

MOŽNOSTI IR SPEKTROMETRIE PŘI ANALÝZE HYDROIZOLAČNÍCH FOLIÍ

Ing. Martin Stuchlík¹, Ing. Jana Müllerová, Ph.D.²

¹Univerzita Pardubice, Ústav environmentálního a chemického inženýrství,
martin.stuchlik@student.upce.cz

²Technická univerzita v Liberci, Katedra chemie, jana.mullerová@tul.cz

Infračervená spektrometrie je optická metoda vhodná především pro kvalitativní analýzu organických a v omezené míře i některých anorganických látek. Výhodně ji tedy můžeme použít nejen pro identifikaci nebo určení složení výrobků z organických látek, ale také pro zachycení změn, které nastávají při přirozené degradaci nebo působení významného činitele (např. teplota, záření) na výrobek. Proto byla optická metoda pokusně využita k identifikaci hydroizolačních folií z hlediska složení a výrobce. Na neexponovaných foliích byly provedeny modelové pokusy s působením tepla v souvislosti se změnou složení. Dále byly v reálných vzorcích folií zachyceny změny složení v exponované a neexponované části folie.

Použití IR spektrometrie může v budoucnu napomoci k odhalení případných příčin poruch a vad hydroizolačních folií.

Infrared spectroscopy is an optical method particularly suitable for qualitative analysis of organic and even some inorganic compounds. We can use it to identify or determine the composition of organic materials and also to monitor the changes that occur during material degradation or exposure to significant factors (e.g. temperature, radiation). This method was used to tentatively identify the waterproofing membrane in terms of composition and manufacturer. Model experiments were performed: not used membranes were exposed to heat and change in composition was monitored. It was found significant difference between the composition of the exposed and unexposed sides of membrane.

Using infrared spectroscopy may help to detect potential causes of failures and defects in the waterproofing membrane.

1.1 Úvod

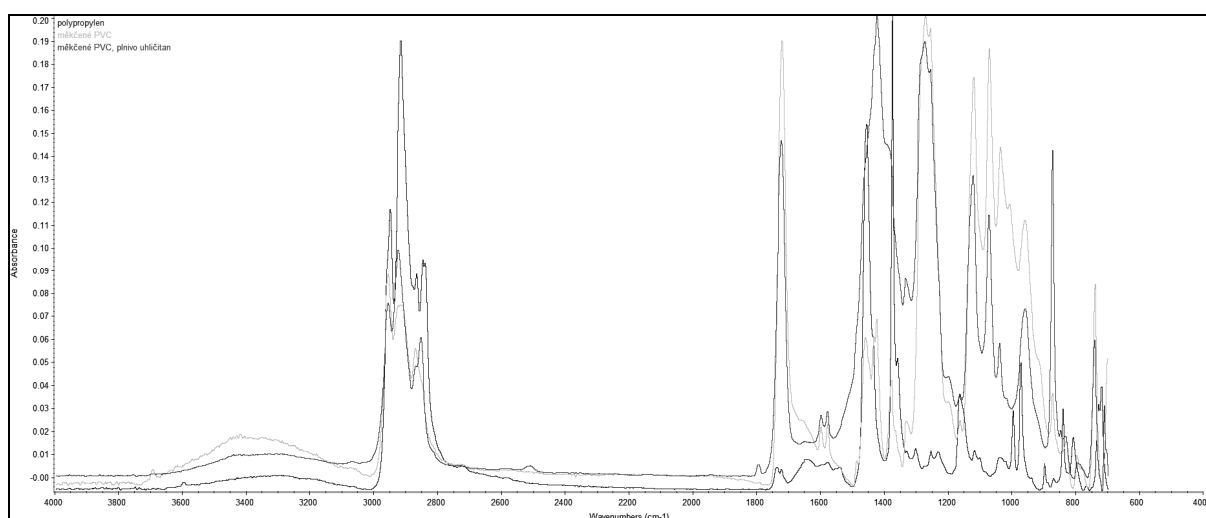
Infračervená spektroskopie je založena na studiu pohybů jader v molekulách, tzn. molekulárních vibrací, a to prostřednictvím interakce molekuly se zářením, které vede k vibračním přechodům molekuly. Jako vibraci chápeme periodickou změnu mezijaderné vzdálenosti. Základními typy vibrací jsou **vibrace valenční** (periodická změna vazebné délky) a **deformační vibrace** (periodická změna vazebného úhlu). Metoda tedy studuje vibrační hladiny molekul prostřednictvím absorpce fotonů s energií v infračervené oblasti spektra (tedy s vlnočty v oblasti 10 – 14500 cm⁻¹). [1]

Určité části molekul, které se hmotnostmi atomů, či silami vazeb odlišují od zbytku molekuly, se vyznačují charakteristickými frekvencemi vibrací. Na základě toho je možné tyto skupiny v molekulách dobře diagnostikovat. Každé vibraci vazby, která je aktivní v infračerveném spektru přísluší ve spektru tzv. absorpční pás, který příslušné vazbě přiřadíme podle hodnoty vlnočty v místě jeho maxima. [1] Pro studium pevných látek, tedy i polymerů je nejčastěji vhodná reflexní metoda.

Pro hydroizolační folie jsme zvolili metodu zeslabené totální reflexe (ATR). Její podstatou je totální vnitřní reflexe infračerveného záření po průchodu hranolem o velkém indexu lomu. Ve vzorku, který je v těsném kontaktu s krystalem (v našem případě z ZnSe), vzniká při

totálním odrazu na rozhraní obou prostředí (opticky hustší je ATR krystal a řidší je vzorek) evanescentní vlna v oblasti absorpce.

Vlastnosti folií jsou ve velké míře ovlivněny doprovodnými látkami. Kromě základního polymeru je součástí většiny používaných hydroizolačních folií řada dalších látek, které zajišťují lepší zpracovatelnost při výrobě a hlavně vlastnosti, které jsou důležité pro jejich použití. Těmito přísadami bývají především změkčovadla, plniva, stabilizátory popřípadě barviva. Některé z těchto látek je možné pomocí infračervené spektrometrie identifikovat velmi dobře (obzvláště přísady, jejichž obsah ve folii je ve velkém množství), látky, které se ve folii vyskytují ve velmi malém množství (zlomky procenta) se touto metodou bohužel identifikují velmi obtížně a v některých případech to není možné vůbec. Všechny tyto látky více či méně ovlivňují tvar výsledného spektra, a proto je možné za použití komerčně dostupných knihoven určit z jakého polymeru je folie vyrobena a jaké je složení některých aditiv. Protože každý typ folie, i v závislosti na výrobci, má jiný poměr hlavní komponenty a doprovodných složek je pak tvar spektra do jisté míry pro každý typ folie specifický (obr. 1).



Obr. 1 Spektra tří zcela materiálově odlišných hydroizolačních folií

1.2 Experimenty

Uváděná spektra byla naměřena na infračerveném spektrometru Avatar 320, kdy byl použit jednodrazový ATR nástavec s krystalem ze ZnSe. Měření vzorků probíhalo za těchto podmínek: 64 skenů vzorku i backgroundu s rozlišením 4 cm^{-1} ; apodization: Happ-Genzel; phase correction: Mertz. K odstranění vlivu oxidu uhličitého a vody (vlhkost) byla u spekter použita metoda atmosférické suprese a dále byla u všech spekter použita automatická korekce na baseline.

1.2.1 Test tepelné zátěže folie

Vzhledem k tomu, že ke spojování hydroizolačních folií se ve velké míře využívá tepelného ohřevu, byly na vzorku nové hydroizolační folie provedeny modelové testy tepelného ohřevu folie. Pro tyto testy byla použita folie z měkčeného polyvinylchloridu (mPVC) pro zemní použití. K ohřevu povrchu folie byla použita horkovzdušná pistole s možností digitální regulace teploty po $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ohřev folie horkým vzduchem probíhal od počáteční teploty $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ až po $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a to vždy po $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při každé změně teploty horkého vzduchu bylo vyčkáno na její ustálení. Testovaná folie byla vždy umístěna ve vzdálenosti 2 cm od ústí nástavce horkovzdušné pistole a folie byla vystavena působení horkého vzduchu po dobu jedné minuty. Po ohřevu byla folie ponechána k samovolnému zchladnutí na teplotu laboratoře (cca $23 - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bezprostředně po zchladnutí bylo změřeno infračervené

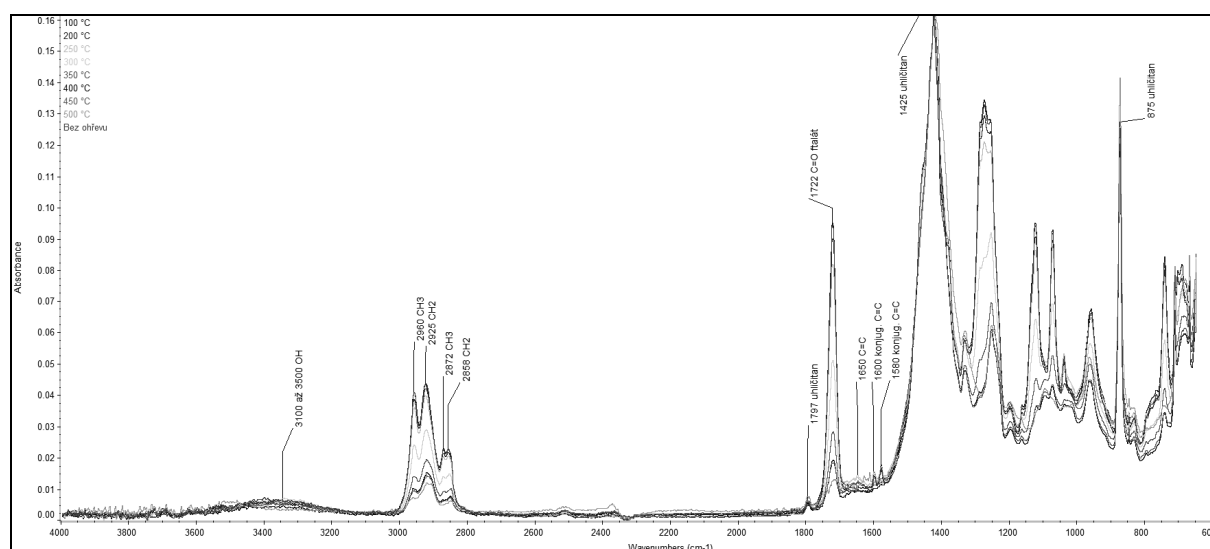
spektrum folie. Následovaly opětovné ohřevy za vyšších teplot horkého vzduchu, zchladnutí a změření jednotlivých infračervených spekter, které byly vzájemně porovnány (obr. 2).

1.2.2 Experiment s reálným vzorkem

U vzorků svárů střešních folií, které již byly aplikovány, a tedy byly vystaveny reálnému působení různých degradačních činitelů, byla na odlišných místech změřena infračervená spektra. Byly získány dvě sady spekter, odpovídající svrchní exponované části folie a svrchní neexponované části folie, která byla vlivem překryvu ve sváru částečně chráněna před vnějšími vlivy. Protože byly vzorky povrchově znečištěny, byl před měřením mechanicky odstraněn znečištěný povrch a následně bylo provedeno měření spekter. Ta byla vzájemně porovnána (obr. 3).

1.3 Vyhodnocení a diskuze

Ze spekter (obr. 2) je v první fázi možné usuzovat na složení testovaného materiálu. Potvrdil se předpoklad, že materiál je z PVC, měkčeného s největší pravděpodobností nějakým druhem používaného ftalátu. Hlavní složkou plniva použité folie byl uhlíčan. [2]

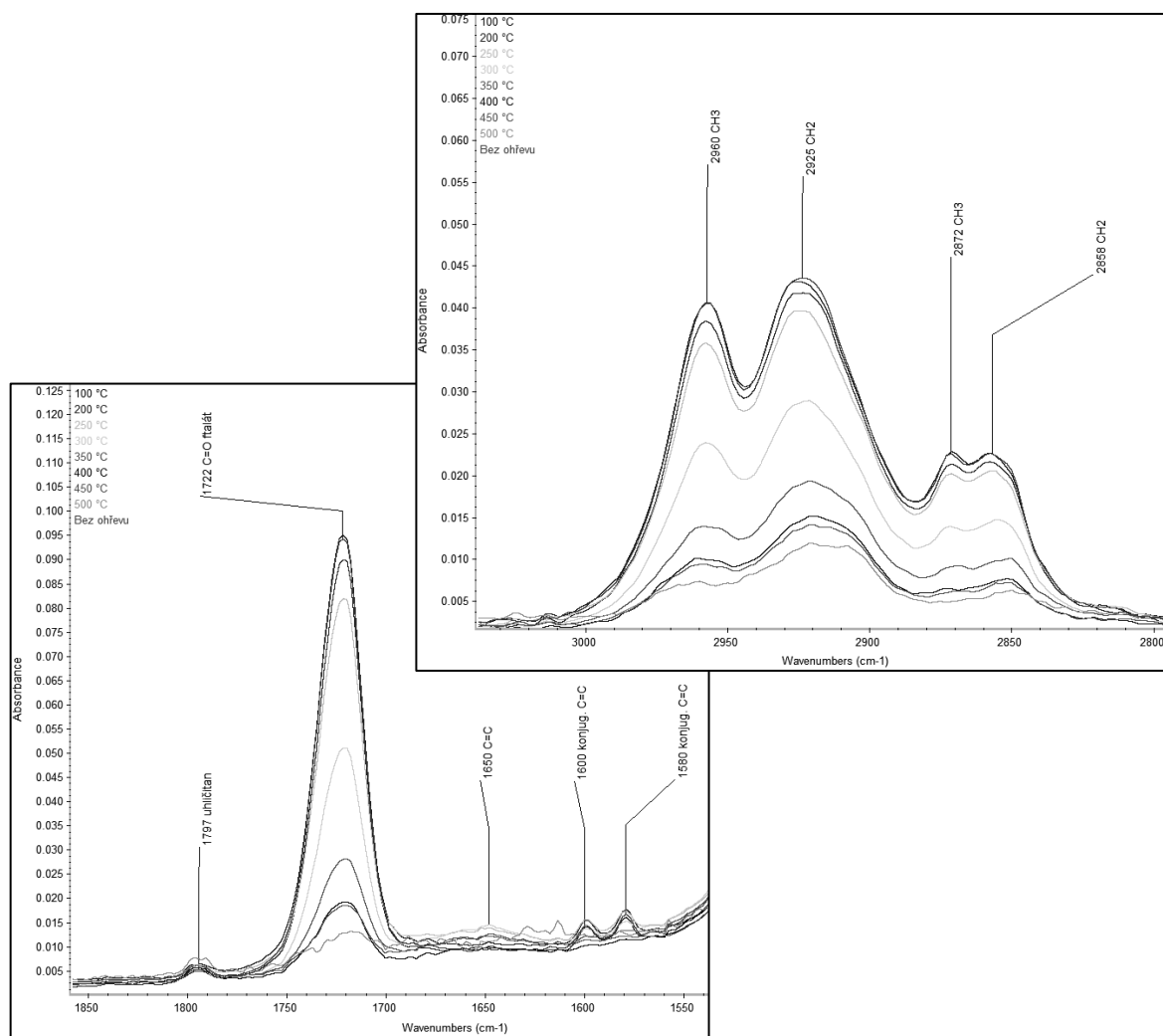


Obr. 2 Spektra zemní folie, která byla získána v průběhu tepelné zátěže folie

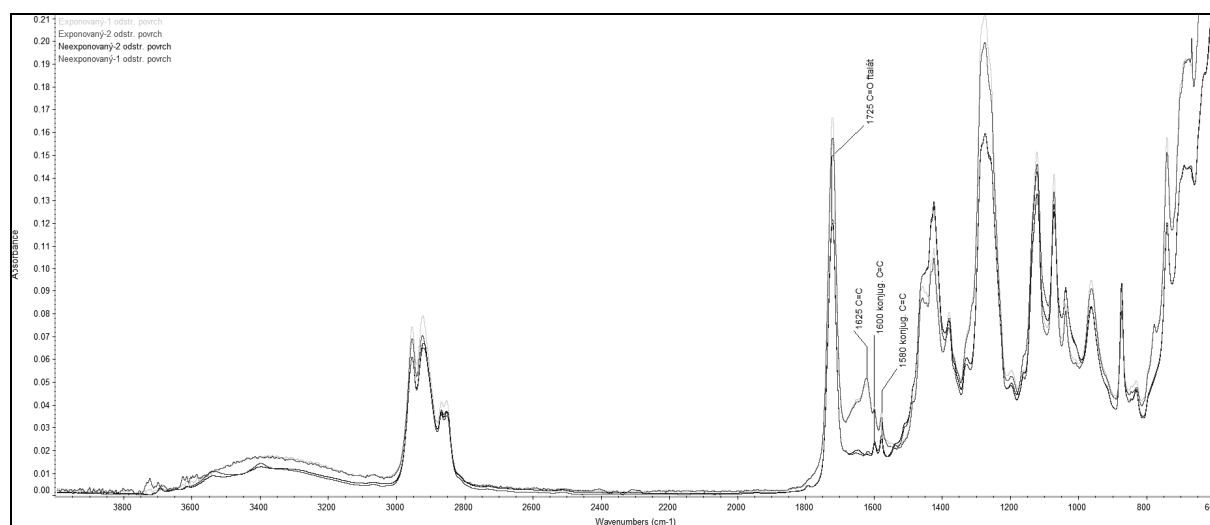
Protože se ve spektru vyskytují pásy, které odpovídají jedné ze složek materiálu, je pak možné podle intenzity příslušného pásu sledovat chování jednotlivých složek při zátěžových testech. Z obrázků 3 a 4 je patrné, že vlivem působení horkého vzduchu o postupně se zvyšující teplotě může dojít až k degradaci materiálu.

Z výše uvedených obrázků je vidět, že při teplotách do 250 °C nedochází k významnému poškození materiálu ve smyslu chemického rozkladu. Při teplotách nad 300 °C pak dochází k výraznému snížení pásů příslušející jak valenčním vibracím C-H vazeb z alifatického uhlovodíkového řetězce (2800 - 3000 cm⁻¹), tak i valenční vibraci karbonylové skupiny z esteru (1722 cm⁻¹) [3]. Ta se nachází ve struktuře ftalátu, který byl použit jako změkčovadlo PVC. Další změnou, kterou můžeme ve spektru pozorovat, je snížení intenzity pásů odpovídající přítomnosti konjugovaných dvojných vazeb mezi uhlíky (1600 a 1580 cm⁻¹) [3]. Během zvyšování teploty ohřevu můžeme přechodně pozorovat nepatrné zvýšení intenzity pásů odpovídající nekonjugovaným dvojným vazbám mezi uhlíky, které se s dalším zvyšováním teploty ohřevu postupně vytrácejí. Pro vzájemné porovnání spekter byly spektra srovnána na pro všechny stejnou intenzitu pásu odpovídajícímu uhlíčanu (1425 cm⁻¹) [3], který za použitých teplot je zcela stabilní. Avšak je tu možné riziko migrace uhlíčanu

v materiálu během zahřívání, což může nepříznivě ovlivnit intenzitu spektra při měření metodou ATR.

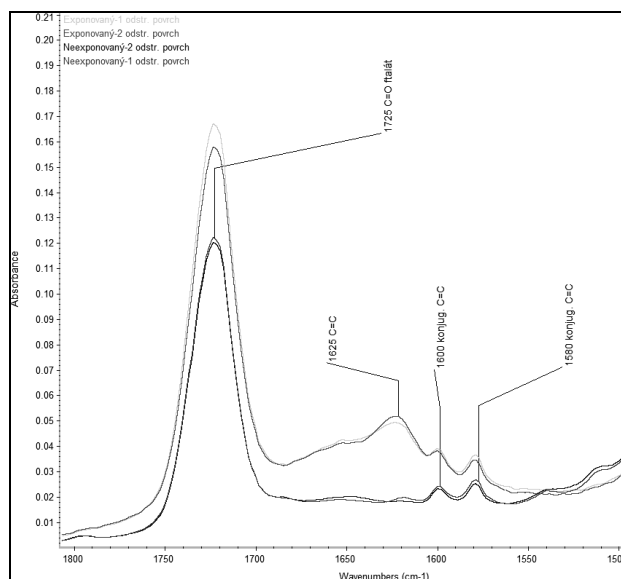


Obr. 3, 4 Výřezy ze spekter, které zachycují významné změny vzniklé tepelnou zátěží folie



Obr. 5 Porovnání spekter exponované a neexponované části svrchních strany střešní folie

Další ilustrací změn, které nastávají ve foliích, a byly zachyceny pomocí infračervené spektrometrie, byla degradace PVC folie, která byla vystavena skutečné zátěži na střešním systému (obr. 5).



Obr. 6 Výřez ze spekter s významnými rozdíly v oblasti pásů izolovaných dvojných vazeb

Nejmarkantnější změna ve spektrech je v oblasti valenčních vibrací dvojných vazeb (v blízkosti 1620 cm^{-1}) mezi uhlíky.

Ve spektrech folií neexponovaných jsou převážně přítomny pouze dvojně vazby konjugované (konjugované mezi sebou, např. benzenové jádro nebo i konjugované s karbonylem z ftalátu). Podíl izolovaných dvojných vazeb (1625 cm^{-1}) [3] mezi uhlíky je zde velmi malý. Naproti tomu ve spektrech exponovaných folií je patrný veliký nárůst izolovaných dvojných vazeb, což ukazuje na vznik poruch v uhlovodíkovém řetězci pravděpodobně polyvinylchloridu a tedy počínající jeho degradaci. Jak exponovaná tak neexponovaná folie byla měřena na několika místech, avšak rozdíly nebyly nijak významné a pro ilustraci jsou tedy uvedena vždy jen dvě spektra (obr. 6).

1.4 Závěr

Výsledky provedených experimentů potvrzují, že infračervená spektrometrie se jeví jako vhodná metoda k nalezení a sledování vznikajících rozdílů ve foliích jednak v průběhu či po působení degradačních činitelů. Mohla být využita jako metoda, s jejíž pomocí by bylo možné objasnit některé příčiny poruch již aplikovaných izolací. Značnou výhodou je ta skutečnost, že materiál tvořící folii se podrobuje nedestruktivní analýze a tak v mnoha případech odpadá předchozí příprava vzorku. Tím se zkracuje doba potřebná na analýzu. Kombinací zkušeností obsluhy se vzorky tohoto typu a využití nejnovějších, nejrozsáhlejších spektrálních knihoven jak komerčně dostupných, tak i vytvořených z modelových vzorků je možné analýzu folie provést v relativně krátkém čase.

Literatura

- [1] P. Jandera: Molekulová spektroskopie, Univerzita Pardubice, 1999
- [2] Spektrální knihovny – HR Spectra Polymers and Plasticizers, HR Hummel Polymer and Additives, Hummel Polymer Sample Library, HR Inorganics
- [3] G. Socrates: Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons, LTD., 2001