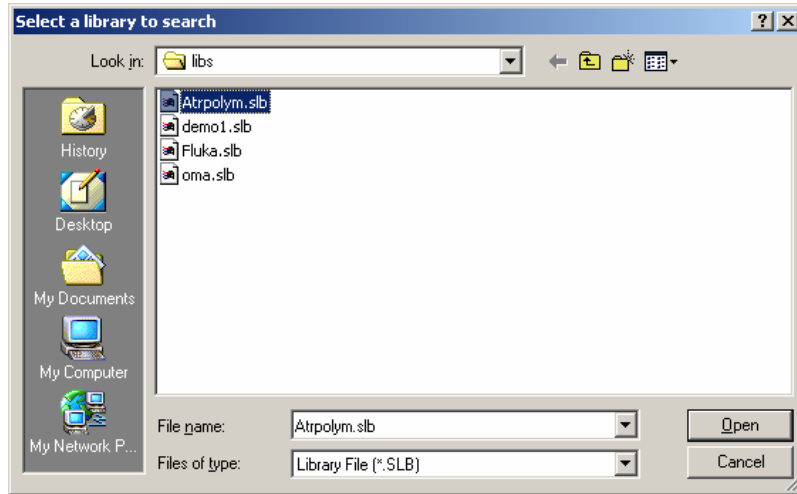
Tuplaklikataan listasta sen spektrin nimeä, jota halutaan verrata näyttteen spektriin, ja laite avaa uuden ikkunan, jossa ovat päällekkäin nämä kaksi spektriä.



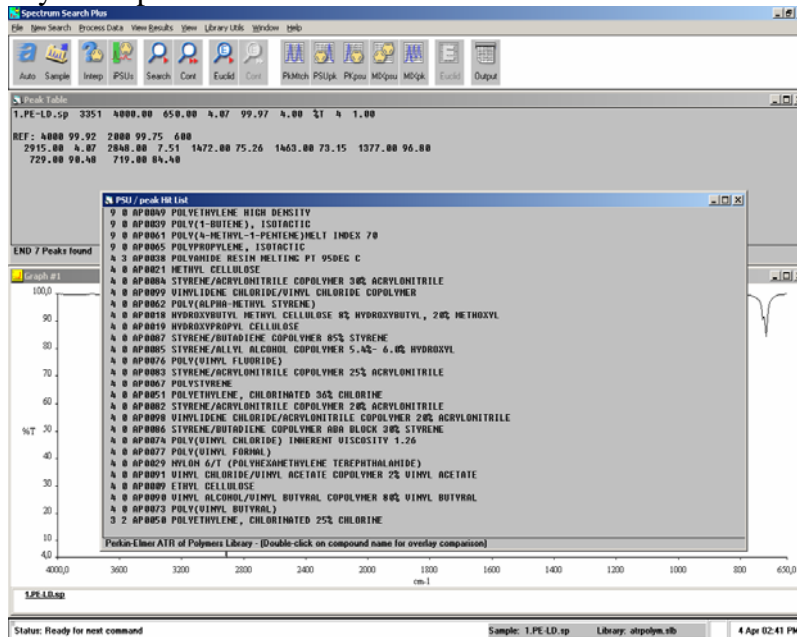
- Spektrejä voidaan vertailla myös toisella ohjelmalla, joka avataan työpöydän kuvakkeesta **Spectrum Search Plus**. Painetaan pikakuvaketta **Sample** ja haetaan tallennettu näyte oikeasta hakemistosta. Valitaan hakemistosta **View Results, Sample Spectrum** ja näyttteen spektri ilmestyy näkyviin.



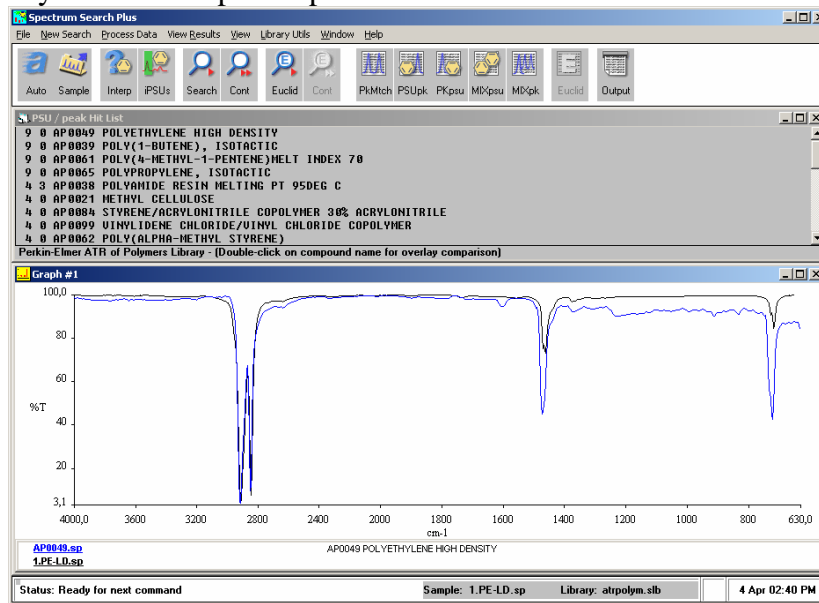
Painetaan pikakuvaketta **Search**, ja näkyviin ilmestyy lista hakemistoista, joista valitaan sopiva. Esimerkiksi Atrpolym.slb-hakemistossa on polymeerien spektrejä, jotka on ajettu atr-tekniikalla.



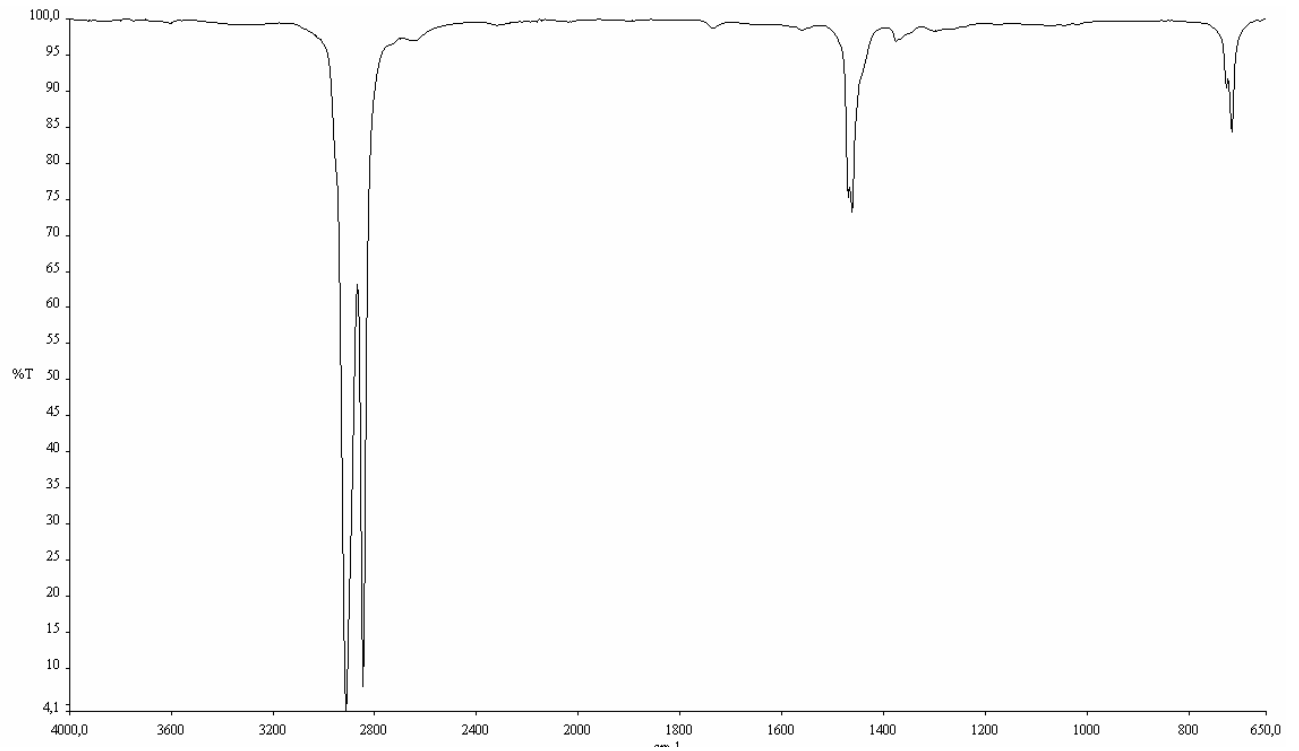
Kun hakemisto on valittu, näyttöön ilmestyy lista spektreistä, jotka ovat lähimpänä näytteen spektriä.



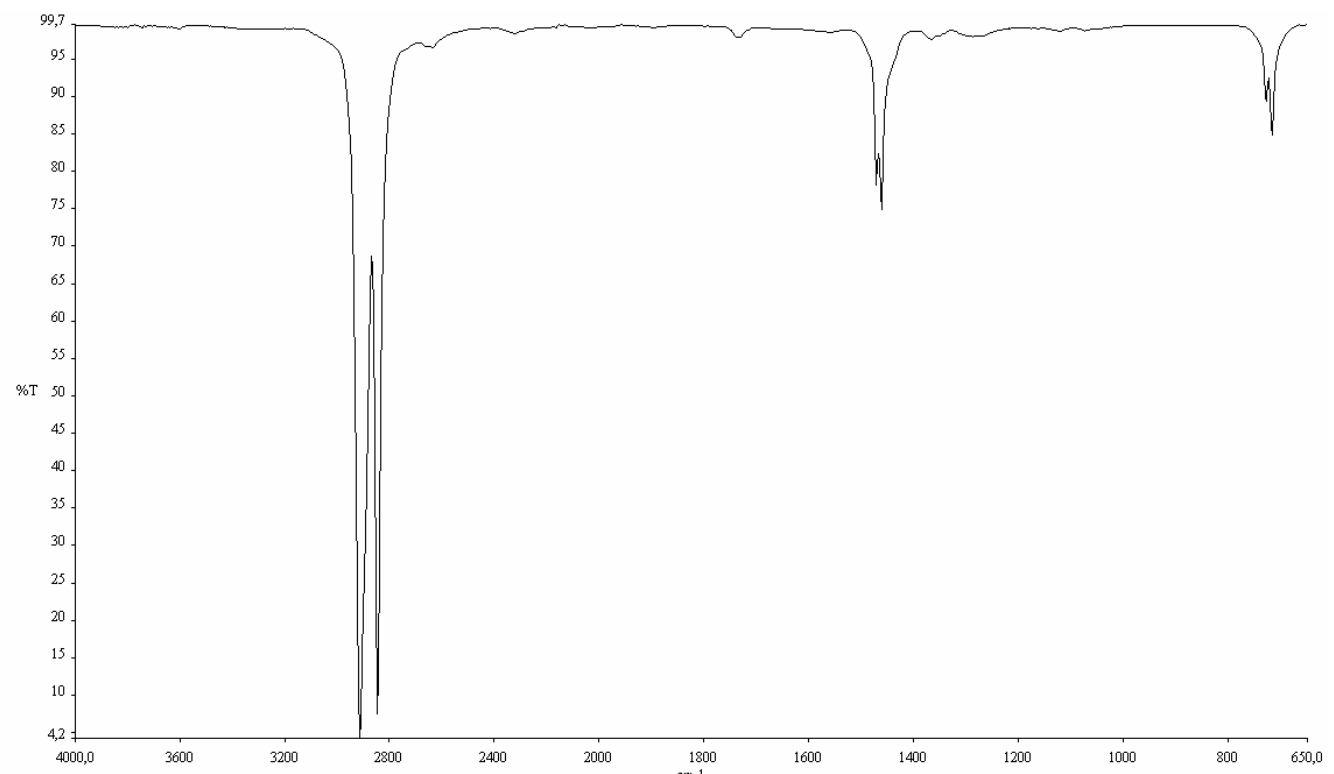
Tuplaklikkaamalla sen spektrin nimeä, jota halutaan verrata näyttöeseen, ilmestyvät näyttöön nämä spektrit päällekkäin verrattaviksi.



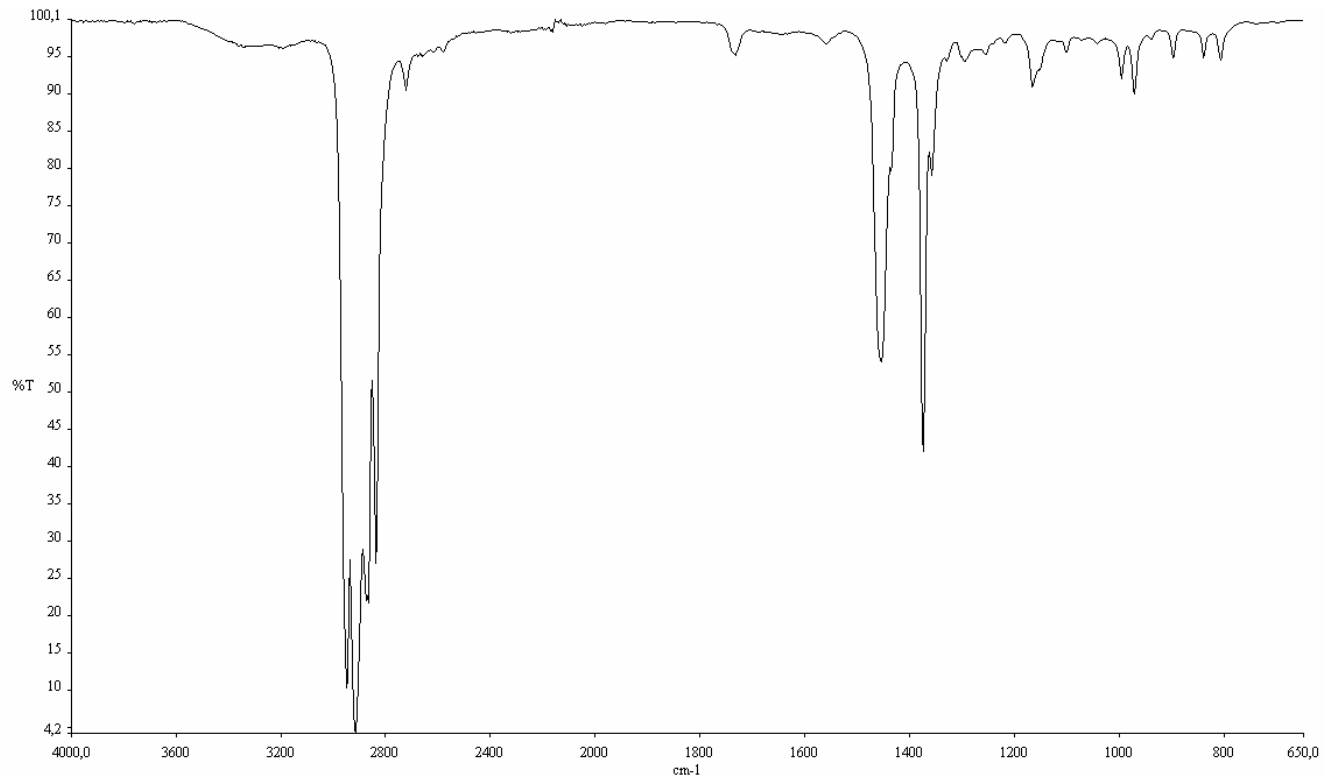
FTIR-LAITTEISTON SPEKTRIKIRJASTOON LIITETYT SPEKTRIT



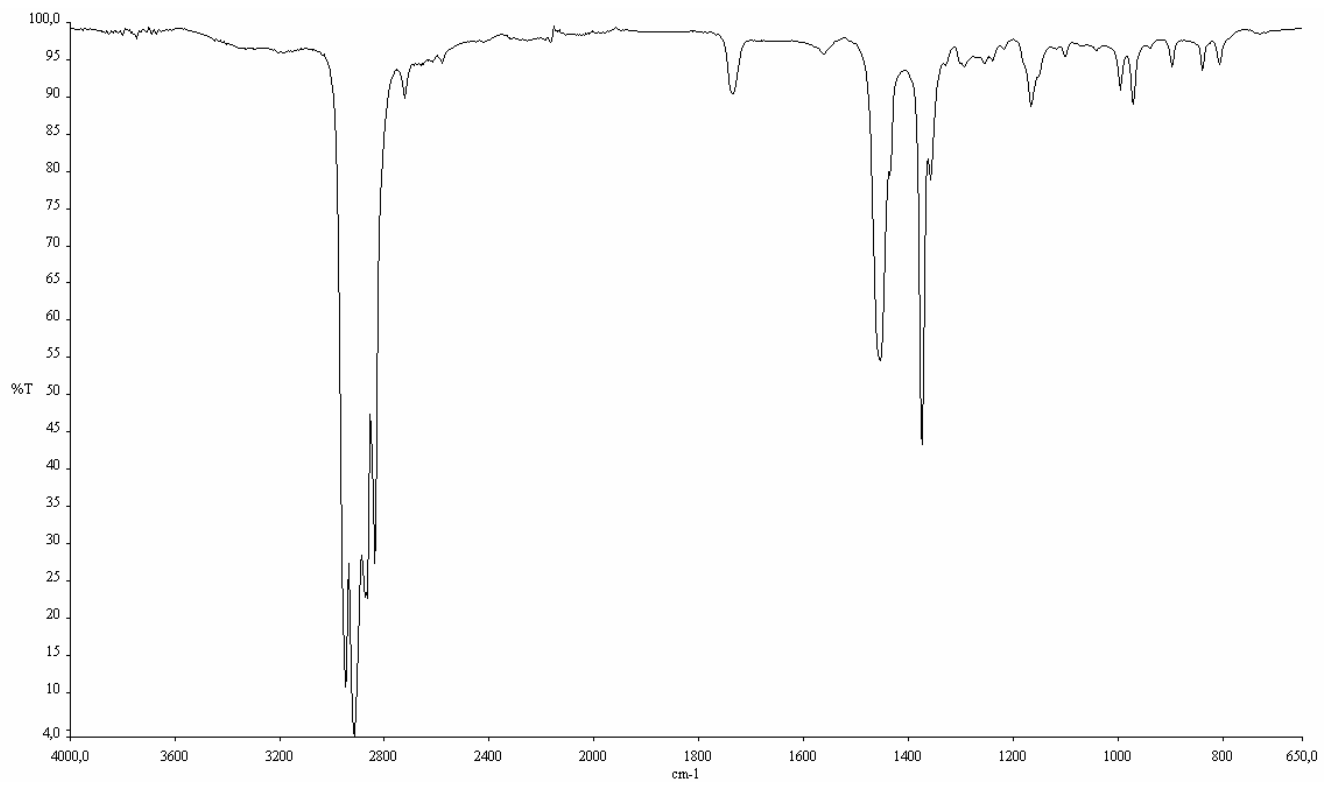
PE-LD, polyeteeni, matalatiheyksinen



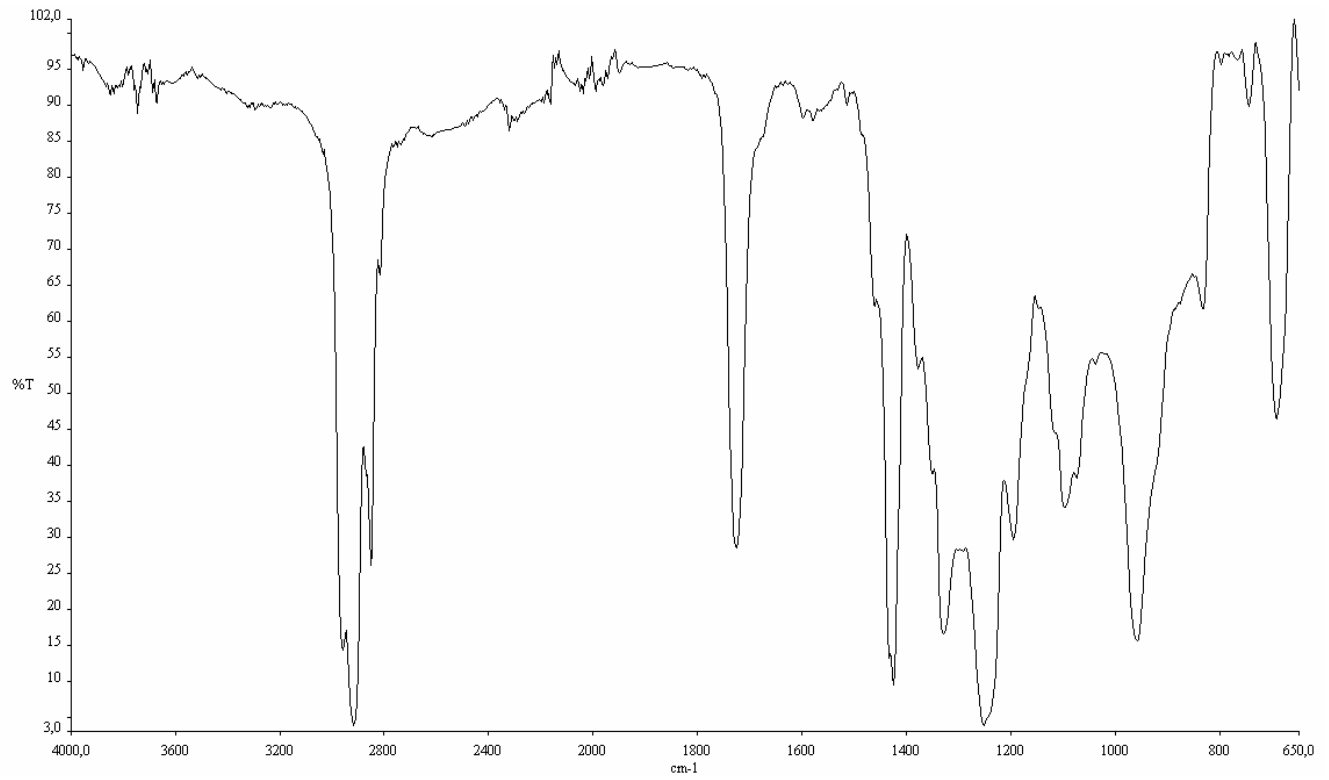
PE-HD, polyeteeni, korkeatiheyksinen



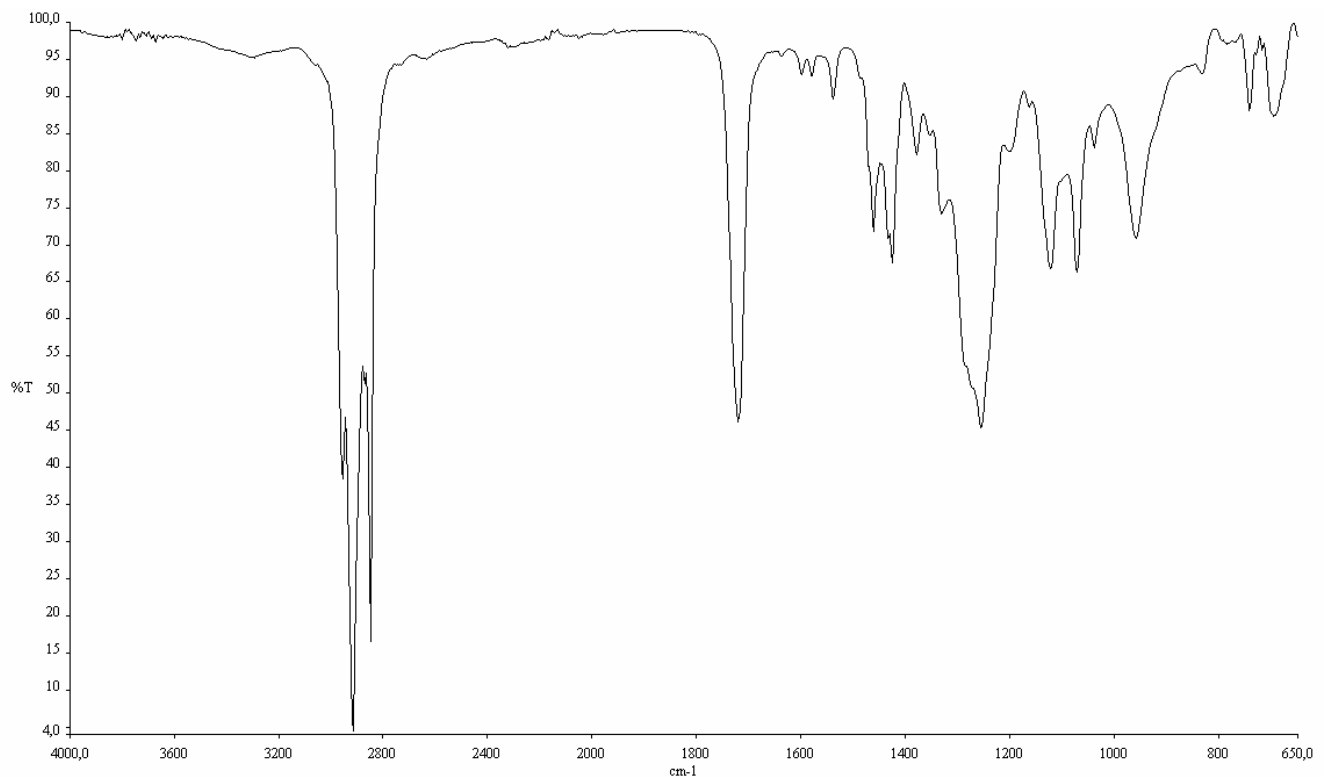
PP, polypropeeni



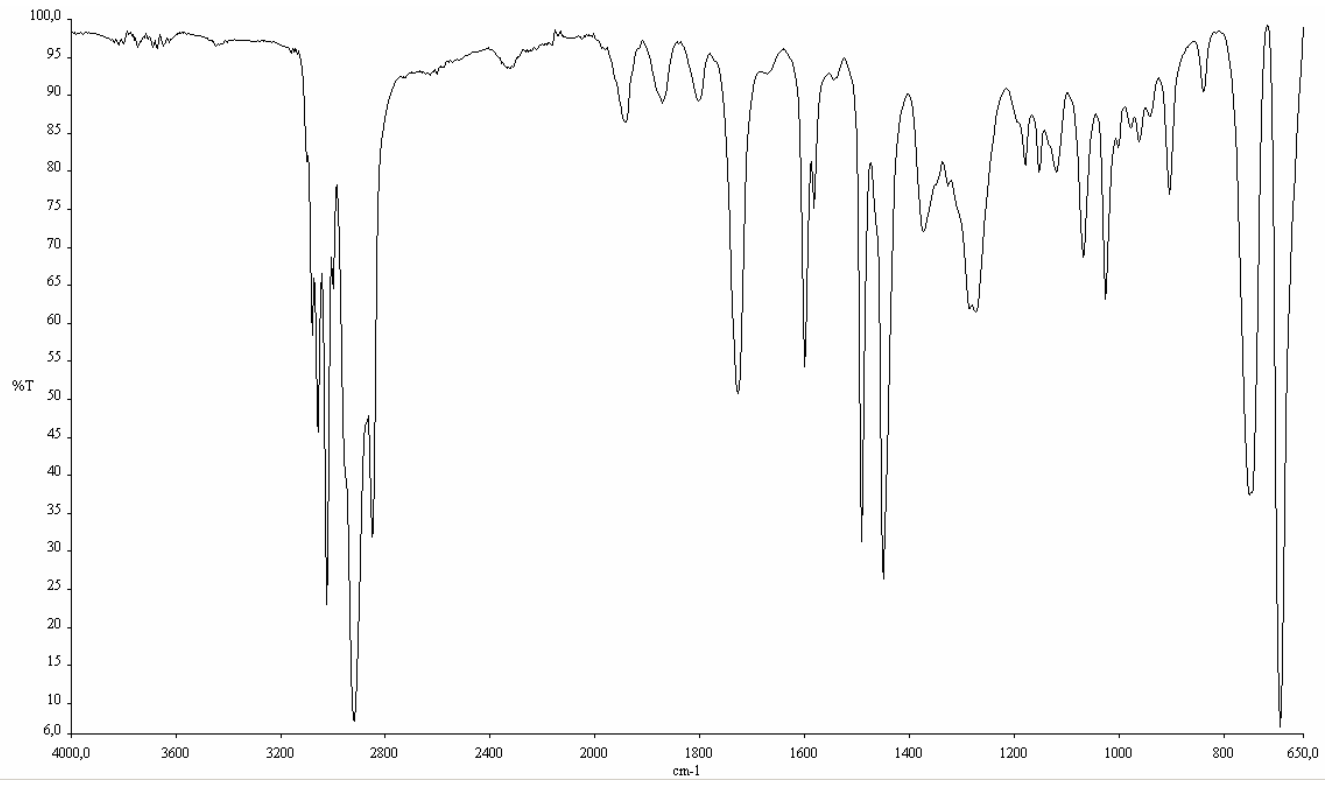
PP-GF, polypropeeni, lasikuitulujitettu



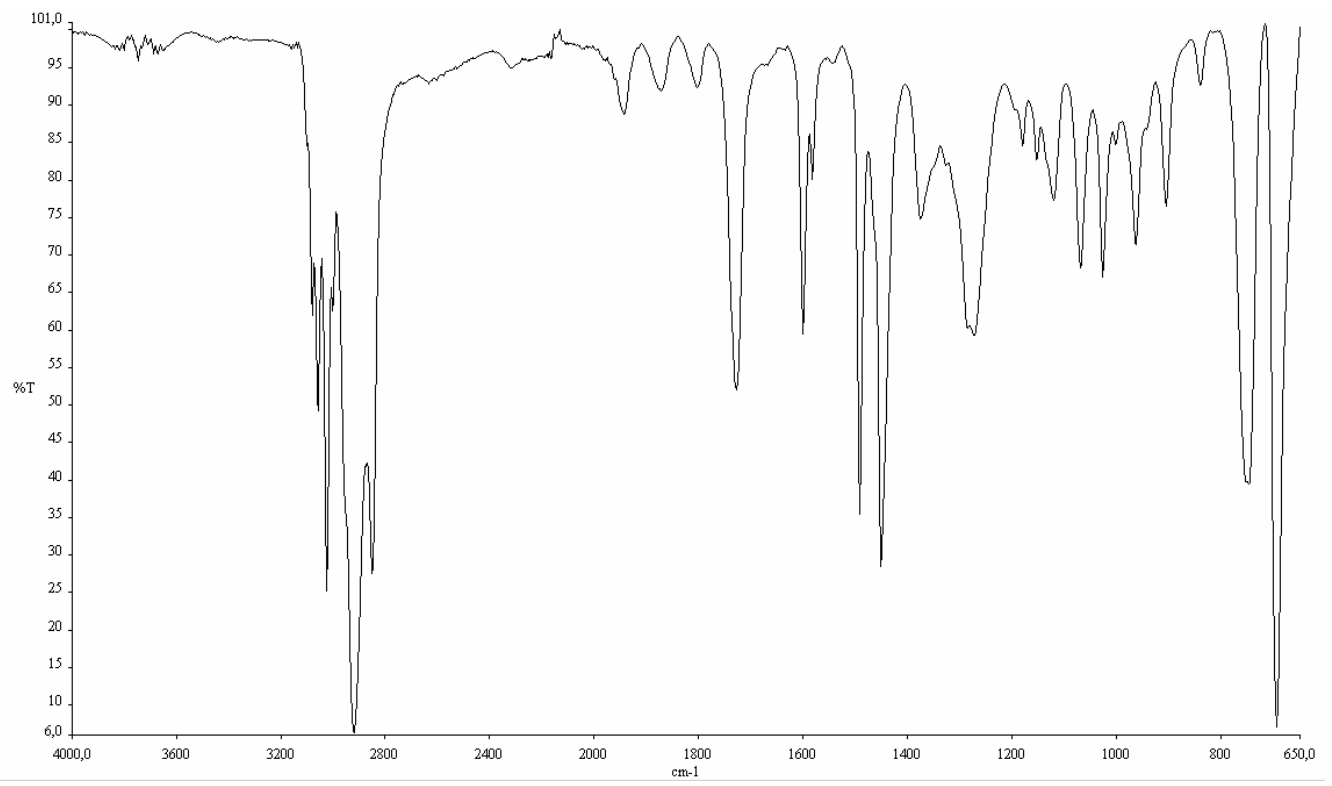
PVC, polyvinyylkloridi



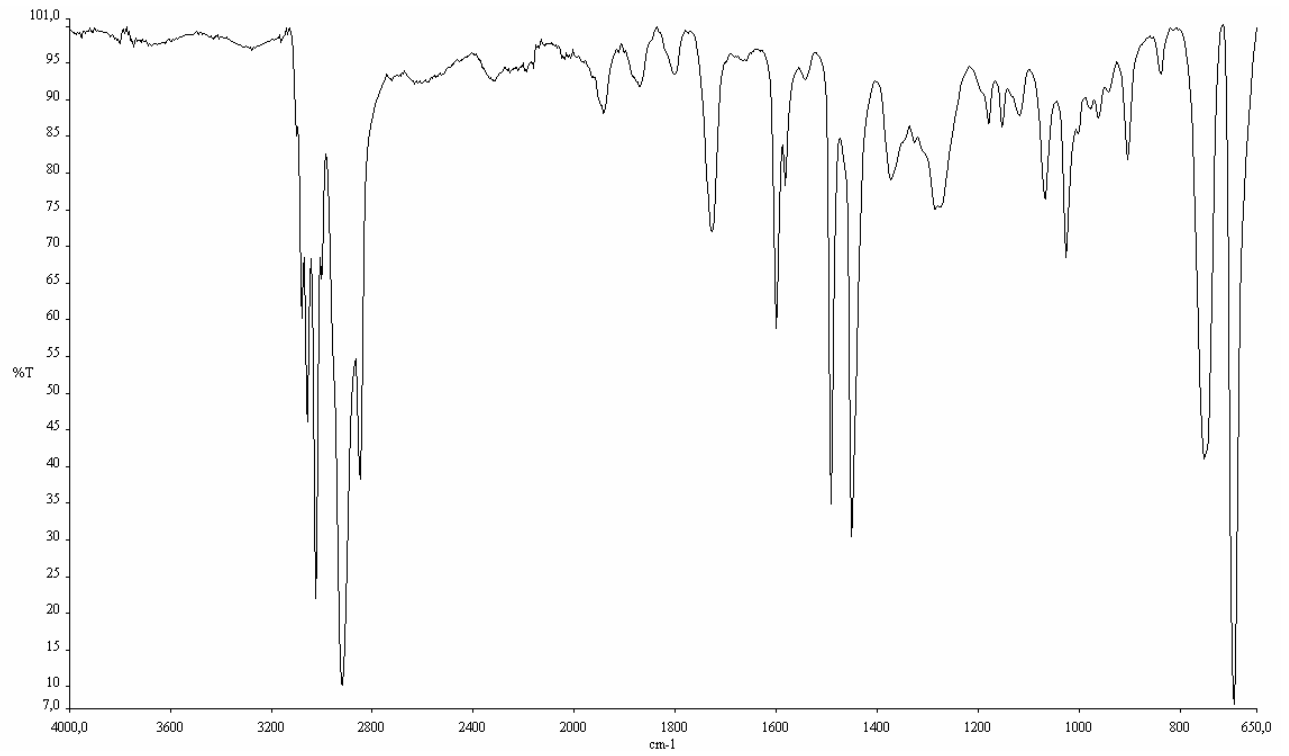
PVC-P, polyvinyylkloridi, pehmitetty



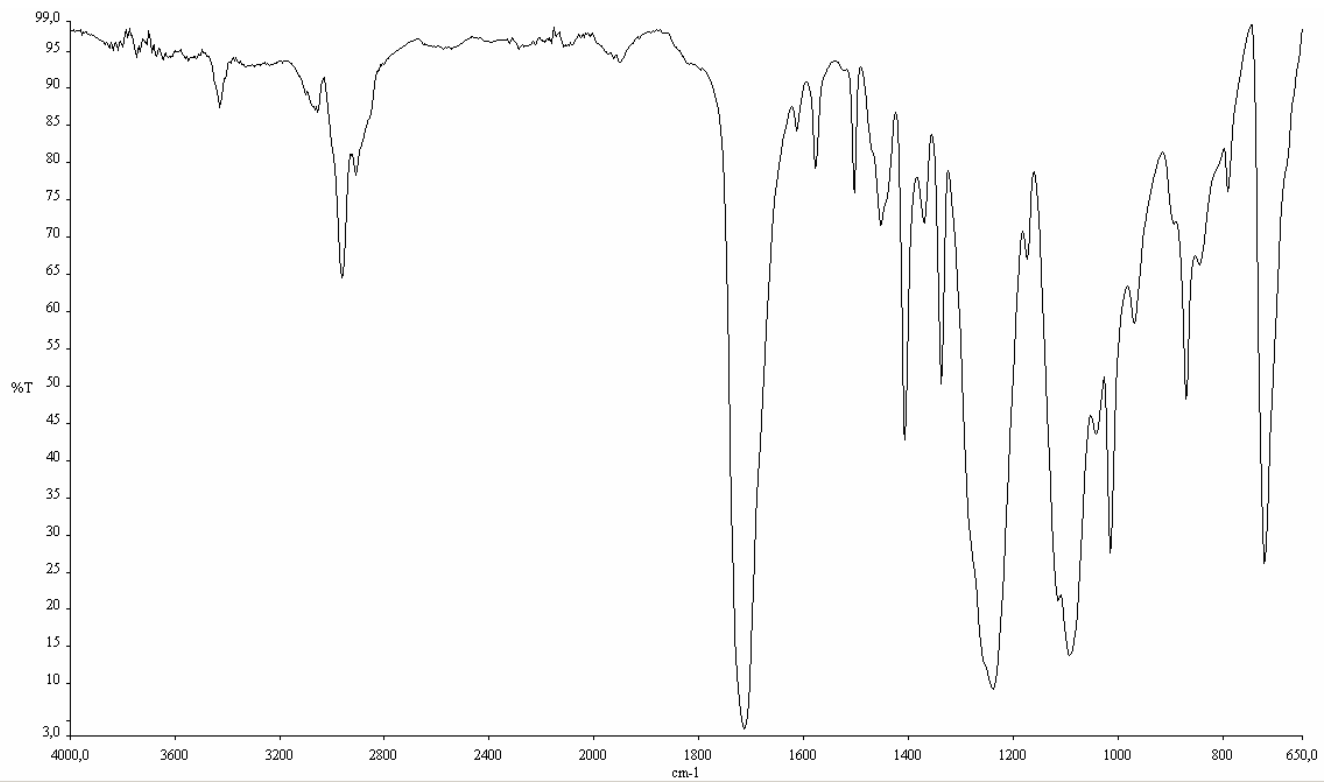
PS, polystyreeni



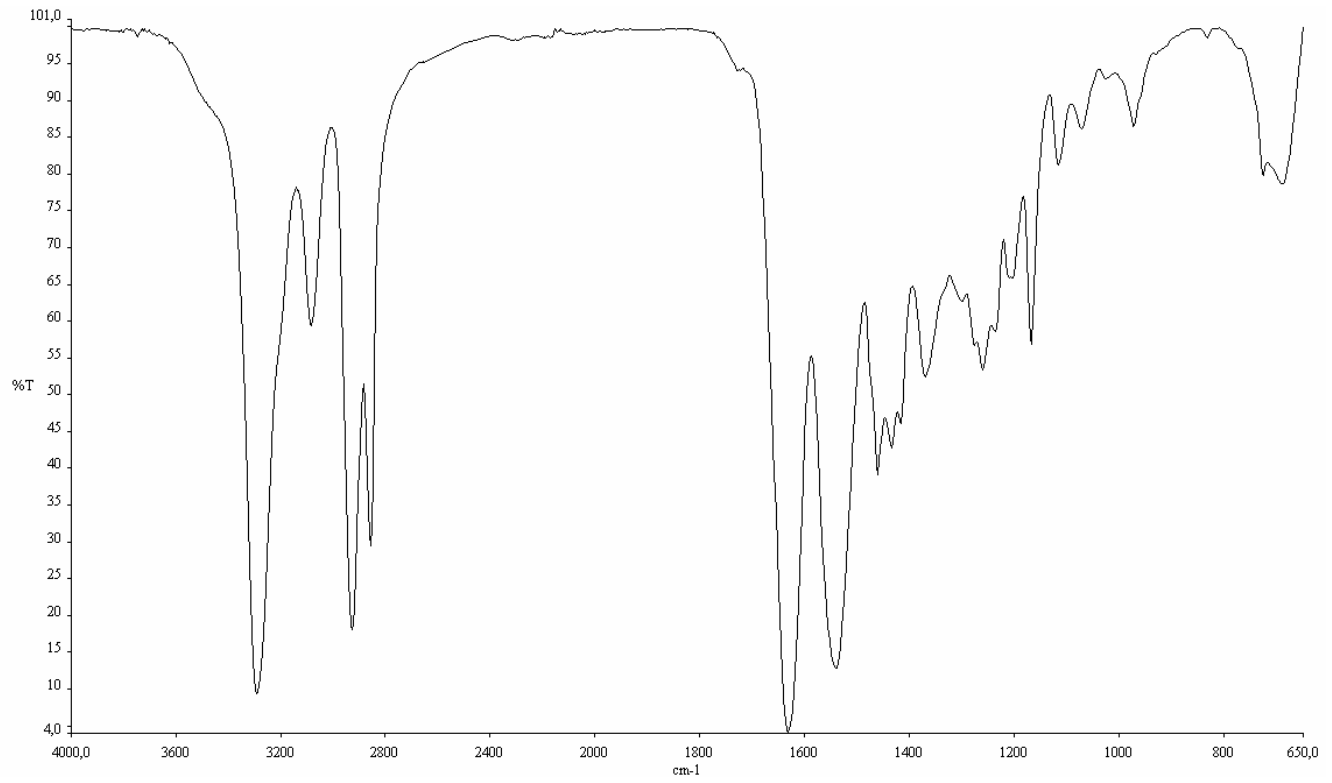
PS-HI



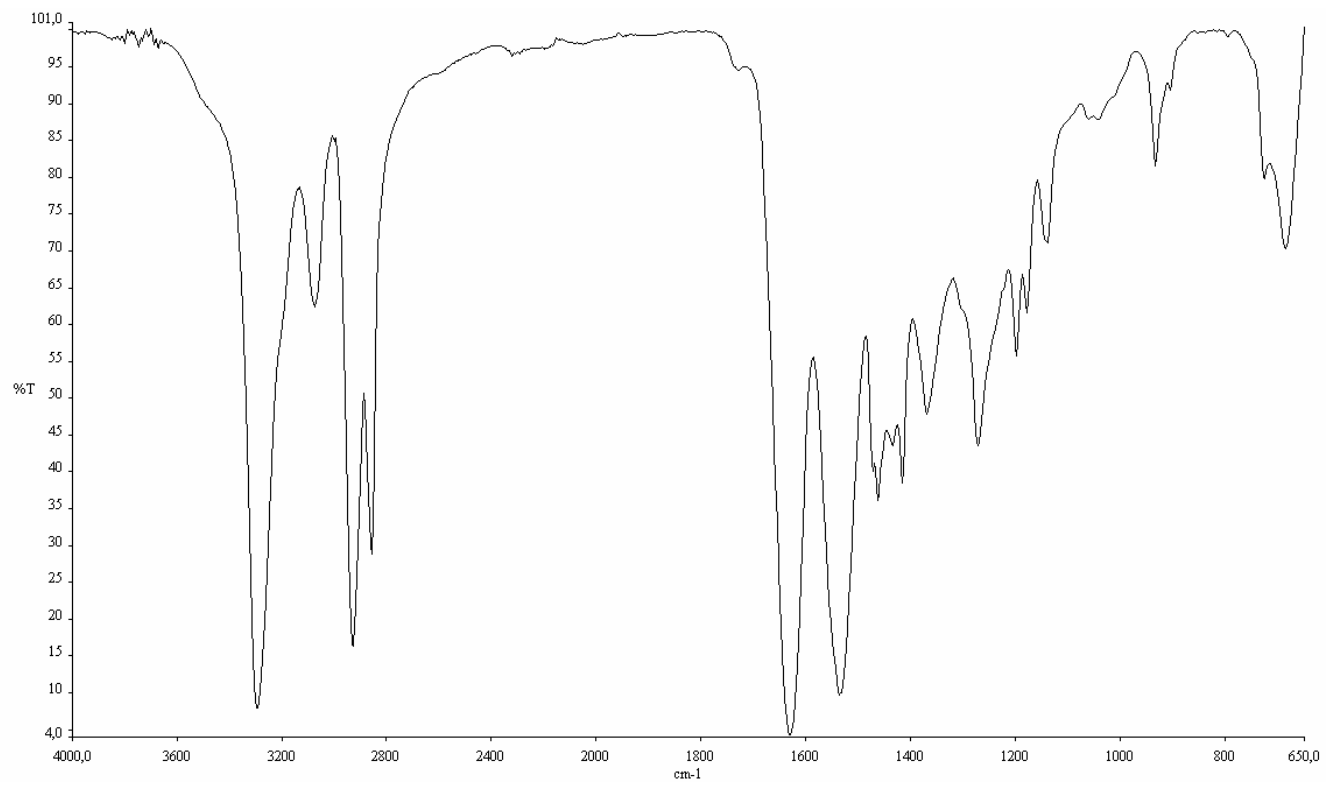
PS-X, polystyreeni, iskunkestävä



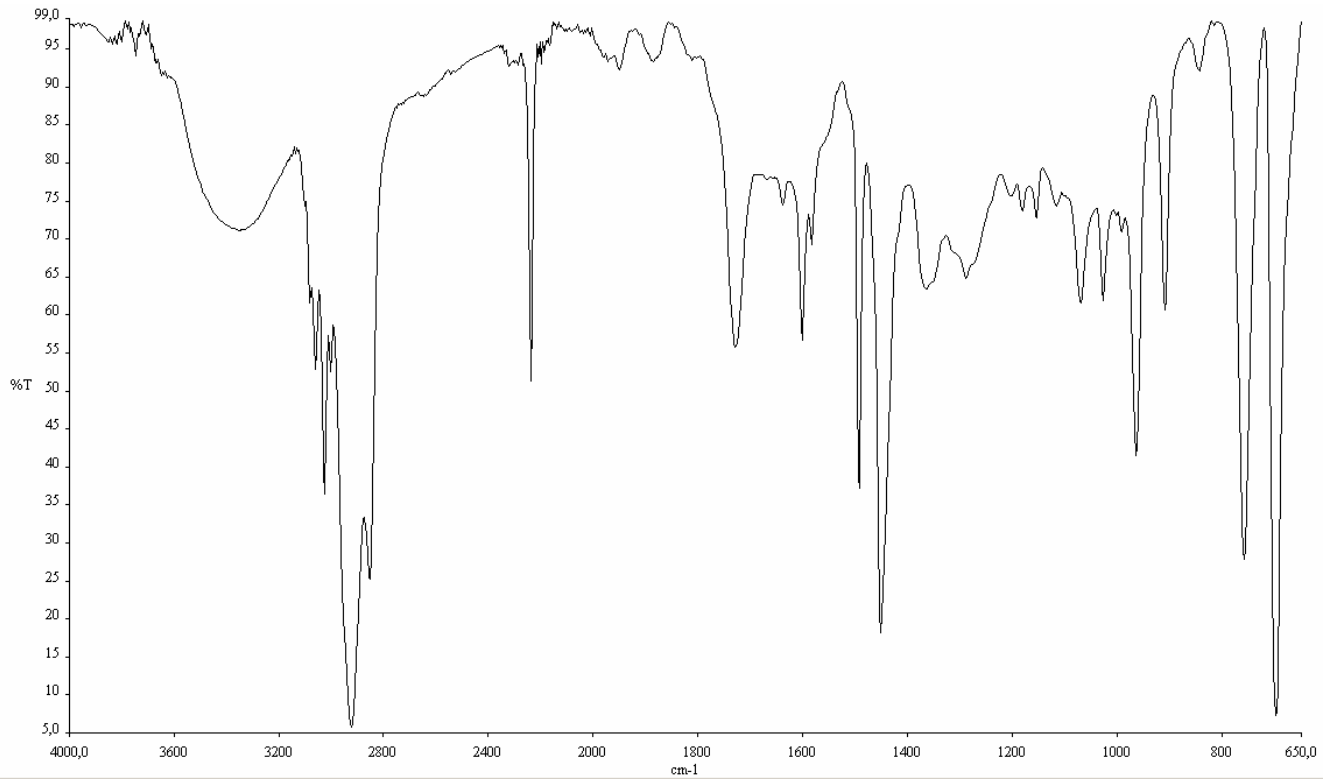
PET, polyeteenitereftalaatti



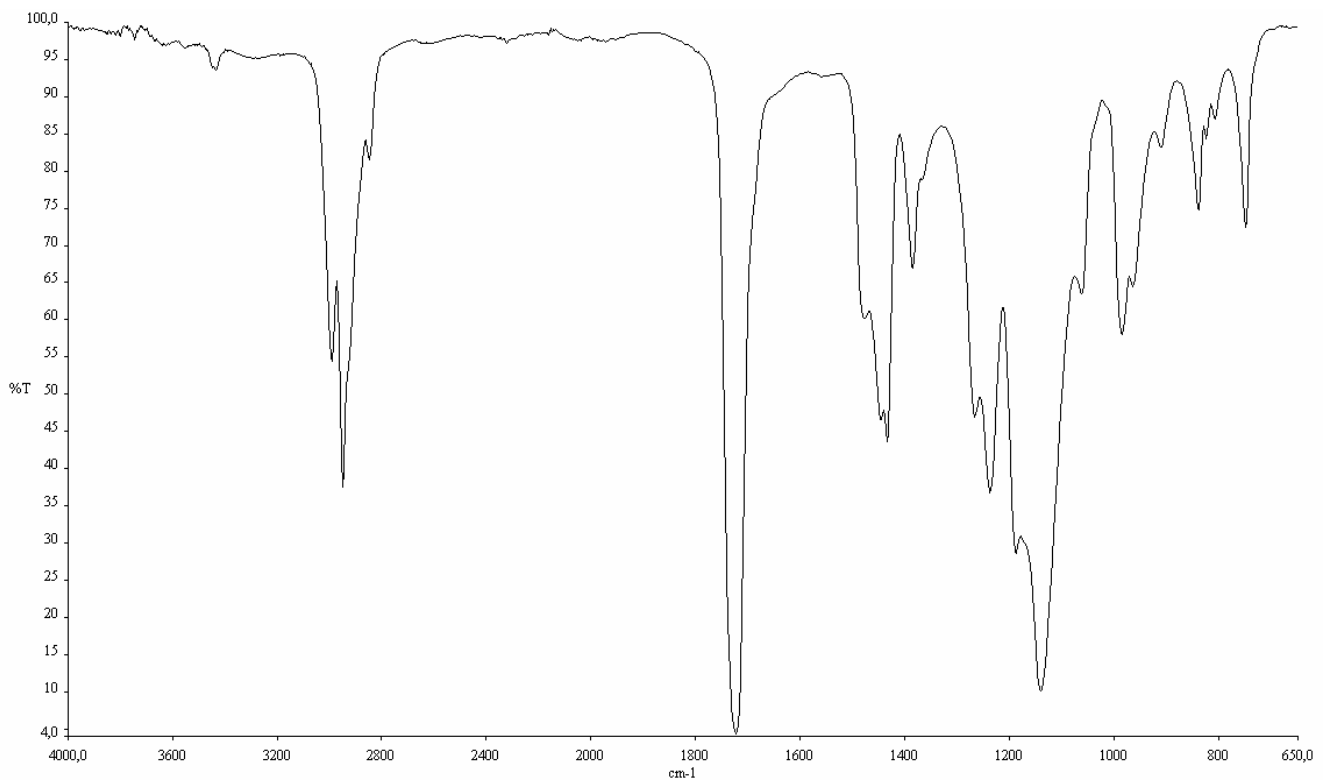
PA 6, polyamidi 6



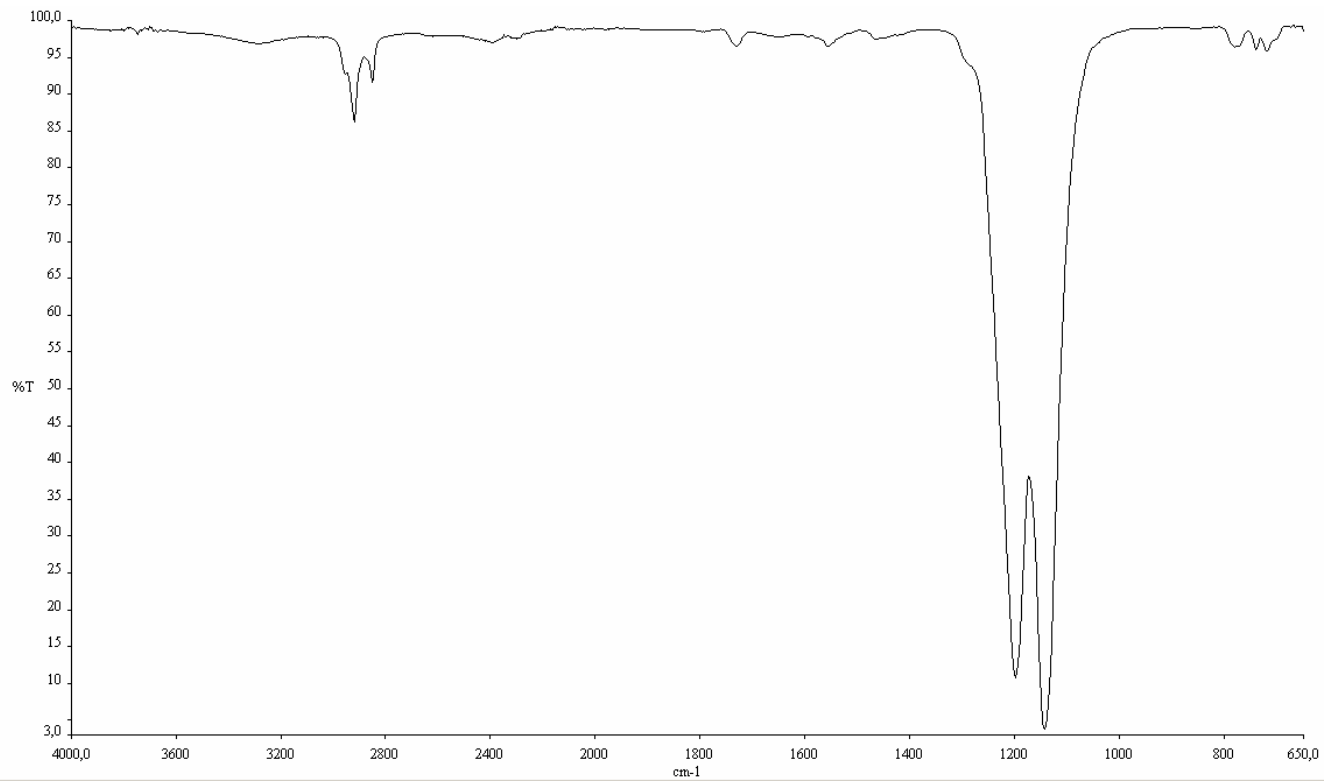
PA 66-GF, polyamidi 66, lasikuitulujitettu



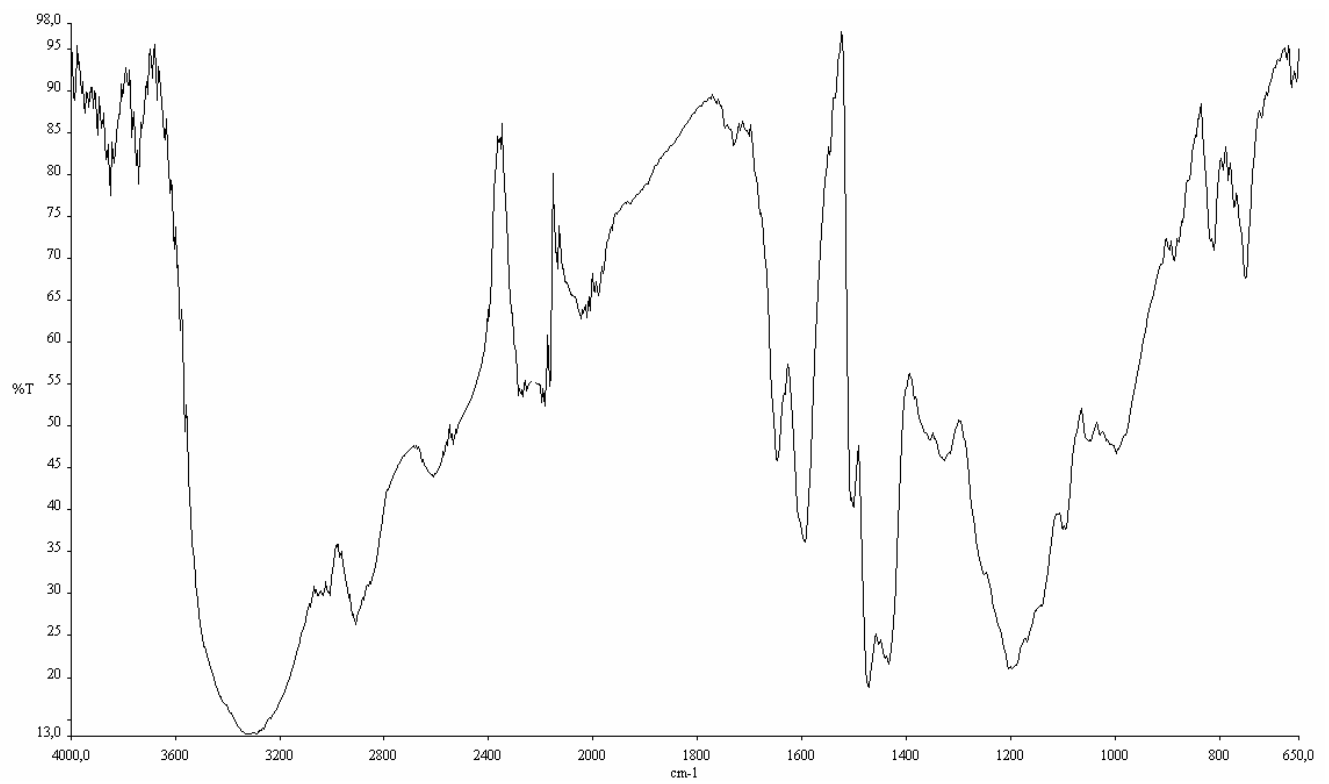
ABS



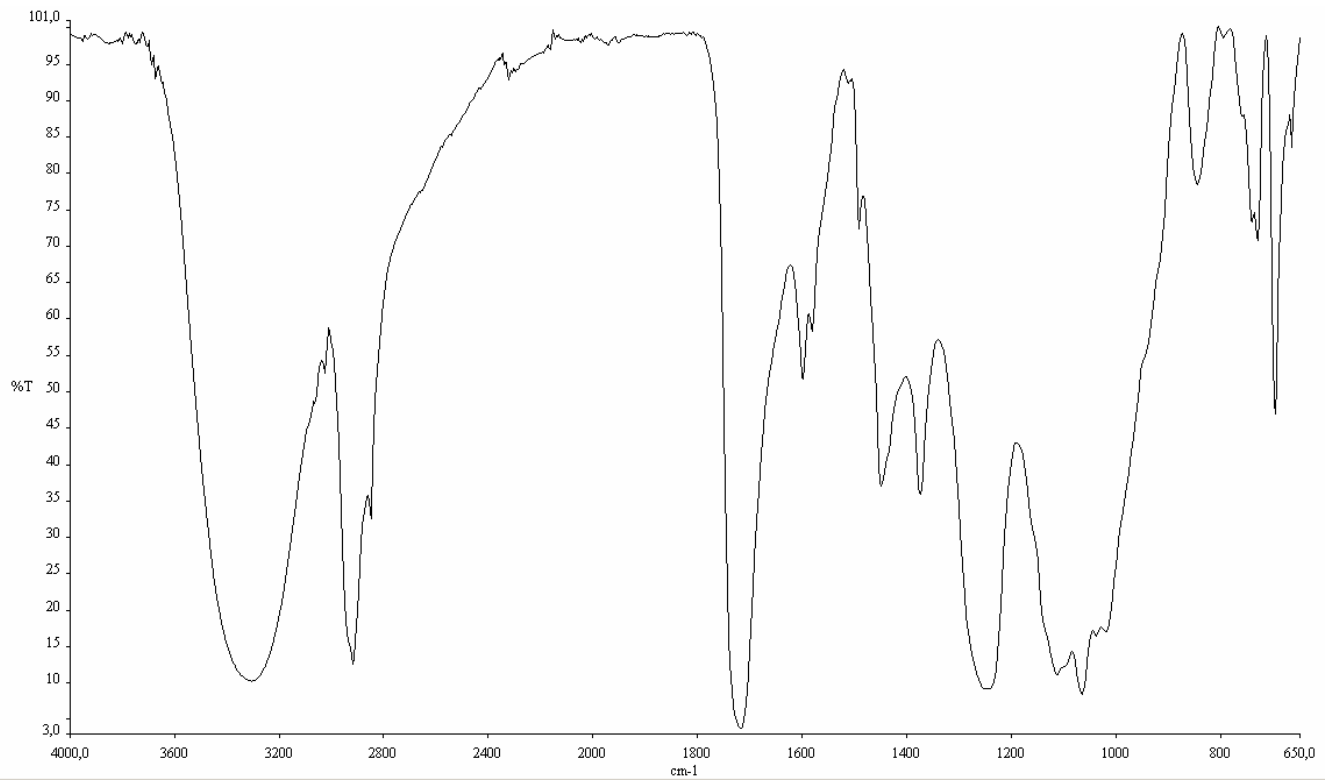
PMMA, polymetyylimetakrylaatti



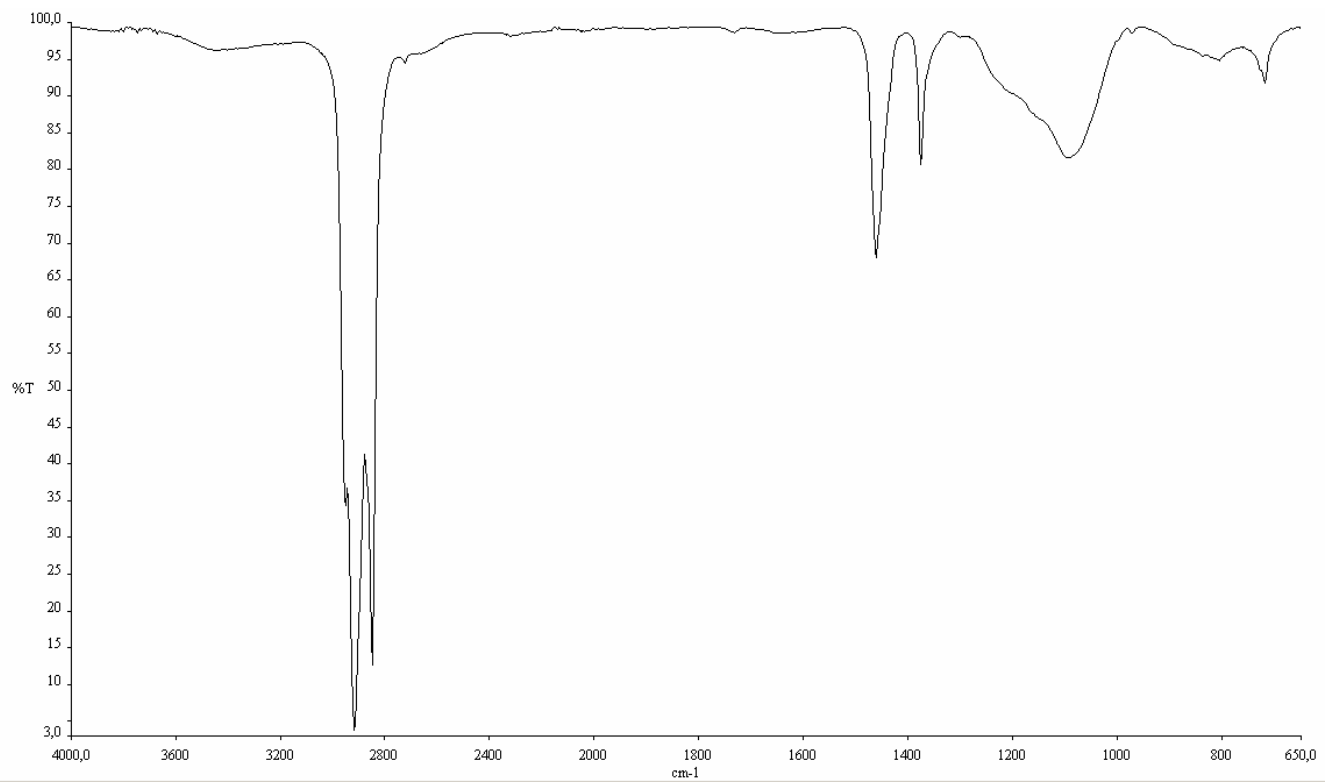
PTFE, polytetrafluorieteeni



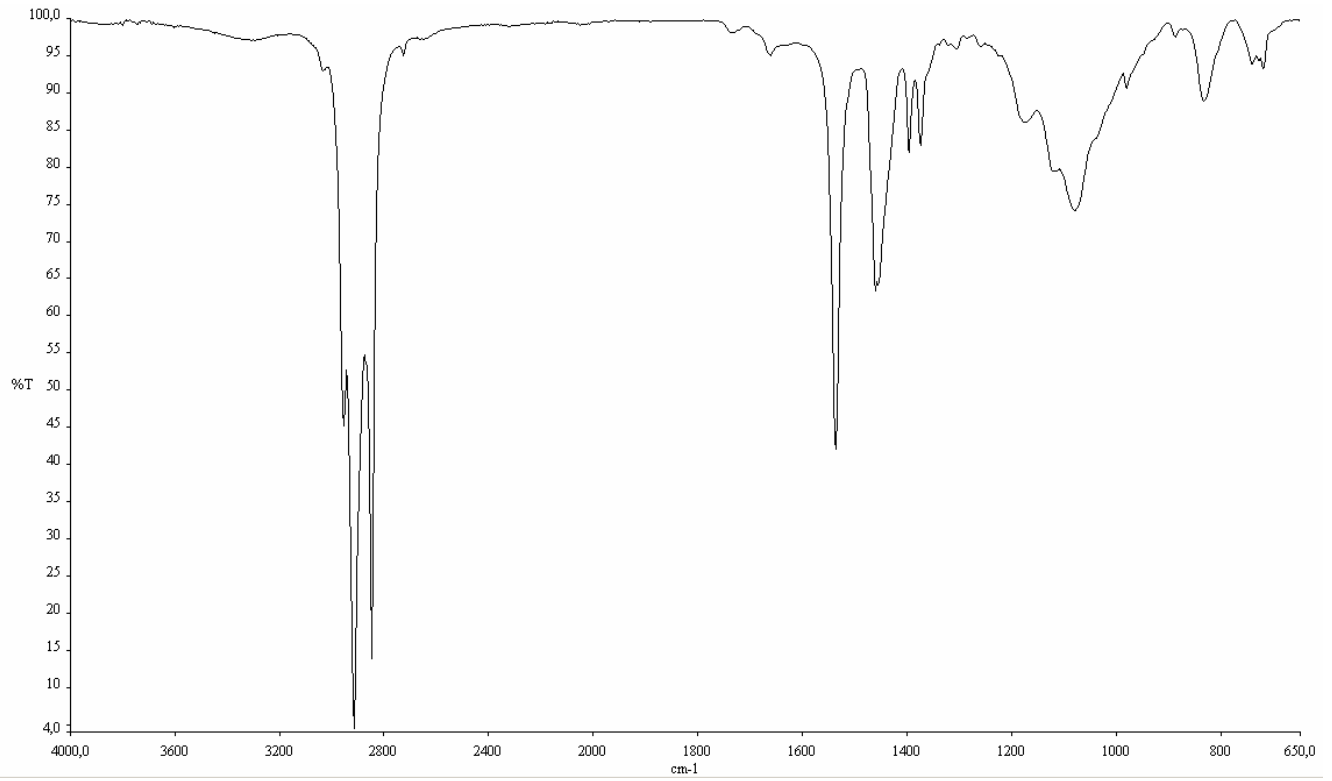
PF-WP, fenoliformaldehydi, paperiin impregnoitu



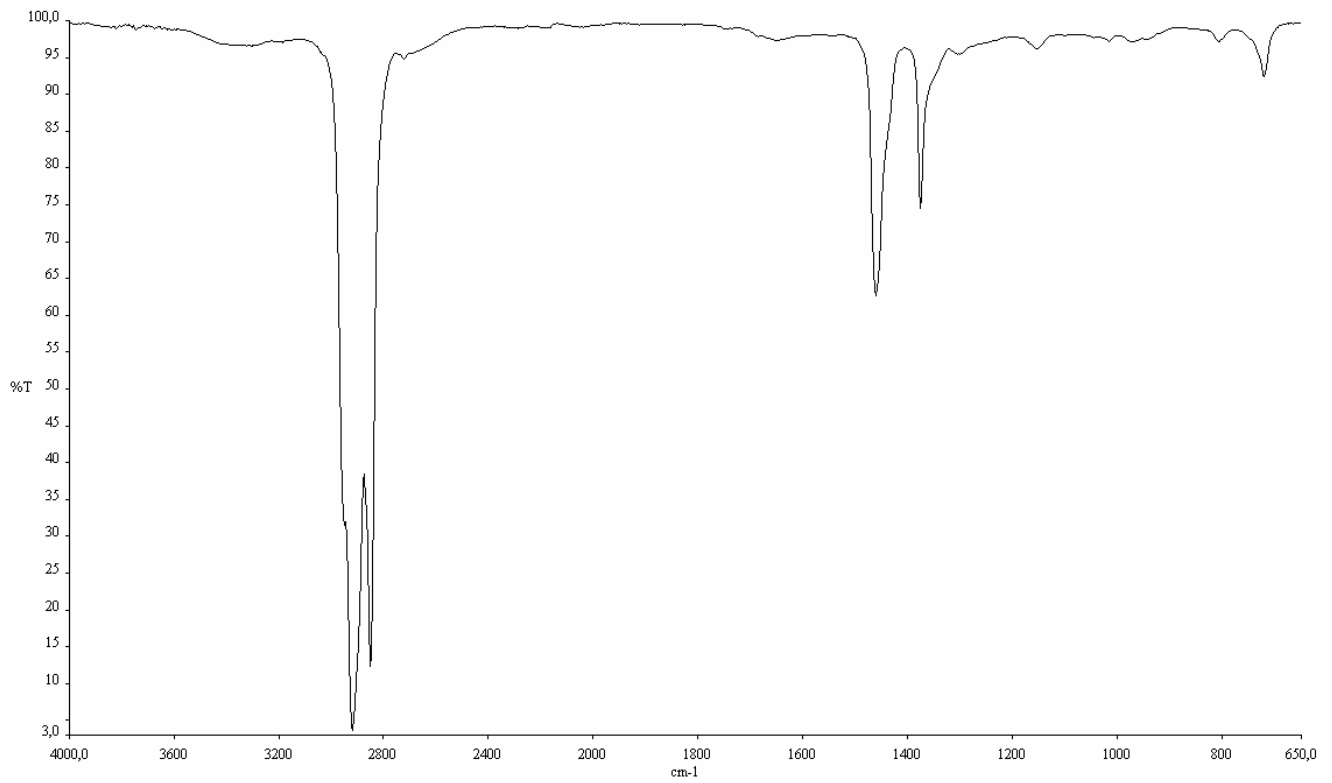
UP-GF, tyydyttymätön polyesteri, lasikuitulujitettu



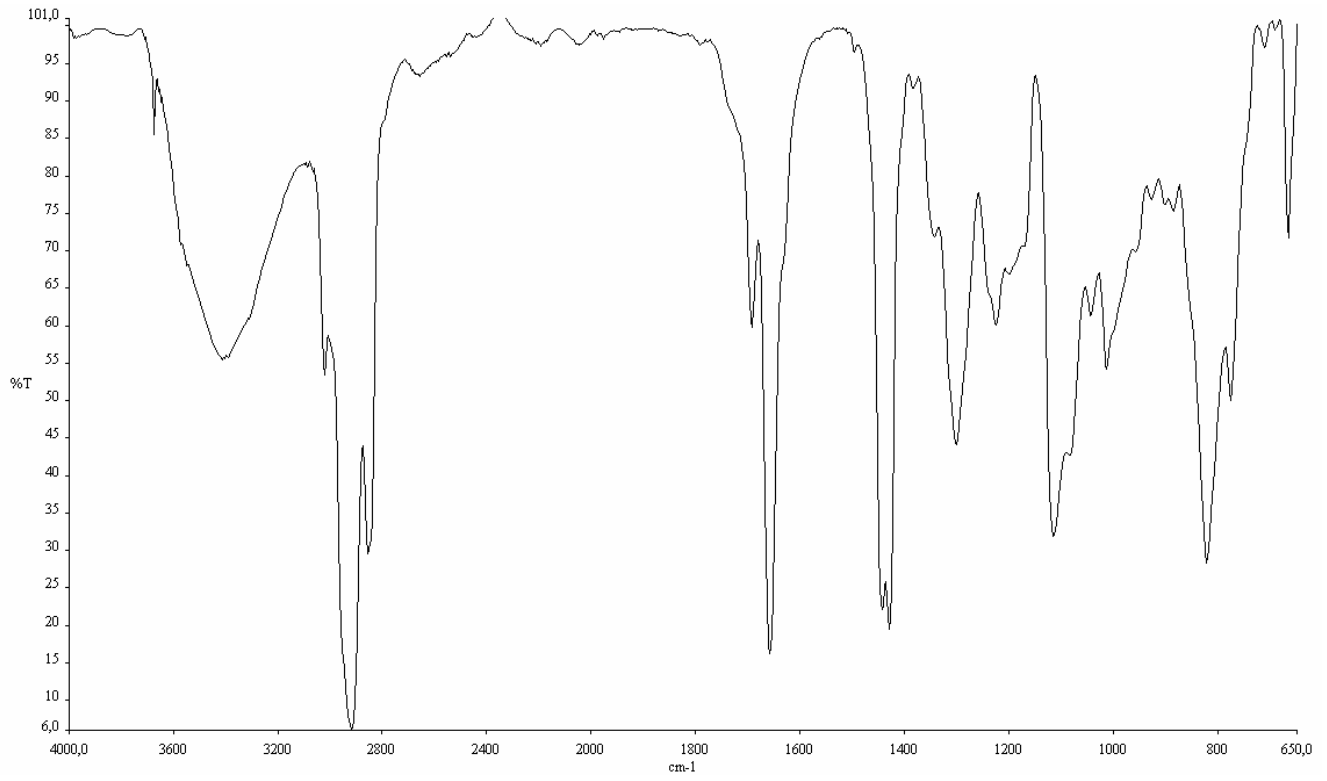
TPO, olefinitermoelasti



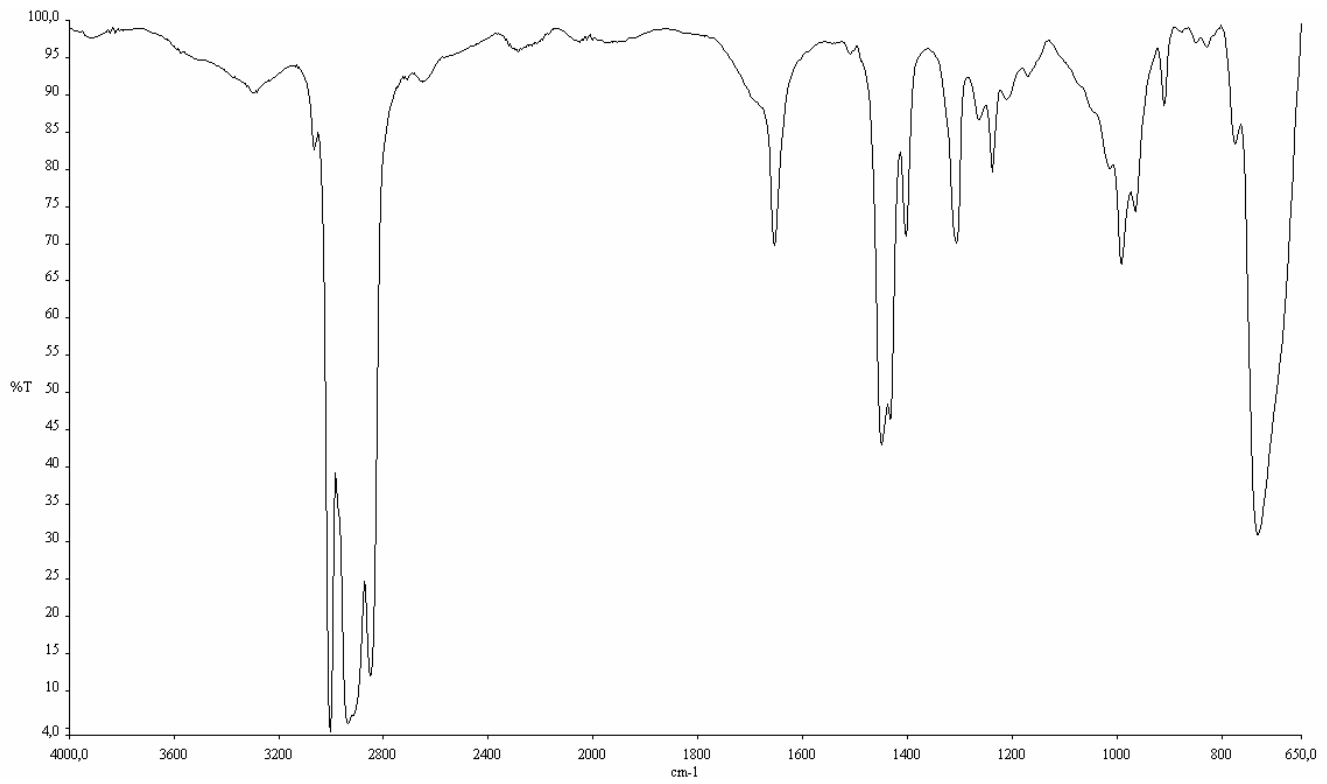
NR, luonnonkumiseos



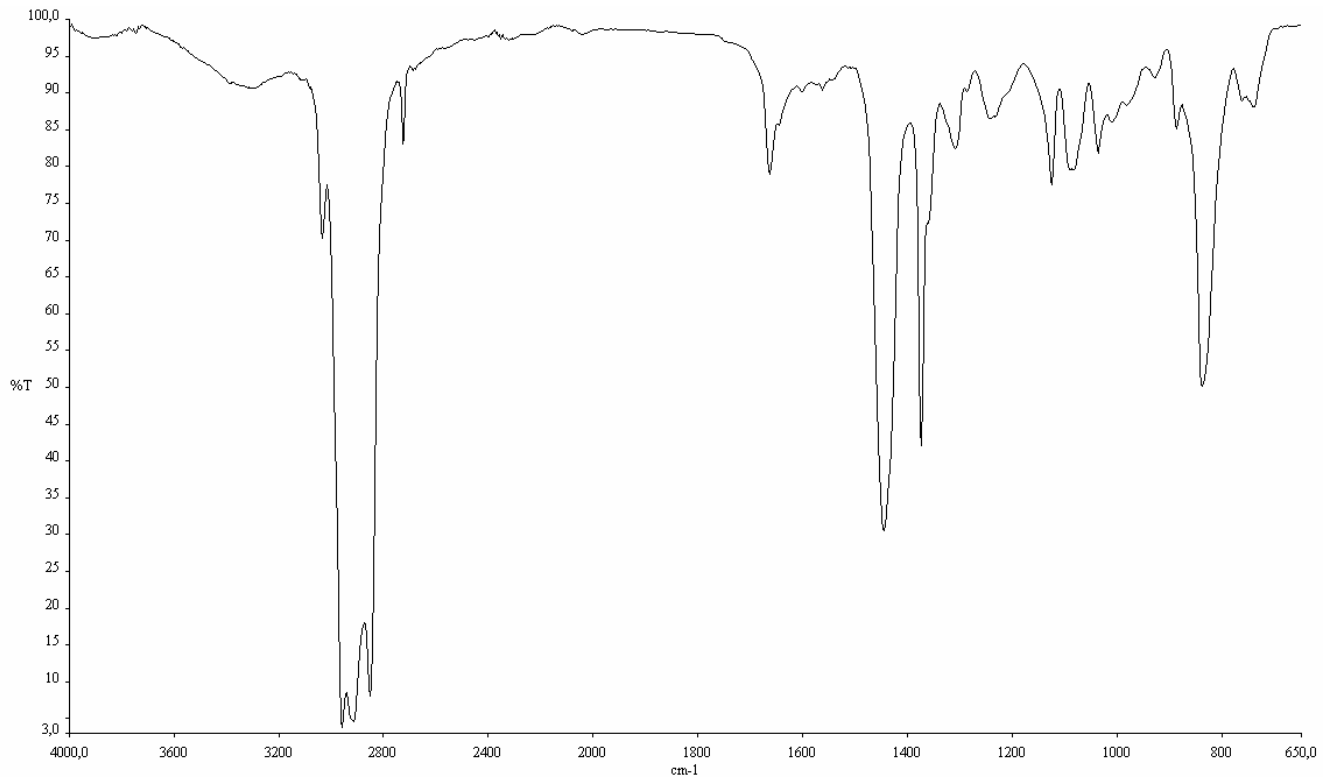
EPDM, eteenipropenidieenikumi



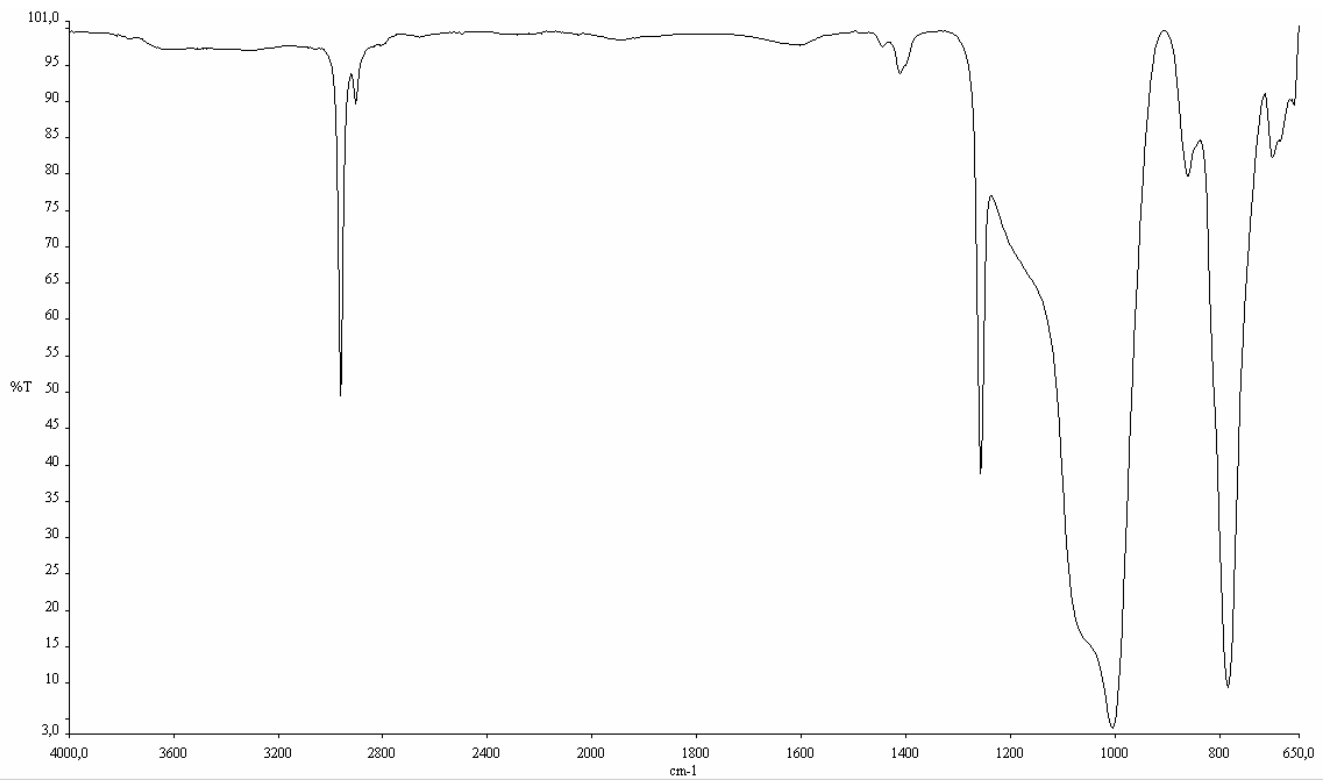
CR, kloropreenikumi



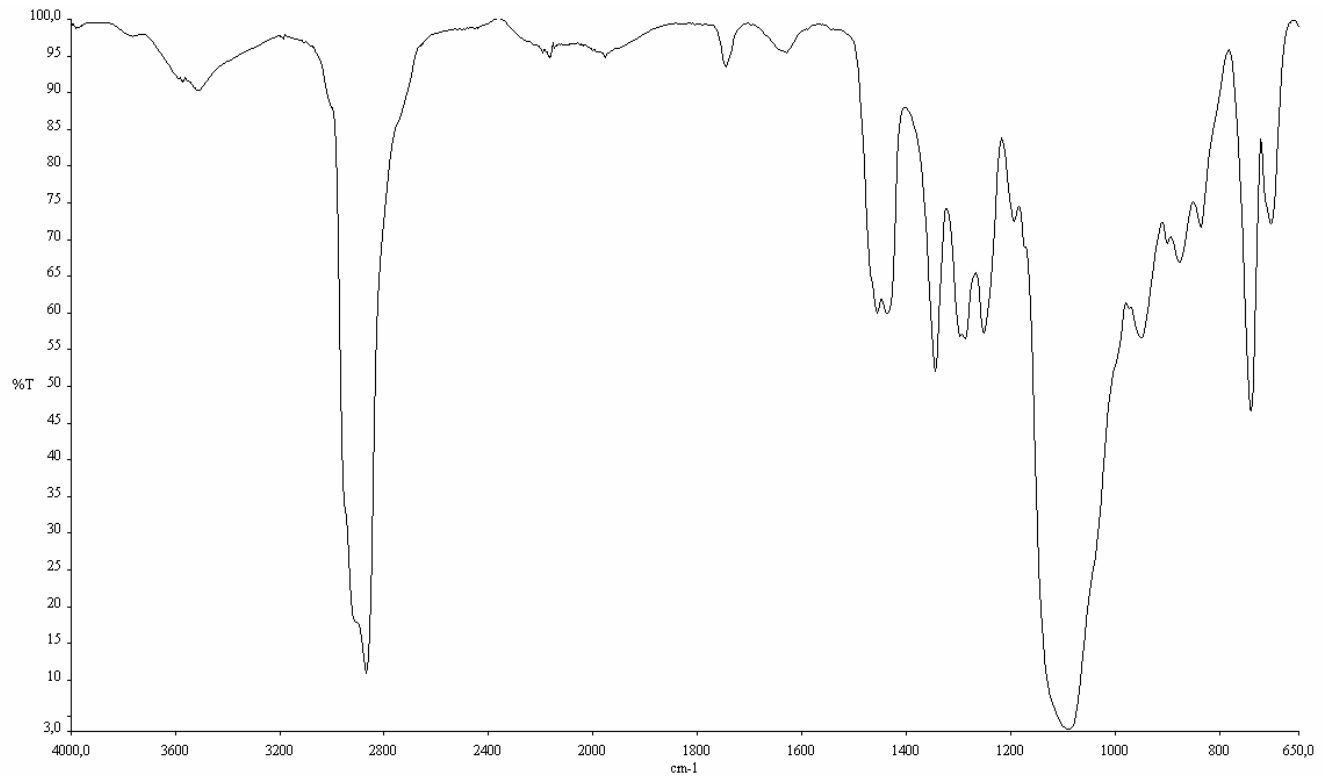
BR, butadieenikumi



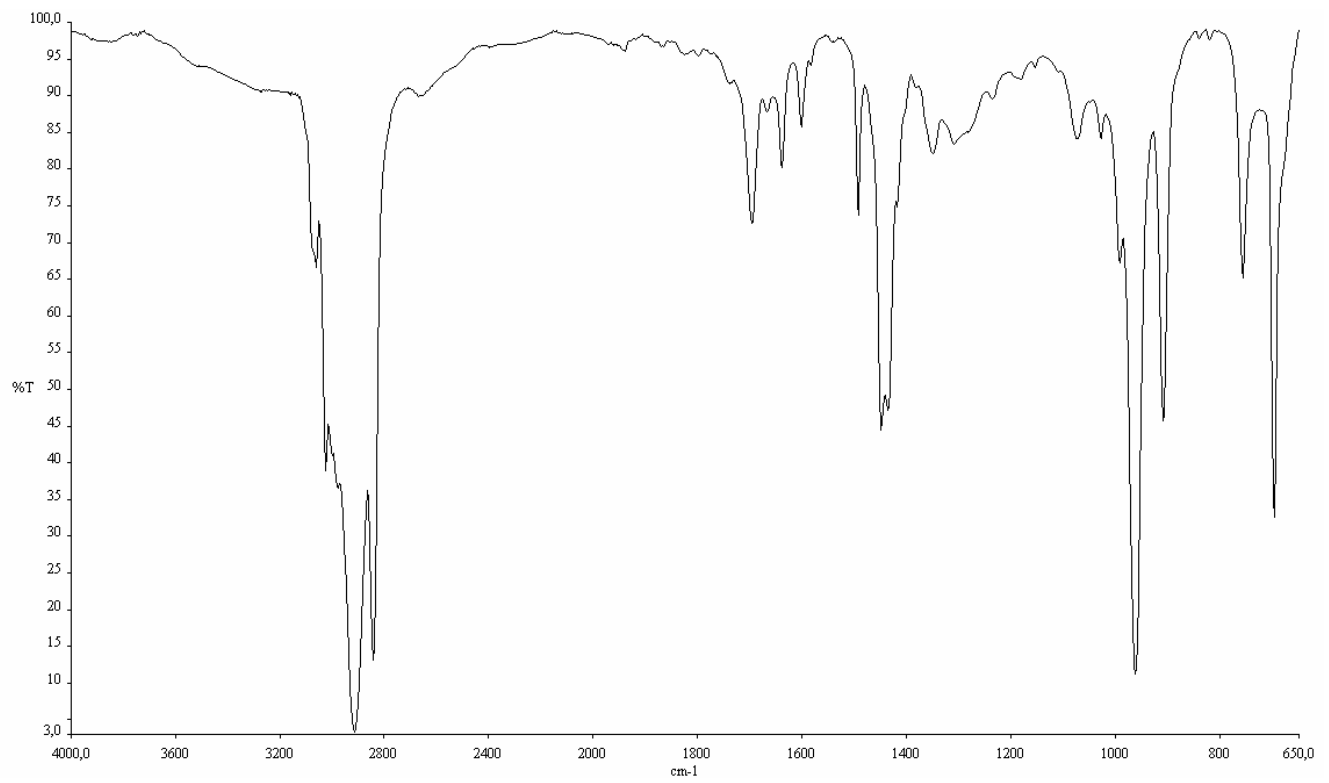
IR, isopreenikumi



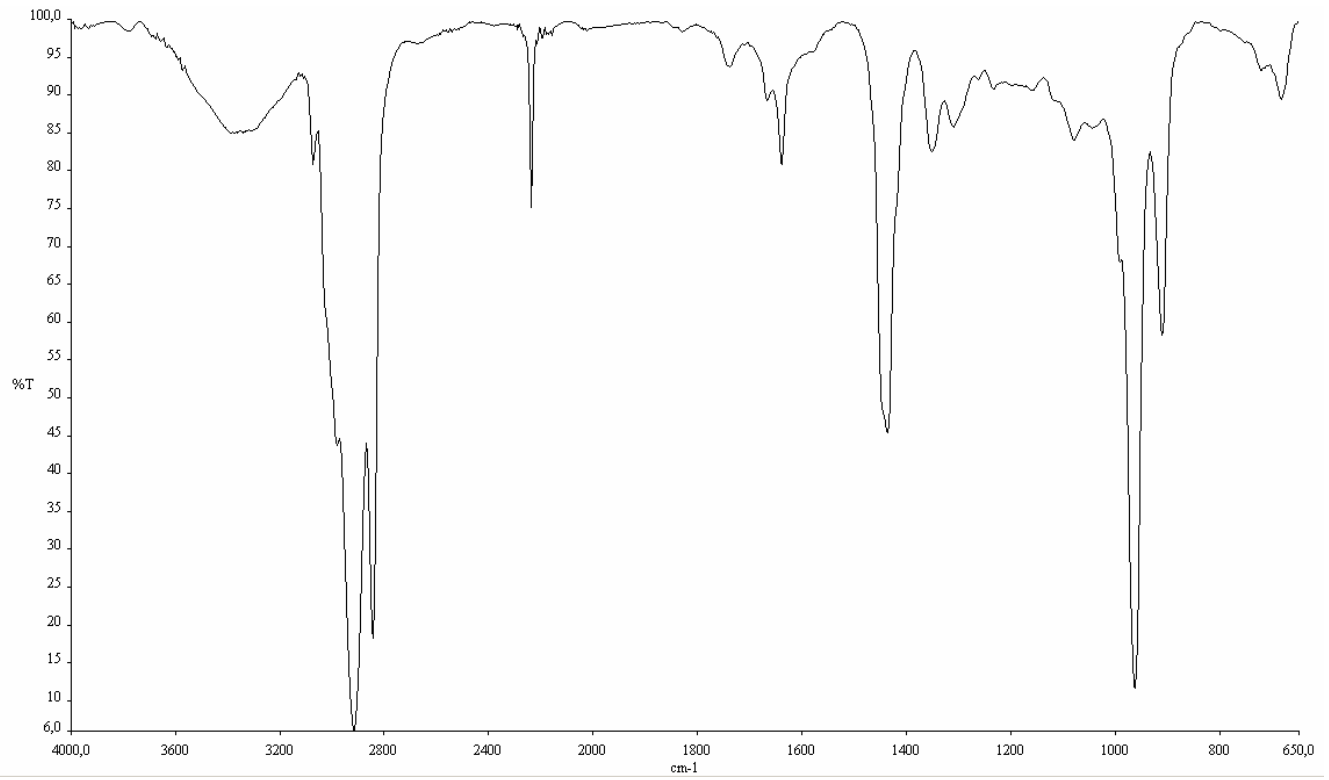
Q, silikonikumi



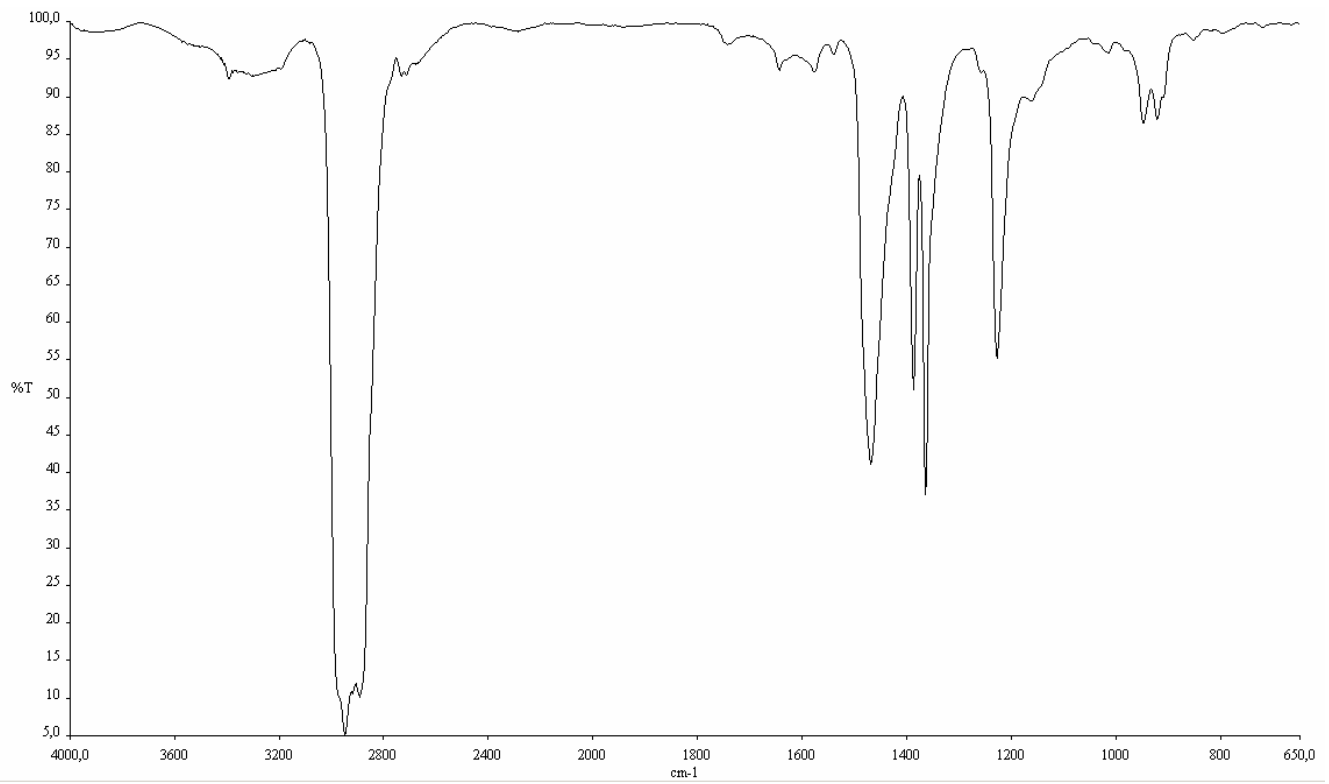
ECO, epikloorihydrinikumi



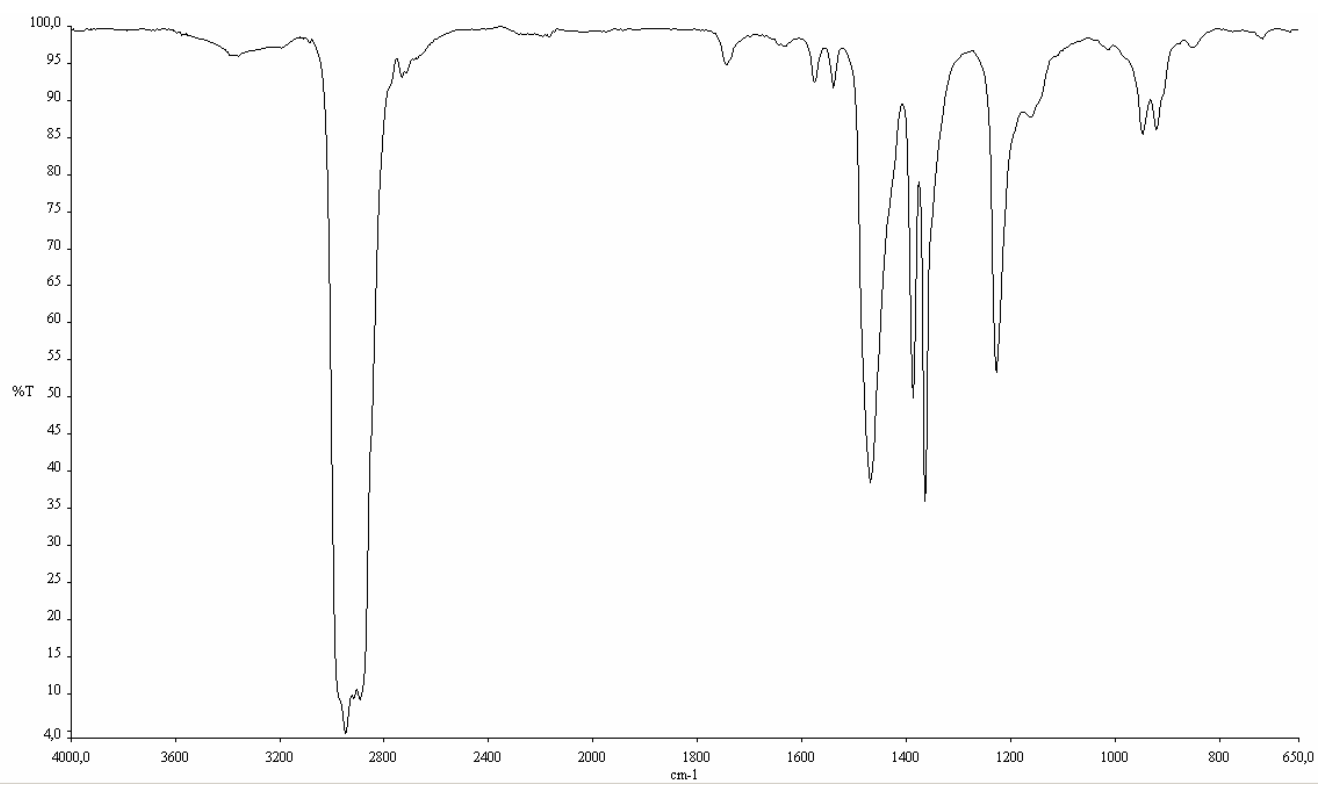
SBR, styreenibutadieenikumi



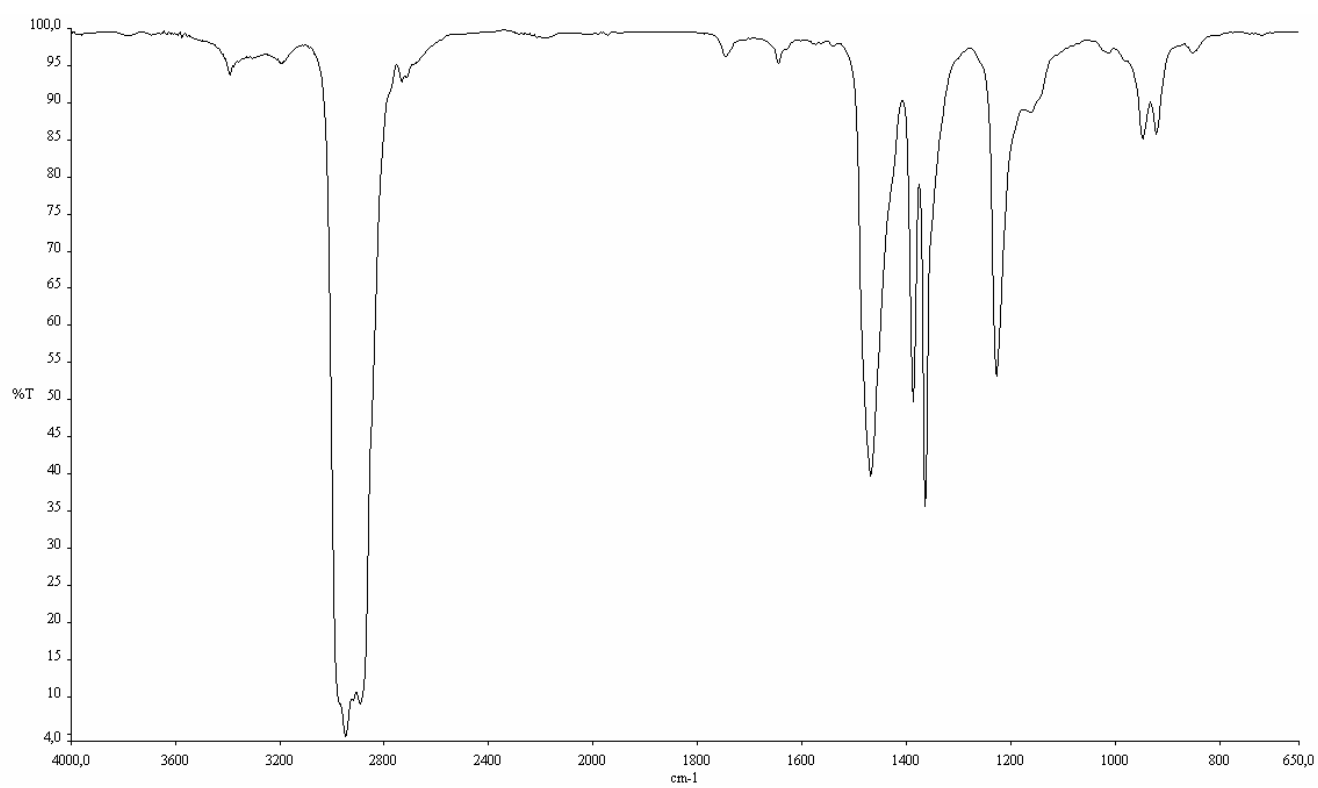
NBR, akrylinitriilikumi



CIIR, klooributylikumi

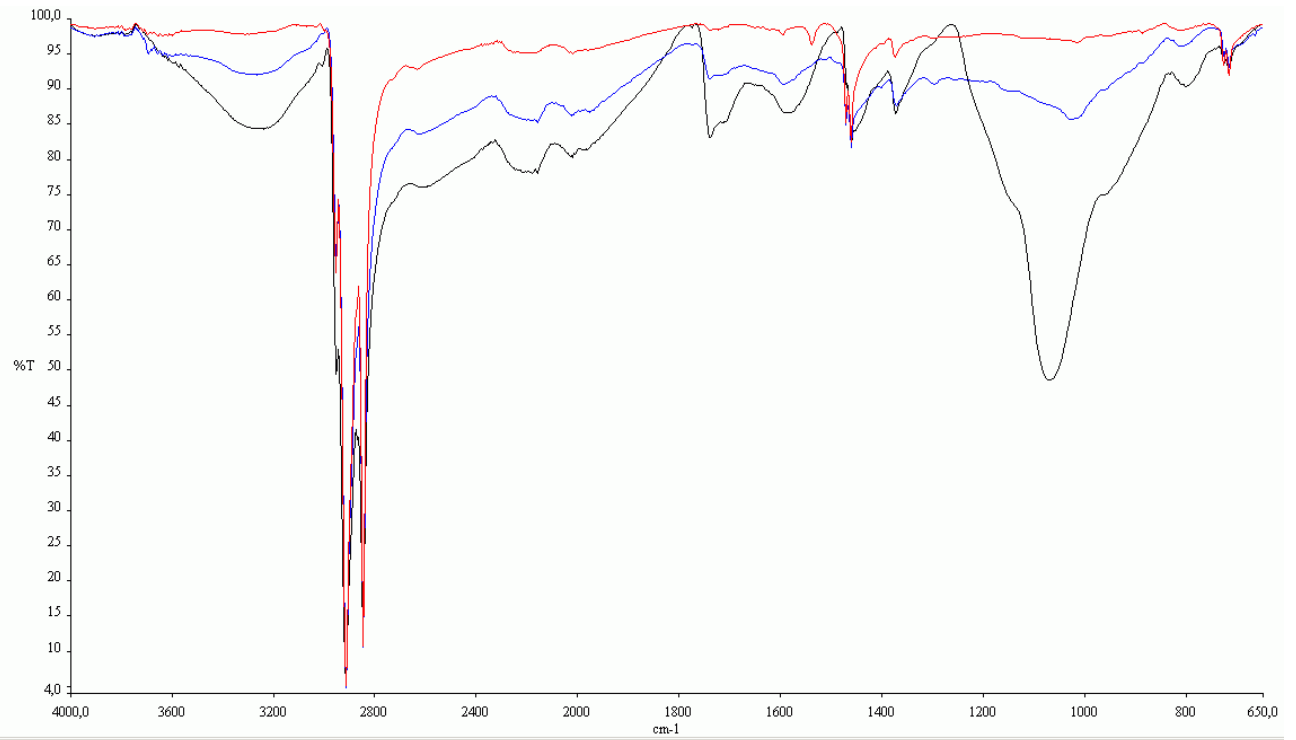


BIIR, bromibutylikumi

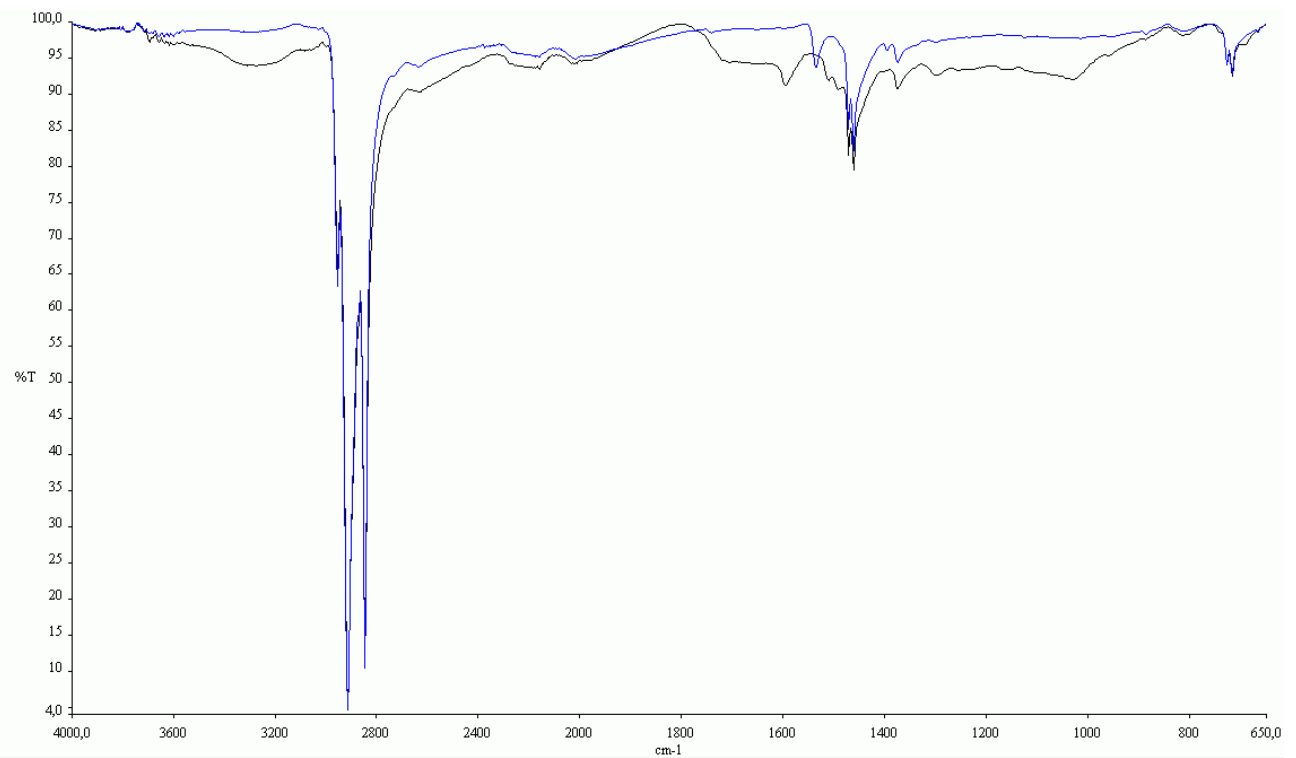


IIR, isobuteeni-isopreenikumi

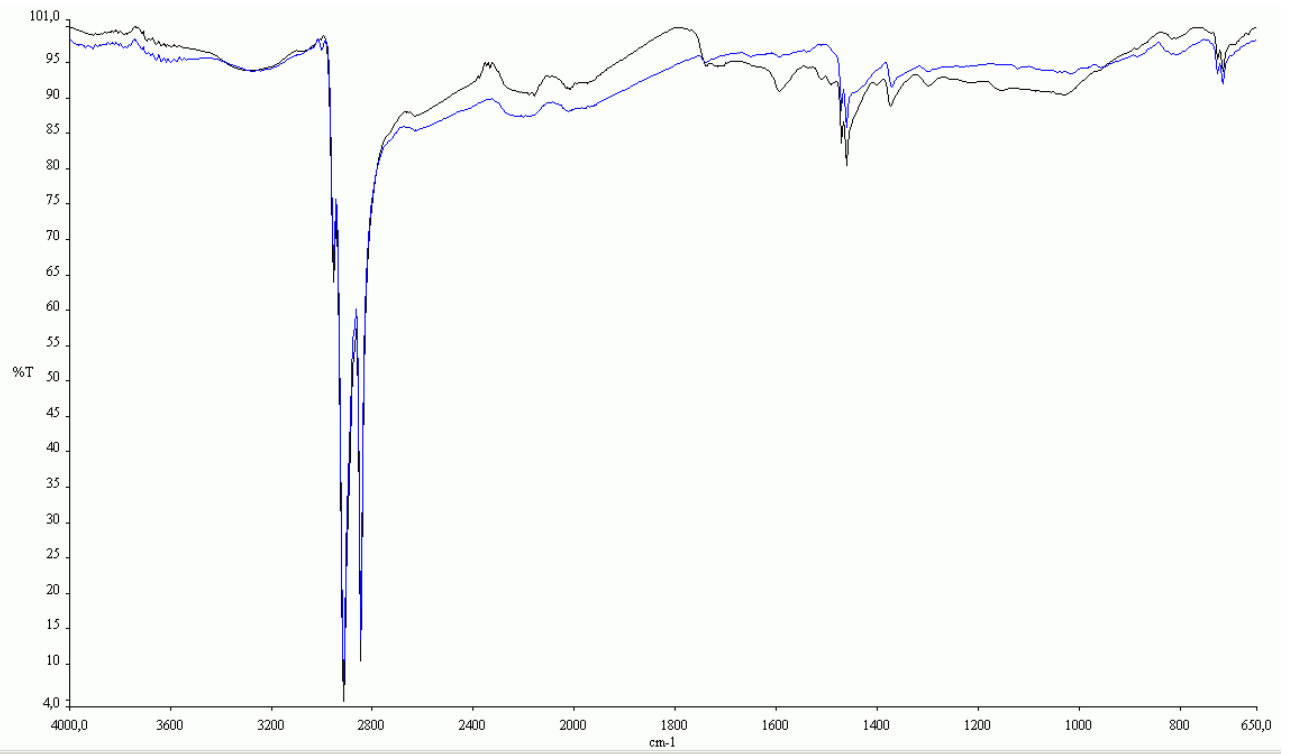
Spektrit TTY:n näytteistä



Nokian Renkaat R023

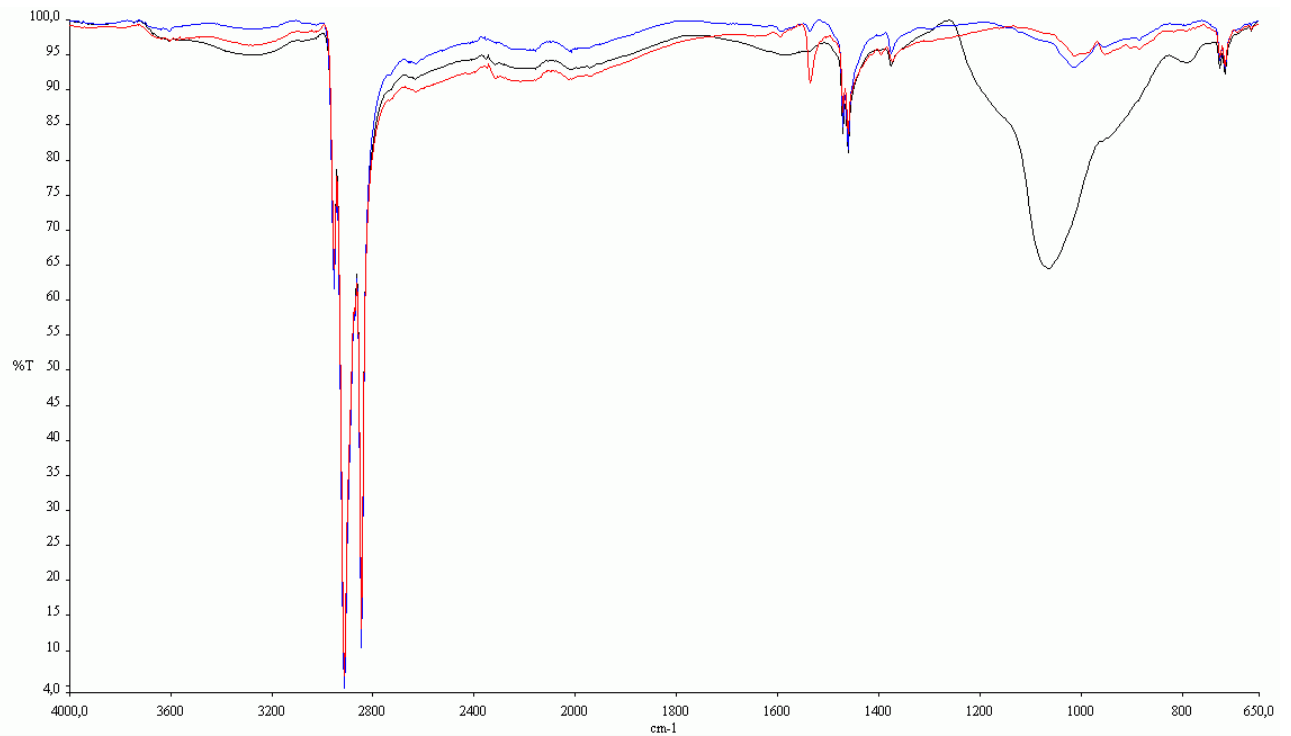


Nokian Renkaat R200



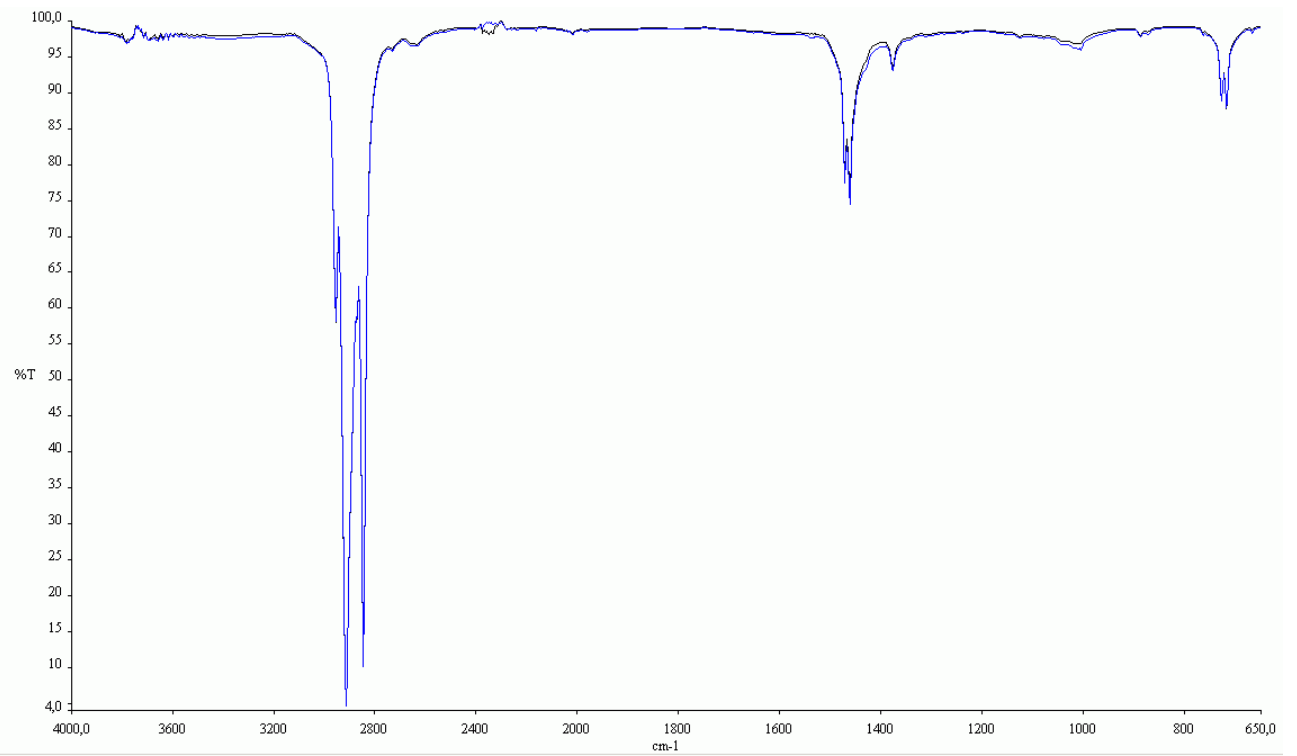
[Nokian Renkaat 0-näyte X218.sp](#)
[Nokian Renkaat Izana X218.sp](#)

Nokian Renkaat X218



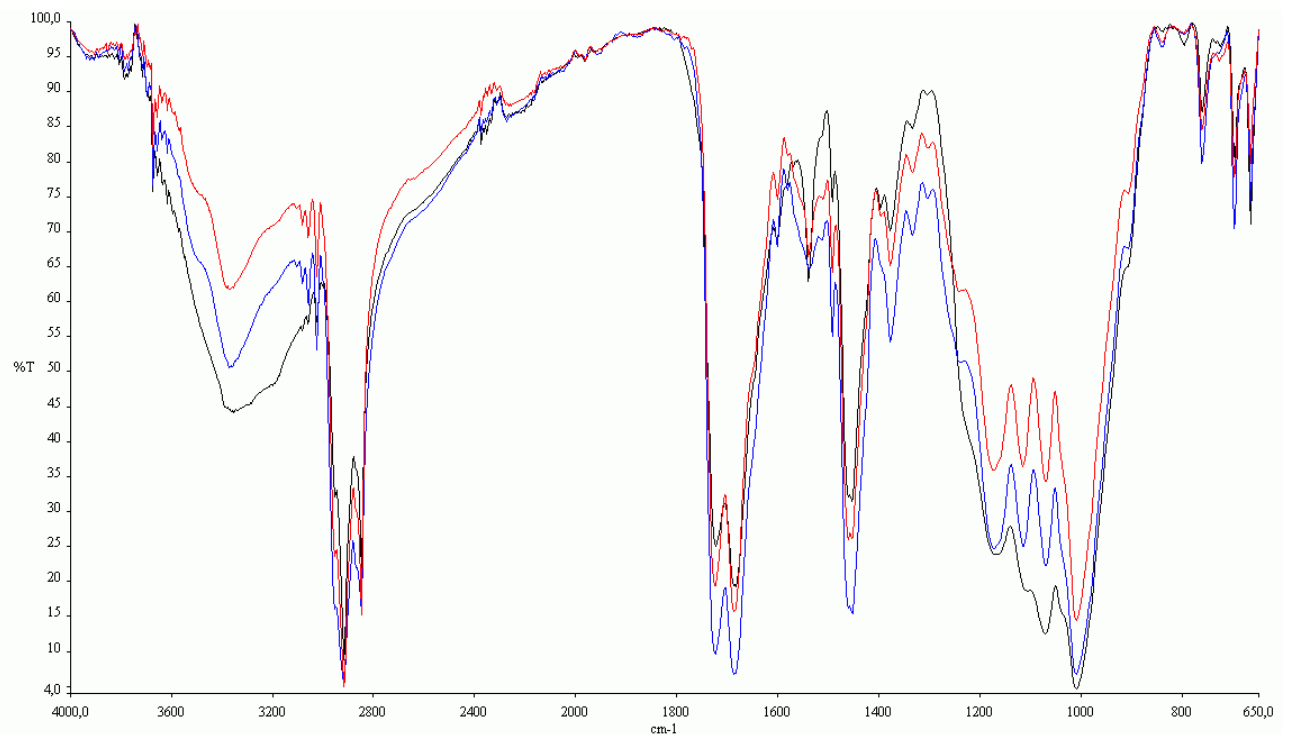
[MacGregor 0-näyte A.sp](#)
[MacGregor Izana A.sp](#)
[MacGregor sääkaappi A.sp](#)

Mac Gregor A



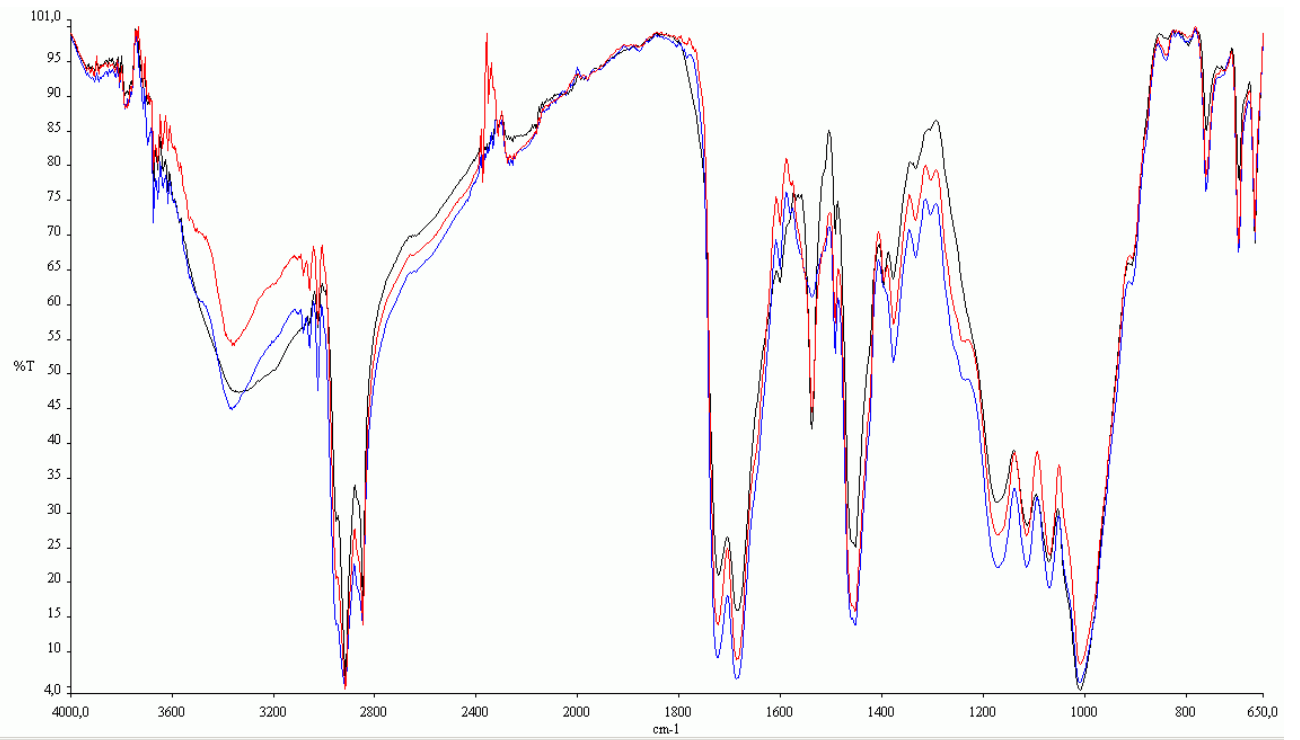
MacGregor 0-näyte B.sp
MacGregor Izana B.sp

Mac Gregor B



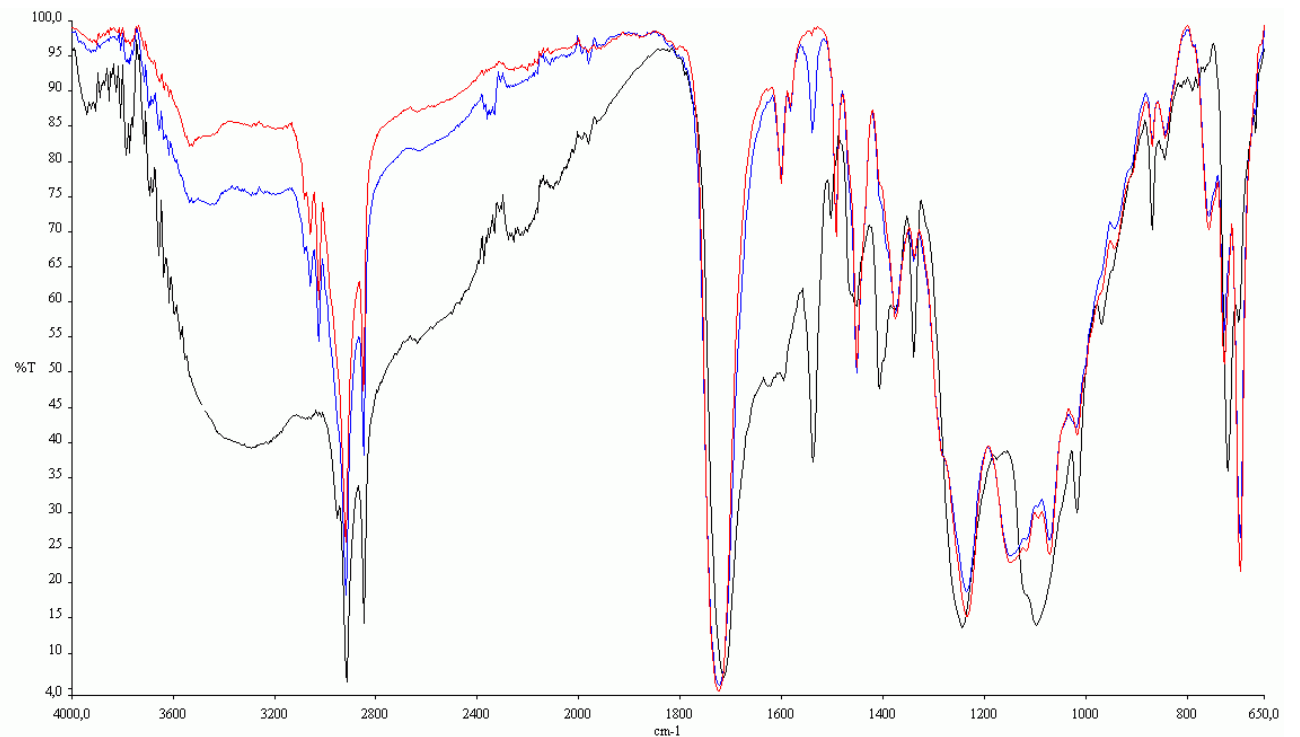
All Plast 0-näyte A1.sp
All Plast Izana A1.sp
All Plast säakeppi A1.sp

All Plast A1



All Plast 0-näyte A2.sp
 All Plast Izana A2.sp
 All Plast saakaappi A2.sp

All Plast A2



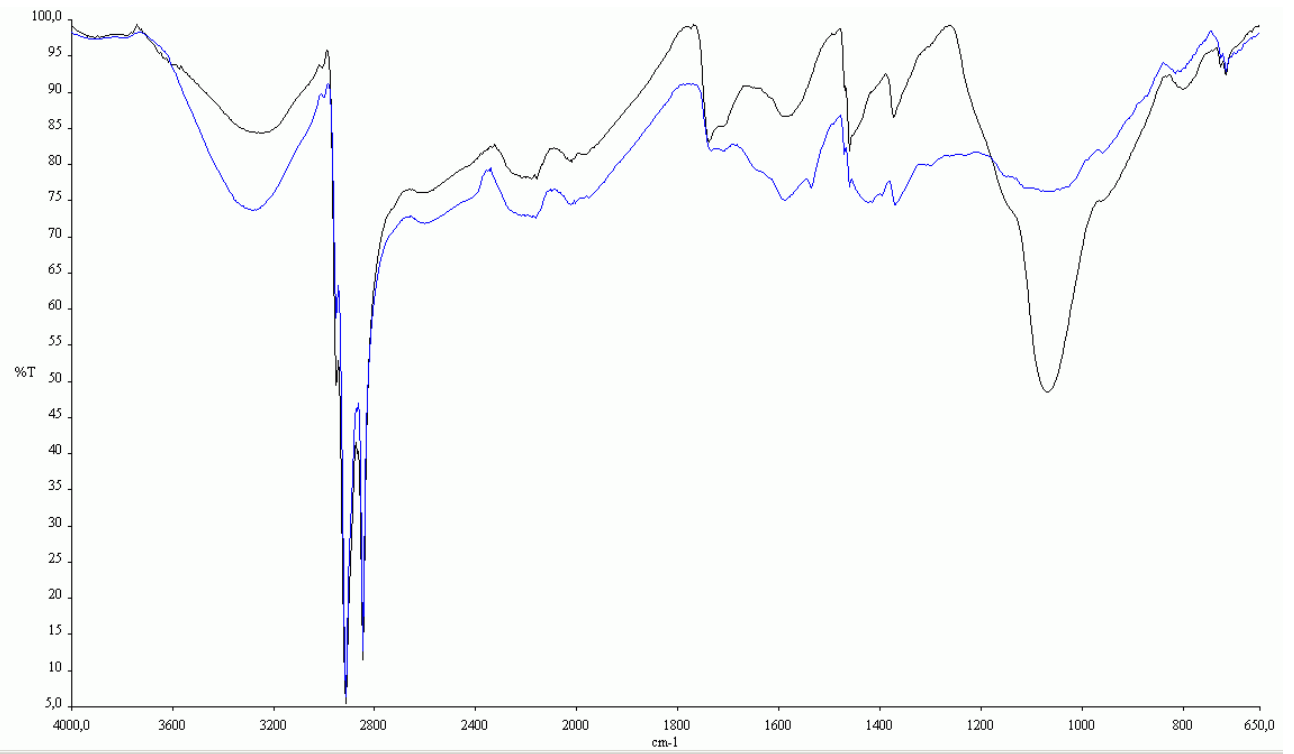
Exel 0-näyte E1.sp
 Exel Izana E1.sp
 Exel saakaappi E1.sp

Exel E1



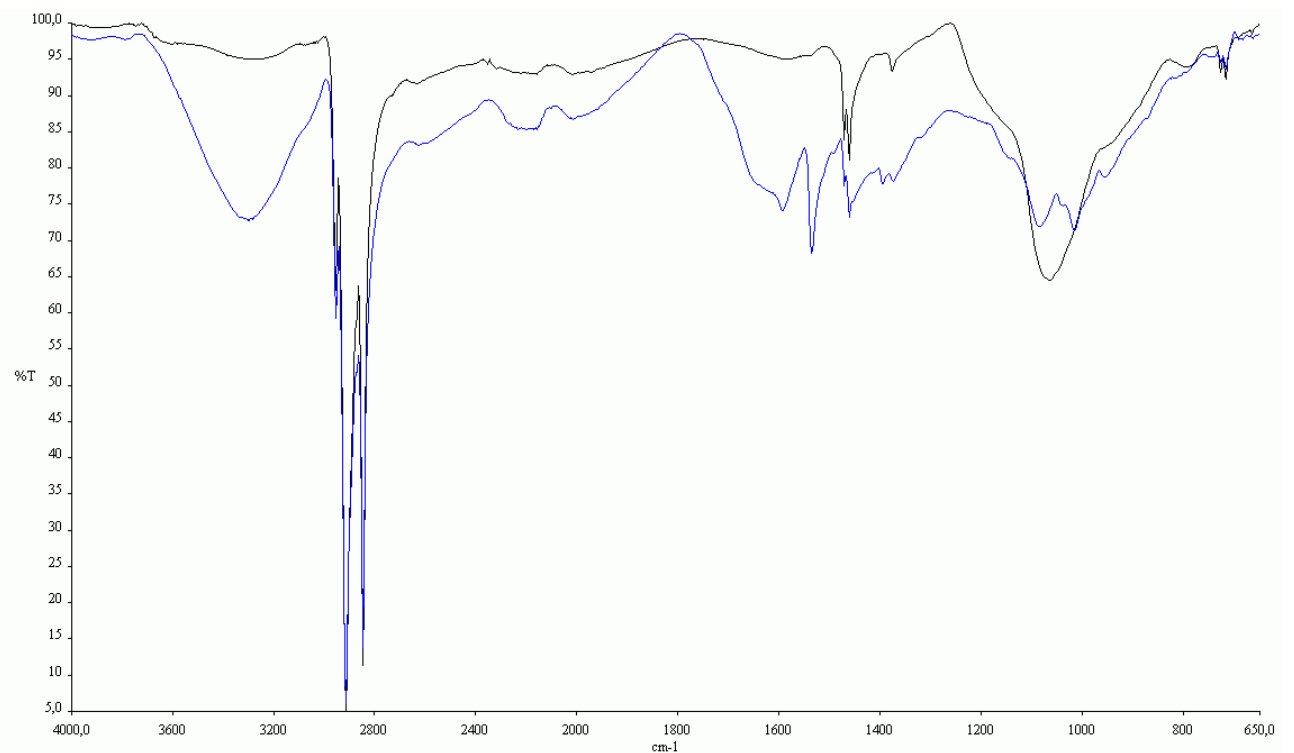
[Exel 0-näyte E2.sp](#)
[Exel Izana E2.sp](#)

Exel E2



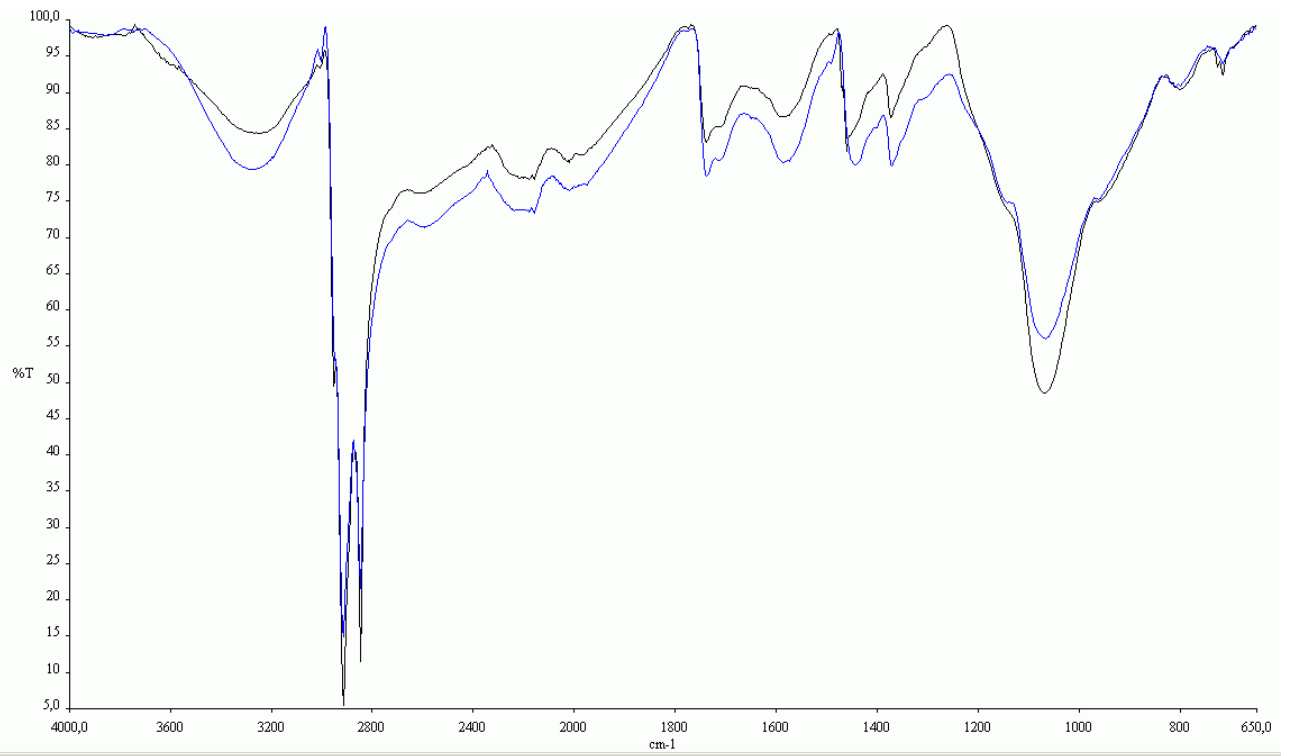
[R023 vanhentamaton puoli sääk...sp](#)
[Nokian Renkaat sääkaappi R.023.sp](#)

Nokian Renkaat R023, sääkaapissa vanhentamaton ja vanhennettu puoli



[MacG A vanhentamaton puoli sääk...sp](#)
[MacGregor sääkaappi A.sp](#)

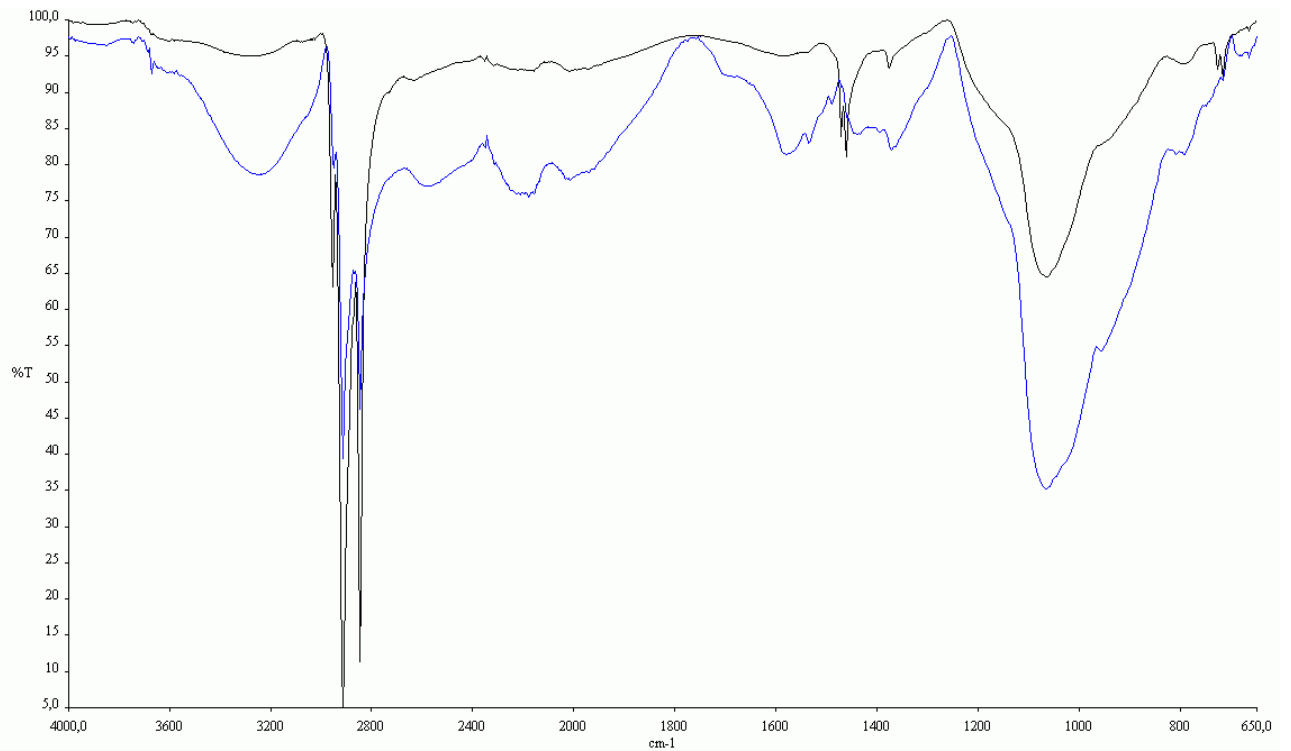
Mac Gregor A, sääkaapissa vanhennettu ja vanhentamaton puoli



[Nokian Renkaat sääkaappi R023 eet...](#)

[Nokian Renkaat sääkaappi R.023.sp](#)

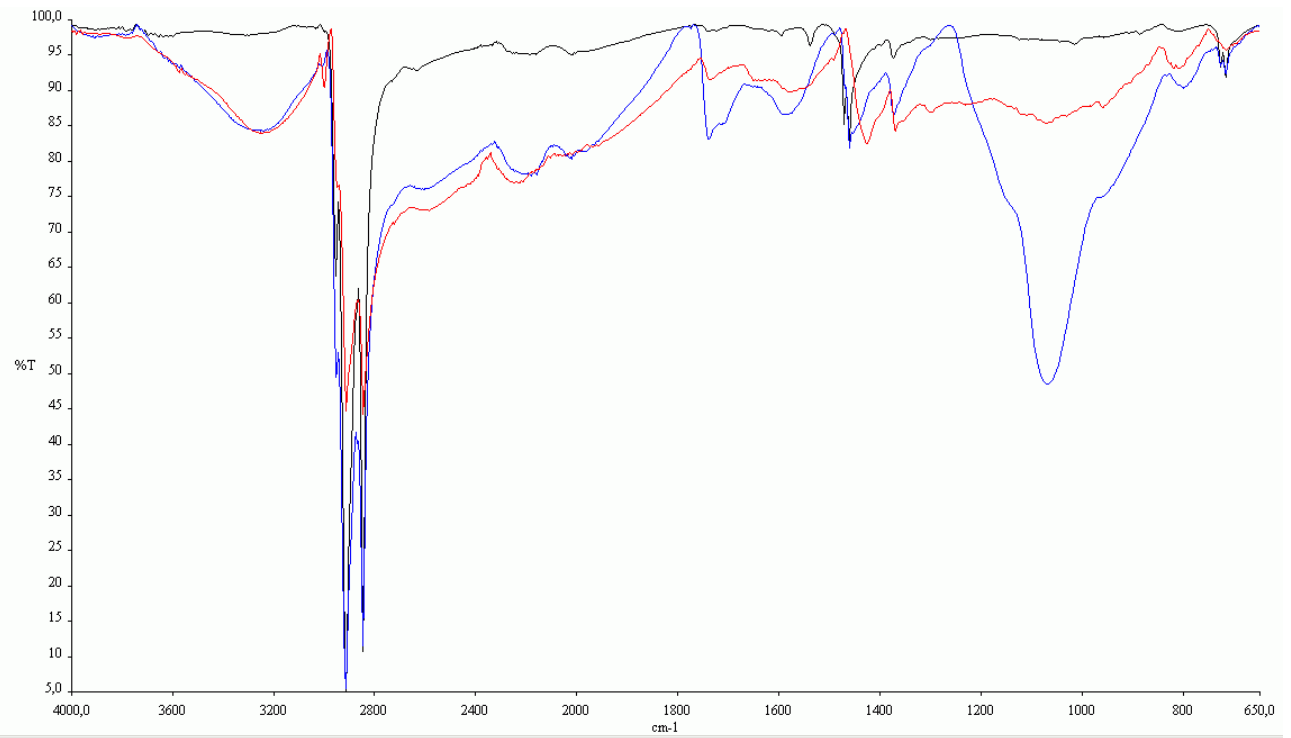
Nokian Renkaat R023 sääkaapissa, etterikäsitelty ja käsittelemätön



[MacGregor sääkaappi A etteri.sp](#)

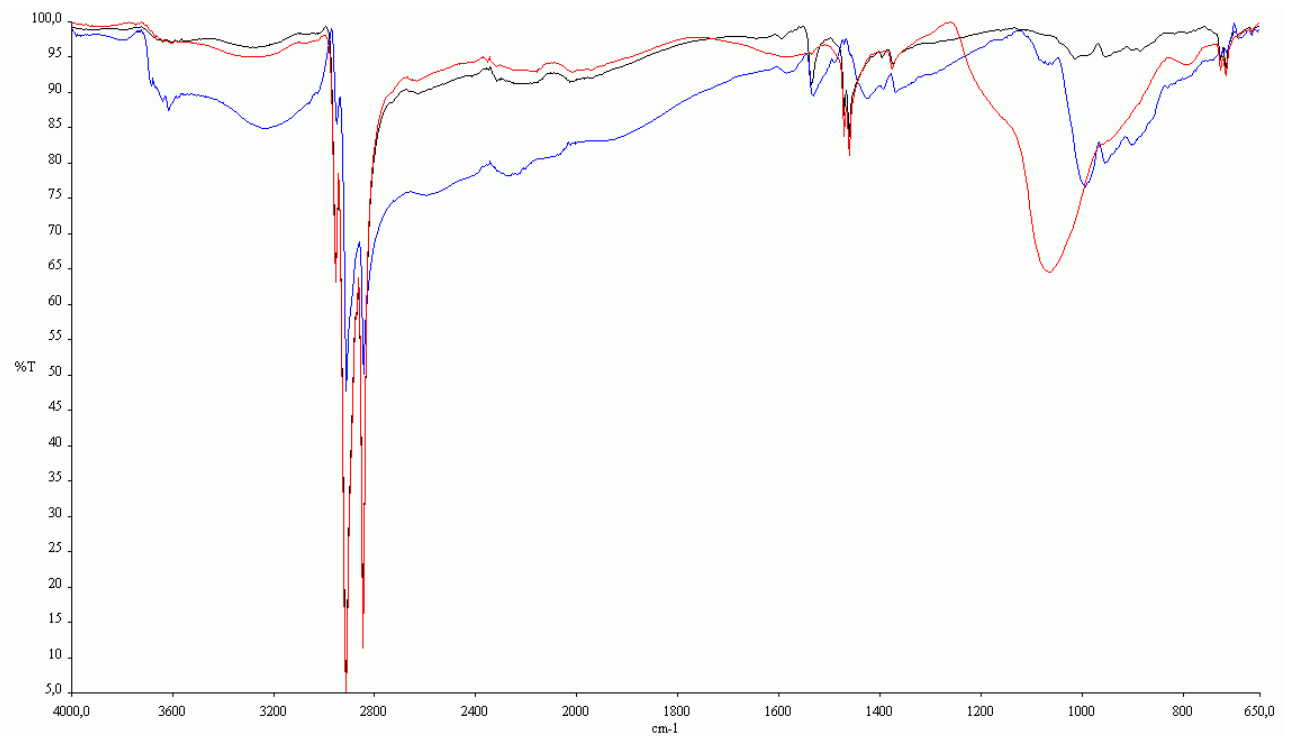
[MacGregor sääkaappi A.sp](#)

Mac Gregor A sääkaapissa, etterikäsitelty ja käsittelemätön



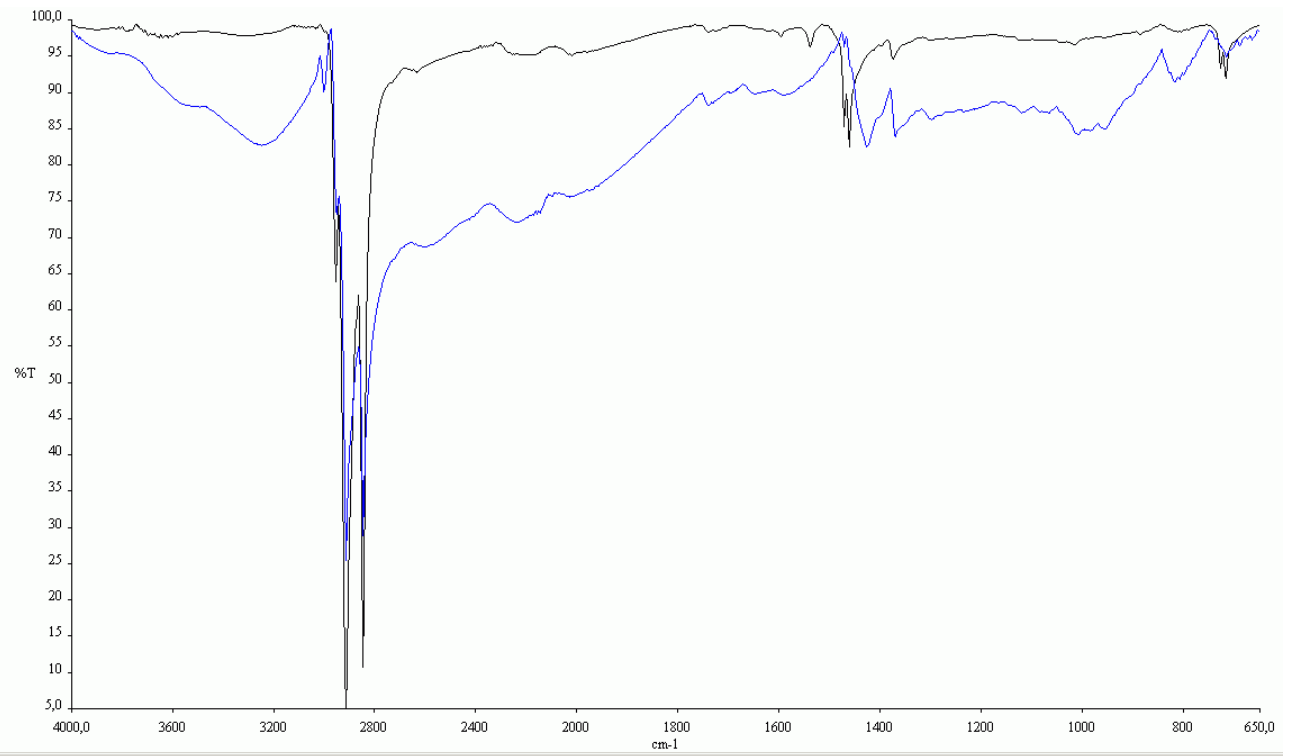
NokianRenkaat R023 sääkaappi raa...
Nokian Renkaat sääkaappi R.023.sp
Nokian Renkaat 0-näyte R.023.sp

Nokian Renkaat R023 sääkaapissa, raaputettu ja raaputtamaton sekä 0-näyte



MacGregor sääkaappi A.sp
MacGregor A sääkaappi raaputettu...
MacGregor 0-näyte A.sp

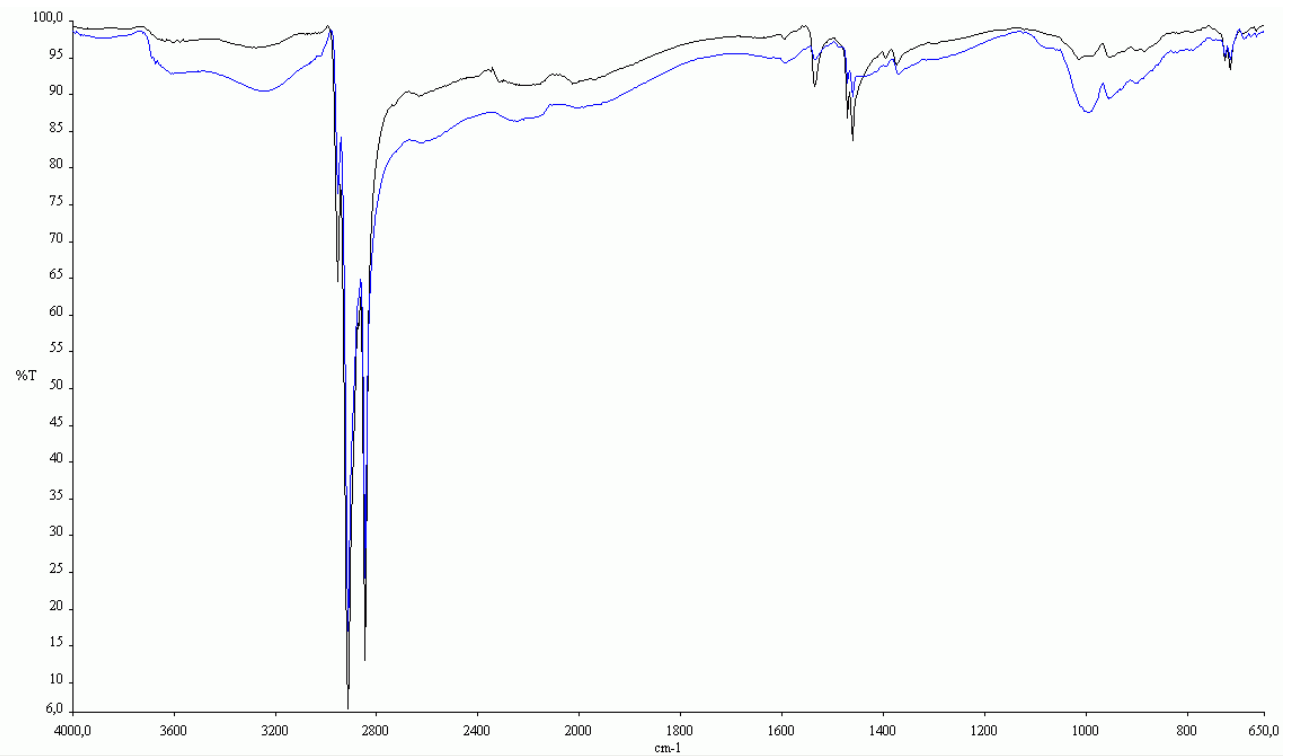
Mac Gregor A sääkaapissa, raaputettu ja raaputtamaton sekä 0-näyte



[nokia renkaat 0-näyt r023 raapute...](#)

[Nokian Renkaat 0-näyte R.023.sp](#)

Nokian Renkaat R023 0-näyte, raaputettu ja raaputtamaton

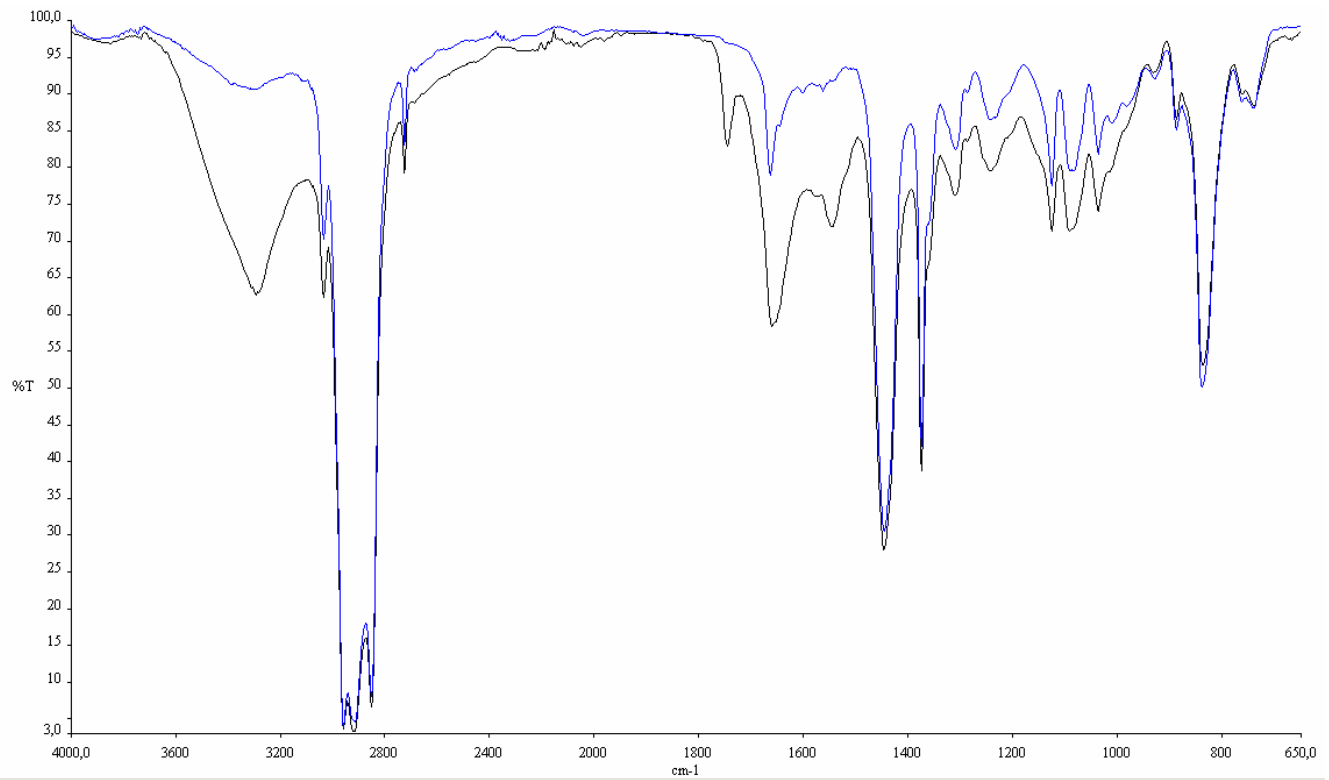


[macgregor 0-näyte a raaputettu.sp](#)

[MacGregor 0-näyte A.sp](#)

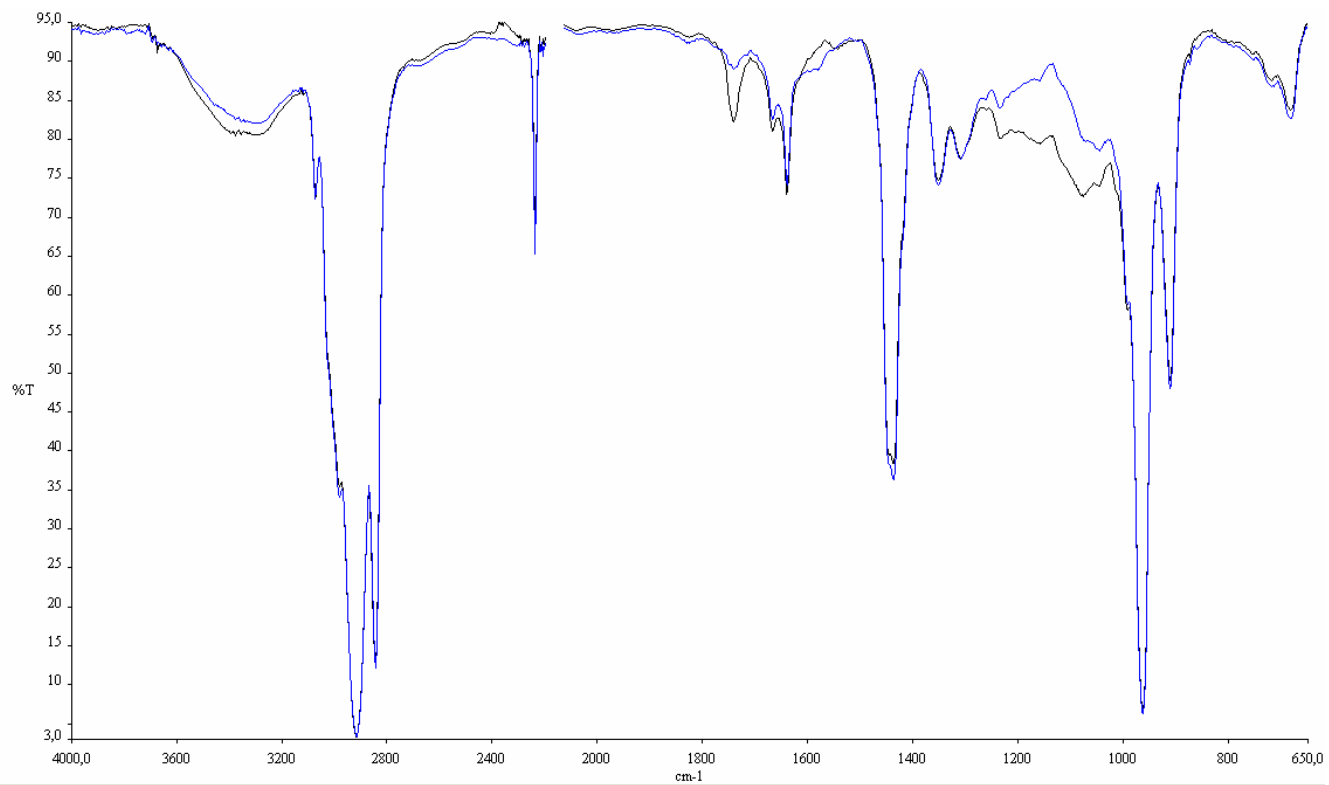
Mac Gregor A 0-näyte, raaputettu ja raaputtamaton

TAMK:n näytteet, joissa on verrattu kumin tuoretta ja vanhentunutta pintaa



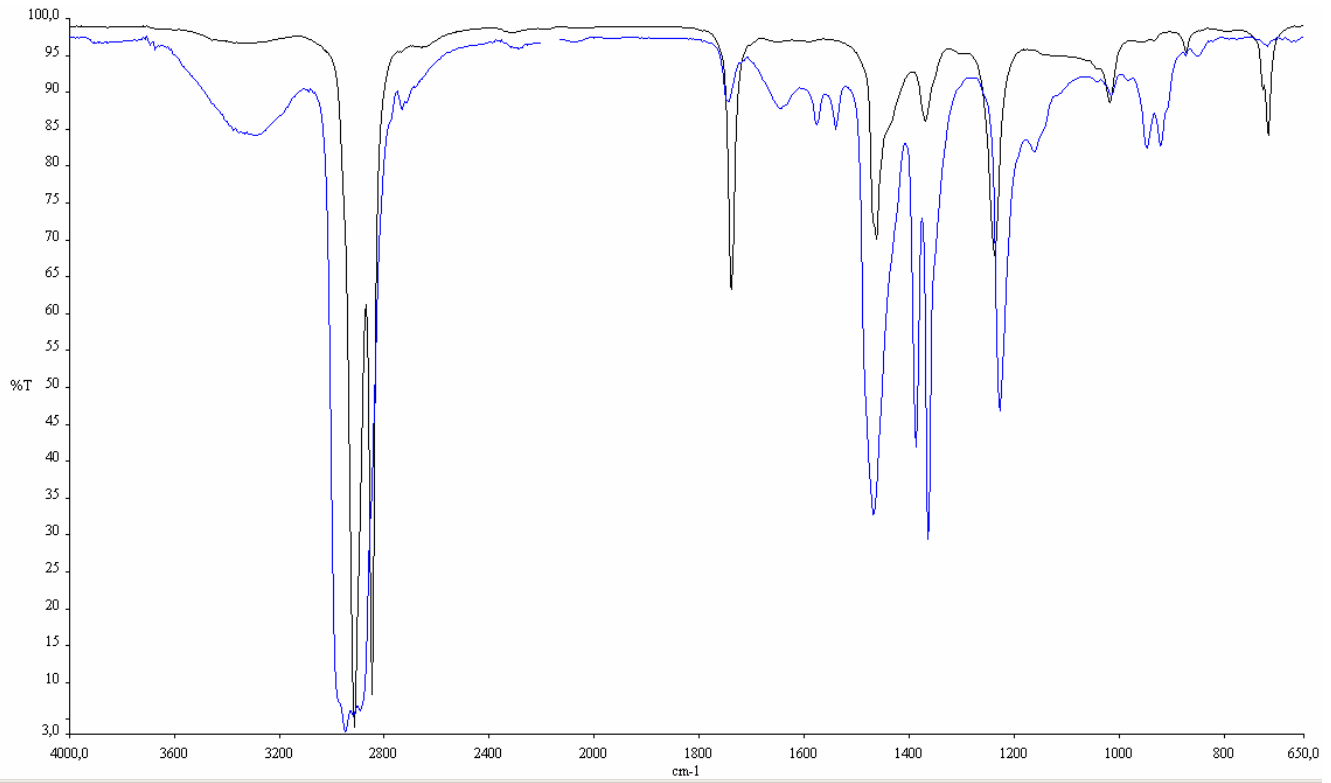
[IR.2 tuore.sp](#)
[ir.2 vanha pinta.sp](#)

IR



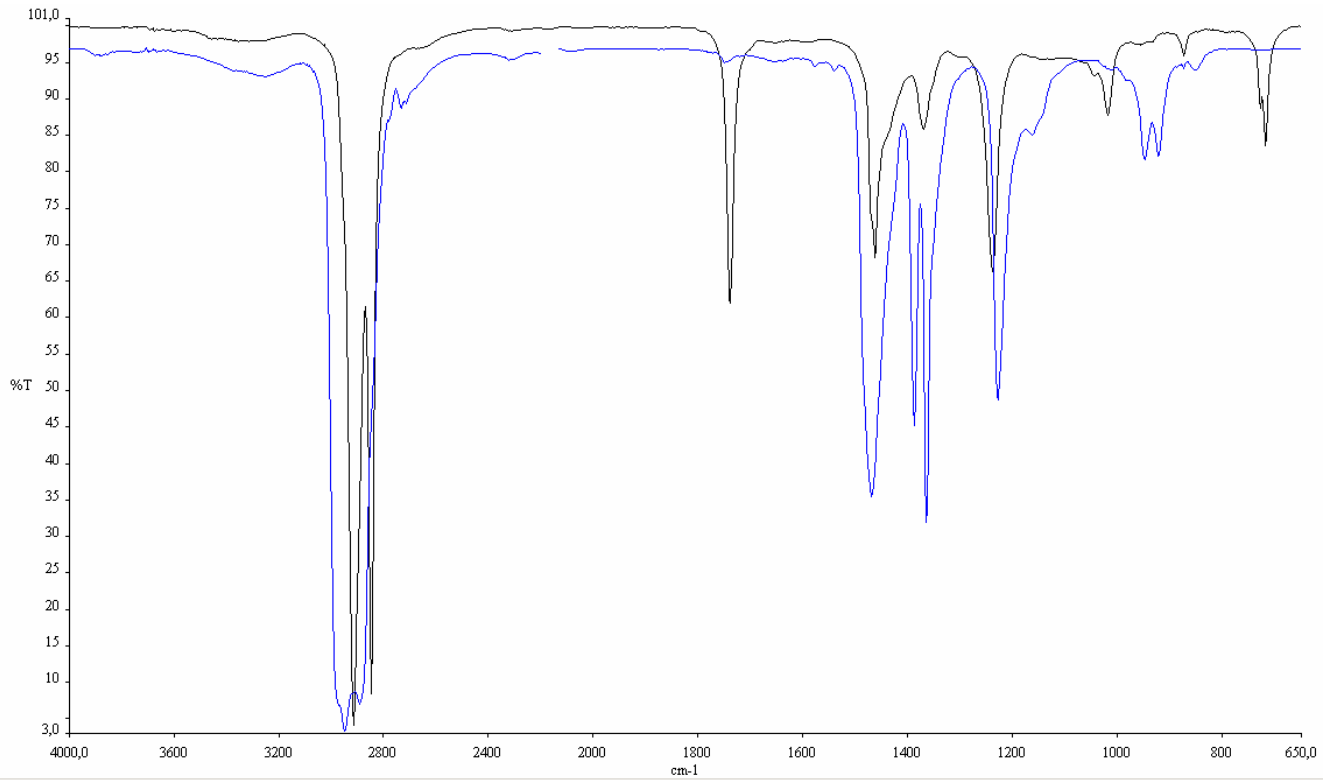
[NBR tuore.sp](#)
[NBR vanha pinta.sp](#)

NBR



BIIR tuore.sp
BIIR vanha pinta.sp

BIIR



IIR tuore.sp
IIR vanha pinta.sp

IIR