

Možnosti využití infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací při vstupní kontrole těsnících materiálů

P. Prosr¹, R. Polanský¹

¹ Katedra technologií a měření, Fakulta elektrotechnická, ZČU v Plzni,
Univerzitní 26, Plzeň

E-mail : prosr@ket.zcu.cz, rpolansk@ket.zcu.cz

Anotace:

Těsnění je definováno jako prvek, který zabraňuje průniku tekutin či plynů mezerami, které mohou vzniknout při spojení mezi součástkami. Hodnocení vlastností materiálů používaných na výrobu těsnění je možno provádět na základě výsledků získaných např. měřením dynamickou mechanickou analýzou. Z hlediska přesnosti dosažených výsledků je tato metoda vhodná, problém může nastat tehdy, pokud je kladen důraz na rychlost provedení analýzy. Z tohoto důvodu byla studována možnost provádění kontroly materiálů metodou infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Testovány byly vzorky odpovídající požadavkům výrobce a vzorek, jehož vlastnosti a chování způsobovaly problémy ve výrobě. Měření bylo provedeno ve střední oblasti infračerveného záření na spektrometru Nicolet 380. Naměřená spektra byla využita pro analýzu a porovnání materiálů, které se provádělo na základě identifikace fluorových skupin v naměřených spektrech. Analýza prokázala dobrou detekční citlivost a potvrdila tak předpoklad o možnosti aplikace této metody při vstupní kontrole materiálů.

A sealing is defined as an element, which should to prevent water or gases infiltration by gaps created during connections between different compounds. Sealing compound properties is possible to carry out e.g. using dynamical mechanical analysis. From the point of accuracy of the measurement the dynamical mechanical analysis is appropriate for a material testing and identification. A problem can arise in case of quick measurement requirement. Possibility of using Fourier transform infrared spectroscopy instead of dynamical mechanical analysis for the material testing and identification was therefore studied from the reason of faster implementation of the input control. Different specimens were tested. Two samples correspond to requirement of the producer and one causing problems during manufacturing of the final product. The measuring was performed in a middle area of infrared light using Nicolet 380 spectrometer. The measured spectrum was analyzed on basis of fluorine bands presence in measured spectra. Analysis proved good detection sensitivity and confirmed presumption about possibility of using the infrared spectroscopy for input control.

ÚVOD

Základním předpokladem použití materiálu v těsnící technice je jeho dostatečná pružnost. Tuto vlastnost musí materiály splňovat v širokém rozsahu klimatických a provozních podmínek.

Použitelnost materiálu pro výrobu konkrétního dílu se provádí dle požadavků zákazníka na základě měření fyzikálních, případně mechanických vlastností. Vhodnou metodou je v tomto případě například dynamická mechanická analýza (DMA). Ta umožňuje určit odezvu materiálu na oscilující mechanické zatížení jako funkci času, teploty a frekvence. Pomocí DMA lze získat informace např. o teplotě skelného přechodu, o mechanických ztrátách, stupni krystalizace apod. [1]

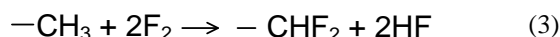
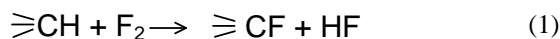
Teplota skelného přechodu je pro elastické materiály vhodným hodnotícím parametrem. Skelný přechod je definován jako teplota, při níž dochází v materiálu k výrazným strukturním změnám. Jedná se o přechod od pevného k pružnému (tzv. kaučukovitému) stavu, přičemž jsou tyto změny doprovázeny změnou makroskopických parametrů, jakými jsou například tuhost, měrné teplo a koeficient tepelné roztažnosti. [2], [3]

Výhoda měření skelného přechodu spočívá v přesném kvantifikování vlastností materiálu, které poskytne informace o vhodnosti použití nabízených materiálů pro konkrétní aplikaci. Svou povahou se metoda hodí obzvláště při výběru dodavatele materiálu. Z hlediska rychlé kontroly při přejímce běžné dodávky však může použití této metody způsobit částečné zdržení distribuce materiálů do výroby, protože provedení analýzy je časově náročné. [4] Z tohoto důvodu byla pro vstupní kontrolu těsnících materiálů testována možnost využití infračervené spektroskopie.

TĚSNĚNÍ A MOŽNOSTI ZLEPŠENÍ JEJICH VLASTNOSTÍ

Těsnění se využívají v mnoha oblastech průmyslové výroby. V provozech hromadné obsluhy je vždy kladen důraz na kvalitu materiálů, které se pro výrobu finálního produktu používají. Při volbě materiálu se může stát, že povrch vyrobeného dílu nemusí zcela odpovídat požadavkům zákazníka. Pro koncovou úpravu je pak možno využít tzv. fluorace, která na materiálu vytváří dodatečnou ochrannou vrstvu. Takto vytvořená vrstva může zabránit difundování změkčovadla a dalších přísad na povrch pryže a

zamezit tak křehnutí plastu. [5] Tohoto efektu je dosaženo chemickou reakcí, při které jsou atomy vodíku ve vrchní monomerní vrstvě polymerního řetězce nahrazeny atomy fluoru. Typický proces fluorace popisují následující chemické rovnice. [6]



Právě vliv fluoru, respektive přítomnost jeho molekul ve finálním produktu byla použita jako analytický nástroj při aplikaci infračervené spektroskopie.

INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

Infračervená oblast je část elektromagnetického záření, která se nachází mezi oblastí viditelného a mikrovlnného záření. Infračervené záření obvykle dělíme do tří oblastí: **blízká**, **střední** a **vzdálená** infračervená oblast (viz obr. 1).

	λ / cm	$\lambda / \mu\text{m}$	λ / cm^{-1}	energie E	
viditelné					
Infračervené	blízká	$7,8 \cdot 10^{-5}$ až $3 \cdot 10^{-4}$	0,78 až 3	12820 až 4000	10 – 37 Kcal/mol
	střední	$3 \cdot 10^{-4}$ až $3 \cdot 10^{-3}$	3 až 30	4000 až 400	1 – 10 Kcal/mol
	vzdálená	$3 \cdot 10^{-3}$ až $3 \cdot 10^{-2}$	30 až 300	400 až 33	0,1 – 1 Kcal/mol
mikrovlnné					

Obr. 1: Rozdělení oblastí infračervené záření [1]

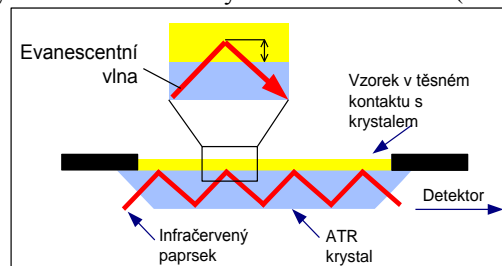
Infračervená spektrometrie (IR) je optickou nedeštruktivní analytickou metodou patřící do skupiny technik molekulové spektroskopie. Princip metody spočívá ve schopnosti interakce elektromagnetického záření s měřeným vzorkem, během něhož dochází, v důsledku excitace molekul na vyšší rotačně-vibrační hladiny, k pohlcení záření o určitých hodnotách energie. Tím vznikají charakteristická spektra složená z tzv. vibračních absorpčních pásů – tzv. infračervené spektrum. [1] Spektrum je ve své podstatě závislost energie (většinou vyjádřené v procentech tzv. transmitance nebo jednotkách absorbance) na vlnové délce dopadajícího záření. [7] Poloha (vlnočet) pásů odpovídá charakteristickým skupinám obsaženým ve sloučeninách. Výška pásů vyjádřená v absorbanci nebo jejich plocha pak určuje kvantitativní zastoupení sloučenin ve směsích.

V současné době se pro měření infračervených spekter využívá tzv. infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR). Jedná se, v porovnání s klasickou IR, o modernější metodu, která k získání spektrálního záznamu

využívá matematickou metodu Fourierovy transformace. [1]

Existuje několik měřících technik infračervené spektroskopie. Nejznámějšími jsou technika zeslabené totální reflektance (Attenuated Total Reflectance – ATR) a technika měření na průchod (Transmission mode). Pro účely článku bude zmíněna pouze technika ATR.

Technika zeslabené totální reflektance je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu (Obr. 2).

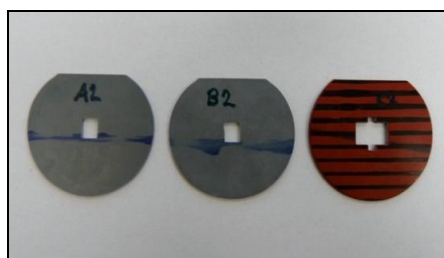


Obr. 2: Princip metody zeslabené úplné reflektance

Svazek paprsků je přiveden do krystalu, přičemž měřený vzorek musí být v dokonalém kontaktu s ATR krystalem. Záření proniká částečně do analyzovaného materiálu (do vrstvy o síle cca 2 mikrometrů). Pokaždé, když je infračervený paprsek odražen uvnitř krystalu, část záření překročí rozhraní krystal-vzorek a vstupuje do vzorku, což má za následek absorpci ve vzorku. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém světle zeslabena. Výsledkem analýzy je spektrální zobrazení charakteristických pásů. [8]

VZORKY A POUŽITÁ MĚŘICÍ TECHNIKA

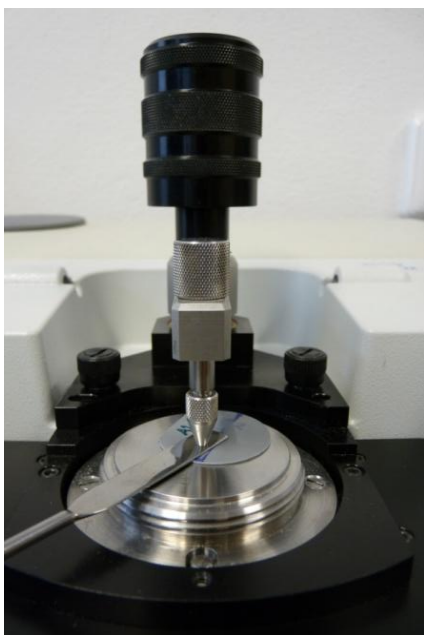
Pro posouzení možnosti provedení vstupní kontroly pryžových materiálů metodou infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací byly dodány tři druhy materiálů (označení jednotlivých materiálů **A**, **B** a **C**) viz Obr. 3. Testovány byly vzorky těsnícího materiálu odpovídající požadavkům výrobce (**B**, **C**) a vzorek, jehož vlastnosti a chování způsobovaly problémy ve výrobě (**A**). Pro každý materiál byly přiloženy vždy tři vzorky.



Obr. 3: Vzorky použité pro vstupní kontrolu materiálů Z důvodu zahrnutí variability naměřených dat, byla na každém vzorku měřena tři spektra. Pro každý

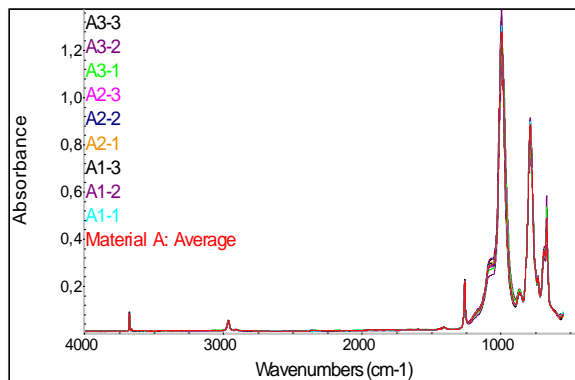
materiál (*A*, *B* a *C*) bylo tedy měřeno celkem devět spekter, vždy na různých místech povrchu vzorku. Naměřená spektra byla následně softwarově zprůměrována (využitím spektroskopického programu OMNIC).

Pro měření byl použit FT-IR spektrometr Nicolet 380 v kombinaci s jednodrazovým ATR nástavcem MIRacle s plochým diamantovým krystalem (viz Obr. 4). Velikost plošky krystalu, z níž je snímáno spektrum, je cca 4 mm², přičemž maximální pokrytí plochy krystalu je spolu s těsným kontaktem vzorku a detekčního krystalu nutnou podmínkou pro získání kvalitního spektra. Přitlačení vzorku na plochý krystal bylo zajištěno přes kovový špachtli samotnou přítlačkou nástavce (viz Obr. 4).



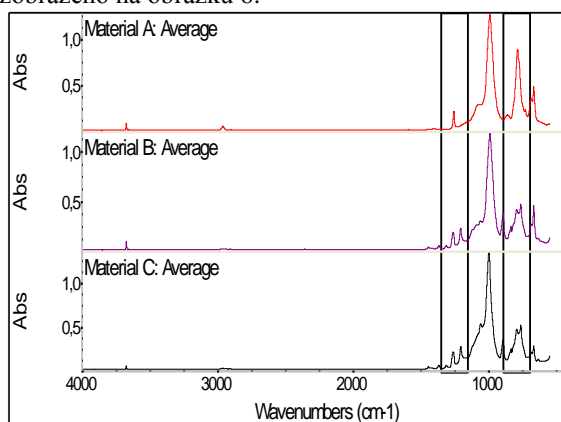
Obr. 4: Umístění vzorku na detekčním krystalu ATR nástavce

ATR spektrum bylo snímáno z povrchu vzorku. Rozsah měřených IC spekter byl 4000 – 400 cm⁻¹. Pro každé spektrum bylo akumulováno 32 scanů (počet spekter průměrovaných pro měření v jednom místě vzorku) při spektrálním rozlišení 4 cm⁻¹. Spektrální rozlišení určuje schopnost spektrometru rozlišit blízko sebe ležící spektrální pásy. V důsledku nízkého rozlišení může dojít ke zkreslení tvaru maxima absorpčního pásu a k odečtení nesprávné hodnoty, čímž může dojít ke vzniku odchylky mezi skutečnou hodnotou a hodnotou odečtenou. [9] Výsledky z měření vzorku *A* (naměřená spektra a spektrum průměrné) jsou uvedeny na následujícím obrázku 5. Obdobným způsobem byla změřena a průměrována spektra zbylých materiálů (*B*, *C*).



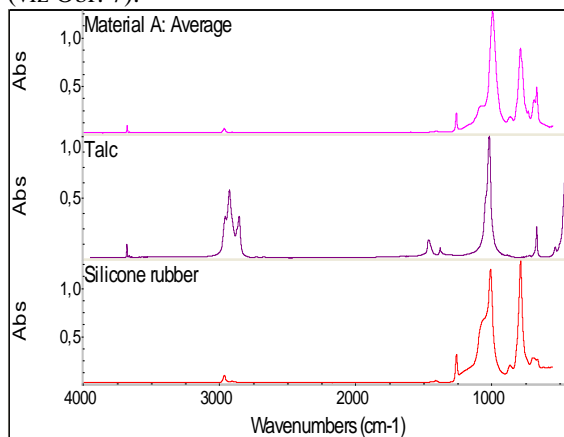
Obr. 5: Naměřená spektra a průměrné spektrum materiálu A

Vzájemné porovnání průměrných spekter všech testovaných materiálů se zvýrazněním odlišných oblastí ve spektrech dobrého a vadného materiálu je zobrazeno na obrázku 6.



Obr. 6: Vzájemné srovnání zprůměrovaných spekter materiálů A, B, C

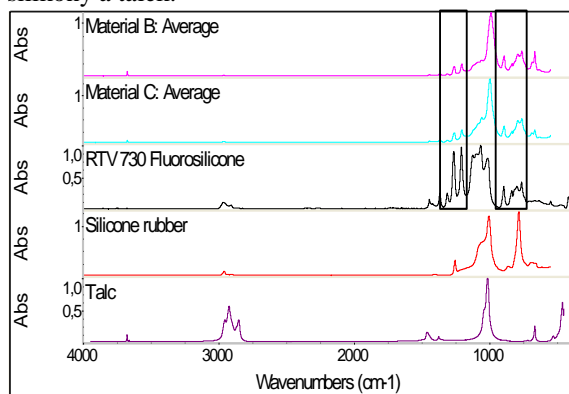
Z obrázku 6 je patrné, že spektrum materiálu *A* je od zbylých výrazně odlišné. Analýzou bylo určeno, že materiál *A* je z velké pravděpodobnosti založen na bázi silikonu. Tento fakt je patrný z porovnání charakteristických spektrálních pásů v oblasti 992 a 789 cm⁻¹. Ve spektru se též vyskytovaly zbytky talku (viz Obr. 7).



Obr. 7: Interpretace spektra materiálu A

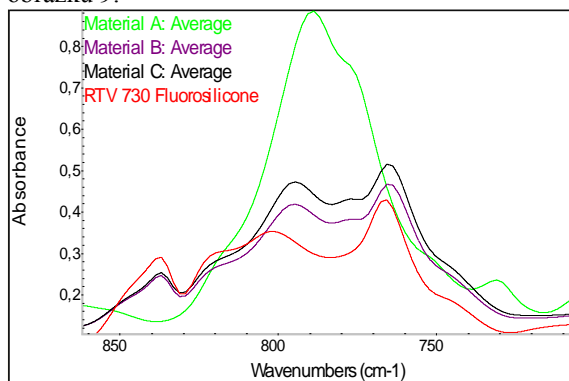
Zaměříme-li pozornost na zbylé dva materiály, pak vzájemným porovnáním průměrných spekter materiálů *B* a *C* vyšla více než 85% vzájemná shoda (porovnání v celém rozsahu spektra matematickým

algoritmem korelace spektroskopického programu OMNIC). Dá se proto předpokládat, že se jedná o totožné materiály, u kterých mohly být rozdíly ve spektrech způsobeny pouze barvivy jednotlivých materiálů, protože se jedná o vzorky odlišných barev (Obr. 2). Podrobnější interpretace průměrných spekter je uvedena na následujícím obrázku 8. Ve spektrech jsou opět patrné pásy charakteristické pro silikony a talek.



Obr. 8: Interpretace spektra materiálů B a C

S ohledem na možnosti provedení vstupní kontroly, na základě identifikace provedeného procesu fluorace, byla při podrobnější analýze zaměřena pozornost na přítomnost fluoru nebo jeho skupin v naměřených spektrech. Důležitými jsou z tohoto hlediska pásy v oblasti $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ odpovídající deformačním C-F vibracím. Detailnější pohled na zmíněnou oblast spektra je uveden na následujícím obrázku 9.



Obr. 9: Vzájemné srovnání zprůměrovaných spekter materiálů A, B, C v oblasti $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$

Z obrázku je patrné, že poloha a charakteristický tvar pásu odpovídajícímu fluorové skupině je srovnatelný u vzorků B a C, zatímco u vzorku A je charakter spektrálního pásu odlišný.

ZÁVĚR

Protože infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací hodnotí dodané materiály z pohledu jejich složení, jedná se svou povahou o vhodný nástroj, použitelný pro rychlé testování za účelem vstupní kontroly materiálu. Drobnou nevýhodou použité techniky ATR je možnost identifikace

materiálu pouze na základě tenké vrstvy povrchu, do které při měření proniká paprsek infračerveného záření. S ohledem na tuto informaci je nutno zajistit dostatečnou čistotu povrchu měřeného vzorku a také pečlivě zvážit použitelnost metody vzhledem k povaze testovaného vzorku.

Elastické materiály se svým charakterem pro testování metodou infračervené spektroskopie hodí. Vlastní měření bylo zaměřeno na porovnání vadného materiálu vzorku A s dodanými standardy (B, C) s ohledem na možnost využití výsledků pro vstupní kontrolu dodávek výrobních surovin. Měřeními byly zjištěny rozdíly mezi spektrem materiálu A a zbylými (B, C). Identifikována byla přítomnost fluoru (fluorových skupin - charakteristická oblast $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$) ve vzorcích standardů a chybějící ve vzorku problematického materiálu A. To poukazuje na nedostatečný proces fluorace a nepřímo tak vysvětluje možnou příčinu nevyhovujících vlastností vzorku A oproti standardu způsobující problémy ve výrobě. Právě identifikace chemického složení materiálu infračervenou spektroskopií umožňuje, v tomto konkrétním případě, výrazné zrychlení procesu vstupní kontroly oproti měření charakteristických vlastností dodávaných surovin.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vznikl za podpory projektu Regionální inovační centrum elektrotechniky, projekt číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0094.

LITERATURA

- [1] Mentlík, V.; Pihera, J.; Polanský, R.; Prosr, P.; Trnka, P. Diagnostika elektrických zařízení. 1. vyd. Praha : BEN - technická literatura, 2008. 439 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [2] Glass Transition Temperature. *SiliconFarEast* [online]. [cit. 2012-02-03]. Dostupné z: <http://www.siliconfareast.com/tg.htm>.
- [3] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics" J. Chem. Phys., vol. 9, pp. 341–351, Apr. 1941.
- [4] Mentlík, V., Polanský, R., Prosr, P. Termomechanická analýza velmi tenkých vzorků. In Diagnostika '07. Plzeň: Západočeská univerzita, 2007. s. 268-271. ISBN: 978-80-7043-557-1
- [5] Malý slabikář fluoru: Technologie fluorace. FLUOR TECHNIK SYSTEM GMBH. [online]. Býšť: Ing. Jiří Lonský - LONTECH [cit. 2012-01-25]. Dostupné z: <http://www.lontech.cz/technologie-fluorace.html>
- [6] Fluorination process. FTS FLUOR TECHNIK SYSTEM GMBH. [online]. Lauterbach [cit.

2012-02-01]. Dostupné z: <http://www.fts-de.com/fluor-e1.htm>.

- [7] Trchová, M. Jak vibrují atomy v molekulách. In *Otevřená věda : Praktické kurzy z fyziky a chemie* [online]. [s.l.] : [s.n.], 2006 [cit. 2007-10-11]. Dostupný z WWW: <<http://www.otevrena-veda.cz/ov/index.php?p=kurzy>>.
- [8] FT-IR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR). *PerkinElmer Precisely Technical Note* [online]. 710 Bridgeport Avenue, 2005 [cit. 2012-01-26]. Dostupné z: http://shop.perkinelmer.com/content/technicalinfo/tch_ftiratr.pdf
- [9] INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE. Kanina, Patrik. VŠCHT. *Laboratoř analytické chemie I* [online]. [cit. 2012-01-25]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf.